

Received March 10, 1989; accepted May 24, 1989

UBER FLUORIDE DES ZWEIWER TIGEN EISENS [1]:

ZUM AUFBAU VON NaFeF₃ [1]

G. BENNER und R. HOPPE

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Justus-Liebig-Universität Giessen (B.R.D.)

SUMMARY

By 'reaction with the wall' according to $3 \text{ NaF} + 2 \text{ FeF}_3 + \text{Fewall} = 3 \text{ NaFeF}_3$ we obtained colourless single crystals of NaFeF_3 . The lattice constants were redetermined with $a = 548,33$ (11) pm, $b = 565,75$ (9) und $c = 787,54$ (13) pm (Fourcirclediffractometer Siemens AED 2, $\text{MoK}\alpha$, $R = 2,86\%$, $R_w = 1,99\%$). NaFeF_3 crystallizes isotypic to GdFeO_3 in the space group $Pnma$. Parameters see text.

The Madelung Part of Lattice Energy, MAPLE, and the 'Effective Coordination Numbers', ECoN, via Mean Fictive Ionic Radii, MEFIR, are calculated and discussed.

ZUSAMMENFASSUNG

Durch 'Reaktion mit der Wand' gelang es, bei möglichst vollständigem Ausschluß von Sauerstoff, gemäß $3 \text{ NaF} + 2 \text{ FeF}_3 + \text{Fewand} = 3 \text{ NaFeF}_3$ farblose Einkristalle von NaFeF_3 zu erhalten. Die Gitterkonstanten wurden mit $a = 548,33$ (11), $b = 565,75$ (9) und $c = 787,54$ (13) pm (Vierkreisdiffraktometer Siemens AED 2, $\text{MoK}\alpha$, $R = 2,86\%$ und $R_w = 1,99\%$) neu bestimmt.

NaFeF_3 kristallisiert isotyp zu GdFeO_3 in der Raumgruppe Pnma . Parameter siehe Text.

Der Madelunganteil der Gitterenergie, MAPLE, sowie 'Effektive Koordinationszahlen', ECON , werden über 'Mittlere Fiktive Ionenradien', MEFIR, berechnet und diskutiert.

EINLEITUNG

Die Synthese von Fluoriden mit zweiwertigem Eisen ist nicht einfach. Bereits bei FeF_2 besteht gemäß $\text{Fe}_{1-x}(\text{II})\text{Fe}_x(\text{III})\text{F}_{1-x}\text{O}_x$ die Möglichkeit, bei nicht striktem Ausschluß von Sauerstoff Präparate zu erhalten, deren Konstitution und physikalische Eigenschaften durch Spuren von O^{2-} anstelle von F^- anders als die 'reiner' Proben sein könnten.

Seit einiger Zeit streben wir die Darstellung solcher, möglichst reinen Präparate bekannter, bzw. auch neuer Fluoride mit zweiwertigem Eisen in Form von Einkristallen an. Die Züchtung von Einkristallen derartiger Fluoride verlangt gemeinhin höhere Temperaturen, wodurch die erwähnte Kontamination mit O^{2-} sehr erleichtert wird.

Trotz zahlreicher Untersuchungen liegen Einkristallstrukturbestimmungen an orthorhombischen Fluoroperowskiten des GdFeO_3 -Typs [2] nur für KCaF_3 (HIDAKA und HOSOGI [3]) und NaNiF_3 (HIDAKA und ONO [4]) vor (vgl. Tab.1). Andere Fluoroperowskite dieses Typs wie KPrF_3 (HOPPE u. ALTER 1974) sind nur als Pulver erhalten worden.

Alle als Pulver bekannten Fluoride dieses Typs sind in Tab.(2) mit ihren Gitterkonstanten aufgeführt.

NaFeF_3 , dessen Existenz von D. J. MACHIN und R. S. NYHOLM [5] vorhergesagt wurde, ist als Pulver zuerst von TRESSAUD et al. [6] erhalten worden.

TABELLE 1

Gitterkonstanten (Guinier-Daten; in pm) und der Quotient aus Gitterkonstanten (in pm)/ 3. Wurzel Molvolumen (a/a_0 , b/a_0 , c/a_0 wobei $a_0 = (a \cdot b \cdot c)^{1/3}$) von Fluoroperowskiten AMF_3 (GdFeO₃-Typ), die am Einkristall bekannt sind.

