

Fluorargentate(II) der Alkalimetalle^{1,2}

Von

R.-H. Odenthal und **R. Hoppe***

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Justus Liebig-Universität Gießen

(Eingegangen am 5. März 1971)

Fluoroargentates(II) of Alkali Metals

The hitherto unknown compounds KAgF_3 (brown, orthorhombic, $a = 6.48_9$ [Å], $b = 6.27_0$ [Å], $c = 8.30$ [Å]), RbAgF_3 (brown, tetragonal, $a = 6.33_5$ [Å], $c = 8.44$ [Å]), CsAgF_3 (brown, tetragonal, $a = 6.48_9$ [Å], $c = 8.52$ [Å]) and blue-violet K_2AgF_4 could be prepared. *Guinier*-patterns show, that the compounds $M[\text{AgF}_3]$ are structural related with KCuF_3 . The magnetic behaviour and the *Madelung* Part of Lattice Energy [“*MAPLE*”] are discussed.

Dargestellt wurden die bislang unbekanntten Verbindungen KAgF_3 (braun, orthorhombisch, $a = 6.48_9$ [Å], $b = 6.27_0$ [Å], $c = 8.30$ [Å]), RbAgF_3 (braun, tetragonal, $a = 6.33_5$ [Å], $c = 8.44$ [Å]), CsAgF_3 (braun, tetragonal, $a = 6.48_9$ [Å], $c = 8.52$ [Å]) sowie blau-violettes K_2AgF_4 . *Guinier*-Aufnahmen zeigen, daß die Verbindungen $M[\text{AgF}_3]$ mit KCuF_3 strukturell verwandt sind. Die magnetischen Eigenschaften und der *Madelung*anteil der Gitterenergie („*MAPLE*“) werden diskutiert.

Es ist auffällig, daß man, von lange bekannten Komplexverbindungen mit organischen Liganden vom Typ $[\text{Ag}(\text{pyr})_4]^{2+}$ abgesehen³, über Verbindungen des zweiwertigen Silbers ganz unzureichend unterrichtet ist. So sind z. B. nur zwei binäre Verbindungen, AgO und AgF_2 , bekannt. Von diesen wird AgO auf Grund einer Strukturbestimmung⁴ gemäß $\text{Ag}^{\text{I}}[\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2]$ als Dioxoargentat(III) angesehen. AgF_2 ist ebenfalls lange bekannt, aber seine Zusammensetzung war umstritten; die Struktur ist

* Herrn Prof. Dr. H. Nowotny gewidmet.

¹ Teil der Dissertation *R.-H. Odenthal*, Univ. Gießen 1971, D26; bez. näherer Einzelheiten vgl. dort.

² Vgl. auch *R.-H. Odenthal* und *R. Hoppe*, Z. anorg. allgem. Chem., im Druck.

³ *G. A. Barbieri*, Gazz. chim. ital. **42**, II, 7 (1912).

⁴ *J. A. McMillan*, J. inorg. nucl. Chem. **13**, 28 (1960).

im vorigen Jahr aufgeklärt worden⁵ und zeigt die erwartete planare Vierer-Koordination von F⁻ um Ag²⁺ in einer CaF₂-Variante.

Wir haben kürzlich über Fluorometallate des zweiwertigen Silbers vom Typ Ag^{II}[MF₆] berichtet mit M = Ti, Zr, Hf, Sn, Pb, Mn, Pd^{6, 7}. Wie die Tab. 1 zeigt, sind aber Fluoroargentate(II) im Gegensatz zu Fluorocupraten bislang nicht dargestellt worden.

