Zur Rutilverwandtschaft:

Zur Kenntnis von LiSrFeF_6 [1]

On the Knowledge of LiSrFeF_6

Th. Fleischer und R. Hoppe*

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

Z. Naturforsch. **37b**, 981–987 (1982); eingegangen am 23. Februar 1982

Hexafluoroferrate(III), Structure

Hitherto unknown LiSrFeF_6 was obtained by heating mixtures of binary fluorides [$\text{LiF} + \text{SrF}_2 + \text{FeF}_3$; $\text{Li}:\text{Sr}:\text{Fe} = 1:1:1$] under argon [Au tubes, 500 °C, 2 d or 650 °C, 14 d] as a colourless powder or colourless single crystals. LiSrFeF_6 crystallizes monoclinically in $P2_1/C-C_2h$ with $a = 5,2972(4)$, $b = 8,7989(8)$, $c = 10,2257(7)$ Å, $\beta = 92,212(8)^\circ$, $Z = 4$; $d_{\text{rö}} = 3,69$ und $d_{\text{pyk}} = 3,66 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, positions are given in the text, $R = 9,16\%$ ($R_w = 6,83\%$) for hkl (Mo-K α , 4-circle diffractometer data).

Es ist bemerkenswert, daß man bei Difluoriden mit Rutilstruktur, MF_2 , das Kation M^{2+} partiell substituieren kann. Besonders gut untersucht wurden in diesem Zusammenhang bislang Fluoride vom Typ $\text{LiM}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{F}_6$.

Freilich fand man hier die einfache Rutilstruktur bislang nur bei Fluoriden des Typs $\text{LiCu}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{F}_6$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Al, Fe, Cr etc.}$) [2]. In vielen anderen Fällen, wo bei derartiger Substitution der Rutiltyp erhalten bleibt, liegen 'Trirutile' vor, Fluoride nämlich, bei denen die c -Achse verdreifacht ist. Hierzu gehören z.B. LiZnCrF_6 [3], LiFeFeF_6 [4] und viele andere [1]. Uns ist unklar, warum bislang keine 'Dirutile', also Rutilvertreter mit gegenüber dem Muttertyp verdoppelter c -Achse, erhalten wurden.

Im Zusammenhang mit neuen Untersuchungen an Fluoriden von Co^{III} und Ni^{III} haben wir mit der Darstellung bislang unbekannter Rutilvertreter begonnen.

Nun treten, je nach den Ionenradien der Metallionen, bei Fluoriden $\text{LiM}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{F}_6$ neben dem Rutiltyp auch andere Strukturtypen auf. Man kennt bislang drei typische, strukturell vom Rutil verschiedene Gruppen, nämlich den LiMnGaF_6 -Typ [5] als Ordnungsvariante der Na_2SiF_6 - [6], den LiCaAlF_6 -Typ [7] als Ordnungsvariante der Li_2ZrF_6 -Struktur [8] und schließlich die LiBaCrF_6 -Struktur [9]. Versuche, das Auftreten dieser einzelnen Typen abzugrenzen, zeigten, daß den Ionenradienquotienten von $r(\text{Li}^+)$, $r(\text{M}^{2+})$ und $r(\text{M}^{3+})$ besondere Bedeutung zukommt [10], vgl. Tab. I.

Nur beim LiBaCrF_6 -Typ hat Li^+ anders als in allen anderen Fällen gegenüber F^- nicht die C.N. = 6, sondern 4. Das dürfte damit zusammenhängen, daß hier Ba^{2+} die C.N. = 12 hat, während bei allen anderen Fluoriden dem M^{2+} die C.N. = 6 zukommt.

Ausgangspunkt der vorliegenden Untersuchung war die Frage, ob es nicht doch Fluoride gibt, bei denen Li^+ 'noch' die C.N. = 6 hat, obwohl M^{2+} eine höhere C.N. als 6 ausweist. Die Durchsicht der Literatur zeigte, daß LiSrFeF_6 bislang nicht beschrieben wurde. Wir hielten für möglich, daß hier ein derartiges Verbindungsglied zwischen LiBaCrF_6 und den anderen, genannten Fluoriden vorliegt. Obwohl nach den Ionenradien sich dieses Fluorid an LiSrCrF_6 oder LiSrVF_6 [7] anschließen sollte, in denen Sr^{2+} die C.N. 6 hat, hielten wir für möglich, daß entgegen einfacher Erwartung hier doch ein Verbindungsglied zwischen LiBaCrF_6 und allen anderen derartigen Fluoriden vorliegt. Die Vermutung bestätigte sich.

