

MAGNETISCHE UNTERSUCHUNGEN AN V(II)- UND Ti, Co, Cu(III)-FLUORIDEN MIT
PYROCHLOR- UND PSEUDOHXAGONALER WOLFRAMBRONZESTRUKTUR

A. HARTUNG und D. BABEL

Fachbereich Chemie und Sonderforschungsbereich 127 der
Philipps-Universität, Hans-Meerwein-Strasse, D 3550 Marburg (B.R.D.)

SUMMARY

New cubic vanadium pyrochlores $\text{CsV}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{F}_6$ have been prepared ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Sc, Ti, Cr, Fe}$). The compounds were investigated magnetically along with CsMgCuF_6 , $\text{CsLi}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{F}_6$ and other previously described Cu(III)- and Co(III)-pyrochlores. The corresponding pseudo-hexagonal phases with tungsten bronze like structures $\text{Cs}_{0.4}\text{V}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{F}_6$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Sc, Ti, Cr}$), $\text{Cs}_{0.4}\text{Li}_{0.2}\text{M}^{\text{III}}\text{F}_6$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Ti, Co}$) and a variety of 14 compounds $\text{A}^{\text{I}}\text{M}_{0.4}^{\text{II}}\text{M}_{0.4}^{\text{III}}\text{F}_6$ ($\text{A}^{\text{I}} = \text{K, Rb, Cs, Tl}$; $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg, Zn}$; $\text{M}^{\text{III}} = \text{Ti, Co, Cu}$) were also prepared and their lattice constants determined. The magnetic properties of some representatives are shown by using normalized μ_{eff}/μ_0 vs. T plots (μ_0 : spin only moment of the corresponding ion resp. moment measured for it in a compound with zero interactions). The influence of ionic properties (electronic configuration, charge and size) on the antiferromagnetic short range interactions in the isostructural series is identified and discussed.

EINLEITUNG

Fluoride $\text{CsM}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{F}_6$ mit der modifizierten Pyrochlorstruktur des RbNiCrF_6 -Typs [1], in denen jeweils eines der kristallographisch äquivalenten Übergangsmetallionen diamagnetisch substituiert ist, stellen geeignete Modellsubstanzen für vergleichende magnetische Messungen dar [2-4]. Trotz des Ausbleibens magnetischer Fernordnung, das mit der magnetischen Frustration in regulären Dreiecks- und Tetraedergruppierungen wechselwirkender Spins erklärt werden kann [5,6], bietet die Pyrochlorstruktur eine ideale Möglichkeit, magnetische Nahbereichswechselwirkungen in Abhängigkeit von

Ioneneigenschaften zu verfolgen: Die konstanten Struktur- und Konzentrationsbedingungen für zwei- und dreiwertige Übergangsmetallionen im Pyrochlor erlauben, die Unterschiede im magnetischen Verhalten allein den Einflüssen von Elektronenkonfiguration, Ladung und Größe der Ionen zuzuordnen.

Während auch von anderer Seite die magnetischen Eigenschaften einzelner Pyrochlore untersucht worden sind [7,8], haben wir seit der Auffindung dieser Substanzklasse [9] vor allem jenen Aspekt des Ionenvergleichs in den Vordergrund gestellt [2,10]. Die vorliegende Arbeit berichtet unter diesem Gesichtspunkt über unsere Messungen an Verbindungen mit Übergangsmetallionen in weniger stabilen Oxidationsstufen [4]. Außer von Pyrochloren werden auch Ergebnisse von Fluoriden $A_{0.4}^I M_{0.4}^{II} M_{1.6}^{III} F_6$ mit der verwandten pseudo-hexagonalen Wolframbronzestruktur [11-13] mitgeteilt. Bisher wurden im wesentlichen nur Untersuchungen über gemischtvalente Fluoride dieser Art publiziert ($M^{II}, M^{III} = Fe, Cr, V$) [13-16].

