

Die Verfeinerung der Weberitstruktur der Verbindung $\text{Na}_2\text{NiFeF}_7$

ROBERT HAEGELE, WOLFGANG VERSCHAREN, DIETRICH BABEL*,
JEAN-MICHEL DANCE, UND ALAIN TRESSAUD

*Sonderforschungsbereich 127 (Kristallstruktur und chemische Bindung) und
Fachbereich Chemie der Universität, Lahnberge, D 3550 Marburg/Lahn, Germany,
und Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S., Université de Bordeaux I, 351,
cours de la Liberation, F-33405 Talence, France*

Received July 13, 1977

Eine vollständige röntgenographische Strukturbestimmung an einem Einkristall von $\text{Na}_2\text{NiFeF}_7$ bestätigt die orthorhombische Weberitstruktur dieser Verbindung: $a = 7.245$, $b = 10.320$, $c = 7.458$ Å, $z = 4$, Raumgruppe $Imm2$, $R = 2.9\%$ für 527 symmetrieunabhängige Reflexe bei anisotroper Verfeinerung. Entlang der kürzesten Achse der Elementarzelle sind $\text{NiF}_{6/2}$ -Oktaeder über Ecken zu Ketten verknüpft, die miteinander in den Richtungen $[011]$ und $[0\bar{1}1]$ über 4 Ecken von $\text{Fe}_2\text{F}_{4/2}$ -Oktaedern verbunden sind. Die mittleren Abstände in den verzerrten Oktaedern betragen $\text{Ni-F} = 1.980$ bzw. $\text{Fe-F} = 1.933$ Å. Beide Natriumionen sind 8-fach koordiniert, wobei das eine wie in Pyrochloren eine besonders kurze Achse F-Na-F (2.16/2.27 Å) zeigt.

A complete X-ray structure determination on a single crystal of $\text{Na}_2\text{NiFeF}_7$ confirms the orthorhombic weberite-type structure of this compound: $a = 7.245$, $b = 10.320$, $c = 7.458$ Å, $z = 4$, space group $Imm2$, $R = 2.9\%$ for 527 symmetry-independent reflections anisotropically refined. Along the shortest axis of the unit cell $\text{NiF}_{6/2}$ octahedra are corner-linked to form chains, which are connected with each other in the $[011]$ and $[0\bar{1}1]$ directions via four corners of $\text{Fe}_2\text{F}_{4/2}$ octahedra. The average distances in the deformed octahedra are $\text{Ni-F} = 1.980$ and $\text{Fe-F} = 1.933$ Å resp. Both sodium ions are 8-coordinated, one of them exhibiting a particularly short axis F-Na-F (2.16/2.27 Å) as in pyrochlores.

Einleitung

Angeregt durch die Existenz des Minerals Weberit, $\text{Na}_2\text{MgAlF}_7$, dessen Struktur schon 1944 von Byström (1) aufgeklärt wurde, ist in den letzten Jahren eine Reihe quaternärer Fluoride $\text{Na}_2M^{\text{II}}M^{\text{III}}\text{F}_7$ dargestellt worden, die wie erwartet analog zum Weberit orthorhombisch kristallisieren (2–7). Besonders interessierten Vertreter mit paramagnetischen Übergangsmetallionen $M(\text{II})$ und/oder $M(\text{III})$, weil die unterschiedliche Lage dieser Kationen im Oktaedernetz der Weberitstruktur

verschiedenartige magnetische Wechselwirkungen erwarten ließ (4–7). Mittels Neutronenbeugung sind aus Pulverdaten die magnetischen Strukturen der Verbindungen $\text{Na}_2\text{NiFeF}_7$ und $\text{Na}_2\text{NiAlF}_7$ bestimmt worden (8, 9).

