

Die ersten oligomeren Anionen bei Fluoro-Litho-Metallaten mit Oktaeder-Sandwich-Motiv: $\text{Cs}_4\text{K}\{[\text{F}_3\text{M}^{\text{III}}\text{F}_3]\text{Li}[\text{F}_3\text{M}^{\text{III}}\text{F}_3]\}$, $\text{M}^{\text{III}} = \text{Ga}, \text{Fe}$ [1]

M. Bork und R. Hoppe

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

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Juli 1995.

Professor Gerhard Thiele zum 60. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht. Durch Festkörperreaktionen wurden aus innigen Gemengen der entsprechenden binären Fluoride erstmals Fluoro-Litho-Metallate des neuen Typs $\text{Cs}_4\text{K}\{\text{Li}[\text{Ga}_2\text{F}_{12}]\}$ (**A**) und $\text{Cs}_4\text{K}\{\text{Li}[\text{Fe}_2\text{F}_{12}]\}$ (**B**) in Form farbloser Einkristalle dargestellt (Pt-Rohr, 750 °C, 40 d). Einkristalluntersuchungen belegen die trigonalen Elementarzellen mit (**A**) $a = 631,3(1)$ pm und $c = 3059,9(6)$ pm bzw. (**B**) $a = 635,0(1)$ pm und $c = 3089,2(7)$ pm ($Z = 3$, Guinier-Simon-Daten, Cu- $K\alpha_1$). Die Verbindungen kristallisieren isotyp in der Raumgruppe $R\bar{3}m$ (Nr. 166). Die Strukturbestimmungen erfolgten mittels Vierkreisdiffraktometerdaten (Siemens AED 2) mit (**A**) $R = 2,95\%$, $3627 I_0$ bzw. (**B**) $R = 1,86\%$, $4179 I_0$ (SHELX-76). Charakteri-

stisch für die Struktur sind Oktaedertripel längs [00.1] (Kationenfolge $\text{M}^{\text{III}}\text{—Li—M}^{\text{III}}$), von denen jeweils sechs über gemeinsame Ecken von den Einzeloktaedern $[\text{KF}_6]$ dreidimensional verknüpft werden und umgekehrt. Die ‚Hohlräume‘ dieses Strukturteils sind durch Cs^+ aufgefüllt. Der Madelung-Anteil der Gitterenergie (MAPLE), Mittlere Fiktive Ionenradien (MEFIR) sowie Effektive Koordinationszahlen (ECoN) wurden berechnet und verglichen. Die Einordnung der Verbindungen als Litho-Metallate wird mit Hilfe eines neuen MAPLE-Konzeptes überprüft und begründet. Die Ladungsverteilung wurde nach dem CHARDI-Konzept berechnet und mit den Werten nach ‚bond length-bond strength‘ verglichen.

The First Oligomeric Anions of Fluoro-Litho Metallates with Octahedra Sandwich Motive: $\text{Cs}_4\text{K}\{[\text{F}_3\text{M}^{\text{III}}\text{F}_3]\text{Li}[\text{F}_3\text{M}^{\text{III}}\text{F}_3]\}$, $\text{M}^{\text{III}} = \text{Ga}, \text{Fe}$

Abstract. Colourless single crystals of $\text{Cs}_4\text{K}\{\text{Li}[\text{Ga}_2\text{F}_{12}]\}$ (**A**) and $\text{Cs}_4\text{K}\{\text{Li}[\text{Fe}_2\text{F}_{12}]\}$ (**B**) have been obtained by solid state reaction from intimate mixtures of the corresponding binary fluorides (Pt-tube, 750 °C, 40 d). The trigonal unit cells with (**A**) $a = 631,3(1)$ pm; $c = 3059,9(6)$ pm and (**B**) $a = 635,0(1)$ pm; $c = 3089,2(7)$ pm, respectively ($Z = 3$, Guinier-Simon data, Cu- $K\alpha_1$), are confirmed by single crystal investigations. The compounds crystallize isostructural in the space group $R\bar{3}m$ (No. 166). The structures were determined using four-circle diffractometer data (Siemens AED 2) with (**A**) $R = 2.95\%$, $3627 I_0$ and (**B**) $R = 1.86\%$, $4179 I_0$, respectively (SHELX-76), and are characterized by triplets of facesharing octahedra parallel [00.1] with the cation-sequence $\text{M}^{\text{III}}\text{—Li—M}^{\text{III}}$, six of

which are connected by $[\text{KF}_6]$ -octahedra via common corners and each triplet is surrounded by six different $[\text{KF}_6]$ -octahedra. The structure is completed by Cs^+ filling the cavities. The Madelung Part of Lattice Energy (MAPLE), Mean Fictive Ionic Radii (MEFIR) and Effective Coordination Numbers (ECoN) are calculated and compared. The classification as lithometallate could be verified by a new MAPLE concept. The Charge Distribution (CHARDI) was calculated and compared with the results according to ‘bond length-bond strength’.

Keywords: $\text{Cs}_4\text{K}\{\text{Li}[\text{Ga}_2\text{F}_{12}]\}$; $\text{Cs}_4\text{K}\{\text{Li}[\text{Fe}_2\text{F}_{12}]\}$; preparation; crystal structure

1 Einleitung

Schon lange sind im System $\text{AF/BF/M}^{\text{III}}\text{F}_3$ ($\text{A}, \text{B} = \text{Alkalimetall}$) Verbindungen des Formeltyps $\text{A}_2\text{BM}^{\text{III}}\text{F}_6$ mit $r(\text{A}) > r(\text{B})$ als Elpasolithe bekannt. Diese kristallisieren, wie das namensgebende Mineral (K_2NaAlF_6), oft kubisch [2, 3], aber auch, wie zu Beginn der 70er Jahre gezeigt wurde, trigonal-rhomboedrisch [4, 5, 6]. Dieses hängt,

wie vor allem *Babel* et al. anhand zahlreicher Beispiele belegt haben, vom modifizierten Goldschmidt’schen Toleranzfaktor t' ab, der für die trigonal-rhomboedrische Form zwischen 1,00 und 1,06 liegt [7]. Der Elpasolith-Typ, sowohl in kubischer als auch trigonal-rhomboedrischer Variante, ist weit verbreitet und wird von zahlreichen Kombinationen $\text{AF/BF/M}^{\text{III}}\text{F}_3$ der entsprechen-

den Zusammensetzung bevorzugt. Zum Verständnis hierfür ist die Beziehung zur Struktur der Perowskite (CaTiO_3 bzw. $\text{AM}^{\text{III}}\text{F}_3$) hilfreich [8]: Die Elpasolithe können als Überstruktur des Perowskit-Typs aufgefaßt werden, bei denen die Ti- bzw. M^{III} -Positionen alternierend durch A und M^{III} bzw. B und M^{III} besetzt sind und durch unterschiedliche Stapelfolgen der hexagonalen Schichten CaO_3 bzw. AF_3 in Abhängigkeit der Radienverhältnisse zahlreiche Varianten möglich sind.

Im Hinblick auf die noch immer unzureichende Struktursystematik der Anorganischen Festkörperchemie, hier also der von Oxiden bzw. insbesondere von Fluoriden der Metalle, ist der strukturell aufregendste aller *Babel'schen* Elpasolith-Vertreter unter seinen Fluoriden bereits 1976 [9] beschrieben worden: $\text{Cs}_2\text{LiGaF}_6$ (= $\text{Cs}_2\text{Li}[\text{GaF}_6]$?, vgl. Tab. 11).

Unsere Bemühungen um eine neue Struktursystematik anorganischer Halogenide und Chalkogenide der Metalle führten immer wieder zu Fragen wie ‚Was ist ein Sulfat?‘ oder hier ‚Was ist ein Elpasolith, wo beginnt diese Familie und wo endet sie?‘.

Im Falle von $\text{Cs}_2\text{LiGaF}_6$ liegen ja gemäß $[\text{F}_3\text{GaF}_3 \cdot \text{LiF}_3\text{Ga} \dots]$ die prinzipiell von CsNiF_3 [10, 11] lange bekannten flächenverknüpften Oktaeder-Kolumnen vor, im Sinne einer dichtesten ‚Stabpackung‘ angeordnet, mit Cs in Lücken der Koordinationszahl 12. Ist das alles?

