

## II. Teil von W. Klemm

Es wird das kristallchemische Verhalten von Barium-manganat(V) besprochen. Dargestellt werden konnten sowohl ein tert. Manganat(V) als auch die entspr. Hydroxyl-Struktur. Durch Vergleiche mit verwandten Verbindungen konnten die Ionenradien von  $V^{5+}$ ,  $Cr^{5+}$  und  $Mn^{5+}$  abgeschätzt werden. Die Manganate(V) sind vollständig mischbar mit den entspr. Phosphaten, Vanadaten und Chromaten(V). — Durch Umsetzung von Kaliumoxyd mit Schwermetalloxyden konnten  $KCuO_2$ ,  $K_2NiO_3$ ,  $K_3FeO_4$  als neue Verbindungen dargestellt und die Existenz von  $KCoO_3$  wahrscheinlich gemacht werden. — Einwirkung von Fluor auf Gemische von Alkalialzen mit entspr. Schwermetallsalzen ergab eine große Reihe von neuen Fluor-Komplexverbindungen, bei denen z. T. sonst seltene Oxydationsstufen auftreten. Von den erhaltenen Verbindungen wurden das chemische Verhalten, die magnetischen Eigenschaften und die Kristallstruktur untersucht.

### 1.) Bariummanganat(V)<sup>1)</sup>

Die Bearbeitung der Bariummanganate(V) geht auf eine Anregung von Prof. Schmahl, damals Marburg, zurück, der beim thermischen Abbau Anzeichen für die Existenz einer thermisch sehr stabilen Verbindung der Zusammensetzung  $Ba_4Mn_2V_2O_9$  gefunden hatte<sup>2)</sup> und uns veranlaßte, das magnetische Verhalten dieser Verbindung zu untersuchen. Wir haben als Vorbereitung für diese Untersuchung zunächst das von Lux<sup>3)</sup> dargestellte Natriummanganat(V) · 10  $H_2O$  magnetisch untersucht und festgestellt, daß es tatsächlich den Magnetismus zeigt, der für fünfwertiges Mangan zu erwarten ist. Über diese Ergebnisse ist in dieser Zeitschrift schon berichtet worden<sup>4)</sup>. Für die nähere Charakterisierung der Ba-Manganate(V) schien es uns notwendig, die auftretenden Phasen röntgenographisch zu untersuchen. Wir stellten dabei fest, daß sich sowohl eine dem Bariumphosphat entsprechende Phase als auch dem Apatit  $Ba_5(PO_4)_3OH$  analoge Mn(V)-Verbindung herstellen lassen. Man braucht dazu nur Bariumperoxyd und ein beliebiges Manganoxyd im geeigneten Verhältnis in sehr fein gepulverter und gut gemischter Form auf etwa 800–1000 °C zu erhitzen und bis zu 20 h bei dieser Temperatur zu tempern. Führte man das im trockenen Sauerstoff-Strom aus, so erhielt man das tertiäre Phosphat. Verwendete man feuchten Sauerstoff, so bildete sich die Apatit-Struktur. Beide Formen lassen sich leicht durch Erhitzen im feuchten bzw. trockenen Sauerstoff ineinander umwandeln<sup>5)</sup>.

Ähnlich ließ sich die Hydroxylapatit-Struktur des Strontiummanganats(V) darstellen, während ein tertiäres Strontiummanganat auf diese Weise nicht erhalten werden konnte.

In diesem Stadium unserer Arbeiten erfuhren wir von Prof. Scholder, daß auch er sich mit ähnlichen Untersuchungen beschäftigte und ebenfalls bereits Bariummanganat(V) dargestellt hatte, wovon im ersten Teil dieser Zusammenfassung berichtet wird. Es ist daraufhin zwischen Prof. Scholder und uns eine enge Zusammenarbeit geplant worden; wir haben uns gegenseitig von unseren Fortschritten unterrichtet und die Arbeiten nach Möglichkeit so gesteuert, daß Überschneidungen vermieden wurden.

Dieser Absprache entsprechend haben wir uns eingehender mit den kristallchemischen Eigenschaften der Bariummanganate(V) und des Strontiummanganats(V) beschäftigt. Da beide, wie die röntgenographische Untersuchung zeigt, das gleiche Gitter besitzen wie die entsprechenden Phosphate, wurde die Mischkristallbildung mit den Phosphaten, Arsenaten, Vanadaten und den inzwischen von Prof. Scholder hergestellten Chromaten(V) untersucht. Zum Teil mußten die erforderlichen Verbindungen dazu erstmalig hergestellt und röntgenographisch untersucht

werden. Nur beim Bariumarsenat mit Hydroxylapatit-Struktur gelang es uns nicht, ein von tertiärem Arsenat vollkommen freies Produkt zu bekommen. Von den übrigen Verbindungen konnten, wie die Tabellen 1 und 2 zeigen, die Kristallstrukturen festgestellt werden<sup>6, 7)</sup>.

Substanz	hexagonal			rhomboederisch		$V_{\text{mol}} \text{ cm}^3$
	$a_{\text{kX}}$	$c_{\text{kX}}$	$c/a$	$a_{\text{kX}}$	$a$	
$Ba_5(PO_4)_3$ . .	5,59	20,96	3,75	7,70	42° 35'	114,5
$Ba_5(AsO_4)_3$ . .	5,76	21,15	3,67	7,80	43° 21'	122,8
$Ba_5(VO_4)_3$ . .	5,77	21,24	3,68	7,82	43° 16'	123,6
$Ba_5(CrO_4)_3$ . .	5,73	21,32	3,72	7,84	42° 52'	122,4
$Ba_5(MnO_4)_3$ . .	5,70	21,40	3,76	7,86	42° 30'	121,6

Tabelle 1  
Gitterkonstanten, tertiäre Salze

Substanz	hexagonal			$V_{\text{mol}} \text{ cm}^3$
	$a_{\text{kX}}$	$c_{\text{kX}}$	$c/a$	
$Ba_5(PO_4)_3OH$ . .	10,19	7,59	0,745	413,3
$Ba_5(VO_4)_3OH$ . .	10,44	7,95	0,761	454,0
$Ba_5(CrO_4)_3OH$ . .	10,44	7,84	0,751	448,9
$Ba_5(MnO_4)_3OH$ . .	10,44	7,74	0,741	442,3
$Sr_5(MnO_4)_3OH$ . .	9,94	7,42	0,747	384,6

Tabelle 2  
Gitterkonstanten von Verbindungen mit Apatit-Struktur

Die erhaltenen Datengestatten zunächst eine Abschätzung der Ionenradien von  $V^{5+}$ ,  $Cr^{5+}$  und  $Mn^{5+}$ . Wie Tabelle 1 zeigt, entsprechen die Gitterkonstanten des Vanadats, Chromats und Manganats etwa denen des Arsenats. Es lassen sich die Ionenradien von  $V^{5+}$  zu 0,48 Å,  $Cr^{5+}$  zu 0,46 Å und  $Mn^{5+}$  zu 0,45 Å abschätzen, was, wie Bild 1 zeigt, gut mit den sonst bekannten Radien der Übergangselemente zusammenpaßt.

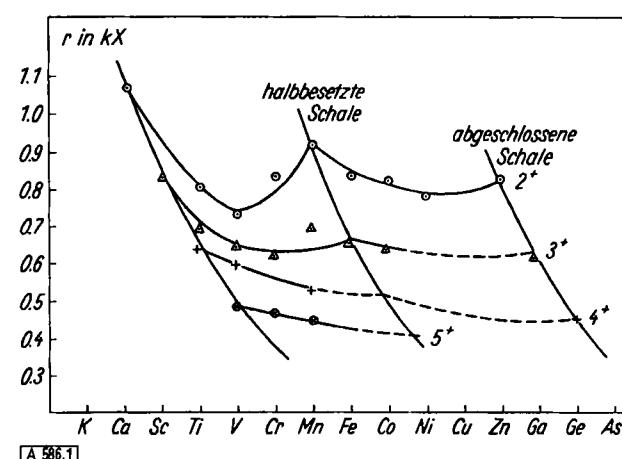


Bild 1  
Ionenradien der Übergangselemente

<sup>1)</sup> Einzelheiten vgl. Dissertation. J. Krause, Münster 1954.

