

Strukturen cäsiumhaltiger Fluoride, III. Die Kristallstrukturen der hexagonalen Elpasolithe: 12 L–Cs₂NaCrF₆, 12 L–Cs₂NaFeF₆ und 2 L–Cs₂LiGaF₆*

DIETRICH BABEL AND ROBERT HAEGELE

Sonderforschungsbereich 127 (Kristallstruktur und chemische Bindung) und Fachbereich Chemie der Universität, D 355 Marburg/Lahn, Lahnberge

Received December 20, 1975

Die Ergebnisse vollständiger röntgenographischer Einkristallstrukturbestimmungen an den in der Raumgruppe $R\bar{3}m$ kristallisierenden isostrukturellen Verbindungen Cs₂NaCrF₆ und Cs₂NaFeF₆ mit 12 L–Struktur, sowie an 2 L–Cs₂LiGaF₆ (Raumgruppe $P\bar{3}m1$), werden mitgeteilt. Die flächenverknüpfte Oktaeder enthaltenden Strukturen der Verbindungen werden im Vergleich zu den hexagonalen Fluorperowskiten diskutiert und die gefundenen Mittelwerte der Abstände Cr–F = 1.910 Å, Fe–F = 1.926 Å, Ga–F = 1.93 Å neueren Literaturdaten gegenübergestellt.

The results of complete X-ray single-crystal structure determinations of the isostructural compounds Cs₂NaCrF₆ and Cs₂NaFeF₆, crystallizing in a 12 L-structure in space group $R\bar{3}m$, as well as of 2 L–Cs₂LiGaF₆ (space group $P\bar{3}m1$), are reported. The structures, which contain face sharing octahedra, are discussed in comparison to the hexagonal fluoroperovskites. The mean distances observed, Cr–F = 1.910 Å, Fe–F = 1.926 Å, Ga–F = 1.93 Å, are compared to recently published data.

Einleitung

Vor einigen Jahren berichteten wir über die Strukturen der hexagonalen Fluorperowskite $A^1M^II F_3$ (1, 2). Die Ausbildung dieser verschiedenen Stapelvarianten, die sich von der kubischen Perowskitstruktur ableiten, ließ sich im Zusammenhang mit dem über 1 liegenden Goldschmidt'schen Toleranzfaktor $t = r_A + r_F / \sqrt{2}(r_M + r_F)$ der Verbindungen verstehen. Unsere schon zu jener Zeit vorliegenden Strukturuntersuchungen an hexagonalen Einkristallen von Cs₂NaCrF₆ und verwandten Verbindungen (2, 3) gaben zu erkennen, daß bei Elpasolithen $A_2^1B^1M^III F_6$ ($r_A > r_B > r_M$) ganz ähnliche Strukturverhältnisse wie bei den verschiedenen Perowskittypen bestehen. Insbesondere bilden sich auch hier hexagonale Varianten nur, wenn der modifizierte

Toleranzfaktor $t' = r_A + r_F / \sqrt{2}((r_B + r_M)/2) + r_F = \sqrt{2}(r_A + r_F)/(r_B + r_M + 2r_F)$ der Verbindungen über 1 liegt (4).

Der am längsten bekannte hexagonale Vertreter aus der Klasse der Elpasolithe ist die Hochtemperaturmodifikation von K₂LiAlF₆ ($t' = 1.00_5$) (5,6). Dieselbe Struktur wurde neuerdings möglicherweise bei Cs₂NaTiF₆ (7), sonst aber nur bei einigen Hochdruckphasen A_2BMF_6 beobachtet (8). Viel häufiger dagegen sind hexagonal-rhomboedrische Vertreter vom Typ des Cs₂NaCrF₆ ($t' = 1.03_1$) (3, 4, 9). Sie sind nicht nur bei den Cäsium–Natrium–Verbindungen Cs₂NaMF₆ verbreitet, sondern auch bei den entsprechenden Rubidium–Lithium–Elpasolithen Rb₂LiMF₆, die bei gleichem M(III)-Ion praktisch denselben Toleranzfaktor besitzen (4). Außerdem tritt dieser Strukturtyp bei einigen Hochdruckphasen Tl₂LiMF₆ und Cs₂LiMF₆ auf (8).

* I und II: siehe Literaturliste (43) und (54).

Es gibt in der Literatur (10–12) allerdings einige widersprüchliche Angaben zur *Symmetrie* von Verbindungen des $\text{Cs}_2\text{NaCrF}_6$ -Typs. Diese Arbeiten enthalten aber keine vollständigen *Strukturbestimmungen* und basieren z.T. nur auf der Auswertung publizierter Pulverdaten (12). Wir hoffen daher, durch die nachfolgend beschriebenen *Strukturaufklärungen* an Einkristallen der isostrukturellen Verbindungen $\text{Cs}_2\text{NaCrF}_6$ und $\text{Cs}_2\text{NaFeF}_6$ (13, 14) auch die Zweifel an der hexagonal-rhomboedrischen Symmetrie dieses Strukturtyps auszuräumen. Dabei muß bis zur Durchführung vollständiger *Strukturbestimmungen* an $\text{Rb}_2\text{LiAlF}_6$ (15) und anderen Elpasolithen Rb_2LiMF_6 allerdings offenbleiben, ob diese Verbindungen—wie wir glauben—mit $\text{Cs}_2\text{NaCrF}_6$ isotyp sind, oder tatsächlich orthorhombisch bzw. monoklin kristallisieren (10–12, 15).

Neben den genannten hexagonalen Elpasolithstrukturen vom Hochtemperatur- K_2LiAlF_6 - und vom $\text{Cs}_2\text{NaCrF}_6$ -Typ kann einstweilen nur noch ein dritter Typ als gesichert gelten, den wir am Beispiel der hexagonalen Verbindung $\text{Cs}_2\text{LiGaF}_6$ ($t' = 1.10_2$) aufgeklärt haben (13, 14). Die *Einkristallstrukturbestimmung* an dieser Verbindung wird im folgenden ebenfalls wiedergegeben. Nach unseren Befunden (8, 14) kristallisieren in diesem Typ auch die Verbindungen $\text{Cs}_2\text{LiAlF}_6$ und $\text{Cs}_2\text{LiCrF}_6$, die in der Literatur orthorhombisch bzw. monoklin,

aber ohne detaillierte *Strukturangaben*, beschrieben sind (10, 11, 16, 17).

2. Experimentelle Angaben

Darstellung und Analyse

Die Verbindungen $\text{Cs}_2\text{NaCrF}_6$, $\text{Cs}_2\text{NaFeF}_6$ und $\text{Cs}_2\text{LiGaF}_6$ wurden durch *Tempern* stöchiometrischer Gemische von CsHF_2 mit den entsprechenden binären Fluoriden im Platinröhrchen unter Vakuum bzw. Inertgas dargestellt. Für röntgenographische Untersuchungen geeignete, vorwiegend plättchenförmige *Einkristalle* von $\text{Cs}_2\text{NaCrF}_6$ (grün) und $\text{Cs}_2\text{NaFeF}_6$ (farblos) waren aus den etwas über ihren Schmelzpunkt (ca. 900 bzw. 750°) hinaus erhitzten und dann langsam abgekühlten Proben zu isolieren. Ein bei 800°C dargestelltes mehrphasiges Präparat von $\text{Cs}_2\text{LiGaF}_6$ konnte erst durch mehrtägiges Tempern bei 400–500° in eine fast einheitliche Phase überführt werden. Dabei bildeten sich ebenfalls einige plättchenförmige, farblose *Einkristalle* der Verbindung. Die *polarisationsmikroskopische Untersuchung* ergab, daß in allen drei Fällen die *Einkristalle* der genannten Verbindungen optisch einachsrig waren, mit der Vorzugsrichtung senkrecht zur Plättchenebene (14).

