

Synthese und Struktur von Silber(II) - Verbindungen  
des Typs  $\text{Ag}^{\text{II}}\text{M}^{\text{IV}}\text{F}_6$  ( $\text{M}^{\text{IV}} = \text{Sn}, \text{Ti}, \text{Pb}, \text{Pd}, \text{Pt}, \text{Rh}$ )  
und gemischtvalentem  $\text{Ag}^{\text{II}}\text{F}[\text{Ag}^{\text{III}}\text{F}_4]$  sowie  
zweiwertiger quaternärer Palladate

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

vorgelegt von  
Diplom-Chemiker Ralph Fischer  
aus Offenbach a. M.

Giessen 2001

D 26

Dekan	:	Prof. Dr. Rainer Renkawitz
1. Berichterstatter	:	Prof. Dr. Bernd G. Müller
2. Berichterstatter	:	Prof. em. Dr. Dr. h. c. mult. Rudolf Hoppe
Tag der mündlichen Prüfung	:	23.03.2001

# Inhalt

<b>A</b>	<b>Einleitung .....</b>	<b>1</b>
<b>B</b>	<b>Allgemeiner Teil .....</b>	<b>3</b>
1	Apparative Grundlagen.....	3
1.1	Die Verteilerapparatur .....	3
1.2	Reinigung und Trocknung von Argon .....	4
1.3	Die Umfüllapparatur .....	4
1.4	Die Bombenfüllapparatur .....	5
1.5	Die Argon-Glovebox.....	6
1.6	Rohröfen.....	8
1.7	Autoklaven .....	9
1.8	PFA-Finger .....	10
1.9	HF-Anlage.....	12
1.10	Autoklavenfüllanlage .....	13
1.11	Fluorierungsanlage .....	15
2	Fluorierungsmethoden .....	19
2.1	Fluorierungen im verdünnten Fluorstrom .....	19
2.2	Fluorierung unter reinem, stehendem Fluor .....	20
2.3	Druckfluorierung im Autoklaven.....	20
2.4	Fluorierungen mit wasserfreier Flusssäure aHF.....	20
3	Darstellung der Ausgangsverbindungen .....	22
3.1	Darstellung von aHF (Reinigung und Trocknung käuflicher HF) .....	22
3.2	Darstellung von $K_2NiF_6$ .....	22
3.3	Reinigung und Trocknung von KF, RbF und CsF.....	22
3.4	Darstellung von $(NH_4)_2PtCl_6$ und $(NH_4)_2PdCl_6$ .....	23
3.5	Darstellung von $SnF_4$ .....	23
3.6	Darstellung von $PdF_3$ .....	23
3.7	Darstellung von $PdF_2$ .....	23
3.8	Darstellung von $(NH_4)PbCl_6$ .....	23
3.9	Darstellung von $CuF_2$ .....	23
4	Methoden zur Züchtung von Einkristallen .....	24
4.1	Festkörperreaktion durch Tempern in Metallbomben .....	24
4.2	Züchtung von Einkristallen in wasserfreier HF bei Raumtemperatur.....	25
4.3	Kristallzüchtung in aHF unter solvothermalen Bedingungen .....	25

5	Weitere Behandlung der Einkristalle.....	27
5.1	Auswahl der Sperrflüssigkeit.....	27
5.2	Auswahl der Einkristalle.....	28
6	Röntgenographische Untersuchungen an Pulvern.....	30
6.1	Pulveraufnahmen nach dem Guinier-Verfahren.....	30
6.2	Guinier-de Wolff-Verfahren .....	31
6.3	Guinier-Simon-Verfahren.....	31
6.4	Auswertung einer Pulveraufnahme.....	32
7	Röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen.....	33
7.1	Filmmethoden .....	33
7.2	Verwendete Röntgenstrahlung .....	34
7.3	Die Präzessions-Methode nach Buerger .....	34
7.4	Die Präzessions-Methode nach de Jong-Bouman.....	35
7.5	Messung der Intensitäten .....	36
7.6	Elektronendichtefunktion, Strukturfaktor, Phasenproblem.....	36
7.7	Messung der Intensitäten mit dem Vierkreisdiffraktometer .....	37
7.8	Messung der Intensitäten mit dem Flächendetektor .....	39
8	Röntgenstrukturanalyse .....	41
8.1	Bestimmung der Raumgruppe.....	41
8.2	Ansätze zur Strukturlösung .....	41
8.2.1	Die Patterson-Synthese.....	41
8.2.2	Direkte Methoden .....	42
9	Verfeinerung der Atomparameter .....	44
9.1	Die Differenzfouriersynthese .....	44
9.2	Die Methode der kleinsten Fehlerquadrate.....	45
9.3	Die anisotrope Wärmebewegung der Atome.....	46
9.4	Absorptionskorrektur .....	47
9.4.1	Empirische Absorptionskorrektur mit $\Psi$ – Scans .....	47
9.4.2	Numerische Absorptionskorrektur.....	48
10	Magnetische Messungen.....	49
10.1	Die Magnetwaage .....	49
10.2	Allgemeines .....	50



11	Methoden zur Beschreibung von Kristallstrukturen .....	53
11.1	Ionenradien .....	53
11.2	Mittlere Fiktive Ionenradien, MEFIR .....	53
11.3	Koordinationszahlen .....	54
11.4	Effektive Koordinationszahlen, ECoN .....	54
11.5	Motive der gegenseitigen Zuordnung .....	55
11.6	Strukturbeschreibung .....	55
12	Der Madelunganteil der Gitterenergie (MAPLE) .....	56
13	Verwendete Rechnerprogramme .....	58
<b>C</b>	<b>Spezieller Teil .....</b>	<b>59</b>
<b>I</b>	<b>Silber(II)-Verbindungen .....</b>	<b>59</b>
I. 1	AgSnF <sub>6</sub> .....	59
I. 1.1	Vorbemerkung .....	59
I. 1.2	Darstellung .....	59
I. 1.2.1	Darstellung von AgSnF <sub>6</sub> (Pulverproben) .....	59
I. 1.2.2	Darstellung von AgSnF <sub>6</sub> (Einkristalle) .....	60
I. 1.3	Röntgenographische Untersuchungen .....	61
I. 1.3.1	Pulveruntersuchung .....	62
I. 1.4	Strukturbeschreibung .....	70
I. 1.4.1	Vorbemerkung .....	70
I. 1.4.2	Primärstruktur .....	70
I. 1.4.3	Sekundärstruktur .....	71
I. 1.4.4	Tertiärstruktur .....	73
I. 1.4.5	Vergleich mit der LiSbF <sub>6</sub> -Struktur .....	74
I. 1.5	Der Madelunganteil der Gitterenergie; MAPLE .....	75
I. 1.6	Magnetische Eigenschaften .....	75
I. 2	AgTiF <sub>6</sub> .....	77
I. 2.1	Vorbemerkung .....	77
I. 2.2	Darstellung .....	77
I. 2.2.1	Darstellung von AgTiF <sub>6</sub> (Pulverproben) .....	77
I. 2.3	Röntgenographische Untersuchungen .....	77
I. 2.3.1	Pulveruntersuchung .....	78
I. 2.4	Strukturbeschreibung .....	87
I. 2.4.1	Vorbemerkung .....	87
I. 2.4.2	Primärstruktur .....	87
I. 2.5	Der Madelunganteil der Gitterenergie; MAPLE .....	88

I. 3	<b>AgPbF<sub>6</sub></b> .....	89
I. 3.1	Vorbemerkung .....	89
I. 3.2	Darstellung .....	89
I. 3.2.1	Darstellung von AgPbF <sub>6</sub> (Pulverproben) .....	89
I. 3.3	Röntgenographische Untersuchungen .....	89
I. 3.4	Schlussbemerkung .....	94
I. 4	<b>AgPdF<sub>6</sub></b> .....	95
I. 4.1	Vorbemerkung .....	95
I. 4.2	Darstellung .....	95
I. 4.2.1	Darstellung von AgPdF <sub>6</sub> (Pulverproben) .....	95
I. 4.2.2	Darstellung von AgPdF <sub>6</sub> (Einkristalle) .....	95
I. 4.3	Röntgenographische Untersuchungen .....	96
I. 4.3.1	Pulveruntersuchung .....	96
I. 4.4	Strukturbeschreibung .....	107
I. 4.4.1	Vorbemerkung .....	107
I. 4.4.2	Primärstruktur .....	107
I. 4.4.3	Sekundärstruktur .....	109
I. 4.4.4	Tertiärstruktur .....	110
I. 4.4.5	Vergleich mit der LiSbF <sub>6</sub> -Struktur .....	111
I. 4.5	Der Madelunganteil der Gitterenergie; MAPLE .....	112
I. 4.6	Magnetische Eigenschaften .....	115
I. 5	<b>AgPtF<sub>6</sub></b> .....	117
I. 5.1	Vorbemerkung .....	117
I. 5.2	Darstellung .....	117
I. 5.2.1	Darstellung von AgPtF <sub>6</sub> (Pulverproben) .....	117
I. 5.3	Röntgenographische Untersuchungen .....	118
I. 5.3.1	Pulveruntersuchung .....	118
I. 6	<b>AgRhF<sub>6</sub></b> .....	125
I. 6.1	Vorbemerkung .....	125
I. 6.2	Darstellung .....	125
I. 6.2.1	Darstellung von AgRhF <sub>6</sub> (Pulverproben) .....	125
I. 6.3	Röntgenographische Untersuchungen .....	126
I. 6.3.1	Pulveruntersuchung .....	126
I. 6.4	Schlussbemerkung .....	133
I. 7	<b>AgF[AgF<sub>4</sub>]</b> .....	135
I. 7.1	Vorbemerkung .....	135
I. 7.2	Darstellung von AgF[AgF <sub>4</sub> ] (Einkristalle) .....	135
I. 7.3	Röntgenographische Untersuchungen .....	135

I. 7.4	Strukturbeschreibung .....	146
I. 7.4.1	Primärstruktur .....	146
I. 7.4.2	Sekundärstruktur .....	148
I. 7.4.3	Tertiärstruktur .....	150
I. 7.5	Der Madelunganteil der Gitterenergie; MAPLE .....	154
I. 7.6	Schlussbemerkung .....	155

## II. Palladium(II)-Verbindungen ..... 156

### II. 1 RbZnPdF<sub>5</sub>..... 156

II. 1.1	Vorbemerkung .....	156
II. 1.2	Darstellung von RbZnPdF <sub>5</sub> (Einkristalle und Pulver) .....	156
II. 1.3	Röntgenographische Untersuchungen .....	157
II. 1.3.1	Pulveruntersuchung .....	158
II. 1.4	Strukturbeschreibung .....	170
II. 1.4.1	Primärstruktur .....	170
II. 1.4.2	Sekundärstruktur .....	171
II. 1.4.3	Tertiärstruktur .....	173
II. 1.5	Der Madelunganteil der Gitterenergie; MAPLE .....	176

### II. 2 KCuPdF<sub>5</sub>..... 177

II. 2.1	Vorbemerkung .....	177
II. 2.2	Darstellung von KCuPdF <sub>5</sub> (Einkristalle und Pulver) .....	177
II. 2.3	Röntgenographische Untersuchungen .....	178
II. 2.3.1	Pulveruntersuchung .....	179
II. 2.4	Strukturbeschreibung .....	196
II. 2.4.1	Primärstruktur .....	196
II. 2.4.2	Sekundärstruktur .....	198
II. 2.4.3	Tertiärstruktur .....	200
II. 2.5	Der Madelunganteil der Gitterenergie; MAPLE .....	201
II. 2.6	Schlussbemerkung .....	202

### II. 3 CsCuPdF<sub>5</sub>..... 203

II. 3.1	Vorbemerkung .....	203
II. 3.2	Darstellung von CsCuPdF <sub>5</sub> (Einkristalle und Pulver) .....	203
II. 3.3	Röntgenographische Untersuchungen .....	204
II. 3.3.1	Pulveruntersuchung .....	204
II. 3.4	Strukturbeschreibung .....	216
II. 3.4.1	Primärstruktur .....	216
II. 3.4.2	Sekundärstruktur .....	217
II. 3.4.3	Tertiärstruktur .....	218
II. 3.5	Der Madelunganteil der Gitterenergie; MAPLE .....	219
II. 3.6	Schlussbemerkung .....	219

II. 4	Versuche zur Synthese von CsMnPdF <sub>5</sub> - Cs <sub>4</sub> PdMn <sub>2</sub> F <sub>12</sub> .....	220
II. 4.1	Vorbemerkung .....	220
II. 4.2	Darstellung von Cs <sub>4</sub> PdMn <sub>2</sub> F <sub>12</sub> (Einkristalle und Pulver).....	220
II. 4.3	Röntgenographische Untersuchungen.....	220
II. 4.3.1	Pulveruntersuchung .....	221
II. 4.4	Strukturbeschreibung.....	236
II. 4.4.1	Vorbemerkung .....	236
II. 4.4.2	Primärstruktur .....	236
II. 4.4.3	Sekundärstruktur .....	238
II. 4.4.4	Tertiärstruktur.....	239
II. 4.5	Der Madelunganteil der Gitterenergie; MAPLE .....	241
II. 4.6	Schlussbemerkung .....	241
D	Zusammenfassung .....	243
E	Literatur.....	246

# A Einleitung

Aufgrund seiner hohen Reaktivität kommt Fluor in der Natur nicht elementar sondern nur in gebundener Form vor. Wichtige, Fluor enthaltende Mineralien, sind Flußspat ( $\text{CaF}_2$ ), Kryolith ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ), Fluorapatit ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ) und Topas ( $\text{Al}_2\text{F}_2\text{SiO}_4$ ). Obwohl elementares Fluor lange unbekannt blieb, fanden und finden seine Mineralien große technische Anwendung. Beispielsweise diente Flußspat bei der Erzverhüttung als Flussmittel, oder als Gemisch mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zum Glasätzen. Ebenso erfolgt die technische Darstellung von Aluminium heute noch durch Elektrolyse einer Lösung von Aluminiumoxid in geschmolzenem Kryolith.

Reine Flußsäure wurde erstmals von GAY-LUSSAC und THENARD im Jahre 1809 durch Umsetzung von Flußspat mit Schwefelsäure erhalten. Die Darstellung elementaren Fluors gelang erst 1886 (H. MOISSAN) durch Elektrolyse eines Gemisches aus Kaliumhydrogenfluorid und wasserfreiem Fluorwasserstoff unter Verwendung von Platin-Iridium-Elektroden. Der Grund für die späte Entdeckung besteht in der Tatsache, dass Fluor sich, als elektronegativstes Element, nicht durch Oxidation mit anderen Elementen aus seinen Verbindungen freisetzen lässt. Die außerordentlich große chemische Reaktivität elementaren Fluors, die einerseits durch das hohe Redoxpotential ( $E_0(\text{F}_2/\text{F}^-) = +2,866 \text{ V}$ , in alkalischer Lösung), andererseits durch die geringe Bindungsenergie des  $\text{F}_2$ -Moleküls (158 kJ/mol) und den kleinen Radius des Fluoratoms (64 pm) bedingt ist, macht Fluor und seine Verbindungen zu einem höchst interessanten Aufgabengebiet.

OTTO RUFF legte mit seinen präparativen Arbeiten über binäre Fluoride in den zwanziger Jahren des letzten Jahrhunderts den Grundstein für die Fluorchemie in Deutschland. Diese Arbeiten wurden nach dem zweiten Weltkrieg u.a. von WILHELM KLEMM und RUDOLF HOPPE insbesondere auf dem Gebiet der Festkörperchemie erfolgreich weitergeführt.

Wegen der besonderen Eigenschaften des Elements Fluor ergeben sich auch in seinen Verbindungen häufig technisch - auf organischem wie anorganischem Sektor - interessante Aspekte. Um nur einige Anwendungsmöglichkeiten aufzuzählen, seien Teflon (Polytetrafluorethylen) als Beschichtungsmaterial, aber auch als Hochleistungswerkstoff, Fluorkohlenwasserstoffe (FKW's) als Ersatz für Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW's) und Perfluoralkane, die ein hohes Lösevermögen für Sauerstoff besitzen und als Blutersatzstoff verwendet werden, genannt. Eine ähnliche Vielzahl an Anwendungsbeispielen findet man für die anorganischen Fluoride. Beispielsweise dient  $\text{UF}_6$  zur Isotopentrennung von  $^{235}\text{U}$  und  $^{238}\text{U}$ ; farbloser Fluorit wird in der Optik zur Herstellung von UV-durchlässigen Linsen und

Prismen verwendet. Andere Anwendungen ergeben sich in der Glasätzung sowie bei der Oberflächenbehandlung von Halbleitern (HF, SiF<sub>4</sub>, NF<sub>3</sub>). Erwähnt sei auch die Verwendung von SF<sub>6</sub> als Dielektrikum oder Na<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>F und NaF in der Zahnhygiene (Fluoridierung von Trinkwasser).

Ziel dieser Arbeit war es vor allem, die bisherigen Erfahrungen mit der Kristallisation von Verbindungen aus überkritischer wasserfreier Flußsäure (Solvothermalsynthese) zu erweitern, und diese Kenntnisse auf Strukturen anzuwenden, welche bislang nicht oder nur schlecht in einkristalliner Form zu erhalten waren. Im Speziellen handelte es sich dabei um Ag(II) - Verbindungen des Typs Ag<sup>II</sup>M<sup>IV</sup>F<sub>6</sub> mit (M<sup>IV</sup> = Sn, Ti, Pb, Pd, Pt, Rh) und gemischt-valentem Ag<sup>II</sup>F[Ag<sup>III</sup>F<sub>4</sub>]

Eine weitere Aufgabe bestand darin, ternäre Palladate(II), welche insbesondere Jahn-Teller aktiven Ionen wie Cu<sup>2+</sup> oder Mn<sup>3+</sup> enthalten, zu synthetisieren und deren Strukturen zu charakterisieren, um die noch lückenhaften Untersuchungen dieser Systeme zu ergänzen.

## B Allgemeiner Teil

### 1 Apparative Grundlagen

Viele der zur Darstellung von binären bzw. polynären Fluoriden eingesetzte Ausgangsverbindungen sowie die erhaltenen Produkte sind in der Regel luft- und/oder feuchtigkeitsempfindlich. Diese Eigenschaften machen den Einsatz besonderer Apparaturen erforderlich, die dazu dienen, die entsprechenden Substanzen im Vakuum bzw. unter Schutzgas zu handhaben. Ebenso helfen diese Anlagen und Apparaturen einen sicheren Umgang mit elementarem Fluor sowie wasserfreier Flußsäure zu unterstützen.

#### 1.1 Die Verteilerapparatur

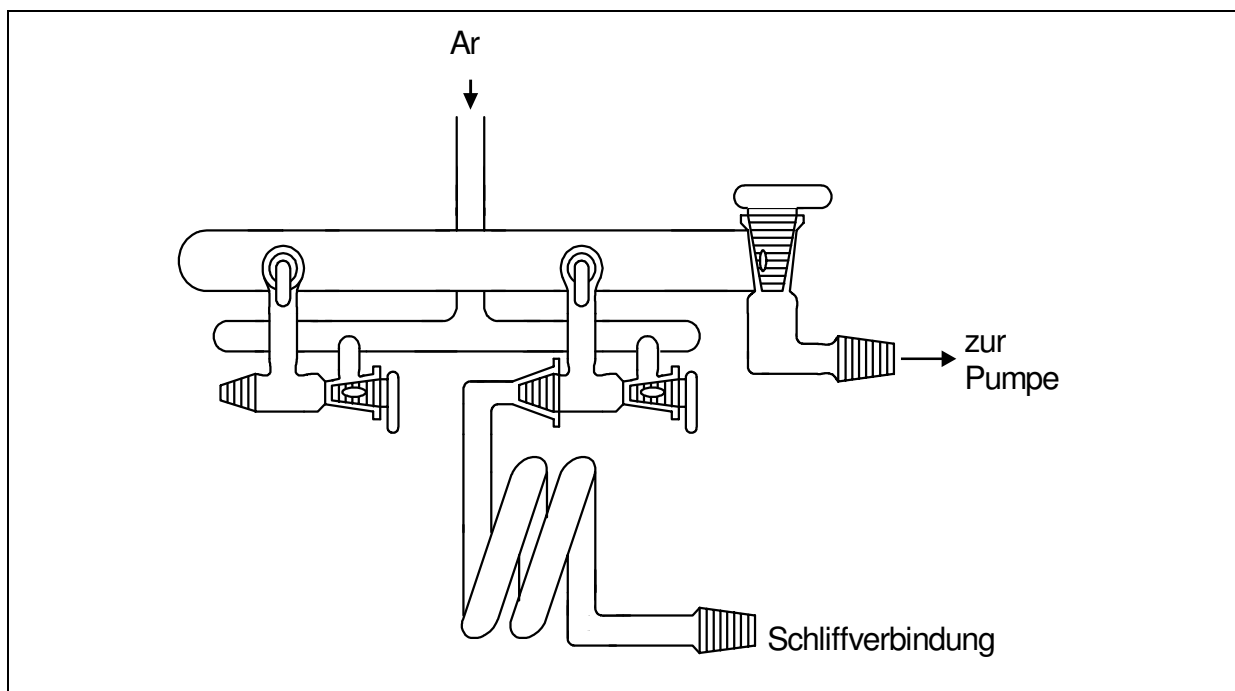


Abb. 1: Verteilerapparatur aus Duranglas

Das Basisgerät für Arbeiten unter Schutzgas ist in Abb. 1 dargestellt. Es handelt sich um eine Verteilerapparatur aus Duranglas, an die über Normalschliffe (NS 14,4/23) gläserne Umfüll- sowie Bombenfüllapparaturen (Abb. 2 und Abb. 3) angesetzt werden können. Die Apparatur kann, je nach Bedarf, sowohl mit Hilfe einer Drehschieber-Ölrotationspumpe ( $p = 5 \cdot 10^{-3}$  Torr, Leybold-Heraeus) evakuiert werden als auch mit Argon (Schweißargon Reinheitsgrad 99,996 %, Messer-Griesheim) geflutet werden.

## 1.2 Reinigung und Trocknung von Argon

Um die in dem handelsüblichen Schweißargon enthaltenen Spuren von Wasser, Sauerstoff, Stickstoff und Kohlendioxid zu entfernen, wird das Argon durch eine Reinigungs- bzw. Trocknungsanlage geleitet. Diese besteht aus vier hintereinander geschalteten U-Rohren, die mit Blaugel, festem Kaliumhydroxid, Molekularsieb (Porenweite 3 Å) bzw. Phosphorpen- toxid (Trägermaterial Bimsstein) gefüllt sind. Den Abschluss der Reinigungsapparatur bildet ein mit einem Titanschwamm beschicktes Quarzrohr, welches mit einem Rohrofen ( $T = 800\text{ °C}$ ) beheizt wird. Auf diese Weise können letzte Spuren von Fremdanteilen aus dem Argonstrom entfernt werden.

## 1.3 Die Umfüllapparatur

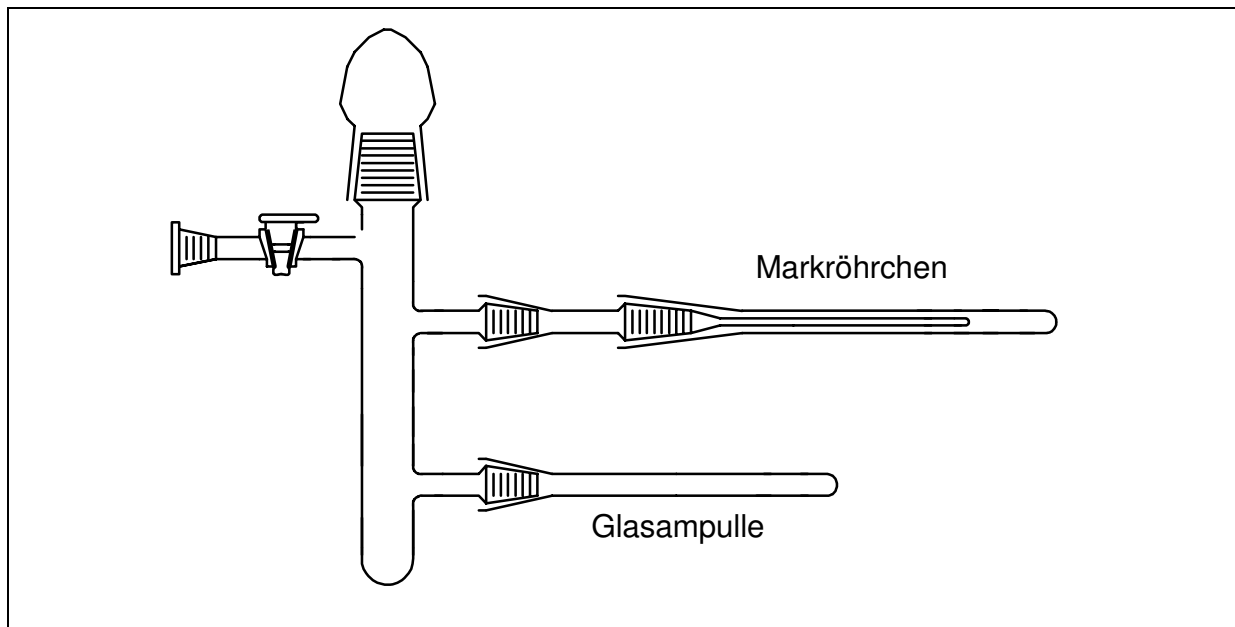


Abb. 2: Umfüllapparatur

Die Umfüllapparatur (Abb. 2) dient dazu, „anfluorierte“ Gemische, „durchfluorierte“ Proben, Pulver oder Einkristalle zur Aufbewahrung unter Schutzgas in Glasampullen zu portionieren oder auch zum Befüllen von Markröhrchen (Anfertigung von Guinier-Simon-Aufnahmen). Ebenso können darin auch Metallrohre (z.B. Gold-, Platin- oder Tantal-Rohre) sowie Markröhrchen bei angelegtem Vakuum ausgeheizt und unter Schutzgas aufbewahrt werden.

Dazu verbindet man die Umfüllapparatur unter Verwendung von wenig Schliff-Fett (Ramsay-Fett) über den Normalschliff mit der Verteilerapparatur (Abb. 1) und evakuiert die gesamte Anlage. Um die an den Glasinnenflächen adsorbierten Spuren von Wasser zu entfernen, werden während des Evakuierens die Umfüllapparatur sowie vorher angesetzte Glasampul-



len oder Markröhrchen (in entsprechendem Markröhrchen-Ansatz) mit fächernder Bunsenflamme sorgfältig ausgeheizt. Nachdem die Apparatur ausgekühlt ist, wird der Hahn zur Vakuumpumpe geschlossen. Die Apparatur kann nun mit trockenem Argon geflutet werden. Man wiederholt diesen gesamten Vorgang mehrmals, um Feuchtigkeitsspuren auf ein Minimum zu reduzieren.

Die Umfüllapparatur wird bei geringem Argon-Überdruck (Überdruckventil mit Manometer) geöffnet. Unter leichtem Argon-Gegenstrom wird nun die zu verarbeitende luft- und/oder feuchtigkeitsempfindliche Substanz möglichst schnell in die Umfüllapparatur gebracht. Dabei lässt sich ein kurzzeitiger Kontakt der Probe mit der Atmosphäre nicht vermeiden. Demzufolge eignet sich diese Methode nur für verhältnismäßig unempfindliche Substanzen; extrem empfindliche Verbindungen werden am besten in der Glovebox gehandhabt. Um die Probe zu verreiben (Anfertigung einer Guinier-Simon-Aufnahme) oder zu verteilen, wird ein zuvor ausgeheizter (Trockenschrank, Heraeus) und im Argonstrom ausgekühlter Glasstab (bzw. Glasspatel) verwendet. Der in den Ampullenansatz portionierte Anteil der Substanz kann nun unter Zuhilfenahme eines Handbrenners (Erdgas/Sauerstoff-Gemisch) unter strömendem Argon in eine Glasampulle eingeschmolzen werden. Die so entstehenden Ampullen sind in der Regel 4 - 8 cm lang und besitzen einen Innendurchmesser von 5 mm. Um eine Probe für eine Guinier-Simon-Aufnahme vorzubereiten wird diese zuerst verrieben und in möglichst kleinen Mengen portionsweise in das Markröhrchen eingefüllt. Zum Erhalt scharfer Reflexlinien, muss die Substanz im Markröhrchen möglichst dicht gepackt sein. Durch Reiben mit dem rauhen Griffteil einer Pinzette am Schliff des Markröhrchen-Ansatzes wird dieses in Vibration versetzt, was eine günstige Verteilung der Substanz im Markröhrchen gewährleistet.

## 1.4 Die Bombenfüllapparatur

Die Bombenfüllapparatur (Abb. 3) wird verwendet, um

- hydrolyseempfindliche Ausgangsverbindungen wie z.B. „anfluorierte“ Proben in Korundfinger zu füllen, welche dann zur Druckfluorierung in entsprechende Autoklaven gebracht werden können.
- Metallbomben zum Tempern mit „durchfluorierten“ Proben, binären Fluoriden oder Gemischen von binären Fluoriden zu beschicken, die dann mit Hilfe eines Acetylenbrenners verschlossen, und zur Synthese von Verbindungen über Festkörperreaktionen oder auch zur Züchtung von Einkristallen getempert werden können.

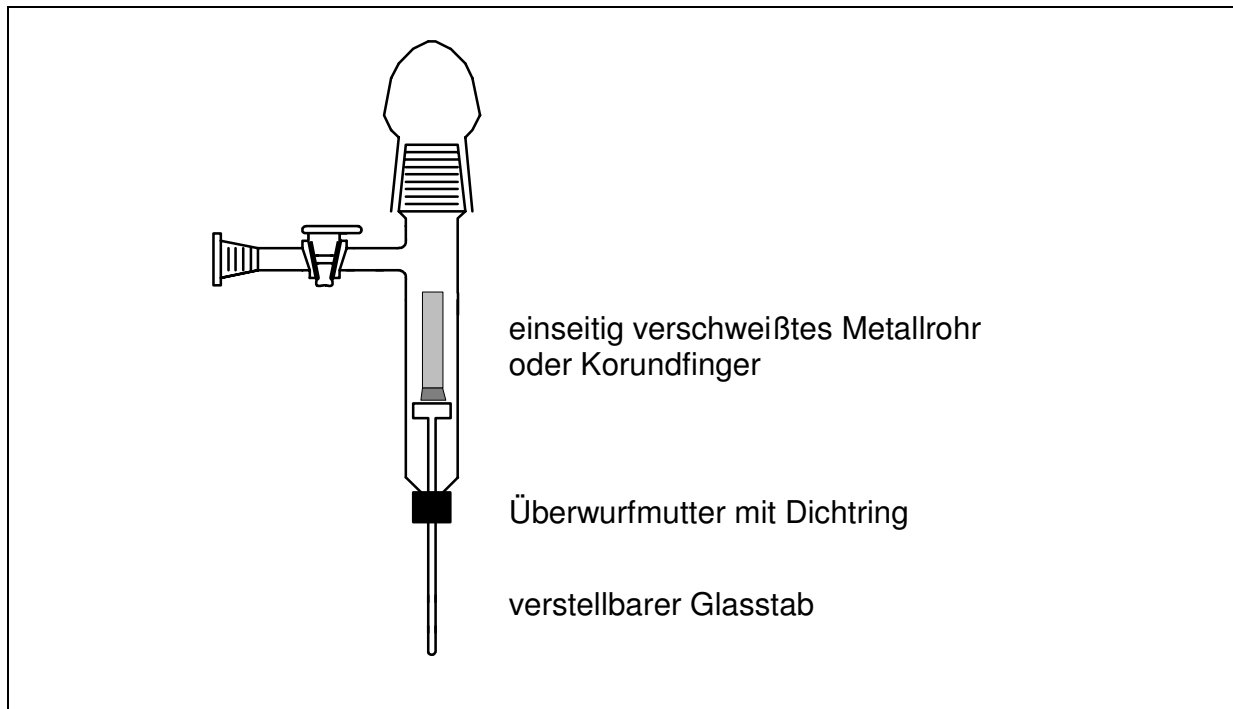


Abb. 3: Bombenfüllapparatur

Dazu kann die Bombenfüllapparatur (Abb. 3) genauso wie die Umfüllapparatur (Abb. 2) evakuiert, ausgeheizt und mit Argon geflutet werden. Nachfolgend bringt man unter strömendem Argon das in der Bunsenflamme ausgeheizte, einseitig verschweißte Metallrohr oder einen ähnlich vorbehandelten Korundfinger in die Apparatur und lässt sie im Vakuum auskühlen. Unter leicht strömendem Argon wird ein Glastrichter auf die Bombenfüllapparatur gesetzt, über welchen dann die fein verriebene Probe in das Metallrohr bzw. den Korundfinger eingefüllt wird. Zu beachten ist hierbei, dass der Glastrichter nicht zu dicht auf dem Rand der Bombenfüllapparatur aufsitzt, und die einzufüllende Substanz durch den entstehenden Argon-Überdruck aus dem Trichter herausgeblasen wird. Um dies zu verhindern, schiebt man einen gebogenen Draht zwischen den Trichter und den Rand der Bombenfüllapparatur. Durch den so entstehenden Spalt kann das Argon nun leicht entweichen. Die Apparatur wird nun verschlossen, nochmals evakuiert und mit trockenem Argon geflutet. Die sich im Korundfinger bzw. im einseitig verschweißten Metallrohr befindliche Probe kann anschließend, unter Argon stehend, entnommen und entsprechend weiterbehandelt werden.

## 1.5 Die Argon-Glovebox

Beim Umgang mit extrem luft- und/oder feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen oder auch um größere Reaktionsgefäße (Autoklaven, PFA-Finger) mit solchen Substanzen zu beschriften, ist es hilfreich, unter einer kontrollierten Schutzgasatmosphäre zu arbeiten. Am Institut

steht für diese Belange eine Glovebox (Handschuh-Trocken-Kasten, Braun, München) zur Verfügung (Abb. 4).

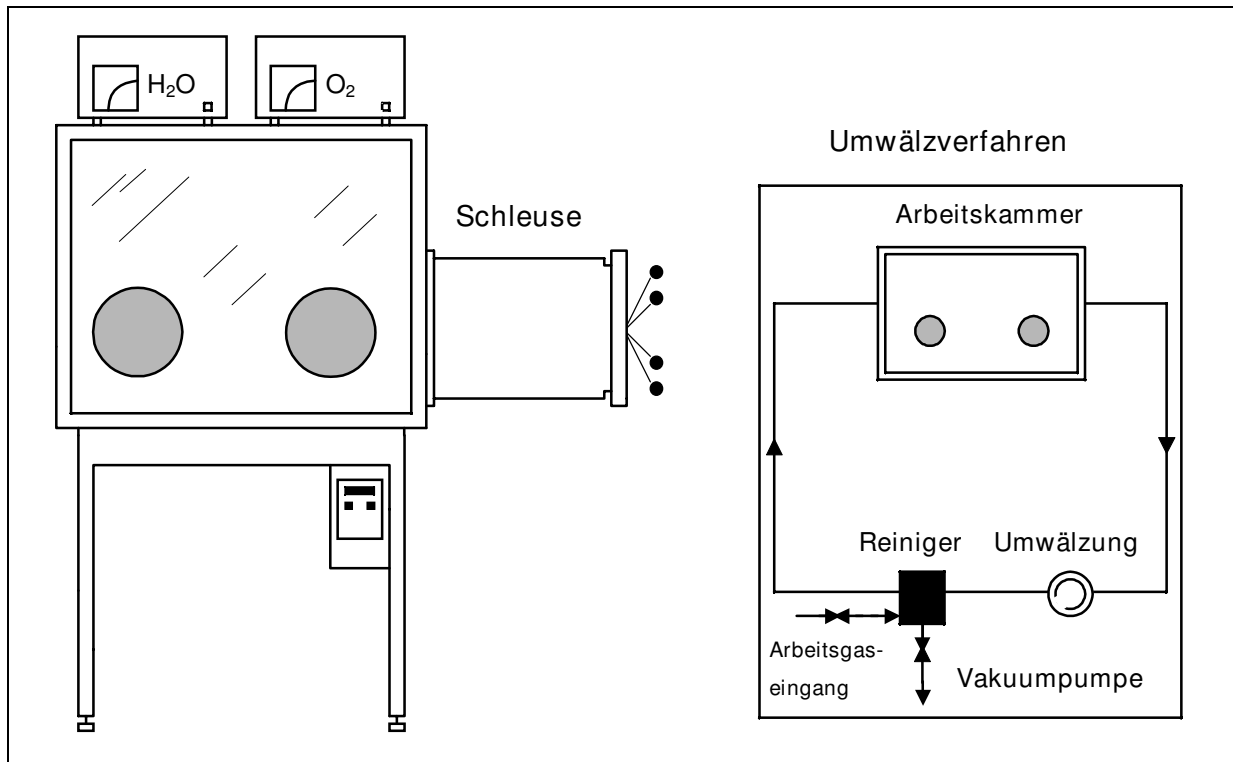


Abb. 4: Schematische Darstellung der Glovebox mit Blockschaltbild des Umwälzverfahrens

Das Gehäuse der Glovebox ist aus Edelstahl gefertigt; das Sichtfenster besteht aus einer Plexiglasscheibe, in die zwei kreisrunde Öffnungen (ca. 20 cm Durchmesser) eingelassen sind, an welchen zwei armlange Gummi-Handschuhe gasdicht angesetzt wurden. Mit Hilfe zweier Messgeräte kann der Sauerstoff- sowie der Wassergehalt der Schutzgasatmosphäre innerhalb der Glovebox ständig kontrolliert werden. Eine integrierte und permanent arbeitende Umwälz- und Gasreinigungsanlage (siehe Blockschaltbild in Abb. 4) sorgt dafür, dass Wasser- und Sauerstoffgehalt der Schutzgasatmosphäre nicht über 0,2 ppm ansteigen. Der in der Glovebox herrschende Argondruck kann durch zwei Fußpedale (Vakuumpumpe bzw. Schutzgaseinlass) reguliert werden, was ein verhältnismäßig bequemes Arbeiten in der Glovebox ermöglicht. Häufig verwendete Geräte sind in der Glovebox fest installiert; dazu zählt beispielsweise ein Auflichtmikroskop mit Beleuchtungseinrichtung, um Kristalle (frei von Sperrflüssigkeiten) auszusuchen. Die Glovebox enthält weiterhin einen Schraubstock, mit dem Autoklaven oder PFA-Finger geöffnet bzw. verschlossen werden können, sowie eine Digitalwaage, um eine Massenbilanz der vorgenommenen Experimente durchzuführen. Um zusätzlich benötigte Gegenstände (Chemikalien, Glasrichter, Ringschlüssel, Autoklaven, PFA-Finger etc.) in das Innere der Glovebox zu bringen, steht eine Schleuse zur Verfügung.

Beim „Einschleusen“ verfährt man wie folgt: Die zuvor ausgeheizten Utensilien werden auf ein ebenfalls ausgeheiztes Metalltablett (Trockenschrank) gelegt und noch warm von außen in die Schleuse gebracht. Nachdem die Schleuse gasdicht verriegelt ist, wird dieselbe ca. 30 min evakuiert (Drehschieber-Ölrotationspumpe, Leybold-Heraeus) und mit Argon geflutet. Dieses Verfahren ist bei Bedarf mehrfach zu wiederholen. Die Geräte können nach dem Fluten der Schleuse mit Argon durch die Verbindungsclappe zwischen Arbeitskammer und Schleuse in den Innenraum der Glovebox gebracht werden. Die Verbindungsclappe ist daraufhin zu schließen. Nach beendeter Arbeit können die entsprechenden Geräte auf die gleiche Weise wieder „ausgeschleust“ werden; die Schleuse muss jedoch vor dem Öffnen von außen nicht unbedingt evakuiert werden.

## 1.6 Rohröfen

Zur Durchführung von Reaktionen in geschlossenen Systemen wie z.B. Metallbomben, Quarzglasampullen oder Autoklaven wie auch in offenen Systemen (Fluorierungsanlage, Sublimationsversuche unter strömendem Schutzgas) werden Öfen benötigt, mit denen die nötigen Temperaturen möglichst einfach erreicht und über einen längeren Zeitraum konstant gehalten werden können.

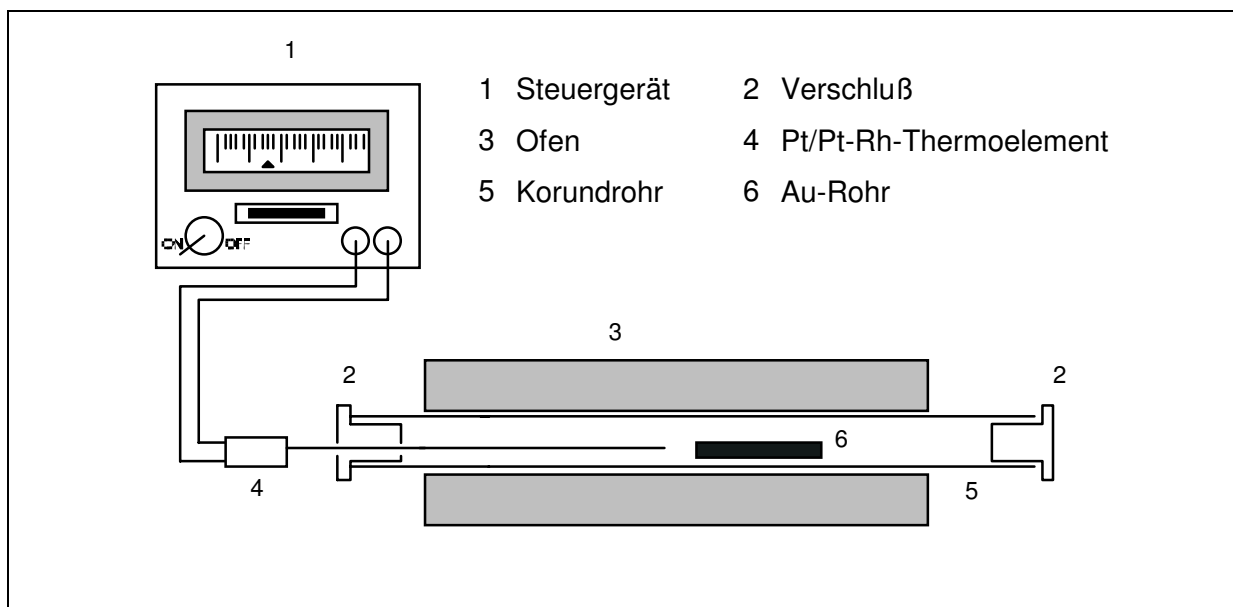


Abb. 5: Rohröfen mit Steuergerät

Man verwendet hierzu meist sogenannte Rohröfen (Abb. 5), deren Kernstück aus einem mit Widerstandsdraht umwickelten Korundrohr besteht. Dieses Rohr ist zur Wärmeisolation mit Steinwolle umgeben und in ein mit Aluminiumbronze (Korrosionsschutz) bestrichenes Metallgehäuse eingepasst. Die beiden Ofenenden können je nach Bedarf mit Verschlüssen aus

Bimsstein oder mit Steinwolle abgedichtet werden. Rohröfen besitzen je nach Anwendungsbereich unterschiedliche Länge und können sowohl vertikal als auch horizontal betrieben werden. Die Messung und Regelung der Temperatur erfolgt über ein Pt/Pt-Rh-Thermoelement, welches mit einem programmierbaren, elektronischen Steuergerät (Eurotherm) gekoppelt ist. Das Thermoelement befindet sich zum Schutz vor mechanischer Beanspruchung in einem Korundrohr und sollte möglichst nah an dem jeweiligen Reaktionsgefäß liegen.

## 1.7 Autoklaven

Der am Institut verwendete Autoklaventyp ist durch Weiterentwicklung eines von der Bayer AG in Leverkusen konstruierten Prototyps entstanden.

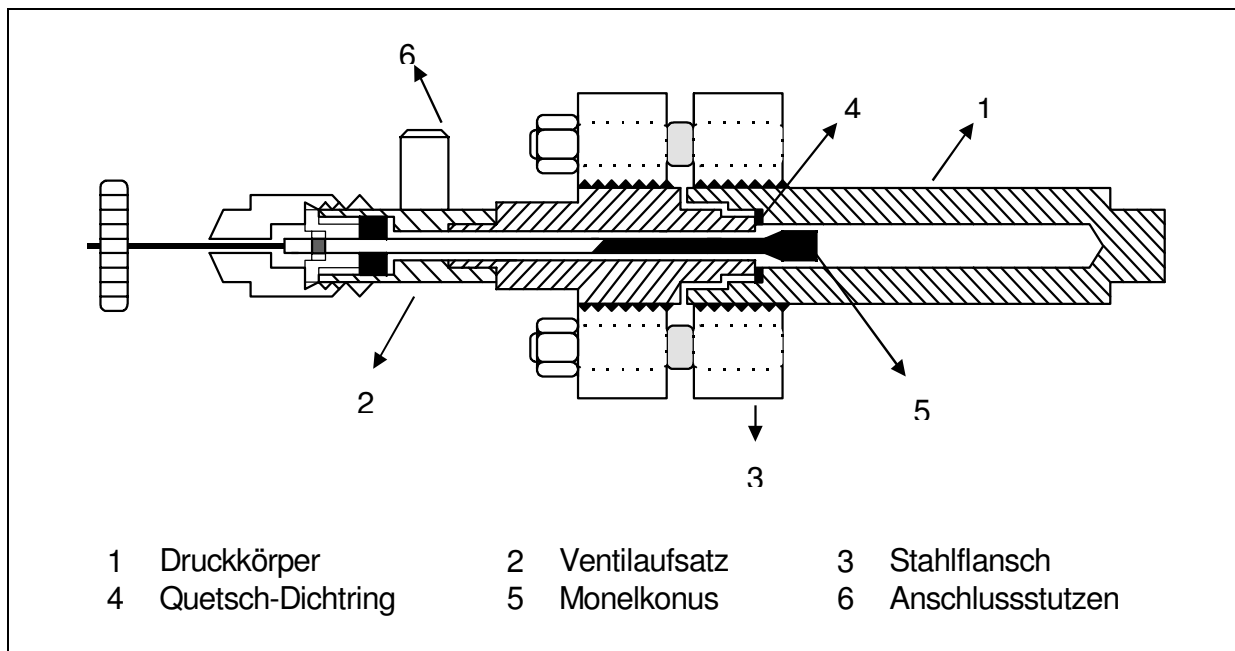


Abb. 6: Autoklav

Der Autoklav (Abb. 6) besteht im Wesentlichen aus zwei Bauteilen: einem zylindrischen Druckkörper (1) und dem Ventilaufsatz (2). Die beiden aus Monel gefertigten Bauteile sind mit je einem Gewinde versehen, auf welches ein Stahlflansch (3) aufgeschraubt wird. Über diese beiden Stahlflansche werden Autoklavenober- und -unterteil miteinander verschraubt. Um diese Verbindung vollständig abzudichten, wird in das Autoklavenunterteil vor dem Verschrauben ein Quetsch-Dichtring (4) aus Kupfer eingelegt. An dem Ventilaufsatz befindet sich ein seitlicher Anschlussstutzen (6), über den Fluor bzw. aHF einkondensiert werden kann. Dieser Anschlussstutzen besitzt ein Gewinde und kann so problemlos mit der entsprechenden Apparatur (HF-Anlage, Kap. 1.9) verbunden werden. Das Ventil des Autoklaven

wird durch eine Gewindestange gebildet, an deren oberem Ende ein Handrad angebracht ist. Das in den Autoklaven hineinragende Ende der Spindel besteht aus einem Monelkonus (5), der beim Verschließen des Autoklaven durch das Handrad an die ebenfalls aus Monel bestehende Schnittkante der Gaseinlassöffnung des Ventilaufsatzes gezogen wird. Der sich im Autoklaveninneren aufbauende Gasdruck sorgt dafür, dass der Konus noch fester an die Schnittkante gepresst wird und das System mit steigendem Druck besser abdichtet. Um möglichst schnell einen hohen Gasdruck zu erreichen, wird der Autoklav - nachdem die entsprechenden Gase (Fluor/Argon/aHF) einkondensiert sind - noch kalt (Temp. des fl. Stickstoffs,  $T = -196\text{ °C}$ ) in einen vorgeheizten Standrohröfen (Kap. 1.6) gebracht. Da Monelkonus und Schnittkante bei geöffnetem Autoklaven leicht zugänglich sind, gestaltet sich die nach jedem Experiment notwendige Kontrolle und Wartung dieser mechanisch stark beanspruchten Teile relativ einfach. Der Monelkonus zum Beispiel muss nach jedem Experiment ausgebaut werden, um die durch den hohen Anpressdruck entstandenen Grate durch Abdrehen zu entfernen. Der Druckkörper bildet mit 28 ml freiem Volumen den eigentlichen Reaktionsraum. Um Verschmutzung der Proben durch Wandreaktionen zu vermeiden, wird die zu fluorierende Substanz häufig erst in einen Korundfinger gefüllt, der dann in den Druckkörper gestellt wird. Weiter ist es möglich, durch Einsetzen von Monel- oder Nickelzylindern das freie Volumen des Druckkörpers zu verkleinern, und auf diese Weise mit weniger großen Fluor- bzw. aHF-Mengen unter solvothermalen, d.h. überkritischen Bedingungen zu arbeiten. Sämtliche Bauteile des Autoklaven, die in direkten Kontakt mit Fluor oder wasserfreier Flußsäure kommen, sind aus Monel gefertigt. Der Autoklav hält somit bei einer Betriebstemperatur von  $450\text{ °C}$  (Dauerbetrieb; kurzzeitig  $600\text{ °C}$ ) Drucken von ca. 300 - 400 bar stand. Von dem Standardautoklav ausgehend, wurden verschiedene Modifikationen entwickelt, wie z.B. Autoklaven mit größerem Druckkörper (48 ml freies Volumen) oder auch Druckkörper mit Inletts, bestehend aus Teflon (inklusive teflonbeschichtetem Konus) oder Edelmetallen wie Platin, Silber u.a.

## 1.8 PFA-Finger

Der PFA-Finger (Abb. 7) ist Bestandteil der HF- (Kap. 1.9) bzw. Autoklavenfüllanlage (Kap. 1.10) und dient dort dazu, die Volumina der einzukondensierenden Substanzen (Fluor, aHF, Argon und auch Sauerstoff) zu ermitteln. Ebenso kann darin gereinigte aHF über  $\text{K}_2\text{NiF}_6$  aufbewahrt werden. PFA-Finger werden jedoch auch als Reaktoren bei Löseversuchen mit aHF oder bei Versuchen, die keiner hohen Drucke bedürfen, wie z.B. Experimente mit aHF/ $\text{BF}_3$  oder zur Züchtung von Einkristallen in aHF bei Raumtemperatur verwendet.

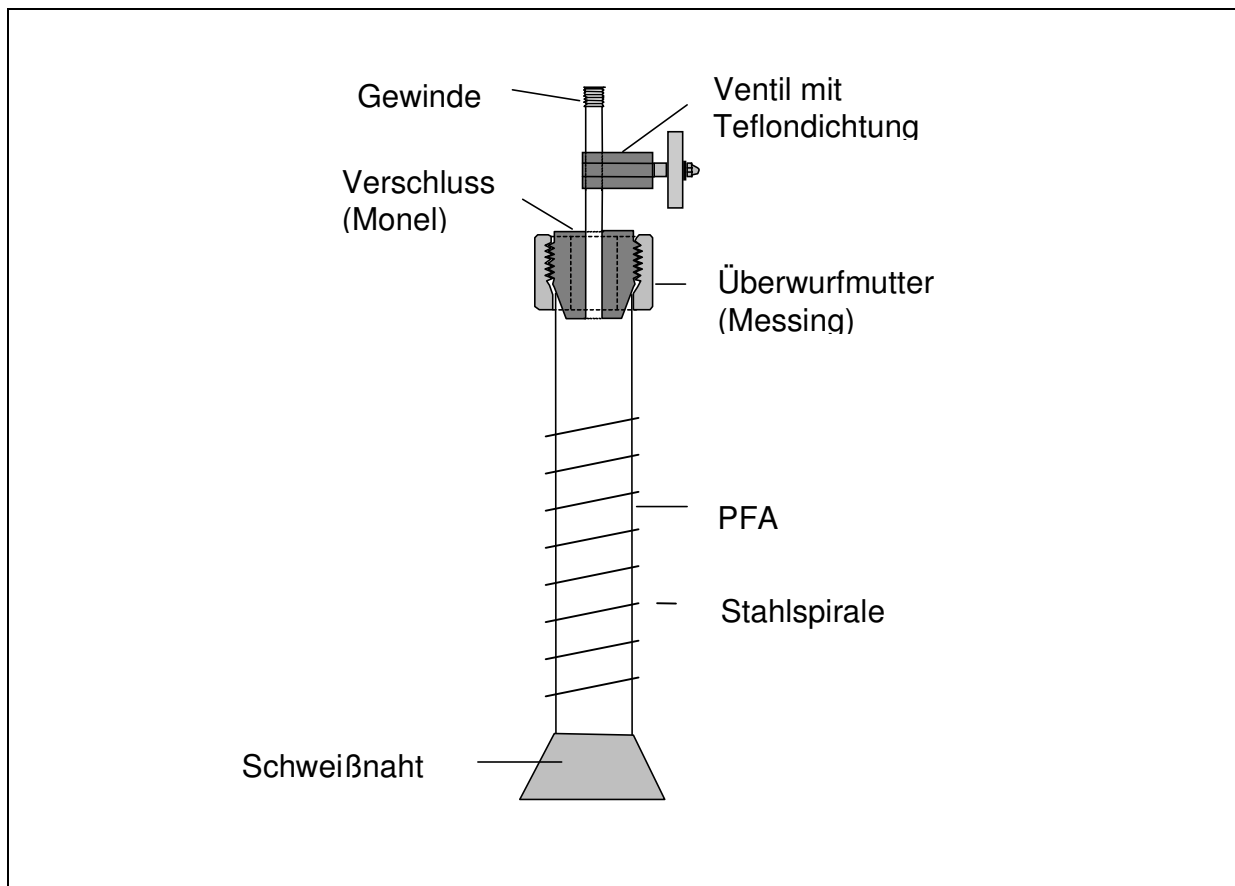


Abb. 7: PFA-Finger

PFA (poly-fluorinated-alkoxide) ist bei Raumtemperatur beständig gegen Fluor, Fluorwasserstoff, Salpetersäure und verschiedene andere aggressive Reagentien. Vorteilhaft gegenüber Teflon ist neben seiner Transparenz vor allem seine Schweißbarkeit. Die Finger werden im Institut aus handelsüblichem PFA-Schlauch (Durchmesser 20 mm, Wandstärke 1 mm; Bohlender) angefertigt. Der Schlauch wird auf die gewünschte Länge zurechtgeschnitten und am unteren Ende mit einer Bunsenflamme und unter Verwendung einer Pressvorrichtung verschweißt. Die Kante am oberen Ende des Schlauchstücks wird ebenfalls unter Wärme nach außen gepresst. Das so bearbeitete Schlauchstück wird auf den konisch zulaufenden Verschluss (Monel) gesetzt und von außen mit einer Überwurfmutter (Messing) fixiert. Über das Gewinde des Verschlusssteils, das ein Nadelventil, beinhaltet wird die Verbindung zur Fluor- bzw. HF-Anlage hergestellt. Das PFA-Rohr ist zur zusätzlichen Stabilisierung mit einer Stahlspirale umwickelt, wobei die maximale Belastungsgrenze bei einem Innendruck von 12 bar liegt.

## 1.9 HF-Anlage

Die HF-Anlage (Abb. 8) wurde zur sauberen und sicheren Durchführung von Versuchen mit wasserfreiem Fluorwasserstoff – häufig auch mit aHF (anhydrous hydrogen fluoride) bezeichnet – konzipiert.

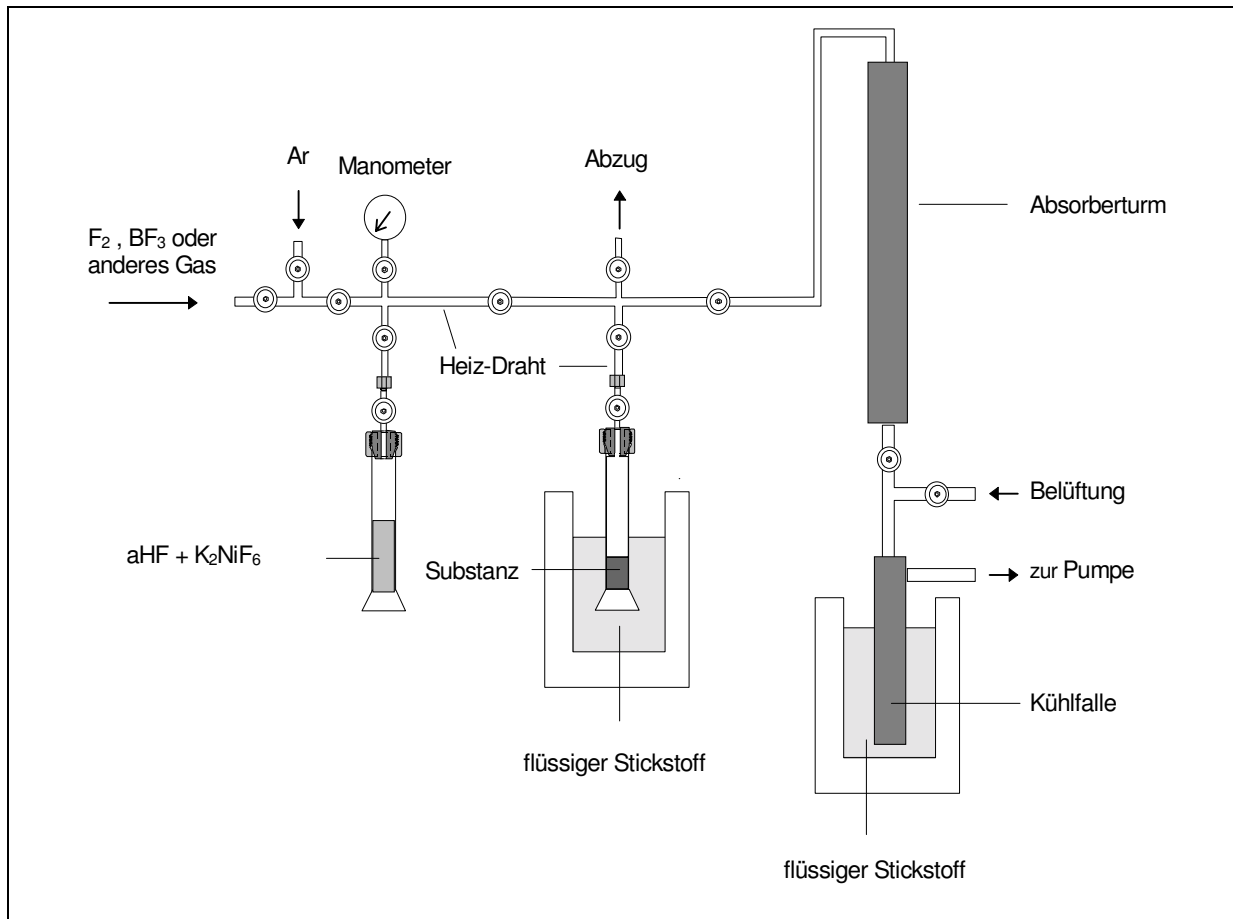


Abb. 8: HF-Anlage

Die Anlage besteht aus einem durch mehrere Nadelventile (Monel) unterteilten Rohrleitungssystem (Monel, Innendurchmesser 6 mm). Weitere Bestandteile sind ein fluorresistentes Manometer (Wika), ein manuelles Überdruckventil (Gasablass) sowie Zuleitungen für verschiedene Gase (Fluor, Argon, Sauerstoff u.a.). Ebenso existieren weitere Anschlussmöglichkeiten für PFA-Finger, Autoklaven und auch Gasflaschen ( $\text{BF}_3$  u.a.). Den Abschluss der Anlage bilden ein Absorberturm und eine Drehschieber-Ölrotationspumpe (Leybold-Heraeus) mit vorgeschalteter Kühlfalle. Das gesamte Rohrleitungssystem kann - um mögliche Kondensation von HF in den Rohren zu verhindern - mit einem Heizdraht erwärmt werden. Der aus einer Kupferhülle bestehende Absorberturm ist mit Natron-Kalk und Natriumfluorid gefüllt, um die in der Anlage verbleibenden Rückstände von  $\text{F}_2$  und HF unter Bildung von  $\text{CaF}_2$  und  $\text{NaHF}_2$  zu absorbieren.



## 1.10 Autoklavenfüllanlage

Das Befüllen der Autoklaven mit Fluor, Argon, aHF oder anderen Gasen erfolgt mit der in Abb. 9 gezeigten Anlage. Das Rohrleitungssystem besteht aus verschweißten Nickelrohren (Innendurchmesser 6 mm), und ist durch Nadelventile (V1-V14, Monel) in einzeln absperrbare Bereiche unterteilt. Der Gasdruck innerhalb der Anlage kann kontinuierlich an einem Manometer (M1, Monel, Wika) abgelesen werden. Das Evakuieren der Anlage erfolgt mit Hilfe einer Drehschieber-Ölrotationspumpe (Leybold-Heraeus).

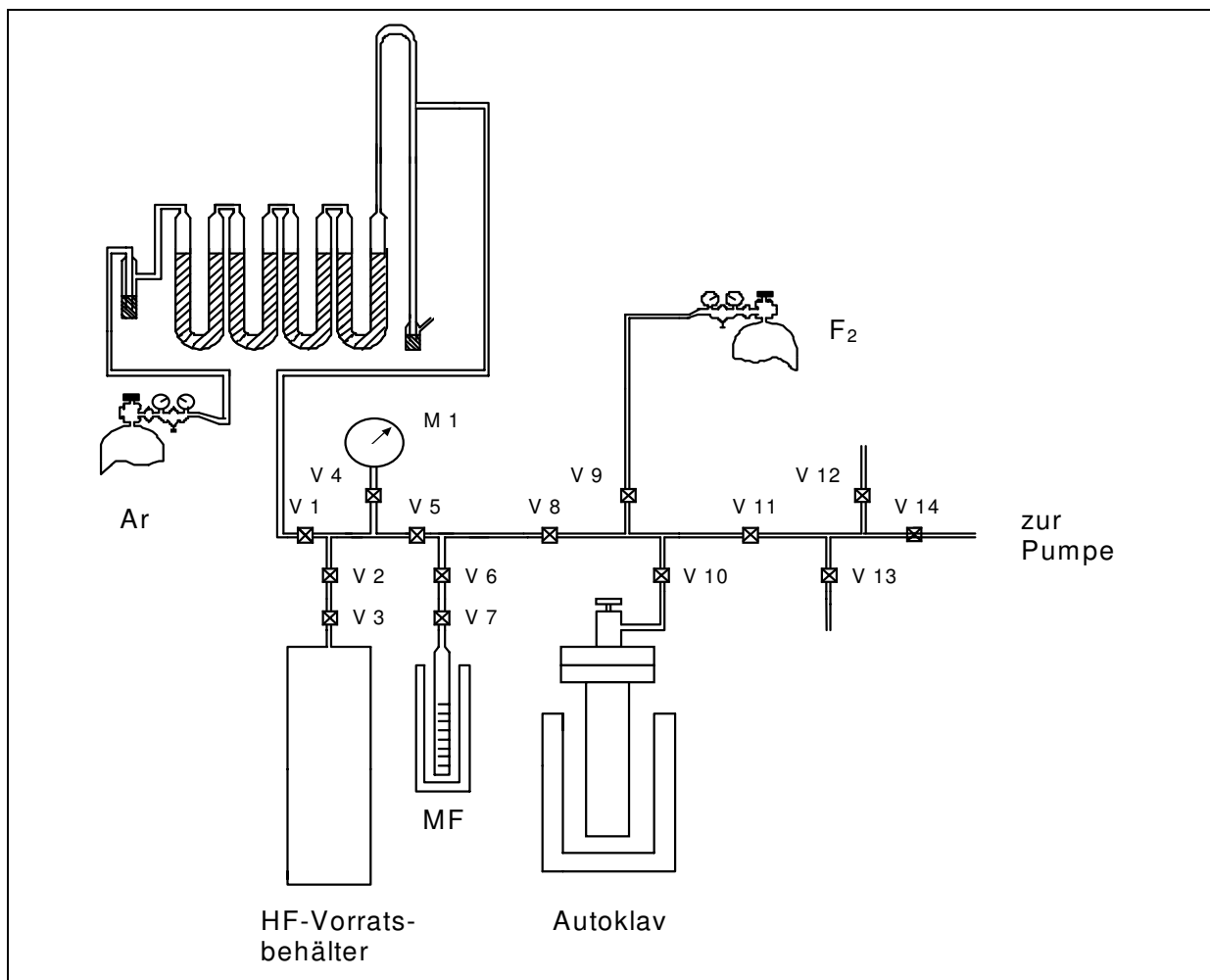


Abb. 9: Autoklavenfüllanlage

Um die Menge der einkondensierten Gase zu bestimmen, befindet sich ein Messfinger (Kap. 1.8) aus transparentem und fluorresistentem PFA (poly-fluorinated-alkoxide) an der Anlage, mit welchem das Volumen der verflüssigten Gasmenge abgelesen werden kann. Somit ist es möglich, jeweils reproduzierbare Mengen Fluor, Argon u.a. in die Autoklaven zu dosieren. Im folgenden soll das Befüllen eines Autoklaven mit einem definierten Fluor/Argon-Gemisch beschrieben werden:

Der Autoklav, der nur mit der zu fluorierenden Substanz und Argon (Normaldruck) gefüllt ist, wird durch eine Überwurfmutter (Messing) an die Autoklavenfüllanlage montiert. Als Nächstes ist eine Überprüfung der Dichtheit der Anlage nötig. Man evakuiert dazu die Apparatur und schließt bei geöffneten Ventilen V4, V5, V6, V7, V8, V10, V11 und V14 (alle anderen Ventile müssen geschlossen sein) den Hahn zur Vakuumpumpe. Die Anlage ist als dicht anzusehen, wenn der Unterdruck auch nach mehreren Minuten konstant bleibt. Durch Öffnen des Autoklavenventils kann zusätzlich die Dichtheit der Verbindung zwischen Druckkörper und Ventilaufsatz überprüft werden. Die gesamte Apparatur wird nun mehrmals evakuiert und mit trockenem Argon gespült, um letzte Spuren von Luft und Wasser aus dem Rohrleitungssystem zu entfernen. Um ein entsprechendes Volumen Argon (meist werden 1 - 2 ml benötigt, entsprechend einer Füllhöhe von 2 - 4 cm im Messfinger) in den Messfinger zu kondensieren, wird dieser mit flüssigem Stickstoff auf  $-196\text{ °C}$  abgekühlt. Daraufhin öffnet man das Ventil der Argonflasche und das Ventil V1; das einströmende Gas friert dabei im durchsichtigen Messfinger aus. Nachdem das Ventil V1 und das der Argon-Gasflasche geschlossen wurden, kann die gewünschte Menge Fluor in den Messfinger einkondensiert werden. Hierzu werden - bei weiterer Kühlung des Messfingers - das Ventil der Fluor-Gasflasche und das Ventil V9 geöffnet. Das einströmende Fluor verflüssigt sich dabei kontinuierlich in den durchsichtigen Messfinger. Befindet sich die gewünschte Fluormenge im Messfinger, so wird zuerst das Ventil der Fluor-Gasflasche geschlossen. Unter weiterer Kühlung wird der sich noch in der Apparatur befindliche Rest Fluor ausgefroren; nach wenigen Minuten kann dann auch Ventil V9 wieder geschlossen werden. Um die so abgemessene Gas-Mischung in den Autoklaven zu bringen, muss dieser mit flüssigem Stickstoff abgekühlt werden. Dies beansprucht aufgrund der hohen Wärmekapazität des massiven Druckkörpers einige Minuten Zeit. Nach Öffnen des Ventils V10 und des Autoklavenventils wird die Kühlung des Messfingers vorsichtig entfernt. Wichtig ist an dieser Stelle eine ständige Beobachtung des Manometers, um im Falle eines plötzlichen Druckanstiegs (Verstopfung der Rohrleitung, hervorgerufen durch ausgefrorenes Fluor) den Messfinger wieder möglichst schnell abzukühlen. Ist die gesamte Gasmenge in den Autoklaven umdestilliert, so wird zuerst das Autoklavenventil geschlossen. Danach wird Ventil V14 bei abgetrennter Pumpenleitung geöffnet, um eventuelle Reste an Fluor im Rohrleitungssystem im Absorberturm abzubauen. Die Leitung zur Vakuumpumpe wird dann geöffnet, um die gesamte Anlage inklusive des Absorberturms zu evakuieren. Nach Absperren der Vakuumpumpe wird die Anlage bis zum Erreichen des Atmosphärendrucks mit Argon geflutet. Sobald die Ventile V6, V10 und V14 geschlossen sind, kann der mit Fluor und Argon gefüllte Autoklav unter weiterer Stickstoff-Kühlung von der Apparatur abgeschraubt werden. Man bringt dann den Autoklaven rasch in eine dafür vorgesehene Halterung und dreht das Autoklavenventil mit der Hand nochmals fest zu. Danach wird der Autoklav möglichst schnell in einen, auf die gewünschte

Temperatur vorgeheizten Rohrofen, gestellt. Nach einigen Minuten kann der Autoklav mit in Kaliumiodid-Lösung getränktem Papier auf Dichtheit geprüft werden. Bei Braunfärbung des Papiers, das heißt bei einer Oxidation von Jodid zu Jod durch elementares Fluor, ist davon auszugehen, dass der Autoklav undicht ist. Am Ende der geplanten Reaktionszeit wird der Röhrenofen ausgeschaltet oder langsam herunter getempert, so dass der Autoklav bei Entnahme aus dem Ofen auf Raumtemperatur abgekühlt ist.

Um nicht umgesetztes überschüssiges Fluor beziehungsweise Argon zu entfernen, wird der Autoklav mit flüssigem Stickstoff abgekühlt. Nachdem das Autoklavenventil vorsichtig geöffnet wurde, lässt man den Autoklaven langsam auftauen, so dass überschüssiges Fluor kontinuierlich entweichen kann. Dieser Vorgang muss in einem gut funktionierenden und mit Aluminiumoxid- sowie Aktivkohlefiltern ausgestatteten Abzug durchgeführt werden, so dass auf diese Weise für eine Entsorgung des überschüssigen Elementar-Fluors gesorgt ist. Ein Abkühlen des Autoklaven ist bei erwartetem geringen Fluorüberdruck nicht notwendig; das Autoklavenventil kann in diesem Falle auch bei Raumtemperatur geöffnet werden. Um die noch am Reaktionsgut anhaftenden Fluorreste zu entfernen, wird der Autoklav nochmals an die Apparatur angeschraubt, und über den Absorberturm evakuiert. Nach Fluten des Autoklaven mit Argon (Atmosphärendruck) kann dieser in der Glovebox geöffnet und das Reaktionsgut entnommen werden. Soll der Autoklav an der Luft geöffnet werden, so wird dieser zuerst in senkrechter Stellung in die vorhandene Halterung gebracht. Der Ventilaufsatz wird abmontiert und der noch unter Argon stehende, die Probe enthaltende Korundfinger, mit einer langen Pinzette entnommen. Die Probe wird sofort unter strömendem Argon in eine sorgfältig ausgeheizte und mit trockenem Argon gespülte Umfüllapparatur gegeben und dann, wie in Kap. 1.3 beschrieben, portioniert und zur weiteren Untersuchung in Glasampullen abgeschmolzen.

## 1.11 Fluorierungsanlage

In der Fluorierungsanlage (Abb. 10) werden Metallsalze oder entsprechende Gemenge von Metallsalzen bei Normaldruck im mit Stickstoff verdünnten Fluorstrom umgesetzt. Ebenso erlaubt diese Anlage auch Fluorierungen von Verbindungen unter stehendem reinen Fluor.

Eine Verdünnung des Elementar-Fluors erfolgt aus drei Gründen:

- Da Umsetzungen mit elementarem Fluor meist stark exotherm verlaufen, führt die dabei frei werdende Wärmemenge häufig zum Schmelzen des Reaktionsgemenges. Es bildet

sich dabei oft ein hartes, inhomogenes Konglomerat, welches sich nicht vollständig durchfluorieren lässt. Um also das Zusammensintern der Probe zu verhindern, wird der Fluorstrom mit einem Inertgas (Stickstoff) verdünnt, was die spontan freigesetzte Wärmemenge erheblich verkleinert beziehungsweise dazu beiträgt, dass diese schneller abgeführt werden kann. Die aus diesen Gegebenheiten resultierende Verlängerung der Reaktionszeit wird somit aus Gründen der höheren Reinheit der Präparate toleriert.

- Die Belastung der mit Aktivkohle und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gefüllten Abluftfilter wird aufgrund der Verdünnung des Fluor reduziert.
- Durch die Verwendung von verdünntem Fluor werden die laufenden Kosten für den Betrieb der Fluorierungsanlage erheblich reduziert.

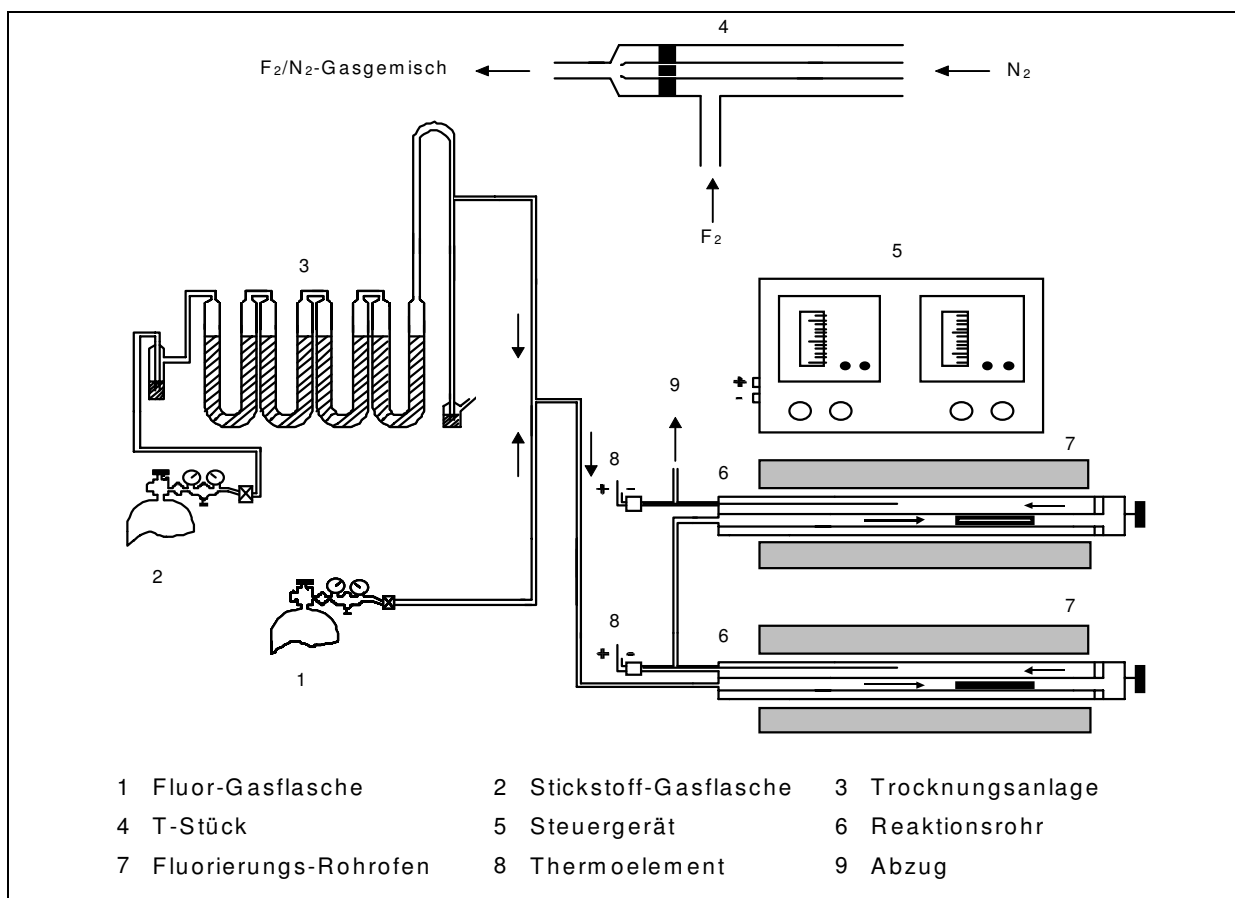


Abb. 10: Fluorierungsanlage

Die für die Fluorierung im verdünnten Fluorstrom verwendete Anlage samt Peripherie ist in Abb. 10 gezeigt. Enthalten sind eine Fluor-Gasflasche (1), eine Stickstoff-Gasflasche (2) mit zugehöriger Reinigungs- und Trocknungsanlage (3), einem Rohrleitungssystem aus Kupfer und sechs Fluorierungsöfen (7) mit entsprechenden Steuergeräten (5) und Thermoelementen (8) zur Temperaturregulierung. Die gesamte Anlage befindet sich in einem speziell dafür vorgesehenen Raum; die Fluorierungsöfen sind in einem Metallgestell, das sich in einem Abzug (9) befindet, fest installiert.

Reines gasförmiges Fluor wird über ein an der Gasflasche (Fülldruck 28 bar) angebrachtes Reduzierventil (Matheson) entnommen. Das Fluor gelangt dann durch eine Kupferleitung zu einem T-Stück ((4), Abb. 10 oben), wo es mit Stickstoff verdünnt wird. Der Stickstoff wird ebenfalls einer Gasflasche entnommen, muss jedoch vor dem Einleiten in die Apparatur eine Reihe von hintereinandergeschalteten Trockentürmen, die mit Blaugel, Kaliumhydroxid, Molekularsieb (Porenweite 3 Å) und Phosphorpentoxid auf Bimsstein gefüllt sind, zur Reinigung sowie zur Trocknung (Entfernung von Kohlendioxid und Wasser) passieren. Das Funktionsprinzip des T-Stückes ähnelt dem einer Wasserstrahlpumpe. Der meist stärkere Stickstoffstrom reißt das seitlich in das T-Stück eingespeiste Fluor mit. Die Regulierung des Mischungsverhältnisses ( $N_2$  zu  $F_2$  meist 10:1) der beiden Gase erfolgt über das oben schon erwähnte Reduzierventil an der Fluor-Gasflasche. Der so eingestellte Gasstrom gelangt durch eine Kupferleitung in das sich in einem Rohrofen befindliche Reaktionsrohr.