<sup>2)</sup> W. Eckert, Dissertation. Marburg 1950.

<sup>3)</sup> H. Lux, Z. Naturforsch. 7, 281 [1946].

<sup>4)</sup> W. Klemm, diese Ztschr. 63, 396 [1951].

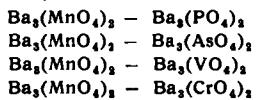
<sup>5)</sup> Proceedings Internat. Symposium on the Reactivity of Solids. (Göteborg, 1952 Bd. I S. 173).

<sup>6)</sup> Struktur des  $Ba_5(PO_4)_3$  s. W. H. Zachariasen, Acta Crystallogr. 7, 263 [1948].

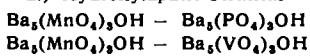
<sup>7)</sup> Gitterkonstanten des  $Ba_5(PO_4)_3OH$  s. R. Klement u. P. Dihm, Z. anorg. allg. Chem. 240, 31 [1938].

Die Mischkristallbildung folgender Systeme wurde untersucht:

1.) Tertiäre Struktur



2.) Hydroxylapatit-Struktur



In allen Fällen fand sich vollständige Mischbarkeit, wobei meist eine gewisse Kontraktion gegenüber der Vegardschen Geraden stattfindet, die sich z. T. auf die a-Achse, z. T. auf die c-Achse bezieht. Einzelheiten über die Ergebnisse werden in der ausführlichen Mitteilung in der „Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie“ angegeben werden. Diese Ergebnisse sind ein starker Hinweis darauf, daß wirklich fünfwertiges Mangan, nicht ein Nebeneinander verschiedener Wertigkeitsstufen vorliegt. Damit im Einklang ist auch das magnetische Verhalten.

Auffällig ist, daß bei dem System Phosphat/Manganat in der Nähe von 50 Atomprozent die Kurve der Gitterkonstanten deutlich nach oben abweicht; es sieht so aus, als ob bei dieser Zusammensetzung sich eine geordnete Mischkristallphase ausbildet, für das auch das Auftreten einiger neuer Linien spricht. Eine nähere Untersuchung ist jedoch noch erforderlich.

Ferner wurden die Reflexionsspektren des Manganats(V) und einzelner Mischkristalle untersucht. Um hier reproduzierbare Ergebnisse zu bekommen, war es erforderlich, die Mischkristalle im Bezug auf die Temperzeit und Korngröße in definierter Weise vorzubehandeln. Die Reflexionskurven der tertiären und der Apatit-Struktur sind einander zwar ähnlich, zeigen aber charakteristische Verschiebungen in der Lage des auftretenden Reflexionsmaximums, was sich schon äußerlich darin kennzeichnet, daß das Manganat (V) mit Hydroxylapatit-Struktur blaustrichig, das tertiäre dagegen rein grün ist. Durch die Mischkristallbildung wird das Maximum bei beiden Strukturen in charakteristischer Weise verschoben und nähert sich schließlich dem des wasser-haltigen Natriummanganats(V). Über Einzelheiten dieser Messungen, die vielleicht für die Pigment-Chemie von Interesse sein können, kann jedoch hier nicht berichtet werden.

## 2.) Kalium-oxometallate<sup>8)</sup>

Während Scholder und Mitarbeiter zur Darstellung von Oxometallaten mit großem Vorteil Erdalkali-Verbindungen benutzt haben, haben wir entsprechende Kalium-Verbindungen dargestellt. Es war allerdings von vornherein zu erwarten, daß bei der Stabilisierung bisher wenig bekannter Oxydationsstufen in Oxo-Komplexverbindungen des Kaliums nicht immer die gleichen Verbindungstypen zu erhalten sein würden, wie bei den Erdalkali-Verbindungen.

Das Verfahren, das bei unseren Versuchen angewendet werden mußte, war etwas umständlich, da einmal die Alkalimetallocyde und auch die daraus zu erhaltenden Oxometallate außerordentlich empfindlich gegen Feuchtigkeit und Kohlendioxyd sind, und da zum anderen die thermische Beständigkeit z. T. wesentlich geringer ist als die der Erdalkali-Verbindungen.

Wir sind zur Darstellung geeigneter Verbindungen so vorgegangen, daß wir uns durch vorsichtiges Erwärmen von Alkalimetallen mit einem  $\text{O}_2/\text{N}_2$ -Gemisch, dessen Zusammensetzung während der Operation von sehr geringen  $\text{O}_2$ -Gehalten allmählich bis zu 100 % gesteigert wurde, ein feinpulvriges Kaliumoxyd herstellten; dieses war natürlich nicht homogen zusammengesetzt, es konnte aber durch sorgfältiges Pulvern in einer Vakuumkugelmühle homogenisiert werden. Seine Zusammensetzung entsprach etwa der Formel  $\text{KO}_{0.7}$ . Es wurde mit den Oxyden von Kupfer, Nickel, Kobalt und Eisen in bestimmten Mischungsverhältnissen versetzt und erneut durch Pulvern in der gleichen Apparatur sorgfältig gemischt. Dieses Gemisch wurde jetzt auf bestimmte Temperaturen mehrere Stunden in  $\text{O}_2$ -Atmosphäre erhitzt und die entstandenen Reaktionsprodukte nach dem Aussehen, den Gewichtsänderungen, dem Oxydationswert (in sauren Lösungen entwickelter Sauerstoff

<sup>8)</sup> Einzelheiten vgl. Dissertation. K. Wahl, Münster 1954.

bzw. aus KJ frei gemachtes Jod), den Röntgendiagrammen und dem magnetischen Verhalten beurteilt. Vorversuche zeigten, daß das von uns benutzte unvollkommen oxydierte Kaliumoxyd wesentlich reaktionsfreudiger war, als wenn man von vorneherein vom durchoxydierten  $\text{KO}_2$  ausging. Offenbar wird mit dem bei höheren Temperaturen einsetzenden Übergang der niederen Oxyde in höhere eine Auflockerung des Gitters bewirkt, wodurch die Reaktion besonders leicht eintritt (Hedwall-Effekt!).

Die Einzelheiten unserer Versuche sind bereits an früherer Stelle beschrieben worden<sup>9)</sup>. Dort ist auch berichtet worden, daß sich unter den geschilderten Bedingungen mit Kupferoxyd eine stahlblaue Verbindung  $\text{KCu}^{\text{III}}\text{O}_3$  bildet, die praktisch unmagnetisch ist und sich durch ein charakteristisches Röntgendiagramm auszeichnet. Beim Nickel erhielt man eine Verbindung der Zusammensetzung  $\text{K}_2\text{Ni}^{\text{IV}}\text{O}_3$ , die schwarz aussieht, ein neues Röntgendiagramm zeigt und paramagnetisch ist. Das Auftreten einer Verbindung des vierwertigen Nickels ist in keiner Weise auffällig, da man auch mit Erdalkaliverbindungen Oxo-Komplexe des vierwertigen Nickels darstellen kann<sup>10)</sup>.

Sehr viel Mühe haben wir auf die Aufklärung der Verhältnisse beim Kobalt verwendet. Diese sind zwar noch nicht zu einem ganz endgültigen Ergebnis gekommen; immerhin können wir folgendes in Kürze berichten: Brauchbare Ergebnisse erhält man nur bei dem Mischungsverhältnis von 1 Kalium : 1 Kobalt; Ansätze mit einem höheren Gehalt an Kaliumoxyd zeigen schon Schmelzerscheinungen (Eutektikum?) bei niedrigen Temperaturen, so daß die weitere Einwirkung von Sauerstoff unterbleibt.

Erhitzt man Präparate des Mischungsverhältnisses 1 : 1 unter äußerst sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit in Sauerstoff-Atmosphäre bei etwa 300 °C 24 h, so erhält man reproduzierbare Präparate der Bruttozusammensetzung  $\text{KCoO}_{2.8-2.9}$ . Auch die Sauerstoff-Entwicklung bzw. Jod-Ausscheidung entspricht diesem Oxydationsgrad. Da vierwertigem Kobalt die Zusammensetzung  $\text{KCoO}_{3.5}$  entsprechen würde, fünfwertigem die Formel  $\text{KCoO}_3$ , dürften diese Präparate schon einen erheblichen Anteil an fünfwertigem Kobalt enthalten haben, denn es ist bei allen Versuchen bisher kein Anzeichen dafür aufgetreten, das auf die natürlich ebenfalls mögliche Existenz von  $\text{O}_2^{2-}$ -Gruppen schließen ließe.

