

Struktur- und magnetochemische Untersuchungen an SrVF_5

J. Graulich und D. Babel*

Marburg, Fachbereich Chemie und Wissenschaftliches Zentrum für Materialwissenschaften der Philipps-Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Februar 2003.

Professor Heinrich Nöth zum 75. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht. Durch Erhitzen eines Gemenges der binären Komponenten (5 d 850 °C) wurden Einkristalle von SrVF_5 erhalten ($a = 707,2(1)$, $b = 727,1(1)$, $c = 1471,4(2)$ pm, $\beta = 94,96(1)^\circ$; Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{c}$, $Z = 8$). Die Röntgen-Strukturbestimmung bestätigte ihre helicale Kettenstruktur vom SrFeF_5 -Typ, in der die über *cis*-Ecken verknüpften Oktaeder beträchtlich verzerrt sind (Mittelwert V–F: 193,7 pm). Die Verbindung ist schwach antifer-

romagnetisch; ein dreidimensionaler Ordnungspunkt deutet sich erst bei der tiefsten gemessenen Temperatur an ($T_N \approx 2$ K). Das flache Suszeptibilitätsmaximum bei 6 K wird einer niederdimensionalen Vorordnung zugeschrieben. Wie an einem Einkristall untersucht, ist das Verhalten anisotrop und spricht für Ausrichtung der Spins ungefähr längs [100], senkrecht zur Achse [010] der Ketten.

Structural and Magnetochemical Studies of SrVF_5

Abstract. Single crystals of SrVF_5 were obtained by heating a mixture of the component fluorides at 850 °C for 5 d ($a = 707.2(1)$, $b = 727.1(1)$, $c = 1471.4(2)$ pm, $\beta = 94.96(1)^\circ$; space group $\text{P2}_1/\text{c}$, $Z = 8$). The X-ray structure determination confirmed its helical SrFeF_5 type of chain structure, in which the octahedra sharing *cis* corners are considerably distorted (average V–F: 193,7 pm). The compound is weakly antiferromagnetic; there is indication of three-dimensional ordering only at the lowest temperature measured

($T_N \approx 2$ K). The flat susceptibility maximum near 6 K is attributed to lowdimensional preordering. As studied at a single crystal the behaviour is anisotropic, indicating spin orientation about along [100], normal to the chain axis [010].

Keywords: Structure determination; Magnetic properties; Strontium; Vanadium; Fluorides.

Einleitung

Die meisten Pentafluorometallate(III) mit Kettenstrukturen fluoroverbrückter Oktaeder $[\text{MF}_4\text{F}_{2/2}]^{2-}$ zeigen eine einfache Anordnung der Oktaederzentren, die linear oder bandförmig ist, je nach Verknüpfung über *trans*- oder *cis*-ständige Liganden. Kompliziertere Muster sind seltener und nur von *cis*-Ketten bekannt. So bilden z.B. in einer der K_2FeF_5 -Modifikationen [1–3] die Eisenatome ein Zickzackband und in den $\text{A}^{\text{II}}\text{MF}_5$ -Strukturtypen von SrFeF_5 [4] und α' - BaFeF_5 [5] wird eine helicale Anordnung beobachtet. Während die zuletzt genannte Struktur erst kürzlich aufgeklärt wurde und bis jetzt singular zu sein scheint, gibt es zu dem schon lange bekannten SrFeF_5 -Typ einige isostrukturelle Vertreter [4, 6]. Deren Zuordnung ist allerdings nach unserer Kenntnis noch in keinem Falle (außer dem des Prototyps) durch Einkristall-Strukturbestimmungen abgesichert. Da zu diesen Vertretern auch SrVF_5 [7] gehört, das – wie andere Übergangsmetallfluoride aus dieser Strukturfamilie der Kettenverbindungen – außerdem wegen seiner (niederdimensionalen) magnetischen Eigenschaften interes-

siert [8–10], haben wir im Zusammenhang mit vorangegangenen Untersuchungen zu diesem Themenkreis [11–14] magnetische Messungen und eine röntgenographische Strukturbestimmung an Einkristallen von SrVF_5 vorgenommen [15].

Experimentelle Angaben

SrVF_5 wurde durch Tempern eines feinteiligen äquimolaren Gemenges von SrF_2 und VF_3 in einer verschweißten Platinampulle präpariert (5 d 850 °C, Abkühlung mit 20°/h). Aus dem einheitlich grünen Sinterprodukt konnten einige kleine Einkristalle für die röntgenographische Untersuchung isoliert werden. Die Hauptmenge wurde zerrieben, analysiert (F 40,2, ber. 40,67 %) und für röntgenographische und magnetische Pulveruntersuchungen verwendet. Die eingesetzten binären Fluoride waren zuvor aus SrCO_3 p.a. durch Fällung mit überschüssiger Flußsäure bzw. aus VCl_3 (Merck 12393) durch Erhitzen im HF-Strom (5 h 500 °C, Glaskohlenstoff-Schiffchen im Monelrohr) hergestellt und ebenfalls auf ihren Fluorgehalt hin überprüft worden (SrF_2 : F 30,2, ber. 30,25 %; VF_3 : 52,6, ber. 52,80 %).