Die Rohröfen der Fluorierungsanlage sind prinzipiell ähnlich konstruiert wie die, welche zum Tempern von durchfluorierten Verbindungen verwendet werden. Da der verdünnte Fluorstrom durch mehrere hintereinandergeschaltete Öfen geleitet wird, ist der Aufbau des inneren Rohrteils (6) leicht modifiziert. In das äußere, ein wenig längere und mit dem Ofenteil umgebene Korundrohr (Außendurchmesser 48 mm) wurde ein zweites kürzeres Korundrohr (Außendurchmesser 25 mm) eingeführt. Das äußere Korundrohr kann auf der einen Seite mit einer aus Monel gefertigten Verschlusskappe gasdicht verriegelt werden, wohingegen sich auf der anderen Seite Kupferleitungen für Gasein- und Gasauslass befinden, die mit den Gasflaschen bzw. mit dem nächsten Fluorierungsöfen verbunden sind. Das verdünnte Fluor strömt also zuerst durch das innere, die Probe (im Korundschiffchen) enthaltende Korundrohr und verlässt den Fluorierungsöfen in entgegengesetzter Richtung durch den Hohlraum zwischen innerem und äußerem Korundrohr. Da mehrere Öfen hintereinandergeschaltet sind, wird der Fluorstrom in den nächsten Fluorierungsöfen bzw. in dessen inneres Korundrohr eingeleitet. Beim Beschicken der Öfen sollte darauf geachtet werden, dass in den ersten Ofen, in den das noch nicht verunreinigte Fluor-Stickstoff-Gemisch einströmt, bereits „anfluorierte“ Reaktionsmischungen eingefüllt werden, um mögliche Verunreinigungen der sich in den nachfolgenden Öfen befindlichen Proben zu vermeiden. Da der Fluorstrom, der in die Öfen am Ende der Anlage einströmt, möglicherweise verunreinigt sein kann, werden diese in der Regel nur zum „Anfluorieren“ verwendet. Das aus dem letzten Rohrofen austretende, nicht umgesetzte Fluor, wird über die im Abzug enthaltenen Filter (Aktivkohle,  $Al_2O_3$ ) absorbiert. Die zur Temperaturregulierung verwendeten Pt/Pt-Rh-Thermoelemente befinden sich zum Schutz vor der Einwirkung von Fluor in einem Korundrohr, das von einer einseitig verschweißten Nickelhülle umgeben, und zwischen innerem und äußerem Korundrohr fest installiert ist. Die Betriebstemperatur der Fluorierungsöfen sollte 550 °C nicht über-

schreiten, da oberhalb dieser Temperatur das als Ofen- und Probenträgermaterial verwendete Sinterkorund (DEGUSSIT, Degussa) unter Bildung von  $\text{AlF}_3$  angegriffen wird.

## 2 Fluorierungsmethoden

Zur Darstellung von binären bzw. polynären Metallfluoriden können je nach chemischen und physikalischen Eigenschaften sowie der Reaktionsfähigkeit der Ausgangsverbindungen verschiedene Wege beschritten werden:

- Fluorierungen im verdünnten Fluorstrom
- Fluorierung unter reinem, stehendem Fluor
- Druckfluorierungen im Autoklaven
- Fluorierungen mit wasserfreier Flußsäure aHF
- Einsatz stark fluorierender Verbindungen ( $\text{XeF}_2$ ,  $\text{KrF}_2$ ,  $\text{AgF}_2$  usw.; in dieser Arbeit nicht weiter beschrieben)

### 2.1 Fluorierungen im verdünnten Fluorstrom

Der präparativ einfachste Weg zur Darstellung luft- und/oder hydrolyseempfindlicher binärer bzw. polynärer Fluoride (meist höherer Oxidationsstufen) ist die Fluorierung im verdünnten Fluorstrom bei Normaldruck. Man nutzt hierbei das außerordentliche Oxidationsvermögen von elementarem Fluor, das heißt die Fähigkeit von Fluor, jedes Nichtmetall aus seinen Verbindungen zu verdrängen. Als Ausgangsverbindungen eignen sich besonders die präparativ meist leicht zugänglichen Chloride, Nitrate, Sulfate, Carbonate, Oxalate wie auch Acetate. Für diese Art der Fluorierung wird die in Kap. 1.11 beschriebene Fluorierungsanlage verwendet. Die entsprechenden Mischungen der einzusetzenden Metallsalze werden in einem Achatmörser fein verrieben und wahlweise in ein Korundschiffchen oder in ein vorher passiviertes Magnesiumschiffchen gefüllt. Die Proben werden dann bei Raumtemperatur in den beheizbaren Bereich des Fluorierungsofens gebracht. Zur Vermeidung allzu heftiger Reaktionen sollte die Temperatur des Rohrofens möglichst langsam - meist 50 °C pro Tag - bis zur gewünschten Reaktionstemperatur gesteigert werden. Da sich das Zusammensintern der Proben auch durch langsame Reaktionsführung und der Verwendung von verdünntem Fluor nicht verhindern lässt, empfiehlt es sich, das noch nicht vollständig „durchfluorierte“ Reaktionsgemisch gegebenenfalls mehrfach aus dem Ofen zu nehmen, erneut im Achatmörser zu verreiben, und dann weiter zu temporn. Durch diese Vorgehensweise ist der Erhalt einer homogenen und vollständig durchfluorierten Probe gewährleistet. Nach einer Reaktionsdauer von 5 - 10 Tagen sind die meisten Reaktionsgemische „durchfluoriert“ und können - nachdem die Probe im Fluorstrom erkaltet ist - aus der Fluorierungsanlage genommen werden. Bei der Präparation luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Verbindungen ist es notwendig,

diese sofort in eine ausgeheizte und unter Argon stehende Umfüllapparatur zu bringen, ein kurzzeitiger Kontakt mit der Laborluft lässt sich dabei allerdings nicht verhindern.

## 2.2 Fluorierung unter reinem, stehendem Fluor

In der unter Kap. 1.11 beschriebenen Fluorierungsanlage kann auch mit reinem, stehendem Fluor gearbeitet werden. Die Reaktion verläuft hier aufgrund der höheren Fluor-Konzentration wesentlich schneller, weswegen nur wenige Substanzen ohne entsprechende Vorbehandlung („anfluorieren“ bei Raumtemperatur) direkt eingesetzt werden können. Diese Methode wird beispielsweise zum Tempern von z.B.  $\text{Ag}^{2+}$  - Verbindungen etc. verwendet.

## 2.3 Druckfluorierung im Autoklaven

Die Druckfluorierung erlaubt die Synthese von Verbindungen in geschlossenen Systemen (Monel-Autoklaven, Kap. 1.7) unter Drucken von bis zu 400 bar und Temperaturen von maximal 450 °C (kurzfristig ca. 550 °C). Durch die Mengen an einkondensiertem Fluor bzw. Fluor/Argon-Gemisch sowie die Endtemperatur können die Drucke gesteuert werden. Diese Methode wird häufig zur Präparation durchfluorierter, homogener, mikrokristalliner Proben aus anfluorierten Reaktionsgemischen eingesetzt. Weiterhin ist die Darstellung von flüchtigen Fluoriden bzw. von Fluoriden, die in der Nähe ihrer Bildungstemperatur flüchtig sind, nur in geschlossenen Systemen möglich. Interessante Anwendungen ergeben sich auch aus der Möglichkeit, andere Gase - wie z.B. Sauerstoff zur Darstellung von Dioxigenylverbindungen oder Oxidfluoriden - mit in den Autoklaven zu kondensieren, und als Reaktionspartner zur Verfügung zu stellen. Die Präparation von Fluoriden in hohen Oxidationsstufen gelingt im Allgemeinen durch Verwendung eines Fluorüberschusses; ist eine Oxidation des bzw. der Kationen zu vermeiden, so muss Fluor stöchiometrisch eingesetzt werden.

## 2.4 Fluorierungen mit wasserfreier Flußsäure aHF

Bei dieser Fluorierungs-Methode nutzt man das Lösungsvermögen wasserfreier Flußsäure, woraus folgt, dass besonders Metalle für solche Umsetzungen geeignet sind. Als Reaktionsgefäß dient häufig ein an die HF-Anlage (Abb. 8) montierter PFA-Finger (Abb. 7) oder, um unter Druck zu fluorieren, ein Monel-Autoklav (Abb. 6) (evtl. mit Teflon-Inlett). Der die zu fluorierende Probe enthaltende PFA-Finger wird an der HF-Anlage montiert und evakuiert. Durch Kühlung des Fingers mit flüssigem Stickstoff wird die benötigte Menge aHF aus einem Vorratsgefäß einkondensiert. Eine einsetzende Reaktion macht sich meist durch



Abnahme des Bodenkörpers oder eine Farbänderung bemerkbar. Während der Reaktion ist eine ständige Kontrolle des Druckes im Reaktionsgefäß nötig, da die zur Verfügung stehenden PFA-Finger nur bis zu einem Maximal-Druck von 12 bar beständig sind. Steigt der Druck über 2 bar an, so müssen die bei der Umsetzung entstandenen Gase (Wasserstoff) durch sofortige Kühlung des Reaktionsgefäßes mit flüssigem Stickstoff und nachfolgendem Evakuieren entfernt werden. Um eine möglichst vollständige Umsetzung zu erreichen, kann die Reaktionsmischung mit Hilfe eines Heizrührers erwärmt bzw. gerührt (Magnetrührstäbchen mit Teflonbeschichtung) werden. Ist die Reaktion beendet, so wird die überstehende aHF in den Vorratsbehälter zurückdestilliert. HF-Anlage sowie der PFA-Finger werden daraufhin evakuiert und mit Argon geflutet. Die so erhaltenen Proben können durch Öffnen des PFA-Fingers in der Glovebox isoliert und zur weiteren Behandlung in eine ausgeheizte Umfüllapparatur gebracht werden.

Bei diesem Verfahren ist es - wie bei der Druckfluorierung im Autoklaven - möglich, andere Gase wie z. B.  $F_2$ ,  $BF_3$  oder  $O_2$  zusätzlich mit in das Reaktionsgefäß zu destillieren.

## 3 Darstellung der Ausgangsverbindungen

### 3.1 Darstellung von aHF (Reinigung und Trocknung käuflicher HF)

In Stahlbomben erhältliche HF (Reinheitsgrad von 99,5 %) muss vor der Verwendung als Lösemittel bzw. Fluorierungsreagens sorgfältig gereinigt und getrocknet werden. Hauptbestandteil der Verunreinigungen bildet der durch Reaktion mit dem Wandmaterial entstehende Wasserstoff; in geringen Mengen können  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$  und  $\text{O}_2$  enthalten sein. Zur Aufarbeitung wird die HF aus der Gasflasche in einen mit flüssigen Stickstoff gekühlten Autoklaven (Innenvolumen  $48 \text{ cm}^3$ ) destilliert. Flüchtige Bestandteile wie  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$  und  $\text{O}_2$  werden durch mehrmaliges Evakuieren des gekühlten Autoklaven entfernt. Nachfolgend wird wenig Fluor in den Autoklaven einkondensiert. Durch Tempern des Autoklaven bei  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  wird das noch enthaltene Wasser zu HF und  $\text{O}_2$  umgesetzt. Der so entstandene Sauerstoff wird ebenfalls - wie oben beschrieben - durch Evakuieren entfernt. Die derartig aufbereitete aHF wird dann in zur weiteren Aufbewahrung in mit  $\text{K}_2\text{NiF}_6$  gefüllte PFA-Finger destilliert. Die Verwendung von  $\text{K}_2\text{NiF}_6$  erfolgt hierbei aus zwei Gründen: Einerseits lassen sich mit  $\text{K}_2\text{NiF}_6$  Spuren von Verunreinigungen (z.B.  $\text{H}_2\text{O}$ ) durch Oxidation entfernen, andererseits dient die Verbindung als empfindlicher Indikator für den Grad der Verunreinigung. Die zunächst tiefviolette Lösung färbt sich bei Verunreinigung braun.

### 3.2 Darstellung von $\text{K}_2\text{NiF}_6$

KCl (Fluka, p.a.  $\geq 99 \%$ ) und  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$  (Fluka, p.a.  $\geq 99 \%$ ) werden entsprechend einem Molverhältnis von 2 : 1 abgewogen, verrieben und im Trockenschrank von anhaftenden Feuchtigkeitsresten befreit. Die Fluorierung des Gemenges wird im verdünnten Fluorstrom bei  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt. Die Aufbewahrung des tiefvioletten  $\text{K}_2\text{NiF}_6$  erfolgt in Glasampullen unter Argon.

### 3.3 Reinigung und Trocknung von KF, RbF und CsF

Um anhaftende Spuren von Wasser und Fluorwasserstoff zu beseitigen, wurden käuflich erworbenes KF (Fluka, p.a.  $\geq 99 \%$ ), RbF (Alfa Products 99,9 %) bzw. CsF (Fluka, p.a.  $\geq 99 \%$ ) in einer trockenen, mit Argon gespülten Umfüllapparatur fein zerrieben, mehrmals im Ölpumpenvakuum ausgeheizt und unter Argon in Glasampullen portioniert.

### 3.4 Darstellung von $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ und $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_6$

Zur Darstellung von  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  wurde eine  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$  - Lösung benötigt, welche durch Auflösen von elementarem Platin (Degussa 99,99 %) in Königswasser und mehrmaligem Abbrauchen mit  $\text{HCl}$  zu erhalten war. Diese wurde auf einen Pt-Gehalt von ca. 1,5 % verdünnt und unter Umrühren in eine verdünnte  $\text{NH}_4\text{Cl}$  - Lösung eingegossen. Der so erhaltene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und im Vakuumexsiccator über Blaugel getrocknet. Die Synthese von  $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_6$  erfolgte nach dem selben Verfahren wie bei  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  aus elementarem Pd (Degussa 99,99 %).

### 3.5 Darstellung von $\text{SnF}_4$

$\text{SnF}_4$  wurde aus "Pinksalz" ( $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$ , p.a. Merck) durch Fluorierung im mit Stickstoff verdünnten Fluorstrom ( $\text{N}_2/\text{F}_2 \approx 10 : 1$ ) bei 350 °C (10 d) dargestellt.

### 3.6 Darstellung von $\text{PdF}_3$

$\text{PdF}_3$  konnte durch Fluorierung von Pd (Pd Pulver, Degussa 99,99 %) im  $\text{F}_2/\text{N}_2$  - Strom (1:10) bei 350 °C (7 d) in Form eines tiefvioletten, mikrokristallinen Pulvers erhalten werden.

### 3.7 Darstellung von $\text{PdF}_2$

$\text{PdF}_2$  wurde durch Komproportionierung von Pd (Pd Pulver, Degussa 99,99 %) und  $\text{PdF}_3$  im verschlossenen Palladiumrohr (Degussa) bei 650 °C dargestellt. Die Reaktionsdauer bei dieser Temperatur betrug 20 Tage.

### 3.8 Darstellung von $(\text{NH}_4)_2\text{PbCl}_6$

Durch Chlorierung von  $\text{PbCl}_2$  (p.a. Merck) in salzsaurer Lösung und Fällung mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (p.a. Merck) wurde  $(\text{NH}_4)_2\text{PbCl}_6$  erhalten.

### 3.9 Darstellung von $\text{CuF}_2$

$\text{CuF}_2$  wurde durch Fluorierung von  $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (p. a. Merck) im  $\text{F}_2/\text{N}_2$  - Strom (1:10) bei 400 °C (3 d) synthetisiert.

## 4 Methoden zur Züchtung von Einkristallen

Für die Präparation der zur Röntgenstrukturanalyse benötigten Einkristalle sind je nach Eigenschaft der jeweiligen Verbindung verschiedene Methoden möglich.

### 4.1 Festkörperreaktion durch Tempern in Metallbomben

Die gängigste Methode zur Züchtung von Einkristallen besteht darin, mikrokristalline Proben oder auch Gemenge binärer Fluoride in verschweißten Edelmetallrohren („Bomben“; Durchmesser 8 mm, Wandstärke 0,5 mm, Länge 40 - 80 mm) bei erhöhten Temperaturen (zwischen 600 und 800 °C) zu tempern. Das Bombenmaterial sollte korrosionsbeständig, leicht verformbar, hoch schmelzend und chemisch inert gegenüber den einzusetzenden Fluoriden sein. Aus den genannten Bedingungen ergibt sich, dass vorwiegend Edelmetalle wie Platin, Palladium und Gold, daneben aber auch Tantal, Nickel und Kupfer diese Voraussetzungen erfüllen. Um solche Metallbomben herzustellen, werden die zur Verfügung stehenden Metallrohre mit einer Blechschere auf die entsprechende Länge zurechtgeschnitten und auf einer Seite mit einer Zange durch Zusammendrücken verschlossen. Überstehende Ränder werden abgeschnitten, um den nachfolgenden Schweißvorgang zu erleichtern. Verschweißt wird je nach Schmelzpunkt des verwendeten Metalls mit einem Acetylen-Sauerstoff-Brenner oder einem Lichtbogen-Schweißgerät unter Schutzgas (He). Die so vorbereiteten einseitig verschlossenen Metallrohre werden mit Methylchlorid von Fett und durch Kochen in Salzsäure von anhaftenden Verunreinigungen befreit. Das Beschicken der Metallbomben mit meist luft- und/oder feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen erfolgt entweder in der Glovebox oder mit Hilfe der an eine Verteilerapparatur (Abb. 1) angeschlossenen Bombenfüllapparatur (Abb. 3). Die befüllte, vorläufig mit einer Zange verschlossene Metallbombe wird möglichst schnell in der oben schon erwähnten Weise verschweißt. Um eine thermische Zersetzung der eingefüllten Substanz durch die beim Schweißvorgang vorliegenden hohen Temperaturen zu verhindern, wird die Metallbombe zur Kühlung in ein mit feuchtem Ton gefülltes Gefäß gestellt. Anschließend werden die Schweißnähte - unter einem Auflichtmikroskop - einer optischen Kontrolle unterzogen. Die Metallbomben können nun je nach angestrebtem Temperaturbereich in Quarzglas- (für  $T > 550$  °C) oder Supremaxglas-Ampullen ( $T < 550$  °C) unter Argon eingeschmolzen werden. Die derart behandelten Proben werden in einen Rohrofen gelegt und in kleinen Schritten (ca. 50 °C/d) innerhalb einer Woche auf die gewünschte Temperatur (zwischen 500 und 800 °C) gebracht. Nach zwei bis vier Wochen wird im allgemeinen langsam - mit programmierten Abkühlraten von 20 - 50 °C/d - abgetempert. Die besten Bedingungen für eine saubere Kristallisation liegen häufig in einem Tempe-

raturintervall knapp unterhalb des Schmelzpunktes. Somit ist es Ziel des Verfahrens, diesen Temperaturbereich zu ermitteln und über einen gewissen Zeitraum zu halten. In manchen Fällen wurden Einkristalle auch nach Ausschalten des Rohrofens (d.h. ohne kontrolliertes Abtempern) erhalten.

## 4.2 Züchtung von Einkristallen in wasserfreier HF bei Raumtemperatur

Bei dieser Methode zur Kristallzüchtung macht man sich das Löslichkeitsverhalten von Fluoriden in aHF bei verschiedenen Konzentrationen zunutze. Ein PFA-Finger (Abb. 7) wird in der Glovebox mit der zu kristallisierenden Probe beschickt, und wie in Kap. 2.4 beschrieben, an die HF-Anlage (Kap. 1.9) angeschlossen und evakuiert. Durch Kühlung des PFA-Fingers destilliert man die zum Auflösen der Substanz benötigte Menge aHF aus einem weiteren PFA-Finger (Vorratsgefäß) ein. Nach Auftauen der aHF sollte sich die Probe möglichst vollständig gelöst haben. Durch Kühlen des Vorratsgefäßes (Wasserkühlung) erzeugt man einen kleinen Unterdruck, so dass die Mutterlauge in dem als Kristallisationsgefäß dienenden PFA-Finger langsam eingeengt wird. Da die Qualität des Kristallwachstums von der Geschwindigkeit der Konzentrationserhöhung in der Mutterlauge abhängt, sollte die Rückdestillation der aHF möglichst langsam erfolgen, woraus folgt, dass der Temperaturgradient zwischen Kristallisations- und Vorratsgefäß möglichst klein bleiben sollte. Da der Dampfdruck der Mutterlauge mit steigender Konzentration an gelöster Substanz sinkt - und die Destillation deswegen stagniert - muss zum einen die Temperatur im Vorratsgefäß erniedrigt (Kältemischung Eis/Kochsalz) und zum anderen die Temperatur im Kristallisationsgefäß erhöht (Wasserbad) werden. Auf diese Weise können größere - für die Röntgenstrukturanalyse geeignete - Kristalle erhalten werden.

## 4.3 Kristallzüchtung in aHF unter solvothermalen Bedingungen

Da das Lösevermögen einer überkritischen Phase ( $T_K(\text{aHF}) = 188 \text{ °C}$  bei  $p = 65 \text{ bar}$ ) im Allgemeinen wesentlich größer als das einer flüssigen Phase ist, stellt diese Methode der Kristallzüchtung eine gute Alternative dar, und wird häufig auf Verbindungen, die sich in flüssiger aHF (unter Normaldruck) nur wenig lösen, angewandt. Kühlt man die überkritische Phase ab, schwindet das außergewöhnliche Lösevermögen derselben. Man erhält so eine übersättigte Lösung, in der sich oftmals gut gewachsene Kristalle ausbilden.

Als Kristallisationsgefäß werden Monel-Autoklaven evtl. mit Teflon- (für Temperaturen unter  $200 \text{ °C}$ ) oder Silber-Inlett verwendet, die an die in Kap. 1.9 beschriebene HF-Anlage mon-

tiert und nach Evakuieren mit der entsprechenden Menge aHF (Stickstoffkühlung) befüllt werden. Um zu verhindern, dass aHF im Ventilansatz des Autoklaven oder in den Rohrleitungen ausfriert bzw. kondensiert, müssen diese Bereiche mit einem Heißluft-Föhn sowie mit dem an der Anlage angebrachten Heizdraht erwärmt werden. Zusätzlich werden 1 - 2 ml Argon und/oder eine geringe Menge Fluor (bei nicht oxidierbaren Verbindungen) mit in den Autoklaven eindestilliert, um den für die Abdichtung des Autoklaven erforderlichen Druck möglichst schnell aufzubauen bzw. Spuren von Wasser zu binden. Der Autoklav wird direkt in einen vorgeheizten Rohrofen gestellt und nach verhältnismäßig kurzer Temperzeit (ca. 2-3 d), langsam in kleinen Schritten von 10 - 30 °C pro Tag auf Raumtemperatur gebracht.

Um aHF bzw. Fluor und/oder Argon aus dem Autoklaven zu entfernen, wird dieser an die HF-Anlage angeschraubt und mit flüssigem Stickstoff abgekühlt. Fluor und Argon werden schrittweise, unter ständiger Kontrolle des Druckes am Manometer, in den evakuierten Absorbenturm expandiert. Daraufhin ersetzt man die Stickstoff-Kühlung des Autoklaven durch ein Wasserbad und destilliert die aHF zur weiteren Verwendung in ein Vorratsgefäß (PFA-Finger mit  $K_2NiF_6$ ) zurück. Nach mehrmaligem Evakuieren und Fluten des Autoklaven mit Argon sollten eventuell anhaftende Spuren von HF beseitigt sein, so dass der Autoklav in der Glovebox oder unter strömendem Argon geöffnet werden kann. Die Kristalle werden in eine mehrfach ausgeheizte und mit Argon geflutete Umfüllapparatur gebracht, und wie in Kap. 1.3 beschrieben, für weitere Untersuchungen portioniert.

## 5 Weitere Behandlung der Einkristalle

Um die erhaltenen Einkristalle, der in der Regel luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Fluoride, für röntgenographische Untersuchungen vorzubereiten, sind besondere Techniken notwendig, die im Weiteren erläutert werden.

### 5.1 Auswahl der Sperrflüssigkeit

Werden Kristalle nicht „trocken“ in der Glovebox (etwa  $Ti^{2+}$ ,  $V^{2+}$  - fluoride) ausgesucht, so müssen diese vor Einwirkung von Sauerstoff, vor allem aber vor Feuchtigkeit durch die Laborluft geschützt werden. Man verwendet hierzu sogenannte Sperrflüssigkeiten, die bestimmte Eigenschaften erfüllen müssen. Wichtigste Voraussetzung ist, dass sie sich auch stark fluorierenden Proben gegenüber chemisch inert verhalten. Weiterhin ist eine geringe Affinität gegenüber Wasser und Sauerstoff sowie ein niedriger Dampfdruck vorteilhaft. Demzufolge beschränkt sich die Auswahl auf einige Perfluoralkane (Bayer AG bzw. Hoechst AG) wie  $C_8F_{18}$  oder  $C_9F_{20}$  und Perfluoretheröle (Molgewicht 500 - 6000 g/mol) als auch - für weniger empfindliche Verbindungen - Petroleum oder Paraffinöl. Für die Reinigung und Trocknung der unterschiedlichen Sperrflüssigkeiten werden verschiedene Methoden angewendet. Petroleum und Paraffinöl werden durch Aufbewahrung über Natriumdraht wasserfrei gehalten. Die Perfluoralkane werden durch mehrstündiges Kochen über  $P_2O_5$  unter Rückfluss und anschließender Destillation absolutiert. Dem so aufbereiteten Perfluoralkan können letzte Feuchtigkeitsreste durch Einleiten einer geringen Menge Fluor und/oder Aufbewahrung über Molekularsieb (Porenweite 3 Å) entzogen werden.

Die Sperrflüssigkeit sollte eine möglichst hohe Viskosität besitzen, was das Ansaugen der Kristalle mit einer Glaskapillare und einem als Kolben dienenden Glasfaden, wie auch das Fixieren derselben in Markröhrchen, wesentlich einfacher gestaltet. Durch Mischen der Perfluoralkane mit Perfluoretheröl (PFPE-Öl, Viskosität 190-570 cSt) kann deren Viskosität erhöht werden. Eine hohe Viskosität verlangsamt jedoch das Einsinken der Kristalle in der Sperrflüssigkeit, wodurch die Gefahr der Zersetzung durch Kontakt mit der Laborluft besteht. Dies kann verhindert werden, indem man die mit der Sperrflüssigkeit gefüllte Petrischale in einen Exsiccator stellt, und die Kristalle unter strömendem Argon einsinken lässt. Dieser Schritt kann nicht in der Glovebox durchgeführt werden, da durch das Evakuieren beim „Einschleusen“ das im Perfluoralkan (oder Perfluoretheröl) gelöste Fluor entfernt wird und die Haltbarkeit der darunter ausgesuchten Kristalle nicht mehr gewährleistet ist.

## 5.2 Auswahl der Einkristalle

Die für röntgenographische Untersuchungen vorgesehenen Einkristalle werden unter einem Mikroskop mit Polarisationsfilter (Leiz, Wetzlar) nach verschiedenen - nachfolgend beschriebenen - Kriterien ausgewählt.

Eine möglichst regelmäßige geometrische Form mit geraden Kanten und gleichmäßigen Flächen ist ein erster Gesichtspunkt für die visuelle Auswahl. Kristalle mit sichtbaren Aufwachsungen sind zu verwerfen. Weiter sollten die Kristalle transparent und gleichmäßig gefärbt sein, d.h. keine Einschlüsse oder Risse enthalten. Da fast alle Kristallklassen (Ausnahme: kubisch) optisch anisotrop sind, und somit mindestens eine optische Achse besitzen, besteht eine wichtige Methode zur Beurteilung der Kristallqualität darin, die Auslöschung von linear polarisiertem Licht unter entsprechenden Drehwinkeln zu beobachten. Dreht man den Kristall unter dem Polarisationsmikroskop, so sollte sich die gesamte anvisierte Kristallfläche (bei erfüllten Auslöschungsbedingungen) spontan verdunkeln. Erscheint ein Teil des Kristalls noch hell bzw. löscht er erst bei einem anderen Drehwinkel aus, so ist auf eine Verwachsung oder eine Verzwilligung zu schließen. Die Größe des Kristalls ist von entscheidender Bedeutung für die Dauer der Datensammlung bzw. für die Dauer der Belichtung auf einer Röntgenkamera; dennoch ist zu beachten, dass große Kristalle häufiger verwachsen und somit ungeeignet für die Röntgenstrukturanalyse sind. In diesem Zusammenhang ist jedoch zu erwähnen, dass das Absorptionsvermögen der jeweiligen Atomsorten und die Art der eingesetzten Strahlung größeren Einfluss auf die Intensität der Streuung haben als die Kristallgröße.

Um Einkristalle der im allgemeinen luft- und/oder feuchtigkeitsempfindlichen Fluoride röntgenographisch zu vermessen, müssen diese vor der Justage auf einem Goniometerkopf in einer Glaskapillare fixiert und gasdicht eingeschlossen werden. Man verwendet dazu gut im Vakuum ausgeheizte und unter Argon stehende Markröhrchen (Hilgenberg). Unter strömendem Argon gibt man mit einer Pipette einen Tropfen der zu verwendenden Sperrflüssigkeit in die weite Öffnung des Markröhrchens. Der Tropfen verschließt - aufgrund seiner Oberflächenspannung - das mit Argon gefüllte Markröhrchen, so dass weder Feuchtigkeit noch Sauerstoff eindringen können. Der ausgewählte, unter Sperrflüssigkeit liegende Kristall wird nun mit einer feinen Metallspitze separiert und mit einem als Kolben funktionierenden Glasfaden in eine Glaskapillare ( $\varnothing = 0,2 \text{ mm}$ ) eingesaugt. Die Kapillare wird mit Kristall und Glasfaden in ein, wie oben beschrieben, vorbereitetes Markröhrchen geschoben. Sofort wird der Kristall mit dem Glasfaden in das Markröhrchen - möglichst dicht an das geschlossene Ende - geschoben. Der Kristall darf nicht in der Sperrflüssigkeit schwimmen, weil er dabei ständig seine Lage ändert und so eine sinnvolle Datensammlung verhindert; er sollte vielmehr unter Verwendung einer kleinen Menge Sperrflüssigkeit an der Markröhrchen-Innen-



wand angeheftet werden. Durch Abschmelzen an einer kleinen Erdgasflamme wird das Markröhrchen möglichst schnell verschlossen. Die Lage des Kristalls kann - zur besseren Sichtbarkeit - mit einem Folienschreiber markiert werden. Zur Beurteilung der Kristallqualität werden Schwenkaufnahmen angefertigt; der beste Kristall wird zur nachfolgenden Datensammlung bzw. für die Anfertigung von Schichtaufnahmen herangezogen.

## 6 Röntgenographische Untersuchungen an Pulvern

Die aus Experimenten erhaltenen Präparate liegen meist mikrokristallin vor und werden zur ersten Charakterisierung mit Pulvermethoden untersucht. Durch Vergleich einer solchen Pulveraufnahme mit den entsprechenden simulierten Guinier-Diagrammen der Edukte und der erwarteten Reaktionsprodukte ist es möglich, erste Rückschlüsse auf die Reinheit des Präparates bzw. die Vollständigkeit der Umsetzung zu ziehen. Weiter erhält man - durch Indizierung aller vorhandenen Reflexe - erste Hinweise auf das Kristallsystem, die Gitterkonstanten, die Raumgruppe und auch die Atomlagen.

Für röntgenographische Pulveruntersuchungen stehen folgende Geräte zur Verfügung:

- ID 3000, R. Seifert, Ahrensburg
- FR 590, Enraf/Nonius, Delft (Niederlande)

### 6.1 Pulveraufnahmen nach dem Guinier-Verfahren

Die Guinier-Methode entstand aus der Kombination der Debye-Scherrer-Aufnahmetechnik mit der von SEEMANN [1] und BOHLIN [2] entwickelten fokussierenden Anordnung und unter Verwendung eines fokussierenden Konkav-Kristallmonochromators. Gegenüber dem Debye-Scherrer-Verfahren ergeben sich folgende Vorteile:

Der Kammerdurchmesser einer Guinier-Kamera ist mit 114,7 mm doppelt so groß wie der einer Debye-Scherrer-Kamera, was zur Folge hat, dass sich die Abstände der Reflexe auf dem Film ebenfalls um den Faktor zwei vergrößern. Dies erhöht das Auflösungsvermögen und vereinfacht dadurch das Ausmessen der Reflexe mit einem Koinzidenzmaßstab erheblich.

Da die an einem Einkristall reflektierte Röntgenstrahlung weitgehend monochromatisch ist (Bragg'sche Bedingung), wird die für Guinier-Aufnahmen nötige monochromatische Röntgenstrahlung durch eine möglichst intensitätsstarke Reflexion an einem Einkristall erzeugt. Das dazu verwendete Kristallblättchen wird etwas gebogen, und zwar so, dass die reflektierende Netzebenenschar senkrecht zum Krümmungsradius steht. Zusätzlich wird auf der Konkav-Seite des Kristalls ein zylindrischer Hohlschliff angebracht, welcher im Vergleich mit der Biegung der Netzebenen die doppelte Krümmung, also den halben Krümmungsradius besitzt. Da ein derartig bearbeiteter Einkristall sowohl die Reflexions- als auch die Fokussierungsbedingung erfüllt, lassen sich auf diese Weise intensitätsstarke Monochromatoren kon-

struieren. Der Einsatz streng monochromatischer Röntgenstrahlung steigert das Auflösungsvermögen der Guinier-Methode zusätzlich.

Durch Verwendung eines inneren (Guinier-de Wolff-Verfahren) oder eines äußeren (Guinier Simon-Verfahren) Standards (Tiefquarz) mit sehr genau bekannten Reflexlagen kann die Filmlängenänderung über den ganzen Film exakt korrigiert werden.

Für röntgenographische Pulveruntersuchung stehen zwei Aufnahmeverfahren zur Verfügung (Guinier-de Wolff- oder Guinier-Simon-Verfahren), deren Anwendung sich nach Luft- und/oder Feuchtigkeitsempfindlichkeit der zu untersuchenden Substanz richtet. Die Geräte arbeiten mit  $\text{Cu} - \text{K}_{\alpha_1}$  - Strahlung ( $\lambda = 154,051 \text{ pm}$ ), welche mit einem Graphit-Monochromator erzeugt wird.

## 6.2 Guinier-de Wolff-Verfahren

Dieses Verfahren [3, 4] eignet sich sowohl für feuchtigkeitsunempfindliche als auch - unter speziellen Bedingungen - für feuchtigkeitsempfindliche Pulver. Der Probenträger besteht aus einem Messingplättchen, in welches drei rechteckige Felder eingestanzt wurden (Guinier-Fenster). Die eine Seite des Plättchens wird mit einem röntgenamorphen Klebefilm versehen, der alle drei Felder abdeckt. Die Probe sowie die Eichsubstanz (Tiefquarz) werden fein verrieben und in dünner Schicht auf die Klebeschicht (auf der Innenseite der Felder) aufgetragen. Das erste Feld enthält dabei die reine Substanz, das zweite Feld im gleichen Verhältnis gemischt Eichsubstanz und Substanz. Zu Kontrollzwecken wird im dritten Feld nochmals reine Eichsubstanz aufgetragen. Demzufolge ist der Film in drei Streifen unterteilt, wobei in jedem Streifen Linien der bestrahlten Proben bzw. Mischungen zu sehen sind. Die beiden äußeren Streifen dienen lediglich dazu, die auf dem mittleren Streifen ausgemessenen Reflexlagen eindeutig zuzuordnen.

Bei luft- und/oder feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen präpariert man den Probenträger in der Glovebox und verschließt die noch offene Seite des Guinier-Fensters mit einem weiteren Klebefilm möglichst luftdicht. Eine langfristige Haltbarkeit der Probe ist unter diesen Bedingungen jedoch nicht gewährleistet.

## 6.3 Guinier-Simon-Verfahren

Dieses Verfahren [5] findet vorwiegend bei sehr luft- und/oder feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen Anwendung. Im Unterschied zum Guinier-de Wolff-Verfahren wird die Probe nicht in einer Schicht aufgetragen, sondern möglichst dicht in ein Markröhrchen gepackt. Dieser Vorgang kann entweder in der Glovebox (Kap. 1.5) oder unter Verwendung einer

Umfüllapparatur (Kap. 1.3) durchgeführt werden. Das unter Schutzgasbedingungen befüllte Markröhrchen wird dann mit Hilfe einer Erdgas-Sparflamme gasdicht verschlossen. Nachfolgend wird das Markröhrchen in einem Probenträger, der am oberen und unteren Ende mit Tiefquarz beschichtet ist (äußerer Standard), fixiert.

Alle, im Laufe dieser Arbeit angefertigten Pulveraufnahmen, wurden nach dem Guinier-Simon-Verfahren aufgenommen.

## 6.4 Auswertung einer Pulveraufnahme

Für die Auswertung eines Guinier-Films werden zuerst mit dem Programm LAZY [6] verschiedene Guinier-Simulationen der Edukte und der zu erwartenden Produkte erstellt. Durch Vergleich der Reflexlagen und -intensitäten des erhaltenen Films mit den vorliegenden simulierten Diagrammen können Rückschlüsse auf die erhaltenen Verbindungen gezogen werden. Eine Übereinstimmung von simulierten mit den auf dem Film sichtbaren Reflexlagen und -intensitäten beweist das Vorhandensein der simulierten Verbindung in der untersuchten Probe. Können alle Reflexe einer Simulation der entsprechenden Verbindung zugeordnet werden, so kann mit dem Vermessen des Films bzw. mit der nachfolgenden Indizierung der Reflexe begonnen werden.

Dazu wird der Guinier-Film mit Klebefilm auf einem Lichtkasten befestigt. Die Reflexlagen der Substanz- und der Tiefquarz-Reflexe (mittleres Fenster) werden mit Hilfe eines Koinzidenzmaßstabes (Dr. Johannes Heidenheim GmbH, Traunsreut, Ablesegenauigkeit 0,01 mm) ausgemessen. Die relativen Reflexintensitäten der Substanz werden visuell abgeschätzt, wobei dem intensitätsstärksten Reflex willkürlich der Wert 10 zugeordnet wird. Anschließend werden die gemessenen  $4\Theta$  – Werte der Verbindung durch die ausgemessenen Reflexe des Standards ( $\alpha$  – Quarz ; Raumgruppe  $P 312$ ,  $a = 491,26$  pm,  $c = 540,43$  pm,  $T = 18$  °C) unter Verwendung des Programms SOS1 [7] korrigiert und in  $\sin^2 \Theta_{\text{kor}}$  umgerechnet. Die korrigierten  $\sin^2 \Theta$  – Werte versucht man durch Isotypievergleich (LAZY) den beugenden Netzebenen (hkl) des Kristalls gegenüberzustellen. Nach erfolgreicher Zuordnung berechnet man mit der quadratischen Form der Bragg'schen Beziehung (Programm SOS2 [7]) - über Ausgleichsrechnung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate - die Gitterkonstanten sowie deren Standardabweichung. Große Standardabweichungen der  $\sin^2 \Theta$  – Werte weisen auf Fehler bei der Zuordnung der Netzebenen zu den  $\sin^2 \Theta$  – Werten hin.

## 7 Röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen

### 7.1 Filmmethoden

Durch die Indizierung von Pulveraufnahmen ist es im Allgemeinen nicht möglich, zuverlässige Angaben über die Anordnung der Teilchen in der Elementarzelle sowie deren Symmetrieverhältnisse zu gewinnen. Anhand von Filmaufnahmen, die basierend auf Einkristallen angefertigt werden, ist man jedoch in der Lage, exakte Aussagen über die Abmessungen der Elementarzelle, Bravaisstyp, Laueklasse, Symmetrie und Auslöschungsbedingungen zu machen. Bei allen Einkristall-Filmmethoden wird ein justierter Einkristall des zu untersuchenden Präparats - dem verwendeten Verfahren entsprechend - in definierter Weise im Röntgenstrahl bewegt, währenddessen das dabei entstehende Beugungsbild auf einem röntgenempfindlichen Film aufgezeichnet wird. Die so erhaltenen Aufnahmen stellen Abbildungen des reziproken Gitters dar, aus welchen direkte Rückschlüsse auf oben erwähnte Eigenschaften des Kristalls bzw. der Struktur gewonnen werden können.

Vorteilhaft an den Filmmethoden gegenüber den später zu besprechenden Zählrohrtechniken ist die Tatsache, dass gleichzeitig eine ganze Schichtebene im reziproken Gitter abgebildet wird, wohingegen bei der Registrierung mittels Zählrohr jeder Reflex einzeln angefahren und vermessen werden muss. Da die Abmessungen der Elementarzelle bei einer Diffraktometermessung durch Messung meist weniger Reflexe ermittelt werden, woraus dann mit Hilfe eines Indizierungsprogramms alle weiteren Reflexlagen berechnet und angefahren werden, kann es passieren, dass sich hierbei Fehler einschleichen und beispielsweise schwache Überstruktureflekt übersehen werden. Dies ist bei Filmaufnahmen, die ohne vorherige Kenntnis der Elementarzelle angefertigt werden können, nicht möglich; eine fehlerhafte Bestimmung der Elementarzelle ist daher eher unwahrscheinlich. Eine Diffraktometermessung und die daraus folgende Strukturlösung kann also durch Filmaufnahmen bestätigt oder auch korrigiert werden.

Für die Anfertigung von Filmaufnahmen stehen am Institut sowohl Weissenberg-Goniometer (Stoe, Darmstadt sowie Enraf-Nonius, Delft/NL) und Buerger-Präzessions-Kameras (Stoe, Darmstadt) als auch eine de Jong-Bouman-Apparatur (Stoe, Darmstadt) zur Verfügung.

## 7.2 Verwendete Röntgenstrahlung

Für die nachfolgend beschriebenen Einkristalluntersuchungen wird im Allgemeinen mit Zr-Folie gefilterte bzw. monochromatisierte  $\text{Mo-K}_{\alpha}$ -Strahlung der Wellenlänge  $\lambda = 71,069 \text{ pm}$  verwendet. Voranstehende Justier-Aufnahmen werden wegen kürzerer Belichtungszeiten (höhere Intensität) mit ungefilterter „weißer“ Röntgenstrahlung angefertigt. Für die Verwendung von  $\text{Mo-K}_{\alpha}$ -Strahlung anstelle von langwelliger, weicher  $\text{Cu-K}_{\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda = 154,178 \text{ pm}$ ) sprechen zwei Gründe:

- Energiereiche „harte“ Röntgenstrahlung besitzt ein höheres Durchdringungsvermögen; demzufolge wird diese Strahlung weniger stark absorbiert, was dazu führt, dass ein unregelmäßiger, von der optimalen Kugelform des Kristalls abweichender Habitus, keinen allzu großen Einfluss auf die Reflexintensitäten hat.
- Durch Strahlung kürzerer Wellenlänge wird der Radius der „Ewald-Kugel“ vergrößert; dementsprechend werden auf den Filmen Reflexe mit höheren Miller'schen Indizes abgebildet.

## 7.3 Die Präzessions-Methode nach Buerger

Bei dem Buerger-Präzessions-Verfahren [8] muss die Justage des Kristalls so erfolgen, dass eine reziproke Ebene des Kristalls senkrecht zum Röntgenstrahl steht und somit eine reale Gitterachse in Richtung des Röntgenstrahls zu liegen kommt. Diese reale Gitterachse wird nun um einen bestimmten, während der Aufnahme konstanten Winkel - dem Präzessionswinkel  $\bar{\mu}$  gegen den Primärstrahl gekippt, und präzediert um denselben. Durch die besondere Konstruktion der Kamera präzediert die Flächennormale der Filmkassette mit eingelegtem Röntgenfilm ebenfalls im gleichen Winkel  $\bar{\mu}$  um den Primärstrahl, so dass der Abstand Kristall-Röntgenfilm im Moment einer Reflexion stets konstant ist. Auf diese Weise erhält man eine unverzerrte, vergrößerte Projektion der reziproken Gitterebene, deren Normale für  $\bar{\mu} = 0$  senkrecht zum Primärstrahl steht. Die Aufnahme von Beugungsbildern einzelner Schichten des reziproken Gitters gelingt durch gezieltes Ausblenden nicht zugehöriger Reflexe. Die dazu verwendeten Ringblenden bedingen je nach Blendenradius verschiedene Film- bzw. Blendenverschiebungen. Die Blendenverschiebung  $S_n$  zur Aufnahme der n-ten Schicht des reziproken Gitters berechnet sich bei gegebenem Präzessionswinkel  $\bar{\mu}$  und Blendenradius  $R_B$  nach:

$$S_n = \frac{R_B}{\tan \bar{\mu}}$$

$$\text{mit } \Psi = \arccos[(\cos \bar{\mu}) - (n \cdot \lambda / a)]$$

- a                    Gitterkonstante entlang des Primärstrahls; Identitätsperiode  
 $\lambda$                     Wellenlänge der verwendeten Strahlung

Die Filmverschiebung  $V_n$  ergibt sich nach:

$$V_n = \frac{60 \cdot n \cdot \lambda}{a}$$

Die Kantenlänge  $L$  der Elementarzelle lässt sich durch Ausmessen des Abstandes zweier Reflexe gleicher Ordnung nach folgender Gleichung berechnen:

$$L = \frac{n \cdot \lambda \cdot 60}{d_n}$$

- 60                    Gerätekonstante  
n                    Ordnung der vermessenen Reflexe  
 $d_n$                     Abstand der beiden Reflexe

## 7.4 Die Präzessions-Methode nach de Jong-Bouman

Mit Hilfe dieses Verfahrens gelingt es, eine unverzerrte Projektion der reziproken Gitterebenen zu erhalten, die senkrecht zur Drehachse des Kristalls liegen. Die Methode arbeitet mit einem rotierenden Kristall, wobei die Registrierung der Reflexe auf einem ebenen Film erfolgt, dessen Normale synchron mit dem sich drehenden Kristall um diese Drehachse präzediert. Durch Kombination der Präzessions-Methode nach Buerger und dem de Jong-Bouman-Verfahren wird es möglich, die Auslöschungsbedingungen für alle drei Raumrichtungen des reziproken Gitters zu ermitteln (Abb. 11), was zur Bestimmung des Auslöschungssymbols bzw. weiter zur Raumgruppe führt.

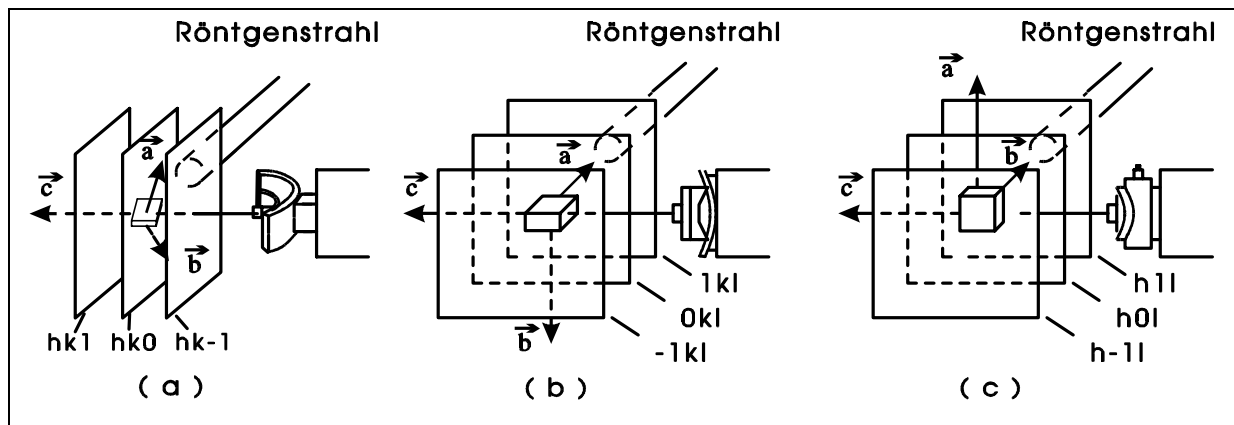


Abb. 11: Kombination von Präzessionsaufnahmen a) nach de Jong-Bouman b) + c) nach Buerger

## 7.5 Messung der Intensitäten

Die Intensitäten der gemessenen Reflexe stehen in engem Zusammenhang mit der Art und der Anordnung der streuenden Atome in einem Kristallgitter. Aus diesem Grund ist für die Strukturaufklärung eine genaue Messung dieser Intensitäten unbedingt notwendig. Früher wurden die Intensitäten aus den entsprechenden Buerger-Präzessions- bzw. Weissenberg-Aufnahmen über die unterschiedlich starke Filmschwärzung der Reflexe unter Verwendung phototechnischer Methoden ermittelt und zugeordnet. Die Kristallvermessung erfolgt heute mit wesentlich moderneren Methoden, die den Gang der Strukturbestimmung eindeutig beschleunigen und deren Fehlergrenzen wesentlich niedriger sind. Am Institut stehen für diese Messungen ein Vierkreisdiffraktometer Typ AED 2 (Siemens) sowie ein Flächendetektor Typ IPDS (image plate diffraction system, Stoe) zur Verfügung.

## 7.6 Elektronendichtefunktion, Strukturfaktor, Phasenproblem

Das Ziel der Kristallstrukturanalyse ist die Berechnung der Struktur aus den gemessenen Daten. Die Technik für dieses Vorhaben besteht in der Fourier-Synthese. Die Elektronendichteverteilung in einer Struktur ist eine dreidimensionale periodische Funktion; sie lässt sich deswegen in Form einer Fourier-Reihe wiedergeben.

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \cdot \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} \cdot e^{-2\pi i(hx + ky + lz)}$$

V                    Volumen der Elementarzelle

$F_{hkl}$                 Fourierkoeffizient, Strukturamplitude



Zur Berechnung der Funktionswerte - also der Elektronendichten an den durch die Koordinaten  $x, y, z$  gegebenen Punkten in der Elementarzelle bzw. der asymmetrischen Einheit - nach dieser Gleichung ist es notwendig, die entsprechenden Strukturamplituden  $F_{hkl}$  zu kennen. Nachdem die Elektronendichte-Maxima lokalisiert sind, ordnet man diesen die entsprechenden Atome zu und gelangt so zur fertigen Struktur. Das eigentliche Problem liegt nun in der Bestimmung der Strukturamplituden. Diese setzen sich gemäß:

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| \cdot e^{-i\Phi}$$

aus einem Realteil ( $|F_{hkl}|$ , der Strukturamplitude) und einem Imaginärteil ( $e^{-i\Phi}$ , der Phase) zusammen. Aus Messung der Intensitäten kann jedoch nur der Realteil ( $I \propto |F_{hkl}|^2$ ) ermittelt werden; die Phaseninformation geht beim Beugungsexperiment verloren (Phasenproblem).

## 7.7 Messung der Intensitäten mit dem Vierkreisdiffraktometer

Die vollautomatische Vermessung des integralen Reflexionsvermögens aller Netzebenen, deren reziproke Gitterpunkte innerhalb der Ewald-Kugel liegen, ist mit dem am Institut vorhandenen Vierkreisdiffraktometer zum Routineverfahren geworden. Das Gerät besteht aus einer Vorrichtung nach dem Prinzip der Eulerwiege, die eine rechnergesteuerte Orientierung des Kristalls gestattet sowie einem Röntgengenerator (Mo-K $_{\alpha}$  - Strahlung,  $\lambda = 71,069$  pm) mit Kollimator und einem Photonen-Detektor.

Der Kristall wird auf einem Goniometerkopf befestigt und im Schnittpunkt der drei Drehachsen  $\omega, \phi$  und  $\chi$  zentriert. Durch drei rechnergesteuerte Motoren kann der Kristall so zum einfallenden Röntgenstrahl orientiert werden, dass gleichzeitig die gewünschte Netzebene im reziproken Raum in Reflexionsstellung gelangt und der Reflexstrahl in die horizontale Ebene des Zählrohres ( $\Theta$ -Kreis) fällt, wo die Registrierung erfolgt. Die Drehachsen des  $\omega$ - und des  $\Theta$ -Kreises fallen bei dieser Anordnung zusammen. Der wichtigste Schritt der Intensitätsmessung besteht in der Bestimmung der Orientierungsmatrix und damit der Elementarzelle. Dazu wird der Raum mit Hilfe eines Reflexsuchprogramms nach starken Reflexen, die möglichst gut im reziproken Raum verteilt sein sollen, abgesucht („peak hunting“). Auf der Basis dieser Referenzreflexe werden dann unter Verwendung eines Indizierungsprogrammes vorläufige Gitterkonstanten berechnet. Die so ermittelte Zelle wird dann in das entsprechende Kristallsystem transformiert. Alle, nach dieser Zelle zu erwartenden Reflexe, werden nun gezielt angesteuert und in bezug auf ihr integrales Reflexionsvermögen, unter Verwendung von Zählrohrtechniken (Photonenmengen), vermessen. Zusätzlich werden 2 - 4 starke Reflexe in regelmäßigen Abständen wiederholt angefahren und vermessen.

Diese Kontrollreflexe dienen zur Überprüfung der Orientierung des Kristalls, der Konstanz der Primärstrahl-Intensität sowie der gleichbleibenden Kristallqualität. Die eigentliche Intensitätsmessung eines einzelnen Reflexes erfolgt in einem kontinuierlichen Prozess. Zuerst wird auf dem  $\omega$ -Kreis bis zu einem kleinen Winkel von ca.  $0,5^\circ$  vor die berechnete Position gefahren. Die Messung beginnt und verläuft über die berechnete Sollposition, bis die Zählrate bzw. die Intensität wieder auf Untergrundniveau abgesunken ist. Trägt man für einen gemessenen Reflex die Zählrate gegen den abgefahrenen Winkel auf, so ergibt sich das Bild eines Peaks, der links und rechts von seinem Untergrund umgeben ist. Die Breite eines Peaks bzw. das Verhältnis Peak/Untergrund ist als Kriterium für die Qualität des Kristalls zu betrachten. Auf diese Weise wird die Energie  $E_{hkl}$  für jeden an der Netzebenenschar  $hkl$  gebeugten Reflex mit einem Zählrohr gemessen. Nach der Datensammlung erhält man einen Rohdatensatz, in welchem jedem Reflex und den beidseitigen Untergrundbereichen Zählraten und Messzeiten zugeordnet sind. Das integrale Reflexionsvermögen  $E_{hkl} \cdot \omega / I_o$  ergibt sich aus der gemessenen Energie multipliziert mit Winkelgeschwindigkeit  $\omega$ , in welcher der Kristall bzw. die reflektierende Netzebenenschar horizontal durch die Reflexionsstellung gedreht wurde, dividiert durch die Primärstrahlintensität  $I_o$ , um einen relativen Bezugspunkt zu erhalten. Jedem gemessenen Reflex  $hkl$  kann somit ein effektives integrales Reflexionsvermögen gegenübergestellt werden. Die ermittelten Messwerte müssen zur weiteren Aufbereitung einer Datenreduktion unterworfen werden, um dann durch nachfolgende Gleichung die beobachteten Strukturformfaktoren  $F_o$  zu berechnen:

$$|F_{hkl}|^2 = \frac{E_{hkl} \cdot \omega}{I_o} \cdot \frac{m_e^2 \cdot c^4}{e^4 \cdot \lambda^3 \cdot N^3 \cdot V} \cdot \frac{1}{L} \cdot \frac{1}{P}$$

$ F_{hkl} ^2$	Strukturfaktor
$E_{hkl}$	Energie des gebeugten Röntgenstrahls
$\omega$	Winkelgeschwindigkeit bei Drehung des Kristalls bzw. der reflektierenden Netzebenenschar durch die Reflexionsstellung [Radiant/Zeit]
$I_o$	Intensität der Primärstrahlung [Energie/(Fläche·Zeit)]
$m_e$	Masse eines Elektrons ( $9,10953 \cdot 10^{-31}$ kg)
$c$	Lichtgeschwindigkeit ( $2,997925 \cdot 10^8$ m s <sup>-1</sup> )
$e$	Elementarladung ( $1,60219 \cdot 10^{-19}$ C)
$\lambda$	Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung
$N$	Anzahl der Elementarzellen pro Volumeneinheit
$V$	Volumen des Kristalls
$L$	Lorentzfaktor
$P$	Polarisationsfaktor

Die nach der Messung durchzuführende Datenreduktion, die den eigentlichen Datensatz liefert, besteht aus drei Teilen:

a) Berechnung der Nettointensitäten

Da die Messung des Untergrunds schneller erfolgt als die des eigentlichen Scanbereichs, muss die Intensität auf die Messzeit normiert werden. Genauso ist zu verfahren, wenn einzelne Reflexe mit unterschiedlich langen Messzeiten registriert wurden.

b) Berechnung des Lorentzfaktors

Bei einem  $\omega$ -Scan mit gleichbleibender Winkelgeschwindigkeit verweilen kurze Streuvektoren kürzer in Reflexionsstellung als längere. Die so bei der Messung durch die unterschiedliche Aufenthaltszeiten von Gitterpunkten auf der Oberfläche der Ewald-Kugel zustande kommenden Intensitätsfehler werden durch den Lorentzfaktor L berücksichtigt.

c) Berechnung des Polarisationsfaktors

Der Polarisationsfaktor P berücksichtigt Intensitätsfehler, die aufgrund der winkelabhängigen Schwächung bei der Reflexion des senkrecht zur Reflexionsebenen stehenden Strahlungsanteils zustande kommen.

Die Güte eines Datensatzes bzw. seine innere Konsistenz wird durch Vergleich der  $F_o$ -Werte symmetrieäquivalenter Reflexe ermittelt und durch den internen R-Wert  $R_{int}$  beschrieben:

$$R_{int} = \sqrt{\frac{\sum [n \cdot \sum (w \cdot (|F_{om}| - |F_o|)^2)]}{\sum [(n-1) \cdot \sum (w \cdot |F_o|^2)]}}$$

n	Anzahl symmetrieäquivalenter Reflexe
w	Wichtungsfaktor
$ F_o $	beobachtete Strukturamplitude
$ F_{om} $	Mittelwert der symmetrieäquivalenten $ F_o $ -Werte

## 7.8 Messung der Intensitäten mit dem Flächendetektor

Die Aufnahmetechnik des am Institut vorhandenen IPD-Systems (image plate diffraction system) ähnelt der von Drehkristallaufnahmen. Der Kristall wird im Gegensatz zum Vierkreisdiffraktometer nur um eine einzige Achse gedreht. Die Registrierung der Aufnahme

mit dem Flächendetektor beginnt bei  $\omega = 0$  und erfolgt während einer langsamen Drehung des Kristalls um  $1 - 2^\circ$ . Damit stets andere Netzebenen in Reflexionsstellung gelangen, wird für jede weitere Aufnahme (Bildplatte)  $\omega$  um  $1^\circ$  vergrößert. Man benötigt so viele Aufnahmen, bis alle für die vermutete Lauegruppe notwendigen symmetrieunabhängigen Reflexe registriert sind. Die Bildplatte besteht aus einer mit  $\text{Eu}^{2+}$  dotierten BaClF-Schicht, welche die Information dort auftreffender Röntgenquanten in Farbzentren speichert. Durch nachfolgende Laser-Bestrahlung werden diese zur Photonen-Emission angeregt; hierdurch wird das Auslesen der Daten über eine Computerschnittstelle ermöglicht. Durch Bestrahlen mit sichtbarem Licht wird die Bildplatte gelöscht bzw. für die nächste Aufnahme vorbereitet.

## 8 Röntgenstrukturanalyse

### 8.1 Bestimmung der Raumgruppe

Aus Präzessions-Aufnahmen oder den aus dem gemessenen Datensatz erstellten Simulationen (REZGIT [9]) wird durch Ausmessen der reziproken Achsen und Winkel die Metrik der Zelle bestimmt. Weiter wird aufgrund einer Symmetriebetrachtung die Lauegruppe bzw. das Kristallsystem des Kristalls festgestellt und unter Verwendung der Multiplizitäten überprüft. Eine Untersuchung der Reflexklasse  $hkl$  in Bezug auf integrale Auslöschungen gibt Hinweise auf den Bravais-Typ des Gitters. Durch nachfolgende Betrachtung der zonalen und der seriellen Auslöschungsbedingungen erhält man Hinweise auf das Vorhandensein von Gleitspiegelebenen und/oder Schraubenachsen. Diese Informationen ermöglichen die Aufstellung eines Auslöschungssymbols, was dann durch Kombination mit der ermittelten Laueklasse zu einem Beugungssymbol - und somit zu den in Frage kommenden Raumgruppen - führt.

### 8.2 Ansätze zur Strukturlösung

Da es keine Messmethode gibt, mit der die Phase einer gebeugten Welle ermittelt werden kann, besteht vor einer Strukturlösung die Notwendigkeit, diese Information auf mehr oder weniger komplizierten Umwegen zu erhalten [10, 11]. Als Hilfsmittel zur Ermittlung der Startpunktlagen, die als Basis für die weitere Strukturverfeinerung notwendig sind, dient das Programm SHELXS-97 [12], welches für beide nachfolgend besprochenen Methoden verwendet wird.

#### 8.2.1 Die Patterson-Synthese

Grundlage für diese Methode [13, 14, 15] ist - wie bei der Berechnung der Elektronendichte - eine Fourier-Synthese. Der Unterschied besteht darin, dass in die Gleichung der Patterson-Funktion  $P_{uvw}$  direkt die aus der Intensitätsmessung stammenden  $|F_{hkl}|^2$ -Werte als Fourier-Koeffizienten eingesetzt werden. Um zu verhindern, dass es zu Verwechslungen mit der normalen Fourier-Synthese kommt, bzw. um zu zeigen, dass man sich im Patterson-Raum befindet, werden in der Patterson-Gleichung  $u, v, w$  als Koordinaten verwendet.

$$P_{u,v,w} = \frac{1}{V} \cdot \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}|^2 \cdot e^{-2\pi i(hu+kv+lw)}$$

$P_{u,v,w}$	Patterson-Vektor
$V$	Volumen der Elementarzelle
$u, v, w$	Koordinatentripel im Patterson-Raum
$ F_{hkl} ^2$	Strukturfaktor
$h, k, l$	Miller'sche Indizes

Eine Berechnung der Funktionswerte für sehr viele Punkte ergibt nun kein Bild der Elektronendichte, sondern das der „quadratischen Struktur“. Ein beliebig herausgegriffenes Atompaar in der betrachteten realen Elementarzelle erzeugt ein Maximum in der Elementarzelle des Patterson-Raums. Die Höhe dieses Maximums ist proportional dem Produkt der Elektronenzahlen beider Atome; seine Lage steht in Zusammenhang mit ihrem interatomaren Abstandsvektor. Da ein einzelnes Maximum aufgrund der vielen mehrfach überlappenden Maxima nicht mehr zu erkennen ist, besteht das Hauptproblem darin, aus der Gesamtheit der erkannten Abstandsvektoren auf die reale Struktur zu schließen. Wenn in der Elementarzelle neben wenig schweren Atomen viele leichte Atome vorliegen, ergeben sich wenige Abstandsvektoren zwischen den schweren Atomen, die jedoch mit sehr hohen Maxima alle anderen Maxima deutlich überragen und so relativ leicht zu lokalisieren sind. Die Besetzung der so ermittelten Startpunktlagen mit schweren Atomen führt meist schon zu einem recht guten Strukturmodell. Da die Patterson-Synthese unter den genannten Bedingungen gute Ergebnisse liefert, wird sie auch Schweratom-Methode genannt.

### 8.2.2 Direkte Methoden

Die unter direkten Methoden zusammengefassten Verfahren [16, 17] werden meist dann angewandt, wenn in der Struktur keine Schweratome vorhanden sind. All diese Verfahren nutzen Zusammenhänge zwischen den Intensitäten innerhalb von Reflexgruppen und den zugehörigen Phasen aus; man strebt hier eine direkte Lösung des Phasenproblems an. Das Verfahren der Tripletbeziehungen soll exemplarisch als Beispiel für die direkten Methoden aufgeführt werden.

Die Summe der Phasen dreier Reflexe, deren Indizes sich zu dem Zahlentripel 000 addieren, beträgt mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit (ungefähr) null.

$$\alpha(h_1 k_1 l_1) + \alpha(h_2 k_2 l_2) + \alpha(h_3 k_3 l_3) \approx 0$$

$$\text{mit } h_1 + h_2 + h_3 = 0, k_1 + k_2 + k_3 = 0, l_1 + l_2 + l_3 = 0$$

Je höher die Amplituden der Reflexe sind, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit dieses Zusammenhangs. Man ordnet nun einigen Reflexen willkürlich Phasen zu und entwickelt daraus mit kombinatorischem Geschick und unter Zuhilfenahme von Fehler- und Wahrscheinlichkeitsrechnung einen unvollständigen Phasensatz, der möglichst vielen Tripletbeziehungen genügt. Aus dem so erhaltenen Datensatz wird die Elektronendichte berechnet. Resultiert daraus ein unsinniges Ergebnis, so muss der Weg, der zur Entwicklung dieses Datensatzes geführt hat, so lange abgewandelt werden, bis ein möglichst fehlerfreier Phasensatz erstellt ist, der dann mit den Standardverfeinerungstechniken weiter bearbeitet wird. Besonders vorteilhaft ist die Anwendung direkter Methoden bei zentrosymmetrischen Strukturen, wo das Phasenproblem auf ein reines Vorzeichenproblem reduziert ist.

## 9 Verfeinerung der Atomparameter

### 9.1 Die Differenzfouriersynthese

Unter Verwendung von Differenzfouriersynthesen (Programm SHELXL-97 [18]) lassen sich nun aus den wie oben beschrieben ermittelten Startpunktlagen die Atomlagen der leichteren Atome sowie für alle Atome oder einzelne Gruppen von Atomen anisotrope Schwingungsfaktoren berechnen. Das resultierende Strukturmodell enthält jedoch noch Fehler, die in der Unzulänglichkeit der Lösungsmethoden, der Berechnung von Elektronendichte-Maxima aus Fouriersynthesen und auch in natürlichen Fehlern im Datensatz zu suchen sind. Daraus folgt, dass die für Reflexe  $hkl$  berechneten Strukturformfaktoren  $F_c$  nicht mit den beobachteten  $F_o$ -Werten übereinstimmen. Aus dieser Diskrepanz ergeben sich die für die Differenzfouriersynthese notwendigen Fourier-Koeffizienten ( $F_o - F_c$ ):

$$\Delta\rho = \rho_{\text{obs}} - \rho_{\text{calc}} = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l (F_o - F_c) \cdot e^{-2\pi i(hx+ky+lz)}$$

$\Delta\rho$	Differenz der Elektronendichte
$\rho_{\text{obs}}$	beobachtete Elektronendichte
$\rho_{\text{calc}}$	berechnete Elektronendichte
$V$	Volumen der Elementarzelle
$F_o$	beobachtete Strukturamplitude
$F_c$	berechnete Strukturamplitude
$i$	imaginäre Zahl
$h, k, l$	Miller'sche Indizes
$x, y, z$	Lageparameter der Atome

Die Differenzfouriersynthese berechnet also die Differenz zwischen den Elektronendichten der realen, röntgenographisch vermessenen Struktur und des noch unvollständigen, berechneten Strukturmodells. Daraus folgt, dass an den Stellen des Strukturmodells, wo noch Atome fehlen, deutliche Elektronendichte-Maxima auftreten, die im nächsten Schritt mit entsprechenden Atomen besetzt werden müssen. Je ähnlicher das Strukturmodell der realen Struktur wird, desto kleiner wird die aus der Differenzfouriersynthese berechnete Elektronendichtedifferenz.



## 9.2 Die Methode der kleinsten Fehlerquadrate

Die Verfeinerung der Lageparameter  $x$ ,  $y$ ,  $z$  und der Koeffizienten der „anisotropen“ Temperaturfaktoren erfolgt mit dem Programm SHELXL-97 [18] nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate („least squares“) in der Art, dass die Abweichungen der berechneten von den gemessenen Intensitäten ( $I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2$ ) möglichst klein werden. Das Vorläuferprogramm SHELX-76 [19] minimiert im Gegensatz dazu die Differenz der berechneten von den gemessenen Strukturamplituden  $F_{hkl}$ . Um zu erkennen, wie gut ein Strukturmodell mit dem gemessenen Datensatz übereinstimmt, werden vom Programm sogenannte Zuverlässigkeitsfaktoren (Residualwerte, R-Werte) berechnet. Es sei als erstes der „konventionelle R-Wert“ genannt, der nach Multiplikation mit einhundert die mittlere prozentuale Abweichung zwischen beobachteter und berechneter Strukturamplitude angibt:

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

R	Residualwert (Gütwert)
$ F_o $	Betrag der beobachteten Strukturamplitude
$ F_c $	Betrag der berechneten Strukturamplitude

Weiter ist der gewogene R-Wert, der  $wR_2$ -Wert, zu nennen, in den direkt die bei der Verfeinerung minimalisierten Fehlerquadratsummen eingehen:

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

mit	$w = \frac{1}{\sigma^2(F_o^2) + (u \cdot P)^2 + v \cdot P}$	und	$\sigma(F_o^2) = \frac{\sigma(I)}{\sqrt{P \cdot L}}$
$wR_2$	gewogener Gütwert	P	$= \frac{1}{3} \cdot [\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2]$
w	Wichtungsfaktor	$\sigma(F_o^2)$	Standardabweichung von $F_o^2$
$F_o^2$	beobachteter Strukturfaktor	$\sigma(I)$	Standardabweichung der Intensität
$F_c^2$	berechneter Strukturfaktor	P	Polarisationsfaktor
u, v	Ausgleichsfaktoren	L	Lorentzfaktor

Der Wichtungsfaktor  $w$  berücksichtigt dabei, dass Reflexe mit unterschiedlicher Genauigkeit gemessen werden. Außerdem fließen dabei die Standardabweichungen der gemessenen Intensitäten, welche aufgrund einer Zählstatistik der Diffraktometermessung berechnet werden, mit ein. Je kleiner die  $R$ -Werte im Verlauf einer Verfeinerung werden, desto sicherer ist das angenommene Strukturmodell.  $wR_2$ -Werte von gut bestimmten Strukturen liegen in der Regel zwischen 5 und 15 %; die  $R$ -Werte liegen unterdessen zwischen 1 und 8 %.

### 9.3 Die anisotrope Wärmebewegung der Atome

Um gute  $R$ -Werte zu erhalten, d.h. die Restelektronendichte sinnvoll zu verteilen, ist es notwendig, nicht nur die theoretischen Amplituden und Phasen zu berechnen und auf diese Weise die Anordnung der Atome zu optimieren, sondern es ist auch erforderlich, das Schwingungsverhalten der Atome zu berücksichtigen. Die Amplitude einer Teilwelle ist im Falle eines schwingenden Atoms kleiner als beim (theoretisch) unbewegten Atom. Je stärker die Atome des Gitters senkrecht zur reflektierenden Netzebenenchar schwingen, desto kleiner wird die Amplitude.

Das Schwingungsverhalten der Atome wird durch sechs Parameter, welche als anisotrope Schwingungskoeffizienten bezeichnet werden, beschrieben. Mit diesen können dann sogenannte Schwingungsellipsoide gezeichnet werden, welche die räumliche Ausbreitung und die Richtung der Schwingungen repräsentieren. Die Berücksichtigung dieser thermischen Bewegung bei der Berechnung der Strukturamplitude  $F_c(hkl)$  eines Reflexes  $hkl$  erfolgt durch Einführung eines anisotropen Temperaturfaktors  $T_j(hkl)$  für jedes Atom  $j$ :

$$F_c(hkl) = \sum_{j=1}^n f_j \cdot T_j(hkl) \cdot e^{[2\pi i \cdot (hx_j + ky_j + lz_j)]}$$

$$\text{mit } T_j(hkl) = e^{-2\pi^2 \cdot [U_{11}(ha^*)^2 + U_{22}(kb^*)^2 + U_{33}(lc^*)^2 + 2U_{12}(hka^*b^*) + 2U_{23}(klb^*c^*) + 2U_{13}(lhc^*a^*)]}$$

$T_j(hkl)$	anisotroper Temperaturfaktor
$a^*, b^*, c^*$	reziproke Gitterkonstanten
$h, k, l$	Miller'sche Indizes
$U_{11}, U_{22}, U_{33}, U_{12}, U_{23}, U_{13}$	Koeffizienten des thermischen Ellipsoids eines Atoms $j$ in $\text{\AA}^2$

In rechtwinkligen Achsensystemen beschreiben die „geraden“ Glieder  $U_{11}$ ,  $U_{22}$  und  $U_{33}$  die mittleren Abweichungsquadrate des schwingenden Kristallatoms um seine Gleichgewichtslage in Richtung der Hauptachsen des Ellipsoids. Die Lage desselben zu den reziproken

Achsen wird durch die gemischten Glieder  $U_{12}$ ,  $U_{23}$  und  $U_{13}$  festgelegt. Bei schiefwinkligen Achsensystemen sind in den gemischten  $U_{ij}$ -Gliedern auch Beiträge über die Längen der Hauptachsen enthalten. Die sechs anisotropen Schwingungskoeffizienten können bei der Verfeinerung der drei Lageparameter gleich mitoptimiert werden.

Bei einer isotropen Verfeinerung (das Schwingungsverhalten wird hier als richtungsunabhängig betrachtet) gibt es nur einen zu verfeinernden Parameter, den isotropen Schwingungskoeffizienten. In der graphischen Darstellung ergeben sich daraus sogenannte „thermische Kugeln“.

## 9.4 Absorptionskorrektur

Verschiedene physikalische Prozesse wie elastische (Rayleigh -) und inelastische (Compton -) Streuung sowie Ionisation schwächen die Röntgenstrahlung auf dem Weg durch den Kristall. Nimmt man die erwähnten Effekte zusammen, so wachsen diese mit der 4. Potenz der Ordnungszahl  $Z$  der absorbierenden Atome und mit der 3. Potenz der Wellenlänge  $\lambda$  der Röntgenstrahlung an. Mit folgender Gleichung können diese Zusammenhänge durch den linearen Absorptionskoeffizienten  $\mu$  beschrieben werden:

$$I = I_0 e^{-\mu x}$$

$I$	Intensität der Röntgenstrahlung nach Durchtritt durch den Kristall
$I_0$	Intensität der Röntgenstrahlung vor Durchtritt durch den Kristall
$\mu$	linearer Absorptionskoeffizient
$x$	zurückgelegte Strecke im Kristall

Ob eine Absorptionskorrektur erforderlich ist, hängt von der Form des Kristalls ab. Legt der Röntgenstrahl durch den Kristall - je nach Orientierung bei der Messung - sehr verschieden lange Wege zurück, d.h. die Kristallform ist sehr verschieden von einer hypothetischen Kugel (isotrope Form), so entsteht ein stark richtungsabhängiger Fehler, der eine Korrektur erforderlich macht. Mit verschiedenen Methoden kann für jeden Reflex ein individueller Korrekturfaktor berechnet werden.

### 9.4.1 Empirische Absorptionskorrektur mit $\Psi$ – Scans

Um ein für Absorptionskorrekturen notwendiges dreidimensionales Abtastprofil zu erstellen, werden zuerst sogenannte  $\Psi$  – Scans durchgeführt. Man misst dazu die Intensität eines Reflexes bei Variation des  $\Psi$  – Winkels in  $10^\circ$ -Schritten, d.h. man steuert den gleichen

Reflex aus unterschiedlichen Richtungen an, um die verschiedenen Wege des Röntgenstrahls durch den Kristall zu erfassen. Ungefähr 10 auf diese Weise vermessene Reflexe, die möglichst gut im reziproken Raum verteilt sein müssen, genügen, um ein dreidimensionales Abtastprofil zu erstellen, mit welchem dann der Datensatz korrigiert werden kann.

#### 9.4.2 Numerische Absorptionskorrektur

Auf der Basis des dreidimensionalen Absorptionsprofils kann mit Hilfe des Computerprogramms HABITUS [20] die Kristallgestalt und -größe (Kristallhabitus) ermittelt und optimiert werden. Mit diesen Informationen wird anschließend eine numerische Absorptionskorrektur durchgeführt.

## 10 Magnetische Messungen

Da zahlreiche Übergangsmetallkationen ungeradzahlig besetzte d-Niveaus besitzen, tritt zusätzlich zum immer vorhandenen Diamagnetismus ein paramagnetischer Anteil hinzu. Durch Wechselwirkung von paramagnetischen Momenten entsteht ein - von der Struktur abhängiger - kollektiver Magnetismus. Je nach Spinordnung bzw. daraus resultierendem magnetischen Verhalten unterscheidet man Ferro-, Antiferro- und Ferrimagnetismus.

### 10.1 Die Magnetwaage

Die magnetische Suszeptibilität  $\chi$ , welche bei diamagnetischen Substanzen (z.B.  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ) negative und bei paramagnetischen Substanzen (z.B.  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}$ ) positive Werte besitzt, kann mit Hilfe einer Magnetwaage [21, 22, 23] ermittelt werden. Die Probe wird dazu in ein inhomogenes Magnetfeld gebracht und erfährt im diamagnetischen Fall eine (schwache) Abstoßung, im paramagnetischen Fall eine Anziehung in Richtung höchster Kraftflussdichte. Die Kraft  $F$ , welche auf die Probe im Magnetfeld wirkt, steht mit der molaren Suszeptibilität  $\chi_{\text{mol}}$  der betreffenden Substanz in Zusammenhang, und bildet die Messgröße in folgender Gleichung:

$$F = \mu_o \cdot \chi_{\text{mol}} \cdot \frac{m}{M} \cdot H \cdot \left( \frac{dH}{dz} \right)$$

F	Kraft [N]
$\mu_o$	magnetische Feldkonstante = $4\pi \cdot 10^{-7}$ Vs/Am
$\chi_{\text{mol}}$	molare Suszeptibilität
m	Masse der Probe [g]
M	Molmasse [g/mol]
H	Feldstärke [A/m]
(dH/dz)	Gradient der Feldstärke [ $\text{A/m}^2$ ]

Alle im Verlauf dieser Arbeit erforderlichen magnetischen Messungen wurden an der institutseigenen Magnetwaage nach der Faraday-Curie-Methode durchgeführt. Zur Kraftmessung wird eine elektronische Waage (Chan, Messgenauigkeit  $10^{-7}$  g) verwendet. Die Einstellung der Temperatur erfolgt durch einen kontinuierlich arbeitenden Verdampfungskryostaten (Leybold-Heraeus; Temperaturbereich 3 - 300 K). Aufgrund der besonderen Geo-

metrie der Polschuhe ist das Produkt  $H \cdot (dH/dz)$  in einem - im Vergleich mit dem Volumen der Probe - großen Raumbereich nahezu konstant. Durch eine vorab durchgeführte Eichmessung mit einer Substanz bekannter Suszeptibilität (z.B.  $\text{HgCo}(\text{SCN})_4$ ) wird dieser Faktor ermittelt. Die nachfolgend, durch Kraftmessung bei verschiedenen Temperaturen bestimmten molaren Suszeptibilitäten, werden bezüglich des Diamagnetismus der Probe selbst sowie des Gefäßmaterials (Quarzglas) korrigiert.