Die in Tab. 1 zusammengestellten Ergebnisse der chemischen Analyse und der Dichtemessung beziehen sich auf die polykristallinen Pulver, denen die *Einkristalle* entstammen. Es sei an dieser Stelle bemerkt,

TABELLE I
ANALYSEN, DICHTEN UND GITTERKONSTANTEN DER VERBINDUNGEN

	$\text{Cs}_2\text{NaCrF}_6$		$\text{Cs}_2\text{NaFeF}_6$		$\text{Cs}_2\text{LiGaF}_6$	
	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
Cs [%]			58.4	58.10	58.3	58.23
M^{III} [%]	11.9	11.44	12.3	12.18		
F [%]	25.0	25.02	24.9	24.86	24.9	24.97
d [g cm ⁻³]	4.41	4.426	4.36	4.407	4.33	4.407
a [Å]	6.243 ± 0.007		6.267 ± 0.007		6.249 ± 0.005	
c [Å]	30.33 ± 0.01		30.48 ± 0.01		5.086 ± 0.005	
c/a	4.858		4.864		0.8139	
z	6		6		1	

daß die Röntgenpulveraufnahmen ähnlich hergestellter polykristalliner Elpasolithe A_2BMF_6 häufig noch die stärksten Interferenzen der entsprechenden Kryolithe A_3MF_6 bzw. B_3MF_6 erkennen lassen. Vielleicht ist dies der Grund für die teilweise verwirrenden Angaben über die Zellabmessungen der nichtkubischen Elpasolithe (12). Außerdem besteht auch hier, wie schon von den hexagonalen Perowskiten bekannt (2, 18), die Möglichkeit der Polymorphie. Als Beispiel hierfür sei die Bildung von kubischem Cs_2NaFeF_6 bei tieferen Temperaturen erwähnt. Diese mit der Hochdruckform (8) identische Modifikation erhielten wir bei der Fluorierung von $Cs_2NaFe(CN)_6$ bei etwa 400° . Ihre Umwandlung in die hexagonale Form ist erst nach Erhitzen über den Schmelzpunkt vollständig (13, 14). Auch von Cs_2LiGaF_6 konnten wir einzelne Kristalle isolieren, die offenbar eine polymorphe Modifikation mit 12 L-Struktur ($a = 6.17$, $c = 29.80$ Å) darstellen (14).

Röntgenographische Untersuchung, Intensitätsdaten

Die in Tab. 1 mit aufgeführten Zellparameter wurden an den Einkristallen der dargestellten Verbindungen gemessen. Durch Laue-, Buerger- und Weißenberg-Aufnahmen mit Ag-, Mo-, und Cu-Strahlung erfolgte die Überprüfung der Symmetrie und der systematischen Auslöschungen. Das erste Strukturmodell für Cs_2NaCrF_6 (3) basierte auf den mit einem integrierenden Flying Spot Microdensitometer (Joyce-Loebl) gemessenen 64 Filmintensitäten einer Präzessions-Aufnahme ($AgK\alpha$) der Reflexe hhl . Zur Strukturbestimmung von Cs_2LiGaF_6 (14) wurden die mit demselben Gerät gemessenen 398 Filmintensitäten von Präzessions-Aufnahmen ($MoK\alpha$) der Ebenen $hk0$, hkl , und $hk2$, sowie hhl , $h(h+1)l$ bis $h(h+5)l$ ausgewertet. Auf eine Absorptionskorrektur für den etwa $0.05 \times 0.10 \times 0.15 \text{ mm}^3 = 0.75 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3 (= V)$ großen Cs_2LiGaF_6 -Kristall mit $\bar{\mu}R = 0.67$ ($R = \frac{1}{2}V^{1/3}$) wurde verzichtet.

Zur Verfeinerung der Cs_2NaCrF_6 -Struktur wurden von dieser Verbindung und ebenso von dem isostrukturellen Cs_2NaFeF_6 genauere Intensitätsdaten mithilfe eines automatischen

Vierkreis-Kappa-Diffraktometers (CAD4, Nonius) gesammelt. Unter Verwendung monochromatisierter Molybdänstrahlung wurden innerhalb einer Kugelschale von $2 < \theta < 30^\circ$ alle nicht systematisch ausgelöschten hexagonalen Reflexe im Bereich $h = -8$ bis 8 , $k = 0$ bis 8 , $l = 0$ bis 42 gemessen. Die Aufnahme erfolgte im $\omega/2\theta$ -scan-Verfahren, wobei sich die Zählzeiten innerhalb einer Maximaldauer von 3^m nach der Intensität der Reflexe richteten. Mit entsprechend auf ein Viertel gekürzten Zählzeiten wurde der Untergrund zu beiden Seiten jedes Reflexes registriert.

Auf die ermittelten Nettointensitäten wurden Korrekturen für Lorentz-Polarisation (19) und Absorption angewandt. Die Absorptionskorrektur für den kugelförmig geschliffenen Cs_2NaCrF_6 -Kristall ($\bar{\mu}R = 1.97$ bei $\bar{\mu} = 131 \text{ cm}^{-1}$) wurde nach tabellierten Werten, für den plättchenförmigen Cs_2NaFeF_6 -Kristall (ca. $0.1 \times 0.2 \times 0.2 \text{ mm}^3$, $\bar{\mu} = 134 \text{ cm}^{-1}$) nach dem Gauss'schen Näherungsverfahren (20) vorgenommen (21). Der erhaltene Datensatz von jeweils rund 1000 relativen Struktur Faktoren wurde durch Mittelung der symmetrieäquivalenten Reflexe auf 424 (Cs_2NaCrF_6) bzw. 420 (Cs_2NaFeF_6) Beobachtungswerte F_0 reduziert (22). (Durch einen Bandübertragungsfehler gingen im Falle von Cs_2NaFeF_6 die $hk0$ -Reflexe verloren). Die erforderlichen Rechnungen wurden auf einer Telefunken TR 4 der Zentralen Rechenanlage Marburg durchgeführt.

Für die weiteren Rechnungen zur Strukturklärung stand am Fachbereich Geowissenschaften der Universität Marburg eine IBM 370/145 zur Verfügung, auf der das Programmsystem X-Ray 67 (23), besonders mit seinem Verfeinerungsprogramm nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (24), eingesetzt werden konnte. Den Berechnungen legten wir die Atomformfaktoren von Cromer und Waber (25) zugrunde. Auf eine Dispersionskorrektur wurde verzichtet.

