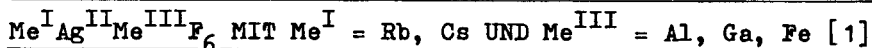


Received: June 26, 1980

ZUR STRUKTUR QUATERNÄRER FLUORIDE MIT ZWEIWERDIGEM SILBER :



Bernd G. MÜLLER

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Justus-Liebig-Universität Gießen, Fachbereich 14 - Chemie, Heinrich-Buff-Ring 58, D 6300 Gießen (Bundesrepublik Deutschland)

ZUSAMMENFASSUNG

Erstmals wurden Einkristalle der quaternären Fluoride mit zweiwertigem Silber $\text{Me}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{III}}\text{F}_6$ $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Rb, Cs}$ und $\text{Me}^{\text{III}} = \text{Al, Ga, Fe}$ dargestellt. Sie kristallisieren orthorhombisch (Pnma, R.G. 62, Z = 4) mit $a = 7.33_8$, $b = 7.56_4$, $c = 10.55_4$ Å (CsAgFeF_6 , blaugrün, 966 hkl, R = 0.069), $a = 7.38_0$, $b = 7.24_1$, $c = 10.35_2$ Å (CsAgAlF_6 , ultramarin, 808 hkl, R = 0.073) und $a = 7.19$, $b = 7.39$, $c = 10.32$ Å ($\text{RbAgFe}_x\text{Al}_{1-x}\text{F}_6$ [$x = 0.55$], blaugrün, 799 hkl, R = 0.070). Nach Guinier- de Wolff-Aufnahmen $\text{CuK}\alpha_1$) sind RbAgAlF_6 (dunkelblau) mit $a = 7.15_2$, $b = 7.18_2$, $c = 10.13_5$ Å, RbAgGaF_6 (blau) mit $a = 7.15_3$, $b = 7.41_9$, $c = 10.25_0$ Å, RbAgFeF_6 (blaugrün) mit $a = 7.17_5$, $b = 7.52_1$, $c = 10.36_5$ Å und CsAgGaF_6 (türkis) mit $a = 7.31_8$, $b = 7.46_9$, $c = 10.45_6$ Å isotyp. Die Struktur, der kubischen RbNiCrF_6 -Struktur verwandt, unterscheidet sich von dieser durch die geordnete Verteilung von Me^{II} und Me^{III} .

SUMMARY

For the first time single crystals of quaternary fluorides with divalent silver of the formula type $\text{Me}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{III}}\text{F}_6$ with $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Rb, Cs}$ and $\text{Me}^{\text{III}} = \text{Al, Ga, Fe}$ have been prepared. They

crystallize orthorhombic (space group Pnma, No. 62, $Z = 4$) with $a = 7.33_8$, $b = 7.56_4$, $c = 10.55_4$ Å (CsAgFeF₆, bluegreen, 966 unique reflexions, $R = 0.069$), $a = 7.380$, $b = 7.24_1$, $c = 10.35_2$ Å (CsAgAlF₆, ultramarine, 808 unique reflexions, $R = 0.073$) and $a = 7.19$, $b = 7.39$, $c = 10.32$ Å (RbAgFe_xAl_{1-x}F₆ [$x = 0.55$], bluegreen, 799 unique reflexions, $R = 0.070$). From Guinier-de Wolff photographs (CuK α_1) RbAgAlF₆ (darkblue) with $a = 7.15_2$, $b = 7.18_2$, $c = 10.13_6$ Å, RbAgGaF₆ (blue) with $a = 7.15_3$, $b = 7.41_9$, $c = 10.25_0$ Å, RbAgFeF₆ (bluegreen) with $a = 7.17_6$, $b = 7.52_1$, $c = 10.36_6$ Å and CsAgGaF₆ (turquoise) with $a = 7.31_8$, $b = 7.46_9$ and $c = 10.45_6$ Å are isotypic. The structure is related to the cubic RbNiCrF₆-type of structure. The most characteristic difference between both structures is the ordered distribution of Me(II) and Me(III) in the case of the orthorhombic structure.

EINLEITUNG

Es ist bemerkenswert, daß erst gegen Ende der sechziger bzw. zu Beginn der siebziger Jahre eine Reihe tieffarbiger, para- bzw. antiferromagnetischer, ternärer bzw. quaternärer Fluoride des zweiwertigen Silbers dargestellt und näher charakterisiert worden sind [2 - 4]. Dies ist um so erstaunlicher, als die binäre Verbindung AgF₂ bereits seit langem bekannt ist. Bislang ist man nur in Einzelfällen und zwar ausschließlich aufgrund von Pulverdaten sowie Isotypiebetrachtungen über die betreffenden Strukturen unterrichtet [3, 5, 6]. Vornehmlich aus zwei Gründen schien daher die Züchtung von Einkristallen entsprechender Ag(II)-Verbindungen wünschenswert: zum einen wegen der beträchtlichen präparativen Schwierigkeiten, die beim längeren Tempern der in Abwesenheit von elementarem Fluor thermisch außerordentlich labilen Ag(II)-Verbindungen zu überwinden waren, zum anderen aber aus rein struktursystematischen Gründen, da hier, verglichen etwa mit entsprechenden Cu(II)-, Pd(II)- oder auch Cd(II)-Fluoriden, bei sonst gleicher Zusammensetzung im allgemeinen ein eigener Strukturtyp auftritt.

