

# Struktur- und magnetochemische Untersuchungen an $\text{KCuGaF}_6$

P. Dahlke, J. Pebler und D. Babel\*

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

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Oktober 2004.

**Inhaltsübersicht.** Die Kristallstruktur von  $\text{KCuGaF}_6$  wurde auf der Basis röntgenographischer Einkristalldaten bestimmt ( $wR_2 = 0,084$  für 2476 unabhängige Reflexe). Die Verbindung kristallisiert mit  $a = 728,56(4)$ ,  $b = 989,51(6)$ ,  $c = 676,27(3)$  pm,  $\beta = 93,120(5)^\circ$ ,  $Z = 4$  in der Raumgruppe  $P2_1/c$  des pyrochlor-verwandten  $\text{KCuCrF}_6$ -Typs. Die oktaedrischen  $[\text{GaF}_6]$ - und  $[\text{CuF}_6]$ -Koordinationen sind schwach bzw. stark verzerrt (Mittelwerte Ga-F: 188,2 pm bzw. Cu-F: 188,2/200,1/227,6 pm). Die längsten Abstände Ga-F und die kürzesten Cu-F zeigen sich in längs [100] bzw. [001] verlaufenden Oktaederketten der beiden Atomsorten, die auch untereinander verbrückt sind (M-F-M zwischen  $114$  und  $145^\circ$ ). Die

am Pulver und einem Einkristall gemessenen magnetischen Molsuszeptibilitäten lassen sich mit dem isotropen Heisenberg-Modell für  $S = 1/2$  beschreiben, wenn man Kettenabbrucheffekte in Form eines paramagnetischen Anteils berücksichtigt. Hinweise auf eine dreidimensionale magnetische Ordnung konnten bis zu  $T = 2$  K herab und auch bei schwachem Magnetfeld  $H < 100$  G nicht beobachtet werden. Dadurch unterscheidet sich  $\text{KCuGaF}_6$  ( $J/k = -71$  K für das Pulver) von den gleichfalls magnetisch untersuchten Kettenverbindungen  $\text{KCuAlF}_6$  und  $\text{Na}_2\text{CuScF}_7$  ( $J/k = -76$  bzw.  $-59$  K), für die sich ähnliche antiferromagnetische Austauschkonstanten  $J/k$  ergeben.

## Structural and Magnetochemical Studies on $\text{KCuGaF}_6$

**Abstract.** The crystal structure of  $\text{KCuGaF}_6$  was determined on the base of X-ray single crystal data ( $wR_2 = 0.084$  for 2476 independent reflections). The compound crystallizes with  $a = 728.56(4)$ ,  $b = 989.51(6)$ ,  $c = 676.27(3)$  pm,  $\beta = 93.120(5)^\circ$ ,  $Z = 4$  in space group  $P2_1/c$  of the pyrochlore related  $\text{KCuCrF}_6$  type. The octahedral coordinations  $[\text{GaF}_6]$  and  $[\text{CuF}_6]$  are slightly resp. strongly distorted (mean values Ga-F: 188.2 pm resp. Cu-F: 188.2/200.1/227.6 pm). The longest distances Ga-F and the shortest ones Cu-F are found within octahedral chains of these two kinds of atoms, running along [100] and [001], resp., and being mutually bridged as well (M-F-M in between  $114$  and  $145^\circ$ ). The magnetic mole susceptibilities measured at powders and at a single crystal follow the

isotropic Heisenberg model for  $S = 1/2$ , if effects of chain disrapture are considered in the form of some paramagnetic portion. No indication of threedimensional magnetic order is observed down to  $T = 2$  K and low magnetic fields  $H < 100$  G.  $\text{KCuGaF}_6$  ( $J/k = -71$  K for the powder) is distinguished this way from the chain structure compounds  $\text{KCuAlF}_6$  and  $\text{Na}_2\text{CuScF}_7$  ( $J/k = -76$  resp.  $-59$  K) which were also magnetically studied and yield similar antiferromagnetic exchange constants  $J/k$ .

**Keywords:** Structure determination; Chain structure; Magnetism; Pyrochlore; Copper; Gallium; Fluorides

### Einleitung

Schon im Rahmen der ersten Untersuchungen an modifizierten Pyrochloren  $A^I M^{II} M^{III} F_6$  hatte sich gezeigt, daß neben dem vorherrschenden kubischen  $\text{RbNiCrF}_6$ -Typ einige Verbindungen mit erniedrigter Symmetrie existieren [1, 2]. Beispiele orthorhombischer Vertreter sind die gemischtvalenten Eisenverbindungen  $\text{AFe}_2\text{F}_6$  ( $A = \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$ ) [1–4], aber auch  $\text{CsAgFeF}_6$  [5] und  $\text{KCuAlF}_6$  [6], während die Kupferverbindung  $\text{KCuCrF}_6$  monoklin ist [2, 7]. Spätere Einkristall-Strukturbestimmungen [4–7] haben ergeben, daß in diesen niedersymmetrischen Pyrochlorvarianten die beiden Kationen  $M^{II}$  und  $M^{III}$ , die im Falle des kubischen Typs statistisch über ein und dieselbe Punktlage verteilt sind, wohlgeordnet separate Positionen einnehmen. Innerhalb des pyrochlor-typischen Raumnetzes  $[\text{M}_2\text{F}_6]$  dreidimensional über Ecken verknüpfter  $[\text{MF}_6]$ -Oktaeder [8, 9]

kommt es dadurch neben den gemischten Verbrückungen  $M^{II}\text{-F}\text{-}M^{III}$  zu solchen der ungemischten Art, sowohl  $M^{II}\text{-F}\text{-}M^{II}$  als auch  $M^{III}\text{-F}\text{-}M^{III}$ , die sich in Form unendlicher Ketten ausbilden. Wenn eine der beiden Ionensorten,  $M^{II}$  oder  $M^{III}$ , dia-, die andere paramagnetisch ist, eignen sich die entsprechenden Kettenverbindungen als Modellsubstanzen für das Studium niederdimensionaler magnetischer Wechselwirkungen [10–14].

Im Zusammenhang mit Untersuchungen an den pyrochlorverwandten Kupferweberiten  $\text{Na}_2\text{CuM}^{III}\text{F}_7$  ( $M^{III} = \text{Ga}, \text{In}$  [15];  $\text{Sc}$  [16]) haben wir uns für Struktur und Magnetismus geeigneter Kupferpyrochlore interessiert. Unsere Wahl fiel auf  $\text{KCuGaF}_6$  [17], insbesondere weil für diese Verbindung wegen der Ähnlichkeit der  $M^{III}$ -Radien von Ga und Cr [18, 19] die bisher singuläre  $\text{KCuCrF}_6$ -Struktur [7] zu erwarten war.

