

Über die Kristallstruktur von KSc_2F_7

The Crystal Structure of KSc_2F_7

Klaus Güde und Christoph Hebecker*

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Justus-Liebig-Universität in Gießen,
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

Z. Naturforsch. **40b**, 726–729 (1985); eingegangen am 19. November 1984/11. Februar 1985

Crystal Structure, X-Ray

Single crystals of KSc_2F_7 have been prepared from a mixture of KF and ScF_3 . The samples were investigated by X-ray methods. KSc_2F_7 crystallizes orthorhombically with $a = 10.643(2)$, $b = 6.540(1)$, $c = 4.030(1)$ Å. These data indicate a close crystallographic connection to the monoclinic unit cell of KIn_2F_7 [1]. But in contrast to KIn_2F_7 , KSc_2F_7 crystallizes in space group No. 65, $\text{Cmmm}-D_{2h}^{19}$. The R -value for 341 observed independent reflections is 0.060.

In der Reihe der Alkalitetrafluoroscandate konnten bisher nur die Verbindungen NaScF_4 [2] und CsScF_4 [3] einem Kristallstrukturtyp zugeordnet werden. KScF_4 wurde bisher nur durch Röntgenpulveraufnahmen nach der Simon-Guinier-Methode charakterisiert [4]. Die Reflexe von Pulveraufnahmen konnten mit orthorhombischer Metrik indiziert werden. Gesicherte Isotypiebeziehungen zu den bereits bekannten Verbindungen vom Strukturtyp $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}\text{F}_4$ konnten nicht gefunden werden, außer einer metrischen Beziehung zum KFeF_4 [5]. Deshalb haben wir erneut versucht, die Kristallstruktur von KScF_4 , falls dieses überhaupt darzustellen ist, durch Untersuchungen an Einkristallen zu klären.

Experimenteller Teil

Nach fünfwöchigem Tempern eines äquimolaren Gemenges von KF und ScF_3 in einer Goldampulle bei etwa 680–700 °C wurden nadelförmige, farblose Kristalle von KSc_2F_7 anstelle von KScF_4 erhalten. Die Simon-Guinier-Aufnahmen dieser einkristallinen Probe unterschieden sich nicht von denen, die bisher für KScF_4 erhalten wurden. Mit Hilfe des Polarisationsmikroskops wurde aus der Probe ein unverzwilligter Einkristall isoliert und in ein Markröhrchen eingeschmolzen. Lediglich der nadelige Habitus der Einkristalle war problematisch, weil er eine Verzwillingung längs der Nadelachse begünstigt: die Kristalle waren zu Bündeln zusammengewachsen. Diese Kristalle wurden auf dem Weißenberg-Goniometer entlang der Nadelachse mittels Schwenkaufnahmen nachjustiert. Aus den Weißenbergaufnahmen der 0. und 1. Schichtlinie lassen sich

die Auslöschungsbedingungen $h+k = 2n+1$ ableiten. Da spezielle Auslöschungsbedingungen fehlen, bieten sich als mögliche Raumgruppen Cmmm , $\text{Cmm}2$ und $\text{C}222$ an.

Ergebnisse und Diskussion

Bestimmung der Struktur

Mit einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Philips PW 1100, $\text{AgK}\alpha_1$ -Strahlung, Graphitmonochromator) wurden die Intensitäten von 1259 Reflexen gemessen ($|h| \leq 16$, $|k| \leq 8$, $|l| \leq 6$). Nach Lorentz- und Polarisationskorrektur wurden die Reflexintensitäten zu einem Datensatz von 354 symmetrieunabhängigen Werten umgerechnet (Mittelung über symmetrieabhängige Reflexe mit einem Konsistenzfaktor von 4%). Der niedrige Wert des linearen Absorptionskoeffizienten ($14,46 \text{ cm}^{-1}$) ließ eine Absorptionskorrektur nicht notwendig erscheinen. Die zur Berechnung der Atomformfaktoren notwendigen Koeffizienten wurden den Internationalen Tabellen entnommen. Zur Strukturbestimmung wurde das Programmsystem SHELX-76 benutzt [6]. Alle Berechnungen wurden am Computer des HRZ (Cyber 174, Control Data) der JL-Universität Gießen durchgeführt.

