Über die Strukturen der CuZrF_6 -Modifikationen – Neutronenbeugungsuntersuchungen an den Kristallpulvern

A Neutron Diffraction Study on the Modifications of CuZrF_6

V. Propach und F. Steffens

Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg

Z. Naturforsch. **33b**, 268–274 (1978); eingegangen am 4. November 1977

Neutron Diffraction Study

The structures of two modifications of CuZrF_6 by means of neutron diffraction on powder samples in the temperature range from 298–560 K are reported. All modifications consist of octahedra, which share corners in three dimensions and which are centered alternately by Cu^{2+} or Zr^{4+} . The high temperature α -modification crystallizes in space group $\text{Fm}\bar{3}$ (No. 202) with $a = 7.939 \text{ \AA}$. There is experimental evidence, that the CuF_6 -octahedra are distorted by a static Jahn-Teller-effect. The space group PI (No. 2) with $Z = 2$ is proposed for the low-temperature γ -modification.

Einleitung

Eine Reihe von $\text{M}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{IV}}\text{F}_6$ -Verbindungen kristallisiert in der trigonalen LiSbF_6 -Struktur [1], einer Ordnungsvariante der VF_3 -Struktur [2], bzw. im kubischen geordneten ReO_3 -Typ. Zwischen diesen beiden Strukturtypen konnten in vielen Fällen im Temperaturbereich von 140–530 K Phasenübergänge beobachtet werden [3]. Im Falle der Jahn-Teller-instabilen Cr^{2+} - und Cu^{2+} -Ionen auf der M^{II} -Lage – $\text{M}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{IV}}\text{F}_6$ mit $\text{M}^{\text{II}} = \text{Cr}^{2+}$, Cu^{2+} , $\text{Me}^{\text{IV}} = \text{Zr}^{4+}$, Hf^{4+} – werden zwei Phasenübergänge beobachtet:

$\alpha\text{-CuZr(Hf)F}_6$	$\beta\text{-CuZr(Hf)F}_6$	$\gamma\text{-CuZr(Hf)F}_6$
kubisch	trigonal	triklin
$\alpha\text{-CrZr(Hf)F}_6$	$\delta\text{-CrZr(Hf)F}_6$	$\gamma\text{-CrZr(Hf)F}_6$
kubisch	tetragonal	triklin

Die tetragonale Modifikation läßt sich als eine Jahn-Teller-Variante der ReO_3 -Überstruktur, die triklinen Phasen als entsprechende Varianten der LiSbF_6 -Struktur deuten [3].

Die Übergangstemperaturen für CuZrF_6 liegen bei 353 K (γ - β) und 383 K (β - α). Da es bisher nicht gelang, für Einkristalluntersuchungen geeignete Kristalle darzustellen, wurde für die Strukturaufklärung auf Pulverdaten zurückgegriffen. Um die Lage des F⁻-Ions genauer festlegen zu können, wurden Neutronenbeugungsdiffraktogramme zwischen Raumtemperatur und 393 K angefertigt.

Darstellung der Substanz und Meßmethoden

Darstellung

Die zur Neutronenbeugung erforderliche große Menge von CuZrF_6 wurde in einem Präparationsgang durch Sintern von CuF_2 und ZrF_4 (5d bei 1075 K) gewonnen. Als Reaktionsgefäß diente ein aus einer zunderfesten Hochnickelchromlegierung gefertigter Autoklav, dessen Reaktionsraum mit Platin ausgelegt wurde. Das Reaktionssystem wurde über eine Platin-Platin-Preßpassung abgedichtet, die in Vorversuchen einem Druck von 150 atü bei 1275 K über drei Wochen standhielt. Die so gewonnene Substanz war hoch kristallin, das Röntgendiffraktogramm frei von Fremdreflexen.