## 10.2 Allgemeines

Die Temperaturabhängigkeit der paramagnetischen molaren Suszeptibilität  $\chi_{\text{mol}}$  kann mit dem Curie-Gesetz beschrieben werden:

$$\chi_{\text{mol}} = \frac{C}{T}$$

$\chi_{\text{mol}}$	molare Suszeptibilität
C	Curie-Konstante
T	absolute Temperatur [K]

Das Curie-Gesetz gilt für den Fall, dass die magnetischen Momente einer Substanz unabhängig voneinander sind. Trägt man  $1/\chi_{\text{mol}}$  gegen die absolute Temperatur auf, so erhält man eine Ursprungsgerade. Beeinflussen sich die magnetischen Dipole der Teilchen gegenseitig, d.h. ist ihre Orientierung durch die Ausrichtung der Nachbardipole bedingt, so ergibt sich eine um  $\Theta$  verschobene Gerade (Curie-Weiss-Gesetz):

$$\chi_{\text{mol}} = \frac{C}{T - \Theta}$$

$\Theta$  paramagnetische Curie-Temperatur

Aus der Steigung ( $1/C$ ) und dem Achsenabschnitt ( $-\Theta/C$ ) der Geraden kann sowohl die Curie-Konstante C als auch die paramagnetische Curie-Temperatur  $\Theta$  ermittelt werden:

$$\frac{1}{\chi_{\text{mol}}} = \frac{1}{C} \cdot T - \frac{\Theta}{C}$$

Die paramagnetische Curie-Temperatur  $\Theta$  liefert eine Aussage über die Art des vorliegenden kollektiven Magnetismus. Ein negativer Wert für  $\Theta$  weist auf antiferromagnetisches bzw. ferrimagnetisches, ein positiver Wert auf ferromagnetisches Verhalten hin.

Ein Zusammenhang zwischen der makroskopisch messbaren molaren Suszeptibilität  $[\text{cm}^3/\text{mol}]$  und den atomaren magnetischen Momenten  $\mu$  der einzelnen Teilchen ist durch die Langevin'sche Gleichung gegeben:

$$\chi_{\text{mol}} = \frac{(\mu \cdot N_L)^2}{3 \cdot R \cdot T}$$

$N_L$  Loschmidt'sche Zahl =  $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

$R$  Gaskonstante =  $8,314 \cdot 10^7 \text{ erg mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Durch Umstellen der Gleichung erhält man für das *experimentelle magnetische Moment*  $\mu_{\text{exp}}$ :

$$\mu_{\text{exp}} = \frac{1}{N_L} \cdot \sqrt{3 \cdot R \cdot T \cdot \chi_{\text{mol}}}$$

sowie bei Gültigkeit des Curie-Weiss-Gesetzes:

$$\mu_{\text{exp}} = \frac{1}{N_L} \cdot \sqrt{3 \cdot R \cdot (T - \Theta) \cdot \chi_{\text{mol}}}$$

Unter Verwendung dieser Gleichung lässt sich für jedes Wertepaar  $\chi_{\text{mol}}/T$  das zugehörige *experimentelle magnetische Moment*  $\mu_{\text{exp}}$  berechnen. Einsetzen des durch Ausgleichsrechnung bestimmten Wertes von  $C$   $[\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}]$  ergibt einen über den ganzen Messbereich gemittelten Wert für  $\mu_{\text{exp}}$   $[\text{erg} \cdot \text{Oerstedt}^{-1}]$

$$\mu_{\text{exp}} = \frac{1}{N_L} \cdot \sqrt{3 \cdot R \cdot C}$$

Der Quotient aus  $\mu_{\text{exp}}$  und  $\mu_B$  ( $\mu_B = 9,27 \cdot 10^{-21} \text{ erg} \cdot \text{Oerstedt}^{-1}$ ; Bohrsches Magneton) wird *experimentelle Zahl Bohrscher Magnetonen*  $n_{\text{exp}}$  genannt:

$$n_{\text{exp}} = \frac{\mu_{\text{exp}}}{\mu_{\text{B}}} = 2,828 \cdot \sqrt{C}$$

Zum Vergleich mit den experimentell ermittelten Werten lässt sich eine effektive Zahl Bohrscher Magnetonen  $n_{\text{eff}}$  theoretisch berechnen. Können die Bahnmomente vernachlässigt werden, d.h. sind sie ganz oder vorwiegend unterdrückt, so resultiert der sogenannte „spin-only“-Magnetismus.

$$n_{\text{eff}} = \frac{\mu_{\text{eff}}}{\mu_{\text{B}}} = 2 \cdot \sqrt{S \cdot (S + 1)}$$

S                      Spinquantenzahl

Mit  $S = n/2$  ( $n$  = Zahl der ungepaarten Elektronen) ergibt sich daraus die van Vleck'sche Formel für die effektive Zahl Bohrscher Magnetonen im „spin-only“-Fall:

$$n_{\text{eff}} = 2 \cdot \sqrt{\frac{n}{2} \cdot \left(\frac{n}{2} + 1\right)} = \sqrt{n \cdot (n + 2)}$$



## 11 Methoden zur Beschreibung von Kristallstrukturen

### 11.1 Ionenradien

Der kürzeste Abstand zwischen Kation und Anion entspricht in Ionenverbindungen der Summe der Ionenradien beider Ionen. Der Radius eines Ions selbst lässt sich auch durch röntgenographische Methoden nicht exakt bestimmen. Das Minimum der Elektronendichte entlang der Verbindungslinie zwischen Kation und Anion in der graphischen Darstellung der Elektronendichte einer Struktur kann als „Berührungspunkt“ der Ionen aufgefasst werden. Man findet jedoch, aufgrund einer Polarisierung der Elektronenhülle, eine Abweichung der Ionen von der Kugelgestalt [24]. Diese „Verformung“ ist als Anzeichen für gewisse kovalente Bindungsanteile (Rückfluss von Elektronendichte vom Anion zum Kation) zu werten. Dementsprechend ist das Minimum der Elektronendichte nicht unbedingt ein gesicherter Begrenzungsort für die Ionenradien um Kation bzw. Anion. Die in der Literatur aufgeführten Werte für Ionenradien basieren auf der willkürlichen Festlegung des Radius für ein ausgewähltes Ion, wovon sich durch Normierung ein in sich konsistenter Satz von Ionenradien ableiten lässt (Ionenradien nach GOLDSCHMIDT, PAULING, AHRENS, SHANNON).

### 11.2 Mittlere Fiktive Ionenradien, MEFIR

Ein neueres, von HOPPE eingeführtes Konzept der „Fiktiven Ionenradien“ [25] stellt eine Möglichkeit zur Verfügung, in sich konsistente und miteinander vergleichbare Ionenradien zu erhalten. Mit diesem Modell berechnet sich der Fiktive Ionenradius  $FIR(h \rightarrow i)_j$  eines Zentralions  $h$  bezüglich der  $j$ -ten Bindung zum Liganden  $i$  in Form eines „reduzierten Abstands“ wie folgt:

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

$d(h \rightarrow i)_j$	$j$ -ter Abstand zwischen Zentralion $h$ und Ligand $i$
$R(h)$	Radius des Zentralions $h$ (Startwert; z.B. nach SHANNON)
$R(i)$	Radius des ionischen Liganden $i$ (Startwert; z.B. nach SHANNON)

Durch Mittelung aller FIR-Werte (Fictive Ionic Radii) von h ergibt sich der Mittlere Fiktive Ionenradius MEFIR (Mean Fictive Ionic Radius) des Zentralatoms h. Der kleinste Fiktive Ionenradius  $\text{FIR}(h \rightarrow i)_1$  wird dabei als Bezugsgröße festgesetzt.

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

$\text{FIR}(h \rightarrow i)_1$  Fiktiver Ionenradius bezüglich des kleinsten Abstandes zwischen h und i  
 n Häufigkeit der Fiktiven Ionenradien

Mit  ${}^1\text{MEFIR}$  als Startwert einer neuen Iteration erhält man - meist nach wenigen Zyklen - einen konstanten Wert für  ${}^n\text{MEFIR}$  ( $n$  = Anzahl der benötigten Zyklen).

### 11.3 Koordinationszahlen

Der Begriff Koordinationszahl beschreibt die Anzahl der Atome in der unmittelbaren Umgebung eines als Zentralteilchen bezeichneten Atoms. In vielen Strukturen kommt jedoch die Frage auf, wie weit diese direkte Umgebung zu fassen ist, bzw. welche Atome noch zur sogenannten Koordinationssphäre gehören. Wenn eine einfache Zahlenangabe bezüglich der Koordinationszahl nicht möglich ist, so kann man dieses Problem umgehen, in dem man je nach Entfernung zum Zentralteilchen die Koordinationszahl aufspaltet (z.B. Koordinationszahl: 4+2, was bedeutet, dass sich vier Teilchen in nächster Umgebung und zwei weitere Teilchen in einem nächst größeren Abstand vom Zentralatom befinden). Allerdings ist die Frage nach der Grenze der Koordinationssphäre häufig willkürlich und letztlich noch nicht beantwortet.

### 11.4 Effektive Koordinationszahlen, ECoN

Um eine Grenze für die Koordinationssphäre zu finden, wird nach HOPPE über die Anzahl aller umgebenden Atome summiert; jedes Atom wird jedoch nicht gleichartig, sondern gewichtet je nach seinem Abstand zum Zentralteilchen, gewertet. Der Beitrag eines Teilchens i zur Koordinationszahl eines Zentralteilchens h nimmt entsprechend dem ECoN-Konzept [25,

26, 27, 28] (Effective Coordination Number) von HOPPE exponentiell mit steigendem Abstand der betrachteten Teilchen voneinander ab:

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

Der Exponent 6 (analog zu den Dispersionskräften) bewirkt, dass entfernte Teilchen nur geringe bis gar keine Beiträge zu ECoN liefern. In der Praxis erhält man durch die Wichtung ab einem bestimmten Abstand eine Lücke (Abbrucheffect), so dass man eine Entscheidung über das vorliegende Koordinationspolyeder treffen kann. Die auf diese Weise berechneten ECoN-Werte stimmen mit den klassischen Koordinationszahlen einfacher Strukturen überein, was die Qualität dieses Konzeptes verdeutlicht. In der vorliegenden Arbeit wurden ECoN-Werte zum einen für gegenseitig geladene Nachbarn und zum anderen für alle Nachbarn eines Zentralteilchens berechnet.

## 11.5 Motive der gegenseitigen Zuordnung

Durch Weiterentwicklung der von NIGGLI [29] eingeführten Formelsprache erstellte HOPPE das Konzept „Motive der gegenseitigen Zuordnung“ [30, 31, 32]. Mit Hilfe dieser Methode gelingt es in kurzer prägnanter Weise, Informationen über die gegenseitige Verknüpfung der Teilchen („Motive“) wiederzugeben. In der vorliegenden Arbeit werden die „Motive der gegenseitigen Zuordnung“ in Verbindung mit MEFIR- und ECoN-Werten den röntgenographisch ermittelten Bindungsabständen gegenübergestellt und tabellarisch aufgeführt.

## 11.6 Strukturbeschreibung

Die Diskussion der Kristallstrukturen erfolgt unter den folgenden Gesichtspunkten:

Primärstruktur	Beschreibung der Koordinationspolyeder der einzelnen Teilchen inklusive der zugehörigen Bindungsabstände und Bindungswinkel
Sekundärstruktur	Beschreibung von Verknüpfungen der Koordinationspolyeder zu Strukturbausteinen
Tertiärstruktur	Beschreibung der Anordnung und Verknüpfung der Struktureinheiten im dreidimensionalen Kristallverband

## 12 Der Madelunganteil der Gitterenergie (MAPLE)

Bei der Diskussion von Kristallstrukturen haben sich Betrachtungen der Gitterenergie [33, 34, 35] als sehr konstruktiv erwiesen. Die Gitterenergie ist definiert 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. Sie setzt sich additiv aus anziehenden und abstoßenden Energieanteilen zusammen:

$$E_G = E_M + E_B + E_D + E_K + E_P + E_o + E_{\text{korr}}$$

$E_G$	Gitterenergie
$E_M$	MAPLE (Madelung Part of Lattice Energie)
$E_B$	energetischer Anteil der Born'schen Abstoßung
$E_D$	Dispersionsenergie (Heitler-London-Term)
$E_K$	energetischer Anteil von kovalenten Bindungen
$E_P$	energetischer Anteil von Polarisationskräften
$E_o$	Nullpunktsenergie
$E_{\text{korr}}$	Korrekturglied zur Anpassung der berechneten an die experimentell bestimmte Gitterenergie

Der Wert für MAPLE, d.h. der Madelung-Anteil der Gitterenergie, kommt alleine aus den Coulomb'schen Wechselwirkungen der als punktförmig angenommenen ionischen Gitterbausteine zustande. Bei ionisch aufgebauten Kristallen liefert der Madelunganteil den verhältnismäßig größten Beitrag zur Gitterenergie. Unter Verwendung des Coulomb-Gesetzes lässt sich MAPLE [ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ] für eine binäre ionische Verbindung wie folgt berechnen:

$$\text{MAPLE} = N_L \cdot |q_1| \cdot |q_2| \cdot \frac{e^2}{4\pi\epsilon_o} \cdot \frac{A}{d}$$

$N_L$	Loschmidt'sche Zahl ( $6,022 \cdot 10^{23} \text{mol}^{-1}$ )
$q_1, q_2$	Ladung der Ionen
$e$	Elementarladung ( $1,602 \cdot 10^{-19} \text{C}$ )
$A$	Madelungfaktor (abhängig vom Strukturtyp)
$\epsilon_o$	Dielektrizitätskonstante des Vakuums ( $8,8542 \cdot 10^{-12} \text{C} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ )
$d$	kürzester Abstand Kation - Anion [m]

Das von R. HÜBENTHAL erstellte Computerprogramm MAPLE [36] wird unter anderem für die Berechnung der MAPLE-Werte von beliebigen polynären ionischen Verbindungen verwendet. Die nötigen Eingabedaten (Raumgruppe, Gitterkonstanten und Lageparameter) stammen in der Regel aus der röntgenographischen Strukturlösung. Der auf diese Weise ermittelte MAPLE-Wert wird nun mit der Summe der MAPLE-Werte der binären Komponenten verglichen. Bei gut belegten Strukturen beträgt die Abweichung weniger als 1 %; findet man merklich größere Abweichungen, so ist das Strukturmodell wahrscheinlich fehlerhaft. Größere Abweichungen können jedoch auch auftreten, wenn sich die Koordinationsverhältnisse in den binären Komponenten stark von denen in der polynären Verbindung unterscheiden. Ebenso können unterschiedliche kovalente Bindungsanteile beim Übergang binär-polynär ausschlaggebend sein. Größere Abweichungen ergeben sich häufig auch dann, wenn völlig unterschiedliche Strukturtypen, wie z.B. Schicht- und Gerüststrukturen miteinander verglichen werden.

## 13 Verwendete Rechnerprogramme

Die im Rahmen dieser Arbeit erfolgten Berechnungen wurden an modernen Personalcomputern mit Pentium II - Prozessoren durchgeführt. Im einzelnen wurden folgende Programme verwendet:

ATOMS 5.0:	Graphische Darstellung von Kristallstrukturen
BLENDI	Bestimmung von Geräteparametern zur Durchführung von Schichtaufnahmen
COREL-DRAW 9	Grafikprogramm zur Bearbeitung der Abbildungen
DIAMOND 1.1A	Informationssystem für Kristallstrukturen
EXCEL 2000:	Tabellenkalkulation und graphische Darstellung von Messwerten
GINA:	Graphische Aufbereitung von Reflexlagen und zugehörigen Intensitäten von Guinier-Simulationen
HABITUS:	Optimierung der Kristallgestalt [20]
LAZY-PULVERIX:	Berechnung von Reflexlagen und zugehörigen Intensitäten bekannter Strukturen [6]
MAPLE:	Programm zur Berechnung von MAPLE, ECoN und MEFIR [36]
REZGIT:	Graphische Darstellung von Schichtebenen des reziproken Gitters aus Vierkreisdiffraktometer-Daten [9]
SHELX-76	Programm zur Lösung und Verfeinerung von Kristallstrukturen [19]
SHELXS-97:	Programmsystem zur Lösung von Kristallstrukturen (Pattersonsynthese, Direkte Methoden) [12]
SHELXL-97:	Programm für die Verfeinerung von Kristallstrukturen [12]
SOS1:	Korrektur der $4\theta$ -Werte von Pulveraufnahmen [7]
SOS2:	Berechnung von Gitterkonstanten nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate [7]
STOE RECIPE	Programm für die Ermittlung von Zwillingsgesetzen
STOE X-SHAPE	Optimierung der Kristallgestalt für die Absorptionskorrektur
STOE X-RED	Datenreduktion bei numerischer und empirischer Absorptionskorrektur
UMIND:	Umrechnung von Gitterkonstanten und Lageparametern
WORD 2000:	Textverarbeitungssystem
WinGX 1.63.02	Lösung, Verfeinerung und Analyse von Kristallstrukturen
XDFUMIND:	Umindizierung von Datensätzen

## C Spezieller Teil

### I. Silber(II)-Verbindungen

#### I. 1 AgSnF<sub>6</sub>

##### I. 1.1 Vorbemerkung

AgSnF<sub>6</sub>, das erste, definierte komplexe Fluorid mit Ag<sup>2+</sup>, wurde erstmals vor nunmehr 30 Jahren in Form eines leuchtend blauen Pulvers dargestellt [37, 38, 39]

Daneben wurden zahlreiche weitere Fluorokomplexe des Typs M<sup>II</sup>[M<sup>IV</sup>F<sub>6</sub>] (M<sup>II</sup> = Mg, Ni, Cu, Zn... etc., M<sup>IV</sup> = Ti, Mn, Ni... etc.) in den letzten Jahrzehnten synthetisiert und röntgenographisch untersucht. Diese kristallisieren in der Regel im ReO<sub>3</sub>- bzw. VF<sub>3</sub>-Typ sowie den Ordnungsvarianten, der geordneten ReO<sub>3</sub>-Überstruktur bzw. dem LiSbF<sub>6</sub>-Typ.

Anhand von Einkristalldaten konnte ferner belegt werden, dass CuSnF<sub>6</sub> (Z=1) und CuPtF<sub>6</sub> (Z=2) in triklinen Varianten des LiSbF<sub>6</sub>-Typs kristallisieren, wobei die Symmetrierniedrigung auf den Einbau von Cu<sup>2+</sup> als „Jahn-Teller-Ion“ ([3d<sup>9</sup>] - Konfiguration) zurückzuführen ist [40, 41].

Durch Solvothermalsynthese aus wasserfreier HF gelang es schließlich auch, Einkristalle von AgTiF<sub>6</sub> zu erhalten und diese röntgenographisch zu untersuchen [42]. Die extreme Hydrolyseempfindlichkeit der Kristalle verhinderte seinerzeit eine genaue Charakterisierung der Verbindung (R ≈ 14,5 %), auch wenn die Kristallstruktur aus dem nur mäßigen Datensatz prinzipiell richtig abgeleitet werden konnte. Aus diesem Zusammenhang heraus ergab sich die Aufgabe, weitere Verbindungen dieses Formeltyps mit Ag<sup>2+</sup> als [4d<sup>9</sup>] - System (Jahn-Teller-Ion) in Form von Einkristallen zu synthetisieren und diese strukturell zu untersuchen.

##### I. 1.2 Darstellung

###### I. 1.2.1 Darstellung von AgSnF<sub>6</sub> (Pulverproben)

Als Ausgangsstoffe zur Synthese von AgSnF<sub>6</sub> dienen entweder Gemenge von Ag<sub>2</sub>O (p.a. Merk) und „Pinksalz“ (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SnCl<sub>6</sub> (p.a. Merk) oder auch Ag (Degussa) (bzw. AgF) und SnF<sub>4</sub>

(aus (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SnCl<sub>6</sub> (p.a. Merk) durch Fluorierung mit N<sub>2</sub>/F<sub>2</sub> ≈ 10:1 bei 350 °C). Diese wurden im Verhältnis 1:2 bzw. 1:1 innig miteinander verrieben und in einem Korundschiffchen im mit N<sub>2</sub> verdünnten Fluorstrom bei Raumtemperatur anfluoriert. Die Temperatur wurde dann langsam, das heißt über einen Zeitraum von 5 Tagen, auf 450 °C gesteigert. Um eine möglichst vollständig „durchfluorierte“ Probe zu erhalten, wurde das Reaktionsprodukt in regelmäßigen Abständen dem Ofen entnommen und an der Luft homogenisiert. Dabei trat aufgrund der großen Hydrolyseempfindlichkeit partielle Zersetzung des gebildeten hellblauen AgSnF<sub>6</sub> ein. Dennoch erwies sich dieses Vorgehen als sinnvoll, da sich das anhydrolysierte Reaktionsgemisch schneller und auch vollständiger fluorieren ließ. Nach einer Reaktionszeit von 14 Tagen im Fluorstrom wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, und das so erhaltene hellblaue, mikrokristalline Pulver von AgSnF<sub>6</sub> unter Schutzgas auf Glasampullen verteilt. Das durch lange Temperzeiten und/oder langsames Temperaturabsenken gewonnene, teilweise grobkristalline Material war – wie Pulveraufnahmen zeigten – vollständig durchfluoriert, die Kristalle jedoch so verwachsen, dass eine Strukturuntersuchung wenig sinnvoll erschien.

#### I. 1.2.2 Darstellung von AgSnF<sub>6</sub> (Einkristalle)

Da eine Kristallzüchtung von Ag(II)-Verbindungen in Silberbömbchen aufgrund von „Wandreaktionen“ (Komproportionierung von AgF<sub>2</sub> und Ag zu AgF) nicht möglich ist, wurde ein anderer Syntheseweg – die Solvothermalsynthese in wasserfreier HF – gewählt. Hierbei werden sowohl binäre als auch ternäre Fluoride in einem Autoklaven unter Druck und erhöhter Temperatur in wasserfreier HF gelöst und können dann bei langsamem Abkühlen auskristallisieren.

Zur Darstellung von Einkristallen wurden die oben erwähnten mikrokristallinen AgSnF<sub>6</sub>-Proben unter Schutzgasbedingungen (Glovebox, Braun) in Monelautoklaven (V = 28 cm<sup>3</sup>) vorgelegt. Um thermische Zersetzung bzw. Reduktion des Ag(II) durch Wandreaktion zu verhindern, wurden zuerst 3 cm<sup>3</sup> Fluor in den Autoklaven einkondensiert. Anschließend wurden 20 cm<sup>3</sup> wasserfreie HF aus einem Vorratsgefäß (PFA-Finger) in den Autoklaven überdestilliert. Der Autoklav kam dann sofort in einen auf 450 °C vorgeheizten Standrohröfen und wurde bei dieser Temperatur für 5 h belassen. Die Abkühlung auf Raumtemperatur erfolgte in Schritten von 20 °C/d. Nach Abkühlen des Autoklaven in flüssigem Stickstoff wurde das Ventil geöffnet und das überschüssige Fluor sowie die nun langsam auftauende HF in ein Vorratsgefäß zurückdestilliert. Nach Evakuieren und Fluten des Autoklaven mit Argon wurde dieser in der Glovebox geöffnet. Die so erhaltenen hellblauen Einkristalle wurden mittels einer Umfüllapparatur für weitere Untersuchungen in Glasampullen portioniert. Da die Substanz extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich ist, muss sie konsequent unter trockenem Schutzgas (Argon) gehandhabt werden.



### I. 1.3 Röntgenographische Untersuchungen

Die Kristalle wurden unter einem mit Polarisationsfilter ausgestatteten Auflichtmikroskop (Leiz, Wetzlar) ausgesucht. Als Sperrflüssigkeit diente dabei wegen der extremen Empfindlichkeit der Substanz reines Perfluoretheröl (Höchst AG), welches durch mehrfaches Einleiten von Fluor getrocknet wurde. Da Perfluoretheröl hochviskos ist – die Kristalle tauchen darin nur langsam ein – wurde unter Schutzgasatmosphäre gearbeitet. Die ausgewählten Einkristalle wurden in sehr gut ausgeheizten und unter Schutzgas aufbewahrten Markröhrchen ( $\varnothing = 0,2$  mm, Hilgenberg) abgeschmolzen.

Der nach Justieraufnahmen (Buerger-Präzessions-Kamera) qualitativ beste Kristall wurde auf dem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Siemens, AED2) vermessen. Aufgrund der erwarteten triklinen Symmetrie wurde auf die Anfertigung eines Filmsatzes verzichtet.

Aus ca. 25 Reflexen, die auf dem AED2 (Siemens) vermessen wurden, erhielt man zunächst folgende Gitterkonstanten:

$a = 563,23(5)$ pm	$b = 532,50(5)$ pm	$c = 520,41(4)$ pm
$\alpha = 120,156(7)^\circ$	$\beta = 90,701(7)^\circ$	$\gamma = 114,546(7)^\circ$

Um alle Verbindungen dieses Typs untereinander zu vergleichen und die Verwandtschaft zum LiSbF<sub>6</sub>-Typ aufzuzeigen, wurden die Achsverhältnisse so gewählt, dass  $a_{\text{triklin}} \approx a_{\text{trigonal}}$  und  $b_{\text{triklin}} \approx b_{\text{trigonal}}$  gilt, wobei dann die c-Achse entsprechend einem rechtshändigen Koordinatensystem orientiert sein muss (vgl. Abb. 19).

Dazu wurde mit der Elementarzelle von LiSbF<sub>6</sub> ( $a = 518$  pm,  $b = 1360$  pm,  $R \bar{3} - C_{3i}^2$  (Nr. 148)) zuerst eine Ursprungsverschiebung mit anschließender Drehung um  $60^\circ$  durchgeführt, so dass sich jetzt das Teilchen mit dem größeren Koordinationspolyeder (Lithium) im Ursprung befindet. Die Transformationsmatrix hierfür lautet:

$$\begin{pmatrix} a' \\ b' \\ c' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} * \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}$$

Anschließend wurde mit der so modifizierten LiSbF<sub>6</sub>-Struktur durch die nachfolgend aufgeführte Matrix die kleine, der AgTiF<sub>6</sub>-Struktur entsprechende Elementarzelle beschrieben.

$$\begin{pmatrix} a'' \\ b'' \\ c'' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ -\frac{1}{3} & -\frac{2}{3} & \frac{1}{3} \end{pmatrix} * \begin{pmatrix} a' \\ b' \\ c' \end{pmatrix}$$

Die aus den Achsverhältnissen der Messung resultierenden Lageparameter von AgSnF<sub>6</sub> konnten durch Transformation mit folgender Matrix in die vom LiSbF<sub>6</sub>-Typ abgeleitete Elementarzelle überführt werden.

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} * \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

Für AgSnF<sub>6</sub> ergeben sich ferner folgende Gitterparameter:

a = 520,4(1) pm	b = 525,3(1) pm	c = 563,2(1) pm
α = 115,67(1)°	β = 89,30(1)°	γ = 118,78(1)°

Die Kristallgestalt wurde anhand von ψ-Scans ermittelt, der Datensatz nachfolgend numerisch korrigiert. Zur Lokalisierung der Schweratomlagen wurden Pattersonsynthesen (SHELXS-97 [12]) benutzt; Differenzfouriersynthesen und Endverfeinerung erfolgten mit dem Programm SHELXL-97 [18].

### I. 1.3.1 Pulveruntersuchung

Die aus Einkristalluntersuchungen ermittelten Gitterkonstanten konnten durch lückenlose Indizierung von Pulveraufnahmen (Guinier-Simon) bestätigt werden. Die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchung und die daraus abgeleiteten kristallographischen Daten sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Den Struktur- (Tabelle 2 und Tabelle 3), Abstands-, Winkel- und MAPLE-Berechnungen (Tabelle 4, Tabelle 5, Tabelle 6, Tabelle 7 und Tabelle 10) wurden die aus Pulverdaten (Abb. 12, Abb. 13, Tabelle 8 und Tabelle 9) ermittelten Gitterkonstanten zu Grunde gelegt.

Tabelle 1: Röntgenographische Daten von AgSnF<sub>6</sub>

Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1} - C_1^1$ (Nr. 2)	
Gitterkonstanten (Standardabweichungen in Klammern)		
AED2-Daten [pm]	a = 520,4(1)	$\alpha = 115,67(1)^\circ$
	b = 525,3(1)	$\beta = 89,30(1)^\circ$
	c = 563,2(1)	$\gamma = 118,78(1)^\circ$
Guinier-Simon-Daten [pm]	a = 519,93(7)	$\alpha = 115,66(2)^\circ$
	b = 524,96(10)	$\beta = 89,28(2)^\circ$
	c = 563,13(9)	$\gamma = 118,77(2)^\circ$
Molares Volumen (röntgenographisch) [cm <sup>3</sup> /mol]	70,862	
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	4,807	
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle Z	1	
F (0 0 0)	151,0	
Kristallform, -farbe	unregelmäßig, hellblau	
Diffraktometer	Vierkreisdiffraktometer, Siemens AED2	
Linearer Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo} - K_{\alpha})$ [mm <sup>-1</sup> ]	9,5	
Röntgenstrahlung, Monochromator	Mo - K <sub>α</sub> ; $\lambda = 71,073$ pm, Graphit	
Korrektur der Intensitäten	Polarisations- und Lorentzkorrektur	
Messbereich	$8,3^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$	
Indexbereich	$-10 \leq h \leq 10$ $-10 \leq k \leq 10$ $-11 \leq l \leq 11$	
Anzahl der gemessenen Reflexe	3904	
Interner R-Wert	3,46 %	
Lösungsverfahren	Patterson- (SHELXS-97) und Differenz- fouriersynthese (SHELXL-97) [12, 18]	
Parameterverfeinerung	‘full matrix’ least squares; anisotrope “Temperaturfaktoren”	
Nicht berücksichtigte Reflexe	keine	
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	1952	
Anzahl der freien Parameter	41	
Absorptionskorrektur	numerisch anhand von $\psi$ -Scans	
Goodness of fit	1,076	
$wR_2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right\}^{1/2}$	9,95 %	
$R_1 = \frac{\sum   F_o  -  F_c  }{\sum  F_o }$	5,70 %	
Max. und min. Restelektronendichte [e <sup>-</sup> /Å <sup>3</sup> ]	2,93 / -2,00	

Tabelle 2: Lageparameter von AgSnF<sub>6</sub>; Standardabweichung in Klammern

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U <sub>eq</sub>
Ag	1a	0,00000	0,00000	0,00000	0,0161(1)
Sn	1f	0,50000	0,00000	0,50000	0,0158(1)
F(1)	2i	0,2508(7)	0,8537(8)	0,7367(7)	0,0269(6)
F(2)	2i	0,8644(7)	0,1243(9)	0,7376(6)	0,0275(6)
F(3)	2i	0,5758(8)	0,4399(8)	0,7232(7)	0,0298(7)

Tabelle 3: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren (pm<sup>2</sup>) von AgSnF<sub>6</sub>; Standardabweichung in Klammern

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
Ag	0,0162(2)	0,0195(2)	0,0137(2)	0,0099(1)	0,0040(1)	0,0083(1)
Sn	0,0163(2)	0,0185(2)	0,0134(1)	0,0098(1)	0,0041(1)	0,0078(1)
F(1)	0,030(1)	0,035(1)	0,027(1)	0,020(1)	0,016(1)	0,021(1)
F(2)	0,024(1)	0,037(2)	0,026(1)	0,015(1)	0,003(1)	0,019(1)
F(3)	0,031(1)	0,020(1)	0,030(1)	0,013(1)	0,005(1)	0,006(1)

Der „anisotrope“ Temperaturfaktor hat die Form  $T_{\text{anis}} = \exp[-2\pi^2 (U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + \dots + 2 U_{12}hka^*b^*)]$

Tabelle 4: Motive der gegenseitigen Zuordnung [30, 31], ECoN und MEFIR [25, 26] (pm), Koordinationszahlen (C.N.) und Abstände (pm) innerhalb der Koordinationspolyeder von AgSnF<sub>6</sub>

	F(1)	F(2)	F(3)	C.N.	ECoN <sup>a)</sup>	MEFIR <sup>a)</sup>
Ag	2 / 1	2 / 1	2 / 1	6	5,36	81,42
	210,2(3)	210,0(3)	241,1(4)			
Sn	2 / 1	2 / 1	2 / 1	6	5,90	62,72
	198,3(3)	198,1(3)	192,1(3)			
C.N.	2	2	2			
ECoN <sup>b)</sup>	1,99	1,99	1,66			
MEFIR <sup>b)</sup>	132,24	132,04	136,31			

<sup>a)</sup> nur F<sup>-</sup> als Liganden; <sup>b)</sup> nur Kationen als Liganden

Aus den nach dem ECoN-Konzept [25, 26] gewichteten Abstandsmitteln folgen mit  $r(\text{F}^-) = 133$  pm als Startwerte:  $r(\text{Ag}^{2+}) = 80,85$  pm;  $r(\text{Sn}^{4+}) = 62,88$  pm.

Tabelle 5: Bindungsabstände (fett), Ligand-Ligand-Abstände (jeweils in pm) sowie Bindungswinkel (kursiv) im [AgF<sub>6</sub>]-Koordinationspolyeder in AgSnF<sub>6</sub>

Ag	F2(1)	F2(2)	F1(3)	F1(4)	F3(5)	F3(6)
F2(1)	209,98	419,95	296,55	297,68	311,85	327,40
F2(2)	<i>180,00</i>	209,98	297,68	296,55	327,40	311,85
F1(3)	<i>89,78</i>	<i>90,22</i>	210,21	420,42	309,30	330,12
F1(4)	<i>90,22</i>	<i>89,78</i>	<i>180,00</i>	210,21	330,12	309,30
F3(5)	<i>87,19</i>	<i>92,81</i>	<i>86,23</i>	<i>93,77</i>	241,11	482,22
F3(6)	<i>92,81</i>	<i>87,19</i>	<i>93,77</i>	<i>86,23</i>	<i>180,00</i>	241,11

Tabelle 6: Bindungsabstände (fett), Ligand-Ligand-Abstände (jeweils in pm) sowie Bindungswinkel (kursiv) im [SnF<sub>6</sub>]-Koordinationspolyeder in AgSnF<sub>6</sub>

Sn	F3(1)	F3(2)	F2(3)	F2(4)	F1(5)	F1(6)
F3(1)	192,13	384,27	274,20	277,72	274,33	277,82
F3(2)	<i>180,00</i>	192,13	277,72	274,20	277,82	274,33
F2(3)	<i>89,27</i>	<i>90,73</i>	198,10	396,19	279,77	280,75
F2(4)	<i>90,73</i>	<i>89,27</i>	<i>180,00</i>	198,10	280,75	279,77
F1(5)	<i>89,27</i>	<i>90,73</i>	<i>89,80</i>	<i>90,20</i>	198,25	396,50
F1(6)	<i>90,73</i>	<i>89,27</i>	<i>90,20</i>	<i>89,80</i>	<i>180,00</i>	198,25

Tabelle 7: Interatomare Abstände [pm] in AgSnF<sub>6</sub> bis 500 pm

	Ag1	Sn1	F1	F2	F3
Ag1		2· 380,82	2· 210,21	2· 209,98	2· 241,11
		2· 385,61	2· 377,34	2· 385,22	2· 361,53
		2· 406,09	2· 417,21	2· 402,47	2· 404,82
			2· 483,34	2· 454,48	2· 455,35
			1· 484,11		2· 482,89
			2· 490,53		2· 494,22
Sn1	2· 380,82		2· 198,25	2· 198,10	2· 192,13
	2· 385,61		2· 390,08	2· 378,73	2· 383,51
	2· 406,09		2· 413,11	2· 437,33	2· 422,73
			2· 463,80	1· 476,17	2· 477,09
			2· 489,01	2· 484,56	2· 484,01
				2· 494,32	
F1	1· 210,21	1· 198,25	1· 315,89	1· 279,77	1· 274,33
	1· 377,34	1· 390,08	1· 320,65	1· 280,75	1· 277,82
	1· 417,21	1· 413,11	1· 396,50	1· 296,56	1· 309,30
	1· 483,34	1· 463,80	1· 420,42	1· 297,68	1· 330,12
	1· 490,53	1· 489,01	1· 488,36	1· 336,30	1· 331,14
				1· 436,51	1· 423,13
				1· 464,08	1· 424,28
				1· 495,74	1· 485,92
F2	1· 209,98	1· 198,10	1· 279,77	1· 308,27	1· 274,20
	1· 385,22	1· 378,73	1· 280,75	1· 330,74	1· 277,72
	1· 402,47	1· 437,33	1· 296,56	1· 396,19	1· 311,85
	1· 454,48	1· 476,17	1· 297,68	1· 419,95	1· 326,20
		1· 484,56	1· 336,30	1· 480,58	1· 327,41
		1· 494,32	1· 436,51		1· 430,64
			1· 464,08		1· 435,65
			1· 495,74		1· 493,13
F3	1· 241,11	1· 192,13	1· 274,33	1· 274,20	1· 303,97
	1· 361,53	1· 383,51	1· 277,82	1· 277,72	1· 307,44
	1· 404,82	1· 422,73	1· 309,30	1· 311,85	1· 384,27
	1· 455,35	1· 477,09	1· 330,12	1· 326,20	1· 482,22
	1· 482,89	1· 484,01	1· 331,14	1· 327,41	1· 495,90
	1· 494,22		1· 423,13	1· 430,64	
			1· 424,28	1· 435,65	
			1· 485,92	1· 493,13	

Tabelle 8: Pulverdaten von AgSnF<sub>6</sub>

Kamera:	Guinier-Simon, Enraf/Nonius, Delft (NL)		
Strahlung:	Cu – K <sub>α1</sub> , λ = 154,051 pm, Graphitmonochromator		
Probenform:	Pulver in Glaskapillare (∅ = 0,3 mm), senkrecht zum Röntgenstrahl		
Äußerer Standard:	Tiefquarz (α – SiO <sub>2</sub> , trigonal, a = 491,26 pm, c = 540,43 pm), Korrektur der gemessenen 4θ – Werte mit dem Programm SOS1 [7]		
Summenformel:	AgSnF <sub>6</sub>	Temperatur:	Raumtemperatur
Strukturtyp:	CuSnF <sub>6</sub>	Kristallsystem:	triklin
Gitterkonstanten:	a = 519,93(7) pm	Raumgruppe:	$P\bar{1} - C_i^1$ (Nr. 2)
	b = 524,96(10) pm	Molvolumen:	70,856 cm <sup>3</sup> /mol
	c = 563,13(9) pm	Zahl der Formeleinheiten:	Z = 1
	α = 115,66(2)°	Röntgendichte	ρ <sub>x</sub> = 4,807 g/cm <sup>3</sup>
	β = 89,28(2)°	Intensitäten	geschätzt
	γ = 118,77(2)°	Molekulargewicht	M = 340,57 g/mol

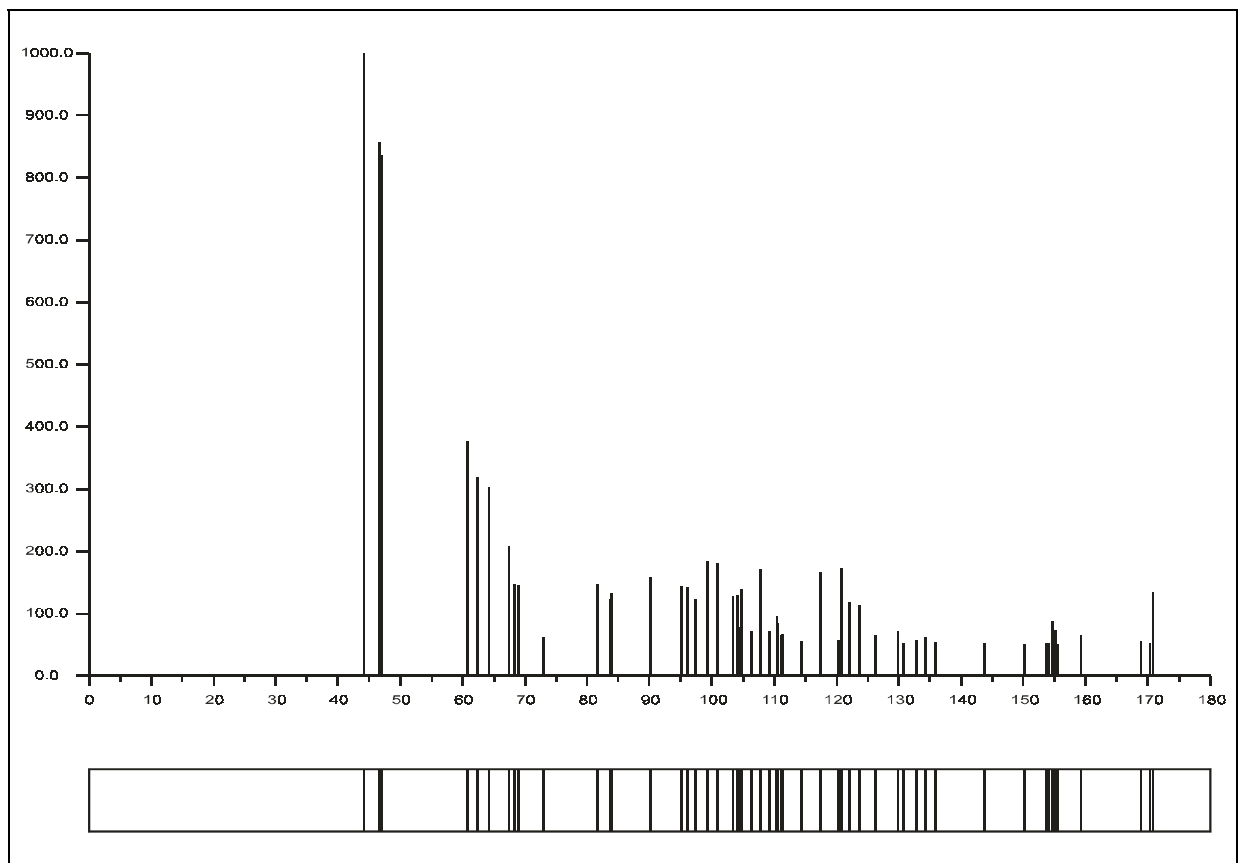
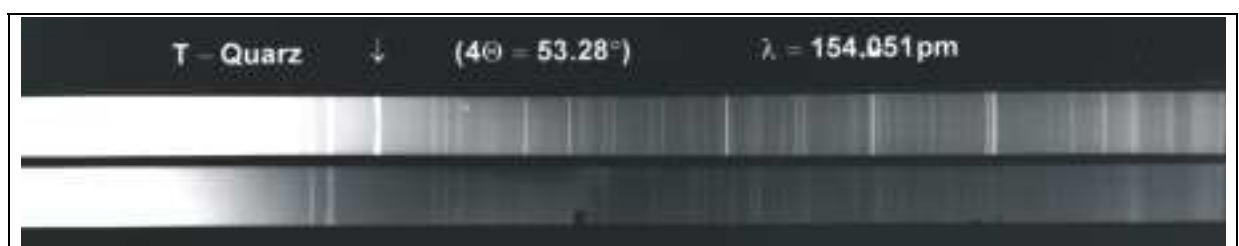
Abb. 12: Guinier-Simulation von AgSnF<sub>6</sub>Abb. 13: Pulveraufnahme von AgSnF<sub>6</sub>

Tabelle 9: Auswertung der Pulveraufnahme von AgSnF<sub>6</sub>

h	k	l	$4\Theta_c$	$4\Theta_o$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_c$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_o$	$I_c$	$I_o$
0	0	1	36,045		24,53		0,1	
1	0	0	40,189		30,44		0,1	
1	-1	0	41,129		31,86		0,0	
0	1	-1	41,235		32,02		0,0	
0	1	0	44,201	44,202	36,74	36,74	10,0	10
1	-1	1	46,553	46,594	40,70	40,77	8,6	9
1	0	-1	46,972	46,975	41,42	41,43	8,4	8
1	0	1	60,698	60,707	68,52	68,54	3,8	4
1	-1	-1	62,300	62,318	72,09	72,13	3,2	4
0	1	-2	64,172	64,210	76,38	76,46	3,0	3
1	1	-1	67,483	67,503	84,22	84,27	2,1	4
1	-2	1	68,354	68,374	86,35	86,40	1,5	2
2	-1	0	68,968	68,994	87,86	87,92	1,5	2
0	1	1	70,038		90,52		0,0	
0	0	2	73,023	73,028	98,13	98,14	0,6	3
1	-1	2	73,202		98,60		0,0	
1	0	-2	74,300		101,47		0,0	
1	1	0	74,685	74,699	102,49	102,53	0,5	2
1	-2	0	76,285	76,301	106,76	106,80	0,3	1
2	-1	1	77,567		110,24		0,3	
0	2	-1	78,567		112,99		0,0	
2	-1	-1	79,127		114,54		0,3	
1	-2	2	79,293		115,00		0,3	
1	1	-2	79,302		115,03		0,4	
2	0	-1	80,783		119,18		0,0	
2	-2	1	81,276		120,58		0,0	
2	0	0	81,685	81,656	121,75	121,66	1,5	2
2	-2	0	83,663	83,637	127,44	127,37	1,2	2
0	2	-2	83,885	83,908	128,09	128,16	1,3	3
0	2	0	90,163	90,143	146,95	146,89	1,6	2
1	0	2	92,950		155,67		0,0	
1	-1	-2	94,747		161,39		0,0	
2	-2	2	95,179	95,158	162,78	162,71	1,4	3
2	0	-2	96,077	96,068	165,68	165,66	1,4	2
0	1	-3	97,337		169,79		0,0	
1	1	1	97,344	97,310	169,82	169,70	1,2	2
2	0	1	98,426		173,38		0,0	
1	-2	-1	99,290	99,321	176,24	176,34	1,8	2
2	-1	2	100,919	100,943	181,69	181,77	1,8	3
2	-2	-1	101,419		183,37		0,0	
2	-1	-2	103,452	103,415	190,29	190,16	1,3	2
0	2	-3	104,028		192,26		0,0	



Tabelle 9: Auswertung der Pulveraufnahme von AgSnF<sub>6</sub> (Fortsetzung)

h	k	l	$4\Theta_c$	$4\Theta_o$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_c$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_o$	$I_c$	$I_o$
1	-2	3	104,160	104,146	192,72	192,67	1,3	2
0	1	2	104,347		193,36		0,3	
1	1	-3	104,791	104,806	194,90	194,95	1,4	2
2	1	-1	105,484		197,30		0,0	
1	2	-1	106,404	106,368	200,50	200,38	0,7	1
1	2	-2	106,849		202,06		0,0	
2	-3	1	107,514		204,39		0,0	
3	-1	0	107,608		204,73		0,0	
1	-3	2	107,652		204,88		0,0	
1	-3	1	107,821	107,829	205,48	205,50	0,9	2
1	-1	3	107,846	107,829	205,56	205,50	0,8	"
3	-2	0	108,817		209,00		0,0	
1	0	-3	109,264	109,280	210,59	210,64	0,7	1
2	1	-2	110,375	110,381	214,55	214,58	1,0	2
3	-2	1	110,690	110,712	215,68	215,76	0,8	3
2	-3	2	111,153	111,132	217,35	217,27	0,7	1
3	-1	-1	111,296	111,282	217,86	217,81	0,7	1
0	0	3	112,109		220,80		0,0	
2	1	0	114,390	114,415	229,11	229,20	0,6	1
0	2	1	114,627		229,98		0,0	
2	-3	0	117,471	117,458	240,51	240,46	0,9	2
3	-1	1	117,512	117,518	240,66	240,68	0,8	1
1	2	0	119,473		248,01		0,0	
3	-2	-1	120,365	120,390	251,38	251,48	0,6	1
1	2	-3	120,708	120,690	252,68	252,61	0,8	2
0	3	-2	120,868	120,891	253,29	253,37	1,2	3
1	-3	3	120,885	120,891	253,35	253,37	0,6	"
2	-2	3	121,069		254,05		0,0	
1	-3	0	121,355		255,14		0,0	
3	0	-1	122,057	122,052	257,81	257,79	1,2	2
2	0	-3	122,956		261,25		0,0	
3	-3	1	123,720	123,713	264,19	264,16	1,1	2
0	3	-1	124,561		267,43		0,0	
3	-2	2	125,596		271,43		0,0	
3	0	0	126,237		273,93		0,0	
2	0	2	126,274		274,07		0,7	
2	-3	3	127,631		279,37		0,0	
3	-1	-2	127,808		280,06		0,0	
2	1	-3	128,015		280,87		0,0	
1	1	2	129,372		286,21		0,1	
3	-3	0	129,509		286,75		0,0	
0	3	-3	129,878		288,21		0,0	

## I. 1.4 Strukturbeschreibung

### I. 1.4.1 Vorbemerkung

AgSnF<sub>6</sub> ist isotyp zu AgTiF<sub>6</sub> [42] und CuSnF<sub>6</sub> [40, 41]; die Struktur lässt sich am einfachsten beschreiben, indem man von einer hexagonal dichtesten Kugelpackung von F<sup>-</sup> ausgeht. In dieser Kugelpackung werden 1/3 der Oktaederlücken geordnet mit Ag<sup>2+</sup> bzw. Sn<sup>4+</sup> besetzt. Die lokale Deformation der Ag<sup>2+</sup>-Umgebung bedingt die Abweichung von der erwarteten trigonalen Symmetrie.

### I. 1.4.2 Primärstruktur

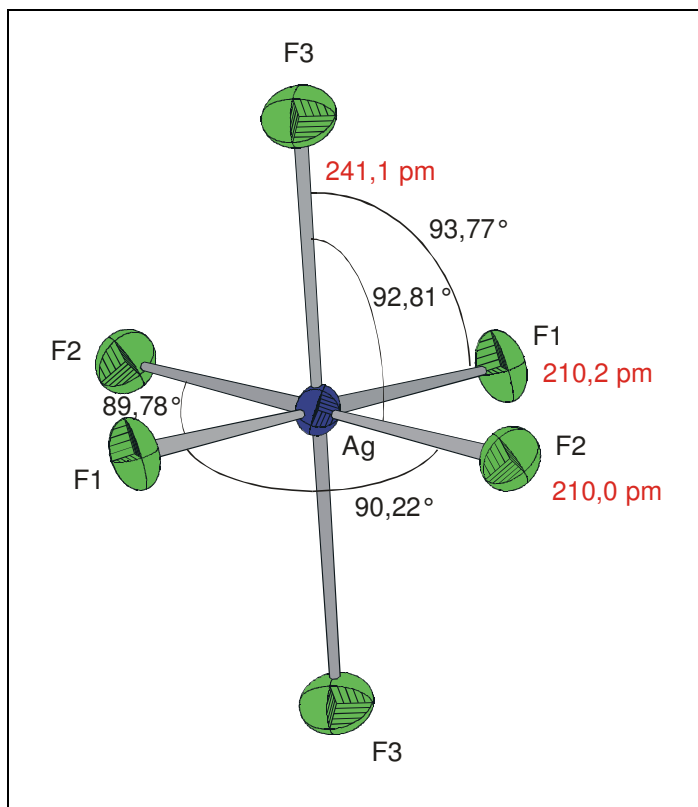
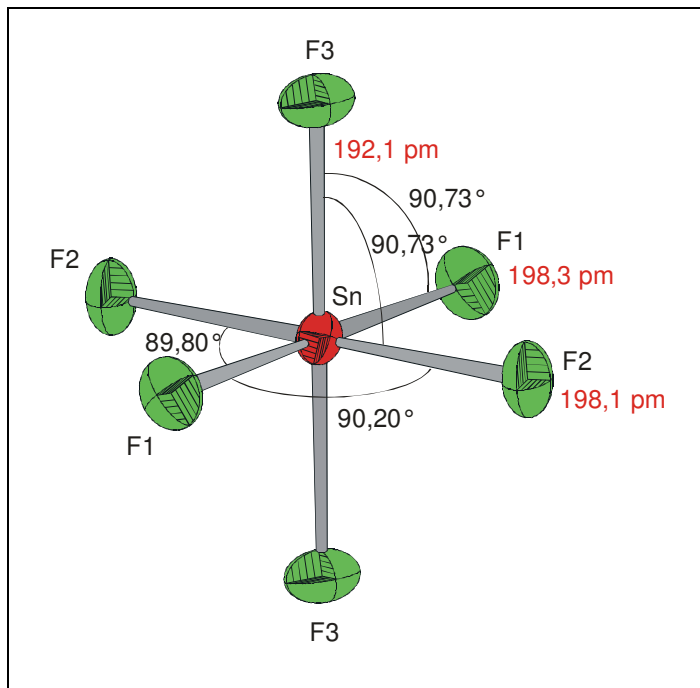


Abb. 14: Koordinationspolyeder um Ag<sup>2+</sup>

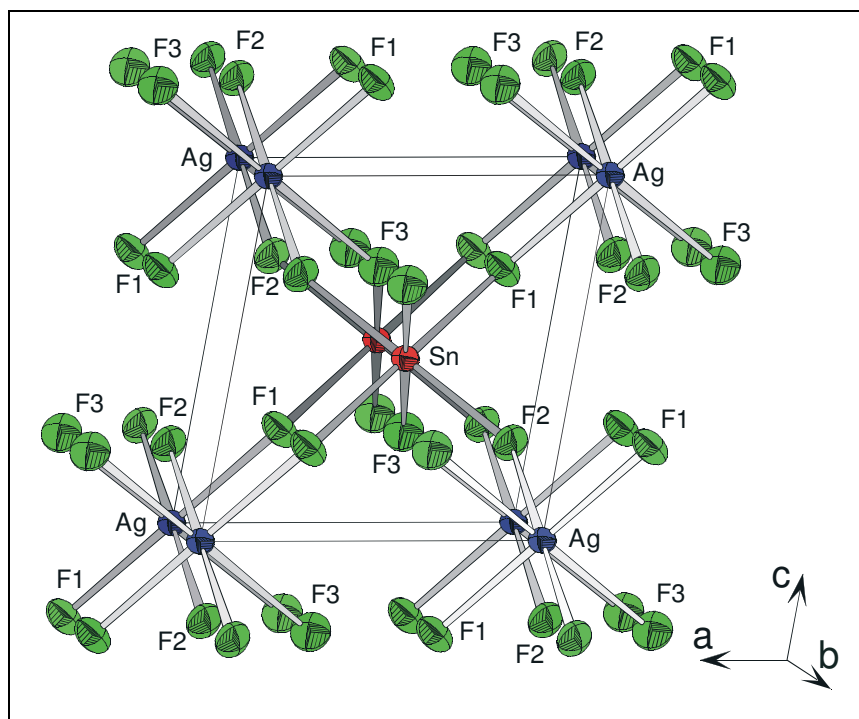
Die sechs F<sup>-</sup>-Ionen um Ag<sup>2+</sup> bilden übereinstimmend mit der zu erwartenden Jahn-Teller-Verzerrung (Ag<sup>2+</sup> [4d<sup>9</sup>]) ein deutlich tetragonal elongiertes, verzerrtes Oktaeder (vgl. Abb. 14) mit zwei außergewöhnlich langen Abständen  $d(\text{Ag}^{2+}-\text{F}^-) = 241,1 \text{ pm}$  (F3). Die vier äquatorial angeordneten F1 und F2 liegen in einem merklich geringeren Abstand zu Ag<sup>2+</sup>, woraus eine für Ag(II) typische [4+2]-Koordinations resultiert. Die Winkel F-Ag-F und die Abstände der Liganden innerhalb der [AgF<sub>6</sub>]-Baugruppe sind in Tabelle 5 aufgeführt, bzw. auch Abb. 14 zu entnehmen.

Abb. 15: Koordinationspolyeder um Sn<sup>4+</sup>

Das Koordinationspolyeder um Zinn kann als ein tetragonal gestauchtes Oktaeder (vgl. Abb. 15) beschrieben werden, in welchem die Abstände zu den vier äquatorialen Fluoridionen (F1 und F2) mit 198,3 pm (F1) und 198,1 pm (F2) einen untereinander annähernd gleichen Abstand aufweisen, der geringfügig größer ist, als der zu den beiden axialen F3 mit 192,1 pm.

Eine Zusammenstellung der Abstände  $d(\text{F-F})$  und  $d(\text{Sn-F})$  innerhalb des Oktaeders sowie der Winkel  $\text{F-Sn-F}$  findet sich in der Tabelle 6. In Tabelle 4 sind die berechneten Werte der „Effektiven Koordinationszahlen“ ECoN und die „Mittleren Fiktiven Ionenradien“ MEFIR sowie die Motive der gegenseitigen Zuordnung aufgeführt.

### I. 1.4.3 Sekundärstruktur

Abb. 16: Elementarzelle von AgSnF<sub>6</sub> (a,c-Ebene)

Betrachtet man die Elementarzelle von AgSnF<sub>6</sub> in der a,c-Ebene bzw. a,b-Ebene (vgl. Abb. 16 und Abb. 17) so findet man sowohl für Ag<sup>2+</sup> als auch Sn<sup>4+</sup> isoliert voneinander [AgF<sub>6</sub>]- bzw. [SnF<sub>6</sub>]-Oktaeder, welche über gemeinsame Ecken miteinander verknüpft sind.

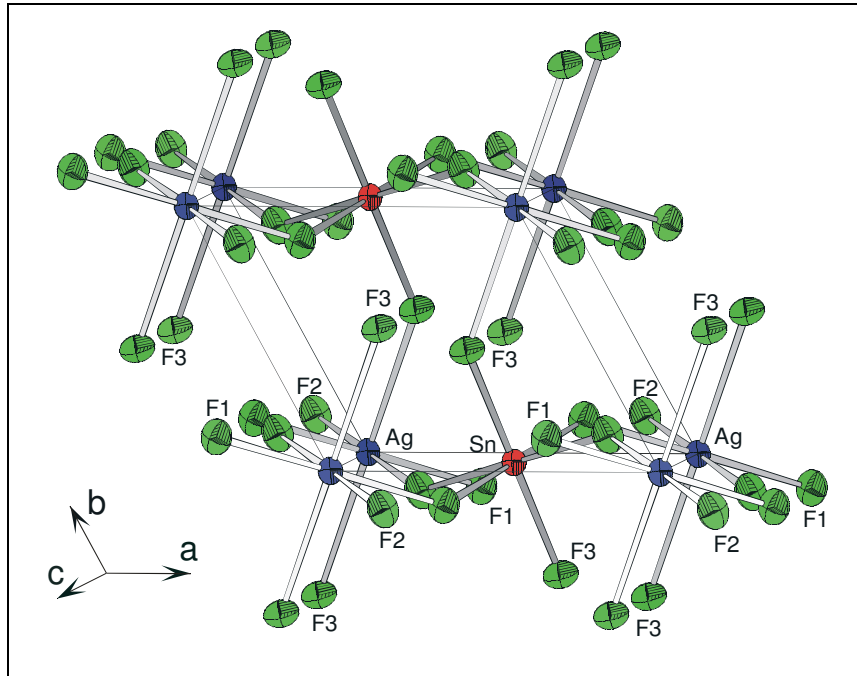


Abb. 17: Elementarzelle von AgSnF<sub>6</sub> (a,b-Ebene)

In Abb. 17 kann man [AgF<sub>6</sub>]-Oktaeder mit Ag in (0 0 0) erkennen, welche über F1 und F2 mit einem [SnF<sub>6</sub>]-Oktaeder mit Sn in (½ 0 ½) eckenverknüpft eine gewellte Schicht (ähnlich wie in VF<sub>4</sub>) bilden. Die Verknüpfung dieser Schichten erfolgt jeweils über transständige F3, woraus gewinkelte Ketten Sn-F3-Ag resultieren.

## I. 1.4.4 Tertiärstruktur

In Abb. 18 lässt sich nochmal die Anordnung der Schichten in der a,c-Ebene sowie deren Stapelung längs [0 1 0] erkennen. Ebenso wird deutlich, dass jede [AgF<sub>6</sub>]-Baugruppe über gemeinsame Ecken mit sechs [SnF<sub>6</sub>]-Baugruppen (und umgekehrt) verknüpft ist.

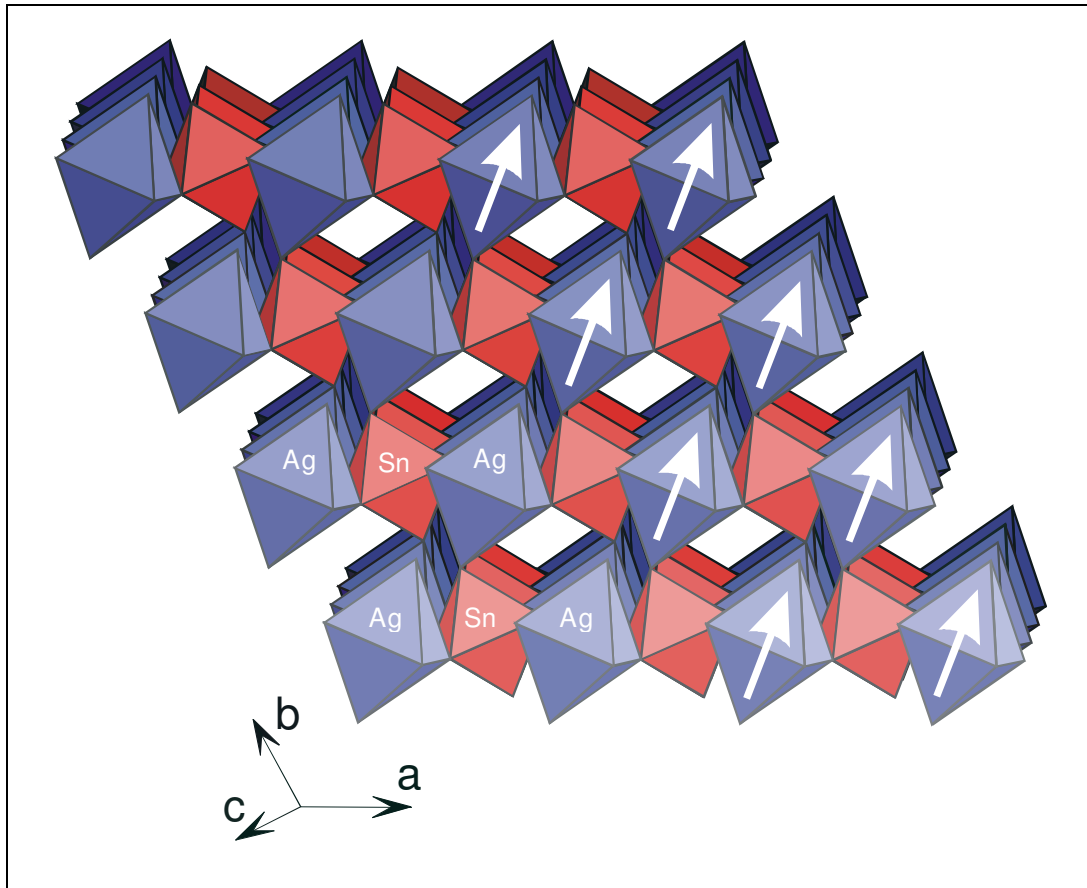


Abb. 18: AgSnF<sub>6</sub>, Blickrichtung längs [001]

Weiterhin wird aus Abb. 18 ersichtlich, dass bei AgSnF<sub>6</sub> alle elongierten [AgF<sub>6</sub>]-Oktaeder (anhand der Pfeile symbolisiert) in allen Schichten parallel angeordnet sind, es sich also um eine "ferrodistortive" Anordnung handelt.

I. 1.4.5 Vergleich mit der LiSbF<sub>6</sub>-Struktur

Der strukturelle Zusammenhang zwischen der AgSnF<sub>6</sub>- und der LiSbF<sub>6</sub>-Struktur ist nochmals in Abb. 19 graphisch aufgezeigt. Man kann daraus den Ausschnitt aus der LiSbF<sub>6</sub>-Struktur entnehmen, der die entsprechende trikline Elementarzelle bildet, wobei für die Aufstellung der triklinen Elementarzelle  $a_{\text{triklin}} \approx a_{\text{trigonal}}$  und  $b_{\text{triklin}} \approx b_{\text{trigonal}}$  gewählt wurde, so dass eine bessere Vergleichbarkeit beider Elementarzellen gewährleistet ist. Ebenso wurde durch eine Ursprungsverschiebung darauf geachtet, dass Lithium (welches in der LiSbF<sub>6</sub>-Struktur die Lage  $(0\ 0\ \frac{1}{2})$  belegt) als das größere und infolgedessen besser mit dem [AgF<sub>6</sub>]-Oktaeder vergleichbare Polyeder, analog zu Ag<sup>2+</sup> in AgSnF<sub>6</sub> die spezielle Lage  $(0\ 0\ 0)$  besetzt.

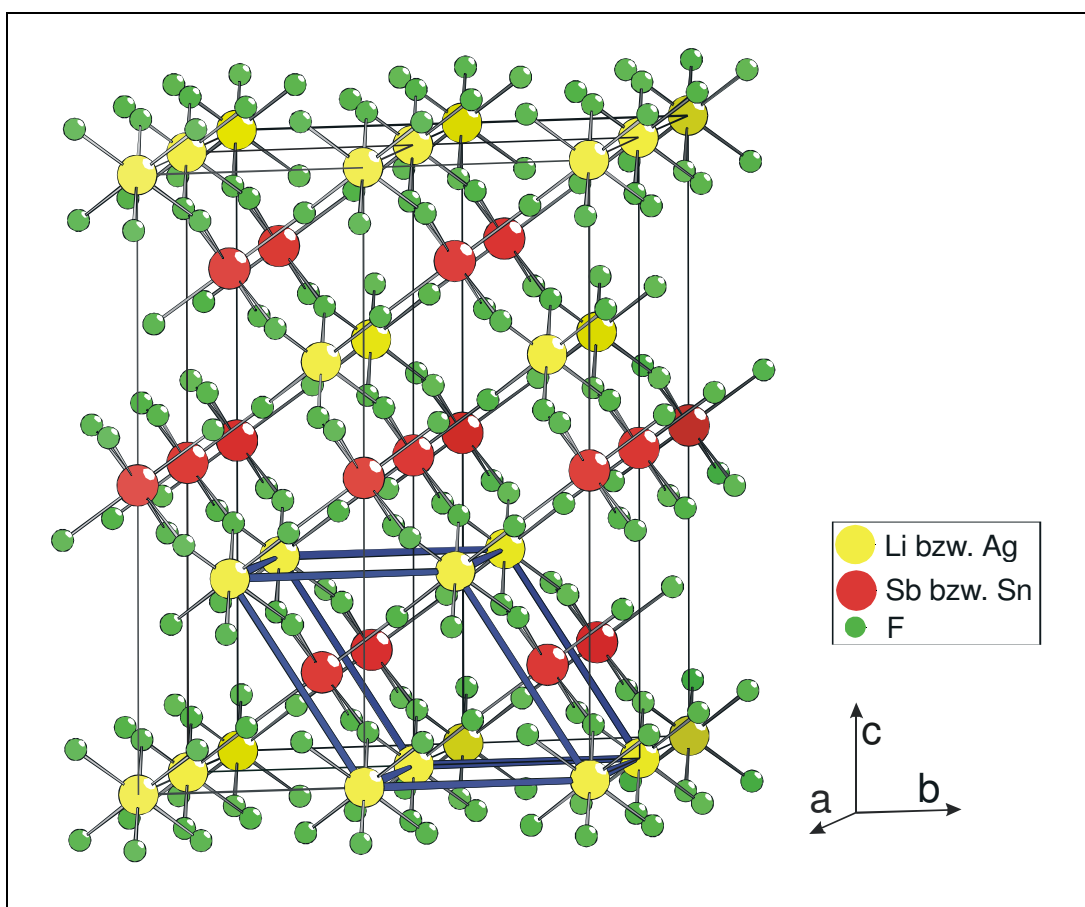


Abb. 19: LiSbF<sub>6</sub>-Struktur; Elementarzelle von AgSnF<sub>6</sub> (blau)

## I. 1.5 Der Madelunganteil der Gitterenergie; MAPLE

Tabelle 10: MAPLE-Werte von AgSnF<sub>6</sub> (Vergleich mit AgF<sub>2</sub>- und SnF<sub>4</sub>-Daten);  
Angaben in kcal/mol

Atom	n	binär	ternär	Δ	n · Δ
Ag	1	454,04	476,68	-22,64	-22,64
Sn	1	1737,25	1699,45	37,80	37,80
F1 AgF <sub>2</sub> )*	2	126,31	151,69	-25,38	-50,76
F2 SnF <sub>4</sub> )*	2	169,69	151,91	17,78	35,56
F3 SnF <sub>4</sub> )*	2	129,69	147,20	-17,51	-35,02
		Σ = 3042,67	Σ = 3077,73		Σ = -35,06
					= 1,14 %

)\* Die gewählte Zuordnung der F<sup>-</sup> ist willkürlich und beinhaltet keine Besetzung kristallographisch verschiedener Punktlagen durch die Fluorteilchen

Beim Vergleich des Madelunganteils der Gitterenergie [33, 34, 35] von AgSnF<sub>6</sub> mit der Summe der binären Komponenten (AgF<sub>2</sub> [E<sub>M</sub> = 706,67 kcal/mol] und SnF<sub>4</sub> [E<sub>M</sub> = 2336,02 kcal/mol]) findet man eine Abweichung der Beträge von 1,14 % (vgl. Tabelle 10). Aufgrund der nicht all zu großen Abweichung vom „Sollwert“ (≤ 1 %) kann die Struktur dennoch als bestätigt angesehen werden.

## I. 1.6 Magnetische Eigenschaften

Die magnetische Messung wurde an der institutseigenen Magnetwaage nach der Faraday-Methode in einem Temperaturbereich von 295,0 – 75,8 K durchgeführt. Als Eichsubstanz wurde HgCo[SCN]<sub>4</sub> verwendet. In den nachfolgend aufgeführten Werten (Tabelle 11 und Abb. 20) sind Korrekturen bezüglich Diamagnetismus und Quarzglas enthalten.

Die experimentellen magnetischen Momente  $\mu_{\text{exp}}$  liegen zwischen 1,94 und 1,95  $\mu_{\text{B}}$  (über den gesamten Messbereich gemittelt ergibt sich für  $\mu_{\text{exp}} = 1,943 \mu_{\text{B}}$ ). Dies ist ein Hinweis dafür, dass bei einem „spin-only“-Wert für Ag<sup>2+</sup> von 1,73  $\mu_{\text{B}}$  noch Bahnmomentanteile hinzukommen.

Der durch Extrapolation ermittelte negative Wert der paramagnetischen Curie-Temperatur ( $\Theta = - 8,08 \text{ K}$ ) kann wegen unzureichender Daten (Messbereich bis T = 76 K) nicht näher

interpretiert werden. Die hier gefundenen Werte stimmen im wesentlichen mit früher publizierten Daten überein [39].

Tabelle 11: Messprotokoll der magnetischen Messung von AgSnF<sub>6</sub>

T [K]	$\chi_{\text{mol}}$ [ $10^6 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ]	$1/\chi_{\text{mol}}$ [ $\text{mol}/\text{cm}^3$ ]	$\mu_{\text{exp}} / \mu_{\text{B}}$ (Curie-Weiss)
295,0	1560,4	640,86	1,95
251,3	1814,0	551,27	1,94
227,2	2005,1	498,73	1,94
201,1	2263,7	441,75	1,95
174,3	2566,6	389,62	1,94
150,4	2976,1	336,01	1,94
126,2	3507,2	285,13	1,94
100,4	4374,6	228,59	1,95
75,8	5639,5	177,32	1,95

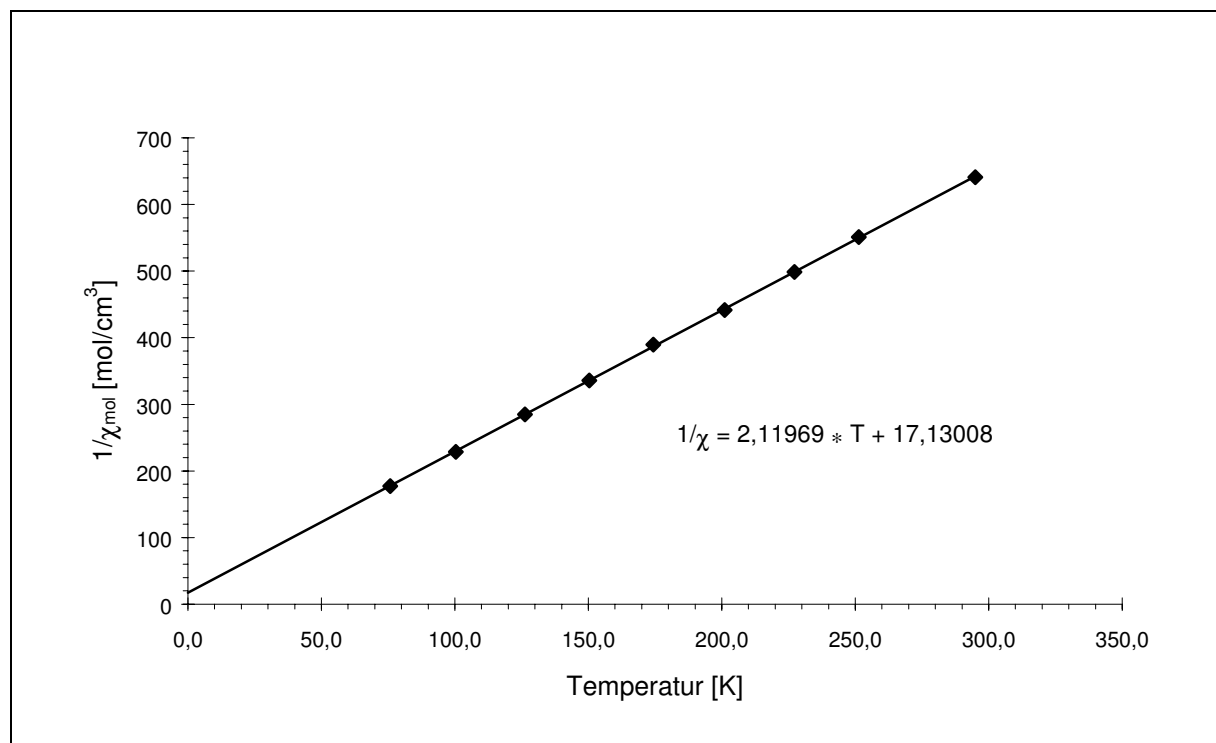


Abb. 20: Magnetisches Verhalten von AgSnF<sub>6</sub>



## I. 2 AgTiF<sub>6</sub>

### I. 2.1 Vorbemerkung

AgTiF<sub>6</sub> war die erste Verbindung der Reihe AgM<sup>IV</sup>F<sub>6</sub> (M = Ti, Sn, Pb) mit Z = 1, von der Einkristalldaten zur Verfügung standen [42]. Es wurde seinerzeit jedoch auf die Auswertung einer Pulveraufnahme verzichtet, was an dieser Stelle nachgeholt wird. Die vorliegende Strukturlösung erfolgte nachträglich mit den aus der Pulverauswertung resultierenden Gitterkonstanten.

### I. 2.2 Darstellung

#### I. 2.2.1 Darstellung von AgTiF<sub>6</sub> (Pulverproben)

Die erneute Synthese von AgTiF<sub>6</sub> erfolgte in zwei Schritten. Zuerst wurden die Edukte Ag<sub>2</sub>O (p.a. Merk) und TiO<sub>2</sub> (p.a. Merk) im Verhältnis 1:2 eingewogen, innig miteinander verrieben, und in einem Korundschißchen im mit N<sub>2</sub> verdünnten Fluorstrom anfluoriert. Die Temperatur wurde in einem Zeitraum von 3 d bis auf maximal 250 °C gesteigert; die gesamte Reaktionszeit betrug hierbei 14 d. Höhere Temperaturen sind in offenen Systemen wegen der Flüchtigkeit des hierbei gebildeten TiF<sub>4</sub> nicht möglich. Um eine möglichst weitgehende Fluorierung zu gewährleisten, wurde die Reaktionsmischung in regelmäßigen Abständen dem Ofen entnommen und an der Luft homogenisiert.

Das so vorbereitete Rohprodukt wurde anschließend unter Schutzgas in einen Monelautoklaven überführt und bei 400 °C (p(F<sub>2</sub>) ≈ 350 bar) für 5 d einer Druckfluorierung unterworfen.

Das auf diese Weise erhaltene, vollständig "durchfluorierte", hellblaue, mikrokristalline Pulver von AgTiF<sub>6</sub> wurde unter Schutzgas auf Glasampullen verteilt; darin enthaltenes, teilweise grobkristallines Material war allerdings nicht für eine Einkristalluntersuchung geeignet.

### I. 2.3 Röntgenographische Untersuchungen

Einkristalle dieser Verbindung [42] wurden auf dem Vierkreisdiffraktometer (Philips PW 1100) monoklin mit folgenden Gitterkonstanten vermessen:

a = 887 pm	b = 528 pm	c = 1136 pm
$\alpha = 90,0^\circ$	$\beta = 122,0^\circ$	$\gamma = 90,0^\circ$

Der Messung nach sollte eine Strukturlösung mit SHELX-76 [19] in einer monoklinen Raumgruppe möglich sein; der hohe innere R-Wert (20 %) war jedoch ein Hinweis darauf, dass hier keine zweizählige Achse vorliegt, AgTiF<sub>6</sub> also ebenfalls triklin ist. Aufgrund der engen Verwandtschaft zur LiSbF<sub>6</sub>-Struktur wurde der Datensatz so transformiert, dass eine Aufstellung  $a_{\text{triklin}} \approx a_{\text{trigonal}}$  und  $b_{\text{triklin}} \approx b_{\text{trigonal}}$  resultiert. Dieses Verfahren ermöglicht einen besseren Vergleich mit den Elementarzellen sowohl von AgSnF<sub>6</sub> (vgl. Kapitel I. 1) als auch AgPdF<sub>6</sub> (vgl. Kapitel I. 4) sowie dem LiSbF<sub>6</sub>-Typ (vgl. Abb. 19 und Abb. 35).