Die Lösung der Kristallstruktur von KSc_2F_7 gelang mit direkten Bestimmungsmethoden. Die Phasenbestimmung der Intensitäten ($E \geq 1,2$) wurde in der zentrosymmetrischen Raumgruppe Cmmm durchgeführt, obwohl die E -Wertstatistik eher eine azentrische Raumgruppe nahelegte. Einer der so erhaltenen Strukturvorschläge bestand aus einem kristallchemisch plausiblen Modell für die Lagen der Kationen K^+ und Sc^{3+} . Danach liegen die K^+ -Ionen auf der speziellen Lage (2a), die Sc^{3+} -Ionen auf der Lage

* Sonderdruckerfordernungen an Prof. Dr. Chr. Hebecker.
Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen
0340–5087/85/0600–0726/\$ 01.00/0

(4h). Daraus ergibt sich ein Sc/K-Atomverhältnis von 2:1. Nach Kenntnis dieser Kationenlagen wurden Differenzfouriersynthesen durchgeführt, durch die insgesamt 14 F^- -Ionen lokalisiert werden konnten. In der Elementarzelle sind $Z=2$ Formeleinheiten der Verbindung enthalten. Nach Verfeinerung der Atomlagenparameter und der isotropen Temperaturfaktoren der Kationen konvergierte der R -Wert gegen 8%, mit anisotropen Temperaturfaktoren gegen 6,24%. Die zusätzliche Einbeziehung anisotroper Temperaturfaktoren für die F^- -Ionen trug zur weiteren Senkung des R -Wertes kaum bei (0,2%).

Bei der Verfeinerung der insgesamt 21 freien Parameter wurden nur Reflexintensitäten benutzt, deren F_o -Werte mindestens doppelt so groß wie ihre Standardabweichungen waren (355 Reflexintensitäten). Auch die Anwendung eines Wichtungsschemas ($w = 2,9 (\sigma^2(F_o) + 0,002 \cdot (F_o^2)^{-1})$), das auf der Zählstatistik der Intensitätsmessung beruht, konnte den R -Wert nicht unter 6,04% senken. Die kristallographischen Daten für KSc_2F_7 sind in Tab. I zusammengestellt. Die Ortsparameter der Atomlagen sowie die B -Werte aller Atome zeigt Tab. II.

Beschreibung des Strukturmodells

Die Sc^{3+} -Ionen einer Schicht liegen auf den Knotenpunkten eines pseudohexagonalen Netzwerks, von dem ein Drittel unbesetzt bleibt. Der dadurch vorhandene freie Raum wird von den K^+ -Ionen eingenommen, die auf die Hälfte zwischen 2 Sc^{3+} -Schichten abgedrängt werden (Abb. 1). 7 F^- -Ionen bilden jeweils um 1 Sc^{3+} -Ion mit Abständen von 2,024–2,221 Å eine pentagonale Bipyramide (Abb. 2). Diese Polyeder schließen sich durch Verknüpfung über gemeinsame Kanten zu Ketten parallel [010] zusammen. Der Mittelwert der Sc–F-Ab-

Tab. I. KSc_2F_7 : kristallographische und analytische Daten.

Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$\text{Cmmm}-D_{2h}^{19}$
Gitterkonstanten (Guinier-Simon-Daten, Å)	$a = 10,643(2)$ $b = 6,540(1)$ $c = 4,030(1)$
Dichte	
(pyknometrisch bestimmt, $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	2,88
(röntgenograph. bestimmt, $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	2,85
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Zellvolumen (Å ³)	278,96
$F(000)$	234,0
Molvolumen (röntgenographisch, cm^3)	90,97
Molvolumen (Summe d. Ausgangsfluoride, cm^3)	86,5
Kristallform, -farbe	farblose Nadeln
Linearer Absorptionskoeffizient ($\text{Mo}-\text{K}\alpha$, cm^{-1})	14,46
Diffraktometer	Philips PW 1100
Strahlung, Monochromator	$\text{AgK}\alpha_1$, Graphit-Monochromator
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationskorrektur
Meßbereich, -temperatur	4°–26°, 25 °C
Abtastung	ω -scan, scan-Weite: 1,8°, scan-Geschwindigkeit: 0,06°/s
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	354
Lösungsverfahren	direkte Methoden, Differenzfouriersynthesen
Parameterverfeinerung	„full-matrix“ least-square, anisotrope Temperaturfaktoren
Restelektronendichte	$E_{\text{max}}: 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$, $E_{\text{min}}: 3,8 \cdot 10^{-3} \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$
nicht berücksichtigte Reflexe	13, $F_o < 2\sigma$
Anzahl der freien Parameter	21
$R = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o$	6,04%
$R_w = \Sigma \sqrt{w} \cdot F_o - F_c / \Sigma \sqrt{w} F_o$	6,19%