I. Darstellung der Proben

Eingesetzt wurde LiF (p.a. Merck); SrF_2 wurde aus $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (p.a. Riedel de Haen) durch Fluorierung [450 °C, 2 d] dargestellt. FeF_3 erhielt man aus $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (p.a. Merck) über $\text{Fe}(\text{OH})_3$, das in der Pt-Schale mit HF (40%, p.a. Merck) mehrfach abgeraucht und dann fluoriert wurde [500 °C, 2 d]. Von allen Fluoriden wurden Guinier-de-Wolff-Aufnahmen angefertigt und ausgewertet.

Zur Darstellung der Präparate wurden innige Gemenge der binären Komponenten [z.B. 1–2 g] im beidseitig zugeschweißten Au-Röhrchen, unter trockenem Argon gefüllt, getempert [500 °C, 2 d].

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. R. Hoppe.
0340-5087/82/0800-0981/\$ 01.00/0

Tab. I. Strukturen der Verbindungen $\text{LiM}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{F}_6$ in Abhängigkeit von den Radienverhältnissen $r(\text{M}^{\text{II}}/\text{Li})$, $r(\text{M}^{\text{III}}/\text{Li})$ und $r(\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}})$.

M^{III} $r(\text{M}^{\text{III}}/\text{Li})$ M^{II}	$r(\text{M}^{\text{II}}/\text{Li})$	Al 0,75 $r(\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}})$	Ni 0,85	Co 0,89	Ga 0,91	Cr 0,93	Fe 0,94	V 0,96	Ti 1,0	In 1,19
Mg	0,97	1,29 Si	1,13	1,09 Tr	1,05 Tr	1,04 Tr	1,03 Tr	1,02 Tr	0,97 Tr	0,81 Si
Ni	1,01	1,35 Tr	1,18	1,14 Tr	1,11 Tr	1,10 Tr	1,08 Tr	1,06 Tr	1,01 Tr	0,85 Si
Zn	1,04	1,39 Si	1,21	1,18 Tr	1,15 Tr	1,13 Tr	1,11 Tr	1,09 Tr	1,04 Tr	0,88 Si
Co	1,06	1,41	1,23	1,19	1,16 Tr	1,14 Tr	1,13 Tr	1,11	1,06	0,89 Si
Fe	1,09	1,45	1,26	1,21	1,19 Si/Tr	1,17 Tr	1,16 Tr	1,14	1,09	0,91
Mn	1,18	1,57 Si	1,39	1,32	1,29 Si	1,27 Si	1,25 Si	1,23 Si/Tr	1,18 Si/Tr	0,99 Si
Cd	1,43	1,90	1,67	1,59 Zr	1,56 Zr	1,54 Zr	1,52 Zr	1,49 Zr	1,46	1,20 Si
Ca	1,46	1,94 Zr	1,72 Zr	1,64 Zr	1,60 Zr	1,57 Zr	1,55 Zr	1,52 Zr	1,46 Zr	1,22 Si
Sr	1,65	2,20 Zr	1,93 Zr	1,85 ?	1,81 Zr	1,78 Zr	1,75 ?	1,72 Zr	1,65 Zr	1,38
Pb	1,75	2,35	2,08	1,99	1,94 Zr	1,90 Zr	1,88 Zr	1,85 Zr	1,76	1,48
Ba	2,29	2,94 Ba	2,68	2,60 Ba	2,53 Ba	2,51 Ba	2,46 Ba	2,44 Ba	2,34 Ba	1,95

Es bedeuten: Tr = Trirutilstruktur; Si = Na_2SiF_6 -Struktur; Zr = Li_2ZrF_6 -Überstruktur; Ba = LiBaCrF_6 -Struktur; ? = LiSrFeF_6 -Struktur.

Einkristalle erhielt man analog, jedoch bei 650°C und einer Temperzeit von 14d. Obwohl im ‚geschlossenen System‘ gearbeitet wurde, haben wir den Fluorgehalt der Präparate kontrolliert.

Analysenergebnisse [%]

Gef. F 43,18,
Ber. F 43,12.

II. Eigenschaften

Die mikrokristallinen Pulverpräparate sind farblos und gegen Luftfeuchtigkeit wenig empfindlich. Die nahezu kugelförmigen, farblosen Einkristalle sind transparent. Beim langen Stehen an der Luft (nach einem Tag) färbte sich die Oberfläche der Kristalle gelbbraun.

