

Zur Strukturchemie von Übergangsmetallfluoriden $\text{U}^{\text{II}}\text{M}^{\text{IV}}\text{F}_6$ [U : Cr bis Zn; M^{IV} : Hf, Zr]

Preparation and Structure of Transition Metal
Fluorides $\text{U}^{\text{II}}\text{M}^{\text{IV}}\text{F}_6$ [U^{II} : Cr–Zn; M^{IV} : Hf, Zr]

F. STEFFENS und D. REINEN

Sonderforschungsbereich 127 (Kristallstruktur und
Chemische Bindung) – Fachbereich Chemie der Uni-
versität Marburg

(Z. Naturforsch. **31b**, 894–896 [1976]; eingegangen am 30. September
1975)

Transition Metal Fluorides, Structure,
Jahn-Teller Effect

Compounds $\text{U}^{\text{II}}\text{M}^{\text{IV}}\text{F}_6$ [U : Mn–Ni, Zn] crys-
tallize in the LiSbF_6 - or in the ordered ReO_3 -
structure respectively. The influence of the
Jahn-Teller ions Cr^{2+} and Cu^{2+} on these
structure types is studied.

Unsere spektroskopischen, strukturellen und ma-
gnetischen Untersuchungen oxidischer Verbindun-
gen $\text{E}_2^{\text{II}}\text{U}^{\text{II}}\text{M}^{\text{IV}}\text{O}_6$ [E^{II} : Sr, Ba; U^{II} : Ni, Cu; M^{IV} :
Te, W] vom Elpasolith-Typ oder verwandten Struk-
turen zeigten, daß die $\text{U}^{\text{II}}\text{O}$ -Bindung im linear
eckenverknüpften Oktaedergerüst stark von der
Elektronenkonfiguration des benachbarten M^{VI} -
Ions beeinflusst wird^{1,2}. In der strukturverwandten
Verbindungsklasse $\text{U}^{\text{II}}\text{M}^{\text{IV}}\text{F}_6$ vom LiSbF_6 - bzw.
geordneten ReO_3 -Typ besteht darüber hinaus die
Möglichkeit, die Winkelung der $\text{U}^{\text{II}}\text{F}-\text{M}^{\text{IV}}$ -Brücke
in weiten Grenzen zu variieren und damit den struk-
tur- und bindungschemischen Einfluß dieses geo-
metrischen Parameters zu untersuchen.

Der Einbau der Jahn-Teller-instabilen Cr^{2+} - und
 Cu^{2+} -Ionen (d^4 - bzw. d^9 -Konfiguration) führt in
oxidischen Gittern vom Elpasolith-Typ zu ausge-
prägten Verzerrungen der Elementarzelle, verur-
sacht durch eine ferrodistorptive Ordnung tetragonal
geweiteter CuO_6 -Oktaeder². Das LiSbF_6 - und
 ReO_3 -Gitter sind in gleicher Weise zur Untersuchung
von Stärke und Symmetrie kooperativer Jahn-
Teller-Wechselwirkungen geeignete Strukturtypen.

Schließlich schien es uns lohnend, nach ordnenden
strukturellen Gesichtspunkten für den Strukturtyp
 $\text{U}^{\text{II}}\text{M}^{\text{IV}}\text{F}_6$ zu suchen, von dem inzwischen eine ganze
Reihe von Vertretern bekannt ist^{3,4}. Darüber sowie
über die Ergebnisse systematischer Ligandenfeld-
und ESR-spektroskopischer Untersuchungen an
dieser Verbindungsklasse wird später ausführlicher
berichtet⁵.

Die vorliegende Arbeit berichtet über neu darge-
stellte Verbindungen $\text{U}^{\text{II}}\text{HfF}_6$ [U^{II} : Cr bis Zn] im
Vergleich mit den entsprechenden, zum Teil bereits

beschriebenen⁴ Zr-Fluoriden. Weiter wurden die
bisher unbekanntenen Fluoride CuTiF_6 sowie CuPbF_6
präpariert und charakterisiert.

