

ZUR KENNTNIS VON AlF_3 UND InF_3 [1]

R. HOPPE und D. KISSEL

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der
Justus-Liebig-Universität Gießen, Heinrich-Buff-Ring 58,
6300 Gießen (B.R.D.)

INHALTSÜBERSICHT

Von AlF_3 und InF_3 wurden die Gitterkonstanten (AlF_3 : $a = 4.9254(7) \text{ \AA}$, $c = 12.4472(52) \text{ \AA}$; InF_3 : $a = 5.4103(7) \text{ \AA}$, $c = 14.3775(21) \text{ \AA}$) neu bestimmt und die Kristallstrukturen (AlF_3 : $R \bar{3} - C_{3i}^2$ (Nr. 148); InF_3 : $R \bar{3}c - D_{3d}^6$ (Nr. 167) [AlF_3 : $R = 9.6\%$, $R_w = 8.4\%$ für 192 von 209 $I_o(\text{hkl})$; InF_3 : $R = 5.7\%$, $R_w = 4.3\%$ für 121 von 122 $I_o(\text{hkl})$ - Vierkreisdiffraktometer PW 1100, $\text{MoK}\alpha$, Absorption nicht berücksichtigt] verfeinert, Parameter siehe Text. Der Madelunganteil der Gitterenergie, MAPLE, wird berechnet und mit dem von anderen Fluoriden verglichen.

SUMMARY

The lattice constants of AlF_3 and InF_3 were redetermined (AlF_3 : $a = 4.9254(7) \text{ \AA}$, $c = 12.4472(52) \text{ \AA}$; InF_3 : $a = 5.4103(7) \text{ \AA}$, $c = 14.3775(21) \text{ \AA}$). Using single crystals, the structures of both fluorides were refined anisotropically. The Madelung Part of Lattice Energy, MAPLE, is calculated and compared with the MAPLE values of other fluorides. The structures are discussed with respect to and compared with hypothetical forms containing undisturbed closest packings of F^- .

EINLEITUNG

Von AlF_3 leiten sich zahlreiche ternäre und polynäre Metallfluoride ab. Einige von diesen kommen wie $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ [2] und $\text{K}_2\text{Na}[\text{AlF}_6]$ [3] natürlich vor. Über 50 von diesen sind bzgl. ihrer Kristallstruktur charakterisiert. Manche zeigen Polymorphie; so sind von $\text{Li}_3[\text{AlF}_6]$ vier Modifikationen beschrieben worden [4].

Es ist daher erstaunlich, daß die Kristallstruktur von AlF_3 nicht zweifelsfrei belegt ist. Tab. 1 zeigt, daß die Angaben über die Gitterkonstanten stärker schwanken als man für genauere Betrachtungen akzeptieren kann. Die Struktur selbst, von Ketelaar 1933 [5] zuerst bestimmt, wurde dann von Hanic 1962 [6] revidiert.

TABELLE 1

Gitterkonstanten von AlF_3 (Å)

	1933: Ketelaar	1957: Asprey et al.	1962: Hanic et al.	diese Arbeit
a	4.914(5)	4.927	4.904	4.9254(7)
c	12.46 (1)	12.445	12.424	12.4472 (52)
c/a	2.536	2.526	2.533	2.527

Im Zusammenhang mit der Darstellung von BaAlF_5 [7] und der Aufklärung seiner Kristallstruktur an Einkristallen fiel beim Vergleich mit anderen Fluoriden des Aluminiums auf, daß innere Unstimmigkeiten auftreten. Der Madelunganteil der Gitterenergie MAPLE [8] solcher Fluoroaluminat gestattet nämlich, auf MAPLE (AlF_3) zurückzuschließen. Tab. 2 zeigt die benutzten Einzelwerte und den Vergleich mit jenem MAPLE-Wert für AlF_3 , der zu den Daten von Hanic [6] gehört. Die Differenz ist größer als erwartet und zeigt, daß vermutlich etwas an den Daten [6] revisionsbedürftig ist.

