Die Struktur einiger Fluoride, Oxide und Oxidfluoride AME_2X_6 : Der RbNiCrF_6 -Typ

DIETRICH BABEL, GERHARDT PAUSEWANG
und WERNER VIEBAHN

Laboratorium für Anorganische und Analytische Chemie
der Universität Tübingen

(Z. Naturforsch. **22 b**, 1219–1220 [1967]; eingeg. am 1. August 1967)

Beim Erhitzen stöchiometrischer Mischungen der binären Fluoride $\text{AHF}_2 + \text{MeF}_2 + \text{MeF}_3$ auf 600–1000 °C in inerter Atmosphäre entstehen kubisch flächenzentriert kristallisierende Verbindungen $\text{AMe}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{III}}\text{F}_6$ (A = K, Rb, Cs; Me^{II} = Mg, Ni, Cu, Co, Fe, Mn; Me^{III} = Al, Ga, Cr, Fe, V). Die Gitterkonstanten dieser bis-

her unbekannten Verbindungen sind in der nachfolgenden Tab. 1 zusammengestellt.

Die Abmessungen der Elementarzellen ($z=8$) sind ähnlich wie bei den Pyrochloren; nach den systematischen Auslöschungen liegt auch deren Raumgruppe $\text{Fd}3\text{m}$ (Nr. 227) mit einer Besetzung ähnlicher spezieller Punktlagen vor. Die beobachteten Intensitäten von Pulver-Diffraktometer-Aufnahmen werden jedoch nur durch das folgende, zuerst für die Verbindung RbNiCrF_6 aufgestellte Strukturmodell richtig wiedergegeben: Rb in 8b ($\frac{5}{8}, \frac{3}{8}, \frac{3}{8}$); Ni und Cr statistisch verteilt in 16c (0, 0, 0); F in 48f ($x, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}$).

Für ideale MeF_6 -Oktaeder nimmt der Anionen-Parameter den Wert $x=0,3125$ an. Bei den meisten Fluorverbindungen wurden durch trial and error etwas höhere Werte gefunden, die im einzelnen der Tabelle

Fluoride	a [Å]	x_F	Oxide/Oxidfluoride	a [Å]	x_0
KNiAlF_6	9,92	0,312	KNbWO_6	10,33	0,303
KNiCrF_6	10,18				
KCuCrF_6	monoklin				
$\text{KNiCrF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	10,45	0,306	$\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	10,49	0,307
$\text{KCoCrF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	10,48				
$\text{KNiVF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	10,51				
RbMgAlF_6	9,96	0,317	RbZnTiOF_5	10,24	0,307
RbNiAlF_6	9,97	0,318	$\text{RbNiWO}_3\text{F}_3$	10,29	
RbCuCrF_6	10,17	0,314	$\text{RbTa}_2\text{O}_5\text{F}$	10,47	
RbMgCrF_6	10,20	0,323	$\text{RbNb}_2\text{O}_5\text{F}$	10,48	0,307
RbNiCrF_6	10,21	0,320			
RbFe_2F_6	rhombisch		RbNbWO_6	10,35	
TiNiCrF_6	10,21		TiNbWO_6	10,36	0,307
CsMgAlF_6	10,04	0,315	CsNiTiOF_5	10,34	
CsNiAlF_6	10,06	0,319	CsCuTiOF_5	10,35	
CsCuAlF_6	10,08		CsZnTiOF_5	10,36	0,307
CsNiGaF_6	10,24	0,318	CsCoTiOF_5	10,39	
CsCuGaF_6	10,28	0,317	CsMnTiOF_5	10,50	
CsNiCrF_6	10,28	0,319	$\text{CsNiTaO}_2\text{F}_4$	10,48	0,307
CsCuCrF_6	10,32	0,321	$\text{CsCoTaO}_2\text{F}_4$	10,52	
CsCoCrF_6	10,35	0,320	$\text{CsNiNbO}_2\text{F}_4$	10,50	
CsFeCrF_6	10,40	0,319	$\text{CsZnNbO}_2\text{F}_4$	10,52	0,307
CsMnCrF_6	10,49	0,321			
CsNiFeF_6	10,35	0,314	$\text{CsNiMoO}_3\text{F}_3$	10,37	
CsCuFeF_6	10,38	0,310	$\text{CsZnMoO}_3\text{F}_3$	10,41	0,307
CsCoFeF_6	10,40	0,318	$\text{CsMnMoO}_3\text{F}_3$	10,55	
CsMnFeF_6	10,54	0,318	$\text{CsNiWO}_3\text{F}_3$	10,36	
CsFe_2F_6	rhombisch		$\text{CsZnWO}_3\text{F}_3$	10,40	0,307
CsNiVF_6	10,36	0,319	$\text{CsCoWO}_3\text{F}_3$	10,41	
CsCuVF_6	10,39	0,318			
CsCoVF_6	10,42	0,319	$\text{CsTiNbO}_4\text{F}_2$	10,38	0,307
CsFeVF_6	10,48	0,319	$\text{CsTa}_2\text{O}_5\text{F}$	10,50	
CsMnVF_6	10,57	0,320	$\text{CsNb}_2\text{O}_5\text{F}$	10,51	
			CsSbTeO_6	10,22	0,307
			CsVWO_6	10,18	
			CsTaWO_6	10,36	
			CsNbWO_6	10,38	0,307