Tab. II. Kristallographische Daten, Ortsparameter und U_{ij} -Werte der anisotropen Temperaturfaktoren (in 10^4 Å^2) für alle Atomlagen in der Elementarzelle von KSc_2F_7 (mit Standardabweichungen in den letzten Stellen).

Kristallsystem: orthorhombisch, Raumgruppe Nr. 65, $\text{Cmmm}-D_{2h}^{19}$, $Z = 2$
Gitterkonstanten: $a = 10,64(2)$, $b = 6,504(1)$, $c = 4,030(1)$ Å
Dichtewerte: $d_{\text{rö}} = 2,85$, $d_{\text{pyk}} = 2,88 \text{ g/cm}^3$

Atomsorte	Punktlage	x/a	y/b	z/c	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
K	2a	0,0	0,0	0,0	199(15)	368(20)	197(15)	0	0	0
Sc	4h	0,6925(2)	0,0	0,5	54(6)	67(6)	74(7)	0	0	0
F_1	4g	0,7014(8)	0,0	0,0	314(34)	225(29)	145(26)	0	0	0
F_2	8q	0,3549(4)	0,6898(7)	0,5	103(17)	84(17)	353(24)	3(12)	0	0
F_3	2c	0,5	0,0	0,5	152(35)	73(32)	667(53)	0	0	0

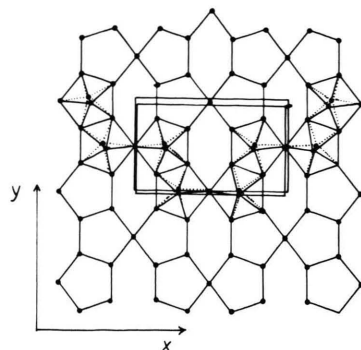


Abb. 1. Darstellung der $[\text{ScF}_7]$ -Bipyramiden in $[001]$ -Projektion. Eingezeichnet sind die Kanten einer Elementarzelle.

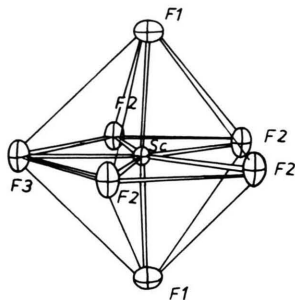


Abb. 2. Koordinationspolyeder des Sc^{3+} -Ions.

stände beträgt $2,077 \text{ \AA}$ und ist nur wenig größer als die Summe der Ionenradien von F^- ($1,31 \text{ \AA}$, $\text{KZ} = 4$) und Sc^{3+} ($0,75 \text{ \AA}$, $\text{KZ} = 6$, Summe: $2,055 \text{ \AA}$). Auch in Richtung der kurzen c -Achse sind die $[\text{ScF}_7]$ -Polyeder über gemeinsame axiale F^- -Ionen verbunden, die einen geringeren Beitrag zur Gitterenergie bzw. zu deren Madelunganteil leisten, als die äquatorialen F^- -Ionen.

