

## Die Kristallstruktur des Kaliumhexafluorozirkonats und Kaliumhexafluorohafnats

VON HANS BODE UND GÜNTHER TEUFER\*  
Chemisches Staatsinstitut, Hamburg, Deutschland

(Eingegangen am 17. Mai 1956)

Potassium hexafluorozirconate and the isomorphous hafnate crystallize in a four-molecule orthorhombic unit having  $a = 6.58$ ,  $b = 11.40$ , and  $c = 6.94$  and  $6.89$  Å respectively, and the space group  $Cmcm-D_{2h}^{11}$ . Each zirconium or hafnium atom is surrounded by eight fluorine atoms, four of which are shared by adjacent polyhedra. These structural units are connected in chain-like fashion in the direction of the  $c$  axis. The cations are placed in the neighbourhood of the junction of the connecting polyhedra. The structural unit  $ZrF_8$  or  $HfF_8$  can be thought of as a combination of two trapezoids, and the fluorine atoms which form one of the trapezoids act as bridges in the structure of  $K_2ZrF_6$  or  $K_2HfF_6$ .

Über Strukturen der Hexafluorozirkonate und -hafnate ist im Zusammenhang mit ihrer Zugehörigkeit zum Verbindungstyp  $A_2BF_6$  mit isolierten und kombinierten Baugruppen bereits berichtet worden (Bode & Teufer, 1956). Die Wiedergabe der Strukturbestimmung der betreffenden Kaliumsalze soll jedoch an dieser Stelle erfolgen, da  $K_2ZrF_6$  und  $K_2HfF_6$  einen neuen Kristalltyp darstellen.

$K_2ZrF_6$  wurde von de Marignac (1860) dargestellt aus einer Lösung, die KF und  $ZrF_4$  im Verhältnis 2:1 enthielt. In analoger Weise erhielt von Hevesy (1926) das  $K_2HfF_6$ . Die Kristalle sind nadelförmig ausgebildet und gehören dem orthorhombischen (pseudo-hexagonalen) System an. Das Achsenverhältnis beträgt nach Marignac:

$$a:b:c = 0,5717:1:0,6063.$$

Auf trockenem Wege kann man  $K_2ZrF_6$  auch durch Zusammenschmelzen von KF und  $(NH_4)_2ZrF_6$  oder  $(NH_4)_3ZrF_7$  erhalten. Zur röntgenographischen Untersuchung werden aber nur Kristalle verwendet, die aus der gesättigten Lösung bei Zimmertemperatur kristallisiert sind, da bei höherer Temperatur ein Modifikationswechsel eintritt. Aus Drehkristallaufnahmen erhält man die folgenden Kantenlängen der Elementarzelle:

$$K_2ZrF_6: \\ a = 6,58 \pm 0,01, \quad b = 11,40 \pm 0,02, \quad c = 6,94 \pm 0,01 \text{ \AA};$$

$$K_2HfF_6: \\ a = 6,580 \pm 0,005, \quad b = 11,40 \pm 0,01, \quad c = 6,89 \text{ \AA}.$$

(Die Nadelachse ist  $c$  in beiden Fällen.) Diese Aufstellung der Elementarzelle wird gewählt, um in Übereinstimmung mit den *International Tables for X-ray Crystallography* (1952) zu sein.

\* Gegenwärtige Adresse: 2870 Blue Rock Road, Cincinnati 24, Ohio, U.S.A.

Das röntgenographisch ermittelte Achsenverhältnis beträgt für

$$K_2ZrF_6: \quad a:b:c = 0,5776:1:0,6102; \\ K_2HfF_6: \quad a:b:c = 0,5776:1:0,6043.$$

Die  $b$ -Achse ist gleich  $a/3$ , was den pseudo-hexagonalen Charakter der rhombischen Zelle bedingt.

Da  $K_2ZrF_6$  und  $K_2HfF_6$  isomorph sind und praktisch die gleichen Gitterkonstanten besitzen, dürften auch die Parameter der Atomlagen gleich sein. Aus diesem Grunde erfolgt die Ableitung der Struktur am  $K_2ZrF_6$ , da in diesem Fall die Fluorparameter genauer zu bestimmen sind.  $K_2HfF_6$  wird nur zur Ermittlung des Parameters des Zentralatoms zusätzlich herangezogen. Die folgenden Ausführungen, die sich auf  $K_2ZrF_6$  beziehen, gelten also sinngemäss auch für das Hafniumsalz.

