

Über das magnetische Verhalten von Cs_2MHoF_6 (M = Na, K, Rb)

W. Urland

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Justus-Liebig-Universität, Gießen

Z. Naturforsch. 35a, 403–407 (1980); eingegangen am 1. März 1980

On the Magnetic Behaviour of Cs_2MHoF_6 (M = Na, K, Rb)

The magnetic behaviour of Cs_2MHoF_6 (M = Na, K, Rb) has been studied in the temperature range between 3.2 and 251.3 K. The magnetic data are interpreted by means of a previously developed model in which the influence of the crystal field is theoretically described by the angular overlap model. Values of the angular overlap parameters $e_\sigma(R)$ and $e_\pi(R)$ cannot be determined unequivocally. The energy values of the crystal-field levels of the $^5\text{I}_8$ ground state are calculated.

Einleitung

Nach Bucher et al. [1], die magnetische Untersuchungen an $\text{Cs}_2\text{NaHoF}_6$ und $\text{Rb}_2\text{NaHoF}_6$ bis zu einer Temperatur von ca. 0,4 K durchführten, unterschieden sich die Suszeptibilitätswerte der beiden Verbindungen, besonders bei sehr tiefer Temperatur, stark. Für $\text{Cs}_2\text{NaHoF}_6$ wurde im Gegensatz zu $\text{Rb}_2\text{NaHoF}_6$ Antiferromagnetismus unterhalb von 0,62 K gefunden. Dies ist bemerkenswert, da ein so starker Einfluß der Alkalimetallionen auf das magnetische Verhalten von Ho^{3+} unerwartet ist. Bislang konnte an entsprechend aufgebauten Verbindungen der Lanthaniden nur ein schwacher Einfluß der Alkalimetallionen beobachtet werden [2, 3, 4], der wegen der nicht allzu hohen Genauigkeit der Suszeptibilitätsmessung nur schlecht feststellbar ist. Es war daher von Interesse, die homologen Verbindungen $\text{Cs}_2\text{NaHoF}_6$, Cs_2KHoF_6 und $\text{Cs}_2\text{RbHoF}_6$, das kürzlich zum ersten Mal dargestellt werden konnte [5], magnetisch zu vermessen, um den Einfluß des Alkalimetallions auf das Kristallfeld von Ho^{3+} zu untersuchen.

An Cs_2KHoF_6 wurden bereits früher [6] magnetische Messungen bei Temperaturen von 90, 195 und 295 K durchgeführt; es wurde dort ein effektives magnetisches Moment μ_{eff} von 10,4 Bohrschen Magnetonen (B. M.) gefunden.

Die hier untersuchten Verbindungen kristallisieren alle kubisch im K_2NaAlF_6 (Elpasolith)-Typ (vgl. [2]). Wegen der geringen Wechselwirkung zwischen den paramagnetischen Lanthanidionen sind magnetische Messungen an Verbindungen mit El-

pasolith-Struktur geeignet, um zu Aussagen über das Kristallfeld des Lanthanidions zu gelangen.

Die Interpretation der magnetischen Daten erfolgte unter Verwendung eines Rechenprogramms [7, 8], über dessen theoretische Grundlage bereits früher berichtet wurde [9]. Der Einfluß des Kristallfeldes wurde dabei durch Anwendung des Angular-Overlap-Modells (AOM) für f-Elektronen [10] berücksichtigt. Bei der Deutung wurde versucht, die Angular-Overlap-Parameter (AO-Parameter) $e_\sigma(R)$ und $e_\pi(R)$ zu bestimmen. Dabei wurde das Verhältnis $e_\sigma(R)/e_\pi(R)$ durch Vergleich mit dem $e_\sigma(R)/e_\pi(R)$ -Wert einer entsprechend aufgebauten und spektroskopisch untersuchten Holmiumverbindung (LiHoF_4) sowie durch Berechnung der Überlappungsintegrale S_σ und S_π für σ - und π -Bindung zwischen Holmium- und Fluoridfunktion abgeschätzt. Die erhaltenen AO-Parameter werden mit denen anderer Fluoridverbindungen der Lanthaniden, die im Elpasolith-Typ kristallisieren, verglichen. Ferner wurden sie herangezogen, um die Energiewerte der Kristallfeld (KF)-Niveaus für den $^5\text{I}_8$ -Grundzustand zu berechnen.