Um Präparate der genauen Zusammensetzung  $\text{KCoO}_3$  zu erhalten, haben wir dann Versuche in einem Autoklaven zwischen 300 °C und 400 °C und unter 50 atm Sauerstoff-Druck durchgeführt. Den hierfür erforderlichen Autoklaven fertigten uns die Farbenfabriken Bayer in entgegengesetzter Weise an. Bei diesen Druckversuchen waren nun allerdings die Schwierigkeiten bei der Einführung der Präparate und der einwandfreien Trocknung des Sauerstoffs gegenüber den Versuchen unter normalem Druck wesentlich größer und wir erhielten auch eine ganze Reihe von Fehlern, bei denen die Sauerstoff-Gehalte sogar geringer waren als bei den Versuchen ohne Druck, weil offenbar durch Feuchtigkeitsspuren Zersetzung eingetreten war. Jedoch gelang es in einem Fall, ein Präparat, das schon bei Atmosphärendruck bis zur Zusammensetzung  $\text{KCoO}_{2.88}$  aufoxydiert war, durch Erhitzen im Autoklaven bei 300 °C und 50 atm praktisch bis zur Zusammensetzung  $\text{KCoO}_3$  zu bringen. Dieses Produkt zeigte dasselbe Röntgendiagramm, wie wir es schon bei Präparaten mit geringerem Sauerstoff-Gehalt erhalten hatten.

Obwohl diese Versuche selbstverständlich fortgesetzt werden müssen, halten wir es nach den bisherigen Ergebnissen zum mindesten für wahrscheinlich, daß es gelingen

<sup>9)</sup> K. Wahl u. W. Klemm, Z. anorg. allg. Chem. 270, 69 [1952].  
<sup>10)</sup> L. A. Wooten u. J. J. Lander, J. Amer. chem. Soc. 73, 3452 [1951].

wird, auf diese Weise Verbindungen des fünfwertigen Kobalts herzustellen, was bisher auf andere Weise noch nicht möglich war.

Im Gegensatz zu diesen etwas verwickelten Verhältnissen beim Kobalt lagen die Verhältnisse beim Eisen relativ einfach. Es zeigte sich hier der auch von Prof. Scholder bei seinen Versuchen immer wieder beobachtete Einfluß des Verhältnisses Alkalioxyd zu Schwermetalloxyd in sehr charakteristischer Weise. Ging man nämlich von dem Verhältnis 1 K : 1 Fe aus, so erhielt man bei 450 °C die bereits bekannte grüne Verbindung  $KFeO_3$ <sup>11)</sup> mit dreiwertigem Eisen. Bei dem Verhältnis 2 K : 1 Fe erhielt man bei 150 °C in nahezu 100proz. Umsetzung die ebenfalls schon lange bekannte Verbindung  $K_2FeO_4$  mit sechswertigem Eisen.

Etwas Neues ergab sich dagegen, als man das Verhältnis 3 K : 1 Fe umsetzte. Hier bildet sich bei 450 °C in nahezu 100proz. Umsetzung — kleine Beimengungen des grünen  $KFeO_3$  lassen sich allerdings nicht vermeiden — eine schwarze Verbindung der Zusammensetzung  $K_3FeO_4$ . Diese Verbindung war als neue Substanz nicht nur durch ihr Röntgendiagramm charakterisiert, sie zeigte auch ein charakteristisches magnetisches Verhalten, indem sie nahezu den Magnetismus besitzt, der für fünfwertiges Eisen zu erwarten ist (gefunden 3,6–3,7 Magnetonen, berechnet 3,87). In wässriger Lösung disproportioniert  $K_3FeO_4$  in  $Fe^{VI}O_4^{2-}$  und  $Fe(OH)_3$ ; die erhaltenen Mengen an sechs- und dreiwertigem Eisen entsprechen den formelmäßig für fünfwertiges Eisen zu erwartenden. Es dürfte kaum ein Zweifel sein, daß mit dieser Verbindung der erste Repräsentant von Verbindungen des fünfwertigen Eisens erhalten werden konnte.

Das Verhältnis 4 K : 1 Fe zeigte wiederum Schmelzerscheinungen bei niederen Temperaturen, so daß eine Untersuchung nicht möglich war.

Die vorliegenden präparativen Ergebnisse ergeben somit starke Hinweise auf die Existenz von fünfwertigem Kobalt und fünfwertigem Eisen und haben damit Lücken, die hier noch bestanden, ausgefüllt. Tabelle 3 zeigt an einigen charakteristischen Verbindungen wasserfreier Oxokomplexe der Oxydationsstufen 3+ bis 7+, daß nunmehr Beispiele für alle Oxydationsstufen bekannt sind, die man aus systematischen Gründen erwarten sollte.

Von den Eigenschaften der neuen Verbindungen ist ihre Empfindlichkeit gegen Feuchtigkeit schon erwähnt. Über die Gitterstrukturen kann noch nichts ausgesagt werden, da wir bisher nur pulverförmige Produkte erhalten haben.

Beim magnetischen Verhalten sind zwei Grenzfälle zu unterscheiden. Der eine liegt bei  $KCu^{III}O_2$  vor, das ebenso wie die von Scholder und Voelkow<sup>12)</sup> auf nassem Wege erhaltene Verbindung  $Ba(Cu^{III}O_4)_2 \cdot H_2O$  unmagnetisch ist. Hier dürften Durchdringungskomplexe vorliegen. Der andere Grenzfall ist beim  $K_2Fe^{VI}O_4$  realisiert, bei dem nach unveröffentlichten Untersuchungen von C. Bredel nunmehr sichergestellt ist, daß ein Moment von 2,88 Magnetonen vorliegt, wie es einem  $Fe^{6+}$ -Ion entsprechen würde<sup>13)</sup>. Auch das

<sup>11)</sup> Vgl. *Gmelin*, Eisenband B, S. 913.

<sup>12)</sup> R. Scholder u. U. Voelkow, Z. anorg. allg. Chem. 266, 256 [1951].  
<sup>13)</sup> Vgl. auch H. J. Hrostowski u. A. B. Scott, J. Chem. Physics 18, 105 [1950].

magnetische Verhalten von  $K_3FeVO_4$  kommt dem für  $Fe^{6+}$  zu erwartenden Wert zum mindesten sehr nahe. Bei den Oxo-Komplexen des vierwertigen Nickels und des fünfwertigen Kobalts dagegen finden sich Zwischenzustände, deren theoretische Deutung ohne weiteres noch nicht möglich ist.

### 3.) Fluoro-Komplexe<sup>14–17)</sup>

Ebenso wie man bei den Oxo-Verbindungen Oxydationsstufen, die in binären Verbindungen nicht oder nur in sehr unbeständigen Substanzen auftreten, durch Komplexbildung stabilisieren kann, sollte dies auch bei Fluoriden möglich sein. Allerdings dürften hier so hohe Wertigkeitsstufen wie bei den Oxo-Verbindungen nicht erreichbar sein, da das Fluor nur einfach negativ geladen ist und im Komplex ja mindestens ein Fluor mehr vorhanden sein muß, als der Ladung des Zentralteilchens entspricht. Bei der Koordinationszahl 6, mit der man nach allen bisherigen Erfahrungen in der Reihe der Übergangselemente Scandium bis Kupfer zu rechnen hat, dürften also Ladungen höher als 5+ auf diese Weise nicht zu erreichen sein. Bei den schwereren Übergangselementen, bei denen auch die Koordinationszahl 8 oder noch höhere in Frage kommen, ist die Stabilisierung höherer Wertigkeitsstufen grundsätzlich möglich. Außerdem ist damit zu rechnen — und die Erfahrungen haben das bestätigt —, daß man auch niedere Wertigkeitsstufen stabilisieren kann, nämlich dann, wenn die Gitterenergie der Komplexe zu besonders günstigen energetischen Verhältnissen führt.