Die Dichte des  $K_2ZrF_6$  wurde von Topsøe (1872) zu  $3,582 \text{ g.cm.}^{-3}$  bestimmt. Bei Annahme von vier Molekeln in der Elementarzelle erhält man eine röntgenographische Dichte von  $3,616 \text{ g.cm.}^{-3}$ . Dieser Dichte entspricht ein Molvolumen von  $78,4 \text{ cm.}^3$ , das von dem mit den Biltzschenschen Rauminkrementen (1934) berechneten Molvolumen von  $89 \text{ cm.}^3$  erheblich abweicht.

Zur Bestimmung der Raumgruppe werden Röntgenoniometeraufnahmen nach dem Verfahren von Sauter-Schiebold angefertigt. Man erhält die folgenden gesetzmässigen Auslöschungen:  $hkl$  nur mit  $h+k = 2n$ , sowie  $h0l$  nur mit  $l = 2n$  vorhanden. Diese Auslöschungen sind charakteristisch für die Raumgruppe  $Cmcm-D_{2h}^{11}$  des orthorhombischen Systems bzw. eine der entsprechenden hemimorphen Raumgruppen. Da jedoch kein Hinweis gefunden wird, der gegen eine Holoedrie spricht, wird die Raumgruppe  $Cmcm$  den folgenden Betrachtungen zugrunde gelegt.

Um zunächst einen Anhalt für die Positionen der Zirkonium- und Kaliumatome zu bekommen, wird eine Patterson-Projektion auf die (001)-Ebene angefertigt. Wenn man nun voraussetzt, dass die grössten

Tabelle 1. *Patterson-Gewichte*

Koordinaten der Maxima	Gewicht	$K_2ZrF_6$		$K_2HfF_6$	
		Ber.	Exp.	Ber.	Exp.
0, 0	$2Zr^2 + 8K^2$	5184	5300	11840	12300
0, $2y_{Zr}$	$Zr^2$	1296	1400	4624	4800
0, $2y_K$ ; (0, $\bar{y}_{Zr} + y_K$ )	$4K^2 + 4ZrK$	3888	3200	6192	5700
0, $y_{Zr} + y_K$	$4ZrK$	2592	2000	4896	4300

Maxima, die dabei auftreten, hauptsächlich durch die Gewichte der ZrZr-, ZrK- und KK-Vektoren bedingt sind, erhält man die angenäherten Parameter für die Zirkonium- und Kaliumatome (Ebenengruppe *mmm*):

$$\begin{aligned} 4Zr \text{ (e)} \quad 0, y_{Zr}; \quad 0, \bar{y}_{Zr}; \quad y_{Zr} \approx 0,053 . \\ 4+4K \text{ (e)} \quad 0, y_K; \quad 0, \bar{y}_K; \quad y_K \approx 0,35 . \end{aligned}$$

Einen Vergleich der berechneten und experimentellen Patterson-Gewichte (Produkt der Elektronenzahlen) gibt Tabelle 1.

Die Übereinstimmung der berechneten und experimentellen Patterson-Gewichte ist befriedigend, wenn man berücksichtigt, dass die ZrF-, KF- und FF-Vektoren zunächst nicht in Rechnung gesetzt werden können. Nachträglich hat sich herausgestellt, dass die angeführten Maxima durch derartige Vektoren nicht entscheidend beeinflusst werden.

Die restlichen Maxima des Patterson-Diagramms werden als ZrF- und KF-Vektoren gedeutet, da ihre Gewichte kleiner sind. Da die Positionen der Zirkonium- und Kaliumatome hinreichend genau bekannt sind, wird es möglich, durch Fixierung dieser Vektoren an die Zr- und K-Atome die ungefähren Positionen der Fluoratome zu finden. Dabei zeigt es sich, dass nur zwei Punkte, in Fig. 1 als  $F_I$  und  $F_{II}$

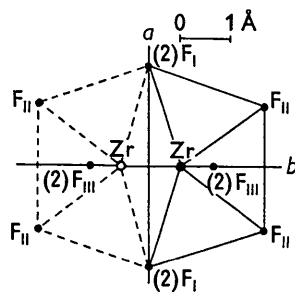


Fig. 1. Anordnung der Fluoratome  $F_I$  und  $F_{II}$  in Bezug auf die Zirkoniumatome.

bezeichnet, eindeutig als Mittelpunkte von Fluoratomen bestimmt sind. Alle anderen Vektorkombinationen führen zu nicht reellen Punkten, da diese, falls sie reell wären, neue Vektoren erfordern, die nicht beobachtet werden.