EXPERIMENTELLE ANGABEN

Die V(II)- und Ti(III)verbindungen wurden durch 40-80-stündiges Erhitzen vorgetrockneter stöchiometrischer Gemenge der entsprechenden ternären und binären Fluoride $AM^{III}F_4$, MF_2 und gegebenenfalls MF_3 in elektrisch verschweißten Platinampullen bei Temperaturen von 750-850°C hergestellt (Ti-Verbindungen 550°C). VF_2 wurde durch Synproportionierung $V+VF_3$ (60^h 850°C) in mit Vanadiumpulver vorbehandelten Platinampullen gewonnen, TiF_3 durch Thermolyse von $(NH_4)_3TiF_6$ im H_2 -Strom. Die übrigen binären Fluoride wurden durch Umsetzung der wasserfreien Chloride oder Carbonate im HF- bzw. F_2 -Strom dargestellt.

Die Präparation der Co(III)- und Cu(III)verbindungen erfolgte im Fluorstrom, in dem Gemenge von $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ bzw. $CsCuCl_3$ und gegebenenfalls $CuCl$ mit den entsprechenden Carbonaten erhitzt wurden (4-6^h, 400-500°C, Korundschiffchen im Monelrohr). Diese Behandlung wurde wiederholt, nachdem das Reaktionsprodukt zuvor unter Schutzgas zerrieben worden war.

Alle eingesetzten Reaktanten sind chemisch analysiert worden. Zur Kontrolle wurde auch der Fluorgehalt der Reaktionsprodukte überprüft [4].

Die Farben der V(II)verbindungen waren dunkelblau (VF_2) bis grau ($CsVScF_6$). Die Ti(III)verbindungen sahen braunviolett, die des Co(III) hellblau bis blauviolett aus; die Cu(III)verbindungen waren ockerbraun.

Zur röntgenographischen Charakterisierung wurden von den Proben Pulveraufnahmen mit gefilterter CuK_α - bzw. FeK_α -Strahlung hergestellt. Während

dies bei den meisten Verbindungen mit dem Zählrohrgoniometer möglich war, wurden die extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Kobalt(III)- und Kupfer(III)verbindungen in Markröhrchen eingeschmolzen und nach der Struanis-Technik aufgenommen. Die ermittelten Gitterkonstanten wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert (s. Tab. 1 und 2).

Für die magnetischen Untersuchungen stand ein Fonermagnetometer (PAR) zur Verfügung, mit dem bei Feldstärken von 0,3 - 18,7 kOe und im Temperaturbereich von 4,2 K bis Raumtemperatur gemessen wurde. Die nach $\mu_{\text{eff}} = 2.828 \sqrt{\chi T}$ berechneten effektiven magnetischen Momente wurden stets auf die für Diamagnetismus korrigierte Suszeptibilität χ eines Mols an paramagnetischen Ionen in der Verbindung bezogen. Um einen Vergleich des durch magnetische Wechselwirkungen veränderten Verhaltens zu erleichtern, wurden statt der χ - bzw. μ_{eff} -Werte die reduzierten Momente μ_{eff}/μ_0 in ihrem Temperaturverlauf dargestellt (s. Abb. 1-5). Als Bezugswerte μ_0 dienten teils die spin-only-Momente ($d^3: \sqrt{15}$ BM für V^{2+} , Cr^{3+} ; $d^5: \sqrt{35}$ BM für Mn^{2+} , Fe^{3+}), teils die Meßwerte $(\mu_{\text{eff}})_0$ von Verbindungen, die als frei von Wechselwirkungen angenommen werden können ($d^1: (NH_4)_3TiF_6$ für Ti^{3+} ; $d^2: K_2[VF_5(H_2O)]$ für V^{3+} ; $d^6: Cs_2KCoF_6$ für Co^{3+} ; $d^8: Rb_2KCuF_6$ für Cu^{3+} und Li_2NiF_4 für Ni^{2+}) [4].