3. Strukturbestimmungen an den Verbindungen Cs_2NaCrF_6 und Cs_2NaFeF_6

Cs_2NaCrF_6

Die mit ihren hexagonalen Zellabmessungen in Tab. 1 angegebene Verbindung Cs_2NaCrF_6

läßt sich auch rhomboedrisch beschreiben. Für die 2 Formeleinheiten enthaltende primitive Rhomboederzelle betragen die Gitterkonstanten dann $a = 10.73_3 \text{ \AA}$, $\alpha = 33.82^\circ$. Außer der Rhomboederbedingung $-h + k + l = 3n$ ließen sich den Einkristallaufnahmen keine weitergehenden systematischen Auslöschungen für die hexagonal aufgestellte Zelle entnehmen. Die Laue- und Präzessionsaufnahmen zeigten die Symmetrie $\bar{3}m$. Von den danach möglichen rhomboedrischen Raumgruppen $R32$, $R3m$ und $R\bar{3}m$ wurde die letztgenannte, zentrosymmetrische Raumgruppe $R\bar{3}m$, in der auch der hexagonale Fluorperowskit CsCoF_3 kristallisiert (2), den ersten Modellrechnungen zugrundegelegt. Im Verlaufe der späteren Verfeinerungen bestätigte sich die Wahl dieser Raumgruppe.

Die Aufstellung eines Strukturmodells basierte auf folgenden Überlegungen: Von den hexagonalen Perowskiten CsMF_3 , mit deren a -Achsen von etwa 6.2 \AA der entsprechende Wert für $\text{Cs}_2\text{NaCrF}_6$ gut übereinstimmt, ist die ungefähre Dicke einer dichtest gepackten CsF_3 -Schicht mit etwa 2.5 \AA bekannt (1, 2). Im Einklang mit den 6 Formeleinheiten $\text{Cs}_2\text{NaCrF}_6$ pro Zelle ergibt sich daraus für diese Verbindung eine Stapelung von 12 Lagen (12L) solcher Schichten entlang der c -Achse. Die Möglichkeiten der Stapelfolge sind nun aber stark eingeschränkt, weil die rhomboedrische Symmetrie verlangt, daß die charakteristische Sequenz sich schon nach einem Drittel, also nach nur 4 Lagen, im Sinne einer kubischen Folge ABC wiederholt. Das Problem beschränkte sich somit darauf, eine plausible und mit der genannten rhomboedrischen Wiederholung vereinbare Viererfolge dichtest gepackter CsF_3 -Schichten mit den darin in Oktaederlücken eingebetteten Na- und Cr-Ionen aufzufinden. Dabei war anzunehmen, daß die Oktaederlücken wie in allen Elpasolithen abwechselnd von den beiden Kationen besetzt werden. Zusammen mit der Vermutung, daß wegen des über 1 liegenden Toleranzfaktors das Auftreten flächenverknüpfter Oktaeder in der $\text{Cs}_2\text{NaCrF}_6$ -Struktur nicht unwahrscheinlich ist, führte dies unmittelbar zu einem Modell, wie es der Abb. 1 der endgültigen Struktur entspricht.

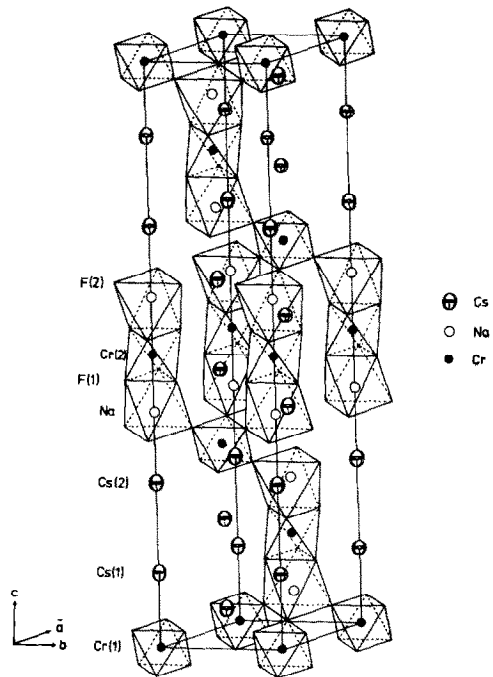


ABB. 1. Elementarzelle der $\text{Cs}_2\text{NaCrF}_6$ -Struktur. Die Cäsiumatome sind durch die thermischen Schwingungsellipsoide (97% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) wiedergegeben.

Die erste Überprüfung und Verfeinerung dieses Strukturvorschlags mithilfe von 64 Film-reflexen hhl führte zu einem konventionellen R -Faktor von 24% (ohne die 24 nicht beobachteten Reflexe: $R' = 16\%$). Ein alternatives Modell mit inverser Anordnung der Kationen Na und Cr konnte wegen der weit schlechteren Übereinstimmung ($R = 61$ bzw. $R' = 50\%$) ausgeschlossen werden (3).

Die Punktlagen und endgültigen Atomparameter für die in der Raumgruppe $R\bar{3}m - D_{3d}^5$ (Nr. 166) (26) hexagonal aufgestellte $\text{Cs}_2\text{NaCrF}_6$ -Struktur sind in Tab. II aufgeführt. Unter Freigabe individueller Temperaturfaktoren, die jedoch nur für die Cs- und Cr-Atome anisotrop verfeinert wurden, resultierte mit diesen Werten ein konventioneller R -Faktor von 3.6% für 424 mit einheitlichem Gewicht berücksichtigte Diffraktometer-Reflexe hkl , einschließlich der 10 mit $F_0 = 0$ registrierten Reflexe. In Tab. III sind die zugehörigen beobachteten und berech-

TABELLE II
PUNKTLAGEN UND ATOMPARAMETER FÜR $\text{Cs}_2\text{NaCrF}_6$ IN DER RAUMGRUPPE $R\bar{3}m^d$

Atom	Punktlage	x	y	z	B bzw. B_{11}	B_{33}
Cr(1)	3a	0	0	0	0.414 (88)	0.480 (74)
Cr(2)	3b	0	0	1/2	0.568 (92)	0.470 (74)
Na	6c	0	0	10/24 = 0.417		
		0	0	0.392		
		0	0	0.40230 (18)	1.027 (82)	
Cs(1)	6c	0	0	3/24 = 0.125		
		0	0	0.128		
		0	0	0.12800 (3)	0.947 (33)	1.232 (37)
Cs(2)	6c	0	0	7/24 = 0.292		
		0	0	0.281		
		0	0	0.28116 (3)	0.990 (34)	1.475 (37)
F(1)	18h	1/6	-x	11/24 = 0.458		
		0.143	-x	0.463		
		0.14131 (90)	-x	0.46203 (13)	1.140 (68)	
F(2)	18h	1/6	-x	15/24 = 0.625		
		0.179	-x	0.627		
		0.18827 (90)	-x	0.63099 (15)	1.508 (75)	

^a Die Tabelle enthält für die höherzähligen Punktlagen zunächst die idealisierten, als trial-Werte für das erste Modell verwendeten Koordinaten. Darunter sind die daraus mit den Filmdaten resultierenden und zuletzt die endgültigen Parameter angegeben, die sich aus der späteren Verfeinerung mit den Diffraktometerdaten ergaben. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzten Dezimalstellen. Für die anisotropen Temperaturfaktoren $B_{ij}[A^2]$ in dem Ausdruck $\exp[-\frac{1}{4}(B_{11}ha^{*2} + \dots + 2B_{12}hka^*b^* + \dots)]$ gilt wegen der Punktsymmetrie der Lagen 3a und 6c: $B_{11} = B_{22} = 2B_{12}$ und $B_{13} = B_{23} = 0^{29}$.

