### **Zur Kenntnis von KCrF**<sub>4</sub> [1], [2]

On KCrF<sub>4</sub> [1], [2]

Dieter Kissel und Rudolf Hoppe\*

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Justus Liebig-Universität, Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

Z. Naturforsch. 42b, 135-141 (1987); eingegangen am 12. September 1986

Preparation, Crystal Structure, MAPLE, SCHLEGEL-Diagrams

KCrF<sub>4</sub> has been prepared as yellowish-green single crystals (by heating of KF, CuF<sub>2</sub>, CrF<sub>3</sub>; Au-tube, 750 °C, 60 d). It crystallizes in the orthorhombic crystal system (Pnma) with: a = 1573.2, b = 743.2, c = 1833.1 pm, Z = 24. The structure shows [Cr<sub>3</sub>F<sub>9</sub>F<sub>62</sub>]<sup>3</sup>--columns along [010]. The Madelung Part of Lattice Energie, MAPLE, is calculated and discussed, along with Effective Columns and Column

The Madelung Part of Lattice Energie, MAPLE, is calculated and discussed, along with Effective Coordination Numbers, ECoN (via Mean Fictive Ionic Radii, MEFIR). The structure is described using SCHLEGEL-diagrams.

### **Einleitung**

Sieht man auf das Ganze, so ist unsere Kenntnis ternärer und insbesondere quaternärer Fluoride des dreiwertigen Chroms mit Alkalimetallen unzureichend. Das gilt insbesondere auch für Fluoride des Formeltyps ACrF<sub>4</sub>.

Hier ist z.B. immer noch unklar, ob LiCrF<sub>4</sub> existiert oder nicht – eine Frage, die deswegen interessiert, weil LiMnF<sub>4</sub> der erste Di-Rutil-Vertreter [3] ist, wie Einkristalldaten belegen. Nach Pulverdaten schließt sich LiCoF<sub>4</sub> [4] an.

Als wir daher bei Versuchen zur Darstellung von KCu<sup>II</sup>[CrF<sub>6</sub>] Einkristalle von KCrF<sub>4</sub> erhielten, dessen Struktur nur unvollständig beschrieben war [1], haben wir die Kristallstruktur unabhängig neu aufgeklärt.

## I. Darstellung der Präparate und Züchtung der Einkristalle

Ausgangsstoffe: CuO, KF und Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O (alle p. a. Merck). KF, CuF<sub>2</sub> (aus CuO im F<sub>2</sub>-Strom) und CrF<sub>3</sub> (durch Zersetzung von (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>[CrF<sub>6</sub>] bei 650 °C im HF-Strom) wurden unter Ar im Verhältnis

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen 0340-5087/87/0200-0135/\$ 01.00/0

1:1:1 innig vermengt und in ein Goldrohr überführt. Dieses wurde sorgfältig zugeschweißt.

Das Bömbchen wurde 60 d bei 750 °C getempert. Die Endtemperatur wurde durch langsames Aufheizen des Ofens innerhalb einer Woche erreicht. Nach dem Tempern wurde die Temperatur binnen 25 Tagen von 750 °C auf 250 °C (etwa 20 °C/d) gesenkt, anschließend wurde abgeschreckt. Man erhielt so ein inhomogenes Reaktionsprodukt. Hiervon erwiesen sich gelbgrüne Einkristalle von nadeligem Habitus als KCrF<sub>4</sub>. Diese sind gegenüber Luftfeuchtigkeit recht beständig.

Außerdem enthielt die Probe grüne Einkristalle unregelmäßiger Form, deren Untersuchung im Gange ist. Aus Einkristallaufnahmen konnten bereits folgende Gitterkonstanten ermittelt werden:  $a = 730 \text{ pm}, b = 990 \text{ pm}, c = 680 \text{ pm}, \beta = 92,5^{\circ}$ . Es liegt die Vermutung nahe, daß es sich hierbei um  $KCu[CrF_6]$  handelt.