Die hier vorgeschlagene neue Systematik (vgl. Punkt 7), nur auf der Geometrie der Kristallstruktur basierend, charakterisiert die Anordnung aller kristallographisch verschiedener Komponenten durch Berechnung des Madelunganteils der Gitterenergie [12]. Dabei werden, bei nur einer Anionensorte wie hier, alle Positionen der Kationen unter Beibehaltung der Gesamtladung mit **gleichen** Ladungen behaftet, im Falle von $\text{Cs}_2\text{LiGaF}_6$ also gemäß $(\text{Cs}^{1,5+})_2(\text{Li}^{1,5+})(\text{Ga}^{1,5+})(\text{F}^{1-})_6$. Dann sind die einzelnen Beiträge aller Komponenten zu MAPLE nur noch von der Anordnung, nicht aber mehr von den Oxydationsstufen der unterschiedlichen Kationen abhängig.

Tabelle 11 zeigt, daß *Babels* Fluorid $\text{Cs}_2\text{LiGaF}_6$ gemäß $\text{Cs}_2[\text{Li}[\text{GaF}_6]]$ (vgl. oben) das erste Fluoro-Litho-Metallat der Elpasolith-Familie ist.

Der vorliegenden Untersuchung liegen zwei zusammenhängende Fragen zugrunde:

- Gibt es dafür weitere Beispiele?, und falls ja:
- Kann man durch eine geeignet gewählte Zusammensetzung dafür Sorge tragen, daß statt der Kolumnen ${}^{\infty}[\text{F}_3\text{NiF}_3\text{NiF}_3\text{Ni} \dots]$ bzw. ${}^{\infty}[\text{F}_3\text{GaF}_3\text{LiF}_3\text{Ga} \dots]$ kleinere, **oligomere** Baugruppen vorliegen? Ein Fall dieser aufregend anderen Art könnte, wie wir vermuteten, bei Fluoriden des Typs $\text{A}_{6-n}\text{B}_{n-1}[\text{Li}_1[\text{M}^{\text{III}}\text{F}_6]_2]$ vorliegen, also bei **chemisch** erzwungener Verdoppelung des Grundmotives der Anordnung. Fluoride dieser Art sind unseres Wissens bislang nicht bekannt.

Da eine Vorhersage bezüglich n nicht möglich war, wurde der erste Ansatz mit A = Cs, B = K und n = 3 gewählt. Wir erhielten sogleich die Titelverbindung für $\text{M}^{\text{III}} = \text{Ga}$, beim zweitem Male mit n = 2 als homogene Probe, und anschließend analog jene mit $\text{M}^{\text{III}} = \text{Fe}$.

2 Ausgangsmaterialien und Darstellung der Proben

$\text{Cs}_4\text{K}[\text{Li}[\text{Ga}_2\text{F}_{12}]]$ (**A**) und $\text{Cs}_4\text{K}[\text{Li}[\text{Fe}_2\text{F}_{12}]]$ (**B**) wurden durch Tempern inniger Gemenge der binären Fluoride (CsF , KF , LiF p. a. Merck, Darst. GaF_3 und FeF_3 s. u.) in Pt-Rohr erhalten. Im ersten Fall (**A**) wurden die molaren Verhältnisse Cs:K:Li:Ga = 3:2:1:2 (versuchsweise), dann gezielt Cs:K:Li:Ga = 4:1:1:2 gewählt, für (**B**) war das molare Verhältnis im Anschluß daran Cs:K:Li:Fe = 4:1:1:2.

GaF_3 wurde durch thermischen Abbau von $(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$ im verdünnten Fluorstrom ($\text{N}_2:\text{F}_2 = 5:1$, 400 °C, 5 d) dargestellt, das seinerseits durch mehrfaches Abbrauchen von Ga_2O_3 mit 40%iger Flußsäure (beide p. a. Merck) und anschließendes Ausfällen mit NH_4F (p. a. Fluka) erhalten wurde [13]. Zur Darstellung von FeF_3 wurde $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (p. a. Fluka) mit F_2 (verdünnter Fluorstrom, $\text{N}_2:\text{F}_2 = 5:1$, 400 °C, 5 d) umgesetzt.

Die Gemenge der binären Fluoride wurden zur Züchtung der Einkristalle unter Schutzgas (trockenes Ar) in ausgeheizte Pt-Rohre (Durchmesser 7 mm, Wandstärke 0,6 mm, Länge 50–80 mm) gefüllt. Diese wurden unter Ar verschweißt und anschließend ca. 40 Tage bei 750 °C getempert. Das Abkühlen auf Raumtemperatur erfolgte anfangs in kleinen Schritten (zweimal 10 °C/d), ab 300 °C rasch (zweimal 50 °C/d). Der Inhalt der Rohre wurde anschließend in trockene Umfällapparaturen überführt und unter strömendem Ar portioniert.

Die Pt-Rohre enthielten farblose Einkristalle, die unter getrocknetem Paraffin (Na-Draht) mit Hilfe eines Polarisationsmikroskops ausgesucht und in Glaskapillaren überführt wurden. Anhand von Schwenkaufnahmen (Weissenberg-Apparatur, Mo-K α) wurden die Kristallqualitäten überprüft und geeignete Kristalle für die Messungen auf dem Vierkreisdiffraktometer sowie für Präzessions-Einkristallaufnahmen nach *Buerger* und *De Jong Bouman* ausgewählt.

Für die Pulveraufnahmen nach Guinier-Simon wurden die Kristalle der Proben unter Schutzgas (trockenes Ar) zerrieben und in Glaskapillaren gefüllt.

3 Strukturbestimmung

Die angefertigten Pulveraufnahmen (Guinier-Simon, $\text{Cu-K}\alpha_1$, Standard α -Quarz, vgl. Tab. 1) konnten lückenlos entsprechend einer trigonal-rhomboedrischen Elementarzelle ($Z = 3$) indiziert werden. In Tabelle 1 wird die Auswertung für (**A**) bis zum drittstärksten Reflex exemplarisch wiedergegeben. Nicht beobachtete, der Intensitätsrechnung (LAZY) nach schwache Reflexe wurden hier nicht aufgeführt. Die Berechnung der Gitterkonstanten erfolgte mittels Ausgleichsrechnung (SOS) mit (**A**) 30 bzw. (**B**) 17 indizierten Reflexen zu

$\text{Cs}_4\text{K}[\text{Li}[\text{Ga}_2\text{F}_{12}]]$: a = 631,3(1)pm, c = 3059,9(6)pm, c/a = 4,847

$\text{Cs}_4\text{K}[\text{Li}[\text{Fe}_2\text{F}_{12}]]$: a = 635,0(1)pm, c = 3089,2(7)pm, c/a = 4,865.

Die Übereinstimmung mit den vom Vierkreisdiffraktometer im Rahmen der Intensitätsmessung unabhängig bestimmten Gitterkonstanten ist gut:

Tabelle 1 Auswertung der Guinier-Simon-Aufnahme von Cs₄K{Li[Ga₂F₁₂]} (Cu-Kα₁-Stahlung, λ = 154,051 pm, Kalibrierung mit α-Quarz: a = 491,26 pm; c = 540,43 pm)

h	k	l	4θ _{calc}	4θ _{obs}	sin ² θ _{calc} · 10 ³	sin ² θ _{obs} · 10 ³	I _{calc}	I _{obs} ¹⁾
1	0	1	32,913	32,778	20,48	20,32	0,2	1
0	1	2	34,418	34,350	22,38	22,30	0,6	1
1	0	4	39,890	39,814	29,99	29,88	0,8	2
0	1	5	43,561	43,506	35,69	35,60	0,8	2
1	0	7	52,158	52,073	50,91	50,74	10	10
1	1	0	56,496	56,410	59,55	59,37	9,1	9
2	0	2	66,531	66,513	81,93	81,89	0,8	1
1	0	10	67,071	67,062	83,23	83,21	0,2	1
0	2	4	69,645	69,666	89,54	89,59	0,3	2
0	0	12	70,336	70,344	91,27	91,29	1,0	4
2	0	5	71,902	71,900	95,24	95,24	1,7	6
0	2	7	77,644	77,663	110,45	110,50	6,4	8