Das von uns angewandte Verfahren bestand darin, daß wir irgendein Alkalisalz — meist wurden Kaliumsalze, aber auch Rubidium- und Caesiumsalze benutzt — mit einem Salz des betreffenden Schwermetalls mischten und bei geeigneter Temperatur im Fluor-Strom erhitzten. Das Fluor ersetzt dann in der Regel alle anderen Anionen und führt das Gemisch in das betreffende Fluorokomplexsalz über. Diese Fluorierung von Gemischen hat allerdings den Nachteil — und das erwies sich besonders bei Erdalkaliverbindungen als sehr störend — daß sich u. U. zunächst binäre Fluoride bilden, die dann zur Reaktion zu einem Komplexsalz eine hohe Aktivierungsenergie benötigen, so daß Temperaturen angewendet werden müßten, bei denen die betreffenden Komplexsalze nicht mehr beständig sind. Wir sind daher vielfach so vorgegangen, daß wir von vorneherein von einem geeigneten Komplexsalz ausgegangen sind, z. B. zur Darstellung von  $K_3CoF_6$  von der Verbindung  $K_3Co(CN)_6$ . Man hat dabei den Vorteil, daß die „Vermischung“ der beiden Metallionen quasi atomar ist und so die Bildung des Fluorokomplexsalzes wesentlich erleichtert wird.

Ob für das Entstehen solcher Komplexsalze des Kaliums, Rubidiums und Caesiums als Zwischenprodukte die von H. Bode<sup>18)</sup> entdeckten Polyfluoride dieser drei Alkalimetalle eine

<sup>14)</sup> W. Klemm u. E. Huss, Z. anorg. allgem. Chem. 258, 221 [1949].

<sup>15)</sup> E. Huss u. W. Klemm, ebenda 262, 25 [1950].

<sup>16)</sup> R. Hoppe u. W. Klemm, Z. anorg. allgem. Chem. 268, 364 [1952].

<sup>17)</sup> E. Weisse u. W. Klemm, ebenda 272, 211 [1953].

<sup>18)</sup> H. Bode u. E. Klesper, Z. anorg. allgem. Chem. 267, 97 [1951].

Sc <sup>III</sup>	K <sub>2</sub> Ti <sup>IV</sup> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> V <sup>VO<sub>4</sub></sup>	K <sub>2</sub> Cr <sup>VI</sup> O <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> Mn <sup>VII</sup> O <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> Fe <sup>VI</sup> O <sub>4</sub>		K <sub>2</sub> Co <sup>V</sup> O <sub>5</sub> (?) <sup>b)</sup>	K <sub>2</sub> Ni <sup>IV</sup> O <sub>4</sub> <sup>b)</sup>	K <sub>2</sub> Cu <sup>III</sup> O <sub>2</sub> <sup>b)</sup>	
					K <sub>2</sub> Mn <sup>VI</sup> O <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> Fe <sup>VI</sup> O <sub>4</sub>				
					Ba <sub>2</sub> (CrVO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>a)</sup>	Ba <sub>2</sub> Fe <sup>VI</sup> O <sub>4</sub> <sup>b)</sup>				
			Ba <sub>2</sub> Cr <sup>IV</sup> O <sub>4</sub> <sup>a)</sup>	BaMn <sup>IV</sup> O <sub>3</sub> <sup>a)</sup>	BaFe <sup>IV</sup> O <sub>3</sub> <sup>a)</sup>	Ba <sub>2</sub> Co <sup>IV</sup> O <sub>4</sub> <sup>a)</sup>	Ba <sub>2</sub> Ni <sup>IV</sup> O <sub>4</sub> <sup>b)</sup>	Ba <sub>2</sub> Ni <sup>IV</sup> O <sub>4</sub> <sup>c)</sup>	Ba <sub>2</sub> Cu <sup>III</sup> O <sub>2</sub> <sup>b)</sup>	
			K <sub>2</sub> Ti <sup>IV</sup> O <sub>3</sub>	NaMn <sup>III</sup> O <sub>4</sub> <sup>a)</sup>	KFe <sup>III</sup> O <sub>4</sub>	NaCo <sup>III</sup> O <sub>4</sub> <sup>a)</sup>	Ba <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub> <sup>III</sup> O <sub>6</sub> <sup>c)</sup>			
			V <sup>III</sup>	Cr <sup>III</sup>						

Tabelle 3

a) R. Scholder u. Mitarbeiter, z. Zt. noch nicht veröffentlicht.  
b) W. Klemm u. K. Wahl, Dissertat. K. Wahl, Münster 1954.

c) J. J. Lander u. L. A. Wooten, J. Amer. chem. Soc. 73, 2452 [1951].

Rolle spielen, müssen wir vorläufig offen lassen, wie wir überhaupt bezüglich des Reaktionsmechanismus noch sehr wenig wissen.

Die Fluorierungsprodukte wurden nach ihrem äußeren Ansehen — man kann meist sehr leicht erkennen, ob sich ein einheitliches Produkt gebildet hat oder ob mehrere Zonen vorliegen — nach Gewichtsänderungen, Analysen, Röntgendiagrammen und magnetischem Verhalten beurteilt. Freilich sind dabei Irrtümer nicht immer auszuschließen; denn es handelt sich in der Mehrzahl der Fälle um sehr feuchtigkeitsempfindliche Substanzen, die in der Regel nicht umkristallisiert und so gereinigt werden können. So ist z. B. meist kaum zu entscheiden, ob sich ein komplexes Fluorid einer höheren Oxydationsstufe gebildet hat oder ob neben einem niederen Fluoro-Komplex  $KF_x$  vorliegt.

Solche Irrtümer sind uns wie auch anderen unterlaufen. So waren *Klemm* und *Huss*<sup>14)</sup> der Meinung, daß die blaßblaue Verbindung, die beim Fluorieren von Gemischen von Kalium- und Kobaltsalzen entsteht, aus  $K_3CoF_6$  mit vierwertigem Kobalt besteht; inzwischen haben eingehende Versuche von *W. Brandt* gezeigt, daß sich dabei  $K_3CoF_6$  bildet, das schon von *Cartledge*<sup>15)</sup> auf nassem Wege erhalten worden ist. Auf der anderen Seite haben *Aynsley*, *Peacock* und *Robinson*<sup>16)</sup> eine Verbindung  $K_3RuF_6$  beschrieben, während wir fanden, daß es sich dabei um ein Gemisch von  $KRuF_6$  und  $KF_3$  gehandelt hat. Infolgedessen können wir auch nicht sagen, ob Produkte der Bruttozusammensetzung  $K_3AgF_6$  und  $K_3AuF_6$ , die *R. Hoppe* dargestellt hat, Verbindungen mit vierwertigem Silber und Gold darstellen, oder ob es sich um Gemische von  $KAgF_4$  bzw.  $KAuF_4$  mit  $KF_3$  handelt. Die Röntgendiagramme gestatten hier noch keine eindeutige Entscheidung, insbesondere deshalb, weil diese Fluoride mit dem Markröhren reagieren, das dabei zerstört wird. In anderen Fällen fand man in Röntgendiagrammen im wesentlichen die Linien des  $K_3SiF_6$ . Die weitere Entwicklung ist hier mit der Frage verknüpft, ob es möglich ist, gegen Fluor völlig indifferente Schutzröhren für die röntgenographischen Untersuchungen herzustellen. Versuche nach dieser Richtung sind im Gange.

Weitere Schwierigkeiten, die sich bei unseren Untersuchungen ergaben, sind die folgenden:

1.) Die Präparate sind z. T. ganz außerordentlich empfindlich gegen Feuchtigkeit. Das Fluor besiegt zwar während der Reaktion evtl. vorhandene Feuchtigkeitsspuren sehr wirksam, aber in den Geräten, in die man die Präparate zur weiteren Untersuchung umfüllt, können Feuchtigkeitshäutchen an den Wandungen sehr störend wirken, da sich der bei der Einwirkung von Feuchtigkeit gebildete Fluorwasserstoff mit dem  $SiO_2$  umsetzt und so immer wieder neues Wasser bildet. Es ist deshalb bei allen empfindlichen Präparaten unbedingt erforderlich, daß auch die Wägeröhrchen, Umfüllleinrichtungen usw. längere Zeit mit Fluor behandelt werden, ehe man die Präparate einfüllt.

