

Synthese und Kristallstrukturanalyse von $\text{NaSrMg}_2\text{F}_7$, einer vollständig fluorierten Verbindung des Pyrochlortyps

Frank Kubel* und Barbara Dundjerski

Wien/Österreich, Institut für Mineralogie, Kristallographie und Strukturchemie der Technischen Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 20. November 2000.

Professor Horst P. Beck zum 60. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht. Bei Untersuchungen über Alkali-Erdalkali-fluoride konnte erstmals die Verbindung $\text{NaSrMg}_2\text{F}_7$ durch eine Fällungsreaktion von Sr^{2+} , Mg^{2+} und Na^+ mit F^- hergestellt werden. Sie fällt phasenrein in Form mikrokristalliner kugelförmiger Agglomerate mit einem Durchmesser von $\sim 0.25\ \mu\text{m}$ an. Die Verbindung kristallisiert mit $a = 10.4379(4)\ \text{\AA}$ in der kubischen Raumgruppe $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ (Nr. 227).

Auf Basis der Röntgenbeugungsdaten wurde eine Rietveldanalyse durchgeführt. In Übereinstimmung mit der Strukturanalyse belegen spektroskopische Untersuchungen die Anwesenheit von zwei kristallographisch unterschiedlichen, gekoppelten Fluoridionen. Die Kristallstruktur entspricht dem bekannten Pyrochlortyp $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_7$, wobei die A-Plätze statistisch zu je 50% mit Sr^{2+} und Na^+ besetzt sind.

Synthesis and Crystal Structure Analysis of $\text{NaSrMg}_2\text{F}_7$, a Fully Fluorinated Compound of the Pyrochlore Family

Abstract. During our research on alkali-fluorides, the compound $\text{NaSrMg}_2\text{F}_7$ has been prepared by a precipitation reaction of Sr^{2+} , Mg^{2+} and Na^+ with F^- for the first time. The powder crystallizes as a single phase in the form of spherical agglomerates $\sim 0.25\ \mu\text{m}$ in diameter. The compound crystallizes in the space group $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ (Nr. 227) with lattice parameter $a = 10.4379(4)\ \text{\AA}$. Structural analysis by the Rietveld method was done from X-ray diffraction data. In agreement

with the structure analysis, spectroscopical investigations confirm the presence of two coupled fluoride ions. The crystal structure corresponds to the pyrochlore structure type $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_7$ with 50% occupation of Sr^{2+} or Na^+ at the A site.

Keywords: Fluorides; Crystal structure; Pyrochlore structure; Strontium; Magnesium

1 Einführung

Fluorverbindungen von Erdalkalimetallen haben in letzter Zeit in zweifacher Hinsicht an Interesse gewonnen. Sie sind einerseits mögliche Gastverbindungen für bestimmte Seltenerdelemente [1] und erlauben die Entwicklung neuer Leuchtstoffe [2]. Die Verbindungen können sowohl durch Hochtemperatursynthese als auch in wässrigem Medium durch Hydrothermalsynthese bzw. Gelzüchtung hergestellt werden (z. B. $\text{Ba}_7\text{F}_{12}\text{Cl}_2$) [3, 4]. Zu ihrer technischen Anwendung sollte nicht nur definiertes polykristallines Material verfügbar sein, sondern auch hochreaktive, feindisperse Kristallite vorliegen, die dann zur weiteren Verarbeitung und Synthesen bei niedrigeren Temperaturen eingesetzt werden können.

Andererseits ergibt sich das Interesse an derartigen Fluoriden auch aus der strukturellen Verwandtschaft zu den Hydriden, die im Hinblick auf potentielle Modellsubstanzen für die Herstellung neuer Hydridspeicher Bedeutung hat. Diese Analogie erlaubt zudem, die Existenz und Struktur bisher unbekannter Hydridverbindungen von bereits existierenden Fluoriden abzuleiten und entsprechende Verbindungen zu synthetisieren [5, 6].

Über die Synthese und Kristallstrukturanalyse sowie die spektroskopischen Untersuchungen von $\text{NaSrMg}_2\text{F}_7$ wird in der vorliegenden Arbeit berichtet.