Das Koordinationspolyeder um das K^+ -Ion bilden 10 F^- -Ionen im Abstand von $2,829\text{--}3,178 \text{ \AA}$ (Abb. 3). Der Mittelwert dieser Bindungsabstände beträgt $2,899 \text{ \AA}$ und ist gleich der Summe der Ionen-

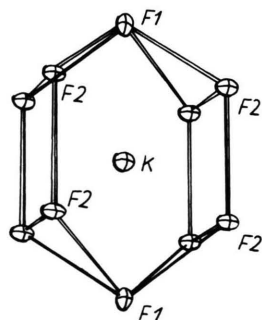


Abb. 3. Koordinationspolyeder des K^+ -Ions.

radien von K^+ ($1,59 \text{ \AA}$, $\text{KZ} = 10$) und F^- ($1,31 \text{ \AA}$, $\text{KZ} = 4$). 8 F^- -Ionen umgeben das K^+ -Ion in Form eines Quaders. Den beiden zur b/c -Ebene parallelen Quaderflächen ist jeweils ein weiteres F^- -Ion vorgeklammert (K-F -Abstand: $3,178 \text{ \AA}$). Der Madelunganteil der Gitterenergie [7] für KSc_2F_7 weicht gegenüber der Summe für die binären Komponenten KF und ScF_3 nur um 0,5 ab (KSc_2F_7 : 3144 kcal/mol , KF : $216,9$, 2 ScF_3 : $2940,0 \text{ kcal/mol}$). Die entsprechenden Atomabstände und Bindungswinkel sind in Tab. III wiedergegeben.

Tab. III. Kürzeste interatomare Abstände [$\text{\AA}$] und Winkel [$^\circ$] in der KSc_2F_7 -Struktur.

Abstände			
$\text{K}-8 \times \text{F}_2$	2,826(3)	$\text{F}_1-4 \times \text{F}_2$	2,876(6)
$\text{K}-2 \times \text{F}_1$	3,178(9)	$\text{F}_1-4 \times \text{F}_2$	2,922(4)
$\text{Sc}-2 \times \text{F}_1$	2,017(1)	$\text{F}_1-2 \times \text{F}_3$	2,942(6)
$\text{Sc}-1 \times \text{F}_3$	2,049(2)	F_2-F_2	2,368(9)
$\text{Sc}-2 \times \text{F}_2$	2,091(5)	F_2-F_2	2,484(9)
$\text{Sc}-2 \times \text{F}_2$	2,128(5)	F_2-F_3	2,550(5)
Winkel			
$\text{F}_1-\text{Sc}-\text{F}_1$	174,62(50)	$\text{F}_2-2 \times \text{F}_1$	2,876(6)
$\text{F}_1-\text{Sc}-\text{F}_2$	87,81(20)	$\text{F}_2-2 \times \text{F}_1$	2,922(4)
$\text{F}_1-\text{Sc}-\text{F}_2$	90,65(6)	F_2-F_2	3,089(9)
$\text{F}_1-\text{Sc}-\text{F}_3$	92,69(20)	$\text{F}_3-4 \times \text{F}_1$	2,942(6)
$\text{F}_2-\text{Sc}-\text{F}_2$	71,39(25)		
$\text{F}_2-\text{Sc}-\text{F}_2$	68,26(20)		
$\text{F}_2-\text{Sc}-\text{F}_3$	76,04(13)		
$\text{F}_2-\text{F}_1-\text{F}_2$	107,44(10)		
$\text{F}_2-\text{F}_1-\text{F}_2$	110,77(32)		
$\text{F}_2-\text{F}_3-\text{F}_2$	105,47(20)		
$\text{F}_2-\text{F}_2-\text{F}_3$	107,85(27)		
$\text{F}_2-\text{F}_2-\text{F}_2$	109,43(22)		

Auswertung der Röntgenpulveraufnahmen

Ein Vergleich der Simon-Guinier-Aufnahmen von KSc_2F_7 und der bislang als KScF_4 bezeichneten Verbindung zeigt eine weitgehende Übereinstimmung der Röntgenreflexmuster. Die Meßwerte sind in Tab. IV angegeben. Eine Ausgleichsrechnung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (Programm SOS) ergab die Gitterkonstanten: $a = 10,643(2)$, $b = 6,540(1)$, $c = 4,030(1) \text{ \AA}$. Für die Verbindung KScF_4 wurden die Gitterkonstanten: $a = 10,64$, $b/2 = 6,51$ und $c/2 = 4,03 \text{ \AA}$ [4] erhalten.

Vergleich von KSc_2F_7 mit der Zusammensetzung KScF_4

Die Zusammensetzung der untersuchten Einkristalle von KSc_2F_7 wurde durch die Strukturuntersu-

Tab. IV. Auswertung einer Simon-Guinieraufnahme von KSc_2F_7 ($\text{Cu}_{\text{K}\alpha 1}$ -Strahlung, Flächenpräparat, Eichung mit Tief-Quarz), Vergleich der berechneten und beobachteten Intensitäten.

