

# Die Kristallstrukturen von Kalium-, Rubidium- und Cäsium-trifluororthocarbonat mit einer Bemerkung zum Bariumsulfat-Typ<sup>1)</sup>

Joachim Arlt und Martin Jansen\*

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Bonn,  
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

Eingegangen am 10. September 1990

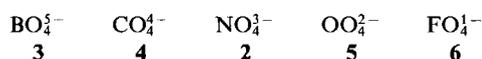
**Key Words:** Trifluororthocarbonates of potassium, rubidium, cesium / Phase transitions

## The Crystal Structures of Potassium, Rubidium, and Cesium Trifluororthocarbonate and a Remark Concerning the Barium Sulfate Type<sup>1)</sup>

Crystals of potassium, rubidium, and cesium trifluororthocarbonate (**9a**, **9b**, and **9c**) have been grown by Ostwald ripening in CH<sub>3</sub>CN applying a COF<sub>2</sub> pressure of 3 bar. According to X-ray single-crystal structure analysis, **9a**, **9b**, and **9c** belong to the baryte-structure family with an pseudotetrahedral anion being dynamically disordered at room temperature. All of the title compounds undergo a phase transition into a

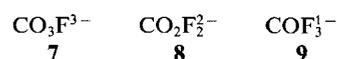
monoclinic, completely ordered low-temperature form, which has been refined for **9c**. The C–O bond seems to be shortened by polar interactions. The results obtained with **9a**, **9b**, and **9c** at room temperature indicate that the type of disorder found in **9** might be generally present in baryte-type compounds.

Seit den Untersuchungen Zintl's sind die Salze Na<sub>3</sub>NO<sub>3</sub> (**1**) und Na<sub>3</sub>NO<sub>4</sub> (**2**) in Substanz bekannt<sup>2)</sup>. Man hielt sie zunächst für Salze der hypothetischen Orthosalpetrigen Säure bzw. Orthosalpetersäure<sup>3,4)</sup>. Die Aufklärung ihrer Konstitution mit Röntgenbeugungsmethoden zeigte jedoch, daß nur **2** tetraedrische Ortho-Anionen enthält<sup>5,6)</sup>, während **1** als Oxidnitrit Na<sub>3</sub>O(NO<sub>2</sub>) zu formulieren ist<sup>7,8)</sup>. Für **2** wurden N–O-Bindungslängen größer als 150 pm, also in der Größenordnung der P–O-Abstände in Orthophosphaten, prognostiziert<sup>9)</sup>, was qualitativ plausibel erscheint, weil Stickstoff keine d-Orbitale geeigneter Energie für die Verstärkung der N–O-Bindungen zur Verfügung stellt. Gemessen an dieser Erwartung wurden die N–O-Abstände mit 138 pm unerwartet kurz gefunden. In Konsequenz dieses Befundes müssen die Verkürzungen, die bei P(Si,S,Cl)–O-Bindungen gefunden wurden, nicht notwendigerweise auf π–dπ-Mehrfachbindungsanteile<sup>10)</sup> zurückgeführt werden. Sie können – wie im Falle von Stickstoff nicht anders möglich – auch durch Überlagerung mit polaren Bindungsanteilen erklärt werden. Für die ähnlich gelagerten Fälle der Aminoxide und Phosphanoxide wird diese Auffassung in einer inzwischen erschienen ausführlichen theoretischen Arbeit ebenfalls vertreten<sup>11)</sup>. Wegen der allgemeinen Bedeutung für das Verständnis der Bindungsverhältnisse in tetraedrischen Oxo-Salzen der Nichtmetalle schien es wünschenswert, die Abmessungen weiterer isoelektronischer Spezies **3–6** der zweiten Periode zur Verfügung zu haben.



Vierfach durch Sauerstoff koordiniertes Bor ist zwar in Form von NbBO<sub>4</sub><sup>12)</sup> und Fe<sub>3</sub>BO<sub>6</sub> bekannt<sup>13)</sup>, allerdings liegen jeweils dreidimensional verknüpfte Netzwerke vor, in

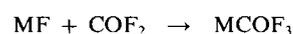
denen die B–O-Bindungen starken Verzerrungen durch die Packung ausgesetzt sind. „Isolierte“ BO<sub>3</sub><sup>3-</sup>-Tetraeder, z.B. mit Alkali-Ionen als Gegen-Kationen sind nicht bekannt. Ebenso sind bisher alle Versuche, ein Alkali-orthocarbonat zu synthetisieren, gescheitert. Wir haben uns deshalb zunächst Derivaten der Orthocarbonate zugewandt. Am geeignetsten erschienen uns dabei die Fluor-substituierten Verbindungen. Von den prinzipiell denkbaren Möglichkeiten **7–9** sollte nach der Literatur das Kalium- und Rubidium-Salz von **7** ein pseudotetraedrisches Anion enthalten<sup>14)</sup>.



Nach unseren Untersuchungen mittels Schwingungsspektroskopie und Röntgenstrukturanalyse handelt es sich jedoch um Fluoridcarbonate, die isolierte Fluorid- und Carbonat-Ionen nebeneinander enthalten<sup>15)</sup>. **8** zeigt extrem starke Neigung zur Abspaltung von CO<sub>2</sub>. Ionentripel 2 Tl<sup>+</sup>/CO<sub>2</sub>F<sub>2</sub><sup>2-</sup><sup>16)</sup> wurden in der einzigen bislang unwidersprochenen Arbeit über **8** als in Argon-Matrix existent beschrieben. Da **9** als Kalium-, Rubidium- und Cäsium-Salz (**9a**, **9b** und **9c**) in Substanz<sup>17,18)</sup>, wenn auch nicht einphasig, erhalten werden konnte, und seine Konstitution nach schwingungsspektroskopischen Befunden<sup>19)</sup> pseudotetraedrisch (C<sub>3v</sub>) sein soll, erschienen uns die Alkali-trifluororthocarbonate für die Untersuchung weiterer Ortho-Salze der ersten Achterperiode besonders geeignet.