### II. Röntgenographische Untersuchungen

Die Einkristalle wurden unter dem Polarisationsmikroskop in, über mit Na getrocknetem, Petroleum ausgesucht. Die Bestimmung der Gitterkonstanten erfolgte an ausgelesenen, zu Pulver fein verriebenen Einkristallen, von denen eine Guinier-de Wolff-Aufnahme (siehe Tab. I) angefertigt wurde. Wir erhielten so:  $a=1573,2(2),\ b=743,3(1)$  und c=1833,1(4) pm. Diese Werte stimmen mit den seinerzeit von Edwards *et al.* [1] ermittelten Werten hinreichend gut überein.

<sup>\*</sup> Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. h.c. R. Hoppe.

Tab. I. Auswertung einer Guinier-de Wolff-Aufnahme von KCrF<sub>4</sub> (CuK<sub> $\alpha$ 1</sub>-Strahlung;  $\lambda = 1,54051$  Å); Vergleichssubstanz T-Quarz: a = 4,913 Å, c = 5,405 Å\*.

h k l	$\sin^2\theta \ 10^3_{\rm calc}$	$\sin^2\theta \ 10^3_{\rm obs}$	$I_{calc}$	$I_{obs}$
0 0 2	7,06	7,05	0,15	<0,5
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	9,46 \ 9,59 \	9,45	5,22 \ 2,76 \	6,5
2 0 2	16,65	16,62	10,00	10,0
0 0 4	28,35	28,32	5,80	4,5
3 0 2	28,64	28,65	6,16	4,5
1 0 4	30,65	30,65	1,61	1,0
0 2 0	42,96	42,97	4,48	3,0
4 0 2	45,33	45,42	2,01	0,8
3 1 3	48,20	48,24	3,95	2,5
3 0 4 0 2 2	49,82 \ 50,02 \	49,91	3,89 $3,14$	5,5
$\begin{smallmatrix}1&2&2\\2&2&0\end{smallmatrix}$	52,42 \\ 52,55 \}	52,50	$\{4,37\}$	7,5

<sup>\*</sup> Bez. weiterer Daten siehe [2].

Zusätzlich wurden Drehkristall-, Weissenberg-((h0l) und (h1l)) sowie Präzessionsaufnahmen ((0kl) (1kl), (hk0) und (hk1)) angefertigt.

Bez. der Einzelheiten der Strukturverfeinerung siehe Tab. II. Tab. III gibt die endgültigen Lage-

parameter und die anisotrop verfeinerten Temperaturfaktoren wieder.

# III. Der Madelunganteil der Gitterenergie, MAPLE [5]

Tab. IV gibt für KCrF<sub>4</sub> die Einzelbeiträge zu MAPLE. Die Übereinstimmung mit der Summe der MAPLE-Werte der binären Fluoride ist sehr gut, die Angleichung chemisch und funktional/koordinativ gleicher Teilchen ebenfalls. Bez. der ausführlichen Diskussion siehe [2].

Erwähnt sei nur, daß der Einfluß des Liganden Cr<sup>3+</sup> im CP(F<sup>-</sup>) auf dessen MAPLE-Wert deutlich ist: F(2), F(4), F(6), F(7), F(8), F(9), F(11), F(13) und F(15) haben je 2 Cr<sup>3+</sup> als Nachbarn – MAPLE-Beiträge von 166 kcal/mol bis 181 kcai/mol –, bei F(1), F(3), F(5), F(10), F(12), F(14), die jeweils ein Cr<sup>3+</sup> zum Nachbarn haben, liegen diese Werte zwischen 124 kcal/mol und 137 kcal/mol.

Tab. V zeigt die Ergebnisse der Berechnung von ECoN und MEFIR [6] für KCrF<sub>4</sub>, sowie die Motive der gegenseitigen Zuordnung.