Bei diesen Untersuchungen tauchte die Frage nach der Zuverlässigkeit der von Byström (1) bestimmten Weberitstruktur auf. Der genannte Autor ordnete dem Mineral die azentrische orthorhombische Raumgruppe $Imm2-C_{2v}^{20}$ (Nr. 44) (10) zu. Dies ist eine maximale zellgleiche Untergruppe vom Index 2 zu der zentrosymmetrischen Raumgruppe

* Sonderdruckanforderungen an D. Babel, Marburg.

Immb— D_{2h}^{28} (Nr. 74) (10, 11). Die von Byström angegebenen Atomlagen—insbesondere die speziellen Parameter der Kationen, s. Tabelle II—sind auch mit dieser höhersymmetrischen Raumgruppe *Immb* vereinbar. Ferguson (12) konnte den einzigen Reflex (390) des Byström'schen Datensatzes, der der zusätzlichen Bedingung für *Immb* ($hk0:h = 2n, k = 2n$) widersprach, nicht beobachten und schlug daher diese Raumgruppe für den Weberit vor. Als weitere Alternative nannte er die Raumgruppe *I2mb*— C_{2v}^{22} (Nr. 46), die denselben systematischen Auslöschungen entspricht.

Zur Behebung der Zweifel bezüglich der Raumgruppe und zur genaueren Festlegung der Atomlagen eines auch wegen seines ferrimagnetischen Verhaltens (4, 8, 13) interessierenden Weberits, wurde an $\text{Na}_2\text{NiFeF}_7$, eine vollständige Strukturbestimmung durchgeführt, deren Ergebnisse im Folgenden mitgeteilt werden. Die zur Untersuchung verwendeten Einkristalle der Verbindung wurden aus dem Schmelzfluß erhalten, wie es an anderer Stelle beschrieben ist (6, 14).

Strukturbestimmung

Von mehreren Kristallen wurden zunächst Präzessionsaufnahmen ($\text{MoK}\alpha$) zur Überprüfung von Symmetrie und systematischen Auslöschungen hergestellt. Dabei ergab sich kein Widerspruch zu der von Byström (1) gewählten Raumgruppe *Imm2*; insbesondere trat eine ganze Reihe von Reflexen $hk0$ mit $h, k \neq 2n$ auf (z.B. 330, 350, 510). Dies schließt die von Ferguson (12) vorgeschlagenen Raumgruppen *Immb* und *I2mb* aus, die mit der oben erwähnten Zusatzbedingung über die einzige von uns beobachtete Auslöschungsregel (hkl : nur für $h + k + l = 2n$ vorhanden) hinausgehen.

Zur Messung der Reflexintensitäten auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (CAD4, Enraf-Nonius) wurde ein völlig klarer Kristall verwendet, der zuvor zu einer Kugel von 0.2 mm Durchmesser geschliffen worden

TABELLE I

ANGABEN ZUR ELEMENTARZELLE VON $\text{Na}_2\text{NiFeF}_7$	
Gitterkonstanten [Å]	$a = 7.245, b = 10.320,$ $c = 7.458, je \pm 0.001$
Raumgruppe	<i>Imm2</i> — C_{2v}^{20}
Auslöschungen	$hkl: h + k + l \neq 2n$
Zellinhalt	4 Formeleinheiten
Dichte [g cm ⁻³]	gefunden 3.48 (pyknometrisch), berechnet 3.50

war. Die Bestimmung der Gitterkonstanten, die mit weiteren kristallographischen Angaben in Tab. I aufgeführt sind, erfolgte durch eine Kleinste-Quadrate-Verfeinerung aus 30 gemessenen Beugungswinkeln ($\text{MoK}\alpha_1$ -Strahlung/Graphit-Monochromator).

Zur Intensitätsmessung gelangten 1355, z.T. symmetrieäquivalente Reflexe, die innerhalb einer Kugelschale von $6 < \theta < 31^\circ$ lagen. Aufgenommen wurde nach der $\omega/2\theta$ -scan-Technik, bei einer scan-Breite von 2° und einer maximalen Messzeit von 3 min pro Reflex. Der Untergrund wurde zu beiden Seiten der Reflexe mit jeweils einem Viertel der Meßzeit registriert. Um die Konstanz der Meßbedingungen zu überwachen, erfolgte in regelmäßigen Abständen die Messung ausgewählter Kontrollreflexe.

