

## Magnetische Eigenschaften der Verbindungen $BaMF_4$ und $Pb_2MF_6$ ( $M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$ )\*

Von

André Chrétien und Maurice Samouël

Aus dem Laboratorium für anorganische Chemie der Sorbonne  
1, rue Victor-Cousin, F-75 Paris (5<sup>e</sup>)

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 5. März 1971)

*Magnetic Properties of the Compounds  $BaMF_4$  and  $Pb_2MF_6$   
( $M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$ )*

Two series of double fluorides,  $BaMF_4$  and  $Pb_2MF_6$  ( $M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$ ) have been studied, the compounds of Cu and Zn differing in behaviour from the others. The Zn compounds are diamagnetic, the Cu compounds paramagnetic.  $Pb_2CuF_6$  conforms to Curie's law while  $BaCuF_4$  exhibits a Curie—Weiss deviation below 212° K.

With the exception of  $Pb_2FeF_6$ , all the other compounds show antiferromagnetism in the studied temperature range.

In den beiden untersuchten Doppelfluorid-Serien,  $BaMF_4$  und  $Pb_2MF_6$  ( $M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$ ), zeigen die Verbindungen des Cu und des Zn ein anderes Verhalten als die übrigen. Die Zn-Verbindungen sind diamagnetisch, die Cu-Verbindungen paramagnetisch.  $Pb_2CuF_6$  befolgt das Curiesche Gesetz, während  $BaCuF_4$  eine Curie—Weiss-Abweichung unterhalb 212 K aufweist.

Im untersuchten Temperaturbereich zeigt sich für alle anderen Verbindungen, mit Ausnahme von  $Pb_2FeF_6$ , Antiferromagnetismus.

Der eine von uns hat, z. T. mit Mitarbeitern, Diagramme der Kristallisationsgleichgewichte von 11 Systemen, die aus je 2 Fluoriden bestehen, ermittelt und die Röntgenspektren der 18 Verbindungen, die er dabei fand, und die den 5 Typen  $Ba_2MF_6$ ,  $BaMF_4$ ,  $Ba_5M_6F_{22}$ ,  $Ba_2M_3F_{10}$  und  $Ba_2M_7F_{18}$  angehören, mitgeteilt<sup>1-7</sup>. Bei Abschluß von magnetischen Untersuchungen über Verbindungen der Typen  $BaMF_4$  und  $Pb_2MF_6$  erhielten wir Kenntnis von Arbeiten über dasselbe Gebiet, die sich auf  $BaMnF_4$ ,  $BaFeF_4$ ,  $BaCoF_4$ ,  $BaNiF_4$  und  $BaZnF_4$  bezogen<sup>8-16</sup>.

\* Herrn Prof. Dr. Hans Nowotny ergebenst gewidmet.

Unsere Messungen wurden bei konstantem Feld nach der *Faraday*-Methode vorgenommen, weil sie den Vorteil hat, daß man mit einer kleinen Menge der Verbindung arbeitet, die vollständig unter dem Einfluß der wirksamen Kraft steht, so daß die Fehler entfallen, die auf inhomogene Verteilung der Substanz und schlechten Wärmeaustausch zurückzuführen sind.

Wir haben uns indes vergewissert, daß ferromagnetische Verunreinigungen abwesend waren, und zwar mittels der einzigen zur Messung von  $\chi$  bei veränderlichem Feld bei 288 K geeigneten Methode, der von *Gow*y. Dabei verwendeten wir drei Feldstärken: 5700, 8200 und 10 800 Oersted. Die pulverisierte Probe wurde im Vak. in den unteren Teil eines Röhrchens gebracht und (im Kryostat bzw. Ofen) zwischen den Polen eines Elektromagneten thermostatiert. Für den gemessenen Diamagnetismus des Röhrchens wurde bei allen Messungen korrigiert. Zur Bestimmung der Apparatkonstante, die für die Berechnung der magnetischen Suszeptibilität notwendig ist, wurden Mohrsches Salz bzw. Manganpyrophosphat als Standard eingesetzt.