Für magnetische Anisotropie-Messungen versuchten wir größere Kristalle von SrVF_5 zu züchten. Dazu wurde ein Ansatz mit 6 % Überschuß an SrF_2 verwendet, um einen im Phasendiagramm des Systems SrF_2/VF_3 [7] erkennbaren peritektischen Phasenübergang zu umgehen. In einem Tiegel mit kegelförmigem Boden, der senkrecht in einem vertikal aufgestellten regelbaren Röhrenofen mit bekanntem Temperaturgradienten (T_{max} : 930 °C) platziert worden war,

* Prof. Dr. D. Babel
Fachbereich Chemie der Universität
D-35032 Marburg

Tabelle 1 Zellparameter und Bedingungen der Datensammlung und Auswertung für den untersuchten SrVF₅-Einkristall (MoK α -Strahlung, ω -Abtastung)¹⁾

Raumgruppe (Nr. in Int. Tables)	P2 ₁ /c (Nr.14)
Gitterkonstanten	
a / pm	707,2(1)
b / pm	727,1(1)
c / pm	1471,4(2)
β / °	94,96(1)
Zellvolumen	V / Å ³
Molmasse (Summenformel F ₅ SrV)	233,56
Röntgengichte	d / gcm ⁻³
Absorptionskoeffizient	μ / cm ⁻¹
Kristallabmessungen	/ mm
F(000)	848
Meßbereich min./max.	
θ / °	2,7 / 30,4
h	–10 / 0
k	–10 / 0
l	–20 / 20
max. Meßzeit pro Reflex	t / s
Abtastwinkel im ω -Modus	/ °
gemessene/verwendete Reflexe insgesamt	(0,8 + 0,35tg θ)
davon symmetrieunabhängig (Mittelungs-R)	2620/2444
davon mit F _o > 4 σ (F _o)	2279 (0,031)
Anzahl verfeinerter Parameter	1841
min./max. Restelektronendichte	128
R-Faktoren nach SHELXL-97 [16]:	/ e·Å ⁻³
für F _o > 4 σ (F _o)	–1,53/1,62
für alle	R ₁ ' 0,039
Reflexe	R ₁ 0,058
	wR ₂ 0,105

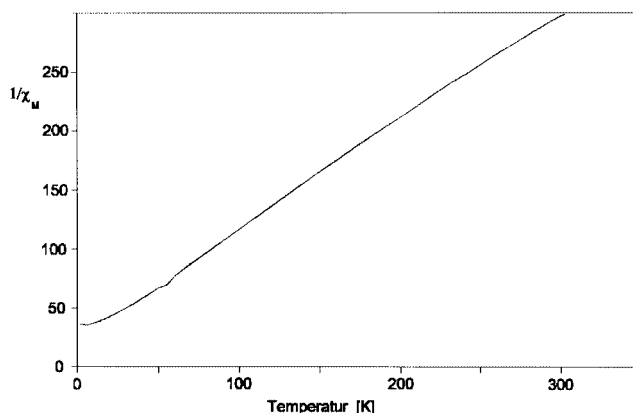
¹⁾ Weitere Angaben zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-413031 angefordert werden.

hatten sich nach Ablauf des Programms zwar mehrere Kristalle gebildet. Aber die Isolierung aus dem Schmelzkuchen war nur bei einem kleineren Exemplar (2,6 mg) erfolgreich. Es wurde zur besseren Handhabung in einen anschließend zurechtgeschliffenen Aralditmantel eingebettet. Die Orientierung und Qualität dieser Probe wurde röntgenographisch mit Buerger-Aufnahmen überprüft. Die dabei festgestellte Aufspaltung des Kristalls, der aus vier Individuen bestand, hielt sich in Grenzen von etwa 1° Verkippung. Gegen den Justierfehler von bis zu 10° beim orientierten Einbau der Probe in das Magnetometer fällt die Mosaikstruktur des Kristalls also nicht ins Gewicht.

Die magnetischen Messungen an Pulver wie Einkristall erfolgten mit einem SQUID-Magnetometer MPMS-2 (Quantum Design) im Feldstärke- und Temperaturbereich von 0 ≤ H/kOe ≤ 55 bzw. 2 ≤ T/K ≤ 300. Die Meßwerte am Pulver wurden für den Diamagnetismus der Ionen und des Probenhalters korrigiert. Die Meßwerte am Einkristall, die für drei Orientierungen aufgenommen wurden, jeweils mit einer der drei Zellachsen entlang der Feldrichtung, wurden auf den Pulverwert bei 200 K normiert. Bei dieser Temperatur ist die magnetische Anisotropie des Kristalls im Vergleich zu den Justier- und Korrekturfehlern als vernachlässigbar einzustufen, so daß der genauer zu bestimmende Pulverwert als zuverlässigeres Mittel anzusehen ist.

Die Untersuchungen zur Röntgenstrukturbestimmung wurden nach Auswahl und Prüfung eines geeigneten Kristalls mit Filmmethoden mithilfe eines Vierkreis-Diffraktometers CAD4 (Enraf-Nonius) vorgenommen. Die verfeinerten Zellparameter und die Bedingungen der Sammlung und Auswertung der Intensitätsdaten sind Tabelle 1 zu entnehmen.

Die kristallographischen Rechnungen erfolgten mit Standardprogrammen [16–18], unter Verwendung der für anomale Dispersion korrigierten Atomformfaktoren der neutralen Atome [19]. Die

**Abb. 1** Temperaturverlauf der bei H = 30 kOe gemessenen reziproken Molsuszeptibilität von pulverförmigem SrVF₅.

Absorption des Kristalls wurde empirisch korrigiert und bei der Verfeinerung auch die Extinktion berücksichtigt [16].