ERGEBNISSE

I. Darstellung der Pulverproben und Einkristalle

Bezüglich der Ausgangssubstanzen, der Darstellung und Eigenschaften der Pulver sowie der Analysen vgl. [3]. Wegen der enormen Aggressivität elementaren Fluors, der Alkalimetallfluoride oder auch von AgF_2 gegenüber den meisten Materialien bei Temperaturen von $T > 500^\circ\text{C}$ über längere Zeiträume hinweg ergaben sich vor allem hinsichtlich der Wahl geeigneter Tiegel- bzw. Schiffchen- oder auch (Reaktions-) Rohrmaterialien erhebliche Probleme. Das folgende Schema gibt einen Überblick über die Darstellung der Einkristalle sowie der in diesem Zusammenhang beobachteten Nebenreaktionen, die einerseits zu unerwünschten Produkten (z.B. $\text{Me}^{\text{I}}\text{Me}^{\text{III}}\text{F}_4$), andererseits aber auch durch den Einbau von Fremdionen (aus dem Probenträgermaterial) zu Verunreinigungen (\rightarrow Mischkristalle, z.B. $\text{RbAgFe}_x\text{Al}_{1-x}\text{F}_6$) führen können. Daran anschließend ist die Reaktionsapparatur schematisch wiedergegeben. Im Verlauf der Untersuchungen erwiesen sich nun - je nach Verbindung - vor allem CaF_2 -Schiffchen (angefertigt aus CaF_2 -Einkristallen, Fa.

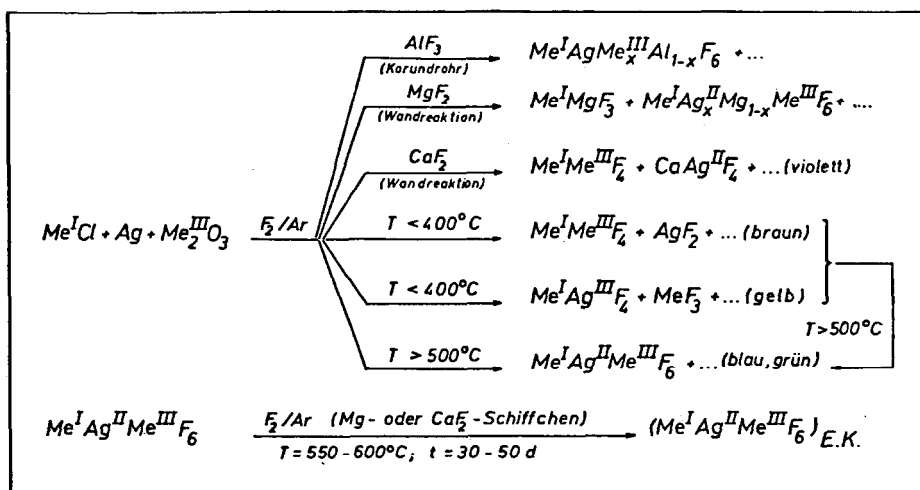


Abb. 1. Darstellung von E.K. $\text{Me}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{III}}\text{F}_6$ mit $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Rb}, \text{Cs}$ and $\text{Me}^{\text{III}} = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Ga}$ und mögliche Nebenreaktionen.

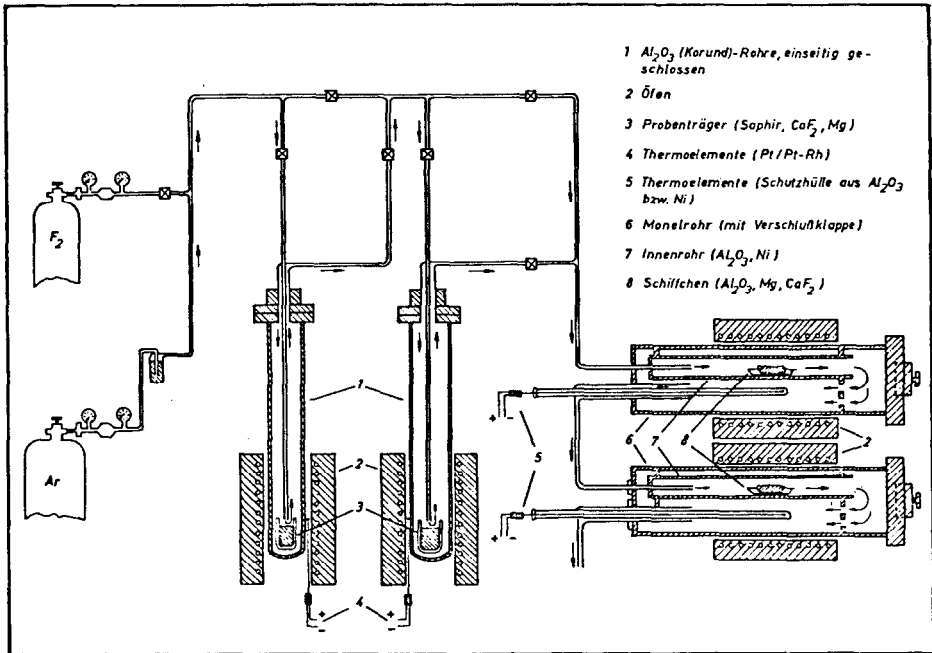


Abb. 2. Reaktionsappatur.