Verbindung	a	b	c	a/a_0	b/a_0	c/a_0	Literatur
NaNiF ₃	536,5	552,8	768,9	0,878	0,905	1,259	[3]
KCdF ₃	610,7	612,7	867,1	0,889	0,892	1,262	[4]
NaFeF ₃	548,3	565,8	787,5	0,877	0,905	1,260	diese Arbeit

TABELLE 2

Gitterkonstanten (Guinier- und Debye-Scherrer-Daten; in pm) und der Quotient aus Gitterkonstanten (in pm)/ 3. Wurzel Molvolumen (a/a_0 , b/a_0 , c/a_0 wobei $a_0 = (a \cdot b \cdot c)^{1/3}$) von Fluoroperowskiten AMF_3 (GdFeO₃-Typ), die als Pulver bekannt sind.

Verbindung	a	b	c	a/a_0	b/a_0	c/a_0	Literatur
NaMgF ₃	535,0	574,4	765,2	0,867	0,931	1,239	[14]
NaZnF ₃	541,5	558,7	777,5	0,877	0,905	1,259	[15]
NaCoF ₃	542,0	560,3	779,3	0,878	0,908	1,262	[16]
NaFeF ₃	549,5	567,2	789,0	0,877	0,905	1,259	[6]
NaVF ₃	549,0	568,4	788,7	0,876	0,907	1,258	[15]
NaMnF ₃	555,1	574,9	800,5	0,875	0,906	1,262	[17]
KPdF ₃	598,6	600,1	850,3	0,888	0,891	1,263	[18]
KAgF ₃	627,0	648,9	830	0,900	0,932	1,192	[19]
KCaF ₃	616,4	620,9	875,7	0,887	0,894	1,261	[20]
KHgF ₃	620	628	881	0,886	0,897	1,259	[21]

ERGEBNISSE

I) Darstellung der Präparate und Züchtung der Einkristalle

Zur Darstellung von FeF₃ wurde metallisches Fe-Pulver (reinst. Merck) fluoriert (F₂:N₂ = 1:5; 300 °C; 3d, nach dem Erkalten fein zerrieben, dann nur F₂, 400 °C; 2d). NaF wurde durch Fluorierung von NaCl (p.a. Merck) erhalten (F₂:N₂ mit 1:5; 350 °C; 4d).

Innige Gemenge der binären Fluoride (Na:Fe=1:1) wurden in ein 'Eisen-Bömbchen' überführt. Dieses wurde zuvor innen mit Stahlwolle sorgfältig poliert. Anschließend wurde das mit einem Eisenstopfen verschlossene Bömbchen unter Argon in Quarz eingeschmolzen und liegend getempert. Einkristalle von NaFeF₃ entstanden bei 750 °C nach 8d durch 'Reaktion mit der Wand' gemäß: $3 \text{ NaF} + 2 \text{ FeF}_3 + \text{F}_{\text{wand}} = 3 \text{ NaFeF}_3$.

Nach dem Tempern wurde in 7d auf Raumtemperatur abgekühlt. Die farblosen Kristalle waren unbeständig gegen Luftfeuchtigkeit. Beim Stehenlassen an der Luft wurden sie innerhalb weniger Stunden milchig. Ihr Habitus war unregelmäßig, der Durchmesser betrug max. 0,6 mm.

II) Röntgenographische Untersuchungen

Die Bestimmung der Gitterkonstanten erfolgte durch eine Guinier-de-Wolff Aufnahme. Hierfür wurde eine Probe der erhaltenen Einkristalle fein verrieben (vergl. Tab 3).

Als Gitterkonstanten (in pm; Standardabweichungen in Klammern) wurden ermittelt: a= 548,33(11), b= 565,75(9), c= 787,54(13)

Die Einkristalle wurden unter einem Polarisationsmikroskop ausgesucht und in Markröhrchen abgefüllt. Von den separierten Kristallen wurde der 'geeignetste' mittels 'Schwenkaufnahmen' bestimmt und für die weiteren Untersuchungen verwendet. Es wurden angefertigt :

Drehkristall-(um [001]), Weissenbergaufnahmen (0kl), (1kl), Präzessionsaufnahmen (hk0), (hk1), (h0l), (h1l) (MoK_α- Strahlung).

