

## Synthese, Struktur und magnetische Eigenschaften der Verbindungen $\text{NaM}^{\text{II}}\text{Zr}_2\text{F}_{11}$ ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Ti}, \text{V}$ und $\text{Cu}$ ) und einem Anhang über $\text{NaPdZr}_2\text{F}_{11}$

H. Bialowons und B. G. Müller\*

Gießen, Institut für Anorganische und Analytische Chemie I der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Dezember 1995.

**Inhaltsübersicht.** Mit der Synthese von rotem  $\text{NaTiZr}_2\text{F}_{11}$  in Form von Einkristallen gelang es erstmals,  $\text{Ti}^{2+}$  in ein komplexes Fluorid einzubauen. Es kristallisiert wie die entsprechende blaugrüne Vanadiumverbindung  $\text{NaVZr}_2\text{F}_{11}$  isotyp zu  $\text{AgPdZr}_2\text{F}_{11}$  [1] monoklin, R.G.  $\text{C}2/m - \text{C}_{2h}^3$  (Nr. 12) mit  $a = 918,0$  bzw.  $911,5$  pm,  $b = 682,6$  bzw.  $675,7$  pm,  $c = 780,8$  bzw.  $776,6$  pm,  $\beta = 116,2^\circ$  bzw.  $116,2^\circ$  und  $Z = 2$ .

Farbloses  $\text{NaCuZr}_2\text{F}_{11}$  hingegen gehört mit der Jahn-Teller-Verzerrung um  $\text{Cu}^{2+}$  triklin (Raumgruppe  $\text{P}\bar{1} - \text{C}_i^1$  (Nr. 2),  $a = 552,7$  pm,  $b = 568,2$  pm,  $c = 768,0$  pm,  $\alpha = 111,0^\circ$ ,  $\beta = 97,4^\circ$  und  $\gamma = 106,4^\circ$ ) erwartungsgemäß zum  $\text{NaAgZr}_2\text{F}_{11}$ -Typ [1].

## Synthesis, Structure, and Magnetic Properties of Compounds $\text{NaM}^{\text{II}}\text{Zr}_2\text{F}_{11}$ ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cu}$ ) and a Notice on $\text{NaPdZr}_2\text{F}_{11}$

**Abstract.** By synthesizing  $\text{NaTiZr}_2\text{F}_{11}$  in form of red single crystals, it was possible to obtain a complex fluoride with  $\text{Ti}^{2+}$  for the first time. It crystallizes like the analogous greenish blue vanadium compound isotypic to  $\text{AgPdZr}_2\text{F}_{11}$  [1] monoclinic, spacegroup  $\text{C}2/m - \text{C}_{2h}^3$  (No. 12) with  $a = 918.0/911.5$  pm,  $b = 682.6/675.7$  pm,  $c = 780.8/776.6$  pm,  $\beta = 116.2/116.2^\circ$  and  $Z = 2$ .

Colourless  $\text{NaCuZr}_2\text{F}_{11}$  however crystallizes as a result of the

Jahn-Teller distortion of  $\text{Cu}^{2+}$  triclinic (space group  $\text{P}\bar{1} - \text{C}_i^1$  (No. 2),  $a = 552.7$  pm,  $b = 568.2$  pm,  $c = 768.0$  pm,  $\alpha = 111.0^\circ$ ,  $\beta = 97.4^\circ$ ,  $\gamma = 106.4^\circ$ ) and is – as expected – isotypic to  $\text{NaAgZr}_2\text{F}_{11}$  [1].

**Keywords:** Complex fluorides with  $\text{Ti}^{2+}$ ,  $\text{V}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ , structure determination, magnetic properties

### 1 Einleitung

Die Darstellung von (einkristallinem)  $\text{NaPdZr}_2\text{F}_{11}$ ,  $\text{AgPdZr}_2\text{F}_{11}$  und  $\text{NaAgZr}_2\text{F}_{11}$  [1] hatte gezeigt, daß dieser Strukturtyp  $\text{Pd}^{2+}$ , insbesondere aber auch thermisch sehr empfindliches  $\text{Ag}^{2+}$  stabilisiert. Daher wurde versucht, weitere Übergangsmetallkationen  $\text{M}^{2+}$  – dabei bevorzugt solche, die in Fluoriden selten oder bislang überhaupt nicht in dieser Oxidationsstufe beobachtet wurden – in die vorgegebene „Strukturmatrix“ einzubauen. So galt unser Hauptinteresse zunächst Verbindungen mit  $\text{M}^{\text{II}} = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}$  und schließlich – in Analogie zu  $\text{Ag}^{2+}$  – auch  $\text{Cu}$ .