### Darstellung und Kristallzüchtung

Die Trifluororthocarbonate **9a**, **9b** und **9c** bilden sich in heterogener Reaktion bei der Umsetzung der festen Alkalimetall-fluoride MF (M = K, Rb und Cs) mit Carbonylfluorid in absolutem Acetonitril.



Sie zersetzen sich unter Umkehrung der Bildungsreaktion unter Normaldruck bereits bei 80 °C, so daß die Temperatur als Variable bei der Optimierung der Reaktionsbedingungen ausscheidet. Es verbleiben der COF<sub>2</sub>-Druck und die Reaktionsdauer als wesentliche Einflußgrößen. Optimal sind Reaktionszeiten von 3 Monaten bei dem in den verwendeten Glasreaktionsgefäßen maximal vertretbaren Druck von 3 bar. Mit der Verlängerung der Reaktionszeit gewinnt die Unterdrückung von Nebenreaktionen stark an Bedeutung. Sie läßt sich nur durch höchste Reinheit aller eingesetzten Chemikalien und Geräte bewirken. Daher wurde nach einem von Walter und Ramley angegebenen Verfahren<sup>20)</sup> absolutisiertes Lösungsmittel unter Vakuum auf die Fluoride kondensiert, danach das frisch dargestellte und durch fraktionierende Kondensation gereinigte Carbonylfluorid, das nach der Hälfte der Reaktionszeit gegen frisches ausgetauscht wurde. Unter diesen Voraussetzungen entstehen durch Ostwald-Reifung quaderförmige Einkristalle der Verbindungen **9a**, **9b** und **9c**.

### Röntgenstrukturanalyse von **9a**, **9b** und **9c**

Nach den vollständigen Filmdatensätzen (Weißenberg und Buerger-Präzessionstechnik) kristallisieren **9a**, **9b** und **9c** bei Raumtemperatur isotyp im orthorhombischen System mit den möglichen Raumgruppen *Pna*2<sub>1</sub> (azentrisch) und *Pnam* (*Pnma* in Standardaufstellung). Von allen drei Verbindungen wurden mit einem Vierkreisdiffraktometer Intensitätsdatensätze aufgenommen. Die Daten der Strukturanalysen sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Danach sind **9a**, **9b** und **9c** als isotyp zu Bariumsulfat zu beschreiben. Die Atomparameter und *R*-Werte sind in Tab. 2a–c enthalten.

Während die Kationen-Positionen eindeutig bestimmt werden konnten, sind die Ergebnisse der Verfeinerung bezüglich des komplexen Anions mit zwei kürzeren (1 × Wyckhoff-Position 8d mit ca. 132 pm) und zwei längeren Bindungsabständen (2 × 4c mit ca. 137 pm) chemisch nicht

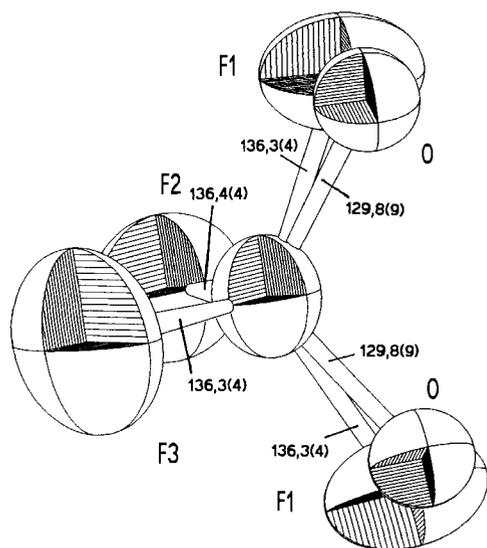


Abb. 1. Das komplexe Anion in der Raumtemperaturphase von **9c** bei Annahme von Splitatompositionen

plausibel. Erwartet wurde ein kürzerer C–O- und drei längere C–F-Abstände. Es gibt drei Erklärungsmöglichkeiten für dieses Resultat:

1. Die angenommene Symmetrie ist zu hoch, die zutreffende Raumgruppe ist die niedrigersymmetrische azentrische *Pna*2<sub>1</sub>.
2. Die unterschiedlichen Bindungsabstände werden durch Zwänge der Packung hervorgerufen.
3. Sauerstoff und Fluor sind über die 8d-Lage fehlgeordnet.

Gegen die erste Möglichkeit sprechen die bei Rechnungen in dieser Raumgruppe erhaltenen schlechten Standardabweichungen der Positionen des komplexen Anions sowie die schlechte Konvergenz der Verfeinerung. In derartigen Fällen bedarf die Abwesenheit eines Inversionszentrums eines unabhängigen Nachweises. Deshalb wurde versucht, den für azentrische Raumgruppen charakteristischen inversen piezoelektrischen Effekt nachzuweisen. Da dieser nicht auftritt, scheidet die azentrische Raumgruppe *Pna*2<sub>1</sub> aus.

