

# Fluoride mit Kupfer, Silber, Gold und Palladium

Von Bernd G. Müller\*

Professor Rudolf Hoppe zum 65. Geburtstag gewidmet

Fluor, das weitaus reaktivste aller Nichtmetalle, vermag mit fast allen Elementen (außer (bislang): He, Ne, Ar) bereits unter vergleichsweise „milden“ Bedingungen zahlreiche Verbindungen zu bilden, die meist sowohl in ihrer Zusammensetzung und Struktur als auch in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften deutlich von jenen der schweren Homologen abweichen. So sind beispielsweise Fluoride mit Elementen in hohen (oft maximalen) Oxidationsstufen im allgemeinen recht einfach zugänglich (z. B.  $\text{AgF}_2$ ,  $\text{CsAgF}_4$ ,  $\text{PdF}_3$ ,  $\text{CsAuF}_6$ ), während man die formelgleichen Chloride, Bromide oder gar Iodide hingegen oft (noch) gar nicht kennt. Umgekehrt bereitet die Synthese von Fluoriden mit Elementen in mittleren oder niedrigen Oxidationsstufen (wenn überhaupt darstellbar, z. B.  $\text{CuF}$ ,  $\text{AuF}$ ,  $\text{PtF}_2$ ,  $\text{SeF}_2$ ) oft beträchtliche Schwierigkeiten. Schließlich gibt es auch einige Beispiele für Verbindungen  $\text{MX}_n$ , die mit  $\text{X}=\text{F}$  „stabil“, mit  $\text{X}=\text{Cl}$  dagegen unbeständig oder leicht zersetzlich sind (z. B.  $\text{CoF}_3/\text{CoCl}_3$ ,  $\text{VF}_4/\text{VCl}_4$ ,  $\text{PbF}_4/\text{PbCl}_4$ ,  $\text{AsF}_3/\text{AsCl}_3$ ). Fluorverbindungen verdienen somit durchaus allgemeineres Interesse.

## 1. Einleitung

Zu Anfang der fünfziger Jahre wurde in der Fluorchemie eine neue Entwicklung eingeleitet. Sie begann einerseits mit der Darstellung komplexer Übergangsmetallfluoride (und -oxide) in hohen, teilweise erstmals erreichten Oxidationsstufen ( $\text{K}_2\text{NiF}_6$ ,  $\text{K}_3\text{CuF}_6$ ,  $\text{CsAgF}_4$  u. a.)<sup>[1-3]</sup>, zunächst durch W. Klemm, später durch R. Hoppe und ihre Mitarbeiter, und andererseits mit der Verwendung von  $\text{BrF}_3$  als Lösungs- und Fluorierungsmittel (z. B. durch H. J. Emeléus et al.). Ein Höhepunkt war die (unabhängige) Entdeckung der ersten Edelgasfluoride durch N. Bartlett ( $\text{XePtF}_6$ )<sup>[4]</sup> und R. Hoppe et al. ( $\text{XeF}_2$ )<sup>[5]</sup> im Jahre 1962. In der Folgezeit gelang es, mit verfeinerten Fluorierungsmethoden (Hochdruckfluorierung,  $\text{KrF}_2$  als Fluorierungsmittel) weitere, ungewöhnlich zusammengesetzte Verbindungen in zum Teil bis dahin unbekannten Oxidationsstufen zu synthetisieren, z. B.  $\text{Cl}_6^+ \text{PtF}_6^-$ <sup>[6]</sup>,  $\text{KrF}^+ \text{AuF}_6^-$ <sup>[7]</sup> und  $\text{Cs}_2\text{CuF}_6$ <sup>[8]</sup> (weitere Angaben vgl. <sup>[9, 10]</sup>).

Trotz bemerkenswerter präparativer Fortschritte ist man allerdings über jene Bereiche der anorganischen Fluorchemie noch immer recht lückenhaft unterrichtet, in denen Beugungsexperimente an Einkristallen zur eindeutigen Charakterisierung der Verbindungen (Zusammensetzung, Struktur) notwendig sind. Derartige Untersuchungen beschränken sich bisher im wesentlichen auf thermisch beständige, nicht flüchtige, meist ionische Fluoride, die sich in Form von Einkristallen aus der Schmelze ziehen lassen, gegebenenfalls unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß; dabei müssen die Gefäßmaterialien dem jeweiligen System angepaßt werden (Bridgman/Czocharski-Methode und Varianten)<sup>[11]</sup>. Nur selten hingegen gelingt es, Fluoride einkristallin

1. aus konzentrierter Flußsäure (z. B.  $\text{Cs}_2\text{PtF}_6$ ,  $\text{K}_2\text{MnF}_6$ <sup>[12, 13]</sup>) oder unter Hydrothermalbedingungen<sup>[14]</sup> unzersetzt und wasserfrei darzustellen;
2. aus wasserfreier HF als Lösungsmittel (z. B.  $\text{XeF}_4$ ,  $\text{SbF}_5$ <sup>[15]</sup>,  $\text{H}_3\text{O}^+ \text{TiF}_5^-$ <sup>[16]</sup>,  $\text{AgF}_2 \cdot 2\text{SbF}_5$ <sup>[17]</sup>) auskristallisieren zu lassen (eine Methode, die infolge der Schwerlöslichkeit vieler (ionischer) Fluoride in HF nur beschränkt anwendbar ist);
3. aus dem Flux<sup>[18]</sup>, durch Transport oder durch Gelkristallisation<sup>[11]</sup> zu züchten oder schließlich
4. unter Schutzgas (z. B. Ar), unter Fluor oder im Hochvakuum unzersetzt zu sublimieren (z. B.  $\text{RhF}_5$ <sup>[19]</sup>,  $\text{AuF}_3$ <sup>[20]</sup>,  $(\text{XeF}_3)_2^+ \text{PdF}_6^{2-}$ <sup>[21]</sup>).

Einkristalle thermisch leicht zersetzlicher Fluoride (vor allem in Abwesenheit von  $\text{F}_2$ ) sind daher bislang nur in wenigen Fällen beschrieben.

Die Strukturen zahlreicher Metallfluoride leiten sich wegen ihres weitgehend ionischen Charakters von dichtesten Anionenpackungen ab; die Kationen sind entsprechend der Formelzusammensetzung (meist geordnet) auf vorhandene Lücken, meist Oktaeder- und seltener Tetraederlücken, verteilt. Infolge dieses einfachen Aufbauprinzips lassen sich viele Verbindungsklassen auf wenige Grundstrukturen zurückführen. So kann etwa in der  $\text{VF}_3$ -Struktur ohne Änderung grundlegender Strukturmerkmale Vanadium sowohl durch gleichgeladene Ionen ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  ...) als auch durch  $\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{IV}}$  ( $\cong \text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{IV}}\text{F}_6$  mit  $\text{M}^{\text{II}}=\text{Zn}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$  ...,  $\text{M}^{\text{IV}}=\text{Ti}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Pd}$ ,  $\text{Pt}$  ...) oder auch  $\text{M}^{\text{I}}/\text{M}^{\text{V}}$  ( $\cong \text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{V}}\text{F}_6$  mit  $\text{M}^{\text{I}}=\text{Li}$ ,  $\text{Na}$  ...,  $\text{M}^{\text{V}}=\text{Sb}$ ,  $\text{Pt}$  ...), ersetzt werden<sup>[22]</sup>.

Gleiches gilt für komplexe Fluoride. Als Beispiel sei der sich von den Pyrochloren ableitende  $\text{RbNiCrF}_6$ -Typ genannt<sup>[23]</sup>: Durch Austausch von Rb, Ni und Cr gegen andere Metalle gelangt man zu einer außerordentlichen Vielfalt an neuen quaternären Fluoriden mit gleicher Struktur (gleicher Kationenverteilung). Man befindet sich daher bei Fluoriden in vielen Fällen in der glücklichen Situation, auf

[\*] Priv.-Doz. Dr. B. G. Müller  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität  
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

Einkristalluntersuchungen dann weitgehend verzichten zu können, wenn zumindest für ein Beispiel eine genaue Strukturbestimmung mit Einkristalldaten vorliegt. In solchen Fällen genügt die Auswertung der allgemein weniger aussagekräftigen Pulverdaten.

Derart vereinfachte Analogie- und Isotypiebetrachtungen sind aber nicht zulässig, wenn eines (oder mehrere) der Kationen aufgrund ungeradzahlig besetzter  $e_g$ -Zustände (Jahn-Teller-Effekt) eine weniger symmetrische Anordnung der Liganden bedingt. Relevant für Fluoride sind  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  ( $3d^4$ -, „high-spin“-Konfiguration:  $t_{2g}^3 e_g^1$ ),  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^{2+}$  ( $3d^9/4d^9$ -Konfiguration:  $t_{2g}^6 e_g^3$ ) sowie  $\text{Ni}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{4+}$  und  $\text{Pd}^{3+}$  ( $3d^7/4d^7$ -, „low-spin“-Konfiguration:  $t_{2g}^6 e_g^1$ ).

Ungewöhnliche Strukturen findet man zum Teil auch bei Fluorokomplexen mit  $\text{Cu}^{3+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^{3+}$  und  $\text{Au}^{3+}$  ( $nd^8$ -Konfiguration,  $n=3, 4, 5$ ). Sie zeichnen sich durch die in Fluoriden selten beobachtete Koordinationszahl C.N.  $[\text{M}^{n+}] = 4$  gegenüber Fluor aus (mit quadratisch-planarer Anordnung von  $\text{F}^-$  um das Zentralion).

Aufgrund jener besonderen Strukturmerkmale waren derartige Fluoride bereits frühzeitig Gegenstand zahlreicher Untersuchungen; einige zusätzliche Gründe ließen jedoch die Verbindungen der Münzmetalle besonders attraktiv erscheinen:

1. Die Elemente Cu, Ag und Au stehen an der Grenze zwischen Übergangs- und Hauptgruppenmetallen („Metallmetallen“), sind aber im engeren Sinne insofern „echte“ Übergangsmetalle, als sie, im Gegensatz zu den Elementen Zn, Cd und Hg, in ihren Verbindungen noch d-Elektronen (d-Bahnfunktionen) einbeziehen (können).
2. Als einzige Elemente (sieht man, in weitestem Sinne, von einigen Lanthanoiden ab, z. B. Ce und Pr) treten sie in höheren Oxidationsstufen auf als es ihrer Stellung im Periodensystem der Elemente (oder ihrer Außenelektronenkonfiguration) entspricht.

3. Wie in keiner anderen Gruppe des Periodensystems weichen die physikalischen und chemischen Eigenschaften analoger Verbindungen so stark voneinander ab und sind so schwierig extrapolierbar wie bei den Münzmetallen – man denke nur an die Chemie in wäßriger Lösung!

4. Schließlich sind die Fluoride auch deshalb von besonderer Bedeutung, weil bestimmte Oxidationsstufen nur auf diesem Wege erzeugt werden können.

Die Interpretation der Spektren und der zum Teil bemerkenswerten physikalischen Eigenschaften (Magnetismus, Leitfähigkeit etc.) jener Verbindungen setzt allerdings detaillierte Kenntnisse der Strukturen voraus; man ist daher auf sorgfältige Einkristallmessungen angewiesen.

Nun ist aber bereits die Darstellung reiner, mikrokristalliner Proben der hier interessierenden Fluoride im allgemeinen mit beträchtlichen Schwierigkeiten verbunden; entsprechend problematischer ist die Herstellung von Einkristallen. Der vorliegende Beitrag soll einige Möglichkeiten zur Synthese thermisch zersetzlicher Fluoride der Münzmetalle sowie des Palladiums aufzeigen und über die dabei beobachteten Neben-, Zersetzungs- und Folgereaktionen berichten; daneben wird, meist tabellarisch, ein Überblick über den derzeitigen Wissensstand vermittelt.

## 2. Kupferverbindungen

Kupfer kommt gegenüber Fluor in den Oxidationsstufen +1, +2, +3 und +4 vor, wobei die Oxidationsstufe +2 eindeutig dominiert. In Tabelle 1 sind Fluorokomplexe des ein-, drei- und vierwertigen Kupfers zusammengefaßt. Für die Tabellen 2 und 3 (siehe S. 1123) wurden wegen der Vielzahl bekannter Kupfer(II)-Verbindungen einige typische

Tabelle 1. Kupferfluoride der Oxidationsstufen +1, +3, +4.

Verbindung	Lit.	Farbe	Struktur	Gitterkonstante [Å]	Winkel [°]	C.N. $[\text{Cu}^{n+}]$	$d[\text{Cu}^{n+} \cdots \text{F}]$ [Å] [a]	magnetische Eigenschaften
$\text{CuAsF}_6$	[24]	farblos	$\text{LiSbF}_6$ ( $R\bar{3}$ )	$a = 5.49$	$\alpha = 55.7$	(6)	—	diamagnetisch
$\text{Na}_3\text{CuF}_6$	[25, 26]	grün	Kryolith ( $P2_1/n$ )	$a = 5.454$ $b = 5.667$ $c = 7.843$	$\beta = 90.2$	6	$1.845(2 \times)$ $1.917(2 \times)$ $1.919(2 \times)$	$\mu = 2.66$ B.M. (mit $\text{NaF}/\text{CuF}_2$ verunreinigt)
$\text{K}_3\text{CuF}_6$	[26]	blaußgrün	$\text{K}_3\text{FeF}_6$ [b] ( $Fm3m$ )	$a = 8.51$		(6)	—	$\mu = 3.03$ B.M.
$\text{Cs}_2\text{KCuF}_6$ [c, d]	[26, 27]	blaußgrün	Elpasolith ( $Fm3m$ )	$a = 8.894$		6	1.830	$\mu = 2.83$ B.M.
$\text{Cs}[\text{CuF}_4]$	[28]	orange	$\text{K}_2\text{BrF}_4$ ( $I4/mmm$ )	$a = 5.58$ $c = 12.04$		4	1.730	diamagnetisch
$\text{CsCuCuF}_6$	[26]	schwarz	$\text{CsNiNiF}_6$ ( $Imma$ )	$a = 7.067$ $b = 7.277$ $c = 10.32$		$\text{Cu}^{2+} 4+2$ $\text{Cu}^{3+} 6$	$1.980(4 \times)$ $2.130(2 \times)$ 1.900	—
[d] $\text{Cs}_2\text{CuF}_6$	[8, 29]	orangerot	$\text{K}_2\text{PtCl}_6$ -Variante ( $I4/mmm$ )	$a = 6.283$ $c = 8.885$		6	$1.772(2 \times)$ $1.750(4 \times)$	$\mu = 1.77$ B.M.
$\text{Rb}_2\text{CuF}_6$	[30, 31]	orangerot	$\text{K}_2\text{PtCl}_6$ -Variante ( $Immm$ ) (?)	$a = 8.835$ $b = 5.978$ $c = 6.007$		—	—	—

[a] Abstandsangaben, die aus Pulverdaten abgeleitet wurden, sind – soweit überhaupt angegeben – naturgemäß ungenau (außer bei F-parameterfreien Strukturen, z. B.  $\text{AgF}$ ) und beruhen häufig auf Analogiebetrachtungen (Vorgabe „realistischer“ Abstände) oder wurden (bisweilen) aus MAPLE-Rechnungen ermittelt. Dies gilt entsprechend auch für alle übrigen Tabellen. [b] Der Strukturvorschlag für diese und andere Verbindungen  $\text{M}_3\text{M}^{\text{III}}\text{F}_6$  ( $\text{M}^{\text{I}} = \text{K, Rb, Cs}$ ;  $\text{M}^{\text{III}} = \text{Ga, Fe, Co} \dots$ ) ist, wie zahlreiche Untersuchungen belegen (vgl. z. B. [26, 32–34]), korrekturbedürftig. [c] Isotyp sind  $\text{M}_3\text{M}'\text{CuF}_6$ , lindgrün bis beige ( $\text{M}^{\text{I}} = \text{K, Rb, Cs}$ ;  $\text{M}' = \text{Li, Na, K, Rb}$ ) [26]. [d] Von dieser Verbindung liegen Einkristalldaten vor.

Beispiele mehr oder minder willkürlich ausgewählt, allerdings nur solche, deren Strukturen an Einkristallen bestimmt wurden.

Es ist überraschend, daß, abgesehen von  $\text{CuAsF}_6$ <sup>[24]</sup>, Fluoride mit  $\text{Cu}^{\text{I}}$  (einschließlich  $\text{CuF}$  selbst) bislang (trotz zahlreicher Versuche) völlig unbekannt sind – im Gegensatz zu Kupfer(II)-oxiden (z.B.  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_4[\text{Cu}_4\text{O}_4]$ <sup>[35]</sup>) oder -chloriden (etwa  $\text{CuCl}$  oder  $\text{KCuCl}_2$ ). Im übrigen unterscheidet sich Kupfer hierin deutlich vom homologen Silber, bei dem bekanntlich – und dies gilt nicht nur für die Chemie in wäßriger Lösung – die Oxidationsstufe +1 dominiert. Einzigartig auch für Münzmetalle (wenn auch auf einige wenige Beispiele beschränkt) ist die Fähigkeit des Kupfers, Verbindungen in der Oxidationsstufe +4, nämlich  $\text{M}_2^{\text{I}}[\text{CuF}_6]$  ( $\text{M}^{\text{I}} = (\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs})$ <sup>[8, 29–31]</sup>, zu bilden. Diese sind vom strukturellen Standpunkt insofern von besonderem Interesse, als hier, zumindest nach Pulverdaten, eine (wenn auch nur gefingfügig) orthorhombisch (nach neuesten Ergebnissen tetragonal) verzerrte Variante des  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ -Typs vorliegt. Zur genauen Bestimmung der Koordinationssphäre ( $d^7$ -, „low-spin/high-spin“-Konfiguration) von  $\text{Cu}^{4+}$  sowie z.B. dem tieferen Verständnis der magnetischen Eigenschaften waren hier Untersuchungen an Einkristallen angebracht; allerdings ist deren Darstellung nicht einfach.