Magnetische Messungen

Die Verbindungen $\text{Cs}_2\text{NaHoF}_6$, Cs_2KHoF_6 und $\text{Cs}_2\text{RbHoF}_6$ wurden von Hoppe et al. dargestellt und dem Autor freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

Sie wurden im Temperaturbereich von 3,2 K bis 251,3 K nach der Faraday-Methode magnetisch untersucht [11]. In Abb. 1 sind die beobachteten reziproken Suszeptibilitätswerte $1/\chi$ in mol/cm^3 gegen die Temperatur aufgetragen; in Tab. 1 (Spalten a) sind die dazugehörigen nach dem Curie-Gesetz berechneten effektiven magnetischen Momente μ_{eff} in B. M. aufgeführt. Bei Temperaturen oberhalb von ca. 60 K wurde die magnetische Feldstärke H zwi-

Sonderdruckanforderungen an Dr. W. Urland, Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen.

0340-4811 / 80 / 0400-0403 \$ 01.00/0. — Please order a reprint rather than making your own copy.



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.

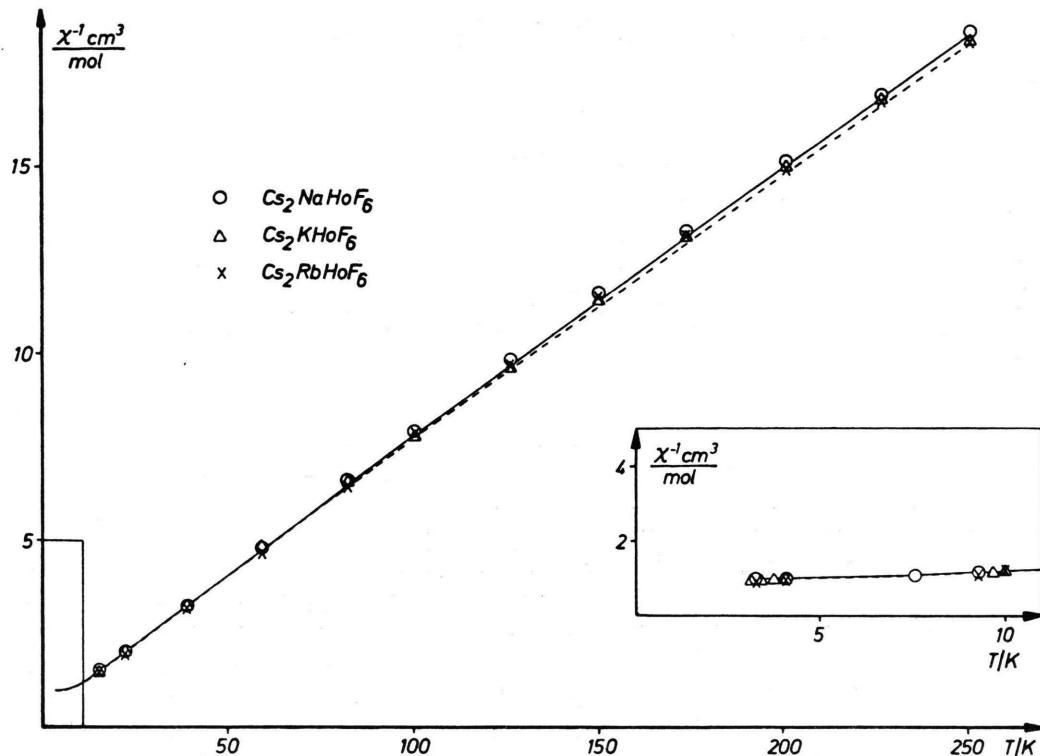


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der reziproken magnetischen Suszeptibilität von $\text{Cs}_2\text{NaHoF}_6$, Cs_2KHoF_6 und $\text{Cs}_2\text{RbHoF}_6$ (durchgezogene Linie: berechnete Werte für $e_\sigma(R) = 600 \text{ cm}^{-1}$ und $e_\pi(R) = 250 \text{ cm}^{-1}$, gestrichelte Linie: berechnete Werte für $e_\sigma(R) = 420 \text{ cm}^{-1}$ und $e_\pi(R) = 140 \text{ cm}^{-1}$).

