

Ag²⁺ in trigonal-bipyramidal Umgebung:**Neue Fluoride mit zweiwertigem Silber: AgM^{II}₃M^{IV}₃F₂₀ (M^{II} = Cd, Ca, Hg; M^{IV} = Zr, Hf)****O. Graudejus und B. G. Müller**

Gießen, Institut für Anorganische und Analytische Chemie I der Justus-Liebig-Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Februar 1996.

Inhaltsübersicht. Erstmals dargestellt und anhand von Einkristallen röntgenographisch untersucht wurden die intensiv grünen Verbindungen AgM^{II}₃M^{IV}₃F₂₀ (M^{II} = Cd, Ca, Hg; M^{IV} = Zr, Hf). Sie kristallisieren alle in der Raumgruppe P6₃/m-C_{2h} (Nr. 176) mit

a = 1052,0(2) pm, c = 828,6(2) pm (AgCd₃Zr₃F₂₀),

a = 1048,0(2) pm, c = 832,6(3) pm (AgCd₃Hf₃F₂₀),
 a = 1059,4(2) pm, c = 841,0(3) pm (AgCa₃Zr₃F₂₀),
 a = 1053,7(2) pm, c = 830,6(3) pm (AgCa₃Hf₃F₂₀),
 a = 1058,9(3) pm, c = 832,6(4) pm (AgHg₃Zr₃F₂₀),
 a = 1056,9(2) pm, c = 833,0(3) pm (AgHg₃Hf₃F₂₀), Z = 2.

Ag²⁺ in Trigonal-Bipyramidal Surrounding**New Fluorides with Divalent Silver AgM^{II}₃M^{IV}₃F₂₀ (M^{II} = Cd, Ca, Hg; M^{IV} = Zr, Hf)**

Abstract. The intensively green compounds AgM^{II}₃M^{IV}₃F₂₀ (M^{II} = Cd, Ca, Hg; M^{IV} = Zr, Hf) have been obtained for the first time as single crystals and investigated by X-ray methods. They crystallize in space group P6₃/m-C_{2h} (Nr. 176) with

a = 1052.0(2) pm, c = 828.6(2) pm (AgCd₃Zr₃F₂₀),
 a = 1048.0(2) pm, c = 832.6(3) pm (AgCd₃Hf₃F₂₀),
 a = 1059.4(2) pm, c = 841.0(3) pm (AgCa₃Zr₃F₂₀),

a = 1053.7(2) pm, c = 830.6(3) pm (AgCa₃Hf₃F₂₀),
 a = 1058.9(3) pm, c = 832.6(4) pm (AgHg₃Zr₃F₂₀),
 a = 1056.9(2) pm, c = 833.0(3) pm (AgHg₃Hf₃F₂₀), Z = 2.

Keywords: Silver(II)-fluorozirconates and -hafnates; Single Crystal Structure

1 Einleitung

In den intensiv blauvioletten Verbindungen Ag₃M₂F₁₄ (M = Zr, Hf) [1] liegen zwei kristallographisch verschiedene Sorten Silber (\triangle Ag^{II}Ag^{II}M₂F₁₄) vor: Ag(1) ist stark verzerrt oktaedrisch (Jahn-Teller-Effekt; d⁹-System) koordiniert, um Ag(2) hingegen sind 4F⁻ annähernd quadratisch planar angeordnet, vier wesentlich weiter entfernte ergänzen zur hexagonalen Bipyramide.

Ag(1) kann man gezielt durch Cu²⁺, Mg²⁺, Ni²⁺ und Zn²⁺ substituieren und erhält Derivate M^{II}Ag₂M₂F₁₄ (M^{II} = Cu, Mg, Ni, Zn; M^{IV} = Zr, Hf). Nach Guinier-Pulveraufnahmen sind alle isotyp zu Ag₃Hf₂F₁₄ und ebenso wie dieses intensiv **blauviolett**.

Es schien daher plausibel, auch Ag(2), dann allerdings durch größere Kationen wie Ca²⁺, Cd²⁺ oder Hg²⁺, zu ersetzen, um Fluoride „AgM^{II}₂M^{IV}₂F₁₄“ (M^{II} = Ca, Cd, Hg; M^{IV} = Zr, Hf) zu erhalten. Ansätze entsprechender Gemenge führten zu intensiv **grünen** Proben, deren Guinier-Pulveraufnahmen jedoch deutlich linienärmer als

die der oben erwähnten monoklinen Verbindungen sind. Nach der Strukturbestimmung anhand von Einkristallen stellte sich allerdings heraus, daß es sich hierbei um Vertreter des neuen Typs AgM^{II}₃M^{IV}₃F₂₀ (M^{II} = Ca, Cd, Hg; M^{IV} = Zr, Hf) handelte, die dann gezielt auch phasenrein erhalten wurden.

2 Darstellung der Proben

Ag₂CO₃ (Merck), CdSO₄ · 8/3 H₂O (Merck, bzw. HgCl₂, Merck, >99,5% bzw. CaCl₂ · 2H₂O, Merck, >99%) und ZrOCl₂ · 8H₂O bzw. HfF₄ (Fluka, >99% bzw. Heraeus, 99,9%) wurden im Molverhältnis 1:6:6 eingewogen und innig verrieben. Das Gemenge wurde dann in einem Korundschiffchen (Degussit/Degussa) mit einem F₂/N₂-Gemisch (1:10) zunächst ein bis zwei Tage bei 150 °C „anfluoriert“ und die Temperatur anschließend stufenweise bis auf 500 °C erhöht. Während der Aufheizperiode wurde die Probe im Achatmörser mehrfach homogenisiert. Nach 4–5 Tagen erhielt man auf diese Weise mikrokristallines AgM^{II}₃M^{IV}₃F₂₀ (M^{II} = Cd, Ca, Hg; M^{IV} = Zr, Hf).