Die Transformation mit folgender Matrix ergibt für die Raumgruppe  $P \bar{1} - C_1^1$  (Nr. 2) einen akzeptablen inneren R-Wert von 8,46 %.

$$\begin{pmatrix} a' \\ b' \\ c' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} * \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}$$

Die daraus erhaltenen Gitterkonstanten sind:

a = 516,0 pm	b = 516,1 pm	c = 567,5 pm
$\alpha = 116,98^\circ$	$\beta = 91,27^\circ$	$\gamma = 118,47^\circ$

Bei der Transformation kam es aufgrund halbzahliger Matrixelemente zu halbzahligen hkl-Werten, was letztlich zu einer Datenreduktion führte. Diese Reflexe wurden einzeln analysiert, wobei auffiel, dass dieselben im Rahmen der Messgenauigkeit keine Intensität besaßen, was als weiteres Indiz für eine korrekte Umstellung gewertet wurde.

### I. 2.3.1 Pulveruntersuchung

Die Pulveraufnahme (Guinier-Simon) von AgTiF<sub>6</sub> konnte lückenlos mit folgendem Ergebnis indiziert werden.

a = 522,7(2) pm	b = 531,3(3) pm	c = 560,7(2) pm
$\alpha = 118,88(4)^\circ$	$\beta = 87,82(4)^\circ$	$\gamma = 119,71(4)^\circ$

Die merklichen Unterschiede zwischen den Gitterparametern aus Einkristall- und Guinierdaten sind dabei möglicherweise durch die bei der Einkristallmessung vorgegebene monokline Zelle (nicht alle Reflexe wurden erfasst) bzw. durch die nachfolgende Transformation des Datensatzes in die triklinen Raumgruppe  $P\bar{1} - C_i^1$  (Nr. 2) (Verlust von Information wegen halbzahliger Reflexe) zu begründen.

Die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchung und die daraus abgeleiteten kristallographischen Daten sind in Tabelle 12 zusammengefasst. Den Atomlagen-, Abstands-, Winkel- und MAPLE-Berechnungen (Tabelle 13, Tabelle 14, Tabelle 15, Tabelle 16, Tabelle 17, Tabelle 18 und Tabelle 21) wurden die aus Pulverdaten (Tabelle 19, Tabelle 20, Abb. 21 und Abb. 22) ermittelten Gitterkonstanten zu Grunde gelegt.

Tabelle 12: Röntgenographische Daten von AgTiF<sub>6</sub>

Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1} - C_1^1$ (Nr. 2)	
Gitterkonstanten (Standardabweichungen in Klammern)		
AED2-Daten [pm]	a = 516,0	$\alpha = 116,98^\circ$
	b = 516,1	$\beta = 91,27^\circ$
	c = 567,5	$\gamma = 118,47^\circ$
Guinier-Simon-Daten [pm]	a = 522,7(2)	$\alpha = 118,88(4)^\circ$
	b = 531,3(3)	$\beta = 87,82(4)^\circ$
	c = 560,7(2)	$\gamma = 119,71(4)^\circ$
Molares Volumen (röntgenographisch) [cm <sup>3</sup> /mol]	68,778	
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	3,922	
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle Z	1	
F (0 0 0)	122,99	
Kristallform, -farbe	unregelmäßig, tiefblau, Zersetzung während der Messung	
Diffraktometer	Vierkreisdiffraktometer, Philips PW 1100	
Linearer Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Ag} - \text{K}\alpha)$ [mm <sup>-1</sup> ]	28,91	
Röntgenstrahlung, Monochromator	Ag - K $\alpha$ ; $\lambda = 56,09$ pm, Graphit	
Korrektur der Intensitäten	Polarisations- und Lorentzkorrektur	
Messbereich	$6^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$	
Indexbereich	$-8 \leq h \leq 7$	
	$-8 \leq k \leq 7$	
	$-7 \leq l \leq 8$	
Anzahl der gemessenen Reflexe	967	
Interner R-Wert	8,46 %	
Lösungsverfahren	Patterson- und Differenzfouriersynthese (SHELX-76) [19]	
Parameterverfeinerung	‘full matrix’ least squares; anisotrope “Temperaturfaktoren”	
Nicht berücksichtigte Reflexe	167	
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	877	
Anzahl der freien Parameter	40	
Absorptionskorrektur	keine	
$R = \sum   F_o  -  F_c   / \sum  F_o $	14,51 %	
$R_w = \sum \sqrt{w}   F_o  -  F_c   / \sum \sqrt{w}  F_o $	12,27 %	

Tabelle 13: Lageparameter von AgTiF<sub>6</sub>; Standardabweichung in Klammern

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c
Ag	1a	0,0000	0,0000	0,0000
Ti	1f	0,5000	0,0000	0,5000
F(1)	2i	0,2685(41)	0,8775(34)	0,7277(32)
F(2)	2i	0,8632(33)	0,1258(31)	0,7329(30)
F(3)	2i	0,5802(36)	0,4397(34)	0,7236(33)

Tabelle 14: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren (pm<sup>2</sup>) von AgTiF<sub>6</sub>; Standardabweichung in Klammern

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Ag	0,0126(11)	0,0018(10)	0,0095(11)	-0,0016(8)	-0,0030(9)	-0,0011(8)
Ti	0,0723(46)	0,0129(29)	0,0188(34)	-0,0033(25)	-0,0074(33)	0,0207(31)
F(1)	0,1794(80)	0,0377(59)	0,0376(67)	0,0070(51)	-0,0197(68)	0,0623(60)
F(2)	0,0837(70)	0,0207(55)	0,0485(68)	0,0038(50)	-0,0262(62)	0,0232(53)
F(3)	0,0971(72)	0,0347(60)	0,0654(74)	-0,0388(57)	-0,0459(66)	0,0465(56)

Der „anisotrope“ Temperaturfaktor hat die Form  $T_{\text{anis}} = \exp[-2\pi^2 (U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + \dots + 2 U_{12}hka^*b^*)]$

Tabelle 15: Motive der gegenseitigen Zuordnung [30, 31], ECoN und MEFIR [25, 26] (pm), Koordinationszahlen (C.N.) und Abstände (pm) innerhalb der Koordinationspolyeder von AgTiF<sub>6</sub>

	F(1)	F(2)	F(3)	C.N.	ECoN <sup>a)</sup>	MEFIR <sup>a)</sup>
Ag	2 / 1	2 / 1	2 / 1	6	5,82	85,50
	212,3(19)	217,4(14)	232,5(20)			
Ti	2 / 1	2 / 1	2 / 1	6	5,90	54,91
	185,0(18)	196,1(14)	185,6(13)			
C.N.	2	2	2			
ECoN <sup>b)</sup>	2,00	1,97	1,90			
MEFIR <sup>b)</sup>	128,54	136,30	136,21			

<sup>a)</sup> nur F<sup>-</sup> als Liganden; <sup>b)</sup> nur Kationen als Liganden

Aus den nach dem ECoN-Konzept [25, 26] gewichteten Abstandsmitteln folgen mit  $r(\text{F}^-) = 133$  pm als Startwerte:  $r(\text{Ag}^{2+}) = 85,31$  pm;  $r(\text{Ti}^{4+}) = 54,98$  pm.

Tabelle 16: Bindungsabstände (fett), Ligand-Ligand-Abstände (jeweils in pm) sowie Bindungswinkel (kursiv) im [AgF<sub>6</sub>]-Koordinationspolyeder in AgTiF<sub>6</sub>

Ag	F1(1)	F1(2)	F2(3)	F2(4)	F3(5)	F3(6)
F1(1)	212,28	424,56	299,28	308,26	316,45	313,22
F1(2)	<i>180,00</i>	212,28	308,26	299,28	313,22	316,45
F2(3)	<i>88,31</i>	<i>91,69</i>	217,33	434,65	315,53	320,97
F2(4)	<i>91,69</i>	<i>88,31</i>	<i>180,00</i>	217,33	320,97	315,53
F3(5)	<i>90,59</i>	<i>89,41</i>	<i>89,02</i>	<i>90,98</i>	232,51	465,02
F3(6)	<i>89,41</i>	<i>90,59</i>	<i>90,98</i>	<i>89,02</i>	<i>180,00</i>	232,51

Tabelle 17: Bindungsabstände (fett), Ligand-Ligand-Abstände (jeweils in pm) sowie Bindungswinkel (kursiv) im [TiF<sub>6</sub>]-Koordinationspolyeder in AgTiF<sub>6</sub>

Ti	F1(1)	F1(2)	F3(3)	F3(4)	F2(5)	F2(6)
F1(1)	184,99	369,99	263,01	261,09	268,77	270,34
F1(2)	<i>180,00</i>	184,99	261,09	263,01	270,34	268,77
F3(3)	<i>90,42</i>	<i>89,58</i>	185,60	371,21	273,98	265,91
F3(4)	<i>89,58</i>	<i>90,42</i>	<i>180,00</i>	185,60	265,91	273,98
F2(5)	<i>89,67</i>	<i>90,33</i>	<i>91,72</i>	<i>88,28</i>	196,06	392,11
F2(6)	<i>90,33</i>	<i>89,67</i>	<i>88,28</i>	<i>91,72</i>	<i>180,00</i>	196,06

Tabelle 18: Interatomare Abstände [pm] in AgTiF<sub>6</sub> bis 500 pm

	Ag1	Ti1	F1	F2	F3
Ag1		2· 375,92	2· 212,28	2· 217,33	2· 232,51
		2· 390,48	2· 379,36	2· 379,42	2· 362,96
		2· 391,45	2· 399,10	2· 392,96	2· 398,43
			1· 464,37	2· 452,87	2· 463,79
			2· 479,04	1· 489,27	2· 468,82
					2· 495,90
Ti1	2· 375,92		2· 184,99	2· 196,06	2· 185,60
	2· 390,48		2· 394,71	2· 377,64	2· 393,59
	2· 391,45		2· 418,75	2· 419,76	2· 407,03
			2· 468,74	1· 474,06	2· 474,43
			1· 490,72	2· 484,24	2· 485,21
			2· 495,50	2· 495,60	
F1	1· 212,28	1· 184,99	1· 315,92	1· 268,77	1· 261,09
	1· 379,36	1· 394,71	1· 323,67	1· 270,34	1· 263,01
	1· 399,10	1· 418,75	1· 369,99	1· 299,28	1· 313,22
	1· 479,04	1· 468,74	1· 424,56	1· 308,26	1· 316,45
		1· 495,50	1· 484,46	1· 348,72	1· 343,02
				1· 433,09	1· 427,16
				1· 442,03	1· 440,97
				1· 474,82	1· 474,50
F2	1· 217,33	1· 196,06	1· 268,77	1· 298,17	1· 265,91
	1· 379,42	1· 377,64	1· 270,34	1· 316,42	1· 273,98
	1· 392,96	1· 419,76	1· 299,28	1· 392,12	1· 315,53
	1· 452,87	1· 474,06	1· 308,26	1· 434,65	1· 320,97
	1· 489,27	1· 484,24	1· 348,72	1· 481,10	1· 327,15
		1· 495,60	1· 433,09		1· 423,74
			1· 442,03		1· 433,92
			1· 474,82		1· 478,20
					1· 497,08
F3	1· 232,51	1· 185,60	1· 261,09	1· 265,91	1· 302,27
	1· 362,96	1· 393,59	1· 263,01	1· 273,98	1· 310,57
	1· 398,43	1· 407,03	1· 313,22	1· 315,53	1· 371,21
	1· 463,79	1· 474,43	1· 316,45	1· 320,97	1· 465,02
	1· 468,82	1· 485,21	1· 343,02	1· 327,15	1· 488,70
	1· 495,90		1· 427,16	1· 423,74	
			1· 440,97	1· 433,92	
			1· 474,50	1· 478,20	
				1· 497,08	

Tabelle 19: Pulverdaten von AgTiF<sub>6</sub>

Kamera:	Guinier-Simon, Enraf/Nonius, Delft (NL)		
Strahlung:	Cu – K <sub>α1</sub> , λ = 154,051 pm, Graphitmonochromator		
Probenform:	Pulver in Glaskapillare (∅ = 0,3 mm), senkrecht zum Röntgenstrahl		
Äußerer Standard:	Tiefquarz (α – SiO <sub>2</sub> , trigonal, a = 491,26 pm, c = 540,43 pm), Korrektur der gemessenen 4θ – Werte mit dem Programm SOS1 [7]		
Summenformel:	AgTiF <sub>6</sub>	Temperatur:	Raumtemperatur
Strukturtyp:	CuSnF <sub>6</sub>	Kristallsystem:	triklin
Gitterkonstanten:	a = 522,67(23) pm b = 531,29(31) pm c = 560,71(24) pm  α = 118,883(39)° β = 87,818(43)° γ = 119,707(39)°	Raumgruppe:	P $\bar{1}$ - C <sub>i</sub> <sup>1</sup> (Nr. 2)
		Molvolumen:	68,773 cm <sup>3</sup> /mol
		Zahl der Formeleinheiten:	Z = 1
		Röntgendichte	ρ <sub>x</sub> = 3,922 g/cm <sup>3</sup>
		Intensitäten	geschätzt
		Molekulargewicht	M = 269,738 g/mol

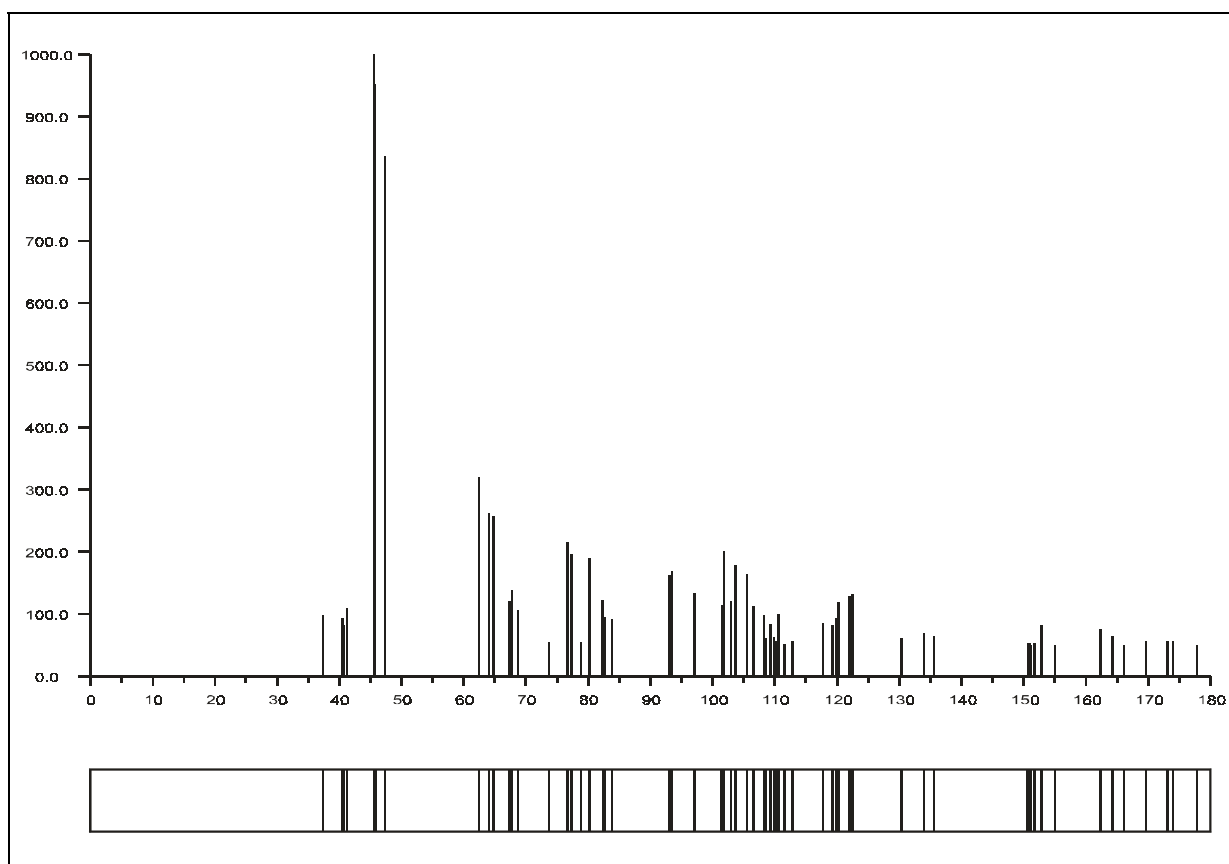
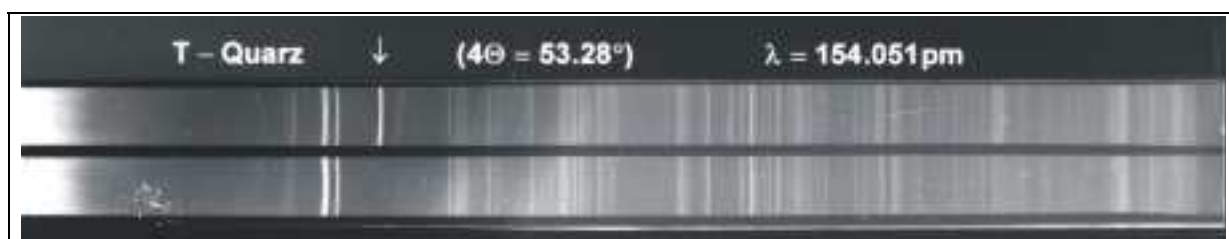
Abb. 21: Guinier-Simulation von AgTiF<sub>6</sub>Abb. 22: Pulveraufnahme von AgTiF<sub>6</sub>



Tabelle 20: Auswertung der Pulveraufnahme von AgTiF<sub>6</sub>

h	k	l	$4\Theta_c$	$4\Theta_o$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_c$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_o$	$I_c$	$I_o$
0	0	1	37,452	37,518	26,47	26,56	1,0	1
1	0	0	40,534	40,422	30,96	30,79	0,9	1
0	1	-1	40,640	40,652	31,12	31,13	0,8	1
1	-1	0	41,264	41,383	32,07	32,25	1,1	2
0	1	0	45,572	45,708	39,02	39,25	10,0	10
1	-1	1	45,746	45,708	39,32	39,25	9,5	"
1	0	-1	47,458	47,410	42,27	42,19	8,4	9
1	0	1	62,514	62,539	72,58	72,63	3,2	4
0	1	-2	64,074	64,199	76,15	76,44	2,6	3
1	-1	-1	64,766	64,720	77,76	77,65	2,6	3
1	-2	1	67,431	67,460	84,10	84,17	1,2	2
1	1	-1	67,732	67,820	84,83	85,04	1,4	2
2	-1	0	68,631	68,640	87,03	87,05	1,1	2
1	-1	2	73,549		99,50		0,4	
0	1	1	73,687	73,619	99,86	99,68	0,5	1
0	0	2	75,954		105,87		0,2	
1	0	-2	76,196	76,108	106,52	106,28	0,4	1
1	1	0	76,701	76,718	107,88	107,93	2,2	2
2	-1	1	77,269		109,43		0,0	
1	-2	2	77,446	77,377	109,91	109,72	2,0	3
1	-2	0	77,925		111,22		0,0	
0	2	-1	78,862	78,937	113,81	114,01	0,5	1
1	1	-2	79,187		114,71		0,0	
2	-2	1	79,759		116,30		0,4	
2	-1	-1	80,208	80,116	117,56	117,30	1,9	2
2	0	-1	81,067		119,99		0,5	
2	0	0	82,411	82,374	123,82	123,72	1,2	2
0	2	-2	82,634	82,614	124,47	124,41	0,9	2
2	-2	0	83,947	84,033	128,27	128,52	0,9	1
0	2	0	93,082	93,084	156,08	156,09	1,6	1
2	-2	2	93,455	93,504	157,27	157,42	1,7	2
1	0	2	96,522		167,13		0,3	
2	0	-2	97,121	97,109	169,08	169,05	1,3	2
0	1	-3	98,649		174,11		0,3	
1	-1	-2	99,332		176,38		0,3	
2	0	1	100,594		180,60		0,1	
1	1	1	101,568	101,602	183,88	183,99	1,1	2
2	-1	2	101,830	101,782	184,76	184,60	2,0	3
0	2	-3	102,800		188,06		0,1	
1	-2	3	102,975	103,030	188,66	188,84	1,2	2
1	-2	-1	103,742	103,688	191,28	191,10	1,8	3
2	-2	-1	104,294		193,18		0,1	

Tabelle 20: Auswertung der Pulveraufnahme von AgTiF<sub>6</sub> (Fortsetzung)

h	k	l	$4\Theta_c$	$4\Theta_o$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_c$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_o$	$I_c$	$I_o$
1	1	-3	105,548	105,485	197,52	197,30	1,6	3
1	-3	2	105,790	105,785	198,36	198,34	0,5	1
2	1	-1	106,389		200,45		0,3	
1	2	-2	106,527		200,93		0,1	
2	-1	-2	106,556	106,633	201,03	201,30	1,1	2
2	-3	1	106,608		201,22		0,1	
3	-1	0	107,373		203,90		0,1	
1	2	-1	107,807		205,43		0,4	
1	-3	1	108,230	108,180	206,92	206,74	1,0	1
3	-2	0	108,320		207,24		0,3	
2	-3	2	108,481		207,81		0,6	
3	-2	1	109,216	109,178	210,42	210,28	0,8	2
1	-1	3	109,834		212,62		0,6	
0	1	2	110,119		213,64		0,6	
2	1	-2	110,549	110,505	215,18	215,02	1,0	2
3	-1	-1	111,690	111,723	219,28	219,40	0,5	2
1	0	-3	112,911	112,990	223,71	224,00	0,6	1
0	0	3	116,855	116,811	238,21	238,05	0,3	1
2	1	0	116,976	117,011	238,66	238,79	0,4	1
3	-1	1	117,725		241,45		0,8	
1	-3	3	118,068		242,74		0,4	
2	-3	0	119,353		247,56		0,8	
1	2	-3	119,834		249,37		0,9	
0	3	-2	120,218		250,82		1,2	
2	-2	3	120,308		251,17		0,1	
0	2	1	120,342		251,29		0,0	
3	-2	-1	121,842		256,99		0,4	
3	-3	1	121,955		257,42		1,3	
3	0	-1	122,528		259,61		1,3	
1	2	0	123,374		262,85		0,2	
3	-2	2	124,329		266,53		0,0	
2	-3	3	124,537		267,34		0,2	
1	-3	0	124,817		268,42		0,0	
2	0	-3	125,514		271,12		0,0	
0	3	-1	126,394		274,54		0,0	
3	0	0	127,435		278,60		0,0	
3	-3	2	127,580		279,17		0,1	
0	3	-3	127,804		280,05		0,1	
2	1	-3	128,516		282,84		0,0	
3	-1	-2	129,724		287,60		0,1	
3	-3	0	129,981		288,62		0,1	
2	0	2	130,408		290,30		0,6	

## I. 2.4 Strukturbeschreibung

### I. 2.4.1 Vorbemerkung

Die Struktur von AgTiF<sub>6</sub> wurde erstmals von BECKER [42] beschrieben, isotyp dazu sind AgSnF<sub>6</sub> (vgl. Kapitel I. 1) und AgPbF<sub>6</sub> (vgl. Kapitel I. 3), ferner CuM<sup>IV</sup>F<sub>6</sub> mit M = Sn, Pb, Ti, Mn [40, 41]. Auf eine detaillierte Strukturbeschreibung kann daher an dieser Stelle verzichtet werden; auffällige Unterschiede, besonders in den Primärstrukturen, sollen jedoch hier herausgearbeitet werden.

### I. 2.4.2 Primärstruktur

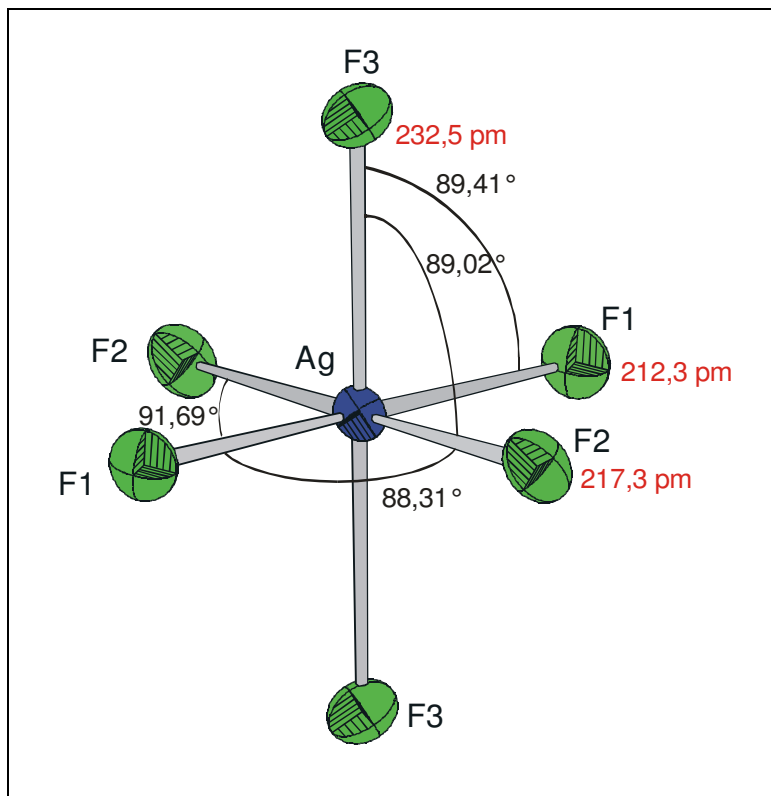
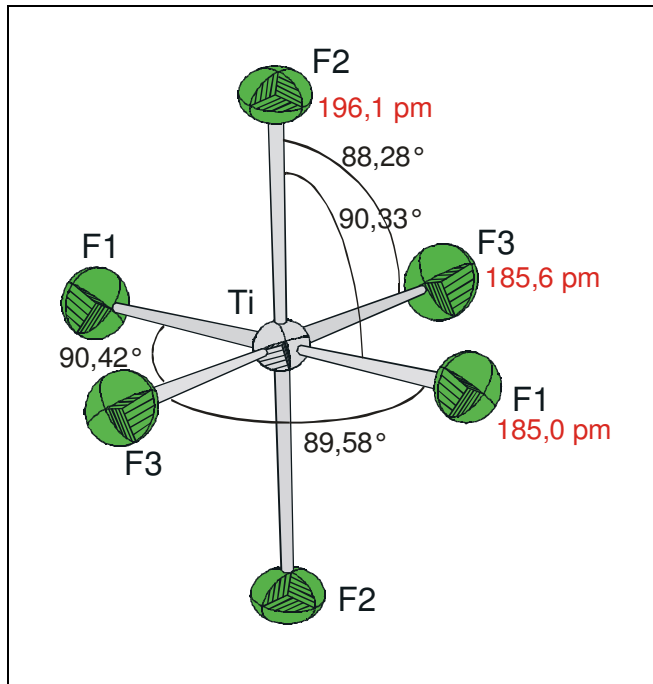


Abb. 23: Koordinationspolyeder um Ag<sup>2+</sup>

Analog zu AgSnF<sub>6</sub> ist auch hier das Koordinationspolyeder um Ag<sup>2+</sup> aufgrund einer Jahn-Teller-Verzerrung tetragonal elongiert. Die resultierende [4+2]-Koordinationsart ist jedoch etwas geringer ausgeprägt als bei der Sn-Verbindung. Die Abstände der axialen Ag<sup>2+</sup>-F-Abstände sind mit 241,1 pm bei AgSnF<sub>6</sub> deutlich länger. Die Verhältnisse kehren sich jedoch bei den äquatorialen Ag<sup>2+</sup>-F-Bindungslängen um (vgl. AgSnF<sub>6</sub>: d(Ag<sup>2+</sup>-F-) = 210,0 pm bzw. 210,2 pm).

Alle Abstände und Winkel innerhalb der [AgF<sub>6</sub>]-Baugruppe sind der Tabelle 16 zu entnehmen.

Abb. 24: Koordinationspolyeder um Ti<sup>4+</sup>

Das Koordinationspolyeder um Ti<sup>4+</sup> lässt sich ebenfalls als leicht tetragonal elongiertes Oktaeder beschreiben. Im Gegensatz dazu unterliegt bei AgSnF<sub>6</sub> das [SnF<sub>6</sub>]-Oktaeder einer tetragonalen Stauchung (vgl. Abb. 15). Alle Winkel F-Ti-F und die Abstände der Liganden innerhalb der [TiF<sub>6</sub>]-Baugruppe sind in Tabelle 17 aufgeführt.

## I. 2.5 Der Madelunganteil der Gitterenergie; MAPLE

Tabelle 21: MAPLE-Werte von AgTiF<sub>6</sub> (Vergleich mit AgF<sub>2</sub>- und TiF<sub>4</sub>-Daten);  
Angaben in kcal/mol

Atom	n	binär	ternär	Δ	n · Δ
Ag	1	454,04	470,67	-16,63	-16,63
Ti	1	1755,96	1761,44	-5,48	-5,48
F1 AgF <sub>2</sub> )*	2	126,31	164,59	-38,28	-76,57
F2 TiF <sub>4</sub> )*	2	183,28	147,75	35,53	71,07
F3 TiF <sub>4</sub> )*	2	163,50	155,10	8,40	16,81
Σ = 3156,18    Σ = 3166,98				Σ = -10,80 = 0,34 %	

)\* Die gewählte Zuordnung der F<sup>-</sup> ist willkürlich und beinhaltet keine Besetzung kristallographisch verschiedener Punktlagen durch die Fluorteilchen

Der Vergleich des Madelunganteils der Gitterenergie [33, 34, 35] von AgTiF<sub>6</sub> mit der Summe der binären Komponenten (AgF<sub>2</sub> [E<sub>M</sub> = 706,67 kcal/mol] und TiF<sub>4</sub> [E<sub>M</sub> = 2449,51 kcal/mol]) ergibt eine Abweichung der Beträge von 0,34 % (vgl. Tabelle 21). Trotz strukturell bedingter Abweichungen bei den einzelnen Ionen ist damit ein zusätzlicher Beleg für die Richtigkeit der Struktur von AgTiF<sub>6</sub> erbracht.

## I. 3 AgPbF<sub>6</sub>

### I. 3.1 Vorbemerkung

Die Darstellung von AgPbF<sub>6</sub> erfolgte erstmals 1969 [37, 38, 39] in Form eines tiefblauen Pulvers. Die Indizierung einer Pulveraufnahme war zu dieser Zeit aufgrund fehlender Einkristalldaten einer isotypen Verbindung nicht möglich.

Analog zu AgSnF<sub>6</sub> ist AgPbF<sub>6</sub> isotyp zu AgTiF<sub>6</sub>; dementsprechend wurde im Rahmen dieser Arbeit lediglich die erneute Synthese und die Indizierung eines Pulvers von AgPbF<sub>6</sub> (unter Isotypieannahme zu AgSnF<sub>6</sub>) vorgenommen. Auf eine detaillierte Beschreibung der Struktur kann deswegen an dieser Stelle verzichtet werden.

### I. 3.2 Darstellung

#### I. 3.2.1 Darstellung von AgPbF<sub>6</sub> (Pulverproben)

Zur Synthese von AgPbF<sub>6</sub> wurden Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (p.a. Merk) und (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PbCl<sub>6</sub> (Darstellung durch Chlorierung von PbCl<sub>2</sub> (p.a. Merk) in salzsaurer Lösung und Fällung mit NH<sub>4</sub>Cl (p.a. Merk)) im Verhältnis 1:2 innig miteinander verrieben und in einem Korundschißchen im mit Stickstoff verdünnten Fluorstrom (N<sub>2</sub>/F<sub>2</sub> ≈ 10:1) bei Raumtemperatur anfluoriert. Die Temperatur des Röhrenofens wurde dann langsam innerhalb von 5 Tagen auf 450 °C angehoben. Um eine möglichst vollständige Umsetzung der Probe zu gewährleisten, wurde das Reaktionsprodukt in regelmäßigen Abständen von 2 d dem Ofen entnommen und homogenisiert. Die dabei eintretende partielle Zersetzung der Probe hatte letztendlich einen positiven Einfluss auf die Geschwindigkeit und die Vollständigkeit der Umsetzung. Das nach 14 d im Fluorstrom erhaltene Reaktionsprodukt war von tiefblauer Farbe und enthielt zum Teil auch grobkristallines Material. Die an Luft sehr unbeständige Probe wurde dann rasch unter Schutzgas gebracht und in Glasampullen aufbewahrt.

### I. 3.3 Röntgenographische Untersuchungen

Nahezu alle Reflexe der nach dem Guinier-Simon-Verfahren angefertigten Pulveraufnahme konnten unter Verwendung des Strukturmodells von AgSnF<sub>6</sub> bzw. AgTiF<sub>6</sub> triklin in  $P\bar{1} - C_1^1$

(Nr. 2) indiziert werden (vgl. Tabelle 22, Tabelle 23, Abb. 25 und Abb. 26). Einzelne, nicht AgPbF<sub>6</sub> zuzuordnende Reflexe der Pulveraufnahme konnten Zwischenprodukten (AgF<sub>2</sub> und PbF<sub>4</sub>) zugeordnet werden.

Tabelle 22: Pulverdaten von AgPbF<sub>6</sub>

Kamera:	Guinier-Simon, Enraf/Nonius, Delft (NL)		
Strahlung:	Cu – K <sub>α1</sub> , λ = 154,051 pm, Graphitmonochromator		
Probenform:	Pulver in Glaskapillare (∅ = 0,3 mm), senkrecht zum Röntgenstrahl		
Äußerer Standard:	Tiefquarz (α – SiO <sub>2</sub> , trigonal, a = 491,26 pm, c = 540,43 pm), Korrektur der gemessenen 4θ – Werte mit dem Programm SOS1 [7]		
Summenformel:	AgPbF <sub>6</sub>	Temperatur:	Raumtemperatur
Strukturtyp:	CuSnF <sub>6</sub>	Kristallsystem:	triklin
Gitterkonstanten:	a = 523,9(1) pm b = 521,6(2) pm c = 576,5(1) pm  α = 114,99(2)° β = 89,08(2)° γ = 118,20(2)°	Raumgruppe:	<i>P</i> $\bar{1}$ - C <sub>i</sub> <sup>1</sup> (Nr. 2)
		Molvolumen:	73,759 cm <sup>3</sup> /mol
		Zahl der Formeleinheiten:	Z = 1
		Röntgendichte	ρ <sub>x</sub> = 5,8171 g/cm <sup>3</sup>
		Intensitäten	geschätzt
		Molekulargewicht	M = 429,06 g/mol

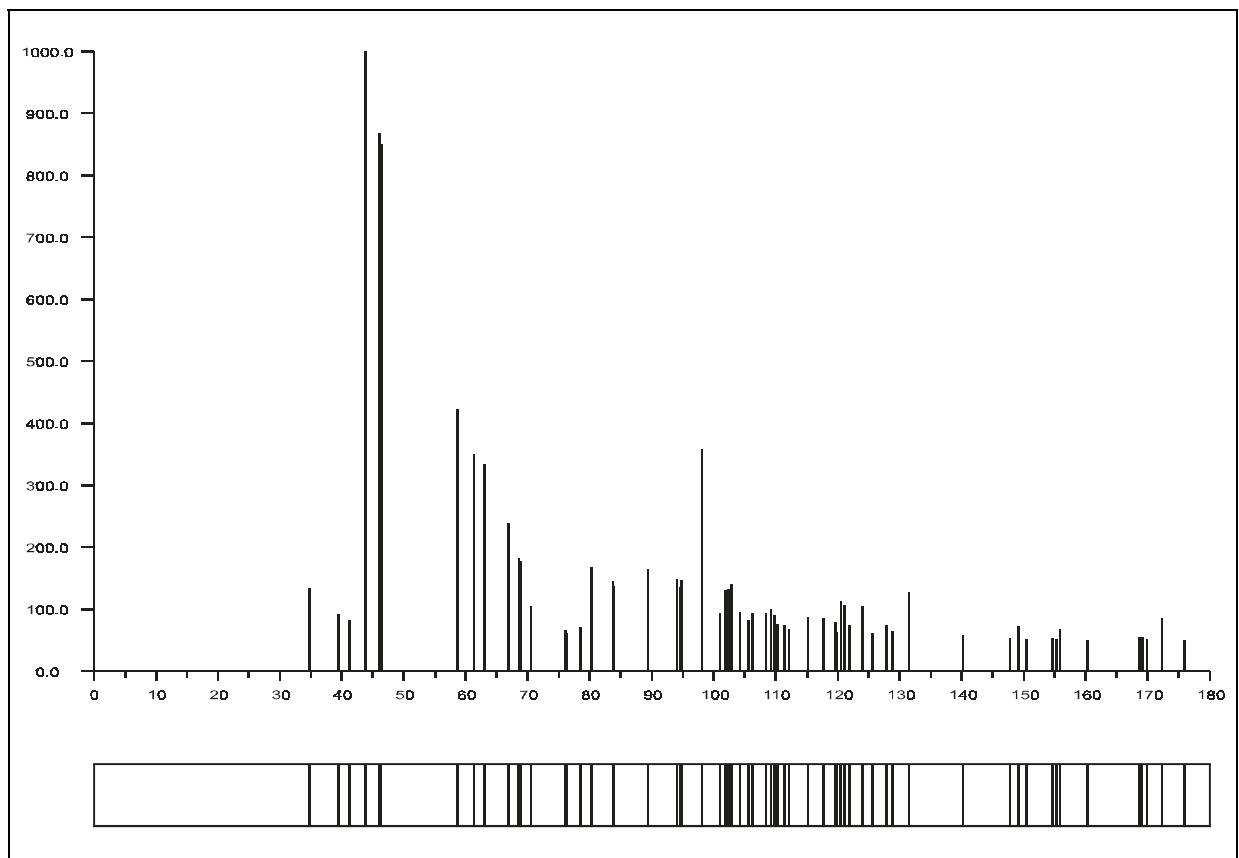
Abb. 25: Guinier-Simulation von AgPbF<sub>6</sub>Abb. 26: Pulveraufnahme von AgPbF<sub>6</sub>

Tabelle 23: Auswertung der Pulveraufnahme von AgPbF<sub>6</sub>

h	k	l	$4\Theta_c$	$4\Theta_o$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_c$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_o$	$I_c$	$I_o$
0	0	1	34,845	35,108	22,94	23,28	1,3	2
1	0	0	39,479	39,602	29,38	29,56	0,9	1
0	1	-1	41,173	41,250	31,93	32,05	0,8	1
1	-1	0	41,215	41,360	31,99	32,22	0,8	1
0	1	0	43,795	43,867	36,07	36,19	10,0	10
1	-1	1	46,019	46,034	39,78	39,81	8,7	9
1	0	-1	46,374	46,434	40,39	40,49	8,5	9
1	0	1	58,733	58,743	64,25	64,27	4,2	5
1	-1	-1	61,405	61,482	70,08	70,26	3,5	4
0	1	-2	62,992	63,021	73,66	73,73	3,3	4
1	1	-1	66,910	66,929	82,84	82,89	2,4	4
0	1	1	68,252		86,10		0,1	
2	-1	0	68,488	68,539	86,67	86,80	1,8	3
1	-2	1	68,806	68,849	87,46	87,56	1,8	3
0	0	2	70,529	70,618	91,75	91,98	1,0	2
1	-1	2	71,197		93,44		0,2	
1	0	-2	72,692		97,27		0,2	
1	1	0	73,325		98,92		0,0	
2	-1	1	76,148	76,257	106,39	106,69	0,7	2
1	-2	0	76,283	76,257	106,76	106,69	0,6	1
1	1	-2	78,441	78,487	112,64	112,77	0,7	2
2	-1	-1	78,511		112,83		0,0	
0	2	-1	78,596		113,07		0,1	
1	-2	2	78,946		114,04		0,0	
2	0	-1	79,865		116,60		0,1	
2	0	0	80,194	80,168	117,52	117,45	1,7	3
2	-2	1	81,286		120,61		0,1	
0	2	-2	83,757	83,868	127,72	128,04	1,5	4
2	-2	0	83,845	83,868	127,97	128,04	1,4	"
0	2	0	89,301	89,270	144,30	144,20	1,6	3
1	0	2	89,529		145,00		0,1	
1	-1	-2	92,439		154,05		0,1	
2	-2	2	94,037	94,042	159,12	159,14	1,5	3
1	1	1	94,584	94,593	160,87	160,90	1,4	2
0	1	-3	94,709		161,27		0,1	
2	0	-2	94,797	94,723	161,55	161,31	1,5	2
2	0	1	95,657		164,32		0,1	
1	-2	-1	97,988	97,945	171,93	171,79	1,8	5
2	-1	2	98,004	97,945	171,98	171,79	1,8	"
2	-2	-1	100,779		181,22		0,1	
0	1	2	101,010	101,027	181,99	182,05	0,9	2



Tabelle 23: Auswertung der Pulveraufnahme von AgPbF<sub>6</sub> (Fortsetzung)

h	k	l	$4\Theta_c$	$4\Theta_o$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_c$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_o$	$I_c$	$I_o$
2	-1	-2	101,862	101,868	184,87	184,89	1,3	2
1	-2	3	102,340	102,308	186,49	186,39	1,3	3
0	2	-3	102,854		188,24		0,1	
1	1	-3	102,876	102,899	188,32	188,40	1,4	3
2	1	-1	104,100		192,51		0,0	
1	-1	3	104,236	104,230	192,98	192,96	0,9	2
1	2	-1	105,526	105,551	197,44	197,53	0,8	2
1	0	-3	106,270	106,252	200,03	199,97	0,8	2
3	-1	0	106,294		200,12		0,1	
1	2	-2	106,306		200,16		0,1	
0	0	3	108,096		206,45		0,0	
1	-3	2	108,191		206,78		0,0	
2	-3	1	108,245		206,97		0,1	
1	-3	1	108,333	108,354	207,29	207,36	0,9	1
3	-2	0	108,523		207,96		0,0	
2	1	-2	109,207	109,225	210,38	210,45	1,0	2
3	-2	1	109,806	109,796	212,52	212,48	0,9	1
3	-1	-1	110,317	110,307	214,35	214,31	0,8	1
2	-3	2	111,446	111,438	218,40	218,37	0,7	1
2	1	0	112,032	112,008	220,52	220,43	0,7	1
0	2	1	112,276		221,40		0,1	
3	-1	1	115,113	115,173	231,76	231,99	0,9	1
1	2	0	117,497		240,60		0,0	
2	-3	0	117,717	117,726	241,42	241,46	0,9	1
2	-2	3	118,274		243,51		0,1	
1	2	-3	119,670	119,659	248,75	248,71	0,8	2
3	-2	-1	119,806	119,769	249,27	249,13	0,6	1
3	0	-1	120,416	120,400	251,57	251,51	1,1	2
1	-3	3	120,569	120,530	252,15	252,01	0,6	1
2	0	-3	120,630		252,38		0,1	
1	-3	0	120,968		253,67		0,1	
0	3	-2	121,036	121,001	253,92	253,79	1,1	2
2	0	2	121,844	121,812	257,00	256,88	0,7	1
3	-2	2	123,401		262,96		0,1	
3	0	0	123,783		264,43		0,1	
3	-3	1	124,042	124,035	265,42	265,40	1,0	2
0	3	-1	124,284		266,36		0,1	
1	1	2	124,889		268,70		0,2	
1	0	3	125,643	125,658	271,62	271,68	0,6	1
2	1	-3	126,290		274,13		0,1	
3	-1	-2	126,372		274,45		0,0	

Tabelle 23: Auswertung der Pulveraufnahme von AgPbF<sub>6</sub> (Fortsetzung)

h	k	l	$4\Theta_c$	$4\Theta_o$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_c$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_o$	$I_c$	$I_o$
2	-3	3	126,693		275,70		0,0	
2	-2	-2	127,879	127,912	280,34	280,47	0,7	1
1	-2	-2	128,552		282,98		0,0	
2	-1	3	128,672		283,45		0,0	
1	-1	-3	128,785	128,764	283,90	283,81	0,6	1
3	0	-2	128,962		284,60		0,0	
0	3	-3	129,665		287,37		0,0	
3	-3	0	129,811		287,94		0,1	
3	-3	2	130,023		288,78		0,1	
2	1	1	131,440		294,40		0,1	
2	-1	-3	133,539		302,79		0,7	
3	-1	2	135,156		309,29		0,6	
2	-3	-1	138,229		321,75		0,2	

### I. 3.4 Schlussbemerkung

Bislang sind außer den Cu(II)-Verbindungen des Typs CuMF<sub>6</sub> mit (M = Sn, Ti, Pb, Mn) die Verbindungen AgMF<sub>6</sub> mit (M = Sn, Ti, Pb) bekannt und charakterisiert. Dargestellt wurden zusätzlich in Form von Pulvern noch AgMnF<sub>6</sub> und auch AgGeF<sub>6</sub>, deren Pulveraufnahmen nach ihrer Reflex- und Intensitätsabfolge aber weder isotyp zu AgTiF<sub>6</sub> noch zu AgPdF<sub>6</sub> zu sein scheinen.

## I. 4 AgPdF<sub>6</sub>

### I. 4.1 Vorbemerkung

Durch direkte Fluorierung von Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PdCl<sub>6</sub> wurde 1972 erstmals tiefbraunes, mikrokristallines AgPdF<sub>6</sub> erhalten; eine Strukturuntersuchung stand jedoch aufgrund bekannter Schwierigkeiten bei der Darstellung von Einkristallen von Silber(II)-Verbindungen noch aus [39, 43].

Einkristalldaten von leichter zugänglichen und stabileren Verbindungen wie CuPtF<sub>6</sub> [41, 44] sowie die Verwandtschaft von CuSnF<sub>6</sub> und AgSnF<sub>6</sub> lassen vermuten, dass AgPdF<sub>6</sub> ebenfalls in einer LiSbF<sub>6</sub>-Variante kristallisieren könnte. Auch hier ergab sich erst durch die Anwendung der Solvothermalsynthese aus wasserfreier HF die Möglichkeit, Einkristalle zu erhalten, und somit eine Röntgenstrukturanalyse durchzuführen.

### I. 4.2 Darstellung

#### I. 4.2.1 Darstellung von AgPdF<sub>6</sub> (Pulverproben)

AgPdF<sub>6</sub> wurde in Analogie zur Präparation von AgSnF<sub>6</sub> aus Ag<sub>2</sub>O (p.a. Merk) und (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PdCl<sub>6</sub> synthetisiert. Die Edukte wurden im Verhältnis 1:2 innig miteinander verrieben und in einem Korundschiffchen im verdünnten Fluorstrom bei Raumtemperatur anfluoriert. Die Temperatur wurde in einem Zeitraum von 8 Tagen bis auf 500 °C gesteigert. Währendessen wurde das Reaktionsprodukt in regelmäßigen Abständen - noch warm - dem Ofen entnommen und an der Luft homogenisiert, um eine möglichst vollständige Fluorierung zu erreichen. Die durch die sehr große Hydrolyseempfindlichkeit bedingte partielle Zersetzung des Produktes störte auch hier den Fluorierungsprozess nicht im geringsten. Nach weiteren 10 Tagen wurde das Reaktionsprodukt, ein braungrünes homogenes Pulver, im Fluorstrom auf Raumtemperatur abgekühlt und in Glasampullen portioniert. Die ausgesprochene Hydrolyseempfindlichkeit der Verbindung erfordert auch hier besondere Sorgfalt und konsequentes Arbeiten unter trockenem Schutzgas.

#### I. 4.2.2 Darstellung von AgPdF<sub>6</sub> (Einkristalle)

Aus schon bekannten Gründen wurde bei der Einkristallzüchtung von AgPdF<sub>6</sub> ebenfalls die Methode der Solvothermalsynthese aus wasserfreier HF angewendet. Die Pulverproben

wurden unter Schutzgasbedingungen (Glovebox, Braun) in einen Monelautoklaven ( $V = 28 \text{ cm}^3$ ) gebracht. Dieser wurde mit der Fluorierungsanlage verbunden und nacheinander mit  $3 \text{ cm}^3$  Fluor und  $20 \text{ cm}^3$  wasserfreier HF befüllt. Danach wurden der mit flüssigem Stickstoff gekühlte Autoklav in einen auf  $450 \text{ °C}$  vorgeheizten Standrohröfen überführt, bei dieser Temperatur für 5 h belassen, und dann mit einer Abkühlrate von  $20 \text{ °C/d}$  auf Raumtemperatur gebracht. Anschließend wurde dieser wiederum mit flüssigem Stickstoff gekühlt, um sowohl überschüssiges Fluor als auch wasserfreie HF in die entsprechenden Vorratsgefäße zurückzudestillieren. Der Autoklav wurde wegen der großen Hydrolyseempfindlichkeit der Verbindung in der Glovebox geöffnet. Die so isolierten tiefbraunen Einkristalle von AgPdF<sub>6</sub> wurden weiter mit einer Umfüllapparatur unter Schutzgasbedingungen auf Glasampullen verteilt.

### I. 4.3 Röntgenographische Untersuchungen

Proben der Kristalle wurden unter einem Auflichtmikroskop (Leitz, Wetzlar) mit integriertem Polarisationsfilter einer optischen Prüfung unterzogen. Dabei wurde wegen der Empfindlichkeit der Substanz reines, durch Einleiten von Fluor getrocknetes, hochviskoses Perfluorätheröl (Höchst AG) als Sperrflüssigkeit verwendet. Das Absenken der Kristalle wurde aus bekannten Gründen unter Schutzgasbedingungen durchgeführt. Die ausgewählten Einkristalle wurden unter Argon in sehr gut ausgeheizte Markröhrchen ( $\varnothing = 0,2 \text{ mm}$ , Hilgenberg) gebracht und abgeschmolzen. Der nach Justieraufnahmen (Buerger-Präzessions-Kamera) qualitativ beste Kristall wurde zur Datensammlung auf dem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Siemens, AED 2) herangezogen. Auf die Anfertigung eines Filmsatzes konnte wegen der erwarteten triklinen Symmetrie verzichtet werden. Die Korrektur des gemessenen Datensatzes erfolgte numerisch anhand von  $\psi$ -Scans. Die Schweratomlagen wurden mittels Pattersonsynthesen (SHELXS-97 [12]) lokalisiert; die Bestimmung der Fluorlagen (Differenzfouriersynthesen) sowie die Endverfeinerung erfolgten mit dem Programm SHELXL-97 [18].

#### I. 4.3.1 Pulveruntersuchung

Die Ergebnisse der Einkristalluntersuchung (Tabelle 24) stimmen mit den aus der Indizierung einer Guinier-Simon-Pulveraufnahme (Tabelle 32, Tabelle 33, Abb. 27 und Abb. 28) abgeleiteten Gitterkonstanten gut überein. Den Struktur-, und Abstands- und Winkelberechnungen (Tabelle 25, Tabelle 26, Tabelle 27, Tabelle 29, Tabelle 30, Tabelle 28, Tabelle 31, Tabelle 34) wurden die aus Pulverdaten erhaltenen Gitterparameter zugrunde gelegt.

Tabelle 24: Röntgenographische Daten von AgPdF<sub>6</sub>

Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1} - C_1^1$ (Nr. 2)	
Gitterkonstanten (Standardabweichungen in Klammern)		
AED2-Daten [pm]	a = 502,3(3)	$\alpha = 89,61(4)^\circ$
	b = 508,5(3)	$\beta = 103,13(4)^\circ$
	c = 997,6(5)	$\gamma = 120,90(4)^\circ$
Guinier-Simon-Daten [pm]	a = 501,5(2)	$\alpha = 89,58(2)^\circ$
	b = 508,7(2)	$\beta = 103,10(2)^\circ$
	c = 996,4(2)	$\gamma = 120,88(2)^\circ$
Molares Volumen (röntgenographisch) [cm <sup>3</sup> /mol]	63,444	
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	5,175	
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle Z	2	
F (0 0 0)	294,0	
Kristallform, -farbe	unregelmäßig, braungrün	
Diffraktometer	Vierkreisdiffraktometer, Siemens AED2	
Linearer Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo} - K_{\alpha})$ [mm <sup>-1</sup> ]	8,95	
Röntgenstrahlung, Monochromator	Mo - K <sub>α</sub> ; $\lambda = 71,073$ pm, Graphit	
Korrektur der Intensitäten	Polarisations- und Lorentzkorrektur	
Messbereich	$4,2^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$	
Indexbereich	$-7 \leq h \leq 7$ $-7 \leq k \leq 7$ $-13 \leq l \leq 13$	
Anzahl der gemessenen Reflexe	2432	
Interner R-Wert	2,32 %	
Lösungsverfahren	Patterson- (SHELXS-97) und Differenz-fouriersynthese (SHELXL-97) [12, 18]	
Parameterverfeinerung	‘full matrix’ least squares; anisotrope “Temperaturfaktoren”	
Nicht berücksichtigte Reflexe	keine	
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	1217	
Anzahl der freien Parameter	76	
Absorptionskorrektur	numerisch anhand von $\psi$ -Scans	
Goodness of fit	1,216	
$wR_2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right\}^{1/2}$	9,61 %	
$R_1 = \frac{\sum   F_o  -  F_c  }{\sum  F_o }$	3,50 %	
Max. und min. Restelektronendichte [e <sup>-</sup> /Å <sup>3</sup> ]	1,94 / -3,23	

Tabelle 25: Lageparameter von AgPdF<sub>6</sub>; Standardabweichung in Klammern

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U <sub>eq</sub>
Ag(1)	1a	0,00000	0,00000	0,00000	0,0125(2)
Ag(2)	1g	0,00000	0,50000	0,50000	0,0126(2)
Pd	2i	0,48395(10)	0,70029(10)	0,25005(4)	0,0113(2)
F(1)	2i	0,1081(10)	0,6546(9)	0,1375(4)	0,0211(8)
F(2)	2i	0,7153(10)	0,9785(9)	0,1323(4)	0,0202(8)
F(3)	2i	0,2490(10)	0,4270(9)	0,3679(4)	0,0197(8)
F(4)	2i	0,8782(9)	0,7533(9)	0,3644(4)	0,0188(8)
F(5)	2i	0,4167(9)	0,3599(9)	0,1337(4)	0,0190(8)
F(6)	2i	0,5487(10)	0,0299(9)	0,3640(4)	0,0219(8)

Tabelle 26: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren (pm<sup>2</sup>) von AgPdF<sub>6</sub>; Standardabweichung in Klammern

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
Ag(1)	0,0139(3)	0,0114(3)	0,0103(3)	0,0054(2)	0,0029(2)	-0,0009(2)
Ag(2)	0,0141(3)	0,0126(3)	0,0102(3)	0,0070(2)	0,0014(2)	-0,0008(2)
Pd	0,0122(2)	0,0106(2)	0,0091(2)	0,0051(2)	0,0015(2)	-0,0007(1)
F(1)	0,018(2)	0,024(2)	0,017(2)	0,011(2)	-0,002(1)	0,002(1)
F(2)	0,022(2)	0,020(2)	0,020(2)	0,011(2)	0,009(1)	0,006(1)
F(3)	0,023(2)	0,018(2)	0,019(2)	0,010(2)	0,010(1)	0,007(1)
F(4)	0,014(2)	0,021(2)	0,017(2)	0,008(1)	0,000(1)	0,004(1)
F(5)	0,017(2)	0,017(2)	0,020(2)	0,008(1)	0,002(1)	-0,007(1)
F(6)	0,026(2)	0,017(2)	0,020(2)	0,010(2)	0,004(2)	-0,009(1)

Der „anisotrope“ Temperaturfaktor hat die Form  $T_{\text{anis}} = \exp[-2\pi^2 (U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^*)]$

Tabelle 27: Motive der gegenseitigen Zuordnung [30, 31], ECoN und MEFIR [25, 26] (pm), Koordinationszahlen (C.N.) und Abstände (pm) innerhalb der Koordinationspolyeder von AgPdF<sub>6</sub>

	F(1)	F(2)	F(3)	F(4)	F(5)	F(6)	C.N.	ECoN <sup>a)</sup>	MEFIR <sup>a)</sup>
Ag(1)	2 / 1	2 / 1	0 / 0	0 / 0	2 / 1	0 / 0	6	5,29	81,04
	242,1(5)	211,6(5)			208,3(4)				
Ag(2)	0 / 0	0 / 0	2 / 1	2 / 1	0 / 0	2 / 1	6	5,45	81,72
			215,8(5)	206,5(4)		240,4(5)			
Pd	1 / 1	1 / 1	1 / 1	1 / 1	1 / 1	1 / 1	6	5,89	56,47
	186,1(5)	190,6(5)	190,4(4)	192,8(5)	192,6(4)	187,2(4)			
C.N.	2	2	2	2	2	2			
ECoN <sup>b)</sup>	1,62	2,00	1,99	1,95	1,97	1,70			
MEFIR <sup>b)</sup>	136,11	132,60	134,21	130,37	131,68	137,48			

<sup>a)</sup> nur F<sup>-</sup> als Liganden; <sup>b)</sup> nur Kationen als Liganden

Aus den nach dem ECoN-Konzept [25, 26] gewichteten Abstandsmitteln folgen mit  $r(F^-) = 133$  pm als Startwerte:  $r(\text{Ag}(1)^{2+}) = 80,38$  pm;  $r(\text{Ag}(2)^{2+}) = 80,91$  pm;  $r(\text{Pd}^{4+}) = 56,72$  pm.

Tabelle 28: Bindungsabstände (fett), Ligand-Ligand-Abstände (jeweils in pm) sowie Bindungswinkel (kursiv) im [PdF<sub>6</sub>]-Koordinationspolyeder in AgPdF<sub>6</sub>

Pd	F1(1)	F6(2)	F3(3)	F2(4)	F5(5)	F4(6)
F1(1)	186,05	266,31	267,95	262,87	265,61	378,82
F6(2)	<i>91,02</i>	187,24	263,80	268,39	379,83	266,32
F3(3)	<i>90,77</i>	<i>88,63</i>	190,35	380,96	273,29	271,78
F2(4)	<i>88,50</i>	<i>90,51</i>	<i>178,86</i>	190,63	270,49	271,99
F5(5)	<i>89,08</i>	<i>179,68</i>	<i>91,07</i>	<i>89,80</i>	192,59	274,72
F4(6)	<i>178,87</i>	<i>88,97</i>	<i>90,36</i>	<i>90,37</i>	<i>90,94</i>	192,79

Tabelle 29: Bindungsabstände (fett), Ligand-Ligand-Abstände (jeweils in pm) sowie Bindungswinkel (kursiv) im [Ag(1)F<sub>6</sub>]-Koordinationspolyeder in AgPdF<sub>6</sub>

Ag(1)	F5(1)	F5(2)	F2(3)	F2(4)	F1(5)	F1(6)
F5(1)	208,32	416,64	301,85	291,98	328,80	309,71
F5(2)	<i>180,00</i>	208,32	291,98	301,85	309,71	328,80
F2(3)	<i>91,90</i>	<i>88,10</i>	211,63	423,25	328,65	314,32
F2(4)	<i>88,10</i>	<i>91,90</i>	<i>180,00</i>	211,63	314,32	328,65
F1(5)	<i>93,46</i>	<i>86,54</i>	<i>92,58</i>	<i>87,42</i>	242,11	484,23
F1(6)	<i>86,54</i>	<i>93,46</i>	<i>87,42</i>	<i>92,58</i>	<i>180,00</i>	242,11

Tabelle 30: Bindungsabstände (fett), Ligand-Ligand-Abstände (jeweils in pm) sowie Bindungswinkel (kursiv) im [Ag(2)F<sub>6</sub>]-Koordinationspolyeder in AgPdF<sub>6</sub>

Ag(2)	F4(1)	F4(2)	F3(3)	F3(4)	F6(5)	F6(6)
F4(1)	206,54	413,07	305,78	291,45	317,22	316,65
F4(2)	<i>180,00</i>	206,54	291,45	305,78	316,65	317,22
F3(3)	<i>92,75</i>	<i>87,25</i>	215,79	431,58	343,51	301,18
F3(4)	<i>87,25</i>	<i>92,75</i>	<i>180,00</i>	215,79	301,18	343,51
F6(5)	<i>90,10</i>	<i>89,90</i>	<i>97,56</i>	<i>82,44</i>	240,40	480,80
F6(6)	<i>89,90</i>	<i>90,10</i>	<i>82,44</i>	<i>97,56</i>	<i>180,00</i>	240,40



Tabelle 31: Interatomare Abstände [pm] in AgPdF<sub>6</sub> bis 500 pm

	Ag1	Ag2	Pd	F1	F2	F3	F4	F5	F6
Ag1	2· 498,42		2· 364,71 2· 374,82 2· 392,73	2· 242,11 2· 333,72 2· 443,25 1· 463,31	2· 211,63 2· 358,79 2· 435,93 1· 489,05	2· 386,98	2· 391,00 2· 478,48	2· 208,32 2· 358,63 2· 458,06 2· 473,34	2· 397,52 2· 473,07
Ag2		2· 498,42	2· 364,65 2· 369,94 2· 398,35	2· 379,10 2· 497,05	2· 404,78 2· 473,87	2· 215,79 2· 351,84 2· 448,78 2· 473,97	2· 206,54 2· 373,45 2· 444,18 1· 475,37	2· 392,98 2· 481,90	2· 240,40 2· 327,12 2· 436,37 2· 486,04
Pd1	1· 364,71 1· 374,82 1· 392,73	1· 364,65 1· 369,94 1· 398,35	2· 498,42	1· 186,05 1· 366,76 1· 404,79 1· 453,22 1· 468,42	1· 190,63 1· 363,36 1· 424,74 1· 461,07 1· 466,52 1· 472,83	1· 190,35 1· 363,70 1· 390,45 1· 463,02 1· 464,73	1· 192,79 1· 360,76 1· 426,29 1· 449,50 1· 470,06 1· 470,23	1· 192,59 1· 369,37 1· 400,01 1· 454,87 1· 455,81	1· 187,24 1· 373,35 1· 415,90 1· 455,01 1· 456,68 1· 499,91
F1	1· 242,11 1· 333,72 1· 443,25 1· 463,31	1· 379,10 1· 497,05	1· 186,05 1· 366,76 1· 404,79 1· 453,22 1· 468,42	1· 284,97 1· 484,23 2· 498,42	1· 262,87 1· 295,24 1· 314,32 1· 328,65 1· 401,11 1· 474,50	1· 267,95 1· 421,38 1· 489,06 1· 495,01 1· 495,45	1· 291,34 1· 378,82 1· 480,38	1· 265,61 1· 297,93 1· 309,71 1· 328,80 1· 401,11 1· 488,86	1· 266,31 1· 408,40 1· 486,03 1· 499,22
F2	1· 211,63 1· 358,79 1· 435,93 1· 489,05	1· 404,78 1· 473,87	1· 190,63 1· 363,36 1· 424,74 1· 461,07 1· 466,52 1· 472,83	1· 262,87 1· 295,24 1· 314,32 1· 328,65 1· 401,11 1· 474,50	1· 309,09 1· 423,25 1· 470,35 2· 498,42	1· 297,40 1· 380,96 1· 492,28	1· 271,99 1· 418,61 1· 486,99 1· 487,62	1· 270,49 1· 291,98 1· 299,98 1· 301,85 1· 448,91	1· 268,39 1· 416,91 1· 481,46
F3	1· 386,98	1· 215,79 1· 351,84 1· 448,78 1· 473,97	1· 190,35 1· 363,70 1· 390,45 1· 463,02 1· 464,73	1· 267,95 1· 421,38 1· 489,06 1· 495,01	1· 297,40 1· 380,96 1· 492,28	1· 298,69 1· 431,58 1· 486,99 2· 498,42	1· 271,78 1· 291,45 1· 293,89 1· 305,78 1· 444,89	1· 273,29 1· 413,72 1· 480,45 1· 498,47	1· 263,80 1· 301,18 1· 308,04 1· 343,52 1· 383,00 1· 487,39
F4	1· 391,00 1· 478,48	1· 206,54 1· 373,45 1· 444,18	1· 192,79 1· 360,76 1· 426,29 1· 449,50 1· 470,06 1· 470,23	1· 291,34 1· 378,82 1· 480,38	1· 271,99 1· 418,61 1· 486,99 1· 487,62	1· 271,78 1· 291,45 1· 293,89 1· 305,78 1· 444,89	1· 324,76 1· 413,07 1· 477,91 2· 498,42	1· 274,72 1· 403,25 1· 479,54 1· 499,80	1· 266,32 1· 290,49 1· 316,66 1· 317,22 1· 426,86 1· 463,62
F5	1· 208,32 1· 358,63 1· 458,06 1· 473,34	1· 392,98 1· 481,90	1· 192,59 1· 369,37 1· 400,01 1· 454,87 1· 455,81	1· 265,61 1· 297,93 1· 309,71 1· 328,80 1· 401,11 1· 488,86	1· 270,49 1· 291,98 1· 299,98 1· 301,85 1· 448,91	1· 273,29 1· 413,72 1· 480,45 1· 498,47	1· 274,72 1· 403,25 1· 479,54 1· 499,80	1· 309,21 1· 416,65 2· 498,42	1· 298,62 1· 379,83 1· 484,32 1· 489,92
F6	1· 397,52 1· 473,07	1· 240,40 1· 327,12 1· 436,37 1· 486,04	1· 187,24 1· 373,35 1· 415,90 1· 455,01 1· 456,68 1· 499,91	1· 266,31 1· 408,40 1· 486,03 1· 499,22	1· 268,39 1· 416,91 1· 481,46	1· 263,80 1· 301,18 1· 308,04 1· 343,52 1· 383,00 1· 487,39	1· 266,32 1· 290,49 1· 316,66 1· 317,22 1· 426,86 1· 463,62	1· 298,62 1· 379,83 1· 484,32 1· 489,92	1· 284,92 1· 480,80 1· 487,48 2· 498,42

Tabelle 32: Pulverdaten von AgPdF<sub>6</sub>

Kamera:	Guinier-Simon, Enraf/Nonius, Delft (NL)		
Strahlung:	Cu – K <sub>α1</sub> , λ = 154,051 pm, Graphitmonochromator		
Probenform:	Pulver in Glaskapillare (∅ = 0,3 mm), senkrecht zum Röntgenstrahl		
Äußerer Standard:	Tiefquarz (α – SiO <sub>2</sub> , trigonal, a = 491,26 pm, c = 540,43 pm), Korrektur der gemessenen 4θ – Werte mit dem Programm SOS1 [7]		
Summenformel:	AgPdF <sub>6</sub>	Temperatur:	Raumtemperatur
Strukturtyp:	CuPtF <sub>6</sub>	Kristallsystem:	triklin
Gitterkonstanten:	a = 501,5(2) pm b = 508,7(2) pm c = 996,4(2) pm  α = 89,58(2)° β = 103,10(2)° γ = 120,88(2)°	Raumgruppe:	<i>P</i> $\bar{1}$ - C <sub>i</sub> <sup>1</sup> (Nr. 2)
		Molvolumen:	63,439 cm <sup>3</sup> /mol
		Zahl der Formeleinheiten:	Z = 2
		Röntgendichte	ρ <sub>x</sub> = 5,175 g/cm <sup>3</sup>
		Intensitäten	geschätzt
		Molekulargewicht	M = 328,26 g/mol

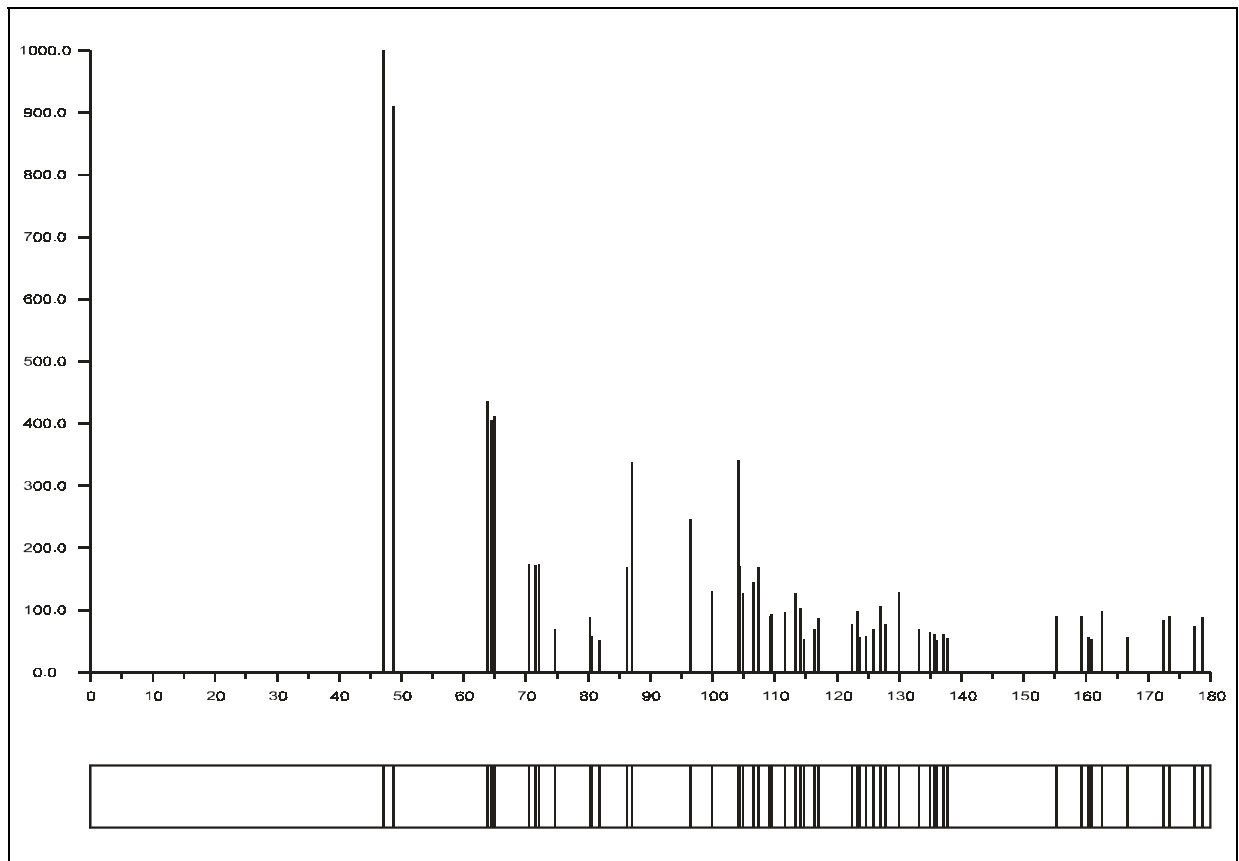
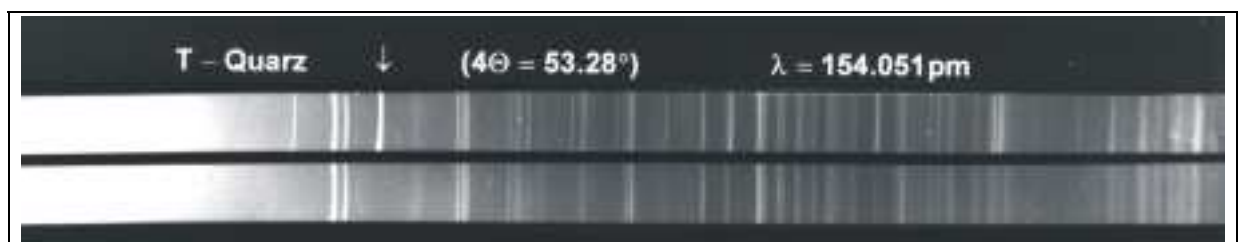
Abb. 27: Guinier-Simulation von AgPdF<sub>6</sub>Abb. 28: Pulveraufnahme von AgPdF<sub>6</sub>

Tabelle 33: Auswertung der Pulveraufnahme von AgPdF<sub>6</sub>

h	k	l	$4\Theta_c$	$4\Theta_o$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_c$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_o$	$I_c$	$I_o$
0	0	1	18,366		6,41		0,0	
0	0	2	36,852		25,63		0,1	
1	-1	0	40,804		31,37		0,2	
0	1	0	41,000		31,66		0,4	
1	0	-1	41,893		33,04		0,0	
1	-1	-1	42,365		33,78		0,0	
1	0	0	42,720		34,34		0,0	
0	1	-1	42,726		34,35		0,0	
1	-1	1	47,169	47,135	41,76	41,70	10,0	10
0	1	1	47,184	47,135	41,79	41,70	9,6	„
1	0	-2	48,745	48,694	44,56	44,47	9,1	9
1	0	1	50,869		48,46		0,0	
1	-1	-2	51,165		49,02		0,1	
0	1	-2	51,611		49,86		0,2	
0	0	3	55,583		57,68		0,0	
0	1	2	58,959		64,73		0,1	
1	-1	2	59,074		64,98		0,0	
1	0	-3	60,867		68,89		0,0	
1	0	2	63,749	63,782	75,40	75,47	4,4	6
1	-1	-3	64,471	64,416	77,07	76,94	4,0	4
0	1	-3	64,949	64,939	78,19	78,16	4,1	4
1	-2	0	70,515	70,462	91,72	91,58	1,7	3
2	-1	-1	71,598	71,569	94,46	94,39	1,7	3
1	1	-1	72,055	72,021	95,63	95,55	1,7	3
1	-2	-1	72,915		97,85		0,3	
1	-2	1	73,125		98,40		0,0	
2	-1	0	73,646		99,75		0,0	
0	1	3	73,928		100,49		0,0	
1	1	0	73,988		100,65		0,0	
1	-1	3	74,126		101,01		0,0	
2	-1	-2	74,496		101,99		0,0	
0	0	4	74,702	74,677	102,53	102,47	0,7	2
1	1	-2	75,040		103,43		0,2	
1	0	-4	76,018		106,04		0,0	
1	0	3	79,345		115,15		0,0	
1	-2	-2	79,938		116,80		0,2	
2	-1	1	80,315		117,86		0,3	
1	-2	2	80,327		117,90		0,5	
1	-1	-4	80,341		117,94		0,0	
1	1	1	80,537		118,49		0,6	
0	1	-4	80,834		119,33		0,1	

Tabelle 33: Auswertung der Pulveraufnahme von AgPdF<sub>6</sub> (Fortsetzung)

h	k	l	$4\Theta_c$	$4\Theta_o$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_c$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_o$	$I_c$	$I_o$
2	-1	-3	81,890	81,860	122,33	122,25	0,5	2
2	-2	-1	82,433		123,89		0,0	
1	1	-3	82,488		124,05		0,2	
2	-2	0	82,979		125,46		0,0	
0	2	-1	83,037		125,63		0,1	
0	2	0	83,392		126,66		0,1	
2	0	-1	83,979		128,37		0,0	
2	0	-2	85,275		132,17		0,0	
2	-2	-2	86,271	86,337	135,13	135,33	1,7	3
2	0	0	87,021	86,981	137,38	137,26	1,8	3
0	2	-2	87,035	86,981	137,42	137,26	1,6	„
2	-2	1	87,842		139,85		0,1	
0	2	1	88,057		140,50		0,1	
1	-2	-3	90,687	90,744	148,57	148,75	0,4	2
2	-1	2	90,756		148,79		0,0	
2	0	-3	90,759		148,80		0,0	
0	1	4	90,848		149,07		0,0	
1	1	2	90,870		149,14		0,0	
1	-1	4	91,102		149,86		0,0	
1	-2	3	91,213		150,21		0,0	
2	-1	-4	92,894		155,49		0,0	
1	0	-5	93,059		156,01		0,0	
1	1	-4	93,521		157,48		0,2	
2	-2	-3	94,060		159,19		0,1	
2	0	1	94,063		159,20		0,0	
0	0	5	94,378		160,21		0,0	
0	2	-3	94,944	94,960	162,02	162,08	0,2	2
2	-2	2	96,500	96,489	167,06	167,02	1,3	4
0	2	2	96,532	96,489	167,16	167,02	1,1	„
1	0	4	96,701		167,71		0,0	
1	-1	-5	97,894		171,62		0,0	
0	1	-5	98,398		173,28		0,0	
2	0	-4	99,890	99,920	178,24	178,34	1,3	2
2	-1	3	104,105	104,116	192,53	192,57	2,1	4
1	1	3	104,128	104,116	192,61	192,57	1,3	„
1	-2	-4	104,287	104,297	193,16	193,19	1,7	2
2	0	2	104,487		193,85		0,0	
1	-2	4	104,920	104,901	195,34	195,28	1,3	3
2	-2	-4	105,129		196,07		0,0	
0	2	-4	106,102		199,45		0,0	
2	-1	-5	106,679	106,662	201,46	201,40	1,4	2

Tabelle 33: Auswertung der Pulveraufnahme von AgPdF<sub>6</sub> (Fortsetzung)

h	k	l	$4\Theta_c$	$4\Theta_o$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_c$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_o$	$I_c$	$I_o$
1	1	-5	107,324	107,326	203,73	203,73	1,7	3
0	2	3	108,152		206,64		0,1	
2	-2	3	108,276		207,08		0,1	
0	1	5	109,230	109,248	210,47	210,53	0,9	2
1	-1	5	109,529	109,530	211,53	211,53	0,9	2
2	-3	0	110,359		214,50		0,1	
1	-3	0	110,610		215,40		0,2	
2	-3	-1	110,957		216,64		0,0	
1	-3	1	111,434		218,36		0,0	
3	-2	-1	111,504		218,61		0,0	
1	0	-6	111,554	111,522	218,79	218,68	1,0	2
2	0	-5	112,025		220,49		0,0	
1	2	-1	112,317		221,55		0,1	
3	-2	-2	112,481		222,15		0,0	
3	-1	-2	112,894		223,65		0,0	
3	-1	-1	112,945		223,83		0,0	
2	-3	1	113,313	113,293	225,17	225,10	0,5	1
1	-3	-1	113,334	113,293	225,25	225,10	0,7	"
2	1	-1	113,430		225,60		0,0	
1	2	-2	113,439		225,63		0,0	
2	1	-2	113,455		225,69		0,1	
3	-2	0	114,059	114,038	227,90	227,82	1,0	1
1	2	0	114,711	114,712	230,29	230,29	0,5	1
0	0	6	114,824		230,70		0,0	
2	-3	-2	115,069		231,60		0,1	
1	0	5	115,475		233,10		0,0	
1	-3	2	115,756		234,14		0,1	
3	-1	-3	116,334	116,292	236,28	236,12	0,7	1
3	-1	0	116,483		236,83		0,0	
1	-1	-6	116,831		238,12		0,0	
2	1	0	116,886		238,33		0,0	
3	-2	-3	116,932		238,50		0,0	
2	1	-3	116,958	116,966	238,59	238,62	0,9	2
0	1	-6	117,351		240,06		0,0	
2	0	3	117,686		241,31		0,0	
1	2	-3	118,013		242,53		0,1	
2	-2	-5	118,875		245,76		0,1	
1	-3	-2	119,449		247,92		0,2	
2	-3	2	119,645		248,66		0,1	
1	1	4	119,707		248,90		0,1	
2	-1	4	119,759		249,09		0,0	

Tabelle 33: Auswertung der Pulveraufnahme von AgPdF<sub>6</sub> (Fortsetzung)

h	k	l	$4\Theta_c$	$4\Theta_o$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_c$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_o$	$I_c$	$I_o$
0	2	-5	119,917		249,69		0,1	
3	-2	1	119,999		249,99		0,0	
1	-2	-5	120,148		250,56		0,1	
1	2	1	120,487		251,84		0,1	
1	-2	5	120,869		253,29		0,2	
0	2	4	122,351		258,94		0,0	
2	-3	-3	122,468	122,501	259,38	259,51	0,8	1
2	-2	4	122,609		259,92		0,0	
2	-1	-6	122,696		260,26		0,0	
3	-1	-4	123,080		261,73		0,0	
3	-1	1	123,320	123,366	262,65	262,83	1,0	2
1	-3	3	123,342	123,366	262,74	262,83	0,5	„
1	1	-6	123,357		262,79		0,0	
2	1	1	123,638		263,87		0,6	
2	1	-4	123,754		264,32		0,1	
3	-2	-4	124,622	124,634	267,66	267,71	0,6	1
1	2	-4	125,803	125,852	272,24	272,43	0,7	2
2	0	-6	126,658		275,57		0,0	
3	-3	-1	126,955	126,959	276,72	276,74	1,1	2
0	3	-1	127,852		280,23		0,8	
3	-3	0	128,376		282,29		0,2	
1	-3	-3	128,660		283,41		0,0	
3	-3	-2	128,805		283,98		0,2	
0	1	6	128,982		284,68		0,0	
3	-2	2	129,042		284,91		0,0	
2	-3	3	129,056		284,97		0,0	
0	3	0	129,060		284,98		0,3	
1	-1	6	129,322		286,01		0,0	
1	2	2	129,373		286,21		0,0	
0	3	-2	129,903		288,31		0,3	

## I. 4.4 Strukturbeschreibung

### I. 4.4.1 Vorbemerkung

AgPdF<sub>6</sub> kristallisiert isotyp zu CuPtF<sub>6</sub> in einer weiteren Variante des LiSbF<sub>6</sub>-Typs. Die Struktur leitet sich wie dort von einer hexagonal dichtesten Kugelpackung der Anionen mit geordneter Verteilung der Kationen auf 1/3 der Oktaederlücken ab. Die Abweichung von der trigonalen Symmetrie (LiSbF<sub>6</sub>) lässt sich wiederum durch die [4d<sup>9</sup>]-Konfiguration von Ag<sup>2+</sup> (Jahn-Teller-Effekt) bzw. der daraus resultierenden lokalen Symmetrierniedrigung erklären.

