

Untersuchungen an ternären und quaternären Fluoriden III¹ Fluortrirutile und weitere Lithiumhexafluorometallate, $\text{LiMe}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{III}}\text{F}_6$ ²

Von W. VIEBAHN³, W. RÜDORFF und R. HÄNSLER

Laboratorium für anorganische und analytische Chemie der Universität Tübingen

Professor Walter Feitknecht gewidmet

Summary

Quaternary fluorides of the formula type $\text{LiMe}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{III}}\text{F}_6$ ($\text{Me}^{\text{II}} = \text{Mg, Ni, Co, Zn}$; $\text{Me}^{\text{III}} = \text{Ga, V, Cr, Fe}$) crystallize in the tetragonal trirutile type. Against that LiCuCrF_6 has the mono-rutile structure. The formation of solid solutions rutile-trirutile is observed by exploring the system $\text{ZnF}_2\text{-LiZnCrF}_6$ as example.

LiMnCrF_6 crystallizes in the Na_2SiF_6 -structure, space group P321 with $a = 8,65_4 \text{ \AA}$ and $c = 4,73_1 \text{ \AA}$. Larger Me^{II} -ions (Ca, Sr and Cd) form another hexagonal structure, probably the K_2MnF_6 -type, space group $\text{P}6_3\text{mc}$.

In the compounds $\text{LiMe}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{III}}\text{F}_6$ containing one paramagnetic cation (Co, Ni) only small deviations from normalparamagnetism are observed, whereas compounds with two paramagnetic cations Me^{II} and Me^{III} show stronger antiferromagnetic coupling.

The reflection spectrum of Cr^{3+} -ions in CrF_3 and in some ternary and quaternary fluorides is surveyed and discussed.

Während ternäre Oxide mit Trirutilstruktur schon seit mehr als vierzig Jahren bekannt sind^{4, 5, 6} und mehrfach untersucht wurden⁷, sind Fluortrirutile erst in jüngster Zeit dargestellt worden^{2, 8}. Die Variationsmöglichkeit hinsichtlich der Verteilung der Ladungen auf die Kationen ist bei den Fluorverbindungen wegen der niedrigeren Ladung des F^- -Ions wesentlich geringer als bei den oxydischen Verbindungen und beschränkt sich anscheinend auf den Typ $\text{LiMe}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{III}}\text{F}_6$. Die für die Sauerstoff-Trirutile notwendige Bedingung, daß die Differenz der Kationenladungen mindestens drei Einheiten betragen muß, z. B. MgTa_2O_6 ⁵, Cr_2WO_6 ⁶ oder LiTaWO_6 ², gilt für die Fluortrirutile nicht. Dagegen müssen auch hier die drei Kationen annähernd gleich groß sein. So kommt als 1-wertiges Kation nur das Lithium mit $r = 0,68 \text{ \AA}$ ⁹ in Frage, als 2-wertige Kationen können Mg, Ni, Co, Fe und Zn und als 3-wertige Ionen Ga, Cr, Fe und V mit Radien zwischen $0,62 \text{ \AA}$ und etwa $0,72 \text{ \AA}$ in das Gitter

eintreten. Formal kann man die Verbindungen aus den im einfachen Rutilgitter kristallisierenden Difluoriden, MeF_2 , ableiten, indem man $\frac{2}{3}$ der Me^{2+} -Kationen durch Li^+ und Me^{3+} in geordneter Folge ersetzt.

Der Versuch zur Darstellung von Fluortrirutilen mit Natrium als 1-wertigem Kation ist wenig aussichtsreich, da die in der Größe mit Na^+ vergleichbaren $\text{Me}^{\text{(II)}}$ - und $\text{Me}^{\text{(III)}}$ -Kationen gegenüber Fluor meist höhere Koordinationszahlen als 6 besitzen. So kristallisiert die Verbindung NaCdYF_6 , in der die drei Kationen praktisch gleich groß sind, im CaF_2 -Gitter mit statistischer Verteilung der Kationen.

Versucht man in die $\text{LiMe}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{III}}\text{F}_6$ -Verbindungen ein größeres Me^{II} -Kation, wie z. B. das Mn^{2+} -Ion, einzubauen, so erhält man keine Trirutilverbindungen mehr, sondern es tritt der hexagonale Na_2SiF_6 -Typ auf. Bei noch größeren Me^{II} -Ionen, wie Cd^{2+} und Ca^{2+} oder Sr^{2+} , erscheint wieder ein neuer Strukturtyp.

Der Einfluß der Größe des $\text{Me}^{\text{(III)}}$ -Ions auf die Struktur der $\text{LiMe}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{III}}\text{F}_6$ -Verbindungen ist noch nicht näher untersucht worden. Das Al^{3+} -Ion ($r = 0,51 \text{ \AA}$) ist anscheinend schon zu klein, um in einen Fluortrirutil eingebaut zu werden, denn bei Versuchen, die Verbindungen LiNiAlF_6 und LiCuAlF_6 darzustellen, wurde nur Li_3AlF_6 neben nicht umgesetztem NiF_2 bzw. CuF_2 erhalten.

Im folgenden soll über die von uns dargestellten Fluortrirutile und ihre Eigenschaften sowie über einige weitere $\text{LiMe}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{III}}\text{F}_6$ -Verbindungen berichtet werden.

1 Fluortrirutile $\text{LiMe}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{III}}\text{F}_6$

1.1 Darstellung und Eigenschaften

Die Verbindungen wurden aus den binären Fluoriden LiF , MeF_2 und MeF_3 bei 600 bis 800°C unter Argon dargestellt. Eine Schwierigkeit, die besonders bei der Präparation der $\text{Fe}^{\text{(III)}}$ -Verbindungen und bei der Kupferverbindung LiCuCrF_6 auftrat, ergab sich daraus, daß zu Beginn der Umsetzung in einer Nebenreaktion merkliche Mengen der sehr beständigen $\text{Li}_3\text{Me}^{\text{III}}\text{F}_6$ -Verbindungen gebildet wurden, die nur langsam mit MeF_2 und weiterem MeF_3 zu dem Trirutil reagierten. Temperaturen über 800°C sind bei den hier dargestellten Verbindungen ungünstig¹⁰, weil dann Zersetzung der Trirutile unter Ausscheidung von Li_3MeF_6 stattfindet (s. dazu 1.3).

¹⁰ Die französischen Autoren haben $\text{LiFe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{F}_6$ bei 1000°C dargestellt.

¹ II. Mitteilung: W. RÜDORFF, G. LINCKE und D. BABEL, *Z. anorg. allg. Chem.* 320 (1963) 150.

² Vorläufige Mitteilung: W. VIEBAHN, W. RÜDORFF und H. KORNELSON, *Z. Naturforsch.* 22b (1967) 1218.

³ Auszug aus der Dissertation W. VIEBAHN, Tübingen 1968.

⁴ V. M. GOLDSCHMIDT, *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente*, Part VI (1926).

⁵ A. BYSTRÖM, B. HÖL und B. MASON, *Ark. Kem.* 15 B, 4 (1941) 1.

⁶ G. BAYER, *Ber. dtsh. keram. Ges.* 39 (1962) 535.