Zur Züchtung von Einkristallen wurde ein Teil der Probe in ein (unter F_2 passiviertes) Mg-Schiffchen überführt (dies ist notwendig, da Korund bei Temperaturen oberhalb von $500^\circ C$ bereits merklich von F_2 angegriffen wird) und bei $580-600^\circ C$ getempert. Die stark zusammensinternde Probe wurde dabei wiederholt verrieben und mit mikrokristallinem Material „aufgefüllt“. Während der Reaktion wurde sorgfältig darauf geachtet, daß der Fluorstrom nicht unterbrochen wurde, da dies eine sofortige Zersetzung der Probe zur Folge gehabt hätte.

Da die Züchtung von Einkristallen von Ag^{II} -Verbindungen generell außerordentlich schwierig und sehr zeitaufwendig ist, wurden lediglich $AgCd_3Zr_3F_{20}$, $AgCd_3Hf_3F_{20}$ und $AgCa_3Zr_3F_{20}$ in Form von Einkristallen dargestellt, die anderen nur in mikrokristalliner Form. Die mikrokristallinen Proben sind extrem hydrolyseempfindlich, etwas beständiger sind die unregelmäßig geformten Einkristalle.

3 Röntgenographische Untersuchungen

Mehrere Kristalle der jeweiligen Verbindung wurden unter einem Mikroskop mit Polarisationsaufsatz ausgesucht. Als Sperrflüssigkeit diente dabei ein durch mehrstündiges Kochen über

Tabelle 1 Kristallographische Daten von $AgCd_3Zr_3F_{20}$

Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	$P6_3/m$; $C_{6h}^{(2)}$ (Nr. 176)
Gitterkonstanten	
1) Guinier Simon Daten	$a = 1052,0(2)$ pm $c = 828,6(2)$ pm
2) Stoe-IPDS	$a = 1052(2)$ pm $c = 833(1)$ pm
Röntgenographische Dichte	$4,59$ g/cm ³
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
F (000)	982
Molares Volumen (röntgenographisch)	$239,12$ cm ³ /mol
Kristallform, -farbe	unregelmäßig, grün
Diffraktometer	Stoe-IPDS
Linearer Absorptionskoeffizient μ (Mo-K α)	72 cm ⁻¹
Strahlung	Mo-K α ; $\lambda = 71,073$ pm
Korrektur der Intensitäten	Polarisations- und Lorentzkorrektur
Meßbereich	$10^\circ \leq 2\theta \leq 25^\circ$
Anzahl der gemessenen $I_o(hkl)$	7116, hieraus durch Mittelung
Anzahl der symmetrieunabhängigen $I_o(hkl)$	675
Interner R-Wert, R_m	5,69%
Lösungsverfahren	Direkte Methoden und Differenzfouriersynthese
Nicht berücksichtigte Reflexe $I_o(hkl)$	keine
Anzahl der freien Parameter	52
Absorptionskorrektur	keine
Gütefaktor	$wR(F^2) = 13,8\%$ $R(F) = 5,9\%$ ($F_o > 4\sigma(F_o) = 5,4\%$)
Max. und min. Restelektronendichte [$e^-/\text{\AA}^3$]	$4,79/-1,96$

P_2O_5 und anschließender Destillation getrocknetes, mit F_2 behandeltes Perfluoralkan (C_8F_{18} , Bayer AG). Der nach Weissenberg-Schwenkaufnahmen jeweils beste Kristall wurde zur Datensammlung auf einem Stoe-IPDS herangezogen.

Aus Präzessionsaufnahmen ($hk0$, $hk1$) bzw. der Darstellung des Reziproken Gitters aus den Datensätzen [2] erhielt man die Auslöschungsbedingung (00l) nur mit $l = 2n$. Zusammen mit der beobachteten niederen Lauesymmetrie deutete dies auf die Raumgruppen $P6_3$ und $P6_3/m$ hin. Strukturrechnungen führten dann in $P6_3/m$ zu einem sinnvollen Ergebnis, in niedersymmetrischen bzw. azentrischen Raumgruppen (z. B. $P\bar{6}$, $P6_3$) wurden schlechtere Ergebnisse (R-Werte, anisotrope Temperaturfaktoren) erzielt.

Der Datensatz von $AgCa_3Zr_3F_{20}$ wurde noch auf dem Philips PW-1100 gesammelt, die Ergebnisse werden hier sowohl wegen der relativ schlechten Qualität des Kristalls wie auch der Meßdaten nicht gesondert aufgeführt – sie bestätigen aber dennoch den Strukturtyp.

Die Positionen der Metallatome wurden mit Hilfe Direkter Methoden (Shell-X86) [3] bestimmt, die Fluor-Lagen anschließend durch Differenzfouriersynthesen (Shell-X 93) [4].