Ergebnisse und Diskussion

Der Temperaturverlauf der reziproken Molsuszeptibilität von SrVF₅, dessen Kettenstruktur vom SrFeF₅-Typ durch die vorliegende Untersuchung bestätigt wird, ist in Abbildung 1 für die Pulverprobe dargestellt. Die schwach konvexe Krümmung in Bezug auf die Temperaturachse im oberen Bereich ist typisch für das d²-konfigurierte V³⁺-Ion und auf Spin-Bahn-Kopplung zurückzuführen. Dieser Krümmung wegen läßt sich jeweils nur für kleine Temperaturintervalle eine Auswertung nach dem Curie-Weiss-Gesetz $\mu_{CW} = \sqrt{8}\chi(T-\theta)$ vornehmen. Angenähert gilt diese Geradengleichung für SrVF₅ im unteren Bereich von 25 ≤ T/K ≤ 100 mit Parametern von $\mu_{CW} = 2,90 \mu_B$ und $\theta = -23$ K, im oberen 175 ≤ T/K ≤ 300 mit Werten von $\mu_{CW} = 3,04 \mu_B$ und $\theta = -44$ K. Ähnliche Curie-Weiss-Parameter wurden nicht nur für Sr₅V₃F₁₉ ermittelt [13] oder z.B. für NaBaV₂F₉ [20], in dessen Struktur vom Typ des NaBaCr₂F₉ [21] eine Doppelkette vorliegt, sondern auch für K₂VF₅·H₂O, das wegen seiner isolierten Oktaeder als wechselwirkungsfrei gelten kann [9]. Dies macht deutlich, daß die magnetischen Wechselwirkungen in den vorgenannten Vanadiumfluoriden mit verknüpften [VF₆]-Oktaedern ziemlich schwach sind, im Einklang mit den leeren e_g-Orbitalen, die erst halbbesetzt einen stärkeren σ -Superaustausch zulassen [22, 23]. Hinzu kommt in der Struktur von SrVF₅ eine starke Winkelung der Fluorbrücken V–F–V in der Kette, deren Knicke mit im Mittel 146,6° den σ -Austausch ebenfalls behindern [10]. Trotzdem sind, wie aus dem Abflachen der reziproken Suszeptibilitätskurve in Abbildung 1 bei den tiefsten Temperaturen zu schließen, schwache antiferromagnetische Wechselwirkungen vorhanden, die eine niederdimensionale Vorordnung eintreten lassen.

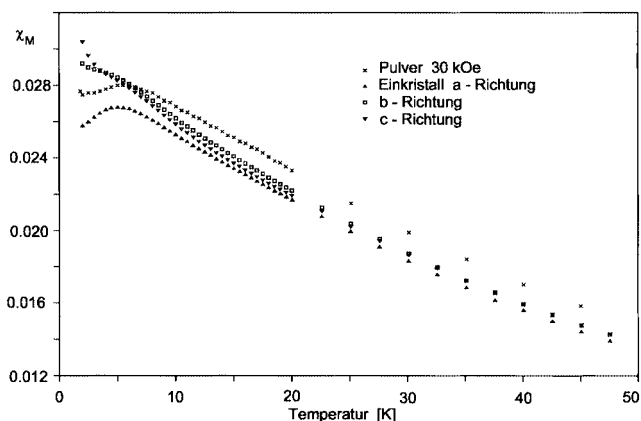


Abb. 2 Tieftemperatur-Molsuszeptibilität von SrVF₅, bei H = 30 kOe gemessen am Pulver und in den drei Achsenrichtungen des Einkristalls.

Deutlicher wird dieses Verhalten in Abbildung 2, wo außer den Suszeptibilitäten des Pulvers von SrVF₅ im Bereich $T < 50$ K die richtungsabhängigen des Einkristalls aufgezeichnet sind. Der in der Pulverkurve nach Durchlaufen des Maximums bei 5,5 K erkennbare Wiederanstieg der Suszeptibilität bei 2 K ist möglicherweise als Néel-Punkt T_N zu deuten, bei dem die dreidimensionale Ordnung eintritt. Die sogenannte leichte Richtung, d.h. die Orientierung der (vorgeordneten) Momente, liegt nach der Einkristallmessung und dem deutlichen Maximum der betreffenden Kurve in oder nahe der a-Achse, also senkrecht zur helicalen Achse der Kette. Theoretisch müßte diese Kurve ($\chi_{||}$) bis $T = 0$ K auf $\chi = 0$ abfallen, während die beiden anderen ($\chi_{\perp}$) unterhalb von T_N temperaturunabhängig und gleich werden sollten [22]. Dies ist nicht zu erkennen. Die mit Magnetfeld in Kettenrichtung b und senkrecht dazu längs c gemessenen Werte koinzidieren zwar im dargestellten Temperaturbereich zunächst weitgehend, um dann aber gerade ab $T < 3,5$ K signifikant zu divergieren und jedenfalls nicht in einen horizontalen Verlauf einzumünden. Diese Anisotropie von $\chi_{\perp}$ ist wahrscheinlich nicht nur Ausdruck der magnetokristallinen Anisotropie in der SrVF₅-Struktur, sondern auch Folge der elektronischen Verhältnisse im d^2 -konfigurierten Ion V^{3+} mit seinen ungleich besetzten t_{2g} -Orbitalen. Im Vergleich zum verwandten System $d^{2+5} = d^7$ des Co^{2+} -Ions, das in vielen Verbindungen studiert wurde [22, 23], erschweren das geringere V^{3+} -Moment (spin only: $2,83 \mu_B$) und die tiefe Ordnungstemperatur, wie im vorliegenden Fall von SrVF₅, eine nähere Untersuchung.