Die aus den Meßdaten gewonnenen Nettointensitäten wurden nach Korrektur für Lorentz-Polarisation (15) und Kugelabsorption ($\mu R = 0.63$) zu einem Satz von 527 symmetrieunabhängigen Struktur Faktoren F_o gemittelt. Die Intensitätsunterschiede bei der Mittelwertbildung symmetrieäquivalenter Reflexe übertrafen dabei in keinem Falle das Doppelte der Standardabweichung σ , die sich aus der Zählstatistik jeder Einzelmessung ergab. Von den genannten 527 Reflexen erhielten 14, die mit $F_o < 3\sigma$ registriert worden waren, den Wert $F_o = 0$ zugeordnet.

Der anschließenden Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (16) wurde als Strukturmodell die von Byström (1) für $\text{Na}_2\text{MgAlF}_7$ angegebene Struktur mit deren

TABELLE II

ATOMLAGEN UND TEMPERATURFAKTOREN [Å²] MIT STANDARDABWEICHUNGEN FÜR Na₂NiFeF₇, IM VERGLEICH ZU DEN LAGEN VON Na₂MgAlF₇ (I)

Punktlage und Atom	Na ₂ MgAlF ₇			x	y	z	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
	x	y	z									
4c Mg/Ni	0.25	0	0	0.2504 0.0003	0	-0.0028 0.0003	0.411 0.022	0.476 0.023	0.613 0.023	0	0.081 0.017	0
4d Al/Fe	0	0.25	0.25	0	0.2510 0.0003	0.2471 0.0003	0.372 0.024	0.368 0.025	0.413 0.025	0	0	-0.192 0.019
4c Na1	0.25	0	0.5	0.2445 0.0012	0	0.4895 0.0020	1.510 0.113	1.884 0.106	4.496 0.163	0	-0.631 0.113	0
4d Na2	0	0.25	0.75	0	0.2479 0.0015	0.7541 0.0011	1.582 0.094	3.726 0.146	1.197 0.092	0	0	-1.326 0.108
2a F1	0	0	0.89	0	0	0.8998 0.0010	0.166 0.222	3.108 0.416	1.128 0.294	0	0	0
2b F2	0	½	0.61	0	½	0.6054 0.0010	0.669 0.252	1.910 0.359	1.805 0.361	0	0	0
4d F3	0	0.16	0.47	0	0.1573 0.0006	0.4772 0.0006	2.042 0.188	1.784 0.194	0.590 0.162	0	0	0.357 0.136
4d F4	0	0.34	0.03	0	0.3352 0.0006	0.0174 0.0006	1.393 ^a 0.105					
8e F5	0.19	0.13	0.18	0.1980 0.0006	0.1329 0.0005	0.1816 0.0005	1.263 0.154	1.807 0.197	2.973 0.269	0.647 0.181	0.344 0.204	-1.192 0.213
8e F6	0.31	0.13	0.82	0.3047 0.0006	0.1341 0.0004	0.8122 0.0004	1.165 0.139	0.937 0.149	1.149 0.163	-0.180 0.154	0.007 0.153	0.691 0.151

^a Beim Fluoratom F4 wurde wegen der Tendenz anisotroper Temperaturfaktorkomponenten B_{ii} bei der Verfeinerung negative Werte anzunehmen, nur der isotrope Temperaturfaktor verfeinert.

Atomkoordinaten zugrundegelegt (s. Tabelle II). Dies führte mit einem isotropen Temperaturfaktor von $B = 1.0 \text{ \AA}^2$ für alle Atome und mit den Atomformfaktoren der entsprechenden Ionen von Cromer und Waber (17) bereits zu einem konventionellen Zuverlässigkeitsfaktor von $R = 0.16$.

