Die Kristallstruktur von KTiF_4

Crystal Structure of KTiF_4

CH. HEBECKER

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der J.L.-Universität Gießen
Crystal Structure, Potassiumtetrafluorothallate

(Z. Naturforsch. **30b**, 305–312 [1975]; eingegangen am 10. Februar 1975)

The results of X-ray structure determinations on single crystals of KTiF_4 are reported.

The unit cell is trigonal with $a = 8.025$, $c = 10.16$ Å, $Z = 6$; space group: $P3_1 - C_3^2$. KTiF_4 is a new superstructure variant of the CaF_2 -type. Each Ti is coordinated by 7, K by 8 resp. 9 F. Other $A^+B^{3+}F_4$ -type compounds ($A^+ = \text{Na, Ag, K}$; $B^{3+} = \text{In, Tl, Ln}$) are isostructural with KTiF_4 .

I. Einleitung

In der Reihe der Fluorothallate vom Typ $M^+\text{TiF}_4$ ($M^+ = \text{Li–Cs, Ag, Tl}$) ist in Abhängigkeit von der Kationengröße M^+ eine bemerkenswerte Variation der Strukturtypen zu beobachten. LiTiF_4 kristallisiert, wie schon früher¹ berichtet wurde, tetragonal im CaWO_4 -Typ (TlLiF_4) wie auch die Verbindungen LiLnF_4 ($\text{Ln} = \text{Eu–Lu, Y}$). Durch eine Einkristalluntersuchung an LiYbF_4 ² wurde die Isotypie zum Scheelittyp bestätigt. NaTiF_4 bildet sowohl eine kubische Hochtemperaturmodifikation vom CaF_2 -Typ¹, als auch eine trigonale Tieftemperaturmodifikation, die mit KTiF_4 und AgTiF_4 isostrukturell ist, wie bereits kurz³ mitgeteilt wurde. RbTiF_4 , CsTiF_4 und $\text{Tl}^+\text{Ti}^{3+}\text{F}_4$ sind untereinander ebenfalls isostrukturell und kristallisieren in einer orthorhombischen Überstrukturvariante des tetragonalen TlAlF_4 -Typs⁴. Die Ergebnisse der Röntgenstrukturuntersuchung an RbTiF_4 -Einkristallen wurden bereits an anderer Stelle⁵ ausführlich beschrieben. Im folgenden wird über die Strukturuntersuchung von KTiF_4 sowie über die bisher bekannten, im gleichen Strukturtyp kristallisierenden Verbindungen berichtet.

II. Darstellung

Farblose, gegen Luftfeuchtigkeit sehr empfindliche Proben von KTiF_4 wurden erstmals durch Einwirkung von gasförmigem Fluor auf KTiO_2 bzw.

KTiS_2 ^{6,7}, später auch durch Fluorierung äquimolarer Gemenge von $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Ti}_2\text{O}_3$ oder KF/TiF bei 350–450 °C erhalten.

Versuche, aus so dargestellten mikrokristallinen Proben durch mehrtägiges Tempern im Fluorstrom (offenes Korundschiffchen) bei 500–550 °C grobkristalline Präparate zu erhalten, führten zu stark gesinterten, nach TiF_3 -Verlusten auch blasig erstarrten Rückständen, die neben KTiF_4 auch K_3TiF_6 enthielten.

Erst nach mehrwöchigem Tempern mikrokristalliner Proben in Goldbomben bei 500–550 °C wurden Präparate gewonnen, die farblose, z. T. auch durchsichtige KTiF_4 -Einkristalle geeigneter Größe enthielten. Mehrere Einkristalle unterschiedlicher Größe und Form wurden zur röntgenographischen Untersuchung unter getrocknetem Argon in Glaskapillaren abgefüllt.

Ein Teil der grobkristallinen Substanz wurde zur pyknometrischen Dichtebestimmung (Sperrflüssigkeit: über Natrium getrocknetes Petroleum) und zur Analyse benutzt. Da das Gewichtsverhältnis $\text{K}:\text{Ti} = 1:1$ durch Einwaage der Ausgangssubstanzen vorgegeben war und das farblose KTiF_4 nach dem Tempern in der Goldbombe keine äußeren Anzeichen von Zersetzung zeigte, wurde nur der Fluorgehalt analytisch bestimmt: gef.: 23,5% (ber.: 23,79% F).

III. Elementarzelle und Raumgruppe

Pulveraufnahmen von KTiF_4 konnten bereits früher⁷ unter der Annahme, daß Isotypie zu NaScF_4 ⁸

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Ch. HEBECKER, Institut f. Anorg. u. Analyt. Chemie, D-6300 Gießen, Südanlage 6.