### Experimentelle Angaben

**Darstellung.**  $\text{KCuGaF}_6$  wurde aus einem fein zerriebenen äquimolaren Gemenge der binären Fluoride, das zuvor im Vakuum ausge-

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

**Tabelle 1** Zellparameter und Bedingungen der Datensammlung und Auswertung für den untersuchten Einkristall von  $\text{KCuGaF}_6$  ( $T = 293(2)$  K,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung,  $\omega$ -Abtastung) <sup>1)</sup>

Raumgruppe (Nr. in Int. Tables)		P2 <sub>1</sub> /c (Nr. 14)
Gitterkonstanten		
a / pm		728,56(4)
b / pm		989,51(6)
c / pm		676,27(3)
$\beta$ / °		93,120(5)
Zellvolumen	V / Å <sup>3</sup>	486,81(5)
Molmasse (Summenformel $\text{CuF}_6\text{GaK}$ )		286,36
Röntgengichte	d / gcm <sup>-3</sup>	3,907 (Z=4)
Absorptionskoeffizient	$\mu$ / cm <sup>-1</sup>	107,96
emp. Transmissionsfaktoren	$T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$	0,056/0,124
Kristallabmessungen		
F(000)	/ mm	0,015 x 0,015 x 0,1
Meßbereich min./max.		
$\theta$ / °		2,8 / 37,0
h		0 / 12
k		-16 / 0
l		-11 / 11
max. Meßzeit pro Reflex	t / s	30
Abtastwinkel im $\omega$ -Modus	/ °	(0,72+0,62tg $\theta$ )
gemessene/verwendete Reflexe insgesamt		
davon symmetrieunabhängig		2746/2619
davon mit $F_o > 4\sigma(F_o)$		2476 ( $R_{\text{Mittelung}}=0,022$ )
davon mit $F_o > 4\sigma(F_o)$		1953
Anzahl verfeinerter Parameter		
min./max. Restelektronendichte/ e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup>		86
R-Faktoren nach SHELXL-97 [22]:		
für $F_o > 4\sigma(F_o)$ :	$R_1'$	0,031
für alle Reflexe:	$R_1$	0,051
	wR <sub>2</sub>	0,084

<sup>1)</sup> Weitere Angaben zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-414455 angefordert werden.

heizt worden war, durch Erhitzen in einer elektrisch verschweißten Platinampulle dargestellt (24 h bei 750 °C, mit 5°/h abgekühlt auf 600°, dann nach 12 h rasch auf Raumtemperatur). Analog wurde  $\text{KCuAlF}_6$  präpariert, dessen Kristallstruktur zwar schon bekannt ist [6], das aber magnetisch noch nicht untersucht wurde und deshalb zu entsprechenden Vergleichsmessungen hergestellt wurde. Als binäre Fluoride wurden käufliches KF (Merck, p.a., Nr. 4994) und die aus den Oxiden gewonnenen Trifluoride eingesetzt:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Riedel de Haen, Nr. 31164) wurde nach [20] 8 h bei 650–700 °C im  $\text{CCl}_2\text{F}_2$ -Strom erhitzt,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (Merck, Nr.4064) zunächst mit Flußsäure zu  $\text{GaF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  umgesetzt und dann im HF-Strom entwässert (5 h 500 °C).  $\text{CuF}_2$  wurde aus wasserfreiem  $\text{CuCl}_2$  (Fluka, Nr.61173) durch Erhitzen im  $\text{F}_2$ -Strom gewonnen (5h 350 °C). Der Fluorgehalt der Edukte und Produkte wurde mittels Pyrohydrolyse [21] überprüft, die Phasenreinheit der Proben durch Röntgenpulveraufnahmen.

**Einkristall-Strukturbestimmung.** Aus dem farblosen kristallinen Reaktionsprodukt der  $\text{KCuGaF}_6$ -Präparation konnten unter dem Polarisationsmikroskop einige Einkristalle isoliert werden. Ein nach Voruntersuchung mit Filmmethoden ausgewähltes Exemplar wurde auf einem Vierkreis-Diffraktometer CAD4 (Enraf-Nonius) vermessen. Die verfeinerten Zellparameter und die Bedingungen der Datensammlung sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die nach den Ionengrößen und Zellabmessungen vermutete Isotypie mit  $\text{KCuCrF}_6$  [7] bestätigte sich durch die Strukturverfeinerung, für die die Lageparameter der Chromverbindung als Startwerte verwendet worden waren (s. Tabelle 2).

Die kristallographischen Rechnungen erfolgten mit Standardprogrammen [22–24], unter Verwendung der für anomale Dispersion korrigierten Atomformfaktoren der neutralen Atome [25]. Die Ab-

**Tabelle 2** Atomkoordinaten und isotrope Äquivalentwerte der anisotrop verfeinerten Auslenkungsparameter in  $\text{KCuGaF}_6$ , Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c.

Atom	Lage	x	y	z	$U_{\text{äq}}/\text{Å}^2$
K	4e	0,2415(1)	0,88434(8)	0,4981(1)	0,0314(2)
Cu	4e	0,25512(4)	0,26532(3)	0,81565(4)	0,01328(8)
Ga1	2a	0,0	0,0	0,0	0,01145(8)
Ga2	2b	0,5	0,0	0,0	0,01175(8)
F1	4e	0,0215(3)	0,8371(2)	0,1319(3)	0,0216(3)
F2	4e	0,5063(2)	0,8224(2)	0,1014(3)	0,0205(3)
F3	4e	0,2457(2)	0,3310(2)	0,0761(2)	0,0185(3)
F4	4e	0,7538(2)	0,0180(2)	0,0808(3)	0,0208(3)
F5	4e	0,0737(2)	0,4108(2)	0,7374(2)	0,0188(3)
F6	4e	0,4451(2)	0,0633(2)	0,2478(2)	0,0201(3)

sorption des Kristalls wurde empirisch korrigiert und bei der Verfeinerung auch die Extinktion berücksichtigt [22].

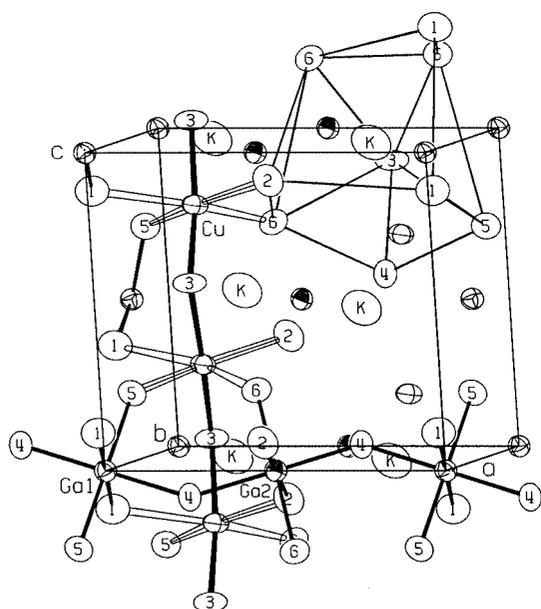
**Magnetische Untersuchungen.** Pulvermessungen wurden an  $\text{KCuGaF}_6$  (Probenmenge 80,93 mg),  $\text{KCuAlF}_6$  (69,04 mg) und an dem früher von uns röntgenographisch charakterisierten Weberit  $\text{Na}_2\text{CuScF}_7$  (77,89 mg) [16] durchgeführt, außerdem Messungen an einem Einkristall (4,75 mg) von  $\text{KCuGaF}_6$ . Der Einkristall wurde orientiert in Araldit eingebettet und die Probe zu einem kleinen Würfel geschliffen. Innerhalb eines geschätzten Justierfehlers von maximal 10° wurden sukzessive alle drei kristallographischen Achsen parallel zum Feld ausgerichtet und so gemessen. Diese Meßwerte wurden anschließend normiert, indem für alle drei Orientierungen bei  $T = 200$  K der Wert der am Pulver gemessenen Suszeptibilität festgesetzt wurde. Die magnetischen Untersuchungen an den Pulvern wie am Einkristall erfolgten mit einem SQUID-Magnetometer MPMS-2 (Quantum Design) im Feldstärke- und Temperaturbereich von  $0 \leq H/\text{kG} \leq 55$  bzw.  $2 \leq T/\text{K} \leq 300$ . Die Meßwerte wurden für den Diamagnetismus der Ionen und der Probenhalter korrigiert.

