

Röntgen- und Neutronen-Strukturbestimmung des $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ -Typs: Eine Trigonale Weberit-Variante

WOLFGANG VERSCHAREN UND DIETRICH BABEL*

*Sonderforschungsbereich 127 (Kristallstruktur und chemische Bindung) und
Fachbereich Chemie der Universität, Lahnberge, D 3550 Marburg/Lahn, Germany*

Received October 25, 1977

Durch Auswertung von Röntgen- und Neutronenbeugungsmessungen an Einkristallen wurde mittels Pattersonmethoden die Kristallstruktur von $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ aufgeklärt: Raumgruppe $P3_121$, $a = 7.488(2)$, $c = 18.257(6)$ Å, $z = 6$, $R = 0.032$ bzw. 0.031 für 1367 Röntgen- bzw. 568 Neutronenreflexe. Die Struktur enthält wie der Weberit Oktaederschichten $M_2^{II}M^{III}F_{10}^3$, innerhalb der die M^{II} -Ionen über Oktaederecken verknüpfte Ketten bilden. Im Unterschied zum Weberit ist die Kettenrichtung von Schicht zu Schicht um 120° verdreht, weil das $M^{III}F_{4/2}F_2$ -Oktaeder zwischen den Schichten die Vernetzung in modifizierter Form bewirkt. Die Röntgen- und Neutronenergebnisse stimmen etwa innerhalb der Standardabweichungen überein. Die Extrem- (und Mittel-)Werte für die Abstände betragen: $\text{Mn}-\text{F} = 2.069\text{--}2.091$ (2.080) Å, $\text{Fe}-\text{F} = 1.918\text{--}1.953$ (1.937) Å. Für Na (KZ8) ergeben sich z.T. extrem kurze Achsen $\text{F}-\text{Na}-\text{F} = 2.102/2.146$ bzw. $2.272/2.421$ Å. Die weitgehend analogen Ergebnisse von der isostrukturellen Verbindung Na_2MnVF_7 ($a = 7.492$, $c = 18.261$ Å, $R = 0.054$ für 620 Röntgenreflexe) werden ebenfalls mitgeteilt und diskutiert, sowie Gitterkonstanten von $\text{Na}_2\text{MnGaF}_7$, $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{F}_7$ und Na_2FeVF_7 angegeben. Die Verwandtschaft zu Weberit- und Pyrochlorstruktur wird erörtert.

The crystal structure of $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ was solved by applying Patterson methods to X-ray and neutron diffraction data of single crystals: Space group $P3_121$, $a = 7.488(2)$, $c = 18.257(6)$ Å, $z = 0.032$ and 0.031 for 1367 X-ray and 568 neutron reflections, respectively. As in the weberite, the structure contains layers $M_2^{II}M^{III}F_{10}^3$ of octahedra, in which the M^{II} ions form chains of corner-sharing octahedra. In contrast to the weberite the chain direction is rotated from layer to layer by 120° , because the inter layer $M^{III}F_{4/2}F_2$ octahedron is linking them in a modified way. X-ray and neutron results are consistent within about the standard deviations. The range of (and mean) values of distances are: $\text{Mn}-\text{F} = 2.069\text{--}2.091$ (2.080) Å, $\text{Fe}-\text{F} = 1.918\text{--}1.953$ (1.937) Å. Some of the Na atoms (CN8) show extremely short axes, $\text{F}-\text{Na}-\text{F} = 2.102/2.146$ and $2.272/2.421$ Å, resp. The similar results of isostructural Na_2MnVF_7 ($a = 7.492$, $c = 18.261$ Å, $R = 0.054$ for 620 X-ray reflections) are reported and discussed as well and lattice constants given for $\text{Na}_2\text{MnGaF}_7$, $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{F}_7$, and Na_2FeVF_7 . Some relations to the structure types of weberite and pyrochlore are shown.

Einleitung

Im Rahmen von Untersuchungen an quaternären Übergangsmetallfluoriden $\text{Na}_2M^{II}M^{III}F_7$ (1–4) mit der orthorhombischen Struktur des Minerals Weberit, $\text{Na}_2\text{MgAlF}_7$ (5) wurde auch die Mangan(II)–Eisen(III)-Verbindung $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ dargestellt (3, 4). Das Röntgen-

pulverdiagramm dieser Verbindung zeigte nach unseren Beobachtungen zwar Ähnlichkeit mit dem der Weberite, ließ sich aber nur unbefriedigend orthorhombisch indizieren. Außerdem ergab sich für die resultierende (Pseudo) Zelle ein deutlich von anderen Weberiten abweichendes Achsenverhältnis. Schließlich waren dem Mössbauer-spektrum von $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ Hinweise auf zwei

* Sonderdruckanforderungen an D. Babel, Marburg.

verschiedene Eisenlagen zu entnehmen (6), was unvereinbar mit einer Weberitstruktur ist und tatsächlich auch im Gegensatz zum einheitlichen Mössbauerspektrum der Verbindung $\text{Na}_2\text{NiFeF}_7$ steht, deren Weberitstruktur wir kürzlich durch eine röntgenographische Einkristallstrukturanalyse bestätigt haben (7).

Die genannten Beobachtungen führten zu der Vermutung, daß $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ in einem eigenen Strukturtyp kristallisiert, der—nach dem praktisch identischen Röntgenpulverdiagramm von Na_2MnVF_7 zu schließen—auch für die bisher nicht beschriebene Vanadiumverbindung zutrifft. Zur Überprüfung und Klärung der Verhältnisse haben wir daher vollständige Röntgenstrukturbestimmungen an Einkristallen der beiden erwähnten Manganverbindungen vorgenommen und dazu im Falle von $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ auch Einkristall-Neutronenbeugungsmessungen herangezogen. Über die Ergebnisse dieser Untersuchungen wird hier berichtet.

Experimentelle Angaben

Darstellung und Analyse der Verbindungen. Pulverpräparate von $\text{Na}_2\text{MnM}^{\text{III}}\text{F}_7$ ($M^{\text{III}} = \text{V}, \text{Fe}$) erhielten wir durch zweitägiges Tempern von entsprechenden Mischungen der im Vakuum vorgetrockneten binären Fluoride auf 800°C in Platinampullen unter Argonatmosphäre. Zur Züchtung von Einkristallen verwendeten wir Chloridschmelzen ($7\text{NaCl} + \text{MnCl}_2 + 4\text{MnF}_2 + 2\text{MF}_3 \rightarrow 2\text{Na}_2\text{MnMF}_7 + 3\text{NaCl} + 3\text{MnCl}_2$), wie es an anderer Stelle beschrieben ist (8). Dabei wurde die von uns gewählte Höchsttemperatur von 700°C zunächst 5 h aufrechterhalten, bevor mit $5^\circ/\text{h}$ bis auf etwa 350°C abgekühlt wurde. Nach Auflösen des Schmelzkuchens in Wasser blieb die Hauptmenge der gewünschten Verbindung in Form unterschiedlich—bis 30 mm^3 —großer, teilweise gut ausgebildeter Kristalle zurück. Sie waren in beiden Fällen hell flaschenbraun und durchsichtig und zeigten oft würfelförmigen oder hexagonal plättchenförmigen

Habitus. Da mit dem Polarisationsmikroskop optische Einachsigkeit und senkrecht zur Plättchenebene optische Isotropie beobachtet wurde, war ein hexagonales Kristallsystem zu erwarten. Die chemisch-analytische Überprüfung ergab Abwesenheit von Chlor und gut mit den Pulverpräparaten übereinstimmende Fluor-Werte (Na_2MnVF_7 : gef. 46.7% F, ber. 46.69%; $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$: gef. 45.8% F, ber. 45.90%).

Röntgenographische Untersuchung und Datensammlung. Laue- und Präzessionsaufnahmen (Mo-Strahlung) ergaben für die Einkristalle trigonale Symmetrie der Laue-Gruppe $P\bar{3}m$ und die in Tab. I aufgeführten Gitterkonstanten. Die Pulveraufnahmen einerseits der Pulverpräparation und andererseits zerriebener Einkristalle stimmten überein und ließen sich mit den angegebenen Zellparametern vollständig indizieren. Aus den ebenfalls Tab. I zu entnehmenden Dichtewerten ergibt sich ein Zellinhalt von 6 Formeleinheiten.

Auf den Einkristallaufnahmen waren lediglich Reflexe $00l$ für $l \neq 3n$ systematisch ausgelöscht. Die danach möglichen Raumgruppen der Laue-Symmetrie $P\bar{3}m$ sind $P3_121$ und $P3_112$ oder deren Enantiomorphe $P3_21$ und $P3_212$.

Zur vollständigen Strukturbestimmung wurden Intensitätsdaten auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (CAD4, Enraf-Nonius) im $\omega/2\theta$ -scan-Verfahren bei einer scan-Breite von 2° und einer maximalen Meßzeit von 3^m pro Reflex aufgenommen. Die Untergrundmessung erfolgte zu beiden Seiten des Reflexes mit einem Viertel der jeweiligen, von dessen Intensität abhängigen Meßzeit. Die Abmessungen der vorher zu Kugeln geschliffenen Einkristalle sind mit weiteren Angaben über die Meßbedingungen in Tab. I zusammengestellt. Die dort angegebenen Gitterkonstanten wurden mittels Kleinster-Quadrat-Verfeinerung aus 20 (Na_2MnVF_7) bzw. 25 (NaMnFeF_7) im oberen θ -Bereich gemessenen Beugungswinkeln ermittelt. Wie für die Intensitätsmessung wurde dabei

TAB. I

GITTERKONSTANTEN, DICHTEN UND RÖNTGENABSORPTION VON Na₂MnVF₇ UND Na₂MnFeF₇, SOWIE ANZAHL DER AUSGEWERTETEN EINKRISTALL-REFLEXE

		Na ₂ MnFeF ₇		
		Na ₂ MnVF ₇	Röntgenbeugung Neutronenbeugung	
Gitterkonstanten (und Standardabweichung)	a [Å] c [Å]	7.492(2) 18.261(7)	7.488(2) 18.257(6)	
Gemessene Dichte d_{pyk} [g/cm ³]		3.22	3.24	
Röntgengichte d_{RS} [g/cm ³] für $z = 6$		3.197	3.256	
Einkristall-Kugelradius R [cm]		0.0175	0.0162	
μR (μ : linearer Absorpt.-Koeff.)		0.73	0.81	
Meßbereich θ (°) min/max		5/25	3/40	4/38
Begrenzung h, k min/max		-4/7	0/11	0/7
Begrenzung l min/max		-18/18	-16/16 ^a	0/21
Zahl der insgesamt gemessenen Reflexe		3041	2536	568
Zahl der gemittelten, symmetrieunabh. Refl.		620	1367	568
davon Nullreflexe (mit $F_0 \leq 3\sigma_F$)		9	32	0

^a $l = \mp 15$ wurde nicht gemessen.

graphitmonochromatisierte MoK α_1 -Strahlung verwendet.

