

Zur Kristallstruktur von Pyrochloren: Mössbauer-Spektrum von orthorhombischem CsFe_2F_6 und röntgenographische Einkristall-Untersuchungen an den kubischen Verbindungen CsMgGaF_6 , $\text{CsM}^{\text{II}}\text{V}^{\text{III}}\text{F}_6$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn, Zn}$), $\text{CsM}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{F}_6$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn, Cu, Zn}$) und $\text{Cs}_4\text{Cu}_5\text{V}_3\text{O}_2\text{F}_{19}$

On the Crystal Structure of Pyrochlores: Mössbauer Spectra of Orthorhombic CsFe_2F_6 and X-Ray Single Crystal Studies of the Cubic Compounds CsMgGaF_6 , $\text{CsM}^{\text{II}}\text{V}^{\text{III}}\text{F}_6$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn, Zn}$), $\text{CsM}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{F}_6$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn, Cu, Zn}$), and $\text{Cs}_4\text{Cu}_5\text{V}_3\text{O}_2\text{F}_{19}$

Elke Baum, Patrik Dahlke, Volker Kaiser, Michel Molinier, Roland E. Schmidt, Jürgen Pebler, Werner Massa und Dietrich Babel*

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

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Mai 2006.

Abstract. Orthorhombic CsFe_2F_6 ($a = 749.1(3)$, $b = 723.8(3)$, $c = 1043.1(6)$ pm; $V = 565.6(9)$ Å³, $Z = 4$, Imma ?) was prepared with strongly ⁵⁷Fe doped FeF_3 and its Mössbauer spectra measured. It is in accordance with the spectra of a natural ⁵⁷Fe abundance sample, also with respect to the intensity ratio $\text{Fe}^{\text{II}}:\text{Fe}^{\text{III}} = 1:1$. For the formation of an ordered pyrochlore structure in spite of quenching thus an electronically induced phase transition should be responsible, explaining the $\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$ order observed in all mixed valence pyrochlores $\text{A}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{F}_6$. By contrast, single crystals of CsMgGaF_6 ($a = 1021.6(1)$ pm), CsMnVF_6 ($a = 1058.9(1)$ pm), CsMnFeF_6 ($a = 1054.6(1)$ pm), CsZnVF_6 ($a = 1041.5(1)$ pm), CsZnFeF_6 ($a = 1042.1(1)$ pm) and CsCuFeF_6 ($a = 1037.7(2)$ pm),

obtained by solid state reaction and slow cooling, all exhibit the cubic pyrochlore structure of the RbNiCrF_6 type ($Z = 8$, $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$), in which the cations $\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$ are disordered in position (16c). An oxidfluoride of approximate composition $\text{Cs}_4\text{Cu}_5\text{V}_3\text{O}_2\text{F}_{19}$ ($a = 1022.2(1)$ pm) has the same structure, but in addition it shows a disordered occupation of the position (48f) by lack of about 1/8 of anions. Structural relations and distances for the cubic crystal structures refined (R between 0.02 and 0.06) are discussed.

Keywords: Structure determination; Mössbauer Spectra; Pyrochlore; Disorder; Cesium; Copper; Vanadium; Iron; Oxides; Fluorides

Einleitung

Fluoride $\text{A}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{F}_6$ mit modifizierter Pyrochlorstruktur sind seit vier Jahrzehnten bekannt [1]. Außer vom Prototyp RbNiCrF_6 [2] gibt es aber kaum Einkristallstrukturbestimmungen kubischer Fluoride dieser großen Verbindungsklasse [3]. Zahlreicher sind solche Untersuchungen von Varianten der Pyrochlorstruktur, die monoklin [1, 4, 5] oder meist orthorhombisch sind [1, 6–9] und eine geordnete Verteilung der Kationen aufweisen. Diese scheint plausiblerweise begünstigt, wenn sich die Kationen M^{II} und M^{III} , die im kubischen RbNiCrF_6 -Typ statistisch über nur eine Punktlage verteilt sind, in Radius oder Elektronenkonfiguration stark unterscheiden. Es überrascht jedoch, daß alle

Vertreter mit gemischter Valenz, z.B. $\text{NH}_4\text{Fe}_2\text{F}_6$ [6] oder CsNi_2F_6 [7], ebenfalls und ausschließlich diese Ordnungsvarianten der Pyrochlorstruktur bilden. Als bisher einziges Beispiel für Dimorphie gilt die Verbindung $\text{NH}_4\text{CoAlF}_6$ [8], deren metastabile kubische Modifikation durch Tempern in die geordnete orthorhombische Form übergeht.

Zur Klärung der Frage, ob ein analoger Phasenübergang bei den gemischtvalenten Verbindungen lediglich elektronisch induziert ist, haben wir die Eisenverbindung CsFe_2F_6 ausgewählt und zu ihrer Darstellung stark an ⁵⁷Fe angereichertes FeF_3 eingesetzt. Mittels Mössbauer-Spektroskopie ist dann die ⁵⁷Fe-Verteilung über die geordneten Positionen der Atome Fe^{II} und Fe^{III} in der orthorhombischen Struktur zu erfassen. Davon soll hier berichtet werden [10].

Außerdem teilen wir im folgenden die Ergebnisse von Einkristall-Strukturverfeinerungen mit [11–13], die wir an einigen als kubisch bekannten Caesiumverbindungen $\text{CsM}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{F}_6$ [1, 14, 15] vorgenommen haben. Die Auswahl schloß Vertreter mit größerem Radienunterschied ($\text{CsMn}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{F}_6$) oder Jahn-Teller-Ionen (CsCuFeF_6) ein.