Tab. 1

Gitterkonstanten der kubischen Verbindungen mit modifizierter Pyrochlorstruktur (RbNiCrF₆-Typ)

V(II)-Verb.	a (pm)		Cu(III)- Co(III)-Verb.	a (pm)
CsVCrF ₆ ⁴⁾	1043.6(1)		CsMgCuF ₆	1016.9(2)
CsVVF ₆ ⁴⁾	1048.1(1) 1048 [15]		CsZnCuF ₆ ²⁾	1025.2(2) 1024 [17]
CsVFeF ₆	1048.6(1)		CsLi _{0.5} Co _{1.5} F ₆ ¹⁾	1023.5(5)
CsVTiF ₆ ⁴⁾	1052.6(1)		CsMgCoF ₆ ¹⁾	1026.2(2) 1027 [17]
CsVScF ₆ ²⁾	1062.7(1)		CsZnCoF ₆ ²⁾	1033.4(2) 1034 [17]

1), 2), 4): Die Zahlenangaben beziehen sich auf die Nr. der Abbildung, in der das magnetische Verhalten der Verbindung dargestellt ist.

Tab. 2

Gitterkonstanten der (pseudo-) hexagonalen bzw. orthorhombischen Verbindungen mit wolframbronze-ähnlichen Strukturen

	a (pm)	b (pm)	c (pm)	b/a√3	V/Z (10 ⁻³⁰ m ³)
V(II): Cs _{0.4} V _{0.4} Cr _{1.6} F ₆ ⁵⁾	739.3(2)		752.3(3)		118.7
Cs _{0.4} V _{0.4} V _{1.6} F ₆	748.6(4)		765.5(4)		123.8
Cs _{0.4} V _{0.4} Ti _{1.6} F ₆	755.7(2)		775.2(3)		127.8
Cs _{0.4} V _{0.4} Sc _{1.6} F ₆	773.6(2)		801.6(3)		138.5
Cu(III): Cs _{0.4} Mg _{0.4} Cu _{1.6} F ₆	723.1(4)		741.9(6)		112.0
Cs _{0.4} Zn _{0.4} Cu _{1.6} F ₆ ³⁾	724.9(3)		744.9(5)		113.0
Co(III): Rb _{0.4} Mg _{0.4} Co _{1.6} F ₆	728.2(5)	1256.7(11)	739.9(6)	0.996	112.9
Rb _{0.4} Zn _{0.4} Co _{1.6} F ₆ ¹⁾	729.2(5)	1259.7(10)	742.5(6)	0.997	113.7
Cs _{0.4} Mg _{0.4} Co _{1.6} F ₆	733.1(2)		752.1(3)		116.7
Cs _{0.4} Zn _{0.4} Co _{1.6} F ₆ ^{1,3)}	736.0(2)		755.0(4)		118.1
Cs _{0.4} Li _{0.2} Co _{1.8} F ₆ ¹⁾	734.0(2)		755.2(4)		117.5
Ti(III): K _{0.4} Mg _{0.4} Ti _{1.6} F ₆	749.8(2)	1295.4(8)	765.4(4)	0.997	123.9
K _{0.4} Zn _{0.4} Ti _{1.6} F ₆	750.4(2)	1296.1(9)	765.9(3)	0.997	124.2
Rb _{0.4} Mg _{0.4} Ti _{1.6} F ₆	751.9(2)	1296.7(8)	767.1(2)	0.996	124.7
Rb _{0.4} Zn _{0.4} Ti _{1.6} F ₆	752.2(2)	1298.3(9)	767.3(2)	0.997	124.9
Tl _{0.4} Mg _{0.4} Ti _{1.6} F ₆	752.5(2)	1298.9(7)	767.3(2)	0.997	125.0
Tl _{0.4} Zn _{0.4} Ti _{1.6} F ₆	753.1(2)	1301.6(7)	768.3(3)	0.998	125.5
Cs _{0.4} Mg _{0.4} Ti _{1.6} F ₆	754.9(1)		774.5(2)		127.4
Cs _{0.4} Zn _{0.4} Ti _{1.6} F ₆ ³⁾	758.0(2)		775.8(3)		128.7
Cs _{0.4} Li _{0.2} Ti _{1.8} F ₆	757.7(2)		776.1(3)		128.6

1),3),5): Die Zahlenangaben beziehen sich auf die Nr. der Abbildung, in der das magnetische Verhalten der Verbindung dargestellt ist.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