Zur Bewertung des Einflusses von Packungseffekten auf die Geometrie des komplexen Anions im Bariumsulfat-Typ wurden von allen in der Datenbank für anorganische Kristallstrukturen ICSD<sup>21)</sup> aufgenommenen Strukturen im Baryt-Typ die 25 analysiert, deren Struktur aus Röntgen- oder Neutronenbeugungsexperimenten an Einkristallen mit Diffraktometern bestimmt worden war, die also entsprechend genau sind. Die Bindungsabstände in den komplexen Anionen weichen im Mittel um jeweils 1.2% oder 1.5 pm voneinander ab. Die kürzeren Abstände werden immer zu einer Ligandenposition auf einer der beiden speziellen Lagen (4c) gefunden. Dies ist ein Hinweis, daß der kurze Abstand bei **9a**, **9b** und **9c** zur 8d-Lage durch die Beteiligung des Sauerstoff-Atoms an dieser Position zustande kommt, diese also zu je 50% mit Sauerstoff und Fluor besetzt ist. Verfeinerungen bei allen drei Salzen mit zwei halbbesetzten 8d-Positionen konvergieren eindeutig auf einer näher am Kohlenstoff liegenden (Sauerstoff-) und einer entfernteren (Fluor-) Position. Weitere Rechnungen, bei denen eine Beteiligung von Sauerstoff auch an den 4c-Ligandenpositionen angenommen wurde, konvergierten nicht.

Damit ist belegt, daß Sauerstoff nur über die 8d-Lage fehlgeordnet ist. Abb. 1 zeigt **9c** bei Annahme dieser Fehlordnung. In Tab. 2a–c sind die endgültigen Atomparameter der Raumtemperaturphasen von **9a**, **9b** und **9c** unter Annahme von Splitatompositionen wiedergegeben.

Eine auf zwei Tetraederecken eingeschränkte Fehlordnung wird auch bei den beiden anderen bisher bekannten unsymmetrisch substituierten komplexen Anionen von im Bariumsulfat-Typ kristallisierenden Verbindungen gefunden. In RbCrO<sub>3</sub>F<sup>22)</sup> ist Fluor mit Sauerstoff, wie bei **9** über die 8d-Lage fehlgeordnet, während im Falle von KSO<sub>3</sub>F<sup>23)</sup> Fluor mit Sauerstoff über die beiden 4c-Positionen fehlordnet. Damit ist nach dem jetzigen Erkenntnisstand eine Austauschbarkeit je der beiden 4c-Positionen und der beiden 8d-Teilpositionen untereinander gegeben, während eine Fehlordnung zwischen den 4c-Lagen und der 8d-Position nicht beobachtet wird. Daraus kann geschlossen werden, daß die Rotationsbarriere des komplexen Anions im Kristall

um eine Achse, die in der Spiegelebene bei  $y = 1/4$  liegt und deren Richtung in dieser Ebene durch die Winkelhalbierende des  $X-Y-X$ -Winkels der drei 4c-Positionen (F-C-F bei 9) definiert ist, sehr klein ist. Daß dabei auch die beiden von der Fehlordnung nicht betroffenen gleichartigen Liganden ihre Plätze tauschen, ist in der Röntgenstrukturanalyse nicht erkennbar. Damit wird klar, daß die entsprechende Bewegung, wenn sie bei symmetrisch substituierten komplexen Anionen im Bariumsulfat-Typ auftritt, in Röntgenstrukturanalysen kaum erkannt werden kann. Sie könnte aber die Ursache für die häufiger beobachteten Schwierigkeiten bei der Verfeinerung von Verbindungen in diesem Strukturtyp sein, die sich in mäßigen Standardabweichungen der Ortsparameter und ungewöhnlichen Temperaturfaktoren äußern.

Dieses Fehlordnungsmodell gestattet eine chemisch plausible Interpretation der für 9a, 9b und 9c bei Raumtemperatur ermittelten Kristallstrukturen und liefert zusätzlich einen wichtigen Beitrag zum Verständnis des Baryt-Typs. Wegen der Fehlordnung können die Abmessungen von 9 allerdings nicht mit der für die eingangs erwähnte Diskussion nötigen Genauigkeit bestimmt werden.

Da sich eine dynamische Fehlordnung in der Regel „ausfrieren“ läßt, haben wir Differenzthermoanalytische- und Tieftemperatur-Guinier-Untersuchungen an den Verbindungen 9a, 9b und 9c im Temperaturbereich zwischen  $-150$  und  $+30^\circ\text{C}$  durchgeführt. Während die thermoanalytischen Untersuchungen keinen Hinweis auf eine Phasentransformation lieferten, traten bei den temperaturabhängigen Röntgenpulveruntersuchungen feinste Reflexaufspaltungen auf, die mit einem Übergang in ein monoklines Kristallsystem erklärbar sind. Die Transformationstemperaturen betragen bei 9a  $-45$ , bei 9b  $-72$  und bei 9c  $-93^\circ\text{C}$ . Der von  $90^\circ$  abweichende Winkel zwischen  $a$  und  $b$  hebt – bei gleicher Achswahl wie bei der Raumtemperaturphase – die Spiegelebene in  $y = 1/4$  auf und löst damit die achtzählige fehlgeordnete Lage in zwei vierzählige auf. Wegen der sehr geringen monoklinen Verzerrung ist zu erwarten, daß die Tieftemperaturphasen in monoklinen Untergruppen der Raumgruppe  $Pnma$  der Raumtemperaturphase kristallisieren. Da die Spiegelebene senkrecht zur  $b$ -Achse wegfällt, bleibt als einzig sinnvolle Untergruppe  $P112_1/a$  ( $P2_1/c$  in Standardaufstellung). Nach einer Reihe vergeblicher Versuche gelang es schließlich, einen Einkristall