2.) Eine weitere große Schwierigkeit besteht vielfach in der Flüchtigkeit höherer Fluoride des betreffenden Schwermetalls, z. B.  $VF_5$ ,  $CrF_6$ ,  $RuF_6$  usw., so daß das Schwermetall bei der Fluorierung verdampft bzw. absublimiert, ehe es zum Komplex gebunden ist. Dadurch wird dann das Verhältnis Alkalimetall zu Schwermetall in unerwünschter Weise verändert und die Beurteilung des Produktes nach dem Gewichtsverhältnis unmöglich gemacht.

Die so in Kiel und Münster erhaltenen Fluoride sind in Tabelle 4 zusammengestellt, zu der im einzelnen folgendes zu bemerken ist:

a) Besondere Schwierigkeit bereitete die Aufklärung der Verhältnisse beim Vanadin, bei dem man je nach den Temperaturbedingungen und dem Verhältnis Alkalimetall zu Vanadin zu

<sup>14)</sup> G. H. Cartledge, private Mitteilung.

<sup>15)</sup> E. E. Aynsley, R. D. Peacock u. P. L. Robinson, Chem. and Ind. 1952, 1002, sowie private Mitteilung von P. L. Robinson. Vgl. auch die soeben erschienene Mitteilung von M. A. Hepworth, R. D. Peacock u. P. L. Robinson, J. Chem. Soc. [London] 1954, 1197, in der sich die Autoren unserer Auffassung anschließen.

V	$KVF_6$	hellgelb	Pd	$K_3PdF_6$	hellgelb
	$K_2VF_6$	hell-rosa-gelblich		$Rb_3PdF_6$	"
Cr	$K_3CrF_6$	gelb		$Cs_3PdF_6$	"
Mn	$K_3MnF_6$	gelb	Ag	$KAgF_4$	hellgelb
	$BaMnF_6$	"		$CsAgF_4$	dunkelgelb
Fe	$K_3FeF_6$	farblos		$(K_3AgF_6)?$	hellgelb
Co	$Na_3CoF_6$	hellblau		$(Cs_3AgF_6)?$	"
	$K_3CoF_6$	"	Pt	$BaPtF_6$	gelblich
	$Rb_3CoF_6$	"			
	$Cs_3CoF_6$	"	Au	$KAuF_4$	hellgelb
Ni	$K_3NiF_6$	rot		$CsAuF_4$	"
	$Rb_3NiF_6$	"		$KAuCl_2F_6$	rot
	$Cs_3NiF_6$	"		$CsAuCl_2F_6$	"
	$K_3NiF_6$	hellviolett		$(K_3AuF_6)?$	hellgelb
Cu	$K_3CuF_6$	blaßgrün		$(Cs_3AuF_6)?$	"
Ru	$KRuF_6$	schwachblau	Sn	$K_3SnF_6$	farblos
	$RbRuF_6$	"		$Rb_3SnF_6$	"
	$CsRuF_6$	"		$Cs_3SnF_6$	"
	$K_3RuF_6$	hellgelb		$BaSnF_6$	"
	$Rb_3RuF_6$	"		$K_3HSnF_6$	"
Rh	$K_3RhF_6$	hellgelb	Pb	$K_3PbF_6$	farblos
	$Rb_3RhF_6$	"		$Rb_3PbF_6$	"
	$Cs_3RhF_6$	"		$Cs_3PbF_6$	"
				$BaPbF_6$	"
				$SrPbF_6$	"
				$K_3PbF_7$	"
				$K_3HPbF_6$	"

Tabelle 4  
Zusammensetzung und Farbe der Fluoro-Komplexe

Fluoriden der fünfwertigen oder der vierwertigen Stufe kommt<sup>15,21)</sup>. Besonders schwierig ist es hier, evtl. vorhandenen Sauerstoff zu entfernen; hat sich erst die Vanadyl-Gruppe gebildet, so wird diese vom Fluor kaum noch angegriffen. Man mußte daher von vornherein von Fluorokomplexen des dreiwertigen Vanadins ausgehen.

b) Beim Chrom und Mangan ist das Auftreten der vierwertigen Stufe auffällig, die sonst nicht sehr häufig ist.  $K_2MnF_6$  war schon früher von *Weinland* und *Lauenstein*<sup>22)</sup> auf nassem Wege erhalten worden. Es ist neuerdings von *H. Bode* auf einem weiteren Wege hergestellt<sup>23)</sup> und kristallochemisch genauer untersucht worden.

c) Beim Eisen gelang es bisher nicht, ein Fluorid einer höheren Wertigkeitsstufe als 3+ zu erhalten. Dies hängt wahrscheinlich mit der besonderen Stabilität der halbbesetzten Elektronenkonfiguration beim  $Fe^{3+}$  zusammen. Versuche, durch besondere Methoden Fluoride einer höheren Wertigkeitsstufe zu erhalten, sind im Gange.

d) Daß beim Kobalt unter den beschriebenen Bedingungen ein Komplex der dreiwertigen, nicht wie früher angegeben<sup>14)</sup> der vierwertigen Stufe auftritt, wurde schon erwähnt.

e) Beim Nickel waren zunächst nur Verbindungen der vierwertigen Stufe vom Typ  $Me_3NiF_6$  erhalten worden. Es gelang neuerdings *W. Brandt* durch Einhaltung ganz bestimmter Bedingungen, auch  $K_3NiF_6$  mit dreiwertigem Nickel als in Farbe, Gitter und magnetischem Verhalten wohl definierte Verbindung zu erhalten. Nach mündlicher Mitteilung ist diese Verbindung auch unabhängig von uns von *H. Bode* und Mitarbeitern dargestellt worden.

f) Beim Kupfer findet sich in dem komplexen Fluorid einer der wenigen Vertreter der dreiwertigen Stufe.

g) Beim Ruthenium sind sowohl Komplexe der fünf- als auch der vierwertigen Stufe erhalten worden. Die Komplexe der vierwertigen Stufe sind genauer von *Robinson* und Mitarbeitern<sup>16)</sup> untersucht worden. Die Komplexe des fünfwertigen Rutheniums (z. B.  $KRuF_6$ ) erleiden sehr leicht Zersetzung, wobei sich schwarze Beschläge bilden, die offenbar durch eine flüchtige Verbindung bedingt sind, die wahrscheinlich unter dem Einfluß von Feuchtigkeitsspuren entsteht. Beim Stehen an der Luft bildet sich aus  $KRuF_6$  außerdem  $K_3RuF_6$ .

<sup>21)</sup> H. J. Emetus u. V. Gutmann gelang es,  $KVF_6$  erstmalig rein darzustellen. J. Chem. Soc. [London] 1949, 2979.

<sup>22)</sup> R. F. Weinland u. V. Lauenstein, Z. anorg. Chem. 20, 40 [1899].

<sup>23)</sup> H. Bode, H. Jensen u. F. Bandt, diese Ztschr. 65, 304 [1953].

h) Beim Rhodium konnten außer den schon bekannten Verbindungen der dreiwertigen Stufe<sup>24)</sup> stabile Komplexe der vierwertigen Stufe erhalten werden.

i) Beim Palladium<sup>16)</sup> sind Komplexe wie  $K_2PdCl_6$  schon sehr lange bekannt; die von uns und unabhängig auch von Sharpe<sup>25)</sup> dargestellten entsprechenden Fluor-Komplexe konnten von anderen Autoren auf nassem Wege bisher nicht dargestellt werden, da sie sich bei Gegenwart von Feuchtigkeit schnell zersetzen.

j) Die Fluoro-Komplexe des dreiwertigen Silbers sind außerordentlich empfindlich gegen Feuchtigkeit; sie stellen neue Vertrüter der seltenen auftretenden Dreiwertigkeit des Silbers dar.

k) Die Fluoro-Komplexe des Goldes<sup>16, 26)</sup> schließlich entsprechen ihrer Zusammensetzung nach den Chlorkomplexen, sind aber im Gegensatz zu diesen sehr feuchtigkeitsempfindlich.

l) Bei den Zinn- und Blei-Komplexen bietet die Existenz von Verbindungen vom Typus  $K_4XF_6$  nichts Besonderes. Außerdem treten hier aber Wasserstoff-haltige Verbindungen auf, bei denen vermutlich die Koordinationszahl 8 vorhanden ist; beim Blei bildet sich ferner die der Zirkon- und Hafnium-Verbindung analog zusammengesetzte Verbindung  $K_3PbF_6$ , mit ganz ähnlichem, ebenfalls kubisch indizierbarem Röntgendiagramm.