Tab. 1. Fluoride, Oxide und Oxidfluoride mit RbNiCrF_6 -Struktur.

zu entnehmen sind. Die auf F_0 und F_c basierenden R -Faktoren für die 10 bis 20 nicht koinzidierenden oder zufällig ausgelöschten Reflexe im Bereich bis $\vartheta \approx 50^\circ$ (CuK α) liegen alle in der Nähe von 0,05. Die Pulveraufnahmen der Kupferverbindungen lassen — mit Ausnahme von $KCuCrF_6$ — nicht die sonst üblichen Jahn-Teller-Verzerrungen der Elementarzellen bzw. CuF_6 -Oktaeder erkennen.

Außer den Fluorverbindungen konnten durch Erhitzen entsprechender Mischungen von Carbonaten bzw. Fluoriden und Oxiden auch eine Anzahl isostruktureller Oxide bzw. Oxidfluoride vom Typ des $RbNiCrF_6$ hergestellt werden, deren Gitterkonstanten ebenfalls in der Tabelle aufgeführt sind. In 2 Fällen wurden auch hier die Pulverintensitäten ausgewertet und die Anionenparameter festgelegt.

In den genannten Verbindungen liegt ein wie in den Pyrochloren dreidimensional über Ecken verknüpftes Oktaedernetz Me_2X_6 vor, aber die weiten Hohlräume

in diesem Gerüst werden im $RbNiCrF_6$ -Typ allein von Kationen, nämlich den größten Alkaliionen, ausgefüllt. Eine ähnliche Funktion üben die Alkaliionen zur Stützung des andersartigen und weniger weiträumigen Oktaedergerüsts in den Perowskiten $AMeX_3$ aus.

Die beschriebene Struktur ist für Cäsiumverbindungen $CsMe_2X_6$ am stabilsten; dagegen hydratisieren sich einige Kaliumverbindungen spontan und gehen dabei unter Gitteraufweitung und Platzwechsel in eine pyrochlor-analoge Anordnung über: $K(8b) \rightarrow (16d)$ halbbesetzt, $H_2O \rightarrow (8b)$.

Eine detaillierte Diskussion der hier mitgeteilten Ergebnisse und weiterer Eigenschaften der Verbindungen erfolgt an anderer Stelle.

Herrn Prof. Dr. W. RÜDORFF danken wir für die Förderung dieser Arbeit und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung von Sachmitteln. Herrn Dr. J. GELINEK sind wir für Rechenprogramme dankbar.