KTiF ₄					AgTlF ₄					α-NaTlF ₄										
<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	sin ² θ · 10 ³ calc.	[Å] obs.	<i>I</i> _{obs.}	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	sin ² θ · 10 ³ calc.	[Å] obs.	<i>I</i> _{obs.}	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	sin ² θ · 10 ³ [Å] calc.	[Å] obs.	<i>I</i> _{obs.}			
1	0	0	12,30	12,29	6,954	5	1	0	0	12,73	—	—	1	0	0	13,15	13,15	6,723	6	
1	0	1	18,06	18,07	5,735	12	1	0	1	18,92	18,80	5,623	2	1	0	19,74	19,66	5,498	10	
1	0	2	35,33	35,24	4,107	8	1	0	2	37,52	37,40	3,986	3	1	0	39,46	39,31	3,888	8	
1	1	0	36,91	36,87	4,015	4	1	1	0	38,18	—	—	3	1	0	39,51	39,31	3,888	8	
1	1	1	42,67	42,59	3,736	7	1	1	1	44,38	44,23	3,666	2	1	1	46,05	45,97	3,596	6	
2	0	0	49,22	—	—	—	2	0	0	50,90	—	—	—	2	0	0	52,62	—	—	—
0	0	3	51,81	51,76	3,389	17	0	0	3	55,79	55,69	3,267	9	2	0	1	59,21	59,04	3,173	25
2	0	1	54,97	54,89	3,291	38	2	0	1	57,10	57,22	3,223	29	0	0	3	59,31	59,04	3,173	25
1	1	2	59,94	59,80	3,153	6	1	1	2	62,97	—	—	—	1	1	2	65,82	65,55	3,011	5
1	0	3	64,11	64,05	3,046	4	1	0	3	68,52	68,48	2,946	4	1	0	3	72,46	72,09	2,871	3
2	0	2	72,24	72,18	2,869	20	2	0	2	75,70	75,75	2,801	21	2	0	2	78,98	78,77	2,747	10
2	1	0	86,13	86,02	2,629	5	2	1	0	89,08	89,08	2,583	2	2	1	0	92,08	92,23	2,538	5
1	1	3	88,72	88,68	2,589	1	1	1	3	93,97	—	—	—	2	1	1	98,67	98,54	2,456	5
2	1	1	91,89	91,78	2,545	4	2	1	1	95,28	95,29	2,497	1	1	1	3	98,77	98,54	2,456	5
2	0	3	101,02	100,95	2,426	0,5	2	0	3	106,69	106,75	2,360	0,5	2	0	3	111,93	—	—	—
1	0	4	104,40	104,28	2,387	4	1	0	4	111,91	111,87	2,305	0,5	3	0	0	118,39	—	—	—
2	1	2	109,15	109,08	2,334	5	2	1	2	113,88	113,86	2,285	2	2	1	2	118,44	118,50	2,240	4
3	0	0	110,74	110,50	2,319	1	3	0	0	114,54	—	—	—	1	0	4	118,59	—	—	—
3	0	1	116,49	116,36	2,256	4	3	0	1	120,73	120,82	2,218	1	3	0	1	124,98	125,12	2,179	2
1	1	4	129,01	129,01	2,146	5	1	1	4	137,36	137,49	2,079	3	3	0	2	144,75	144,54	2,028	5
3	0	2	133,76	133,73	2,108	12	3	0	2	139,33	139,36	2,065	4	1	1	4	144,90	144,90	2,028	5
2	1	3	137,94	137,91	2,076	18	2	1	3	144,87	144,91	2,025	7	2	1	3	151,39	151,04	1,984	7
2	0	4	141,32	141,36	2,050	37	2	0	4	150,17	150,09	1,989	22	2						

vorliegt, hexagonal mit $a' = 13,89$, $c = 10,15$ Å ($Z = 18$ Formeleinheiten pro Elementarzelle) indiziert werden. Aus Drehkristall-Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen um $[00.1]$ ergab sich jedoch eine trigonale Elementarzelle, deren Zellvolumen nur $1/3$ der ursprünglich für KTlF_4 angenommenen Elementarzelle beträgt ($Z = 6$) und mit deren Gitterkonstanten die Pulveraufnahme ebenfalls vollständig indiziert werden konnte. Durch Auswertung von Simon-Guinier-Aufnahmen (CuK_α -

Strahlung, α -Quarz-Eichung) ergaben sich die Gitterkonstanten der trigonalen Elementarzelle von KTlF_4 zu:

$$a = 8,025, c = 10,16 \text{ Å.}$$

Die a' -Achse der trigonalen Pseudozelle ($Z = 18$) berechnet sich aus der a -Achse der hier vorliegenden Elementarzelle ($Z = 6$) wie folgt:

$$a' = a \cdot \sqrt{3} = 8,025 \cdot \sqrt{3} = 13,90 \text{ Å}; c' = c = 10,16 \text{ Å.}$$

Tab. II. Auswertung von Simon-Guinier-Aufnahmen (CuK_α -Strahlung, Eichung: α -Quarz).