Tab. II. Kristallographische and analytische Daten von KCrF4

Tab. II. Kristallographische and analytische Daten von KCrF <sub>4</sub> .	
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$Pnma D_{2h}^{16} (Nr. 62)$
Gitterkonstanten (pm)	1: $a = 1573,2(2)$ 2: $a = 1573,3$
1: Guinier-de Wolff-Daten (Standardabweichungen in Klammern)	b = 743.3(1) $b = 743.5$
2: Vierkreisdiffraktometer-Daten	c = 1833,1(4) $c = 1833,0$
Dichte (pyknometrisch bestimmt, $g \cdot cm^{-3}$ )	3,0
Dichte (röntgenographisch, g·cm <sup>-3</sup> )	3,105
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzellen	24
F(000)	1896
Molares Volumen (röntgenographisch, cm³)	53,81
Molares Volumen (Summe der bin. Fluoride, cm <sup>3</sup> )	55,95
Kristallform, -farbe	gelblich grün, nadeliger Habitus
Linearer Absorptionskoeffizient, $\mu(Mo-K_a, cm^{-1})$	40,48
Diffraktometer	Vierkreis (Philips PE 1100)
Strahlung, Monochromator	$Mo-K_a$ , Graphit ( $\lambda = 0.71069 \text{ Å}$ )
Korrekturen der Intensitäten	Polarisations- und Lorentzfaktor,
	Absorptionskorrektur
Meßbereich	$3^{\circ} \le \theta \le 30^{\circ}$
Abtastung, Abtastbreite und -geschwindigkeit	$\omega$ -scan, 3,0°, 0,1°·sec <sup>-1</sup>
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	3279 (von 6792 gemessenen Reflexen)
Lösungsverfahren	Multan 78 [7], Differenzfouriersynthesen
Parameterverfeinerung	"full-matrix" least squares, anisotrope Temperatur-
	faktoren
Anzahl der freien Parameter	183
Nicht berücksichtigte Reflexe $I_o(hkl)$	544 mit $F_o \leq 2\sigma \cdot (F_o)$
$R = \Sigma   F_o  -  F_c  /\Sigma  F_o $	9,02%
$R_{\rm w} = \Sigma \sqrt{\rm w}   F_{\rm o}  -  F_{\rm c}   / \Sigma \sqrt{\rm w}  F_{\rm o} $	5,04%
Wichtungsfaktor w	$\mathbf{w} = 1,4300/[\sigma^2 \cdot (\mathbf{F}_0) + 0.0 \cdot \mathbf{F}_0^2]$

Tab. III. Lageparameter and "anisotrope" Temperaturfaktoren [ $\mathring{A}^2$ ] von KCrF<sub>4</sub> (Pnma), Standardabweichungen in Klammern.