Zur Sammlung der Vierkreisdiffraktometerdaten wurde der genannte Einkristall verwendet, der etwa die Abmessungen 0,2·0,3·0,5 mm hatte.

Zur Durchführung der Strukturrechnung wurde die Raumgruppe Pnma-D_{2h}¹⁶ (Nr. 62) gewählt. Bzgl. der Einzelheiten der röntgenographischen Untersuchungen siehe Tab. 3.

Die Verfeinerung erfolgte mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate über Differenzfourierreihen [7]. Die Atomformfaktoren entnahmen wir der Literatur [8]. Die endgültigen Werte für Lage und 'anisotrope' Temperatur-Faktoren gibt Tab. 5.

TABELLE 3

Auswertung einer Guinier-de-Wolff Aufnahme von NaFeF_3 ($\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung; $\lambda (\text{K}\alpha_1) = 154,051 \text{ pm}$):
Kalibrierung mit T-Quarz : $a = 493,3 \text{ pm}$, $c = 540,5 \text{ pm}$.

h	k	l	$10^3 \sin^2 \theta_o$	$10^3 \sin^2 \theta_c$	I_o	I_c
0	0	2/ }	38,22	38,23	10	3
1	1	0 }	/	38,27	/	8
0	2	0	74,35	74,14	2	2
1	1	2	76,50	76,50	10	10
2	0	0	79,01	78,93	2	2
1	2	1	103,46	103,43	1	1
1	0	3	105,94	105,75	1	2
1	1	3	124,26	124,28	1	1
2	1	2	135,73	135,69	0,1	0,2
2	2	0/ }	153,14	152,92	8	2
0	0	4 }	/	153,02	/	5
1	3	0	186,48	186,55	1	2
2	2	2/ }	191,30	191,30	4	2
1	1	4 }	/	191,19	/	2
1	3	1/ }	196,11	196,10	1	1
3	1	0 }	/	196,13	/	0,5
1	3	2	224,78	224,78	2	2
0	2	4	227,10	227,06	2	2
2	0	4	231,88	231,85	2	2

III) Zum Aufbau von NaFeF_3

Die Besetzung der Kationenlagen erfolgte in Anlehnung an den GdFeO_3 -Typ [2]. Die Positionen von Na, F(1) und F(2) konnten einer Differenzfouriersynthese entnommen werden.

In Tabelle 4 sind die kristallographischen Daten zusammengefaßt. Tab. 5 gibt die endgültigen Lageparameter und die 'anisotrop' verfeinerten Temperaturfaktoren.

TABELLE 4

Kristallographische und analytische Daten zu NaFeF₃

Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P n m a-D _{2h} ¹⁴ -Nr.62
Gitterkonstanten Guinier-de Wolff u. Vierkreiser-Daten, pm, (Standardabweichungen in Klammern)	a= 548,33(11) a= 549,02 b= 565,75(9) b= 566,76 c= 787,54(13) c= 789,17
Dichte (röntgenogr. bestimmt., g/cm ³)	3,69
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
F(000)	256
Molares Volumen (röntgenogr., cm ³)	36,78
Kristallform, -farbe	unregelmäßig, farblos
Diffraktometer	Vierkreis (Siemens AED 2)
Linearer Absorptionskoeffizient (MoK α , cm ²)	58,75
Strahlung, Monochromator (pm)	MoK α -Graphit (λ = 71,069)
Korrektur der Intensitäten	Polarisations und Lorentzfaktor
Meßbereich	3° ≤ θ ≤ 26°
Abtastung, Abtastbreite u. -geschwindigkeit	ω -scan. 2,4°; 0,08° /sec
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	379 / von 3220 gemessenen Reflexen
Lösungsverfahren	Patterson- und Differenz-fouriersynthesen
Parameterverfeinerungen	"full-matrix" least squares anisotrope Temperaturfktn.
nicht berücksichtigte Reflexe I ₀ (hkl)	keine
Anzahl der freien Parameter	29
$R = \sum \ F_o \ - \ F_c \ / \sum \ F_o \ $	2,86 %
$R_w = \sum \sqrt{w} \ F_o \ - \ F_c \ / \sum \sqrt{w} \ F_o \ $	1,99 %
Wichtungsfaktor w	$w = 1,7754 / [\sigma^2 (F_o) + 0 \cdot (F_o)^2]$

Tabelle 6 und 7 geben Ergebnisse der Berechnung der 'Effektiven Koordinations-zahlen', ECoN, über 'Mittlere Fiktive Ionenradien', MEFIR, für NaFeF₃ und interatomare Abstände (in pm) mit Standardabweichungen (in Klammern).

