

Zur Rutilverwandtschaft:

Über neue Fluoride des Typs $\text{LiM}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{F}_6$

mit $\text{M}^{\text{III}} = \text{Co}, \text{Ni}$ und $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}$ [1]

On New Fluorides of the Type $\text{LiM}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{F}_6$ with

$\text{M}^{\text{III}} = \text{Co}, \text{Ni}$ and $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}$ [1]

Thomas Fleischer und Rudolf Hoppe*

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Justus-Liebig-Universität Gießen,
D-6900 Gießen

Z. Naturforsch. **37b**, 988–994 (1982); eingegangen am 23. Februar 1982

Fluorides, Rutile Type Structure

By pressure fluorination in monel autoklaves samples of LiCuCoF_6 (rutile type structure), LiMgCoF_6 , LiNiCoF_6 and LiZnCoF_6 (trirutile type structure), LiCdCoF_6 , LiCaCoF_6 , LiCaNiF_6 and LiSrNiF_6 (LiCaAlF_6 -type [2] structure), LiSrCoF_6 (LiSrFeF_6 -type structure [3]) and LiBaCoF_6 (LiBaCrF_6 -type structure [4]) were synthesised for the first time. The Madelung Part of Lattice Energie, MAPLE, is studied and discussed. By magnetic measurements we obtained new information on the structure of fluorotrutile.

Wie in einer vorangehenden Arbeit [2] begründet, interessieren wir uns für Fluoride des Typs $\text{LiM}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{F}_6$. Von diesen sind jene, bei denen $\text{M}^{\text{III}} \text{Co}^{3+}$ oder Ni^{3+} ist, präparativ schwer zugänglich. Das hängt damit zusammen, daß CoF_3 bereits ab 400 °C thermische Zersetzung (auch unter verdünntem Fluor) erleidet und NiF_3 noch unbekannt ist. Zum anderen sind Ausgangsverbindungen, welche die Komponenten (z.B. Li, Zn und Co) bereits atomar vermischt im entsprechenden Verhältnis enthalten, bislang nicht bekannt, z. B. hier LiZnCoO_3 oder $\text{Li}_2\text{Zn}_2\text{Co}_2\text{O}_6$. Wegen der Reaktionsträgheit der Fluoride MF_2 , also z.B. SrF_2 oder MgF_2 einerseits, und der bei direkter Fluorierung möglichen und stets auch auftretenden Nebenreaktionen (hier: Bildung von LiCoF_4 [1] und MF_2) andererseits, versprach nur die *Druckfluorierung*, den Zugang zu diesen neuen Fluoriden zu eröffnen.

I. Darstellung der Proben

Bez. der Ausgangsstoffe, der Darstellungsbedingungen, der Analysenwerte für F^- und der Dichten vgl. Tab. I.

Die eingesetzten Komponenten wurden nach den üblichen Methoden dargestellt und durch Pulverdaten nach Guinier-de Wolff charakterisiert. Es wurden jeweils 0,5 bis 1 g des Gemenges eingesetzt. Ausgesprochen schwierig erwies sich die Darstellung

von LiCaNiF_6 und LiSrNiF_6 ; hier bereitete die Bildung von CaNiF_5 bzw. SrNiF_5 [1] Schwierigkeiten. Konnte man deren Bildung unterdrücken, so entstand andererseits Li_3NiF_6 [5]. Damit hängt zusammen, daß unsere ‚besten‘ Präparate zwar frei von diesen Nebenprodukten waren, dann jedoch stets geringfügige Beimengungen von gelbem NiF_2 enthielten. Damit dürfte auch zusammenhängen, daß uns die Darstellung von z.B. $\text{Li}^{\text{I}}\text{Ni}^{\text{II}}\text{Ni}^{\text{III}}\text{F}_6$ bislang nicht gelang.

Bei den analogen Fluoriden mit Co^{III} traten diese Komplikationen nur bei $\text{LiNi}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{F}_6$ auf.

II. Eigenschaften der Proben

Alle hier dargestellten Verbindungen wurden ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Co}$) als leuchtend *himmelblaue* bzw. ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Ni}$) *dunkelreihbraune* Pulver erhalten. LiNiCoF_6 sieht wie CsNiCoF_6 [6] freilich schwarzbraun aus, LiCuCoF_6 ist ockerfarben. An feuchter Luft findet durch Hydrolyse Zersetzung statt, bei den Proben mit Ni^{3+} schneller als bei jenen mit Co^{3+} . Die Zersetzungsprodukte sehen gelb (Ni) bzw. hellbraun (Co) aus.

III. Vertreter des LiCaAlF_6 -Typs

A. *Röntgenaufnahmen nach Guinier-de Wolff*. $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$, Eichsubstanz T-Quarz ($a = 4,91304$, $c = 5,40463$ Å), zeigen, daß LiCaCoF_6 , LiCdCoF_6 , LiCaNiF_6 und LiSrNiF_6 mit LiCaAlF_6 (R.G. P $\bar{3}$ 1c) [2] isotyp sind, vgl. hierzu auch die Tab. II. Alle hier erhaltenen Fluoride bilden sich aus den binären Komponenten, setzt man für noch unbekanntes

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. R. Hoppe.
0340-5087/82/0800-0988/\$ 01.00/0

Tab. I. Versuchsführung, Fluoranalysen und Dichten.