In erster Linie hängt dies damit zusammen, daß reine Proben von z.B.  $\text{Cs}_2\text{CuF}_6$  nur durch (für Festkörperreaktionen) rasche Umsetzung von z.B.  $\text{Cs}_2\text{CuF}_4$  mit  $\text{F}_2$  erhalten werden können. Tempert man zwecks Kristallzüchtung länger, finden unkontrollierbare und unübersichtliche Zersetzungsreaktionen statt, die von Druck, Temperatur und Tiegelmaterial abhängen. Einige mögliche Neben- und Zersetzungsprodukte sind in Schema 1 zusammengestellt.

Man ist daher – und Gleiches gilt für alle anderen, nur unter ähnlichen Bedingungen zugänglichen Verbindungen – auf längere Versuchszeiten bei relativ niedrigen Temperaturen oder auf wiederholtes, kurzfristiges Tempern der Probe bei höherer Temperatur angewiesen. Nach dieser etwas mühseligen Methode gelang es kürzlich, auch von  $\text{Cs}_2\text{CuF}_6$  Einkristalle hinreichender Qualität zu erhalten<sup>[29]</sup>.

Es zeichnen sich hier bereits die grundlegenden Schwierigkeiten ab, die mit der Herstellung von Einkristallen thermisch empfindlicher, hochreaktiver Fluorokomplexe der Übergangsmetalle (vor allem mit Alkali- und Erdalkalimetallen) verbunden sind: die Vielzahl möglicher Neben-

und Folgeprodukte sowie Wandreaktionen einiger Komponenten (besonders mit  $\text{CsF}$ ) bei Langzeitversuchen. Sinkender  $\text{F}_2$ -Partialdruck schließlich (infolge von Fluorverlusten durch die Reaktion mit dem Autoklavenmaterial) kann thermische Zersetzung besonders empfindlicher Verbindungen verursachen.

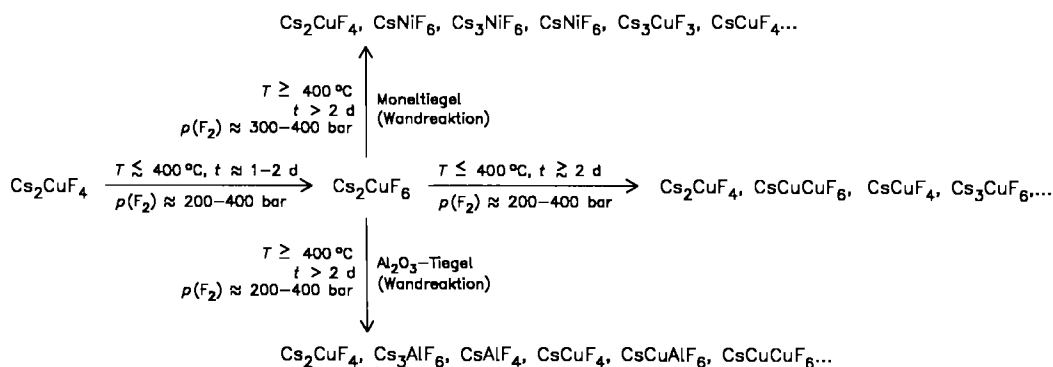
Es kommt hinzu, daß es prinzipiell unmöglich ist, Verunreinigungen aus den einmal dargestellten Proben zu entfernen, denn praktisch alle hier interessierenden Fluoride sind in beliebigen Lösungsmitteln unlöslich (es sei denn unter Hydrolyse oder Zersetzung), und andere, geeignete Reinigungsmethoden (Destillation, Sublimation u.a.) fehlen.

Deutlich beständiger und daher besser untersucht sind im allgemeinen Fluorokomplexe des dreiwertigen Kupfers. Bemerkenswerterweise konnten von  $\text{Cs}_2\text{KCuF}_6$  Einkristalle in verschlossenen Cu-Tiegeln (unter Ar!) erhalten werden; offensichtlich (und dies belegen auch andere Beispiele) erlaubt die zugrundeliegende Elpasolith-Struktur ein „optimales“ Arrangement der Ionen (stabile Matrix, hohe Gitterenergie), so daß die Verbindungen thermisch besonders beständig sind<sup>[27]</sup>.

Daneben kennt man auch Kupfer(III)-fluoride, die nur unter drastischen Bedingungen ( $p_{\text{F}_2} \gtrsim 400$  bar) zugänglich und entsprechend empfindlich sind:  $\text{Cs}[\text{CuF}_4]$ <sup>[28]</sup> sowie  $\text{CsCuCuF}_6$ <sup>[26]</sup>. Die Existenz von  $\text{Cs}[\text{CuF}_4]$  (isotyp zu  $\text{K}[\text{BrF}_4]$ ) ist insofern „beruhigend“, als Kupfer sich darin den beiden anderen Münzmetallen anschließt, die in der Oxidationsstufe +3 gegenüber Fluor überwiegend ( $\text{Ag}^{3+}$ ) bzw. ausschließlich ( $\text{Au}^{3+}$ ) die Koordinationszahl C.N. = 4 (quadratisch-planare Anordnung von  $\text{F}^-$  um  $\text{M}^{3+}$ ) zeigen.

Strukturchemisch bemerkenswert ist  $\text{CsCuCuF}_6$ , eine sehr empfindliche, gemischtvalente  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{3+}$ -Verbindung. Nach Pulverdaten liegt Isotypie zu  $\text{CsNiNiF}_6$ <sup>[36]</sup> vor, allerdings können hieraus weder die Positionen von  $\text{Cu}^{2+}$  ( $3d^9$ , Jahn-Teller-Effekt) und  $\text{Cu}^{3+}$  ( $3d^8$ ) noch F-Parameter (neben stark streuendem  $\text{Cs}^+$ ) bestimmt und damit die Abstände  $d[\text{Cu}^{n+}-\text{F}]$  entsprechend zuverlässiger berechnet werden. Auch ist die Annahme „plausibler“ Strukturmodelle, wie die Strukturen von  $\text{CsPdPdF}_5$ <sup>[37]</sup>,  $\text{RbCuPdF}_5$ <sup>[38]</sup> und  $\text{CsAgFeF}_6$ <sup>[39]</sup> belegen, in solchen Fällen nicht einfach. Einkristalldaten sind daher unumgänglich.

Über Struktur und Zusammensetzung von Kupfer(II)-fluoriden, die aufgrund der  $3d^9$ -Konfiguration von formel-



Schema 1. Nebenreaktionen bei Versuchen zur Herstellung von  $\text{Cs}_2\text{CuF}_6$ -Einkristallen.

gleichen Verbindungen (soweit bekannt) der Nachbarelemente Nickel und Zink merklich abweichen, ist man im allgemeinen wohl informiert: Dies beruht darauf, daß sowohl  $\text{CuF}_2$  als auch Fluorokomplex mit  $\text{Cu}^{2+}$  (verglichen mit  $\text{Cr}^{2+}$ -,  $\text{Mn}^{3+}$ - oder  $\text{Ag}^{2+}$ -Verbindungen) meist problemlos – auch in Form von Einkristallen – darstellbar sind; dementsprechend zahlreich sind auch genaue (Einkristall-)Strukturdaten – vgl. Tabelle 2 und 3. Allgemein erhält man ternäre oder quaternäre Systeme mit  $\text{Cu}^{2+}$  durch Tempern geeigneter Ausgangsgemenge in Cu-Bömbchen oder Au/Pt-Rohren (verschweißt, unter Ar). Ausnahmen bilden lediglich solche Verbindungen, in denen eines (oder mehrere) der beteiligten Kationen (in polynären Komplexen) thermisch empfindlich ist, das heißt, das es sich beim

Erhitzen unter Wechsel der Oxidationsstufe zersetzt oder leicht als binäres, flüchtiges Fluorid abgespalten werden kann. Dies gilt z. B. für  $\text{CuMF}_6$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Sn}, \text{Mn}, \text{Cr}, \text{Pt} \dots$ ); die Strukturbestimmung an  $\text{CuPtF}_6$ -Einkristallen gelang erst kürzlich<sup>[38]</sup>.  $\text{CuPtF}_6$  muß wegen der Flüchtigkeit von  $\text{PtF}_5$  und  $\text{PtF}_6$  in geschlossenen Systemen (Autoklaven) synthetisiert werden; allerdings sind dabei zu hohe  $\text{F}_2$ -Drücke aus den gleichen Gründen zu vermeiden. Einmal gebildetes  $\text{CuPtF}_6$  ist – abgesehen von seiner Hydrolyseempfindlichkeit – thermisch überraschend stabil. Die Einkristalle werden in verschweißten Pt-Rohren (Ar) bei  $T \approx 750^\circ\text{C}$  (!) gezüchtet.

Im allgemeinen interessiert vorrangig die Koordinationssphäre von  $\text{Cu}^{2+}$ . Üblicherweise erwartet man eine

Tabelle 2. Kupferfluoride der Oxidationsstufe +2 („kationisch“). Von allen Verbindungen liegen Einkristalldaten vor.

Verbindung	Lit.	Farbe	Struktur	Gitterkonstanten [Å]	Winkel [°]	C.N. [ $\text{Cu}^{2+}$ ]	$d[\text{Cu}^{2+}\text{-F}]$ [Å]	magnetische Eigenschaften
$\text{CuF}_2$	[40]	farblos	Rutil-Variante ( $P2_1/n$ )	$a = 3.307$ $b = 4.546$ $c = 4.599$	$\beta = 96.57$	4 + 2	1.910(2 ×) 1.929(2 ×) 2.305(2 ×)	—
$\text{CuPtF}_6$	[38]	orange	$\text{LiSbF}_6$ -Variante ( $P\bar{1}$ )	$a = 4.952$ $b = 4.982$ $c = 9.624$	$\alpha = 89.9$ $\beta = 104.2$ $\gamma = 120.4$	2 + 2 + 2	1.930(2 ×) 2.007(2 ×) 2.122(2 ×)	$\mu = 2.06$ B.M.
$\alpha\text{-CuZrF}_6$	[41, 42]	farblos	$\text{ReO}_3$ (Variante) ( $Fm3m$ , fehlgeordnet)	$a = 5.613$		(6)	1.985	$\mu = 1.84$ B.M.
$\text{FCu[AuF}_4]$	[43]	gelb	eigener Typ ( $P\bar{1}$ )	$a = 5.536$ $b = 4.979$ $c = 3.707$	$\alpha = 107.6$ $\beta = 98.77$ $\gamma = 98.63$	2 + 2 + 2	1.854(2 ×) 2.021(2 ×) 2.221(2 ×)	antiferromagn. $\mu(251\text{ K}) = 1.32$ B.M.
$\text{RbCuPdF}_5$	[38]	orange	$\text{CdPdPdF}_5$ -Variante ( $Pnma$ )	$a = 6.296$ $b = 7.199$ $c = 10.76$		4 + 2	1.928(2 ×) 1.959(2 ×) 2.190(2 ×)	—
$\text{KCuAlF}_6$	[44a]	farblos	$\text{CsAgFeF}_6$ -Typ ( $Pnma$ )	$a = 6.731$ $b = 7.040$ $c = 9.743$		2 + 4	1.873 1.881 2.121(4 ×)	—
$\text{KCuCrF}_6$	[44b]	grün	eigener Typ ( $P2_1/c$ )	$a = 7.266$ $b = 9.945$ $c = 6.769$	$\beta = 92.79$	2 + 2 + 2	1.872 2.007 1.878 2.239 1.999 2.261	—

Tabelle 3. Kupferfluoride der Oxidationsstufe +2 („anionisch“). Von allen Verbindungen liegen Einkristalldaten vor.

Verbindung	Lit.	Farbe	Struktur	Gitterkonstanten[Å]	Winkel [°]	C.N. [ $\text{Cu}^{2+}$ ]	$d[\text{Cu}^{2+}\text{-F}]$ [Å]
$\text{KCuF}_3$	[45]	farblos	Perowskit-Variante ( $I4/mcm$ )	$a = 5.863$ $c = 7.847$		2 + 2 + 2	1.888(2 ×) 1.962(2 ×) 2.258(2 ×)
$\text{K}_3\text{Cu}_2\text{F}_7$	[46]	farblos	eigener Typ ( $I4/mmm$ )	$a = 4.156$ $c = 20.52$		1 + 2 + 1 + 2	1.907 1.927 1.960(2 ×) 2.225(2 ×)
$\text{Cs}_2\text{CuF}_4$	[47a]	blaußblau	$\text{K}_2\text{NiF}_4$ ( $I4/mmm$ )	$a = 4.403$ $c = 14.03$		4(+2)	1.933(2 ×) 1.961(2 ×) 2.474(2 ×)
$\text{Cs}_4\text{Cu}_3\text{F}_{10}$	[47b]	blaustichig/farblos	eigener Typ ( $P\bar{1}$ )	$a = 8.505$ $b = 7.740$ $c = 6.268$	$\alpha = 113.9$ $\beta = 111.8$ $\gamma = 103.1$	$\text{Cu}(1)$ 4 + 2 $\text{Cu}(2)$ 2 + 2 + 2	1.902(2 ×) 1.944(2 ×) 2.251(2 ×) 1.865–2.226
$\text{Cs}_7\text{Cu}_6\text{F}_{19}$	[47b]	blaußblau	eigener Typ ( $P2_1/c$ )	$a = 11.73$ $b = 6.266$ $c = 15.68$	$\beta = 99.19$	$\text{Cu}(1)$ 2 + 2 + 2 $\text{Cu}(2)$ 3 + 2 + 1 $\text{Cu}(3)$ 1 + 1 + 1 + 1 + 1 + 1	1.853–2.171 1.850–2.405 1.845–2.353
$\text{SrCuF}_4$	[48]	blaugrün	$\text{KBrF}_4$ ( $I4/mcm$ )	$a = 5.643$ $c = 10.67$		4	1.858
$\text{Ba}_2\text{CuF}_6$	[49]	farblos	eigener Typ ( $Bbma$ )	$a = 5.937$ $b = 5.837$ $c = 15.85$		4 + 2	1.862(2 ×) 1.867(2 ×) 2.320(2 ×)
$\alpha\text{-Ba}_3\text{Cu}_5\text{F}_{14}$	[50]	farblos	eigener Typ ( $C2/c$ )	$a = 18.17$ $b = 6.652$ $c = 10.328$	$\beta = 117.1$	$\text{Cu}(1)$ 2 + 2 + 2 $\text{Cu}(2)$ 4 + 1 + 1 $\text{Cu}(3)$ 2 + 2 + 2	1.875–2.372 1.911(4 ×) 2.275 2.469 1.865(2p) 2.056(2 ×) 2.148(2 ×)

elongiert-oktaedrische Umgebung mit C.N.  $[\text{Cu}^{2+}] = 4 + 2$ , im Grenzfall C.N.  $[\text{Cu}^{2+}] = 4$  (quadratisch-planar), wobei es – mehr oder weniger – eine „philosophische“ Frage ist, (noch) von oktaedrischer oder (schon) von quadratisch-planarer Umgebung zu sprechen, die Übergänge sind fließend. Man kennt zahlreiche Beispiele hierfür – in den Tabellen 2 und 3 sind einige davon (mit Abstandsangaben) aufgeführt. Daneben werden aber, vor allem in jüngerer Zeit, durchaus nicht wenige Fluoride beschrieben, bei denen für  $\text{Cu}^{2+}$  „unübliche“ oder in der gleichen Verbindung nebeneinander unterschiedliche Koordinationsarten beobachtet wurden. Dies gilt z. B. für  $\text{KCuAlF}_6$ <sup>[44a]</sup> und  $\text{KCuCrF}_6$ <sup>[44b]</sup> mit C.N.  $[\text{Cu}^{2+}] = 2 + 4$  oder  $\text{FCu}[\text{AuF}_4]$ <sup>[43]</sup>,  $\text{CuPtF}_6$ <sup>[38]</sup> mit C.N.  $[\text{Cu}^{2+}] = 2 + 2 + 2$ ; unterschiedliche Koordinationsarten hingegen findet man bei  $\text{Cs}_7\text{Cu}_6\text{F}_{19}$ <sup>[47b]</sup> mit C.N.  $[\text{Cu}^{2+}] \approx 3 + 2 + 1$ ;  $2 + 2 + 2$ ;  $1 + 1 + 1 + 1 + 1 + 1$  (naturgemäß ist diese Zuordnung willkürlich; gewisse Anhaltspunkte hierfür liefern ECoN-Rechnungen<sup>[51, 52]</sup>). Außer  $\text{Cs}_7\text{Cu}_6\text{F}_{19}$  existieren weitere Phasen im System  $\text{CsF}/\text{CuF}_2$ . Hierin ähnelt  $\text{Cu}^{2+}$  mehr dem Nachbarlement Nickel, das mit CsF ebenfalls zahlreiche Verbindungen bildet (vgl. z. B. <sup>[53]</sup>), als dem homologen Silber, von dem man bislang lediglich  $\text{CsAgF}_3$ <sup>[54]</sup> und  $\text{Cs}_2\text{AgF}_4$ <sup>[55]</sup> kennt.

Unter den Fluoriden der Münzmetalle sind diejenigen des Kupfers wohl am besten charakterisiert, vor allem solche mit  $\text{Cu}^{2+}$ . Die bisweilen überraschenden Ergebnisse (hier vor allem in Bezug auf Zusammensetzung der Komplexe und Umgebung von  $\text{Cu}^{2+}$ ; Beispiele sind  $\text{Cs}_7\text{Cu}_6\text{F}_{19}$  oder  $\text{FCu}[\text{AuF}_4]$ ) einerseits und die offenen Fragen andererseits (z. B. nach der Existenz von Kupfer(I)-fluoriden oder dem tatsächlichen Aufbau von  $\text{Cs}_2\text{CuF}_6$ ,  $\text{CsCuCuF}_6$

u. a.) zeigen, daß es durchaus lohnend ist, sich erneut mit Problemen zu befassen, die bereits als gelöst gelten, oder mit Systemen, die als vollständig aufgeklärt angesehen werden.

