

Neues über Metalle mit Sauerstoff oder Fluor als Liganden

Von Rudolf Hoppe^(*)

Professor Wilhelm Klemm zum 85. Geburtstag gewidmet

Vor rund einem Vierteljahrhundert erschien in dieser Zeitschrift ein Übersichtsbeitrag fast gleichen Titels^[1]. Viele Hunderte neuer Fluoride und Oxide der Metalle wurden seither synthetisiert und oft eingehend untersucht. Warum „und zu welchem Ende studiert man“^[2] noch heute solche Verbindungen? Wurden unsere Kenntnisse nicht nur verbreitert, sondern auch vertieft? Welche Fortschritte verzeichnet die Präparative Chemie hier? Führten neue Ideen zu unvorhergesehenen Ergebnissen, zwangen unerwartete Befunde, bewährte Vorstellungen zu revidieren?

Dieses Forschungsgebiet gehört zur Festkörperchemie. Es ist inzwischen auch für den engagierten Forscher fast unübersehbar geworden. Deshalb sei versucht, an ausgewählten Beispielen vornehmlich aus der Chemie der *ersten Übergangsmetallreihe* erzielte Fortschritte, offene Fragen und neue Aspekte darzulegen. Wer diesem Gebiet ferner steht, mag dabei überrascht sein, daß auch Stoffe einfacher Zusammensetzung genannt werden. Er wird fragen, ob man denn solche, auch in Lehrbüchern aufgeführte Verbindungen nicht längst kennt. Diese weit verbreitete Ansicht ist unzutreffend: So hat wohl noch niemand eine Probe in der Hand gehabt, deren Zusammensetzung der Formel CrF_2 oder Na_2O „hinreichend“ genau entsprach^[3]. Typische Beispiele dafür, wieviel Mühe man aufwenden muß, um endlich vorzeigen zu können, was andere längst zu kennen vermeinen, lassen sich aus dem Bereich der *Anorganischen* (Beispiel: As_2O_3 ^[4]) wie dem der *Organischen Chemie* (Beispiel: $\text{C}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_4$ ^[5]) angeben.

Teil A: Fluorometallate der 3d-Metalle

Im November 1947 erwärmten *W. Klemm* und *E. Huss* in Kiel ein inniges Gemenge zweier Chloride ($2\text{KCl} + \text{NiCl}_2$, zuvor im HCl-Strom scharf getrocknet) unter elementarem Fluor. Ich sah fasziniert zu. Unklar war, ob ein *Gemenge* (z. B. $2\text{KF} + \text{NiF}_2$) oder eine *einheitliche Verbindung* (z. B. statt $\text{KNiF}_3 + \text{KF}$: K_2NiF_4 oder K_2NiF_6) entstehen würde. Die Wartezeit wurde mit der Diskussion und Prognose möglicher Formeln und Farben verkürzt. Mein Tip war: Wenn K_2NiF_6 , dann Rot. Als das Sinterkorundschiffchen vorsichtig an das Ende des Reaktionsrohres gezogen wurde, sah die ursprünglich *blaßgelbe* Mischung der Chloride *leuchtend rot* aus; K_2NiF_6 war entstanden^[6, 7]. Durch diesen und einen anderen, fast gleichzeitig, aber unabhängig in Cambridge von *H. J. Emeléus* und *A. G. Sharp*^[8] durchgeföhrten Versuch, bei dem man durch Einwirkung von flüssigem BrF_3 auf Gold das bereits von *Moissan*^[9] beobachtete AuF_3 erstmals rein als *braunes* Pulver gewann, wurde die Entwicklung der Anorganischen Fluorchemie der Nachkriegszeit eingeleitet.

1. Zur Charakterisierung von Metallfluoriden

Alle Fluorometallate werden bei dieser „Fluorierung“ zunächst als Pulver erhalten. Viele von ihnen reagieren an der Luft, zuweilen blitzschnell, mit deren Feuchtigkeit. Oft tritt dabei Hydrolyse, manchmal Hydratbildung ein.

Besonders „fluor-aktive“ Stoffe greifen, zuweilen auch in der Kälte und im Dunkeln, die Gefäßwand (Quarz, Glas, Metall) an. Die meisten Fluorometallate sind in üblichen Lösungsmitteln nicht löslich oder reagieren unter Zersetzung.

Nur wenige Fluoride der 3d-Metalle können nach ihrer Herstellung durch Sublimation (Beispiel: leuchtend *tiefblaue*

Kristalle^[10] von TiF_3) gereinigt werden. Auch die Umkristallisation aus dem *Flux* stößt zumeist auf noch unüberwundene Schwierigkeiten. Weitere Schwierigkeiten treten auf, wenn bei der Fluorierung *flüchtige Metallfluoride* (Beispiel: TiF_4 ^[11]) entstehen.

Aus den genannten und anderen Gründen kann ein durch Fluorierung erhaltenes Präparat im allgemeinen nicht, wie sonst üblich, *nachgereinigt* werden.

Die *Analyse* gibt daher nur die *Bruttozusammensetzung* des Präparates an. Die Genauigkeit der *Fluorbestimmung* wird häufig durch Reaktionen, die wegen der Reaktivität der Proben beim hierzu notwendigen *Aufschluß* auftreten, ungünstig beeinflußt. Das gilt auch für die *iodometrische Bestimmung von Oxidationsstufen*.

Probleme gibt es auch bei der *röntgenographischen Charakterisierung* der Pulverproben. Man kann vom Pulver nur dann, wenn Isotypie mit bereits bekannten Kristallstrukturen vorliegt, die Gitterkonstanten über einen Indizierungsvorschlag sicher bestimmen. Aber selbst hier ist Vorsicht geboten: So zeigen Guinier-Simon-Aufnahmen von Pb_2RhF_7 ^[12] eine verblüffende Ähnlichkeit mit denen von $\text{K}_2[\text{NbF}_7]$ ^[13] und können entsprechend indiziert werden. Dennoch liegen keine Gruppen $[\text{RhF}_7]$ mit der für Rh^{3+} „sensationellen“ Koordinationszahl (C.N.) *Sieben* vor. Die Strukturaufklärung an Einkristallen von Pb_2RhF_7 ergab, daß zwar die gleiche Raumgruppe vorliegt und alle Teilchen jeweils entsprechende Punktlagen besetzen, die F-Parameter jedoch numerisch so verschieden sind, daß eine *oktaedrische* Gruppe $[\text{RhF}_6]^{2-}$ und „isolierte“ F anwesend sind (vgl. Abb. 1).

Besonders der Nachweis von Verunreinigungen ist schwierig und die Bestimmung der *Gitterkonstanten* (selbst bei kubisch kristallisierenden Stoffen) weniger genau möglich, als man aufgrund der Standardabweichungen annehmen könnte.

Die *Züchtung* hinreichend reiner Einkristalle ist selbst bei

[*] Prof. Dr. R. Hoppe

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

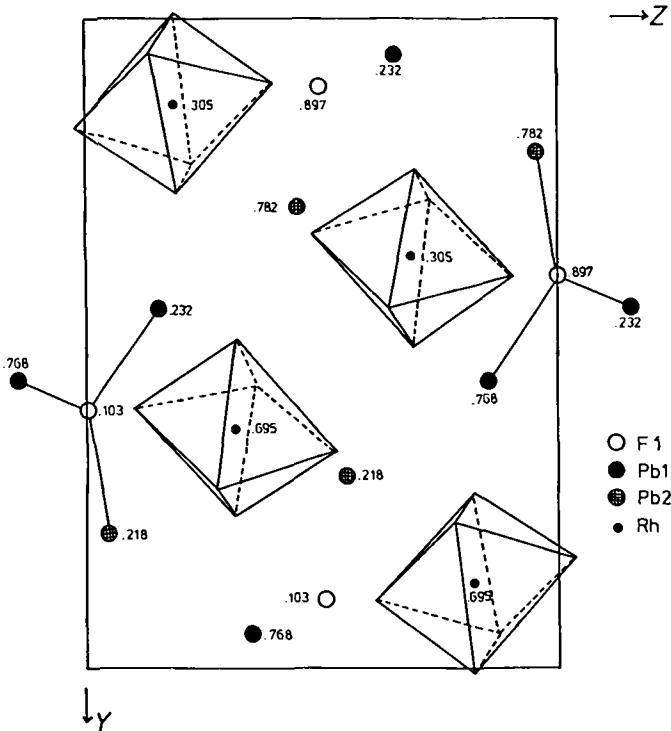


Abb. 1. Projektion der Struktur von Pb_3RhF_7 entlang [100].

thermisch beständigen Fluoriden wegen der möglichen Reaktion mit der Wand, vor allem aber mit Resten an Feuchtigkeit oder O_2 (Beispiel: $\text{K}_2\text{NiF}_4 \rightarrow \text{K}_2[\text{Ni}^{II-8}\text{Ni}^{III-8}\text{F}_{4-8}\text{O}_8]$ ^[14]), aufwendig. Bei Tieftemperaturformen (Beispiel: $\alpha\text{-Ba}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$, vgl. Abschnitt 2.6) oder bei *thermisch* wenig beständigen Fluoriden (Li_2CrF_6 ^[15]) disproportioniert bei Raumtemperatur, $\text{Ba}[\text{MnF}_6]$ ^[16] wird beim Erhitzen abgebaut) erschien es bisher aussichtslos, jemals Einkristalle zu erhalten. Die *Hochdruckfluorierung* im Monel-Autoklaven [bis 4500 bar, F_2 , $T=600^\circ\text{C}$] unter Verwendung geeigneter Zusätze (z. B. O_2 , BrF_5 , auch Ar), deren Auswahl viel Erfahrung voraussetzt, eröffnet anscheinend unter Ausnutzung des *Chemischen Transportes*^[17] erstmals neue Möglichkeiten^[18] bei der Züchtung von Einkristallen auch besonders *fluoraktiver* Stoffe.

Immer häufiger werden an (auch schwierig zu handhabenden) Fluoriden *physikalische Messungen* durchgeführt (Beispiel: Magnetische Messungen an $\text{K}_2\text{Na}[\text{NiF}_6]$ ^[19] oder PdF_2 ^[20]). Dabei ist freilich oft erheblicher Aufwand notwendig, um nachzuweisen, daß besondere Effekte nicht auf Verunreinigungen zurückgehen, sondern dem der Formel entsprechenden „reinen“ Stoff zugehören.

2. Neue Ergebnisse

Eine vollständige Übersicht würde den vorgegebenen Rahmen sprengen, eine summarische (z. B. nach Oxidationsstufen, Formeltypen oder Kristallstrukturen geordnete) dürfte nur den Fachmann interessieren. So sei *Besonderes* herausgegriffen. Seitenblicke auf entsprechende Fluoride der 4d- und 5d-Metalle sind zweckmäßig.

2.1. Neue Oxidationsstufen

Mit $\text{Cs}_2[\text{CuF}_6]$ ^[21] und $\text{Rb}_2[\text{CuF}_6]$ ^[22] wurde erstmals *vierwertiges Kupfer* durch *Hochdruckfluorierung* erhalten. Beide

Stoffe sehen *orange* aus, ebenso K_2CuF_6 ^[21], das wegen noch größerer Zersetzungsfähigkeit der bisher erhaltenen Präparate nicht näher charakterisiert werden konnte.

Die Synthese dieser hoch-fluoraktiven Proben ist heikel. Weicht man nur wenig von den günstigen Bedingungen (Fluoriddruck, Zeit, Temperaturlösung) ab, so sind die Präparate entweder noch nicht „durchfluoriert“ oder haben bereits mit dem Tiegelmaterial unter Bildung schwarzer Zersetzungspartikel reagiert.

Die *orthorhomische Verzerrung* des K_2PtCl_6 -Typs (vgl. Abb. 2) ist geringfügig. Das *magnetische Verhalten* wird durch den hier anomal hohen Wert der Spin-Bahn-Kopplungskonstanten ($\lambda_0 = -960 \text{ cm}^{-1}$)^[23] und dadurch bedingt, daß das „Einmischen“ des ersten angeregten Zustandes ($^4\text{T}_{1g}$) in den Grundzustand ($^2\text{E}_g$) nicht notwendig zu einer Erhöhung des magnetischen Momentes gegenüber dem „spin only“-Wert ($\mu = 1.73 \mu_B$) führt.

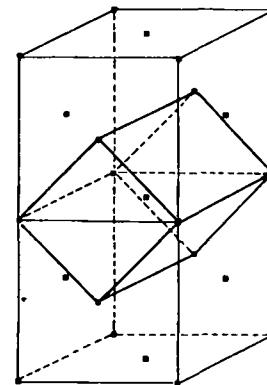


Abb. 2. Elementarzelle von $\text{A}_2[\text{Cu}^{IV}\text{F}_6]$ mit $\text{A} = \text{Cs}, \text{Rb}$, aus dem $\text{K}_2\text{[PtCl}_6]$ -Typ abgeleitet (Cs_2CuF_6 : $a = 8.87$, $b \parallel \bar{2} = 8.87$, $c \parallel \bar{2} = 8.92$ Å; Rb_2CuF_6 : $a = 8.38$, $b \parallel \bar{2} = 8.45$, $c \parallel \bar{2} = 8.49$, Å; beide orange).

Wir erhielten auch Präparate von „ Cs_2AgF_6 “, *dunkelorange*, über die wir aufgrund ihrer durch überaus leichte Zersetzung eingeschränkten Charakterisierbarkeit nur intern^[24] informierten. Dieses Fluorid, inzwischen^[25] auch von anderen erhalten, wird dort als $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.5}\text{Ag}^{\text{V}}_{0.5}\text{F}_6$ ^[26] formuliert. Da ESR-Messungen an $\text{Cs}_2[\text{CuF}_6]$ eindeutig für Cu^{4+} sprechen^[21] (vgl. Abb. 3), mögen wir diese Formulierung nicht ohne weiteres akzeptieren.

Damit wird die vor 30 Jahren^[27] aufgeworfene Frage nach *vierwertigem Gold* erneut aktuell: Die damals erhaltenen *hellgelben* Präparate „ Cs_2AuF_6 “ reagieren mit Wasser im Gegensatz zu $\text{Cs}[\text{AuF}_4]$ ^[27], dessen Proben allerdings gleichfalls sofort zersetzt werden, unter stürmischer *Gasentbindung*. Der damalige Stand der Röntgen-Technik (von Luft-empfindlichen Stoffen konnte man nur Debye-Scherrer-Aufnahmen anfertigen) ermöglichte keine nähere Charakterisierung. Wir wissen jetzt, daß diese Präparate auch *hellgelbes* $\text{Cs}[\text{AuF}_4]$ ^[28], einen Fluorokomplex von AuF_5 ^[29], enthielten. Neue Versuche haben durch Hochdruckfluorierung von BaAuF_5 bzw. SrAuF_5 zu Proben der Zusammensetzung BaAuF_7 bzw. SrAuF_7 , ausgehend von CaAuF_5 jedoch zu CaAuF_6 geführt, alle *hellgelb*^[30]. Auch $(\text{NO}^+)_2[\text{Au}^{IV}\text{F}_6]^{2-}$ soll existieren^[31].

Hier sei auch das *vierwertige Cobalt* erwähnt: Nach einem ersten Bericht über „ K_3CoF_7 “^[32] bezweifelte P. Pfeiffer das Vorliegen der Koordinationszahl C. N. 7 und behielt hierin recht:

Die genauere Untersuchung zeigte, daß Träger der charakteristischen Eigenschaften der Proben (*hellblaue* Farbe,

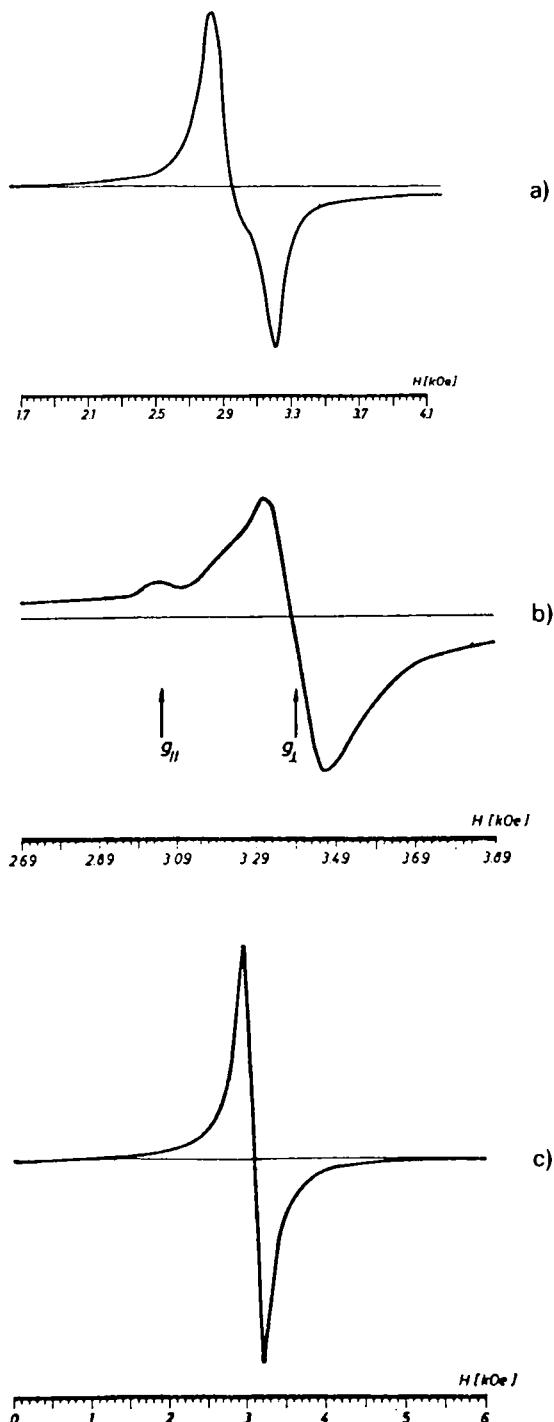


Abb. 3. ESR-Spektren von a) $\text{Cs}_2[\text{Co}^{\text{IV}}\text{F}_6]$, b) $\text{Cu}^{\text{II}}\text{F}_2$ und c) $\text{Cs}_2\text{K}[\text{Cu}^{\text{III}}\text{F}_6]$ bei 297 K.

Paramagnetismus mit $\mu = 5.4 \mu_B$ zwischen 90 und 300 K) $\text{K}_3[\text{CoF}_6]$ war. Alle Fluoride $\text{A}_3[\text{CoF}_6]$ ($\text{A} = \text{Li}$ bis Cs) wurden dann aus den analogen farblosen (als Makrokristall schwach gelblichen) Cyaniden $\text{A}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ rein hergestellt^[33, 34]. Diese himmelblauen Fluorocobaltate(III) sind die einzigen bekannten „high spin“-Komplexe von Co^{3+} . Die Verwirrung rührte von richtigen Werten der F-Analyse her, jedoch hatten Nebenreaktionen aus dem Gemenge $3\text{KCl} + \text{CoCl}_2$ mit HF -Resten im F_2 statt K_3CoF_6 das Gemenge $2\text{K}_3[\text{CoF}_6] + \text{CoF}_3 + 3\text{KHF}_2$ entstehen lassen. Aber die Kritik regte zu neuen Versuchen an: $\text{Cs}_2[\text{CoF}_6]$ ^[34] sieht wie die inzwischen mehrfach untersuchten Analoga $\text{Rb}_2[\text{CoF}_6]$ und $\text{K}_2[\text{CoF}_6]$ ^[35, 36] braungelb aus. Diese kubi-

schen Verbindungen ($\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ -Typ) zeigen ein kompliziertes magnetisches Verhalten (zum Übergang zwischen „high spin“- und „low spin“-Verhalten vgl. Abschnitt 2.12). Daher sind zwei Zustände unterschiedlicher Multiplizität ($^6\text{A}_{1g}$ und $^2\text{F}_{2g}$) gemäß der Boltzmann-Verteilung besetzt („quasi-thermisches“ Gleichgewicht zwischen „high spin“ und „low spin“). In Fortsetzung der Suche nach dem „echten“ K_3CoF_7 wurden inzwischen mit z. B. karminrotem $\text{Cs}_3\text{NiF}_7 = \text{Cs}_3\text{F}[\text{NiF}_6]$ und analogem, leuchtend gelbem Cs_3MnF_7 ^[37] zahlreiche Fluoride dieser von Pfeiffer bezweifelten Zusammensetzung erhalten (vgl. Abschnitt 2.7). Ich zweifle nicht daran, daß die noch andauernde Suche erfolgreich verlaufen wird.

2.2. Fluorometallate mit ungewöhnlicher Koordinationszahl

Fluorocuprate(III) wie grünes K_3CuF_6 ^[6, 38] (vgl. Tabelle 1) schließen sich den Fluoriden der dem Kupfer im Periodensystem vorangehenden dreiwertigen 3d-Metalle eng an, sie sind paramagnetisch, das „Zentralion“ Cu^{3+} hat C. N. 6. Das ist für die kubischen Elpasolith-Vertreter wie $\text{K}_2\text{Na}[\text{CuF}_6]$ ^[38] durch den Strukturtyp gesichert. Hier zeigt sich ein auffälliger Gegensatz zu den bisher bekannten Fluoriden des dreiwertigen Silbers und Golds. Diese sind, ob vom Formeltyp $\text{Cs}[\text{AgF}_4]$ ^[39], BaAgF_5 ^[40], $\text{K}[\text{AuF}_4]$ ^[27], BaAuF_5 oder $\text{Ba}[\text{AuF}_4]_2$ ^[40], alle gelb und diamagnetisch (vgl. Tabelle 1). Es liegt nahe, diesen auffälligen Unterschied mit jenem zwischen 3d- und 4d- bzw. 5d-Orbitalen zu erklären.

Tabelle 1. Komplexe Fluoride der Münzmetalle (typische Beispiele).

K_3CuF_6 $a = 8.50 \text{ \AA}$ $\theta = 0 \text{ K}$	blaßgrün $\mu = 2.83 \mu_B$	KAgF_4 $a = 5.90 \text{ \AA}$ $c = 11.15 \text{ \AA}$	gelb diamagnetisch	KAuF_4 $a = 5.99 \text{ \AA}$ $c = 11.38 \text{ \AA}$	gelb diamagnetisch
Rb_2CuF_6 $a = 8.91 \text{ \AA}$ $\theta = 0 \text{ K}$	braunlich-grün $\mu = 2.82 \mu_B$	RbAgF_4 $a = 6.0 \text{ \AA}$ $(c = 11.8 \text{ \AA})$	gelb diamagnetisch	RbAuF_4 $a = 6.18 \text{ \AA}$ $c = 11.85 \text{ \AA}$	gelb diamagnetisch
Cs_2KCuF_6 $a = 8.92 \text{ \AA}$ $\theta = 0 \text{ K}$	gelbbraun $\mu = 2.83 \mu_B$	Cs_2KAgF_6 $a = 9.17 \text{ \AA}$ $\mu = 2.6 \mu_B$	rot		
CsCuF_4 $a = 5.84 \text{ \AA}$ $c = 12.03 \text{ \AA}$	orange diamagnetisch	CsAgF_4 —	gelb diamagnetisch	CsAuF_4 —	gelb diamagnetisch

Wir haben indessen mit intensiv rotem, paramagnetischem $\text{Cs}_2\text{K}[\text{AgF}_6]$, einem kubischen Elpasolith^[41], ein wichtiges Bindeglied gefunden. Somit sollten doch engere Beziehungen zwischen den Fluoriden der Münzmetalle bestehen: Die langjährige Suche (1951–1980) nach einem Tetrafluorocuprat(III) führte endlich durch Hochdruckfluorierung erstmals zu diamagnetischen, orangefarbenen Präparaten von $\text{Cs}[\text{CuF}_4]$, das erwartungsgemäß wie $\text{Cs}[\text{AgF}_4]$ im tetragonalen $\text{K}[\text{BrF}_4]$ -Typ kristallisiert, d. h. planare $[\text{CuF}_4]$ -Gruppen aufweist^[42] (vgl. Tabelle 1). Das stimuliert, die bisher erfolglose^[43] Suche nach (vermutlich) roten, paramagnetischen Goldfluoriden wie $\text{Cs}_2\text{K}[\text{AuF}_6]$ fortzusetzen.

2.3. Fluorometallat oder Doppelfluorid?

Im Sinne von Werner^[44] handelt es sich um ein Fluorometallat, wenn eine komplexe Baueinheit wie $[\text{CuF}_6]^3$ oder

[CuF₄]⁻ das chemische Geschehen (in Lösung) bestimmt oder (im Kristall) vorliegt. *Doppelfluoride*^[45] nennt man im Gegensatz dazu jene Fluoride, bei denen (Beispiel: MgMnF₆^[46], ReO₃-Typ gemäß Mg_{0.5}Mn_{0.5}F₃; vgl. Abb. 4) strukturgeometrisch äquivalente Positionen (statistisch oder geordnet) von *chemisch verschieden*en Teilchen besetzt werden. Schwarzes „PdF₃“ = Pd^{II}Pd^{IV}F₆^[46] ist ein Beispiel dafür, daß auch Fälle mit chemisch gleichartigen Teilchen unterschiedlicher Oxidationsstufe hier einzuordnen sind.

