$Sr_2InF_7 - Sr_2[InF_7]$ ODER $Sr_2F[InF_6]$? [1]

J. SCHEFFLER und R. HOPPE

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

INHALTSÜBERSICHT

Erstmals wurden Einkristalle von Sr₂InF₇ aus dem Flux erhalten: a = 5.466(1) Å, b = 12.243(1) Å, c = 8.255(1) Å, β = 90.54(1)°, Z = 4, d_x = 5.04, d_{pyk} = 4.98, P 2₁/c, [Vierkreisdiffraktometerdaten: 1598 I₀ (hkl), Mo-K_{α}, R = 8.2%, Rw = 6.0%]. Parameter siehe Text. Es liegt überraschend der K₂[NbF₇] - Typ vor. Der Madelunganteil der Gitterenergie, MAPLE, wird berechnet und diskutiert.

SUMMARY

The new compound Sr_2InF_7 single crystals has been prepared from a melt using single crystals, the strucutre of Sr_2InF_7 is isotypic with K_2NbF_7 [2]. Details of the structure are discussed, using the Madelung Part of Lattice Energy, MAPLE, and Effective Coordination Numbers, ECoN.

EINLE1TUNG

 Sr_2InF_7 wurde nahezu gleichzeitig von zwei Arbeitsgruppen dargestellt: Nach Grannec, der die Existenz zunächst durch Debyeogramme belegte [3], liegt eine <u>orthorhombische</u> Elementarzelle [4]vor. Wir wußten seinerzeit [5] bereits, daß Sr_2InF_7 <u>monoklin</u> kristallisiert,

0022-1139/84/\$3.00

© Elsevier Sequoia/Printed in The Netherlands

zögerten aber, nach Pulverdaten die Zuordnung zum $K_2[NbF_7] - Typ [5]$ vorzunehmen. Das neue Fluorid Pb_2RhF_7 , nach Pulverdaten mit $K_2[NbF_7]$ isotyp, hat nämlich nach Einkristalldaten die gleiche Kristallstruktur wie $Ca_2F[AlF_6]$ [6]. Bei gleicher Raumgruppe und gleich besetzten kristallographischen Positionen bedingen Unterschiede der Lageparamete: daß die Struktur der Formulierung $Pb_2F[RhF_6]$ und eben nicht $Pb_2[RhF_7]$ entspricht.

Tabelle I zeigt, wie ähnlich die Gitterkonstanten sind. Die Zuordnung von Sr₂InF₇ [5] wie Sr₂ScF₇ [5] zum K₂[NbF₇] - Typ erschien uns daher fraglich, solange nur Pulverdaten vorliegen. Die Ionenradien [7], siehe Tabelle I, ließen eine Entscheidung auch nicht zu. Im Gegenteil, der entscheidende strukturelle Unterschied von K₂[NbF₇] und Pb₂F[RhF₆] sprach deutlich dafür, daß, berücksichtigt man den Einfluß der Oxidationsstufe auf die Struktur, Sr₂InF₇ eher dem Ca₂F[AlF₆] Typ zuzurechnen sei.

TABELLE 1

	K2NDF7	Pb2RhF7	Sr ₂ InF ₇
a[Å]	5.846	5.569	5.466
٥[Å]	12.693	11.854	12.243
c[Å]	8.515	8.832	8.255
ß[°]	90.0	91.0	90.54
a/a _{Hyp} 100%	68.13	66.67	66.62
b∕a _{Hyp} 100%	141.92	141.90	149.21
c∕a _{Hyp.} 100%	99.23	105.73	100.61

Gitterkonstanten von K_2NbF_7 [2], Pb_2RhF_7 [5], Sr_2InF_7 [1] und Vergleich der Ionenradien

Dabei ist a_{Hyp,}=³√a·b·c·sinβ

Hyp	D, = Y G	- D.C. Ship
onenradien	nach	Shannon (7):
NЬ ⁵⁺	C.N.6	0.640 Å
Rh ³⁺	C.N.6	0.665 Å
In ³⁺	C. N. 6	0.790 Å