Fig. 1 zeigt, dass ein Zirkoniumatom von vier Fluoratomen ( $2F_I$  und  $2F_{II}$ ) im Abstand von etwa 2,1 Å umgeben ist. Die vier Fluoratome bilden ein Trapez von den Seitenlängen:

$$(2)F_I F_{II} = 2,4 \text{ \AA}, \quad F_{II} F_{II} = 2,5 \text{ \AA} \quad \text{und} \quad F_I F_I = 4 \text{ \AA} .$$

Aus dem mittleren FF-Abstand (ohne  $F_I F_I$ ) von 2,43 Å — mit dem Ionenradius des Fluoratoms von 1,33 Å berechnet man einen FF-Abstand von 2,66 Å — wird gefolgert, dass das Fluortrapez in der (*hk*)-Ebene auf der gleichen Höhe mit dem Zirkoniumatom liegt, also den gleichen *z*-Parameter ( $\frac{1}{4}$ ) erhält. Spiegelbildlich zu dem betrachteten Fluortrapez liegt um  $\frac{1}{2}z$  verschoben ein weiteres Fluortrapez (gestrichelt gezeichnet).

Die Interpretation des Patterson-Diagramms führt also zur Bestimmung der Parameter (1. Näherung) für ein Zirkonium-, zwei Kalium- und vier Fluoratome. Zwei Fluoratome entziehen sich zunächst der Beobachtung, und es besteht die Möglichkeit, dass sie mit den Maxima der schweren Atome koinzidieren. Da weder eine Patterson-, noch eine Fourier-Projektion (wie im Folgenden gezeigt wird) auf die (001)-Ebene die Positionen der fehlenden Fluoratome zeigt, wird eine Annahme für diese Koordinaten gemacht, die mit der Symmetrie der Raumgruppe *Cmcm* im Einklang steht und sinnvolle FF-, sowie ZrF-Abstände ergibt. Das gleiche Fluortrapez, das in Fig. 1 in der (001)-Ebene (Zeichenebene) liegt, wird auch in der (100)-Ebene (senkrecht zur Zeichenebene) angenommen. Jeweils vier Fluoratome  $F_{III}$  paarweise übereinander liegend — markieren die Lage des neuen Fluortrapezes in der Projektion, Fig. 1. Nach diesem Strukturvorschlag wird ein Zirkoniumatom von acht Fluoratomen im Abstand 2,1 Å umgeben. Das Fluorpolyeder wird aus zwei senkrecht ineinander gestellten Trapezen gebildet. Die Eckpunkte der Trapeze sind mit Fluoratomen besetzt. Es zeigt sich, dass in der *c*-Richtung des Kristalls zwischen zwei Zirkoniumatomen eine Trapezkante in der Weise liegt, dass die beiden sie bildenden Fluoratome von beiden Zirkoniumatomen etwa 2,1 Å entfernt sind. Es existieren also keine isolierten  $ZrF_6$ -Polyeder, da von jedem Polyeder zweimal zwei Fluoratome als Brücken zu den benachbarten Zirkoniumatomen dienen und diese jeweils zum gleichen Polyeder ergänzen.

Um die Richtigkeit dieses Strukturvorschlages zu prüfen, werden Projektionen auf die (001)-, (010)- und (100)-Ebene angefertigt; das  $ZrF_6$ -Polyeder wird also aus den drei Raumrichtungen betrachtet. Die betreffenden Projektionen werden aus den experimentellen Struktur Faktoren, die mit den Vorzeichen der berechneten  $F_c$ -Werte für  $[K_2ZrF_4]$  versehen sind, 'entwickelt'. Es wird also zunächst bewusst auf die Berücksichtigung der beiden experimentell nicht aufgefundenen Fluoratome verzichtet, um frei von Willkür zu sein. Es zeigt sich, dass bei allen Projektionen

diverse Fluoratome mit den Zirkonium- und Kaliumatomen koinzidieren. Diese Fluoratome können durch eine Differenzanalyse freigelegt werden, oder man wählt eine andere Projektion, um sie abzubilden.