TABELLE 2

MAPLE (AlF_3) aus Fluoroaluminaten (kcal/Mol)

Verbindung	MAPLE _{bin}	MAPLE _{ter}	MAPLE (AlF_3)
$\alpha\text{-Li}_3\text{AlF}_6$	2522	2493	1627
LiCaAlF_6	2651	2636	1641
$\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$	4930	4922	1651
K_2NaAlF_6	2340	2361	1676
Na_3AlF_6	2409	2349	1641
$\text{Cs}_2\text{NaAlF}_6$	2293	2301	1664
CsAlF_4	1849	1838	1645
Cs_2AlF_7	3069	3048	1634
MnAlF_5	2408	2404	1652
$\alpha\text{-BaAlF}_5$	2278	2249	1626

$$\overline{\text{MAPLE}} (\text{AlF}_3) = 1646$$

nach Daten von Hanic [6] 1656

Das könnten die dort angegebenen Gitterkonstanten sein. Mit den Werten von Asprey [9] und den Parametern von [6] erhält man für MAPLE (AlF_3) genau den Wert, der aus Tab. 2 folgt.

Um die Verhältnisse endgültig zu klären, haben wir beschlossen, Gitterkonstanten und Kristallstruktur von AlF_3 erneut unabhängig zu bestimmen.

Noch weniger weiß man über InF_3 . Nur aus Pulverdaten [10] ist belegt, daß Isotypie mit VF_3 [11] vorliegt. Da auch hier, und zwar noch stärker, vgl. Tab. 3, bei den MAPLE-Werten Differenzen zwischen strukturell gut an Einkristallen belegten ternären Fluoriden und unseren aus Pulveraufnahmen geschätzten Strukturdaten für InF_3 [10] auftraten, erschien es dringlich, endlich die Struktur von InF_3 an Einkristallen zu überprüfen und zu verfeinern.

TABELLE 3

MAPLE (InF_3) aus Fluoroiddaten (kcal/Mol)

Verbindung	MAPLE* _{bin}	MAPLE _{ter}	MAPLE (InF_3)
KIn_2F_7	3144	3063	1423
$\text{RbIn}_3\text{F}_{10}$	4597	4485	1426
$\text{Rb}_2\text{In}_3\text{F}_{11}$	4802	4677	1421
Sr_2InF_7	2795	2755	1423

$$\overline{\text{MAPLE}(\text{InF}_3)} = 1423$$

* Mit Wert aus Pulverdaten für InF_3 : 1464

UNTERSUCHUNGEN AN AlF_3 Darstellung der Präparate und Züchtung der Einkristalle

Ausgangsstoffe: Al_2O_3 , NaOH, NH_4F (alle p.a. Merck) und 38-40%ige HF (reinst Merck).

Zunächst wurde $(\text{NH}_4)_3[\text{AlF}_6]$ aus frisch gefälltem, mehrmals mit 40%iger HF abgerauchtem $\text{Al}(\text{OH})_3$ und gesättigter NH_4F -Lösung dargestellt ($a = 8.934(1) \text{ \AA}$). Hieraus wurde durch Zersetzung im F_2 -Strom [450-500 °C, kurzzeitig: 700 °C; insgesamt: 48 h] AlF_3 als farbloses Pulver erhalten.

Einkristalle erhielt man durch Tempern im beidseitig zugeschweißten Pt-Röhrchen. Getempert wurde bei 900 °C 60 d. Zuvor wurde durch Erhitzen auf 1000 °C (1 d) und Rückwägung die Dichtigkeit des Pt-Röhrchens überprüft. Auch nach dem Abkühlen [45 °C/d] auf 110 °C und Erkalten wurde durch Gewichtskontrolle festgestellt, daß nichts verloren ging.

Die durchsichtigen Einkristalle waren wasserklar, farblos und gegen Luftfeuchtigkeit beständig. Ihr Habitus war nadelförmig.

Pyknometrisch ($d = 3.13 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$; Literatur: $3.10 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) und röntgenographisch bestimmte ($d_x = 3.19 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) Dichte stimmen gut überein. Es ist $Z = 6$.

