

Received: June 24, 1989, accepted August 16, 1989

ZUR KENNTNIS VON KUBISCHEM $Rb_2[GeF_6]$

(MIT EINER BEMERKUNG ÜBER A_3GeF_7 MIT $A=Rb,Tl$ SOWIE Tl_2GeF_6) [1]

F. AVERDUNK und R. HOPPE

Justus-Liebig-Universität zu Gießen, Institut für Anorganische und Analytische Chemie I, Heinrich-Buff-Ring 58, 6300 Gießen (B.R.D.)

SUMMARY

Colourless single crystals of hitherto unknown cubic $Rb_2[GeF_6]$ were obtained by the reaction of CuF_2 with Ge powder in the presence of RbF (in a sealed Cu-tube): $a=858.3$ pm, space group $Fm\bar{3}m$ (Four-Circle diffractometer PW 1100, Fa. Philips, $Ag-K\alpha$, $95 I_o(hkl)$, $R=13.6\%$, $R_w=6.9\%$).

Cubic $Rb_2[GeF_6]$ crystallizes isotypic to $K_2[PtCl_6]$ with $d(Ge-F) = 179.4$ pm. $Rb_2[GeF_6]$ is trimorphic [2] [3]. The Madelung Part of Lattice Energy (MAPLE) is discussed and compared with those for GeF_4 and RbF .

Powder of hitherto unknown Tl_3GeF_7 (tetragonal with $a=814.9$ pm; $c=598.6$ pm) and Rb_3GeF_7 (tetragonal with $a=807.4$ pm; $c=589.9$ pm), both isotypic to Cs_3GeF_7 [4], are formed similarly. Powder of a new form of Tl_2GeF_6 (trigonal with $a=588.9$ pm; $c=490.9$ pm, $K_2GeF_6(II)$ -type) has been obtained.

ZUSAMMENFASSUNG

Zuvor unbekanntes, kubisches $Rb_2[GeF_6]$ wurde in Form von Einkristallen auf "trockenem Wege" durch die Reaktion von CuF_2 mit Ge -Pulver in Gegenwart von RbF in einer verschlossenen Cu-Bombe erhalten: $a=858.3$ pm, Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ (Vierkreisdiffraktometer PW 1100, Fa. Philips, $Ag-K\alpha$, $R=13.6\%$, $R_w=6.9\%$ mit 95 symmetrieunabhängigen Reflexen).

Kubisches $Rb_2[GeF_6]$ kristallisiert im $K_2[PtCl_6]$ -Typ mit $d(Ge-F) = 179.4$ pm. $Rb_2[GeF_6]$ ist also trimorph [2] [3]. Der Madelunganteil der Gitterenergie, MAPLE, von $Rb_2[GeF_6]$ wird diskutiert und mit dem von GeF_4 und RbF verglichen.

Auch wurden Pulverpräparate von bislang unbekanntem Tl_2GeF_7 (tetragonal mit $a=814.9$ pm; $c=598.6$ pm) und Rb_3GeF_7 (tetragonal mit $a=807.4$ pm; $c=589.9$ pm) erhalten. Sie sind isotyp mit Cs_3GeF_7 [4]. Weiterhin wurde erstmals Tl_2GeF_6 (trigonal mit $a=588.6$ pm; $c=490.9$ pm, $K_2GeF_6(II)$ -Typ) als Pulver dargestellt.

EINLEITUNG

Fluoride der Halbmetalle wie $K_2[SiF_6]$ oder $K[PF_6]$ sind in Substanz lange bekannt. Angaben über die Kristallstruktur beziehen sich meist auf Pulver. Diese wie Einkristalle wurden durchwegs aus HF-haltiger Lösung dargestellt. Zweifel, ob hier nicht gemäß z.B. $K_2[SiF_{6-x}(OH)_x]$ Präparate bzw. Einkristalle entstehen, die nicht "formelrein" sind, werden durch Befunde an z.B. $K_2[NbF_7]$ [5] bestärkt und sind keineswegs ausgeräumt.

Wir haben daher versucht, Einkristalle solcher Fluoride auf trockenem Wege darzustellen. Das ist nicht einfach. Beim Erhitzen findet, wohl auch wegen der Flüchtigkeit der binären Fluoride wie SiF_4 oder GeF_4 , leicht thermische Zersetzung statt [6]. Unsere neue Methode gestattet, z.B. elementares Ge

- im Gemenge mit Fluoriden wie CsF durch CuF_2
- direkt durch ternäre Fluoride wie $Cs_4Cu_3F_{10}$ [7]

so zu fluorieren, daß Einkristalle ternärer Fluoride in situ entstehen, z.B. Cs_3GeF_7 [4], ein zuvor unbekanntes Fluorid.