Tab. 1. Beobachtete (Spalte a) und berechnete (Spalte b: $e_\sigma(R) = 420 \text{ cm}^{-1}$, $e_\sigma(R)/e_\pi(R) = 3$; Spalte c: $e_\sigma(R) = 600 \text{ cm}^{-1}$, $e_\sigma(R)/e_\pi(R) = 2,4$) effektive magnetische Momente μ_{eff} für $\text{Cs}_2\text{NaHoF}_6$, Cs_2KHoF_6 , $\text{Cs}_2\text{RbHoF}_6$ (in Bohrschen Magnetonen).

T [K]	$\text{Cs}_2\text{NaHoF}_6$			Cs_2KHoF_6		$\text{Cs}_2\text{RbHoF}_6$		
	a	a	a	b	c	$\text{Cs}_2\text{NaHoF}_6$	Cs_2KHoF_6	$\text{Cs}_2\text{RbHoF}_6$
251,3	10,38		10,43		10,44	10,47	10,42	
227,2	10,35		10,40		10,40	10,45	10,39	
201,1	10,30		10,36		10,37	10,41	10,35	
174,3	10,24		10,30		10,30	10,37	10,31	
150,4	10,18		10,25		10,24	10,32	10,26	
126,2	10,12		10,21		10,19	10,26	10,21	
100,4	10,07		10,16		10,15	10,18	10,14	
82,5	9,97		10,03		10,09	10,11	10,09	
59,0	9,94		9,92		10,03	9,99	9,98	
39,3	9,84		9,83		9,90	9,82	9,82	
22,4	9,43		9,47		9,50	9,45	9,45	
15,6	9,06		9,11		9,11	9,04	9,04	
10,0			8,31		8,32	8,22	8,22	
9,7			8,22			8,15	8,14	
9,3	8,07			8,12		8,05	8,04	
7,6	7,55					7,52	7,51	
4,1	5,76		5,79		5,82	5,73	5,72	
3,8			5,58			5,52	5,51	
3,4			5,28			5,22	5,22	
3,3	5,19			5,25		5,14	5,14	
3,2			5,13			5,07	5,06	

schen 2000 und 13669 A/cm variiert, bei Temperaturen unterhalb von ca. 60 K wegen der auftretenden hohen Kräfte nur zwischen 2000 und ca. 5800 A/cm; dabei wurde im gesamten untersuchten Temperaturbereich keine Feldstärkeabhängigkeit der Suszeptibilität beobachtet.

Ergebnisse

Es wurde hier für die Proben von $\text{Cs}_2\text{NaHoF}_6$ ein völlig anderes magnetisches Verhalten bei tiefer Temperatur als von Bucher et al. [1] beobachtet. Die $1/\chi - T$ -Diagramme von Cs_2KHoF_6 und $\text{Cs}_2\text{RbHoF}_6$ unterscheiden sich nur wenig (vgl. Abb. 1) und sind durchweg vereinbar mit dem $\chi - T$ -Diagramm von $\text{Rb}_2\text{NaHoF}_6$ in [1]. Es wird hier also kein starker Einfluß der Alkalimetallionen auf die magnetischen Eigenschaften der Holmiumverbindungen gefunden.

Die eingehende Interpretation des magnetischen Verhaltens der Holmiumverbindungen erfolgte mit dem in der Einleitung erwähnten Rechenprogramm [7, 8]. Bei der Berechnung der paramagnetischen Suszeptibilitäts- sowie der μ_{eff} -Werte wurde die

Spin-Bahn-Wechselwirkung und der Einfluß des Kristallfeldes für den ^5I -Grundterm der f^{10} -Elektronenkonfiguration des Ho^{3+} -Ions berücksichtigt. Der Einfluß des Magnetfeldes wurde durch den Magnetfeldoperator $\beta H(k \hat{L} + 2 \hat{S})$ (β = Bohrsches Magneton, k = Orbitalreduktionsfaktor) beschrieben [9]. Aus rechentechnischen Gründen konnten nicht alle 1001 L, S, J, M_J -Zustände der f^{10} -Konfiguration zu den Rechnungen herangezogen werden. Eigenvektorberechnungen innerhalb des L, S, J -Quantisierungsschemas für die f^{10} -Konfiguration zeigten aber, daß alle Zustände des ^5I -Grundterms zu mindestens 90% „rein“ sind [12], daß also für diese Zustände in guter Näherung Russell-Saunders-Kopplung angenommen werden kann. Bei den hier durchgeführten Rechnungen wurden daher nur die 65 L, S, J, M_J -Zustände des ^5I -Grundterms als Basis verwendet. Für den Spin-Bahn-Kopplungsparameter ζ wurde der Wert 2163 cm^{-1} von [12] übernommen (vgl. auch [13]). In den Verbindungen ist Ho^{3+} von sechs Fluoridionen in erster Koordinationssphäre (KF-Symmetrie: 0_h) umgeben. Die durch die KF-Symmetrie 0_h bestimmten KF-Parameter: R_4c_{40} , R_4c_{44} , R_6c_{60} und R_6c_{64} [10] werden in dem hier verwendeten Modell durch die AO-Parameter $e_\sigma(R)$ und $e_\pi(R)$ ausgedrückt [2].