III. Röntgenographische Untersuchungen

Nach Pulveraufnahmen, Guinier-deWolff, Cu- $K\alpha_1$, Eichsubstanz T-Quarz ($a = 4,91304$, $c = 5,40463$ Å) kristallisiert LiSrFeF_6 monoklin (Indizierung nach Ito-de Wolff [11]) mit $a = 5,2972(4)$; $b = 8,7989(8)$; $c = 10,2257(7)$ Å; $\beta = 92,212(8)^\circ$; $Z = 4$.

Es ist $d_{\text{rö}} = 3,69 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ und $d_{\text{pyk}} = 3,66 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Das Molvolumen beträgt $71,70 \text{ cm}^3$. Die Bildung aus den binären Fluoriden erfolgt also unter geringer (+ 0,3%) Dilatation.

Das ist auffällig, denn alle anderen, bislang untersuchten Fluoride des Typs $\text{LiSrM}^{\text{III}}\text{F}_6$ entstehen analog unter deutlicher Volumenvergrößerung (bis 5%). Bereits die Pulverdaten zeigten, daß nicht der LiBaCrF_6 -Typ vorliegt. Hingegen hat die Elementarzelle in ihren Abmessungen Ähnlichkeit mit der von $\text{LaTi}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{F}_6$ [12] (ebenfalls nur Pulverdaten).

Viele der Einkristalle erwiesen sich bei näherer Untersuchung als Zwillinge. Erst nach längerer Suche fanden wir zwei Exemplare, die trotz kleiner Aufwachsungen geeignet für die Strukturaufklärung erschienen.

Nach Drehkristall- (um [100]), Weissenberg- ($Ok\bar{l}$, lkl) sowie Präzessionsaufnahmen ($h0l$, $h1l$, $0kl$, lkl), Mo- $K\alpha$, ist die Indizierung der Pulverdaten korrekt. Die Auslöschungen [$h0l$ nur mit $l = 2n$; $0k0$ nur mit $k = 2n$] verweisen auf die Raumgruppe $P2_1/c-C_{2h}^5$.

Tab. II. Lageparameter und anisotrope^a Temperaturfaktoren ($\text{\AA} \cdot 10^4$) bei LiSrFeF₆ (Standardabweichungen in Klammern).

Atom	Pkt.-lage	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Li	(4e)	0,7127(62)	0,0742(46)	0,2589(39)	295(72)					
Sr	(4e)	0,2477(4)	0,2070(2)	0,9968(2)	108(6)	72(6)	119(7)	—9(7)	1(5)	1(9)
Fe	(4e)	0,7845(4)	0,0842(3)	0,7406(3)	75(10)	34(10)	118(12)	10(10)	—12(9)	—1(10)
F 1	(4e)	0,0048(17)	0,0363(11)	0,1387(10)	167(25)					
F 2	(4e)	0,3755(17)	0,4199(15)	0,8546(9)	149(21)					
F 3	(4e)	0,0821(17)	0,4045(15)	0,1416(10)	198(25)					
F 4	(4e)	0,5095(17)	0,4527(11)	0,3585(9)	146(23)					
F 5	(4e)	0,6054(19)	0,2311(14)	0,6375(12)	235(29)					
F 6	(4e)	0,8828(17)	0,2450(12)	0,3510(11)	133(25)					

^a Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form:

$$U_{nm} = \exp \{ -2\pi^2 (U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{23}klb^*c^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{12}hka^*b^*) \}.$$

Der verwendete Einkristall hatte die Abmessungen $0,22 \times 0,20 \times 0,18$ mm. Die Datensammlung erfolgte mit dem automatischen Vierkreisdiffraktometer Philips PW 1100, Mo-K α , $4^\circ < \theta < 30^\circ$, Graphit-Monochromator, $\omega/2\theta$ -Abtastung, Registriereschwindigkeit $0,05^\circ \cdot \text{sec}^{-1}$, Lorentz- und Polarisationsfaktor wurde berücksichtigt, nicht jedoch die Absorption. Die Rechnungen erfolgten nach dem Shel-X-Programmsystem [13]. Die Atomformfaktoren wurden aus der Literatur [14, 15] übernommen.

Die Aufklärung der Struktur erfolgte nach der Methode des „schweren Atoms“ über die Deutung der dreidimensionalen Pattersonsynthese. Hierbei wurde die Position von Sr²⁺ bestimmt, anschließend die der anderen Teilchen unter Verwendung der Methode der kleinsten Fehlerquadrate über Differenzfouriersynthesen. Erst nach Verfeinerung für den SrFeF₆-Teil und Einführung anisotroper Temperaturfaktoren für diese Teilchen fanden wir außer den F[−] auch die Positionen der Li⁺.