Tabelle 2 Kristallographische Daten von $AgCd_3Hf_3F_{20}$

Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	$P6_3/m$; $C_{6h}^{(2)}$ (Nr. 176)
Gitterkonstanten	
1) Guinier Simon Daten	$a = 1048,0(2)$ pm $c = 832,6(3)$ pm
2) Stoe-IPDS	$a = 1050,9(6)$ pm $c = 833,4(5)$ pm
Röntgenographische Dichte	$5,71$ g/cm ³
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
F (000)	1174
Molares Volumen (röntgenographisch)	$238,45$ cm ³ /mol
Kristallform, -farbe	unregelmäßig, grün
Diffraktometer	Stoe-IPDS
Linearer Absorptionskoeffizient μ (Mo-K α)	$254,9$ cm ⁻¹
Strahlung	Mo-K α ; $\lambda = 71,073$ pm
Korrektur der Intensitäten	Polarisations- und Lorentzkorrektur
Meßbereich	$10^\circ \leq 2\theta \leq 25^\circ$
Anzahl der gemessenen $I_o(hkl)$	5816, hieraus durch Mittelung
Anzahl der symmetrieunabhängigen $I_o(hkl)$	670
Interner R-Wert, R_m	8,93%
Lösungsverfahren	Direkte Methoden und Differenzfouriersynthese
Nicht berücksichtigte Reflexe $I_o(hkl)$	keine
Anzahl der freien Parameter	52
Absorptionskorrektur	numerisch; Beschreibung der Kristallgestalt mit Hilfe des Programms HABITUS [5]
Gütefaktor	$wR(F^2) = 12,7\%$ $R(F) = 6,9\%$ ($F_o > 4\sigma(F_o) = 6,4\%$)
Max. und min. Restelektronendichte [$e^-/\text{\AA}^3$]	$1,60/-2,15$

Tabelle 3 Lageparameter und ,anisotrope Temperaturfaktoren' (\AA^2) von $\text{AgCd}_3\text{Zr}_3\text{F}_{20}$; Standardabweichungen zweite Zeile

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ag	2a	0	0	1/4	0,0172 0,0005	0,0172 0,0005	0,0200 0,0007	0	0	0,0086 0,0003
Cd	6h	0,72743 0,00008	0,1618 0,0001	1/4	0,0181 0,0004	0,0187 0,0004	0,0190 0,0005	0	0	0,0111 0,0003
Zr	6h	0,13759 0,00008	0,4158 0,0001	1/4	0,0111 0,0005	0,0122 0,0005	0,0164 0,0006	0	0	0,0054 0,0003
F1	2d	2/3	1/3	1/4	0,019 0,003	0,019 0,003	0,079 0,008	0	0	0,009 0,002
F2	6h	0,9409 0,0007	0,4143 0,0007	1/4	0,020 0,003	0,029 0,003	0,072 0,005	0	0	0,017 0,003
F3	6h	0,3659 0,0006	0,5500 0,0007	1/4	0,015 0,003	0,021 0,003	0,084 0,005	0	0	0,003 0,002
F4	12i	0,1456 0,0005	0,4252 0,0004	0,0115 0,0007	0,050 0,005	0,045 0,005	0,019 0,005	0,004 0,002	0,004 0,003	0,024 0,003
F5	6h	0,2257 0,0006	0,2797 0,0007	1/4	0,022 0,003	0,026 0,003	0,060 0,005	0	0	0,017 0,003
F6	2b	0	0	0	0,040 0,005	0,040 0,005	0,024 0,006	0	0	0,020 0,003
F7	6h	0,9645 0,0006	0,1997 0,0005	1/4	0,015 0,003	0,012 0,003	0,063 0,005	0	0	0,004 0,002

Der ,anisotrope Temperaturfaktor' hat die Form: $T_{\text{anis}} = \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + \dots + 2U_{12}hka^*b^*)]$

Tabelle 4 Lageparameter und ,anisotrope Temperaturfaktoren' (\AA^2) von $\text{AgCd}_3\text{Hf}_3\text{F}_{20}$; Standardabweichungen zweite Zeile

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ag	2a	0	0	1/4	0,0179 0,0006	0,0179 0,0006	0,021 0,001	0	0	0,0089 0,0003
Cd	6h	0,7282 0,0002	0,1624 0,0002	1/4	0,0165 0,0005	0,0164 0,0005	0,0150 0,0007	0	0	0,0095 0,0004
Hf	6h	0,13782 0,00006	0,41573 0,00007	1/4	0,0128 0,0004	0,0130 0,0004	0,0159 0,0004	0	0	0,0062 0,0003
F1	2d	2/3	1/3	1/4	0,009 0,004	0,009 0,004	0,09 0,02	0	0	0,005 0,002
F2	6h	0,941 0,002	0,415 0,002	1/4	0,015 0,004	0,027 0,005	0,052 0,007	0	0	0,014 0,004
F3	6h	0,3665 0,0008	0,5505 0,0009	1/4	0,006 0,004	0,012 0,004	0,070 0,008	0	0	0,000 0,003
F4	12i	0,1457 0,0009	0,4246 0,0008	0,0109 0,0007	0,059 0,008	0,057 0,007	0,010 0,005	-0,005 0,004	-0,005 0,004	0,030 0,005
F5	6h	0,2257 0,0006	0,2797 0,0007	1/4	0,022 0,004	0,019 0,004	0,048 0,006	0	0	0,016 0,004
F6	2b	0	0	0	0,052 0,008	0,052 0,008	0,03 0,02	0	0	0,026 0,004
F7	6h	0,9645 0,0006	0,2000 0,0005	1/4	0,010 0,004	0,011 0,004	0,079 0,009	0	0	0,000 0,003

Der ,anisotrope Temperaturfaktor' hat die Form: $T_{\text{anis}} = \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + \dots + 2U_{12}hka^*b^*)]$

Tabelle 5 $\text{AgCd}_3\text{Zr}_3\text{F}_{20}$, Motive der gegenseitigen Zuordnung, ECoN und MEFIR (pm), Koordinationszahlen (C. N.) und Abstände innerhalb der Koordinationspolyeder