NaInF ₄						AgInF ₄							
<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	calc.	$\sin^2\theta \cdot 10^3$ obs.	$\frac{[\text{\AA}]}{d_{\text{obs.}}}$	<i>I</i> _{obs.}	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	calc.	$\sin^2\theta \cdot 10^3$ obs.	$\frac{[\text{\AA}]}{d_{\text{obs.}}}$	<i>I</i> _{obs.}
1	0	0	13,73	13,79	6,565	6	1	0	0	13,25	—	—	—
1	0	1	20,45	20,42	5,395	14	1	0	1	19,68	—	—	—
1	0	2	40,58	40,57	3,827	12	1	0	2	38,96	—	—	—
1	1	0	41,20	41,19	3,799	5	1	1	0	39,75	—	—	—
1	1	1	47,91	47,92	3,522	9	1	1	1	46,18	—	—	—
2	0	0	54,94	—	—	—	2	0	0	53,00	—	—	—
0	0	3	60,41	60,43	3,136	29	0	0	3	57,85	57,91	3,204	11
2	0	1	61,65	61,59	3,106	46	2	0	1	59,43	59,47	3,161	32
1	1	2	68,05	68,04	2,955	10	1	1	2	65,46	—	—	—
1	0	3	74,14	74,00	2,834	7	1	0	3	71,10	—	—	—
2	0	2	81,78	81,67	2,698	21	2	0	2	78,71	78,73	2,748	21
2	1	0	96,14	96,01	2,488	5	2	1	0	92,75	—	—	—
1	1	3	101,61	101,52	2,420	3	1	1	3	97,60	—	—	—
2	1	1	102,85	102,69	2,406	5	2	1	1	99,18	99,27	2,447	2
2	0	3	115,34	—	—	—	2	0	3	110,85	—	—	—
1	0	4	121,12	121,22	2,214	4	1	0	4	116,09	116,25	2,261	2
2	1	2	122,99	—	—	9	2	1	2	118,46	—	—	1
3	0	0	123,61	123,10	2,197	—	3	0	0	119,25	118,89	2,236	—
3	0	1	130,32	130,42	2,135	7	3	0	1	125,68	—	—	—
1	1	4	148,59	148,55	2,000	8	1	1	4	142,59	142,70	2,041	2
3	0	2	150,46	150,42	1,988	22	3	0	2	144,96	145,21	2,023	4
2	1	3	156,55	156,58	1,948	30	2	1	3	150,60	150,67	1,986	8
2	0	4	162,33	162,33	1,913	52	2	0	4	155,84	155,89	1,953	32
2	2	0	164,81	164,85	1,899	50	2	2	0	159,00	159,00	1,933	29
2	2	1	171,52	—	—	—	2	2	1	165,42	—	—	—
3	1	0	178,55	178,74	1,823	5	3	1	0	172,25	—	—	—
1	0	5	181,53	181,76	1,808	6	1	0	5	173,94	—	—	—
3	0	3	184,02	—	—	—	3	0	3	177,09	—	—	—
3	1	1	185,26	185,20	1,791	17	3	1	1	178,67	178,67	1,824	3
2	2	2	191,66	191,69	1,761	3	2	2	2	184,71	—	—	—
2	1	4	203,53	203,78	1,708	3	2	1	4	195,59	195,48	1,744	1
3	1	2	205,39	205,40	1,701	14	3	1	2	197,96	198,05	1,732	2
1	1	5	209,00	—	—	—	1	1	5	200,44	200,49	1,722	0,5
4	0	0	219,75	—	—	—	4	0	0	212,00	—	—	—
2	0	5	222,73	222,87	1,633	28	2	0	5	213,68	213,50	1,668	20
2	2	3	225,22	225,05	1,625	47	2	2	3	216,84	216,87	1,655	33
4	0	1	226,46	226,36	1,620	32	4	0	1	218,42	218,38	1,650	21
3	0	4	231,00	230,98	1,604	9	3	0	4	222,09	221,85	1,637	2
3	1	3	238,95	238,83	1,577	10	3	1	3	230,09	—	—	—
0	0	6	241,63	241,58	1,568	6	0	0	6	231,39	231,28	1,603	8
4	0	2	246,60	246,61	1,552	20	4	0	2	237,71	237,41	1,582	15
1	0	6	255,36	255,08	1,526	5	1	0	6	244,64	—	—	—
3	2	0	260,95	—	—	—	3	2	0	251,75	—	—	—
2	1	5	263,94	264,03	1,500	8	2	1	5	253,43	253,64	1,531	2
3	2	1	267,66	267,73	1,490	20	3	2	1	258,17	258,13	1,517	4
							2	2	4	261,84	—	—	—
							4	0	3	269,84	269,90	1,484	1

Die für $Z=6$ Formeleinheiten KTIF₄ berechnete Dichte stimmt mit der pyknometrisch gemessenen befriedigend überein:

$$d_{r0} = 5,58, d_{pyk} = 5,65 \text{ g/cm}^3.$$

Tab. I zeigt die Ergebnisse der Auswertung geicher Simon-Guinier-Aufnahmen für KTIF₄ und die isotypen Verbindungen AgTIF₄ und α -NaTIF₄ (Tieftemperatur-Modifikation), Tab. II entsprechende Werte für die isostrukturellen Verbindungen NaInF₄ und AgInF₄. Die beobachteten systematischen Auslöschungen ($hkl = \text{alle}$, $00l$ nur mit $l=3n$) führen zu den trigonalen Raumgruppen: $P3_1$ (Nr. 144), $P3_2$ (Nr. 145), sowie $P3_112$, $P3_121$, $P3_212$ und $P3_221$ (Nr. 151–154). Modellrechnungen mit dem gemessenen Datensatz für diese 6 Raumgruppen verwiesen auf $P3_1-C_3^2$ und schlossen alle anderen aus. Alle Atome besetzen in dieser Raumgruppe die allgemeine Punktlage 3(a).

IV. Strukturbestimmung

Zur Strukturbestimmung wurden 491 Intensitätsdaten ($hk \cdot 0$) — ($hk \cdot 6$) mit dem Zweikreisdiffraktometer Stadi 2 (Modell Stoe-Güttinger, monochromatisierte $Mo_{K\alpha}$ -Strahlung) gemessen. Die Meßwerte wurden unter Berücksichtigung der Korrekturen für Lorentz- und Polarisationsfaktor zu F_0 -Werten umgerechnet. Eine Absorptionskorrektur wurde nicht vorgenommen.

Da Deutungsversuche der dreidimensionalen Patterson-Synthese zunächst nicht zur Lösung führten, wurden geometrische Überlegungen über mögliche Tl- und K-Lagen in der trigonalen Elementarzelle angestellt. Dabei wurde von der Annahme ausgegangen, daß die KTIF₄-Struktur eine Überstrukturvariante vom CaF₂-Typ ist. Auf diese Weise konnten für die Tl-Atome erste Parameterwerte gefunden werden, die sich mit dem vorliegenden Datensatz verfeinern ließen. Ortsparameter für die K- und F-Atome ergaben sich nach der Methode des schweren Atoms schrittweise durch Auswertung dreidimensionaler Differenz-Fourier-Synthesen. Die abschließende Verfeinerung des Strukturmodells nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit Hilfe weiterer Differenz- und F_0 -Fourier-Rechnungen ergab die in Tab. III verzeichneten Ortsparameter und B-Werte für die isotropen Temperaturfaktoren. Tab. IV gibt eine Liste der beobachteten und berechneten Strukturfaktoren. Der abschließende Zuverlässigkeitsfaktor beträgt für alle 491 Reflexe

$R' = 0,105$, unter Vernachlässigung der 29 mit $F_0 = 0$ beobachteten Reflexe $R = 0,095$.