Schließlich war unklar, ob es sich bei den untersuchten Proben um eine Tieftemperaturform handelt. Dimorphie konnte nicht ausgeschlossen werden, da die Frage nach einer Hochtemperaturform offenblieb. Wegen der Möglichkeit, daß Sr_2InF_7 möglicherweise dimorph sei und damit beiden infrage kommenden, vom Aufbau her grundsätzlich verschie – denen Strukturtypen doch gemeinsam angehören könne, erschien eine Klärung des Aufbaus durch Untersuchungen von Einkristallen dringend ge – boten. Dies um so mehr, als uns die Frage, wie man Einkristalle von ternären Metallfluoriden zweckmäßigerweise züchtet, in zunehmenden Maße beschäftigt [8]. Im Gegensatz zu den Ternären Oxiden [9] der Metalle ist hier immer noch zu wenig über den strukturellen Aufbau solide durch Einkristalldaten belegt.

DARSTELLUNG DER PRÄPARATE UND EINKRISTALLE

Eingesetzt wurde SrF_2 und InF_3 , dieses aus $\mathrm{In}_2\mathrm{O}_3$ über InCl_3 zu InF_3 (alles p.a. Merck) mit verdünntem Fluor (N_2 :F₂ = 5:1, 2d; 400°C). Gemäß [5] wurde innige Gemenge von SrF_2 und InF_3 (2:1; 650°C; 8d; zugeschweißtes Au-Rohr unter Argon) getempert. Typischer Ansatz: insgesamt 450 mg.

So erhielt man farbloses Pulver, das sich an der Luft nicht zersetzt. Zur Züchtung der Einkristalle verfährt man anders. Hier wurde TIF als Flux zugesetzt (TI:Sr:In = 1:1:1) und getempert (600°C; 14d). Eingerechnet ist dabei Erhitzen und langsames Abkühlen (10°C/h). Der Schmelzkuchen wurde zerbrochen und die Kristalle unter trockenem Methanol mittels Ultraschall gereinigt. Diese Einkristalle hatten derben Habitus. Sie waren klar durchscheinend Durchmesser etwa 0.1 mm.

RÖNTGENOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNGEN

Die monokline Indizierung der Guinier-de Wolff-Aufnahme, vergl. Tabelle 2, bestätigt unsere früheren Befunde [5]. Mittels Drehkristall-, Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen wurden 12 Kristalle vorgeprüft und der geeignetste zur Datensammlung mit dem Vierkreisdiffraktometer eingesetzt. Die Einzelheiten der Strukturaufklärung sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Die Ortsparameter und die anisotrop verfeinerten Temperaturfaktoren sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

TABELLE 2

Auswertung einer Guinier-de Wolff-Aufnahme von Sr₂InF₇ ($\lambda = 1.54051$ Å, Eichsubstanz: T - Quarz a= 4.91304 Å, c = 5.40463 Å)

h	k	ł	$\sin^2 \theta_0 \cdot 10^3$	$\sin^2 \theta_c \cdot 10^3$	I _o	1 _c
0	2	0	15.38	15.84	1	1
ł	0	0		19.88	-	0
ì	t	0	23.86	23.84	1	I
()	2	1	24.53	24.55	4	3
]	I	-]	32.30	32.31	1	1
1	1	l		32.79		I
0	0	2	34.85	34.82	4	3
1	2	0		35.72		0
0	1	2	_	38.78		Ő
Ĩ	2	-1	44 15	44 19	1	1
0	3	Ì	44.38	44.35	2	3
1	2	1	-	44.67	_	õ
0	2	2	50.66	50.66	2	2
1	0		54.21	54 23	3	3
Î	0	2	55 25	55.18	8	6
ł	3	Ō	55.56	55 53	iõ	10
i	1.	-2	58 14	58 19	q	8
1	i	2	59.17	59.14	5	5
ò		ō	63 40	63 37	1	í
1	3.	-1	64 00	63.00	3	2
1	3	i	64,00	64 47	2	2
í	5	_2	04.47	70.07	.)	0
ò	2	-2	70 40	70.07	1	2
ĭ	2		70.49	70.47	1	0
'n	4	1	72 07	71.02	1	1
5	-4 -0	0	72.07	72.07	5	6
2	1	2	22 30	79.33	1	1
1	4	0	82.30	02.01	1	0
-) -)	4	0	—	03.23	-	0
2	2	2	00 05	00.07		1
1			09.00	89.87	ł	1
1)	2	-	90.83		0
1	4 .	-1	-	91.71	-	0
2] }	-	91.72	-	0
1	4	1		92.19	-	Ū,
2	1	1	92.69	92.67	L	1
0	2	3	94.20	94.19	Į	1
2	2	0	-	95.37	-	0
0	4	2	98.19	98.19	1	1
1	- 1	-3	101.47	101.48	1	1
1	1	3		102.91	-	0
2	2 -	-1	-	103.60	-	0
2	2	1		104.55		0
0	5		107.75	107.71	1	1
1	2 -	-3	-	113.36	-	0
2	0 -	-2	-	113.40		0
U	3	.5	-	113.99	-	0