¹⁾ Intensitäten geschätzt

Tabelle 2 Kristallographische und röntgenanalytische Daten von Cs₄K{Li[Ga₂F₁₂]} und Cs₄K{Li[Fe₂F₁₂]}

	Cs ₄ K{Li[Ga ₂ F ₁₂]}	Cs ₄ K{Li[Fe ₂ F ₁₂]}
Kristallsystem, Raumgruppe	trigonal, R $\bar{3}$ m (Nr. 166)	trigonal, R $\bar{3}$ m (Nr. 166)
Gitterkonstanten (Standardabweichung in Klammern)		
a) Vierkreisdiffraktometerdaten (pm)	a = 630,7(1) c = 3058,7(3)	a = 634,3(1) c = 3086,6(7)
b) Pulverdaten (pm)	a = 631,3(1) c = 3059,9(6)	a = 635,0(1) c = 3089,2(7)
Dichte (röntgenographisch, g/cm ³)	4,47	4,25
Molares Volumen (röntgenographisch, cm ³ /mol)	211,53	215,95
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	3	3
F(000)	1236	1206
Kristallform, Kristallfarbe	unregelmäßig, farblos	unregelmäßig, farblos
Diffraktometer	Vierkreis, Siemens AED 2	Vierkreis, Siemens AED 2
Strahlung, Monochromator	Mo-Kα (λ = 71,073 pm), Graphit	Mo-Kα (λ = 71,073 pm), Graphit
Meßtemperatur (°C)	20	20
Linearer Absorptionskoeffizient (μ, Mo-Kα, cm ⁻¹)	137,42	117,58
Korrektur der Intensitäten	Polarisations- und Lorenzfaktor, empirische Absorptionskorrektur profile-fit	Polarisations- und Lorenzfaktor, empirische Absorptionskorrektur profile-fit
Meßverfahren		
Meßbereich	3° ≤ 2θ ≤ 60°	3° ≤ 2θ ≤ 60°
Abtastung, Abtastbreite und -geschwindigkeit	ω-scan, variabel	ω-scan, variabel
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	435 (aus 3627 gemessenen)	443 (aus 4179 gemessenen)
Anzahl der ‚freien Parameter‘	27	27
Nicht berücksichtigte Reflexe	keine	keine
Parameterverfeinerung	‚full matrix‘ least squares, ‚anisotrope‘ Temperaturfaktoren	‚full matrix‘ least squares, ‚anisotrope‘ Temperaturfaktoren
Gütefaktor (R, SHELX-76)	2,95%	1,86%
Gewichteter Gütefaktor (R _w , SHELX-76)	2,86%	1,79%
Wichtungsschema	w = 0,9697/(σ ² (F _o))	w = 10,9644/(σ ² (F _o))

Cs₄K{Li[Ga₂F₁₂]}: a = 630,7(1)pm, c = 3058,7(3)pm, c/a = 4,850

Cs₄K{Li[Fe₂F₁₂]}: a = 634,3(1)pm, c = 3086,6(7)pm, c/a = 4,866.

Die Einkristallaufnahmen nach *Buerger* und *De Jong-Bouman* (h0l, h1l, hhl, hk0, hk1) sowie die Datensätze zeigten folgende systematischen Auslöschungen: *hk(i)l*: -h + k + l = 3n [h \bar{h} (0)]: h+l = 3n, hh(2h): l = 3n, 00(0)l: l = 3n].

Damit kamen die Raumgruppen R3, R $\bar{3}$, R32, R3m und R $\bar{3}$ m in Frage. Die letztgenannte wurde durch die

Strukturrechnungen [(A) R(R_w) = 2,95(2,86)%, 3627 I_o; (B) R(R_w) = 1,86(1,79)%, 4179 I_o; SHELX-76] bestätigt. Die Datensammlung erfolgte mittels Vierkreisdiffraktometer (Siemens AED 2).

Bei (A) wurde die Startlage gemäß Patterson-Synthese gewählt; alle weiteren Lagen wurden sukzessive den Differenz-Fourier-Synthesen entnommen. Die Verfeinerung der Parameter verlief ohne Schwierigkeiten. Nachdem die Zusammensetzung aufgeklärt war, wurde eine empirische Absorptionskorrektur

(ψ -scans) durchgeführt und die Strukturrechnung mit dem korrigierten Datensatz wiederholt. Bei (**B**) wurde trotz erwarteter Isotypie der gleiche Lösungsweg gewählt, der zu analog besetzten Lagen und Parametern führte.

Die kristallographischen und röntgenanalytischen Daten sind in Tabelle 2 zusammengestellt, die Tabellen 3 und 4 enthalten Lageparameter und die Koeffizienten der ‚anisotropen‘ Temperaturfaktoren.

Tabelle 3 Lageparameter von $\text{Cs}_4\text{K}\{\text{Li}[\text{Ga}_2\text{F}_{12}]\}$ und $\text{Cs}_4\text{K}\{\text{Li}[\text{Fe}_2\text{F}_{12}]\}$ (jeweils zweite Zeile, kursiv), Standardabweichungen in Klammern

Atom	Punktlage	x	y	z
Cs1	6c	0	0	0,13359(3)
<i>Cs1</i>	<i>6c</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>0,13392(2)</i>
Cs2	6c	0	0	0,71377(3)
<i>Cs2</i>	<i>6c</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>0,71418(2)</i>
K	3a	0	0	0
<i>K</i>	<i>3a</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>0</i>
Li	3b	0	0	$\frac{1}{2}$
<i>Li</i>	<i>3b</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>$\frac{1}{2}$</i>
Ga	6c	0	0	0,41454(4)
<i>Fe</i>	<i>6c</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>0,41531(3)</i>
F1	18h	0,1364(4)	-0,1364(4)	0,4549(1)
<i>F1</i>	<i>18h</i>	<i>0,1373(2)</i>	<i>-0,1373(2)</i>	<i>0,45547(8)</i>
F2	18h	0,4764(4)	-0,4764(4)	0,2849(2)
<i>F2</i>	<i>18h</i>	<i>0,4776(2)</i>	<i>-0,4776(2)</i>	<i>0,28532(9)</i>

Tabelle 4 Koeffizienten U_{ij} der ‚anisotropen‘ Temperaturfaktoren (pm^2) in $\text{Cs}_4\text{K}\{\text{Li}[\text{Ga}_2\text{F}_{12}]\}$ und $\text{Cs}_4\text{K}\{\text{Li}[\text{Fe}_2\text{F}_{12}]\}$ (jeweils zweite Zeile, kursiv), Standardabweichungen in Klammern

Atom	Lage	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cs1	6c	199(3)	199(3)	232(4)	0	0	100(2)
<i>Cs1</i>	<i>6c</i>	<i>211(2)</i>	<i>211(2)</i>	<i>277(3)</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>105(1)</i>
Cs2	6c	211(3)	211(3)	232(4)	0	0	105(2)
<i>Cs2</i>	<i>6c</i>	<i>213(2)</i>	<i>213(2)</i>	<i>275(3)</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>107(1)</i>
K	3a	164(10)	164(10)	129(16)	0	0	82(5)
<i>K</i>	<i>3a</i>	<i>177(6)</i>	<i>177(6)</i>	<i>161(9)</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>88(3)</i>
Li	3b	252(101)	252(101)	103(135)	0	0	126(51)
<i>Li</i>	<i>3b</i>	<i>294(61)</i>	<i>294(61)</i>	<i>147(83)</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>147(31)</i>
Ga	6c	139(4)	139(4)	94(6)	0	0	70(2)
<i>Fe</i>	<i>6c</i>	<i>146(3)</i>	<i>146(3)</i>	<i>122(4)</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>73(1)</i>
F1	18h	226(16)	226(16)	173(21)	13(8)	-13(8)	134(19)
<i>F1</i>	<i>18h</i>	<i>254(10)</i>	<i>254(10)</i>	<i>219(12)</i>	<i>17(5)</i>	<i>-17(5)</i>	<i>168(11)</i>
F2	18h	281(19)	281(19)	216(23)	53(9)	-53(9)	170(21)
<i>F2</i>	<i>18h</i>	<i>318(11)</i>	<i>318(11)</i>	<i>292(15)</i>	<i>60(6)</i>	<i>-60(6)</i>	<i>199(13)</i>

Die ‚anisotropen‘ Temperaturfaktoren haben die Form:
 $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^*2 + U_{22}k^2b^*2 + \dots + 2U_{12}hka^*b^*)]$

4 Strukturbeschreibung

Zwischen den Gitterkonstanten und der Raumgruppe der hier beschriebenen Verbindungen und denen der trigonal-rhomboedrischen Elpasolithe des $\text{Cs}_2\text{NaCrF}_6$ -Typs ($a = 623,1 \text{ pm}$; $c = 3024 \text{ pm}$; $R\bar{3}m$ [14]) besteht eine enge Beziehung. Verdoppelt man dort die Formeleinheit zu $\text{Cs}_4\text{Na}_2[\text{Cr}^1\text{Cr}^2\text{F}_{12}]$, wird eine Unterscheidung der nun

6Cr^{3+} entsprechend ihrer verschiedenen kristallographischen Lagen (3a und 3b) möglich und ein Vergleich mit der hier beschriebenen, neuen Struktur erleichtert.

