

Die Kristallstruktur des Kaliumtrifluorostannat(II)-Hemihydrat, $\text{KSnF}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$

VON G. BERGERHOFF, L. GOOST UND E. SCHULTZE-RHONHOF

Anorganisch-chemisches Institut der Universität, 53 Bonn, Meckenheimer Allee 168, Deutschland

(Eingegangen am 10. August 1967)

The crystal structure of $\text{KSnF}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ has been determined by Patterson and Fourier syntheses. The structure consists of distorted tetragonal pyramids SnF_4 with Sn at the top. These pyramids are connected at corners to chains parallel to *c*. Two channels are formed, one of which is empty and shows small Sn-Sn distances; the second channel is filled with water molecules. Potassium is surrounded by 9 F atoms and one H_2O .

Einleitung

Von den Verbindungen des zweiwertigen Zinns sind bisher nur wenige Kristallstrukturen bekannt (Donaldson, 1964; Rundle & Olson, 1964). Sie weichen alle mehr oder weniger von den Gesetzmässigkeiten ab, die beim Aufbau aus starren Ionen zu erwarten sind. Dunitz & Orgel (1960) machen dafür das freie *s*-Elektronenpaar verantwortlich. Für konkrete theoretische Aussagen über Bindung und Struktur in Zinn-II-Salzen bildet aber das experimentelle Material noch eine zu schmale Basis.

Es ist zu erwarten, dass das kleine, relativ stark polarisierende Fluorion Besonderheiten hervorruft. So weicht die Struktur des SnF_2 von allen andern AB_2 -Strukturen ab (Bergerhoff, 1962) und auch im NaSn_2F_5 treten aussergewöhnliche Koordinationen auf (McDonald, Larson & Cromer, 1964). Ähnliche Verhältnisse fanden wir in der Struktur des $\text{KSnF}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, das wir als dritte Phase im System $\text{KF-SnF}_2\text{-H}_2\text{O}$ nachweisen konnten (Goost & Bergerhoff, 1967).

Experimentelles

$\text{KSnF}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ kristallisiert in gut ausgebildeten, tetragonalen Säulen parallel *c*. Die Analyse des Wassergehaltes mit Karl-Fischer-Lösung nach Extraktion mit Methanol ist nicht sehr exakt und die angegebene Formel ist idealisiert.

Eine Pulveraufnahme gibt Tabelle 1 wieder. Die Dichte wurde nach der Auftriebsmethode zu $d = 3,71 \text{ g.cm}^{-3}$ bestimmt. Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen mit $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung lieferten nach Korrektur mit NaCl -Reflexen die Gitterkonstanten:

$$a = 13,33 \pm 0,05; \quad c = 4,43 \pm 0,03 \text{ \AA}.$$

Die Zahl der Moleküle pro Zelle wird damit $z = 7,86 \approx 8$. Zur photometrischen Intensitätsmessung der 508 unabhängigen messbaren Reflexe dienten integrierte Weissenbergaufnahmen ($\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung) der reziproken Gitterebenen $hk0$ bis $hk3$, wobei jeweils mehrere Aufnahmen mit verschiedenen Zeiten belichtet wurden. Die Kristallgrösse betrug $0,07 \times 0,12 \times 0,40 \text{ mm}$; auf

Absorption wurde nicht korrigiert. Die Auslöschungsbedingungen hkl nur mit $h+k+l=2n$ und die Beziehung $I(hkl) \neq I(\bar{h}\bar{k}l)$ weisen auf die Raumgruppen $I\bar{4} (S_4^2)$, $I4 (C_4^2)$ und $I4/m (C_{4h}^2)$. Ein Symmetrietest (Howell, Phillips & Rogers, 1950) deutet mit allem Vorbehalt auf die zentrosymmetrische Gruppe $I4/m (C_{4h}^2)$. Die Intensitäten der Schichtlinien mit $l=2n$ und $l=2n+1$ sind unter sich ähnlich. Die mittleren relativen Abweichungen zwischen den $F(hkl)$ für $l=0$ und $l=2$ betragen nur 5%, für $l=1$ und $l=3$ nur 9%. Die mittlere relative Abweichung zwischen den $F(hk0)$ und $F(\bar{h}\bar{k}0)$ ergaben sich dagegen zu 10%.

Tabelle 1. Pulveraufnahme des $\text{KSnF}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{Co-K}\alpha$ -Strahlung

θ_{gem}	<i>l</i>	$\sin^2\theta_{\text{gem}}$	$\sin^2\theta_{\text{ber}}$	<i>h k l</i>
7,26	sss	0,0160	0,0180	2 0 0
11,37	ss	0,0388	0,0360	2 2 0
12,65	sss	0,0480	0,0494	1 1 1
14,98	s	0,0668	0,0721	4 0 0
16,89	sst	0,0843	0,0855	3 1 1
17,80	s	0,0935	0,0902	4 2 0
20,39	s	0,1213	0,1216	3 3 1
23,37	s	0,1573	0,1576	5 1 1
24,12	st	0,1680	0,1623	6 0 0
24,73	s	0,1751	0,1798	2 0 2
26,89	s	0,2045	0,1979	2 2 2
28,59	m	0,2289	0,2339	4 0 2
29,20	ss	0,2380	0,2344	6 4 0
29,80	st	0,2470	0,2520	4 2 2
30,53	ss	0,2581	0,2659	{ 7 1 1
32,23	s	0,2845	0,2885	{ 5 5 1
33,70	s	0,3079	0,3061	8 0 0
			0,3066	4 4 2
34,92	m	0,3276	0,3241	8 2 0
			0,3246	6 0 2
			0,3246	6 6 0
35,49	s	0,3369	0,3422	6 2 2
36,98	s	0,3619	0,3607	8 4 0
37,54	sss	0,3712	0,3731	1 1 3
38,80	s	0,3926	0,3963	6 4 2
39,64	s	0,4069	0,4092	3 1 3
39,87	s	0,4109	0,4101	9 1 1
41,58	ss	0,4472	0,4453	3 3 3
			0,4462	9 3 1
43,32	s	0,4706	0,4684	8 2 2
44,42	ss	0,4948	0,4865	6 6 2
46,38	s	0,5241	0,5225	8 4 2