Die zur Datenreduktion einschließlich Lorentz-Polarisation und Kugelabsorption erforderlichen Rechnungen wurden auf einem Telefunken-Rechner TR 4 durchgeführt (9). Die weiteren Rechnungen erfolgten auf einer Anlage IBM 370/145, wobei neben eigenen Programmen vorwiegend mit denen des X-RAY-9-Systems gerechnet wurde (10, 11).

Neutronenbeugungsmessungen. Von einem größeren, uns von anderer Seite (8) zur Verfügung gestellten Einkristall von Na₂MnFeF₇, wurden am Forschungsreaktor FR 2, Projekt 32, der Kernforschungsanlage Karlsruhe auch die Neutronenbeugungsintensitäten von 568 symmetrieunabhängigen Reflexen gemessen (s. Tab. I). Die Wellenlänge betrug 1.0327 Å, die scan-Breite im $\omega/2\theta$ -scan war variabel. Bei einer konstanten Monitorzählrate von 2×10^5 Impulsen betrug die durchschnittliche Meßzeit etwa 15^m pro Reflex einschließlich Untergrundmessung.

Strukturbestimmung

Nach vergeblichen Versuchen, durch Anwendung direkter Methoden mit dem Programmsystem MULTAN (12) einen Strukturvorschlag zu erhalten, wurden die dreidimensionalen Patterson-Synthesen ausgewertet, die von der Verbindung Na₂MnFeF₇, einerseits mit den Röntgen-, andererseits mit den Neutronendaten zur Verfügung standen.

Die Verteilung der Pattersonmaxima erlaubte, die Wahl unter den genannten in Frage kommenden Raumgruppen auf $P3_121$ (bzw. deren Enantiomorphes $P3_221$) einzuschränken. Die stärksten Maxima traten in der Schicht $uv\frac{1}{2}$ auf, in der wegen der vorliegenden dreizähligen Schraubenachse auch die zu den Abstandsvektoren symmetrieäquivalenter Atome gehörenden Peaks zu erwarten waren. Außerdem traten starke—in der Neutronen-Patterson z.T. negative—Peaks in den Schichthöhen $w = \frac{1}{6}$ und $\frac{1}{2}$ auf. Da im Gegensatz zu dem praktisch gleichen Rönt-

genstreuvermögen von Mangan und Eisen im Falle der Neutronenbeugung Eisen der stärkste Streuer (9.51×10^{-13} cm) ist und Mangan eine negative Streulänge (-3.87×10^{-13} cm) besitzt, gelang es, durch Vergleich der beiden Pattersonsynthesen zwischen den interatomaren Vektoren beider Übergangsmetallatome zu differenzieren. Unterstützt durch den aus Mössbaueruntersuchungen stammenden Hinweis auf zwei verschiedene, aber gleich häufige Eisenlagen (6), konnte so folgende Besetzung der allgemeinen (6c) bzw. speziellen (3a und 3b) Punktlagen in der Raumgruppe $P3_121-D_3^4$, Nr. 152 (13) mit den Übergangsmetallatomen Mangan und Eisen wahrscheinlich gemacht werden:

	x	y	z
Mn(6c)	$\sim \frac{1}{2}$	$\sim \frac{5}{8}$	$\sim \frac{1}{6}$
Fe1(3a)	$\sim \frac{1}{3}$	0	$\frac{1}{3}$
Fe2(3b)	$\sim \frac{1}{3}$	0	$\frac{2}{3}$

Aus den Pattersonsynthesen und Überlegungen zur Abstands- und Ladungsverteilung ergab sich, daß die Natriumionen ebenfalls in den um etwa $c/6$ voneinander getrennten Schichten sitzen sollten, in denen sich die Übergangsmetallionen befinden. So gelangt man zu einer kubisch dichtesten Kationenpackung, wenn man einmal 6 Natriumionen in der Höhe $z = \frac{1}{2}$ über den Manganionen einfügt und zum anderen die restlichen 6 Natriumionen um $x = \frac{1}{2}$ gegen die Eisenionen verschoben:

	x	y	z
Na1(6c)	$\sim \frac{1}{2}$	$\sim \frac{5}{8}$	$\sim \frac{4}{6}$
Na2(3a)	$\sim \frac{5}{8}$	0	$\frac{1}{3}$
Na3(3b)	$\sim \frac{5}{8}$	0	$\frac{2}{3}$

Mit diesem nur die Kationen enthaltenden Strukturmodell ergab eine Kleinste-Quadrate-Verfeinerung (14), die sich auf Skalierungsfaktor und individuelle isotrope Temperaturfaktoren beschränkte, einen konventionellen R-Wert von 0.38 für die 1367 Röntgenreflexe, gegenüber einem Wert von 0.59, der bei statistischer Atomverteilung in azentrischen Strukturen gilt.

Da der zweitstärkste Streuer im Neutronenfall das Fluor (5.65×10^{-13} cm) ist, wurde nunmehr versucht, aus der Neutronen-Patterson Anhaltspunkte für die Anionenlagen zu gewinnen und Fe-F-Vektoren einer postulierten Länge von 1.9 Å zu finden. Die ausgewählten und in wiederholten Differenz-Fouriersynthesen überprüften und z.T. veränderten Fluorlagen entsprachen alle der allgemeinen Position (6c) und ließen sich schließlich mit den Kationenlagen zu einem Modell verfeinern, das im Rahmen von $R = 0.13$ mit der Beobachtung übereinstimmte. Diesem Ergebnis lagen individuelle isotrope Temperaturfaktoren zugrunde und die Atomformfaktoren der neutralen Atome (15), die gegenüber der Rechnung mit den Werten für die Ionen eine deutliche Verbesserung bewirkten.

Eine in diesem Verfeinerungsstadium durchgeführte Inspektion der F_o-F_c -Liste zeigte bei einer Reihe niedrig indizierter starker Reflexe, daß die beobachteten Werte F_o z.T. über 50% gegenüber den berechneten F_c geschwächt waren. Die danach naheliegende Annahme einer Schädigung durch sekundäre Extinktion wurde gestützt durch einen entsprechend positiven Test nach Darwin (16), bei dem das Verhältnis I_c/I_o der Intensitäten von 100 willkürlich ausgewählten Reflexen gegen I_c aufgetragen worden war. Die daraufhin nach der Methode von Zachariasen (17) durchgeführte Extinktionskorrektur, deren Extinktionskoeffizient E_c (0.25×10^{-4}) als zusätzlicher Parameter verfeinert wurde (18), verbesserte den R-Faktor auf 0.09. Die anschließende Verfeinerung unter zusätzlicher Freigabe anisotroper Temperaturfaktoren für alle Atome, resultierte in konventionellen bzw. gewogenen R-Faktoren von $R = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o| = 0.032$ bzw. $R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum wF_o^2]^{1/2} = 0.037$ mit Einheitsgewichten $w = 1$ für alle 1367 Röntgenreflexe. Ohne Berücksichtigung der 32 Nullreflexe erniedrigten sich die Werte auf 0.030 bzw. 0.036.

In Tab. II sind die resultierenden Atomkoordinaten und in Tab. III die anisotropen

TAB. II

ATOMKOORDINATEN (UND STANDARDABWEICHUNGEN) FÜR $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ UND $\text{Na}_2\text{MnVF}_7^a$

Atom, Punktlage	x	y	z
Fe 1/V 1 (3a)	0.3164(1)/0.3177(5) 0.3159(3)	0	$\frac{1}{3}$
Fe 2/V 2 (3b)	0.3362(1)/0.3399(5) 0.3377(2)	0	$\frac{2}{3}$
Mn (6c)	0.4975(1)/0.4957(5) 0.4889(25)	0.8365(1)/0.8377(4) 0.8326(25)	0.1701(1)/0.1698(1) 0.1717(4)
Na 1 (6c)	0.5011(5)/0.5143(15) 0.4983(18)	0.8683(5)/0.8723(10) 0.8686(15)	0.6684(2)/0.6694(3) 0.6687(3)
Na 2 (3a)	0.8488(8)/0.8245(19) 0.8530(24)	0	$\frac{1}{3}$
Na 3 $\frac{1}{3}$ (6c)	0.8587(9)/0.8674(22) 0.8646(29)	0.0374(8)/0.0378(25) 0.0416(22)	0.8371(7)/0.8382(15) 0.8367(14)
F 1 (6c)	0.7614(5)/0.7557(12) 0.7613(5)	0.1989(8)/0.1939(15) 0.1953(9)	0.6039(2)/0.6057(4) 0.6043(2)
F 2 (6c)	0.7963(8)/0.7957(18) 0.7936(11)	0.9378(5)/0.9346(13) 0.9367(5)	0.9466(3)/0.9470(4) 0.9462(2)
F 3 (6c)	0.5590(8)/0.5589(18) 0.5570(11)	0.4234(5)/0.4249(13) 0.4253(5)	0.0538(2)/0.0541(4) 0.0539(2)
F 4 (6c)	0.8077(5)/0.8092(12) 0.8069(5)	0.4295(5)/0.4361(13) 0.4292(5)	0.1899(2)/0.1884(4) 0.1895(2)
F 5 (6c)	0.0683(4)/0.0658(12) 0.0691(4)	0.3716(5)/0.3766(13) 0.3740(5)	0.2709(2)/0.2688(3) 0.2707(1)
F 6 (6c)	0.1928(5)/0.1959(13) 0.1934(5)	0.2433(5)/0.2473(12) 0.2453(5)	0.1433(2)/0.1452(4) 0.1437(2)
F 7 (6c)	0.0490(4)/0.0527(12) 0.0508(5)	0.4294(5)/0.4275(12) 0.4298(4)	0.8756(2)/0.8730(4) 0.8741(1)

^a Jeweils untere Linie. Neutronenbeugungsergebnisse für $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$.