Merkmal der Elpasolithe jenes Typs sind über Flächen zu Tripeln verknüpfte Oktaeder längs [00.1] mit der Kationenfolge Na—Cr(3b)—Na. Jeweils sechs dieser Oktaedertripel werden durch $[\text{CrF}_6]$ -Oktaeder (3a) über ge-

Tabelle 5 $\text{Cs}_4\text{K}\{\text{Li}[\text{Ga}_2\text{F}_{12}]\}$, Motive der gegenseitigen Zuordnung mit zugehörigen Bindungslängen (pm), Koordinationszahlen (C.N.) sowie Effektive Koordinationszahlen (ECoN) und Mittlere Fiktive Ionenradien (MEFIR, pm)

	F1	F2	C.N.	ECoN	MEFIR
Cs1	9/3 6 · 319,2 3 · 321,6	3/1 3 · 333,2	12	11,9	190,2
Cs2	3/1 3 · 313,3	9/3 6 · 316,4 3 · 331,4	12	11,8	185,0
K	—	6/1 6 · 255,2	6	6,0	121,5
Li	6/1 6 · 203,1	—	6	6,0	70,5
Ga	3/1 3 · 191,8	3/1 3 · 187,2	6	5,9	56,2
C.N.	6	6			
ECoN	6,0	5,9			
MEFIR	131,6	134,5			

Nach dem MEFIR-Fit-Konzept folgten mit $r(\text{F}^-) = 133,0 \text{ pm}$ als Startwerte (pm): $r(\text{Cs}1^+) = 189,6$; $r(\text{Cs}2^+) = 185,4$; $r(\text{K}^+) = 122,2$; $r(\text{Li}^+) = 70,1$; $r(\text{Ga}^{3+}) = 56,3$. Hiermit folgen dann die angegebenen Endwerte für F^- .

Tabelle 6 $\text{Cs}_4\text{K}\{\text{Li}[\text{Ga}_2\text{F}_{12}]\}$, Motive der gegenseitigen Zuordnung mit zugehörigen Bindungslängen (pm), Koordinationszahlen (C.N.) sowie Effektive Koordinationszahlen (ECoN) und Mittlere Fiktive Ionenradien (MEFIR, pm)

	F1	F2	C.N.	ECoN	MEFIR
Cs1	9/3 6 · 320,9 3 · 321,4	3/1 3 · 336,8	12	11,9	191,7
Cs2	3/1 3 · 315,3	9/3 6 · 318,1 3 · 334,8	12	11,8	187,0
K	—	6/1 6 · 255,1	6	6,0	121,4
Li	6/1 6 · 204,1	—	6	6,0	71,6
Fe	3/1 3 · 195,2	3/1 3 · 190,1	6	5,9	59,3
C.N.	6	6			
ECoN	6,0	5,9			
MEFIR	131,5	134,7			

Nach dem MEFIR-Fit-Konzept folgten mit $r(\text{F}^-) = 133,0 \text{ pm}$ als Startwerte (pm): $r(\text{Cs}1^+) = 191,1$; $r(\text{Cs}2^+) = 187,4$; $r(\text{K}^+) = 122,2$; $r(\text{Li}^+) = 71,1$; $r(\text{Fe}^{3+}) = 59,4$. Hiermit folgen dann die angegebenen Endwerte für F^- .

meinsame Ecken dreidimensional miteinander verknüpft, jedes Oktaedertripel ist auf diese Weise von sechs Cr(3a) umgeben. Die verbleibenden ‚Hohlräume‘ der Struktur mit der Koordinationszahl 12 sind mit Cs⁺ aufgefüllt.

Die [CsF₁₂]-Polyeder für sich sind zum einen nach dem Motiv der hexagonal dichtesten (um Cs1), zum anderen nach dem Motiv der kubisch dichtesten Kugelpackung (um Cs2) angeordnet. Sie bilden gemeinsam hexagonale Schichten der Zusammensetzung CsF₃, die in 12 Lagen entlang der c-Achse gestapelt sind und in deren Oktaederlücken sich die anderen Kationen befinden.

Für die hier vorliegenden Fluoride findet man für K⁺, Li⁺ und M^{III} eine verzerrt-oktaedrische Koordination;

die Polyeder um Li⁺ und M^{III} sind dabei jedoch über gemeinsame Flächen zu oligomeren Kettenfragmenten [F₃M^{III}F₃LiF₃M^{III}F₃] verknüpft. Die ‚isolierten‘ [KF₆]-Oktaeder verbinden diese Oktaedertripel über alle ‚End-Ecken‘ dreidimensional.

Alle ‚komplettierenden‘ Kationen Cs⁺ sind analog zu Cs₂NaCrF₆ von zwölf F⁻ umgeben.

Der Zusammenhang bzw. Unterschied zur Elpasolith-Struktur besteht formal nun darin, daß die Besetzung der Na/Cr^I/Cr²-Positionen einerseits und der K/Li/Ga- bzw. K/Li/Fe-Lagen andererseits ‚vertauscht‘ ist. Das ‚Gerüst‘ als solches bleibt bestehen. In den Oktaedertripeln mit der Kationenfolge M^{III}–Li–M^{III} existiert nur

