

## Struktur und Bindung in Übergangsmetall-Fluoriden $M^{II}Me^{IV}F_6$

### Neutronenbeugungs-Strukturuntersuchungen an $CaSnF_6$ , $FeZrF_6$ , und $CrZrF_6$

H. W. MAYER UND D. REINEN

*Fachbereich Chemie der Universität, D-3550 Marburg,  
Hans-Meerwein-Strasse, die Bundesrepublik*

UND G. HEGER

*Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Nukleare Festkörperphysik,  
D-7500 Karlsruhe 1, Postfach 3640, die Bundesrepublik*

Received March 1, 1983; in revised form July 15, 1983.

Compounds  $M^{II}Me^{IV}F_6$  frequently undergo phase transitions from the cubic ordered  $ReO_3$  to the trigonal  $LiSbF_6$  structure when lowering the temperature. In case of a strongly Jahn–Teller unstable cation in the  $M^{II}$  position additional phases may occur. Results of powder neutron-diffraction studies on  $CaSnF_6$ ,  $FeZrF_6$ , and  $CrZrF_6$  at different temperatures are reported. The high-temperature phases have the space group  $Fm\bar{3}m$ ; the  $F^-$  ligands are either statistically displaced from the  $M^{II}$ – $Me^{IV}$  directions or undergo a strong thermal motion perpendicular to these directions ( $\angle M^{II}$ – $F$ – $Me^{IV}$ :  $165$ – $180^\circ$ ). The thermal ellipsoids of the Cr–F bonds are strongly indicative of a dynamical Jahn–Teller effect in addition. In the low-temperature phases of  $CaSnF_6$  and  $FeZrF_6$  (space group  $R\bar{3}$ ) the  $\angle M^{II}$ – $F$ – $Me^{IV}$  is more distinctly bent ( $\approx 155$ – $160^\circ$ ).  $CrZrF_6$  undergoes two reversible phase transitions, which are determined to occur at  $415 \pm 5$  K (cubic  $\rightarrow$  tetragonal, dynamic to static Jahn–Teller distortion of  $CrF_6$  octahedra and  $150 \pm 10$  K (tetragonal  $\rightarrow$  (pseudo)monoclinic).

### Einleitung

In einigen vorausgehenden Arbeiten ist über strukturelle und spektroskopische Untersuchungen an  $M^{II}Me^{IV}F_6$ -Verbindungen mit  $LiSbF_6$ - bzw. mit geordneter  $ReO_3$ -Struktur berichtet worden, wobei Phasenübergänge zwischen den alternativen Kristallgittern von besonderem Interesse waren (1–4). Im Falle von stark Jahn–Teller instabilen Kationen auf den  $M^{II}$ -Plätzen ( $Cr^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ) treten zusätzlich Varianten der beiden genannten Strukturtypen auf (1, 2, 5, 6). Im folgenden soll über die Ergebnisse von Neutronenbeugungsuntersuchungen

an den ausgewählten Beispielen  $CaSnF_6$ ,  $FeZrF_6$  sowie  $CrZrF_6$  und bei verschiedenen Temperaturen berichtet werden. Da von dieser Verbindungsgruppe Einkristalle hinreichender Qualität nicht verfügbar waren, wurden die Strukturen aufgrund von Pulvermessungen bestimmt.

Alle auftretenden Strukturen können als dreidimensional eckenverknüpfte Oktaedergerüste beschrieben werden, wobei sich in den Oktaederzentren alternierend jeweils  $M^{2+}$ - bzw.  $Me^{4+}$ -Ionen befinden. Die Hochtemperaturmodifikation ist kubisch, und zwar vom geordneten  $ReO_3$ -Typ, während der trigonale  $LiSbF_6$ -Typ mit

kleinerem Elementarzellenvolumen bei tieferen Temperaturen begünstigt ist.  $\text{Cr}^{2+}$ - und  $\text{Cu}^{2+}$ -Verbindungen dieses Typs können in den gleichen Strukturen kristallisieren, doch frieren die dynamisch verzerrten  $M^{II}\text{F}_6$ -Oktaeder bei tiefen Temperaturen statisch ein und man erhält als Folge kooperativer Jahn-Teller-Effekte niedrigersymmetrische Varianten der beiden Gitter. Da die  $\text{ReO}_3$ -Elementarzelle große Hohlräume besitzt, ist mit einer Verschiebung der  $\text{F}^-$ -Ionen von den Ideal-lagen zu rechnen; die dadurch verursachte gegenseitige Verkantung der Oktaeder führt zu besserer Raumerfüllung. Anormal hohe Wärmeausdehnungskoeffizienten (5) deuten auf die Signifikanz eines solchen Effekts hin. Neutronenbeugungsmessungen sollten geeignet sein, die  $\text{F}^-$ -Lagen mit genügender Genauigkeit festzulegen. Dabei werden im Falle von  $M^{II}$ -Ionen mit bahnen-tarteten Grundzuständen dynamische Jahn-Teller-Effekte in den Hochtemperaturphasen diskutiert. Da die anisotropen Temperaturfaktoren deutlich signifikant sind, ist eine qualitative Modellbetrachtung sinnvoll.

### Meßverfahren

Die Neutronenbeugungsmessungen wurden mit dem Pulverdiffraktometer P14 am FR2, Kernforschungszentrum Karlsruhe, durchgeführt (Abb. 1). Dabei bestrahlt man die polykristalline Probe mit thermischen Neutronen (Cu-(220)-Monochromator,  $2\theta_M \approx 48^\circ$ ,  $\lambda \approx 1.03 \text{ \AA}$ ). Die an der Probe gestreuten Neutronen werden in 14  $\text{He}^3$ -Zählrohren nachgewiesen, die auf einem Horizontalkreis angeordnet sind. Sie sind um einen festen Winkelabstand von  $3.5^\circ$  gegenseitig versetzt angeordnet und gemeinsam um die Probe drehbar. Während eines Meßschrittes wird die gestreute Intensität in 14 Winkelpositionen gleichzeitig gemessen; für jeden folgenden Meßschritt wird die Zählrohrbank um üblicherweise  $0.05^\circ$  verschoben. Wenn die einzelnen Bereiche nach einer Zählrohrbewegung von insgesamt  $3.5^\circ$  überlappen, ist also ein Segment von  $45.5^\circ$  ausgemessen. Mit drei Messungen von jeweils  $3.5^\circ$  wird somit der gesamte Winkelbereich von  $0^\circ$  bis  $120^\circ$  mit gleicher statistischer Genauigkeit erfaßt, wobei die Meßzeit entsprechend um den Faktor 14 reduziert ist. Die Zählzeiten für die einzelnen Meßschritte werden von einer im monochromatischen Primärstrahl befindlichen Spaltkammer (Monitor) gesteuert; dabei werden die Einzelmessungen an den Neutronenfluß angepaßt und von Schwankungen der Reaktorleistung unabhängig. Einen ähnlichen Diffraktometeraufbau beschreibt A. W. Hewat (7). Die Kenndaten der Zählereinheit werden regelmäßig getestet, indem der gesamte Winkelbereich von  $120^\circ$  mit einer  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Standardprobe ausgemessen wird (die Einzelbereiche der Zählrohre überlappen maximal). Hierbei werden die Nachweisempfindlichkeit der einzelnen Zählrohre, der Nullpunkt der Zählereinheit, die Winkelinkremente zwischen den einzelnen Zählrohren sowie die Neutronenwellenlänge überprüft. Mit Hilfe so