* Prof. Dr. D. Babel
Fachbereich Chemie der Universität
D-35032 Marburg
E-mail: babel@chemie.uni-marburg.de

Die kubische Pyrochlorstruktur findet sich auch bei zahlreichen Oxidfluoriden $A^I MM^V O_n F_{6-n}$ [1]. $RbTa_2O_5F$ [16], $CsTi_2O_3F_3$ [17] und $CsZnMoO_3F_3$ [18] sind durch Einkristall-Strukturbestimmungen belegte Beispiele. Eine analoge Möglichkeit gekoppelter Substitution wollten wir auch für die pyrochlorverwandte Struktur von $CsCu_2F_5$ [19] bzw. deren Substitutionsvarianten $Cs_2M^II Cu_3F_{10}$ [20] erkunden. Während sich bei der hohen Oxidationsstufe V^V in der Verbindung $Cs_2Mn^IV V_3O_9F$ eine eigene Kettenstruktur mit $[VO_4]$ -Tetraedern bildet [13], erhielten wir bei dem Versuch ein Oxidfluorid " $Cs_2Cu_3V^{III}OF_9$ " darzustellen, Einkristalle einer kubischen Pyrochlorphase mit der ungefähren Zusammensetzung $Cs_4Cu_5V_3O_2F_{19}$ [21]. Auch über die Ergebnisse der Strukturbestimmung an diesem anionendefizitären Pyrochlor wird hier berichtet.

Experimentelle Angaben

Darstellung

Die Verbindungen wurden durch Festkörperreaktion der binären Fluoride dargestellt. Die im Handschuhkasten in äquimolarem Verhältnis eingewogenen und innig vermengten Komponenten wurden in offener Platinampulle zunächst mehrere Stunden bei 150–200 °C im Vakuum ausgeheizt und dann nach dem elektrischen Verschweißen der Ampulle längere Zeit getempert (12h–8d, 600–1000 °C). Anschließend wurde im allgemeinen langsam (5–50°/h) und erst nach Unterschreitung einer Temperatur von etwa 400 °C schnell abgekühlt. Nur im Falle von $CsFe_2F_6$ wurde nach dem Tempern (15h, 750 °C) sofort abgeschreckt. Ein kleinerer Ansatz (ca. 150 mg) für diese Verbindung wurde mit FeF_3 dargestellt, dessen ^{57}Fe -Gehalt auf etwa 1/3 angereichert war. Das entsprechende Trifluorid wurde aus Spänen des käuflichen, hoch angereicherten Metalls gewonnen, deren Lösung in 40%iger Flußsäure nach Zusatz von H_2O_2 vorsichtig eingedampft wurde und das Produkt sodann im F_2 -Strom behandelt. Undotiertes FeF_3 stellten wir ebenfalls aus dem Metall her, aber über die Zwischenstufe von (sublimiertem) $FeCl_3$, das im HF - und schließlich F_2 -Strom fluoriert wurde. Auch die übrigen Fluoride wurden aus Chloriden (MnF_2 , CuF_2 , VF_3), Oxiden (GaF_3), Carbonaten (MgF_2 , ZnF_2) oder Oxalaten (FeF_2) durch Umsetzung im F_2 - bzw. HF -Strom dargestellt. Dies und die analytische Überprüfung der dargestellten binären Fluoride erfolgte wie an anderer Stelle beschrieben [22, 23].

Nur CuO (p.a., RdH Nr. 31292) für eine auf $Cs_2Cu_3VOF_9$ zielende Darstellung wurde als käufliches Produkt eingesetzt, ebenso z.T. CsF (Alfa Nr. 655082), das andererseits auch über $CsHF_2$ aus dem Carbonat selbst hergestellt wurde. $Cs[HF_2]$ direkt wurde lediglich im Falle von $CsMnVF_6$ bei der Präparation unter Argon in zunächst nur abgedeckter Ampulle verwendet. Erst in einem zweiten Schritt wurde dort die zu Einkristallen führende Sinterreaktion des dargestellten Pulvers in einer verschweißten Pt-Ampulle durchgeführt.

Kleinere Einkristalle, die für röntgenographische Strukturbestimmungen geeignet waren, entstanden nicht nur bei

Tabelle 1 Orthorhombisches $CsFe_2F_6$ ($a = 749,1(3)$, $b = 723,8(3)$, $c = 1043,1(6)$ pm; $V = 565,6(9)$ Å³, $Z = 4$, $Imma$?): Die an Proben angereicherten und natürlichen ^{57}Fe -Gehalts ermittelten charakteristischen Mössbauer-Parameter. Das bei Raumtemperatur deutlich von 1 abweichende Intensitätsverhältnis in den Spektren von ^{57}Fe der beiden Oxidationsstufen ist mit der Erfahrung im Einklang, daß sich der Debye-Waller-Faktor von Fe^{II} meist stärker mit der Temperatur ändert, als bei Fe^{III} . Die kursivgesetzten Zahlenwerte entstammen der Literatur [31]; die dort auf den Schwerpunkt des Spektrums metallischen Eisens bezogene Isomerieverschiebung δ' wurde hier zum besseren Vergleich korrigiert: $\delta = \delta' - 0,1$ mm·s⁻¹.

$CsFe_2F_6$	Intensitätsverhältnis T/K	Fe^{II}		Fe^{III}		
		δ /mm·s ⁻¹	ΔE^Q /mm·s ⁻¹ $A(Fe^{II})/A(Fe^{III})$	δ /mm·s ⁻¹	ΔE^Q /mm·s ⁻¹	
dotiert	80	1,37(2)	2,88(2)	0,41(2)	0,76(2)	0,990
natürlich		1,36(2)	2,90(2)	0,43(2)	0,73(2)	1,017
Lit. [31]	77	<i>1,36</i>	<i>2,88</i>	<i>0,44</i>	<i>0,79</i>	
dotiert	292	1,25(2)	2,56(2)	0,32(2)	0,75(2)	0,926
natürlich		1,27(2)	2,55(2)	0,32(2)	0,73(2)	0,920
Lit. [31]	295	<i>1,25</i>	<i>2,63</i>	<i>0,34</i>	<i>0,83</i>	

den gezielten Synthesen, sondern im Falle von $CsMnFeF_6$ und $CsCuFeF_6$ auch als Nebenprodukte bei Versuchen zur Darstellung von Cs_2MnFeF_8 bzw. $Cs_2FeCu_3F_{10}$ infolge von Redoxreaktionen [12, 13]. Diese leichte Bildung von Pyrochloren ist ein Hinweis auf die große Stabilität ihrer Struktur.