TABELLE 5

Lageparameter und 'anisotrope' Temperaturfaktoren von NaFeF_3 (Pnma). Standardabweichungen.

Atom	Lage	x/a	y/a	z/a	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Na	4c	.0543	.2500	.9865	.0132	.0250	.0217	.0000	-.0033	0.0000
		.0002	.0000	.0002	.0005	.0006	.0006	.0000	.0005	0.0000
Fe	4b	.5000	.0000	.0000	.0053	.0078	.0095	.0002	.0003	.0003
		.0000	.0000	.0000	.0002	.0002	.0002	.0002	.0001	.0003
F1	4c	.4559	.2500	.1087	.0146	.0093	.0189	.0000	-.0005	0.0000
		.0003	.0000	.0003	.0007	.0007	.0008	.0000	.0007	0.0000
F2	8d	.3011	.0566	.6920	.0111	.0221	.0182	.0046	-.0055	-.0047
		.0002	.0002	.0002	.0005	.0006	.0006	.0005	.0005	.0005

Der 'anisotrope' Temperaturfaktor hat die Form:

$$\exp[-2\pi^2 (U_{11} h^2 a^*2 + U_{22} k^2 b^*2 + \dots + 2U_{12} hka^*b^*)].$$

TABELLE 6

Motive der gegenseitigen Zuordnung, ECoN, MEFIR bei NaFeF_3 (pm; alle Standardabweichungen in Klammern).

	F(1)	F(2)	CN	ECoN (Kat/F)	MEFIR (Kat/F) (Kat/ Σ) ^a	MEFIR (Kat/ Σ)
Na	1/1;1/1 229,0;236,3	2/1;2/1 ¹¹ ;2/1 ¹¹¹ 230,9;262,2;278,7	8 (6+2)	6,0	5,9	100,0
Fe	2/2 207,3	2/1;2/1 205,2;207,8	6	6,0	6,0	71,1
CN	4	5				
ECoN	(F/Kat) 4,0	4,0				
	(F/ Σ) ^a 12,0	12,9				
MEFIR	(F/Kat) 135,3	137,5				
	(F/ Σ) ^a 141,2	142,8				

Aus den nach dem ECoN-Konzept [22] gewichteten Abstandsmitteln mit $R(F^-) \approx 133,0$ pm [7] folgen als Startwerte : $R(\text{Na})^+ = 96,6$ pm, $R(\text{Fe})^{2+} = 68,7$ pm,

I) Deltaecon $2 \cdot 0.45$, II) Deltaecon 0,20

a F/ Σ bzw. Kat/ Σ bedeutet, daß hier alle Arten von Nachbarn berücksichtigt werden.

TABELLE 7

Interatomare Abstände (in pm) in NaFeF₃ (in Klammern: Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stelle)

d ₁ (Na1-F1) = 229,0 (2) pm (1*)	d ₂ (Na1-F1) = 236,3 (1) pm (1*)
d ₁ (Na1-F 2) = 230,9 (2) pm (2*)	d ₂ (Na2-F 2) = 262,2 (2) pm (2*)
d ₁ (Na1-Fe1) = 320,0 (1) pm (2*)	d ₂ (Na1-Fe1) = 333,0 (1) pm (1*)
d ₁ (Na1-Na1) = 383,8 (2) pm (2*)	d ₂ (Na1 Na1) = 398,8 (1) pm (1*)
d ₁ (Fe1-F 1) = 207,3 pm (2*)	d ₂ (Fe1-F 1) = 388,6 (1) pm (1*)
d ₁ (Fe1-F 2) = 205,2 (1) pm (2*)	d ₂ (Fe1-F 2) = 207,8 (1) pm (2*)
d ₁ (Fe1-Fe1) = 393,8 (1) pm (2*)	d ₂ (Fe1-Fe1) = 393,9 (4) pm (1*)
d ₁ (F 1-F 2) = 285,2 (2) pm (2*)	d ₂ (F 1-F 2) = 288,0 (2) pm (2*)
d ₁ (F 1-F 1) = 322,5 (2) pm (2*)	d ₂ (F 1-F 1) = 414,6 (1) pm (2*)
d ₁ (F 2-F 2) = 289,9 (1) pm (2*)	d ₂ (F 2-F 2) = 294,0 (1) pm (2*)

Hierin bedeuten d₁ der kürzeste und d₂ der zweitkürzeste Abstand.