2 Experimentelles

Präparation

Die Titelverbindung wurde durch Fällungsreaktion in demineralisiertem Wasser phasenrein synthetisiert. Bei der Vereinigung der Lösungen von $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (Merck, pA), $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99+ %) und NaF (Merck, >99%) bildet sich bei 50°C ein farbloser mikrokristalliner Niederschlag. Dieser wurde zur Dispergierung 20 Minuten im Ultraschallbad und dann noch zur Alterung 15 Stunden

* Prof. Dr. Frank Kubel
Institut für Mineralogie, Kristallographie und Strukturchemie
Technische Universität
Getreidemarkt 9/171
A-1060 Wien/Österreich
E-mail: Frank.Kubel@tuwien.ac.at

bei 50 °C im Reaktionsgefäß Polyethylenbecher belassen. Der schwer filtrierbare Niederschlag wurde nach dem Dekantieren und Filtrieren gewaschen und bei 120 °C im Trockenschrank getrocknet. In einem typischen Experiment wurden 6.348 g $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, 15.385 g $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und 17.649 g NaF (Molverhältnis $\sim 1:2:14$) in jeweils 200 ml Wasser eingesetzt. Die Reaktion verläuft, auf die Erdalkalimenge bezogen, quantitativ. Der eingesetzte große Überschuss an NaF verhindert die Bildung von SrF_2 (siehe unten). Das Röntgendiagramm des erhaltenen Reaktionsproduktes zeigt keine kristallinen Fremdphasen (siehe Abbildung 1).

Festkörpersynthesen aus den binären Fluoriden (bei stöchiometrischem Ansatz) wurden bei verschiedenen Temperaturen bis 850 °C versucht, führten aber ebenso wenig zu der gewünschten Titelverbindung wie Hydrothermalsynthesen (250 °C; Proportion der Ausgangsprodukte wie bei der Fällungsreaktion).

Röntgenographische Untersuchungen

Zur Strukturbestimmung wurde ein Pulver-Diffraktogramm von mikrokristallinem $\text{NaSrMg}_2\text{F}_7$ aufgenommen. Kristallographische Daten, Mess- und weitere relevante Parameter der Pulververfeinerung sind in Tabelle 1 angeführt. Die Atomparameter sind aus Tabelle 2, ausgewählte interatomare Abstände aus Tabelle 3 ersichtlich. Zur Korrektur der Gitterkonstanten wurde das Diffraktogramm einer Probe, vermischt mit Siliciumpulver (Teilchengröße $< 10 \mu\text{m}$, $a = 5,43083 \text{ \AA}$) als internem Standard gemessen und verfeinert. Die Rietveldanalysen der erhaltenen Beugungsdaten wurden mit dem Programm FULLPROF99 [7] durchgeführt. Als Startparameter für die Atomlagen wurden die standardisierten Strukturdaten der isotypen Verbindung $\text{Hg}_2\text{Zn}_2\text{F}_6\text{O}$ [8] verwendet. Die bei der Verfeinerung erhaltenen Atomlagen weichen nur geringfügig von den Parametern anderer Pyrochlorverbindungen ab [9]. Die Wyckofflage 16c ist statistisch jeweils zur Hälfte mit Sr^{2+} und Na^+ besetzt.

Da aus den vorliegenden Pulveraufnahmen nicht zwischen möglichen Zusammensetzungen wie $\text{NaSrMg}_2\text{F}_7$, $\text{NaSrMg}_2\text{F}_6\text{OH}$ bzw. $\text{NaSrMg}_2(\text{F}_5\text{OH})\text{F}$ oder $(\text{Mg},\text{Sr})\text{Mg}_2\text{F}_6\text{O}$ und ihren Mischphasen unterschieden werden kann, wurden weitere röntgenographische Phasenanalysen zur Absicherung der vorgenommenen Synthese und der Zusammensetzung durchgeführt: Aus einem *stöchiometrischen* Ansatz der Fällung von $\text{NaSrMg}_2\text{F}_7$ ergab die quantitative Phasenanalyse des getrockneten Filtrats (in Massen%) 99.7% NaNO_3 und 0.3% SrF_2 , d. h. die eingesetzten Fluoridionen befinden sich, abgesehen von SrF_2 -Spuren, vollständig in der Titelverbindung.

Analysen. Durchmesser der Kristallite wurde nach dem Debye-Verfahren [10] zu etwa 20–30 nm abgeschätzt. Im Gegensatz dazu zeigt die Elektronenmikroskopieaufnahme Teilchengrößen von etwa 0.25 μm ; die Partikel sind in erster Näherung kugelförmig (siehe Abbildung 2). An der Probe durchgeführte EDX Analysen liefern Signale der Elemente Sr, Mg und Na; ein schwaches dem Element Fluor zugeordnetes Signal wurde ebenfalls gefunden.