⁷ M. C. MONTMORY, E. F. BERTAUT und P. MOLLARD, *Solid State Com.* 4 (1966) 249; M. C. MONTMORY, M. BELAKHOVSKY, R. CHEVALIER und R. NEWNHAM, *Solid State Com.* 6 (1968) 317; M. C. MONTMORY und R. NEWNHAM, *Solid State Com.* 6 (1968) 323.

⁸ J. PORTIER, A. TRESSAUD, R. DE PAPE und P. HAGENMULLER, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* 267 (1968) 1711.

⁹ Ionenradien hier und im folgenden nach AHRENS.

Tabelle I. Fluortrutile

Verbindung	Farbe	Gitterkonstanten			Dichte [g/cm ³]		Mol.-Volumen [cm ³]	
		a [Å]	c [Å]	c/3a	dröntg	d _{pyk}	gef.	additiv aus LiF, MeF ₂ und MeF ₃
LiNiGaF ₆	gelb	4,609	9,025	0,653	4,32		57,7	58,1
LiCoGaF ₆	rosa-rot	4,629	9,118	0,655	4,24		58,8	59,1
LiMgCrF ₆	grün	4,603	9,017	0,653	3,43		57,6	57,3
LiNiCrF ₆	hell-grün	4,612	9,027	0,652	4,01		57,8	57,8
LiCoCrF ₆	rot-braun	4,635	9,133	0,657	3,93	3,93	59,1	58,8
LiZnCrF ₆	grün	4,632	9,100	0,655	4,05		58,8	58,6
LiNiFeF ₆	braun	4,648	9,128	0,655	3,97		59,4	61,3
LiCoFeF ₆	braun	4,665	9,159	0,654	3,93	3,94	60,8	63,3
LiZnFeF ₆	ocker	4,671	9,154	0,653	4,03	4,08	60,9	62,1
LiNiVF ₆	gelb-grün	4,631	9,142	0,656	3,91		59,1	61,1
LiZnVF ₆	hell-grün	4,655	9,209	0,659	3,95		60,1	61,9
LiCuCrF ₆	oliv-grün	4,616	3,057	0,662*	4,02		58,8	58,4

* c/a

Die Fluortrutile sind mit Ausnahme der Galliumverbindungen in Säuren schwer löslich.

In Tabelle I sind die bisher von uns dargestellten Fluortrutile mit Angaben über ihre Farbe, Gitterkonstanten¹¹, Dichten und Molvolumina aufgeführt. Tabelle II bringt als Beispiel die Indizierung für LiZnVF₆.

Tabelle II. Zählrohraufnahme von LiZnVF₆ (CuK_α-Strahlung)
Tetragonal: a = 4,65 Å, c = 9,20 Å, c/3 : a = 0,659

I	sin ² θ · 10 ³		hkl	I	sin ² θ · 10 ³		hkl
	gef.	ber.			gef.	ber.	
m.	28,0	28,0	002	st.	200,2	200,3	213
st.	34,6	34,5	101	s.	202,7	202,7	105
s. st.	54,8	54,9	110	m.	219,3	219,4	220
m.	82,9	82,9	112	ss.	221,6	221,8	204
st.	90,5	90,6	103	ss.	247,2	247,4	222
ss.	111,9	112,1	004	m.	252,5	252,3	006
st.	118,1	118,0	113	s.	274,3	274,3	310
m.	137,3	137,2	210	s.	302,2	302,3	312
		137,7	202	m.	307,9	307,2	116
m.	144,1	144,2	211	m.	309,7	310,0	303

Die Kupferverbindung LiCuCrF₆, die in Tabelle I mit aufgenommen ist, wurde überraschenderweise nur in der einfachen Rutilstruktur erhalten. Bei mehrfach wiederholter Darstellung der Verbindung entstand nur einmal ein Präparat, das im Röntgendiagramm eine der für die Trirutilstruktur charakteristischen «Überstrukturinterferenzen» erkennen ließ. Allerdings muß bemerkt werden, daß es nicht gelungen ist, die Verbindung völlig frei von Spuren von Li₃CrF₆ zu erhalten. Da die Präparate aber kein freies CuF₂ enthielten, ist möglicherweise durch Einbau von etwas CuF₂ in LiCuCrF₆ die Trirutilstruktur in die einfache Rutilstruktur mit statistischer Verteilung der Kationen übergegangen (s. dazu 1.3). Möglich ist aber auch, daß eine durch das Cu²⁺-Ion be-

¹¹ Die Gitterkonstanten einiger der in der ersten Mitteilung aufgeführten Verbindungen sind aufgrund von Präzisionsaufnahmen geringfügig korrigiert worden.

dingte Jahn-Teller-Verzerrung die geordnete Folge der Kationen in der Trirutilstruktur stört.

Der Gang der Gitterkonstanten in der Reihe der Ga-Cr-Fe- und Mg-Ni-Co-Verbindungen entspricht der zunehmenden Größe der Kationen in dieser Reihenfolge.

Auffallend ist, daß sich die Zinkverbindungen nach ihren Gitterkonstanten zwischen die Nickel- und Kobaltverbindungen einordnen, obwohl r_{Zn²⁺} sowohl nach GOLDSCHMIDT als auch nach AHRENS größer als r_{Co²⁺} sein soll¹². Der gleiche Gang wie hier wurde auch schon bei allen anderen bisher untersuchten ternären Fluoriden A^IMe^{II}F₃ und A^IMe^{II}F₄^{13,14} sowie bei den kubischen Oxidfluoriden vom Typ CsMe^{II}TiOF₆ und CsMe^{II}WO₃F₃¹⁵ gefunden, so daß zweifellos zumindest in Fluoriden das Zn²⁺-Ion eine etwas geringere Raumbeanspruchung und damit auch einen kleineren Ionenradius als das Co²⁺-Ion haben muß¹⁶.

Weiterhin ist festzustellen, daß sich die Gitterkonstanten und Molvolumina der beiden Vanadin (III)-Verbindungen nur geringfügig von denen der entsprechenden Eisen (III)-Verbindungen unterscheiden. Da auch die Elementarzellen von VF₃ (103,4 Å³) und FeF₃ (104 Å³) fast gleich groß sind, können Raumbeanspruchung und Ionenradius des V³⁺-Ions und des Fe³⁺-Ions nicht sehr stark differieren. Die Werte nach AHRENS mit r_{Fe³⁺} = 0,64 Å und r_{V³⁺} = 0,74 Å sind damit nicht verträglich, besser dagegen die Radien nach GOLDSCHMIDT mit r_{Fe³⁺} = 0,67 Å und r_{V³⁺} = 0,65 Å.

Die Daten der beiden letzten Spalten in Tabelle I zeigen, daß die Bildung der Fluortrutile aus den drei binären Fluoriden bei den Gallium-, Eisen- und Vanadinverbindungen mit einer Volumenkontraktion verbunden ist, während sich für die Chrom (III)-Verbindungen eine geringe Aufweitung ergibt¹⁷.

¹² Ionenradien Ni²⁺ - Co²⁺ - Zn²⁺ nach GOLDSCHMIDT: 0,78 Å - 0,82 Å - 0,83 Å, nach PAULING und AHRENS: 0,69 Å - 0,72 Å - 0,74 Å.

¹³ G. VOLLMER, Dissertation, Tübingen 1966.

¹⁴ D. BABEL, *Structure and Bonding*, Band III, Springer, 1967, S. 1.