Tabelle 1. Fluorocuprate(II) und analoge Fluoroargentate(II)

Cu ²⁺	M ₂ CuF ₃ ⁸	M ₂ CuF ₄ ⁸	M ^{II} CuF ₄ ⁸ und M ₂ CuF ₆ ⁸
Ag ²⁺	unbekannt	unbekannt	vgl. ² vgl. ²

Nun ist die Koordination von Ag²⁺ in Fluorokomplexen von besonderem Interesse. Man muß einerseits damit rechnen, daß sich derartige Verbindungen dem AgF₂ mit planarer Vierer-Koordination anschließen: dies trifft in der Tat für die Verbindungen M^{II}[AgF₄] mit M = Ba, Sr, Ca, Hg, Cd zu, die zum K[BrF₄]-Typ⁹ gehören, also mit z. B. K[AuF₄]^{10, 11} und K[AgF₄]¹¹ isotyp sind. Wegen des starken Einflusses der stöchiometrischen Zusammensetzung auf die Struktur (und damit auf die Koordinationszahlen)¹² konnte man andererseits damit rechnen, daß Verbindungen des zweiwertigen Silbers geeigneter Zusammensetzung den Fluorocupraten(II) mit durchwegs (4 + 2)-Koordination entsprechen. Dies zeigte sich bereits bei der Untersuchung des Systems BaF₂/AgF₂, bei der neben Ba[AgF₄] fliederfarbenes Ba₂AgF₆ erhalten wurde, das ähnlich wie Ba₂CuF₆ gemäß (BaF)₂[AgF_{4,2+2}] mit dem tetragonalen Ba₂ZnF₆¹³ verwandt ist und mit Sr₂[CuF₆] isotyp sein dürfte².

Nach alledem erschien es lohnend, Fluoroargentate der Alkalimetalle vom Typ M^I[AgF₃], die zur Perowskitfamilie gehören sollten, sowie vom Typ M₂^I[AgF₄] darzustellen und näher zu untersuchen.

⁵ P. Charpin, P. Plurien und P. Mériel, Bull. Soc. franç. Minéral. Cristallogr. **93**, 7 (1970).

⁶ R. Hoppe und B. Müller, Naturwiss. **56**, 35 (1969).

⁷ R. Hoppe und G. Siebert, Z. anorg. allgem. Chem. **376**, 261 (1970).

⁸ Vgl. D. Babel, Structure and Bonding, Vol. 3. Berlin-Heidelberg-New York: Springer, 1967; vgl. auch: R. v. d. Mühl, D. Dumora, J. Ravez und P. Hagenmüller, J. Solid State Chem. **2**, 262 (1970); H. G. v. Schnering, Z. anorg. allgem. Chem. **353**, 1 (1967).

⁹ G. Sly und R. M. Marsh, Acta crystallogr. [Kopenhagen] **10**, 378 (1957).

¹⁰ A. J. Edwards und G. R. Jones, J. chem. Soc. [London] **1969**, 1936.

¹¹ R. Hoppe und R. Homann, Z. anorg. allgem. Chem. **379**, 193 (1970).

¹² Vgl. z. B. R. Hoppe und K. Seeger, Z. anorg. allgem. Chem. **375**, 264 (1970).

¹³ H. G. v. Schnering, Z. anorg. allgem. Chem. **353**, 13 (1967).

I. Darstellung der Proben

Da bei der direkten Fluorierung von Gemengen geeigneter Ausgangsstoffe ($2 \text{ KCl} + \text{Ag}_2\text{SO}_4$) selbst bei Reaktionstemperaturen von 550°C unvermeidbar die gelben, diamagnetischen Fluoroargentate(III) wie z. B. $\text{K}[\text{AgF}_4]^{13a}$ entstehen, gingen wir von den binären Fluoriden MF und AgF_2 aus, die in Form innig vermischter Proben durch Erhitzen im abgeschlossenen System unter sorgfältigem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit zur Reaktion gebracht wurden.