	F(1)	F(2)	F(3)	F(4)
Ag	0/0 —	0/0 —	0/0 —	0/0 —
Cd	1/3 219,5	2/2 232,8 247,7	0/0 —	2/1 217,2
Zr	0/0 —	1/1 206,1	2/2 209,1 209,5	2/1 197,8
C. N.	3	3	2	2
^{a)}	3,0	2,8	2,0	2,0
ECoN				
^{b)}	9,0	8,4	9,2	9,5
^{a)}	128,7	142,0	138,2	126,5
MEFIR				
^{b)}	133,4	132,4	128,1	145,9

	F(5)	F(6)	F(7)	C. N.	ECON	MEFIR
				^{a)}	^{b)}	^{a)} ^{b)}
Ag	3/1 270,4	2/2 207,2	3/1 231,0	8	5,9 5,1	86,6 84,6
Cd	1/1 223,4	0,0 —	1/1 232,0	7	6,9 6,3	91,2 89,4
Zr	1/1 205,8	0,0 —	1/1 208,4	7	7,0 6,5	70,6 70,0
C. N.	3	2	3	^{a)} nur gegenseinnig geladene		
^{a)}	2,2	2,0	3,0	Nachbarn werden berücksichtigt		
ECoN				^{b)} alle Nachbarn werden berücksichtigt		
^{b)}	8,3	9,3	8,9	Startwert $R(\text{F}^-) = 133$ pm		
^{a)}	135,6	123,1	141,3	kürzester Abstand $d_{\text{F-F}} =$		
MEFIR				239,1 pm		
^{b)}	132,4	147,2	134,5			

Die Einkristalldaten stimmen mit den anhand von Guinier-Pulveraufnahmen abgeleiteten Gitterkonstanten gut überein, vgl. Tabelle 1 und 2. Von allen Verbindungen wurden Guinier-Simon-Pulveraufnahmen angefertigt und isotyp zu $\text{AgCd}_3\text{Hf}_3\text{F}_{20}$ indiziert, vgl. Tab. 11 und 12. Die Reflexintensitäten (I_0) wurden visuell geschätzt. Alle Struktur- und Abstandsrechnungen wurden mit den aus *Pulverdaten* erhaltenen Gitterkonstanten durchgeführt.

4 Strukturbeschreibung (Beispiel $\text{AgCd}_3\text{Zr}_3\text{F}_{20}$)

Primärstruktur

Wie in $\text{AgAg}_2\text{ZrF}_{14}$ ist Zr und auch Cd — es liegt kristallographisch jeweils nur eine Sorte Zr und Cd vor — hier pentagonal-bipyramidal von Fluor umgeben: Für Zr^{4+} ein durchaus übliches, für Cd^{2+} jedoch ein seltenes Koordinationspolyeder. F(4) bildet in beiden Fällen Spitze und Fuß der Pyramide (Abb. 1).

Tabelle 6 $\text{AgCd}_3\text{Hf}_3\text{F}_{20}$, Motive der gegenseitigen Zuordnung, ECoN und MEFIR (pm), Koordinationszahlen (C. N.) und Abstände innerhalb der Koordinationspolyeder

	F(1)	F(2)	F(3)	F(4)
Ag	0/0 —	0/0 —	0/0 —	0/0 —
Cd	1/3 218,6	2/2 232,0 246,5	0/0 —	2/1 217,8
Hf	0/0 —	1/1 205,9	2/2 208,3 208,7	2/1 199,3
C. N.	3	3	2	2
^{a)}	3,0	2,9	2,0	2,0
ECoN				
^{b)}	9,1	8,5	9,2	9,6
^{a)}	128,0	141,1	137,2	127,6
MEFIR				
^{b)}	132,7	132,0	127,5	147,2

	F(5)	F(6)	F(7)	C. N.	ECON	MEFIR
				^{a)}	^{b)}	^{a)} ^{b)}
Ag	3/1 269,3	2/2 208,2	3/1 230,5	8	6,0 5,2	87,7 85,6
Cd	1/1 222,8	0,0 —	1/1 230,5	7	6,9 6,3	91,0 89,1
Hf	1/1 204,8	0,0 —	1/1 207,5	7	7,0 6,5	70,7 70,1
C. N.	3	2	3	^{a)} nur gegenseinnig geladene		
^{a)}	2,2	2,0	3,0	Nachbarn werden berücksichtigt		
ECoN				^{b)} alle Nachbarn werden berücksichtigt		
^{b)}	8,4	9,4	9,0	Startwert $R(\text{F}^-) = 133$ pm		
^{a)}	134,9	123,1	140,0	kürzester Abstand		
MEFIR				$d_{\text{F-F}} = 242,9$ pm		
^{b)}	131,8	147,7	133,9			

Im Gegensatz hierzu wird Silber — es liegt ebenfalls kristallographisch nur eine Sorte Ag vor — trigonal-bipyramidal von fünf F^- koordiniert, eine ungewöhnliche und bislang mit F^- als Liganden nicht beobachtete Anordnung. Drei F^- in der Äquatorebene (über den Kanten des Koordinationspolyeders) mit allerdings wesentlich größeren Abständen ($d(\text{Ag}-\text{F}(7)) = 231,0$ pm ($3\times$) und $d(\text{Ag}-\text{F}(5)) = 270,4$ pm ($3\times$)) ergänzen zur hexagonalen Bipyramide (Abb. 1).