Analyse:

Ber.	F 42,42, %
Gef.	F 41,81 (41,92). %

Röntgenographische Untersuchungen

Die Bestimmung der Phasenübergänge erfolgte mit einer Guinier-Simon-Kamera mit kontinuierlichem Filmvorschub. Die hygroskopische Substanz wurde in ein Markröhrchen aus Glas eingeschmolzen und mittels eines Tieftemperaturvorsatzes im Bereich von 85–575 K und eines Hochtemperaturvorsatzes im Bereich von 373–875 K untersucht. Der Temperaturablesefehler bei Auswertung der Guinier-Aufnahmen liegt bei $\pm 5 \text{ K}$.

Neutronenbeugungsuntersuchung

Die Aufnahme der Neutronenbeugungsdiffraktogramme wurde im Reaktor FR 2 der Gesellschaft für Kernforschung, Karlsruhe, vorgenommen. Zur Aufnahme wurde die Probe in ein Quarzrohr eingeschmolzen und in einen heizbaren Aluminiummantel eingebracht. Die Messung erfolgte gleichzeitig mit vier Zählrohren, die im 2θ -Bereich um jeweils 15° gegeneinander verschoben waren. Die vier Diffraktogramme wurden über Vergleichsreflexe im Über-

Sonderdruckanforderungen an Dr. V. Propach, Fachbereich Chemie der Philipps-Universität, Lahnberge, D-3550 Marburg/Lahn.

lappungsgebiet zu einem Datensatz vereinigt. Es wurden Aufnahmen von Raumtemperatur bis 393 K durchgeführt. Die Wellenlänge lag bei $\lambda = 1,1061$ Å. Zusätzlich wurden die Halbwertsparameter $A = 0,340$, $B = -1,531$ und $C = 2,961$ ermittelt [4].

Ergebnisse und Diskussion

a) Die kubische α -Modifikation

Im Neutronenbeugungsdiffraktogramm des α -CuZrF₆ bei 393 K wurden wie in der Guinierauf-

Tab. I. CuZrF₆ in F23, Pn3, Fm3, F $\bar{4}$ 3m, Fm3m mit anisotropen Temperaturfaktoren.

Atom	in	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}	A*
F23											3 + 8
4 Cu	4a	0	0	0	0,0035(6)	0,0035	0,0035				
4 Zr	4b	0,5	0,5	0,5	0,0034(8)	0,0034	0,0034				
24 F	48h	0,0152(4)	0,0110(5)	0,2495(9)	0,0209(3)	0,0209(3)	0,0165(3)	0,004(1)	0,000(5)	0,000(8)	
$R = 0,014$											
$R_p = 0,069$											
Pn3											3 + 8
4 Cu	4b	0	0	0	0,010(4)	0,010	0,010				
4 Zr	4c	0,5	0,5	0,5	0,000(5)	0,000	0,000				
24 F	24h	0,014(1)	0,007(1)	0,253(2)	0,019(1)	0,024(1)	0,018(1)	0,000(3)	0,014(3)	0,000(3)	
$R = 0,030$											
$R_p = 0,133$											
Fm3											2 + 6
4 Cu	4a	0	0	0	0,0029(6)	0,0029	0,0029				
4 Zr	4b	0,5	0,5	0,5	0,0041(8)	0,0041	0,0041				
24 F	48h	0	0,0186(3)	0,2494(9)	0,0202(4)	0,0202(4)	0,0171(4)	0	0	0,000(3)	
$R = 0,015$											
$R_p = 0,070$											
F$\bar{4}$3m											2 + 6
4 Cu	4a	0	0	0	0,0048(9)	0,0048	0,0048				
4 Zr	4b	0,5	0,5	0,5	0,002(1)	0,002	0,002				
24 F	48h	0,0130(2)	0,0130	0,2493(9)	0,0216(3)	0,0216	0,0162(2)	0,005(1)	0,000(5)	0,000	
$R = 0,013$											
$R_p = 0,069$											
Fm3m											1 + 4
4 Cu	4a	0	0	0	0,0032(7)	0,0032	0,0032				
4 Zr	4b	0,5	0,5	0,5	0,0037(9)	0,0037	0,0037				
24 F	24e	0	0	0,2494(9)	0,0238(9)	0,0238	0,0170(3)	0	0	0	
$R = 0,013$											
$R_p = 0,069$											

* A = Anzahl der Variablen (ohne Skalenfaktor), aufgeteilt in Lageparameter und Temperaturfaktoren.