Verbindung	Versuchsführung	F _{ber.} [%]	F _{gef.} [%]	d _{pyk} [g·cm ⁻³]	d _{r6} [g·cm ⁻³]
LiCuCoF ₆	Fluorierung von LiCl, CuF ₂ und [Co(NH ₃) ₆]Cl ₃ (p _{F2} = 100 bar, 450 °C, 1 d)	46,83	46,8	4,06	4,09
LiNiCoF ₆	Fluorierung von LiCl, [Ni(NH ₃) ₆]Cl ₂ , [Co(NH ₃) ₆]Cl ₃ (p _{F2} = 150 bar, 480 °C, 1 d)	47,90	47,8	4,10	4,12
LiZnCoF ₆	Fluorierung von LiCl, Zn F ₂ und [Co(NH ₃) ₆]Cl ₃ (p _{F2} = 150 bar, 500 °C, 1 d)	46,48	46,5	4,15	4,17
LiMgCoF ₆	Fluorierung von LiCl, MgF ₂ und [Co(NH ₃) ₆]Cl ₃ (p _{F2} = 150 bar, 550 °C, 1 d)	55,38	55,6	3,53	3,55
LiCaCoF ₆	Fluorierung von LiCl, CaF ₂ und [Co(NH ₃) ₆]Cl ₃ (p _{F2} = 100 bar, 500 °C, 8 h)	51,83	51,9	3,29	3,31
LiCdCoF ₆	Fluorierung von LiCl, CdF ₂ und [Co(NH ₃) ₆]Cl ₃ (p _{F2} = 100 bar, 450 °C, 9 h)	39,00	39,1	4,52	4,55
LiSrCoF ₆	Fluorierung von LiCl, SrF ₂ und [Co(NH ₃) ₆]Cl ₃ (p _{F2} = 100 bar, 500 °C, 1 d)	42,62	42,7	3,71	3,76
LiBaCoF ₆	Fluorierung von LiCl, BaF ₂ und [Co(NH ₃) ₆]Cl ₃ (p _{F2} = 150 bar, 550 °C, 1 d)	35,94	36,1	4,40	4,42
LiCaNiF ₆	Fluorierung von LiCl, CaF ₂ und [Ni(NH ₃) ₆]Cl ₂ (p _{F2} = 150 bar, 440 °C, 2 d)	51,88	—	—	3,38
LiSrNiF ₆	Fluorierung von LiCl, SrF ₂ und [Ni(NH ₃) ₆]Cl ₂ (p _{F2} = 150 bar, 480 °C, 2 d)	42,65	—	—	3,78

Tab. II. Gitterkonstanten, Molvolumina und Fluorparameter ($d(\text{Co}^{3+}-\text{F}^-) = 1,87$ bzw. $d(\text{Ni}^{3+}-\text{F}^-) = 1,84$ Å).

Verbindung	a [Å]	c [Å]	Z	MV _{quat.} [cm ³]	ΣMV _{bin.} [cm ³]	ΔMV [%]	x _F	y _F	z _F
LiCaCoF ₆	5,1024(3)	9,783(1)	2	66,41	63,47	4,4	0,3696	0,0259	0,1417
LiCdCoF ₆	5,0860(2)	9,5181(5)	2	61,14	62,50	2,6	0,3667	0,0229	0,1406
LiCaNiF ₆	5,0600(2)	9,7447(9)	2	65,09	62,32 ^a	4,3	0,3696	0,0259	0,1417
LiSrNiF ₆	5,1241(5)	10,341(1)	2	70,66	67,12 ^a	5,0	0,3755	0,0319	0,1438

^a Die Werte für „NiF₃“ wurden entsprechenden Überlegungen der Dissertation H. Henkel, Gießen 1968, entnommen.

NiF₃ einen früher abgeleiteten [7] Wert ein, unter Volumenzunahme.

Der LiCaAlF₆-Typ ist dadurch charakterisiert, daß in der trigonalen Elementarzelle Li⁺ (1/3, 2/3, 1/4), Ca²⁺ (0, 0, 0) und Al³⁺ (2/3, 1/3, 1/4) parameterfreie Punktlagen besetzen und die Position von F⁻ (x, y, z) drei freie Parameter aufweist. Nimmt man an, daß Al³⁺ oktaedrisch von 6 F⁻ umgeben ist, so kann man bei Vorgabe des Abstandes, in unserem Falle $d(\text{Co}^{3+}-\text{F}^-) = 1,87$ Å bzw. $d(\text{Ni}^{3+}-\text{F}^-) = 1,84$ Å, vgl. [2], mit Hilfe der Gitterkonstanten die Werte für x, y, z abschätzen, siehe Tab. II. Geschätzte und hiermit berechnete Intensitäten stimmen im Verlauf gut überein.