Tabelle 5 zeigt eine Zusammenstellung bisher bekannter Fluoro-Komplexe, in die auch die von Robinson und Mitarbeitern<sup>20)</sup> dargestellten Fluoro-Komplexe des Osmiums und Iridiums sowie die von Sharpe erhaltenen Platin-Verbindungen aufgenommen worden sind. Ferner sind einige von uns erhaltene Barium-Verbindungen mit berücksichtigt.

$K_3Ti^{III}F_6$	$K_3V^{III}F_6$	$K_3Cr^{III}F_6$	$K_3Mn^{IV}F_6$	$K_3Fe^{III}F_6$	$K_3Co^{III}F_6$	$K_3Ni^{III}F_6$	$K_3Cu^{III}F_6$	$K_3Si^{IV}F_6$
$K_3Ti^{IV}F_6$	$K_2V^{IV}F_6$	$K_2Cr^{IV}F_6$	$BaMn^{IV}F_6$			$K_3Ni^{IV}F_6$		$K_2Ge^{IV}F_6$
$BaTi^{IV}F_6$	$KVVF_6$					$K_3Ni^{IV}F_6$		$BaGe^{IV}F_6$
$K_2Zr^{IV}F_6$	$KNb^{IV}F_6$		(Mo)	$K_3Ru^{IV}F_6$	$K_3Rh^{III}F_6$	$K_3Pd^{IV}F_6$	$KAg^{III}F_6$	$K_3Sn^{IV}F_6$
$K_3Zr^{IV}F_6$	$K_2Nb^{IV}F_6$			$BaRu^{IV}F_6$	$K_3Rh^{IV}F_6$		$K_3Ag^{IV}F_6$ ?	$K_3Hs^{IV}F_6$
				$KRu^{IV}F_6$				$BaSn^{IV}F_6$
$K_3Hf^{IV}F_6$	$KTa^{IV}F_6$		(W)	$K_3Re^{IV}F_6$	$K_2Os^{IV}F_6$	$K_2Ir^{IV}F_6$	$K_2Pt^{IV}F_6$	$K_2Pb^{IV}F_6$
$K_3Hf^{IV}F_6$	$K_2Ta^{IV}F_6$			$KOs^{IV}F_6$	$KIr^{IV}F_6$		$K_2Au^{IV}F_6$	$K_3Pb^{IV}F_6$
							$BaPt^{IV}F_6$	$K_3Hg^{IV}F_6$
								$BaPb^{IV}F_6$

Tabelle 5

Übersicht über Fluoro-Komplexe der höheren Wertigkeitsstufen

Die Komplexe der Wertigkeitsstufe zwei, die der schwersten Elementen (Thorium, Uran usw.) und die Sauerstoff-haltigen Komplexe sind in der Tabelle nicht berücksichtigt. Die von uns erstmalig dargestellten Verbindungen sind unterstrichen, die von uns untersuchten, aber schon bekannten Verbindungen mit einem schraffierten Strich versehen. Man sieht, daß durch unsere Untersuchungen die Zusammenstellung wesentlich an Vollständigkeit gewonnen hat und daß es daher lohnt, einige allgemeine Be trachtungen anzustellen.

### A. Zusammensetzung der Komplexe

Die Bruttoformel der Komplexe ist fast durchweg so, wie man es für die Koordinationszahl 6 erwarten sollte. In der Tat liegen auch, wie die später zu besprechende kristallchemische Untersuchung zeigt,  $Me^{FX_6}$ -Komplexe im Gitter vor. Nur bei einigen schwereren Elementen finden sich z. T. Verbindungen, bei denen nach ihrer Zusammensetzung eine höhere KZ als 6 anzunehmen ist. Dieses Verhalten wird dann in der hier nicht aufgenommenen letzten großen Periode zur Regel.

Systematische Untersuchungen über den Einfluß der Größe der Alkalimetall-Ionen auf die Beständigkeit der Komplexe haben wir noch nicht ausgeführt. Zwischen den Kalium-, Rubidium- und Caesium-Verbindungen konnten, soweit die präparativen Erfahrungen reichen, wesentliche Unterschiede nicht festgestellt werden. In den wenigen Fällen, in denen wir bisher versucht haben, Natrium- oder Lithium-Verbindungen herzustellen, zeigte sich, daß ihre Darstellbarkeit wesentlich schwieriger ist. So gelang

<sup>24)</sup> J. Meyer u. H. Kienitz, Z. anorg. Chem. 242, 281 [1939].

<sup>25)</sup> A. G. Sharpe, J. chem. Soc. [London] 1953, 197.

<sup>26)</sup> Verbindungen wie  $Ag_2AuF_6$  und nicht ganz reines  $Na_3AuF_6$  bzw.  $K_3AuF_6$  wurden auch von A. G. Sharpe, J. chem. Soc. [London] 1949, 2901, dargestellt.

es uns zwar, die Verbindung  $Na_3CoF_6$  herzustellen, während wir  $Na_2NiF_6$  noch nicht erhalten konnten. Untersuchungen über Erdalkalikalze dieser Fluoro-Komplexe sind im Gange. Einige Ergebnisse sind schon in der Tabelle 4 enthalten. Weitere Systeme sind in Arbeit.

### B. Chemisches Verhalten

Die Beständigkeit der Komplexe gegen Wasser ist verschieden. Der größte Teil der hier untersuchten Komplexe unterliegt mit Wasser der Hydrolyse bzw. Zersetzung. Nur einige andere (wie z. B.  $K_3FeF_6$  oder die Komplexe von Si, Ge, Zr, Hf) sind gegen Wasser beständig. Die leichte Hydrolyse ist besonders in solchen Fällen auffällig, in denen die Chlorkomplexe mit Wasser nicht merklich reagieren, z. B. beim Palladium, Ruthenium und Gold. Offensichtlich liegen hier für zwei Gründe vor: Einmal dürfte durch die Chlor-Teilchen das Zentralatom viel weitergehend abgeschirmt sein, so daß das Wasser nicht an das Zentralatom herantreten kann. Zum anderen dürfte aber auch der Bindungscharakter in den Fluoro-Komplexen von dem in den Chlorkomplexen zum mindesten graduell verschieden sein und stärker Ionencharakter haben.

Einen besonderen Hinweis hierfür findet man bei den Komplexen des Goldes. Während der  $[AuCl_4]^-$ -Komplex gegen Wasser indifferent ist, zersetzt sich der entsprechende Fluoro-Komplex sofort. Man kann aber durch vorsichtige Einwirkung von Fluor auf  $KAuCl_4$  eine auffälligerweise rote Zwischenverbindung der Formel  $KAuCl_2F_2$  herstellen. Diese ist gegen Wasser weitgehend beständig. Vielleicht wird hier durch die Anwesenheit von Chlor auch dem Fluor eine mehr unpolare Bindung aufgezwungen.

Bei einigen Komplexen mit höherer Wertigkeit

(z. B. des vierwertigen Nickels und des dreiwertigen Kupfers) tritt mit Wasser eine Zersetzung unter Gasentwicklung ein; es kommt zu einer Reduktion und Sauerstoff wird frei.

Untersuchungen über die Löslichkeit höherer Komplexe in nicht-polaren Lösungsmitteln stehen noch aus. Sie würden von Interesse sein, um das chemische Verhalten dieser Komplexe, z. B. ihre fluorierende Wirkung u. ä., näher studieren zu können.

