

## Zur Rutilverwandtschaft:

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

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

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

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

Thomas Fleischer und Rudolf Hoppe\*

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

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

#### Fluorides, Rutile Type Structure

By pressure fluorination in monel autoclaves samples of  $\text{LiCuCoF}_6$  (rutile type structure),  $\text{LiMgCoF}_6$ ,  $\text{LiNiCoF}_6$  and  $\text{LiZnCoF}_6$  (trirutile type structure),  $\text{LiCdCoF}_6$ ,  $\text{LiCaCoF}_6$ ,  $\text{LiCaNiF}_6$  and  $\text{LiSrNiF}_6$  ( $\text{LiCaAlF}_6$ -type [2] structure),  $\text{LiSrCoF}_6$  ( $\text{LiSrFeF}_6$ -type structure [3]) and  $\text{LiBaCoF}_6$  ( $\text{LiBaCrF}_6$ -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 fluorotrirutile.

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  $\text{Ni}^{3+}$  ist, präparativ schwer zugänglich. Das hängt damit zusammen, daß  $\text{CoF}_3$  bereits ab 400 °C thermische Zersetzung (auch unter verdünntem Fluor) erleidet und  $\text{NiF}_3$  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  $\text{LiZnCoO}_3$  oder  $\text{Li}_2\text{Zn}_2\text{Co}_2\text{O}_6$ . Wegen der Reaktionsträgheit der Fluoride  $\text{MF}_2$ , also z.B.  $\text{SrF}_2$  oder  $\text{MgF}_2$  einerseits, und der bei direkter Fluorierung möglichen und stets auch auftretenden Nebenreaktionen (hier: Bildung von  $\text{LiCoF}_4$  [1] und  $\text{MF}_2$ ) 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  $\text{F}^-$  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  $\text{LiCaNiF}_6$  und  $\text{LiSrNiF}_6$ ; hier bereitete die Bildung von  $\text{CaNiF}_5$  bzw.  $\text{SrNiF}_5$  [1] Schwierigkeiten. Konnte man deren Bildung unterdrücken, so entstand andererseits  $\text{Li}_3\text{NiF}_6$  [5]. Damit hängt zusammen, daß unsere ‚besten‘ Präparate zwar frei von diesen Nebenprodukten waren, dann jedoch stets geringfügige Beimengungen von gelbem  $\text{NiF}_2$  enthielten. Damit dürfte auch zusammenhängen, daß uns die Darstellung von z.B.  $\text{LiNi}^{\text{II}}\text{Ni}^{\text{III}}\text{F}_6$  bislang nicht gelang.

Bei den analogen Fluoriden mit  $\text{Co}^{\text{III}}$  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 *himmlerblaue* bzw. ( $\text{M}^{\text{III}} = \text{Ni}$ ) *dunkelrehraune* Pulver erhalten.  $\text{LiNiCoF}_6$  sieht wie  $\text{CsNiCoF}_6$  [6] freilich schwarzbraun aus,  $\text{LiCuCoF}_6$  ist ockerfarben. An feuchter Luft findet durch Hydrolyse Zersetzung statt, bei den Proben mit  $\text{Ni}^{3+}$  schneller als bei jenen mit  $\text{Co}^{3+}$ . Die Zersetzungprodukte sehen gelb (Ni) bzw. hellbraun (Co) aus.