## Ergebnisse und Diskussion

### Strukturchemie

Die mit  $\text{KCuCrF}_6$  isotype Struktur von  $\text{KCuGaF}_6$  kann durch Symmetrieabbau vom Aristotyp der kubischen  $\text{RbNiCrF}_6$ -Struktur (Fd $\bar{3}$ m) abgeleitet werden. Die Gruppe-Untergruppe-Beziehung [26] führt über mehrere Zwischenstufen, von denen zwei orthorhombische auch realisiert sind – der  $\text{CsNi}_2\text{F}_6$ -Typ (Imma) einerseits [27], der  $\text{NH}_4\text{Fe}_2\text{F}_6/\text{CsAgFeF}_6$ -Typ (Pnma) andererseits [4, 5] –, zur hier erneut bestätigten Stufe bisher niedrigster, monokliner Symmetrie (P2<sub>1</sub>/c). Es ist anzunehmen, daß nicht nur der Jahn-Teller-Effekt des  $\text{Cu}^{2+}$ -Ions [28], sondern auch die für die Alkali-Koordinationsverhältnisse im kubischen  $\text{RbNiCrF}_6$ -Typ unzureichende Größe des Kaliumions für diesen weitgehenden Symmetrieabbau verantwortlich ist. So ist zu verstehen, daß z.B.  $\text{CsCuGaF}_6$ , für das der letztgenannte Grund entfällt, noch kubisch kristallisiert [19].

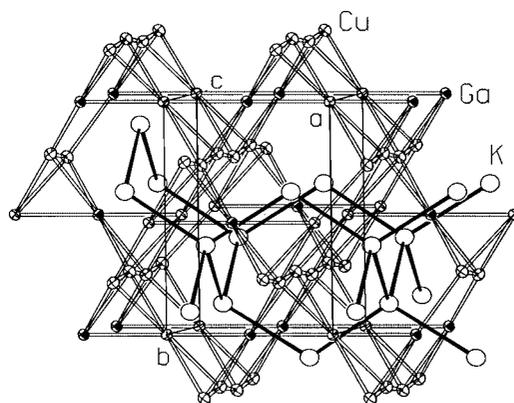
Die niedrige kristallographische Symmetrie von  $\text{KCuGaF}_6$  ändert aber nichts daran, daß die pyrochlortypische Topologie der Struktur [2, 8], wie in den Abbildungen 1 bis 3 veranschaulicht, im wesentlichen erhalten geblieben ist. Abbildung 1 zeigt die kleinste Einheit der räumlichen Verknüpfung der  $[\text{CuF}_6]$ - und  $[\text{GaF}_6]$ -Oktaeder in Form eines



**Abb. 1** Die Elementarzelle der  $\text{KCuGaF}_6$ -Struktur mit den Oktaederketten der Cu-Atome längs [001], der Ga-Atome längs [100] und dem fluorverbrückten Tetraeder  $[\text{Cu}_2\text{Ga}_2\text{F}_6]$  ihrer räumlichen Verknüpfung. Die kurzen und langen Abstände in den verzerrten  $[\text{CuF}_6]$ -Oktaedern sind durch volle bzw. offene Stäbe dargestellt, die mittleren Abstände mit Mittellinie. Für eines der K-Atome ist das unregelmäßige  $[\text{KF}_9]$ -Polyeder durch einige seiner Begrenzungsflächen hervorgehoben. Die thermischen Schwingungsellipsoide der Atomdarstellung entsprechen hier und in den folgenden beiden Abbildungen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 80 % [24].

(hier verzerrten) Tetraeders  $[\text{Cu}_2\text{Ga}_2]$  der Kationen, deren verbrückende F-Atome über den sechs Tetraederkanten liegen. Im kubischen  $\text{CsCuGaF}_6$  ( $a = 1028,9$  pm) [19] sind diese Tetraeder unverzerrt und statistisch gleichverteilt mit  $M = \text{Cu}$ , Ga besetzt ( $M\text{-M}$ : 363,8 pm). Ein hypothetisches "kubisches  $\text{KCuGaF}_6$ " dieser Struktur, aber gleichen Molvolumens mit der monoklinen Verbindung, hätte eine Gitterkonstante von  $a = (2 \cdot V)^{1/3} = 991,1$  pm und Abstände  $M\text{-M}$ : 350,4 pm. Demgegenüber variieren in der tatsächlichen Struktur wegen der geordneten Besetzung und der unterschiedlichen Verzerrung der Oktaeder die Abstände im Kationentetraeder von Cu-Cu: 339,5, Ga1-Ga2: 364,3 bis Cu-Ga: 348,6–368,1 pm, bei einem Mittelwert von 353,0 pm.

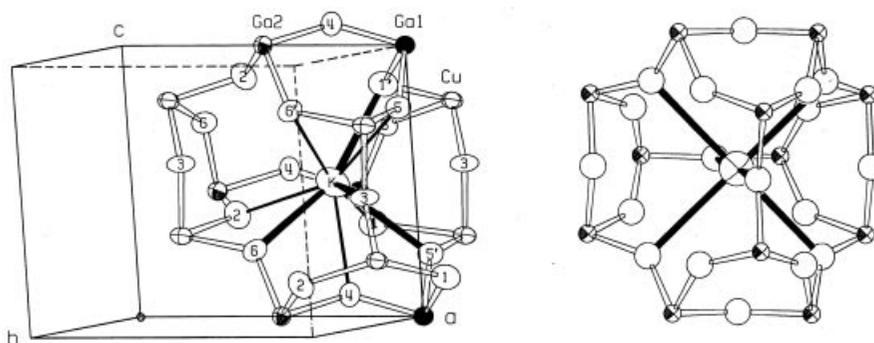
Aus Abbildung 1 ist die mit der Cu/Ga-Ordnung verbundene Kettenbildung der  $[\text{CuF}_6]$ -Oktaeder in c-Richtung, der  $[\text{GaF}_6]$ -Oktaeder in a-Richtung ebenso ersichtlich, wie die starke Jahn-Teller-Verzerrung der  $[\text{CuF}_6]$ -Oktaeder. Die in Tabelle 3 zusammengestellten Winkel und Abstände entsprechen weitgehend den Verhältnissen in  $\text{KCuCrF}_6$ . Die kürzesten Cu-F-Abstände liegen jeweils in Richtung der  $[\text{CuF}_6]$ -Oktaederketten. Bei fast übereinstimmendem Mittelwert Cu-F ist jedoch in der Galliumverbindung die Aufspaltung zwischen den mittellangen und längsten Abständen signifikant größer. Eine solche Dreiteilung der Abstände mit Werten um 188/200/228 pm findet sich ähnlich