### I. 4.4.2 Primärstruktur

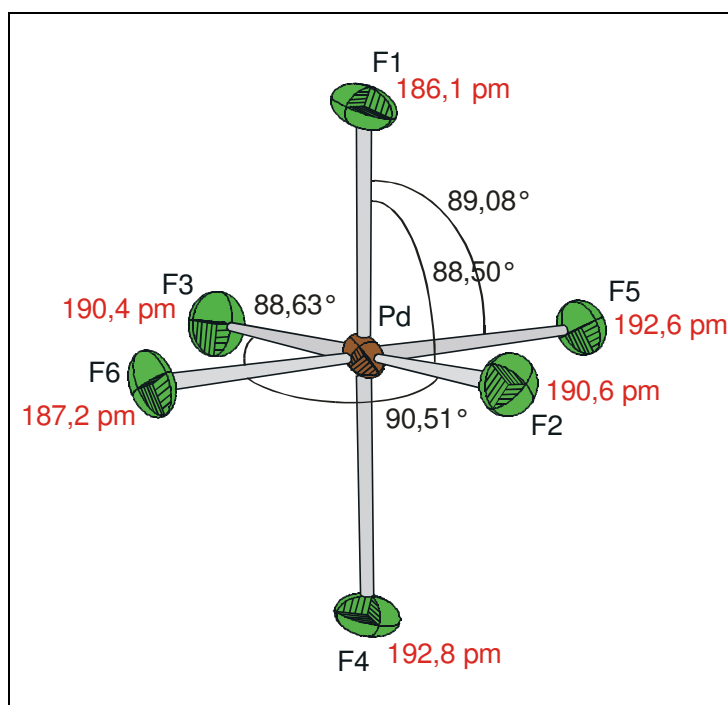
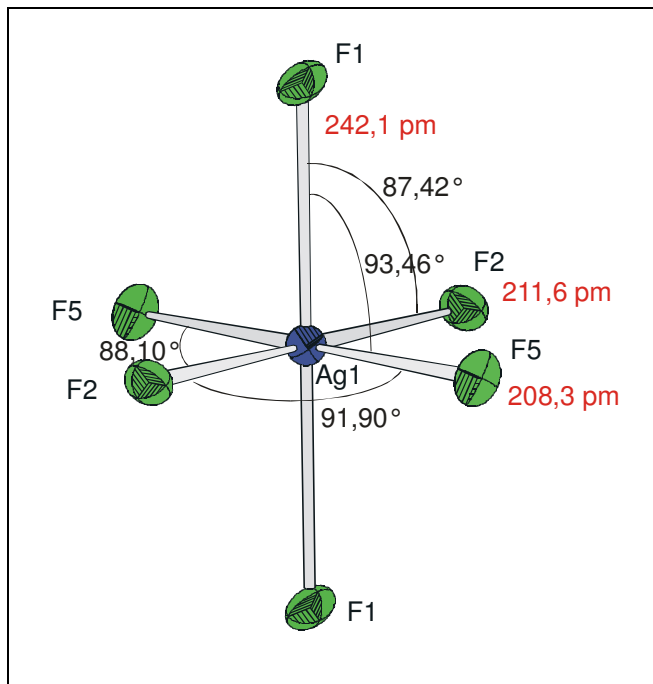
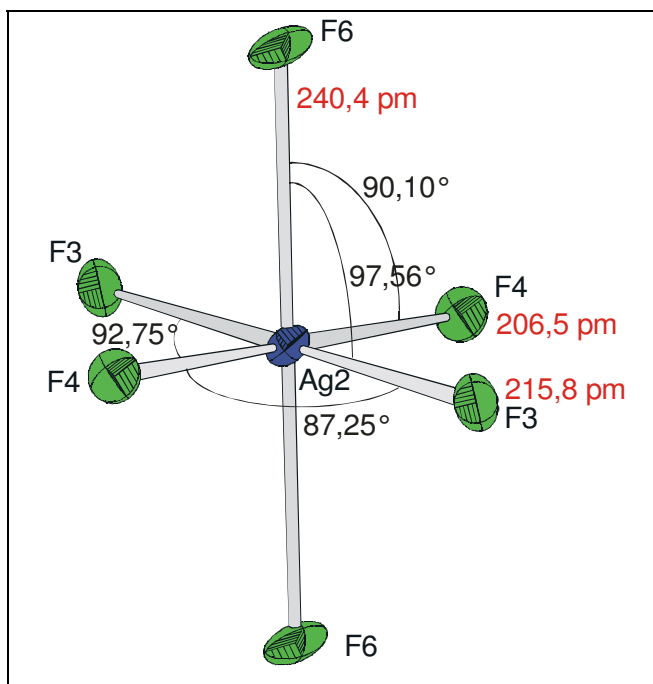


Abb. 29: Koordinationspolyeder um Pd<sup>4+</sup>

Die Koordinationssphäre des Palladiums entspricht einem leicht unregelmäßigen Oktaeder (vgl. Abb. 29) mit sechs unterschiedlichen Pd<sup>4+</sup>-F<sup>-</sup>-Abständen, die in den Grenzen von 186,1 pm bis 192,8 pm variieren. Die Winkel zwischen benachbarten F - Atomen liegen zwischen 88,5° und 91,1°. Eine Darstellung aller Abstände d[Pd-F] und Winkel F-Pd-F im [PdF<sub>6</sub>]-Koordinationspolyeder findet sich in Tabelle 28.

Abb. 30: Koordinationspolyeder um Ag(1)<sup>2+</sup>Abb. 31: Koordinationspolyeder um Ag(2)<sup>2+</sup>

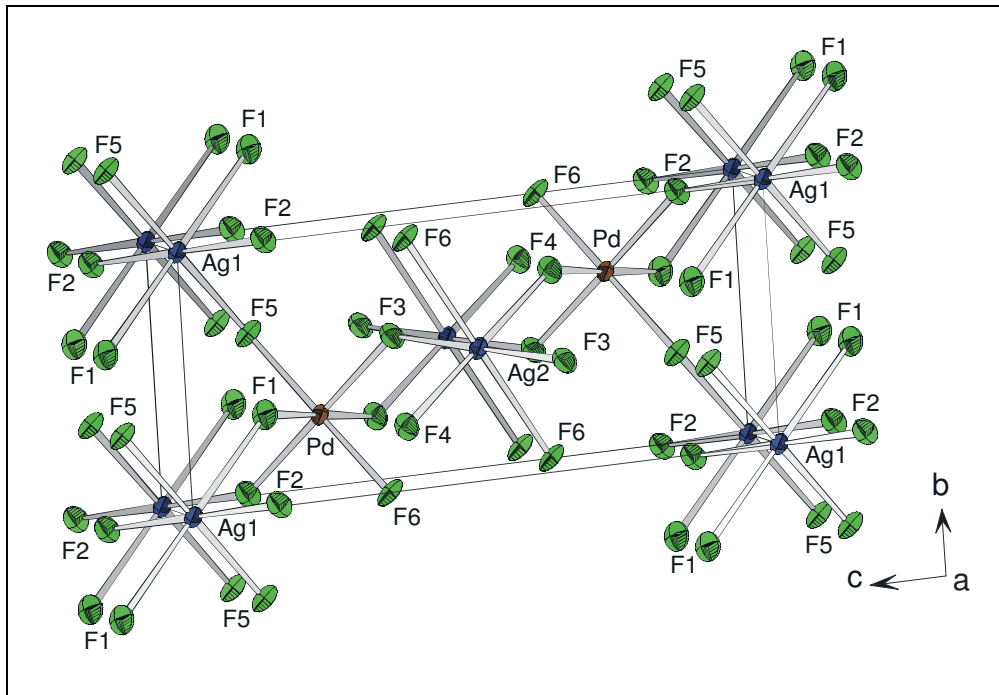
Wie in Abb. 30 und Abb. 31 ersichtlich, sind die beiden kristallographisch unabhängigen Silberionen Ag1 und Ag2 erwartungsgemäß von sechs F<sup>-</sup> in Form eines deutlich tetragonal elongierten Oktaeders umgeben. Charakteristisch sind die beiden außerordentlich langen Abstände mit  $d(\text{Ag1}^{2+}\text{-F}^-) = 242,1 \text{ pm}$  bzw.  $d(\text{Ag2}^{2+}\text{-F}^-) = 240,4 \text{ pm}$ , welche jeweils die Längsachse des Oktaeders bilden. Die Ag-F-Abstände in den Äquatorialebenen sind wesentlich kürzer und variieren zwischen 206,5 und 215,8 pm.

Anhand der Winkel F-Ag-F lässt sich bei beiden [AgF<sub>6</sub>]-Baugruppen eine gegenläufige Verschiebung der beiden transständigen F-Atome (F1 bzw. F6), welche die Oktaederspitzen bilden, erkennen, wobei diese Verschiebung bei Ag2 mit einem Winkel von 97,56° wesentlich stärker ausgeprägt ist als bei Ag1.

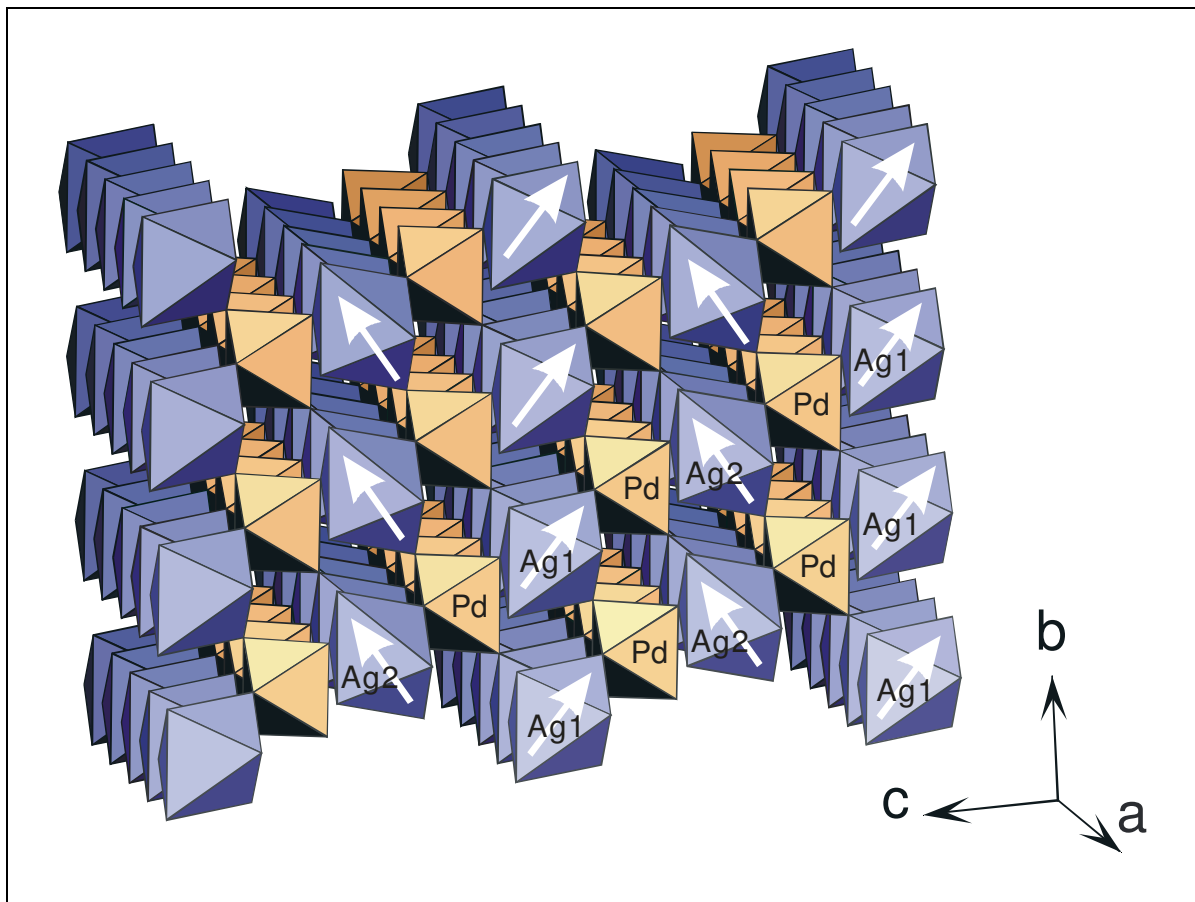
Alle Winkel F-Ag-F und die Abstände der Liganden innerhalb der beiden [AgF<sub>6</sub>]-Baugruppen finden sich in Tabelle 29 und Tabelle 30. Die Werte der „Effektiven Koordinationszahlen“ ECoN und der „Mittleren Fiktiven Ionenradien“ MEFIR sowie die Motive der gegenseitigen Zuordnung sind in Tabelle 27 aufgeführt.





Abb. 33: Elementarzelle von AgPdF<sub>6</sub> (b,c-Ebene)

## I. 4.4.4 Tertiärstruktur

Abb. 34: AgPdF<sub>6</sub>, Blickrichtung längs [100]

In Abb. 34 wurden anhand von Pfeilen die Vorzugsrichtungen [definiert durch die langen Abstände  $d(\text{Ag}^{2+}-\text{F}^-)$ ] der  $[\text{AgF}_6]$ -Oktaeder markiert. Im Gegensatz zu  $\text{AgSnF}_6$  (vgl. Abb. 18) ist hier die Orientierung der elongierten  $[\text{AgF}_6]$ -Baupruppen alternierend in zwei aufeinanderfolgenden  $[\text{AgF}_6]$ -Oktaeder-Schichten nahezu orthogonal zueinander ("antiferrodistortiv"). Aus diesem Zusammenhang erklären sich auch die beiden kristallographisch unabhängigen Positionen für Ag1 und Ag2.

#### I. 4.4.5 Vergleich mit der $\text{LiSbF}_6$ -Struktur

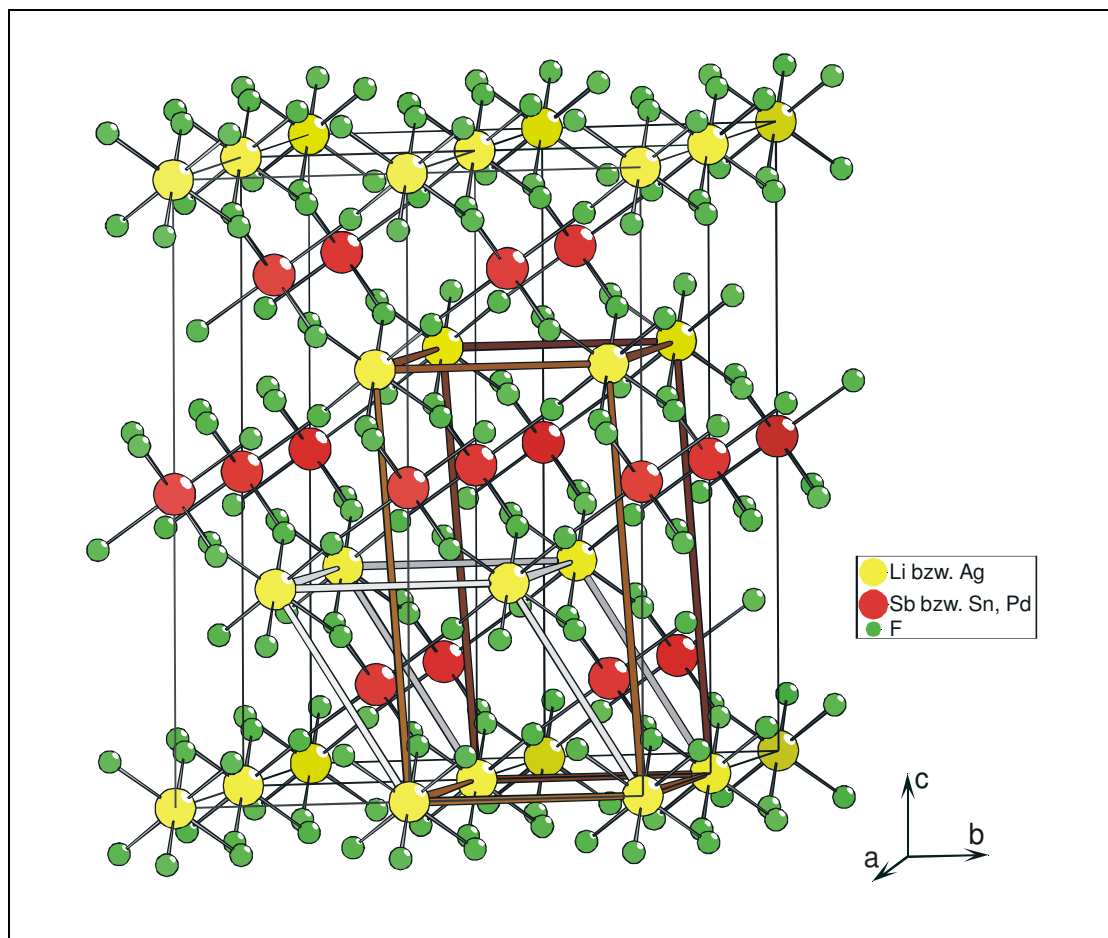


Abb. 35:  $\text{LiSbF}_6$ -Struktur; Elementarzelle von  $\text{AgPdF}_6$  (braun);  $\text{AgSnF}_6$  (grau)

Aus Abb. 35 kann man die Verwandtschaft zwischen der  $\text{AgPdF}_6$ -, der  $\text{AgSnF}_6$ - und der  $\text{LiSbF}_6$ -Struktur erkennen, wobei auch hier für die Aufstellung der triklinen Elementarzelle  $a_{\text{triklin}} \approx a_{\text{trigonal}}$  und  $b_{\text{triklin}} \approx b_{\text{trigonal}}$  gewählt wurde, so dass ein unmittelbarer Vergleich aller Elementarzellen gewährleistet ist.

In diesem Zusammenhang ist zu erwähnen, dass die Struktur von gleichfalls triklinem  $\text{AgSnF}_6$  ebenso eine Variante des  $\text{LiSbF}_6$ -Typs darstellt, allerdings mit nur einer Formeleinheit pro Elementarzelle. Beide Varianten sind jedoch nicht isotyp zueinander, was bereits durch einen ersten Vergleich der beiden Guinier-Aufnahmen deutlich wird. In Abb. 35 lässt

sich ersehen, dass jeweils verschiedene Ausschnitte aus der LiSbF<sub>6</sub> - Struktur die entsprechenden, triklinen Elementarzellen bilden. Beide Strukturen unterscheiden sich letztlich nur in der Lagesymmetrie für M<sup>IV</sup>: Pd besetzt in AgPdF<sub>6</sub> die allgemeine Lage  $2i (x y z)$ , Sn in AgSnF<sub>6</sub> jedoch die spezielle Lage  $1f (\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2})$ . Bei gleicher Formelzusammensetzung AgMF<sub>6</sub> schließt sich AgPbF<sub>6</sub> der Sn- bzw. Ti-Verbindung an, solche mit M = Pt, Rh der Palladiumverbindung.

Die gleichen Verhältnisse findet man auch bei einem Vergleich der triklinen Strukturen von CuSnF<sub>6</sub> und CuPtF<sub>6</sub> mit dem LiSbF<sub>6</sub>-Typ.

#### I. 4.5 Der Madelunganteil der Gitterenergie; MAPLE

Tabelle 34: MAPLE-Werte von AgPdF<sub>6</sub> (Vergleich mit AgF<sub>2</sub>- und PdF<sub>4</sub>-Daten);  
Angaben in kcal/mol

Atom	n	binär	ternär	Δ	n · Δ
Ag(1)	1	454,04	475,52	-21,48	-21,48
Ag(2)	1	454,04	474,14	-20,09	-20,09
Pd	2	1694,02	1757,93	-63,91	-127,82
F1 AgF <sub>2</sub> *)	2	126,31	148,77	-22,46	-44,91
F2 PdF <sub>4</sub> *)	2	116,96	152,93	-35,97	-71,95
F3 PdF <sub>4</sub> *)	2	187,72	154,28	33,45	66,89
F4 PdF <sub>4</sub> *)	2	116,96	153,64	-36,68	-73,37
F5 PdF <sub>4</sub> *)	2	187,72	154,24	33,48	66,96
F6 AgF <sub>2</sub> *)	2	126,31	146,88	-20,57	-41,14
		Σ = 3010,05	3143,50		Σ = -133,45 = 4,25 %

\*) Die gewählte Zuordnung der F<sup>-</sup> ist willkürlich und beinhaltet keine Besetzung kristallographisch verschiedener Punktlagen durch die Fluorteilchen

Der Vergleich des MAPLE-Wertes [33, 34, 35] von AgPdF<sub>6</sub> (E<sub>M</sub> = 3143,50 kcal/mol) mit der Summe der MAPLE-Werte der beiden binären Verbindungen AgF<sub>2</sub> (E<sub>M</sub> = 706,67 kcal/mol) und PdF<sub>4</sub> (E<sub>M</sub> = 2303,38 kcal/mol) zeigt eine Abweichung von 4,25 %. Im Normalfall wird eine Abweichung ≤ 1 % als unabhängige Bestätigung des Strukturmodells angesehen. Eine derartig große Differenz zum "Sollwert" kann jedoch nicht mit grundsätzlichen strukturellen Unterschieden der beiden binären im Vergleich mit der ternären Verbindung erklärt werden.

Die Struktur von AgF<sub>2</sub> ist anhand von Neutronenbeugung [45, 46] und Einkristalldaten [47] sowie durch MAPLE-Rechnungen an verschiedenen zweiwertigen Silberverbindungen wie z.B. Ag[AuF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> [48] zweifelsfrei und wiederholt belegt; eine gewisse Unsicherheit besteht jedoch an den Angaben zur PdF<sub>4</sub> - Struktur, von der nur eine Neutronenbeugungs-Untersuchung an Pulverproben [49] vorliegt.

Um einen belegbaren MAPLE-Wert für PdF<sub>4</sub> zu finden, wurde von verschiedenen ternären Strukturen mit vierwertigem Palladium der MAPLE-Wert der anderen binären Komponente abgezogen. Es ergaben sich für PdF<sub>4</sub> die in Tabelle 35 und Abb. 36 aufgeführten MAPLE-Werte.

Tabelle 35: Vergleich der MAPLE-Werte von Fluoropalladaten(IV); Angaben in kcal/mol

Verbindung	RG	Maple ternär	binäre Komponente	Faktor	Maple binär
PdF <sub>4</sub>	F d d 2	-	-	-	-
MgPdF <sub>6</sub>	R $\bar{3}$	3268,98	MgF <sub>2</sub>	1	802,45
CaPdF <sub>6</sub>	R $\bar{3}$	3051,63	CaF <sub>2</sub>	1	708,86
ZnPdF <sub>6</sub>	R $\bar{3}$	3262,89	ZnF <sub>2</sub>	1	784,16
CdPdF <sub>6</sub>	R $\bar{3}$	3129,80	CdF <sub>2</sub>	1	716,62
Li <sub>2</sub> PdF <sub>6</sub>	P 1 2 <sub>1</sub> /a 1	3230,93	LiF	2	288,04
K <sub>2</sub> PdF <sub>6</sub>	P $\bar{3}$ m 1	3033,10	KF	2	220,70
Cs <sub>2</sub> PdF <sub>6</sub>	F m $\bar{3}$ m	2815,05	CsF	2	192,64
Rb <sub>2</sub> PdF <sub>6</sub>	F m $\bar{3}$ m	2956,30	RbF	2	205,27
CuPdF <sub>6</sub> )*	P $\bar{1}$	3228,71	CuF <sub>2</sub>	1	791,09
AgPdF <sub>6</sub> )**	P $\bar{1}$	3143,50	AgF <sub>2</sub>	1	706,67

) \* Gitterkonstanten nach [40, 41] (Pulver); Lagen von AgPdF<sub>6</sub>

) \*\* Einkristalle; diese Arbeit

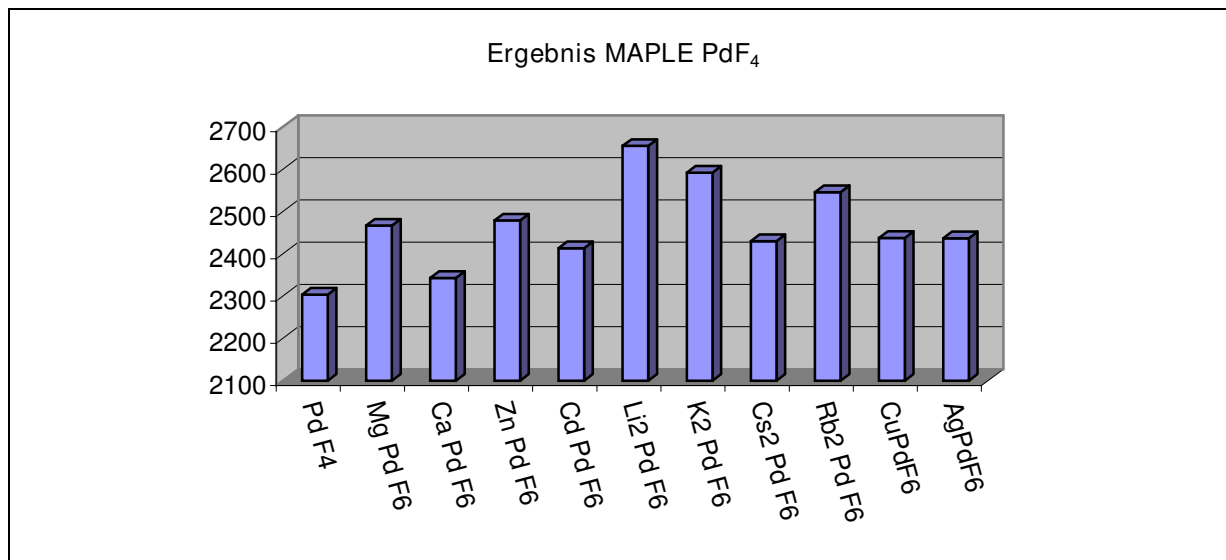


Abb. 36 Vergleich der MAPLE-Werte von Fluoropalladaten(IV); Werte in kcal/mol

Da alle Strukturangaben mit Ausnahme von AgPdF<sub>6</sub> auf Pulverdaten beruhen, ist diese Vorgehensweise nicht sonderlich exakt, der Vergleich zeigt jedoch qualitativ, dass der MAPLE-Wert für PdF<sub>4</sub> deutlich größer sein sollte als der des aus Neutronenbeugungs-Untersuchungen an PdF<sub>4</sub>-Pulver ermittelten Strukturmodells [49]. Da die Struktur von AgPdF<sub>6</sub> aufgrund der in dieser Arbeit vorliegenden Daten und der Isotypie zu CuPtF<sub>6</sub> [44] (ebenfalls Einkristalldaten) bzw. CuPdF<sub>6</sub> [40, 41] als belegt gelten kann, wird der MAPLE-Wert für PdF<sub>4</sub> aus der Differenz

$$E_M(\text{AgPdF}_6) - E_M(\text{AgF}_2) = E_M(\text{PdF}_4)$$

$E_M(\text{PdF}_4) = 2436,83$  kcal/mol berechnet.

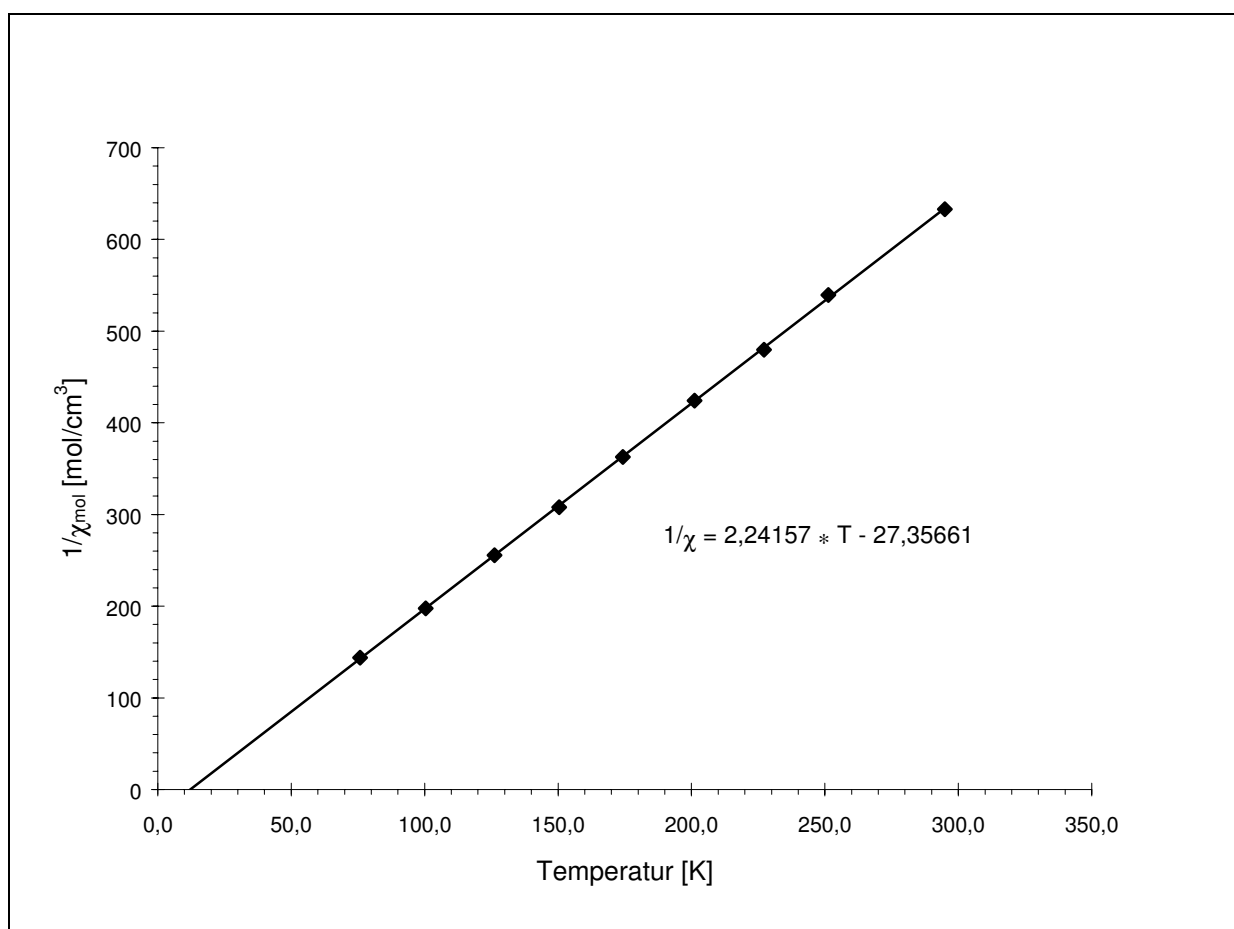
## I. 4.6 Magnetische Eigenschaften

An mikrokristallinen Proben der Verbindung wurden in einem Temperaturbereich von 295,0 bis 75,8 K magnetische Messungen nach der Faraday-Methode durchgeführt (vgl. Tabelle 36 und Abb. 37). Die ermittelten Werte sind bezüglich Diamagnetismus und Quarzglas korrigiert. Für die Eichung der Magnetwaage wurde HgCo[SCN]<sub>4</sub> verwendet. Die Werte für die experimentellen Magnetischen Momente  $\mu_{\text{exp}}$  bewegen sich zwischen 1,88 und 1,90  $\mu_B$ . Über den gesamten Temperaturbereich gemittelt ergibt sich für  $\mu_{\text{exp}} = 1,89 \mu_B$ .

Durch Extrapolation der Messwerte wurde für die paramagnetische Curie-Temperatur ein positiver Wert von  $\Theta = 12,20$  K ermittelt. Vermutlich liegen geringe Verunreinigungen vor, bei früheren Messungen erhielt man Werte von  $\mu_{\text{exp}} = 1,99 \mu_B$  und  $\Theta = 1$  K [43, 39].

Tabelle 36: Messprotokoll der magnetischen Messung von AgPdF<sub>6</sub>

T [K]	$\chi_{\text{mol}}$ [ $10^6 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ]	$1/\chi_{\text{mol}}$ [ $\text{mol}/\text{cm}^3$ ]	$\mu_{\text{exp}}/\mu_{\text{B}}$ (Curie-Weiss)
295,0	1579,8	632,99	1,891
251,3	1853,5	539,52	1,883
227,2	2084,2	479,80	1,894
201,1	2357,8	424,12	1,888
174,3	2756,5	362,78	1,891
150,4	3246,6	308,01	1,895
126,2	3914,8	255,44	1,890
100,4	5057,1	197,74	1,889
75,8	6958,6	143,71	1,882

Abb. 37: Magnetisches Verhalten von AgPdF<sub>6</sub>



## I. 5 AgPtF<sub>6</sub>

### I. 5.1 Vorbemerkung

Erste Versuche zur Synthese von AgPtF<sub>6</sub> wurden bereits 1972 [39, 43] unternommen. Durch Tempern inniger Gemische von Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> im Fluorstrom und nachfolgender Druckfluorierung wurden violettschwarze Proben erhalten, deren Pulverdiagramme jedoch seinerzeit nicht interpretiert werden konnten. Im Rahmen dieser Arbeit wurden erneut Proben von AgPtF<sub>6</sub> dargestellt. Die nach dem Guinier-Simon-Verfahren angefertigten Pulveraufnahmen konnten unter Verwendung des Strukturmodells von AgPdF<sub>6</sub> indiziert werden.

### I. 5.2 Darstellung

#### I. 5.2.1 Darstellung von AgPtF<sub>6</sub> (Pulverproben)

Aufgrund der Flüchtigkeit höherer Platinfluoride (PtF<sub>5</sub>, PtF<sub>6</sub>) musste die Umsetzung entweder bei niedrigen Temperaturen (max. 300 °C) im Fluorstrom und/oder in einem Autoklaven erfolgen. Demzufolge wurde zuerst ein inniges Gemenge von Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (p.a. Merk) und (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> (Darstellung aus Pt-Pulver (Degussa 99,99 %) in HCl/HNO<sub>3</sub> gelöst, mit HCl mehrmals abgeraucht und mit einem Überschuss NH<sub>4</sub>Cl (p.a. Merk) gefällt.) im Verhältnis 1:2 zuerst bei Raumtemperatur im mit Stickstoff verdünnten Fluorstrom anfluoriert. Die Ofentemperatur konnte innerhalb von 3 d bis auf 250 °C gesteigert werden, die Reaktionsmischung blieb bei dieser Temperatur noch drei weitere Tage im Ofen. Das so erhaltene Rohprodukt wurde anschließend unter Schutzgas in einen Monelautoklaven überführt und bei T = 450 °C zwei Tage einer Druckfluorierung (p(F<sub>2</sub>) ≈ 350 bar) unterworfen. Die so dargestellten Proben waren von violettschwarzer Farbe und extrem hydrolyseempfindlich, so dass stetiges Arbeiten unter Schutzgas notwendig war.

## I. 5.3 Röntgenographische Untersuchungen

### I. 5.3.1 Pulveruntersuchung

Die Guinier-Simon-Aufnahme (vgl. Abb. 38 und Abb. 39) einer feinpulverisierten Probe ließ sich nahezu vollständig unter Zuhilfenahme des Strukturmodells von AgPdF<sub>6</sub> triklin ( $P \bar{1} - C_i^1$  (Nr. 2)) indizieren. Einzelne Fremdreﬂexe der nicht ganz röntgenreinen Probe konnten AgF<sub>2</sub> zugeordnet werden. Die Auswertung der Guinier-Aufnahme kann der Tabelle 38 entnommen werden - eine Zusammenstellung der Pulverdaten enthält Tabelle 37.

Tabelle 37: Pulverdaten von AgPtF<sub>6</sub>

Kamera:	Guinier-Simon, Enraf/Nonius, Delft (NL)		
Strahlung:	Cu – K <sub>α1</sub> , λ = 154,051 pm, Graphitmonochromator		
Probenform:	Pulver in Glaskapillare (∅ = 0,3 mm), senkrecht zum Röntgenstrahl		
Äußerer Standard:	Tiefquarz (α – SiO <sub>2</sub> , trigonal, a = 491,26 pm, c = 540,43 pm), Korrektur der gemessenen 4θ – Werte mit dem Programm SOS1 [7]		
Summenformel:	AgPtF <sub>6</sub>	Temperatur:	Raumtemperatur
Strukturtyp:	CuPtF <sub>6</sub>	Kristallsystem:	triklin
Gitterkonstanten:	a = 504,0(1) pm b = 509,3(1) pm c = 1010,7(2) pm  α = 89,67(2)° β = 102,92(2)° γ = 120,66(2)°	Raumgruppe:	P $\bar{1}$ - C <sub>i</sub> <sup>1</sup> (Nr. 2)
		Molvolumen:	64,947 cm <sup>3</sup> /mol
		Zahl der Formeleinheiten:	Z = 2
		Röntgendichte	ρ <sub>x</sub> = 6,412 g/cm <sup>3</sup>
		Intensitäten	geschätzt
		Molekulargewicht	M = 416,958 g/mol

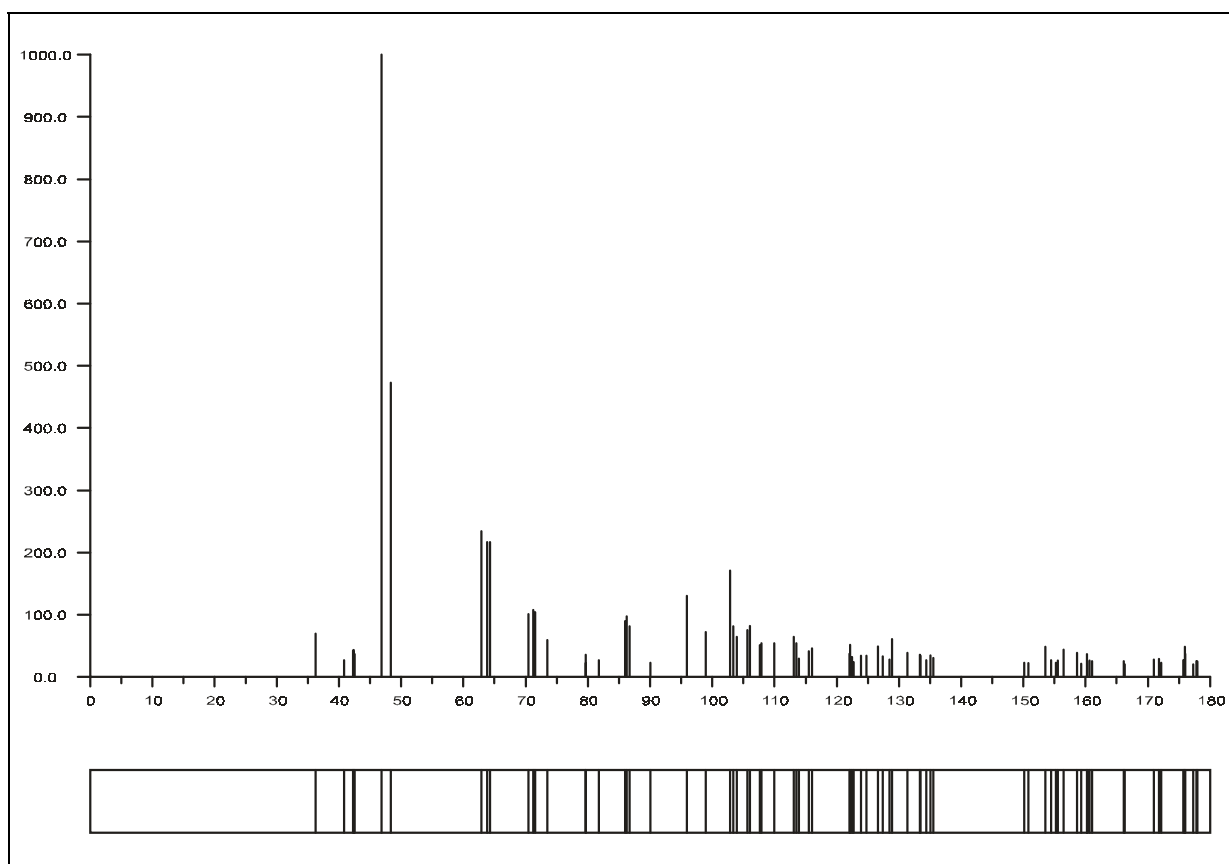
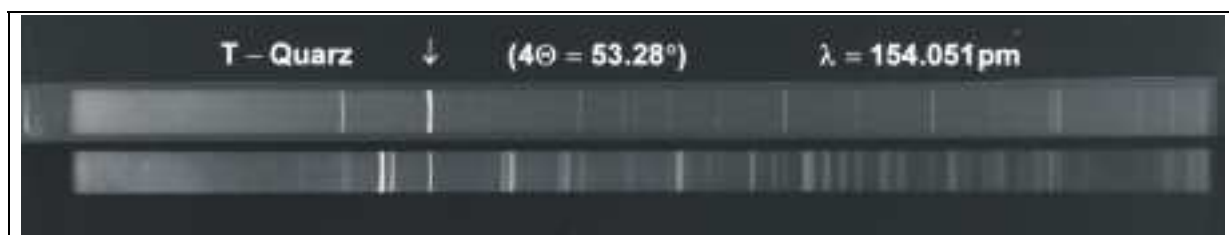
Abb. 38: Guinier-Simulation von AgPtF<sub>6</sub>Abb. 39: Pulveraufnahme von AgPtF<sub>6</sub>

Tabelle 38: Auswertung der Pulveraufnahme von AgPtF<sub>6</sub>

h	k	l	$4\Theta_c$	$4\Theta_o$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_c$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_o$	$I_c$	$I_o$
0	0	1	18,089		6,22		0,0	
0	0	2	36,293	36,219	24,87	24,77	1,4	2
1	-1	0	40,703		31,21		0,2	
0	1	0	40,852	40,800	31,44	31,36	0,5	1
1	0	-1	41,588		32,57		0,1	
1	-1	-1	42,252	42,331	33,60	33,73	0,8	2
1	0	0	42,368	42,331	33,79	33,73	0,8	"
0	1	-1	42,530	42,501	34,04	34,00	0,7	1
1	-1	1	46,876	46,862	41,25	41,23	10,0	10
0	1	1	46,883	46,862	41,27	41,23	9,6	"
1	0	-2	48,313	48,253	43,78	43,68	9,3	9
1	0	1	50,322		47,44		0,0	
1	-1	-2	50,853		48,43		0,1	
0	1	-2	51,200		49,08		0,3	
0	0	3	54,730		55,95		0,0	
0	1	2	58,395	58,483	63,53	63,72	0,2	1
1	-1	2	58,489		63,73		0,1	
1	0	-3	60,204		67,43		0,0	
1	0	2	62,933	62,963	73,53	73,60	4,6	6
1	-1	-3	63,877	63,873	75,69	75,68	4,2	5
0	1	-3	64,251	64,203	76,56	76,45	4,2	5
1	-2	0	70,434	70,432	91,51	91,51	2,0	3
2	-1	-1	71,227	71,211	93,52	93,48	2,1	2
1	1	-1	71,577	71,551	94,41	94,34	2,0	2
1	-2	-1	72,786		97,52		0,4	
1	-2	1	72,950		97,94		0,0	
0	1	3	73,059		98,22		0,1	
2	-1	0	73,189		98,56		0,0	
1	-1	3	73,218		98,64		0,1	
1	1	0	73,449		99,24		0,0	
0	0	4	73,538	73,581	99,47	99,58	1,2	2
2	-1	-2	74,087		100,91		0,0	
1	1	-2	74,505		102,01		0,2	
1	0	-4	75,073		103,52		0,1	
1	0	3	78,226		112,05		0,0	
1	-1	-4	79,431		115,39		0,0	
1	-2	-2	79,634	79,688	115,95	116,10	0,4	2
2	-1	1	79,665	79,688	116,04	116,10	0,7	"
0	1	-4	79,817		116,46		0,1	
1	1	1	79,831		116,50		0,1	
1	-2	2	79,939		116,81		0,1	

Tabelle 38: Auswertung der Pulveraufnahme von AgPtF<sub>6</sub> (Fortsetzung)

h	k	l	$4\Theta_c$	$4\Theta_o$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_c$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_o$	$I_c$	$I_o$
2	-1	-3	81,330		120,73		0,0	
1	1	-3	81,792	81,777	122,05	122,01	0,5	1
2	-2	-1	82,269		123,42		0,1	
0	2	-1	82,731		124,75		0,2	
2	-2	0	82,767		124,85		0,0	
0	2	0	83,079		125,75		0,0	
2	0	-1	83,337		126,50		0,0	
2	0	-2	84,631		130,28		0,1	
2	-2	-2	86,032	85,995	134,42	134,31	1,8	3
2	0	0	86,278	86,285	135,15	135,17	1,9	3
0	2	-2	86,620	86,584	136,17	136,07	1,6	2
2	-2	1	87,466		138,71		0,1	
0	2	1	87,624	87,654	139,19	139,28	0,2	1
0	1	4	89,646		145,36		0,1	
2	-1	2	89,839		145,95		0,0	
1	-1	4	89,849		145,98		0,0	
1	1	2	89,921		146,20		0,1	
2	0	-3	90,014		146,49		0,0	
1	-2	-3	90,123	90,082	146,83	146,70	0,4	2
1	-2	3	90,536		148,10		0,1	
1	0	-5	91,797		152,03		0,0	
2	-1	-4	92,103		152,99		0,0	
1	1	-4	92,588	92,640	154,52	154,69	0,3	1
0	0	5	92,874		155,42		0,0	
2	0	1	93,132		156,24		0,0	
2	-2	-3	93,640		157,86		0,1	
0	2	-3	94,324		160,04		0,2	
1	0	4	95,248		163,00		0,1	
2	-2	2	95,870	95,918	165,01	165,17	1,4	3
0	2	2	95,886	95,918	165,07	165,17	1,2	"
1	-1	-5	96,640		167,51		0,1	
0	1	-5	97,035		168,81		0,0	
2	0	-4	98,958	98,905	175,14	174,96	1,4	3
2	-1	3	102,869	102,911	188,30	188,44	2,0	5
1	1	3	102,880	102,911	188,33	188,44	1,4	"
2	0	2	103,299		189,76		0,1	
1	-2	-4	103,406	103,441	190,13	190,25	1,6	3
1	-2	4	103,903	103,880	191,84	191,76	1,3	3
2	-2	-4	104,452		193,73		0,1	
0	2	-4	105,206		196,33		0,0	
2	-1	-5	105,596	105,649	197,69	197,87	1,5	2

Tabelle 38: Auswertung der Pulveraufnahme von AgPtF<sub>6</sub> (Fortsetzung)

h	k	l	$4\Theta_c$	$4\Theta_o$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_c$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_o$	$I_c$	$I_o$
1	1	-5	106,096	106,068	199,43	199,33	1,6	3
0	2	3	107,224		203,37		0,2	
2	-2	3	107,330		203,75		0,1	
0	1	5	107,663	107,617	204,92	204,76	1,0	2
1	-1	5	107,901	107,856	205,76	205,60	1,1	2
1	0	-6	109,936	109,894	212,98	212,83	1,1	3
2	-3	0	110,224		214,01		0,1	
1	-3	0	110,413		214,69		0,3	
2	-3	-1	110,831		216,19		0,0	
2	0	-5	110,839		216,22		0,0	
3	-2	-1	111,027		216,89		0,0	
1	-3	1	111,198		217,51		0,0	
1	2	-1	111,646		219,13		0,1	
3	-2	-2	112,016		220,46		0,0	
3	-1	-2	112,155		220,96		0,0	
3	-1	-1	112,167		221,01		0,1	
2	1	-1	112,538		222,35		0,0	
2	1	-2	112,584		222,52		0,1	
1	2	-2	112,749		223,12		0,0	
0	0	6	112,939		223,81		0,0	
2	-3	1	113,065	113,020	224,27	224,11	0,6	3
1	-3	-1	113,075	113,020	224,30	224,11	0,7	"
3	-2	0	113,475	113,510	225,76	225,89	1,1	2
1	0	5	113,647		226,39		0,0	
1	2	0	113,969	113,959	227,57	227,53	0,6	2
2	-3	-2	114,852		230,80		0,2	
1	-1	-6	115,197		232,08		0,0	
1	-3	2	115,383		232,76		0,2	
3	-1	-3	115,543	115,527	233,35	233,29	0,8	2
3	-1	0	115,580		233,49		0,0	
0	1	-6	115,605		233,58		0,0	
2	1	0	115,886		234,62		0,1	
2	1	-3	116,022	115,967	235,12	234,92	0,9	2
2	0	3	116,184		235,72		0,0	
3	-2	-3	116,383		236,46		0,0	
1	2	-3	117,213		239,54		0,2	
2	-2	-5	117,879		242,03		0,1	
1	1	4	118,112		242,90		0,1	
2	-1	4	118,159		243,08		0,0	
0	2	-5	118,689		245,06		0,1	
1	-2	-5	118,904		245,87		0,1	

Tabelle 38: Auswertung der Pulveraufnahme von AgPtF<sub>6</sub> (Fortsetzung)

h	k	l	$4\Theta_c$	$4\Theta_o$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_c$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_o$	$I_c$	$I_o$
1	-3	-2	119,033		246,35		0,3	
2	-3	2	119,192		246,95		0,1	
3	-2	1	119,221		247,06		0,0	
1	-2	5	119,471		248,00		0,2	
1	2	1	119,588		248,44		0,1	
0	2	4	121,086		254,11		0,0	
2	-1	-6	121,269		254,81		0,0	
2	-2	4	121,297		254,92		0,1	
1	1	-6	121,783		256,77		0,1	
2	-3	-3	122,067	122,049	257,85	257,78	0,7	2
3	-1	-4	122,152		258,18		0,0	
3	-1	1	122,211	122,169	258,40	258,24	1,0	2
2	1	1	122,451	122,448	259,32	259,31	0,6	1
2	1	-4	122,670		260,16		0,1	
1	-3	3	122,746	122,698	260,45	260,26	0,5	1
3	-2	-4	123,904	123,866	264,89	264,75	0,7	2
1	2	-4	124,814	124,875	268,40	268,64	0,7	2
2	0	-6	125,157		269,73		0,1	
3	-3	-1	126,680	126,742	275,65	275,89	1,0	2
0	1	6	127,004		276,92		0,0	
1	-1	6	127,274		277,97		0,0	
0	3	-1	127,364	127,401	278,32	278,47	0,7	1
3	-2	2	127,996		280,80		0,1	
1	-3	-3	128,006		280,84		0,0	
3	-3	0	128,024		280,91		0,2	
1	2	2	128,239		281,75		0,0	
2	-3	3	128,322		282,08		0,0	
3	-3	-2	128,514		282,83		0,2	
0	3	0	128,542		282,94		0,4	
3	0	-2	128,898	128,939	284,34	284,50	1,2	3
0	3	-2	129,355		286,14		0,3	
1	0	-7	129,412		286,37		0,0	
3	0	-1	129,825		288,00		0,0	
3	0	-3	131,118		293,12		0,0	
2	0	4	131,367	131,335	294,11	293,98	0,8	2
3	-1	-5	131,699		295,43		0,0	
3	-1	2	131,778		295,75		0,0	
2	1	2	131,955		296,45		0,1	
2	-3	-4	132,176		297,33		0,2	
2	1	-5	132,249		297,63		0,0	
3	-3	1	132,494		298,60		0,0	

Tabelle 38: Auswertung der Pulveraufnahme von AgPtF<sub>6</sub> (Fortsetzung)

h	k	l	$4\Theta_c$	$4\Theta_o$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_c$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_o$	$I_c$	$I_o$
0	3	1	132,842		299,99		0,0	
1	-3	4	132,985		300,57		0,1	
1	0	6	133,397		302,21		0,7	
3	-3	-3	133,454		302,44		0,0	
2	-2	-6	133,535	133,551	302,77	302,83	0,7	2
3	0	0	133,865		304,09		0,1	
0	0	7	133,999		304,63		0,0	
3	-2	-5	134,281		305,76		0,0	
0	2	-6	134,396	134,430	306,23	306,36	0,5	1
0	3	-3	134,437		306,39		0,0	
1	-1	-7	135,103		309,07		0,7	
1	2	-5	135,258		309,70		0,1	
1	1	5	135,308		309,90		0,2	
2	-1	5	135,404		310,29		0,0	
0	1	-7	135,528	135,558	310,79	310,91	0,6	2
1	-2	-6	136,333		314,05		0,0	
3	0	-4	136,404		314,33		0,0	
1	-2	6	136,964		316,60		0,1	
0	2	5	137,133		317,29		0,1	
2	-2	5	137,435		318,52		0,1	
2	-1	-7	138,872		324,37		0,2	
1	1	-7	139,402		326,54		0,0	
3	-2	3	139,507		326,97		0,0	
1	2	3	139,635		327,50		0,1	
1	-3	-4	139,698		327,75		0,1	
3	-3	2	139,935		328,73		0,1	
0	3	2	140,119		329,48		0,1	
2	-3	4	140,157		329,63		0,1	
3	0	1	140,883		332,62		0,0	
3	-3	-4	141,338		334,49		0,0	
2	0	-7	141,628		335,68		0,0	
0	3	-4	142,451		339,08		0,1	
3	-1	-6	143,911		345,12		0,0	
3	-1	3	144,009		345,53		0,0	
2	1	3	144,127		346,02		0,0	
2	1	-6	144,491		347,53		0,1	
3	0	-5	144,599		347,98		0,0	
2	-3	-5	144,904		349,25		0,0	



## I. 6 AgRhF<sub>6</sub>

### I. 6.1 Vorbemerkung

Die erstmalige Darstellung von AgRhF<sub>6</sub> in Pulverform gelang ebenfalls [39, 43] im Jahre 1972; mangels Einkristalldaten isotypen Strukturen konnte auch diese Struktur seinerzeit nicht bestimmt werden. Schwarzbraunes AgRhF<sub>6</sub> wurde im Rahmen dieser Arbeit erneut synthetisiert; Guinier-Simon-Aufnahmen des Pulvers wurden angefertigt und nahezu lückenlos indiziert. Analog zu AgPtF<sub>6</sub> ist auch AgRhF<sub>6</sub> isotyp zu AgPdF<sub>6</sub>. Auf eine detaillierte Beschreibung der Struktur kann daher verzichtet werden.

### I. 6.2 Darstellung

#### I. 6.2.1 Darstellung von AgRhF<sub>6</sub> (Pulverproben)

Obwohl höhere Fluoride des Rhodiums relativ flüchtig sind, konnte die Synthese von AgRhF<sub>6</sub> als Einstufenreaktion im mit Stickstoff verdünnten Fluorstrom (N<sub>2</sub>/F<sub>2</sub> ≈ 5:1) durchgeführt werden. Dazu wurden Ag<sub>2</sub>O (p. a. Merk) und RhCl<sub>3</sub> (p. a. Heraeus) innig im Verhältnis 1:2 miteinander vermischt und in einem Korundschiffchen bei Raumtemperatur anfluoriert. Die Temperatur des Reaktionsgutes wurde dann langsam innerhalb von 2 d auf 500 °C gesteigert; die Gesamtreaktionszeit betrug hierbei 15 d. Auch hier war es von Vorteil für die Vollständigkeit der Umsetzung, die Reaktionsmischung in regelmäßigen Abständen dem Ofen zu entnehmen und zu homogenisieren. Das so erhaltene schwarzbraune Pulver war ähnlich hydrolyseempfindlich wie andere komplexe Ag(II)-Fluoride, so dass eine Handhabung unter Schutzgas unerlässlich ist.

## I. 6.3 Röntgenographische Untersuchungen

### I. 6.3.1 Pulveruntersuchung

Nahezu alle Reflexe der von AgRhF<sub>6</sub> angefertigten Guinier-Simon-Aufnahme (vgl. Abb. 40 und Abb. 41) ließen sich triklin in  $P\bar{1} - C_1^1$  (Nr. 2) indizieren. Wenige Reflexe, die nicht von AgRhF<sub>6</sub> stammen, ließen sich Zwischenprodukten, vor allem AgF<sub>2</sub> zuordnen. Die Verbindung ist analog zu AgPtF<sub>6</sub> isotyp zu AgPdF<sub>6</sub>; aus diesem Grunde kann auf eine umfassende Strukturbeschreibung verzichtet werden. Die Ergebnisse der Indizierung finden sich in Tabelle 39 und Tabelle 40.

Tabelle 39: Pulverdaten von AgRhF<sub>6</sub>

Kamera:	Guinier-Simon, Enraf/Nonius, Delft (NL)		
Strahlung:	Cu – K <sub>α1</sub> , λ = 154,051 pm, Graphitmonochromator		
Probenform:	Pulver in Glaskapillare (∅ = 0,3 mm), senkrecht zum Röntgenstrahl		
Äußerer Standard:	Tiefquarz (α – SiO <sub>2</sub> , trigonal, a = 491,26 pm, c = 540,43 pm), Korrektur der gemessenen 4θ – Werte mit dem Programm SOS1 [7]		
Summenformel:	AgRhF <sub>6</sub>	Temperatur:	Raumtemperatur
Strukturtyp:	CuPtF <sub>6</sub>	Kristallsystem:	triklin
Gitterkonstanten:	a = 501,1(2) pm b = 512,1(2) pm c = 997,6(2) pm  α = 89,99(2)° β = 102,21(2)° γ = 120,73(2)°	Raumgruppe:	<i>P</i> $\bar{1}$ - C <sub>i</sub> <sup>1</sup> (Nr. 2)
		Molvolumen:	64,221 cm <sup>3</sup> /mol
		Zahl der Formeleinheiten:	Z = 2
		Röntgendichte	ρ <sub>x</sub> = 5,057 g/cm <sup>3</sup>
		Intensitäten	geschätzt
		Molekulargewicht	M = 324,768 g/mol

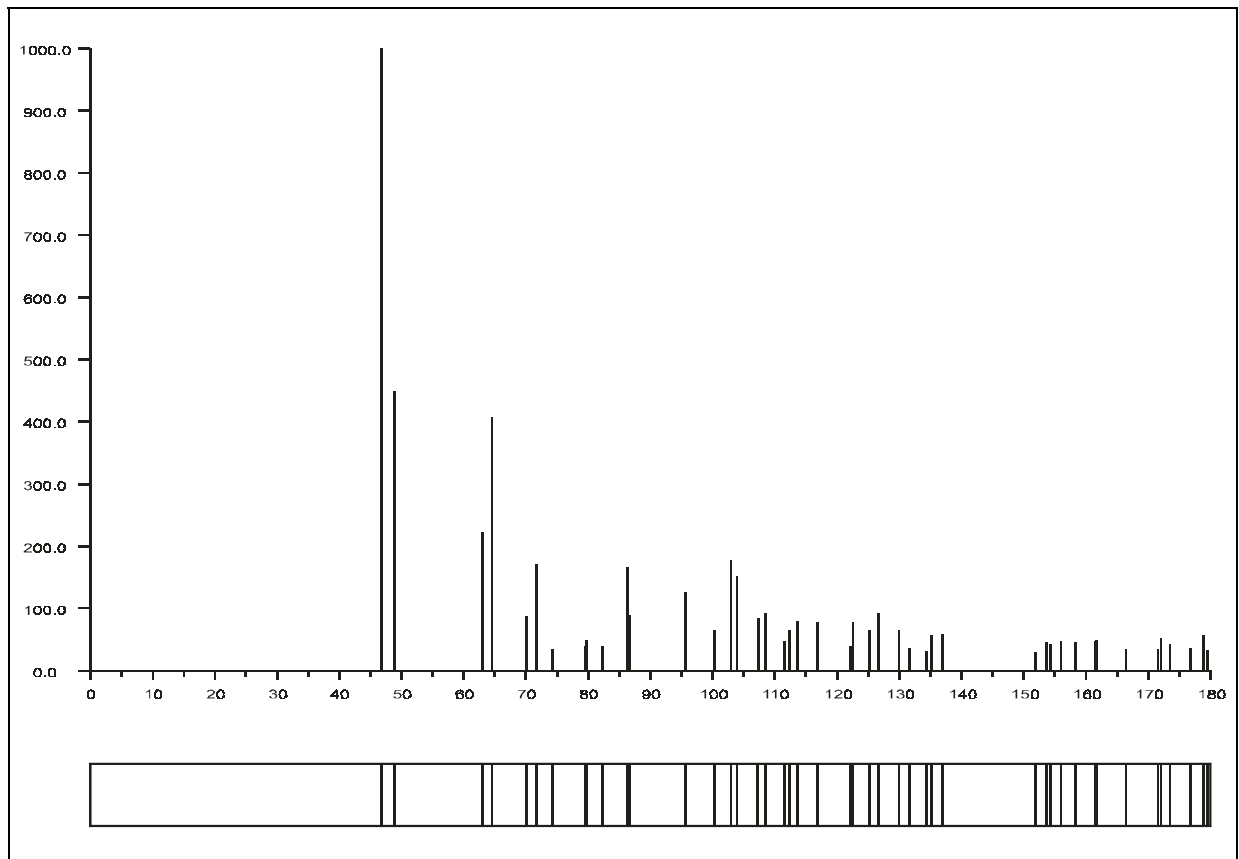
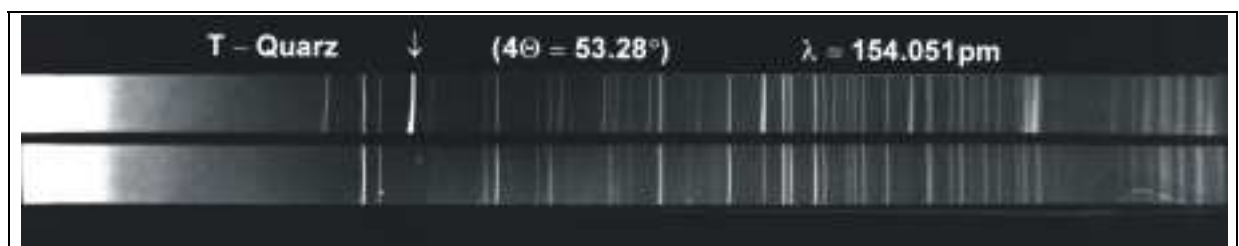
Abb. 40: Guinier-Simulation von AgRhF<sub>6</sub>Abb. 41: Pulveraufnahme von AgRhF<sub>6</sub>

Tabelle 40: Auswertung der Pulveraufnahme von AgRhF<sub>6</sub>

h	k	l	$4\Theta_c$	$4\Theta_o$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_c$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_o$	$I_c$	$I_o$
0	0	1	18,275		6,34		0,0	
0	0	2	36,667		25,38		0,0	
0	1	0	40,654		31,14		0,3	
1	-1	0	40,654		31,14		0,2	
1	0	-1	41,967		33,16		0,0	
1	-1	-1	42,417		33,86		0,0	
0	1	-1	42,421		33,87		0,0	
1	0	0	42,528		34,04		0,0	
0	1	1	46,783	46,785	41,09	41,10	9,7	10
1	-1	1	46,786	46,785	41,10	41,10	10,0	"
1	0	-2	48,969	48,951	44,96	44,93	8,8	9
1	0	1	50,415		47,61		0,0	
1	-1	-2	51,305		49,28		0,1	
0	1	-2	51,312		49,29		0,2	
0	0	3	55,301		57,10		0,0	
0	1	2	58,493		63,74		0,1	
1	-1	2	58,499		63,75		0,0	
1	0	-3	61,124		69,46		0,0	
1	0	2	63,086	63,076	73,88	73,85	4,4	5
1	-1	-3	64,609	64,555	77,39	77,26	3,9	4
0	1	-3	64,617	64,555	77,41	77,26	4,1	4
1	-2	0	70,034	69,963	90,51	90,33	1,7	3
2	-1	-1	71,698	71,632	94,72	94,55	1,7	4
1	1	-1	71,701	71,632	94,72	94,55	1,7	"
1	-2	-1	72,527		96,85		0,3	
1	-2	1	72,532		96,86		0,0	
0	1	3	73,385		99,07		0,0	
1	-1	3	73,392		99,09		0,0	
1	1	0	73,441		99,22		0,0	
2	-1	0	73,441		99,22		0,0	
0	0	4	74,317	74,342	101,52	101,58	0,7	2
2	-1	-2	74,844		102,91		0,0	
1	1	-2	74,848	74,822	102,92	102,85	0,2	1
1	0	-4	76,242		106,65		0,0	
1	0	3	78,509		112,83		0,0	
1	-2	-2	79,606	79,593	115,87	115,84	0,2	2
1	-2	2	79,615	79,593	115,90	115,84	0,6	"
1	1	1	79,795	79,773	116,40	116,34	0,6	2
2	-1	1	79,797	79,773	116,41	116,34	0,3	"
1	-1	-4	80,430		118,19		0,0	
0	1	-4	80,438		118,21		0,0	

Tabelle 40: Auswertung der Pulveraufnahme von AgRhF<sub>6</sub> (Fortsetzung)

h	k	l	$4\Theta_c$	$4\Theta_o$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_c$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_o$	$I_c$	$I_o$
2	-2	-1	82,354		123,66		0,0	
0	2	-1	82,358		123,67		0,1	
2	-1	-3	82,398	82,333	123,79	123,60	0,5	2
1	1	-3	82,405	82,333	123,81	123,60	0,2	"
0	2	0	82,663		124,55		0,1	
2	-2	0	82,663		124,55		0,1	
2	0	-1	83,871		128,05		0,0	
2	0	-2	85,430		132,63		0,0	
2	-2	-2	86,381	86,315	135,46	135,26	1,6	2
0	2	-2	86,390	86,315	135,48	135,26	1,6	2
2	0	0	86,617	86,566	136,16	136,01	1,8	3
0	2	1	87,267		138,12		0,1	
2	-2	1	87,271		138,13		0,1	
1	1	2	89,944		146,28		0,0	
2	-1	2	89,949		146,29		0,0	
0	1	4	90,211		147,10		0,0	
1	-1	4	90,219		147,12		0,0	
1	-2	-3	90,371	90,288	147,59	147,34	0,4	2
1	-2	3	90,383		147,63		0,0	
2	0	-3	91,114		149,90		0,0	
1	0	-5	93,220		156,52		0,0	
2	0	1	93,360		156,96		0,0	
2	-1	-4	93,483		157,36		0,0	
1	1	-4	93,491	93,521	157,38	157,48	0,2	1
0	0	5	93,880		158,62		0,0	
2	-2	-3	94,297		159,95		0,1	
0	2	-3	94,309	94,322	159,99	160,03	0,2	2
0	2	2	95,672	95,624	164,37	164,22	1,2	4
2	-2	2	95,679	95,624	164,40	164,22	1,3	"
1	0	4	95,702		164,47		0,0	
1	-1	-5	97,909		171,67		0,0	
0	1	-5	97,919		171,70		0,0	
2	0	-4	100,374	100,300	179,86	179,61	1,3	2
1	1	3	103,028	102,964	188,84	188,62	1,4	5
2	-1	3	103,033	102,964	188,86	188,62	2,1	"
2	0	2	103,500		190,45		0,0	
1	-2	-4	103,951	103,895	192,00	191,81	1,7	4
1	-2	4	103,965	103,895	192,05	191,81	1,3	"
2	-2	-4	105,436		197,13		0,0	
0	2	-4	105,450		197,18		0,0	
0	2	3	107,207		203,32		0,1	

Tabelle 40: Auswertung der Pulveraufnahme von AgRhF<sub>6</sub> (Fortsetzung)

h	k	l	$4\Theta_c$	$4\Theta_o$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_c$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_o$	$I_c$	$I_o$
2	-2	3	107,218		203,35		0,1	
2	-1	-5	107,292	107,241	203,61	203,43	1,4	4
1	1	-5	107,301	107,241	203,64	203,43	1,7	"
0	1	5	108,482	108,423	207,81	207,60	0,9	3
1	-1	5	108,491	108,423	207,84	207,60	0,9	"
1	-3	0	109,704		212,15		0,2	
2	-3	0	109,704		212,15		0,1	
2	-3	-1	110,465		214,88		0,0	
1	-3	1	110,470		214,89		0,1	
3	-2	-1	111,488		218,55		0,0	
1	2	-1	111,491		218,57		0,1	
1	0	-6	111,635	111,579	219,09	218,88	0,9	2
1	-3	-1	112,469	112,411	222,10	221,89	0,8	2
2	-3	1	112,474	112,411	222,12	221,89	0,5	"
2	0	-5	112,580		222,50		0,0	
3	-2	-2	112,751		223,13		0,0	
1	2	-2	112,758		223,15		0,0	
3	-1	-1	112,896		223,65		0,0	
2	1	-1	112,898		223,66		0,0	
3	-1	-2	113,161		224,62		0,0	
2	1	-2	113,164		224,63		0,1	
1	2	0	113,724	113,673	226,67	226,49	0,5	2
3	-2	0	113,724	113,673	226,67	226,49	1,0	"
0	0	6	114,200		228,41		0,0	
1	0	5	114,306		228,80		0,0	
2	-3	-2	114,711	114,645	230,29	230,05	0,1	1
1	-3	2	114,721		230,32		0,1	
2	1	0	116,092		235,38		0,0	
3	-1	0	116,092		235,38		0,0	
2	0	3	116,430		236,63		0,0	
1	-1	-6	116,757		237,85		0,0	
0	1	-6	116,767		237,88		0,0	
3	-1	-3	116,870	116,870	238,27	238,27	0,7	3
2	1	-3	116,875	116,870	238,29	238,27	0,9	"
3	-2	-3	117,440		240,39		0,0	
1	2	-3	117,450		240,43		0,1	
1	1	4	118,430		244,09		0,1	
2	-1	4	118,436		244,12		0,0	
1	-3	-2	118,604	118,645	244,74	244,90	0,2	1
2	-3	2	118,613		244,78		0,0	
2	-2	-5	119,204		247,00		0,1	

Tabelle 40: Auswertung der Pulveraufnahme von AgRhF<sub>6</sub> (Fortsetzung)

h	k	l	$4\Theta_c$	$4\Theta_o$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_c$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_o$	$I_c$	$I_o$
0	2	-5	119,220		247,06		0,1	
1	2	1	119,328		247,47		0,1	
3	-2	1	119,332		247,48		0,0	
1	-2	-5	119,761		249,10		0,1	
1	-2	5	119,777	119,808	249,16	249,27	0,2	1
0	2	4	121,306		254,95		0,0	
2	-2	4	121,319		255,00		0,0	
2	-3	-3	122,207	122,244	258,39	258,53	0,8	3
1	-3	3	122,222	122,244	258,44	258,53	0,5	"
2	1	1	122,575	122,615	259,79	259,94	0,6	3
3	-1	1	122,577	122,615	259,80	259,94	1,0	"
2	-1	-6	123,297		262,56		0,0	
1	1	-6	123,307		262,60		0,0	
3	-1	-4	123,829		264,61		0,0	
2	1	-4	123,836		264,63		0,1	
3	-2	-4	125,314	125,322	270,34	270,37	0,6	2
1	2	-4	125,326	125,322	270,39	270,37	0,7	"
3	-3	-1	126,700	126,716	275,73	275,79	1,1	3
0	3	-1	126,704	126,716	275,75	275,79	0,8	"
2	0	-6	127,241		277,84		0,0	
1	-3	-3	127,810		280,07		0,0	
2	-3	3	127,824		280,13		0,0	
0	3	0	127,852	127,909	280,23	280,46	0,3	2
3	-3	0	127,852	127,909	280,24	280,46	0,2	"
1	2	2	128,034		280,95		0,0	
3	-2	2	128,041		280,97		0,0	
0	1	6	128,102		281,21		0,0	
1	-1	6	128,111		281,25		0,0	
3	-3	-2	128,789	128,862	283,91	284,20	0,1	1
0	3	-2	128,798	128,862	283,95	284,20	0,3	"
3	0	-2	129,921	129,986	288,38	288,63	1,3	3
3	0	-1	130,590		291,03		0,0	
1	0	-7	131,424		294,34		0,0	
2	0	4	131,717	131,761	295,50	295,68	0,7	2
2	1	2	132,066		296,89		0,0	
3	-1	2	132,069		296,91		0,0	
0	3	1	132,196		297,41		0,0	
3	-3	1	132,201		297,43		0,0	
3	0	-3	132,448		298,42		0,0	
2	-3	-4	132,638		299,18		0,1	
1	-3	4	132,656		299,25		0,1	

Tabelle 40: Auswertung der Pulveraufnahme von AgRhF<sub>6</sub> (Fortsetzung)

h	k	l	$4\Theta_c$	$4\Theta_o$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_c$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_o$	$I_c$	$I_o$
3	-1	-5	133,752		303,64		0,0	
2	1	-5	133,759		303,67		0,0	
3	-3	-3	134,037		304,78		0,0	
0	3	-3	134,051		304,84		0,0	
1	0	6	134,295	134,329	305,82	305,96	0,6	2
3	0	0	134,431		306,37		0,0	
2	-2	-6	135,223	135,303	309,56	309,88	0,6	2
0	2	-6	135,241	135,303	309,63	309,88	0,5	"
0	0	7	135,554		310,89		0,0	
1	1	5	135,836		312,03		0,1	
2	-1	5	135,843		312,06		0,1	
3	-2	-5	136,070		312,98		0,0	
1	2	-5	136,086		313,04		0,1	
1	-1	-7	136,991	137,038	316,71	316,91	0,6	2
0	1	-7	137,002	137,038	316,76	316,91	0,5	"
1	-2	-6	137,525		318,88		0,1	
1	-2	6	137,543		318,96		0,0	
0	2	5	137,622		319,28		0,1	
2	-2	5	137,637		319,34		0,0	
3	0	-4	138,082		321,15		0,0	
1	2	3	139,544		327,12		0,1	
3	-2	3	139,554		327,16		0,0	
0	3	2	139,582		327,28		0,0	
3	-3	2	139,592		327,32		0,0	
1	-3	-4	139,780		328,09		0,1	
2	-3	4	139,798		328,16		0,1	
2	-1	-7	141,268		334,20		0,1	
1	1	-7	141,278		334,24		0,1	
3	0	1	141,316		334,40		0,0	
3	-3	-4	142,274		338,35		0,0	
0	3	-4	142,292		338,42		0,0	



## I. 6.4 Schlussbemerkung

Analog zu den Verbindungen des Typs CuMF<sub>6</sub> mit (M = Pd, Pt) sind im Rahmen dieser Arbeit die Verbindungen AgMF<sub>6</sub> mit (M = Pd, Pt, Rh) charakterisiert und beschrieben worden. Die ebenfalls zu diesem Formeltyp gehörenden Verbindungen AgMnF<sub>6</sub> und auch AgGeF<sub>6</sub> konnten bisher noch nicht einer der bekannten LiSbF<sub>6</sub>-Varianten zugeordnet werden.