Mössbauer-Spektroskopie an $CsFe_2F_6$

Zur Messung des Mössbauer-Effekts an ^{57}Fe wurden zwei Proben der Verbindung untersucht, jeweils in Mengen von etwa 10 mg in Lucite eingebettet [10]. Das eine, nur den natürlichen ^{57}Fe -Gehalt (2,19 %) aufweisende Präparat wurde über die Dauer etwa einer Woche gemessen, während für die andere, mit ^{57}Fe -angereichertem FeF_3 (ca. 33 %) hergestellte Probe eine Meßzeit von einigen Stunden ausreichte. Gemessen wurde jeweils bei Raumtemperatur und, mittels Verdampferkryostat, bei 80 K relativ gegen eine 10 mCi ^{57}Co -(Rh)-Quelle. Die Spektren wurden mit einem Vielkanal-Analysator (max. 1024 Kanäle) im Zeitmodus aufgenommen. Der Doppler-Geschwindigkeitsantrieb wurde mit konstanter Beschleunigung und symmetrischer, linearer Geschwindigkeit betrieben. Die Registrierung der γ -Strahlung erfolgte mit einem Xe/CO_2 -Proportionalzählrohr. Weitere Einzelheiten sind an anderer Stelle beschrieben [24].

Zur Ermittlung der charakteristischen Mössbauer-Parameter – Isomerieverschiebung δ , Linienintensität A und Quadrupolaufspaltung ΔE^Q – wurden nach Faltung der Spektren Lorentz-Linien nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate an die Meßwerte (Zählrate als Funktion der Quellengeschwindigkeit) angepaßt. Dabei wurden Lage, Amplitude und Halbwertsbreite Γ der Absorptionslinien als

freie Parameter variiert. Als Gütemaß für die Anpassung diente der χ^2 -Test. Die Resultate sind Tabelle 1 zu entnehmen.

Röntgenographische Untersuchungen

An der Eisenverbindung CsFe_2F_6 , von der wir keine Einkristalle isolieren konnten, wurden nur Pulveruntersuchungen durchgeführt. Die Auswertung der mit $\text{FeK}\alpha$ -Strahlung hergestellten Zählrohrgoniometer-Aufnahme eines Präparats mit natürlichem ^{57}Fe -Gehalt ergab die unter Verwendung von 19 Reflexen verfeinerten orthorhombischen Gitterkonstanten, die mit in Tabelle 1 angegeben sind. In guter Übereinstimmung mit diesen Werten ließ sich auch die Guinier-Aufnahme vollständig indizieren, die eine mit BaF_2 als internem Standard versetzte Probe des ^{57}Fe -dotierten Präparats lieferte.

Von den übrigen Verbindungen wurden vollständige Röntgen-Strukturanalysen an Einkristallen durchgeführt. Die in Form von Schmelz- und Sinterkuchen anfallenden und nur grob zerstoßenen Reaktionsprodukte wurden unter dem Polarisations-Mikroskop gesichtet und geeignete Einkristalle oktaedrischer, pyramidalen oder quaderförmiger

Gestalt von Dimensionen zwischen 0,1 und 0,3 mm bzw. 10^{-3} und 10^{-2} mm³ isoliert. Diese wurden röntgenographisch zunächst mit Filmmethoden untersucht und ausgewählte Exemplare dann zur Intensitätsmessung auf automatischen Vierkreis-Diffraktometern verwendet. Auch die Gitterkonstanten der Einkristalle wurden mit dem Diffraktometer bestimmt, indem in der Regel 25 Reflexe höherer Beugungswinkel zur Verfeinerung ausgewertet wurden. Die resultierenden Zellparameter sind in Tabelle 2 mit den übrigen Angaben zur Sammlung und Auswertung der Daten zusammengestellt.

Für die sechs aufgeführten Fluoride $\text{Cs}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{F}_6$, von denen aus früheren Pulveruntersuchungen schon ähnliche Gitterkonstanten bekannt waren [1, 14, 15], zeigten sich auch die Einkristall-Daten mit dem Vorliegen des RbNiCrF_6 -Typs in Einklang. Die systematischen Auslöschungen verweisen auf die Raumgruppe $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$, in der alle Atome spezielle Punktlagen besetzen, M^{II} und M^{III} gemeinsam 16c in statistischer Verteilung (s. Tabelle 3). Als einzige Ortskoordinate ist nur x des Anions in der Position 48f (x, 1/8, 1/8) zu bestimmen. Zusammen mit drei – anisotrop sechs – thermischen Parametern und unter Einschluß von Skalierungsfaktor und Extinktionskoeffizient waren insgesamt jeweils sechs bzw. neun Parameter zu verfeinern.

