

## NOTIZEN

### Magnetische Untersuchungen an ternären Chrom(III)-fluoriden $\text{ACrF}_4$

Magnetic Investigations of Ternary Chromium(III)-fluorides  $\text{ACrF}_4$

G. KNOKE und D. BABEL

Sonderforschungsbereich 127 (Kristallstruktur und Chemische Bindung) und Fachbereich Chemie der Universität Marburg

(Z. Naturforsch. **30b**, 454–455 [1975]; eingegangen am 27. Februar 1975)

Fluorides, Low Temperature Susceptibilities, Antiferromagnetism

Powder susceptibilities in the temperature range 4.2 to 295 °K are reported for the antiferromagnetic compounds  $\text{ACrF}_4$  (A = Na, K, Rb, Cs, Tl) and  $\text{K}_2\text{Cr}_5\text{F}_{17}$ .

Während die ternären Alkalifluoride  $\text{AFeF}_4$  des Eisens hinsichtlich ihres magnetischen Verhaltens und ihrer kristallographischen und magnetischen Strukturen aufgeklärt sind<sup>1–3</sup>, scheinen entsprechende Angaben zu den analogen Chromverbindungen<sup>4,5</sup> noch unvollständig zu sein. Das hängt zweifellos damit zusammen, daß von magnetischen Superaustauschwechselwirkungen bei  $e_g^0$ -konfigurierten Ionen wie dem dreiwertigen Chrom schwächere Effekte zu erwarten sind, als bei den entsprechenden Verbindungen des  $t_{2g}^3e_g^2$ -konfigurierten

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. D. BABEL, Fachbereich Chemie der Philipps-Univ., D-3550 Marburg/Lahn, Lahnberge.

Eisens. Dadurch sind Suszeptibilitätsmessungen unterhalb der Siedetemperatur der flüssigen Luft unumgänglich. Außerdem haben die Chromverbindungen  $\text{ACrF}_4$  eigenartigerweise nicht dieselben Kristallstrukturen wie ihre Eisenanaloga, so daß auch in struktureller Hinsicht keine direkte Parallele zu diesen besteht. Allerdings scheinen sich auch die Strukturen der Chromverbindungen wenigstens der schwersten Alkalielemente von der  $\text{TlAlF}_4$ -Struktur<sup>6</sup> abzuleiten, wenn auch unseres Wissens noch keine dieser neuen Strukturvarianten im einzelnen aufgeklärt ist.

Wir haben in Fortführung unserer magnetischen Untersuchungen an Übergangsmetallfluoriden<sup>1,5,7</sup> die Tieftemperatursuszeptibilitäten der in der Tab. I aufgeführten Verbindungen zwischen Flüssihelium- und Zimmertemperatur mit einem vibrating sample Magnetometer (MRC) gemessen. Die durch Erhitzen der im stöchiometrischen Verhältnis gemischten binären Fluoride dargestellten Verbindungen  $\text{ACrF}_4$  werden bei rund hundert Grad tieferen Temperaturen als die Eisenverbindungen antiferromagnetisch. Die in Abb. 1 wiedergegebenen inversen Suszeptibilitätskurven zeigen flache Minima, wie sie für planare Antiferromagneten als Folge zweidimensionaler Vorordnung typisch sind<sup>1,8,9</sup>. Die Wendepunkte zu tieferen Temperaturen hin stellen die Néeltemperaturen  $T_N$  (s. Tab. I) dar, bei denen die dreidimensionale Ordnung eintritt. Die Verbindungen  $\text{ACrF}_4$  mit A = K, Rb, Cs und das ebenfalls untersuchte  $\text{K}_2\text{Cr}_5\text{F}_{17}$  weisen bei tiefsten Temperaturen wieder zunehmende Suszeptibilitäten auf. Ähnliches Verhalten findet man bei vergleichbaren, schwach anisotropen Antiferromagneten, wie z. B. den  $\text{AFeF}_4$ -Verbindungen<sup>1,2</sup>. Daß dieser Effekt bei den Chromverbindun-

Tab. I. Magnetische Daten und Gitterkonstanten ternärer Chrom(III)-fluoride.