Tab. 1. Kristallographische Daten der Trifluororthocarbonate 9a–c

	KCOF <sub>3</sub> 9a	RbCOF <sub>3</sub> 9b	CsCOF <sub>3</sub> 9c	
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	Orthorhombisch	Monoklin
Raumgruppe	$Pnma$	$Pnma$	$Pnma$	$P2_1/c$
Temperatur	Raumtemp.	Raumtemp.	Raumtemp.	$-100^\circ\text{C}$
Gitterkonstanten $a$	857.5(2) pm	895.5(2) pm	946.7(2) pm	596.1(1) pm
$b$	553.7(1) pm	578.1(1) pm	599.5(1) pm	768.7(1) pm
$c$	714.1(1) pm	738.1(1) pm	770.2(1) pm	939.9(2) pm
$\beta$				$90.03(1)^\circ$
Molmasse	119,1g/mol	172,4 g/mol	218,9	218,9
Volumen der Elementarzelle	$339 \times 10^6 \text{ pm}^3$	$382 \times 10^6 \text{ pm}^3$	$437 \times 10^6 \text{ pm}^3$	$431 \times 10^6 \text{ pm}^3$
Formeleinheiten pro EZ	4	4	4	4
$d_{\text{ber}}$	2.433	2.982	$3.296 \text{ g/cm}^{-3}$	$3.296 \text{ g/cm}^{-3}$
Kristallgröße	$0.1 \times 0.08 \times 0.15 \text{ mm}$	$0.12 \times 0.13 \times 0.21 \text{ mm}$	$0.15 \times 0.18 \times 0.3 \text{ mm}$	
Farbe	farblos	farblos	farblos	
Diffraktometer	CAD 4	AED 2	CAD 4	CAD 4
Strahlung, Monochromator	Mo $K_\alpha$ , Graphit	Mo $K_\alpha$ , Graphit	Mo $K_\alpha$ , Graphit	Mo $K_\alpha$ , Graphit
Korrekturen	Polarisation, Lorentz, Numerische Absorption			
Absorptionskoeffizient	$13.67 \text{ cm}^{-1}$	$126.90 \text{ cm}^{-1}$	$78.58 \text{ cm}^{-1}$	$78.58 \text{ cm}^{-1}$
Meßbereich $\vartheta$	$2-30^\circ$	$2-32.5^\circ$	$1-35^\circ$	$1-35^\circ$
$h_{\text{min}}, h_{\text{max}}$	-12, 12	-14, 14	-15, 15	-10, 10
$k_{\text{min}}, k_{\text{max}}$	-7, 7	-9, 9	-10, 10	-12, 12
$l_{\text{min}}, l_{\text{max}}$	-10, 10	-11, 11	-12, 12	-15, 15
Abtastung, Abtastbreite	$\omega 2\vartheta, 1.8^\circ$	$\omega 2\vartheta, 1.8^\circ$	$\omega 2\vartheta, 1.8^\circ$	$\omega 2\vartheta, 1.8^\circ$
max. Meßzeit pro Reflex	1.5 min	1.5 min	6 min	4 min
gemessene Reflexe	3580	4536	7331	7043
symmetrieunabhängig	293	432	892	1731
Strukturlösung	Schweratome über Direkte Methoden Rest durch Differenz-Fourier-Synthese			
Verfeinerung	Full matrix least square, anisotrope Temperaturfaktoren			
R-Werte und Parameteranzahl siehe Tabelle	2a	2b	2c	3

von **9c** ohne Zerfall in Zwillingsdomänen durch die Phasentransformation abzukühlen und bei  $-100^\circ\text{C}$  einen Datensatz aufzunehmen. Die Daten zur Strukturlösung sind in Tab. 1 wiedergegeben.

In der Tieftemperaturphase ist die Fehlordnung aufgehoben und die Struktur problemlos lösbar. Das komplexe

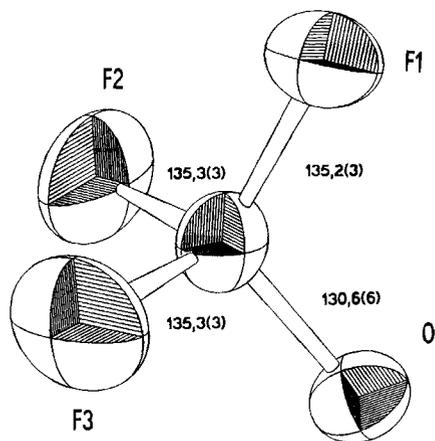


Abb. 2. Das komplexe Anion in der Tieftemperaturphase von **9c**

Anion **9c**, wie es in der Tieftemperaturphase gefunden wurde, ist in Abb. 2 dargestellt, die Atomkoordinaten sind in Tab. 3 angegeben. In Tab. 4 sind die Bindungswinkel und -abstände der komplexen Anionen **9a**, **9b** und **9c**, wie sie aus den verschiedenen Verfeinerungen erhalten wurden, gegenübergestellt. Der C–O-Abstand wird mit 130.6(6) pm und die drei C–F-Abstände werden mit 135.3(3)–135.4(3) pm gefunden (Tieftemperaturphase **9c**).