### 2 Darstellung der Verbindungen

**$\text{NaTiZr}_2\text{F}_{11}$ .** Ein Gemenge von  $\text{TiF}_3$  (durch Symproportionierung von  $\text{Ti}$ -Pulver (99,9% p.a. Aldrich, unter Ar) und  $\text{TiF}_4$  (aus  $\text{Ti}$ -Pulver durch Umsetzung mit  $\text{F}_2/\text{Ar}$  im Monclautoklaven) bei  $T \approx 600^\circ\text{C}$ ,  $t \approx 7\text{d}$  im unter Schutzgas (He) mittels Lichtbogen verschweißten  $\text{Ti}$ -Rohr) und  $\text{ZrF}_4$  (dargestellt durch 5tägige Fluorierung von  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  p.a.,  $T \approx 400^\circ\text{C}$  im mit Stickstoff verdünnten ( $\text{F}_2:\text{N}_2 \approx 1:10$ ) Fluor-Strom) wurde mit metallischem Natrium (p.a. Merck) unter Argon in einer Glove-Box (Fa. Braun) im molaren Verhältnis von 1:2:1 in ein Tantalrohr abgefüllt. Dieses wurde unter Helium im Lichtbogen zugeschweißt, unter Argon in eine Quarzglasampulle eingeschmolzen und innerhalb von 10 Tagen in einem Standofen lang

**Tabelle 1** Kristallographische Daten von  $\text{NaTiZr}_2\text{F}_{11}$ 

Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/m$ ; $C_{2h}^3$ (Nr. 12)
Gitterkonstanten	
IPDS-Daten [pm]	$a = 920(2)$ ; [ $a = 918,0(1)$ ]
[Guinier-de Wolff-Daten]	$b = 682(1)$ ; [ $b = 682,6(1)$ ]
[pm]	$c = 777(1)$ ; [ $c = 780,8(1)$ ]
	$\beta = 116,2(1)^\circ$ ; [ $\beta = 116,19(1)^\circ$ ]
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	$Z = 2$
Kristallform, -farbe	unregelmäßig, rot
Diffraktometer	STOE-IPDS
Linearer Absorptionskoeffizient $\mu(\text{MoK}\alpha, \text{cm}^{-1})$	34,7
Strahlung	$\text{MoK}\alpha$ ; $\lambda = 71,073 \text{ pm}$
Korrektur der Intensitäten	Polarisations- und Lorentz-korrektur
Meßbereich	$9,5^\circ \leq 2\theta \leq 56,3^\circ$
Belichtete Platten/Zeit pro Platte (Min.)	150/3,5
Anzahl der gemessenen Reflexe	1855, davon 82 systematisch ausgelöscht
Anzahl der symmetrie-unabhängigen Reflexe; $R_m$	565; 2,67%
Lösungsverfahren	Direkte Methoden, Differenz-Fourier-Synthese
Nicht berücksichtigte Reflexe $I_0$ (hkl)	keine
Anzahl der freien Parameter	45
Absorptionskorrektur	keine
Gütefaktor	$wR(F^2) = 10,7\%$ $R( F ) = 3,5\%$
Max. und min. Restelektronendichte [ $e^-/\text{Å}^3$ ]	1,1/−1,1

**Tabelle 2** Kristallographische Daten von  $\text{NaVZr}_2\text{F}_{11}$ 

Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/m$ ; $C_{2h}^3$ (Nr. 12)
Gitterkonstanten	
AED2-Daten [pm]	$a = 913,6(2)$ ; [ $a = 911,52(8)$ ]
[Guinier-de Wolff-Daten]	$b = 677,3(2)$ ; [ $b = 675,72(7)$ ]
	$c = 778,4(2)$ ; [ $c = 776,55(7)$ ]
	$\beta = 116,24(2)$ ; [ $\beta = 116,226(8)$ ]
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	$Z = 2$
Kristallform, -farbe	unregelmäßig, blaugrün
Diffraktometer	Siemens-AED 2
Linearer Absorptionskoeffizient $\mu(\text{MoK}\alpha, \text{cm}^{-1})$	36,5
Strahlung	$\text{MoK}\alpha$ ; $\lambda = 71,073 \text{ pm}$
Korrektur der Intensitäten	Polarisations- und Lorentz-korrektur
Meßbereich	$5,8^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$
Anzahl der gemessenen Reflexe	2490, davon 0 systematisch ausgelöscht
Anzahl der symmetrie-unabhängigen Reflexe; $R_m$	674; 2,0
Lösungsverfahren	Direkte Methoden, Differenz-Fourier-Synthese
Nicht berücksichtigte Reflexe $I_0$ (hkl)	keine
Anzahl der freien Parameter	45
Absorptionskorrektur	empirisch ( $\psi$ -scans)
Gütefaktor	$wR(F^2) = 3,8\%$ $R( F ) = 1,7\%$
Max. und min. Restelektronendichte [ $e^-/\text{Å}^3$ ]	0,4/−0,9

### 3 Röntgenographische Untersuchung

Nach Vierkreisdiffraktometerdaten (Siemens AED2) bzw. IPDS-Messungen (Stoe-IPDS) kristallisieren  $\text{NaTiZr}_2\text{F}_{11}$  und  $\text{NaVZr}_2\text{F}_{11}$  isotyp zu  $\text{AgPdZr}_2\text{F}_{11}$  (und  $\text{NaPdZr}_2\text{F}_{11}$ , s. u.) in der Raumgruppe  $C2/m - C_{2h}^3$  (Nr. 12),  $\text{NaCuZr}_2\text{F}_{11}$  hingegen triklin (R.G.  $P1 - C_1$  (Nr. 2)) isotyp zur entsprechenden  $\text{Ag}^{2+}$ -Verbindung.