Tabelle 2 Zellparameter und Bedingungen der Datensammlung und Auswertung für die untersuchten Einkristalle der in der Raumgruppe $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ (Nr. 227) kristallisierenden Fluoride $\text{CsM}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{F}_6$ ($Z=8$) und des Oxidfluorids $\text{Cs}_4\text{Cu}_5\text{V}_3\text{O}_2\text{F}_{19}$ ($Z=2$). Die Messungen erfolgten mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung und unter ω -Abtastung auf einem Vierkreisdiffraktometer CAD4 (Enraf-Nonius) bzw. für CsCuFeF_6 auf P3 (Siemens). Die Faktoren R_{int} der Mittelung symmetrieäquivalenter Reflexe beziehen sich z.T. auf F_0^2 und sind dann mit # markiert. Bei den mit SHELXL-97 [26] an F_0^2 verfeinerten Strukturen sind die R-Faktoren wR_2 und R_1 für die Gesamtzahl der unabhängigen Reflexe angegeben. Dagegen beziehen sich R_1' und die mit * markierten Werte der übrigen, mit SHELX-76 [25] durchgeführten Verfeinerungen auf die kleinere Zahl der oberhalb der angegebenen Grenze $\sigma(F_0)$ "beobachteten" Reflexe.^{a)}

Verbindung, Farbe Molmasse Zellvol. $\text{V}/\text{\AA}^3$	a/pm $d_{\text{ref}}/\text{gcm}^{-3}$ Abs. μ/cm^{-1}	$\Theta_{\text{max}}^\circ$ h, k, l min/max t_{max}/s pro Reflex	F (0, 0, 0) Restel.dichte/ $\text{e}\text{\AA}^{-3}$ $r(s+0,35t\Theta)$ Abtastwinkel/ $^\circ$	Reflexe insges. unabh. (R_{int}) beob. (σ -Grenze)	wR_2 R_1 R_1'	wR^* R_w^* R^*
CsMgGaF_6 , farblos 340,94 1066,2(2)	1021,6(1) 4,248 120,5	40 18, 18, 18 60	1216 – r/s: 1,5/1,2	937-105 191 (0,0295) 180 ($> 3\sigma$)	0,0609* 0,0556* 0,0744*	
CsMnVF_6 , grün 352,79 1187,3(2)	1058,9(1) 3,947 97,8	40 –18/19, 19, 19 52	1256 – r/s: 1,5/1,4	2080-222 211 (0,0342) 208 ($> 3\sigma$)	0,0358* 0,0369* 0,0454*	
CsMnFeF_6 , grün 357,70 1172,9(2)	1054,6(1) 4,051 107,8	35 16, 16, 16 40	1280 –0,59/0,46 r/s: 1,0/0,9	715-83 150 (0,0517#) 110 ($> 4\sigma$)	0,0569 0,0441 0,0285	
CsZnVF_6 , grün 363,22 1129,7(2)	1041,5(1) 4,271 122,9	40 18, 18, 18 40	1296 – r/s: 1,5/1,0	970-105 198 (0,0362) 184 ($> 3\sigma$)	0,0244* 0,0237* 0,0351*	
CsZnFeF_6 , braun 368,13 1131,7(2)	1042,1(1) 4,321 131,8	40 18, 18, 18 52	1320 – r/s: 1,5/1,4	970-105 198 (0,0316) 191 ($> 3\sigma$)	0,0308* 0,0278* 0,0395*	
CsCuFeF_6 , rotbraun 366,30 1117,4(4)	1037,7(2) 4,355 128,6	30 14, 14, –14/9 30	1312 –0,88/0,32 2°	790-16-94 102 (0,0647#) 78 ($> 4\sigma$)	0,0312 0,0251 0,0175	
$\text{Cs}_4\text{Cu}_5\text{V}_3\text{O}_2\text{F}_{19}$, grün 1395,16 1068,1(2)	1022,2(1) 4,338 130,1	27 ± 12 , 12, 12 25	1242 –0,28/0,33 r/s: 1,0/0,8	640-82 74 (0,0303#) 67 ($> 4\sigma$)	0,0310 0,0225 0,0191	

^{a)} Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-416709 bis 416715 angefordert werden.

Tabelle 3 Die resultierenden Atomparameter in den Strukturen der untersuchten Pyrochlore. In der zentrosymmetrischen Aufstellung der Raumgruppe $Fd\bar{3}m$ nehmen die Atome die folgenden speziellen Punktlagen ein und unterliegen den aufgeführten Restriktionen für die thermischen Auslenkungsparameter:

Cs	(8b)	3/8	3/8	3/8	$U_{11}=U_{22}=U_{33}$; $U_{23}=U_{13}=U_{12}=0$
M	(16c)	0	0	0	$U_{11}=U_{22}=U_{33}$; $U_{23}=U_{13}=U_{12}\neq 0$
F bzw. O	(48f)	x	1/8	1/8	$U_{11}\neq U_{22}=U_{33}$; U_{23} ; $U_{13}=U_{12}=0$

Außer dem einzigen freien Lageparameter x_F sind die Parameter der anisotropen thermischen Auslenkung bzw. deren isotrope Äquivalentwerte U_{Cs} , U_M und U_F /pm² angegeben, die für Cs und M mit U_{11} übereinstimmen. Die Tabelle enthält auch die resultierenden Abstände/pm in den statistisch gemischt besetzten $[MF_6]$ -Oktaedern und die Winkel/° ihrer Verknüpfung. Im Oxidfluorid ist 1/8 der Anionenplätze unbesetzt und die M-Koordinationszahl liegt zwischen 5 und 6, im Mittel $[MX_{5,25}]$.