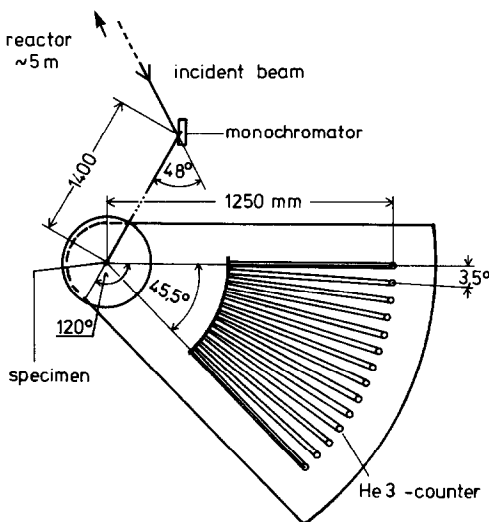


ABB. 1. Prinzipskizze des Pulverdiffraktometers P14.

gewonnener Korrekturgrößen werden aus den üblichen Abschnittsmessungen integrale Intensitätsprofile erstellt, die auswertbar sind. Einige der Messungen wurden noch mit dem älteren Versuchsaufbau von 4  $BF_3$ -Zählrohren in je  $15^\circ$  Winkelabstand durchgeführt.

Als Probenbehälter dienten Vanadiumzylinder von 50 mm Höhe, 7 mm Durchmesser und 0.1 mm Wandstärke. Das Probenmaterial wurde unter Argon eingebracht und mit Indium-Dichtungen gasdicht verschlossen. Für die Messungen bei verschiedenen Temperaturen standen ein Ofen (bis 470 K) und ein Badkryostat (77.4 K, 4.2 K) zur Verfügung.

Die numerische Auswertung wurde mit dem Pernod-Programm (8) durchgeführt. Bei dieser Profilauswertung können überlappende Reflexe berücksichtigt werden, soweit der Untergrund bestimmbar bleibt. Die nach höheren Beugungswinkeln hin dichter liegenden Reflexe und die winkelabhängige Linienbreite erlauben eine Auswertung bis  $(\sin \Theta/\lambda)_{\max} \approx 0.7$ .

Beiträge von  $\lambda/2$ -Reflexen wurden wegen ihrer geringen Intensität ( $<0.4\%$ ) vernachlässigt. Als Kriterium für die Verfeinerungen nach der Methode der kleinsten Quadrate wurde der  $R$ -Wert der quadrierten Strukturamplituden gewählt, der über alle Reflexe summiert wird:

$$R = \frac{\sum_{hkl} w(F_{hkl}^{\text{obs}})^2 - F_{hkl}^{\text{calc}})^2}{\sum_{hkl} w(F_{hkl}^{\text{obs}})^2}$$

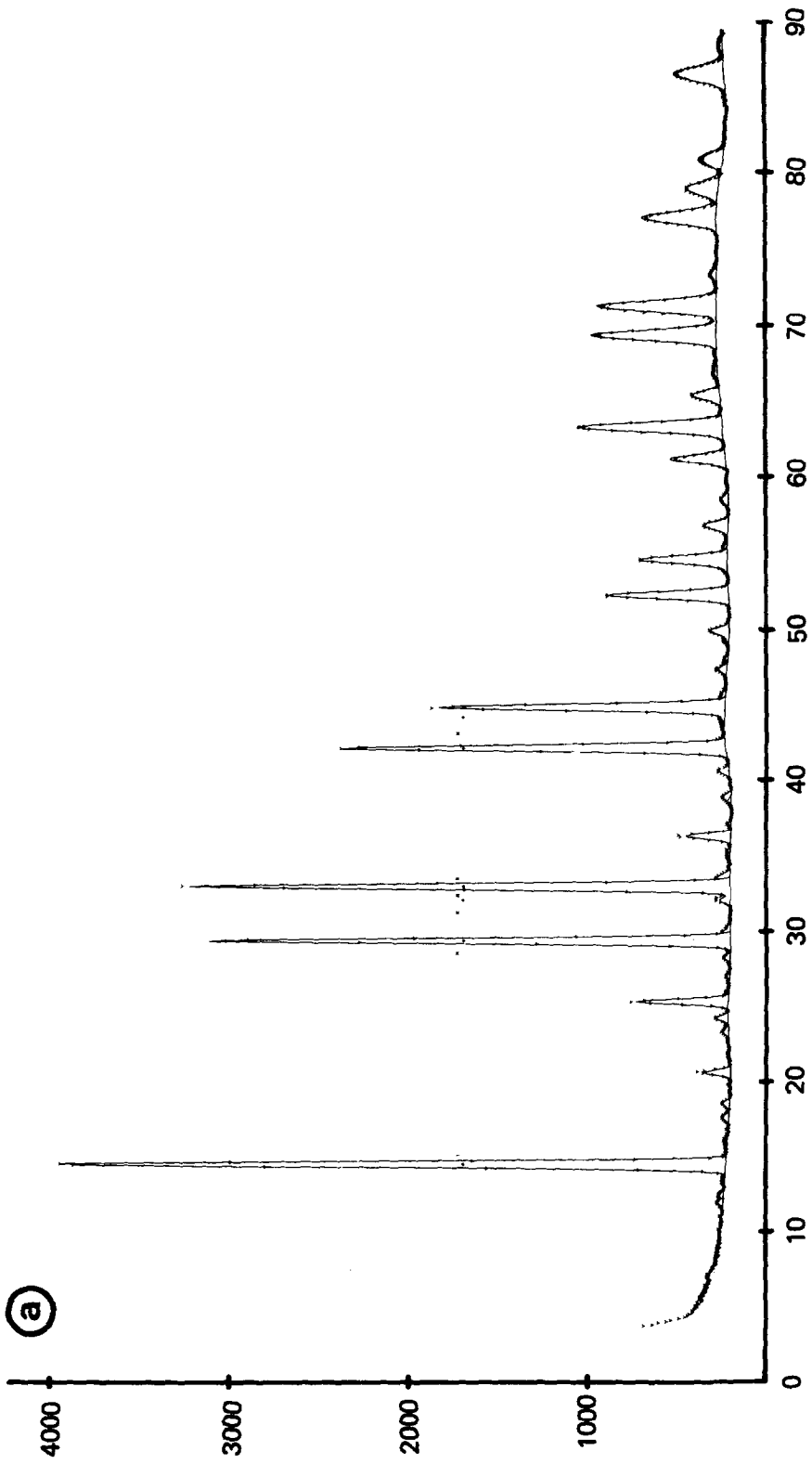
Die Übereinstimmung des berechneten Intensitätsprofils mit der Messung wird durch den sogenannten  $R_p$ -Wert angegeben, wobei über alle gemessenen Winkelpositionen summiert wird:

$$R_p = \frac{\sum_{2\theta} |I_{2\theta}^{\text{obs}} - I_{2\theta}^{\text{calc}}|}{\sum_{2\theta} I_{2\theta}^{\text{obs}}}$$