Atom	Lage	x	y	z	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$\mathbf{U}_{13}$	$\mathbf{U}_{12}$
Cr(1)	8d	0,36841(5)	0,9994(1)	0,63120(4)	0,0088(4)	0,0070(5)	0,0086(4)	0,0004(3)	-0,0009(3)	0,0003(4)
Cr(2)	8d	0,13565(5)	0,9980(1)	0,62642(5)	0,0078(4)	0,0075(5)	0,0111(4)	0,0000(4)	0,0007(3)	0,0002(4)
Cr(3)	8d	0,2529(1)	0,9991(1)	0,45319(3)	0,0106(3)	0,0064(3)	0,0085(3)	0,0007(4)	0,0003(3)	0,0009(4)
K(1)	4c	0,9556(1)	0,25	0,5319(1)	0,026(1)	0,020(1)	0,028(1)	0,0	-0.0083(8)	0,0
K(2)	4c	0,4604(1)	0,75	0,4768(1)	0,0252(9)	0,0162(9)	0,0201(9)	0,0	0,0085(7)	0,0
K(3)	4c	0,4316(1)	0,75	0,8193(1)	0,0182(8)	0,0165(9)	0,0189(8)	0,0	0,0017(7)	0,0
K(4)	4c	0,1002(1)	0,75	0,8344(1)	0,0217(8)	0.0127(8)	0,0141(8)	0,0	-0,0034(6)	0,0
K(5)	4c	0,2200(1)	0,75	0,2896(1)	0,0264(9)	0,0208(9)	0,0174(8)	0,0	-0.0051(7)	0,0
K(6)	4c	0,0419(1)	0,25	0,7877(1)	0,0231(9)	0,0191(9)	0,0277(9)	0,0	0,0077(7)	0,0
F(1)	8d	0,4028(2)	0,0404(5)	0,7263(2)	0.018(1)	0.020(2)	0.012(1)	-0.001(1)	-0.005(1)	-0.001(1)
F(2)	8d	0,3356(2)	0,9606(4)	0,5307(1)	0.017(1)	0.020(2)	0,013(1)	-0.004(1)	-0.006(1)	0,004(1)
F(3)	8d	0,4806(2)	0,9632(4)	0,6012(2)	0,010(1)	0.016(2)	0.023(1)	0,003(1)	0,001(1)	0.002(1)
F(4)	8d	0,2516(2)	0.0462(3)	0,6591(1)	0,010(1)	0.013(1)	0.017(1)	-0.003(1)	0,000(1)	0,001(1)
F(5)	8d	0,1015(2)	0,9608(5)	0,7219(2)	0.029(2)	0.020(2)	0,014(1)	0,006(1)	0.007(1)	0,006(1)
F(6)	4c	0,3840(3)	0,25	0,6082(2)	0.021(2)	0,003(1)	0.017(2)	0,0	-0.002(1)	0,0
F(7)	4c	0,1077(3)	0,25	0,6398(2)	0.014(2)	0,010(2)	0.020(2)	0,0	0,004(1)	0,0
F(8)	4c	0,3542(3)	0,75	0,6528(2)	0,020(2)	0,004(2)	0.024(2)	0,0	0,004(1)	0,0
F(9)	4c	0,1645(3)	0,75	0,6117(2)	0.017(2)	0.007(2)	0.024(2)	0,0	0,003(1)	0,0
F(10)	8d	0,0272(2)	0,9593(4)	0,5912(2)	0,011(1)	0.017(2)	0.024(2)	0,002(1)	-0.002(1)	-0.001(1)
F(11)	4c	0,2215(3)	0,75	0,4605(2)	0.020(2)	0,006(2)	0.024(2)	0,0	0,006(1)	0,0
F(12)	8d	0,3362(2)	0,9425(4)	0,3852(2)	0,019(1)	0,010(1)	0,018(1)	-0.003(1)	0,004(1)	-0.001(1)
F(13)	8d	0,1691(2)	0,0483(4)	0,5268(1)	0,016(1)	0,016(2)	0,009(1)	0,002(1)	0,002(1)	0,002(1)
F(14)	8d	0,1720(2)	0.0189(4)	0,3812(2)	0,028(1)	0.021(2)	0.017(1)	-0.005(1)	-0.012(1)	0.011(2)
F(15)	4c	0,2853(3)	0,25	0,4485(2)	0,023(2)	0,008(2)	0,025(2)	0,0	0,011(1)	0,0

Der "anisotrope" Temperaturfaktor hat die Form:  $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + \cdots + 2U_{12}hka^*b^*)]$ .