Atomabsorptionsanalyse. Das Kationen-Verhältnis in der Verbindung wurde quantitativ mittels Atomabsorptionsanalyse untersucht. Die Analysenergebnisse weichen nur wenig von dem berechneten Wert ab ($\text{Mg}/\text{Sr}/\text{Na} = 2.00/0.99/1.04$).

Tabelle 1 Kristallographische Daten und Angaben zur Datensammlung und Kristallstrukturverfeinerung $\text{NaSrMg}_2\text{F}_7$

Diffraktometer	Philips X'Pert
Strahlung; Wellenlänge $\text{CuK}\alpha_{1,2}/\text{\AA}$	1.54056; 1.54439
Raumgruppe (Nr.)	$\text{Fd}\bar{3}m$ (227,2)
Gitterparameter korrigiert (Si als interner Standard)	
$a/\text{\AA}$	10.4379(4)
$V/\text{\AA}^3$	1137.21(13)
Z	8
Molekulargewicht/ g mol^{-1}	292.21
Röntgendichte/ g cm^{-3}	3.413
Messbereich $2\theta/^\circ$	5–120
Schrittweite	0.02°
Messzeit/Schritt	10
Strukturverfeinerung	FULLPROF [7]
R_{Bragg}	0.057
R_{p}	0.056
R_{expected}	0.041
GoF-Index:	1.8

Tabelle 2 Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter/ $\text{\AA}^2$ von $\text{SrNaMg}_2\text{F}_7$ berechnet aus Pulverdaten. (e.s.d. in Klammern), $B_{\text{iso}} = 8\pi^2 u^2$

	Wyckofflage	x/a	y/b	z/c	B_{iso}	Pop
Sr	16c	0	0	0	3.93(4)	0.5
Na	16c	0	0	0	3.93(4)	0.5
Mg	16d	0.5	0.5	0.5	1.30(5)	1.0
F1	48f	0.42807(13)	0.125	0.125	2.03(3)*	1.0
F2	8a	0.125	0.125	0.125	2.03(3)*	1.0

* constraint

Tabelle 3 Ausgewählte interatomare Abstände/ $\text{\AA}$ (e.s.d. in Klammern)

Na, Sr–F1 (6×)	2.619(1)
Na, Sr–F2 (2×)	2.260(1)
Mg–F1 (6×)	1.992(5)
F1–F1 (6×)	2.725(1)
F1–F1 (6×)	2.907(1)

IR-Spektroskopie. Zur IR-spektroskopischen Analyse wurde die Probe zunächst bei 200 °C im Vakuum getrocknet. Dabei wurde ein Gewichtsverlust von etwa 1% gemessen, es handelt sich vermutlich um die Abgabe von oberflächenadsorbiertem Wasser. Strukturelle Änderungen wurden nicht beobachtet. Das IR-Spektrum (Nujol-Verreibung) zeigt keine Signale von OH-Streckschwingungen, welche adsorbiertem Wasser oder gebundenen OH-Gruppen zugeordnet werden könnten. Eine Metall-Fluor-Schwingung (vermutlich eine Mg–F-Bande) wurde bei 460 cm^{-1} beobachtet (KBr Pressling).

Festkörper MAS-NMR Spektroskopie. Ein sehr schwaches und breites ^1H -MAS-NMR Signal der im Trockenschrank getrockneten Probe zeigt noch geringe Spuren von adsorbiertem Wasser an; dieses Signal wird nach dem Trocknen im Hochvakuum weiter stark abgeschwächt. Das ^1H -MAS-NMR Spektrum gibt jedoch keine Hinweise auf die Anwesenheit von chemisch gebundener OH^- Gruppen. Ein brei-

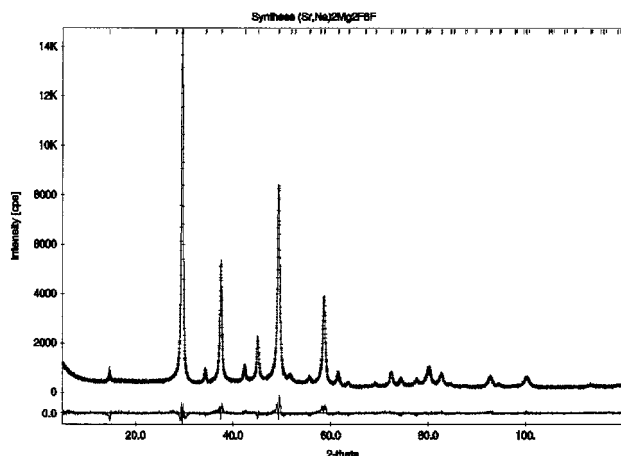


Abb. 1 Gemessenes und berechnetes Pulverdiffraktogramm ($\text{CuK}\alpha_{1,2}$ -Strahlung) von $\text{NaSrMg}_2\text{F}_7$ mit zugehörigem Differenzdiagramm (FULLPROF [7]).