K. Korth, Kiel; Nachteil: extreme Empfindlichkeit gegenüber raschem Temperaturwechsel), F_2 -passivierte Magnesiumschiffschen (Nachteil: maximal erreichbare Temperatur: $T_{max.} \approx 600^\circ C$) oder Saphirtiegel (angefertigt aus Saphireinkristallen, Badische Industrie-Edelstein-Gesellschaft mbH, Elzach, Nachteil: bei Temperaturen $T > 600^\circ C$ merkliche Sublimation von AlF_3 , verbunden mit dem Einbau von Al^{3+} in die betreffenden Proben) als besonders geeignet.

II. Eigenschaften der Einkristalle

Waren schon mikrokristalline Proben, vor allem die der Cesiumverbindungen, für $Ag(II)$ -Fluoride auffallend luft- bzw. hydrolysebeständig, so erwiesen sich die Einkristalle z.B. von $CsAgAlF_6$ oder $CsAgFeF_6$ als so wenig feuchtigkeitsempfindlich, daß sie ohne besondere Vorsichtsmaßnahmen an der Luft unter (über Natrium getrocknetem) Petroleum gehandhabt bzw. isoliert und in Markröhrchen abgefüllt werden konnten.

III. Gitterkonstanten, Dichten

In der folgenden Tabelle sind neben den an Einkristallen untersuchten Verbindungen auch die anderen, bislang an Pulverproben röntgenographisch charakterisierten und damit isotypen Ag(II)-Verbindungen dieses Formeltyps aufgeführt. Die Bestimmung der Gitterkonstanten erfolgte mittels Guinier-de Wolff Aufnahmen [7].

TABELLE 1

$Me^I Ag^II Me^III F_6$ ($Me^I = Rb, Cs$; $Me^III = Al, Ga, Fe$): Gitterkonstanten, Dichten

Verbindung	a [Å]	b [Å]	c [Å]	ρ_{ex} [g/cm ³]	ρ_{calc} [g/cm ³]	Z _{cok.}	V_E [Å ³]
CsAgAlF ₆	7.38 ₀	7.24 ₁	10.35 ₂	4.58	4.59	3.99	553.1
CsAgGaF ₆	7.31 ₉	7.46 ₆	10.45 ₄	4.85	4.93	3.93	571.5
CsAgFeF ₆	7.33 ₄	7.56 ₁	10.55 ₁	4.73	4.65	4.06	585.7
RbAgAlF ₆	7.15 ₂	7.18 ₃	10.13 ₃	4.17	4.26	4.17	520.6
RbAgGaF ₆	7.15 ₃	7.41 ₉	10.25 ₀	4.69	4.60	4.07	543.9
RbAgFeF ₆	7.17 ₃	7.52 ₁	10.36 ₃	4.37	4.30	4.05	559.3

Auf eine Wiedergabe der hkl-, d-, I₀- und I_C-Werte sowie später auch F₀/F_C-Tabellen wird aus Platzgründen verzichtet.

IV. Strukturaufklärung

Tab. 2 faßt die Meßdaten bzw. die Ergebnisse röntgenographischer Einkristalluntersuchungen dreier repräsentativer Vertreter dieser Verbindungsklasse zusammen. Die Strukturaufklärung erfolgte mittels Interpretation dreidimensionaler Pattersonsynthesen nach der Schwer-Atom-Methode; eine Absorptionskorrektur wurde nicht durchgeführt. Die anschließenden Tabellen geben Ortsparameter und anisotrope Temperaturfaktoren (Tab. 3), die interatomaren Abstände (Tab. 4) sowie die Winkel innerhalb bzw. zwischen einzelnen Koordinationspolyedern wieder (Tab. 5).

TABELLE 2

$Me^I Ag^II Me^III F_6$ ($Me^I = Rb, Cs$; $Me^III = Al, Fe$): Messdaten und -ergebnisse