Tabelle 2. Parameter in der Raumgruppe $I4/m (C_{4h}^5)$

	Punktgruppe	x	y	z	B
Sn	8h	$0,0170 \pm 0,0001$	$0,3266 \pm 0,0001$	0	$0,79 \pm 0,03 \text{ \AA}^2$
K	8h	$0,6544 \pm 0,0004$	$0,6423 \pm 0,0004$	0	$1,1 \pm 0,1$
F(1)	8h	$0,179 \pm 0,001$	$0,024 \pm 0,001$	0	$1,9 \pm 0,3$
F(2)	8h	$0,520 \pm 0,001$	$0,790 \pm 0,001$	0	$1,2 \pm 0,3$
F(3)	8h	$0,160 \pm 0,001$	$0,280 \pm 0,001$	0	$1,3 \pm 0,3$
H ₂ O(1)	2a	0	0	0	$0,0 \pm 0,7$
H ₂ O(2)	2b	0	0	0,5	$0,4 \pm 0,4$

Tabelle 3. Abstände der nächsten Nachbarn des Kalium (Å)

K-H ₂ O	K-F(3)	K-F(5)	K-F(6)	2 × K-F(4)	2 × K-F(2)	2 × K-F(1)
2,80	2,66	2,68	2,90	2,74	2,88	3,29

Strukturbestimmung

In der asymmetrischen Einheit $0 \leq u \leq 0,25$, $0 \leq v \leq 0,5$, $0 \leq w \leq 1,0$ des Pattersonraumes erzeugen alle drei in Frage kommenden Raumgruppen zwei Maxima. In der dreidimensionalen Pattersonsynthese dürften daher die beiden neben dem Nullpunkt weitaus stärksten Maxima bei $u=0,150$, $v=0,183$, $w=0,5$ und $u=0,166$, $v=0,465$, $w=0,5$ Sn-Sn-Vektoren darstellen. Aus diesen Maxima ergeben sich zwei Parametertripel: (a) $x=0,167$, $y=0,017$ und (b) $x=0,017$, $y=0,332$ für Sn, wobei die z-Werte je nach Raumgruppe 0 , $\frac{1}{2}$ oder $\frac{1}{4}$ und unbekannt sind. Die kurze c-Konstante gestattet keine wesentliche Verschiebung für z und die Identität der Reflexe $F(hk0)$ und $F(hk2)$ bzw. $F(hk1)$ und $F(hk3)$ lässt praktisch nur die Werte $z=0$ und $z=\frac{1}{2}$ für alle Atome zu. So ergibt sich die Raumgruppe $I4/m (C_{4h}^5)$ als die wahrscheinlichste. Mit Vorschlag (a) erhält man $R=47\%$, mit (b) $R=21\%$. Von (b) ausgehend gestatteten Fourier- und vor allem Differenz-Fourier-Synthesen (die Abbrucheffekte waren sehr ausgeprägt) Kalium- und Fluorlagen festzulegen. Auch für die Lage des Wassers lässt die letzte Differenzsynthese keine andere Wahl. Auf das ungewöhnliche Ergebnis wird im nächsten Abschnitt eingegangen. Die Parameter des letzten Verfeinerungszyklus (Schultze-Rhonhof, 1966) zeigt Tabelle 2, beobachtete und berechnete Strukturamplituden Tabelle 5. Für alle $F(hkl)$ beträgt der R-Wert 13,9%; bei Ausschluss der nicht beobachteten Reflexe erhält man $R=10,3\%$.

Tabelle 4. Abstände der nächsten Nachbarn des Zinns (Å)

E = endständiges Atom, B = Brückenatom,
N = Nachbarn, G = gegenüberliegend

	$\text{KSnF}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	NaSn_2F_5	SnO
Sn-F(B)	2,27	2,22	
Sn-F(E)	2,04	2,08	
	2,01	2,07	
Sn-Sn(N)	3,96	4,41	3,70
Sn-Sn(G)	4,64	4,41	
$\angle \text{Sn-F(B)-Sn}$	156°	134°	
$\angle \text{F(E)-Sn-F(E)}$	$89,7^\circ$	89°	

Diskussion der Struktur

Fig. 1 zeigt eine Projektion der Struktur in Richtung [001]. Auffällig sind hier vor allem die vier einander