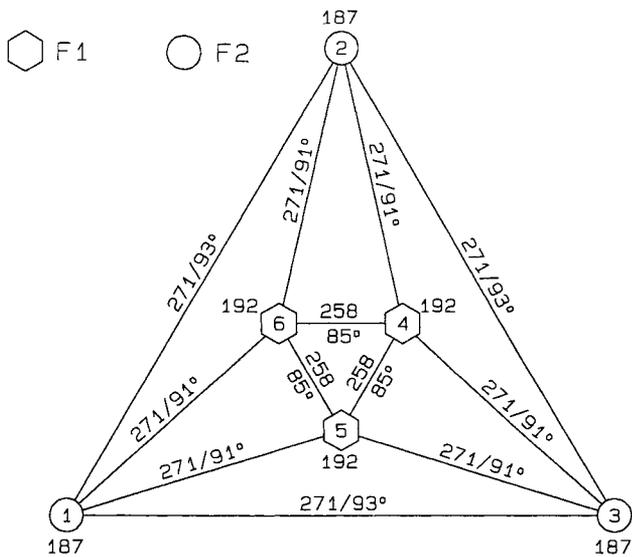


Abb. 1a Schlegelprojektion des CP um Ga, Abstände in pm

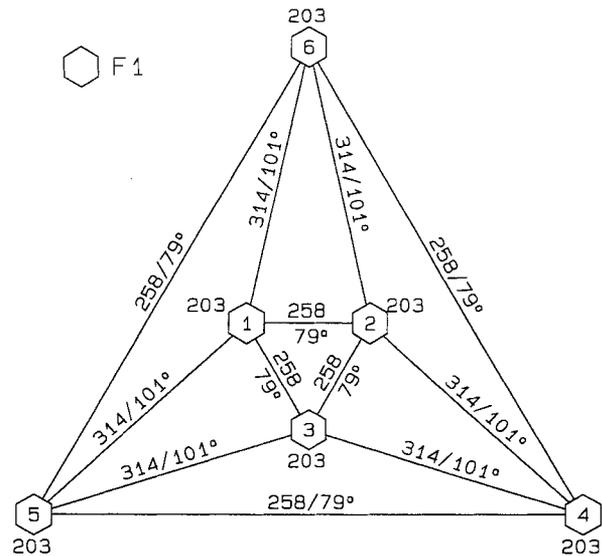


Abb. 2a Schlegelprojektion des CP um Li, Abstände in pm

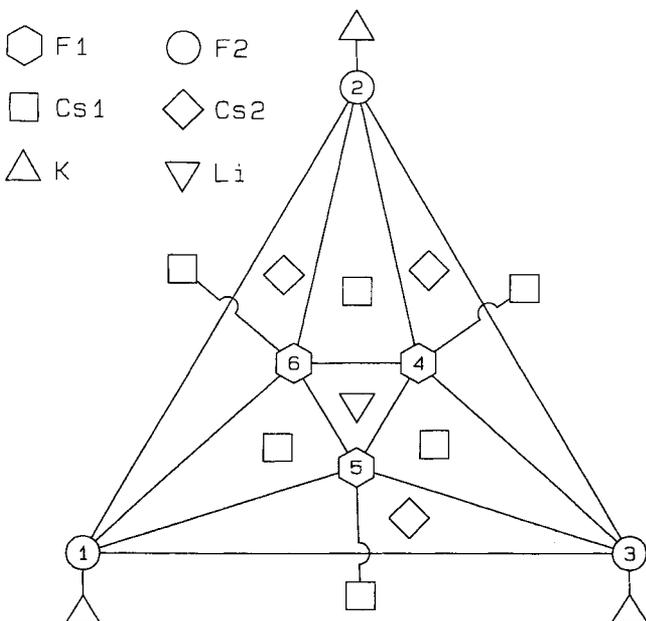


Abb. 1b Schlegeldiagramm des CP um Ga, über hinterer Dreiecksfläche Cs2

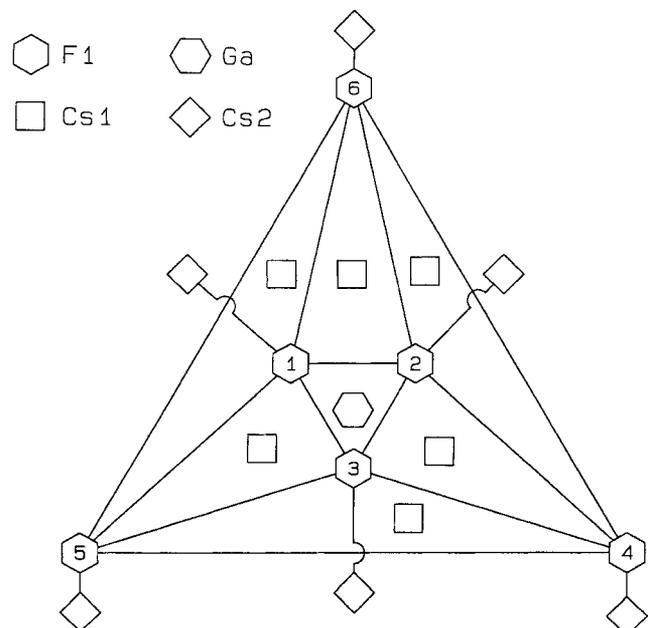


Abb. 2b Schlegeldiagramm des CP um Li, über hinterer Dreiecksfläche Ga

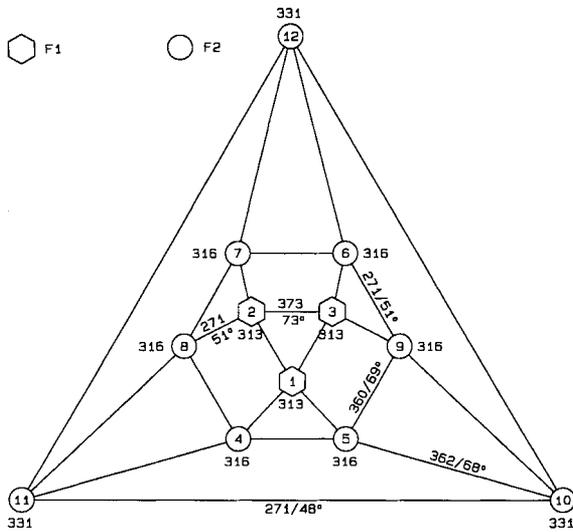


Abb. 5a Schlegelprojektion des CP um Cs2, Abstände in pm

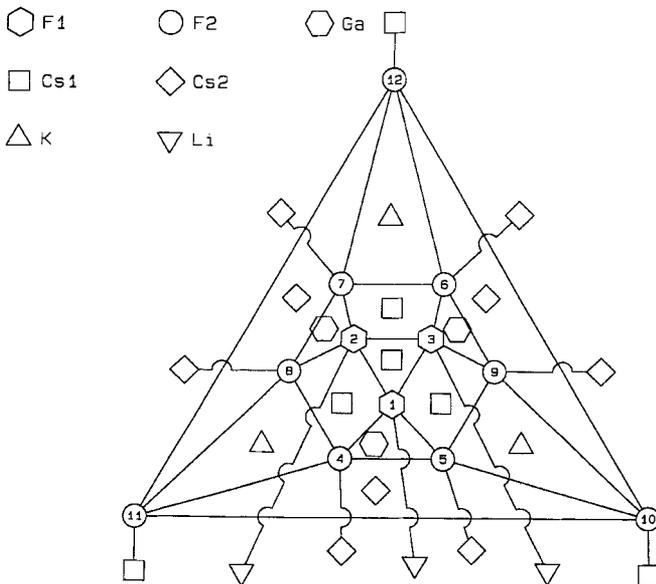


Abb. 5b Schlegeldiagramm des CP um Cs2, über hinterer Dreiecksfläche Ga

Wie in der Einleitung bereits erwähnt, ist nach *Babel* für die Elpasolithe ein modifizierter Goldschmidt'scher Toleranzfaktor nützlich [7], der Aussagen über die Struktur eines bestimmten Formeltyps gestattet:

$$t' = \frac{r_F + r_A}{\sqrt{2} [r_F + (r_B + r_M)/2]}$$

t' enthält einen mittleren Radius $(r_B + r_M)/2$ für die oktaedrisch koordinierten Kationen.

Da im vorliegenden Fall dreimal oktaedrische Umgebung gefunden wird, muß über die Radien der betreffenden Kationen entweder gemäß $(r_B + r_{Li} + r_M)/3$ gemittelt werden, wobei die unterschiedliche Zähligkeit der besetzten Positionen unberücksichtigt bleibt, oder gewichtet gemäß $(r_B + r_{Li} + 2r_M)/4$. Hier geht nun die entsprechende

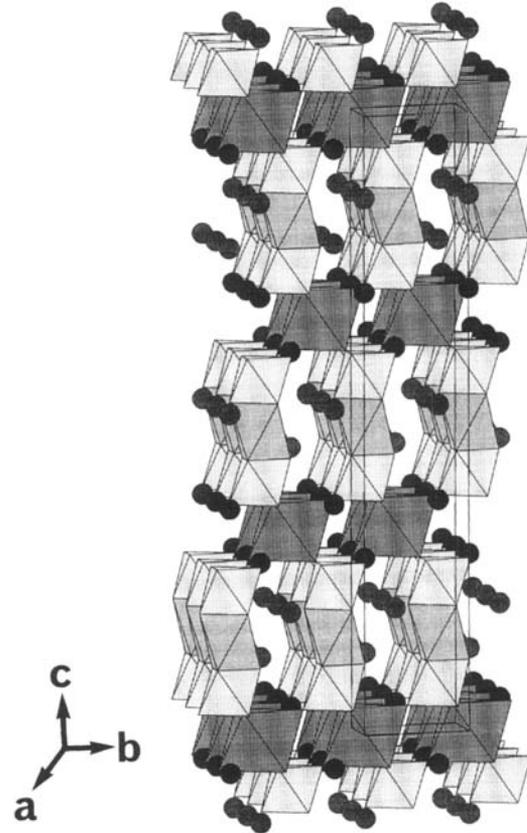


Abb. 6 $Cs_4K[Li[Ga_2F_{12}]]$, Gesamtansicht der Struktur mit eingezeichneter Elementarzelle; Oktaedertripel: flankierend $[GaF_6]$ – hellgrau, zentral $[LiF_6]$ – mittelgrau; Einzeloktaeder: $[KF_6]$ – dunkelgrau; „Kugeln“: Cs1 – hellgrau, Cs2 – dunkelgrau