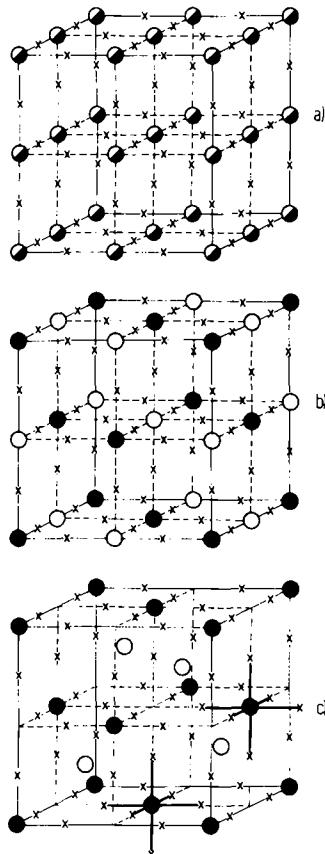


Abb. 4. a) ReO₃-Typ. Beispiel A^{II}B^{IV}F₆; ●: (1A^{II} + 1B^{IV})/2; ×: F. – b) Ordnungsvariante mit A^{II} und B^{IV} auf strukturgeometrisch äquivalenten Positionen. – c) A^{II}|M^{IV}F₆] mit gemäß M^{IV}□F₆ dem ReO₃-Typ entsprechender Anordnung des Anionenteils der Kristallstruktur und A^{II} auf anderen Positionen.

LiYF₄ wäre, weil die Abstände $d(\text{Li}--\text{F})$ wesentlich kürzer als $d(\text{Y}--\text{F})$ sind, *struktureigometrisch zweifelsfrei* als „*Anti-Scheelite*“ Y[LiF₄] zu formulieren^[47]. Daß es sich bei solchen Schreibweisen um mehr als „*artifizielle Spielereien*“ zur systematischen Einteilung handelt, bestätigt die dadurch angelegte Herstellung neuer Scheelite mit ungewöhnlichen Oxidationsstufen, z. B. Pr^{IV}Cd^{II}[LiF₄]₂^[48].

Kann man aber aus Bindungslängen „naiv“ auf Bindungsstärken schließen? Zählt bei der Beantwortung der Frage, was strukturbestimmend ist, wie bisher häufig angenommen, *nur die Kürze der Abstände?*

Unter diesen stark einschränkenden Voraussetzungen sind die in Tabelle 2 zusammengestellten Fluoride, die zum ReO₃-, PdF₃-, VF₃- oder LiSbF₆-Typ gehören, Doppelfluoride.

Jedoch findet man bei den angeführten Fluoriden mit vierwertigem Chrom chemische Argumente für die Einteilung als Doppelfluorid oder Fluorochromat(IV): Die genannten *Doppelfluoride disproportionieren* z. B. beim Lagern unter Inertgas bei Raumtemperatur in CrF₅ und Fluorochromat(III). Die Verbindungen des Ba[SiF₆]-Typs oder des K₂[PtCl₆]-Typs und dessen „Stapelvarianten“ (z. B. des (NH₄)₂[GeF₆]-

Tabelle 2. Verbindungen A^{II}M^{IV}F₆ und ihre Farben.

VF ₃ -Typ (Raumgruppe R3c)			
NiMnF ₆	ockergelb	NiTiF ₆	blaßgelb
ZnMnF ₆	orangegegelb	ZnTiF ₆	farblos
MnTiF ₆	farblos	NiCrF ₆	braun
CoTiF ₆	lila	ZnCrF ₆	orangegegelb
LiSbF ₆ -Typ (Raumgruppe R3)			
HgMnF ₆	orange	CdCrF ₆	rosa
CdMnF ₆	gelb	CaPtF ₆	hellgelb
CaMnF ₆	gelb	MgPtF ₆	hellgelb
MgMnF ₆	gelb	MnPtF ₆	ocker
CdTiF ₆	farblos	ZnPtF ₆	hellgelb
MgPdF ₆	gelb	CoPtF ₆	hellbraun
ZnPdF ₆	gelb	NiPtF ₆	eigelb
CdPdF ₆	gelb	CaRhF ₆	hellgelb
CaPdF ₆	gelb	MgRhF ₆	hellgelb
CaCrF ₆	rosa	ZnRhF ₆	hellgelb
MgCrF ₆	rosa	CdRhF ₆	hellgelb
HgCrF ₆	orange	HgRhF ₆	orange
		NiRhF ₆	hellbraun
BaGeF ₆ -Typ (Raumgruppe R3m)			
BaMnF ₆	gelb	PdPtF ₆	gelb
SrMnF ₆	gelb	PbPtF ₆	hellgelb
BaRhF ₆	zitronengelb	BaCrF ₆	gelb
SrRhF ₆	zitronengelb	SrCrF ₆	gelb
BaCrF ₆	hellgelb	BaTiF ₆	farblos
SrCrF ₆	gelb	SrTiF ₆	farblos
BaPtF ₆	gelb	SrNiF ₆	karminrot
SrPtF ₆	gelb	BaNiF ₆	karminrot

Typs) sind nicht nur strukturgeometrisch *Fluorochromate*(IV), sondern sind auch gegen Disproportionierung unter gleichen Bedingungen *jahrelang beständig*.

Man sollte daher solche Einteilungen nicht zum Gegenstand ernster Diskussionen machen, solange die „*covalency*“ oder „*ionicity*“ der chemischen Bindung hier nicht direkt experimentell bestimmt worden ist.

2.4. Zur Thermochemie der Fluorometallate

Daten über den Normalwert der *Bildungsenthalpie* komplexer Fluoride sind kaum bekannt, ihre Genauigkeit zweifelhaft (vgl. Tabelle 3). Besser ist man über ternäre Oxide unterrichtet^[49]. Einige charakteristische Werte in Tabelle 3 zeigen, daß in der Reihe K⁺ > Na⁺ > Ba²⁺ > Li⁺ ≈ Sr²⁺ > Ca²⁺ unter Normalbedingungen die Bildungsenthalpie vergleichbarer ternärer Oxide (aus den binären Komponenten) stark abnimmt, die „*Komplexbildungsenergie*“ also geringer wird.

Tabelle 3. Normalwerte der Bildungsenthalpie, ΔH_{298}° , einiger Metasilicate aus den binären Oxiden sowie einiger Fluorokomplexe aus den binären Fluoriden (alle Werte in kcal/mol).

K ₂ SiO ₃	- 65.5	± 3.0
Na ₂ SiO ₃	- 55.5	± 3.5
BaSiO ₃	- 38.0	± 1.0
Li ₂ SiO ₃	- 33.4	± 2.0
SrSiO ₃	- 31.2	+ 0.5
CaSiO ₃	- 21.3	+ 0.3
MgSiO ₃	- 8.7	+ 0.7
CdSiO ₃	- 4.8	± 0.05
BaSiF ₆	- 31	
Na ₂ SiF ₆	- 16	
K ₂ SiF ₆	- 24	
Rb ₂ SiF ₆	- 20	
K ₂ GeF ₆	- 41	

Nimmt man an, daß dieser bei ternären Metalloxiden allgemeine Trend auch bei Fluoriden gilt, so wird verständlich, daß in der genannten Reihe der „Gegenkationen“ die Schwierigkeiten wachsen, eine „anomal hohe“ Oxidationsstufe eines 3d-Metalls abzufangen. Tabelle 4 zeigt das Beispiel der Hexafluoroniccolate(IV): Die Bildung von $K_2[NiF_6]$ läßt sich unter Fluor auch bei ungünstigen Bedingungen ($N_2 : F_2 = 10:1$, $450^\circ C$) „kaum vermeiden“, $Na_2NiF_6^{[50]}$ erhält man erst unter F_2 -Druck (150 bar) frei von Beimengungen^[51]. Sehr schwierig war die Synthese von $Ba[NiF_6]$ und $Sr[NiF_6]^{[52]}$, die uns nach 25jähriger Suche schließlich durch Hochdruckfluorierung gelang. Dabei entstand $BaNiF_6$ nicht in der erwarteten, mit $BaSiF_6$ isotypen Modifikation, sondern in einer bei Fluoriden $A^{II}M^{IV}F_6$ ($A = Ba, Sr; M = 3d$ -Metall) neuen monoklinen Form, die sich erst unter hohem statischem Druck [50 kbar, $350^\circ C$, 6 h] in die rhomboedrische Modifikation umwandelt. Dieser Befund regt dazu an,

die Herstellung von z. B. $Ba[MnF_6]^{[16]}$ oder $Ba[CrF_6]^{[53]}$ unter analogen Bedingungen zu wiederholen, um möglicherweise das Auftreten einer entsprechenden monoklinen Form zu beobachten.

So ist auch verständlich, daß bisher alle Versuche zur Synthese von $CaNiF_6$ oder $CdNiF_6$ ohne Erfolg blieben. Das Beispiel von *karminrotem* $SrNiF_6$ und noch unbekanntem (vermutlich *rotem*) Li_2NiF_6 zeigt, daß auch der Formelytyp und damit die Kristallstruktur einen wesentlichen Einfluß auf die Herstellbarkeit solcher Fluoride hat.

Ebenso wird aus diesen Gründen deutlich, warum es relativ leicht ist, Präparate von $Li_3[NiF_6]^{[54]}$ zu erhalten, die frei von Ni^{IV} sind, während $Cs_3[NiF_6]^{[48]}$ noch nicht rein erhalten werden konnte.

2.5. Fluorometallate mit unterschiedlicher Koordinationszahl des gleichen Zentralteilchens

Alle bekannten Fluoride des zweiwertigen Nickels sehen als Pulver *hellgrün* aus und haben für Ni^{2+} die Koordinationszahl C.N. 6 [von Makrokristallen (z. B. $BaNiF_4^{[55]}$: Durchmesser bis 3 cm) sind auch rote Farben beschrieben worden]. Die Zusammensetzung (Beispiele: $KNiF_3 = K[NiF_{6/2}]^{[56]}$, $K_2NiF_4 = K_2[NiF_{4/2}F_{2/1}]^{[57]}$, $Ba_2NiF_6 = Ba_2F_2[NiF_{4/2}F_{2/1}]^{[58]}$) hat hier *keinen Einfluß* auf C.N. und Farbe. Das ist bei Fluoriden des zweiwertigen Palladiums^[59] (aber auch des Silbers^[60]) anders (vgl. Tabelle 5): Liegen *plane* Gruppen $[PdF_4]^2-$ mit C.N. 4 vor, so tritt *gelbe bis rote* Farbe und *Diamagnetismus* auf (Ag^{II} -Fluoride sind naturgemäß paramagnetisch und von anderer Farbe). Liegt aber, be-

Tabelle 4. Bekannte Hexafluoroniccolate(IV); alle sind karminrot.

Verbindung	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β (γ) [°]
Cs_2NiF_6	8.90 _x (8.90 _x)			
$CsRbNiF_6$	8.69 _x (8.68 _x)			
Rb_2NiF_6	8.45 _x (8.46 _x)			
Rb_2KNiF_6	8.30 _x (8.29 _x)			
K_2NiF_6	8.11 _x (8.11 _x)			
$Cs_2Mn_{0.8}Ni_{0.2}F_6$	8.94 _x			
Na_2NiF_6	7.56 ₄	5.68 ₆	5.37 _x	92.28
$\beta-BaNiF_6$	9.46 _x	4.95 ₀	9.51 _x	103.34
$\alpha-BaNiF_6$	7.26 _x (7.29)		6.98 _x (7.00)	120.0
$\alpha-SrNiF_6$	7.07 ₄		6.65 ₆	120.0

In Klammern angegebene Gitterkonstanten wurden zuvor geschätzt.

Tabelle 5. Fluoride mit Pd^{II} oder Ag^{II} .

		KBrF ₄ -Typ; C.N. (M^{II}) = 4					
		a [Å]	c [Å]			a [Å]	c [Å]
BaPdF ₄	orange	6.12 ₀	10.98	BaAgF ₄	violett	6.03 _x	11.46
SrPdF ₄	rot	5.79 ₁	10.75	SrAgF ₄	violett	5.73 ₉	11.12
CaPdF ₄	purpur	5.52 ₅	10.56	CaAgF ₄	violett	5.49 ₃	10.86
PbPdF ₄	purpur	5.87 ₃	10.83 ₁	CdAgF ₄	violett	5.42 ₃	10.80
				HgAgF ₄	violett	5.52 ₄	10.92
$CdPdF_4$ -Typ; C.N. (M^{II}) = 6 (+ 2)		GdFeO ₃ -Typ; C.N. (M^{II}) = 6					
		a [Å]		a [Å]	b [Å]	c [Å]	
CdPdF ₄	blau	5.40 ₃	KPdF ₃	braunviolett	5.98 ₆	6.00 ₁	8.50 ₃
HgPdF ₄	schwarz	5.43	KAgF ₃	braun	6.48 ₉	6.27 ₀	8.30 ₀
HP-PdF ₂	schwarz	5.32 ₇					
CaTiO ₃ -Typ; C.N. (M^{II}) = 6		KCuF ₃ -Typ; C.N. (M^{II}) = 4 (+ 2)					
		a [Å]		a [Å]	c [Å]		
RbPdF ₃	braunviolett	4.29 _x	RbAgF ₃	braun	6.33 ₅	8.44	
TiPdF ₃	braunviolett	4.30 ₁	CsAgF ₃	braun	6.48 ₉	8.52	
CsAgFeF ₆ -Typ; C.N. (M^{II}) = 6 (2 + 4)		RbNiCrF ₆ -Typ; C.N. (M^{II}) = 6					
		a [Å]	b [Å]	c [Å]		a [Å]	
CsAgAlF ₆	blau	7.38 ₀	7.24 ₁	10.35	CsPdScF ₆	braunviolett	10.82
CsAgFeF ₆	grün	7.31 _{1x}	7.46 ₀	10.45	CsPdInF ₆	braunviolett	10.89
CsAgGaF ₆	türkis	7.33 _x	7.56 ₄	10.55	CsPdFeF ₆	rotbraun	10.64
RbAgAlF ₆	blau	7.15 ₂	7.18 ₂	10.13	CsPdRhF ₆	rotbraun	10.65
RbAgFeF ₆	blaugrün	7.15 ₁	7.41 ₀	10.25	CsAgScF ₆	grün	10.79
RbAgGaF ₆	blau	7.17 ₅	7.52 ₁	10.36	CsAgInF ₆	grün	10.84
		$T = 77$ K	$T > 290$ K	$T > 750$ K	CsAgTlF ₆	grün	10.88
CsAgFef ₆	blau		grün	schwarzgrün			
Cs ₂ CuF ₄ -Typ; C.N. (M^{II}) = 4 (+ 2)		a [Å]	c [Å]				
Cs ₂ AgF ₄	violett	4.58 ₁	14.19				

dingt durch die Zusammensetzung, C.N. 6 mit oktaedrischer Koordination für Pd^{II} vor, so hat man *blaue* bis *violette* Stoffe, die *paramagnetisch* sind. Kann man nicht Fluoride herstellen, die beide möglichen Formen der Koordination für Pd^{2+} gleichzeitig aufweisen? Den ersten Erfolg brachten jetzt Versuche, das noch wenig bekannte „ $CsPdF_3$ “^[59] erneut zu synthetisieren: *Orangebraune* Einkristalle von $CsPd^{II}Pd^{II}F_5$ enthalten, wie die Kristallstruktur^[61] beweist, je zur Hälfte planar und oktaedrisch koordiniertes Pd^{II} .

Jetzt wissen wir, daß Cu^{III} in $Cs[CuF_4]$ auch C.N. 4 mit planarer Anordnung der Liganden hat. Muß man nicht erneut und nunmehr gezielt versuchen, solche Fluoride „gemischter“ Koordination herzustellen, in denen Cu^{3+} durch das isoelektronische Ni^{2+} ersetzt wird? „ PdF_3 “ = $Pd^{II}Pd^{IV}F_6$ ^[46] ist eine Art Gegenbeispiel und zeigt, daß auch deutlich verschiedene Oxidationsstufen in einem Fluorid zur gleichen Koordination führen können.

2.6. Gibt es Oligo-Fluorometallate?

Arsen und Antimon bilden neben den lange bekannten *einkernigen* (Beispiel: farbloses $K[AsF_6]$)^[62] auch *zweikernige* Fluorokomplexe; „Salze“ vom Typ $(XeF_3) \cdot [Sb_2F_{11}]$ ^[63] haben besonderes Interesse gefunden (vgl. Abschnitt 2.13). Gibt es analoge Fluorometallate der d-Metalle?

Bis vor kurzem gehörten alle Verbindungen aus der fast unübersehbaren Schar polynärer Metallfluoride zu einer von nur zwei Gruppen: a) Mit *einkernigen* Baueinheiten (z. B. *lindgrünes* $K_2Na[VF_6]$)^[64]. b) Mit „*hochpolymerer*“ verknüpften Koordinationspolyedern; diese können *ein-dimensional* (z. B. *tiefrote* Einkristalle von $Sr[RhF_3] = Sr[RhF_{4/1}F_{2/2}]$)^[65], *zweidimensional* (z. B. *himmelblaues* $K[CoF_4] = K[CoF_{2/1}F_{4/2}]$)^[66] oder *dreidimensional* (z. B. *hellrosa* $K[MnF_3] = K[MnF_{6/2}]$)^[67] verknüpft sein.

Zwei neue Befunde zeigen, daß man mit Überraschungen rechnen muß: *Farbloses* $Cs_3[Fe_2F_9] = Cs_3[F_3FeF_3FeF_3]$ ^[68] belegt, daß auch bei d-Metallen *zweikernige* Fluorometallate auftreten können. Überdies liegt hier die aus elektrostatischen Überlegungen früher als ungünstig angesehene Verknüpfung zweier Oktaeder über eine *gemeinsame Fläche* vor. Diese kannte man bereits von *hellgelbem* $Cs[NiF_3] = Cs[F_{3/2}NiF_{3/2}]$ ^[69] (hier in Form unendlicher Stränge beidseitig flächenverknüpfter Oktaeder) als Kettenbaustein. – Den ersten *tetrameren* Fluorokomplex wiesen wir bei der Tieftemperaturform von $Ba_3Al_2F_{12}$ ^[70] nach. Die Analogie dieses „*Ringes*“ $[Al_4F_{20}]^{8-} = [F_{4/1}AlF_{2/2}]^8$ (vgl. Abb. 5) zu Pentafluoriden wie Ru_4F_{20} ^[71] überrascht und widerlegt, daß die Ringbildung durch die 4d- oder 5d-Orbitale^[72] zustandekommt, ja überhaupt d-Orbitale erfordert.

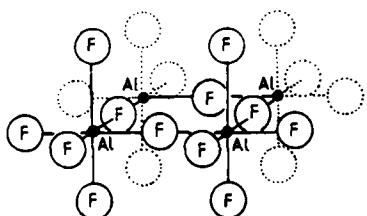


Abb. 5. Die tetramere Gruppe $[Al_4F_{20}]^{8-}$ in $Ba_3Al_2F_{12}$ (Tieftemperaturform).

Die Synthese „gemischter“ Fluoride wie $Ba_6Al_3FeF_{24}$ oder $Ba_6AlFe_3F_{24}$ erscheint daher möglich. Hingewiesen sei auch

auf $Na_5[F_6ZrFZrF_6]$ ^[73], wo zwei trigonale Prismen (!) von je 6 F⁻ „bekappt“ über eine F-Brücke verbunden sind. Solche Fluoride sind für die Entwicklung der Theorie magnetischer Wechselwirkungen zwischen nur wenigen paramagnetischen Ionen außerordentlich wichtig (vgl. Abschnitt 2.12).

2.7. Fluorometallate mit „einzelnen“ und mit „einsamen“ F-Teilchen

Die Diskussion um K_3CoF_7 (vgl. Abschnitt 2.1) führte dazu, nach Fluoriden wie „ K_3NiF_7 “ oder „ K_3MnF_7 “ zu suchen. Denn im Gegensatz zum schwierig zugänglichen und sehr empfindlichen K_2CoF_6 ^[36] waren vergleichsweise beständige Verbindungen mit Ni^{4+} oder Mn^{4+} wie *gelbes* $K_2[MnF_6]$ ^[74] gut bekannt. Alle Versuche schlugen zunächst fehl. Das war erstaunlich. Die beiden *farblosen* Fluorosilicate $(NH_4)_3SiF_7 = (NH_4)_3F[SiF_6]$ und $K_3F[SiF_6]$ ^[75] sind lange bekannt, $(NH_4)_3TiF_7$ kam später hinzu^[76]. In ihrer tetragonalen Kristallstruktur liegen oktaedrische Gruppen, z. B. $[SiF_6]$, vor. Nun hat Si^{4+} wie Ti^{4+} eine „abgeschlossene“ Elektronenkonfiguration. Nach *Klemm*^[77] sollten daher zumindest Ionen wie Co^{4+} mit „halb-abgeschlossener 3d-Schale“ analoge Fluoride bilden können. Wir haben alte Versuche wieder aufgenommen^[78] und sogleich eine ganze Serie solcher Fluoride A_3MF_7 (vgl. Tabelle 6) erhalten. Ausschlaggebend für den präparativen Erfolg war es, statt der sonst bewährten Schiffschen aus Sinterkorund solche aus „passiviertem“ Mg-Metall zu verwenden (vgl. Abschnitt 3.6). Aus der Existenz dieser Stoffe geht hervor, daß das „einzelne“ F⁻ keine „merkwürdige Ausnahme“ ist. Der strukturelle Unterschied zu den kubischen Fluoriden des $(NH_4)_3[ZrF_7]$ -Typs^[79] mit C.N. 7 ist beachtlich (vgl. Tabelle 6).

Tabelle 6. a) Tetragonale Fluoride $A_3[MF_6]$ vom $(NH_4)_3SiF_7$ -Typ (oben) und b) kubische Fluoride $A_3[MF_7]$ vom $(NH_4)_3[ZrF_7]$ -Typ (unten; M^{IV} = Ce, Pr, Tb; farblos; M^{IV} = Nd, Dy; orange).

Verbindung	<i>a</i> [Å]	<i>c</i> [Å]	<i>c/a</i>
Cs_3SiF_7	8.306	6.170	0.743
Rb_3SiF_7	7.959	5.823	0.732
Cs_3RbSiF_7	8.198	6.019	0.734
Cs_2KSiF_7	8.115	5.972	0.732
Rb_2CsSiF_7	8.099	5.899	0.728
Rb_2KSiF_7	7.883	5.724	0.726
Cs_3TiF_7	8.473	6.313	0.745
Rb_3TiF_7	8.202	5.979	0.729
Cs_3CrF_7	8.390	6.247	0.745
Rb_3CrF_7	8.084	5.902	0.730
Cs_3MnF_7	8.369	6.233	0.745
Rb_3MnF_7	8.050	5.890	0.732
Cs_3NiF_7	8.307	6.192	0.745
Rb_3NiF_7	7.978	5.857	0.734
K_3MnF_7	$a = 11.146$	5.631	0.719
	$b = 11.005$		

Verbindung <i>a</i> [Å]					
$CsRbKCeF_7$	9.44 _o	K_2RbPrF_7	9.27 _o	K_3TbF_7	9.07 _o
Rb_2CeF_7	9.53 _o	Rb_2KPrF_7	9.38 _o	K_2RbTbF_7	9.16 _o
Rb_2CsCeF_7	9.66 _o	Rb_3PrF_7	9.51 _o	Rb_2KTbF_7	9.26 _o
Cs_2RbCeF_7	9.79 _o	$CsRbKPrF_7$	9.52 _o	Rb_3TbF_7	9.39 _o
$CsCeF_7$	9.94 _o	Cs_2KPrF_7	9.65 _o	$CsRbKTbF_7$	9.39 _o
				Cs_2KTbF_7	5.52 _o
Rb_2CsPrF_7	9.63 _o	Cs_2KNdF_7	9.60 _o	Rb_2CsTbF_7	5.52 _o
Cs_2RbPrF_7	9.77 _o	Cs_2RbNdF_7	9.74 _o	Cs_2RbTbF_7	9.69 _o
Cs_3PrF_7	9.91 _o	Cs_3NdF_7	9.87 _o	Cs_3TbF_7	9.80 _o
				Cs_2KDyF_7	9.47 _o
				Cs_2RbDyF_7	9.63 _o
				Cs_3DyF_7	9.79 _o

Die energetischen Gründe für die Bildung der Fluoride $A_3F[MF_6]$ ($M = Ti^{IV}, Cr^{IV}, Mn^{IV}, Ni^{IV}$), die offensichtlich unter den Versuchsbedingungen gegen den Zerfall gemäß z. B. $Cs_3F[MnF_6]_{\text{fest}} \rightarrow Cs_2[MnF_6]_{\text{fest}} + CsF_{\text{fest}}$ thermodynamisch beständig sind, lassen sich noch nicht angeben. Von Fluoriden anderen Formeltyps mit „einzelnen“ F^- sei das *farblose* $Ca_2F[AlF_6]$ ^[80] (Abb. 6) genannt.

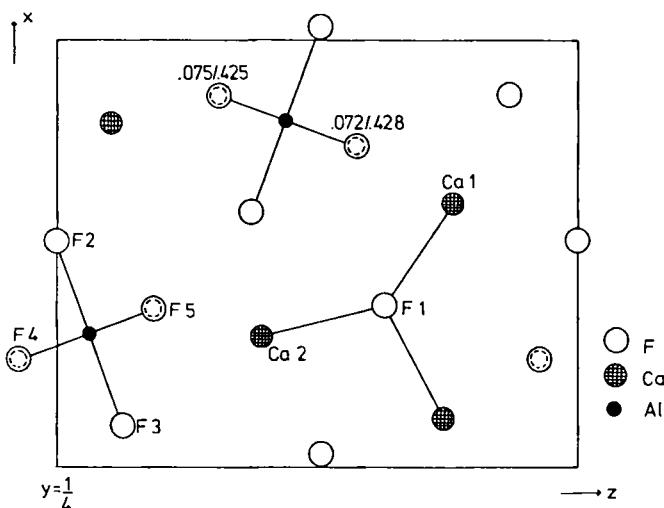


Abb. 6. Struktur von Ca_2AlF , um $y = 1/4$. Man erkennt die nur von 3 Ca^{2+} umgebenen F^- sowie die Gruppen $[AlF_6]$ ¹.