Hier berichten wir über Versuche, analoge Fluoride mit Rb^+ oder Tl^+ (in Form von Einkristallen) darzustellen.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Ausgangsmaterialien, Darstellungsbedingungen, Eigenschaften

Als Ausgangsmaterial wurde benutzt: RbF , Tl_2CO_3 und $CuCl_2$ (alle Merck, reinst) sowie Ge-Pulver (puriss., Fluka). TlF wurde durch Umsetzung von Tl_2CO_3 mit 40%iger HF und anschließendes Trocknen durch Aufschmelzen dargestellt. CuF_2 erhielt mandurch Fluorierung von $CuCl_2$ im Fluorstrom, vgl. auch [1].

Alle beschriebenen Fluoride wurden durch die Umsetzung von CuF_2 mit Ge-Pulver in Gegenwart von AF ($A=Tl, Rb$) in geschlossenen Cu-Bömbchen erhalten. Die Darstellungsbedingungen im einzelnen:

Rb₂GeF₆: Verhältnis RbF:CuF₂:Ge = 1:1:1 ; 650°C/2d; Abschrecken (in 6 h)

Rb₂GeF₇: Verhältnis RbF:CuF₂:Ge = 2:1:1 ; 650°C/10d; Abkühlrate: 80°C/d

Tl₂GeF₆: Verhältnis TlF:CuF₂:Ge = 1:1:1 ; 600°C/6d; Abkühlrate: 200°C/d

Tl₂GeF₇: Verhältnis TlF:CuF₂:Ge = 2:1:1 ; 650°C/10d; Abkühlrate: 80°C/d

(Alle Bömbchen waren unter Argon in Quarzampullen eingeschmolzen.)

Die auf diesem Weg dargestellten neuen Fluorogermanate(IV) sind farblos. Sie zeigen an feuchter Luft keine merkliche Reaktion. Die Einkristalle von Rb₂GeF₆ zeigen einen unregelmäßigen Habitus, Durchmesser max. 0.15 mm.

Röntgenographische Untersuchungen

Alle erhaltenen Pulverpräparate sind inhomogen, bzgl. der Fremdreﬂexe vgl. [1]. Tab. 1 bis Tab. 4 geben die Auswertung der Guinier-de Wolff-Aufnahmen.

Mehrere Einkristalle von Rb₂GeF₆ wurde unter dem Mikroskop ausgesucht und mittels Schwenkaufnahmen voruntersucht. Der geeignetste wurde für die Sammlung der Vierkreisdiffraktometerdaten verwendet.

Die Verfeinerung des Lageparameters x_f und der "anisotropen Temperaturfaktoren" erfolgte mittels der Methode "full matrix" least squares, sie endete mit $R=13.6\%$ und $R_w=6.9\%$. Die relativ schlechten R-Werte lassen sich durch die mäßige Qualität der Einkristalle, die durch Abschrecken erhalten wurden, erklären. Bzgl. der Lageparameter und "anisotropen Temperaturfaktoren" vgl. Tab. 6, Tab. 5 gibt die kristallographischen und röntgenanalytischen Daten .

TABELLE 1

Auswertung der Guinier-de Wolff-Aufnahme von Rb₂GeF₆
(CuK α_1 -Strahlung; $\lambda=1.54061\text{\AA}$); Vergleichssubstanz T-Quarz $a=4.913\text{\AA}$, $c=5.405\text{\AA}$

h	k	l	$\sin^2\theta_c \cdot 10^3$	$\sin^2\theta_o \cdot 10^3$	I _c	I _o
1	1	1	24.16	24.13	5.59	8.0
2	0	0	32.22	32.18	0.68	1.0
2	2	0	64.44	64.44	10.00	10.0
3	1	1	88.60	88.53	1.21	2.0
2	2	2	96.66	96.57	3.55	5.0
4	0	0	128.87	128.82	4.97	7.0

TABELLE 2

Auswertung der Guinier-de Wolff-Aufnahme von Rb_2GeF_7
 ($\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung; $\lambda=1.54051\text{\AA}$); Vergleichssubstanz T-Quarz $a=4.913\text{\AA}$, $c=5.405\text{\AA}$

h	k	l	$\sin^2\theta_c \cdot 10^3$	$\sin^2\theta_o \cdot 10^3$	Ic	Io
0	0	1	17.05	16.97	0.16	1.0
1	1	0	18.20	18.13	0.75	3.0
1	1	1	35.25	35.20	0.09	1.0
2	0	0	36.41	36.43	0.32	2.0
2	1	0	45.51	45.49	1.23	4.0
2	0	1	53.45	53.49	10.00	10.0
2	1	1	62.56	62.60	1.63	4.0
0	0	2	68.20	68.18	2.27	6.0
2	2	0	72.81	72.90	4.13	8.0