<u>Messgrösse</u>	<u>$RbAgFe_x Al_{1-x} F_6$ [$x=0.55$]</u>	<u>$CsAgAlF_6$</u>	<u>$CsAgFeF_6$</u>
Gerät	Philips PW 1100	Philips PW 1100	Philips PW 1100
Strahlung	Mo K α	Mo K α	Mo K α
Monochromator	Graphit	Graphit	Graphit
θ -Bereich	$4^\circ < \theta < 32^\circ$	$4^\circ < \theta < 32^\circ$	$4^\circ < \theta < 34^\circ$
Scan	ω	ω	ω
Scanbreite	1.1°	1.2°	1.1°
Scangeschwind.	$0.05^\circ/\text{sec}$	$0.06^\circ/\text{sec}$	$0.06^\circ/\text{sec}$
μ	146.4	96.4	111.0
Zahlsymm. unabh.	968	1000	1296
häng. Reflexe (N)	799	808	966
$N[F_0 \geq 2\sigma(F_0)]$			
<u>Gitterkonstanten</u>	<u>[Vierkreisdaten; Guinier-de Wolff (CuKα_1)]</u>		
a [Å]	7.19; 7.175 *	7.38; 7.380	7.35; 7.338
b [Å]	7.39; 7.521 *	7.24; 7.241	7.61; 7.564
c [Å]	10.32; 10.365 *	10.34; 10.352	10.63; 10.554
* für $RbAgFeF_6$			
<u>Die Auslöschungen</u>	Ok1: $k+l=2n$; hk0: $h=2n$; h00: ($h=2n$) 0k0: ($k=2n$) 00l: ($l=2n$) ergaben die Raumgruppe:		
<u>R.G. 62 (Pnma; D_{2h}^{16})</u>			
Me^III (4a)	0,0,0; 0,1/2,0; 1/2,0,1/2; 1/2,1/2,1/2;		
Me^I (4c)	x, 1/4, z; \bar{x} , 3/4, \bar{z} ; 1/2-x, 3/4, 1/2+z; 1/2+x, 1/4, 1/2-z;		
Ag^II (4c)			
F(I) (4c)			
F(II) (4c)			
$F(III)$ (8d)	x, y, z; 1/2+x, 1/2-y, 1/2-z; \bar{x} , 1/2+y, \bar{z} ; 1/2-x, \bar{y} , 1/2+z; \bar{x} , \bar{y} , \bar{z} ; 1/2-x, 1/2+y, 1/2+z; x, 1/2-y, z; 1/2+x, y, 1/2-z;		
F(IV) (8d)			

Die ebenfalls mögliche R.G. 33 ($Pna2_1/C_{2v}^9$) konnte durch Strukturrechnungen ausgeschlossen werden.

TABELLE 3

CsAgAlF₆ : Atomparameter, Temperaturfaktoren

$R = 0.073$; N (Zahl symm.unabhängiger Reflexe) = 808 [nur solche mit $F_0 \geq 2\sigma(F_0)$]

$R_w = 0.059$ ($w = K/\sigma^2(F_0)$; $K = 1.4391$)

(Für alle Reflexe ($N=1000$) beträgt $R = 0.092$ bzw. $R_w = 0.064$ [$K = 0.5212$])

Atom	Pktlage	x	y	z	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Cs	(4c)	0.4787(2)	0.25	0.1327(1)	211(6)	245(6)	250(6)	0.0	-19(5)	0.0
Ag	(4c)	0.2835(2)	0.25	0.7549(2)	170(5)	168(6)	220(7)	0.0	-2(5)	0.0
Al	(4a)	0.0	0.0	0.0	141(24)	116(20)	133(20)	10(18)	-1(18)	-26(18)
F(1)	(4c)	0.0356(14)	0.25	0.6590(9)	173(39)	326(44)	145(40)	0.0	-3(32)	0.0
F(2)	(4c)	0.4621(14)	0.25	0.4928(13)	210(41)	89(36)	518(50)	0.0	-76(44)	0.0
F(3)	(8d)	0.1307(9)	0.0104(10)	0.1439(7)	289(33)	213(33)	193(30)	-14(30)	-95(28)	33(30)
F(4)	(8d)	0.1981(10)	0.0332(10)	0.9044(7)	250(33)	215(34)	257(33)	19(30)	91(29)	40(30)

CsAgFeF₆ : Atomparameter, Temperaturfaktoren

$R = 0.069$; N (Zahl symm.unabhängiger Reflexe) = 966 [nur solche mit $F_0 \geq 2\sigma(F_0)$]

$R_w = 0.050$ ($w = K/\sigma^2(F_0)$; $K = 1.1885$);

(Für alle Reflexe ($N=1246$) beträgt $R = 0.092$ bzw. $R_w = 0.057$ [$K = 0.4271$])

Atom	Pktlage	x	y	z	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Cs	(4c)	0.4834(1)	0.25	0.1259(1)	258(5)	318(5)	275(5)	0.0	-43(4)	0.0
Ag	(4c)	0.2972(1)	0.25	0.7570(1)	117(4)	159(4)	151(4)	0.0	-1(4)	0.0
Fe	(4a)	0.0	0.0	0.0	140(8)	149(8)	150(8)	34(7)	17(7)	-4(7)
F(1)	(4c)	0.0517(10)	0.25	0.6632(8)	155(29)	406(35)	297(34)	0.0	32(29)	0.0
F(2)	(4c)	0.4390(11)	0.25	0.4864(9)	325(34)	186(31)	426(37)	0.0	-28(33)	0.0
F(3)	(8d)	0.1302(8)	0.0076(8)	0.1571(5)	394(29)	407(30)	207(24)	-34(25)	-125(23)	6(27)
F(4)	(8d)	0.2206(7)	0.0520(8)	0.9137(6)	223(25)	252(26)	471(30)	-2(25)	130(24)	-36(23)