Wir sprechen vom „*einzelnen*“ F^- , weil dieses Teilchen nicht direkt an das im klassischen Sinne „komplexbildende“ Teilchen gebunden ist. Das Beispiel von $Ca_2F[AlF_6]$ verdeutlicht, daß solche F^- koordinativ am kompletterierenden Kation teilhaben. Daher stellt sich sogleich die Frage, ob es auch „*einsame*“ F^- gibt, die weder im einen noch im anderen Sinne koordinativ beteiligt sind. Fluoride des Thoriums (und Zirconiums) deuten an, daß eine Suche auch bei d-Metallen sinnvoll ist: Bei $KNaThF_6$ ^[81] findet man nicht der Zusammensetzung entsprechend C. N. 6, sondern C. N. 9 gemäß $KNa[ThF_{3/1}F_{6/2}]$. Hier wie bei analogen Fluoriden (z. B. auch bei $K_2[ZrF_6] = K_2[ZrF_{4/1}F_{4/2}]$ ^[82]) wurde die Erhöhung der C. N. durch Brückenbildung auf die „Größe“ des Zentralions zurückgeführt. Das ist sicher so nicht richtig. Konsequent müßte bei Fluor-reichen Verbindungen des Thoriums erst recht C. N. 9 vorliegen. Dies trifft jedoch nicht zu^[83], denn bei $(NH_4)_4ThF_8$ ^[84] hat zwar Th^{4+} die C. N. 9 gegenüber F^- , jedoch ist *eines* der 8 F^- ein „*einzelnes*“ F^- und ohne erkennbare Gründe nicht an Th^{4+} koordiniert. Bei K_5ThF_9 ^[85], wo zur C. N. 9 ausreichend viele F^- zur Verfügung stehen, zeigt Th^{4+} sogar nur C. N. 8, ein F^- bleibt auch hier „*einzelne*“. Besonders interessant aber ist die Kristallstruktur der mit $KNaThF_6$ zu vergleichenden Verbindung $K_5Th_6F_{31}$ ^[85]: Hier ist *eines von 31* F^- koordinativ weder Th^{4+} noch K^+ zuzurechnen, vielmehr liegt ein in *erster Koordinationssphäre* nur von anderen F^- umgebenes „*einsames*“ F^- vor^[83].

2.8. Über Ordnung/Unordnung bei Fluorometallaten

Chemisch sehr ähnliche Fluoride können sich in der „Ordnung“ der „Kationen“ deutlich unterscheiden: So gehören *orangegegelbes* $ZnCrF_6 = Zn_{0.5}Cr_{0.5}F_3$ und *braunes* $NiCrF_6 = Ni_{0.5}Cr_{0.5}F_3$ zum VF_3 -Typ mit statistischer Verteilung von M^{2+} und Cr^{4+} , bei *rosa* $CdCrF_6$ und *orangegegelbem*

$HgCrF_6$ sind die Kationen geordnet^[53] ($LiSbF_6$ -Typ, vgl. Tabelle 2).

Ungeklärt ist, ob in solchen Fällen die „Unordnung“ nicht dadurch vorgetäuscht wird, daß Mikro-Domänen mit *geordneter* Verteilung ihrerseits *ungeordnet* vorliegen.

Weder hier noch bei analogen Fluoriden gelang es trotz vieler Versuche bisher, *beide* Typen beim *gleichen* Stoff herzustellen, also z. B. $NiCrF_6$ im $LiSbF_6$ -Typ abzufangen. Als besonders wichtig für Fragen zur Unordnung von Kationen erwies sich der $RbNiCrF_6$ -Typ^[86] (vgl. Tabelle 7). Hier sind M^{2+} und M^{3+} „statistisch“ auf Oktaederlücken verteilt. Dadurch wird das magnetische Verhalten maßgebend bestimmt (vgl. Abschnitt 2.12).

Tabelle 7. Fluoride des $RbNiCrF_6$ -Typs.

Verbindung	Farbe	a [Å]
$CsCuTiF_6$	hellblau	10.39
$CsCuNiF_6$	dunkelbraun	10.14
$CsMgFeF_6$	farblos	10.35
$CsMgCoF_6$	hellblau	10.27
$CsMgGaF_6$	farblos	10.23
$CsMnGaF_6$	zartrosa	10.42
$CsMnFeF_6$	zartgrün	10.55
$CsMnRhF_6$	rotbraun	10.58
$CsNiScF_6$	hellgelb	10.60
$CsNiTiF_6$	hellgelb	10.60
$CsNiRhF_6$	hellrotbraun	10.37
$CsZnGaF_6$	farblos	10.29
$CsZnInF_6$	farblos	10.58
$CsNiInF_6$	hellgelb	10.64
$CsZnTiF_6$	farblos	10.62
$CsZnScF_6$	farblos	10.58
$CsZnTiF_6$	hellblau	10.50
$CsZnVF_6$	hellgrün	10.43
$CsZnMnF_6$	rotbraun	10.40
$CsZnFeF_6$	farblos	10.42
$CsZnCoF_6$	hellblau	10.34
$CsZnNiF_6$	dunkelbraun	10.17
$CsZnCuF_6$	braun	10.24
$CsZnRhF_6$	rotbraun	10.41

Meist zeigen Berechnungen des Madelung-Anteils der Gitterenergie (MAPLE)^[87], daß eine geordnete Verteilung der Kationen soviel günstiger ist, daß unter Normalbedingungen im Gleichgewicht Unordnung nicht auftreten sollte. Beim $RbNiCrF_6$ -Typ hingegen ist das anders, keine der „erfundenen“ Ordnungsvarianten war nach MAPLE günstiger als die gemäß $Rb(Ni_{0.5}Cr_{0.5})_2F_6$ ungeordnete^[88]. Solche Fälle sind selten.

Neue experimentelle Untersuchungen an Einkristallen ergeben, daß man doch „geordnete“ Fluoride wie $CsAgFeF_6$ ^[89] (vgl. Tabelle 5) herstellen kann; statt des *kubischen „Muttermalts“* wird jedoch eine *orthorhombische* Elementarzelle beobachtet^[90].

Vom Rutil (vgl. Abb. 7) leiten sich unter Verdreifachung der tetragonalen c -Achse *Trirutile* ab („*Dirutile*“ sind bemerkenswerterweise noch nicht beschrieben worden). Tabelle 8 gibt typische Beispiele. Auffällig ist, daß das *ockersarbene* $Li_{1/3}Cu_{1/3}Co_{1/3}F_2$ ein echter Rutil ist, *himmelblaues* $LiZnCoF_6$ hingegen nach magnetischen Messungen in einer partiell geordneten Form gemäß $(Li_{0.5}Zn_{0.5})_2CoF_6$ vorliegt (vgl. Abb. 7)^[91].

Bei größeren Unterschieden der Ionenradien der Kationen treten beim gleichen Formeltyp *Ordnungsvarianten* auf, nämlich der $LiCaAlF_6$ -Typ^[92] mit C. N. 6 für Li^+ und Ca^{2+} (z. B. $LiCaCoF_6$ ^[91]) oder der $LiBaCrF_6$ -Typ^[93] mit C. N. 4

Tabelle 8. Beispiele für Mono- und Trirutile (Fluoride).

Verbindung	c [Å]	c/a (c/3a)	Farbe
LiZnRhF ₆	9.235	0.660	braun
LiZnCrF ₆	9.10	0.655	grün
LiNiVF ₆	9.142	0.656	gelbgrün
LiMgGaF ₆	8.96	0.650	hellgrau
LiZnCoF ₆	9.16 ₆	0.661	hellblau
LiMgCoF ₆	9.05 ₄	0.656	hellblau
LiNiCoF ₆	9.07 ₁	0.656	braun
LiCuCoF ₆	3.10 ₅	0.673	ocker
LiCuCrF ₆	3.035	0.662	gelbgrün
MgF ₂	3.045	0.658	farblos
MgMgFeF ₆	3.130	0.673	grau
MgFeFeF ₆	3.120	0.665	grau
FeCoNiF ₆	3.175	0.678	orange

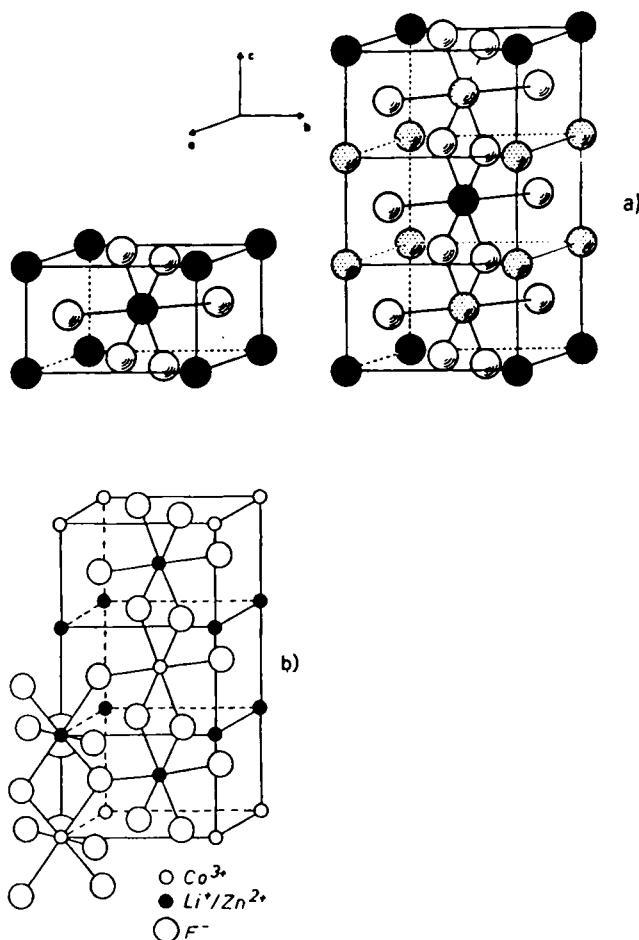


Abb. 7. a) Rutil-Typ und daraus abgeleitete Elementarzelle für Trirutile.
- b) Trirutile LiZnCoF₆ mit geordneter Verteilung von Co³⁺ gemäß (Li_{1/2}Zn_{1/2})₂Co³⁺F₆.

für Li⁺ und C. N. 12 für Ba²⁺ (z. B. LiBaCoF₆^[91]). Dazwischen lässt sich das farblose LiSrFeF₆^[91] einordnen (Tabelle 9) mit C. N. 6 für Li⁺ bzw. C. N. 8 für Sr²⁺.

Gutmann^[94] hat darauf hingewiesen, daß der bei kristallographischen Sachverhalten benutzte Begriff der „Ordnung“ sich auf die Anordnung von Teilchen bezieht.

2.9. Der Madelung-Anteil der Gitterenergie (MAPLE) bei Fluorometallaten

Berechnet man für Fluoro- oder Oxometallate MAPLE, so zeigt sich^[87], daß bei gut belegten Kristallstrukturen dieser

Tabelle 9. Motive der gegenseitigen Zuordnung und Koordinationszahlen bei LiCaAlF₆, LiSrFeF₆ und LiBaCrF₆.

a) LiCaAlF₆

	F	C.N.
Li	6/1	⑥
Al	6/1	6
Ca	6/1	6
C.N.		3

b) LiSrFeF₆

	F 1	F 2	F 3	F 4	F 5	F 6	C.N.
Li	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	⑥
Fe	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	6
Sr	1/1 (1/1)	1/1	1/1	1/1 (1/1)	1/1	1/1	6 + 2
C.N.		3 + 1	3	3 + 1	3	3	

c) LiBaCrF₆

	F 1	F 2	F 3	F 4	F 5	F 6	C.N.
Li	1/1	1/1			1/1	1/1	④
Cr	1/1	1/1	1/1		1/1	1/1	4
Ba	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	12
C.N.		4	4	4	3	4	

Wert mit der Summe der MAPLE-Werte der binären Komponenten übereinstimmt; die Differenz beider liegt unterhalb 1%, oft unterhalb 0.5%. Die MAPLE-Werte der Tabelle 10 demonstrieren, wie erstaunlich diese Übereinstimmung im ganzen ist, wenn man die individuellen Unterschiede des Beitrags der einzelnen Komponenten bedenkt.

Tabelle 10. Madelung-Anteil der Gitterenergie (MAPLE) von zwei typischen Granaten (alle Werte in kcal/mol).

a) Ca₃Al₂Si₃O₁₂

Teilchen	MAPLE(binär)	MAPLE(ternär)	Δ
Ca ²⁺	482.2	508.7	+ 26.5 (3 ×)
Al ³⁺	1264.6	1298.2	+ 33.6 (2 ×)
Si ⁴⁺	2228.5	2214.8	- 13.7 (3 ×)
O ²⁻	482.2 (3 ×) 608.1 (3 ×) 709.9 (6 ×)	612.5	- 15.0 (12 ×)
Σ	18191.3	18116.6	- 74.4 (0.4%)

b) Na₃Al₂Li₃F₁₂

Teilchen	MAPLE(binär)	MAPLE(ternär)	Δ
Na ⁺	125.5	126.3	+ 0.8 (3 ×)
Al ³⁺	1146.1 1141.1	1108.3	- 35.3 (2 ×)
Li ⁺	144.3	160.5	+ 16.2 (3 ×)
F	125.5 (3 ×) 144.3 (3 ×) 170.6 (6 ×)	153.7	+ 0.9 (12 ×)
Σ	4930.1	4921.6	- 8.5 (0.2%)

Wir benutzen solche MAPLE-Rechnungen häufig im direkten Zusammenhang mit präparativen Arbeiten. Sie zeigen, ob neue Strukturvorschläge „kommensurabel“ mit Bekanntem sind, weisen auf Besonderheiten hin und ermöglichen, wichtige Strukturparameter unabhängig von Röntgendiffraktionsdaten für solche Stoffe abzuschätzen, die man bisher nur als Pulver erhalten hat. Sie können als Indiz für Bauprinzipien

noch unbekannter binärer Metallfluoride herangezogen werden.

Tabelle 11 macht am Beispiel von *hellrosa* MnAlF_5 ^[95] deutlich, daß die Abweichung der MAPLE-Werte eine Verfeinerung der Struktur nahelegt. Für $\text{Cr}^{II}\text{Cr}^{III}\text{F}_5$ ^[96] wird die

Tabelle 11. MAPLE-Werte (kcal/mol) von Fluoriden des Typs $\text{A}^{II}\text{M}^{III}\text{F}_5$.

	Σ binär	ternär	Δ	$\Delta (\%)$
SrRhF_5	2145	2133	-12.7	-0.6
BaGaF_5	2184	2174	-10.4	-0.5
SrAlF_5	2321	2316	-5.8	-0.2
BaFeF_5	2165	2180	+14.7	+0.7
SrTeF_5	2208	2180	-28.2	-1.3
MnCrF_5	2308	2308	-0.5	0.0
CaCrF_5	2249	2260	-10.2	-0.4
CaCrF_5 [a]	2262	2259	-3.6	-0.2
	2262	2262	-0.6	0.0
MnAlF_5	2408	2378	-30.1	-1.3
$\text{Cr}^{II}\text{Cr}^{III}\text{F}_5$	2317	2320	+3.4	+0.2

[a] Zwei unabhängige Strukturbestimmungen.

Güte der Strukturbestimmung bestätigt. Das Beispiel von CaCrF_5 ^[97] kennzeichnet die Grenzen des MAPLE-Konzeptes: Sind Strukturvorschläge „hinreichend“ gut, so kann MAPLE nicht helfen zu entscheiden, welche Raumgruppe vorliegt. MAPLE warnt bei im ganzen guter Übereinstimmung dann, wenn für chemisch und funktional gleichwertige Teilchen stark unterschiedliche Einzelbeiträge auftreten (Beispiel: BaFeF_5 ^[98]), dem Strukturvorschlag (hier: für die „Subzelle“) zu sehr zu vertrauen, und regt zur Überprüfung an. Bei typischen Feststoffen kann man „Koordinationszahlen“ nur zweifelsfrei abzählen, wenn man weiß, wen man bis zu welchem Abstand als „Nachbar“ ansehen soll. Hierbei gestattet ein neues Konzept, Effektive Koordinationszahlen (ECoN) so abzuzählen, daß man solcher Zweifel entbunden ist^[99]. Tabelle 12 zeigt am Beispiel von $\text{K}_2[\text{NiF}_6]$, daß der über Berechnungen von ECoN abgeleitete Wert für den strukturbestimmenden Parameter x_F gut mit dem durch Neutronenbeugung^[100] am Pulver ermittelten übereinstimmt. Tabelle 13 belegt, daß analog erhaltene Werte für Pulver der Mischkristallreihe $\text{Cs}_2\text{MnF}_6/\text{Rb}_2\text{MnF}_6/\text{K}_2\text{MnF}_6$ in sich

Tabelle 12. Berechnung des strukturbestimmenden Parameters x_F über Effektive Koordinationszahlen (ECoN) für zwei Sätze unterschiedlicher Ionenradien für F bei $\text{K}_2[\text{NiF}_6]$.

a) Startwerte der Ionenradien [\AA]: K^+ 1.64; Ni^{4+} 0.48; F^- 1.40			b) Startwerte der Ionenradien [\AA]: K^+ 1.64; Ni^{4+} 0.48; F^- 1.33		
Beitrag zu ECoN(F/Σ)			Beitrag zu ECoN(F/Σ)		
x_F	Ni	K	x_F	Ni	K
0.217	0.87	4×0.80	0.214	0.92	4×0.84
0.2175	0.87	4×0.82	0.2145	0.91	4×0.86
0.218	0.87	4×0.83	0.215	0.91	4×0.87
0.2185	0.87	4×0.84	0.2155	0.91	4×0.88
0.219	0.87	4×0.85	0.2160	0.90	4×0.89
0.2195	0.86	4×0.86	0.2165	0.90	4×0.90
0.220	0.86	4×0.88	0.217	0.90	4×0.91
0.2205	0.86	4×0.89	0.2175	0.89	4×0.92
0.221	0.86	4×0.90	0.218	0.89	4×0.93
0.2215	0.85	4×0.91	0.2185	0.88	4×0.94
0.222	0.85	4×0.92			

Mittelwert für x_F aus ECoN: 0.218 → $d(\text{Ni}-\text{F}) = 1.768 \text{ \AA}$

Aus Neutronenbeugung experimentell: 0.219 → $d(\text{Ni}-\text{F}) = 1.776 \text{ \AA}$

konsistent sind; die zugehörigen MAPLE-Werte ergeben durch Differenzbildung für das *ultramarinblaue* MnF_4 noch unbekannter Struktur praktisch übereinstimmende Werte.

Tabelle 13. MAPLE von $\text{A}_{2-x}\text{A}_x\text{MnF}_6$, K_2PtCl_4 -Typ [kcal/mol]. Berechnung von MAPLE(MnF_4) aus MAPLE-Werten von kubischen Fluoriden $\text{A}_2[\text{MnF}_6]$. In jedem Falle wurde x_F über ECoN so berechnet wie in Tabelle 12 am Beispiel von $\text{K}_2[\text{NiF}_6]$ geschildert.

Verbindung	MAPLE	MAPLE(MnF_4)
Cs_2MnF_6	2863.9	2477.9
$\text{Cs}_{1.8}\text{Rb}_{0.2}\text{MnF}_6$	2875.7	2487.2
$\text{Cs}_{1.6}\text{Rb}_{0.4}\text{MnF}_6$	2876.4	2485.4
$\text{Cs}_{1.4}\text{Rb}_{0.6}\text{MnF}_6$	2880.1	2486.5
$\text{Cs}_{1.2}\text{Rb}_{0.8}\text{MnF}_6$	2874.1	2478.0
CsRbMnF_6	2879.7	2481.1
Rb_2MnF_6	2888.1	2476.9
RbKMnF_6	2880.5	2458.0
$\text{Rb}_{0.8}\text{K}_{1.2}\text{MnF}_6$	2880.0	2455.0
$\text{Rb}_{0.6}\text{K}_{1.4}\text{MnF}_6$	2877.1	2450.1
$\text{Rb}_{0.4}\text{K}_{1.6}\text{MnF}_6$	2884.7	2455.4
$\text{Rb}_{0.2}\text{K}_{1.8}\text{MnF}_6$	2889.9	2458.4
K_2MnF_6	2888.6	2454.8
		MAPLE(MnF_4) = 2470.0

Tabelle 14 zeigt am Beispiel von gelbem $\text{K}_2[\text{MnF}_6]$, wie man so ältere Vorstellungen über den Abstand $d(\text{Mn}-\text{F})$ revidieren kann und in Übereinstimmung mit den am kubischen K_2MnF_6 gewonnenen Daten bleibt.

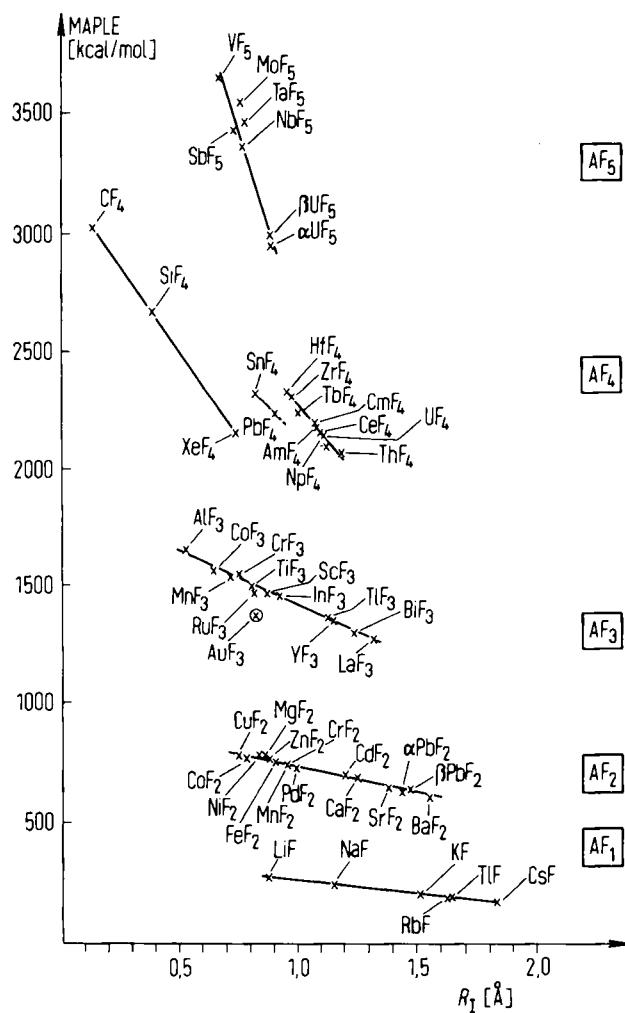


Abb. 8. MAPLE(MF_n) als Funktion des Ionengradien von M^{n+} .

Tabelle 14. MAPLE-Werte für die hexagonale Modifikation von $K_2[MnF_6]$ mit den neu bestimmten Gitterkonstanten $a = 5.72$, $c = 9.32$ Å. Es folgt hieraus $\text{MAPLE}(\text{MnF}_4) = 2460 \text{ kcal/mol}$ in guter Übereinstimmung mit dem Mittelwert $\text{MAPLE}(\text{MnF}_4) = 2470 \text{ kcal/mol}$ (vgl. Tabelle 13).

Ion	kürzester Abstand [Å]	MAPLE
Mn^{4+}	1.77, 1.81	1818.8
F1 (3 ×)	1.77	160.0 (3 ×)
F2 (3 ×)	1.81	156.2 (3 ×)
K1	2.83	109.2
K2	2.84	117.1
		$\Sigma = 2994$

Unterstellt man, wie die Erfahrung lehrt, daß das Theorem der Additivität der MAPLE-Werte der binären Fluoride zum MAPLE-Wert des ternären Fluorids allgemein gilt, so kann man für noch unbekannte Fluoride MAPLE berechnen. Abbildung 8 zeigt, daß man so auf die Strukturprinzipien unbekannter binärer Fluoride schließen kann.

2.10. Über Gitterkonstanten

Mancher mag überrascht sein, daß selbst die Gitterkonstanten einfacher und so lange bekannter Stoffe wie der Fluoride $\text{LiF}-\text{CsF}$ nicht alle hinreichend sicher bekannt sind (Beispiel: $a(\text{CsF}) = 6.002-6.05$ Å^[101]). Bei Komplexverbindungen schwanken die Werte auch im Falle „klassischer“ Beispiele einfacher Kristallstrukturen (K_2OsCl_6 : $a = 9.74$, 9.79₂ oder 9.82 Å; K_2PtCl_6 : $a = 9.66$, 9.69, 9.73 oder 9.75₅ Å^[101]) so stark, daß man die „chemische Güte“ der Proben bezweifeln muß, auch wenn man die unterschiedliche Genauigkeit älterer (Debye-Scherrer-Aufnahmen) und neuerer Bestimmungen (Guinier-Aufnahmen) berücksichtigt. Unklar ist weiterhin, ob Unterschiede durch wechselnden Gehalt von OH^- statt Cl^- ^[102], durch verschiedene Zusammensetzung (z. B. $\text{K}_{1.96}[\text{PtCl}_{5.96}]$) oder auch dadurch verursacht werden, daß die Orientierung z. B. der $[\text{PtCl}_6]$ -Gruppen nicht uniform der angenommenen Struktur entspricht.

Kann man Gitterkonstanten *theoretisch berechnen*? Noch immer nicht. Kann man sie aus Ionenradien abschätzen? Nein, denn es gibt keine „starren“ Ionen. Immerhin kann man sie bei Fluoriden gleichen Strukturtyps grob abschätzen, wie am Beispiel der Elpasolithe gezeigt wurde^[103].