#### Apparatur

Sie besteht aus zwei Teilen (und außerdem einer Vorrichtung zur Thermostatierung): Einem Elektromagnet, der bei einer stabilisierten Stromstärke von 20 A in einem Spalt von 60 mm eine magnetische Induktion von 5500 Gauß erzeugt, und einer Mettler-Elektrowaage Modell H 16/14, die 1/100 mg zu schätzen erlaubt.

#### Messungen in der Kryostatanlage bei tiefer Temperatur

Die zwischen den Polen des Elektromagnets angeordnete Vorrichtung (Abb. 1) erlaubte eine Erwärmung vom Siedepunkt des Stickstoffs aufwärts, die so langsam war, daß man die Temperatur während der Messung als konstant betrachten konnte. Das Gerät bestand aus zwei coaxialen Röhren A und B und einer zylindrischen Wärmeisolierung aus Messing, C. Verschiedene Versuche zur Verbesserung dieser Einrichtung führten dazu, daß in den Ringspalt A Äthanol eingebracht wurde, das dort erstarrt (Abb. 2, Kurve 1). Durch Zirkulation von flüssigem Stickstoff wurde ein konstantes Niveau des flüssigen Stickstoffs im Behälter B bis zur Einstellung der Gleichgewichtstemperatur aufrechterhalten. Die Erwärmung von 77 K auf 273 K dauerte ungefähr 2 Stdn. 45 Min. Wenn der Ringspalt A gasförmiges Helium enthält (Kurve 2) oder flüssigen Stickstoff (Kurve 3), verläuft die Erwärmung schneller.

Die Temperatur der Probe wird mittels eines BTE—CTE-Thermoelements, dessen kalte Lötstelle unmittelbar bei dem Produkt angeordnet war, an einem Sefram-Millivoltmeter abgelesen. Die Eichung des Millivoltmeters erfolgte bei 5 Fixpunkten: dem Siedepunkt des flüssigen Stickstoffs (77 K), Schmelzpunkt des Äthanol (159 K), Äthanol-Kohlensäureschnee (193 K), Schmelzpunkt von  $\text{CCl}_4$  (250 K) und Eispunkt.

Durchführung der Messungen unter Helium machte eine Korrektur für den Paramagnetismus der Luft unnötig und erleichterte den Temperatur-

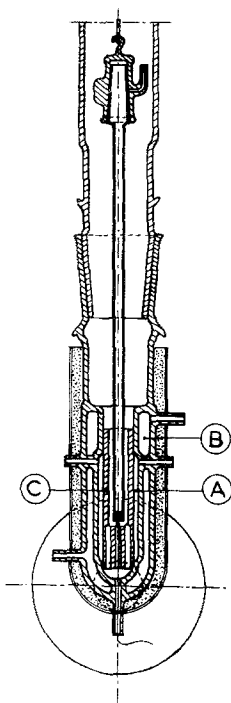


Abb. 1

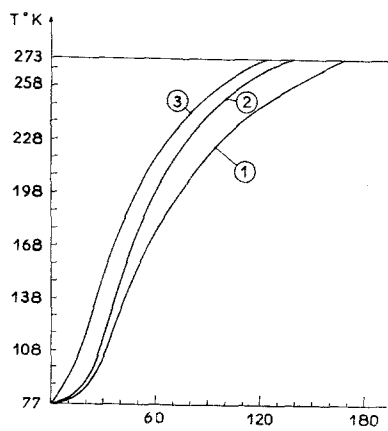


Abb. 2

ausgleich. Zwischen 20 K, dem Siedepunkt des flüssigen Wasserstoffs\*, und 77 K wurde nach der Extraktionsmethode gemessen.

### Messungen bei hoher Temperatur

Oberhalb 288 K wurde das Röhrchen, das die Probe enthielt, in einem Ofen mit Nichromwicklung zwischen die Pole des Elektromagnets gesetzt und die Temperatur über einen Temperatur-Regler eingestellt; ein Thermoelement zeigte sie an einem Millivoltmeter an. Unsere Messungen wurden bis 500 K ausgedehnt; oberhalb dieser Temperatur verhinderten die Konvektionsströmungen im heißen Helium jegliche korrekte Interpretation.