Tab. III. Atomparameter und B-Werte der isotropen Temperaturfaktoren für KTIF₄. Alle Atome besetzen die allgemeine Punktlage 3(a) der Raumgruppe $P3_1-C_3^2$ (in Klammern: Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stelle).

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	B [Å ²]
K ₁	0,479(4)	0,305(4)	0,011(3)	1,10
K ₂	0,321(4)	0,477(4)	0,702(4)	1,80
Tl ₁	0,0005(5)	0,3604(5)	0,016(1)	0,87
Tl ₂	0,1758(5)	0,1761(5)	0,350(1)	0,64
F ₁	0,05(1)	0,32(1)	0,25(1)	1,46
F ₂	0,47(1)	0,34(1)	0,25(1)	1,64
F ₃	0,35(1)	0,08(1)	0,47(1)	2,19
F ₄	0,35(1)	0,46(1)	0,46(1)	2,83
F ₅	0,28(1)	0,47(1)	-0,04(1)	2,65
F ₆	-0,19(1)	0,51(1)	0,43(1)	1,51
F ₇	0,20(1)	0,01(1)	0,18(1)	3,85
F ₈	-0,07(2)	0,04(2)	0,09(1)	4,24

V. Diskussion der Ergebnisse

Bereits Debye-Scherrer-Aufnahmen von KTIF₄⁶ und vor allem die Tatsache, daß NaTIF₄ in 2 Modifikationen auftritt (trigonales α -NaTIF₄ wandelt sich zwischen 400–450 °C reversibel in kubisches β -NaTIF₄ um), ließen vermuten, daß im KTIF₄-Typ eine neue Überstrukturvariante vom CaF₂-Grundtyp vorliegt. Tatsächlich zeigt die nun vorliegende Kristallstruktur von KTIF₄ die erwartete, schwach verzerrte, kubisch flächenzentrierte Anordnung von K- und Tl-Atomen (Abb. 1), die nahezu parallel zur

Abb. 1. Perspektivische Darstellung des Verlaufs der „kubisch“ flächenzentrierten Anordnung der K- und Tl-Atome in der trigonalen Elementarzelle von KTIF₄ (ein Teil der Zelle ist durch die stärksten Linien gekennzeichnet).

Tab. IV. KTiF_4 , Vergleich beobachteter (FO) und berechneter (FC) Strukturaktoren.