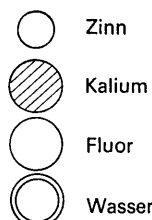
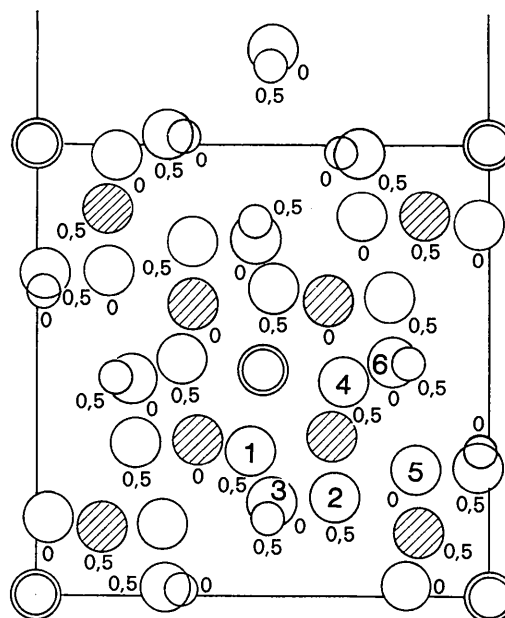


Fig. 1. Projektion der Struktur des $\text{KSnF}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ in Richtung c. (Die Zahlen neben den Atomkreisen geben den z-Parameter an, die Zahlen in den Atomkreisen die Numerierung für Tabelle 3.)

gegenüberliegenden Zinnatome. Jedes Zinn bildet die Spitze einer verzerrten, vierseitigen Pyramide. Durch die kurze *c*-Achse sind jeweils zwei Fluoratomgemeinsame Ecken zweier Pyramiden, sodass Ketten in Richtung [001] entstehen (Fig. 2). Die $[\text{SnF}_3]_{\infty}^{\ominus}$ -Ketten erzeugen zwei verschiedene Kanäle. Der eine Kanal, an dessen Innenkanten Zinnatome einander gegenüberliegen, bleibt leer, im andern Kanal befindet sich das Wasser. Kalium verknüpft die Ketten und ist von 9 Fluor und 1 Wassermolekül umgeben (Tabelle 3).

Die pyramidale Koordination des Zinn-II zeigen auch andere bekannte Strukturen. In einigen Fällen beträgt die Koordinationszahl 3, im SnO jedoch z.B. 4. Im nächstverwandten NaSn_2F_5 (McDonald, Larson & Cromer, 1964) lässt sich die Dreier-Koordination in der Sn_2F_5 -Gruppe durch einen etwa 20% längeren Sn-F-Abstand zu vier ergänzen. Es entstehen dann ebenfalls Ketten entlang der *c*-Richtung, in denen SnF_4 -Pyramiden abwechselnd über Kanten und Ecken verknüpft sind. Diese Ketten bilden analog der vor-

Tabelle 5. Beobachtete und berechnete Strukturamplituden für $\text{KSnF}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ Die Spalten geben nacheinander an: *h*, *k* und *l*, F_o und F_c .