TABELLE 3

Auswertung der Guinier-de Wolff-Aufnahme von Tl_2GeF_7
 ($\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung; $\lambda=1.54051\text{\AA}$); Vergleichssubstanz T-Quarz $a=4.913\text{\AA}$, $c=5.405\text{\AA}$

h	k	l	$\sin^2\theta_c \cdot 10^3$	$\sin^2\theta_o \cdot 10^3$	Ic	Io
0	0	1	16.56	16.57	0.17	1.0
1	1	0	17.87	17.94	0.05	0.5
1	1	1	34.42	34.39	0.69	2.0
2	1	0	44.67	44.67	1.84	3.0
2	0	1	52.29	52.17	10.00	10.0
2	1	1	61.22	61.29	2.48	6.0
0	0	2	66.22	66.16	2.66	6.0
2	2	0	71.47	71.36	3.28	8.0

TABELLE 4

Auswertung der Guinier-de Wolff-Aufnahme von Tl_2GeF_5
 ($\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung; $\lambda=1.54051\text{\AA}$); Vergleichssubstanz T-Quarz $a=4.913\text{\AA}$, $c=5.405\text{\AA}$

h	k	l	$\sin^2\theta_c \cdot 10^3$	$\sin^2\theta_o \cdot 10^3$	Ic	Io
1	0	0	22.83	22.90	0.68	5.0
1	0	1	47.45	47.58	10.00	10.0
0	1	1	47.45		1.02	
1	1	0	68.50	68.60	5.90	9.0
2	0	0	91.34	91.50	0.69	4.0
1	1	1	93.12	93.24	0.09	1.0
1	1	-1	93.12		0.09	
0	0	2	98.48	98.47	0.75	5.0
2	0	1	116.96	116.15	1.28	8.0

TABELLE 5

Rb₂GeF₆, kristallographische und röntgenanalytische Daten

Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	F m 3 m (Nr. 225)
Gitterkonstanten in pm	1: 2:
[1:Guinier-de Wolff-Daten	a = 858.25(6) a = 859.2
2:Vierkreisdiffraktometerdaten]	
(Standardabweichung in Klammern)	
Dichte (röntgenographisch, g·cm ⁻³)	3.76
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Molares Volumen:	
(Summe der binären Komponenten, cm ³)	104.12
(röntgenographisch, cm ³)	95.12
Kristallform, -farbe	unregelmäßig, farblos
F(000)	640
lin. Absorptionskoeffizient μ (Mo-Kα, cm ⁻¹)	108.8
Diffraktometer	Vierkreis (Philips, PW 1100)
Strahlung, Monochromator	Ag-Kα (λ = 0.5609 Å), Graphit
Korrekturen der Intensitäten	Polarisations-, Absorptions- korrektur, Lorentzfaktor
Meßbereich	3° ≤ θ ≤ 26°
Abtastung, Abtastbreite, -geschwindigkeit	ω-scan, 3.6°, 0.12°/sec
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	95
nicht berücksichtigte Reflexe	keine
Lösungsverfahren	Patterson- u. Differenzfourier- Synthesen
Parameterverfeinerung	"full-matrix" least squares, anisotrope Temperaturfaktoren
R = $\frac{\sum F_o - F_c }{\sum F_o }$	13.61%
R _w = $\frac{\sum \sqrt{w} F_o - F_c }{\sum \sqrt{w} F_o }$	6.93%
Wichtungsfaktor w	1.5831/[σ ² (F _o)+0.0·F _o ²]

TABELLE 6

Lageparameter und "anisotrope Temperaturfaktoren" von Rb₂GeF₆
(in Klammern: Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stelle)

	Lage	x/a	y/b	z/c	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Ge	4a	.0000	.0000	.0000	193(14)	193(14)	193(14)	0	0	0
Rb	8c	.2500	.2500	.2500	250(11)	250(11)	250(11)	0	0	0
F	24e	.2090(11)	.0000	.0000	111(59)	435(49)	435(49)	0	0	0

Der "anisotrope" Temperaturfaktor hat die Form: $\exp [-2\pi^2(U_{11}h^2a^2 + U_{22}k^2b^2 + \dots + 2U_{12}hka^*b^*)]$; Koeffizienten der Temperaturfaktoren in pm².