Man kann aber vergleichen: Abbildung 9 zeigt für die Fluoride $\text{Cs}_2[\text{MF}_6]$ mit $\text{M} = \text{Ti} \dots \text{Cu}$, daß die Gitterkonstante a dieser Repräsentanten des kubischen K_2PtCl_6 -Typs monoton mit der Ordnungszahl abnimmt. Da den bekannten Substanzen gemeinsam ist, daß M^{4+} (mit Ausnahme von Cu^{4+}) keine e_g -Elektronen hat, lassen sich über das noch unbekannte $\text{Cs}_2[\text{FeF}_6]$ (mit $t_{2g}^3 e_g^1$ für Fe^{4+}) keine Aussagen machen. Aufgrund der Werte für $\text{Cs}_2[\text{CuF}_6]$ ist anzunehmen, daß hier wie dort niedere Symmetrie vorliegt.

Das ist bei den kubischen Elpasolithen $\text{Cs}_2\text{K}[\text{ScF}_6]-\text{Cs}_2\text{K}[\text{CuF}_6]$ anders (vgl. Abb. 10). Vom Anfangsglied der Reihe nimmt trotz Einbaus der t_{2g} -Elektronen die Gitterkonstante regelmäßig ab. Der Sprung zur Sequenz, die mit $\text{Cs}_2\text{K}[\text{FeF}_6]$ beginnt, hängt mit dem Einbau der e_{2g} -Elektronen zusammen. Von $\text{Cs}_2\text{K}[\text{NiF}_6]$ zu $\text{Cs}_2\text{K}[\text{CuF}_6]$ deutet sich wieder ein Sprung an, der vom Einbau des zweiten e_{2g} -Elektrons hervorgerufen sein könnte.

Mischkristalle wie $\text{CsRb}[\text{MnF}_6]$, aber auch $\text{Cs}_2[\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{F}_6]$ ^[104] sowie $\text{Cs}_2[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{F}_6]$ ^[105] fügen sich gut in die Reihe ein.

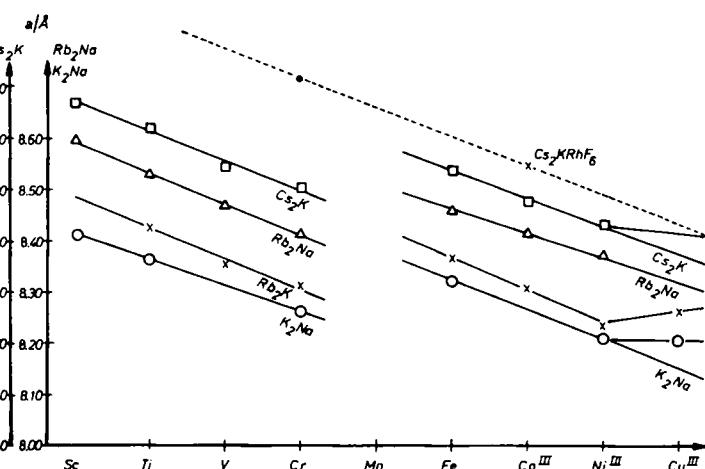


Abb. 10. Verlauf der Gitterkonstanten kubischer Fluoride des Elpasolith-Typs, $A_2B[\text{MF}_6]$, in der Sequenz $\text{Sc}^{\text{III}}-\text{Cu}^{\text{III}}$.

Bei den tetragonalen Fluoriden des $(\text{NH}_4)_3\text{F}[\text{SiF}_6]$ -Typs (vgl. Abb. 11) zeichnen sich analog lineare Zusammenhänge ab. Auch bei den „echten“ Heptafluorometallaten des $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$ -Typs (Abb. 12) ist es so.

Nach unseren Erfahrungen gilt: Eine Gitterkonstante ist *keine* Gitterkonstante. Man sollte stets an mehreren Proben, die auf verschiedenem Wege hergestellt wurden, ferner nach Möglichkeit auch an Mischkristallen überprüfen, wie gut solche Werte „in sich“ zusammenpassen. Abbildung 13 und Tabelle 15 zeigen, daß die tatsächliche Genauigkeit der Bestimmung im Falle kubischer Fluorometallate deutlich geringer als die übliche Standardabweichung ist.

2.11. Über die chemischen Eigenschaften von Fluorometallaten

Nach Ruff^[105] ist farbloses HgF_2 extrem hygrokopisch und soll sogar feuchtem P_2O_5 Wasser unter Bildung gelbroter Produkte entziehen. Trifluoromercurate(II) wie farbloses $\text{Cs}[\text{HgF}_{6/2}]$ ^[106] sind ähnlich empfindlich gegen Feuchtigkeitsspuren. Bei ihrer Herstellung entstand jedoch zuweilen HgF_2 , sublimierte an das kalte Ende des Reaktionsrohres und bildete dort große (Durchmesser bis 5 mm), klare

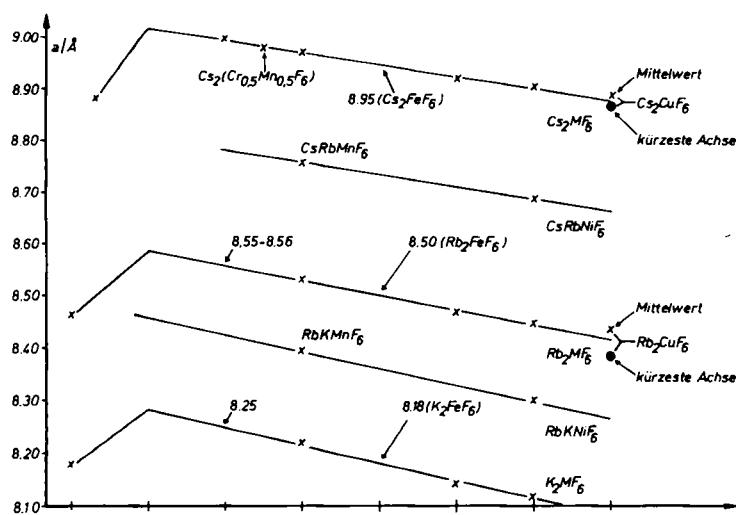


Abb. 9. Verlauf der Gitterkonstanten kubischer Fluoride vom K_2PtCl_6 -Typ in der Sequenz $\text{Ti}^{\text{IV}}-\text{Cu}^{\text{IV}}$.

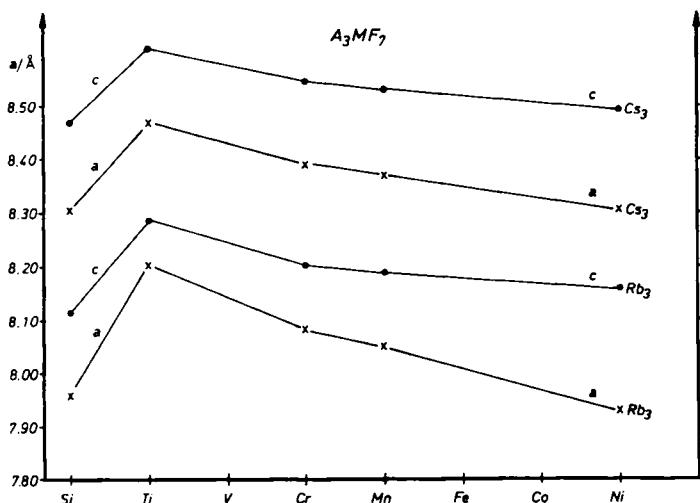


Abb. 11. Verlauf der Gitterkonstanten a und c tetragonaler Fluoride des Typs $A_3[M^{IV}F_n]$.

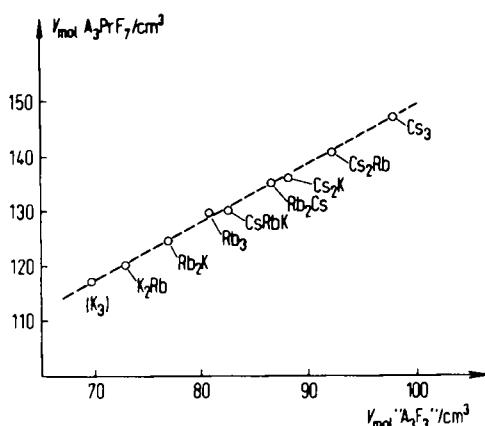


Abb. 12. Molvolumina von Fluoriden $A_1 \dots A_n A''_m [PrF_6]$ als Funktion der Summe der Molvolumina der beteiligten Alkalimetallfluoride AF , $A'F$ und $A''F$.

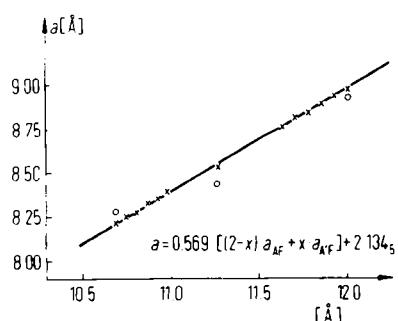


Abb. 13. Neue Gitterkonstanten von $A_{2-n}A'_n[A''Mn^{IV}F_n]$ als Funktion von $(2-n)a(AF)+n a(A'F)$; hier: $K_2MnF_6, \dots Rb_2MnF_6, \dots Cs_2MnF_6$ (ältere Werte: -).

Verbindung	a_{obs} [\AA]	a_{calc} [\AA]	x_F
Cs_2MnF_6	8.972	8.971	0.207
$Cs_{1.9}Rb_{0.1}MnF_6$	8.935	8.930	0.207
$Cs_{1.8}Rb_{0.2}MnF_6$	8.891	8.888	0.208
$Cs_{1.4}Rb_{0.6}MnF_6$	8.837	8.846	0.209
$Cs_{1.2}Rb_{0.8}MnF_6$	8.815	8.804	0.210
$CsRbMnF_6$	8.757	8.762	0.211
Rb_2MnF_6	8.531	8.553	0.216
$RbKMnF_6$	8.397	8.386	0.220
$Rb_{0.9}K_{1.1}MnF_6$	8.360	8.353	0.221
$Rb_{0.8}K_{1.2}MnF_6$	8.330	8.320	0.222
$Rb_{0.7}K_{1.3}MnF_6$	8.270	8.286	0.223
$Rb_{0.5}K_{1.5}MnF_6$	8.255	8.253	0.223
K_2MnF_6	8.221	8.219	0.225

Tabelle 15. Elpasolithe Cs_2NaLnF_6 : Übereinstimmung zwischen gemessenen und aus einer Linearbeziehung zwischen der Gitterkonstante a und der Zahl n der 4f-Elektronen berechneten Gitterkonstanten.

Ln	a_{calc}	a_{obs}
Sm	9.16 ₇	9.17 ₁
Eu	9.14 ₉	9.15 ₄
Gd	9.13 ₂	9.13 ₆
Tb	9.11 ₄	9.09 ₄
Dy	9.09 ₆	9.09 ₄
Ho	9.07 ₈	9.07 ₅
Er	9.06 ₀	9.05 ₈
Tm	9.04 ₂	9.03 ₉
Yb	9.02 ₃	9.02 ₈
Lu	9.00 ₇	9.01 ₄

farblose Einkristalle^[107]; diese blieben auch an feuchter Luft tagelang unzerstellt!

Solche und andere Beobachtungen wecken Zweifel daran, daß die häufig beschriebene besondere Empfindlichkeit von Fluorometallaten in Pulverform eine Eigenschaft der „reinen“ Substanz ist. Wir nehmen an, daß Spuren von HF (z. B. als KHF_2) als Aktivator wirken.

Gebe Proben von $Cs_2[PdF_6]$ ^[108] zersetzen sich an der Luft schnell unter Bildung schwarzbrauner Hydrolyseprodukte. Tempert man jedoch nach der eigentlichen Fluorierung von rotem $Cs_2[PdCl_6]$ lange (verd. F_2 , $450^\circ C$, 7 d), so entstehen Proben, die an der Luft stundenlang beständig sind. Tempert man diese Proben erneut (200 bar F_2 , $300^\circ C$, 2 d), so entstehen wieder empfindliche Proben, die sich auch unter Schutzgas (Restfeuchtigkeit) augenblicklich zersetzen. Das Innere ihrer schwarzbraunen Kristallite ist, wie die Pulveraufnahme zeigt, unverändert $Cs_2[PdF_6]$ ^[109].

2.12. Magnetische Messungen an Fluorometallaten

Das Curie-Weiß-Gesetz gilt für die hier diskutierten Komplexe im allgemeinen dann, wenn diamagnetische Liganden das paramagnetische Zentralion „umhüllen“ und so „ausreichende“ magnetische Verdünnung vorliegt (vgl. Abb. 14). Auch bei linearen Ketten kann bis zu tiefen Temperaturen das Auftreten magnetischer Wechselwirkungen im Kollektiv ausbleiben (vgl. Abb. 14).

Gegenbeispiele sind $K_3[NiF_6]$ und $Cs_2K[NiF_6]$ ^[110] (Abb. 15): Obwohl die genannten Kriterien erfüllt sind, treten Abweichungen auf. Sie beruhen darauf, daß unter dem Einfluß des Ligandenfeldes die Termabfolge von Ni^{3+} gegenüber der des Ions im Vakuum geändert wird; dem Grundzustand ist nun der erste angeregte Zustand (unterschiedlicher Multiplicität) so benachbart, daß beide gemäß der Boltzmann-Statistik besetzt sind. Es ist, als läge ein „thermisches“ Gleichgewicht zwischen zwei Zuständen unterschiedlicher Multiplicität vor.

Der Einfluß des Ligandenfeldes kann zu starken Abweichungen im magnetischen Verhalten gegenüber dem nach klassischen Vorstellungen erwarteten führen. Bei hellgrünem $Cs_2K[PrF_6]$ ^[111] tritt Diamagnetismus (statt nach Hund erwartet: $\mu = 3.58 \mu_B$) auf. Nichtdiagonalelemente der Säkularterminante bedingen zusätzlich temperaturunabhängigen „schwachen“ Paramagnetismus^[111]; Grundzustand von Pr^{3+} ist hier Γ_1 . Genannt sei auch PdF_2 ^[112], das Antiferromagnetismus mit „schwachem“ Ferromagnetismus zeigt, der auf „gekannte Spins“ zurückgeht (vgl. Abb. 16). Magnetische Untersuchungen an Mischkristallen $Pd_{1-x}Zn_xF_2$ ergaben zusätzliche Informationen über die kollektiven Wechselwirkungen^[113] (vgl. Abb. 17).

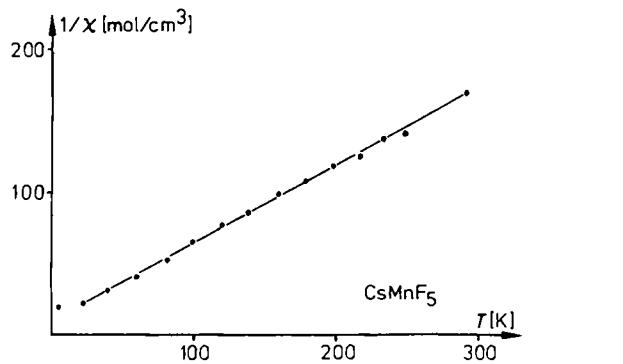
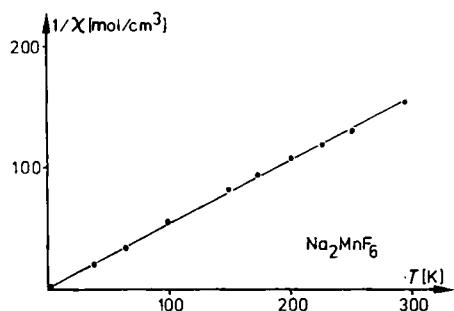


Abb. 14. Magnetische Messungen an Na_2MnF_6 und CsMnF_5 im Bereich 3–300 K.

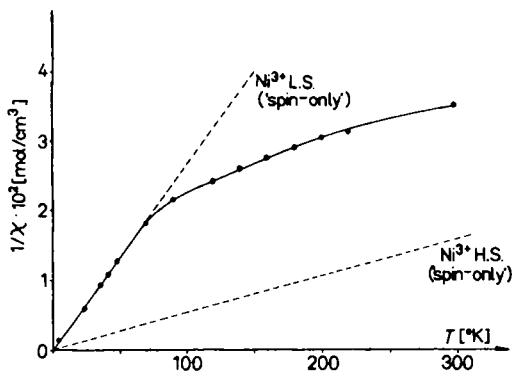


Abb. 15. Magnetische Messungen an Cs_2KNiF_6 im Bereich 3–300 K.

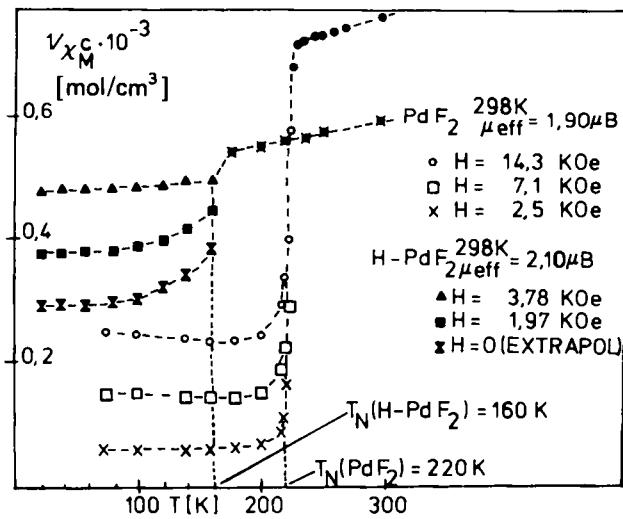


Abb. 16. Magnetische Messungen an PdF_2 .

Bei Fluoriden wie CsCuGaF_6 ^[88], die zum RbNiCrF_6 -Typ (vgl. Abschnitt 2.8) gehören, sind paramagnetische Cu^{2+} -

und diamagnetische Ga^{3+} -Ionen statistisch verteilt. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein-, zwei- oder n-kernige „Cluster“ von $[\text{CuF}_6]$ -Gruppen mit gemeinsamen, brückenbildenden F⁻ vorliegen, spielt eine wichtige Rolle bei der Interpretation der magnetischen Messungen (Abb. 18). Wir haben an diesem Beispiel die Monte-Carlo-Methode mit Erfolg verwendet^[114].

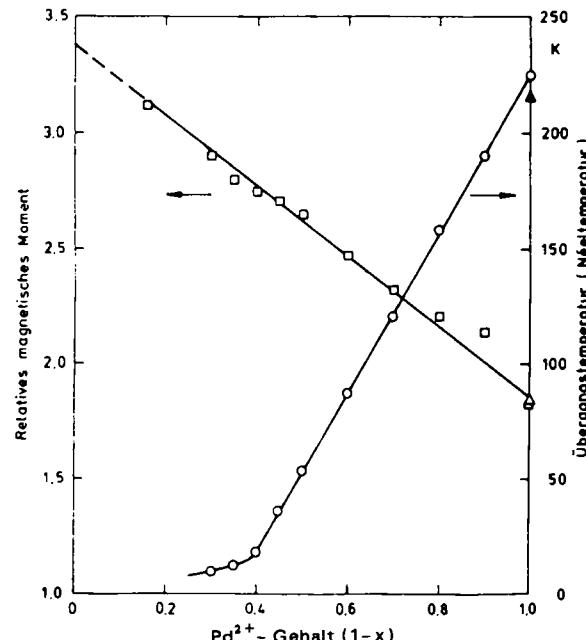


Abb. 17. Magnetische Messungen an Mischkristallen $\text{Pd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{F}_x$.

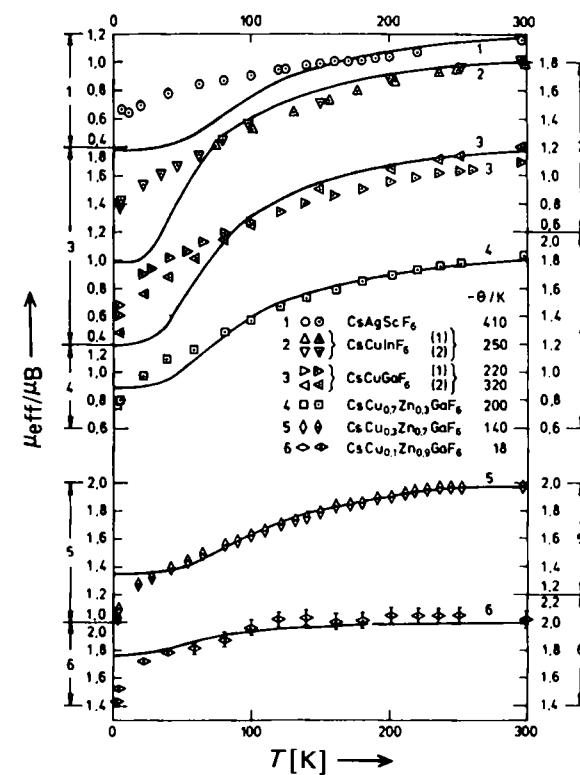


Abb. 18. Gemessenes und berechnetes (durchgezogene Linien) relatives magnetisches Moment von Fluoriden $\text{CsB}^{3+}\text{M}^{3+}\text{F}_6$ (Rechnungen unter Verwendung der Monte-Carlo-Methode).

Bei zahlreichen Fluoriden mit „normalen“ Oxidationsstufen (Beispiel: $\text{Ba}[\text{NiF}_4]=\text{Ba}[\text{NiF}_{4/2}\text{F}_{2/1}]$)^[115]) wurde die magnetische Struktur bestimmt (vgl. Abb. 19).

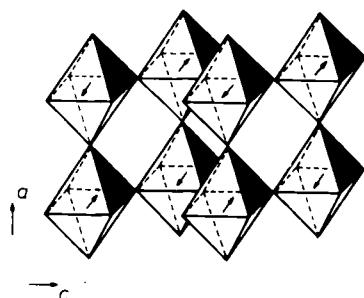


Abb. 19. Magnetische Ordnung bei $\text{Ba}[\text{NiF}_4]$ (schematisch; gezeichnet sind nur die $[\text{NiF}_{2\pm}\text{F}_{4\pm}]$ -Oktäeder).

2.13. Fluorometallate mit ungewöhnlichen Kationen

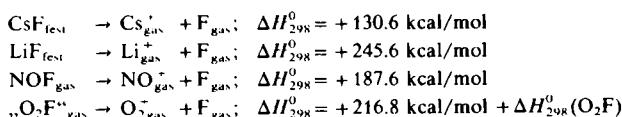
Die Synthese von Xenonfluoriden wurde durch zwei unabhängige Befunde initiiert: a) Thermochemische Schätzungen ergaben, daß $\Delta H_{298}^0(\text{XeF}_2)$ ca. -30 kcal/mol betragen sollte^[116]. - b) Gasförmiges PtF_6 reagierte mit O_2 unter Bildung von rotem $\text{O}_2^{\cdot}[\text{PtF}_6]$ ^[117]; demnach erschien auch „ $\text{XeF}^{\cdot}[\text{PtF}_6]$ “ herstellbar.

Seither sind Fluoride wie $\text{O}_2^{\cdot}[\text{SbF}_6]$ ^[118] etc. (vgl. Tabelle 16) hergestellt worden. Mit der Kristallstruktur von $\text{O}_2^{\cdot}[\text{Mn}_2\text{F}_9]$ ^[119] wurde erstmals die *Bindungslänge im O_2^{\cdot} -Kation* (hier: 1.10 Å) röntgenographisch bestimmt (vgl. Abb. 20).

Tabelle 16. „Ungewöhnliche Kationen“ bei Fluoriden des Typs $A^{\pm}[\text{MF}_6]$

$[A]^{\pm}$ =	O_2^{\cdot} , Cl_2^{\cdot} , Br_2^{\cdot} , I_2^{\cdot}
	$[\text{KrF}]^{\pm}$, $[\text{Kr}_2\text{F}_3]^{\pm}$
	$[\text{ClF}_6]^{\pm}$, $[\text{BrF}_6]^{\pm}$, $[\text{IF}_6]^{\pm}$
	$[\text{ClOF}_5]^{\pm}$, $[\text{BrOF}_5]^{\pm}$, $[\text{NOF}_2]^{\pm}$
	$[\text{XeF}_5]^{\pm}$, $[\text{XeF}_3]^{\pm}$, $[\text{XeF}]^{\pm}$, $[\text{XeOF}_5]^{\pm}$, $[\text{XeO}_2\text{F}]^{\pm}$
$[\text{MF}_6]$ =	$[\text{SbF}_6]^{\pm}$, $[\text{AuF}_6]^{\pm}$
	$[\text{AsF}_6]$

Gelegentlich wurde vermutet, solche „ungewöhnlichen“ Kationen könnten sich vorteilhaft dazu eignen, „höhere“, noch unbekannte Oxidationsstufen der 3d-Metalle zu „stabilisieren“. Das ist nicht der Fall: Für die Bildung von z. B. $A^{\pm}[\text{MnF}_6]^{\pm}$ mit *fünfwertigem Mangan* ist nach dem Born-Haber-Kreisprozeß entscheidend, mit welcher Änderung von ΔH_{298}^0 sich der Übergang von AF zu A_{gas}^{+} und $\text{F}_{\text{gas}}^{-}$ vollzieht. Die folgenden Beispiele zeigen, daß Cs^+ weder von O_2^{\cdot} noch von NO^{\cdot} an „stabilisierender“ Wirkung übertroffen wird, auch wohl nicht von anderen Kationen wie XeF_3^{\cdot} .



Dennoch spielt der Zusatz von O_2 zu F_2 bei der *Hochdruck-fluorierung* eine wichtige Rolle. Erstmals wurde so MnF_4 ^[120] als *ultramarinblaue*, MnF_3 ^[121] als *granatrote* Einkristalle erhalten^[18].

Wie das Molekül O_2 in den „chemischen Transport“ eingreift, zeigt die Bildung von *dunkelroten* bzw. *wasserhellenen* Einkristallen von $\text{O}_2^{\cdot}[\text{Mn}_2\text{F}_9]$ bzw. $(\text{O}_2^{\cdot})_2[\text{Ti}_7\text{F}_{30}]^{2-}$ an.