Die aus den MEFIR- Werten berechnete 'Mittlere Fiktive Raumerfüllung' beträgt für NaFeF₃ 68,55 %.

Erwartungsgemäß stimmen die Werte für ECoN (Kat/F) mit der naiv abgezählten CN nicht genau überein, da hier weiter entfernte Nachbarn berücksichtigt werden.

Die MEFIR- Werte für Na stimmen mit dem Ionenradius nach SHANNON [9] gut überein; die von Fe(1) sind deutlich kleiner -die Werte von F(1) und F(2) merklich größer als die Tabellenwerte.

IV) Der Madelunganteil der Gitterenergie, MAPLE, von NaFeF₃

Tabelle 8 gibt für NaFeF₃ die Einzelbeiträge zu MAPLE. Nach dem Additivitätsprinzip [10] entspricht die Summe von 1019 kcal/mol praktisch exakt der Summe der MAPLE-Werte der binären Fluoride. Im Detail zeigt sich, daß trotz der differierenden Werte von MAPLE für die jeweils beiden kristallographisch verschiedenen F(1)- bzw. F(2)- die Angleichung der Beiträge zu MAPLE ausgezeichnet ist. Entsprechend gleichen sich auch die Beiträge von Na und Fe weitgehend.

TABELLE 8

Der Madelunganteil der Gitterenergie, MAPLE von NaFeF₃; Werte in kcal/mol; Angaben über Q und MAPLE bezogen auf Einheitsladung und Einheitsabstand (*1MAPLE).

	n	Binär	Ternär	n·Δ	Q	*1MAPLE
Na ^a	1	125,5	126,3	+ 0,8	6	289,2
Fe ^b	1	490,4	488,5	- 1,9	3	250,6
F(1)	1	125,5	134,8(*)	+ 9,3	6	277,6
F(2)	2	139,9	134,6(*)	-10,6	6	277,6
Σ		1021	1019	+ 2,4		
				Σn·Δ = 0,2 %		

Erwartungswert für Q=6: 292 kcal/mol; Q=3: 251 kcal/mol.

$$*1MAPLE = \frac{MAPLE}{z(i)^2} \cdot d_{kA}$$

, wobei

*1MAPLE : MAPLE bezogen auf Einheitsladung und Einheitsabstand.
z(i)² : Ladungsstufe des betreffenden Teilchens.

d_{kA} : kürzester Abstand Kation-Anion.

Q = : Summe Ladung nächster Nachbarn/eigene Ladung

(*) = Die gewählte Zuordnung der F⁻ ist willkürlich.

a aus NaF b aus FeF₂

n·Δ) ternär - binär

Σ n·Δ) MAPLE (NaFeF₃) - MAPLE (NaF) - MAPLE (FeF₂)

V) Der Vergleich von NaFeF₃ mit dem Muttertyp GdFeO₃

Der Zahlenwert für MAPLE hängt von der Geometrie der Ladungsverteilung im Kristallraum, der Größe der den einzelnen Teilchen zugeschriebenen Ladung und der Länge des Bezugsabstandes d_k ab [11].

Isotypievergleiche sind möglich, wenn man MAPLE bezogen auf Einheitsladungen und -abstände aus den Individualdaten der Komponenten berechnet, gemäß:

$$*1MAPLE = \frac{MAPLE}{z(i)^2} \cdot d_{KA}$$

Vergleicht man mit Erfahrungswerten für den Quotienten $Q =$ Summe Ladung nächster Nachbarn/eigene Ladung, so erwartet man für $Q=6$: 290 kcal/mol, und für $Q=3$: 251 kcal/mol.

Diese Werte sind bei $NaFeF_3$ deutlich besser vorhanden als bei $GdFeO_3$ (vgl. Tab. 8). Ursache ist offensichtlich, daß bei $NaFeF_3$ korrespondierende Abstände in sich besser ausgeglichen sind. Bei Berechnung von Q wurde vorausgesetzt, daß diese immer exakt gleich lang sind.