### 3. Silberverbindungen

Silber ist in Fluoriden – ähnlich wie Kupfer – ein-, zwei-, drei- und (formal) vierwertig, allerdings sind, anders als bei Kupfer, Verbindungen mit  $\text{Ag}^+$  die weitaus beständigen. Silberfluoride in den übrigen Oxidationsstufen sind hingegen durchweg thermisch (in Abwesenheit von Fluor) sehr instabil und dementsprechend schwierig in reiner Form (oder als Einkristall) darstellbar.

Neben diesen „chemischen“ Unterschieden beobachtet man in vergleichbaren Systemen häufig auch (bei gleicher Oxidationsstufe) andere Formelzusammensetzungen, unterschiedliche Strukturen und damit jeweils verschiedene Koordinationsverhältnisse am Zentralion.

In Tabelle 4 sind zunächst einige ausgewählte Silber(I)-Verbindungen zusammengestellt; daneben werden alle (so weit bekannten und näher beschriebenen) Fluoride mit Silber in den Oxidationsstufen +3 und +4 (oder +3/+5) aufgeführt.

Ungewöhnlich und in seiner Zusammensetzung einmalig ist  $\text{Ag}_2\text{F}$ , das einzige bislang bekannte Subfluorid.  $\text{Ag}_2\text{F}$ , eine den elektrischen Strom leitende Verbindung, kann beispielsweise durch Reaktion von  $\text{AgF}$  mit feinverteiltem Silber oder durch Elektrolyse von  $\text{AgF}$  (in HF) in Form bronzefarbener, plättchenförmiger Kristalle erhalten

Tabelle 4. Silberfluoride der Oxidationsstufen (+0.5), +1, +3, +4 (+3/+5).

Verbindung	Lit.	Farbe	Struktur	Gitterkonstanten [Å]	Winkel [°]	C.N. $[\text{Ag}^{n+}]$	$d[\text{Ag}^{n+} \cdots \text{F}]$ [Å]	magnetische Eigenschaften
$\text{Ag}_2\text{F}$ [a]	[56]	bronzefarben	Anti- $\text{CdI}_2$ ( $R\bar{3}m$ )	$a = 2.916$ $c = 5.691$		6	2.451	--
$\text{AgF-I}$	[57]	farblos	$\text{NaCl}$ ( $Fm\bar{3}m$ )	$a = 4.395$		6	2.467	diamagnetisch
$\text{AgF-II}$	[57]	farblos	$\text{CsCl}$ ( $Pm\bar{3}m$ )	$a = 2.945$		8	2.550	(diamagnetisch)
$\text{AgF-III}$	[58]	farblos	inverser $\text{NiAs}$ -Typ ( $P6_3mc$ )	$a = 3.264$ $c = 6.226$		6	2.436	(diamagnetisch)
$\text{AgCuF}_3$	[59]	farblos	Perowskit-Variante monoklin	$a = 4.06$ $b = 3.83$ $c = 4.06$	$\beta = 91.2$	—	—	--
$\text{Ag}_2\text{CuFeF}_7$ [b]	[60]	farblos	Weberit ( $Imm2$ )	$a = 7.243$ $b = 10.47$ $c = 7.769$		4 + 4	2.421(2 ×) 2.540(2 ×) 2.788(2 ×) 2.907(2 ×)	—
$\text{AgPdZr}_2\text{F}_{11}$ [a]	[61]	blau	eigener Typ ( $C2/m$ )	$a = 9.351$ $b = 6.991$ $c = 7.801$	$\beta = 115.7$	4 + 4	2.355(4 ×) 2.798(4 ×)	paramagnetisch $\mu = 2.83$ B.M.
$\text{AgF}_3$	[62]	rotbraun	eigener Typ	—	—	—	—	paramagnetisch $\mu = 1.15$ B.M.
$\text{KAgF}_4$ [c]	[63, 64]	gelb	$\text{KBrF}_4$ ( $I4/mmm$ )	$a = 5.90$ $c = 11.15$		4	1.90	diamagnetisch
$\text{Cs}_2\text{KAgF}_6$	[65]	purpurrot	Elpasolith ( $Fm\bar{3}m$ )	$a = 9.175$		6	2.13	paramagnetisch $\mu = 2.6$ B.M.
„ $\text{Cs}_2\text{AgF}_6$ “	[66]	orange	$\text{K}_2\text{PtCl}_6$ ( $Fm\bar{3}m$ )	$a = 8.907$		—	—	paramagnetisch $\mu = 1.39$ B.M.
$\text{Cs}_2\text{Ga}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}\text{F}_6$	[66]	orange	$\text{K}_2\text{PtCl}_6$ ( $Fm\bar{3}m$ )	$a = 9.01$		—	—	paramagnetisch
$\text{XeF}_3^+ \text{AgF}_4^-$	[67]	gelb	( $I4/mmm$ )	—		—	—	diamagnetisch

[a] Von dieser Verbindung liegen Einkristalldaten vor. [b] Isotyp sind  $\text{Ag}_2\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{F}_7$  ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg, Co, Ni} \dots$ ;  $\text{M}^{\text{III}} = \text{Al, Ga, Sc, In} \dots$ ) [60]. [c] Isotyp sind  $\text{M}^{\text{I}}\text{AgF}_4$ , gelb ( $\text{M}^{\text{I}} = \text{Na, Rb}$ ) [64].

werden<sup>[56]</sup>. In der Struktur (Anti-CdI<sub>2</sub>-Typ) wechseln Ag-Doppelschichten (metallische Bindung) mit eingelagerten Fluor-(F<sup>-</sup>)-Schichten (ionische Bindung) ab. Ag<sub>2</sub>F ist daher eines der wenigen Beispiele für eine (im weitesten Sinne) Clusterverbindung mit F<sup>-</sup>. Es erinnert – mit etwas Phantasie – an die Suboxide von Rb und Cs<sup>[68]</sup>, in denen allerdings Rb<sub>6</sub>O<sub>2</sub><sup>5+</sup>- bzw. Cs<sub>11</sub>O<sub>3</sub><sup>5+</sup>-Cluster vorliegen (zwei bzw. drei flächenverknüpfte Rb<sub>6</sub>- bzw. Cs<sub>6</sub>-Oktaeder mit jeweils einem O<sup>2-</sup> im Zentrum).

Fluoride mit Ag<sup>+</sup> sind (weitgehend) ionisch. Aufgrund ähnlicher Radienverhältnisse (für C.N. = 6:  $r[\text{Ag}^+] = 1.15$ ,  $r[\text{Na}^+] = 1.02 \text{ \AA}^{[69]}$ ) schließen sie sich häufig (dies gilt bereits für die binären Fluoride AgF und NaF) den entsprechenden Na<sup>+</sup>-Verbindungen an; auf eine detailliertere Beschreibung kann daher hier verzichtet werden. Es kommt hinzu, daß auch ihre Darstellung im allgemeinen keine besonderen präparativen Maßnahmen erfordert, kann man sie doch – ähnlich den diesbezüglich durchaus vergleichbaren Kupfer(II)-fluoriden – durch Erhitzen inniger Gemenge entsprechender binärer Fluoride (unter Ar, in verschlossenen Ag-Bömbchen oder in verschweißten Rohren) erhalten. Schwierigkeiten bereitet lediglich die Synthese von wasserfreiem AgF. Als brauchbar erwies sich die direkte Fluorierung von feinverteiltem Silber bei Raumtemperatur mit F<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (1:10). Beimengungen von AgF<sub>2</sub> stören nicht, sondern verhindern im Gegenteil durch Fluorabgabe bei erhöhter Temperatur eine partielle Zersetzung (etwa durch Wandreaktion) zu Silber.

Wie Tabelle 4 ferner zu entnehmen ist, sind Fluorokomplexe mit Silber in den Oxidationsstufen +3 und +4 (+3/+5) selten; nur einige wenige konnten bislang in reiner Form (wenn auch ausschließlich mikrokristallin) dargestellt und näher untersucht werden. Neben Cs<sub>2</sub>KAgF<sub>6</sub><sup>[65]</sup> zählen hierzu M<sup>1</sup>AgF<sub>4</sub> (M<sup>1</sup> = Na, K, Rb)<sup>[64]</sup>, von allen liegen röntgenographische (M<sup>1</sup>AgF<sub>4</sub>, M<sup>1</sup> = Na, K, Rb)<sup>[64]</sup>, Cs<sub>2</sub>KAgF<sub>6</sub><sup>[65]</sup>, magnetische (Cs<sub>2</sub>KAgF<sub>6</sub><sup>[65]</sup>) und spektroskopische (M<sup>1</sup>AgF<sub>4</sub>, M<sup>1</sup> = K, Rb<sup>[42]</sup>) Daten vor. CsAgF<sub>4</sub> und „BaAgF<sub>5</sub>“ (oder „Ba[AgF<sub>4</sub>]<sub>2</sub>“, analog zu Ba[AuF<sub>4</sub>]<sub>2</sub><sup>[70]</sup>) sind zwar nachgewiesen<sup>[71]</sup>, nähere Angaben stehen jedoch (noch) aus.

Eine herausragende Stellung nimmt das purpurrote, paramagnetische Cs<sub>2</sub>KAgF<sub>6</sub> (Elpasolith-Struktur!) ein, ist es doch das bislang einzige, definierte Fluoroargentat(III) mit Ag<sup>3+</sup> in der Koordinationszahl C.N. = 6 gegenüber F<sup>-</sup>. Die übrigen, auch nicht eben zahlreichen Silber(III)-fluoride enthalten Silber mit planar-quadratischer Umgebung (C.N. [Ag<sup>3+</sup>] = 4, mögliche Ausnahme: AgF<sub>3</sub>); sicherlich gilt dies auch für CsAgF<sub>4</sub>, „BaAgF<sub>5</sub>“ (Ba[AgF<sub>4</sub>]<sub>2</sub>) sowie das kürzlich beschriebene XeF<sub>6</sub>·AgF<sub>3</sub> (= XeF<sub>5</sub><sup>+</sup>AgF<sub>4</sub><sup>-</sup>)<sup>[67]</sup>. Alle sind gelb und diamagnetisch und von noch unbekannter Struktur. (Nach Einkristalldaten kristallisiert XeF<sub>5</sub><sup>+</sup>AgF<sub>4</sub><sup>-</sup> tetragonal; Ag<sup>3+</sup> ist, wie erwartet, planar-quadratisch von F<sup>-</sup> umgeben<sup>[72]</sup>.)

Über das rotbraune AgF<sub>3</sub>, die wohl weitaus empfindlichste und am schwierigsten zugängliche Verbindung mit dreiwertigem Silber (durch Oxidation von AgF<sub>2</sub> mit KrF<sub>2</sub> in HF (20°C, 2 d), vermutlich nicht ganz rein) weiß man wenig, zumindest was seine Struktur anbelangt. Farbe und magnetische Eigenschaften deuten auf oktaedrische Umgebung von Ag<sup>3+</sup> hin, das dann dem isoelektronischen

Pd<sup>2+</sup> in PdF<sub>2</sub> (C.N. [Pd<sup>2+</sup>] = 6<sup>[72]</sup>) und nicht (wie in den vorwiegend planaren Fluoroargentaten(III)) Au<sup>3+</sup> in AuF<sub>3</sub> gleiche (C.N. [Au<sup>3+</sup>] = 4<sup>[20]</sup>). Daneben wird die gemischtvalente Formulierung Ag<sup>2+</sup>[Ag<sup>4+</sup>F<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> (analog etwa PdF<sub>3</sub> = Pd<sup>II</sup>Pd<sup>IV</sup>F<sub>6</sub>) diskutiert, obwohl dies in einem gewissen Widerspruch zu Befunden an Cs<sub>2</sub>AgF<sub>6</sub> steht (anstatt mit Ag<sup>4+</sup> sollen sich bestimmte experimentelle Befunde mit Ag<sup>3+</sup>/Ag<sup>5+</sup> erklären lassen).

Bei Cs<sub>2</sub>AgF<sub>6</sub><sup>[66]</sup> (durch Hochdruckfluorierung von z. B. Cs<sub>2</sub>AgF<sub>4</sub> in Form orangefarbener, lichtempfindlicher, extrem zersetzlicher Proben erhältlich) erscheint die Formulierung als Cs<sub>2</sub>Ag<sub>0.5</sub><sup>III</sup>Ag<sub>0.5</sub><sup>V</sup>F<sub>6</sub> zwar durchaus plausibel (so ist auch isoelektronisches PdF<sub>3</sub> als gemischtvalente Verbindung Pd<sup>II</sup>Pd<sup>IV</sup>F<sub>6</sub> aufzufassen<sup>[73]</sup>, ferner kann Ag<sup>3+</sup> durch Ga<sup>3+</sup> gemäß Cs<sub>2</sub>Ga<sub>0.5</sub>Ag<sub>0.5</sub><sup>V</sup>F<sub>6</sub> ersetzt werden<sup>[66]</sup>), doch können die tatsächlichen Strukturverhältnisse hier wie auch bei AgF<sub>3</sub> nur durch Einkristalluntersuchungen aufgeklärt werden. Es verwundert in diesem Zusammenhang, daß bislang keine reinen Ag<sup>V</sup>-Verbindungen (etwa „CsAgF<sub>6</sub>“) erhalten werden konnten, sind doch CsAuF<sub>6</sub><sup>[74]</sup> und (isoelektronisches) Cs<sub>2</sub>PdF<sub>6</sub><sup>[75]</sup> problemlos bereits unter Normaldruck ( $p_{\text{F}_2} \leq 1 \text{ bar}$ ) darstellbar.

Es ist einfach, die Notwendigkeit der Herstellung von Einkristallen solch extrem zersetzlicher Stoffe zu betonen und zu Papier zu bringen, die Realisierung dieses Vorhabens allerdings dürfte – zumindest mit den derzeitigen Möglichkeiten – noch in weiter Ferne liegen. Offensichtlich ist man bei diesen Verbindungen (und Ähnliches gilt z. B. auch für PrF<sub>4</sub><sup>[76]</sup>, Cs<sub>2</sub>KNdF<sub>7</sub> oder Cs<sub>2</sub>KDyF<sub>7</sub><sup>[77,78]</sup>) an die technische wie auch grundsätzliche Grenze der bekannten Methoden gelangt. Die bereits bei Raumtemperatur oder etwas darüber beginnende Zersetzung (unter F<sub>2</sub>-Abgabe) legt nahe, daß die hier aufgeführten Substanzen bereits in den genannten Temperaturbereichen thermodynamisch instabil gegenüber dem Zerfall in „niederwertige“ Fluoride und Fluor sind.

Obwohl AgF<sub>2</sub> bereits vor über fünfzig Jahren erstmals beschrieben und wenig später auch auf die magnetischen Eigenschaften hin untersucht wurde<sup>[79,80]</sup>, ist man über seine wahre Natur lange im Unklaren geblieben. Zunächst wurde AgF<sub>2</sub> analog AgO (= Ag<sup>I</sup>Ag<sup>III</sup>O<sub>2</sub><sup>[81]</sup>) als gemischtvalente Verbindung (= Ag<sup>I</sup>[Ag<sup>III</sup>F<sub>4</sub>]) aufgefaßt; erst genauere magnetische Messungen (verbunden mit einem tiefen Verständnis kollektiver magnetischer Eigenschaften) sowie eine Strukturbestimmung durch Neutronenbeugung (an Pulvern)<sup>[82]</sup> zeigten, daß Silber in AgF<sub>2</sub> tatsächlich in der Oxidationsstufe +2 vorliegt.

Überraschenderweise wurden Fluorokomplexe mit Ag<sup>2+</sup> – im Gegensatz zu solchen mit Ag<sup>3+</sup><sup>[63]</sup> – erst relativ spät synthetisiert. Ihre (für einfache anorganische Fluoride) intensive Farbigkeit (verglichen z. B. mit Kupfer(II)-fluoriden), ihre wechselnden magnetischen Eigenschaften sowie ihr individuelles Strukturverhalten bei zum Teil ungewöhnlicher Zusammensetzung regten dann allerdings in rascher Folge die Darstellung weiterer Silber(II)-Verbindungen an (Tabelle 5).

In einigen wenigen Fällen erhielt man durch Pulverdaten (Isotypie) Aufschluß über die Kristallstruktur; Plausibilitätsbetrachtungen und MAPLE-Rechnungen<sup>[51]</sup> führten zu „sinnvollen“ Abständen  $d[\text{Ag}^{2+}\text{-F}]$  und gaben erste Hinweise auf die Koordinationsverhältnisse am zweiwertigen Silber. In der Regel jedoch waren nähere Angaben zur

[\*] B. Žemva, persönliche Mitteilung.

Tabelle 5. Silberfluoride der Oxidationsstufe +2.