Unproblematisch verlief dagegen die Bestimmung der Kristallstruktur von SrVF₅. Die aus den röntgenographischen Pulver- und Einkristalldaten ermittelten Zellabmessungen stimmen befriedigend mit früheren Angaben für SrVF₅ [6, 7] überein, viel besser allerdings mit den für SrFeF₅ mitgeteilten Werten [4]. Tatsächlich haben beide Verbindungen im Rahmen der Standardabweichungen gleiches Zellvolumen (s. Tab. 1), wie das auf Grund der praktisch gleichen Radien von V^{3+} und Fe^{3+} [24] für viele ana-

Tabelle 2 Parameter der Atome in der Struktur von SrVF₅. Alle Atome besetzen die allgemeine Lage (4e) in der Raumgruppe P2₁/c.

Atom	x	y	z	$U_{eq}/\text{\AA}^2$
Sr1	0,69065(6)	0,15678(6)	0,08552(3)	0,0140(2)
Sr2	0,00213(6)	0,65575(6)	0,13681(3)	0,0147(2)
V1	0,5064(1)	0,6192(1)	0,16263(5)	0,0115(2)
V2	0,8105(1)	0,6840(1)	0,37417(5)	0,0111(2)
F1	0,6966(4)	0,5004(4)	0,0970(2)	0,0188(6)
F2	0,3155(4)	0,6953(4)	0,0668(2)	0,0184(6)
F3	0,3148(4)	0,6644(4)	0,2431(2)	0,0179(6)
F4	0,6881(4)	0,5549(4)	0,2710(2)	0,0209(6)
F5	0,6471(5)	0,8344(4)	0,1505(2)	0,0204(6)
F6	0,9998(4)	0,4901(4)	0,3916(2)	0,0203(6)
F7	0,9695(4)	0,8089(4)	0,2936(2)	0,0213(6)
F8	0,6069(4)	0,8687(4)	0,3528(2)	0,0194(6)
F9	0,6529(4)	0,5797(4)	0,4583(2)	0,0186(6)
F10	0,9554(4)	0,8246(4)	0,4653(2)	0,0211(6)

log zusammengesetzten Fluorverbindungen dieser beiden Elemente beobachtet wird [6, 14]. Diesem Befund entsprechen auch die im Vergleich zur Eisenverbindung relativ geringen Parameterverschiebungen bei der Strukturverfeinerung von SrVF₅, die von den Atomkoordinaten des Prototyps SrFeF₅ als Startwerten ausgegangen war (s. Tab. 2). Demgemäß stimmen die resultierenden interatomaren Abstände und Winkel für SrVF₅ (s. Tabelle 3) ebenfalls weitgehend mit den Verhältnissen in SrFeF₅ überein, insbesondere auch für die jeweiligen Oktaeder [VF₆] und [FeF₆]. Die ungewöhnlich starke Verzerrung, die für die Oktaeder von V1 und Fe1 gleichermaßen im Vergleich zu einer geringeren Oktaederdeformation bei V2 und Fe2 festzustellen ist, kann daher nicht als elektronischer Effekt der unterschiedlichen Konfigurationen d^2 und d^5 gedeutet werden, sondern ist eher mit den weiter unten diskutierten Packungseinflüssen zu erklären.

Die Kettenstruktur von SrVF₅ ist in Abbildung 3 veranschaulicht. Die nur im rechten Teil der Elementarzelle dargestellte Helix der V-Atome steigt in Kettenrichtung [010] im Uhrzeigersinn, im linken Teil entsprechend im Gegen-sinn, wobei die Achsen der Helices durch die Punkte $\pm(1/2, 0, 1/4)$ führen. Ungeachtet der noch zu erörternden Oktaederverzerrung stimmen die Mittelwerte V–F gut mit den Beobachtungen an NaVF₄ und einigen Weberiten Na₂M^{IV}VF₇ überein [14]. Die Neunerkoordination der Sr-Atome, ebenfalls in Abbildung 3 illustriert, führt zu mittleren Abständen nahe Sr–F: 260 pm, ähnlich wie für die Koordinationszahlen 8, 9 und 10 in den Strukturen von Sr₅V₃F₁₉ und Sr₅Fe₃F₁₉ gefunden [13, 25] und für KZ 9 im tetragonalen SrAlF₅ [26]. Auffällig in SrVF₅ ist die nahezu planare Fünferumgebung innerhalb der Neunerkoordination, obwohl nur bei Sr1 eine verzerrte pentagonale Bipyramide mit stark geknickter Pyramidenachse (und gegenläufig geknickter Achse zu zwei weiter entfernten Spitzen, F8 und F10) als Koordinationsfigur durchscheint. Pentagonale Bipyramiden [CaF₇] spielen immerhin beim Aufbau der Kettenstrukturen vom Typ des CaCrF₅ [27] und des CaFeF₅ [28, 29] eine tragende Rolle. Die [SrF₉]-Koordinat-ion von Sr2 in SrVF₅ ist aber eher als einfach (mit F5) überkapptes quadratisches Antiprisma zu beschreiben, dessen Verzerrung auch durch einen vergrößerten Abstand

