

and S atoms after weighted averaging. The method of plotting has been described earlier (Kirfel & Will, 1980b). The picture shows the three-dimensional envelopes of the positive and negative static deformation density at  $\pm 0.3 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ , from which we can easily recognize the S—O bond-charge accumulations, the positive density within the O—S—O bond angles, and the lone-pair regions of the O atoms outside the SO<sub>4</sub> tetrahedron.

This work has received the support of the Deutsche Forschungsgemeinschaft, which is gratefully acknowledged.

#### References

- HAREL, M. & HIRSHFELD, F. L. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 162–172.  
 HIRSHFELD, F. L. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 769–781.  
 KIRFEL, A. & WILL, G. (1980a). *Acta Cryst.* **B36**, 2881–2890.  
 KIRFEL, A. & WILL, G. (1980b). *Acta Cryst.* **B36**, 512–523.

*Acta Cryst.* (1981). **B37**, 532–545

## ***MX*<sub>4</sub>-Ketten aus kantenverknüpften Oktaedern: mögliche Kettenkonfigurationen und mögliche Kristallstrukturen**

VON ULRICH MÜLLER

*Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Hans-Meerwein-Strasse, D-3550 Marburg, Bundesrepublik Deutschland*

(Eingegangen am 7. Juli 1980; angenommen am 9. Oktober 1980)

### Abstract

Compounds of the composition *MX*<sub>4</sub> are frequently built up from chains consisting of edge-sharing octahedra. The two terminal (non-bridging) *X* atoms of an octahedron can have a *cis* or *trans* arrangement; if only one kind of arrangement occurs, the resulting chains are called *cis* or *trans* chains, respectively. The *trans* chain is always linear whereas a *cis* chain can have an infinite variety of configurations. This is because any group of four *cis*-connected octahedra can adopt one of four configuration types, designated by the symbols *e*, *g*, *s* and *z*. The configuration of any *cis* chain can be uniquely characterized by a sequence of these symbols. A symbolism for chains having *cis* and *trans* octahedra is also presented. Under the condition that the packing of chains is performed in a way such that the *X* atoms form a close-packing arrangement, certain chain types cannot be realized, and of the rest the majority are only possible for cubic close packing of the *X* atoms. Chains that can be accommodated in sphere packings with *h* layers are the *trans* chain and the *cis* chains *e*<sub>2</sub>, *z*<sub>6</sub> and (*ezz*)<sub>2</sub> (the index number indicates the number of repeating units needed to reach a translationally equivalent position). Chain symmetry and packing requirements dictate that certain symmetry elements of the sphere packing cannot be retained; with these symmetry restrictions the possible space groups are deduced using group-subgroup relationships. For 16 chain types the most important packing possibilities

are illustrated. The known structure types NbCl<sub>4</sub>, α-NbI<sub>4</sub> and OsCl<sub>4</sub> (*trans* chain), ZrCl<sub>4</sub>, TcCl<sub>4</sub> and UI<sub>4</sub> (*cis* chain *e*<sub>2</sub>), ZrI<sub>4</sub> [*cis* chain (*ess*)<sub>2</sub>] and HfI<sub>4</sub> [*cis* chain (*es*)<sub>2</sub>] correspond to some of the predicted possibilities. γ-PtI<sub>4</sub> (*cis* chain *e*<sub>2</sub>) is an exception in that the packing of its I atoms deviates considerably from close packing.

### Einleitung

Unter den Verbindungen der Zusammensetzung *MX*<sub>4</sub> trifft man vor allem drei Typen von Atomverbänden an: (1) Monomere Moleküle mit Tetraederstruktur, z.B. SiCl<sub>4</sub>; (2) Schichtstrukturen mit eckenverknüpften Oktaedern, z.B. SnF<sub>4</sub>; (3) Ketten von kantenverknüpften Oktaedern. Daneben gibt es einige besondere Strukturtypen, z.B. Käfigmoleküle wie beim (TeCl<sub>4</sub>)<sub>4</sub>, Ketten von Oktaedern, die abwechselnd über Flächen und Ecken verknüpft sind, beim ReCl<sub>4</sub> oder Strukturen mit höherer Koordinationszahl als sechs für das *M*-Atom, z.B. beim ZrF<sub>4</sub> oder UCl<sub>4</sub>.

In der vorliegenden Arbeit werden die Strukturmöglichkeiten für *MX*<sub>4</sub>-Verbindungen vom vorgenannten Typ (3) behandelt. Diesen Typ trifft man vor allem bei den nicht-fluoridischen Tetrahalogeniden der schwereren Nebengruppenelemente an. Es werden die möglichen Strukturen für Ketten von kantenverknüpften Oktaedern abgeleitet und es wird eine Nomenklatur dafür vorgeschlagen. Wenn solche Ketten unter Einhaltung bestimmter Randbedingungen zu

einem Kristallverband zusammengepackt werden, so können nur bestimmte Raumgruppen auftreten, die sich mit Hilfe der kristallographischen Gruppe-Untergruppe-Beziehungen (Billiet, Sayari & Zarrouk, 1978; Neubüser & Wondratschek, 1966, 1969) herleiten lassen; dies geschieht unter Verwendung des Konzepts, das von Bärnighausen (1975, 1980) zur systematischen Beschreibung von Kristallstrukturverwandtschaften entwickelt wurde. Für die möglichen Raumgruppen lassen sich Strukturmodelle angeben und Erwartungswerte für die Gitterkonstanten berechnen. In ähnlicher Weise waren so bereits Strukturmöglichkeiten für Verbindungen  $(MX_5)_2$  (Müller, 1978a) und  $MX_6$  (Müller, 1979) aufgezeigt worden.

### Mögliche Strukturen für Ketten von kantenverknüpften Oktaedern

Die hier betrachteten Verbindungen der Stöchiometrie  $MX_4$  sollen so aufgebaut sein, dass  $MX_6$ -Oktaeder über gemeinsame  $X$ -Atome derart miteinander verknüpft sind, dass je zwei Oktaeder eine gemeinsame Kante haben. Ein  $X$ -Atom soll maximal zwei Oktaedern gemeinsam angehören. Es resultiert dabei eine Kette (oder ein Ring), in welcher jedes Oktaeder neben zwei Kanten, die es mit zwei anderen Oktaedern gemeinsam hat, zwei terminale (nicht verbrückende)  $X$ -Atome besitzt. Die beiden terminalen  $X$ -Atome können zueinander *cis*- oder *trans*-ständig sein. Im folgenden wollen wir von einer *cis*-Kette bzw. von einer *trans*-Kette sprechen, wenn bei allen Oktaedern der Kette die *cis*- bzw. die *trans*-Anordnung vorliegt.

Für die *trans*-Kette gibt es nur eine mögliche Gestalt, die in Fig. 2 mit dem Symbol  $t$  bezeichnet ist. Für die Gestalt einer *cis*-Kette gibt es dagegen eine unendlich grosse Vielfalt von Möglichkeiten.

Betrachten wir zunächst eine Gruppe von vier aneinandergeknüpften *cis*-Oktaedern, so wie in Fig. 1 gezeigt. Die relative Anordnung der vier Oktaeder muss einem von vier möglichen Konfigurationstypen entsprechen, die wir mit den Symbolen  $e$ ,  $g$ ,  $s$  und  $z$  bezeichnen wollen. (Für eine Folge von drei *cis*-Oktaedern gibt es nur eine Konfigurationsmöglichkeit, eine Dreiergruppe reicht deshalb nicht aus, um die Strukturvielfalt zu erfassen.) Betrachtet man die Verbindungslinien  $M-M$  von Oktaedermitte zu Oktaedermitte der vier verknüpften Oktaeder und blickt man entlang der mittleren der drei  $M-M$ -Linien, so erkennt man den Diederwinkel zwischen den zwei  $M-M-M$ -Ebenen der ersten drei und der letzten drei Oktaeder (Fig. 1, fünfte Zeile); der Diederwinkel ist charakteristisch für jeden der vier Konfigurationstypen. (Die Wahl der Bezeichnungen  $e$ ,  $g$ ,  $s$  und  $z$  geht auf diese Betrachtungsweise zurück; sie hat eine gewisse Analogie zur Konfigurations- bzw. Konformations-

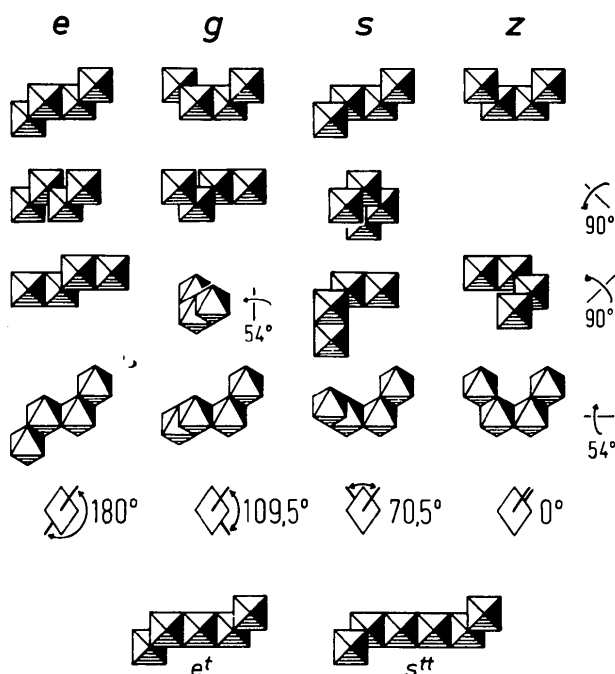


Fig. 1. Die vier möglichen Konfigurationstypen  $e$ ,  $g$ ,  $s$  und  $z$  für eine Gruppe von vier kantenverknüpften *cis*-Oktaedern, jeweils aus verschiedenen Blickrichtungen dargestellt. Am rechten Rand ist angedeutet, wie das Bild der obersten Zeile gedreht werden muss, um zu der Ansicht in der betreffenden Zeile zu kommen. 5. Zeile: Diederwinkel zwischen den beiden  $M-M-M$ -Ebenen. Unterste Zeile: zwei Beispiele für die Konfigurationsbezeichnung bei Kombination von *cis*- und *trans*-Oktaedern.

bezeichnung bei organischen Molekülen. Unsere  $e$ - bzw.  $z$ -Konfiguration entspricht der  $E$ - bzw.  $Z$ -Konfiguration bei Alkenen;  $g \hat{=}$  *gauche*,  $s \hat{=}$  *schief* oder *skew*.)