Die durch Einkristalluntersuchungen ermittelten Gitterkonstanten konnten anhand von Guinier-de Wolff-Aufnahmen jeweils bestätigt werden. In den Tabellen 1, 2 und 3 sind die Ergebnisse der röntgenographischen Messungen und die daraus abgeleiteten kristallographischen Daten aufgeführt. (Für die Abstandsrechnungen wurden die aus den Pulveraufnahmen bestimmten Gitterkonstanten verwendet.) Die Strukturverfeinerung erfolgte jeweils mit Hilfe des Programmes SHELXL93 [2].

### 4 Strukturbeschreibung

Die beiden eng verwandten Strukturen dieses Formeltyps sind bekannt [1] und wurden inzwischen auch von anderer Seite mit  $M^{II} = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Zn}$  bestätigt [3], eine detaillierte Strukturbeschreibung ist daher nicht notwendig. Es seien daher an dieser Stelle nur die besonderen Merkmale nochmals kurz hervorgehoben.

sam auf  $730^\circ\text{C}$  geheizt. Nach ca. 3 Wochen wurde in Schritten von  $40^\circ\text{C/d}$  auf Raumtemperatur abgekühlt. Die auf diesem Wege erhaltenen Kristalle waren – abhängig von ihrer Größe – transparent gelb bis tiefrot, die Proben selbst enthielten – dies belegen auch Guinieraufnahmen – noch  $\text{TiF}_3$  bzw. metallische Anteile (Ti, eventuell auch Zr).

**$\text{NaVZr}_2\text{F}_{11}$ .** Die Synthese erfolgte – abgesehen von einer wesentlich höheren Reaktionstemperatur ( $900^\circ\text{C}$ ) – analog zur  $\text{NaTiZr}_2\text{F}_{11}$ -Darstellung. Als Ausgangsmaterial diente ein Gemenge von  $\text{VF}_3$  (aus  $\text{VCl}_3$  (96% Fluka) mit  $\text{HF}/\text{H}_2$  bei ca.  $600^\circ\text{C}$ ) mit  $\text{ZrF}_4$  und elementarem Natrium, welches unter den genannten Bedingungen im Tantalrohr umgesetzt wurde.

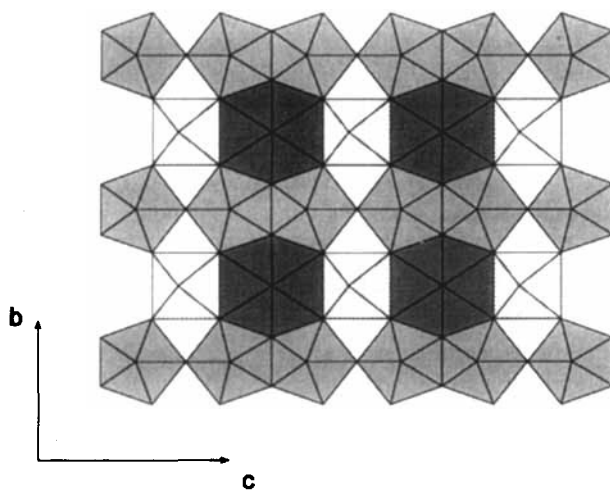
**$\text{NaCuZr}_2\text{F}_{11}$ .**  $\text{NaF}$  (p. a. Merck, im Vakuum ausgeheizt), farbloses  $\text{CuF}_2$  (aus  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (99%  $\leq$ , Merck) im verdünnten  $\text{F}_2$ -Strom bei  $T \approx 600^\circ\text{C}$  in 5 Tagen hergestellt) und  $\text{ZrF}_4$  wurden im molaren Verhältnis von 1:1:2 fein verrieben, unter Schutzgas in ein Goldrohr überführt, dieses zugeschweißt und vier Wochen bei  $T \approx 650^\circ\text{C}$  getempert und so zu farblosem einkristallinem  $\text{NaCuZr}_2\text{F}_{11}$  umgesetzt.

**Tabelle 3** Kristallographische Daten von NaCuZr<sub>2</sub>F<sub>11</sub>

Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P1- C <sub>1</sub> ; (Nr. 2)
Gitterkonstanten	
IPDS-Daten [pm]	a = 556(2); [a = 552,7(1)]
[Guinier-de Wolff-Daten]	b = 563(1); [b = 568,2(1)]
[pm]	c = 771(2); [c = 768,0(1)]
	α = 111,1(2)°; [α = 111,00(1)°]
	β = 98,0(2)°; [β = 97,41(2)°]
	γ = 106,5(2)°; [γ = 106,41(2)°]
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	Z = 1
Kristallform, -farbe	unregelmäßig, farblos
Diffraktometer	STOE-IPDS
Linearer Absorptionskoeffizient μ (MoKα, cm <sup>-1</sup> )	52,0
Strahlung	MoKα; λ = 71,073 pm
Korrektur der Intensitäten	Polarisations- und Lorentzkorrektur
Meßbereich	9,5° ≤ 2θ ≤ 56,3°
Belichtete Platten/Zeit pro Platte (Min.)	160/9
Anzahl der gemessenen Reflexe	1842, davon 0 systematisch ausgelöscht
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe; R <sub>m</sub>	904; 4,6%
Lösungsverfahren	Direkte Methoden, Differenz-Fourier-Synthese
Nicht berücksichtigte Reflexe I <sub>0</sub> (hkl)	keine
Anzahl der freien Parameter	74
Absorptionskorrektur	keine
Gütefaktor	wR(F <sup>2</sup> ) = 15,0% R( F ) = 5,4%
Max. und min. Restelektrodenichte [e <sup>-</sup> /Å <sup>3</sup> ]	1,2/-1,7

