

**Synthese und Strukturaufklärung neuer
komplexer Thalliumfluoride sowie
Fluorozirkonate(IV) und -hafnate(IV)**

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
der Justus-Liebig-Universität Gießen
(Fachbereich Chemie)

vorgelegt von

Diplom Chemiker Dirk Koller
aus Grünberg

Gießen 2002

D 26

Dekan:	Prof. Dr. Jürgen Janek
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. Bernd G. Müller
2. Berichterstatter:	Prof. emer. Dr. Dr. h. c. mult. Rudolf Hoppe
Tag der mündlichen Prüfung:	08.02.2002

INHALTSVERZEICHNIS

A	EINLEITUNG	1
B	ALLGEMEINER TEIL	3
	1. Fluorierung im Fluorstrom	3
	2. Arbeiten unter Schutzgas	5
	2.1. Die Verteilerapparatur	5
	2.2. Die Umfüllapparatur.....	6
	2.3. Die Glovebox	7
	3. Züchtung, Auswahl und Präparation von Einkristallen.....	8
	3.1. Tempern in Metallbomben	8
	3.2. Tempern im verdünnten Fluorstrom	8
	3.3. Auswahl und Präparation der Einkristalle.....	9
	4. Röntgenographische Untersuchung von Pulvern	10
	4.1. Pulveraufnahmen nach dem Guinier-Verfahren	11
	4.1.1. Guinier-de Wolff-Verfahren	11
	4.1.2. Guinier-Simon-Verfahren	12
	4.1.3. Auswertung von Guinieraufnahmen	12
	5. Röntgenographische Untersuchung von Einkristallen	13
	5.1. Einkristallaufnahmen nach der Präzessionsmethode	13
	5.2. Einkristallaufnahmen mit Vierkreisdiffraktometer und Flächendetektor.....	15
	6. Strukturlösung	16
	6.1. Beugung von Röntgenstrahlen an Kristallen	16
	6.1.1. Atomformfaktoren	16
	6.1.2. Temperaturfaktoren	16
	6.1.3. Anisotrope Temperaturfaktoren	17
	6.1.4. Strukturfaktoren.....	17

6.2. Das Phasenproblem der Röntgenstrukturanalyse	18
6.3. Patterson-Methode	18
6.4. Direkte Methoden.....	19
6.5. Strukturverfeinerung.....	20
7. Beschreibung von Kristallstrukturen	22
7.1. Ionenradien.....	22
7.2. Koordinationszahl und Koordinationspolyeder.....	22
7.3. Effektive Koordinationszahlen (ECoN) und Mittlere Fiktive Ionenradien (MeFIR)	24
7.4. Motive der gegenseitigen Zuordnung (Mo. A.)	25
8. Der Madelunganteil der Gitterenergie, MAPLE.....	26
9. Darstellung der Ausgangsverbindungen	28
9.1. AgF.....	28
9.2. AgF ₂	28
9.3. TlF	28
9.4. TlF ₃	28
9.5. ZrF ₄	28
9.6. HfF ₄	28
9.7. CeF ₄	29
9.8. CuF ₂	29
C SPEZIELLER TEIL	30
1. Tl₂M^{IV}F₆ (M^{IV} = Pt, Re, Ir, Ru, Mo).....	30
1.1. Vorbemerkung.....	30
1.2. Darstellung der Verbindungen.....	32
1.3. Röntgenographische Untersuchungen.....	33
1.3.1. Untersuchungen am Einkristall.....	33
1.3.2. Untersuchungen nach der Pulvermethode	41
1.4. Strukturbeschreibung.....	47
1.4.1. Primärstruktur.....	47
1.4.2. Sekundär- und Tertiärstruktur	49
1.5. Madelungsanteil der Gitterenergie, MAPLE.....	52

2. Weitere Syntheseversuche im System Tl/M^{IV}	53
2.1. Vorbemerkung.....	53
2.2. Darstellung der Verbindungen.....	53
2.3. Röntgenographische Untersuchungen.....	53
2.3.1. Ergebnisse der Untersuchungen an Tl ₂ OsF ₆ und Tl ₂ RhF ₆	54
2.3.2. Ergebnisse der Untersuchungen an „Tl ₂ TaF ₆ “	58
2.3.3. Ergebnisse der Untersuchungen an Tl ₂ WF ₆	60
3. TlPdF₃	61
3.1. Vorbemerkung zu Fluoropalladaten und TlPdF ₃	61
3.2. Darstellung der Verbindung.....	62
3.3. Röntgenographische Untersuchungen.....	62
3.3.1. Untersuchungen am Einkristall	62
3.4. Strukturbeschreibung.....	64
3.4.1. Primärstruktur	64
3.5. Madelungsanteil der Gitterenergie, MAPLE.....	66
4. TlPd₂F₅	67
4.1. Vorbemerkung.....	67
4.2. Darstellung der Verbindung.....	67
4.3. Röntgenographische Untersuchungen.....	67
4.3.1. Untersuchungen am Einkristall	67
4.4. Strukturbeschreibung.....	69
4.4.1. Primärstruktur	69
4.4.2. Sekundär- und Tertiärstruktur	71
4.5. Madelungsanteil der Gitterenergie, MAPLE.....	74
5. Tl₂F₄	75
5.1. Vorbemerkung.....	75
5.2. Darstellung der Verbindung.....	76
5.3. Röntgenographische Untersuchungen.....	76
5.3.1. Untersuchungen am Einkristall	76
5.3.2. Untersuchungen nach der Pulvermethode	78
5.4. Strukturbeschreibung.....	80
5.4.1. Primärstruktur	80

5.4.2. Sekundär- und Tertiärstruktur	81
5.5. Madelungsanteil der Gitterenergie, MAPLE.....	84
6. Tl₃F₇	85
6.1. Vorbemerkung.....	85
6.2. Darstellung der Verbindung.....	85
6.3. Röntgenographische Untersuchungen.....	86
6.3.1. Untersuchungen am Einkristall	86
6.3.2. Untersuchungen nach der Pulvermethode	87
6.4. Strukturbeschreibung.....	89
6.4.1. Primärstruktur	89
6.4.2. Sekundär- und Tertiärstruktur	91
6.5. Madelungsanteil der Gitterenergie, MAPLE.....	93
7. RbHfF₅	94
7.1. Vorbemerkung.....	94
7.2. Darstellung der Verbindung.....	94
7.3. Röntgenographische Untersuchungen.....	94
7.3.1. Untersuchungen am Einkristall	94
7.4. Strukturbeschreibung.....	96
7.4.1. Primärstruktur	96
7.4.2. Sekundär- und Tertiärstruktur	98
7.5. Madelungsanteil der Gitterenergie, MAPLE.....	100
8. Rb₂Zr₃F₁₂O und Rb₂Hf₃F₁₂O	101
8.1. Vorbemerkung.....	101
8.2. Darstellung der Verbindungen.....	101
8.3. Röntgenographische Untersuchungen.....	102
8.3.1. Untersuchungen am Einkristall	102
8.3.1. Untersuchungen nach der Pulvermethode	108
8.4. Strukturbeschreibung.....	109
8.4.1. Primärstruktur	109
8.4.2. Sekundär- und Tertiärstruktur	113
8.5. Madelungsanteil der Gitterenergie, MAPLE.....	119

9. RbCuZrF₇	120
9.1. Vorbemerkung.....	120
9.2. Darstellung der Verbindung.....	120
9.3. Röntgenographische Untersuchungen.....	120
9.3.1. Untersuchungen am Einkristall.....	120
9.3.2. Untersuchungen nach der Pulvermethode.....	123
9.4. Strukturbeschreibung.....	124
9.4.1. Primärstruktur.....	124
9.4.2. Sekundär- und Tertiärstruktur.....	128
9.5. Madelungsanteil der Gitterenergie, MAPLE.....	131
10. Ag₇M^{IV}₆F₃₁ (M^{IV} = Zr, Hf, Ce)	132
10.1. Vorbemerkung.....	132
10.2. Darstellung der Verbindungen.....	132
10.3. Röntgenographische Untersuchungen.....	133
10.3.1. Untersuchungen am Einkristall.....	133
10.3.2. Untersuchungen nach der Pulvermethode.....	138
10.4. Strukturbeschreibung.....	142
10.4.1. Primärstruktur.....	142
10.4.2. Sekundär- und Tertiärstruktur.....	144
10.5. Madelungsanteil der Gitterenergie, MAPLE.....	148
D ZUSAMMENFASSUNG	149
E LITERATURVERZEICHNIS	151
F ANHANG	153

A Einleitung

Elementares Fluor, ein gelbgrünes Gas, wurde erstmals 1886 von HENRY MOISSAN in Paris durch Elektrolyse einer Lösung von KF in wasserfreiem Fluorwasserstoff hergestellt. Die großen Gefahren beim Arbeiten mit dem extrem reaktionsfreudigen Element verhinderten allerdings vorerst die Erforschung dessen Chemie.

Erst in den zwanziger Jahren dieses Jahrhunderts begannen vor allen OTTO RUFF und HANS V. WARTENBERG, sich dieser Arbeit zu verschreiben. So gelang zum Beispiel die Synthese zahlreicher fluorhaltiger Interhalogenverbindungen (ClF, BrF, IF₇, u.a.).

Während des Zweiten Weltkrieges erlangte die Chemie des elektronegativsten aller Elemente zu Kriegszwecken Bedeutung. Bei der zu diesem Zeitpunkt einsetzenden intensiven Erforschung kristallisierten sich zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten für Fluor und seine Verbindungen [1]. Genannt seien Teflon, UF₆ (Trennung von Uranisotopen), Fluorcortison (Entzündungshemmer), Fluoradenosin und S-Fluor-uracil (Anwendung in der Krebstherapie), CF₃Br (Kälteanlagen) und die Trinkwasserfluoridierung.

In den sechziger Jahren gelang zwei Arbeitskreisen - unabhängig voneinander - die Darstellung der ersten Edelgasfluoride [2]. So erhielt RUDOLF HOPPE XeF₂, N. BARTLETT „XePtF₆“ und kurz danach H. H. CLAASSEN, H. SELIG und J. G. MALM XeF₄. Sicherlich eine wissenschaftliche Sensation, da man bis zu diesem Zeitpunkt die Edelgase wegen zahlreicher misslungener Synthesversuche für reaktionsunfähig hielt.

Die außergewöhnliche Natur des Elementes Fluor, die es vermag, sowohl Verbindungen mit extrem hohen Oxidationsstufen (z.B. PtF₆), wie auch Verbindungen mit Partnern in ungewöhnlich niedrigen Oxidationsstufen (z.B. S₂F₂) zu stabilisieren, stellt auch in heutiger Zeit noch ein interessantes Forschungsgebiet dar. So konnten zum Beispiel erst in den letzten Jahren TiF₄, CrF₄ oder auch InBF₄ in Form von Einkristallen dargestellt und untersucht werden.

Neuere Untersuchungen [3] an Ag^{II}/Ag^{III}- und Ag^{II}/Ag^I-Fluoriden legen die Vermutung nahe, dass diese Verbindungen unter bestimmten Umständen supraleitend sein können und so vielleicht eines Tages in der Technik Verwendung finden.

Ziel dieser Dissertation war zum einen die Fortführung der im Rahmen einer Diplomarbeit [4] begonnenen Untersuchungen an zweiwertigen und gemischtvalenten Silberverbindungen wie z.B. CsAgZrF_7 und „ $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{II}}\text{Zr}_2\text{F}_{11}$ “.

Zum anderen sollte die Existenz verschiedener Thalliumfluoride bewiesen und deren Struktur aufgeklärt werden.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in sechs Hauptteile (A-F). Nach dieser kurzen Einführung folgt zunächst der Allgemeine Teil, in dem sowohl spezielle, in der Arbeitsgruppe angewendete Verfahren zur Darstellung und dem Umgang mit Fluoriden, aber auch zum Verständnis des sich anschließenden Speziellen Teils notwendige, allgemeine Grundlagen, erläutert werden.

Nach der Präsentation der Ergebnisse im Speziellen Teil folgt eine kurze Zusammenfassung derselben. Schließlich beenden Literaturverzeichnis und Anhang die Arbeit.

B Allgemeiner Teil

1. Fluorierung im Fluorstrom

Um Fluoride aus den entsprechenden Edukten wie z.B. Chloriden, Nitraten oder den reinen Elementen zu erhalten, bietet sich als präparativ einfachste Möglichkeit die Umsetzung im verdünnten Fluorstrom an. Fluor verdrängt und substituiert hierbei jedes andere Nichtmetall. Den Aufbau einer solchen Fluorierungsanlage zeigt Abbildung 1.

Die fein verriebene Reaktionsmischung wird in getrocknete, mit Fluor passivierte Korund- oder Magnesiumschiffchen gegeben und in die Mitte eines Rohrofens (7) gebracht. Das sich im Rohrofen befindliche Reaktionsrohr aus Sinterkorund (6), wird von einer Fluor-Stickstoff-Mischung im Verhältnis von ca. 1:10 durchströmt. Die Verdünnung des Fluors ist nötig, um Kosten zu senken und allzu heftige Reaktionen zu vermeiden. Um Feuchtigkeitsspuren aus dem Stickstoff zu entfernen, wird dieser vor der Mischung mit Fluor durch eine Reinigungs- und Trocknungsanlage (3, Glassäulen, die mit Blaugel, festem Kaliumhydroxid, Molekularsieb sowie Phosphorpentoxid auf Bimsstein, gefüllt sind), geleitet. Nachdem das Fluor-Stickstoff-Gemisch zwei dieser, auf einer Seite mit Monelkappen verschlossenen, Reaktionsrohre durchströmt hat, gelangen die unverbrauchten Restspuren in die Abzugsanlage (9). Zum „anfluorieren“ neuer Edukt-Mischungen ist der obere Ofen zu bevorzugen, da evtl. entstehende flüchtige Produkte keine weiteren Proben mehr passieren und somit keine Gefahr von Verunreinigungen und ungewollten Reaktionen besteht.

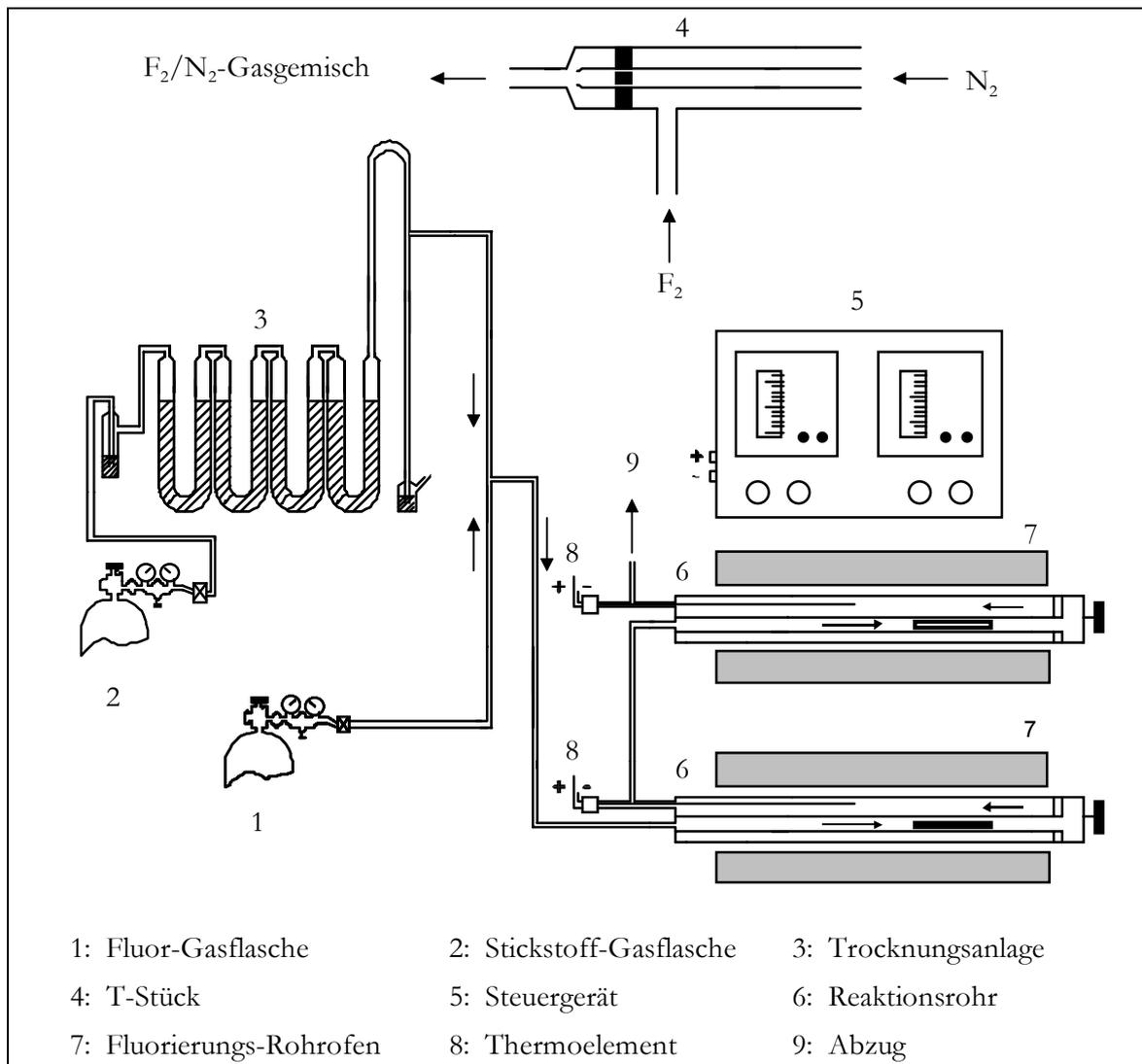


Abbildung 1: Fluorierungsöfen

Die maximale Arbeitstemperatur bei Fluorierungen im verdünnten Fluorstrom beträgt 550°C , bei höheren Temperaturen werden Reaktionsrohre- und Schiffchen von Fluor angegriffen.

Um heftige Reaktionen zu vermeiden, erfolgt das Aufheizen des Rohröfens bis zur gewünschten Reaktionstemperatur über einen längeren Zeitraum (ca. 1 Woche). Dabei wird das Reaktionsgemisch ca. alle zwei Tage dem Ofen entnommen und gemörsert. Nur so kann eine vollständige Umsetzung der Edukte erreicht werden. Ist die Probe vollständig „durchfluoriert“, läßt man sie im Fluorstrom erkalten und überführt sie anschließend in eine gut ausgeheizte, mit Argon gespülte, Umfüllapparatur.

2. Arbeiten unter Schutzgas

Da einige in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen luft- und feuchtigkeitsempfindlich sind, müssen alle nach der Darstellung durchgeführten Bearbeitungsschritte, wie z.B. das Überführen der Proben in Glasampullen oder das Anfertigen von Einkristallaufnahmen, unter Argon durchgeführt werden. Die dazu verwendeten Apparaturen sind Inhalt dieses Kapitels.

2.1. Die Verteilerapparatur

Abbildung 2 zeigt die in der Arbeitsgruppe verwendete Verteilerapparatur :

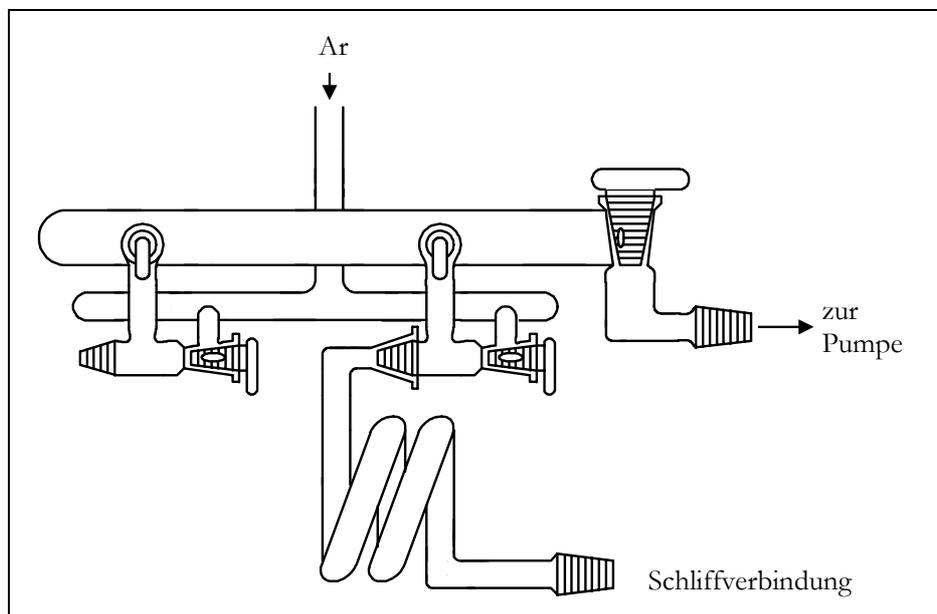


Abbildung 2: Verteilerapparatur

Die Anlage bietet die Möglichkeit, über die Schliffverbindung (NS 14,5/23) angeschlossene Umfüll- oder Bombenfüllapparaturen zu evakuieren, oder mit Argon zu fluten. Als Pumpe dient eine Drehschieber-Ölrotationspumpe (Fa. Leybold-Heraeus), mit der ein Vakuum von ca. 0,01 mbar erreicht wird. Um Feuchtigkeitsspuren aus dem Argon (Fa. Messer-Griesheim; Reinheitsgrad 99,996 %) zu entfernen, wird dieses, bevor es in die Apparatur gelangt, durch eine Reinigungs- und Trocknungsanlage geleitet. Die Reinigungs- und Trocknungsanlage besteht aus vier U-Rohren, die mit Blaugel, festem Kaliumhydroxid, Molekularsieb sowie Phosphorpentoxid auf Bimsstein gefüllt sind, sowie einem Rohrofen (Temperatur : 800°C), der ein Quarzrohr mit Titanschwamm enthält.

2.2. Die Umfüllapparatur

Die Umfüllapparatur (Abbildung 3) ermöglicht das Abfüllen von luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen in Glasampullen. Außerdem können mit dieser Vorrichtung Markröhrchen (zwecks Anfertigung von Guinier-Aufnahmen), mit Substanzen beschickt werden. Über den Normschliff kann die Apparatur mit der Verteilerapparatur verbunden werden. Während des Evakuierens wird die Umfüllapparatur durch Fächeln mit einem Bunsenbrenner sorgfältig ausgeheizt und mehrmals mit Argon geflutet. Dadurch werden letzte, an der Glaswand haftende Wasserspuren entfernt. Danach entnimmt man unter strömendem Argon die Schliffkappe und gibt die zu bearbeitende Substanz in die Apparatur. Nach erneutem Evakuieren und Fluten kann die Substanz mittels eines ausgeheizten Glasstabes gemörstert oder in Markröhrchen und Glasampulle gebracht werden. Die Ampullen werden mit einem Handbrenner unter strömendem Argon abgeschmolzen, die Markröhrchen vorsichtig abgebrochen und mit Pizein verschlossen.

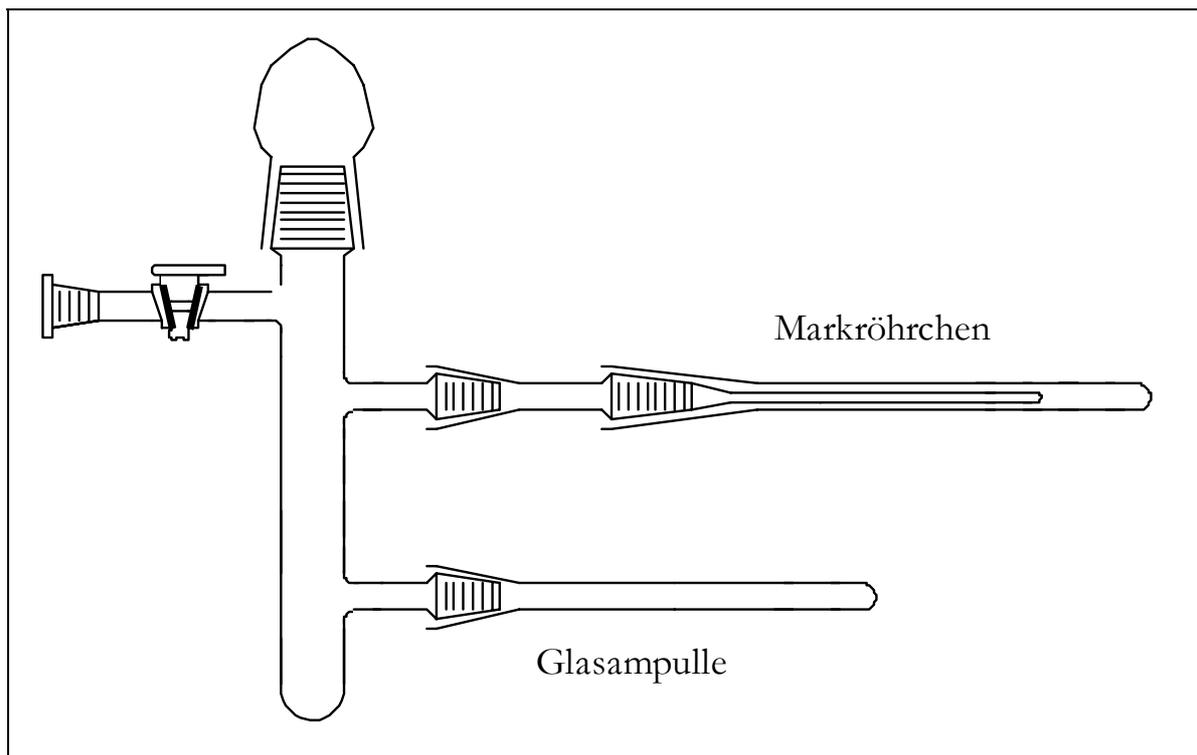


Abbildung 3: Umfüllapparatur mit aufgesetzter Glasampulle und Markröhrchen

2.3. Die Glovebox

Für den Umgang mit extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen steht im Institut eine Argon-Glovebox zur Verfügung. Diese ermöglicht zum Beispiel das Öffnen eines Autoklaven und Umfüllen des Reaktionsguts in die Umfüllapparatur, ohne dass die Substanz auch nur kurzzeitig in Luftkontakt gerät. Die Glovebox (Fa. Braun, München), besteht aus einem Metallgehäuse mit durchsichtiger Frontscheibe und zwei runden Öffnungen darin. An den Öffnungen sind zwei Gummihandschuhe gasdicht befestigt, so dass man im Inneren der Box arbeiten kann. Eine Umwälz- und Reinigungsanlage sorgt dafür, dass der ständig gemessene und angezeigte Wasser- und Sauerstoffgehalt im Inneren der Box unter 0,2 ppm liegt. Der Argondruck lässt sich über zwei Fußpedale regulieren. Über eine Schleuse, die evakuiert und mit Argon geflutet werden kann, lassen sich Umfüllapparaturen, Autoklaven, Ampullen usw. ins Innere der Box bringen.

3. Züchtung, Auswahl und Präparation von Einkristallen

Zur Strukturaufklärung mittels Röntgenmethoden werden Einkristalle, also Kristalle geeigneter Größe und Qualität (unverzwillingt, ohne Fehlordnung), benötigt. Grundsätzlich kann man Kristalle aus einer gasförmigen Phase, aus der Schmelze, aus Lösungen und durch Umwandlung einer festen (kristallisierten) Phase züchten [5]. Hat man Kristalle in gewünschter Qualität durch ein geeignetes Verfahren dargestellt, so sind diese von anderen, weniger geeigneten Kristallen zu separieren und anschließend für röntgenographische Messungen zu präparieren.

3.1. Tempern in Metallbomben

Zur Herstellung von Einkristallen mittels dieser Methode werden einseitig verschweißte Metallrohre (z.B. Gold, Platin, Tantal), mit einem Durchmesser von 8 mm und einer Länge von ca. 60 mm verwendet. Die gesäuberten Rohre werden (im allgemeinen in der Glovebox) mit den zu tempernden Substanzen beschickt und die offene Rohrseite mit einem Schraubstock zusammengepresst. Anschließend wird die Bombe, je nach Material, mit einer Acetylen/Sauerstofflampe oder einem Lichtbogen zugeschweißt. Um eine Zersetzung oder vorzeitige Reaktion der Edukte bei den beim Schweißen entstehenden hohen Temperaturen zu vermeiden, wird die Bombe während des Schweißens mit feuchtem Lehm gekühlt.

Die Bombe wird nun noch unter Argon in ein Quarz- (Temperaturbereich oberhalb 550 °C), oder Supremaxglas eingeschmolzen, in einen Rohrofen eingebracht und hier 1-4 Wochen belassen. Man arbeitet beim Tempern in Metallbomben mit Temperaturen von ca. 50 °C unterhalb des Schmelzpunktes des gewünschten Produkts.

3.2. Tempern im verdünnten Fluorstrom

Die Vorgehensweise zur Kristallzüchtung im verdünnten Fluorstrom entspricht im wesentlichen der schon beschriebenen Fluorierung im Fluorstrom (s. Kapitel 1.1). Die Darstellung von Kristallen dauert im Vergleich zur Darstellung von Pulvern allerdings wesentlich länger.

Ein Kristall wächst, indem sich auf seiner Oberfläche Moleküle oder Ionen anlagern. Ist die Keimbildungsgeschwindigkeit größer als die Kristallwachstumsgeschwindigkeit, erhält man viele kleine Kristallite. Um dieses Problem zu umgehen, gibt man zuerst nur sehr wenig des schon durchfluorierten Pulvers in ein Magnesiumschiffchen. Die Probe wird dann wiederholt verrieben und nach und nach mit mikrokristallinem Material „aufgefüllt“.

3.3. Auswahl und Präparation der Einkristalle

Da viele in der Arbeitsgruppe dargestellte Verbindungen luft- und/oder feuchtigkeitsempfindlich sind, werden die Kristalle entweder in der Glovebox oder einer speziellen Sperrflüssigkeit ausgewählt. Als Sperrflüssigkeit dienen Petroleum (getrocknet durch Einpressen von Natriumdraht), oder die Perfluoralkane C_8F_{18} und $C_{14}F_{28}$ (getrocknet mit P_2O_5 , versetzt mit Perfluoretheröl, gesättigt mit Fluor). Die Kristalle werden in eine mit der Sperrflüssigkeit gefüllte Petrischale gegeben.

Nun erfolgt unter einem Mikroskop mit Polarisationsaufsatz die Auswahl der Kristalle. Ein geeigneter Kristall sollte transparent sein und unter linear polarisiertem Licht bei verschiedenen Drehwinkeln als Ganzes auslöschen. Handelt es sich bei dem Kristall um einen Mehrling oder besitzt er Aufwachsungen, so wird die Ebene des linear polarisierten Lichtes von den verschiedenen Kristallfragmenten unterschiedlich gedreht, was zu unterschiedlichen Auslöschungen innerhalb eines Kristalls führt.

Ein weiteres Kriterium zur Auswahl ist die Kristallgröße. Kleine Kristalle sind präparativ schwierig zu handhaben, und ziehen (je nach chemischer Zusammensetzung) lange Belichtungs- und Messzeiten nach sich. Bei großen Kristallen steigt zum einen die Wahrscheinlichkeit, dass es sich um einen Mehrling handelt, andererseits aber werden die Messergebnisse durch starke Absorptionen beeinflusst bzw. verfälscht.

Der ausgewählte Kristall wird separiert und in ein ausgeheiztes, unter Argon stehendes Mark-Röhrchen eingebracht, welches abgeschmolzen wird.

4. Röntgenographische Untersuchung von Pulvern

Die Röntgenpulvermethoden, welche die substanzspezifische Beugung von Röntgenstrahlen an polykristallinen Festkörpern ausnutzen, bieten folgende Anwendungsmöglichkeiten :

Qualitative Bestimmung der Zusammensetzung von Pulvergemischen durch Vergleich mit Pulveraufnahmen der einzelnen Substanzen oder Simulationen

Bestimmung von Gitterkonstanten, und in Einzelfällen von Kristallstrukturen

Für die Verstärkung von an einem Kristallgitter gebeugten Röntgenstrahlen durch konstruktive Interferenz, müssen zwei Bedingungen erfüllt sein. Der Einfallswinkel θ des Röntgenstrahles auf eine Netzebene muss gleich dem Ausfallswinkel sein, und die Laue-Gleichungen, die den Gangunterschied zwischen den an zwei benachbarten Punkten gestreuten Wellen berücksichtigen, müssen gelten [6]. Nach BRAGG lassen sich diese Bedingungen in der folgenden Gleichung zusammenfassen :

$$2 d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda$$

- d : Netzebenenabstand
- λ : Wellenlänge
- n : Ordnung der Beugung

Für den Netzebenenabstand d für ein orthorhombisches Gitter gilt :

$$\frac{1}{d} = \sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}$$

- a, b, c : Gitterkonstanten
- h, k, l : Millersche Indizes

Setzt man diese Beziehung nun in die Braggsche Gleichung ein und quadriert, so erhält man eine der quadratischen Formen der Braggschen Gleichung. Entsprechende Gleichungen existieren auch für die anderen Kristallsysteme, sie ermöglichen die Berechnung von Gitterkonstanten aus Pulveraufnahmen.

In dieser Arbeit wurden Pulveraufnahmen sowohl zur Identifikation von Edukten, als auch zur Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten eingesetzt. Zu diesem Zweck standen Generatoren der Firmen C. H. F. Müller (Hamburg), Phillips (Eindhoven) und R. Seifert (Ahrensberg) zur Verfügung. Im folgenden wird auf die verschiedenen bestehenden Aufnahmeverfahren für Pulverdiagramme eingegangen.

4.1. Pulveraufnahmen nach dem Guinier-Verfahren

Das Guinier-Verfahren, das auch als Hochauflösungsverfahren bezeichnet wird, arbeitet im Vergleich zum Debye-Scherrer-Verfahren mit verdoppeltem Kammerdurchmesser (s. Tabelle 1). Dadurch resultiert ein verdoppeltes Auflösungsvermögen und somit eine verbesserte Ablesegenauigkeit der Reflexe auf dem Film. Röntgenstrahleintrittsblende und Präparate werden auf dem Rand einer Zylinderkammer angeordnet. Bei einem beliebigen Einstrahlwinkel werden alle unter einem bestimmten Bragg'schen Winkel gebeugten Strahlen auf den Zylindermantel fokussiert. Die Reflexe werden auf einem in der Kammer ausgelegten Film registriert.

Strahlung	Cu-K $_{\alpha_1}$, monochromatisiert mit Einkristallplättchen
Kammerdurchmesser	114,7 mm
Kammerumfang	360 mm
Probenträger	Markröhrchen oder Guinier-Fenster
Korngröße	Maximal 0,01 mm
Eichsubstanz	α -Quarz

Tabelle 1: Daten zum Guinier-Verfahren

Je nach Empfindlichkeit der Substanz stehen zwei verschiedene Möglichkeiten der röntgenographischen Untersuchung zur Verfügung. Beide arbeiten mit Cu-K $_{\alpha_1}$ -Strahlung ($\lambda=154,051$ pm).

4.1.1. Guinier-de Wolff-Verfahren

Ist die Substanz nicht luft- und/oder feuchtigkeitsempfindlich, verwendet man als Probenträger beim Verfahren nach Guinier-de Wolff [7],[8] ein *Guinier-Fenster*. Es handelt sich dabei um ein Messingplättchen mit drei ausgestanzten Feldern. Die Felder werden auf einer Seite mit einem röntgenamorphen Klebestreifen verschlossen, so dass die zu untersuchende Substanz, von der anderen Seite dünn aufgetragen, anhaftet. Um eventuelle Filmlängenänderungen korrigieren zu können, wird in ein Fenster Tiefquarz als Standard, und in ein weiteres Fenster Tiefquarz, vermischt mit der zu untersuchenden Substanz gegeben. Das dritte verbleibende Fenster wird schließlich mit der reinen Substanz beschichtet.

4.1.2. Guinier-Simon-Verfahren

Beim Guinier-Simon-Verfahren [9] dient ein Markröhrchen als Probenträger. Nachdem die Substanz in das Röhrchen gebracht wurde (z. B. mit Hilfe der Umfüllapparatur) wird dieses zugeschmolzen oder mit Pizein verschlossen. Die Eichsubstanz wird an der Außenwand im unteren Teil des Markröhrchens angebracht. Das Guinier-Simon-Verfahren ist bei luft- und/oder feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen zu bevorzugen.

4.1.3. Auswertung von Guinieraufnahmen

Wie schon erwähnt, lassen sich kristalline Substanzen durch Guinieraufnahmen, ähnlich flüssigen, meist organischen Substanzen mittels IR-Aufnahmen, identifizieren, sofern Raumgruppe, Atomlagen und Gitterkonstanten bekannt sind. Mit dem Programm LAZY/PULVERIX [10] lässt sich eine Simulation der Pulveraufnahme der erwarteten Verbindung anfertigen. Der Vergleich von Simulation und Aufnahme lässt Rückschlüsse auf die untersuchte Substanz zu. So können z. B. eventuelle Verunreinigungen oder nicht umgesetzte Edukte nachgewiesen werden. Stimmen alle Reflexe auf Film und Simulation überein, so beweist diese Tatsache das Vorhandensein der angenommenen Verbindung im Produkt. Ist dies der Fall, können die Reflexe Netzebenen hkl zugeordnet und die Gitterkonstanten der Verbindung berechnet werden.

Der Film wird dazu mittels Klebestreifen auf einem Lichtkasten befestigt und die Reflexabfolge mit einem Koinzidenzmaßstab (Dr. Johannes Heidenheim GmbH, Traunreut, Ablesegenauigkeit 0,01 mm), vermessen. Die Reflexintensitäten werden abgeschätzt, der stärkste Reflex erhält den Wert 10.

Anhand der vom Tiefquarz stammenden Reflexe berechnet das Programm SOS 1 [11] korrigierte 4θ -Werte, denen dann die entsprechenden Millerschen Indizes, berechnet von LAZY/PULVERIX, zugeordnet werden. Mit SOS 2 [12] lassen sich schließlich die Gitterkonstanten der untersuchten Verbindung bestimmen.

5. Röntgenographische Untersuchung von Einkristallen

Um eine Struktur zu lösen, das heißt, die Abmessungen der Elementarzelle, Raumgruppe und Atomlagen einer Verbindung zu bestimmen, werden rechnergesteuerte Einkristalldiffraktometer eingesetzt. Neben Vorteilen wie z.B. weitgehend automatischem Betrieb, hat diese Methode gegenüber herkömmlichen Filmmethoden den Nachteil, dass meist routinemäßig aufgrund nur weniger ausgesuchter Reflexe die Elementarzelle ermittelt wird. Da hier Fehler, insbesondere bei verzwilligten oder fehlgeordneten Kristallen, immer möglich sind, werden in der Arbeitsgruppe bei Unklarheiten zusätzlich Filmmethoden eingesetzt.

5.1. Einkristallaufnahmen nach der Präzessionsmethode

Namensgebend für die von BUEGER [13] begründete Filmmethode, ist die Präzessionsbewegung einer realen Gitterachse des untersuchten Kristalls um die Primärstrahlrichtung. Der Winkel zwischen präzessierender Achse und Primärstrahl heißt Präzessionswinkel $\bar{\mu}$ (s. Abbildung 4) Während der Bewegung darf sich der Kristall nicht um die Primärstrahlrichtung drehen und die Filmkassette wird durch eine spezielle Mechanik ständig senkrecht zur präzessierenden Kristallgitterrichtung gehalten.

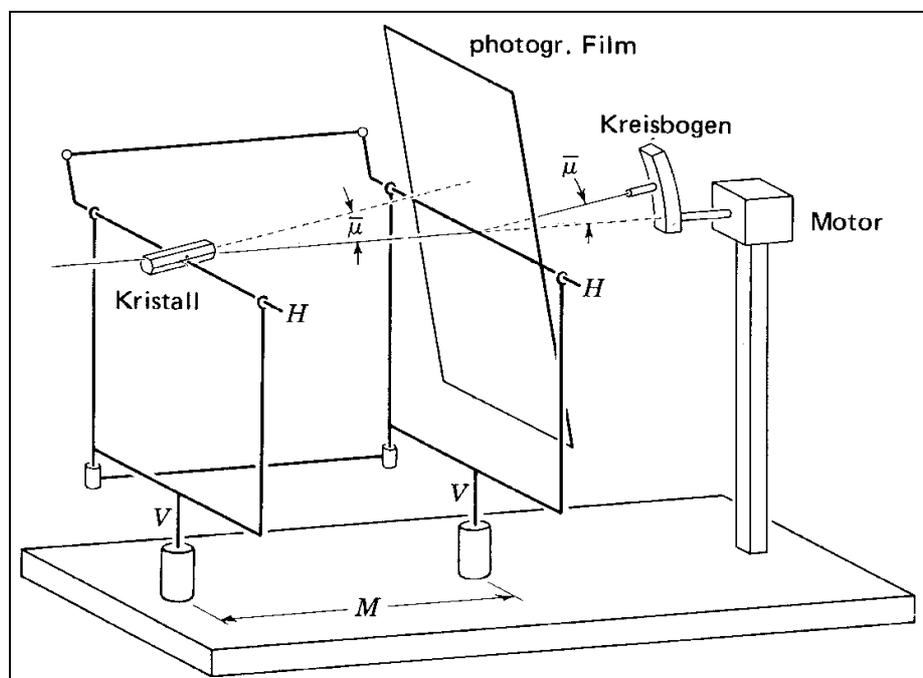


Abbildung 4: Schematische Darstellung einer Buerger-Präzessionskamera

Der Vorteil der Buerger-Präzessions-Methode gegenüber alternativen Aufnahmeverfahren, wie z.B. Weissenberg-Aufnahmen [14] ist, dass man unverzerrte Abbilder reziproker Gitterschichten (in einem vergrößerten Maßstab, der durch die Länge der Strecke M in Abb. 6 festgelegt wird), erhält. Ist der Kristall einjustiert, so ist die Aufnahme verschiedener Schichten durch geeignete Wahl von Blendenradius R_B , Filmverschiebung V_n und Blendenverschiebung S_n möglich, sofern die Translationsperiode der präzessierenden Achse bekannt ist. Im einzelnen gilt für diese Größen [4]:

$$S_n = \frac{R_B}{\tan \Psi} \quad \psi = \arccos[(\cos \bar{\mu}) - (n \cdot \lambda / a)]$$

n : Schichtnummer

λ : Wellenlänge der Röntgenstrahlung

a : Translationsperiode parallel Primärstrahlrichtung

$$V_n = 60 \cdot n \cdot \lambda / a$$

Anhand von Präzessionsaufnahmen kann man wesentliche kristallographische Daten wie Abmessungen der Elementarzelle, Symmetrie, Bravaisstyp und Beugungssymbol des untersuchten Kristalls einfach bestimmen.

5.2. Einkristallaufnahmen mit Vierkreisdiffraktometer und Flächendetektor

Zur Bestimmung von Röntgenbeugungsintensitäten steht im Institut ein nach dem Prinzip der Eulerwiege arbeitendes Vierkreisdiffraktometer (AED 2, Fa. Siemens), zur Verfügung (Abbildung 5). Das Gerät besteht aus drei drehbaren Kreisen (ω , χ , φ), mit deren Hilfe ein auf dem Goniometerkopf befestigter Kristall durch rechnergesteuerte Motoren so im Raum bewegt werden kann, dass für eine bestimmte Netzebene die Braggsche Gleichung erfüllt ist. Der in die Horizontale gebeugte Reflex wird von einem, auf einem vierten, ebenfalls beweglichen Kreis befestigtem Photonenzähler aufgefangen, und so die Intensität bestimmt.

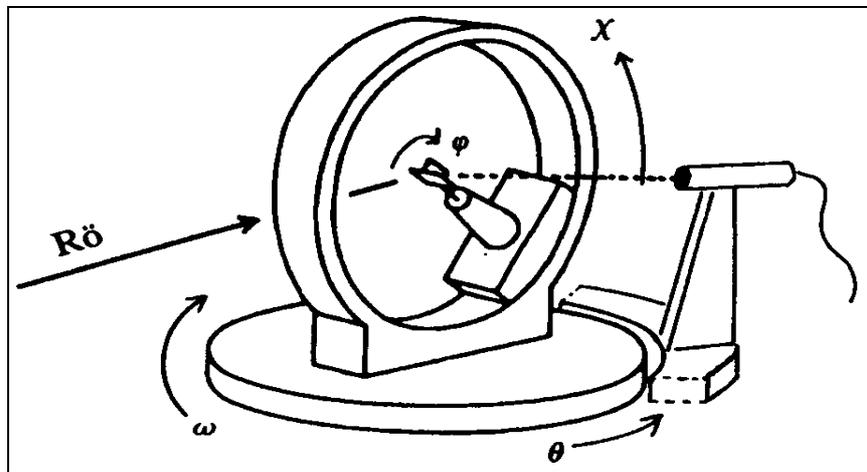


Abbildung 5: Vierkreisdiffraktometer nach dem Prinzip der Eulerwiege

Vor der eigentlichen Messung wird die Elementarzelle und ihre Orientierung zu den Goniometerachsen (Orientierungsmatrix), ermittelt. Ein automatisches Reflexsuchprogramm sucht dazu einen Teil des Raumes systematisch nach Reflexen ab, die dann als Basis für ein Indizierungsprogramm benutzt werden. Durch die gefundenen Punkte des reziproken Raums wird ein Gitter gelegt, und so die Zellkonstanten bestimmt.

Bei der automatischen Datensammlung wird schließlich ein Reflex nach dem anderen „angefahren“ und die erhaltenen Goniometerwinkel und Zählraten mit Indizes in einer Datei gespeichert.

Alternativ zum Vierkreisdiffraktometer steht zur Untersuchung von Kristallstrukturen ein Flächendetektor (IPDS, Fa. Stoe) zur Verfügung. Der Detektor bei diesem Gerät besteht aus einer mit Eu^{2+} dotierten Schicht aus BaClF , die nach der eigentlichen Messung durch Laser-Beleuchtung ausgelesen wird.

6. Strukturlösung

Mittels der experimentell erhältlichen Informationen über eine Kristallstruktur ist es im allgemeinen möglich, die Struktur zu „lösen“, das heißt, die Lage der Atome in der asymmetrischen Einheit zu bestimmen.

6.1. Beugung von Röntgenstrahlen an Kristallen

6.1.1. Atomformfaktoren

Die Streuung von Röntgenstrahlung erfolgt an der Elektronenhülle eines Atoms. Dieser Zusammenhang mit dem Periodensystem (die resultierende Amplitude ist proportional der Ordnungszahl des betreffenden Elements), ermöglicht Analysen mit Röntgenmethoden. Da die Ausdehnung der Elektronenhülle in der Größenordnung der Wellenlänge von Röntgenstrahlung entspricht, kann allerdings nicht von punktförmigen Streuzentren ausgegangen werden. Verschiedene betrachtete Volumenelemente der Elektronenhülle sind unterschiedlich weit von einer reflektierenden Netzebenenfläche entfernt. Dies führt zu einer winkelabhängigen Schwächung der Streustrahlung, die mit Hilfe des atomaren Streufaktors („Atomformfaktors“), beschrieben wird. Bei einem Beugungswinkel θ von 0° entspricht der Atomformfaktor f der Ordnungszahl des beugenden Atoms, bei steigendem θ nimmt f ab. Ein Beispiel für diesen Sachverhalt liefern die bei hohen Beugungswinkel immer intensitätsschwächer werdenden Guinier-Aufnahmen.

6.1.2. Temperaturfaktoren

Die Atome in Kristallgittern führen Temperaturschwingungen mit einer mittleren Schwingungsamplitude u von etwa $0,05 \text{ \AA}$ um ihre Ruhelage aus. Diese Störung der regelmäßigen Anordnung der Gitterbausteine führt zu einer weiteren Phasenverschiebung, die mit steigender Schwingungsamplitude und steigendem Beugungswinkel zunimmt. Für den modifizierten Atomformfaktor f' resultiert bei Annahme einer isotropen (in alle Richtungen gleich starken), Schwingung :

$$f' = f \cdot \exp\left(\frac{-2\pi u^2}{d^2}\right)$$

d : Netzebenenabstand

6.1.3. Anisotrope Temperaturfaktoren

Das Feld der rücktreibenden Kräfte, die auf ein schwingendes Atom einwirken ist richtungsabhängig. Deshalb können, je nach Raumrichtung, unterschiedlich starke Schwingungsamplituden auftreten. Man beschreibt diese Schwingung durch den anisotropen Temperaturfaktor T_{anis} :

$$T_{\text{anis}} = \exp[-2\pi^2 (U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{23}klb^*c^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{12}hka^*b^*)]$$

a^*, b^*, c^* : reziproke Gitterkonstanten

Geometrisch resultiert ein Schwingungsellipsoid, dessen Form und Lage durch die sechs U -Parameter beschrieben wird. Die Parameter U_{ii} beschreiben hierbei die Auslenkungen entlang der Ellipsoidhauptachsen, die U_{ij} -Parameter dagegen die Auslenkung und Orientierung des Ellipsoids gegenüber den Achsen des Kristallgitters.

Für den modifizierten Atomformfaktor f' folgt somit:

$$f' = f \cdot T_{\text{anis}}$$

6.1.4. Strukturfaktoren

Kristallstrukturen enthalten im allgemeinen mehrere verschiedene Atomsorten im Inneren einer Elementarzelle. Durch Wiederholung (Translation) mehrerer Elementarzellen nebeneinander entsteht so für jedes Atom in der Elementarzelle eine Punktgitteranordnung, die einfallende Röntgenstrahlung beugt. Durch die räumliche Versetzung der Translationsgitter der verschiedenen Atome ergibt sich für die resultierenden Streuwellen eine Phasenverschiebung. Sämtliche entstehenden Streuwellen überlagern sich, die resultierende Welle aller i Atome wird als Strukturfaktor F_c bezeichnet:

$$F_c = \sum_i f_i \left\{ \cos[2\pi(hx_i + ky + lz_i)] + i \sin[2\pi(hx_i + ky + lz_i)] \right\}$$

6.2. Das Phasenproblem der Röntgenstrukturanalyse

Beim Beugungsvorgang wird die Elektronendichtefunktion durch eine Fouriertransformation in Einzelwellen $F_0(hkl)$ zerlegt. Kennt man alle Einzelwellen, so ist es umgekehrt möglich, durch Fouriersynthese die Elektronendichte ρ an jedem Punkt der Elementarzelle mittels folgender Gleichung wieder zurück zu berechnen :

$$\rho_{xyz} = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F_{hkl} \cdot \left\{ \cos[2\pi(hX + kY + lZ)] + i \sin[2\pi(hX + kY + lZ)] \right\}$$

V : Volumen der Elementarzelle
X,Y,Z : Koordinaten in der Elementarzelle

Mit Hilfe eines Diffraktometers lassen sich Intensitäten bestimmen. Für die gemessene Intensität I_0 gilt :

$$I_0 = F_{hkl,0}^2 \cdot A \cdot E \cdot L \cdot P \cdot (G \cdot T)$$

L : Lorentzfaktor
P : Polarisationsfaktor
G : Geometriefaktor
T : Temperaturfaktor
E : Extinktionsfaktor
A : Absorptionsfaktor

Aus den gemessenen Intensitäten kann man zwar die Amplituden der Streuwellen, nicht aber deren Phasenwinkel und Vorzeichen berechnen. Man bezeichnet diesen Informationsverlust als das Phasenproblem der Röntgenstrukturanalyse. Um eine Strukturlösung zu erhalten, ist es daher notwendig, aus den gemessenen Daten einen Modellansatz mit Hilfe von Patterson- oder Direkten Methoden zu finden. Dazu dient zum Beispiel das Programm SHELXS-86 [15].

6.3. Patterson-Methode

Die Patterson-Synthese [16], [17] arbeitet mit den experimentell zugänglichen $F_{hkl,0}^2$ -Werten. An Stelle der normalen Elektronendichteverteilung erhält man interatomare Abstandsvektoren, allerdings ohne Information, wie der Differenzvektor vom Ursprung zu erreichen ist. Die Patterson-Funktion P_{uvw} lautet :

$$P_{uvw} = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F_{hkl}^2 \cdot \left\{ \cos[2\pi(hu + kv + lw)] + i \sin[2\pi(hu + kv + lw)] \right\}$$

u,v,w : Koordinaten im Patterson-Raum

Die Intensität der Maxima im Patterson-Raum errechnet sich aus den Ordnungszahlen. Elektronenreiche Atome ergeben erhöhte Patterson-Maxima, die eine Zuordnung ermöglichen. Die Startpunktlagen lassen sich aus der vom Programm SHELXS-86 erstellten Patterson-Map (Auflistung der Patterson-Intensitätsmaxima), mittels einer Differenz-Vektoren-Tabelle, in der die allgemeinen Atomlagen der vermuteten Raumgruppe aufgelistet sind, bestimmen. Die Grenzen der Methode sind erreicht, wenn keine oder zu viele ähnlich schwere Atome in der Elementarzelle vorhanden sind.

6.4. Direkte Methoden

Die Direkten Methoden basieren auf der Ausnutzung von Zusammenhängen zwischen Intensitäten innerhalb von Reflexgruppen und Phasen.

Die einfachste dieser Methoden arbeitet mit den von HARKER und KASPER [18], [19] aufgestellten Ungleichungen, mit denen sich der Phasenbereich eines Reflexes bestimmen lässt. So gilt zum Beispiel für das Symmetriezentrum in der Raumgruppe $P\bar{1}$ die Ungleichung $U_{hkl}^2 \leq \frac{1}{2} + \frac{1}{2}U_{2h2k2l}$. Die Gleichung besagt, daß bei $U_{hkl}^2 > \frac{1}{2}$, U_{2h2k2l} ein positives Vorzeichen haben muss. Die Harker-Kasper-Ungleichungen lassen sich allerdings nur bei Kristallen mit wenigen Atomen in der Elementarzelle sinnvoll anwenden.

Eine effektivere Methode ist die Anwendung der Sayre-Gleichung [20], die den Strukturfaktor F_{hkl} eines Reflexes als Summe von Produkten der Strukturfaktoren aller Reflexpaare beschreibt, deren Indizes sich zu denen des gesuchten Reflexes addieren :

$$F_{hkl} = k \sum_{h'k'l'} F_{h'k'l'} \cdot F_{h-h',k-k',l-l'}$$

k : Skalierungsfaktor

Die Methode wurde später von KARLE und HAUPTMANN (Nobelpreis 1985) weiterentwickelt und erlaubt die Phasenbestimmung für Kristalle mit bis zu 100 Atomen in der Elementarzelle.

6.5. Strukturverfeinerung

Ist mittels Patterson- oder Direkten Methoden ein Strukturmodell gefunden, so muss dieses noch verfeinert werden, das heißt, Fehler, die zum Beispiel aus der Diffraktometer-Messung resultieren, müssen korrigiert werden, und aus den erhaltenen Startpunktlagen der Schweratome müssen die Atomlagen aller Atome in der Elementarzelle bestimmt werden. Zur Verfeinerung der in dieser Arbeit behandelten Strukturen diente das Programm SHELXL-93 [21], das nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate („least squares“-Methode), arbeitet. Bei dieser Methode wird das Quadrat der Differenz zwischen gemessenen und berechneten Strukturformfaktoren F_o^2 und F_c^2 minimalisiert :

$$\sum_{hkl} w(F_o^2 - F_c^2)^2 = \text{Min.}$$

Auf die mathematische Behandlung dieses Problems kann hier nicht näher eingegangen werden, hierzu sei auf Fachliteratur (z.B. [6]) verwiesen. Nach einer wählbaren Anzahl von least squares-Zyklen führt das Programm eine Differenz-Fourier-Synthese durch, man erhält so die Restelektronendichte im Kristallgitter. Diese Positionen werden in den nächsten Rechenzyklen mit weiteren Atomen besetzt, bis keine signifikanten Elektronendichtemaxima mehr vorhanden sind (bei schweren Atomen findet man unter Umständen noch Restmaxima bis ca. 10% ihrer Elektronenzahl).

Mitverfeinert wird jeweils ein Wichtungsfaktor w , der einerseits statistische Fehler berücksichtigt (z.B. dass die Reflexe eines Datensatzes mit unterschiedlicher Genauigkeit gemessen werden), andererseits auch systematische Fehler, wie Absorptions- und Extinktionseffekte, korrigiert. Für das Programm SHELXL-93 gilt:

$$w = \frac{1}{\sigma^2} (F_o^2) + (a \cdot P)^2 + b \cdot P \quad (P = \frac{1}{3} \max(0, F_o^2) + \frac{2}{3} F_c^2)$$

σ : Standardabweichung

a, b : Parameter zur Gleichverteilung von Fehlerquadraten

Um die Güte einer Strukturlösung beurteilen zu können, werden von dem Programm SHELXL-93 Zuverlässigkeitsfaktoren berechnet. Im einzelnen sind dies :

$$R = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_o| - |F_c| \right|}{\sum_{hkl} |F_o|}$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum_{hkl} w(F_o^2)^2}}$$

$$\text{Goof} = \frac{\sum_{hkl} w(F_o^2 - F_c^2)^2}{m - n}$$

m : Zahl der Reflexe
n : Zahl der Parameter

Bei einer gut gelösten und verfeinerten Struktur sollte $wR_2 < 0,15$, $R < 0,05$ und Goof (Goodness of fit) ungefähr Eins sein.

7. Beschreibung von Kristallstrukturen

7.1. Ionenradien

Ionen in Kristallgittern werden in erster Näherung als starre Kugeln betrachtet. Die Radien dieser Kugeln erhält man aus den Abständen der Ionen im Kristallgitter. Für ein Ionenpaar beträgt die Radiensumme von Anion und Kation $r_A + r_K$. Ist der Radius eines Ions bekannt können somit alle restlichen Radien berechnet werden. Wichtig ist dabei zu beachten, dass durch größere Abstoßungskräfte zwischen den Elektronenhüllen der Ionenradius bei höherer Koordinationszahl wächst.

Die Änderung des Radius mit der Koordinationszahl wird in folgender Tabelle beschrieben:

KZ	8	6	4
Radius	1,1	1,0	0,8

Tabelle 2: Änderung des Ionenradius mit der C.N.

Die Ionenradien nehmen innerhalb einer Gruppe des PSE zu (Aufbau neuer Schalen) und innerhalb einer Periode ab (stärkere Anziehung der Elektronenhülle durch höhere Kernladung).

7.2. Koordinationszahl und Koordinationspolyeder

Zur Charakterisierung bzw. Beschreibung der unmittelbaren Umgebung eines Atoms verwendet man die Begriffe Koordinationszahl und Koordinationspolyeder. Man versteht darunter die Anzahl der nächsten (gleich weit entfernten) Nachbaratome eines Zentralteilchens, respektive die geometrische Figur, die entsteht, wenn man die Mittelpunkte der koordinierenden Atome verbindet.

In Tabelle 3 sind für verschiedene Koordinationszahlen die gängigsten Koordinationspolyeder aufgeführt.

KZ	Koordination
4	Tetraeder, quadratisch planar
5	Trigonale Bipyramide, quadratische Pyramide
6	Oktaeder
8	Dodekaeder, Würfel, quadratisches Antiprisma
9	Dreifach überdachtes trigonales Prisma
12	Kuboktaeder, Antikuboktaeder

Tabelle 3: Koordinationspolyeder

Dieses Beschreibungskonzept stößt an seine Grenzen, wenn sich die Nachbaratome unterschiedlich weit weg vom Zentralteilchen befinden, oder unterschiedliche Atomsorten vorhanden sind. Es ist dann nicht mehr eindeutig ersichtlich, bis zu welchem Abstand ein Atom als „Nachbar“ bezeichnet werden kann.

Um diese Probleme bei der Beschreibung komplexer Kristallstrukturen zu lösen, hat es mehrere Vorschläge gegeben, eine gewichtete Koordinationszahl einzuführen, welche verschiedene Entfernungen der Liganden zum Zentralteilchen berücksichtigt.

Das im folgenden näher beschriebene Konzept der Effektiven Koordinationszahlen stammt von R. HOPPE [22], weitere Vorschläge stammen z.B. von G. BRUNNER und D. SCHWARZENBACH [23].

7.3. Effektive Koordinationszahlen (ECoN) und Mittlere Fiktive Ionenradien (MEFIR)

Die Entfernung zwischen einem Zentralteilchen (h) und seinen nächsten Nachbarn (i) sollte bei ionischen Verbindungen der Summe der Ionenradien (R) entsprechen. Durch Multiplikation des j-ten Abstandes (d) zwischen Zentralteilchen und Ligand mit dem Verhältnis $Q=R(h)/[R(h)+R(i)]$ erhält man einen fiktiven Ionenradius (FIR, Fictive Ionic Radius) :

$$\text{FIR}(h \rightarrow i)_j = d(h \rightarrow i)_j \cdot \frac{R(h)}{R(h) + R(i)}$$

Der FIR ($h \rightarrow i$)₁-Wert, der aus der kürzesten Entfernung zwischen Zentralteilchen und Ligand ($d(h \rightarrow i)$ ₁) berechnet wird, entspricht R(h). FIR ($h \rightarrow i$)₁ wird als Bezugsgröße für eine gewichtete Größe, den mittleren fiktiven Ionenradius (MEFIR, Mean Fictive Ionic Radius), gewählt. Mit $n(h \rightarrow i)_j$ als Anzahl der Abstände $d(h \rightarrow i)_j$, gilt für MEFIR :

$$\text{MEFIR}(h) = \frac{\sum_i \sum_{j=1}^{\infty} \text{FIR}(h \rightarrow i)_j \cdot n(h \rightarrow i)_j \cdot \exp\left[1 - \left(\frac{\text{FIR}(h \rightarrow i)_j}{\text{FIR}(h \rightarrow i)_1}\right)^6\right]}{\sum_i \sum_{j=1}^{\infty} n(h \rightarrow i)_j \cdot \exp\left[1 - \left(\frac{\text{FIR}(h \rightarrow i)_j}{\text{FIR}(h \rightarrow i)_1}\right)^6\right]}$$

Aus FIR und MEFIR kann schließlich eine effektive Koordinationszahl (ECoN, Effective Coordination Number) berechnet werden :

$$\text{ECoN}(h \rightarrow i) = \sum_i \sum_{j=1}^{\infty} n(h \rightarrow i)_j \cdot \exp\left[1 - \left(\frac{\text{FIR}(h \rightarrow i)_j}{\text{MEFIR}(h \rightarrow i)}\right)^6\right]$$

Probleme bei der Berechnung von ECoN und MEFIR treten z.B. bei TiO₂ und VOCl₃ auf. Wegen des kurzen O-O-Abstandes in TiO₂ (Rutil) verliert die obigen Gleichungen zugrunde gelegte Additivität der Ionenradien ihre Gültigkeit. Das Problem kann durch eine iterative MEFIR-Berechnung gelöst werden. Man erhält nach n Zyklen ⁿMEFIR und ⁿECoN mit einer Standardabweichung kleiner 0,001 Å. In Strukturen mit „normalen“ Abständen unterscheiden sich ⁿMEFIR und ⁿECoN nur unwesentlich von MEFIR und ECoN.

7.4. Motive der gegenseitigen Zuordnung (Mo. A.)

Die chemische Formelsprache, die noch heute in ihren Grundzügen angewandt wird, wurde vor ca. 180 Jahren von J. BERZELIUS entwickelt. Seitdem haben große Veränderungen im Bereich der Anorganischen Festkörperchemie (z.B. die Strukturaufklärung mittels röntgenographischer Methoden), stattgefunden. Um diesen Entwicklungen Rechnung zu tragen, und neue Sachverhalte angemessen beschreiben zu können, war eine Revision der Formelsprache nötig. Besonders anschaulich ist die Schreibweise nach P. NIGGLI [24], bei der die Indexzahlen der koordinierten Atome als Brüche in der Formel angegeben werden. So bedeutet z. B. die Schreibweise $\text{SiO}_{4/2}$ statt SiO_2 , daß jedes Siliciumatom von vier Sauerstoffatomen, und jedes Sauerstoffatom von zwei Siliciumatomen umgeben ist. Diese auch als Motive der Funktionalität (Mo. F.), bezeichnete Schreibweise enthält allerdings noch keine Informationen über kristallographische Eigenschaften der Struktur. Diese werden erst in einer von R. HOPPE [25] entwickelten Formelsprache deutlich, die als Motive der gegenseitigen Zuordnung (Mo. A.) bezeichnet wird. Beispiele für diese Schreibweise finden sich in Form von Tabellen im Speziellen Teil dieser Arbeit.

8. Der Madelunganteil der Gitterenergie, MAPLE

Die Partiaalladungen in einem aus mehreren Atomen bestehendem Ion addieren sich auf den Wert der Ionenladung. Anders als bei den ungeladenen Molekülen, herrscht zwischen Ionen deshalb eine elektrostatische Wechselwirkung. Neben dieser Coulomb-Wechselwirkung setzt sich die Gitterenergie, die definiert ist, als diejenige Energie, die erforderlich ist, um ein Mol einer kristallinen Verbindung bei der Temperatur 0 Kelvin so zu zerlegen, dass sich ihre Bausteine unendlich weit voneinander entfernen, folgendermaßen zusammen :

$$E_A = B \cdot r^{-n} \quad (\text{Bornsche Abstoßungsenergie})$$

$$E_D = -C/r^6 \quad (\text{Dispersionsenergie})$$

$$E_0 = N \cdot \frac{9}{8} \cdot h\nu_{\max} \quad (\text{Nullpunktsenergie})$$

- r : Atomabstand
- n : Bornscher Abstoßungsexponent (n=5-12)
- C : Konstante
- N : Teilchenzahl
- ν_{\max} : Frequenz d. höchsten besetzten Schwingungszust. im Kristall

Für den Coulombschen Teil der Gitterenergie, der auch als MAPLE (**M**adelung **P**art of **L**attice **E**nergy), bezeichnet wird, gilt :

$$E_C = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{MF \cdot q_1 \cdot q_2 \cdot e_0^2 \cdot N_L}{d}$$

- ϵ_0 : Dielektrizitätskonstante des Vakuums ($8,854 \cdot 10^{-12}$ C/Vm)
- e_0 : Elementarladung ($1,6022 \cdot 10^{-19}$ C)
- MF : Madelungfaktor
- q : Ionenladung
- d : Abstand Kation - Anion [m]
- N_L : Avogadrozahl ($6,022 \cdot 10^{23}$ mol⁻¹)

Mit Hilfe des Madelung-Faktors kann man abschätzen, in welchem Strukturtyp eine Verbindung kristallisieren sollte, wenn die Coulomb-Energie ausschlaggebend ist [26],[27]. Er setzt sich aus der Summe der partiellen Madelungsfaktoren der in der Verbindung vorhandenen Ionen zusammen. Die Berechnung des Madelunganteils der Gitterenergie, z.B. mit dem Programm MAPLE [28], ist eine Hilfe bei der kritischen Bewertung einer aufgeklärten Kristallstruktur. Vergleicht man die MAPLE-Werte ternärer oder quaternärer Fluoride mit denen der Summe der entsprechenden binären Komponenten, so sollte die Abweichung im allgemeinen weniger als 1 % betragen

9. Darstellung der Ausgangsverbindungen

9.1. AgF

AgNO₃ (p.a., MERCK) wird im verdünnten Fluorstrom (F₂ : N₂ = 1 : 10) bei Raumtemperatur ca. 10 Tage fluoriert.

9.2. AgF₂

Man erhält AgF₂ durch Fluorierung von AgNO₃ (p.a., MERCK) im verdünnten Fluorstrom bei einer Temperatur von 250°C und einer Reaktionsdauer von ca. fünf Tagen.

9.3. TlF

Tl₂CO₃ wird in einer Platinschale mit 40%iger HF gelöst und bis zur Trockene eingedampft. Dieser Vorgang wird mehrere Male wiederholt.

9.4. TlF₃

Tl₂CO₃ wird in einem Korundschiffchen in den verdünnten Fluorstrom gebracht und innerhalb von zwei Wochen von Raumtemperatur auf 300°C gebracht. Um eine vollständige Umsetzung zu gewährleisten wird das Reaktionsprodukt mehrmals in einem Achatmörser verrieben und erneut in den Fluorierungssofen eingebracht. Man erhält farbloses TlF₃.

9.5. ZrF₄

Zur Darstellung von ZrF₄ wurde ZrOCl₂·12H₂O (Fluka, 99%) bei 400°C 14 Tage im verdünnten Fluorstrom umgesetzt.

9.6. HfF₄

Man erhält HfF₄ durch Fluorierung von HfCl₄ (p.a., MERCK) im verdünnten Fluorstrom bei einer Temperatur von 400°C und einer Reaktionsdauer von ca. 10 Tagen.

9.7. CeF₄

Auch CeF₄ lässt sich durch Fluorierung im verdünnten Fluorstrom darstellen. Ce(SO₄)₂·4 H₂O (p.a., MERCK) wird in einem Korundschiffchen in den verdünnten Fluorstrom gebracht und innerhalb von 10 Tagen von Raumtemperatur auf 450°C gebracht.

9.8. CuF₂

CuCl₂·2H₂O (p.a. Firma MERCK) wird im mit Stickstoff verdünnten Fluorstrom bei einer Temperatur von ca. 400°C fünf Tage umgesetzt. Man erhält farbloses CuF₂.

C SPEZIELLER TEIL

1. Tl₂M^{IV}F₆ (M^{IV} = Pt, Re, Ir, Ru, Mo)

1.1. Vorbemerkung

Thallium in der Oxidationsstufe +1 (Ionenradius: 184 pm (C.N. = 12)) besitzt eine enge kristallchemische Verwandtschaft zu den Alkalimetallionen Rb⁺ (Ionenradius: 186 pm (C.N. = 12)) und K⁺ (Ionenradius: 178 pm (C.N. = 12)) und lässt sich daher im Allgemeinen in entsprechende Ionengitter einbauen.

In dreiwertiger Form hingegen ähnelt Thallium seinen leichteren homologen Gallium und Indium.

Die Anzahl der in Form von Einkristalldaten vorliegenden ternären Thalliumfluoride ist, wie die beiden folgenden Tabellen zeigen, noch relativ klein. Tl^I-fluorometallate(IV) kennt man fast überhaupt nicht.

Neuere Untersuchungen von CHANG und KÖHLER [29], [30] führten zu den Verbindungen Tl₅MF₉ (M = Sn, Ti).