### C. Magnetische Eigenschaften

Die magnetischen Eigenschaften der untersuchten Komplexe sind in Tabelle 6 zusammengestellt. An den Ergebnissen ist folgendes besonders interessant:

	$\mu_{\text{gef.}}$	$\mu_{\text{gef.}} (\text{Nur Spin})$	
	Normaler Komplex	Durchdringungskomplex	
$KVVF_6$ . . . . .	0	0	0
$K_2V^{IV}F_6$ . . . . .	1,5–1,8	1,73	1,73
$K_2Cr^{IV}F_6$ . . . . .	2,8	2,83	2,83
$BaMn^{IV}F_6$ . . . . .	3,9	3,87	3,87
$K_3Fe^{III}F_6$ . . . . .	6,0	5,92	1,73
$K_3Co^{III}F_6$ . . . . .	5,3	4,90	0
$K_3Ni^{IV}F_6$ . . . . .	0	4,90	0
$K_3Ni^{III}F_6$ . . . . .	90°	2,12	
	195°	2,26	3,87
	295°	2,51	1,73
$K_3Cu^{III}F_6$ . . . . .	2,8	2,83	0
$KRu^{IV}F_6$ . . . . .	3,5–4,1	3,87	3,87
$BaRu^{IV}F_6$ . . . . .	2,8	4,90	2,83
$K_3Rh^{IV}F_6$ . . . . .	1,7	5,92	1,73
$Ca_3Pd^{IV}F_6$ . . . . .	0	4,90	0
$KAg^{III}F_6$ . . . . .	0	2,83	0
$CsAu^{IV}F_6$ . . . . .	0	2,83	0

Tabelle 6. Magnetisches Verhalten einiger Fluoro-Komplexe

1.) Das  $K_3NiF_6$  ist unmagnetisch. Da  $Ni^{4+}$  ein Moment von 5,2 bis 5,4 Magnetonen haben müßte, liegt hier ein Durchdringungskomplex vor, für den theoretisch das Moment Null zu erwarten ist. Dieses Auftreten eines Durchdringungskomplexes dürfte dadurch bedingt sein, daß  $Ni^{4+}$  eine sehr hohe Ladung hat, während außerdem im Durchdringungskomplex gerade eine abgeschlossene Konfiguration erreicht wird. Es liegt hier der erste Fall vor, daß bei einem reinen Fluoro-Komplex eine so weitgehende Verschmelzung von Liganden und Zentralatom, wie sie für Durchdringungskomplexe charakteristisch ist, beobachtet worden ist.

Auffällig ist, daß auch  $K_3NiF_6$  einen Magnetismus, der dem eines Durchdringungskomplexes zum mindesten sehr nahe kommt, zeigt; hier sind höchstens einige Prozent eines normalen Komplexes magnetisch erkennbar. Theoretisch läßt sich dieser Unterschied z. Zt. noch nicht deuten. Das magnetische Verhalten spricht aber in diesem Fall sehr stark dafür, daß wirklich dreiwertiges Nickel vorliegt, für das in einem Durchdringungskomplex ein Moment von 1,83 Magnetonen zu erwarten ist. Lägen zwei- und vierwertige Nickel-Ionen nebeneinander vor, so würden sich zwar Suszeptibilitätswerte ähnlicher Größe erwarten lassen, aber eine andere Temperaturabhängigkeit.

2.) Das magnetische Moment des  $K_3CoF_6$  zeigt genau den für einen normalen Komplex zu erwartenden Wert von 5,4 Magnetonen<sup>27)</sup>. Die dreifache Ladung des  $Co^{3+}$  langt also offenbar nicht aus, um die Fluor-Liganden soweit zu deformieren, daß sie Atombindungen (mit 3d<sup>2</sup>4s 4p<sup>3</sup> hybrid orbitals) eingehen.

3.) Von besonderem Wert war für unsere Untersuchungen das magnetische Verhalten der Ruthenium-Komplexe. Wir wurden hier auf Grund des magnetischen Verhaltens zu der Auffassung geführt, daß die Annahme über die Bildung von  $K_2RuF_8$  mit sechswertigem Ruthenium, wie es bei dem Verhältnis 2 K : 1 Ru dem Analysenergebnis etwa entspricht<sup>28)</sup>, unmöglich war. Bild 2 zeigt die möglichen Spin-Stellungen bei den verschiedenen Ladungsstufen des Ru.

ein Moment von 2,8 Magnetonen gefunden wurde, dürfte hier ein Durchdringungskomplex vorliegen.

4.) Interessant ist der Unterschied im Verhalten des Kupfer-Komplexes einerseits und der Silber- und Gold-Komplexe andererseits, der sich ja auch schon formalmäßig ausdrückt. Während der Kupfer-Komplex paramagnetisch ist, und das Moment des  $Cu^{3+}$ -Ions zeigt, sind die Komplexe des Silbers und Goldes unmagnetisch.

## D. Kristallchemisches Verhalten

Von den untersuchten Verbindungen mit der Koordinationszahl 6 konnten in der Mehrzahl der Fälle die Kristallstrukturen aufgeklärt werden. Wir können uns dabei bezüglich der Verbindungen vom Typus  $MeXF_6$  und  $Me_3XF_6$  kurz fassen, da bei diesen Typen jeweils nur ein Strukturtyp beobachtet wurde. Die Verbindungen  $KVF_6$ ,  $BaMnF_6$ ,  $BaRuF_6$ ,  $K(Rb, Cs)RuF_6$ ,  $BaPtF_6$ ,  $BaSnF_6$  und  $BaPbF_6$  besitzen die rhomboedrische Struktur des  $BaGeF_6$ , die einen verzerrten Caesiumchlorid-Typ darstellt. Die Struktur der  $Me_3XF_6$ -Verbindungen, von denen  $K_3CoF_6$ ,  $K_3NiF_6$ ,  $K_3CuF_6$  untersucht wurden, entspricht, wie zahlreiche weitere bereits von anderen Autoren untersuchte analoge Komplexverbindungen, dem Gitter des  $K_3FeF_6$ , das zunächst von Minder<sup>29)</sup> falsch gedeutet worden ist.

Nach H. Bode entspricht es dem idealisierten Anti- $BiF_3$ -Typ, bzw. dem Anti- $CaF_2$ -Typ, bei dem die Kantenmitten und die Würfelmitten noch mit einem Fluor besetzt sind. Die genaue Lage der Fluor-Oktaeder in diesem Typ ist allerdings noch nicht in allen Einzelheiten geklärt. Eine Mitteilung hierüber wird von H. Bode vorbereitet.

Etwas eingehendere Aussagen können wir dagegen schon über die  $Me_2XF_6$ -Strukturen machen. Von diesen ist das kubische Gitter des  $K_2PtCl_6$  schon sehr lange bekannt; es entspricht der Anti- $CaF_2$ -Struktur, indem die Ca-Ionen durch Komplexe ersetzt sind, während die Fluor-Lagen von den Metallatomen eingenommen werden. Ferner ist von Hoard und Vincent<sup>29)</sup> die trigonale Struktur des  $K_2GeF_6$  aufgeklärt worden. Schließlich gibt es noch eine hexagonal-Struktur, die von H. Bode und Wendt<sup>30)</sup> bei  $Rb_2MnF_6$  gefunden wurde.

Diese drei Strukturen sind untereinander sehr eng verwandt. Stellt man die kubische Modifikation hexagonal auf, so ist gemäß Bild 3 (s. S. 474) jede vierte Schicht mit der ersten identisch, im hexagonalen Typ jede dritte und im trigonalen jede zweite.

Die hier dargestellten Fluoro-Komplexe der allgemeinen Formel  $Me_2XF_6$  sind ohne Ausnahme einem der drei Typen zuzuordnen; jedoch treten bei einigen der untersuchten Verbindungen mehrere Modifikationen auf.

Es ergab sich die Frage, von welchen Faktoren das Auftreten der verschiedenen Strukturtypen abhängt. Eine erste Übersicht zeigte, daß offensichtlich einmal die Größe des Alkalimetall-Ions, zum anderen aber auch die Größe des Zentral-Ions des Komplexes von Bedeutung ist.