**Primärstruktur**

Zr<sup>4+</sup> ist in allen drei Verbindungen pentagonal-bipyramidal von sieben F<sup>-</sup> umgeben. Die acht F<sup>-</sup> um Na<sup>+</sup> sind in Form einer verzerrten hexagonalen Bipyramide angeordnet, wobei vier Abstände d(Na—F) in der erwarteten Größenordnung von 225 pm liegen, die anderen vier mit d(Na—F) ≈ 274 pm jedoch wesentlich länger sind (Tabellen 7, 8 und 9). Die Koordinationszahl für Ti<sup>2+</sup> bzw. V<sup>2+</sup> beträgt C.N. (Me<sup>II</sup>) = 6, beide sind jeweils annähernd regulär oktaedrisch umgeben. Cu<sup>2+</sup> – ein 3d<sup>9</sup>-System hingegen weist erwartungsgemäß bei gleicher Koordinationszahl eine deutlich verzerrt oktaedrische Umgebung auf; diese lokale Symmetrierniedrigung (näherungsweise von O<sub>h</sub> nach D<sub>4h</sub>) bedingt auch den Gesamtsymmetrieabbau von C2<sub>m</sub> nach P1̄.

**Abb. 1** Schicht der Koordinationspolyeder längs [201]**Tabelle 4** Lageparameter und Koeffizienten der „anisotropen“ Temperaturfaktoren (Å<sup>2</sup>) von NaTiZr<sub>2</sub>F<sub>11</sub>. Standardabweichungen jeweils in der zweiten Zeile

Atom	x	y	z	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Na	0	0	0	,019 ,003	,018 ,003	,086 ,005	0	,016 ,003	0
Ti	0	0	,5	,0147 ,0008	,0135 ,0008	,0140 ,0008	0	,0066 ,0007	0
Zr	,50060 ,00007	0	,23240 ,00008	,0142 ,0004	,0137 ,0004	,0127 ,0004	0	,0069 ,0003	0
F(1)	0	,5	,5	,064 ,005	,031 ,004	,021 ,004	0	,027 ,004	0
F(2)	0	,3322 ,0006	0	,042 ,003	,012 ,002	,019 ,002	0	,019 ,002	0
F(3)	,2547 ,0005	0	,6482 ,0007	,011 ,002	,037 ,003	,028 ,003	0	,004 ,002	0
F(4)	,2652 ,0006	0	,1086 ,0008	,013 ,003	,041 ,004	,039 ,003	0	,006 ,002	0
F(5)	,0101 ,0004	,2115 ,0005	,3053 ,0005	,040 ,002	,015 ,002	,025 ,002	,005 ,002	,018 ,002	,0005 ,0013

Der „anisotrope“ Temperaturfaktor hat die Form:  $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^2 + U_{22}k^2b^2 + \dots + 2U_{12}hka^*b^*)]$

**Tabelle 5** Lageparameter und Koeffizienten der „anisotropen“ Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2$ ) von  $\text{NaVZr}_2\text{F}_{11}$ . Standardabweichungen jeweils in der zweiten Zeile

Atom	x	y	z	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Na	0	0	0	,0139 ,0008	,0104 ,0008	,093 ,002	0	,0144 ,0009	0
V	0	0	,5	,0094 ,0003	,0081 ,0003	,0066 ,0003	0	,0035 ,0002	0
Zr	,50284 ,00002	0	,23415 ,00003	,0091 ,0002	,0081 ,0002	,0053 ,0001	0	,00341 ,00008	0
F(1)	0	,5	,5	,070 ,002	,021 ,002	,017 ,002	0	,032 ,002	0
F(2)	0	,3303 ,0002	0	,0351 ,0008	,0077 ,0006	,0126 ,0006	0	,0143 ,0006	0
F(3)	,2526 ,0002	0	,6492 ,0003	,0097 ,0007	,0285 ,0009	,0223 ,0008	0	,0030 ,0006	0
F(4)	,2660 ,0002	0	,1087 ,0003	,0105 ,0007	,036 ,002	,037 ,001	0	,0061 ,0007	0
F(5)	,0125 ,0002	,2083 ,0002	,3091 ,0002	,0310 ,0006	,0110 ,0005	,0144 ,0005	,0028 ,0004	,0131 ,0005	,0006 ,0004

Der „anisotrope“ Temperaturfaktor hat die Form:  $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + \dots + 2U_{12}hka^*b^*)]$

**Tabelle 6** Lageparameter und Koeffizienten der „anisotropen“ Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2$ ) von  $\text{NaCuZr}_2\text{F}_{11}$ . Standardabweichungen jeweils in der zweiten Zeile