Verbindung	Lit.	Farbe	Struktur	Gitterkonstanten [Å]	Winkel [°]	C.N. [Ag <sup>2+</sup> ]	d[Ag <sup>2+</sup> -F] [Å]	magnetische Eigenschaften
AgF <sub>2</sub>	[54, 82]	blauschwarz	eigener Typ ( <i>Pbca</i> )	<i>a</i> = 5.548 <i>b</i> = 5.834 <i>c</i> = 5.094		4	2.07 (2.59)	antiferromagn. $\mu = 1.07$ B.M.
KAgF <sub>3</sub> [a]	[54]	braun	Perowskit-Variante ( <i>Pbnm</i> )	<i>a</i> = 6.186 <i>b</i> = 6.207 <i>c</i> = 8.300		2 + 4	2.08(2 ×) 2.20(4 ×)	antiferromagn. $\mu = 0.81$ B.M.
Cs <sub>2</sub> AgF <sub>4</sub> [b]	[55]	violett	K <sub>2</sub> NiF <sub>4</sub> ( <i>I4/mmm</i> )	<i>a</i> = 4.581 <i>c</i> = 14.192		4	—	schwach ferromagn. $\mu = 1.49$ B.M.
BaAgF <sub>4</sub> [c]	[84]	violett	KBrF <sub>4</sub> ( <i>I4/mmm</i> )	<i>a</i> = 6.038 <i>c</i> = 11.46		4	2.05	paramagnetisch $\mu = 1.92$ B.M.
CsAgFeF <sub>6</sub> [d, e]	[39]	blaugrün	eigener Typ ( <i>Pnma</i> )	<i>a</i> = 7.338 <i>b</i> = 7.564 <i>c</i> = 10.554		2 + 4	2.049 2.277(2 ×) 2.055 2.300(2 ×)	antiferromagn. $\mu = 5.95$ B.M.
CsAgAlF <sub>6</sub> [d]	[39]	ultramarinblau	CsAgFeF <sub>6</sub> ( <i>Pnma</i> )	<i>a</i> = 7.380 <i>b</i> = 7.241 <i>c</i> = 10.352		2 + 4	2.063 2.293(2 ×) 2.081 2.297(2 ×)	antiferromagn. $\mu = 1.30$ B.M.
RbAgFe <sub>2</sub> Al <sub>1-x</sub> F <sub>6</sub> [d]	[39]	blaugrün	CsAgFeF <sub>6</sub> ( <i>Pnma</i> )	<i>a</i> = 7.19 <i>b</i> = 7.39 <i>c</i> = 10.32		2 + 4	2.045 2.311(2 ×) 2.051 2.316(2 ×)	(antiferromagn.)
CsAgScF <sub>6</sub> [f]	[85]	grün	RbNiCrF <sub>6</sub> ( <i>Fm3m</i> )	<i>a</i> = 10.79		6	2.05	antiferromagn. $\mu = 1.16$ B.M.
AgSnF <sub>6</sub> [g]	[86]	hellblau	(CuPtF <sub>6</sub> ) ( <i>P1</i> )	—		—	—	paramagnetisch $\mu = 1.99$ B.M.
Ag <sub>3</sub> Hf <sub>2</sub> F <sub>14</sub> [h]	[87]	blauviolett	eigener Typ ( <i>C2/c</i> )	<i>a</i> = 9.248 <i>b</i> = 6.677 <i>c</i> = 9.064	$\beta = 91.14$	Ag(1) 4 + 2 Ag(2) 4 + 2 + 2	2.066(4 ×) 2.354(2 ×) 1.998 2.147(2p) 2.092 2.608(2 ×) 2.789(2 ×)	antiferromagn.
NaAgZr <sub>2</sub> F <sub>11</sub> [d]	[61]	blau	eigener Typ ( <i>P1</i> )	<i>a</i> = 7.809 <i>b</i> = 5.700 <i>c</i> = 5.832	$\alpha = 106.1$ $\beta = 111.5$ $\gamma = 96.62$	2 + 2 + 2	2.048(2 ×) 2.181(2 ×) 2.339(2 ×)	paramagnetisch $\mu = 1.87$ B.M.
Ag[TaF <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> [d, i]	[88]	hellblau	eigener Typ ( <i>P1</i> )	<i>a</i> = 9.044 <i>b</i> = 5.596 <i>c</i> = 5.518	$\alpha = 118.76$ $\beta = 91.53$ $\gamma = 102.42$	4 + 2	2.067(4 ×) 2.367(2 ×)	$\mu = 1.95$ B.M.
AgF <sub>2</sub> ·2SbF <sub>5</sub> [d]	[89]	grün	Ag[TaF <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> (?) ( <i>P1</i> )	<i>a</i> = 5.224 <i>b</i> = 5.446 <i>c</i> = 8.779	$\alpha = 75.78$ $\beta = 78.02$ $\gamma = 65.29$	5 (+ 2)	2.09(4 ×) 2.43(2 ×)	—

[a] Strukturverwandte sind M<sup>I</sup>AgF<sub>3</sub>, braun (M<sup>I</sup> = Rb, Cs) [54]. [b] Von noch unbekannter Struktur sind M<sub>2</sub>AgF<sub>4</sub>, violett (M<sup>I</sup> = K, Rb) [55]. [c] Isotyp sind M<sup>II</sup>AgF<sub>4</sub>, violett (M<sup>II</sup> = Ca, Sr, Cd, Hg) [84]. [d] Von dieser Verbindung liegen Einkristalldaten vor. [e] Isotyp sind M<sup>I</sup>AgM<sup>III</sup>F<sub>6</sub>, blau bis grün (M<sup>I</sup> = K, Rb, Cs; M<sup>III</sup> = K, Fe, Ga) [39]. [f] Isotyp sind M<sup>I</sup>AgM<sup>III</sup>F<sub>6</sub>, grün (M<sup>I</sup> = Cs; M<sup>III</sup> = In, Tl) [85]. [g] Vermutlich isotyp sind AgM<sup>IV</sup>F<sub>6</sub>, hellblau bis schwarz (M<sup>IV</sup> = Ti, Pb, Pd, Pt ...) [86]. [h] Isotyp ist Ag<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>F<sub>14</sub>, blauviolett (Einkristalldaten), verwandt sind M<sup>II</sup>Ag<sub>2</sub>M<sup>IV</sup>F<sub>14</sub>, rotviolett (M<sup>II</sup> = Mg, Ni, Zn; M<sup>IV</sup> = Zr, Hf) sowie AgM<sub>2</sub>M<sup>IV</sup>F<sub>14</sub>, smaragdgrün (M<sup>II</sup> = Ca, Cd, Hg; M<sup>IV</sup> = Zr, Hf) [87]. [i] Isotyp ist Ag[NbF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>, hellblau [88], möglicherweise auch AgF<sub>2</sub>·2SbF<sub>5</sub>, grün [89].

Struktur nicht möglich, ebensowenig brachten spektroskopische<sup>[83]</sup> oder magnetische Messungen<sup>[55]</sup> wesentliche Erkenntnisse.

Nun ist aber – zumindest vom strukturechemischen Standpunkt aus – gerade das zweiwertige Silber aus mehreren Gründen besonders bemerkenswert:

1. Wie Cu<sup>2+</sup> ist auch Ag<sup>2+</sup> (4d<sup>9</sup>-AußenElektronenkonfiguration) ein Kation, dessen Liganden, aufgrund des Jahn-Teller-Effektes weniger symmetrisch als bei M<sup>2+</sup>-Ionen vergleichbarer Größe um das Zentralion angeordnet sein sollten.
2. In der Reihe Pd<sup>2+</sup>, Ag<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> beobachtet man infolge zunehmender Radien  $r_{M^{2+}}$  (oder Radienverhältnisse  $r_{M^{2+}}/r_{F^-}$ ) den Übergang von der Rutilstruktur mit C.N. [M<sup>2+</sup>] = 6 (PdF<sub>2</sub>) zur Fluoritstruktur mit C.N. [M<sup>2+</sup>] = 8 (CdF<sub>2</sub>) gegenüber F<sup>-</sup>. Mit AgF<sub>2</sub> (formal „isoelektronisches“ CdPdF<sub>4</sub><sup>[90]</sup> sowie die damit isotypen Hochdruckmodifikationen von PdF<sub>2</sub><sup>[91,92]</sup> und AgF<sub>2</sub><sup>[91]</sup> kristallisieren bereits in einer CaF<sub>2</sub>-Variante mit C.N. [M<sup>2+</sup>] = 6 (+ 2) bei stark verzerrt oktaedrischer Anordnung von F<sup>-</sup> um M<sup>2+</sup>; bei AgF<sub>2</sub> sowie den entsprechenden Flu-

orokomplexen sollte man daher (an der „Nahtstelle“) weitgehend singuläre Strukturverhältnisse erwarten.

3. Bis heute sind (außer bei Fluoriden) weder binäre noch einfach zusammengesetzte Komplexe (d.h. solche ohne zusätzliche Stabilisierung durch organische Liganden wie py, bpy etc.) mit Ag<sup>2+</sup> bekannt und, wie das hohe Redoxpotential von Ag<sup>2+</sup> zeigt (in wässriger Lösung:  $\varepsilon_0(\text{Ag}^+/\text{Ag}^{2+}) = 1.98$  V!), auch kaum zu erwarten. Die kürzlich bei tiefen Temperaturen (ca. 0°C) durch anodische Oxidation dargestellten Einkristalle der sehr instabilen Oxide Ag<sub>3</sub>O<sub>4</sub><sup>[89]</sup> und Ag<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[93]</sup> allerdings zeigen, daß zumindest Oxoargentate(II) oder Oxoargentate(III) existenzfähig sein könnten. Man ist daher prinzipiell, will man Informationen über spektroskopische, magnetische oder strukturechemische Eigenschaften von Ag<sup>2+</sup> erhalten, auf die Untersuchungen entsprechender Fluoride angewiesen.

Die Herstellung mikrokristalliner Proben (Pulver) von AgF<sub>2</sub> und komplexen Fluoriden mit Ag<sup>2+</sup> durch direkte Umsetzung geeigneter Ausgangsgemenge („Fluorierung nach Klemm/Hoppe“<sup>[94]</sup>) mit Fluor ist vergleichsweise ein-

fach; die Züchtung von Einkristallen, die sich zur Röntgenstrukturanalyse eignen, ist dagegen mit zum Teil erheblichen Schwierigkeiten verbunden. Der Grund hierfür ist einfach: Je nach Verbindung zersetzen sich Fluoride des zweiwertigen Silbers ab 150–200°C (in Abwesenheit von  $F_2$ ) unter Fluorabgabe; man muß also, will man Kristalle erhalten, bei relativ hohen Temperaturen ( $T \geq 580^\circ\text{C}$ ) und (je nach Verbindung) wechselnden  $F_2$ -Partialdrücken über längere Zeiträume (6–10 Wochen und mehr) tempern. Die Korrosion beliebiger Materialien (verbunden mit Verunreinigungen und Nebenreaktionen) ist naturgemäß enorm, und es verwundert daher nicht, daß Strukturbestimmungen mit Einkristalldaten erst in jüngerer Zeit erfolgreich abgeschlossen werden konnten.

Dies gelang erstmals bei Silber(II)-Verbindungen der Zusammensetzung  $M^I\text{Ag}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{F}_6$  ( $M^I = \text{Cs, Rb}$ ;  $M^{\text{III}} = \text{Al, Fe}$ )<sup>[39]</sup>. Infolge der hohen Reaktivität von MF (Wandreaktion) und der Möglichkeit, Silber unter Bildung von  $M[\text{AgF}_4]$  weiter zu oxidieren, war es notwendig, bestimmte Reaktionsbedingungen ( $F_2$ -Partialdruck, Tiegelmateriale, Temperatur) sorgfältig einzuhalten.

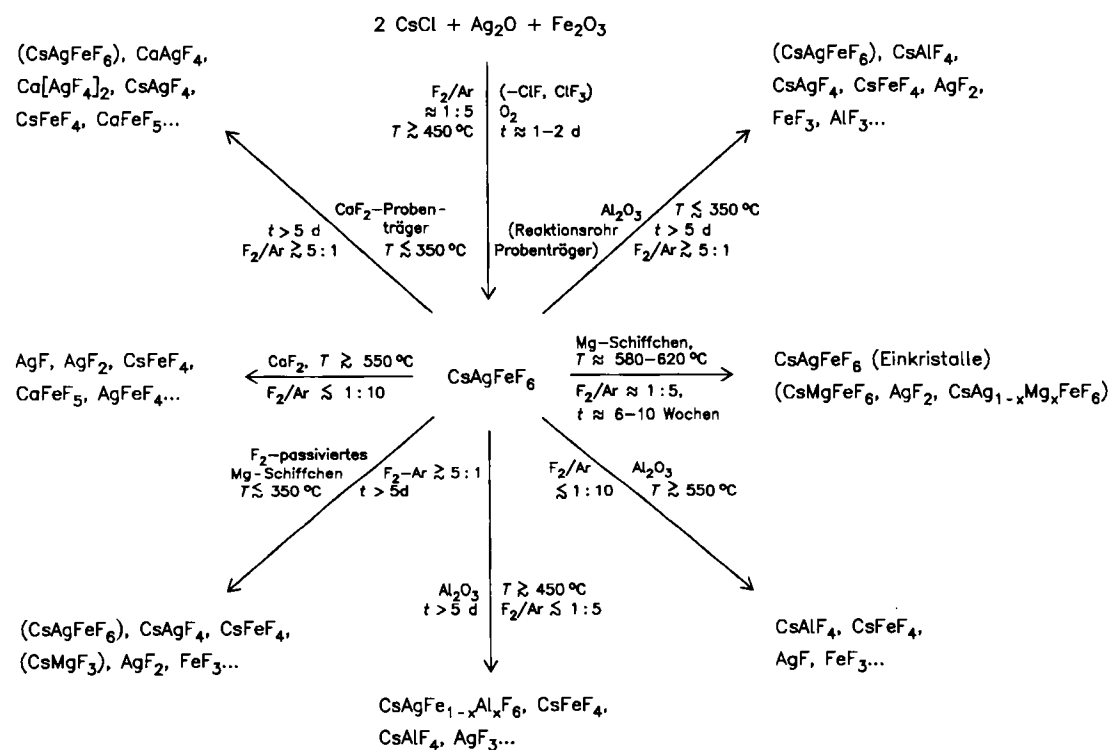
Es zeigte sich, daß mit Fluor passivierte Mg-Schiffchen (Bildung von  $\text{MgF}_2$ ) zur Aufnahme der Proben besonders geeignet sind, da  $\text{MgF}_2$  mit  $\text{AgF}_2$  weder Mischkristalle noch irgendwelche ternären Verbindungen bildet und gegenüber anderen Fluoriden, insbesondere jenen der Alkalimetalle, ebenfalls sehr beständig ist (vgl. Schema 2).

Um die unerwarteten Ergebnisse der Strukturbestimmung von  $\text{CsAgFeF}_6$  zu bestätigen ( $\text{Ag}^{2+}$  zeigt in dieser Verbindung die für „Jahn-Teller-Ionen“ ungewöhnliche, gestauchte-oktaedrische Umgebung; vgl. Tabelle 5), wurden entsprechende Untersuchungen (mit jeweils gleichen Ergebnissen) an  $\text{CsAgAlF}_6$  und  $\text{RbAgAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{F}_6$  (partieller

Ersatz von  $\text{Fe}^{3+}$  durch  $\text{Al}^{3+}$  aus dem Korundschiffchen!) wiederholt. Da jedoch parallel hierzu die gleiche Struktur (gleiche Raumgruppe, gleiche Besetzung entsprechender Punktlagen, vergleichbare Abstandsverhältnisse) auch für  $\text{NH}_4\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{F}_6$ <sup>[95]</sup> (ohne Beteiligung eines  $d^4$ - oder  $d^9$ -konfigurierten Kations) gefunden wurde, dürfte die Stauchung des Oktaeders um  $\text{Ag}^{2+}$  wohl in erster Linie strukturbedingt sein. Offensichtlich führt – ähnlich wie bei den Elpasolithen – auch bei den Pyrochloren (und Varianten) die „optimale“ Gesamtanordnung der unterschiedlich geladenen Ionen dazu, daß  $\text{Cu}^{2+}$  (vgl. Tabelle 3) oder auch  $\text{Ag}^{2+}$  zugunsten des „Kollektivs“ die weniger bevorzugte Umgebung von C.N.  $[\text{M}^{2+}] = 2 + 4$  adaptieren.

Diese etwas vage Feststellung erfährt schließlich eine gewisse Bestätigung durch die Existenz und den Aufbau von  $\text{CsPd}^{\text{II}}\text{Pd}^{\text{II}}\text{F}_5$  und auch  $\text{RbCu}^{\text{II}}\text{Pd}^{\text{II}}\text{F}_5$ : In beiden Verbindungen entspricht die Verteilung aller Teilchen auf die jeweiligen Gitterpositionen völlig derjenigen in  $\text{CsAgFeF}_6$  und  $\text{NH}_4\text{FeFeF}_6$ , lediglich, das Ladungsausgleichs wegen, bleibt eine  $F^-$ -Position unbesetzt. Dies führt dazu, daß die Hälfte der  $\text{Pd}^{2+}$ -Ionen statt einer gestauchten-oktaedrischen Umgebung ( $\text{Ag}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ) eine quadratisch-planare Anordnung mit C.N.  $[\text{Pd}^{2+}] = 4$  gegenüber  $F^-$  erhält<sup>[37,38]</sup>. Die Ähnlichkeit beider Strukturen geht aus Abbildung 1a und 1b hervor.

Etwas schwieriger ist die Herstellung von  $\text{Ag}_3\text{Hf}_2\text{F}_{14}$ -Einkristallen, da hier eine relativ silberreiche Phase vorliegt, die Verbindung dementsprechend leicht zersetzlich ist und man daher unter fast reinem Fluor tempern muß (vgl. Schema 3). Geringfügige Schwankungen in der Fluorkonzentration über der Probe führen zu partieller Zersetzung (Bildung von  $\text{Ag}^+$ ), die Probe schmilzt und „kriecht“ über die Ränder des Schiffchens<sup>[87]</sup>.



Schema 2. Herstellungsbedingungen für  $\text{CsAgFeF}_6$ -Einkristalle sowie Nebenreaktionen.