### Ergebnisse der Messungen

Bariumverbindungen des Typs  $BaMF_4$  ( $M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$ ).

Die Verbindungen der ersten vier genannten  $M$ -Elemente geben eine für Antiferromagnetismus charakteristische  $1/\chi_m = f(T)$ -Kurve. Die Intensität der Erscheinung nimmt vom Ni gegen Co—Fe—Mn ab; die entsprechende *Neel*-Temperatur ( $T_N^\circ$ ) nimmt in gleicher Richtung ab. Abb. 3 zeigt die experimentell bestimmte Abhängigkeit von  $1/\chi_m$  gegen  $T$ .

Das magnetische Moment (in *Bohr*-Magnetonen,  $\mu_B$ ) wurde aus der Beziehung  $\mu = 2,839 \sqrt{\chi_m (T - \Theta)}$  berechnet<sup>17</sup>. Die erhaltenen Werte lagen bei den in der Literatur angegebenen Zahlen (Tab. 1).

Die Kupferverbindung  $BaCuF_4$  gehorcht dem *Curie—Weiss*-Gesetz oberhalb 212 K (Abb. 3). Der berechnete Wert  $\mu_B = 2,21$  stimmt gut mit den für das Kation  $Cu^{2+}$  bekannten Werten überein. Unterhalb 77 K konnte die Verbindung nicht gemessen werden, weil das Gerät wegen ihrer geringen magnetischen Suszeptibilität keine brauchbare Anzeige mehr lieferte.

Im Gegensatz zu den vorher erwähnten Verbindungen ist  $BaZnF_4$  diamagnetisch. Die gemessene Suszeptibilität betrug bei 15° C  $\chi_m = -66 \cdot 10^{-6}$  cgs-Einheiten.

*Bleiverbindungen des Typs  $Pb_2MF_6$  ( $M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$ )*

Anders als bei den Verbindungen des Typs  $BaMF_4$  zeigen hier nur zwei Verbindungen einwandfrei eine antiferromagnetische Umwandlung:  $Pb_2MnF_6$  und  $Pb_2NiF_6$ . Bei der Manganverbindung sind *Neel*-Temperatur, *Curie*punkt und magnetisches Moment streng bestimmbar (Abb. 4):

$$T_N^\circ = 31^\circ \text{ K}, \Theta = -56^\circ, \mu = 6,66 \mu_B.$$

\* In diesem Temperaturintervall konnten wir von der im Forschungszentrum für metallurgische Chemie des CNRS in Vitry sur Seine aufgestellten Apparatur Gebrauch machen und haben Herrn G. Lorthioir für seine Bemühungen zu danken.

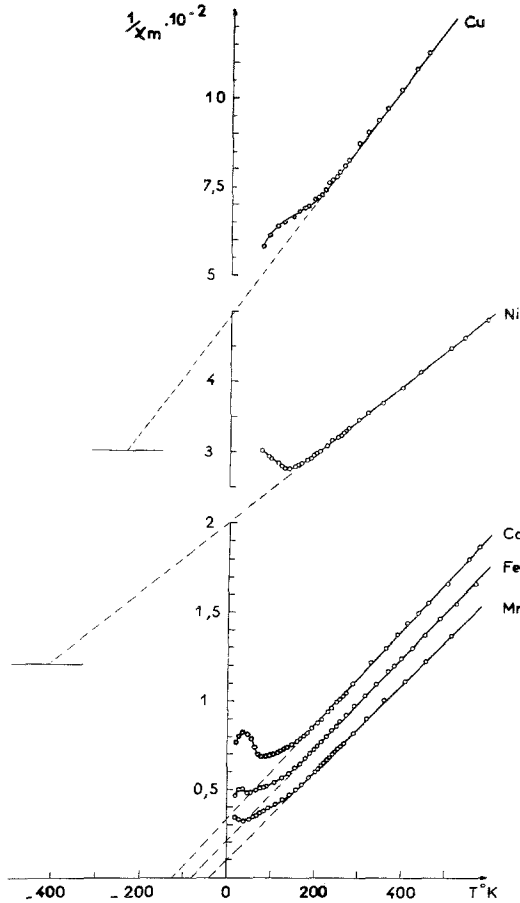


Abb. 3

Tabelle 1

	$T_N$		$\Theta^\circ$	$\mu_B$ , ber.
Mn	40° K	$\begin{cases} 50^\circ \text{ K}^8 \\ 25^\circ \text{ K}^9 \end{cases}$	— 40	5,68
Fe	48° K	60° K <sup>8</sup>	— 80	5,56
Co	82° K		— 124	5,49
Ni	144° K	$\begin{cases} 120^\circ \text{ K}^9 \\ 150^\circ \text{ K}^{13} \end{cases}$	— 404	4,04