³¹P-Kernresonanz-Untersuchungen an festen Additionsverbindungen des $TiCl_4$ und $SnCl_4$ mit PCl_5

WOLFGANG WIEKER und ARND-RÜDIGER GRIMMER

Institut für anorganische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, 1199 Berlin-Adlershof, DDR

(Z. Naturforsch. **22 b**, 1220—1221 [1967]; eingeg. am 21. Juli 1967)

Vor kurzem fanden SLAWISCH und BECKE-GOEHRING¹, daß neben der bereits lange bekannten Additionsverbindung $TiCl_4 \cdot PCl_5$ ² auch eine Verbindung $TiCl_4 \cdot 2 PCl_5$ in Substanz darstellbar ist. Für die erstgenannte Verbindung schlägt GUTMANN³ auf Grund von Leitfähigkeitsmessungen einen ionogenen Aufbau entsprechend $[PCl_4][TiCl_5]$ vor. Der zweiten Verbindung wird von SLAWISCH und BECKE-GOEHRING auf Grund von ³¹P-Kernresonanz-Untersuchungen der in Nitromethan gelösten Substanz die Struktur $[PCl_4]_2TiCl_6$ zugeschrieben, wobei ein Resonanzsignal bei $-9,3$ ppm (bezogen auf 85-proz. H_3PO_4) dem PCl_4^+ -Kation in Lösung zugeordnet wird. Eine solche Zuordnung erscheint ungewöhnlich, da, wie schon die genannten Autoren erwähnten, in einer früheren Arbeit von ANDREW et al.⁴ für das feste $[PCl_4][PCl_6]$ eine Verschiebung von -96 ppm gefunden wurde und spätere eigene Arbeiten⁴ für ungestörte PCl_4^+ -Kationen ebenfalls chemische Verschiebungen zwischen -80 und -90 ppm zeigten.

Wir haben daher die ³¹P-Resonanzspektren von $TiCl_4 \cdot PCl_5$ und $TiCl_4 \cdot 2 PCl_5$ * im festen Zustand aufgenommen. Das Resonanzspektrum des $TiCl_4 \cdot PCl_5$ besteht aus einer etwa 3 Gauß breiten Linie (Abb. 1),

Abb. 1. ³¹P-Resonanzspektrum von festem $TiCl_4 \cdot PCl_5$ in differenzierter Form.

deren chemische Verschiebung zu -80 ppm (bezogen auf 85-proz. H_3PO_4) bestimmt wurde. Da dieser Wert gut mit den für PCl_4^+ -Kationen zu erwartenden übereinstimmt, liegt es nahe, die Struktur des $TiCl_4 \cdot PCl_5$ entsprechend GUTMANN als $[PCl_4][TiCl_5]$ zu formulieren. Wir neigen jedoch dazu, der ungewöhnlichen Koordinationszahl 5 am Titan wegen, die Verbindung dimer als

zu schreiben. Hierfür spricht, daß das 1:1-Additionsprodukt aus $TiCl_4$ und $POCl_3$ nach einer Röntgenstruktur-

¹ A. SLAWISCH u. M. BECKE-GOEHRING, Z. Naturforsch. **21 b**, 589 [1966].

² J. TÜRSCHEW, Liebigs Ann. Chem. **141**, 111 [1867]; R. WEBER, Poggendorfs Ann. **132**, 452 [1867]; J. GEWECKE, Liebigs Ann. Chem. **361**, 78 [1908].

³ V. GUTMANN, Mh. Chem. **83**, 583 [1952].

⁴ W. WIEKER u. A.-R. GRIMMER, Z. Naturforsch. **21 b**, 1103 [1966]; **22 b**, 257 [1967]; E. E. ANDREW, A. BRODBURY, R. G. EADES u. G. J. JENKS, Nature [London] **188**, 1096 [1960].

* Dr. A. SLAWISCH stellte uns dankenswerterweise Proben beider Verbindungen zur Verfügung.