In Tab.1 und 2 sind die Gitterkonstanten der dargestellten Verbindungen aufgeführt, soweit schon bekannt mit Literaturangaben zum Vergleich. Über die pseudohexagonalen gemischtvalenten Vanadinbronzen, von denen wir nur $\text{Cs}_{0.4}\text{V}_2\text{F}_6$ in Tab. 2 erwähnen, liegen umfangreiche Untersuchungen vor [15,16]. Während wir die Zählrohraufnahme der genannten Verbindung noch hexagonal indizieren konnten, wurde aus Guinieraufnahmen eine orthorhombische Zelle mit $a = 1295.5$, $b = 750.2$, $c = 763.9$ pm abgeleitet [16], die aber nach Mittelung $a_{\text{hex}} = \frac{1}{2}(\frac{a}{\sqrt{3}} + b) = 749.1$ pm befriedigend mit unseren Werten übereinstimmt. Für $\text{Cs}_{0.4}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_{1.6}\text{F}_6$ hatten wir festgestellt, daß ungeachtet der hexagonalen Metrik eine monokline Struktur vorliegt [12]. Es muß dahingestellt bleiben, ob diese oder eine orthorhombische Struktur für die anderen, jedenfalls auch nur pseudohexagonalen Cäsiumverbindungen in Tab. 2 zutrifft.

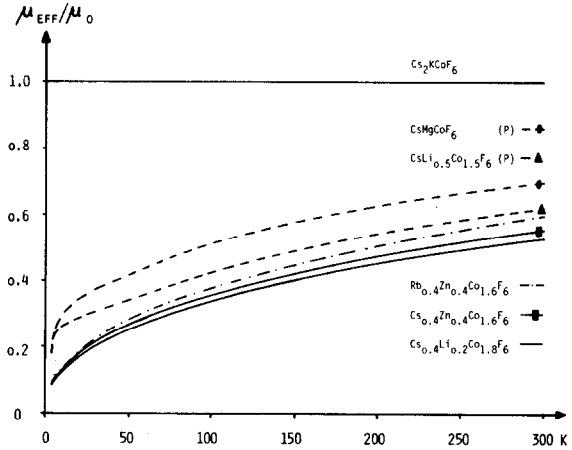
Deutlicher wird die Verzerrung in den Kalium-, Rubidium- und Thalliumverbindungen, deren Pulveraufnahmen wir orthorhombisch indizierten. Für das Achsenverhältnis gilt $b/a\sqrt{3} < 1$. Für die gemischtvalenten K-, Rb- und Tl-Vanadiumbronzen $\text{A}_x\text{V}_2\text{F}_6$ ist diese Relation erst bei höheren Alkaligehalten x erfüllt, während bei Zusammensetzungen $\text{A}_{0.4}\text{V}_2\text{F}_6$ gerade das umgekehrte Verhältnis $b/a\sqrt{3} > 1$ beobachtet wurde [16].

Die Ergebnisse der magnetischen Messungen sind nur für repräsentative Vertreter der untersuchten Verbindungen in Form der erläuterten μ_{eff}/μ_0 -T-Diagramme dargestellt (Abb. 1-5). Im Rahmen der Meßgenauigkeit ergaben sich für analoge Mg- und Zn-Verbindungen ohnehin identische Resultate. Andererseits ist in die Abbildungen zum Vergleich das Verhalten einiger weiterer Verbindungen eingezeichnet, die an anderer Stelle beschrieben sind [2-4,11,18,19].

Abb. 1 zeigt den Einfluß unterschiedlicher Struktur und magnetischer Verdünnung am Beispiel der Co(III)verbindungen. Danach sind antiferromagnetische Nahbereichswechselwirkungen, die für die Erniedrigung des Magnetismus auch schon bei Raumtemperatur verantwortlich zu machen sind, in den Verbindungen mit Bronzestruktur intensiver, als in den Pyrochloren. Dies ist im Einklang mit den in den Bronzen weniger gewinkelten Fluorbrücken, die im Mittel $M - F - M \approx 150^\circ$ betragen [12] und damit Superaustauschwechselwirkungen stärker, als in den Pyrochloren begünstigen ($M - F - M \approx 140^\circ$) [1].

Abb. 1.