TABELLE IV
PUNKTLAGEN UND ATOMPARAMETER FÜR $\text{Cs}_2\text{NaFeF}_6$ IN DER RAUMGRUPPE $R\bar{3}m$ (vergl. Tab. 2)

Atom	Punktlage	x	y	z	B bzw. B_{11}	B_{33}
Fe(1)	3a	0	0	0	0.485 (62)	0.446 (52)
Fe(2)	3b	0	0	$\frac{1}{2}$	0.703 (78)	0.538 (56)
Na	6c	0	0	0.40240 (14)	1.104 (63)	
Cs(1)	6c	0	0	0.12777 (2)	1.092 (26)	1.282 (22)
Cs(2)	6c	0	0	0.28126 (2)	1.168 (26)	1.584 (22)
F(1)	18h	0.14124 (73)	= \bar{x}	0.46198 (11)	1.453 (55)	
F(2)	18h	0.18684 (76)	= \bar{x}	0.63077 (11)	1.682 (59)	

neten Struktur Faktoren 10 F_0 und 10 F_c $\text{Cs}_2\text{NaFeF}_6$ zusammengestellt.¹

¹ Tables III and VIII have been deposited as Document No. NAPS 02787 with the National Auxiliary Publications Service, c/o Microfiche Publications, 440 Park Avenue South, New York, New York, 10016. A copy may be secured by citing the document number and by remitting \$5.00 for photocopy or \$3.00 for microfiche. Advance payment is required. Make check or money order payable to Microfiche Publications.

Bei der Verfeinerung der $\text{Cs}_2\text{NaFeF}_6$ -Struktur, deren rhomboedrische Zelle die Gitterkonstanten $a = 10.785 \text{ \AA}$, $\alpha = 33.78^\circ$ besitzt, wurde entsprechend wie bei $\text{Cs}_2\text{NaCrF}_6$ verfahren. Nachdem Einkristall-Filmaufnahmen die Laue-Symmetrie $\bar{3}m$ der Verbindung bestätigt hatten, wurden sogleich Diffraktometerdaten gesammelt und aus-

TABELLE V

GITTERKONSTANTEN UND RAUMGRUPPEN FÜR $\text{Cs}_2\text{LiGaF}_6$, Cs_2TiF_6 UND CsNiF_3

Verbindung	a [Å]	c [Å]	c/a	z	Raumgruppe
$\text{Cs}_2\text{LiGaF}_6$	6.24 ₉	5.08 ₆	0.814	1	$P\bar{3}m1$
Cs_2TiF_6 (27)	6.15	4.96	0.807	1	$P\bar{3}m1$ (28)
Cs_2NiF_3 (2)	6.23 ₆	5.22 ₅	0.838	1	$P6_3/mmc$

gewertet. Nach Ausschluß 4 extinktionsverdächtiger Reflexe erreichte der R -Faktor für die verbleibenden 416 Reflexe hkl (einschließlich 12 mit $F_0 = 0$ registrierten) im Verlaufe sukzessiver Verfeinerungszyklen einen Wert von $R = 3.0\%$. Die resultierenden Lage- und Temperaturparameter sind in Tab. IV zusammengestellt. Von einer Wiedergabe der F_0 , F_c -Tabelle (14) wird wegen der Analogie zu $\text{Cs}_2\text{NaCrF}_6$ abgesehen.

4. Strukturbestimmung an der Verbindung $\text{Cs}_2\text{LiGaF}_6$

Die hexagonalen Gitterkonstanten der Verbindung $\text{Cs}_2\text{LiGaF}_6$ sind in Tab. V nochmals im Vergleich zu den Zellabmessungen der Verbindungen Cs_2TiF_6 (27) und CsNiF_3 (2) aufgeführt. Aus der Ähnlichkeit der Werte war zu schließen, daß die von den genannten Verbindungen bekannte einfach hexagonale Struktur mit 2 Lagen (2L) dichtest gepackter CsF_3 -Schichten auch bei $\text{Cs}_2\text{LiGaF}_6$ vorliegt. Das Fehlen systematischer Auslöschungen auf den Einkristallaufnahmen von $\text{Cs}_2\text{LiGaF}_6$ ist insbesondere mit der Raumgruppe $P\bar{3}m1 - D_{3d}^3$ (Nr. 164) (26) in Einklang, die der im K_2GeF_6 -Typ (28) kristallisierenden Verbindung $\text{Cs}_2\text{TiF}_6 = \text{Cs}_2\text{TiF}_6$ zuzuordnen ist. Ein auf dieser Raumgruppe basierendes Strukturmodell für $\text{Cs}_2\text{LiGaF}_6$, in dem die Oktaederlücken \square der Cs_2TiF_6 -Struktur durch Lithium besetzt wurden, ließ sich erfolgreich auf $R = \sum |F_0 - |F_c|| / \sum F_0 = 0.108$ verfeinern.

Dieser R -Faktor bezieht sich auf die Gesamtzahl von 197 Filmreflexen, die nach Mittelung der symmetrieäquivalenten unter den 398 gemessenen Werten und Ausschluß von 2 extinktionsverdächtigen Reflexen zur

Verfeinerung benutzt wurden. Die darin enthaltene Zahl von 40 nicht meßbaren Reflexen, die größtenteils mit der Hälfte der gemessenen Minimalintensitäten eingesetzt wurden, wurde bei der Kleinste-Quadrat-Verfeinerung mit gleichem Gewicht wie die übrigen Reflexe berücksichtigt. In Tab. VI sind die R -Faktoren für die 9 Gruppen von Reflexen, die mit verschiedenen Skalierungsfaktoren verfeinert wurden und den 9 ausgewerteten Präzessionsaufnahmen entstammen, getrennt aufgeführt.

In Tab. VII sind die Punktlagen und resultierenden Atomparameter für die Raumgruppe $P\bar{3}m1$ der $\text{Cs}_2\text{LiGaF}_6$ -Struktur wiedergegeben. Die Temperaturfaktoren wurden individuell, aber nur für die Cäsiumatome anisotrop—mit der symmetriebedingten Einschränkung $B_{11} = B_{22} = 2B_{12}$ und

TABELLE VI

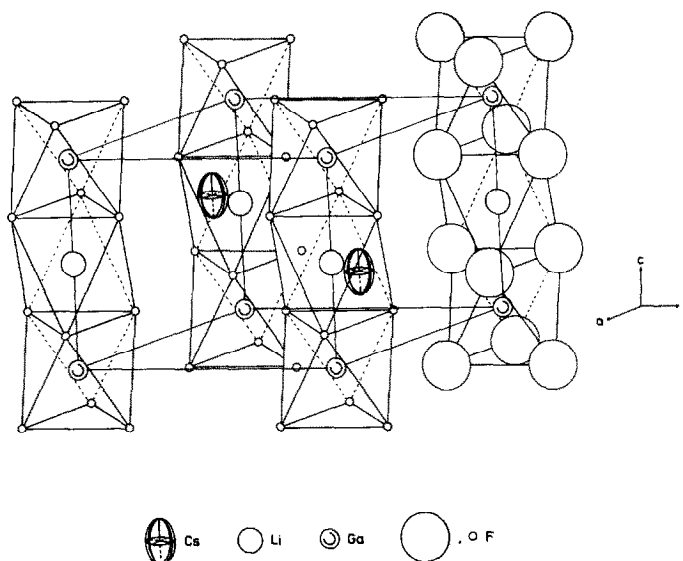
R -FAKTOREN DER INNERHALB JEDER DER 9 PRÄZESSIONS-AUFNAHMEN VON $\text{Cs}_2\text{LiGaF}_6$ SYMMETRIEUNABHÄNGIGEN REFLEXE