Verbindung	Raumgruppe	Gitterkonstanten [Å]
TlBiF ₄	Fm $\bar{3}$ m	a = 6,000
TlSbF ₄	P112 ₁ /b	a = 7,441, b = 8,343, c = 7,061, $\gamma = 99,0^\circ$
TlBF ₄	Pnma	a = 9,207, b = 5,722, c = 7,365
TlAlF ₄	P4/mmm	a = 3,659, c = 6,438
Tl ₂ CuF ₄	I4/mmm	a = 4,206, c = 13,673
Tl ₂ AlF ₅	C222 ₁	a = 10,060, b = 8,240, c = 7,460
TlUF ₅	P2 ₁ /c	a = 8,222, b = 13,821, c = 8,317, $\beta = 102,5^\circ$
TlZrF ₅		a = 8,112, b = 7,927, c = 7,925, $\beta = 124,0^\circ$
TlSn ₂ F ₅	P3m1	a = 4,269, c = 10,248
TlBe ₂ F ₅	P2/c	a = 8,060, b = 4,650, c = 12,630
TlPF ₆	Pa $\bar{3}$	a = 7,940
TlSbF ₆	R $\bar{3}$ mR	a = 5,150, $\alpha = \beta = \gamma = 96,0^\circ$
Tl ₃ ThF ₇	P2 ₁ /m	a = 9,793, b = 8,464, c = 10,712, $\beta = 117,2^\circ$
Tl ₃ (SiF ₆)F	P $\bar{3}$ 1c	a = 7,908, c = 6,927
Tl ₅ SnF ₉	Pbam	a = 11,176, b = 6,848, c = 7,992
Tl ₅ TiF ₉		a = 11,114, b = 6,747, c = 7,832

Tabelle 4: Ternäre Thalliumfluoride mit Tl^I

Verbindung	Raumgruppe	Gitterkonstanten [Å]
TlOF	I $\bar{4}$ 3m	a = 10,780
KTlF ₄	P31	a = 8,025, b = 8,025, c = 10,160
RbTlF ₄	Pb21a	a = 8,252, b = 8,359, c = 6,244
TlGaF ₆	R $\bar{3}$ cH	a = 5,268, c = 14,880
TlInF ₆		a = 5,268, c = 14,880
TlScF ₆		a = 5,497, c = 14,470
K ₃ TlF ₆	Fd $\bar{3}$ z	a = 17,860
Rb ₃ TlF ₆	I4/mmm	a = 6,530, c = 9,430
Cs ₃ TlF ₆		a = 6,790, c = 9,640
TlSnF ₇	P2 ₁ /n	a = 11,025, b = 5,465, c = 8,663, β = 107,4°
TlZr ₃ F ₁₅	R $\bar{3}$ cH	a = 12,196, c = 11,161

Tabelle 5: Ternäre Thalliumfluoride mit Tl³⁺

Ziel der in diesem Abschnitt beschriebenen Untersuchungen war die Darstellung der Verbindungen Tl₂M^{IV}F₆ (M^{IV} = Pt, Re, Ir, Ru, Mo). Diese wiederum sollten als Ausgangssubstanzen zur Darstellung verschiedener Tetrafluoride wie ReF₄ oder PtF₄ durch Löseversuche in wasserfreier HF dienen. Da es sich bei den Ausgangsverbindungen um strukturell noch nicht charakterisierte Verbindungen handelt und bei der Synthese (unerwartet) Einkristalle erhalten wurden, werden diese im Folgenden näher beschrieben.

Da eine Reihe von Versuchen zur Darstellung der entsprechenden Tetrafluoride (unter Solvothermalbedingungen) bislang zu keinen verwertbaren Ergebnissen führten, wird im folgenden auch nicht mehr darauf eingegangen.

Verbindungen des Typs A₂BF₆ lassen sich in zwei Kategorien einteilen, je nachdem ob der Komplex [BF₆] im Kristallgitter eine abgeschlossene, also isolierte Baugruppe bildet, oder aber benachbarte Zentralatome über gemeinsame Fluoratome verknüpft sind.

Die hier untersuchten Verbindungen lassen sich der ersten Klasse zuordnen, sie kristallisieren in der für die enthaltenen, relativ niederen Oxidationsstufen von M⁴⁺ benötigte "stabilisierenden Matrix" des K₂GeF₆-Typs, Raumgruppe P $\bar{3}$ m1, Nr. 164.

Thallium(I)-fluoride der Zusammensetzung A₂BF₆ mit V^{IV}, Mo^{IV} und W^{IV} wurden von HOPPE und LEHR [31] in Pulverform untersucht. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse findet sich in der folgenden Tabelle.

Verbindung	Raumgruppe	Gitterkonstanten [Å]	Abstände M ^{IV} -F [Å]	Abstände Tl-F [Å]
Tl ₂ VF ₆	P $\bar{3}$ m1	a = 5,932, c = 4,840	1,91	2,95
Tl ₂ MoF ₆	P $\bar{3}$ m1	a = 6,075, c = 4,842	1,99	3,01
Tl ₂ WF ₆	konnte nicht indiziert werden			

Tabelle 6: Thallium(I)-fluoride A₂BF₆ mit V^{IV}, Mo^{IV} und W^{IV}

1.2. Darstellung der Verbindungen

Zur Darstellung der Proben wurden analog dem von LEHR beschriebenen Syntheseweg TlF₃, sowie die entsprechenden Metallpulver (s. Tabelle 7) im molaren Verhältnis 2:1 unter Argon in einer Glovebox (Fa. Braun) eingewogen und gründlich verrieben.



Die Mischung wurde in ein Gold- oder Platinrohr eingeschweißt, dieses wiederum in eine Supremaxglasampulle eingeschmolzen und in einem Rohrofen innerhalb von 3 Tagen auf 500°C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur wurde eine Woche lang getempert und schließlich in Schritten von 6°C pro Stunde abgekühlt. Anschließend wurde das Reaktionsgut mittels Umfüllapparatur auf ausgeheizte Glasampullen verteilt. Man erhält auf diese Weise stets Kristalle, allerdings von sehr unterschiedlicher Größe und Qualität. Die Farben der Verbindungen sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben.

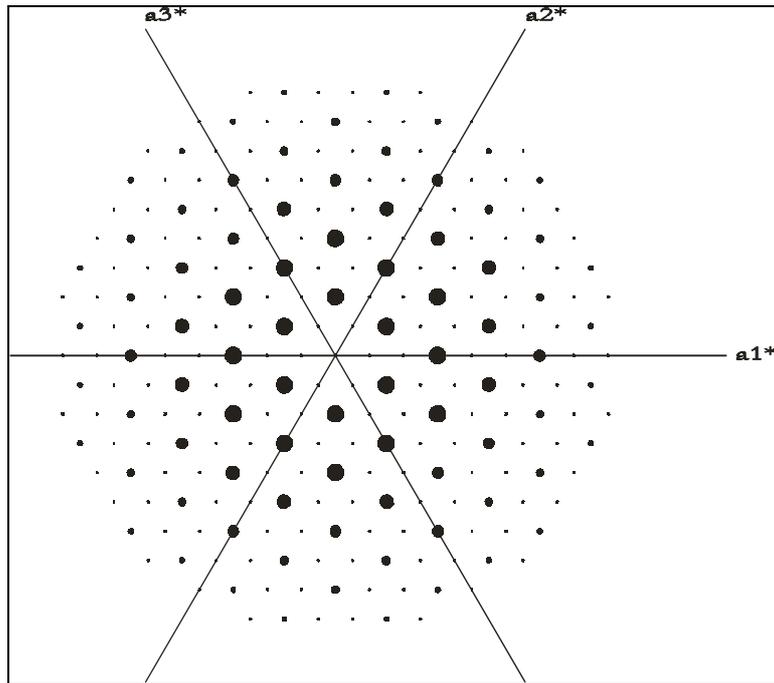
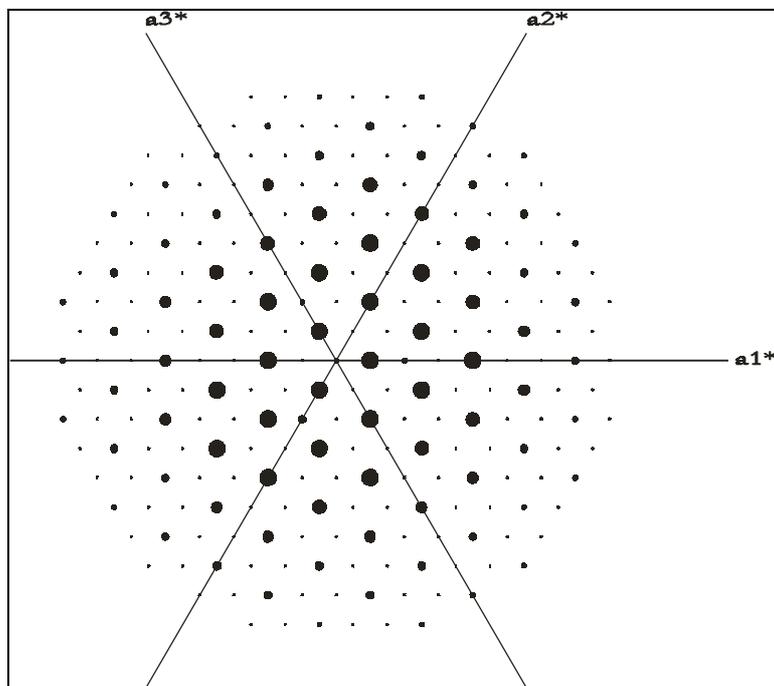
Verbindung	Farbe	verwendete Metallpulver
Tl ₂ PtF ₆	Gelb	Pt (MERCK, 99,9 %)
Tl ₂ ReF ₆	Rosa	Re (MERCK, 99,9 %)
Tl ₂ IrF ₆	Grün	Ir (MERCK, 99,9 %)
Tl ₂ RuF ₆	Gelb	Ru (MERCK, 99,9 %)
Tl ₂ MoF ₆	Gelb	Mo (MERCK, 99,9 %)

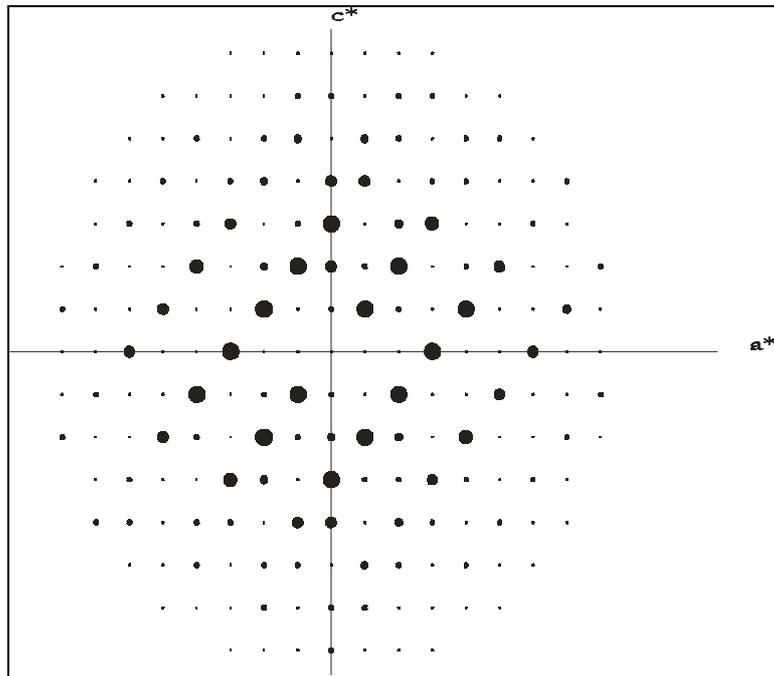
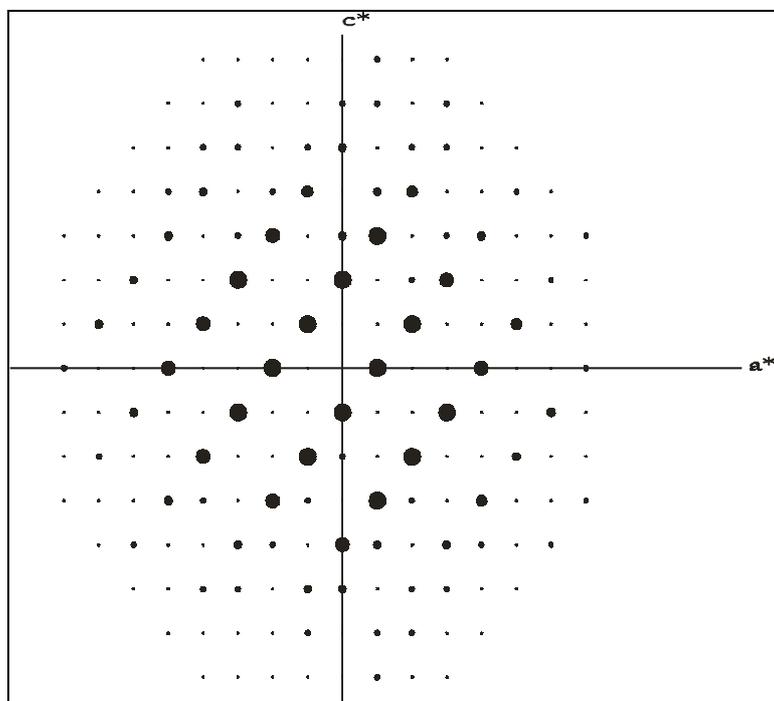
Tabelle 7: Farben der Verbindungen Tl₂M^{IV}F₆ (M^{IV} = Pt, Re, Ir, Ru, Mo)

1.3. Röntgenographische Untersuchungen

1.3.1. Untersuchungen am Einkristall

Zur röntgenographischen Strukturbestimmung wurden mehrere Kristalle von Tl_2ReF_6 bzw. Tl_2PtF_6 unter einer Sperrflüssigkeit, bestehend aus trockenem Octadecafluorooctan C_8F_{18} (Bayer AG), und hochviskosem Perfluoretheröl (Hoechst AG) ausgesucht, mittels Schwenkaufnahmen auf ihre Qualität hin untersucht und anschließend ein (Tl_2ReF_6) bzw. zwei (Tl_2PtF_6) geeignete Exemplare auf einem Vierkreisdiffraktometer (Siemens AED2) vermessen. Die Verbindungen kristallisieren trigonal, Raumgruppe $P\bar{3}m1$ (Nr. 164), isotyp zu Rb_2PtF_6 . Abbildung 6-Abbildung 11 sowie Abbildung 12-Abbildung 17 zeigen mit dem Programm REZGIT [32] und dem gemessenen Datensatz erstellte Simulationen der reziproken Gitter von Tl_2PtF_6 und Tl_2ReF_6 . Kristallographische Daten und Lageparameter sind in Tabelle 8 und Tabelle 9 (Tl_2PtF_6) sowie Tabelle 10 und Tabelle 11 (Tl_2ReF_6) aufgeführt.

Abbildung 6: Reziprokes Gitter der $h k 0$ -Ebene von Tl_2PtF_6 Abbildung 7: Reziprokes Gitter der $h k 1$ -Ebene von Tl_2PtF_6

Abbildung 8: Reziprokes Gitter der $h 0 l$ -Ebene von Tl_2PtF_6 Abbildung 9: Reziprokes Gitter der $h l l$ -Ebene von Tl_2PtF_6

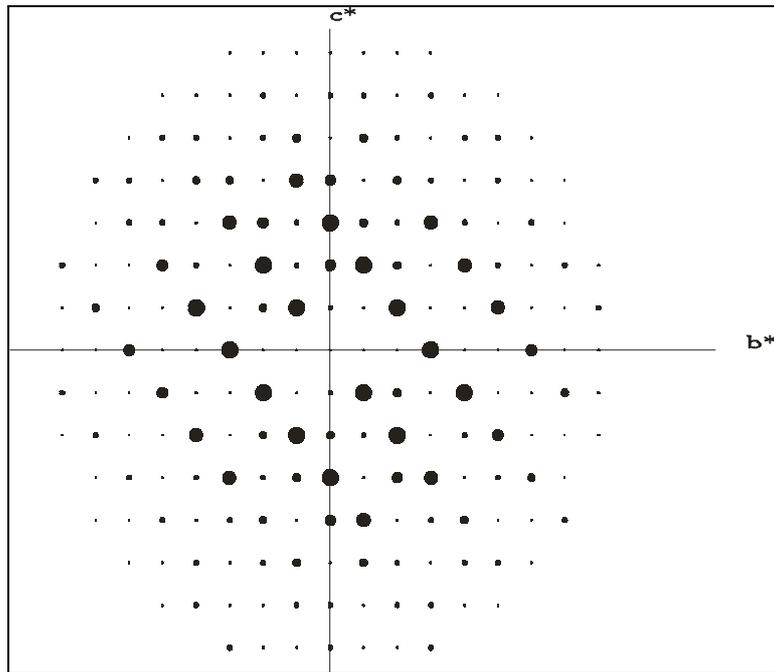
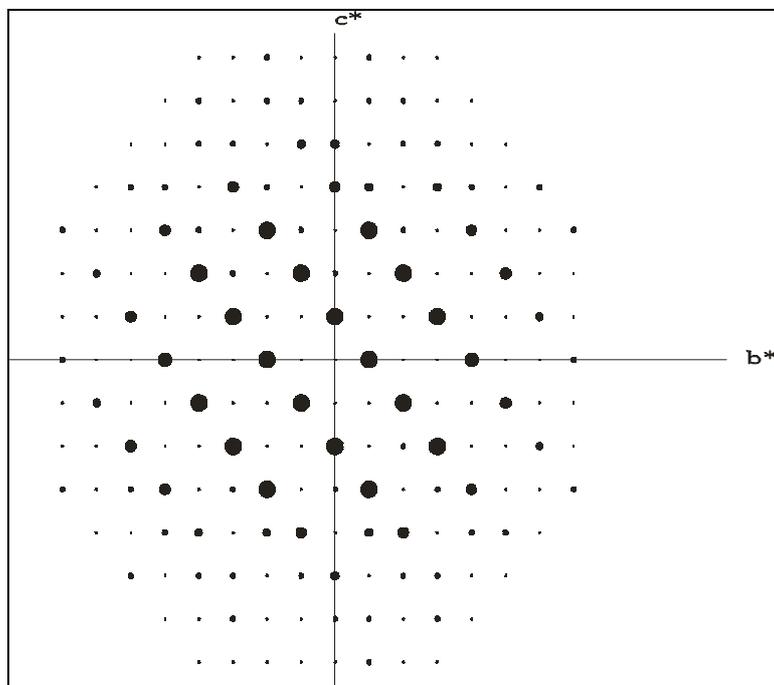
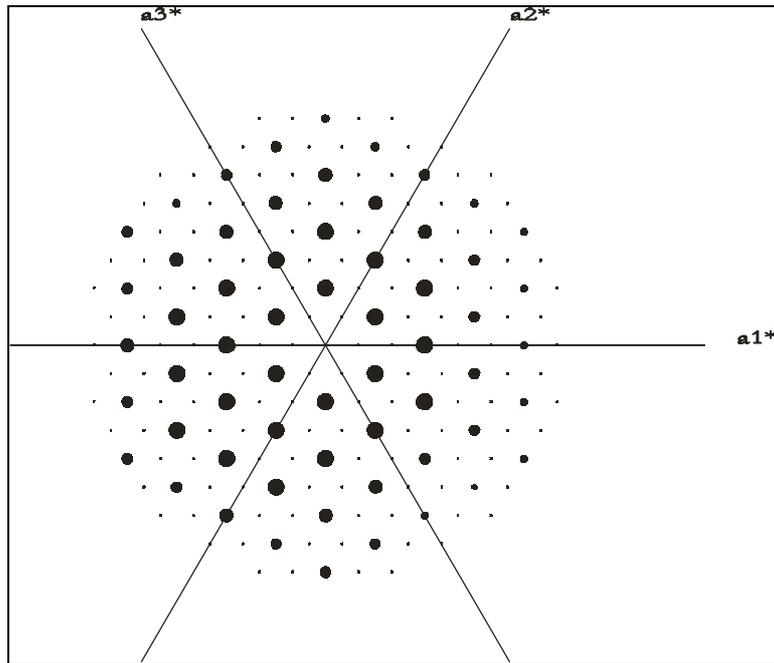
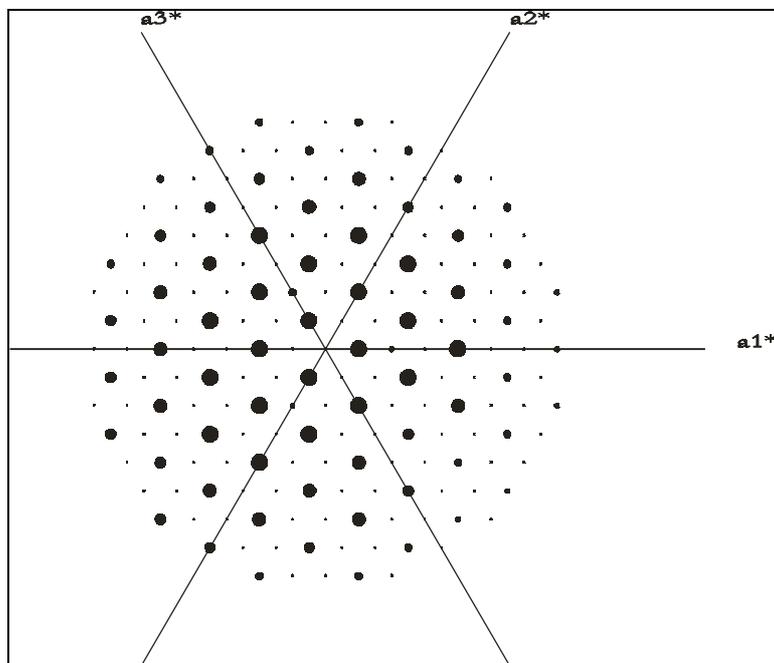
Abbildung 10: Reziprokes Gitter der $0 k l$ -Ebene von Tl_2PtF_6 Abbildung 11: Reziprokes Gitter der $1 k l$ -Ebene von Tl_2PtF_6

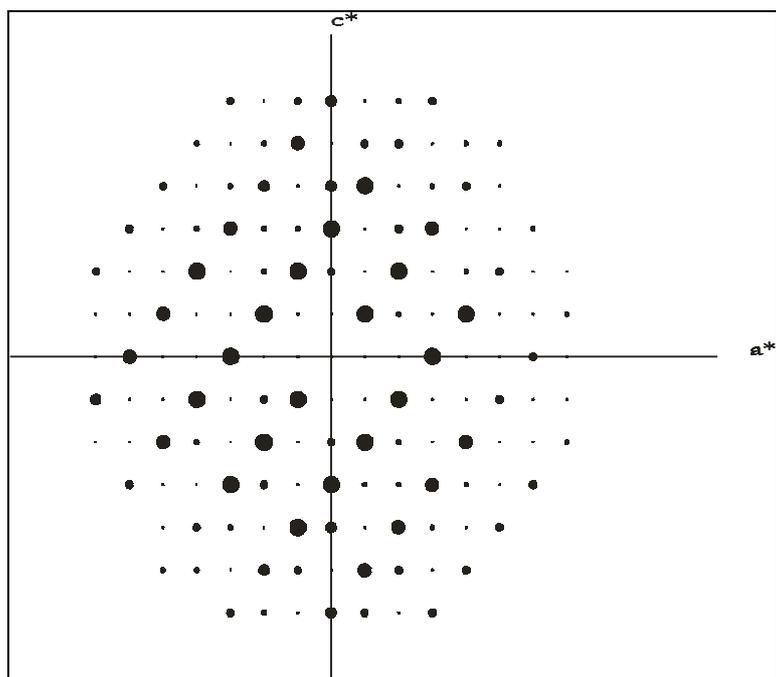
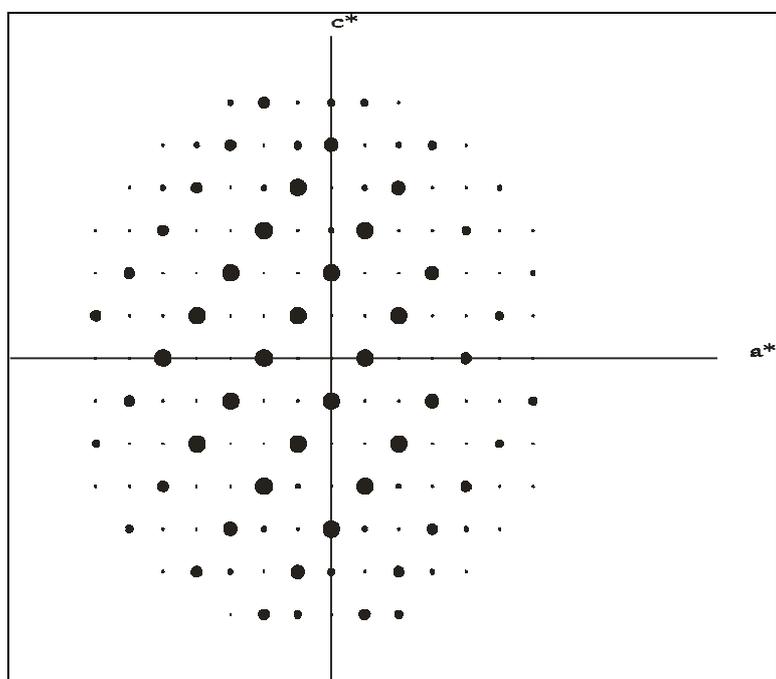
Tabelle 8: Kristallographische Daten von Tl₂PtF₆ (Messungen an zwei Kristallen)

Kristallsystem	trigonal	
Raumgruppe	P $\bar{3}$ m1; D _{3d} ³ (Nr. 164)	
Zahl der Formeleinheiten Z	1	
Kristallform, Kristallfarbe	unregelmäßig, gelb	
Diffraktometer	Siemens AED 2	
Röntgenstrahlung	Mo-K α (λ = 71,073 pm)	
Monochromator	Graphit	
Lösungsansatz	Direkte Methoden [15]	
Parameterverfeinerung	Least square-Methode [21]	
Messung	1	2
Gitterkonstanten (AED 2)	a = 599,2(2) pm c = 485,2(3) pm	a = 599,0(3) pm c = 484,08(15) pm
Linearer Absorptionskoeffizient μ	76,27 mm ⁻¹	76,57 mm ⁻¹
F(000)	294	294
Absorptionskorrektur	empirisch, ψ -Scans	keine
Messbereich 2 θ	7,9° ≤ 2 θ ≤ 83,8°	7,9° ≤ 2 θ ≤ 69,6°
Indexbereich	-11, -11, -9 bis 11, 11, 9	-9, -9, -7 bis 9, 9, 7
Anzahl der gemessenen Reflexe	4230	2666
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	428	278
Anzahl der nicht berücksichtigten Reflexe	2	0
Anzahl der freien Parameter	13	13
Interner R-Wert	18,92 %	17,03 %
wR ₂	12,56 %	8,00 %
R ₁	7,05 %	5,71 %
Goodness of fit (Goof)	1,189	1,191
Maximale und minimale Restelektronendichte	4,71; -2,93 e ⁻ /Å ³	2,68; -3,26 e ⁻ /Å ³

Tabelle 9: Lageparameter und Koeffizienten der „anisotropen“ Temperaturfaktoren (Å²) von Tl₂PtF₆ (Messung 2), Standardabweichung jeweils zweite Zeile

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Pt	1a	0	0	0	0,01314	0,01314	0,01683	0,00000	0,00000	0,00657
					0,00038	0,00038	0,00049	0,00000	0,00000	0,00019
Tl	2d	0,33333	0,66667	0,69908	0,02467	0,02467	0,03264	0,00000	0,00000	0,01233
				0,00019	0,00038	0,00038	0,00063	0,00000	0,00000	0,00019
F	6i	0,15703	0,31405	0,21929	0,02676	0,01946	0,03207	-0,00959	-0,00479	0,00973
		0,00074	0,00149	0,00155	0,00291	0,00348	0,00398	0,00270	0,00135	0,00174

Abbildung 12: Reziprokes Gitter der $h k 0$ -Ebene von Tl_2ReF_6 Abbildung 13: Reziprokes Gitter der $h k 1$ -Ebene von Tl_2ReF_6

Abbildung 14: Reziprokes Gitter der $h 0 l$ -Ebene von Tl_2ReF_6 Abbildung 15: Reziprokes Gitter der $h 1 l$ -Ebene von Tl_2ReF_6

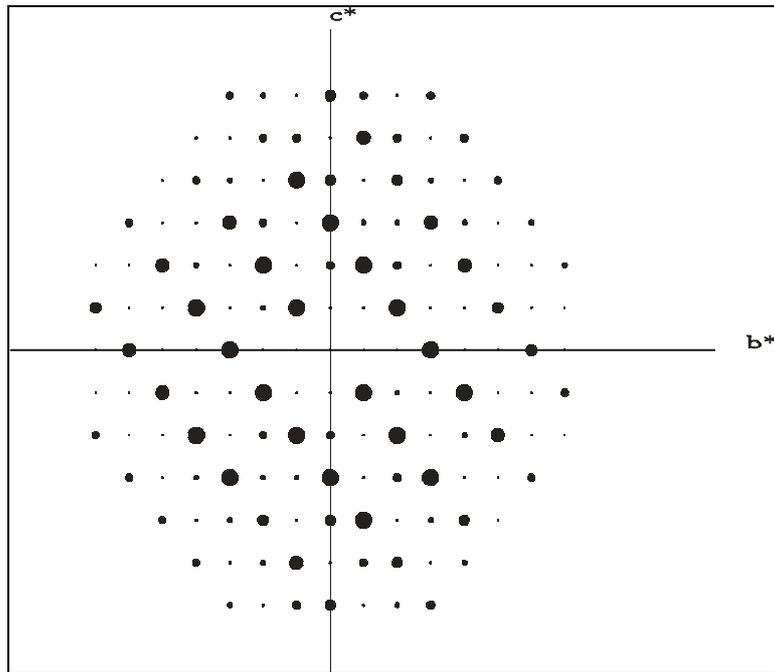
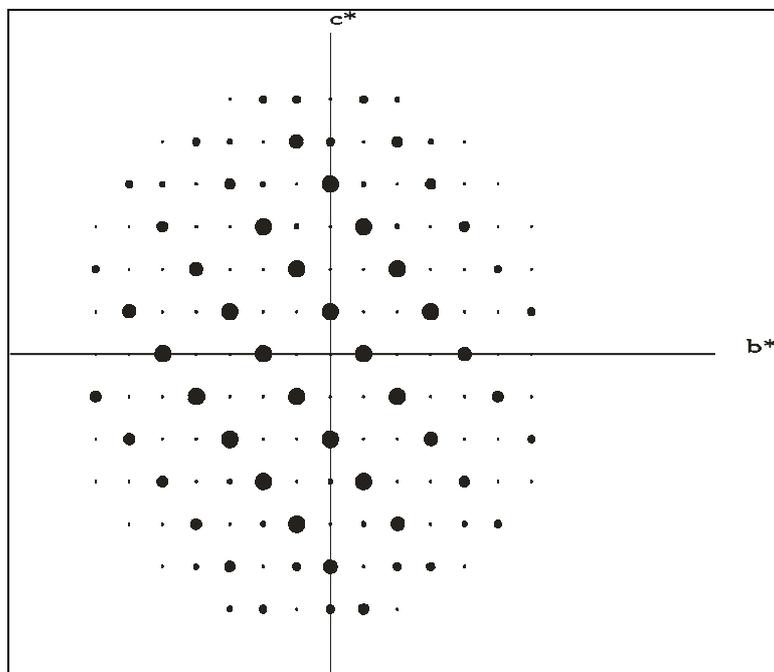
Abbildung 16: Reziprokes Gitter der $0\ k\ l$ -Ebene von Tl_2ReF_6 Abbildung 17: Reziprokes Gitter der $1\ k\ l$ -Ebene von Tl_2ReF_6

Tabelle 10: Kristallographische Daten von Tl₂ReF₆

Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	P $\bar{3}$ m1; D _{3d} ³ (Nr. 164)
Zahl der Formeleinheiten Z	1
Kristallform, Kristallfarbe	unregelmäßig, rosa
Diffraktometer	Siemens AED 2
Röntgenstrahlung	Mo-K _α (λ = 71,073 pm)
Monochromator	Graphit
Lösungsansatz	Direkte Methoden [15]
Parameterverfeinerung	Least square-Methode [21]
Gitterkonstanten (AED 2)	a = 606,6(11) pm c = 481,7(14) pm
Linearer Absorptionskoeffizient μ	71,85 mm ⁻¹
F(000)	291,0
Absorptionskorrektur	numerisch [33]
Messbereich 2θ	3,0° ≤ 2θ ≤ 60,0°
Indexbereich	-8, -8, -6 bis 8, 8, 6
Anzahl der gemessenen Reflexe	1784
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	192
Anzahl der nicht berücksichtigten Reflexe	0
Anzahl der freien Parameter	13
Interner R-Wert	15,85 %
wR ₂	13,30 %
R ₁	6,91 %
Goodness of fit (Goof)	1,173
Maximale und minimale Restelektronendichte	3,29; -2,60 e/Å ³

Tabelle 11: Lageparameter und Koeffizienten der „anisotropen“ Temperaturfaktoren (Å²) von Tl₂ReF₆, Standardabweichung jeweils zweite Zeile

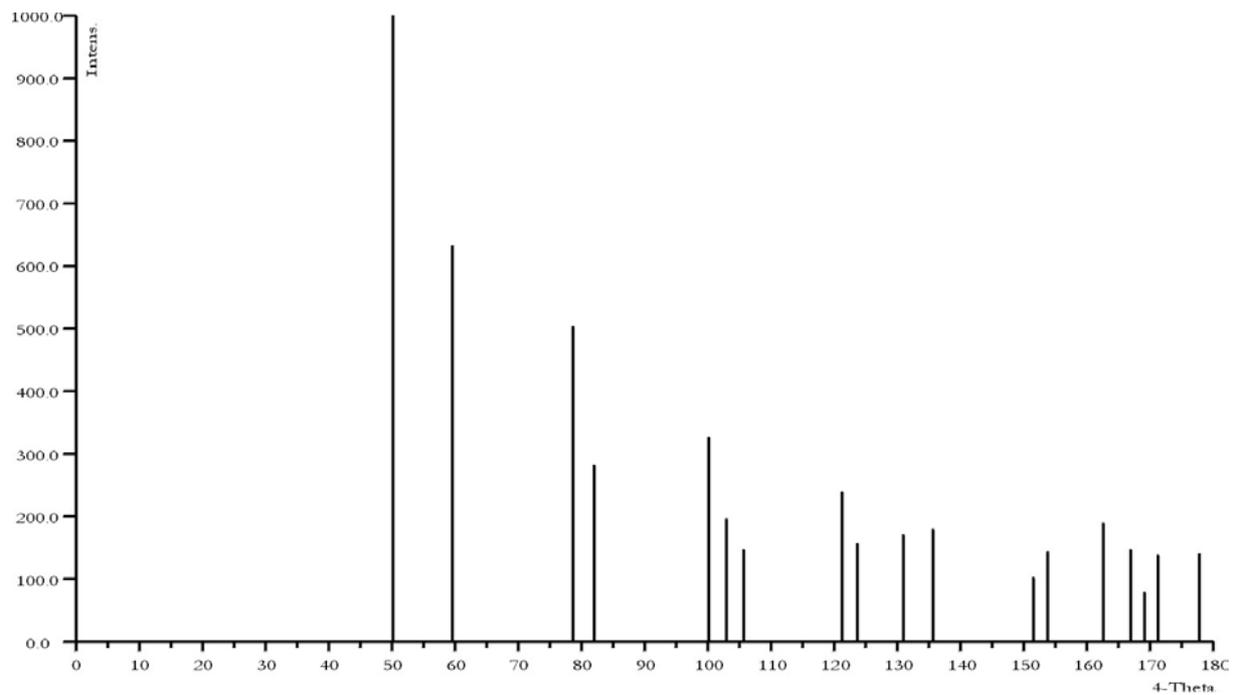
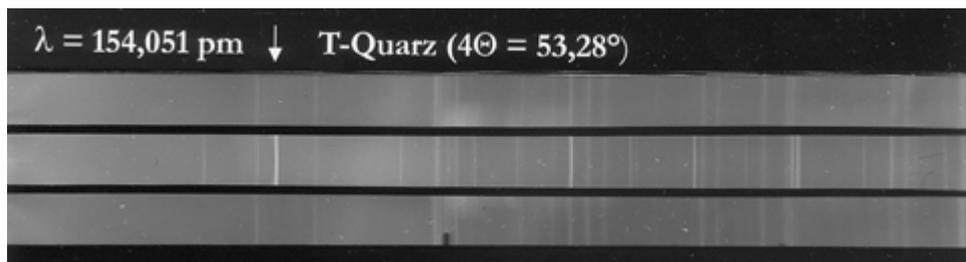
Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Re	1a	0	0	0	0,02579	0,02579	0,01125	0,00000	0,00000	0,01290
					0,00083	0,00083	0,00082	0,00000	0,00000	0,00041
Tl	2d	1/3	2/3	0,69060	0,03787	0,03787	0,02729	0,00000	0,00000	0,01893
				0,00030	0,00089	0,00089	0,00093	0,00000	0,00000	0,00045
F	6i	0,15331	0,30662	0,22417	0,04321	0,04663	0,02631	-0,01439	-0,00719	0,02332
		0,00160	0,00321	0,00230	0,00665	0,00895	0,00702	0,00541	0,00271	0,00448

1.3.2. Untersuchungen nach der Pulvermethode

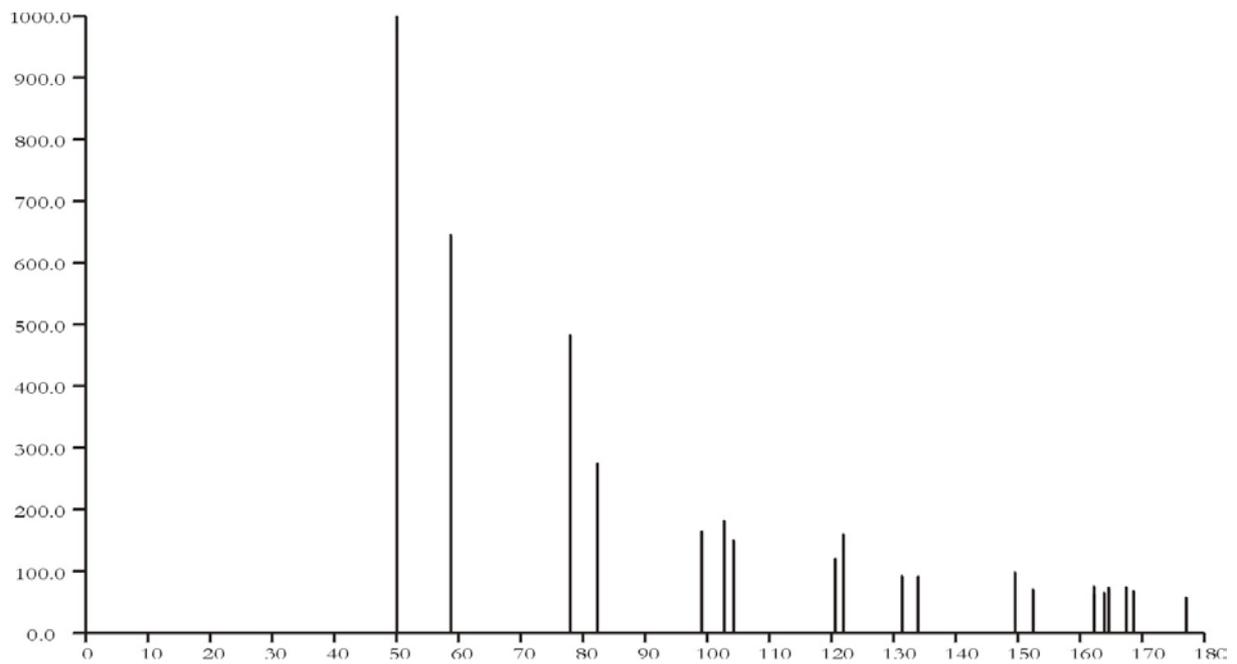
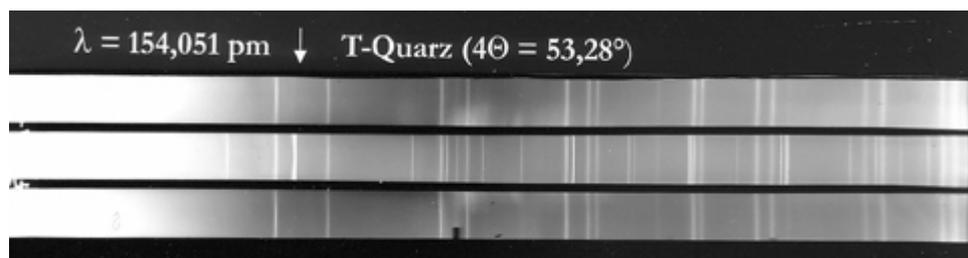
Die anhand der Einkristalluntersuchungen ermittelten Gitterkonstanten konnten jeweils durch Pulveraufnahmen (Guinier - de Wolff) bestätigt bzw. verfeinert werden. Von Tl₂IrF₆, Tl₂MoF₆ und Tl₂RuF₆ liegen lediglich Pulverdaten vor, es gelang nicht, zur Messung geeignete Kristalle zu isolieren.

Die folgenden Tabellen und Abbildungen zeigen die Ergebnisse der Pulverauswertungen, die Zuordnung der beobachteten Reflexe zu den entsprechenden Millerschen Indizes findet sich im Anhang.

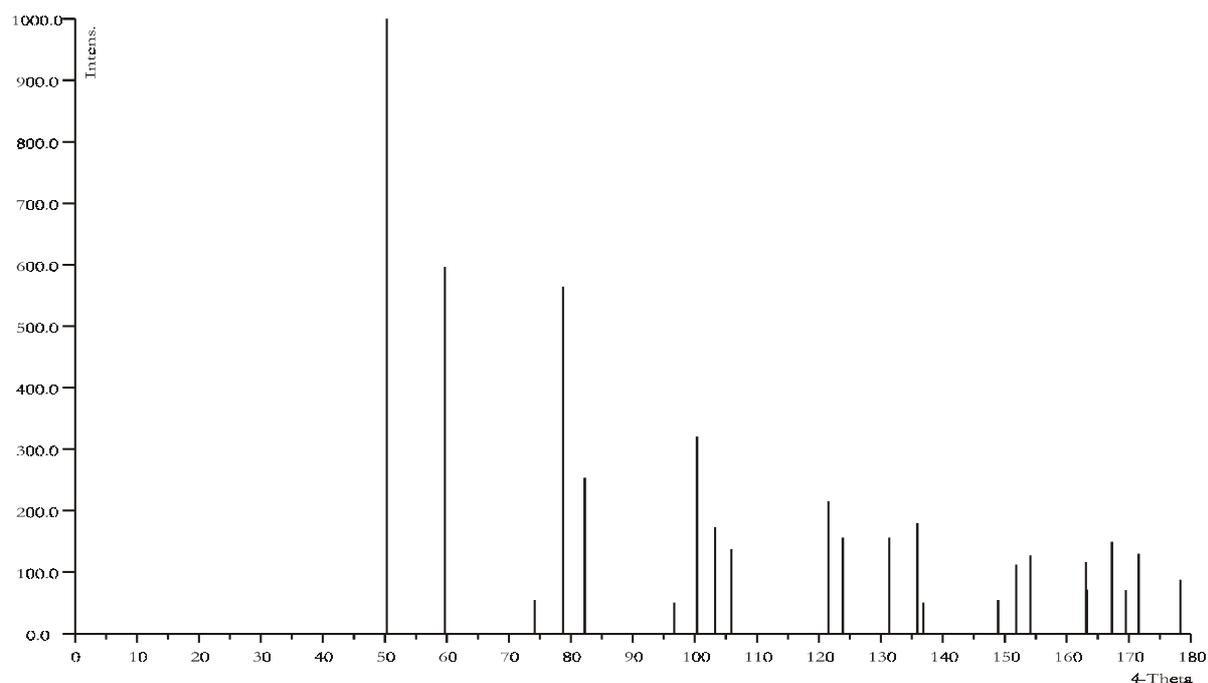
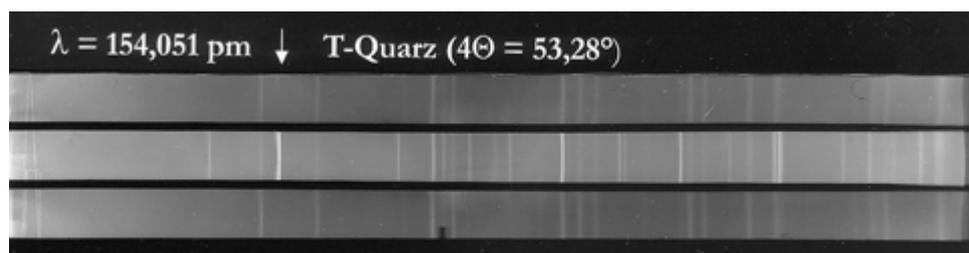
Für die Abstandsrechnungen wurden die aus den Pulveraufnahmen bestimmten Gitterkonstanten verwendet.

Abbildung 18: Simulation einer Pulveraufnahme von Tl_2PtF_6 Abbildung 19: Pulveraufnahme von Tl_2PtF_6 Tabelle 12: Pulverdaten von Tl_2PtF_6

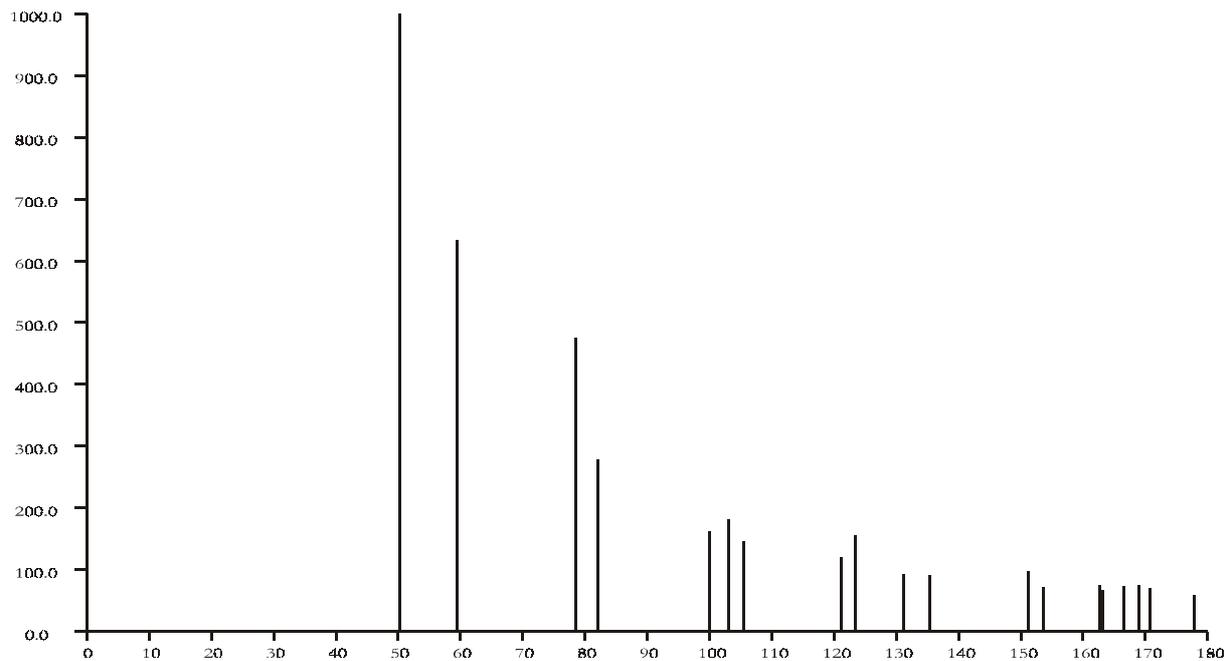
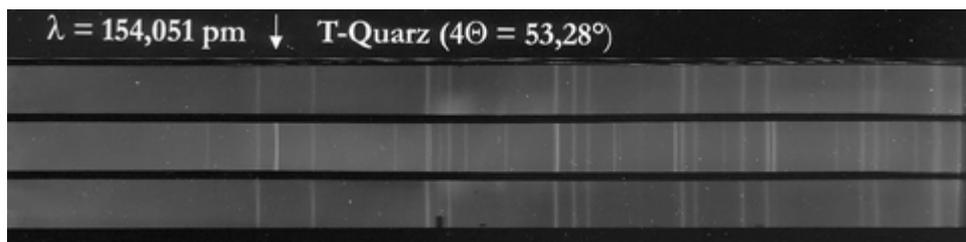
Kamera	Guinier-Simon, Fa. Enraf/Nonius
Strahlung	Cu- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung (154,051 pm), Graphitmonochromator
Probenform	Pulver in Glaskapillare unter Argon
Äußerer Standard	T-Quarz (α - SiO_2 ; trigonal; a = 491,26 pm; b = 540,43 pm)
Verbindung	Tl_2PtF_6
Gitterkonstanten	a = 599,6(2) pm, c = 485,6(2) pm
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$P\bar{3}m1$; D_{3d}^3 (Nr. 164)
Zahl der Formeleinheiten	1
Molmasse	717,82 g/mol
Zellvolumen	$151,19 \cdot 10^6$ pm ³
Molvolumen	91,06 cm ³ /mol
Röntgendichte	7,88 g/cm ³

Abbildung 20: Simulation einer Pulveraufnahme von Tl_2ReF_6 Abbildung 21: Pulveraufnahme von Tl_2ReF_6 Tabelle 13: Pulverdaten von Tl_2ReF_6

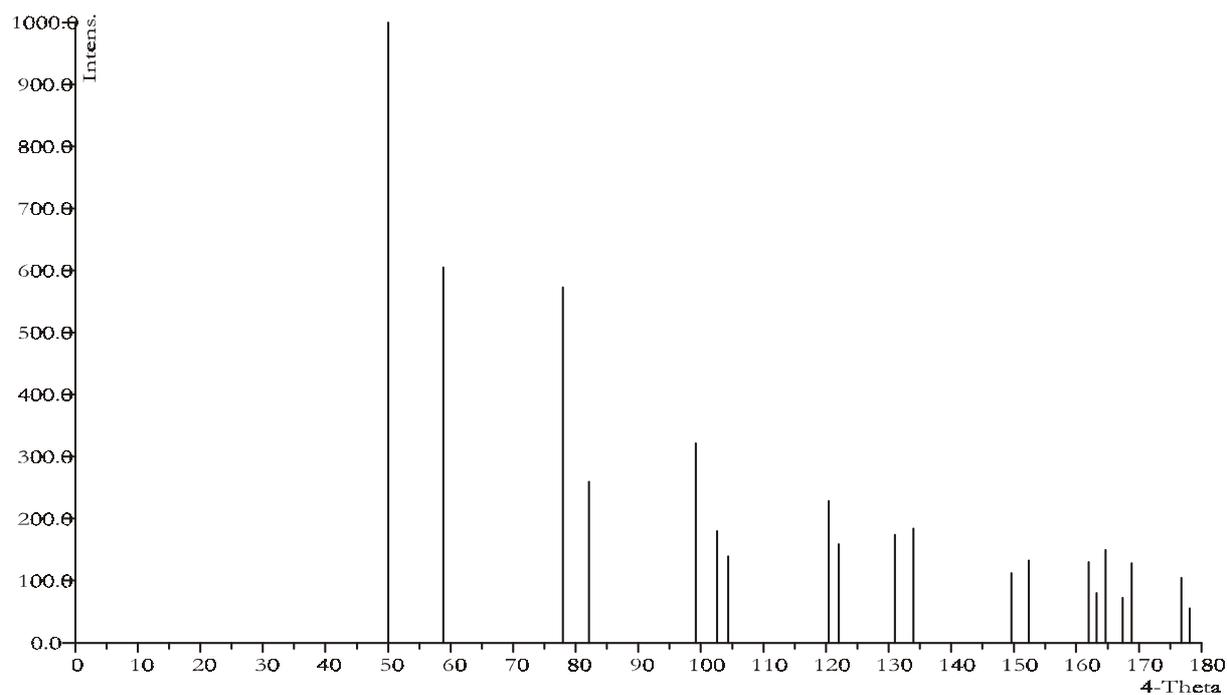
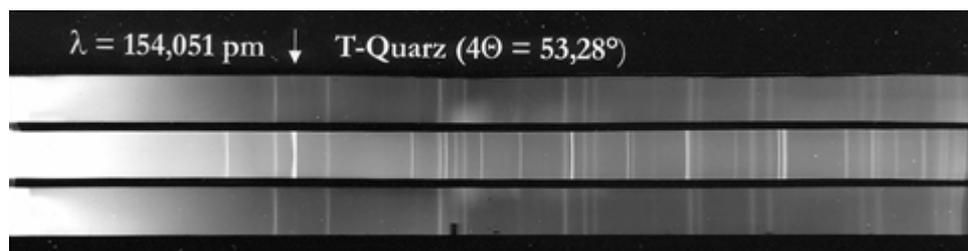
Kamera	Guinier-Simon, Fa. Enraf/Nonius
Strahlung	Cu- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung (154,051 pm), Graphitmonochromator
Probenform	Pulver in Glaskapillare unter Argon
Äußerer Standard	T-Quarz (α - SiO_2 ; trigonal; $a = 491,26$ pm; $b = 540,43$ pm)
Verbindung	Tl_2ReF_6
Gitterkonstanten	$a = 607,3(1)$ pm, $c = 482,0(1)$ pm
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$P\bar{3}m1$; $D_{3,d}^3$ (Nr. 164)
Zahl der Formeleinheiten	1
Molmasse	708,94 g/mol
Zellvolumen	$153,95 \cdot 10^6$ pm ³
Molvolumen	92,73 cm ³ /mol
Röntgendichte	7,65 g/cm ³

Abbildung 22: Simulation einer Pulveraufnahme von Tl_2RuF_6 Abbildung 23: Pulveraufnahme von Tl_2RuF_6 Tabelle 14: Pulverdaten von Tl_2RuF_6

Kamera	Guinier-Simon, Fa. Enraf/Nonius
Strahlung	Cu- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung (154,051 pm), Graphitmonochromator
Probenform	Pulver in Glaskapillare unter Argon
Äußerer Standard	T-Quarz (α - SiO_2 ; trigonal; a = 491,26 pm; b = 540,43 pm)
Verbindung	Tl_2RuF_6
Farbe	gelb
Gitterkonstanten	a = 598,8(1) pm, c = 484,1(1) pm
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$P\bar{3}m1$; D_{3d}^3 (Nr. 164)
Zahl der Formeleinheiten	1
Molmasse	623,80 g/mol
Zellvolumen	$150,32 \cdot 10^6$ pm ³
Molvolumen	90,54 cm ³ /mol
Röntgendichte	6,89 g/cm ³

Abbildung 24: Simulation einer Pulveraufnahme von Tl_2IrF_6 Abbildung 25: Pulveraufnahme von Tl_2IrF_6 Tabelle 15: Pulverdaten von Tl_2IrF_6

Kamera	Guinier-Simon, Fa. Enraf/Nonius
Strahlung	Cu- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung (154,051 pm), Graphitmonochromator
Probenform	Pulver in Glaskapillare unter Argon
Äußerer Standard	T-Quarz (α - SiO_2 ; trigonal; a = 491,26 pm; b = 540,43 pm)
Verbindung	Tl_2IrF_6
Farbe	hellgrün
Gitterkonstanten	a = 600,9(3) pm, c = 484,3(3) pm
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$P\bar{3}m1$; D_{3d}^3 (Nr. 164)
Zahl der Formeleinheiten	1
Molmasse	714,95 g/mol
Zellvolumen	$151,44 \cdot 10^6$ pm ³
Molvolumen	91,21 cm ³ /mol
Röntgendichte	7,84 g/cm ³

Abbildung 26: Pulveraufnahme von Tl_2MoF_6 Abbildung 27: Pulveraufnahme von Tl_2MoF_6 Tabelle 16: Pulverdaten von Tl_2MoF_6

Kamera	Guinier-Simon, Fa. Enraf/Nonius
Strahlung	Cu- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung (154,051 pm), Graphitmonochromator
Probenform	Pulver in Glaskapillare unter Argon
Äußerer Standard	T-Quarz (α - SiO_2 ; trigonal; $a = 491,26$ pm; $b = 540,43$ pm)
Verbindung	Tl_2MoF_6
Gitterkonstanten	$a = 606,6(1)$ pm, $c = 483,7(1)$ pm
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$P\bar{3}m1$; D_{3d}^3 (Nr. 164)
Zahl der Formeleinheiten	1
Molmasse	618,69 g/mol
Zellvolumen	$154,24 \cdot 10^6$ pm ³
Molvolumen	92,90 cm ³ /mol
Röntgendichte	6,66 g/cm ³

1.4. Strukturbeschreibung

1.4.1. Primärstruktur

Abbildung 28 zeigt das Koordinationspolyeder um Pt in Tl_2PtF_6 . M^{IV} in $Tl_2M^{IV}F_6$ ($M^{IV} = Pt, Re$) ist von sechs symmetrieäquivalenten Fluoridionen im Abstand von 194,8 pm (Tl_2PtF_6) bzw. 194,1 pm (Tl_2ReF_6) in Form eines nahezu regulären Oktaeders umgeben. Die ECoN-Werte von Pt und Re liegen (bedingt durch die sechs gleichen Bindungsabstände) genau bei 6,00 und stimmen somit mit der C.N. überein. Bindungsabstände und Winkel sind in Tabelle 17 und Tabelle 18 aufgelistet.

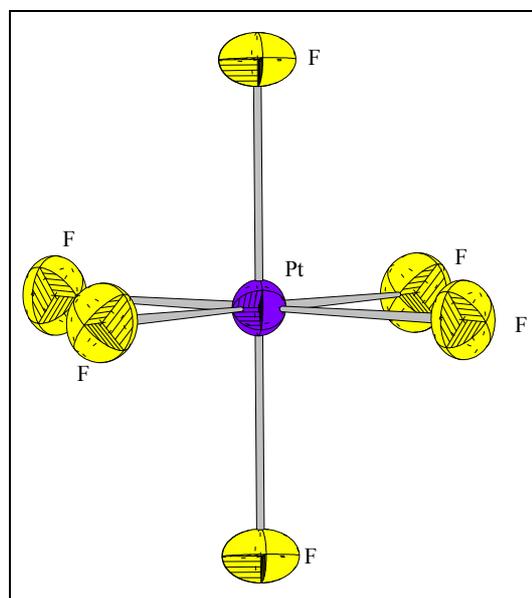


Abbildung 28: Koordinationspolyeder um Pt

Tabelle 17: Interatomare Abstände (in pm) und Winkel des Koordinationspolyeders um Pt in Tl_2PtF_6 (Messung 2, Pt-F-Abstände fett, F-F-Abstände normal, F-Pt-F-Winkel kursiv)

Pt	F(1)	F(2)	F(3)	F(4)	F(5)	F(6)
F(1)	194,8	389,5	282,5	268,2	282,5	268,2
F(2)	<i>180,0°</i>	194,8	268,2	282,5	268,2	282,5
F(3)	<i>93,0°</i>	<i>87,0°</i>	194,8	389,5	282,5	268,2
F(4)	<i>87,0°</i>	<i>93,0°</i>	<i>180,0°</i>	194,8	268,2	282,5
F(5)	<i>93,0°</i>	<i>87,0°</i>	<i>93,0°</i>	<i>87,0°</i>	194,8	389,5
F(6)	<i>87,0°</i>	<i>93,0°</i>	<i>87,0°</i>	<i>93,0°</i>	<i>180,0°</i>	194,8

Tabelle 18: Interatomare Abstände (in pm) und Winkel des Koordinationspolyeders um Re in Tl_2ReF_6 , Re-F-Abstände fett, F-F-Abstände normal, F-Re-F-Winkel kursiv)

Re	F(1)	F(2)	F(3)	F(4)	F(5)	F(6)
F(1)	194,1	388,2	279,3	269,6	279,3	269,6
F(2)	<i>180,0°</i>	194,1	269,6	279,3	269,6	279,3
F(3)	<i>92,0°</i>	<i>88,0°</i>	194,1	388,2	279,3	269,6
F(4)	<i>88,0°</i>	<i>92,0°</i>	<i>180,0°</i>	194,1	269,6	279,3
F(5)	<i>92,0°</i>	<i>88,0°</i>	<i>92,0°</i>	<i>88,0°</i>	194,1	388,2
F(6)	<i>88,0°</i>	<i>92,0°</i>	<i>88,0°</i>	<i>92,0°</i>	<i>180,0°</i>	194,1

Bei dem Koordinationspolyeder um Tl handelt es sich um ein Antikuboktaeder (C.N. = 12). Die Tl-F-Abstände liegen zwischen 296,3 und 312,0 pm (Tl₂PtF₆) bzw. 293,9 und 319,4 pm (Tl₂ReF₆). Der ECoN-Wert beträgt 11,86 (Tl₂PtF₆) bzw. 11,66 (Tl₂ReF₆).

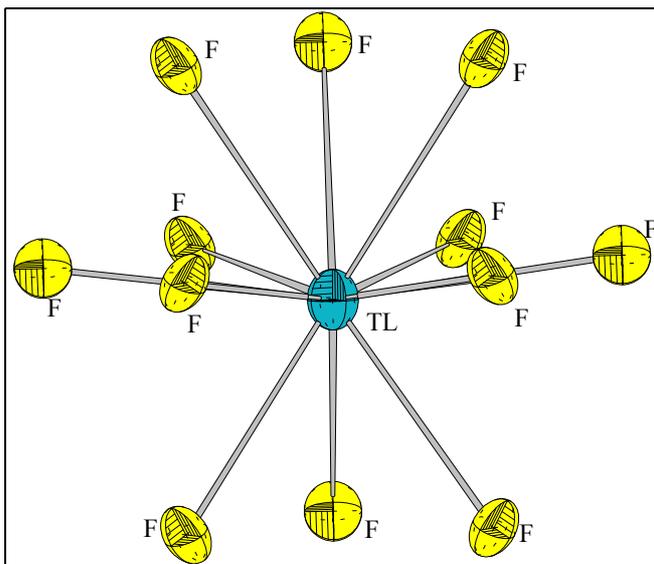


Abbildung 29: Koordinationspolyeder um Tl

Tabelle 19: Interatomare Abstände (in pm) und Winkel des Koordinationspolyeders um Tl in Tl₂PtF₆ (Messung 2, Tl-F-Abstände fett, F-F-Abstände normal, F-Tl-F-Winkel kursiv)

Tl	F(1)	F(2)	F(3)	F(4)	F(5)	F(6)	F(7)	F(8)	F(9)	F(10)	F(11)	F(12)
F(1)	296,3	317,1	317,1	317,7	539,5	448,9	317,7	448,9	539,5	580,0	580,0	485,6
F(2)	<i>64,7°</i>	296,3	317,1	448,9	317,7	539,5	539,5	317,7	448,9	485,6	580,0	580,0
F(3)	<i>64,7°</i>	<i>64,7°</i>	296,3	539,5	448,9	317,7	448,9	539,5	317,7	580,0	485,6	580,0
F(4)	<i>64,1°</i>	<i>97,1°</i>	<i>128,5°</i>	302,6	519,6	519,6	282,5	317,1	599,6	415,4	512,0	268,2
F(5)	<i>128,5°</i>	<i>64,1°</i>	<i>97,1°</i>	<i>118,3°</i>	302,6	519,6	599,6	282,5	317,1	268,2	415,4	512,0
F(6)	<i>97,1°</i>	<i>128,5°</i>	<i>64,1°</i>	<i>118,3°</i>	<i>118,3°</i>	302,6	317,1	599,6	282,5	512,0	268,2	415,4
F(7)	<i>64,1°</i>	<i>128,5°</i>	<i>97,1°</i>	<i>55,7°</i>	<i>164,5°</i>	<i>63,2°</i>	302,6	519,6	519,6	512,0	415,4	268,2
F(8)	<i>97,1°</i>	<i>64,1°</i>	<i>128,5°</i>	<i>63,2°</i>	<i>55,7°</i>	<i>164,5°</i>	<i>118,3°</i>	302,6	519,6	268,2	512,0	415,4
F(9)	<i>128,5°</i>	<i>97,1°</i>	<i>64,1°</i>	<i>164,5°</i>	<i>63,2°</i>	<i>55,7°</i>	<i>118,3°</i>	<i>118,3°</i>	302,6	415,4	268,2	512,0
F(10)	<i>144,9°</i>	<i>105,9°</i>	<i>144,9°</i>	<i>85,0°</i>	<i>51,7°</i>	<i>112,8°</i>	<i>112,8°</i>	<i>51,7°</i>	<i>85,0°</i>	312,0	317,1	317,1
F(11)	<i>144,9°</i>	<i>144,9°</i>	<i>105,9°</i>	<i>112,8°</i>	<i>85,0°</i>	<i>51,7°</i>	<i>85,0°</i>	<i>112,8°</i>	<i>51,7°</i>	<i>61,1°</i>	312,0	317,1
F(12)	<i>105,9°</i>	<i>144,9°</i>	<i>144,9°</i>	<i>51,7°</i>	<i>112,8°</i>	<i>85,0°</i>	<i>51,7°</i>	<i>85,0°</i>	<i>112,8°</i>	<i>61,1°</i>	<i>61,1°</i>	312,0

Tabelle 20: Interatomare Abstände (in pm) und Winkel des Koordinationspolyeders um Tl in Tl₂ReF₆ (Tl-F-Abstände fett, F-F-Abstände normal, F-Tl-F-Winkel kursiv)

Tl	F(1)	F(2)	F(3)	F(4)	F(5)	F(6)	F(7)	F(8)	F(9)	F(10)	F(11)	F(12)
F(1)	293,9	328,0	328,0	543,9	452,0	311,0	452,0	543,9	311,0	482,0	583,0	583,0
F(2)	<i>67,8°</i>	293,9	328,0	452,0	311,0	543,9	543,9	311,0	452,0	583,0	482,0	583,0
F(3)	<i>67,8°</i>	<i>67,8°</i>	293,9	311,0	543,9	452,0	311,0	452,0	543,9	583,0	583,0	482,0
F(4)	<i>129,8°</i>	<i>97,6°</i>	<i>62,3°</i>	306,7	526,5	526,5	279,3	328,0	607,3	521,4	424,6	269,6
F(5)	<i>97,6°</i>	<i>62,3°</i>	<i>129,8°</i>	<i>118,2°</i>	306,7	526,5	607,3	279,3	328,0	424,6	269,6	521,4
F(6)	<i>62,3°</i>	<i>129,8°</i>	<i>97,6°</i>	<i>118,2°</i>	<i>118,2°</i>	306,7	328,0	607,3	279,3	269,6	521,4	424,6
F(7)	<i>97,6°</i>	<i>129,8°</i>	<i>62,3°</i>	<i>54,2°</i>	<i>163,7°</i>	<i>64,6°</i>	306,7	526,5	526,5	424,6	521,4	269,6
F(8)	<i>129,8°</i>	<i>62,3°</i>	<i>97,6°</i>	<i>64,6°</i>	<i>54,2°</i>	<i>163,7°</i>	<i>118,2°</i>	306,7	526,5	521,4	269,6	424,6
F(9)	<i>62,3°</i>	<i>97,6°</i>	<i>129,8°</i>	<i>163,7°</i>	<i>64,6°</i>	<i>54,2°</i>	<i>118,2°</i>	<i>118,2°</i>	306,7	269,6	424,6	521,4
F(10)	<i>103,5°</i>	<i>143,8°</i>	<i>143,8°</i>	<i>112,8°</i>	<i>85,4°</i>	<i>51,0°</i>	<i>85,4°</i>	<i>112,8°</i>	<i>51,0°</i>	319,4	328,0	328,0
F(11)	<i>143,8°</i>	<i>103,5°</i>	<i>143,8°</i>	<i>85,4°</i>	<i>51,0°</i>	<i>112,8°</i>	<i>112,8°</i>	<i>51,0°</i>	<i>85,4°</i>	<i>61,8°</i>	319,4	328,0
F(12)	<i>143,8°</i>	<i>143,8°</i>	<i>103,5°</i>	<i>51,0°</i>	<i>112,8°</i>	<i>85,4°</i>	<i>51,0°</i>	<i>85,4°</i>	<i>112,8°</i>	<i>61,8°</i>	<i>61,8°</i>	319,4

1.4.2. Sekundär- und Tertiärstruktur

Die Kristallstruktur leitet sich von einer annähernd dichtesten (die Raumerfüllung, berechnet mit dem Programm MAPLE, beträgt 67,51 %), hexagonalen Kugelpackung ab, gebildet von Fluor- und Thalliumionen. Abbildung 30 zeigt die Stapelung der Schichten längs [001]. Die zwischen den Schichten befindlichen Oktaederlücken werden von den vierwertigen Metallteilchen besetzt (Abbildung 31). Die Motive der gegenseitigen Zuordnung, effektive Koordinationszahlen ECoN und mittlere fiktive Ionenradien MeFIR sind in Tabelle 21 (Tl_2PtF_6) bzw. Tabelle 22 (Tl_2ReF_6) aufgelistet.