Fig. 2(a) zeigt die Fourier-Projektion auf die (001)-

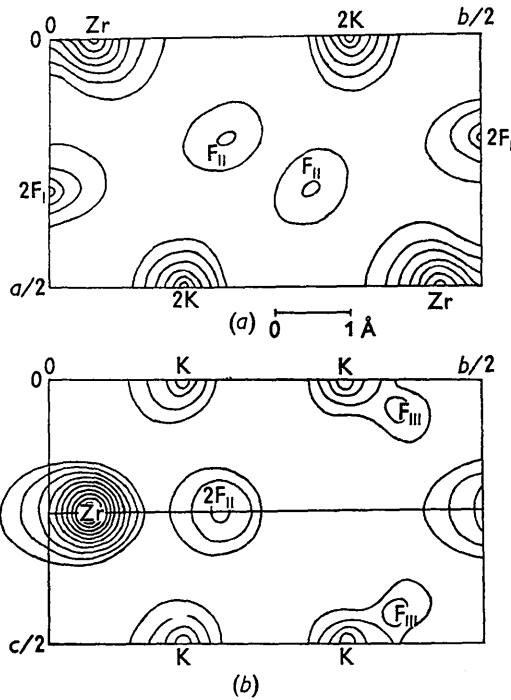


Fig. 2. (a) Fourier-Projektion von  $K_2ZrF_6$ , (001)-Ebene.  
(b) Fourier-Projektion von  $K_2ZrF_6$ , (100)-Ebene.

Ebene (Ebenengruppe  $cm\bar{m}$ ). Die  $F_{III}$ -Atome werden nicht abgebildet. Zwar ist das Maximum des Zirkoniumatoms (36 Elektronen) in  $(0, y_{Zr})$  grösser als das Maximum der beiden Kaliumatome (18+18 Elektronen) in  $(0, y_K)$ , aber dieses Phänomen kann sowohl als Koinzidenz mit den gesuchten Fluoratomen  $F_{III}$ , als auch mit dem Zirkoniumatom in  $(0, -y_{Zr})$  gedeutet werden. Erst eine Differenzanalyse, in welcher der berechnete Zirkoniumbeitrag vom experimentellen, absoluten Strukturfaktor abgezogen wird, enthüllt die fehlenden Fluoratome und führt zur vollständigen Projektion des  $ZrF_8$ -Polyeders in der (001)-Ebene, Fig. 3(a).

In der Projektion auf die (100)-Ebene (Ebenengruppe  $pgm$ ) werden die  $F_{III}$ -Atome deutlich abgebildet, während die  $F_I$ -Atome mit dem Zirkoniumatom koinzidieren, Fig. 2(b). Eine Differenzanalyse führt schliesslich zu einer Projektion des  $ZrF_8$ -Polyeders in der (100)-Ebene, die identisch ist mit Fig. 3(a), der Projektion in der (001)-Ebene, wenn die  $a$ - und  $c$ -Achse vertauscht werden.

Eine Projektion auf die (010)-Ebene (Ebenengruppe  $pmm$ ) zeigt, dass in diesem Beispiel die  $F_{III}$ -Atome mit den Kaliumatomen koinzidieren. Eine Differenzanalyse, in welcher die Kaliumatome eliminiert werden, führt zur Projektion der  $ZrF_8$ -Baugruppe in der

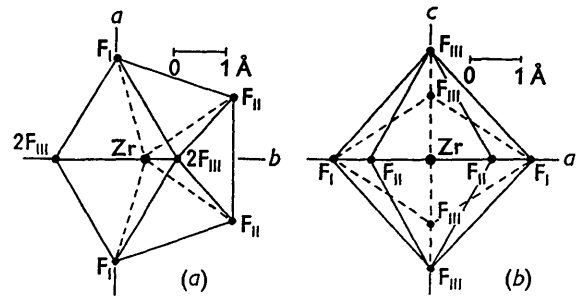


Fig. 3. (a) Projektion des  $ZrF_8$ -Polyeders in der (001)-Ebene.  
(b) Projektion des  $ZrF_8$ -Polyeders in der (010)-Ebene.