Nun ist es allerdings etwas unsicher, diese Größe des Zentralteilchen als „Ionenradius“ zu beurteilen, da für diese relativ kleinen Atome der Ionenradius im Komplex keine eindeutig definierte Größe darstellt und zudem seine Bestimmung experimentell schwierig ist. Wir haben daher als eine rein experimentelle und einwandfrei bestimmbare Größe das Molekularvolumen der Kalium-Verbindung zur Beurteilung der Größenverhältnisse des Zentralteilchens benutzt, wobei wir von der bei fast allen Verbindungen beobachteten trigonalen Modifikation ausgegangen sind. In den wenigen Fällen, in denen eine trigonale Modifikation nicht beobachtet worden ist, konnte aus den Molräumen der hexagonalen

<sup>27)</sup> W. Minder, Z. Kristallogr. Mineralog. Petrogr. 96, 15 [1937].

<sup>28)</sup> J. L. Hoard u. W. B. Vincent, J. Amer. chem. Soc. 61, 2849 [1939].

<sup>29)</sup> H. Bode u. W. Wendt, Z. anorg. allg. Chem. 269, 165 [1952].

Oxidationsstufe Elektronen- konfiguration	I. Möglichkeit			II. Möglichkeit			III. Möglichkeit		
	Spin- konfigu- ration	gesamte magnetische Moment in BM	Freie 4d Bahnen	Spin- konfigu- ration	ungepaare Elektronen magnetische Moment in BM	Freie 4d Bahnen	Spin- konfigu- ration	gesamte magnetische Moment in BM	Freie 4d Bahnen
$Ru^{3+}$ 4d <sup>5</sup>		5	5.92	0		3	3.87	1	
$Ru^{4+}$ 4d <sup>4</sup>		4	4.90	1		2	2.83	2	
$Ru^{5+}$ 4d <sup>3</sup>		3	3.87	2		1	1.73	3	
$Ru^{6+}$ 4d <sup>2</sup>		2	2.83	3		0	Diam.	4	

A 562

Bild 2  
Berechnete magnetische Momente für  
Ru-Verbindungen

Für die Ausbildung eines Durchdringungskomplexes sind außer der 5s-Bahn und den 5p-Bahnen noch zwei 4d-Bahnen erforderlich, um die 12 Elektronen der sechs Atombindungen unterzubringen. Diese sind bei  $Ru^{5+}$  im Grundzustand vorhanden; hier berechnet sich für normalen und Durchdringungskomplex das gleiche Moment. Für  $Ru^{4+}$  liegt dagegen im Grundzustand nur eine 4d-Bahn vor; zur Ausbildung eines Durchdringungskomplexes bietet nur die Möglichkeit II die erforderlichen 4d-Bahnen. Da

<sup>27)</sup> Der von uns gefundene Wert liegt wesentlich höher als der früher von J. T. Grey jr. (J. Amer. chem. Soc. 68, 605 [1946]) beobachtete.

len bzw. der kubischen Modifikation das Molvolumen einer hypothetischen trigonalen Modifikation mit ausreichender Genauigkeit abgeschätzt werden.

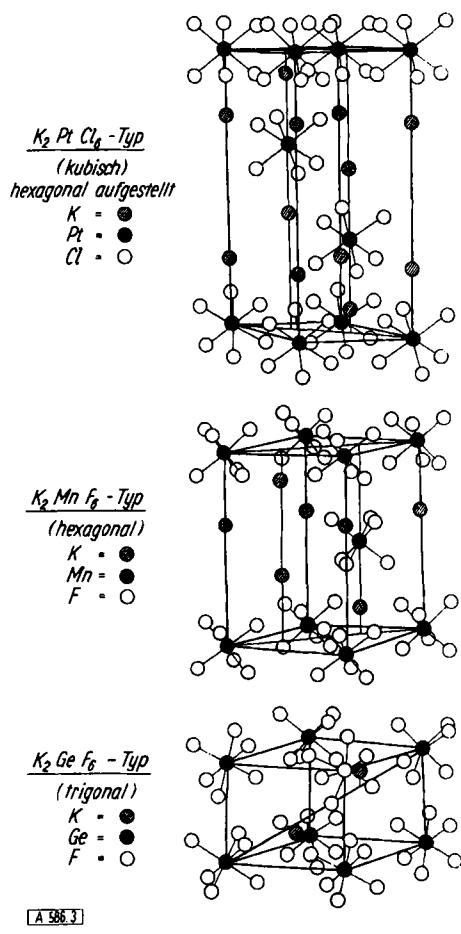


Bild 3  
Strukturtypen der  $\text{Me}_2\text{XF}_6$ -Verbindungen

Eine Zusammenstellung der beobachteten Modifikationen der Kalium- und Rubidiumverbindungen, aufgetragen gegen die so definierten Molekularvolumina der Kalium-Verbindung, gibt Bild 4. Die Zusammenstellung zeigt drei Gebiete, die durch ausgezogene Linien getrennt sind. Das obere Gebiet enthält nur trigonale Modifikationen, das untere nur kubische; im mittleren Gebiet treten mehrere Modifikationen nebeneinander auf, darunter vielfach die hexagonale. Bei einer Anzahl von Verbindungen sind alle drei Modifikationen beobachtet worden, bei anderen nur zwei oder eine. Es muß in diesen Fällen offen bleiben, ob nicht unter bestimmten Bedingungen die anderen Modifikationen auch noch darstellbar sind. Einheitlich zeigt sich aber in allen Fällen, daß beim Auftreten mehrerer Modifikationen stets die trigonale bei tiefen, die hexagonale bei mittleren und die kubische bei höheren Temperaturen auftritt.

Während sich Kalium- und Rubidium-Verbindungen etwa gleich verhalten, ist bei den Caesium-Verbindungen das Feld der kubischen Modifikation deutlich vergrößert.

Es liegt natürlich nahe, für diese Regelmäßigkeiten nach Erklärungen zu suchen. Eine vollständige Aufklärung würde die Kenntnis der Madelung-Faktoren verlangen, die bisher noch nicht bekannt sind. Man kann aber auch nach rein geometrischen Erklärungsmöglichkeiten suchen. Wir haben uns einige Einflüsse überlegt, die für die Deutung dieser Ergebnisse von Belang sein könnten. Auch H. Bode und A. G. Sharpe<sup>31)</sup> beschäftigen sich z. Zt. experimentell und theoretisch mit diesen Fragen. Wir möchten daher vorläufig die nähere Erörterung dieses Problems noch zurückstellen.

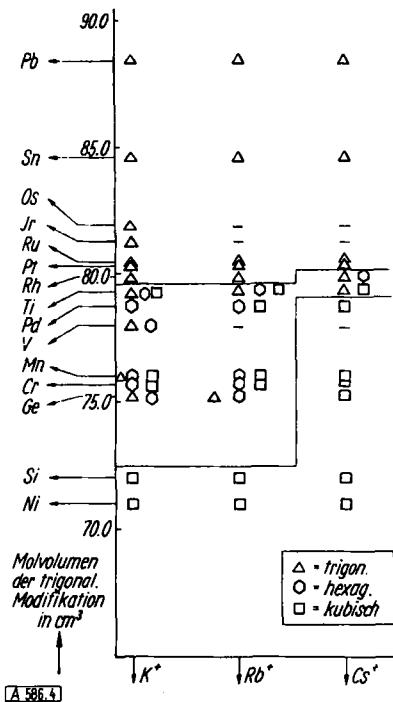


Bild 4  
Übersicht über die Gittertypen der  $\text{Me}_2[\text{X}^{\text{IV}}\text{F}_6]$ -Verbindungen

Die vorliegenden Untersuchungen über Bariummanganate (V) wurden von J. Krause, die über Oxometallate von K. Wahl, die über Fluor-Verbindungen von E. Huss (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu), W. Brandt (Co und Ni), R. Hoppe (Mn, Ni, Pd, Ag, Au, Pt, Sn und Pb) und E. Weise (V, Ru, Rh, Sn und Pb) durchgeführt. Sie alle haben mit bemerkenswerter Selbständigkeit gearbeitet. Die Untersuchungen wurden unterstützt von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemie und der Forschungsgemeinschaft Nordrhein-Westfalen.

Eingeg. am 5. Mai 1954 [A 586]

<sup>31)</sup> B. Cox u. A. G. Sharpe, J. chem. Soc. [London] 1953, 1783.