Atom	x	y	z	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Na	0	0	0	,020 ,002	,042 ,003	,072 ,005	,043 ,003	,007 ,003	,009 ,002
Cu	0	,5	,5	,0234 ,0007	,0255 ,0007	,0224 ,0009	,0116 ,0007	,0069 ,0005	,0097 ,0005
Zr	,4894 ,0001	,2682 ,0002	,76281 ,00009	,0178 ,0005	,0168 ,0005	,0158 ,0006	,0071 ,0004	,0048 ,0003	,0062 ,0003
F(1)	,5	0	,5	,060 ,005	,027 ,004	,041 ,005	-,0008 ,0031	,032 ,004	-,0005 ,0030
F(2)	,2389 ,0008	,405 ,001	,6480 ,0007	,030 ,003	,037 ,003	,031 ,004	,021 ,003	,004 ,002	,018 ,003
F(3)	,2269 ,0008	,5139 ,0009	,3288 ,0007	,029 ,002	,029 ,003	,026 ,003	,013 ,002	,016 ,002	,008 ,002
F(4)	,1874 ,0009	,9272 ,0009	,6994 ,0008	,028 ,003	,022 ,002	,034 ,003	,009 ,002	,009 ,002	-,0006 ,0016
F(5)	,740 ,001	,165 ,002	,8892 ,0009	,035 ,003	,050 ,003	,055 ,004	,034 ,003	,006 ,003	,024 ,003
F(6)	,3352 ,0009	,3343 ,0009	,0110 ,0007	,028 ,002	,019 ,002	,024 ,003	,003 ,002	,012 ,002	,0005 ,0015

Der „anisotrope“ Temperaturfaktor hat die Form:  $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + \dots + 2U_{12}hka^*b^*)]$

### Sekundärstruktur

Die drei verschiedenen Koordinationspolyeder sind zunächst ausschließlich über äquatoriale  $\text{F}^-$  zu Schichten (Abb. 1) verknüpft, welche senkrecht zu [201] in der Stapelfolge ABCDA... über transständige  $\text{F}^-$  („Kopf und Fuß“ der betreffenden Polyeder) verbrückt werden.

Im übrigen spiegelt der Verlauf der Gitterkonstanten den Gang der Ionenradien [4])  $\text{M}^{2+}$  in klarer Weise wieder (Abb. 2, Tabelle 10). Schließlich belegt die gute Übereinstimmung der MAPLE-Werte [5/6] (vgl. Tabelle 11)

der quaternären mit der Summe der binären Verbindungen die Güte der Strukturbestimmungen. Für MAPLE ( $\text{TiF}_2$ ) wurde MAPLE ( $\text{VF}_2$ ) eingesetzt.

### 5 Magnetische Eigenschaften

Die paramagnetischen Kationen  $\text{M}^{2+}$  liegen im  $\text{NaMZr}_2\text{F}_{11}$  isoliert vor, eine kollektive Wechselwirkung (z. B. Antiferromagnetismus) ist also nicht zu erwarten. Die magnetischen Momente sollten daher nahe den „spin-only“ Werten ( $\text{Ti}^{2+} \approx 2,89$ ,  $\text{V}^{2+} \approx 3,87$ ,  $\text{Cu}^{2+} \approx$

**Tabelle 7** Motive der gegenseitigen Zuordnung [9] und Koordinationszahlen C. N. von NaTiZr<sub>2</sub>F<sub>11</sub> [Abstände in pm]

Atom	F(1)	F(2)	F(3)	F(4)	F(5)	C. N.	ECoN <sup>a)</sup>	MEFIR <sup>a)</sup>
Na		2/1 226,8(5)		2/1 219,6(5)	4/1 275,3(4)	8	5,3	94,6
Ti			2/1 210,2(4)		4/1 212,8(3)	6	6,0	78,5
Zr	1/1 209,2(3)	2/1 214,4(3)	1/1 201,6(4)	1/1 193,9(5)	2/1 204,1(4)	7	7,0	71,0
C. N.	1	2	2	2	3			
ECoN <sup>b)</sup>	2,0	3,0	2,0	2,0	2,3			
MEFIR <sup>b)</sup>	137,6	138,8	131,7	123,5	135,9			

<sup>a)</sup> nur F<sup>-</sup> als Liganden; <sup>b)</sup> nur Kationen als Liganden

Aus den nach den ECoN-Konzept [10] gewichteten Abstandsmitteln folgen mit  $r(\text{F}^-) = 133$  pm als Startwerte:  $r(\text{Na}^+) = 94,4$  pm;  $r(\text{Ti}^{2+}) = 78,5$  pm;  $r(\text{Zr}^{4+}) = 71,0$ .