Röntgenographische Untersuchungen

Die Einkristalle wurden unter dem Polarisationsmikroskop ausgewählt. Eine Probe von ihnen wurde fein verrieben und hieran die Gitterkonstanten durch eine Guinier-de Wolff-Aufnahme bestimmt, siehe Tab. 1 und Tab. 4.

Viele der röntgenographisch voruntersuchten Exemplare waren verzwillingt. Nr. 8 war unverzwillingt (Abmessungen: 0.02·0.03·0.08 mm).

Bez. der Einzelheiten der Strukturverfeinerung siehe Tab. 5. Zusätzlich wurden Weissenbergaufnahmen [hk0 und hk1 der monoklinen Zelle] angefertigt.

TABELLE 4

Auswertung einer Guinier-de Wolff-Aufnahme von AlF_3 ($\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung; $\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$), Eichsubstanz T-Quarz $a = 4.913 \text{ \AA}$, $c = 5.405 \text{ \AA}$

h	k	l	$\sin^2\theta \cdot 10^3$ calc	$\sin^2\theta \cdot 10^3$ obs	I_{obs}
0	0	3	34.46	-	-
1	0	1	36.44	-	-
0	1	2	47.92	47.85	10.0
1	0	4	93.88	93.88	0.5
1	1	0	97.82	-	-
0	1	5	128.34	-	-
1	1	3	132.29	132.19	2.0
0	2	1	134.26	-	-
0	0	6	137.86	137.91	3.0
2	0	2	145.75	145.93	1.0
0	2	4	191.70	191.62	5.0
1	0	7	220.25	-	-
2	0	5	226.16	-	-
2	1	1	232.08	231.94	2.0
1	1	6	235.68	235.76	3.5
1	2	2	243.57	243.53	4.0
0	1	8	277.69	-	-
2	1	4	289.52	289.39	2.5
3	0	0	293.47	293.61	3.5

TABELLE 5

Kristallographische und röntgenanalytische Daten von AlF_3

Kristallsystem: rhomboedrisch

Raumgruppe: No. 148 $R\bar{3} - C_{3i}^2$ Gitterkonstanten (Guinier-de Wolff-Daten, Å): $a = 4.9254 (7)$
 $c = 12.4477 (52)$
 $\gamma = 120^\circ$ Dichte (pyknometrisch): $3.13 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ Dichte (röntgenographisch): $3.19 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle: 5.9 (aus d_{pyk})
6 (röntgenogr.)

F(000): 222

Molvolumen (röntgenographisch): $26.13 \text{ cm}^3/\text{Mol}$

Kristallform, -farbe: nadelförmig, farblos

Linearer Absorptionskoeffizient μ ($\text{MoK}\alpha$, cm^{-1}): 7.55

Diffraktometer: Vierkreis (Philips, PW 1100)

Strahlung, Monochromator: $\text{MoK}\alpha$, GraphitMeßbereich: $3^\circ \leq \theta \leq 32^\circ$ scan-Geschw. (ω -scan): $0.004^\circ.\text{sec}^{-1}$ scan-Weite (ω -scan): 1.20°

Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe: 209

Lösungsverfahren: Patterson- und Differenz-Fourier-Synthese

Parameterverfeinerung: 'full-matrix' least squares anisotrope
Temperaturfaktorennicht berücksichtigte Reflexe $I_0(hkl)$: 17 mit $F_0 \leq 1.50(F_0)$

$$R = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o| = 9.61\%$$

$$R_w = \Sigma \sqrt{w} ||F_o| - |F_c|| / \Sigma \sqrt{w} |F_o| = 8.43\%$$

TABELLE 6

Lageparameter und Temperaturfaktoren ($\cdot 10^4 \text{ \AA}^2$) von AlF_3 ($\text{MoK}\alpha$) -
Standardabweichungen in Klammern

Atom	Pktlage	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
¹ Al	3a	0	0	0	40(10)	40(10)	23(16)	0	0	20(5)
² Al	3b	0	0	0.5	43(10)	43(10)	48(16)	0	0	21(5)
F	18f	0.0922(7)	0.3333(7)	0.0830(3)	85(13)	81(13)	85(14)	-30(10)	-30(11)	38(12)