#### III. Vertreter des $\text{LiCaAlF}_6$ -Typs

A. *Röntgenaufnahmen nach Guinier-de Wolff*. Cu-K<sub>α1</sub>, Eichsubstanz T-Quarz ( $a = 4,91304$ ,  $c = 5,40463$  Å), zeigen, daß  $\text{LiCaCoF}_6$ ,  $\text{LiCdCoF}_6$ ,  $\text{LiCaNiF}_6$  und  $\text{LiSrNiF}_6$  mit  $\text{LiCaAlF}_6$  (R.G. P $\overline{3}$  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	$F_{\text{ber.}} [\%]$	$F_{\text{gef.}} [\%]$	$d_{\text{pyk}} [\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}]$	$d_{\text{röh.}} [\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}]$
$\text{LiCuCoF}_6$	Fluorierung von $\text{LiCl}$ , $\text{CuF}_2$ und $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ ( $p_{\text{F}_2} = 100 \text{ bar}$ , $450^\circ\text{C}$ , 1 d)	46,83	46,8	4,06	4,09
$\text{LiNiCoF}_6$	Fluorierung von $\text{LiCl}$ , $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ , $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ ( $p_{\text{F}_2} = 150 \text{ bar}$ , $480^\circ\text{C}$ , 1 d)	47,90	47,8	4,10	4,12
$\text{LiZnCoF}_6$	Fluorierung von $\text{LiCl}$ , $\text{Zn F}_2$ und $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ ( $p_{\text{F}_2} = 150 \text{ bar}$ , $500^\circ\text{C}$ , 1 d)	46,48	46,5	4,15	4,17
$\text{LiMgCoF}_6$	Fluorierung von $\text{LiCl}$ , $\text{MgF}_2$ und $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ ( $p_{\text{F}_2} = 150 \text{ bar}$ , $550^\circ\text{C}$ , 1 d)	55,38	55,6	3,53	3,55
$\text{LiCaCoF}_6$	Fluorierung von $\text{LiCl}$ , $\text{CaF}_2$ und $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ ( $p_{\text{F}_2} = 100 \text{ bar}$ , $500^\circ\text{C}$ , 8 h)	51,83	51,9	3,29	3,31
$\text{LiCdCoF}_6$	Fluorierung von $\text{LiCl}$ , $\text{CdF}_2$ und $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ ( $p_{\text{F}_2} = 100 \text{ bar}$ , $450^\circ\text{C}$ , 9 h)	39,00	39,1	4,52	4,55
$\text{LiSrCoF}_6$	Fluorierung von $\text{LiCl}$ , $\text{SrF}_2$ und $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ ( $p_{\text{F}_2} = 100 \text{ bar}$ , $500^\circ\text{C}$ , 1 d)	42,62	42,7	3,71	3,76
$\text{LiBaCoF}_6$	Fluorierung von $\text{LiCl}$ , $\text{BaF}_2$ und $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ ( $p_{\text{F}_2} = 150 \text{ bar}$ , $550^\circ\text{C}$ , 1 d)	35,94	36,1	4,40	4,42
$\text{LiCaNiF}_6$	Fluorierung von $\text{LiCl}$ , $\text{CaF}_2$ und $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ ( $p_{\text{F}_2} = 150 \text{ bar}$ , $440^\circ\text{C}$ , 2 d)	51,88	—	—	3,38
$\text{LiSrNiF}_6$	Fluorierung von $\text{LiCl}$ , $\text{SrF}_2$ und $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ ( $p_{\text{F}_2} = 150 \text{ bar}$ , $480^\circ\text{C}$ , 2 d)	42,65	—	—	3,78

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

Verbindung	$a$ [ $\text{\AA}$ ]	$c$ [ $\text{\AA}$ ]	$Z$	$MV_{\text{quat.}}$ [ $\text{cm}^3$ ]	$\Sigma MV_{\text{bin.}}$ [ $\text{cm}^3$ ]	$\Delta MV$ [%]	$x_F$	$y_F$	$z_F$
$\text{LiCaCoF}_6$	5,1024(3)	9,783(1)	2	66,41	63,47	4,4	0,3696	0,0259	0,1417
$\text{LiCdCoF}_6$	5,0860(2)	9,5181(5)	2	61,14	62,50	2,6	0,3667	0,0229	0,1406
$\text{LiCaNiF}_6$	5,0600(2)	9,7447(9)	2	65,09	62,32 <sup>a</sup>	4,3	0,3696	0,0259	0,1417
$\text{LiSrNiF}_6$	5,1241(5)	10,341(1)	2	70,66	67,12 <sup>a</sup>	5,0	0,3755	0,0319	0,1438

<sup>a</sup> Die Werte für  $\text{NiF}_3$  wurden entsprechenden Überlegungen der Dissertation H. Henkel, Gießen 1968, entnommen.

$\text{NiF}_3$  einen früher abgeleiteten [7] Wert ein, unter Volumenzunahme.