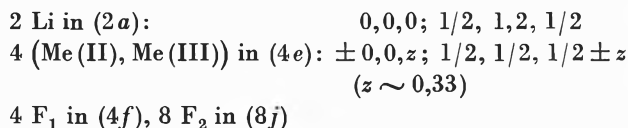
¹⁵ D. BABEL, G. PAUSEWANG und W. VIEBAHN, *Z. Naturforsch.* 22b (1967) 1219.

¹⁶ In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß auch der Gang der aus den röntgenographischen Daten berechneten Molvolumina der im Rutilgitter kristallisierenden MeF₂-Verbindungen die Reihenfolge NiF₂ (20,1 cm³), ZnF₂ (20,9 cm³), CoF₂ (21,1 cm³) ergibt.

¹⁷ Die Molvolumina der binären Fluoride LiF, MeF₂ und MeF₃ sind aus den Elementarzellen der Verbindungen errechnet, s. dazu ¹⁴.

1.2 Zur Struktur der Fluortrirutile

Die Fluortrirutile kristallisieren ebenso wie die Sauerstofftrirutile in der Raumgruppe $D_{4h}^{14}-P4_2mnm$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Punktlagen sind:



HAGENMULLER und Mitarbeiter⁸ haben an LiFe_2F_6 eine vollständige Strukturanalyse durchgeführt und die obige Verteilung der Kationen auf die beiden Punktlagen bestätigen können. Für die in Tabelle I aufgeführten Fluortrirutile gilt die gleiche Besetzung der Punktlagen. Es ist allerdings auch noch eine andere Verteilung der Kationen zu diskutieren, nämlich die etwa gleich großen Li- und Me (II)-Kationen in (4e) und die Me (III)-Kationen in (2a). Zwischen diesen beiden Strukturmöglichkeiten läßt sich jedoch leicht entscheiden.

Der Strukturfaktor für die Fluoridionen für die Interferenzen hkl mit $l \neq 3$ wie (002), (101), (112), (211) – das sind die für die Trirutilstruktur charakteristischen «Überstrukturinterferenzen» – ist stets gleich Null. Die Intensität dieser Interferenzen wird also nur durch den Strukturfaktor der Kationen, $F_{(\text{Kat})}$, bestimmt. Dieser setzt sich aus den Struktur Faktoren der Kationen in der Lage (2a), $F_{(2a)}$, und in der Lage (4e), $F_{(4e)}$, zusammen und nimmt für die genannten Interferenzen den Ausdruck: $F_{(\text{Kat})} = 2 F_{(2a)} - 2 F_{(4e)}$ an. Bei einer Verteilung mit Me (III) in (2a) und Me (II) + Li in (4e) wird wegen des geringen Unterschiedes im Streuvermögen der Me (III)-Ionen einerseits und der Me (II)- und Li-Ionen andererseits der Gesamtstrukturfaktor für die Kationen stets kleine Werte annehmen, d. h. diese Interferenzen dürften nur mit schwacher Intensität auftreten. Tatsächlich erscheinen sie aber bei allen Fluortrirutilen mit mittlerer bis starker Intensität, was nur bei einer Besetzung mit Li in (2a) und Me (II) + Me (III) in (4e) möglich ist.

1.3 Mischkristalle, Rutil-Trirutil: ZnF_2 - LiZnCrF_6

Der Schmelzpunkt von LiZnCrF_6 wurde mit Hilfe eines Thermo-Analyzers (Firma Mettler) zu 780 °C gefunden. Offenbar schmilzt die Verbindung inkongruent, denn aus der Schmelze kristallisiert nicht mehr der Trirutil, sondern man erhält Li_3CrF_6 , CrF_3 und eine Rutilphase. Die Bildung von Li_3CrF_6 dürfte gemäß der Gleichung:



erfolgen. Die Gitterkonstanten der Rutilphase waren jedoch deutlich kleiner als die von reinem ZnF_2 . Die Vermutung, daß es sich bei der Rutilphase um einen

Mischkristall zwischen ZnF_2 und $(\text{Li}_{0,33}\text{Zn}_{0,33}\text{Cr}_{0,33})\text{F}_2$ handelt, konnte durch direkte Darstellung der Mischkristalle aus den beiden Komponenten bei 750 °C bestätigt werden. Für die Gitterkonstanten der Mischkristallreihe wurden folgende Werte erhalten:

Mol-% ZnF_2	a [Å]	c [Å]
100	4,70 ₃	3,13 ₄
50	4,67 ₆	3,09 ₄
35	4,66 ₈	3,08 ₃
0 (Trirutil)	4,63 ₂	3,03 ₃ (c/3)

Die Grenze der Rutilphase liegt bei etwa 35 Mol-% ZnF_2 . Eine Lösung von ZnF_2 in dem Trirutil konnte nicht beobachtet werden. Es ist mit Sicherheit anzunehmen, daß auch die anderen im Rutilgitter kristallisierenden Difluoride MeF_2 mit den $\text{LiMe}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{III}}\text{F}_6$ -Verbindungen Mischkristallreihen mit Rutilstruktur bilden. Auf diese Möglichkeit ist schon bei der Besprechung der Verbindung LiCuCrF_6 hingewiesen worden.

1.4 Magnetische Eigenschaften der Fluortrirutile

Sauerstofftrirutile mit paramagnetischen Ionen zeigen zum Teil sehr starke antiferromagnetische Wechselwirkungen^{7, 18, 19}. Es erschien deshalb von Interesse, auch die Fluortrirutile auf ihr magnetisches Verhalten hin zu untersuchen.

Zur Messung gelangten die in Tabelle I aufgeführten Chrom (III)- und Eisen (III)-Verbindungen.

Die Suszeptibilitäten wurden nach der Gouy-Methode bei Feldstärken zwischen 1000 und 8000 Gauß über einen Temperaturbereich zwischen 83 und 453 °K mit einer halbautomatischen und selbstregistrierenden Magnetwaage²⁰ bestimmt. Die Suszeptibilitäten der meisten Verbindungen waren feldstärkenunabhängig. Bei zwei unabhängig voneinander dargestellten LiCuCrF_6 -Präparaten trat unterhalb 170 °K schwache Feldstärkenabhängigkeit auf. Da nur bei drei Feldstärken gemessen worden war, wurde auf die übliche Extrapolation auf H_∞ verzichtet und die Auswertung bei 170 °K abgebrochen.