Der "anisotrope Temperaturfaktor" ist definiert als:

$$\exp[-2\pi^2 (U_{11}h^2 a^{*2} + U_{22}k^2 b^{*2} + U_{33}l^2 c^{*2} + 2U_{23}kl b^* c^* + 2U_{13}hl a^* c^* + 2U_{12}hk a^* b^*)]$$

Die Strukturaufklärung erfolgte über die dreidimensionale Patterson- und Fouriersynthese, zunächst für die monokline Zelle. Beim Stande von $R = 10.5$ und $R_w = 9.78\%$ für 271 von 307 $I_0(hkl)$ wurde in die wahre hexagonale Zelle transformiert. Tab. 6 gibt die Parameter und anisotrop verfeinerten Temperaturfaktoren, Tab. 7 die wichtigsten Abstände.

TABELLE 7

Interatomare Abstände (Å) in AlF_3

$^1Al - ^1Al$	6 x 4,9254 (7)	$^2Al - F$	6 x 1,8010 (39)
$^1Al - ^2Al$	6 x 3,5198 (6)		6 x 3,6820 (29)
			6 x 3,7487 (20)
$^1Al - F$	6 x 1,7940 (25)	$F - F$	2 x 2,5338 (64)
	6 x 3,6819 (29)		2 x 2,5404 (52)
	6 x 3,7556 (20)		2 x 2,5451 (52)
$^2Al - ^2Al$	6 x 4,9254 (7)		2 x 2,5490 (64)
			1 x 3,0486 (67)
			1 x 3,0572 (67)

Diskussion der Kristallstruktur

Die Lageparameter von Hanic werden praktisch bestätigt, nicht hingegen seine Gitterkonstanten. In Kürze ergibt sich folgendes Bild:

- Die Stapelung von aus jeweils 3 F^- pro Elementarzelle gebildeten Schichten längs [001] entspricht in der Abfolge jener einer dichtesten Kugelpackung (d.K.P.) weitgehend: $z=1/12$ etc.
- Innerhalb jeder Schicht weicht die Anordnung der F^- stark von der einer d.K.P. ab. Jedes F^- hat hier statt 6 nur 4 nächste Nachbarn gleicher Art. Betrachtet man innerhalb dieser Schicht F^- als Kreis, so sollte man für eine d.K.P. eine Bedeckung der Schichtfläche von 90.7% erwarten, aus den gegebenen Abständen folgt eine solche von nur 69%, das sind etwa $3/4$ von 90.7%.
- Jedes der C.P. um $^1Al^{3+}$ ist ein leicht gestauchtes, jedes um $^2Al^{3+}$ ein leicht gedehntes trigonales Antiprisma. Die Abweichung vom regulären Oktaeder ist vernachlässigbar gering, siehe Abb. 1 und Abb. 2.

d) Jedoch sind die C.P. in ihrer Verknüpfung von Schicht zu Schicht deutlich gegenüber der einer d.K.P. der F^- geändert: für diese betrüge der Valenzwinkel $\angle Al-F-Al$ zwischen den Schichten 131.8° , man findet bei AlF_3 , stattdessen 156.5° !

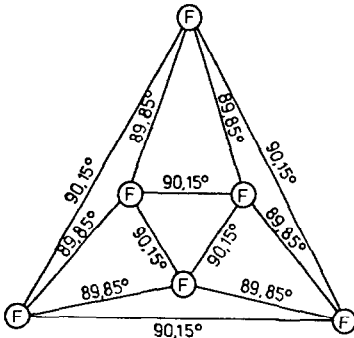


Abb. 1: Schlegelprojektion des C.P. um Al^{3+} mit Angabe der Winkel

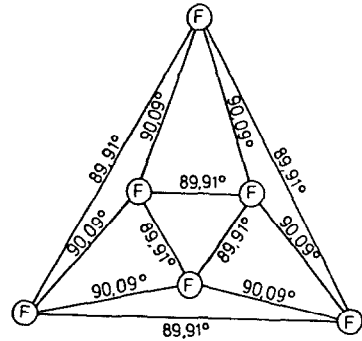


Abb. 2: Schlegelprojektion des C.P. um Al^{3+} mit Angabe der Winkel

Der Madelunganteil der Gitterenergie, MAPLE [8]

Tab. 8 gibt die Einzelwerte der Rechnung. Der Gesamtwert, 1648 kcal/Mol, stimmt fast mit dem erwarteten Wert aus Tab. 2, 1646 kcal/Mol, überein.