Beim Vergleich der Molvolumina  $V_{\text{mol}}$  bzw. der Zellvolumina  $V$  fällt auf (vgl. Tabelle 41 und Tabelle 42), dass sowohl bei den Ag- als auch bei den Cu-Verbindungen bei kleinerem Molvolumen  $V_{\text{mol}}$  (bzw.  $V/Z$ ) der CuPtF<sub>6</sub>-Typ mit  $Z=2$ , bei größerem Molvolumen (bzw.  $V/Z$ ) der CuSnF<sub>6</sub>-Typ mit  $Z=1$  auftritt.

Tabelle 41: Vergleichende Übersicht isotyper Verbindungen vom Typ  $M^II M^{IV} F_6$  mit  $Z = 1$

Verbindung	a [pm]	b [pm]	c [pm]	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
AgSnF <sub>6</sub>	519,93(7)	524,96(10)	563,13(9)	115,66(1)°	89,28(1)°	118,77(1)°
AgTiF <sub>6</sub>	522,7(2)	531,3(3)	560,7(2)	118,88(4)°	87,82(4)°	119,71(4)°
AgPbF <sub>6</sub>	523,9(1)	521,6(2)	576,5(1)	114,99(2)°	89,08(2)°	118,20(2)°
CuSnF <sub>6</sub>	510,5(2)	516,9(2)	543,5(3)	117,54(3)°	89,83(3)°	118,38(2)°
CuTiF <sub>6</sub>	518,0(3)	515,9(3)	535,7(5)	118,67(5)°	88,61(5)°	120,57(4)°
CuPbF <sub>6</sub>	512,4(2)	514,2(2)	552,5(3)	116,87(3)°	89,81(3)°	117,82(2)°

Tabelle 42: Vergleichende Übersicht isotyper Verbindungen vom Typ  $M^II M^{IV} F_6$  mit  $Z = 2$

Verbindung	a [pm]	b [pm]	c [pm]	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
AgPdF <sub>6</sub>	501,5(2)	508,7(2)	996,4(2)	89,58(2)°	103,10(2)°	120,88(2)°
AgPtF <sub>6</sub>	504,0(1)	509,3(1)	1010,7(2)	89,67(2)°	102,92(2)°	120,66(2)°
AgRhF <sub>6</sub>	501,1(2)	512,1(2)	997,6(2)	89,99(2)°	102,21(2)°	120,73(2)°
CuPdF <sub>6</sub>	488,0(1)	501,5(2)	952,3(1)	90,27(2)°	104,14(2)°	119,71(2)°
CuPtF <sub>6</sub> EK	494,2(2)	498,5(2)	962,4(3)	90,11(2)°	104,14(3)°	120,16(3)°
CuPtF <sub>6</sub> Pulver	493,3(2)	497,3(2)	959,5(2)	90,06(2)°	104,22(4)°	120,15(4)°

## I. 7 AgF[AgF<sub>4</sub>]

### I. 7.1 Vorbemerkung

Die gemischtvalente Silberverbindung AgF[AgF<sub>4</sub>] wurde zufällig als Beiprodukt bei einem Synthesversuch zur Kristallisation von AgRhF<sub>6</sub> unter Solvothermalbedingungen gefunden. Es entstanden dabei nur einige wenige dunkelbraune Einkristalle. Verschiedene Versuche zur Darstellung von reinen Pulverproben und/oder Einkristallen, etwa durch Umsetzung von KAgF<sub>4</sub>, AgF<sub>2</sub> und BF<sub>3</sub> unter Solvothermalbedingungen, blieben bislang erfolglos.

### I. 7.2 Darstellung von AgF[AgF<sub>4</sub>] (Einkristalle)

Die, wie in Kapitel I. 6 beschrieben, dargestellte Pulverprobe von AgRhF<sub>6</sub> sollte unter den gleichen Bedingungen wie bei der Synthese von AgPdF<sub>6</sub>- bzw. AgSnF<sub>6</sub>-Einkristallen (Monelautoklav, 3 cm<sup>3</sup> Fluor, 20 cm<sup>3</sup> wasserfreie HF, T = 450 °C, 5d, Abkühlrate: 20 °C/d bis RT) umgesetzt werden. Das sehr luft- und feuchtigkeitsempfindliche Reaktionsprodukt bestand aus einem braunen Pulver und sehr wenigen unregelmäßigen, dunkelbraunen Einkristallen. Amorphe Proben von AgF[AgF<sub>4</sub>] wurden bereits früher [50] durch Reaktion von KAgF<sub>4</sub> und AgFAsF<sub>6</sub> in aHF bei Raumtemperatur erhalten.

### I. 7.3 Röntgenographische Untersuchungen

Die erhaltenen Kristalle wurden unter, frisch mit Fluor gesättigtem Perfluoretheröl (Hoechst AG) separiert und in Markröhrchen (∅ = 0,2 mm, Hilgenberg) abgeschmolzen. Der qualitativ beste Kristall wurde mit Hilfe von Justieraufnahmen (Buerger-Präzessions-Kamera) ermittelt und anschließend schnell, wegen der fortschreitenden Zersetzung desselben, auf dem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Siemens, AED2) mit folgenden Gitterkonstanten vermessen.

a = 499,89(24) pm	b = 1108,7(5) pm	c = 735,7(3) pm
α = 90,05(3)°	β = 106,54(4)°	γ = 90,18(4)°

Trotz der nach diesen Zellabmessungen - vor allem der Winkel  $\alpha, \gamma \approx 90^\circ$  - naheliegenden monoklinen Symmetrie war keine sinnvolle Strukturlösung (SHELXS-97 [12]) in einer monoklinen Raumgruppe möglich. Erst eine Strukturrechnung in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1} - C_1^1$  (Nr. 2) führte zu einem überzeugenden Ergebnis. Der gemessene Datensatz wurde weiter einer numerischen Absorptionskorrektur anhand symmetrieäquivalenter Reflexe unterworfen. Die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen sind in Tabelle 43 bis Tabelle 54 aufgeführt.

Tabelle 43: Röntgenographische Daten von AgF[AgF<sub>4</sub>]

Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1} - C_1^1$ (Nr. 2)
Gitterkonstanten (Standardabweichungen in Klammern)	
AED-Daten [pm]	a = 499,89(24) $\alpha = 90,05(3)^\circ$ b = 1108,7(5) $\beta = 106,54(4)^\circ$ c = 735,7(3) $\gamma = 90,18(4)^\circ$
Molares Volumen (röntgenographisch) [cm <sup>3</sup> /mol]	58,855
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	5,280
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle Z	4
F (0 0 0)	556,0
Kristallform, -farbe	unregelmäßig, dunkelbraun
Diffraktometer	Vierkreisdiffraktometer, Siemens AED2
Linearer Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo} - K_{\alpha})$ [mm <sup>-1</sup> ]	10,01
Röntgenstrahlung, Monochromator	Mo - K <sub>α</sub> ; $\lambda = 71,073$ pm, Graphit
Korrektur der Intensitäten	Polarisations- und Lorentzkorrektur
Messbereich	$3,7^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$
Indexbereich	$-8 \leq h \leq 8$ $-17 \leq k \leq 17$ $-11 \leq l \leq 11$
Anzahl der gemessenen Reflexe	6864
Interner R-Wert	2,97 %
Lösungsverfahren	Patterson- (SHELXS-97) und Differenz- fouriersynthese (SHELXL-97) [12, 18]
Parameterverfeinerung	'full matrix' least squares; anisotrope "Temperaturfaktoren"
Nicht berücksichtigte Reflexe	keine
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	3432
Anzahl der freien Parameter	134
Absorptionskorrektur	numerisch anhand symmetrieäquivalen- ter Reflexe
Goodness of fit	1,063
$wR_2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right\}^{1/2}$	12,24 %
$R_1 = \frac{\sum   F_o  -  F_c  }{\sum  F_o }$	7,25 %
Max. und min. Restelektronendichte [e <sup>-</sup> /Å <sup>3</sup> ]	2,94 / -1,99

Tabelle 44: Lageparameter von AgF[AgF<sub>4</sub>]; Standardabweichung in Klammern

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U <sub>eq</sub>
Ag1	1f	0,50000	0,00000	0,50000	0,0171(2)
Ag2	1e	0,50000	0,50000	0,00000	0,0186(2)
Ag3	2i	0,96492(11)	0,75214(4)	0,27739(7)	0,0165(2)
Ag4	1d	0,50000	0,00000	0,00000	0,0170(2)
Ag5	1h	0,50000	0,50000	0,50000	0,0170(2)
Ag6	2i	0,95977(11)	0,76853(4)	0,78613(7)	0,0180(2)
F1	2i	0,5734(11)	0,4224(4)	0,2850(7)	0,0252(10)
F2	2i	0,3350(11)	0,0888(4)	0,7732(7)	0,0245(10)
F3	2i	0,5123(10)	0,1370(4)	0,1565(7)	0,0257(10)
F4	2i	0,0590(11)	0,8563(4)	0,0210(7)	0,0265(10)
F5	2i	0,3709(12)	0,3409(4)	0,8735(8)	0,0285(11)
F6	2i	0,1989(12)	0,5801(4)	0,3275(8)	0,0300(12)
F7	2i	0,1124(11)	0,0830(4)	0,3549(8)	0,0281(11)
F8	2i	0,2990(11)	0,8387(4)	0,4429(8)	0,0276(11)
F9	2i	0,8531(12)	0,6823(4)	0,5509(7)	0,0277(11)
F10	2i	0,0350(12)	0,6238(4)	0,9267(8)	0,0317(12)

Tabelle 45: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren (pm<sup>2</sup>) von AgF[AgF<sub>4</sub>];  
Standardabweichung in Klammern

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
Ag1	0,0135(3)	0,0145(3)	0,0211(4)	-0,0022(2)	0,0012(3)	-0,0023(2)
Ag2	0,0216(4)	0,0135(3)	0,0175(3)	-0,0024(2)	0,0003(3)	-0,0006(2)
Ag3	0,0154(3)	0,0116(2)	0,0200(3)	-0,0023(2)	0,0011(2)	0,0012(2)
Ag4	0,0158(4)	0,0167(3)	0,0172(3)	-0,0024(2)	0,0027(3)	-0,0002(2)
Ag5	0,0180(4)	0,0133(3)	0,0181(3)	0,0000(2)	0,0025(3)	0,0012(2)
Ag6	0,0161(3)	0,0177(2)	0,0181(3)	-0,0019(2)	0,0016(2)	0,0011(2)
F1	0,027(3)	0,023(2)	0,022(2)	0,006(2)	0,003(2)	0,001(2)
F2	0,028(3)	0,023(2)	0,021(2)	0,002(2)	0,004(2)	0,004(2)
F3	0,020(2)	0,024(2)	0,030(2)	0,001(2)	0,003(2)	-0,008(2)
F4	0,023(3)	0,032(2)	0,021(2)	-0,006(2)	0,001(2)	-0,007(2)
F5	0,027(3)	0,019(2)	0,034(3)	-0,006(2)	0,000(2)	-0,007(2)
F6	0,031(3)	0,027(2)	0,024(2)	0,011(2)	-0,005(2)	0,002(2)
F7	0,019(2)	0,025(2)	0,037(3)	-0,002(2)	0,003(2)	0,009(2)
F8	0,024(3)	0,023(2)	0,033(3)	-0,011(2)	0,005(2)	-0,006(2)
F9	0,032(3)	0,024(2)	0,027(2)	-0,011(2)	0,008(2)	-0,004(2)
F10	0,030(3)	0,026(2)	0,036(3)	0,000(2)	0,004(2)	0,013(2)

Der „anisotrope“ Temperaturfaktor hat die Form  $T_{\text{anis}} = \exp[-2\pi^2 (U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + \dots + 2 U_{12}hka^*b^*)]$

Tabelle 46: Motive der gegenseitigen Zuordnung [30, 31], ECoN und MEFIR [25, 26] (pm), Koordinat  
innerhalb der Koordinationspolyeder von AgF[AgF<sub>4</sub>]

	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9
Ag1	0 / 0	2 / 1	0 / 0	0 / 0	0 / 0	0 / 0	2 / 1	2 / 1	0 / 0
		2*257,6(6)					2*213,9(6)	2*203,3(5)	
Ag2	2 / 1	0 / 0	0 / 0	0 / 0	2 / 1	0 / 0	0 / 0	0 / 0	0 / 0
	2*220,0(6)				2*201,1(5)				
Ag3	0 / 0	1 / 1	0 / 0	1 / 1	1 / 1	1 / 1	0 / 0	1 / 1	1 / 1
		228,0(6)		237,0(6)	201,0(5)	221,6(5)		200,6(5)	236,7(6)
Ag4	0 / 0	2 / 1	2 / 1	0 / 0	0 / 0	0 / 0	0 / 0	0 / 0	0 / 0
		2*191,2(5)	2*189,6(5)						
Ag5	2 / 1	0 / 0	0 / 0	0 / 0	0 / 0	2 / 1	0 / 0	0 / 0	0 / 0
	2*192,5(5)					2*189,5(6)			
Ag6	0 / 0	0 / 0	0 / 0	1 / 1	0 / 0	0 / 0	1 / 1	0 / 0	1 / 1
				191,9(5)			192,7(6)		191,3(5)
C.N.	2	3	1	2	2	2	2	2	2
ECoN <sup>b)</sup>	1,96	2,29	1,01	1,77	2,00	1,94	2,00	1,99	1,80
MEFIR <sup>b)</sup>	138,71	142,65	132,29	140,84	124,65	136,19	136,07	124,98	140,56

<sup>a)</sup> nur F<sup>-</sup> als Liganden; <sup>b)</sup> nur Kationen als Liganden

Aus den nach dem ECoN-Konzept [25, 26] gewichteten Abstandsmitteln folgen mit r(F) = 133 pm als Startwerte: r(Ag1<sup>2+</sup>) = 75,89 pm; r(Ag4<sup>3+</sup>) = 57,40 pm; r(Ag5<sup>3+</sup>) = 58,00 pm; r(Ag6<sup>3+</sup>) = 58,17 pm.



Tabelle 47: Bindungsabstände (fett), Ligand-Ligand-Abstände (jeweils in pm) sowie Bindungswinkel (kursiv) im [Ag<sub>1</sub>F<sub>6</sub>]-Koordinationspolyeder in AgF[AgF<sub>4</sub>]

Ag1	F8(1)	F8(2)	F7(3)	F7(4)	F2(5)	F2(6)
F8(1)	<b>203,27</b>	<b>406,54</b>	<b>288,08</b>	<b>301,89</b>	<b>365,54</b>	<b>285,85</b>
F8(2)	<i>180,00</i>	<b>203,27</b>	<b>301,89</b>	<b>288,08</b>	<b>285,85</b>	<b>365,54</b>
F7(3)	<i>87,32</i>	<i>92,68</i>	<b>213,88</b>	<b>427,77</b>	<b>296,00</b>	<b>369,55</b>
F7(4)	<i>92,68</i>	<i>87,32</i>	<i>180,00</i>	<b>213,88</b>	<b>369,55</b>	<b>296,00</b>
F2(5)	<i>104,35</i>	<i>75,65</i>	<i>77,17</i>	<i>102,83</i>	<b>257,58</b>	<b>515,16</b>
F2(6)	<i>75,65</i>	<i>104,35</i>	<i>102,83</i>	<i>77,17</i>	<i>180,00</i>	<b>257,58</b>

Tabelle 48: Bindungsabstände (fett), Ligand-Ligand-Abstände (jeweils in pm) sowie Bindungswinkel (kursiv) im [Ag<sub>2</sub>F<sub>6</sub>]-Koordinationspolyeder in AgF[AgF<sub>4</sub>]

Ag2	F5(1)	F5(2)	F1(3)	F1(4)	F10(5)	F10(6)
F5(1)	<b>201,09</b>	<b>402,17</b>	<b>304,15</b>	<b>291,78</b>	<b>363,55</b>	<b>293,96</b>
F5(2)	<i>180,00</i>	<b>201,09</b>	<b>291,78</b>	<b>304,15</b>	<b>293,96</b>	<b>363,55</b>
F1(3)	<i>92,39</i>	<i>87,61</i>	<b>219,97</b>	<b>439,93</b>	<b>389,68</b>	<b>287,45</b>
F1(4)	<i>87,61</i>	<i>92,39</i>	<i>180,00</i>	<b>219,97</b>	<b>287,45</b>	<b>389,68</b>
F10(5)	<i>102,52</i>	<i>77,48</i>	<i>107,45</i>	<i>72,55</i>	<b>262,40</b>	<b>524,80</b>
F10(6)	<i>77,48</i>	<i>102,52</i>	<i>72,55</i>	<i>107,45</i>	<i>180,00</i>	<b>262,40</b>

Tabelle 49: Bindungsabstände (fett), Ligand-Ligand-Abstände (jeweils in pm) sowie Bindungswinkel (kursiv) im [Ag<sub>3</sub>F<sub>6</sub>]-Koordinationspolyeder in AgF[AgF<sub>4</sub>]

Ag3	F8(1)	F5(2)	F6(3)	F2(4)	F9(5)	F4(6)
F8(1)	<b>200,56</b>	<b>401,34</b>	<b>298,88</b>	<b>321,99</b>	<b>309,70</b>	<b>299,91</b>
F5(2)	<i>176,25</i>	<b>200,99</b>	<b>294,71</b>	<b>288,22</b>	<b>301,27</b>	<b>330,48</b>
F6(3)	<i>90,01</i>	<i>88,30</i>	<b>221,58</b>	<b>448,17</b>	<b>293,28</b>	<b>375,15</b>
F2(4)	<i>97,21</i>	<i>84,17</i>	<i>171,01</i>	<b>227,98</b>	<b>342,91</b>	<b>287,18</b>
F9(5)	<i>89,81</i>	<i>86,60</i>	<i>79,51</i>	<i>95,11</i>	<b>236,67</b>	<b>471,85</b>
F4(6)	<i>86,10</i>	<i>97,62</i>	<i>109,72</i>	<i>76,25</i>	<i>169,86</i>	<b>237,04</b>

Tabelle 50: Bindungsabstände (fett), Ligand-Ligand-Abstände (jeweils in pm) sowie Bindungswinkel (kursiv) im [Ag<sub>4</sub>F<sub>4</sub>]-Koordinationspolyeder in AgF[AgF<sub>4</sub>]

Ag <sub>4</sub>	F3(1)	F3(2)	F2(3)	F2(4)
F3(1)	189,58	379,15	275,61	262,80
F3(2)	<i>180,00</i>	189,58	262,80	275,61
F2(3)	<i>92,73</i>	<i>87,27</i>	191,24	382,48
F2(4)	<i>87,27</i>	<i>92,73</i>	<i>180,00</i>	191,24

Tabelle 51: Bindungsabstände (fett), Ligand-Ligand-Abstände (jeweils in pm) sowie Bindungswinkel (kursiv) im [Ag<sub>5</sub>F<sub>4</sub>]-Koordinationspolyeder in AgF[AgF<sub>4</sub>]

Ag <sub>5</sub>	F6(1)	F6(2)	F1(3)	F1(4)
F6(1)	189,46	378,91	275,30	264,84
F6(2)	<i>180,00</i>	189,46	264,84	275,30
F1(3)	<i>92,22</i>	<i>87,78</i>	192,54	385,08
F1(4)	<i>87,78</i>	<i>92,22</i>	<i>180,00</i>	192,54

Tabelle 52: Bindungsabstände (fett), Ligand-Ligand-Abstände (jeweils in pm) sowie Bindungswinkel (kursiv) im [Ag<sub>6</sub>F<sub>4</sub>]-Koordinationspolyeder in AgF[AgF<sub>4</sub>]

Ag <sub>6</sub>	F10(1)	F9(2)	F4(3)	F7(4)
F10(1)	189,01	273,28	266,22	381,65
F9(2)	<i>91,87</i>	191,32	383,21	268,44
F4(3)	<i>88,67</i>	<i>178,81</i>	191,92	273,73
F7(4)	<i>179,23</i>	<i>88,71</i>	<i>90,76</i>	192,65

Tabelle 53: Interatomare Abstände [pm] in AgF[AgF<sub>4</sub>] bis 500 pm; Teil 1

	Ag1	Ag2	Ag3	Ag4	Ag5	Ag6	F1	F2
Ag1	2·499,89		2·385,23 2·422,31	2·367,85		2·368,67 2·463,82	2·498,99	2·257,58 2·419,81
Ag2		2·499,89	2·382,49 2·472,01		2·367,85	2·403,38 2·431,81	2·219,97	2·484,07
Ag3	1·385,23 1·422,31	1·382,49 1·472,01	2·499,89	1·380,36 1·468,43	1·390,03 1·424,65	1·361,17 1·375,45	1·390,44 1·414,96 1·466,02 1·475,33	1·227,98 1·402,53
Ag4	2·367,85		2·380,36 2·468,43	2·499,89		2·372,62 2·405,38		2·191,24
Ag5		2·367,85	2·390,03 2·424,65		2·499,89	2·397,10 2·488,51	2·192,54 2·452,78	
Ag6	1·368,67 1·463,82	1·403,38 1·431,81	1·361,17 1·375,45	1·372,62 1·405,38	1·397,10 1·488,51	2·499,89	1·330,53 1·332,04	1·402,40 1·423,20 1·426,40 1·434,65 1·471,92
F1	1·498,99	1·219,97	1·390,44 1·414,96 1·466,02 1·475,33		1·192,54 1·452,78	1·330,53 1·332,04	1·385,08 1·439,93 1·484,01 2·499,89	
F2	1·257,58 1·419,81	1·484,07	1·227,98 1·402,53	1·191,24		1·402,40 1·423,20 1·426,40 1·434,65 1·471,92		1·382,49 1·485,06 2·499,89
F3	1·296,50	1·418,27	1·361,67 1·441,12 1·480,02 1·482,38	1·189,58	1·475,99	1·272,46 1·275,47	1·328,94	1·262,80 1·275,62 1·489,34
F4	1·391,97 1·435,64	1·455,33 1·480,82	1·237,04 1·453,56 1·485,30	1·275,59 1·318,67		1·191,92 1·440,40	1·451,30 1·452,54	1·287,18 1·303,60 1·364,51 1·440,20
F5	1·482,25	1·201,09	1·200,99 1·392,90	1·390,43	1·347,73 1·478,15 1·480,19	1·358,09 1·376,79 1·481,29	1·291,78 1·304,15 1·480,46	1·288,22
F6	1·494,01	1·330,58 1·373,93 1·482,84	1·221,58 1·438,12 1·490,40		1·189,46 1·413,68	1·398,35 1·435,56 1·441,34 1·477,99	1·264,84 1·275,30 1·351,32 1·495,18	1·448,18 1·451,53

Tabelle 53: Interatomare Abstände [pm] in AgF[AgF<sub>4</sub>] bis 500 pm; Teil 1 (Fortsetzung)

	Ag1	Ag2	Ag3	Ag4	Ag5	Ag6	F1	F2
F7	1·213,88		1·337,66	1·353,03		1·192,65	1·451,21	1·287,83
	1·363,35		1·374,99	1·378,22		1·491,74	1·457,88	1·296,00
			1·491,19	1·468,05				1·369,55
			1·497,67					1·471,89
								1·489,45
F8	1·203,27		1·200,56	1·408,50	1·388,22	1·350,59	1·347,67	1·285,85
	1·450,87		1·397,61	1·431,73		1·362,80		1·321,99
				1·473,44		1·470,60		1·365,54
						1·472,06		
F9	1·391,46	1·440,79	1·236,67		1·263,50	1·191,32	1·296,69	1·342,91
	1·486,01	1·441,82	1·439,30		1·392,61		1·301,30	
		1·462,91					1·353,52	
F10		1·262,40	1·305,20	1·472,39	1·375,23	1·189,01	1·287,45	1·456,08
		1·318,19	1·442,88		1·441,84	1·483,38	1·303,77	1·457,36
			1·483,89		1·461,64		1·389,68	
			1·490,23				1·454,95	

Tabelle 53: Interatomare Abstände [pm] in AgF[AgF<sub>4</sub>] bis 500 pm; Teil 2

	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10
Ag1	2·296,50	2·391,97	2·482,25	2·494,01	2·213,88	2·203,27	2·391,46	
		2·435,64			2·363,35	2·450,87	2·486,01	
Ag2	2·418,27	2·455,33	2·201,09	2·330,58			2·440,79	2·262,40
		2·480,82		2·373,93			2·441,82	2·318,19
				2·482,84			2·462,91	
Ag3	1·361,67	1·237,04	1·200,99	1·221,58	1·337,66	1·200,56	1·236,67	1·305,20
	1·441,12	1·453,56	1·392,90	1·438,12	1·374,99	1·397,61	1·439,30	1·442,88
	1·480,02	1·485,30		1·490,40	1·491,19			1·483,89
	1·482,38				1·497,67			1·490,23
Ag4	2·189,58	2·275,59	2·390,43		2·353,03	2·408,50		2·472,39
		2·318,67			2·378,22	2·431,73		
					2·468,05	2·473,44		
Ag5	2·475,99		2·347,73	2·189,46		2·388,22	2·263,50	2·375,23
			2·478,15	2·413,68			2·392,61	2·441,84
			2·480,19					2·461,64
Ag6	1·272,46	1·191,92	1·358,09	1·398,35	1·192,65	1·350,59	1·191,32	1·189,01
	1·275,47	1·440,40	1·376,79	1·435,56	1·491,74	1·362,80		1·483,38
			1·481,29	1·441,34		1·470,60		
				1·477,99		1·472,06		

Tabelle 53: Interatomare Abstände [pm] in AgF[AgF<sub>4</sub>] bis 500 pm; Teil 2 (Fortsetzung)

	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10
F1	1·328,94	1·451,30	1·291,78	1·264,84	1·451,21	1·347,67	1·296,69	1·287,45
		1·452,54	1·304,15	1·275,30	1·457,88		1·301,30	1·303,77
			1·480,46	1·351,32			1·353,52	1·389,68
				1·495,18				1·454,95
F2	1·262,80	1·287,18	1·288,22	1·448,18	1·287,83	1·285,85	1·342,91	1·456,08
	1·275,62	1·303,60		1·451,53	1·296,00	1·321,99		1·457,36
	1·489,34	1·364,51			1·369,55	1·365,54		
		1·440,20			1·471,89			
					1·489,45			
F3	1·379,15	1·278,28	1·302,04	1·481,26	1·285,29	1·283,94	1·377,26	1·364,51
	2·499,89	1·281,01			1·300,17	1·421,71	1·384,35	1·373,98
		1·380,53			1·431,19	1·477,27		
		1·444,46			1·480,66			
F4	1·278,28	1·324,20	1·330,48	1·375,15	1·273,73	1·299,91	1·383,21	1·266,22
	1·281,01	2·499,89	1·350,48		1·346,93	1·474,03	1·471,85	
	1·380,53				1·495,09	1·478,20		
	1·444,46					1·483,25		
F5	1·302,04	1·330,48	1·402,17	1·294,71	1·464,25	1·378,19	1·301,27	1·285,16
		1·350,48	2·499,89	1·306,26	1·499,89	1·401,34	1·468,52	1·293,96
				1·453,49			1·482,15	1·363,55
				1·468,86			1·486,83	1·449,49
F6	1·481,26	1·375,15	1·294,71	1·378,92	1·489,14	1·298,88	1·293,28	1·286,82
			1·306,26	1·405,17			1·307,73	1·295,05
			1·453,49	1·498,33			1·340,52	1·473,28
			1·468,86	2·499,89				
F7	1·285,29	1·273,73	1·464,25	1·489,14	1·325,04	1·288,08	1·268,44	1·381,65
	1·300,17	1·346,93	1·499,89		1·427,77	1·299,15	1·495,24	
	1·431,19	1·495,09			2·499,89	1·301,89		
	1·480,66							
F8	1·283,94	1·299,91	1·378,19	1·298,88	1·288,08	1·406,54	1·309,70	1·435,31
	1·421,71	1·474,03	1·401,34		1·299,15	1·489,20	1·317,60	1·477,09
	1·477,27	1·478,20			1·301,89	2·499,89		1·494,94
		1·483,25						
F9	1·377,26	1·383,21	1·301,27	1·293,28	1·268,44	1·309,70	1·444,14	1·273,28
	1·384,35	1·471,85	1·468,52	1·307,73	1·495,24	1·317,60	2·499,89	1·497,11
			1·482,15	1·340,52				
			1·486,83					
F10	1·364,51	1·266,22	1·285,16	1·286,82	1·381,65	1·435,31	1·273,28	1·300,51
	1·373,98		1·293,96	1·295,05		1·477,09	1·497,11	2·499,89
			1·363,55	1·473,28		1·494,94		
			1·449,49					

## I. 7.4 Strukturbeschreibung

### I. 7.4.1 Vorbemerkung

Die Struktur von AgF[AgF<sub>4</sub>] ist für eine "einfache (pseudo) binäre Verbindung" ungewöhnlich kompliziert und daher auch außerordentlich schwierig zu beschreiben. Die Ursache hierfür könnte letztlich auf den sterischen Einfluss der 4d<sup>9</sup> - Konfiguration von Ag<sup>2+</sup> und der "low-spin" - 4d<sup>8</sup> - Konfiguration von Ag<sup>3+</sup> (bzw. dem daraus resultierenden zweifach besetzten 4d<sub>z<sup>2</sup></sub>-Orbital) zurückzuführen sein.

### I. 7.4.2 Primärstruktur

Die Struktur von AgF[AgF<sub>4</sub>] ist durch sechs kristallographisch unabhängige Ag - Ionen und zehn unterschiedlichen F<sup>-</sup> aufgebaut. Aufgrund der mit SHELXL-97 [18] errechneten Bindungsabstände d(Ag-F) erhalten die Ag - Ionen (Ag1 - Ag3), deren Koordinationssphären jeweils einem stark verzerrten, tetragonal elongierten Oktaeder (äquatorial: 203-220 pm, axial: 237-262 pm) entsprechen, die Ladung 2+. Den Ag - Ionen (Ag4 - Ag6), welche mit F<sup>-</sup> über kürzere Bindungsabstände (189-193 pm) verbunden sind, und die auch nur vier nächste Nachbarn haben, wird die Oxidationsstufe 3+ zugeordnet. Die resultierende Koordinationssphäre hierfür ist, wie bei den dazu isosteren [AuF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> - und [PdF<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> - Baugruppen, annähernd quadratisch planar. Weiterhin ist zu erwähnen, dass Ag1, Ag2, Ag4 und Ag5 auf speziellen Lagen sitzen (1f, 1e, 1d und 1h; vgl. Tabelle 44); Ag3 und Ag6 sitzen wie auch F1-F10 hingegen auf der allgemeinen Lage 2i.

Betrachtet man die Primärstrukturen um die Ag - Ionen in Abb. 42 - Abb. 47, so fällt auf, dass Ag1 und Ag2, wie schon erwähnt, entsprechend einer für Ag<sup>2+</sup> typischen [4+2] - Koordination mit jeweils drei kristallographisch unterschiedlichen F<sup>-</sup> verbunden sind. Eine Ausnahme hierbei macht Ag3, welches von sechs kristallographisch unabhängigen F<sup>-</sup> umgeben ist. Auffällig sind hierbei auch die, verglichen mit Ag1 und Ag2, etwas kürzeren axialen Ag3-F-Abstände (d(Ag1-F2) = 257,6 pm, d(Ag2-F10) = 262,4 pm, d(Ag3-F4) = 237,0 pm, d(Ag3-F9) = 236,7 pm). Ähnliche Verhältnisse finden sich auch für Ag4 - Ag6: Ag4 und Ag5 sind annähernd quadratisch planar von jeweils zwei kristallographisch verschiedenen F<sup>-</sup> umgeben; Ag6 besitzt dagegen vier unterschiedliche Nachbarn, wobei hier jedoch keine bemerkenswerten Veränderungen der Bindungsabstände auftreten. Alle Abstände und Winkel innerhalb der [AgF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> - und der [AgF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> - Baugruppen sind in Tabelle 47 - Tabelle 52 aufgeführt. Die Werte der "Effektiven Koordinationszahlen" ECoN und die "Mittleren Fiktiven Ionenradien" MEFIR sowie die Motive der gegenseitigen Zuordnung finden sich in Tabelle 46.

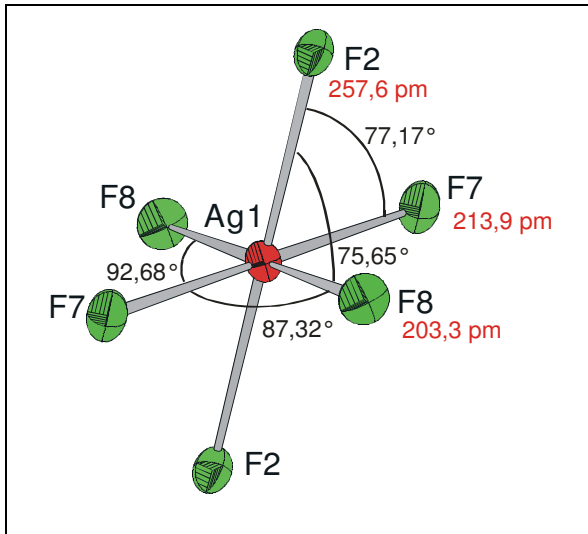


Abb. 42: Koordinationspolyeder um Ag(1)<sup>2+</sup>

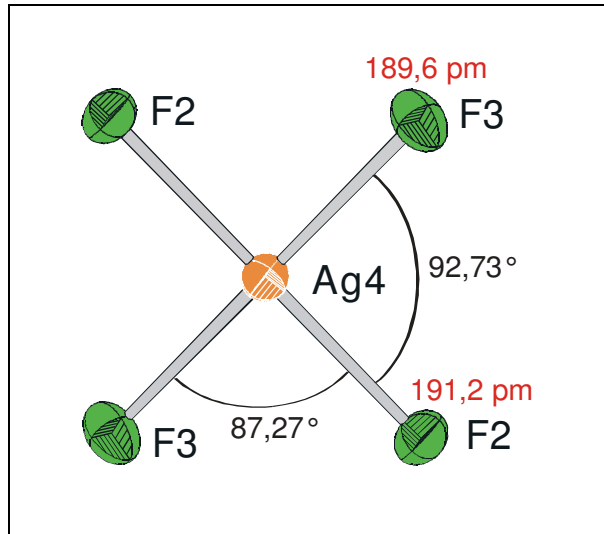


Abb. 43: Koordinationspolyeder um Ag(4)<sup>3+</sup>

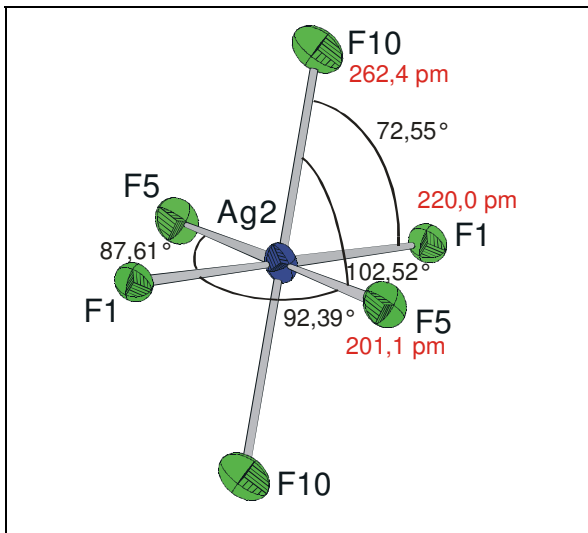


Abb. 44: Koordinationspolyeder um Ag(2)<sup>2+</sup>

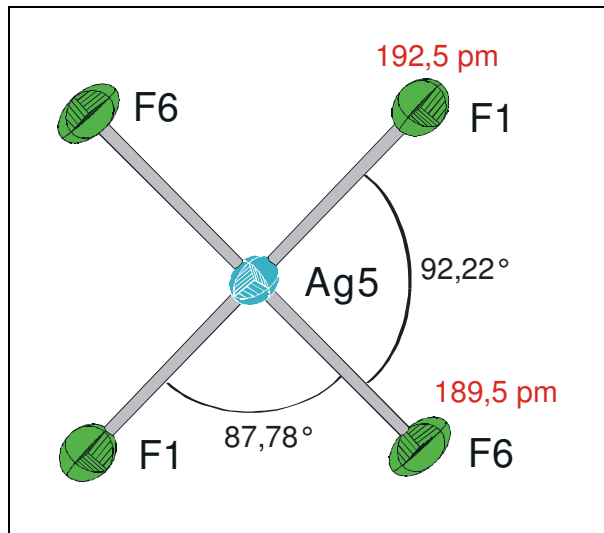


Abb. 45: Koordinationspolyeder um Ag(5)<sup>3+</sup>

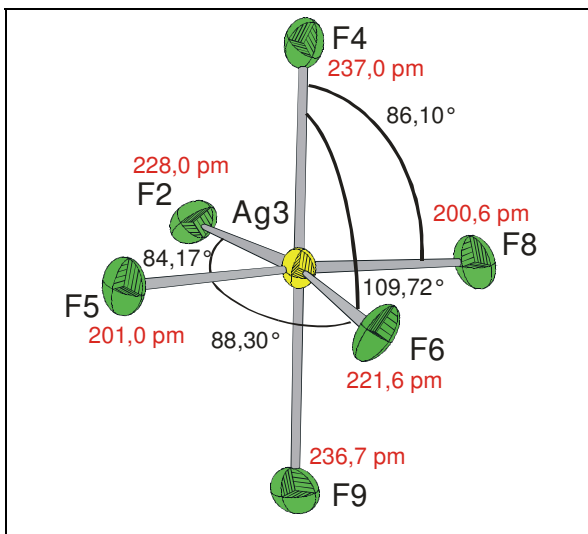


Abb. 46: Koordinationspolyeder um Ag(3)<sup>2+</sup>

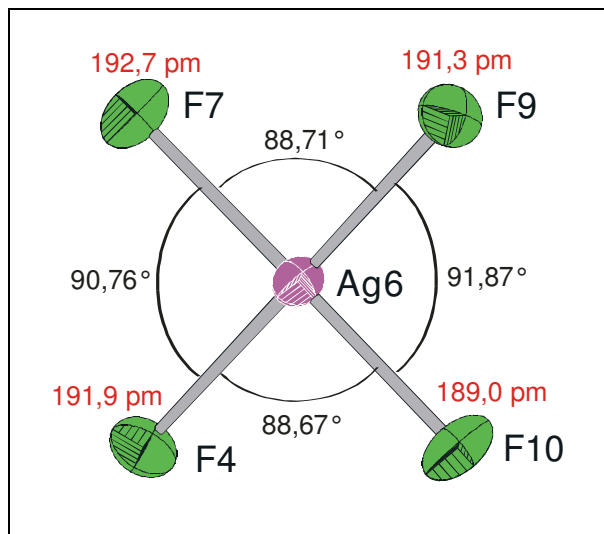


Abb. 47: Koordinationspolyeder um Ag(6)<sup>3+</sup>

### I. 7.4.3 Sekundärstruktur

Die Sekundärstrukturen der Polyeder um Ag1 - Ag6 sind in Abb. 48 - Abb. 53 dargestellt. Alle Silberteilchen weisen in AgF[AgF<sub>4</sub>] unterschiedliche Sekundärstrukturen auf, deren einzige Gemeinsamkeit darin besteht, dass eine Verknüpfung zu anderen Polyedern ausschließlich über Ecken realisiert wird, gemeinsame Kanten oder Flächen also nicht auftreten. Die oktaedrischen Baugruppen Ag1-Ag3 können sowohl mit weiteren oktaedrischen als auch quadratisch planaren Gruppen verknüpft sein, dem Entgegen sind jedoch quadratisch planare [AgF<sub>4</sub>] - Einheiten immer nur mit Oktaedern, nicht aber mit weiteren quadratisch planaren Baugruppen verknüpft.

In zwei Fällen verbrückt ein F<sup>-</sup> (F2) zu zwei weiteren Baugruppen bzw. Ag-Ionen (Ag1-F2-[Ag3/Ag4] und Ag3-F2-[Ag1/Ag4]), entsprechend der Koordinationszahl 3.

In der unmittelbaren Umgebung von Ag4 (Abb. 49) findet sich ein terminales F<sup>-</sup> (F3), welches nur mit Ag4, entsprechend der Koordinationszahl 1, verknüpft ist. Allen weiteren F-Ionen ist die Koordinationszahl 2 gemeinsam.

Berücksichtigt man die Tatsache, dass sowohl Ag1-Ag2 als auch Ag4-Ag5 auf speziellen Lagen (Inversionszentren) sitzen, so erklärt sich daraus auch deren "höhersymmetrische Sekundärstruktur" (vgl. hierzu die umgebenden Silberpositionen in Abb. 48 - Abb. 51); die auf der allgemeinen Lage befindlichen Ag3 und Ag6 weisen hingegen eine unregelmäßigere Umgebung auf - wiederum bezogen auf die umgebenden Silberpositionen (vgl. Abb. 52 - Abb. 53).



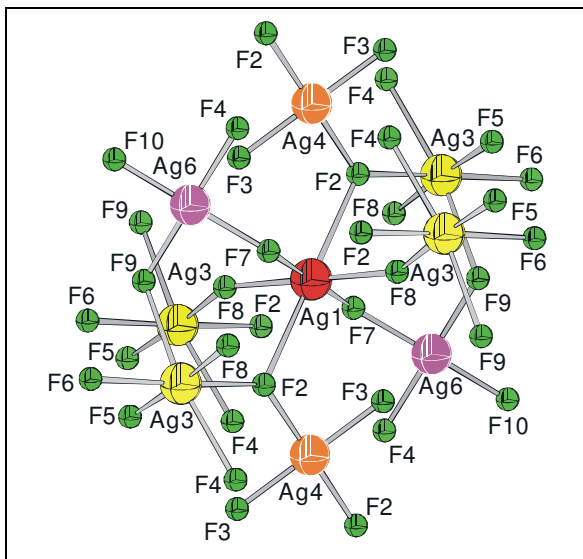


Abb. 48: Sekundärstruktur um Ag(1)<sup>2+</sup>

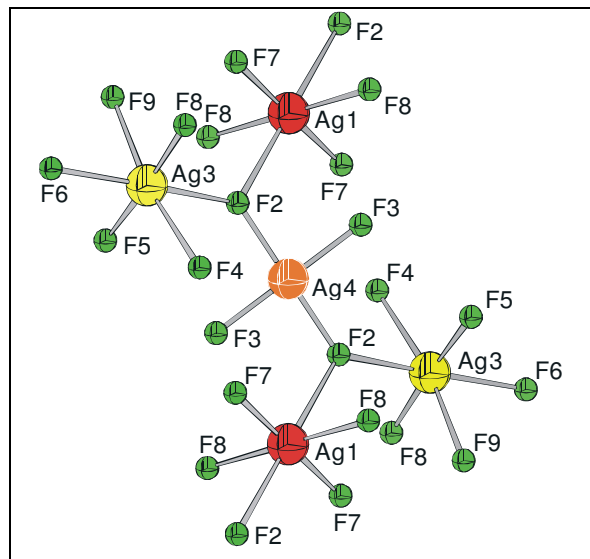


Abb. 49: Sekundärstruktur um Ag(4)<sup>3+</sup>

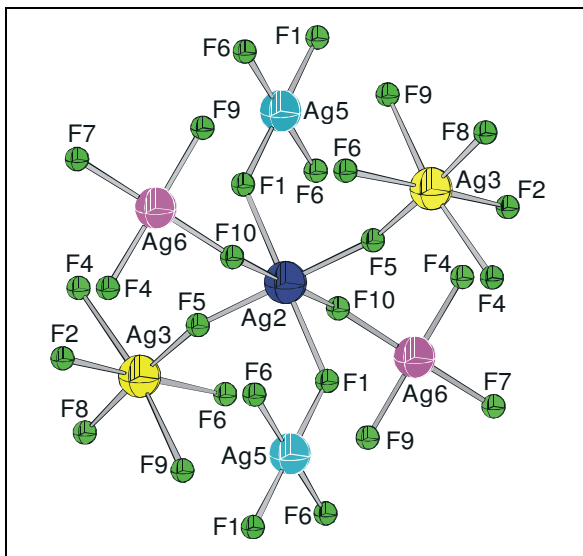


Abb. 50: Sekundärstruktur um Ag(2)<sup>2+</sup>

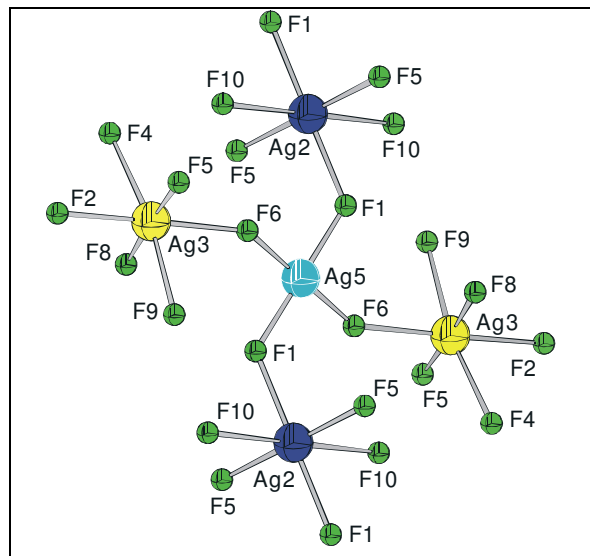


Abb. 51: Sekundärstruktur um Ag(5)<sup>3+</sup>

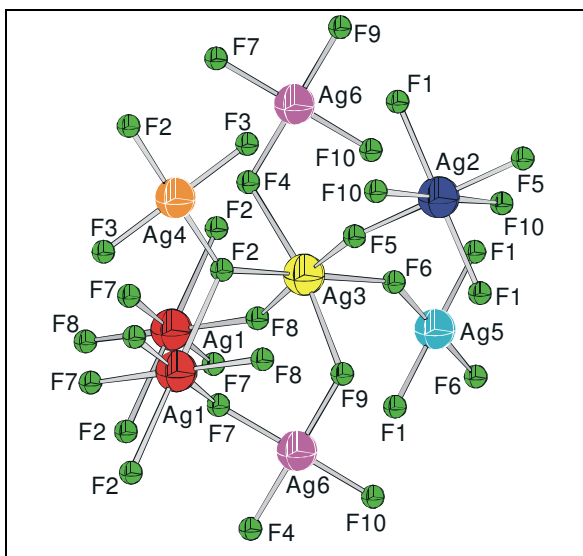


Abb. 52: Sekundärstruktur um Ag(3)<sup>2+</sup>

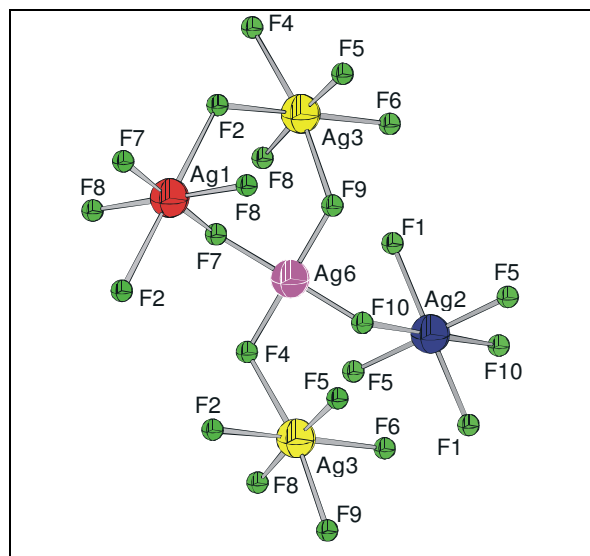


Abb. 53: Sekundärstruktur um Ag(6)<sup>3+</sup>

#### I. 7.4.4 Tertiärstruktur

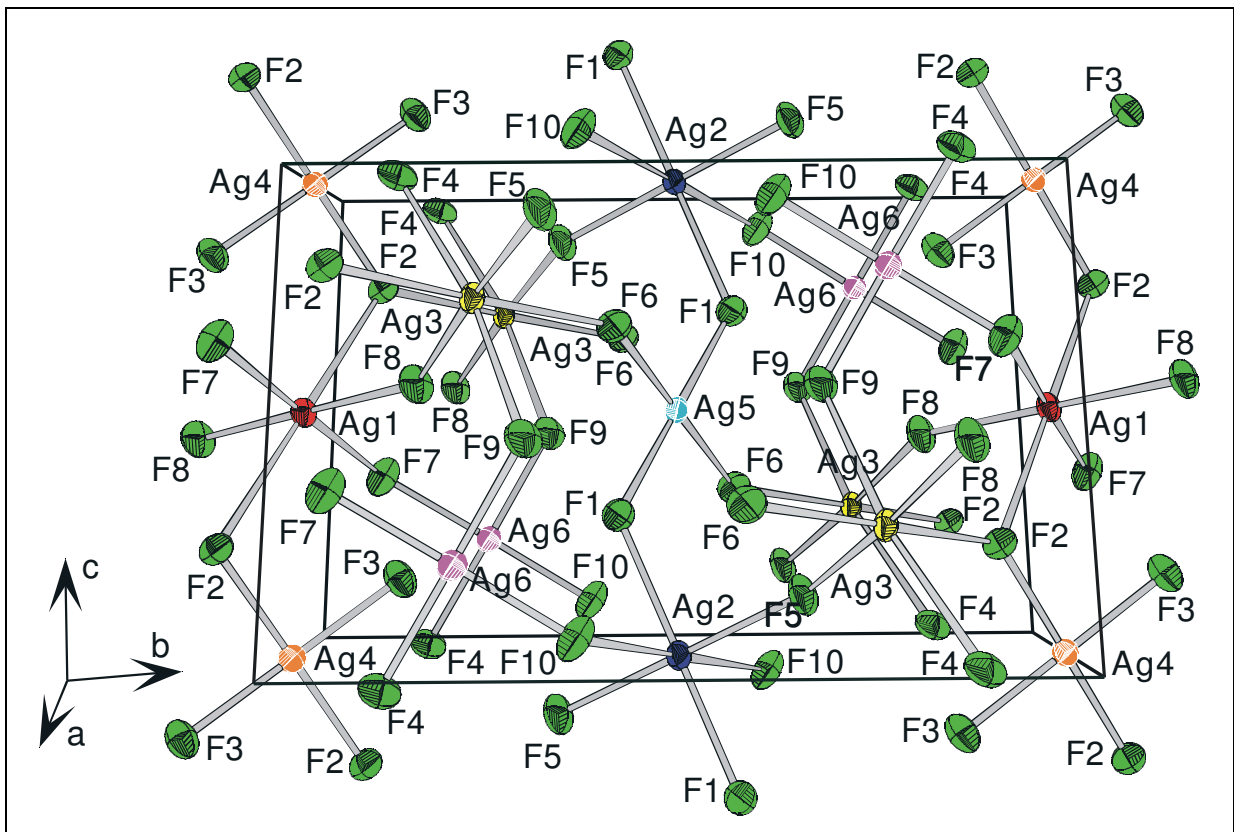
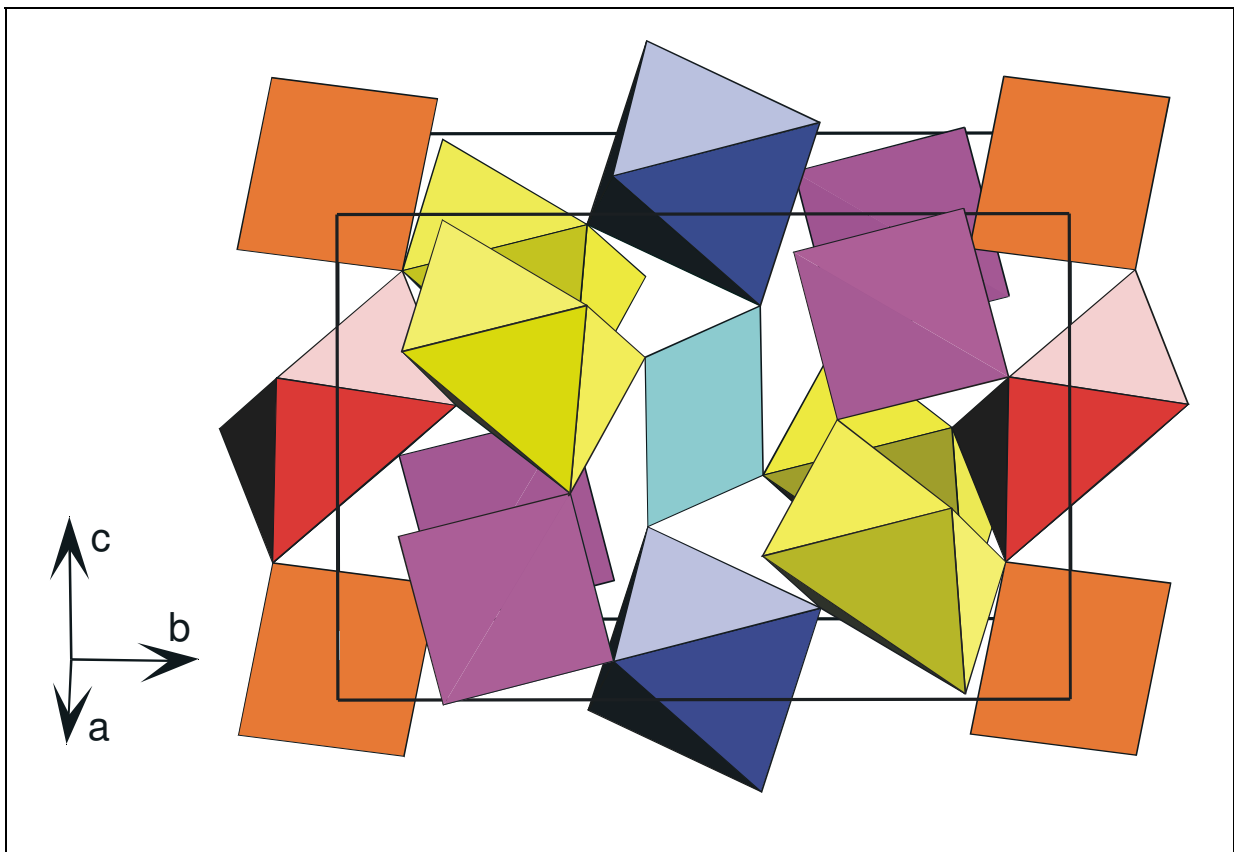
In Abb. 54 und Abb. 55 ist die Elementarzelle von AgF[AgF<sub>4</sub>] dargestellt. Sowohl [AgF<sub>6</sub>]-Oktaeder als auch [AgF<sub>4</sub>]-Einheiten sind entlang [100] entsprechend ihrer kristallographisch gleichen Ag - Sorten hintereinander gestapelt.

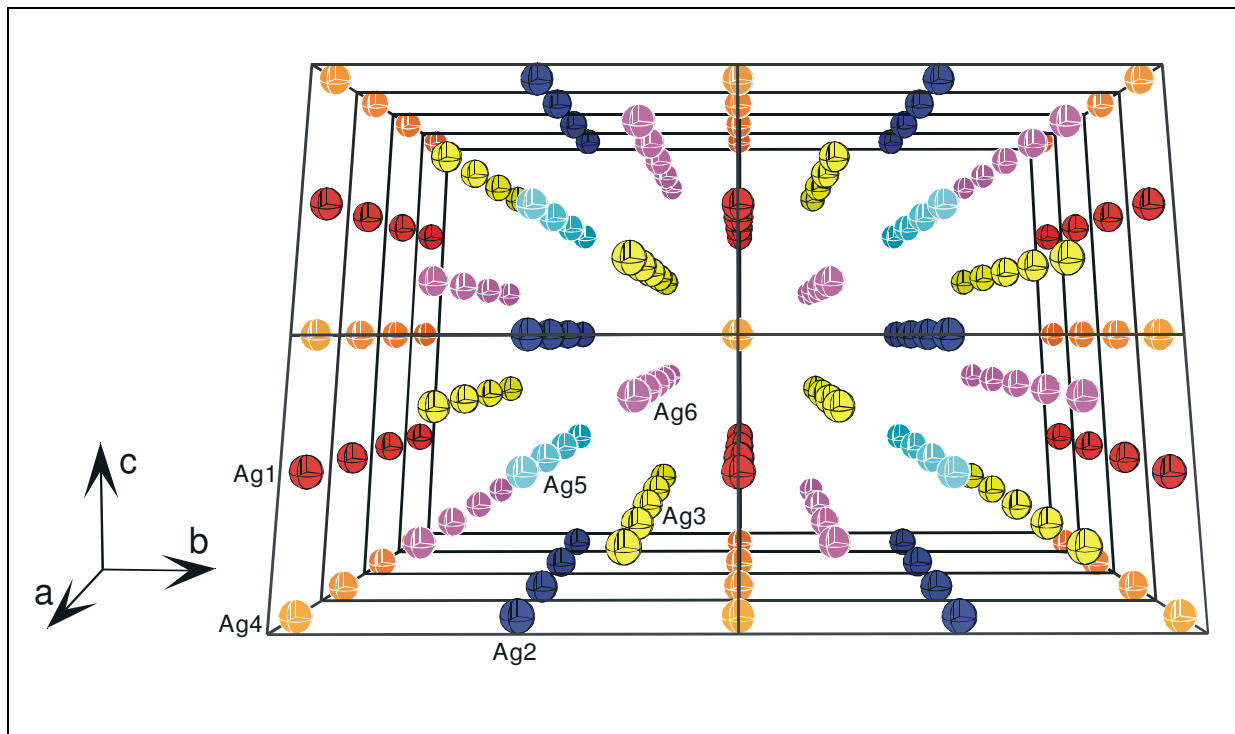
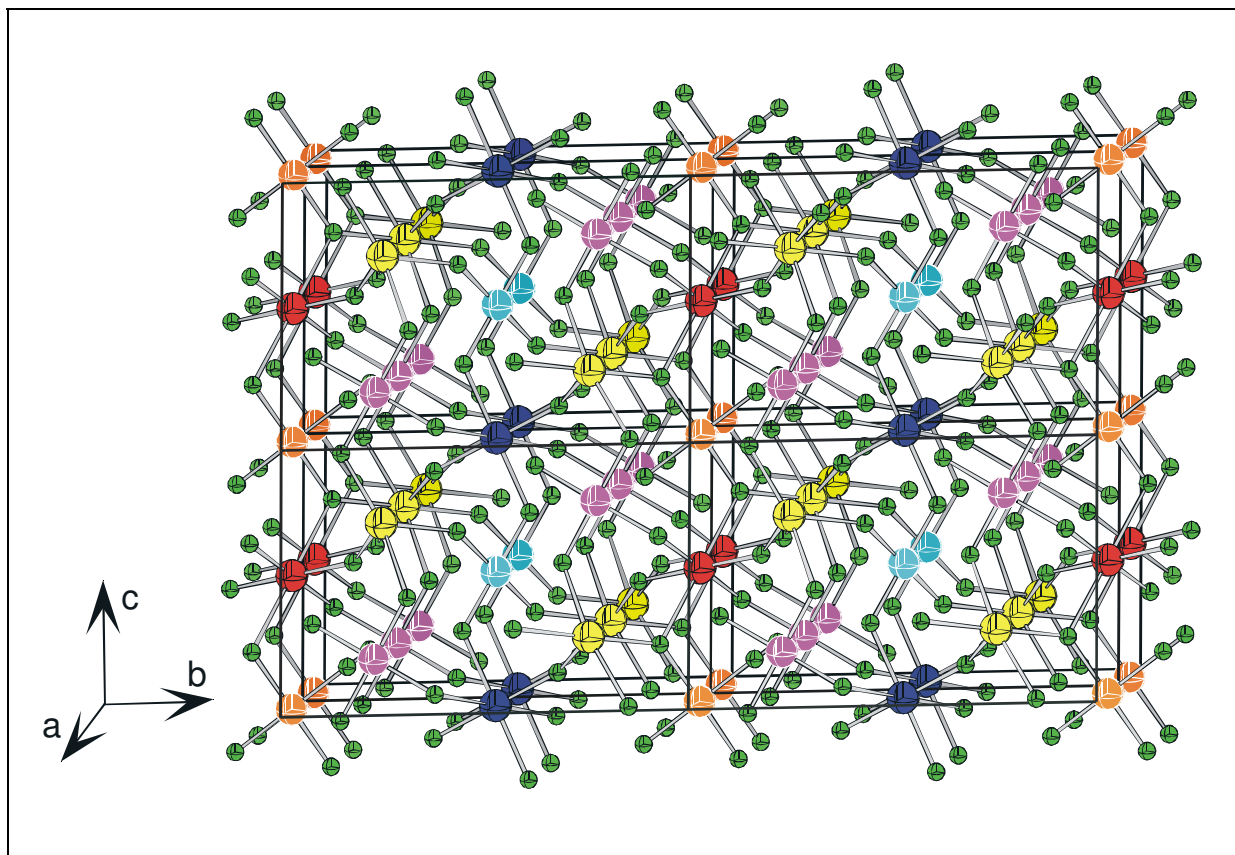
Zur Verdeutlichung dieses Sachverhalts ist in Abb. 56 ausschließlich die Anordnung der Ag-Ionen längs [100] wiedergegeben, das gleiche spiegelt sich auch in Abb. 57 wieder, wo zusätzlich die Positionen der F<sup>-</sup> eingezeichnet sind.

Speziell Abb. 55 wirkt zunächst ein wenig irreführend, da der Raum ober- bzw. unterhalb der quadratisch planaren [AgF<sub>4</sub>]-Einheiten leer erscheint. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass infolge des besetzten d<sub>z<sup>2</sup></sub>-Orbitals dort eine beträchtliche Elektronendichte vorhanden ist, welche damit einen merklichen, sterischen Einfluss auf die Anordnung der Strukturbausteine besitzt.

Zieht man die Struktur von Ag[AuF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (monoklin, *P* 2<sub>1</sub>/n - C<sub>2h</sub><sup>5</sup> (Nr. 14) [48]) heran, in welcher ein Verhältnis der oktaedrischen zu den quadratisch planaren Struktur-Einheiten von 1:2 vorliegt, und vergleicht diese mit der Struktur von AgF[AgF<sub>4</sub>] (entsprechend einem Verhältnis von 1:1), so findet man eine drastische Symmetrierniedrigung, verbunden mit einem vollständig anderen Strukturmodell.

In Ag[AuF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> ist jedes [AgF<sub>6</sub>]-Oktaeder von sechs quadratisch planaren [AuF<sub>4</sub>]-Baugruppen umgeben, umgekehrt ist jede [AuF<sub>4</sub>]-Einheit mit drei [AgF<sub>6</sub>]-Oktaedern verbrückt. Trotz des schon erwähnten sterischen Einflusses des besetzten d<sub>z<sup>2</sup></sub>-Orbitals in der [AuF<sub>4</sub>]-Gruppe, bildet diese Verbindung eine verhältnismäßig symmetrische Struktur. Bei einem Verhältnis oktaedrischer zu quadratisch planarer Baugruppen von 1:1 scheint die Anordnung der Strukturbausteine - bei gleicher Konfiguration der Außenelektronen - ungleich schwieriger zu sein.

Abb. 54: Elementarzelle von AgF[AgF<sub>4</sub>]; Blickrichtung längs [1 0 0]Abb. 55: Elementarzelle von AgF[AgF<sub>4</sub>] (Polyederdarstellung); Blickrichtung längs [1 0 0]

Abb. 56: AgF[AgF<sub>4</sub>]; Anordnung der Ag-Ionen; Blickrichtung längs [1 0 0]Abb. 57: AgF[AgF<sub>4</sub>]; Blickrichtung längs [1 0 0]

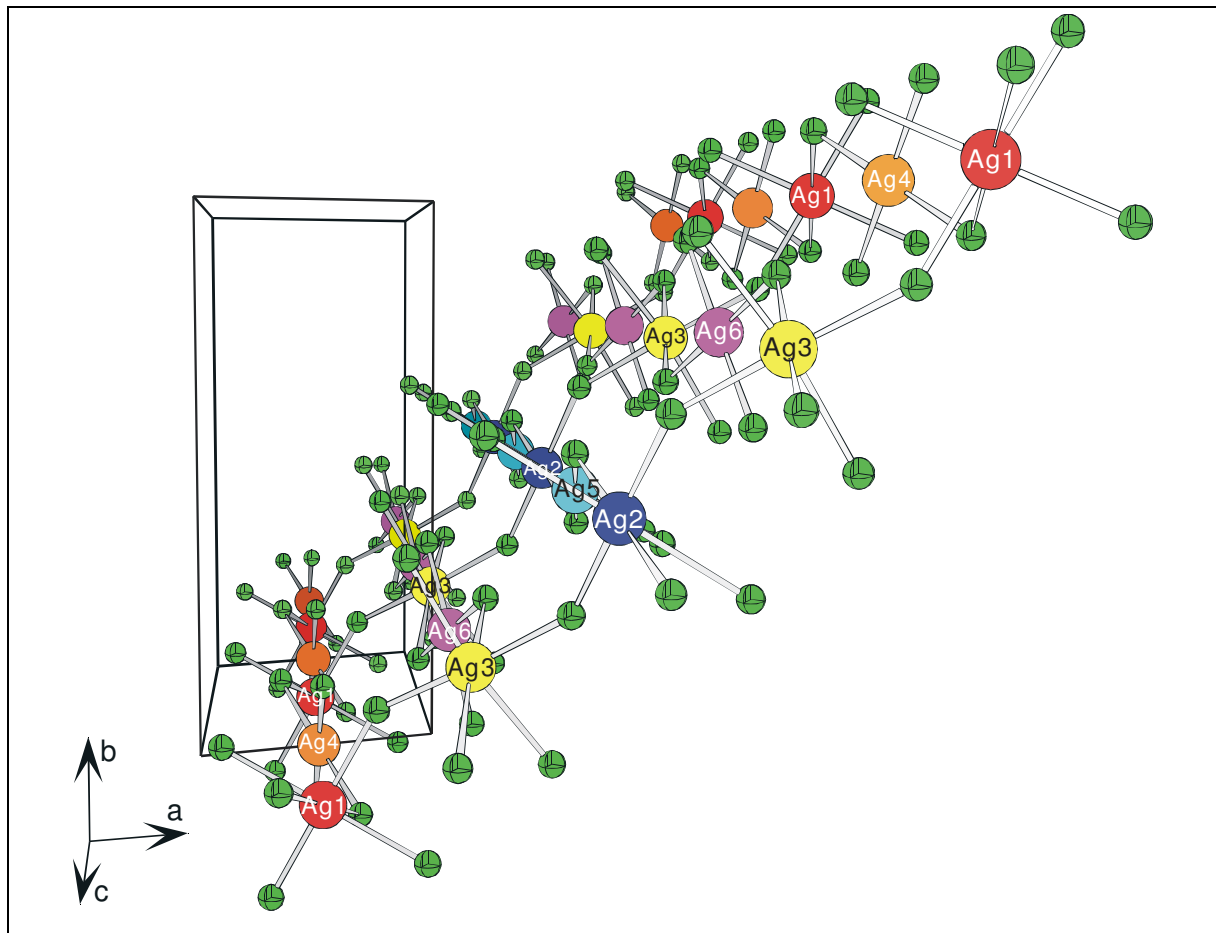


Abb. 58: Schicht in AgF[AgF<sub>4</sub>]; Blickrichtung längs [0 0 1]

Abb. 58 zeigt den Ausschnitt einer herausgestellten Schicht in AgF[AgF<sub>4</sub>], die sich in Richtung der a-Achse über zwei Elementarzellen erstreckt. Man erkennt drei verschiedene, in Richtung [001] verlaufende Stränge, die jeweils unterschiedliche Primärbausteine enthalten. Es handelt sich immer um [AgF<sub>6</sub>]-Oktaeder und quadratisch planare [AgF<sub>4</sub>]-Baugruppen, die hintereinander abwechselnd miteinander verknüpft sind. Der erste in der a-c-Ebene liegende Strang wird durch die Abfolge Ag<sup>1+2+</sup>-Ag<sup>4+3+</sup>-Ag<sup>1+2+</sup>-Ag<sup>4+3+</sup>... gebildet, der nachfolgende damit verknüpfte Strang durch die Glieder Ag<sup>3+2+</sup>-Ag<sup>6+3+</sup>-Ag<sup>3+2+</sup>-Ag<sup>6+3+</sup>...; zuletzt schließt sich eine Kette mit der Sequenz Ag<sup>2+2+</sup>-Ag<sup>5+3+</sup>-Ag<sup>2+2+</sup>-Ag<sup>5+3+</sup>... an. In Richtung der a-b-Flächendiagonalen folgt dann wieder der vorhergehende und schließlich der zuerst beschriebene Strang. Durch Stapeln solcher Schichten entlang [100] lässt sich die Gesamtstruktur aufbauen, wobei aufgrund der durchaus komplexen Sekundärstrukturen klar wird, dass diese Schichten zusätzlich miteinander verknüpft sein müssen.

## I. 7.5 Der Madelunganteil der Gitterenergie; MAPLE

Tabelle 54: MAPLE-Werte von AgF[AgF<sub>4</sub>] (Vergleich mit AgF<sub>2</sub>- und AgF<sub>3</sub>-Daten);  
Angaben in kcal/mol

Atom	n	binär	ternär	$\Delta$	$n \cdot \Delta$
Ag(1) (AgF <sub>2</sub> )	1	454,04	467,47	-13,43	-13,43
Ag(2) (AgF <sub>2</sub> )	1	454,04	507,39	-53,35	-53,35
Ag(3) (AgF <sub>2</sub> )	2	454,04	488,22	-34,18	-68,36
Ag(4) (AgF <sub>3</sub> )	1	990,56	928,09	62,46	62,46
Ag(5) (AgF <sub>3</sub> )	1	990,56	1015,08	-24,52	-24,52
Ag(6) (AgF <sub>3</sub> )	2	990,56	966,27	24,29	48,57
F1 AgF <sub>2</sub> )*	2	126,31	134,41	-8,09	-16,18
F2 AgF <sub>2</sub> )*	2	126,31	150,34	-24,03	-48,06
F3 AgF <sub>2</sub> )*	2	126,31	159,54	-33,23	-66,46
F4 AgF <sub>2</sub> )*	2	126,31	159,73	-33,42	-66,84
F5 AgF <sub>3</sub> )*	2	155,88	113,52	42,36	84,72
F6 AgF <sub>3</sub> )*	2	155,88	126,54	29,33	58,67
F7 AgF <sub>3</sub> )*	2	138,26	148,09	-9,83	-19,66
F8 AgF <sub>3</sub> )*	2	138,26	121,17	17,10	34,19
F9 AgF <sub>3</sub> )*	2	138,26	145,24	-6,98	-13,96
F10 AgF <sub>3</sub> )*	2	138,26	119,11	19,15	38,30
		$\Sigma = 2129,63$	$\Sigma = 2145,60$		$\Sigma = -15,98$
					$= - 0,74 \%$

)\* Die gewählte Zuordnung der F<sup>-</sup> ist willkürlich und beinhaltet keine Besetzung kristallographisch verschiedener Punktlagen durch die Fluorteilchen

Der Vergleich des MAPLE-Wertes [33, 34, 35] von AgF[AgF<sub>4</sub>] mit den MAPLE - Werten der binären Komponenten ist in Tabelle 54 aufgeführt. Die Abweichung beträgt 0,74 %, was durchaus im Bereich des Üblichen liegt und einen zusätzlichen Beleg für die Richtigkeit der Struktur von AgF[AgF<sub>4</sub>] darstellt.

## I. 7.6 Schlussbemerkung

Aufgrund der geringen Substanzmenge, die bislang synthetisiert werden konnte, war es noch nicht möglich, weitere Untersuchungen wie Guinier-Simon-Aufnahmen oder magnetische Messungen durchzuführen. Entsprechende Versuche zur Darstellung einheitlicher Proben sind zur Zeit noch im Gange.

## II. Palladium(II)-Verbindungen

### II. 1 RbZnPdF<sub>5</sub>

#### II. 1.1 Vorbemerkung

Bisherige Untersuchungen in dem System ZnF<sub>2</sub>/PdF<sub>2</sub> ergaben eine lückenlose Reihe von Mischkristallen Pd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>F<sub>2</sub> (Rutil-Typ) [51], der Einbau von Cs führte dann zu CsZnPdF<sub>5</sub> [52], welches aufgrund von Pulveraufnahmen als isotyp zu CsPdPdF<sub>5</sub> [52] in der Raumgruppe *I mma* - D<sub>2h</sub><sup>28</sup> (Nr. 74) bestimmt wurde. Die noch ausstehenden Untersuchungen bezüglich des Einflusses von Rubidium auf die Struktur sollten nun im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt werden.

#### II. 1.2 Darstellung von RbZnPdF<sub>5</sub> (Einkristalle und Pulver)

In Analogie zur Synthese von anderen zweiwertigen Palladaten, wie zum Beispiel K<sub>2</sub>RbPdF<sub>5</sub>, wurde auch hier eine „in situ-Darstellung“ von PdF<sub>2</sub> durch Komproportionierung (2 PdF<sub>3</sub> + Pd → 3 PdF<sub>2</sub>) als Darstellungsmethode genutzt. Zur Synthese von RbZnPdF<sub>5</sub> wurden daher Pd (Degussa 99,99 %), PdF<sub>3</sub> (durch Fluorierung von Pd im F<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> - Strom (1:10) bei 350 °C, 7 d), RbF (p.a. Merk) und ZnF<sub>2</sub> (p.a. Merk) im Verhältnis 1:2:3:3 in der Glovebox (Braun) eingewogen und in einem Achatmörser innig miteinander verrieben. Die Gemenge wurden in einseitig verschweißte Palladiumrohre (Degussa) gefüllt und in einer Umfüllapparatur unter Argon aus der Glovebox ausgeschleust. Unter Verwendung eines Acetylschweißgerätes wurden die Pd-Rohre sofort gasdicht verschweißt. Die so hergestellten "Palladiumbömbchen" wurden nachfolgend unter Argon in Quarzglasampullen eingeschmolzen und in einen waagrecht liegenden Röhrenofen gebracht. Innerhalb einer Woche waren die Reaktionstemperaturen von 650°C, 700°C bzw. 750°C erreicht, die 30 d gehalten wurden. Danach wurde langsam mit einer elektronisch gesteuerten Abkühlrate von 20°C/d auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die bei 700°C bzw. 750°C erhaltenen Reaktionsprodukte waren homogen, unregelmäßig kristallin und von orangebrauner Farbe; die bei 650°C getemperte Probe hingegen enthielt neben dem Produkt noch größere Mengen der nicht umgesetzten Edukte.



Die Proben sind unempfindlich, verglichen mit häufig ähnlich zusammengesetzten Ag<sup>2+</sup>-Verbindungen, zersetzen sich aber dennoch durch Einwirkung von Luftfeuchtigkeit unter Bildung dunkelbrauner Hydrolyseprodukte.

Verzichtet man auf das langsame, gesteuerte Abkühlen und schaltet den Ofen nach der Reaktionszeit einfach aus, so findet man zwar ebenfalls kristallines Material, aber keine verwertbaren Einkristalle.

## II. 1.3 Röntgenographische Untersuchungen

Die Einkristalle wurden unter wasserfreiem, über Molekularsieb (Porenweite 3 Å) aufbewahrttem HOSTINERT (Höchst AG) mit Hilfe eines Auflichtmikroskops (Leitz, Wetzlar) ausgesucht, und in gut ausgeheizten, unter Argon aufbewahrten Markröhrchen (Hilgenberg, Ø = 0,2 mm) fixiert und verschlossen. Durch Justieraufnahmen (Buerger-Präzessions-Kamera) wurde der qualitativ beste Kristall ausgewählt und einer Datensammlung auf dem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Siemens, AED2) unterzogen.

Die nach den Vormessungen gefundenen Gitterkonstanten

a = 630,4(3) pm	b = 735,9(3) pm	c = 1054,0(5) pm
α = 90,01(4)°	β = 89,98(4)°	γ = 89,97(3)°

sowie die Lauesymmetrie: orthorhombisch m m m und das Gitter: primitiv ließen die Annahme zu, dass diese Struktur isotyp zu RbCuPdF<sub>5</sub> [44] (*P nma* - D<sub>2h</sub><sup>16</sup> Nr.62, Z = 4)

a = 626,9 pm	b = 719,9 pm	c = 1076,3 pm
α = 90°	β = 90°	γ = 90°

sein könnte. Die Raumgruppenanalyse mit dem gemessenen Datensatz führte jedoch mit den Auslöschungsbedingungen: h0l: h+l=2n, hk0: k=2n, h00: h=2n, 0k0: k=2n und 00l mit l=2n zu folgendem Auslöschungssymbol: *P -nb*, welchem zwei mögliche Raumgruppen, nämlich *P 2<sub>1</sub>nb* (Nr. 32) im azentrischen und *P mnb* (Nr. 62) im zentrosymmetrischen Fall zugrunde liegen. Eine Strukturlösung mit Pattersonsynthesen und Verfeinerung (Differenzfouriersynthesen) bestätigte die zentrosymmetrische Raumgruppe *P mnb* (Nr. 62). Nachfolgend wurde der Datensatz durch Transformation mit folgender Matrix in die Standardaufstellung *P nma* - D<sub>2h</sub><sup>16</sup> (Nr. 62) der Raumgruppe überführt:

$$\begin{pmatrix} a' \\ b' \\ c' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} * \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}$$

### II. 1.3.1 Pulveruntersuchung

Anhand der Einkristalluntersuchung (Siemens, AED2) konnte gezeigt werden, dass RbZnPdF<sub>5</sub> orthorhombisch in  $Pnma - D_{2h}^{16}$  (Nr.62) mit  $Z = 4$  kristallisiert. Die Auswertung einer Guinier-Simon-Aufnahme bestätigt die Gitterkonstanten der Einkristalluntersuchung (Tabelle 55). Den Atomlagen- (Tabelle 56, Tabelle 57), Abstands-, Winkel- und MAPLE-Berechnungen (Tabelle 58, Tabelle 59, Tabelle 60, Tabelle 61, Tabelle 62 und Tabelle 65) wurden die aus der Pulverauswertung (Abb. 59, Abb. 60, Tabelle 63 und Tabelle 64) ermittelten Gitterkonstanten zugrunde gelegt. Die Startpositionen für die Verfeinerung wurden durch Pattersonsynthesen (SHELXS-97 [12]) ermittelt, die Endverfeinerung erfolgte mit Hilfe des Programmes SHELXL-97 [18].