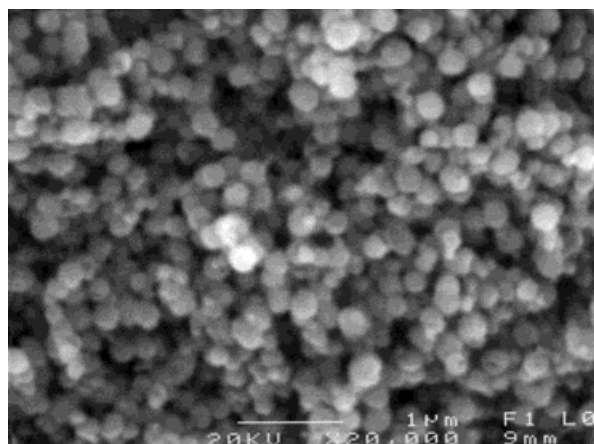


Abb. 2 Die elektronenmikroskopische Aufnahme zeigt annähernd kugelförmige Agglomerate aus $\text{NaSrMg}_2\text{F}_7$ Kristalliten.

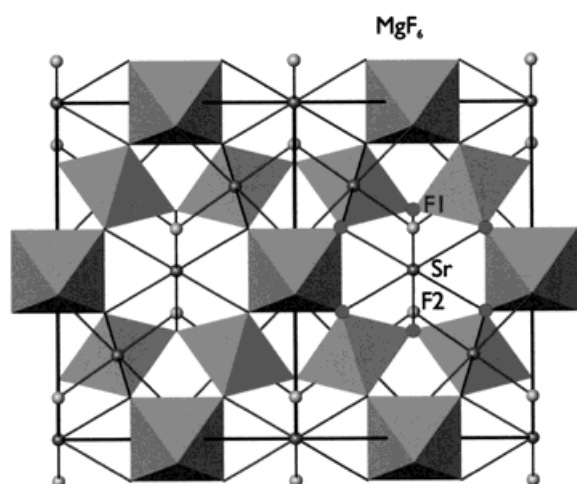


Abb. 3 Strukturabbild von $\text{NaSrMg}_2\text{F}_7$, Projektion entlang $[1\ 1\ 0]$.

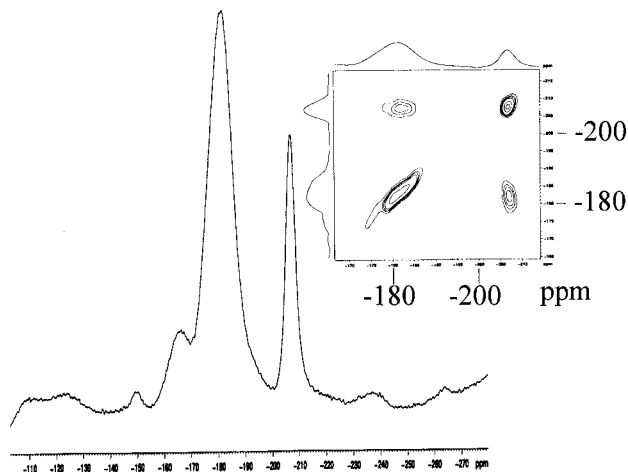


Abb. 4 ^{19}F -Kernresonanzspektrum von $\text{NaSrMg}_2\text{F}_7$, RFDR-Spektrum als Fenster in der Zeichnung.