Präzessionsachse	Gruppe	Reflexe	Anzahl	R
[001]	1	$h k 0$	22	0.075
	2	$h k 1$	31	0.066
	3	$h k 2$	20	0.114
[110]	4	$h h l$	19	0.084
	5	$h(h+1)l$	35	0.136
	6	$h(h+2)l$	25	0.121
	7	$h(h+3)l$	18	0.134
	8	$h(h+4)l$	16	0.092
	9	$h(h+5)l$	11	0.155
Insgesamt		$h k l$	197	0.108

TABELLE VII

PUNKTLAGEN UND ATOMPARAMETER FÜR $\text{Cs}_2\text{LiGaF}_6$ IN DER RAUMGRUPPE $P\bar{3}m1$

Atom	Punktlage	x	y	z	B bzw. B_{11}	B_{33}
Ga	1a	0	0	0	1.15 (20)	
Li	1b	0	0	$\frac{1}{2}$	0	
Cs	2d	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0.2699 (10)	1.14 (2)	2.68 (3)
F	6i	0.1388 (80)	$=2x$	0.7618 (50)	1.83 (50)	

Abb. 2. Elementarzelle der $\text{Cs}_2\text{LiGaF}_6$ -Struktur. (97%—Ellipsoide für Cäsium.)

$B_{13} = B_{23} = 0$ (29)—zur Verfeinerung freigegeben. Der isotrope Lithium-Temperaturfaktor mußte wegen seiner Tendenz, negative Werte anzunehmen, zu $B = 0$ fixiert werden. Die versuchsweise unter der Annahme einer statistischen Gleichverteilung der Lithium- und Galliumionen auf die beiden Punktlagen 1a und 1b durchgeführte Rechnung ergab wesentlich schlechtere R -Faktoren. In Tab. VIII¹ sind die nach Reflexgruppen (s. Tab. VI) geordneten beobachteten und berechneten Strukturparameter für $\text{Cs}_2\text{LiGaF}_6$ zusammengestellt. Abb. 2 veranschaulicht die Struktur.

5. Diskussion

Die beiden neu bestimmten Strukturen vom Typ des $\text{Cs}_2\text{NaCrF}_6$ und des $\text{Cs}_2\text{LiGaF}_6$

ergänzen die Reihe der Elpasolithe in analoger Weise, wie früher die Strukturen vom CsCoF_3 - und vom CsNiF_3 -Typ die Reihe der Fluorperowskite (1, 2). Um dies zu verdeutlichen, sind in Abb. 3 die entsprechenden, bis jetzt bei Fluorverbindungen AMF_3 bzw. A_2BMF_6 aufgefundenen Strukturvarianten schematisch zusammengestellt. Die Toleranzfaktoren der in Abb. 3 aufgeführten Verbindungen lassen erkennen, daß offenbar ein Zusammenhang besteht zwischen der Größe des Toleranzfaktors und der Zahl der Oktaeder, die in dem resultierenden Strukturtyp Flächenverknüpfungen bilden. Dies ist schon an anderer Stelle mit dem Platzbedarf der großen Alkalionen begründet worden (1, 2, 4): Je mehr der Toleranzfaktor den Grenzwert von 1 überschreitet, umso weniger passen diese A^1 -Ionen

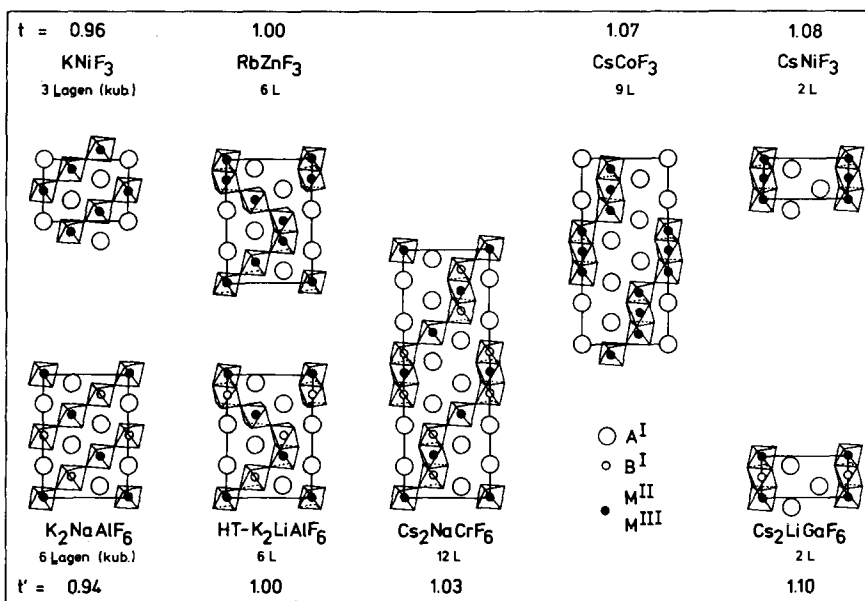


Abb. 3. Vergleich der kubischen und hexagonalen Fluorperowskit- und Elpasolithstrukturen in (110)-Schnitten.

noch in das kubische Oktaedergerüst, das in den normalen Perowskiten bzw. Elpasolithen (4, 30) vorliegt und dessen Dimensionen die übrigen Ionen bestimmen. Daher kommt es zu einer eindimensionalen Aufweitung der Struktur, die ohne nennenswerte Veränderung der Abstände in den Oktaedern durch sukzessiven Übergang von der Ecken- zur Flächenverknüpfung erreicht werden kann. Es spricht für diese Deutung einer wenigstens eindimensional gegebenen Ausdehnungsmöglichkeit, daß die thermischen Schwingungsellipsoide aller Cäsiumionen der in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen in Richtung der c -Achsen elongiert sind ($B_{33} > B_{11}$) und daß dies bei $\text{Cs}_2\text{LiGaF}_6$ ausgeprägter, als bei $\text{Cs}_2\text{NaCrF}_6$ und $\text{Cs}_2\text{NaFeF}_6$ der Fall ist (s. Tab. II, IV, VII und Abb. 1, 2).

Während bei Sauerstoffperowskiten (31–33) zahlreiche hexagonale Stapelvarianten existieren, sind für den stufenweisen Übergang von Raumnetz- zu Kettenstrukturen bei Fluorperowskiten und Elpasolithen unseres Wissens bis jetzt nur je vier und überdies—wie aus Abb. 3 hervorgeht—weitgehend anlogie Strukturen bekannt. Hervorzuheben ist die Parallele zwischen den Gliedern RbZnF_3 (2) und K_2LiAlF_6 (5, 6), die mit ihren Toleranzfak-

toren $t = 1$ an der Grenze zwischen kubischem und hexagonalem Bereich stehen und dementsprechend dimorph sind. Ihre hexagonalen Hochtemperaturformen enthalten wie die hexagonale BaTiO_3 -Struktur (34) Gruppen von zwei flächenverknüpften Oktaedern. Bei größeren Toleranzfaktoren bilden sich schon Strukturen mit Kettenfragmenten von drei flächenverknüpften Oktaedern: Dem im BaRuO_3 -Typ (35) kristallisierenden Fluorperowskit CsCoF_3 (9L) (2) ist die ebenfalls rhomboedrische, aber auch noch Einzeloktaeder enthaltende $\text{Cs}_2\text{NaCrF}_6$ -Struktur (12L) an die Seite zu stellen. Schließlich treten bei den größten Toleranzfaktoren die sich entsprechenden reinen Kettenstrukturen des CsNiF_3 (2) (vom BaNiO_3 -Typ (36)) und des neuen $\text{Cs}_2\text{LiGaF}_6$ auf.