TABELLE 3

Kristallographische und röntgenanalytische Daten von Sr2lnF7

```
Kristallsystem:
                                       monoklin
                                       No.14 P 2 1 / C
Raumgruppe:
Gitterkonstanten
                                       a = 5.466(1)
                                       b=12,243(1)
(Guinier-de Wolff-Daten)
                                       c= 8.255(1),
                                                       \beta = 90.54^{\circ}
                                      4.98 g \cdot cm^{-3}
5.04 g \cdot cm^{-3}
Dichte (pyknometrisch)
Dichte (röntgenographisch)
Zahl der Formeleinheiten pro
                                       3.95(aus d<sub>pvk</sub>)
Elementarzelle
                                       4.00(röntgenograpisch)
                                       724.00
F(000)
                                      83.91 cm<sup>3</sup>
Molvolumen (röntgenogr.)
                                       95.58 \text{ cm}^3
Molvolumen (Summe der Aus-
gangsfluoride)
Kristallform, -farbe
                                       unregelmäßig, farblos
Lin. Absorptionskoeff.\mu(Mo-K_{\widetilde{\alpha}}) 229.23 cm<sup>-1</sup>
                                       Vierkreis (Philips, PW 1100)
Diffraktometer
                                      Mo-K_{\overline{\alpha}}, Graphit
Strahlung, Monochromator
                                      Polarisations- und Lorentzfaktor
Korrekturen der Intensitäten
                                       4^\circ \le \Theta \le 30^\circ
Meßbereich
                                      2 O-scan / 1.00+0.2 tan0/ 0.03° se
Abtastung, Abtastbreite u.
-geschwindigkeit
Anzahl der symmetrieunabhängigen 1598 (von 3516 gemessenen)
Reflexe
                                       Patterson- und Differenzfourier-
Lösungsverfahren
                                      Synthesen [10,11]
                                       'full-matrix' least squares,
Parameterverfeinerung
                                       isotrope und anisotrope
                                      Temperaturfaktoren
Nicht berücksichtigte Reflexe
                                      keine
R = \sum ||F_0| - |F_c| |/ \sum |F_0|
                                      8.2 %
R = \sum \sqrt{w} ||F_0| - |F_c| | /\sum \sqrt{w}|F_0| 6.0\%
                                      w = 0.6286 / [\sigma (F_{o})^{2} + 0.001 F_{o}^{2}]
Wichtungsfaktor w
```

TABELLE 4

Lageparameter und 'anisotrope' Temperaturfaktoren ($\2 ,10 4)von ${
m Sr}_2{
m InF}_7$ (P 2 i / C) (Standardabweichungen in Klammern)