RbAgFe_xAl_{1-x}F₆ (x=0.55) : Atomparameter, Temperaturfaktoren

$R = 0.070$; N (Zahl symm.unabhängiger Reflexe) = 799 [nur solche mit $F_0 \geq 2\sigma(F_0)$]

$R_w = 0.049$; ($w = K/\sigma^2(F_0)$; $K = 1.3532$)

(Für alle Reflexe ($N=988$) beträgt $R = 0.091$ bzw. $R_w = 0.054$ [$K = 0.4805$])

Atom	Pktlage	x	y	z	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Rb	(4c)	0.4774(2)	0.25	0.1239(1)	305(8)	369(8)	257(7)	0.0	-52(6)	0.0
Ag	(4c)	0.3061(1)	0.25	0.7582(1)	106(4)	182(4)	129(4)	0.0	-4(4)	0.0
Fe/Al	(4a)	0.0	0.0	0.0	117(10)	201(11)	138(10)	42(10)	6(9)	-3(9)
F(1)	(4c)	0.0630(9)	0.25	0.6554(7)	71(27)	489(35)	265(31)	0.0	9(27)	0.0
F(2)	(4c)	0.4379(10)	0.25	0.5029(8)	259(31)	210(30)	337(32)	0.0	10(31)	0.0
F(3)	(8d)	0.1143(7)	0.0216(7)	0.1622(5)	357(26)	367(28)	189(22)	-50(23)	-75(21)	55(25)
F(4)	(8d)	0.2274(7)	0.0464(8)	0.9197(5)	253(25)	283(27)	407(27)	26(24)	129(22)	-27(23)

Der enantiopre Temperaturfaktor f_{hkl} ($\text{\AA}^2 \cdot 10^4$) (Standardabweichungen in Klammern) lautet:
 $f_{\text{hkl}} = \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2\sigma^2 + U_{22}k^2\sigma^2 + U_{33}l^2\sigma^2 + 2U_{23}hkl\sigma^2 + 2U_{13}hlc\sigma^2 + 2U_{12}hkc\sigma^2)]$

TABELLE 4

$Me^I Ag^II Me^III F_6$ ($Me^I = Rb, Cs$; $Me^III = Al, Fe$): Abstände [\AA]

CsAgAlF₆

Atom	Me ^I	Ag ^{II}	Me ^{III}	F(1)	F(2)	F(3)	F(4)	C.N.
Cs	4.41 ₇	4.16 ₇	4.20 ₀	3.04 ₈	3.72 ₉	4x3.10 ₂	2x3.16 ₉ 2x3.51 ₇	9 (7+2)
Ag		3.69 ₁	3.57 ₆	2.06 ₃ 2.08 ₁	3.01 ₆	2x2.29 ₇	2x2.29 ₃	6
Al			3.62 ₀	3.97 ₅	2x1.83 ₃	2x1.77 ₆	2x1.78 ₂	6
F(1)	3.04 ₈	2.06 ₃ 2.08 ₁		4.14 ₃	3.58 ₇	3.03 ₇	3.01 ₆	3
F(2)			2x1.83 ₃		3.66 ₆	2.54 ₄	2.53 ₈	2
F(3)	2x3.10 ₂	2.29 ₇	1.77 ₆			3.47 ₀	2.49 ₈	4
F(4)	3.16 ₉ 3.51 ₇	2.29 ₃	1.78 ₂				3.14 ₀	4

RbAgFe_xAl_{1-x}F₆ ($x=0.55$)

Rb	4.43 ₈	3.97 ₁	4.10 ₂	2.94 ₈	3.56 ₀	2x2.94 ₉ 2x3.13 ₄	2x3.08 ₃ 2x3.15 ₃	9
Ag		3.59 ₈	3.53 ₀	2.04 ₅ 2.05 ₁	2.80 ₁	2x2.31 ₁	2x2.31 ₆	6
Me ^{III}			3.69 ₆	3.98 ₇	2x1.90 ₁	2x1.87 ₂	2x1.86 ₅	6
F(1)	2.94 ₈	2.04 ₅ 2.05 ₁		4.09 ₁	3.12 ₁	3.03 ₃	2.94 ₇	3
F(2)			2x1.90 ₁		3.80 ₃	2.62 ₂	2.63 ₆	2
F(3)	2.94 ₉ 3.13 ₄	2.31 ₁	1.87 ₂			3.37 ₇	2.63 ₈	4
F(4)	3.00 ₃ 3.15 ₃	2.31 ₆	1.86 ₅				3.01 ₀	4