Im ersten Falle^[119] liegt eine *mäanderartige Verknüpfung* von Ru_4F_{20} -analogen „Vierer-Ringen“ (Abb. 20) zu einer *Zweier-Vierer-Kette*^[122], im zweiten Fall^[123] eine der wenigen *echten Kolumnarstrukturen*^[124] vor (vgl. Abb. 21).

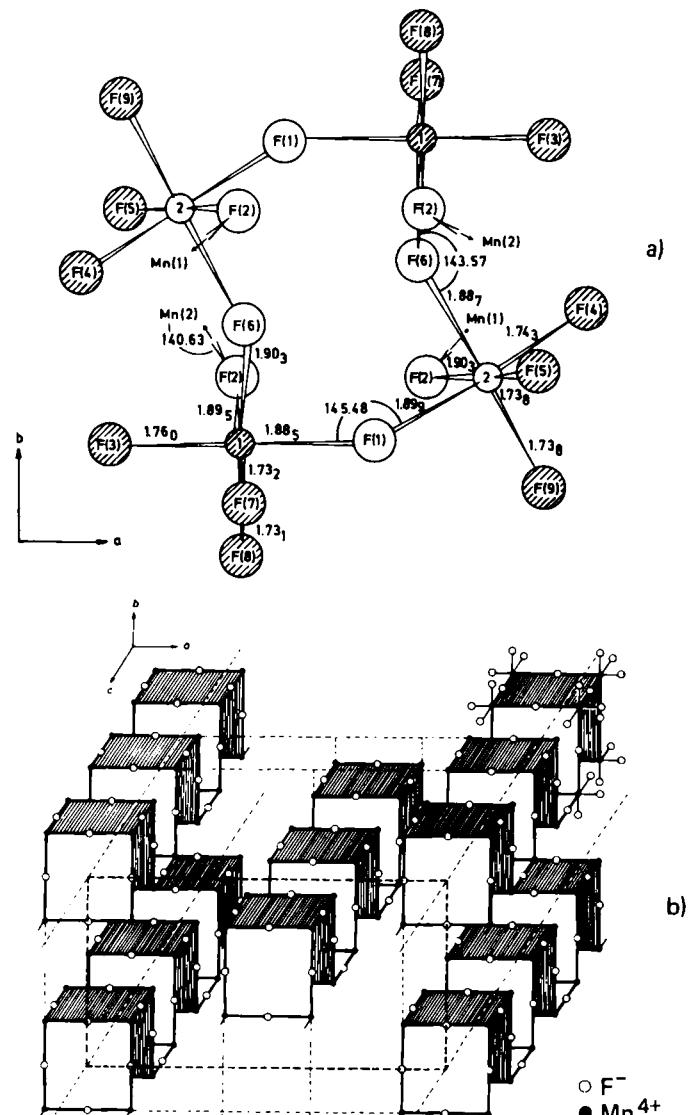


Abb. 20. a) Konformation und Atomabstände der Gruppe $[\text{Mn}_4\text{F}_{18}]^{2-}$ von $\text{O}_2^{\cdot}[\text{Mn}_2\text{F}_9]$; b) Schema der mäanderartigen Anordnung der miteinander verknüpften Gruppen $[\text{Mn}_4\text{F}_{18}]^{2-}$.

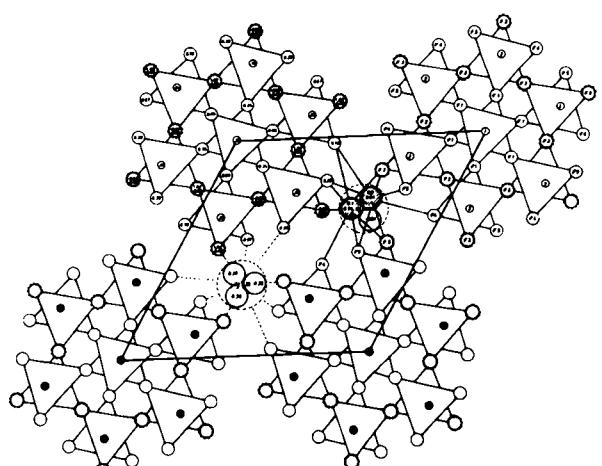


Abb. 21. $(\text{O}_2^{\cdot})_2[\text{Ti}_7\text{F}_{30}]^{2-}$: Projektion der Kristallstruktur längs $[00.1]$ (•: Ti^{4+} , ○: F^- , ○: $\text{O}^{1/2+}$ auf Split-Positionen).

2.14. Reaktionen von Fluoriden mit Fluorometallaten: „Austauschreaktionen“

Erhitzt man das Gemenge $\text{K}_2[\text{MnF}_6] + 2\text{CsF}$ im zugeschweißten Goldrohr, so bildet sich glatt $\text{Cs}_2[\text{MnF}_6] +$

2KF ^[125]. Analog entsteht unter entsprechenden Bedingungen aus dem Gemenge $\text{Li}_2[\text{MnF}_6] + 2\text{KF}$ seinerseits $\text{K}_2[\text{MnF}_6] + 2\text{LiF}$. Der „Austausch“ der „komplettierenden Kationen“ verläuft so, wie es den klassischen Vorstellungen über die Komplex-stabilisierende Wirkung von Kationen – hier durch unterschiedlichen Ionenradius – entspricht. Übereinstimmend damit blieb das Gemenge $\text{Cs}_2[\text{MnF}_6] + 2\text{KF}$ beim Tempern unverändert^[126]. Diese Versuche wurden jedoch in Korundschiffchen unter F_2 durchgeführt; sie müssen unter Verwendung von Mg-Schiffchen wiederholt werden (vgl. Abschnitt 2.7), um zu prüfen, ob sich nicht doch $\text{Cs}_2\text{KF}[\text{MnF}_6]$ bildet.

Bei Oxometallaten verlaufen solche Austauschreaktionen ganz anders und meist klassischen Vorstellungen widersprechend. So entsteht aus den Gemengen $2\text{LiInO}_2 + \text{Na}_2\text{O}$ bzw. auch $2\text{KInO}_2 + \text{Na}_2\text{O}$ in beiden Fällen 2NaInO_2 neben Li_2O bzw. K_2O . Fluoro- können mit Oxometallaten unter Bildung nur binärer Komponenten reagieren. So wird aus dem Gemenge $2\text{Na}_2[\text{PbO}_3] + \text{Na}_2[\text{PbF}_6]$ beim gelinden Tempern (300°C) $6\text{NaF} + 3\text{PbO}_2$ erhalten^[127]. Überraschend ist die Schärfe der Pulverreflexe der binären Komponente NaF (mit relativ hohem Schmelzpunkt) unter so milden Bedingungen.

Vielfach beschriebene Fluorierungsreaktionen organischer Verbindungen sind auch technisch wichtig. Unsere Versuche, Fluorometallate wie $\text{Cs}_2[\text{NiF}_6]$, $\text{Rb}_2[\text{MnF}_6]$, $\text{K}_2[\text{CrF}_6]$, $\text{Ba}[\text{MnF}_6]$ oder $\text{K}[\text{MnF}_5]$ im Temperaturbereich zwischen 25 und 300°C mit z. B. $\text{F}_3\text{C} \cdots \text{CF} \cdots \text{CF}_2$ umzusetzen^[128], blieben immer ohne Erfolg, wenn „reine“ Proben verwendet wurden. Auch AgF_2 und TlF_3 reagierten „trocken“ nicht nachweisbar (Versuchsdauer jeweils 8 h).

2.15. Über kinetische Einflüsse bei Synthesen von Fluoriden

Die „Reaktion mit der Wand“ ist unter drastischen Bedingungen besonders bei reaktiven Endprodukten schwierig zu unterdrücken. Man kann sie zuweilen dadurch hintanhalten, daß unter sonst optimalen Bedingungen die Reaktionszeit möglichst kurz bemessen wird.

Kinetische Einflüsse anderer Art haben wir bei der Synthese von sauerstofffreiem, strahlend gelbem MoF_3 ^[129] und neuen Fluoriden mit vierwertigem Wolfram berücksichtigen müssen. Erhitzt man z. B. zur Herstellung von K_2NaWF_7 das Gemenge $2\text{KF} + \text{NaF} + \text{W}$ im Autoklaven mit der für die Umsetzung berechneten Menge zuvor flüssigen Fluors, so konkurriert die Bildung von grünem K_2NaWF_7 mit der von flüchtigem WF_5 , das an der Wand des Monel-Autoklaven trotz Inlets unter Reduktion zu grauen Produkten reagiert. Bei Benutzung stets des gleichen Autoklaven und unter minutiös eingehaltenen Versuchsbedingungen, insbesondere auch Temperaturlösung, kann man optimieren: Man gibt soviel Wolfram [statt 1 W pro $2\text{KF} + 1\text{NaF}$ nun $(1+\delta)\text{W}$] und Fluor [statt 2 F_2 pro 1 W zusätzlich $(58/2)\text{F}_2$] hinzu, daß innerhalb der Reaktionszeit „ K_2NaWF_7 “ praktisch quantitativ neben überschüssigem „ WF_5 “ entsteht. Anschließend werden die so erhaltenen Präparate zur Homogenisierung im geschlossenen Au-Rohr getempert^[130].

Andererseits erhält man Fluoride Ti_2AWF_7 ($\text{A} = \text{Cs}, \text{Rb}, \text{K}$) aus Gemengen $2\text{TiF}_3 + \text{AF} + \text{W}$ durch einfaches Tempern im Au-Rohr. Um heftige Verpuffungen zu vermeiden, muß dabei vorsichtig erwärmt werden. Die unvermeidliche inter-

mediäre Bildung von gasförmigem WF_5 brächte sonst die Au-Rohre zwangsläufig zum Platzen. Dies kann jedoch durch Gegendruck (150 bar Ar) im Autoklaven verhindert werden. Die so hergestellten glitzernd grünen Fluoride sind in Tabelle 17 angeführt.

Tabelle 17. Kubische Fluoride vom $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$ -Typ.

Verbindung	Farbe	a [Å]
Ti_2NaWF_7	grün	9.25 _x
Ti_2KWF_7	grün	
K_2NaWF_7	graugrün	8.81 _x
Rb_2KWF_7	grün	9.07 _x
Rb_2NaWF_7	grün	8.89 _x

2.16. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Wie wichtig die Schlußfolgerungen sind, die aus dem Reflexionsspektrum solcher Fluoride auf Feinheiten des Aufbaus gezogen werden können, ist bekannt. Hier sei nur auf die Beispiele $\text{K}_3[\text{NiF}_6]$ ^[110] und $\text{Cs}_2\text{K}[\text{VF}_6]$ ^[131] verwiesen.

Raman-Spektren sind als „Fingerprint-Methode“ für den präparativ tätigen Chemiker nützlich: Fluoride der Lanthanoide wie farbloses Cs_3TbF_7 ^[132] gehören nach Guinier-Aufnahmen zum kubischen $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$ -Typ, die Oxidationsstufe Tb^{4+} ist gesichert, und die Raman-Spektren unterscheiden sich charakteristisch (C. N. 7 für Tb^{4+}) von denen ähnlicher Fluoride mit C. N. 6, z. B. farbloses $\text{Cs}_2\text{Rb}[\text{TbF}_6]$ ^[132] (vgl. Abb. 22).

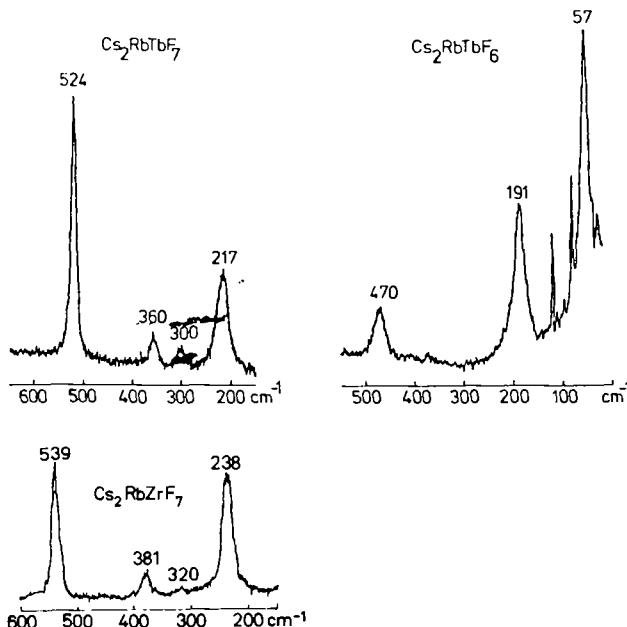


Abb. 22. Vergleich der Raman-Spektren von Fluoriden mit M^{IV} unterschiedlicher Koordinationszahlen.

Die Existenz analoger Fluoride mit vierwertigem *Neodym* bzw. *Dysprosium* wird seit langem^[133] vermutet, jedoch bereitete die Charakterisierung der gelben Proben (z. B. von Cs_3NdF_7 und Cs_3DyF_7) Schwierigkeiten. Neue, durch Hochdruckfluorierung hergestellte orangegelbe Präparate von z. B. $\text{Cs}_2\text{RbNdF}_7$ und $\text{Cs}_2\text{RbDyF}_7$ ^[134] weisen im Raman-Spektrum die charakteristischen „Peaks“ von Cs_3CeF_7 auf und unterscheiden sich somit von hellvioletterem $\text{Cs}_2\text{RbNdF}_6$ bzw.

farbloses $\text{Cs}_2\text{RbDyF}_6$, den kubischen Elpasoliten^[135] mit C.N. 6 für Nd^{3+} bzw. Dy^{3+} .

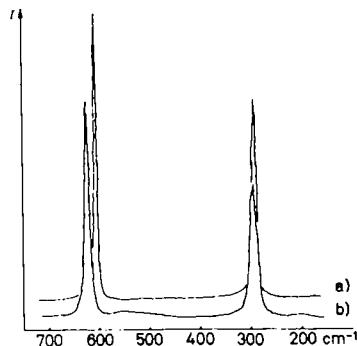


Abb. 23. Vergleich der Raman-Spektren von a) $\text{Rb}_2\text{[TiF}_6]$ und b) $\text{Rb}_3\text{F[TiF}_6]$.

Andererseits zeigt die Übereinstimmung der Raman-Spektren von z. B. $\text{Rb}_2\text{[TiF}_6]$ ^[136] und $\text{Rb}_3\text{F[TiF}_6]$ ^[78] (vgl. Abb. 23), daß Ti^{4+} gleichartig koordiniert ist – eine willkommene Stütze für die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchung der Pulverproben.

3. Über die Fluorierung nach Klemm

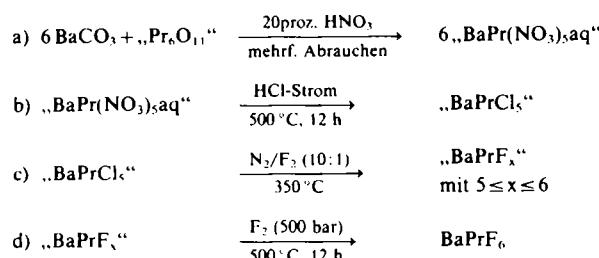
Will man andere Fluoride auf analoge Weise wie $\text{K}_2\text{[NiF}_6]$ herstellen, so spielen viele Faktoren eine entscheidende Rolle, die nur wenigen bekannt sind. Es sei versucht, exemplarisch einige zu erläutern.

3.1. Reinheit des Fluors

Elektrolytisch an Nickel-^[137] oder Graphit-Elektroden^[138] abgeschiedenes Fluor – $\text{F}_2(\text{I})$ bzw. $\text{F}_2(\text{II})$ – enthält stets Fluorwasserstoff und Sauerstoff. Die vollständige Reinigung (Sauerstoff wird z. B. als $\text{O}_2[\text{SbF}_6]$ ^[139] abgefangen) ist schwierig und für präparative Zwecke meist nicht notwendig: HF steigert die Reaktionsfähigkeit. So entsteht *gelbes* $\text{Cs}[\text{AgF}_4]$ mit $\text{F}_2(\text{I})$ leicht und mit $\text{F}_2(\text{II})$ schwierig aus Gemengen $2\text{CsCl} + \text{Ag}_2\text{SO}_4$, hingegen ist *farbloses* $\text{Cs}_2\text{K[YF}_6]$ ^[140] leicht mit $\text{F}_2(\text{II})$ zu erhalten und schwierig mit $\text{F}_2(\text{I})$, weil die Bildung von KHF_2 stört^[*]. Arbeitet man in Korundgefäß, so lässt $\text{F}_2(\text{II})$ höhere Reaktionstemperaturen zu.

3.2. Was fluoriert man?

Nach Möglichkeit *Verbindungen*, welche die „Kationen“ bereits im gewünschten Verhältnis enthalten, z. B. *farbloses* $\text{Li}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ zu $\text{Li}_3[\text{CoF}_6]$ ^[33]. Auch längere Umwege lohnen sich. $\text{BaPr}^{\text{IV}}\text{F}_6$ und Analoga $\text{M}^{\text{II}}\text{LnF}_6$ ($\text{M} = \text{Ba}, \text{Sr}; \text{Ln} = \text{Pr}, \text{Tb}$)^[141] wurden bisher nur auf folgendem Wege erhalten:



[*] $3\text{ Cs}_2\text{K[YF}_6] + 3\text{ HF} \rightarrow 2\text{ Cs}_3\text{[YF}_6] + \text{YF}_3 + 3\text{ KHF}_2$

Das *Molvolumen* sollte bei der Fluorierung abnehmen: Beispiele CeF_4 ^[142] aus CeS_2 , nicht aus CeO_2 ; ZnF_2 ^[143] aus ZnS oder ZnSe , nicht aus ZnO . Aus *Gemengen* sind homogene Präparate von Fluorometallaten nur erhältlich, wenn wenigstens eine Komponente „mobil“ ist.

3.3. Wie verläuft die Klemm-Fluorierung?

Mit ACl ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) als einer Komponente sind es die Zwischenprodukte $\text{A}[\text{ClF}_4]$ ^[144], aber wohl auch AHF_2 , die zur „Durchfluorierung“ führen. Über andere *Reaktionszwischenprodukte* ist wenig bekannt.

Aus *hellgelbem* $\text{Ba}[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ entsteht zunächst^[145] *lauchgrünes* $\text{BaNi}(\text{CN})_4\text{F}_2$ (oder $\text{BaNi}(\text{CN})_4(\text{HF})_2$ ^{[146]?}) unbekannter Konstitution. *Olivgrünes* „ NiO “ bildet unter F_2 bei 300°C zunächst ein *sammetschwarzes* Produkt ($\text{NiOF}, \text{NiO}_{1+x,?}$)^[147]. *Hellgelbes* AuCl reagiert bei 100°C mit F_2 unter auffälliger Volumenverminderung zu einem *schwarzen* Produkt^[147].

Gemenge von $\text{BaCl}_2 + \text{NiCl}_2$ ergeben $\text{BaF}_2 + \text{NiF}_2$, nicht BaNiF_5 , das dagegen aus $\text{Ba}[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ leicht entsteht^[145]. Aus $2\text{LiCl} + \text{„MnO}_2“$ entsteht jedoch *leuchtend gelbes* $\text{Li}_2[\text{MnF}_6]$ ^[148], weil sich intermediär „flüchtiges“ MnF_4 bildet. BaAgF_5 ^[149] kann man nicht nur aus „ BaAgPO_4 “^[150], sondern auch aus $\text{BaCO}_3 + \text{AgF}_2$ herstellen, obwohl AgF_2 (Schmelzpunkt 690°C) „immobil“ ist; möglicherweise bilden sich zunächst unter partieller *Reduktion im Fluorstrom* AgF und/oder Zwischenprodukte wie (orangegelbes?) „ AgAgF_3 “^[151], die den Schmelzpunkt von AgF_2 erniedrigen.

Näher untersucht wurde die Reaktion von Oxiden wie Na_2PbO_3 ^[152] mit F_2 : Das *gelbe* Pulver wird zuerst ($200^\circ\text{C}, 2\text{ h}$) *schwarzbraun*. Es entsteht ein *Gemenge* $2\text{NaF} + \text{„PbO}_2“$, das sich auch beim Tempern anderer Gemenge ($\text{Na}_2[\text{PbF}_6] + 2\text{Na}_2[\text{PbO}_3]$) im thermischen Gleichgewicht ohne F_2 bildet. Weiteres Erhitzen unter F_2 (300°C) führt unter Reduktion zu $\text{Pb}_{12}\text{O}_{19}$. Erst dann entsteht $\text{Na}_2[\text{PbF}_6]$ ^[153]. Überraschend ist die Schärfe der NaF -Reflexe so erhalten Proben. Analog bildet LiInO_2 bzw. NaInO_2 ^[154] LiF bzw. NaF und *gelbes* In_2O_3 , NaTlO_2 und Li_2SnO_3 ^[154] verhalten sich entsprechend. Erst dann wird LiInF_4 , NaInF_4 , NaTlF_4 bzw. Li_2SnF_6 gebildet^[43].

3.4. Wie fluoriert man heute?

Wir fluorieren mit möglichst „stehendem“ F_2 , um den Einfluß von HF-Anteilen hintanzuhalten. Lokale Erhitzungen kann man durch Verdünnung (z. B. $\text{N}_2:\text{F}_2 = 10:1$) und niedrige Temperatur beim „Anfluorieren“ vermeiden.

Die *Hochdruckfluorierung* im Monel-Autoklaven (bis 4500 bar, bis kurzfristig 600°C , bis 6 Wochen, Dichtung nach dem Bridgman-Prinzip) bietet entscheidende Vorteile. Die Wahl des Ausgangsmaterials ist zur Vermeidung heftiger Explosionen „lebenswichtig“. Zusätze sind für die Einkristallzüchtung notwendig, oft (Ar/O_2) aus noch unbekannten Gründen günstig. Der Autoklav wird mit flüssigem Fluor gefüllt, über dessen Menge (kalibrierte Glasgefäß) der Enddruck eingestellt wird.

3.5. Andere Synthesewege

„Niedere“ Fluoride stellt man durch Tempern geeigneter Gemenge (z. B. $2\text{ TiF}_3 + \text{V}$) im zugeschweißten Edelmetall-

rohr her. Redoxreaktionen führen zu sonst nicht zugänglichen Fluoriden wie $Tl_2[VF_6]$, *tieforange*^[155], oder $Tl_2[MoF_6]$, *strohgelb*^[129].

Oxidfluoride wie z. B. farbloses $Pb[WO_3F_2]$, isotyp mit $Sr[AlF_3]$ ^[156], sind durch Tempern der binären Komponenten erhältlich. Im Falle von $Pb[WO_3F_2]$ entstehen hierbei in *neuen* zugeschweißten Au-Rohren stets *graue* Proben, weil partielle Anreduktion von WO_3 unvermeidlich ist. Mit bereits gebrauchten, sorgfältig gesäuberten und unter O_2 erhitzen Rohren erhält man dagegen *farblose* Proben. Vermutlich ermöglichen Haarrisse, daß etwas O_2 durch die Wand eindringt und die „Anreduktion“ von WO_3 verhindert.

3.6. Wahl der „Wand“

Noch immer ist *Sinterkorund* das „Material der Wahl“. Es gibt jedoch Fluoride wie $Cs_3F[MnF_6]$ (vgl. Abschnitt 2.7), die nur in mit F_2 „passivierten“ Schiffchen aus Magnesium entstehen. Offenbar reagiert intermediär mit HF gebildetes $CsHF_2$ hier mit Korund.

Teil B: Oxometallate der d-Metalle

Sind Oxo- und Fluorokomplexe vergleichbar? Noch Scholder^[1] verwies auf die klassisch-komplexchemische Auffassung, nach der kein prinzipieller Unterschied der Konstitution zwischen beiden bestehe. Tatsächlich führt jedoch die unterschiedliche Ladung von F^- und O^{2-} zu gravierenden Unterschieden: Bei gleicher Oxidationsstufe (Beispiel: $Ba[MnF_6]$ und $Ba[MnO_3] = Ba[MnO_{6/2}]$ ^[157]) ist die Zusammensetzung und damit die Struktur („isolierte“ Anionen hier, dreidimensionales Riesenanion dort) grundlegend verschieden. Bei gleicher Zusammensetzung (Beispiel: $K[VO_3] = K[VO_{2/1}O_{2/2}]$ ^[158] und $K[VF_3] = K[VF_{6/2}]$ ^[159]) liegen wegen unterschiedlicher Oxidationsstufen nicht-kommensurable Stoffe verschiedener Struktur vor. Tetraedrische Baugruppen, bei Oxometallaten wie z. B. farblosem $Cs_2[MoO_4]$ ^[160] (isotyp mit $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$) wohlbekannt, sind im Falle der Fluorometallate bisher nur bei Fluoroberyllaten wie $K_2[BeF_4]$ ^[161] (Olivinverwandtschaft $Mg_2[SiO_4]$) gefunden worden. Bei $Cs[LiF_2] = Cs[LiF_{4/2}]$ und $RbLiF_2$ ^[162] liegt bereits keine Analogie zu Silicaten (hier zu „aufgefüllten“ Gerüststrukturen vom SiO_2 -Typ), sondern eine charakteristisch durch das „Doppel-tetraeder“ gemäß $Cs_2[F_{2/2}LiF_2LiF_{2/2}]$ bestimmte Schichtstruktur vor.

Markante Unterschiede zwischen beiden Verbindungsgruppen röhren daher, daß „Kationen-reiche“ Oxide A_2O ($A = Li-Cs, Cu, Ag, Tl$) existieren und zahlreiche Derivate bilden, Analoga bei den Fluoriden dagegen fehlen – das einzige Subfluorid, Ag_2F ^[163], ist „ohne Chemie“.

Die Fülle des neu Erforschten zwingt zur Einschränkung: Es werden hier nur „echte“ Oxometallate mit „kleinen“ Anionen der d-Metalle betrachtet.

1. Was ist ein Oxometallat?

Ich kenne keine allgemein anwendbare Definition.