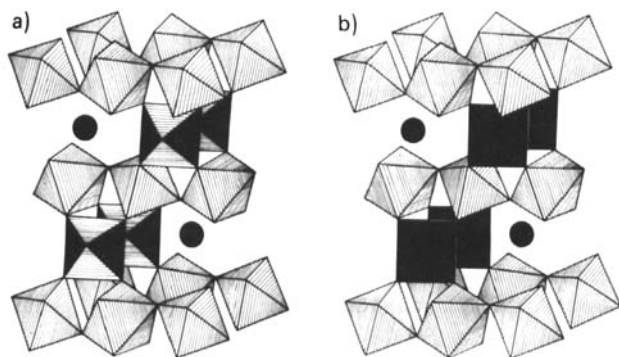
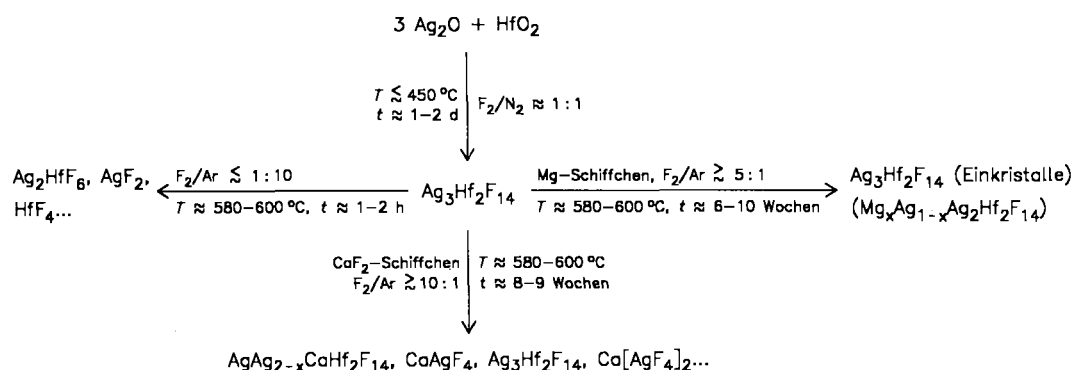


Abb. 1. a) Struktur von  $\text{CsAgFeF}_6$  im Kristall mit  $[\text{FeF}_6]$ - und  $[\text{AgF}_6]$ -Oktaederketten; b) Struktur von  $\text{CsPdPdF}_5$  im Kristall mit  $[\text{PdF}_6]$ -Oktaederketten und planaren  $[\text{PdF}_4]$ -Baugruppen.

Strukturtypen mit weitgehender Invarianz gegenüber dem Austausch der Kationen. Es verwundert daher nicht, daß dieses Strukturprinzip auch in völlig anders zusammengesetzten Verbindungen realisiert ist. Dies gilt außer für  $\text{AgPdZr}_2\text{F}_{11}$  (vgl. Tabelle 5 und 8) und  $\text{NaM}^{\text{II}}\text{Zr}_2\text{F}_{11}$  ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Ag}, \text{Pd}$ , formal von  $\text{Ag}(1)\text{Ag}(2)_2\text{Zr}_2\text{F}_{14}$  durch Austausch von  $\text{Ag}^{2+}(1)$  durch  $\text{Na}^+$  und „Eliminierung“ von „ $\text{AgF}_3$ “ ableitbar) auch für  $\text{CaMnF}_5$ <sup>[97]</sup> und  $\text{NaMn}_3\text{F}_{10}$ <sup>[98]</sup>, wie man den Abbildungen 2 bis 5 entnehmen kann.

Allen gemeinsam sind nahezu planare Schichten von Koordinationspolyedern (Oktaedern, pentagonalen und hexagonalen Bipyramiden), die in der „Äquatorebene“ kanten- oder eckenverknüpft und jeweils „Fuß auf Spitze“ aufeinandergesetzt sind (d.h. über *trans*-ständige  $\text{F}^-$  miteinander verknüpft werden).



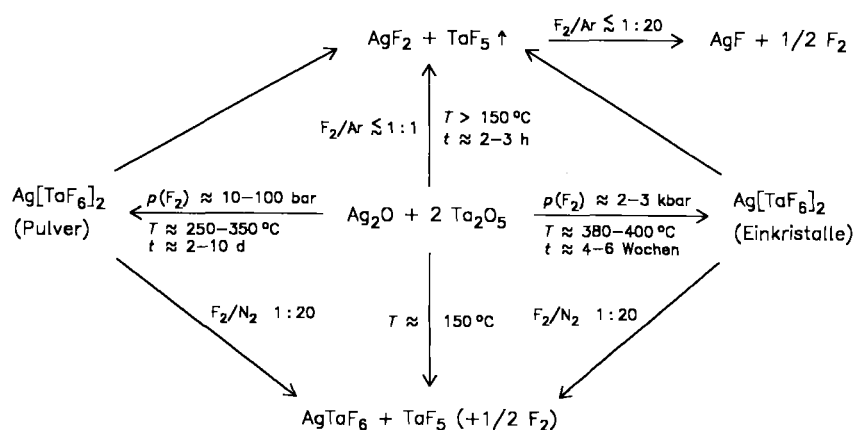
Schema 3. Herstellungsbedingungen für  $\text{Ag}_3\text{Hf}_2\text{F}_{14}$ -Einkristalle sowie Nebenreaktionen.

Daß es eine Verbindung der Zusammensetzung  $\text{Ag}_3\text{Hf}_2\text{F}_{14}$  gibt, ist insofern völlig unerwartet und überraschend, als man z. B. mit  $\text{Cu}^{2+}$  oder den größeren Ionen  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  unter ähnlichen Bedingungen lediglich  $\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{IV}}\text{F}_6$  ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Cu}, \text{Sr}, \text{Pb}, \text{Ba}$ ;  $\text{M}^{\text{IV}} = \text{Zr}, \text{Hf}$ ) erhält<sup>[41,96]</sup>. Auch die Struktur ist höchst ungewöhnlich: So findet man für  $\text{Ag}^{2+}$  nebeneinander unterschiedliche Koordinationszahlen (4+2 und 4+2+2), wobei es möglich ist, selektiv die eine Sorte  $\text{Ag}^{2+}$  durch  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , die andere hingegen durch  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  zu ersetzen (nicht aber durch  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ; mit diesen werden leuchtend blaue Verbindungen noch unbekannter Zusammensetzung gebildet)<sup>[87]</sup>.

Diese auf den ersten Blick zunächst so kompliziert erscheinende Verbindung ist somit ein weiteres Beispiel für die eingangs beschriebene Stabilität bestimmter, ionischer

In den Strukturen alternieren locker gepackte Schichten mit ausschließlich  $\text{F}^-$  (für  $\text{AgPdZr}_2\text{F}_{11}$  (Abb. 2) beträgt der kürzeste Abstand innerhalb dieser Schicht  $d[\text{F}^--\text{F}^-] = 3.48 \text{ \AA}$ ) mit solchen, in denen neben  $\text{F}^-$  jeweils alle Kationen enthalten sind (der hier gefundene kürzeste Fluor-Fluor-Abstand beträgt  $d[\text{F}-\text{F}] = 2.27 \text{ \AA}$ ). Entsprechend der jeweiligen Zusammensetzung unterscheiden sich die Strukturen lediglich in ihrer Stapelfolge.

Als letztes Beispiel für die Herstellung von Einkristallen mit  $\text{Ag}^{2+}$  sei  $\text{Ag}[\text{TaF}_6]_2$  aufgeführt. Infolge der leichten Zersetzung in die binären Komponenten (im Fluorstrom bei  $T > 150^\circ\text{C}$ ) sowie der Flüchtigkeit von  $\text{TaF}_5$  ist man in diesem Fall auf geschlossene Systeme (Autoklaven) angewiesen. Die Gewinnung der Einkristalle ist in Schema 4 kurz skizziert.



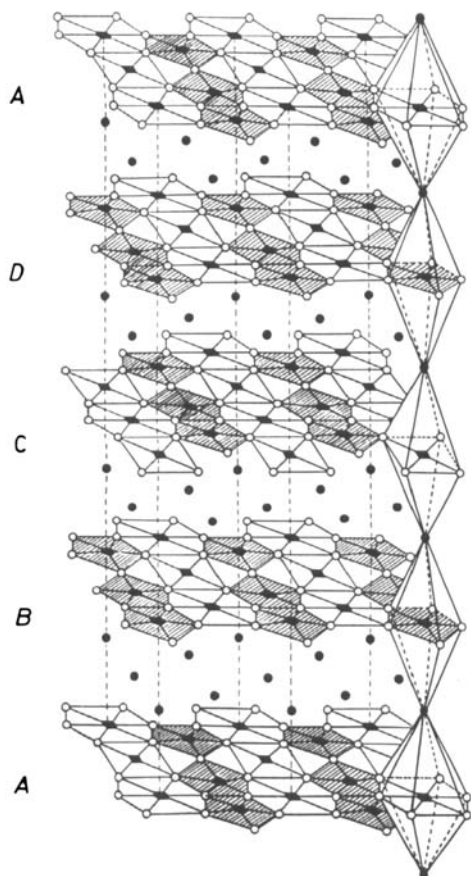


Abb. 2. Schichtaufbau und -abfolge in  $\text{AgPdZr}_3\text{F}_{11}$  ( $\text{NaAgZr}_3\text{F}_{11}$ ). Schwarze Quadrate:  $\text{Pd}^{3+}$ ; schwarze Sechsecke:  $\text{Ag}^+$ ; schwarze Fünfecke:  $\text{Zr}^{4+}$ ; Kreise:  $\text{F}^-$ .

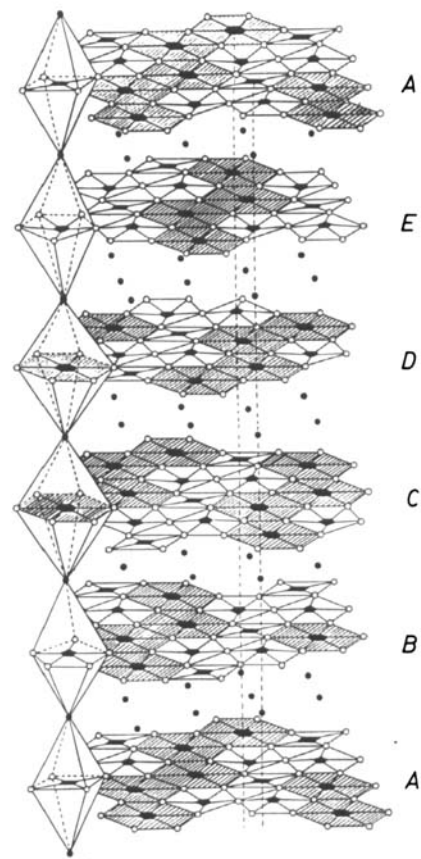


Abb. 3. Schichtaufbau und -abfolge in  $\text{Ag}_3\text{Hf}_3\text{F}_{14}$ . Schwarze Quadrate:  $\text{Ag}^{2+}(1)$ ; schwarze Sechsecke:  $\text{Ag}^{2+}(2)$ ; schwarze Fünfecke:  $\text{Hf}^{4+}$ ; Kreise:  $\text{F}^-$ .

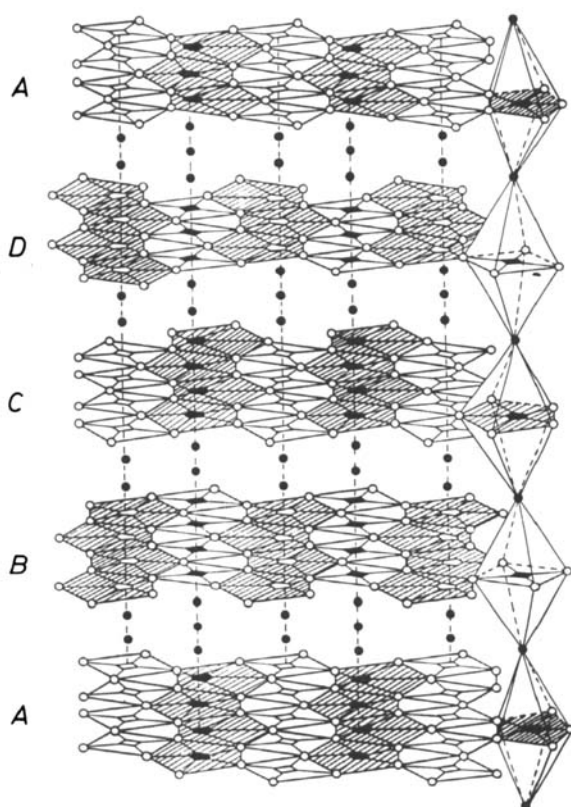


Abb. 4. Schichtaufbau und -abfolge in  $\text{CaMnF}_6$ . Weiße Quadrate:  $\text{Mn}^{3+}$ ; weiße Fünfecke:  $\text{Ca}^{2+}(1)$ ; schwarze Fünfecke:  $\text{Ca}^{2+}(2)$ ; Kreise:  $\text{F}^-$ .

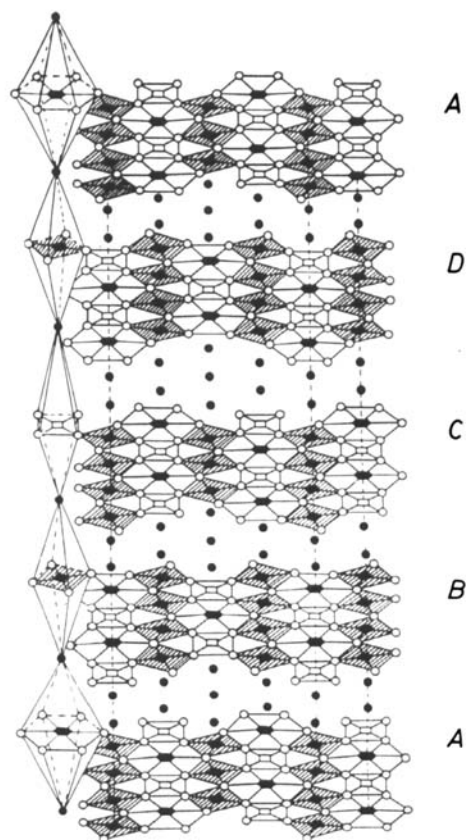


Abb. 5. Schichtaufbau und -abfolge in  $\text{NaMn}_3\text{F}_{10}$ . Schwarze Sechsecke:  $\text{Na}^+$ ; weiße Quadrate:  $\text{Mn}^{3+}(1)$ ; schwarze Quadrate:  $\text{Mn}^{3+}(2)$ ; Kreise:  $\text{F}^-$ .

Es ist in diesem Zusammenhang bemerkenswert, daß Einkristalle von  $\text{Ag}[\text{TaF}_6]_2$  stets am kühleren (oberen) Teil des Autoklaven zu finden sind. Da  $\text{AgF}_2$  ( $T_p \approx 620^\circ\text{C}$ , unter  $F_2$ ) unter diesen Bedingungen ( $T \leq 400^\circ\text{C}$ ) sicherlich nicht sublimiert, muß  $\text{TaF}_5$  (Bildung flüchtiger, nur unter hohen Drücken beständiger Komplexe unbekannter Zusammensetzung) am Transport über die Gasphase beteiligt gewesen sein.

Der Aufbau der Schichtstruktur ist sehr einfach: Drei  $\text{AgF}_6$ -Oktaeder (mit annähernd  $D_{4h}$ -Symmetrie, vgl. auch Tabelle 5) werden *cis*-ständig über jeweils ein sehr deutlich verzerrtes  $\text{TaF}_6$ -Oktaeder verknüpft (vgl. Abb. 6). Die restlichen drei  $F^-$  des  $\text{TaF}_6$ -Oktaeders sind terminal, d. h. zwischen den jeweiligen Schichten findet keine Verknüpfung über weitere Kationen statt. Jedes  $\text{AgF}_6$ -Oktaeder hat somit sechs verschiedene  $\text{TaF}_6$ -Oktaeder, jedes  $\text{TaF}_6$ -Oktaeder hingegen nur drei unterschiedliche  $\text{AgF}_6$ -Oktaeder als „Liganden“ (weitere Details vgl.<sup>[90]</sup>).

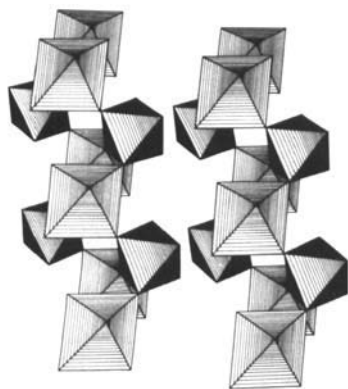


Abb. 6. Aus eckenverknüpften  $[\text{AgF}_6]$ - und  $[\text{TaF}_6]$ -Oktaedern aufgebaute Schichtstruktur von  $\text{Ag}[\text{TaF}_6]_2$  im Kristall.

Wie die hier aufgeführten Beispiele lehren, sind Silber(II)-Verbindungen in der Tat in ihren strukturellen Eigenschaften unberechenbar. Die Herstellungsbedingungen – zumindest was Einkristalle betrifft – sind jeweils unterschiedlich und nicht übertragbar; man muß daher von Fall zu Fall, bisweilen mühsam, die optimalen Bedingungen durch zum Teil langwierige Versuchsreihen herausfinden.

#### 4. Goldverbindungen

Im Gegensatz zu den „schillernden“ Verhältnissen bei Silber- und im geringeren Maße auch bei Kupferfluoriden sind Chemie und vor allem strukturelle Eigenschaften von Goldfluoriden ausgesprochen arm an Überraschungen. Das hängt damit zusammen, daß man weder Gold(I)-, Gold(II)- noch (eindeutig definierte) Gold(IV)-fluoride kennt, sondern lediglich Fluoroaurate(III) (alle gelb, die Koordinationszahl gegenüber  $F^-$  ist ausschließlich C.N.  $[\text{Au}^{3+}] = 4$  mit quadratisch-planarer Anordnung) sowie einige wenige Fluoroaurate(V) (ebenfalls alle gelb, C.N.  $[\text{Au}^{5+}] = 6$  bei oktaedrischer Umgebung).

Ferner sind alle Verbindungen diamagnetisch, es sei denn, eines der übrigen Kationen ist paramagnetisch. Auch die Darstellung ist im allgemeinen vergleichsweise einfach und gelingt unter jeweils ähnlichen Bedingungen.