Mit den Parametern ζ , $e_\sigma(R)$, $e_\pi(R)$ und k wurden $1/\chi$ - und μ_{eff} -Werte für verschiedene Temperaturen berechnet und letztere nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate an die beobachteten Werte angepaßt. (Optimal wäre dieses Anpassungsverfahren dann, wenn über den untersuchten Temperaturbereich kontinuierliche Messungen vorlägen.) Der Orbitalreduktionsfaktor k wurde bei den folgenden Rechnungen gleich 1 gesetzt. Dies stellt für Verbindungen der Lanthaniden eine brauchbare Näherung dar (vgl. [14]). Es wurde zunächst nur $e_\sigma(R)$ in Schritten von 30 cm^{-1} variiert und $e_\sigma(R)/e_\pi(R) = 3$ gesetzt. Kleinere Schrittweiten waren nicht sinnvoll, da dann die einem Schritt entsprechende Änderung der berechneten Werte für die magnetischen Daten den Meßfehler der zugehörigen beobachteten Werte unterschreitet. Hiermit erklären sich die im folgenden angegebenen Fehlergrenzen für $e_\sigma(R)$. Die Festlegung $e_\sigma(R)/e_\pi(R) = 3$ (vgl. [2, 14]) erfolgte einmal aufgrund von Berechnungen der Überlappungsintegrale S_σ und S_π für σ - und π -Bindung zwischen Ho^{3+} -4 f- und F^- -2 p-Funktion: Berechnet man S_σ^2/S_π^2 nach den Beziehungen von [15] mit der Dy^{3+} -4 f- sowie der Er^{3+} -4 f-Funktion von [16]

(eine Hartree-Fock- Ho^{3+} -4 f-Funktion konnte nicht in der Literatur gefunden werden) und der F^- -2 p-Funktion von [17] für einen Ho^{3+} - F^- -Abstand von 218 pm [18], so erhält man nach Bildung des Mittelwertes $S_\sigma^2/S_\pi^2 = 2,38$. Nach früheren Untersuchungen, vgl. z. B. [15], sollte nun auch $e_\sigma(R)/e_\pi(R)$ ungefähr solche Werte annehmen. Zum anderen wurden die AO-Parameter $e_\sigma(R)$ und $e_\pi(R)$ aus den spektroskopisch ermittelten KF-Parametern von LiHoF_4 [19] nach einem in [20] angegebenen Verfahren (Positionskoordinaten von F^- für LiYF_4 aus [21]) bestimmt. Man erhält dann $e_\sigma(R) = 341 \text{ cm}^{-1}$ und $e_\sigma(R)/e_\pi(R) = 3,6$. In Tab. 2 (Spalte a) sind die AO-Parameter $e_\sigma(R)$ und $e_\pi(R)$ für $\text{Cs}_2\text{NaHoF}_6$, Cs_2KHOF_6 und $\text{Cs}_2\text{RbHoF}_6$ aufgeführt, die durch Anpassung der berechneten an die beobachteten μ_{eff} -Werte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate erhalten wurden, wobei $e_\sigma(R)/e_\pi(R)$ aufgrund der obigen Betrachtungen gleich 3 gesetzt wurde. Die Werte der AO-Parameter stimmen für die homologen Verbindungen überein. In Abb. 1 sind die mit den AO-Parametern von Tab. 2 (Spalte a) berechneten $1/\chi$ - und in Tab. 1 (Spalte b) die dazugehörigen μ_{eff} -Werte für die einzelnen Verbindungen den beobachteten Werten gegenübergestellt. In allen Fällen findet man eine recht gute Übereinstimmung.