Löst sich ein ternäres Metalloxid, z. B. $KMnO_4$, unzersetzt in Wasser und dissoziert dabei in Ionen, hier K^+ und $[MnO_4]^-$, so liegt unzweifelhaft ein Oxometallat vor. Aber

die überwältigende Mehrheit der als „Oxometallat“ angesehenen Verbindungen wird durch Wasser hydrolytisch zerstellt, fast stets sind andere Lösungsmittel unbekannt. Und wenn sich z. B. $Na_4[ZnO_4]$ ^[164] in konzentrierter Natronlauge klar löst, so weiß man doch über die in Lösung vorhandenen Ionen nichts. Bilden sich Bodenkörper, z. B. $Na[Zn(OH)_3]$ ^[165], dann kristallisieren sie als die unter den Reaktionsbedingungen am wenigsten lösliche Phase aus. Noch ist unbekannt, in welchem Ausmaß sie am Gleichgewicht in Lösung beteiligt sind.

Strukturgeometrische Argumente, häufig verwendet, sind von zweifelhaftem Wert. Ich wiederhole: Repräsentiert ein kürzerer Abstand stets auch die stärkere chemische Bindung?

Ein Beispiel möge weitere Zweifel wecken: Li_2SiO_3 ist lange bekannt. Nimmt man wie bei allen bisher bekannten Silicaten C.N. 4 für Si^{4+} gegen O^{2-} an, so muß gemäß $[SiO_{2/1}O_{2/2}]$ eine Struktur vorliegen, die O^{2-} -Brücken aufweist, also entweder eine *unendliche Kette* oder einen *endlichen Ring* (bei Alkalimetallsilicaten erstmals bei $K_6[O_{2/1}SiO_{2/2}]_3$ ^[166] gefunden; vgl. Abb. 24) als Charakteristikum hat. Aber auch für Li^+ ist C.N. 4 zu erwarten!

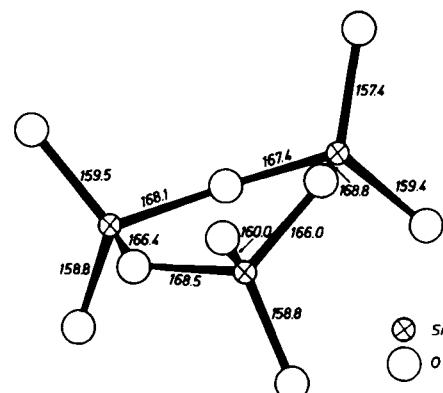


Abb. 24. Baugruppe $[Si_3O_4]^{4-}$ von $K_6[Si_3O_4]$: Bindungslängen in pm.

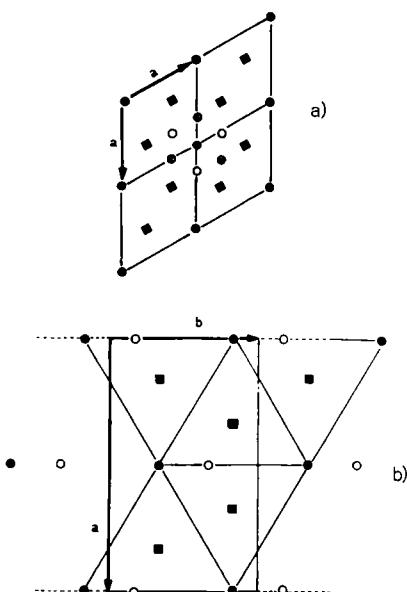


Abb. 25. a) Li_2SiO_3 : ● Si^{4+} , ■ Li^+ innerhalb einer Schicht; ○ und ⊗ mögliche Positionen von Si^{4+} in der nächsten Schicht (in Projektion). - b) Anordnung von ● Si^{4+} , □ Li^+ in einer Schicht, ○ Si^{4+} in der Nachbarschicht.

Nehmen wir (in Übereinstimmung mit der bekannten Kristallstruktur von Li_2SiO_3 ^[167]) an, daß eine (hier: hexagonal) dichteste Kugelpackung von O^2- vorliegt und Li^+ und Si^{4+} gesetzmäßig Tetraederlücken besetzen, so bilden auch die Kationen für sich die Abfolge einer dichtesten Kugelpackung. Mit der Voraussetzung, daß aus energetischen Gründen die Si^{4+} voneinander möglichst großen Abstand suchen, gibt es nach Abbildung 25 nur eine Möglichkeit, Li^+ und Si^{4+} innerhalb jeder Schicht elektrostatisch günstig anzurichten. Stapelt man diese Schichten längs [001] zur dichtesten Kugelpackung, so bilden sich zwangsläufig in dieser Richtung Ketten $[\text{O}_{2/2}\text{SiO}_{2/2}]$ – so, wie man sie bei Li_2SiO_3 findet.

Fazit: Ist Li_2SiO_3 gemäß $\text{Li}_{0.67}\text{Si}_{0.33}\text{O}$ eine *Ordnungsvariante* der ZnO -Verwandtschaft, so bedingt bereits die *Zusammensetzung* die Bildung von „Ketten“ $[\text{SiO}_{2/1}\text{O}_{2/2}]$. Sind diese dann noch als „charakteristisch“ zu werten?

2. Oxometallate mit „isolierten“ Anionen

Vor 30 Jahren lernte man zum Hauptexamen, daß „isolierte“ Oxokomplexe wie $[\text{MnO}_4^-]$ nur dann auftreten, wenn die Oxidationsstufe „hoch“ ist, daß also auch noch z. B. $[\text{MnO}_4]^{2-}$ in *grünem* K_2MnO_4 ^[168] oder das phosphatanaologe Ion $[\text{MnO}_4]^{3-}$ in *blauem* $\text{Na}_3[\text{MnO}_4] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ^[169] möglich sei.

Die neuen Synthesen zahlreicher ternärer und polynärer Oxide mit Metallen in niederen Oxidationsstufen bestätigten über viele Jahre dieses Konzept: Nicht nur bei typischen Doppeloxiden, z. B. den Perowskiten wie CaTiO_3 oder den Spinellen vom Typ MgAl_2O_4 ^[170], sondern auch bei solchen, die *wasserfreie* Derivate „amphoterer“ Hydroxide entsprechen (vgl. Tabelle 18) fand man „hoch-polymere“ Anionen.

Tabelle 18. Ordnungsvarianten vom NaCl-Typ bei Oxiden AMO_2 .

Verbindung	Typ	Farbe	a [pm]	c [pm]	c/a
LiCrO_2	$\alpha\text{-NaFeO}_2$ hex. R3m	olivgrün	289.9	1442	4.974
LiVO_2		schwarz	283.8	1480	5.215
NaAlO_2		farblos	286.8	1588	5.54
$\alpha\text{-NaFeO}_2$		schwarz	301.9	1593.4	5.28
NaYO_2		farblos	338.6	1643	4.85
KInO_2		farblos	329.6	1829	5.55
KTbO_2		farblos	349	1860	5.33
KRhO_2		rot	317.5	1721	5.42
RbTlO_2		farblos	345.3	1914.8	5.54
RbHoO_2		farblos	346	1940	5.61
RbLuO_2		farblos	340	1915	5.63
CsTiO_2		farblos	338.8	2077	6.13
$\alpha\text{-LiFeO}_2$	$\alpha\text{-LiFeO}_2$ tetr. I4 ₁ /amd	schwarz	405.7	875.9	2.16
LiTmO_2		farblos	440.5	1015	2.30

Hier liegen vielfach „*Ordnungsvarianten*“ einfacher Strukturtypen (NaCl , ZnS , auch Na_2O etc.) vor. Überraschend fügen sich auch „kationenreiche“ Oxide dann in dieses Bild, wenn wie bei *farblosem* Li_5AlO_4 ^[171] oder *gelbem* Na_5TIO_4 ^[172] die Abstände $d(\text{A}^{\pm}-\text{O})$ und $d(\text{M}^{\text{III}}-\text{O})$ etwa gleich lang sind. Nicht nur im *Kationenteil* (gemäß $\text{Li}_5\text{Al}_2\Box_1\text{O}_4 \equiv \text{Li}_8\text{O}_4$), sondern (freilich seltener) auch im *Anionenteil* (Beispiel: *rotes* $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ ^[173] = $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5\Box_1 \equiv \text{Na}_6\text{Cl}_6$, Kochsalzvariante) treten Lücken auf, wenn Kationen und Anionen nicht in gleicher Menge vorhanden sind.

Hierher gehört entfernt auch $\text{Na}_3[\text{AgO}_2] \equiv [\text{Na}_4\text{O}_2]$ mit wasserklaren, *farblosen* Einkristallen^[174]. Die Hanteln $[\text{O}-\text{Ag}-\text{O}]$ sind im Gegensatz zu $\text{K}_2[\text{HgO}_2]$ nicht gleichsinnig, sondern alternierend angeordnet (vgl. Abb. 26).

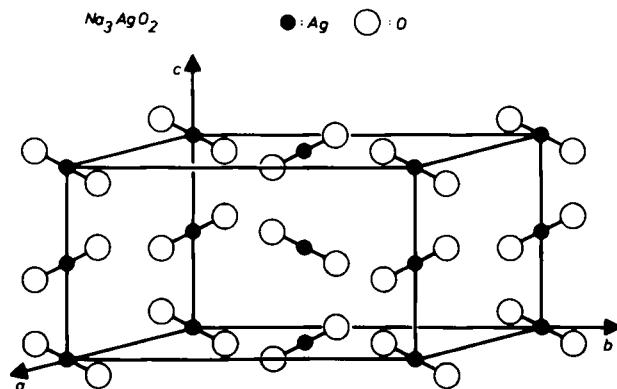


Abb. 26. Kristallstruktur von $\text{Na}_3[\text{AgO}_2]$. Anordnung der Hanteln $[\text{AgO}_2]$ in der Elementarzelle.

Eine Überraschung gab es bei KAgO ^[175] mit *farblosen*, durchsichtigen Einkristallen. Wegen der Schrägbeziehung von Ag^+ zu Hg^{2+} wäre eine „Kette“ $[\text{AgO}_{2/2}]$ aus Hanteln ... $\text{O}-\text{Ag}-\text{O}$... wie bei HgO ^[176] „normal“. Beobachtet wurde jedoch ein „Ring“, d. h. eine praktisch planare, quadratische Baugruppe gemäß $\text{K}_4[(\text{AgO}_{2/2})_4]$ ^[177]. Sollte das ein Indiz für weitere Oxide mit „kleinen Anionen“ bei niederen Oxidationsstufen sein? Wir können diese Frage heute mit Ja beantworten. Über solche „Kationen-reiche“ Metalloxide wird im folgenden berichtet.

3. Oxometallate mit „einkernigen“ Baugruppen

Eine ungelöste, aber aktuelle Frage ist bei diesen Metalloxiden die nach der Existenz von Gruppen mit einem einzigen Liganden, also z. B. $\text{Cs}[\text{MO}]$ analog zu CsClO .

3.1. Einkernige Baugruppen mit nur einem Liganden

- Drei Einzelfragen seien erwähnt:
- Im System $\text{Li}_2\text{O}/\text{Cs}_2\text{O}$ treten intermediäre Phasen auf^[43, 178]. Würde bei (dem noch hypothetischen) CsLiO die „isolierte“ Gruppe $[\text{LiO}]$ existenzfähig sein oder gemäß $[\text{LiO}_{2/2}]$ oder $[\text{LiO}_{4/4}]$ polymerisieren?
 - Liegt bei Oxothalaten(i) $\text{A}[\text{TiO}]$ (bekannt ist z. B. farbloser $\text{K}[\text{TiO}]$ ^[179]) mit *extrem großem* A^+ (größer als Cs^+) gemäß $[\text{Ti}-\text{O}]$ eine Hantel mit *einsamem Elektronenpaar* als „unsichtbarem“ zweiten Liganden vor?
 - Welche Strukturen treten bei Analoga von KAgO auf? Wird stets der tetramere „Ring“ (vgl. Abb. 27) gebildet? Die Strukturaufklärung an wasserklaren *farblosen* Einkristallen von neu hergestelltem CsCuO zeigt, daß hier wie bei *rotem* HgO ^[176] eine aus *linearen Hanteln* OCuO aufgebaute Kette (Winkel $\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu} 89^\circ$) vorliegt^[180]. Entgegen unserer Hoffnung sind die Abstände $d(\text{Cu}-\text{O})$ innerhalb der Hantel gleich lang. Kann man Oxide wie z. B. $(\text{Ph}_4\text{As})[\text{CuO}]$ herstellen? Sind die erwähnten Abstandsunterschiede $\text{O} \dots \text{Cu}-\text{O}$ hier vielleicht doch vorhanden?

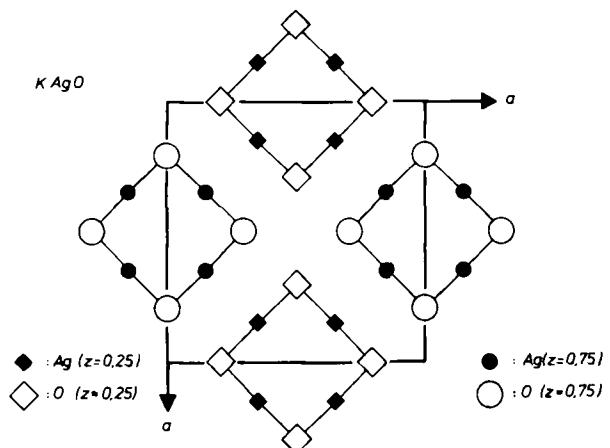


Abb. 27. Kristallstruktur von $K_4[Ag_4O_4]$. Anordnung der Ringe $[Ag_4O_4]$ in Projektion nach [001].

Gelbes $CsAuO$ ^[182], als erstes definiertes Oxoaurat(I) durch direkte Oxidation von grünem $CsAu$ ^[183] erhalten, schließt sich strukturell gemäß $Cs_4[Au_4O_4]$ an $K_4[Ag_4O_4]$ an.

3.2. Einkernige Gruppen mit zwei Liganden

Diese Baugruppen sind bei Metalloxiden ausgesprochen selten, man kennt zwei Beispiele:

a) Ogomercurate(II) wie $K_2[HgO_2]$ ^[184] erhielten wir bereits früher in Form farbloser Einkristalle. Wichtig war dabei, die Gemenge der Ausgangsstoffe (z. B. $K_2O + HgO$) im geschlossenen Gefäß zu tempern. Es liegt eine der seltenen „aufgefüllten“ Molekülstrukturen vor (vgl. Abb. 28). Die Anordnung der Hanteln [$O-Hg-O$] entspricht der Struktur^[185] von XeF_2 ^[116].

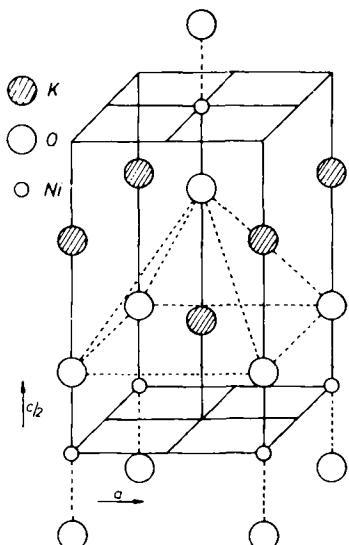


Abb. 28. Der tetragonale $K_2[HgO_2]$ -Typ am Beispiel von $K_2[NiO_2]$; es ist nur die halbe Elementarzelle wiedergegeben. Die Anordnung der Hanteln $[ONiO]$ entspricht dem XeF_2 -Typ.

b) Noch immer ist über das System $K/Ni/O$ wenig bekannt. Jahrelang blieben viele^[186], auch eigene^[187] Versuche ohne jeden Erfolg. Wir erhitzten schließlich die Gemenge (z. B. $K_2O + „NiO“$) in verschlossenen Ni-Bömbchen und benutzten die sonst gefürchtete „Reaktion mit der Wand“,

um partielle Oxidation von Ni^{II} zu Ni^{III} durch unvermeidbare O_2 -Spuren zu verhindern. Es entstanden leuchtend dunkelrote Einkristalle mit starkem Dichroismus (rot/grün) von $K_2[NiO_2]$, die wie Rb_2NiO_2 und Cs_2NiO_2 mit den Oxomercuraten(II) isotyp sind^[188].

Faszinierend ist, daß trotz des außergewöhnlich kurzen Abstandes $d(Ni-O)=1.68 \text{ \AA}$ in der linearen Hantel die Proben paramagnetisch sind und mit $\mu = 3.0 \mu_B$, $\theta = -30 \text{ K}$ (wie von Klemm erwartet^[189]) das Curie-Weiß-Gesetz befolgen. Über die Bindungsverhältnisse weiß man nichts.

3.3. Einkernige Gruppen mit drei Liganden

Diese Baugruppen sind bei Metalloxiden im Gegensatz zu Oxiden von Nichtmetallen [BO_3^{3-} , CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_3^{2-} etc.] eine Rarität!

a) Obwohl „FeO“ technisch von großer Bedeutung und gut untersucht ist, blieben Oxoferrate(II) lange unbekannt, weil unvermeidbare O_2 -Reste Oxidation von Fe^{II} zu Fe^{III} bewirkten, wenn man entsprechende Gemenge (z. B. $BaO + FeO$) temperte. Wieder war es die „Reaktion mit der Wand“ (hier: Ni-Bömbchen mit Fe-Inlett), die erstmals zu granatroten Einkristallen von $Na_4[FeO_3]$ ^[190] führte (vgl. Abb. 29 und Tabelle 19).

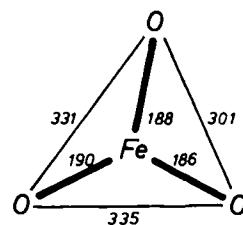


Abb. 29. Baugruppe $[FeO_3]^{4-}$ in $Na_4[FeO_3]$. Abstände in pm.

Tabelle 19. Motive der gegenseitigen Zuordnung bei Na_4FeO_3 ; zusätzlich zu den Mo. A. sind Abstände [pm] angegeben.

	O1	O2	O3	C.N.
Na 1	1/1 238	2/2 233 235	1/1 242	4
Na 2	2/2 237 243	1/1 236	1/1 261	4
Na 3	1/1 228	1/1 229	1/1 220	3
Na 4	1/1 228	1/1 264	2/2 232 236	4
Fe	1/1 183	1/1 186	1/1 188	
C.N.	6	6	6	

Es liegen Carbonat-analoge, praktisch planare Gruppen $[FeO_3]^{4-}$ vor. Dieser Befund bestätigt unser inzwischen entwickeltes Konzept, wann solche merkwürdigen Gruppen auftreten können: Die C.N. des 3d-Metalls ist hier so niedrig, weil die zahlreichen Gegen-Kationen ihrerseits am O^{2-} koordinativ teilhaben wollen, aber auch wegen des weitverbreitet gefundenen Beharrns von O^{2-} , nicht mehr als insgesamt sechs Kationen koordinativ anzugehören.

Dieser *experimentelle* Befund zwang uns, gewohnte Vorstellungen über „Oxometallate“ zu überprüfen: Der strukturbestimmende Einfluß der Koordinationszahl des *Liganden* überwiegt hier entgegen allen klassischen Vorstellungen den des Zentralions. Der Einfluß der „Liganden“ auf die Kristallstruktur kommt hinzu. Auf ihn geht offenbar zurück (vgl. [183]), daß selbst „klassische“ Beispiele der Komplexchemie wie $K_2[PtCl_6]$ in ihrem Aufbau unerwartete Koordinationszahlen einzelner Komponenten (hier: 12 für K^+ gegenüber Cl statt 6 wie in KCl) zeigen. Am besten überschaut man das Wechselspiel unterschiedlicher Einflüsse, die zur Bildung dieser oder jener Kristallstruktur führen, wenn man die „*Motive der gegenseitigen Zuordnung*“ betrachtet (vgl. z. B. Tabelle 19).

- b) Bei der Synthese von analogem Oxocobaltat(II) $Na_4[CoO_3]$ ^[191] aus Gemengen $2Na_2O + CoO$ erhielten wir auch *tiefdunkelrote* Einkristalle, die gleichfalls Carbonat-analoge Gruppen enthalten (vgl. Abb. 30).

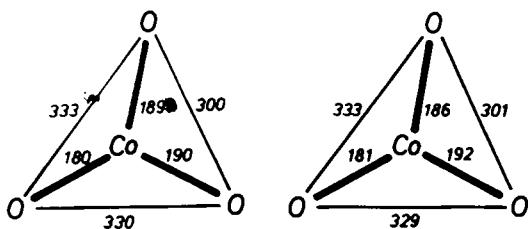
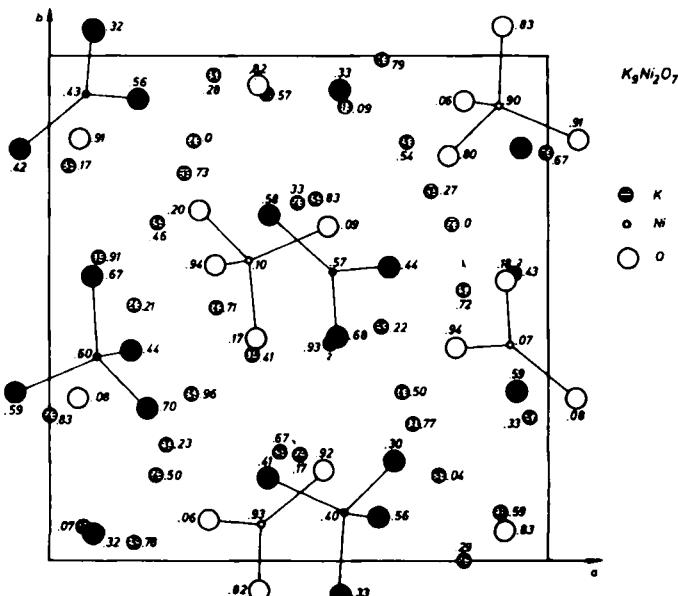


Abb. 30. Die beiden kristallographisch unabhängigen Baugruppen $[CoO_3]^{4-}$ in $Na_4[CoO_3]$. Abstände in pm.

- c) Auf der Suche nach noch immer unbekanntem $K_4[NiO_3]$ erhielten wir *schwarze* Einkristalle von $K_6[Ni^{II}O_3] \cdot [Ni^{III}O_4]$ ^[192], einem *gemischt-valenten* Oxonicolat(II,III) (vgl. Abb. 31 und Tabelle 20). Neben den *paramagnetischen* Baugruppen $[Ni^{III}O_4]^{5-}$ liegen *diamagnetische*, planare Gruppen $[NiO_3]^{4-}$ vor, wie bei den beiden zuvor genannten Oxiden.

3.4. Einkernige Gruppen mit vier Liganden



Hier muß auch das an Alkalimetall bisher reichste Oxometallat genannt werden, $\text{Na}_{14}\text{O}[\text{MnO}_4]_2$, das erste Oxomanganat(II)^[200]. Die *zartroten* Einkristalle haben die in Abbildung 33 gezeigte Kristallstruktur.

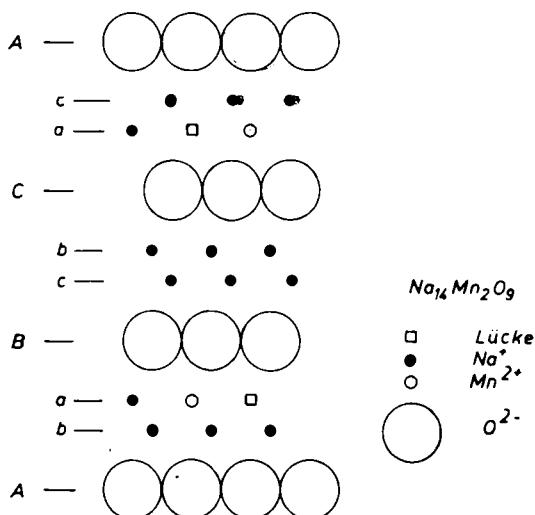


Abb. 33. Besetzung der Tetraederlücken einer kubisch-dichten Kugelpackung von O^{2-} durch Na^+ und Mn^{2+} (mit Lücken) bei $\text{Na}_{14}\text{Mn}_2\text{O}_9$; Stapelfolge längs [001].

Oxometallate mit „einsamen“ O^{2-} (vgl. Abschnitt A 2.7) sind noch unbekannt.

4. Oxometallate mit zweikernigen Baugruppen

Diese von Oxochromaten(VI) wie $\text{K}_2[\text{Cr}_2\text{O}_7]$ lange bekannte Gruppe umfaßt bei „Kationen-reichen“ Metalloxiden nur wenige Verbindungen.

4.1. Zweikernige Gruppen mit insgesamt zwei Liganden

Beispiele sind noch nicht bekannt; ein hypothetisches wäre die Gruppe $[\text{:TIO}_2\text{Tl:}]^{2-}$, bei der die „einsamen Elektronenpaare“ als „Ersatzligand“ – wie dies bei *hellgelbem* $\text{K}_4[\text{Pb}_2\text{O}_4]$ ^[181] (vgl. Abb. 34) und auch bei *orangegegelbem* $\text{K}_2[\text{Sn}_2\text{O}_3]$ ^[201] gefunden wurde – die Brücke zu den komplementierenden Kationen bilden könnten.

Auch zweikernige Gruppen mit drei Liganden fehlen noch ganz.

4.2. Zweikernige Gruppen mit vier Liganden

Bei Metalloxiden von d-Metallen bisher ebenfalls unbekannt, gibt es hierfür insgesamt nur zwei Beispiele:

a) Das *hellgelbe* $\text{K}_4[\text{OPb}_2\text{O}_4]$ (vgl. Abb. 34), bei dem

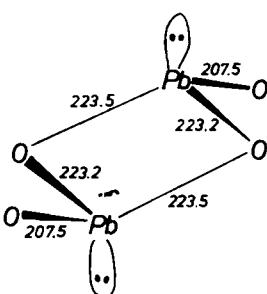


Abb. 34. $\text{K}_4[\text{Pb}_2\text{O}_4]$: Baugruppe $[\text{Pb}_2\text{O}_4]$ in Perspektive, Bindungsstrecken in pm.