Sekundärstruktur

Alle Koordinationspolyeder sind über äquatoriale F^- kanten- bzw. eckenverknüpft und bilden so identische Schichten parallel (001), die über apicale F^- die dreidimensionale Struktur aufbauen. Innerhalb einer solchen Schicht bilden drei kantenverknüpfte $[\text{CdF}_7]$ -Baugruppen, zentriert über F(1), sowie drei eckenverknüpfte $[\text{ZrF}_7]$ -Einheiten mit F(3) als „Brücke“ Polyedertripel

Tabelle 7 $\text{AgCa}_3\text{Zr}_3\text{F}_{20}$, Motive der gegenseitigen Zuordnung, ECoN und MEFIR (pm), Koordinationszahlen (C.N.) und Abstände innerhalb der Koordinationspolyeder

	F(1)	F(2)	F(3)	F(4)
Ag	0/0	0/0	0/0	0/0
Ca	1/3 225,3	2/2 235,3 254,8	0/0	2/1 222,4
Zr	0/0	1/1 206,1	2/2 210,3 211,8	2/1 198,7
C.N.	3	3	2	2
^{a)}	3,0	2,8	2,0	2,0
ECoN				
^{b)}	8,9	8,3	9,2	9,1
^{a)}	130,1	141,2	139,4	127,1
MEFIR				
^{b)}	135,9	132,9	128,7	146,2

	F(5)	F(6)	F(7)	C.N.	ECON	MEFIR
					^{a)}	^{b)}
Ag	3/1 270,1	2/2 210,3	3/1 228,6	8	5,8	5,2 88,2 86,3
Ca	1/1 225,2	0/0	1/1 236,1	7	6,8	6,3 95,7 93,7
Zr	1/1 203,3	0/0	1/1 209,4	7	7,0	6,5 71,1 70,5
C.N.	3	2	3	^{a)} nur gegensinnig geladene		
^{a)}	2,2	2,0	3,0	Nachbarn werden berücksichtigt		
ECoN				^{b)} alle Nachbarn werden be-		
^{b)}	7,8	8,7	8,7	rücksichtigt		
^{a)}	132,8	123,7	140,1	Startwert $R(\text{F}^-) = 133 \text{ pm}$		
MEFIR				kürzester Abstand		
^{b)}	130,4	146,8	135,0	$d_{\text{F}-\text{F}} = 237,1 \text{ pm}$		

Tabelle 8 MAPLE-Werte von $\text{AgCd}_3\text{Zr}_3\text{F}_{20}$; Angaben in kcal/mol

Atom	n	binär	ternär	Δ	$n \cdot \Delta$
Ag	1	454,0	498,1	-44,1	-44,1
Cd	3	465,9	486,1	-20,2	-60,6
Zr	3	1752,1	1672,4	79,7	239,1
F1	1	126,3	113,8	12,5	12,5
F2	3	149,0	142,8	6,2	18,6
F3	3	142,8	172,9	-30,1	-90,3
F4	6	143,2	151,6	-8,4	-50,4
F5	3	125,3	138,6	-13,3	-39,9
F6	1	126,3	102,7	23,6	23,6
F7	3	125,3	140,9	-15,6	-46,8
		$\Sigma = 9847$	$\Sigma = 9885$	$\Sigma = -38,3$ $\delta = 0,39\%$	

Tabelle 9 MAPLE-Werte von $\text{AgCd}_3\text{Hf}_3\text{F}_{20}$; Angaben in kcal/mol

Atom	n	binär	ternär	Δ	$n \cdot \Delta$
Ag	1	454,0	496,8	-42,8	-42,8
Cd	3	465,9	487,3	-21,4	-64,2
Hf	3	1767,2	1672,2	95,0	285,0
F1	1	126,3	114,4	11,9	11,9
F2	3	147,3	143,2	4,1	12,3
F3	3	148,8	174,5	-25,7	-77,1
F4	6	144,3	149,5	-5,2	-31,2
F5	3	125,3	139,9	-14,6	-43,8
F6	1	126,3	102,0	24,3	24,3
F7	3	125,3	142,5	-17,2	-51,6
		$\Sigma = 9912$	$\Sigma = 9889$	$\Sigma = -22,8$ $\delta = 0,23\%$	

Tabelle 10 MAPLE-Werte von $\text{AgCa}_3\text{Zr}_3\text{F}_{20}$; Angaben in kcal/mol

Atom	n	binär	ternär	Δ	$n \cdot \Delta$
Ag	1	454,0	496,2	-42,2	-42,2
Ca	3	459,6	474,7	-15,1	-45,3
Zr	3	1752,1	1669,0	83,1	249,3
F1	1	126,3	108,5	17,8	17,8
F2	3	149,0	142,4	6,6	19,8
F3	3	142,8	169,2	-26,4	-79,2
F4	6	143,2	149,9	-6,7	-40,2
F5	3	123,6	143,0	-19,4	-58,2
F6	1	126,3	100,5	25,8	25,8
F7	3	123,6	142,0	-18,4	-55,2
		$\Sigma = 9818$	$\Sigma = 9826$	$\Sigma = -7,6$ $\delta = -0,08\%$	

Tabelle 11 Gitterkonstanten der Verbindungen $\text{AgM}_3^{\text{II}}\text{M}_3^{\text{IV}}\text{F}_{20}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Cd}, \text{Ca}, \text{Hg}$; $\text{M}^{\text{IV}} = \text{Zr}, \text{Hf}$); berechnet aus Pulverdaten ($\text{Cu-K}\alpha$, $\lambda = 154,051 \text{ pm}$)