2	+	0	202.3	-237.6	14	4	0	179.9	-175.1	6	-3	1	244.3	311.5	16	1	1	26.1	-22.4	6	+	2	113.6	323.8
2	-	0	192.6	-237.7	14	-4	0	231.8	31.7	6	-	1	144.4	97.5	16	-1	1	91.1	144.5	6	-	2	109.1	75.5
3	+	0	143.1	136.8	14	0	0	266.6	18.7	6	+	0	166.6	131.5	16	0	0	26.6	-28.6	6	+	2	111.2	174.7
3	-	0	341.8	397.6	14	-0	0	246.6	-61.4	7	0	0	15.6	-2.0	16	-0	0	26.6	-28.6	6	-	2	111.2	111.3
3	+	0	311.8	397.6	14	0	0	250.6	-26.7	7	+	0	31.6	29.0	16	0	0	112.1	111.3	6	+	2	173.8	142.0
4	0	0	103.6	86.6	14	-0	0	250.6	-25.4	7	-0	0	207.0	-204.4	16	-0	0	69.0	-63.9	6	0	2	212.6	207.1
4	+	0	62.2	38.6	14	0	0	149.9	-134.7	7	+	0	17.7	-31.3	16	+	0	21.8	47.1	6	+	2	35.8	207.1
4	-	0	124.6	-253.1	14	-0	0	69.0	36.2	7	-0	0	48.1	32.4	16	-0	0	66.6	63.1	6	-	2	152.6	78.4
4	0	0	13.6	-12.0	14	12	0	28.3	24.4	7	0	0	90.1	77.7	16	-9	1	63.1	-58.4	7	-1	2	111.0	-92.6
4	-	0	13.6	-12.0	14	-12	0	28.3	-11.8	7	-0	0	50.5	-45.8	16	11	1	12.7	67.1	7	-1	2	70.8	59.1
5	1	0	295.1	-204.9	14	-14	0	29.8	14.0	8	1	0	215.7	-203.1	16	-11	1	191.1	-101.6	7	1	2	29.1	-28.6
5	-1	0	124.6	-236.8	14	0	0	266.6	18.7	8	-1	0	16.6	-60.1	16	-11	1	31.3	111.7	7	-1	2	59.5	431.6
5	3	0	80.2	57.4	15	-1	0	146.6	138.0	8	+	1	17.5	-9.4	16	15	1	65.6	16.0	7	+	2	177.7	-157.4
5	-3	0	108.7	89.9	15	3	0	61.1	49.0	8	-3	1	17.5	5.0	16	-15	1	92.1	-60.2	7	-	2	62.1	596.9
5	5	0	166.3	-157.1	15	-3	0	55.9	64.3	8	5	1	15.3	-125.7	17	0	0	50.0	-49.5	7	-	2	68.8	54.5
5	-5	0	153.3	-157.1	15	5	0	77.1	69.3	8	-5	1	113.8	-94.7	17	0	0	27.4	-36.9	8	0	2	27.6	172.9
6	0	0	345.5	-413.7	15	-5	0	204.3	32.9	8	0	0	206.2	-215.0	17	-0	0	80.6	-77.1	8	0	2	68.2	-61.0
6	2	0	115.5	88.0	15	7	0	26.1	-24.1	8	+	7	14.4	20.7	17	0	0	111.4	-112.0	8	+	2	291.4	-208.8
6	-2	0	14.4	8.8	15	-7	0	118.5	114.1	9	0	0	187.2	170.5	17	-4	1	27.8	-22.5	8	-	2	64.1	-24.3
6	4	0	15.5	-16.5	15	-7	0	46.8	33.4	9	+	0	156.0	141.5	17	4	1	28.5	-31.3	8	+	2	12.4	23.4
6	-4	0	195.1	174.9	15	11	0	28.4	13.9	9	-	0	18.3	14.1	17	-4	1	46.3	-51.1	8	-	2	65.8	42.0
6	6	0	269.7	243.0	15	-11	0	28.4	-13.9	9	+	0	206.2	-215.0	17	0	0	80.6	-77.1	8	+	2	13.6	92.0
6	-6	0	244.7	243.0	15	13	0	29.8	-34.9	9	-6	1	133.2	118.7	17	16	1	106.5	-109.1	8	-	2	84.7	-24.3
7	1	0	49.6	-85.5	15	-13	0	78.1	73.3	9	0	0	158.7	147.4	17	-16	1	39.4	-28.4	8	-	2	87.5	-84.5
7	-1	0	142.8	121.4	15	-13	0	25.2	-2.4	9	-0	0	51.2	138.0	17	12	1	31.5	29.7	9	-1	2	29.7	-35.1
7	3	0	91.4	67.2	16	0	0	25.2	-30.7	9	0	0	68.5	58.3	17	-12	1	44.7	-45.6	9	-1	2	133.4	113.7
7	-3	0	38.5	-36.8	16	0	0	116.6	127.5	9	-0	0	23.7	-37.6	17	0	0	12.7	23.0	9	-1	2	29.0	113.7
7	5	0	68.9	49.2	16	-2	0	48.1	-49.7	10	1	0	64.2	-67.1	17	16	1	47.9	-52.6	9	+	2	166.8	-87.5
7	-5	0	189.1	-173.9	16	-2	0	69.4	88.4	10	-1	0	74.5	65.6	17	-16	1	52.7	48.7	9	-	2	14.7	163.1
7	7	0	85.2	67.9	16	0	0	54.2	39.5	10	3	1	14.7	-4.6	18	1	1	28.5	5.0	9	+	2	78.9	64.7
7	0	0	16.4	22.7	16	-6	0	64.7	-44.4	10	-3	1	61.5	-55.1	18	-1	1	199.3	109.3	9	-	2	13.9	23.6