CsAgFeF₆

Cs	4.50 ₈	4.12 ₅	4.23 ₄	3.09 ₁	3.54 ₇	2x3.12 ₅ 2x3.19 ₇	2x3.17 ₉ 2x3.31 ₄	9
Ag		3.67 ₂	3.62 ₅	2.04 ₉ 2.05 ₅	3.03 ₉	2x2.27 ₇	2x2.30 ₀	6
Fe			3.78 ₂	4.04 ₃	2x1.94 ₉	2x1.91 ₄	2x1.89 ₉	6
F(1)	3.09 ₁	2.04 ₉ 2.05 ₅		4.10 ₁	3.39 ₉	3.02 ₇	2.96 ₇	3
F(2)			2x1.94 ₉		3.89 ₇	2.70 ₀	2.67 ₉	2
F(3)	3.12 ₅ 3.19 ₇	2.27 ₇	1.91 ₄			3.67 ₀	2.67 ₅	4
F(4)	3.17 ₉ 3.31 ₄	2.30 ₀	1.89 ₉				2.99 ₇	4

Die Angabe C.N. = 9 für die Alkalimetalle ist (wegen kontinuierlich steigender Me^I-F-Abstände) willkürlich.

TABELLE 5

$Me^I Ag^II Me^III F_6$: Winkel F-Me-F, Me-F-Me (Me = Ag, Al, Fe)

CsAgAlF₆

Zentralteilchen: Ag

Ag	F(1)	F(4)	F(4)	F(3)	F(3)
F(1)	177.11	87.50	87.50	88.13	88.13
F(1)		94.60	94.60	90.22	90.22
F(4)			86.43	167.28	81.45
F(4)				81.45	167.28
F(3)					110.35

Zentralteilchen: Al

Al	F(3)	F(4)	F(4)	F(2)	F(2)
F(3)	180.00	90.82	89.18	89.60	90.40
F(3)		89.18	90.82	90.40	89.60
F(4)			180.00	89.17	90.83
F(4)				90.83	89.17
F(2)					180.00

Zentralteilchen: F(1)

Ag - F(1) - Ag	125.93
----------------	--------

Zentralteilchen: F(2)

Al - F(2) - Al	161.83
----------------	--------

CsAgFeF₆

Zentralteilchen: Ag

Ag	F(1)	F(3)	F(3)	F(4)	F(4)
F(1)	175.49	88.66	88.66	85.85	85.85
F(1)		89.00	89.00	97.56	97.56
F(3)			117.51	161.19	80.37
F(3)				80.37	161.19
F(4)					81.30

Zentralteilchen: Fe

Fe	F(4)	F(3)	F(3)	F(2)	F(2)
F(4)	180.00	89.11	90.89	88.25	91.75
F(4)		90.89	89.11	91.75	88.25
F(3)			180.00	88.71	91.29
F(3)				91.29	88.71
F(2)					180.00

Zentralteilchen: F(1)

Ag - F(1) - Ag	126.95
----------------	--------

Zentralteilchen: F(2)

Fe - F(2) - Fe	152.08
----------------	--------

RbAgFe_xAl_{1-x}F₆

Zentralteilchen: Ag

Ag	F(1)	F(3)	F(3)	F(4)	F(4)
F(1)	174.51	89.37	89.37	99.49	99.49
F(1)		87.91	87.91	84.66	84.66
F(3)			120.63	78.73	159.02
F(3)				159.02	78.73
F(4)					81.03

Zentralteilchen: Fe

Fe	F(4)	F(3)	F(3)	F(2)	F(2)
F(4)	180.00	89.83	90.17	88.85	91.15
F(4)		90.17	89.83	91.15	88.85
F(3)			180.00	88.04	91.96
F(3)				91.96	88.04
F(2)					180.00

Zentralteilchen: F(1)

Ag - F(1) - Ag	122.96
----------------	--------

Zentralteilchen: F(2)

Fe - F(2) - Fe	152.78
----------------	--------

V. Strukturbeschreibung

Wie aus Abb. 2 hervorgeht, läßt sich die orthorhombische Zelle von ihrer Metrik her zunächst entsprechend:

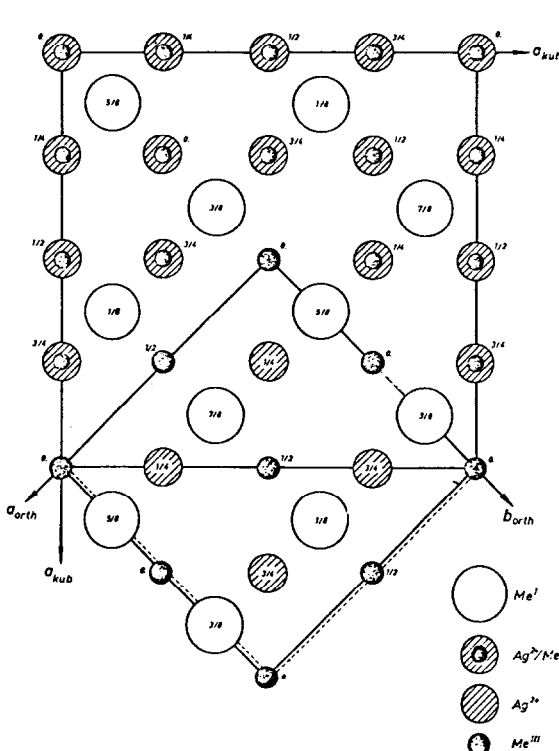


Abb. 3. Projektion auf der [001] Ebene.