tes, dem ^{23}Na -Kern zugeordnetes Signal wurde bei ~ -24.4 ppm gefunden. Das ^{19}F -Spektrum zeigt zwei starke Resonanzen bei -180 ppm und -210 ppm, die nach ihrem Intensitätsverhältnissen den Atomen F1 bzw. F2 zugeordnet werden könnten. Eine genaue Zuordnung der Signale ist jedoch schwierig, da sie aufgrund der kleinen Kristallite bzw. wegen der statistischen Besetzung von Sr und Na auf der Gitterposition 16c schlecht aufgelöst sind (siehe Abbildung 4). Das hochauflösende Feststoff-RFDR-MAS-NMR Spektrum (*radio frequency driven recoupling*) wurde zur Bestimmung homonuklearer dipolarer Korrelationen herangezogen. Dieses Experiment ergab eine dipolare Kopplung der beiden Fluoridionen (siehe Fenster in Abbildung 4) die im Gitter einen Minimalabstand von $d(\text{F1}-\text{F2}) = 3.163(1)$ Å aufweisen, Kopplungen können bis zu ~ 16 Å bestimmt werden).

3 Diskussion der Stabilität der Verbindung

Die Verbindung wurde weder von 12%iger Flußsäure noch von Wasser, auch bei leicht erhöhter Temperatur ($\sim 90^\circ\text{C}$) sowie bei längerer Behandlung im Autoklaven bei 120°C , angegriffen. Die Kristallitgröße veränderte sich bei dieser Behandlung nicht. Dagegen führte die Hydrothermalbehandlung bei 250°C im Autoklaven zu einer nahezu vollständigen Zersetzung in SrF_2 , MgF_2 und NaF .

Die thermische Zersetzung unter N_2 im Graphitiegel bei 850°C ergab (in Massen%): SrF_2 11%, SrMgF_4 36%, MgF_2 11%, NaMgF_3 , 38%, Mg 4%. Zur Zeit wird geprüft, ob auf diesem Wege Einkristalle der Verbindung SrMgF_4 erhalten werden können.

4 Beschreibung der Kristallstruktur

Der strukturelle Aufbau von $\text{NaSrMg}_2\text{F}_7$ in der Raumgruppe $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ entspricht dem Pyrochlortyp mit einer statistischer Verteilung von einwertigen Na-Ionen und zweiwertigen Sr-Ionen auf der Position mit Wyckofflage 16c. Abbildung 3 zeigt das Strukturbild

in Richtung [110]. Die Gitterkonstanten und Kationen-Fluorabstände entsprechen den auch bei anderen gemischten Fluoriden bzw. Oxidfluoriden mit pyrochlorartigem Aufbau gefundenen Werten [11, 12].

Die Autoren danken *Assistenzprofessor Dr. J. Rendel* (TU Wien) für die Bestätigung der Zusammensetzung von $\text{NaSrMg}_2\text{F}_7$ mittels Atomabsorptionsspektroskopie. Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden unter Leitung von *Dipl. Ing. A. Schön* am Institut für angewandte Technologie (TU Wien) durchgeführt. IR- und ^1H - bzw. ^{23}Na -NMR Spektren wurden am Institut für organische Technologie von *Dipl. Ing. J. Mijatovic* (TU Wien) und die ^{19}F -Kernresonanzspektren von *Dr. H. Förster* (Bruker Analytik GmbH) gemessen.

Literatur

- [1] F. Kubel, H. Hagemann, H. Bill, *Z. Kristallogr.* **1999**, 214, 139.
- [2] H. Bill, F. Kubel, H. Hagemann, H., Brevet No 2277/97 Dépôt 299. **1997**: Lampe électrique à décharge.
- [3] F. Kubel, H. Bill, H. Hagemann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 643.
- [4] F. Kubel, H. Bill, H. Hagemann, *Z. Naturforsch.* **1999**, 54b, 515.
- [5] F. Kubel, H. Hagemann, H. Bill, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 623, 573.
- [6] F. Gingl, A. Hewat, K. Yvon, *J. Alloys Compds.* **1997**, 17, 253.
- [7] J. Rodriguez-Carvajal, *FULLPROF2k* Version 1 Feb. 2000, ILL (unpublished).
- [8] D. Bernard, J. Pannetier, J. Lucas, *J. Solid State Chem.* **1975**, 14, 328.
- [9] M. A. Subramanian, G. Aravamuda, G. V. Subba Rao, *Prog. Solid State Chem.* **1983**, 15, 55.
- [10] P. Scherrer, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen*, **1918**, Sept., 98.
- [11] R. Hänsler, W. Rüdorff, *Z. Naturforsch.* **1970**, 25 b, 1306.
- [12] A. G. Tutov, V. I. Bader, I. E. Mylnikova, *Kristallografiya* **1972**, 17, 406.