Die Gestalt jeder *cis*-Kette kann durch eine Folge der Symbole  $e$ ,  $g$ ,  $s$  oder  $z$  charakterisiert werden. Dazu greifen wir aus der Kette eine Gruppe von vier Oktaedern heraus und bestimmen durch Vergleich mit Fig. 1 welchem Konfigurationstyp die Gruppe angehört; dann rücken wir in der Kette um ein Oktaeder weiter und ermitteln den Konfigurationstyp der nächsten Vierergruppe usw. Wenn sich die Abfolge der Konfigurationstypen wiederholt, geben wir nur die Symbole für eine Wiederholungseinheit an; für die Folge  $eses...$  genügt z.B. die Bezeichnung  $es$ . Obwohl es für die eindeutige Beschreibung nicht essentiell ist, geben wir mit einer Indexzahl zusätzlich an, nach wie vielen Wiederholungseinheiten man eine translatorisch gleichwertige Position erreicht; im Beispiel der Folge  $eses...$  ist dies nach zwei  $es$ -Einheiten der Fall, so dass wir die Kette mit dem Symbol  $(es)_2$  bezeichnen (vgl. Fig. 2). In Fig. 2 sind alle *cis*-Ketten aufgeführt, in denen maximal zwei verschiedene Konfigurationstypen und maximal drei Oktaeder pro Wiederholungseinheit vorkommen. Kompliziertere Ketten, von denen

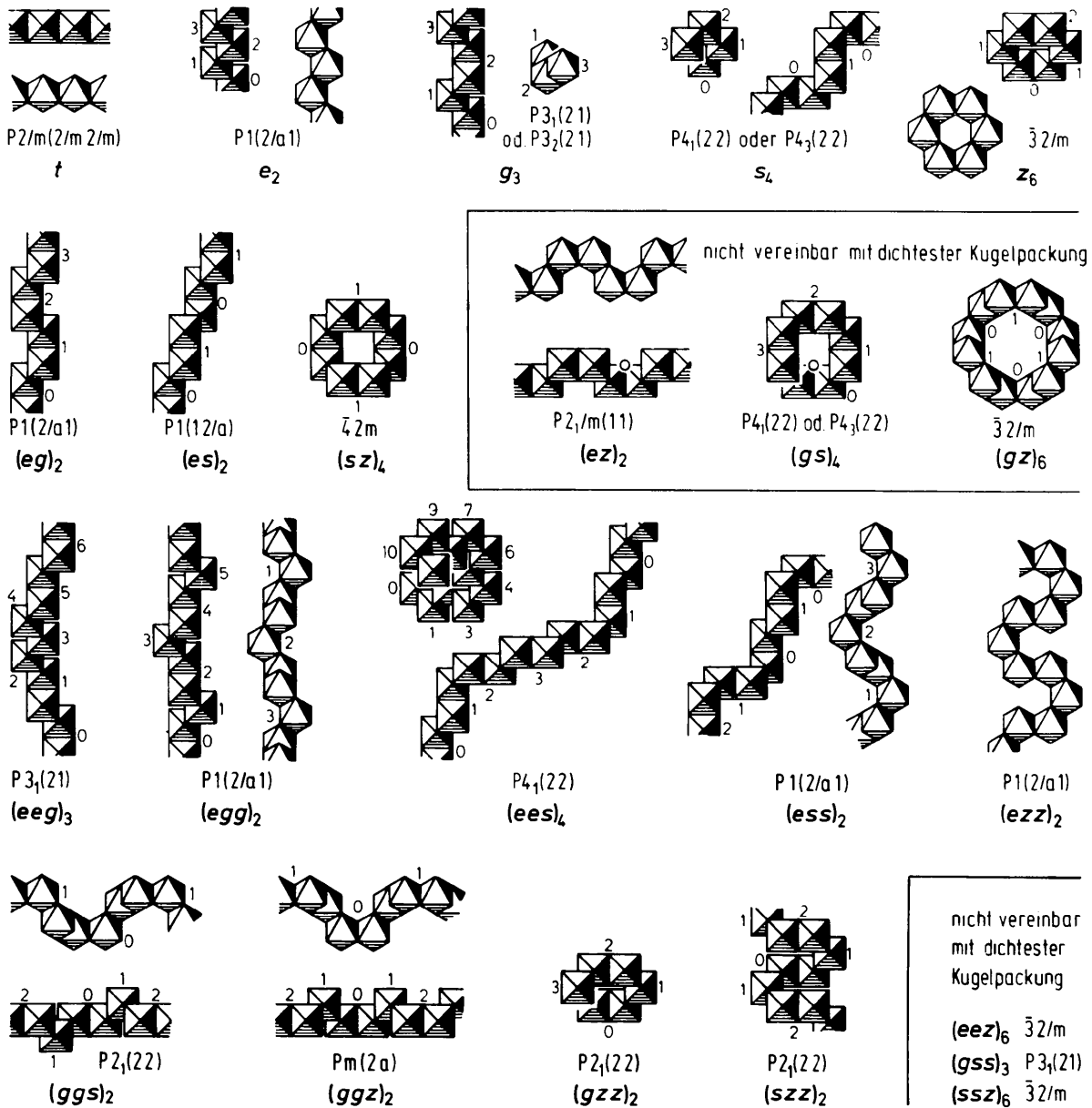


Fig. 2. Mögliche Kettentypen (oder Ringe) aus kantenverknüpften Oktaedern mit maximal zwei verschiedenen Konfigurationstypen und maximal drei Konfigurationstypen in der Wiederholungseinheit. Der Index gibt die Zahl dieser Wiederholungseinheiten an, die zu einer translatorisch gleichwertigen Position führt. Die Zahlen neben den Oktaedern geben deren relative Höhe in Blickrichtung an. Symbole für die Kettensymmetrie nach Bohm & Dornberger-Schiff (1967).

sich beliebig viele konstruieren lassen, wurden nicht berücksichtigt, im Einklang mit der Erfahrung, dass die Natur die einfacheren Typen bevorzugt.

Sowohl der Konfigurationstyp  $g$  wie auch  $s$  ist chiral, es gibt davon je zwei enantiomere Formen. Entlang einer Kette sind zwei  $g$  (oder zwei  $s$ -) Konfigurationen entgegengesetzte Enantiomere, wenn sich zwischen ihnen eine ungerade Anzahl von  $e$ - oder  $z$ -Konfigurationen befindet. In Ketten wie  $(eg)_2$  oder

$(es)_2$  wechseln sich die enantiomeren Konfigurationen deshalb ab und diese Ketten sind nicht chiral; in der Kettensymmetrie äussert sich das durch die Anwesenheit von Spiegel- oder Gleitspiegelebene. Wenn zwischen zwei  $g$ - (oder  $s$ -) Konfigurationen keine oder eine gerade Zahl von  $e$ - oder  $z$ -Konfigurationen auftritt, ist die Kette dagegen chiral; sie bildet eine Rechts- oder Linksspirale. Wird eine Kette durch Anbau eines Oktaeders um eine  $g$ - oder

*s*-Konfiguration verlängert, so ist durch den schon vorhandenen Kettenteil eindeutig festgelegt, welches Enantiomere genommen werden muss; aus diesem Grunde kann es keine diastereomeren Ketten geben.

Wenn in einer Kette sowohl *cis*- wie *trans*-Oktaeder vorkommen, so kann man die Konfiguration so betrachten, dass in der Mitte zwischen den vier Oktaedern von Fig. 1 ein oder mehrere *trans*-Oktaeder eingeschoben sind. Der Diederwinkel zwischen den endständigen *M*–*M*–*M*-Ebenen bleibt unverändert, so dass wir das gleiche Symbol *e*, *g*, *s* oder *z* verwenden, gefolgt von einem oder mehreren hochgestellten *t*, entsprechend der Anzahl von eingeschobenen *trans*-Oktaedern. In der letzten Zeile von Fig. 1 sind zwei Beispiele gezeigt. Ketten mit Konfigurationen dieser Art werden im folgenden nicht weiter betrachtet.

Es ist anzunehmen, dass definierte und einheitliche Kettenstrukturen für eine Verbindung nur im festen Zustand vorkommen werden. Im Einklang mit den in der Regel geltenden Strukturprinzipien (Kitaigorodsky, 1961) werden dabei solche Strukturen bevorzugt sein, bei denen die Kettenmoleküle möglichst dicht gepackt sind. Diese Bedingung wird erfüllt, wenn die *X*-Atome für sich betrachtet eine dichteste Kugelpackung bilden. Die Mehrzahl der denkbaren Ketten (auch komplizierterer, die in Fig. 2 nicht gezeigt sind) lässt sich so packen, dass dieses Prinzip erfüllt wird. Es gibt jedoch einige Kettentypen, bei denen dies nicht möglich ist und deren Packung nur gelingt, wenn bestimmte Kugeln der Kugelpackung weggelassen werden. Die spiralförmige Kette der Konfigurationsfolge (*gs*)<sub>4</sub> ist ein Beispiel dafür; bei ihr kann das in Fig. 2 mit einem Kreis markierte *X*-Atom an kein Oktaeder angeschlossen werden. Es ist unwahrscheinlich, dass solche Ketten auftreten können; sie sind in Fig. 2 entsprechend markiert und werden im folgenden nicht weiter berücksichtigt.

Es lassen sich bislang keine generellen Regeln dafür angeben, welcher Kettentyp von einer Verbindung *MX*<sub>4</sub> wahrgenommen wird. Eine Bevorzugung der *trans*-Kette scheint bei Tetrahalogeniden von Metallen mit *d*<sup>1</sup>- oder *d*<sup>2</sup>-Elektronenkonfiguration gegeben zu sein, wobei es paarweise zu einer Metall–Metall-Wechselwirkung zwischen benachbarten Oktaedern kommt [die Metallatome sind dann aus den Oktaedermitten etwas herausgerückt; NbCl<sub>4</sub> (Taylor & Calabrese, 1977); α-NbI<sub>4</sub>, TaI<sub>4</sub> (Dahl & Wampler, 1962); wahrscheinlich auch MoCl<sub>4</sub>, WCl<sub>4</sub>, WBr<sub>4</sub> (siehe unten)]. Durch die Paarbildung umfasst die Translationsperiode zwei Oktaeder; wir kennzeichnen diese Kette deshalb mit dem Symbol *t*<sub>2</sub>. Eine *trans*-Kette, jedoch ohne Metall–Metall-Paarbildung, wurde beim OsCl<sub>4</sub> gefunden (Cotton & Rice, 1977). Bei Elektronenkonfiguration *d*<sup>0</sup> und *d*<sup>6</sup>, ausserdem auch beim UI<sub>4</sub> und TcCl<sub>4</sub>, jedoch nicht beim ReCl<sub>4</sub> (Cotton, DeBoer & Mester, 1973), wurden bis jetzt immer nur *cis*-Ketten gefunden; mit Ausnahme von ZrI<sub>4</sub> [(*ess*)<sub>2</sub>]-

Konfiguration (Krebs, Henkel & Dartmann, 1979)] und HfI<sub>4</sub> [(*es*)<sub>2</sub> (Krebs & Sinram, 1980)] haben diese Ketten die Konfiguration *e*<sub>2</sub> [ZrCl<sub>4</sub> (Krebs, 1970); TcCl<sub>4</sub> (Elder & Penfold, 1966); PtCl<sub>4</sub> (Pilbrow, 1972); PtI<sub>4</sub> (Brodersen, Thiele & Holle, 1969; Thiele, Weigl & Degner, 1975); UI<sub>4</sub> (Levy, Taylor & Wugh, 1980)].

### Mögliche dichteste Kugelpackungen für die Packung der *MX*<sub>4</sub>-Ketten

Im Einklang mit den bekannten Prinzipien für die Packung von Molekülen (Kitaigorodsky, 1961) sei vorausgesetzt, dass die *MX*<sub>4</sub>-Ketten unter Einhaltung der folgenden Randbedingungen kristallisieren:

- (1) Die *X*-Atome sollen eine dichteste Kugelpackung annehmen.
- (2) Ein Viertel der Oktaederlücken dieser Packung soll durch *M*-Atome besetzt werden.
- (3) Damit eine Oktaederkette entsteht, muss eine geeignete Folge von Oktaederlücken besetzt werden, alle dazu benachbarten Oktaederlücken müssen frei bleiben.
- (4) Es möge jeweils nur ein Kettentyp vorkommen.

Die dichteste Kugelpackung können wir in der bekannten Art als Stapelung von hexagonalen Schichten unter Benutzung der *h*–*c*-Symbolik beschreiben. Bei jeder Kugelpackung, in der *h*-Schichten vorkommen, das heisst in allen Kugelpackungen mit Ausnahme der kubisch-dichtesten Kugelpackung, ist die relative Lage der an einer *h*-Schicht beteiligten Oktaeder so, dass es kantenverknüpfte Oktaeder nur gibt, wenn sie auf der gleichen Seite der *h*-Schicht liegen. Daraus folgt, dass eine Kette nie eine *h*-Schicht durchqueren kann. Wie in Fig. 1 (vierte Zeile) erkennbar ist, durchquert eine *g*- und eine *s*-Konfiguration notwendigerweise eine hexagonale Schicht, die somit eine *c*-Schicht sein muss. Ketten, in denen die *g*- oder *s*-Konfiguration vorkommt, können deshalb grundsätzlich nicht in der hexagonal-dichtesten Kugelpackung auftreten.