Temperaturfaktoren der Atome zusammengestellt. Gegenüber dem erwähnten Kationenmodell ergab sich nur für Na 2 eine Änderung insofern, als dieses Atom nicht die spezielle Punktlage (3b) einzunehmen scheint, sondern stattdessen unter statistischer Halbbesetzung die allgemeine Position (6c). Für die anderen in speziellen Lagen auftretenden Atome wurde eine derartige Verschiebung nicht beobachtet.

Mit in Tab. II and III aufgenommen wurden die Ergebnisse der Verfeinerung mit den Neutronendaten von $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$. Hier wurde

von den aus der Röntgenanalyse resultierenden Werten ausgegangen und gleich zu Beginn der Extinktionsparameter freigegeben, der schließlich mit $E_c = 0.34 \times 10^{-4}$ resultierte. Die zunächst mit $R = 0.045$ abschließende Verfeinerung zeigte als wesentlichen Unterschied zur Röntgenstruktur lediglich vier- bis sechsmal größere Temperaturfaktoren für Mangan. Aus diesem Grunde wurden in einem weiteren Verfeinerungszyklus auch die Streulängen der Kationen freigegeben. Während sich für Eisen und die Natriumatome Na 1 und Na 3 keine signifikanten Änderungen ergaben, waren

TAB. III

ANISOTROPE TEMPERATURFAKTOREN B_{ij} (\AA^2) DER ATOME IN DER $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ - UND Na_2MnVF_7 -STRUKTUR^a

Atom und Punktlage	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Fe1/V1 (3a)	1.71(4)/1.79(12)	1.27(3)/0.78(11)	0.82(6)/0.20(9)	0.64(2)/0.39(6)	0.02(1)/-0.01(3)	0.05(3)/-0.03(7)
Fe2/V2 (3b)	2.02(6)	1.53(8)	0.77(5)	0.77(4)	0.05(4)	0.10(7)
Mn (6c)	0.91(2)/0.94(10)	0.63(2)/0.60(12)	1.77(6)/0.98(9)	0.31(1)/0.30(6)	0.08(1)/0.05(3)	0.15(2)/0.11(7)
Na1 (6c)	1.10(5)	0.93(7)	2.03(6)	0.47(2)	0.12(4)	0.25(7)
Na1 (6c)	0.88(2)/0.95(6)	0.78(2)/0.94(7)	1.07(4)/1.29(6)	0.38(1)/0.44(6)	-0.03(2)/0.01(5)	-0.11(2)/-0.03(6)
Na2 (3a)	1.42(32)	1.18(27)	1.36(26)	0.59(2.1)	0.16(2.2)	0.12(2.3)
Na3 $\frac{1}{2}$ (6c)	3.81(22)	3.08(18)/1.82(27)	3.91(17)/2.96(20)	1.75(13)/0.70(26)	0.37(10)/0.41(18)	-0.71(11)/-1.07(17)
F1 (6c)	4.37(26)/5.40(54)	4.02(45)	4.17(19)	2.25(27)	0.45(18)	-0.90(20)
F2 (6c)	2.97(40)	5.04(27)/8.74(81)	6.40(37)/5.52(44)	2.52(13)/4.37(41)	0.39(10)/1.21(21)	0.78(20)/2.42(42)
F3 (6c)	4.29(28)/2.73(62)	4.90(68)	4.43(49)	2.45(34)	0.28(23)	0.55(46)
F4 (6c)	5.74(86)	2.96(29)/1.46(100)	1.90(26)/0.48(56)	1.87(27)/0.48(67)	0.74(31)/0.10(49)	0.85(34)/-0.01(68)
F5 (6c)	2.74(15)/2.57(34)	4.06(108)	2.49(61)	2.08(81)	2.43(78)	1.37(78)
F6 (6c)	3.04(12)	3.96(24)/3.57(47)	2.05(23)/1.90(29)	1.08(19)/0.72(40)	-1.39(15)/-1.39(25)	-0.35(22)/-0.99(32)
F7 (6c)	4.32(26)/5.52(58)	3.38(19)	2.09(11)	0.94(17)	-1.31(9)	-0.58(14)
F8 (6c)	5.62(27)	3.24(17)/2.72(35)	2.20(23)/2.51(31)	2.39(20)/2.92(42)	0.74(23)/0.19(37)	1.12(16)/1.09(27)
F9 (6c)	4.79(28)/4.65(55)	3.43(14)	2.13(9)	3.25(20)	0.63(15)	0.92(10)
F10 (6c)	5.29(27)	3.39(18)/3.66(39)	2.27(23)/2.28(31)	2.40(22)/2.32(45)	0.94(25)/1.48(38)	1.41(16)/1.78(29)
F11 (6c)	1.68(13)/2.28(39)	3.69(14)	2.45(13)	2.48(22)	0.76(17)	1.19(10)
F12 (6c)	1.71(13)	3.09(16)/4.07(42)	3.76(24)/2.87(32)	1.71(13)/2.18(34)	-0.36(14)/-0.78(29)	-0.44(15)/-0.80(29)
F13 (6c)	2.33(12)/3.32(38)	3.17(14)	4.18(13)	1.71(12)	-0.25(10)	-0.55(12)
F14 (6c)	2.71(11)	2.79(15)/3.74(39)	2.12(20)/1.81(27)	1.57(12)/2.17(34)	-0.82(13)/-0.54(25)	-0.98(14)/-0.59(27)
F15 (6c)	1.54(13)/1.85(35)	3.20(13)	2.37(8)	1.83(11)	0.91(8)	-1.06(9)
F16 (6c)	1.72(12)	2.84(15)/3.16(34)	3.96(24)/3.37(33)	1.55(12)/1.55(31)	-0.16(14)/-0.43(29)	-0.51(15)/-0.33(28)
F17 (6c)	1.43(11)/2.00(34)	2.92(13)	3.95(12)	1.50(11)	-0.17(10)	-0.33(11)
F18 (6c)	1.74(11)	3.22(15)/4.32(41)	4.63(24)/4.30(36)	1.61(12)/2.22(32)	0.04(15)/-0.05(30)	0.35(15)/0.26(31)
F19 (6c)		3.10(12)	3.57(11)	1.46(10)	0.37(10)	0.67(9)

^a Jeweils untere linie. Neutronenbeugungsergebnisse für $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$.

diese bei Mangan und Na 2 sehr groß. In einem weiteren Schritt wurden daher die Streulängen der erstgenannten Atome wieder mit ihren ursprünglichen Werten festgehalten und neben den Lage- und Temperaturparametern nur noch die Streulängen von Mangan und Na 2 verfeinert.

Am Schluß dieser Prozedur betragen die Zuverlässigkeitswerte $R = 0.031$ bzw. $R_w = 0.035$. Die Streulänge von Mangan hatte sich von -3.87 auf -1.96 , die von Na 2 von 3.62 auf 2.68 geändert. Dieses Ergebnis läßt sich als partielle Mischung von Mangan und Natrium auf den beiden kristallographischen Positionen deuten, obwohl die zu $\text{Mn}_{0.74}\text{Na}_{0.26}$ für (6c) und $\text{Na}_{0.87}\text{Mn}_{0.13}$ für (3a) führende Rechnung nicht mehr ganz mit der ursprünglichen Stöchiometrie in Einklang steht. Die Überprüfung der Röntgenstruktur ergab keine Anzeichen für das Vorliegen einer derartigen gemischten Atomverteilung. Da die mit Röntgen- und Neutronenbeugung untersuchten Proben verschiedenen Einkristallzüchtungen aus verschiedenen Laboratorien entstammten, ist anzunehmen, daß der genannte Effekt in der Neutronenstruktur präparationsbedingt ist.

Die Ergebnisse der Röntgenstrukturverfeinerung der Verbindung Na_2MnVF_7 sind zum Vergleich ebenfalls mit in Tab. II und III wiedergegeben. Die Werte, die ausgehend von den resultierenden $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ -Parametern erhalten wurden, stimmen weitgehend mit denen der Eisenverbindung überein. Auch hier wurde eine Extinktionskorrektur durchgeführt, die sich jedoch als fast vernachlässigbar herausstellte ($E_c = 0.12 \times 10^{-5}$).

Analog zur Röntgenstruktur von $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ gab es auch hier keinen signifikanten Hinweis auf eine gemischte Atomverteilung Mn/Na, wie durch Freigabe der entsprechenden Atom-Multiplier getestet wurde. Die für Na_2MnVF_7 erzielten Zuverlässigkeitsindizes betragen $R = 0.054$ bzw. $R_w = 0.051$ für alle 620 Reflexe ($w = 1$).

Die Wiedergabe der beobachteten und berechneten Strukturparameter in Tab. IV

beschränkt sich auf die Röntgenstruktur von $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$, die mit den meisten Daten und dementsprechend am genauesten bestimmt wurde.

Resultate und Diskussion

$\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ -Struktur und Vergleich mit Weberit und Pyrochlor

Abb. 1 zeigt eine stereographische Darstellung der $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ -Struktur. Die in der Höhe $z = \frac{1}{2}$ der Elementarzelle liegenden Übergangskationen sind mit ihren Oktaedern und denen der Übergangskationen, die in derselben Schicht, sowie in den benachbarten Niveaus ($z = \frac{1}{3}$ bzw. $\frac{2}{3}$) mit diesen verknüpft sind, außerdem in Abb. 2 wiedergegeben. Man erkennt darin, daß die MnF_6 -Oktaeder über Ecken miteinander zu Ketten verknüpft sind, während sich die FeF_6 -Oktaeder nicht mit ihresgleichen in direktem Kontakt befinden. Stattdessen verknüpfen sie einmal (Fe 2) die genannten Mn-Oktaederketten innerhalb derselben (001)-Ebenen zu Schichten. Zum anderen dienen die Eisenionen (Fe 1), die zwischen derartigen Schichten angeordnet sind, zu deren Verknüpfung in der dritten Dimension [001].