Bei ternären Gold(III)-fluoriden bildet die Flüchtigkeit von  $\text{AuF}_3$  im Fluor-Strom ( $T > 350^\circ\text{C}$ ) ein gewisses Problem; allerdings ist es dadurch möglich,  $\text{AuF}_3$  in Form langer (einige Millimeter), orangefarbener, nadelförmiger Einkristalle zu erhalten (vgl.<sup>[20]</sup>). Im übrigen können Einkristalle der in Tabelle 6 zusammengefaßten ternären Fluoride

Tabelle 6. Goldfluoride der Oxidationsstufen +3 und +5.

Verbindung	Lit.	Farbe	Struktur	Gitterkonstanten [Å]	Winkel [°]	C.N. $[\text{Au}^{n+}]$	$d[\text{Au}^{n+}-\text{F}]$ [Å]	magnetische Eigenschaften
$\text{AuF}_3$ [a]	[20]	rot-orange	eigener Typ ( $P6_322$ )	$a = 5.149$ $c = 16.26$		4	$1.91(2 \times)$ $2.04(2 \times)$	diamagnetisch
$\text{Rb}[\text{AuF}_4]$ [a, b]	[42]	gelb	$\text{KBrF}_4$ ( $I4/mmm$ )	$a = 6.182$ $c = 11.911$		4	1.915	diamagnetisch
$\text{Zn}[\text{AuF}_4]_2$ [a, c]	[70]	gelb	eigener Typ ( $P2_1/c$ )	$a = 5.847$ $b = 5.518$ $c = 10.83$	$\beta = 109.3$	4	$1.892(2 \times)$ $1.924 \ 1.928$	diamagnetisch
$\text{Ba}[\text{AuF}_4]_2$ [a]	[70]	gelb	eigener Typ ( $I4$ )	$a = 9.788$ $c = 7.600$		4	$1.898(2 \times)$ $1.931 \ 1.937$	diamagnetisch
$\text{FCu}[\text{AuF}_4]$ [a]	[43]	gelb	eigener Typ ( $P\bar{1}$ )	$a = 5.536$ $b = 4.979$ $c = 3.707$	$\alpha = 107.6$ $\beta = 98.77$ $\gamma = 89.63$	4	$1.907(2 \times)$ $1.930(2 \times)$	antiferromagn. $\mu = 1.32 \text{ B.M.}$
$\text{FPr}_2[\text{AuF}_4]_2$ [a, d]	[99]	gelb	eigener Typ ( $P4_12_12$ )	$a = 8.310$ $c = 25.897$		4	1.889 1.905 1.890 1.926	paramagnetisch $\mu = 7.47 \text{ B.M.}$
$\text{FPr}_2[\text{AuF}_4]_2$ [a, e]	[100]	gelb	eigener Typ ( $P2_1/n$ )	$a = 8.955$ $b = 7.960$ $c = 7.960$	$\beta = 90.83$	4	1.883 1.975 1.885 2.008	paramagnetisch $\mu = 11.45 \text{ B.M.}$
$\text{AuF}_5$	[74]	orange	( $\text{RhF}_5$ ?)	—		—	—	diamagnetisch
$\text{CsAuF}_6$ [f]	[101]	gelb	$\text{LiSbF}_6$ ( $R\bar{3}$ )	$a = 5.24$	$\alpha = 96.5$	—	—	diamagnetisch
$\text{Xe}_2\text{F}_{11}\text{AuF}_6^-$ [a]	[102, 103]	gelbgrün	$\text{Xe}_2\text{F}_{11}\text{RuF}_6^-$ ( $Pnma$ )	$a = 9.115$ $b = 8.542$ $c = 15.726$		6	1.85 $1.86(4 \times)$ 1.90	diamagnetisch
$\text{O}_2^+ \text{AuF}_6^-$	[101]	zitronengelb	$\text{LiSbF}_6$ ( $R\bar{3}$ )	$a = 5.001$	$\alpha = 99.5$	—	—	paramagnetisch $\mu = 1.66 \text{ B.M.}$
$\text{IF}_6^+ \text{AuF}_6^-$	[101]	gelb	eigener Typ	$a = 9.573$		—	—	diamagnetisch

[a] Von dieser Verbindung liegen Einkristalldaten vor. [b] Isotyp sind  $\text{M}^I[\text{AuF}_4]$ , gelb ( $\text{M}^I = \text{Na} - \text{Cs}$ ) [104]. [c] Isotyp sind  $\text{M}^{II}[\text{AuF}_4]_2$ , gelb ( $\text{M}^{II} = \text{Mg}, \text{Ni}$ ); ( $\text{M}^{II} = \text{Cd}, \text{Hg}, \text{Pb}, \text{Pd}, \text{Ag}$ ) sind von unbekannter Struktur [70]. [d] Isotyp sind  $\text{FM}_2^{III}[\text{AuF}_4]_2$ , gelb ( $\text{M}^{III} = \text{In}, \text{Tl}, \text{Bi}, \text{La} - \text{Tb}$ ) [99]. [e] Isotyp sind  $\text{FM}_2^{III}[\text{AuF}_4]_2$ , gelb ( $\text{M}^{III} = \text{Dy} - \text{Lu}$ ) [100]. [f] Isotyp sind  $\text{MAuF}_6$ , gelb ( $\text{M} = \text{NO}^+, \text{K}$ ) [101].

(ähnlich den  $\text{Cu}^{2+}/\text{Ag}^{+}$ -Verbindungen) durch Tempern inniger Gemenge der Ausgangskomponenten in zugeschweißten Au-Rohren (unter trockenem Ar) erhalten werden.

Bemerkenswert ist – eher aus kristallographischer Sicht – die Vielfalt der Strukturtypen bei gleicher Formelzusammensetzung  $\text{M}^{\text{II}}[\text{AuF}_4]_2$ ; strukturbestimmend ist hierbei offensichtlich die Größe (Ionenradius) des Gegenkations. So findet man für  $\text{M}^{\text{II}}[\text{AuF}_4]_2$  mit  $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Zn}$  (monoklin),  $\text{M}^{\text{II}} = \text{Pd}$  (orthorhombisch),  $\text{M}^{\text{II}} = \text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$  (monoklin),  $\text{M}^{\text{II}} = \text{Cd}$ ,  $\text{Hg}$ ,  $\text{Pb}$  (tetragonal-P),  $\text{M}^{\text{II}} = \text{Ba}$  (tetragonal-I) jeweils unterschiedliche Strukturtypen – hierbei reichen die Koordinationszahlen von C.N.  $[\text{M}^{2+}] = 6$  (z. B.  $\text{Mg}^{2+}$ ) bis C.N.  $[\text{M}^{2+}] = 12$  ( $\text{Ba}^{2+}$ )<sup>[42]</sup>. Kupfer schließlich bildet  $\text{FCu}[\text{AuF}_4]$  anstelle von „ $\text{Cu}[\text{AuF}_4]_2$ “, formal wird also nur ein  $\text{F}^-$  in  $\text{CuF}_2$  durch  $[\text{AuF}_4]^-$  ersetzt. Die Struktur dieser Verbindung (vgl. Abb. 7) ist überraschend einfach: Es liegen längs  $[001]$  lineare Ketten  $[-\text{F}-\text{Cu}-\text{F}-]$  vor, um die „in Höhe“ von  $\text{Cu}^{2+}$  vier quadratisch-planare, isolierte  $[\text{AuF}_4]$ -Baugruppen so angeordnet sind, daß jeweils ein  $\text{F}^-$  einer  $[\text{AuF}_4]$ -Einheit die Koordination um  $\text{Cu}^{2+}$  zum (stark verzerrten) Oktaeder ergänzt<sup>[43]</sup>. Dagegen sind die Strukturen von  $\text{FM}_2^{\text{III}}[\text{AuF}_4]_5$  – auch in diesem Fall werden (formal) nicht alle  $\text{F}^-$  in  $\text{MF}_3$  durch  $[\text{AuF}_4]^-$  ersetzt – außerordentlich kompliziert, bemerkenswert ist das Vorliegen von  $[\text{M}_2^{\text{III}}\text{F}_{17}]$ -Einheiten (zwei eckenverknüpfte, dreifach überdachte trigonale Prismen), die über (isolierte)  $[\text{AuF}_4]^-$ -Baugruppen zum dreidimensionalen Verband verknüpft werden (vgl. Abb. 8).

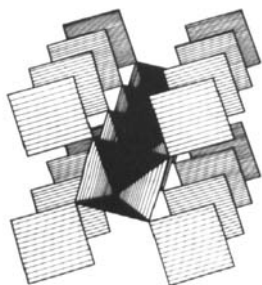


Abb. 7. Struktur von  $\text{FCu}[\text{AuF}_4]$  im Kristall mit spitzenverknüpften  $[\text{CuF}_6]$ -Oktaederketten und planaren  $[\text{AuF}_4]$ -Baugruppen.

Über Gold(v)-fluoride weiß man relativ wenig, die erste Gold(v)-Verbindung wurde erst 1970 beschrieben<sup>[102]</sup>. Dies ist insofern ein wenig verwunderlich, als man  $\text{CsAuF}_6$  bereits durch direkte Umsetzung von  $\text{CsAuCl}_4$  mit Fluor bei  $T \approx 300^\circ\text{C}$  erhalten kann; zur Gewinnung homogener Proben allerdings empfiehlt sich die Anwendung erhöhter Fluordrücke<sup>[101]</sup>. Offensichtlich waren die überraschend leichte Bildung sowie die (relativ) große Beständigkeit von  $\text{CsAuF}_6$  (gegenüber dem Zerfall in  $\text{CsAuF}_4 + \text{F}_2$ ) so unerwartet, daß entsprechende Ergebnisse früherer Arbeiten zunächst zu falschen Interpretationen führten („ $\text{CsAuF}_4 \cdot 1.5\text{HF}$ “); ähnliches gilt im übrigen auch für „ $\text{M}[\text{AuF}_4] \cdot x\text{HF}$ “ ( $\text{M} = \text{K}$ ,  $\text{Rb}$ ;  $x = 1.5-2$ )<sup>[105]</sup>. Einkristalluntersuchungen wurden bislang lediglich an  $[\text{Xe}_2\text{F}_{11}]^+[\text{AuF}_6]^-$  durchgeführt<sup>[103]</sup>. Die Herstellung der Einkristalle unter vergleichsweise „milden“ Bedingungen ( $T \approx 400^\circ\text{C}$ ,  $p_{\text{F}_2} \approx 70$  bar,  $t \approx 48$  h) wird möglicherweise durch die Flüchtigkeit (und hohe Mobilität) von  $\text{XeF}_6$  oder

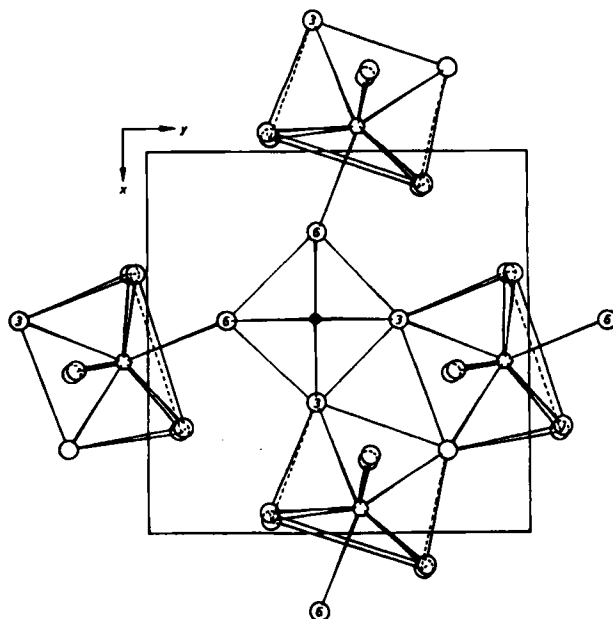


Abb. 8.  $[\text{M}_2\text{F}_{17}]/[\text{AuF}_4]$ -Baugruppen in  $\text{FM}_2[\text{AuF}_4]_5$  ( $\text{M} = \text{In}$ ,  $\text{Tl}$ ,  $\text{La-Tb}$ ) und ihre Verknüpfung. Schwarze Kreise:  $\text{Au}^{\text{III}}$ ; weiße Kreise:  $\text{F}^-$ ; Sechsecke:  $\text{M}^{\text{III}}$ .

von beiden Komponenten ( $\text{AuF}_5$ ,  $\text{XeF}_6$ ) ein wenig erleichtert.

$\text{Au}^{\text{V}}$  ist in  $\text{AuF}_6^-$  wie auch in allen anderen, bislang näher untersuchten Beispielen oktaedrisch umgeben, die Abstände liegen mit  $d[\text{Au}^{5+}-\text{F}] = 1.85-1.90 \text{ \AA}$  in der erwarteten Größenordnung. Weitere Fluorokomplexe mit fünfwertigem Gold, z. B.  $\text{M}^{\text{II}}[\text{AuF}_6]_2$  ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$ ) oder „ $\text{FM}_2^{\text{III}}[\text{AuF}_6]_5$ “ ( $\text{M}^{\text{III}} = \text{La}$ ,  $\text{Pr}$ , ...), können durch Hochdruckfluorierung ( $p_{\text{F}_2} \gtrsim 3$  kbar) von  $\text{M}^{\text{II}}[\text{AuF}_4]_2$  bzw. von  $\text{FM}_2^{\text{III}}[\text{AuF}_4]_5$ , infolge zunehmender Unbeständigkeit allerdings bislang nur als mikrokristalline Pulver, hergestellt werden<sup>[100]</sup>.

Über Goldpentafluorid, die erwartungsgemäß instabilste Gold(v)-Verbindung, gibt es noch immer nur spärliche Informationen. Man erhält  $\text{AuF}_5$  beim vorsichtigen thermischen Abbau von  $\text{O}_2^+ \text{AuF}_6^-$  (oder auch  $\text{KrF}^+ \text{AuF}_6^-$ ) im Hochvakuum in Form eines dunkelorange-roten, diamagnetischen, röntgenamorphen Festkörpers. Im festen Zustand ( $T_p \approx 75^\circ\text{C}$ ) liegen (vermutlich) tetramere Einheiten (ähnlich  $\text{RhF}_5$  und anderen<sup>[119]</sup>) vor; durch Elektronenbeugungsuntersuchungen (bei 493 K) fand man Hinweise auf  $[\text{AuF}_5]_2$ - sowie  $[\text{AuF}_5]_3$ -Spezies<sup>[106]</sup>.

Insgesamt betrachtet sind Fluoroaurate(v) zwar relativ schwierig darstellbar – man ist im allgemeinen bei ihrer Synthese auf die Anwendung erhöhter Fluordrücke angewiesen – allerdings sind die meisten (z. B.  $\text{MAuF}_6$ ,  $\text{M} = \text{K}$ ,  $\text{Rb}$ ,  $\text{Cs}$ ) von ihnen beständiger als etwa  $\text{Cs}_2\text{AgF}_6$  oder  $\text{Cs}_2\text{CuF}_6$ .

Es sei vermerkt, daß anhand von Raman-Spektren neben einem  $\text{NO}^+ \text{AuF}_4^-/\text{NO}^+ \text{AuF}_6^-$ -Gemisch auch gelbes  $[\text{NO}^+][\text{AuF}_6]^{2-}$  identifiziert wurde. Aufgrund der relativ geringen Aussagekraft der vorliegenden Daten bedarf es allerdings weiterer, eingehender Untersuchungen (vor allem magnetischer Messungen), um die Existenz der bislang einzigen Gold(iv)-Verbindungen zu bekräftigen<sup>[107]</sup>. Gleiches gilt für das kürzlich beschriebene, ebenfalls nur spektroskopisch nachgewiesene „ $\text{AuF}_7$ “ (durch Reaktion von  $\text{AuF}_5$  mit  $\text{F}_2$  im Vakuum (!) dargestellt)<sup>[108]</sup>.

## 5. Palladiumverbindungen

Mit Sicherheit nachgewiesen sind Fluoride des zwei-, drei- und vierwertigen Palladiums (vgl. Tabelle 7). Angaben über  $\text{O}_2^+ \text{PdF}_6^-$  mit  $\text{Pd}^{\text{V}}$  (identifiziert durch Raman-Spektren) bedürfen insofern einer Bestätigung, als unter vergleichbaren Bedingungen ( $p_{\text{F}_2} \approx 4$  kbar,  $T \approx 300\text{--}400^\circ\text{C}$ ,  $t \approx 2\text{ h--}3\text{ d}$ ) bislang keinerlei Hinweise auf die Bildung von „ $\text{CsPdF}_6$ “ erhalten wurden.

Es kommt hinzu, daß auch die linienreichen Röntgen-diagramme (Pulveraufnahmen) von  $\text{O}_2^+ \text{PdF}_6^-$  sich deutlich von jenen der formelgleichen, miteinander strukturverwandten Dioxygen(1+)-Verbindungen  $\text{O}_2^+ \text{MF}_6^-$  ( $\text{M} = \text{Rh, Pt, Au} \dots$ ) unterscheiden<sup>[109]</sup>. Wenig Mühe bereitet die Synthese von Alkali-/Erdalkalimetallfluoropalladaten(IV) (Umsetzung geeigneter Ausgangsgemenge mit verdünntem Fluor bei  $300\text{--}500^\circ\text{C}$ )<sup>[75, 110]</sup>, aber auch von Verbindungen  $\text{M}^{\text{II}}\text{PdF}_6$  (mit  $\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni, Mg, Zn} \dots$ )<sup>[111]</sup> einschließlich  $\text{Pd}[\text{PdF}_6]$ <sup>[73]</sup>. Ziegelrotes, diamagnetisches, sehr empfindliches  $\text{PdF}_4$  dagegen erhält man nur durch Druckfluorierung von  $\text{PdF}_3$ <sup>[112]</sup>. Die Struktur von  $\text{PdF}_4$  (durch Neutronenbeugung an Pulvern bestimmt) ist ungewöhnlich, da es – im Gegensatz zu  $\text{SnF}_4$ <sup>[113]</sup> – aus eckenverknüpften  $[\text{PdF}_6]$ -Oktaedern mit *cis*-ständigen, terminalen  $\text{F}^-$ -Ionen (bei vergleichbaren interatomaren Abständen  $d[\text{M}^{4+}\text{--F}^-]$ ) aufgebaut ist<sup>[114]</sup>.