Ketten, deren Translationsrichtung nicht parallel zu den hexagonalen Schichten verläuft und die deshalb alle Schichten durchqueren müssen, lassen gar keine *h*-Schichten zu und können nur in der kubisch-dichtesten Kugelpackung vorkommen. Diese Einschränkung gilt darüber hinaus auch für fast alle Ketten, deren Translationsrichtung parallel zu den hexagonalen Schichten liegt, sofern *g*- oder *s*-Konfigurationen vorkommen. Wenn *h*-Schichten vorhanden sind, ist die Kette nämlich im Bereich zwischen zwei *h*-Schichten gefangen, gleichzeitig muss aber sichergestellt sein, dass insgesamt auf jede hexagonale Schicht gleich viele *X*-Atome kommen; das ist allenfalls mit einer kleineren Zahl von komplizierten (in Fig. 2 nicht aufgeführten) Ketten bei bestimmten Schichtenfolgen (z.B. *hchcc*...) denkbar. Hier möge nur gezeigt werden, dass Ketten

mit *g*- oder *s*-Konfigurationen nicht bei Schichtenfolge *hchc*... (doppelt-hexagonal-dichteste Kugelpackung) möglich sind. In diesem Fall ist die einzelne Kette in einem Schichtbereich *hch* gefangen. Die Zahl ihrer Oktaeder, die an der einen *h*-Schicht beteiligt sind, sei *n*, die an der anderen *h*-Schicht sei *n'*, und die Kette möge die *c*-Schicht *q*-mal durchqueren (*q* = Zahl der *g*- und *s*-Konfigurationen; *q* ≠ 0). Wie man sich an einem Modell leicht überlegen kann, stellt die Kette für die beiden *h*-Schichten  $2n + \frac{1}{2}q$  bzw.  $2n' + \frac{1}{2}q$  *X*-Atome zur Verfügung, für die *c*-Schicht sind es  $2n + 2n' - q$  *X*-Atome. In der Packung muss jede *h*-Schicht nach jeder Seite an einer gleich grossen Anzahl von Ketten beteiligt sein, nach dem Muster ...  $\boxed{hchchc}$  ... (anderen-

falls hätten die verschiedenen *c*-Schichten nicht gleich viele Atome). Die Zahl der *X*-Atome einer *h*-Schicht ist deshalb  $(2n + \frac{1}{2}q) + (2n' + \frac{1}{2}q) = 2n + 2n' + q$ , eine Zahl, die ersichtlich nicht mit derjenigen einer *c*-Schicht übereinstimmt. Die einzigen einfacheren Ketten, die mit *h*-Schichten vereinbar sind und die deshalb in jeder beliebigen dichtesten Kugelpackung möglich sind, sind die *trans*-Kette sowie die *cis*-Ketten  $e_2$ ,  $z_6$  und  $(ezz)_2$ .

### Mögliche Raumgruppen

Bei der Packung von MX<sub>4</sub>-Ketten in einer der möglichen dichtesten Kugelpackungen können bestimmte Symmetrieelemente der Kugelpackung nicht erhalten bleiben. Das bedeutet, dass man von der Raumgruppe der Kugelpackung in eine ihrer Untergruppen übergeht. Welche Raumgruppen realisiert werden können, ergibt sich, wenn man unter allen Untergruppen diejenigen streicht, welche nicht erhaltbare Symmetrieelemente besitzen.

Folgende Symmetrieelemente der Kugelpackung können generell nicht erhalten bleiben:

(1) Hexagonal-dichteste Packung von *X*-Atomen (Raumgruppe  $P6_3/m2/m2/c$ ): Spiegelebenen senkrecht zu *c* (und damit auch Achsen  $\bar{6}$ ), denn sie würden flächenverknüpfte Oktaeder erzeugen; Drehachsen 2 parallel zu [210], [120] oder [110], denn sie würden eckenverknüpfte oder flächenverknüpfte Oktaeder erzeugen; Achsen 6<sub>1</sub>, 6<sub>3</sub> und 6<sub>5</sub> (Begründung siehe unten). (Die Richtungssymbole beziehen sich auf die Elementarzelle der Kugelpackung.)

(2) Doppelt-hexagonal-dichteste Packung von *X*-Atomen (Schichtenfolge *hchc*; Raumgruppe  $P6_3/m2/m2/c$ , mit anderer Ursprungslage als bei der hexagonal-d.K.P.): Spiegelebenen senkrecht zu *c*, denn sie würden flächenverknüpfte Oktaeder erzeugen; alle Drehachsen (3, 2, auch 6<sub>3</sub>, 6,  $\bar{3}$ ), denn sie verlaufen durch *X*-Atome, stimmen aber nie mit Symmetrieachsen der MX<sub>4</sub>-Kette überein.

(3) Kubisch-dichteste Packung von *X*-Atomen (Raumgruppe  $F4/m\bar{3}2/m$ ): Achsen 4,  $\bar{3}$  und 3, denn sie

verlaufen durch *X*-Atome, stimmen aber nie mit Symmetrieachsen der MX<sub>4</sub>-Kette überein.

Bei allen dichtesten Kugelpackungen verlaufen die Spiegelebenen durch *X*-Atome, weshalb Spiegelebenen nur erhalten bleiben können, wenn die Kette selbst über solche verfügt und entsprechend orientiert ist. Von den in Fig. 2 abgebildeten Ketten (oder Ringen) besitzen nur  $t$ ,  $z_6$ ,  $(sz)_4$  und  $(ggz)_2$  Spiegelebenen; von diesen lassen sich die letzteren zwei jedoch nicht so packen, dass ihre Spiegelebenen erhalten bleiben können. Für viele Ketten gelten weitere Symmetrieeinschränkungen, die jeweils gesondert betrachtet werden müssen.

Welche Raumgruppen im einzelnen möglich sind, wird in den nächsten Abschnitten für jeden Kettentyp erörtert. Zu ihrer Ermittlung wurde die Tabelle der kristallographischen Gruppe-Untergruppe-Beziehungen von Neubüser & Wondratschek (1969) benutzt.

### Packungsmöglichkeiten für die einzelnen MX<sub>4</sub>-Kettentypen

Um für einen bestimmten Kettentyp festzustellen, welche Symmetrieeinschränkungen zusätzlich zu den im vorigen Abschnitt genannten generellen Einschränkungen gelten und um die möglichen Kristallstrukturen abzuleiten, legt man eine Kette in die in Betracht zu ziehende Kugelpackung. Dann überlegt man, wie die nächste Kette gelegt werden kann oder muss, so dass keine *X*-Atome zwischen den Ketten übrig bleiben, dann schliesst man eine dritte Kette an und so fort. Man kann die Möglichkeiten systematisch durchprobieren und kommt so zu den möglichen Strukturmodellen. Man stellt dabei fest, dass es für manche Kettentypen nur eine Packungsmöglichkeit gibt, für andere unendlich viele. Um die Betrachtung nicht ins Uferlose gehen zu lassen, werden im folgenden nur die einfachsten Packungsvarianten (mit den kleinsten Elementarzellen) berücksichtigt.

#### Hexagonal-dichteste Packung von *X*-Atomen

*cis*-Kette (Ring)  $z_6$ : Für die Packung der ringförmigen Moleküle  $z_6$  in der hexagonal-dichtesten Kugelpackung gelten die gleichen Überlegungen wie für Oktaedermoleküle MX<sub>6</sub>. Es ergeben sich die bereits beschriebenen (Müller, 1979) möglichen Raumgruppen und Packungsvarianten, wobei die MX<sub>6</sub>- durch M<sub>6</sub>X<sub>24</sub>-Moleküle zu ersetzen und die Gitterkonstanten *a* und *b* zu verdoppeln sind.

*trans*-Kette und *cis*-Ketten  $e_2$  und  $(ezz)_2$ : Ein besetztes Oktaeder in einer hexagonal-dichtesten Kugelpackung hat eine von zwei möglichen Orientierungen, je nachdem, ob in der Schichtenfolge *ABAB*... das *M*-Atom in einem Bereich *AB* oder *BA* untergebracht ist. Die beiden Orientierungen seien mit + bzw. - bezeichnet. Wie oben dargelegt, kann die

$MX_4$ -Kette die  $h$ -Schichten nicht durchqueren, sie muss deshalb senkrecht zu  $c_{hex}$  verlaufen und die Oktaeder einer Kette müssen alle + oder alle – orientiert sein.

Bei der Besetzung der Oktaederlücken zwischen den Schichten  $ABAB\dots$  können wir folgende zwei Fälle unterscheiden:

(1) Zwischen Schicht  $A$  und  $B$  wird die Hälfte aller Lücken besetzt und zwischen  $B$  und  $A$  bleiben alle frei. Es entstehen Schichtpakete  $A\gamma_{1/2}B\Box^*$  es kommen nur besetzte Oktaeder der Orientierung + vor. Alle  $MX_4$ -Ketten eines Schichtpakets müssen parallel liegen, bei der Stapelung der Schichtpakete können diese aber gegenseitig verdreht sein.

(2) Sowohl zwischen Schicht  $A$  und  $B$  wie zwischen  $B$  und  $A$  werden Oktaederlücken besetzt. Die Schichtenfolge ist  $A\gamma_x B\gamma'_{1/2-x}$  ( $0 < x < \frac{1}{2}$ ), es kommen Oktaeder der Orientierung + wie auch – vor. Die Packung ist geometrisch nur möglich, wenn alle  $MX_4$ -Ketten parallel liegen und in Richtung  $c_{hex}$  deckungsgleich übereinander gestapelt sind; dies ist notwendig, weil das Schichtpaket  $A\gamma_x B\gamma'_{1/2-x}$ , je nachdem, ob die Oktaederlücken zwischen Schicht  $A$  und  $B$  oder zwischen  $B$  und  $A$  besetzt sind, nach 'unten' bzw. 'oben' ausgebuchtet ist und mit dem folgenden Schichtpaket einrasten muss, in ähnlicher Art wie bei einem Stapel von Wellblechen. Die deckungsgleiche Stapelung bedingt, dass in Richtung  $c_{hex}$  immer nur

Oktaeder gleicher Orientierung übereinanderliegen. Unter den möglichen Translationsrichtungen der Ketten (vgl. Fig. 2) sei vereinbart, dass *trans*-Ketten in Richtung  $[010]$ ,  $e_2$ - und  $(ezz)_2$ -Ketten in Richtung  $[210]$  liegen mögen (Richtungssymbole bezogen auf die Elementarzelle der Kugelpackung).

Symmetrieelemente, welche die Oktaederorientierung umkehren, können nur bei der letztgenannten Schichtenfolge mit  $x = \frac{1}{4}$  vorkommen (Schichtenfolge  $A\gamma_{1/4}B\gamma'_{3/4}$ ), denn nur dann gibt es gleich viele + wie – orientierte Oktaeder. Die Schraubenachsen  $6_1$ ,  $6_3$  und  $6_5$  kehren die Oktaederorientierung um und bedingen Schichtpakete, deren Ketten nicht parallel zueinander liegen; diese Achsen können deshalb nicht auftreten. Gleitspiegelebenen  $c$  senkrecht zu  $[210]$  kehren ebenfalls die Oktaederorientierung um; sie können nur vorkommen, wenn sie keine Ketten durchqueren, weil anderenfalls übereinanderliegende Ketten von unterschiedlicher Oktaederorientierung entstünden. Diese Gleitspiegelebenen sind deshalb nur mit der in Richtung  $[010]$  verlaufenden *trans*-Kette vereinbar, aber nicht mit den *cis*-Ketten  $e_2$  und  $(ezz)_2$ . Dreizählige Achsen  $(3, 3)$  sind mit keiner der Schichtenfolgen vereinbar, denn sie würden Ketten in drei verschiedenen Richtungen innerhalb eines Schichtpakets erfordern. Bei Schichtenfolge  $A\gamma_{1/2}B\Box$  sind jedoch Achsen  $3_1$  oder  $3_2$  möglich, wenn die Schichtpakete gegenseitig verdreht gestapelt werden.