Von 1608 symmetrieunabhängigen $F_0(hkl)$ blieben 712 $F_0(hkl)$ mit $F \leq 2,5\sigma(F)$ unberücksichtigt. Die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate endete mit $R = 9,10$ und $6,83\%$. Es liegt die Raumgruppe $P2_1/c-C_{2h}^5$ vor. Bzgl. der Parameter vgl. Tab. II. Mit diesen berechnete Intensitäten für die Pulveraufnahme stimmen gut mit den geschätzten überein, vgl. [1].

IV. Beschreibung der Kristallstruktur

Es liegt ein neuer Strukturtyp vor. Die kristallographische Situation entspricht gemäß LiSrFe^{1 2 3 4 5 6} dem Einfachen der Bruttoformel. Bzgl. der Motive der gegenseitigen Zuordnung [16, 17] vgl. Tab. III, bzgl. der interatomaren Abstände Tab. IV.

Tab. III. Motive der gegenseitigen Zuordnung in LiSrFeF₆.

	F 1	F 2	F 3	F 4	F 5	F 6	C. N.
Li	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	6
Fe	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	6
Sr	1/1(1/1)	1/1	1/1	1/1(1/1)	1/1	1/1	6 + 2
C. N.	3 + 1	3	3	3 + 1	3	3	

Tab. IV. Interatomare Abstände ($\text{\AA}$) in LiSrFeF₆, geschätzte Standardabweichungen $< 0,01$ $\text{\AA}$.

Fe— ¹ F	1,946	Li— ¹ F	2,040	Sr— ¹ F	2,482
— ² F	1,922	— ² F	2,070	— ² F	2,482
— ³ F	1,909	— ³ F	2,088	— ³ F	2,466
— ⁴ F	1,954	— ⁴ F	1,965	— ⁴ F	2,460
— ⁵ F	1,899	— ⁵ F	2,178	— ⁵ F	2,397
— ⁶ F	1,939	— ⁶ F	1,973	— ⁶ F	2,432
				— ¹ F	2,855
				— ⁴ F	2,950
¹ F— ³ F	2,585	² F— ⁴ F	2,545	³ F— ⁶ F	3,003
— ⁶ F	2,633	— ⁵ F	2,741	— ⁵ F	3,020
— ⁴ F	2,675	— ³ F	2,876	⁴ F— ⁶ F	2,696
— ⁴ F	2,823	— ⁶ F	2,985	— ¹ F	2,823
— ¹ F	2,906	— ⁶ F	3,055	— ⁵ F	2,841
— ² F	2,923	— ⁵ F	3,063	— ⁵ F	2,849
— ⁶ F	2,934	³ F— ⁵ F	2,792	— ⁴ F	3,017
— ⁵ F	2,943	— ⁶ F	2,801	⁵ F— ⁶ F	2,593

Primärstruktur

Li^+ ist verzerrt oktaedrisch von $3 + 3 \text{ F}^-$ umgeben; die Verzerrung betrifft auch, vgl. Tab. V, die Winkel F-Li-F . Wir verstehen die Unterschiede der Abstände $d(\text{Li-F})$ nicht. Auch Fe^{3+} ist, deutlich weniger verzerrt, oktaedrisch von 6 F^- umgeben. Die Abstände $d(\text{Fe-F})$ sind in sich ausgeglichener als die $d(\text{Li-F})$, ihr Mittelwert entspricht nahezu dem bei FeF_3 ($1,93 \text{ \AA}$ gegenüber $1,95 \text{ \AA}$).

Tab. V. Interatomare Winkel ($^\circ$) in LiSrFeF_6 an Fe^{3+} , Li^+ bzw. Sr^{2+} (geschätzte Standardabweichungen $< 0,1\%$).

Fe	$\overset{2}{\text{F}}$	$\overset{3}{\text{F}}$	$\overset{4}{\text{F}}$	$\overset{5}{\text{F}}$	$\overset{6}{\text{F}}$
$\overset{1}{\text{F}}$	98,2	84,2	86,6	170,1	85,3
$\overset{2}{\text{F}}$		97,3	82,1	91,7	169,0
$\overset{3}{\text{F}}$			170,7	94,3	93,4
$\overset{4}{\text{F}}$				95,0	87,7
$\overset{5}{\text{F}}$					85,0