Eine zu $\text{Cs}_2\text{LiGaF}_6$ analoge Oxidstruktur ist uns nicht bekannt. Dagegen konnte die $\text{Cs}_2\text{NaCrF}_6$ -Struktur auch für die Verbindungen $\text{Ba}_2\text{NiTeO}_6$ (37) und—in einer triklinen Jahn-Teller-Variante— $\text{Ba}_2\text{CuTeO}_6$ (38) sichergestellt werden. Wie im Falle der Fluoride nimmt auch hier das höchstgeladene Kation jeweils die Zentralpositionen im Einzeloktaeder und in der Dreiergruppe ein. Dagegen finden sich in der eng verwandten,

aber lückenhaften 12L-Struktur von $Ba_4Co\square$ Re_2F_{12} (39) die $Re(VII)$ -Ionen in den endständigen Oktaedern der Dreiergruppe, deren Zentrum unbesetzt ist. $Co(II)$ nimmt die verbleibende Position im Einzeloktaeder ein.

Nach neuesten Untersuchungen (39a) kristallisieren auch Fluoride $Cs_2M^{II}M^{III}F_6$ der zweiwertigen Übergangsmetalle in der Cs_2NaCrF_6 -Struktur, wenn der Radienunterschied der beiden Ionen $M(II)$ und $M(III)$

TABELLE IX
INTERATOMARE ABSTÄNDE UND WINKEL IN Cs_2NaCrF_6 , Cs_2NaFeF_6 UND Cs_2LiGaF_6 ^a

Zentralion	Abstände [Å] und Winkel [°]		Cs_2NaCrF_6	Cs_2NaFeF_6	Cs_2LiGaF_6
M^{III}	$M^{III}(1)-F(2)$	(6x)	1.906 (5)	1.930 (4)	
	$M^{III}(2)-F(1)$	(6x)	1.913 (6)	1.922 (4)	
	Mittel $M^{III}-F$	(6x)	1.910	1.926	1.930 (37)**
B^I	$B^I-F(1)$	(3x)	2.370 (6)	2.377 (6)	
	$-F(2)$	(3x)	2.272 (7)	2.266 (6)	
	Mittel B^I-F	(6x)	2.321	2.322	2.007 (37)**
Cs^I	$Cs(1)-F(1)$	(3x)	3.116 (4)	3.137 (4)	3.270 (34)***
		(6x)	3.134 (4)	3.146 (3)	3.143 (36)
	$-F(2)$	(3x)	3.208 (5)	3.220 (4)	3.334 (34)***
	Mittel $Cs(1)-F$	(12x)	3.148	3.162	
	$Cs(2)-F(1)$	(3x)	3.114 (5)	3.130 (5)	
		(6x)	3.170 (6)	3.180 (5)	
	$-F(2)$	(3x)	3.353 (5)	3.362 (4)	
	Mittel $Cs(2)-F$	(12x)	3.202	3.213	
$M^{III}(2)$	$F(1)-(F1)$	(6x)	2.764 (6)	2.779 (5)	2.851 (44)
		(6x)	2.647 (9)*	2.655 (7)*	2.602 (50)*
	Mittel $F(1)-F(1)$	(12x)	2.706	2.717	
$M^{III}(1)$	$F(2)-F(2)$	(6x)	2.673 (8)	2.705 (6)	
		(6x)	2.717 (6)	2.754 (5)	
	Mittel $F(2)-F(2)$	(12x)	2.695	2.730	
M^{III}	Mittel $F-F$	(12x)	2.700	2.723	2.723
B^I	$F(1)-F(1)$	(3x)	2.647 (9)*	2.655 (7)*	2.602 (50)*
	$F(1)-F(2)$	(6x)	3.366 (7)	3.368 (5)	3.057 (43)***
	$F(2)-F(2)$	(3x)	3.526 (9)	3.513 (8)	2.602 (50)*
	Mittel $F-F$	(12x)	3.226	3.226	2.830
M^{III}	$F(1)-M(2)-F(1)$		87.52/92.48 (35)	87.40/92.60 (30)	84.77/95.23 (2.92)**
	$F(2)-M(1)-F(2)$		90.93/89.07 (35)	91.03/88.97 (30)	
B^I	$F(1)-B^I-F(1)$		67.89 (35)	67.93 (30)	
	$F(1)-B^I-F(2)$		92.91 (35)	93.00 (30)	80.80/99.20 (2.86)**
	$F(2)-B^I-F(2)$		101.76 (35)	101.62 (30)	
	$M^{III}-B^I\parallel[001]$		2.963 (5)	2.975 (4)	2.543
	idealisierte Höhe einer Oktaederschicht		2.527 = c/12	2.540 = c/12	2.543 = c/2

^a Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die Unsicherheit der letzten Dezimalstellen.

* Abstand in der gemeinsamen Oktaederfläche.

** Aus Symmetriegründen nur 1 unabhängiger Abstand bzw. Winkel.

*** Abstand zum Anion derselben Punktlage, aber in verschiedenen Schichthöhen z.

genügend groß ist. Für die Ausbildung einer geordneten Verteilung der oktaedrisch koordinierten Kationen in dieser Struktur ist also ein Ladungsunterschied der Ionen nicht unbedingt erforderlich. Insbesondere die größeren Ionen Cd(II) und Mn(II) vermögen so die Position der Na(I)-Ionen in der $\text{Cs}_2\text{NaCrF}_6$ -Struktur einzunehmen. Für die Mn(II)verbindungen $\text{Cs}_2\text{MnCoF}_6$ und $\text{Cs}_2\text{MnNiF}_6$ ergeben sich daraus interessante ferrimagnetische Eigenschaften (39a).

In Tab. IX sind die interatomaren Abstände und Winkel für die drei von uns untersuchten Verbindungen zusammengefaßt. Die Abb. 4 und 5 verdeutlichen die gefundenen Größen

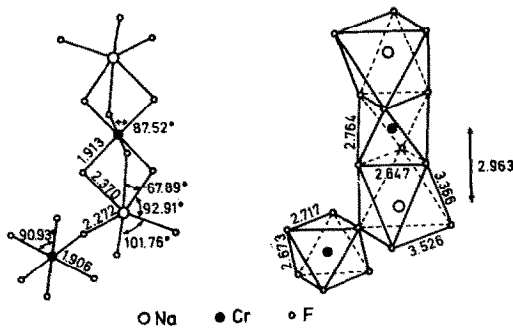


ABB. 4. Größe und Verknüpfung der Oktaeder in der $\text{Cs}_2\text{NaCrF}_6$ -Struktur.