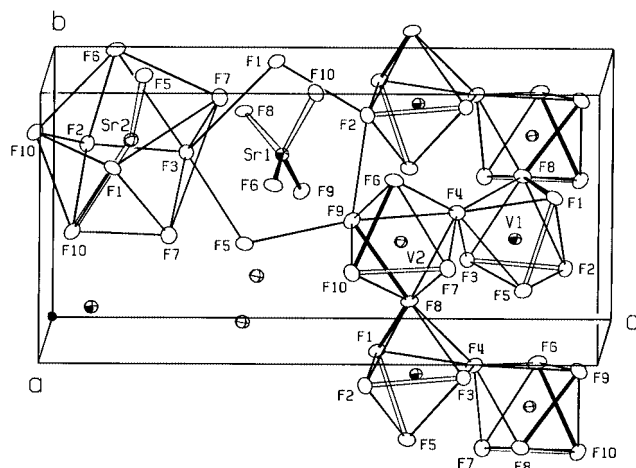


Abb. 3 Elementarzelle von SrVF_5 mit Darstellung der Oktaederkette nur in der rechten, der $[\text{SrF}_9]$ -Polyeder nur in der linken Hälfte. Abstände $\text{Sr}-\text{F} > 280 \text{ pm}$ sind durch offene Stäbe gekennzeichnet. Bei den $[\text{VF}_6]$ -Oktaedern sind die mit $[\text{SrF}_9]$ -Polyedern gemeinsamen Kanten hervorgehoben, je nach Verknüpfung mit Sr1 bzw. Sr2 mit vollen bzw. offenen Stäben. Die Atome sind durch ihre thermischen Schwingungsellipsoide dargestellt, die einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % entsprechen [18].

($\text{Sr2}-\text{F10}$) im Grundkörper $[\text{SrF}_8]$ deutlich wird. Bei beiden Sr-Atomen gehören die zwei am weitesten entfernten F-Atome der $[\text{SrF}_9]$ -Polyeder jeweils zu $[\text{VF}_6]$ -Oktaederkanten, deren anderes Ende Bestandteil der engeren $[\text{SrF}_7]$ -Koordination ist. Daher sind in Abbildung 3 die mit $[\text{SrF}_9]$ -Polyedern gemeinsamen Kanten der $[\text{VF}_6]$ -Oktaeder hervorgehoben.

Die großen Ionen Sr^{2+} und F^- in der Struktur von SrVF_5 liegen alle in Schichten parallel zur (100)-Ebene, Sr2 und F6, F7, F10 nahe der Höhe $x = 0$, Sr1 und die übrigen F-Atome nahe den Höhen $x = \pm 1/3$. In den Zwischenschichten befinden sich alle Atome V1 in $x \approx 1/2$ und die Atome V2 in $x \approx \pm 1/6$. In den genannten Schichten der großen Atome ist auch deren Anzahl jeweils gleich und beträgt 16, nämlich 4 $\{\text{SrF}_3\}$ in $x \approx 0$ und je 2 $\{\text{SrF}_7\}$ in $x \approx \pm 1/3$. Wie in Abbildung 4 dargestellt, bilden sie ähnliche dichte Packungen, in denen die schon erwähnte fast planare Fünferumgebung der Sr-Atome durch fünf nächste F-Nachbarn hervortritt. Aus der Größe der b,c-Fläche berechnet sich durch Vergleich mit einer dichtest gepackten ebenen Anordnung gleich großer Kugeln ein Radius von $r_1 = 129,3 \text{ pm}$, in bemerkenswerter Übereinstimmung mit den effektiven Radien [24] von Sr^{2+} (KZ 9: 131 pm) und F- (KZ 3: 130 pm), den Werten, deren Summe auch die in SrVF_5 beobachteten mittleren Abstände von $\text{Sr}-\text{F}$: $261,2 \text{ pm}$ und $\text{V}-\text{F}$: $193,7 \text{ pm}$ bestens wiedergibt (261 bzw. 194 pm ; mit V^{3+} -Radius für KZ 6: 64 pm).

Aus dem Zellvolumen berechnet sich unter Vernachlässigung der V-Atome in den Oktaederlücken andererseits ein deutlich größerer Radius von $r_2 = 140,5 \text{ pm}$ für gleich große Kugeln in dichtester Packung. Der Platzbedarf der V-Atome macht sich also vor allem in einer Aufweitung der