Teilchen	binär	ternär	Δ	ΣΔ		
$Cr^{3+}(1)$	$1/3 \times 1079,8$	$1/3 \times 1029,7$	1/3 × 50,1	16,7		
$Cr^{3+}(2)$	$1/3 \times 1079,8$	$1/3 \times 1045,9$	$1/3 \times 33,9$	11,3		
$Cr^{3+}(3)$	$1/3 \times 1079,8$	$1/3 \times 1044,3$	$1/3 \times 35,5$	11,8		
$K^+(1)$	$1/6 \times 108,4$	$1/6 \times 119,5$	$1/6 \times -11,1$	-1,9		
$K^{+}(2)$	$1/6 \times 108,4$	$1/6 \times 107,8$	$1/6 \times 0,6$	0,1		
$K^{+}(3)$	$1/6 \times 108,4$	$1/6 \times 134,2$	$1/6 \times -25,8$	-4,3		
$K^{+}(4)$	$1/6 \times 108,4$	$1/6 \times 126,8$	$1/6 \times -18,4$	-3,1		
$K^{+}(5)$	$1/6 \times 108,4$	$1/6 \times 117,6$	$1/6 \times - 9,2$	-1,5		
$K^{+}(6)$	$1/6 \times 108,4$	$1/6 \times 120,9$	$1/6 \times -12,5$	-2,1		
$F^{-}(1)$ (KF)	$1/3 \times 108,4$	$1/3 \times 128,7$	$1/3 \times -20,3$	-6,8		
$F^-(2)$ (CrF <sub>3</sub> )	$1/3 \times 158,6$	$1/3 \times 180,6$	$1/3 \times -22,0$	-7,3		
$F^{-}(3)$ (CrF <sub>3</sub> )	$1/3 \times 158,6$	$1/3 \times 137,0$	$1/3 \times 21,6$	7,2		
$F^-(4)$ (CrF <sub>3</sub> )	$1/3 \times 158,6$	$1/3 \times 175,4$	$1/3 \times -16,8$	-5,6		
$F^{-}(5)$ (CrF <sub>3</sub> )	$1/3 \times 158,6$	$1/3 \times 128,9$	$1/3 \times 29,7$	9,9		
$F^{-}(6)$ (CrF <sub>3</sub> )	$1/6 \times 158,6$	$1/6 \times 179,4$	$1/6 \times -20.8$	-3,5		
$F^{-}(7)$ (CrF <sub>3</sub> )	$1/6 \times 158,6$	$1/6 \times 165,7$	$1/6 \times - 7,1$	-1,2		
$F^{-}(8)$ (CrF <sub>3</sub> )	$1/6 \times 158,6$	$1/6 \times 175,2$	$1/6 \times -16,6$	-2,8		
$F^{-}(9)$ (CrF <sub>3</sub> )	$1/6 \times 158,6$	$1/6 \times 176,2$	$1/6 \times -17,6$	-2,9		
$F^{-}(10)$ (KF)	$1/3 \times 108,4$	$1/3 \times 127,2$	$1/3 \times -18,8$	-6,3		
$F^{-}(11)$ (Cr $F_{3}$ )	$1/6 \times 158,6$	$1/6 \times 174,1$	$1/6 \times -15,5$	-2,6		
$F^{-}(12) (CrF_3)$	$1/3 \times 158,6$	$1/3 \times 130,7$	$1/3 \times 27,9$	9,3		
$F^{-}(13)$ (CrF <sub>3</sub> )	$1/3 \times 158,6$	$1/3 \times 172,4$	$1/3 \times -13,8$	-4,6		
$F^{-}(14)$ (KF)	$1/3 \times 108,4$	$1/3 \times 124,2$	$1/3 \times -15,8$	-5,3		
$F^{-}(15) (CrF_3)$	$1/6 \times 158,6$	$1/6 \times 172,2$	$1/6 \times -13,6$	-2,3		
Σ	1771	1770		2,0		

Tab. IV. Der Madelunganteil der Gitterenergie, MAPLE, von KCrF<sub>4</sub>, Werte in kcal/mol.