Tabelle 2. Berechnete und experimentelle Struktur-faktoren,  $F_c$  und  $F_o$ , für  $K_2ZrF_6$  und  $K_2HfF_6$ ,  $(hkl0)$ -Reflexe

$(hkl0)$	$K_2ZrF_6$		$K_2HfF_6$	
	$F_c$	$F_o$	$F_c$	$F_o$
(000)	132,0	(132,0)	164,0	(164,0)
(020)	22,5	22,4	46,6	46,5
(110)	22,7	22,4	51,8	46,5
(200)	53,1	54,3	83,3	74,3
(130)	30,9	34,9	47,2	57,7
(040)	- 6,7	6,1	2,4	5,6
(220)	16,7	14,2	40,4	40,9
(310)	30,4	28,5	56,7	56,7
(150)	-18,2	15,1	-20,7	16,3
(240)	-36,1	32,2	-27,7	20,8
(060)	14,2	21,5	3,5	13,9
(330)	50,6	49,5	65,0	67,9
(400)	59,9	58,2	85,4	87,2
(260)	- 6,3	4,7	-16,5	15,8
(420)	13,4	17,8	33,3	33,9
(350)	-13,5	11,5	-17,7	12,1
(170)	-44,2	44,5	-61,2	57,7
(080)	-18,0	19,8	-38,9	41,9
(440)	-14,2	5,9	- 7,9	9,3
(510)	11,9	13,9	33,3	30,2
(370)	-22,0	19,8	-37,5	38,0
(280)	-20,6	17,6	-40,7	38,0
(530)	14,7	14,9	26,9	27,9
(190)	- 3,9	0	-26,3	27,9
(460)	2,1	9,3	- 6,9	9,8
(0,10,0)	-18,4	19,5	-39,7	40,0
(550)	-10,8	6,8	-12,7	9,8
(600)	50,1	44,4	71,1	70,7
(390)	- 0,1	0	-20,9	20,9
(620)	13,6	10,7	30,1	33,0
(480)	-18,4	15,1	-36,7	33,0
(2,10,0)	-39,1	39,5	-59,6	55,0
(640)	- 7,0	7,5	- 2,0	0
(570)	-39,7	35,9	-53,5	55,0
(1,11,0)	-10,2	13,6	-28,0	29,5
(0,12,0)	- 3,1	7,3	-16,0	19,0
(660)	5,6	7,3	- 2,3	0
(710)	15,1	15,3	33,3	30,2
(4,10,0)	-26,6	24,4	-45,8	43,7
(3,11,0)	- 3,0	10,7	-20,1	23,2
(730)	28,0	29,7	38,4	36,2

Tabelle 3. Berechnete und experimentelle Struktur-faktoren für  $K_2ZrF_6$ , (0kl)- und (h0l)-Reflexe

(0kl)	$F_c$	$F_o$	(h0l)	$F_c$	$F_o$
(000)	132,0	(132,0)	(000)	132,0	(132,0)
(020)	22,5	25,0	(002)	-22,3	19,9
(021)	-25,6	22,5	(200)	53,1	53,0
(002)	-22,3	20,4	(202)	25,2	28,0
(022)	-34,5	32,5	(004)	68,1	61,3
(040)	-6,7	4,9	(400)	59,9	62,0
(041)	-13,9	8,5	(204)	31,9	34,5
(042)	-50,1	43,5	(402)	-1,4	6,5
(023)	34,5	34,9	(404)	41,0	38,9
(060)	14,2	17,3	(006)	-22,1	17,0
(061)	-37,9	30,2	(600)	50,1	46,0
(043)	21,6	24,1	(206)	0,2	7,7
(004)	68,1	65,0	(602)	-6,5	10,8
(062)	14,2	9,6	(406)	-9,6	8,4
(024)	13,7	16,8	(604)	39,1	33,1
(044)	4,2	5,2	(008)	37,2	36,5
(063)	25,0	28,5	(208)	20,2	25,6
(080)	-18,0	17,0			
(081)	-6,9	13,7			
(025)	-11,7	11,3			
(082)	19,0	22,5			
(064)	16,0	18,7			
(045)	-11,8	14,3			
(083)	-0,5	5,8			
(006)	-22,1	19,5			
(0,10,0)	-18,4	21,5			
(026)	-25,4	24,8			
(0,10,1)	1,7	0			
(065)	-29,4	32,5			
(084)	-15,3	19,5			
(0,10,2)	-2,8	0			
(046)	-21,6	21,5			
(0,10,3)	-0,7	0			
(085)	-9,8	14,3			
(066)	18,8	16,5			
(027)	16,3	16,5			
(0,10,4)	-24,0	25,8			
(0,12,0)	-3,1	5,5			
(0,12,1)	14,5	11,3			
(047)	14,5	15,9			
(0,12,2)	21,7	21,7			
(086)	13,6	12,6			
(0,10,5)	2,0	0			
(067)	20,1	16,0			
(0,12,3)	-7,6	7,1			
(008)	37,2	33,0			