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	FO	FC	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	FO	FC	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	FO	FC	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	FO	FC	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	FO	FC
1	0	0	125	108	0	1	1	124	159	0	3	2	206	233	0	5	3	123	146	0	1	5	65	95
2	0	0	18	18	1	1	1	132	124	1	3	2	129	130	1	5	3	102	109	1	1	5	80	93
3	0	0	97	89	2	1	1	89	86	2	3	2	73	72	2	5	3	40	40	2	1	5	84	86
4	0	0	7	5	3	1	1	145	129	3	3	2	98	91	3	5	3	74	77	3	1	5	90	74
5	0	0	190	169	4	1	1	90	85	4	3	2	41	46	4	5	3	36	34	4	1	5	142	127
6	0	0	280	257	5	1	1	54	59	5	3	2	45	47	5	5	3	49	54	5	1	5	81	75
7	0	0	19	11	6	1	1	133	125	6	3	2	127	125	6	5	3	110	109	6	1	5	44	38
8	0	0	42	47	7	1	1	79	74	7	3	2	59	55	7	5	3	36	41	7	1	5	90	71
9	0	0	30	12	8	1	1	41	35	8	3	2	16	23	0	6	3	213	232	8	1	5	65	60
10	0	0	1	18	1	2	1	38	49	9	3	2	41	39	1	6	3	57	68	0	2	5	0	28
11	0	0	118	127	2	2	1	22	23	0	4	2	279	316	2	6	3	0	23	1	2	5	101	107
0	1	0	88	108	3	2	1	91	89	1	4	2	65	76	3	6	3	26	17	2	2	5	42	43
1	1	0	131	124	4	2	1	46	44	2	4	2	24	23	4	6	3	37	38	3	2	5	142	143
2	1	0	121	113	5	2	1	164	158	3	4	2	46	47	5	6	3	117	114	4	2	5	264	247
3	1	0	108	94	6	2	1	199	190	4	4	2	37	41	6	6	3	80	90	5	2	5	29	27
4	1	0	75	66	7	2	1	21	24	5	4	2	153	150	0	7	3	3	17	6	2	5	32	30
5	1	0	127	108	8	2	1	41	36	6	4	2	133	139	1	7	3	34	47	7	2	5	0	19
6	1	0	75	74	9	2	1	19	10	7	4	2	26	27						8	2	5	6	16
7	1	0	53	56	10	2	1	25	25	8	4	2	24	26	1	0	4	116	128	0	3	5	134	148
8	1	0	97	89	0	3	1	44	56	0	5	2	18	31	2	0	4	16	10	1	3	5	112	117
9	1	0	56	57	1	3	1	100	115	1	5	2	51	58	3	0	4	193	173	2	3	5	47	52
10	1	0	35	32	2	3	1	196	197	2	5	2	185	188	4	0	4	385	348	3	3	5	71	74
0	2	0	0	18	3	3	1	99	103	3	5	2	83	81	5	0	4	0	19	4	3	5	63	56
1	2	0	107	106	4	3	1	37	37	4	5	2	0	22	6	0	4	49	43	5	3	5	46	52
2	2	0	474	464	5	3	1	80	75	5	5	2	54	60	7	0	4	20	27	6	3	5	123	112
3	2	0	43	47	6	3	1	61	63	6	5	2	41	37	8	0	4	1	1	7	3	5	65	57
4	2	0	48	39	7	3	1	48	53	7	5	2	39	53	9	0	4	149	150	0	4	5	274	312
5	2	0	31	30	8	3	1	95	92	0	6	2	56	62	10	0	4	87	90	1	4	5	35	47
6	2	0	25	19	9	3	1	46	45	1	6	2	122	124	0	1	4	33	60	2	4	5	26	17
7	2	0	161	157	0	4	1	45	56	2	6	2	189	191	1	1	4	99	112	3	4	5	39	47
8	2	0	114	119	1	4	1	122	134	3	6	2	50	52	2	1	4	88	99	4	4	5	49	42
9	2	0	10	19	2	4	1	267	286	4	6	2	21	18	3	1	4	100	82	5	4	5	140	136
10	2	0	34	34	3	4	1	48	49	5	6	2	32	6	4	1	4	87	79	6	4	5	121	121
0	3	0	70	89	4	4	1	32	25	6	6	2	28	28	5	1	4	64	55	0	5	5	30	33
1	3	0	94	98	5	4	1	18	21	0	7	2	20	28	6	1	4	117	100	1	5	5	53	55
2	3	0	38	49	0	5	1	27	35	1	7	2	63	71	7	1	4	73	68	2	5	5	157	156
3	3	0	73	77	2	5	1	34	41	2	7	2	20	22	8	1	4	34	33	3	5	5	17	78
4	3	0	151	140	3	5	1	52	60	3	7	2	42	49	9	1	4	70	59	4	5	5	17	14
5	3	0	82	79	4	5	1	150	155	4	7	2	128	130	1	2	4	35	47	5	5	5	48	53
6	3	0	8	21	5	5	1	64	63	5	7	2	46	40	2	2	4	27	15	0	6	5	53	58
7	3	0	60	60	6	5	1	34	13	0	8	2	24	8	3	2	4	59	58	1	6	5	113	111
8	3	0	57	50	7	5	1	52	42	1	8	2	33	30	4	2	4	29	23	2	6	5	167	169
9	3	0	46	55	0	6	1	30	20	2	8	2	38	45	5	2	4	181	166	3	6	5	35	45
0	4	0	0	5	1	6	1	40	46	3	8	2	100	91	6	2	4	183	176	4	6	5	11	12
1	4	0	61	67	2	6	1	58	60	4	8	2	81	86	7	2	4	29	21	0	7	5	26	17
2	4	0	43	42	3	6	1	117	121	0	9	2	145	151	8	2	4	36	36	1	7	5	55	61
3	4	0	143	141	4	6	1	126	136	1	9	2	70	64	0	3	4	43	55	2	7	5	23	19
4	4	0	203	204	5	6	1	36	35	2	9	2	19	9	1	3	4	69	78	3	7	5	44	50
5	4	0	45	41	6	6	1	23	19	3	9	2	40	47	2	3	4	113	125	0	8	5	21	10
6	4	0	39	37	0	7	1	173	186	0	10	2	97	98	3	3	4	102	102	1	8	5	45	34
7	4	0	34	13	3	7	1	52	61	1	10	2	52	44	4	3	4	37	35	2	8	5	53	46
8	4	0	13	26	4	7	1	45	28						5	3	4	83	73	0	9	5	149	142
0	5	0	149	169	5	7	1	53	57	1	0	3	88	86	6	3	4	60	55					<i>a</i>
1	5	0	106	107	0	8	1	150	160	2	0	3	49	44	7	3	4	53	56	1	0	6	66	84
2	5	0	24	33	1	8	1	51	56	3	0	3	65	65	8	3	4	87	85	2	0	6	10	11
3	5	0	75	77	2	8	1	0	5	4	0	3	40	20	0	4	4	28	34	3	0	6	73	73
4	5	0	37	40	3	8	1	22	16	5	0	3	219	210	1	4	4	113	133	4	0	6	32	16
5	5	0	54	69	4	8	1	29	35	6	0	3	255	237	2	4	4	252	272	5	0	6	185	167
6	5	0	119	114	0	9	1	0	10	7	0	3	0	16	3	4	4	41	48	6	0	6	223	207
7	5	0	35	46	1	9	1	47	43	8	0	3	53	51	4	4	4	32	25	7	0	6	0	12
0	6	0	227	257	2	9	1	134	137	9	0	3	17	7	5	4	4	27	11	8	0	6	34	38
1	6	0	60	72	3	9	1	52	42	10	0	3	0	14	6	4	4	25	29	0	1	6	53	85
2	6	0	20	12	0	10	1	41	44	0	1	3	59	76	7	4	4	123	128	1	1	6	85	93
3	6	0	23	13	1	10	1	74	66	1	1	3	74	88	0	5	4	35	42	2	1	6	146	149
4	6	0	41	39	2	10	1	72	73	2	1	3	127	130	1	5	4	58	73	3	1	6	86	78

Tab. IV. (Fortsetzung)