Durch Variieren von $e_\sigma(R)$ sowie $e_\sigma(R)/e_\pi(R)$ zwischen 2 und 6 wurde versucht, beide Parameter aus den Meßdaten zu bestimmen. Die Grenzen 2 und 6 ergaben sich als ab- bzw. aufgerundete Extremwerte bei den Abschätzungen der AO-Parameter aus spektroskopisch bestimmten KF-Parametern von zahlreichen Verbindungen der Lanthaniden mit F^- [2, 3, 14], Cl^- [15], OH^- [22] und O^{2-} [20] als „Liganden“. Man fand bei der gemeinsamen kontinuierlichen Variierung von $e_\sigma(R)/e_\pi(R)$ mit $e_\sigma(R)$, daß für $2 \leq e_\sigma(R)/e_\pi(R) \leq 6$ mit $1200 \pm 80 \text{ cm}^{-1} \leq e_\sigma(R) \geq 280 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ mehr oder weniger gute Anpassungen der berechneten an die beobachteten

Tab. 2. AO-Parameter $e_\sigma(R)$ und $e_\pi(R)$ in cm^{-1} für $\text{Cs}_2\text{NaHoF}_6$, Cs_2KHOF_6 und $\text{Cs}_2\text{RbHoF}_6$ (Spalte a: $e_\sigma(R)/e_\pi(R) = 3$, Spalte b: $e_\sigma(R)/e_\pi(R) = 2,4$).

Verbindung	a		b	
	$e_\sigma(R)$	$e_\pi(R)$	$e_\sigma(R)$	$e_\pi(R)$
Cs_2MHoF_6	420	140	600	250
(M = Na, K, Rb)	± 30	± 10	± 40	± 17

Tab. 3. Berechnete Energiewerte der KF-Niveaus für den ${}^5\text{I}_8$ -Grundzustand von Cs_2MHoF_6 (M = Na, K, Rb).

KF-Niveaus	Berechnete Energiewerte in cm^{-1} mit	
	$e_\sigma(R) = 420 \text{ cm}^{-1}$	$e_\sigma(R) = 600 \text{ cm}^{-1}$
	$e_\pi(R) = 140 \text{ cm}^{-1}$	$e_\pi(R) = 250 \text{ cm}^{-1}$
Γ_3	0	0
Γ_4	18	18
Γ_1	74	65
Γ_4	307	417
Γ_5	376	487
Γ_3	427	577
Γ_5	431	578

μ_{eff} -Werte für Cs_2MHoF_6 (M = Na, K, Rb) erreicht werden konnten. Die Anpassung war optimal, vor allem im Temperaturbereich von 251,3 bis ca. 100 K, für das Wertepaar $e_\sigma(R) = 600 \pm 40 \text{ cm}^{-1}$, $e_\sigma(R)/e_\pi(R) = 2,4$ (vgl. Tab. 2 (Spalte b)) und verschlechterte sich allmählich für die daran angrenzenden Wertepaare. Daß die Anpassung für $e_\sigma(R)/e_\pi(R) = 2,4$ noch besser als die für $e_\sigma(R)/e_\pi(R) = 3$ ist, geht deutlich aus Abb. 1 sowie aus einem Vergleich der entsprechenden Spalten der Tab. 1 hervor. Eine eindeutige Bestimmung von $e_\sigma(R)$ und $e_\pi(R)$ war dennoch nicht möglich, da, wenn man den unvermeidbaren Meßfehler einer magnetischen Messung in Betracht zieht, die Anpassung für die Wertepaare $1200 \pm 80 \text{ cm}^{-1}$, 2 bzw. $280 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$, 6 noch als gut zu bezeichnen waren. $e_\sigma(R)/e_\pi(R) = 2,4$ soll hier wie $e_\sigma(R)/e_\pi(R) = 3$ als Richtwert angesehen werden, in dessen Nähe der wahre Wert liegen sollte.

In Tab. 3 sind die Energiewerte der KF-Niveaus des ${}^5\text{I}_8$ -Grundzustands für Cs_2MHoF_6 (M = Na, K, Rb) aufgeführt. Sie wurden mit dem bereits angegebenen Parameter $\zeta = 2163 \text{ cm}^{-1}$ sowie mit den AO-Parametern der Tab. 2 berechnet. Dies geschah ebenfalls mit dem schon erwähnten Rechenprogramm [7, 8].

