

Untersuchungen an ternären Fluoriden. V¹

DIETRICH BABEL

Laboratorium für Anorganische und Analytische Chemie
der Universität Tübingen

(Z. Naturforsch. 23 a, 1417 [1968]; eingegangen am 25. Juli 1968)

Ternäre Fluoride $AMeF_4$ (A = Alkali) sind seit langem bekannt², aber in der Literatur finden sich nur wenige Angaben zu den Strukturen dieser Verbindungen und der entsprechenden Fluoride anderer dreiwertiger Übergangsmetalle^{3, 4}. Die für den Formeltyp $AMeF_4$ (analog wie im $TlAlF_4$ -Typ)⁵ zu erwartende zweidimensional unendliche Oktaederverknüpfung² $[MeF_4]_2[F_2]^\infty$ sollte sich in dieser Verbindungsklasse auch im Auftreten antiferromagnetischer Wechselwirkungen zu erkennen geben.

Aus den genannten Gründen wurden einige ternäre Fluoride $AMeF_4$ (A = K^+ , Rb^+ , Cs^+ ; Me = Fe^{3+} , V^{3+} , Cr^{3+}) durch Erhitzen der stöchiometrisch gemischten binären Fluoride neu dargestellt und röntgenographisch und magnetisch untersucht. Von den in Tab. 1 aufgeführten Verbindungen konnten die angegebenen Gitterkonstanten ermittelt werden. Während für $RbFeF_4$ und $RbVF_4$ im Vergleich zu den Dimensionen von $TlAlF_4$ ⁵ lediglich die tetragonalen a -Achsen verdoppelt sind, ist die Indizierung einer Pulveraufnahme von $RbCrF_4$ auch

so noch unvollständig und daher zweifelhaft. Dagegen ist die rhombische Zelle für $KFeF_4$ (und das isostrukturelle KVF_4) durch Einkristalluntersuchungen gesichert. Diese Verbindungen kristallisieren wahrscheinlich in der Raumgruppe D_{2h}^{16} – $Pnma$ (Nr. 62).

Die in Tab. 2 zusammengestellten Eisenverbindungen sind ausgeprägt antiferromagnetisch. Die kleinen Unterschiede zwischen $KFeF_4$ und $RbFeF_4$ erklären sich wohl durch kleine Abstandsverschiedenheiten in den zweidimensional verknüpften Oktaederschichten. Die weit stärker abfallenden Wechselwirkungen beim Übergang zu der Verbindung K_2FeF_5 sprechen für eine nur noch 1-dimensionale Oktaederverknüpfung $[\text{FeF}_2]_2[F_4]^\infty$ in diesem Fluorid, etwa wie im Tl_2AlF_5 -Typ⁵. Dadurch wird auch der Superaustausch von 2 Dimensionen auf eine reduziert, was sich näherungsweise im Verhältnis der Néel-Temperaturen von $KFeF_4$ und K_2FeF_5 wider spiegelt. Ähnliche Verhältnisse wurden schon früher beim Übergang von 3- zu 2-dimensionalem Superaustausch bei dem Verbindungspaar $KNiF_3/K_2NiF_4$ aufgefunden^{4, 6}.

	T_N [°K]	T_N	μ_{eff} [BM]		
			90	300	400
$KFeF_4$	230	3,39	1,98	3,86	4,18
$RbFeF_4$	200	3,36	2,12	3,96	4,25
K_2FeF_5	100	3,35	3,17	4,82 ⁷	5,09
			$\mu = 5.92$ BM (Fe^{3+} , spin only)		

Tab. 2.

Die Verbindungen KVF_4 und $KCrF_4$ zeigen ebenfalls erniedrigten Paramagnetismus, jedoch wird bis herab zur Temperatur der flüssigen Luft kein Néel-Punkt erreicht. Dies steht mit dem schwächeren Superaustausch zwischen unbesetzten e_g -Orbitalen in Einklang.

Die Untersuchungen an Fluoriden des Typs $AMeF_4$ und A_2MeF_5 werden fortgesetzt.

¹ IV. Mitteilung: D. BABEL, Z. Naturforsch. 20 a, 165 [1965].² R. WEINLAND, I. LANG u. H. FIKENTSCHER, Z. anorg. allg. Chem. 150, 47 [1925].³ D. B. SHINN, D. S. CROCKETT u. H. M. HAENDLER, Inorg. Chem. 5, 1927 [1966].⁴ D. BABEL, Structure and Bonding 3, Springer-Verlag, Berlin 1967, S. 32.⁵ C. BROSSET, Z. anorg. allg. Chem. 235, 139 [1937].⁶ W. RÜDORFF, J. KÄNDLER u. D. BABEL, Z. anorg. allg. Chem. 317, 261 [1962].⁷ R. S. NYHOLM u. A. G. SHARPE, J. Chem. Soc. 3579 [1952], fanden bei 293 °K 4,87 BM.

	a [Å]	b [Å]	c [Å]	c/a bzw. $c/\frac{1}{2}(a+b)$
tetragonal	$TlAlF_4$ ⁵	3,607	—	6,367 1,76 ₅
	$RbCrF_4$	7,43 ₈	—	6,44 ₂ 1,73 ₂ /2
	$RbVF_4$	7,59 ₆	—	6,31 ₅ 1,66 ₄ /2
	$RbFeF_4$	7,63 ₃	—	6,27 ₃ 1,64 ₄ /2
rhombisch	KVF_4	7,59 ₆	7,73 ₈	12,28 1,60 ₂
	$KFeF_4$	7,59 ₆	7,76 ₈	12,27 1,59 ₇

Tab. 1.

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.



Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.