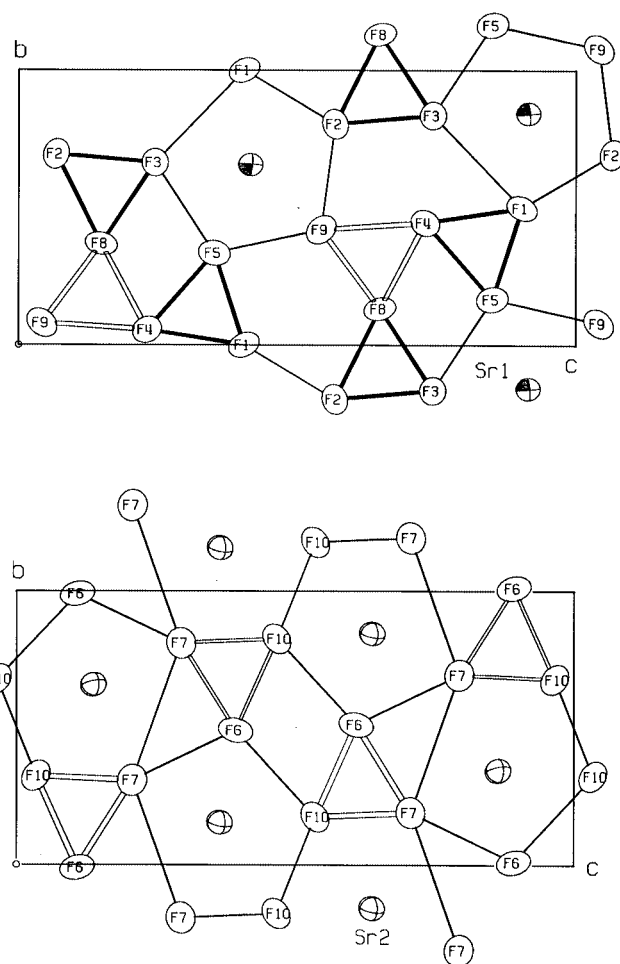


Abb. 4 $[100]$ -Projektion der Atome in den Schichthöhen $x \approx 0$ (unten) und $x \approx 1/3$ (oben) der SrVF_5 -Struktur. Neben der Fünferumgebung der Sr-Atome sind die Flächen der $[\text{VF}_6]$ -Oktaeder hervorgehoben, die zu V1 in $x \approx 1/2$ gehören (volle Stäbe) bzw. zu V2 in $x \approx 1/6$ (offene Stäbe, dick) und in $x \approx -1/6$ (dünn). Die Atomdarstellung entspricht den Ellipsoiden für 95 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit [18].

Oktaeder durch Vergrößerung des Abstands zwischen den dicht gepackten (100)-Schichten bemerkbar, die statt $4r_1/\sqrt{6} = 211,1 \text{ pm}$ einen idealisierten Abstand von $a/3 = 235,7 \text{ pm}$ haben. Die $[\text{VF}_6]$ -Oktaeder sind demnach in a-Richtung gestreckt und für die in Abbildung 4 hervorgehobenen Oktaederflächen, die in den dicht gepackten Schichten liegen, gilt umgekehrt, daß sie kontrahiert sind. Tatsächlich sind mit Ausnahme von $\text{F4}-\text{V2}-\text{F9}$: $94,0^\circ$ alle anderen zugehörigen Oktaederwinkel verengt, $\omega_{\text{F}-\text{V}-\text{F}} < 90^\circ$, und besonders für V1 beträgt der entsprechende Mittelwert nur $\omega = 85,5^\circ$ (s. Tab. 3).

Die $[\text{SrF}_9]$ -Polyeder sind mit ihresgleichen in den Nachbarschichten über Ecken und Kanten verknüpft. Wesentlicher für die größere Packungsdichte innerhalb der Schichten ist, daß sie, wie bereits gesagt, auch Kanten mit den $[\text{VF}_6]$ -Oktaedern in den Zwischenschichten gemeinsam haben und daß diese jeweils drei Kanten aus Gründen der

Tabelle 3 Ausgewählte interatomare Abstände/pm und Winkel/° in der Struktur von SrVF₅. [Abstände $d_{\text{Sr-F}} > 300$ pm wurden bei der Mittelwertbildung nicht berücksichtigt. Für die kürzesten Abstände Sr...V sind die zugehörigen Längen F-F der gemeinsamen Polyederkanten angegeben.]

	V1	V2	Sr1	Sr2	
F1	192,7(3)		250,4(3)	246,4(3)	
F2	194,7(3)		248,3(3)	254,0(3)	
F3	190,3(3)		252,6(3)	259,6(3)	
F4	201,4(3)	192,6(3)	[362,7(3)]	[318,2(3)]	
F5	187,1(3)		256,0(3)	284,9(3)	
F6		194,6(3)	249,9(3)	246,7(3)	
F7		193,0(3)	[307,0(3)]	259,0/272,3(3)	
F8	199,5(3)	197,4(3)	282,1(3)		
F9		189,4(3)	252,2/253,9(3)		
F10		191,1(3)	293,9(3)	252,1/286,7(3)	
Mittel	[VF ₆]: 194,3	[VF ₆]: 193,0	[SrF ₉]: 259,9	[SrF ₉]: 262,4	
Sr1...V1	381,4(1) [F1-F8: 251,8]	Sr1...V2	353,2(1) [F6-F10: 269,2], 364,9(1) [F8-F9: 261,6]		
Sr2...V2	368,6(1) [F7-F10: 253,9]	Sr2...V1	356,3(1) [F2-F3: 260,4], 356,9(1) [F1-F5: 258,5]		
F1 – V1 – F2	103,6(1)	F2 – V1 – F4	174,0(1)	F4 – V1 – F5	87,8(1)
F1 – V1 – F3	162,7(1)	F2 – V1 – F5	92,0(1)	F4 – V1 – F8	95,8(1)
F1 – V1 – F4	82,4(1)	F2 – V1 – F8	86,0(1)	F5 – V1 – F8	164,6(1)
F1 – V1 – F5	85,8(1)	F3 – V1 – F4	89,3(1)		
F1 – V1 – F8	79,9(1)	F3 – V1 – F5	109,2(1)	V1 – F4 – V2	136,4(2)
F2 – V1 – F3	85,1(1)	F3 – V1 – F8	85,9(1)	V1 – F8 – V2	156,8(2)
F – V2 – F: von 82,8 bis 95,0(1) und 172,2 bis 176,3(1)°					