Einige Verfeinerungszyklen unter Freigabe individueller isotroper Temperaturfaktoren sowie der Lageparameter verbesserte dieses Ergebnis auf $R = 0.061$. Dabei mußten wegen starker Korrelationen der z-Parameter der Anionen F1/F2, F3/F4 und F5/F6—die z-Summe dieser Paare ergibt nach Tabelle II für Na₂MgAlF₇ spezielle Werte—diese Größen für die Atome F1, F3, F4 getrennt von denen für die Atome F2, F4, F6 verfeinert werden.

Eine zum Vergleich unter Annahme

statistischer Verteilung der Kationen Ni(II)/Fe(III) durchgeführte Rechnung ergab unter den gleichen Bedingungen einen etwas schlechteren Zuverlässigkeitsfaktor von $R = 0.067$. Die abschließenden Verfeinerungen mit anisotropen Temperaturfaktoren wurden daher allein auf der Basis des erstgenannten Modells mit geordneter Kationenverteilung vorgenommen. Sie führten zu den in Tabelle II wiedergegebenen Atomparametern und konventionellen bzw. gewogenen R-Faktoren von $R = \frac{\sum | |F_o| - |F_c| |}{\sum |F_o|} = 0.029$ bzw. $R_w = \frac{\{\sum w(|F_o| - |F_c|)^2\}}{\sum wF_o^2}^{1/2} = 0.029$ (Gewichte $w = 1$ für alle 527 Reflexe). Ohne Berücksichtigung der 14 mit $F_o = 0$ eingesetzten Reflexe erniedrigten sich beide R-Faktoren auf 0.027. Die zugehörigen Strukturformfaktoren F_o und F_c sind in Tabelle III wiedergegeben.

Diskussion

Die Zusammenstellung der Atomkoordinaten in Tabelle II zeigt, daß die Ergebnisse für $\text{Na}_2\text{NiFeF}_7$ nur unwesentlich von den Angaben Byströms (1) für $\text{Na}_2\text{MgAlF}_7$ abweichen. Die Verfeinerung am Beispiel der Nickel-Eisen-Verbindung bestätigt insbesondere die von dem Autor für die Weberitstruktur gewählte Raumgruppe *Imm*2, C_{2v}^{20} (10). Auf die Standardaufstellung dieser Raumgruppe beziehen sich sowohl die Achsenwahl Byströms als auch alle Angaben des vorliegenden Textes. Die davon abweichende Weberitaufstellung von Ferguson (12), der damit älteren Angaben Brossets (18) folgte, hat in der späteren Literatur (2, 8) öfters zu Verwechslungen und irrtümlichen Feststellungen geführt, auf die hiermit aufmerksam gemacht sei.

In Abb. 1 ist die Weberitstruktur der Verbindung $\text{Na}_2\text{NiFeF}_7$ dargestellt und in Abb. 2 ein Detail ihres Oktaedernetzes, in das zur Veranschaulichung der vollständigeren Angaben in Tabelle IV die wichtigsten interatomaren Abstände eingetragen sind. Der Mittelwert im NiF_6 -Oktaeder beträgt für $\text{Ni}-\text{F} = 1.980 \text{ \AA}$; das ist ein deutlich kleinerer Abstand, als er z.B. in den kubischen bzw. hexa-

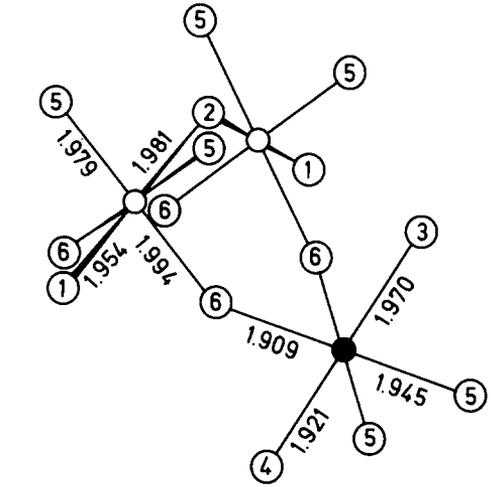


ABB. 2. Atomabstände im Oktaedernetz der Weberitstruktur von $\text{Na}_2\text{NiFeF}_7$. Offene Kreise: Ni, ausgefüllte Kreise: Fe. (Detail aus Abb. 1, linker oberer Quadrant, Orientierung wie dort.)