Die Darstellung der Zirkon- und Hafnium-Ver-
bindungen des Nickels, Zinks und Mangans erfolgte
durch vorsichtiges Entwässern der Hexahydrate
(Präparation nach MARIIGNAC⁶ bei 400–450 °C im
HF-Strom. CuTiF_6 wurde, in diesem Falle aus-
gehend vom Tetrahydrat, im Fluorstrom bei 250 °C
entwässert. CuPbF_6 erhielten wir durch die Umset-
zung eines $\text{CuO}-\text{PbF}_2$ -Gemisches bei 400 °C im
Fluorstrom. Die restlichen Verbindungen präparier-
ten wir durch langzeitiges Erhitzen der binären Aus-
gangsstoffe bei 750–850 °C in zugeschweißten
Platinrohren. Auch die Fluoride $\text{Ni}(\text{Zn}, \text{Mn})\text{Hf}(\text{Zr})\text{F}_6$
wurden unter diesen Bedingungen nachgetempert,
um die Kristallinität der Kristallpulver zu erhöhen.

Die Strukturdaten der dargestellten Hf- und Zr-
Fluoride [U^{II} : Mn bis Ni, Zn] sind in Tab. I zu-
sammengestellt. Mit Ausnahme der Ni^{2+} -Verbin-

Tab. I. Gitterkonstanten (in Å) und Struktur von Ver-
bindungen $\text{U}^{\text{II}}\text{M}^{\text{IV}}\text{F}_6$ [U^{II} : Mn–Ni, Zn; M^{IV} : Zr, Hf].

M^{IV}	U^{II}	a_k		$\frac{c_h^a}{\sqrt{6} a_n}$	Struk- tur ^b	Farbe
		a_n	c_h			
Hf	Ni	5,42 ₈	13,84 ₂	1,04 ₁	LiSbF_6	gelb
	Zn	5,51 ₀	13,89 ₁	1,02 ₉	„	weiß
	Co	5,54 ₉	13,94 ₃	1,02 ₆	„	rosa
	Fe		8,06 ₇	–	$g. \text{ReO}_3$	weiß
	Mn		8,15 ₅	–	„	„
Zr	Ni	5,48 ₃	13,84 ₉	1,03 ₁	LiSbF_6	gelb
			7,94 ₅ ^{c,d}	–	$g. \text{ReO}_3^d$	grün ^d
	Zn		7,97 ₉	–	„	weiß
			7,99 ₀ ^c	–	„	„
	Co		8,01 ₈	–	„	rosa
			8,01 ₈ ^c	–	„	„
	Fe		8,08 ₇	–	„	weiß
		8,08 ₉ ^c	–	„	„	
	Mn		8,17 ₅	–	„	„
			8,16 ₅ ^c	–	„	„

^a Ein Achsenverhältnis $\frac{c_h}{\sqrt{6} a_n}$ von 1 entspricht einer
(pseudo)kubischen Struktur,

^b LiSbF_6 kristallisiert hexagonal (a_n, c_h); die geordnete
 ReO_3 -Struktur ist kubisch (a_k),

^c Gitterkonstanten nach POULAIN⁴,

^d Das von Poulain⁴ als grüne Verbindung von kubi-
scher Struktur beschriebene NiZrF_6 wird erhalten,
wenn bei der Präparation nicht sorgfältigst Feuch-
tigkeitsspuren ausgeschlossen werden. Die grau-
grünen Produkte enthalten Ni^{3+} und Sauerstoff.

ding kristallisieren alle Zr-Fluoride in der geord-
neten ReO_3 -Struktur, während im Falle $\text{M}^{\text{IV}} = \text{Hf}$ erst
dann ein kubisches Gitter auftritt, wenn das Über-
gangsmetallion größer als Co^{2+} ist. Da auch Zr^{4+}
geringfügig größer ist als Hf^{4+} , ergibt sich, daß die
geordnete ReO_3 -Struktur relativ zum LiSbF_6 -Typ
bei großen Radien des M^{IV} - und des Übergangs-
metallions begünstigt ist⁷. Der gleiche Befund spie-

gelt sich im hexagonalen Achsenverhältnis (Tab. I) wider, das z. B. für NiHfF_6 größer als für NiZrF_6 ist. NiZrF_6 besitzt Ni-F-Zr-Bindungswinkel von $\sim 162^\circ$ und steht damit der ReO_3 -Struktur mit linear eckenverknüpften $\text{M}^{\text{IV}}\text{F}_6$ - und NiF_6 -Oktaedern näher als das NiHfF_6 mit Bindungswinkeln von $\sim 159^\circ$.