Tab. II. RMSD-Werte und Abstände für CuZrF₆ in F23, Pn3, Fm3, F $\bar{4}$ 3m, Fm3m.

Raumgruppe	Atom	RMSD (x)	RMSD (y)	RMSD (z)	Cu-F [Å]	Zr-F [Å]	Cu-F-Zr [°]
F23	Cu	0,105	0,105	0,105	1,985(8)	1,994(8)	171,4(3)
	Zr	0,104	0,104	0,104			
	F	0,233	0,282	0,230			
Pn3	Cu	0,18	0,18	0,18	2,012(17)	1,965(17)	172,8(7)
	Zr	0,0	0,0	0,0			
	F	0,32	0,28	0,11			
Fm3	Cu	0,096	0,096	0,096	1,985(8)	1,995(8)	171,5(3)
	Zr	0,114	0,114	0,114			
	F	0,254	0,254	0,234			
F $\bar{4}$ 3m	Cu	0,123	0,123	0,123	1,984(8)	1,996(8)	171,6(3)
	Zr	0,089	0,089	0,089			
	F	0,293	0,228	0,227			
Fm3m	Cu	0,100	0,100	0,100	1,980(4)	1,989(4)	180
	Zr	0,108	0,108	0,108			
	F	0,276	0,276	0,233			

Die Streulängen b betragen: $b(\text{Cu}) = 0,76$, $b(\text{Zr}) = 0,62$ und $b(\text{F}) = 0,55 \cdot 10^{-12} \text{cm}$

nahme die Auswahlregeln für eine Flächenzentrierung gefunden. Es lag also nahe, die geordnete ReO₃-Überstruktur in der Raumgruppe Fm3m (Nr. 225) mit Cu²⁺ in 0, 0, 0, Zr⁴⁺ in 0,5, 0,5, 0,5 und F⁻ auf der 24-zähligen Lage 0, 0, z anzunehmen. Zur quantitativen Berechnung der Intensitäten und zur Verfeinerung der Lageparameter und der Temperaturfaktoren stand das Programm PERNOD zur Verfügung. Dieses Programm erlaubt nicht nur die Angabe des kristallographischen Gütefaktors R mit $R = \sum |F_o^2 - F_c^2| / \sum |F_o^2|$, sondern auch eine Angleichung des experimentellen Reflexprofils an eine Gauß-Verteilung. Explizit wird die Halbwertsbreite HWB der Gauß-Kurven nach $HWB = (A + B \tan \theta + C \tan^2 \theta)^{1/2}$ angeglichen [4]. Aus dieser Rechnung resultiert der Profil-R-Wert R_p. Die durch die Aluminiumummantelung der CuZrF₆-Probe resultierenden Al-Reflexe wurden dem Untergrund zugeschlagen. Übereinstimmend mit der Guinier-Aufnahme wurde die Gitterkonstante *a* aus dem Neutronenbeugungsdiffraktogramm zu *a* = 7,93₉ Å bestimmt. Die kristallographischen Parameter, die anisotropen Temperaturfaktoren β_{ij} und die Wurzeln der mittleren Verschiebungswerte RMSD für CuZrF₆ in Fm3m finden sich in Tabn. I und II. Diesem Vorschlag, mit den F⁻-Ionen auf den Elementarzellenkanten widersprechen folgende Überlegungen:

1. EPR-Messungen zeigen im Temperaturbereich von 353–393 K ein anisotropes Signal, einem statischen Jahn-Teller-Effekt des d⁹-konfigurierten Cu²⁺-Ions auch oberhalb des Phasenübergangs trigonal → kubisch entsprechend [5]. Dieses Signal wandelt sich bei weiter steigender Temperatur langsam in ein isotropes Signal um. Erst bei ca. 460 K ist das EPR-Spektrum charakteristisch für einen dynamischen Jahn-Teller-Effekt, der in Übereinstimmung mit der Raumgruppe Fm3m wäre.