gonalen Fluorperowskiten $A\text{NiF}_3$ ($A = \text{K, Rb, Cs}$) mit $1.99 \dots 2.04 \text{ \AA}$ beobachtet wird (19–21). Wie in den genannten Perowskiten gehören auch im Weberit $\text{Na}_2\text{NiFeF}_7$ alle das Nickel umgebenden Liganden zu jeweils 2 Oktaedern, so daß sich die Zusammensetzung $\text{NiF}_{6/2} = \text{NiF}_3$ ergibt. Eine direkte Verknüpfung mit anderen NiF_6 -Oktaedern liegt im Weberit jedoch nur in Richtung [100] vor, in der über transständige Liganden gewinkelte Ketten mit $\text{Ni}-\text{F}-\text{Ni} = 131.9$ bzw. 136.3° gebildet werden. Als Bindeglied zwischen den Ketten dienen die FeF_6 -Oktaeder, die nicht mit anderen Eisen-, sondern nur mit Nickelzentren verbrückt sind. Die beiden vorkommenden Brückenwinkel $\text{Fe}-\text{F}-\text{Ni}$ sind nicht signifikant verschieden und betragen im Mittel 138.8° (s. Tabelle IV).

Über diesen Winkel verläuft auch der antiferromagnetische Superaustausch von $\text{Na}_2\text{NiFeF}_7$, der für die $\text{Ni}-\text{F}-\text{Fe}$ -Brücke wegen der Beteiligung des wie Ni^{2+} e_g^2 -konfigurierten, aber höher geladenen Fe^{3+} stärker als die $\text{Ni}-\text{F}-\text{Ni}$ -Wechselwirkung ist. Da dasselbe Eisenion auf die gleiche Weise mit zwei Nickelionen koppelt, die ihrerseits selbst in der Nickel-Oktaederkette benachbart sind,

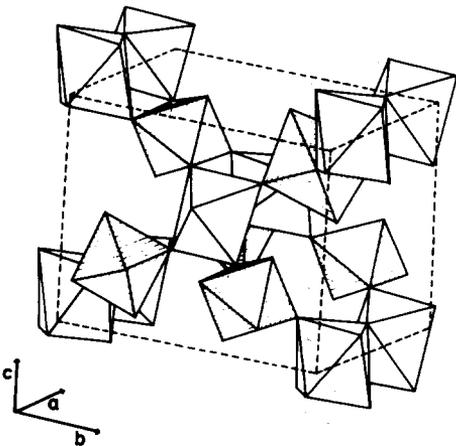


ABB. 1. Die Weberitstruktur in der Standardaufstellung der Raumgruppe *Imm*2. FeF_6 -Oktaeder schraffiert. Die Kationen sind der Übersichtlichkeit halber nicht mit eingezeichnet.