Verbindung	a/pm	c/pm
$\text{AgCd}_3\text{Zr}_3\text{F}_{20}$	1052,0	828,6
$\text{AgCd}_3\text{Hf}_3\text{F}_{20}$	1048,0	832,6
$\text{AgCa}_3\text{Zr}_3\text{F}_{20}$	1059,4	841,0
$\text{AgCa}_3\text{Hf}_3\text{F}_{20}$	1053,7	830,6
$\text{AgHg}_3\text{Zr}_3\text{F}_{20}$	1058,9	832,6
$\text{AgHg}_3\text{Hf}_3\text{F}_{20}$	1056,9	833,0

Tabelle 12 Auswertung einer Pulveraufnahme von $\text{AgCd}_3\text{Zr}_3\text{F}_{20}$ ($\text{Cu-K}\alpha_1$, $\lambda = 154,051 \text{ pm}$) (repräsentativ für alle Verbindungen $\text{AgM}_3^{\text{II}}\text{M}_3^{\text{IV}}\text{F}_{20}$)

h	k	l	$10^3 \cdot \sin^2 \theta_c$	$10^3 \cdot \sin^2 \theta_o$	I_c	I_o
1	0	1	15.79	15.94	0.2	0.5
0	0	2	34.56	34.63	7.2	8
2	1	0	50.04	50.07	10.0	10
2	1	2	84.60	84.65	3.9	5
3	1	1	101.56	101.57	0.3	1
0	0	4	138.25	138.22	1.9	3
3	2	1	144.45	144.46	0.3	1
4	1	0	150.11	150.03	3.8	6

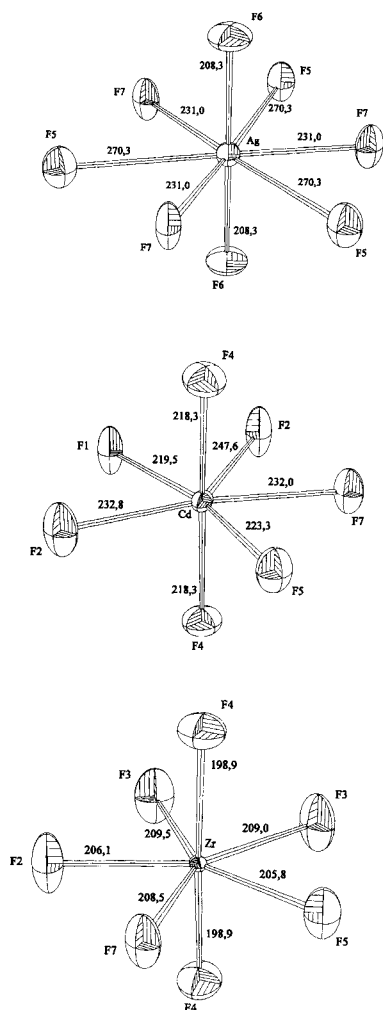


Abb. 1 $\text{AgCd}_3\text{Zr}_3\text{F}_{20}$, Koordinationspolyeder um Ag^{2+} , Cd^{2+} und Zr^{4+}

(Abb. 2). Die $[\text{AgF}_5]$ - bzw., in dieser Beschreibung, besser $[\text{AgF}_8]$ -Bipyramiden sind voneinander isoliert. Sie komplettieren alternierend über F(5) und F(7) abwechselnd über gemeinsame Kanten mit den $[\text{CdF}_7]$ - bzw. $[\text{ZrF}_7]$ -Baueinheiten die Schicht (Abb. 3 und 4).

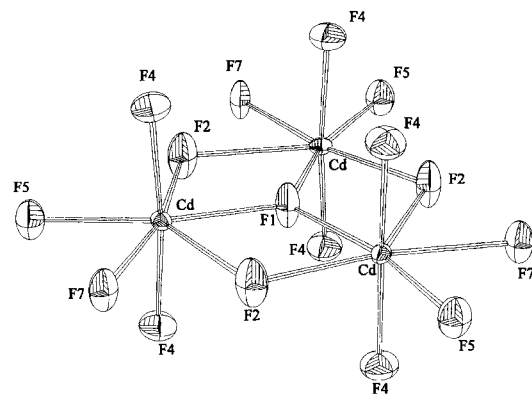


Abb. 2 $\text{AgCd}_3\text{Zr}_3\text{F}_{20}$, Cd- und Zr-Dreieereinheit

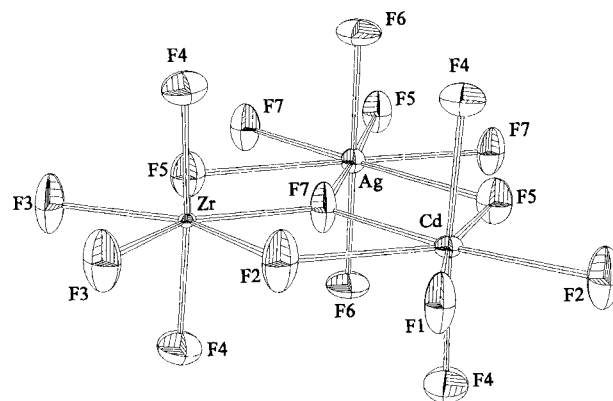


Abb. 3 $\text{AgCd}_3\text{Zr}_3\text{F}_{20}$, Verknüpfung der $[\text{AgF}_8]$ -Polyeder mit den $[\text{CdF}_7]$ - und $[\text{ZrF}_7]$ -Baugruppen