	Lage	×	y	N	Ull	U ₂₂	U ₃₃	U23	U ₁₃	U ₁₂
In	P†	2795(2)	8748(1)	7866(1)	81(4)	28(4)	32(4)	7(3)	31(3)	0
sr'	P4	2366(2)	5620(1)	8242(1)	115(6)	37(6)	51(5)	-1(4)	29(5)	-3(5)
sr,	P7	7633(2)	7790(1)	539(1)	1.08(6)	59(5)	42(6)	7(4)	32(5)	-1(5)
-1£1, (P5	4912(15)	6045(6)	751(9)	124(41)	110(39)	59(35)	-17(29)	62(32)	-3(31)
∿(⊥ , '	P4	121(16)	7544(6)	3052(10)	141(42)	35(36)	142(40)	-3(29)	22(34)	-2(30)
س	p+	138(15)	6043(6)	(6)606	122(41)	50(37)	127(38)	-3(29)	6(33)	-20(30)
± (تبر	P7	7996(17)	9589(6)	2125(10)	272(50)	16(34)	216(43)	3(32)	-44(40)	37(35)
ທ[ມ	P7	4908(14)	7294(6)	7957(9)	93(39)	41(34)	124(38)	21(29)	57(32)	-9(31)
ەلتا ە	P7	3720(16)	734(7)	1272(9)	184(45)	128(40)	124(39)	66(31)	19(35)	-37(35)
~ Lu	P4	7918(18)	3586(6)	(6)689t	347(52)	122(4i)	43(34)	-11(30)	71(36)	117(39)

Der 'anisotrope' Temperaturfaktor hat die Form: $\exp\left[-2\pi^2 \left(U_{11}h^2 a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + \dots + 2U_{12}hka^*b^* \right) \right]$.

Der Strukturtyp ist bekannt $\begin{bmatrix} 2 \\ 1 \\ 2 \end{bmatrix}$, jedoch nicht ausführlich be schrieben. Gemäß Sr Sr In $F_1 F_1 F_1 F_1 F_1 F_1 F_1 F_1 F_1$ liegt der Struktur das Einfache der Bruttozusammensetzung (Z = 4) zugrunde. Man kann sich daher auf die Besonderheiten der Koordinationspolyeder um Strontium und Indium beschränken und die Strukturbauprinzipien nur kurz andeuten.

Tabelle 5 gibt die Motive der gegenseitigen Zuordnung sowie Werte der Effektiven Koordinationszahlen (ECoN) und der Mittleren Fiktiven lonenradien (MEFIR) [12]

TABELLE 5

	۱ F	²F	3 F	F	\$ F	۶ F	7 F	CN	ECoN (Kat/F)	MEFIR ⁸⁾
In	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	7	6.92	0.79
sr.	2/2	1/1	2/2	1/1	1/1	1/1	1/1	9	8.86	1.21
² Sr	1/1	2/2	1/1	1/1	2/2	1/1	1/1	9	8.85	1.21
CN	4	4	4	3	4	з	3			
ECoN (F/Kat)	3.94	3,82	3,87	3.13	3.81	2.80	3,24			
F/E	10,32	10.15	9.30	9.94	10.75	8,65	10.04			
MEFIR ^{a)}	1.35	1.33	1.34	1.38	1.35	1.33	1.38			

Motive der gegenseitigen Zuordnung, ECoN, MEFIR bei Sr2InF7

a) Startwerte: $In^{3+} = 0.705$ Å, $Sr^{2+} = 1.233$ Å, $Sr^{2+} = 1.230$ Å, $F^- = 1.33$ Å ausgehend von den Ionenradien nach Shannon [7] wurden diese Startwerte nach dem ECoN - Konzept ermittelt.

ECoN(F/Kationen) sowie ECoN(Kationen/Anionen) entspricht jeweils der naiv abgezählten C.N. annähernd.

Abbildung 1 und Abb. 2 geben die Koordinationspolyeder (C.P.) um Sr²⁺ als SCHLEGEL - Projektion [13].Die eingezeichn. Abst. bzw.Winkel charakterisieren die Abweichungen vom einfach bekappten Würfel, den man der Strukturdiskussion zugrunde legen kann. Abb. 3 gibt das C.P. um In³⁺ analog. Die ERWEITERTEN SCHLEGEL - Dia gramme [14] lassen die Bauzusammenhänge erkennen:



Abb.1. SCHLEGEL - Projektion des Koordinationspolyeders um Sr (Abstände in pm)