Die Gitterkonstanten a_k der kubischen Fluoride lassen sich überraschend exakt reproduzieren, wenn man die Ionenradien von SHANNON und PREWITT⁸ [mit $r_{\text{F}^-} = 1,275 \text{ \AA}$ anst. von $1,285 \text{ \AA}$] verwendet. Eine Ausnahme bildet Zn^{2+} , dem ein Radius von $0,72 \text{ \AA}$ (anst. von $0,745 \text{ \AA}$) zugeschrieben werden muß, in Übereinstimmung mit Untersuchungen an anderen fluoridischen Gittern⁹. Auch die Längen der hexagonalen c-Achsen spiegeln die Ionenradiensummen recht gut wider. c_h ist nur geringfügig ($\sim 1\%$) größer als $\sqrt{3} a_k$, während a_h gegenüber $\sqrt{2} a_k$ stark geschrumpft ist – ein Effekt, der sich unmittelbar in der für die LiSbF_6 -Struktur charakteristischen $\text{Ü}^{\text{II}}\text{-F-M}^{\text{IV}}$ -Winkelung [$< 180^\circ$] niederschlägt [a_k : Gitterkonstante der hypothetischen Elementarzelle mit geordneter ReO_3 -Struktur].

Die Besetzung der Ü^{II} -Lage im LiSbF_6 -Gitter durch ein Jahn-Teller-instabiles Ion verändert, soweit die Pulverdiffraktogramme erkennen lassen, die Elementarzelle nicht (Tab. II). In Überein-

Tab. II. Strukturdaten von Cu^{2+} -Fluoriden $\text{CuM}^{\text{IV}}\text{F}_6$ (Farbe: weiß bis gräulich; LiSbF_6 - oder VF_3 -Struktur).

M^{IV}	a_h [Å]	c_h [Å]	$\frac{c_h}{\sqrt{6} a_h}$
Ti	5,27	13,31	1,03
Sn^a	5,13	13,82	1,10
Hf	5,49 ₀	13,85 ₆	1,03 ₀
Zr^b	5,53 ₅	13,89	1,02 ₅
Pb^c	5,14	14,25	1,13

^a Werte von R. HOPPE³,

^b die stabile Modifikation kristallisiert im verzerrten ReO_3 -Typ,

^c nicht völlig homogenes Produkt.

stimmung damit weisen die Ligandenfeldspektren von Verbindungen $\text{CuM}^{\text{IV}}\text{F}_6$ eine vergleichsweise kleine Aufspaltung des $2E_g$ -Grundzustands von ca. 6000 cm^{-1} , d. h. eine nur mäßige Jahn-Teller-Verzerrung der CuF_6 -Einzeloktaeder aus⁵. Durch den Vergleich der Gitterparameter der Cu^{2+} -Verbindungen mit denen der analogen anderen Übergangsmetallfluoride (z. B. Tabn. I, II) läßt sich der über die tetragonale Jahn-Teller-Verzerrung gemittelte „oktaedrische“ Ionenradius des Cu^{2+} -Ions als etwa dem des Zn^{2+} -Ions entsprechend abschätzen, in Übereinstimmung mit Strukturdaten anderer fluoridischer Gitter¹⁰. Die Cu^{2+} -Fluoride des Hafniums und Zirkons sind dimorph (Tabn. II, III). Bei niedrigeren Sintertemperaturen um 600°C konnte CuZrF_6 darüber hinaus in einer kubischen ReO_3 -Modifikation mit $a \approx 7,95 \text{ \AA}$ erhalten werden. Dieser Wert

ist praktisch identisch mit dem $a\sqrt{2}$ -Wert der Jahn-Teller-verzerrten tetragonalen Struktur, die die stabile Modifikation des CuZrF_6 darstellt (Tab. III). Die gleiche Struktur besitzen die Cr^{2+} -Fluoride des Hafniums und Zirkons ebenso wie die weniger stabile Modifikation des CuHfF_6 . Die Beziehungen zwischen den verschiedenen Modifikationen der Cu^{2+} - und Cr^{2+} -Fluoride sind Gegenstand laufender Untersuchungen.