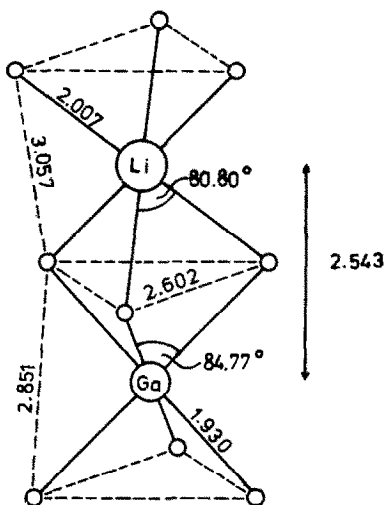


ABB. 5. Größe und Verknüpfung der Oktaeder in der $\text{Cs}_2\text{LiGaF}_6$ -Struktur.

und Anordnungen der Oktaeder in den Strukturen von $\text{Cs}_2\text{NaCrF}_6$ und $\text{Cs}_2\text{LiGaF}_6$ im Detail. Wie ersichtlich, sind in den $\text{Cs}_2\text{NaM}^{\text{III}}\text{F}_6$ -Strukturen die $M^{\text{III}}\text{-F}$ -Abstände in den beiden kristallographisch verschiedenen MF_6 -Oktaedern innerhalb der Standardabweichungen gleich. Obwohl die Oktaederwinkel nahe bei 90° liegen, ist die trigonale Dehnung für das Zentraloktaeder der Dreiergruppe in beiden Fällen deutlich und signifikant. Die Ursache hierfür ist in der starken Kationenabstoßung $M^{\text{III}}\text{-Na}$ innerhalb dieser Gruppe zu sehen, als deren Folge auch die Natriumatome weit (um ca. 0.4 \AA) aus ihrer idealen Position ausgelenkt sind. Entsprechend stark, aber für beide Verbindungen übereinstimmend, sind die NaF_6 -Oktaeder bezüglich der Abstände ($\Delta\text{Na-F} \approx 0.1 \text{ \AA}$) und vor allem der Winkel verzerrt. Zur Milderung bzw. Abschirmung der genannten Abstoßung erscheinen auch die gemeinsamen Oktaederflächen etwas kontrahiert. Hier werden bei allen drei Verbindungen die kürzesten und im Rahmen der Standardabweichungen gleichen F-F-Abstände von etwa 2.65 \AA beobachtet.

In der $\text{Cs}_2\text{LiGaF}_6$ -Struktur sind auch die Alkali-Fluor-Oktaeder zentrosymmetrisch. Wegen der Kationenabstoßung in der nun unendlichen Kette sind jedoch beide Oktaedersorten trigonal stark gedehnt, LiF_6 noch etwas mehr als GaF_6 . Diese Dehnung scheint sich auch in den Ga-F-Abständen auszuwirken. Trotz der relativ hohen Standardabweichung könnte daher die im $\text{Cs}_2\text{LiGaF}_6$ (1.93 \AA) beobachtete Vergrößerung gegenüber dem für GaF_3 (40) und LiMnGaF_6 (41) übereinstimmend berichteten Wert (1.89 \AA) reell sein. Dafür spricht, daß auch in der Kettenstruktur des CsNiF_3 (2) und im verwandten $\text{Cs}_4\text{Ni}_3\text{F}_{10}$ (42) etwas größere Ni-F-Abstände, als sonst üblich, gefunden werden. Die im CsNiF_3 beobachteten spitzen Oktaederwinkel von 82.8° entsprechen genau dem Mittelwert, der sich für die beiden Oktaedersorten im $\text{Cs}_2\text{LiGaF}_6$ ergibt. Auch die Cs-F-Abstände in beiden Verbindungen, sowie in der verwandten, lückenhaften Kettenstruktur der zweikernigen Verbindung $\text{Cs}_3\text{Fe}_2\text{F}_9$ (43), sind praktisch gleich (s. Tab. X). Trägt man für die genannten Verbindungen die beobachteten Kation-Kation-Abstände gegen das

TABELLE X

VERGLEICH DER (GEMITTELTEN) KATION-FLUORABSTÄNDE EINIGER CHROM(III)-, EISEN(III)- UND CÄSIUM-FLUORVERBINDUNGEN

Cr-F [Å]		Fe-F [Å]		Cs-F [Å]	
$r_{Cr} + r_F$ (44)	1.900	$r_{Fe} + r_F$ (44)	1.930	$r_{Cs} + r_F$ (44)	3.16
Cr ₂ F ₅ (45)	1.892	KFeF ₄ (52)	1.910	CsCoF ₃ (2)	3.15
CrF ₃ (46)	1.90	K ₂ NaFeF ₆ (51)	1.910		
CaCrF ₅ (47)	1.902	Rb ₂ KFeF ₆ (13)	1.913	Cs ₂ NaCrF ₆ (13)	3.175
BaLiCrF ₆ (48)	1.903	CaFeF ₅ (53)	1.915	Cs ₂ NaFeF ₆ (13)	3.188
NaCrF ₄ (49)	1.908	RbFeF ₄ (54)	1.918		
Rb ₂ CrF ₅ (50)	1.908	Cs ₂ NaFeF ₆ (13)	1.926	Cs ₃ Fe ₂ F ₉ (43)	3.218
Cs ₂ NaCrF ₆ (13)	1.910	CsFeF ₄ (54)	1.928	Cs ₂ LiGaF ₆ (13)	3.223
K ₂ NaCrF ₆ (51)	1.933	SrFeF ₅ (55)	1.929		
		Rb ₂ NaFeF ₆ (13)	1.932	CsNiF ₃ (2)	3.226
		Cs ₃ Fe ₂ F ₉ (43)	1.951		

Produkt der Kationenladungen auf, so ergibt sich eine Gerade, die in Abb. 6 dargestellt ist. Diese lineare Abhängigkeit ist als Hinweis auf den weitgehend ionogenen Charakter der erwähnten Verbindungen zu werten. Der Zusammenhang ihrer Ketten- bzw. zweiker-nigen Inselstrukturen mit der K₂GeF₆-Struktur (28) ist bereits an anderer Stelle diskutiert worden (43).

Mit Cs₂LiGaF₆ isostrukturell sind die Verbindungen Cs₂LiAlF₆ ($a = 6.024$, $c = 4.990$ Å, $c/a = 0.828$) und Cs₂LiCrF₆ ($a = 6.248$, $c = 5.106$ Å, $c/a = 0.817$), die allerdings ebenfalls erst durch Nachtempern bei etwa 600°C weitgehend rein zu erhalten waren (14). Dagegen fanden wir keine Anzeichen für die

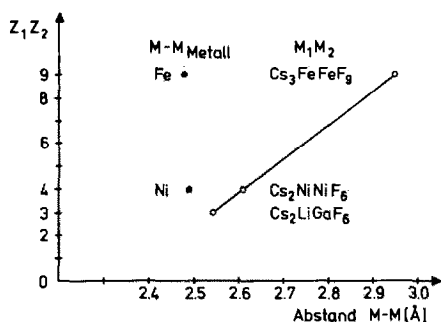


ABB. 6. Kationen-Abstand (M_1-M_2) und -Ladungsprodukt (Z_1Z_2) in den Kettenstrukturen von Cs₂LiGaF₆, CsNiF₃ und Cs₃Fe₂F₉.

Existenz analoger Phasen von Cs₂LiVF₆ und Cs₂LiFeF₆. Eine mögliche Begründung dafür haben wir im Zusammenhang mit den Volumverhältnissen an anderer Stelle gegeben (8). Hier sei nur noch auf die Existenz verschiedener Hochdruckphasen der genannten Lithium- und Natriumverbindungen hingewiesen. Ihre Bildung läßt sich unter dem Aspekt eines durch Hochdruckeinfluß verkleinerten Toleranzfaktors gut verstehen (8).