B. Zur Überprüfung unserer Annahmen haben wir außerdem jeweils den Madelunganteil der Gitterenergie, MAPLE [8–11] berechnet und mit der Summe der MAPLE-Werte der binären Komponenten verglichen, siehe Tab. III.

Tab. III. Vergleich der gefundenen MAPLE-Werte (MAPLE_{quat.}) mit der Summe der binären Komponenten (ΣMAPLE_{bin.}).

Verbindung	MAPLE _{quat.} [kcal/mol]	ΣMAPLE _{bin.} kcal/mol]	Δ [%]
LiCaCoF ₆	2560	2559	0,0
LiCdCoF ₆	2576	2569	0,3
LiCaNiF ₆	2577	2575 ^a	0,1
LiSrNiF ₆	2531	2535 ^a	0,2

^a Vgl. Tab. IV.

Der MAPLE-Wert für NiF₃ (1579 kcal/mol) wurde aus MAPLE für SrNiF₅, Li₃NiF₆ [5] und den bekannten Vertretern des kubischen Elpasolith-Typs, A₂BNiF₆ [12], abgeleitet, vgl. Tab. IV. Die Übereinstimmung ist ausgesprochen gut und belegt unabhängig von den Intensitätsdaten die Plausibilität unserer Annahmen bez. des Abstandes $d(\text{Co}^{3+}-\text{F}^-)$ bzw. $d(\text{Ni}^{3+}-\text{F}^-)$ und der oktaedrischen Umgebung von M^{III}.

Verbindung	MAPLE _{gef.}	—	$\Sigma \text{MAPLE}_{\text{bin.}}$	= MAPLE (NiF_3) ^a
Cs_2KNiF_6	2182,0	—	603,9	= 1578,1
Rb_2KNiF_6	2198,0	—	628,0	= 1570,0
$\text{Rb}_2\text{NaNiF}_6$	2257,6	—	662,2	= 1585,4
CsNiNiF_6	2572,2	—	998,4	= 1583,7
RbNiNiF_6	2577,6	—	1001,0	= 1576,6
SrNiF_5	2246,5	—	665,7	= 1580,8
				gemittelt: 1579,0

Tab. IV. Werte für MAPLE (NiF_3)^a aus bekannten Hexafluoroniccolaten(III) [in kcal/mol].

$\Sigma \text{MAPLE}_{\text{bin.}}$ ist hier die Summe der MAPLE-Werte der Partner AF bzw. MF_2 , z. B. 2 MAPLE (CsF) + MAPLE(KF)

IV. Trirutile

Wie die Tabn. V–VII zeigen, liegen bei LiZnCoF_6 , LiMgCoF_6 und LiNiCoF_6 Trirutile vor, siehe auch Tab. VIII.

Für die Verteilung der Kationen bei einem Trirutil (R. G. P 4₂/mmm) gibt es drei Möglichkeiten:

I. Li^+ besetzt die Punktlage (2a); M^{II} und M^{III} besetzen, statistisch verteilt, (4e).

II. Die Punktlage (2a) wird von M^{III} besetzt; dafür sind Li^+ und M^{2+} statistisch verteilt auf (4e).

III. M^{II} besetzt (2a) und Li^+ sowie M^{III} sind statistisch auf (4e) verteilt.

Die bislang vorliegenden Untersuchungen anderer Autoren [13, 14], z. B. magnetische Messungen und solche mit Hilfe der Mössbauerspektroskopie, aber auch röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen haben bislang in keinem Falle eine eindeutige Entscheidung zugunsten einer der Möglichkeiten zugelassen.

Es sollte jedoch möglich sein, bei den Fluoriden LiZnCoF_6 und LiMgCoF_6 aufgrund magnetischer Messungen festzulegen, welche der drei Möglichkei-

ten hier vorliegt. Mit den zum LiCaAlF_6 -Typ gehörenden, chemisch ähnlichen Fluoriden LiCaCoF_6 und LiCdCoF_6 hat man diesbezüglich ausgezeichnete Vergleichssubstanzen.

Tab. VI. Auswertung einer Guinier-de-Wolff-Aufnahme von LiNiCoF_6 ($\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung)^a.

h	k	l	$10^3 \cdot \sin^2 \theta_{\text{calc}}$	$10^3 \cdot \sin^2 \theta_{\text{obs}}$	I_{obs}	I_{calc}
0	0	2	28,84	28,83	3	1,8
1	0	1	35,12	35,14	6	5,2
1	1	0	55,82	55,85	20	26,8
1	1	1	63,03	—	—	0,4
1	1	2	84,65	84,80	3	2,6
1	0	3	92,79	92,89	9	10,3
2	0	0	111,63	—	1	0,6
0	0	4	115,35	—	—	0,2
1	1	3	120,70	120,76	11	12,6
2	1	0	139,54	139,54	6	5,4
2	0	2	140,47	—	—	0,4
2	1	1	146,75	146,69	2	1,9
2	1	2	168,38	—	—	0,2
1	1	4	171,17	170,98	1	1,1
2	1	3	204,43	204,49	18	19,7
1	0	5	208,15	—	—	0,3
2	2	0	223,26	223,30	8	9,3

^a Bez. weiterer Werte vgl. [1].