Zum weiteren Vergleich des von uns dargestellten $NaFeF_3$ mit dem Muttertyp $GdFeO_3$ sind die MAPLE- Werte und die Werte von ECON und MEFIR von $GdFeO_3$ aufgeführt. Zur Berechnung der MAPLE-Werte von Gd_2O_3 mußten die Lageparameter der kubischen Modifikation von Er_2O_3 genommen werden [12], da Gd_2O_3 nicht in Form von Einkristallen bekannt ist. Die Gitterkonstante von Gd_2O_3 wurde Gmelin's Handbuch der Anorganischen Chemie entnommen [13].

Hier läge es nahe eine detaillierte Analyse der Einzelbeiträge zu MAPLE vorzunehmen. Dazu müßte auf reduzierte Werte zurückgegriffen werden, gemäß: .

$$*1MAPLE = \frac{MAPLE}{z(i)^2} \cdot d_{KA}$$

wobei $z(i)$ die angenommene Ladung des betreffenden Teilchens und d_{KA} sein kürzester Abstand zu Teilchen anderen Ladungssinnes ist. Darauf kann hier verzichtet werden, weil zum Vergleich mit $NaFeF_3$ ein anderes Vorgehen zweckmäßiger erscheint.

$NaFeF_3$ und $GdFeO_3$ sind offensichtlich isotyp im strengeren Sinn des Wortes, d.h. auch die Parameter der besetzten Punktlagen sind ganz ähnlich.

Hier wurde nun MAPLE von $GdFeO_3$ für die Ladungsverteilung $Gd^{1+}Fe^{2+}O_3^{1-}$ gerechnet (s. Tab. 9), weil dann der Vergleich mit $NaFeF_3$ unmittelbar die Strenge der Isotypie anzeigt. Den Vergleich enthalten die Tab. 10 und 11; Tab. 12 enthält die Motive der gegenseitigen Zuordnung, ECON, MEFIR bei $GdFeO_3$.

TABELLE 9

Der Madelunganteil der Gitterenergie, MAPLE von $GdFeO_3$: Werte in kcal/mol. Lageparameter von Er_2O_3 ; Gitterkonst. (Pulv.) Gd_2O_3 10,813 Å (Gmelin); Angaben über Q und MAPLE bezogen auf Einheitsladung und Einheitsabstand (*1MAPLE).

	n	Binär	Ternär	$n \cdot \Delta$	Q	*1MAPLE
Gd	1	1053,6	1026,6	-26,7	6	258,4
Fe	1	1199,7	1245,5	+46,0	3	269,9
O(1)	1,5	573,0 ^a (*)	530,3	-64,1	6	266,2
O(2)	1,5	494,9 ^b (*)	526,0	+46,7	6	256,4
Σ		3855	3854	+ 1,9		
				$\Sigma n \cdot \Delta = 0,05\%$		

^a aus Gd_2O_3

^b aus Fe_2O_3

$n \cdot \Delta$) ternär - binär

(*) = Die gewählte Zuordnung der F^- ist willkürlich.

$\Sigma n \cdot \Delta$) 2 · MAPLE ($GdFeO_3$) - MAPLE (Gd_2O_3) - MAPLE (Fe_2O_3)

TABELLE 10

Vergleich der partiellen MAPLE-Werte von $NaFeF_3$ und $GdFeO_3$ bei Berücksichtigung gleicher Ladungen (in kcal/mol).

	$Na^+ Fe^{2+} F_3^{1-}$	$Gd^{1+} Fe^{2+} O_3^{1-}$
A^{1+}	126,3	126,9
M^{2+}	488,7	503,4
X^{1-}	135,3	138,7
x^{2-}	134,5	137,6

TABELLE 11

Reduzierte *1MAPLE-Werte von $GdFeO_3$ bei Berücksichtigung der vers. Ladungen (in kcal/mol):

$z(i)^2$	$Gd^{1+} Fe^{2+} O_3^{1-}$			$Gd^{1+} Fe^{2+} O_3^{1-}$		
	:1	:4	:1	:9	:9	:4
Gd	287,5			258,4		
Fe	245,4			269,9		
O(1)	278,5			266,2		
O(2)	268,3			256,4		

TABELLE 12

Motive der gegenseitigen Zuordnung, ECoN, MEFIR bei $GdFeO_3$ (pm).