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	FO	FC	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	FC	FC	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	FO	FC	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	FO	FC	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	FO	FC
5	6	0	115	117	0	11	1	27	12	3	1	3	101	95	2	5	4	25	28	4	1	6	64	61
6	6	0	82	88						4	1	3	84	74	3	5	4	50	61	5	1	6	104	89
0	7	0	21	11	1	0	2	166	169	5	1	3	110	99	4	5	4	126	129	6	1	6	61	56
1	7	0	52	55	2	0	2	403	384	6	1	3	62	60	5	5	4	60	60	7	1	6	49	31
2	7	0	155	155	3	0	2	57	68	7	1	3	49	42	6	5	4	0	12	0	2	6	28	25
3	7	0	61	62	4	0	2	55	58	8	1	3	90	86	0	6	4	0	6	1	2	6	114	132
4	7	0	0	8	5	0	2	59	60	9	1	3	68	52	1	6	4	39	43	2	2	6	288	280
5	7	0	39	46	6	0	2	21	12	10	1	3	32	29	2	6	4	43	45	3	2	6	29	35
0	8	0	45	47	7	0	2	189	179	0	2	3	15	13	3	6	4	114	115	4	2	6	28	28
1	8	0	93	89	8	0	2	169	163	1	2	3	167	181	4	6	4	119	127	5	2	6	26	36
2	8	0	112	120	9	0	2	0	18	2	2	3	368	372	5	6	4	44	41	6	2	6	22	19
3	8	0	53	49	10	0	2	43	38	3	2	3	43	56	0	7	4	141	150	7	2	6	135	145
4	8	0	14	23	0	1	2	95	120	4	2	3	55	46	1	7	4	86	85	0	3	6	68	70
0	9	0	21	12	1	1	2	116	126	5	2	3	30	24	2	7	4	0	12	1	3	6	73	83
1	9	0	56	60	2	1	2	86	82	6	2	3	31	22	3	7	4	42	58	2	3	6	43	41
2	9	0	0	13	3	1	2	89	69	7	2	3	173	164	4	7	4	33	25	3	3	6	51	50
3	9	0	51	53	4	1	2	172	163	8	2	3	114	122	0	8	4	142	153	4	3	6	142	140
0	10	0	17	18	5	1	2	84	80	9	2	3	0	18	1	8	4	56	57	5	3	6	66	64
1	10	0	38	31	6	1	2	53	50	0	3	3	80	94	2	8	4	27	21	6	3	6	24	21
2	10	0	8	34	7	1	2	91	80	1	3	3	90	93	3	8	4	38	15	0	4	6	16	16
0	11	0	132	127	8	1	2	55	59	2	3	3	34	34	0	9	4	0	12	1	4	6	56	60
					9	1	2	45	36	3	3	3	63	65	1	9	4	40	44	2	4	6	49	50
1	0	1	142	124	10	1	2	68	64	4	3	3	142	134	0	10	4	50	41	3	4	6	141	139
2	0	1	32	36	0	2	2	0	6	5	3	3	74	71						4	4	6	174	173
3	0	1	155	140	1	2	2	87	93	6	3	3	37	30						5	4	6	32	32
4	0	1	404	373	2	2	2	46	48	7	3	3	62	58						0	5	6	158	176
5	0	1	0	15	3	2	2	206	192	8	3	3	42	42	1	0	5	115	134	1	5	6	99	102
6	0	1	21	29	4	2	2	283	265	0	4	3	0	14	2	0	5	409	414	2	5	6	44	33
7	0	1	30	32	5	2	2	26	28	1	4	3	44	55	3	0	5	0	23	3	5	6	60	67
8	0	1	15	13	6	2	2	31	41	2	4	3	33	30	4	0	5	8	21	4	5	6	39	32
9	0	1	148	149	7	2	2	37	14	3	4	3	166	160	5	0	5	72	68	0	6	6	189	200
10	0	1	94	97	8	2	2	26	19	4	4	3	198	199	6	0	5	0	9	1	6	6	52	55
11	0	1	0	17	9	2	2	134	133	5	4	3	42	41	7	0	5	170	154	2	6	6	19	5
										6	4	3	40	36	8	0	5	152	142	3	6	6	24	24
										7	4	3	0	5	9	0	5	0	11	0	7	6	23	16
																				1	7	6	0	40
																				2	7	6	139	142
																				0	8	6	53	49

Richtung der langen Raumdiagonale der trigonalen Elementarzelle verläuft. Abb. 2 zeigt eine Projektion aller in der Zelle enthaltenen Atome auf die Grundfläche (00.1). Danach bilden die K- und Tl-Atome zur Grundfläche der Zelle nahezu parallele Schichten, die in Höhen z der c -Achse von annähernd 0, 1/3, 2/3 verlaufen.

Sowohl die Tl1- als auch die Tl2-Atome sind von jeweils 7 nächsten F-Atomen in Abständen von 2,02–2,49 bzw. 2,12–2,32 Å umgeben (Tab. V). Der Mittelwert aller Tl–F-Abstände (= 2,26 Å) stimmt mit der Summe der Ionenradien für Tl–F = 2,27 Å ($r_{\text{Tl}^{+}} = 1,08$ für KZ 7, $r_{\text{F}^{-}} = 1,19$ Å für KZ 6)^a gut überein. Die [TlF₇]-Polyeder haben (bedingt durch die unterschiedlichen Tl–F-Abstände) unregelmäßige Gestalt, lassen sich aber annähernd als gewellte Fünfecke beschreiben, über und unter deren Ebene noch je 1 F-Atom liegt. Benachbarte [TlF₇]-Bau-

gruppen sind über gemeinsame Kanten miteinander verknüpft.