## Ergebnisse

$CaSnF_6$  kristallisiert bei 293 K im geordneten  $ReO_3$ -Typ. Ein Phasenübergang bei 178 K führt in die  $LiSbF_6$ -Struktur (2). Pulverdiffraktogramme (vergl. Abb. 2) wurden bei 293, 77.4 und 4.2 K aufgenommen. Wie weiter unten begründet wird, ist für die Beschreibung der Hochtemperaturphase die Raumgruppe  $Fm\bar{3}m$  am geeignetsten. Rechnungen wurden mit  $F^-$  auf der Lage  $24e$  ( $x, 0, 0$ ) und alternativ mit einer statistischen Besetzung der Lage  $96j$  ( $x, y, 0$ ) durch  $F^-$  durchgeführt. In beiden Fällen wurden isotrope und anisotrope Temperaturfaktoren miteinander verglichen (Tab. I). Ein Versuch mit  $F^-$  auf der allgemeinen Lage  $x, y, z$  ergab für  $z$  keine signifikante Abweichung von 0. Die Komponenten der Schwingungsellipsoide von  $F^-$  in der Lage  $x, 0, 0$  sind senkrecht zur Bindungsrichtung anomal stark vergrößert, während sie für  $x, y, 0$  normale Werte besitzen. Die Verbesserung des  $R$ -Werts von 3.5 auf 2.5%, die für die anisotrope Verfeinerung mit  $F^-$  in  $x, y, 0$  im Vergleich mit  $x, 0, 0$  erzielt wurde, halten wir trotz der erhöhten Parameterzahl für signifikant. Beide Befunde sprechen für einen Strukturvorschlag mit  $F^-$ -Ionen in einer von der  $Ca^{2+}$ - $Sn^{4+}$ -Verbindungsgeraden abweichenden Lage. Der senkrechte Abstand der  $F^-$ -Ionen, die jeweils eine der vier Splitpositionen  $96j$  statistisch besetzen, von dieser Verbindungsgeraden beträgt  $0.26 \text{ \AA}$ , der Ca-F-Sn-Bindungswinkel  $166^\circ$  (Tab. III). Die Abstände Ca-F und Sn-F sind um 1% kleiner als die entsprechenden Ionenradien-Summen nach Shannon und Prewitt (9) [ $r(Ca^{2+}) = 1.00 \text{ \AA}$ ;  $r(Sn^{4+}) = 0.69 \text{ \AA}$ ;  $r(F^-) = 1.28 \text{ \AA}$ ].

Die Tieftemperaturphase—Auswertung der Messungen bei 77.4 und 4.2 K—ließ sich in der Raumgruppe  $R\bar{3}$  verfeinern (Tab. II, Abb. 2). Die  $F^-$ -Ionen besetzen eine ungesplittete Lage, die von der Verbindungslinie der Metallatome deutlicher abweicht als in der Hochtemperaturmodifi-