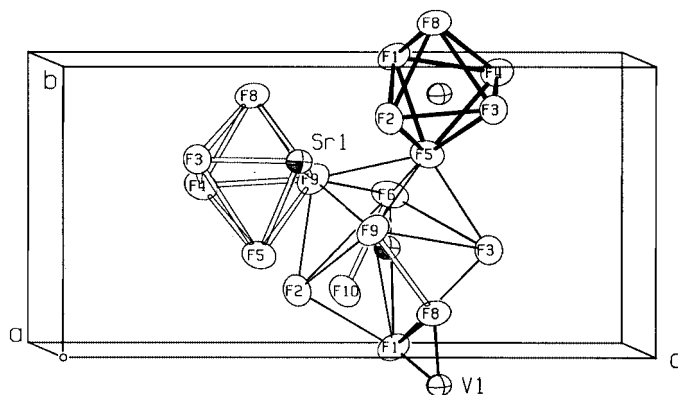
F – V2 – F: von 82,8 bis 95,0(1) und 172,2 bis 176,3(1)°

Ladungsabschirmung der zugehörigen Zentralatome Sr...V auch die kürzesten F–F-Abstände von im Mittel 259,2 pm aufweisen (s. Tab. 3). Dieser Wert ist in gutem Einklang mit dem o.g. Radius von $r_1 = 129,3$ pm, der unter Annahme einer dichtesten Packung in den Schichten berechnet wurde. Tatsächlich liegen die genannten kurzen Kanten der Polyederverknüpfung von [SrF₉] und [VF₆] auch alle bis auf eine (F1–F8) in den dicht gepackten Schichten, so daß dort die erwähnte Kontraktion der Oktaederflächen verständlich wird.

Die eben angesprochene Ausnahme ist die den Polyedern von Sr1 und V1 gemeinsame Kante F1–F8: 251,8 pm mit dem kürzesten F–F-Abstand in der SrVF₅-Struktur überhaupt. Der zugehörige spitze Oktaederwinkel F1–V1–F8: 79,9° markiert das Minimum, der für die dazu *trans*-ständige Oktaederkante beobachtete stumpfe Winkel F3–V1–F5: 109,2° das Maximum der weiten Spanne von Winkelverzerrungen, die im Verein mit Abstandsaufspaltungen von V1–F5: 187,1 bis V1–F4: 201,4 pm die starke Deformation des [VF₆]-Oktaeders von V1 kennzeichnen. Demgegenüber liegen die in der Koordinationssphäre von V2 beobachteten Aufspaltungen im "normalen" Bereich. Auch dieser Unterschied wird verständlich, wenn man die Ladungsverhältnisse in den (100)-Schichten berücksichtigt.

Diese Schichten sind mit [Sr₄F₁₂]^{4–} in $x \approx 0$ und je [Sr₂F₁₄]^{10–} in $x \approx \pm 1/3$ nämlich ungleich geladen, aber nicht im gleichen Verhältnis 1:2 wie die Zwischenschichten von V2 in $x \approx \pm 1/6$ (je 2 V³⁺) und V1 in $x \approx 1/2$ (4 V³⁺). Daher sind die Schichten zum internen Ladungsausgleich aufgeraut und insbesondere diejenigen von [Sr₂F₁₄]^{10–}, die die Schicht der V1-Atome in $x \approx 1/2$ flankieren und je zur Hälfte deren 12 positive Ladungen zu kompensieren haben, sind in Doppelschichten aufgespalten: Die F-Atome sind

von den speziellen Höhen $x = \pm 1/3$ im Mittel um 17 pm in Richtung auf $x \approx 1/2$ der V1-Atome hin ausgelenkt, die Sr1-Atome aber um denselben Betrag in umgekehrter Richtung. Auf die x -Höhe von Sr1 bezogen ist nur F1 noch weiter als das Kation (um 4 pm) und in gleicher Richtung verschoben; das Extrem in der Gegenrichtung ist F8 (mit 59 pm Höhenverschiebung gegenüber Sr1). So kann sich

**Abb. 5** Das zentrosymmetrische Paar der Sr1-Atome in der Zellmitte der SrVF₅-Struktur. Für das eine Sr1-Atom ist die pentagonale Bipyramide der sieben nächsten F-Nachbarn eingezeichnet. Die Pyramidenspitzen sind verschoben, weil sie zu [VF₆]-Oktaederkanten gehören (offene Stäbe), die etwa parallel zur Fünfeckbasis verlaufen und zur [SrF₉]-Koordination ergänzen. Für das andere Sr1-Atom ist das Oktaeder (offene Stäbe) dargestellt, in dem es als Bestandteil einer dichten Packung eine Ecke besetzt. Dieses [SrF₅]-Oktaeder ist längs F5-F8 gedehnt und in fast gleichem Ausmaß winkerverzerrt, wie das gezeigte Oktaeder von V1 (volle Stäbe). Die Atomdarstellung entspricht den Ellipsoiden für 95 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit [18].