	$\text{NaCrF}_4$	$\text{KCrF}_4$	$\text{RbCrF}_4$	$\text{CsCrF}_4$	$\text{TlCrF}_4$	$\text{K}_2\text{Cr}_5\text{F}_{17}$	$\text{Rb}_2\text{NaCrF}_6$
$\mu_{cw}$ [BM]	3,78 <sub>1</sub>	3,78 <sub>0</sub>	3,77 <sub>9</sub>	3,78 <sub>1</sub>	3,78	3,78	3,84
$\Theta$ [°K]	—64	—61	—80	—104	—71	—83	—10
$T_N$ [°K]	8 ?	15	20	40		20	
$T_{\chi_{\max}}$ [°K]	15	25	30	55		45	
$\mu_{\text{eff}}$ [BM]	2,52 (54,2)	2,82 (81,8)	2,87 (110,4)	2,90 (153,5)		2,87 (117,0)	
	1,93 (27,5)	2,62 (62,0)	2,43 (62,6)	2,10 (63,7)		2,27 (56,0)	
( $T$ [°K])	1,69 (20,2)	1,95 (29,5)	1,90 (36,5)	1,33 (26,8)		1,52 (26,1)	
	0,75 (4,2)	0,75 (4,2)	0,66 (4,2)	0,58 (4,2)		0,59 (4,2)	
$a$ [Å]	7,85	18,33 <sup>4</sup>	7,43 <sub>8</sub> <sup>5</sup>	9,65 <sub>5</sub> <sup>3,4</sup>	7,38 <sup>4</sup>	12,56 <sup>4</sup>	8,420 <sup>11</sup>
$b$ [Å]	5,31	hex.	hex.	8,35 <sub>8</sub>	tetr.	7,25	kub.
$c$ [Å]	7,39	7,48	6,44 <sub>2</sub>	3,86 <sub>0</sub>	12,87	7,36	
$\beta$ [°]	101,9						

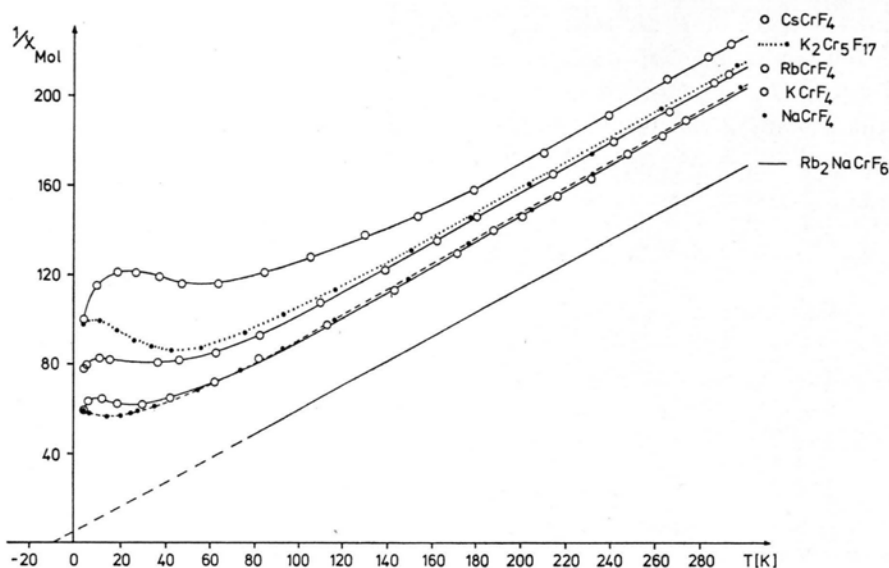


Abb. 1. Temperaturverlauf der reziproken magnetischen Suszeptibilitäten ternärer Chrom(III)-fluoride.

gen weniger ausgeprägt ist, hängt mit dem kleineren Chrom(III)-Spin zusammen<sup>10</sup>.