AgF_2 erhielten wir aus Ag_2SO_4 durch direkte Umsetzung mit elementarem Fluor bei 550°C als schwarzblaues, mikrokristallines Pulver. Unter dem Mikroskop waren prachtvoll metallisch (mit blauem Schimmer) glänzende Kristalle zu erkennen. CsF und RbF (selectipur, Merck) sowie KF (p. a., Merck) wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Zur Darstellung der Proben erhitzte man die Gemenge im verschlossenen Metallzylinder unter Argon auf 360°C , bei CsAgF_3 auch auf 420°C (12 Stdn.). Anschließend wurde rasch auf Raumtemp. abgekühlt.

Analysenwerte

AgF_2 .	Ber. Ag 73.96; F 26.04%
	Gef. Ag 73.6; 73.7; F 25.8; 25.7%
CsAgF_3 .	Ber. Ag 36.22; F 19.14%
	Gef. Ag 35.6; 35.7; F 18.6; 18.7%
RbAgF_3 .	Ber. Ag 43.09; F 22.76%
	Gef. Ag 43.1; F 22.6; 22.4%
KAgF_3 .	Ber. Ag 52.89; F 27.94%
	Gef. Ag 53.3; 52.9; F 27.4; 27.5%

II. Zur Kenntnis von AgF_2

Nach Pulverdaten kristallisiert AgF_2 orthorhombisch in der Raumgruppe Pbca-D_{2h}^{15} . Wir haben von unseren Proben *Guinier*-aufnahmen nach *Simon*¹⁴ ($\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung, Eichung mit $\alpha\text{-SiO}_2$) angefertigt und die Gitterkonstanten neu bestimmt:

$$a = 5.543 [\text{\AA}], \quad b = 5.834 [\text{\AA}], \quad c = 5.094 [\text{\AA}], \quad d_{\text{pyk}} = 5.84 [\text{g/cm}^3], \\ d_{\text{rö}} = 5.89 [\text{g/cm}^3].$$

Unsere Werte weichen von den Literaturdaten⁵, die geringere Genauigkeit besitzen, deutlich ab. Die pyknometrische Dichtebestimmung erfolgte mit Hilfe eines Perfluoralkangemisches¹⁵ vom Siedepunkt 200°C unter Argon.

^{13a} Vergl. R. Hoppe, Z. anorg. Chem. **292**, 28 (1957).

¹⁴ A. Simon, J. Appl. Cryst. **3**, 11 (1970).

¹⁵ Hersteller: Pierce Chem. Corp., USA.

III. Eigenschaften der Verbindungen

CsAgF₃, RbAgF₃ und KAgF₃ erhielten wir in Form kaffeebrauner Pulver, die sich mit Luftfeuchtigkeit sofort unter Zersetzung schwarz färben; dabei wird HF entbunden. Mit Wasser entsteht unter Aufschäumen ein schwarzer Niederschlag. Verd. HNO₃ löst unter Gasentbindung und Reduktion zu AgNO₃. K₂AgF₄ sieht blaviolett aus: es verhält sich chemisch wie die zuvor genannten Stoffe.

IV. Zur Kristallstruktur der Verbindungen

Von allen Proben wurden *Guinier*-Aufnahmen nach *Simon*¹⁴ angefertigt.

Tabelle 2. Auswertung und Intensitätsvergleich einer *Guinier*-aufnahme von CsAgF₃. (Die Reflexe der Tieftemperaturform sind nicht aufgeführt; vgl. hierzu ¹.)