Wie in Abb. 2 veranschaulicht, haben beide Sorten von FeF_6 -Oktaedern zwei terminale, nicht verbrückende Liganden. Diese befinden sich für Fe 1 in *cis*, für Fe 2 jedoch in *trans*-Stellung. Diesem stereochemischen und kristallographischen Unterschied, der sich auch in unterschiedlichen Fe-F-Abständen zeigt, ist die beobachtete Mössbauerspektroskopische Differenzierung (6) beider Eisenpositionen zu verdanken.

Schichten der Zusammensetzung $M_1^{II}M^{III}F_{10}^{3-}$ und des aus Abb. 2 ersichtlichen Aufbaus treten auch in der orthorhombischen Weberitstruktur auf (4, 5, 7). Dort trägt jedoch außer dem einen M^{III} -Ion innerhalb der Schichten auch das andere zwischen den Schichten die beiden terminalen Liganden in *trans*-Stellung. Die restlichen vier Liganden dieses Zwischenschicht-Kations M^{III} , die Brückenfunktion haben und zur Verknüpfung

H _k	H _k = 10										H _k = 11													
	K	L	FORS	FCALC	K	L	FORS	FCALC	K	L	FORS	FCALC	K	L	FORS	FCALC	K	L	FORS	FCALC				
5 13	70	63	40	47	196	672	2 14	36	53	23	2 1	219	77	2 7	38	18	230	235	5 13	81	89	3 6	129	131
6 0	1124	40	8	269	274	3 1	3 7	157	197	2 2	5 6	1526	2 9	170	180	3 9	98	93	5 14	91	97	3 9	31	28
6 1	728	76	4	85	156	3 2	3 2	863	657	2 3	641	1226	2 9	170	180	3 9	98	93	5 14	91	97	3 9	31	28
6 2	362	555	4	377	536	3 4	3 4	547	492	2 5	1271	1822	2 10	189	190	4 0	27	27	6 0	22	25	3 10	47	40
6 3	117	118	4	112	119	2 6	2 6	164	166	2 6	277	287	2 13	21	21	116	116	6 2	53	56	3 12	91	99	
6 4	38	36	4	37	264	3 9	3 9	27	264	2 7	112	119	2 4	149	155	184	192	6 3	97	105	4 1	55	54	
6 5	1324	1318	4	14	218	3 7	3 7	27	284	2 8	277	271	2 6	261	261	145	148	6 4	45	47	4 2	114	116	
6 6	433	435	5	271	260	3 9	3 9	377	312	2 11	178	172	2 10	241	241	602	602	6 5	45	47	4 2	114	116	
6 7	106	5 2	3 47	312	2 11	2 11	2 11	338	375	2 11	480	474	3 2	216	216	87	87	4 2	601	602	6 7	16	15	
6 8	29	37	3 3	109	107	3 11	3 11	77	79	2 12	162	158	2 12	319	320	76	72	4 3	84	87	5 2	51	4 5	
6 9	116	72	5 4	276	251	3 12	3 12	117	122	2 13	182	172	2 13	260	254	119	119	4 4	176	172	5 2	10	10	
6 10	43	47	5 5	341	344	3 13	3 13	182	182	3 14	982	980	3 5	709	709	373	373	4 5	119	119	5 2	46	46	
7 0	182	150	5 7	3 4	305	4 1	4 1	773	773	3 15	187	182	3 6	228	228	407	407	4 6	407	407	5 3	53	53	
7 1	108	110	5 8	319	319	4 2	4 2	165	165	3 16	189	181	3 7	188	188	408	408	4 7	408	408	5 4	54	54	
7 2	524	286	5 10	126	127	4 3	4 3	157	157	3 17	262	262	3 10	146	146	412	412	4 8	412	412	5 5	55	55	
7 3	279	283	5 11	194	193	4 4	4 4	167	164	3 18	202	202	3 11	63	63	413	413	4 9	413	413	5 6	56	56	
7 4	143	134	5 12	172	176	4 5	4 5	216	216	3 19	197	192	3 12	126	126	414	414	4 10	414	414	5 7	57	57	
7 5	143	134	5 13	226	215	4 6	4 6	211	211	3 20	197	192	3 13	126	126	415	415	4 11	415	415	5 8	58	58	
7 6	216	216	5 14	128	128	4 7	4 7	211	211	3 21	197	192	3 14	126	126	416	416	4 12	416	416	5 9	59	59	
7 7	237	251	6 1	128	135	4 9	4 9	171	173	3 10	177	181	3 11	78	78	417	417	4 13	417	417	5 10	60	60	
7 8	97	96	6 2	27	264	4 1	4 1	195	11 5	3 11	246	237	3 11	154	154	4 1	57	56	6 1	10	10	5 11	61	61
7 9	193	84	6 3	283	275	4 11	4 11	168	167	3 12	255	253	3 12	219	223	4 2	153	148	6 2	182	178	6 12	62	62
8 0	123	93	6 4	197	197	4 12	4 12	168	167	3 13	313	309	3 13	243	243	4 3	168	168	6 3	182	178	6 13	63	63
8 1	257	253	6 5	61	62	4 13	4 13	137	137	3 14	348	348	3 14	277	277	4 4	214	209	6 4	182	178	6 14	64	64
8 2	19	9	6 6	192	189	4 14	4 14	61	62	4 14	137	137	3 15	348	348	4 5	214	209	6 5	182	178	6 15	65	65
8 3	67	66	6 7	116	118	5 1	5 1	146	141	4 15	255	254	4 1	94	94	4 6	91	86	6 6	182	178	6 16	66	66
8 4	125	10	7 1	151	152	5 2	5 2	317	311	4 16	142	142	4 2	134	140	4 7	92	81	6 7	182	178	6 17	67	67
8 5	138	517	6 8	162	162	5 3	5 3	235	235	4 17	142	142	4 3	134	140	4 8	92	81	6 8	182	178	6 18	68	68
8 6	52	44	6 9	168	168	5 4	5 4	260	260	4 18	142	142	4 4	134	140	4 9	92	81	6 9	182	178	6 19	69	69
8 7	505	505	6 10	189	181	5 5	5 5	218	211	4 19	142	142	4 5	134	140	4 10	92	81	6 10	182	178	6 20	70	70
8 8	188	90	6 11	97	11	5 6	5 6	241	235	4 20	142	142	4 6	134	140	4 11	92	81	6 11	182	178	6 21	71	71
8 9	123	93	6 12	168	168	5 7	5 7	262	262	4 21	142	142	4 7	134	140	4 12	92	81	6 12	182	178	6 22	72	72
8 10	96	78	7 1	177	179	5 8	5 8	283	283	4 22	142	142	4 8	134	140	4 13	92	81	6 13	182	178	6 23	73	73
8 11	374	374	7 2	111	111	5 9	5 9	302	302	4 23	142	142	4 9	134	140	4 14	92	81	6 14	182	178	6 24	74	74
8 12	125	125	7 3	127	127	5 10	5 10	323	323	4 24	142	142	4 10	134	140	4 15	92	81	6 15	182	178	6 25	75	75
8 13	67	67	7 4	181	177	5 11	5 11	344	344	4 25	142	142	4 11	134	140	4 16	92	81	6 16	182	178	6 26	76	76
8 14	154	149	7 5	302	311	5 12	5 12	365	365	4 26	142	142	4 12	134	140	4 17	92	81	6 17	182	178	6 27	77	77
8 15	87	99	7 6	81	81	5 13	5 13	386	386	4 27	142	142	4 13	134	140	4 18	92	81	6 18	182	178	6 28	78	78
8 16	45	62	7 7	134	136	5 14	5 14	407	407	4 28	142	142	4 14	134	140	4 19	92	81	6 19	182	178	6 29	79	79
8 17	129	129	7 8	146	146	5 15	5 15	428	428	4 29	142	142	4 15	134	140	4 20	92	81	6 20	182	178	6 30	80	80
8 18	32	36	7 9	167	168	5 16	5 16	449	449	4 30	142	142	4 16	134	140	4 21	92	81	6 21	182	178	6 31	81	81
8 19	117	125	7 10	186	186	5 17	5 17	470	470	4 31	142	142	4 17	134	140	4 22	92	81	6 22	182	178	6 32	82	82
8 20	57	58	7 11	192	192	5 18	5 18	491	491	4 32	142	142	4 18	134	140	4 23	92	81	6 23	182	178	6 33	83	83
8 21	133	133	8 1	213	213	5 19	5 19	512	512	4 33	142	142	4 19	134	140	4 24	92	81	6 24	182	178	6 34	84	84
8 22	116	123	8 2	176	176	5 20	5 20	533	533	4 34	142	142	4 20	134	140	4 25	92	81	6 25	182	178	6 35	85	85
8 23	19	19	8 3	131	131	5 21	5 21	554	554	4 35	142	142	4 21	134	140	4 26	92	81	6 26	182	178	6 36	86	86
8 24	52	57	8 4	126	127	5 22	5 22	575	575	4 36	142	142	4 22	134	140	4 27	92	81	6 27	182	178	6 37	87	87
8 25	503	503	8 5	146	146	5 23	5 23	596	596	4 37	142	142	4 23	134	140	4 28	92	81	6 28	182	178	6 38	88	88
8 26	109	113	8 6	158	158	5 24	5 24	617	617	4 38	142	142	4 24	134	140	4 29	92	81	6 29	182	178	6 39	89	89
8 27	408	408	8 7	128	128	5 25	5 25	638	638	4 39	142	142	4 25	134	140	4 30	92	81	6 30	182	178	6 40	90	90
8 28	29	4	8 8	111	111	5 26	5 26	659	659	4 40	142	142	4 26	134	140	4 31	92	81	6 31	182	178	6 41	91	91
8 29	45	45	8 9	123	123	5 27	5 27	680	680	4 41	142	142	4 27	134	140	4 32	92	81	6 32	182	178	6 42	92	92
8 30	10	10	8 10	135	135	5 28	5 28	701	701	4 42	142	142	4 28	134	140	4 33	92	81	6 33	182	178	6 43	93	93
8 31	57	57	8 11	147	147	5 29	5 29	722	722	4 43	142	142	4 29	134	140	4 34	92	81	6 34	182	178	6 44	94	94
8 32	10	10	8 12	159	159	5 30	5 30	743	743	4 44	142	142	4 30	134	140	4 35	92	81	6 35	182	178	6 45	95	95
8 33	503	503	8 13	171	171	5 31	5 31	764	764	4 45	142	142	4 31	134	140	4 36	92	81	6 36	182	178	6 46	96	96
8 34	109	113	8 14	183	183	5 32	5 32	785	785	4 46	142	142	4 32	134	140	4 37	92	81	6 37	182	178	6 47	97	97
8 35	408	408	8 15	128	128	5 33	5 33	806	806	4 47	142	142	4 33	134	140	4 38	92	81	6 38	182	178	6 48	98	98
8 36	29	4	8 16	140	140	5 34	5 34	827	827	4 48	142	142	4 34	134	140	4 39	92	81	6 39	182	178	6 49	99	99
8 37	45	45	8 17	152	152	5 35																		