TABELLE 8

Der Madelunganteil der Gitterenergie, MAPLE, von AlF_3 , Wert in kcal/Mol

Teilchen	MAPLE
Al^{3+}	0.5 x 1140
Al^{3+}	0.5 x 1136
F^-	3 x 170
$\Sigma = 1648$	

TABELLE 9

ECoN und MEFIR für AlF_3 , Startwerte $r(Al^{3+}) = 0.535 \text{ \AA}$; $r(F^-) = 1.330 \text{ \AA}$

	MEFIR	ECoN
Al^{3+}	0.515	6.000 (Al/F)
Al^{3+}	0.516	6.000 (Al/F)
F^-	1.279	8.624 (F/F)

Für BaAlF_6 [7] folgt damit für die Differenz zwischen MAPLE (BaAlF_6) und der Summe der MAPLE-Werte der binären Fluoride $\Delta = 1\%$.

Tab. 9 zeigt die Ergebnisse der Berechnung von ECoN und MEFIR [12] für AlF_3 .

ÜBER InF_3

Darstellung der Präparate und Einkristalle

Ausgangssubstanzen: In_2O_3 (purum Fluka), NaOH , NH_4F (beide p.a. Merck) und 38-40%ige HF (reinst Merck).

Hier wurde analog zu $(\text{NH}_4)_3[\text{AlF}_6]$ $(\text{NH}_4)_3[\text{InF}_6]$ im F_2 -Strom (520 °C, 48 h) zersetzt, das aus frisch gefälltem, mehrmals mit 40%iger HF abgerauchtem $\text{In}(\text{OH})_3$ und gesättigter NH_4F -Lösung dargestellt war. Zur Züchtung der Einkristalle temperte man das Pulver im zugeschweißten Pt-Röhrchen [zuerst 1 d bei 950 °C, nach Prüfung auf Gewichtskonstanz anschließend bei 870 °C 105 d]. Abgekühlt wurde langsam (40 °C/d). Bei 300 °C wurde abgeschreckt.

Man erhielt so erstmals farblose, wasserklare, durchsichtige Einkristalle von InF_3 , deren Habitus trigonalprismatisch bis quaderförmig war.

Die pyknometrisch bestimmte Dichte, $4.63 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, der zu Pulver zerriebenen, ausgelesenen Einkristalle weicht vom Literaturwert ($4.39 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) stark ab und entspricht der röntgenographischen weit besser.

Röntgenographische Untersuchungen

Die Bestimmung der Gitterkonstanten erfolgte wie bei AlF_3 aus ausgelesenen, zu Pulver fein verriebenen Einkristallen: $a = 5.4103(7) \text{ \AA}$, $c = 14.3775(21) \text{ \AA}$, $Z = 6$, was den Literaturwerten ($a = 5.419 \text{ \AA}$ und $c = 14.43 \text{ \AA}$) recht gut entspricht - siehe auch Tab. 10.

Die Auswahl und Voruntersuchung der Einkristalle erfolgte wie bei AlF_3 beschrieben. Bez. der Einzelheiten der Strukturverfeinerung, die über die dreidimensionale Pattersonsynthese erfolgte, siehe Tab. 11. Man startete mit den Parametern von VF_3 und verfeinerte nach least squares.