Der  $\text{LiCaAlF}_6$ -Typ ist dadurch charakterisiert, daß in der trigonalen Elementarzelle  $\text{Li}^+$  ( $1/3$ ,  $2/3$ ,  $1/4$ ),  $\text{Ca}^{2+}$  ( $0$ ,  $0$ ,  $0$ ) und  $\text{Al}^{3+}$  ( $2/3$ ,  $1/3$ ,  $1/4$ ) parameterfreie Punktlagen besetzen und die Position von  $\text{F}$  ( $x$ ,  $y$ ,  $z$ ) drei freie Parameter aufweist. Nimmt man an, daß  $\text{Al}^{3+}$  oktaedrisch von 6  $\text{F}^-$  umgeben ist, so kann man bei Vorgabe des Abstandes, in unserem Falle  $d(\text{Co}^{3+}-\text{F}^-) = 1,87 \text{ \AA}$  bzw.  $d(\text{Ni}^{3+}-\text{F}^-) = 1,84 \text{ \AA}$ , 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 ( $\text{MAPLE}_{\text{quat.}}$ ) mit der Summe der binären Komponenten ( $\Sigma \text{MAPLE}_{\text{bin.}}$ ).

Verbindung	$\text{MAPLE}_{\text{quat.}}$ [kcal/mol]	$\Sigma \text{MAPLE}_{\text{bin.}}$ kcal/mol]	$\Delta$ [%]
$\text{LiCaCoF}_6$	2560	2559	0,0
$\text{LiCdCoF}_6$	2576	2569	0,3
$\text{LiCaNiF}_6$	2577	2575 <sup>a</sup>	0,1
$\text{LiSrNiF}_6$	2531	2535 <sup>a</sup>	0,2

<sup>a</sup> Vgl. Tab. IV.

Der MAPLE-Wert für  $\text{NiF}_3$  (1579 kcal/mol) wurde aus MAPLE für  $\text{SrNiF}_5$ ,  $\text{Li}_3\text{NiF}_6$  [5] und den bekannten Vertretern des kubischen Elpasolith-Typs,  $\text{A}_2\text{BNiF}_6$  [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  $\text{M}^{\text{III}}$ .

Verbindung	MAPLE <sub>gef.</sub>	—	$\Sigma \text{MAPLE}_{\text{bin.}} = \text{MAPLE} (\text{NiF}_3)$	—
$\text{Cs}_2\text{KNiF}_6$	2182,0	—	603,9	= 1578,1
$\text{Rb}_2\text{KNiF}_6$	2198,0	—	628,0	= 1570,0
$\text{Rb}_2\text{NaNiF}_6$	2257,6	—	662,2	= 1585,4
$\text{CsNiNiF}_6$	2572,2	—	998,4	= 1583,7
$\text{RbNiNiF}_6$	2577,6	—	1001,0	= 1576,6
$\text{SrNiF}_5$	2246,5	—	665,7	= 1580,8
			gemittelt:	1579,0

#### IV. Trirutile

Wie die Tabn. V–VII zeigen, liegen bei  $\text{LiZnCoF}_6$ ,  $\text{LiMgCoF}_6$  und  $\text{LiNiCoF}_6$  Trirutile vor, siehe auch Tab. VIII.

Für die Verteilung der Kationen bei einem Trirutile (R.G. P 4<sub>2</sub>/mmm) gibt es drei Möglichkeiten:

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

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

III.  $\text{M}^{\text{II}}$  besetzt (2a) und  $\text{Li}^+$  sowie  $\text{M}^{\text{III}}$  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  $\text{LiZnCoF}_6$  und  $\text{LiMgCoF}_6$  aufgrund magnetischer Messungen festzulegen, welche der drei Möglichkei-

Tab. IV. Werte für MAPLE ( $\text{NiF}_3$ ) aus bekannten Hexafluoronicollaten(III) [in kcal/mol].

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

ten hier vorliegt. Mit den zum  $\text{LiCaAlF}_6$ -Typ gehörenden, chemisch ähnlichen Fluoriden  $\text{LiCaCoF}_6$  und  $\text{LiCdCoF}_6$  hat man diesbezüglich ausgezeichnete Vergleichssubstanzen.