$h\ k\ l$	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$ calc.	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$ obs.	$I_{\text{calc.}}$	$I_{\text{obs.}}$
2 0 0	20,98	21,04	47	40
0 0 1	36,44	36,93	36	45
0 2 0	55,50	55,53	100	100
1 1 1	55,56	55,57	28	
2 0 1	57,42	57,71	60	
3 1 0	61,09	61,43	75	60
2 2 0	76,49	76,67	3	5
0 2 1	91,94	91,93	17	5
3 1 1	97,53	97,29	20	20
2 2 1	112,92	112,53	37	20
4 0 1	120,38	120,36	42	35
4 2 0	139,44	139,12	34	25
5 1 0	145,03	144,75	21	5
0 0 2	145,75	145,09	63	80
1 3 1	166,56	165,82	25	40
3 3 0	172,09	171,97	41	40
5 1 1	181,47	181,46	15	20
6 0 0	188,86	188,91	17	15
0 2 2	201,25	201,47	18	15
3 1 2	206,84	207,34	22	25
3 3 1	208,53	208,83	15	10
0 4 0	222,01	222,29	15	15
5 3 0	256,01	256,18	5	10

chung eindeutig belegt. Dafür, daß diese Verbindung stets aus äquimolaren Gemengen von KF und ScF_3 gebildet wurde, bieten sich die folgenden alternativen Erklärungen an:

1. Es gibt keine Verbindung der Zusammensetzung KScF_4 . Bisher als KScF_4 bezeichnete Pulverproben waren offensichtlich Gemenge aus KSc_2F_7 und anderen Verbindungen, z. B. KF und K_3ScF_6 .
2. Eventuell zersetzt sich die Verbindung KScF_4 bei den für die Kristallzüchtung notwendigen Temperaturen (680–700 °C) in KSc_2F_7 , welches sich von Proben der Zusammensetzung KScF_4 nach Auswertung von Röntgenpulveraufnahmen nur schwierig unterscheiden läßt. Zudem werden beide Phasen in engem strukturellem Zusammenhang stehen, der sich mit dem Konzept des chemical twinning [8] beschreiben läßt.

Wenn man für beide Zusammensetzungen eine vergleichbare Anordnung der Kationen annimmt und in der Elementarzelle von KSc_2F_7 ein Sc^{3+} -Ion durch ein K^+ -Ion ersetzt, aber gleichzeitig zwei F^- -Ionen wegläßt, gelangt man zu einer Struktur, die man mit TlAlF_4 [9] vergleichen kann. In dieser Struktur sind $[\text{AlF}_6]$ -Oktaeder über gemeinsame Ecken zu Flächen verknüpft, zwischen denen die Tl^+ -Ionen liegen. Danach wird KScF_4 wie KFeF_4 eine Überstrukturvariante des TlAlF_4 -Typs sein.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51270, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[1] J.-C. Champarnaud-Mesjard und B. Frit, *Acta Crystallogr.* **B 33**, 3722 (1977).
 [2] R. E. Thoma und R. H. Karraker, *Inorg. Chem.* **5**, 1933 (1966).
 [3] Ch. Hebecker und R. Lösch, Diplomarbeit R. Lösch, Gießen 1975.
 [4] J. Zimmermann, Staatsexamensarbeit, Gießen 1977; J. Horn, Staatsexamensarbeit, Gießen 1979; R. Lösch, Dissertation, Gießen 1979.

[5] G. Heger, R. Geller und D. Babel, *Solid State Commun.* **9**, 335 (1971).
 [6] G. M. Sheldrick, *SHELX-76. Program for Crystal Structure Determination*, Univ. Cambridge, England 1976.
 [7] R. Hoppe, *Angew. Chem.* **78**, 52 (1966); *Angew. Chem.* **82**, 7 (1970).
 [8] S. Andersson und B. G. Hyde, *J. Solid State Chem.* **9**, 92 (1974).
 [9] C. Brosset, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **235**, 139 (1937); **239**, 301 (1938).