Zähligkeit in die Mittelung ein. Die Formeln lauten dann:

$$t'' = \frac{r_F + r_A}{\sqrt{2} [r_F + (r_B + r_{Li} + r_M)/3]} \text{ bzw.}$$

$$t'' = \frac{r_F + r_A}{\sqrt{2} [r_F + (r_B + r_{Li} + 2r_M)/4]}$$

Der Faktor t'' wurde für beide Fluoride mit den für die Verbindungen individuellen charakteristischen Ionenradien nach dem MEFIR-Konzept [17, 18] berechnet. Die Ergebnisse für (A) und (B) sind praktisch identisch und führen zu $t'' = 1,05$ (ohne Wichtung) bzw. $t'' = 1,08$ (mit Wichtung). Sie liegen im ersten Fall an der von *Babel* et al. angegebenen oberen Grenze ($1,00 < t' < 1,06$), überschreiten im zweiten Fall jene Grenze jedoch deutlich.

5 Der Madelung-Anteil der Gitterenergie, MAPLE [19–22]

In den Tabellen 7 und 8 werden die MAPLE-Werte der neuen Fluoride mit den MAPLE-Werten der entsprechenden binären Fluoride verglichen. Die Abweichungen ((A) +0,2% bzw. (B) –0,4%) sind gering und belegen unabhängig die Güte der Strukturbestimmungen.

Tabelle 7 Cs₄K{Li[Ga₂F₁₂]}, Vergleich der MAPLE-Werte (kcal/mol) mit den binären Fluoriden

Atom	n ¹⁾	MAPLE (binär)	MAPLE (polynär)	Δ	n · Δ
Cs1	2	96,3	100,6	+4,3	+8,6
Cs2	2	96,3	97,4	+1,1	+2,2
K	1	108,5	124,3	+15,8	+15,8
Li	1	144,0	140,9	-3,1	-3,1
Ga	2	1089,6	1058,1	-31,5	-63,0
F1	6	106,3 ²⁾	137,2	+30,9	+185,4
F2	6	160,6 ³⁾	137,9	-22,7	-136,2
Σ		4418	4428		+10 +0,2%

¹⁾ Anzahl der Atome pro Formeleinheit

²⁾ aus CsF, KF und LiF [(4 · 96,3 + 108,5 + 144,0) : 6], Zuordnung willkürlich

³⁾ aus GaF₃ [33], Zuordnung willkürlich

Tabelle 8 Cs₄K{Li[Fe₂F₁₂]}, Vergleich der MAPLE-Werte (kcal/mol) mit den binären Fluoriden

Atom	n ¹⁾	MAPLE (binär)	MAPLE (polynär)	Δ	n · Δ
Cs1	2	96,3	100,5	+4,2	+8,4
Cs2	2	96,3	96,6	+0,3	+0,6
K	1	108,5	125,3	+16,8	+16,8
Li	1	144,0	141,2	-2,8	-2,8
Fe	2	1075,3	1038,5	-36,8	-73,6
F1	6	106,3 ²⁾	135,2	+28,9	+173,4
F2	6	159,8 ³⁾	136,5	-23,3	-139,8
Σ		4385	4368		-17 -0,4%

¹⁾ Anzahl der Atome pro Formeleinheit

²⁾ aus CsF, KF und LiF [(4 · 96,3 + 108,5 + 144,0) : 6], Zuordnung willkürlich

³⁾ aus FeF₃ [34], Zuordnung willkürlich

6 Die Ladungsverteilung, CHARDI

Die Ladungsverteilung CHARDI (Q) [23] wird in den Tabellen 9 und 10 wiedergegeben und mit den Werten nach ‚bond length/bond strength‘ (V) [24, 25] verglichen. Die Werte nach CHARDI entsprechen den Erwartungswerten (Standardabweichung (A) 0,1%; (B) 0,1%), während die Ergebnisse nach *Breese/O'Keefe* um (A) 2,1% bzw. (B) 1,7% deutlich differieren.

7 Neue Überlegungen zur Struktursystematik anorganischer Verbindungen

Die Chemie ist ein Ganzes. Der Übergang z. B. von Anorganischer zu Organischer Chemie, vgl. Cr(C₆H₆)₂, ist fließend. Gleiches gilt für Festkörper- und Molekülchemie: Ni(CN)₂ · 2NH₃ · C₆H₆ ist z. B. nur im festen Zustand bekannt. Überall ist neue Ordnung notwendig.

Tabelle 9 Cs₄K{Li[Ga₂F₁₂]}, Ladungsverteilung nach dem CHARDI-Konzept (Q) und Vergleich mit den Werten nach ‚bond length-bond strength‘ (V)

	F1	F2	ΣQ(Kation)	V(Kation)
Cs1	+0,805	+0,202	+1,01	+1,06
	-0,265	-0,068		
Cs2	+0,282	+0,713	+1,00	+1,18
	-0,093	-0,240		
K		+0,989	+0,99	+1,31
		-0,167		
Li	+1,012		+1,01	+0,98
Ga	+1,407	+1,591	+3,00	+2,86
	-0,464	-0,536		
ΣQ (Anion)	-0,99	-1,01	σ(Q) = 0,1%	σ(V) = 2,1%

Tabelle 10 Cs₄K{Li[Fe₂F₁₂]}, Ladungsverteilung nach dem CHARDI-Konzept (Q) und Vergleich mit den Werten nach ‚bond length-bond strength‘ (V)

	F1	F2	ΣQ(Kation)	V(Kation)
Cs1	+0,815	+0,193	+1,01	+1,01
	-0,268	-0,065		
Cs2	+0,283	+0,712	+0,99	+1,12
	-0,093	-0,240		
K		+0,987	+0,99	+1,32
		-0,167		
Li	+1,013		+1,01	+0,95
	-0,167			
Fe	+1,396	+1,602	+3,00	+3,01
	-0,459	-0,541		
ΣQ (Anion)	-0,99	-1,01	σ(Q) = 0,1%	σ(V) = 1,7%

Denn die wohl unvermeidliche alphabetische Auflistung in Sammelwerken wie Structure Reports oder in diversen Datenbanken ist nur ein bequemer Kompromiß, welcher der Erweiterung bedarf. Als Beispiel sei KNO₃ genannt: Hier kann K[NO₃] vorliegen, ebenso aber K[N(O)₂O], Monoperoxonitrit. Damit nicht genug, jedes hypothetische Oxid mKNO₃ · nK[N(O)₂O] gehört dazu. Wichtiger noch: α-Mg₂SiO₄, *Olivin* [26], z. Z. als Orthosilicat eingeordnet, ist ein Doppeloxid wie die Spinelle; β-Mg₂SiO₄ [27] dagegen ist gemäß Mg₂O{Mg₂[Si₂O₇] ein Disilicat (vgl. Tab. 13)!

A) Wir brauchen eine neue natürliche Ordnung im Sinne *Linnés*. In unserem Falle muß sie auf quantitativ Gemessenem beruhen. Auf Näherungen beruhende Sekundäraussagen (z. B. ‚ab initio‘-Rechnungen, bez. der Genauigkeit z. Z. sogar noch für kleine Moleküle wie ClO problematisch) sind insbesondere bei Kollektiven wie hier auszuschließen. Dennoch soll die **Konstitution** entscheiden. Von dieser kennen wir im allgemeinen bei als charakterisiert angesehenen Festkörpern bestenfalls die

durch Einkristalldaten belegte **Struktur**. Deren Beschreibung durch Angabe von Raumgruppe und besetzten Positionen ist als Ordnungsindikator ungeeignet, um chemische Querbeziehungen aufzuzeigen. Zudem wird vereint, was verschieden ist, z. B. gehören CsF wie PbTe zum NaCl-Typ. Zusätzlich ist die Frage der Symmetrie ausgesprochen heikel: Winzige Abweichungen der besetzten Positionen bewirken u. U. grundlegende Unterschiede im Kristallsystem.