7	-7	0	86.8	-86.8	16	6	0	114.2	106.4	10	+	0	206.2	-215.0	18	0	0	80.6	-77.1	9	+	2	65.4	-57.5
8	-2	0	466.8	-248.7	16	-8	0	94.3	-248.1	10	-5	1	187.4	-185.4	18	0	1	63.3	67.7	9	-	2	26.0	-24.3
8	4	0	292.7	-285.6	16	-10	0	47.2	37.5	10	7	1	21.7	8.4	18	-5	1	29.2	20.4	9	-	2	111.5	106.4
8	-4	0	40.8	30.1	16	12	0	73.6	67.4	10	-7	1	21.7	25.7	18	7	1	29.9	-24.3	9	+	2	116.6	106.4
8	6	0	186.3	-216.9	16	-12	0	68.3	-61.6	10	+	0	101.6	94.1	18	-8	1	121.7	120.7	10	0	2	13.6	62.0
8	0	0	103.9	-94.4	16	14	0	76.2	67.4	10	-9	0	70.7	-67.2	18	-9	0	80.6	-77.1	10	0	2	120.7	130.7
8	-8	0	34.8	-94.4	16	-14	0	82.3	-73.8	11	0	0	20.3	4.0	18	11	1	31.8	17.7	10	-2	2	108.2	-104.0
9	1	0	44.7	-47.9	17	1	0	100.7	-97.9	11	2	1	71.6	-60.1	18	-11	1	31.8	33.3	10	4	2	14.3	-22.8
9	-1	0	150.9	126.6	17	-1	0	26.7	-11.4	11	-2	1	157.0	-153.7	18	13	1	50.9	-48.1	10	-4	2	91.0	79.8
9	3	0	26.9	-27.4	17	3	0	26.9	-27.4	11	3	0	23.7	-27.4	18	16	1	29.2	-27.4	10	+	2	91.7	92.0
9	-3	0	198.6	185.7	17	-3	0	26.7	-37.6	11	-4	1	21.1	-11.1	19	0	0	29.6	-13.0	10	-	2	26.0	-24.3
9	5	0	95.2	70.9	17	-5	0	47.9	-42.6	11	6	1	22.1	-4.0	19	2	1	80.7	86.9	10	8	2	78.8	75.4
9	-5	0	42.3	26.9	17	5	0	130.3	-119.8	11	-6	1	22.1	21.7	19	-2	1	39.4	-30.9	10	-8	2	159.2	-154.7
9	7	0	71.2	-64.8	17	9	0	29.2	-11.7	11	+	0	43.0	-37.1	19	-4	1	71.6	68.3	10	10	2	35.2	34.0
9	-7	0	185.2	-185.2	17	-9	0	29.2	-34.1	11	-0	0	23.7	-27.4	19	0	0	80.6	-77.1	10	0	2	17.7	74.6
9	9	0	145.2	118.0	17	-11	0	30.3	5.2	11	-10	1	184.7	-197.1	19	-6	1	54.4	-52.3	11	1	2	144.8	-139.6
9	-9	0	132.4	118.0	17	13	0	60.3	-81.5	11	-10	1	88.3	74.9	19	8	1	88.8	92.3	11	3	2	14.8	10.7
10	0	0	18.7	6.5	17	-13	0	47.3	48.1	12	1	0	21.5	18.2	19	-8	1	31.5	-31.1	11	-3	2	14.8	10.7
10	2	0	158.2	128.7	18	0	0	113.5	113.7	12	0	0	131.8	120.9	19	-16	1	32.2	28.3	11	-5	2	92.5	-45.1
10	-2	0	16.6	-11.8	18	0	0	67.0	-61.6	12	0	0	116.9	108.3	19	16	1	33.1	36.1	11	5	2	32.8	-87.5
10	4	0	19.6	-24.0	18	4	0	28.3	-13.3	12	-3	1	158.0	148.8	19	-12	1	64.2	-60.7	11	7	2	148.7	-153.7
10	-4	0	105.3	129.9	18	-4	0	132.5	129.9	12	5	1	87.6	78.6	19	14	1	68.0	71.6	11	-7	2	49.1	33.5
10	6	0	121.6	103.9	18	6	0	56.0	58.5	12	-9	1	22.6	28.2	20	1	1	78.8	-77.6	11	-9	2	17.0	22.9
10	-6	0	165.0	-55.3	18	-6	0	45.2	-55.3	12	+	0	26.4	-27.6	20	-0	1	43.0	-26.7	11	-9	2	17.0	-22.9
10	8	0	104.6	83.1	18	8	0	316.6	-384.2	12	-7	1	143.2	131.2	20	-3	1	10.9	-39.1	11	11	2	28.5	-24.0
10	-8	0	178.0	-170.5	18	-10	0	71.7	96.1	12	9	1	52.3	40.0	20	-3	1	62.3	-58.9	11	-11	2	18.1	-24.0
10	10	0	51.7	38.6	19	-1	0	76.1	74.5	12	-9	1	86.0	74.5	20	-5	1	54.3	-39.6	12	0	2	122.9	110.7
10	-10	0	52.3	38.6	19	3	0	29.2	11.3	12	11	1	26.4	11.2	20	7	1	79.0	-75.2	12	2	2	128.8	123.1
11	1	0	185.2	-151.4	19	-3	0	61.0	-36.5	12	-11	1	26.4	-27.6	20	-0	1	48.6	-55.6	12	-6	2	15.4	-8.9
11	3	0	20.3	3.4	19	5	0	66.8	84.7	13	0	1	22.6	-23.9	20	-11	1	33.4	60.7	12	6	2	15.8	-37.3
11	-3	0	20.3	3.4																				