**Abb. 2** Die von den Metallatomen in  $\text{KCuGaF}_6$  gebildete Teilstruktur: Eine diamantartige Anordnung der K-Atome durchdringt ein räumliches Netz  $[\text{CuGa}]$  eckenverknüpfter Tetraeder  $[\text{Cu}_2\text{Ga}_2]$ , wie unverzerrt in der Struktur der Laves-Phase  $\text{MgCu}_2$  realisiert.

ausgeprägt bei  $\text{Cs}_4\text{Cu}_3\text{F}_{10}$  [29] und bei  $\text{ACuF}_3$  ( $A = \text{Na}$ , Rb) [30]. Die beiden kristallographisch unabhängigen  $[\text{GaF}_6]$ -Oktaeder in der Struktur von  $\text{KCuGaF}_6$  sind dagegen nur wenig verzerrt. Mittelwerte und Aufspaltung der Abstände Ga-F liegen im Bereich der von  $\text{KGaF}_4$  [31],  $\text{BaGaF}_5$  [32] und vielen polynären Galliumfluoriden [33, 34] bekannten, relativ engen Spanne.

Die Kaliumionen in der  $\text{KCuGaF}_6$ -Struktur bilden für sich ein verzerrtes Diamantgitter, das das Tetraedernetz der Cu- und Ga-Atome durchdringt (Abb. 2). Insgesamt ist das Ensemble aller Metallatome so angeordnet, wie die Atome Mg und Cu in der Laves-Phase  $\text{MgCu}_2$  [35], deren kubische Symmetrie hier allerdings deformiert ist. Die im hypothetischen "kubischen  $\text{KCuGaF}_6$ " gleichen Abstände K-K: 429,2 pm bzw. K-M: 410,9 pm sind in der monoklinen Struktur aufgespalten in K-K: 419,9–440,7 (Mittel: 430,2 pm) bzw. K-M: 368,3–458,2 (Mittel: 412,3 pm). Gravierend ist die Symmetrierniedrigung in ihrer Auswirkung auf die Fluorumgebung der Kaliumionen, die im Vergleich mit den Gegebenheiten im kubischen Pyrochlor in Abbildung 3 veranschaulicht ist. Wie dort erläutert, ist die hochsymmetrische 6+12-Koordination der Alkaliatome im  $\text{RbNiCrF}_6$ -Typ in  $\text{KCuGaF}_6$  irregulär in 9+9 aufgespalten. Gegenüber den bemerkenswert wenig differierenden Abständen der inneren  $[\text{KF}_9]$ -Koordination (K-F: < 301 pm, siehe Tab. 3) fallen aber die weit gestreuten Abstände zu den ferneren F-Nachbarn (K-F: > 344) kaum mehr ins Gewicht. Allenfalls machen sie sich in dem leicht erhöhten Mittelwert K-F bemerkbar, der etwas über der Radiensumme für neunfach koordinierte Kaliumionen [18] liegt und auch den für die  $[\text{KF}_9]$ -Koordination in den Verbindungen  $\text{K}_2\text{MF}_4$  und  $\text{K}_3\text{M}_2\text{F}_7$  beobachteten Bereich zwischen K-F: 278 pm ( $M = \text{Mg}$ ) und 287 pm ( $M = \text{Mn}$ ) [36] überschreitet. Der mittlere K-F-Abstand in  $\text{KCuGaF}_6$  stimmt aber bestens mit den Werten für  $[\text{KF}_9]$ -Koordination in  $\text{KCuCrF}_6$  (291,6 pm) [7] und im orthorhombischen  $\text{KCuAlF}_6$  (292,2 pm) [6] überein, wo ähnliche Verhältnisse herrschen. In diesem Zusammenhang sei daran erinnert,



**Abb. 3** Die Umgebung der Kaliumionen in der Struktur von  $\text{KCuGaF}_6$  (links) im Vergleich zu der der Alkaliionen im  $\text{RbNiCrF}_6$ -Typ (rechts). In einer volumgleich gedachten kubischen  $\text{KCuGaF}_6$ -Phase dieses Typs mit unverzerrten  $[\text{MF}_6]$ -Oktaedern ( $M = \text{Cu}, \text{Ga}$ ) wäre die oktaedrische  $[\text{KF}_6]$ -Koordination, die mit dicken Stäben eingezeichnet ist (K-F: 309,7 pm), durch eine zweite Koordinationssphäre  $[\text{KF}_{12}]$  ergänzt (K-F: 355,9 pm). Diese Außensphäre wird von den Brückenliganden der vier das K-Atom tetraedrisch umgebenden  $[\text{M}_3\text{F}_3]$ -Einheiten gebildet, (den Basen entsprechender  $[\text{M}_4\text{F}_6]$ - bzw.  $[\text{M}_4\text{F}_6\text{F}_{12/2}]$ -Tetraeder). In der monoklinen  $\text{KCuGaF}_6$ -Struktur rücken fünf F-Atome dieser Zwölfersphäre in den Nahbereich (dünne Stäbe, K-F: 287,2–300,5 pm, Mittel 293,5 pm). Nur vier F-Atome der im Idealfall oktaedrischen Sphäre verkürzen ihre Distanz ebenfalls (dicke Stäbe, K-F: 283,0–291,4, Mittel 288,1 pm). Gemeinsam bilden sie eine unregelmäßige  $[\text{KF}_9]$ -Koordination, im Vergleich zu der alle übrigen neun F-Atome deutlich größere Abstände haben (K-F: > 344 pm).

**Tabelle 3** Ausgewählte interatomare Abstände/pm und Winkel/ $^\circ$  in der Struktur von  $\text{KCuGaF}_6$ . Die Atome der  $[\text{KF}_9]$ -Koordination sind wie in Abbildung 3 bezeichnet.