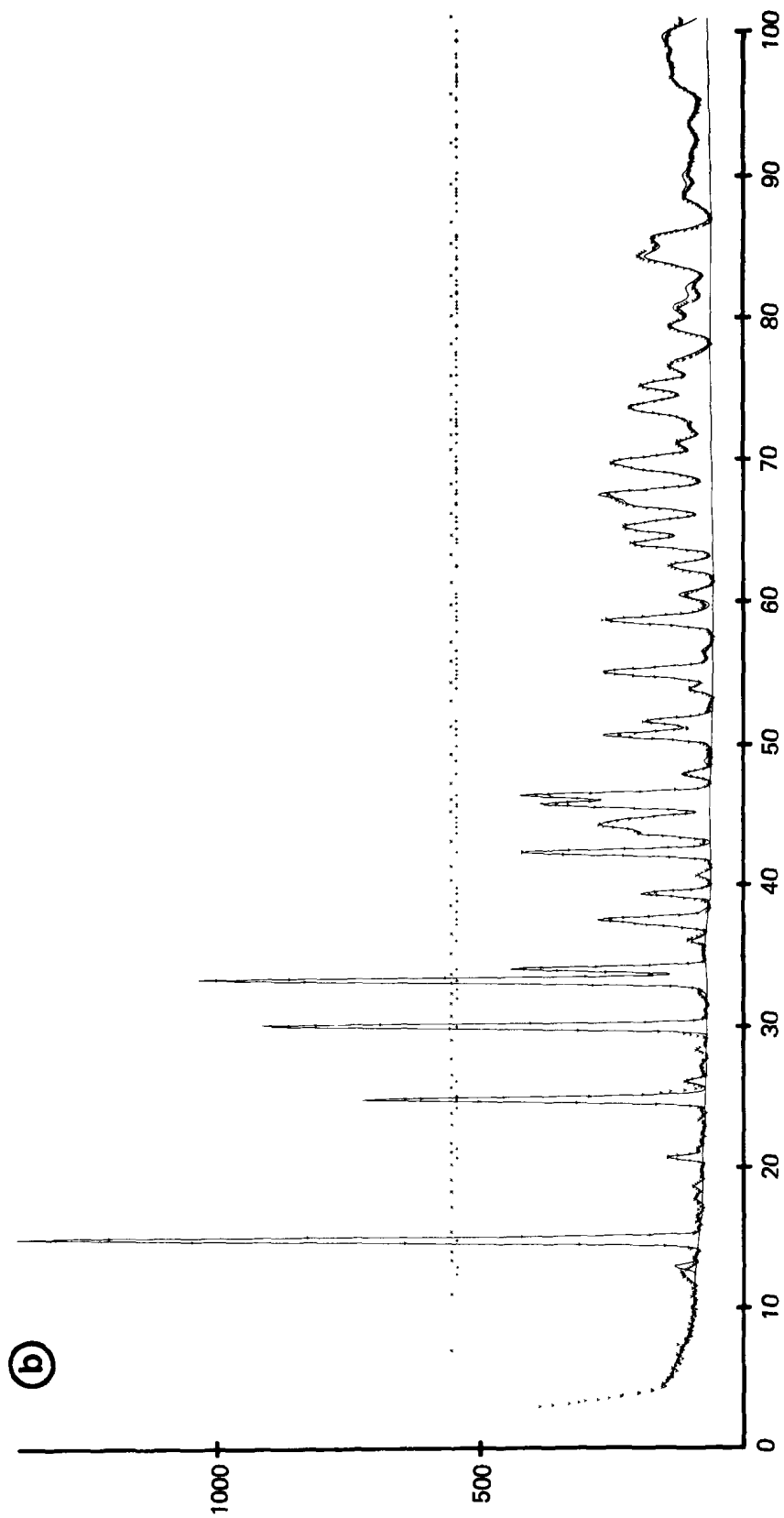


Abb. 2. Intensitätsprofile von  $\text{FeZrF}_6$  bei (a) 293 K; (b) 4.2 K. [Abszisse in  $2\theta$ , Ordinate in Impulszählraten (dividiert durch 10); die Zeichen y bezeichnen die Größe der Zählraten, + die berechneten Reflexschwerpunkte und x die Reflexgruppengrenzen ( $\delta$ ), die durchgezogenen Linien markieren den Untergrund und das aus dem Strukturmodell berechnete Intensitätsprofil].

TABELLE I

STRUKTURDATEN DER HOCHTEMPERATURPHASEN, RAUMGRUPPE  $Fm\bar{3}m-O_h^5$ , [ $x, y, z$  IN FRAKTIONELLEN KOORDINATEN,  $B, B_{ij}$  IN  $\text{\AA}^2$ ; DIE BEZEICHNUNG ( $a + b$ ) PARAMETER BESAGT, DAß  $a$  LAGEPARAMETER UND  $b$  TEMPERATURFAKTOREN VERFEINERT WURDEN; PP BESETZUNGSWAHRSCHEINLICHKEIT]

		(Ia) Substanz: $\text{CaSnF}_6$ , Auswertung bis $2\theta_{\max} = 96.5^\circ$						
$T = 293 \text{ K}, a = 8.341(1) \text{ \AA}, V = 580.2 \text{ \AA}^3$		$x$	$y$	$z$	$B_{11}(B)$	$B_{22}$	$B_{33}$	$B_{12}$
Aufstellung $x, 0, 0, T_{\text{anis}}$	4Ca( <i>a</i> )	0.0	0.0	0.0	1.1(1)			
	4Sn( <i>b</i> )	0.0	0.0	0.5	0.53(6)			
	24F( <i>e</i> )	0.268(1)	0.0	0.0	0.68(8)	4.06(8)	4.06	
(1 + 4) Parameter, $R = 0.034, R_p = 0.179$								
Aufstellung $x, y, 0, T_{\text{is}}$	4Ca( <i>a</i> )	0.0	0.0	0.0	0.9(1)			
	4Sn( <i>b</i> )	0.0	0.0	0.5	0.33(7)			
(pp = 0.25)	96F( <i>j</i> )	0.268(1)	0.031(1)	0.0	0.84(9)			
(2 + 3) Parameter, $R = 0.035, R_p = 0.178$								
Aufstellung $x, y, 0, T_{\text{anis}}$	4Ca( <i>a</i> )	0.0	0.0	0.0	1.06(8)			
	4Sn( <i>b</i> )	0.0	0.0	0.5	0.53(6)			
(pp = 0.25)	96F( <i>j</i> )	0.269(1)	0.031(1)	0.0	0.64(6)	2.2(3)	0.6(2)	0.7(1)
(2 + 6) Parameter, $R = 0.025, R_p = 0.178$								
		(Ib) Substanz: $\text{FeZrF}_6$ , Auswertung bis $2\theta_{\max} = 89.3^\circ$						
$T = 293 \text{ K}, a = 8.081(1) \text{ \AA}, V = 527.8 \text{ \AA}^3$		$x$	$y$	$z$	$B_{11}(B)$	$B_{22}$	$B_{33}$	$B_{12}$
Aufstellung $x, 0, 0, T_{\text{anis}}$	4Fe( <i>a</i> )	0.0	0.0	0.0	0.5(1)			
	4Zr( <i>b</i> )	0.0	0.0	0.5	0.8(2)			
	24F( <i>e</i> )	0.253(1)	0.0	0.0	0.5(1)	3.4(1)	3.4	
(1 + 4) Parameter, $R = 0.027, R_p = 0.090$								
Aufstellung $x, y, 0, T_{\text{is}}$	4Fe( <i>a</i> )	0.0	0.0	0.0	0.4(1)			
	4Zr( <i>b</i> )	0.0	0.0	0.5	0.8(2)			
(pp = 0.25)	96F( <i>j</i> )	0.252(1)	0.029(1)	0.0	0.74(8)			
(2 + 3) Parameter, $R = 0.029, R_p = 0.092$								
Aufstellung $x, y, 0, T_{\text{anis}}$	4Fe( <i>a</i> )	0.0	0.0	0.0	0.5(3)			
	4Zr( <i>b</i> )	0.0	0.0	0.5	0.8(5)			
(pp = 0.25)	96F( <i>j</i> )	0.253(1)	0.021(1)	0.0	0.5(1)	3.0(1)	1.3(5)	0.3(8)
(2 + 6) Parameter, $R = 0.025, R_p = 0.090$								
		(Ic) Substanz: $\text{CrZrF}_6$ , Auswertung bis $2\theta_{\max} = 89.3^\circ$						
$T = 468 \text{ K}, a = 8.124(1) \text{ \AA}, V = 536.1 \text{ \AA}^3$		$x$	$y$	$z$	$B_{11}(B)$	$B_{22}$	$B_{33}$	$B_{12}$
Aufstellung $x, 0, 0, T_{\text{anis}}$	4Cr( <i>a</i> )	0.0	0.0	0.0	1.6(3)			
	4Zr( <i>b</i> )	0.0	0.0	0.5	1.4(1)			
	24F( <i>e</i> )	0.255(1)	0.0	0.0	2.2(1)	6.6(1)	6.6	
(1 + 4) Parameter, $R = 0.031, R_p = 0.131$								
Aufstellung $x, y, 0, T_{\text{is}}$	4Cr( <i>a</i> )	0.0	0.0	0.0	1.5(3)			
	4Zr( <i>b</i> )	0.0	0.0	0.5	1.2(1)			
(pp = 0.25)	96F( <i>j</i> )	0.255(1)	0.034(1)	0.0	2.7(1)			
(2 + 3) Parameter, $R = 0.037, R_p = 0.137$								
Aufstellung $x, y, 0, T_{\text{anis}}$	4Cr( <i>a</i> )	0.0	0.0	0.0	1.9(8)			
	4Zr( <i>b</i> )	0.0	0.0	0.5	1.3(5)			
(pp = 0.25)	96F( <i>j</i> )	0.256(1)	0.016(2)	0.0	2.3(2)	5.0(2)	5.0(2)	2.0(1)
(2 + 6) Parameter, $R = 0.031, R_p = 0.134$								

kation (Tab. III). Während dort das Abknicken der Ca–F–Sn-Bindung statistisch erfolgte, geschieht es hier in geordneter Weise und führt zu einer Symmetrierniedrigung der Elementarzelle (Abb. 3).