Tabelle 55: Röntgenographische Daten von RbZnPdF<sub>5</sub>

Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	<i>P nma</i> - $D_{2h}^{16}$ (Nr. 62)	
Gitterkonstanten (Standardabweichungen in Klammern)		
AED2-Daten [pm]	a = 735,9(3)	$\alpha = 89.98(4)^\circ$
	b = 630,4(3)	$\beta = 90.01(4)^\circ$
	c = 1054,0(5)	$\gamma = 89.97(3)^\circ$
Guinier-Simon-Daten [pm]	a = 736,49(7)	$\alpha = 90^\circ$
	b = 631,44(5)	$\beta = 90^\circ$
	c = 1054,82(9)	$\gamma = 90^\circ$
Molares Volumen (röntgenographisch) [cm <sup>3</sup> /mol]	73,864	
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	4,769	
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle Z	4	
F (0 0 0)	632,0	
Kristallform, -farbe	unregelmäßig, hellbraun	
Diffraktometer	Vierkreisdiffraktometer, Siemens AED2	
Linearer Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo} - K_{\alpha})$ [mm <sup>-1</sup> ]	18,41	
Röntgenstrahlung, Monochromator	Mo - $K_{\alpha}$ ; $\lambda = 71,073$ pm, Graphit	
Korrektur der Intensitäten	Polarisations- und Lorentzkorrektur	
Messbereich	$3,9^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$	
Indexbereich	$-11 \leq h \leq 11$ $-10 \leq k \leq 10$ $-16 \leq l \leq 16$	
Anzahl der gemessenen Reflexe	8152	
Interner R-Wert	6,47 %	
Lösungsverfahren	Patterson- (SHELXS-97) und Differenz- fouriersynthese (SHELXL-97) [12, 18]	
Parameterverfeinerung	‘full matrix’ least squares; anisotrope “Temperaturfaktoren”	
Nicht berücksichtigte Reflexe	keine	
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	1154	
Anzahl der freien Parameter	44	
Absorptionskorrektur	numerisch anhand von $\psi$ -Scans	
Goodness of fit	1,167	
$wR_2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right\}^{1/2}$	6,48 %	
$R_1 = \frac{\sum   F_o  -  F_c  }{\sum  F_o }$	4,28 %	
Max. und min. Restelektronendichte [e <sup>-</sup> /Å <sup>3</sup> ]	1,16 / -0,93	

Tabelle 56: Lageparameter von RbZnPdF<sub>5</sub>; Standardabweichung in Klammern

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U <sub>eq</sub>
Rb	4c	0,97148(8)	0,25000	0,37296(6)	0,0339(2)
Zn	4c	0,21870(7)	0,75000	0,26344(5)	0,0177(2)
Pd	4a	0,00000	0,50000	0,00000	0,0186(1)
F(1)	4c	0,9596(4)	0,75000	0,3243(3)	0,0272(7)
F(2)	8d	0,8519(3)	0,5060(4)	0,8454(2)	0,0281(5)
F(3)	8d	0,2215(3)	0,4760(4)	0,8977(2)	0,0322(6)

Tabelle 57: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren (pm<sup>2</sup>) von RbZnPdF<sub>5</sub>; Standardabweichung in Klammern

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
Rb	0,0213(2)	0,0328(3)	0,0476(3)	0,00000	0,0009(2)	0,00000
Zn	0,0136(2)	0,0240(3)	0,0154(2)	0,00000	-0,0007(2)	0,00000
Pd	0,0157(1)	0,0222(2)	0,0180(1)	-0,0004(1)	0,0017(1)	-0,0034(1)
F(1)	0,016(1)	0,040(2)	0,026(2)	0,00000	-0,002(1)	0,00000
F(2)	0,028(1)	0,031(1)	0,026(1)	0,002(1)	-0,007(1)	-0,006(1)
F(3)	0,0226(9)	0,0410(14)	0,0331(11)	-0,0064(9)	0,0102(9)	-0,0130(9)

Der „anisotrope“ Temperaturfaktor hat die Form  $T_{\text{anis}} = \exp[-2\pi^2 (U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hlc^*a^* + 2U_{23}klc^*b^*)]$

Tabelle 58: Motive der gegenseitigen Zuordnung [30, 31], ECoN und MEFIR [25, 26] (pm), Koordinationszahlen (C.N.) und Abstände (pm) innerhalb der Koordinationspolyeder von RbZnPdF<sub>5</sub>

	F(1)	F(2)	F(3)	C.N.	ECoN <sup>a)</sup>	MEFIR <sup>a)</sup>
Rb	3 / 3	4 / 2	6 / 3	13	10,42	167,41
			2*285,9(3)			
	2*320,0(1)	2*285,1(3)	2*335,8(3)			
	323,4(4)	2*306,2(3)	2*362,8(3)			
Zn	2 / 2	2 / 1	2 / 1	6	5,89	69,94
	200,1(3)	2*205,0(3)	2*205,8(3)			
	201,3(3)					
Pd	0 / 0	2 / 1	2 / 1	4	3,99	63,22
		2*196,2(3)	2*196,2(2)			
C.N.	5	4	5			
ECoN <sup>b)</sup>	4,62	3,91	3,85			
MEFIR <sup>b)</sup>	138,80	131,23	134,69			

<sup>a)</sup> nur F als Liganden; <sup>b)</sup> nur Kationen als Liganden

Aus den nach dem ECoN-Konzept [25, 26] gewichteten Abstandsmitteln folgen mit  $r(\text{F}^-) = 133$  pm als Startwerte:  $r(\text{Rb}^+) = 165,58$  pm;  $r(\text{Zn}^{2+}) = 70,66$  pm;  $r(\text{Pd}^{2+}) = 63,20$  pm.

Tabelle 59: Bindungsabstände (fett), Ligand-Ligand-Abstände (jeweils in pm) sowie Bindungswinkel (kursiv) in RbZnPdF<sub>5</sub>

Rb	F2(1)	F2(2)	F3(3)	F3(4)	F2(5)	F2(6)	F1(7)	F1(8)	F1(9)	F3(1)
F2(1)	285,14	308,19	467,93	570,62	520,68	419,67	281,49	523,30	478,16	276,5
F2(2)	<i>65,42</i>	285,14	570,62	467,93	419,67	520,68	523,30	281,49	478,16	405,4
F3(3)	<i>110,05</i>	<i>175,46</i>	285,93	346,07	426,62	274,49	285,54	547,77	383,01	464,5
F3(4)	<i>175,46</i>	<i>110,05</i>	<i>74,48</i>	285,93	274,49	426,62	547,77	285,54	383,01	560,8
F2(5)	<i>123,38</i>	<i>90,36</i>	<i>92,13</i>	<i>55,11</i>	306,15	308,19	521,58	278,27	576,39	640,7
F2(6)	<i>90,36</i>	<i>123,38</i>	<i>55,11</i>	<i>92,13</i>	<i>60,44</i>	306,15	278,27	521,58	576,39	567,5
F1(7)	<i>55,08</i>	<i>119,60</i>	<i>55,89</i>	<i>129,30</i>	<i>112,80</i>	<i>52,72</i>	319,99	631,44	490,59	383,0
F1(8)	<i>119,60</i>	<i>55,08</i>	<i>129,30</i>	<i>55,89</i>	<i>52,72</i>	<i>112,80</i>	<i>161,25</i>	319,99	490,59	571,7
F1(9)	<i>103,40</i>	<i>103,40</i>	<i>77,62</i>	<i>77,62</i>	<i>132,56</i>	<i>132,56</i>	<i>99,37</i>	<i>99,37</i>	323,39	285,5
F3(10)	<i>52,11</i>	<i>81,09</i>	<i>96,36</i>	<i>128,68</i>	<i>171,42</i>	<i>124,13</i>	<i>71,42</i>	<i>121,32</i>	<i>51,29</i>	335,8
F3(11)	<i>81,09</i>	<i>52,11</i>	<i>128,68</i>	<i>96,36</i>	<i>124,13</i>	<i>171,42</i>	<i>121,32</i>	<i>71,42</i>	<i>51,29</i>	50,2
F3(12)	<i>81,40</i>	<i>48,31</i>	<i>132,08</i>	<i>95,34</i>	<i>48,27</i>	<i>79,31</i>	<i>109,48</i>	<i>52,59</i>	<i>146,99</i>	123,0
F3(13)	<i>48,31</i>	<i>81,40</i>	<i>95,34</i>	<i>132,08</i>	<i>79,31</i>	<i>48,27</i>	<i>52,59</i>	<i>109,48</i>	<i>146,99</i>	98,5

Tabelle 60: Bindungsabstände (fett), Ligand-Ligand-Abstände (jeweils in pm) sowie Bindungswinkel (kursiv) im [ZnF<sub>6</sub>]-Koordinationspolyeder in RbZnPdF<sub>5</sub>

Zn	F1(1)	F1(2)	F2(3)	F2(4)	F3(5)	F3(6)
F1(1)	200,08	400,19	281,49	281,49	304,9	304,9
F1(2)	<i>171,04</i>	201,34	278,27	278,27	285,54	285,54
F2(3)	<i>88,04</i>	<i>86,45</i>	204,96	323,25	409,38	274,49
F2(4)	<i>88,04</i>	<i>86,45</i>	<i>104,11</i>	204,96	274,49	409,38
F3(5)	<i>97,38</i>	<i>89,06</i>	<i>170,57</i>	<i>83,86</i>	205,81	285,37
F3(6)	<i>97,38</i>	<i>89,06</i>	<i>83,86</i>	<i>170,57</i>	<i>87,78</i>	205,81

Tabelle 61: Bindungsabstände (fett), Ligand-Ligand-Abstände (jeweils in pm) sowie Bindungswinkel (kursiv) im [PdF<sub>4</sub>]-Koordinationspolyeder in RbZnPdF<sub>5</sub>

Pd	F3(1)	F3(2)	F2(3)	F2(4)
F3(1)	196,17	392,34	278,39	276,53
F3(2)	<i>180,00</i>	196,17	276,53	278,39
F2(3)	<i>90,38</i>	<i>89,62</i>	196,23	392,45
F2(4)	<i>89,62</i>	<i>90,38</i>	<i>180,00</i>	196,23

Tabelle 62: Interatomare Abstände [pm] in RbZnPdF<sub>5</sub> bis 500 pm

	Rb	Zn	Pd	F1	F2	F3
Rb	2·416,26	2·382,33	2·404,29	2·319,99	2·285,14	2·285,93
	2·450,44	2·393,75	2·424,42	1·323,39	2·306,15	2·335,82
		1·408,31	2·440,90		2·439,16	2·362,84
		1·470,87				
Zn	2·382,33	2·369,34	2·357,89	1·200,08	2·204,96	2·205,81
	2·393,75		2·360,70	1·201,34	2·365,54	2·392,88
	1·408,31				2·451,22	2·422,81
	1·470,87				2·458,47	2·468,23
					2·486,43	
Pd	2·404,29	2·357,89	2·315,72	2·377,88	2·196,23	2·196,17
	2·424,42	2·360,70		2·416,95	2·368,52	2·358,58
	2·440,90			2·466,58	2·374,91	2·384,37
					2·447,13	2·467,22
F1	2·319,99	1·200,08	2·377,88	2·400,19	2·278,27	2·285,54
	1·323,39	1·201,34	2·416,95	2·490,59	2·281,49	2·304,90
			2·466,58		2·478,16	2·383,01
F2	1·285,14	1·204,96	1·196,23	1·278,27	1·308,19	1·274,49
	1·306,15	1·365,54	1·368,52	1·281,49	1·323,25	1·276,53
	1·439,16	1·451,22	1·374,91	1·478,16	1·392,45	1·278,39
		1·458,47	1·447,13		2·419,67	1·405,49
		1·486,43				1·409,38
						1·412,01
						1·426,62
						1·429,14
						1·433,98
						1·467,93
F3	1·285,93	1·205,81	1·196,17	1·285,54	1·274,49	1·285,37
	1·335,82	1·392,88	1·358,58	1·304,90	1·276,53	1·346,07
	1·362,84	1·422,81	1·384,37	1·383,01	1·278,39	1·392,34
		1·468,23	1·467,22		1·405,49	1·464,53
					1·409,38	2·482,40
					1·412,01	
					1·426,62	
					1·429,14	
					1·433,98	
					1·467,93	



Tabelle 63: Pulverdaten von RbZnPdF<sub>5</sub>

Kamera:	Guinier-Simon, Enraf/Nonius, Delft (NL)		
Strahlung:	Cu – K <sub>α1</sub> , λ = 154,051 pm, Graphitmonochromator		
Probenform:	Pulver in Glaskapillare (∅ = 0,3 mm), senkrecht zum Röntgenstrahl		
Äußerer Standard:	Tiefquarz (α – SiO <sub>2</sub> , trigonal, a = 491,26 pm, c = 540,43 pm), Korrektur der gemessenen 4θ – Werte mit dem Programm SOS1 [7]		
Summenformel:	RbZnPdF <sub>5</sub>	Temperatur:	Raumtemperatur
Strukturtyp:	RbZnPdF <sub>5</sub>	Kristallsystem:	orthorhombisch
Gitterkonstanten:	a = 736,49(7) pm	Raumgruppe:	<i>P nma</i> - D <sub>2h</sub> <sup>16</sup> (Nr. 62)
	b = 631,44(5) pm	Molvolumen:	73,858 cm <sup>3</sup> /mol
	c = 1054,82(9) pm	Zahl der Formeleinheiten:	Z = 4
		Röntgendichte	ρ <sub>x</sub> = 4,769 g/cm <sup>3</sup>
		Intensitäten	geschätzt
		Molekulargewicht	M = 352,24 g/mol

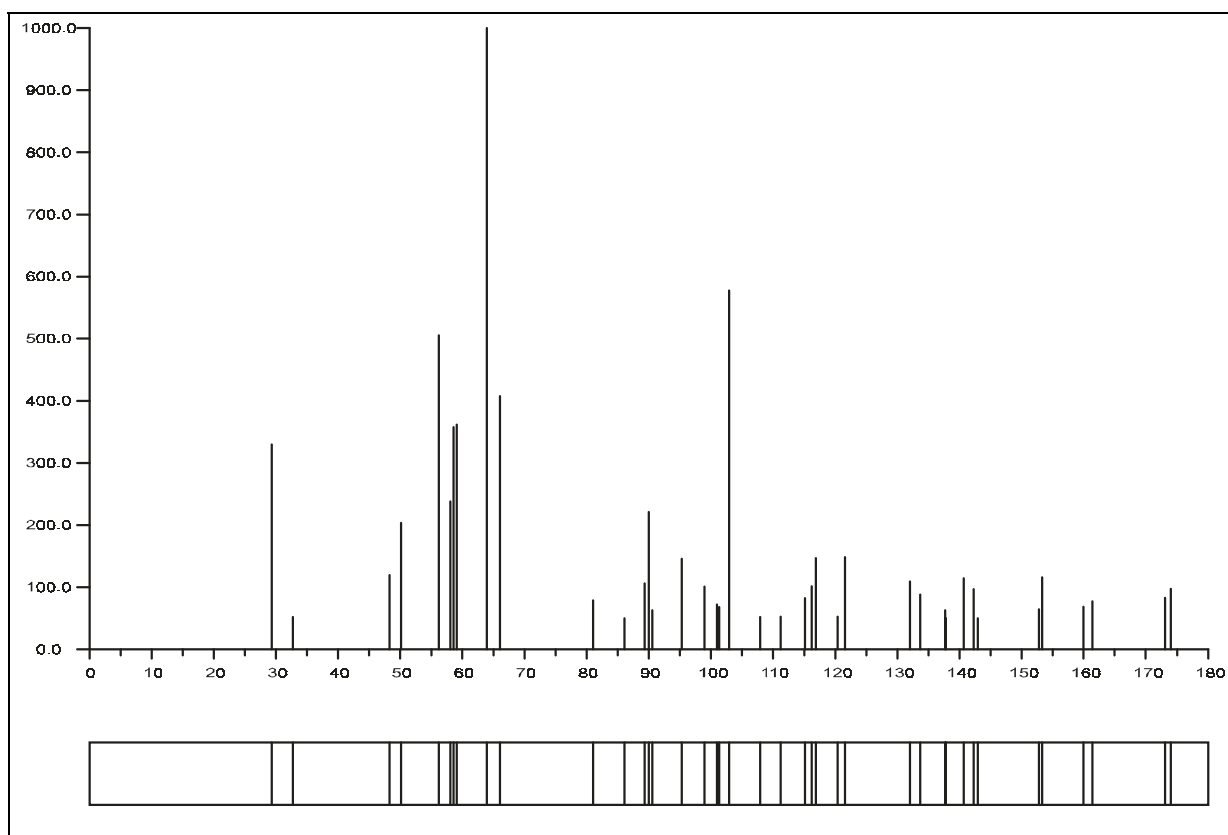
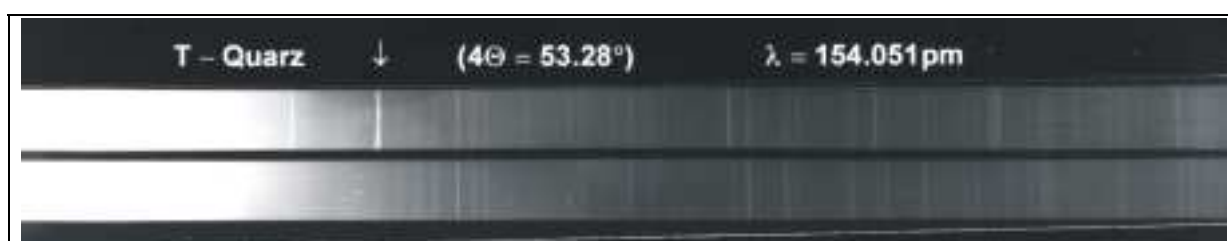
Abb. 59: Guinier-Simulation von RbZnPdF<sub>5</sub>Abb. 60: Pulveraufnahme von RbZnPdF<sub>5</sub>

Tabelle 64: Auswertung der Pulveraufnahme von RbZnPdF<sub>5</sub>

h	k	l	$4\Theta_c$	$4\Theta_o$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_c$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_o$	$I_c$	$I_o$
0	0	1	16,750		5,33		0,0	
1	0	0	24,013		10,94		0,0	
0	1	0	28,026		14,88		0,0	
1	0	1	29,313	29,383	16,27	16,35	3,3	4
0	1	1	32,694	32,742	20,21	20,27	0,5	1
0	0	2	33,591		21,33		0,2	
1	1	0	36,985		25,82		0,0	
1	1	1	40,662		31,15		0,3	
1	0	2	41,393		32,27		0,0	
0	1	2	43,878		36,21		0,0	
2	0	0	48,294	48,346	43,75	43,84	1,2	2
1	1	2	50,163	50,170	47,15	47,16	2,0	3
0	0	3	50,617		47,99		0,0	
2	0	1	51,200		49,08		0,1	
2	1	0	56,051		58,63		0,3	
1	0	3	56,196	56,222	58,93	58,98	5,1	6
0	2	0	56,483		59,52		0,0	
0	1	3	58,085	58,115	62,87	62,93	2,4	3
2	1	1	58,599	58,636	63,96	64,04	3,6	4
0	2	1	59,014		64,85		0,0	
2	0	2	59,120	59,117	65,08	65,07	3,6	4
1	2	0	61,572		70,46		0,0	
1	1	3	63,056		73,81		0,2	
1	2	1	63,920	63,946	75,79	75,85	10,0	10
2	1	2	65,703		79,96		0,1	
0	2	2	66,078	66,070	80,85	80,83	4,1	5
0	0	4	67,933		85,32		0,0	
2	0	3	70,525		91,74		0,2	
1	2	2	70,543		91,79		0,0	
1	0	4	72,297		96,25		0,1	
3	0	0	73,142		98,44		0,0	
0	1	4	73,815		100,20		0,0	
2	2	0	74,980		103,27		0,1	
3	0	1	75,169		103,77		0,0	
2	1	3	76,233		106,62		0,0	
0	2	3	76,563		107,51		0,0	
2	2	1	76,966		108,60		0,1	
1	1	4	77,894		111,13		0,1	
3	1	0	78,687		113,32		0,0	
1	2	3	80,523		118,45		0,0	
3	1	1	80,595		118,65		0,0	

Tabelle 64: Auswertung der Pulveraufnahme von RbZnPdF<sub>5</sub> (Fortsetzung)

h	k	l	$4\Theta_c$	$4\Theta_o$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_c$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_o$	$I_c$	$I_o$
3	0	2	80,990	81,014	119,77	119,84	0,8	2
2	2	2	82,681	82,696	124,60	124,65	0,4	2
2	0	4	84,219		129,07		0,0	
0	0	5	85,658		133,31		0,0	
0	3	0	85,864		133,92		0,0	
3	1	2	86,110	86,131	134,65	134,71	0,5	2
0	3	1	87,644		139,25		0,0	
2	1	4	89,187		143,95		0,0	
1	0	5	89,284	89,336	144,25	144,40	1,1	3
0	2	4	89,477		144,84		0,3	
1	3	0	89,484		144,86		0,0	
3	0	3	89,995	89,996	146,43	146,44	2,2	3
0	1	5	90,563	90,587	148,19	148,26	0,6	2
1	3	1	91,207		150,19		0,0	
2	2	3	91,550		151,26		0,2	
0	3	2	92,819		155,25		0,0	
1	2	4	92,985		155,77		0,3	
3	2	0	93,674		157,96		0,0	
1	1	5	94,039		159,13		0,0	
3	1	3	94,722		161,31		0,0	
3	2	1	95,338	95,323	163,29	163,25	1,5	3
1	3	2	96,232	96,204	166,19	166,10	0,4	2
4	0	0	98,918	98,887	175,01	174,90	1,0	2
2	0	5	99,536		177,06		0,0	
2	3	0	99,720		177,67		0,1	
3	2	2	100,204		179,29		0,0	
4	0	1	100,517		180,34		0,4	
0	3	3	100,985	100,990	181,91	181,93	0,7	2
2	3	1	101,309	101,320	183,00	183,04	0,7	2
3	0	4	101,533		183,76		0,0	
2	2	4	102,955	102,922	188,59	188,48	5,8	7
4	1	0	103,334		189,89		0,0	
2	1	5	103,933		191,94		0,0	
0	0	6	103,940		191,96		0,1	
0	2	5	104,191		192,83		0,0	
1	3	3	104,197		192,85		0,0	
4	1	1	104,884		195,22		0,0	
4	0	2	105,207		196,33		0,2	
3	1	4	105,869		198,64		0,0	
2	3	2	105,974		199,00		0,0	
1	0	6	107,089		202,90		0,0	

Tabelle 64: Auswertung der Pulveraufnahme von RbZnPdF<sub>5</sub> (Fortsetzung)

h	k	l	$4\Theta_c$	$4\Theta_o$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_c$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_o$	$I_c$	$I_o$
1	2	5	107,335		203,77		0,3	
3	2	3	107,956	107,997	205,95	206,10	0,5	2
0	1	6	108,208		206,84		0,0	
4	1	2	109,440	109,408	211,21	211,10	0,2	1
1	1	6	111,274	111,250	217,78	217,70	0,5	1
0	3	4	111,677		219,24		0,0	
4	0	3	112,715		223,00		0,0	
2	3	3	113,448		225,66		0,0	
1	3	4	114,680		230,17		0,0	
3	0	5	115,108	115,124	231,75	231,81	0,8	1
3	3	0	115,274		232,36		0,0	
4	2	0	115,861		234,53		0,0	
2	0	6	116,182	116,204	235,71	235,80	1,0	2
2	2	5	116,415		236,58		0,4	
3	3	1	116,715		237,69		0,0	
4	1	3	116,765		237,88		0,4	
0	4	0	116,820	116,815	238,08	238,06	1,5	2
4	2	1	117,297		239,86		0,5	
3	2	4	118,213		243,28		0,1	
0	4	1	118,249		243,41		0,0	
3	1	5	119,106		246,63		0,1	
1	4	0	119,740		249,02		0,0	
2	1	6	120,157		250,59		0,0	
0	2	6	120,392	120,378	251,48	251,43	0,5	2
3	3	2	120,974		253,69		0,3	
1	4	1	121,148		254,35		0,2	
4	2	2	121,543	121,559	255,85	255,91	1,5	3
0	4	2	122,475		259,41		0,0	
4	0	4	122,713	122,679	260,32	260,19	0,2	1
0	0	7	122,964		261,28		0,0	
1	2	6	123,261		262,42		0,1	
2	3	4	123,408		262,99		0,0	
0	3	5	124,509	124,511	267,23	267,23	0,3	1
1	4	2	125,315		270,35		0,0	
1	0	7	125,798		272,22		0,1	
5	0	0	126,113		273,45		0,0	
4	1	4	126,565	126,602	275,20	275,35	0,4	1
0	1	7	126,811		276,16		0,0	
1	3	5	127,324		278,17		0,0	
5	0	1	127,480		278,78		0,1	
3	3	3	127,882		280,35		0,0	

Tabelle 64: Auswertung der Pulveraufnahme von RbZnPdF<sub>5</sub> (Fortsetzung)

h	k	l	$4\Theta_c$	$4\Theta_o$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_c$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_o$	$I_c$	$I_o$
2	4	0	128,259		281,83		0,2	
4	2	3	128,434		282,52		0,0	
0	4	3	129,336		286,07		0,0	
1	1	7	129,598		287,10		0,0	
2	4	1	129,613		287,16		0,0	
5	1	0	129,908		288,33		0,0	
3	0	6	130,433		290,40		0,0	
3	2	5	130,651		291,27		0,2	
5	1	1	131,253		293,66		0,1	
5	0	2	131,534		294,78		0,0	
2	2	6	131,649		295,23		0,1	
1	4	3	132,094	132,105	297,01	297,05	1,1	2
2	4	2	133,633	133,626	303,16	303,13	0,9	1
2	0	7	134,100		305,04		0,0	
3	1	6	134,162		305,28		0,1	
4	0	5	134,914		308,31		0,0	
4	3	0	135,066		308,93		0,0	
5	1	2	135,247		309,66		0,1	
2	3	5	135,575		310,98		0,0	
4	3	1	136,386		314,26		0,0	
3	3	4	137,229		317,68		0,0	
4	2	4	137,761	137,748	319,84	319,79	0,6	2
2	1	7	137,779	137,748	319,92	319,79	0,5	"
0	2	7	137,997		320,80		0,0	
5	0	3	138,152		321,44		0,4	
4	1	5	138,583		323,19		0,2	
0	4	4	138,633		323,40		0,0	
0	3	6	139,241		325,88		0,0	
2	4	3	140,203		329,82		0,1	
4	3	2	140,308		330,25		0,1	
1	2	7	140,670		331,74		1,1	
5	2	0	140,968		332,97		0,0	
1	4	4	141,301		334,33		0,0	
5	1	3	141,782		336,32		0,1	
3	4	0	141,831		336,52		0,0	
1	3	6	141,904		336,82		0,3	
5	2	1	142,262		338,30		1,0	
0	0	8	142,981		341,27		0,5	
3	4	1	143,122		341,85		0,0	
3	2	6	145,067		349,92		0,0	

## II. 1.4 Strukturbeschreibung

### II. 1.4.1 Primärstruktur

Rubidium (vgl. Abb. 61 und Tabelle 59) erhält in RbZnPdF<sub>5</sub> die (wenn auch eher willkürlich angenommene) ungewöhnliche Koordinationszahl 13 mit sieben verschiedenen Rb-F-Abständen, wobei eine Einteilung entsprechend C.N. = [4+2+3+2+2] vorgenommen werden

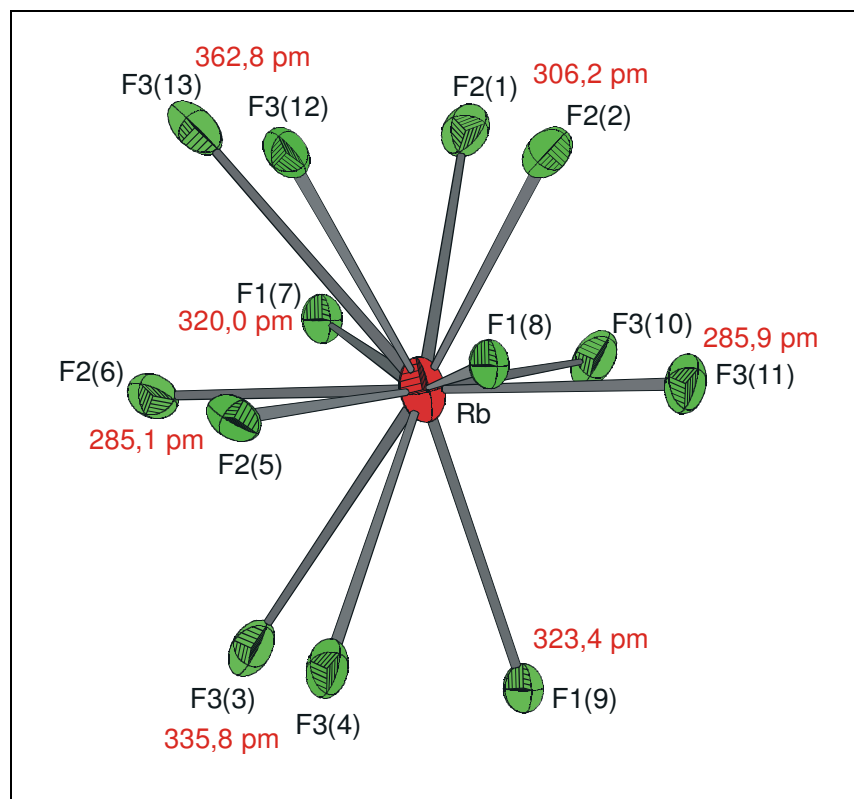


Abb. 61: Koordinationspolyeder um Rb<sup>+</sup>

kann. Der in Tabelle 58 (MAPLE-Berechnungen) aufgelistete ECoN-Wert für Rb von 10,19 schließt jedoch die beiden außergewöhnlich langen Rb-F-Abstände (362,8 pm) aus, so dass eine Koordinationszahl von 11 das Polyeder letztlich besser beschreibt.

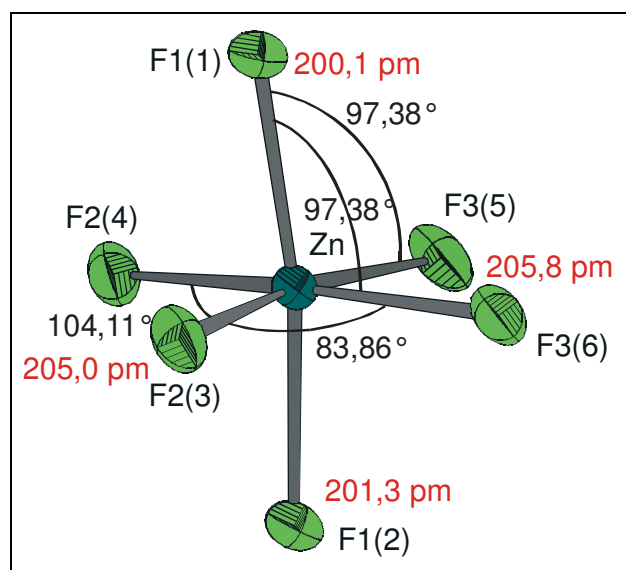
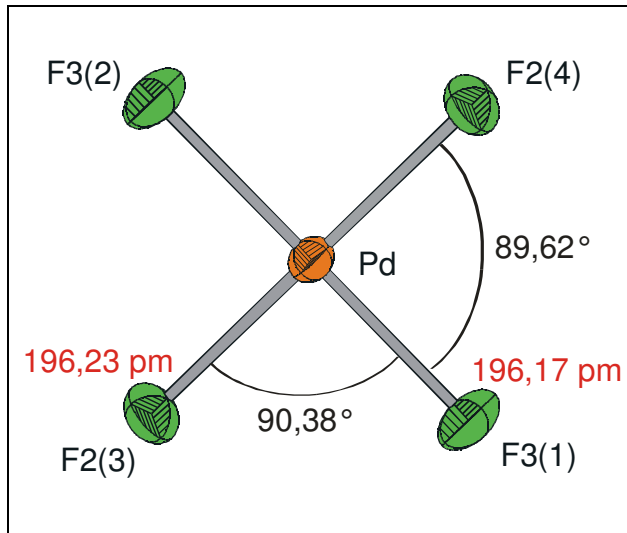


Abb. 62: Koordinationspolyeder um Zn<sup>2+</sup>

Zink (vgl. Abb. 62) weist in RbZnPdF<sub>5</sub> ein leicht unregelmäßiges Oktaeder als Koordinationssphäre auf. Die Abstände für  $d(\text{Zn}^{2+}-\text{F}^-)$  variieren zwischen 200,1 und 205,6 pm; verhältnismäßig große Abweichungen vom idealen Oktaeder zeigen die Winkel innerhalb des Polyeders (vgl. Tabelle 60).

Abb. 63: Koordinationspolyeder um Pd<sup>2+</sup>

Die Koordination um Pd<sup>2+</sup> (Abb. 63) ist wie erwartet quadratisch planar. Alle Bindungsabstände und Winkel innerhalb der [PdF<sub>4</sub>]-Baugruppe sind in Tabelle 61 aufgeführt.

#### II. 1.4.2 Sekundärstruktur

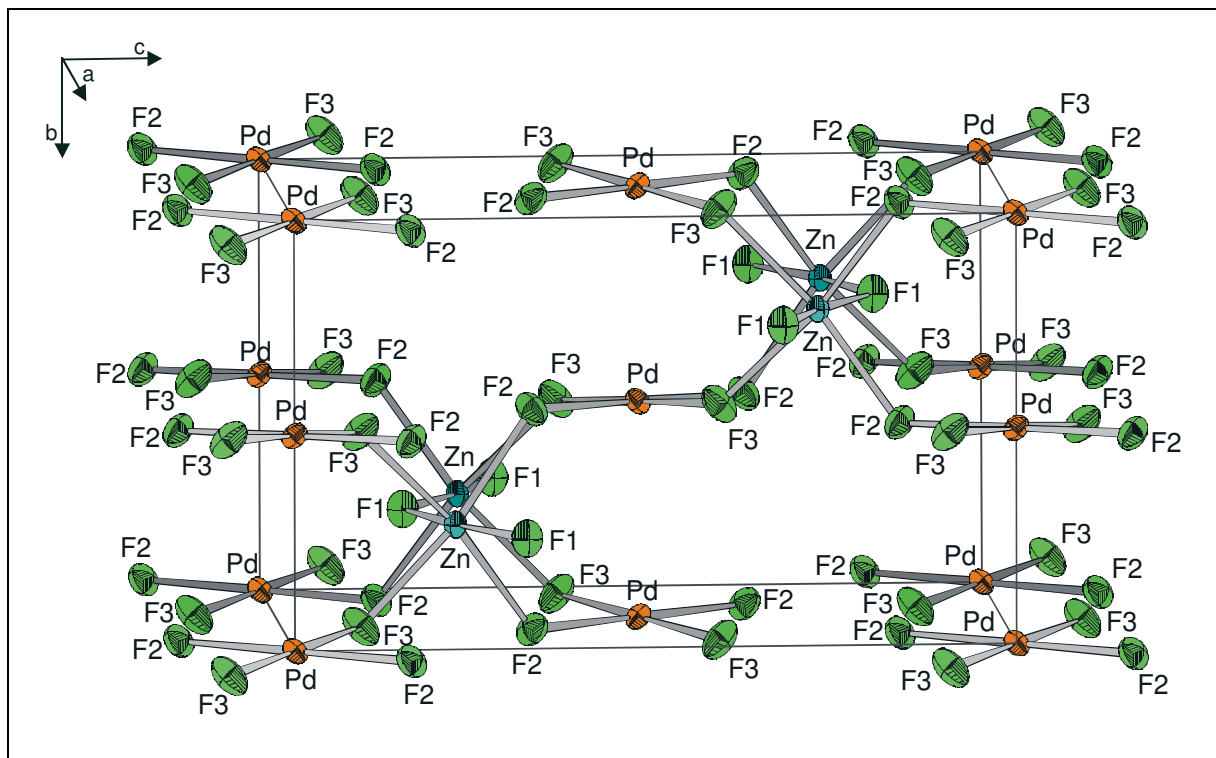


Abb. 64: Sekundärstruktur von RbZnPdF<sub>5</sub> (alle Rb- sowie F- Atome welche nur zu Rb gehören, wurden aufgrund der besseren Übersichtlichkeit weggelassen)

Abb. 64 zeigt die Verknüpfung der [PdF<sub>4</sub>]-Koordinationspolyeder mit den [ZnF<sub>6</sub>]-Oktaedern. Man erkennt, dass das durch Symmetrieelemente erzeugte Pd<sup>2+</sup> in der Mitte der Elementarzelle ( $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ ) (Pd: Lage (4a)  $0 \frac{1}{2} 0$ ) über F2 und F3 mit insgesamt vier [ZnF<sub>6</sub>]-Oktaedern

verknüpft ist. Zwei dieser in *a*-Richtung nebeneinanderliegenden [ZnF<sub>6</sub>]-Baugruppen sind untereinander über eine gemeinsame Ecke (F1) miteinander verbrückt. Jedes [ZnF<sub>6</sub>]-Oktaeder ist so insgesamt über F2 und F3 mit vier [PdF<sub>4</sub>]-Einheiten und über F1 mit zwei weiteren [ZnF<sub>6</sub>]-Baugruppen verbunden.

Betrachtet man Abb. 65, so kann man jetzt zusätzlich die Verknüpfung mit den [RbF<sub>13</sub>]-Einheiten erkennen: Wieder ausgehend von der zentralen [PdF<sub>4</sub>]-Baugruppe in der Zellmitte zeigt sich, dass F2 immer zusätzlich zu zwei, und F3 zu drei [RbF<sub>13</sub>]-Polyedern gehört.

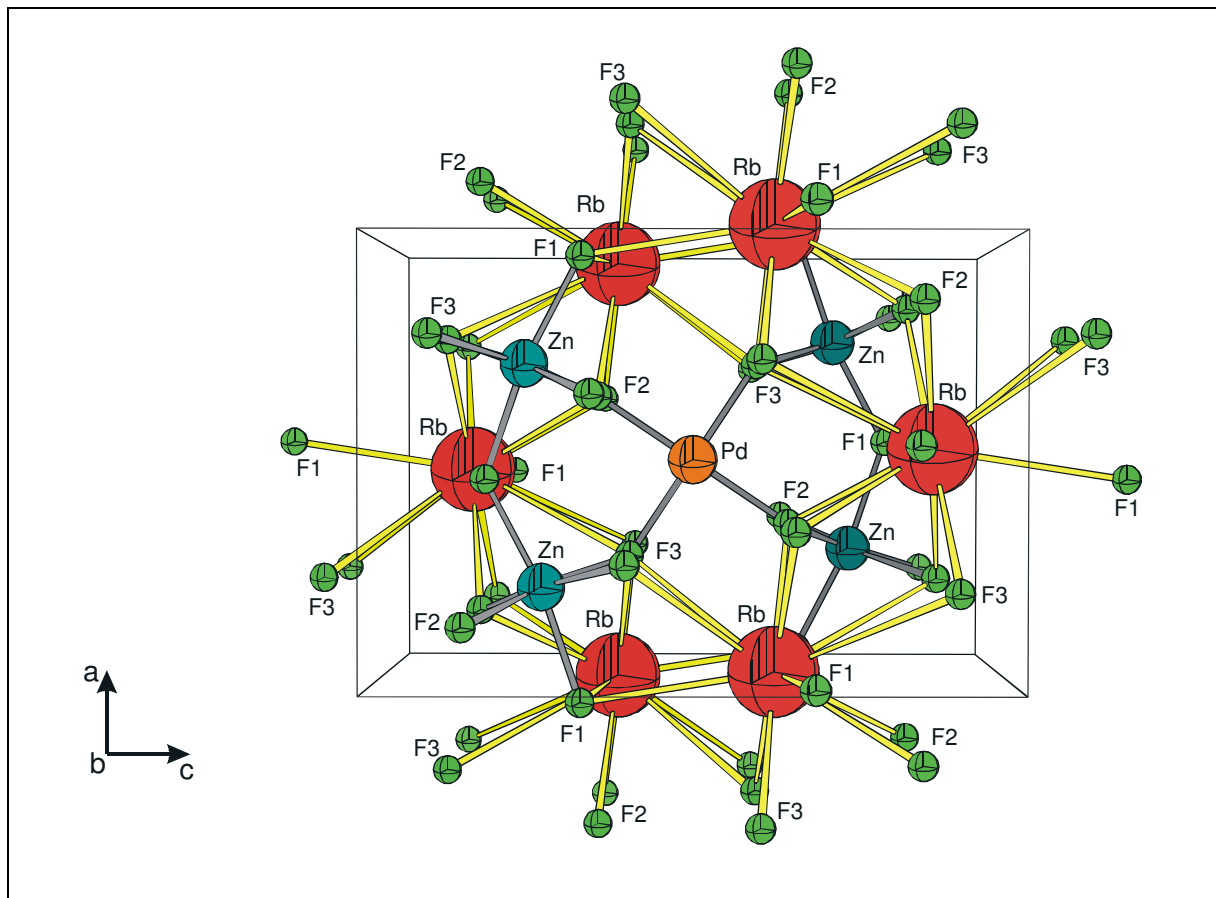
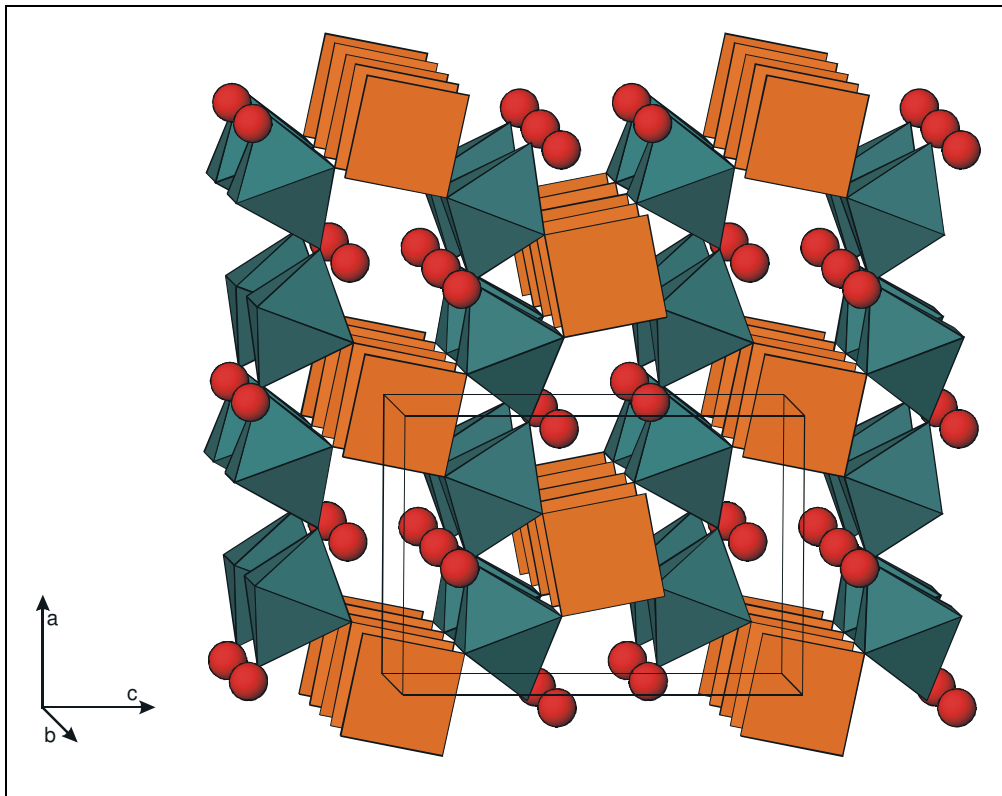
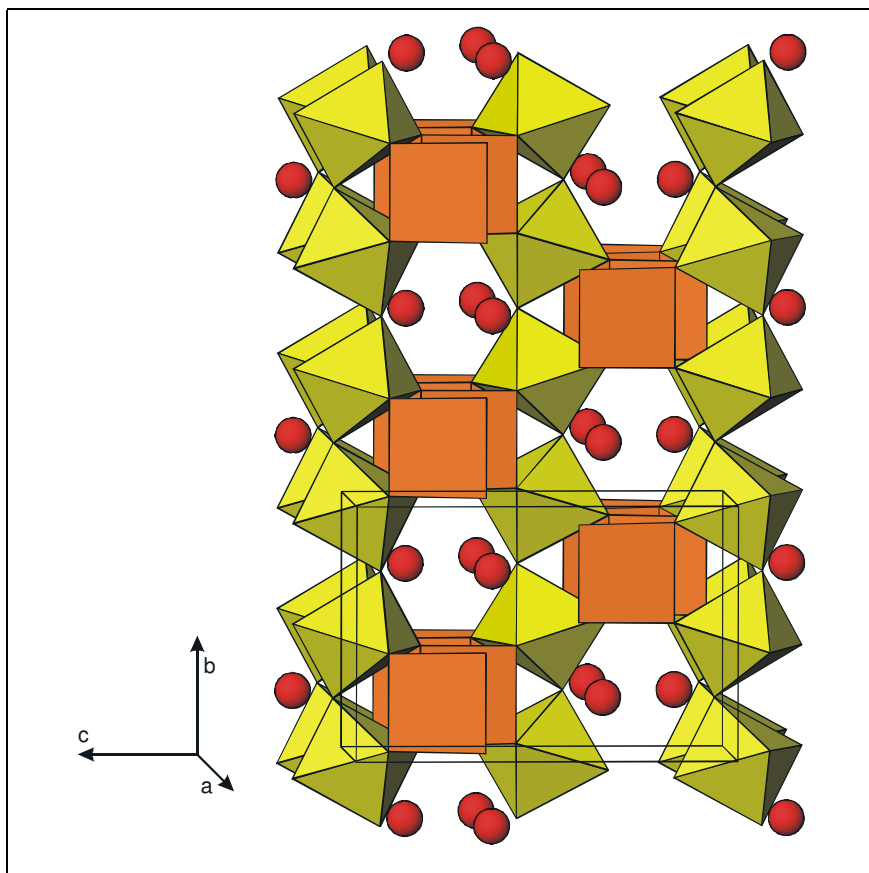


Abb. 65: Sekundärstruktur von RbZnPdF<sub>5</sub>; [010]



## II. 1.4.3 Tertiärstruktur

Abb. 66: RbZnPdF<sub>5</sub>, Blickrichtung längs [010]Abb. 67: RbCuPdF<sub>5</sub>, Blickrichtung längs [100]

Die Struktur von RbZnPdF<sub>5</sub> (vgl. Abb. 66 und Abb. 68) ist grundsätzlich mit der von RbCuPdF<sub>5</sub> (vgl. Abb. 67 und Abb. 69) [44] verwandt. Beide Strukturen kristallisieren in derselben Raumgruppe ( $P nma - D_{2h}^{16}$  (Nr.62)  $Z = 4$ ) und auch die Abmessungen der Elementarzellen sind vergleichbar, sie sind aber nicht isotyp zueinander. Betrachtet man die Strukturausschnitte (Abb. 66 - Abb. 69), so findet man bei beiden Verbindungen auch dieselben Verknüpfungsmuster.

In RbZnPdF<sub>5</sub> (vgl. Abb. 66) sind [ZnF<sub>6</sub>]-Oktaeder - über F1 verknüpft - parallel zur a-Achse zu gewinkelten "Zick-Zack-Ketten" miteinander verbunden. Diese Ketten sind entlang [0 1 0] angeordnet und nur über Rubidiumpolyeder miteinander bzw. über [PdF<sub>4</sub>]-Baugruppen in c-Richtung mit weiteren [ZnF<sub>6</sub>]-Oktaederketten verknüpft (vgl. Abb. 68). Diese Anordnung bzw. diese Verknüpfungen sind ebenfalls bei RbCuPdF<sub>5</sub> (vgl. Abb. 69) vorhanden, allerdings mit dem Unterschied, dass dort die Oktaeder in den Ketten weniger stark gewinkelt zueinander stehen und dass die Oktaederketten, bezogen auf die b-Achse, stärker gegeneinander verdreht sind als in RbZnPdF<sub>5</sub>.

Die planaren [PdF<sub>4</sub>]-Gruppen sind in RbZnPdF<sub>5</sub> (vgl. Abb. 66) mit gleicher Orientierung und gleichem Schwerpunkt in Richtung der b-Achse hintereinander gestapelt. Eine solche Stapelung liegt auch in RbCuPdF<sub>5</sub> (vgl. Abb. 67) vor, hier jedoch mit dem Unterschied, dass die planaren [PdF<sub>4</sub>]-Baugruppen entlang der a-Achse in c-Richtung gegeneinander versetzt sind. Weiterhin lässt sich für RbCuPdF<sub>5</sub> (Abb. 69) eine größere Verkippung der [PdF<sub>4</sub>]-Einheiten zueinander erkennen, als dies in der Zinkverbindung der Fall ist.

Bei prinzipiell gleichem Aufbau beobachtet man in Anordnung und Verknüpfung der einzelnen Polyeder also kleinere Unterschiede, deren Ursachen vermutlich in sterischen bzw. elektronischen Eigenschaften der beteiligten Ionen (hier: Cu<sup>2+</sup> bzw. Zn<sup>2+</sup>) zu suchen sind.

Beiden Strukturen gemeinsam ist zunächst die Besetzung der Lage 4c durch Rb<sup>+</sup>; in RbCuPdF<sub>5</sub> befindet sich dann aber Cu<sup>2+</sup> auf 4a ( $\bar{1}$ ) und Pd<sup>2+</sup> auf 4c (m), während sich in RbZnPdF<sub>5</sub> die Verhältnisse umkehren, Zn<sup>2+</sup> also auf 4c und Pd<sup>2+</sup> auf 4a liegt. Möglicherweise ist die Jahn-Teller-Verzerrung um Cu<sup>2+</sup> hierfür letztlich verantwortlich.

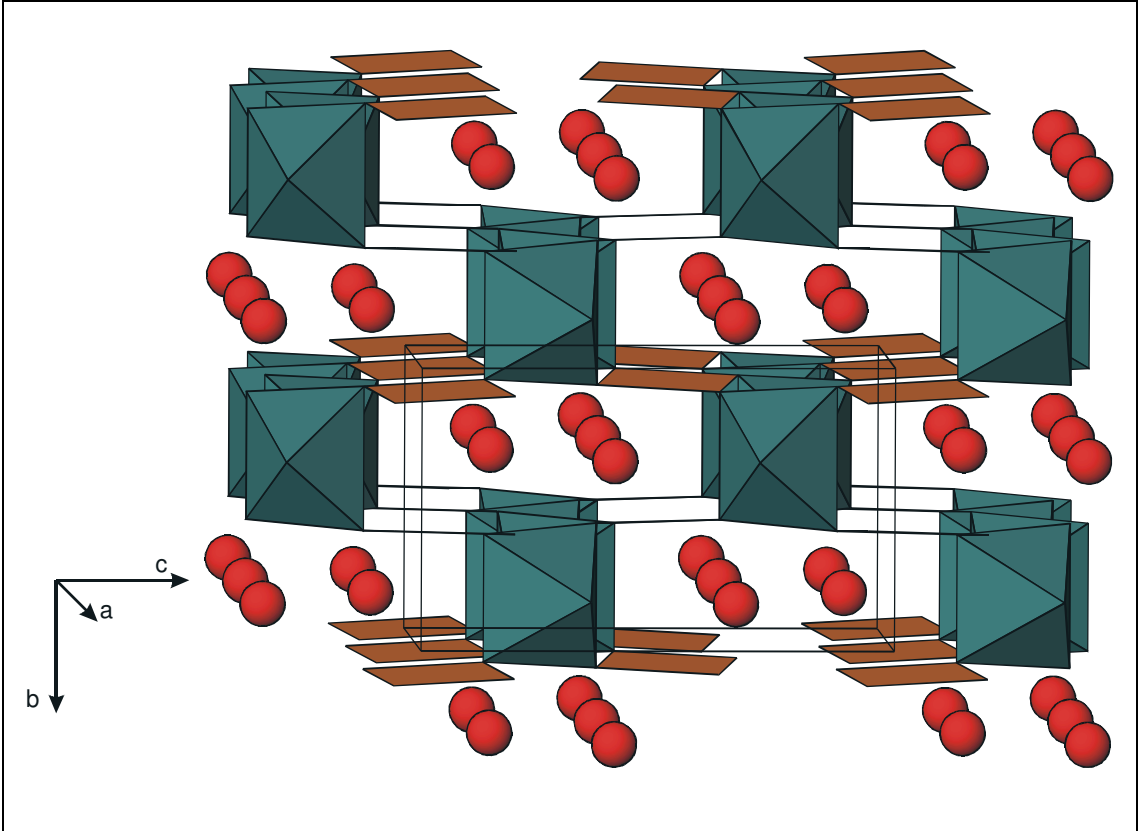


Abb. 68: RbZnPdF<sub>5</sub>, Blickrichtung längs [100]

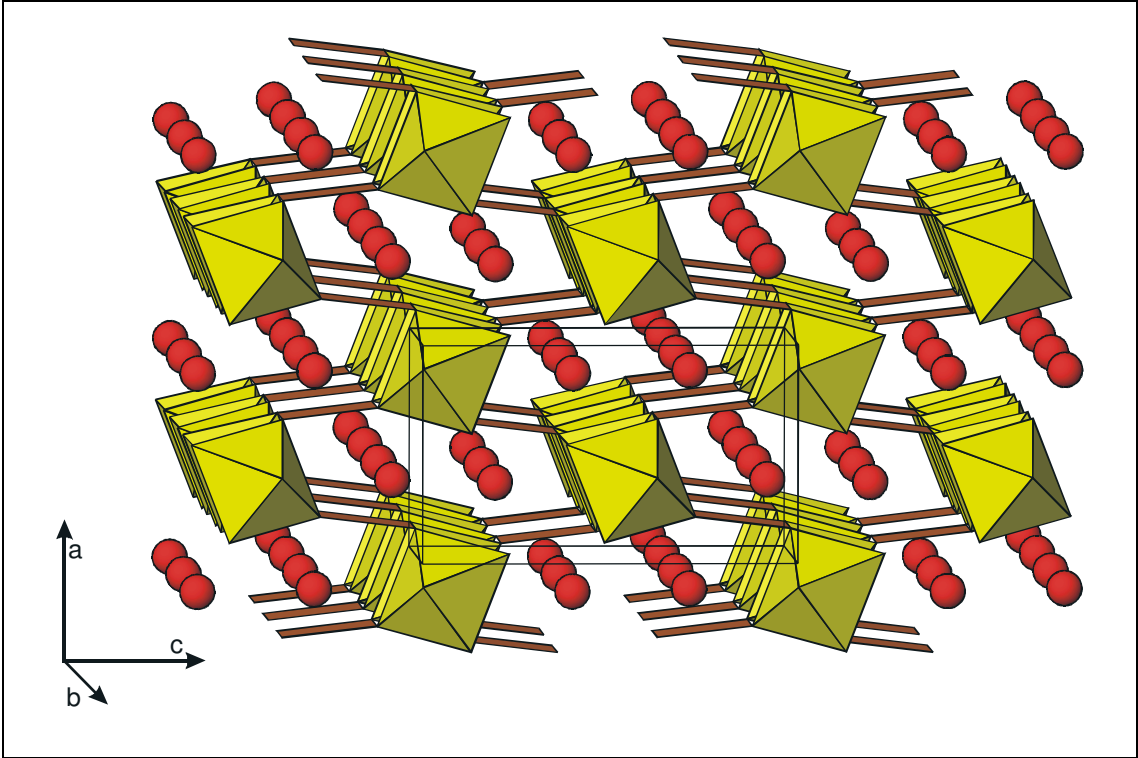


Abb. 69: RbCuPdF<sub>5</sub>, Blickrichtung längs [100]

## II. 1.5 Der Madelunganteil der Gitterenergie; MAPLE

Tabelle 65: MAPLE-Werte von RbZnPdF<sub>5</sub> (Vergleich mit RbF-, ZnF<sub>2</sub>- und PdF<sub>2</sub>-Daten); Angaben in kcal/mol

Atom	n	binär	quaternär	$\Delta$	$n \cdot \Delta$
Rb	1	102,64	115,08	-12,44	-12,44
Zn	1	497,81	507,47	-9,66	-9,66
Pd	1	469,62	425,99	43,63	43,63
F1 RbF)*	1	102,64	122,14	-19,51	-19,51
F2 ZnF <sub>2</sub> )*	2	143,18	135,39	7,79	15,57
F3 PdF <sub>2</sub> )*	2	134,49	134,66	-0,18	-0,35
		$\Sigma = 1728,03$	$\Sigma = 1710,79$		$\Sigma = 17,24$ = 1,0 %

)\* Die gewählte Zuordnung der F<sup>-</sup> ist willkürlich und beinhaltet keine Besetzung kristallographisch verschiedener Punktlagen durch die Fluorteilchen

Der Vergleich der MAPLE-Werte [33, 34, 35] der quaternären Verbindung mit den binären Komponenten ist in Tabelle 65 aufgeführt. Die Abweichung beträgt 1 %, was noch im Bereich des Üblichen bzw. "Erlaubten" liegt. Auffallend ist hierbei jedoch die große Abweichung des Einzelbetrages für Pd<sup>2+</sup>; möglicherweise liegt dieser Unterschied in dem Wechsel der Koordinationszahl von 6 (PdF<sub>2</sub>) auf 4 (RbZnPdF<sub>5</sub>) begründet.

## II. 2 KCuPdF<sub>5</sub>

### II. 2.1 Vorbemerkung

Im Zusammenhang mit Untersuchungen an komplexen Fluoriden an zweiwertigem Palladium interessierte auch das strukturchemische Verhalten des zweiwertigen Kupfers in Verbindungen des Typs M<sup>I</sup>CuPdF<sub>5</sub>. Bekannt ist in diesem System die Verbindung RbCuPdF<sub>5</sub> [44], in welcher Cu<sup>2+</sup> eine tetragonal elongiert oktaedrische Umgebung besitzt. Durch Austausch des Alkalimetall - Kations sollte untersucht werden, ob möglicherweise auch hier eine neue Strukturvariante auftritt.

### II. 2.2 Darstellung von KCuPdF<sub>5</sub> (Einkristalle und Pulver)

Als Darstellungsverfahren wurde analog zur Synthese von RbZnPdF<sub>5</sub> die "in situ - Komproportionierung" von PdF<sub>3</sub> und Pd zu PdF<sub>2</sub> gewählt. So wurden Gemenge von KF (p. a. Merck, durch Ausheizen im Hochvakuum von evtl. anhaftenden H<sub>2</sub>O- und HF-Resten befreit), CuF<sub>2</sub> (durch Fluorierung von CuCl<sub>2</sub>·2 H<sub>2</sub>O·(p. a. Merck) im F<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> - Strom (1:10) bei 400 °C, 3 d), Pd (Pulver aus Pd-Resten, Degussa 99,99 %) und PdF<sub>3</sub> (durch Fluorierung von Pd im F<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> - Strom (1:5) bei 350 °C, 7 d) im Verhältnis 3:3:1:2 unter Schutzgasatmosphäre (Glovebox, Braun) in Pd-Rohren (Degussa) abgefüllt, verschweißt und innerhalb von 3 d auf 750 °C erhitzt, 30 d bei dieser Temperatur gehalten und nachfolgend langsam (Abkühlrate 20 °/d) auf Raumtemperatur gebracht.

Die bei 750 °C erhaltenen Reaktionsprodukte waren homogen, unregelmäßig kristallin und von rotbrauner Farbe. Die Proben sind wiederum vergleichsweise unempfindlich, bilden aber dennoch innerhalb weniger Minuten unter Einwirkung von Luftfeuchtigkeit dunkelbraune Hydrolyseprodukte.

Da eine Strukturlösung mit den aus dieser Probe erhaltenen Einkristallen nicht voll befriedigend war, wurde der Versuch bei Temperaturen um 650 °C und 700 °C wiederholt. Die bei 650 °C angesetzte Probe enthielt vorwiegend nicht umgesetzte Edukte; das Produkt des bei 700 °C durchgeführten Versuchs besaß sowohl gleiches Aussehen als auch das gleiche Pulverdiagramm wie oben beschriebene Probe; die daraus isolierten Kristalle brachten dennoch kein besseres Messergebnis.

## II. 2.3 Röntgenographische Untersuchungen

Die rotbraunen Einkristalle wurden unter wasserfreiem, über Molekularsieb (Porenweite 3 Å) aufbewahrttem HOSTINERT (Höchst AG) mit Hilfe eines Auflichtmikroskops (Leitz, Wetzlar) separiert, in gut ausgeheizten Markröhrchen (Hilgenberg,  $\varnothing = 0,2$  mm) fixiert und verschlossen. Der qualitativ beste Kristall wurde mit Hilfe von Justieraufnahmen (Buerger-Präzessions-Kamera) ausgewählt und einer Messung auf dem Image Plate Diffraction System (Stoe) unterworfen.

Die bei den Vorbereitungen zur Messung ("peak-hunting") gefundenen Gitterkonstanten:

a = 623,55(6) pm	b = 1062,71(8) pm	c = 1428,31(11) pm
$\alpha = 90^\circ$	$\beta = 90^\circ$	$\gamma = 90^\circ$

sowie die orthorhombische Lauesymmetrie  $m m m$  und das primitive Gitter führten zu der Annahme, dass bei vergleichbarer a- und b-Achse diese Struktur eine gegenüber RbCuPdF<sub>5</sub> ( $P n m a - D_{2h}^{16}$  (Nr.62)  $Z = 4$ )

a = 626,9 pm	b = 719,9 pm	c = 1076,3 pm
$\alpha = 90^\circ$	$\beta = 90^\circ$	$\gamma = 90^\circ$

verdoppelte b-Achse besitzen könnte.

Eine Raumgruppenanalyse des mit obenstehender Aufstellung gemessenen Datensatzes führte mit den Auslöschungsbedingungen:  $0kl: l=2n$ ,  $h0l: h=2n$ ,  $hk0: h+k=2n$ ,  $h00: h=2n$ ,  $0k0: k=2n$  und  $00l$  mit  $l=2n$  zu dem Auslöschungssymbol  $P c a n$ , welchem nur eine mögliche Raumgruppen, nämlich  $P c a n$  (Nr. 60) zugrunde liegt. Die Raumgruppenbestimmung wäre eindeutig, wenn nicht sowohl in Schichtaufnahmen der Ebene  $0kl$  (vgl. Abb. 72) als auch bei der Untersuchung des Datensatzes eine zusätzliche serielle Auslöschungsbedingung ( $00l: l=4n$ ) auftreten würde. Dieses Phänomen deutet schon an dieser Stelle auf eine Verzwilligung oder Überstruktur hin, dennoch ließ sich ein durchaus sinnvoller Strukturvorschlag in Grundzügen aus dem Messdatensatz ableiten.

Der Datensatz wurde durch Transformation mit folgender Matrix in die Standardaufstellung  $P b c n - D_{2h}^{14}$  (Nr. 60) überführt:

$$\begin{pmatrix} a' \\ b' \\ c' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} * \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}$$

Die Schweratompositionen für die Verfeinerung wurden durch Pattersonsynthesen (SHELXS-97 [12]) ermittelt, für die Endverfeinerung wurde das Programm SHELXL-97 [18] verwendet.

Im übrigen wurde wegen des Verdachtes auf eine Verzwilligung bzw. Überstruktur die Synthese der Verbindung bei 700 °C und 750 °C mit geringeren Abkühlraten (10%/d) wiederholt. Erneute Messungen (Stoe, IPDS bzw. Siemens AED2) von verschiedenen Kristallen aus den so hergestellten Präparaten zeigten jedoch in allen Fällen sowohl die gleiche Metrik als auch die gleiche Raumgruppe bzw. die zusätzliche serielle Auslöschungsbedingung 00l: l=4n.

### II. 2.3.1 Pulveruntersuchung

Die Auswertung einer nach dem Guinier-Simon-Verfahren erzeugten Pulveraufnahme bestätigt die Gitterkonstanten der Einkristalluntersuchung (Tabelle 66). Den Atomlagen (Tabelle 67 und Tabelle 68), Abstands-, Winkel- und MAPLE-Berechnungen (Tabelle 69, Tabelle 70, Tabelle 71, Tabelle 72, Tabelle 73, Tabelle 74 und Tabelle 77) wurden die aus der Pulverauswertung (Abb. 74, Abb. 75, Tabelle 75 und Tabelle 76) ermittelten Gitterkonstanten zugrunde gelegt.

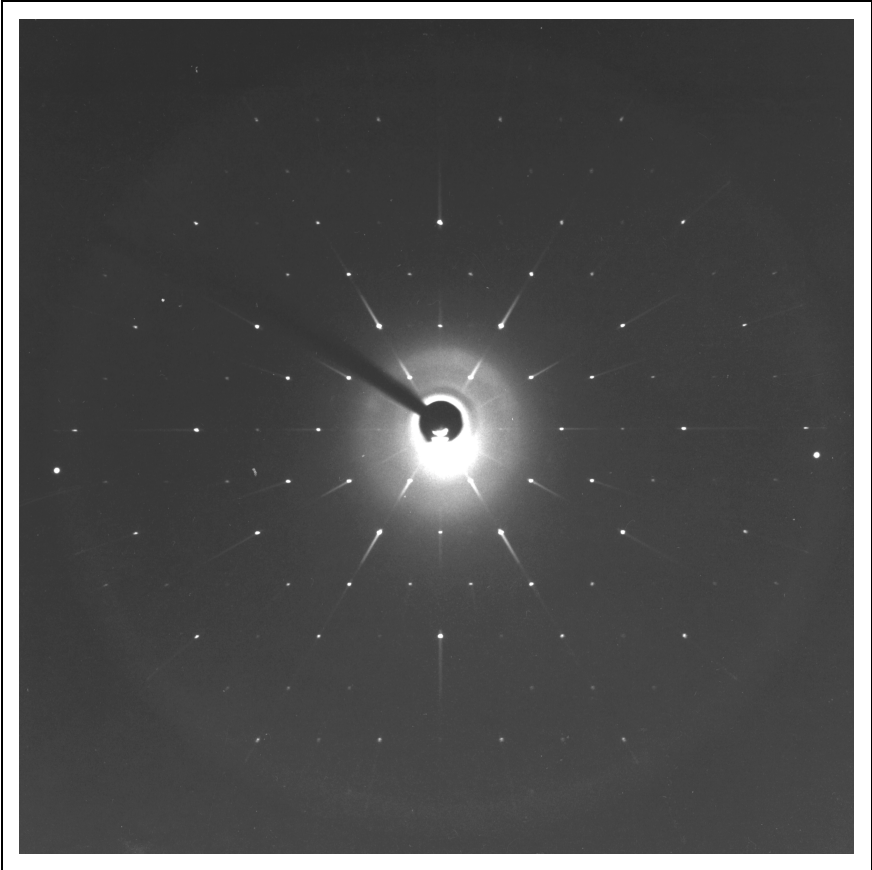


Abb. 70: KCuPdF<sub>5</sub> Präzessionsaufnahme (hk0)-Ebene

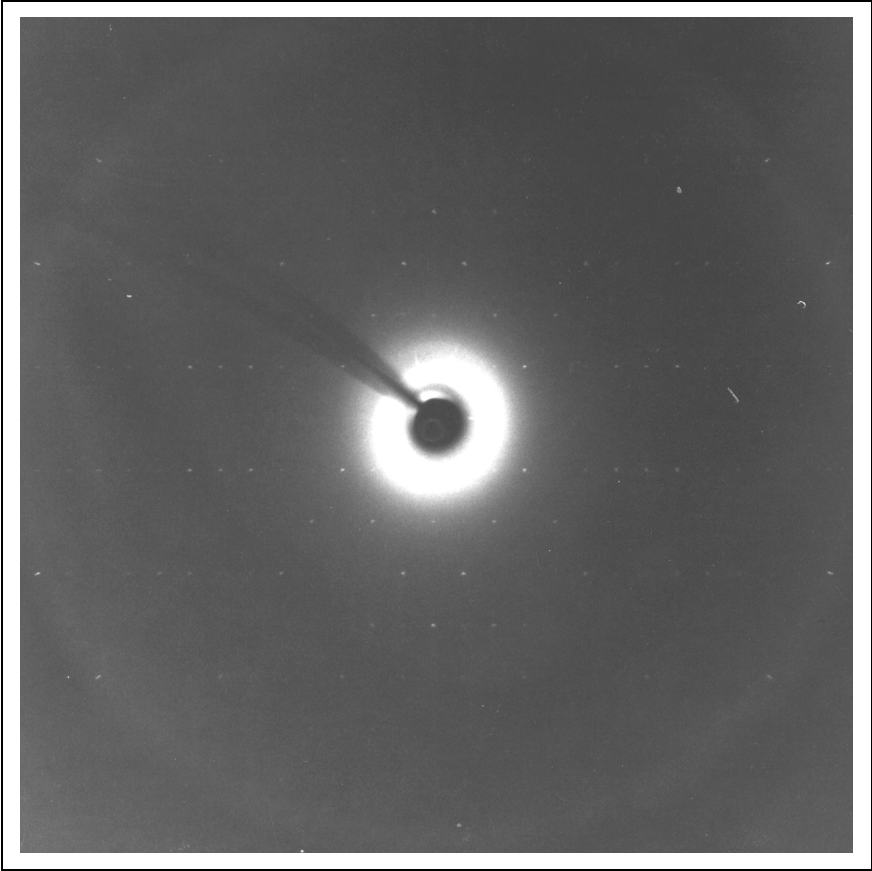


Abb. 71: KCuPdF<sub>5</sub> Präzessionsaufnahme (hk1)-Ebene



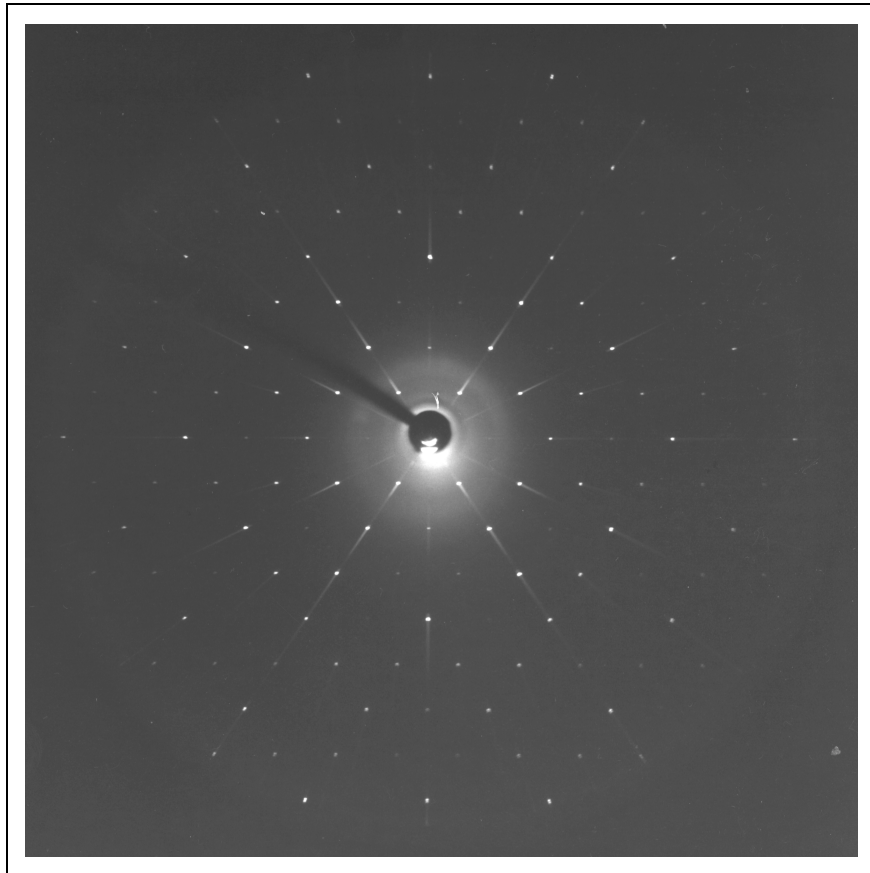
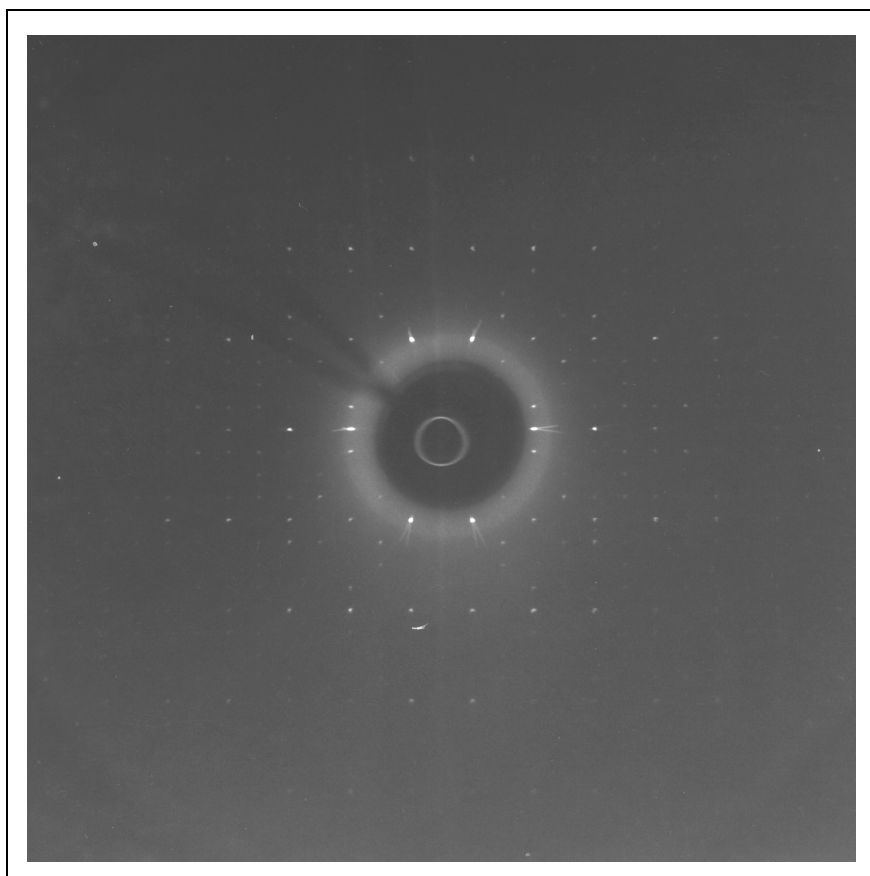
Abb. 72: KCuPdF<sub>5</sub> Präzessionsaufnahme (0kl)-EbeneAbb. 73: KCuPdF<sub>5</sub> Präzessionsaufnahme (1kl)-Ebene

Tabelle 66: Röntgenographische Daten von KCuPdF<sub>5</sub>

Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	<i>P bcn</i> - $D_{2h}^{14}$ (Nr. 60)	
Gitterkonstanten (Standardabweichungen in Klammern)		
IPDS-Daten [pm]	a = 1062,71(8)	$\alpha = 90^\circ$
	b = 623,55(6)	$\beta = 90^\circ$
	c = 1428,31(11)	$\gamma = 90^\circ$
Guinier-Simon-Daten [pm]	a = 1066,03(9)	$\alpha = 90^\circ$
	b = 624,55(5)	$\beta = 90^\circ$
	c = 1432,59(14)	$\gamma = 90^\circ$
Molares Volumen (röntgenographisch) [cm <sup>3</sup> /mol]	71,809	
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	4,235	
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle Z	8	
F (0 0 0)	1112,0	
Kristallform, -farbe	unregelmäßig, rotbraun	
Diffraktometer	IPDS (Stoe)	
Linearer Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo} - K_{\alpha})$ [mm <sup>-1</sup> ]	9,10	
Röntgenstrahlung, Monochromator	Mo - $K_{\alpha}$ ; $\lambda = 71,073$ pm, Graphit	
Korrektur der Intensitäten	Polarisations- und Lorentzkorrektur	
Messbereich	$3,8^\circ \leq 2\theta \leq 55,9^\circ$	
Indexbereich	$-14 \leq h \leq 13$ $-8 \leq k \leq 8$ $-18 \leq l \leq 17$	
Anzahl der gemessenen Reflexe	7692	
Interner R-Wert	3,05 %	
Lösungsverfahren	Patterson- (SHELXS-97) und Differenz-fouriersynthese (SHELXL-97) [12, 18]	
Parameterverfeinerung	‘full matrix’ least squares; anisotrope “Temperaturfaktoren”	
Nicht berücksichtigte Reflexe	keine	
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	1131	
Anzahl der freien Parameter	76	
Absorptionskorrektur	numerisch anhand symmetrieäquivalenter Reflexe	
Goodness of fit	1,235	
$wR_2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right\}^{1/2}$	10,11 %	
$R_1 = \frac{\sum   F_o  -  F_c  }{\sum  F_o }$	5,45 %	
Max. und min. Restelektronendichte [e <sup>-</sup> /Å <sup>3</sup> ]	1,96 / -1,53	

Tabelle 67: Lageparameter von KCuPdF<sub>5</sub>; Standardabweichung in Klammern

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U <sub>eq</sub>
K	8d	0,3827(3)	0,9969(5)	0,3774(3)	0,0425(7)
Cu(1)	4a	0,50000	0,50000	0,50000	0,0103(4)
Cu(2)	4c	0,50000	0,5398(2)	0,75000	0,0110(4)
Pd	8d	0,26242(6)	0,24905(13)	0,62584(6)	0,0186(3)
F(1)	8d	0,4322(6)	0,4468(11)	0,3774(6)	0,0326(15)
F(2)	8d	0,4109(6)	0,2148(11)	0,5450(5)	0,0308(15)
F(3)	8d	0,1557(6)	0,2019(12)	0,5160(5)	0,0333(16)
F(4)	8d	0,1183(7)	0,2879(12)	0,7098(5)	0,0372(18)
F(5)	8d	0,3718(8)	0,2898(13)	0,7325(5)	0,0436(2)

Tabelle 68: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren (pm<sup>2</sup>) von KCuPdF<sub>5</sub>; Standardabweichung in Klammern

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
K	0,072(2)	0,031(1)	0,024(1)	-0,005(1)	-0,003(2)	0,004(1)
Cu(1)	0,0095(7)	0,0139(6)	0,0074(7)	0,0013(6)	0,0013(7)	-0,0004(5)
Cu(2)	0,0104(7)	0,0143(7)	0,0083(7)	0,00000	-0,0002(6)	0,00000
Pd	0,0182(4)	0,0231(4)	0,0144(3)	-0,0033(3)	-0,0011(3)	-0,0002(3)
F(1)	0,036(3)	0,039(4)	0,023(3)	0,004(3)	0,001(4)	0,005(3)
F(2)	0,024(3)	0,036(4)	0,033(4)	0,005(3)	0,008(3)	-0,002(3)
F(3)	0,030(4)	0,046(4)	0,024(3)	-0,008(3)	-0,011(3)	0,000(3)
F(4)	0,034(3)	0,045(4)	0,033(4)	-0,017(3)	0,018(3)	-0,016(3)
F(5)	0,050(4)	0,053(4)	0,028(4)	-0,026(4)	-0,021(3)	0,014(3)

Der „anisotrope“ Temperaturfaktor hat die Form  $T_{\text{anis}} = \exp[-2\pi^2 (U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + \dots + 2 U_{12}hka^*b^*)]$

Tabelle 69: Motive der gegenseitigen Zuordnung [30, 31], ECoN und MEFIR [25, 26] (pm), Koordinationszahlen (C.N.) und Abstände (pm) innerhalb der Koordinationspolyeder von KCuPdF<sub>5</sub>

	F(1)	F(2)	F(3)	F(4)	F(5)	C.N.	ECoN <sup>a)</sup>	MEFIR <sup>a)</sup>
K	3 / 3	2 / 2	2 / 2	2 / 2	3 / 2	12	7,63	149,17
	285,9(8)	277,6(9)	274,0(8)	275,2(8)	274,4(9)			
	337,2(8)	279,7(8)	338,2(9)	311,1(9)	354,0(9)			
	347,6(9)				366,7(9)			
Cu1	2 / 1	2 / 1	2 / 1	0 / 0	0 / 0	6	5,82	69,39
	2*192,8(9)	2*211,9(7)	2*209,7(7)					
Cu2	2 / 1	0 / 0	0 / 0	2 / 1	2 / 1	6	5,93	70,65
	2*196,5(9)			2*207,9(7)	2*209,0(7)			
Pd	0 / 0	1 / 1	1 / 1	1 / 1	1 / 1	4	4,00	62,52
		197,3(7)	196,4(7)	196,6(7)	193,9(7)			
C.N.	5	4	4	4	4			
ECoN <sup>b)</sup>	3,38	3,92	3,30	3,73	3,14			
MEFIR <sup>b)</sup>	130,04	134,21	135,41	135,94	133,01			

<sup>a)</sup> nur F<sup>-</sup> als Liganden; <sup>b)</sup> nur Kationen als Liganden

Aus den nach dem ECoN-Konzept [25, 26] gewichteten Abstandsmitteln folgen mit  $r(\text{F}^-) = 133 \text{ pm}$  als Startwerte:  $r(\text{K}^+) = 148,77 \text{ pm}$ ;  $r(\text{Cu1}^{2+}) = 68,72 \text{ pm}$ ;  $r(\text{Cu2}^{2+}) = 70,26 \text{ pm}$ ;  $r(\text{Pd}^{2+}) = 63,00 \text{ pm}$ .