TABELLE 10

Auswertung einer Guinier-de Wolff-Aufnahme von InF_3
 (CuK_α -Strahlung; $\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$), Eichsubstanz T-Quarz;
 $a = 4,913 \text{ \AA}$, $c = 5,405 \text{ \AA}$

h k l	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$ calc	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$ obs	I_{obs}
0 0 3	25,82	-	-
1 0 1	29,90	-	-
0 1 2	38,51	36,55	10,0
1 0 4	72,95	72,95	0,5
1 1 0	81,07	80,89	3,0
0 1 5	98,78	-	-
0 0 6	103,32	103,25	0,5
1 1 3	106,91	106,90	0,5
0 2 1	110,97	-	-
2 0 2	119,58	119,48	4,0
0 2 4	154,02	153,95	4,5
1 0 7	167,66	-	-
2 0 5	179,85	-	-
1 1 6	184,40	184,52	6,0
2 1 1	192,04	-	-
1 2 2	200,65	200,55	3,5
0 1 8	210,71	210,59	1,5
0 0 9	232,48	-	-
2 1 4	235,10	235,14	2,5
3 0 0	243,22	243,41	2,0

TABELLE 11

Kristallographische und röntgenanalytische Daten von InF_3

Kristallsystem: rhomboedrisch

Raumgruppe: No. 167 $R\bar{3}2/c R\bar{3}c - D_6^3$

Gitterkonstanten (Guinier-de Wolff-Daten, Å): $a = 5,4103$ (7)

$c = 14,3775$ (21)

$\gamma = 120^\circ$

Dichte (pyknometrisch): $4,63 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

Dichte (röntgenographisch): $4,69 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle: $5,93$ (aus d_{pyk})
 6 (aus $d_{\text{rönt}}$)

$F(000)$: 438

Molvolumen (röntgenographisch): $36,58 \text{ cm}^3/\text{Mol}$

Kristallform, -farbe: trig.-prism. bis quaderförmig, farblos

Linearer Absorptionskoeffizient μ (MoK_α , cm^{-1}): 86,34

Diffraktometer: Vierkreis (Phillips, PW 1100)

Strahlung, Monochromator: MoK_α , Graphit

Meßbereich: $40^\circ < \alpha < 300^\circ$

scan-Geschw. (ω -scan): $0,050 \cdot \text{sec}^{-1}$

scan-Weite (ω -scan): 1,500

Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe: 122

Lösungsverfahren: Patterson- und Differenz-Fourier-Synthese

Parameterverfeinerung: 'full-matrix' least squares anisotrope
 Temperaturfaktoren

nicht berücksichtigter Reflex I_0 (hkl): 1 mit $F_0 < 1 \sigma(F_0)$

$R = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o| = 5,67\%$

$R_w = \Sigma (w ||F_o| - |F_c||) / \Sigma (w |F_o|) = 4,28\%$

Die Einkristalle wurden zuvor mit Filmmethoden untersucht: Drehkristall- (um [10.0]), Weissenberg- (Ok1) und (1k1) sowie Precession-Aufnahmen (hk0, hk1, h01, h11), $\text{MoK}\alpha$.

Tab. 12 gibt die endgültigen Werte der Parameter und anisotrop verfeinerte Temperaturfaktoren, Tab. 13 die wichtigsten Abstände.

TABELLE 12

Lageparameter und Temperaturfaktoren ($\cdot 10^4 \text{ \AA}^2$) von InF_3 ($\text{MoK}\alpha$) - Standardabweichungen in Klammern

Atom	Pktlage	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
In	6b	0	0	0	90(5)	90(5)	80(6)	0	0	45(3)
F	18e	0.6084(17)	0	0.25	212(35)	146(46)	177(35)	-97(37)	-24(9)	82(23)

Der "anisotrope Temperaturfaktor" ist definiert als:

$$\exp[-2\pi^2 (U_{11}h^2 a^{*2} + U_{22}k^2 b^{*2} + U_{33}l^2 c^{*2} + 2U_{33}klb^*c^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{12}hka^*b^*)]$$

TABELLE 13

Interatomare Abstände (Å) in InF_3

In - In	6 x 3.9375 (32)	F - F	4 x 2.8894 (56)
			4 x 2.9197 (19)
In - F	6 x 2.0529 (26)		2 x 3.2447 (87)
	6 x 3.9598 (49)		2 x 3.6694 (159)