Li	$\overset{2}{\text{F}}$	$\overset{3}{\text{F}}$	$\overset{4}{\text{F}}$	$\overset{5}{\text{F}}$	$\overset{6}{\text{F}}$
$\overset{1}{\text{F}}$	167,7	77,5	89,6	88,4	94,0
$\overset{2}{\text{F}}$		103,3	78,2	92,2	98,1
$\overset{3}{\text{F}}$			101,4	163,6	95,3
$\overset{4}{\text{F}}$				86,7	163,3
$\overset{5}{\text{F}}$					77,1

Sr	$\overset{2}{\text{F}}$	$\overset{3}{\text{F}}$	$\overset{4}{\text{F}}$	$\overset{5}{\text{F}}$	$\overset{6}{\text{F}}$	$\overset{1}{\text{F}}'$	$\overset{4}{\text{F}}'$
$\overset{1}{\text{F}}$	163,5	82,6	107,9	101,7	92,6	65,6	58,2
$\overset{2}{\text{F}}$		86,1	85,5	87,3	74,8	114,5	138,0
$\overset{3}{\text{F}}$			165,8	76,7	87,3	130,5	113,1
$\overset{4}{\text{F}}$				91,4	101,5	63,7	67,1
$\overset{5}{\text{F}}$					156,9	143,8	63,4
$\overset{6}{\text{F}}$						59,1	139,5
$\overset{1}{\text{F}}'$							82,1

Das Koordinationspolyeder (C.P.) um Sr^{2+} ist komplizierter und entsteht aus $6 + 2 \text{ F}^-$. Von diesen entsprechen die 6 kürzeren Abstände, – Mittel-

wert $2,45 \text{ \AA}$ –, ungefähr dem Abstand $d(\text{Sr-F})$ in SrF_2 ($2,51 \text{ \AA}$ bei C.N. 8), wenn man für die C.N. 6 einen um 3% kleineren Wert erwartet ($2,43 \text{ \AA}$). $\overset{1}{\text{F}}$ und $\overset{4}{\text{F}}$ tragen mit deutlich längeren Abständen zur C.N. $6 + 2$ ein zweites Mal bei.

Man kann die Gestalt des C. P. von einem durch die sechs kürzeren Abstände aufgespannten, verzerrten Oktaeder dadurch ableiten, daß zwei benachbarte Oktaederflächen 'bekappt' sind, vgl. Tab. IV und Abb. 1. Jedoch tragen diese beiden F^- zu ECoN [18] bei, vgl. Tab. VI. Alle F^- haben gegenüber den Kationen wie im Rutiltyp die C.N. 3, jedoch $\overset{1}{\text{F}}$ und $\overset{4}{\text{F}}$ die C.N. $3 + 1$.

Abb. 1. (001)-Projektion von LiSrFeF_6 in $z = 0$;

▨ bedeutet: $d(\text{Sr-F})$ für $\overset{1}{\text{F}}$ und $\overset{4}{\text{F}}$, die in dieser Projektion überlagern.

Sekundärstruktur

Alle C.P. um Li^+ bzw. Fe^{3+} sind jeweils einander gleich, ihre gegenseitige Verknüpfung entspricht in

Abb. 2. Kantenverknüpfung der $[\text{LiF}_6]$ - bzw. $[\text{FeF}_6]$ -Oktaeder (O, ● = Li oder Fe).

Tab. VI. Beiträge zu ECoN und MEFIR für LiSrFeF_6 [Startwerte $r(\text{Sr}^{2+}) = 1,20 \text{ \AA}$, $r(\text{Fe}^{3+}) = 0,60 \text{ \AA}$, $r(\text{Li}^+) = 0,74 \text{ \AA}$, $r(\text{F}^-) = 1,30 \text{ \AA}$].