Aus Tab. 3 geht hervor, daß für beide Wertepaare die Reihenfolge der KF-Niveaus erhalten bleibt. Dies galt auch, wie Rechnungen ergaben, für andere Wertepaare, die zu Anpassungen der berechneten an die beobachteten μ_{eff} -Werte führten.

Diskussion

Tabelle 2 zeigt, daß im Gegensatz zu den entsprechenden Thuliumverbindungen [2] keine Abhängigkeit des $e_\sigma(R)$ -Parameters von dem Einfluß

des Alkalimetallions festzustellen ist. Dies mag mit den relativ großen Fehlern von ± 30 bzw. $\pm 40 \text{ cm}^{-1}$ (bei entsprechenden Thuliumverbindungen nur $\pm 10 \text{ cm}^{-1}$ [2]) zusammenhängen, die eine mögliche schwache Abhängigkeit verdecken können. Eine Abhängigkeit, wie sie aufgrund der Messungen von [1] bestehen sollte, wird hier nicht beobachtet.

Rechnet man $e_\sigma(R_1) = 420 \pm 30 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $600 \pm 40 \text{ cm}^{-1}$ für Cs_2MHoF_6 (M = Na, K, Rb) in $e_\sigma(R_2)$ für LiHoF_4 (vgl. oben) mit Hilfe der Beziehung $e_\sigma(R_2) = e_\sigma(R_1)(R_1/R_2)^7$ [7] um, so erhält man mit $R_1 = 218 \text{ pm}$ [18] und $R_2 = 224,6 \text{ pm}$ (für LiYF_4 [21]): $e_\sigma(R_2) = 341 \pm 24$ bzw. $487 \pm 32 \text{ cm}^{-1}$. Der erste Wert stimmt besser mit dem für LiHoF_4 abgeschätzten Wert (vgl. oben) überein. Diese Betrachtungen sprechen danach für $e_\sigma(R)/e_\pi(R) = 3$.

Vergleichen wir $e_\sigma(R)$ für Cs_2KPrF_6 [3], Cs_2KHoF_6 , Cs_2KTmF_6 [2] und Cs_2KYbF_6 [14], vgl. Tab. 4, so nehmen mit steigender Ordnungszahl des Lanthanidions die $e_\sigma(R)$ -Werte ab.

Eine solche Abnahme von $e_\sigma(R)$ innerhalb der Lanthanidenreihe wurde bereits bei Verbindungen der Seltenen Erden mit anderen „Liganden“ festgestellt. So wurde im Falle der Enneaquoäthylsulfate [23], der Hydroxide [22], bei CaWO_4 , das mit verschiedenen Seltenen Erdionen dotiert ist [20], und weniger deutlich bei entsprechend dotiertem LaCl_3 [15] ein Abfall von $e_\sigma(R)$ innerhalb der Lanthanidenreihe beobachtet. Noch besser als $e_\sigma(R) = 420 \pm 30 \text{ cm}^{-1}$ für $e_\sigma(R)/e_\pi(R) = 3$ oder auch $e_\sigma(R) = 600 \pm 40 \text{ cm}^{-1}$ für $e_\sigma(R)/e_\pi(R) = 2,4$ fügen sich bei Annahme einer linearen Änderung von $e_\sigma(R)$ Werte um 480 cm^{-1} für Cs_2KHoF_6 , die $e_\sigma(R)/e_\pi(R)$ -Werten zwischen 2,4 und 3 entsprechen, in die „magnetoochemische Reihe“ der Tab. 4 ein. Aufgrund dieser vergleichenden Betrachtungen sollten also $e_\sigma(R)/e_\pi(R)$ und damit auch $e_\sigma(R)$ für die untersuchten Holmiumverbindungen in den angegebenen Grenzen festzulegen sein.

Tab. 4. $e_\sigma(R)$ in cm^{-1} für Cs_2KPrF_6 , Cs_2KHoF_6 , Cs_2KTmF_6 und Cs_2KYbF_6 ^a.

Verbindung	$e_\sigma(R)$	Literatur
Cs_2KPrF_6	720 ± 30	[3]
Cs_2KHoF_6	420 ± 30	diese Arbeit
Cs_2KTmF_6	420 ± 10	[2]
Cs_2KYbF_6	360 ± 30	[14]

^a In allen Fällen sind die $e_\sigma(R)$ -Werte für $e_\sigma(R)/e_\pi(R) = 3$ aufgeführt.