Tab. V. Auswertung einer Guinier-de-Wolff-Aufnahme von LiZnCoF_6 ($\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung)^a.

h	k	l	$10^3 \cdot \sin^2 \theta_{\text{calc}}$	$10^3 \cdot \sin^2 \theta_{\text{obs}}$	I_{obs}	I_{calc}
0	0	2	28,24	28,25	4	1,3
1	0	1	34,82	34,78	8	3,5
1	1	0	55,52	55,61	20	30,7
1	1	1	62,59	—	—	0,0
1	1	2	83,77	83,78	3	0,7
1	0	3	91,32	91,38	12	11,9
2	0	0	111,05	111,04	2	0,8
0	0	4	112,99	—	—	0,0
1	1	3	119,08	119,17	11	11,4
2	1	0	138,81	138,82	7	3,9
2	0	2	139,30	—	—	0,2
2	1	1	145,87	145,89	3	5,9
2	1	2	167,06	—	—	0,0
1	1	4	168,52	168,36	1	0,2
2	1	3	202,37	202,45	15	23,3
1	0	5	204,32	—	—	0,2
2	2	0	222,10	222,00	9	7,8

^a Bez. weiterer Werte vgl. [1].

Tab. VII. Auswertung einer Aufnahme nach Guinier-de Wolff von LiMgCoF_6 ($\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung)^a.

h	k	l	$10^3 \cdot \sin^2 \theta_{\text{calc}}$	$10^3 \cdot \sin^2 \theta_{\text{obs}}$	I_{obs}	I_{calc}
0	0	2	28,97	29,00	5	6,2
1	0	1	35,23	35,27	11	18,5
1	1	0	55,98	56,01	20	26,2
1	1	1	63,22	—	—	0,0
1	1	2	84,95	85,04	5	4,6
1	0	3	93,17	93,25	6	5,8
2	0	0	111,96	—	—	0,1
0	0	4	115,88	—	—	0,5
1	1	3	121,16	121,22	16	18,8
2	1	0	139,95	139,97	8	6,5
2	0	2	141,00	141,01	1	1,6
2	1	1	147,19	147,31	3	3,9
2	1	2	168,92	—	—	0,0
1	1	4	171,86	171,90	2	1,4
2	1	3	205,13	205,12	17	21,0
1	0	5	209,06	209,01	1	1,6
2	2	0	223,92	223,86	8	8,1

^a Bez. weiterer Werte vgl. [1].

Verbindung	a [Å]	c [Å]	Z	$MV_{\text{quat.}}$ [cm ³]	$\Sigma MV_{\text{rö.}}$ [cm ³]	ΔMV [%]
LiZnCoF_6	4,6238(4)	9,166(1)	2	59,01	59,80	1,3
LiMgCoF_6	4,6039(3)	9,0508(7)	2	57,80	58,49	1,2
LiNiCoF_6	4,6107(3)	9,0711(1)	2	58,10	59,03	1,6

Tab. VIII. Gitterkonstanten und Molvolumina von LiZnCoF_6 , LiMgCoF_6 und LiNiCoF_6 .

V. Magnetische Messungen

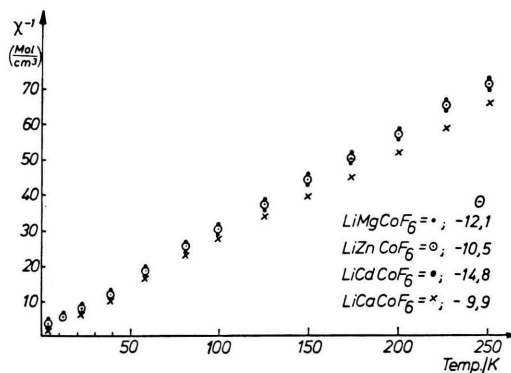
Tab. IX zeigt unsere magnetischen Messungen, vgl. auch Abb. 1, an LiMgCoF_6 sowie LiZnCoF_6 (und zum Vergleich: LiCdCoF_6 und LiCaCoF_6). Diese zeigen:

Die magnetischen Eigenschaften dieser beiden Trirutile entsprechen weitgehend dem magnetischen Verhalten der beiden Vertreter des LiCaAlF_6 -Typs. Man darf daher ohne Willkür annehmen, daß auch die strukturelle Situation vergleichbar ist. Vom LiCaAlF_6 -Typ aber ist gesichert, daß M^{3+} nicht in statistischer Verteilung vorliegt. Vielmehr sind die Oktaeder $[\text{M}^{\text{III}}\text{F}_6]$ voneinander ‚isoliert‘. Stärkere, nämlich direkte Austauschwechselwirkungen über Brücken wie $\text{Co}^{3+}-\text{F}^--\text{Co}^{3+}$ sind daher ausgeschlossen. Durch die niedrigen Werte für θ wird dieser Befund noch einmal bestätigt.