Auch von der Verbindung  $\text{FeZrF}_6$  wurden Pulvermessungen bei 293, 77.4 und 4.2

K durchgeführt. Die Daten der Hochtemperaturphase bei 293 K wurden versuchsweise in den Raumgruppen  $F23, Pn3, Fm\bar{3}, F43m$ , und  $Fm\bar{3}m$  verfeinert. Dabei wurde stets ein akzeptabler  $R$ -Wert erreicht. Die Raumgruppe  $Pn3$  wurde getestet, weil sie als einzige eine ungesplittete

TABELLE II

 STRUKTURDATEN DER TIEFTEMPERATURPHASEN, RAUMGRUPPE  $R\bar{3}C_2$  [ $V_{\text{norm}}$  IST DAS AUF DIE KUBISCHE HT-ZELLE NORMIERTE ZELLVOLUMEN; VERGL. LEGENDE ZU TAB. I]

(IIa) Substanz: $\text{CaSnF}_6$ , Auswertung bis $2\theta_{\text{max}} = 74.8^\circ$				
$T = 77 \text{ K}$ , $a = 5.776(1) \text{ \AA}$ , $c = 14.55(1) \text{ \AA}$ , $c/a = 2.519$				
$V = 420.4 \text{ \AA}^3$ , $V_{\text{norm}} = 560.5 \text{ \AA}^3$				
	$x$	$y$	$z$	$B$
3Ca( <i>a</i> )	0.0	0.0	0.0	1.2(2)
3Sn( <i>b</i> )	0.0	0.0	0.5	0.2(1)
18F( <i>f</i> )	0.422(1)	0.976(1)	0.245(1)	0.74(5)
(3 + 3) Parameter, $R = 0.059$ , $R_p = 0.124$				
Auswertung bis $2\theta_{\text{max}} = 74.85^\circ$				
$T = 4.2 \text{ K}$ , $a = 5.762(1) \text{ \AA}$ , $c = 14.57(1) \text{ \AA}$ , $c/a = 2.529$				
$V = 418.9 \text{ \AA}^3$ , $V_{\text{norm}} = 558.6 \text{ \AA}^3$				
	$x$	$y$	$z$	$B$
3Ca( <i>a</i> )	0.0	0.0	0.0	0.3(1)
3Sn( <i>b</i> )	0.0	0.0	0.5	0.0(1)
18F( <i>f</i> )	0.417(1)	0.977(1)	0.245(1)	0.31(4)
(3 + 3) Parameter, $R = 0.064$ , $R_p = 0.143$				
(IIb) Substanz $\text{FeZrF}_6$ , Auswertung bis $2\theta_{\text{max}} = 86.65^\circ$				
$T = 77 \text{ K}$ , $a = 5.556(1) \text{ \AA}$ , $c = 14.13(1) \text{ \AA}$ , $c/a = 2.544$				
$V = 377.7 \text{ \AA}^3$ , $V_{\text{norm}} = 503.7 \text{ \AA}^3$				
	$x$	$y$	$z$	$B$
3Fe( <i>a</i> )	0.0	0.0	0.0	0.25(3)
3Zr( <i>b</i> )	0.0	0.0	0.5	0.00(5)
18F( <i>f</i> )	0.579(1)	0.011(1)	0.246(1)	0.53(2)
(3 + 3) Parameter, $R = 0.035$ , $R_p = 0.136$				
Auswertung bis $2\theta_{\text{max}} = 100.7^\circ$				
$T = 4.2 \text{ K}$ , $a = 5.533(1) \text{ \AA}$ , $c = 14.18(1) \text{ \AA}$ , $c/a = 2.563$				
$V = 375.9 \text{ \AA}^3$ , $V_{\text{norm}} = 501.2 \text{ \AA}^3$				
	$x$	$y$	$z$	$B$
3Fe( <i>a</i> )	0.0	0.0	0.0	0.32(3)
3Zr( <i>b</i> )	0.0	0.0	0.5	0.10(3)
18F( <i>f</i> )	0.583(1)	0.012(1)	0.246(1)	0.29(2)
(3 + 3) Parameter, $R = 0.037$ , $R_p = 0.111$				

Fluorlage in  $x$ ,  $y$ ,  $z$  ermöglicht (5). Sie mußte aber ausgeschlossen werden, weil das verfeinerte Strukturmodell nicht-beobachtete zusätzliche Reflexe lieferte. In allen anderen Raumgruppen führt eine Abweichung der  $F^-$ -Position von der Verbindungsgeraden der Metallatome zu einer statistischen Besetzung symmetrisch gleichwertiger Punktlagen durch  $F^-$  (Splitmodell). Die damit verbundene Abweichung des Fe–F–Zr-Bindungswinkels von  $180^\circ$  hat eine bessere Raumerfüllung in der Umgebung der "Leerstelle" in  $8c$  ( $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ ), die im Perowskitgitter besetzt ist, zur

Folge. Für die weiteren Untersuchungen wurde von den betrachteten Raumgruppen die höchstsymmetrische bei minimaler Parameterzahl, nämlich  $Fm\bar{3}m$ , gewählt. Damit wird auch die Wahl dieser Raumgruppe für die Hochtemperatur-Strukturen von  $\text{CaSnF}_6$  und  $\text{CrZrF}_6$  begründet. Einer Rechnung mit  $F^-$  in der Lage  $24e$  ( $x, 0, 0$ ) wurden Verfeinerungen mit Splitmodellen [ $F^-$  in  $96j$  ( $x, y, 0$ ), in  $96k$  ( $x, x, z$ ) und in  $192l$  ( $x, y, z$ )] gegenübergestellt. Als sinnvoll erwiesen sich nur die Ergebnisse der Rechnungen mit  $F^-$  in  $x, 0, 0$  und  $x, y, 0$ . Dabei liefert die Kombination von unge-