Berücksichtigt man die aufgezählten Symmetrieeinschränkungen, so verbleiben von den Untergruppen von  $P6_3/m2/m2/c$  nur noch diejenigen, die in Fig. 3 in

\* Das Symbol  $\gamma_{1/2}$  soll die Besetzung der Hälfte der Oktaederlücken andeuten, das Schottky-Symbol  $\Box$  steht für die Schicht unbesetzter Oktaederlücken zwischen  $B$  und  $A$ .

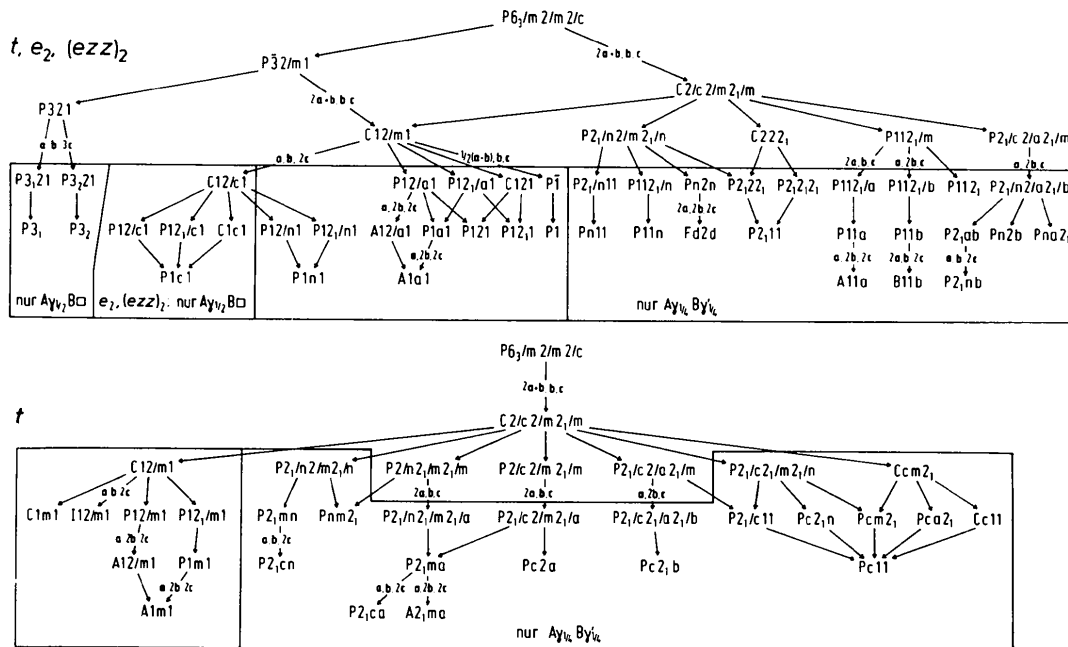


Fig. 3. Mögliche Raumgruppen bei der Packung von  $MX_4$ -Ketten bei hexagonal-dichtester Packung der  $X$ -Atome, dargestellt als Stammbaum von Gruppe-Untergruppe-Beziehungen. Nur die eingerahmten Raumgruppentypen können realisiert werden. Raumgruppentypen, die nur von bestimmten Kettentypen oder bei bestimmten Schichtenfolgen möglich sind, sind in verschiedene Felder unterteilt.

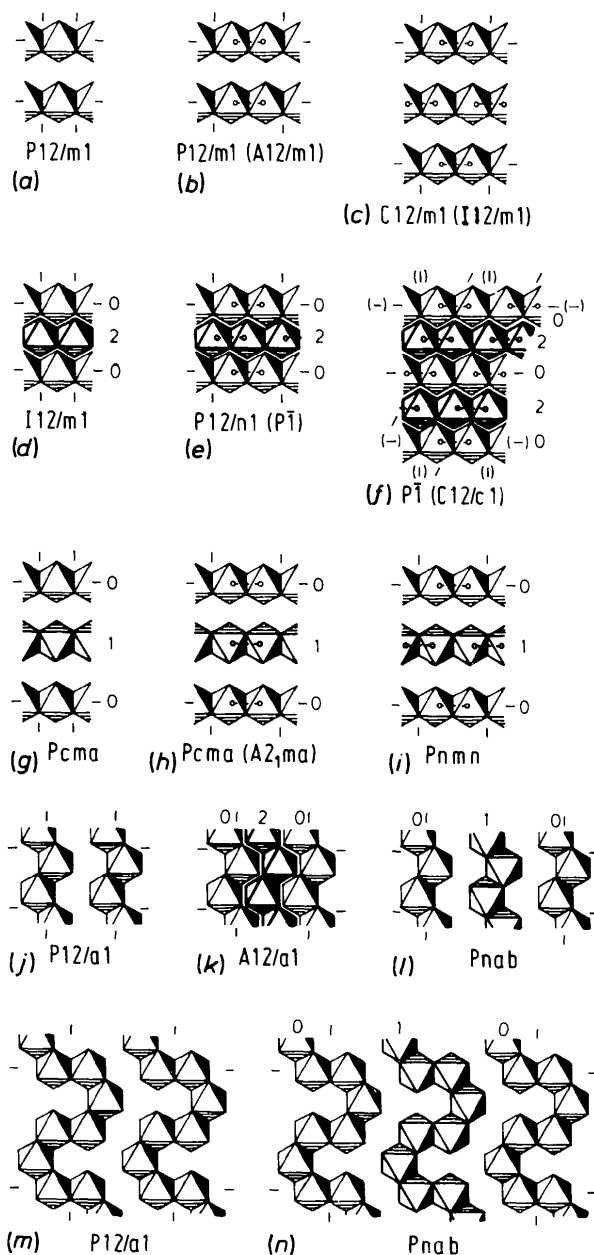


Fig. 4. Einfachere mögliche Strukturtypen bei der Packung von MX<sub>4</sub>-Ketten mit hexagonal-dichtester Packung der X-Atome. (a)–(i) *trans*-Kette, (j)–(l) *e*<sub>2</sub>-Kette, (m) und (n) (*ezz*)<sub>2</sub>-Kette. Achsenaufstellung: *a* nach unten, *b* nach rechts, *c* aus der Bildebene. Die Größe der Elementarzelle wird durch die Striche neben den Ketten markiert. Die Zahlen neben den Ketten geben deren relative Höhe in Richtung *c* an (1 = Abstand zwischen benachbarten hexagonalen Schichten). In den Fällen mit Metall-Metall-Paar-Bildung zwischen benachbarten Oktaedern kann die nächste Lage von Molekülen um  $\frac{1}{2}b$  versetzt sein, in diesem Falle gelten die in Klammern angegebenen Raumgruppen.

Form eines Stammbaums von Gruppe-Untergruppe-Beziehungen zusammengestellt sind; andere Raumgruppen können nicht realisiert werden.

In Fig. 4 sind die einfachsten Packungsvarianten gezeigt, wobei für die *trans*-Kette auch solche Fälle berücksichtigt wurden, bei denen es zwischen benachbarten Oktaedern zur Ausbildung von Metall-Metall-Paaren kommt. Die zugehörigen zu erwartenden Gitterkonstanten und ihre Beziehung zu den Basisvektoren der hexagonal-dichtesten Kugelpackung sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Zum Vergleich sind auch die Gitterkonstanten bekannter Vertreter dieser Strukturtypen angegeben. Von folgenden MX<sub>4</sub>-Verbindungen sind Strukturen mit hexagonal-dichtester Packung der X-Atome bekannt: *t*<sub>2</sub>-Kette: NbCl<sub>4</sub> (Struktur gemäss Fig. 4c; Taylor & Calabrese, 1977), α-NbI<sub>4</sub>, TaI<sub>4</sub> (Fig. 4h; Dahl & Wampler, 1962); *e*<sub>2</sub>-Kette: UI<sub>4</sub> (Fig. 4k; Levy, Taylor & Wugh, 1980). Isotyp zum NbCl<sub>4</sub> sind wahrscheinlich: TaCl<sub>4</sub> (Schäfer, Scholz & Gerken, 1964), NbBr<sub>4</sub> (McCarley & Torp, 1963), TaBr<sub>4</sub> (McCarley & Boatman, 1963), α-MoCl<sub>4</sub> (Kepert & Mandyczewsky, 1968), WCl<sub>4</sub> (Brown & McCann, 1968), WBr<sub>4</sub> (McCarley & Brown, 1964).

#### Doppelt-hexagonal-dichteste Packung von X-Atomen

*cis*-Kette (Ring) z<sub>6</sub>: Es gelten wieder die gleichen Überlegungen wie bei Molekülen MX<sub>6</sub> (Müller, 1979).

*trans*-Kette und *cis*-Ketten *e*<sub>2</sub> und (*ezz*)<sub>2</sub>: Bei der Kugelpackung mit der Schichtenfolge *ABAC* oder *hchc* gilt für die Orientierung der Oktaeder die Abfolge + + - -. Wir können wieder zwei Packungsvarianten unterscheiden:  $A\frac{1}{3}B\frac{2}{3}C\frac{1}{3}$  und  $A\frac{2}{3}B\frac{1}{3}C\frac{2}{3}$  ( $0 < x < \frac{1}{2}$ ). Bei der ersteren liegen Schichtpakete vor, die zueinander parallel oder gegenseitig verdreht gestapelt sein können; bei der zweiten Variante ist wie bei einem Stapel von Wellblechen nur eine Packung mit zueinander parallel verlaufenden Ketten möglich. Als Kettenrichtung sei in diesem Fall wieder  $[010]_{\text{hex}}$  für die *t*-,  $[210]_{\text{hex}}$  für die *e*<sub>2</sub>- und (*ezz*)<sub>2</sub>-Kette vereinbart.

Gleitspiegelebenen senkrecht zu *c* mit Gleitrichtung  $[210]_{\text{hex}}$  können bei den Ketten *e*<sub>2</sub> und (*ezz*)<sub>2</sub> nicht auftreten, sie müssten nämlich + orientierte Oktaeder aus dem Schichtbereich *AB* in - orientierte Oktaeder im Bereich *AC* überführen, deren relative Lage stimmt aber nicht mit der Gleitkomponente überein. Zusammen mit den oben schon genannten generellen Symmetrieeinschränkungen ergibt sich, dass unter den Untergruppen von  $P6_3/m2/m2/c$  für die *e*<sub>2</sub>- und die (*ezz*)<sub>2</sub>-Kette nur eine mögliche zentrosymmetrische orthorhombische Raumgruppe verbleibt, nämlich  $P2_1/c2_1/a2_1/b$ , ausserdem sind die nicht zentrosymmetrischen Raumgruppen  $Pca2_1$ ,  $Pna2_1$ ,  $Pc2_1b$ ,  $P2_1nb$ ,  $P2_1cn$ ,  $P2_1ab$  und  $P2_12_12_1$  möglich (Aufstellung bezogen auf *a* parallel zu  $[210]_{\text{hex}}$ , *b* parallel  $b_{\text{hex}}$  und *c* parallel  $c_{\text{hex}}$ ); die Raumgruppen  $P2_1/c$ ,  $P2_1$ ,  $Cc$ ,  $Pc$ ,  $P\bar{1}$  und  $P1$  sind mit verschiedenen Achsrichtungen möglich. Die *trans*-Kette kann zusätzlich in den Raumgruppen  $P2_1/n2_1/m2_1/a$ ,  $P2_1ma$ ,  $Pn2_1a$ ,  $Ccm2_1$ ,  $Pcm2_1$ ,  $Pnm2_1$ ,  $P2_1mn$ ,  $P12_1/m1$ ,  $P1m1$  und  $C1m1$  auftreten.