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	ΣECoN	MEFIR
Li	$\begin{smallmatrix} 4 \\ \text{F} \\ 1,20 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 6 \\ \text{F} \\ 1,18 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 1 \\ \text{F} \\ 0,98 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 2 \\ \text{F} \\ 0,89 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 3 \\ \text{F} \\ 0,84 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 5 \\ \text{F} \\ 0,60 \end{smallmatrix}$							5,70	0,73 ₈
Sr	$\begin{smallmatrix} 5 \\ \text{F} \\ 1,18 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 6 \\ \text{F} \\ 1,09 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 4 \\ \text{F} \\ 1,03 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 3 \\ \text{F} \\ 1,01 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 2 \\ \text{F} \\ 0,97 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 1 \\ \text{F} \\ 0,97 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 1 \\ \text{F} \\ 0,25 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 4 \\ \text{F} \\ 0,15 \end{smallmatrix}$					6,65	1,18 ₆
Fe	$\begin{smallmatrix} 5 \\ \text{F} \\ 1,09 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 3 \\ \text{F} \\ 1,06 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 2 \\ \text{F} \\ 1,02 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 6 \\ \text{F} \\ 0,96 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 1 \\ \text{F} \\ 0,94 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 4 \\ \text{F} \\ 0,92 \end{smallmatrix}$							5,98	0,60 ₈
$\begin{smallmatrix} 1 \\ \text{F} \end{smallmatrix}$	Sr 1,27	$\begin{smallmatrix} 3 \\ \text{F} \\ 1,26 \end{smallmatrix}$	Li 1,23	$\begin{smallmatrix} 6 \\ \text{F} \\ 1,16 \end{smallmatrix}$	Fe 1,09	$\begin{smallmatrix} 4 \\ \text{F} \\ 1,06 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 4 \\ \text{F} \\ 0,74 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 1 \\ \text{F} \\ 0,58 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 2 \\ \text{F} \\ 0,55 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 6 \\ \text{F} \\ 0,53 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 5 \\ \text{F} \\ 0,51 \end{smallmatrix}$	Sr 0,47	10,58	1,35 ₁
$\begin{smallmatrix} 2 \\ \text{F} \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 4 \\ \text{F} \\ 1,34 \end{smallmatrix}$	Sr 1,26	Fe 1,15	Li 1,13	$\begin{smallmatrix} 5 \\ \text{F} \\ 0,90 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 3 \\ \text{F} \\ 0,62 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 1 \\ \text{F} \\ 0,53 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 6 \\ \text{F} \\ 0,43 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 6 \\ \text{F} \\ 0,33 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 5 \\ \text{F} \\ 0,32 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 3 \\ \text{F} \\ 0,12 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 4 \\ \text{F} \\ 0,07 \end{smallmatrix}$	8,32	1,34 ₈
$\begin{smallmatrix} 3 \\ \text{F} \end{smallmatrix}$	Sr 1,32	$\begin{smallmatrix} 1 \\ \text{F} \\ 1,28 \end{smallmatrix}$	Fe 1,22	Li 1,10	$\begin{smallmatrix} 5 \\ \text{F} \\ 0,82 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 6 \\ \text{F} \\ 0,80 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 2 \\ \text{F} \\ 0,65 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 6 \\ \text{F} \\ 0,42 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 5 \\ \text{F} \\ 0,40 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 4 \\ \text{F} \\ 0,24 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 2 \\ \text{F} \\ 0,13 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 1 \\ \text{F} \\ 0,13 \end{smallmatrix}$	8,67	1,35 ₄
$\begin{smallmatrix} 4 \\ \text{F} \end{smallmatrix}$	Li 1,35	$\begin{smallmatrix} 2 \\ \text{F} \\ 1,25 \end{smallmatrix}$	Sr 1,23	Fe 0,96	$\begin{smallmatrix} 1 \\ \text{F} \\ 0,96 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 6 \\ \text{F} \\ 0,91 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 1 \\ \text{F} \\ 0,64 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 5 \\ \text{F} \\ 0,61 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 5 \\ \text{F} \\ 0,60 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 4 \\ \text{F} \\ 0,32 \end{smallmatrix}$	Sr 0,25	$\begin{smallmatrix} 3 \\ \text{F} \\ 0,18 \end{smallmatrix}$	9,33	1,32 ₈
$\begin{smallmatrix} 5 \\ \text{F} \end{smallmatrix}$	Sr 1,43	$\begin{smallmatrix} 6 \\ \text{F} \\ 1,21 \end{smallmatrix}$	Fe 1,20	$\begin{smallmatrix} 2 \\ \text{F} \\ 0,88 \end{smallmatrix}$	Li 0,80	$\begin{smallmatrix} 3 \\ \text{F} \\ 0,77 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 4 \\ \text{F} \\ 0,67 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 4 \\ \text{F} \\ 0,65 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 1 \\ \text{F} \\ 0,48 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 3 \\ \text{F} \\ 0,36 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 2 \\ \text{F} \\ 0,30 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 6 \\ \text{F} \\ 0,07 \end{smallmatrix}$	8,90	1,34 ₃
$\begin{smallmatrix} 6 \\ \text{F} \end{smallmatrix}$	Li 1,31	Sr 1,28	$\begin{smallmatrix} 5 \\ \text{F} \\ 1,13 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 1 \\ \text{F} \\ 1,04 \end{smallmatrix}$	Fe 1,00	$\begin{smallmatrix} 4 \\ \text{F} \\ 0,90 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 3 \\ \text{F} \\ 0,68 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 1 \\ \text{F} \\ 0,43 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 2 \\ \text{F} \\ 0,35 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 3 \\ \text{F} \\ 0,33 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 2 \\ \text{F} \\ 0,26 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 5 \\ \text{F} \\ 0,05 \end{smallmatrix}$	8,82	1,32 ₆