Die übliche ‚Beschreibung‘ von Kristallstrukturen ist unzuverlässig: Weder das Prinzip der Additivität der Molvolumina noch das der Radien (gleich welcher Art, alle sind undefiniert) gilt. Auch der Begriff der Koordinationszahl ist, wie der des zugehörigen Polyeders, so verschwommen bzw. verschieden ‚definiert‘, daß keine allgemeine Akzeptanz besteht. Auch sind z. B. die meisten ‚Oktaeder‘ solcher Beschreibungen keine klassischen, sondern liegen nur als idealisiertes Grundmotiv vor.

B) Die neue Klassifikation sollte dem Charakter des Festkörpers, der immer ein Kollektiv ist, Rechnung tragen und dieses als Ganzes **quantitativ** beschreiben. Beschränkt man sich wie hier zunächst auf polynäre Halogenide und Chalkogenide der Metalle, so ist der Madelunganteil der Gitterenergie besonders geeignet. Dieser wird bei der üblichen Berechnung durch zwei Einflüsse bestimmt, nämlich

- a) der Geometrie des Festkörpers als Ganzes, sowie
- b) den gewählten Ladungszahlen, die den besetzten Punktlagen zugeordnet werden.

Vergleicht man Vergleichbares, der übliche Verwendungszweck von MAPLE-Rechnungen, so wählt man hierbei zweckmäßigerweise die Oxydationsstufen der einzelnen Partner. Dann liegt freilich bez. der ‚Geometrie der Anordnung‘ keine eindeutige Charakterisierung vor.

C) Wir gehen bez. der neuen Systematik daher wie folgt vor:

a) Zunächst werden die Anionen mit der ihrer Oxydationsstufe entsprechenden Ladung behaftet. Im vorliegenden Fall tragen alle Anionen gemäß F^- die Ladung -1 .

b) Dann verteilt man die zur Erzielung der Elektroneutralität notwendige positive Gegenladung der Metallionen so, daß jedes von diesen die gleiche positive La-

Tabelle 11 $Cs_2[Li[GaF_6]]$, Neue MAPLE-Betrachtungen zur Struktursystematik, MAPLE-Werte in kcal/mol

Kation	Q ¹⁾	n ²⁾	MAPLE	MAPLE/ \bar{M}	
Cs	+1,5	2	202,36	0,770	60,2%
Li	+1,5	1	310,00	1,180	92,3%
Ga	+1,5	1	336,11	1,279	100%
$\bar{M}^3)$			262,71		

1) mittlere Kationenladung unter Erhalt der Gesamtladung

2) Anzahl der Atome pro Formeleinheit

3) nach n gewichteter Mittelwert der MAPLE-Beiträge

Tabelle 12 Neue MAPLE-Betrachtungen zur Struktursystematik, MAPLE-Werte in kcal/mol

$Cs[SbF_6]$					
Kation	Q ¹⁾	n ²⁾	MAPLE	MAPLE/ \bar{M}	
Cs	+3	1	727,80	0,775	63,3%
Sb	+3	1	1151,49	1,225	100%
$\bar{M}^3)$			939,65		

Li_2BeF_4					
Kation	Q ¹⁾	n ²⁾	MAPLE	MAPLE/ \bar{M}	
Li1	+4/3	1	233,22	0,900	75,9%
Li2	+4/3	1	237,42	0,916	77,3%
Be	+4/3	1	307,12	1,185	100%
$\bar{M}^3)$			259,25		

$Rb_2[Li[FeF_6]]$					
Kation	Q ¹⁾	n ²⁾	MAPLE	MAPLE/ \bar{M}	
Rb1	+1,5	1	224,18	0,833	64,0%
Rb2	+1,5	1	214,61	0,797	61,3%
Li	+1,5	1	290,97	1,081	83,1%
Fe1	+1,5	0,5	350,18	1,301	100%
Fe2	+1,5	0,5	344,26	1,279	98,3%
$\bar{M}^3)$			269,25		

1) mittlere Kationenladung unter Erhalt der Gesamtladung

2) Anzahl der Atome pro Formeleinheit

3) nach n gewichteter Mittelwert der MAPLE-Beiträge

Tabelle 13 Neue MAPLE-Betrachtungen zur Struktursystematik, MAPLE-Werte in kcal/mol

$\alpha-Mg_2SiO_4$					
Kation	Q ¹⁾	n ²⁾	MAPLE	MAPLE/ \bar{M}	
Mg1	+8/3	1	888,53	0,904	79,0%
Mg2	+8/3	1	935,41	0,952	83,2%
Si	+8/3	1	1124,10	1,144	100%
$\bar{M}^3)$			982,68		

$\beta-Mg_2SiO_4 = Mg_2O[Mg_2[Si_2O_7]]$					
Kation	Q ¹⁾	n ²⁾	MAPLE	MAPLE/ \bar{M}	
Mg1	+8/3	1	895,12	0,909	73,3%
Mg2	+8/3	1	918,46	0,933	75,2%
Mg3	+8/3	2	825,71	0,839	67,7%
Si	+8/3	2	1220,92	1,240	100%
$\bar{M}^3)$			984,47		

1) mittlere Kationenladung unter Erhalt der Gesamtladung

2) Anzahl der Atome pro Formeleinheit

3) nach n gewichteter Mittelwert der MAPLE-Beiträge

Tabelle 14 Neue MAPLE-Betrachtungen zur Struktursystematik, MAPLE-Werte in kcal/mol⁴⁾

Kation	Q ¹⁾	n ²⁾	Cs ₄ K[Li[Ga ₂ F ₁₂]]			Cs ₄ K[Li[Fe ₂ F ₁₂]]		
			MAPLE	MAPLE/ \bar{M}		MAPLE	MAPLE/ \bar{M}	
Cs1	+1,5	2	193,00	0,741	52,3%	192,14	0,745	53,3%
Cs2	+1,5	2	209,37	0,804	56,7%	208,08	0,807	57,7%
K	+1,5	1	234,99	0,902	63,6%	236,77	0,919	65,7%
Li	+1,5	1	305,14	1,172	82,7%	303,66	1,178	84,2%
Ga/Fe	+1,5	2	369,15	1,418	100%	360,58	1,399	100%
\bar{M} ³⁾			260,40			257,75		

¹⁾ mittlere Kationenladung unter Erhalt der Gesamtladung

²⁾ Anzahl der Atome pro Formeleinheit

³⁾ nach n gewichteter Mittelwert der MAPLE-Beiträge

⁴⁾ Der mittlere Fehler der Zahlenwerte entspricht dem aller Abstände $d(i-j)$: $3\sigma \approx 0,5\%$.

dung erhält. Zum Beispiel rechnet man bei LiYF₃, statt wie üblich für Li⁺Y³⁺F₄⁻, nun für Li²⁺Y²⁺F₄⁻ und bei Li₂TbF₆ statt für Li₂Tb⁴⁺F₆⁻ jetzt für Li₂⁺Tb²⁺F₆⁻.

Dann ist die *Tiefe der Potentialmulde*, in der sich diese oder jene Sorte der Kationen befindet, nur noch von der Geometrie der Struktur im Ganzen inklusive der Bruttozusammensetzung abhängig und somit auch die Einzelbeiträge der kristallographisch/chemisch unterschiedlichen Kationen.

c) Erweiternd kann man im Falle polynärer Verbindungen, bei denen Anionen unterschiedlicher Oxydationsstufen vorliegen (Cl⁻, O²⁻, N³⁻), diese in die Berechnung ‚mittlerer‘ Oxydationsstufen der Anionen einschließen.