Tab. VI. Auswertung einer Guinier-de-Wolff-Aufnahme von  $\text{LiNiCoF}_6$  ( $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung)<sup>a</sup>.

$h \ k \ l$	$10^3 \cdot \sin^2 \theta_{\text{calc}}$	$10^3 \cdot \sin^2 \theta_{\text{obs}}$	$I_{\text{obs}}$	$I_{\text{calc}}$
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

<sup>a</sup> Bez. weiterer Werte vgl. [1].

Tab. VII. Auswertung einer Aufnahme nach Guinier-de Wolff von  $\text{LiMgCoF}_6$  ( $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung)<sup>a</sup>.

$h \ k \ l$	$10^3 \cdot \sin^2 \theta_{\text{calc}}$	$10^3 \cdot \sin^2 \theta_{\text{obs}}$	$I_{\text{obs}}$	$I_{\text{calc}}$
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

<sup>a</sup> Bez. weiterer Werte vgl. [1].

<sup>a</sup> Bez. weiterer Werte vgl. [1].

Verbindung	$a$ [Å]	$c$ [Å]	$Z$	$\text{MV}_{\text{quat.}}$ [cm $^3$ ]	$\Sigma \text{MV}_{\text{r.o.}}$ [cm $^3$ ]	$\Delta \text{MV}$ [%]
$\text{LiZnCoF}_6$	4,6238(4)	9,166(1)	2	59,01	59,80	1,3
$\text{LiMgCoF}_6$	4,6039(3)	9,0508(7)	2	57,80	58,49	1,2
$\text{LiNiCoF}_6$	4,6107(3)	9,0711(1)	2	58,10	59,03	1,6

## V. Magnetische Messungen

Tab. IX zeigt unsere magnetischen Messungen, vgl. auch Abb. 1, an  $\text{LiMgCoF}_6$  sowie  $\text{LiZnCoF}_6$  (und zum Vergleich:  $\text{LiCdCoF}_6$  und  $\text{LiCaCoF}_6$ ). Diese zeigen:

Die magnetischen Eigenschaften dieser beiden Trirutile entsprechen weitgehend dem magnetischen Verhalten der beiden Vertreter des  $\text{LiCaAlF}_6$ -Typs. Man darf daher ohne Willkür annehmen, daß auch die strukturelle Situation vergleichbar ist. Vom  $\text{LiCaAlF}_6$ -Typ aber ist gesichert, daß  $\text{M}^{3+}$  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  $\theta$  wird dieser Befund noch einmal bestätigt.

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

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

T/K	$\text{LiCaCoF}_6$	$\text{LiCdCoF}_7$	$\text{LiZnCoF}_6$	$\text{LiMgCoF}_6$	$\text{LiNiCoF}_6$
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

Tab. VIII. Gitterkonstanten und Molvolumina von  $\text{LiZnCoF}_6$ ,  $\text{LiMgCoF}_6$  und  $\text{LiNiCoF}_6$ .

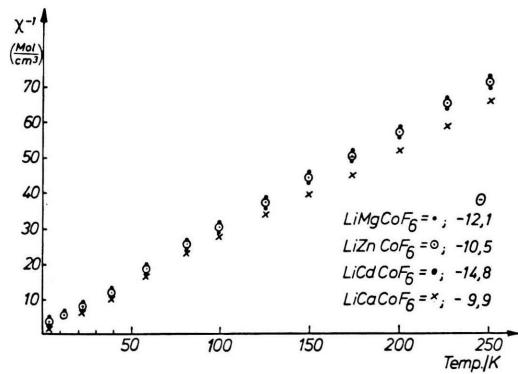


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der reziproken Molsuszeptibilität  $1/\chi$  und Weissche Konstante  $\theta$ .