beiden Fällen dem in Abb. 2 gezeigten Motiv. Weder das C.P. um Li^+ noch das um Fe^{3+} ist mit sich selbst über gemeinsame F^- verknüpft. Jedoch bilden beide Sorten von C.P. ein wabenförmiges Netz, das parallel (100) in $z = 1/4$ und $z = 3/4$ als Schicht auftritt, siehe Abb. 1 u. 3.

Die C.P. um Sr^{2+} sind verknüpft; jedes von ihnen hat über zwei Kanten mit zwei weiteren dieser C.P. gemeinsame F^- . Jede der verknüpfenden Kanten wird von einem langen und einem kurzen Abstand $d(\text{Sr}-\text{F})$ aufgespannt. Da alle der das C.P. um Sr^{2+} aufspannenden F^- zu den erwähnten Schichten der Zusammensetzung $[\text{LiFeF}_6]$ gehören, kann man

auch sagen, daß Sr^{2+} in Lücken zwischen diesen Schichten eingebaut ist und sie so verbindet.

Tertiärstruktur

Die Schichten $[\text{LiFeF}_6]$ sind parallel zu (001) längs [001] gestapelt; sie werden, wie bereits beschrieben, durch zwischen ihnen eingebaute Sr^{2+} verbunden, vgl. Abb. 4.

Zusatzbemerkung

Berücksichtigt man die längeren Abstände $d(\text{Sr}-\text{F})$ nicht, gibt man also für Sr^{2+} willkürlich die

Abb. 3. (100)-Projektion der EZ von LiSrFeF_6 .

C.N. 6, so sind die C.P. um Sr^{2+} nicht miteinander verknüpft; dies entspräche der Situation beim LiCaAlF_6 -Typ [7], der aber im übrigen verschieden ist.

Abb. 4. Verknüpfung der Schichten LiFeF_6 durch dazwischen eingebaute Sr^{2+} in LiSrFeF_6 (schematisch).

V. Der Madelunganteil der Gitterenergie, MAPLE [19–23]

Tab. VII gibt den Vergleich der MAPLE-Werte von LiSrFeF_6 mit denen der binären Fluoride. Die Übereinstimmung ist mit $\Delta = 1\%$ noch tragbar. F^1 und F^2 , die zur Koordination von Sr^{2+} stärker als die anderen F^- beitragen, haben die höchsten MAPLE-Werte. Dieser Δ -Wert belegt wie die Tatsache, daß die F^- nicht anisotrop verfeinert werden konnten, eine gewisse Schwäche unseres Datensatzes (starke Absorption durch Sr^{2+} bei Mo-K α , die nicht berücksichtigt wurde).

Tab. VII. Der Madelunganteil der Gitterenergie, MAPLE von LiSrFeF_6 , Werte in kcal/mol.

Teilchen	Gewicht g	Binär	Quaternär	Δ
Li^+	1	144,3	155,6	+ 11,2
Sr^{2+}	1	432,8	422,1	— 10,7
Fe^{3+}	1	1066,9	1043,3	— 23,6
F^1	1	116,4 ^c	146,1 ^d	+ 29,6
F^2	1	116,4 ^c	137,8 ^d	+ 21,4
F^3	1	158,5 ^a	140,0 ^d	— 18,5
F^4	1	158,5 ^a	144,8 ^d	— 13,7
F^5	1	158,5 ^a	139,3 ^d	— 19,2
F^6	1	144,3 ^b	141,1 ^d	— 3,2
		Σ 2496,6	Σ 2470,1	— 26,7
				$\Delta = 1,0\%$

^a Aus FeF_3 ; ^b aus LiF ; ^c aus SrF_2 ; ^d willkürliche Zuordnung.

VI. Effektive Koordinationszahlen [18]

Die Werte der Tab. VI zeigen, daß man beim C.P. um Sr^{2+} nicht die naiv abgezählte C.N. 6 (oder 8) zugrunde legen kann. Die Startwerte der benutzten Ionenradien entsprechen bei den Kationen den Werten für den Mittleren Fiktiven Ionenradius, MEFIR. Für alle 6 F^- liegt dagegen MEFIR etwas höher als der Startwert.