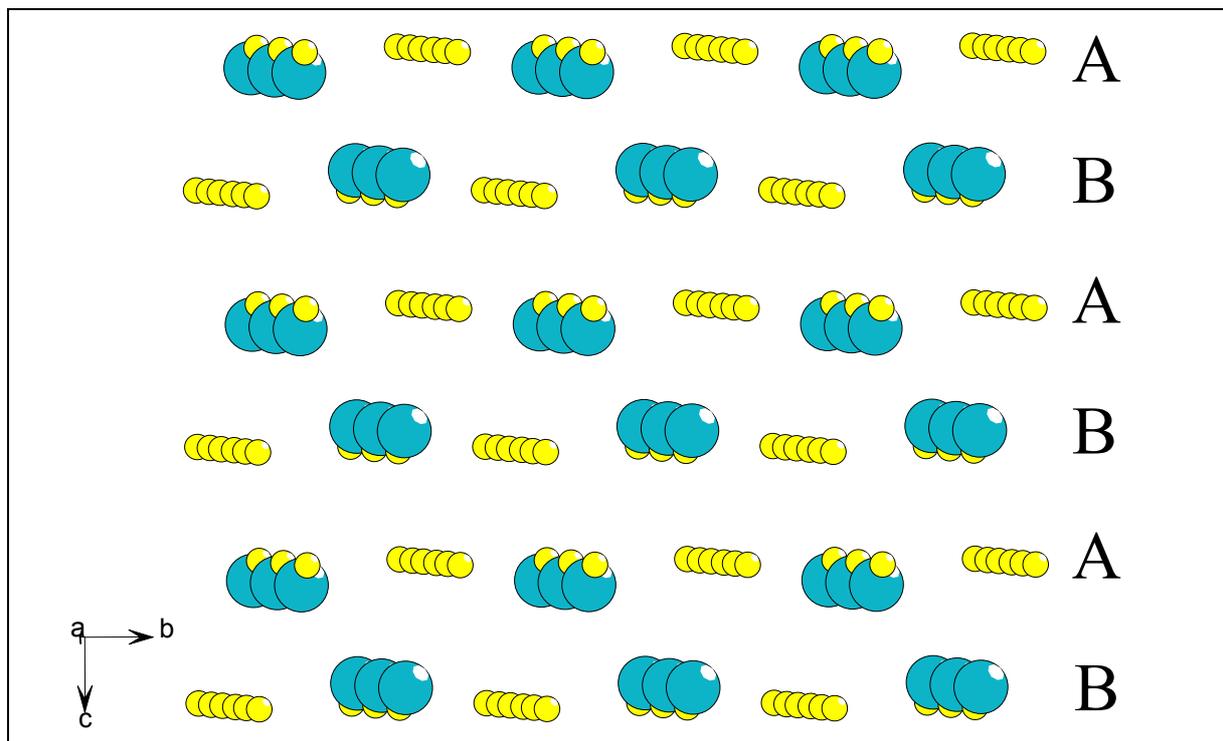


Abbildung 30: Stapelung der Schichten gemäß der Abfolge ABAB in der hexagonal-dichtesten Packung

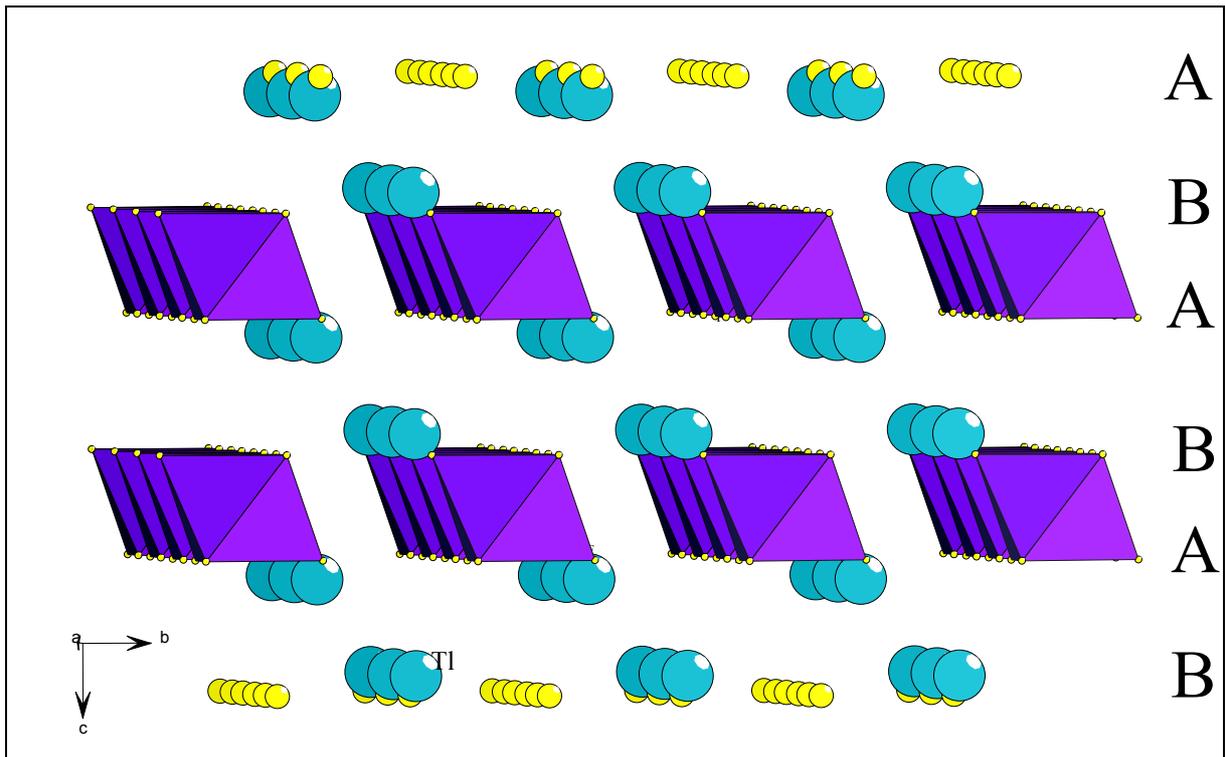
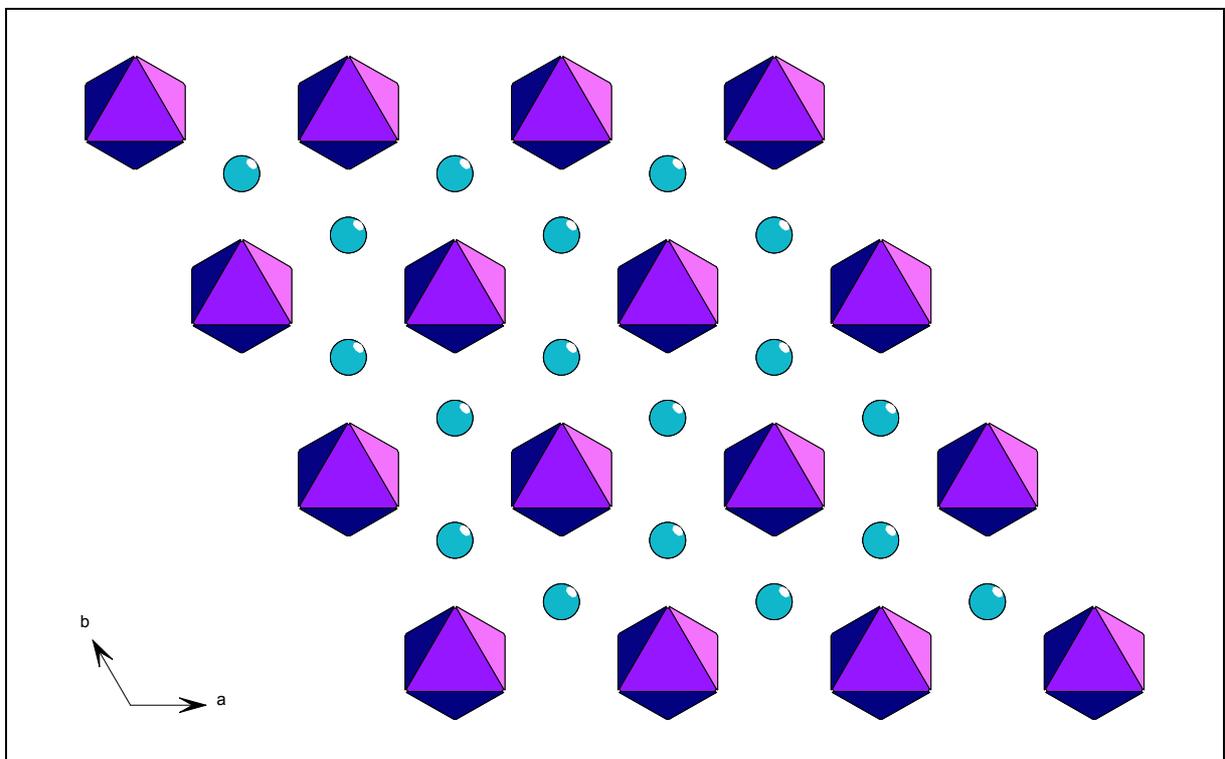
Abbildung 31: Besetzung der Oktaederlücken durch M^{IV} Abbildung 32: Blick entlang c auf eine Schicht (Tl türkis, MF_6 -Oktaeder violett)

Tabelle 21: Motive der gegenseitigen Zuordnung, ECoN und MeFIR (pm), Koordinationszahlen C.N. und Abstände innerhalb der Koordinationspolyeder von Tl₂PtF₆ (Abstände in pm, Messung 2)

	F	C.N.	ECoN^{a)}	MeFIR^{a)}
Pt	6/1 6*194,8	6	6,00	61,77
Tl	12/4 3*296,3 6*302,6 3*312,0	12	11,86	166,86
C.N.	5			
ECoN^{b)}	4,94			
MeFIR^{b)}	135,23			

a) nur F⁻ als Liganden

b) nur Kationen als Liganden

Aus den nach dem ECoN-Konzept gewichteten Abstandsmitteln folgen mit r(F⁻) = 133 pm als Startwerte: r(Tl) = 169,57 pm, r(Pt) = 60,66 pm

Tabelle 22 Motive der gegenseitigen Zuordnung, ECoN und MeFIR (pm), Koordinationszahlen C.N. und Abstände innerhalb der Koordinationspolyeder von Tl₂ReF₆ (Abstände in pm)

	F	C.N.	ECoN^{a)}	MeFIR^{a)}
Re	6/1 6*194,1	6	6,00	61,10
Tl	12/4 3*293,9 6*306,7 3*319,4	12	11,66	167,03
C.N.	5			
ECoN^{b)}	4,84			
MeFIR^{b)}	136,79			

a) nur F⁻ als Liganden

b) nur Kationen als Liganden

Aus den nach dem ECoN-Konzept gewichteten Abstandsmitteln folgen mit r(F⁻) = 133 pm als Startwerte: r(Tl) = 171,08 pm, r(Pd) = 61,40 pm

1.5. Madelungsanteil der Gitterenergie, MAPLE

Tabelle 23 zeigt eine Gegenüberstellung der MAPLE-Werte von Tl₂PtF₆ und den binären Komponenten PtF₄ und TlF. Die Summe der MAPLE-Werte der binären Verbindungen weicht um 1,2 % vom MAPLE-Wert von Tl₂PtF₆ ab. Es ist an dieser Stelle allerdings anzumerken, dass die der MAPLE-Rechnung zugrunde gelegte Kristallstruktur von PtF₄ noch nicht mit letzter Sicherheit als korrekte Beschreibung dieser Struktur angesehen werden kann, da bei anderen, durch Einkristalldaten belegte Strukturen mit Pt(IV) ähnliche Unterschiede zu beobachten waren.

Tabelle 23: MAPLE-Werte von Tl₂PtF₆ (Messung 2); Werte in kcal/mol

Atom	n ^{a)}	binär	ternär	Δ (ternär-binär)	n x Δ
Pt	1	1703,1	1680,4	-22,7	-22,7
Tl	2	104,8	113,2	8,4	16,8
F	6	137,6 ^{b)}	144,3	6,7	40,2
Σ		2738,3	2772,6		34,3 = 1,2 %

a) Anzahl der Atome pro Formeleinheit

b) Gemittelt

Der MAPLE-Wert von Tl₂ReF₆ beträgt 2778,8 kcal/mol. Eine Gegenüberstellung von Tl₂ReF₆ mit den binären Komponenten ist nicht möglich, da von ReF₄ bislang keine Einkristalldaten vorliegen.

2. Weitere Syntheseversuche im System Tl/M^{IV}

2.1. Vorbemerkung

Aufgrund der stabilen Strukturmatrix der bereits beschriebenen Verbindungen Tl₂MF₆ liegt die Annahme nahe, dass sich weitere Metallionen mit ähnlichen Ionenradien in diese Matrix einbauen lassen.

Es wurden deshalb Syntheseversuche mit den in Tabelle 24 angegebenen Metallen unternommen.

2.2. Darstellung der Verbindungen

Zur Darstellung der Verbindungen wurden die jeweiligen Metallpulver und TlF₃ im molaren Verhältnis 2:1 unter Argon in einer Glovebox (Fa. Braun) eingewogen und gründlich verrieben.

Die Mischung wurde in ein Goldrohr eingeschweißt, dieses wiederum in eine Supremaxglasampulle eingeschmolzen und in einem Rohrofen innerhalb von 3 Tagen auf 500°C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur wurde eine Woche lang getempert und schließlich in Schritten von 6°C pro Stunde abgekühlt. Anschließend wurde das Reaktionsgut mittels Umfüllapparatur auf ausgeheizte Glasampullen verteilt. Man erhält stets Kristalle deren Farben sich in Tabelle 24 finden.

Tabelle 24: Farben der Verbindungen "Tl₂M^{IV}F₆" (M^{IV} = Os, Rh, Ta, W)

Verbindung	Farbe	Verwendete Metallpulver
Tl ₂ OsF ₆	Grün	Os (MERCK, 99,9%)
Tl ₂ RhF ₆	Blau	Rh (MERCK, 99,9%)
"Tl ₂ TaF ₆ "	Farblos	Ta (FLUKA, 99,9%)
Tl ₂ WF ₆	Gelb	W (MERCK, 99,9%)

2.3. Röntgenographische Untersuchungen

Zur röntgenographischen Strukturbestimmung wurden Kristalle von Tl₂OsF₆, Tl₂RhF₆ und Tl₂WF₆ unter einem Lichtmikroskop unter einer Sperrflüssigkeit (Octadecafluorocetan gemischt mit Perfluoretheröl) ausgesucht und der nach Weissbenberg-Aufnahmen beste Kristall vermessen. Von "Tl₂TaF₆" wurde aufgrund der schlechten Kristallqualität lediglich eine Pulveraufnahme angefertigt.

2.3.1. Ergebnisse der Untersuchungen an Tl₂OsF₆ und Tl₂RhF₆

Anhand der Datensätze von Tl₂OsF₆ und Tl₂RhF₆ konnte zunächst belegt werden, dass beide Verbindungen nicht - wie zunächst zu vermuten ist, - isotyp zu Tl₂MF₆ (M = Pt, Re) sind, sondern orthorhombisch primitiv mit den Gitterkonstanten $a = 610,0(5)$ pm, $b = 1442,6(10)$ pm und $c = 700,7(5)$ pm (Tl₂OsF₆) bzw. $a = 607,1(3)$ pm, $b = 1447,1(10)$ pm und $c = 700,5(5)$ pm (Tl₂RhF₆) kristallisieren.

Zusammen mit den Auslöschungsbedingungen beider Datensätze:

$$hkl: \quad h+k = 2n$$

$$0kl: \quad k = 2n$$

$$h0l: \quad h, l = 2n$$

$$hk0: \quad h+k = 2n$$

$$h00: \quad h = 2n$$

$$0k0: \quad k = 2n$$

$$00l: \quad l = 2n$$

lässt dies eindeutig auf die Raumgruppe Cmcm (Nr. 63) schließen.

Strukturrechnungen in dieser Raumgruppe führten zu dem im Folgenden vorgestellten, allerdings nicht zufriedenstellenden Ergebnis. Wie die kristallographischen Daten der Verbindungen (Tabelle 25) zeigen sind die Zuverlässigkeitsfaktoren wR_2 und R_1 , die ein Maß für die Güte der Strukturlösung darstellen, trotz der durchgeführten numerischen Absorptionskorrektur deutlich zu hoch.

Die stellvertretend für die isotypen Verbindungen aufgeführten interatomaren Abstände $d(\text{Tl-F})$ von Tl₂OsF₆ (Tabelle 26-Tabelle 29) sind strukturell durchaus plausibel, allerdings ist der recht kurze Os-F-Abstand von $d(\text{Os-F}_3) = 172,7$ pm auffällig. Da bisher keine strukturellen Daten von Os(IV)-Fluoriden bekannt sind fällt die Einordnung dieses Wertes schwer. Es sind sowohl für Os(V) als auch für Rh(IV) Metall-Fluor-Abstände in dieser Größenordnung bekannt ($d(\text{Os-F})$ in OsF₅ = 179 pm, $d(\text{Rh-F})$ in Li₂RhF₆ = 168 pm). Dieser eine, so kurze Abstand könnte aber auch ein Hinweis auf evtl. in den Verbindungen enthaltenen Sauerstoff sein. Da diese Frage mit den zur Verfügung stehenden (röntgenographischen) Mitteln nicht zu klären ist, bleibt somit die Struktur bzw. die genaue Zusammensetzung (Tl₂OsF₅O bzw. Tl₂ReF₅O) der beiden Verbindungen offen. Es werden daher an dieser Stelle die eher vorläufigen Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen mitgeteilt, auf eine ausführliche Diskussion derselben wird aber verzichtet.

Tabelle 25: Kristallographische Daten von „Tl₂OsF₆“ und „Tl₂RhF₆“

Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	Cmcm (Nr. 63)	
Zahl der Formeleinheiten Z	4	
Diffraktometer	STOE IPDS	
Röntgenstrahlung	Mo-K _α (λ = 71,073 pm)	
Monochromator	Graphit	
Lösungsansatz	Direkte Methoden [15]	
Parameterverfeinerung	Least square-Methode [21]	
Verbindung	„Tl ₂ OsF ₆ “	„Tl ₂ RhF ₆ “
Kristallform, Kristallfarbe	unregelmäßig, grün	unregelmäßig,
Gitterkonstanten	a = 610,0(5) pm b = 1442,6(10) pm c = 700,7(5) pm	a = 607,1(3) pm b = 1447,1(10) pm c = 700,5(5) pm
Linearer Absorptionskoeffizient μ	72,73 mm ⁻¹	54,92 mm ⁻¹
F(000)	1168,0	1044,0
Absorptionskorrektur	empirisch	empirisch
Messbereich 2θ	5,7° ≤ 2θ ≤ 70,0°	5,6° ≤ 2θ ≤ 80,0°
Indexbereich	-9 ≤ h ≤ 9, -23 ≤ k ≤ 23, -11 ≤ l ≤ 11	-10 ≤ h ≤ 10, -26 ≤ k ≤ 26, -12 ≤ l ≤ 12
Anzahl der gemessenen Reflexe	5632	7588
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	776	1076
Anzahl der nicht berücksichtigten Reflexe	3	4
Anzahl der freien Parameter	31	31
Interner R-Wert	17,22 %	6,95 %
WR ₂	25,92 %	23,12 %
R ₁	17,92 %	10,14 %
Goodness of fit (Goof)	1,147	1,110
Maximale und minimale Restelektronendichte	6,97; -8,76 e ⁻ /Å ³	4,03; -6,33 e ⁻ /Å ³

Tabelle 26: Lageparameter und Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren (Å²) von „Tl₂OsF₆“, Standardabweichungen jeweils in der zweiten Zeile

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Tl1	4c	0,50000	0,26650	0,25000	0,03667	0,03294	0,04645	0,00000	0,00000	0,00000
		0,00000	0,00026	0,00000	0,00199	0,00167	0,00222	0,00000	0,00000	0,00000
Tl2	4c	0,00000	0,43675	0,25000	0,04030	0,03080	0,03409	0,00000	0,00000	0,00000
		0,00000	0,00024	0,00000	0,00192	0,00151	0,00156	0,00000	0,00000	0,00000
Os	4c	0,00000	0,11083	0,25000	0,04432	0,06542	0,04960	0,00000	0,00000	0,00000
		0,00000	0,00035	0,00000	0,00261	0,00333	0,00244	0,00000	0,00000	0,00000
F1	4c	0,00000	0,24620	0,25000	0,02824	0,01981	0,06368	0,00000	0,00000	0,00000
		0,00000	0,00305	0,00000	0,02369	0,01971	0,03630	0,00000	0,00000	0,00000
F2	16h	0,23096	0,12316	0,44307	0,02465	0,03618	0,02821	0,00443	-0,00262	-0,00135
		0,00379	0,00149	0,00289	0,00973	0,01067	0,00918	0,00821	0,00873	0,00850
F3	4c	0,00000	-0,00887	0,25000	0,06117	0,00232	0,06394	0,00000	0,00000	0,00000
		0,00000	0,00273	0,00000	0,03312	0,01412	0,03483	0,00000	0,00000	0,00000

Tabelle 27: Bindungsabstände (in pm) und Winkel des Koordinationspolyeders um Tl1 in „Tl₂OsF₆“ (Tl-F-Abstände fett, F-F-Abstände normal, F-Tl-F-Winkel kursiv)

Tl1	F2(1)	F2(2)	F2(3)	F2(4)	F2(5)	F2(6)	F2(7)	F2(8)	F1(9)	F1(10)	F3(11)	F1(12)	F1(13)
F2(1)	296,6°	328,2	425,4	270,6	375,3	483,0	591,4	507,2	519,5	263,9	571,8	546,2	329,7
F2(2)	67,2°	296,6	270,6	425,4	483,0	375,3	507,2	591,4	263,9	519,5	571,8	546,2	329,7
F2(3)	91,6°	54,3°	296,6	328,2	591,4	507,2	375,3	483,0	263,9	519,5	571,8	329,7	546,2
F2(4)	54,3°	91,6°	67,2°	296,6	507,2	591,4	483,0	375,3	519,5	263,9	571,8	329,7	546,2
F2(5)	77,6°	107,5°	161,6°	115,7°	302,4	281,8	514,2	430,1	529,7	329,7	305,4	609,1	263,9
F2(6)	107,5°	77,6°	115,7°	161,6°	55,5°	302,4	430,1	514,2	329,7	529,7	305,4	609,1	263,9
F2(7)	161,6°	115,7°	77,6°	107,5°	116,5°	90,7°	302,4	281,8	329,7	529,7	305,4	263,9	609,1
F2(8)	115,7°	161,6°	107,5°	77,6°	90,7°	116,5°	55,5°	302,4	529,7	329,7	305,4	263,9	609,1
F1(9)	119,0°	51,9°	51,9°	119,0°	120,9°	65,6°	65,6°	120,9°	306,4	610,0	466,8	464,6	464,6
F1(10)	51,9°	119,0°	119,0°	51,9°	65,6°	120,9°	120,9°	65,6°	169,0°	306,4	466,8	464,6	464,6
F3(11)	134,2°	134,2°	134,2°	134,2°	58,2°	58,2°	58,2°	58,2°	95,5°	95,5°	324,0	489,9	489,9
F1(12)	114,8°	114,8°	60,5°	60,5°	137,5°	137,5°	46,9°	46,9°	89,7°	89,7°	93,0°	350,8	700,7
F1(13)	60,5°	60,5°	114,8°	114,8°	46,9°	46,9°	137,5°	137,5°	89,7°	89,7°	93,0°	174,0°	350,8

Tabelle 28: Bindungsabstände (in pm) und Winkel des Koordinationspolyeders um Tl2 in „Tl₂OsF₆“ (Tl-F-Abstände fett, F-F-Abstände normal, F-Tl-F-Winkel kursiv)

Tl2	F1(1)	F2(2)	F2(3)	F2(4)	F2(5)	F3(6)	F3(7)	F2(8)	F2(9)	F2(10)	F2(11)
F1(1)	274,9	329,7	329,7	329,7	329,7	466,8	466,8	583,9	583,9	583,9	583,9
F2(2)	72,3°	284,0	328,2	541,1	430,1	305,4	541,8	490,3	364,2	499,0	597,3
F2(3)	72,3°	70,6°	284,0	430,1	541,1	541,8	305,4	364,2	490,3	597,3	499,0
F2(4)	72,3°	144,6°	98,5°	284,0	328,2	541,8	305,4	499,0	597,3	490,3	364,2
F2(5)	72,3°	98,5°	144,6°	70,6°	284,0	305,4	541,8	597,3	499,0	364,2	490,3
F3(6)	104,4°	61,1°	129,5°	129,5°	61,1°	314,9	610,0	524,1	272,8	272,8	524,1
F3(7)	104,4°	129,5°	61,1°	61,1°	129,5°	151,2°	314,9	272,8	524,1	524,1	272,8
F2(8)	141,7°	102,5°	70,3°	105,1°	144,5°	105,6°	48,8°	342,9	328,2	425,4	270,6
F2(9)	141,7°	70,3°	102,5°	144,5°	105,1°	48,8°	105,6°	57,2°	342,9	270,6	425,4
F2(10)	141,7°	105,1°	144,5°	102,5°	70,3°	48,8°	105,6°	76,7°	46,5°	342,9	328,2
F2(11)	141,7°	144,5°	105,1°	70,3°	102,5°	105,6°	48,8°	46,5°	76,7°	57,2°	342,9

Tabelle 29: Bindungsabstände (in pm) und Winkel des Koordinationspolyeders um Os in „Tl₂OsF₆“ (Os-F-Abstände fett, F-F-Abstände normal, F-Os-F-Winkel kursiv)

Os	F3(1)	F1(2)	F2(3)	F2(4)	F2(5)	F2(6)
F3(1)	172,7	368,0	272,8	272,8	272,8	272,8
F1(2)	180,0°	195,3	263,9	263,9	263,9	263,9
F2(3)	95,2°	84,8°	196,1	281,8	390,6	270,6
F2(4)	95,2°	84,8°	91,8°	196,1	270,6	390,6
F2(5)	95,2°	84,8°	169,6°	87,2°	196,1	281,8
F2(6)	95,2°	84,8°	87,2°	169,6°	91,8°	196,1

Tabelle 30: Motive der gegenseitigen Zuordnung, ECoN und MeFIR (pm), Koordinationszahlen C.N. und Abstände innerhalb der Koordinationspolyeder von Tl₂OsF₆ (Abstände in pm)

	F1	F2	F3	C.N.	ECoN^{a)}	MeFIR^{a)}
Tl1	4/4 2x 306,40 2x 350,83	8/2 4x 296,64 4x 302,39	1/1 324,04	13	11,8	167,73
Tl2	1/1 274,87	8/2 4x 284,00 4x 342,86	2/2 2x 314,92	11	8,1	151,16
Os	1/1 195,30	4/1 4x 196,13	1/1 172,69	6	5,5	43,55
C.N.	6	5	5			
ECoN^{b)}	5,0	4,0	3,6			
MeFIR^{b)}	140,91	138,19	142,88			

a) nur F⁻ als Liganden

b) nur Kationen als Liganden

Aus den nach dem ECoN-Konzept gewichteten Abstandsmitteln folgen mit $r(\text{F}^-) = 133 \text{ pm}$ als Startwerte: $r(\text{Tl1}) = 170,52 \text{ pm}$, $r(\text{Tl2}) = 155,60 \text{ pm}$, $r(\text{Os}) = 54,01 \text{ pm}$

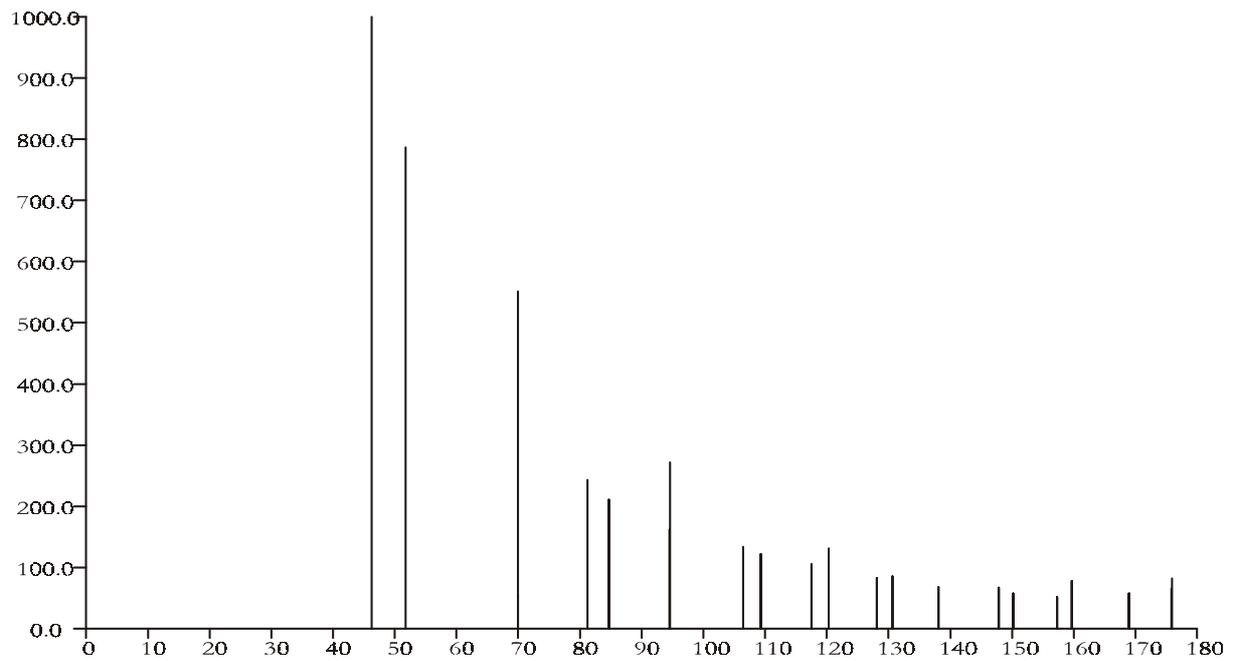
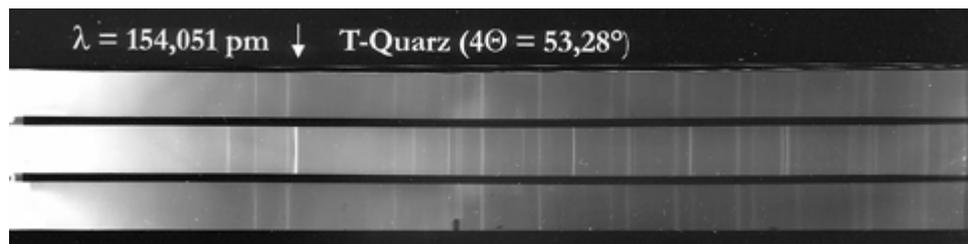
2.3.2. Ergebnisse der Untersuchungen an Tl₂TaF₆

Von Tl₂TaF₆ konnte wegen der mangelhaften Güte der Kristalle lediglich eine Guinieraufnahme angefertigt werden (s. Abbildung 34). Bei der Auswertung der Aufnahme wurde davon ausgegangen, dass die Verbindung isotyp zu Tl₂PtF₆ kristallisiert. Es konnten alle Reflexe des Films den entsprechenden, vom Programm LAZY/PULVERIX berechneten, Millerschen Indizes zugeordnet werden. Fremdreflexe sind nicht vorhanden. Die Pulverdaten der Verbindung sind in Tabelle 31, die Ergebnisse der Ausgleichsrechnung im Anhang aufgeführt.

Auf der Basis der verfeinerten Gitterkonstanten wurde schließlich eine Simulation der Pulveraufnahme erstellt (Abbildung 33). Ein Vergleich der Reflexabfolgen von Film und Pulver zeigt, dass die angenommene Isotypie zumindest durch die Pulveruntersuchung bestätigt wird.

Es fällt allerdings auf, dass die Gitterkonstanten ($a = 768,6$ pm, $c = 401,6$ pm) von den Werten der angenommenen Isotypen Tl₂PtF₆ ($a = 599,6$ pm, $c = 485,6$ pm) und Tl₂ReF₆ ($a = 607,3$ pm, $b = 482,0$ pm) deutlich abweichen. Dies könnte neben der Farbe (Fluoride mit Ta(IV) sollten farbig sein) darauf hinweisen, dass es sich bei der Verbindung nicht um Tl₂TaF₆ sondern evtl. um Tl₂TaOF₅ handelt, Tantal also in der Oxidationsstufe +5 vorliegt.

Die Gründe für diese Annahme sind zum einen die große Affinität des Tantals zu Sauerstoff (es bereitet extrem große Schwierigkeiten sauerstofffreies Tantalpulver herzustellen bzw. zu lagern, alle kommerziell erhältlichen Ta-Pulver enthalten stets Sauerstoff) und zum anderen die Tatsache dass bislang keine eindeutig charakterisierten Ta(IV)-Fluoride bekannt sind.

Abbildung 33: Simulation einer Pulveraufnahme von Tl_2TaF_6 Abbildung 34: Pulveraufnahme von Tl_2TaF_6 Tabelle 31: Pulverdaten von Tl_2TaF_6

Kamera	Guinier-Simon, Fa. Enraf/Nonius
Strahlung	Cu- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung (154,051 pm), Graphitmonochromator
Probenform	Pulver in Glaskapillare unter Argon
Äußerer Standard	T-Quarz (α - SiO_2 ; trigonal; a = 491,26 pm; b = 540,43 pm)
Verbindung	Tl_2TaF_6
Gitterkonstanten	a = 768,6(1) pm, c = 401,6(1) pm
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$P\bar{3}m1$; D_{3d}^3 (Nr. 164)
Zahl der Formeleinheiten	1
Molmasse	703,68 g/mol
Zellvolumen	$205,46 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Molvolumen	$123,75 \text{ cm}^3/\text{mol}$
Röntgendichte	$5,69 \text{ g/cm}^3$

2.3.3. Ergebnisse der Untersuchungen an Tl₂WF₆

Die Einkristalluntersuchung von Tl₂WF₆ ergab, dass die Verbindung kubisch primitiv mit der Gitterkonstante $a = 890,54$ pm kristallisiert, eine Isotypie zu Tl₂PtF₆ und Tl₂ReF₆ ist offensichtlich nicht gegeben.

Dieses Ergebnis steht im Einklang mit Pulveruntersuchungen an Tl₂WF₆ in der bereits zitierten Dissertation von KLAUS LEHR. Auch hier konnte die Pulveraufnahme nicht isotyp zu z.B. Tl₂MoF₆ indiziert werden.

Der Datensatz lässt keine systematischen Auslöschungen erkennen, es kommen folglich die Raumgruppen P23, Pm $\bar{3}$, P432, P $\bar{4}3m$ und Pm $\bar{3}m$ in Frage. Der sehr hohe interne R-Wert von 27% lässt Zweifel an der Konsistenz dieser Messung zu.

Rechnungen in den genannten Raumgruppen führten dann auch allesamt zu keinem strukturchemisch sinnvollen Ergebnis. Stets traten hohe Korrelationen, unsinnige Atomabstände und sehr hohe Temperaturfaktoren auf, so dass an dieser Stelle kein Strukturvorschlag gemacht werden kann.

3. TlPdF₃

3.1. Vorbemerkung zu Fluoropalladaten und TlPdF₃

Im System MF/PdF₂ (M = Li, Na, K, Rb, Cs) existieren je nach Größe von M⁺ zahlreiche Phasen unterschiedlicher Zusammensetzung die in Form von Einkristallen charakterisiert wurden (s. Tabelle 32).

Tabelle 32: Phasen im System MF/PdF₂ (M = Li, Na, K, Rb, Cs; Gitterkonstanten in Å)

Zusammensetzung	Li	Na	K	Rb	Cs
MPdF ₃	"LiPdF ₃ " Cmcm a = 6,062 b = 15,693 c = 10,211	"NaPdF ₃ " C2/m a = 13,201 b = 6,781 c = 6,685 β = 108,6°	KPdF ₃ Pm $\bar{3}$ m a = 4,243	RbPdF ₃ Pm $\bar{3}$ m a = 4,294	
M ₂ PdF ₄		Na ₂ PdF ₄ P21/c a = 3,409 b = 5,611 c = 9,992 β = 94,0°	K ₂ PdF ₄ C2/m a = 9,752 b = 5,976 c = 4,202 β = 92,2°		
M ₂ PdF ₆	Li ₂ PdF ₆ P2 ₁ /a a = 10,090 b = 4,640 c = 4,630 β = 117,0°		K ₂ PdF ₆ P $\bar{3}$ m1 a = 5,717 c = 4,667	Rb ₂ PdF ₆ Fm $\bar{3}$ m a = 8,570	Cs ₂ PdF ₆ Fm $\bar{3}$ m a = 9,000
MPd ₂ F ₅			KPd ₂ F ₅ Pnma a = 7,487 c = 10,650	RbPd ₂ F ₅ Imma a = 6,336 b = 7,655 c = 10,675	CsPd ₂ F ₅ Imma a = 6,533 b = 7,862 c = 10,790
M ₃ PdF ₅				Rb ₃ PdF ₅ P4/mbm a = 7,462 b = 6,457	

In diesem Zusammenhang stellt sich die Frage, welche Verbindungen mit M = Ag⁺, Tl⁺ gebildet und welche Strukturen beobachtet werden. Im Rahmen dieser Arbeit, die sich vornehmlich mit komplexen Thalliumfluoriden beschäftigt, wurden daher auch systematische Untersuchungen im System TlF/PdF₂ durchgeführt.

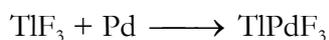
Fluoroperowskite des Typs MPdF₃ mit M = K, Rb, Cs, Tl sind aus Pulveruntersuchungen seit längerem bekannt [35]. Für KPdF₃ und RbPdF₃ liegen auch verlässliche Daten aus Einkristalluntersuchungen vor. Die Synthese dieser Verbindungen gestaltet sich allerdings schwierig, da man durch Tempern der binären Fluoride (MF, PdF₂) im äquimolaren Verhältnis

stets Verbindungen der Zusammensetzung MPdPdF₅ erhält. Kristalle von KPdF₃ und RbPdF₃ konnten erst durch thermischen Abbau von Rb₂[PdF₆] bzw. K₂[PdF₆] erhalten werden [36].

Nun gelang es durch Tempern von Pd und TlF₃ im äquimolaren Verhältnis auch Kristalle von TlPdF₃ zu synthetisieren.

3.2. Darstellung der Verbindung

Zur Darstellung der Proben wurden TlF₃ und Pd-Pulver (MERCK, 99,9%) im molaren Verhältnis 1:1 unter Argon in einer Glovebox (Fa. Braun) eingewogen und gründlich verrieben.



Die Mischung wurde in ein Platinrohr eingeschweißt, anschließend in eine Supremaxglasampulle eingeschmolzen und in einem Rohrofen innerhalb von drei Tagen auf 500°C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur wurde eine Woche lang getempert und schließlich in Schritten von 6°C pro Stunde abgekühlt. Abschließend wurde das Reaktionsgut mittels Umfüllapparatur auf ausgeheizte Glasampullen verteilt. Man erhält gelbe und rubinrote Kristalle unterschiedlicher Größe und Qualität.

3.3. Röntgenographische Untersuchungen

3.3.1. Untersuchungen am Einkristall

Zur röntgenographischen Strukturbestimmung wurden mehrere der gelben und roten Kristalle mit Hilfe eines Mikroskops unter einer Sperrflüssigkeit, bestehend aus Octadecafluorooctan C₈F₁₈ (Bayer AG), und hochviskosem Perfluoretheröl (Hoechst AG) ausgesucht, und die Gitterkonstanten auf einem IPDS-Diffraktometer bestimmt. Hierbei stellte sich heraus, dass es sich bei den gelben Kristallen um das schon beschriebene Tl₂PtF₆, entstanden durch Wandreaktion mit dem Platinrohr, handelt. Ein geeignetes Exemplar der roten Kristalle wurde auf einem Siemens-AED2-Vierkreisdiffraktometer gemessen. Das zu RbPdF₃ und KPdF₃ isotype TlPdF₃ kristallisiert im kubischen Perowskit-Typ, Raumgruppe Pm $\bar{3}$ m (Nr. 221). Kristallographische Daten und Lageparameter sind in Tabelle 33 und Tabelle 34 aufgeführt.

Tabelle 33: Kristallographische Daten von TlPdF₃

Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	Pm $\bar{3}$ m; O _h ¹ (Nr. 221)
Zahl der Formeleinheiten Z	1
Kristallform, Kristallfarbe	unregelmäßig, rot
Diffraktometer	Siemens AED 2
Röntgenstrahlung	Mo-K _α (λ = 71,073 pm)
Monochromator	Graphit
Lösungsansatz	Direkte Methoden [15]
Parameterverfeinerung	Least square-Methode [21]
Gitterkonstanten (AED 2)	a = 606,6(11) pm c = 481,7(14) pm
Linearer Absorptionskoeffizient μ	71,85 mm ⁻¹
F(000)	291,0
Absorptionskorrektur	empirisch, Ψ-Scans
Messbereich 2θ	9,5° ≤ 2θ ≤ 78,8°
Indexbereich	-7, -7, -7 bis 7, 7, 7
Anzahl der gemessenen Reflexe	2133
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	74
Anzahl der nicht berücksichtigten Reflexe	0
Anzahl der freien Parameter	6
Interner R-Wert	23,80 %
wR ₂	8,42 %
R ₁	3,03 %
Goodness of fit (Goof)	1,096
Maximale und minimale Restelektronendichte	1,85; -2,91 e ⁻ /Å ³

Tabelle 34: Lageparameter und Koeffizienten der „anisotropen“ Temperaturfaktoren (Å²) von TlPdF₃, Standardabweichung jeweils zweite Zeile

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Tl	1b	0,50000	0,50000	0,50000	0,02907	0,02907	0,02907	0,00000	0,00000	0,00000
		0,00000	0,00000	0,00000	0,00041	0,00041	0,00041	0,00000	0,00000	0,00000
Pd	1a	0,00000	0,00000	0,00000	0,01531	0,01531	0,01531	0,00000	0,00000	0,00000
		0,00000	0,00000	0,00000	0,00036	0,00036	0,00036	0,00000	0,00000	0,00000
F	3d	0,50000	0,00000	0,00000	0,01376	0,03706	0,03706	0,00000	0,00000	0,00000
		0,00000	0,00000	0,00000	0,00311	0,00263	0,00263	0,00000	0,00000	0,00000

3.4. Strukturbeschreibung

3.4.1. Primärstruktur

Wie bereits erwähnt, kristallisiert TlPdF₃ isotyp zu RbPdF₃ und KPdF₃ im bekannten Perowskit-Typ. Auf eine detaillierte Strukturbeschreibung wird an dieser Stelle verzichtet. Lediglich die neuen, aus der Einkristalluntersuchung folgenden Bindungsabstände sollen hervorgehoben werden.

Wie Abbildung 35 zeigt, bildet Pd mit sechs Fluoridionen ein reguläres Oktaeder mit $d(\text{Pd-F}) = 215,09$ pm. Weitere Bindungsabstände und Winkel sind in Tabelle 35 aufgeführt.

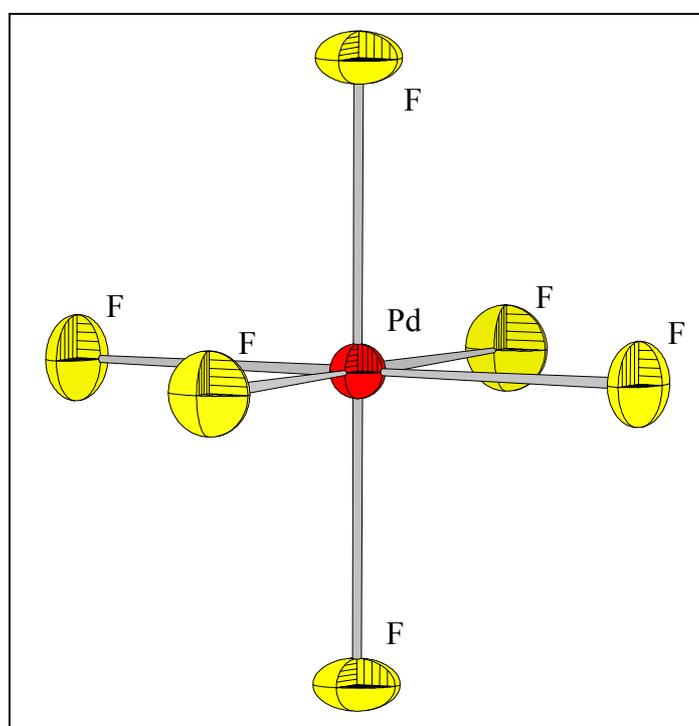


Abbildung 35: Koordinationspolyeder um Pd

Tabelle 35: Interatomare Abstände (in pm) und Winkel des Koordinationspolyeders um Pd in TlPdF₃ (Pd-F-Abstände fett, F-F-Abstände normal, F-Pd-F-Winkel kursiv)

Pd	F(1)	F(2)	F(3)	F(4)	F(5)	F(6)
F(1)	215,09	430,17	304,18	304,18	304,18	304,18
F(2)	<i>180,00°</i>	215,09	304,18	304,18	304,18	304,18
F(3)	<i>90,00°</i>	<i>90,00°</i>	215,09	430,17	304,18	304,18
F(4)	<i>90,00°</i>	<i>90,00°</i>	<i>180,00°</i>	215,09	304,18	304,18
F(5)	<i>90,00°</i>	<i>90,00°</i>	<i>90,00°</i>	<i>90,00°</i>	215,09	430,17
F(6)	<i>90,00°</i>	<i>90,00°</i>	<i>90,00°</i>	<i>90,00°</i>	<i>180,00°</i>	215,09

Die Tl⁺-Ionen sind von 12 F⁻-Ionen in Form eines Kuboktaeders umgeben (s. Abbildung 36).
Der Abstand Tl-F beträgt 304,18 pm.

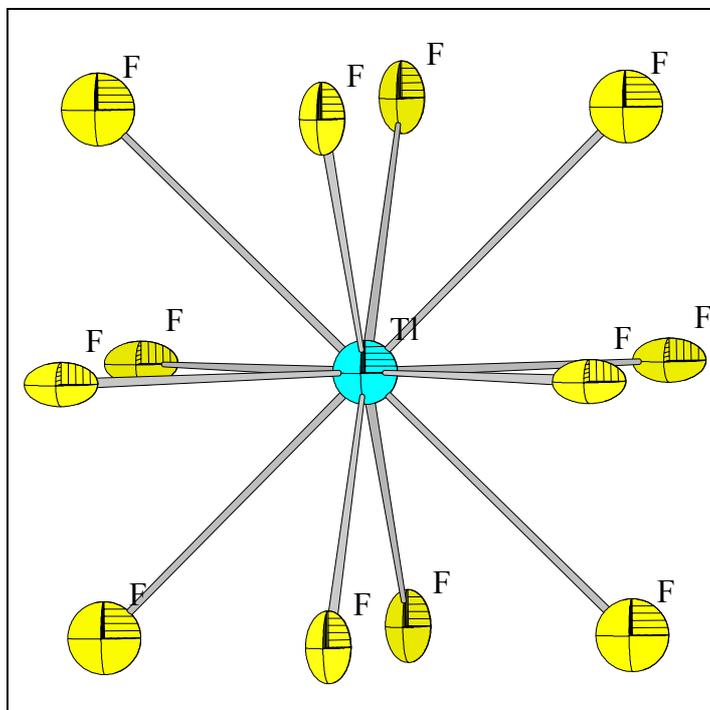


Abbildung 36: Koordinationspolyeder um Tl

Tabelle 36: Interatomare Abstände (in pm) und Winkel des Koordinationspolyeders um Tl in TlPdF₃
(Tl-F-Abstände fett, F-F-Abstände normal, F-Tl-F-Winkel kursiv)

Tl	F(1)	F(2)	F(3)	F(4)	F(5)	F(6)	F(7)	F(8)	F(9)	F(10)	F(11)	F(12)
F(1)	304,18	430,17	430,17	608,35	304,18	304,18	526,85	526,85	304,18	304,18	526,85	526,85
F(2)	<i>90,00°</i>	304,18	608,35	430,17	304,18	304,18	526,85	526,85	526,85	526,85	304,18	304,18
F(3)	<i>90,00°</i>	<i>180,00°</i>	304,18	430,17	526,85	526,85	304,18	304,18	304,18	304,18	526,85	526,85
F(4)	<i>180,00°</i>	<i>90,00°</i>	<i>90,00°</i>	304,18	526,85	526,85	304,18	304,18	526,85	526,85	304,18	304,18
F(5)	<i>60,00°</i>	<i>60,00°</i>	<i>120,00°</i>	<i>120,00°</i>	304,18	430,17	430,17	608,35	304,18	526,85	304,18	526,85
F(6)	<i>60,00°</i>	<i>60,00°</i>	<i>120,00°</i>	<i>120,00°</i>	<i>90,00°</i>	304,18	608,35	430,17	526,85	304,18	526,85	304,18
F(7)	<i>120,00°</i>	<i>120,00°</i>	<i>60,00°</i>	<i>60,00°</i>	<i>90,00°</i>	<i>180,00°</i>	304,18	430,17	304,18	526,85	304,18	526,85
F(8)	<i>120,00°</i>	<i>120,00°</i>	<i>60,00°</i>	<i>60,00°</i>	<i>180,00°</i>	<i>90,00°</i>	<i>90,00°</i>	304,18	526,85	304,18	526,85	304,18
F(9)	<i>60,00°</i>	<i>120,00°</i>	<i>60,00°</i>	<i>120,00°</i>	<i>60,00°</i>	<i>120,00°</i>	<i>60,00°</i>	<i>120,00°</i>	304,18	430,17	430,17	608,35
F(10)	<i>60,00°</i>	<i>120,00°</i>	<i>60,00°</i>	<i>120,00°</i>	<i>120,00°</i>	<i>60,00°</i>	<i>120,00°</i>	<i>60,00°</i>	<i>90,00°</i>	304,18	608,35	430,17
F(11)	<i>120,00°</i>	<i>60,00°</i>	<i>120,00°</i>	<i>60,00°</i>	<i>60,00°</i>	<i>120,00°</i>	<i>60,00°</i>	<i>120,00°</i>	<i>90,00°</i>	<i>180,00°</i>	304,18	430,17
F(12)	<i>120,00°</i>	<i>60,00°</i>	<i>120,00°</i>	<i>60,00°</i>	<i>120,00°</i>	<i>60,00°</i>	<i>120,00°</i>	<i>60,00°</i>	<i>180,00°</i>	<i>90,00°</i>	<i>90,00°</i>	304,18

Wie ein Vergleich der Ionenradien (C.N. = 12) und Bindungsabstände der Verbindungen MPdF₃ (M = K, Rb, Tl) zeigt (s. Tabelle 37), sind die von TlPdF₃ und RbPdF₃ aufgrund nahezu gleicher Ionenradien fast identisch. Gegenüber KPdF₃ ist das Perowskitgitter aufgeweitet.

Tabelle 37: Vergleich der Bindungsabstände in den Verbindungen MPdF₃ (M = K, Rb, Tl)

M	Ionenradius	d(M-F)	d(Pd-F)
K ⁺	178	300,0	212,2
Rb ⁺	186	303,7	214,7
Tl ⁺	184	304,2	215,1

Die Motive der gegenseitigen Zuordnung, effektive Koordinationszahlen ECoN und mittlere fiktive Ionenradien MeFIR sind in Tabelle 38 aufgelistet.

Tabelle 38: Motive der gegenseitigen Zuordnung, ECoN und MeFIR (pm), Koordinationszahlen C.N. und Abstände innerhalb der Koordinationspolyeder von TlPdF₃ (Abstände in pm)

	F	C.N.	ECoN ^{a)}	MeFIR ^{a)}
Tl	12/4 12*304,18	12	12,0	171,18
Pd	6/2 6*215,09	6	6,0	82,09
C.N.	6			
ECoN^{b)}	6,0			
MeFIR^{b)}	133,00			

a) nur F⁻ als Liganden

b) nur Kationen als Liganden

Aus den nach dem ECoN-Konzept gewichteten Abstandsmitteln folgen mit r(F⁻) = 133 pm als Startwerte: r(Tl) = 171,18 pm, r(Pd) = 82,08 pm

3.5. Madelungsanteil der Gitterenergie, MAPLE

Tabelle 39 zeigt eine Gegenüberstellung der MAPLE-Werte von TlPdF₃ und den binären Komponenten PdF₂ und TlF. Die Summe der MAPLE-Werte der binären Verbindungen weicht lediglich um 0,61 % vom MAPLE-Wert von TlPdF₃ ab.

Tabelle 39: MAPLE von TlPdF₃; Werte in kcal/mol

Atom	n ^{a)}	binär	ternär	Δ (ternär-binär)	n x Δ
Pd	1	469,6	477,4	7,8	7,8
Tl	1	105,1	103,9	-1,2	-1,2
F	3	124,7	124,5	-0,2	-0,6
Σ		948,8	954,7		5,9 = 0,61 %

a) Anzahl der Atome pro Formeleinheit

4. TlPd₂F₅

4.1. Vorbemerkung

Bereits 1994 wurde von O. KRÄMER die Synthese und Struktur von TlPd₂F₅ beschrieben [37], bei systematischen Untersuchungen des Systems TlF/PdF₂ wurde TlPd₂F₅ erneut dargestellt und charakterisiert.

4.2. Darstellung der Verbindung

Zur Darstellung von TlPd₂F₅ wurden TlF₃ und Pd-Mohr im molaren Verhältnis 2:1 unter Argon in einer Glovebox (Fa. Braun) eingewogen und gründlich verrieben.

Die Mischung wurde in ein Gold- oder Platinrohr eingeschweißt, dieses wiederum in eine Supremaxglasampulle eingeschmolzen und in einem Rohrofen innerhalb von 3 Tagen auf 550°C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur wurde eine Woche lang getempert und schließlich in Schritten von 6°C pro Stunde abgekühlt. Anschließend wurde das Reaktionsgut mittels Umfüllapparatur auf ausgeheizte Glasampullen verteilt.

Man erhält luftempfindliche, rotbraune und gelbe Kristalle.

4.3. Röntgenographische Untersuchungen

4.3.1. Untersuchungen am Einkristall

Zur Bestimmung der Kristallqualität wurden mehrere der rotbraunen und gelben Kristalle auf einem Siemens AED2-Vierkreis-Diffraktometer "gehuntet" und schließlich jeweils ein Exemplar gemessen. Für den Datensatz des rotbraunen Kristalls wurde auf der Basis von ψ -Scans eine empirische Absorptionskorrektur durchgeführt. Obwohl die Qualität dieses Kristalls nicht sonderlich gut war (die Strukturrechnung führt lediglich zu Zuverlässigkeitsfaktoren von R2 = 17,93% und R1 = 8,45%) konnte die von KRÄMER bestimmte Kristallstruktur für TlPd₂F₅ bestätigt werden.

TlPd₂F₅ kristallisiert orthorhombisch, in der Raumgruppe Pnma - D_{2h}¹⁶ (Nr. 62), isotyp zu KPd₂F₅. Bemerkenswerterweise ist TlPd₂F₅ somit nicht isotyp zu RbPd₂F₅ und CsPd₂F₅ (orthorhombisch, Raumgruppe Imma (Nr. 74), Z = 4).

Strukturrechnungen mit dem Datensatz des gelben Kristalls blieben ohne befriedigende Ergebnisse. Es gelang nicht zu einer strukturchemisch sinnvollen Lösung zu gelangen, da offensichtlich die Qualität des untersuchten Kristalls ungenügend war. Es handelt sich vermutlich

um eine noch unbekannt Phase im System TlF/PdF₂ mit der Zusammensetzung Tl₂PdF₄ oder Tl₃PdF₅.

Die weiteren Ergebnisse der Strukturrechnung für TlPd₂F₅ sind in Tabelle 40 wiedergegeben. Lageparameter und anisotrope Temperaturfaktoren finden sich in Tabelle 41.

Tabelle 40: Kristallographische Daten von TlPd₂F₅

Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pnma - D _{2h} ¹⁶ (Nr. 62)
Gitterkonstanten (AED 2)	a = 620,15(9) pm b = 763,66(15) pm c = 1076,86(13) pm
Zahl der Formeleinheiten Z	4
Molares Volumen	76,791 cm ³ /mol
Kristallform, Kristallfarbe	unregelmäßig, rotbraun
Diffraktometer	Siemens AED 2
Röntgenstrahlung	Mo-K _α (λ = 71,073 pm)
Monochromator	Graphit
Linearer Absorptionskoeffizient μ	38,49 mm ⁻¹
F(000)	872
Absorptionskorrektur	empirisch, ψ-Scans
Messbereich 2θ	3,8° ≤ 2θ ≤ 75,0°
Messbereich hkl	-10, -13, -18 bis 10, 13, 18
Interner R-Wert	8,57 %
Lösungsansatz	Atomlagen von KPd ₂ F ₅
Parameterverfeinerung	Least square-Methode [21]
Anzahl der gemessenen Reflexe	10738
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	1421
Anzahl der nicht berücksichtigten Reflexe	1
Anzahl der freien Parameter	44
wR ₂	17,93 %
R ₁	8,45 %
Goodness of fit (Goof)	1,087
Maximale und minimale Restelektronendichte	7,65; -2,98 e ⁻ /Å ³

Tabelle 41: Lageparameter und anisotrope Temperaturfaktoren (Å²) von TlPd₂F₅
Standardabweichung jeweils in der zweiten Zeile

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Tl	4c	0,01342	0,25000	0,36393	0,03670	0,03390	0,04200	0,00000	-0,00223	0,00000
		0,00011	0,00000	0,00007	0,00038	0,00036	0,00039	0,00000	0,00024	0,00000
Pd1	4a	0,00000	0,00000	0,00000	0,02594	0,01950	0,02046	0,00185	-0,00017	0,00047
		0,00000	0,00000	0,00000	0,00046	0,00041	0,00039	0,00028	0,00030	0,00031
Pd2	4c	0,19537	0,25000	0,71757	0,02110	0,02164	0,02167	0,00000	0,00354	0,00000
		0,00016	0,00000	0,00009	0,00041	0,00040	0,00038	0,00000	0,00032	0,00000
F1	4c	0,03874	0,25000	0,08112	0,04789	0,01899	0,04552	0,00000	-0,00123	0,00000
		0,00189	0,00000	0,00111	0,00579	0,00386	0,00553	0,00000	0,00480	0,00000
F2	8d	0,30221	0,92871	0,08677	0,03390	0,02588	0,02950	0,00646	-0,00498	-0,00080
		0,00104	0,00081	0,00059	0,00310	0,00264	0,00273	0,00225	0,00238	0,00238
F3	8d	0,19663	0,06372	0,84278	0,03756	0,03602	0,03481	0,01209	0,00857	0,00709
		0,00118	0,00095	0,00066	0,00370	0,00339	0,00302	0,00279	0,00264	0,00282

4.4. Strukturbeschreibung

4.4.1. Primärstruktur

Thallium ist in TlPd₂F₅ von 11 Fluoridionen koordiniert. Die Bindungsabstände $d(\text{Tl-F})$ liegen zwischen 283,2 pm und 352,0 pm. Das Koordinationspolyeder lässt sich als Kuboktaeder mit einer nicht besetzten Position beschreiben, s. Abbildung 37. Der ECoN-Wert von Thallium beträgt lediglich 9,4, die mit 352,0 pm relativ weit entfernten Teilchen F3(10) und F3(11) liefern nur einen kleinen Beitrag zu ECoN von jeweils 0,171.

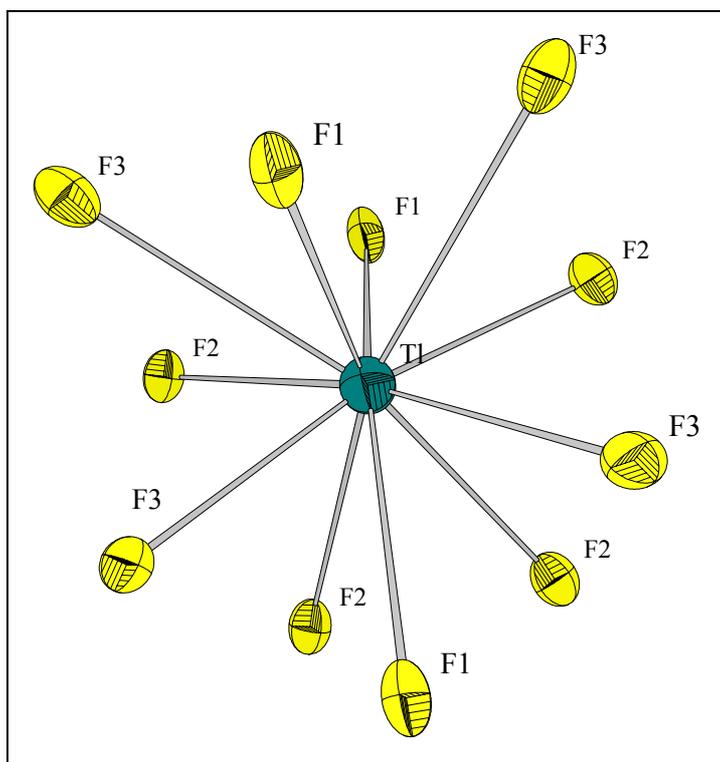


Abbildung 37: Koordinationsphäre von Thallium

Tabelle 42: Bindungsabstände (in pm) und Winkel des Koordinationspolyeders um Tl in TlPd₂F₅ (Tl-F-Abstände fett, F-F-Abstände normal, F-Tl-F-Winkel kursiv)

Tl	F2(1)	F2(2)	F2(3)	F2(4)	F1(5)	F3(6)	F3(7)	F1(8)	F1(9)	F3(10)	F3(11)
F2(1)	283,2	490,7	490,8	327,1	294,8	581,0	320,0	457,8	518,5	275,8	557,8
F2(2)	<i>120,1°</i>	283,2	327,1	490,8	294,8	320,0	581,0	457,8	518,5	557,8	275,8
F2(3)	<i>115,0°</i>	<i>68,3°</i>	298,8	273,0	467,3	289,7	463,4	570,0	309,9	644,4	533,3
F2(4)	<i>68,3°</i>	<i>115,0°</i>	<i>54,4°</i>	298,8	467,3	463,4	289,7	570,0	309,9	533,3	644,4
F1(5)	<i>60,6°</i>	<i>60,6°</i>	<i>102,5°</i>	<i>102,5°</i>	300,3	537,6	537,6	478,0	620,2	404,6	404,6
F3(6)	<i>169,2°</i>	<i>66,4°</i>	<i>57,8°</i>	<i>101,3°</i>	<i>127,0°</i>	300,4	479,2	404,6	292,3	604,7	368,9
F3(7)	<i>66,4°</i>	<i>169,2°</i>	<i>101,3°</i>	<i>57,8°</i>	<i>127,0°</i>	<i>105,8°</i>	300,4	404,6	292,3	368,9	604,7
F1(8)	<i>102,2°</i>	<i>102,2°</i>	<i>141,5°</i>	<i>141,5°</i>	<i>104,3°</i>	<i>83,9°</i>	<i>83,9°</i>	305,0	478,0	292,3	292,3
F1(9)	<i>114,9°</i>	<i>114,9°</i>	<i>58,7°</i>	<i>58,7°</i>	<i>158,3°</i>	<i>54,9°</i>	<i>54,9°</i>	<i>97,3°</i>	331,1	587,2	587,2
F3(10)	<i>50,0°</i>	<i>122,5°</i>	<i>163,8°</i>	<i>109,8°</i>	<i>76,2°</i>	<i>135,8°</i>	<i>68,3°</i>	<i>52,2°</i>	<i>118,5°</i>	352,0	479,2
F3(11)	<i>122,5°</i>	<i>50,0°</i>	<i>109,8°</i>	<i>163,8°</i>	<i>76,2°</i>	<i>68,3°</i>	<i>135,8°</i>	<i>52,2°</i>	<i>118,5°</i>	<i>85,8°</i>	352,0

Die Palladiumteilchen Pd1 und Pd2 in TiPd₂F₅ werden unterschiedlich koordiniert.

Pd1 wird von sechs Fluoridionen in Form eines nahezu regulären Oktaeders umgeben (s. Abbildung 38). Die Abstände $d(\text{Pd1-F})$ liegen mit 211,3 pm (F1), 214,2 pm (F3) und 216,4 pm (F2) relativ dicht beieinander, dieses führt zu einem ECoN-Wert von 6,0 (entsprechend der Koordinationszahl).

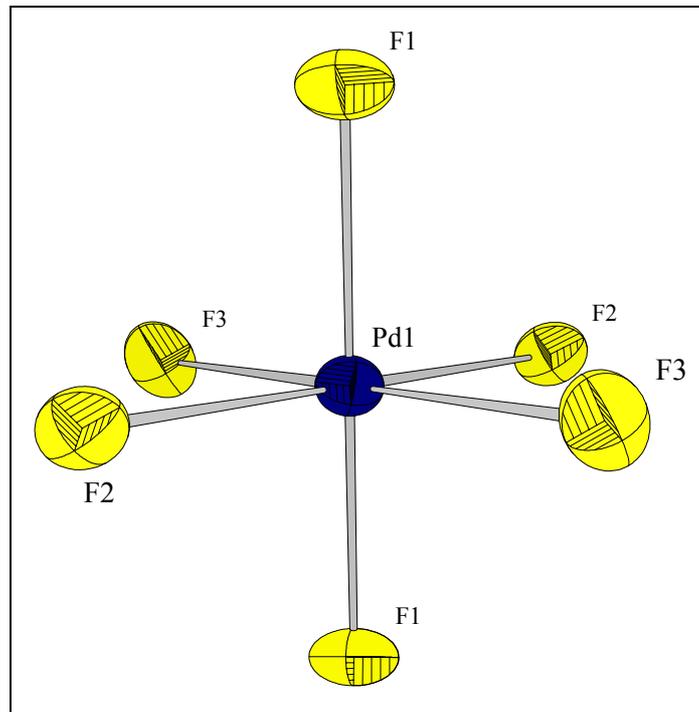


Abbildung 38: Koordinationspolyeder um Pd1

Tabelle 43: Bindungsabstände (in pm) und Winkel des Koordinationspolyeders um Pd1 in TiPd₂F₅ (Pd-F-Abstände fett, F-F-Abstände normal, F-Pd-F-Winkel kursiv)

Pd1	F1(1)	F1(2)	F3(3)	F3(4)	F2(5)	F2(6)
F1(1)	211,3	422,6	309,4	292,3	294,8	309,9
F1(2)	<i>180,0°</i>	211,3	292,3	309,4	309,9	294,8
F3(3)	<i>93,3°</i>	<i>86,8°</i>	214,2	428,5	289,7	318,6
F3(4)	<i>86,8°</i>	<i>93,3°</i>	<i>180,0°</i>	214,2	318,6	289,7
F2(5)	<i>87,2°</i>	<i>92,9°</i>	<i>84,6°</i>	<i>95,4°</i>	216,4	432,8
F2(6)	<i>92,9°</i>	<i>87,2°</i>	<i>95,4°</i>	<i>84,6°</i>	<i>180,0°</i>	216,4

Die Fluoridteilchen um Pd2 (F2 und F3) sind annähernd quadratisch planar, mit fast identischen Abständen (196,0 pm (F3) und 196,1 pm (F2)) angeordnet, siehe Abbildung 39. Weitere Bindungsabstände und die Bindungswinkel sind in Tabelle 44 aufgeführt.

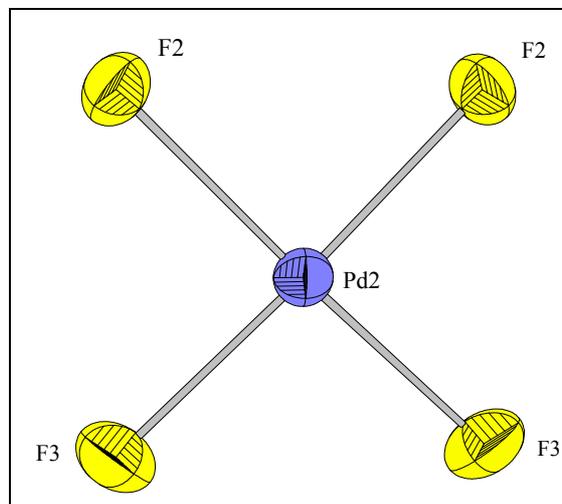


Abbildung 39: Koordinationspolyeder um Pd2

Tabelle 44: Bindungsabstände (in pm) und Winkel des Koordinationspolyeders um Pd2 in Tl₂PdF₅ (Pd-F-Abstände fett, F-F-Abstände normal, F-Pd-F-Winkel kursiv)

Pd2	F3(1)	F3(2)	F2(3)	F2(4)
F3(1)	196,0	284,5	392,0	275,8
F3(2)	93,1°	196,0	275,8	392,0
F2(3)	177,5°	89,4°	196,1	273,0
F2(4)	89,4°	177,5°	88,2°	196,1

4.4.2. Sekundär- und Tertiärstruktur

Die Oktaeder mit dem Zentralteilchen Pd1 werden über die sich in trans-Position zueinander befindlichen Fluorteilchen F1 miteinander eckenverknüpft. Die Oktaeder sind hierbei leicht gegeneinander gekippt. Es entstehen Ketten entlang [010], s. Abbildung 40. Wie die Abbildung zeigt werden die Ketten untereinander über PdF₄-Einheiten verbunden. Eine PdF₄-Baugruppe verbindet dabei über die Fluorteilchen F2 und F3 zwei Oktaederstränge miteinander.