Tabelle III bringt die für den Diamagnetismus korrigierten χ_{Mol} -Werte für fünf Temperaturen. Für die Verbindungen, die nur ein paramagnetisches Ion enthalten – LiCoGaF_6 , LiZnCrF_6 und LiZnFeF_6 –, sind die nach $\mu_{\text{eff}} = 2,84 \sqrt{\chi_{\text{Mol}} \cdot T}$ berechneten μ_{eff} -Werte angegeben. Für die Chrom (III)- und Eisen (III)-Verbindungen sind ferner zum Vergleich die für «freie» Ionen theoretisch zu erwartenden Suszeptibilitäten («spin only»-Werte) auf-

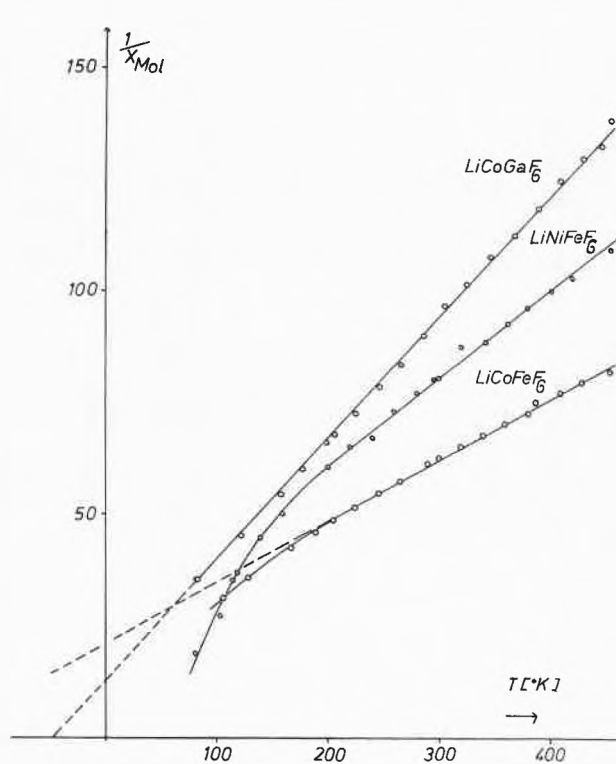
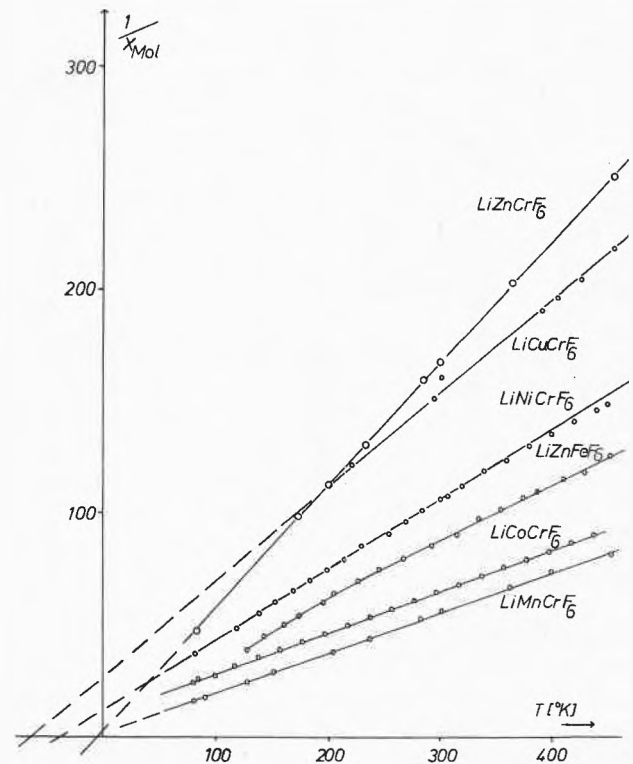
¹⁸ J. C. BERNIER und P. POIX, C. R. Hebd. Séances Acad. Sci. 265 (1967) 1247.

¹⁹ W. RÜDORFF und H. KORNELSON, Rev. Chim. Min. 6 (1969) 137.

²⁰ D. BABEL und D. GREIFENEDER, Z. Chem.-Ing.-Techn. 39 (1967) 812.

Tabelle III. Magnetismus der Fluortrirutile $\text{LiMe}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{III}}\text{F}_6$

Verbindung	$\chi \cdot 10^6$ μ_{eff} B.M.	T [°K]					Θ
			90	195	293	373	
LiZnCrF_6	χ_{Mol}	19200	9170	6130	4810	3980	- 8°
	$\chi_{\text{Cr}^{3+}}$ (ber.)	20700	9550	6350	4990	4110	
	μ_{eff}	3,73	3,79	3,80	3,80	3,81	
LiZnFeF_6	χ_{Mol}		16670	11680	9330	7880	- 51°
	$\chi_{\text{Fe}^{3+}}$ (ber.)		22300	14800	11620	9590	
	μ_{eff}		5,13	5,26	5,30	5,37	
LiCoGaF_6	χ_{Mol}	27400	15130	10700	8760	7210	- 40°
	μ_{eff}	4,47	4,88	5,02	5,14	5,15	
LiCoCrF_6	χ_{Mol}	38200	20800	15600	12600	10500	- 48°
	$\chi_{\text{Co}^{2+} + \text{Cr}^{3+}}$ (ber.)	46600	24300	16830	13570	11190	
LiNiCrF_6	χ_{Mol}	25000	13700	9700	7800	6700	- 35°
LiCuCrF_6	χ_{Mol}	17100	9100	6580	5320	4550	- 62°
LiCoFeF_6	χ_{Mol}		21150	16120	13780	12190	- 165°
LiNiFeF_6	χ_{Mol}	45400	16800	12300	10400	9100	- 100°

Abb. 1. $1/\chi$ - T -Diagramm von LiCoGaF_6 , LiNiFeF_6 und LiCoFeF_6 Abb. 2. $1/\chi$ - T -Diagramm von weiteren Fluortrirutilen

geführt. Die Abbildungen 1 und 2 bringen die Ergebnisse im $1/\chi$ - T -Diagramm.

Die einzelnen Verbindungen lassen deutliche Abstufungen im magnetischen Verhalten erkennen.

LiCoGaF_6 befolgt das Curie-Weißsche Gesetz mit $\Theta = -40^\circ$. Das nach Curie-Weiß berechnete Moment von 5,2 B.M. entspricht genau dem nach $\mu = \sqrt{4S(S+1) + L(L+1)}$ berechneten Wert, der für Co(II) -Ionen mit der Koordinationszahl 6, z. B. in den Verbindungen $(\text{NH}_4)_2\text{CoF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{CoF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ²¹, charakteristisch ist. Der Antiferromagnetismus

²¹ W. RÜDORFF, G. LINCKE und D. BABEL, *Z. anorg. allg. Chem.* 320 (1963) 150.

des reinen CoF_2 ²² ist im Trirutil durch den Einbau der diamagnetischen Li- und Ga-Ionen praktisch aufgehoben.

Auch für LiZnCrF_6 ergibt sich im $1/\chi$ - T -Diagramm eine Gerade. Der Θ -Wert beträgt nur -8° . Analog verhält sich LiMgCrF_6 . Die Suszeptibilitäten beider Verbindungen liegen nur geringfügig unter den "spin only"-Werten für Cr(III) -Ionen. Die Eisen(III)-Verbindung LiZnFeF_6 befolgt das Curie-Weißsche Gesetz nur bis etwa 240°K , bei tieferen Temperaturen ist die $1/\chi$ - T -Kurve zur Abszisse hin schwach gekrümmt. Aus dem geradlinigen Teil erhält man bei Extrapolation $\Theta = -51^\circ$.

²² P. HENKEL und W. KLEMM, *Z. anorg. allg. Chem.* 222 (1935) 73.

Die Verbindungen mit zwei paramagnetischen Ionen zeigen ausnahmslos einen erniedrigten Paramagnetismus, und zwar sind die Abweichungen von den theoretisch zu erwartenden Werten bei den Eisen(III)-Verbindungen stärker als bei den entsprechenden Chrom(III)-Verbindungen.