### Ergebnisse

Die Bindungsabstände von **9c** in der Tieftemperaturphase bestätigen im Rahmen der Standardabweichungen die bei den Fehlrechnungen gefundenen Werte auf einer wesentlich zuverlässigeren Basis. Die C–F-Abstände liegen im Bereich der für Tetrafluormethan bei Gasphasenmessungen gefundenen Werte. Der C–O-Abstand ist gegenüber einem Einfachbindungsabstand deutlich verkürzt und entspricht dem für Carbonate (129.5 pm, 33% Doppelbindungsanteil) gefundenen Abstand. Diese Bindungsverkürzung kann jedoch nicht auf einen Doppelbindungsanteil zurückgeführt werden, dies würde eine Überschreitung der Oktettregel voraussetzen, sondern muß als ein weiterer Hinweis

Tab. 2a. Orts- und Temperaturparameter der Raumtemperaturverfeinerungen von  $\text{KCOF}_3$  (**9a**)<sup>a)</sup>

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>c/z</i>	<i>K</i>	<i>U11</i>	<i>U22</i>	<i>U33</i>	<i>U23</i>	<i>U13</i>	<i>U12</i>
K	0.6732	0.25	0.8423	0.5	0.0357	0.0417	0.0360		-0.0032	
	0.0002	-	0.0002	-	0.0008	0.0008	0.0007		0.0008	
C	0.4260	0.75	0.6999	0.5	0.0274	0.0317	0.0317		-0.0011	
	0.0008	-	0.0008	-	0.0032	0.0033	0.0032		0.0027	
F1,O	0.4131	0.5493	0.7976	1	0.0571	0.0395	0.0531	0.0086	-0.0007	0.0018
	0.0004	0.0005	0.0004	-	0.0019	0.0016	0.0018	0.0013	0.0015	0.0015
F2	0.3167	0.75	0.5599	0.5	0.0563	0.0626	0.0366		-0.0178	
	0.0006	-	0.0006	-	0.0027	0.0027	0.0022		0.0021	
F3	0.5660	0.75	0.6061	0.5	0.0272	0.0584	0.0481		0.0246	
	0.0006	-	0.0007	-	0.0025	0.0031	0.0027		0.0021	
	R=0.054		R <sub>w</sub> =0.047		34 Parameter					
KCOF <sub>3</sub> Mit "Splitatomlagen"										
K	0.6733	0.25	0.8421	0.5	0.0366	0.0421	0.0361		-0.0026	
	0.0001	-	0.0001	-	0.0006	0.0006	0.0005		0.0005	
C1	0.4266	0.75	0.6997	0.5	0.0265	0.0410	0.0332		-0.0013	
	0.0006	-	0.0006	-	0.0023	0.0025	0.0024		0.0013	
O	0.4085	0.5549	0.7990	0.5	0.0450	0.0244	0.0360	0.0059	-0.0001	0.0044
	0.0029	0.0033	0.0032	-	0.0039	0.0036	0.0037	0.0034	0.0034	0.0034
F1	0.4176	0.5420	0.7950	0.5	0.0490	0.0339	0.0497	0.0102	-0.0015	-0.0005
	0.0025	0.0029	0.0029	-	0.0028	0.0035	0.0035	0.0033	0.0033	0.0033
F2	0.3164	0.75	0.5596	0.5	0.0533	0.0607	0.0385		-0.00172	
	0.0004	-	0.0004	-	0.0018	0.0019	0.0015		0.0015	
F3	0.5663	0.75	0.6065	0.5	0.0399	0.0751	0.0674		0.0258	
	0.0003	-	0.0004	-	0.0018	0.0021	0.0020		0.0015	
	R=0.054		R <sub>w</sub> =0.035		43 Parameter					

<sup>a)</sup> Metrik der Tieftemperaturphase ( $-150^\circ\text{C}$ , 27 Guinier-Reflexe):  $a = 5.511(1)$ ,  $b = 7.344(1)$ ,  $c = 8.525(2)$  pm;  $\beta = 90.08(2)$ .

auf eine Bindungsverkürzung durch polare Wechselwirkungen gedeutet werden, wie wir sie schon früher für **2** postuliert haben<sup>8)</sup>. Aufgrund der geringeren negativen Ladung des komplexen Anions **9** werden die Bindungsabstände zu den Liganden zwar etwas kürzer gefunden, können aber durchaus als eine Bestätigung der bei **2** gefundenen Tendenzen gewertet werden.

Es ergaben sich Hinweise auf eine bislang nicht erkannte Fehlordnung des komplexen Anions im Bariumsulfat-Typ. Da Röntgenmethoden zur Untersuchung solcher Fragestellungen — insbesondere im Fall von vier gleichen Liganden im komplexen Anion — weniger geeignet sind, planen wir, diese Fehlordnung mit Festkörper-NMR- und schwingungsspektroskopischen Techniken weiter zu untersuchen.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit.

### Experimenteller Teil

Die Handhabung der Feststoffe und Lösungsmittel erfolgte in bei  $10^{-3}$  mbar ausgeheizten Apparaturen unter gereinigtem Argon (Argon 4.6, über  $P_4O_{10}$  und Titan-Schwamm bei 700 bis 900°C gerei-

nigt). Darstellung und Umsetzung von  $COF_2$  erfolgten in einer modifizierten Stockschen Vakuumanlage mit PTFE-Schraubventilen (Young London) und einem Diffusionspumpstand, da die Glasteile, die mit  $COF_2$  in Berührung kommen, bei  $<10^{-5}$  mbar ausgeheizt werden müssen.

*Ausgangssubstanzen.* — 1. *Acetonitril:* 2.0 l Acetonitril (p.a.; Riedel-de Haën, Seelze) werden in einem vierstufigen von Walter und Ramley angegebenen Verfahren<sup>20)</sup> gereinigt. Die Ausbeute an Lösungsmittel, das nach GC und IR frei von Verunreinigungen ist, beträgt 0.8 l.