<i>hkl</i>	$\sin^2_{\text{ber.}} \vartheta \cdot 10^3$	$\sin^2_{\text{beob.}} \vartheta \cdot 10^3$	<i>D</i> _{ber.}	<i>I</i> _{ber.}	<i>I</i> _{gem.}
(101)	22.27		5.16196	0.0	0
(110)	28.18		4.58842	0.05	0
(002)	32.70		4.25930	0.0	0
(200)	56.36	56.44	3.24450	28.2	28
(112)	60.88	60.88	3.12165	50.6	41
(211)	78.63		2.74695	0.2	0
(103)	87.67		2.60137	0.0	0
(202)	89.06	88.90	2.58098	3.7	3
(220)	112.72	112.70	2.29421	19.1	21
(004)	130.81	130.90	2.12965	7.6	12
(301)	134.99		2.09647	0.0	0
(310)	140.90		2.05200	0.0	0
(213)	144.03		2.02957	0.05	0
(222)	145.42		2.01984	0.0	0
(114)	158.99		1.93172	0.0	0
(312)	173.60	173.55	1.84865	21.5	17
(204)	187.17	187.06	1.78038	9.9	10
(321)	191.35		1.76086	0.05	0
(303)	200.39		1.72065	0.0	0
(105)	218.49		1.64787	0.0	0
(400)	225.44	225.42	1.62225	5.7	6
(224)	243.53	243.51	1.56083	10.1	13
(411)	247.71		1.54762	0.05	0
(330)	253.62		1.52947	0.0	0
(323)	256.75		1.52011	0.0	0
(402)	258.14		1.51601	0.0	0
(314)	271.71		1.47767	0.0	0
(215)	274.85		1.46923	0.0	0
(420)	281.80	281.84	1.45099	5.2	10
(332)	286.32	286.39	1.43948	5.0	6
(006)	294.33		1.41977	0.0	0

Tabelle 3. Auswertung und Intensitätsvergleich einer *Guinier*-aufnahme von RbAgF_3

hkl	$\sin^2_{\text{ber.}} \vartheta \cdot 10^3$	$\sin^2_{\text{gef.}} \vartheta \cdot 10^3$	$D_{\text{ber.}}$	$I_{\text{ber.}}$	$I_{\text{gem.}}$
(101)	23.12		5.06580	0.0	0
(110)	29.56	29.59	4.47967	12.8	9
(002)	33.35	33.41	4.21800	5.4	5
(200)	59.13	59.09	3.16760	106.3	75
(112)	62.91	62.90	3.07092	194.7	102
(211)	82.25		2.68577	0.8	0
(103)	89.81		2.57019	0.0	0
(202)	92.48	92.49	2.53290	5.4	3
(220)	118.26	118.23	2.23983	78.8	85
(004)	133.39	133.26	2.10900	32.9	40
(301)	141.38		2.04853	0.0	0
(310)	147.82	147.63	2.00337	2.1	4
(213)	148.94		1.99583	0.2	0
(222)	151.61	151.48	1.97822	2.1	5
(114)	162.95	162.75	1.90811	2.1	5
(312)	181.17	181.23	1.80963	79.2	83
(204)	192.52	192.49	1.75549	36.8	53
(321)	200.51		1.72016	0.2	0
(303)	208.07		1.68860	0.0	0
(105)	223.20		1.63037	0.0	0
(400)	236.52	236.50	1.58380	22.6	40
(224)	251.65	251.80	1.53546	40.7	61
(411)	259.64		1.51164	0.2	0
(330)	266.08		1.49322	0.4	0
(323)	267.20		1.49010	0.0	0
(402)	269.87		1.48272	0.6	0
(314)	281.21	281.24	1.45250	1.2	0
(215)	282.33		1.44962	0.0	0
(420)	295.65	295.79	1.41660	18.1	32
(332)	299.43	299.47	1.40762	17.7	30
(006)	300.12		1.40600	0.2	0
(413)	326.33		1.34836	0.2	0
(422)	329.00		1.34289	0.4	0
(116)	329.69	329.81	1.34148	14.4	30
(305)	341.46		1.31815	0.0	0
(206)	359.25		1.28509	0.2	0
(404)	369.91	369.80	1.26645	19.1	35
(431)	377.90		1.25299	0.2	0
(501)	377.90		1.25299	0.0	0
(510)	384.34		1.24244	0.4	0
(334)	399.47		1.21868	0.4	0