	F(1)	F(2)	F(3)	F(4)	F(5)	F(6)	F(7)	F(8)	F(9)	F(10)	F(11)	F(12)	F(13)	F(14)	F(15)	CN	(Katio ECoN	n/F <sup>-</sup> ) MEFIR*
Cr(1)	1/1 185,7	1/1 193,5	1/1 186,8	1/1 193,9	-	1/2 192,5	-	1/2 190,8	-	-	-	-	-	-	-	6	5,9	57,72
Cr(2)	-	-	-	1/1 195,2	1/1 185,2	-	1/2 194,0	-	1/2 191,7	1/1 184,7	-	-	1/1 193,6	-	-	6	5,8	57,81
Cr(3)	-	1/1 194,7	Η	-	-	-	-	-	-	-	1/2 192,1	1/1 185,7	1/1 192,1	1/1 183,9	1/2 193,5	6	5,8	57,29
K(1)	-	-	_	-	-	-	1/1 310,4	-	1/1 324,0	2/1 + 2/1 266,8 275,4		-	2/1 315,0	2/1 325,0	-	11	7,6	147,9
K(2)	-	2/1 269,8	2/1 + 2/1 272,9 279,5	-	-	1/1 290,2	-	_	-	-	-	2/2 294,7	-	-	-	9	8,7	146,3
K(3)	2/1 278,7	-	-	-	2/1 318,9	-	-	1/1 328,6	-	2/1 271,5	-	-	-	2/1 262,6	-	9	6,7	140,6
K(4)	-	-	2/1 272,8	-	2/1 259,0	-	-	-	-	-	-	2/1 266,3	-	-	1/1 276,0	7	6,8	134,0
K(5)	2/1 274,0	-	-	2/1 286,6	-	-	-	-	-	-	1/1 313.3		-	2/1 271,7	-	9	8,4	148,7
K(6)	2/1 269,8	-	2/1 310,2	-	2/1	1/1 313,2	1/1 290,2	-	-	-	-	2/1 298,6	-	-	-	10	8,0	145,2
CN	4	3	5	3	4	4	4	3	3	4	4	5	3	4	3			
F <sup>-</sup> /Kation ECoN MEFIR $(F^{-}/\Sigma)^{\circ}$	3,9 129,6	-,-	4,6 133,4	3,0 134,9		. , .		,		4,0 128,8	3,7 134,5	,	2,9 137,1	,				
ECoN MEFIR		11,1 133,2	9,6 134,4							8,3 131,2	12,3 133,4		11,3 135,6		,			

Tab. V. Motive der gegenseitigen Zuordnung, ECoN, MEFIR bei KCrF<sub>4</sub> (Abstände in pm).

### IV. Strukturbeschreibung

Dem Aufbau liegt gemäß  $K(1)\cdots K(6)Cr(1)_2\cdots Cr(3)_2F(1)_2\cdots F(5)_2F(6)\cdots F(9)F(10)_2F(11)F(12)_2\cdots F(14)_2F(15)$  das Dreifache der Bruttozusammensetzung zugrunde (Z=24). Der ungewöhnlich komplizierte kristallographische Aufbau überrascht. Akzeptiert man angesichts des Reichtums an  $F^-$  die Koordinationszahl 8 für  $K^+$  und natürlich 6 für  $Cr^{3+}$ , so hätte je die Hälfte der Anionen die CN 3 bzw. 4 gegenüber den Kationen. Dementsprechend könnte der Aufbau einfacher sein. Tatsächlich hat  $K^+$  Werte der CN zwischen 7 und 11, vgl. Tab. V.

#### Primärstruktur

Nach Abb. 1 sind die Koordinationspolyeder (CP) um Cr<sup>3+</sup> fast reguläre Oktaeder. Die CP(K) sind irregulär, siehe Abb. 2.

Bei K(2) und K(3) spannen eine 4- und eine 5-Ecksfläche das CP auf, analog bei K(6) bzw. K(1), doch sind hier eine bzw. zwei Flächen zusätzlich bekappt. Das CP von K(5) ist ein verzerrter Würfel, dessen eine Fläche bekappt ist, das von K(4) wird von einer 3- und einer 4-Ecksfläche aufgespannt (Einzelheiten siehe Abb. 2).