$$a_{\text{orth}} \approx \frac{a_{\text{kub}} \sqrt{2}}{2} ;$$

$$b_{\text{orth}} \approx \frac{a_{\text{kub}} \sqrt{2}}{2} ;$$

$$c_{\text{orth}} = a_{\text{kub}}$$

relativ einfach vom kubischen RbNiCrF_6 -Typ [8] ableiten. Aus der Symmetrierniedrigung kubisch \rightarrow orthorhombisch ergeben sich allerdings einige bemerkenswerte Konsequenzen:

1. Während in der kubischen Struktur Me^{2+} und Me^{3+} statistisch die gleiche Punktlage (16c in $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$) besetzen, sind nunmehr Ag^{2+} und Me^{3+} geordnet auf zwei unterschiedliche Punktlagen (4c, 4a) verteilt. Dies wiederum bedingt
2. eine jeweils individuelle Koordinationssphäre für Ag^{2+} und Me^{3+} , wobei vor allem die Umgebung des zweiwertigen Silbers - im Gegensatz zu der in den entsprechend zusammengesetzten, kubischen Vertretern CsAgMeF_6 ($\text{Me} = \text{Sc}, \text{In}, \text{Tl}$) - erheblich verzerrt wird. So erhält man für das Ag^{2+} -Ion eine zunächst unerwartete, deutlich gestauchte, verzerrt oktaedrische Umgebung mit zwei relativ kurzen ($\approx 2.04 - 2.06 \text{ \AA}$) und vier

merklich längeren ($\approx 2.29 - 2.31 \text{ \AA}$) Silber-Fluor-Abständen. Allein für KAgF_3 wurden mit $d(\text{Ag}^{2+}-\text{F}) = 2 \times 2.08$ und $4 \times 2.20 \text{ \AA}$ ähnliche Abstände erhalten [5]. Me^{3+} hingegen (es besetzt nach wie vor eine parameterfreie spezielle Punktlage) wird, ähnlich wie im Fall der kubischen Verbindungen, praktisch regulär-oktaedrisch (geringfügig elongiert) koordiniert. Wesentliche Strukturelemente sind (siehe Abb. 4) die längs $[010]$ durch $z = 0$ ($x = 0$) bzw. $z = 1/2$ ($x = 1/2$) verlaufenden, spitzen-

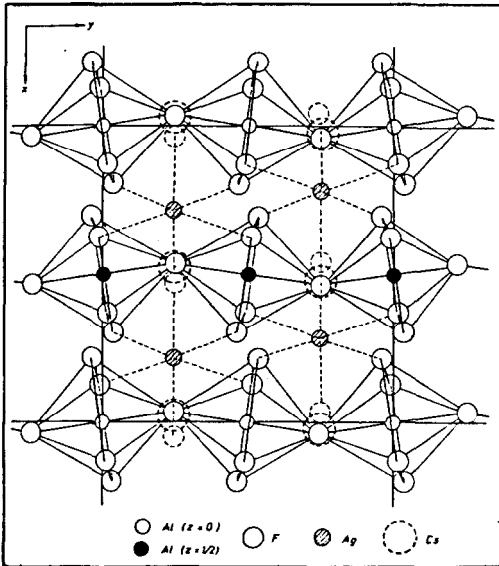


Abb. 4. Diagrammatische Darstellung von den wesentlichen Strukturelemente des Fluors.

zenverknüpften $[\text{Me}^{\text{III}}\text{F}_6]$ -Oktaederketten. Hierbei erfolgte die Orientierung der einzelnen Oktaeder zueinander derart, daß eine leicht gewinkelte Zick-Zack-Kette (Winkel am verbrückendem Fluoratom $\text{F}(2) \approx 152^\circ$ [CsAgFeF_6 , $\text{RbAgFe}_x\text{Al}_{1-x}\text{F}_6$] bzw. $\approx 161^\circ$ [CsAgAlF_6]) resultiert. Sie werden durch längs $[100]$ senkrecht dazu in $z \approx 1/4$ ($y = 3/4$) bzw. $z \approx 3/4$ ($y = 1/4$) angeordnete, ebenfalls spitzenverknüpfte $[\text{AgF}_6]$ -Oktaederketten (wiederum, allerdings mit einem Winkel

von $123^\circ - 127^\circ$ am Fluorbrückenatom $\text{F}(1)$ deutlich stärker gewinkelten Zick-Zack-Ketten) miteinander verbunden. Die verbleibenden, relativ großvolumigen Hohlräume werden durch Alkalimetallionen, für die sich je nach Betrachtungsweise eine Koordinationszahl von C.N. ≈ 9 ergibt, besetzt. Bemerkenswert sind ferner die unterschiedlichen Funktionen der einzelnen Fluoratome: so verknüpft Fluoratom $\text{F}(2)$ ausschließlich die $\text{Me}^{\text{III}}\text{F}_6$ -Oktaeder (entsprechende Koordinationszahl: C.N. = 2), das kristallographisch äquivalente Fluoratom $\text{F}(1)$ (es besetzt ebenso wie $\text{F}(2)$ die Punktlage 4c) verknüpft zwar in ähnlicher Weise die $[\text{AgF}_6]$ -Oktaeder, ist aber gleichzeitig das den