Ihre Auswertung ergab: CsAgF_3 ist offensichtlich dimorph. Die Darstellung reiner Proben, die nur eine der beiden Formen enthalten, gelang nicht ganz. Dies hängt damit zusammen, daß die Hochtemperaturform erst bei Proben überwiegt, die oberhalb 400°C dargestellt wurden,

Tabelle 4. Auswertung und Intensitätsvergleich einer *Guinier*-aufnahme von KAgF_3

hkl	$\sin^2_{\text{ber.}} \vartheta \cdot 10^3$	$\sin^2_{\text{gef.}} \vartheta \cdot 10^3$	$D_{\text{wert.}}$	$I_{\text{ber.}}$	$I_{\text{gem.}}$
(011)	23.70		5.0036	0.0	0
(101)	24.11		4.9606	0.0	0
(110)	30.60	30.57	4.4036	45.2	33
(002)	34.42	34.41	4.1515	19.6	20
(020)	60.37	60.33	3.1350	19.6	20
(200)	62.02	61.98	3.0930	18.9	19
(112)	65.02	64.97	3.0207	71.2	58
(121)	84.48		2.6501	0.0	0
(211)	85.71		2.6309	0.0	0
(013)	92.55		2.5320	0.0	0
(103)	92.96		2.5263		
(022)	94.79	94.69	2.5018	0.1	1
(202)	96.44		2.4803	0.1	0
(220)	122.38	122.25	2.2018	35.9	33
(004)	137.70	137.57	2.0757	14.6	14
(031)	144.43		2.0268	0.0	0
(301)	148.14		2.0012	0.0	0
(130)	151.33	151.32	1.9800	5.0	5
(123)	153.32		1.9671	0.0	0
(213)	154.56		1.9592	4.8	5
(310)	154.63	154.60	1.9588		
(222)	156.81	156.73	1.9451	9.4	10
(114)	168.29	168.14	1.8776	8.3	8
(132)	185.75	185.62	1.7872	14.5	18
(312)	189.05	189.01	1.7715	14.1	17
(024)	198.06	198.05	1.7308	6.5	8
(204)	199.71	199.70	1.7236	6.4	8
(231)	206.45		1.6952	0.0	0
(321)	208.51		1.6868	0.0	0
(033)	213.28		1.6679	0.0	0
(303)	216.99		1.6535	0.0	0
(015)	230.24		1.6053	0.0	0
(105)	230.65		1.6038		
(040)	241.46	241.48	1.5675	5.0	6
(400)	248.07	248.06	1.5465	4.8	6
(224)	260.08	260.12	1.5104	17.4	18
(141)	265.58		1.4947	0.0	0
(411)	271.76		1.4775	0.0	0
(233)	275.29		1.4680	3.4	5
(330)	275.36	275.65	1.4679		
(042)	275.89		1.4665		
(323)	277.36		1.4626	0.0	0
(402)	282.49	282.45	1.4492	1.6	3
(134)	289.02	289.22	1.4327	3.1	6
(125)	291.02		1.4278	0.0	0
(215)	292.26		1.4248	3.1	8
(314)	292.32	292.48	1.4246		
(240)	303.48	303.25	1.3982	3.1	7

Tabelle 5. Gitterkonstanten, Molvolumen und Dichte von $M[\text{AgF}_3]$ -Verbindungen

Verbindung	Metrik: [Å]	$MV_{r\ddot{o}}$ [cm ³]	$MV_{\text{binär}}^*$ [cm ³]	$d_{r\ddot{o}}$ [g/cm ³]	d_{pyk} [g/cm ³]
CsAgF ₃	$a=6.48_9, c=8.52$	54.0	57.7	5.51	5.51
RbAgF ₃	$a=6.33_5, c=8.44$	51.0	51.8	4.91	4.9 ₃
KAgF ₃	$a=6.18_6, b=6.270$ $c=8.30$	48.5	47.8	4.20	4.2 ₄

* $MV_{\text{binär}}$ = Summe der Molvolumina von MF und AgF_2 .