**Tabelle 8** Motive der gegenseitigen Zuordnung [9] und Koordinationszahlen C. N. von NaVZr<sub>2</sub>F<sub>11</sub> [Abstände in pm]

Atom	F(1)	F(2)	F(3)	F(4)	F(5)	C. N.	ECoN <sup>a)</sup>	MEFIR <sup>a)</sup>
Na		2/1 223,2(3)		2/1 218,7(2)	4/1 274,1(3)	8	5,2	92,2
V			2/1 206,8(2)		4/1 208,4(2)	6	6,0	74,5
Zr	1/1 207,6(3)	2/1 214,0(2)	1/1 200,3(2)	1/1 193,7(2)	2/1 204,6(2)	7	7,0	70,6
C. N.	1	2	2	2	3			
ECoN <sup>b)</sup>	2,0	2,9	2,0	2,0	2,3			
MEFIR <sup>b)</sup>	137,0	139,2	130,7	125,2	136,1			

<sup>a)</sup> nur F<sup>-</sup> als Liganden; <sup>b)</sup> nur Kationen als Liganden

Aus den nach den ECoN-Konzept [10] gewichteten Abstandsmitteln folgen mit  $r(\text{F}^-) = 133$  pm als Startwerte:  $r(\text{Na}^+) = 92,1$  pm;  $r(\text{V}^{2+}) = 74,5$  pm;  $r(\text{Zr}^{4+}) = 70,6$ .

**Tabelle 9** Motive der gegenseitigen Zuordnung [9] und Koordinationszahlen C. N. von NaCuZr<sub>2</sub>F<sub>11</sub> [Abstände in pm]

Atom	F(1)	F(2)	F(3)	F(4)	F(5)	F(6)	C. N.	ECoN <sup>a)</sup>	MEFIR <sup>a)</sup>
Na			2/1 288,2(7)	2/1 259,8(6)	2/1 216,5(5)	2/1 221,5(5)	8	5,4	90,1
Cu		2/1 194,5(4)	2/1 193,7(4)	2/1 219,5(6)			6	5,7	65,0
Zr	1/1 206,8(3)	1/1 202,1(4)	1/1 207,3(4)	1/1 201,6(5)	1/1 193,0(5)	1/1 213,9(6)	7	6,9	70,4
C. N.	1	2	3	3	2	1/1 214,2(5)			
ECoN <sup>b)</sup>	2,0	2,0	2,0	2,4	2,0	3			
MEFIR <sup>b)</sup>	136,3	130,6	133,0	143,0	125,7	139,4			

<sup>a)</sup> nur F<sup>-</sup> als Liganden; <sup>b)</sup> nur Kationen als Liganden

Aus den nach den ECoN-Konzept [10] gewichteten Abstandsmitteln folgen mit  $r(\text{F}^-) = 133$  pm als Startwerte:  $r(\text{Na}^+) = 90,1$  pm;  $r(\text{Cu}^{2+}) = 65,0$  pm;  $r(\text{Zr}^{4+}) = 70,4$ .

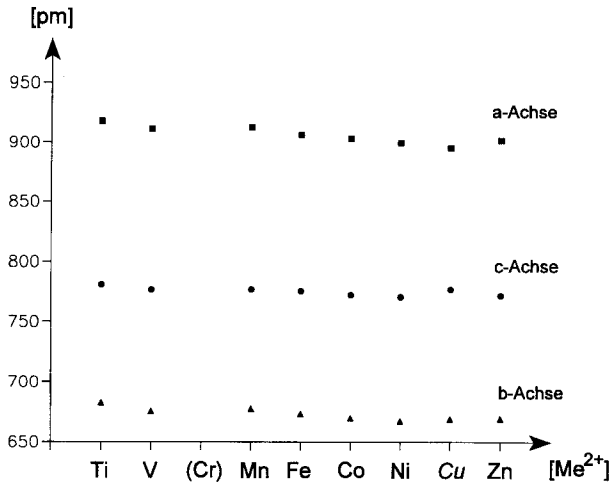


Abb. 2 Korrelation von Ordnungszahl und Gitterkonstanten

**Tabelle 10** Korrelation der Gitterkonstanten mit den Ionenradien [4] der  $M^{2+}$  (die Werte für die Kupferverbindung wurden durch Transformation der triklinen Zelle ermittelt)

$M^{2+}$ in $NaMZr_2F_{11}$	Radius $M^{II}$ a [pm]	b [pm]	c [pm]	$\beta$ [°]	
Ti	86	918	682,6	781	116,20
V	79	911,5	675,7	777	116,22
Mn	82	913,1	677,5	777	116,22
Fe	77	906,9	673,6	776	116,22
Co	73,5	903,7	670	773	116,26
Ni	70	900,2	667,5	771	116,24
Cu	73	895,9	669,2	777	117,2
Zn	74,5	902,5	669,5	772	116,18

**Tabelle 11** MAPLE-Werte [5/6]

	MAPLE (binär) [kcal/mol]	MAPLE (quaternär) [kcal/mol]	Abweichung [%]
$NaTiZr_2F_{11}$	5676	5633	0,76
$NaVZr_2F_{11}$	5676	5658	0,32
$NaCuZr_2F_{11}$	5702	5686	0,28

1,73 B.M.) liegen und das Curie-Gesetz weitgehend befolgt werden (vgl. Tabelle 12).

Die Ergebnisse der magnetischen Untersuchungen an  $NaCuZr_2F_{11}$  sowie  $NaVZr_2F_{11}$  stimmen in der Tat gut mit den berechneten Werten überein (vgl. Abb. 3, Tabelle 13).

Für  $NaTiZr_2F_{11}$  findet man im untersuchten Temperaturbereich ebenfalls Curie-Verhalten, der gemessene Wert liegt mit  $\mu_{eff.}$  (298 K) = 2,59 allerdings unter dem erwarteten Wert, was auf Verunreinigungen durch  $TiF_3$  und u. U. auch Ti, Zr (vgl. oben) zurückzuführen sein dürfte.