In der Reihe der Verbindungen  $\text{LiCaCoF}_6$  (isolierte Oktaeder  $[\text{Co}^{\text{III}}\text{F}_6]$ ),  $\text{CdCoF}_5$  (transverseknüpfte Oktaeder über zwei Ecken:  $\frac{1}{2} [\text{Co}^{\text{III}}\text{F}_{4/1}\text{F}_{2/2}]$ ) und  $\text{RbCoF}_4$  (Schichtenstruktur, Verknüpfung über vier Ecken:  $\frac{2}{3} [\text{Co}^{\text{III}}\text{F}_{2/1}\text{F}_{4/2}]$ ) geht mit zunehmender Dimensionalität der Verknüpfung eine deutliche Abnahme des magnetischen Momentes  $\mu_{\text{eff}}$  einher:

Dimensionalität der Vernetzung	Verbindung	$\mu_{\text{eff}}$ bei 251 K
0	$\text{LiCaCoF}_6$	$5,5 \mu_B$
1	$\text{CdCoF}_5$	$3,8 \mu_B$
2	$\text{RbCoF}_4$	$3,0 \mu_B$

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  $\text{LiZnCoF}_6$  und  $\text{LiMgCoF}_6$  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 das Trirutile  $\text{LiNiCoF}_6$ ,  $\text{LiZnCoF}_6$  und  $\text{LiMgCoF}_6$ .

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  $\text{LiNiCoF}_6$  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  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Co}^{3+}$  Ordnungsscheinungen zeigen. Die magnetischen Messungen, vgl. Tab. IX und Abb. 2, bestätigen das.

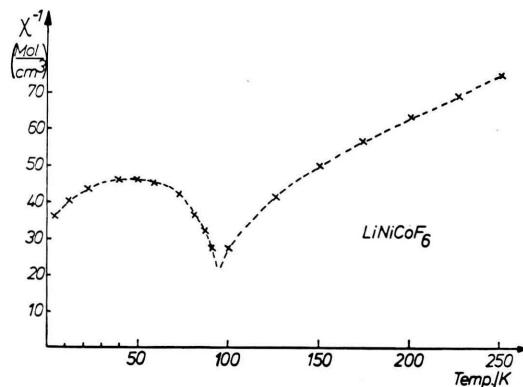


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der reziproken Molsuszeptibilität  $1/\chi$ .

Wichtig erscheint, daß bei Extrapolation aus dem *paramagnetischen* Teil des Kurvenverlaufes ein kleiner  $\theta$ -Wert folgt, was dafür spricht, daß hier  $\text{Co}^{3+}$  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: $\text{LiCuCoF}_6$

Es überrascht, daß trotz ähnlicher Verhältnisse bei den Ionenradien  $\text{LiCuCoF}_6$  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  $d_{\text{r}\ddot{\text{o}}} = 4,09$  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 ( $\text{MV}_{\text{r}\ddot{\text{o}}} = 39,74 \text{ cm}^3$ ,  $\text{MV}_{\text{bin}} = 39,76 \text{ cm}^3$ ).

Tab. XI. Auswertung einer Aufnahme nach Guinier-Wolff von  $\text{LiCuCoF}_6$  (Cu-K $\alpha_1$ -Strahlung).

$h \ k \ l$	$10^3 \cdot \sin^2 \theta_{\text{calc}}$	$10^3 \cdot \sin^2 \theta_{\text{obs}}$	$I_{\text{obs}}$
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  $\text{Cu}^{2+}$  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  $\text{Co}^{3+}$ ) oder ganz ( $\text{LiCuCoF}_6$ ) statistische Verteilung von Kationen unterschiedlicher Ladung vorliegen, kann MAPLE nicht ohne Willkür berechnet werden.

## VIII. Ein Vertreter des $\text{LiSrFeF}_6$ -Typs: $\text{LiSrCoF}_6$

Ausgangspunkt unserer hier dargelegten Untersuchungen war der Befund, daß  $\text{LiSrCoF}_6$  weder zum  $\text{LiCaAlF}_6$ - noch zum  $\text{LiBaCrF}_6$ -Typ gehört. Diese Überraschung zwang uns, nach einem isotopen Fluorid zu suchen, das wegen seiner chemischen Beständigkeit die Züchtung entsprechender Einkristalle zuließ, nämlich  $\text{LiSrFeF}_6$ . Bislang einziger weiterer Vertreter dieses neuen Strukturtyps ist  $\text{LiSrCoF}_6$  mit