Tabelle 6. Raumgruppe und Punktlagen für $M[\text{AgF}_3]$ -Verbindungen

Verbindung	Angenommene Raumgruppe	Besetzte Punktlagen
$M[\text{AgF}_3]$ ($M = \text{Rb}, \text{Cs}$)	D_{4h}^{18} 4/mcm	4 M^+ in 4 (a) 4 Ag^{2+} in 4 (d) 4 F^- in 4 (b) 8 F^- in 8 (h) mit $x = 0.23$
KAgF ₃	D_{2h}^{16} , Aufst. Pbnm	4 K^+ in 4 (c) [0, 0, 1/4, etc.] 4 Ag^{2+} in 4 (b) [0, 1/2, 0, etc.] 4 F^- in 4 (e) [0, 1/2, 1/4, etc.] 8 F^- in 8 (d) [3/4, 1/4, 0, etc.]

Tabelle 7. F^- -Parameter und interatomare Abstände in $M[\text{AgF}_3]$ -Verbindungen

Verbindung	F^- -Parameter	$d(\text{Ag}^{2+}\text{-F})$ [Å]
CsAgF ₃	0.23	2.07(2×); 2.13(2×); 2.51(2×)
RbAgF ₃	0.23	2.06(2×); 2.10(2×); 2.42(2×)
KAgF ₃	0.25	2.08(2×); 2.20(4×)

jedoch bei 460° C bereits deutliche Zersetzung zu farblosen (z. T. auch grauen) $[\text{Ag}^{\text{I}}]$ -Proben eintritt.

Mit Ausnahme einiger schwacher Reflexe der Tieftemperaturform ließen sich die Aufnahmen der Hochtemperaturform von CsAgF_3 wie die von RbAgF_3 tetragonal indizieren, wie es dem $\text{K}[\text{CuF}_3]$ -Typ¹⁶ entspricht, vgl. Tab. 2, sowie Tab. 5. Berechnete und beobachtete Intensitäten stimmen gut überein. Für die Rechnung wurden die F^- -Parameter so

¹⁶ A. Okazaki und Y. Suemune, J. physic. Soc. Japan **16**, 176 (1961).

gewählt, daß plausible Abstände auftreten, vgl. Tab. 7. Wie bei $K[CuF_3]$ treten die Überstrukturreflexe in der Pulveraufnahme nicht auf¹⁷. Wegen der Analogie zu $K[CuF_3]$ plädieren wir jedoch für die gewählte Aufstellung mit $Z = 4$ und nicht für die Subzelle mit $Z = 1$.

Guinieraufnahmen von $K[AgF_3]$ lassen sich orthorhombisch indizieren, vgl. Tab. 4 und 5. Wie es auf Grund des *Goldschmidtschen* Toleranzfaktors für die Perowskitfamilie⁸ zu erwarten war, schließt sich also $K[AgF_3]$ dem $K[HgF_3]$ ¹⁸ eng an. Wir legten daher wie seinerzeit bei $K[HgF_3]$ den Intensitätsrechnungen ein „Ideal-Modell“ des $GdFeO_3$ -Typs zugrunde, vgl. Tab. 6. Dies ist angesichts des starken Unterschiedes im Streuvermögen zwischen Hg^{2+} und K^+ einerseits sowie F^- andererseits vertretbar, da die Information aus den Pulverdaten für eine Parameterbestimmung nach „trial-and-error“ nicht ausreichend ist.

Die *Guinieraufnahmen* von K_2AgF_4 konnten bislang nicht indiziert werden.

V. Zur Raumchemie und Gitterenergie von $M[AgF_3]$

Wie Tab. 8 zeigt, nimmt in der Reihe $KAgF_3$ — $RbAgF_3$ — $CsAgF_3$ die Volumenkontraktion bei der Bildung aus den binären Fluoriden zu. Dies entspricht den Verhältnissen bei den analogen Verbindungen mit Hg^{18} , Mn^8 und auch Cu^8 . Wir wissen jedoch nicht, warum bei den Silberverbindungen die Kontraktion deutlich kleiner als bei den anderen Verbindungen ist; möglicherweise hängt dies mit der strikten Vierer-Koordination in AgF_2 zusammen.