LiNiCrF₆, LiCoCrF₆ und LiCuCrF₆ gehorchen zwar noch dem Curie-Weißschen Gesetz, doch treten hier schon größere Θ -Werte von -35° bzw. -48° und -62° auf. Für die Verbindung LiCoCrF₆ ist in Tabelle II neben den gefundenen Suszeptibilitäten die Summe der Werte von $\chi_{Co^{2+}}$ und von $\chi_{Cr^{3+}}$ aufgeführt, die für die Suszeptibilitäten von Co(II) und Cr(III) in den beiden Verbindungen LiCoGaF₆ und LiZnCrF₆ erhalten wurden. Der Vergleich läßt die durch den Einbau des zweiten paramagnetischen Ions hervorgerufene Suszeptibilitätserniedrigung deutlich erkennen, die mit sinkender Temperatur zunehmend stärker wird. Bei den beiden Eisen(III)-Verbindungen LiCoFeF₆ und NiLiFeF₆ ist der Verlauf der Werte im $1/\chi$ - T -Diagramm unterhalb 200° bzw. 220°K nicht mehr geradlinig und ähnlich wie bei LiZnFeF₆. Die Extrapolation der $1/\chi$ - T -Geraden gilt für die Θ -Werte -165° bzw. -100° .

Die von HAGENMULLER und Mitarbeitern⁸ magnetisch untersuchte Verbindung LiFe^{II}Fe^{III}F₆ ist mit einem Néel-Punkt von 105°K wesentlich stärker antiferromagnetisch als alle hier behandelten Verbindungen.

Zusammenfassend ergibt sich, daß die Fluortrirutile zwar antiferromagnetisch sind, aber doch wesentlich schwächer als die Sauerstofftrirutile. Dies wird besonders deutlich bei der Gegenüberstellung der Suszeptibilitäten und Θ -Werte der beiden gut vergleichbaren Chrom(III)-Trirutile LiZnCrF₆ und GaCrTeO₆, die sich nur geringfügig in den Gitterkonstanten unterscheiden²³.

	χ_{Mol}	Θ
GaCrTeO ₆	4275 (297°K)	-138°
LiZnCrF ₆	6130 (293°K)	-8°

Dies steht im Einklang mit der schon von anderen Verbindungen her bekannten Tatsache, daß ein Anteiligerwerden von Elektronen der einfach geladenen und wenig polarisierbaren F⁻-Ionen an den d -Orbitalen der Kationen schwerer erfolgt als bei den O²⁻-Ionen.

2 LiMnCrF₆

Aus LiF, MnF₂ und CrF₃ erhält man bei 750°C unter Argon grünes LiMnCrF₆, das nicht mehr in der Trirutilstruktur kristallisiert. Offenbar ist das Mn²⁺-Ion mit $r = 0,80 \text{ \AA}$ für diesen Strukturtyp schon zu groß. Das Pulverdiagramm der Verbindung läßt sich hexagonal mit

$$a = 8,65_4 \text{ \AA}, c = 4,73_1 \text{ \AA}, c/a = 0,54_7$$

²³ Die Gitterkonstanten von GaCrTeO₆ betragen: $a = 4,54 \text{ \AA}$, $c = 8,99 \text{ \AA}$, $c/3 : a = 0,660$. D. GREIFENEDER, unveröffentlicht, Tübingen 1968.

Tabelle IV. Zählrohraufnahme von LiMnCrF₆ (Cu_{K α} -Strahlung)
Hexagonal: $a = 8,65_4 \text{ \AA}$, $c = 4,73_1 \text{ \AA}$, $c/a = 0,547$

I	$\sin^2 \vartheta \cdot 10^3$		hkl	I	$\sin^2 \vartheta \cdot 10^3$		hkl
	gef.	ber.			gef.	ber.	
s.	26,5	26,5	001	s.	164,0	164,0	311
m.	31,8	31,7	110	ss.	180,6	180,3	212
m.	37,3	37,2	101	st.	201,6	201,4	302
st.	58,3	58,2	111	s.	221,9	222,1	410
m.	69,1	68,9	301	m.	227,4	227,5	321
m.	95,2	95,2	300	s.	232,9	233,2	222
m.	100,7	100,6	211	ss.	243,5	243,7	312
st.	121,8	121,8	301	s.	248,5	248,6	411
s.	127,1	127,0	220	s.	271,0	270,7	113
m.	138,0	138,0	112	ss.	281,4	281,6	203
ss.	148,3	148,5	202	m.	285,2	285,6	330
m.	153,4	153,4	221				

indizieren, vgl. Tabelle IV. Mit drei Formeleinheiten pro Elementarzelle ergibt sich $d_{r\bar{0}} = 3,70 \text{ g/cm}^3$, gefunden wurde $d_{\text{pyk}} = 3,64 \text{ g/cm}^3$. Das Molvolumen beträgt $69,7 \text{ cm}^3$, additiv erhält man aus den Volumina der drei binären Fluoride nur $61,4 \text{ cm}^3$. Die Bildung der quaternären Verbindung ist also mit einer beträchtlichen Volumenaufweitung verbunden²⁴.

LiMnCrF₆ kristallisiert wie Li₂MnF₆²⁵ und zahlreiche Na₂Me^{IV}F₆-Verbindungen¹⁴ in der Na₂SiF₆-Struktur. Nach einer neueren Strukturbestimmung²⁶ gehört Na₂SiF₆ zur Raumgruppe D_3^2-P321 (Nr. 150). Die Atomlagen sind:

Si(1) in (1a): 0,0,0,
Si(2) in (2d): $\pm \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z$ ($z \sim 0,5$)
Na(1) in (3e): $x, 0, 0; 0, x, 0; \bar{x}, \bar{x}, 0$
Na(2) in (3f): $x, 0, \frac{1}{2}; 0, x, \frac{1}{2}; \bar{x}, \bar{x}, \frac{1}{2}$
F(1), F(2) und F(3) alle in (6g): x, y, z usw.

In dieser Struktur sind sowohl die Si- als auch die Na-Atome in zwei Ebenen mit $z = 0$ und $\sim 1/2$ angeordnet, wobei sich deutlich fast reguläre oktaedrische SiF₆-Gruppen abzeichnen.

Für die Verteilung der in der Elementarzelle von LiMnCrF₆ enthaltenen 3 Li-, 3 Mn- und 3 Cr-Ionen auf die obigen Kationenlagen (1a) bis (3f) bestehen verschiedene Möglichkeiten:

- 3 Li in (1a) und (2d), (Si(1)- und Si(2)-Lagen),
3 Mn und 3 Cr in (3e) und (3f), (Na(1)- und Na(2)-Lagen) bzw. umgekehrt oder statistische Verteilung der Mn- und Cr-Ionen auf beide Lagen.

Eine Unterscheidung zwischen einer geordneten oder statistischen Verteilung der Ionen auf diese beiden Lagen ist wegen der sich nur wenig unterscheidenden Streufaktoren von Mn und Cr nicht möglich.

²⁴ Die gleiche Erscheinung findet sich nach D. BABEL auch bei den im RbNiCrF₆-Typ¹⁶ kristallisierenden Verbindungen.