Die Nickelverbindung gibt schlechte Werte, die von einer Probe zur anderen schwanken, obwohl sie unter identischen Bedingungen, ins-

besonders unter Ausschluß jeglicher Verunreinigung durch Sauerstoff, hergestellt wurden. Als Beispiel zeigt Abb. 5 die Kurven, welche uns drei Proben, die von unabhängigen Präparationen stammten, gaben.

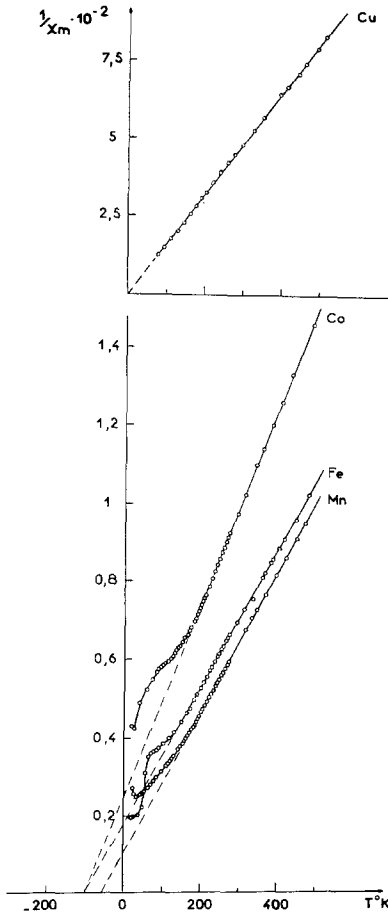


Abb. 4

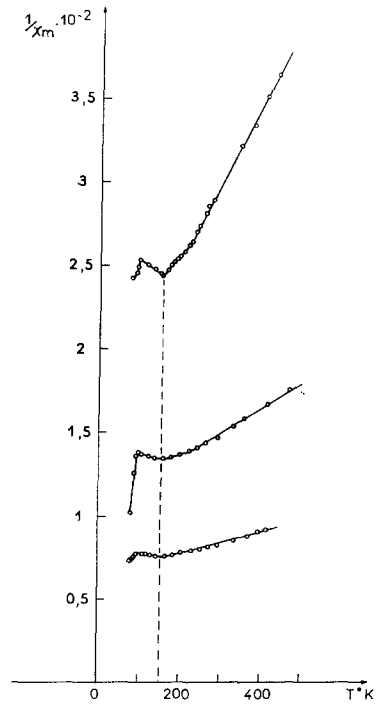


Abb. 5

Die Kurven sind analog und zeigen untereinander verschieden ausgeprägten Antiferromagnetismus. Sie stimmen indessen hinsichtlich der *Neel*-Temperatur ( $T_N^\circ = 152 \text{ K}$ ) überein. Der Unterschied geht im wesentlichen auf die bedeutenden Schwankungen der Suszeptibilität zurück. Solche Unregelmäßigkeiten wurden schon früher bei  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ <sup>18</sup> und  $\text{Ba}_2\text{NiF}_6$ <sup>19</sup> beobachtet. Wir weisen darauf hin, daß uns hingegen das  $\text{BaNiF}_4$  sehr regelmäßige Werte geliefert hat.

$\text{Pb}_2\text{FeF}_6$  und  $\text{Pb}_2\text{CoF}_6$  sind paramagnetisch, und zwar oberhalb 132 K bzw. 168 K.  $\text{Pb}_2\text{FeF}_6$  befolgt das Curie—Weiss-Gesetz,  $\Theta = -100^\circ$ . Der Gang der Kurve  $1/\chi_m$  erlaubt, auf das Auftreten von Antiferromagnetismus unterhalb 20 K zu schließen.