Bei ternären Fluoriden, die strukturell mit den entsprechenden binären Fluoriden kommensurabel sind, bietet der Vergleich des *Madelunganteiles* der Gitterenergie^{19, 20} [„*MAPLE*“] einen wichtigen Anhaltspunkt, da die *MAPLE*-Bilanz im allgemeinen keine starken Differenzen ergibt.

Zur Stützung unserer Strukturvorschläge haben wir daher die *MAPLE*-Werte für $M[AgF_3]$ berechnet und mit denen der binären Fluoride verglichen, vgl. Tab. 9.

Die Tabelle zeigt erwartungsgemäß, daß sich die *MAPLE*-Werte bei der Bildung aus den binären Fluoriden kaum ändern.

Wir sehen hierin eine wichtige Stütze unserer röntgenographischen Befunde.

¹⁷ R. Hoppe, *Angew. Chem.* **71**, 457 (1959); A. J. Edwards und R. D. Peacock, *J. chem. Soc. [London]* **1959**, 4126.

¹⁸ R. Hoppe und R. Homann, *Z. anorg. allgem. Chem.* **369**, 212 (1969).

¹⁹ R. Hoppe, *Angew. Chem.* **78**, 52 (1966); **82**, 7 (1970) [*Internat. Ed.* **9**, 75 (1970)].

²⁰ R. Hoppe, *Adv. in Fluorine Chem.* **6**, 387 (1970).

Tabelle 8. Zur Raumchemie von Fluorperowskiten

Verbindung	$MV_{r\ddot{o}}$ [cm ³]	$MV_{bin\ddot{a}r}$ [cm ³]	ΔMV [%]
KAgF ₃	48.5	47.8	+ 1.4
RbAgF ₃	51.0	51.8	— 1.6
CsAgF ₃	54.0	57.7	— 6.8
KHgF ₃	51.6	48.6	+ 6.1
RbHgF ₃	53.8	52.6	+ 2.2
CsHgF ₃	57.7	58.3	— 1.0
KMnF ₃	44.2	46.7	— 5.6
RbMnF ₃	46.0	50.7	— 10.2
CsMnF ₃	50.6	56.6	— 11.9
KCuF ₃	40.5	43.7	— 7.9
RbCuF ₃	42.8	47.7	— 11.5

Tabelle 9. *MAPLE*-Werte von $M[AgF_3]$ - bzw. $M[CuF_3]$ -Verbindungen (alle Werte in kcal/Mol)

Verbindung	Element	binär	ternär	Δ	Δ ges.
KAgF ₃	K ⁺	108.4	103.5	— 4.9	— 4.9
	Ag ²⁺	470.0	476.0	+ 6.0	+ 6.0
	F ⁻ (KF)	108.4	129.5*	+ 21.1	+ 21.1
	F ⁻ (AgF ₂)	130.6	121.5*	— 9.1	— 18.2
				Σ ges. =	+ 4.0
RbAgF ₃	Rb ⁺	102.8	101.5	— 1.3	— 1.3
	Ag ²⁺	470.0	472.3	+ 2.3	+ 2.3
	F ⁻ (RbF)	102.8	126.8*	+ 24.0	+ 24.0
	F ⁻ (AgF ₂)	130.6	121.2*	— 9.4	— 18.8
				Σ ges. =	+ 6.2
CsAgF ₃	Cs ⁺	96.5	99.4	+ 2.9	+ 2.9
	Ag ²⁺	470.0	465.2	— 4.8	— 4.8
	F ⁻ (CsF)	96.5	125.5*	+ 29.0	+ 29.0
	F ⁻ (AgF ₂)	130.6	119.0*	— 11.6	— 23.2
				Σ ges. =	+ 3.9
KCuF ₃	K ⁺	108.4	109.5	+ 1.1	+ 1.1
	Cu ²⁺	503.5	510.6	+ 7.1	+ 7.1
	F ⁻ (KF)	108.4	136.1*	+ 27.7	+ 27.7
	F ⁻ (CuF ₂)	143.7	131.5*	— 12.2	— 24.4
				Σ ges. =	+ 11.5
RbCuF ₃	Rb ⁺	102.8	107.4	+ 4.6	+ 4.6
	Cu ²⁺	503.5	501.7	— 1.8	— 1.8
	F ⁻ (RbF)	102.8	135.6*	+ 32.8	+ 32.8
	F ⁻ (CuF ₂)	143.7	128.2*	15.5	— 31.0
				Σ ges. =	+ 4.6