Weniger einheitlich ist die Fluorkoordination der K-Atome. Die K1-Atome sind mit je 8 F-Atomen in Abständen von 2,45–2,90 Å, die K2-Atome mit je 9 nächsten F-Atomen in Abständen von 2,49–3,12 Å umgeben. Die Mittelwerte dieser K–F-Abstände sind etwas kleiner als die Summen der entsprechenden Ionenradien: Für [KF₈] = 2,67 Å gegenüber K–F = 2,84 Å ($r_{\text{K}^{+}} = 1,65$ Å für KZ 8, $r_{\text{F}^{-}} = 1,19$ Å für KZ 6); für [KF₉] = 2,80 Å gegenüber K–F = 2,88 Å ($r_{\text{K}^{+}} = 1,69$ Å für KZ 9). Weitere K–F-Abstände erreichen mit Werten von 3,69 und 3,76 Å schon die Größenordnung kürzester Tl–Tl- (3,72 Å), K–K- (3,89 Å) und K–Tl-Abstände (3,85 und 3,91 Å).

Vergleicht man Mittelwerte der Tl–F-Abstände für die nun vorliegenden Kristallstrukturen der Verbindungen vom Typ M⁺TlF₄ (M⁺ = Li–Cs) mit-

einander, so sieht man, daß diese fast unabhängig von den vorliegenden Koordinationszahlen zwischen 2,16–2,26 Å ($\text{TlF}_3 = 2,27$ Å) liegen. Zum anderen ist zu beobachten, daß in der Reihe der Strukturen der Alkalitetrafluorothallate die KZ von Tl^{3+} gegenüber

F^- mit zunehmendem Radius der Alkaliionen von 8 (TlF_3 , LiTlF_4) über 7 ($\alpha\text{-NaTlF}_4$, KTlF_4) auf KZ 6 (RbTlF_4 , CsTlF_4) abnimmt. In umgekehrter Reihenfolge steigt die KZ der Alkaliionen gegenüber F^- von 4 (Li^+) über 8–9 (Na^+ , K^+) auf KZ 10 (Rb^+ , Cs^+) an.

Abb. 2. Projektion der KTlF_4 -Struktur auf die Grundfläche (00.1) (eingetragene Dezimalzahlen sind die z-Koordinaten der Atome).

Tab. V. Kürzeste Abstände der Atomschwerpunkte in der KTlF_4 -Struktur [Å].

[TlF_7]				[KF_8]		[KF_9]	
$\text{Tl}1_1\text{-F}5_1$	2,02	$\text{Tl}2_1\text{-F}1_1$	2,12	$\text{K}1_1\text{-F}2_1$	2,45	$\text{K}2_1\text{-F}4_1$	2,49
$\text{-F}6_3$	2,19	$\text{-F}8_2$	2,19	$\text{-F}6_2$	2,53	$\text{-F}6_2$	2,51
$\text{-F}3_2$	2,27	$\text{-F}7_1$	2,22	$\text{-F}6_3$	2,57	$\text{-F}5_1$	2,65
$\text{-F}2_3$	2,31	$\text{-F}3_1$	2,25	$\text{-F}5_1$	2,61	$\text{-F}5_3$	2,74
$\text{-F}4_3$	2,32	$\text{-F}4_1$	2,27	$\text{-F}1_3$	2,65	$\text{-F}1_2$	2,82
$\text{-F}8_1$	2,46	$\text{-F}2_1$	2,29	$\text{-F}3_3$	2,81	$\text{-F}8_3$	2,88
$\text{-F}1_1$	2,49	$\text{-F}7_3$	2,32	$\text{-F}7_1$	2,89	$\text{-F}3_2$	2,97
				$\text{-F}2_3$	2,90	$\text{-F}4_2$	3,02
						$\text{-F}7_3$	3,12
Mittel:	2,29	2,23		2,67		2,80	
$\text{F}1_1\text{-F}8_1$	2,58	$\text{F}3_1\text{-F}8_2$	2,73	$\text{F}7_1\text{-F}8_1$	2,51	$\text{Tl}1_1\text{-Tl}2_3$	3,72
$\text{-F}4_3$	2,78	$\text{-F}5_3$	2,95	$\text{-F}4_3$	2,66	$\text{Tl}1_2\text{-Tl}2_1$	3,72
$\text{-F}7_3$	2,83			$\text{-F}1_3$	2,84		
$\text{-F}6_3$	2,89	$\text{F}4_1\text{-F}7_3$	2,66	$\text{-F}8_2$	2,93	$\text{K}1_1\text{-K}2_2$	3,89
$\text{-F}4_1$	2,95	$\text{-F}5_2$	2,95			$\text{K}1_2\text{-K}2_1$	3,89
$\text{F}2_1\text{-F}7_1$	2,54	$\text{F}5_1\text{-F}4_3$	2,94	$\text{F}8_1\text{-F}6_3$	2,63	$\text{K}1_1\text{-Tl}2_3$	3,85
$\text{-F}3_3$	2,59	$\text{-F}3_2$	2,95	$\text{-F}3_3$	2,73	$\text{-Tl}1_3$	3,96
$\text{-F}4_1$	2,69			$\text{-F}7_2$	2,94	$\text{-Tl}1_1$	3,98
$\text{-F}3_1$	2,90	$\text{F}6_1\text{-F}8_2$	2,63				
$\text{-F}6_1$	2,95	$\text{-F}1_2$	2,88			$\text{K}2_1\text{-Tl}1_1$	3,91
						$\text{-Tl}2_2$	3,92
						$\text{-Tl}1_3$	4,00

Die Summe der MAPLE-Werte¹⁰ für die binären Fluoride KF und TiF_3 (1588,0) stimmt mit dem Wert für KTiF_4 (1568,3 kcal/Mol) befriedigend überein ($\Delta = 1,3\%$).