Tertiärstruktur

Die $[\text{Cd}_3\text{F}_{16}]$ - bzw. $[\text{Zr}_3\text{F}_{18}]$ -Polyedertripel werden ebenfalls transständig über F(4) so miteinander verknüpft, daß jeweils eine $[\text{Cd}_3\text{F}_{16}]$ -Gruppe über bzw. unter einem $[\text{Zr}_3\text{F}_{18}]$ -Tripel liegt, d. h., jede zweite Schicht ist um 180° gedreht gegenüber der ersten angeordnet. Dem entspricht dann die Schichtfolge ABAB... (Abb. 5). Bemerkenswert

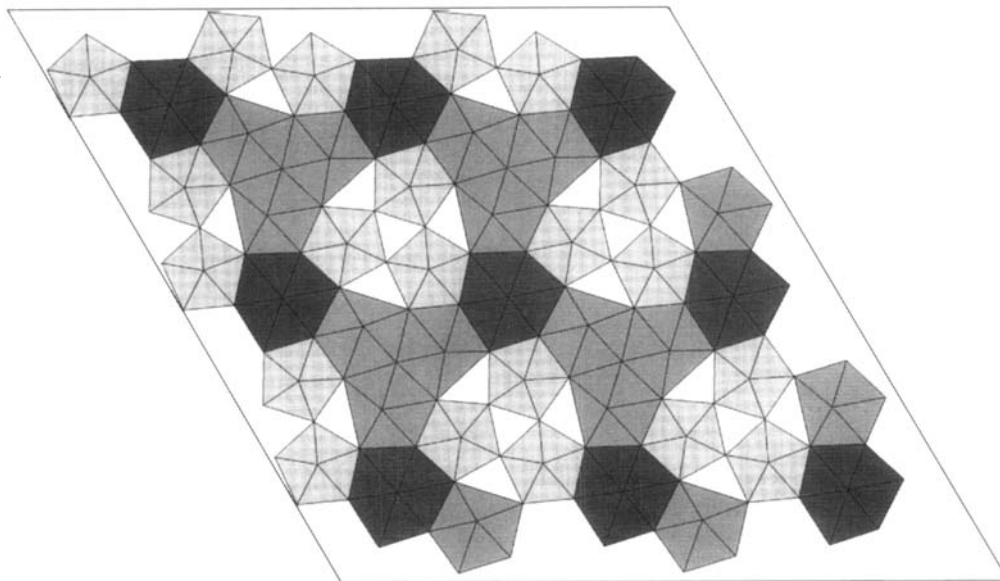


Abb. 4 $\text{AgCd}_3\text{Zr}_3\text{F}_{20}$, Verknüpfung der $[\text{AgF}_8]$ -, $[\text{ZrF}_7]$ - und $[\text{CdF}_7]$ -Baugruppen innerhalb einer Kationenschicht (00l)

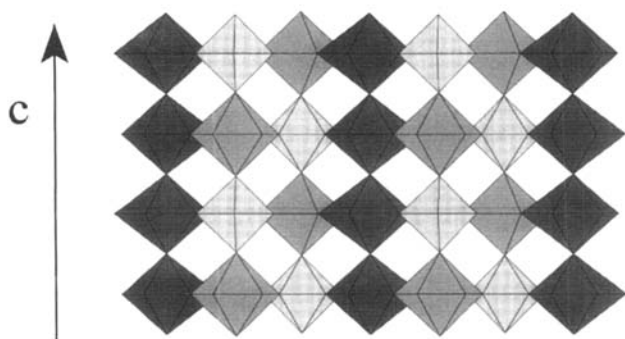


Abb. 5 $\text{AgCd}_3\text{Zr}_3\text{F}_{20}$, Verknüpfung der Kationenschichten längs [001]

lang sind dabei die Abstände $d_{\text{F}-\text{F}}$ innerhalb der nur F^- enthaltenden „Zwischenschichten“ mit z. B. $d_{\text{F}(4)-\text{F}(4)} = 394 \text{ pm}$ bzw. $d_{\text{F}(4)-\text{F}(6)} = 394 \text{ pm}$.

5 Der Madelunganteil der Gitterenergie, MAPLE

Die Übereinstimmung der MAPLE-Werte von $\text{AgCd}_3\text{Zr}_3\text{F}_{20}$, $\text{AgCd}_3\text{Hf}_3\text{F}_{20}$ und $\text{AgCa}_3\text{Zr}_3\text{F}_{20}$ mit der Summe der binären Fluoride ist in allen Fällen gut, vgl. Tab. 8–10.

6 Magnetische Messungen

An mikrokristallinen Proben von $\text{AgCd}_3\text{Zr}_3\text{F}_{20}$ und $\text{AgCd}_3\text{Hf}_3\text{F}_{20}$ wurden magnetische Messungen durchgeführt.

Im Temperaturbereich von 22–300 K erfolgten die Messungen an der institutseigenen Faraday-Waage, unterhalb von 10 K an einem SQUID-Magnetometer (Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover). Die geringe Einwaage zusammen mit der relativ großen Masse des Köchers bedingen hohe diamagnetische Anteile,

was zusammen mit dem relativ geringen magnetischen Moment von Ag^{2+} ($\mu = 1,73 \mu_{\text{B}}$ für den Spin-only Fall) dazu führt, daß die am SQUID-Magnetometer gesammelten Daten für λ_{mol} vor allem oberhalb von 150 K relativ ungenau werden. Für die Darstellung von $1/\kappa_{\text{mol}}$ gegen T über einen größeren Temperaturbereich (zwischen 22 und 300 K) werden daher im folgenden die mit der Faraday-Waage, für Temperaturen bis 10 K die mit dem SQUID gemessenen Daten wiedergegeben (Abb. 6–7).