Einkristalluntersuchungen wurden bislang nur an  $[\text{XeF}_5]_2[\text{PdF}_6]^{2-}$  durchgeführt. Diese Kristalle konnten unter gleichen Bedingungen wie  $\text{Xe}_2\text{F}_{11}\text{AuF}_6^-$ -Kristalle hergestellt werden<sup>[117]</sup>. Entsprechend dem isoelektronischen  $\text{Au}^{5+}$  ist  $\text{Pd}^{4+}$  hierin ebenfalls oktaedrisch von Fluor umgeben; die ermittelten Abstände liegen mit  $d[\text{Pd}^{4+}\text{--F}^-] = 1.86\text{--}1.92\text{ \AA}$  in der erwarteten und bereits früher anhand bekannter  $\text{Pd}^{\text{IV}}$ -Komplexe abgeschätzten Größenordnung<sup>[75]</sup>.

Über den tatsächlichen Aufbau von  $\text{PdF}_3$  war man sich – ähnlich wie bei  $\text{AgF}_2$  – zunächst im Unklaren, die For-

mulierung als gemischtvalentes  $\text{Pd}^{\text{II}}[\text{Pd}^{\text{IV}}\text{F}_6]$  dürfte aber – trotz fehlender Einkristalluntersuchungen – als gesichert gelten. „Echte“ Palladium(III)-fluoride hingegen sind ausgesprochen rar; erst in neuerer Zeit wurde hierüber berichtet<sup>[115, 116]</sup>. Ihre Darstellung ist nicht ganz einfach. In einigen Fällen ist man auf die Anwendung hoher Drücke (Inertgas, z. B. Ar,  $p_{\text{Ar}} \approx 4$  kbar) angewiesen; Verbindungen  $\text{M}_2^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}\text{PdF}_6$  (Elpasolithe!) erhält man allerdings bereits durch Erhitzen der binären Fluoride auch unter Normaldruck (Argon)<sup>[115]</sup>.

Da (valenzisoelektronisches)  $\text{Co}^{2+}$  in Fluoriden stets  $t_{2g}^5 e_g^2$ - („high-spin“-)-Konfiguration hat und bei  $\text{Ni}^{3+}$  magnetische Messungen (etwa an  $\text{Cs}_2\text{KNiF}_6$ <sup>[119]</sup>) auf ein thermisches Gleichgewicht zwischen „high-spin“- und „low-spin“-Konfiguration hinweisen (wodurch eine Jahn-Teller-Verzerrung um  $\text{Ni}^{3+}$  möglich wird), besteht naturgemäß großes Interesse an vergleichbaren Palladium(III)-fluoriden. Nach ESR-Spektren und magnetischen Messungen liegt der „low-spin“-Fall ( $t_{2g}^6 e_g^1$ ) vor; die Bestimmung der Anordnung von  $\text{F}^-$  um  $\text{Pd}^{3+}$  mit genauen Abständen  $d[\text{Pd}^{3+}\text{--F}^-]$  würde über Art und Ausmaß der Jahn-Teller-Verzerrung informieren und wäre daher durchaus von Bedeutung<sup>[115]</sup>.

Zweiwertiges Palladium gleicht in komplexen Fluoriden einem anorganischen Chamäleon; je nach Art und Anzahl der begleitenden Kationen paßt es sich in Koordinationszahl und damit Struktur, Farbe und magnetischen Eigenschaften der jeweiligen Situation an.

Eine planar-quadratische Umgebung (C.N.  $[\text{Pd}^{2+}] = 4$ ) beobachtet man im allgemeinen bei Alkali-/Erdalkalimetallfluoropalladaten(II), z. B. in  $\text{M}_2^{\text{I}}\text{PdF}_5$  ( $\text{M}^{\text{I}} = \text{K, Rb, Cs}$ ), gelb<sup>[37]</sup>, oder  $\text{M}^{\text{II}}[\text{PdF}_4]$  ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Ba (orange), Sr (rot), Ca, Pb (purpur)}$ <sup>[120]</sup>), alle diamagnetisch. In den Verbindungen  $\text{M}^{\text{I}}\text{Pd}^{\text{II}}\text{Pd}^{\text{II}}\text{F}_5$  ( $\text{M}^{\text{I}} = \text{K, Rb, Cs}$ ), orangebraun, antiferromagnetisch, ist  $\text{Pd}^{2+}$  zur Hälfte oktaedrisch, zur Hälfte quadratisch-planar von  $\text{F}^-$  umgeben, wobei  $\text{Pd}^{2+}$  auf Oktaederpositionen selektiv durch  $\text{M}^{2+}$  ( $\text{M}^{2+} = \text{Mg, Zn}$ ; gelb,

Tabelle 7. Palladiumfluoride der Oxidationsstufen +3 und +4.

Verbindung	Lit.	Farbe	Struktur	Gitterkonstanten [Å]	Winkel [°]	C.N. $[\text{Pd}^{n+}]$	$d[\text{Pd}^{n+}\text{--F}]$ [Å]	magnetische Eigenschaften
„ $\text{PdF}_3$ “ = $\text{Pd}^{\text{II}}\text{Pd}^{\text{IV}}\text{F}_6$	[73]	schwarzviolett	$\text{LiSbF}_6$ ( $R\bar{3}$ )	$a = 5.01$ $c = 14.12$		6	2.04	paramagnetisch $\mu = 2.88\text{ B.M.}$
$\text{K}_2\text{NaPdF}_6$ [a]	[115]	hellgrün	Elpasolith-Variante ( $F4/mmm$ )	$a = 8.30$ $c = 8.72$		4 + 2	1.95(4 ×) 2.14(2 ×)	(paramagnetisch)
$\text{NaPdF}_4$	[116]	grau	$\text{KBrF}_4$ -Variante (monoklin)	$a = 11.84$ $b = 5.36$ $c = 5.86$	$\beta = 114$	(4)	—	(paramagnetisch)
$\text{PdF}_4$	[112, 114]	ziegelrot	eigener Typ ( $Fdd2$ )	$a = 9.339$ $b = 9.240$ $c = 5.828$		6	1.91(2 ×) 1.94(2 ×) 2.00(2 ×)	diamagnetisch
$\text{PbPdF}_6$ [b]	[110]	gelb	$\text{BaGeF}_6$ ( $R\bar{3}m$ )	$a = 7.213$ $c = 6.989$		6	1.82	diamagnetisch
$\text{MgPdF}_6$ [c]	[111]	gelb	$\text{LiSbF}_6$ ( $R\bar{3}$ )	$a = 4.98$ $c = 13.48$		6	1.85	diamagnetisch
$\text{Cs}_2\text{PdF}_6$ [d]	[75]	gelb	$\text{K}_2\text{PtCl}_6$ ( $Fm\bar{3}m$ )	$a = 9.00$		6	1.89	diamagnetisch
$[\text{XeF}_5]_2[\text{PdF}_6]^{2-}$ [e]	[117]	gelb	eigener Typ ( $Pca2_1$ )	$a = 9.346$ $b = 12.78$ $c = 9.397$		6	1.860–1.902	diamagnetisch

[a] Isotyp oder strukturverwandt sind  $\text{M}_2^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}\text{PdF}_6$ , hellgrün bis beige ( $\text{M}^{\text{I}} = \text{K, Rb, Cs}$ ;  $\text{M}^{\text{II}} = \text{Li, Na, K, Rb}$ ) [115]. [b] Isotyp sind  $\text{M}^{\text{II}}\text{PdF}_6$ , gelb ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Ba, Sr}$ ) [118]. [c] Isotyp sind  $\text{M}^{\text{II}}\text{PdF}_6$ , gelb-ocker ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni, Mg, Zn} \dots$ ) [112]. [d] Isotyp oder strukturverwandt sind  $\text{M}_2^{\text{I}}\text{PdF}_6$ , gelb ( $\text{M}^{\text{I}} = \text{K, Rb, Cs}$ ) [110]. [e] Von dieser Verbindung liegen Einkristalldaten vor.

diamagnetisch bzw.  $M^{2+} = Ni^{2+}, Cu^{2+}$ ; gelb bzw. orangebraun, antiferromagnetisch) ersetzt werden kann<sup>[37, 38]</sup>.

Fluoride mit regulär oktaedrisch koordiniertem  $Pd^{2+}$  sind amethystfarben ( $PdF_2$ <sup>[72, 120, 121]</sup>) bis braunviolett ( $RbPdF_3$ <sup>[90]</sup>), beide antiferromagnetisch, oder blau ( $NaPdZr_2F_{11}$ ,  $AgPdZr_2F_{11}$ , beide paramagnetisch<sup>[61]</sup>), daneben, bei stark verzerrt oktaedrischer Anordnung von  $F^-$  um  $Pd^{2+}$ , dunkelblau ( $CdPdF_4$ ) bis schwarz ( $HgPdF_4$ <sup>[122]</sup>) und  $HP-PdF_2$  (antiferromagnetisch)<sup>[91, 92]</sup>.

Die Darstellung der in Tabelle 8 aufgeführten Verbindungen des zweiwertigen Palladiums ist im allgemeinen recht einfach, man kann sie – auch als Einkristalle – durch Tempern entsprechender Gemenge der binären Fluoride (unter Schutzgas (Ar) in verschweißten Pd-Rohren) erhalten. Ein gewisses Problem bereitet die Gewinnung reiner Proben von  $PdF_2$ : Hierzu setzt man  $PdF_3$  (durch Fluorierung von z.B. metallischem Pd) mit Palladiumpulver (durch Erhitzen im Hochvakuum möglichst weitgehend von Sauerstoffspuren befreit) unter Schutzgas (Ar) in verschweißten Pd-Rohren bei  $T \approx 600-950^\circ C$  um. Auf diesem Wege gelingt es ( $T \geq 950^\circ C$ ,  $t \approx 4-6$  Wochen), prächtige, millimetergroße, amethystfarbene Einkristalle von  $PdF_2$  zu ziehen<sup>[120]</sup>.

Hervorzuheben aus der Vielzahl der zum Teil durch Einkristalldaten gut belegten Palladium(II)-fluoride sind  $M'_3PdF_5$  ( $M' = K, Rb, Cs$ ) und  $CdPdF_4$  neben dem bereits beschriebenen  $CsPdPdF_5$ . In  $Rb_3PdF_5$ , einer für Fluorometallate(II) ungewöhnlich alkalimetallreichen Phase, liegen

jeweils zwei kristallographisch unterschiedliche Sorten  $Rb^+$  und  $F^-$  vor. Während Rubidium teilweise (jenes in einer zu großen „Gitterlücke“) gezielt und ohne wesentliche Änderung der Gitterkonstanten durch Cäsium ( $\rightarrow CsRb_2PdF_5$ ) ersetzt werden konnte, blieben Versuche,

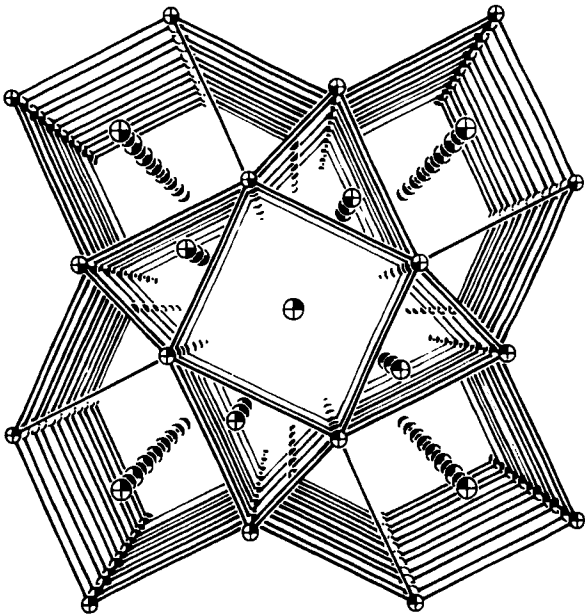


Abb. 9. Struktur von  $Rb_3PdF_5$  und  $CsRb_2PdF_5$  im Kristall mit tetragonalen und trigonalen Kanälen.

Tabelle 8. Palladiumfluoride der Oxidationsstufe +2.

Verbindung	Lit.	Farbe	Struktur	Gitterkonstanten [Å]	Winkel [°]	C.N. [ $Pd^{2+}$ ]	$d[Pd^{2+}-F]$ [Å]	magnetische Eigenschaften
$PdF_2$ [a]	[72, 120, 121]	amethystfarben	Rutil ( $PA/mnm$ )	$a = 4.961$ $c = 3.391$		4 + 2	2.15(4 ×) 2.17(2 ×)	antiferromagn. $\mu = 1.90$ B.M.
$HP-PdF_2$	[91, 92]	schwarz	$CdPdF_4$ ( $Pa3$ )	$a = 5.327$		6	2.175	antiferromagn. $\mu = 2.10$ B.M.
$CdPdF_4$ [a, b]	[122]	dunkelblau	$CaF_2$ -Variante ( $Pa3$ )	$a = 5.403$		6	2.205	antiferromagn. $\mu = 2.58$ B.M.
$CaPdF_4$ [a, c]	[120]	purpur	$KBrF_4$ ( $I4/mmm$ )	$a = 5.521$ $c = 10.570$		4	1.991	diamagnetisch
$RbPdF_3$ [d]	[90]	braunviolett	Perowskit-Variante ( $Pm3m$ )	$a = 4.298$		6	2.15	antiferromagn. $\mu = 1.32$ B.M.
$CsPdInF_6$ [e]	[123]	braunviolett	$RbNiCrF_6$ ( $Fd3m$ )	$a = 10.89$		—	—	antiferromagn. $\mu = 1.79$ B.M.
$CsPdPdF_5$ [a, f]	[37]	orangebraun	eigener Typ ( $Imma$ )	$a = 6.53$ $b = 7.862$ $c = 10.79$	$Pd(1)$ $Pd(2)$	4 6	1.951 2.163	antiferromagn. $\mu = 1.56$ B.M.
$Rb_3PdF_5$ [a, g]	[37]	gelb	eigener Typ ( $P4/mbm$ )	$a = 7.462$ $c = 6.457$		4	1.926	diamagnetisch
$CsRb_2PdF_5$ [a, g]	[37]	gelb	$Rb_3PdF_5$ ( $P4/mbm$ )	$a = 7.579$ $c = 6.455$		4	1.940	diamagnetisch
$RbCuPdF_5$ [a, h]	[38]	orangebraun	eigener Typ ( $Pnma$ )	$a = 6.269$ $b = 7.199$ $c = 10.76$		4	1.944(2 ×) 1.975(2 ×)	(antiferromagn.)
$NaPdZr_2F_{11}$ [a]	[61]	blau	$NaAgZr_2F_{11}$ ( $P\bar{1}$ )	$a = 7.910$ $b = 5.746$ $c = 5.745$	$\alpha = 106.7$ $\beta = 112.2$ $\gamma = 97.9$	6	2.154(4 ×) 2.165(2 ×)	paramagnetisch $\mu = 2.88$ B.M.
$AgPdZr_2F_{11}$ [a]	[61]	blau	eigener Typ ( $C2/m$ )	$a = 9.351$ $b = 6.991$ $c = 7.801$	$\beta = 115.7$	6	2.160(2 ×) 2.172(4 ×)	paramagnetisch $\mu = 2.83$ B.M.
$PdPtF_6$ [a]	[38, 73]	grün	$LiSbF_6$ ( $R\bar{3}$ )	$a = 5.038$ $c = 14.31$		6	2.176	paramagnetisch $\mu = 2.88$ B.M.

[a] Von dieser Verbindung liegen Einkristalldaten vor. [b] Isotyp ist  $HgPdF_4$ , schwarz [90]. [c] Isotyp sind  $M''PdF_4$ , purpur-oranger ( $M'' = Sr, Ba, Pb$ ) [120]. [d] Strukturverwand sind  $M'PdF_3$ , braunviolett ( $M' = K, Ti$ ) [90]. [e] Isotyp sind  $CsPdM''F_6$  ( $M'' = Fe, Sc \dots$ ) [92]. [f] Isotyp sind  $M'M''PdF_5$ , gelb-orangebraun ( $M' = K, Rb, Cs, Ti$ ;  $M'' = Pd, Mg, Ni$ ) [37]. [g] Isotyp sind  $M'_3PdF_5$  und  $M'M'_3PdF_5$ , gelb ( $M' = K, Rb, Cs, Ti$ ) [37]. [h] Isotyp sind  $M'CuPdF_5$  ( $M' = K, Cs$ ) [100].

einen entsprechenden partiellen Austausch von  $F^-$  gegen  $Cl^-$  vorzunehmen, bislang erfolglos. Völlig überraschend fand man dagegen kürzlich den gleichen Verbindungs- und Strukturtyp auch bei komplexen Platinhydriden, z. B.  $Rb_3PtH_5$  und  $CsRb_2PtH_5$ <sup>[124]</sup>. Einen Eindruck der Struktur vermittelt Abbildung 9. Sie zeigt Kanäle mit quadratischem und mit dreieckigem Querschnitt.

$CdPdF_4$  ( $HgPdF_4$ ) schließlich ist vor allem von strukturchemischem Interesse, da hier der bereits bei  $CdAgF_4$ <sup>[84]</sup> (mit  $c/a \approx 1.99$ ) angedeutete Übergang vom  $KBrF_4$ -Typ über eine  $CaF_2$ -Variante ( $CdPdF_4$ ) zum reinen  $CaF_2$ -Typ ( $CdF_2$ ) stattfindet. Die Existenz der bei Normaldruck metastabilen, mit  $CdPdF_4$  isotypen Hochdruckmodifikationen von  $PdF_2$  und  $AgF_2$  erscheint aus dieser Sicht plausibel.