TABELLE III

GEOMETRISCHE DATEN ZU DEN  $M^{II}Me^{IV}F_6$ -STRUKTUREN [ $\varepsilon$ :  $Me^{IV}-F-M^{II}$ -BINDUNGSWINKEL;  $A_1$ : SENKRECHTER ABSTAND DER ABGEWINKELTEN FLUORPOSITION VON DER  $M^{II}-Me^{IV}$ -VERBINDUNGSGERADEN;  $U^{1/2}$ : MITTLERE THERMISCHE AUSLENKUNGEN DER FLUORIONEN (RMSD)]

Substanz $M^{II}Me^{IV}F_6$	Abstände (Å)							
	$M^{2+}-F^-$	$F^- - Me^{4+}$	$\varepsilon(^{\circ})$	$A_1$ (Å)	$U^{1/2}$ (Å)			
$CaSnF_6^a$	293 K	2.26(1)	1.94(1)	166(1)	0.26	0.07	0.18	0.09
$FeZrF_6^b$	293 K	2.05(1)	2.00(1)	180	—	0.08	0.21	0.21
$CrZrF_6^b$	468 K	2.08(1)	1.99(1)	180	—	0.17	0.29	0.29
$CaSnF_6$	77 K	2.24(1)	1.96(1)	159(1)	0.38	0.10		
$CaSnF_6$	4.2 K	2.23(1)	1.97(10)	157(1)	0.41	0.06		
$FeZrF_6$	77 K	2.03(1)	2.04(1)	156(1)	0.42	0.08		
$FeZrF_6$	4.2 K	2.03(1)	2.05(1)	155(1)	0.44	0.06		

<sup>a</sup> Aus den anisotropen Verfeinerungen mit  $F^-$  in  $xy0$  (Tab. I) [ $Fm\bar{3}m$ ].

<sup>b</sup> Aus den anisotropen Verfeinerungen mit  $F^-$  in  $x00$  (Tab. I) [ $Fm\bar{3}m$ ], dynamisches Modell.

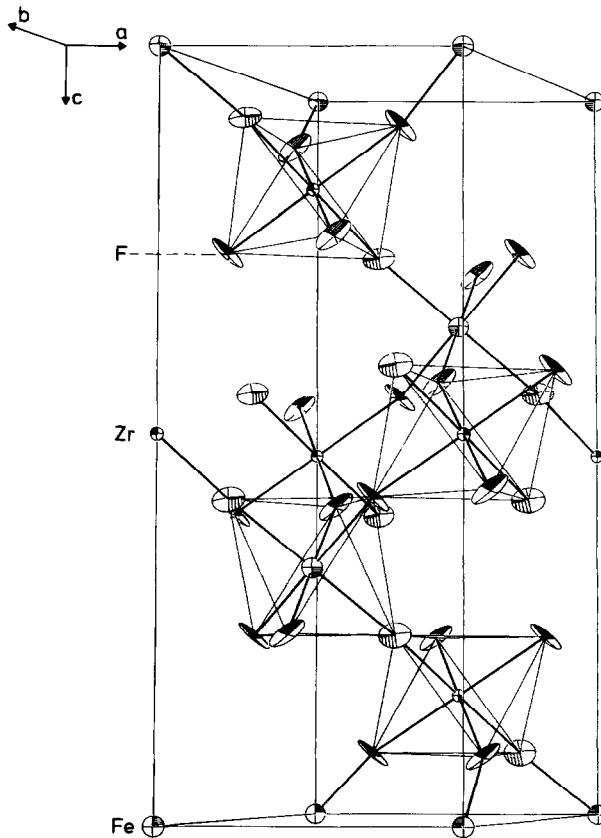


ABB. 3. Einheitszelle von  $FeZrF_6$  bei 77 K in  $a$ - $c$ -Projektion mit ergänzten Fluor-Oktaedern, Raumgruppe  $R\bar{3}$ .



splitteter  $F^-$ -Lage mit isotropem Temperaturfaktor einen deutlich schlechteren  $R$ -Wert und wird im folgenden nicht weiter betrachtet. In den übrigen drei Fällen ( $x, y, 0$  mit isotropen und anisotropen Temperaturfaktoren sowie  $x, 0, 0$  anisotrop), die in Tab. I aufgeführt sind, unterscheiden sich weder die Zuverlässigkeitsindizes noch die mittleren thermischen Auslenkungen der  $F^-$ -Ionen signifikant. Die Lage  $x, 0, 0$  mit der Zähligkeit 24 würde durch die 24  $F^-$ -Atome in der Elementarzelle voll besetzt, die Lage  $x, y, 0$  mit der Zähligkeit 96 dagegen nur zu 25%. Im letzteren Fall entstünden aus der Koordinate eines Fluorions mit 0.25, 0.02, 0, drei weitere mit 0.25, -0.02, 0; 0.25, 0, 0.02 und 0.25, 0, -0.02. Von diesen vier eng benachbarten Positionen würde jeweils eine in statistischer Verteilung besetzt (Abb. 4a). In Abb. 4b sind die Temperaturellipsoide (RMSD-Werte;  $xy$ -Ebene) der  $x, 0, 0$ - und der  $x, y, 0$ -Verfeinerung (jeweils anisotrop) veranschaulicht. Die Gleichwertigkeit der beiden Rechnungen legt ein dynamisches Modell mit einem Durchschwingen des  $F^-$ -Ions durch die  $x, 0, 0$ -Lage nahe (Abb. 5). Dieses Modell ist in Übereinstimmung mit den Mößbauerspektren (3) im Temperaturbereich der kubischen Phase, die keine Quadrupolaufspaltung zeigt. Eine statisch-azentrische Lage—wie sie für  $CaSnF_6$  nahegelegt wird—würde notwendig zu einer trigonalen Verzerrung der  $FeF_6$ -Oktaeder und damit zu einer nicht-verschwindenden Quadrupolaufspaltung führen. Für die azentrische  $F^-$ -Lage würde sich ein  $Zr-F-Fe$ -Winkel von  $170(3)^\circ$  und ein senkrechter Abstand des  $F^-$ -Ions auf die  $Zr-Fe$ -Verbindungsgerade von  $0.17 \text{ \AA}$  ergeben. Obwohl die Schwingungsamplituden von  $F^-$  in den Bindungsrichtungen denen von  $CaSnF_6$  gleichen und von normaler Größe sind (Tab. I,  $x00$  Tanis; Tab. III), sind sie *senkrecht* dazu erheblich und enthalten möglicherweise Komponenten eines dynamischen Jahn-Teller-Effekts (10). Die