	CsMgGaF ₆	CsMnVF ₆	CsMnFeF ₆	CsZnVF ₆	CsZnFeF ₆	CsCuFeF ₆	Cs ₄ Cu ₅ V ₃ O ₂ F ₁₉
U_{Cs}	379(3)	437(2)	402(4)	391(1)	352(2)	426(3)	393(4)
U_M	36(2)	114(1)	189(3)	127(1)	93(1)	221(3)	331(4)
U_{ijM}	-9(3)	-27(1)	-39(2)	-17(1)	-16(1)	-17(2)	-39(2)
U_F	153(8)	420(6)	590(11)	286(4)	247(5)	431(7)	715(13)
U_{11F}	104(19)	257(13)	381(21)	223(9)	180(11)	402(19)	494(23)
U_{22F}	184(14)	503(13)	695(19)	318(7)	281(9)	445(11)	825(22)
U_{23F}	72(22)	290(18)	383(26)	168(10)	156(13)	140(14)	429(32)
$x_F \cdot 10^4$	3141(5)	3177(3)	3190(4)	3180(2)	3179(3)	3181(3)	3199(5)
M-F	192,1(2)	200,4(1)	200,1(2)	197,3(1)	197,3(1)	196,6(1)	194,3(2)
M-F-M	140,1(3)	138,1(2)	137,4(2)	137,9(1)	138,0(2)	137,9(2)	136,8(3)

Nur im Falle des Oxidfluorids, das als “Cs₂Cu₃VOF₉” präpariert und zunächst auch mit dieser Zusammensetzung angesprochen worden war, wurde unter Fixierung der übrigen Parameter auch das Besetzungsverhältnis Cu:V verfeinert. Für die 16 Atome in der Position 16c ergab sich dabei 10,1:5,9(1), was in der Folge mit 10Cu:6V festgehalten wurde. Die schließlich zu Cs₄Cu₅V₃O₂F₁₉ idealisierte Zusammensetzung wird später begründet und diskutiert.

Die kristallographischen Rechnungen erfolgten mit Standardprogrammen [25–28], unter Verwendung der für anomale Dispersion korrigierten Atomformfaktoren der neutralen Atome [29]. Eine Absorptionskorrektur, die sich lediglich für CsZnVF₆ erübrigte, wurde empirisch für CsMnFeF₆ und Cs₄Cu₅V₃O₂F₁₉ sowie numerisch für die vier übrigen Verbindungen durchgeführt.

Ergebnisse und Diskussion

Kubische Eisen-Pyrochlore CsFe^{II}M^{III}F₆ und CsM^{II}Fe^{III}F₆ [30] sind bereits früher Mössbauer-spektroskopisch untersucht worden, ebenso wie die orthorhombischen Verbindungen A^IFe₂F₆ (A^I = Rb, Cs, NH₄) [31]. Das von uns an CsFe₂F₆ mit erhöhtem ⁵⁷Fe-Anteil gemessene, in Abbildung 1 wiedergegebene und in Tabelle 1 ausgewertete Spektrum zeigt dieselben, schon bekannten Wesenszüge, die wir zum Vergleich auch erneut an einer Probe mit natürlichem ⁵⁷Fe-Gehalt verifiziert haben. Aus der weitgehenden Übereinstimmung der Spektren folgt, daß sich der erhöhte ⁵⁷Fe-Anteil, der bei der Dotierung allein in Form von ⁵⁷Fe^{III} eingesetzt worden war, nach der Festkörperreaktion im Rahmen der Meßgenauigkeit gleich über die beiden in CsFe₂F₆ unterschiedlichen Positionen von Fe^{II} und Fe^{III} verteilt hat. Die Identität der Kerne ist also nicht auch die der Oxidationsstufen geblieben: Ein Ladungsaustausch hat stattgefunden. Dieser kann über die Fluoridbrücken zwischen den Kationen schnell und leicht, d.h. bei niedrigen

Temperaturen erfolgen, so daß es bei CsFe₂F₆ trotz Abschreckens zur Ausbildung der geordneten Struktur kommt. Im Gegensatz zu diesem mithin elektronisch induzierten Phasenübergang, der für alle gemischtvalenten Pyrochlore anzunehmen ist und verständlich macht, daß diese durchweg unter M^{II}/M^{III}-Ordnung kristallisieren, ist für die dargestellten kubischen Pyrochlore kein Phasenübergang zu beobachten. Trotz langsamer Abkühlung behalten die mit ungleichen Elementen besetzten Vertreter ihre hohe Symmetrie mit M^{II}/M^{III}-Fehlordnung bei. Offensichtlich sind die gewählten Bedingungen unzureichend für die erforderlichen Platzwechselforgänge der Ionen (an Stelle nur der Elektronen), ungeachtet der z.T. größeren Radienunterschiede im Vergleich zu Fe^{II}/Fe^{III} [32]. Leider ist das Auftreten kubischer Hochtemperatur-Phasen, das umgekehrt auch für die gemischtvalenten Pyrochlore zu postulieren ist, bisher nicht untersucht worden.

Die von uns neu bestimmten orthorhombischen Gitterkonstanten einer innenzentrierten Zelle von CsFe₂F₆ sind in zufriedenstellendem Einklang mit früheren Angaben [2, 33]. Ein simuliertes Pulverdiagramm stimmt gut mit dem beobachteten überein, wenn Isotypie mit dem gleichfalls innenzentrierten CsNi₂F₆ [7] angenommen wird und dessen Atomparameter auf die Eisenverbindung übertragen werden. Eine Verzerrung der $[FeF_6]^{3-}$ -Oktaeder, auf die auch die große Fe^{III}-Quadrupolaufspaltung im Mössbauer-Spektrum von CsFe₂F₆ schließen läßt, dürfte in ähnlichem Ausmaß gegeben sein, wie sie für NH₄Fe₂F₆ gesichert ist [6, 31].