2. Die kubischen Gitterkonstanten der M^{II}Zr(Hf)F₆-Verbindungen lassen sich für größere M^{II}-Ionen (Mn²⁺, Fe²⁺) exakt und für kleinere (Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺) recht genau reproduzieren, wenn man die

Ionenradien nach Shannon und Prewitt [6] mit geringen Korrekturen der F⁻- und Cu²⁺-Radien anwendet [3]. Verbindungen mit kleineren M^{II}-Ionen werden durchweg mit etwas zu großen Gitterkonstanten berechnet, so daß möglicherweise die F⁻-Ionen nicht auf den Elementarzellenkanten liegen. In Übereinstimmung damit ist die Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten *a* der Verbindungen NiHfF₆, CoHfF₆, CuHfF₆ und CuZrF₆ (Abb. 1). Die Ursache für den steilen Anstieg läßt sich zwanglos durch eine Bewegung der F⁻-Ionen in Richtung auf die Elementarzellenkanten sehen. Am Knickpunkt der Kurve erreichen die experimentellen *a*-Werte die der berechneten Gitterkonstanten. Der weitere flache Anstieg ist nur noch temperaturbedingt, wie aus Tab. III folgt. So zeigen Verbindungen, bei denen schon am Phasenumwandlungspunkt T_u lineare M^{II}-F-M^{IV}-Bindungen angenommen werden müssen, die gleiche geringe Steigung.

Abb. 1. Temperaturabhängigkeit von *a*.

Tab. III. Temperaturverhalten der kubischen Gitterkonstanten *a*.

Verbindung	T _u [K]	$\Delta a / \Delta T \cdot 10^{-4}$ [Å/K]	$\Delta a / \Delta T \cdot 10^{-5}$ [Å/K]
CuZrF ₆	383	1,8 (383–458 K)	1,4 (458–560 K)
CuHfF ₆	435	1,2 (435–535 K)	
NiHfF ₆	453	2,8 (453–515 K)	1,3 (515–575 K)
CoHfF ₆	338	3,0 (338–375 K)	2,2 (375–475 K)
MnZrF ₆	143	—	3,3 (143–300 K)
FeZrF ₆	208	—	6,1 (208–330 K)

Abb. 2. Neutronendiagramm von CuZrF_6 in $\text{Pa}3$. Abb. 3. Neutronendiagramm von CuZrF_6 in $\text{Fm}3$.

3. Die anomal großen Temperaturfaktoren und damit auch die RMSD-Werte für das F^- -Ion zeigen ebenfalls an, daß mit 0, 0, z eine zu spezielle Lage für das F^- -Ion gewählt wurde.

Diese drei Gründe haben uns veranlaßt, CuZrF_6 auch in niedriger symmetrischen Raumgruppen aufzustellen.

H. Strunz *et al.* haben für $\text{M}^{\text{II}}\text{Sn}(\text{OH})_6$ -Verbindungen die Raumgruppe $\text{Pn}3$ (Nr. 201) und G. Teufer für NaSbF_6 $\text{Pa}3$ (Nr. 205) vorgeschlagen [7, 8]. Die quantitative Rechnung in diesen beiden Raumgruppen mit F^- auf 24-zähligen Lagen x, y, z zeigt aber, daß dieser Vorschlag für CuZrF_6 nicht korrekt ist. Reflexe, die den Auswahlregeln für die

Flächenzentrierung nicht gehorchen, werden mit zu starker Intensität berechnet (Tab. I, Abb. 2).

