

NOTIZEN

**LiPbM^{III}F₆-Verbindungen
sowie die Verbindungen
Pb₃(AlF₆)₂ und Pb₃(TiF₆)₂**

LiPbM^{III}F₆-Compounds and Pb₃(AlF₆)₂
and Pb₃(TiF₆)₂

JÜRGEN GAILLE und WALTER RÜDORFF
Institut für Anorganische Chemie
der Universität Tübingen

(Z. Naturforsch. **31b**, 684 [1976]; eingegangen am 19. Februar 1976)

Fluorides, Lead Fluorides

Fluorides LiPbM^{III}F₆ with M^{III} = V, Cr, Fe and Ga were prepared. They crystallise hexagonally (ordered superstructure Li₂ZrF₆). With M^{III} = Al and Ti the compounds Pb₃(AlF₆)₂ and Pb₃(TiF₆)₂ are obtained.

Von den LiM^{III}F₆-Verbindungen sind Vertreter mit M^{II} = Pb bisher noch nicht beschrieben worden. Sie sind von Interesse, weil das Pb(II)-Ion mit einem Radius von $r = 1,20 \text{ \AA}$ der Größe nach zwischen den Ionen von Sr und Ba ($r = 1,12 \text{ \AA}$ bzw. $1,34 \text{ \AA}$) liegt und sich damit die Frage ergibt, ob die Pb-Verbindungen wie die Strontium-Verbindungen, LiSrM^{III}F₆, hexagonal in der LiCaAlF₆-Struktur¹, einer Überstruktur des Li₂ZrF₆-Typs, kristallisieren oder wie die LiBaMF₆-Verbindungen monoklin in der erst kürzlich aufgeklärten LiBaCrF₆-Struktur².

Zur Darstellung der Verbindungen wurde das stöchiometrische Gemisch der wasserfreien binären Fluoride LiF, PbF₂ und MF₃ (M = Ti, V, Cr, Fe, Ga, In) in abgeschlossenen Pt-Ampullen auf Temperaturen zwischen 500 bis 650 °C während 25 bis 50 Stunden erhitzt.

In reinem Zustand wurden nur die Verbindungen LiPbVF₆, LiPbCrF₆, LiPbFeF₆ und LiPbGaF₆ er-

Sonderdruckanforderungen an Herrn Prof. Dr. Ing. WALTER RÜDORFF, Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen.

Tab. I. LiPbM^{III}F₆-Verbindungen.

	Gitterkonstanten [Å]		d _r [g/cm ³]
	a	c	
LiPbVF ₆ hellgrün	5,23 ₉	10,48 ₁	5,05
LiPbFeF ₆ weiß-bräunlich	5,23 ₆	10,45 ₂	5,15
LiPbCrF ₆ dunkelgrün	5,20 ₈	10,44 ₂	5,14
LiPbGaF ₆ weiß	5,19 ₈	10,42 ₃	5,41

halten. Die nach der Pyrohydrolysenmethode erhaltenen Fluoridwerte stimmten befriedigend mit den berechneten Werten der Verbindungen überein.

Die vier Verbindungen kristallisieren hexagonal in der LiCaAlF₆-Struktur und schließen damit an die Sr-Verbindungen an. In Tab. I sind die Farben, Gitterkonstanten und Dichten der Verbindungen aufgeführt.

Mit InF₃ entstand auch nach wiederholtem Erhitzen nur ein inhomogenes Reaktionsprodukt, das als Hauptbestandteil eine kubische Phase mit $a = 5,86 \text{ \AA}$ (HT.-Modifikation von PbF₂: $a = 5,941 \text{ \AA}$) und außerdem LiInF₄ enthielt. Danach ist es fraglich, ob LiPbInF₆ existiert.

LiPbAlF₆ und LiPbTiF₆ konnten auch bei Erniedrigung der Reaktionstemperatur bis auf 350 °C bisher nicht dargestellt werden. Statt dessen entstanden die Verbindungen Pb₃(AlF₆)₂ bzw. Pb₃(TiF₆)₂, die tetragonal³ wie Pb₃(CrF₆)₂ kristallisieren: $a = 14,24_2 \text{ \AA}$, $c = 7,23_5 \text{ \AA}$ (Pb₃(AlF₆)₂); $a = 14,64_7 \text{ \AA}$, $c = 7,41_1 \text{ \AA}$ (Pb₃(TiF₆)₂). Dieser Verbindungstyp bildet sich auch in den Ansätzen mit VF₃, CrF₃, FeF₃ und GaF₃, wenn die Reaktionstemperatur über 700 °C gesteigert wird.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie für die Unterstützung der Arbeit durch Sachmittel.

¹ W. VIEBAHN, Z. Anorg. Allg. Chem. **386**, 335 [1971].

² W. VIEBAHN u. D. BABEL, Z. Anorg. Allg. Chem. **406**, 38 [1974]; D. BABEL, Z. Anorg. Allg. Chem. **406**, 23 [1974].

³ A. DE KOZAK u. G. CHAMPETIER, C. R. Acad. Sci., Paris, Ser. C **268**, 2184 [1969].