Wir ziehen zum Vergleich mit den hier untersuchten Fluoriden beispielhaft Cs[SbF₆] [28], Li₂BeF₄ [29] sowie Rb₂LiFeF₆ [30] heran.

d) Wie man im Detail vorgeht, zeigen die Tabellen 11–14 mit ihren typischen Resultaten. Demnach schreibt man für CsSbF₆ zu Recht Cs[SbF₆]. Li₂BeF₄ hingegen ist bereits ein typisches Doppelfluorid, nicht Li₂[BeF₄]. Schließlich entspricht Rb₂LiFeF₆ gemäß Rb₂{Li[FeF₆]} einem Hexafluoro-Litho-Ferrat(III) des Rubidiums (vgl. Tab. 12). Tabelle 13 gibt die Werte für α - bzw. β -Mg₂SiO₄ wieder. Diesen entsprechen Mg₂SiO₄ statt Mg₂[SiO₄] sowie Mg₂O{Mg₂[Si₂O₇]}. Die Berechnung der partiellen Madelunganteile liefert entsprechend Einzelbeiträge der Kationen, die für die Teilchen mit ursprünglich höherer Oxydationsstufe naturgemäß geringer ausfallen, während die Beiträge der Teilchen mit ursprünglich niedrigerer Oxidationsstufe größer werden. Diese MAPLE-Beiträge sind nur noch von der Geometrie und nicht mehr von der formalen Oxydationsstufe abhängig. Mit den so erhaltenen Werten verfährt man wie folgt:

a) Es wird der nach der Zahl der Teilchen pro Formeleinheit gewichtete Mittelwert gebildet und jeder einzelne Wert durch diesen geteilt. Ist der Quotient größer als 1, so ist dieses Teilchen als Komplexbildner im Sinne Werners an der ‚Komplexbildung‘ beteiligt.

b) Man könnte auch dem größten MAPLE-Beitrag

100% zuordnen und alle anderen Werte dementsprechend umrechnen. Die Lage der zu ziehenden Grenze ist hier subjektiv zu wählen, etwa nach der größten auftretenden Differenz der Prozent-Werte.

Für die hier vorliegenden Verbindungen werden beide Kriterien im Sinne einer Einordnung als Lithometallat erfüllt. Die Quotienten für Li liegen in beiden Fällen deutlich über 1, die größte Differenz der Prozent-Werte liegt zwischen Li und K, nicht etwa zwischen Ga bzw. Fe und Li.

8 Schlußbemerkung

Die hier neu vorgestellten Fluoride, erstmals Fluoro-Litho-Metallate mit oligomeren Anionen und dem Oktaeder-Sandwich-Motiv behaftet, werfen wichtige Fragen auf:

a) Zum einen gilt es festzustellen, wieweit der Existenzbereich analog aufgebauter Metallfluoride reicht, z. B. bez. der mittleren Bindungslängen $\bar{d}(M^{III}-F)$ und $\bar{d}(Li-F)$.

b) Gibt es, z. B. für M^{III} = La oder Ac, gar Analoga mit Na statt Li wie Cs₄K{[LaF₆]Na[LaF₆]} oder müßte man hier zu Varianten des Typs Cs₄Rb{[LaF₆]Na[LaF₆]} ausweichen?

c) Findet man Vertreter dieser Art auch dann, wenn M^{III} wegen zu erwartender Jahn-Teller-Effekte (M^{III} = Mn³⁺ etc.) zusätzlich verzerrte Koordinationspolyeder erwarten läßt?

d) Wie kann man erreichen, unterschiedliche M^{III} geordnet in Fluoride dieses Typs, z. B. gemäß Cs₄K{[AlF₆]Li[FeF₆]}, einzubauen? Für die Synthese könnte entscheidend werden, ob Mischkristalle des Typs Cs₂[Al_{0,5}Fe_{0,5}F₅] mit dieser Zusammensetzung entsprechenden Ordnungs-Überstrukturen existieren.

e) Existieren gar Mutanten wie Cs₂K{[FBeF₃]Li[F₃BeF]} oder Hybride wie Cs₃K{[F₃AlF₃]Li[F₃BeF]}, und was kann man bez. des Aufbaues z. B. für Cs₂KLiBe₂F₈ erwarten? Etwa Cs₂K{[F₂BeF₂]Li[F₂BeF₂]}? Wie steht es mit Fluoriden Cs₃K{[MF₆]Be[MF₆]}?

f) Und schließlich, gibt es höhere Glieder der hier ge-

fundenen Reihe, z. B. Fluoride mit ‚Tripeldecker‘-Motiv wie $\text{Cs}_6\text{K}\{[\text{MF}_6]\text{Li}[\text{MF}_6]\text{Li}[\text{MF}_6]\}$? Wegen der zu erwartenden extrem langen Achsen in Kolumnenrichtung dürfte die Synthese homogener Präparate schwierig werden.

Wir verabschieden uns hiermit aus dem Problemkreis derartiger neuer, zuvor weder erwarteter noch gesuchter Metallfluoride.

Wir danken den Herren *Dr. M. Serafin* und *G. Koch* für die Datensammlung am Vierkreisdiffraktometer. Ferner gilt unser Dank der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die gewährte finanzielle Unterstützung.

Literatur

- [1] *M. Bork*, Teil der Dissertation, Gießen 1996
- [2] *G. Menzer*, Fortschr. Mineral. Kristall. Petrogr. **17** (1932) 61
- [3] *C. Frondel*, Am. Mineral. **32** (1948) 84
- [4] *D. Babel*, Z. anorg. allg. Chem. **369** (1969) 117
- [5] *D. Babel*, *R. Haegele*, Vortrag Chemiedozententagung, Karlsruhe 1969
- [6] *E. Alter*, *R. Hoppe*, Z. anorg. allg. Chem. **407** (1974) 305; **412** (1975) 110
- [7] *D. Babel*, *R. Haegele*, *D. Pausewang*, *F. Wall*, Mat. Res. Bull. **8** (1973) 1371
- [8] *D. Babel*, Structure and Bonding **3** (1967) 1
- [9] *D. Babel*, *R. Haegele*, J. Solid State Chem. **18** (1976) 39
- [10] vgl. [4]
- [11] *J. J. Lander*, Acta Crystallogr. (London) **4** (1951) 148
- [12] *R. Hoppe*, Naturwissenschaften A, im Druck
- [13] *O. Hannebohn*, *W. Klemm*, Z. anorg. allg. Chem. **229** (1936) 337
- [14] vgl. [4, 5, 6]
- [15] *V. Schlegel*, Nova Acta Leop. Carol. **44** (1883) 343
- [16] *R. Hoppe*, *J. Köhler*, Z. Kristallogr. **183** (1988) 77
- [17] *R. Hoppe*, Angew. Chem. **82** (1970) 7
- [18] *R. Hoppe*, Z. Kristallogr. **150** (1979) 23
- [19] *R. Hoppe*, Z. anorg. allg. Chem. **283** (1956) 196
- [20] *R. Hoppe*, Angew. Chem. **76** (1966) 52
- [21] *R. Hoppe*, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **5** (1966) 95
- [22] *R. Hoppe*, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **9** (1970) 25
- [23] *S. Voigt*, *H. Glaum*, *J. Kissel*, *H. P. Müller*, *K. Bernet*, *R. Hoppe*, J. Less-Common Met. **156** (1989) 105
- [24] *L. Pauling*, J. Am. Chem. Soc. **69** (1947) 542
- [25] *I. Brown*, *D. Altermatt*, Acta Crystallogr. **B41** (1985) 1396
- [26] *K. Fujino*, *S. Sasaki*, *Y. Takéuchi*, *R. Sadanaga*, Acta Crystallogr. **B37** (1981) 513
- [27] *H. Horiuchi*, *H. Sawamoto*, Amer. Min. **66** (1981) 568
- [28] *M. M. de V. Steyn*, *A. M. Heyns*, *R. B. English*, J. Crystallogr. Spect. Res. **14** (1984) 505
- [29] *D. M. Collins*, *M. C. Mahar*, *F. W. Whitehurst*, Acta Crystallogr. **B39** (1983) 303
- [30] *W. Massa*, *D. Babel*, Z. anorg. allg. Chem. **469** (1980) 75
- [31] *P. Niggli*, Grundlagen der Stereochemie, Basel 1945
- [32] *R. Hoppe*, Angew. Chem. **92** (1980) 106
- [33] *M. Bork*, Diplomarbeit, Gießen 1991
- [34] *M. A. Hepworth*, *K. H. Jack*, *R. D. Peacock*, *G. J. Westland*, Acta Crystallogr. **10** (1957) 63

Anschr. d. Verf.:

Prof. Dr. Dr. h. c. mult. R. Hoppe, Dipl.-Chem. M. Bork
Institut für Anorganische und Analytische Chemie I
der Justus-Liebig-Universität
Heinrich-Buff-Ring 58
D-35392 Gießen