Tab. III. Strukturdaten von Cu^{2+} - und Cr^{2+} -Fluoriden $\text{Ü}^{\text{II}}\text{M}^{\text{IV}}\text{F}_6$ mit tetragonal deformierter geordneter ReO_3 -Struktur.

Ü^{II}	M^{IV}	a [Å]	c [Å]	$c/a\sqrt{2}$	Farbe
Cr	Hf	5,76 ₉	7,99 ₇	0,98 ₀	grünlich
Cr	Zr	5,80 ₉	8,01 ₆	0,97 ₅	grünlich
		8,24 ^a	8,03 ^a	0,97 ₅ ^a	grün
Cu	Hf ^b	5,5 ₇	7,7 ₆	0,98 ₅	weiß
Cu	Zr	5,61 ₁	7,79 ₄	0,98 ₂	weiß
		7,94 ^{a,c}	7,78 ^{a,c}	0,98 ^{a,c}	ziegelrot

^a Werte von Poulain⁴; die von ihm angegebenen a^* -Werte sind um den Faktor $\sqrt{2}$ größer als die von uns gefundenen $\left[a^* = a\sqrt{2}; c/a^* = \frac{c}{a\sqrt{2}} \right]$ und entsprechen der Aufstellung der kubischen Zelle mit geordneter ReO_3 -Struktur,

^b die stabile Modifikation kristallisiert im LiSbF_6 -Typ,

^c die ziegelrote Farbe des von Poulain⁴ beschriebenen Produkts dürfte auf elementares Kupfer zurückzuführen sein; die reine Verbindung ist wie alle Cu^{2+} -Verbindungen in Tab. II, III weiß.

Die Cr^{2+} -Fluoride sind schwach grün gefärbt, da trotz sorgfältigstem Feuchtigkeitsausschluß der Einbau geringer Prozentsätze an Cr^{3+} ($\leq 5 \text{ Mol}\%$) nicht vermieden werden konnte. Wie Kontrollexperimente ergaben, ist die Stöchiometrie des Einbaus durch das Formelbild $\text{Cr}_{1-x}\text{Cr}_x^{\text{III}}\text{M}^{\text{IV}}\text{F}_{6-x}\text{O}_x$ ohne Änderung des Gittertyps bestimmt.

CuHfF_6 und CuZrF_6 kristallisieren in ihren stabilen Modifikationen, in Einklang mit den Ionenradien-Überlegungen, wie die Zn^{2+} -Analoge (Tab. I, II, III). Aus den ESR-Spektren der Cu^{2+} -Fluoride läßt sich ablesen, daß die dominante Verzerrungskomponente der CuF_6 -Oktaeder in beiden Strukturtypen eine tetragonale Weitung ist⁵. Die Gitterkonstante der kubischen Phase des CuZrF_6 entspricht recht genau der für $\bar{r}_{\text{Cu}^{2+}} = 0,71 \text{ \AA}$ erwarteten Ionenradiensumme und läßt eine statistische Verteilung der langen Vorzugsachsen der geweiteten Oktaeder im Gitterverband vermuten. Die demgegenüber geschrumpfte c-Achse der tetragonalen ReO_3 -Variante deutet auf eine sich einstellende Ordnung der CuF_6 -Polyeder mit ausschließlich kurzen Cu-F-Abständen $R <$ in dieser Richtung hin. Da eine Gitteraufweitung in den a-Richtungen nicht beobachtet wird, dürften die F-Liganden nicht mehr auf den Cu-M^{IV}-Verbindungsgeraden

liegen¹¹. Aus der *c*-Gitterkonstanten errechnet sich $R < \text{zu } 0,63 \text{ \AA}$, so daß der lange Cu-F-Abstand $R > \text{etwa } 0,87 \text{ \AA}$ betragen sollte. Die Abstandsdifferenz von *ca.* $0,24 \text{ \AA}$ ist merklich geringer als die im K_2CuF_4 ($0,30 \text{ \AA}$)¹² und Ba_2CuF_6 ($0,45 \text{ \AA}$)¹³, in Übereinstimmung mit der beträchtlich größeren Aufspaltung des $^2\text{E}_g$ -Grundzustandes (8200 und *ca.* 10000 cm^{-1})^{10,14}) in den letztgenannten Verbindungen.