Table 5 (Fort.)

15	-1	2	121.9	127.7	20	-2	2	64.7	-40.7	8	-1	3	66.6	-56.4	13	-4	3	74.0	68.1	17	-6	3	23.0	-22.5
15	3	2	49.1	45.0	20	4	2	62.4	-72.4	8	3	3	14.0	-4.8	13	6	3	36.7	34.1	17	10	3	82.4	-92.4
15	-3	2	40.6	82.4	20	6	2	22.2	-27.9	8	-3	3	14.0	8.0	13	-6	3	46.7	-45.7	17	-10	3	23.8	24.7
15	5	2	30.9	82.4	20	-8	2	55.0	-59.7	8	5	3	100.6	-95.1	13	6	3	84.5	81.9	17	12	3	24.5	4.6
15	-5	2	33.9	30.1	20	8	2	22.7	7.4	8	-5	3	90.8	-82.3	13	-0	3	114.6	-115.9	17	-12	3	40.1	-38.6
15	7	2	18.9	-27.2	20	10	2	64.9	-59.3	8	7	3	166.6	-174.5	13	-10	3	45.4	33.1	17	-14	3	25.3	19.5
15	-7	2	101.4	106.3	21	1	2	22.3	8.1	8	-7	3	29.9	20.4	13	12	3	66.2	71.0	17	16	3	39.9	-50.7
15	9	2	19.7	73.1	21	-1	2	104.5	100.6	8	9	0	118.8	138.2	13	-12	3	61.7	-64.1	17	-16	3	42.7	-42.3
15	-9	2	19.7	31.0	21	5	2	54.3	69.9	9	2	3	118.8	109.1	14	1	3	135.5	-131.8	18	1	3	22.4	4.1
15	11	2	20.6	13.3	21	-5	2	22.7	30.7	9	-2	3	14.7	10.4	14	-1	3	40.8	-35.7	18	-1	3	87.9	87.9
15	-11	2	20.6	78.3	21	7	2	23.0	-12.3	9	4	3	29.2	-31.6	14	3	3	19.2	-29.5	18	5	3	54.0	58.5
15	13	2	32.5	-32.5	21	-7	2	63.7	84.2	9	-4	3	107.1	98.8	14	-3	3	38.8	-39.0	18	-5	3	23.0	17.0
15	-13	2	67.2	73.9	22	2	2	55.0	72.0	9	6	3	124.7	119.0	14	5	3	53.5	-42.5	18	7	3	23.4	-21.1
15	15	2	22.5	-22.6	22	-4	2	23.2	39.0	9	-6	3	123.4	114.5	14	-5	3	77.9	-73.0	18	-7	3	98.4	102.6
16	0	2	18.5	-26.3	22	6	2	23.4	22.5	9	8	3	46.3	46.7	14	7	3	126.1	-133.5	18	-9	3	24.1	15.6
16	-2	2	106.8	116.0	22	-6	2	23.4	-35.0	9	-8	3	17.2	6.2	14	-7	3	20.4	11.2	18	-11	3	24.7	28.1
16	4	2	72.9	80.5	22	1	2	61.3	74.5	10	1	3	64.4	-58.2	14	-6	3	21.2	-8.6	18	13	3	25.4	-42.1
16	-4	2	42.4	36.7	23	3	2	33.4	-43.3	10	-1	3	65.1	56.1	14	-9	3	21.2	-24.0	18	-13	3	28.0	68.4
16	6	2	55.0	-58.5	23	-3	2	42.4	-48.9	10	3	3	15.8	2.6	14	-11	3	22.2	-13.9	18	-15	3	25.9	-6.3
16	-6	2	75.3	-76.4	23	-5	2	23.7	-7.0	10	-3	3	44.9	-41.6	14	13	3	83.7	-91.4	19	0	3	23.2	-10.0
16	10	2	35.7	36.3	23	7	2	37.7	-46.4	10	5	3	93.3	90.5	14	-13	3	57.2	55.7	19	2	3	69.9	74.3
16	-10	2	55.4	62.5	24	4	2	24.0	8.3	10	-5	3	132.7	-149.0	15	0	3	49.0	-42.4	19	-4	3	56.4	57.9
16	12	2	50.7	-58.4	24	-4	2	51.8	67.8	10	7	3	17.3	5.7	15	2	3	105.3	107.1	19	6	3	23.9	16.7
16	-12	2	60.0	62.5	25	5	2	35.4	52.7	10	-7	3	17.3	23.2	15	-2	3	19.9	6.4	19	-8	3	43.3	-44.5
16	14	2	66.6	-68.0	27	1	3	131.2	-139.5	10	9	3	78.5	79.4	15	4	3	20.3	-26.3	19	-10	3	70.6	79.4
16	-14	2	83.4	-89.7	27	-1	3	55.8	-50.1	10	-9	3	55.3	-52.7	15	-4	3	116.3	118.4	19	-12	3	41.2	-43.6
16	16	2	19.5	-29.5	3	0	3	223.7	248.0	11	0	3	16.3	0.7	15	-6	3	48.4	-45.7	19	-14	3	24.9	24.1
16	-16	2	29.9	-35.3	3	2	3	47.2	36.7	11	2	4	55.2	-49.5	15	8	3	43.8	49.5	19	-16	3	52.3	-52.7
16	18	2	19.9	-39.5	3	-2	3	9.1	7.8	11	-2	3	124.7	-126.5	15	-8	3	21.6	19.2	19	14	3	55.0	62.5
16	-18	2	101.2	-110.1	4	1	3	56.9	-50.5	11	4	3	166.4	-169.5	15	10	3	37.2	-48.0	19	-14	3	33.9	-37.5
16	20	2	21.1	-11.7	4	-1	3	48.5	-41.4	11	-4	3	16.9	-8.7	15	-10	3	87.8	94.0	20	1	3	66.5	-66.2
16	-20	2	31.9	-31.8	4	3	3	10.5	-7.9	11	6	3	17.6	-4.1	15	-12	3	23.4	13.2	20	3	3	38.2	-34.4
16	22	2	64.7	-64.8	4	-3	3	48.2	-43.4	11	-6	3	17.6	14.5	15	14	3	24.3	-5.0	20	-3	3	24.1	-50.9
16	-22	2	64.7	-75.1	5	0	3	48.4	36.1	11	8	3	32.7	-33.0	15	-14	3	24.3	14.7	20	-5	3	24.4	-33.3
16	24	2	39.7	44.9	5	2	3	70.1	-65.3	11	-8	3	74.0	-68.0	16	-1	3	75.0	71.1	20	-7	3	39.5	-64.6
16	-24	2	89.8	104.6	5	-2	3	136.6	-125.9	11	10	3	147.0	-162.3	16	3	3	20.9	-15.3	20	-9	3	44.1	-48.0
16	26	2	20.2	15.0	5	4	3	159.6	-154.5	11	-10	3	44.6	61.5	16	-3	3	20.9	-29.1	20	-11	3	39.7	9.2
16	-26	2	20.5	-12.0	5	-4	3	12.0	8.4	12	1	3	17.2	10.5	16	5	3	90.4	93.9	21	2	3	38.2	66.2
16	28	2	106.7	119.7	6	1	3	11.7	5.8	12	-1	3	109.1	102.9	16	-5	3	68.7	-70.7	21	-2	3	24.7	12.6
16	-28	2	46.8	54.2	6	-1	3	93.9	80.2	12	3	3	96.1	88.7	16	-7	3	44.1	37.0	21	4	3	24.9	-7.6
16	30	2	21.4	33.0	6	3	3	205.9	204.7	12	-3	3	128.3	118.3	16	9	3	47.7	54.1	21	-4	3	73.2	78.1
16	-30	2	22.1	-44.8	6	-3	3	732.2	223.0	12	5	3	69.0	67.0	16	-9	3	51.4	-50.2	21	-10	3	55.0	61.0
16	32	2	81.6	89.2	6	5	3	82.1	70.9	12	-5	3	18.0	21.6	16	11	3	73.1	74.9	22	-1	3	25.3	48.0
16	-32	2	59.2	69.2	6	-5	3	13.4	8.5	12	7	3	18.8	-32.9	16	-11	3	79.2	-85.3	22	-3	3	25.4	-20.9
16	34	2	21.1	10.7	7	0	3	12.6	7.2	12	-7	3	177.7	110.1	16	-13	3	24.4	10.5	22	5	3	51.4	60.5
16	-34	2	21.1	-35.0	7	2	3	10.1	21.9	12	9	3	43.1	39.6	16	15	3	47.7	55.7	22	-9	3	26.0	-39.7
16	36	2	66.7	78.6	7	-2	3	159.5	-149.8	12	11	3	20.9	9.9	16	-15	3	44.9	-52.8	23	0	3	25.7	-48.7
16	-36	2	34.5	38.0	7	4	3	53.0	-51.6	12	-11	3	20.9	22.0	17	0	3	34.2	-42.7	23	-2	3	25.8	-22.9
16	38	2	43.4	40.9	7	-4	3	93.8	21.2	13	0	3	18.0	-18.1	17	-2	3	66.5	-66.2	23	-4	3	26.1	-1.4
16	-38	2	41.2	-51.3	7	6	3	71.6	65.7	13	2	3	86.6	81.8	17	4	3	43.3	-95.5	23	-6	3	48.2	54.6
16	40	2	62.5	73.5	7	-6	3	159.8	-136.6	13	-2	3	91.1	-85.7	17	6	3	22.4	-24.7	24	-7	3	45.8	59.1
16	-40	2	52.6	-54.7	8	1	3	172.4	-159.9	13	4	3	18.6	-15.3	17	-6	3	43.0	-43.6					