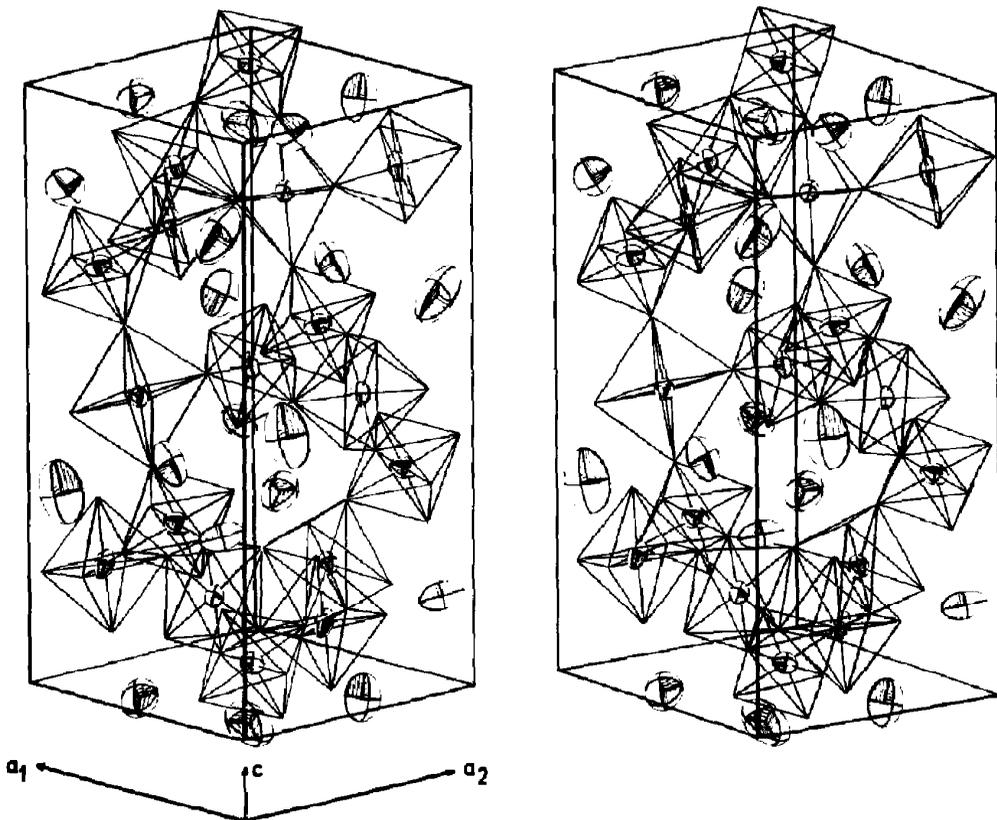


ABB. 1. Stereobild der $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ -Struktur. Die Kationen sind in Form ihrer thermischen Schwingungsellipsoide (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) dargestellt.

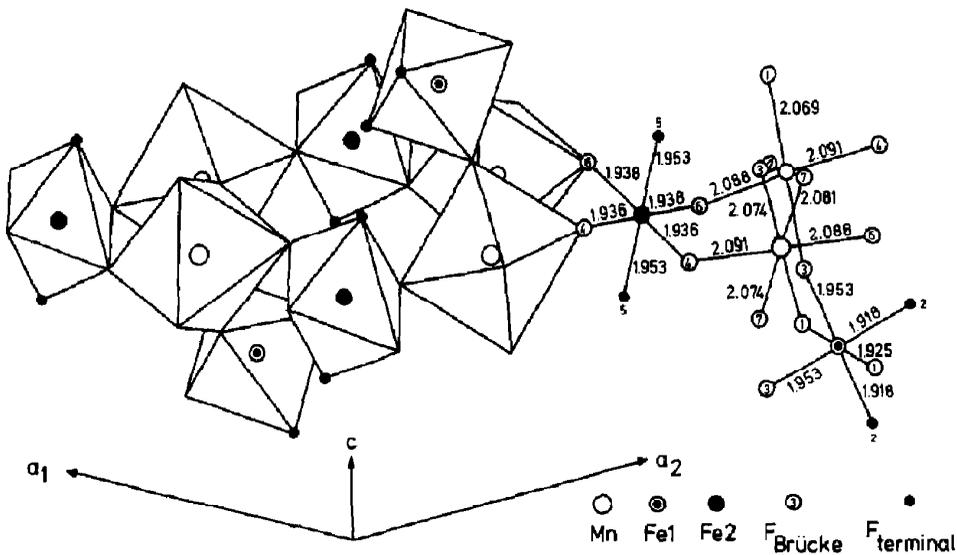


ABB. 2. Ausschnitt aus dem Oktaedernetz der $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ -Struktur: $\text{Mn}_2\text{FeF}_{10}^{2-}$ -Schicht mit verknüpfenden Zwischenschicht-Oktaedern $\text{FeF}_{4/2}\text{F}_2^{2-}$ (um Fe1).

der M^{II} -Oktaederketten benachbarter Schichten dienen, liegen daher an gegenüberliegenden parallelen Kanten des Oktaeders. Dementsprechend laufen auch alle M^{II} -Oktaederketten in den Weberiten parallel (und zwar in Richtung [100] der orthorhombischen Struktur). In der $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ -Struktur liegen wegen der *cis*-Stellung der terminalen Liganden des Zwischenschicht-Kations Fe I dessen verbrückende Liganden an 60 bzw. 120° gegeneinander verdrehten Kanten des Oktaeders. Derselbe Winkel tritt daher zwischen den Mn-Oktaederketten in benachbarten Schichten auf, in Übereinstimmung mit dem Vorliegen einer dreizähligen Schraubenachse. Abb. 3 veranschaulicht diesen Hauptunterschied zwischen Weberit- und $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ -Struktur, der nur in der unterschiedlichen Verknüpfung und Orientierung von sonst analogen $M_2^{\text{II}}M^{\text{III}}F_{10}^{3-}$ -Schichten besteht. Es sei hier nur wiederholt, daß ähnliche Oktaederschichten einerseits in den hexagonalen Wolframbronzen und andererseits in den Pyrochloren vorliegen (4). In diesen Raumnetzstrukturen haben jedoch alle Liganden Brückenfunktion und werden zur

Verknüpfung der Schichten, die in beiden Typen wiederum unterschiedlich erfolgt, herangezogen.

Die Verwandtschaft der $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ -Struktur mit den Weberiten auf der einen und den Pyrochloren auf der anderen Seite geht auch aus Abb. 4 hervor. Sie zeigt die—für Weberit und $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ idealisierten—Kationengitter in analogen Aufstellungen, die der $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ -Zelle entsprechen. Für den mit $a_{\text{kub}} = 10.25 \text{ \AA}$ kubischen Pyrochlor $\text{NaCdNi}_2\text{F}_7$ (2) z.B. sind die Abmessungen einer solchen Zelle $a_{\text{hex}} = a_{\text{kub}}/2^{1/2} = 7.248 \text{ \AA}$, $c_{\text{hex}} = a_{\text{kub}} \cdot 3^{1/2} = 17.45 \text{ \AA}$. Für den Weberit $\text{Na}_2\text{NiFeF}_7$ (7) ergeben sich aus der in Abb. 4 mit eingezeichneten Orientierung der orthorhombischen Zelle ($a_{\text{rh}} = 7.245$, $b_{\text{rh}} = 10.320$, $c_{\text{rh}} = 7.458 \text{ \AA}$) entsprechende Werte zu $a_{\text{hex}} = a_{\text{rh}} = 7.245 \text{ \AA}$ bzw. $r_{\{111\}}/2 = 7.325 \text{ \AA}$ (mit einem Winkel von 119.6° statt 120° zwischen orthorhombischer *a*-Achse und Raumdiagonale *r*) und $c_{\text{hex}} \cong 3 d_{\{011\}} = 18.135 \text{ \AA}$. In allen drei Strukturen liegen die Kationen in Schichten parallel (001), die im Abstand von $c_{\text{hex}}/6 \approx 3 \text{ \AA}$ aufeinander folgen. Die Atomanordnung in ihnen entspricht der