Tabelle 1. Zu erwartende Gitterkonstanten für die in Fig. 4 gezeigten  $MX_4$ -Strukturtypen (hexagonal-dichteste Packung von X-Atomen) und Vergleich mit bekannten Vertretern

In den neun Spalten 'Vektorsumme' sind die Zahlen der Transformationsmatrix angegeben, mit denen sich die Gittervektoren aus den Basisvektoren der hexagonal-dichtesten Kugelpackung errechnen. Nicht aufgeführte Winkel betragen  $90^\circ$ . Z = Zahl der Formeleinheiten  $MX_4$  pro Elementarzelle.

Fig.	Z	*	Raumgruppe	Vektorsumme aus den Basisvektoren der K.P.			Betrag, bezogen auf $X \cdots X = 1$			$\beta$	Betrag für $X = Cl$ ( $Cl \cdots Cl = 3,6 \text{ \AA}$ )			
				a	b	c	a	b	c		a	b	c	
4(a)	1	0	$P12/m1$	2 1 0	0 1 0	0 0 1	$\sqrt{3}$	1	$\frac{2}{3}\sqrt{6}$	$90^\circ$	6,24 Å	3,60 Å	5,88 Å	
4(b)	2	0	$P12/m1$	2 1 0	0 2 0	0 0 1	$\sqrt{3}$	2	$\frac{2}{3}\sqrt{6}$	90	6,24	7,20	5,88	
4(b)	4	$\frac{1}{2}b$	$A12/m1$	2 1 0	0 2 0	0 0 2	$\sqrt{3}$	2	$\frac{4}{3}\sqrt{6}$	90	6,24	7,20	11,76	
4(c)	4	0	$C12/m1$	4 2 0	0 2 0	0 0 1	$2\sqrt{3}$	2	$\frac{2}{3}\sqrt{6}$	90	12,48	7,20	5,88	
NbCl <sub>4</sub> <sup>a</sup>	4(c)	8	$\frac{1}{2}b$	$I12/m1$	2 1 1	0 2 0	-2 -1 1	$\frac{1}{3}\sqrt{51}$	2	$\frac{1}{3}\sqrt{51}$	93,4	8,57	7,20	8,57
	4(c)	8	$\frac{1}{2}b$	$I12/m1$						91,9	8,14	6,82	8,85	
4(d)	2	0	$I12/m1$	2 1 0	0 1 0	0 0 2	$\sqrt{3}$	1	$\frac{4}{3}\sqrt{6}$	90	6,24	3,60	11,76	
4(e)	4	0	$P12/n1$	2 1 0	0 2 0	0 0 2	$\sqrt{3}$	2	$\frac{4}{3}\sqrt{6}$	90	6,24	7,20	11,76	
4(e)	4	$\frac{1}{2}b$	$P\bar{1}$	2 1 0	0 2 0	0 -1 2	$\sqrt{3}$	2	$\frac{2}{3}\sqrt{33}$	$\alpha = 121,5$	6,24	7,20	13,79	
4(f)	4	0	$P\bar{1}$	2 0 0	0 2 0	0 0 2	2	2	$\frac{4}{3}\sqrt{6}$	$\gamma = 120$	7,20	7,20	11,76	
4(f)	8	$\frac{1}{2}b$	$C12/c1$	4 2 0	0 2 0	-2 -1 2	$2\sqrt{3}$	2	$\frac{1}{3}\sqrt{123}$	117,9	12,48	7,20	13,31	
4(g)	2	0	$Pcma$	4 2 0	0 1 0	0 0 1	$2\sqrt{3}$	1	$\frac{2}{3}\sqrt{6}$	90	12,48	3,60	5,88	
4(h)	4	0	$Pcma$	4 2 0	0 2 0	0 0 1	$2\sqrt{3}$	2	$\frac{2}{3}\sqrt{6}$	90	12,48	7,20	5,88	
4(h)	8	$\frac{1}{2}b$	$A2_1ma$	4 2 0	0 2 0	0 0 2	$2\sqrt{3}$	2	$\frac{4}{3}\sqrt{6}$	90	12,48	7,20	11,76	
$\alpha$ -NbI <sub>4</sub> <sup>b</sup>	4(h)	8	$\frac{1}{2}b$	$A2_1ma$						$X = 1:$	14,21	8,20	13,39	
	4(h)	8	$\frac{1}{2}b$	$A2_1ma$							13,93	7,67	13,23	
	4(i)	4	0	$Pnmm$	4 2 0	0 2 0	0 0 1	$2\sqrt{3}$	2	$\frac{2}{3}\sqrt{6}$	90	12,48	7,20	5,88
4(j)	2	0	$P12/a1$	2 1 0	0 2 0	0 0 1	$\sqrt{3}$	2	$\frac{2}{3}\sqrt{6}$	90	6,24	7,20	5,88	
4(k)	4	0	$A12/a1$	2 1 0	0 2 0	0 0 2	$\sqrt{3}$	2	$\frac{4}{3}\sqrt{6}$	90	6,24	7,20	11,76	
UI <sub>4</sub> <sup>c</sup>	4(k)	4	0	$A12/a1$						$X = 1: 90$	7,11	8,20	13,39	
	4(k)	4	0	$A12/a1$						90,5	7,51	8,47	13,97	
	4(l)	4	0	$Pnab$	2 1 0	0 4 0	0 0 1	$\sqrt{3}$	4	$\frac{2}{3}\sqrt{6}$	90	6,24	14,40	5,88
4(m)	6	0	$P12/a1$	4 2 0	0 3 0	0 0 1	$2\sqrt{3}$	3	$\frac{2}{3}\sqrt{6}$	90	12,48	10,80	5,88	
4(n)	12	0	$Pnab$	4 2 0	0 6 0	0 0 1	$2\sqrt{3}$	6	$\frac{2}{3}\sqrt{6}$	90	12,48	21,60	5,88	

(a) Taylor & Calabrese (1977). (b) Dahl & Wampler (1962) (andere Achsenanstellung als im Original). (c) Levy, Taylor & Wugh (1980) (andere Achsenanstellung als im Original).

\* Versetzungsvektor der nächsten Schichtlage.

Einfache Packungsvarianten sind in Fig. 5 gezeigt. Die zugehörigen, zu erwartenden Gitterkonstanten und ihr Vergleich zu bekannten Vertretern sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Der Strukturtyp gemäss Fig. 5(c) wurde bisher bei folgenden Verbindungen gefunden: TcCl<sub>4</sub> (Elder & Penfold, 1966), PtCl<sub>4</sub> (Pilbrow, 1972), PtBr<sub>4</sub> (Thiele & Woditsch, 1969) und  $\alpha$ -PtI<sub>4</sub> (Brodersen, Thiele & Holle, 1969).

#### Kubisch-dichteste Packung von X-Atomen

Alle nicht hexagonalen Raumgruppen sind Untergruppen von  $F4/m\bar{3}2/m$ . Gemäss der generellen Symmetrieeinschränkungen können keine kubischen Raumgruppen auftreten. Welche Raumgruppen tatsächlich realisierbar sind, muss für jeden Kettentyp gesondert

untersucht werden. Alle Richtungssymbole, die nachfolgend genannt werden, beziehen sich auf die flächenzentrierte Elementarzelle der Kugelpackung (Fig. 6). Auf eine Tabellierung der zu erwartenden Gitterkonstanten für die Strukturmodelle gemäss Fig. 7 verzichten wir wegen ihres Umfangs. Man kann sich die Werte leicht aus den Bildern ableiten, wenn man beachtet, dass die Kantenlänge eines Oktaeders dem van der Waals-Abstand  $X \cdots X$  entsprechen soll.

*trans-Kette:* Durch eine Modellbetrachtung erkennt man, dass bei der Packung von *t*-Ketten immer in einer der vier Richtungen  $\langle 111 \rangle$  die Schichtenfolge  $A\gamma_1 B \supset C\beta_1 A \supset B\alpha_1 C \supset \dots$  resultiert; die so betrachtete Stapelrichtung sei  $[1\bar{1}1]$ . Es gibt eine Packungsmöglichkeit, bei der gleichzeitig auch in Richtung  $[\bar{1}11]$  die gleiche Schichtenfolge auftritt; in diesem Fall



verlaufen alle Ketten parallel zu [110] und die Raumgruppe ist  $B2/m2/m2/m$  (Fig. 7a). Untergruppen von  $B2/m2/m2/m$  können auftreten, wenn Atome aus ihren Ideallagen etwas herausgerückt sind, insbesondere bei der Bildung von Metall-Metall-Paaren zwischen benachbarten Oktaedern ( $t_2$ -Kette); zwei einfache Beispiele dafür sind in Fig. 7(b) und (d) gezeigt.

Wenn die genannte Schichtenfolge nur für die Richtung  $[1\bar{1}1]$  gilt, so haben wir in dieser Richtung eine Stapelung von Schichtpaketen des Typs  $A\gamma_4B\perp\perp$ . Innerhalb eines Schichtpakets müssen alle Ketten parallel liegen in einer der Richtungen [110],  $[\bar{1}01]$  oder

[011]. Wenn diese drei Richtungen von Schichtpaket zu Schichtpaket der Reihe nach eingenommen werden, können die Raumgruppen  $P3_121$ ,  $P3_221$ ,  $P3_1$  oder  $P3_2$  auftreten. Wenn die Ketten aller Schichtpakete parallel liegen, so sei die Kettenrichtung [110]. Diese Anordnung lässt keine Symmetrieebenen senkrecht und keine Symmetrieachsen parallel zu einer anderen Richtung als [110] zu, die maximal mögliche Symmetrie ist monoklin. Die einfachste Packungsvariante dieser Art ist in Fig. 7(c) gezeigt.

OsCl<sub>4</sub> kristallisiert in dem Strukturtyp gemäss Fig. 7(a) (Cotton & Rice, 1977), allerdings mit einer gewissen Verzerrung der Kugelpackung (siehe unten; die Angabe von Cotton & Rice, die Cl-Atome seien hexagonal-dichtest gepackt, trifft nicht zu, wie schon daraus folgt, dass die Raumgruppe  $Bmmm$  keine Untergruppe von  $P6_3/mmc$  ist).

*cis*-Kette  $e_2$ : Die Translationsrichtung der Kette muss einer der Richtungen  $\langle 112 \rangle$  entsprechen. Zueinander parallele Ketten, deren Richtung  $[112]$  sein möge, können zu einer Molekülschicht wie in Fig. 4(j) zusammengelegt werden (Schichtpaket vom Typ  $A\gamma_{1/2}B\perp$ ). Bei der schichtenweise Stapelung in Richtung

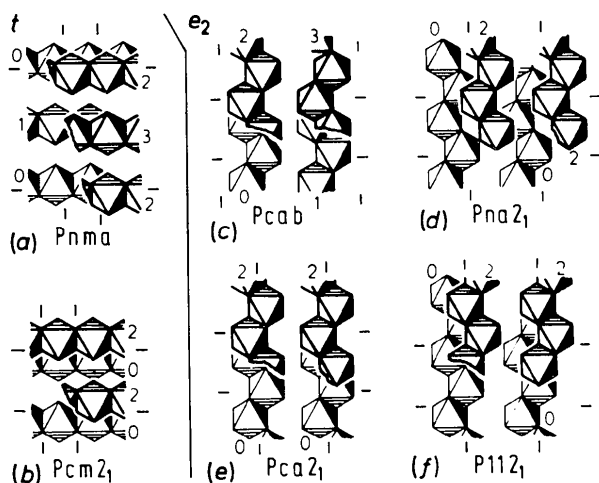


Fig. 5. Einfache mögliche Strukturtypen bei der Packung von MX<sub>4</sub>-Ketten mit doppelt-hexagonal-dichtester Packung der X-Atome für die  $t_1$ - und  $e_2$ -Kette, in der gleichen Darstellungsweise wie bei Fig. 4.