über die mittlere Schicht ($x \approx 1/2$) hinweg *zwischen* den Schichten in $x \approx 1/3$ und $2/3$ die oben beschriebene kürzeste Kante F1–F8 ausbilden, die die Polyeder von Sr1 und V1 verknüpft und die Schichten verklammert. Diese Gegebenheiten sind in Abbildung 5 illustriert, wo auch die Sonderposition von Sr1 als Eckatom eines $[\text{SrF}_5]$ -Oktaeders dargestellt ist. Das Oktaeder von V1 wird unter den geschilderten Einflüssen der Packungsverhältnisse und des Ladungsausgleichs ähnlich wie dieser oktaedrische $[\text{SrF}_5]$ -Baustein verspannt (fast 7° mittlere Abweichung der Oktaederwinkel von 90°), zumal da es auch noch die unsymmetrische Beanspruchung durch die *cis*-Verbrückung mit den Oktaedern von V2 erleidet. Während sich in dem einen Brückenatom F8 zwei kurze Oktaederkanten treffen (vgl. Abb.3) und dieses außerdem noch an Sr koordiniert ist (Sr1–F8: 282,1 pm), ist das andere Brückenatom F4 viel weiter von Sr-Atomen entfernt (> 315 pm) und nicht mehr zu deren Koordinationssphäre zu zählen. Dies dürfte mit ein Grund für die stark unterschiedlichen Brückenlängen und -winkel V1–F4–V2 im Vergleich zu V1–F8–V2 sein.

Den Herren Prof. Dr. W. Massa und Prof. Dr. J. Pebler sind wir für anregende Diskussionen sehr dankbar, Dr. K. Harms für seine Hilfe bei der Sammlung und Übermittlung der Strukturdaten und Dr. W. Treutmann für die Mitwirkung bei der Kristallzüchtung im FB Geowissenschaften. Wir danken dem früheren BMFT (Bonn) für Sach- und Personalmittel, dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

Literatur

- [1] M. Vlasse, G. Matejka, A. Tressaud, B.M. Wanklyn, *Acta Crystallogr.* **1977**, B 33, 3377.
- [2] A. Le Bail, A. Desert, J.L. Fourquet, *J. Solid State Chem.* **1990**, 84, 408.
- [3] J.L. Fourquet, H. Duroy, *J. Solid State Chem.* **1993**, 103, 353.
- [4] R. von der Muehl, F. Daut, J. Ravez, *J. Solid State Chem.* **1973**, 8, 206.
- [5] A. Le Bail, A. M. Mercier, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1995**, 32, 15.
- [6] D. Babel, A. Tressaud, *Crystal Chemistry of Fluorides*, in: *Inorg. Solid Fluorides*, P. Hagemuller ed., Academic Press, New York 1985, S. 77.
- [7] J.C. Cretenet, *C. R. Acad. Sc. Paris* **1969**, 268, 945.
- [8] S.M. Eicher, J.E. Greedan, *J. Solid State Chem.* **1984**, 52, 12.
- [9] D. Babel, *Comments Inorg. Chem.* **1986**, 5, 285.
- [10] W. Massa, *Rev. Inorg. Chem.* **1999**, 19, 117.
- [11] H. Holler, W. Kurtz, D. Babel, W. Knop, *Z. Naturforsch.* **1982**, 37 b, 54.
- [12] A. Le Lirzin, V. Kaiser, Xu Qiang, J. Darriet, J.L. Soubeyroux, J. Pebler, D. Babel, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1990**, 27, 791.
- [13] P. Dahlke, J. Graulich, M. Welsch, J. Pebler, D. Babel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 1255.
- [14] B. Peschel, D. Babel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1614.
- [15] J. Graulich, *Dissertation*, Univ. Marburg 1993.
- [16] G.M. Sheldrick, SHELXL-97, *Program for the Refinement of Crystal Structures*, Göttingen 1997.
- [17] A. L. Spek, PLATON, *Crystallographic Program*, University of Utrecht 1994.
- [18] M. Burnett, C.K. Johnson, ORTEP-III, *A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations*, Oak Ridge National Laboratory 1996.
- [19] D.T. Cromer, J.T. Waber, in *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. IV, Table 2.2 B, Kynoch Press, Birmingham 1974.
- [20] A. de Kozak, M. Samouël, M. Leblanc, G. Ferey, *Rev. Chim. Miner.* **1982**, 19, 668.
- [21] G. Ferey, M. Leblanc, A. de Kozak, M. Samouël, J. Pannetier, *J. Solid State Chem.* **1985**, 56, 288.
- [22] J.B. Goodenough, *Magnetism and the Chemical Bond*, Interscience Monographs on Chemistry, Inorganic Chemistry Section, Vol.1, F.A. Cotton ed., Interscience Publishers, John Wiley & Sons, New York 1966.
- [23] R.L. Carlin, *Magnetochemistry*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1986.
- [24] R.D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **1976**, A 32, 751.
- [25] J. Graulich, D. Babel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 597, 51.
- [26] F. Kubel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 1481.
- [27] K.K. Wu, I.D. Brown, *Mater. Res. Bull.* **1973**, 8, 593.
- [28] R. von der Muehl, J. Ravez, *Rev. Chim. Miner.* **1974**, 11, 652.
- [29] J. Graulich, W. Massa, D. Babel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 365.