Diskussion der Kristallstruktur

Die Ergebnisse der Auswertung von Pulverdaten nach Debye-Scherrer [10] werden qualitativ bestätigt, s. o.. Jedoch sind die Abstände $d(\text{In-F})$ größer als der zunächst angenommene Wert von 2.024 Å [10], vgl. Tab. 13. Er entspricht mit $2.0529(26) \text{ Å}$ mehr den bei anderen Fluoriden mit In gefundenen Werten, siehe Tab. 14.

Im Unterschied zu AlF_3 sind vgl. Abb. 3, bei InF_3 alle Koordinationspolyeder, vom Oktaeder ausgehend, als leicht gedehnte trigonale Antiprismen zu bezeichnen.

TABELLE 14

Abstände In-F (Å) in Fluoriden;
 \bar{d} = arithm. Mittel

Verbindung	d(In-F)	Literatur
InF ₃	2.024	[10]
KIn ₂ F ₇	\bar{d} : 2.118	[13]
RbIn ₃ F ₁₀	\bar{d} : 2.089	[14]
Rb ₂ In ₃ F ₁₁	\bar{d} : 2.066	[15]
Sr ₂ InF ₇	\bar{d} : 2.100	[16]

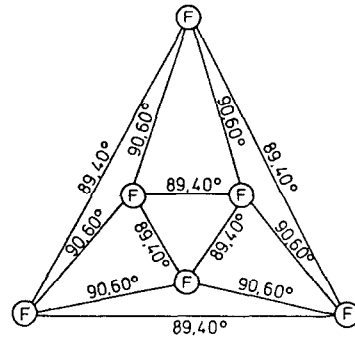


Abb. 3: Schlegelprojektion
 des C.P. um In³⁺ mit
 Angabe der Winkel

Die Abfolge der F-Teilchen in Schichten parallel (00.1) entspricht exakt der einer dichtesten Kugelpackung. Jedoch ist die Anordnung innerhalb jeder dieser Schichten (wie bei AlF₃) deutlich verzerrt, jedes F hat hier nur 4 statt 6 nächste Nachbarn im gleichen Abstand (4 x 2.8894(56) Å, 2 x 3.6694(159) Å). Geht man vom Bilde starrer Ionen aus, setzt analog wie bei AlF₃ $R(F^-) = 2.90/2 = 1.45$ Å, und berechnet hiermit die Flächenerfüllung einer solchen Ebene durch Kreise, so erhält man 78.4% statt 90.7% für eine 'dichteste Kreispackung'. Die Verzerrung ist so gesehen deutlich geringer als bei AlF₃. Der Winkel In-F-In beträgt 146.8 ° statt 131.8 °, auch diese Differenz ist kleiner.

Der Madelunganteil der Gitterenergie, MAPLE [8]

Die Einzelbeiträge zu MAPLE, der Gesamtwert für InF₃ und der Vergleich mit den aus anderen, strukturell gut belegten Fluoriden folgenden Werten für MAPLE (InF₃) sind in Tab. 15 zusammengestellt. Die Übereinstimmung ist jetzt wesentlich besser. Das gilt auch für die anderen ternären Fluoride des Indiums. Die Differenzen liegen nun in der Schwankungsbreite solcher Rechnungen, $\Delta \text{MAPLE} = \pm 1\%$.

TABELLE 15

Der Madelunganteil der Gitterenergie, MAPLE, von InF_3 , sowie der Vergleich von MAPLE - Werte in kcal/Mol

Teilchen	MAPLE	Verbindung	MAPLE _{bin} ⁺	MAPLE _{ter}	Δ MAPLE	Δ MAPLE [‡]
In^{3+}	1x998	KIn_2F_7	3096	3063	-33=1.1%	- 81=2.6%
F^-	3x147	$\text{RbIn}_3\text{F}_{10}$	4524	4485	-39=0.9%	-112=2.5%
	$\Sigma = 1439$	$\text{Rb}_2\text{In}_3\text{F}_{11}$	4729	4677	-32=1.1%	-125=2.7%
		Sr_2InF_7	2771	2755	-16=0.5%	- 40=1.5%
MAPLE (InF_3) vgl. Tab. 3 = 1423		⁺ Mit MAPLE (InF_3) = 1439 [‡] Mit MAPLE (InF_3) = 1464 aus Pulverdaten [10] - siehe Tab. 3				

Tab. 16 zeigt die Ergebnisse der Berechnung von ECoN und MEFIR [12] für InF_3 .