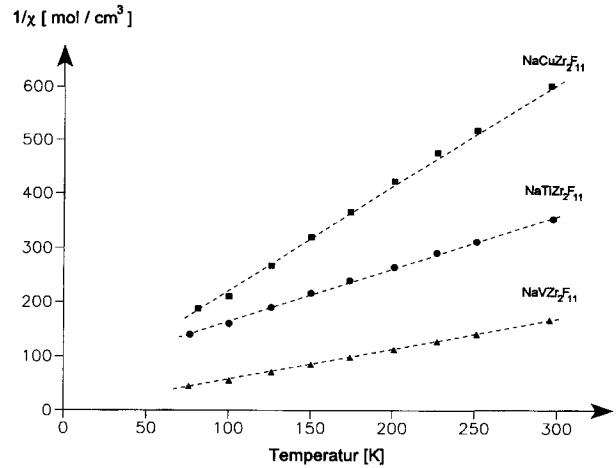


Abb. 3 Reziproke Suszeptibilitäten in Abhängigkeit von der Temperatur

**Tabelle 12** Ergebnisse der magnetischen Messungen (ermittelt nach dem Curie-Gesetz)

Temperatur [K]	$\mu_{eff.}$ $NaTiZr_2F_{11}$	Fehler	$\mu_{eff.}$ $NaVZr_2F_{11}$	Fehler	$\mu_{eff.}$ $NaCuZr_2F_{11}$	Fehler
297,5	2,59	0,03				
296					1,98	0,02
295,5			3,75	0,02		
251,3	2,54	0,02	3,77	0,03	1,96	0,02
227,2	2,49	0,02	3,76	0,03	1,95	0,02
201,1	2,46	0,03	3,77	0,03	1,95	0,01
174,3	2,41	0,02	3,77	0,02	1,95	0,01
150,4	2,35	0,02	3,77	0,02	1,94	0,01
126,2	2,31	0,02	3,80	0,02	1,94	0,00
100,4	2,25	0,01	3,84	0,01	1,95	0,01
81,4					1,86	0,01
76,3	2,08	0,01				
75,8			3,72	0,02		

**Tabelle 13** Reziproke Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur

Temperatur [K]	$1/\chi$ [mol/cm³] $NaTiZr_2F_{11}$	$1/\chi$ [mol/cm³] $NaVZr_2F_{11}$	$1/\chi$ [mol/cm³] $NaCuZr_2F_{11}$
297,5	355,39		
296,0			605,71
295,5		168,13	
251,3	312,63	141,78	520,71
227,2	292,44	128,26	478,15
201,1	266,28	113,23	423,71
174,3	240,47	98,30	367,72
150,4	217,10	84,52	320,68
126,3	189,74	70,05	268,49
100,4	158,60	54,40	210,46
81,4			187,86
76,3	141,02		
75,8		43,76	

## 6 Schlußbemerkung

Die bisherigen Ergebnisse zeigen, daß der vorliegende Strukturtyp eine Reihe sonst schwierig zugänglicher Kat-

ionen wie einerseits Ag<sup>2+</sup>, andererseits aber auch Ti<sup>2+</sup> oder V<sup>2+</sup> zu stabilisieren vermag. Versuche, die entsprechenden Verbindungen mit Sc<sup>2+</sup> oder Cr<sup>2+</sup> darzustellen, lieferten bislang keine eindeutigen Resultate, möglicherweise wird in diesen Fällen (insbesondere mit Scandium) eher Zr reduziert. Zur Zeit sind Versuche im Gange, die entsprechenden Hafniumverbindungen herzustellen.

**Tabelle 14** Kristallographische Daten von NaPdZr<sub>2</sub>F<sub>11</sub> (durch Transformation des triklinen Datensatzes)

Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/m; C <sub>2h</sub> <sup>3</sup> (Nr. 12)
Gitterkonstanten	
AED2-Daten [pm]	a = 922,0 b = 685,8 c = 782,1 β = 116,0°
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	Z = 2
Gütefaktor	wR(F <sup>2</sup> ) = 5,7% R( F ) = 2,3%

### NaPdZr<sub>2</sub>F<sub>11</sub>

Abgeleitet aus Vierkreisdiffraktometerdaten wurde NaPdZr<sub>2</sub>F<sub>11</sub> ursprünglich [1] isotyp zu NaAgZr<sub>2</sub>F<sub>11</sub> in der Raumgruppe P1 beschrieben. Die Strukturrechnungen (SHELX-76 [7]) führten zu befriedigenden bzw. durchaus plausiblen Ergebnissen (keine Korrelationen, R = 3,1%, plausible Temperaturkoeffizienten, interatomare Abstände etc., vgl. auch hierzu [1]); daher wurde die oben genannte Aufstellung beibehalten.