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

Es ist  $d_{\text{r}\ddot{\text{o}}} = 3,76 \text{ g cm}^{-3}$  und  $d_{\text{pyk}} = 3,71 \text{ g cm}^{-3}$ . Das Molvolumen von  $\text{LiSrCoF}_6$  ( $MV_{\text{r}\ddot{\text{o}}} = 71,03 \text{ cm}^3$ ,  $MV_{\text{bin.}} = 68,27 \text{ cm}^3$ ,  $\Delta = 4,0\%$ ) liegt zwischen dem von  $\text{LiSrFeF}_6$  ( $71,74 \text{ cm}^3$ ) und  $\text{LiSrNiF}_6$  ( $70,66 \text{ cm}^3$ ,  $\text{LiCaAlF}_6$ -Typ [2]). Berechnete und beobachtete Intensitäten stimmen gut überein, wenn man die Parameter von  $\text{LiSrFeF}_6$  [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  $\text{LiSrCoF}_6$  (Cu-K $\alpha_1$ -Strahlung)<sup>a</sup>.

$h$	$k$	$l$	$10^3 \cdot \sin^2 \theta_{\text{calc}}$	$10^3 \cdot \sin^2 \theta_{\text{obs}}$	$I_{\text{obs}}$	$I_{\text{calc}}$
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	58,94	2	0,6
0	1	3	59,00	—	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

<sup>a</sup> 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  $\text{LiBaCoF}_6$  (Cu-K $\alpha_1$ -Strahlung)<sup>a</sup>.

$h$	$k$	$l$	$10^3 \cdot \sin^2 \theta_{\text{calc}}$	$10^3 \cdot \sin^2 \theta_{\text{obs}}$	$I_{\text{obs}}$	$I_{\text{calc}}$
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
0	2	2	70,27	70,34	13	10,8
1	2	-2	74,57	—	—	0,0
0	1	3	78,17	78,30	9	0,6
1	1	1	78,31	—	—	7,2
0	2	1	79,04	—	—	0,8
1	0	-2	80,64	80,71	4	3,5
1	0	2	83,94	84,02	—	0,7
1	1	-2	84,03	—	—	0,0
1	2	0	90,13	—	—	0,6
1	1	2	91,40	—	—	0,0
0	2	2	93,14	93,40	2	1,8
1	2	-1	97,54	—	—	0,3
1	2	1	98,46	—	—	0,3
0	1	3	98,91	—	—	0,0
1	2	-2	100,84	100,95	1	1,3
0	3	1	101,52	101,63	3	1,5
1	2	2	102,74	102,69	1	0,4
1	1	-3	104,48	104,60	3	1,5
0	2	3	108,30	108,21	10	8,3
1	1	3	109,71	—	—	1,3
2	0	0	109,90	109,84	4	1,4
1	3	0	110,04	—	—	1,4
0	0	4	113,38	113,41	3	2,6
0	3	2	115,54	115,47	7	4,0
2	1	0	115,81	—	—	3,2
1	3	-1	117,61	117,60	4	8,5
2	1	-1	118,42	118,44	5	2,6
1	3	1	118,47	—	—	3,6
0	1	4	119,01	119,00	5	4,2
2	1	1	123,46	—	—	0,0

<sup>a</sup> Bez. weiterer Werte vgl. [1].

## IX. Ein Vertreter des $\text{LiBaCrF}_6$ -Typs: $\text{LiBaCoF}_6$

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

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

Es ist  $d_{\text{r}\ddot{\text{o}}} = 4,42$  und  $d_{\text{pyk}} = 4,40 \text{ g cm}^{-3}$ . Die Bildung erfolgt unter beträchtlicher Volumenkonzentration ( $\bar{M}\text{V}_{\text{r}\ddot{\text{o}}} = 71,82 \text{ cm}^3$ ,  $M\text{V}_{\text{bin.}} = 74,80 \text{ cm}^3$ ,  $\Delta = 4\%$ , z. Vgl.  $\text{LiSrCoF}_6$ :  $M\text{V}_{\text{r}\ddot{\text{o}}} = 71,03 \text{ cm}^3$ !), möglicherweise wegen der im Gegensatz zu den anderen Fluoriden für  $\text{Li}^+$  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 Strukturvorschlags wurde für  $\text{LiBaCoF}_6$  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. Hagenmuller, *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. Epple, *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).