TABELLE 16

ECoN und MEFIR für InF_3

Startwerte $r(\text{In}^{3+}) = 0.790 \text{ \AA}$; $r(\text{F}^-) = 1.330 \text{ \AA}$

	MEFIR	ECoN
In^{3+}	0.765	6.000 (In/F)
F^-	1.470	9.616 (F/F)

SCHLUSSBERMERKUNG

Unklar bleibt beim gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse, warum die Abweichungen der Anordnung der F^- bei beiden Fluoriden sich auf die Positionen innerhalb der einzelnen Schichten beschränken. Denkbar wäre ja auch, daß bei niedrigerer Symmetrie Auslenkungen aus den Schichten parallel der Basis vorliegen könnten.

Man erkennt gleichzeitig an diesen beiden Beispielen, wie schwierig es ist, Abweichungen von dichtesten Kugelpackungen so zu charakterisieren, daß eine systematische Einteilung möglich wäre. Hier kann nur festgestellt werden,

daß die Abweichungen bei InF_3 insgesamt geringer sind als bei AlF_3 . Selbst die Gründe hierfür erscheinen uns unklar. Fest steht allerdings, daß die Anordnung der F^- mit $3/4$ der für eine d.K.P. typischen 'Kreisbedeckung' einer Ebene der Anordnung der O^{2-} beim Perowskit-Typ entspricht.

DANKSAGUNG

Die Vermessung der Einkristalle am Vierkreisdiffraktometer erfolgte durch Herrn Dr. M. Serafin, die Rechnungen wurden am HRZ der Universität Gießen durchgeführt. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie für die Unterstützung mit Sachmitteln.

LITERATURNACHWEIS

- 1 Teil der Diplomarbeit D. Kissel, Gießen 1983
- 2 K.-H. Hellwege, Landolt-Börnstein III 7a, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New-York 1973, S. 118 und 119
- 3 K.-H. Hellwege, Landolt-Börnstein III 7a, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New-York 1973, S. 121
- 4 K.-H. Hellwege, Landolt-Börnstein III 7a, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New-York 1973, S. 118
- 5 J. A. A. Ketelaar, Z. Kristallogr. 85, 119 - 131 (1933)
- 6 F. Hanic, K. Matiasowsky, D. Stempelova, M. Malinowsky, Acta Cryst. Acad. Sci. Hung. 32, 309 (1962)
- 7 R. Domesle, R. Hoppe, Z. anorg. allg. Chem. 495, 16 (1982)
- 8 R. Hoppe, Angew. Chem. 78, 52 (1966) *ibid.*, 82 7 (1970)
- 9 E. Staritzky, L. B. Asprey, Anal. Chem. 29, 984 (1957)
- 10 C. Hebecker, R. Hoppe, Naturwissenschaften 53, 104 (1966)
- 11 K. H. Jack, V. Gutmann, Acta Crystallogr. 4, 246 (1951)
- 12 R. Hoppe, Z. Kristallogr. 150, 23 (1979)
- 13 J.-C. Champarnaud-Mesjard, B. Frit, Acta Crystallogr. B 33, 3722 - 3726 (1977)
- 14 J.-C. Champarnaud-Mesjard, B. Frit, J. Inorg. Chem. 39, 947 - 951 (1977)
- 15 J.-C. Champarnaud-Mesjard, B. Frit, Acta Crystallogr. B 34, 736 - 741 (1978)
- 16 R. Hoppe, J. Scheffler noch unveröffentlicht