Notizen 1093

Ternäre Fluoride vom Typ $AgLnF_4$ (Ln = Nd, Sm-Lu, Y)

Ternary Fluorides of the AgLnF₄-Type (Ln = Nd, Sm-Lu, Y)

ROLAND LÖSCH und CHRISTOPH HEBECKER Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Justus-Liebig-Universität Gießen

(Z. Naturforsch. 32b, 1093-1094 [1977]; eingegangen am 13. Juni 1977)

Silver Lanthanide Tetrafluorides, Crystal Data

Single crystals of AgGdF₄ have been investigated by X-ray methods. AgGdF₄ is hexagonal (isostructural to NaNdF₄) with a=6.233, c=3.599 Å, Z=3/2. Guinier-photographs give the same structure for AgLnF₄-compounds with Ln=Nd, Sm-Ho. The other five (Ln=Er-Lu, Y) crystallize trigonal (isostructural to KErF₄) in a super-structure variant of the CaF₂-type (Z=18).

Von verschiedenen Arbeitsgruppen wurden in den letzten Jahren in zunehmendem Maße neue ternäre Fluoride der Lanthaniden vom Formeltyp M+LnF₄ (M+=Rb, Tl, Cs) dargestellt und z.T. auch röntgenographisch untersucht¹⁻⁸. Nach diesen und eigenen Untersuchungen an derartigen Verbindungen^{9,10} kristallisiert der größte Teil hexagonal in einer neuen Überstrukturvariante vom CaF2-Typ mit Z=24 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Ein Teil der Verbindungen RbLnF₄ bildet neben der hexagonalen Tieftemperaturform eine kubische Hoch temperatur form vom CaF_2 -Typ (Ln = Sm-Tb). Einige der Verbindungen TlLnF4 kristallisieren nur kubisch (Ln = Sm-Dy). Nur bei den Verbindungen RbCeF₄ ² und RbNdF₄ ⁷ wurde Isotypie zum orthorhombischen β -KCeF₄ 11 beobachtet.

Literaturangaben über entsprechende Verbindungen AgLnF₄ fehlten bislang völlig. Nachdem die Verbindungen AgInF₄ und AgIlF₄ dargestellt und nach ihren Guinier-Aufnahmen dem KTlF₄-Typ¹² zugeordnet werden konnten, war zu erwarten, daß auch entsprechende AgLnF₄-Verbindungen im bekannter Strukturtyp bereits Verbindungen NaLnF₄ oder KLnF₄ kristallisieren würden. Als erste Verbindung dieser Reihe erhielten wir AgYF₄¹³ zunächst in Form unreiner Proben durch Erhitzen äquimolarer AgF-YF3-Gemenge bei 450-500 °C in Silberbomben. Zur Darstellung weiterer Verbindungen AgLnF4 wurden molare Gemenge von AgF (dargestellt aus frisch gefälltem, feinteiligem Silberpulver durch Einwirkung eines N₂/F₂-Gasstromes

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Ch. Hebecker, Institut für Anorg. und Analyt. Chemie der Justus-Liebig-Universität, Heinrich-Buff-Ring 58–62, D-6300 Gießen.

bei Raumtemperatur) und den entsprechenden Lanthanidentrifluoriden unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit in Goldampullen gefüllt. Diese wurden zugeschweißt und die Proben mehrere Tage (z. T. auch Wochen) lang auf Temperaturen zwischen $450-600~^{\circ}\mathrm{C}$ erhitzt. Unter diesen Reaktionsbedingungen wurden die Verbindungen AgLnF4 in Form mikrokristalliner, farbloser Pulver, in einigen Fällen aber auch als durchsichtige Einkristalle (AgGdF4, AgTbF4) erhalten.

Nach Auswertung von Guinieraufnahmen (Cu_{Ka₁}-Strahlung, a-Quarz-Eichung) kristallisiert der überwiegende Teil dieser Verbindungen mit Ln = Nd, Sm-Ho hexagonal wie die entsprechenden Verbindungen NaLnF₄ ¹⁴. Die Gitterkonstanten und Dichtewerte sind in Tab. I aufgeführt. Für die pyknometrische Dichtebestimmungen wurde Kerosen (Siedeintervall: 200–245 °C, über Na-Draht getrocknet) als Absperrflüssigkeit verwendet.

Tab. I. Gitterkonstanten und Dichtewerte der hexagonalen AgLnF₄-Verbindungen (NaNdF₄-Typ, Z=3/2).

Verbindung	$egin{array}{c} c \ [ext{\AA}] \end{array}$		$\begin{array}{cc} d_{r\ddot{o}} & d_{pyk}^{25~\text{°C}} \\ [\text{g/cm}^3] \end{array}$	
hoNaNdF ₄ (EK)	6,100	3,711	5,06	
AgNdF ₄ AgSmF ₄ AgEuF ₄ AgGdF ₄ (EK) AgTbF ₄ AgDyF ₄ AgHoF ₄	6,341 6,280 6,246 6,239 6,212 6,176 6,146	3,643 3,618 3,631 3,601 3,588 3,584 3,581	6,52 6,73 6,83 7,01 7,12 7,29 7,41	6,84 6,87 6,96