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden $\text{Cs}_2\text{NaHoF}_6$, Cs_2KHoF_6 und $\text{Cs}_2\text{RbHoF}_6$, die alle im Elpasolith-Typ kristallisieren, magnetisch untersucht. Eine Abhängigkeit des magnetischen Verhaltens der Verbindungen vom Alkalimetallion wurde im Gegensatz zu [1] nicht beobachtet. Das magnetische Verhalten wurde deutet, wobei der Einfluß des Kristallfeldes theoretisch durch das Angular-Overlap-Modell beschrieben wurde.

Der AO-Parameter $e_\sigma(R)$ und das Verhältnis $e_\sigma(R)/e_\pi(R)$ konnten nicht eindeutig bestimmt werden. Die Analyse der magnetischen Daten, die Berechnung der Überlappungsintegrale S_σ und S_π , die spektroskopischen Daten der ähnlich aufgebauten Verbindung LiHoF_4 sowie der Vergleich mit homologen Verbindungen anderer Seltener Erden geben einen

Hinweis dafür, daß $e_\sigma(R)$ bzw. $e_\sigma(R)/e_\pi(R)$ zwischen 600 ± 40 und $420 \pm 30 \text{ cm}^{-1}$ bzw. 2,4 und 3 liegen sollte.

Die Energiewerte der KF-Niveaus des $^5\text{I}_8$ -Grundzustands wurden für die Verbindungen berechnet. Die Reihenfolge der KF-Niveaus konnte eindeutig bestimmt werden.

Danksagung

Herr Prof. Dr. R. Hoppe hat diese Arbeit dankenswerterweise durch die großzügige Überlassung von Mitteln und Geräten (insbesondere der magnetischen Waage) ermöglicht. Die Arbeit wurde durch Sach- und Personalmittel der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Die umfangreichen Rechnungen wurden am Rechenzentrum der Universität Gießen durchgeführt.

- [1] E. Bucher, H. J. Guggenheim, K. Andres, G. W. Hull, Jr. u. A. S. Cooper, *Phys. Rev. B* **10**, 2945 (1974).
- [2] W. Urland, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **83**, 1042 (1979).
- [3] W. Urland, K. Feldner u. R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [4] W. Urland, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, im Druck.
- [5] Teil der Dissertation K. Feldner, Gießen 1979; K. Feldner u. R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [6] I. Siddiqi u. R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **374**, 225 (1970).
- [7] W. Urland, *Z. Naturforsch.* **34a**, 997 (1979).
- [8] W. Urland, unveröffentlicht.
- [9] W. Urland, *Chem. Phys. Letters* **46**, 457 (1977).
- [10] W. Urland, *Chem. Phys.* **14**, 393 (1976).
- [11] R.-H. Odenthal, D. Paus u. R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **407**, 151 (1974).
- [12] M. H. Crozier u. W. A. Runciman, *J. Chem. Phys.* **35**, 1392 (1961).
- [13] Wurde mit $\zeta = 2140 \text{ cm}^{-1}$ [19] gerechnet, so ergaben sich vernachlässigbare Abweichungen für μ_{eff} von maximal 0,001 B.M.
- [14] W. Urland, *Z. Naturforsch.* **34a**, 1507 (1979).
- [15] W. Urland, *Chem. Phys. Letters* **53**, 296 (1978).
- [16] A. J. Freeman u. R. E. Watson, *Phys. Rev.* **127**, 2058 (1962).
- [17] E. Clementi, *Tables of Atomic Functions, a supplement to IBM J. Res. Dev.* **9**, 2 (1965).
- [18] Die Ho^{3+} -F-Abstände sind für $\text{Cs}_2\text{NaHoF}_6$, Cs_2KHoF_6 und $\text{Cs}_2\text{RbHoF}_6$ annähernd gleich [5].
- [19] H. P. Christensen, *Phys. Rev. B* **19**, 6564 (1979).
- [20] W. Urland, *Chem. Phys.* **38**, 407 (1979).
- [21] Vishwamittar u. S. P. Puri, *J. Phys. C* **7**, 1337 (1974).
- [22] W. Urland, *Chem. Phys. Letters* **50**, 445 (1977).
- [23] W. Urland, *Chem. Phys. Letters* **62**, 525 (1979).