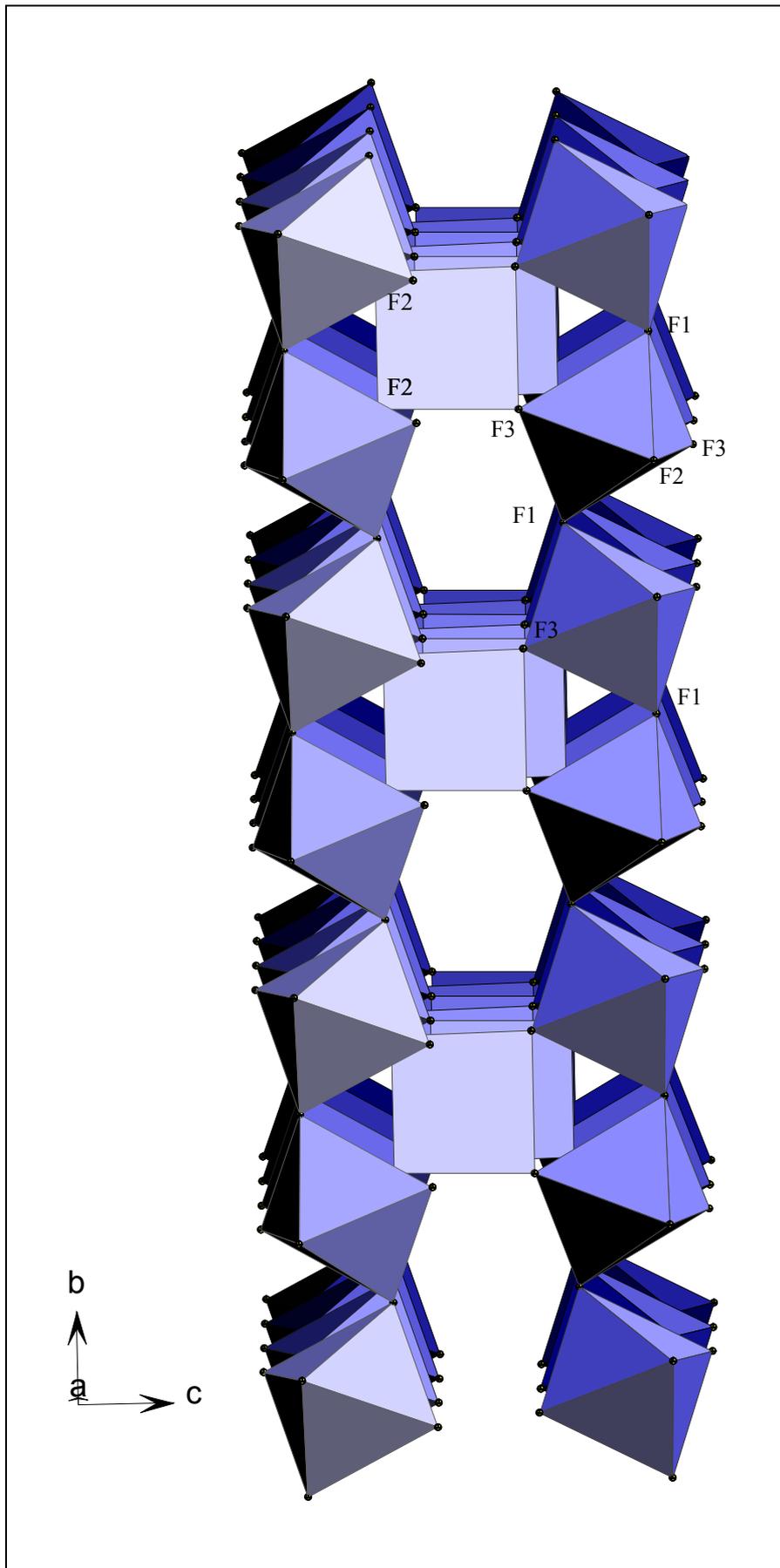


Abbildung 40: Verknüpfung der PdF₆-Oktaeder entlang [010]

Auf diese Weise wird jede PdF₆-Kette mit vier weiteren Ketten zu einer dreidimensionalen Raumnetzstruktur verbunden. Die verbleibenden Hohlräume werden durch die Thalliumteilchen besetzt, s. Abbildung 41.

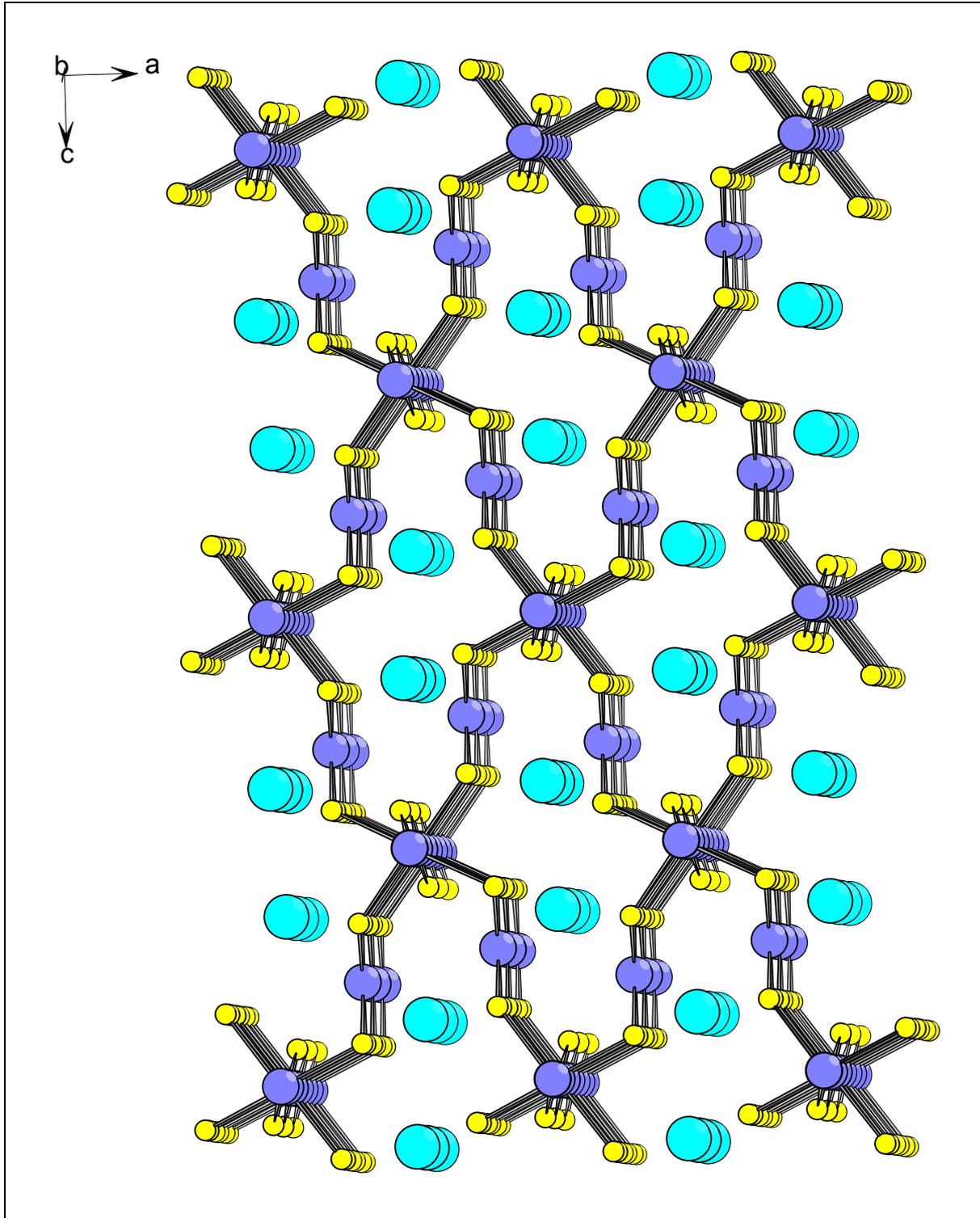


Abbildung 41: Besetzung der Hohlräume durch Tl⁺ in TlPd₂F₅

Tabelle 45: Motive der gegenseitigen Zuordnung, ECoN und MeFIR (pm), Koordinationszahlen (C.N.) und Abstände (pm) innerhalb der Koordinationspolyeder von TlPd₂F₅

	F1	F2	F3	C.N.	ECoN^{a)}	MeFIR^{a)}
Tl	3/3 1x300,3 1x305,0 1x331,1	4/2 2x283,2 2x298,8	4/2 2x300,4 2x352,0	11	9,4	158,8
Pd1	2/2 2x211,3	2/1 2x216,4	2/1 2x214,2	6	6,0	79,3
Pd2		2/1 2x196,1	2/1 2x196,0	4	4,0	
C.N.	5	4	4			
ECoN^{b)}	4,5	3,9	137,0			
MeFIR^{b)}	138,2	135,3	3,2			

a) nur F⁻ als Ligandenb) nur Kationen als Liganden, als Startwert diene r(F⁻) = 133 pmAus den nach dem ECoN-Konzept gewichteten Abstandsmitteln folgen mit r(F⁻) = 133 pm als Startwerte: r(Tl) = 164,13 pm, r(Pd1) = 80,65 pm, r(Pd2) = 63,07 pm

4.5. Madelungsanteil der Gitterenergie, MAPLE

Der MAPLE-Wert von TlPd₂F₅ beträgt 1674,0 kcal/mol. Die Abweichung gegenüber der Summe der binären Komponenten TlF und PdF₂ (1686,4 kcal/mol) beträgt 0,74%. Die MAPLE-Rechnung kann somit als weitere Bestätigung der Strukturlösung betrachtet werden. Eine Gegenüberstellung der MAPLE-Werte findet sich in der folgenden Tabelle.

Tabelle 46: MAPLE-Werte von TlPd₂F₅, Werte in kcal/mol

Atom	n^{a)}	binär	ternär	Δ (ternär-binär)	n·Δ
Tl	1,0	105,1	114,8	9,7	9,7
Pd1	1,0	469,5	475,5	6,0	6,0
Pd2	1,0	469,5	432,8	-36,7	-36,7
F1	1,0	105,1	121,5	16,4	16,4
F2	2,0	134,3	129,4	-4,9	-9,8
F3	2,0	134,3	135,3	1,0	2,0
Σ		1686,4	1674,0		12,4 = 0,74 %

a) Anzahl der Atome pro Formeleinheit

5. Tl₂F₄

5.1. Vorbemerkung

Bislang sind nach Literaturangaben TlF, TlF₃ sowie die gemischtvalenten Fluoride Tl₂F₃ (= Tl^I₃Tl^{III}F₆), Tl₃F₅ (= Tl^I₂Tl^{III}F₅), TlF₂ (= Tl^ITl^{III}F₄) und Tl₃F₇ (= Tl^ITl₂^{III}F₇) bekannt [38], allerdings liegen nur für TlF und TlF₃ Einkristalldaten vor.

Deshalb sollten im Rahmen der allgemeinen Untersuchungen an komplexen Tl(I)-Fluoriden die aufgeführten Verbindungen synthetisiert, und so genauere Strukturdaten auf der Basis von Einkristalluntersuchungen angegeben werden können.

Es wurden Versuche zur Darstellung aller vier oben genannter gemischtvalenten Verbindungen durchgeführt, lediglich von Tl₂F₄ und Tl₃F₇ konnten zur Messung geeignete Kristalle erhalten werden.

Wie sich bei der röntgenographischen Untersuchung des zunächst dargestellten Tl[TlF]₄ herausstellte, kristallisiert die Verbindung orthorhombisch primitiv und lässt sich in der Raumgruppe Pb2₁a, isotyp zu RbTlF₄ [39] mit den Gitterkonstanten a = 822,0(2) pm, b = 834,6(2) pm und c = 627,8(2) pm beschreiben.

Um strukturelle Ähnlichkeiten mit dem Aufbau von VF₄ aufzeigen zu können, wurde für die Diskussion der Struktur allerdings die zentrosymmetrische Raumgruppe Pbcm gewählt, in der sich Tl₂F₄ ebenfalls beschreiben lässt. Die dazu durchgeführten Transformationen des Datensatzes sind im Folgenden aufgeführt:

$$\text{Pb2}_{1a} \xrightarrow{\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}} \text{Pca2}_{1} \xrightarrow{\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}} \text{Pbcm}$$

Die Strukturrechnung in der Raumgruppe Pbcm führte zu leicht verbesserten Zuverlässigkeitsfaktoren, so dass kein Grund zur Annahme besteht, dass die Verbindung azentrisch kristallisiert.

Alle untersuchten Kristalle waren allerdings von so mangelhafter Qualität, dass die Strukturrechnungen zwar einen Aufschluss über den Aufbau der Verbindung, jedoch keine guten Zuverlässigkeitsfaktoren lieferten. Auch bei erneuten Darstellungsversuchen unter anderen Reaktionsbedingungen (Verlängerung des Abkühlzeitraums) konnten bislang keine Kristalle besserer Güte erhalten werden.

5.2. Darstellung der Verbindung

Zur Darstellung von Tl₂F₄ wurden TlF₃ und TlF im molaren Verhältnis 1:1 unter Argon in einer Glovebox (Fa. Braun) eingewogen und gründlich verrieben.

Die Mischung wurde in ein Gold- oder Platinrohr eingeschweißt, dieses wiederum in eine Supremaxglasampulle eingeschmolzen und in einem Rohrofen innerhalb von 3 Tagen auf 500°C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur wurde eine Woche lang getempert und schließlich in Schritten von 6°C pro Stunde abgekühlt. Anschließend wurde das Reaktionsgut mittels Umfüllapparatur auf ausgeheizte Glasampullen verteilt.

Man erhält farblose Kristalle, die sich bei Luftkontakt sofort gelb verfärben.

5.3. Röntgenographische Untersuchungen

5.3.1. Untersuchungen am Einkristall

Zur Bestimmung der Kristallqualität wurden mehrere der farblosen Kristalle wie bereits beschrieben ausgesucht, auf einem STOE IPDS-Diffraktometer auf ihre Qualität hin untersucht und schließlich ein (vermeintlich) geeignetes Exemplar vermessen. Die bei der Messung erhaltenen Gitterkonstanten lieferten einen ersten Hinweis auf Isotypie zu RbTlF₄. Die Annahme konnte durch eine Strukturrechnung mit dem Programm ShelXL bestätigt werden. Der hierbei erhaltene hohe interne R-Wert (23,36%), lässt darauf schließen, dass es sich um einen Kristall minderer Qualität handelt. Diese Vermutung wird in der Rechnung durch Korrelationen, zu hohe verbleibende Restelektronendichte und ungenügende Zuverlässigkeitsfaktoren bestätigt. Die Ergebnisse der Strukturrechnung sind in Tabelle 47 und Tabelle 48 wiedergegeben

Tabelle 47: Kristallographische Daten von Ti₂F₄

Kristallsystem	orthorhombisch	
Zahl der Formeleinheiten Z	4	
Kristallform, Kristallfarbe	unregelmäßig, farblos	
Diffraktometer	STOE IPDS	
Röntgenstrahlung	Mo-K _α (λ = 71,073 pm)	
Monochromator	Graphit	
Lösungsansatz	Direkte Methoden [16]	
Parameterverfeinerung	Least square-Methode [21]	
Absorptionskorrektur ¹	keine	
Messbereich 2θ	3,8° ≤ 2θ ≤ 56,3°	
Indexbereich	-10 ≤ h ≤ 10, -10 ≤ k ≤ 10, -8 ≤ l ≤ 8	
Anzahl der gemessenen Reflexe	3855	
Raumgruppe	Pbcm - D _{2h} ¹¹ (Nr. 57)	Pb2₁a - C _{2v} ⁵ (Nr. 29)
Gitterkonstanten (STOE IPDS)	a = 626,4(2) pm, b = 820,2(2) pm, c = 833,4(2) pm	a = 820,2(2) pm, b = 833,4(2) pm, c = 626,4(2) pm
Linearer Absorptionskoeffizient μ	75,68 mm ⁻¹	75,11 mm ⁻¹
F(000)	1539	792
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	550	1005
Anzahl der nicht berücksichtigten Reflexe	keine	keine
Anzahl der freien Parameter	34	56
Interner R-Wert	23,43 %	23,36 %
wR ₂	19,08 %	22,34 %
R ₁	9,12 %	9,96 %
Goodness of fit (Goof)	1,111	0,995
Maximale und minimale Restelektronendichte	10,55; -10,25 e ⁻ /Å ³	10,16; -9,57 e ⁻ /Å ³

Tabelle 48: Lageparameter und Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren (Å²) von Ti₂F₄, Standardabweichungen jeweils in der zweiten Zeile

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Ti1	4a	0,0000	0,0000	0,0000	0,0175	0,0228	0,0164	0,0000	0,0007	0,0002
		0,0000	0,0000	0,0000	0,0007	0,0008	0,0008	0,0003	0,0004	0,0004
Ti2	4d	0,5043	0,3065	0,7500	0,0270	0,0383	0,0393	0,0000	0,0000	-0,0044
		0,0001	0,0001	0,0000	0,0007	0,0009	0,0010	0,0000	0,0000	0,0004
F1	4c	0,1279	0,7500	0,0000	0,0332	0,0393	0,0507	0,0041	0,0000	0,0000
		0,0024	0,0000	0,0000	0,0074	0,0093	0,0143	0,0081	0,0000	0,0000
F2	8e	0,2980	0,0771	0,9361	0,0294	0,0525	0,0420	0,0096	0,0042	-0,0140
		0,0018	0,0016	0,0016	0,0050	0,0068	0,0095	0,0072	0,0054	0,0055
F3	4d	0,8970	0,9679	0,7500	0,0392	0,0671	0,0100	0,0000	0,0000	-0,0193
		0,0029	0,0025	0,0000	0,0092	0,0111	0,0095	0,0000	0,0000	0,0084

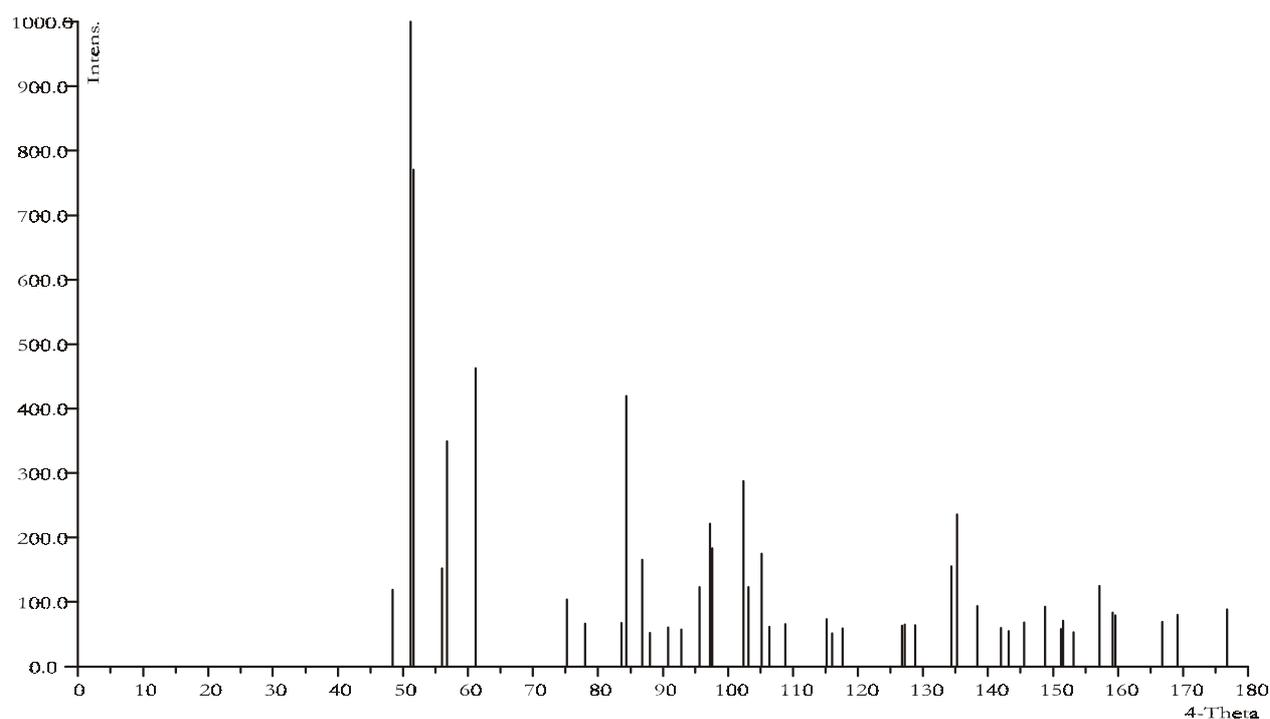
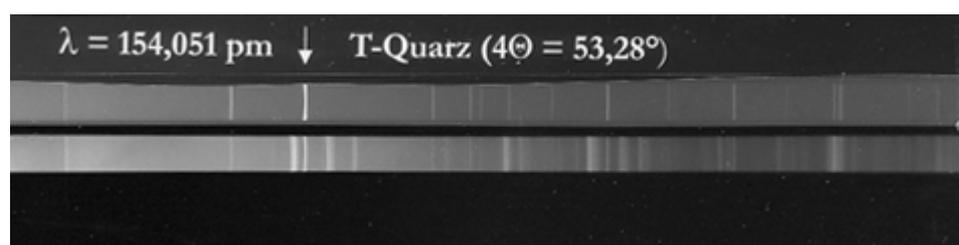
¹ Eine aus technischen Gründen nicht durchgeführte Absorptionskorrektur könnte hier evtl. zu einer Verbesserung der R-Werte führen

5.3.2. Untersuchungen nach der Pulvermethode

Die Pulverdaten von Tl₂F₄ sind in Tabelle 49 wiedergegeben. Mit den mit Hilfe des Programm SOS2 [12] ermittelten Gitterkonstanten und aus der Einkristall-Untersuchung stammenden Atomlagen und Raumgruppe wurden eine Simulation der Pulveraufnahme mit dem Programm LAZY/PULVERIX [10] angefertigt (Abbildung 42).

Alle erhaltenen Reflexe konnten Tl₂F₄ zugeordnet werden, es sind keine zusätzlichen, von Verunreinigungen oder nicht umgesetzten Edukten stammenden Reflexe vorhanden. Die einzelnen Ergebnisse der Ausgleichsrechnung sind im Anhang aufgeführt.

Sämtlichen Struktur- und Abstandsrechnungen wurden die aus den Pulverdaten erhaltenen Gitterkonstanten zugrunde gelegt.

Abbildung 42: Simulation einer Pulveraufnahme von Tl₂F₄Abbildung 43: Pulveraufnahme von Tl₂F₄Tabelle 49: Pulverdaten von Tl₂F₄

Kamera	Guinier-Simon, Fa. Enraf/Nonius
Strahlung	Cu-K _{α1} -Strahlung (154,051 pm), Graphitmonochromator
Probenform	Pulver in Glaskapillare unter Argon
Äußerer Standard	T-Quarz (α-SiO ₂ ; trigonal; a = 491,26 pm; b = 540,43 pm)
Verbindung	Tl ₂ F ₄
Farbe	farblos
Gitterkonstanten	a = 822,0(2) pm, b = 834,6(2) pm, c = 627,8(2) pm
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pb2 ₁ a (Nr. 29)
Zahl der Formeleinheiten	4
Molmasse	484,8 g/mol
Zellvolumen	430,70 · 10 ⁶ pm ³
Molvolumen	64,85 cm ³ /mol
Röntgendichte	7,5 g/cm ³

5.4. Strukturbeschreibung

5.4.1. Primärstruktur

Tl³⁺ (= Tl1) ist von sechs F⁻-Ionen in Form eines verzerrten Oktaeders mit Abständen $d(\text{Tl-F})$ zwischen 204 und 220 pm umgeben. Der ECoN-Wert (5,67) unterscheidet sich nur wenig von der Koordinationszahl 6.

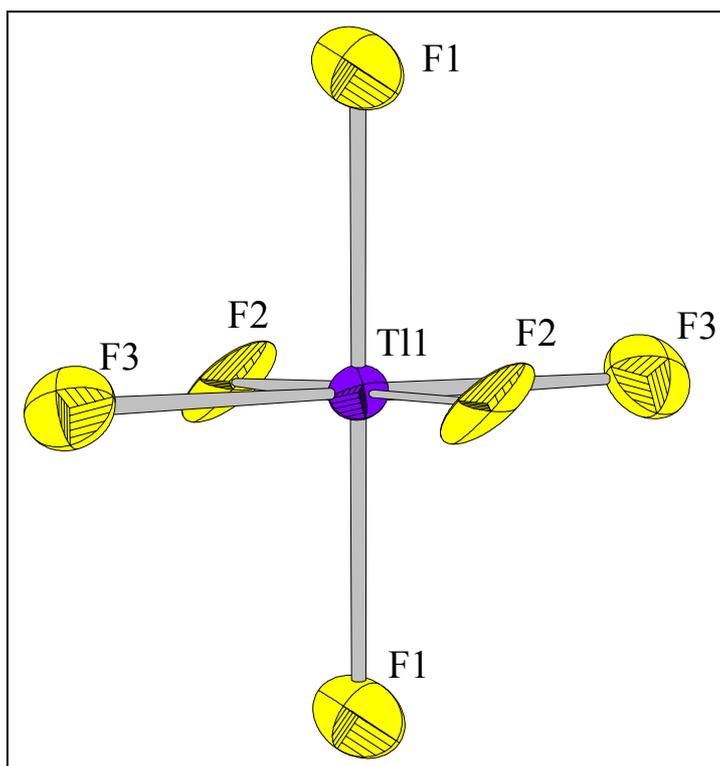


Abbildung 44: Koordinationspolyeder um Tl1 in Tl₂F₄

Tabelle 50: Bindungsabstände (in pm) und Winkel des Koordinationspolyeders um Tl1 in Tl₂F₄ (Tl-F-Abstände fett, F-F-Abstände normal, F-Tl-F-Winkel kursiv)

Tl1	F2(1)	F2(2)	F3(3)	F3(4)	F1(5)	F1(6)
F2(1)	204,6	409,2	309,1	291,6	294,2	307,4
F2(2)	<i>180,0°</i>	204,6	291,6	309,1	307,4	294,2
F3(3)	<i>93,4°</i>	<i>86,7°</i>	220,0	440,1	310,9	312,3
F3(4)	<i>86,7°</i>	<i>93,4°</i>	<i>180,0°</i>	220,0	312,3	310,9
F1(5)	<i>87,5°</i>	<i>92,5°</i>	<i>89,7°</i>	<i>90,3°</i>	220,6	441,2
F1(6)	<i>92,5°</i>	<i>87,5°</i>	<i>90,3°</i>	<i>89,7°</i>	<i>180,0°</i>	220,6

Tl⁺ (= Tl2) in Tl₂F₄ ist von neun Fluoridionen unregelmäßig umgeben. Die Abstände liegen zwischen 276 und 314 pm. Der ECoN-Wert beträgt 8,4. Abbildung 45 zeigt den Koordinationspolyeder. Bindungsabstände und Winkel sind in Tabelle 51 aufgeführt.

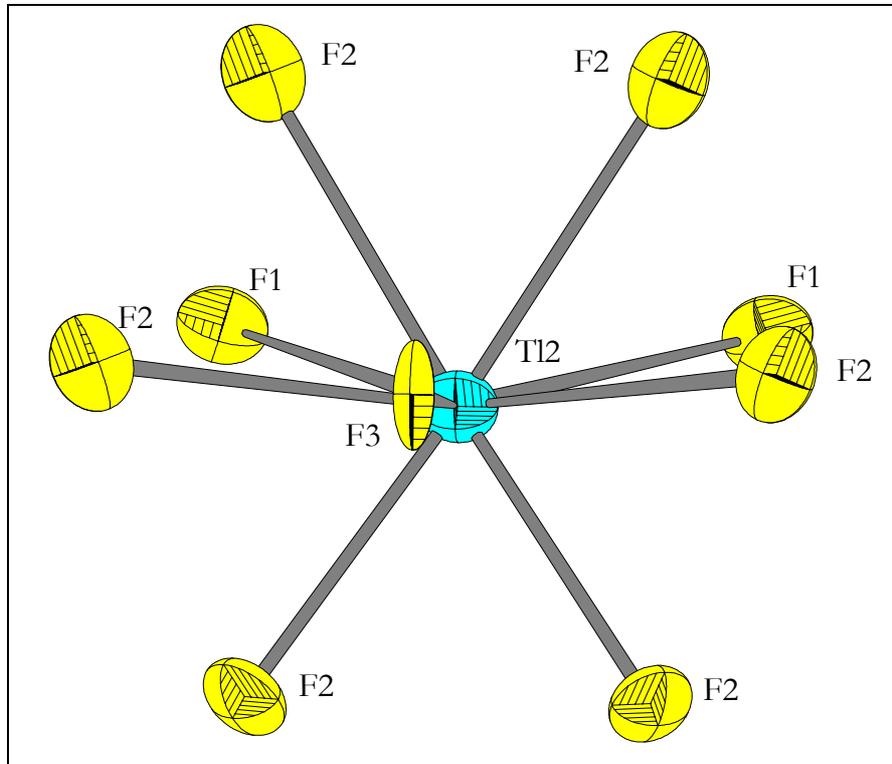


Abbildung 45: Koordinationspolyeder um Tl2 in Tl₂F₄

Tabelle 51: Bindungsabstände (in pm) und Winkel des Koordinationspolyeders um Tl2 in Tl₂F₄ (Tl-F-Abstände fett, F-F-Abstände normal, F-Tl-F-Winkel kursiv)

Tl2	F1(8)	F2(2)	F3(3)	F2(4)	F2(5)	F2(6)	F2(7)	F1(8)	F1(9)
F2(1)	276,5	310,6	377,2	482,9	574,2	303,6	504,9	391,1	531,6
F2(2)	<i>68,4°</i>	276,5	377,2	574,2	482,9	504,9	303,6	531,6	391,1
F3(3)	<i>84,5°</i>	<i>84,5°</i>	284,7	416,6	416,6	291,6	291,6	555,7	555,7
F2(4)	<i>114,3°</i>	<i>174,7°</i>	<i>91,2°</i>	298,3	310,6	303,0	504,5	294,2	464,9
F2(5)	<i>174,7°</i>	<i>114,3°</i>	<i>91,2°</i>	<i>62,7°</i>	298,3	504,5	303,0	464,9	294,2
F2(6)	<i>62,4°</i>	<i>119,6°</i>	<i>58,8°</i>	<i>60,0°</i>	<i>112,8°</i>	307,5	524,0	391,1	609,6
F2(7)	<i>119,6°</i>	<i>62,4°</i>	<i>58,8°</i>	<i>112,8°</i>	<i>60,0°</i>	<i>116,9°</i>	307,5	609,6	391,1
F1(8)	<i>82,6°</i>	<i>128,0°</i>	<i>135,9°</i>	<i>57,3°</i>	<i>98,6°</i>	<i>77,9°</i>	<i>156,9°</i>	314,7	417,3
F1(9)	<i>128,0°</i>	<i>82,6°</i>	<i>135,9°</i>	<i>98,6°</i>	<i>57,3°</i>	<i>156,9°</i>	<i>77,9°</i>	<i>83,1°</i>	314,7

5.4.2. Sekundär- und Tertiärstruktur

Jedes Oktaeder ist mit vier anderen Oktaedern über jeweils eine Ecke verknüpft. Die Oktaeder sind dabei gegeneinander gekippt. Die Verknüpfung erfolgt über F1 und F3. Man erhält somit

TiF_{4/2}F₂-Schichten senkrecht zur a-Achse. Die transständigen Fluoridionen F₂ liegen in der folgenden Abbildung ober- und unterhalb der Papierebene.

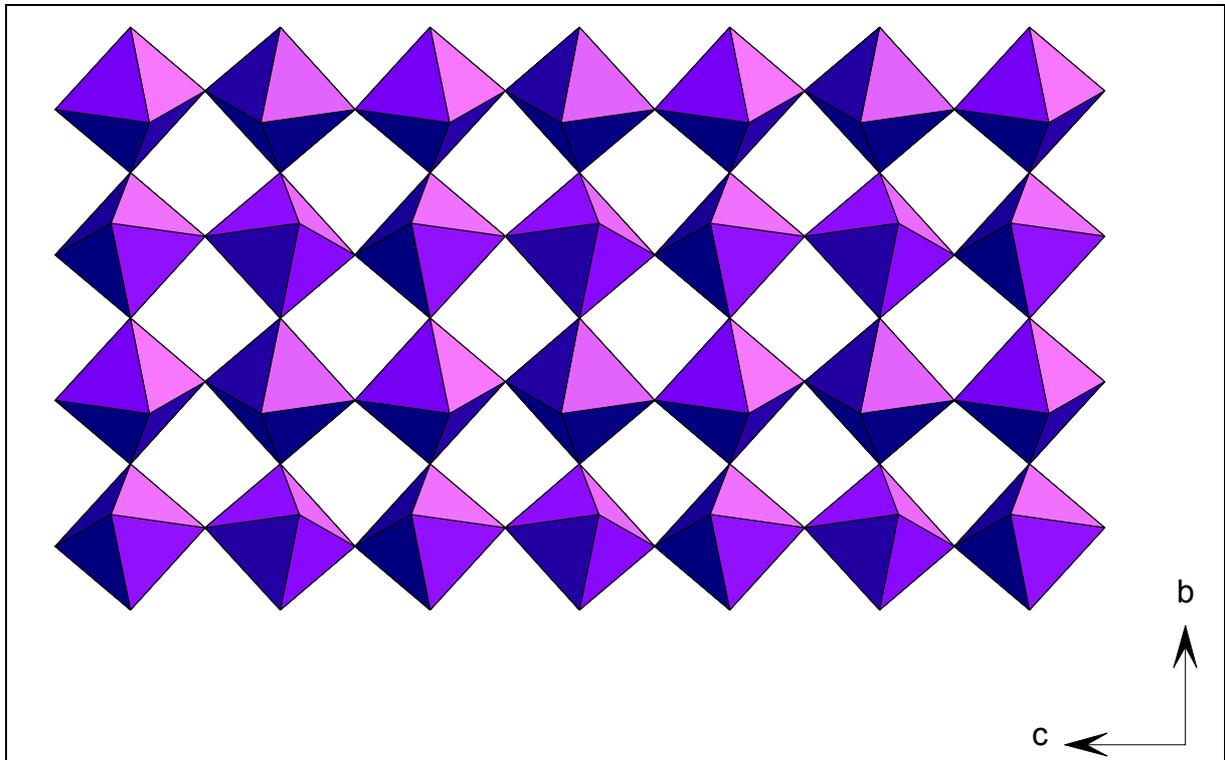


Abbildung 46: Verknüpfung der TiF₆-Oktaeder zu TiF_{4/2}F₂-Schichten

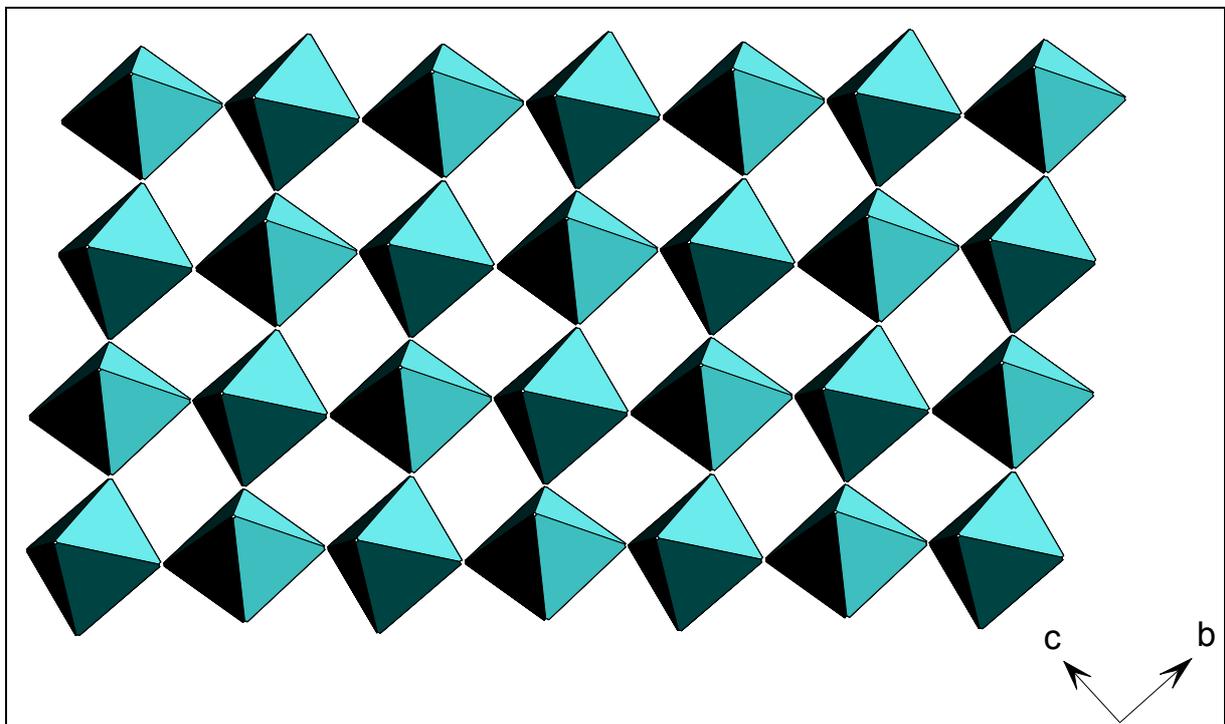


Abbildung 47: Oktaederschicht der VF₄-Struktur

Diese Anordnung der Oktaeder zu „gewellten“ Oktaederschichten ähnelt dabei dem Aufbauprinzip der VF₄-Struktur (vgl. Abbildung 47). Die bei VF₄ untereinander isolierten Oktaederschichten werden bei Tl₂F₄ durch Tl²⁺-Teilchen verknüpft (s. Abbildung 48), man könnte Tl₂F₄ somit als „aufgefüllte“ VF₄-Struktur beschreiben.

Aufgrund dieser Unterschiede (verschiedene Ladungen, Einbau eines zusätzlichen, relativ großen Ions) in beiden Verbindungen werden die Oktaeder jedoch verschieden stark gekippt, so dass auch deutlich unterschiedliche Lagen für die Fluoratome resultieren. Es existiert also keine engere Strukturverwandtschaft im Sinne einer Gruppe-Untergruppe-Beziehung zwischen beiden Strukturen.

Die Motive der gegenseitigen Zuordnung, effektive Koordinationszahlen ECoN und mittlere fiktive Ionenradien MeFIR, sind in Tabelle 52 aufgelistet.

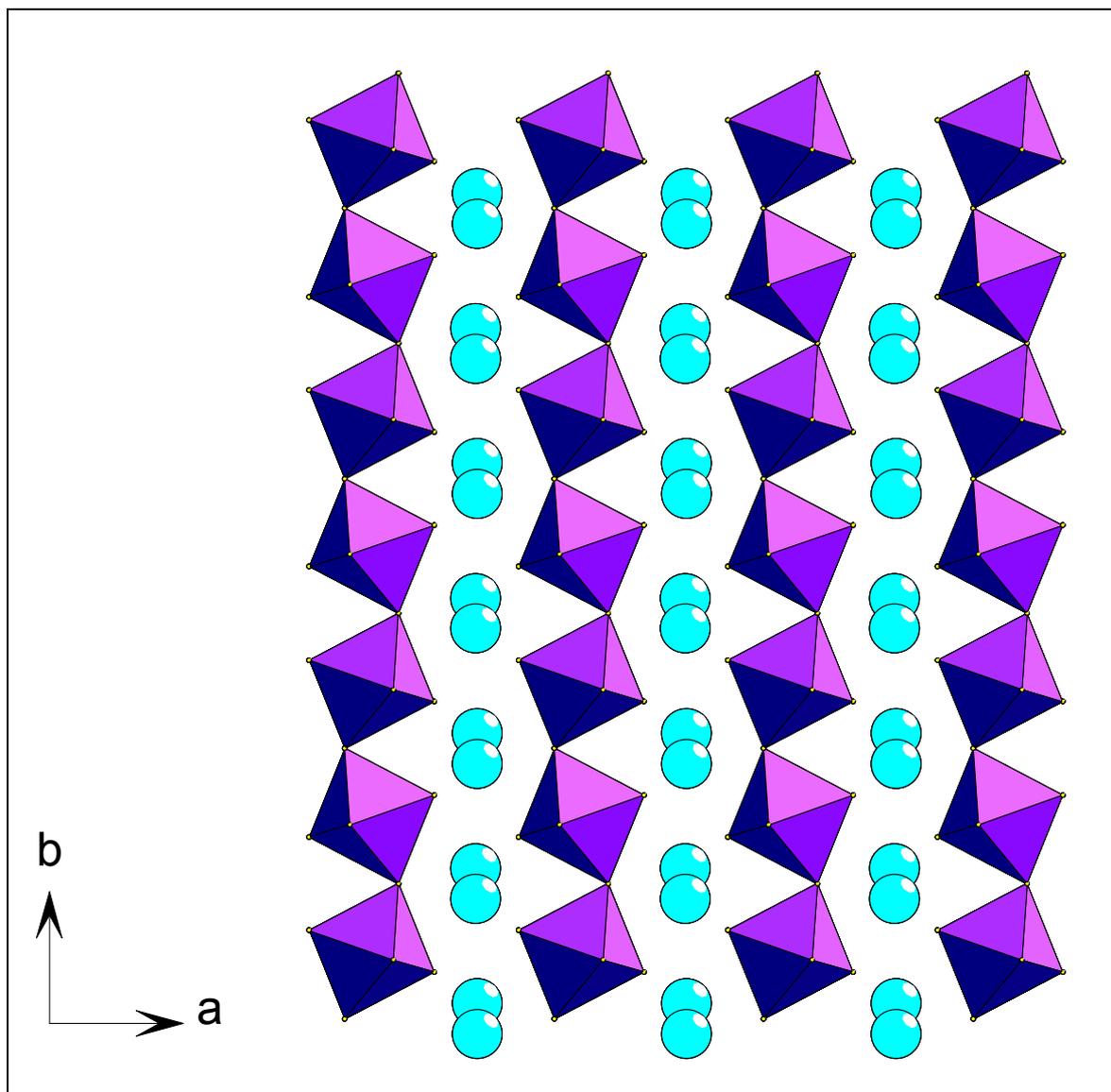


Abbildung 48: Verknüpfung der Oktaederschichten durch Tl²⁺

Tabelle 52: Motive der gegenseitigen Zuordnung, ECoN und MeFIR (pm), Koordinationszahlen C.N. und Abstände innerhalb der Koordinationspolyeder von Tl₂F₄ (Abstände in pm)

	F1	F2	F3	F4	C.N.	ECoN^{a)}	MeFIR^{a)}
TI1	2/2 301,8 327,2	1/1 284,2	3/3 284,1 299,8 301,7	3/3 267,4 293,9 315,1	9	8,19	146,66
TI2	2/2 213,8 228,0	2/2 217,0 222,4	1/1 200,6	1/1	6	5,65	71,65
C.N.	4	3	4	4			
ECoN^{b)}	3,69	3,08	3,67	3,50			
MeFIR^{b)}	149,17	144,52	141,22	139,91			

a) nur F als Liganden

b) nur Kationen als Liganden, als Startwert diente $r(F) = 133$ pm

Aus den nach dem ECoN-Konzept gewichteten Abstandsmitteln folgen mit $r(F) = 133$ pm als Startwerte: $r(TI1) = 144,51$ pm, $r(TI2) = 65,99$ pm

5.5. Madelungsanteil der Gitterenergie, MAPLE

Tabelle 53 vergleicht die MAPLE-Werte von Tl₂F₄ mit denen der binären Komponenten TlF und TlF₃. Die Abweichung beträgt lediglich 0,02%, sie ist zusammen mit den plausiblen interatomaren Abständen und der Isotypie (bzw. Strukturverwandtschaft) zu RbTlF₄ ein deutlicher Beleg (trotz schlechter R-Werte) für eine korrekte Strukturbestimmung bzw. -beschreibung. Nicht zuletzt ist auch die Auswertung der Pulverdaten eine weitere Bestätigung für die Struktur.

Tabelle 53: MAPLE von Tl₂F₄, Werte in kcal/mol

Atom	binär	ternär	Δ (binär-ternär)
TI1 (+3)	986,2	933,0	-53,2
TI2 (+1)	105,1	119,0	-13,9
F1	125,0	147,3	-22,3
F2	130,1	116,9	13,2
F3	130,1	148,2	-18,1
F4	105,1	116,9	-11,8
Σ	1581,6	1581,3	0,3 = 0,02%

6. Tl₃F₇

6.1. Vorbemerkung

Mit Tl₃F₇ (= Tl^ITl^{III}₂F₇) konnte ein weiteres gemischtvalentes Thalliumfluorid erhalten werden. Die Verbindung entstand als Nebenprodukt bei Versuchen zur Darstellung von Tl₂PdF₆. Wie die Einkristalluntersuchung ergab, kristallisiert sie isotyp zu β-KYb₂F₇ [40].

6.2. Darstellung der Verbindung

Zur Darstellung von "Tl₂PdF₆" wurden TlF₃ sowie Pd-Pulver im molaren Verhältnis 2:1 unter Argon in einer Glovebox (Fa. Braun) eingewogen und gründlich verrieben.

Die Mischung wurde in ein Gold- oder Platinrohr eingeschweißt, dieses wiederum in eine Supremaxglasampulle eingeschmolzen und in einem Rohrofen innerhalb von 3 Tagen auf 500°C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur wurde eine Woche lang getempert und schließlich in Schritten von 6°C pro Stunde abgekühlt. Anschließend wurde das Reaktionsgut mittels Umfüllapparatur auf ausgeheizte Glasampullen verteilt.

Man erhält auf diese Weise ein Gemisch farbloser, gelber und brauner Kristalle. Nachdem die farblosen Kristalle durch röntgenographische Untersuchungen als Tl₃F₇ charakterisiert werden konnten, wurde die Verbindung in phasenreiner Form durch den Reaktionsansatz 2 TlF₃ + TlF unter analogen Versuchsbedingungen dargestellt. Man erhält nun ein nahezu farbloses Produkt, das sich an der Luft schwarz verfärbt.

Bei den gelb- bzw. braunen Kristallen handelt es sich vermutlich um eine noch unbekannt Phase im System TlF/PdF₂ mit der Zusammensetzung Tl₂PdF₄ oder Tl₃PdF₅. Die Struktur dieser Verbindung konnte trotz mehrerer Einkristall-Untersuchungen noch nicht geklärt werden.

6.3. Röntgenographische Untersuchungen

6.3.1. Untersuchungen am Einkristall

Zur Bestimmung der Kristallqualität wurden mehrere der farblosen Kristalle mit Hilfe eines Mikroskops unter einer Sperrflüssigkeit, bestehend aus Octadecafluoroctan C₈F₁₈ (Bayer AG), und hochviskosem Perfluoretheröl (Hoechst AG) ausgesucht.

Die Kristalle wurden auf einem STOE IPDS-Diffraktometer "gehuntet" und schließlich ein geeignetes Exemplar gemessen. Tl₃F₇ kristallisiert isotyp zu KYb₂F₇ monoklin, Raumgruppe P2 (Nr. 3).

Der relativ hohe interne R-Wert (10,17 %) sowie Korrelationen weisen ähnlich Tl₂F₄ auf eine ungenügende Kristallqualität hin.

Strukturrechnungen in der zentrosymmetrischen Raumgruppe P2/m führten zwar zu vergleichbaren bzw. leicht verbesserten Gütefaktoren ($wR_2 = 12,67\%$, $R_1 = 4,60\%$), jedoch lassen an KYb₂F₇ durchgeführte physikalische Untersuchungen (Piezoelektrischer Effekt, [40]) auf P2 schließen.

Die Lageparameter und kristallographischen Daten sind in Tabelle 55 und Tabelle 54 wiedergegeben. Als Startpunktlagen für die Differenzfouriersynthese wurden die Atomlagen von KYb₂F₇ verwendet.

Tabelle 54: Lageparameter und Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren (Å²) von Tl₃F₇, Standardabweichungen jeweils in der zweiten Zeile

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Tl1	1c	0,5000	0,4962	0,0000	0,0584	0,0194	0,0539	0,0000	0,0398	0,0000
		0,0000	0,0012	0,0000	0,0011	0,0008	0,0010	0,0000	0,0008	0,0000
Tl2	2e	0,1897	0,0074	0,3111	0,0115	0,0081	0,0139	-0,0018	0,0032	0,0033
		0,0001	0,0004	0,0001	0,0005	0,0005	0,0005	0,0007	0,0003	0,0006
F1	2e	0,5375	-0,0321	0,3290	0,0125	0,0790	0,0119	-0,0041	0,0005	0,0178
		0,0027	0,0106	0,0026	0,0064	0,0211	0,0058	0,0116	0,0051	0,0126
F2	2e	0,1679	-0,0141	0,9562	0,0051	0,1124	0,0137	-0,0369	-0,0012	0,0031
		0,0023	0,0118	0,0025	0,0057	0,0204	0,0066	0,0152	0,0051	0,0144
F3	2e	0,2064	0,4752	0,2849	0,0459	0,0000	0,1695	0,0047	0,0386	-0,0054
		0,0042	0,0075	0,0064	0,0131	0,0144	0,0313	0,0152	0,0171	0,0112
F4	1b	0,0000	0,8885	0,5000	0,0283	0,1159	0,0119	0,0000	0,0058	0,0000
		0,0000	0,0101	0,0000	0,0149	0,0407	0,0110	0,0000	0,0105	0,0000

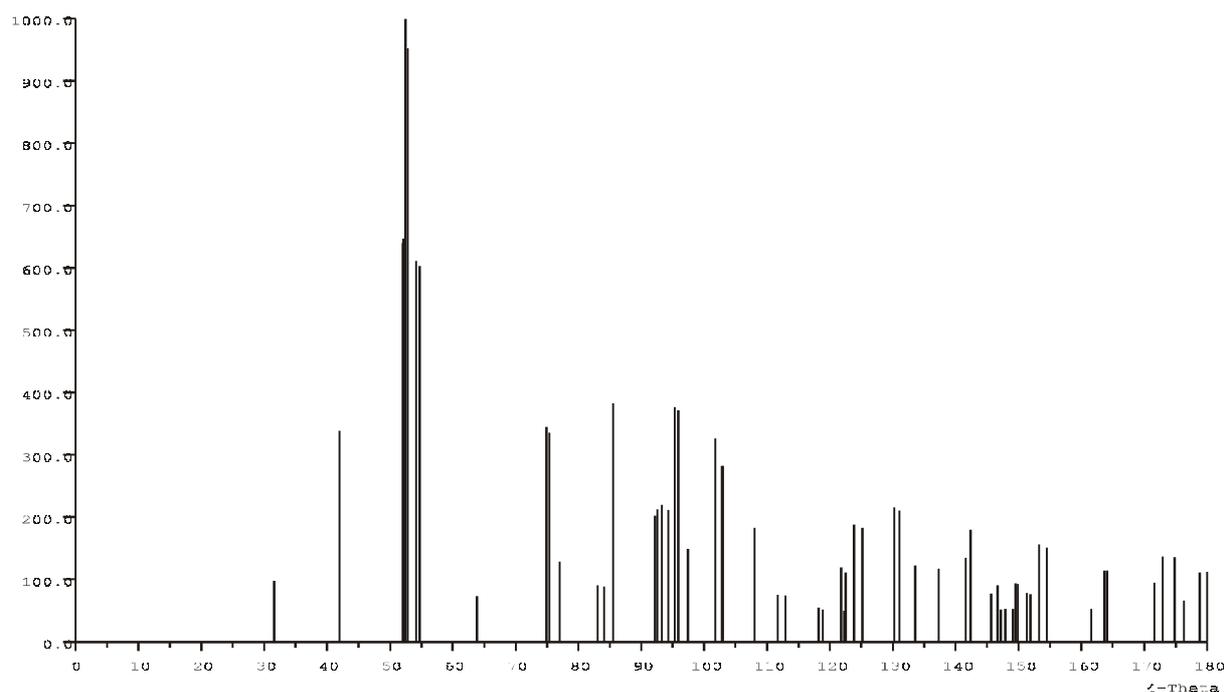
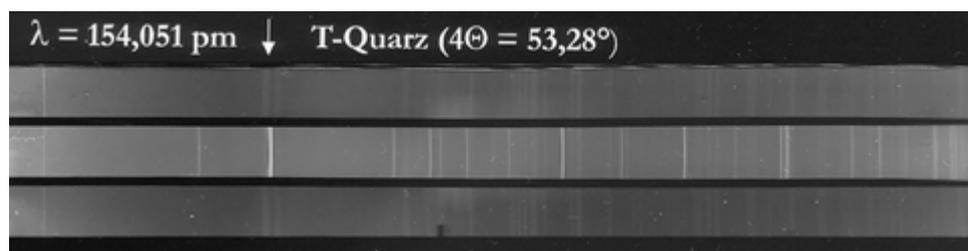
Tabelle 55: Kristallographische Daten von Tl₃F₇

Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 – C2 (Nr. 3)
Zahl der Formeleinheiten Z	1
Kristallform, Kristallfarbe	unregelmäßig, farblos
Diffraktometer	STOE IPDS
Röntgenstrahlung	Mo-K _α (λ = 71,073 pm)
Monochromator	Graphit
Lösungsansatz	Atomlagen von KYb ₂ F ₇
Parameterverfeinerung	Least square-Methode [21]
Gitterkonstanten (STOE IPDS)	a = 655,21(10) pm, b = 422,09(6) pm , c = 653,05(8) pm, β = 117,526(15)°
Linearer Absorptionskoeffizient μ	75,14 mm ⁻¹
F(000)	306,0
Absorptionskorrektur ²	keine
Meßbereich 2θ	3,8° ≤ 2θ ≤ 56,3°
Indexbereich	-8 ≤ h ≤ 8, -5 ≤ k ≤ 5, -7 ≤ l ≤ 8
Anzahl der gemessenen Reflexe	1406
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	756
Anzahl der nicht berücksichtigten Reflexe	0
Anzahl der freien Parameter	48
Interner R-Wert	10,17 %
WR ₂	13,67 %
R ₁	4,97 %
Goodness of fit (Goof)	1,119
Maximale und minimale Restelektronendichte	4,04; -6,15e ⁻ /Å ³

6.3.2. Untersuchungen nach der Pulvermethode

Zur weiteren Charakterisierung der Verbindung wurde eine Guinieraufnahme (s. Abbildung 50) und nach Bestimmung der Reflexlagen eine Ausgleichsrechnung mit dem Programm SOS1 [11] angefertigt. Mit den aus dem Programm SOS2 [12] erhaltenen Gitterkonstanten wurde eine Simulation der Pulveraufnahme erstellt (Abbildung 49). Ein Vergleich der Reflexabfolge und deren Intensitäten auf Film und Simulation zeigt, dass es sich bei der Substanz zweifelsfrei um Tl₃F₇ handelt. Sämtlichen Struktur- und Abstandrechnungen wurden die aus der Pulverauswertung erhaltenen Gitterkonstanten zugrunde gelegt.

² Eine aus technischen Gründen nicht durchgeführte Absorptionskorrektur könnte hier evtl. zu einer Verbesserung der R-Werte führen.

Abbildung 49: Simulation einer Pulveraufnahme von Tl₃F₇Abbildung 50: Pulveraufnahme von Tl₃F₇Tabelle 56: Pulverdaten von Tl₃F₇

Kamera	Guinier-Simon, Fa. Enraf/Nonius
Strahlung	Cu-Kα1-Strahlung (154,051 pm), Graphitmonochromator
Probenform	Pulver in Glaskapillare unter Argon
Äußerer Standard	T-Quarz (α-SiO ₂ ; trigonal; a = 491,26 pm; b = 540,43 pm)
Verbindung	Tl ₃ F ₇
Farbe	farblos
Gitterkonstanten	a = 658,3(2) pm, b = 422,6(3) pm, c = 651,9(2), β = 117,59(3)°
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 (Nr. 3)
Zahl der Formeleinheiten	1
Molmasse	746,10 g/mol
Zellvolumen	160,58 · 10 ⁶ pm ³
Molvolumen	96,72 cm ³ /mol
Röntgendichte	7,71 g/cm ³

6.4. Strukturbeschreibung

6.4.1. Primärstruktur

Tl⁺ (= Tl1) in Tl₃F₇ ist von 10 Fluoridionen umgeben. Die Teilchen F1 und F2 im Abstand von 285,3 pm bis 302,5 pm bilden hierbei einen (leicht verzerrten) Würfel, der von den deutlich weiter entfernten F3 ($d(\text{Tl1-F3}) = 3,245$ pm) auf zwei gegenüberliegenden Seiten überkappt wird.

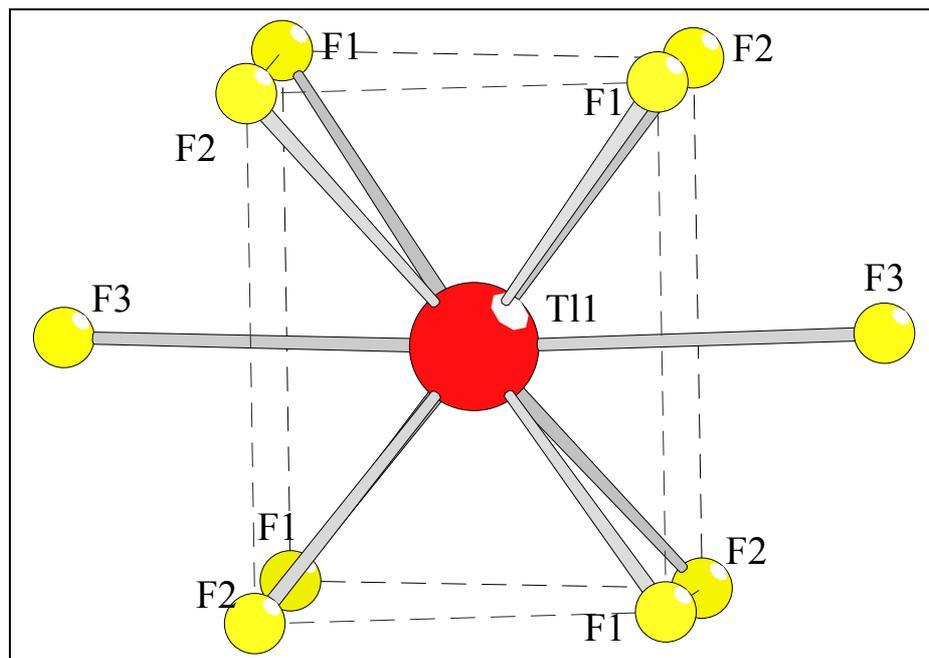


Abbildung 51: Koordinationspolyeder um Tl1

Tabelle 57: Bindungsabstände (in pm) und Winkel des Koordinationspolyeders um Tl1 in Tl₃F₇ (Tl-F-Abstände fett, F-F-Abstände normal, F-Tl-F-Winkel kursiv)

Tl1	F1(1)	F1(2)	F2(3)	F2(4)	F2(5)	F2(6)	F1(7)	F1(8)	F3(9)	F3(10)
F1(1)	285,4	408,4	251,7	325,2	485,3	527,2	422,6	587,7	293,0	542,8
F1(2)	<i>91,4°</i>	285,4	325,2	251,7	527,2	485,3	587,7	422,6	542,8	293,0
F2(3)	<i>51,6°</i>	<i>68,5°</i>	292,6	413,8	422,6	591,5	498,4	539,2	296,8	548,7
F2(4)	<i>68,5°</i>	<i>51,6°</i>	<i>90,0°</i>	292,6	591,5	422,6	539,2	498,4	548,7	296,8
F2(5)	<i>112,3°</i>	<i>128,9°</i>	<i>91,2°</i>	<i>178,8°</i>	298,9	413,8	251,7	325,2	290,3	545,2
F2(6)	<i>128,9°</i>	<i>112,3°</i>	<i>178,8°</i>	<i>91,2°</i>	<i>87,6°</i>	298,9	325,2	251,7	545,2	290,3
F1(7)	<i>91,9°</i>	<i>176,8°</i>	<i>113,7°</i>	<i>129,9°</i>	<i>49,5°</i>	<i>65,5°</i>	302,5	408,4	297,4	545,2
F1(8)	<i>176,8°</i>	<i>91,9°</i>	<i>129,9°</i>	<i>113,7°</i>	<i>65,5°</i>	<i>49,5°</i>	<i>84,9°</i>	302,5	545,2	297,4
F3(9)	<i>57,0°</i>	<i>125,7°</i>	<i>57,2°</i>	<i>125,5°</i>	<i>55,3°</i>	<i>122,0°</i>	<i>56,5°</i>	<i>120,8°</i>	324,5	648,7
F3(10)	<i>125,7°</i>	<i>57,0°</i>	<i>125,5°</i>	<i>57,2°</i>	<i>122,0°</i>	<i>55,3°</i>	<i>120,8°</i>	<i>56,5°</i>	<i>176,9°</i>	324,5

Tl³⁺ (= Tl2) ist von sieben F⁻-Teilchen in Form einer leicht verzerrten pentagonalen Bipyramide koordiniert (s. Abbildung 52). An der Koordinationssphäre sind alle vier kristallographisch unabhängigen F⁻ beteiligt. Die Bindungsabstände d(Tl2-F) liegen zwischen 199,2 pm und 226,2 pm. Der ECoN-Wert (6,6) kommt der Koordinationszahl 7 recht nahe.

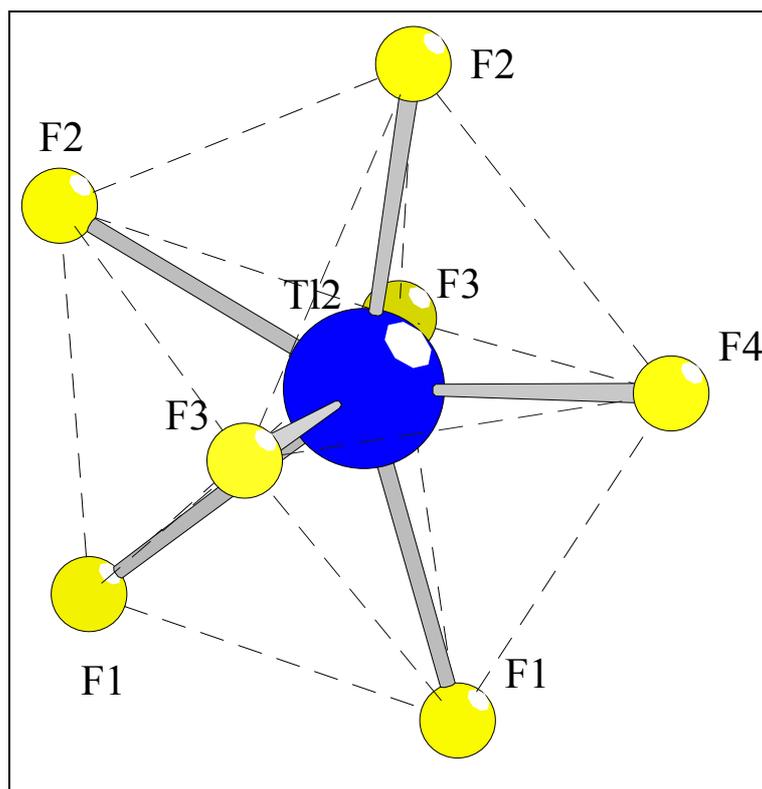


Abbildung 52: Koordinationspolyeder um Tl2

Tabelle 58: Bindungsabstände (in pm) und Winkel des Koordinationspolyeders um Tl2 in Tl₃F₇ (Tl-F-Abstände fett, F-F-Abstände normal, F-Tl-F-Winkel kursiv)

Tl2	F3(1)	F4(2)	F2(3)	F1(4)	F1(5)	F2(6)	F3(7)
F3(1)	199,2	342,5	303,6	313,5	297,4	290,3	422,6
F4(2)	<i>110,2°</i>	218,1	268,0	273,3	418,8	419,5	293,8
F2(3)	<i>93,1°</i>	<i>75,7°</i>	218,5	426,3	412,3	252,7	309,8
F1(4)	<i>96,7°</i>	<i>77,2°</i>	<i>152,9°</i>	220,0	249,8	413,3	309,3
F1(5)	<i>89,0°</i>	<i>142,3°</i>	<i>137,2°</i>	<i>68,4°</i>	224,4	251,7	293,0
F2(6)	<i>86,1°</i>	<i>142,3°</i>	<i>69,4°</i>	<i>136,3°</i>	<i>68,1°</i>	225,2	296,8
F3(7)	<i>166,9°</i>	<i>82,8°</i>	<i>88,3°</i>	<i>87,8°</i>	<i>81,1°</i>	<i>82,2°</i>	226,2

6.4.2. Sekundär- und Tertiärstruktur

Die Verknüpfung der TlF₇-Bipyramiden erfolgt zunächst über zwei gemeinsame Kanten (F1-F1 und F2-F2) zu Strängen entlang [101] welche dann über die gemeinsame Ecke F4 zu Schichten verbunden werden. Es verbleiben hexagonale Lücken, in denen die Tl⁺-Teilchen angeordnet sind (in Abbildung 53 ober- und unterhalb der Papierebene).

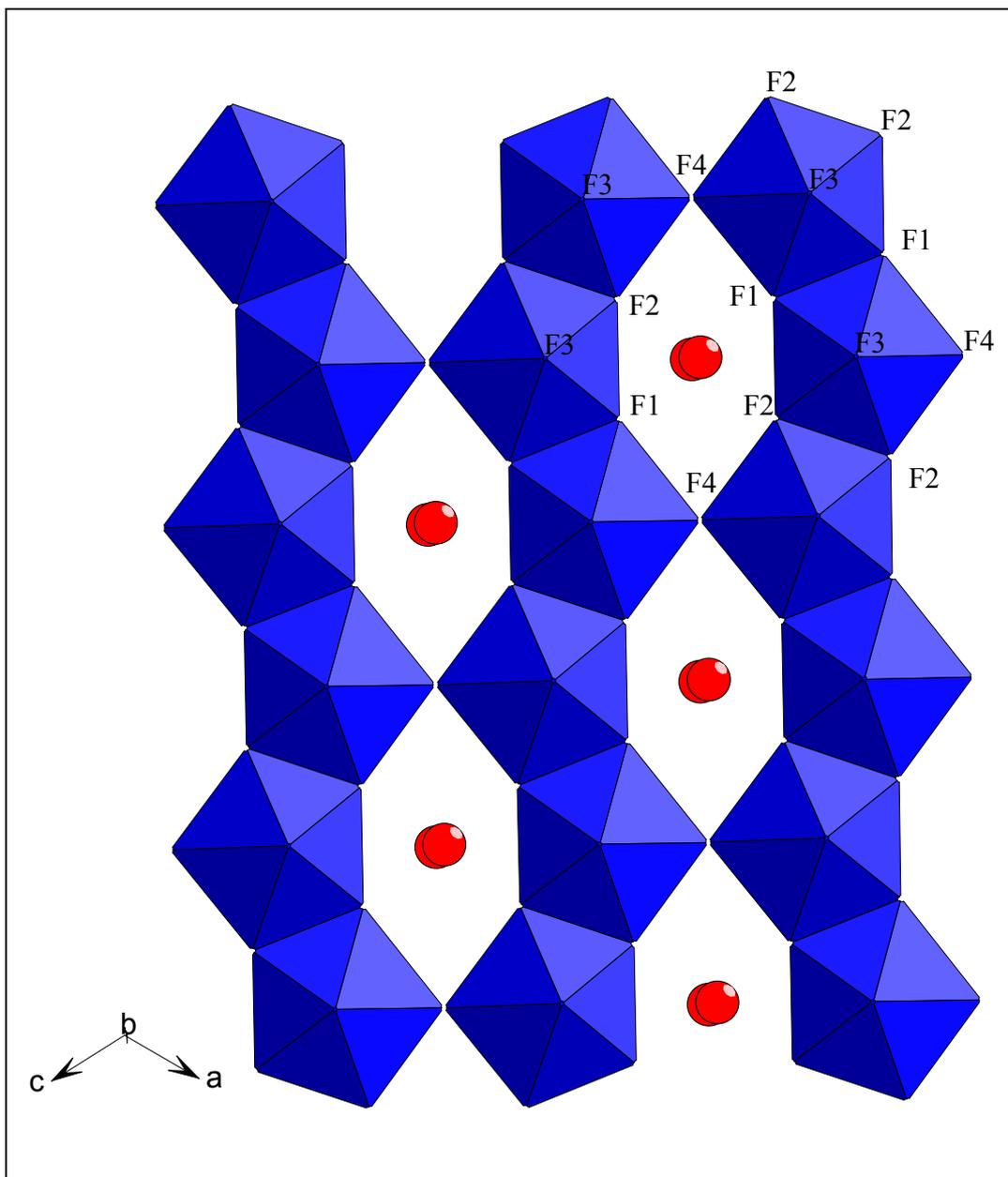


Abbildung 53: Verknüpfung der pentagonalen Bipyramiden

Wie der Blick entlang [101] (Abbildung 54) zeigt werden die Schichten ihrerseits über die gemeinsame Ecke F3 zu einer dreidimensionalen Raumnetzstruktur verbunden

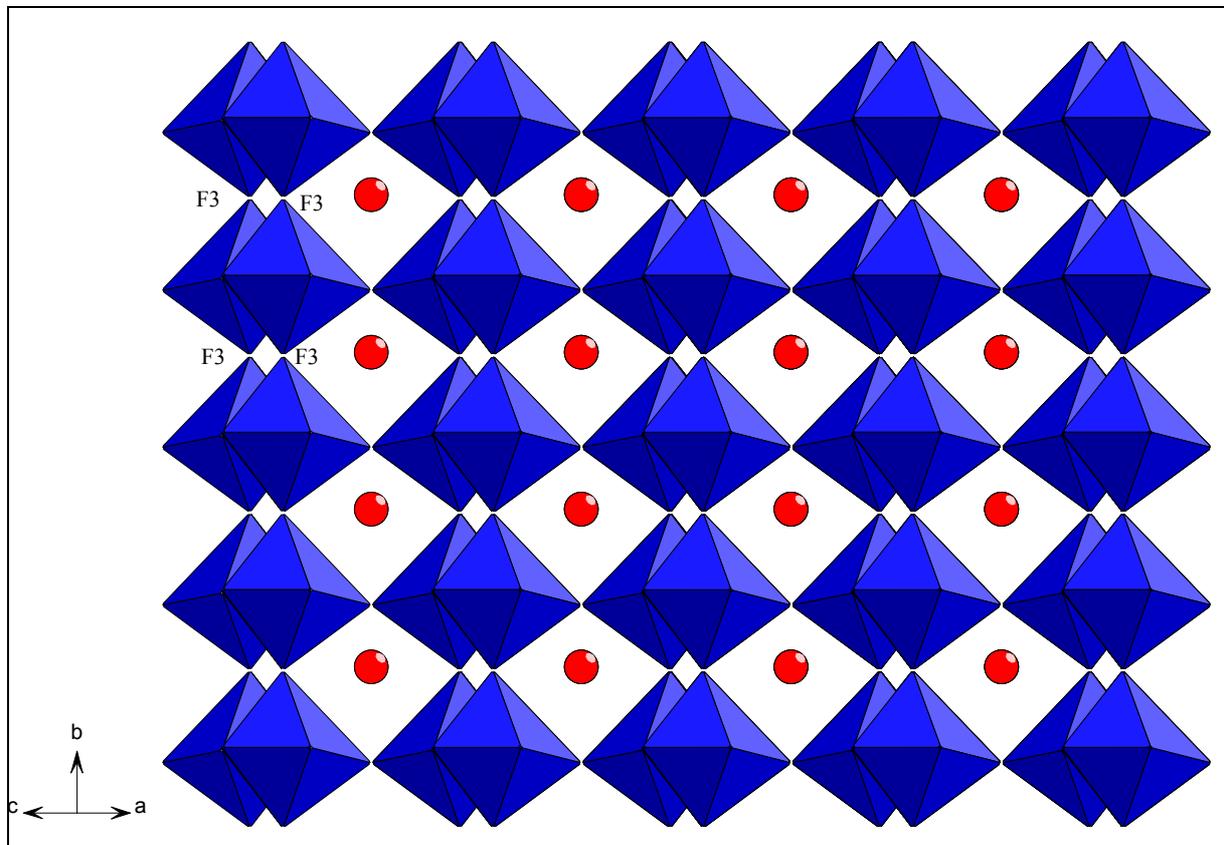


Abbildung 54: Verknüpfung der Schichten über F3

Tabelle 59: Motive der gegenseitigen Zuordnung, ECoN und MeFIR (pm), Koordinationszahlen (C.N.) und Abstände (pm) innerhalb der Koordinationspolyeder von Tl₃F₇

	F1	F2	F3	F4	C.N.	ECoN ^{a)}	MeFIR ^{a)}
Tl1	4/2 2x285,4 2x302,5	4/2 2x292,6 2x298,9	2/1 2x324,5	0/2	10	9,7	159,2
Tl2	2/2 220,0 224,4	2/2 218,5 225,2	2/2 199,2 226,2	1/2 218,1	7	6,6	72,0
C.N.	4	4	3	4			
ECoN^{b)}	3,7	3,8	2,6	2,9			
MeFIR^{b)}	140,8	141,7	141,9	150,8			

a) nur F⁻ als Liganden

b) nur Kationen als Liganden, als Startwert diente $r(\text{F}^-) = 133 \text{ pm}$

Aus den nach dem ECoN-Konzept gewichteten Abstandsmitteln folgen mit $r(\text{F}^-) = 133 \text{ pm}$ als Startwerte: $r(\text{Tl1}) = 163,81 \text{ pm}$, $r(\text{Tl2}) = 81,96 \text{ pm}$

6.5. Madelungsanteil der Gitterenergie, MAPLE

Der MAPLE-Wert von Tl₃F₇ beträgt 2988,2 kcal/mol. Der Wert der Summe der binären Komponenten (TlF und TlF₃) dagegen 2953,0 kcal/mol. Die Abweichung beträgt somit 1,2%, eine doch recht hohe, an der Grenze des gerade noch akzeptablen liegende Differenz.