Cu-F3		187,8(2)	F3-Cu-F3		168,9(1)
Cu-F3		188,2(2)	F3-Cu-F2		90,7(1)
Cu-F2		199,6(2)	F3-Cu-F2		87,9(1)
Cu-F5		200,6(2)	F3-Cu-F5		98,3(1)
Cu-F6		225,2(2)	F3-Cu-F5		86,7(1)
Cu-F1		230,0(2)	F2-Cu-F5		159,7(1)
Cu-F Mittel	6x	205,2	F3-Cu-F6		101,6(1)
			F3-Cu-F6		89,1(1)
Ga1-F1	2x	184,5(2)	F2-Cu-F6		81,3(1)
Ga1-F5	2x	188,5(2)	F5-Cu-F6		79,0(1)
Ga1-F4	2x	191,2(2)	F3-Cu-F1		85,3(1)
Ga1-F Mittel	6x	188,1	F3-Cu-F1		86,0(1)
			F2-Cu-F1		121,5(1)
Ga2-F6	2x	185,3(2)	F5-Cu-F1		77,7(1)
Ga2-F2	2x	188,6(2)	F6-Cu-F1		156,4(1)
Ga2-F4	2x	190,8(2)			
Ga2-F Mittel	6x	188,2	F1-Ga1-F4	2x	90,0/90,0(1)
			F1-Ga1-F5	2x	89,1/90,9(1)
K-F6	*	283,0(2)	F4-Ga1-F5	2x	86,6/93,4(1)
K-F3	*	286,6(2)	F2-Ga2-F4	2x	88,8/91,2(1)
K-F2		287,2(2)	F2-Ga2-F6	2x	89,3/90,7(1)
K-F1		288,9(2)	F4-Ga2-F6	2x	87,9/92,1(1)
K-F6'		291,1(2)			
K-F5'	*	291,2(2)	Cu-F3-Cu		129,1(1)
K-F1'	*	291,4(2)	Cu-F1-Ga1		114,0(1)
K-F5		299,8(2)	Cu-F5-Ga1		135,6(1)
K-F4		300,5(2)	Cu-F2-Ga2		120,7(1)
K-F Mittel	9x	291,1	Cu-F6-Ga2		127,2(1)
* „oktaedrisch“ im kubischen Fall			Ga2-F4-Ga1		145,0(1)

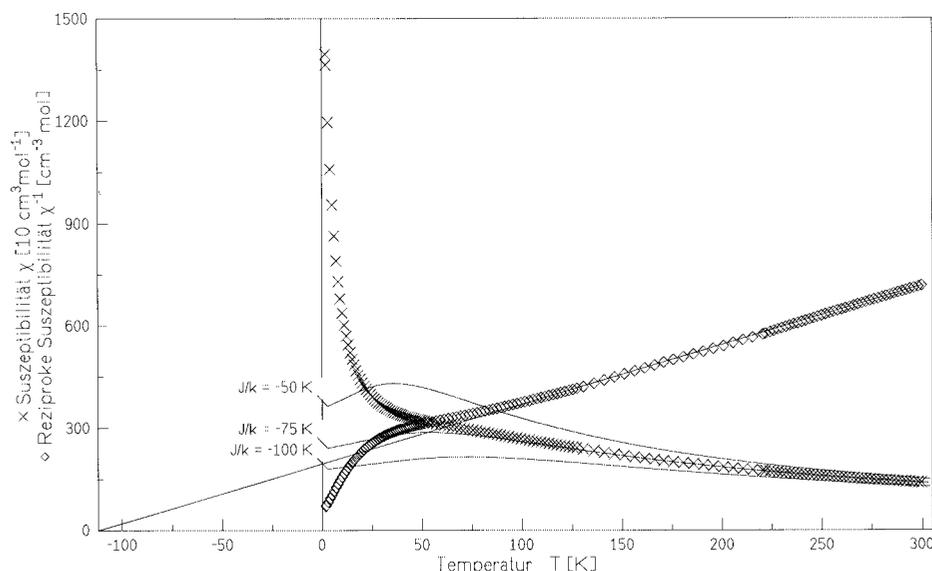
daß z.B.  $\text{KNiCrF}_6$ , in dem kein Jahn-Teller-Ion die Umformung der großen  $\text{F}_{18}$ -Kavität der Pyrochlore entsprechend den bescheideneren Koordinationsbedürfnissen des Kaliumions begünstigt, instabil ist: Die Verbindung hydratisiert sich an (feuchter) Luft spontan zu einem „normalen“ Pyrochlor  $\text{K}\square\text{NiCrF}_6\cdot\text{H}_2\text{O}$ , in dem sich eine Achterkoordinierung  $[\text{K}(\text{H}_2\text{O})_2\text{F}_6]$  ausbildet [2].

### Magnetochemie

Abbildung 4 zeigt das magnetische Verhalten der pulverförmigen  $\text{KCuGaF}_6$ -Probe in Form des Temperaturverlaufs der Molsuszeptibilität und ihres Reziproken. Eingezeichnet ist auch die Curie-Weiss-Gerade, die sich durch Extrapolation des oberhalb etwa 120 K linearen Teils der reziproken Suszeptibilitätskurve ergibt. Die zugehörigen Curie-Weiss-Parameter  $\mu_{\text{cw}}$  und  $\theta_{\text{p}}$  sowie weitere Angaben sind in Tabelle 4 mit den Daten verwandter Kettenverbindungen verglichen. Die magnetischen Momente liegen im üblichen, gegenüber dem spin-only-Wert für  $S = 1/2$  ( $\mu_{\text{so}} = 1,73 \text{ B.M.}$ ) oft deutlich erhöhten Bereich. Der Rückschluß auf antiferromagnetische Wechselwirkungen gründet sich vor allem auf den stark negativen Wert von  $\theta_{\text{p}}$ . Denn statt eines Minimums wird in der reziproken Suszeptibilitätskurve von  $\text{KCuGaF}_6$  nur ein Sattel oberhalb der Curie-Weiss-Geraden beobachtet, mit einem Wendepunkt bei einer Temperatur von etwa 50 K, unterhalb der die Werte wieder stärker abfallen.

Für unendlich ausgedehnte Ketten miteinander in Austauschwechselwirkung stehender Atome mit  $S = 1/2$  ist nach dem isotropen Heisenberg-Modell ein breites Suszeptibilitätsmaximum zu erwarten, dessen Lage von der Austauschkonstanten  $J/k$  abhängt. In Abbildung 4 sind die nach Fisher [37, 38] berechneten Suszeptibilitätskurven für drei ausgewählte Werte von  $J/k$  ( $-50, -75$  und  $-100 \text{ K}$ ; jeweils  $S = 1/2$  und  $g = 2,3$ ) eingezeichnet, deren Maxima sich in der genannten Folge von 35 nach 72 K verschieben. Eine akzeptable Übereinstimmung zwischen diesem Idealmodell und der für  $\text{KCuGaF}_6$  beobachteten Suszeptibilität ergibt sich oberhalb der Temperatur des erwähnten Sattels bei Annahme einer Austauschkonstante von  $J/k = -70 \text{ K}$ .

Eine bessere Angleichung des Kurvenverlaufs auch im Tieftemperaturbereich ist zu erreichen, wenn man – wie früher bereits am Beispiel der Weberite  $\text{Na}_2\text{CuGaF}_7$  und



**Abb. 4** Temperaturverlauf der bei  $H = 30 \text{ kG}$  an pulverförmigem  $\text{KCuGaF}_6$  gemessenen Molsuszeptibilität und ihres Reziproken. Die durchgezogenen Suszeptibilitätskurven sind für unendliche Ketten nach dem isotropen Heisenberg-Modell für verschiedene Werte der Austauschkonstanten  $J/k$  berechnet (s. Text).