(010)-Ebene, Fig. 3(b). Die Blickrichtung ist dabei senkrecht zur Basis der beiden senkrecht ineinander gestellten Trapeze.

Aus den Fourier-Synthesen werden folgende Parameter (2. Näherung) für  $K_2ZrF_6$  abgeleitet (Raumgruppe  $Cmcm$ ):

	$x$	$y$	$z$
4 Zr (c)	0	0,052 <sub>5</sub>	$\frac{1}{2}$
8 K (f)	0	0,346	0
8 F <sub>I</sub> (g)	0,310	0	$\frac{1}{2}$
8 F <sub>II</sub> (g)	0,192	0,205	$\frac{1}{2}$
8 F <sub>III</sub> (f)	0	0,103 <sub>5</sub>	0,565

In Tabellen 2 und 3 sind die berechneten und experimentellen Struktur-faktoren für die (hk0)-, (0kl)- und (h0l)-Reflexe gegenübergestellt. Die  $R$ -Werte (reliability indices) lauten:

Ebene	Verbindung	$R$
(001)	$K_2ZrF_6$	0,128
(001)	$K_2HfF_6$	0,08
(100)	$K_2ZrF_6$	0,136
(010)	$K_2ZrF_6$	0,103

Aus den Parametern errechnen sich folgende interatomare Abstände:

Zr-(2)F <sub>I</sub>	2,12 Å	Zr-(2)F <sub>IIIa</sub>	2,19 Å
Zr-(2)F <sub>II</sub>	2,15 Å	Zr-(2)F <sub>IIIb</sub>	2,26 Å

Ein Zirkoniumatom ist von acht Fluoratomen in einem mittleren Abstand von 2,18 Å umgeben; nach Pauling-Goldschmidt berechnet man 2,20 Å.

FF-Abstände innerhalb des Fluor-Polyeders:

F <sub>I</sub> -(2)F <sub>II</sub>	2,47 Å	F <sub>II</sub> -F <sub>II</sub>	2,52 Å
F <sub>IIIb</sub> -F <sub>IIIb</sub>	2,57 Å	F <sub>IIIb</sub> -(2)F <sub>IIIa</sub>	2,53 Å
F <sub>I</sub> -(4)F <sub>IIIb</sub>	2,68 Å	F <sub>II</sub> -(4)F <sub>IIIa</sub>	2,78 Å

Der mittlere FF-Abstand innerhalb des Fluor-Polyeders beträgt 2,64 Å; mit dem Fluorradius von Goldschmidt erhält man 2,66 Å.

K-(4)F <sub>I</sub>	2,77 Å	K-(2)F <sub>II</sub>	2,69 Å
K-(2)F <sub>II</sub>	2,74 Å	K-F <sub>IIIa,b</sub>	2,80 Å

Ein Kaliumatom ist von neun Fluoratomen in einem mittleren Abstand von 2,75 Å umgeben.

$K_2ZrF_6$  ist aus  $ZrF_6$ -Polyedern, die über gemeinsame Kanten in Richtung der  $c$ -Achse kettenartig angeordnet sind, und aus Kaliumatomen, die sich in den Lücken der Polyederketten befinden, gebaut. Man kann sich das  $ZrF_6$ -Polyeder aus zwei senkrecht ineinander gestellten Trapezen gebildet denken oder — unter Verwendung der allgemeinen Formen von Niggli (1941) — durch Kombination zweier tetragonaler Disphenoide, die wie das positive und negative Tetraeder in einem Würfel angeordnet sind. Aus diesem Grunde wird für dieses Koordinationspolyeder die