Daher darf man annehmen, daß bei LiMgCoF_6 und LiZnCoF_6 Co^{3+} , zumal auch hier die Werte von θ ähnlich sind, voneinander ‚isolierte‘ Oktaeder $[\text{CoF}_6]$ bildet. Das ist nur möglich, wenn im Trirutil die Möglichkeit II vorliegt, also Co^{3+} die Position (2a) besetzt.

Tab. IX. μ_{eff} -Werte von Fluorocobaltaten(III) mit ‚isolierten‘ Baugruppen $[\text{CoF}_6]^{3-}$.

T/K	LiCaCoF_6	LiCdCoF_6	LiZnCoF_6	LiMgCoF_6	LiNiCoF_6
251,3	5,60	5,40	5,35	5,28	5,20
227,2	5,60	5,40	5,35	5,24	5,13
201,1	5,60	5,39	5,35	5,24	5,04
174,3	5,60	5,35	5,30	5,20	4,96
150,4	5,57	5,33	5,27	5,16	4,91
126,2	5,53	5,28	5,23	5,14	4,96
100,4	5,48	5,22	5,19	5,09	5,45
90,9	—	—	—	—	5,17
86,9	—	—	—	—	4,67
81,4	5,37	5,08	5,11	5,02	4,25
72,5	—	—	—	—	3,72
59,0	5,27	4,98	5,07	4,98	3,24
49,3	—	—	—	—	2,93
39,3	5,13	4,76	4,92	4,98	2,62
22,4	4,91	4,43	4,49	4,53	2,03
12,4	—	—	—	—	1,57
3,8	3,43	2,53	2,17	2,34	—
3,4	—	—	—	—	0,87

Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der reziproken Molsuszeptibilität $1/\chi$ und Weissche Konstante θ .

In der Reihe der Verbindungen LiCaCoF_6 (isolierte Oktaeder $[\text{Co}^{\text{III}}\text{F}_{6/1}]$), CdCoF_5 (transverknüpfte Oktaeder über zwei Ecken: $\frac{1}{2} [\text{Co}^{\text{III}}\text{F}_{4/1}\text{F}_{2/2}]$) und RbCoF_4 (Schichtenstruktur, Verknüpfung über vier Ecken: $\frac{2}{2} [\text{Co}^{\text{III}}\text{F}_{2/1}\text{F}_{4/2}]$) geht mit zunehmender Dimensionalität der Verknüpfung eine deutliche Abnahme des magnetischen Momentes μ_{eff} einher:

Dimensionalität der Vernetzung	Verbindung	μ_{eff} bei 251 K
0	LiCaCoF_6	5,5 μ_{B}
1	CdCoF_5	3,8 μ_{B}
2	RbCoF_4	3,0 μ_{B}

Zur Erklärung des verringerten magnetischen Momentes darf man direkte Wechselwirkungen der Kationen über die verbrückenden Anionen hinweg annehmen, also sogenannte Superaustausch-Mechanismen.

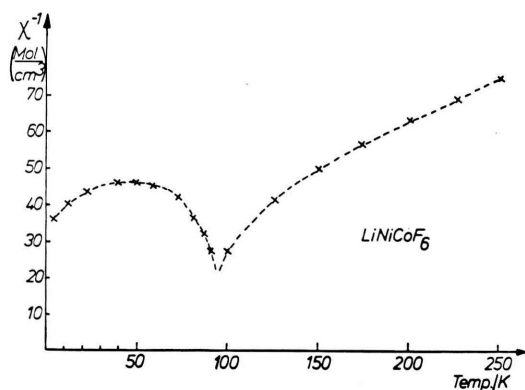
VI. Weiteres über Trirutile

Aufgrund der magnetischen Messungen, vgl. Tab. IX und Abb. 1, wurde bei der Intensitätsrechnung für LiZnCoF_6 und LiMgCoF_6 angenommen, daß ‚isolierte‘ Oktaeder $[\text{CoF}_6]$ vorliegen. Damit berechnete und beobachtete Pulverdaten stimmen dann gut überein, wenn man für die Fluor-

Tab. X. Angenommene Lageparameter für die Trirutile LiNiCoF_6 , LiZnCoF_6 und LiMgCoF_6 .

Teilchen	Punktlage	x	y	z
Co	(2a)	0	0	0
$\text{M}^{\text{II}}/\text{Li}$	(4e)	0	0	0,334
F(1)	(4f)	0,296	0,296	0
F(2)	(8j)	0,308	0,308	0,339

parameter die Werte aus dem Abstand $d(\text{Li}-\text{F}) = d(\text{Ni}-\text{F}) = d(\text{Mg}-\text{F}) = d(\text{Zn}-\text{F}) = 2,01 \text{ \AA}$ (jeweils Koordinationszahl 6) zugrundelegt, siehe Tab. X. – Auch LiNiCoF_6 ist ein Trirutil. Das magnetische Verhalten ist jedoch komplizierter. Das ist verständlich, treten doch hier *unvermeidlich* Gruppierungen $\text{Co}^{3+}-\text{F}-\text{Ni}^{2+}$ auf. Hierauf ist zurückzuführen, daß bei tieferen Temperaturen die Austauschwechselwirkungen dazu führen, daß die Spins von Ni^{2+} und Co^{3+} Ordnungserscheinungen zeigen. Die magnetischen Messungen, vgl. Tab. IX und Abb. 2, bestätigen das.

Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der reziproken Mol-suszeptibilität $1/\chi$.

Wichtig erscheint, daß bei Extrapolation aus dem *paramagnetischen* Teil des Kurvenverlaufes ein kleiner θ -Wert folgt, was dafür spricht, daß hier Co^{3+} ebenfalls die Punktlage (2a) besetzt. Auch das entsprechende zugehörige magnetische Moment spricht eindeutig für $\text{LiNi}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{F}_6$ und gegen $\text{LiCo}^{\text{II}}\text{Ni}^{\text{III}}\text{F}_6$, in Übereinstimmung mit der chemischen Erfahrung über die Beständigkeit der entsprechenden Oxidationsstufen bei derartigen Fluoriden.

VII. Ein einfacher Rutilvertreter: LiCuCoF_6

Es überrascht, daß trotz ähnlicher Verhältnisse bei den Ionenradien LiCuCoF_6 mit statistischer Verteilung aller Kationen nur das Reflexmuster des Rutiltyps zeigt, vgl. Tab. XI. Es ist

$$a = 4,6095(4); \quad c = 3,1051(3); \\ c/a = 0,674 \text{ \AA}; \quad Z = 2/3$$

mit $d_{\text{r6}} = 4,09$ und $d_{\text{pyk}} = 4,06 \text{ g cm}^{-3}$. (Standardabweichungen in Klammern; wahrer Fehler sicher viel größer.) Hier erfolgt die Bildung aus den binären Komponenten praktisch ohne Volumenänderung ($\text{MV}_{\text{r6}} = 39,74 \text{ cm}^3$, $\text{MV}_{\text{bin}} = 39,76 \text{ cm}^3$).

Tab. XI. Auswertung einer Aufnahme nach Guinier-Wolff von LiCuCoF_6 ($\text{Cu}-\text{K}_{\alpha 1}$ -Strahlung).

$h \ k \ l$	$10^3 \cdot \sin^2 \theta_{\text{calc}}$	$10^3 \cdot \sin^2 \theta_{\text{obs}}$	I_{obs}
1 1 0	55,85	55,85	20
1 0 1	89,45	89,53	10
2 0 0	111,68	111,76	2
1 1 1	117,57	117,43	8
2 1 0	139,60	139,66	6
2 1 1	201,13	201,12	15
2 2 0	223,36	223,30	7
0 0 2	246,12	246,08	5
3 1 0	279,20	279,17	4
1 1 2	301,96	301,99	8

Eine nähere Untersuchung an Einkristallen dieses Fluorides erscheint wichtig um zu sichern, daß trotz des für Cu^{2+} zu erwartenden Jahn-Teller-Effektes die durch die Pulverdaten nahegelegten, einfachen Strukturverhältnisse vorliegen, vgl. hierzu auch [15, 16].

Bei allen diesen Fluoriden, wo entweder partiell (Trirutile mit Co^{3+}) oder ganz (LCuCoF_6) statistische Verteilung von Kationen unterschiedlicher Ladung vorliegen, kann MAPLE nicht ohne Willkür berechnet werden.

VIII. Ein Vertreter des LiSrFeF_6 -Typs: LiSrCoF_6

Ausgangspunkt unserer hier dargelegten Untersuchungen war der Befund, daß LiSrCoF_6 weder zum LiCaAlF_6 - noch zum LiBaCrF_6 -Typ gehört. Diese Überraschung zwang uns, nach einem isotopen Fluorid zu suchen, das wegen seiner chemischen Beständigkeit die Züchtung entsprechender Einkristalle zuließ, nämlich LiSrFeF_6 . Bislang einziger weiterer Vertreter dieses neuen Strukturtyps ist LiSrCoF_6 mit

$$a = 5,2753(3); \quad b = 8,7593(6); \\ c = 10,2133(9) \text{ \AA}; \quad \beta = 92,149(6)^\circ; \quad Z = 4.$$

Es ist $d_{r\bar{o}} = 3,76 \text{ g cm}^{-3}$ und $d_{\text{pyk}} = 3,71 \text{ g cm}^{-3}$. Das Molvolumen von LiSrCoF_6 ($MV_{r\bar{o}} = 71,03 \text{ cm}^3$, $MV_{\text{bin.}} = 68,27 \text{ cm}^3$, $\Delta = 4,0\%$) liegt zwischen dem von LiSrFeF_6 ($71,74 \text{ cm}^3$) und LiSrNiF_6 ($70,66 \text{ cm}^3$, LiCaAlF_6 -Typ [2]). Berechnete und beobachtete Intensitäten stimmen gut überein, wenn man die Parameter von LiSrFeF_6 [3] übernimmt, vgl. Tab. XII. Die MAPLE-Werte ($\text{MAPLE}_{\text{quat.}} = 2479 \text{ kcal/mol}$, $\text{MAPLE}_{\text{bin.}} = 2518 \text{ kcal/mol}$, $\Delta = 1,6\%$)

Tab. XII. Auswertung einer Aufnahme nach Guinier-de Wolff von LiSrCoF_6 (Cu-K $_{\alpha 1}$ -Strahlung)^a.