Magnetisches Verhalten von Co(III)fluoriden mit hexagonaler Bronze- bzw. Pyrochlorstruktur (P), bezogen auf Cs_2KCoF_6



Die im Vergleich zu $\text{Cs}_{0.4}\text{Zn}_{0.4}\text{Co}_{1.6}\text{F}_6$ geringere Erniedrigung der Momente in der analogen Rubidiumverbindung könnte mit denselben Argumenten als Hinweis auf eine dort stärker verzerrte Bronzestruktur gedeutet werden.

Abb. 2 verdeutlicht für die zur Hälfte diamagnetisch substituierten Pyrochlore $\text{CsM}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{F}_6$ und Abb. 3 für die Bronzen $\text{Cs}_{0.4}\text{Zn}_{0.4}\text{M}^{\text{III}}\text{F}_6$, wie sich der Einfluß der Ionen bei konstantgehaltenen Strukturverhältnissen auswirkt. Der Vergleich des magnetischen Verhaltens von CsNiGaF_6 und CsZnCuF_6 in Abb. 2 zeigt, daß bei isoelektronischen Systemen die höhere Ionenladung zu stärkeren Wechselwirkungen führt. In der gleichen Richtung wirkt hier die parallelgehende Verkleinerung des Ionenradius (Ni^{2+} : ~ 69 pm, Cu^{3+} : ~ 57 pm). Andererseits fällt auf, daß in der Pyrochlorstruktur ebenso wie in der pseudohexagonalen Bronze die Kobalt(III)verbindungen stärker erniedrigte Momente zeigen, als die entsprechenden Kupfer(II)-verbindungen, obwohl der Co^{3+} -Radius größer ist (~ 61 pm). Daraus kann auf die Beteiligung von π -Wechselwirkungen am Superaustausch [20] geschlossen werden, zu denen das d^8 -konfigurierte Cu^{3+} ($t_{2g}^6 e_g^2$) im Gegensatz zu Co^{3+} ($t_{2g}^4 e_g^2$) nicht befähigt ist. Die Elektronenkonfiguration des Fe^{3+} ($t_{2g}^3 e_g^2$) wäre für solche π -Wechselwirkungen am besten geeignet. Vielleicht ist dies der Grund dafür, daß bei tiefen Temperaturen trotz weiter vergrößertem Radius (Fe^{3+} : ~ 64 pm) die Reduktion der magnetischen Momente in $\text{Cs}_{0.4}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_{1.6}\text{F}_6$ bis auf die Werte der analogen Kobalt(III)verbindung absinkt (Abb. 3).

Abb. 2.
Magnetisches Verhalten von M(II)- und M(III)ionen in Pyrochloren $\text{CsM}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{F}_7$