Zur Überprüfung der Isotypie dieser Verbindungen mit NaNdF₄ haben wir Einkristalle von AgGdF₄ anhand von Weißenberg- und Präzessionsaufnahmen, aber auch mit einem automatischen Vierkreis-Diffraktometer röntgenographisch untersucht. Danach ergab sich in Übereinstimmung mit den Untersuchungen an NaNdF₄ eine hexagonale Elementarzelle mit den Konstanten:

a = 6,233 Å,

 $egin{array}{lll} c & = 3{,}599, \ Z & = 3/2, \ \end{array}$

 $d_{r\ddot{o}} = 7.01 \text{ g/cm}^3,$

 $d_{pyk} = 6.96.$

Lediglich die für $AgGdF_4$ an Einkristallreflexen beobachteten Auslöschungsbedingungen führten zu einer Raumgruppe, die von der für $NaNdF_4$ -Einkristalle gefundenen abweicht:

 $P6_322-D_6^6$ (Nr. 182 statt Nr. 174, Intern. Tables). Die Verbindungen AgLnF₄ der schweren Lanthaniden (Ln=Er-Lu, Y) kristallisieren nach Aussage der Guinieraufnahmen dagegen trigonal, isotyp zu den entsprechenden Verbindungen KLnF₄ (vgl. Tab. II). Von französischen Autoren wurde die Elementarzelle der trigonalen KLnF₄-Struktur an

1094

Tab. II. Gitterkonstanten und Dichtewerte der trigonalen AgLnF₄-Verbindungen (isotyp KErF₄, Z = 18).

Verbindung	a	c		$\mathrm{d}^{25^{\circ}\mathrm{C}}_{\mathrm{pyk}}$
	[Å]		[g/cm ³]	
KErF ₄ (EK)	14,08	10,12	4,86	
AgErF ₄	13,62	9,746	6,72	7,06
$AgTmF_4$	13,57	9,735	6,79	
$AgYbF_4$	13,52	9,677	6,96	
$AgLuF_4$	13,46	9,633	7,10	7,16
$\widetilde{\mathrm{AgYF_4}}$	13,63	9,764	5,19	

Einkristallen von KErF₄ 15 bestimmt. Danach liegt offensichtlich eine weitere Überstrukturvariante vom CaF_2 -Typ mit Z = 18 Formeleinheiten vor und

¹ G. A. Bukhalova, N. A. Litovskaja u. V. A. LYUTSEDARSKII, Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater. 5, 510 [1969].

² A. Vedrine, A. Delaigue u. J.-C. Cousseins, Rev.

Chim. Miner. 11, 217 [1974].

3 A. VEDRINE, R. BOUTONNET, R. SABATIER U. J.-C. Cousseins, Bull. Soc. Chim. Fr. 3-4, 445 [1975].

⁴ I. B. SCHAIMURADOV, L. P. RESCHETNIKOVA u. A. W. NOVOSELOVA, J. Neorg. Chim. **20**, 1077 [1975].

⁵ S. Ch. Nafikova, L. P. Reschetnikova u. A. W. Novoselova, Vestn. Mosk. Univ. Chim. 17, 123

[1976]. 6 L. P. RESCHETNIKOVA, I. B. SCHAIMURADOV u. A. W. Novoselova, Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater. 12, 638 [1976].

nicht, wie früher angenommen, eine trigonale Subzelle mit Z = 6 (KTlF₄-Typ¹²).

In den meisten der bislang über die Systeme MF-LnF₃ (M=K, Rb, Cs, Tl) erschienenen Arbeiten wurden neben Verbindungen der Formeltypen MLnF₄ und M₃LnF₆ jeweils noch weitere ternäre Fluoride anderer Zusammensetzungen nachgewiesen. Wir haben deshalb zunächst im System AgF-GdF₃ zusätzliche Versuche zur Darstellung anderer Verbindungen unter den oben beschriebenen Bedingungen durchgeführt. Dabei wurde von molaren AgF-GdF₃-Gemengen der Zusammensetzungen: 1:2, 2:1, 2:3, 3:2, 1:3 und 3:1 ausgegangen. Nach Auswertung der Guinieraufnahmen dieser Reaktionsprodukte wurde bei allen bisherigen Versuchen neben überschüssigem AgF bzw. GdF3 nur die Verbindung AgGdF₄ erhalten.

- ⁷ S. Ch. Nafikova, L. P. Reschetnikova u. A. W. Novoselova, J. Neorg. Chim. 21, 2521 [1976].
- ⁸ A. DE KOZAK u. M. SAMOUËL, Rev. Chim. Miner. 14, 93 [1977].
- ⁹ Ch. Hebecker u. R. Lösch, Diplomarbeit R. Lösch, Gießen 1975; Naturwissenschaften 62, 37 [1975].
- ¹⁰ R. Lösch u. Ch. Hebecker, Rev. Chim. Miner. 13, 207 [1976].
- ¹¹ G. Brunton, Acta Crystallogr. B 25, 600 [1969].
- ¹² Ch. Hebecker, Z. Naturforsch. 30b, 305 [1975]
- ¹³ Ch. Hebecker, Naturwissenschaften 60, 154 [1973].
- ¹⁴ J. H. Burns, Inorg. Chem. 4, 881 [1965].
 ¹⁵ S. Aleonard, M. Labeau, Y. Le Fur u. M. F. GORIUS, Mat. Res. Bull. 8, 605 [1973].