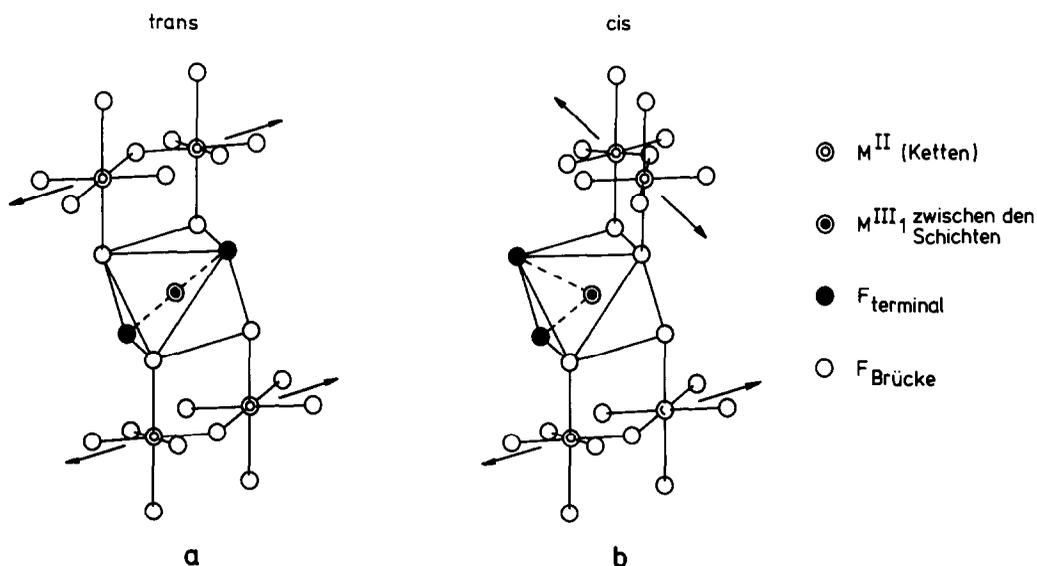


ABB. 3. Schematische Darstellung der Verknüpfung benachbarter $M_2^{\text{II}}M^{\text{III}}F_{10}^{3-}$ -Schichten über die Zwischenschicht-Oktaeder $M^{\text{III}}F_4/2F_7/2$ mit (a) *trans*-terminalen Liganden in der Weberitstruktur; (b) *cis*-terminalen Liganden in der $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ -Struktur.

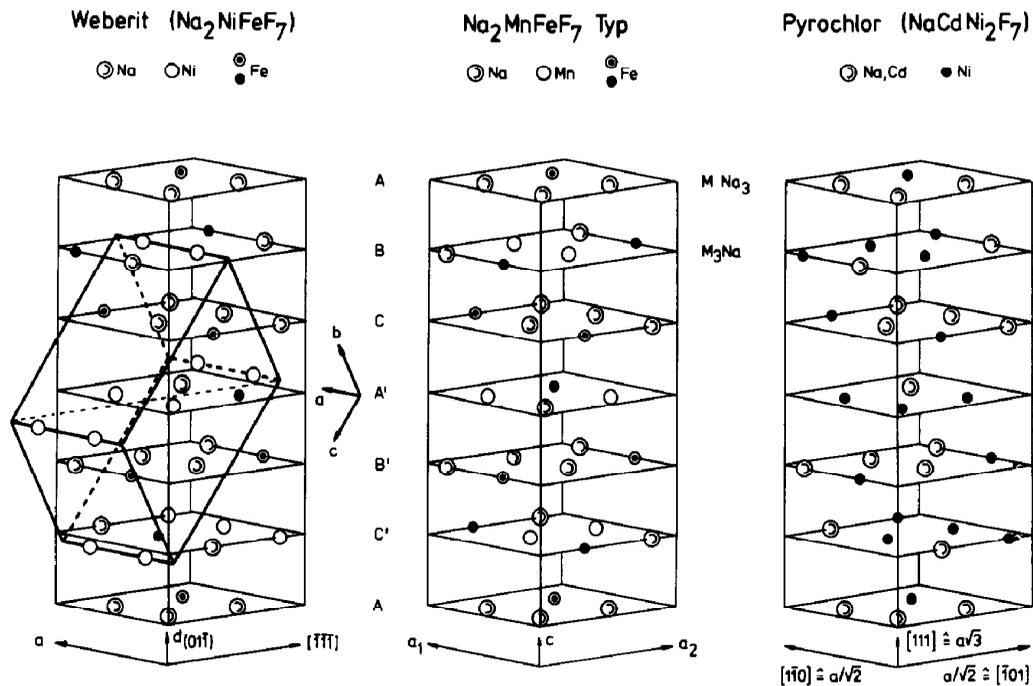


ABB. 4. Vergleich der Kationengitter von $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$, Weberit- und Pyrochlorstruktur in analogen Aufstellungen.

Sequenz ABC einer kubisch dichtesten Packung, wenn man von der Verschiedenheit der Kationen absieht. Differenziert man zwischen den Alkaliionen Na (inclusiv Cd im Falle des Pyrochlores) auf der einen Seite und den Übergangsmetallionen (M) auf der anderen, wechseln jeweils Schichten der Zusammensetzungen $M\text{Na}_3$ und $M_3\text{Na}$ einander ab. Daher muß sich die genannte Sequenz—wegen der veränderten Zusammensetzung nunmehr mit $A'B'C'$ bezeichnet—wiederholen, bevor Identität eintreten kann.

Die alkalireichen Schichten $M\text{Na}_3$ (A , C , B' in Abb. 4) haben in allen drei Strukturtypen die gleiche Anordnung. Dies gilt unter Vernachlässigung der Differenzierung Ni/Fe auch für die alkaliarmeren Schichten $M_3\text{Na}$ (B , A' , C') von Weberit- und Pyrochlorstruktur. Von diesen beiden verschieden ist jedoch die Atomanordnung in den alkaliarmeren Schichten der $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ -Struktur. Sie entspricht im Vergleich zum Pyrochlor einer Translation um $a/2$ abwechselnd in den verschiedenen Schichten in den Richtungen $[100]$, $[110]$ und

$[010]$. Der zusätzliche Unterschied zum Weberit mit seinen parallelen M^{II} -Ketten ergibt sich aus der schon erwähnten wechselnden Orientierung dieser Ketten im $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$, die der dreizähligen Schraubenachse folgt.

Diskussion der Abstände

Tab. 5 bringt eine Zusammenstellung der wichtigsten interatomaren Abstände und Winkel in den Verbindungen $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ und Na_2MnVF_7 . Da die mit in Tab. 5 aufgenommenen Ergebnisse der Neutronenuntersuchung an der Eisenverbindung im Rahmen der Standardabweichungen praktisch durchweg mit den Röntgenresultaten übereinstimmen, kann sich die Diskussion auf die Röntgenangaben beschränken. Im wesentlichen besteht auch Übereinstimmung zwischen den interatomaren Abständen in der Eisen- und der Vanadiumverbindung, so daß die letztgenannte—für die auch kaum Vergleichsdaten anderer Vanadiumverbindungen

zur Verfügung stehen—weniger ausführlich zu erörtern ist.

Die Mn–F–Abstände in $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ (Na_2MnVF_7) schwanken nur wenig um einen Mittelwert von 2.080 Å (2.074 Å), der noch etwa der Größe im KMnF_3 (2.093 Å) (19) entspricht, aber deutlich kleiner ist als im MnF_2 (2.12 Å) (20). Eine Verzerrung der Oktaeder zeigt sich in den Abweichungen von den zentralen 90° -Winkeln, die bis annähernd 10° ausmachen. Die Brückenwinkel Mn–F–Mn in den mehrfach erwähnten Oktaederketten betragen 128.8° (Na_2MnVF_7 : 130.5°) und sind damit die kleinsten Winkel der Oktaederverknüpfung in diesen Strukturen, kleiner noch, als für Ni–F–Ni ($131.9/136.3^\circ$) im Weberit $\text{Na}_2\text{NiFeF}_7$ beobachtet (7). Die Verbrückungen der Mn^{II} -Ketten mit den M^{III} -Ionen erfolgen unter etwas größeren Winkeln Mn–F–Fe(V) bis 144.8° (142.6°), die in der Nähe des für die Pyrochlore typischen Brückenwinkels von 141° liegen (21).

Die Oktaeder um die M^{III} -Ionen sind weniger als beim Mangan in Bezug auf die Winkel—Variationsbreite F– M^{III} –F etwa $90 \pm 5^\circ$ —aber etwas deutlicher hinsichtlich der M^{III} –F–Abstände verzerrt. Beim Ion FeI, das sich zwischen den $\text{Mn}_2\text{FeF}_{10}^{3-}$ -Schichten befindet, ist dies ausgeprägter der Fall als bei Fe2 innerhalb der Schichten. Die kürzesten Abstände, $\text{FeI}-\text{F}_t = 1.918$ Å, treten zu den cis-ständigen terminalen (t) Liganden auf. Im Vergleich dazu beträgt der mittlere Abstand zu den brückenbildenden (b) Fluoridionen $\text{FeI}-\text{F}_b = 1.939$ Å. Praktisch derselbe mittlere Wert wird bei den Brückenliganden des zweiten Eisenions mit $\text{Fe2}-\text{F}_b = 1.937$ Å beobachtet. Jedoch befinden sich in Umkehrung der Verhältnisse von FeI die hier trans-ständigen terminalen Liganden in einem größeren Abstand, $\text{Fe2}-\text{F}_t = 1.953$ Å. Obwohl bei der Vanadiumverbindung diese Anomalie nicht beobachtet wird, sondern in beiden Oktaedern die kürzesten Abstände $\text{V1}-\text{F}_t = 1.904$ Å bzw. $\text{V2}-\text{F}_t = 1.914$ Å bei den terminalen Liganden auftreten, während die verbrückenden mit Mittelwerten von $\text{V1}-\text{F}_b =$

1.939 Å bzw. $\text{V2}-\text{F}_b = 1.944$ Å erwartungsgemäß weiter entfernt sind (und zwar um einen Betrag von $2-3\sigma$), ist der Effekt bei $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ sicher reell. Er wird nicht nur durch die Neutronenbeugungsergebnisse bestätigt ($\text{Fe1}-\text{F}_t = 1.914$ Å bzw. $\text{Fe2}-\text{F}_t = 1.951$ Å, $\text{Fe1}-\text{F}_b = \text{Fe2}-\text{F}_b = 1.934$ Å), sondern auch durch den analogen Befund beim Weberit $\text{Na}_2\text{NiFeF}_7$ unterstützt. In dieser Verbindung ist der gemittelte Abstand der trans-ständigen terminalen Liganden mit $\text{Fe}-\text{F}_t = 1.946$ Å ebenfalls größer als $\text{Fe}-\text{F}_b = 1.927$ Å zu den Brückenionen (7).