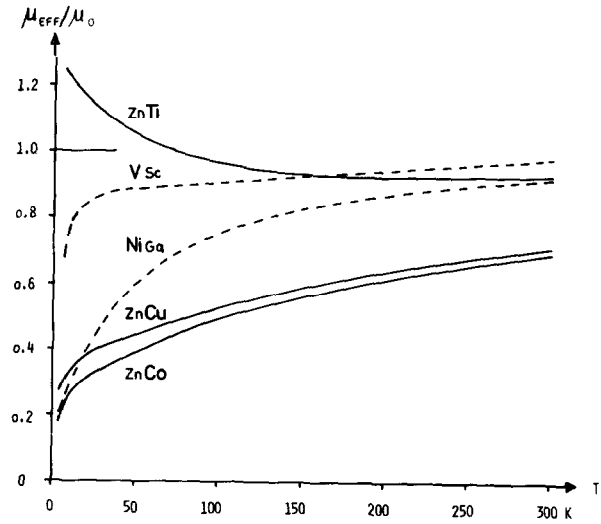
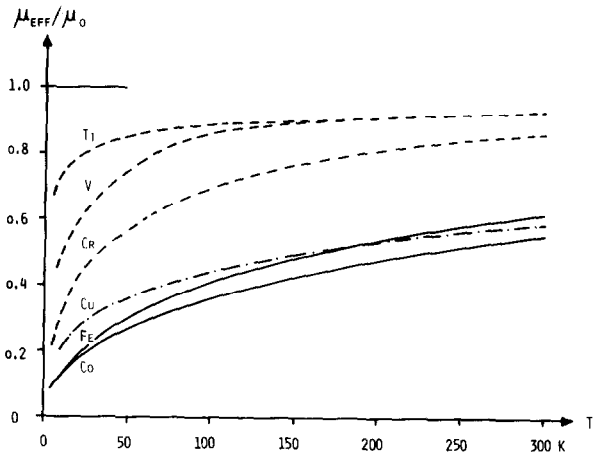
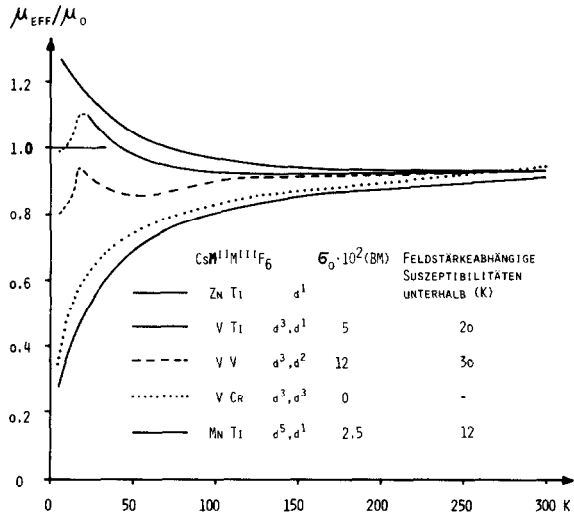


Abb. 3.
Magnetisches Verhalten verschiedener M(III)ionen in Verbindungen $\text{Cs}_{0.4}\text{Zn}_{0.4}\text{M}_{1.6}\text{F}_6$



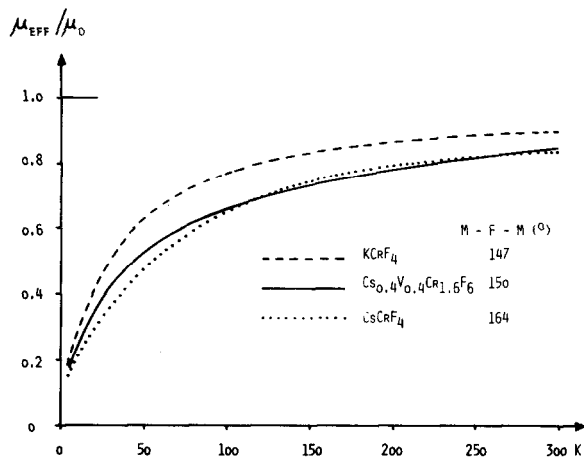
Auch die Erhöhung der magnetischen Momente, die bei CsZnTiF_6 beobachtet wird (s. Abb. 2 und 4), könnte mit π -Superaustausch am einfachsten erklärt werden: Neben antiferromagnetischen σ - und π -Wechselwirkungen zwischen jeweils leeren bzw. halbbesetzten Orbitalen sind bei d^1 - und d^2 -Systemen ferromagnetische Beiträge denkbar, wenn leere mit halbbesetzten t_{2g} -Orbitalen koppeln [20]. Es ist daher vielleicht auch kein Zufall, daß

Abb. 4.
Magnetisches Verhalten kubischer Pyrochlore $\text{CsV}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{F}_6$,
 $\text{M}^{\text{III}} = \text{Ti, V, Cr}$



gerade bei Kombinationen von t_{2g}^3 - mit t_{2g}^1 - bzw. t_{2g}^2 -Ionen in Pyrochloren, die in Abb. 4 aufgezeichnet sind, bei tiefen Temperaturen Feldstärkeabhängigkeit der Suszeptibilitäten einsetzt. Die Auswertung führt zu den angegebenen kleinen Spontanmagnetisierungen am absoluten Nullpunkt. Ähnliche Effekte, die auch von den Bronzen $\text{A}_x\text{V}_2\text{F}_6$ bekannt sind [15,16], treten bei $\text{Cs}_{0.4}\text{V}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}\text{F}_6$ auf. Dagegen zeigen die reinen d^3 -Systeme CsVCrF_6 und $\text{Cs}_{0.4}\text{V}_{0.4}\text{Cr}_{1.6}\text{F}_6$, für die Beiträge ferromagnetischer π -Wechselwirkungen nicht möglich erscheinen, auch keine Feldstärkeabhängigkeit.