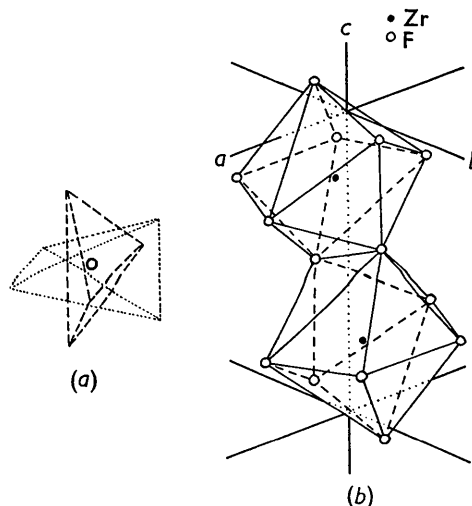


Fig. 4. (a) Bis-Disphenoid; o: Zentralatom. (b) Ausschnitt aus der Elementarzelle des  $K_2ZrF_6$  mit zwei kombinierten  $ZrF_6$ -Baupropen.

Bezeichnung Bis-Disphenoid vorgeschlagen. Die beiden Disphenoide sind ungleich gross — das eine ist gestreckt, das andere gestaucht — wie in Fig. 4(a) zu erkennen ist. Das Zentralatom besitzt im Idealfall die Symmetrie  $4mm$ . Die  $ZrF_8$ -Polyeder besitzen mit den Nachbarpolyedern jeweils zwei Fluoratome gemeinsam. Ein Zirkoniumatom ist demnach koordinativ achtwertig von  $4+4/2$  Fluoratomen umgeben gemäss der chemischen Formel  $K_2ZrF_6$ . In Fig. 4(b) ist ein Ausschnitt der Elementarzelle dargestellt. Auf die Einzeichnung der Kaliumatome wird verzichtet, um die Übersicht zu wahren. Durch die Kombination der Baugruppen ergibt sich, dass die Zirkoniumatome in Richtung der  $c$ -Achse nicht übereinander liegen können, sondern um einen bestimmten Betrag (zweimal  $0,60 \text{ \AA}$ ) gegeneinander versetzt sind. Eine isolierte Baugruppe  $ZrF_6$  liegt nicht mehr vor, auch lässt sich keine annähernd oktaedrische Anordnung der Fluoratome erkennen.

Isolierte Baugruppen mit 8-Koordination sind bisher in zwei Fällen gefunden worden. Hoard & Nordsieck (1939) beschreiben in der Kristallstruktur des  $K_4Mo(CN)_8 \cdot 2H_2O$  eine isolierte  $Mo(CN)_8$ -Baugruppe, mit welcher das idealisierte  $ZrF_8$ -Polyeder identisch ist. Nach einem Hinweis von Pauling (1948) liegt auch im Zirkon, sowie in Zirkon-isomorphen Substanzen, eine ähnliche Konfiguration vor. Im Zirkon,  $ZrSiO_4$ , ist das Siliziumatom tetraedrisch von vier Sauerstoffatomen umgeben, während das Zirkoniumatom von acht Sauerstoffatomen umgeben ist, die man als Polyeder aus zwei kombinierten Disphenoiden auffassen kann. Im  $Na_3TaF_8$  liegt weiterhin nach Hoard, Martin, Smith & Whitney (1954) eine isolierte  $TaF_8$ -Baugruppe vor, die annähernd in Form eines quadratischen oder Archimedischen Antiprismas ausgebildet ist. Zachariasen (1948) beschreibt im  $\gamma$ - $Na_2UF_6$  eine 8-Koordination für das Uranatom. In diesem Fall stellen die Baugruppen annähernd Würfel dar, die in Richtung einer Achse mit ihren Nachbargruppen gemeinsame Kanten haben. Theoretisch gelangt man für  $K_2ZrF_6$  zu dieser Konfiguration, wenn man die Zirkoniumatome in Richtung der  $c$ -Achse übereinander setzt und die Fluoratome dabei so mitführt, dass gleiche ZrF- und FF-Abstände resultieren. Schliesslich liegt der allgemeine Fall einer kubischen 8-Koordination im CsCl-Typ und in zahlreichen anderen Fällen vor, ohne dass dabei allerdings von isolierten oder kombinierten Baugruppen gesprochen werden könnte.