Einen weiteren Strukturvorschlag stellt die statistische Besetzung einer 48-zähligen Lage durch F⁻ in einer flächenzentrierten Raumgruppe dar. Auf diese Weise sind – unter Beibehaltung der Flächenzentrierung – seitlich von den Elementarzellenkanten liegende F⁻-Lagen möglich. Hierfür kommen in Frage: F23 (Nr. 196) mit 48 h x, y, z ; Fm3 (Nr. 202) mit 48 h $0, y, z$ und $\bar{F}43m$ mit 48 h x, x, z . Die Resultate der Rechnung in diesen drei Raumgruppen finden sich in Tab. I, das Neutronenbeugungsdiffraktogramm für Fm3 zeigt Abb. 3. Gütefaktoren und Atomabstände zeigen keine signifikanten Unterschiede (Tab. II). Die Abstände entsprechen der Summe der Ionenradien mit $r(\text{Cu}^{2+}) = 0,71 \text{ \AA}$, $r(\text{Zr}^{4+}) = 0,72 \text{ \AA}$ und $r(\text{F}^-) = 1,275 \text{ \AA}$ [3, 6]. Auch in den Raumgruppen F23, Fm3 und $\bar{F}43m$ werden die β_{11} -Werte nicht merklich kleiner als in Fm3m. Wir nehmen an, daß das F⁻-Ion erst ab 460 K auf den Elementarzellenkanten liegt (Abb. 1, Tab. III). Die halbe Gitterkonstante beträgt bei 460 K $a/2 = 3,976 \text{ \AA}$ (Summe der Ionenradien = 3,980 Å), so daß lineare Cu–F–Zr-Bindungen angenommen werden können. Offenbar ist der Übergang nach Fm3m erfolgt. Ob die großen Temperaturellipsoide (393 K) durch einen statischen Jahn-Teller-Effekt verursacht werden, soll an einer Verbindung mit einem Jahn-Teller-stabilen Ion überprüft werden. Eine Messung an NiZrF₆ im trigonalen und kubischen Bereich ist in Vorbereitung.

Die erhaltenen strukturellen und spektroskopischen Resultate sprechen nach allem nicht nur für eine Position der F⁻-Ionen seitlich der Elementarzellenkanten bei 393 K, sondern auch für eine nicht exakt fixierte Lage der F⁻-Ionen als Folge einer statischen Jahn-Teller-Verzerrung der CuF₆-Oktaeder mit einer statistischen Verteilung der langen Achsen.

Die Gütefaktoren der Anpassung in F23, Fm3 und $\bar{F}43m$, ebenso die anisotropen Temperaturfaktoren erlauben keine Entscheidung für eine der drei Raumgruppen.

Bei einem Phasenübergang zweiter Ordnung muß aus Symmetriegründen eine Obergruppen-Untergruppen-Beziehung zwischen den Raumgruppen der beiden ineinander übergehenden Phasen bestehen [9]. Zwar erlaubte die Auswertung der Guinier-Aufnahme des CuZrF₆ die Bestimmung der Ordnung des Phasenübergangs kubisch → trigonal nicht zwei-

felsfrei, doch schließt der schleppende Verlauf (EPR), verbunden mit einem vergleichsweise schwachen Sprung des Elementarzellenvolumens bei T_u einen reinen Übergang erster Ordnung aus [3]. Da die trigonale Modifikation des CuZrF₆ in der Raumgruppe $R\bar{3}$ kristallisiert, kommt als kubische Obergruppe nur Fm3 in Betracht.

b) Die trigonale β -Modifikation

Die trigonale β -Phase des CuZrF₆ mit dem Existenzbereich $353 \text{ K} < T < 383 \text{ K}$ ließ sich in den Neutronenbeugungsdiffraktogrammen nicht fassen. Aus Röntgendiffraktogrammen und Guinier-Aufnahmen, die gegenüber der LiSbF₆-Struktur in $R\bar{3}$ (Nr. 148) mit $Z = 1$ keine Überstrukturreflexe zeigten, konnten die Gitterkonstanten ermittelt werden [3]. In der rhomboedrischen Aufstellung erhielten wir: $a = 5,626 \text{ \AA}$ und $\alpha = 58,9^\circ$. Legt man die Cu–F- bzw. Zr–F-Abstände der α -Modifikation zugrunde, so erhält man die Lageparameter der Tab. IV.