$\text{Pb}_2\text{CoF}_6$ , Curie—Weiss'sche Temperaturkonstante  $\Theta = -100^\circ$ , zeigt ein Anwachsen der magnetischen Suszeptibilität von der Temperatur aufwärts, welche die verfügbare Anlage herzustellen erlaubte ( $20^\circ$  K); die Neel-Temperatur, bei der das Maximum von  $\chi$  liegt, beträgt  $28^\circ$  K (Abb. 4).

$\text{Pb}_2\text{CuF}_6$  befolgt das Curiesche Gesetz über den gesamten von uns durchforschten Temperaturbereich. Als Wert des magnetischen Moments ergibt sich  $\mu = 2,21 \mu_B$ , derselbe Wert wie der für  $\text{BaCuF}_4$  erhaltene.

$\text{Pb}_2\text{ZnF}_6$  ist diamagnetisch:  $\lambda_m = -121 \cdot 10^{-6}$  cgs-Einheiten. Dieser Wert stimmt gut mit der Summe der diamagnetischen Inkremente überein ( $-140 \cdot 10^{-6}$  cgs-Einheiten).

### Literatur

- <sup>1</sup> J. C. Cousseins und M. Samouël, C. R. hebdomad. Sé. Acad. Sci. C **265**, 1121 (1967).
- <sup>2</sup> J. C. Cousseins und M. Samouël, C. R. hebdomad. Sé. Acad. Sci. C **266**, 915 (1968).
- <sup>3</sup> M. Samouël, C. R. hebdomad. Sé. Acad. Sci. C **268**, 409 (1969).
- <sup>4</sup> M. Samouël und A. de Kozak, C. R. hebdomad. Acad. Sci. C **268**, 1789 (1969).
- <sup>5</sup> M. Samouël und A. de Kozak, C. R. hebdomad. Acad. Sci. C **268**, 2312 (1969).
- <sup>6</sup> M. Samouël, C. R. hebdomad. Sé. Acad. Sci. C **270**, 1805 (1970).
- <sup>7</sup> M. Samouël, Thèse Paris, 1970, Rev. chim. min. **8**, 537 (1971).
- <sup>8</sup> M. Eibschütz und H. G. Guggenheim, Solid State Commun. **6**, 737 (1968).
- <sup>9</sup> L. M. Holmes, M. Eibschütz, und H. J. Guggenheim, Solid State Commun. **7**, 973 (1969).
- <sup>10</sup> M. Didomenico, M. Eibschütz, H. J. Guggenheim und I. Camlibel, Solid State Commun. **7**, 1119 (1969).
- <sup>11</sup> M. Eibschütz, H. J. Guggenheim, S. H. Wemple, I. Camlibel und M. Didomenico, Phys. Letters. **29A**, 409 (1969).
- <sup>12</sup> E. T. Keve, S. C. Abrahams und J. L. Bernstein, J. Chem. Phys. **51**, 4928 (1969).
- <sup>13</sup> D. E. Cox, M. Eibschütz, H. J. Guggenheim und L. Holmes, J. Appl. Phys. **41**, 943 (1970).
- <sup>14</sup> J. Ferguson, H. J. Guggenheim und D. L. Wood, J. Chem. Phys. **53**, 1613 (1970).
- <sup>15</sup> E. T. Keve, S. C. Abrahams und J. L. Bernstein, J. Chem. Phys. **53**, 3279 (1970).
- <sup>16</sup> E. G. Spencer, H. J. Guggenheim, J. Howard und G. J. Kominiak, Appl. Phys. Lett. **17**(7), 300 (1970).
- <sup>17</sup> J. H. van Vleck, Ann. Inst. H. Poincaré, **19**, n° 2, 57 (1947).
- <sup>18</sup> A. D. Westland, R. Hoppe und S. S. I. Kaseno, Z. Anorg. Allgem. Chem. **338**, 319 (1965).
- <sup>19</sup> H. G. von Schnering, Z. Anorg. Allgem. Chem. **353**, 1 (1967).