Die angeführten Baugruppen zeigen folgende Abstände Zentralatom-Ligand:

$Mo(CN)_8$ (isoliert)	Mo-(8)C	2,16 $\text{\AA}$	} Bis- Disphenoid
$ZrO_8$ (kombiniert)	Zr-(4)O <sub>I</sub>	2,05 $\text{\AA}$	
	Zr-(4)O <sub>II</sub>	2,38 $\text{\AA}$	
$ZrF_8$ (kombiniert)	Zr-(8)F	2,18 $\text{\AA}$	} Quadr. Antiprisma Würfel
$TaF_8$ (isoliert)	Ta-(8)F	1,98 $\text{\AA}$	
$UF_8$ (kombiniert)	U-(8)F	2,38 $\text{\AA}$	

Einer 8-Koordination entsprechen 28 Valenzwinkel, die für das  $Mo(CN)_8$ - und  $ZrF_8$ -Polyeder (experimentell), sowie das Bis-Disphenoid, den Würfel und das quadratische Antiprisma (theoretisch) folgende Werte haben:

$Mo(CN)_8$  (exp.):  $74^\circ(14) 96^\circ(4) 130^\circ(4) 139^\circ(2) 147^\circ(4)$ .  
 $ZrF_8$  (exp.):  $75^\circ(14) 99^\circ(4) 133^\circ(4) 149^\circ(2) 139^\circ(4)$ .  
 Bis-Disphenoid (theor.):  $74^\circ 24'(14) 98^\circ 44'(4) 130^\circ 12'(4) 136^\circ 48'(2) 148^\circ 48'(4)$ .  
 Quadr. Antiprisma (theor.):  $74^\circ 52'(16) 118^\circ 32'(4) 141^\circ 52'(8)$ .  
 Würfel (theor.):  $70^\circ 32'(12) 109^\circ 28'(12) 180^\circ(4)$ .

Für die  $Mo(CN)_8$ -Baugruppe führt Pauling (1948) an, dass die Valenzwinkel mit Ausnahme der vier  $96^\circ$ -Winkel einigermaßen den Winkeln des quadratischen Antiprismas entsprechen. Jedoch dürfte die hier vertretene Auffassung als Bis-Disphenoid besser stimmen, wie ein Vergleich der experimentellen und theoretischen Winkel zeigt. Die experimentellen ZrF- und FF-Abstände, sowie die Valenzwinkel für  $ZrF_8$  zeigen mehr oder weniger grosse Abweichungen von den Pauling-Goldschmidtschen Werten. Die Abweichungen müssen aber unter dem Gesichtspunkt betrachtet werden, dass keine isolierte  $ZrF_8$ -Baugruppe vorliegt, sondern dass die Baugruppen durch vier gemeinsame Fluoratome miteinander verknüpft sind, während vier weitere Fluoratome nur einem Koordinationspolyeder angehören. Dadurch vor allem wird eine recht unterschiedliche Umgebung der einzelnen Fluoratome einer Baugruppe an Zirkonium-, Kalium- und Fluoratomen bedingt, deren verschiedenartige Potentiale vermutlich die Abweichung von der Idealform verursachen.

Für die Unterstützung dieser Untersuchungen durch Bereitstellung von Röntgenapparaten möchten wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Hamburger Forschungsrat unseren aufrichtigen Dank sagen.

#### Literatur

- BILTZ, W. (1934). *Raumchemie der festen Stoffe*. Leipzig: Voss.  
 BODE, H. & TEUFER, G. (1956). *Z. anorg. allg. Chem.* **283**, 18.  
 HEVESY, G. VON (1926). *Chem. Rev.* **2**, 13.  
 HOARD, J. L. & NORDSIECK, H. H. (1939). *J. Amer. Chem. Soc.* **61**, 2853.  
 HOARD, J. L., MARTIN, W. J., SMITH, M. E. & WHITNEY, J. F. (1954). *J. Amer. Chem. Soc.* **76**, 3820.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1952). Birmingham: Kynoch Press.  
 MARNAG, C. DE (1860). *Ann. Chim. Phys.* **60**, 301.  
 NIGGLI, P. (1941). *Lehrbuch der Mineralogie und Kristallchemie*. Berlin: Borntraeger.  
 PAULING, L. (1948). *The Nature of the Chemical Bond*. Ithaca: Cornell University Press.  
 TOPSØE, H. (1872). *Arch. Sci. phys. nat.* **45**, 76.  
 ZACHARIASEN, W. H. (1948). *Acta Cryst.* **1**, 265.