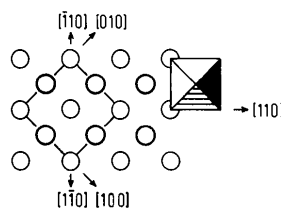


Fig. 6. Lage eines Oktaeders und verschiedene Richtungssymbole in der kubisch-dichtesten Kugelpackung. Die Richtung  $[111]$  steht senkrecht auf der schraffierten Oktaederfläche.

Tabelle 2. Zu erwartende Gitterkonstanten für die in Fig. 5 gezeigten MX<sub>4</sub>-Strukturtypen (doppelt-hexagonal-dichteste Packung von X-Atomen) und Vergleich mit bekannten Vertretern

Fig.	Z	Raumgruppe	Vektorsumme aus den Basisvektoren der K.P.			Betrag, bezogen auf $X \cdots X = 1$			Betrag für $X = \text{Cl}$ (Cl $\cdots$ Cl = 3,6 Å)		
			a	b	c	a	b	c	a	b	c
5(a)	4	<i>Pnma</i>	4 2 0	0 1 0	0 0 1	$2\sqrt{3}$	1	$\frac{4}{3}\sqrt{6}$	12,48 Å	3,60 Å	11,76 Å
5(b)	2	<i>Pcm2</i> <sub>1</sub>	2 1 0	0 1 0	0 0 1	$\sqrt{3}$	1	$\frac{4}{3}\sqrt{6}$	6,24	3,60	11,76
5(c)	8	<i>Pcab</i>	2 1 0	0 4 0	0 0 1	$\sqrt{3}$	4	$\frac{4}{3}\sqrt{6}$	6,24	14,40	11,76
TcCl <sub>4</sub> <sup>a</sup>	5(c)	<i>Pcab</i>							6,03	14,06	11,65
PtCl <sub>4</sub> <sup>b</sup>	5(c)	<i>Pcab</i>							5,95	13,65	11,37
PtBr <sub>4</sub> <sup>c</sup>	5(c)	<i>Pcab</i>						$X = \text{Br}$ :	6,76	15,60	12,74
	5(c)	<i>Pcab</i>						$X = \text{I}$ :	6,34	14,47	11,94
$\alpha$ -PtI <sub>4</sub> <sup>d</sup>	5(c)	<i>Pcab</i>							7,11	16,40	13,39
	5(c)	<i>Pcab</i>							6,90	15,64	12,90
5(d)	4	<i>Pna2</i> <sub>1</sub>	2 1 0	0 2 0	0 0 1	$\sqrt{3}$	2	$\frac{4}{3}\sqrt{6}$	6,24	7,20	11,76
5(e)	4	<i>Pca2</i> <sub>1</sub>	2 1 0	0 2 0	0 0 1	$\sqrt{3}$	2	$\frac{4}{3}\sqrt{6}$	6,24	7,20	11,76
5(f)	4	<i>P112</i> <sub>1</sub>	2 1 0	0 2 0	0 0 1	$\sqrt{3}$	2	$\frac{4}{3}\sqrt{6}$	6,24	7,20	11,76

(a) Elder & Penfold (1966). (b) Pilbrow (1972). (c) Thiele & Woditsch (1969). (d) Brodersen, Thiele & Holle (1969) (dortige Achsenauflistung jeweils *Pbca*).

$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$  können nacheinander die Kettenrichtungen  $[\bar{1}\bar{1}\bar{2}]$ ,  $[2\bar{1}\bar{1}]$  und  $[1\bar{2}\bar{1}]$  wahrgenommen werden, wobei die Raumgruppen  $P3_121$ ,  $P3_221$ ,  $P3_1$  oder  $P3_2$  auftreten können. Erfolgt die Stapelung mit allen Ketten in der gleichen Richtung  $[\bar{1}\bar{1}\bar{2}]$ , so können von den Symmetrieelementen der Kugelpackung nur noch zweizählige Achsen parallel und Gleitspiegelebenen senkrecht zu  $[110]$  erhalten bleiben, die maximale Symmetrie ist monoklin [vgl. Fig. 7(e)–(h): jedes andere Symmetrieelement würde Ketten anderer Orientierung erzeugen; Spiegelebenen sind ausgeschlossen, weil die Kette selbst über keine verfügt].

Bei Schichtenfolge  $A\gamma_x B\alpha_{1-x} C\beta_x A\gamma'_x B\alpha'_{1-x} C\beta'_x \dots$  können zueinander parallele Ketten auftreten wie im Beispiel von Fig. 7(i). Auch in diesem Fall ist die maximal mögliche Symmetrie monoklin. Die Ketten können aber auch zwei verschiedene Richtungen einnehmen, nämlich  $[\bar{1}\bar{1}\bar{2}]$  und  $[1\bar{1}\bar{2}]$ . Zusätzlich zu zweizähligen Achsen in Richtung  $[110]$  können dann auch Gleitspiegelebenen senkrecht zu  $[1\bar{1}0]$  und  $[001]$  vorkommen, so dass orthorhombische Raumgruppen der Kristallklasse  $m2m$  realisierbar sind [ein Beispiel in der Raumgruppe  $Pb2n$  ergibt sich, wenn man in Fig. 7(i) bei der mittleren Kette die Oktaeder der Höhe 0 und 2 miteinander vertauscht].

ZrCl<sub>4</sub> kristallisiert im Strukturtyp gemäss Fig. 7(e) (Krebs, 1970).

*cis-Kette*  $g_3$ : Diese Kette bildet eine eng gewundene Rechts- oder Linksspirale, die entlang einer der Richtungen  $\langle 111 \rangle$  liegen muss. Die dichteste Packung gelingt nur, wenn die Ketten parallel gebündelt werden. Wenn nur Rechts- oder nur Linksspiralen vorkommen, so gibt es nur eine Packungsmöglichkeit mit Symmetrie  $P3_121$  bzw.  $P3_221$  (Fig. 7j). Kommen beide Spiralenarten vor, so lassen sie sich in verschiedenen Anordnungen bündeln, wobei Symmetrieelemente maximal in einer Richtung (senkrecht zur Kettenrichtung) auftreten können. Es sind deshalb nur monokline und trikline Raumgruppen möglich (ohne Spiegelebenen, weil die Kette selbst keine besitzt). Das einfachste Beispiel ist in Fig. 7(k) gezeigt.

*cis-Kette*  $s_4$ : Es handelt sich um eine Rechts- oder Linksspirale, die in einer der Richtungen  $\langle 001 \rangle$  verläuft. Packungen mit  $4_2$ -Achsen konnten nicht gefunden werden, es kann bis jetzt nicht mit Sicherheit gesagt werden, ob sie auftreten können oder nicht. Sonst gelten nur die generellen Symmetrieeinschränkungen (keine Achsen 4, 3,  $\bar{3}$  und keine Spiegelebenen). Dementsprechend gibt es eine grosse Zahl von Packungsvarianten, sowohl mit Spiralen nur einer Sorte oder mit beiden Sorten. Die einfachsten Packungstypen mit parallel gebündelten Spiralen sind in Fig. 7(l)–(p) gezeigt. Es sind auch Packungen mit Spiralen in zwei verschiedenen Richtungen möglich, darunter auch relative einfache in den Raumgruppen  $I\bar{4}2d$  und  $I\bar{4}$  mit 16 Formeleinheiten  $MX_4$  pro Elementarzelle (in Fig. 7 nicht gezeigt).

*cis-Kette (Ring)*  $z_6$ : Der Ring muss senkrecht zu einer der Achsen  $\langle 111 \rangle$  liegen, seine drei Spiegelebenen müssen sich in dieser Achse schneiden. Alle drei Spiegelebenen könnten nur erhalten bleiben, wenn auch die dreizählige Achse des Rings erhalten bleibt; weil aber Achsen 3 und  $\bar{3}$  generell nicht auftreten können, kann in der Packung maximal eine Spiegelebene vorkommen, senkrecht zu einer der Richtungen  $\langle 110 \rangle$ . Deshalb sind tetragonale Raumgruppen mit Spiegelebenen ausgeschlossen, orthorhombische sind möglich, wenn sie höchstens eine Spiegelebene besitzen. Versucht man  $z_6$ -Moleküle symmetriegericht um eine  $4_2$ -Achse zu gruppieren, so kommt es immer zu Kollisionen; dagegen können Achsen  $\bar{4}$ ,  $4_1$  und  $4_3$  vorkommen, sofern sie nicht auf einer Gleitspiegelebene  $c$  liegen. Die Einschränkungen lassen eine Reihe von tetragonalen Raumgruppen zu, davon jedoch nur eine zentrosymmetrische, nämlich  $I4_1/a$  [bei Kristallen aus niedermolekularen, zentrosymmetrischen Molekülen ist das Auftreten von nicht zentrosymmetrischen Raumgruppen unwahrscheinlich (Müller, 1978b)]. Alle monoklinen und triklinen Raumgruppen sind möglich. Einfache Packungsbeispiele sind in Fig. 7(q)–(v) gezeigt.

*cis-Ketten*  $(eg)_2$  und  $(es)_2$ : Versucht man in der Kugelpackung zwei  $(eg)_2$ - oder  $(es)_2$ -Ketten in Nachbarschaft zueinander zu legen, so stellt man fest, dass es für ihre relative Lage geometrisch nur eine Anordnungsmöglichkeit gibt. Legt man weitere Ketten dazu, die paarweise immer wieder die gleiche Lage zueinander haben müssen, so resultiert, dass es für beide Kettentypen jeweils nur eine Packungsmöglichkeit gibt (Fig. 7w bzw. x).

Nach der Einreichung dieses Manuskripts wurde bekannt, dass die  $(es)_2$ -Kette mit der Packung gemäss Fig. 7(x) beim HfI<sub>4</sub> vorkommt (Krebs & Sinram, 1980).

*cis-Kette (Ring)*  $(sz)_4$ : Die dichteste Packung erfordert, dass die Ringe ineinandergeschachtelt werden, wobei zwangsläufig eine komplizierte Packung resultiert. Das Ineinanderschachteln macht Spiegelebenen unmöglich. Die denkbaren Packungsvarianten wurden nicht im einzelnen untersucht, es scheinen aber nur solche mit sehr niedriger Symmetrie möglich zu sein.

*cis-Kette*  $(eeg)_3$ : Die Kette bildet eine Rechts- oder Linksspirale mit dreizähliger Schraubensymmetrie, bei welcher der Reihe nach ein Oktaeder auf der Schraubenachse liegt und zwei daneben liegen. Bei der Packung müssen periphere X-Atome einer Spirale freie Positionen in den Windungen der benachbarten Spiralen besetzen. Dafür gibt es nur eine Packungsmöglichkeit mit parallel gebündelten Spiralen (Fig. 7y). Rechtsspiralen können nicht mit Linksspiralen kombiniert werden.

*cis-Kette*  $(ees)_4$ : Die Kette hat die gleiche Symmetrie wie die  $s_4$ -Kette und kann in der gleichen Art wie diese in vielfältiger Weise gepackt werden.