liegenden Struktur leere Kanäle mit Zinnatomen an den Innenwänden. Die Verwandtschaft spiegelt sich auch in den Abständen wider (Tabelle 4).

Die Wassermoleküle sind nicht koordinativ an das Zentralatom Zinn gebunden, wie z.B. teilweise im $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Kamenar & Grdenić, 1961, 1962), sondern sie befinden sich in der Mitte des im wesentlichen aus Fluor- aber auch aus Kaliumatomen gebildeten Kanals. Sie reihen sich hier zu Stäben in dem kurzen Abstand von 2,22 Å. Ein Wassermolekül hat weitere 4 Fluornachbarn im Abstand 2,41 Å, das andere liegt in der Nachbarschaft von 8 Fluoratomen im Abstand 3,28 Å und von vier Kaliumatomen im Abstand 2,80 Å.

Man kann auf Grund der unsicheren analytischen Wasserbestimmung, die allerdings durch die Differenzfouriersynthese gestützt wird, eine statistische Besetzung der Punktlagen durch Wasser annehmen und dadurch eine Auflockerung der ausserordentlich dichten Packung im Kanal erreichen. Andererseits legen die Fluornachbarn der Wassermoleküle den Gedanken an Wasserstoffbrückenbindungen nahe, die nicht nur O-H-O-, sondern auch O-H-F- oder F-H-F-Brücken sein können. Die kleinsten der für solche Bindungen gefundenen Abstände (Ni-Diacetyldioxim: 2,40; $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4\text{F}_2$: 2,52; KHF_2 : 2,26 Å) sind mit den in der vorliegenden Struktur gemessenen Abständen vergleichbar. Darüberhinaus lässt sich eine Mehrzentrenbindung diskutieren (Baur, 1965), denn die Wasserstoffatome besitzen in jedem Falle mehrere direkte Sauerstoff- und Fluornachbarn.

Die ungewöhnliche Lage, die das Wasser in der Struktur einnimmt, sollte sich auch in physikalisch-chemischen Eigenschaften der Substanz bemerkbar

machen. Thermogravimetrische Untersuchungen, die wir Herrn Prof. Hardt, Saarbrücken, verdanken, deuten solche Effekte an. Sie sollen weiter verfolgt werden.