Abb.2. SCHLEGEL - Projektion des Koordinationspolyeders um $\mathring{\mathrm{Sr}}$ (Abstände in pm)



Abb.3. SCHLEGEL - Projektion des Koordinationspolyeders um In (Abstände in pm)

l Abb.4 zeigt, daß die C.P. um $rac{1}{3}$ r ein Zickzackband bilden. Setzt man als mittlere Kantenlänge des bekappten Würfels um $rac{1}{3}$ r 2.94 Å an, so hat die entsprechende Identitätsperode die Länge 5.9 Å, was der a - Achse (5.466 Å) etwa entspricht. Tatsächlich verlaufen die Ketten in Richtung [100].



2 Abb.5 zeigt, daß die analogen C.P. um $\stackrel{2}{\text{Sr}}$ bezogen auf die 'Würfelkanten', trans – kantenverknüpft sind. Wegen der ähnlichen Abmes – sungen bei den C.P. um $\stackrel{2}{\text{Sr}}$ und $\stackrel{2}{\text{Sr}}$, sollte daher, entsprechend der Ident tätsperiode in Abb.5, die Länge a 2x2.9 Å x $\sqrt{2}$ = 8.2 Å haben. Das ent spricht der Länge der c – Achse (8.255 Å); diese Kette verläuft längs [001].



36

3 Anders als a und c, deren Länge demnach primär nur von den Abmessungen der C.P. um Sr^{2+} bestimmt werden, ist für die b - Achse, wie dies Abb.6 zeigt, auch das C.P. um In^{3+} beteiligt.



Abb.6a.ERWEITERTES SCHLEGEL-DIAGRAMM für das C.P. um In. Hieraus folgt mit Abb.4a die Verknüpfung der C.P. um $\frac{5}{3}r$, $\frac{5}{3}r$ und In, wie sie in der Struktur vorliegt gemäß Abb.6b $\bigtriangleup = sr$ $\bigcirc = r$



Abb.6b.Aus Abb. 4a, 5a und 6a folgt zwingend die Verknüpfung der C.P. um $\stackrel{1}{\mathrm{Sr}}$, $\stackrel{2}{\mathrm{Sr}}$ und In, wie sie hier in der Struktur vorliegt.

4 Auf die ausführliche Ableitung und Beschreibung der Kristall – struktur unter Benutzung der ERWEITERTEN SCHLEGEL – Diagramme [13][14] wird hier aus Raumgründen verzichtet,vergl. [1]. DER MADELUNGANTEIL DER GITTERENERGIE, MAPLE [15]

In Tabelle 6 sind die Werte für MAPLE zusammengestellt und mit denen der binären Fluoride verglichen. Die Übereinstimmung ist sehr gut. Die Werte für beide Sr²⁺ bzw. für alle sieben F⁻ sind in sich gut ausgeglichen. Das entspricht dem kristallographischen Sachverhalt, denn die gleichartigen Teilchen sind ja funktionell sehr ähnlich. Die in der Tabelle enthaltenen Werte für $\ln F_3$ sind aus einer neuen Arbeit [16]entnommen.

TABELLE 6

Der Ma	ndelunganteil	der	Gitterenergie	von	Sr ₂ InF ₇	(kcal/mol)
--------	---------------	-----	---------------	-----	----------------------------------	---	-----------

	bin.	quat.	Δ	ΣΔ
¹ Sr ²⁺	432.9	439.7	- 6.8	- 6.8
² Sr ²⁺	432.9	439.6	- 6.7	- 6.7
In ³⁺	998.4	998.7	- 0.3	- 0.3
1F -	116.4	127.3	-10.9	-10.9
² F ⁻	116.4	127.5	-11.1	-11.1
³ F -	116.4	125.8	- 9.4	- 9.4
4F -	116.4	121.1	- 4.7	- 4.7
⁵ F -	146.9	129.9	17	17
⁶ F -	146.9	123.2	23	23.7
⁷ F ⁻	146.9	122.2	24.7	24.7
Σ	2770.5	2755.0		15.5
				~0.6%
Σ	2770.5	2755.0		15.5 ~0.6%

38

SCHLUSSBEMERKUNG

Die Isotypie vob Sr_2InF_7 mit K_2NbF_7 ist für uns überraschend, denn die Gitterkonstanten, bezogen auf die Größe des Zellvolumens zeigen, daß metrisch gesehen Sr_2InF_7 sich nur bezüglich der Länge der b – und der c – Achse dem $K_2[NbF_7]$ anschließt,vergl. Tab.1.