Tab. IV. CuZrF₆ in $R\bar{3}$ (rhomboedrische Aufstellung).

Atom	in	x	y	z
1 Cu	1a	0	0	0
1 Zr	1b	0,5	0,5	0,5
6 F	6f	0,3027	—0,2493	0,1961

Der Winkel Cu–F–Zr beträgt $165,0^\circ$.

c) Die triklinen γ -Modifikation

Zur Deutung der Struktur der Tieftemperatur- γ -Modifikation wurde vorgeschlagen, daß sich der trigonalen Verzerrung der Elementarzelle des LiSbF₆-Typs eine Jahn-Teller-induzierte tetragonale Symmetriekomponente überlagert [3]. Diese Annahme führt zu einer triklinen Zelle. Wie die Auswertung des Neutronenbeugungsdiffraktogramms ergibt, haben sich die Achsen und Winkel der rhomboedrischen Zelle dabei nur leicht verändert (Tab. VI). Rechnet man die triklinen Gitterkonstanten auf eine pseudotetragonale Zelle um, so erhält man ein c/a -Verhältnis von 0,982 in Übereinstimmung mit den Angaben in [3]. Die EPR-Spektren bei Raumtemperatur zeigen, wie schon in der α -Modifikation, Signale, die auf geweitete CuF₆-Oktaeder, möglicherweise mit orthorhombischer Komponente, zurückgehen. Dies EPR-Resultat zusammen mit dem Pseudo- c/a -Verhältnis < 1 läßt eine antiferrodistortive Ordnung der CuF₆-Oktaeder vermuten [5]. Diese Ordnung ist in einer triklinen Zelle

Abb. 4. Neutronendiagramm von CuZrF₆ in P $\bar{1}$ (Z = 2).

mit Z = 1 nicht realisierbar, deshalb erschien die Wahl einer Zelle mit Z = 2 sinnvoll:

$a_2 = b_1 - c_1$ Hierin sind:

$b_2 = b_1 - a_1$ a_1, b_1, c_1 Basisvektoren in P $\bar{1}$ mit Z = 1

$c_2 = a_1 + c_1$ a_2, b_2, c_2 Basisvektoren in P $\bar{1}$ mit Z = 2

Tab. V zeigt die Besetzung der Lagen in P $\bar{1}$ (Nr. 2) mit Z = 2 für CuZrF₆. In dieser Aufstellung wurde eine Verfeinerung der Pulverdaten vorgenommen. Die Startparameter für die Lagen der F-Ionen wurde aus den trigonalen Lageparametern (Tab. IV) errechnet. Der kristallographische R-Wert konnte bis $R = 0,037$, der Profil-R-Wert bis $R_p = 0,110$ verfeinert werden (Abb. 4). Offensichtlich ist eine Profilverfeinerung wegen der großen Anzahl von

Tab. V. CuZrF₆ in P $\bar{1}$ mit Z = 2.

Atom	in	x	y	z
Cu(1)	1a	0	0	0
Cu(2)	1h	0,5	0,5	0,5
Zr	2i	0,25	0,25	0,75
F(1)–F(6)	2i	x	y	z

nicht aufgelösten Reflexen problematisch. Außerdem war die Errechnung eines Datensatzes aus den vier Zählrohrmessungen schwierig, da im Überlappungsgebiet breite, nicht gut aufgelöste Reflexe lagen. Schließlich ist fraglich, ob bei der Vielzahl der Lageparameter und isotropen Temperaturfak-

Tab. VI. CuZrF₆ in Fm $\bar{3}$, R $\bar{3}$ und P $\bar{1}$ (jeweils mit Z = 1).