### Sekundär- und Tertiärstruktur

Aus den Abständen d(Cr-Cr) und den Winkeln Cr-Cr-Cr (siehe Abb. 3) folgt, daß je ein CP der 3 unterschiedlichen Cr gemeinsam ein cis-Ecken-verknüpftes Tripel bilden, dessen "Gürtel-Ebene" annähernd senkrecht zu [010] liegt. Nach Abb. 5 sind diese längs [010] zu einem Einer-Tripel-Zweifachstrang gestapelt. Diese längs [010] verlaufenden Tripel-Stränge sind nach dem Prinzip einer dichtesten Packung angeordnet, jeder von ihnen ist von 6 gleichartigen umgeben. Die unterschiedlichen K<sup>+</sup> sind in die Lücken eingelagert. Wobei die erwähnten, unterschiedlichen CP(K) aufgespannt werden.

<sup>\*</sup> Aus den nach dem ECoN-Konzept [6] gewichteten Abstandsmitteln d(Cr-F) bzw. d(K-F) folgen mit r(F(1)) = r(F(4)) = r(F(8)) = r(F(11)) = r(F(13)) = r(F(15)) = 130,0 pm, r(F(2)) = r(F(9)) = 128,5 pm, r(F(3)) = 132,0 pm, r(F(6)) = r(F(7)) = r(F(10)) = r(F(10)) = r(F(14)) = 131,0 pm und r(F(12)) = 133,0 pm (Shannon [8]) als Startwerte:  $r(Cr^{3+}(1)) = 56,9$  pm,  $r(Cr^{3+}(2)) = 57,0$  pm,  $r(Cr^{3+}(3)) = 56,6$  pm,  $r(K^+(1)) = 146,8$  pm,  $r(K^+(2)) = 145,1$  pm,  $r(K^+(3)) = 139,4$  pm,  $r(K^+(4)) = 133,3$  pm,  $r(K^+(5)) = 147,5$  pm und  $r(K^+(6)) = 143,9$  pm.  $r(F^-/\Sigma)$  bedeutet, daß hier die Summe aller Nachbarn berücksichtigt wird.

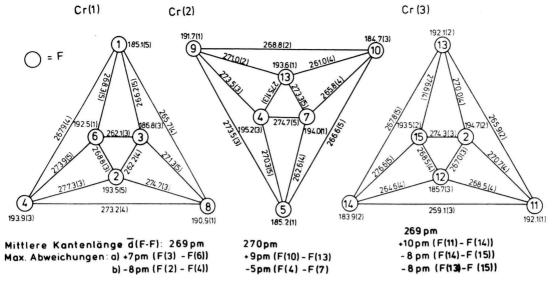


Abb. 1. SCHLEGEL-Projektionen der CP um die verschiedenen Cr³+ bei KCrF₄; Abstände mit Standardabweichungen in pm.

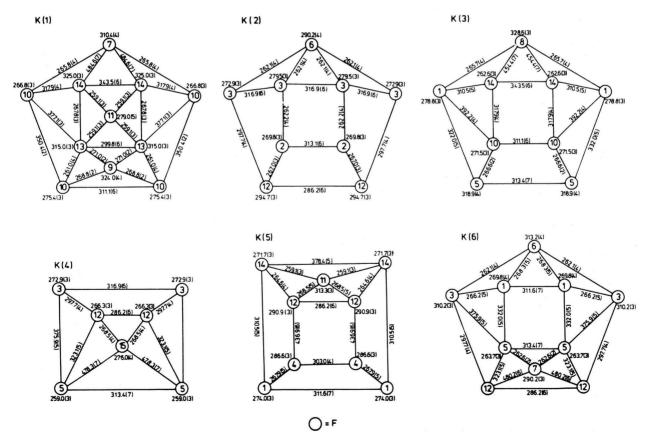


Abb. 2. SCHLEGEL-Projektionen der CP um die verschiedenen  $K^+$  bei  $KCrF_4$ ; Abstände mit Standardabweichungen in pm.