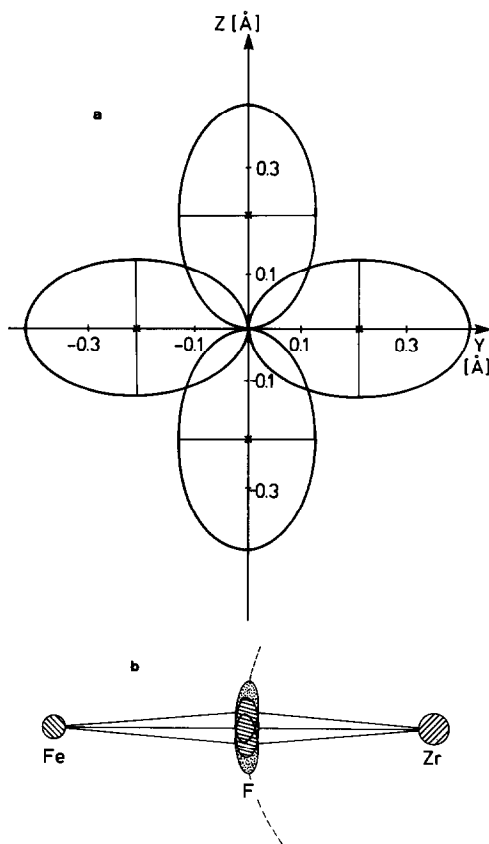


ABB. 4. (a) Projektion der Temperaturellipsoide von  $F^-$  in der Raumgruppe  $Fm\bar{3}m$  von  $FeZrF_6$  senkrecht zur Bindungsrichtung [für die Lagen  $xy0$  mit  $y = 0.021$ ; RMSD-Werte]. (b) Vergleich der verfeinerten Temperaturellipsoide [RMSD-Werte,  $xy$ -Ebene] der  $x00$ - und  $xy0$ -Lage von Fluor in  $FeZrF_6$ .

mittleren  $Fe-F$ - und  $Zr-F$ -Bindungsabstände betragen wie in der Einkristallstrukturanalyse (4) 2.05 und 2.00  $\text{\AA}$ , in idealer Übereinstimmung mit den Ionenradien [ $r(Fe^{2+}) = 0.77 \text{ \AA}$ ,  $r(Zr^{4+}) = 0.72 \text{ \AA}$ ] (9).

Der Übergang in die Tieftemperaturphase wird bei  $208 \pm 5 \text{ K}$  gefunden (2, 3). Mit den Meßdaten bei 77.4 und 4.2 K wurden drei Strukturvorschläge getestet;  $R\bar{3}$  sowie  $R\bar{3}m$  mit gesplitteter allgemeiner Lage für  $F^-$  bzw. mit  $F^-$  in ungesplitteter  $x, \bar{x}, z$ -Lage. Eine sinnvolle Verfeinerung ließ sich nur in  $R\bar{3}$  durchführen (analog zur

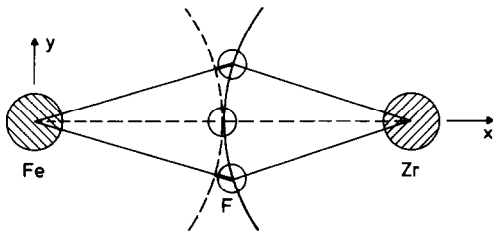


Abb. 5. Modell der Schwingung der Fluorionen um das Zr-Atom als Zentrum [Dicke Balken veranschaulichen die Längenänderungen der Fe–F-Bindung; vergl. die Lage der  $F^-$ -Temperatur-Ellipsoide in Abb. 4b].

Tiefemperaturphase von  $\text{CaSnF}_6$ ), so daß die aufgrund der röntgenographischen Einkristalldaten ebenfalls mögliche Raumgruppe  $R\bar{3}m$  (4) ausgeschieden werden konnte. Der in der trigonalen Modifikation (Abb. 3) gefundene Zr–F–Fe-Bindungswinkel beträgt  $156^\circ$  (Tab. III); der gleiche Wert wurde aus den in Abhängigkeit von der Temperatur gemessenen Gitterkonstanten abgeschätzt (2, 3). Die  $F^-$ -Ionen liegen dementsprechend mit  $0.4 \text{ \AA}$  erheblich seitlich der Fe–Zr-Verbindungsline, so daß eine deutliche Gitterschrumpfung am Phasenübergang registriert wird (3). Eine Unstimmigkeit tritt bei den Bindungsabständen auf, indem die Zr–F-Distanz etwas größer gefunden wird als der Fe–F-Abstand.

Von der Verbindung  $\text{CrZrF}_6$  ist bekannt, daß sie in drei Modifikationen existiert, die durch Phasenübergänge bei  $398 \pm 5 \text{ K}$  und ca.  $150 \text{ K}$  miteinander verbunden sind (2, 6). Die Hochtemperaturphase wurde bei  $468 \text{ K}$  gemessen und in  $Fm\bar{3}m$  verfeinert (Tab. I). Wie beim  $\text{FeZrF}_6$  sind die Verfeinerungen mit  $F^-$  in  $x, 0, 0$  und  $x, y, 0$  bezüglich der Temperaturfaktoren und der Zuverlässigkeitsindizes gleichwertig, so daß auch hier ein dynamisches Durchschwingen der  $F^-$ -Ionen angenommen werden darf—wiederum in Übereinstimmung mit dem Mößbauerbefund verschwindender Quadrupolaufspaltung im Stabilitätsbereich der kubischen Phase (6). Ähnlich wie

beim  $\text{FeZrF}_6$  würde sich für die azentrische  $F^-$ -Lage ein  $\varepsilon$ -Winkel von  $173(1)^\circ$  und ein senkrechter Abstand auf die Cr–Zr-Verbindungsgerade von  $0.13 \text{ \AA}$  ergeben. Auffallend sind die gegenüber  $\text{CaSnF}_6$  und  $\text{FeZrF}_6$  beträchtlich erhöhten Temperaturfaktoren  $B_{ij}$  insbesondere der  $F^-$ -Liganden, aber auch des  $\text{Cr}^{2+}$ -Ions. So sind insbesondere die RMSD-Werte in Bindungsrichtung (nämlich um den Faktor 2, Tab. III) vergrößert. Dieser Befund bestätigt die spektroskopischen Messungen, die eine beträchtliche dynamische Jahn–Teller-Verzerrung oberhalb von  $400 \text{ K}$  belegen (6). Die Bindungsabstände Zr–F bzw. Cr–F (Tab. III) korrelieren wiederum gut mit den Ionenradien nach Shannon und Prewitt [ $r(\text{Cr}^{2+}) = 0.82 \text{ \AA}$ ] (9). Interessant ist der Vergleich mit den Neutronenbeugungsdaten ( $393 \text{ K}$ ) des  $\text{CuZrF}_6$  (5), das oberhalb von  $385 \text{ K}$  ebenfalls kubisch kristallisiert (2, 6). Hier sind die thermischen Auslenkungen in den Cu–F-Bindungsrichtungen noch erheblicher. In beiden Fällen ist die ausgeprägte Dynamik auf den Jahn–Teller-Effekt im  $\sigma$ -antibindenden  $E_g$ -Grundzustand zurückzuführen (11).