Die Resultate der Einkristall-Strukturbestimmungen an den sieben kubischen Pyrochloren sind in Tabelle 3 zusammengefaßt. Auffällig, aber typisch für diese Verbindungskategorie, sind die großen thermischen Auslenkungsparameter, die z.T. für die schweren Cs-Atome größer sind, als für die Anionen. Das hängt mit der großen Lücke zusammen, die das Alkaliatom im Oktaedernetzwerk $[M_2F_6]$ der Pyrochlore besetzt und in der es von $6+12 = 18$ Anionen in relativ

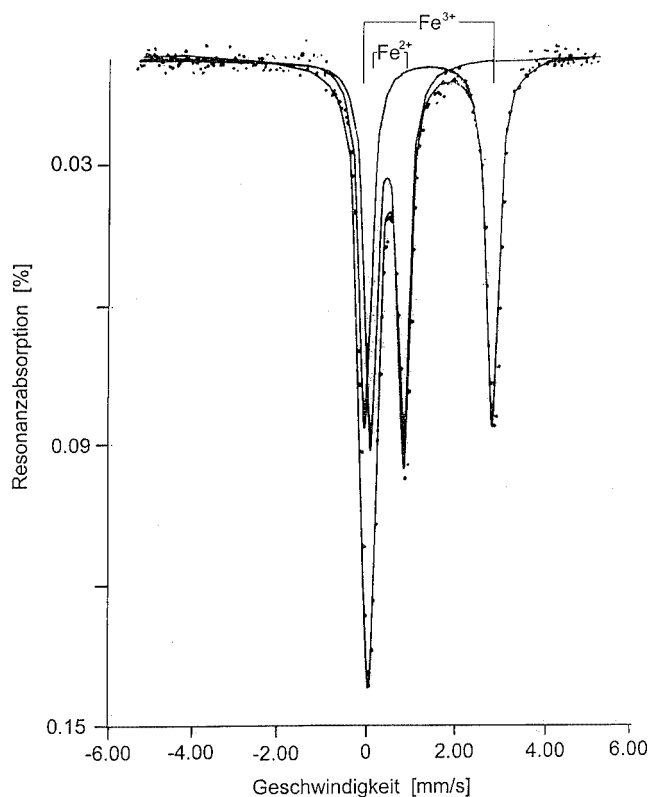


Abbildung 1 Das bei 80 K aufgenommene Mössbauer-Spektrum der mit ^{57}Fe angereicherten Probe von CsFe_2F_6 .

großem Abstand umgeben ist. Bei den untersuchten Verbindungen umfaßt der Bereich Cs-F: 312–325 pm für die nähere und 365–379 pm für die weitere Sphäre. Bei Rb- und insbesondere Tl-Verbindungen dieses Typs gibt es Anzeichen dafür, daß das A^{I} -Atom von der Zentralposition (8b) innerhalb seiner 18er-Umgebung ausgelenkt ist und unter Fehlordnung eine höherzählige Lage (32e) besetzt [34]. Dies würde sich im Auftreten zusätzlicher Reflexe (h, k, l: $4n$, $4n+2$) bemerkbar machen, die bei Besetzung der in Tabelle 3 genannten speziellen Lagen systematisch ausgelöscht sind – allerdings nur solange keine anisotropen thermischen Auslenkungen der Atome in Betracht gezogen werden. Bei der Messung unserer Datensätze wurden die fraglichen Reflexe berücksichtigt; wenn sie überhaupt die Schwelle der Meßbarkeit überschritten und nicht verworfen wurden, lag ihre Intensität aber fast ausnahmslos unterhalb der 4σ -Grenze. Daher ist die fehlgeordnete Besetzung der genannten Position (32e) zumindest für die untersuchten Cs-Verbindungen unwahrscheinlich, zumal ein entsprechendes Strukturmodell nur eine andere Beschreibung erhöhter thermischer Auslenkung, aber unter Vergrößerung der Zahl zu verfeinernder Parameter wäre.

Die statistisch mit M^{II} oder M^{III} besetzten $[\text{MF}_6]$ -Oktaeder der Fluoride $\text{CsM}^{\text{II/III}}\text{F}_6$ in Tabelle 3 sind leicht verzerrt. Gegenüber der für $x_{\text{F}} = 0,3125$ gegebenen O_h -Symmetrie zeigen sich Abweichungen der zentralen Oktaederwinkel von 90° , die zwischen $0,6^\circ$ (CsMgGaF_6) und $2,6^\circ$ (CsMnFeF_6) liegen und alle in dieselbe Richtung einer tri-

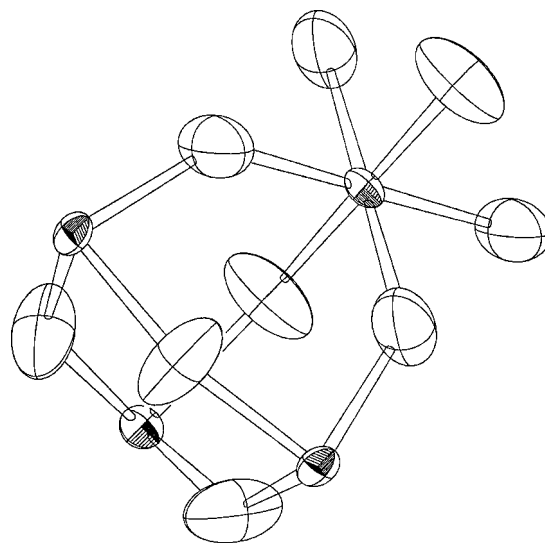


Abbildung 2 Das Kationentetraeder als kleinste Einheit der Oktaederverknüpfung in der Pyrochlorstruktur von CsMnVF_6 . Die thermischen Schwingungsellipsoide der Atomdarstellung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 80 % [28].

gonalen Stauchung gehen, der auch das thermische Schwingungsellipsoid des Zentralatoms folgt. Diese Richtung zielt jeweils auf die Mitte der Kationentetraeder, von denen eines in Abbildung 2 dargestellt ist. Die Brückenwinkel der Oktaederverknüpfung variieren zwischen etwa 137 und 140° , im Vergleich zu $141,1^\circ$ im Idealfall unverzerrter Oktaeder. Aus den M-F-Abständen in Tabelle 3 und den ‘‘Pyrochlor-Radien‘‘, die wir früher in einer systematischen Auswertung der Gitterkonstanten zahlreicher Pyrochlore ermittelt hatten [15], ergibt sich als fast konstante Differenz ein Fluoridionradius von $129,0(5)$ pm, der gut mit dem tabellierten Wert von $r_{\text{F}} = 128,5$ pm für das Brückenatom (KZ 2) übereinstimmt [32].