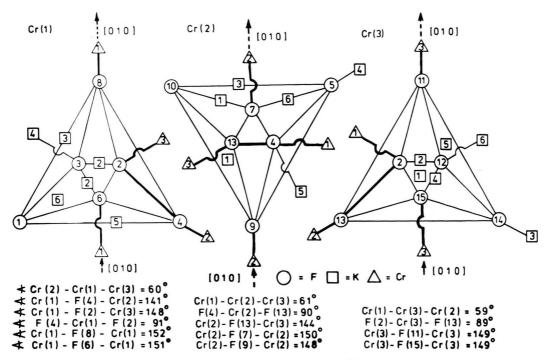


Abb. 3. SCHLEGEL-Diagramme der CP um die verschiedenen Cr3+ bei KCrF4.

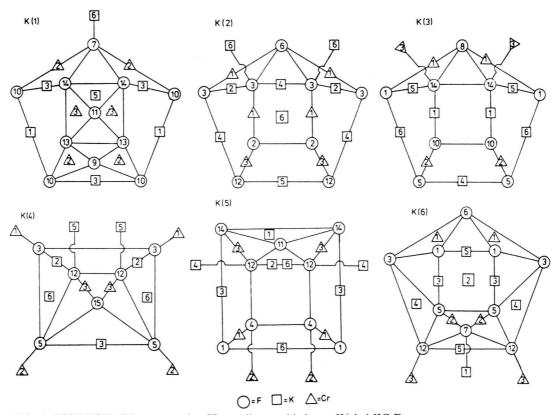


Abb. 4. SCHLEGEL-Diagramme der CP um die verschiedenen K+ bei KCrF4.

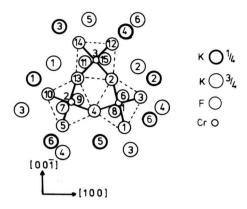


Abb. 5. Projektion eines Oktaedertripels  $([Cr_3F_9F_{6:2}]^{3-}$ Einheit) auf [010], mit den umgebenden Kaliumatomen – vgl. unvollständige Abbildung in [1].

Von diesen bilden die CP(K(1)) und CP(K(2)) jeweils eine Zweier-Einfachkette (Abb. 4), die längs [010] verlaufen. Alle anderen CP(K) sind nicht mit ihresgleichen verknüpft.

### Schlußbemerkung

Mit weiteren Versuchen zur Darstellung von  $KCu^{II}[CrF_6]$  in Form von Einkristallen sind wir beschäftigt.

Wir danken dem Fonds der Chemie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die liebenswürdige Unterstützung mit Sachmitteln. Die Sammlung der Vierkreisdiffraktometerdaten erfolgte durch Herrn Dr. M. Serafin. Die Rechnungen wurden am HRZ der Universität Gießen durchgeführt.

<sup>[1]</sup> J. C. Dewan und A. J. Edwards, J. Chem. Commun. 1977, 533.

<sup>[2]</sup> D. Kissel, Teil der Dissertation, Gießen.

<sup>[3]</sup> K.-H. Wandner und R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. (1986), im Druck.

<sup>[4]</sup> T. Fleischer und R. Hoppe, Z. Naturforsch. 37b, 1132 (1982).

<sup>[5]</sup> R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. 283, 196 (1956);Angew. Chem. 78, 52 (1966); Angew. Chem. 82, 7

<sup>(1970);</sup> Adv. Fluor. Chem. **6**, 387 (1970); Izvještaj Jugoslav. Centr. Krist. **8**, 21 (1973), "Crystal Structure and Chemical Bonding in Inorganic Chemistry", S. 127–161, Amsterdam 1975.

<sup>[6]</sup> R. Hoppe, Z. Kristallogr. 150, 23 (1979).

<sup>[7]</sup> P. Main, E. E. Hull, L. Lessinger, L. Germain und J.-P. Declerq, Universities of York, England, and Louvain, Belgium 1978.

<sup>[8]</sup> R. D. Shannon, Acta Crystallogr. A 32, 751 (1976).