Tabelle 60: MAPLE-Werte von Tl₃F₇, Werte in kcal/mol

Atom	n	binär	ternär	n·binär	n·ternär
Tl1	1	105,1	122,0	105,1	122,0
Tl2	2	986,2	963,2	1972,4	1926,4
F1	2	125,0	128,4	250,0	258,8
F2	2	130,1	127,2	260,2	254,4
F3	2	130,1	148,6	260,2	297,2
F4	1	105,1	131,3	105,1	131,3
				Σ =2953,0	Σ = 2988,2

7. RbHfF₅

7.1. Vorbemerkung

Die Existenz ternärer Fluoride im System $M^I F/M^{II} F_2/M^{IV} F_4$ ($M^I = K, Rb, Cs$; $M^{IV} = Zr, Hf$) der Zusammensetzung $M^I M^{II} ZrF_7$ ist seit 1995 für $M^{II} = Pd$ bekannt [41]. Erst in jüngerer Zeit gelang die Darstellung von $KCuM^{IV} F_7$ ($M^{IV} = Zr, Hf$) [42]. Da analoge Versuche mit $M^I = Cs$ zu Kristallen der unerwarteten Zusammensetzung $Cs_2 Cu_3 ZrF_{12}$ [43] führten, interessiert, zu welchem Struktur- bzw. Formeltyp ein Austausch von Kalium bzw. Cäsium durch Rubidium führt. Ziel der durchgeführten Untersuchungen war somit die Darstellung von Einkristallen der bislang nicht bekannten Verbindungen „RbCuZrF₇“ und „RbCuHfF₇“. Durch Nebenreaktionen wurden bei den unten beschriebenen Versuchen farblose Einkristalle von RbHfF₅, Rb₂Zr₃F₁₂O und Rb₂Hf₃F₁₂O erhalten. Über RbHfF₅ wird im Folgenden berichtet, die eindeutige kristallographische Charakterisierung der Zielverbindungen „RbCuZrF₇“ oder „RbCuHfF₇“ ist - wie später beschrieben - zwar plausibel, aber aufgrund nur mäßiger Zuverlässigkeitsfaktoren als eher vorläufig zu betrachten.

7.2. Darstellung der Verbindung

Zur Darstellung von „RbCuHfF₇“ wurden RbF (Aldrich, 99.9%, ausgeheizt unter Argon), HfF₄ (durch Abrauchen von Hf-Folie (Alfa Products, 99%) mit 40%iger HF in einer Pt-Schale und anschließendem mehrtägigem Fluorieren im verd. Fluorstrom bei 500°C), CuF₂ (durch Fluorierung von CuCl₂·2H₂O (p.a. Merck) im verd. Fluorstrom bei 400°C) im equimolaren Verhältnis unter Argon homogen verrieben und anschließend im zugeschmolzenen Pt-Rohr bei ca. 600°C vier Wochen getempert. Die Aufheiz- und Abkühlrate betrug 20°C/d. Man erhält ein Gemisch verschiedener farbloser Kristalle, u. a. auch solche der Zusammensetzung RbHfF₅.

7.3. Röntgenographische Untersuchungen

7.3.1. Untersuchungen am Einkristall

Mehrere Kristalle wurden zwecks Einkristalluntersuchung unter einem Mikroskop mit Polarisationsaufsatz ausgesucht. Die Auswahl der Kristalle erfolgte routinemäßig unter einer Sperrflüssigkeit, bestehend aus Octadecafluorocetan C₈F₁₈ (Bayer AG), und hochviskosem Perfluoretheröl (Hoechst AG), getrocknet durch Einleiten von Fluor. Die ausgewählten Kristalle wurden anschließend durch ein „Hunting“ auf einem IPDS-Diffraktometer (Fa. STOE,

Darmstadt) auf ihre Qualität geprüft und ein geeignetes Exemplar mit einem STOE-IPDS-Diffraktometer vermessen.

Wie sich bei der Strukturrechnung herausstellte, kristallisiert RbHfF₅ monoklin in der Raumgruppe P2₁/c. Die Verbindung ist isotyp zu NH₄ZrF₅ [44] dessen Lageparameter somit als Startpunktlagen für die Differenzfouriersynthese dienen. Die kristallographischen Daten und Lageparameter von RbHfF₅ sind in Tabelle 61 bzw. Tabelle 62 wiedergegeben.

Tabelle 61: Kristallographische Daten von RbHfF₅

Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c - C _{2h} ⁵ (Nr. 14)
Zahl der Formeleinheiten Z	4
Kristallform, Kristallfarbe	unregelmäßig, farblos
Diffraktometer	STOE IPDS
Röntgenstrahlung	Mo-K _α (λ = 71,073 pm)
Monochromator	Graphit
Lösungsansatz	Direkte Methoden [15]
Parameterverfeinerung	Least square-Methode [21]
Gitterkonstanten (STOE IPDS)	a = 776,60 pm, b = 789,63 pm, c = 789,80 pm β = 120,52°
Linearer Absorptionskoeffizient μ	36,58 mm ⁻¹
F(000)	616,0
Absorptionskorrektur	keine
Messbereich 2θ	3,8° ≤ 2θ ≤ 56,3°
Indexbereich	-9 < h < 10, -9 < k < 9, -10 < l < 10
Anzahl der gemessenen Reflexe	3750
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	938
Anzahl der nicht berücksichtigten Reflexe	keine
Anzahl der freien Parameter	65
Interner R-Wert	5,26 %
wR ₂	8,62 %
R ₁	3,72 %
Goodness of fit (Goof)	1,176
Maximale und minimale Restelektronendichte	3,19; -3,39 e ⁻ /Å ³

Tabelle 62: Lageparameter und Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren (Å²) von RbHfF₅, Standardabweichungen jeweils in der zweiten Zeile

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Rb	4e	0,0872	0,0000	0,2937	0,0235	0,0273	0,0222	-0,0022	0,0110	0,0001
		0,0001	0,0001	0,0001	0,0005	0,0007	0,0005	0,0003	0,0004	0,0004
Hf	4e	0,5000	0,1621	0,1628	0,0179	0,0082	0,0083	-0,0001	0,0082	-0,0001
		0,0001	0,0000	0,0000	0,0003	0,0003	0,0003	0,0001	0,0002	0,0001
F1	4e	0,2123	0,2095	0,0703	0,0199	0,0223	0,0242	-0,0027	0,0140	0,0025
		0,0008	0,0009	0,0008	0,0025	0,0034	0,0026	0,0023	0,0022	0,0024
F2	4e	0,7868	0,2109	0,3577	0,0181	0,0208	0,0145	-0,0034	0,0032	-0,0012
		0,0008	0,0009	0,0007	0,0024	0,0034	0,0023	0,0020	0,0019	0,0024
F3	4e	0,4977	0,2930	-0,0641	0,0391	0,0106	0,0126	0,0012	0,0187	0,0011
		0,0009	0,0008	0,0007	0,0029	0,0029	0,0021	0,0020	0,0021	0,0025
F4	4e	0,4996	-0,0641	0,2911	0,0411	0,0044	0,0164	0,0005	0,0204	-0,0022
		0,0009	0,0007	0,0007	0,0029	0,0029	0,0021	0,0019	0,0021	0,0022
F5	4e	0,6744	0,0001	0,0876	0,0195	0,0162	0,0127	-0,0062	0,0078	-0,0013
		0,0007	0,0007	0,0007	0,0022	0,0032	0,0020	0,0018	0,0018	0,0021

7.4. Strukturbeschreibung

7.4.1. Primärstruktur

Das Rb⁺-Ion in RbHfF₅ ist irregulär von 11 Fluoridionen umgeben, die Abstände liegen zwischen 276,2 und 326,1 pm und somit in der erwarteten Größenordnung (s. Abbildung 55, Tabelle 63).

Der ECoN-Wert (10,2) weicht nur leicht von der Koordinationszahl (11) ab.

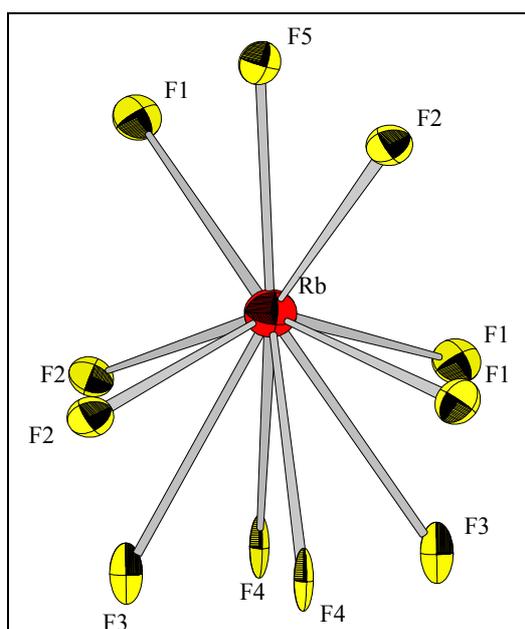


Abbildung 55: Koordinationspolyeder um Rb

Tabelle 63: Interatomare Abstände (in pm) und Winkel des Koordinationspolyeders um Rb in RbHfF₅

Rb	F5(1)	F1(2)	F2(3)	F2(4)	F1(5)	F1(6)	F2(7)	F3(8)	F4(9)	F4(10)	F3(11)
F5(1)	276,2	455,9	456,7	459,1	459,0	248,7	248,8	576,7	578,3	578,9	579,7
F1(2)	106,6°	292,1	560,3	397,7	400,1	439,7	486,7	259,8	295,6	450,6	470,9
F2(3)	106,7°	146,6°	292,8	399,7	399,9	486,9	442,2	470,0	450,0	296,2	261,4
F2(4)	106,5°	85,0°	85,4°	296,4	569,2	291,5	593,0	451,7	261,3	475,8	299,4
F1(5)	106,4°	85,5°	85,4°	147,1°	297,0	592,6	291,5	297,7	476,2	262,9	454,1
F1(6)	49,8°	93,7°	107,7°	57,4°	154,8°	310,2	474,0	590,0	489,9	621,1	525,9
F2(7)	49,7°	107,6°	94,1°	155,0°	57,3°	99,5°	311,0	523,4	621,2	491,3	593,5
F3(8)	148,1°	49,6°	99,3°	93,5°	57,2°	137,3°	111,2°	323,4	243,1	242,4	341,7
F4(9)	148,0°	56,9°	93,3°	49,5°	99,8°	100,9°	155,1°	44,0°	325,3	344,9	242,4
F4(10)	148,0°	93,5°	56,9°	99,6°	49,7°	155,1°	101,0°	43,8°	64,0°	325,9	243,1
F3(11)	148,4°	99,1°	49,6°	57,3°	93,5°	111,5°	137,4°	63,5°	43,7°	43,8°	326,1

Die Koordinationssphäre des Hafniums lässt sich als leicht verzerrter Dodekaeder beschreiben, eine für Zr⁴⁺ und Hf⁴⁺ (bei C.N. = 8) typische Umgebung (s. Abbildung 56).

Die Abstände d(Hf-F) liegen zwischen 199,9 und 219,5 pm. Bindungsabstände und Winkel sind in Tabelle 64 aufgelistet. Der ECoN-Wert 7,6 entspricht annähernd der C.N.

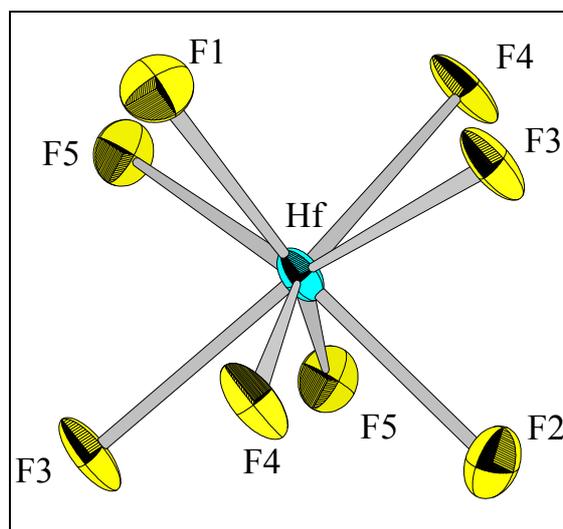


Abbildung 56: Koordinationspolyeder um Hf

Tabelle 64: Interatomare Abstände (in pm) und Winkel des Koordinationspolyeders um Hf in RbHfF₅

Hf	F2(1)	F1(2)	F4(3)	F3(4)	F5(5)	F5(6)	F4(7)	F3(8)
F2(1)	199,9	384,3	296,2	299,4	248,8	389,6	261,3	261,4
F1(2)	147,7°	200,2	295,6	297,7	389,0	248,7	262,9	259,8
F4(3)	93,9°	93,5°	205,4	397,2	262,7	263,1	400,2	243,1
F3(4)	95,0°	94,2°	149,7°	206,1	264,5	263,2	242,4	400,7
F5(5)	73,5°	138,8°	77,2°	77,7°	215,4	233,4	398,8	399,4
F5(6)	139,0°	73,3°	77,2°	77,1°	65,5°	216,0	399,4	399,3
F4(7)	77,0°	77,5°	140,9°	69,4°	133,1°	133,2°	219,2	255,3
F3(8)	76,9°	76,3°	69,7°	140,6°	133,4°	133,0°	71,2°	219,5

7.4.2. Sekundär- und Tertiärstruktur

Wie Abbildung 57 zeigt, bilden zwei HfF₈-Dodekaeder über eine gemeinsame Kante (F5-F5) ein Polyederdoppel, das mit vier weiteren Dodekaedern über gemeinsame Ecken (F3 und F4) verknüpft ist.

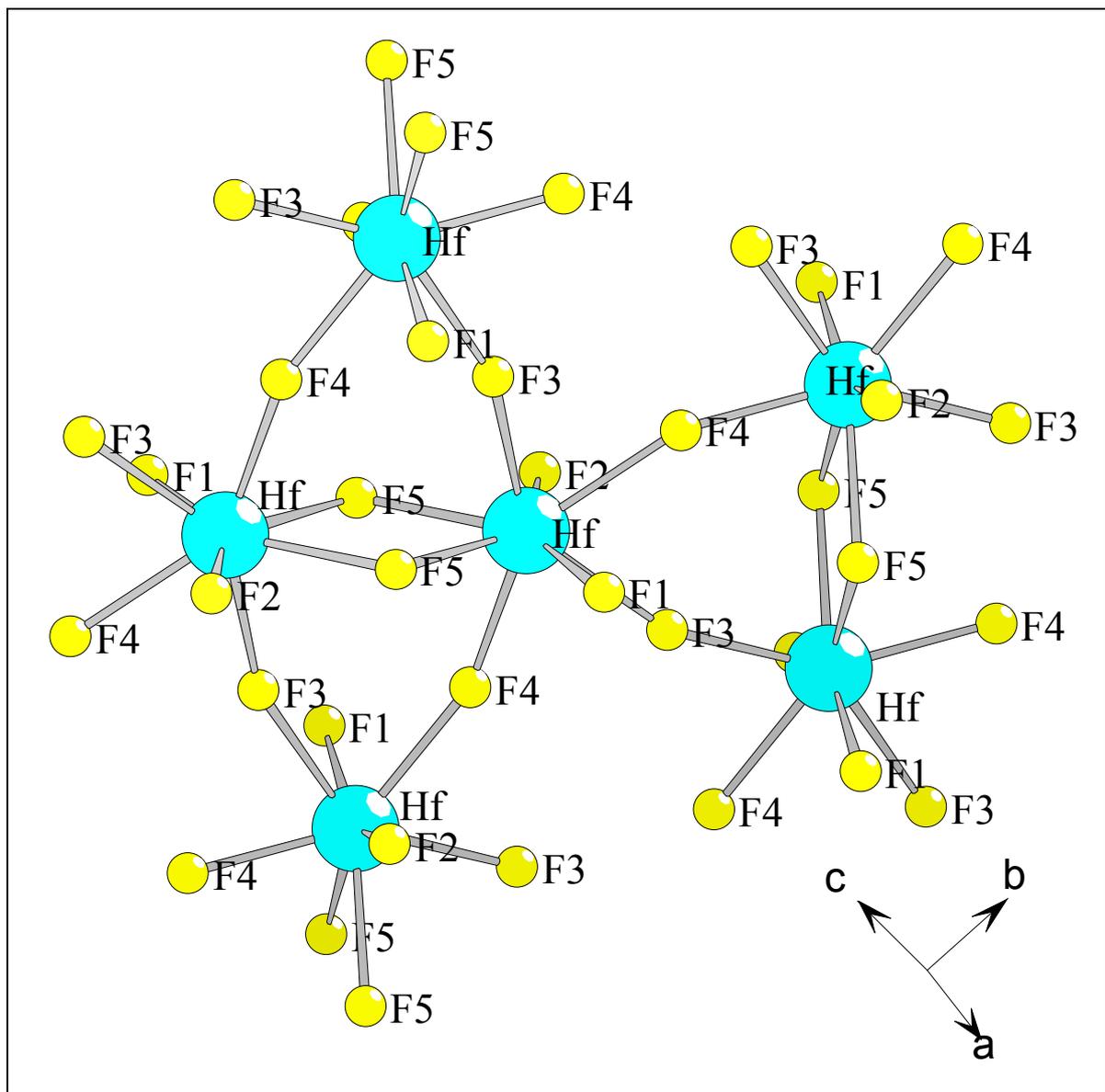


Abbildung 57: Verknüpfung der HfF₈-Dodekaeder

Durch diese Art der Verknüpfung entstehen Schichten parallel (100) zwischen denen die Rubidium-Ionen eingelagert sind (vgl. Abbildung 58). Die Motive der gegenseitigen Zuordnung, effektive Koordinationszahlen ECoN und mittlere fiktive Ionenradien MeFIR sind in Tabelle 65 aufgelistet.

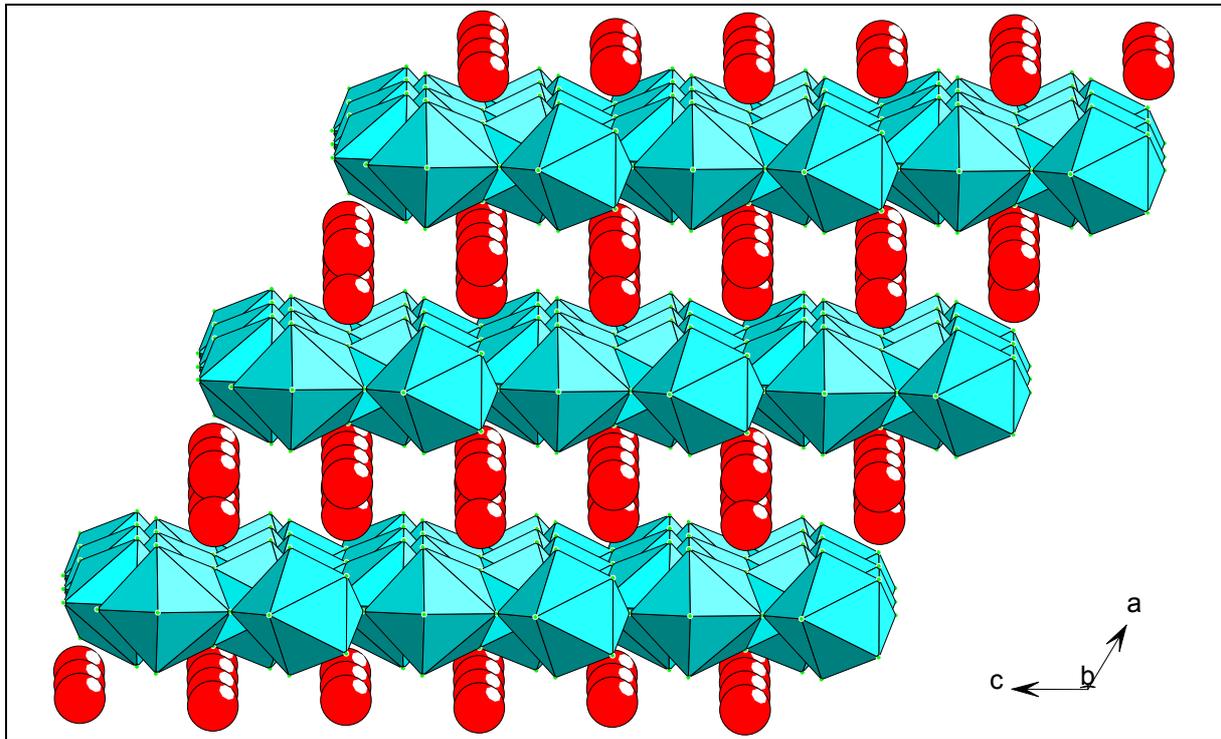


Abbildung 58: Verknüpfung der Dodekaeder zu Schichten parallel (100)

Tabelle 65: Motive der gegenseitigen Zuordnung, ECoN und MeFIR (pm), Koordinationszahlen (C.N.) und Abstände (pm) innerhalb der Koordinationspolyeder von RbHfF₅

	F1	F2	F3	F4	F5	C.N.	ECoN ^{a)}	MeFIR ^{a)}
Rb	3/3 292,1 297,0 310,2	3/3 292,8 296,4 311,0	2/2 323,4 326,1	2/2 325,3 325,9	1/1 276,2	11	10,2	156,7
Hf	1/1 200,2	1/1 199,9	2/2 206,1 219,5	2/2 205,4 219,2	2/2 215,4 216,0	8	7,6	69,8
C.N.	4	4	4	4	3			
ECoN^{b)}	3,8	3,8	3,6	3,5	2,9			
MeFIR^{b)}	140,3	140,3	146,10	145,9	138,9			

a) nur F⁻ als Liganden

b) nur Kationen als Liganden

Aus den nach dem ECoN-Konzept gewichteten Abstandsmitteln folgen mit $r(\text{F}^-) = 133 \text{ pm}$ als Startwerte: $r(\text{Rb}) = 164,90 \text{ pm}$, $r(\text{Hf}) = 74,98 \text{ pm}$

7.5. Madelungsanteil der Gitterenergie, MAPLE

Der MAPLE-Wert von RbHfF₅ beträgt 2533,25 kcal/mol. Gegenüber der Summe der binären Komponenten RbF und HfF₄ (2554,60 kcal/mol) erhält man eine Abweichung von 0,85% (die Abweichung liegt bei korrekt gelöster Struktur im Allgemeinen unter 1%). Eine Gegenüberstellung der MAPLE-Werte findet sich in der folgenden Tabelle.

Tabelle 66: MAPLE-Werte von RbHfF₅, Werte in kcal/mol

Atom	n	binär	ternär	Δ
Rb	1	102,6	121,8	19,2
Hf	1	1767,5	1686,0	-81,5
F1	1	102,6	124,5	21,9
F2	1	145,5	125,2	-20,3
F3	1	145,5	160,2	14,8
F4	1	145,5	161,0	15,6
F5	1	145,5	154,6	9,1
Σ		2554,6	2533,3	-21,3 = 0,85 %

8. Rb₂Zr₃F₁₂O und Rb₂Hf₃F₁₂O

8.1. Vorbemerkung

Auch bei Rb₂Zr₃F₁₂O und Rb₂Hf₃F₁₂O handelt es sich um Nebenprodukte der Versuche zur Darstellung von „RbCuZrF₇“ bzw. „RbCuHfF₇“. Die Verbindungen gehören zu einer Reihe von Oxidfluoriden mit der Zusammensetzung A₂B₃F₁₂O (A = Rb, Tl, NH₄; B = Zr, Hf), von denen bisher nur Tl₂Zr₃F₁₂O in Form von Einkristallen vorlag und an dem daher auch die einzige detaillierte Strukturrechnung erfolgte.

Der in der Verbindung enthaltene Sauerstoff ist vermutlich über das käuflich erworbene RbF eingeschleppt worden, das stets Spuren von Wasser enthält. Da diese Problematik bekannt ist wurde das RbF vor Verwendung in einer trockenen Umfüllapparatur unter Vakuum ausgeheizt und unter Argon in Glasampullen portioniert. Trotzdem gelang es hier offensichtlich nicht die Verbindung vollständig wasserfrei zu halten.

8.2. Darstellung der Verbindungen

Zur Darstellung von „RbCuHfF₇“ wurden RbF (Aldrich, 99.9%, ausgeheizt unter Vakuum), HfF₄ und CuF₂ im equimolaren Verhältnis unter Argon homogen verrieben und anschließend im zugeschmolzenen Pt-Rohr bei ca. 600°C vier Wochen getempert. Die Aufheiz- und Abkühlrate betrug 20°C/d. Man erhält ein Gemisch verschiedener farbloser Kristalle, u. a. auch der Zusammensetzung Rb₂Hf₃F₁₂O.

Zur Darstellung von Rb₂Zr₃F₁₂O wurde ZrF₄ anstelle von HfF₄ verwendet.

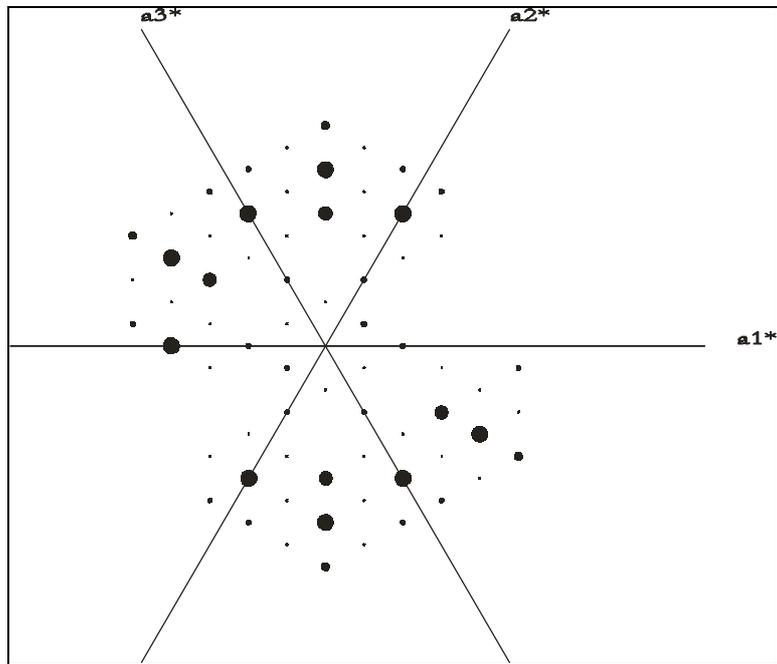
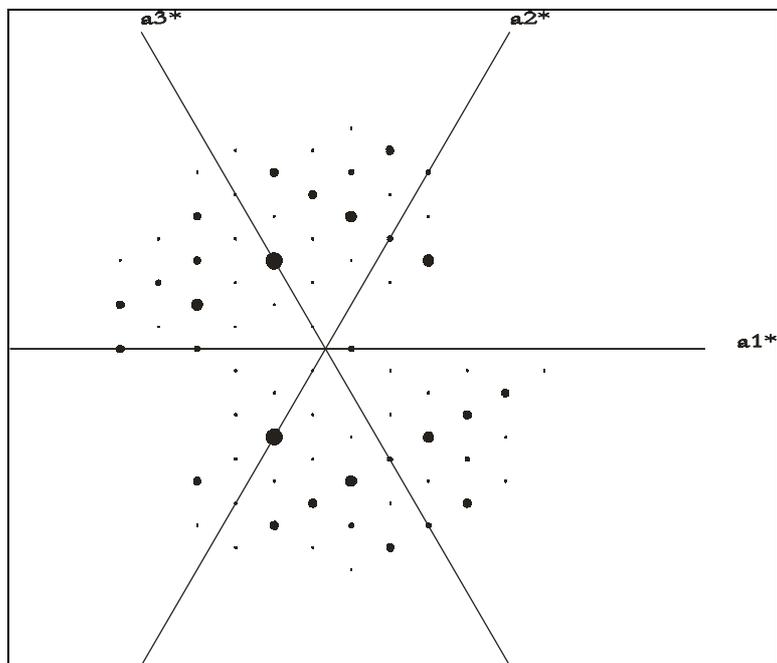
8.3. Röntgenographische Untersuchungen

8.3.1. Untersuchungen am Einkristall

Mehrere der farblosen Kristalle wurden zwecks Einkristalluntersuchung unter einem Mikroskop mit Polarisationsaufsatz ausgesucht. Die Auswahl der luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Kristalle erfolgte unter einer Sperrflüssigkeit, bestehend aus Octadecafluorooctan C₈F₁₈ (Bayer AG), und hochviskosem Perfluoretheröl (Hoechst AG), getrocknet durch Einleiten von Fluor. Die ausgewählten Kristalle wurden anschließend durch ein „Hunting“ auf einem IPDS-Diffraktometer (Fa. STOE, Darmstadt) auf ihre Qualität geprüft und ein geeignetes Exemplar mit einem STOE-IPDS-Diffraktometer (Rb₂Zr₃F₁₂O) bzw. mit einem AED2-Vierkreisdiffraktometer (Rb₂Hf₃F₁₂O) vermessen.

Die Verbindungen kristallisieren trigonal in der Raumgruppe $R\bar{3}m$, isotyp zu Tl₂Zr₃F₁₂O [45].

Abbildung 59-Abbildung 64 zeigen mit dem Programm REZGIT [32] und dem gemessenen Datensatz erstellte Simulationen der reziproken Gitter von Rb₂Zr₃F₁₂O. Die kristallographischen Daten der Verbindungen sind in Tabelle 67 und Tabelle 68, die Lageparameter dagegen in Tabelle 69 und Tabelle 70 aufgeführt.

Abbildung 59: Reziprokes Gitter der $hk0$ -Ebene von $\text{Rb}_2\text{Zr}_3\text{F}_{12}\text{O}$ Abbildung 60: Reziprokes Gitter der $hk1$ -Ebene von $\text{Rb}_2\text{Zr}_3\text{F}_{12}\text{O}$

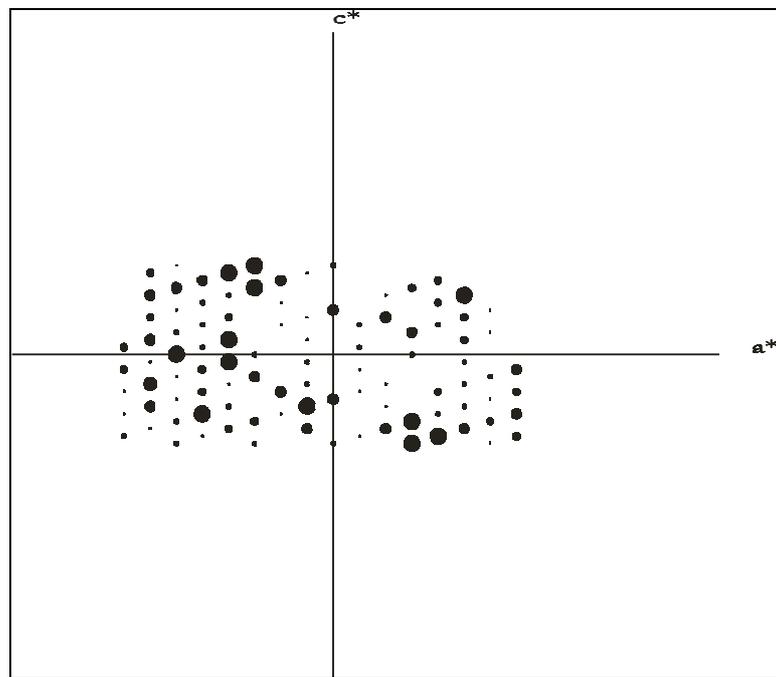


Abbildung 61: Reziprokes Gitter der $h\ 0\ 1$ -Ebene von $\text{Rb}_2\text{Zr}_3\text{F}_{12}\text{O}$

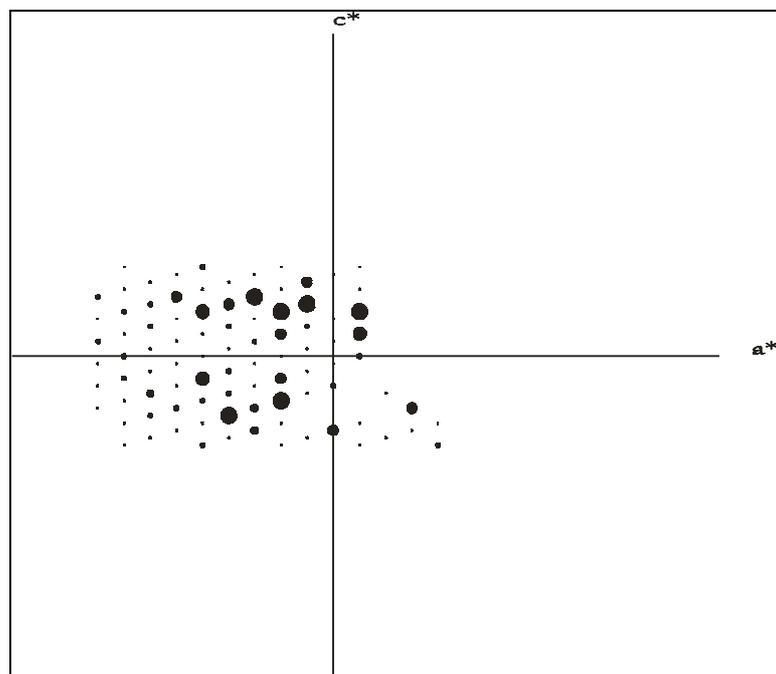


Abbildung 62: Reziprokes Gitter der $h\ 1\ 1$ -Ebene von $\text{Rb}_2\text{Zr}_3\text{F}_{12}\text{O}$

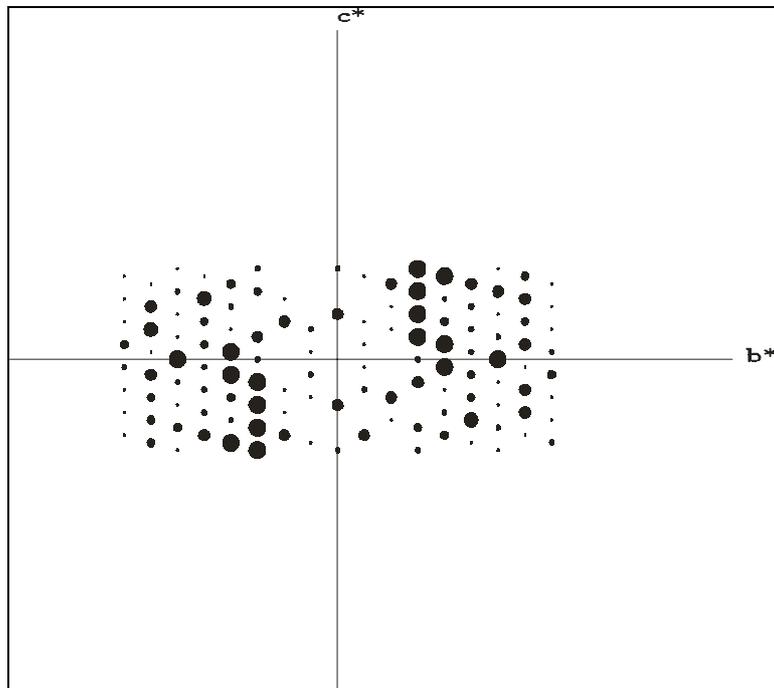


Abbildung 63: Reziprokes Gitter der $0\ k\ l$ -Ebene von $\text{Rb}_2\text{Zr}_3\text{F}_{12}\text{O}$

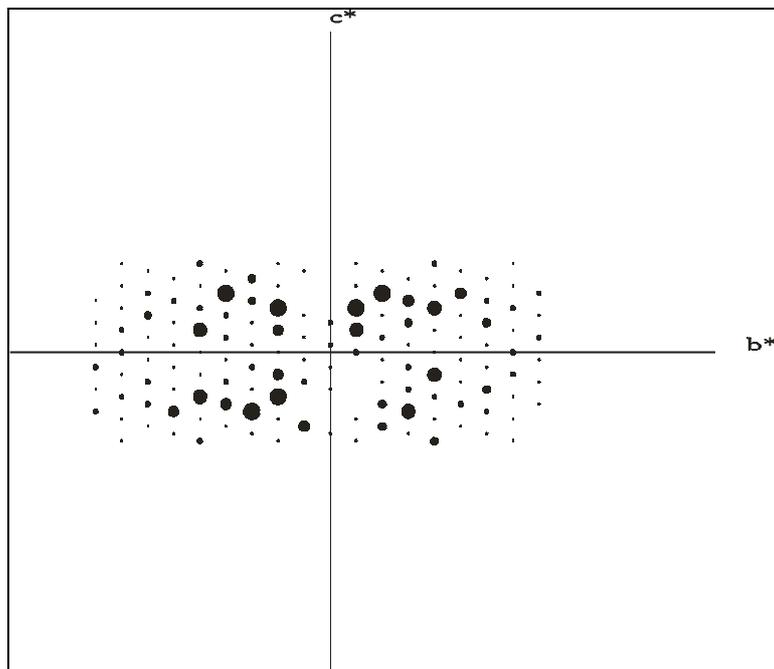


Abbildung 64: Reziprokes Gitter der $1\ k\ l$ -Ebene von $\text{Rb}_2\text{Zr}_3\text{F}_{12}\text{O}$

Tabelle 67: Kristallographische Daten von Rb₂Zr₃F₁₂O

Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	R $\bar{3}$ m – D _{3d} (No. 166)
Zahl der Formeleinheiten Z	6
Kristallform, Kristallfarbe	unregelmäßig, farblos
Röntgenstrahlung	Mo-K _α (λ = 71,073 pm)
Monochromator	Graphit
Lösungsansatz	Direkte Methoden [15]
Parameterverfeinerung	Least square-Methode [21]
Absorptionskorrektur	keine
Diffraktometer	Stoe IPDS
Gitterkonstanten	a = 771,9 pm c = 2963,0 pm
Linearer Absorptionskoeffizient μ	9,79 mm ⁻¹
F(000)	1480,0
Messbereich 2θ	3,8° ≤ 2θ ≤ 56,3°
Indexbereich	-10 < h < 10, -10 < k < 10, -39 < l < 39
Anzahl der gemessenen Reflexe	4638
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	504
Anzahl der nicht berücksichtigten Reflexe	keine
Anzahl der freien Parameter	40
Interner R-Wert	5,06 %
wR ₂	5,81 %
R ₁	2,65 %
Goodness of fit (Goof)	1,152
Maximale und minimale Restelektronendichte	0,76; -1,39 e ⁻ /Å ³

Tabelle 68: Kristallographische Daten von Rb₂Hf₃F₁₂O

Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	R $\bar{3}$ m – D _{3d} (No. 166)
Zahl der Formeleinheiten Z	6
Kristallform, Kristallfarbe	unregelmäßig, farblos
Röntgenstrahlung	Mo-K _α (λ = 71,073 pm)
Monochromator	Graphit
Lösungsansatz	Direkte Methoden [15]
Parameterverfeinerung	Least square-Methode [21]
Absorptionskorrektur	empirisch
Diffraktometer	Siemens AED2
Gitterkonstanten	a = 769,2 pm c = 2986,1 pm
Linearer Absorptionskoeffizient μ	25,03 mm ⁻¹
F(000)	1800,0
Messbereich 2θ	4,1° ≤ 2θ ≤ 70,0°
Indexbereich	-12 < h < 12, -12 < k < 12, -48 < l < 48
Anzahl der gemessenen Reflexe	9074
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	900
Anzahl der nicht berücksichtigten Reflexe	keine
Anzahl der freien Parameter	41
Interner R-Wert	8,56 %
wR ₂	11,04 %
R ₁	5,21 %
Goodness of fit (Goof)	1,084
Maximale und minimale Restelektronendichte	4,57; -9,15 e ⁻ /Å ³

Tabelle 69: Lageparameter und Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren (Å²) von Rb₂Zr₃F₁₂O, Standardabweichungen jeweils in der zweiten Zeile.

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Rb1	3a	0,0000	0,0000	0,0000	0,0092	0,0092	0,0353	0,0000	0,0000	0,0046
		0,0000	0,0000	0,0000	0,0003	0,0003	0,0006	0,0000	0,0000	0,0002
Rb2	3b	0,0000	0,0000	0,5000	0,0157	0,0157	0,0113	0,0000	0,0000	0,0079
		0,0000	0,0000	0,0000	0,0003	0,0003	0,0004	0,0000	0,0000	0,0002
Rb3	6c	0,0000	0,0000	0,1376	0,0286	0,0286	0,0106	0,0000	0,0000	0,0143
		0,0000	0,0000	0,0000	0,0003	0,0003	0,0003	0,0000	0,0000	0,0002
Zr	18h	0,5156	-0,5156	0,0603	0,0058	0,0058	0,0035	0,0000	0,0000	0,0032
		0,0000	0,0000	0,0000	0,0002	0,0002	0,0002	0,0001	0,0001	0,0002
F1	18f	0,3522	-0,6478	0,0000	0,0102	0,0102	0,0065	0,0008	-0,0008	0,0014
		0,0003	0,0003	0,0000	0,0009	0,0009	0,0009	0,0005	0,0005	0,0011
F2	18h	0,5218	-0,5218	0,1265	0,0232	0,0232	0,0036	0,0001	-0,0001	0,0151
		0,0002	0,0002	0,0001	0,0011	0,0011	0,0010	0,0005	0,0005	0,0013
F3	18h	0,3267	-0,8367	0,0743	0,0097	0,0102	0,0094	0,0018	0,0036	0,0049
		0,0004	0,0002	0,0001	0,0012	0,0009	0,0010	0,0004	0,0008	0,0006
F4	18h	0,2219	-0,5562	0,0717	0,0092	0,0132	0,0147	0,0002	0,0001	0,0066
		0,0002	0,0004	0,0001	0,0009	0,0012	0,0011	0,0010	0,0005	0,0006
O	6c	0,6667	-0,6667	0,0460	0,0074	0,0074	0,0078	0,0000	0,0000	0,0037
		0,0000	0,0000	0,0002	0,0014	0,0014	0,0020	0,0000	0,0000	0,0007

Tabelle 70: Lageparameter und Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren (Å²) von Rb₂Hf₃F₁₂O, Standardabweichungen jeweils in der zweiten Zeile

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Rb1	3a	0,0000	0,0000	0,0000	0,0123	0,0123	0,0336	0,0000	0,0000	0,0062
		0,0000	0,0000	0,0000	0,0005	0,0005	0,0015	0,0000	0,0000	0,0003
Rb2	3b	0,0000	0,0000	0,5000	0,0181	0,0181	0,0110	0,0000	0,0000	0,0091
		0,0000	0,0000	0,0000	0,0006	0,0006	0,0009	0,0000	0,0000	0,0003
Rb3	6c	0,0000	0,0000	0,1379	0,0311	0,0311	0,0102	0,0000	0,0000	0,0155
		0,0000	0,0000	0,0001	0,0006	0,0006	0,0007	0,0000	0,0000	0,0003
Hf	18h	0,5155	-0,5155	0,0600	0,0107	0,0107	0,0048	-0,0001	0,0001	0,0057
		0,0000	0,0000	0,0000	0,0002	0,0002	0,0002	0,0001	0,0001	0,0001
F1	18f	0,3524	-0,6476	0,0000	0,0132	0,0132	0,0061	0,0017	-0,0017	0,0038
		0,0008	0,0008	0,0000	0,0016	0,0016	0,0022	0,0010	0,0010	0,0020
F2	18h	0,5220	-0,5220	0,1261	0,0217	0,0217	0,0073	-0,0008	0,0008	0,0131
		0,0005	0,0005	0,0003	0,0023	0,0023	0,0025	0,0011	0,0011	0,0024
F3	18h	0,3266	-0,8367	0,0739	0,0128	0,0107	0,0084	0,0012	0,0024	0,0064
		0,0010	0,0005	0,0002	0,0021	0,0016	0,0025	0,0010	0,0020	0,0011
F4	18h	0,2217	-0,5565	0,0712	0,0122	0,0168	0,0108	0,0008	0,0004	0,0084
		0,0005	0,0010	0,0002	0,0016	0,0026	0,0024	0,0022	0,0011	0,0013
O	6c	0,6667	-0,6667	0,0454	0,0103	0,0103	0,0116	0,0000	0,0000	0,0052
		0,0000	0,0000	0,0005	0,0026	0,0026	0,0052	0,0000	0,0000	0,0013

8.3.2. Untersuchungen nach der Pulvermethode

Von dem inhomogenen Produkt des Reaktionsansatzes RbF/CuF₂/ZrF₄ wurde eine Guinieraufnahme angefertigt (s. Abbildung 66). Weiterhin wurde mit den aus der Einkristall-Untersuchung stammenden Gitterkonstanten, Atomlagen und Raumgruppe eine Simulation der Pulveraufnahme von Rb₂Zr₃F₁₂O mit dem Programm LAZY/PULVERIX [10] erstellt (Abbildung 65).

Wie ein Vergleich von Film und Simulation zeigt, sind die für Rb₂Zr₃F₁₂O charakteristischen Reflexe im Reaktionsprodukt enthalten. Weitere Reflexe der Aufnahme lassen sich CuF₂ zuordnen. Aufgrund der schwachen und diffusen Filmreflexe und der damit verbundenen Ablesegenauigkeit wurde auf eine weitere Auswertung der Guinieraufnahme verzichtet und sämtlichen Struktur- und Abstandsrechnungen die aus den Einkristalldaten erhaltenen Gitterkonstanten zugrunde gelegt.

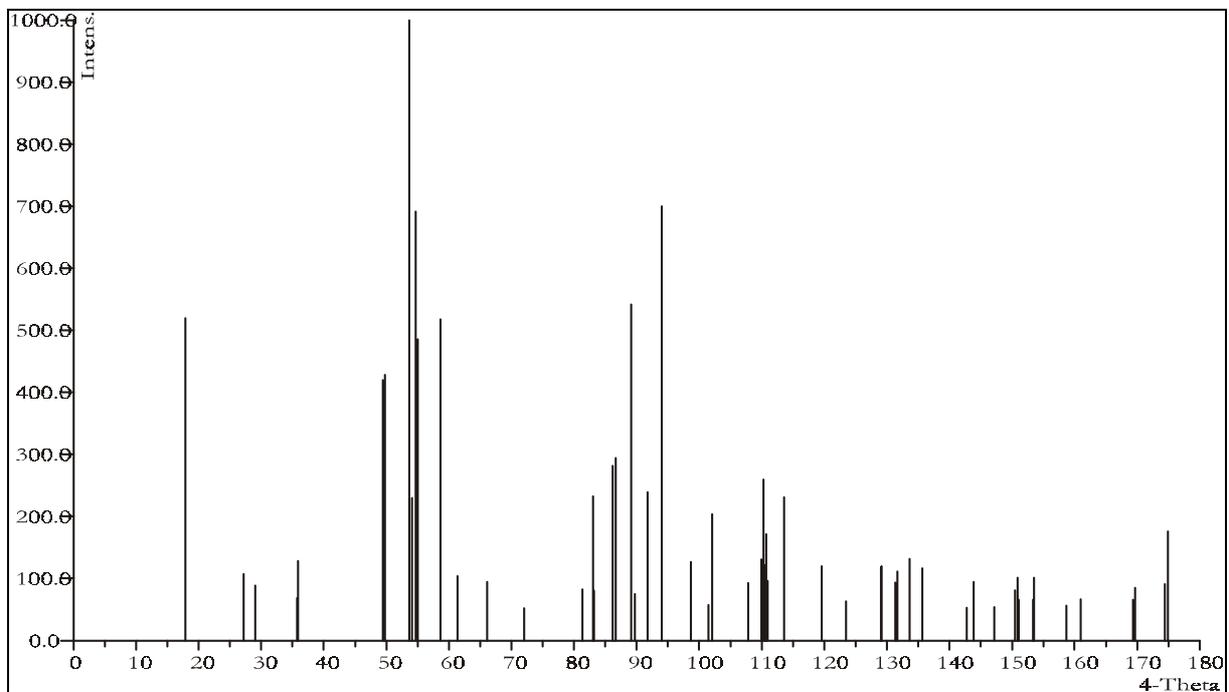


Abbildung 65: Simulation einer Pulveraufnahme von Rb₂Zr₃F₁₂O

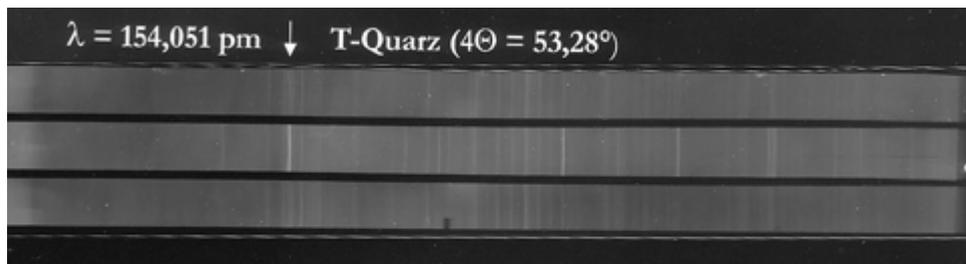


Abbildung 66: Pulveraufnahme von "RbCuZrF₇"

8.4. Strukturbeschreibung

8.4.1. Primärstruktur

Rb1 in Rb₂Hf₃F₁₂O ist von 12 F⁻ in Form eines verzerrten Kuboktaeders (die Abstände d(Rb-F) betragen 6 x 271,1 pm (F1) und 6 x 309,9 pm (F3)) umgeben. Abbildung 67 zeigt das Koordinationspolyeder. Weitere Bindungsabstände und Winkel finden sich in Tabelle 71.

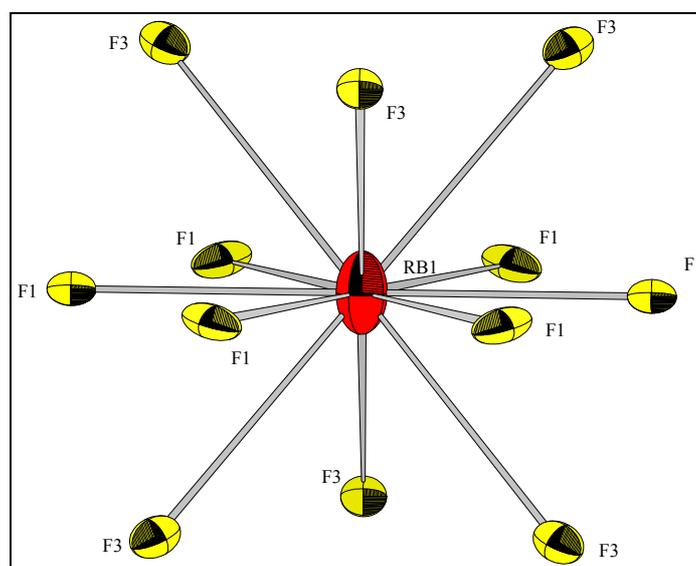


Abbildung 67: Koordinationspolyeder um Rb1

Tabelle 71: Bindungsabstände (in pm) und Winkel des Koordinationspolyeders um Rb1 in Rb₂Hf₃F₁₂O (Rb-F-Abstände fett, F-F-Abstände normal, F-Rb-F-Winkel kursiv)

Rb1	F1(1)	F1(2)	F1(3)	F1(4)	F1(5)	F1(6)	F3(7)	F3(8)	F3(9)	F3(10)	F3(11)	F3(12)
F1(1)	271,1	542,2	469,6	271,1	469,6	271,1	259,6	521,2	521,2	259,6	411,7	411,7
F1(2)	180,0°	271,1	271,1	469,6	271,1	469,6	521,2	259,6	259,6	521,2	411,7	411,7
F1(3)	120,0°	60,0°	271,1	542,2	469,6	271,1	411,7	411,7	259,6	521,2	521,2	259,6
F1(4)	60,0°	120,0°	180,0°	271,1	271,1	469,6	411,7	411,7	521,2	259,6	259,6	521,2
F1(5)	120,0°	60,0°	120,0°	60,0°	271,1	542,2	521,2	259,6	411,7	411,7	259,6	521,2
F1(6)	60,0°	120,0°	60,0°	120,0°	180,0°	271,1	259,6	521,2	411,7	411,7	521,2	259,6
F3(7)	52,6°	127,4°	90,0°	90,0°	127,4°	52,6°	309,9	619,8	376,8	492,1	376,8	492,1
F3(8)	127,4°	52,6°	90,0°	90,0°	52,6°	127,4°	180,0°	309,9	492,1	376,8	492,1	376,8
F3(9)	127,4°	52,6°	52,6°	127,4°	90,0°	90,0°	74,9°	105,1°	309,9	619,8	376,8	492,1
F3(10)	52,6°	127,4°	127,4°	52,6°	90,0°	90,0°	105,1°	74,9°	180,0°	309,9	492,1	376,8
F3(11)	90,0°	90,0°	127,4°	52,6°	52,6°	127,4°	74,9°	105,1°	74,9°	105,1°	309,9	619,8
F3(12)	90,0°	90,0°	52,6°	127,4°	127,4°	52,6°	105,1°	74,9°	105,1°	74,9°	180,0°	309,9

Tabelle 72: Bindungsabstände (in pm) und Winkel des Koordinationspolyeders um Rb1 in Rb₂Zr₃F₁₂O (Rb-F-Abstände fett, F-F-Abstände normal, F-Rb-F-Winkel kursiv)

Rb1	F1(1)	F1(2)	F1(3)	F1(4)	F1(5)	F1(6)	F3(7)	F3(8)	F3(9)	F3(10)	F3(11)	F3(12)
F1(1)	271,9	543,7	470,9	271,9	470,9	271,9	259,2	522,4	522,4	259,2	412,3	412,3
F1(2)	<i>180,0°</i>	271,9	271,9	470,9	271,9	470,9	522,4	259,2	259,2	522,4	412,3	412,3
F1(3)	<i>120,0°</i>	<i>60,0°</i>	271,9	543,7	470,9	271,9	412,3	412,3	259,2	522,4	522,4	259,2
F1(4)	<i>60,0°</i>	<i>120,0°</i>	<i>180,0°</i>	271,9	271,9	470,9	412,3	412,3	522,4	259,2	259,2	522,4
F1(5)	<i>120,0°</i>	<i>60,0°</i>	<i>120,0°</i>	<i>60,0°</i>	271,9	543,7	522,4	259,2	412,3	412,3	259,2	522,4
F1(6)	<i>60,0°</i>	<i>120,0°</i>	<i>60,0°</i>	<i>120,0°</i>	<i>180,0°</i>	271,9	259,2	522,4	412,3	412,3	522,4	259,2
F3(7)	<i>52,4°</i>	<i>127,6°</i>	<i>90,0°</i>	<i>90,0°</i>	<i>127,6°</i>	<i>52,4°</i>	310,0	620,0	378,3	491,2	378,3	491,2
F3(8)	<i>127,6°</i>	<i>52,4°</i>	<i>90,0°</i>	<i>90,0°</i>	<i>52,4°</i>	<i>127,6°</i>	<i>180,0°</i>	310,0	491,2	378,3	491,2	378,3
F3(9)	<i>127,6°</i>	<i>52,4°</i>	<i>52,4°</i>	<i>127,6°</i>	<i>90,0°</i>	<i>90,0°</i>	<i>75,2°</i>	<i>104,8°</i>	310,0	620,0	378,3	491,2
F3(10)	<i>52,4°</i>	<i>127,6°</i>	<i>127,6°</i>	<i>52,4°</i>	<i>90,0°</i>	<i>90,0°</i>	<i>104,8°</i>	<i>75,2°</i>	<i>180,0°</i>	310,0	491,2	378,3
F3(11)	<i>90,0°</i>	<i>90,0°</i>	<i>127,6°</i>	<i>52,4°</i>	<i>52,4°</i>	<i>127,6°</i>	<i>75,2°</i>	<i>104,8°</i>	<i>75,2°</i>	<i>104,8°</i>	310,0	620,0
F3(12)	<i>90,0°</i>	<i>90,0°</i>	<i>52,4°</i>	<i>127,6°</i>	<i>127,6°</i>	<i>52,4°</i>	<i>104,8°</i>	<i>75,2°</i>	<i>104,8°</i>	<i>75,2°</i>	<i>180,0°</i>	310,0

Rb2 hingegen ist irregulär von sechs F2 ($d(\text{Rb2-F2}) = 279,1$ pm) und sechs F4 ($d(\text{Rb2-F4}) = 321,4$ pm) umgeben (Abbildung 68).

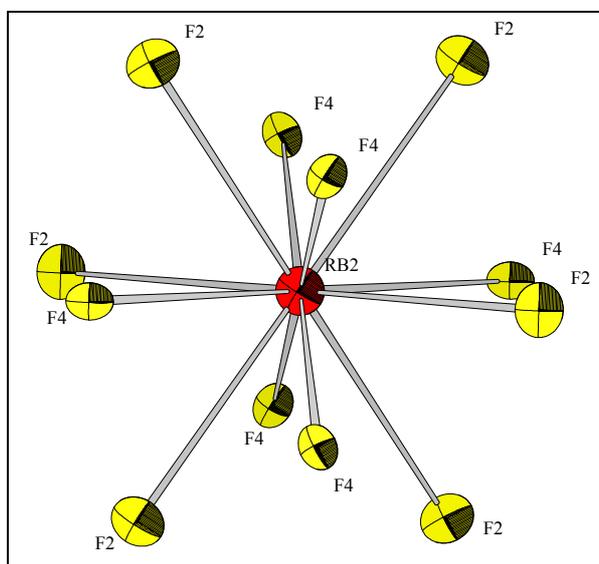


Abbildung 68: Koordinationspolyeder um Rb2

Tabelle 73: Bindungsabstände (in pm) und Winkel des Koordinationspolyeders um Rb2 in Rb₂Hf₃F₁₂O (Rb-F-Abstände fett, F-F-Abstände normal, F-Rb-F-Winkel kursiv)

Rb2	F2(1)	F2(2)	F2(3)	F2(4)	F2(5)	F2(6)	F4(7)	F4(8)	F4(9)	F4(10)	F4(11)	F4(12)
F2(1)	279,1	558,2	435,4	349,2	435,4	349,2	273,4	536,3	432,3	418,9	273,4	536,3
F2(2)	<i>180,0°</i>	279,1	349,2	435,4	349,2	435,4	536,3	273,4	418,9	432,3	536,3	273,4
F2(3)	<i>102,5°</i>	<i>77,5°</i>	279,1	558,2	435,4	349,2	273,4	536,3	273,4	536,3	432,3	418,9
F2(4)	<i>77,5°</i>	<i>102,5°</i>	<i>180,0°</i>	279,1	349,2	435,4	536,3	273,4	536,3	273,4	418,9	432,3
F2(5)	<i>102,5°</i>	<i>77,5°</i>	<i>102,5°</i>	<i>77,5°</i>	279,1	558,2	432,3	418,9	273,4	536,3	273,4	536,3
F2(6)	<i>77,5°</i>	<i>102,5°</i>	<i>77,5°</i>	<i>102,5°</i>	<i>180,0°</i>	279,1	418,9	432,3	536,3	273,4	536,3	273,4
F4(7)	<i>53,6°</i>	<i>126,4°</i>	<i>53,6°</i>	<i>126,4°</i>	<i>91,8°</i>	<i>88,2°</i>	321,4	642,8	257,5	589,0	257,5	589,0
F4(8)	<i>126,4°</i>	<i>53,6°</i>	<i>126,4°</i>	<i>53,6°</i>	<i>88,2°</i>	<i>91,8°</i>	<i>180,0°</i>	321,4	589,0	257,5	589,0	257,5
F4(9)	<i>91,8°</i>	<i>88,2°</i>	<i>53,6°</i>	<i>126,4°</i>	<i>53,6°</i>	<i>126,4°</i>	<i>47,2°</i>	<i>132,8°</i>	321,4	642,8	257,5	589,0
F4(10)	<i>88,2°</i>	<i>91,8°</i>	<i>126,4°</i>	<i>53,6°</i>	<i>126,4°</i>	<i>53,6°</i>	<i>132,8°</i>	<i>47,2°</i>	<i>180,0°</i>	321,4	589,0	257,5
F4(11)	<i>53,6°</i>	<i>126,4°</i>	<i>91,8°</i>	<i>88,2°</i>	<i>53,6°</i>	<i>126,4°</i>	<i>47,2°</i>	<i>132,8°</i>	<i>47,2°</i>	<i>132,8°</i>	321,4	642,8
F4(12)	<i>126,4°</i>	<i>53,6°</i>	<i>88,2°</i>	<i>91,8°</i>	<i>126,4°</i>	<i>53,6°</i>	<i>132,8°</i>	<i>47,2°</i>	<i>132,8°</i>	<i>47,2°</i>	<i>180,0°</i>	321,4

Tabelle 74: Bindungsabstände (in pm) und Winkel des Koordinationspolyeders um Rb₂ in Rb₂Zr₃F₁₂O (Rb-F-Abstände fett, F-F-Abstände normal, F-Rb-F-Winkel kursiv)

Rb2	F2(1)	F2(2)	F2(3)	F2(4)	F2(5)	F2(6)	F4(7)	F4(8)	F4(9)	F4(10)	F4(11)	F4(12)
F2(1)	278,7	436,5	436,5	346,6	346,6	557,3	413,3	532,4	532,4	432,6	272,9	272,9
F2(2)	<i>103,1°</i>	278,7	436,5	557,3	346,6	346,6	532,4	413,3	532,4	272,9	432,6	272,9
F2(3)	<i>103,1°</i>	<i>103,1°</i>	278,7	346,6	557,3	346,6	532,4	532,4	413,3	272,9	272,9	432,6
F2(4)	<i>76,9°</i>	<i>180,0°</i>	<i>76,9°</i>	278,7	436,5	436,5	272,9	432,6	272,9	532,4	413,3	532,4
F2(5)	<i>76,9°</i>	<i>76,9°</i>	<i>180,0°</i>	<i>103,1°</i>	278,7	436,5	272,9	272,9	432,6	532,4	532,4	413,3
F2(6)	<i>180,0°</i>	<i>76,9°</i>	<i>76,9°</i>	<i>103,1°</i>	<i>103,1°</i>	278,7	432,6	272,9	272,9	413,3	532,4	532,4
F4(7)	<i>87,4°</i>	<i>126,1°</i>	<i>126,1°</i>	<i>53,9°</i>	<i>53,9°</i>	<i>92,6°</i>	318,3	258,1	258,1	636,6	582,0	582,0
F4(8)	<i>126,1°</i>	<i>87,4°</i>	<i>126,1°</i>	<i>92,6°</i>	<i>53,9°</i>	<i>53,9°</i>	<i>47,8°</i>	318,3	258,1	581,9	636,6	582,0
F4(9)	<i>126,1°</i>	<i>126,1°</i>	<i>87,4°</i>	<i>53,9°</i>	<i>92,6°</i>	<i>53,9°</i>	<i>47,8°</i>	<i>47,8°</i>	318,3	581,9	581,9	636,6
F4(10)	<i>92,6°</i>	<i>53,9°</i>	<i>53,9°</i>	<i>126,1°</i>	<i>126,1°</i>	<i>87,4°</i>	<i>180,0°</i>	<i>132,2°</i>	<i>132,2°</i>	318,3	258,1	258,1
F4(11)	<i>53,9°</i>	<i>92,6°</i>	<i>53,9°</i>	<i>87,4°</i>	<i>126,1°</i>	<i>126,1°</i>	<i>132,2°</i>	<i>180,0°</i>	<i>132,2°</i>	<i>47,9°</i>	318,3	258,1
F4(12)	<i>53,9°</i>	<i>53,9°</i>	<i>92,6°</i>	<i>126,1°</i>	<i>87,4°</i>	<i>126,1°</i>	<i>132,2°</i>	<i>132,2°</i>	<i>180,0°</i>	<i>47,9°</i>	<i>47,8°</i>	318,3

Auch Rb3 ist unregelmäßig von zunächst sechs F⁻ (drei F2 (d(Rb3-F2) = 283,0 pm) und drei F3 (d(Rb3-F3) = 289,5 pm) koordiniert. Drei weitere Fluoridionen mit deutlich größeren Abständen (d(Rb3-F4) = 356,1 pm) vervollständigen die Koordinationssphäre. Die am weitesten entfernten Teilchen F4 liefern nur einen sehr geringen Beitrag zur Koordination (ECoN: 0,085), so dass sich für das neunfach koordinierte Rb3 ein ECoN von 6,7 ergibt.

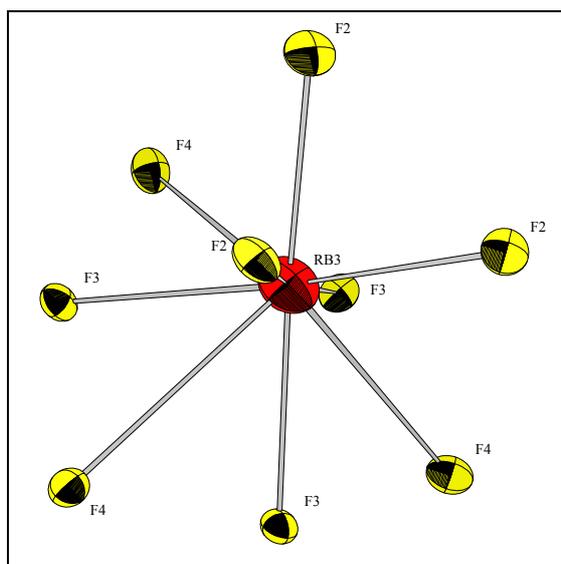


Abbildung 69: Koordinationspolyeder um Rb3

Tabelle 75: Bindungsabstände (in pm) und Winkel des Koordinationspolyeders um Rb3 in Rb₂Hf₃F₁₂O (Rb-F-Abstände fett, F-F-Abstände normal, F-Rb-F-Winkel kursiv)

Rb3	F2(1)	F2(2)	F2(3)	F3(4)	F3(5)	F3(6)	F4(7)	F4(8)	F4(9)
F2(1)	283,0	333,8	333,8	448,4	448,4	571,7	588,5	418,9	588,5
F2(2)	<i>72,3°</i>	283,0	333,8	448,4	571,7	448,4	588,5	588,5	418,9
F2(3)	<i>72,3°</i>	<i>72,3°</i>	283,0	571,7	448,4	448,4	418,9	588,5	588,5
F3(4)	<i>103,1°</i>	<i>103,1°</i>	<i>174,2°</i>	289,5	376,8	376,8	513,0	265,3	265,3
F3(5)	<i>103,1°</i>	<i>174,2°</i>	<i>103,1°</i>	<i>81,2°</i>	289,5	376,8	265,3	265,3	513,0
F3(6)	<i>174,2°</i>	<i>103,1°</i>	<i>103,1°</i>	<i>81,2°</i>	<i>81,2°</i>	289,5	265,3	513,0	265,3
F4(7)	<i>133,7°</i>	<i>133,7°</i>	<i>81,0°</i>	<i>104,8°</i>	<i>47,2°</i>	<i>47,2°</i>	356,1	511,7	511,7
F4(8)	<i>81,0°</i>	<i>133,7°</i>	<i>133,7°</i>	<i>47,2°</i>	<i>47,2°</i>	<i>104,8°</i>	<i>91,8°</i>	356,1	511,7
F4(9)	<i>133,7°</i>	<i>81,0°</i>	<i>133,7°</i>	<i>47,2°</i>	<i>104,8°</i>	<i>47,2°</i>	<i>91,8°</i>	<i>91,8°</i>	356,1

Tabelle 76: Bindungsabstände (in pm) und Winkel des Koordinationspolyeders um Rb₃ in Rb₂Zr₃F₁₂O (Rb-F-Abstände fett, F-F-Abstände normal, F-Rb-F-Winkel kursiv)

Rb3	F2(1)	F2(2)	F2(3)	F3(4)	F3(5)	F3(6)	F4(7)	F4(8)	F4(9)
F2(1)	282,2	335,5	335,5	444,1	569,3	444,1	413,3	585,8	585,8
F2(2)	73,0°	282,2	335,5	444,1	444,1	569,3	585,8	413,3	585,8
F2(3)	73,0°	73,0°	282,2	569,3	444,1	444,1	585,8	585,8	413,3
F3(4)	102,3°	102,3°	174,0°	287,9	378,3	378,3	266,4	266,4	515,1
F3(5)	174,0°	102,3°	102,3°	82,1°	287,9	378,3	515,1	266,4	266,4
F3(6)	102,3°	174,0°	102,3°	82,1°	82,1°	287,9	266,4	515,1	266,4
F4(7)	80,0°	133,3°	133,3°	47,6°	106,0°	47,6°	355,0	513,8	513,8
F4(8)	133,3°	80,0°	133,3°	47,6°	47,6°	106,0°	92,7°	355,0	513,8
F4(9)	133,3°	133,3°	80,0°	106,0°	47,6°	47,6°	92,7°	92,7°	355,0

Bei dem Koordinationspolyeder um Hf handelt es sich um ein verzerrtes quadratisches Antiprisma. Die Hf-F-Abstände liegen zwischen 197,5 pm und 219,1 pm, der Hf-O-Abstand beträgt 206,1 pm (s. Tabelle 77, Abbildung 70).