TABELLE IV
 INTERATOMARE ABSTÄNDE [Å] UND WINKEL [°] VON Na₂NiFeF₇^a

Zentral atom					F-F
Ni	Ni-F1	1.954 (4)	F2-Ni-F5	83.79 (21) 2×	2.644 (5)
	-F5	1.979 (5) 2×	F1-Ni-F6	85.75 (21) 2×	2.686 (4)
	-F2	1.981 (4)	F5-Ni-F5	87.73 (27)	2.742 (10)
	-F6	1.994 (4) 2×	F6-Ni-F6	87.92 (22)	2.768 (8)
	Ni-F	1.980 Mittel	F5-Ni-F6	92.17 (16) 2×	2.862 (5)
	F-F	2.798 Mittel	F1-Ni-F5	94.61 (22) 2×	2.891 (7)
			F2-Ni-F6	95.85 (20) 2×	2.950 (7)
			F1-Ni-F2	177.77 (32)	
			F5-Ni-F6	179.63 (21) 2×	
	Fe	Fe-F6	1.909 (5) 2×	F5-Fe-F6	84.63 (18) 2×
-F4		1.921 (6) terminal	F3-Fe-F5	84.91 (20) 2×	2.642 (6)
-F5		1.945 (5) 2×	F4-Fe-F6	86.87 (20) 2×	2.634 (5)
-F3		1.970 (6) terminal	F4-Fe-F5	93.42 (19) 2×	2.814 (7)
Fe-F		1.933 Mittel	F3-Fe-F6	94.79 (18) 2×	2.855 (7)
F-F		2.732 Mittel	F5-Fe-F5	95.07 (31)	2.869 (9)
			F6-Fe-F6	95.66 (28)	2.830 (8)
			F3-Fe-F4	177.52 (32)	
			F5-Fe-F6	179.60 (25) 2×	
			F3-Na2-F4	179.72 (78)	
Ni-F2-Ni		131.90 (43)	Na2-F4	2.160 (11)	
Ni-F1-Ni		136.35 (44)	-F3	2.268 (11)	
Ni-F5-Fe		138.61 (25)	-F6	2.538 (8) 2×	
Ni-F6-Fe		138.90 (22)	-F5	2.568 (9) 2×	
			-F1	2.780 (15)	
Na1-F3		2.404 (8) 2×	-F2	2.828 (15)	
-F4		2.523 (8) 2×	Na2-F	2.531 Mittel	
-F5		2.696 (14) 2×	Na1-F	2.608 Mittel	
-F6		2.810 (13) 2×			

^a Die Standardabweichungen (in Klammern) beziehen sich auf die letzte (*n*) Dezimale (*n*).

resultiert so für die letzteren ferromagnetische Einstellung und insgesamt Ferrimagnetismus (4, 8, 13). Dagegen ist der Weberit Na₂NiAlF₇ antiferromagnetisch, da hier die angestrebte Antiparallelstellung innerhalb der Ni-Oktaederkette durch das diamagnetische Al³⁺ nicht gestört wird (7, 9).

Die zur Verknüpfung von zwei parallelen Nickel-Oktaederketten im Na₂NiFeF₇ benutzten 4 Brückenliganden jedes FeF₆-Oktaeders liegen etwa in einer Ebene (s. Abb. 1). Da die beiden transständigen, ungefähr senkrecht dazu orientierten Liganden am Eisen unverbrückt bleiben und die Tendenz des höhergeladenen Kations zur Isolierung seines Oktaeders unterstreichen, ergibt sich so die Zusammensetzung FeF₂F_{4/2}^- = FeF_{4}^- und ins-}}

gesamt für das resultierende 3-dimensionale Oktaedergerüst NiFeF_{7}^-. Die Ladung wird kompensiert, die eine stark verzerrte Achterkoordination aufweisen (Mittelwerte Na-F = 2.531 bzw. 2.608 Å).}

Die oktaedrische Koordination um das Nickel und Eisen ist ebenfalls etwas verzerrt. Während die Winkel F-Ni-F maximal etwa 6° von 90° bzw. 2° von 180° abweichen und die größte Differenz der Abstände Δ_{Ni-F} = 0.04 Å ≈ 8...10σ_{Ni-F} beträgt, ergeben sich bei den Winkeln F-Fe-F Abweichungen von etwa 5 bzw. 2° und bei den Abständen Unterschiede von max. Δ_{Fe-F} = 0.061 Å ≈ 10...12σ_{Fe-F}. Der Mittelwert Fe-F = 1.933 Å stimmt aber gut mit den bei den Elpasolithen Rb₂NaFeF₆