²⁵ Li₂MnF₆: $a = 8,42 \text{ \AA}$, $c = 4,95 \text{ \AA}$, $c/a = 0,545$; R. HOPPE, W. LIEBE und W. DÄHNE, *Z. anorg. allg. Chem.* 307 (1961) 276.

²⁶ A. ZALKIN, J. D. FORRESTIER und D. M. TEMPLETON, *Acta Crystallogr.* 17 (1964) 1408.

- 2) 3 Cr in (1a) und (2d),
3 Li und 3 Mn in (3e) und (3f) bzw. umgekehrt oder statistische Verteilung über beide Lagen.
- 3) 3 Mn in (1a) und (2d),
3 Li und 3 Cr in (3e) und (3f) bzw. umgekehrt oder statistische Verteilung über beide Lagen.

Eine erste, noch nicht abgeschlossene Intensitätsberechnung, die sich allerdings nur auf die Auswertung von Pulveraufnahmen stützt, hat zu folgendem Ergebnis geführt: Für die erste Möglichkeit ergibt sich ein *R*-Faktor von 0,433, so daß diese Verteilung mit Sicherheit ausgeschlossen werden kann. Für die Verteilungen nach 2) und 3) erhält man bei Annahme einer statistischen Verteilung der beiden Kationen auf (3e) und (3f) *R*-Werte von 0,106 bzw. 0,115. Eine sichere Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten ist am Beispiel von LiMnCrF₆ wohl kaum möglich. Es soll deshalb nach einer isostrukturellen Verbindung gesucht werden, in der sich Me (II) und Me (III) stärker im Streuvermögen unterscheiden. Auf Grund der Ionenradien (Li⁺ 0,68 Å, Mn²⁺ 0,80 Å, Cr³⁺ 0,63 Å) und der Ladungen ist die Verteilung nach 2) mit Cr(1) und Cr(2) auf den Siliciumlagen der Vorzug zu geben, weil das kleinste und am höchsten geladene Kation die größte Tendenz zur Ausbildung von MeF₆-Gruppen haben wird. Der ausführliche Gang der Strukturbestimmung soll an anderer Stelle mitgeteilt werden.

Die magnetische Untersuchung von LiMnCrF₆ führt zu einem ähnlichen Ergebnis wie bei den Fluortrifuriten. Nachstehend sind die gefundenen Suszeptibilitäten und die für «freie» Cr³⁺ und Mn²⁺-Ionen berechneten Werte zusammengestellt. Das Curie-Weißsche Gesetz wird mit $\Theta = -8^\circ$ im untersuchten Temperaturbereich streng erfüllt, s. Abb. 2. Die Verbindung ist also nur schwach antiferromagnetisch.

	90°	195°	293°	373°	473°K
LiMnCrF ₆ $\chi_{\text{Mol}} \cdot 10^6$	55500	27000	17850	14500	12100
(ber.) $\chi_{\text{Mn}^{2+}} + \chi_{\text{Cr}^{3+}} \cdot 10^6$	68900	31800	21160	16626	13690

3 LiMe^{II}Me^{III}F₆-Verbindungen mit Me^{II} = Cd, Ca, Sr

Ein neuer Strukturtyp tritt auf, wenn in den LiMe^{II}Me^{III}F₆-Verbindungen das Me^{II}-Kation größer als das Mn²⁺-Ion ist. Mit CdF₂, CaF₂ und SrF₂ konnten die folgenden Verbindungen erhalten werden:

Verbindung	Farbe	Gitterkonstante [Å]			Mol.-Volumen [cm ³]
		<i>a</i>	<i>c</i>	<i>c/a</i>	
LiCdCrF ₆	grün	5,08 ₆	9,49 ₅	1,87	64,0
LiCaCrF ₆	grün	5,09 ₅	9,72 ₀	1,91	65,8
LiSrCrF ₆	grün	5,17 ₀	10,34 ₀	2,00	72,1
LiCdVF ₆	hellgrün	5,13 ₁	9,52 ₀	1,86	65,3
LiCdFeF ₆	hellbraun	5,11 ₈	9,53 ₄	1,86	65,1
LiCaFeF ₆	hellbraun	5,12 ₆	9,76 ₇	1,91	66,9

Tabelle V. Zählrohraufnahme von LiSrCrF₆ (CuK α -Strahlung)
Hexagonal *a* = 5,17₀ Å, *c* = 10,34 Å, *c/a* = 2,00

I	sin ² θ · 10 ³		<i>hkl</i>
	gef.	ber.	
m.	29,8	29,6	100
st.	35,3	35,2	101
sst.	52,0	51,9	102
s.	79,5	79,7	103
m.	89,0	88,9	110/004
m.	111,2	111,2	112
m.	118,4	118,6	104/200
ss.	124,3	124,1	201/202
m.	140,9	140,8	202
s.	168,7	168,6	203/105
st.	177,8	177,9	114
ss.	199,1	200,1	006
ss.	207,5	207,5	210/204
ss.	213,2	213,1	211
m.	229,6	229,7	106/212
s.	257,1	257,5	205/213
m.	266,8	266,8	300
ss.	288,2	289,0	302/116
s.	296,2	296,4	214
m.	318,0	318,7	206
ss.	345,5	346,5	215
s.	355,1	355,7	220/008/304
ss.	378,0	378,0	222
ss.	384,5	385,4	310/108
ss.	390,6	390,9	311/207
m.	407,2	407,6	312/216
s.	443,7	444,7	224/118
ss.	473,8	474,3	400/314/208

Die Verbindungen kristallisieren hexagonal. Tabelle V bringt die Indizierung für LiSrCrF₆. Eine Dichtebestimmung an LiCaCrF₆ ergab 3,20 g/cm³, mit zwei Formeleinheiten pro Zelle erhält man $d_{\text{re}} = 3,24$ g/cm³. Ebenso wie für LiMnCrF₆ ist auch für diese Verbindungen die Raumerfüllung schlecht, d.h. die Bildung aus den drei binären Fluoriden ist mit einer beträchtlichen Volumenzunahme verbunden. Für z.B. LiCaCrF₆ beträgt das Mol.-Volumen 65,8 cm³, additiv berechnet sich aber nur 62,1 cm³.

Die Struktur der Verbindung ist noch nicht gesichert. Die Größe der Gitterkonstanten, die Zahl der Formeleinheiten pro Zelle = 2 und die Auslöschungen – *hhl* nur mit *l* = 2 *n* vorhanden – sprechen für den K₂MnF₆-Typ, Raumgruppe C_{6v}⁴ – P6₃ *mc* (Nr. 186)¹⁴. Eine Strukturbestimmung ist in Angriff genommen.

4 Spektrum des Cr³⁺-Ions in Fluorverbindungen

Über das spektrale Verhalten des Cr³⁺-Ions in einem Fluorligandenfeld finden sich in der Literatur nur spärliche Angaben²⁷. Im folgenden sollen deshalb die Reflexionsspektren von CrF₃ und einigen ternären und quaternären Fluoriden mitgeteilt werden.