Bei  $293 \text{ K}$  wird eine tetragonal innenzentrierte Zelle mit  $a = 5.80 \text{ \AA}$ ,  $c = 8.01 \text{ \AA}$  gefunden, während das Beugungsdiagramm bei  $4.2 \text{ K}$  mit einer (pseudo)monoklinen c-flächenzentrierten Zelle mit  $a = 9.72 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.69 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.81 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 125.5^\circ$  vereinbar ist. Die Strukturen der beiden Phasen werden zur Zeit mit einem hochauflösenden Pulverdiffraktometer weiter untersucht. Die Tiefemperaturphase ist vermutlich isostrukturell mit der von  $\text{CuZrF}_6$ , für die aus Pulverdaten eine trikline Zelle vorgeschlagen wird (5). Eine neuerliche Einkristall-Strukturbestimmung von  $\text{CuPtF}_6$  führt zu einer ebenfalls triklinen Zelle (12). Hier wird über die beiden Phasenübergänge berichtet. Die Umwandlung von der kubischen in die tetragonale Phase wurde über die Halbwertsbreite bzw. die Aufspaltung des (420)-Reflexes verfolgt (Abb. 6a). Der

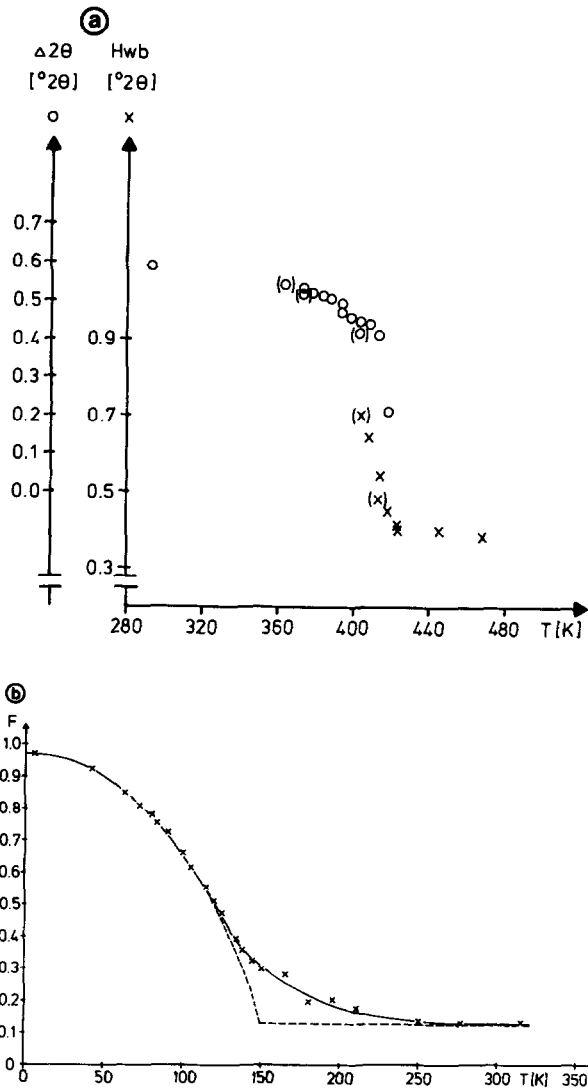


ABB. 6. Die Phasenübergänge von  $CrZrF_6$ : (a) kubisch-tetragonal [x: Halbwertsbreite des kubischen Reflexes (420); o:  $2\theta$ -Aufspaltung zwischen den Reflexen (114) und (130), (222) in der Aufstellung der innenzentrierten tetragonalen Zelle; Aufheizdaten, Werte in Klammern: Abkühlungsdaten]; (b) tetragonal-monoklin [F: Verhältnis zwischen den integralen Intensitäten der kubischen Reflexgruppen (113) und (222)].

Übergang ist diskontinuierlich und zeigt eine kleine Hysterese. Er liegt bei  $415 \pm 5$  K, etwas höher als der aus Röntgendaten ermittelte Wert (2). Die tetragonale Phase enthält statisch tetragonal geweitete  $CrF_6$ -Oktaeder in antiferrodistortiver Ordnung, wie spektroskopische Untersuchungen na-

helegen (6). Der zweite Phasenübergang wurde über das Intensitätsverhältnis zweier benachbarter Reflexgruppen, die durch Aufspaltung der kubischen (113)- und (222)-Reflexe entstehen, zwischen 5 und 300 K analysiert (Abb. 6b). Die extrapolierte Übergangstemperatur liegt bei  $150 \pm 10$  K,

in Übereinstimmung mit den röntgenographischen Ergebnissen (2).

Über einige unserer Ergebnisse wurde bereits in Kurzfassung (13) berichtet. Wir danken Herrn Dr. P. v. Blanckenhagen für die Unterstützung bei der Bestimmung der Phasenübergangstemperaturen.

### Referenzen und Fußnoten

1. F. STEFFENS AND D. REINEN, *Z. Naturforsch. B* **31**, 894 (1976).
2. D. REINEN AND F. STEFFENS, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **441**, 63 (1978).
3. J. PEBLER, D. REINEN, K. SCHMIDT, AND F. STEFFENS, *J. Solid State Chem.* **25**, 107 (1978).
4. P. KÖHL, D. REINEN, G. DECHER, AND B. WANKLYN, *Z. Kristallogr.* **153**, 211 (1980).
5. V. PROPACH AND F. STEFFENS, *Z. Naturforsch. B* **33**, 268 (1978).
6. C. FRIEBEL, J. PEBLER, F. STEFFENS, M. WEBER, AND D. REINEN, *J. Solid State Chem.*, **46**, 253 (1983).
7. A. W. HEWAT AND I. BAILEY, *Nucl. Instrum. Methods* **37**, 463 (1976).
8. S. KLEIN AND W. WEITZEL, *J. Appl. Crystallogr.* **8**, 54 (1975).
9. R. D. SHANNON AND C. T. PREWITT, *Acta Crystallogr. Sect. B* **25**, 925 (1969).
10. Der  $\pi$ -antibindende  $T_{2g}$ -Grundzustand von oktaedrisch koordiniertem  $Fe^{2+}$  sollte eine geringe Jahn-Teller-Aufspaltung zeigen; die entsprechende tetragonale Verzerrung ist jedoch vermutlich dynamischer Natur und erst bei sehr tiefen Temperaturen einfrierbar.
11. D. REINEN AND C. FRIEBEL, *Struct. Bonding* **37**, 1 (1979).
12. B. G. MÜLLER, Privatmitteilung.
13. H. W. MAYER, D. REINEN, G. HEGER, H. WÄCHTER, S. KREMER, AND S. KRAUSE, *KfK-Bericht* 3381, S.96-104.