Schlußbemerkung

Man kann diesen LiSrFeF_6 -Typ als Verbindungsglied zwischen der LiCaAlF_6 - und der LiBaCrF_6 -Struktur ansehen. Freilich ist die Koordinationszahl von Sr^{2+} nicht exakt gleich 8, sondern etwas kleiner.

LiSrFeF_6 ist ein Glied der Fluoride der Reihe $\text{LiSrM}^{\text{III}}\text{F}_6$ mit $\text{M}^{\text{III}} = \text{Sc-Cu}$. Von diesen sind die mit Sc^{3+} , Mn^{3+} und Cu^{3+} noch unbekannt. Mit Versuchen zu ihrer Darstellung sind wir beschäftigt. Nicht zu dieser Reihe gehören LiSrAlF_6 und LiSrGaF_6 , die sich aber als Vertreter des LiCaAlF_6 -Typs einreihen. Unklar ist angesichts der Ionenradien, warum gerade bei LiSrFeF_6 und LiSrCoF_6 , vgl. anschließende Arbeit, dieser neue Strukturtyp auftritt. Nur aufgrund der Ionenradien kann man diesen Befund nicht verstehen. Sieht man von Mn^{3+} , wo wegen der Jahn-Teller-Verzerrung Komplikationen eintreten können, ab, so zeichnet sich

LiSrFeF_6 und LiSrCoF_6 vor den anderen Fluoriden dadurch aus, daß gemäß $t_{2g}^3 e_g^2$ (Fe^{3+}) bzw. $t_{2g}^4 e_g^2$ nur hier auch e_g -Orbitale besetzt sind. Bei Ni^{3+} wissen wir von Na_3NiF_6 [24] und $\text{K}_3[\text{NiF}_6]$ [25], daß dort magnetische Besonderheiten auftreten, die

elektronische Situation also nicht einfach z.B. gemäß $t_{2g}^6 e_g^1$ oder $t_{2g}^5 e_g^2$ beschrieben werden kann.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie für die fördernde Unterstützung mit Sachmitteln.

-
- [1] Teil der Dissertation Th. Fleischer, Gießen 1981.
[2] W. Viebahn, W. Rüdorff u. R. Hänsler, *Chimia* **23**, 503 (1969).
[3] W. Viebahn u. P. Eppele, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **427**, 45 (1976).
[4] J. Portier, A. Tressaud, R. de Pape u. P. Hagenmüller, *C. R. Acad. Sci. Paris* **1968**, 267.
[5] W. Viebahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **413**, 77 (1975).
[6] A. Zalkin, J. D. Forrester u. D. H. Templeton, *Acta Crystallogr.* **17**, 1408 (1964).
[7] W. Viebahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **386**, 335 (1971).
[8] R. Hoppe u. W. Dähne, *Naturwissenschaften* **47**, 397 (1960).
[9] W. Viebahn u. D. Babel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **406**, 38 (1974).
[10] J. Gaile, W. Rüdorff u. W. Viebahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **430**, 161 (1977).
[11] de Wolff u. P. Visser, *J. Appl. Crystallogr.* **2**, 89 (1968).
[12] G. Blasse, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **28**, 1122 (1966).
[13] G. M. Sheldrick, *Univ. of Cambridge* 1976.
[14] D. T. Cromer u. J. Mann, *Acta Crystallogr.* **A 24**, 321 (1968).
[15] P. A. Doyle u. P. S. Turner, *Acta Crystallogr.* **A 24**, 390 (1968).
[16] R. Hoppe, *Angew. Chem.* **92**, 106 (1980).
[17] R. Hoppe, *Angew. Chem.* **93**, 64 (1980).
[18] R. Hoppe, *Z. Kristallogr.* **150**, 23 (1979).
[19] R. Hoppe, *Angew. Chem.* **78**, 52 (1966); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **5**, 95 (1966).
[20] R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **370**, 144 (1970).
[21] R. Hoppe, *Angew. Chem.* **82**, 7 (1970); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **9**, 25 (1970).
[22] R. Hoppe, *Madelung Constants as a New Guide in Crystal Chemistry*, *Advan. of Fluorine Chemistry* **6**, 387, Butterworth, London 1970.
[23] R. Hoppe, in: C. J. M. Rooymans and A. Rabenau, *Crystal Structure and Chemical Bonding in Inorg. Chemistry*, S. 127, Amsterdam–Oxford 1975.
[24] H. Henkel u. R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **364**, 253 (1968).
[25] W. Klemm, W. Brandt u. R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **308**, 179 (1961).