Die Aufspaltung der $^5\text{E}_g$ -Grundzustände der Cr^{2+} -Fluoride des Zirkons und Hafnium ist mit $\sim 6800 \text{ cm}^{-1}$ ebenfalls vergleichsweise klein. Mit

einem oktaedrischen Cr^{2+} -Radius von $0,82 \text{ \AA}$ ⁸ ergeben sich, von der gleichen geometrischen Überlegung wie beim Cu^{2+} ausgehend, lange und kurze Cr-F-Abstände von etwa $0,74 \text{ \AA}$ und $0,98 \text{ \AA}$. Die Differenz ist auch hier wesentlich kleiner als z.B. für das CrF_2 ($0,44 \text{ \AA}$)¹⁵ beobachtet wird, dessen Grundzustand-Aufspaltung *ca.* 9000 cm^{-1} beträgt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie haben wir für die finanzielle Unterstützung sehr zu danken.

¹ D. REINEN, Theoret. Chim. Acta (Berl.) **5**, 312 [1966].

² C. FRIEBEL u. D. REINEN, Z. Naturforsch. **24a**, 1518 [1969]; D. REINEN u. H. WEITZEL, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.

³ R. HOPPE, V. WILHELM u. B. MÜLLER, Z. Anorg. Allg. Chem. **392**, 1 [1972].

⁴ M. POULAIN et J. LUCAS, C. R. Acad. Sci. (C) **271**, 822 [1970].

⁵ D. REINEN u. F. STEFFENS, in Vorbereitung.

⁶ M. C. MARIGNAC, Ann. Chim. phys. [3] **60**, 257 [1860].

⁷ Neben diesem geometrischen Befund ist die Elektronenkonfiguration des MIV-Ions von erheblicher struktureller Bedeutung. d^{10} -konfigurierte MIV-Ionen (Sn, Pb) zeigen, verglichen mit den d^0 -konfigurierten Ti^{4+} -, Hf^{4+} - und Zr^{4+} -Ionen, eine deutliche Präferenz für die LiSbF_6 -Struktur mit gewinkelten ÜII-F-MIV -Bindungen⁹.

⁸ R. D. SHANNON u. C. T. PREWITT, Acta Crystallogr. **825**, 925 [1969].

⁹ D. BABEL, Struct. Bonding **3**, 41 [1967]; R. D. SHANNON u. H. VINCENT, Struct. Bonding **19**, 1 [1974].

¹⁰ V. PROPACH, C. FRIEBEL u. D. REINEN, J. Solid State Chem., im Druck.

¹¹ Anzeichen für eine niedrigere Symmetrie der Elementarzelle sind in den Pulverdiffraktogrammen nicht zu erkennen. Möglicherweise ist jedoch die tetragonale Struktur eine Pseudosymmetrie.

¹² D. BABEL u. R. HAEGELE, Z. Anorg. Allg. Chem. **409**, 11 [1974].

¹³ H. G. VON SCHNERING, Z. Anorg. Allg. Chem. **400**, 201 [1973].

¹⁴ C. FRIEBEL u. D. REINEN, Z. Anorg. Allg. Chem. **407**, 193 [1974].

¹⁵ K. H. JACK u. R. MAITLAND, Proc. Roy. Soc. **1957**, 232.

BERICHTIGUNGEN

K. Praefcke, H. Schwarz und Ch. Weichsel, Spektroskopische Untersuchungen, X. Elektronenstoßinduzierte SO- und CO_2 -Eliminierungen aus N. N-Dimethyl-C-Arylsulfonylformamiden, Z. Naturforsch. **31b**, 257 [1976].

Auf S. 259 soll die Fußnote von Tab. III lauten:

° Lit.¹⁰: Schmp. $79\text{--}80 \text{ }^\circ\text{C}$, $\nu_{\text{C=O}}$ 1680 cm^{-1} in KBr.