**Tabelle 15** Lageparameter und Koeffizienten der „anisotropen“ Temperaturfaktoren (Å<sup>2</sup>) von NaPdZr<sub>2</sub>F<sub>11</sub>. Standardabweichungen jeweils in der zweiten Zeile

Atom	x	y	z	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Na	0	0	0	,012 ,002	,013 ,002	,075 ,003	0	,012 ,0032	0
Pd	0	0	,5	,0081 ,0002	,0083 ,0002	,0076 ,0002	0	,0030 ,0002	0
Zr	,49928 ,00003	0	,23120 ,00004	,0072 ,0002	,0089 ,0002	,0054 ,0002	0	,0026 ,0002	0
F(1)	0	,5	,5	,049 ,003	,024 ,002	,012 ,002	0	,020 ,002	0
F(2)	0	,3325 ,0004	0	,038 ,002	,007 ,001	,013 ,001	0	,015 ,001	0
F(3)	,2595 ,0003	0	,6504 ,0004	,009 ,002	,035 ,002	,028 ,002	0	,003 ,001	0
F(4)	,2647 ,0003	0	,1092 ,0005	,009 ,001	,039 ,002	,036 ,002	0	,005 ,002	0
F(5)	,0086 ,0003	,2117 ,0003	,3010 ,0003	,0360 ,0009	,0124 ,0008	,0184 ,0007	,0038 ,0007	,0001 ,0007	,0210 ,0004

Der „anisotrope“ Temperaturfaktor hat die Form:  $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + \dots + 2U_{12}hka^*b^*)]$

**Tabelle 16** Motive der gegenseitigen Zuordnung [9] und Koordinationszahlen C.N. von NaPdZr<sub>2</sub>F<sub>11</sub> [Abstände in pm]

Atom	F(1)	F(2)	F(3)	F(4)	F(5)	C.N.	ECoN <sup>a)</sup>	MEFIR <sup>a)</sup>
Na		2/1 228,0(3)		2/1 220,4(3)	4/1 273,7(2)	8	5,7	96,8
Pd			2/1 215,4(2)		4/1 215,5(2)	6	6,0	78,9
Zr	1/1 209,9(1)	2/1 214,5(1)	1/1 200,0(2)	1/1 194,4(3)	2/1 204,3(2)	7	7,0	72,2
C.N.	1	2	2	2	3			
ECoN <sup>b)</sup>	2,0	3,0	2,0	2,0	2,3			
MEFIR <sup>b)</sup>	137,6	139,1	131,6	123,8	136,8			

<sup>a)</sup> nur F<sup>-</sup> als Liganden; <sup>b)</sup> nur Kationen als Liganden

Aus den nach den ECoN-Konzept [10] gewichteten Abstandsmitteln folgen mit r(F<sup>-</sup>) = 133 pm als Startwerte: r(Na<sup>+</sup>) = 96,4 pm; r(Pd<sup>2+</sup>) = 78,9 pm; r(Zr<sup>4+</sup>) = 72,2.

Nach [8] kann  $\text{NaPdZr}_2\text{F}_{11}$  jedoch sinnvollerweise analog zu den übrigen Verbindungen ebenfalls in der Raumgruppe  $C2/m$  beschrieben werden, die entsprechenden Daten sind in den Tabellen 14, 15 und 16 zusammengestellt.

Naturgemäß bleibt der prinzipielle Aufbau der Struktur erhalten, auch Strukturdetails selbst wie etwa interatomare Abstände ändern sich dabei kaum (z. B.  $d(\text{Pd}-\text{F}) = 2 \times 215,3, 2 \times 215,5, 2 \times 215,7$  pm ( $P\bar{1}$ ) bzw.  $d(\text{Pd}-\text{F}) = 2 \times 215,4, 4 \times 215,5$  pm ( $C2/m$ )).

Wir danken der DFG, dem Fond der Chemie und Prof. Dr. Dr. hc. mult. Hoppe für Unterstützung mit Sach- und Personalmitteln. Herrn F. Gingl danken wir für den Hinweis, daß  $\text{NaPdZr}_2\text{F}_{11}$  auch monoklin beschrieben werden kann. Unser Dank gilt ferner den Herren Dr. M. Serafin und G. Koch für die Datensammlung am IPDS sowie am AED-Vierkreisdiffraktometer.

## Literatur

- [1] B. G. Müller, Z. anorg. allg. Chem. **553** (1987) 205
- [2] G. M. Sheldrick, SHELXL-93 Program for Crystal-Structure Refinement, Göttingen 1993
- [3] M. H. Kettani, Acta. Crystallogr. **C51** (1995) 2207
- [4] R. D. Shannon, Acta. Crystallogr. **A32** (1976) 75
- [5] R. Hoppe, Angew. Chem. **78** (1966) 52
- [6] R. Hoppe, Crystal Structure and Chemical Bonding in Inorganic Chemistry, Amsterdam 1975, S. 127ff
- [7] G. M. Sheldrick, SHELX-76, Program for Crystal-Structure Determination, U.K., 1976
- [8] F. Gingl, pers. Mitteilung
- [9] R. Hoppe, Angew. Chem. **92** (1980) 106
- [10] R. Hoppe, Angew. Chem. Int. Ed. **9** (1970) 28

Anschr. d. Verf.:

Prof. Dr. Bernd G. Müller, Dipl.-Chem. Horst Bialowons  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Justus-Liebig-Universität  
Heinrich-Buff-Ring 58  
D-35392 Gießen