Für das Oxidfluorid $\text{Cs}_4\text{Cu}_5\text{V}_3\text{O}_2\text{F}_{19}$ errechnen wir mit unserem Mittelwert ($r_{\text{F}} = 129$ pm, unter Vernachlässigung des geringen Unterschieds zu r_{O}) einen mittlereren Kationenradius von $r_{\text{M}} = 65,3$ pm, während sich die Pyrochlor-Radien zu $(5 \cdot 70,7 + 3 \cdot 64,8)/8 = 68,5$ pm zusammensetzen. Die große Diskrepanz von über 3 pm ist mit dem Anionen-defizit in der Struktur zu erklären, das etwa ein Achtel ausmacht und so die Koordination auf im Mittel $[\text{MX}_{5,25}]$ erniedrigt. Mit der erniedrigten Koordinationszahl ist eine Radienverkleinerung verbunden, die z.B. für Kupferionen beim Übergang von KZ6 ($r_{\text{Cu}[6]} = 73$ pm) zu KZ5 ($r_{\text{Cu}[5]} = 65$ pm) mit 8 pm angegeben wird [32]. Eine Illustration hierzu bietet die Struktur von CsCu_2F_5 , in der nebeneinander die Koordinationszahlen 4, 5 und 6 realisiert sind und die mittleren Abstände Cu-F: 190,3 bzw. 196,8 bzw. 204,0 pm betragen [19]. Wegen der Jahn-Teller-Verzerrung sind diese Angaben freilich besonders problematisch und nur *cum grano salis* zu nehmen. Immerhin ist es in dem genannten Fall von CsCu_2F_5 gelungen, die am wenigsten verzerrte sechsfach koordinierte Cu-Spezies gezielt zu substituieren und die Verbindungen $\text{Cs}_2\text{MCu}_3\text{F}_{10}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}$,

Mn, Co, Ni) darzustellen [20]. Dies war ja auch der Ausgangspunkt für den Versuch, ein Oxidfluorid $\text{Cs}_2\text{Cu}_3\text{VOF}_9$ zu synthetisieren. Da im erhaltenen Produkt, wie schon früher erwähnt, einerseits das Verhältnis Cu:V im Rahmen der Meßgenauigkeit zu 5:3 verfeinert werden konnte, andererseits der mit Cu:O = 3:1 vorgegebene (in Form von CuO eingewogene) Oxidgehalt (ungefähr) erhalten bleiben sollte, wäre unter Berücksichtigung des Ladungsausgleichs eine Zusammensetzung $\text{Cs}_4\text{Cu}_5\text{V}_3\text{O}_{1,67}\text{F}_{19,67}$ zu postulieren, die wir zu $\text{Cs}_4\text{Cu}_5\text{V}_3\text{O}_2\text{F}_{19}$ idealisiert haben. Mit dieser Vorgabe war auch die geringste Restelektronendichte zu erzielen (siehe Tabelle 2).

Der Anionengehalt ist, wie Verfeinerungen der Besetzungszahlen (ohne Berücksichtigung des nicht meßbaren Unterschieds F/O) und auch Volumenvergleiche mit den Verbindungen $\text{Cs}_2\text{M}^{\text{II}}\text{Cu}_3\text{F}_{10}$ auf der einen, kubischen Pyrochloren $\text{CsCuM}^{\text{III}}\text{F}_6$ auf der anderen Seite zeigten (z.B. CsCuVF_6 ; $a = 1039,6$ pm [15]), mit 1/8 Leerstellen sicherlich in der Nähe des "richtigen" Wertes. Auch in Anbetracht der besonders hohen thermischen Auslenkungsparameter der Anionen kann die fehlgeordnete Besetzung der Position (48f) mit Werten zwischen mindestens 40 ($\text{Cs}_4\text{Cu}_5\text{V}_3\text{O}_3\text{F}_{17}$) und höchstens 44 Atomen ($\text{Cs}_4\text{Cu}_5\text{V}_3\text{OF}_{21}$) eingegrenzt werden. Es bedarf aber weiterer Untersuchungen, die tatsächliche Phasenbreite eines kubischen Pyrochlors im System Cs/Cu^{II}/V^{III}/O/F zu erkunden. Überhaupt verdient die Frage Beachtung, ob auch andere Kombinationen Cu^{II}/M^{III} oder gar M^{II}/M^{III} zur Bildung anionendefizitärer Pyrochlorer führen. Verbindungen dieser Art könnten als Anionenleiter interessant sein.

Das Problem der Fehlordnung betrifft die Kationenseite der untersuchten Pyrochlorer $\text{A}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{F}_6$ des RbNiCrF₆-Typ von Natur aus. So ist auch deren Idealzusammensetzung $\text{A}^{\text{I}}:\text{M}^{\text{II}}:\text{M}^{\text{III}} = 1:1:1$ nicht fixiert, sondern Phasen beträchtlicher Breite können auftreten. Zum Beispiel ist für $\text{Rb}_x\text{Co}_x\text{Cr}_{2-x}\text{F}_6$ ein Homogenitätsgebiet der kubischen Phase berichtet worden, das von $x = 0,82$ ($a \approx 1030,5$ pm) bis $x = 1,1$ ($a \approx 1023,8$ pm) reicht [35]. Vermutlich sind Diskrepanzen der Gitterkonstanten, die sich mitunter in den Literaturangaben für Pyrochlorer finden, zumindest teilweise auf derartige Unterschiede in der Zusammensetzung der untersuchten Phasen zurückzuführen. In diesem Kontext sei erwähnt, daß sogar alkalifreie Trifluoride, wie am Beispiel einer Pyrochlor-Modifikation von FeF_3 ($a = 1032,5$ pm) beobachtet [36], diese Struktur bilden können.