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$10^3 \cdot \sin^2 \theta_{\text{calc}}$	$10^3 \cdot \sin^2 \theta_{\text{obs}}$	<i>I</i> _{obs}	<i>I</i> _{calc}
0	1	1	13,43	13,43	4	3,7
1	0	0	21,35	—	—	0,5
0	0	2	22,79	—	—	0,1
1	1	0	29,08	29,12	5	4,7
0	1	2	30,53	—	—	0,3
0	2	0	30,93	30,96	1	1,3
1	1	−1	33,95	33,96	7	6,1
1	1	1	35,61	35,56	6	5,9
0	2	1	36,63	36,64	6	6,4
1	0	−2	42,48	—	—	0,4
1	0	2	45,79	—	—	0,0
1	1	−2	50,21	50,22	14	22,5
1	2	0	52,28	—	—	0,0
1	1	2	53,52	53,63	20	18,9
0	2	2	53,72	53,76	15	16,5
1	2	−1	57,15	57,15	4	3,5
1	2	1	58,80	—	—	0,6
0	1	3	59,00	58,94	2	1,3
1	2	−2	73,41	—	—	0,0
0	3	1	75,29	75,33	3	1,3
1	2	2	76,72	—	—	0,0
1	1	−3	77,87	77,88	4	1,3
0	2	3	82,20	82,29	2	1,1
1	1	3	82,84	82,86	4	1,5
2	0	0	85,40	85,43	6	2,8
1	3	0	90,94	90,98	7	3,7
0	0	4	91,15	—	—	0,6
0	3	2	92,38	—	—	0,0
2	1	0	93,13	—	—	0,1
1	3	−1	95,81	—	—	0,0
2	1	−1	97,17	—	—	0,0
1	3	1	97,47	—	—	0,0
0	1	4	98,88	—	—	0,0
2	1	1	100,48	—	—	0,1
1	2	−3	101,06	101,16	3	1,1
2	0	−2	104,87	—	—	0,2
1	2	3	106,03	106,10	4	2,3
1	0	−4	109,18	—	—	0,0
2	0	2	111,50	111,48	3	3,4
1	3	−2	112,07	112,09	7	5,3

^a Bez. weiterer Werte vgl. [1].

zeigen freilich, daß wie zu erwarten [3], die Übereinstimmung nur mäßig ist.

Tab. XIII. Auswertung einer Aufnahme nach Guinier-de Wolff von LiBaCoF_6 (Cu-K $_{\alpha 1}$ -Strahlung)^a.

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$10^3 \cdot \sin^2 \theta_{\text{calc}}$	$10^3 \cdot \sin^2 \theta_{\text{obs}}$	<i>I</i> _{obs}	<i>I</i> _{calc}
0	1	1	13,97	13,96	8	8,7
1	0	0	19,58	19,59	3	3,0
0	2	0	22,53	22,54	4	3,6
1	1	0	25,21	25,18	12	11,4
0	2	1	30,87	30,90	7	7,3
1	1	−1	33,11	—	4	3,7
0	0	2	33,34	33,12	2	1,3
1	1	1	33,98	34,03	9	8,5
0	1	2	38,97	—	—	0,0
1	2	0	42,11	42,13	2	1,4
1	2	−1	50,01	49,95	6	12,1
1	2	1	50,88	50,83	5	8,7
1	0	−2	52,04	51,91	2	1,2
1	0	2	53,78	53,79	2	0,9
0	2	2	55,87	55,85	13	12,2
1	1	−2	57,68	57,63	19	17,0
0	3	1	59,03	59,06	11	10,7
1	1	2	59,41	59,43	20	17,1
1	3	0	70,27	70,34	13	10,8
1	2	−2	74,57	—	—	0,0
1	2	2	76,31	76,35	2	1,1
1	3	−1	78,17	78,30	9	0,6
2	0	0	78,31	—	—	7,2
1	3	1	79,04	—	—	0,8
0	1	3	80,64	80,71	4	3,5
2	1	0	83,94	84,02	—	0,7
0	3	2	84,03	—	—	0,0
0	4	0	90,13	—	—	0,6
2	1	−1	91,40	—	—	0,0
2	1	1	93,14	93,40	2	1,8
0	2	3	97,54	—	—	0,3
0	4	1	98,46	—	—	0,3
1	1	−3	98,91	—	—	0,0
2	2	0	100,84	100,95	1	1,3
1	1	3	101,52	101,63	3	1,5
1	3	−2	102,74	102,69	1	0,4
1	3	2	104,48	104,60	3	1,5
2	2	−1	108,30	108,21	10	8,3
1	4	0	109,71	—	—	1,3
2	0	−2	109,90	109,84	4	1,4
2	2	1	110,04	—	—	1,4
2	0	2	113,38	113,41	3	2,6
2	1	−2	115,54	115,47	7	4,0
1	2	−3	115,81	—	—	3,2
1	4	−1	117,61	117,60	4	8,5
1	2	3	118,42	118,44	5	2,6
1	4	1	118,47	—	—	3,6
2	1	2	119,01	119,00	5	4,2
0	4	2	123,46	—	—	0,0

^a Bez. weiterer Werte vgl. [1].