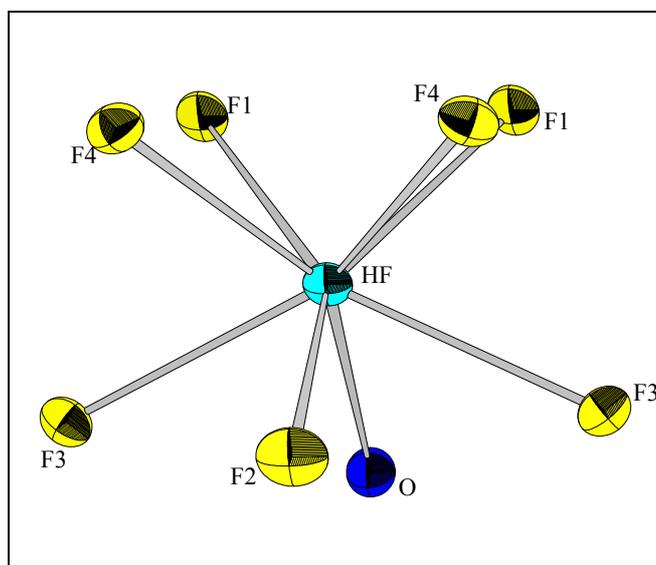


Abbildung 70: Koordinationspolyeder um Hf

Tabelle 77: Bindungsabstände (in pm) und Winkel des Koordinationspolyeders um Hf in Rb₂Hf₃F₁₂O (Hf-F-Abstände fett, F-F-Abstände normal, F-Hf-F-Winkel kursiv)

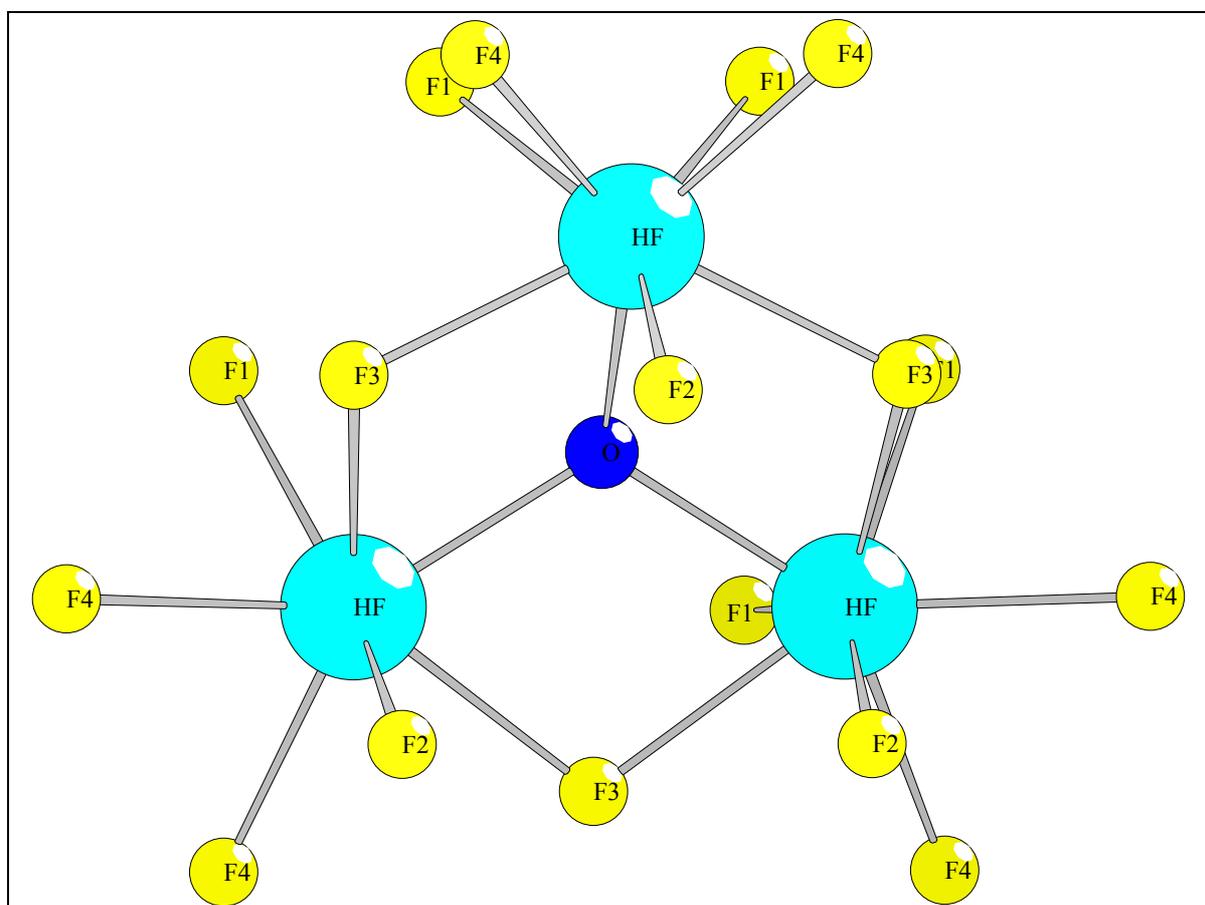
Hf	F2(1)	O(2)	F1(3)	F1(4)	F4(5)	F4(6)	F3(7)	F3(8)
F2(1)	197,5	308,4	394,3	394,3	273,4	273,4	262,8	262,8
O(2)	99,7°	206,1	283,9	283,9	399,1	399,1	242,0	242,0
F1(3)	147,6°	85,3°	213,1	227,0	259,4	354,6	259,6	395,5
F1(4)	147,6°	85,3°	64,4°	213,1	354,6	259,4	395,5	259,6
F4(5)	83,0°	143,1°	74,7°	112,0°	214,6	257,5	265,3	414,1
F4(6)	83,0°	143,1°	112,0°	74,7°	73,7°	214,6	414,1	265,3
F3(7)	78,0°	69,3°	73,8°	132,5°	75,4°	145,4°	219,1	392,4
F3(8)	78,0°	69,3°	132,5°	73,8°	145,4°	75,4°	127,2°	219,1

Tabelle 78: Bindungsabstände (in pm) und Winkel des Koordinationspolyeders um Zr in Rb₂Zr₃F₁₂O (Zr-F-Abstände fett, F-F-Abstände normal, F-Hf-F-Winkel kursiv)

Zr	F2(1)	O(2)	F1(3)	F1(4)	F4(5)	F4(6)	F3(7)	F3(8)
F2(1)	196,4	307,3	392,9	392,9	272,9	272,9	262,9	262,9
O(2)	99,4°	206,4	285,1	285,1	400,3	400,3	242,2	242,2
F1(3)	147,4°	85,6°	213,0	228,2	355,4	259,6	396,2	259,2
F1(4)	147,4°	85,6°	64,8°	213,0	259,6	355,4	259,2	396,3
F4(5)	82,9°	143,2°	112,1°	74,6°	215,4	258,1	266,4	415,4
F4(6)	82,9°	143,2°	74,6°	112,1°	73,6°	215,4	415,4	266,4
F3(7)	78,2°	69,2°	132,6°	73,6°	75,5°	145,4°	219,7	393,7
F3(8)	78,2°	69,2°	73,6°	132,6°	145,4°	75,5°	127,2°	219,7

8.4.2. Sekundär- und Tertiärstruktur

Jeweils drei der Hf-Polyeder werden über gemeinsame Kanten (O, F3) zu Hf₃F₁₈O-Einheiten verknüpft. Das Sauerstoffion wird hierbei trigonal, nahezu planar von drei Hafniumionen umgeben (s. Abbildung 71), der ungewöhnlichen Gruppierung [M₃O] (M = Zr bzw. Hf) kommt daher eine zentrale Bedeutung zu.

Abbildung 71: Trigonal planare [Hf₃O]-Gruppe

Die Hf₃F₁₈O-Einheit wird über drei gemeinsame Kanten (F1-F1) mit einer weiteren Hf₃F₁₈O₃-Einheit so verknüpft, dass ein „Käfig“ der Zusammensetzung Hf₆F₃₀O₄ entsteht. In diesem Verbund sind sechs Hafniumionen in Form eines trigonalen Prismas angeordnet.

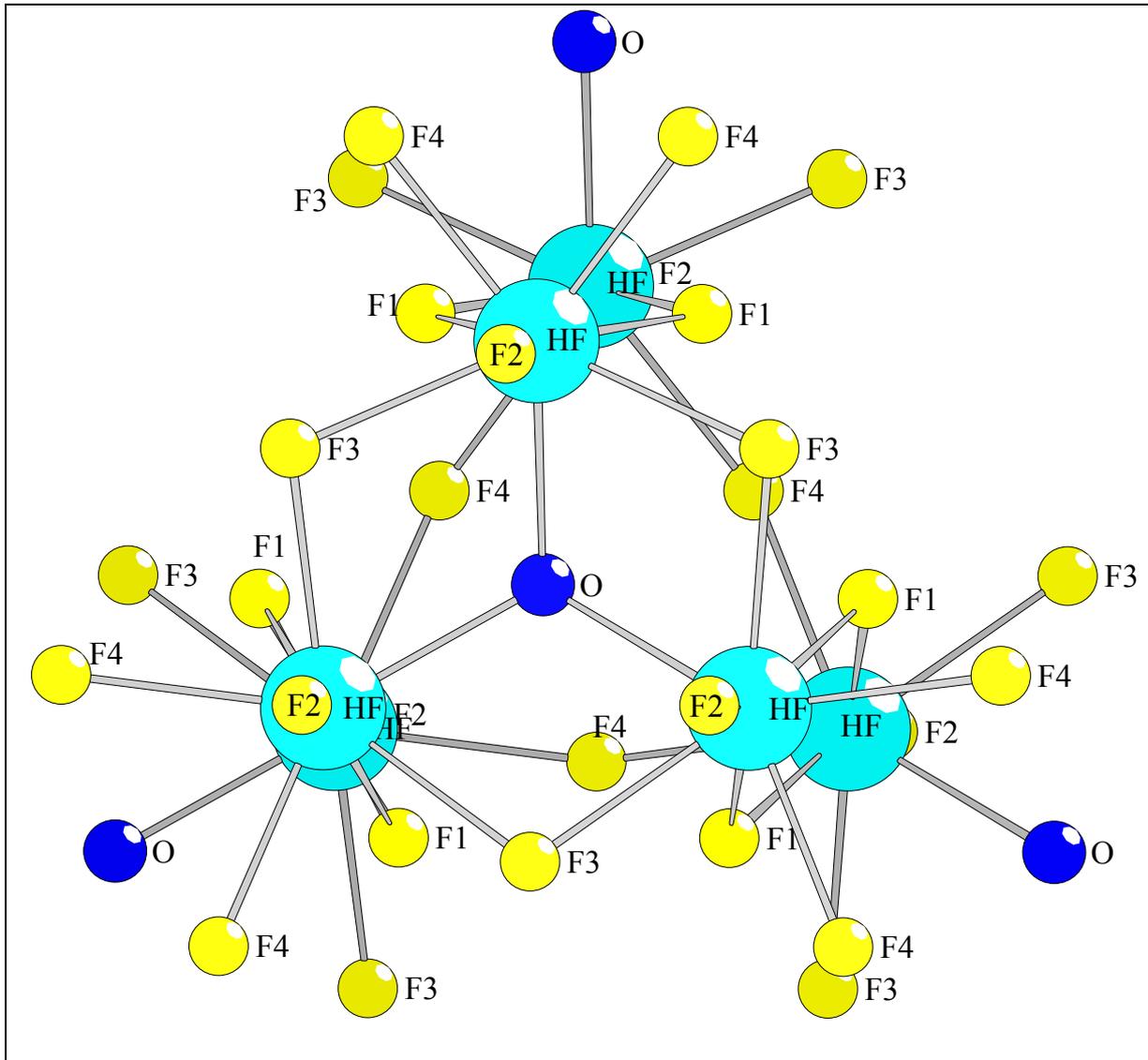


Abbildung 72 Hf₆F₃₀O₄-Einheit

Die $\text{Hf}_6\text{F}_{30}\text{O}_4$ -Einheiten ihrerseits sind untereinander über Ecken (F4) und Kanten (O-F3) verknüpft, so dass die in Abbildung 73 gezeigten Doppelschichten aus HfF_7O -Polyedern längs [001] resultieren. Zwischen die Doppelschichten werden dann die Rubidiumionen eingelagert.

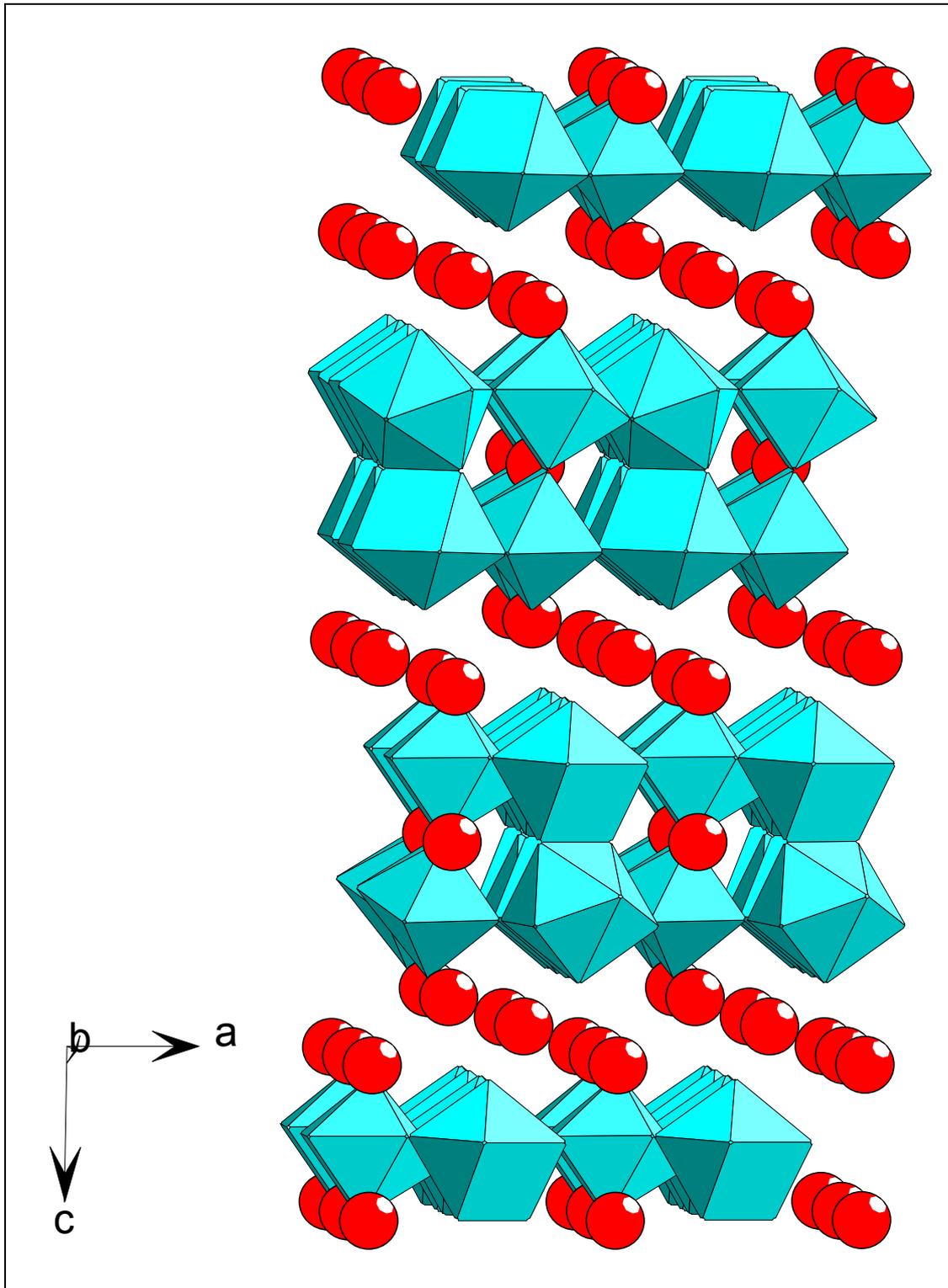


Abbildung 73 HfF_7O -Doppelschichten entlang c

Tabelle 79: Motive der gegenseitigen Zuordnung und Koordinationszahlen C.N. von Rb₂Zr₃F₁₂O (Abstände in pm)

	F1	F2	F3	F4	O	C.N.	ECoN ^{a)}	MeFIR ^{a)}
Rb1	6/1 271,9		6/1 310,0	0/1		12	10,8	145,1
Rb2		6/1 278,7		6/1 318,3		12	10,2	151,4
Rb3		3/1 282,2	3/1 287,9	3/1 355,0		9	6,7	152,3
Zr	2/2 213,0	1/1 196,4	2/2 220,0	2/2 215,8	1/3 206,4	8	7,7	68,1
C.N.	3	3	4	5	3			
ECoN^{b)}	2,9	3,0	3,7	4,0	3,0			
MeFIR^{b)}	139,2	133,1	144,6	151,1	139,8			

a) F⁻ und O²⁻ als Liganden

b) nur Kationen als Liganden

Aus den nach dem ECoN-Konzept gewichteten Abstandsmitteln folgen mit $r(\text{F}^-) = 133$ pm als Startwerte: $r(\text{Rb1}) = 148,20$ pm, $r(\text{Rb2}) = 154,69$ pm, $r(\text{Rb3}) = 154,05$ pm, $r(\text{Zr}^{4+}) = 75,50$ pm

Tabelle 80: Motive der gegenseitigen Zuordnung und Koordinationszahlen C.N. von Rb₂Hf₃F₁₂O (Abstände in pm)

	F1	F2	F3	F4	O	C.N.	ECoN ^{a)}	MeFIR ^{a)}
Rb1	6/1 271,1		6/1 310,0	0/1		12	10,7	144,3
Rb2		6/1 279,1		6/1 321,4		12	9,9	151,8
Rb3		3/1 283,0	3/1 289,5	3/1 356,1		9	6,7	153,4
Hf	2/2 213,1	1/1 197,5	2/2 219,1	2/2 214,6	1/3 206,1	8	7,7	68,9
C.N.	3	3	4	5	3			
ECoN^{b)}	2,9	3,0	3,8	3,9	3,0			
MeFIR^{b)}	138,9	133,1	144,3	150,2	138,8			

a) F⁻ und O²⁻ als Liganden

b) nur Kationen als Liganden

Aus den nach dem ECoN-Konzept gewichteten Abstandsmitteln folgen mit $r(\text{F}^-) = 133$ pm als Startwerte: $r(\text{Rb1}) = 147,36$ pm, $r(\text{Rb2}) = 154,92$ pm, $r(\text{Rb3}) = 155,25$ pm, $r(\text{Hf}^{4+}) = 75,68$ pm

Da sowohl das in der vorliegenden Arbeit beschriebene Ag₇Zr₆F₃₁ als auch Rb₂Zr₃F₁₂O bzw. Rb₂Hf₃F₁₂O aus miteinander verknüpften, quadratischen Antiprismen mit großen Hohlräumen aufgebaut ist, interessiert die Frage, ob und inwieweit den beiden Strukturen gemeinsame Bauprinzipien zu Grunde liegen.

Geht man von einer M₆X₃₂-Einheit der bekannten Fluorit-Struktur aus (s-Abbildung 74), so entsteht durch Verdrehen der inneren (dem Hohlraum zugewandten) Würfel­flächen um 45° die M₆X₃₆-Einheit von Ag₇Zr₆F₃₁. Aus den Würfeln werden eckenverknüpfte quadratische Antiprismen, die den Hohlraum umschließen.

Zur M₆X₃₂-Einheit der β-KYb₃F₁₀-Struktur gelangt man durch Verdrehen der äußeren Würfel­flächen. Die sechs quadratischen Antiprismen sind hier kantenverknüpft.

Wie bereits beschrieben, werden in Rb₂Zr₃F₁₂O drei der Hf-Antiprismen über gemeinsame Kanten (O, F3) zu Hf₃F₁₈O-Einheiten verbunden. Die Verknüpfung erfolgt hier also *analog* β-KYb₃F₁₀.

Weitere drei Antiprismen werden über gemeinsame Ecken *analog* Ag₇Zr₆F₃₁ verbunden.

Die beiden Teile wiederum werden über drei gemeinsame Kanten (F1-F1) mit einer Hf₃F₁₈O₃-Einheit verbunden, man erhält eine M₆X₃₄-Einheit.

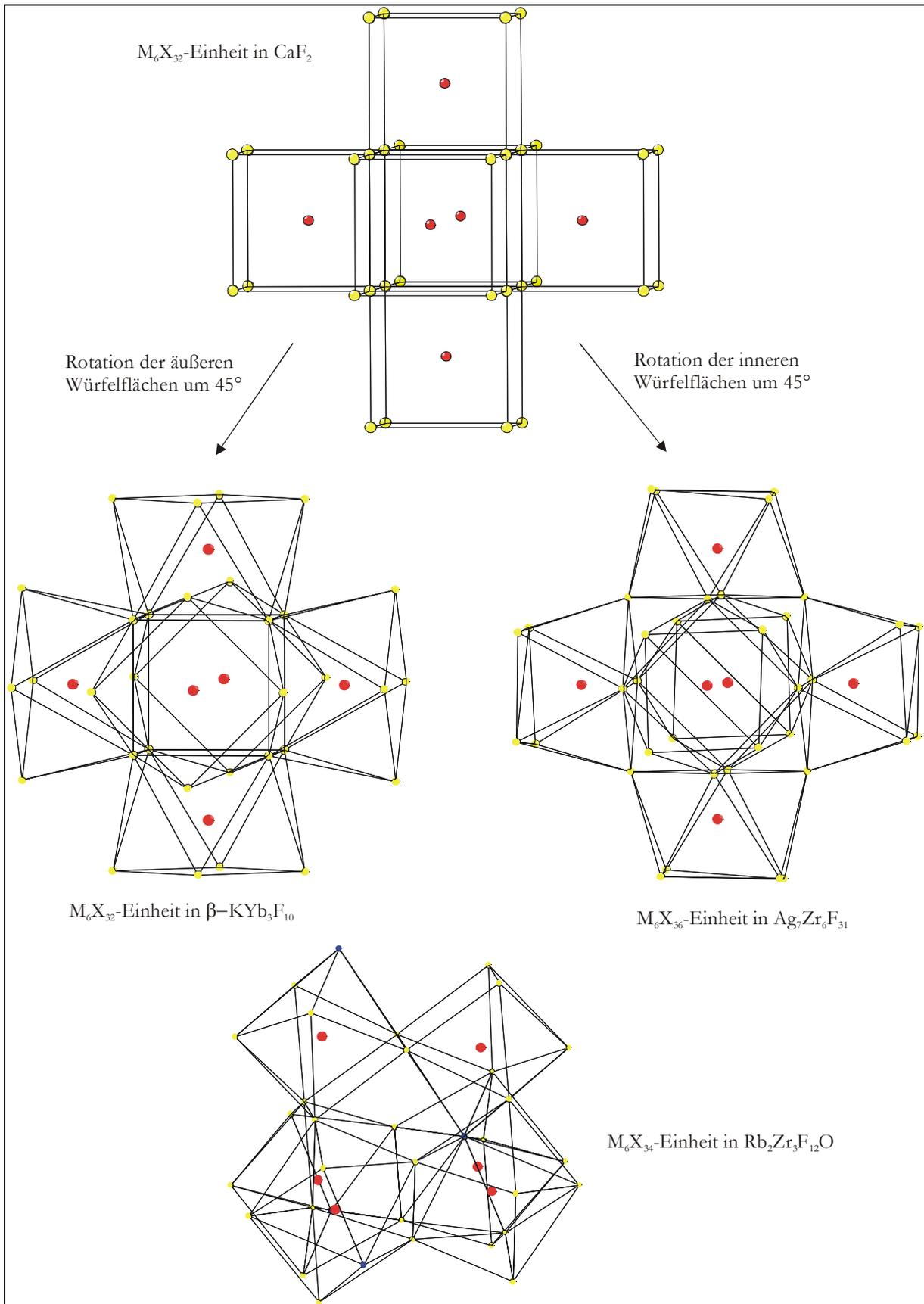


Abbildung 74

8.5. Madelungsanteil der Gitterenergie, MAPLE

Die MAPLE-Werte von Rb₂Zr₃F₁₂O und Rb₂Hf₃F₁₂O betragen 7739,3 bzw. 7745,3 kcal/mol. Da von ZrOF₂ und HfOF₂ bislang keine Einkristalldaten vorliegen, wurde zum Vergleich mit der Summe der binären Komponenten ein gemittelter MAPLE-Wert „ZrOF₂“ (2686,5 kcal/mol) aus ZrO₂ und ZrF₄ bzw. „HfOF₂“ (2694,0 kcal/mol) aus HfO₂ und HfF₄ zugrunde gelegt.

Zusammen mit den Werten für RbF (205 kcal/mol) und ZrF₄ (2330 kcal/mol) bzw. HfF₄ (2349 kcal/mol) erhält man eine Abweichung von 0,7 % (Rb₂Zr₃F₁₂O) bzw. 0,2% (Rb₂Hf₃F₁₂O).

Tauscht man die besondere Position des Sauerstoffions (O²⁻ ist trigonal-planar ausschließlich von drei Zr⁴⁺ umgeben) mit unterschiedlichen Fluorteilchen, so verschlechtert sich stets der MAPLE-Wert deutlich. Dieses Ergebnis kann als zusätzliche Bestätigung der ausführlichen Überlegungen [45] zur Lage des Sauerstoffs in diesem Strukturtyp gewertet werden.

9. RbCuZrF₇

9.1. Vorbemerkung

Wie im vorangegangenen Teil bereits beschrieben, wurden mehrere Versuche unternommen um die bislang unbekanntes Verbindungen RbCuZrF₇ und RbCuHfF₇ zu synthetisieren. Neben den zahlreichen entstandenen kristallinen Nebenprodukten (RbHfF₅, Rb₂Zr₃F₁₂O, Rb₂Hf₃F₁₂O) und nicht umgesetzten Edukten (CuF₂) gelang es schließlich doch, einen Kristall zu isolieren bzw. zu vermessen, dem im Folgenden die Zusammensetzung RbCuZrF₇ zugeordnet wird. Wie die Ergebnisse der Einkristalluntersuchung in Form der sehr mäßigen bzw. ungenügenden Zuverlässigkeitsfaktoren jedoch zeigen, sind die Ausführungen vorerst als Strukturvorschlag zu interpretieren. Dieser scheint allerdings aufgrund des sehr guten MAPLE-Wertes, der strukturell plausiblen interatomaren Atomabstände und der vernünftigen anisotropen Temperaturfaktoren durchaus gerechtfertigt.

9.2. Darstellung der Verbindung

Zur Darstellung von RbCuZrF₇ wurden RbF (Aldrich, 99.9%, ausgeheizt unter Argon), ZrF₄, und CuF₂ im equimolaren Verhältnis unter Argon homogen verrieben und anschließend im zugeschmolzenen Pt-Rohr bei ca. 600°C vier Wochen getempert. Die Aufheiz- und Abkühlrate betrug 20°C/d. Man erhält ein Gemisch verschiedener farbloser Kristalle.

9.3. Röntgenographische Untersuchungen

9.3.1. Untersuchungen am Einkristall

Mehrere Kristalle wurden zwecks Einkristalluntersuchung unter einem Mikroskop mit Polarisationsaufsatz ausgesucht. Die Auswahl der Kristalle erfolgte routinemäßig unter einer Sperrflüssigkeit, bestehend aus Octadecafluoroctan C₈F₁₈ (Bayer AG), und hochviskosem Perfluoretheröl (Hoechst AG), getrocknet durch Einleiten von Fluor. Die ausgewählten Kristalle wurden anschließend durch ein „Hunting“ auf einem IPDS-Diffraktometer (Fa. STOE, Darmstadt) auf ihre Qualität geprüft und ein geeignetes Exemplar mit einem SIEMENS-AED2-Diffraktometer vermessen.

Hiernach kristallisiert RbCuZrF₇ monoklin in der azentrischen Raumgruppe Cc. Die kristallographischen Daten und Lageparameter sind in Tabelle 81 und Tabelle 82 aufgeführt. Trotz der durchgeführten empirischen Absorptionskorrektur und dem akzeptablen internen R-Wert (8,88%) ließ sich die Struktur nur mit ungenügenden R₁ (12,47%) und wR₂ (19,30%) verfeinern. Eine Strukturrechnung in der zentrosymmetrischen Raumgruppe C2/c führte zu keiner Lösung.

Tabelle 81: Kristallographische Daten von RbCuZrF₇

Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	Cc - C _s ⁴ (Nr. 9)
Gitterkonstanten (AED 2)	a = 1312,24(25) pm b = 753,26(16) pm c = 1243,46(23) pm β = 109,09°
Zahl der Formeleinheiten Z	8
Kristallform, Kristallfarbe	unregelmäßig, farblos
Diffraktometer	Siemens AED 2
Röntgenstrahlung	Mo-K _α (λ = 71,073 pm)
Monochromator	Graphit
Linearer Absorptionskoeffizient μ	13,87 mm ⁻¹
F(000)	1361
Absorptionskorrektur	empirisch, ψ-Scans
Messbereich 2θ	3,5° ≤ 2θ ≤ 60,0°
Messbereich hkl	-18, -10, -17 bis 18, 10, 17
Interner R-Wert	8,88 %
Lösungsansatz	Direkte Methode [15]
Parameterverfeinerung	Least square-Methode [21]
Anzahl der gemessenen Reflexe	6844
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	3421
Anzahl der nicht berücksichtigten Reflexe	10
Anzahl der freien Parameter	182
wR ₂	19,30 %
R ₁	12,47 %
Goodness of fit (Goof)	1,052
Maximale und minimale Restelektronendichte	2,00; -1,36 e ⁻ /Å ³

Tabelle 82: Lageparameter und anisotrope Temperaturfaktoren (\AA^2) von RbCuZrF₇
Standardabweichung jeweils in der zweiten Zeile

Atom	x/a	y/b	z/c	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Rb1	0,8417	0,7680	0,2910	0,0425	0,0295	0,0272	-0,0097	0,0173	-0,0116
	0,0002	0,0004	0,0002	0,0016	0,0014	0,0013	0,0012	0,0012	0,0013
Rb2	0,9537	0,2936	0,1560	0,0338	0,0228	0,0244	-0,0003	0,0126	-0,0022
	0,0002	0,0004	0,0002	0,0014	0,0013	0,0012	0,0010	0,0010	0,0010
Zr1	0,9035	0,2309	0,4617	0,0059	0,0074	0,0083	0,0006	0,0016	-0,0001
	0,0002	0,0003	0,0002	0,0007	0,0009	0,0007	0,0008	0,0006	0,0008
Zr2	0,1548	0,0182	0,9636	0,0090	0,0070	0,0081	0,0006	0,0031	0,0002
	0,0002	0,0003	0,0002	0,0009	0,0009	0,0009	0,0007	0,0007	0,0007
Cu1	0,6420	0,2157	0,2010	0,0173	0,0135	0,0070	0,0000	0,0031	0,0046
	0,0002	0,0003	0,0002	0,0013	0,0014	0,0011	0,0010	0,0010	0,0011
Cu2	0,6498	0,9994	0,4566	0,0191	0,0143	0,0087	0,0021	0,0043	-0,0066
	0,0003	0,0004	0,0002	0,0013	0,0012	0,0012	0,0010	0,0010	0,0011
F1	0,8126	0,4807	0,4403	0,0164	0,0053	0,0153	-0,0009	0,0024	0,0016
	0,0010	0,0015	0,0011	0,0061	0,0053	0,0058	0,0043	0,0049	0,0044
F2	0,8094	0,2177	0,2976	0,0103	0,0195	0,0098	0,0026	-0,0006	0,0035
	0,0010	0,0018	0,0010	0,0054	0,0062	0,0053	0,0046	0,0043	0,0048
F3	0,8726	0,9820	0,4942	0,0194	0,0089	0,0209	-0,0011	0,0102	-0,0005
	0,0011	0,0016	0,0011	0,0066	0,0059	0,0065	0,0047	0,0055	0,0047
F4	0,6777	0,9635	0,6130	0,0425	0,0096	0,0119	-0,0014	0,0080	-0,0118
	0,0014	0,0018	0,0011	0,0089	0,0059	0,0060	0,0048	0,0059	0,0060
F5	0,6239	0,0269	0,3023	0,0337	0,0068	0,0086	0,0030	0,0032	-0,0049
	0,0012	0,0017	0,0011	0,0081	0,0059	0,0057	0,0046	0,0055	0,0055
F6	0,5732	0,3596	0,0639	0,0203	0,0116	0,0134	0,0043	0,0078	0,0037
	0,0010	0,0016	0,0011	0,0065	0,0057	0,0054	0,0045	0,0050	0,0047
F7	0,7422	0,2167	0,4860	0,0118	0,0120	0,0205	0,0021	0,0052	-0,0006
	0,0010	0,0016	0,0011	0,0052	0,0052	0,0059	0,0048	0,0045	0,0046
F8	0,9443	0,3260	0,6234	0,0072	0,0216	0,0128	-0,0025	0,0032	0,0060
	0,0009	0,0018	0,0010	0,0055	0,0069	0,0057	0,0048	0,0047	0,0047
F9	0,0595	0,2128	0,9888	0,0185	0,0212	0,0273	-0,0058	0,0112	0,0056
	0,0011	0,0019	0,0012	0,0065	0,0072	0,0073	0,0057	0,0059	0,0055
F10	0,4952	0,9180	0,4204	0,0133	0,0169	0,0315	0,0042	0,0075	0,0021
	0,0010	0,0019	0,0013	0,0062	0,0067	0,0074	0,0056	0,0056	0,0050
F11	0,2512	0,0022	0,1221	0,0144	0,0272	0,0146	-0,0054	0,0023	0,0005
	0,0011	0,0020	0,0011	0,0063	0,0071	0,0061	0,0054	0,0051	0,0054
F12	0,0076	0,9221	0,8674	0,0072	0,0197	0,0176	0,0035	0,0003	-0,0003
	0,0010	0,0017	0,0011	0,0053	0,0064	0,0061	0,0051	0,0047	0,0047
F13	0,6186	0,3970	0,2950	0,0267	0,0209	0,0145	-0,0036	0,0063	0,0076
	0,0012	0,0019	0,0011	0,0075	0,0070	0,0064	0,0053	0,0056	0,0058
F14	0,1863	0,7649	0,9304	0,0216	0,0211	0,0385	0,0032	0,0246	0,0034
	0,0011	0,0020	0,0013	0,0068	0,0075	0,0082	0,0064	0,0065	0,0057

9.3.2. Untersuchungen nach der Pulvermethode

Eine Guinieraufnahme des Produkts des Reaktionsansatzes RbF/CuF₂/ZrF₄ wurde bereits vorgestellt (s. Kapitel 8), allerdings konnten der linienreichen Aufnahme keine Reflexe von RbCuZrF₇ zugeordnet werden. Dieses lässt darauf schließen, dass entweder die Verbindung nur als Nebenprodukt mit geringem Anteil entstanden ist (eine Annahme die durch den Nachweis der bereits beschriebenen Phasen gestützt wird), der hier gemachte Strukturvorschlag falsch ist, oder aber die schlechte Qualität des Guinierfilms die Zuordnung verhindert.

9.4. Strukturbeschreibung

9.4.1. Primärstruktur

Rb1 in RbCuZrF₇ ist unregelmäßig von 13 Fluoridionen umgeben. Die Abstände $d(\text{Rb}-\text{F})$ liegen in der für Rb^+ typischen Größenordnung zwischen 286,3 pm und 374,6 pm. Der ECoN-Wert beträgt 10,2. Das mit 374,6 pm relativ weit entfernte Teilchen F13 trägt lediglich 0,073 zu diesem Wert bei.

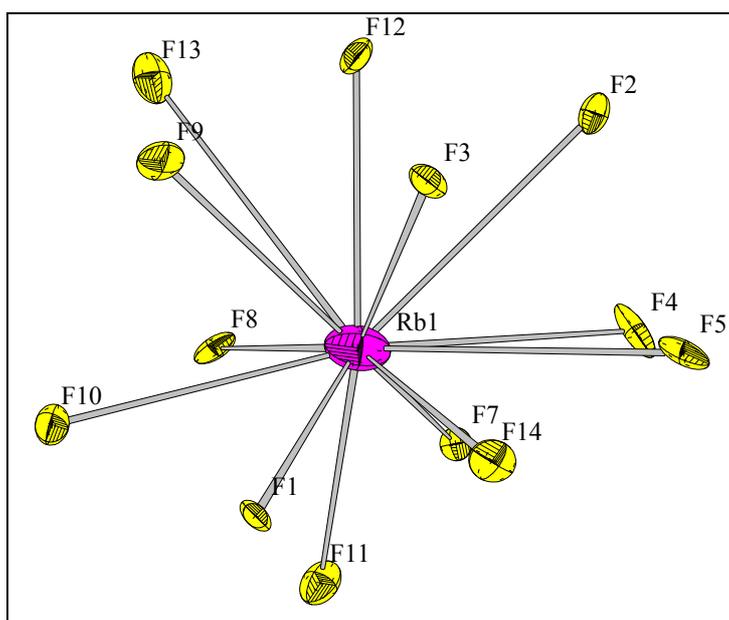


Abbildung 75: Koordinationssphäre von Rb1

Tabelle 83: Interatomare Abstände (in pm) und Winkel der Koordinationssphäre um Rb1 in RbCuZrF₇

Rb1	F11(1)	F3(2)	F8(3)	F1(4)	F14(5)	F9(6)	F12(7)	F4(8)	F10(9)	F2(10)	F5(11)	F7(12)	F13(13)
F11(1)	286,3	567,3	284,1	377,4	454,3	545,0	572,0	413,2	408,0	577,1	508,7	268,9	547,1
F3(2)	158,5°	291,2	551,0	387,1	296,6	287,8	282,4	461,0	473,8	291,4	337,1	616,7	471,1
F8(3)	58,9°	142,1°	291,4	500,9	589,1	437,8	418,4	440,6	402,4	520,6	598,4	276,9	306,8
F1(4)	80,9°	82,5°	117,1°	295,6	251,0	386,2	539,7	570,2	253,3	582,4	481,9	587,8	582,8
F14(5)	99,4°	59,2°	157,9°	49,0°	308,8	472,6	521,7	452,2	474,2	450,5	268,1	581,9	653,8
F9(6)	131,8°	57,0°	93,3°	79,1°	99,5°	310,5	262,0	592,9	295,0	467,3	571,3	627,7	288,4
F12(7)	145,8°	55,7°	87,7°	125,2°	114,3°	49,8°	312,1	446,0	502,4	267,4	484,7	536,1	237,6
F4(8)	85,0°	96,9°	91,3°	133,8°	91,2°	138,2°	89,0°	324,1	657,7	274,3	267,1	277,9	558,0
F10(9)	81,0°	97,3°	79,0°	46,4°	94,0°	53,8°	101,0°	165,7°	338,8	649,1	650,0	600,3	444,1
F2(10)	133,3°	54,1°	110,4°	131,9°	87,5°	91,4°	48,0°	48,6°	145,0°	341,8	284,4	492,6	473,1
F5(11)	105,7°	62,7°	137,6°	96,2°	47,5°	119,6°	93,9°	46,5°	141,3°	48,5°	350,1	502,4	659,5
F7(12)	47,7°	143,1°	49,1°	127,6°	121,2°	139,3°	105,9°	47,7°	118,8°	89,3°	90,3°	358,6	524,2
F13(13)	111,0°	89,2°	53,1°	120,4°	146,0°	48,7°	39,2°	105,8°	76,8°	82,5°	131,0°	91,3°	374,6

Ebenfalls unregelmäßig umgeben ist das zweite Rubidiumteilchen, allerdings liegt hier die Koordinationszahl (C.N.) 11 vor. Die Abstände $d(\text{Rb}-\text{F})$ sind vergleichbar mit denen von Rb1 und liegen zwischen 284,4 pm und 371,4 pm.

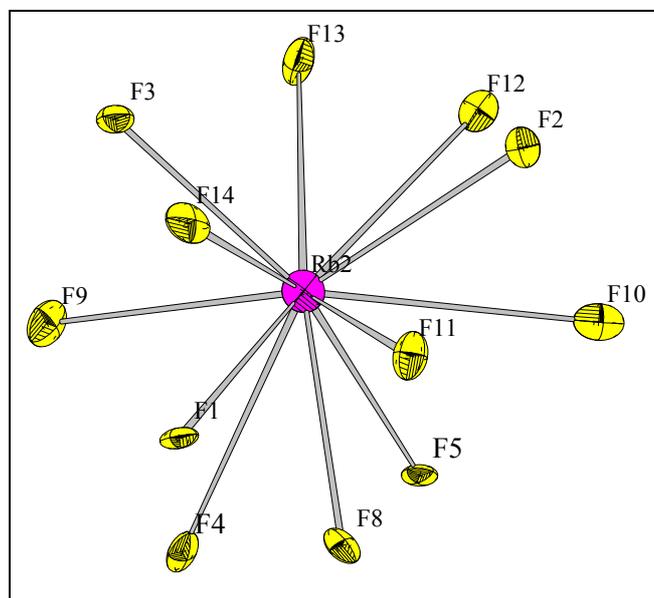


Abbildung 76: Koordinationssphäre von Rb2

Tabelle 84: Interatomare Abstände (in pm) und Winkel der Koordinationssphäre um Rb2 in RbCuZrF₇

Rb2	F3(1)	F8(2)	F9(3)	F5(4)	F12(5)	F11(6)	F2(7)	F1(8)	F10(9)	F4(10)	F14(11)
F3(1)	284,4	518,6	287,8	565,5	441,6	447,5	438,5	387,1	584,6	544,0	296,6
F8(2)	129,4°	289,1	433,7	288,1	533,0	284,1	470,6	263,7	402,4	327,6	462,6
F9(3)	59,9°	96,6°	291,7	439,9	507,5	531,5	581,0	386,2	590,5	302,8	472,6
F5(4)	154,5°	59,1°	97,1°	295,4	390,3	467,0	472,3	499,3	270,3	267,1	639,4
F12(5)	98,8°	130,8°	119,0°	82,4°	297,2	491,2	267,4	607,6	266,3	561,6	585,7
F11(6)	100,0°	57,7°	128,0°	103,4°	110,8°	299,6	297,5	264,0	408,0	564,1	287,7
F2(7)	96,5°	105,2°	155,2°	104,2°	52,9°	59,1°	303,2	500,2	284,9	645,4	433,1
F1(8)	79,3°	51,0°	78,1°	108,3°	159,3°	50,3°	106,7°	320,4	571,0	456,6	251,0
F10(9)	144,7°	81,0°	144,1°	51,0°	50,1°	80,8°	53,4°	123,2°	328,8	520,9	622,3
F4(10)	113,3°	58,8°	53,6°	46,3°	115,7°	115,9°	150,0°	83,3°	97,2°	364,7	643,0
F14(11)	51,7°	88,0°	90,1°	146,8°	121,9°	49,4°	79,2°	41,7°	125,3°	121,8°	371,4

Beide Zirkonteilchen besitzen die Koordinationszahl acht, wobei Zr1 in Form eines verzerrten quadratischen Antiprismas, Zr2 hingegen in Form eines, ebenfalls verzerrten, Dodekaeders umgeben wird. Die Bindungsabstände $d(\text{Zr-F})$ liegen zwischen 198,7 pm und 237,0 pm (Zr1) bzw. 196,7 pm und 227,4 pm (Zr2). Die ECoN-Werte betragen 6,9 (Zr1) bzw. 7,3 (Zr2). Weitere Bindungsabstände und Winkel sind in den folgenden beiden Tabellen aufgeführt.

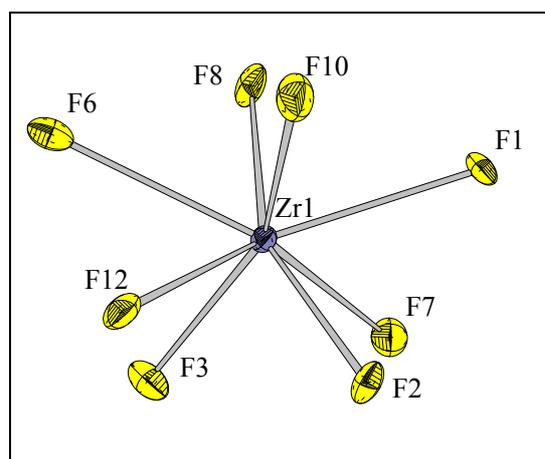


Abbildung 77: Koordinationspolyeder um Zr1

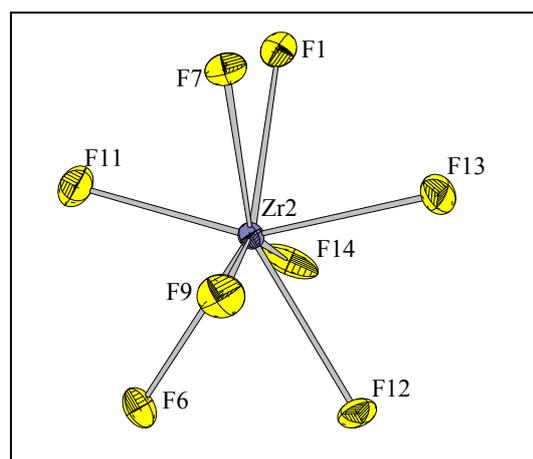


Abbildung 78: Koordinationspolyeder um Zr2

Tabelle 85: Interatomare Abstände (in pm) und Winkel des Koordinationspolyeders um Zr1 in RbCuZrF₇

Zr1	F3(1)	F2(2)	F10(3)	F8(4)	F1(5)	F7(6)	F6(7)	F12(8)
F3(1)	198,7	291,4	389,6	303,2	385,2	243,9	275,9	282,4
F2(2)	93,5°	201,3	284,9	394,0	265,1	276,0	397,4	267,4
F10(3)	152,3°	89,8°	202,5	289,8	253,3	397,0	272,2	266,3
F8(4)	97,8°	153,6°	91,1°	203,4	263,7	276,9	248,6	400,6
F1(5)	133,9°	77,9°	73,6°	77,0°	219,7	234,0	414,6	425,4
F7(6)	70,3°	80,8°	137,3°	80,7°	63,7°	223,6	416,9	433,1
F6(7)	80,3°	135,6°	78,2°	70,2°	135,8°	134,9°	227,8	235,7
F12(8)	80,3°	74,7°	74,1°	130,7°	137,3°	140,2°	60,9°	237,0

Tabelle 86: Interatomare Abstände (in pm) und Winkel des Koordinationspolyeders um Zr2 in RbCuZrF₇

Zr2	F11(1)	F9(2)	F14(3)	F12(4)	F13(5)	F1(6)	F6(7)	F7(8)
F11(1)	196,7	297,7	287,7	374,0	393,9	264,0	245,5	268,9
F9(2)	96,7°	201,7	393,3	262,0	288,4	385,1	280,6	246,7
F14(3)	92,3°	153,6°	202,3	251,3	302,2	251,0	266,1	399,2
F12(4)	137,7°	80,4°	76,3°	204,3	237,6	387,3	235,7	401,1
F13(5)	152,1°	89,1°	94,5°	70,1°	209,2	267,1	402,5	275,6
F1(6)	78,8°	132,9°	73,2°	132,8°	77,3°	218,7	410,3	234,0
F6(7)	71,1°	82,4°	77,1°	66,7°	136,8°	136,4°	223,7	417,7
F7(8)	78,3°	69,9°	136,4°	136,5°	78,2°	63,3°	135,6°	227,4

Bei den Koordinationspolyedern um Cu1 und Cu2 handelt es sich um ein trigonales Prisma (C.N. = 5). Die Koordinationszahl 5 scheint für Kupfer zwar zunächst ungewöhnlich, ist aber doch nicht gänzlich unbekannt und findet sich z.B. in dem von KAISER und BABEL beschriebenen CsCu₂F₅ [46]. Auch für das valenzisoelektronische Ag²⁺ findet man in Fluorozirkonaten AgM₃Zr₃F₂₀ (M = Cd, Hg, Ca) die Koordinationszahl C.N. (Ag²⁺) = 5 mit pentagonal-pyramidaler Anordnung der F⁻-Teilchen [47].

Die Abstände d(Cu-F) liegen zwischen 188,7 pm und 213,1 pm (Cu1) bzw. 184,7 pm und 209,8 pm. Die folgenden Abbildungen zeigen die Koordinationspolyeder.

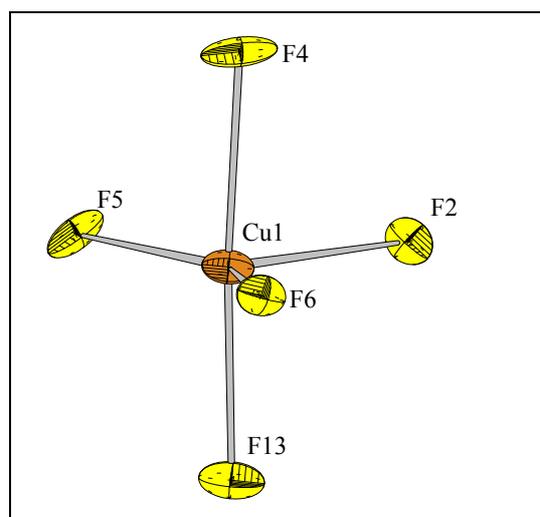


Abbildung 79: Koordinationspolyeder von Cu1

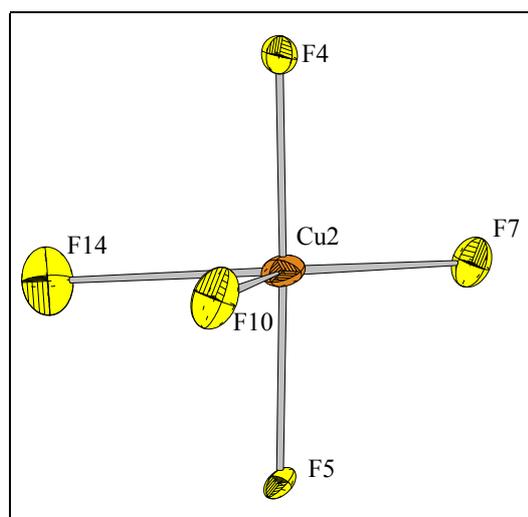


Abbildung 80: Koordinationspolyeder von Cu2

Tabelle 87: Interatomare Abstände (in pm) und Winkel des Koordinationspolyeders um Cu1 in RbCuZrF₇

Cu1	F13(1)	F4(2)	F5(3)	F6(4)	F2(5)
F13(1)	188,7	377,4	278,9	275,2	283,6
F4(2)	175,3°	189,1	267,1	276,2	274,3
F5(3)	92,8°	87,7°	196,5	377,1	284,4
F6(4)	90,9°	91,3°	146,6°	197,2°	364,7
F2(5)	89,6°	85,8°	87,8°	125,4°	213,1

Tabelle 88: Interatomare Abstände (in pm) und Winkel des Koordinationspolyeders um Cu2 in RbCuZrF₇

Cu2	F5(1)	F4(2)	F7(3)	F10(4)	F14(5)
F5(1)	184,7	372,4	271,2	270,3	268,1
F4(2)	178,0°	187,7	277,9	279,9	288,0
F7(3)	89,6°	91,6°	199,8	380,8	372,1
F10(4)	88,4°	91,6°	142,5°	202,4	282,8
F14(5)	85,4°	92,7°	130,6°	86,6°	209,8

9.4.2. Sekundär- und Tertiärstruktur

Die Zr-Polyeder in RbCuZrF₇ sind miteinander über F1 und F7 bzw. F6 und F12 über gemeinsame Kanten verknüpft, wobei alternierend ein Zr1-Antiprisma auf ein Zr2-Dodekaeder folgt. Es entstehen die in Abbildung 81 gezeigten Stränge.

Die einzelnen Stränge werden durch Kupferteilchen der Sorte 2 über die drei Ecken (F7, F10 und F14) der Basisfläche des trigonalen Prismas verknüpft. Es entstehen Schichten senkrecht zu [001]. Die Rubidiumteilchen besetzen die verbleibenden Lücken ober- und unterhalb der Schichten (vgl. Abbildung 83).

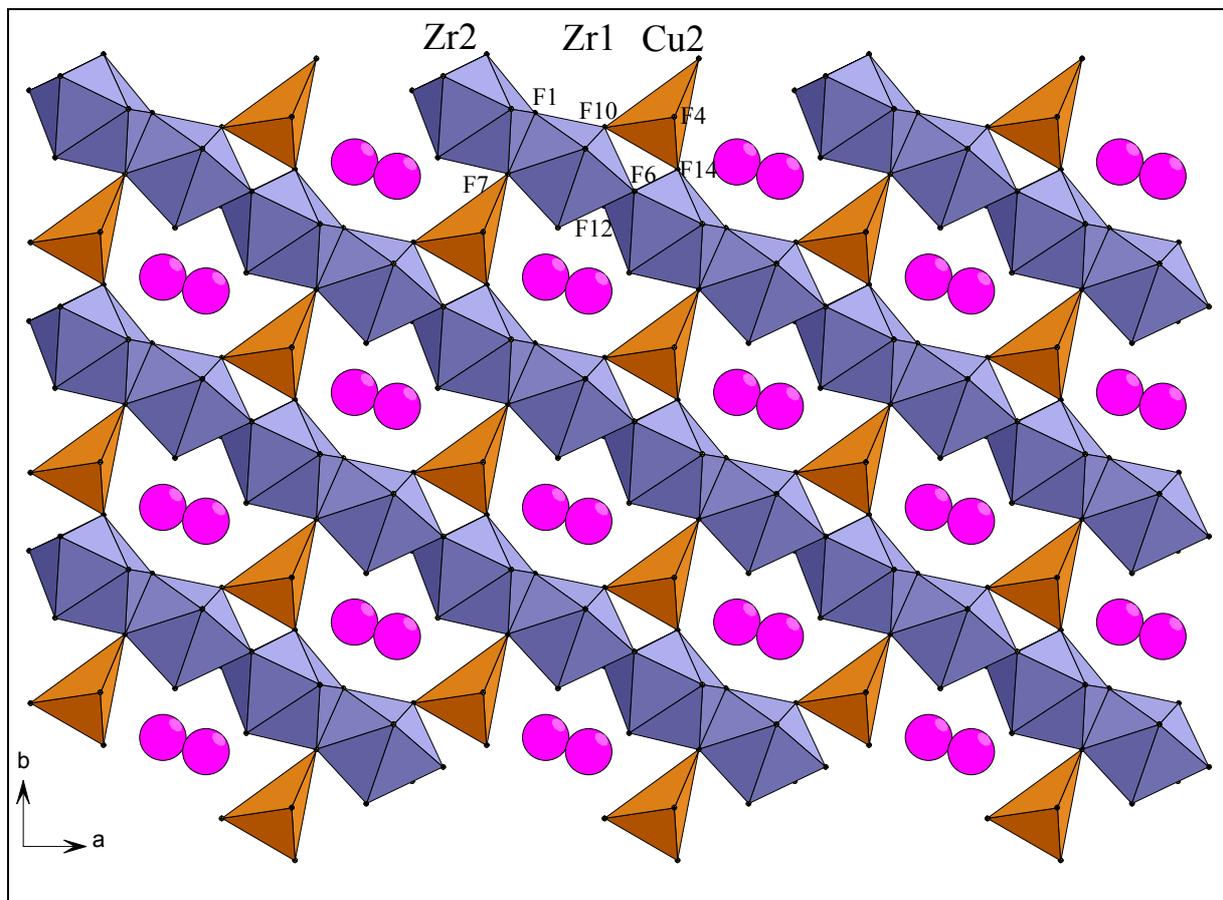


Abbildung 81: Verknüpfung der Zr-Polyeder zu Strängen (Rb⁺: rot)

Auf diese Schicht folgt eine weitere Schicht, in der die Zr-Stränge im Winkel von ca. 120° Grad zur ersten Schichten verlaufen (s. Abbildung 82).

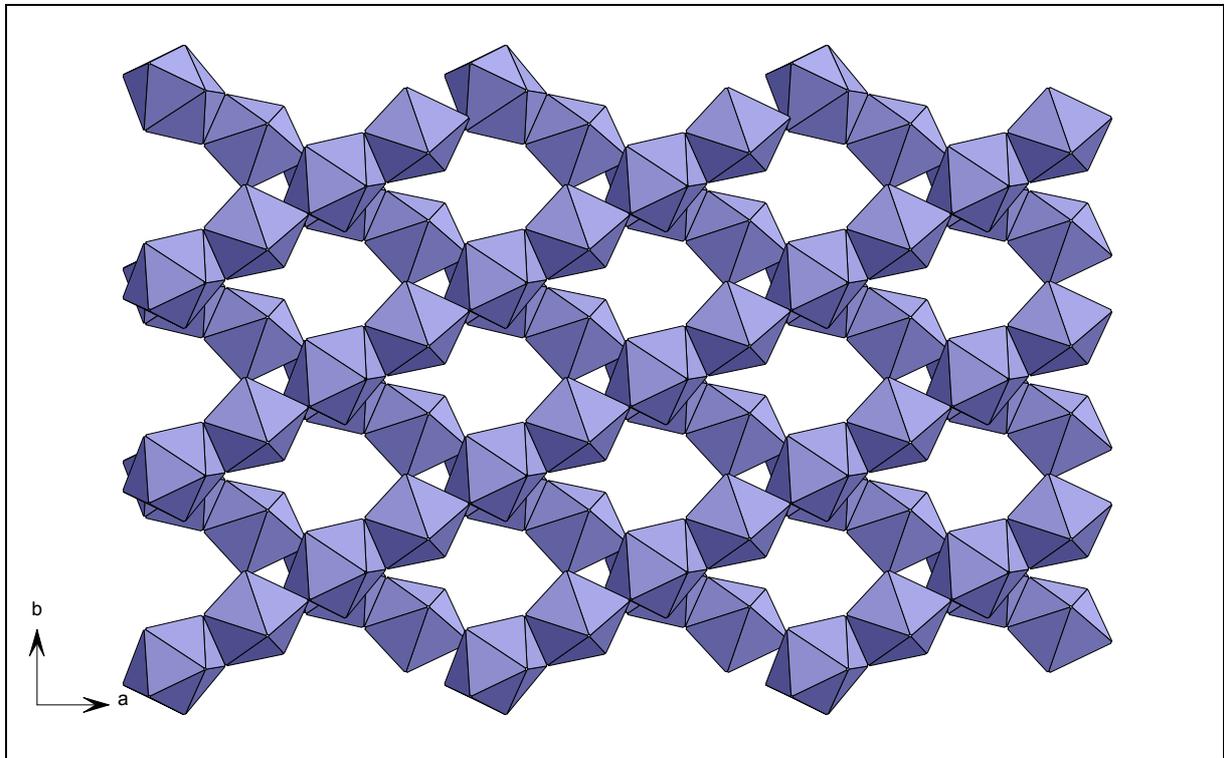


Abbildung 82: Verlauf der Zr-Stränge in zwei Schichten

Die einzelnen Schichten werden ebenfalls durch Kupferteilchen verknüpft. Allerdings handelt es sich nun um Cu1, das über die gemeinsamen Ecken F4 und F5 mit Cu2 sowie über die gemeinsamen Ecken F6 und F13 mit Zr2 bzw. F2 mit Zr1 verbunden wird (s. Abbildung 83).

Die dritte Schicht entspricht wieder der ersten, die Schichtfolge ist also ABAB. Die verbleibenden Kanäle werden von Rubidiumionen besetzt.

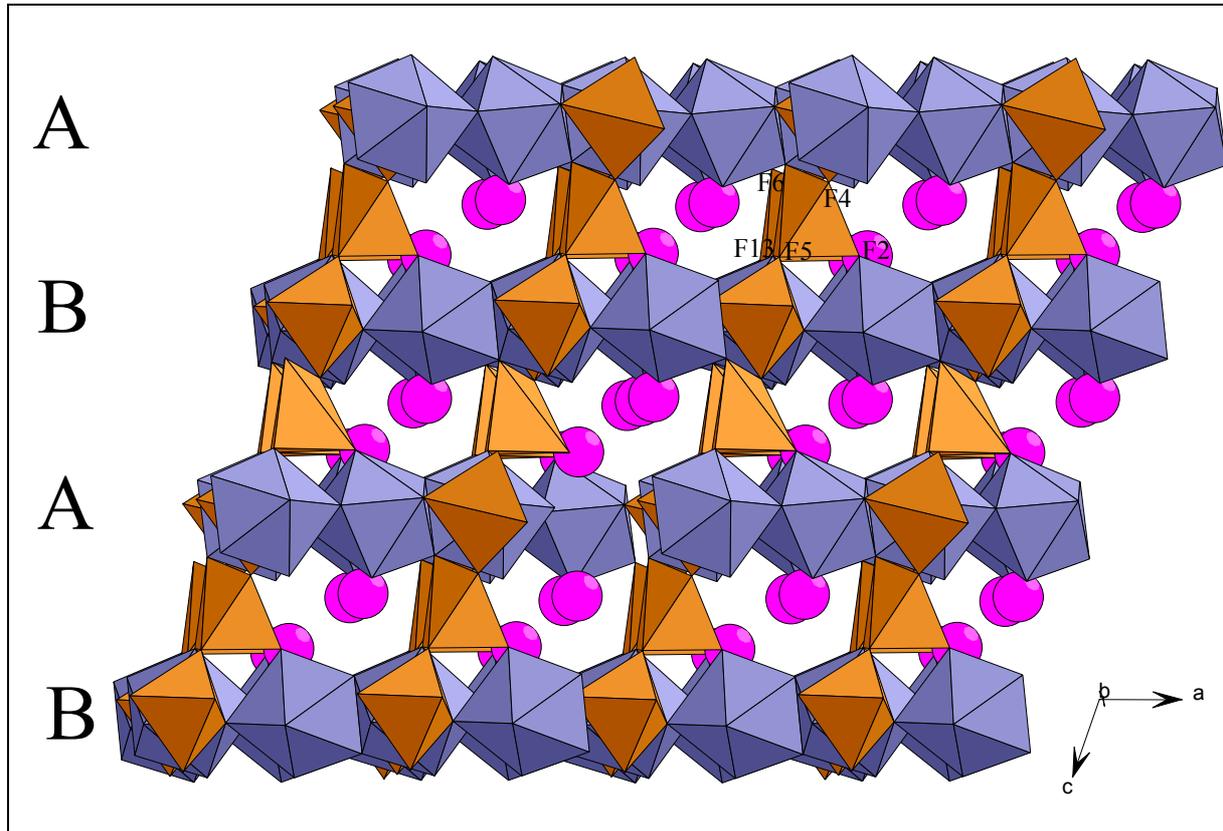


Abbildung 83: Verknüpfung der Schichten durch Cu1

Tabelle 89: Motive der gegenseitigen Zuordnung, ECoN und MeFIR (pm), Koordinationszahlen C.N. und Abstände innerhalb der Koordinationspolyeder von RbCuZrF₇ (Abstände in pm)

	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10	F11	F12	F13	F14	C.N.	ECoN ^{a)}	MeFIR ^{a)}
Rb1	1/1 295,6	1/1 341,8	1/1 291,2	1/1 324,1	1/1 350,1	0/0	1/1 358,6	1/1 291,4	1/1 310,5	1/1 338,8	1/1 286,3	1/1 312,1	1/0 374,6	1/1 308,8	13	10,2	164,3
Rb2	1/1 320,8	1/1 303,2	1/1 284,4	1/1 364,7	1/1 295,4	0/0	0/0	1/1 289,1	1/1 291,7	1/1 328,8	1/1 299,6	1/1 297,2	0/0	1/1 371,4	11	9,3	160,0
Zr1	1/1 219,7	1/1 201,3	1/1 198,8	0/0	0/0	1/1 227,8	1/1 223,6	1/1 203,4	0/0	1/1 202,5	0/0	1/1 237,0	0/0	0/0	8	6,9	69,0
Zr2	1/1 218,3	0/0	0/0	0/0	0/0	1/1 223,7	1/1 227,4	0/0	1/1 201,7	0/0	1/1 196,7	1/1 204,3	1/1 209,2	1/1 202,3	8	7,3	67,1
Cu1	0/0	1/1 213,1	0/0	1/1 189,1	1/1 196,5	1/1 197,2	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	1/1 188,7	0/0	5	4,8	57,6
Cu2	0/0	0/0	0/0	1/1 187,7	1/1 184,8	0/0	1/1 188,8	0/0	0/0	1/1 202,4	0/0	0/0	0/0	1/1 209,8	5	4,7	54,4
C.N.	4	4	3	4	4	3	4	3	3	5	3	4	2	5			
ECoN^{b)}	3,8	3,5	3,0	2,9	3,3	3,0	3,6	3,1	3,0	3,8	2,9	3,6	2,2	3,4			
MeFIR^{b)}	144,4	142,8	133,7	138,1	137,8	146,7	150,7	136,0	138,6	145,8	134,9	142,4	138,1	144,7			

a) nur F⁻ als Liganden

b) nur Kationen als Liganden, als Startwert diene $r(F^-) = 133$ pm

Aus den nach dem ECoN-Konzept gewichteten Abstandsmitteln folgen mit $r(F^-) = 133$ pm als Startwerte: $r(Rb1) = 169,42$ pm, $r(Rb2) = 164,48$ pm, $r(Zr1) = 74,28$ pm, $r(Zr2) = 73,14$ pm, $r(Cu1) = 61,39$ pm, $r(Cu2) = 60,22$ pm

9.5. Madelungsanteil der Gitterenergie, MAPLE

Der MAPLE-Wert von RbCuZrF₇ beträgt 3308,81 kcal/mol. Gegenüber der Summe der binären Komponenten RbF (205,18 kcal/mol), CuF₂ (791,09 kcal/mol) und ZrF₄ (2310,13 kcal/mol) 3306,40 kcal/mol, erhält man somit eine Abweichung von lediglich 2,41 kcal/mol, dies entspricht 0,07 %.

Dieses sehr gute Ergebnis wird bestätigt im Vergleich der MAPLE-Werte von KCuZrF₇ (3306,00 kcal/mol) [42] und RbCuZrF₇ (3308,81 kcal/mol). Die Abweichung beträgt hier 0,08%.

Dies legt nahe, dass trotz der nur sehr mäßigen R-Werte die Struktur von RbCuZrF₇ zumindest ihrem prinzipiellen Aufbau nach korrekt ist. Anders ließe sich die bei so zahlreichen Teilchen plausible dreidimensionale Anordnung, verbunden mit vernünftigen interatomaren Abständen, sinnvollen Auslenkungsparametern und geringen Standardabweichungen nicht verstehen. Weitere systematische Untersuchungen, vor allem bei unterschiedlichen Temperaturen, scheinen daher sinnvoll.

10. Ag₇M^{IV}₆F₃₁ (M^{IV} = Zr, Hf, Ce)

10.1. Vorbemerkung

Im NaPdZr₂F₁₁-Typ [48] kann – ähnlich wie bei den Pyrochlorvarianten M^IM^{II}M^{III}F₆ (M^I = K – Cs, M^{II} = Mg, Co, Zn, ..., Ag, M^{III} = Fe, Ga, ...) – Pd²⁺ gegen Ti²⁺, V²⁺, ..., Ag²⁺, sowie Zr⁴⁺ gegen Hf⁴⁺ ausgetauscht werden, ohne dass sich die Anordnung der Teilchen grundsätzlich ändert. Natrium hingegen konnte bislang lediglich in AgPdZr₂F₁₁ durch Ag⁺ substituiert werden. Ziel der Untersuchungen war, Na⁺ in NaAgZr₂F₁₁ durch Ag⁺ zu ersetzen, also die Darstellung der gemischtvalenten Verbindung „Ag^IAg^{II}Zr₂F₁₁“. Diese Synthese ist mit erheblichen Problemen verbunden, da bei höherer Temperatur in Abwesenheit von Fluor Ag²⁺ zu Ag⁺ abgebaut wird, umgekehrt jedoch in Gegenwart von elementarem Fluor Ag⁺ zu Ag²⁺ oxidiert wird.

10.2. Darstellung der Verbindungen

Zur Darstellung von „Ag^IAg^{II}Zr₂F₁₁“ wurden AgF, AgF₂ und ZrF₄ im Molverhältnis 1:1:2 eingewogen, gründlich vermengt und unter Argon in eine Goldbombe gefüllt. Die verschweißte Goldbombe wurde zwei Tage bei 450°C getempert und anschließend langsam abgekühlt (50°C/d). Die so erhaltenen farblosen Kristalle (dies ließ eine vollständige Reduktion zu Ag(I) vermuten) wurden auf gut ausgeheizte Glasampullen verteilt. Wie sich dann bei der Einkristalluntersuchung auch herausstellte, handelte es sich bei der Substanz nicht um Ag^IAg^{II}Zr₂F₁₁ sondern um Ag₇Zr₆F₃₁. Die Verbindung wurde daher in reiner Form aus AgF und ZrF₄ im molaren Verhältnis 7:6 dargestellt.

Da Zirkonium und Hafnium aufgrund der Lanthanoidenkontraktion fast identische Ionenradien (Hf⁴⁺: 83 pm, Zr⁴⁺: 84 pm, C.N. = 8) besitzen, wurden (erfolgreiche) Versuche unternommen, Zr⁴⁺ durch Hf⁴⁺ zu ersetzen. Weiterhin gelang es, die Verbindung Ag₇Ce₆F₃₁ darzustellen, also eine Substitution von Zr⁴⁺ durch Ce⁴⁺ durchzuführen.