Zum Vergleich mit den im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Werten bringt Tab. X eine Zusammenstellung von Kation-Fluor-Abständen, die in anderen Chrom-, Eisen-, und Cäsium-Fluorverbindungen beobachtet wurden. Sie enthält auch die Radiensummen, die auf den von Shannon und Prewitt (44) angegebenen effektiven Radien für die Koordinationszahl 6 (Cr^{III}, Fe^{III}) bzw. 12 (Cs^I) basieren. Um hier eine befriedigende Übereinstimmung mit den experimentellen Werten in Tab. X zu erzielen, ist der für zweifach koordiniertes Fluor angegebene Wert von $r_F = 1.28_5$ Å eingesetzt worden. Die berechneten Radiensummen liegen dann innerhalb der Variationsbreite der beobachteten Abstände, die nur wenig mehr als 2% zwischen den Extremen umfaßt. Angesichts der verschiedenen Strukturen der in Tab. X zusammengestellten Verbindungen ist diese Konstanz der Abstände überraschend gut.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

1. D. BABEL, *Structure and Bonding* **3**, 1 (1967).
2. D. BABEL, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **369**, 117 (1969).
3. D. BABEL UND R. HAEGELE, Vortrag Chemie-dozentenentagung Karlsruhe (1969).
4. D. BABEL, R. HAEGELE, G. PAUSEWANG, UND F. WALL, *Mat. Res. Bull.* **8**, 1371 (1973).
5. H. G. F. WINKLER, *Heidelberger Beitr. Mineral. Petrogr.* **3**, 297 (1952).
6. H. G. F. WINKLER, *Acta Crystallogr.* **7**, 33 (1954).
7. F. J. WEISSENHORN, Dissertation, Tübingen (1972).
8. J. ARNDT, D. BABEL, R. HAEGELE, UND N. ROMBACH, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **418**, 193 (1975).
9. E. ALTER UND R. HOPPE, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **407**, 305 (1974); **412**, 110 (1975).
10. A. DE KOZAK, *Rev. Chim. Minér.* **8**, 301 (1971).
11. J. CRETENET, *Rev. Chim. Minér.* **10**, 399 (1973).
12. C. W. F. T. PISTORIUS, *Rev. Chim. Minér.* **12**, 53 (1975).
13. R. HAEGELE, W. VERSCHAREN UND D. BABEL, *Z. Naturf.* **30 b**, 462 (1975).
14. R. HAEGELE, Dissertation, Marburg (1974).
15. K. GRJOTHEIM, J. L. HOLM, M. MALINOVSKY, UND S. A. MIKHAIEL, *Acta. Chem. Scand.* **25**, (2) 1695 (1971).
16. J. CHASSAING, *Rev. Chim. Minér.* **5**, 1115 (1968).
17. M. AMORASIT, B. JENSSEN-HOLM, UND J. L. HOLM, *Acta. Chem. Scand.* **27**, 1831 (1973).
18. R. HAEGELE, D. BABEL, UND D. REINEN, *Z. Naturf.* **31 b**, 60 (1976).
19. U. MÜLLER, CADLP, ein Algol-Programm zur Lorentz- u. Polarisationsfaktorkorrektur von Diffraktometerdaten, Marburg (1971).
20. W. R. BUSING UND H. A. LEVY, *Acta. Crystallogr. (Copenhagen)* **10**, 180 (1957).
21. A. DUSENBERG, Algolprogramm zur Absorptionskorrektur. Labor. voor Kristalchemie der Rijksuniversiteit, Utrecht (1966).
22. R. HAEGELE, SYMAEQ, Fortran-Programm zur Mittelung u. Sortierung symmetrieäquivalenter Reflexe, Marburg (1973).
23. J. M. STEWART *et al.*, X-Ray 67, Program System for X-Ray Crystallography, University of Maryland.
24. W. R. BUSING, K. O. MARTIN, UND H. A. LEVY, ORFLS, Oak Ridge National Laboratory, Report ORNL-TM-305 (1962).
25. D. T. CROMER UND J. T. WABER, *Acta Crystallogr. (Copenhagen)* **18**, 104 (1965).
26. International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. 1, Birmingham (1969).
27. B. COX UND A. G. SHARPE, *J. Chem. Soc.* 1783 (1953).
28. J. L. HOARD UND W. B. VINCENT, *J. Amer. Chem. Soc.* **61**, 2849 (1939).
29. W. J. A. M. PETERSE UND J. H. PALM, *Acta Crystallogr.* **20**, 147 (1966).
30. G. MENZER, *Fortschr. Mineral. Kristallogr. Petrogr.* **17**, 61 (1932).
31. J. B. GOODENOUGH UND J. M. LONGO, *Landolt-Börnstein-Tabellen, Neue Serie III*, **4a**, 126 (1970).
32. B. L. CHAMBERLAND, *Inorg. Chem.* **8**, 286 (1969).
33. E. F. JENDREK, JR., A. D. POTOFF, UND L. KATZ, *J. Solid. State Chem.* **14**, 165 (1975).
34. R. D. BURBANK UND H. T. EVANS, *Acta Cryst. (London)* **1**, 330 (1948).
35. P. C. DONOHUE, L. KATZ, UND R. WARD, *Inorg. Chem.* **4**, 306 (1965).
36. J. J. LANDER, *Acta Crystallogr. (London)* **4**, 148 (1951).
37. P. KÖHL, U. MÜLLER, UND D. REINEN, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **392**, 124 (1972).
38. P. KÖHL UND D. REINEN, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **409**, 257 (1974).
39. J. M. LONGO, L. KATZ, UND R. WARD, *Inorg. Chem.* **4**, 235 (1965).
- 39a. J.-M. DANCE, J. GRANNEC, UND A. TRESSAUD, *Compt. Rendus* **281C**, 91 (1975).
40. F. M. BREWER, G. GARTON, UND D. M. L. GOODGAME, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **6**, 56 (1959).
41. W. VIEBAHN, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **413**, 77 (1975).
42. D. BABEL, Vortrag auf dem 2. Europäischen Fluorsymposium, Göttingen (1968).
43. F. WALL, G. PAUSEWANG, UND D. BABEL, *J. Less-Common Metals* **25**, 257 (1971).
44. R. D. SHANNON UND C. T. PREWITT, *Acta Crystallogr.* **B 25**, 925 (1969); **B 26**, 1046 (1970).
45. H. STEINFINK UND J. H. BURUS, *Acta Crystallogr.* **17**, 823 (1964).
46. K. KNOX, *Acta Crystallogr.* **13**, 507 (1960).
47. K. K. WU UND I. D. BROWN, *Mater. Res. Bull.* **8**, 593 (1973).
48. D. BABEL, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **406**, 23 (1974).
49. G. KNOKE UND D. BABEL, unveröffentlichte Ergebnisse (1975).
50. C. JACOBONI, R. DE PAPE, M. POULAIN, J. Y. LE MAROUILLE, UND D. GRANDJEAN, *Acta Crystallogr.* **B**, **30** 2688 (1974).
51. K. KNOX UND D. W. MITCHELL, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **21**, 253 (1961).
52. G. HEGER, R. GELLER, UND D. BABEL, *Solid State Comm.* **9**, 335 (1971).
53. R. VON DER MÜHLL, UND J. RAVEZ, *Rev. Chim. Minér.* **11**, 652 (1974).
54. D. BABEL, F. WALL, UND G. HEGER, *Z. Naturf.* **29b**, 139 (1974).
55. R. VON DER MÜHLL, F. DAUT, UND J. RAVEZ, *J. Solid. State. Chem.* **8**, 206 (1973.)