In Tab. I sind einige (aus den z. T. schwach feldstärkeabhängigen und dann auf  $1/H = 0$  extrapolierten Suszeptibilitäten) nach  $\mu_{\text{eff}} = 2.828 \sqrt{\chi T}$  berechneten Momente im Tieftemperaturbereich angegeben. Zwischen der höchsten dort aufgeführten Temperatur und Zimmertemperatur liegen die Meßpunkte näherungsweise auf Geraden. Dieser „Hochtemperaturverlauf“ wurde zur Ermittlung der ebenfalls tabellierten Curie-Weiss-Parameter in der Gleichung  $\mu_{\text{cw}} = 2.828 \sqrt{\chi(T-\theta)}$  verwendet. Während die Curie-Weiss-Momente  $\mu_{\text{cw}}$  nur wenig unter dem spin-only-Wert von 3.87 BM liegen und praktisch mit dem Moment des Elpasoliths  $\text{Rb}_2\text{NaCrF}_6$ <sup>11</sup> übereinstimmen, der als Beispiel einer wechselwirkungsfreien Verbindung mit angeführt ist, wiederholt sich in den  $\theta$ -Werten ungefähr die Abstufung, die auch die Néeltemperaturen zeigen. Diese Abstufung zeigt, daß die antiferromagnetischen Wechselwirkungen in den Verbindungen  $\text{ACrF}_4$  in der Reihenfolge  $\text{Na} < \text{K} < \text{Rb} < \text{Cs}$  zu-

nehmen. Das widerspricht der Erwartung, da dies die mutmaßliche und z. B. für die Eisenverbindungen  $\text{AF}_2\text{F}_4$ <sup>3</sup> auch nachgewiesene Reihenfolge zunehmender  $\text{M}^{\text{III}}\text{-F}$ -Abstände ist. Daraus ist zu schließen, daß es in umgekehrter Richtung zunehmende  $\text{Cr-F-Cr}$ -Winkelungen sind, die hier den Superaustausch schwächen. Da wir die Natriumverbindung  $\text{NaCrF}_4$  jetzt in Analogie zu dem Oxidfluorid  $\text{NaNbO}_2\text{F}_2$ , dessen Struktur bekannt ist<sup>12</sup>, monoklin indizieren konnten, kann als minimaler Brückenwinkel der von dort übernommene Wert von  $149^\circ$  angesehen werden. Vorausgesetzt, daß bei den übrigen  $\text{ACrF}_4$ -Verbindungen analoge zweidimensionale Verknüpfungsprinzipien wie in der  $\text{NaNbO}_2\text{F}_2$ - bzw. den  $\text{AF}_2\text{F}_4$ -Strukturen vorliegen, sollten dort dann größere, für Superaustausch günstigere Winkel auftreten. Dieser Frage wollen wir durch Röntgen- und Neutronenbeugungsuntersuchungen an Einkristallen nachgehen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für Unterstützung durch Sachmittel.

<sup>1</sup> G. HEGER, R. GELLER und D. BABEL, Sol. State Comm. **9**, 335 [1971].

<sup>2</sup> G. HEGER und H. DACHS, Sol. State Comm. **10**, 1299 [1972].

<sup>3</sup> D. BABEL, F. WALL und G. HEGER, Z. Naturforsch. **29b**, 139 [1974].

<sup>4</sup> A. DE KOZAK, Rev. Chim. Minerale **8**, 301 [1971].

<sup>5</sup> D. BABEL, Z. Naturforsch. **23a**, 1417 [1968].

<sup>6</sup> C. BROSSET, Z. Anorg. Allg. Chem. **235**, 139 [1937].

<sup>7</sup> D. BABEL, F. BINDER und G. PAUSEWANG, Z. Naturforsch. **28b**, 213 [1973].

<sup>8</sup> D. I. BREED, K. GILJAMSE und A. R. MIEDEMA, Physica **45**, 205 [1969].

<sup>9</sup> E. LEGRAND und A. VAN DEN BOSCH, Solid State Comm. **7**, 1191 [1969].

<sup>10</sup> L. J. DE JONG, Phys. Lett. **40A**, 33 [1972].

<sup>11</sup> D. BABEL, R. HAEGELE, G. PAUSEWANG und F. WALL, Mat. Res. Bull. **8**, 1371 [1973].

<sup>12</sup> ST. ANDERSSON und J. GALY, Acta Crystallogr. **B25**, 847 [1969].

Zusatz bei der Korrektur: Nach Einsendung der vorliegenden Arbeit erfuhren wir durch eine Publikation von A. DE KOZAK und M. SAMOUEL (J. Less-Common Metals **40**, 185 [1975]), daß diese Autoren ebenfalls  $\text{NaCrF}_4$  monoklin indizieren konnten. Die Gitterkonstanten stimmen mit unseren Werten befriedigend überein.