* Diese Zuordnung ist willkürlich!

VI. Magnetische Untersuchungen

Es ist bekannt, daß kollektive Wechselwirkungen die magnetischen Eigenschaften von Vertretern der Perowskitfamilie bestimmen. Wir haben erste Messungen an CsAgF_3 , RbAgF_3 und KAgF_3 durchgeführt, die solche Vermutungen bestätigen, vgl. Tab. 10. Die gegenüber den erwarteten und bei Verbindungen $M^{\text{II}}[\text{AgF}_4]$ auch gefundenen² magnetischen Momenten (von 1.7 bis 2.0 μ_B) stark erniedrigten Werte zeigen antiferromagnetische Wechselwirkungen an. Es sei daran erinnert, daß diese wohl mit den linearen $\text{F}^- - \text{Ag}^{2+} - \text{F}^- - \text{Ag}^{2+} \dots$ -Ketten (Superaustausch) zusammenhängen, die sich im Gitter erstrecken.

Im auffälligen Gegensatz hierzu, aber in Analogie zum Verhalten von $M_2[\text{CuF}_4]$ stehen die Meßergebnisse an den Proben von K_2AgF_4 , welche das Curiesche Gesetz befolgen und bis zu 82° K das erwartete Moment zeigen, vgl. Tab. 11. Man darf hieraus den Schluß ziehen, daß bei K_2AgF_4 isolierte Koordinationspolyeder, etwa $[\text{AgF}_4]^{2-}$ oder $[\text{AgF}_{2+4/2}]^{2-}$ vorliegen.

Tabelle 10. Magnetische Eigenschaften von $M[\text{AgF}_3]$ -Verbindungen

Verbindung	T [°K]	$\chi_{M, \text{corr.}} \cdot 10^6 [\text{cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1}]$	$\mu_{\text{eff}} [\mu_B]$
KAgF_3	293	347	0.91
	196	461	0.85
	82	754	0.70
RbAgF_3	292	204	0.69
	196	308	0.70
	82	758	0.71
CsAgF_3	293	290	0.83
	196	500	0.89
	82	849	0.75

Tabelle 11. Magnetische Eigenschaften von K_2AgF_4

T [°K]	$\chi_{M, \text{corr.}} \cdot 10^6 [\text{cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1}]$	μ_B	θ [°K]
293	1560	1.87	
196	2530	1.92	+ 15
82	6460	1.87	

VII. Schlußwort

Mit der weiteren Untersuchung der Systeme $M\text{F}/\text{AgF}_2$ sind wir beschäftigt, insbesondere auch des Systems AgF/AgF_2 . Die Züchtung von Einkristallen des K_2AgF_4 ist in Arbeit.

Der Stiftung Volkswagenwerk und der Firma Farbenfabriken Bayer AG, Werk Leverkusen, danken wir für die wertvolle Unterstützung mit Sachmitteln.

Unser besonderer Dank gilt Herrn Prof. *H.-J. Seifert* für die Durchführung magnetischer Messungen.