**Tabelle 4** Kennzahlen zum magnetischen Verhalten von  $\text{KCuGaF}_6$  und verwandten Kettenverbindungen, geordnet nach dem Brückenwinkel Cu-F-Cu. Die (gegebenenfalls gemittelten) Abstände beziehen sich auf diese Brücke. Die angegebenen Werte  $\mu_{\text{eff}}$  gelten für  $T = 300 \text{ K}$ ,  $\mu_{\text{cw}}$  und  $\theta_p$  für die Curie-Weiss-Gerade  $1/\chi = (T - \theta_p)/C$  mit  $\mu_{\text{cw}} = 2,828 \sqrt{C}$ . Als Anpassungsparameter an die experimentellen Pulversuszeptibilitäten diente die Austauschenergie  $J/k$  nach dem isotropen Heisenberg-Modell und ein paramagnetischer Anteil  $y$  in der Probe (bei jeweils  $g = 2,3$ ).

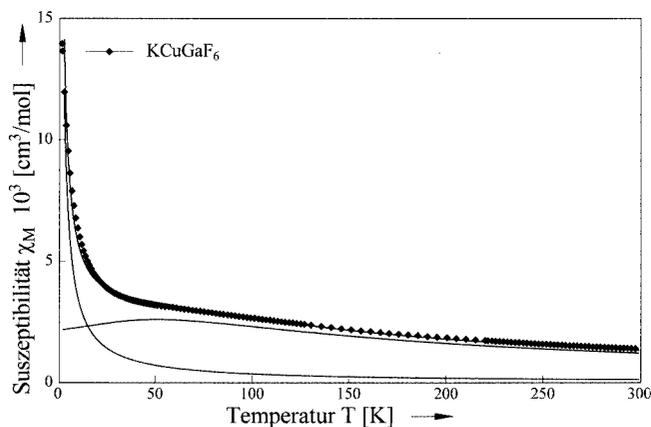
Verbindung, Raumgruppe		Cu-F-Cu/ $^\circ$	Cu-F/pm	$\theta_p / \text{K}$	$\mu_{\text{cw}} / \mu_B$	$\mu_{\text{eff}} / \mu_B$	$J/k / \text{K}$	$y$
$\text{KCuAlF}_6$	Pnma	128,1	187,7	-115	2,15	1,83	-76	0,085
$\text{KCuGaF}_6$	$P2_1/c$	129,1	188,0	-112	2,14	1,83	-71	0,072
$\text{Na}_2\text{CuGaF}_7$ [15]	$C2/c$	135,7	193,5	-180	2,13	1,70	-80	0,088
$\text{Na}_2\text{CuScF}_7$	Pmnb	145,6	190,0	-54	2,11	1,94	-59	0,19
$\text{Na}_2\text{CuInF}_7$ [15]	Pmnb	148,6	190,0	-400	2,43	1,60	-120	0,125

$\text{Na}_2\text{CuInF}_7$  mit ihren ähnlichen Kettenstrukturen durchgeführt [15] – zusätzlich Kettenabbrucheffekte in Form paramagnetischer Anteile  $y$  berücksichtigt. In Abbildung 5 ist gezeigt, wie sich die beobachtete Suszeptibilitätskurve von  $\text{KCuGaF}_6$  durch Anpassung aus den Idealkurven des isotropen Heisenberg-Modells und des paramagnetischen Normalverhaltens zusammensetzen läßt ( $J/k = -71(2) \text{ K}$ ,  $g = 2,3$ ,  $y = 0,072$ , vgl. Tabelle 4).

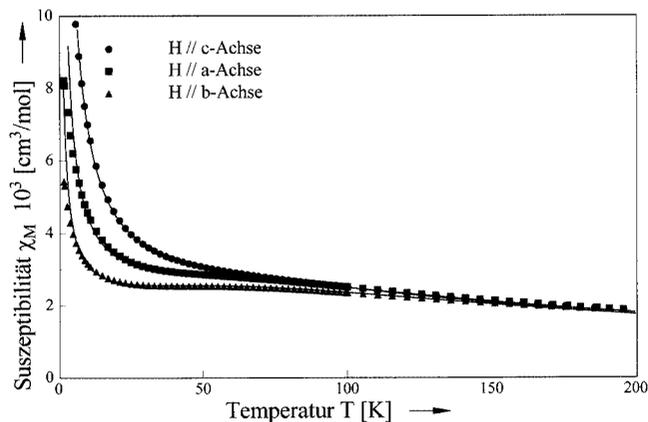
Die an einem Einkristall von  $\text{KCuGaF}_6$  vorgenommenen Messungen vermitteln einen Eindruck von der gleichwohl vorhandenen Anisotropie der magnetischen Eigenschaften. Abbildung 6 zeigt die Suszeptibilitätskurven für Feldrichtungen entlang den drei kristallographischen Achsen. Bei höheren Temperaturen ist das Verhalten im Rahmen der Meßgenauigkeit gleich, also näherungsweise isotrop. Aber unterhalb etwa  $100 \text{ K}$  unterscheiden sich die Kurven signifikant. Die größten Meßwerte ergeben sich für  $H \parallel c$ , d.h. bei Feldorientierung entlang der Kettenrichtung. Senkrecht zu dieser Richtung ist die Magnetisierung für  $H \parallel b$  am kleinsten und die zugehörige Kurve zeigt das ausgeprägteste Profil, in dem sich ein flaches Maximum bei  $T_{\chi_{\text{max}}} \approx$

$68(5) \text{ K}$  abzeichnet. Es ist daher anzunehmen, daß sich die antiferromagnetisch gekoppelten Spinmomente etwa parallel zur  $b$ -Achse orientieren und jedenfalls senkrecht zu den Ketten die leichte Richtung (der bevorzugten Momenteinstellung) liegt, wie auch bei anderen Kettenverbindungen üblich [39, 40].