Die Reflexionsspektren wurden mit einem Spektralphotometer PMQ II und dem Reflexionsansatz RA 2 der Firma Zeiß aufgenommen. Als Empfänger diente bis 650 m μ ein Photo-

²⁷ R. J. H. CLARK, *J. Chem. Soc.* [London] (1964) 417.

multipler und ab 650 m μ eine PbS-Zelle. Die Proben gelangten unverdünnt zur Aufnahme, als Standard diente BaSO₄. In den Diagrammen sind auf der Ordinate die Logarithmen der Kubelka-Munk-Funktion $f(R) = \frac{(1-R)^2}{2R}$ aufgetragen²⁸.

Aus Abb. 3 sind die Spektren von CrF₃ und von einigen Fluorochromaten (III) zu entnehmen. Allen Spektren ist gemeinsam, daß drei Banden auftreten, die den Übergängen vom Grundzustand ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$, $\rightarrow {}^4T_{1g}(F)$ und $\rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ entsprechen. Im Spektrum von LiZnCrF₆ erscheint die Bande III nur als Schulter in der Charge-transfer-Bande. Die Bandenlagen von insgesamt sieben untersuchten Verbindungen sind in Tabelle VI zusammengestellt.

Tabelle VI. Spektren von Chrom (III)-fluoridverbindungen [cm⁻¹]

Verbindung	Bande I ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$	Bande II ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(F)$	Bande III ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$
CrF ₃	14650	21500	29900
rhomboedrisch	16000 (Sch.)		32800
LiZnCrF ₆	15100	22650	
tetragonal	15750		
LiCaCrF ₆	15300	22800	35100
hexagonal	15900		
	16400		
LiMnCrF ₆	15150	23000	35700
hexagonal	15900		
	16500		
α -Li ₃ CrF ₆	15250	23000	35100
rhombisch	15920		
Na ₂ ZnCrF ₇ ²⁹	15100	23000	35700
rhombisch (Weberit)	15800		
Rb ₂ NaCrF ₆ ³⁰	15200	22900	33800 (Sch.)
kubisch	15850		35100
	16350 (Sch.)		41700

Erwartungsgemäß sind die Cr³⁺-Banden im F⁻-Ligandenfeld gegenüber denen in einem O²⁻-Ligandenfeld, z. B. im Cr(H₂O)₆³⁺-Ion, wegen der geringeren Ligandenfeldstärke des F⁻-Ions beträchtlich nach Rot verschoben. Die in der Literatur²⁷ für CrF₃ angegebenen Lagen der Banden I und II liegen um 1450 bzw. 1400 cm⁻¹ höher als die von uns an zwei verschiedenen Präparaten reproduzierbar erhaltenen Werte. Im Vergleich zu CrF₃ liegen die drei Banden der ternären und quaternären Fluoride bei höheren Wellenzahlen. Man muß dies wohl darauf zurückführen, daß im kristallisierten CrF₃ mit dreidimensional vernetzten CrF₆-Oktaedern die Feldstärke des F⁻-Ions geschwächt ist, weil hier jedes F⁻ gleichzeitig zu zwei Cr³⁺-Ionen gehört. In den ternären und quaternären Verbindungen gehören die F⁻-Ionen der CrF₆-Oktaeder zwar auch anderen Koordinationspolyedern an,

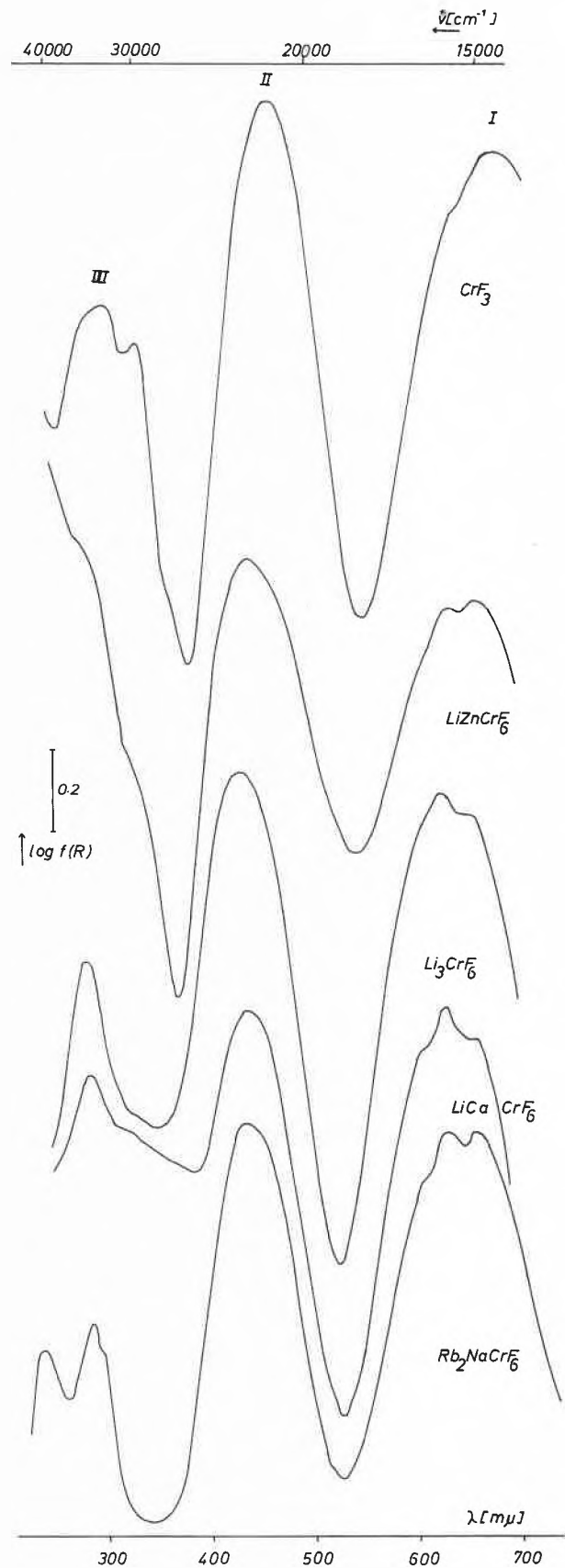


Abb. 3. Reflexionsspektren von CrF₃ und einigen Hexafluorochromaten (III)

²⁸ G. KORTÜM und H. SCHÖTTLER, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 57 (1953) 353; G. KORTÜM und G. SCHREYER, *Angew. Chem.* 67 (1955) 694.

doch befinden sich in deren Mittelpunkt die schwächer «kontrapolarisierend» wirkenden Alkali- oder Ca-Ionen. Die geringste Blauverschiebung tritt bei dem Trirutil LiZnCrF_6 auf, und zwar vermutlich deshalb, weil hier die CrF_6 -Oktaeder über Kanten und Ecken mit LiF_6 - und ZnF_6 -Oktaedern verknüpft sind, wobei die polarisierende Wirkung des Zn-Ions schon stärker ins Gewicht fällt. Entsprechendes gilt für die zweite Zinkverbindung, $\text{Na}_2\text{ZnCrF}_7$, mit Weberit-Struktur²⁹.