VI. Isotype Verbindungen und Überstrukturvarianten vom KTiF_4 -Typ

Simon-Guinier-Aufnahmen der Verbindungen $\alpha\text{-NaTiF}_4$, AgTiF_4 , NaInF_4 und AgInF_4 lassen sich analog zu KTiF_4 vollständig indizieren (vgl. Tab. I und II). Die trigonalen Gitterkonstanten dieser Verbindungen wurden bereits in einer Kurzveröffentlichung³ mitgeteilt. Von russischen Autoren wurden auch für die Verbindungen KYF_4 ¹¹ und KTbF_4 ¹² dem KTiF_4 -Typ entsprechende Gitterkonstanten angegeben. Weitere Verbindungen vom Formeltyp KLnF_4 ($\text{Ln} = \text{Dy-Lu}$) wurden sowohl von uns anhand von Simon-Guinier-Aufnahmen¹³, als auch durch französische Autoren im Rahmen von Arbeiten über die Systeme KF/ErF_3 ¹⁴ und KF/YbF_3 ¹⁵ z.T. an Einkristallen (KerF_4)¹⁶ untersucht. Die französischen Autoren indizierten Diffraktometeraufnahmen von KerF_4 und KYbF_4 unter Einbeziehung einiger sehr intensitätsschwacher Reflexe, die bei KYbF_4 auch von uns beobachtet, zunächst aber ausgehend von der Voraussetzung, daß in der Reihe der KLnF_4 -Verbindungen Isotypie zum KTiF_4 -Typ vorliegt, unberücksichtigt blieben. Unter Berücksichtigung dieser schwachen Reflexe ergibt sich für die KLnF_4 -Verbindungen die oben

bereits erwähnte größere Elementarzelle mit $Z = 18$ Formeleinheiten, die zuerst von THOMA und KARRAKER⁸ an Einkristallen von NaScF_4 gefunden wurde. Für unsere KTiF_4 -Proben kann durch die hier vorliegende Einkristalluntersuchung die größere trigonale Pseudozelle mit Sicherheit ausgeschlossen werden.

Da einerseits Einkristallaufnahmen genauere Aussagen über die Größe der Elementarzelle erlauben als Pulveraufnahmen, kann zumindest für die Verbindungen NaScF_4 und KerF_4 das Vorliegen größerer Elementarzellen angenommen werden. Für die KerF_4 -Struktur¹⁶ wurde von den französischen Autoren in enger Anlehnung an den CaF_2 -Grundtyp ein vorläufiges Modell für eine mögliche Verteilung der 18 K- und 18 Ti-Atome in der Elementarzelle abgeleitet. Dieses Modell ist jedoch bislang nicht durch Einkristalldaten belegt.

Andererseits ergaben sich weitere Anhaltspunkte für die Tendenz zur Bildung weiterer Überstrukturvarianten vom KTiF_4 -Typ durch eigene Untersuchungen an Einkristallen von TlTmF_4 ¹⁷. Danach kristallisiert TlTmF_4 hexagonal mit $a = 15,48$, $c = 11,92$ Å und $Z = 24$ Formeleinheiten pro Elementarzelle. Weißenberg-Aufnahmen von TlTmF_4 und KTiF_4 lassen Ähnlichkeiten im Grundmuster der Reflexe erkennen.

Herrn Prof. R. HOPPE danke ich für anregende und kritische Diskussionen und für die Unterstützung dieser Untersuchung mit Sachmitteln.

- ¹ R. HOPPE u. Ch. HEBECKER, Z. Anorg. Allg. Chem. **335**, 85 [1965].
- ² R. E. THOMA, G. D. BRUNTON, R. A. PENNEMAN u. T. K. KEENAN, Inorg. Chem. **9**, 1096 [1970].
- ³ Ch. HEBECKER, Naturwissenschaften **60**, 154 [1973].
- ⁴ C. BROSSET, Z. Anorg. Allg. Chem. **235**, 139 [1937].
- ⁵ Ch. HEBECKER, Z. Anorg. Allg. Chem. **412**, 37 [1975].
- ⁶ R. HOPPE u. Ch. HEBECKER, Diplomarbeit Ch. HEBECKER, Münster 1963.
- ⁷ Ch. HEBECKER, Naturwissenschaften **58**, 361 [1971].
- ⁸ R. E. THOMA u. R. H. KARRAKER, Inorg. Chem. **5**, 1933 [1966].
- ⁹ R. D. SHANNON u. C. T. PREWITT, Acta Crystallogr. **B26**, 1046 [1970].
- ¹⁰ R. HOPPE, Advances of Fluorine Chemistry **6**, 387 [1970].

- ¹¹ M. P. BORZENKOVA, G. N. KUZNETSOVA u. A. V. NOVOSELOVA, Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mat. **7**, 242 [1971].
- ¹² L. R. BAZANOVA u. W. P. DORONINA, Neorg. Mat. **8**, 2142 [1972].
- ¹³ Ch. HEBECKER, Naturwissenschaften **60**, 518 [1973].
- ¹⁴ S. ALEONARD, M. LABEAU, Y. LE FUR u. M. F. GORIUS, Mat. Res. Bull. **8**, 605 [1973].
- ¹⁵ M. LABEAU, S. ALEONARD, A. VEDRINE, R. BOUTONNET u. J. C. COUSSEINS, Mat. Res. Bull. **9**, 615 [1974].
- ¹⁶ M. LABEAU, Y. LE FUR u. S. ALEONARD, J. Solid State Chem. **10**, 282 [1974].
- ¹⁷ Ch. HEBECKER u. R. LÖSCH, Naturwissenschaften **62**, 37 [1975].