Auf der Grundlage eines Modells für anisotrope magnetische Systeme [14] wurden auch die drei Suszeptibilitätskurven für den  $\text{KCuGaF}_6$ -Einkristall angepaßt. Für die leichte Richtung ergibt sich unter Berücksichtigung einer isotropen 1D-Korrelationslänge (vgl. Gleichungen (8) und (10) in [14]) mit den Parametern  $J/k = -87(3) \text{ K}$ ,  $g = 2,3$  und  $y = 0,025$  eine befriedigende Anpassung an die Meßwerte  $\chi_b$ . Die Relation  $kT_{\chi_{\text{max}}}/|J| = 1,28$  bestätigt die Erwartung für 1D-Heisenberg-Antiferromagnete mit  $S = 1/2$ . Ein im Vergleich zur Pulvermessung geringerer paramagnetischer Anteil  $y$ , der ja "Kettenabbrucheffekte" der verschiedensten Art – Leerstellen, Substitution, Korngrenzen – "simuliert", ist für den Einkristall plausibel. Wird dieser paramagnetische Anteil  $y = 0,025$  auch für  $\chi_a$  und  $\chi_c$  akzeptiert, so kann das bei tiefen Temperaturen stärkere Anwachsen



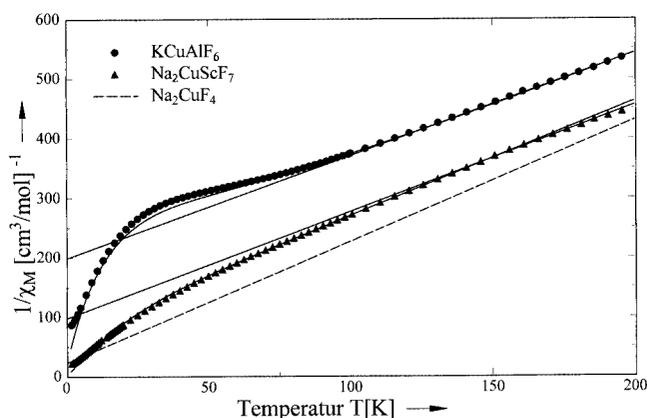
**Abb. 5** Die Idealkurven der Molsuszeptibilität für normalen Paramagnetismus und für das isotrope Heisenberg-Modell, mit den in Tabelle 4 genannten Parametern zusammengesetzt und den bei  $H = 30$  kG am  $\text{KCuGaF}_6$ -Pulver ermittelten Meßpunkten angepaßt.



**Abb. 6** Temperaturverlauf der bei  $H = 30$  kG an einem  $\text{KCuGaF}_6$ -Einkristall bei Feldrichtungen parallel zu den Zellachsen gemessenen Molsuszeptibilitäten. Die durchgezogenen Kurven entsprechen den berechneten Werten.

der Suszeptibilitäten in den beiden anderen Raumrichtungen mit einer Moriya-Wechselwirkung [41] (wie in Gleichung (11) von [14]) zufriedenstellend beschrieben werden. Die letztgenannte Wechselwirkung führt zu einer geringen Verkantung der antiferromagnetisch gekoppelten Momente senkrecht zur Richtung der Teilgittermagnetisierung infolge (leichter) kristalliner Anisotropie. Aus der Anpassung ist für  $\text{KCuGaF}_6$  ein Kantungswinkel der Cu-Momente von etwa  $0,25(3)^\circ$  zu ermitteln, wobei das resultierende Moment näherungsweise in der  $c$ -Richtung der Ketten liegt.

Anzeichen für das Eintreten einer dreidimensionalen Ordnung konnten aber weder beim Einkristall noch beim Pulver von  $\text{KCuGaF}_6$  beobachtet werden. Im Unterschied zur Ga-Verbindung zeigt das ebenfalls von uns magnetisch untersuchte  $\text{KCuAlF}_6$  [17] eine Dispersion der im schwachen Feld ( $H = 50$  G) bei steigender bzw. abnehmender Temperatur gemessenen Magnetisierung. Die Disper-



**Abb. 7** Temperaturverlauf der bei  $H = 30$  kG an Pulvern von  $\text{KCuAlF}_6$  und  $\text{Na}_2\text{CuScF}_7$  gemessenen reziproken Molsuszeptibilitäten und die zugehörigen Curie-Weiss-Geraden im Vergleich zu derjenigen von  $\text{Na}_2\text{CuF}_4$  [12]. Die durchgezogenen Kurven entsprechen den für  $\text{KCuAlF}_6$  bzw.  $\text{Na}_2\text{CuScF}_7$  berechneten Werten (vgl. Tabelle 4).

sionstemperatur  $T_D = 7(1)$  K läßt sich als Néeltempunkt  $T_N$  deuten, bei dem in  $\text{KCuAlF}_6$  eine dreidimensionale magnetische Ordnung eintritt.

Obwohl nicht isostrukturell und sogar ein Beispiel für gestauchte  $[\text{CuF}_6]$ -Oktaeder [6], sind die strukturellen und für Superaustausch-Wechselwirkungen entscheidenden Gegebenheiten in der Al-Verbindung fast gleich mit den für  $\text{KCuGaF}_6$  ermittelten. Dies steht in bestem Einklang mit den praktisch gleichen Meßwerten für die Molsuszeptibilitäten der beiden Pyrochlore. Dem in Abbildung 7 gezeigten Temperaturverlauf der reziproken Suszeptibilitäten von  $\text{KCuAlF}_6$  läßt sich die ebenfalls dargestellte theoretische Kurve mit ganz ähnlichen Parametern anpassen, wie sie für die Pulvermessung von  $\text{KCuGaF}_6$  resultieren (vgl. Tab. 4).

Zum Vergleich ist in Abbildung 7 auch die reziproke Suszeptibilitätskurve von  $\text{Na}_2\text{CuScF}_7$  [16, 17] eingetragen. Diese liegt im Bereich zwischen den Kurven von  $\text{KCuAlF}_6$  (und  $\text{KCuGaF}_6$ ) auf der einen Seite und dem linearen paramagnetischen Normalverhalten auf der anderen Seite, wie es z.B. von  $\text{Na}_2\text{CuF}_4$  bekannt ist, das als wechselwirkungsfrei gelten kann ( $\mu_{\text{cw}} = 1,98 \mu_B$ ,  $\theta = -11$  K) [12]. Dementsprechend haben auch  $\theta_p$  und der bei der Kurvenanpassung resultierende Parameter  $J/k$  für  $\text{Na}_2\text{CuScF}_7$  die kleinsten Absolutwerte unter den in Tabelle 4 aufgeführten Fluoriden. Die Kettenverbindung  $\text{Na}_2\text{CuScF}_7$ , die ein mit  $\text{Na}_2\text{CuInF}_7$  [15] isostruktureller Weberit ist, erweist sich so unerwartet als viel schwächer antiferromagnetisch, als die Indiumverbindung, obwohl die elektronischen und strukturellen Bedingungen für Superaustausch bei beiden Vertretern fast gleich und deutlich günstiger sind, als für stärker gewinkelte Ketten.

Auffällig ist für  $\text{Na}_2\text{CuScF}_7$  allerdings der ungewöhnlich hohe paramagnetische Anteil, der bei der Simulation der Suszeptibilitätskurve resultiert. Wenn nicht ein Artefakt vorliegt, wäre eine mögliche Erklärung hierfür, daß die Radien (und mittleren M-F-Abstände) für  $\text{Sc}^{3+}$  und  $\text{Cu}^{2+}$  un-

geachtet der Jahn-Teller-Verzerrung sehr ähnlich sind, so daß trotz des Ladungsunterschieds eine höhere wechselseitige Substitution, also im Vergleich zu den anderen Verbindungen eine größere Fehlordnung auf den beiden M-Positionen denkbar erscheint. Nachträgliche Proberechnungen mit den alten Intensitätsdaten für Na<sub>2</sub>CuScF<sub>7</sub> [16] schließen dies im Rahmen von bis zu fast 10 % gegenseitiger Substitution nicht aus. Das würde sich magnetisch doppelt, nämlich auf beiden Metallpositionen bemerkbar machen, den Wechselwirkungen allerdings auch in gewissem Umfang dreidimensionalen Charakter verleihen.