## 6. Schlußbemerkung

Trotz bemerkenswerter Fortschritte ist unser Wissen über diesen hier nur umrissenen Teilbereich der Anorganischen Festkörperchemie noch immer unzulänglich. Zum einen mangelt es (unter anderem wegen des Fehlens geeigneter Reinigungsmethoden) an Möglichkeiten zur Darstellung reiner, homogener Proben, zum anderen ist die Züchtung von Einkristallen (vor allem thermisch empfindlicher Fluoride) häufig aufgrund erheblicher Materialprobleme sowie ungeklärter und/oder unübersichtlicher Reaktionsbedingungen eher dem Zufall denn der Planung zu verdanken.

Bisweilen könnte hierbei die Präsenz von flüchtigen Stoffen eine bedeutende, wenn nicht gar entscheidende Rolle spielen (auch wenn diese nur als intermediäre, zum Teil nicht faßbare Spezies zu vermuten sind). Zwei letzte Beispiele mögen dies verdeutlichen:

1. Bei Versuchen zur Herstellung von  $Ba[AuF_6]_2$ -Einkristallen (bei  $p_{F_2} \approx 3$  kbar) werden neben diesen (mit mäßiger Qualität) auch rubinrote Einkristalle von  $BaNiF_6$  (Ni aus dem Moneltiegel!) erhalten – einer nur schwierig darstellbaren und stets nur mikrokristallin (unter vergleichbaren Bedingungen, aber ohne Au) anfallenden Verbindung<sup>[125, 126]</sup>. Möglicherweise ist zwischenzeitlich gebildetes  $AuF_3$  (als „mobile Phase“) die Ursache für die überraschende Bildung der  $BaNiF_6$ -Kristalle – allerdings, solange hierfür keine schlüssigen Beweise vorliegen, bleiben derartige Interpretationen reine Spekulation.
2. Einkristalle von  $MnF_4$  werden (bei  $p_{F_2} \approx 3$  kbar) nur dann erhalten, wenn Spuren von  $O_2$  anwesend sind (Bildung von flüchtigem, strukturverwandtem  $O_2^+Mn_2F_9^-$ ); bei sauerstofffreiem Arbeiten unter sonst gleichen Bedingungen sind die Proben röntgenamorph<sup>[127, 128]</sup>.

Schließlich ist man auch von einem tieferen Verständnis der vorliegenden Strukturen – selbst in so einfachen, von überwiegend ionischen Bindungsverhältnissen geprägten Systemen – noch weit entfernt.

Beispielsweise ist bislang völlig ungeklärt (und unverständlich), warum im System  $MF_2/ZrF_4$  sowohl mit kleineren ( $M^{II} = Ni, Co, Fe \dots$  einschließlich  $Cu$ ) als auch mit größeren Kationen ( $M^{II} = Ca, Cd, Eu \dots$ ) Verbindungen

des Typs  $M^{II}ZrF_6$  (meist  $ReO_3$ -Struktur oder Varianten), mit  $Ag^{2+}$  dagegen  $Ag_3Zr_2F_{14}$  (mit bemerkenswert komplizierter Struktur) und – noch unverständlicher – mit  $Pd^{2+}$  überhaupt keine Verbindungen gebildet werden.

Einfache, rein ionische Bindungsmodelle oder -vorstellungen reichen zur Erklärung nicht aus. Es müssen daher selbst in Fluoriden mit Metallen in niedrigen Oxidationsstufen zusätzliche Einflüsse hinzukommen (außer einfachen, geometrischen Gegebenheiten wie Radienverhältnissen oder der (lokalen) Deformation der unmittelbaren Umgebung aufgrund des Jahn-Teller-Effektes), z. B. ein bestimmter „Platzbedarf“ besetzter d-Orbitale (mit bevorzugter Orientierung), wie dies etwa für  $NbF_4$  diskutiert wird<sup>[129]</sup>, oder auch kovalente Bindungsanteile (Flüchtigkeit von  $AuF_3$ ,  $HgF_2$ !).

Wilhelm Klemm schrieb 1940 anlässlich der Würdigung der Verdienste O. Ruffs um die Fluorchemie „Und in der Tat hat Ruff die präparative Darstellung der Fluoride soweit vollendet, daß nur noch wenig zu tun bleibt. Die Forschung der Zukunft auf diesem Gebiet wird ihren Schwerpunkt vielmehr auf die Festlegung der physikalischen Eigenschaften verlegen müssen“<sup>[130]</sup>. Durchaus im Gegensatz zu dieser Aussage bedarf es neuer oder verfeinerter Methoden (wie Klemm ja wenig später durch Einführung neuer Fluorierungstechniken demonstrierte) für die Darstellung sauberer, wohldefinierter Proben (Einkristalle), um dann an jenen die physikalischen Eigenschaften der Substanzen messen und die Befunde richtig interpretieren zu können.

*Ich möchte Herrn Dipl.-Chem. D. Kissel, Herrn Dr. M. Serafin, Herrn Dr. K. H. Wandner und besonders Frau W. Schmidt für ihre Mithilfe bei der Anfertigung dieses Beitrags danken.*

Eingegangen am 25. Juni 1987 [A 641]

- [1] W. Klemm, *Angew. Chem.* 63 (1951) 396.
- [2] W. Klemm, E. Huss, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 258 (1949) 221.
- [3] R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 292 (1957) 28.
- [4] N. Bartlett, *Proc. Chem. Soc. (London)* 1962, 218.
- [5] R. Hoppe, H. Mattauch, K.-M. Rödder, W. Dähne, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 74 (1962) 903.
- [6] K. O. Christe, *Inorg. Chem.* 12 (1973) 1580.
- [7] H. Selig, J. H. Holloway, *Top. Curr. Chem.* 124 (1984) 33.
- [8] W. Harnischmacher, R. Hoppe, *Angew. Chem.* 85 (1973) 590; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 582.
- [9] *J. Fluorine Chem.* 33 (1986) (Sonderausgabe zur Geschichte der Fluorchemie).
- [10] P. Hagenmüller: *Inorganic Solid Fluorides*, Academic Press, New York 1985.
- [11] J. Grannec, L. Locano, P. Hagenmüller in [10], Kap. 2.
- [12] L. Große, R. Hoppe, *Naturwissenschaften* 69 (1982) 447.
- [13] P. Bukovec, R. Hoppe, *J. Fluorine Chem.* 23 (1983) 579.
- [14] G. Ferey, M. Leblanc, R. de Pape, M. Passaret, M. P. B. Razzazi, *J. Cryst. Growth* 29 (1975) 209.
- [15] D. E. McKee, N. Bartlett, *Inorg. Chem.* 12 (1973) 1722.
- [16] S. Cohen, H. Selig, R. Gut, *J. Fluorine Chem.* 20 (1982) 349.
- [17] D. Gantar, J. H. Holloway, I. Leban, B. Frlc, *11th Int. Symp. Fluorine Chem.* 1985, Berlin (Ost), Abstracts P 10.
- [18] R. Domesle, R. Hoppe, *Angew. Chem.* 92 (1980) 499; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 489.
- [19] B. K. Morell, A. Zalkin, A. Tressaud, N. Bartlett, *Inorg. Chem.* 12 (1973) 2640.
- [20] F. Einstein, P. R. Rao, J. Trotter, N. Bartlett, *J. Chem. Soc. A* 1967, 478.
- [21] K. Leary, D. H. Templeton, A. Zalkin, N. Bartlett, *Inorg. Chem.* 12 (1973) 1726.
- [22] D. Babel, A. Tressaud, P. Hagenmüller in [10], Kap. 3.
- [23] D. Babel, G. Pausewang, W. Viehmann, *Z. Naturforsch. B22* (1967) 1219.
- [24] C. D. Desjardins, J. Passmore, *J. Fluorine Chem.* 6 (1975) 379.

- [25] J. Grannec, J. Portier, M. Pouchard, P. Hagemuller, *J. Inorg. Nucl. Chem. Suppl.* 1976, 119.
- [26] R. Hoppe, G. Wingefeld, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 519 (1984) 195.
- [27] D. Kissel, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 532 (1986) 17.
- [28] T. Fleischer, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 492 (1982) 76.
- [29] D. Kissel, R. Hoppe, unveröffentlicht.
- [30] P. Sorbe, J. Grannec, J. Portier, P. Hagemuller, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci. Ser. C282* (1976) 663.
- [31] T. Fleischer, *Dissertation*, Universität Gießen 1981.
- [32] E. Alter, *Diplomarbeit*, Universität Gießen 1970.
- [33] G. Wingefeld, *Diplomarbeit*, Universität Gießen 1982.
- [34] K.-H. Wandner, *Diplomarbeit*, Universität Gießen 1982.
- [35] H. Klassen, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 483 (1982) 101.
- [36] T. Fleischer, R. Hoppe, *J. Fluorine Chem.* 19 (1982) 529.
- [37] B. G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 491 (1982) 245.
- [38] B. G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [39] B. G. Müller, *J. Fluorine Chem.* 17 (1981) 317.
- [40] J. C. Taylor, P. W. Wilson, *J. Less-Common Met.* 34 (1974) 257.
- [41] V. Probach, F. Steffens, *Z. Naturforsch. B33* (1978) 268.
- [42] B. G. Müller, unveröffentlicht; *Habilitationsschrift*, Universität Gießen 1981.
- [43] B. G. Müller, *Angew. Chem.* 99 (1987) 685; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 688.
- [44] a) G. Wingefeld, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 516 (1984) 223; b) D. Kissel, R. Hoppe, *ibid.*, im Druck.
- [45] K. Tanaka, M. Komishi, F. Morumo, *Acta Crystallogr. Sect. B35* (1979) 1303.
- [46] E. Herdtweck, D. Babel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 474 (1981) 113.
- [47] a) D. Kissel, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 540 (1986) 135; b) Teil der Dissertation D. Kissel, Universität Gießen 1987.
- [48] H. G. von Schnering, B. Kolloch, A. Kolodziejczyk, *Angew. Chem.* 83 (1971) 440; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10 (1971) 413.
- [49] H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 400 (1976) 201.
- [50] H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 400 (1976) 201.
- [50] A. de Kozak, M. Samonell, J. Renandin, G. Ferey, *Rev. Chim. Miner.* 23 (1986) 352.
- [51] R. Hoppe, *Angew. Chem.* 82 (1970) 7; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9 (1970) 25.
- [52] R. Hoppe, *Z. Kristallogr.* 150 (1979) 23.
- [53] R. E. Schmidt, D. Babel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 516 (1984) 187.
- [54] R. H. Odenthal, R. Hoppe, *Monatsh. Chem.* 102 (1971) 1340.
- [55] R. H. Odenthal, D. Paus, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 407 (1974) 144.
- [56] G. Argany, F. Náray-Szabó, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* 49 (1966) 329.
- [57] P. M. Halleck, J. C. Jarieson, C. W. T. T. Pistorius, *J. Phys. Chem. Solids* 33 (1972) 769.
- [58] J. C. Jarieson, P. M. Halleck, R. B. Roof, C. W. T. T. Pistorius, *J. Phys. Chem. Solids* 36 (1975) 939.
- [59] J. Portier, A. Tressaud, J. L. Dupin, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci. Ser. C270* (1970) 216.
- [60] J. Koch, C. Hebecker, *Naturwissenschaften* 72 (1985) 431.
- [61] B. G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [62] R. Bougon, T. Bai Huy, M. Lance, H. Abazli, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 3667.
- [63] R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 292 (1957) 28.
- [64] R. Hoppe, R. Homann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 379 (1970) 193.
- [65] R. Hoppe, R. Homann, *Naturwissenschaften* 53 (1966) 501.
- [66] P. Sorbe, J. Grannec, J. Portier, P. Hagemuller, *J. Fluorine Chem.* 11 (1978) 243.
- [67] K. Lutar, A. Jesih, B. Žemva, *Rev. Chim. Miner.* 23 (1986) 565.
- [68] A. Simon, *Struct. Bonding (Berlin)* 36 (1979) 81.
- [69] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A32* (1976) 751.
- [70] B. G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [71] R. Hoppe, *Dissertation*, Universität Münster 1954.
- [72] N. Bartlett, J. W. Quail, *J. Chem. Soc.* 1961, 3728.
- [73] N. Bartlett, P. R. Rao, *Proc. Chem. Soc. (London)* 1964, 393.
- [74] A. J. Edwards, W. E. Falconer, J. E. Griffith, W. A. Sunder, M. J. Vasilie, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1974, 1129.
- [75] R. Hoppe, W. Klemm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 268 (1952) 364.
- [76] V. I. Spitzin, L. I. Martynenko, J. U. M. Kiselow, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 495 (1982) 39.
- [77] K. Feldner, *Dissertation*, Universität Gießen 1979.
- [78] R. Hoppe in G. J. MacCarthy, H. B. Silber, J. J. Rhyne (Hrsg.): *The Rare Earth Modern Science and Technology, Vol. 3*, Plenum Press, New York 1982, S. 315.
- [79] O. Ruff, M. Giese, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 219 (1934) 143.
- [80] E. Gruner, W. Klemm, *Naturwissenschaften* 4 (1937) 59.
- [81] K. Yvon, A. Betzinge, P. Tissot, P. Fischer, *J. Solid State Chem.* 65 (1986) 225.
- [82] P. Charpin, P. Plurien, P. Meriel, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* 93 (1970) 7.
- [83] C. Friebe, D. Reinen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 413 (1975) 51.
- [84] R. H. Odenthal, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 385 (1971) 92.
- [85] B. G. Müller, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 395 (1973) 239.
- [86] B. G. Müller, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 392 (1972) 37.
- [87] B. G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [88] B. G. Müller, *Angew. Chem.* 99 (1987) 685; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 689.
- [89] B. Standke, M. Jansen, *Angew. Chem.* 97 (1985) 114; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 118.
- [90] E. Alter, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 408 (1974) 115.
- [91] B. G. Müller, *Naturwissenschaften* 66 (1979) 519.
- [92] A. Tressaud, J. L. Soubereaux, H. Touhara, G. Demazeau, F. Langlais, *Mater. Res. Bull.* 16 (1981) 207.
- [93] B. Standke, M. Jansen, *Angew. Chem.* 98 (1986) 78; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 77.
- [94] R. Hoppe, *Angew. Chem.* 93 (1981) 64; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 63.
- [95] G. Ferey, M. Leblanc, R. de Pape, *J. Solid State Chem.* 40 (1981) 1.
- [96] B. Mehlhorn, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 425 (1976) 180.
- [97] K. H. Wandner, R. Hoppe, *Rev. Chim. Miner.* 23 (1986) 565.
- [98] K. H. Wandner, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [99] B. G. Müller, Chemiedozententagung Aachen 1985, B 39.
- [100] B. G. Müller, unveröffentlicht.
- [101] N. Bartlett, K. Leary, *Rev. Chim. Miner.* 13 (1976) 82.
- [102] K. Leary, N. Bartlett, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 903.
- [103] K. Leary, A. Talkin, N. Bartlett, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 131; *Inorg. Chem.* 13 (1974) 775.
- [104] R. Homann, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 379 (1970) 193.
- [105] R. Homann, *Dissertation*, Universität Gießen 1970.
- [106] J. Brunvoll, A. A. Ischenko, A. A. Ivanov, G. V. Romanov, V. B. Sokolov, V. P. Spiridonov, T. G. Strand, *Acta Chem. Scand. A36* (1982) 705.
- [107] W. A. Sunder, A. L. Wayda, D. Distefano, W. E. Falconer, J. E. Griffith, *J. Fluorine Chem.* 14 (1979) 299.
- [108] A. A. Timakov, V. N. Prusakov, Yu. V. Drobysheksii, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 291 (1986) 125.
- [109] W. E. Falconer, F. J. Disalvo, A. J. Edwards, J. E. Griffith, W. A. Sunder, M. J. Valile, *J. Inorg. Chem. Suppl.* 1976, 59.
- [110] B. G. Müller, *Dissertation*, Universität Gießen 1972.
- [111] H. Henkel, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 359 (1968) 160.
- [112] P. R. Rao, A. Tressaud, N. Bartlett, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 1976, 23.
- [113] R. Hoppe, W. Dähne, *Naturwissenschaften* 49 (1962) 254.
- [114] A. F. Wright, B. E. Fender, N. Bartlett, K. Leary, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 748.
- [115] A. Tressaud, S. Khairoun, J. M. Dance, P. Hagemuller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 517 (1984) 43.
- [116] A. Tressaud, S. Khairoun, J. M. Dance, G. Demazeau, P. Hagemuller, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci. Ser. II295* (1982) 183.
- [117] K. Leary, D. H. Templeton, A. Zalkin, N. Bartlett, *Inorg. Chem.* 12 (1973) 1726.
- [118] D. W. A. Sharp, B. Cox, *J. Chem. Soc.* 1956, 877.
- [119] E. Alter, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 405 (1974) 167.
- [120] B. G. Müller, R. Hoppe, *Mater. Res. Bull.* 16 (1981) 207.
- [121] O. Ruff, E. Ascher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 183 (1929) 204.
- [122] B. G. Müller, *J. Fluorine Chem.* 20 (1982) 291.
- [123] R. R. Jesse, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 428 (1977) 91.
- [124] W. Bronger, G. Auffermann, P. Müller, *Z. Kristallogr.*, im Druck.
- [125] B. G. Müller, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 498 (1983) 128.
- [126] R. Hoppe, T. Fleischer, *J. Fluorine Chem.* 11 (1978) 251.
- [127] B. G. Müller, *J. Fluorine Chem.* 17 (1981) 409.
- [128] B. G. Müller, M. Serafin, *Z. Naturforsch.*, im Druck.
- [129] H. G. von Schnering, Festkörpertagung Kiel 1987.
- [130] W. Klemm, *Angew. Chem.* 53 (1940) 25.