und $\text{Cs}_2\text{NaFeF}_6$ beobachteten Abständen von 1.932 bzw. 1.922/1.930 überein (22, 23). Besser als diese Strukturen mit isolierten FeF_6 -Oktaedern sind jedoch die Schichtstrukturen $A\text{FeF}_4$ ($A = \text{K, Rb, Cs}$) zum Vergleich geeignet, weil dort wie im Weberit 4 verbrückende und 2 terminale Liganden das Eisen koordinieren. Die Mittelwerte $\text{Fe}-\text{F} = 1.910 \text{ \AA}$ (K), 1.918 \AA (Rb) und 1.928 \AA (Cs) setzen sich in diesen Fällen aus 4 längeren Abständen zu den Brückenliganden und 2 kürzeren zu den terminalen zusammen (24–26). Die kurzen Abstände in den genannten Schichtstrukturen sind mit $\text{Fe}-\text{F} \approx 1.85 \text{ \AA}$ etwa um 0.1 \AA kleiner, als die langen. Es fällt auf, daß trotz ähnlicher Gegebenheiten der FeF_6 -Oktaederverknüpfung im Weberit die beobachteten Abstandsunterschiede geringer sind, und insbesondere, daß hier der größte Abstand bei einem terminalen, der kürzeste dagegen bei zwei der verbrückenden Liganden beobachtet wird (s. Abb. 2, Tabelle IV). Diese teilweise Umkehrung der Abstandsverhältnisse wird verständlich, wenn man einerseits bei den verbrückenden Liganden die im Vergleich zu Fe^{3+} geringere Ladung des Brückenpartners Ni^{2+} berücksichtigt. Andererseits werden die Abstände der terminalen Liganden des FeF_6 -Oktaeders durch das kleinere Alkali-Gegenion Natrium gerade umgekehrt im Sinne einer Dehnung beeinflusst. Tatsächlich sind es auch eben die beiden genannten terminalen Fluoridionen F3 und F4, die die kürzesten Na–F-Bindungen zu beiden Natriumionen der Weberitstruktur eingehen. Besonders im Falle von Na2 ist hervorzuheben, daß hier mit Werten von $\text{Na}-\text{F} = 2.16$ bzw. 2.27 \AA die Radiensumme— 2.35 \AA auf die Koordinationszahl 6 bezogen (27)—beträchtlich unterschritten wird.

Die genannten kurzen Abstände treten in praktisch linearer Anordnung $\text{F}-\text{Na}-\text{F} = 179.7^\circ$ auf. Dadurch hebt sich hier eine Zweierkoordination ab, mit der es möglicherweise zusammenhängt, daß auch Verbindungen $\text{Ag}_2\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{F}_7$, des Silbers noch in der Weberitstruktur kristallisieren (6, 7, 28). Die Ergänzung zur Achterkoordination ergibt sich

durch eine äquatoriale Umgebung in Form eines gewellten Sechsrings. In unverzerrter Form kommt dieses Koordinationspolyeder mit S_6 -Symmetrie bei den 8-fach koordinierten Kationen der Pyrochlorstruktur vor.

Auf die Verwandtschaft der Weberitstruktur einerseits zu den Pyrochloren und andererseits zu den hexagonalen Wolframbronzen ist an anderer Stelle hingewiesen worden (4, 7). Eine trigonale Variante der Weberitstruktur haben wir jetzt in der Struktur der Verbindung $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ aufgefunden, bei deren Beschreibung auf die hier nur angedeuteten strukturellen Zusammenhänge näher eingegangen wird (29). Für eine bei $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ mittels Neutronenbeugung festgestellte Tendenz zu einer teilweise gemischten Kationenverteilung Na/Mn fehlt bei $\text{Na}_2\text{NiFeF}_7$ jeder Hinweis. Die denkbare Alternative einer gemischten Ni/Fe-Verteilung kann durch die vorliegende Röntgenstrukturuntersuchung nicht ganz ausgeschlossen werden. Außer den erwähnten, etwas verkürzten Ni–F-Abständen weist aber nichts in diese Richtung.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung durch Sach- und Personalmittel.