Auffallend ist, daß die Bande I bei sämtlichen ternären und quaternären Fluoriden aufgespalten ist. Die größte Differenz zwischen den beiden Maxima zeigt Li_3CrF_6 mit 670 cm^{-1} , die geringste LiCaCrF_6 mit 600 cm^{-1} . Im CrF_3 läßt die Bande I auf der kurzwelligen Seite nur eine schwach ausgeprägte Schulter erkennen. In den Lithiumverbindungen und im Weberit sind die CrF_6 -Oktaeder mehr oder weniger stark verzerrt. Es liegt nahe, in der Symmetrierniedrigung die Ursache für die Aufspaltung zu sehen. Dem widerspricht aber, daß die Aufspaltung in der gleichen Größe auch bei dem kubisch kristallisierenden Elpasolith, $\text{Rb}_2\text{NaCrF}_6$, auftritt³⁰. In diesem liegen ebenso wie in der analogen Verbindung K_2NaCrF_6 , an der eine exakte Strukturbestimmung durchgeführt wurde³¹, reguläre Oktaeder vor. Möglicherweise handelt es sich daher bei der Aufspaltung, die auch bei Cr-O-Verbindungen beobachtet wird³², um spinverbotene Banden ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2T_{2g}$ bzw. ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g$.

5 Experimentelle Angaben

5.1 Röntgenographische Untersuchungen

Die Röntgendiagramme wurden mit einem selbstregistrierenden Zählrohrgoniometer verbunden mit einem Kristalloflex IV der Firma Siemens angefertigt. Als Eichpräparat wurde Silberpulver verwendet, dessen Interferenz (111) auf $2\theta = 38,16^\circ$ festgelegt ist. Von einigen Präparaten wurden auch Guinier-Aufnahmen angefertigt (Guinier-De-Wolf-Kamera Nr. II der Firma Enraf-Nonius).

5.2 Darstellung und Analyse der Verbindungen

Als Ausgangsverbindungen dienten die analysenreinen, wasserfreien binären Fluoride. LiF , CaF_2 und SrF_2 waren p. A. Handelspräparate (Riedel de Haen bzw. Merck).

MgF_2 , MnF_2 , ZnF_2 , CdF_2 , CuF_2 und GaF_3 wurden aus den Carbonaten bzw. Oxiden (Ga_2O_3 99,99%, Koch-Light) durch Lösung in 40prozentiger HF, Eindampfen und Erhitzen der Hydrate im HF-Strom auf 500°C (CuF_2) bis 800°C dargestellt.

NiF_2 , CoF_2 , VF_3 , CrF_3 und FeF_3 wurden aus den wasserfreien Chloriden durch Erhitzen im HF-Strom gewonnen. CrCl_3 , VCl_3 waren Handelspräparate (Riedel de Haen bzw. Merck), FeCl_3 wurde aus Fe-Draht (p. A.) im Chlorstrom und NiCl_2 aus den Carbonaten im CF_2Cl_2 -Strom bei 700°C dargestellt³³.

AlF_3 wurde aus Al_2O_3 p. A. und CCl_2F_2 bei 600°C gewonnen³³.

²⁹ Die Gitterkonstanten dieser neu hergestellten Verbindung betragen: $a = 7,29\text{ \AA}$, $b = 7,31\text{ \AA}$, $c = 10,34\text{ \AA}$.

³⁰ Die Verbindung ist von D. BABEL, Tübingen, dargestellt worden, der uns freundlicherweise auch die Aufnahmen des Reflexionspektrums zur Verfügung gestellt hat.

³¹ K. KNOX und D. W. MITCHELL, *J. Inorg. Nuclear Chem.* 21 (1961) 253.

³² O. SCHMITZ-DUMONT und D. REINEN, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 63 (1959) 978.

³³ G. PAUSEWANG und W. RÜDORFF, *Z. anorg. allg. Chem.*, im Druck.

Die im stöchiometrischen Verhältnis von 1 Li : 1 MeF_2 : 1 MeF_3 eingewogenen und innig verriebenen Fluoride wurden in Pt-Röhrchen eingefüllt und zunächst 12 Stunden im Ölpumpenvakuum bei 180°C zur Entfernung von Feuchtigkeitsspuren erhitzt und anschließend in Argon-Atmosphäre bis zu 10 Stunden bei 650 bis 800°C geglüht, wobei die Temperatur besonders im Anfang nur langsam gesteigert wurde.

Die Präparate fielen dabei als relativ harte Sinterkörper an. Der Gewichtsverlust nach der Umsetzung lag meist unter 1%.

Die Fluorbestimmung erfolgte nach der Pyrohydrolysenmethode von WARF³⁴ bei 1000°C . Die entstandene Flußsäure wurde in vorgelegter $n/10$ -NaOH aufgefangen und die nicht verbrauchte NaOH mit Phenolphthalein als Indikator zurücktitriert.

Zur Metallbestimmung wurden die Verbindungen aufgeschlossen, und zwar die Eisen- und Vanadinverbindungen durch eine KHSO_4 -Schmelze, die Chromverbindungen durch eine $\text{Na}_2\text{O}_2/\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Schmelze. Soweit eine Trennung der 2- und 3-wertigen Metalle notwendig war, erfolgte sie nach den üblichen Methoden. Magnesium und Zink wurden als Oxichinolate, Strontium gravimetrisch als Sulfat, Calcium, Cadmium und Mangan komplexometrisch, Nickel mit Dimethylglyoxim, Kobalt mit α -Nitroso- β -naphthol, Chrom jodometrisch, Eisen nach REINHARD-ZIMMERMANN, Vanadin nach Reduktion zu V (IV) mit KMnO_4 bestimmt.

Analysenwerte

		%		%	%	
LiNiGaF_6	gef.	23,4	Ni	—	44,9	F
	ber.	23,58			45,7	
LiCoGaF_6	gef.	23,4	Co	—	44,7	F
	ber.	23,6			45,67	
LiNiCrF_6	gef.	25,4	Ni	22,3	Cr	48,8
	ber.	25,34		22,45		49,21
LiCoCrF_6	gef.	26,1	Co	21,7	Cr	49,1
	ber.	25,42		22,43		49,16
LiZnCrF_6	gef.	27,3	Zn	21,3	Cr	46,5
	ber.	27,43		21,83		47,83
LiCoFeF_6	gef.	25,1	Co	24,2	Fe	47,2
	ber.	25,0		23,69		48,36
LiZnFeF_6	gef.	27,6	Zn	23,7	Fe	46,7
	ber.	26,99		23,06		47,07
LiZnVF_6	gef.	27,5	Zn	21,6	V	47,8
	ber.	27,56		21,47		48,05
LiCuCrF_6	gef.	26,2	Cu	21,7	Cr	47,8
	ber.	26,87		21,99		48,05
LiMnCrF_6	gef.	24,3	Mn	22,7	Cr	50,0
	ber.	24,11		22,82		50,02
LiCdCrF_6	gef.	39,6	Cd	18,3	Cr	39,3
	ber.	39,39		18,23		39,95
LiSrCrF_6	gef.	32,9	Sr	19,9	Cr	43,4
	ber.	33,62		19,96		43,74
LiCdVF_6	gef.	40,4	Cd	18,4	V	38,8
	ber.	39,54		17,92		40,10
LiCdFeF_6	gef.	38,3	Cd	19,4	Fe	39,0
	ber.	38,87		19,31		39,41
LiCaFeF_6	gef.	18,4	Ca	26,1	Fe	52,3
	ber.	18,48		25,75		52,57

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung der Arbeit.

³⁴ J. C. WARF, W. D. CLINE und R. D. TEVEBAUGH, *Anal. Chem.* 26 (1954) 342.