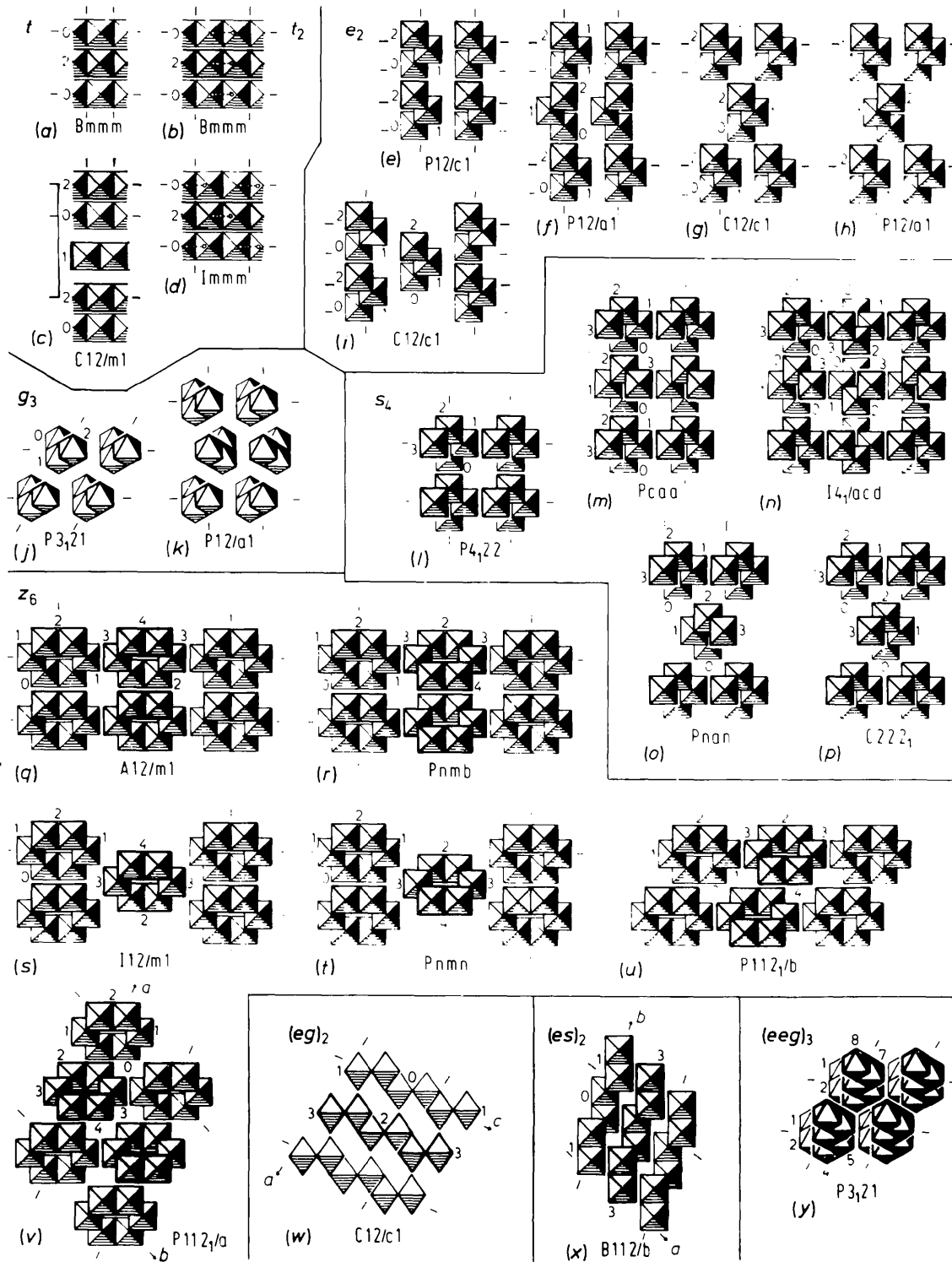


Fig. 7. Einfachere mögliche Strukturtypen bei der Packung von MX<sub>4</sub>-Ketten mit kubisch-dichtester Packung der X-Atome. Wenn nicht anders angegeben, verläuft die *a*-Achse nach unten, *b* nach rechts, *c* aus der Bildebene. Soweit möglich, wurde die *b*-Achse in die Richtung [110] und die *c*-Achse in die Richtung [001] oder [111] von Fig. 6 gelegt. Die Zahlen neben den Oktaedern geben deren relative Höhe in Blickrichtung an. Bei (t), (γ) und (ε) sind verschiedene Stapelmöglichkeiten für die abgebildeten Molekülschichten angedeutet: ① · ② bedeutet, dass die mit ① markierte Position in der nächsten Schichtlage die Position ② in Höhe 2 einnimmt.

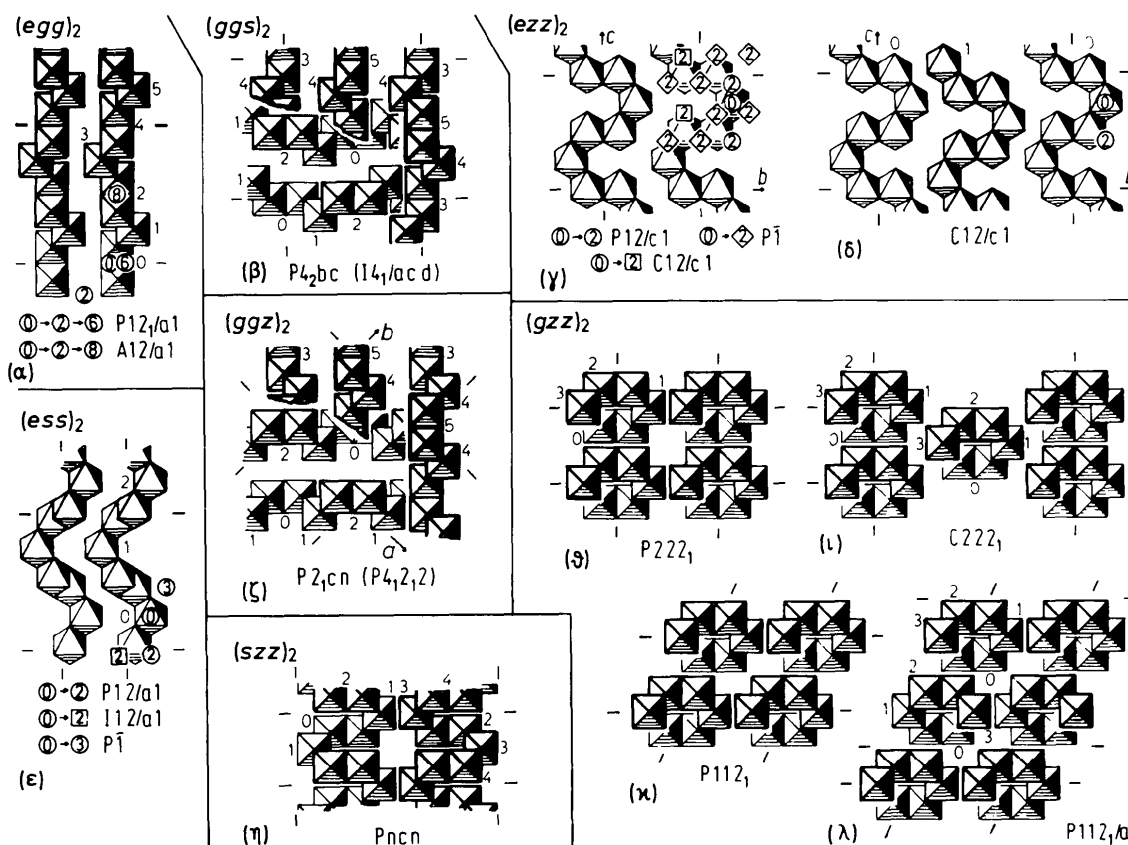


Fig. 7 (Fort.)

*cis*-Ketten ( $(egg)_2$  und  $(ess)_2$ ): Beide Kettentypen lassen sich gemäss Fig. 7(a) bzw. (e) zu Schichten aneinandergliedern. Bei der Stapelung zweier  $(egg)_2$ -Schichten muss die zweite Schicht gegen die erste von der Position ① nach ② versetzt sein (Fig. 7a), eine dritte Schicht muss nach ⑥ oder ⑧ versetzt sein. Bei der Stapelung von  $(ess)_2$ -Schichten muss eine von drei möglichen Versetzungen von Schicht zu Schicht eingehalten werden (Fig. 7e). Für die Kristallstrukturen beider Kettentypen ergeben sich so Variationsmöglichkeiten in der Schichtenstapelung. In allen Fällen ist die Symmetrie monoklin oder triklin (ohne Spiegelebenen).

Die  $(ess)_2$ -Kette mit Stapelung in der Raumgruppe  $P12/a1$  (Fig. 7e) ist beim  $ZrI_4$  realisiert (Krebs, Henkel & Dartmann, 1979)

*cis*-Ketten ( $(ggs)_2$  und  $(ggz)_2$ ): Die beiden Ketten sind recht ähnlich und können beide nur nach dem gleichen Prinzip gepackt werden. Sie müssen zu Schichten aneinandergeliegt werden, wobei von Kette zu Kette eine Versetzung um eine halbe Einheit der Kettentranslation notwendig ist, bei der  $(ggs)_2$ -Kette verbunden mit einer Spiegelung. Weil zwischen benachbarten Ketten in einer Schicht von  $(ggs)_2$ -Ketten eine Gleitspiegelebene liegt, kann dieser chirale Kettentyp nur als Racemat gepackt werden. Bei der Stapelung der Schichten müssen diese gegenseitig um  $\pm 90^\circ$  verdreht sein (Fig. 7b und c). Ist die Verdrehung abwechselnd

+ $90^\circ$  und  $-90^\circ$ , so resultieren die Raumgruppen  $P4_2bc$  bzw.  $P2_1cn$ . Wird beim Stapeln immer in gleicher Richtung verdreht, so resultieren die Raumgruppen  $I4_1/a2/c2/d$  bzw.  $P4_2,2,2$  (oder  $P4_3,2,2$ ). Unabhängig davon, ob die Stapelung zu einer tetragonalen Raumgruppe führt, ist die Metrik der Elementarzelle tetragonal.

*cis*-Kette ( $(ezz)_2$ ): Es gelten im wesentlichen die gleichen Bedingungen wie bei der  $e_2$ -Kette. Einige Varianten sind in Fig. 7(g) und (h) gezeigt [die Blickrichtung dieser Bilder ist um die  $b$ -Achse um  $54,3^\circ$  verdreht gegenüber die Projektionen von Fig. 7(e)–(i)].

*cis*-Kette ( $(gzz)_2$ ): Es handelt sich um eine Spirale, die in einer der Richtungen  $\langle 001 \rangle$  verläuft. Ausser den in Fig. 7(h)–(l) gezeigten Möglichkeiten lässt sich noch eine Vielzahl von Packungsvarianten konstruieren. Zum Beispiel kann in Fig. 7(i) bei der mittleren Kette die Position der Oktaeder in Höhe 0 und 2 vertauscht werden, die Raumgruppe ist dann  $Pbnn$ . Ein Teil der Ketten kann auch um ihre Längsachse um  $90^\circ$  verdreht sein, ebenso sind Packungen möglich, bei denen die Ketten in zwei verschiedenen Richtungen verlaufen. Es können keine zweizähligen Drehachsen in Kettenrichtung auftreten, ausserdem sind keine Spiegelebenen möglich. Packungen mit tetragonaler Symmetrie konnten nicht gefunden werden, sie können

bis jetzt aber nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden.