2. *Fluoride:* NaF (p.a.; Riedel-de Haën, Seelze) wird feinst zerrieben und bei  $300^\circ C/10^{-3}$  mbar 16 h getrocknet. KF, RbF (Riedel-de Haën, Seelze) und CsF (Optipur; Merck, Darmstadt) werden 6 h bei  $300^\circ C$  im Vakuum getrocknet, unter Argon nochmals feinst zerrieben und dann 24 h bei  $300^\circ C/10^{-3}$  mbar getrocknet. Infrarotspektren aller Fluoride beweisen die Abwesenheit von  $HCO_3^-$ ,  $HF_2^-$ , HF und  $H_2O$ .

3. *Carbonylfluorid:* 3.46 g (35 mmol) Phosgen (99proz.; Linde) werden durch fraktionierende Kondensation von  $Cl_2$ , HCl und  $CO_2$  befreit und dann mit 14.7 g (350 mmol) NaF das in 60 ml absolutem Acetonitril suspendiert wird, 24 h bei  $22^\circ C$  umgesetzt. Wichtig ist, daß NaF durch intensives Rühren über die gesamte Reaktionszeit

Tab. 2b. Orts- und Temperaturparameter der Raumtemperaturverfeinerungen von  $RbCOF_3$  (**9b**)<sup>a)</sup>

Atom	x/a	y/b	c/z	K	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Rb	0.6756 0.0001	0.25 -	0.8406 0.0002	0.5 -	0.0457 0.0005	0.0457 0.0006	0.0346 0.0004		-0.0008 0.0007	
C	0.5706 0.0012	0.25 -	0.3009 0.0013	0.5 -	0.0468 0.0065	0.0316 0.0063	0.0431 0.0068		0.0031 0.0058	
O, F1	0.5843 0.0005	0.4454 0.0005	0.2050 0.0009	1.0 -	0.0654 0.0032	0.0540 0.0033	0.0597 0.0029	0.0079 0.0023	-0.0042 0.0028	0.0055 0.0026
F2	0.4357 0.0007	0.25 -	0.3886 0.0010	0.5 -	0.0555 0.0051	0.0787 0.0051	0.0881 0.0037		0.0369 0.0046	
F3	0.6785 0.0010	0.25 -	0.4343 0.0008	0.5 -	0.0645 0.0042	0.0506 0.0057	0.0251 0.0049		-0.0238 0.0046	
R=0.051					R <sub>w</sub> =0.038					
RbCOF <sub>3</sub> Mit "Splitatomlagen"					34 Parameter					
Rb	0.6756 0.0001	0.25 -	0.8408 0.0001	0.5 -	0.0411 0.0004	0.0454 0.0005	0.0343 0.0004		-0.0007 0.0005	
C	0.5703 0.0009	0.25 -	0.2996 0.0010	0.5 -	0.0383 0.0044	0.0443 0.0051	0.0366 0.0051		-0.0026 0.0041	
O	0.5940 0.0032	0.4308 0.0051	0.2013 0.0042	0.5 -	0.0394 0.0093	0.0207 0.0064	0.0312 0.0063	-0.0008 0.0042	-0.0018 0.0061	0.0157 0.0065
F1	0.5738 0.0041	0.4623 0.0069	0.2097 0.0060	0.5 -	0.0527 0.0141	0.0489 0.0125	0.0581 0.0106	0.0109 0.0083	0.0056 0.0080	0.0109 0.0078
F2	0.4363 0.0005	0.25 -	0.3895 0.0008	0.5 -	0.0529 0.0033	0.0805 0.0044	0.0869 0.0038		0.0352 0.0029	
F3	0.6778 0.0007	0.25 -	0.4337 0.0006	0.5 -	0.0869 0.0035	0.0737 0.0036	0.0444 0.0027		-0.0255 0.0032	
R=0.048					R <sub>w</sub> =0.030					
RbCOF <sub>3</sub> Mit "Splitatomlagen"					43 Parameter					

<sup>a)</sup> Metrik der Tieftemperaturphase ( $-150^\circ C$ , 24 Guinier-Reflexe):  $a = 5.700(1)$ ,  $b = 7.343(1)$ ,  $c = 8.923(2)$  pm;  $\beta = 90.07(2)^\circ$ .

im Lösungsmittel gut suspendiert bleibt. Das überstehende Gas wird auskondensiert und wieder einer fraktionierenden Kondensation unterworfen (Abtrennen der Verunreinigungen von  $\text{COCl}_2$ ,  $\text{COClF}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$  und  $\text{HF}$ ). Die verbleibenden 1.84 g (27 mmol) Gas sind nach Aussage eines Gasphaseninfrarotspektrums (5 mbar Gas-

druck, 20-cm-Küvette mit KBr-Fenstern) mit weniger als 2 Vol.-%  $\text{CO}_2$  verunreinigtes  $\text{COF}_2$ .