Chemisch gesehen ist die Ähnlichkeit mit $Pb_2F[RhF_6]$ unübersehbar. Es bleibt mithin offen, welche Faktoren (bei ja doch gleicher Raum – gruppe und gleichen besetzten Punktlagen im Falle von Sr_2InF₇) die Analogie zu K₂[NbF₇]und nicht mit Pb₂F[RhF₆]bedingen. Daher ist keines – wegs sicher, zu welchem Typ Sr₂ScF₇ gehört. Hier helfen nur Einkristall – untersuchungen weiter.

DANKSAGUNG

Wir danken dem Fonds der Chemie und der Deutschen Forschungsge meinschaft für die liebenswürdige Förderung durch Sachmittel. Die Samm lung der Vierkreisdiffraktometerdaten besorgte Herr Dr. M. Serafin. Die Rechnungen wurden am HRZ der Universität Gießen durchgeführt.

LITERATURNACHWEIS

- 1 Teil der Dissertation J. Scheffler, Giessen
- 2 G. M. Brown, L. A. Walker, Acta Crystallogr. A20 220 (1966)
- 3 J. Grannec, J. Ravez, C. R. Acad. Sci. Paris 270 2059 (1970)
- 4 A. R. Molyneux, J. Grannec, Rev. Chim. min. 12 41 (1975)
- 5 R. Domesle, R. Hoppe, unveröffentlicht (1978); vergl. Dissertation R. Domesle (1979, D 63 Giessen); vergl. R. Domesle, R. Hoppe, Z. anorg. allg. Chem. <u>501</u> 102(1983)
- 6 R. Domesle, R. Hoppe, Z. Kristallogr. <u>153</u> 317 (1980)
- 7 R. D. Shannon, Acta Crystallogr. A32 751 (1976)
- 8 R. Domesle, R. Hoppe, Rev. Chim. min. 15 439 (1978)
- 9 B. Brazel, R. Hoppe, Z. Naturforsch. 38b 661 (1983)
- 10 G. M. Sheldrick, Shel-X 76: Program for Crystal Structure Determination, Cambridge, U. K. (1976)
- D. T. Cromer, J. B. Mann, Acta Crystallogr. <u>A24</u> 321 (1968)
 D. T. Cromer, D. Libermann, J. Chem. Phys. <u>53</u> 1891 (1970)
- 12 R. Hoppe, Z. Kristallogr. 150 23 (1979)

- 40
- 13 V. Schlegel, Theorie der homogen-zusammengesetzten Raumgebilde Nova Acta Leop. Carol. <u>44</u> 343 (1883)
- 14 Vortrag R. Hoppe GDCH Hauptversammlung Kiel 1982
 Vortrag R. Hoppe AGKr Tübingen 1983
 R. Hoppe,Z. Kristallogr. <u>162</u> 110 (1983)
 J. Köhler, R. Hoppe,Z. Kristallogr. <u>159</u> 81 (1982)
 J. Köhler, R. Hoppe,Z. Naturforsch. <u>B38</u> 130 (1983)
 B. Nowitzki, R. Hoppe,Z. anorg. allg. Chem. (1984) im Druck
 H. Stoll, R. Hoppe,Z. Naturforsch (1984) im Druck
- 15 R. Hoppe, Angew. Chem. <u>78</u> 52 (1966); R. Hoppe, Adv. Fluorine Chem. <u>6</u> 387 (1970); in: Crystal Structure and Chemical Bonding in Inorganic Chemistry, S.127, Amsterdam (1975)
- 16 R. Hoppe, D. Kissel, J. Fluorine Chem. 24 (1984) 327.