In der Regel kommt es im Anschluß an das Existenzgebiet kubischer Pyrochlorphasen aber zur Ausbildung von Phasen mit Wolframbronze-Strukturen. Auf der alkalärmeren Seite sind dies im Falle von Caesiumverbindungen $\text{Cs}_x\text{M}_2\text{X}_6$ ($\text{X} = \text{O}, \text{F}$) im Bereich von etwa $0,35 \leq x \leq 0,55$ (pseudo)hexagonale Bronzestrukturen [33, 37, 38]. Auf der alkalireicheren Seite sind nur von Kaliumverbindungen wie $\text{K}_{1,08}(\text{Mn},\text{Fe})_2\text{F}_6$ Phasen mit – tetragonaler – Bronzestruktur bekannt [2, 33, 39]. Dagegen scheint es keine gesicherten Vorstellungen zu geben, wie Rb- oder Cs-Verbindungen dieser Art und insbesondere deren alkalireichere

Pyrochlorphasen aufgebaut sind. So besteht auch von dieser Seite noch Klärungsbedarf, ob kubische Pyrochlorer $\text{CsM}_{2-x}\text{F}_{6-y}$ existieren, die neben Anionendefizit auch Lücken im Verband der M-Kationen aufweisen [40].

Wir danken dem früheren BMFT (Bonn) für Sach- und Personalmittel und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

Literatur

- [1] D. Babel, G. Pausewang, W. Viebahn, *Z. Naturforsch.* **1967**, *22b*, 1219.
- [2] D. Babel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1972**, *387*, 161.
- [3] D. Babel, A. Tressaud, *Crystal Chemistry of Fluorides*, in: *Inorg. Solid Fluorides*, P. Hagenmuller ed., Academic Press, New York 1985, S. 77.
- [4] D. Kissel, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *557*, 161.
- [5] P. Dahlke, J. Pebler, D. Babel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 115.
- [6] G. Ferey, M. Leblanc, R. de Pape, *J. Solid State Chem.* **1981**, *40*, 1.
- [7] T. Fleischer, R. Hoppe, *J. Fluorine Chem.* **1982**, *19*, 529.
- [8] M. A. Subramanian, W. J. Marshall, R. L. Harlow, *Mater. Res. Bull.* **1996**, *31*, 585.
- [9] K. Friese, J. Y. Gesland, A. Grzechnik, *Z. Kristallogr.* **2005**, *220*, 614.
- [10] R. E. Schmidt, *Dissertation*, Univ. Marburg 1985.
- [11] Elke Weinberg, *Diplomarbeit*, Univ. Marburg 1985.
- [12] V. Kaiser, *Dissertation*, Univ. Marburg 1992.
- [13] M. Molinier, *Dissertation*, Univ. Marburg 1993.
- [14] R. Jesse, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, *403*, 143.
- [15] D. Babel, F. Binder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, *505*, 153.
- [16] J. B. Goodenough, H. Y.-P. Hong, J. A. Kafalas, *Mater. Res. Bull.* **1976**, *11*, 203.
- [17] W. D. Griebler, D. Babel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, *467*, 187.
- [18] R. Mattes, M. Leimkühler, A. Nagel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *582*, 131.
- [19] V. Kaiser, D. Babel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *595*, 139.
- [20] V. Kaiser, P. Dahlke, D. Babel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 993.
- [21] P. Dahlke, *Diplomarbeit*, Univ. Marburg 1993.
- [22] B. Peschel, D. Babel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1614.
- [23] P. Dahlke, B. Peschel, D. Babel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 1003.
- [24] J. Pebler, *Z. Naturforsch.* **1976**, *31b*, 1039.
- [25] G. M. Sheldrick, *SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination*, Cambridge 1976.
- [26] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures*, Göttingen 1997.
- [27] A. L. Spek, *PLATON, Crystallographic Program*, University of Utrecht 1994.
- [28] M. Burnett, C. K. Johnson, *ORTEP-III, A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations*, Oak Ridge National Laboratory 1996.
- [29] D. T. Cromer, J. T. Waber, in *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. IV, Table 2.2 B, Kynoch Press, Birmingham 1974.
- [30] E. Banks, J. A. Deluca, O. Berkooz, *J. Solid State Chem.* **1973**, *6*, 569.
- [31] N. N. Greenwood, F. Menil, A. Tressaud, *J. Solid State Chem.* **1972**, *5*, 402.

- [32] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **1976**, *A32*, 751.
- [33] A. Tressaud, R. de Pape, J. Portier, P. Hagenmuller, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1970**, 3411.
- [34] J. L. Fourquet, C. Jacoboni, R. de Pape, *Mater. Res. Bull.* **1973**, *8*, 393.
- [35] C. Jacoboni, G. Courbion, J. L. Fourquet, G. Gauthier, R. de Pape, *Compt. Rend. Acad. Sci. C* **1970**, *270*, 1455.
- [36] R. de Pape, G. Ferey, *Mater. Res. Bull.* **1986**, *21*, 971.
- [37] D. Babel, F. Binder, G. Pausewang, *Z. Naturforsch.* **1973**, *28b*, 213.
- [38] A. Hartung, W. Verscharen, F. Binder, D. Babel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, *456*, 106.
- [39] E. Banks, S. Nakajima, G. J. B. Williams, *Acta Crystallogr.* **1979**, *B35*, 46.
- [40] J. C. Beys, A. Vedrine, J. P. Besse, *Compt. Rend. Acad. Sci. C* **1972**, *274*, 857.