Raumgruppe	Fm $\bar{3}$			R $\bar{3}$			P $\bar{1}$		
a, b, c [Å]	5,613			5,626			5,57	5,60	5,64
α, β, γ [°]	60			58,9			58,7	58,5	59,4
V [Å ³]	125,1			122,8			121,4		
Cu	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Zr	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
F (1, 2)	0,231	—0,231	0,268	0,303	—0,249	0,196	0,31	—0,25	0,21
							0,28	—0,22	0,21
F (3, 4)	0,268	0,231	—0,231	0,196	0,303	—0,249	0,17	0,30	—0,25
							0,19	0,32	—0,27
F (5, 6)	—0,231	0,268	0,231	—0,249	0,196	0,303	—0,36	0,26	0,30
							—0,33	0,21	0,33

toren nicht die Grenze für eine Strukturaufklärung aus Pulverdaten erreicht ist.

Zum Vergleich der drei Modifikationen wurden in Tab. VI alle Gitterkonstanten und Lageparameter auf die triklinen Zelle mit $Z=1$ umgerechnet. Die Lageparameter der triklinen Zelle mit $Z=2$ ließen sich mit der Matrix

$$\begin{pmatrix} 0 & \bar{1} & 1 \\ 1 & 1 & 0 \\ \bar{1} & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

in die der Zelle mit $Z=1$ transformieren. Die aus den eben genannten Gründen nicht sehr zuverlässigen Lageparameter wurden explizit angegeben, um die relativ kleinen Änderungen bei der Symmetriereduktion kubisch-trigonal-triklin aufzuzeigen. Es wurde aber darauf verzichtet, Abstände und Winkel für diese Phase auszurechnen.

Die Angabe von sechs verschiedenen F⁻-Lagen ist die Folge der Wahl der für einen Vergleich besser geeigneten Zelle mit $Z=1$. Abb. 5 zeigt die Gruppenbeziehungen zwischen den Raumgruppen der Modifikationen des CuZrF₆. Der Übergang von Fm3m nach Fm3 bei 460 K, der – wie wir meinen – mit dem Abrücken der F⁻-Ionen von den Elementarzellenkanten verknüpft ist, ist translationsgleich vom Index 2. Es folgt ein translationsgleicher Übergang vom Index 4 in die Raumgruppe des LiSbF₆-Typs, dem sich die Symmetriereduktion zur triklinen

Abb. 5. Gruppenbeziehung in CuZrF₆.

Raumgruppe P1 anschließt. Dieser letzte Schritt wird in einen translationsgleichen Übergang vom Index 3 und einen äquivalenten vom Index 2 aufgeteilt, um die Symmetriebeziehungen mit maximalen Untergruppen beschreiben zu können [10]. Wie schon früher bemerkt, setzen diese Symmetrieübergänge Phasenübergänge 2. Ordnung voraus. Weder die Guinier-Aufnahmen noch die EPR-Spektren in der Nähe der Übergangstemperaturen widersprechen dieser Annahme.

Herrn Prof. Dr. D. Reinen danken wir herzlich für zahlreiche Anregungen und Diskussionen zu dieser Arbeit. Herrn Dr. S. Klein haben wir sehr für die Aufnahme der Neutronenbeugungsdiffraktogramme zu danken.

- [1] J. H. Burns, Acta Crystallogr. **15**, 1098 (1962).
- [2] M. A. Hepworth, K. H. Jack, R. D. Peacock u. G. J. Westland, Acta Crystallogr. **10**, 63 (1957).
- [3] D. Reinen u. F. Steffens, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- [4] S. Klein u. H. Weitzel, J. Appl. Crystallogr. **8**, 54 (1975).
- [5] F. Steffens u. D. Reinen, in Vorbereitung.
- [6] R. D. Shannon u. C. T. Prewitt, Acta Crystallogr. **25**, 925 (1969).
- [7] H. Strunz u. B. Contag, Acta Crystallogr. **13**, 601 (1960).
- [8] G. Teufer, Acta Crystallogr. **9**, 539 (1956).
- [9] L. D. Landau u. E. M. Lifschitz, Statistical Physics, Pergamon Press, London 1958.
- [10] H. Bärninghausen, W. E. Klein u. H. Wondratschek, Symmetrie-Beziehungen zwischen verwandten Kristallstrukturen; Kurs vom 26. 9. 1977 (Karlsruhe).