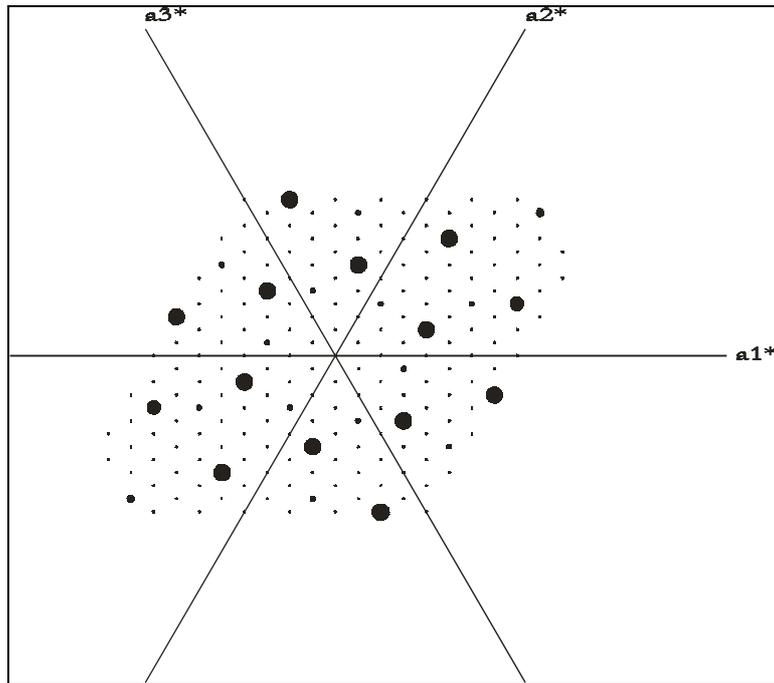
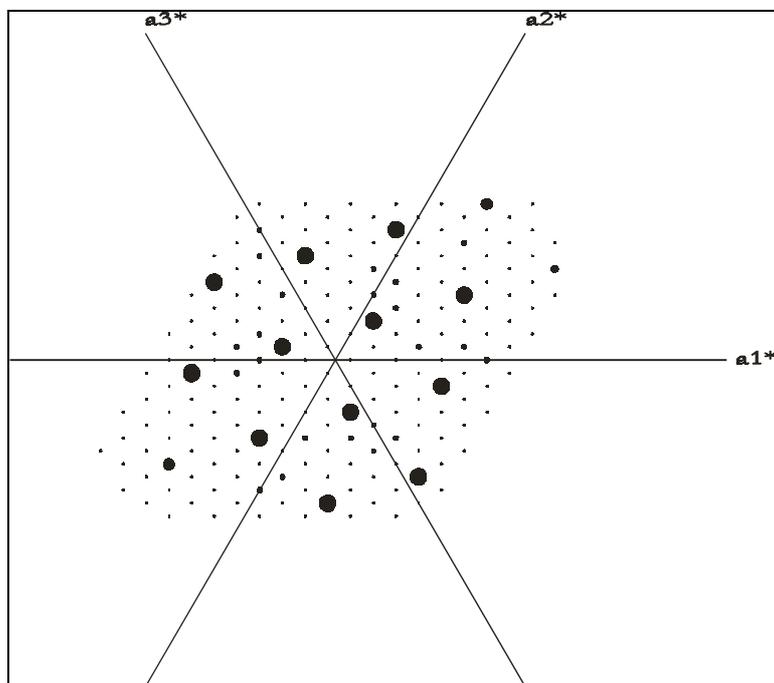
Die Synthese der isotypen Verbindungen Ag₇Hf₆F₃₁ und Ag₇Ce₆F₃₁ erfolgte unter Verwendung von HfF₄ bzw. CeF₄.

10.3. Röntgenographische Untersuchungen

10.3.1. Untersuchungen am Einkristall

Die Kristalle von $\text{Ag}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$ wurden unter einer Sperrflüssigkeit (Gemisch von Octadecafluoroctan (Bayer AG) und mit Fluor gesättigtem Perfluoretheröl (Höchst AG)) separiert. Der nach Schwenkaufnahmen „beste“ Kristall wurde auf einem Vierkreisdiffraktometer (Siemens AED 2) vermessen. Wie die folgenden, mit dem Programm REZGIT erstellten, Darstellungen der reziproken Gitter der (hk0), (hk1), (h0l), (h1l), (0kl) und (1kl)-Ebenen zeigen, kristallisiert $\text{Ag}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$ trigonal in der Raumgruppe $R\bar{3} - C_{3i}^2$ (Nr. 148) und ist damit isotyp zum bereits früher dargestellten $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$ [49]. Aufklärung und Verfeinerung der Struktur erfolgten mit dem Programm SHELXS-86 [15] bzw. SHELXL-93 [21]. Auf der Basis von ψ -Scans wurde eine empirische Absorptionskorrektur durchgeführt.

Die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchung sind Tabelle 90 und Tabelle 91 zu entnehmen.

Abbildung 84: Reziprokes Gitter der $h k 0$ -EbeneAbbildung 85: Reziprokes Gitter der $h k 1$ -Ebene

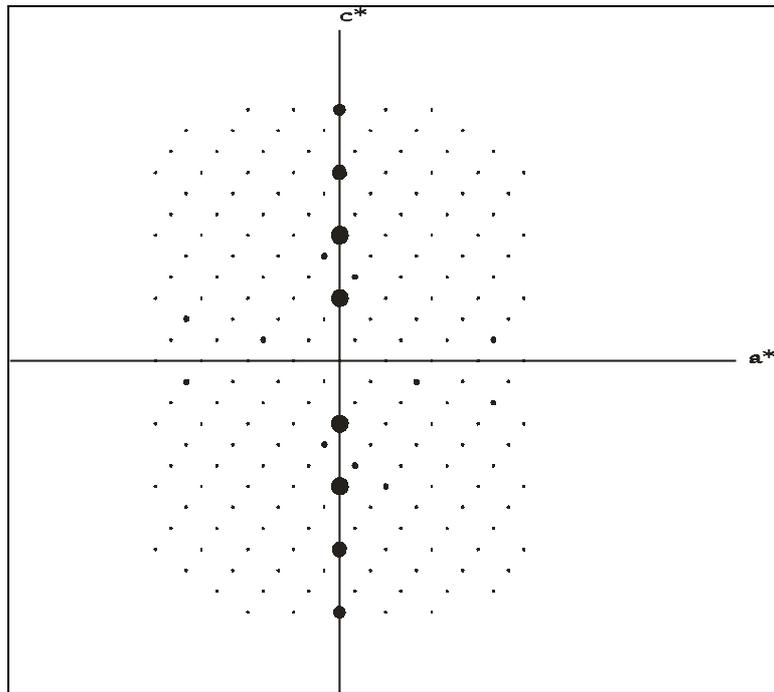


Abbildung 86: Reziprokes Gitter der h 0 1 -Ebene

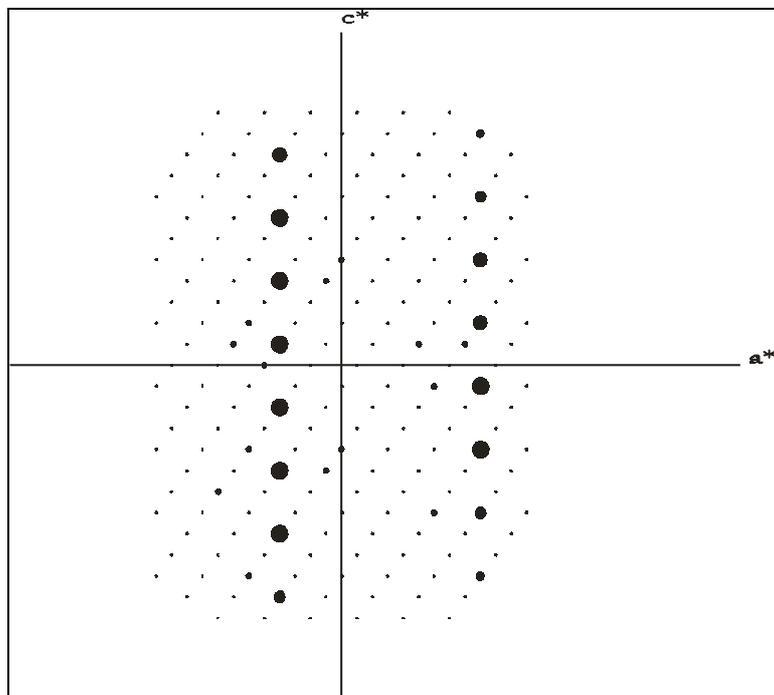


Abbildung 87: Reziprokes Gitter der h 1 1 -Ebene

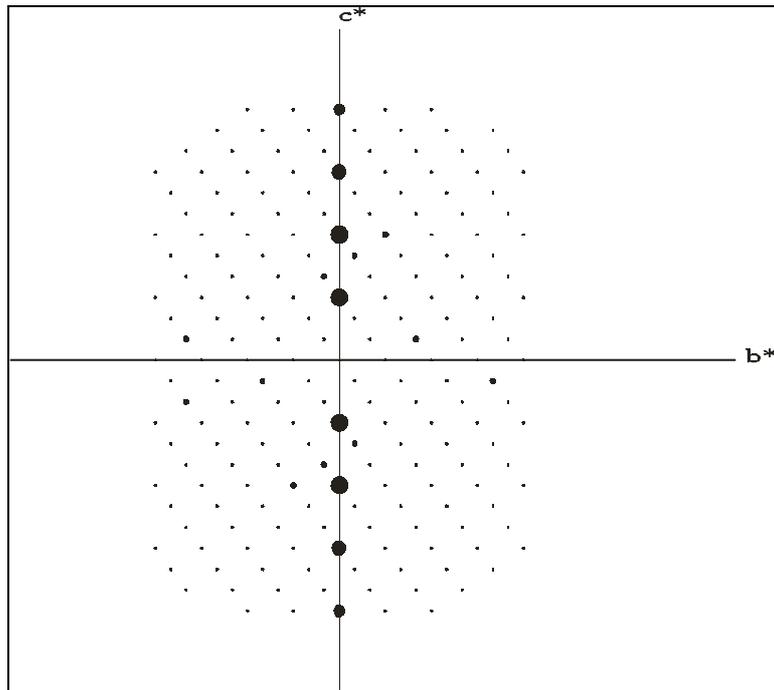
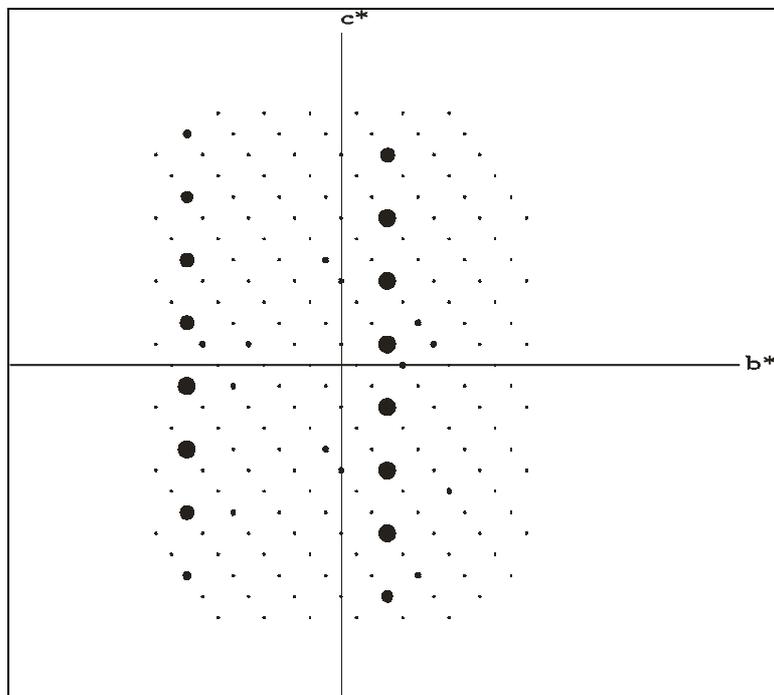
Abbildung 88: Reziprokes Gitter der $0 k l$ -EbeneAbbildung 89: Reziprokes Gitter der $1 k l$ -Ebene

Tabelle 90: Kristallographische Daten von Ag₇Zr₆F₃₁

Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	R $\bar{3}$ - C _{3i} ² (Nr. 148)
Gitterkonstanten	
1) Guinier-Simon-Daten	a = 1400,9(3) pm c = 979,0(2) pm
2) AED 2	a = 1398,78(10) pm c = 978,02(10) pm
Zahl der Formeleinheiten Z	3
Molares Volumen	334,05 cm ³ /mol
Röntgenographische Dichte	5,66 g/cm ³
Kristallform, Kristallfarbe	unregelmäßig, farblos
Diffraktometer	Siemens AED 2
Röntgenstrahlung	Mo-K _α (λ = 71,073 pm)
Monochromator	Graphit
Linearer Absorptionskoeffizient μ	2,99 mm ⁻¹
F(000)	848
Absorptionskorrektur	empirisch, ψ-Scans
Messbereich 2θ	5,3° ≤ 2θ ≤ 60,0°
Messbereich hkl	-19, -19, -13 bis 19, 19, 13
Interner R-Wert	3,82 %
Lösungsansatz	Patterson Methode [15]
Parameterverfeinerung	Least square-Methode [21]
Anzahl der gemessenen Reflexe	6440
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	1076
Anzahl der nicht berücksichtigten Reflexe	0
Anzahl der freien Parameter	69
wR ₂	6,50 %
R ₁	3,36 %
Goodness of fit (Goof)	1,122
Maximale und minimale Restelektronendichte	1,15; -2,40 e ⁻ /Å ³

Tabelle 91: Lageparameter und anisotrope Temperaturfaktoren (Å²) von Ag₇Zr₆F₃₁, Standardabweichung jeweils in der zweiten Zeile

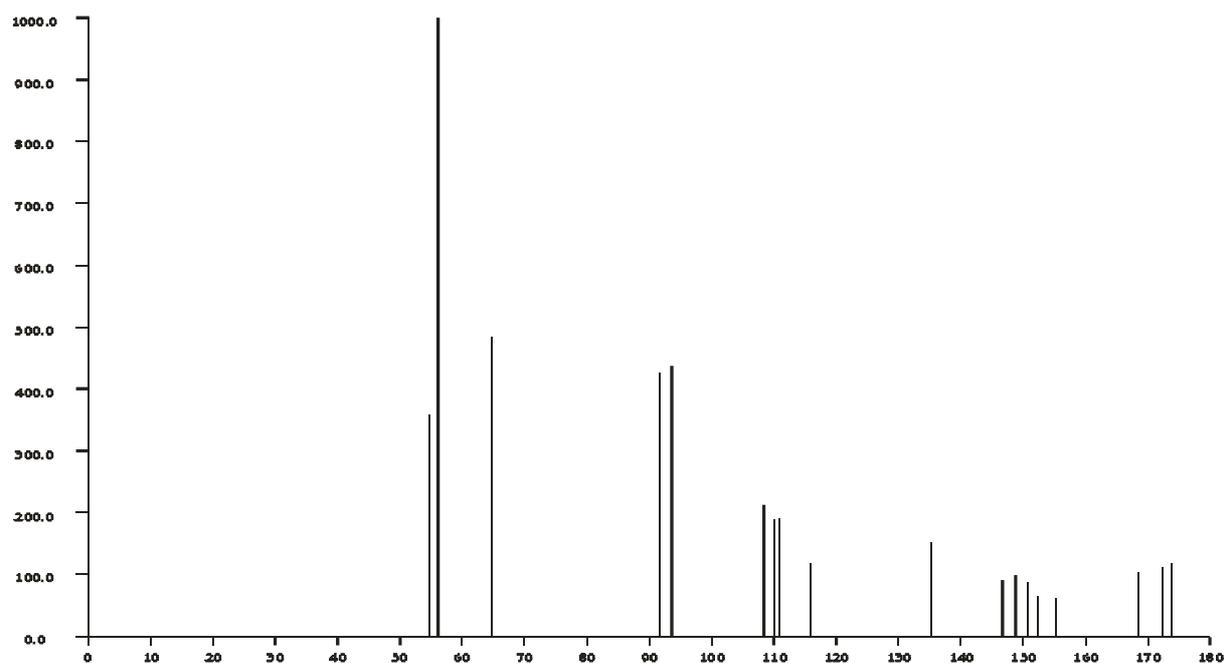
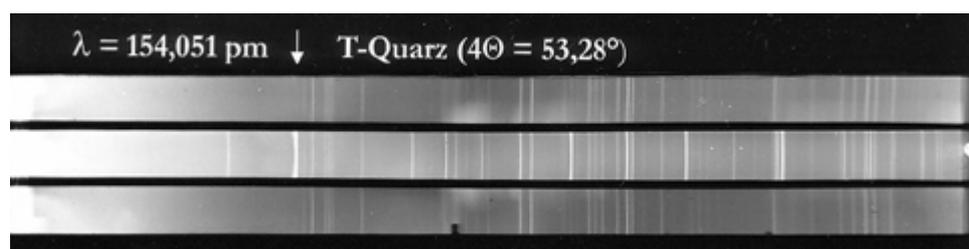
Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Ag1	18f	0,08246	0,30443	0,49090	0,01814	0,02178	0,01830	0,00045	-0,00185	0,01085
		0,00003	0,00003	0,00003	0,00018	0,00019	0,00019	0,00011	0,00010	0,00013
Ag2	3b	0,00000	0,00000	0,50000	0,01766	0,01766	0,02173	0,00000	0,00000	0,00883
		0,00000	0,00000	0,00000	0,00023	0,00023	0,00036	0,00000	0,00000	0,00011
Zr1	18f	0,14545	0,61267	0,49542	0,01419	0,00855	0,00920	0,00068	0,00186	0,00557
		0,00003	0,00003	0,00003	0,00019	0,00018	0,00019	0,00011	0,00011	0,00013
F1	18f	0,02238	0,44789	0,42649	0,01227	0,01480	0,01540	-0,00026	0,00213	0,00478
		0,00018	0,00018	0,00024	0,00100	0,00102	0,00107	0,00081	0,00079	0,00086
F2	18f	0,15451	0,61208	0,28606	0,02352	0,01877	0,01231	-0,00008	0,00205	0,00983
		0,00020	0,00019	0,00025	0,00119	0,00112	0,00107	0,00083	0,00086	0,00096
F3	18f	0,09657	0,72070	0,43092	0,02340	0,02193	0,01972	0,00176	0,00134	0,01554
		0,00020	0,00021	0,00026	0,00122	0,00118	0,00116	0,00094	0,00091	0,00101
F4	18f	0,17241	0,71422	0,66911	0,02417	0,01861	0,01394	-0,00391	-0,00280	0,00717
		0,00021	0,00020	0,00024	0,00122	0,00115	0,00105	0,00087	0,00091	0,00098
F5	18f	0,24453	0,54196	0,45186	0,02196	0,03211	0,03214	0,01039	0,00839	0,01955
		0,00022	0,00023	0,00029	0,00125	0,00144	0,00140	0,00114	0,00106	0,00115
F6	3a	0,33333	0,66667	0,66667	0,15802	0,15802	0,25566	0,00000	0,00000	0,07901
		0,00000	0,00000	0,00000	0,01346	0,01346	0,03275	0,00000	0,00000	0,00673

Auffällig sind die hohen Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren von F6, das sich im Zentrum eines Oktaeders, gebildet aus sechs Zr⁴⁺-Ionen (s. Strukturbeschreibung) befindet. Es ist anzunehmen das die Lage 3a die "wirkliche" Position des Teilchens nur ungenügend beschreibt und sich das Fluorid-Ion in diesem Käfig wechselnd verschiedenen Zirkon-Ionen annähert und damit statistisch mehrere kristallographische Lagen einnimmt.

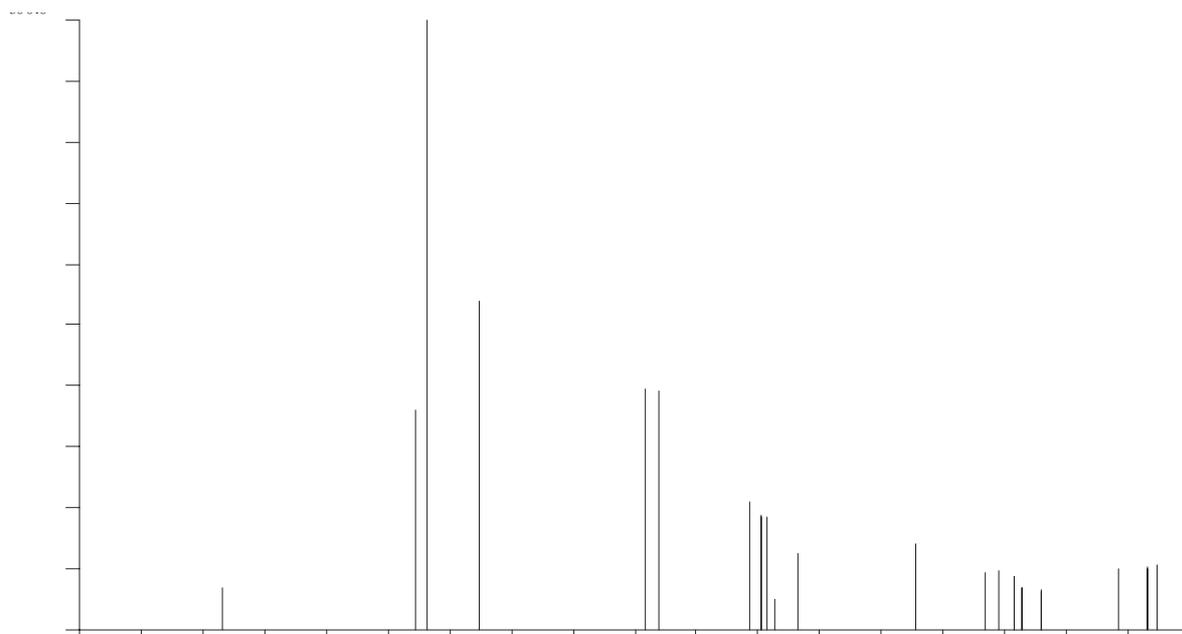
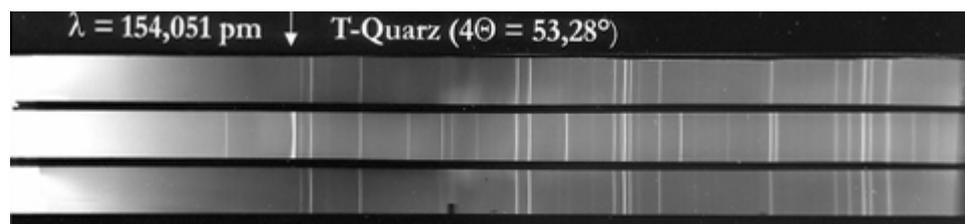
Um diesen Effekt näher zu untersuchen wurde das Teilchen durch Freigabe der z-Position auf eine allgemeinere (sechszählige) Lage gesetzt. Weiterhin wurde der Besetzungsfaktor (sof) freigegeben. Nach einer erneuten Strukturrechnung findet sich nun F6 auf der Lage 6c wobei der Besetzungsfaktor annähernd 0,16667, also einer dreizähligen Lage entspricht. Die sechszählige Lage ist offensichtlich nur halb besetzt. Der Temperaturfaktor U₃₃ verkleinerte sich dabei auf 0,03.

10.3.2. Untersuchungen nach der Pulvermethode

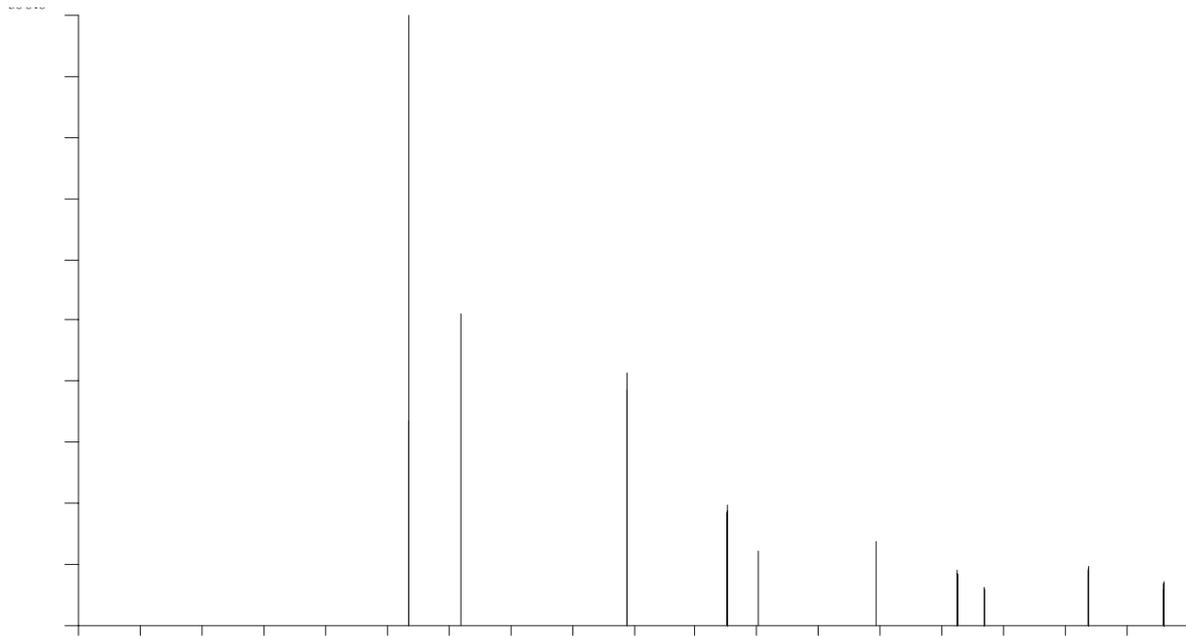
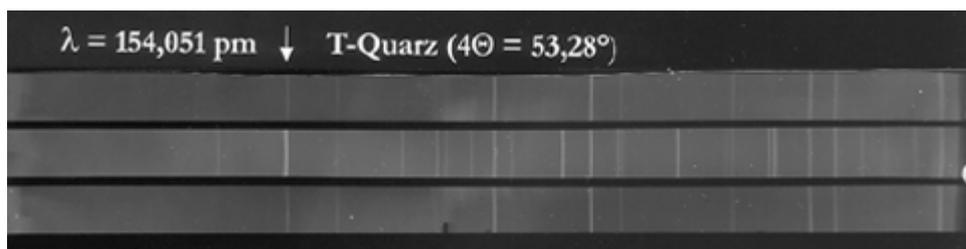
Die Ergebnisse der Untersuchungen an Pulvern der Verbindungen Ag₇Zr₆F₃₁, Ag₇Hf₆F₃₁ und Ag₇Ce₆F₃₁ sind in Tabelle 92, Tabelle 93 und Tabelle 94 wiedergegeben. Mit den mit Hilfe des Programm SOS2 [12] ermittelten Gitterkonstanten und aus der Einkristall-Untersuchung stammenden Atomlagen und Raumgruppe wurden Simulationen der Pulveraufnahmen mit dem Programm LAZY/ PULVERIX [10] angefertigt (Abbildung 90, Abbildung 92 und Abbildung 94). Sämtlichen Struktur- und Abstandsrechnungen wurden die aus den Pulverdaten erhaltenen Gitterkonstanten zugrunde gelegt.

Abbildung 90: Simulation einer Pulveraufnahme von $\text{Ag}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$ Abbildung 91: Pulveraufnahme von $\text{Ag}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$ Tabelle 92: Pulverdaten von $\text{Ag}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$

Kamera	Guinier-Simon, Fa. Enraf/Nonius
Strahlung	Cu- $\text{K}_{\alpha 1}$ -Strahlung (154,051 pm), Graphitmonochromator
Probenform	Pulver in Glaskapillare unter Argon
Äußerer Standard	T-Quarz (α - SiO_2 ; trigonal; $a = 491,26$ pm; $b = 540,43$ pm)
Verbindung	$\text{Ag}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$
Farbe	farblos
Gitterkonstanten	$a = 1400,9(3)$ pm, $c = 979,0(2)$ pm
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$\text{R}\bar{3} - \text{C}_{3i}^2$ (Nr. 148)
Zahl der Formeleinheiten	3
Molmasse	1891,4 g/mol
Zellvolumen	$1663,89 \cdot 10^6$ pm ³
Molvolumen	334,05 cm ³ /mol
Röntgendichte	5,66 g/cm ³

Abbildung 92: Simulation einer Pulveraufnahme von $\text{Ag}_7\text{Hf}_6\text{F}_{31}$ Abbildung 93: Pulveraufnahme von $\text{Ag}_7\text{Hf}_6\text{F}_{31}$ Tabelle 93: Pulverdaten von $\text{Ag}_7\text{Hf}_6\text{F}_{31}$

Kamera	Guinier-Simon, Fa. Enraf/Nonius
Strahlung	Cu- $\text{K}_{\alpha 1}$ -Strahlung (154,051 pm), Graphitmonochromator
Probenform	Pulver in Glaskapillare unter Argon
Äußerer Standard	T-Quarz (α - SiO_2 ; trigonal; $a = 491,26$ pm; $b = 540,43$ pm)
Verbindung	$\text{Ag}_7\text{Hf}_6\text{F}_{31}$
Farbe	farblos
Gitterkonstanten	$a = 1393,8(2)$ pm, $c = 978,7(2)$ pm
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$R\bar{3} - C_{3i}^2$ (Nr. 148)
Zahl der Formeleinheiten	3
Molmasse	2414,97 g/mol
Zellvolumen	$1646,57 \cdot 10^6$ pm ³
Molvolumen	330,58 cm ³ /mol
Röntgendichte	7,31 g/cm ³

Abbildung 94: Simulation einer Pulveraufnahme von Ag₇Ce₆F₃₁Abbildung 95: Pulveraufnahme von Ag₇Ce₆F₃₁Tabelle 94: Pulverdaten von Ag₇Ce₆F₃₁

Kamera	Guinier-Simon, Fa. Enraf/Nonius
Strahlung	Cu-K _{α1} -Strahlung (154,051 pm), Graphitmonochromator
Probenform	Pulver in Glaskapillare unter Argon
Äußerer Standard	T-Quarz (α-SiO ₂ ; trigonal; a = 491,26 pm; b = 540,43 pm)
Verbindung	Ag ₇ Ce ₆ F ₃₁
Farbe	farblos
Gitterkonstanten	a = 1469,8(1) pm, c = 998,5(1) pm
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	R $\bar{3}$ - C _{3i} ² (Nr. 148)
Zahl der Formeleinheiten	3
Molmasse	2184,79 g/mol
Zellvolumen	1868,08 · 10 ⁶ pm ³
Molvolumen	375,05 cm ³ /mol
Röntgendichte	5,83 g/cm ³

10.4. Strukturbeschreibung

10.4.1. Primärstruktur

Es liegen zwei kristallographisch unabhängige Sorten Ag⁺ mit jeweils unterschiedlicher Koordinationssphäre vor. Wie Abbildung 96 zeigt ist jedes Ag1 von 10 F-Atomen irregulär umgeben. Die Ag-F-Abstände liegen zwischen 246 und 311 pm. Die relativ große Differenz zwischen C.N. = 10 und ECoN = 7,8 ist auf die geringen Beiträge der am weitesten entfernten Teilchen F4 (ECoN = 0,120 und 0,103) sowie F5 (ECoN = 0,226) zurückzuführen. Interatomare Abstände und Winkel sind in Tabelle 95 wiedergegeben.

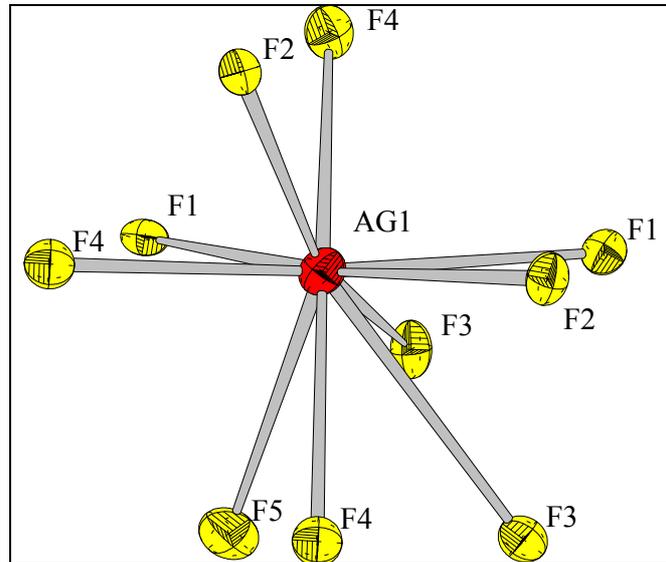


Abbildung 96: Koordinationspolyeder um Ag1

Tabelle 95: Interatomare Abstände (in pm) und Winkel des Koordinationspolyeders um Ag1 in Ag₇Zr₆F₃₁

Ag1	F2(1)	F3(2)	F3(3)	F3(4)	F2(5)	F1(6)	F1(7)	F5(8)	F4(9)	F4(10)
F2(1)	245,99	401,83	312,20	436,77	322,64	501,89	251,98	477,88	459,65	343,78
F3(2)	109,08°	247,33	492,57	384,53	312,20	252,35	308,26	448,41	327,30	474,41
F3(3)	78,24°	166,25°	248,81	335,69	424,96	419,59	396,01	261,28	414,06	258,28
F3(4)	122,51°	100,68°	84,14°	252,16	249,41	308,26	515,15	381,95	496,58	514,05
F2(5)	80,65°	77,29°	115,91°	59,23°	252,54	412,72	441,29	526,96	539,98	550,39
F1(6)	163,00°	59,39°	110,60°	73,74°	106,81°	261,47	414,26	271,71	264,03	432,97
F1(7)	59,16°	74,15°	101,20°	174,66°	117,52°	104,19°	263,55	414,86	269,87	260,86
F5(8)	123,05°	110,61°	56,38°	87,75°	146,95°	57,81°	95,30°	296,96	255,73	262,92
F4(9)	111,52°	71,21°	95,40°	124,42°	148,42°	54,45°	55,64°	49,93°	308,39	265,15
F4(10)	75,25°	115,95°	53,59°	131,59°	155,22°	97,95°	53,25°	51,20°	50,70°	310,83

Ag₂ ist von sechs F₂ in Form eines verzerrten Oktaeders umgeben (s. Abbildung 97). Der Ag-F-Abstand beträgt 251,2 pm. Die interatomaren Abstände und Winkel des Koordinationspolyeders um Ag₂ sind in Tabelle 96 angegeben.

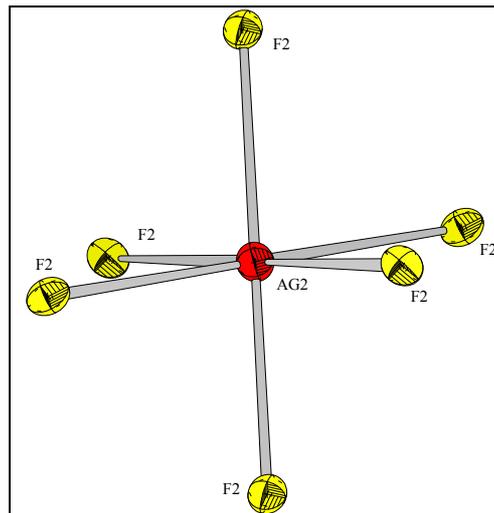


Abbildung 97: Koordinationspolyeder um Ag₂

Tabelle 96: Interatomare Abstände (in pm) und Winkel des Koordinationspolyeders um Ag₂ in Ag₇Zr₆F₃₁

Ag ₂	F2(1)	F2(2)	F2(3)	F2(4)	F2(5)	F2(6)
F2(1)	251,22	502,44	385,16	322,64	385,16	322,64
F2(2)	180,00°	251,22	322,64	385,16	322,64	385,16
F2(3)	100,10°	79,90°	251,22	502,44	385,16	322,64
F2(4)	79,90°	100,10°	180,00°	251,22	322,64	385,16
F2(5)	100,10°	79,90°	100,10°	79,90°	251,22	502,44
F2(6)	79,90°	100,10°	79,90°	100,10°	180,00°	251,22

Zr⁴⁺ ist von acht F⁻ in Form eines quadratischen Antiprismas mit $d(\text{Zr-F}) = 204,8 - 219,9$ pm umgeben (s. auch Tabelle 97).

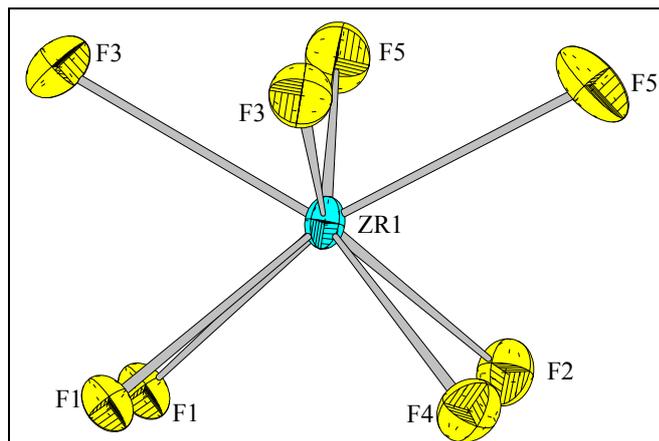


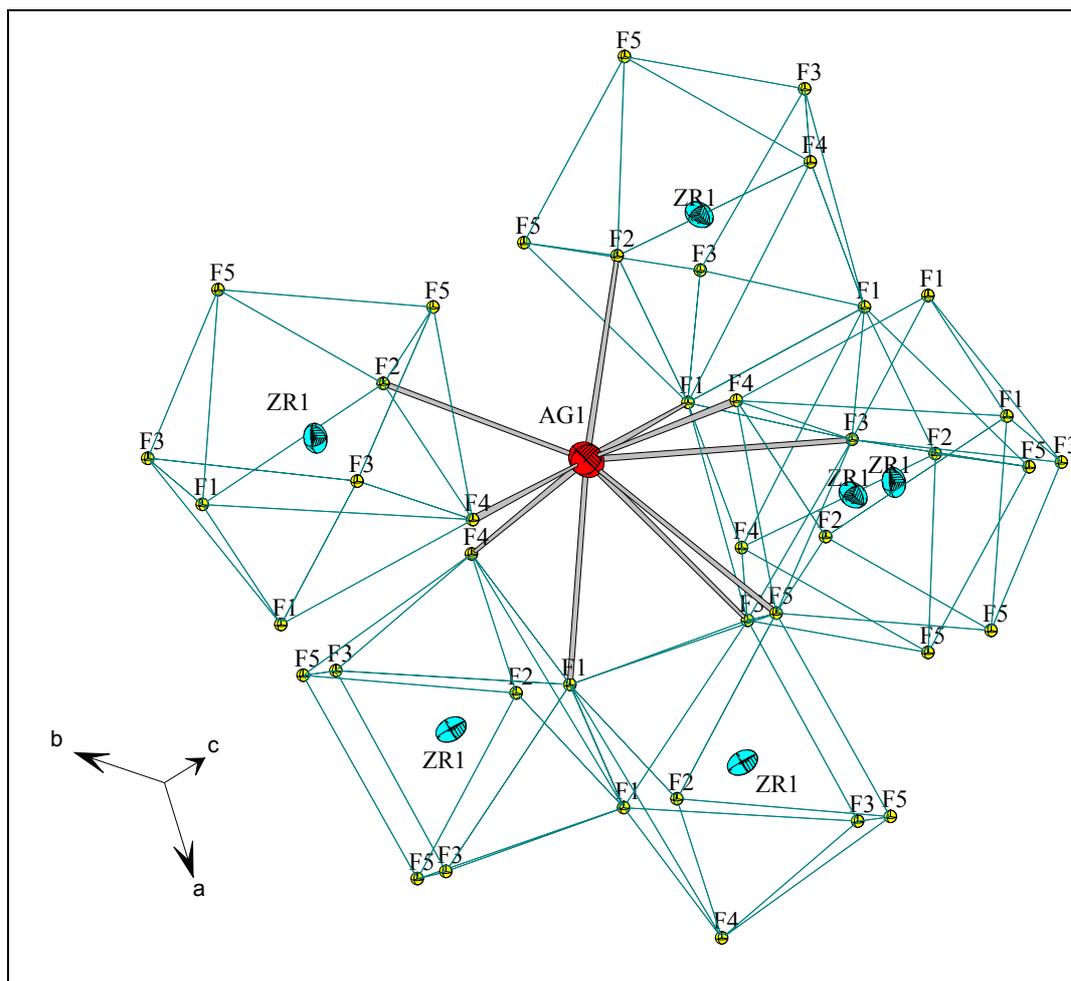
Abbildung 98: Koordinationspolyeder um Zr

Tabelle 97: Interatomare Abstände (in pm) und Winkel des Koordinationspolyeders um Zr in Ag₇Zr₆F₃₁

Zr1	F3(1)	F2(2)	F5(3)	F5(4)	F4(5)	F4(6)	F1(7)	F1(8)
F3(1)	204,80	249,41	261,28	397,48	258,28	395,41	342,29	252,35
F2(2)	74,90°	205,38	258,00	253,55	397,67	393,43	251,98	356,14
F5(3)	77,81°	76,54°	211,13	269,80	262,92	373,47	410,76	410,41
F5(4)	145,58°	74,95°	79,39°	211,30	371,56	255,73	271,71	399,39
F4(5)	76,43°	144,11°	76,70°	122,45°	212,62	265,15	401,72	269,87
F4(6)	140,68°	138,68°	122,39°	73,70°	76,62°	215,08	264,03	260,86
F1(7)	107,86°	72,86°	145,86°	78,39°	137,40°	75,01°	218,56	234,78
F1(8)	72,80°	113,68°	144,37°	135,68°	77,18°	73,68°	64,74°	219,94

10.4.2. Sekundär- und Tertiärstruktur

Die Ag1-umgebenden F-Atome gehören zu sechs ZrF₈-Antiprismen. Drei der Antiprismen teilen Flächen und drei teilen Kanten mit dem Polyeder um Ag1. Fünf dieser Antiprismen sind untereinander über Ecken oder Kanten verknüpft, das sechste ist mit den anderen nur über das Ag-Atom verbrückt.

Abbildung 99: Verknüpfung der ZrF₈-Antiprismen mit Ag1

Ag_2 befindet sich in einer Lücke mit der Punktsymmetrie $\bar{3}$, die durch sechs ZrF_8 -Antiprismen gebildet wird.

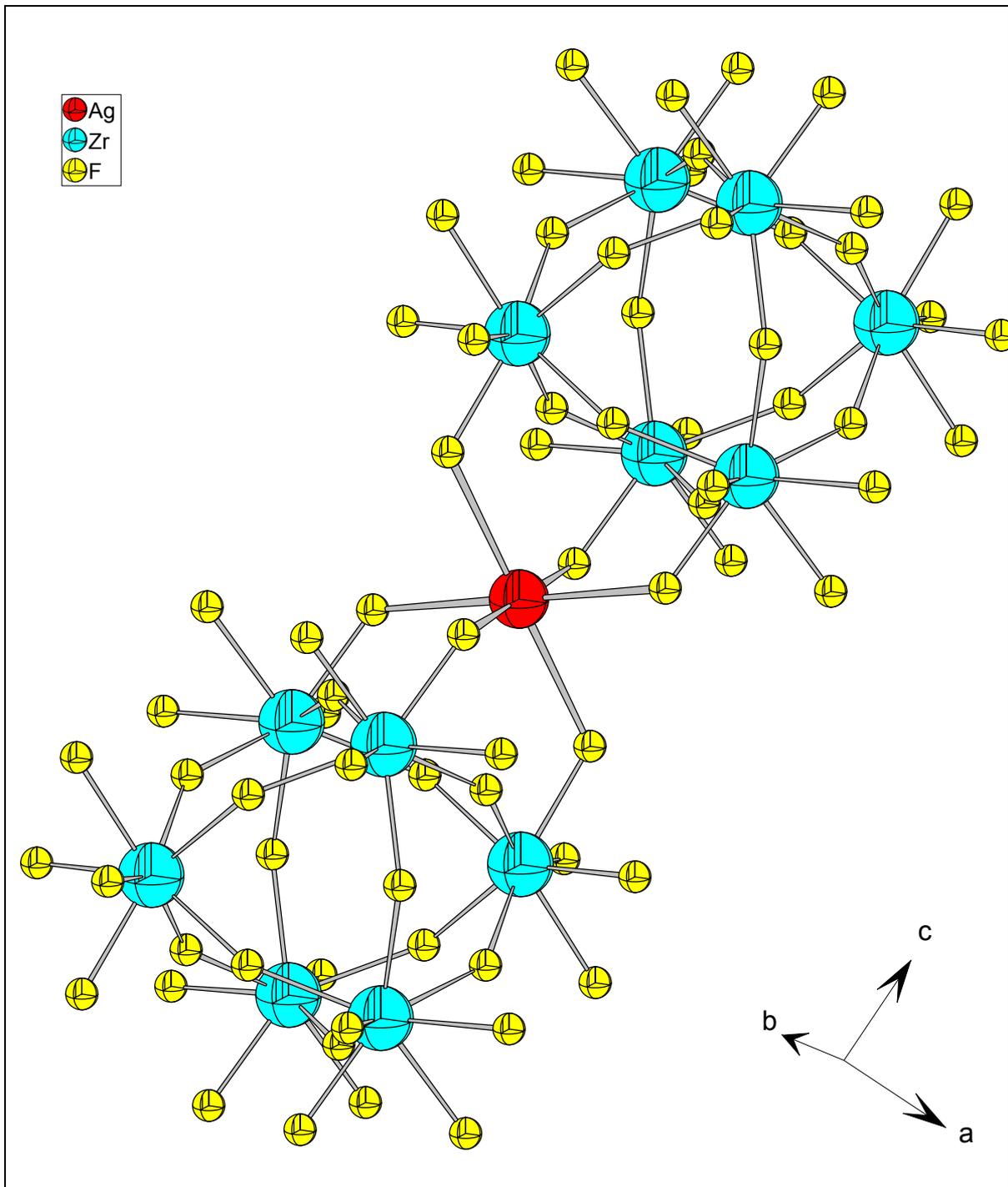


Abbildung 100: Verknüpfung der ZrF_8 -Antiprismen mit Ag_2

Die ZrF_8 -Antiprismen sind über F4 und F5 so eckenverknüpft, dass sechs Zr^{4+} -Ionen ihrerseits ein Oktaeder bilden, vgl. Abbildung 101. Im Zentrum dieses Oktaeders befindet sich F6, dessen ungewöhnlich große Auslenkungsparameter sowie die großen interatomaren Abstände $d(\text{Zr}-\text{F6}) = 288,1$ pm bzw. $d(\text{F4}-\text{F6}) = 264,7$ pm und $d(\text{F5}-\text{F6}) = 261,3$ pm belegen, dass diese Gitterposition für F^- deutlich zu groß ist.

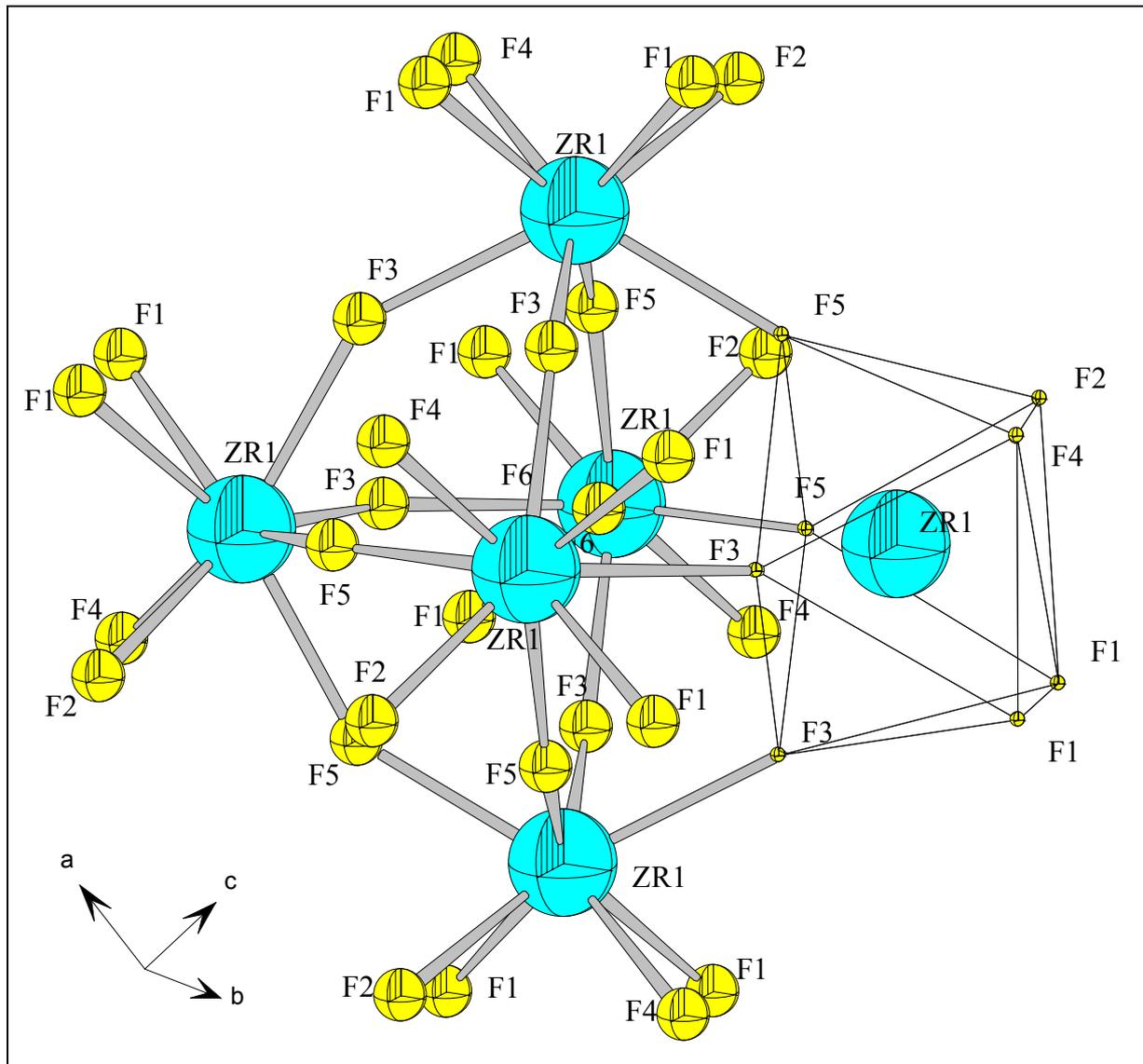


Abbildung 101: Umgebung von F6

Jeder der aus sechs Zr-Atomen gebildete Oktaeder ist mit sechs anderen solcher Oktaeder durch Verknüpfung über die äußeren Kanten der ZrF_6 -Antiprismen verbunden, s. Abbildung 102. Die Kantenverknüpfung führt zu einem verkürzten F-F-Abstand innerhalb der Kante, und einem verlängerten Abstand der Zr-Atome zu den Kanten-F-Atomen. In der graphischen Darstellung wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit die ober- und unterhalb der Papierebene liegenden Oktaeder weggelassen.

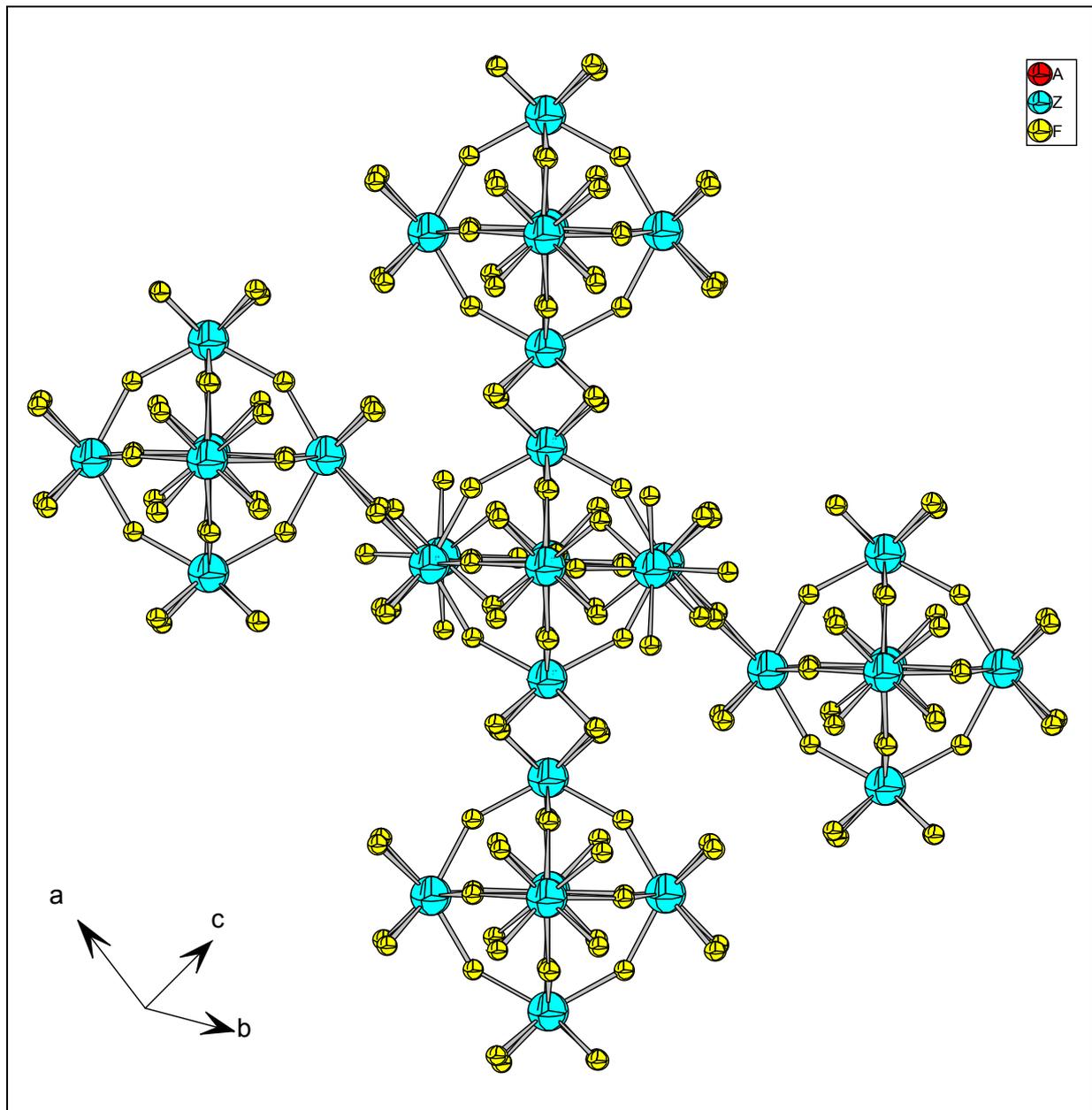


Abbildung 102: Verknüpfung der Oktaeder

Tabelle 98: Motive der gegenseitigen Zuordnung, ECoN und MeFIR (pm), Koordinationszahlen (C.N.) und Abstände (pm) innerhalb der Koordinationspolyeder von Ag₇Zr₆F₃₁

	F1	F2	F3	F4	F5	F6	C.N.	ECoN ^{a)}	MeFIR ^{a)}
Ag1	2 / 2 261,5 263,5	2 / 2 246,0 252,5	3 / 3 248,8 247,3 252,2	2 / 2 308,4 310,8	1 / 1 297,0		10	7,80	117,19
Ag2		6 / 1 6 x 251,2					6	6,77	119,72
Zr1	2 / 2 218,6 219,9	1 / 1 205,4	1 / 1 204,8	2 / 2 212,6 215,1	2 / 2 211,1 211,3	1/6 288,4	8	7,86	74,20
C.N.	4	4	4	4	4	6			
ECoN^{b)}	4,00	3,98	3,99	2,79	2,83	6,06			
MeFIR^{b)}	142,14	133,88	134,33	143,17	141,45	187,52			

a) nur F⁻ als Ligandenb) nur Kationen als Liganden, als Startwert diente r(F⁻) = 133 pmAus den nach dem ECoN-Konzept gewichteten Abstandsmitteln folgen mit r(F⁻) = 133 pm als Startwerte: r(Ag1) = 120,90 pm, r(Ag2) = 120,78 pm, r(Zr) = 78,44 pm

10.5. Madelungsanteil der Gitterenergie, MAPLE

Der MAPLE-Wert von Ag₇Zr₆F₃₁ beträgt 15485,5 kcal/mol. Gegenüber der Summe der binären Komponenten AgF und ZrF₄, (15507,1 kcal/mol), erhält man somit eine Abweichung von lediglich 0,14 % (s. Tabelle 99), ein zusätzlicher Beleg für die Güte der Strukturbestimmung.

Tabelle 99: MAPLE-Werte von Ag₇Zr₆F₃₁, Werte in kcal/mol

Atom	n	ternär	n·ternär	binär	n·binär	Δ (n·binär - n·ternär)
Ag1	6	149,6	897,3	117,6	705,7	-191,60
Ag2	1	153,3	153,3	117,6	117,6	-35,65
Zr1	6	1664,0	9984,1	1734,2	10405,5	421,32
F1	6	150,4	902,5	138,0 ¹⁾	828,1	-74,39
F2	6	116,8	700,7	138,0 ¹⁾	828,1	127,34
F3	6	121,0	725,8	138,0 ¹⁾	828,1	102,28
F4	6	166,2	997,5	138,0 ¹⁾	828,1	-169,43
F5	6	164,2	985,3	138,0 ¹⁾	828,1	-157,25
F6	1	139,0	139,0	138,0 ¹⁾	138,0	-0,96
Σ			15485,5		15507,1	21,6 = 0,14 %

¹⁾ Der MAPLE-Wert für die binären F1-F6 wurde gemittelt aus den MAPLE-Werten von ZrF₄ und AgF im Verhältnis 24:7.

D ZUSAMMENFASSUNG

1. Tl_2MF_6 (M = Pt, Re, Ru, Ir, Mo)

Die fünf Verbindungen kristallisieren isotyp zu K_2GeF_6 (trigonal, Raumgruppe $P\bar{3}m1$ (Nr. 164), $Z = 1$) mit folgenden Gitterkonstanten und Farben:

Tl_2PtF_6 : $a = 599,6$ pm, $c = 485,6$ pm, gelb

Tl_2ReF_6 : $a = 607,3$ pm, $c = 482,0$ pm, rosa

Tl_2RuF_6 : $a = 598,8$ pm, $c = 484,1$ pm, gelb

Tl_2IrF_6 : $a = 600,9$ pm, $c = 484,3$ pm, grün

Tl_2MoF_6 : $a = 606,6$ pm, $c = 483,7$ pm, gelb

2. Weitere Syntheseversuche im System Tl/M^{IV}

Für Tl_2OsF_6 (grün) und Tl_2RhF_6 (blau) wurden Strukturvorschläge in der orthorhombischen Raumgruppe $Cmcm$ (Nr. 63) mit folgenden Gitterkonstanten gemacht :

Tl_2OsF_6 : $a = 610,0$ pm, $b = 1442,6$ pm, $c = 700,7$ pm

Tl_2RhF_6 : $a = 607,1$ pm, $b = 1447,1$ pm, $c = 700,5$ pm

Eine Pulveraufnahme von „ Tl_2TaF_6 “ konnte isotyp zu Tl_2PtF_6 indiziert werden ($a = 768,6$ pm, $c = 401,6$ pm). Deutlich abweichende Gitterkonstanten und die fehlende Farbe lassen allerdings Zweifel aufkommen, ob die Verbindung sauerstofffrei dargestellt werden konnte.

3. $TlPdF_3$

$TlPdF_3$ (rot, Raumgruppe $Pm\bar{3}m; O_h^1$ (Nr. 221), $Z = 1$) kristallisiert im kubischen Perowskittyp, isotyp zu $RbPdF_3$ und $KPdF_3$. Die Gitterkonstanten betragen $a = 606,6$ pm, $c = 481,7$ pm.

4. $TlPd_2F_5$

Rotbraunes $TlPd_2F_5$ kristallisiert orthorhombisch, in der Raumgruppe $Pnma - D_{2h}^{16}$ (Nr. 62), $Z = 4$, isotyp zu KPd_2F_5 mit den Gitterkonstanten $a = 620,2$ pm, $b = 763,7$ pm und $c = 1076,9$ pm.

5. Tl_2F_4

Tl_2F_4 (farblos) kristallisiert orthorhombisch primitiv und lässt sich isotyp zu RbTlF_4 in der Raumgruppe $\text{Pb}2_1a - \text{C}_{2v}^5$ (Nr. 29) mit $Z = 4$ beschreiben. Die Gitterkonstanten sind $a = 820,2$ pm, $b = 833,3$ pm, $c = 626,4$ pm. Die Transformation in die (zentrosymmetrische) Raumgruppe $\text{Pbcm} - \text{D}_{2h}^{11}$ (Nr. 57) ($a = 626,4$ pm, $b = 820,2$ pm, $c = 833,4$ pm) führte zu leicht besseren Zuverlässigkeitsfaktoren

6. Tl_3F_7

Das gemischtvalente Thalliumfluorid ist isotyp zu KYb_2F_7 . Die Verbindung ist farblos und kristallisiert monoklin in $\text{P}2 - \text{C}2$ (Nr. 3) mit $Z = 1$, $a = 655,2$ pm, $b = 422,1$ pm, $c = 653,1$ pm.

7. RbHfF_5

Die zu NH_4ZrF_5 isotype, farblose Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $\text{P}2_1/c, \text{C}_{2h}^5$ (Nr. 14) mit den Gitterkonstanten $a = 776,6$ pm, $b = 789,6$ pm, $c = 789,8$ pm, $\beta = 120,52^\circ$ und $Z = 4$.

8. $\text{Rb}_2\text{Zr}_3\text{F}_{12}\text{O}$ und $\text{Rb}_2\text{Hf}_3\text{F}_{12}\text{O}$

$\text{Rb}_2\text{Zr}_3\text{F}_{12}\text{O}$ und $\text{Rb}_2\text{Hf}_3\text{F}_{12}\text{O}$ (beide farblos, Raumgruppe $\text{R}\bar{3}m - \text{D}_{3d}$ (No. 166), $Z = 6$) kristallisieren trigonal, isotyp zu $\text{Tl}_2\text{Zr}_3\text{F}_{12}\text{O}$. Nachfolgend die Gitterkonstanten:

$\text{Rb}_2\text{Zr}_3\text{F}_{12}\text{O}$: $a = 771,9$ pm, $c = 2963,0$ pm

$\text{Rb}_2\text{Hf}_3\text{F}_{12}\text{O}$: $a = 769,2$ pm, $c = 2986,1$ pm

9. RbCuZrF_7

Farbloses RbCuZrF_7 kristallisiert monoklin in der azentrischen Raumgruppe $\text{Cc} - \text{C}_s^4$ (Nr. 9) mit $Z = 8$ und den Gitterkonstanten $a = 1312,2$ pm, $b = 753,3$ pm, $c = 1243,5$ pm und $\beta = 109,09^\circ$. Aufgrund ungenügender Zuverlässigkeitsfaktoren ist diese Darstellung jedoch vorerst als Strukturvorschlag zu interpretieren.

10. $\text{Ag}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$, $\text{Ag}_7\text{Hf}_6\text{F}_{31}$ und $\text{Ag}_7\text{Ce}_6\text{F}_{31}$

Die farblosen Verbindungen kristallisieren trigonal, $\text{R}\bar{3} - \text{C}_{3i}^2$ (Nr. 148) mit $Z = 3$.