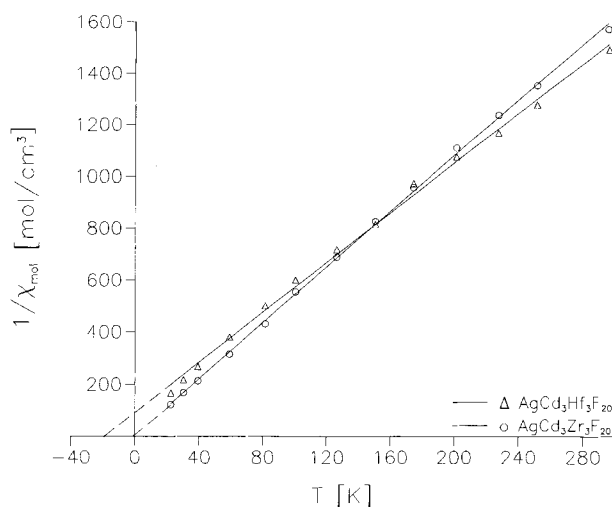


Abb. 6 $\text{AgCd}_3\text{M}_3\text{F}_{20}$ ($\text{M}^{\text{IV}} = \text{Zr}, \text{Hf}$), reziproke Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur (22 K \leq T \leq 300 K)

$\text{AgCd}_3\text{Zr}_3\text{F}_{20}$: $\theta_{\text{ber.}} = -1.1156 \text{ K}$, $\mu_{\text{eff}}^{296} = 1,23 \text{ BM}$

$\text{AgCd}_3\text{Hf}_3\text{F}_{20}$: $\theta_{\text{ber.}} = -19.197 \text{ K}$, $\mu_{\text{eff}}^{296} = 1,26 \text{ BM}$

Die Proben sind unterhalb 3 K antiferromagnetisch ($T_{\text{N}} = 2,7 \text{ K}$). Die antiferromagnetische Wechselwirkung läßt sich auf die linearen, eckenverknüpften $[\text{AgF}_8]$ -Polyederketten durch Superaustausch zurückführen.

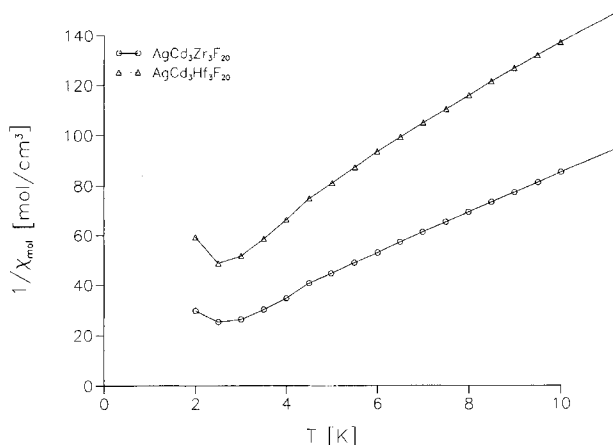


Abb. 7 $\text{AgCd}_3\text{M}_3^{\text{IV}}\text{F}_{20}$ ($\text{M}^{\text{IV}} = \text{Zr}, \text{Hf}$), reziproke Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur ($2 \text{ K} \leq T \leq 10 \text{ K}$)

7 Schlußbemerkung

Unter gleichen Bedingungen erhält man im System $\text{AgF}_2/\text{ZrF}_4/\text{MF}_2$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$) leuchtend blaue Verbindungen der (vermutlichen) Zusammensetzung $\text{AgSr}_3\text{Zr}_4\text{F}_{24}$ bzw. $\text{AgBa}_3\text{Zr}_4\text{F}_{24}$. Diese kristallisieren tetragonal mit $a = 1062 \text{ pm}$, $c = 748 \text{ pm}$, $Z = 2$ ($\text{AgSr}_3\text{Zr}_4\text{F}_{24}$). Über deren Struktur wird nach Abschluß der Untersuchungen an anderer Stelle berichtet. Naheliegende Versuche, Ag^{2+} in $\text{AgCd}_3\text{Zr}_3\text{F}_{20}$ durch z. B. Cu^{2+} zu ersetzen, blieben bislang erfolglos.

Herrn *G. Koch* danken wir für die freundliche Unterstützung bei der Datensammlung am IPDS, Herrn *Dr. G. Bock* für die Unterstützung bei den röntgenographischen Untersuchungen, Frau *M. Wolf* bzw. Frau *A. Becker* (Arbeitskreis Prof. Urland) für die Durchführung der magnetischen Untersuchungen an der Faraday-Waage bzw. am SQUID-Magnetometer. Unser Dank gilt ferner der DFG, dem Fond der Chemischen Industrie und *Prof. Dr. Dr. hc. mult. emer. R. Hoppe* für Unterstützung mit Sach- und Personalmitteln.

Literatur

- [1] *B. G. Müller*, Z. anorg. allg. Chem. **553** (1987) 196
- [2] *F. Schrötter, M. Serafin*, Programm zur Darstellung des Reziproken Gitters anhand des Datensatzes, Gießen 1991
- [3] *G. M. Sheldrick*, SHEL-X 86, Program for Crystal Structure Determination, Göttingen 1986
- [4] *G. M. Sheldrick*, SHEL-X 93, Program for Crystal Structure Refinement, Göttingen 1993
- [5] *W. Herrendorf*, HABITUS, Programm zur Optimierung der Kristallgestalt für die numerische Absorptionskorrektur, Dissertation Karlsruhe 1993

Korrespondenzadresse:

Prof. Dr. B. G. Müller
 Institut für Anorganische und Analytische Chemie
 Heinrich-Buff Ring 58
 D-35392 Gießen