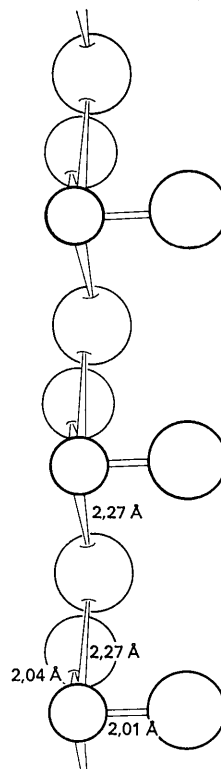


Fig. 2. $[\text{SnF}_3]_{\infty}$ -Kette (kleine Kreise: Sn; grosse Kreise: F).

Die Mittel für die Untersuchung stellten die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Fonds der Chemie zur Verfügung. Herrn Prof. Schmitz-DuMont danken wir gerne für die hilfreiche Unterstützung durch Institutsmittel.

Literatur

BAUR, W. H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 909.
 BERGERHOFF, G. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 509.
 DONALDSON, J. D. (1964). Tin Research Institute, Publ. No. 348.

DUNITZ, J. D. & ORGEL, L. E. (1960). *Advanc. Inorg. Chem.* **2**, 1.
 GOOST, L. & BERGERHOFF, G. (1967). *Naturwissenschaften*, **54**, 248.
 HOWELLS, E. R., PHILLIPS, D. L. & ROGERS, D. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 210.
 KAMENAR, B. & GRDENIĆ, D. (1961). *J. Chem. Soc.* p. 3954.
 KAMENAR, B. & GRDENIĆ, D. (1962). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **24**, 1039.
 McDONALD, R. R., LARSON, A. C. & CROMER, D. T. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1104.
 RUNDLE, R. E. & OLSON, D. H. (1964). *Inorg. Chem.* **3**, 596.
 SCHULTZE-RHONHOF, E. (1966). *World List of Crystallographic Computer Programs*, No. 5063-5068.

Acta Cryst. (1968). **B24**, 807

The Crystal Structure of CsBeF₃*

By H. STEINFINK

Department of Chemical Engineering, The University of Texas, Austin, Texas, U.S.A.

AND G. D. BRUNTON

Reactor Chemistry Division, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, U.S.A.

(Received 18 July 1967)

CsBeF₃ crystallizes in space group *Pnma* with $a_0 = 4.828$, $b_0 = 6.004$, $c_0 = 12.794$ Å. The X-ray density is 3.55 g.cm^{-3} and $Z = 4$. Nine positional parameters and 16 anisotropic temperature factors were determined from reflections measured on a Norelco PAILRED automatic crystal data collector and a General Electric single-crystal orienter. The parameters were refined by least squares to an R of 0.067 for 267 reflections $> \sigma$. Each Cs⁺ ion is surrounded by 8 F⁻ nearest neighbors with bond distances of 2.96 to 3.40 Å. The Be²⁺ ions have four nearest neighbor F⁻ ions at the corners of a tetrahedron. The Be²⁺-F⁻ distances are 1.50 to 1.62 Å. The structure of this compound is similar to that of the high temperature form of BaGeO₃. The repulsion of the doubly charged Be²⁺ ions increases the Be-F distances where the F⁻ ions are shared between two tetrahedra. This accounts for the unusually long (1.62 Å) Be²⁺-F⁻ distances.

Introduction

Liebau (1960) among others has shown that in the case of silicates of the formula MSiO₃ (M = cations of small or medium size) the type of structure depends upon the size of M. The same statement applies to corresponding silicates with large cations (Ba, Sr) as well as to alkali germanates MGeO₃, fluoroberyllates MBeF₃, phosphates MPO₃, arsenates MAsO₃, arsenatophosphates M(P, As)O₃ and vanadates MVO₃. Liebau points out that there are two modifications of BaSiO₃ and BaGeO₃ and that the low temperature forms appear to have the same structure as pseudowollastonite (the high temperature form of CaSiO₃) while the high temperature phases together with KBeF₃ and NH₄BeF₃ form a group with a new structure type. The structure of BaGeO₃ (high temperature) [BaGeO₃(h), Liebau (1960)] has since been determined by Hilmer (1962).

The intermediate compound CsBeF₃ was included by Liebau in the group with BaGeO₃(h). However, there are three structural modifications of CsBeF₃ (Breusov, Novoselova & Simanov, 1958); α -CsBeF₃ $> 360^\circ\text{C}$ $> \beta$ -CsBeF₃ $> 140^\circ\text{C}$ $> \gamma$ -CsBeF₃. Mil'kova & Porai-Koshits (1962) made a preliminary X-ray study of CsBeF₃ (phase unknown) as well as RbBeF₃ and NH₄BeF₃ prepared from aqueous solution. They give the lattice parameters for CsBeF₃ as $a_0 = 6.09$, $b_0 = 4.81$, $c_0 = 12.88$ Å, and the diffraction symmetry consistent with space groups *Bmmb*, *Bm2b* or *B2mb*. The space group determined from our data is none of these, but is *Pnma*. The space group for RbBeF₃ was unambiguously *P2₁2₁2₁*; the space group for NH₄BeF₃ was *P2₁/n*, and they conclude that the three compounds are not isostructural. Mil'kova & Porai-Koshits present structures for RbBeF₃ and NH₄BeF₃ and suggest that 'in particular, it appears certain that the fluoroberyllate chain in the Cs salt must also be oriented along the short 4.81 Å c axis'. The germanium oxide chain in BaGeO₃ (Hilmer, 1962) is oriented along the short a

* Research sponsored by U.S. Atomic Energy Commission under contract with the Union Carbide Corporation.