Pb^{2+} jeweils ein „einsames Elektronenpaar“ als vierten, unsichtbaren Liganden hat^[181].

b) Das *farblose* $\text{K}_4[\text{OBeO}_2\text{BeO}]$ ^[202] (vgl. Abb. 35a), wo zwei Koordinationsdreiecke über eine gemeinsame Kante verknüpft sind. Das Anion weist den bisher *kürzesten Abstand* $d(\text{Be—Be}) = 2.07 \text{ \AA}$ (im Metall: 2.23 \AA) auf. MAPLE zeigt, daß dennoch keine energetischen Besonderheiten auftreten.

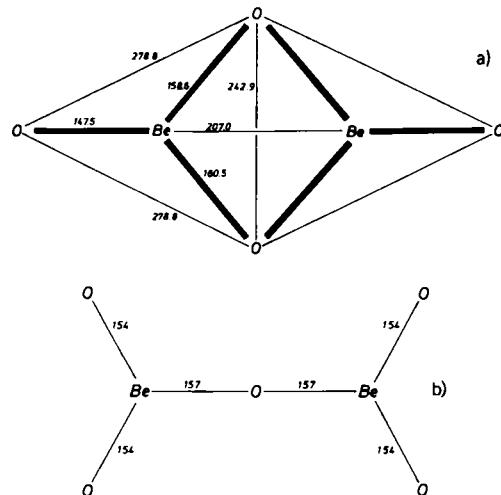


Abb. 35. a) Planare Baugruppe $[\text{Be}_2\text{O}_4]$ in $\text{K}_4[\text{Be}_2\text{O}_4]$. Abstände in pm. – b) „Falter-ähnliche“ Baugruppen $[\text{Be}_2\text{O}_3]$ in $\text{Na}_6[\text{Be}_2\text{O}_3]$. Abstände in pm.

4.3. Zweikernige Gruppen mit fünf Liganden

Es ist kein Beispiel mit d-Metallen, überhaupt nur *ein* solches Metalloxid bekannt, nämlich $\text{Na}_6[\text{O}_2\text{BeOBeO}_2]$ ^[203], mit einem „Falter-ähnlichen“ Anion (vgl. Abb. 35b).

4.4. Zweikernige Gruppen mit sechs Liganden

Hier gibt es zwei Beispiele: $\text{K}_6[\text{Fe}_2\text{O}_6]$ und $\text{K}_6[\text{Mn}_2\text{O}_6]$ ^[204] (vgl. Abb. 36). Unerwartet liegen kantenverknüpfte Tetraeder vor. Ungewöhnlich ist auch, daß die C.N. eines Teiles der O^{2-} -den üblichen Grenzwert 6 übersteigt. Diese Gruppierung wurde jüngst auch bei $\text{Na}_6[\text{Fe}_2\text{S}_6]$ sowie bei $\text{Rb}_6[\text{In}_2\text{S}_6]$ ^[205] gefunden.

In $\text{Na}_6[\text{Au}_2\text{O}_6]$ ^[206], *hellgelben*, transparenten Einkristallen, hat Au^{3+} planare Umgebung (vgl. Abb. 37).

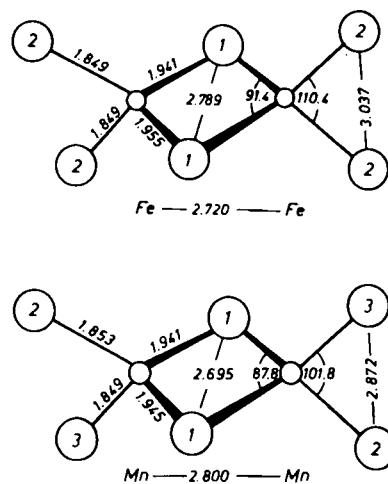


Abb. 36. Baugruppen $[\text{M}_2\text{O}_6]$ mit $\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}$ (Doppelkettenketten) bei $\text{K}_6[\text{M}_2\text{O}_6]$; Abstände in Å.

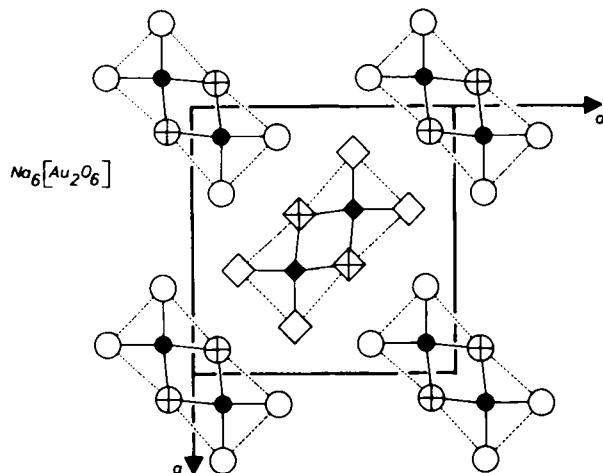


Abb. 37. $\text{Na}_6[\text{Au}_2\text{O}_6]$: Anordnung der planaren Baugruppe $[\text{Au}_2\text{O}_6]$ in der tetragonalen Elementarzelle. Projektion nach [001].

4.5. Zweikernige Gruppen mit sieben Liganden

Sie sind bei Oxometallaten höherer Oxidationsstufen wie dem *roten* $\text{Rb}_2[\text{Cr}_2\text{O}_7]$ ^[207] und dessen Analoga gut bekannt. Zumeist, aber durchaus nicht immer haben alle Gruppen $[\text{O}_3\text{M}-\text{O} \cdots \text{MO}_3]$ eines solchen Oxiids die gleiche Konformation. Bei *rotem* $\text{Sr}[\text{Cr}_2\text{O}_7]$ ^[208] jedoch liegen zwei Gruppen unterschiedlicher Konformation im Verhältnis 1:1 vor (vgl. Abb. 38).

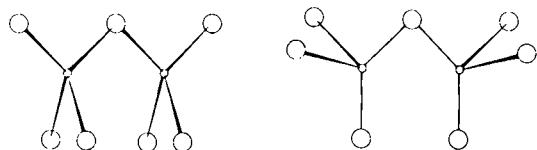


Abb. 38. Konformation zweier verschiedener Gruppen $[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-}$ in $\text{Sr}[\text{Cr}_2\text{O}_7]$.

Im Zusammenhang mit der Strukturaufklärung an *Thortveitit*, $\text{Sc}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$ ^[209], wurde die Frage aufgeworfen, wann in derartigen Gruppen der Valenzwinkel $\text{M}-\text{O}-\text{M}$ den Wert 180° erreicht. Wann liegt das brückenbildende O^{2-} in einem Symmetriezentrum, wann nicht? Warum variiert der Brückenwinkel so stark? Experimentelle Befunde zeigt Tabelle 21.

Tabelle 21. Bindungswinkel $\text{M}-\text{O}-\text{M}$ einiger Baugruppen $\text{Si}_2\text{O}_7^{n-}$.

Verbindung	$\text{M}-\text{O}-\text{M}$ [$^\circ$]
$\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	180
$\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	134
$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	136
$\text{Rb}_2\text{Be}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	171

Bei den d-Metallen in *niederen* Oxidationsstufen kennt man nur zwei Beispiele, die sich freilich markant unterscheiden: Die *gelben*, *transparenten* Einkristalle von $\text{Na}_8[\text{Fe}_2\text{O}_7]$ ^[210] sind mit $\text{Na}_8[\text{Ga}_2\text{O}_7]$ ^[211] isotyp und weisen in der Struktur den mit 119.7° *kleinsten* bisher bei solchen Gruppen $[\text{M}_2\text{O}_7]$ gefundenen Valenzwinkel $\text{M}-\text{O}-\text{M}$ auf, während bei $\text{K}_6[\text{Co}_2\text{O}_7]$ mit *isoelektronischem* Anion dieser Winkel 180° beträgt und zudem die Brücke sich in einem Symmetriezentrum befindet! $\text{K}_6[\text{Co}_2\text{O}_7]$ erhielten wir in Form *permanganatfarbener* Einkristalle^[212].

Der enorme Unterschied des Valenzwinkels am brückenbildenden O^{2-} im Falle dieser beiden isoelektronischen Anionen zeigt, wie unzureichend vom Grunde her Versuche sein müssen, solche Unterschiede der Struktur anhand von Vorstellungen, die sich auf die Bindungsverhältnisse innerhalb der „abgeschlossenen“ Gruppe beschränken und etwa „Hybrid-Orbitale“ einbeziehen, zu deuten. Der Einfluß der „komplettierenden“ Kationen ist klar zu erkennen, von denen im einen Falle acht kleinere (Na^+) und im anderen Falle sechs größere (K^+) die *Kristallstruktur* und damit die *Ge- stalt* des Anions entscheidend beeinflussen.

5. Oxometallate mit drei- oder mehrkernigen Baugruppen

Typische Beispiele kennt man bei d-Metallen von den Polysäuren vor allem der Elemente der 5. und 6. Nebengruppe. Wir fanden auf der Suche nach $\text{Na}_4[\text{CoO}_3]$ – vgl. Abschnitt B3.3 – in Form *dunkelroter* Einkristalle $\text{Na}_{10}[\text{Co}_4\text{O}_9]$ ^[213] als erstes Beispiel analoger *niederwertiger Oxide* der d-Metalle. Das den noch nicht bekannten Tetracarbonaten wie $\text{K}_2[\text{C}_4\text{O}_9]$ entsprechende Anion hat eine Konformation (vgl. Abb. 39), die zu *einem* besonders kurzen Abstand $\text{Co}-\text{Co}$ führt.

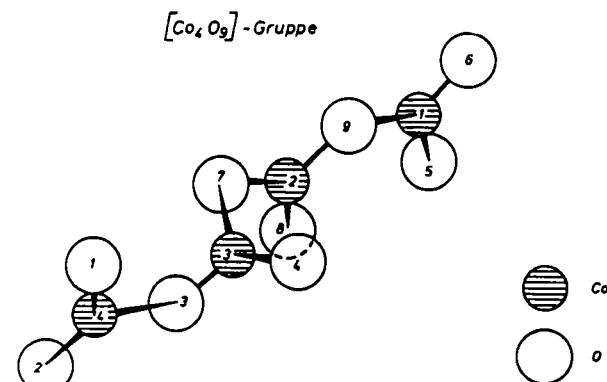


Abb. 39. Baugruppe $[\text{Co}_4\text{O}_9]$ in $\text{Na}_{10}[\text{Co}_4\text{O}_9]$. Konformation in Perspektive.

Als erstes Oxosilikat mit vierkernigem Anion wurde *leuchtend rotes* $\text{Ag}_{10}[\text{Si}_4\text{O}_{13}]$ ^[214], als erstes Oligooxoaluminat vor kurzem $\text{Na}_{14}[\text{Al}_4\text{O}_{13}]$ ^[215] in Form *klarer, farbloser* Einkristalle erhalten.

6. Zur Synthese neuer Oxide

Als wir mit der Herstellung „Kationen-reicher“ *Oxoferrate(III)* begannen, galt das System $\text{Na}_2\text{O}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ als im wesentlichen erforscht. Die verschiedenen Formen von NaFeO_2 (Ordnungsvarianten des NaCl -Typs, im Falle von $\beta\text{-NaFeO}_2$ auch des ZnS -Typs) waren wie $\text{Na}_3\text{Fe}_5\text{O}_9$ in ihrer Kristallstruktur bekannt. Überraschend erhielten wir dann Na_2FeO_4 ^[216] und $\text{Na}_8[\text{Fe}_2\text{O}_7]$ ^[210] mit *Inselstruktur*, $\text{Na}_{14}[\text{Fe}_6\text{O}_{16}]$ ^[216] mit *Bandstruktur* (vgl. Abb. 40a) und $\text{Na}_4[\text{Fe}_2\text{O}_5]$ ^[217] mit *Blattstruktur* (Abb. 40b). Bei „ Na_3FeO_3 “ ist vermutlich mindestens noch eine weitere Phase vorhanden. Es ist anzunehmen, daß diese Fortschritte gelangen, weil jeweils Gemenge aus Na_2O und „aktivem“ Fe_2O_3 verwendet wurden, hingegen vorher oft statt Na_2O auch Na_2CO_3 und dazu „normales“ Fe_2O_3 .

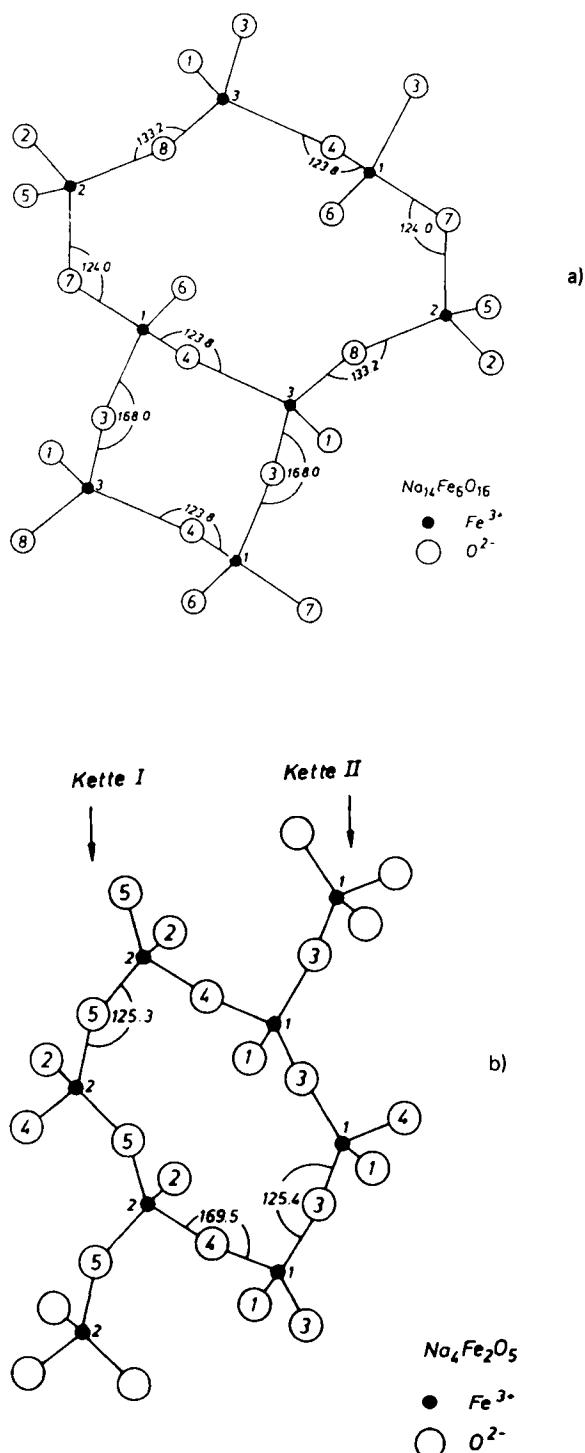


Abb. 40. a) Repetitionseinheit von zwei Ringen bei $\text{Na}_{14}[\text{Fe}_6\text{O}_{16}]$ mit „Band-Struktur“. - b) Ausschnitt aus der Schicht $[\text{Fe}_4\text{O}_{10}]$ bei $\text{Na}_4[\text{Fe}_2\text{O}_5]$.

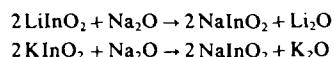
Dennoch, hier wie bei der Synthese praktisch aller anderen ter- oder polynären Metalloxide ging man von den *binären* Komponenten aus. Wir halten diese Art der Reaktionsführung auch dann, wenn besonders „aktive“ Formen eingeführt werden, für Verbesserungsfähig und haben erste Fortschritte erzielt, über die kurz berichtet sei:

a) Die *Oxidation intermetallischer Phasen* ist viel zu wenig untersucht worden. Wichtig für den Verlauf erwies sich z. B. bei NaTl der Restgehalt an Feuchtigkeit im verwendeten O_2 . Unter ähnlichen Bedingungen erhielten wir aus LiSb whiskerartig aus der Schmelze ausblühende Einkristalle von LiSbO_3 .

b) Ternäre Oxide der Edelmetalle sind nur schwierig in Form von Einkristallen zu erhalten, da meist thermischer Abbau eintritt, ehe sich Einkristalle formieren. Uns gelang, wieder durch „Reaktion mit der Wand“, die Herstellung glasklarer, gut ausgebildeter Einkristalle von $\text{Na}_3[\text{AgO}_2]$ ^[174] unter Ausnutzung einer Nebenreaktion.

Aus NaNiO_2 ^[218] entsteht bei der *Austauschreaktion* mit K_2O unter partieller Reduktion von Ni^{III} zu Ni^{II} , nämlich unter Bildung von $\text{K}_3[\text{Ni}^{II}\text{Ni}^{III}\text{O}_4]$ ^[219], einem Oxid neuen Formelytys, *in situ* Na_2O . Offenbar ist es dieses „ Na_2O “ *in statu nascendi*, das mit freiwerdendem O_2 bereits bei 300°C gezielt die Bildung von Einkristallen ermöglicht, die man sonst nicht herstellen kann.

c) Bei geeignet gewählten Austauschreaktionen, z. B.



ist nach allem, was man abschätzen kann, die Änderung von ΔH_{298}^0 nur gering (± 2 kcal/mol). Solche Reaktionen sind daher besonders empfindlich gegen Änderungen von T , weil letztlich ΔG_T^0 entscheidet.

Wir haben unter diesem Aspekt zwischen *gelbem* K_2PbO_3 ^[220], einem Oxoplumbat mit der für Pb^{4+} auffälligen C.N. 5, und Li_2O im Überschuß näher untersucht und dabei *glasklare, farblose* Einkristalle von $\text{K}_2\text{Li}_{14}[\text{Pb}_3\text{O}_{14}]$ ^[221] erhalten, dem *ersten Oligooxoplumbat* mit der zuvor noch nicht gefundenen *Tripeloktaeder-Gruppe* (vgl. Abb. 41).

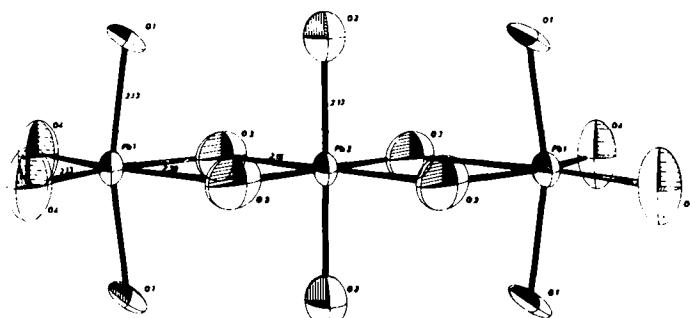


Abb. 41. Tripel-Oktaeder $[\text{Pb}_3\text{O}_{14}]$ von $\text{K}_2\text{Li}_{14}[\text{Pb}_3\text{O}_{14}]$ in Perspektive.

Weitere Ergebnisse dieser Untersuchungen lassen erkennen, daß ähnlich auch lange vergeblich gesuchte Einkristalle anderer *Oxide des Bleis* bei relativ niedriger Temperatur gezüchtet werden können.

Teil C: Synopsis

Aus der kaum noch vom einzelnen zu überblickenden Fülle neuer Ergebnisse wurden für diesen Fortschrittsbericht bevorzugt solche ausgewählt, die auf die Untersuchungen *Wilhelm Klemms* zurückgehen oder durch seine Fragestellungen angeregt wurden.

Unsere Kenntnisse der Fluoro- und der Oxometallate haben sich zweifellos nicht nur verbreitert, wenn man die Zahl neuer Stoffe und nun bekannter Kristallstrukturen schlicht Verbreiterung nennen mag, sondern auch vertieft, denn:

- Es wurden neue Synthesewege gefunden, von denen die *Hochdrucksynthese neuer Fluoride und Oxide* mit Nachdruck hervorgehoben sei^[222]. Aus bekannten thermodynamischen Beziehungen folgt, daß auch F₂- oder O₂-Drücke von 5 kbar noch keine „neue Welt der Erscheinungen“ erschließen. Aber man kann dadurch Stoffe, deren Existenz beim Arbeiten unter Normaldruck sich nur andeutete oder gar übersehen wurde, in Form gut charakterisierter Präparate herstellen und Einkristalle von z. B. „fluor-aktiven“ Verbindungen dann erhalten, wenn chemisch günstige Verhältnisse vorliegen.
- Zweifellos ist es eine Bereicherung der präparativen Methoden, die „Reaktion mit der Wand“ zur Herstellung sonst nicht oder nicht in Einkristallen herstellbarer Oxide (und Fluoride?) auszunutzen.
- Die „Kationen-reichen“ Oxide, welche (noch) kein Gegenbeispiel bei den Fluorometallaten haben, weisen eine vorher ungeahnte Fülle neuer Stoffe mit zum Teil „exotischen“ Strukturen oder Baugruppen auf.
- Nicht nur magnetische Untersuchungen, durch Neutronenbeugung nachgewiesene „Magnetische Strukturen“, sondern auch die Auswertung schwingungsspektroskopischer Messungen, Messungen des elektrischen Widerstandes oder solche mit den Methoden der Elektronenspektroskopie, wie sie z. B. an den Suboxiden der Alkalimetalle^[223] durchgeführt wurden, verheißen weiteren Aufschluß über Einzelheiten der Chemischen Bindung im Festkörper.

Aber die neuen Ergebnisse helfen nicht nur, Kenntnisse zu verbreitern und zu vertiefen. Sie lassen unser Unvermögen, tiefgehende Besonderheiten innerhalb des Periodensystems der Elemente zu verstehen, noch deutlicher als zuvor erkennen:

- Was ist es eigentlich, das die *Münzmetalle* in so außerordentlichem Maße befähigt, normale Regeln des Systems der Elemente sprengend, beständige, „vorzeigbare“ Verbindungen der Oxidationsstufen + 2, + 3, ja + 4 und + 5 einzugehen?
- Bildet sich nicht, nachdem die Synthese der Edelgasfluoride eine längst überfällige, harmonisch ausgleichende Bestätigung eben dieses Systems brachte, eine neue, gähnende Bruchstelle aus? Erstreckt sich diese, wie manche vermuten und (durch bisher mißlungene Versuche) zu bestätigen suchen, bis in die Chemie der Elemente der zweiten Nebengruppe Zink, Cadmium und Quecksilber hinein?
- Gibt es womöglich andere, noch unbekannte Bruchstellen im Periodensystem, die bei kritischer, gezielter Suche weitere Risse im vertrauten, kunstvollen Gebäude aufzeigen?

Wie steht es im Bereich der Festkörperchemie mit der noch weitgehend im Grau des Halbwissens ruhenden Fülle metastabiler Phasen? Was würden neue experimentelle Möglichkeiten, von ihnen Einkristalle zu züchten, an Umwälzungen für unsere „soliden“ Vorstellungen bringen?

Warum und zu welchem Ende studiert man noch immer Fluoride und Oxide der Metalle?

- Wenn es einfach zusammengesetzte Stoffe mit „kleinen“ Formeln gibt, die zudem als aus Ionen aufgebaut angesehen werden können, also simplen Rechnungen zugänglich sind – hier sind sie zu finden.

- Wenn die Suche nach der vis vitalis auf breiter Front zu immer komplizierteren Stoffen und Reaktionen führt und der „Fortschritt“ nahelegt zu glauben, wir würden den Ozean des Komplizierten mehr und mehr verstehen – ist es dann nicht notwendig, an solchen einfach zusammengesetzten Stoffen zu überprüfen, wie schwierig die Interpretation des Bekannten, wie unsicher die Prognose über vergleichbares Unbekanntes bleibt? Ist es nicht heilsam zu bemerken, wie hoffnungslos selbst beim vermeintlich Einfachen der Versuch ist, beim Wurf der Angel in das Meer des Unbekannten vorauszusagen, was sie einfangen könnte?

Man studiert sie weiter um zu erfahren, wie schwierig es ist, Kenntnis – und wie nahezu aussichtslos, Erkenntnis des Einfachen zu erlangen!

Mein Dank gilt meinem verehrten Lehrer Wilhelm Klemm, der Freundschaft mit unbestechlicher Kritik und anregender Zustimmung zu würzen versteht. Wie wenig gleicht er, wie wenig gleichen alle Professoren, denen ich mich in Dankbarkeit verbunden fühle, – Otto Ruff, der dem Pennäler alle Fragen nach Farben von Metallfluoriden beantwortete, Walter Hückel, der den vergeblich zum Studium Drängenden jahrelang mit einer „Organischen Postille“ versorgte, Werner Heisenberg, der Osenberg bemühte, Otto Diels, der sich noch als Nobelpreisträger so herrlich über unverständliche Eigenschaften der Oxalsäure aufregen konnte, Hans Martin, dem es eine Nacht wert war, über die Fluorouranate(VI) der Alkalimetalle zu diskutieren, – wie wenig gleichen sie alle jenem Zerrbild des deutschen Ordinarius, das durch unzulässige Verallgemeinerung bedauerlicher Einzelfälle als Popanz entworfene, das menschliche Vertrauen zwischen dem bereits Erfahrenen und dem zum Studium drängenden jungen Studenten noch immer stört.

Ohne meine Mitarbeiter wäre nur wenig zu ernten gewesen. Ihnen danke ich für mehr als begeistertes Mitwirken am Experiment.