In den vergleichbaren Schichtstrukturen der Verbindungen $A\text{FeF}_4$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$), in denen das Eisen wegen der zweidimensionalen Oktaederverknüpfung wie in der Weberit- und z.T. $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ -Struktur zwei terminale *trans*-Liganden besitzt, sind die Abstände jedoch ausgeprägt zugunsten einer Verkürzung bei den endständigen Anionen aufgespalten ($\text{Fe}-\text{F}_t \approx 1.85$ Å, $\text{Fe}-\text{F}_b \approx 1.95$ Å) (22, 23). Für die Umkehrung dieser Verhältnisse bei $\text{Na}_2\text{NiFeF}_7$ und $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ müssen neben veränderten Kontrapolarisationseinflüssen—kleinere (Na^+) bzw. niedriger geladene (Ni^{2+} , Mn^{2+}) Gegenionen (7)—vielleicht auch Packungseffekte verantwortlich gemacht werden. Es ist allerdings schwer verständlich, warum in der isostrukturellen Verbindung mit dem im Vergleich zu Fe^{3+} gleich großen V^{3+} dann andere Gegebenheiten herrschen sollten.

Die Mittelwerte $\text{Fe1}-\text{F} = 1.932$ Å und $\text{Fe2}-\text{F} = 1.942$ Å in $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ stimmen gut mit $\text{Fe}-\text{F} = 1.933$ Å in $\text{Na}_2\text{NiFeF}_7$ (7), 1.932 Å in $\text{Rb}_2\text{NaFeF}_6$ (24) und 1.95 Å in $\text{Cs}_3\text{Fe}_2\text{F}_9$ (25) überein, sind aber etwas größer als in den genannten Schichtstrukturen $A\text{FeF}_4$ mit $\text{Fe}-\text{F} = 1.910/1.918/1.928$ Å für $A = \text{K}/\text{Rb}/\text{Cs}$ (23). Mit den Summen der tabellierten Radien (26) sind die aufgeführten Abstände am besten in Einklang zu bringen, wenn man statt $r_{\text{F}} = 1.33$ Å (KZ6) den für KZ2 angegebenen Fluoridionen-radius von $r_{\text{F}} = 1.28_5$ Å verwendet. Dies führt zu einem Abstand von $\text{Fe}-\text{F} = 1.930$ Å. Die in beiden

TAB. V
 INTERATOMARE ABSTÄNDE UND WINKEL IN $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ UND Na_2MnVF_7

	$\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$			Na_2MnVF_7		
	Röntgen	Neutronen	Na_2MnVF_7	Röntgen	Neutronen	Na_2MnVF_7
Mn-F1	2.069(4)	2.117(10)	2.091(7)	F1-Mn-F4	85.3(2)	86.1(4)
-F3	2.074(4)	2.036(9)	2.071(7)	-F6	91.2(2)	88.1(6)
-F4	2.091(4)	2.039(14)	2.076(10)	-F7	83.1(1)	82.7(4)
-F6	2.088(3)	2.134(15)	2.077(10)	-F7	93.0(1)	91.3(8)
-F7	2.074(4)	2.066(22)	2.056(10)	F3-Mn-F4	95.9(2)	98.8(6)
-F7'	2.081(3)	2.071(21)	2.061(11)	-F6	87.6(2)	87.0(5)
Mn-F _{Mittel}	2.080	2.077	2.074	-F7	99.8(2)	99.8(9)
F-F _{Min}	2.749(5)	2.769(5)	2.782(13)	-F7	84.1(2)	86.0(5)
MnF ₆ : F-F _{Mittel}	2.937	2.932	2.930	F4-Mn-F7	95.3(1)	96.3(7)
Fe(V)1-F2 _{term}	1.918(4)	1.914(4)	1.904(9)	-F7	84.4(1)	86.0(7)
-F1	1.925(3)	1.922(3)	1.937(7)	F6-Mn-F7	94.9(1)	92.9(6)
-F3	1.953(4)	1.946(4)	1.941(9)	-F7	85.1(1)	84.2(7)
Fe(V)1-F _{Mittel}	1.932	1.927	1.927	F1-Mn-F3	177.0(1)	174.6(10)
Fe(V)2-F5 _{term}	1.953(3)	1.952(2)	1.914(6)	F4-Mn-F6	176.5(1)	174.2(5)
-F4	1.936(4)	1.930(5)	1.937(12)	F7-Mn-F7	176.1(1)	173.5(7)
-F6	1.938(4)	1.937(5)	1.951(12)	F1-Fe(V)1-F2	95.0(2)	94.8(3)
Fe(V)2-F _{Mittel}	1.942	1.940	1.934	-F2	85.6(2)	84.8(2)
F-F _{Min}	2.611(6)	2.587(6)	2.576(13)	-F3	93.3(2)	93.3(2)
Fe(V)F ₆ : F-F _{Mittel}	2.738	2.733	2.729	-F3	86.1(2)	87.1(3)
Na1-F5	2.272(5)	2.289(14)	2.276(13)	F2-Fe(V)1-F2	88.5(3)	89.8(4)
-F5'	2.421(6)	2.396(14)	2.436(15)	-F3	93.3(2)	93.1(3)
-F2	2.505(7)	2.512(13)	2.434(16)	Fe-Fe(V)1-F3	84.9(3)	84.1(4)
-F1	2.547(5)	2.535(9)	2.464(10)	F1-Fe(V)1-F1	179.2(4)	179.4(4)
-F4	2.635(5)	2.634(7)	2.653(9)	F2-Fe(V)1-F3	177.9(3)	176.7(4)
-F7	2.658(5)	2.675(9)	2.758(11)	F4-Fe(V)2-F4	85.7(2)	86.3(2)
-F3	2.704(6)	2.717(11)	2.795(14)	-F5	93.6(1)	93.2(1)
-F1'	3.028(6)	3.042(11)	3.037(13)	-F5	85.9(2)	86.2(2)
Na1-F _{Mittel}	2.596	2.600	2.607	-F6	94.1(1)	93.8(1)
Na2-F2	2.514(7)	2.506(16)	2.675(16)	F5-Fe(V)2-F6	94.1(2)	93.8(2)
-F5	2.678(3)	2.690(3)	2.742(8)	-F6	86.3(1)	86.7(1)
-F6	2.683(4)	2.701(5)	2.695(7)	-F6	86.3(1)	87.5(4)
-F3	2.867(7)	2.888(17)	2.712(16)	F6-Fe(V)2-F6	86.0(2)	86.1(2)

Na2-F _{Mittel}	2.685	2.696	2.706	F5-Fe(V)2-F5	179.4(2)	179.2(3)	178.3(7)
Na3-F2	{ 2.102(12)	{ 2.083(25)	{ 2.102(28)	F4-Fe(V)2-F6	179.9(1)	179.9(1)	179.1(3)
	{ 2.146(13)	{ 2.168(26)	{ 2.178(29)				
-F6	{ 2.535(7)	{ 2.506(21)	{ 2.495(18)	Fe(V)1-F1-Mn	144.8(2)	144.8(6)	142.6(4)
	{ 2.785(8)	{ 2.793(24)	{ 2.759(23)	-F3-Mn	135.3(2)	135.4(7)	135.5(5)
-F4	{ 2.584(9)	{ 2.596(24)	{ 2.592(23)	Fe(V)2-F4-Mn	136.2(2)	136.4(5)	136.1(4)
	{ 2.829(7)	{ 2.793(24)	{ 2.842(17)	-F6-Mn	137.5(2)	138.3(5)	138.8(9)
-F7	{ 2.638(7)	{ 2.599(16)	{ 2.608(19)	Mn-F7-Mn	128.8(2)	130.1(1)	130.5(4)
	{ 3.142(7)	{ 3.171(15)	{ 3.128(19)	F5-Na1-F5	175.7(2)	175.7(4)	174.4(4)
Na3-F _{Mittel}	2.595	2.589	2.588	F2-Na3-F2	165.5(3)	162.9(8)	163.9(8)

Manganverbindungen $\text{Na}_2\text{MnM}^{\text{III}}\text{F}_7$ beobachteten Mn-F-Abstände bleiben aber auch noch hinter der analog berechneten Radiensumme Mn-F = 2.11, Å zurück.

In der $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ -Struktur treten drei kristallographisch verschiedene Natriumpositionen auf: zwei zwischen den $\text{Mn}_2\text{FeF}_{10}^{3-}$ -Schichten (Na1, Na2) und eine in dieser Schicht (Na3). In allen drei Fällen beträgt die Koordinationszahl für Natrium 8.

Für Na2 kann das Koordinationspolyeder als stark verzerrter Würfel angesprochen werden. Die Abstände schwanken hier bei $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ stärker als bei Na_2MnVF_7 (Werte in Klammern), und zwar im Bereich Na2-F = 2.514–2.867 Å (2.675–2.742 Å) um einen Mittelwert von 2.685 Å (2.706 Å). Die deutliche Überschreitung der Radiensumme $r_{\text{Na}}(\text{KZ}8) + r_{\text{F}}(\text{KZ}6) = 2.51$ Å (26) ist gut mit der Tatsache vereinbar, daß Na2 in beiden Verbindungen die größten Temperaturfaktoren von allen Atomen zeigt (s. Tab. III).

Die Koordinationspolyeder von Na1 and Na3 stellen verzerrte hexagonale Bipyramiden dar, in deren gewellter Basisfläche jeweils ein besonders großer Abstand von knapp über 3 Å vorkommt. Trotzdem sind die resultierenden Mittelwerte für die acht Abstände, die für beide Verbindungen und beide Natrium innerhalb der Standardabweichung gleich sind und Na-F = 2.60 Å betragen, kleiner als bei Na2. Dies ist eine Folge der kurzen achsialen (a) Abstände von $\text{Na1-F}_a = 2.272/2.421$ Å (2.276/2.436 Å) und besonders extrem $\text{Na3-F}_a = 2.102/2.146$ Å (2.102/2.178 Å). Vergleichbare Werte wurden mit Na-F_a = 2.160/2.268 Å für die analoge Koordination des einen Natriumions im Weberit $\text{Na}_2\text{NiFeF}_7$ beobachtet (7).