*cis-Kette* (*szz*)<sub>2</sub>: Diese Kette hat eine gewisse Ähnlichkeit zur (*gzz*)<sub>2</sub>-Kette, sie verläuft in einer der Richtungen  $\langle 110 \rangle$ . Eine von zahlreichen Packungsmöglichkeiten ist in Fig. 7( $\eta$ ) gezeigt. Sie kann variiert werden, indem benachbarte Ketten um eine halbe Translationseinheit in ihrer Längsrichtung gegenseitig verschoben werden. Spiegelebenen und zweizählige Drehachsen in Kettenrichtung können nicht auftreten.

### Verzerrungen der Kugelpackung

Beim Besetzen einer Oktaederlücke wird das Oktaeder in der Regel etwas schrumpfen oder aufgeweitet werden. Wenn es sich bei den X-Atomen um Chlor-, Brom- oder Iodatome handelt, so tritt in der Regel eine Oktaederschrumpfung ein, ausgenommen bei Chloriden und Bromiden von sehr schweren Elementen (z.B. Actiniden, die jedoch häufig grössere Koordinationspolyeder als Oktaeder bilden). Wenn eine MX<sub>4</sub>-Kette über Oktaeder verfügt, die miteinander in Kontakt sind ohne unmittelbar miteinander verbunden zu sein, so wird ein Schrumpfen der Oktaeder zu Spannungen führen, der entsprechende Kettentyp wird wahrscheinlich nicht auftreten. Dies trifft für alle Ketten zu, in denen die z-Konfiguration vorkommt; z.B. Bedingt ein Schrumpfen der besetzten Oktaeder im z<sub>6</sub>-Ring auch ein Schrumpfen des umbesetzten Oktaedern in der Ringmitte.

Bei den nicht ringförmigen Ketten wird durch die Schrumpfung oder Aufweitung der Oktaeder die gesamte Kette in ihrer Längsrichtung verkürzt oder gedehnt. Dies hat im allgemeinen keine nachteiligen Konsequenzen für die Packung wenn alle Ketten parallel liegen. Wenn Ketten jedoch quer zueinander angeordnet sind, so muss der Abstand zwischen benachbarten Ketten, die in der einen Richtung liegen, an die veränderte Translationsperiode der quer dazu verlaufenden Ketten angepasst sein; die Kontaktabstände zwischen den Ketten müssen dann den van der Waals-Abstand über- oder unterschreiten und dies wird normalerweise zu einer Destabilisierung des Gitters führen. Tatsächlich sind bei allen bisher bekannten Strukturen die Ketten parallel gepackt, mit einer Ausnahme: beim  $\gamma$ -PtI<sub>4</sub> liegen e<sub>2</sub>-Ketten vor, die schichtweise abwechselnd zwei zueinander senkrechte Richtungen einnehmen (Thiele, Weigl & Degner, 1975).  $\gamma$ -PtI<sub>4</sub> kristallisiert in der Raumgruppe I4<sub>1</sub>/a, die nach den oben angestellten Überlegungen für eine e<sub>2</sub>-Kette ausgeschlossen wurde. Der scheinbare Widerspruch ergibt sich dadurch, dass im  $\gamma$ -PtI<sub>4</sub> eine unserer Randbedingungen nicht erfüllt ist: die Packung der Iodatome weicht erheblich von der einer dichtesten Kugelpackung ab. Die Ausnahmestellung des PtI<sub>4</sub> hängt damit zusammen, dass zwischen benachbarten

Ketten deutliche I...I-Wechselwirkungen vorliegen, mit Abständen, die den van der Waals-Abstand beträchtlich unterschreiten.

In etwas anderer Weise ist die kubisch-dichteste Kugelpackung beim OsCl<sub>4</sub> (Cotton & Rice, 1977) deformiert. Die Struktur entspricht dem Modell von Fig. 7(a), jedoch sind in Richtung a die Ketten etwas auseinandergerückt; zwischen zwei Ketten der Höhe Null entsteht so eine Spalte, in welche die Kette der Höhe 2 etwas hineinrutscht unter Verkleinerung der Gitterkonstanten c (erwartete Gitterkonstanten bei unverzerrter Packung: a = 7,20, b = 3,60 und c = 10,18 Å; beim OsCl<sub>4</sub>: a = 7,93, b = 3,56 und c = 8,33 Å).

Dem Fonds der Chemischen Industrie danke ich für die Unterstützung dieser Arbeit.

### Literatur

- BÄRNIGHAUSEN, H. (1975). *Acta Cryst.* A31, S3.  
 BÄRNIGHAUSEN, H. (1980). *MATCH, Informal Communications in Mathematical Chemistry*, Bd. 9, S. 139–175. Mülheim: Institut für Strahlenchemie im Max-Planck-Institut für Kohleforschung.  
 BILLIET, Y., SAYARI, A. & ZARROUK, H. (1978). *Acta Cryst.* A34, 414–421.  
 BOHM, J. & DORNBERGER-SCHIFF, K. (1967). *Acta Cryst.* 23, 913–933.  
 BRODERSEN, K., THIELE, G. & HOLLE, B. (1969). *Z. Anorg. Allg. Chem.* 369, 154–160.  
 BROWN, T. M. & MCCANN, E. L. (1968). *Inorg. Chem.* 7, 1227–1229.  
 COTTON, F. A., DEBOER, B. G. & MESTER, Z. (1973). *J. Am. Chem. Soc.* 95, 1159.  
 COTTON, F. A. & RICE, C. E. (1977). *Inorg. Chem.* 16, 1865–1867.  
 DAHL, L. F. & WAMPLER, P. L. (1962). *Acta Cryst.* 15, 903–911.  
 ELDER, M. & PENFOLD, B. R. (1966). *Inorg. Chem.* 5, 1197–1200.  
 KEPERT, D. L. & MANDYCZEWSKY, R. (1968). *Inorg. Chem.* 7, 2091–2093.  
 KITAIGORODSKY, A. I. (1961). *Organic Chemical Crystallography*. New York: Consultants Bureau.  
 KREBS, B. (1970). *Z. Anorg. Allg. Chem.* 378, 263–272.  
 KREBS, B., HENKEL, G. & DARTMANN, M. (1979). *Acta Cryst.* B35, 274–278.  
 KREBS, B. & SINRAM, D. (1980). *J. Less-Common Met.* Im Druck.  
 LEVY, J. H., TAYLOR, J. C. & WUGH, A. B. (1980). *Inorg. Chem.* 19, 672–674.  
 MCCARLEY, R. E. & BOATMAN, J. C. (1963). *Inorg. Chem.* 2, 547–551.  
 MCCARLEY, R. E. & BROWN, T. M. (1964). *Inorg. Chem.* 3, 1232–1236.  
 MCCARLEY, R. E. & TORP, B. A. (1963). *Inorg. Chem.* 2, 540–546.  
 MÜLLER, U. (1978a). *Acta Cryst.* A34, 256–267.

- MÜLLER, U. (1978*b*). *Acta Cryst.* B34, 1044–1046.  
 MÜLLER, U. (1979). *Acta Cryst.* A35, 188–193.  
 NEUBÜSER, J. & WONDRATSCHEK, H. (1966). *Krist. Tech.* 1, 529–543.  
 NEUBÜSER, J. & WONDRATSCHEK, H. (1969). *Maximal Subgroups of the Space Groups*, Privatmitteilung, Institut für Kristallographie der Universität Karlsruhe.  
 PILBROW, M. F. (1972). *Chem. Commun.* S. 270–271.  
 SCHÄFER, H., SCHOLZ, H. & GERKEN, R. (1964). *Z. Anorg. Allg. Chem.* 331, 154–168.  
 TAYLOR, D. R. & CALABRESE, J. C. (1977). *Inorg. Chem.* 16, 721–722.  
 THIELE, G., WEIGL, W. & DEGNER, M. (1975). *Naturwissenschaften*, 62, 297.  
 THIELE, G. & WODITSCH, P. (1969). *Angew. Chem.* 81, 706–707.

*Acta Cryst.* (1981). B37, 545–548

## Electron Density Distribution in Crystals of Potassium Trifluorocobaltate(II)

BY NAOTO KIJIMA, KIYOAKI TANAKA AND FUMIYUKI MARUMO

*The Research Laboratory of Engineering Materials, Tokyo Institute of Technology, Nagatsuta 4259, Midori-ku, Yokohama 227, Japan*

(Received 21 August 1980; accepted 8 October 1980)

### Abstract

The electron density distribution in crystals of  $\text{KCoF}_3$  was investigated on the basis of X-ray intensity data collected by diffractometry at 293 K. The characteristic residual electron density around the  $\text{Co}^{2+}$  ion in the octahedral crystal field was observed on the difference Fourier maps when spherical scattering factors were used for the  $\text{Co}^{2+}$  ion. With aspherical scattering factors for the  $3d$  electrons of the  $\text{Co}^{2+}$  ion, structure amplitudes were calculated for two electron configurations, *i.e.* high spin  ${}^4T_g(t_{2g})^5(e_g)^2$  and low spin  ${}^2E_g(t_{2g})^6(e_g)$ . Refinement on the assumption of high spin decreased the  $R$  value significantly (0.0077) from that (0.0088) obtained with the spherical refinement, while assumption of low spin increased the value (0.0120). The difference density maps obtained after these refinements also showed that the high-spin  $(t_{2g})^5(e_g)^2$  electron configuration is a good approximation of the electronic state for the  $\text{Co}^{2+}$  ion in cubic  $\text{KCoF}_3$  crystals at room temperature. [Crystal data: cubic,  $Pm\bar{3}m$ ,  $a = 4.0688$  (7) Å,  $V = 67.36$  (3) Å<sup>3</sup>,  $Z = 1$ ,  $D_x = 3.821$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.7107$  Å,  $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 7.943$  mm<sup>-1</sup>,  $T = 293$  K; 743 reflections with  $|F| > 3\sigma|F|$ .]

### Introduction

In recent years investigations on the distribution of  $3d$  electrons have been intensively performed on crystals of transition-metal compounds by X-ray diffraction methods. Aspherical electron density distributions around divalent cobalt ions in trigonal and tetrahedral

crystal fields were observed in crystals of  $\gamma\text{-Co}_2\text{SiO}_4$  (Marumo, Isobe & Akimoto, 1977) and  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  (Toriumi, Ozima, Akaogi & Saito, 1978) respectively. On the deformation density maps of  $\gamma\text{-Co}_2\text{SiO}_4$  eight positive peaks were observed around the  $\text{Co}^{2+}$  ion on the lines along the  $\langle 111 \rangle$  directions of the cubic lattice, and six negative peaks on the Co–O bonds. These peaks indicate that the electron density of the  $t_{2g}$  orbitals is higher than that of the  $e_g$  orbitals as a result of splitting of the  $d$  orbitals in a quasi-octahedral field. The deformation density around the  $\text{Co}^{2+}$  ion in  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  clearly shows that the density on the  $t_{2g}$  orbitals is lower than that on the  $e_g$ , giving an arrangement of negative and positive peaks reversed to that in an octahedral field.

The present study was undertaken to increase knowledge on electron density distributions around the transition-metal ions in an octahedral field. In the octahedral crystal field, the ground state of a  $\text{Co}^{2+}$  ion can be either high spin  $(t_{2g})^5(e_g)^2$  or low spin  $(t_{2g})^6(e_g)$  depending upon the strength of the crystal field. The refinements were performed for both configurations with aspherical scattering factors and the residual densities after these refinements were compared.

### Experimental

Single crystals of  $\text{KCoF}_3$  synthesized by the flux method were shaped into spheres 0.13 mm in diameter by Bond's (1951) method in order to ensure a constant illumination of X-rays on the specimen and to make the intensity corrections easy. After the crystal was