Eingegangen am 7. Oktober 1980 [A 348]

-
- [1] R. Scholder, W. Klemm, Angew. Chem. 66, 461 (1954).
[2] Nach F. Schiller, Antrittsvorlesung „Was heißt und zu welchem Ende studiert man Universalgeschichte?“, Universität Jena 1789.
[3] CrF₂ sollte wie CrCl₂ farblos sein; beschrieben wurde es jedoch als blaugrüne bis tiefgrüne, perlmuttartig glänzende Kristalle: vgl. K. H. Jack, R. Maitland, Proc. Chem. Soc. London 1957, 232; J. W. Cable, M. K. Wilkinson, E. O. Wollau, Phys. Rev. 118, 950 (1960); J. W. Tracy et al., Acta Crystallogr. 14, 927 (1961).
[4] M. Jansen, Z. Naturforsch. B 34, 10 (1979).
[5] G. Maier, S. Pfriem, U. Schäfer, R. Matusch, Angew. Chem. 90, 552 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 520 (1978).
[6] W. Klemm, E. Huss, Z. Anorg. Allg. Chem. 258, 221 (1949).
[7] W. Klemm, Angew. Chem. 63, 396 (1951).
[8] A. G. Sharpe, J. Chem. Soc. 1949, 2901.
[9] H. Moissan, Ann. Chim. Phys., Ser. 6, 24, 224 (1891).
[10] Aus schwach graublaulavalliertem TiF₃ [nach P. Ehrlich, G. Pietzka, Z. Anorg. Allg. Chem. 275, 121 (1954)] erhielten wir durch Sublimation (10⁻³ Torr, 880°C, Ni-Tiegel) leuchtend tiefblaue Kristalle: vgl. E. Alter, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. 403, 127 (1974).
[11] R. H. Odenthal, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. 384, 104 (1971).
[12] R. Domesle, R. Hoppe, 9. Int. Fluor-Symp., Avignon 1979; Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
[13] J. L. Howard, J. Am. Chem. Soc. 61, 1252 (1939); G. M. Brown, L. A. Walker, Acta Crystallogr. 20, 220 (1966).
[14] H. G. von Schnerring, R. Hoppe, unveröffentlicht (1962).
[15] G. Siebert, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. 391, 117 (1972).
[16] R. Hoppe, K. Blinne, Z. Anorg. Allg. Chem. 291, 269 (1957).
[17] H. Schäfer, Angew. Chem. 73, 11 (1961).
[18] B. G. Müller, 6. Eur. Fluor-Symp., Dortmund 1977.
[19] E. Alter, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. 405, 167 (1974).

- [20] D. Paus, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. 431, 207 (1977); vgl. Dissertation D. Paus, Universität Gießen 1976.
- [21] W. Harnischmacher, R. Hoppe, Angew. Chem. 85, 590 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 582 (1973).
- [22] T. Fleischer, R. Hoppe, noch unveröffentlicht; vgl. Dissertation T. Fleischer, Universität Gießen 1981.
- [23] B. N. Figgis: Introduction to Ligand Field Theory. Wiley, New York 1966, S. 159 ff.
- [24] B. G. Müller, R. Hoppe, unveröffentlicht (1974); persönliche Mitteilung an Prof. N. Bartlett, Berkeley (1974).
- [25] P. Sorbe, J. Grannec, J. Portier, P. Hagenmuller, 6. Eur. Fluor-Symp., Dortmund 1977.
- [26] P. Sorbe, J. Grannec, J. Portier, P. Hagenmuller, C. R. Acad. Sci. C 284, 231 (1977).
- [27] R. Hoppe, W. Klemm, Z. Anorg. Allg. Chem. 268, 364 (1952); R. Hoppe, R. Homann, ibid. 379, 163 (1970).
- [28] N. Bartlett, K. Leary, Rev. Chim. Miner. 13, 82 (1976).
- [29] M. J. Wasile, T. J. Richardson, F. A. Stevie, W. E. Falconer, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1976, 351; J. H. Holloway, G. J. Schrobilgen, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1975, 623.
- [30] B. G. Müller, unveröffentlicht.
- [31] W. A. Sunder, A. L. Wayda, B. Distefano, W. E. Falconer, J. E. Griffiths, J. Fluorine Chem. 14, 299 (1979).
- [32] E. Huss, W. Klemm, Z. Anorg. Allg. Chem. 262, 25 (1950).
- [33] R. Hoppe, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 75, 569 (1956).
- [34] W. Klemm, W. Brandt, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. 308, 179 (1961); J. W. Quail, G. A. Rivett, Can. J. Chem. 50, 2447 (1972); vgl. auch [33].
- [35] J. W. Quail, G. A. Rivett, Can. J. Chem. 50, 2447 (1972).
- [36] W. Harnischmacher, R. Hoppe, 5. Eur. Fluor-Symp. Aviemore 1974.
- [37] B. Hoffmann, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. 458, 151 (1979).
- [38] R. Hoppe, H. Mattauch, unveröffentlicht; vgl. Dissertation H. Mattauch, Universität Münster 1962.
- [39] R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. 292, 28 (1957).
- [40] R. Hoppe, R. Homann, Z. Anorg. Allg. Chem. 379, 193 (1970).
- [41] R. Hoppe, R. Homann, Naturwissenschaften 53, 501 (1966).
- [42] T. Fleischer, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- [43] R. Hoppe et al., unveröffentlicht (1954–1980).
- [44] A. Werner, Z. Anorg. Allg. Chem. 3, 267 (1893).
- [45] R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. 294, 135 (1958).
- [46] N. Bartlett, P. R. Rao, Proc. Chem. Soc. London 1964, 393.
- [47] R. E. Thoma, C. F. Weaver, H. A. Friedmann, H. Insley, L. A. Harris, H. A. Yakel, J. Phys. Chem. 65, 1096 (1961).
- [48] K. Feldner, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. 471, 131 (1980).
- [49] NBS Tech. Note (U. S.) 270, 271 (1968); O. Kubaschewski, C. B. Alcock: Metallurgical Thermochemistry, 5. Aufl. Pergamon, Oxford 1979.
- [50] H. Henkel, R. Hoppe, G. C. Allen, J. Inorg. Nucl. Chem. 31, 3855 (1969).
- [51] T. Fleischer, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- [52] T. Fleischer, R. Hoppe, J. Fluorine Chem. 11, 251 (1978).
- [53] G. Siebert, R. Hoppe, Naturwissenschaften 58, 95 (1971); Z. Anorg. Allg. Chem. 391, 126 (1972).
- [54] J. Grannec, J. Fluorine Chem. 6, 267 (1975).
- [55] H. G. von Schnering, P. Bleckmann, Naturwissenschaften 55, 342 (1968).
- [56] K. Knox, Acta Crystallogr. 14, 583 (1961).
- [57] D. Baltz, K. Pfeith, Z. Elektrochem. 59, 545 (1955).
- [58] H. G. von Schnering, Z. Anorg. Allg. Chem. 353, 13 (1967).
- [59] B. G. Müller, R. Hoppe, Naturwissenschaften 58, 268 (1971); Mater. Res. Bull. 7, 1297 (1972); E. Alter, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. 408, 115 (1974).
- [60] R. H. Odenthal, R. Hoppe, Naturwissenschaften 57, 305 (1970); Monatsh. Chem. 102, 1340 (1971); R. H. Odenthal, D. Paus, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. 407, 151 (1974).
- [61] B. G. Müller, unveröffentlicht.
- [62] G. Gafner, G. J. Kruger, Acta Crystallogr. B 30, 250 (1974).
- [63] D. McKee, A. Zalkin, N. Bartlett, Inorg. Chem. 12, 1713 (1973).
- [64] E. Alter, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. 412, 110 (1975).
- [65] R. Domesle, R. Hoppe, 9. Int. Fluor-Symp., Avignon 1979; Dissertation R. Domesle, Universität Gießen 1980.
- [66] T. Fleischer, R. Hoppe, unveröffentlicht.
- [67] R. Hoppe, W. Liebe, W. Dähne, Z. Anorg. Allg. Chem. 307, 276 (1961).
- [68] F. Wall, G. Pausewang, D. Babel, J. Less Common Met. 25, 257 (1971).
- [69] D. Babel, Z. Naturforsch. A 20, 165 (1965); M. Steiner, W. Krüger, D. Babel, Solid State Commun. 9, 227 (1971).
- [70] R. Domesle, R. Hoppe, Angew. Chem. 92, 499 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 489 (1980).
- [71] S. J. Mitchell, J. H. Holloway, J. Chem. Soc. A 1971, 2789.
- [72] B. K. Morrell, A. Zalkin, A. Tressaud, N. Bartlett, Inorg. Chem. 12, 2640 (1973).
- [73] R. M. Herak, S. S. Matčić, L. M. Manojlović, Acta Crystallogr. 18, 520 (1965).
- [74] E. Huss, W. Klemm, Z. Anorg. Allg. Chem. 262, 25 (1950).
- [75] J. L. Howard, M. B. Williams, J. Am. Chem. Soc. 64, 633 (1942); D. L. Deadmore, W. F. Bradl, Acta Crystallogr. 15, 186 (1962).
- [76] V. E. Bratishko, E. G. Rakov, V. E. Selznev, B. N. Sudarikov, Zh. Neorg. Khim. 14, 3177 (1969).
- [77] W. Klemm, Z. Anorg. Allg. Chem. 184, 345 (1929).
- [78] B. Hoffmann, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. 458, 151 (1979).
- [79] H. J. Hurst, J. C. Taylor, Acta Crystallogr. B 26, 417, 2136 (1970).
- [80] R. Domesle, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- [81] W. H. Zachariasen, J. Am. Chem. Soc. 70, 2147 (1948); Acta Crystallogr. 2, 388 (1949).
- [82] R. Hoppe, B. Mehrlhorn, Z. Anorg. Allg. Chem. 425, 200 (1976).
- [83] Vgl. R. Hoppe, Angew. Chem. 92, 106 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 110 (1980).
- [84] R. R. Ryan, R. A. Penneman, A. Rosenzweig, Acta Crystallogr. B 25, 1958 (1969).
- [85] R. R. Ryan, P. A. Penneman, Acta Crystallogr. B 27, 829 (1971); G. Brunton, ibid. B 27, 2290 (1971).
- [86] D. Babel, Z. Anorg. Allg. Chem. 387, 161 (1972); vgl. auch R. Hoppe, R. Jesse, ibid. 103, 143 (1974).
- [87] R. Hoppe, Angew. Chem. 78, 52 (1966); 82, 7 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 5, 95 (1966); 9, 25 (1970); Adv. Fluorine Chem. 6, 387 (1970); Izv. Jugoslav. Centr. Krist. (Zagreb) 8, 21 (1973); Vorträge aus dem Gebiet der Festkörperforschung 1971 (Münster 1973); in C. J. M. Rooymans, A. Rabenau: Crystal Structure and Chemical Bonding in Inorganic Chemistry. Elsevier, Amsterdam 1975.
- [88] R. Hoppe, R. Jesse, Z. Anorg. Allg. Chem. 402, 29 (1973); 403, 143 (1974); R. Hoppe, ibid. 402, 39 (1973).
- [89] B. G. Müller, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. 395, 239 (1973).
- [90] B. G. Müller, J. Fluorine Chem., im Druck.
- [91] T. Fleischer, R. Hoppe, 9. Int. Fluor-Symp., Avignon 1979.
- [92] W. Viebahn, Z. Anorg. Allg. Chem. 386, 335 (1971).
- [93] D. Babel, Z. Anorg. Allg. Chem. 406, 23 (1974).
- [94] V. Gutmann, G. Resch, Rev. Inorg. Chem., im Druck.
- [95] A. Tressaud, J. M. Parenthieu, J. M. Dance, J. Portier, P. Hagenmuller, Mater. Res. Bull. 8, 565 (1973); J. M. Dance, A. Tressaud, Solid State Commun. 17, 185 (1975).
- [96] H. Steinfink, Acta Crystallogr. 17, 823 (1964).
- [97] D. Dumora, R. von Der Mühl, J. Ravez, Mater. Res. Bull. 6, 561 (1971); Kang Kun Wu, I. D. Brown, ibid. 8, 593 (1973).
- [98] R. von Der Mühl, S. Andersson, J. Galy, Acta Crystallogr. B 27, 2345 (1971).
- [99] R. Hoppe, Angew. Chem. 82, 7 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 9, 25 (1970); Z. Kristallogr. 150, 23 (1979).
- [100] J. C. Taylor, P. W. Wilson, J. Inorg. Nucl. Chem. 36, 1561 (1974).
- [101] Vgl. Landolt-Börnstein, Neue Serie, Bd. 7, Teil a. Springer-Verlag, Berlin 1973.
- [102] W. Preetz, U. Dietl, Z. Anorg. Allg. Chem. 438, 160 (1978).
- [103] D. Babel, persönliche Mitteilung (1980).
- [104] B. Hofmann, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. 436, 65 (1977).
- [105] O. Ruff, Ber. Dtsch. Chem. Ges. A 69, 181 (1936).
- [106] R. Hoppe, R. Homann, Z. Anorg. Allg. Chem. 369, 212 (1969).
- [107] R. Hoppe, R. Homann, unveröffentlicht.
- [108] R. Hoppe, W. Klemm, Z. Anorg. Allg. Chem. 268, 364 (1952).
- [109] R. Hoppe, L. Grosse, unveröffentlicht; vgl. Diplomarbeit L. Grosse, Universität Gießen 1980.
- [110] E. Alter, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. 405, 167 (1974).
- [111] W. Urland, K. Feldner, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. 465, 7 (1980).
- [112] O. Ruff, E. Ascher, Z. Anorg. Allg. Chem. 183, 204 (1929); N. Bartlett, R. Mailland, Acta Crystallogr. 11, 747 (1958); B. G. Müller, R. Hoppe, Mater. Res. Bull. 7, 1297 (1972).
- [113] D. Paus, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. 431, 207 (1977).
- [114] D. Paus, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. 426, 83 (1976).
- [115] H. G. von Schnering, P. Bleckmann, Naturwissenschaften 55, 342 (1968); D. E. Cox et al., J. Appl. Phys. 41, 943 (1970).
- [116] R. Hoppe, W. Dähne, H. Mattauch, K. M. Rödder, Angew. Chem. 74, 903 (1962); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1, 599 (1962); N. Bartlett, D. H. Lohmann, Proc. Chem. Soc. London 1962, 115.
- [117] F. O. Sladky, P. A. Bulliner, N. Bartlett, J. Chem. Soc. A 1969, 2179.
- [118] J. J. Solomon, R. I. Brabets, R. K. Wenishi, J. N. Keith, J. M. McDonough, Inorg. Chem. 3, 457 (1964).
- [119] B. G. Müller, J. Fluorine Chem., im Druck.
- [120] R. Hoppe, W. Dähne, W. Klemm, Naturwissenschaften 48, 429 (1961).
- [121] M. A. Hepworth, K. A. Jack, Acta Crystallogr. 10, 345 (1957).
- [122] F. Liebau in: Handbook of Geochemistry. Bd. II/3. Springer-Verlag, Berlin 1972.
- [123] B. G. Müller, J. Fluorine Chem., im Druck.
- [124] Viele „Kolumnar-Strukturen“ sind eigentlich Stapel-Strukturen, weil die Bindungs Kräfte innerhalb der gestapelten Einheiten deutlich stärker als zwischen ihnen sind. Das ist hier wie bei $\text{Cs}_3[\text{Al}_3\text{F}_{12}]$ anders: vgl. R. Lösch, C. Hebecker, Z. Naturforsch. B 34, 131 (1979); D. Babel, G. Knoke, Z. Anorg. Allg. Chem. 442, 151 (1978).
- [125] Solche „Austauschreaktionen“ sind von uns auch an anderen Beispielen untersucht worden: R. Hoppe et al., noch unveröffentlicht.
- [126] B. Hofmann, R. Hoppe, unveröffentlicht; vgl. Dissertation B. Hofmann, Universität Gießen 1979.
- [127] Vgl. R. Hoppe, C. Hebecker, unveröffentlicht; Dissertation C. Hebecker, Universität Münster 1967. Ein besonderer Fall von Austauschreaktionen liegt dann vor, wenn gleichzeitig Redoxreaktionen eintreten, z. B. gemäß $4\text{NaNiO}_2 + 9\text{K}_2\text{O} \rightarrow 2\text{K}_3[\text{Ni}_2\text{O}_7] + 2\text{Na}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2$.
- [128] B. Hofmann, R. Hoppe, noch unveröffentlicht.

- [129] R. Hoppe, K. Lehr, Z. Anorg. Allg. Chem. 416, 240 (1975).
- [130] Vgl. Dissertation K. Lehr, Universität Gießen 1975.
- [131] E. Alter, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. 412, 110 (1975).
- [132] K. Feldner, R. Hoppe, 9. Int. Fluor-Symp., Avignon 1979; Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- [133] R. Hoppe, Angew. Chem. 73, 30 (1961).
- [134] K. Feldner, R. Hoppe, 9. Int. Fluor-Symp., Avignon 1979; Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- [135] R. Hoppe, I. Siddiqi, Z. Anorg. Allg. Chem. 374, 225 (1970).
- [136] B. Cox, A. G. Sharpe, J. Chem. Soc. 1953, 1783.
- [137] H. von Wartenberg, Z. Anorg. Allg. Chem. 244, 337 (1940).
- [138] Vgl. E. Weise in Winnacker-Küchler: Chemische Technologie, Bd. I. Hanser Verlag, München 1970.
- [139] A. Šmalc, K. Lutar, J. Slivník, J. Fluorine Chem. 6, 257 (1975).
- [140] R. Hoppe, S. Schneider, Z. Anorg. Allg. Chem. 361, 113 (1968); R. Hoppe in: 20 Jahre Fonds der Chemischen Industrie. VCI, Frankfurt 1970, S. 15.
- [141] K. Feldner, R. Hoppe, noch unveröffentlicht; vgl. Dissertation K. Feldner, Universität Gießen 1980.
- [142] W. Klemm, P. Henkel, Z. Anorg. Allg. Chem. 220, 180 (1934).
- [143] R. Hoppe, H. G. von Schnerring, unveröffentlicht (1960).
- [144] Vgl. z. B. D. H. Kelly, P. Post, R. W. Mason, J. Am. Chem. Soc. 85, 307 (1963).
- [145] R. Hoppe, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 75, 569 (1956).
- [146] R. Hoppe, H. Henkel, unveröffentlicht; vgl. Dissertation H. Henkel, Universität Gießen 1968.
- [147] R. Hoppe, unveröffentlicht (1952).
- [148] R. Hoppe, W. Liebe, W. Dähne, Z. Anorg. Allg. Chem. 307, 276 (1961).
- [149] R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. 292, 28 (1957).
- [150] Probenherstellung durch Erwärmen des Gemenges $2\text{BaHPO}_4 + \text{Ag}_2\text{O}$ bei 10^{-3} Torr.
- [151] R. Hoppe, W. Harnischmacher, B. Mehlhorn, noch unveröffentlicht.
- [152] C. Hebecker, R. Hoppe, G. Kreuzburg, Z. Anorg. Allg. Chem. 375, 270 (1970).
- [153] C. Hebecker, R. Hoppe, Naturwissenschaften 53, 106 (1966).
- [154] R. Hoppe, B. Schepers, Z. Anorg. Allg. Chem. 295, 233 (1958).
- [155] K. Lehr, R. Hoppe, unveröffentlicht.
- [156] R. Domesle, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- [157] A. Hardy, Acta Crystallogr. 15, 179 (1962).
- [158] H. T. Evans Jr., Z. Kristallogr. 114, 257 (1960).
- [159] M. W. Shafer, Mater. Res. Bull. 4, 905 (1969).
- [160] W. Gonschorek, Th. Hahn, Z. Kristallogr. 138, 167 (1973).
- [161] N. M. Mustafaev, V. V. Iljukhin, N. V. Belov, Sov. Phys. Crystallogr. 10, 676 (1965).
- [162] J. H. Burns, W. R. Busing, Inorg. Chem. 4, 1510 (1965).
- [163] G. Argay, I. Náray-Szabó, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 49, 329 (1966).
- [164] P. Kastner, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. 409, 69 (1974).
- [165] H. G. von Schnerring, Naturwissenschaften 48, 665 (1961).
- [166] R. Werthmann, R. Hoppe, noch unveröffentlicht.
- [167] K. F. Hesse, Acta Crystallogr. B 33, 901 (1977).
- [168] G. J. Palenik, Inorg. Chem. 6, 507 (1967).
- [169] R. Scholder, D. Fischer, Z. Anorg. Allg. Chem. 277, 234 (1954).
- [170] O. Müller, R. Roy, The Major Ternary Structural Families, in: Crystal Chemistry of Non-Metallic Materials, Vol. 4, Springer-Verlag, Berlin 1974.
- [171] R. Hoppe, H. König, Z. Anorg. Allg. Chem. 430, 211 (1977).
- [172] R. Hoppe, D. Fink, Z. Anorg. Allg. Chem. 443, 193 (1978).
- [173] G. Brachtel, R. Hoppe, Naturwissenschaften 64, 272 (1977).
- [174] H. Klassen, R. Hoppe, noch unveröffentlicht; vgl. R. Hoppe, F. Schenck, Naturwissenschaften 56, 414 (1969).
- [175] H. Sabrowsky, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. 358, 241 (1968).
- [176] R. W. G. Wyckoff: Crystal Structures, 2. Ed., Vol. 1, Wiley, New York 1965.
- [177] H. Klassen, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- [178] R. Hoppe, P. Kastner, unveröffentlicht (1973).
- [179] H. Sabrowsky, Z. Anorg. Allg. Chem. 438, 213 (1978).
- [180] H. Klassen, R. Hoppe, noch unveröffentlicht.
- [181] K. P. Martens, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. 440, 81 (1978).
- [182] H. D. Wasel-Nielsen, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. 359, 36 (1968).
- [183] G. Kienast, J. Verma, W. Klemm, Z. Anorg. Allg. Chem. 310, 143 (1961).
- [184] R. Hoppe, H. J. Rohrborn, Z. Anorg. Allg. Chem. 329, 110 (1964).
- [185] S. Siegel, E. Geber, J. Am. Chem. Soc. 85, 240 (1963); H. A. Levy, P. A. Agron, ibid. 85, 241 (1963).
- [186] W. Bronger, H. Bode, W. Klemm, Z. Anorg. Allg. Chem. 333, 188 (1964).
- [187] R. Hoppe, H. Rieck, unveröffentlicht; vgl. Diplomarbeit H. Rieck, Universität Gießen 1974.
- [188] H. Rieck, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. 400, 311 (1973).
- [189] W. Klemm, persönliche Mitteilung (1972).
- [190] R. Hoppe, H. Rieck, Z. Anorg. Allg. Chem. 437, 95 (1977).
- [191] W. Burow, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. 459, 59 (1979).
- [192] H. Zentgraf, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. 462, 80 (1980).
- [193] D. Fink, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. 414, 193 (1975); P. Kastner, R. Hoppe, ibid. 409, 69 (1974).
- [194] B. Darriet, M. Devalette, F. Rouleau, A. Avillet, Acta Crystallogr. B 30, 2667 (1974).
- [195] G. Brachtel, R. Hoppe, Naturwissenschaften 62, 138 (1975).
- [196] W. Burow, R. Hoppe, Naturwissenschaften 67, 192 (1980).
- [197] H. Zentgraf, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. 462, 61 (1980).
- [198] W. Schartau, R. Hoppe, Naturwissenschaften 60, 256 (1973).
- [199] M. Jansen, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. 398, 54 (1973).
- [200] G. Brachtel, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. 438, 97 (1978).
- [201] R. M. Braun, R. Hoppe, Angew. Chem. 90, 475 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 449 (1978).
- [202] P. Kastner, R. Hoppe, Naturwissenschaften 61, 79 (1974).
- [203] M. Jansen, Naturwissenschaften 62, 236 (1975).
- [204] H. Rieck, R. Hoppe, Angew. Chem. 85, 587 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 673 (1973); Z. Anorg. Allg. Chem. 408, 151 (1974); G. Brachtel, R. Hoppe, Naturwissenschaften 63, 339 (1976); Z. Anorg. Allg. Chem. 446, 64 (1978).
- [205] W. Bronger et al., Jahrestagung GDCh-Fachgruppe Festkörperchemie, Stuttgart 1980; P. Müller, W. Bronger, Z. Naturforsch. B 34, 1264 (1979); H. J. Deiseroth, ibid. B 35, 953 (1980).
- [206] H. Klassen, R. Hoppe, Naturwissenschaften 63, 387 (1976); Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- [207] P. Loegren, K. Waltersson, Acta Chem. Scand. 25, 35 (1971).
- [208] K. A. Wilhelm, Ark. Kemi 26, 149 (1967).
- [209] J. I. Smolin, J. F. Shepelev, Sov. Phys. Crystallogr. 17, 749 (1973).
- [210] G. Brachtel, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. 438, 15 (1978).
- [211] D. Fink, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. 422, 1 (1976).
- [212] M. Jansen, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. 409, 152 (1974).
- [213] W. Burow, R. Hoppe, Angew. Chem. 91, 71 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 61 (1979); Z. Anorg. Allg. Chem. 467, 158 (1980).
- [214] M. Jansen, H. Keller, Angew. Chem. 91, 500 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 464 (1979).
- [215] F. Griesfeller, R. Hoppe, unveröffentlicht.
- [216] G. Brachtel, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. 446, 87 (1978).
- [217] G. Brachtel, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. 446, 97 (1978).
- [218] M. Dodero, C. Déportes, C. R. Acad. Sci. Paris C 242, 2939 (1956).
- [219] H. Zentgraf, K. Clues, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. 462, 92 (1980).
- [220] R. Hoppe, H. J. Rohrborn, H. Walker, Naturwissenschaften 51, 86 (1964).
- [221] B. Brazel, R. Hoppe, Jahrestagung der Arbeitsgemeinschaft Kristallographie und der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft, Göttingen 1980.
- [222] Die Konstruktion der Spezialautoklaven geht auf Baupläne von R. Juza zurück. Wir danken Prof. Juza, Kiel, für seine Unterstützung.
- [223] A. Simon, Struct. Bonding (Berlin) 36, 81 (1979).