**Vorsicht:** Unter diesen Bedingungen sollten nur im Umgang mit toxischen Gasen erfahrene Personen unter Wahrungen der ent-

Tab. 2c. Orts- und Temperaturparameter der Raumtemperaturverfeinerungen von  $\text{CsCOF}_3$  (9c)

Atom	x/a	y/b	c/z	K	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cs	0.6803	0.25	0.8397	0.5	0.0428	0.0467	0.0410		-0.0002	
	0.0000	-	0.0000	-	0.0002	0.0002	0.0002		0.0001	
C	0.0652	0.25	0.2003	0.5	0.0366	0.0538	0.0441		-0.0036	
	0.0005	-	0.0007	-	0.0021	0.0029	0.0020		0.0016	
O, F	0.0793	0.0644	0.2900	1.0	0.0655	0.0526	0.0708	0.0122	0.0026	-0.0035
	0.0003	0.0005	0.0004	-	0.0016	0.0016	0.0015	0.0012	0.0013	0.0012
F 2	-0.0626	0.25	0.1221	0.5	0.0790	0.1206	0.1246		-0.0646	
	0.0006	-	0.0009	-	0.0035	0.0051	0.0043		0.0034	
F 3	0.1632	0.25	0.0714	0.5	0.0995	0.0655	0.0410		0.0308	
	0.0006	-	0.0006	-	0.0039	0.0031	0.0020		0.0020	
R=0.043                      R <sub>w</sub> 0.043					34 Parameter					
CsCOF <sub>3</sub> mit "Splitatomlagen"										
Cs	0.6803	0.25	0.8399	0.5	0.0432	0.0471	0.00413		-0.00015	
	0.0000	-	0.0000	-	0.0002	0.0002	0.0002		0.0001	
C	0.0662	0.25	0.2010	0.5	0.0384	0.0521	0.0442		-0.0032	
	0.0003	-	0.0007	-	0.0021	0.0027	0.0019		0.0016	
O	0.0802	0.0772	0.2964	0.5	0.0480	0.0348	0.0413	0.0030	-0.0058	-0.0048
	0.0020	0.0020	0.0019	-	0.0045	0.0032	0.0030	0.0028	0.0029	0.0030
F 1	0.0774	0.0479	0.2813	0.5	0.0755	0.0459	0.0850	0.0066	0.0130	-0.0029
	0.0020	0.0017	0.0024	-	0.0045	0.0037	0.0045	0.0034	0.0032	0.0032
F 2	-0.0635	0.25	0.1241	0.5	0.0788	0.0764	0.0677		-0.0284	
	0.0023	-	0.0021	-	0.0019	0.0054	0.0044		0.0033	
F 3	0.1641	0.25	0.0710	0.5	0.0773	0.0782	0.0498		0.0310	
	0.0005	-	0.0008	-	0.0033	0.0049	0.0044		0.0021	
R=0.041                      R <sub>w</sub> 0.041					43 Parameter					

Tab. 3. Atomparameter der Tieftemperaturphase von  $\text{CsCOF}_3$  (9c)

Atom	x/a	y/b	c/z	k	U11	U22	U33	U23	U12	U13
Cs	0.2499	0.8413	0.6794	1.0	0.0354	0.0288	0.0298	-0.0014	-0.0005	0.0000
	0.0000	0.0000	0.0000	-	0.0002	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
C	0.2531	0.1982	0.0663	1.0	0.0413	0.0339	0.0249	-0.0058	-0.0003	-0.0010
	0.0007	0.0004	0.0003	-	0.0024	0.0019	0.0018	0.0014	0.0017	0.0018
O	0.4356	0.2908	0.0799	1.0	0.0294	0.0392	0.0348	0.0027	0.0013	-0.0051
	0.0005	0.0004	0.0003	-	0.0017	0.0016	0.0015	0.0013	0.0012	0.0013
F 1	0.0618	0.29089	0.0805	1.0	0.0367	0.0509	0.0498	0.0049	-0.0020	0.0048
	0.0005	0.0004	0.0003	-	0.0017	0.0018	0.0017	0.0014	0.0013	0.0014
F 2	0.2491	0.0694	0.1644	1.0	0.0703	0.0624	0.0669	0.0346	0.0011	-0.0020
	0.0006	0.0005	0.0004	-	0.0018	0.0015	0.0017	0.0016	0.0020	0.0019
F 3	0.2486	0.1206	-0.0628	1.0	0.0703	0.0624	0.0670	-0.0392	-0.0020	-0.0006
	0.0007	0.0005	0.0004	-	0.0018	0.0015	0.0017	0.0016	0.0020	0.0020
R=0.039                      R <sub>w</sub> 0.036					55 Parameter					

Tab. 4. Vergleich der Bindungsabstände [pm] und -winkel [°] von **9**, wie sie aus den verschiedenen Verfeinerungen erhalten wurden

Verbindung	KCOF <sub>3</sub>		RbCOF <sub>3</sub>		CsCOF <sub>3</sub>		P2 <sub>1</sub> /c
	<b>9a</b>		<b>9b</b>		<b>9c</b>		
Raumgruppe	Pnma	Pnma	Pnma	Pnma	Pnma	Pnma	P2 <sub>1</sub> /c
Bemerkungen		Fehlord.		Fehlord.		Fehlord.	-100°C
Abstand C-O		130.1(21)		130.7(24)		129.7(9)	130.6(6)
C-F1	131.6 (4)	133.9(18)	133.1(6)	134.5(22)	131.6(4)	136.3(4)	135.2(3)
C-F2	137.1(8)	137.5(5)	137.2(11)	138.1(3)	135.9(6)	136.4(4)	135.3(3)
C-F3	137.0(8)	136.8(5)	138.1(10)	139.5(3)	135.9(7)	136.3(4)	135.3(3)
Bindungswinkel							
O-C-F1		4.5(1.9)		117.8(27)		5.6(8)	114.0(3)
O-C-F2	109.1(4)	108.3(11)	109.4(5)	105.7(16)	108.3(3)	110.6(8)	110.2(3)
O-C-F3	105.5(4)	111.7(11)	108.4(4)	108.0(3)	109.0(3)	110.1(8)	110.1(3)
F1-C-F2	109.1(4)	109.3(9)	109.4(5)	112.6(17)	108.6(3)	107.1(6)	107.6(3)
F1-C-F3	109.5(4)	107.3(9)	108.4(4)	107.7(6)	109.0(3)	105.5(9)	107.8(3)
F2-C-F3	103.9(5)	104.2(11)	106.2(6)	104.0(1)	106.6(6)	106.2(9)	106.8(4)

sprechenden Schutzmaßnahmen (sehr gut ziehender Abzug, eventuell Atemschutz) mit Carbonylhalogeniden arbeiten.