Abb. 5.
Magnetisches Verhalten von d^3 -Ionen in der Raumnetzstruktur von $\text{Cs}_{0.4}\text{V}_{0.4}\text{Cr}_{1.6}\text{F}_6$ im Vergleich zu Kettenstrukturen ACrF_4



Im Gegensatz zum Pyrochlor CsVCrF_6 wird bei der Bronze $\text{Cs}_{0.4}\text{V}_{0.4}\text{Cr}_{1.6}\text{F}_6$ ein antiferromagnetischer Neélpunkt beobachtet, der bei 40 K liegt [4]. In der Darstellungsart der Abb. 5 ist dies nicht erkennbar. Jedoch zeigt die Abbildung die Ähnlichkeit mit dem magnetischen Verhalten von CsCrF_4 [18], das eine bronzeverwandte Kettenstruktur hat [21]. Die räumlich begrenzten Wechselwirkungsmöglichkeiten in der Ketten- im Vergleich zur Raumnetzstruktur werden hier gerade durch günstigere Fluorbrückenwinkel kompensiert. In der analogen, aber stärker gewinkelten Kettenstruktur von KCrF_4 [22] ist dieser Ausgleich nicht mehr gegeben.

DANK

Wir sind der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit sehr dankbar.

LITERATUR

- 1 D. Babel, Z. anorg. allg. Chem. 387 (1972) 161
- 2 F. Binder, Dissertation, Tübingen (1973)
- 3 W.-D. Griebler, Dissertation, Marburg (1978)
- 4 A. Hartung, Dissertation, Marburg (1978)
- 5 W. Kurtz, R. Geller, H. Dachs und P. Convert, Solid State Commun. 18 (1976) 1479
- 6 G. Toulouse, Commun. Phys. 2 (1977) 115
- 7 E. Banks, O. Berkooz und J.A. DeLucca, Mater. Res. Bull. 6 (1971), 659, J. Solid State Chem. 6 (1973) 569
- 8 D. Paus und W. Hoppe, Z. anorg. allg. Chem. 426 (1976) 83
- 9 D. Babel, G. Pausewang und W. Viebahn, Z. Naturforsch. 22b (1967) 1219
- 10 D. Babel, F. Binder und G. Pausewang, Vortrag auf dem 4. Europäischen Fluorsymposium, Ljubljana (1972)
- 11 D. Babel, F. Binder und G. Pausewang, Z. Naturforsch. 28b (1973) 213
- 12 A. Hartung, W. Verscharen, F. Binder und D. Babel, Z. anorg. allg. Chem. 456 (1979) 106
- 13 A. Tressaud, R. de Pape, J. Portier und P. Hagenmüller, Bull. Soc. Chim. Fr. (1970) 3411
- 14 D. Dumora, J. Ravez und P. Hagenmüller, J. Solid State Chem. 5 (1972) 35
- 15 C. Cros, R. Feurer, M. Pouchard und P. Hagenmüller, Mater. Res. Bull. 10 (1975) 383 und 12 (1977) 745

- 16 Y.S. Hong, R.F. Williamson und W.O.J. Boo, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 2123 und 20 (1981) 403
- 17 R. Jesse und R. Hoppe, *Z. anorg. allg. Chem.* 403 (1974) 143 und 428 (1977) 83
- 18 G. Knoke und D. Babel, *Z. Naturforsch.* 30b (1975) 454
- 19 W.-D. Griebler und D. Babel, *Z. anorg. allg. Chem.* 467 (1980) 187
- 20 J.B. Goodenough, *Magnetism and the Chemical Bond*, Interscience, New York, London (1963)
- 21 D. Babel und G. Knoke, *Z. anorg. allg. Chem.* 442 (1978) 151
- 22 J.C. Dewan und A.J. Edwards, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1977) 533