	O(1)	O(2)	CN	ECoN		MEFIR	
				(Kat/O)	(Kat/ Σ) ^a	(Kat/O)	(Kat/ Σ)
Gd	1/1;1/1	2/1;2/1;2/1 ¹	8	6,4	6,4	90,5	90,5
	226,5;236,2	238,2;239,2;282,2	(6+2)				
Fe	2/2	2/1;2/1	6	5,8	5,8	57,0	57,0
	200,8	195,0;208,0					
CN	4	5					
ECoN							
	(O/Kat) 4,0	4,1					
	(O/ Σ) ^a 13,1	13,2					
MEFIR							
	(O/Kat) 143,1	145,6					
	(O/ Σ) ^a 143,1	143,4					

Hier werden alle Angaben in die Rechnung mit einbezogen.

¹ Deltaecon 0.16.

SCHLUSSWORT

Mit der Synthese weiterer Fluoride des zweiwertigen Eisens sind wir beschäftigt.

Wir danken der Fa. Bayer AG Leverkusen und dem Fonds der Chemie für die lebenswürdige Unterstützung und die Bereitstellung von Sachmitteln.

Die Sammlung der Vierkreisdiffraktometerdaten besorgte Herr A. R. Dr. M. Serafin. Die Rechnungen erfolgten am HRZ der Universität Giessen.

LITERATUR

- 1 Teil der Diplomarbeit G. BENNER, Gießen
- 2 Structure Reports 30A, S. 324.
- 3 HIDAKA, M. and HOSOGI, S., J. Phys. Orsay, Fr. 43, (1982), 1227.
- 4 HIDAKA, M. and ONO, M., J. Phys. Soc. Jpn. 43, (1977), 258
- 5 MACHIN, D.J. and NYHOLM, R. S., J. Chem. Soc., (1963), 1500.
- 6 TRESSAUD, A., DE PAPE, R., PORTIER, J. and HAGENMULLER, P., C. R. Acad. Sc., Serie C, (1968), 266.
- 7 SHELDRIK, G.M., SHEL-X Programm-System, Cambridge U.K. 1976.
- 8 CROMER, D.T. and MANN, J., Cryst. A24, (1968), 321.
- 9 SHANNON, R. D., Acta Cryst. A32, (1976), 751.
- 10 HOPPE, R., 'Crystal Structure and Chemical Bonding in Inorganic Chemistry', Amsterdam 1975, 127.
- 11 HOPPE, R., 20 Jahre Fonds der chemischen Industrie, Verlag Chemie, Weinheim (1970), 97.
- 12 SAIKI, A., ISHIZAWA, N., MIZUTANI, N. and KATO, M., Yogyo Kyokaiishi 93 (10), (1985), 649 (Jpn.).
- 13 Gmelin, Handbuch der Anorg. Ch., Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 39, Teil C, 8. Auflage, (1974), 121.
- 14 RÜDORFF, W., KÄNDLER, J., LINKE, G. and BABEL, D., Angew. Chem. 71, (1959), 672.
- 15 SWANSON, H.E., MCMURDIE, H.F., MORRIS, M.C. and EVANS, E.H., Natl. Bur. Std. (U.S.) Monograph 25 Section 6 (1968).
- 16 RÜDORFF, W. and BABEL, D., Naturwissenschaften 49, (1962), 230.
- 17 WILLIAMSON, R.F. and BO, W.O., Inorg. Chem. 16, (1977a), 646.
- 18 HOPPE R. and ALTER E., Z. Anorg. Allg. Chem. 408, (1974), 115.
- 19 WALL, G., (1971) Teil der Doktorarbeit, Tübingen.
- 20 SWANSON, H.E., MCMURDIE, H.F., MORRIS, M.C. and EVANS, E.H., Standard X-Ray Diffraction Powder Patterns, Natl. Bur. Std., Monograph 25 Section 8 (1970).
- 21 HOPPE, R. and HOMANN, R., Z. Anorg. Allg. Chem. 369, (1969), 212.
- 22 HOPPE, R., Z. Kristallogr. 150 (1979) 23.