Typisch sind derartig kurze F-Na-F-Achsen für die gewellt hexagonal bipyramidale Achterkoordination in den Pyrochloren, z.B. $\text{NaCdNi}_2\text{F}_7$ mit Na/Cd-F = 2.20 Å (2, 21). Die oben aufgeführte Unterschreitung dieses Wertes stellt allerdings ein neues Extrem dar. Jedoch sind für die β - $\text{Na}_2\text{Ta}_2\text{O}_3\text{F}_2$ -Struktur, die eine Mischung von

Pyrochlor- und Weberit-Elementen darstellt, kürzlich ebenfalls Werte bis herab zu Na–O/F = 2.136 Å in analoger Koordination berichtet worden (27).

Während die erwähnten kurzen F–Na–F-Achsen in den Pyrochloren und praktisch auch im Weberit $\text{Na}_2\text{NiFeF}_7$ linear sind, treten in der Struktur von $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ Abweichungen von der Linearität auf, die etwa 5° (Na1) bzw. 15° (Na3) betragen. Wie im Weberit sind es jedoch auch hier die terminalen Fluorliganden der beiden FeF_6 -Oktaeder, die mit dem Gegenion Natrium die genannten kurzen Bindungen eingehen. Im Falle von Na3 zeigt sich besonders deutlich, daß in den entsprechenden Richtungen auch die kleinsten Temperaturschwingungen (B_{33}) auftreten, die bei den Natriumionen in $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ bzw. Na_2MnVF_7 überhaupt beobachtet wurden (s. Tab. III). Eine plausible Erklärung für die bei Na3 festgestellte Auslenkung von der speziellen Punktlage (3b), die in γ -Richtung etwa 15 bis 45 mal größer als die Standardabweichung σ , ist, fehlt uns allerdings. Die Besetzung der speziellen Lage (3b) anstelle einer der beiden nahe benachbarten Positionen, die durch die allgemeine Lage (6c) beschrieben werden, würde—unter Beibehaltung des x -Parameters—den mittleren Abstand Na–F kaum verändern. Im wesentlichen wären dann die in Tab. V angegebenen aufgespaltenen Abstandspaare durch ihren Mittelwert zu ersetzen. Insbesondere tritt so keine Veränderung des (gemittelten) kleinsten Abstandes $\text{Na3–F}_a = 2.124 \text{ \AA}$ (Na_2MnVF_7 ; 2.140 Å) ein.

Isostrukturelle Verbindungen

Die beschriebene $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ -Struktur, die auch für die Vanadiumverbindung im einzelnen belegt ist, tritt zweifellos noch bei anderen Ionenkombinationen, insbesondere mit Mangan, auf. Anhand von Pulveraufnahmen konnten wir eine entsprechende Phase bei $\text{Na}_2\text{MnGaF}_7$ ($a = 7.395(1)$, $c = 18.110(4) \text{ \AA}$) nachweisen. Rein konnten wir sie dort jedoch nicht erhalten; eine stets begleitende und bei

Darstellungstemperaturen oberhalb von 600°C allein auftretende zweite Phase konnte noch nicht im Einzelnen untersucht werden. Auch die von uns synthetisierten Eisen(II)-Verbindungen $\text{Na}_2\text{FeFeF}_7$ ($a = 7.431(2)$, $c = 18.258(6) \text{ \AA}$) und Na_2FeVF_7 ($a = 7.436(1)$, $c = 18.262(5) \text{ \AA}$) kristallisieren nach Pulveraufnahmen in der $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ -Struktur. Hier konnten begleitende Fremdphasen jedoch als Weberite identifiziert werden, die z.T. schon beschrieben sind (3).

Die genannten Beobachtungen lassen vermuten, daß die Vergrößerung des M^{II} -Ions ($r_{\text{Fe}} = 0.78$, $r_{\text{Mn}} = 0.83 \text{ \AA}$) (26) die $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ -Struktur im Vergleich zu der des Weberits begünstigt. Wie Versuche zeigten, geht dies jedoch nicht soweit, daß auch noch mit Cadmium ($r_{\text{Cd}} = 0.95 \text{ \AA}$) Verbindungen $\text{Na}_2\text{CdM}^{III}\text{F}_7$ mit $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ -Struktur gebildet würden. Angesichts der mit Neutronenbeugung erhaltenen Hinweise auf eine teilweise Mn/Na-Mischung erscheint es nicht ausgeschlossen, daß die Tieftemperaturform des Chioliths, $\alpha\text{-Na}_5\text{Fe}_3\text{F}_{14}$, als Substitutionsstruktur im Sinne von $2\text{Mn}^{II} \cong \text{Na}^I\text{Fe}^{III}$ in $\text{Na}_4(\text{NaFe})\text{Fe}_2\text{F}_{14} \cong 2\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ aufzufassen ist. Die angegebenen monoklinen Gitterkonstanten ($\beta \approx 90^\circ$) dieser als pseudotrigonal bezeichneten Verbindung (28, 29) stehen in auffälliger Beziehung zur $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ -Zelle (in orthohexagonaler Aufstellung): $a/4 = 18.31 \text{ \AA}$ ($c = 18.26$), $b = 7.46 \text{ \AA}$ ($a = 7.49$), $c = 12.72 \text{ \AA}$ ($a(3)^{1/2} = 12.97$). Neben dieser offenen speziellen Frage ist allgemein noch völlig ungeklärt, warum Fluoride $\text{Na}_2M^{II}M^{III}\text{F}_7$ nie in der Pyrochlorstruktur kristallisieren, die doch in Form der Verbindungen vom RbNiCrF_6 -Typ (21, 30) so vielfach variierende Kationen in ihrem Oktaedernetz adaptieren kann.

Dank

Den Herren Dr. A. Tressaud und J. M. Dance (Bordeaux), danken wir für wertvolle Diskussionen und die Überlassung von Einkristallen für die Neutronenuntersuchung. Herrn Dr. G. Heger und der Gesellschaft für Kernforschung (Karlsruhe) sind wir für die uns

eingeringten Möglichkeiten dankbar, am FR2-Reaktor Neutronenbeugungsmessungen durchzuführen. Für Unterstützung durch Sachmittel gilt unser Dank der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie.

Literatur

1. J. CHASSAING, *C. R. Acad. Sci. C* **268**, 2188 (1969).
2. R. HÄNSLER UND W. RÜDORFF, *Z. Naturforsch. B* **25**, 1306 (1970).
3. R. COSIER, A. WISE, A. TRESSAUD, J. GRANNEC, R. OLAZUAGA, UND J. PORTIER, *C. R. Acad. Sci. C* **271**, 142 (1970).
4. A. TRESSAUD, J. M. DANCE, J. PORTIER, UND P. HAGENMULLER, *Mater. Res. Bull.* **9**, 1219 (1974).
5. A. BYSTROM, *Ark. Kemi Mineral. Geol. B* **18**, 1 (1944).
6. J. PEBLER, K. SCHMIDT, D. BABEL, UND W. VERSCHAREN, *Z. Naturforsch. B* **32**, 369 (1977).
7. R. HAEGELE, W. VERSCHAREN, D. BABEL, J. M. DANCE, UND A. TRESSAUD, *J. Solid State Chem.* **24**, 77 (1978).
8. A. TRESSAUD, J. M. DANCE, J. M. PARENTEAU, J. C. LAUNAY, J. PORTIER, UND P. HAGENMULLER, *J. Cryst. Growth* **32**, 211 (1976).
9. U. MÜLLER, CADLP, Algol-Programm zur Lorentz-Polarisationskorrektur von Diffraktometerdaten, Marburg (1971).
10. R. HAEGELE UND W. VERSCHAREN, DATA, Programm zur Datenreduktion, Marburg (1975).
11. X/RAY 9, Kristallographisches Programmsystem, Texas University, Version (Dezember 1972).
12. P. MAIN, M. M. WOOLFSON, UND G. GERMAIN, MULTAN, Programmsystem, Brookhaven National Laboratory (November 1973).
13. International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. 1, Birmingham (1969).
14. W. R. BUSING, K. O. MARTIN, UND H. A. LEVY, ORFLS, Oak Ridge National Laboratory, Report ORNL-TM-305 (1962).
15. P. A. DOYLE UND P. S. TURNER, *Acta Crystallogr. A* **24**, 390 (1968).
16. C. G. DARWIN, *Philos. Mag.* **43**, 800 (1922).
17. W. H. ZACHARIASEN, *Acta Crystallogr.* **16**, 1139 (1963).
18. NUCLS5, Least Squares-Verfeinerungsprogramm des X-Ray 9 Systems (11).
19. O. BECKMAN, *Acta Crystallogr.* **13**, 506 (1960).
20. W. H. BAUR, *Acta Crystallogr.* **11**, 488 (1958).
21. D. BABEL, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **387**, 161 (1972).
22. G. HEGER, R. GELLER, UND D. BABEL, *Solid State Commun.* **9**, 335 (1971).
23. D. BABEL, F. WALL, UND G. HEGER, *Z. Naturforsch. B* **29**, 139 (1974).
24. R. HAEGELE, W. VERSCHAREN, UND D. BABEL, *Z. Naturforsch. B* **30**, 462 (1975).
25. F. WALL, G. PAUSEWANG, UND D. BABEL, *J. Less Common Metals* **25**, 257 (1971).
26. R. D. SHANNON, *Acta Crystallogr. A* **32**, 751 (1976).
27. M. VLASSE, J.-P. CHAMINADE, J.-C. MASSIES, UND M. POUCHARD, *J. Solid State Chem.* **12**, 102 (1975).
28. K. KNOX UND S. GELLER, *Phys. Rev.* **110**, 771 (1958).
29. A. TRESSAUD, J.-M. DANCE, M. VLASSE, UND J. PORTIER, *C. R. Acad. Sci. C* **282**, (24) 1105 (1976).
30. D. BABEL, G. PAUSEWANG, UND W. VIEBAHN, *Z. Naturforsch. B* **22**, 1219 (1967).