**Darstellung von 9a, 9b und 9c:** Auf 204 mg (4 mmol) KF, 627 mg (6 mmol) RbF oder 1823 mg (12 mmol) CsF werden erst je 50 ml Acetonitril und dann 1496 mg (22 mmol) COF<sub>2</sub> kondensiert. Die Reaktionsmischung wird eine Woche lang täglich, dann 2 Wochen lang jeden zweiten Tag und schließlich einmal pro Woche aufgeschüttelt. Nach 45 d wird das verbliebene COF<sub>2</sub> auskondensiert und durch Einleiten in konzentrierte wässrige Ammoniak-Lösung vernichtet. Zur Vervollständigung der Reaktion werden 2040 mg (30 mmol) frisches COF<sub>2</sub> einkondensiert und die Ansätze weitere 6 Wochen bei Raumtemperatur belassen. Überschüssiges COF<sub>2</sub> und Lösungsmittel werden bei -15°C auskondensiert, und der verbleibende Festkörper wird für weitere Untersuchungen unter Argon in Duran-Glasampullen eingeschmolzen. Der Umsatz, der durch Zersetzung von **9a**, **9b** und **9c** in einer Thermowaage (Netsch-Thermoanalyser STA 429, 20–200°C/10<sup>-4</sup> mbar, 5 K/min, Gewichtsverlust als COF<sub>2</sub> berechnet, verbliebene Substanz nach Röntgenpulveraufnahmen reines Fluorid) bestimmt wurde, ist unter diesen Bedingungen quantitativ.

**Röntgenstrukturanalysen von 9a, 9b und 9c<sup>24</sup>:** Einkristalle aller drei Substanzen wurden unter strengen Inertgasbedingungen (Argon) ausgesucht und in zu Spitzen ausgezogenen Lindemann-Glas-kapillaren von 0.3 mm Anfangsdurchmesser eingeschmolzen. Die Kristalle wurden fettfrei in den Spitzen der Kapillaren eingeklebt. Die Daten zur Röntgenstrukturanalyse sind in Tab. 1 angegeben.

CAS-Registry-Nummern

**9a:** 2700-80-3 / **9b:** 2700-81-4 / **9c:** 2700-82-5

- <sup>1)</sup> Herrn Professor Rolf Appel zum 70. Geburtstag gewidmet.
- <sup>2)</sup> E. Zintl, W. Morawietz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **236** (1938) 372.
- <sup>3)</sup> A. Klemenc, V. Gutmann, *Monatsh. Chem.* **93** (1950) 361.
- <sup>4)</sup> R. Kohlmüller, *Ann. Chim. (Paris)* **4** (1959) 1183.
- <sup>5)</sup> M. Jansen, *Angew. Chem.* **91** (1979) 762; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 698.
- <sup>6)</sup> M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **491** (1982) 175.
- <sup>7)</sup> M. Jansen, *Angew. Chem.* **88** (1976) 410; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15** (1976) 376.
- <sup>8)</sup> M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **435** (1977) 13.
- <sup>9)</sup> D. K. Johnson, J. R. Wasson, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **10** (1974) 891.
- <sup>10)</sup> D. W. Cruickshank, *J. Chem. Soc.* **1961**, 5486.
- <sup>11)</sup> W. Kutzelnigg, *Angew. Chem.* **96** (1984) 262; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 272.
- <sup>12)</sup> K. Range, M. Wildenauer, *Angew. Chem.* **100** (1988) 973; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 969.
- <sup>13)</sup> R. Diehl, G. Brandt, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **31** (1975) 1662.
- <sup>14)</sup> O. Schmitz-Dumont, I. Heckmann, *Z. Anorg. Chem.* **260** (1949) 49.
- <sup>15)</sup> J. Arlt, M. Jansen, *Z. Naturforsch., Teil B*, **45** (1990) 943.
- <sup>16)</sup> S. David, B. Ault, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 1238.
- <sup>17)</sup> D. Bradley, M. Redwood, C. Wills, *Proc. Chem. Soc. London* **1964**, 416.
- <sup>18)</sup> M. Redwood, C. Wills, *Can. J. Chem.* **43** (1965) 1893.
- <sup>19)</sup> K. O. Christe, E. Curtis, C. Schack, *Spectrochim. Acta, Part A*, **31** (1975) 1035.
- <sup>20)</sup> M. Walter, L. Ramley, *Anal. Chem.* **45** (1973) 165.
- <sup>21)</sup> G. Bergerhoff, R. Hundt, R. Sievers, I. D. Brown, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **23** (1983) 66.
- <sup>22)</sup> W. Granier, S. Vilminot, J. Vidal, L. Cot, *J. Fluorine Chem.* **19** (1981) 123.
- <sup>23)</sup> K. O'Sullivan, R. Thompson, J. Trotter, *J. Chem. Soc. A*, **1967**, 2024.
- <sup>24)</sup> Weitere Einzelheiten zu den Röntgenstrukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Informationen mbH, D-7514 Eggenstein-Lopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55052, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[302/90]