Die Auswertung der Guinier-de Wolff-Aufnahmen erbrachte die folgenden Gitterkonstanten:

Tl₃GeF₇: a=814.9(1) pm; c=598.3(1) pm; c/a=0.7346 ((NH₄)₃F[SiF₆]-Typ)
 Rb₃GeF₇: a=807.4(1) pm; c=589.9(1) pm; c/a=0.7306 ((NH₄)₃F[SiF₆]-Typ)
 (Cs₃GeF₇: a=840.2(1) pm; c=625.3(2) pm; c/a=0.7442 [4])
 Tl₂GeF₆: a=588.59(8) pm; c=490.90(8) pm (K₂GeF₆(II)-Typ) c/a=0.8340
 (statt c/a=0.8288 bei K₂GeF₆)
 Rb₂GeF₆: a=858.26(6) pm (K₂PtCl₆-Typ)

ERGEBNISSE

Die vorliegende Untersuchung zeigt, daß Rb₂GeF₆, garantiert frei von OH⁻, im K₂PtCl₆-Typ kristallisiert. Eine eingehende Strukturbeschreibung erscheint nicht notwendig, bzgl. der Abstände und Koordinationsverhältnissen vgl. Tab. 7.

Die molaren Volumina von Rb₂GeF₆ sind 88.6 cm³/mol (Raumgruppe P6₃mc), 84.6 cm³/mol (Raumgruppe P-3m1) bzw. 95.1 cm³/mol (Raumgruppe Fm3m).

Die Berechnung des Madelunganteils der Gitterenergie, MAPLE [8] zeigen, daß die Abweichung Σ ternär - Σ binär +1.8% beträgt, vgl. Tab. 8. Bzgl. möglicher Ursachen vergleiche [1] und [9].

TABELLE 7

Motive der gegenseitigen Zuordnung, ECoN und MEFIR bei Rb₂GeF₆ (Abstände in pm)

	F	CN	ECoN Kat/F	MEFIR Kat/F	ECoN Kat/ Σ	MEFIR Kat/ Σ
Rb	12/4 305.5	12	12.0	172.5	13.0	173.8
Ge	6/1 179.4	6	6.0	46.4	6.0	46.4
CN	5					
ECoN Kat/F	5.0					
Kat/ Σ	8.8					
MEFIR Kat/F	133.0					
Kat/ Σ	129.8					

Aus den nach dem ECoN-Konzept gewichteten Abstandsmitteln folgen mit $r(F^-)=133$ pm als Startwerte: $r(Rb)=172.5$ pm und $r(Ge)=46.4$ pm.

TABELLE 8

MAPLE-Werte von Rb_2GeF_6 in $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$

	n	binär	ternär	Δ	n· Δ
Rb	2	102.8 ^{a)}	102.4	-0.4	-0.8
Ge	1	1791.0 ^{b)}	1797.0	+6.0	+6.0
F	2	102.8 ^{a)}	160.7	+57.9	+115.8
F	4	178.0 ^{b)}	160.7	-17.3	-69.2
Σ		2914.2	2966.0		+51.8 =+1.78%

^{a)} aus RbF ^{b)} aus GeF_4 (Die Zuordnung erfolgte willkürlich)

SCHLUSSBEMERKUNG

Mit Versuchen zur Züchtung von Einkristallen der Fluoride Tl_2GeF_6 und Tl_3GeF_7 bzw. Rb_2GeF_7 , letztere offenkundig zum $(\text{NH}_4)_3\text{F}[\text{SiF}_6]$ -Typ gehörend, sind wir beschäftigt. Eine Abschätzung der Parameter aus den Pulverdaten halten wir daher für unnötig, weil zu ungenau.

DANKSAGUNG

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemie, dem Bayerwerk Leverkusen sowie der Fa. Degussa, Hanau, für die wertvolle Unterstützung mit Geld- und Sachmitteln.

Die Rechnungen erfolgten am Rechenzentrum der Justus-Liebig-Universität Gießen. Die Sammlung der I_0 -Daten besortete Herr Dr. Mike Serafin.

LITERATUR

- 1 F. Averdunk, Teil der Dissertation, Gießen 1989.
- 2 H. Bode und R. Brockmann, Z. Anorg. Allg. Chem., 269 (1952) 173.
- 3 J.L. Hoard und W.B. Vincent, J. Am. Chem. Soc., 64 (1942) 1233.
- 4 F. Averdunk und R. Hoppe, J. Less-Common Metals, 146 (1989) 137
- 5 C.C. Torrardi, L.H. Brixner und G. Blasse, J. Solid State Chem., 67 (1987) 21
- 6 L. Kolditz, W. Wilde und W. Hilmer, Z. Anorg. Allg. Chem., 512 (1984) 48
- 7 D. Kissel und R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem., 561 (1988) 12

- 8 R. Hoppe, *Angew. Chem.*, 78 (1966) 52
Angew. Chem. Int. Ed., 5 (1966) 95
Adv. Fluorine Chem., 6 (1970) 387
in: *Crystal Structure and Chemical Bonding in Inorganic Chemistry*
S. 127, Amsterdam 1975
Angew. Chem., 82 (1970) 7
Z. Anorg. Allg. Chem. 283 (1956) 196
Izv. Jugoslav. centr. krist. Zagreb, 8 (1973) 21
- 9 F. Averdunk und R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.