Alkalimetallen am nächsten benachbarte Fluoratom, so daß ihm die Koordinationszahl C.N. = 3 zukommt. Die beiden anderen Fluoratome F(3) und F(4), beide auf der allgemeinen Punktlage 8d, koordinieren, wie der

TABELLE 6

$Me^I Ag^II Me^III F_6$: Motive der Koordination					
Me^I	(4c)	F(1) 1/1	F(3) 4/2	F(4) 4/2	C.N. = 9
Ag^II	(4c)	F(1) 2/2	F(3) 2/1	F(4) 2/1	C.N. = 6
Me^III	(4a)	F(2) 2/2	F(3) 2/1	F(4) 2/1	C.N. = 6
F(1)	(4c)	Ag 2/2	Me^I 1/1		C.N. = 3
F(2)		Me^II 2/2			C.N. = 2
F(3)	(8d)	Me^III 1/2	Ag 1/2	Me^I 2/4	C.N. = 4
F(4)		Me^III 1/2	Ag 1/2	Me^I 2/4	C.N. = 4

nebenstehenden tabellari-
schen Zusammenfassung zu
entnehmen ist, jeweils
alle drei Metallatome; in
beiden Fällen tritt die
Koordinationszahl 4 auf.

SCHLUSSBEMERKUNG

Wegen der bislang erstmals an Einkristallen nachgewiesenen deutlich gestaucht-oktaedrischen Umgebung des zweiwertigen Silbers - im allgemeinen beobachtet man für d^9 -konfigurierte Ionen aufgrund des Jahn-Teller-Effektes elongierte Oktaeder - sowie ferner wegen der häufig unterschiedlichen magnetischen und optischen Eigenschaften von $Ag(II)$ -Verbindungen dieser und auch anderer Zusammensetzung [9 - 11], sind weitere, eingehende Untersuchungen notwendig. Hier dürften neben den Strukturen von $CsAgCoF_6$ (dunkelgrün, nach vorläufigen E.K.-Daten triklin) sowie der entsprechenden Kaliumverbindungen $KAgMeF_6$ ($Me = Al, Ga, Fe$) (blau, nach vorläufigen E.K.-Daten orthorhombisch [eigener Strukturtyp]) vor allem wegen ihrer stark unterschiedlichen Eigenschaften die Strukturen von $AgZrF_6$ ($AgHfF_6$) (tiefviolett, antiferromagnetisch, nach vorläufigen E.K.-Daten orthorhombisch [Cmmm oder Amm2]) sowie $AgSnF_6$ (hellblau, paramagnetisch, vermutlich $LiSbF_6$ -Variante) und entsprechenden analogen Verbindungen $AgMe^IVF_6$ ($Me = Ge, Pb, Ti, Cr, Mn, Pd, Pt, Rh$) von besonderem Interesse sein. Es ist in diesem Zusammenhang erwähnenswert, daß, unabhängig von diesen Untersuchungen, kürzlich der gleiche Strukturtyp bei $NH_4Fe^{II}Fe^{III}F_6$ [12] gefunden wurde. Da in dieser Verbindung keinerlei Verzerrung der Koordinationssphäre des

zweiwertigen Eisens aufgrund elektronischer Effekte zu erwarten ist, könnte auch diese für das zweiwertige Silber zunächst ungewohnte Umgebung auf strukturgeometrische Gründe zurückgeführt werden.

DANKSAGUNG

Herrn Prof. Dr. R. Hoppe danke ich für die Bereitstellung von Sach- und Personalmittel und sein stets förderndes Interesse.

LITERATURNACHWEIS

- 1 Vortrag (J14) B.G. Müller, IX.th International Symposium of Fluorine Chemistry, Avignon, 3.-7. September 1979
- 2 R. Hoppe und B. Müller, Naturwiss. 56, 35 (1969)
- 3 B. Müller und R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. 395, 239-248 (1973)
- 4 B. Müller und R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. 392, 37-41 (1972)
- 5 R.H. Odenthal und R. Hoppe, Mh. Chem. 102, 1340 (1971)
- 6 R.H. Odenthal und R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. 385, 92-101 (1971)
- 7 Teil der Staatsexamensarbeit G. Wichert, Gießen 1979
- 8 D. Babel, G. Pauswang und W. Viehbahn, Z. Naturforsch. 226, 1219 (1967)
- 9 R.H. Odenthal, D. Paus und R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. 407, 144-150 (1974)
- 10 D. Paus und R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. 426, 83-94 (1976)
- 11 C. Friebel und D. Reinen, Z. Anorg. Allg. Chem. 413, 51-60 (1975)
- 12 F. Plet, J.L. Fourquet, G. Courbion, G. Ferey, M. Leblanc, R. de Pape, poster session (I 69), IX.th Symposium of Fluorine Chemistry, Avignon, 3.-7. September 1979