Literatur

1. A. BYSTRÖM, *Ark. Kemi Mineral. Geol.* **18**, 1 (1944).
2. J. CHASSAING, *C.R. Acad. Sci. C.* **268**, 2188 (1969).
3. R. HÄNSLER UND W. RÜDORFF, *Z. Naturforsch. B* **25**, 1305 (1970).
4. R. COSIER, A. WISE, A. TRESSAUD, J. GRANNEC, R. OLAZUAGA, UND J. PORTIER, *C.R. Acad. Sci. C.* **271**, 142 (1970).
5. R. VIEBAHN-HÄNSLER, Dissertation, Tübingen (1971).
6. J. M. DANCE, These de Doctorat es Sciences, Université de Bordeaux I (1974).
7. A. TRESSAUD, J. M. DANCE, J. PORTIER, UND P. HAGENMULLER, *Mater. Res. Bull.* **9**, 1219 (1974).
8. G. HEGER UND R. VIEBAHN-HÄNSLER, *Solid State Commun.* **11**, 1119 (1972).
9. G. HEGER, *Int. J. Magnetism* **5**, 119 (1973).
10. "International Tables for X-Ray Crystallography," Vol. 1, Birmingham (1969).

11. J. NEUBÜSER (Kiel) UND H. WONDRAUSCHEK (Karlsruhe), Maximal subgroups of the space groups, Manuskript (1969).
12. R. B. FERGUSON, *Amer. Mineral.* **34**, 383 (1949).
13. A. TRESSAUD, J. M. DANCE, M. VLASSE, UND J. PORTIER, *C.R. Acad. Sci. C* **282**, 1105 (1976).
14. A. TRESSAUD, J. M. DANCE, J. M. PARENTEAU, J. C. LAUNAY, J. PORTIER, UND P. HAGENMULLER, *J. Cryst. Growth* **32**, 211 (1976).
15. U. MÜLLER, CADLP, Algol-Programm zur Lorentz-Polarisationskorrektur von Diffraktometerdaten. Marburg (1971).
16. J. M. STEWART *et al.*, X-Ray 72, Program System for X-Ray Crystallography, University of Maryland (1972), Programmteil ORFLS nach W. R. Busing, K. O. Martin und H. A. Levy, ORNL-TM-305 (1962).
17. D. T. CROMER UND J. T. WABER, *Acta Crystallogr.* **18**, 104 (1965).
18. C. BROSSET, Dissertation, Stockholm (1942).
19. A. OKAZAKI, Y. SUEMUNE, AND T. FUCHIKAMI, *J. Phys. Soc Japan* **14**, 1823 (1959).
20. J. E. WEIDENBORNER UND A. L. BEDNOWITZ, *Acta Crystallogr. B* **26**, 1464 (1970).
21. D. BABEL, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **369**, 117 (1969).
22. R. HAEGELE, W. VERSCHAREN, UND D. BABEL, *Z. Naturforsch. B* **30**, 462 (1975).
23. D. BABEL UND R. HAEGELE, *J. Solid State Chem.* **18**, 39 (1976).
24. G. HEGER, R. GELLER, UND D. BABEL, *Solid State Commun.* **9**, 335 (1971).
25. A. TRESSAUD, J. GALY, UND J. PORTIER, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **92**, 335 (1969).
26. D. BABEL, F. WALL, UND G. HEGER, *Z. Naturforsch. B* **29**, 139 (1974).
27. R. D. SHANNON, *Acta Crystallogr. A* **32**, 751 (1976).
28. J. M. DANCE, J. GRANNEC, C. JACOBONI, UND A. TRESSAUD, *C.R. Acad. Sci. C* **279**, 601 (1974).
29. W. VERSCHAREN UND D. BABEL, *J. Solid State Chem.*, im Druck (1978).