IX. Ein Vertreter des LiBaCrF_6 -Typs: LiBaCoF_6

Aus Guinier-de Wolff-Aufnahmen wurden die Gitterkonstanten bestimmt:

$$a = 5,5056(7); \quad b = 10,263(1); \\ c = 8,4379(9) \text{ \AA}; \quad \beta = 90,99(1); \quad Z = 4.$$

Es ist $d_{\text{rö}} = 4,42$ und $d_{\text{pyk}} = 4,40 \text{ g cm}^{-3}$. Die Bildung erfolgt unter beträchtlicher Volumenkonzentration ($MV_{\text{rö}} = 71,82 \text{ cm}^3$, $MV_{\text{bin.}} = 74,80 \text{ cm}^3$, $\Delta = 4\%$, z. Vgl. LiSrCoF_6 : $MV_{\text{rö}} = 71,03 \text{ cm}^3$!), möglicherweise wegen der im Gegensatz zu den anderen Fluoriden für Li^+ vorliegenden C. N. 4 (statt 6).

Die Isotypie wird dadurch belegt, daß das Intensitätsprofil, wie bereits die Abfolge der Reflexe zeigt, dem Muttertyp entspricht, vgl. Tab. XIII.

Zur Überprüfung des gewählten Strukturvorschlages wurde für LiBaCoF_6 der Madelunganteil der Gitterenergie, MAPLE, berechnet ($\text{MAPLE}_{\text{quat.}} = 2464 \text{ kcal/Mol}$, $\text{MAPLE}_{\text{bin.}} = 2475 \text{ kcal/mol}$, $\Delta = 0,5\%$).

X. Schlußbemerkung

Entsprechende Fluoride mit $\text{M}^{\text{III}} = \text{Mn}$ sind wegen der möglichen Auswirkungen des Jahn-Teller-Effektes, solche mit $\text{M}^{\text{III}} = \text{Cu}$ wegen der präparativen Schwierigkeiten interessant, die mit der Darstellung ‚röntgenreiner‘ Proben verbunden sind. Bei ihnen ist auch die Frage der Kristallstruktur, z. B. für $\text{LiSrCu}^{\text{III}}\text{F}_6$, falls überhaupt darstellbar, nicht aus den bereits bekannten Fluoriden ableitbar.

Mit der Darstellung solcher Fluoride sind wir beschäftigt.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Fonds der Chemie haben auch diese Untersuchungen durch Bereitstellung von Sachmitteln unterstützt, wofür wir danken. Die Rechnungen erfolgten am HRZ der Justus-Liebig-Universität-Gießen. Gießen, Institut für Anorganische und Analytische Chemie I, Heinrich-Buff-Ring 58.

-
- [1] Teil der Dissertation Th. Fleischer, Gießen 1981.
 - [2] Th. Fleischer und R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
 - [3] W. Viebahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **386**, 335 (1971).
 - [4] D. Babel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **406**, 23 (1974).
 - [5] J. Grannec, L. Lozano, P. Sorbe, J. Portier und P. Hagemmüller, *J. Fluorine Chem.* **6**, 267 (1975).
 - [6] Th. Fleischer und R. Hoppe, *J. Fluorine Chem.* **19**, 3 (1982).
 - [7] Teil der Dissertation H. Henkel, Gießen 1968.
 - [8] R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **370**, 144 (1969).
 - [9] R. Hoppe, *Angew. Chem.* **82**, 7 (1970); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **9**, 25 (1970).
 - [10] R. Hoppe, Madelung Constants as a New Guide in Crystal Chemistry, *Adv. Fluorine Chem.* **6**, 387, Butterworth, London 1970.
 - [11] R. Hoppe, in C. J. M. Rooymans and A. Rabenau: *Crystal Structure and Chemical Bonding in Inorganic Chemistry* S. 127, Amsterdam-Oxford 1975.
 - [12] E. Alter und R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **359**, 160 (1968).
 - [13] W. Viebahn und P. Eppele, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **420**, 45 (1970).
 - [14] J. Portier, F. Menil und A. Tressaud, *Mat. Res. Bull.* **5**, 503 (1970).
 - [15] W. Viebahn, W. Rüdorff und R. Hänsler, *Chimia* **23** (1969).
 - [16] R. Hoppe und R. Jesse, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **402**, 29 (1973).