Vielleicht hängt damit auch ein weiterer Unterschied zwischen den beiden genannten Weberiten zusammen: die Feldstärkenabhängigkeit der Suszeptibilität, die für Na<sub>2</sub>CuScF<sub>7</sub> unterhalb von T = 11 K auftritt und möglicherweise Indiz für einen bei Na<sub>2</sub>CuInF<sub>7</sub> nicht beobachteten Übergang zu dreidimensionaler Ordnung ist. Durch lineare Extrapolation auf H = 0 ergab sich im M-H-Diagramm nach M(H) = M<sub>0</sub> + χH für T = 5 K eine kleine Spontanmagnetisierung von M<sub>0</sub> ≈ 0,04 μ<sub>B</sub>, die als ferrimagnetischer Anteil bzw. als Folge einer Verkantung bei der antiferromagnetischen Spineinstellung verständlich wäre und auch schon im Vorordnungsbereich ferromagnetische Kopplungskomponenten wirksam werden lassen könnte. Größere Spontanmagnetisierungen sind für andere Kettenverbindungen gefunden worden, z.B. für die geordnete Modifikation des dimorphen Pyrochlores NH<sub>4</sub>CoAlF<sub>6</sub> [42], die mit NH<sub>4</sub>Fe<sub>2</sub>F<sub>6</sub> [4] und KCuAlF<sub>6</sub> [6] isotyp ist und ein komplexes magnetisches Verhalten zeigt [43].

Für Mangan(III)-Fluorverbindungen mit Ketten- und Schichtstrukturen ist die lineare Abhängigkeit der magnetischen Austauschenergie von cos<sup>2</sup>β des Brückenwinkels M-F-M = β an vielen Beispielen gezeigt worden [13]. Obwohl analoge Korrelationen auch für manche Kupferverbindungen gelten, scheint es hier mehr Ausnahmen zu geben, die eingehendere Untersuchungen wünschenswert machen.

Wir danken Herrn Prof. Dr. W. Massa für anregende Diskussionen und tatkräftige Unterstützung, Herrn Dr. K. Harms für seine Hilfe bei der Sammlung und Übermittlung der Strukturdaten. Dem früheren BMFT (Bonn) sind wir für Sach- und Personalmittel dankbar, dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Förderung.

## Literatur

- [1] D. Babel, G. Pausewang, W. Viebahn, *Z. Naturforsch.* **1967**, 22 b, 1219.
- [2] D. Babel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1972**, 387, 161.
- [3] A. Tressaud, R. de Pape, J. Portier, P. Hagenmuller, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1970**, 3411.
- [4] G. Ferey, M. Leblanc, R. de Pape, *J. Solid State Chem.* **1981**, 40, 1.
- [5] B. G. Müller, *J. Fluorine Chem.* **1981**, 17, 317.
- [6] G. Wingefeld, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, 516, 223.
- [7] D. Kissel, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, 557, 161.

- [8] D. Babel, A. Tressaud, *Crystal Chemistry of Fluorides*, in: *Inorg. Solid Fluorides*, P. Hagenmuller ed., Academic Press, New York 1985, S. 77.
- [9] W. Massa, D. Babel, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 275.
- [10] R. L. Carlin, *Magnetochemistry*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1986.
- [11] H. J. Mikeska, M. Steiner, *Adv. Phys.* **1991**, 40, 161.
- [12] D. Babel, *Comments Inorg. Chem.* **1986**, 5, 285.
- [13] W. Massa, *Rev. Inorg. Chem.* **1999**, 19, 117.
- [14] J. Pebler, C. Frommen, M. Mangold, R. Stief, A. Krimmel, R. van de Kamp, M. Ohl, L. P. Regnault, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 829.
- [15] N. Ruchaud, J. Grannec, P. Gravereau, P. Nunez, A. Tressaud, W. Massa, G. Frenzen, D. Babel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 610, 67.
- [16] P. Dahlke, D. Babel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 1692.
- [17] P. Dahlke, *Dissertation*, Univ. Marburg 1995.
- [18] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **1976**, A32, 751.
- [19] D. Babel, F. Binder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, 505, 153.
- [20] G. Pausewang, W. Rüdorff, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, 369, 89.
- [21] J. C. Warf, W. D. Cline, R. D. Terebough, *Analyt. Chem.* **1954**, 26, 342.
- [22] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures*, Göttingen 1997.
- [23] A. L. Spek, *PLATON, Crystallographic Program*, University of Utrecht 1994.
- [24] M. Burnett, C. K. Johnson, *ORTEP-III, A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations*, Oak Ridge National Laboratory 1996.
- [25] D. T. Cromer, J. T. Waber, in *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. IV, Table 2.2 B, Kynoch Press, Birmingham 1974.
- [26] H. Bärnighausen, *MATCH, Communications in Mathematical Chemistry* **1980**, 9, 139.
- [27] T. Fleischer, R. Hoppe, *J. Fluorine Chem.* **1982**, 19, 529.
- [28] D. Reinen, C. Friebe, *Struct. Bonding* **1979**, 37, 1.
- [29] D. Kissel, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, 561, 12.
- [30] V. Kaiser, M. Otto, F. Binder, D. Babel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, 585, 93.
- [31] G. Courbion, J. V. Randrianohavy, J. J. Rousseau, *J. Solid State Chem.* **1989**, 81, 285.
- [32] R. Domesle, R. Hoppe, *Rev. Chim. Miner.* **1978**, 15, 439.
- [33] H. Holler, D. Babel, M. Samouel, A. de Kozak, *Rev. Chim. Miner.* **1984**, 21, 358.
- [34] P. Dahlke, B. Peschel, D. Babel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 1003.
- [35] T. Ohba, Y. Kitano, Y. Komura, *Acta Crystallogr.* **1984**, C40, 1.
- [36] D. Babel, E. Herdtweck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, 487, 75.
- [37] M. E. Fisher, *Am. J. Phys.* **1964**, 32, 343.
- [38] J. C. Bonner, M. E. Fisher, *Phys. Rev.* **1964**, 135, A 640.
- [39] M. T. Hutchings, E. J. Samuelsen, G. Shirane, K. Hirakawa, *Phys. Rev.* **1969**, 188, 919.
- [40] J. Graulich, D. Babel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 1223.
- [41] T. Moriya, *Phys. Rev.* **1960**, 120, 91.
- [42] M. A. Subramanian, W. J. Marshall, R. L. Harlow, *Mater. Res. Bull.* **1996**, 31, 585.
- [43] N. P. Raju, J. E. Greedan, M. A. Subramanian, C. P. Adams, T. E. Mason, *Phys. Rev. B – Condensed Matter* **1998**, 58, 5550.