$\text{Ag}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$: $a = 1400,9$ pm, $c = 979,0$ pm

$\text{Ag}_7\text{Hf}_6\text{F}_{31}$: $a = 1393,8$ pm, $c = 978,7$ pm

$\text{Ag}_7\text{Ce}_6\text{F}_{31}$: $a = 1469,8$ pm, $c = 998,5$ pm

E LITERATURVERZEICHNIS

- [1] A. Haas, *ChiuZ* **3** (1969), 17-22
- [2] C. L. Chernick, *ChiuZ* **1** (1967), 33-39
- [3] W. Grochala, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **113** (2001), 2816-2859
- [4] Dirk Koller, Diplomarbeit, Universität Gießen, 1997
- [5] Kleber, Bautsch, Bohn, Einführung in die Kristallographie, Verlag Technik Berlin, 17.Auflage, S. 221
- [6] W. Massa, Kristallstrukturbestimmung, Verlag B. G. Teubner, Stuttgart, 1994
- [7] P. M. de Wolff, *Acta Cryst.* **1** (1948), 207
- [8] A. Guinier, *Ann. Physik* **12** (1933), 161
- [9] A. Simon, *J. Appl. Cryst.* **3** (1970), 11
- [10] Lazy/Pulverix, K. Yvon, W. Jeitschko, E. Parthe A Program to calculate theoretical x-ray and neutron diffraction patterns, Genf 1977
- [11] SOS1, Programm zur Korrektur von Reflexlagen
- [12] SOS2, Programm zur Berechnung von Gitterkonstanten
- [13] M. J. Buerger, *Am. Soc. X-ray Diffraction*, Monograph **1** (1944)
- [14] W. K. Weissenberg, *Z. Physik* **23** (1924), 229
- [15] SHELXS-86, G.M.Sheldrick, Programm zur Lösung von Kristallstrukturen, Göttingen 1986
- [16] A. L. Patterson, *Phys. Rev.* **46** (1934), 372
- [17] A. L. Patterson, *Kristallographie*, **90** (1935), 517
- [18] D. Harker, *Chem. Phys.* **4** (1936), 381
- [19] D. Harker, J. S. Kasper, *Acta Crystallogr.* **1** (1948), 70
- [20] D. Sayre, *Acta Cryst.* **5** (1952), 60
- [21] SHELXL-93, G. M. Sheldrick, Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Göttingen, 1993
- [22] R. Hoppe, Effective coordination numbers (ECoN) and mean fictive ionic radii (MEFIR), *Z.Kristallogr.* **23** (1979), 150
- [23] G.O. Brunner u. D. Schwarzenbach, Zur Abgrenzung der Koordinationssphäre und Ermittlung der Koordinationszahl in Kristallstrukturen, *Z. Kristallogr.* **133** (1971), 127
- [24] P. Niggli, Grundlage der Stereochemie, Basel (1945)
- [25] R. Hoppe, Zur Formelsprache der Chemiker, *Angew. Chem.* **92** (1980), 106
- [26] R. Hoppe, *Z. anorg. allg. Chem.* **283** (1956), 196

- [27] R. Hoppe, *Crystal Structure and chem. Bonding in Inorganic Chemistry*, Amsterdam 1975, S.127
- [28] MAPLE, Programm zur Berechnung von Madelungfaktoren, Hübenthal, Gießen, (1993)
- [29] J. H. Chang, K. Köhler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **626** (2000), 241-245
- [30] J. H. Chang, Dissertation, Univ. Stuttgart 1998
- [31] Dissertation Klaus Lehr, Giessen
- [32] Rezigit, F. Schrötter, M. Serafin, Programm zur Darstellung des reziproken Gitters anhand des Datensatzes, Gießen 1991
- [33] X-RED, Data Reduction for Stadi4 and IPDS, STOE & Cie GmbH, 1996
- [34] Diamond, Informationssystem für Kristallstrukturen, V1.1a, 1996, Klaus Brandenburg
- [35] E. Alter, R. Hoppe, *Z. anorg. allg. Chem.* **408** (1974), 115
- [36] B. Bachmann, B. G. Müller, *Z. anorg. allg. Chem.*, **619** (1993), 387-391
- [37] Oliver Krämer, Diplomarbeit, Universität Gießen, 1994
- [38] Grannec, Lozano, Portier, Hagenmuller, *Z. anorg. allg. Chem.* **385** (1971), 26-32
- [39] C. Hebecker, *Z. anorg. allg. Chem.* **412** (1975), 37-46
- [40] Le Fur, Aleonard, Gorius, Roux, *Journal of Solid State Chem.* **35** (1980), 29-33
- [41] M. Müller, B. G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **621** (1995), 1047-1052
- [42] M. Kraus, Dissertation, Universität Giessen 2000
- [43] M. Müller, B. G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **621** (1995), 993 -1000
- [44] Plitzko, Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **624** (1998), 169-170
- [45] I. Mansouri, D. Avignat, *Journal of Solid State Chem.* **51** (1984), 91-99
- [46] Babel, Kaiser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **595** (1991), 139-149
- [47] O. Graudejus, B. G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **622** (1996), 1549-1556
- [48] B. G. Müller, *Z. anorg. allg. Chem.* **553** (1987), 1187-1194
- [49] Burns, Ellison, Levy, *Acta. Cryst.* **B 24** (1968), 230

F ANHANG

Tabelle 100: Auswertung einer Pulveraufnahme von Tl_2PtF_6

h	k	l	$4 \Theta_c$	$4 \Theta_o$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_c$	l_c	l_o
1	0	0	34,12		22,00	0,1	
0	0	1	36,50		25,16	0,2	
1	0	1	50,17	50,17	47,16	10,0	7
0	1	1	50,17	50,17	47,16	0,0	7
1	1	0	59,55	59,52	66,01	6,4	6
2	0	0	69,03		88,01	0,1	
1	1	1	70,30		91,17	0,0	
1	1	-1	70,30		91,17	0,0	
0	0	2	73,98		100,63	0,2	
2	0	1	78,63	78,58	113,17	0,4	8
0	2	1	78,63	78,58	113,17	4,7	8
0	1	2	81,99	82,05	122,63	2,7	6
1	0	2	81,99	82,05	122,63	0,1	6
2	1	0	92,43		154,02	0,0	
1	2	0	92,43		154,02	0,0	
1	1	2	96,37		166,64	0,1	
1	1	-2	96,37		166,64	0,1	
2	1	1	100,17	100,33	179,18	1,6	8
2	1	-1	100,17	100,33	179,18	0,0	8
1	2	-1	100,17	100,33	179,18	1,6	8
1	2	1	100,17	100,33	179,18	0,0	8
2	0	2	102,97	103,03	188,64	1,7	7
0	2	2	102,97	103,03	188,64	0,3	7
3	0	0	105,69	105,71	198,03	1,5	5
3	0	1	112,77		223,18	0,0	
0	3	1	112,77		223,18	0,0	
0	0	3	113,65	113,79	226,41	0,3	1
1	0	3	119,58		248,41	0,1	
0	1	3	119,58		248,41	0,1	
1	2	2	121,23	121,20	254,65	1,1	6
2	1	2	121,23	121,20	254,65	0,1	6
2	1	-2	121,23	121,20	254,65	1,1	6
1	2	-2	121,23	121,20	254,65	0,1	6
2	2	0	123,68	123,71	264,04	1,6	4
1	3	0	129,33		286,04	0,0	
3	1	0	129,33		286,04	0,0	
2	2	-1	130,13		289,19	0,0	
2	2	1	130,13		289,19	0,0	
1	1	3	130,94	131,00	292,42	0,9	6
1	1	-3	130,94	131,00	292,42	0,9	6
3	0	2	132,51		298,65	0,0	
0	3	2	132,51		298,65	0,0	
3	1	-1	135,63		311,20	0,9	
3	1	1	135,63		311,20	0,0	
1	3	1	135,63		311,20	0,9	
1	3	-1	135,63		311,20	0,0	
2	0	3	136,43		314,42	0,3	
0	2	3	136,43		314,42	0,1	
4	0	0	145,58		352,05	0,0	
2	2	-2	148,59		364,66	0,1	
2	2	2	148,59		364,66	0,1	
4	0	1	151,57		377,21	1,0	
0	4	1	151,57		377,21	0,1	
1	2	3	152,33		380,43	0,1	
2	1	3	152,33		380,43	0,0	

h	k	l	$4 \Theta_c$	$4 \Theta_o$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_c$	I_c	I_o
2	1	-3	152,33		380,43	0,1	
1	2	-3	152,33		380,43	0,0	
1	3	-2	153,80		386,67	0,7	
3	1	-2	153,80		386,67	0,0	
3	1	2	153,80		386,67	0,7	
1	3	2	153,80		386,67	0,0	
0	0	4	157,51		402,50	0,1	
3	2	0	161,14		418,06	0,0	
2	3	0	161,14		418,06	0,0	
3	0	3	162,62		424,44	0,7	
0	3	3	162,62		424,44	0,6	
0	1	4	162,63		424,51	0,1	
1	0	4	162,63		424,51	0,5	
3	2	-1	166,96		443,22	0,0	
3	2	1	166,96		443,22	0,7	
2	3	-1	166,96		443,22	0,7	
2	3	1	166,96		443,22	0,0	
4	0	2	169,14		452,68	0,1	
0	4	2	169,14		452,68	0,7	
4	1	0	171,30		462,06	0,7	
1	4	0	171,30		462,06	0,7	
1	1	4	172,78		468,51	0,2	
1	1	-4	172,78		468,51	0,2	
1	4	1	177,07		487,22	0,0	
1	4	-1	177,07		487,22	0,0	
4	1	-1	177,07		487,22	0,0	
4	1	1	177,07		487,22	0,0	
2	2	-3	177,81		490,45	0,5	
2	2	3	177,81		490,45	0,5	
0	2	4	177,83		490,52	0,3	
2	0	4	177,83		490,52	0,1	

Tabelle 101 Auswertung einer Pulveraufnahme von Tl_2ReF_6

h	k	l	$4 \Theta_c$	$4 \Theta_o$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_c$	I_c	I_o
1	0	0	33,69		21,45	0,0	
0	0	1	36,78		25,54	0,1	
1	0	1	50,08	50,03	46,99	10,0	10
0	1	1	50,08		46,99	0,0	
1	1	0	58,78	58,76	64,36	6,5	7
2	0	0	68,14		85,81	0,1	
1	1	1	69,79		89,9	0,0	
1	1	-1	69,79		89,9	0,0	
0	0	2	74,56		102,16	0,2	
2	0	1	77,97	77,96	111,35	0,4	6
0	2	1	77,97	77,96	111,35	4,8	6
0	1	2	82,34	82,32	123,61	2,8	4
1	0	2	82,34		123,61	0,0	
2	1	0	91,2		150,18	0,0	
1	2	0	91,2		150,18	0,0	
1	1	2	96,33		166,52	0,0	
1	1	-2	96,33		166,52	0,0	
2	1	1	99,13	99,15	175,71	1,7	2
2	1	-1	99,13		175,71	0,0	
1	2	-1	99,13	99,15	175,71	1,7	2
1	2	1	99,13		175,71	0,0	
2	0	2	102,77	102,82	187,97	1,8	2
0	2	2	102,77	102,82	187,97	0,2	2
3	0	0	104,27	104,31	193,08	1,5	2
3	0	1	111,51		218,62	0,0	
0	3	1	111,51		218,62	0,0	
0	0	3	114,59	114,68	229,85	0,3	2
1	0	3	120,34		251,3	0,1	
0	1	3	120,34		251,3	0,0	
1	2	2	120,62	120,71	252,33	1,2	2
2	1	2	120,62		252,33	0,0	
2	1	-2	120,62	120,71	252,33	1,2	2
1	2	-2	120,62		252,33	0,0	
2	2	0	121,96	122,08	257,44	1,6	3
1	3	0	127,51		278,9	0,0	
3	1	0	127,51		278,9	0,0	
2	2	-1	128,55		282,98	0,0	
2	2	1	128,55		282,98	0,0	
1	1	3	131,39		294,21	0,9	
1	1	-3	131,39		294,21	0,9	
3	0	2	131,65	131,53	295,24	0,0	1
0	3	2	131,65	131,53	295,24	0,0	1
3	1	-1	133,95	134,10	304,44	0,9	1
3	1	1	133,95		304,44	0,0	
1	3	1	133,95	134,10	304,44	0,9	1
1	3	-1	133,95		304,44	0,0	
2	0	3	136,73		315,67	0,2	
0	2	3	136,73		315,67	0,1	
4	0	0	143,46		343,26	0,0	
2	2	-2	147,38		359,6	0,1	
2	2	2	147,38		359,6	0,1	
4	0	1	149,57		368,8	1,0	

h	k	l	$4 \Theta_c$	$4 \Theta_o$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_c$	I_c	I_o
0	4	1	149,57		368,8	0,1	
1	2	3	152,23		380,03	0,0	
2	1	3	152,23		380,03	0,0	
2	1	-3	152,23		380,03	0,0	
1	2	-3	152,23		380,03	0,0	
1	3	-2	152,48		381,05	0,7	
3	1	-2	152,48		381,05	0,0	
3	1	2	152,48		381,05	0,7	
1	3	2	152,48		381,05	0,0	
2	3	0	158,71		407,62	0,0	
3	2	0	158,71		407,62	0,0	
0	0	4	158,94		408,62	0,1	
3	0	3	162,27		422,93	0,8	
0	3	3	162,27		422,93	0,6	
0	1	4	163,92		430,08	0,1	
1	0	4	163,92		430,08	0,7	
3	2	-1	164,63		433,16	0,0	
3	2	1	164,63		433,16	0,7	
2	3	-1	164,63		433,16	0,7	
2	3	1	164,63		433,16	0,0	
4	0	2	167,46		445,41	0,0	
0	4	2	167,46		445,41	0,7	
4	1	0	168,64		450,53	0,7	
1	4	0	168,64		450,53	0,7	
1	1	4	173,81		472,98	0,1	
1	1	-4	173,81		472,98	0,1	
1	4	1	174,51		476,07	0,0	
1	4	-1	174,51		476,07	0,0	
4	1	-1	174,51		476,07	0,0	
4	1	1	174,51		476,07	0,0	
2	2	-3	177,09		487,29	0,6	
2	2	3	177,09		487,29	0,6	
0	2	4	178,73		494,44	0,4	
2	0	4	178,73		494,44	0,1	

Tabelle 102: Auswertung einer Pulveraufnahme von Tl_2IrF_6

h	k	l	$4 \Theta_c$	$4 \Theta_o$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_c$	I_c	I_o
1	0	0	34,05		21,91	0,0	
0	0	1	36,61		25,30	0,1	
1	0	1	50,20	50,12	47,21	10,0	8
0	1	1	50,20		47,21	0,0	
1	1	0	59,42	59,32	65,72	6,3	7
2	0	0	68,88		87,63	0,1	
1	1	1	70,24		91,02	0,0	
1	1	-1	70,24		91,02	0,0	
0	0	2	74,20		101,21	0,2	
2	0	1	78,55		112,93	0,3	
0	2	1	78,55	78,45	112,93	4,7	3
0	1	2	82,16	82,10	123,12	2,8	3
1	0	2	82,16		123,12	0,0	
2	1	0	92,22		153,35	0,0	
1	2	0	92,22		153,35	0,0	
1	1	2	96,46		166,93	0,0	
1	1	-2	96,46		166,93	0,0	
2	1	1	100,01	100,34	178,65	1,6	2
2	1	-1	100,01		178,65	0,0	
1	2	-1	100,01	100,34	178,65	1,6	2
1	2	1	100,01		178,65	0,0	
2	0	2	103,03	103,03	188,84	1,8	3
0	2	2	103,03		188,84	0,2	
3	0	0	105,45	105,39	197,17	1,5	3
3	0	1	112,57		222,47	0,0	
0	3	1	112,57		222,47	0,0	
0	0	3	114,01	114,18	227,72	0,3	1
1	0	3	119,90		249,63	0,1	
0	1	3	119,90		249,63	0,1	
1	2	2	121,20	121,25	254,56	1,2	1
2	1	2	121,20		254,56	0,0	
2	1	-2	121,20	121,25	254,56	1,2	1
1	2	-2	121,20		254,56	0,0	
2	2	0	123,38	123,37	262,89	1,6	3
1	3	0	129,01		284,79	0,0	
3	1	0	129,01		284,79	0,0	
2	2	-1	129,87		288,19	0,0	
2	2	1	129,87		288,19	0,0	
1	1	3	131,20	131,36	293,44	0,9	1
1	1	-3	131,20	131,36	293,44	0,9	1
3	0	2	132,44		298,37	0,0	
0	3	2	132,44		298,37	0,0	
3	1	-1	135,36	135,58	310,10	0,9	1
3	1	1	135,36		310,10	0,0	
1	3	1	135,36	135,58	310,10	0,9	1
1	3	-1	135,36		310,10	0,0	
2	0	3	136,65		315,35	0,2	
0	2	3	136,65		315,35	0,1	
4	0	0	145,21		350,52	0,0	
2	2	-2	148,46		364,10	0,1	
2	2	2	148,46		364,10	0,1	
4	0	1	151,24		375,82	1,0	
0	4	1	151,24		375,82	0,0	
1	2	3	152,48		381,07	0,0	
2	1	3	152,48		381,07	0,0	
2	1	-3	152,48		381,07	0,0	
1	2	-3	152,48		381,07	0,0	

h	k	l	$4 \Theta_c$	$4 \Theta_o$	$10^3 \sin^2 \Theta_c$	l_c	l_o
1	3	-2	153,64		386,00	0,7	
3	1	-2	153,64		386,00	0,0	
3	1	2	153,64		386,00	0,7	
1	3	2	153,64		386,00	0,0	
0	0	4	158,06		404,83	0,1	
3	2	0	160,71		416,24	0,0	
2	3	0	160,71		416,24	0,0	
3	0	3	162,72		424,89	0,8	
0	3	3	162,72		424,89	0,6	
0	1	4	163,15		426,74	0,1	
1	0	4	163,15		426,74	0,7	
3	2	-1	166,57		441,54	0,0	
3	2	1	166,57		441,54	0,7	
2	3	-1	166,57		441,54	0,7	
2	3	1	166,57		441,54	0,0	
4	0	2	168,92		451,72	0,1	
0	4	2	168,92		451,72	0,8	
4	1	0	170,83		460,05	0,7	
1	4	0	170,83		460,05	0,7	
1	1	4	173,25		470,56	0,1	
1	1	-4	173,25		470,56	0,1	
1	4	1	176,64		485,35	0,0	
1	4	-1	176,64		485,35	0,0	
4	1	-1	176,64		485,35	0,0	
4	1	1	176,64		485,35	0,0	
2	2	-3	177,85		490,61	0,6	
2	2	3	177,85		490,61	0,6	
0	2	4	178,27		492,46	0,4	
2	0	4	178,27		492,46	0,1	

Tabelle 103: Auswertung einer Pulveraufnahme von Tl_2RuF_6

h	k	l	$4 \Theta_c$	$4 \Theta_o$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_c$	l_c	l_o
1	0	0	34,17		22,07	0,3	
0	0	1	36,62		25,31	0,0	
1	0	1	50,29	50,31	47,38	10,0	8
0	1	1	50,29	50,31	47,38	0,6	8
1	1	0	59,64	59,66	66,20	6,3	7
2	0	0	69,13		88,26	0,5	
1	1	1	70,43		91,51	0,0	
1	1	-1	70,43		91,51	0,0	
0	0	2	74,22	74,23	101,25	0,6	3
2	0	1	78,78	78,79	113,58	1,0	10
0	2	1	78,78	78,79	113,58	4,9	10
0	1	2	82,24	82,26	123,32	2,7	7
1	0	2	82,24		123,32	0,0	
2	1	0	92,57		154,46	0,1	
1	2	0	92,57		154,46	0,1	
1	1	2	96,62		167,45	0,3	
1	1	-2	96,62		167,45	0,3	
2	1	1	100,35	100,40	179,77	1,6	9
2	1	-1	100,35	100,40	179,77	0,1	9
1	2	-1	100,35	100,40	179,77	1,6	9
1	2	1	100,35	100,40	179,77	0,1	9
2	0	2	103,23	103,29	189,52	1,7	8
0	2	2	103,23	103,29	189,52	0,1	8
3	0	0	105,86	105,91	198,59	1,5	6
3	0	1	112,97		223,90	0,0	
0	3	1	112,97		223,90	0,0	
0	0	3	114,04		227,82	0,3	
1	0	3	119,97	120,15	249,89	0,3	3
0	1	3	119,97	120,15	249,89	0,1	3
1	2	2	121,51	121,59	255,71	1,1	8
2	1	2	121,51	121,59	255,71	0,0	8
2	1	-2	121,51	121,59	255,71	1,1	8
1	2	-2	121,51	121,59	255,71	0,0	8
2	2	0	123,88	124,01	264,79	1,7	6
1	3	0	129,53		286,85	0,0	
3	1	0	129,53		286,85	0,0	
2	2	-1	130,36		290,10	0,0	
2	2	1	130,36		290,10	0,0	
1	1	3	131,34	131,42	294,02	0,8	8
1	1	-3	131,34	131,42	294,02	0,8	8
3	0	2	132,80		299,85	0,1	
0	3	2	132,80		299,85	0,1	
3	1	-1	135,87	136,02	312,17	0,9	2
3	1	1	135,87	136,02	312,17	0,1	2
1	3	1	135,87	136,02	312,17	0,9	2
1	3	-1	135,87	136,02	312,17	0,1	2
2	0	3	136,84		316,09	0,2	
0	2	3	136,84		316,09	0,3	
4	0	0	145,82		353,05	0,1	
2	2	-2	148,92		366,04	0,3	
2	2	2	148,92		366,04	0,3	
4	0	1	151,84		378,36	1,0	
0	4	1	151,84		378,36	0,2	
1	2	3	152,77		382,28	0,0	
2	1	3	152,77		382,28	0,2	
2	1	-3	152,77		382,28	0,0	
1	2	-3	152,77		382,28	0,2	

h	k	l	$4 \Theta_c$	$4 \Theta_o$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_c$	I_c	I_o
1	3	-2	154,14		388,11	0,7	
3	1	-2	154,14		388,11	0,0	
3	1	2	154,14		388,11	0,7	
1	3	2	154,14		388,11	0,0	
0	0	4	158,10		405,02	0,1	
3	2	0	161,41		419,25	0,0	
2	3	0	161,41		419,25	0,0	
3	0	3	163,07		426,41	0,7	
0	3	3	163,07		426,41	0,6	
0	1	4	163,23		427,08	0,2	
1	0	4	163,23		427,08	0,5	
3	2	-1	167,27		444,56	0,1	
3	2	1	167,27		444,56	0,7	
2	3	-1	167,27		444,56	0,7	
2	3	1	167,27		444,56	0,1	
4	0	2	169,51		454,30	0,0	
0	4	2	169,51		454,30	0,7	
4	1	0	171,60		463,38	0,7	
1	4	0	171,60		463,38	0,7	
1	1	4	173,40		471,22	0,1	
1	1	-4	173,40		471,22	0,1	
1	4	1	177,41		488,69	0,0	
1	4	-1	177,41		488,69	0,0	
4	1	-1	177,41		488,69	0,0	
4	1	1	177,41		488,69	0,0	
2	2	-3	178,31		492,61	0,5	
2	2	3	178,31		492,61	0,5	
0	2	4	178,46		493,28	0,3	
2	0	4	178,46		493,28	0,2	

Tabelle 104: Auswertung einer Pulveraufnahme von Tl_2MoF_6

h	k	l	$4 \Theta_c$	$4 \Theta_o$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_c$	l_c	l_o
1	0	0	33,71		21,48	0,4	
0	0	1	36,66		25,36	0,0	
1	0	1	50,00	49,96	46,85	10,0	8
0	1	1	50,00	49,96	46,85	0,5	8
1	1	0	58,83	58,73	64,45	6,4	7
2	0	0	68,19		85,94	0,5	
1	1	1	69,76		89,82	0,0	
1	1	-1	69,76		89,82	0,0	
0	0	2	74,29	74,29	101,46	0,5	1
2	0	1	77,95	77,88	111,30	1,0	8
0	2	1	77,95	77,88	111,30	5,1	8
0	1	2	82,10	82,07	122,94	2,7	6
1	0	2	82,10	82,07	122,94	0,0	6
2	1	0	91,27		150,39	0,1	
1	2	0	91,27		150,39	0,1	
1	1	2	96,15		165,91	0,2	
1	1	-2	96,15		165,91	0,2	
2	1	1	99,14	99,08	175,76	1,6	6
2	1	-1	99,14	99,08	175,76	0,1	6
1	2	-1	99,14	99,08	175,76	1,6	6
1	2	1	99,14	99,08	175,76	0,1	6
2	0	2	102,60	102,59	187,39	1,8	4
0	2	2	102,60	102,59	187,39	0,1	4
3	0	0	104,35	104,34	193,36	1,5	4
3	0	1	111,54		218,73	0,0	
0	3	1	111,54		218,73	0,0	
0	0	3	114,16		228,28	0,3	
1	0	3	119,94		249,76	0,2	
0	1	3	119,94		249,76	0,0	
1	2	2	120,49	120,53	251,85	1,2	5
2	1	2	120,49	120,53	251,85	0,0	5
2	1	-2	120,49	120,53	251,85	1,2	5
1	2	-2	120,49	120,53	251,85	0,0	5
2	2	0	122,06	122,00	257,82	1,7	5
1	3	0	127,61		279,30	0,0	
3	1	0	127,61		279,30	0,0	
2	2	-1	128,60		283,18	0,0	
2	2	1	128,60		283,18	0,0	
1	1	3	131,02	131,00	292,73	0,9	4
1	1	-3	131,02	131,00	292,73	0,9	4
3	0	2	131,54		294,82	0,1	
0	3	2	131,54		294,82	0,1	
3	1	-1	134,01	134,05	304,67	0,9	4
3	1	1	134,01	134,05	304,67	0,1	4
1	3	1	134,01	134,05	304,67	0,9	4
1	3	-1	134,01	134,05	304,67	0,1	4
2	0	3	136,37		314,21	0,1	
0	2	3	136,37		314,21	0,3	
4	0	0	143,58		343,76	0,1	

h	k	l	$4 \Theta_c$	$4 \Theta_o$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_c$	l_c	l_o
2	2	-2	147,31		359,27	0,3	
2	2	2	147,31		359,27	0,3	

Tabelle 105: Auswertung einer Pulveraufnahme von Tl_2TaF_6

h	k	l	$4 \Theta_c$	$4 \Theta_o$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_c$	l_c	l_o
1	0	0	26,58		13,39	0,0	
0	0	1	44,23		36,79	0,1	
1	1	0	46,25	46,23	40,18	10,0	7
1	0	1	51,78	51,77	50,18	7,9	9
0	1	1	51,78		50,18	0,1	
2	0	0	53,53		53,57	0,2	
1	1	1	64,43		76,97	0,0	
1	1	-1	64,43		76,97	0,0	
0	2	1	69,98	69,97	90,36	5,5	4
2	0	1	69,98	69,97	90,36	0,6	4
1	2	0	71,32		93,75	0,0	
2	1	0	71,32		93,75	0,0	
3	0	0	81,26	81,24	120,54	2,4	3
1	2	1	84,72	84,70	130,54	0,0	10
2	1	1	84,72	84,70	130,54	2,1	10
2	1	-1	84,72	84,70	130,54	0,0	10
1	2	-1	84,72	84,70	130,54	2,1	10
0	0	2	90,23		147,16	0,1	
3	0	1	93,48		157,33	0,0	
0	3	1	93,48		157,33	0,0	
0	1	2	94,49	94,49	160,55	1,6	8
1	0	2	94,49	94,49	160,55	0,0	8
2	2	0	94,54	94,49	160,72	2,7	8
3	1	0	98,65		174,11	0,0	
1	3	0	98,65		174,11	0,0	
1	1	2	102,59		187,34	0,1	
1	1	-2	102,59		187,34	0,1	
2	2	-1	105,55		197,51	0,0	
2	2	1	105,55		197,51	0,0	
0	2	2	106,47	106,47	200,73	0,2	6
2	0	2	106,47	106,47	200,73	1,3	6
3	1	1	109,35	109,37	210,90	0,0	7
1	3	1	109,35	109,37	210,90	1,2	7
1	3	-1	109,35	109,37	210,90	0,0	7
3	1	-1	109,35	109,37	210,90	1,2	7
4	0	0	110,30		214,29	0,0	
1	2	2	117,58	117,58	240,91	1,1	8
2	1	2	117,58	117,58	240,91	0,0	8
2	1	-2	117,58	117,58	240,91	1,1	8
1	2	-2	117,58	117,58	240,91	0,0	8
0	4	1	120,29	120,27	251,08	0,1	2
4	0	1	120,29	120,27	251,08	1,3	2
3	2	0	121,18		254,48	0,0	
2	3	0	121,18		254,48	0,0	
0	3	2	124,63		267,70	0,0	
3	0	2	124,63		267,70	0,0	
4	1	0	128,11	128,16	281,26	0,8	8
1	4	0	128,11	128,16	281,26	0,8	8
2	3	-1	130,65	130,62	291,27	0,9	2

h	k	l	$4 \Theta_c$	$4 \Theta_o$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_c$	l_c	l_o
2	3	1	130,65	130,62	291,27	0,0	2
3	2	-1	130,65	130,62	291,27	0,0	2
3	2	1	130,65	130,62	291,27	0,9	2
2	2	2	134,81		307,88	0,1	
2	2	-2	134,81		307,88	0,1	
4	1	-1	137,32		318,05	0,0	
4	1	1	137,32		318,05	0,0	
1	4	1	137,32		318,05	0,0	
1	4	-1	137,32		318,05	0,0	
3	1	-2	138,11		321,28	0,0	
3	1	2	138,11		321,28	0,7	
1	3	2	138,11		321,28	0,0	
1	3	-2	138,11		321,28	0,7	
0	0	3	140,52		331,11	0,2	

Tabelle 106 Auswertung einer Pulveraufnahme von Tl_2F_4

h	k	l	$4 \Theta_c$	$4 \Theta_o$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_c$	l_c	l_o
0	0	1	28,20		15,10	0,1	
1	0	-1	35,50		23,80	0,0	
1	0	1	35,50		23,80	0,0	
1	1	-1	41,50		32,40	0,0	
1	-1	1	41,50		32,40	0,0	
1	-1	-1	41,50		32,40	0,0	
1	1	1	41,50		32,40	0,0	
0	2	0	42,50		34,10	0,1	
2	0	0	43,20		35,10	0,5	
2	-1	0	48,20	48,31	43,60	1,2	2
2	1	0	48,20	48,31	43,60	1,2	2
0	2	-1	51,20	51,24	49,10	10,0	10
0	2	1	51,20	51,24	49,10	10,0	10
2	0	-1	51,80	51,79	50,20	7,7	9
2	0	1	51,80	51,79	50,20	7,7	9
1	-2	1	55,70		57,90	0,0	
1	2	-1	55,70		57,90	0,0	
1	-2	-1	55,70		57,90	0,0	
1	2	1	55,70		57,90	0,0	
2	-1	-1	56,10		58,70	0,8	
2	1	-1	56,10		58,70	0,8	
2	-1	1	56,10		58,70	0,8	
2	1	1	56,10		58,70	0,8	
0	0	2	56,80	56,75	60,20	7,0	8
1	0	-2	60,90		69,00	0,0	
1	0	2	60,90		69,00	0,0	
2	-2	0	61,00	60,86	69,20	4,6	6
2	2	0	61,00	60,86	69,20	4,6	6
1	1	-2	64,70		77,50	0,0	
1	-1	2	64,70		77,50	0,0	
1	-1	-2	64,70		77,50	0,0	
1	1	2	64,70		77,50	0,0	
2	-2	-1	67,50		84,30	0,0	
2	-2	1	67,50		84,30	0,0	
2	2	-1	67,50		84,30	0,0	
2	2	1	67,50		84,30	0,0	
3	0	-1	71,50		94,10	0,1	
3	0	1	71,50		94,10	0,1	
0	2	-2	71,50		94,30	0,0	
0	2	2	71,50		94,30	0,0	
2	0	-2	71,90		95,40	0,0	
2	0	2	71,90		95,40	0,0	
1	-3	1	73,90		100,50	0,1	
1	-3	-1	73,90		100,50	0,1	
1	3	-1	73,90		100,50	0,1	
1	3	1	73,90		100,50	0,1	
3	-1	-1	74,70		102,60	0,0	
3	-1	1	74,70		102,60	0,0	

h	k	l	$4 \Theta_c$	$4 \Theta_o$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_c$	I_c	I_o
3	1	-1	74,70		102,60	0,0	
3	1	1	74,70		102,60	0,0	
1	-2	2	74,90		103,10	0,0	
1	2	-2	74,90		103,10	0,0	
1	-2	-2	74,90		103,10	0,0	
1	2	2	74,90		103,10	0,0	
2	-1	-2	75,20	75,22	103,90	0,5	1
2	1	-2	75,20	75,22	103,90	0,5	1
2	-1	2	75,20	75,22	103,90	0,5	1
2	1	2	75,20	75,22	103,90	0,5	1
2	-3	0	78,10		111,80	0,7	
2	3	0	78,10		111,80	0,7	
2	-3	1	83,50		126,80	0,3	
2	3	-1	83,50		126,80	0,3	
2	-3	-1	83,50		126,80	0,3	
2	3	1	83,50		126,80	0,3	
3	-2	-1	83,90		128,20	0,0	
3	2	-1	83,90		128,20	0,0	
3	-2	1	83,90		128,20	0,0	
3	2	1	83,90		128,20	0,0	
2	-2	2	84,30	84,33	129,40	2,1	4
2	2	-2	84,30	84,33	129,40	2,1	4
2	-2	-2	84,30	84,33	129,40	2,1	4
2	2	2	84,30	84,33	129,40	2,1	4
0	0	3	86,40		135,50	0,0	
0	4	0	86,70	86,65	136,30	3,3	3
3	0	-2	87,60		139,30	0,0	
3	0	2	87,60		139,30	0,0	
4	0	0	88,10		140,50	1,0	
1	0	-3	89,30		144,30	0,0	
1	0	3	89,30		144,30	0,0	
1	3	-2	89,70		145,70	0,0	
1	-3	2	89,70		145,70	0,0	
1	-3	-2	89,70		145,70	0,0	
1	3	2	89,70		145,70	0,0	
3	-1	2	90,40		147,80	0,0	
3	1	-2	90,40		147,80	0,0	
3	-1	-2	90,40		147,80	0,0	
3	1	2	90,40		147,80	0,0	
4	1	0	90,80		149,00	0,6	
4	-1	0	90,80		149,00	0,6	
0	4	-1	91,60		151,30	0,0	
0	4	1	91,60		151,30	0,0	
1	1	-3	92,00		152,80	0,0	
1	-1	3	92,00		152,80	0,0	
1	-1	-3	92,00		152,80	0,0	
1	1	3	92,00		152,80	0,0	
4	0	1	92,90		155,60	0,6	
4	0	-1	92,90		155,60	0,6	
1	-4	1	94,40		160,10	0,0	
1	4	-1	94,40		160,10	0,0	

h	k	l	$4 \Theta_c$	$4 \Theta_o$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_c$	I_c	I_o
1	-4	-1	94,40		160,10	0,0	
1	4	1	94,40		160,10	0,0	
4	-1	1	95,60	95,58	164,10	0,6	1
4	-1	-1	95,60	95,58	164,10	0,6	1
4	1	-1	95,60	95,58	164,10	0,6	1
4	1	1	95,60	95,58	164,10	0,6	1
0	2	-3	97,30		169,60	2,2	
0	2	3	97,30		169,60	2,2	
2	0	-3	97,60	97,48	170,60	1,8	5
2	0	3	97,60	97,48	170,60	1,8	5
3	-3	-1	97,60		170,80	0,0	
3	-3	1	97,60		170,80	0,0	
3	3	-1	97,60		170,80	0,0	
3	3	1	97,60		170,80	0,0	
2	-4	0	97,80		171,40	0,0	
2	4	0	97,80		171,40	0,0	
2	-3	2	98,00	98,01	172,00	0,2	1
2	-3	-2	98,00	98,01	172,00	0,2	1
2	3	-2	98,00	98,01	172,00	0,2	1
2	3	2	98,00	98,01	172,00	0,2	1
3	-2	2	98,40		173,30	0,0	
3	2	-2	98,40		173,30	0,0	
3	-2	-2	98,40		173,30	0,0	
3	2	2	98,40		173,30	0,0	
4	-2	0	98,80		174,60	0,3	
4	2	0	98,80		174,60	0,3	
1	2	-3	99,90		178,40	0,0	
1	-2	3	99,90		178,40	0,0	
1	2	3	99,90		178,40	0,0	
1	-2	-3	99,90		178,40	0,0	
2	-1	-3	100,20		179,10	0,2	
2	1	-3	100,20		179,10	0,2	
2	-1	3	100,20		179,10	0,2	
2	1	3	100,20		179,10	0,2	
2	-4	1	102,30	102,29	186,50	1,4	3
2	-4	-1	102,30	102,29	186,50	1,4	3
2	4	-1	102,30	102,29	186,50	1,4	3
2	4	1	102,30	102,29	186,50	1,4	3
4	-2	1	103,30	103,29	189,60	0,6	1
4	-2	-1	103,30	103,29	189,60	0,6	1
4	2	1	103,30	103,29	189,60	0,6	1
4	2	-1	103,30	103,29	189,60	0,6	1
0	4	-2	105,30	105,34	196,50	1,8	2
0	4	2	105,30	105,34	196,50	1,8	2
4	0	-2	106,50		200,70	0,6	
4	0	2	106,50		200,70	0,6	
2	2	-3	107,60		204,70	0,1	
2	-2	3	107,60		204,70	0,1	
2	-2	-3	107,60		204,70	0,1	
2	2	3	107,60		204,70	0,1	
1	-4	2	107,80		205,30	0,0	

h	k	l	$4 \Theta_c$	$4 \Theta_o$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_c$	I_c	I_o
1	4	-2	107,80		205,30	0,0	
1	-4	-2	107,80		205,30	0,0	
1	4	2	107,80		205,30	0,0	
4	1	-2	108,90		209,30	0,3	
4	-1	-2	108,90		209,30	0,3	
4	-1	2	108,90		209,30	0,3	
4	1	2	108,90		209,30	0,3	
3	0	-3	110,40		214,50	0,0	
3	0	3	110,40		214,50	0,0	
3	-3	-2	110,80		215,90	0,0	
3	-3	2	110,80		215,90	0,0	
3	3	-2	110,80		215,90	0,0	
3	3	2	110,80		215,90	0,0	
4	-3	0	111,10		217,20	0,2	
4	3	0	111,10		217,20	0,2	
1	3	-3	112,10		220,90	0,0	
1	-3	3	112,10		220,90	0,0	
1	-3	-3	112,10		220,90	0,0	
1	3	3	112,10		220,90	0,0	
3	-1	-3	112,70		223,10	0,0	
3	1	-3	112,70		223,10	0,0	
3	-1	3	112,70		223,10	0,0	
3	1	3	112,70		223,10	0,0	
3	-4	-1	114,70		230,40	0,0	
3	-4	1	114,70		230,40	0,0	
3	4	-1	114,70		230,40	0,0	
3	4	1	114,70		230,40	0,0	
2	-4	2	115,10		231,60	0,0	
2	4	-2	115,10		231,60	0,0	
2	-4	-2	115,10		231,60	0,0	
2	4	2	115,10		231,60	0,0	
4	-3	-1	115,20		232,20	0,3	
4	-3	1	115,20		232,20	0,3	
4	3	-1	115,20		232,20	0,3	
4	3	1	115,20		232,20	0,3	
5	0	1	115,90		234,60	0,0	
5	0	-1	115,90		234,60	0,0	
4	-2	-2	115,90		234,80	0,3	
4	2	-2	115,90		234,80	0,3	
4	-2	2	115,90		234,80	0,3	
4	2	2	115,90		234,80	0,3	
1	-5	1	116,50		236,80	0,0	
1	-5	-1	116,50		236,80	0,0	
1	5	-1	116,50		236,80	0,0	
1	5	1	116,50		236,80	0,0	
0	0	4	117,60	117,64	240,90	1,2	3
5	1	-1	118,20		243,10	0,0	
5	-1	-1	118,20		243,10	0,0	
5	-1	1	118,20		243,10	0,0	
5	1	1	118,20		243,10	0,0	
2	3	-3	119,30		247,30	0,1	

h	k	l	$4 \Theta_c$	$4 \Theta_o$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_c$	I_c	I_o
2	-3	3	119,30		247,30	0,1	
2	-3	-3	119,30		247,30	0,1	
2	3	3	119,30		247,30	0,1	
2	-5	0	119,50		248,10	0,1	
2	5	0	119,50		248,10	0,1	
3	2	-3	119,60		248,60	0,0	
3	-2	-3	119,60		248,60	0,0	
3	-2	3	119,60		248,60	0,0	
3	2	3	119,60		248,60	0,0	
1	0	4	119,90		249,70	0,0	
1	0	-4	119,90		249,70	0,0	
1	-1	4	122,20		258,20	0,0	
1	1	4	122,20		258,20	0,0	
1	1	-4	122,20		258,20	0,0	
1	-1	-4	122,20		258,20	0,0	
2	-5	1	123,40		263,10	0,1	
2	5	-1	123,40		263,10	0,1	
2	-5	-1	123,40		263,10	0,1	
2	5	1	123,40		263,10	0,1	
5	-2	-1	124,90		268,70	0,0	
5	2	1	124,90		268,70	0,0	
5	2	-1	124,90		268,70	0,0	
5	-2	1	124,90		268,70	0,0	
0	4	-3	125,70		271,80	0,0	
0	4	3	125,70		271,80	0,0	
0	2	-4	126,50		275,00	0,0	
0	2	4	126,50		275,00	0,0	
3	-4	2	126,70		275,50	0,0	
3	4	-2	126,70		275,50	0,0	
3	-4	-2	126,70		275,50	0,0	
3	4	2	126,70		275,50	0,0	
4	0	-3	126,80		276,00	0,1	
4	0	3	126,80		276,00	0,1	
2	0	4	126,80		276,00	0,0	
2	0	-4	126,80		276,00	0,0	
4	-4	0	127,00		276,80	0,5	
4	4	0	127,00		276,80	0,5	
4	-3	-2	127,10		277,40	0,3	
4	-3	2	127,10		277,40	0,3	
4	3	-2	127,10		277,40	0,3	
4	3	2	127,10		277,40	0,3	
5	0	-2	127,70		279,80	0,0	
5	0	2	127,70		279,80	0,0	
1	4	-3	127,90		280,60	0,0	
1	-4	3	127,90		280,60	0,0	
1	-4	-3	127,90		280,60	0,0	
1	4	3	127,90		280,60	0,0	
1	5	-2	128,30		282,00	0,0	
1	-5	2	128,30		282,00	0,0	
1	5	2	128,30		282,00	0,0	
1	-5	-2	128,30		282,00	0,0	

h	k	l	$4 \Theta_c$	$4 \Theta_o$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_c$	I_c	I_o
1	-2	4	128,70		283,70	0,0	
1	2	-4	128,70		283,70	0,0	
1	-2	-4	128,70		283,70	0,0	
1	2	4	128,70		283,70	0,0	
4	1	-3	128,90		284,50	0,2	
4	-1	-3	128,90		284,50	0,2	
4	-1	3	128,90		284,50	0,2	
4	1	3	128,90		284,50	0,2	
2	1	-4	128,90		284,50	0,1	
2	1	4	128,90		284,50	0,1	
2	-1	-4	128,90		284,50	0,1	
2	-1	4	128,90		284,50	0,1	
5	-1	2	129,90		288,30	0,0	
5	-1	-2	129,90		288,30	0,0	
5	1	-2	129,90		288,30	0,0	
5	1	2	129,90		288,30	0,0	

Tabelle 107: Auswertung einer Pulveraufnahme von Tl_3F_7

h	k	l	$4 \Theta_c$	$4 \Theta_o$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_c$	l_c	l_o
1	0	0	30,35		17,43	0,0	
0	0	1	30,65		17,77	0,0	
1	0	-1	31,61		18,90	1,0	
0	1	0	42,01	41,97	33,22	3,4	1
1	1	0	52,03	52,43	50,65	6,4	2
0	1	1	52,21	52,43	51,00	6,5	2
1	0	1	52,47	52,43	51,51	10,0	2
1	1	-1	52,79	52,76	52,12	9,5	2
2	0	-1	54,20	54,16	54,89	6,1	2
1	0	-2	54,71	54,71	55,92	6,0	2
2	0	0	61,25		69,73	0,1	
0	0	2	61,86		71,10	0,1	
2	0	-2	63,84		75,61	0,7	
1	1	1	67,69		84,73	0,5	
2	1	-1	69,07		88,12	0,2	
1	1	-2	69,49		89,14	0,2	
2	1	0	74,86	74,85	102,95	3,5	2
0	1	2	75,37	75,32	104,32	3,4	2
2	1	-2	77,05		108,83	1,3	
2	0	1	81,11		120,12	0,0	
1	0	2	81,47		121,14	0,0	
3	0	-1	83,08		125,75	0,9	
1	0	-3	84,02		128,49	0,9	
3	0	-2	84,59		130,16	0,5	
2	0	-3	85,17		131,87	0,5	
0	2	0	85,52	85,56	132,89	3,8	3
1	2	0	91,25		150,32	0,0	
0	2	1	91,36		150,66	0,0	
1	2	-1	91,72		151,79	0,2	
2	1	1	92,21		153,34	2,0	
1	1	2	92,54		154,36	2,1	
3	0	0	93,34	93,30	156,90	2,2	2
3	1	-1	93,99		158,97	0,2	
0	0	3	94,30	94,32	159,97	2,1	2
1	1	-3	94,85		161,71	0,2	
3	1	-2	95,36	95,34	163,38	3,8	2
2	1	-3	95,89	95,86	165,09	3,7	2
3	0	-3	97,43	97,46	170,11	1,5	2
1	2	1	101,72	101,68	184,40	3,3	2
2	2	-1	102,72	102,75	187,78	2,8	2
1	2	-2	103,02	102,93	188,80	2,8	2
3	1	0	103,40		190,12	0,3	
0	1	3	104,30		193,19	0,3	
2	2	0	107,01		202,62	0,1	
3	1	-3	107,21		203,33	0,2	
0	2	2	107,40		203,98	0,1	
2	0	2	107,98	107,92	206,05	1,8	2
2	2	-2	108,67		208,49	0,3	
4	0	-2	111,77	111,76	219,58	0,8	1
3	0	1	112,88	112,86	223,59	0,0	2
2	0	-4	112,90		223,68	0,7	
1	0	3	113,63		226,32	0,0	
4	0	-1	115,03		231,48	0,2	
1	0	-4	116,42		236,60	0,2	
2	1	2	117,14		239,28	0,2	
4	0	-3	118,20		243,22	0,5	

h	k	l	$4 \Theta_c$	$4 \Theta_o$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_c$	l_c	l_o
3	0	-4	118,84		245,62	0,5	
4	1	-2	120,74		252,80	0,0	
2	2	1	120,79		253,00	0,0	
1	2	2	121,06		254,03	0,0	
3	1	1	121,79	121,81	256,81	1,2	1
2	1	-4	121,82		256,90	0,0	
3	2	-1	122,27		258,64	0,5	
1	1	3	122,51	122,52	259,54	1,1	1
1	2	-3	122,99		261,37	0,5	
3	2	-2	123,42		263,04	0,3	
4	1	-1	123,85	123,88	264,70	1,9	2
2	2	-3	123,87		264,75	0,3	
1	1	-4	125,18	125,23	269,82	1,8	2
4	1	-3	126,88		276,45	0,0	
3	1	-4	127,50		278,84	0,0	
4	0	0	127,52		278,92	0,2	
0	0	4	128,91		284,39	0,2	
3	2	0	130,28		289,78	2,2	
0	2	3	131,05		292,86	2,1	
0	3	0	132,59		298,99	0,1	
4	0	-4	133,45		302,42	0,0	
3	2	-3	133,59		303,00	1,2	
4	1	0	135,86		312,15	0,2	
1	3	0	136,92		316,43	0,5	
0	3	1	137,00		316,77	0,5	
0	1	4	137,21		317,62	0,2	
1	3	-1	137,28		317,89	1,2	
3	0	2	139,23		325,83	0,0	
2	0	3	139,65		327,54	0,0	
4	1	-4	141,62		335,64	1,4	
2	2	2	142,42		338,94	1,8	
5	0	-2	143,61		343,86	0,2	
1	3	1	145,21		350,51	0,0	
2	0	-5	145,33		351,04	0,2	
5	0	-3	145,37		351,20	0,1	
4	2	-2	145,68		352,46	0,8	
2	3	-1	146,02		353,89	0,1	
1	3	-2	146,26		354,91	0,1	
3	2	1	146,64		356,47	0,1	
2	2	-4	146,66		356,56	0,8	
3	0	-5	146,68		356,67	0,1	
3	1	2	147,25		359,05	0,5	
1	2	3	147,29		359,21	0,1	
2	1	3	147,66		360,76	0,5	
4	0	1	147,94		361,92	0,5	
4	2	-1	148,52		364,36	0,2	
1	0	4	149,16		367,05	0,5	
2	3	0	149,56		368,72	0,9	
1	2	-4	149,74		369,49	0,1	
0	3	2	149,88		370,09	0,9	
5	0	-1	150,35		372,06	0,5	
2	3	-2	150,95		374,60	0,3	
4	2	-3	151,31		376,11	0,8	
5	1	-2	151,54		377,08	0,1	
3	2	-4	151,87		378,50	0,8	
1	0	-5	152,29		380,27	0,5	
2	1	-5	153,23		384,26	0,1	
5	1	-3	153,27		384,42	1,5	
3	1	-5	154,56		389,89	1,5	
5	0	-4	155,54		394,09	0,1	

h	k	l	$4 \Theta_c$	$4 \Theta_o$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_c$	l_c	l_o
4	1	1	155,79		395,14	0,0	
4	0	-5	156,26		397,17	0,1	
1	1	4	156,99		400,27	0,0	
5	1	-1	158,16		405,29	0,0	
4	2	0	159,68		411,81	0,2	
1	1	-5	160,07		413,49	0,0	
0	2	4	160,95		417,28	0,2	
2	3	1	161,38		419,11	0,5	
1	3	2	161,62		420,14	0,5	
3	3	-1	162,69		424,74	0,1	
5	1	-4	163,28		427,32	0,0	
1	3	-3	163,32		427,48	0,1	
3	3	-2	163,71		429,15	1,1	
4	1	-5	163,99		430,39	0,0	
2	3	-3	164,10		430,86	1,1	
4	2	-4	165,13		435,31	0,1	
5	0	0	165,25		435,82	0,1	
0	0	5	167,22		444,37	0,1	
3	3	0	169,88		455,89	0,2	
3	2	2	170,53		458,72	0,0	
0	3	3	170,58		458,96	0,2	
2	2	3	170,92		460,42	0,0	
3	0	3	171,66		463,62	0,9	
5	1	0	172,90		469,04	1,3	
3	3	-3	172,91		469,11	0,0	
5	0	-5	173,70		472,54	0,5	
5	2	-2	174,67		476,74	0,5	
0	1	5	174,86		477,59	1,4	
4	0	2	175,52		480,47	0,0	
2	2	-5	176,31		483,92	0,5	
5	2	-3	176,35		484,09	0,2	
2	0	4	176,46		484,57	0,0	
3	2	-5	177,61		489,56	0,2	
6	0	-3	178,64		494,04	0,1	
4	2	1	178,81		494,81	1,1	
3	1	3	179,28		496,84	0,2	
1	2	4	179,99		499,94	1,1	

Tabelle 108: Auswertung einer Pulveraufnahme von $\text{Ag}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$

h	k	l	$4 \Theta_c$	$4 \Theta_o$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_c$	I_c	I_o
1	0	1	23,24		10,25	0,0	
1	1	0	25,29		12,13	0,0	
0	2	1	34,41		22,38	0,0	
0	1	2	39,12		28,86	0,0	
2	1	1	42,82		34,51	0,0	
1	2	-1	42,82		34,51	0,1	
3	0	0	43,99		36,39	0,0	
2	0	2	46,72		40,99	0,0	
2	2	0	50,90		48,52	0,1	
1	2	2	53,30		53,12	0,0	
2	1	-2	53,30		53,12	0,0	
0	0	3	54,67	54,58	55,83	3,6	2
1	3	1	56,12	56,05	58,77	10,0	5
3	1	-1	56,12	56,05	58,77	0,0	5
1	1	3	60,44		67,96	0,0	
1	1	-3	60,44		67,96	0,1	
4	0	1	61,77		70,90	0,0	
1	3	-2	64,60	64,51	77,38	4,9	4
3	1	2	64,60	64,51	77,38	0,0	4
2	3	-1	66,99		83,03	0,1	
3	2	1	66,99		83,03	0,1	
4	1	0	67,77		84,91	0,0	
1	4	0	67,77		84,91	0,2	
0	4	2	69,63		89,50	0,1	
3	0	3	70,71		92,22	0,0	
0	3	3	70,71		92,22	0,0	
2	3	2	74,36		101,63	0,4	
3	2	-2	74,36		101,63	0,0	
1	0	4	74,99		103,29	0,2	
2	2	3	75,38		104,35	0,1	
2	2	-3	75,38		104,35	0,0	
0	5	1	76,48		107,29	0,2	
3	3	0	77,17		109,17	0,0	
0	2	4	79,44		115,42	0,1	
2	4	1	80,87		119,42	0,1	
4	2	-1	80,87		119,42	0,0	
5	0	2	83,13		125,89	0,0	
2	1	4	83,70		127,55	0,0	
1	2	-4	83,70		127,55	0,0	
5	1	1	85,06		131,55	0,1	
1	5	-1	85,06		131,55	0,0	
2	4	-2	87,24		138,02	0,0	
4	2	2	87,24		138,02	0,0	
4	1	-3	88,13		140,74	0,0	
1	4	3	88,13		140,74	0,0	
1	4	-3	88,13		140,74	0,0	
4	1	3	88,13		140,74	0,1	
6	0	0	89,71		145,56	0,0	
1	5	2	91,20		150,15	0,1	
5	1	-2	91,20		150,15	0,0	
3	1	-4	91,73	91,63	151,81	0,0	9
1	3	4	91,73	91,63	151,81	4,3	9

h	k	l	$4 \Theta_c$	$4 \Theta_o$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_c$	I_c	I_o
4	3	1	92,99		155,81	0,0	
3	4	-1	92,99		155,81	0,0	
2	5	0	93,59	93,46	157,69	0,0	9
5	2	0	93,59	93,46	157,69	4,4	9
0	1	5	94,04		159,12	0,1	
4	0	4	95,54		163,94	0,0	
3	3	-3	95,86		165,00	0,1	
3	3	3	95,86		165,00	0,0	
2	0	5	97,78		171,25	0,0	
3	4	2	98,74		174,41	0,1	
4	3	-2	98,74		174,41	0,0	
3	2	4	99,24		176,07	0,1	
2	3	-4	99,24		176,07	0,1	
6	1	-1	100,44		180,07	0,1	
1	6	1	100,44		180,07	0,2	
1	2	5	101,42		183,38	0,0	
2	1	-5	101,42		183,38	0,0	
4	4	0	104,55		194,08	0,0	
1	6	-2	105,88		198,67	0,0	
6	1	2	105,88		198,67	0,0	
0	5	4	106,35		200,33	0,1	
0	6	3	106,66		201,39	0,0	
6	0	3	106,66		201,39	0,0	
3	5	1	107,49		204,33	0,0	
7	0	1	107,49		204,33	0,0	
5	3	-1	107,49		204,33	0,0	
3	1	5	108,43		207,64	0,0	
1	3	-5	108,43	108,38	207,64	2,1	7
4	2	-4	109,79		212,46	0,0	
2	4	4	109,79		212,46	0,0	
5	2	3	110,09	109,91	213,52	1,9	8
2	5	-3	110,09	109,91	213,52	0,0	8
5	2	-3	110,09	109,91	213,52	1,9	8
2	5	3	110,09		213,52	0,0	
6	2	1	110,90		216,46	0,0	
2	6	-1	110,90	110,81	216,46	1,9	8
0	4	5	111,82		219,77	0,0	
3	5	-2	112,70		222,93	0,1	
5	3	2	112,70		222,93	0,0	
0	7	2	112,70		222,93	0,0	
0	0	6	112,80		223,31	0,5	
5	1	4	113,15		224,59	0,0	
1	5	-4	113,15		224,59	0,1	
1	7	0	114,76		230,47	0,0	
7	1	0	114,76		230,47	0,0	
3	2	-5	115,15		231,90	0,0	
2	3	5	115,15		231,90	0,0	
2	6	2	116,01	115,88	235,06	1,2	7
6	2	-2	116,01	115,88	235,06	0,0	7
1	1	6	116,11		235,44	0,0	
1	1	-6	116,11		235,44	0,0	
3	4	-4	119,70		248,85	0,0	
4	3	4	119,70		248,85	0,0	
4	4	-3	119,98		249,91	0,0	
4	4	3	119,98		249,91	0,0	

h	k	l	$4 \Theta_c$	$4 \Theta_o$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_c$	I_c	I_o
5	4	1	120,75		252,84	0,0	
4	5	-1	120,75		252,84	0,0	
6	3	0	121,25		254,73	0,0	
3	6	0	121,25		254,73	0,0	
5	0	5	121,62		256,16	0,0	
0	3	6	122,55		259,70	0,0	
3	0	6	122,55		259,70	0,0	
0	8	1	123,92		264,97	0,0	
2	4	-5	124,78		268,29	0,0	
4	2	5	124,78		268,29	0,0	
5	4	-2	125,60		271,45	0,0	
4	5	2	125,60		271,45	0,0	
2	2	6	125,70		271,83	0,0	
2	2	-6	125,70		271,83	0,0	
6	1	-4	126,03		273,11	0,0	
1	6	4	126,03		273,11	0,0	
7	2	-1	127,05		277,10	0,0	
2	7	1	127,05		277,10	0,0	
5	1	-5	127,90		280,42	0,0	
1	5	5	127,90		280,42	0,0	
8	0	2	128,71		283,58	0,0	
7	1	-3	129,39		286,30	0,0	
1	7	-3	129,39		286,30	0,0	
7	1	3	129,39		286,30	0,0	
1	7	3	129,39		286,30	0,0	
7	2	2	131,77		295,71	0,0	
2	7	-2	131,77		295,71	0,0	
7	0	4	132,19		297,37	0,0	
3	5	4	132,19		297,37	0,0	
5	3	-4	132,19		297,37	0,0	
8	1	1	133,18		301,36	0,1	
1	8	-1	133,18		301,36	0,0	
5	5	0	133,65		303,25	0,0	
4	3	-5	134,01		304,68	0,0	
3	4	5	134,01		304,68	0,0	
1	0	7	134,83		307,99	0,0	
4	1	6	134,89		308,22	0,0	
4	1	-6	134,89		308,22	0,0	
1	4	6	134,89		308,22	0,0	
1	4	-6	134,89		308,22	0,0	

Tabelle 109: Auswertung einer Pulveraufnahme von $\text{Ag}_7\text{Ce}_6\text{F}_{31}$

h	k	l	$4 \Theta_c$	$4 \Theta_o$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_c$	l_c	l_o
1	0	1	22,51		9,61	0,4	
1	1	0	24,07		10,99	0,1	
0	2	1	33,01		20,60	0,1	
0	1	2	38,16		27,47	0,1	
2	1	1	40,95		31,58	0,0	
1	2	-1	40,95		31,58	0,3	
3	0	0	41,84		32,96	0,1	
2	0	2	45,23		38,45	0,1	
2	2	0	48,40		43,94	0,0	
1	2	2	51,39		49,44	0,0	
2	1	-2	51,39		49,44	0,0	
1	3	1	53,52	53,52	53,56	10,0	7
3	1	-1	53,52		53,56	0,0	
0	0	3	53,52	53,52	53,56	3,4	7
4	0	1	58,87		64,54	0,1	
1	1	3	58,87		64,54	0,0	
1	1	-3	58,87		64,54	0,0	
1	3	-2	62,00	61,98	71,41	5,1	6
3	1	2	62,00		71,41	0,0	
2	3	-1	63,81		75,53	0,0	
3	2	1	63,81		75,53	0,0	
4	1	0	64,40		76,90	0,0	
1	4	0	64,40		76,90	0,0	
0	4	2	66,72		82,39	0,0	
3	0	3	68,42		86,52	0,0	
0	3	3	68,42		86,52	0,0	
2	3	2	71,17		93,38	0,2	
3	2	-2	71,17		93,38	0,0	
0	5	1	72,78		97,50	0,1	
2	2	3	72,78		97,50	0,0	
2	2	-3	72,78		97,50	0,0	
3	3	0	73,31		98,87	0,0	
1	0	4	73,31		98,88	0,1	
2	4	1	76,92		108,48	0,1	
4	2	-1	76,92		108,48	0,0	
0	2	4	77,43		109,86	0,0	
5	0	2	79,42		115,35	0,0	
1	5	-1	80,88		119,47	0,0	
5	1	1	80,88		119,47	0,0	
2	1	4	81,37		120,85	0,0	
1	2	-4	81,37		120,85	0,0	
2	4	-2	83,28		126,34	0,0	
4	2	2	83,28		126,34	0,1	
4	1	-3	84,69		130,46	0,1	
1	4	3	84,69		130,46	0,0	
1	4	-3	84,69		130,46	0,0	
4	1	3	84,69		130,46	0,0	
6	0	0	85,16		131,83	0,0	
1	5	2	87,00		137,32	0,2	
5	1	-2	87,00		137,32	0,0	
3	4	-1	88,37		141,44	0,0	
4	3	1	88,37		141,44	0,0	
2	5	0	88,82		142,81	0,0	
5	2	0	88,82	88,85	142,81	4,1	8
3	1	-4	88,82		142,82	0,0	
1	3	4	88,82	88,85	142,82	3,9	8
3	3	-3	91,92		152,43	0,1	

h	k	l	$4 \Theta_c$	$4 \Theta_o$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_c$	I_c	I_o
3	3	3	91,92		152,43	0,0	
0	1	5	91,93		152,44	0,1	
4	0	4	92,36		153,81	0,0	
3	4	2	94,09		159,29	0,1	
4	3	-2	94,09		159,29	0,1	
1	6	1	95,37		163,41	0,2	
6	1	-1	95,37		163,41	0,0	
2	0	5	95,38		163,42	0,0	
3	2	4	95,80		164,79	0,0	
2	3	-4	95,80		164,79	0,0	
1	2	5	98,74		174,41	0,0	
2	1	-5	98,74		174,41	0,0	
4	4	0	99,15		175,77	0,0	
1	6	-2	100,79		181,26	0,0	
6	1	2	100,79		181,26	0,0	
7	0	1	102,01		185,38	0,0	
3	5	1	102,01		185,38	0,0	
5	3	-1	102,01		185,38	0,0	
0	6	3	102,01		185,39	0,0	
6	0	3	102,01		185,39	0,0	
0	5	4	102,42		186,76	0,0	
6	2	1	105,22		196,37	0,0	
2	6	-1	105,22	105,29	196,37	1,9	10
5	2	-3	105,22	105,29	196,37	1,8	10
5	2	3	105,22	105,29	196,37	1,8	10
2	5	3	105,22		196,37	0,0	
2	5	-3	105,22		196,37	0,0	
3	1	5	105,22		196,38	0,0	
1	3	-5	105,22	129,29	196,38	2,0	10
4	2	-4	105,61		197,75	0,0	
2	4	4	105,61		197,75	0,0	
3	5	-2	107,18		203,24	0,0	
0	7	2	107,18		203,24	0,0	
5	3	2	107,18		203,24	0,0	
0	4	5	108,36		207,37	0,0	
7	1	0	108,74		208,73	0,0	
1	7	0	108,74		208,73	0,0	
5	1	4	108,74		208,73	0,0	
1	5	-4	108,74		208,73	0,1	
6	2	-2	110,28		214,22	0,0	
2	6	2	110,28	110,39	214,22	1,2	4
0	0	6	110,29	110,39	214,24	0,5	4
3	2	-5	111,43		218,35	0,0	
2	3	5	111,43		218,35	0,0	
1	1	6	113,33		225,22	0,0	
1	1	-6	113,33		225,22	0,0	
5	4	1	114,45		229,32	0,0	
4	5	-1	114,45		229,32	0,0	
4	4	3	114,45		229,33	0,0	
4	4	-3	114,45		229,33	0,0	
6	3	0	114,82		230,70	0,0	
3	6	0	114,82		230,70	0,0	
3	4	-4	114,82		230,71	0,0	
4	3	4	114,82		230,71	0,0	
0	8	1	117,42		240,31	0,0	
5	0	5	117,42		240,32	0,0	
4	5	2	119,25		247,18	0,0	
5	4	-2	119,25		247,18	0,0	
3	0	6	119,26		247,19	0,0	
0	3	6	119,26		247,19	0,1	

h	k	l	$4 \Theta_c$	$4 \Theta_o$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_c$	I_c	I_o
2	7	1	120,34		251,30	0,0	
7	2	-1	120,34		251,30	0,0	
2	4	-5	120,35		251,31	0,0	
4	2	5	120,35		251,31	0,1	
1	6	4	120,71		252,68	0,0	
6	1	-4	120,71		252,68	0,0	
8	0	2	122,15		258,16	0,0	
2	2	6	122,15		258,18	0,0	
2	2	-6	122,15		258,18	0,0	
7	1	3	123,23		262,29	0,0	
7	1	-3	123,23		262,29	0,0	
1	7	-3	123,23		262,29	0,0	
1	7	3	123,23		262,29	0,0	
5	1	-5	123,23		262,29	0,0	
1	5	5	123,23		262,29	0,0	
7	2	2	125,01		269,15	0,0	
2	7	-2	125,01		269,15	0,0	
1	8	-1	126,07		273,27	0,0	
8	1	1	126,07		273,27	0,1	
5	5	0	126,42		274,64	0,0	
3	5	4	126,42		274,65	0,0	
7	0	4	126,42		274,65	0,0	
5	3	-4	126,42		274,65	0,0	
4	6	1	128,88		284,25	0,0	
6	4	-1	128,88		284,25	0,1	
6	3	3	128,88		284,26	0,0	
3	6	3	128,88		284,26	0,0	
6	3	-3	128,88		284,26	0,0	
3	6	-3	128,88		284,26	0,0	
4	3	-5	128,88		284,26	0,0	
3	4	5	128,88		284,26	0,0	
6	2	4	129,23		285,63	0,0	
2	6	-4	129,23	129,40	285,63	1,4	5
1	8	2	130,61		291,12	0,0	
8	1	-2	130,61		291,12	0,0	
4	1	6	130,62		291,14	0,0	
4	1	-6	130,62		291,14	0,0	
1	4	6	130,62		291,14	0,0	
1	4	-6	130,62		291,14	0,0	
7	3	1	131,65		295,24	0,0	
3	7	-1	131,65		295,24	0,0	
1	0	7	131,66		295,26	0,0	
9	0	0	131,99		296,61	0,0	
6	4	2	133,37		302,11	0,0	
4	6	-2	133,37		302,11	0,0	
6	1	5	134,40		306,24	0,0	
1	6	-5	134,40		306,24	0,0	
0	2	7	134,40		306,25	0,0	
2	8	0	134,74		307,60	0,0	
8	2	0	134,74		307,60	0,0	

Tabelle 110: Auswertung einer Pulveraufnahme von $\text{Ag}_7\text{Hf}_6\text{F}_{31}$

h	k	l	$4 \Theta_c$	$4 \Theta_o$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_c$	l_c	l_o
1	0	1	23,26		10,27		0,7
1	1	0	25,38		12,22		0,1
0	2	1	34,49		22,48		0,1
0	1	2	39,12		28,85		0,2
2	1	1	42,94		34,70		0,1
1	2	-1	42,94		34,70		0,4
3	0	0	44,15		36,65		0,3
2	0	2	46,77		41,07		0,2
2	2	0	51,09		48,87		0,0
1	2	2	53,38		53,28		0,0
2	1	-2	53,38		53,28		0,0
0	0	3	54,63	54,69	55,75	4	3,6
1	3	1	56,30	56,36	59,13	7	10,0
3	1	-1	56,30	56,36	59,13	7	0,0
1	1	3	60,45		67,97		0,0
1	1	-3	60,45		67,97		0,0
4	0	1	61,97		71,35		0,1
1	3	-2	64,75	64,83	77,72	6	5,4
3	1	2	64,75	64,83	77,72	6	0,0
2	3	-1	67,21		83,57		0,0
3	2	1	67,21		83,57		0,0
4	1	0	68,02		85,52		0,0
1	4	0	68,02		85,52		0,0
0	4	2	69,80		89,93		0,0
3	0	3	70,79		92,40		0,0
0	3	3	70,79		92,40		0,0
2	3	2	74,56		102,15		0,1
3	2	-2	74,56		102,15		0,0
1	0	4	74,95		103,18		0,0
2	2	3	75,49		104,62		0,0
2	2	-3	75,49		104,62		0,0
0	5	1	76,74		108,00		0,1
3	3	0	77,46		109,95		0,0
0	2	4	79,43		115,40		0,0
2	4	1	81,15		120,22		0,1
4	2	-1	81,15		120,22		0,0
5	0	2	83,37		126,58		0,0
2	1	4	83,72		127,61		0,0
1	2	-4	83,72		127,61		0,0
5	1	1	85,36		132,44		0,0
1	5	-1	85,36		132,44		0,0
2	4	-2	87,49	87,60	138,80	1	0,0
4	2	2	87,49	87,60	138,80	1	0,1
4	1	-3	88,31	88,52	141,27	1	0,1
1	4	3	88,31		141,27		0,0
1	4	-3	88,31	88,52	141,27	1	0,0
4	1	3	88,31		141,27		0,0
6	0	0	90,05		146,60		0,0
1	5	2	91,47		151,02		0,2
5	1	-2	91,47		151,02		0,0
3	1	-4	91,80		152,05		0,0
1	3	4	91,80	91,92	152,05		3,9
4	3	1	93,33		156,87		0,0
3	4	-1	93,33		156,87		0,0
2	5	0	93,94	94,04	158,82	9	0,0
5	2	0	93,94	94,04	158,82	9	3,9
0	1	5	93,98		158,93		0,2

h	k	l	$4 \Theta_c$	$4 \Theta_o$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_c$	l_c	l_o
4	0	4	95,64		164,27		0,0
3	3	-3	96,08		165,70		0,0
3	3	3	96,08		165,70		0,0
2	0	5	97,75		171,15		0,0
3	4	2	99,05	99,20	175,45	1	0,1
4	3	-2	99,05	99,20	175,45	1	0,1
3	2	4	99,36		176,48		0,0
2	3	-4	99,36		176,48		0,0
6	1	-1	100,80	100,96	181,30	1	0,0
1	6	1	100,80	100,96	181,30	1	0,2
1	2	5	101,42		183,36		0,0
2	1	-5	101,42		183,36		0,0
4	4	0	104,96		195,47		0,0
1	6	-2	106,23		199,89		0,0
6	1	2	106,23		199,89		0,0
0	5	4	106,52		200,92		0,0
0	6	3	106,93		202,35		0,0
6	0	3	106,93		202,35		0,0
3	5	1	107,90		205,74		0,0
7	0	1	107,90		205,74		0,0
5	3	-1	107,90		205,74		0,0
3	1	5	108,48	108,63	207,80	6	0,0
1	3	-5	108,48	108,63	207,80	6	2,1
4	2	-4	109,98		213,13		0,0
2	4	4	109,98		213,13		0,0
5	2	3	110,38	110,59	214,57	7	1,9
2	5	-3	110,38	110,59	214,57	7	0,1
5	2	-3	110,38	110,59	214,57	7	1,9
2	5	3	110,38	110,59	214,57	7	0,1
6	2	1	111,32		217,95		0,0
2	6	-1	111,32	111,48	217,95	5	1,9
0	4	5	111,89		220,01		0,0
0	0	6	112,71	112,89	222,99	1	0,5
3	5	-2	113,08		224,32		0,0
0	7	2	113,08		224,32		0,0
5	3	2	113,08		224,32		0,0
5	1	4	113,36		225,35		0,0
1	5	-4	113,36		225,35		0,1
1	7	0	115,21		232,12		0,0
7	1	0	115,21		232,12		0,0
3	2	-5	115,24		232,23		0,0
2	3	5	115,24		232,23		0,0
1	1	6	116,05		235,21		0,0
1	1	-6	116,05		235,21		0,0
6	2	-2	116,40	116,61	236,54	5	0,0
2	6	2	116,40	116,61	236,54	5	1,3
3	4	-4	119,94		249,78		0,0
4	3	4	119,94		249,78		0,0
4	4	-3	120,32		251,22		0,0
4	4	3	120,32		251,22		0,0
5	4	1	121,22		254,61		0,0
4	5	-1	121,22		254,61		0,0
6	3	0	121,73		256,56		0,0
3	6	0	121,73		256,56		0,0
5	0	5	121,76		256,66		0,0
0	3	6	122,54		259,64		0,1
3	0	6	122,54		259,64		0,0
0	8	1	124,40		266,82		0,0
2	4	-5	124,94		268,88		0,0
4	2	5	124,94		268,88		0,1

h	k	l	$4 \Theta_c$	$4 \Theta_o$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_c$	I_c	I_o
2	2	6	125,71		271,86		0,0
2	2	-6	125,71		271,86		0,0
4	5	2	126,05		273,19		0,0
5	4	-2	126,05		273,19		0,1
6	1	-4	126,31		274,22		0,0
1	6	4	126,31		274,22		0,1
7	2	-1	127,55		279,04		0,0
2	7	1	127,55		279,04		0,0
5	1	-5	128,07		281,10		0,0
1	5	5	128,07		281,10		0,0
8	0	2	129,17		285,41		0,0
7	1	-3	129,79		287,87		0,0
1	7	-3	129,79		287,87		0,0
7	1	3	129,79		287,87		0,0
1	7	3	129,79		287,87		0,0
7	2	2	132,25		297,62		0,0
2	7	-2	132,25		297,62		0,0
7	0	4	132,51		298,65		0,0
3	5	4	132,51		298,65		0,0
5	3	-4	132,51		298,65		0,0
8	1	1	133,71		303,47		0,1
1	8	-1	133,71		303,47		0,0
5	5	0	134,20		305,42		0,0
4	3	-5	134,22		305,53		0,1
3	4	5	134,22		305,53		0,0
1	0	7	134,74		307,59		0,0
4	1	6	134,96		308,51		0,0
4	1	-6	134,96		308,51		0,1
1	4	6	134,96		308,51		0,0
1	4	-6	134,96		308,51		0,0

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen experimentellen Arbeiten wurden in der Zeit von April 1999 bis Februar 2002 im Institut für Anorganische und Analytische Chemie I der Justus-Liebig-Universität Gießen, unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. B. G. Müller durchgeführt.

Meinem akademischen Lehrer, Herrn Prof. Dr. Bernd G. Müller danke ich für die Themenstellung, seine stets vorhandene Bereitschaft zur wissenschaftlichen Diskussion und nicht zuletzt für den gewährten großzügigen Freiraum bei der Durchführung dieser Arbeit.

Herrn Prof. emer. Dr. Dr. h. c. mult. Rudolf Hoppe möchte ich für die Unterstützung mit Sachmitteln und für seine Hilfe bei Veröffentlichungen danken.

Meinen (zum Teil ehemaligen) Laborkollegen Rainer Schmidt, Ralph Fischer, Marcus Kraus und Heiko Fitz, sowie Herrn Hubert Wörner danke ich für die hilfsbereite Unterstützung bei der Anfertigung dieser Arbeit.

Dr. Mike Serafin, Herr Günther Koch und Herr G. Rühl verdienen Dank für die Hilfe bei theoretischen Problemen, sowie das Durchführen von Einkristall- und Pulvermessungen.

Meiner Freundin Lisa danke ich für das Korrekturlesen und ihre Geduld und Unterstützung.

Dirk Koller

LEBENS LAUF

- Anschrift:** Wartbaumstr. 2
61130 Nidderau
- Geboren am:** 12.11.1970 in Lich
- Familienstand:** Ledig
- Schulbildung:**
8/1977 – 6/1981 Grundschule Grünberg
8/1981 – 6/1990 Theo-Koch-Schule Grünberg
- Hochschulstudium:**
10/1990 – 12/1996 Chemie (Diplom) an der Justus-Liebig-Universität Gießen
- Diplomarbeit:**
1/1997 – 9/1997 Unter Leitung von Prof. Dr. B. G. Müller am Institut für Analytische und Anorganische Chemie I
„Synthese und Strukturaufklärung komplexer Fluoride im System $M^IF/AgF_2/M^{IV}F_4$ ($M^I = K, Rb, Cs; M^{IV} = Zr, Hf$)“
- Zivildienst:**
3/1998 – 3/1999 Arbeiterwohlfahrt Grünberg
- Doktorarbeit:**
4/1999 – 2/2002 Unter Leitung von Prof. Dr. B. G. Müller am Institut für Analytische und Anorganische Chemie I
- Berufliche Tätigkeiten:**
4/1999 – 3/2000 Praktikumsassistent im chemischen Grundpraktikum für Studenten der Human-, Zahn- und Veterinärmedizin
Seit 4/2000 Softwareentwickler bei der Firma C.O.M. Menzel Neuhaus GmbH