Tabelle 70: Bindungsabstände (fett), Ligand-Ligand-Abstände (jeweils in pm) sowie Bindungswinkel (kursiv)  
 KCuPdF<sub>5</sub>

K	F3(1)	F5(2)	F4(3)	F2(4)	F2(5)	F1(6)	F4(7)	F1(8)	F3(9)
F3(1)	<b>273,95</b>	407,23	543,64	330,72	280,08	514,43	539,90	386,91	371,40
F5(2)	<i>95,92</i>	<b>274,39</b>	315,32	549,07	396,81	508,80	417,30	412,25	558,86
F4(3)	<i>163,82</i>	<i>70,03</i>	<b>275,16</b>	481,22	493,32	286,42	277,28	443,93	500,51
F2(4)	<i>73,68</i>	<i>168,17</i>	<i>121,04</i>	<b>277,62</b>	353,13	281,35	426,77	468,45	275,32
F2(5)	<i>60,77</i>	<i>91,46</i>	<i>125,50</i>	<i>78,63</i>	<b>279,74</b>	459,42	357,48	575,65	537,42
F1(6)	<i>133,52</i>	<i>130,48</i>	<i>61,36</i>	<i>59,88</i>	<i>108,62</i>	<b>285,90</b>	276,49	498,41	386,91
F4(7)	<i>134,62</i>	<i>90,71</i>	<i>56,06</i>	<i>92,76</i>	<i>74,26</i>	<i>54,99</i>	<b>311,05</b>	622,45	589,81
F1(8)	<i>77,81</i>	<i>84,10</i>	<i>92,38</i>	<i>98,82</i>	<i>137,67</i>	<i>105,96</i>	<i>147,57</i>	<b>337,15</b>	271,27
F3(9)	<i>73,87</i>	<i>131,37</i>	<i>108,94</i>	<i>51,99</i>	<i>120,56</i>	<i>76,11</i>	<i>130,54</i>	<i>47,37</i>	<b>338,20</b>
F1(10)	<i>50,05</i>	<i>50,31</i>	<i>118,91</i>	<i>117,91</i>	<i>54,09</i>	<i>160,63</i>	<i>107,73</i>	<i>93,41</i>	<i>118,87</i>
F5(11)	<i>95,32</i>	<i>50,57</i>	<i>82,06</i>	<i>123,54</i>	<i>49,93</i>	<i>111,14</i>	<i>56,15</i>	<i>133,56</i>	<i>168,96</i>
F5(12)	<i>122,96</i>	<i>77,14</i>	<i>47,60</i>	<i>113,06</i>	<i>168,15</i>	<i>77,26</i>	<i>102,30</i>	<i>45,33</i>	<i>70,45</i>

Tabelle 71: Bindungsabstände (fett), Ligand-Ligand-Abstände (jeweils in pm) sowie Bindungswinkel (kursiv) im [Cu1F<sub>6</sub>]-Koordinationspolyeder in KCuPdF<sub>5</sub>

Cu1	F1(1)	F1(2)	F3(3)	F3(4)	F2(5)	F2(6)
F1(1)	192,81	385,62	297,85	271,27	291,55	281,35
F1(2)	<i>180,00</i>	192,81	271,27	297,85	281,35	291,55
F3(3)	<i>95,37</i>	<i>84,63</i>	209,70	419,41	315,14	280,08
F3(4)	<i>84,63</i>	<i>95,37</i>	<i>180,00</i>	209,70	280,08	315,14
F2(5)	<i>92,05</i>	<i>87,95</i>	<i>96,74</i>	<i>83,26</i>	211,91	423,82
F2(6)	<i>87,95</i>	<i>92,05</i>	<i>83,26</i>	<i>96,74</i>	<i>180,00</i>	211,91

Tabelle 72: Bindungsabstände (fett), Ligand-Ligand-Abstände (jeweils in pm) sowie Bindungswinkel (kursiv) im [Cu2F<sub>6</sub>]-Koordinationspolyeder in KCuPdF<sub>5</sub>

Cu2	F1(1)	F1(2)	F4(3)	F4(4)	F5(5)	F5(6)
F1(1)	196,48	392,61	286,42	276,49	272,58	309,04
F1(2)	<i>175,12</i>	196,48	276,49	286,42	309,04	272,58
F4(3)	<i>90,14</i>	<i>86,22</i>	207,92	277,28	312,96	415,52
F4(4)	<i>86,22</i>	<i>90,14</i>	<i>83,64</i>	207,92	415,52	312,96
F5(5)	<i>84,42</i>	<i>99,26</i>	<i>97,29</i>	<i>170,59</i>	209,01	277,89
F5(6)	<i>99,26</i>	<i>84,42</i>	<i>170,59</i>	<i>97,29</i>	<i>83,33</i>	209,01

Tabelle 73: Bindungsabstände (fett), Ligand-Ligand-Abstände (jeweils in pm) sowie Bindungswinkel (kursiv) im [PdF<sub>4</sub>]-Koordinationspolyeder in KCuPdF<sub>5</sub>

Pd	F5(1)	F3(2)	F4(3)	F2(4)
F5(1)	193,89	390,23	272,19	275,83
F3(2)	<i>178,18</i>	196,40	285,58	275,32
F4(3)	<i>88,37</i>	<i>93,21</i>	196,62	393,85
F2(4)	<i>89,68</i>	<i>88,75</i>	<i>177,96</i>	197,29

Tabelle 74: Interatomare Abstände [pm] in KCuPdF<sub>5</sub> bis 500 pm

	K1	Cu1	Cu2	Pd	F1	F2	F3	F4	F5
K1	2·421,38 1·431,22 1·442,48	1·377,88 1·381,07 1·444,17	1·364,24 1·401,63 1·447,52	1·408,33 1·409,78 1·412,20 1·417,81 1·423,07 1·434,80	1·285,90 1·337,15 1·347,59 1·489,00	1·277,62 1·279,74 1·432,03 1·495,12	1·273,95 1·338,20 1·378,69 1·484,74	1·275,16 1·311,05 1·410,77 1·493,76	1·274,39 1·354,04 1·366,67 1·491,62
Cu1	2·377,88 2·381,07 2·444,17		2·359,01	2·348,15 2·367,36	2·192,81	2·211,91 2·460,95 2·462,63	2·209,70 2·412,19	2·372,25 2·470,19	2·383,21 2·427,51
Cu2	2·364,24 2·401,63 2·447,52	2·359,01		2·356,34 2·358,83	2·196,48	2·369,42 2·459,47	2·387,53 2·442,21	2·207,92 2·440,04 2·489,64	2·209,01 2·426,73 2·488,59
Pd	1·408,33 1·409,78 1·412,20 1·417,81 1·423,07 1·434,80	1·348,15 1·367,36	1·356,34 1·358,83	2·313,40	1·372,70 1·376,94 1·417,95 1·433,45 1·445,78 1·453,16	1·197,29 1·363,54 1·398,60 1·448,14	1·196,40 1·335,22 1·386,20 1·466,90	1·196,62 1·337,03 1·379,33 1·469,84	1·193,89 1·355,09 1·397,34 1·440,32
F1	1·285,90 1·337,15 1·347,59 1·489,00	1·192,81	1·196,48	1·372,70 1·376,94 1·417,95 1·433,45 1·445,78 1·453,16	1·385,62 1·392,61 2·498,41	1·281,35 1·291,55 1·459,42 1·468,45	1·271,27 1·297,85 1·386,91	1·276,50 1·286,42 1·443,94	1·272,58 1·309,04 1·412,25
F2	1·277,62 1·279,74 1·432,03 1·495,12	1·211,91 1·460,95 1·462,63	1·369,42 1·459,47	1·197,29 1·363,54 1·398,60 1·448,14	1·281,35 1·291,55 1·459,42 1·468,45	1·353,13 1·423,82 2·463,89	1·275,32 1·280,08 1·315,14 1·330,73	1·357,48 1·393,85 1·426,77 1·429,91 1·481,22 1·493,32	1·275,83 1·396,81 1·483,14
F3	1·273,95 1·338,20 1·378,69 1·484,74	1·209,70 1·412,19	1·387,53 1·442,21	1·196,40 1·335,22 1·386,20 1·466,90	1·271,27 1·297,85 1·386,91	1·275,32 1·280,08 1·315,14 1·330,73	2·371,40 1·419,41	1·285,58 1·449,42 1·492,45	1·390,23 1·404,10 1·407,23 1·467,29 1·481,53
F4	1·275,16 1·311,05 1·410,77 1·493,76	1·372,25 1·470,19	1·207,92 1·440,04 1·489,64	1·196,62 1·337,03 1·379,33 1·469,84	1·276,50 1·286,42 1·443,94	1·357,48 1·393,85 1·426,77 1·429,91 1·481,22 1·493,32	1·285,58 1·449,42 1·492,45	1·277,28 2·419,95	1·272,19 1·312,96 1·315,32 1·415,52 1·417,30
F5	1·274,39 1·354,04 1·366,67 1·491,62	1·383,21 1·427,51	1·209,01 1·426,73 1·488,59	1·193,89 1·355,09 1·397,34 1·440,32	1·272,58 1·309,04 1·412,25	1·275,83 1·396,81 1·483,14	1·390,23 1·404,10 1·407,23 1·467,29 1·481,53	1·272,19 1·312,96 1·315,32 1·415,52 1·417,30	1·277,89 2·406,14

Tabelle 75: Pulverdaten von KCuPdF<sub>5</sub>

Kamera:	Guinier-Simon, Enraf/Nonius, Delft (NL)		
Strahlung:	Cu – K <sub>α1</sub> , λ = 154,051 pm, Graphitmonochromator		
Probenform:	Pulver in Glaskapillare (∅ = 0,3 mm), senkrecht zum Röntgenstrahl		
Äußerer Standard:	Tiefquarz (α – SiO <sub>2</sub> , trigonal, a = 491,26 pm, c = 540,43 pm), Korrektur der gemessenen 4θ – Werte mit dem Programm SOS1 [7]		
Summenformel:	KCuPdF <sub>5</sub>	Temperatur:	Raumtemperatur
Strukturtyp:	KCuPdF <sub>5</sub>	Kristallsystem:	orthorhombisch
Gitterkonstanten:	a = 1066,03(9) pm b = 624,55(5) pm c = 1432,59(14) pm	Raumgruppe:	<i>Pbcn</i> - D <sub>2h</sub> <sup>14</sup> (Nr. 60)
		Molvolumen:	71,803 cm <sup>3</sup> /mol
		Zahl der Formeleinheiten:	Z = 8
		Röntgendichte	ρ <sub>x</sub> = 4,235 g/cm <sup>3</sup>
		Intensitäten	geschätzt
		Molekulargewicht	M = 304,054 g/mol

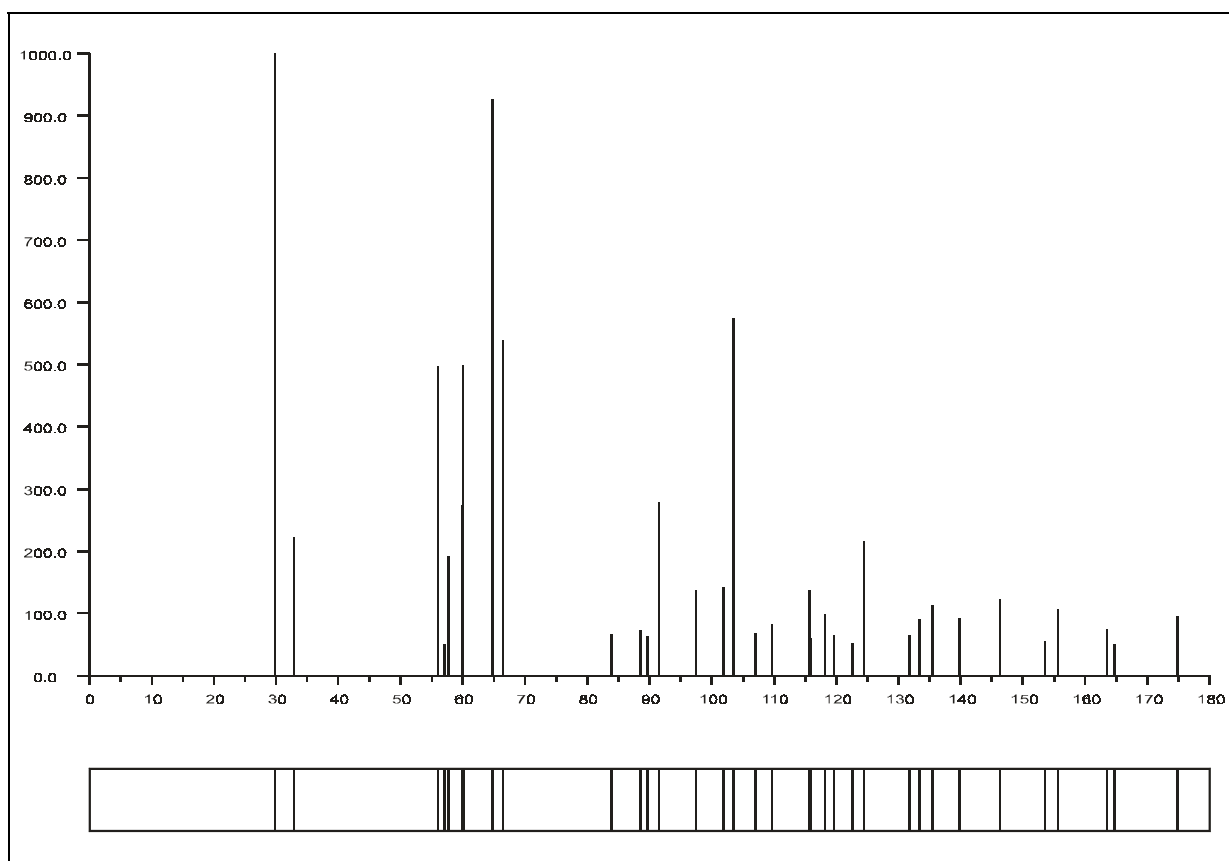
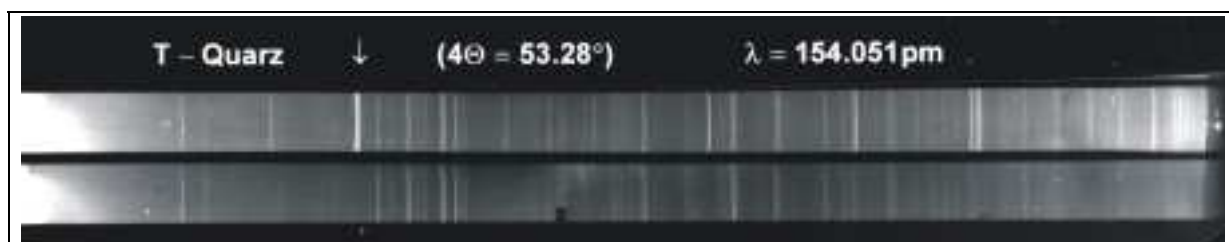
Abb. 74: Guinier-Simulation von KCuPdF<sub>5</sub>Abb. 75: Pulveraufnahme von KCuPdF<sub>5</sub>



Tabelle 76: Auswertung der Pulveraufnahme von KCuPdF<sub>5</sub>

h	k	l	$4\Theta_c$	$4\Theta_o$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_c$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_o$	$I_c$	$I_o$
0	0	1	12,328		2,89		0,0	
1	0	0	16,574		5,22		0,0	
1	0	1	20,669		8,11		0,0	
0	0	2	24,692		11,56		0,0	
0	1	0	28,337		15,21		0,0	
1	0	2	29,775	29,735	16,78	16,74	10,0	10
0	1	1	30,928		18,10		0,0	
1	1	0	32,871	32,835	20,43	20,39	2,2	3
2	0	0	33,236		20,88		0,3	
1	1	1	35,137		23,32		0,0	
2	0	1	35,479		23,77		0,0	
0	0	3	37,129		26,02		0,0	
0	1	2	37,670		26,77		0,0	
1	0	3	40,721		31,24		0,0	
1	1	2	41,216		31,99		0,0	
2	0	2	41,509		32,45		0,0	
2	1	0	43,807		36,09		0,0	
2	1	1	45,550		38,98		0,1	
0	1	3	46,861		41,23		0,0	
0	0	4	49,678	49,703	46,25	46,30	0,5	2
1	1	3	49,784		46,45		0,2	
2	0	3	50,029		46,90		0,0	
3	0	0	50,076		46,99		0,0	
2	1	2	50,438	50,473	47,66	47,72	0,4	1
3	0	1	51,619		49,88		0,0	
1	0	4	52,454		51,47		0,0	
3	0	2	56,012	56,000	58,55	58,53	5,0	7
0	2	0	57,120	57,169	60,84	60,94	0,5	2
0	1	4	57,417		61,46		0,0	
2	1	3	57,725		62,11		0,1	
3	1	0	57,766	57,799	62,20	62,27	1,8	3
0	2	1	58,491		63,73		0,0	
3	1	1	59,124	59,168	65,09	65,18	0,4	2
1	2	0	59,574		66,06		0,0	
1	1	4	59,861	59,898	66,68	66,76	2,7	4
2	0	4	60,068	60,098	67,14	67,20	5,0	6
1	2	1	60,895		68,95		0,0	
0	0	5	62,379		72,27		0,0	
0	2	2	62,438		72,40		0,0	
3	0	3	62,703		73,00		0,0	
3	1	2	63,035		73,76		0,0	

Tabelle 76: Auswertung der Pulveraufnahme von KCuPdF<sub>5</sub> (Fortsetzung)

h	k	l	$4\Theta_c$	$4\Theta_o$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_c$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_o$	$I_c$	$I_o$
1	0	5	64,652		77,49		0,0	
1	2	2	64,710	64,714	77,63	77,64	9,3	9
2	2	0	66,444	66,433	81,72	81,70	5,4	6
2	1	4	66,704		82,35		0,0	
4	0	0	67,197	67,242	83,53	83,64	0,3	1
2	2	1	67,644		84,61		0,1	
4	0	1	68,385		86,42		0,0	
0	2	3	68,562		86,86		0,1	
0	1	5	68,815		87,48		0,0	
3	1	3	69,112		88,21		0,0	
1	2	3	70,659		92,08		0,1	
1	1	5	70,905		92,70		0,0	
2	0	5	71,083		93,15		0,0	
3	0	4	71,117		93,24		0,0	
2	2	2	71,136		93,29		0,0	
4	0	2	71,845		95,10		0,0	
4	1	0	73,258		98,74		0,0	
4	1	1	74,361		101,63		0,0	
0	0	6	75,281		104,07		0,0	
0	2	4	76,408	76,434	107,09	107,16	0,5	2
2	2	3	76,648		107,74		0,0	
3	2	0	76,680		107,83		0,0	
2	1	5	76,878	76,913	108,36	108,46	0,3	1
3	1	4	76,910		108,45		0,1	
1	0	6	77,219		109,29		0,1	
4	0	3	77,314		109,55		0,0	
4	1	2	77,591		110,31		0,0	
3	2	1	77,742		110,72		0,0	
1	2	4	78,323		112,31		0,0	
3	0	5	80,809		119,26		0,0	
0	1	6	80,817		119,28		0,0	
3	2	2	80,857	80,829	119,39	119,31	0,3	1
1	1	6	82,646		124,50		0,0	
4	1	3	82,736	82,776	124,76	124,88	0,4	1
2	0	6	82,803		124,95		0,0	
2	2	4	83,846	83,815	127,98	127,89	0,7	2
4	0	4	84,464		129,79		0,2	
5	0	0	84,714		130,52		0,0	
0	2	5	85,592		133,11		0,0	
5	0	1	85,693		133,41		0,0	
3	2	3	85,839		133,85		0,1	

Tabelle 76: Auswertung der Pulveraufnahme von KCuPdF<sub>5</sub> (Fortsetzung)

h	k	l	$4\Theta_c$	$4\Theta_o$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_c$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_o$	$I_c$	$I_o$
3	1	5	86,049		134,47		0,0	
0	3	0	86,860		136,89		0,0	
1	2	5	87,339		138,33		0,0	
0	3	1	87,819		139,78		0,0	
2	1	6	87,945		140,16		0,1	
0	0	7	88,435		141,65		0,0	
5	0	2	88,577	88,589	142,08	142,12	0,7	3
1	3	0	88,587	88,589	142,11	142,12	0,1	"
4	2	0	89,326		144,37		0,1	
4	1	4	89,529	89,567	145,00	145,11	0,0	2
1	3	1	89,531	89,567	145,00	145,11	0,2	"
5	1	0	89,767	89,807	145,73	145,85	0,6	2
1	0	7	90,138		146,87		0,0	
4	2	1	90,265		147,26		0,1	
0	3	2	90,649		148,46		0,0	
5	1	1	90,702		148,62		0,1	
3	0	6	91,485	91,524	151,06	151,18	2,8	4
1	3	2	92,320		153,68		0,0	
2	2	5	92,421		153,99		0,0	
3	2	4	92,448		154,08		0,0	
4	0	5	92,994		155,80		0,0	
4	2	2	93,036		155,94		0,0	
5	0	3	93,225		156,54		0,0	
0	1	7	93,328		156,86		0,0	
5	1	2	93,463		157,29		0,0	
2	3	0	93,615		157,78		0,0	
2	3	1	94,521		160,67		0,0	
1	1	7	94,962		162,08		0,0	
2	0	7	95,102		162,53		0,0	
0	3	3	95,219		162,91		0,0	
0	2	6	95,838		164,91		0,0	
3	1	6	96,256		166,27		0,0	
1	3	3	96,829		168,13		0,0	
2	3	2	97,198		169,34		0,2	
1	2	6	97,440	97,455	170,13	170,18	1,4	2
4	2	3	97,519		170,39		0,2	
4	1	5	97,709		171,01		0,1	
5	1	3	97,932		171,75		0,1	
5	0	4	99,450		176,77		0,0	
2	1	7	99,742		177,74		0,0	
3	2	5	100,446		180,10		0,0	

Tabelle 76: Auswertung der Pulveraufnahme von KCuPdF<sub>5</sub> (Fortsetzung)

h	k	l	$4\Theta_c$	$4\Theta_o$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_c$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_o$	$I_c$	$I_o$
0	3	4	101,351		183,15		0,0	
2	3	3	101,543		183,79		0,0	
3	3	0	101,569	101,588	183,88	183,95	0,5	1
0	0	8	101,904	101,898	185,01	184,99	1,4	3
2	2	6	102,134		185,79		0,0	
3	3	1	102,421		186,77		0,0	
4	0	6	102,666		187,60		0,0	
6	0	0	102,767		187,95		0,1	
1	3	4	102,890	102,916	188,37	188,46	0,5	2
3	0	7	102,969		188,64		0,0	
1	0	8	103,436		190,23		0,0	
4	2	4	103,551	103,565	190,63	190,67	5,8	6
6	0	1	103,612		190,84		0,0	
5	2	0	103,764		191,36		0,0	
5	1	4	103,946		191,98		0,1	
5	2	1	104,604		194,25		0,0	
3	3	2	104,949		195,44		0,0	
6	0	2	106,120		199,51		0,0	
0	1	8	106,324		200,22		0,0	
0	2	7	106,972		202,49		0,0	
5	0	5	107,057		202,79		0,0	
4	1	6	107,064		202,81		0,0	
5	2	2	107,095	107,118	202,92	203,00	0,7	2
6	1	0	107,162		203,16		0,0	
3	1	7	107,359		203,85		0,2	
2	3	4	107,410		204,03		0,0	
1	1	8	107,812		205,44		0,3	
2	0	8	107,940		205,90		0,1	
6	1	1	107,983		206,05		0,2	
1	2	7	108,454		207,71		0,0	
0	3	5	108,863		209,16		0,0	
3	3	3	109,070		209,90		0,1	
3	2	6	109,632	109,633	211,90	211,90	0,8	2
6	0	3	110,210		213,96		0,0	
1	3	5	110,328		214,38		0,0	
6	1	2	110,422		214,72		0,2	
4	2	5	110,957		216,64		0,0	
5	2	3	111,161		217,38		0,0	
5	1	5	111,334	111,340	218,00	218,02	0,3	1
4	3	0	112,006		220,42		0,0	
2	1	8	112,194		221,11		0,0	

Tabelle 76: Auswertung der Pulveraufnahme von KCuPdF<sub>5</sub> (Fortsetzung)

h	k	l	$4\Theta_c$	$4\Theta_o$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_c$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_o$	$I_c$	$I_o$
4	3	1	112,803		223,31		0,0	
2	2	7	112,819		223,37		0,0	
4	0	7	113,316		225,18		0,0	
6	1	3	114,408		229,17		0,1	
2	3	5	114,645		230,05		0,0	
3	3	4	114,669		230,13		0,1	
4	3	2	115,173		231,99		0,0	
3	0	8	115,176		232,00		0,0	
0	0	9	115,761		234,16		0,0	
6	0	4	115,773	115,811	234,20	234,34	1,4	3
5	0	6	115,878	115,860	234,59	234,52	0,6	1
5	2	4	116,694		237,61		0,0	
1	0	9	117,169		239,38		0,0	
4	1	7	117,441		240,39		0,0	
0	3	6	117,593		240,96		0,0	
0	4	0	118,236	118,255	243,36	243,44	1,0	2
0	2	8	118,900		245,85		0,0	
1	3	6	118,987		246,18		0,0	
0	4	1	119,006		246,25		0,1	
4	3	3	119,056		246,44		0,2	
3	1	8	119,260	119,273	247,21	247,26	0,5	1
4	2	6	119,587		248,44		0,0	
1	4	0	119,625		248,58		0,0	
6	2	0	119,679	119,652	248,79	248,69	0,6	2
0	1	9	119,833		249,37		0,0	
6	1	4	119,844		249,41		0,0	
3	2	7	119,862		249,48		0,0	
5	1	6	119,947		249,80		0,0	
1	2	8	120,284		251,07		0,0	
1	4	1	120,390		251,48		0,0	
6	2	1	120,444		251,68		0,0	
1	1	9	121,211		254,59		0,0	
0	4	2	121,300		254,93		0,0	
2	0	9	121,329		255,04		0,0	
7	0	0	121,533		255,82		0,0	
3	3	5	121,621		256,15		0,1	
7	0	1	122,291		258,71		0,0	
1	4	2	122,668	122,665	260,15	260,14	0,5	1
6	0	5	122,686		260,22		0,0	
6	2	2	122,721		260,35		0,0	
2	3	6	123,111		261,85		0,0	

Tabelle 76: Auswertung der Pulveraufnahme von KCuPdF<sub>5</sub> (Fortsetzung)

h	k	l	$4\Theta_c$	$4\Theta_o$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_c$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_o$	$I_c$	$I_o$
5	2	5	123,576		263,63		0,0	
2	4	0	123,736		264,25		0,1	
4	3	4	124,367		266,68		0,0	
2	2	8	124,382	124,352	266,74	266,62	2,2	3
2	4	1	124,486		267,14		0,1	
7	0	2	124,549	124,511	267,38	267,24	0,2	2
5	3	0	124,556	124,511	267,41	267,24	0,1	"
4	0	8	124,850	124,820	268,55	268,43	0,4	2
0	4	3	125,066		269,38		0,1	
2	1	9	125,290		270,25		0,0	
5	3	1	125,304		270,30		0,1	
7	1	0	125,491		271,03		0,0	
5	0	7	125,785		272,17		0,0	
7	1	1	126,235		273,92		0,1	
1	4	3	126,410		274,60		0,0	
6	2	3	126,463		274,81		0,0	
6	1	5	126,622		275,43		0,0	
2	4	2	126,720		275,81		0,0	
0	3	7	127,420		278,54		0,0	
5	3	2	127,530		278,97		0,0	
3	0	9	128,084		281,14		0,0	
7	0	3	128,260		281,83		0,0	
7	1	2	128,452		282,59		0,0	
4	1	8	128,749		283,76		0,0	
1	3	7	128,751		283,76		0,1	
4	2	7	129,325		286,02		0,0	
5	1	7	129,668		287,38		0,0	
3	3	6	129,812		287,95		0,0	
0	0	10	130,099		289,08		0,0	
0	4	4	130,234		289,62		0,2	
2	4	3	130,398		290,26		0,0	
3	4	0	130,419		290,35		0,0	
6	0	6	130,840		292,02		0,0	
4	3	5	131,010		292,69		0,1	
3	2	8	131,047		292,84		0,0	
3	4	1	131,148		293,24		0,0	
5	3	3	131,195		293,43		0,0	
1	0	10	131,415		294,30		0,3	
1	4	4	131,550		294,84		0,0	
0	2	9	131,590		295,00		0,0	
6	2	4	131,601		295,04		0,0	

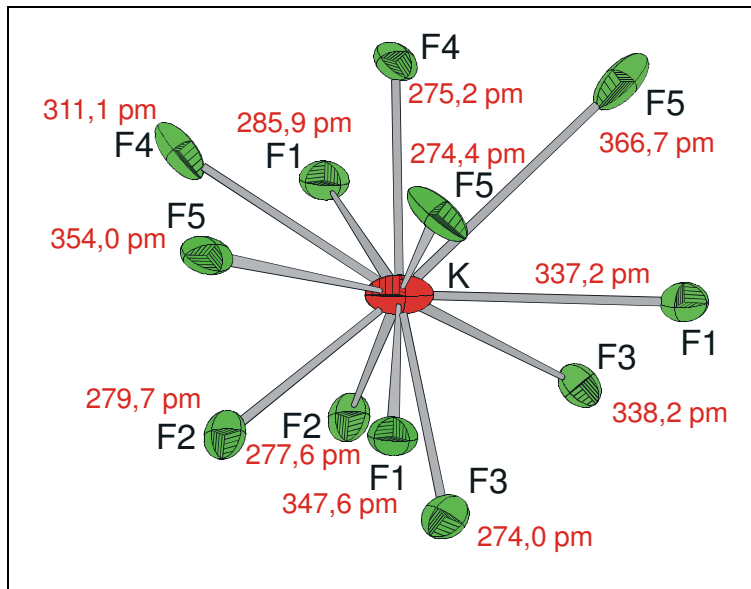
Tabelle 76: Auswertung der Pulveraufnahme von KCuPdF<sub>5</sub> (Fortsetzung)

h	k	l	$4\Theta_c$	$4\Theta_o$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_c$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_o$	$I_c$	$I_o$
5	2	6	131,698	131,684	295,43	295,37	0,7	2
3	1	9	131,930		296,35		0,0	
7	1	3	132,104		297,04		0,1	
2	3	7	132,700		299,43		0,0	
1	2	9	132,898		300,22		0,0	
3	4	2	133,322	133,309	301,91	301,86	0,9	2
7	0	4	133,361		302,07		0,0	
0	1	10	133,915		304,29		0,0	
6	1	6	134,645		307,23		0,1	
1	1	10	135,212		309,51		0,0	
2	0	10	135,324		309,97		0,0	
2	4	4	135,456	135,434	310,50	310,41	1,1	2
5	3	4	136,239		313,66		0,0	
5	0	8	136,700		315,53		0,0	
0	4	5	136,725		315,63		0,0	
2	2	9	136,786		315,88		0,0	
3	4	3	136,906		316,37		0,0	
7	2	0	136,977		316,66		0,0	
7	1	4	137,131		317,28		0,5	
4	0	9	137,231		317,69		0,0	
7	2	1	137,689		319,55		0,0	
1	4	5	138,010		320,86		0,0	
6	2	5	138,060		321,06		0,0	
0	3	8	138,267		321,91		0,0	
4	3	6	138,902		324,49		0,0	
6	3	0	138,986		324,84		0,0	
2	1	10	139,068		325,18		0,0	
3	3	7	139,155		325,53		0,0	
4	4	0	139,489		326,90		0,2	
1	3	8	139,545		327,13		0,0	
6	3	1	139,693		327,73		0,0	
7	0	5	139,780		328,09		0,0	
7	2	2	139,812		328,22		0,9	
4	2	8	140,097		329,39		0,3	
6	0	7	140,148		329,60		0,0	
4	4	1	140,194		329,79		0,0	
5	1	8	140,427		330,74		0,3	

## II. 2.4 Strukturbeschreibung

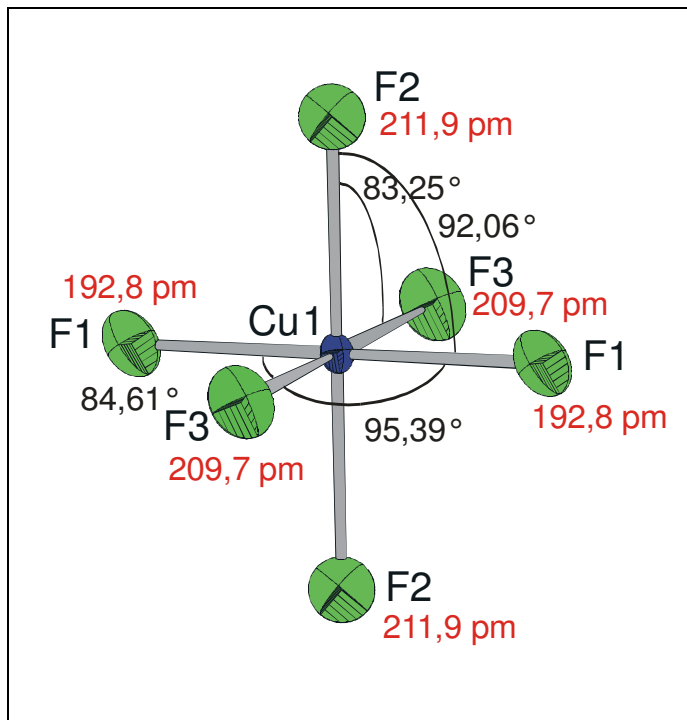
### II. 2.4.1 Primärstruktur

Das Koordinationspolyeder um Kalium (vgl. Abb. 76) lässt sich als sehr stark verzerrtes Kuboktaeder (C.N. = 12) beschreiben; die Abstände variieren dabei zwischen 273,9 pm und



366,7 pm. Bei der etwas höher-symmetrischen Struktur von RbCuPdF<sub>5</sub> (*Pnma* -  $D_{2h}^{16}$  (Nr.62), C.N. = 11) liegen die entsprechenden Rb-F-Abstände in einem etwas kleineren Bereich nämlich zwischen 282,3 und 330,2 pm. Alle Abstände und Winkel innerhalb des Koordinationspolyeders sind in Tabelle 70 aufgelistet.

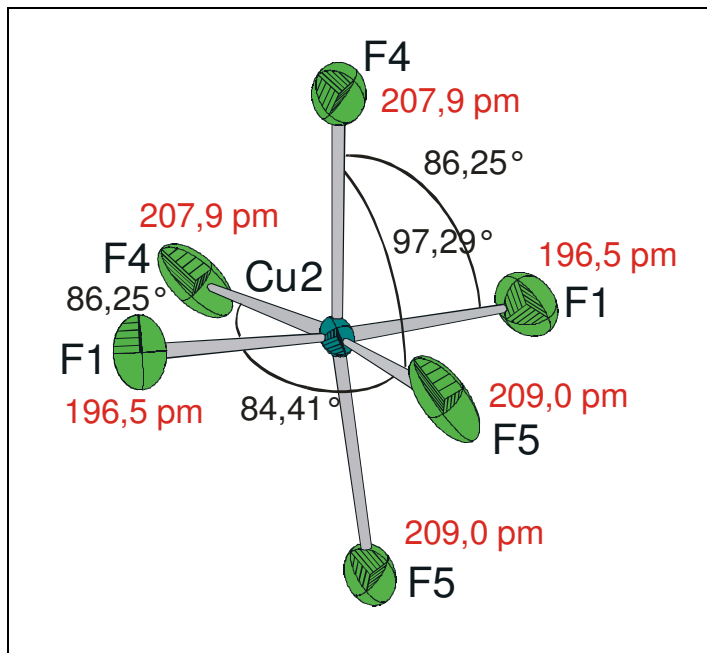
Abb. 76: Koordinationspolyeder um K<sup>+</sup>



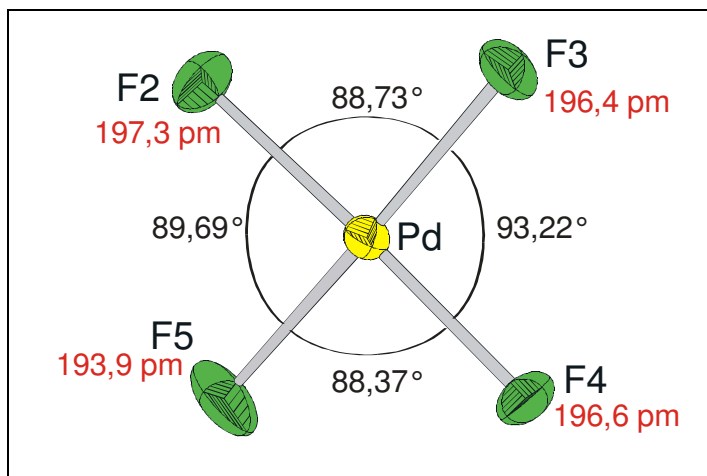
Die Umgebung sowohl um Cu1<sup>2+</sup> (vgl. Abb. 77) als auch Cu2<sup>2+</sup> (vgl. Abb. 78) entspricht der eines tetragonal gestauchten Oktaeders. Bei der vorliegenden Elektronenkonfiguration [3d<sup>9</sup>] ist diese Art der Jahn-Teller-Verzerrung, wenn auch selten, so doch durchaus möglich; allerdings ist für die Besetzung des  $d_{x^2-y^2}$ -Orbitals anstelle des  $d_{z^2}$ -Orbitals ein höherer Energieaufwand nötig, da statt zweier Abstände hier vier Abstände vergrößert werden müssen.

Abb. 77: Koordinationspolyeder um Cu1<sup>2+</sup>



Abb. 78: Koordinationspolyeder um Cu<sup>2+</sup>

Die Bindungsabstände liegen für  $d(\text{Cu}^{1+}-\text{F}^-)$  zwischen 192,9 pm und 211,9 pm sowie für  $d(\text{Cu}^{2+}-\text{F}^-)$  zwischen 196,4 pm und 207,9 pm, also durchaus typische  $d(\text{Cu}^{2+}-\text{F}^-)$  - Abstände. Die Abweichungen der Winkel vom regulären Oktaeder sind in etwa vergleichbar mit jenen in RbCuPdF<sub>5</sub>. Sämtliche Abstände und Winkel der beiden Cu-Oktaeder finden sich in Tabelle 71 und Tabelle 72.

Abb. 79: Koordinationspolyeder um Pd<sup>2+</sup>

Palladium ist in KCuPdF<sub>5</sub> annähernd quadratisch-planar (vgl. Abb. 79) von vier Fluoratomen umgeben; die Palladium-Fluor-Abstände und die Winkel F-Pd-F innerhalb der [PdF<sub>4</sub>]-Baugruppe sind in Tabelle 73 aufgeführt.

## II. 2.4.2 Sekundärstruktur

Ähnlich wie schon seinerzeit bei der Strukturbeschreibung von RbCuPdF<sub>5</sub> [44] erläutert, leitet sich der grundsätzliche Aufbau auch dieser Struktur von CsPdPdF<sub>5</sub> [52], CsAgFeF<sub>6</sub> [43] bzw. CsNiNiF<sub>6</sub> [53, 54] ab. Sekundär- und Tertiärstruktur von KCuPdF<sub>5</sub> sind prinzipiell identisch mit RbCuPdF<sub>5</sub>. Der generelle Unterschied zwischen beiden Strukturen besteht zunächst in der Verdoppelung der b-Achse der Elementarzelle von RbCuPdF<sub>5</sub> (vgl. Abb. 81 und Abb. 82) und dem daraus resultierenden Auftreten von zwei verschiedenen Cu-Positionen (Cu(1) auf (4a) und Cu(2) auf (4c)) in KCuPdF<sub>5</sub>.

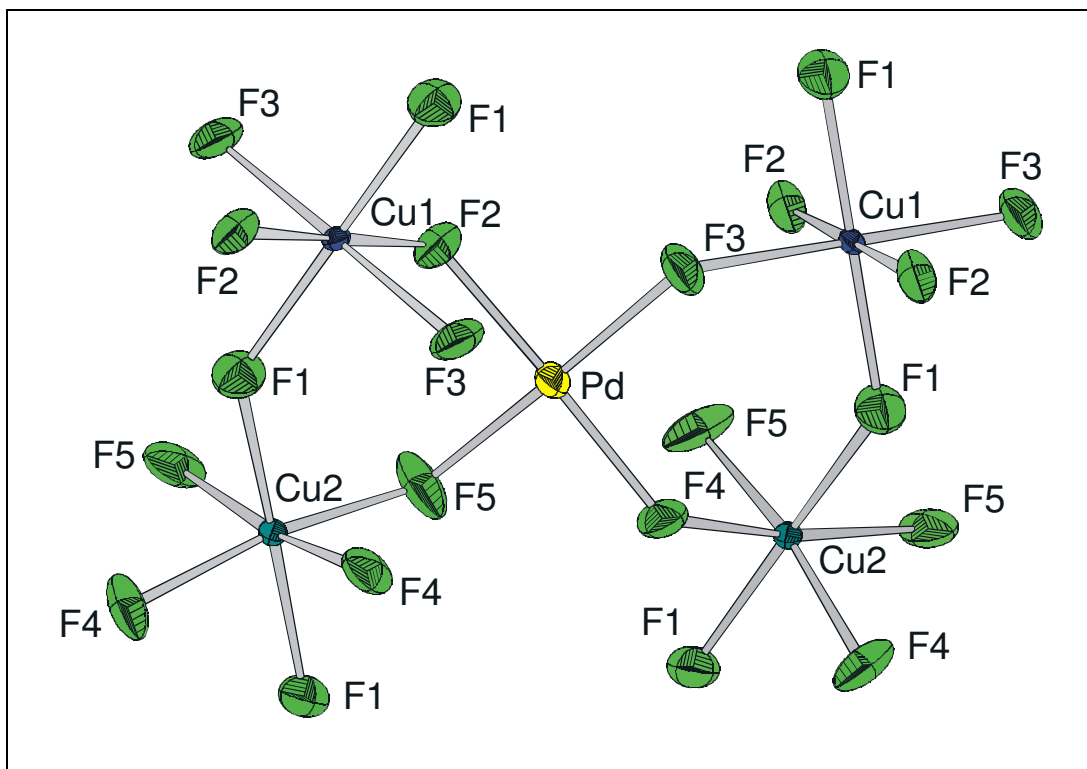


Abb. 80: KCuPdF<sub>5</sub>; Sekundärstruktur um Pd<sup>2+</sup>

In Abb. 80 ist die Sekundärstruktur um eine [PdF<sub>4</sub>]-Einheit abgebildet. Die Verknüpfung zu den vier umgebenden [CuF<sub>6</sub>]-Oktaedern erfolgt jeweils durch unterschiedliche F<sup>-</sup> (F2, F3, F4, F5) über gemeinsame Ecken. Weiterhin sind je zwei [CuF<sub>6</sub>]-Baugruppen (mit kristallographisch unterschiedlichen Cu<sup>2+</sup>) ebenfalls über gemeinsame Ecken miteinander verknüpft. Diese Verbindung erfolgt immer über die kürzesten Cu<sup>2+</sup>-F<sup>-</sup>-Abstände, d.h. über  $d(\text{Cu}^{2+}\text{-F}^{-}) = 192,8 \text{ pm}$  und  $d(\text{Cu}^{2+}\text{-F}^{-}) = 196,5 \text{ pm}$ .

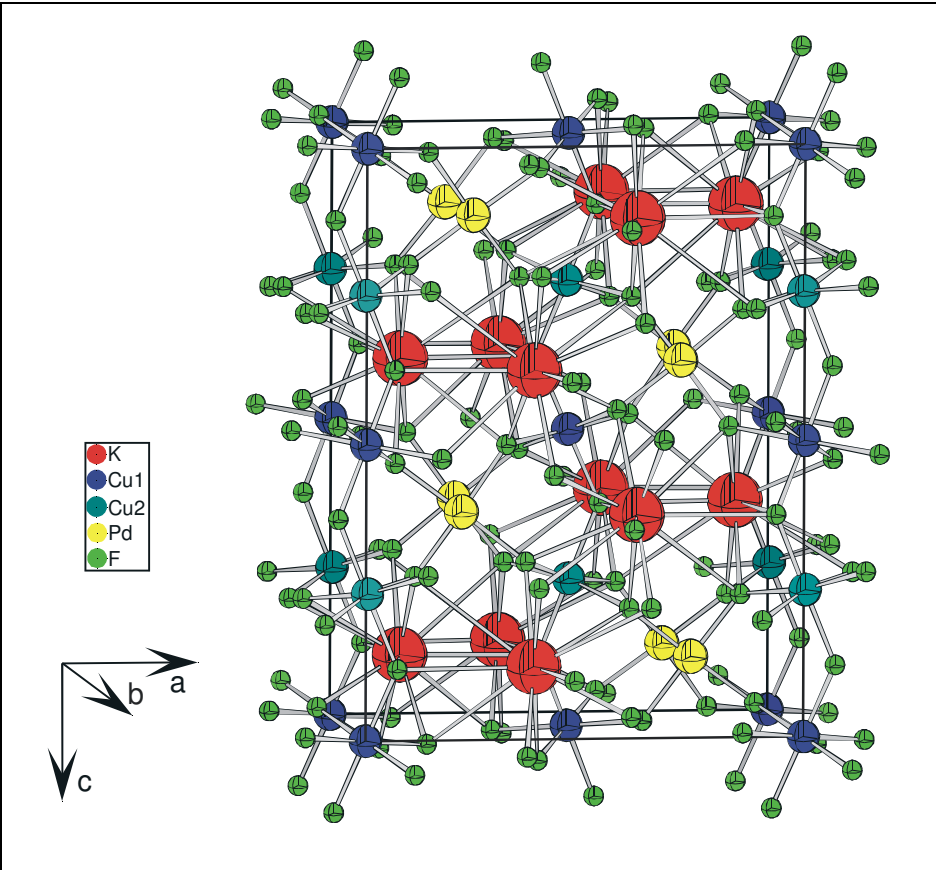


Abb. 81: KCuPdF<sub>5</sub>; Elementarzelle

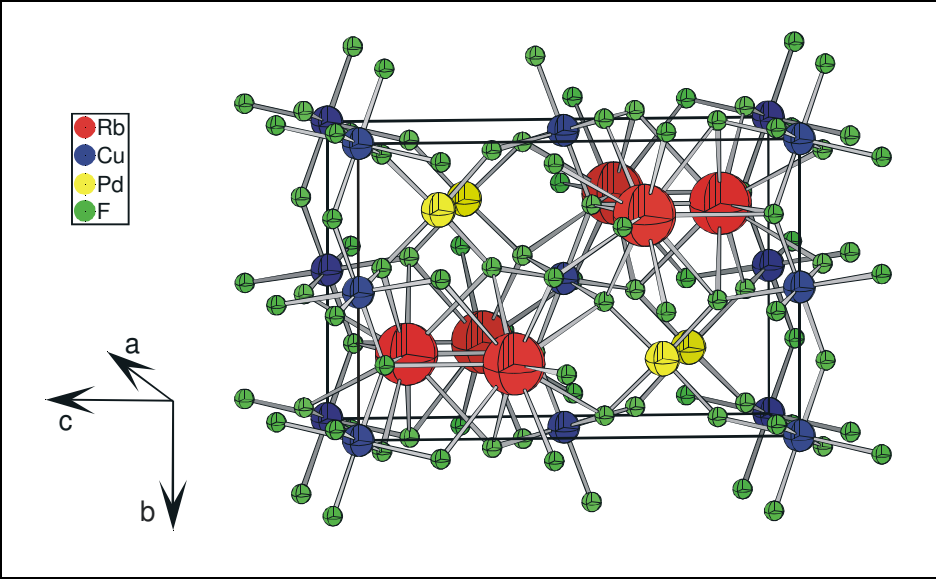
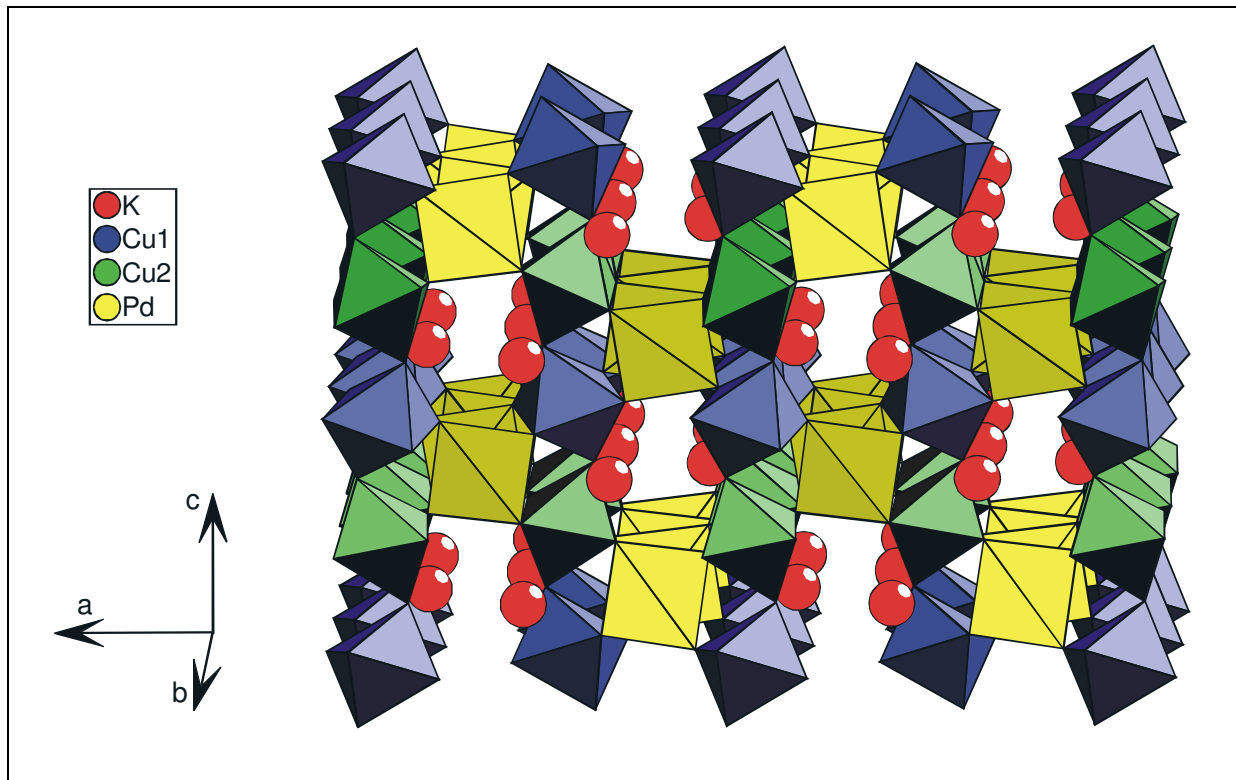
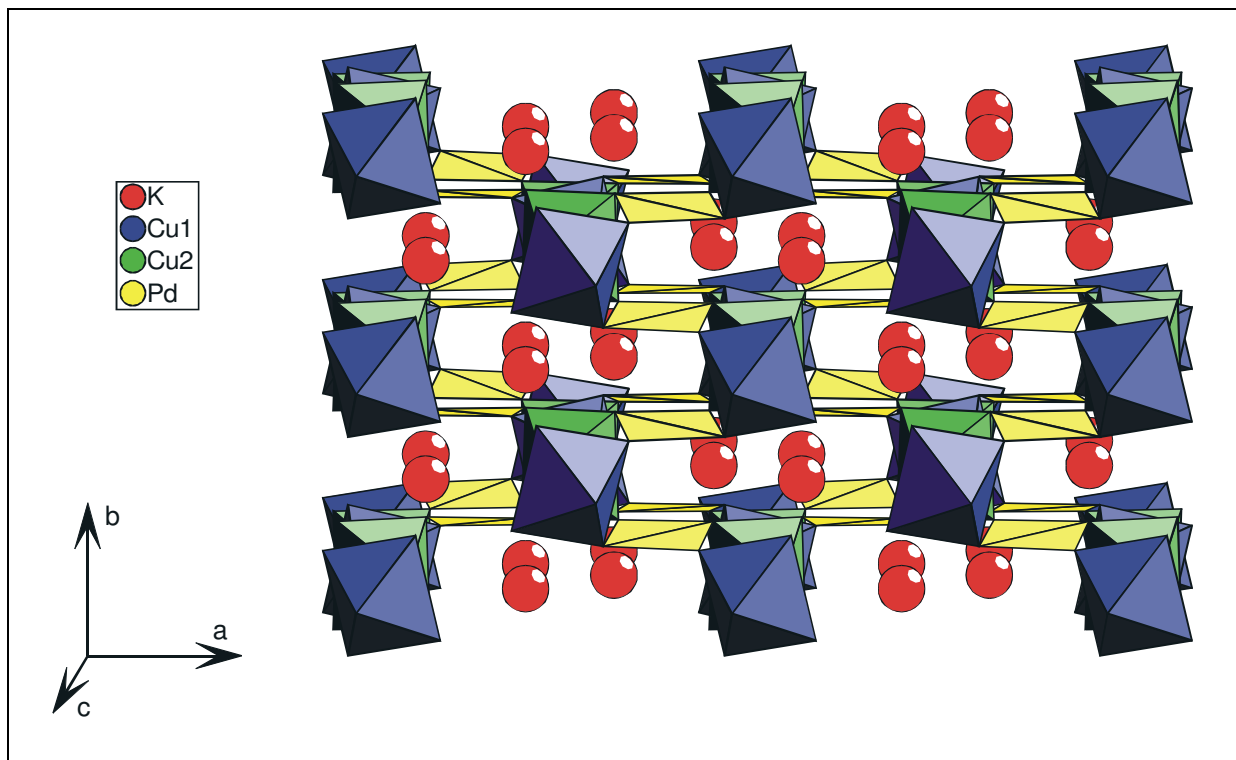


Abb. 82: RbCuPdF<sub>5</sub>; Elementarzelle

## II. 2.4.3 Tertiärstruktur

Abb. 83: KCuPdF<sub>5</sub>; Blickrichtung längs [0 1 0]Abb. 84: KCuPdF<sub>5</sub>; Blickrichtung längs [0 0 1]

In Abb. 83 und Abb. 84 sind jeweils größere Ausschnitte der Struktur abgebildet. Die quadratisch-planaren [PdF<sub>4</sub>]-Baugruppen sind längs [010] relativ dicht gestapelt, der resultierende Abstand d(Pd-Pd) beträgt nur 313,40 pm. Die [CuF<sub>6</sub>]-Baugruppen bilden durch Eckenverknüpfung über die beiden transständigen F1-Atome längs [010] unendliche, gewinkelte Ketten, in welchen das Oktaederzentrum alternierend mit Cu1 und Cu2 besetzt ist. Jede [PdF<sub>4</sub>]-Baugruppe verknüpft über gemeinsame Ecken je zwei dieser Oktaederstränge miteinander. Andererseits gehört jedes der vier Fluoratome in der Äquatorialebene (mit den längeren Cu<sup>2+</sup>-F<sup>-</sup>-Abständen) einer [CuF<sub>6</sub>]-Einheit auch zu einer anderen [PdF<sub>4</sub>]-Baugruppe.

## II. 2.5 Der Madelunganteil der Gitterenergie; MAPLE

Tabelle 77: MAPLE-Werte von KCuPdF<sub>5</sub> (Vergleich mit KF-, CuF<sub>2</sub>- und PdF<sub>2</sub>-Daten); Angaben in kcal/mol

Atom	n	binär	quaternär	Δ	n · Δ
K1	2	110,35	120,03	-9,68	-19,36
Cu1	1	503,58	500,67	2,91	2,91
Cu2	1	503,58	500,94	2,63	2,63
Pd	2	469,62	427,43	42,19	84,37
F1 KF)*	2	110,35	129,95	-19,60	-39,20
F2 CuF <sub>2</sub> )*	2	143,76	132,56	11,20	22,40
F3 CuF <sub>2</sub> )*	2	143,76	135,28	8,47	16,95
F4 PdF <sub>2</sub> )*	2	134,49	135,89	-1,40	-2,80
F5 PdF <sub>2</sub> )*	2	134,49	133,65	0,83	1,67
		Σ = 1750,39	Σ = 1715,60		Σ = 34,79 = 2,03 %

)\* Die gewählte Zuordnung der F<sup>-</sup> ist willkürlich und beinhaltet keine Besetzung kristallographisch verschiedener Punktlagen durch die Fluorteilchen

Die Abweichung des MAPLE-Wertes [33, 34, 35] von KCuPdF<sub>5</sub> gegenüber der Madelunganteile der Summe der binären Fluoride beträgt 2,03 %. Auffällig ist auch hier die besonders große Abweichung des Einzelbetrages für Pd, was sicherlich auch auf den Wechsel der Koordinationszahl von 6 (in PdF<sub>2</sub>) auf 4 in dieser Verbindung zurückzuführen ist. Dennoch erscheint die Gesamtdifferenz der MAPLE-Werte zu groß, um die Struktur als absolut korrekt zu verifizieren.

## II. 2.6 Schlussbemerkung

Trotz weitgehender Analogien dieser Struktur zu RbCuPdF<sub>5</sub> und anderen verwandten Fluoropalladaten(II) bestehen gewisse Zweifel an dem Strukturvorschlag. Die erwähnten Unstimmigkeiten bei der Raumgruppenbestimmung, die verdoppelte Elementarzelle im Vergleich zu RbCuPdF<sub>5</sub>, sowie die auffällig große Differenz der MAPLE-Werte begründen diese Unsicherheit. Demzufolge wurden, wie schon berichtet, verschiedene Versuche unternommen, die Verbindung bei unterschiedlichen Temperaturen und kleineren Abkühlraten erneut zu synthetisieren. In allen Fällen wurde sowohl auf dem Vierkreisdiffraktometer (Siemens, AED 2) als auch auf dem IPDS (Stoe) dieselbe Metrik gefunden. Weiter zeigten alle vermessenen Kristalle dasselbe Phänomen bezüglich der Auslöschungsbedingungen. Versuche, einen auf dem IPDS gemessenen Datensatz mit Hilfe von RECIPE (Stoe) einer Zwillingsverfeinerung zu unterziehen, blieben bislang erfolglos.

## II. 3 CsCuPdF<sub>5</sub>

### II. 3.1 Vorbemerkung

Mit der Darstellung von CsCuPdF<sub>5</sub> sollten die Untersuchungen im System M<sup>I</sup>CuPdF<sub>5</sub> - mit Ausnahme des noch denkbaren TICuPdF<sub>5</sub> - abgerundet werden. Einmal mehr stellt sich hier die Frage nach der Struktur von CsCuPdF<sub>5</sub>, nachdem KCuPdF<sub>5</sub> und RbCuPdF<sub>5</sub> untereinander nicht isotyp, sondern beide Strukturvarianten des Aristotyps CsPdPdF<sub>5</sub> [52] sind. Dieser kristallisiert in der hochsymmetrischen Raumgruppe *Imma* -  $D_{2h}^{28}$  (Nr. 74) und ist isotyp zu zahlreichen anderen Verbindungen gleichen Formeltyps, von denen teilweise lediglich Pulverdaten existieren.

Zwecks eindeutiger Zuordnung sollte nun an CsCuPdF<sub>5</sub> mittels Einkristalldaten Klarheit über Aufbau und Strukturzusammenhänge geschaffen werden.

### II. 3.2 Darstellung von CsCuPdF<sub>5</sub> (Einkristalle und Pulver)

Die Synthese von CsCuPdF<sub>5</sub> wurde ebenfalls über eine "in situ - Komproportionierung" von PdF<sub>3</sub> und Pd zu PdF<sub>2</sub> durchgeführt. CsF (p. a. Merck, durch Ausheizen im Hochvakuum von evtl. anhaftenden H<sub>2</sub>O- und HF-Resten befreit), CuF<sub>2</sub> (durch Fluorierung von CuCl<sub>2</sub>·2 H<sub>2</sub>O (p. a. Merck) im F<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> - Strom (1:10) bei 400 °C, 3 d), Pd (Pulver aus Pd-Resten, Degussa 99,99 %) und PdF<sub>3</sub> (durch Fluorierung von Pd im F<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> - Strom (1:10) bei 350 °C, 7 d) wurden im Verhältnis 3:3:1:2 unter Schutzgasatmosphäre (Glovebox, Braun) innig miteinander verrieben und in einseitig verschlossene Pd-Rohre (Degussa) abgefüllt. Diese wurden sofort im Anschluss verschweißt und in Quarzglasrohren eingeschlossen. Die so hergestellten Ampullen wurden innerhalb von 4 d auf 750 °C erhitzt, 28 d bei dieser Temperatur gehalten und dann langsam mit einer Abkühlrate von 20%/d auf Raumtemperatur gebracht. Das grobkristalline Präparat war von rotbrauner Farbe und noch leicht von metallischem Palladium durchsetzt. Um eine schnelle Hydrolyse an Luft zu verhindern, wurde das Reaktionsprodukt unter Argon in Glasampullen eingeschmolzen.

Wie in Abschnitt II. 3.3 noch beschrieben wird, sind die Ergebnisse der Strukturrechnung nicht voll befriedigend; es wurden daher weitere Versuche bei unterschiedlichen Temperaturen (650 °C und 700 °C) und geringeren Abkühlraten (10°C/d) durchgeführt. Ähnlich wie bei KCuPdF<sub>5</sub> brachten diese jedoch auch hier bezüglich der Kristallqualität und der an zwei anderen Kristallen durchgeführten Strukturrechnungen keine besseren Resultate.

## II. 3.3 Röntgenographische Untersuchungen

Unter wasserfreiem, über Molekularsieb (Porenweite 3 Å) aufbewahrttem HOSTINERT (Höchst AG) wurden einige der rotbraunen Einkristalle separiert, in gut ausgeheizten Markröhrchen (Hilgenberg,  $\varnothing = 0,2$  mm) fixiert und eingeschlossen. Mit Hilfe von Justieraufnahmen (Buerger-Präzessions-Kamera) wurde der qualitativ beste Kristall ausgewählt und zur Messung auf dem Image Plate Diffraction System (Stoe) herangezogen.

Die Vorbereitung zur Messung lieferte im orthorhombischen Kristallsystem innenzentriert folgende Gitterkonstanten:

$a = 674,54(6)$ pm	$b = 729,67(6)$ pm	$c = 1067,82(13)$ pm
$\alpha = 90^\circ$	$\beta = 90^\circ$	$\gamma = 90^\circ$

Die Raumgruppenanalyse des Datensatzes führte mit den Auslöschungsbedingungen:  $hkl: h+k+l=2n$ ,  $0kl: k+l=2n$ ,  $h0l: h+l=2n$ ,  $hk0: h=2n$ ,  $hk0: k=2n$ ,  $h00: h=2n$ ,  $0k0: k=2n$  und  $00l$  mit  $l=2n$  zu dem Auslöschungssymbol  $I \text{--}(ab)$ , welchem zwei mögliche Raumgruppen, nämlich  $I m2a$  (Nr. 46) und  $I mma$  (Nr. 74), zugrunde liegen. Anzumerken ist dabei, dass Reflexe mit  $0k0: k=2n$  bei der Messung nicht erfasst worden sind.

Strukturrechnungen lieferten nur in  $I mma - D_{2h}^{28}$  (Nr. 74) ein sinnvolles Ergebnis, wobei allerdings die Auslenkungsparameter für beide Fluorlagen ungewöhnlich groß sind. Bemerkenswert in diesem Zusammenhang ist die Tatsache, dass die Differenz der MAPLE-Werte der binären Strukturen verglichen mit der quaternären Phase durchaus im normalen Rahmen liegt (vgl. Tabelle 88). Die Schweratomlagen für die Verfeinerung wurden mit Hilfe von Pattersonsynthesen (SHELXS-97 [12]) ermittelt, für die Endverfeinerung wurde das Programm SHELXL-97 [18] verwendet.

### II. 3.3.1 Pulveruntersuchung

Trotz der nicht voll befriedigenden Strukturlösung konnten alle Reflexe der aus derselben Probe angefertigten Guinier-Simon-Aufnahme mit dem vorgegebenen Strukturmodell lückenlos indiziert werden. Eine Zusammenfassung der Kristalldaten findet sich in Tabelle 78, den Atomlagen-, Abstands-, Winkel- und MAPLE-Berechnungen (Tabelle 79, Tabelle 80, Tabelle 81, Tabelle 82, Tabelle 83, Tabelle 84, Tabelle 85 und Tabelle 88) wurden die aus der Pulverauswertung (Tabelle 86, Tabelle 87, Abb. 85 und Abb. 86) ermittelten Gitterkonstanten zugrunde gelegt.



Tabelle 78: Röntgenographische Daten von CsCuPdF<sub>5</sub>

Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	<i>I m m a</i> - $D_{2h}^{28}$ (Nr. 74)	
Gitterkonstanten (Standardabweichungen in Klammern)		
IPDS-Daten [pm]	a = 674,54(6)	$\alpha = 90^\circ$
	b = 729,67(6)	$\beta = 90^\circ$
	c = 1067,82(13)	$\gamma = 90^\circ$
Guinier-Simon-Daten [pm]	a = 675,16(4)	$\alpha = 90^\circ$
	b = 730,69(5)	$\beta = 90^\circ$
	c = 1068,88(11)	$\gamma = 90^\circ$
Molares Volumen (röntgenographisch) [cm <sup>3</sup> /mol]	79,400	
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	5,011	
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle Z	4	
F (0 0 0)	700,0	
Kristallform, -farbe	unregelmäßig, rotbraun	
Diffraktometer	IPDS, Stoe	
Linearer Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo} - K_{\alpha})$ [mm <sup>-1</sup> ]	14,24	
Röntgenstrahlung, Monochromator	Mo - $K_{\alpha}$ ; $\lambda = 71,073$ pm, Graphit	
Korrektur der Intensitäten	Polarisations- und Lorentzkorrektur	
Messbereich	$3,8^\circ \leq 2\theta \leq 56,3^\circ$	
Indexbereich	-8 ≤ h ≤ 8 -8 ≤ k ≤ 9 -14 ≤ l ≤ 14	
Anzahl der gemessenen Reflexe	2192	
Interner R-Wert	3,16 %	
Lösungsverfahren	Patterson- (SHELXS-97) und Differenz- fouriersynthese (SHELXL-97) [12, 18]	
Parameterverfeinerung	‘full matrix’ least squares; anisotrope “Temperaturfaktoren”	
Nicht berücksichtigte Reflexe	keine	
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	343	
Anzahl der freien Parameter	26	
Absorptionskorrektur	numerisch anhand symmetrieäquivalen- ter Reflexe	
Goodness of fit	1,181	
$wR_2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right\}^{1/2}$	10,74 %	
$R_1 = \frac{\sum   F_o  -  F_c  }{\sum  F_o }$	4,86 %	
Max. und min. Restelektronendichte [e <sup>-</sup> /Å <sup>3</sup> ]	1,39 / -1,75	

Tabelle 79: Lageparameter von CsCuPdF<sub>5</sub>; Standardabweichung in Klammern

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U <sub>eq</sub>
Cs	4e	0,00000	0,25000	0,36828(11)	0,03595(44)
Cu	4a	0,00000	0,00000	0,00000	0,03249(64)
Pd	4d	0,25000	0,25000	0,75000	0,02321(40)
F(1)	4e	0,00000	0,25000	0,0637(11)	0,06829(541)
F(2)	16j	0,221(2)	0,933(1)	0,123(1)	0,12879(540)

Tabelle 80: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren (pm<sup>2</sup>) von CsCuPdF<sub>5</sub>; Standardabweichung in Klammern

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
Cs	0,0509(8)	0,0221(7)	0,0349(7)	0,0000	0,0000	0,0000
Cu	0,087(2)	0,005(1)	0,006(1)	0,0000	0,0000	0,000(1)
Pd	0,0333(7)	0,0120(7)	0,0243(6)	0,0000	-0,0034(5)	0,0000
F(1)	0,17(2)	0,02(1)	0,02(1)	0,0000	0,0000	0,0000
F(2)	0,24(1)	0,05(1)	0,10(1)	-0,083(8)	-0,11(1)	0,05(0)

Der „anisotrope“ Temperaturfaktor hat die Form  $T_{\text{anis}} = \exp[-2\pi^2 (U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + \dots + 2 U_{12}hka^*b^*)]$

Tabelle 81: Motive der gegenseitigen Zuordnung [30, 31], ECoN und MEFIR [25, 26] (pm), Koordinationszahlen (C.N.) und Abstände (pm) innerhalb der Koordinationspolyeder von CsCuPdF<sub>5</sub>

	F(1)	F(2)	C.N.	ECoN <sup>a)</sup>	MEFIR <sup>a)</sup>
Cs	3 / 3 325,6(12) 2 * 345,3(3)	12 / 3 4 * 298,3(9) 4 * 357,2(15) 4 * 380,1(16)	15	10,18	183,77
Cu	2 / 2 2 * 195,0(4)	4 / 1 4 * 204,9(10)	6	5,88	67,25
Pd	0 / 0	4 / 1 191,7(7)	4	4,00	58,25
C.N.	5	5			
ECoN <sup>b)</sup>	4,40	3,75			
MEFIR <sup>b)</sup>	135,89	134,72			

<sup>a)</sup> nur F<sup>-</sup> als Liganden; <sup>b)</sup> nur Kationen als Liganden

Aus den nach dem ECoN-Konzept [25, 26] gewichteten Abstandsmitteln folgen mit  $r(\text{F}^-) = 133$  pm als Startwerte:  $r(\text{Cs}^+) = 179,78$  pm;  $r(\text{Cu}^{2+}) = 67,79$  pm;  $r(\text{Pd}^{2+}) = 58,70$  pm.

Tabelle 82: Bindungsabstände (fett), Ligand-Ligand-Abstände (jeweils in pm) sowie Bindungswinkel (kursiv) in CsCuPdF<sub>5</sub>

Cs	F2(1)	F2(2)	F2(3)	F2(4)	F1(5)	F1(6)	F1(7)	F2(8)	F2(9)	F2(10)	F2(11)
F2(1)	298,32	462,56	376,40	596,35	448,29	577,90	282,55	469,46	586,87	280,56	450,27
F2(2)	<i>101,66</i>	298,32	596,35	376,40	448,29	577,90	282,55	586,87	469,46	450,27	280,56
F2(3)	<i>78,23</i>	<i>176,46</i>	298,32	462,56	448,29	282,55	577,90	280,56	450,27	469,46	586,87
F2(4)	<i>176,46</i>	<i>78,23</i>	<i>101,66</i>	298,32	448,29	282,55	577,90	450,27	280,56	586,87	469,46
F1(5)	<i>91,77</i>	<i>91,77</i>	<i>91,77</i>	<i>91,77</i>	325,55	522,07	522,07	641,03	641,03	641,03	641,03
F1(6)	<i>127,61</i>	<i>127,61</i>	<i>51,45</i>	<i>51,45</i>	<i>102,15</i>	345,32	675,16	283,13	283,13	578,18	578,18
F1(7)	<i>51,45</i>	<i>51,45</i>	<i>127,61</i>	<i>127,61</i>	<i>102,15</i>	<i>155,69</i>	345,32	578,18	578,18	283,13	283,13
F2(8)	<i>91,02</i>	<i>126,86</i>	<i>49,69</i>	<i>86,28</i>	<i>139,69</i>	<i>47,50</i>	<i>110,77</i>	357,19	268,13	376,40	462,14
F2(9)	<i>126,86</i>	<i>91,02</i>	<i>86,28</i>	<i>49,69</i>	<i>139,69</i>	<i>47,50</i>	<i>110,77</i>	<i>44,09</i>	357,19	462,14	376,40
F2(10)	<i>49,69</i>	<i>86,28</i>	<i>91,02</i>	<i>126,86</i>	<i>139,69</i>	<i>110,77</i>	<i>47,50</i>	<i>63,59</i>	<i>80,62</i>	357,19	268,13
F2(11)	<i>86,28</i>	<i>49,69</i>	<i>126,86</i>	<i>91,02</i>	<i>139,69</i>	<i>110,77</i>	<i>47,50</i>	<i>80,62</i>	<i>63,59</i>	<i>44,09</i>	357,19
F2(12)	<i>104,19</i>	<i>45,70</i>	<i>137,81</i>	<i>78,32</i>	<i>46,41</i>	<i>121,96</i>	<i>76,17</i>	<i>163,98</i>	<i>120,29</i>	<i>123,17</i>	<i>95,18</i>
F2(13)	<i>45,70</i>	<i>104,19</i>	<i>78,32</i>	<i>137,81</i>	<i>46,41</i>	<i>121,96</i>	<i>76,17</i>	<i>120,29</i>	<i>163,98</i>	<i>95,18</i>	<i>123,17</i>
F2(14)	<i>137,81</i>	<i>78,32</i>	<i>104,19</i>	<i>45,70</i>	<i>46,41</i>	<i>76,17</i>	<i>121,96</i>	<i>123,17</i>	<i>95,18</i>	<i>163,98</i>	<i>120,29</i>
F2(15)	<i>78,32</i>	<i>137,81</i>	<i>45,70</i>	<i>104,19</i>	<i>46,41</i>	<i>76,17</i>	<i>121,96</i>	<i>95,18</i>	<i>123,17</i>	<i>120,29</i>	<i>163,98</i>

Tabelle 83: Bindungsabstände (fett), Ligand-Ligand-Abstände (jeweils in pm) sowie Bindungswinkel (kursiv) im [CuF<sub>6</sub>]-Koordinationspolyeder in CsCuPdF<sub>5</sub>

Cu	F1(1)	F1(2)	F2(3)	F2(4)	F2(5)	F2(6)
F1(1)	194,95	389,91	283,13	282,55	282,55	283,13
F1(2)	<i>180,00</i>	194,95	282,55	283,13	283,13	282,55
F2(3)	<i>90,12</i>	<i>89,88</i>	204,92	409,84	280,56	298,76
F2(4)	<i>89,88</i>	<i>90,12</i>	<i>180,00</i>	204,92	298,76	280,56
F2(5)	<i>89,88</i>	<i>90,12</i>	<i>86,40</i>	<i>93,60</i>	204,92	409,84
F2(6)	<i>90,12</i>	<i>89,88</i>	<i>93,60</i>	<i>86,40</i>	<i>180,00</i>	204,92

Tabelle 84: Bindungsabstände (fett), Ligand-Ligand-Abstände (jeweils in pm) sowie Bindungswinkel (kursiv) im [PdF<sub>4</sub>]-Koordinationspolyeder in CsCuPdF<sub>5</sub>

Pd	F2(1)	F2(2)	F2(3)	F2(4)
F2(1)	191,69	383,39	268,13	274,02
F2(2)	<i>180,00</i>	191,69	274,02	268,13
F2(3)	<i>88,76</i>	<i>91,24</i>	191,69	383,39
F2(4)	<i>91,24</i>	<i>88,76</i>	<i>180,00</i>	191,69

Tabelle 85: Interatomare Abstände [pm] in CsCuPdF<sub>5</sub> bis 500 pm

	Cs	Cu	Pd	F1	F2
Cs	2·421,78	4·408,84	4·421,84	1·325,55	4·298,32
	2·461,27	2·433,97	2·441,55	2·345,32	4·357,19
					4·380,10
Cu	4·408,84	2·365,35	4·365,06	2·194,95	4·204,92
	2·433,97				4·374,10
					4·447,29
					4·459,33
Pd	4·421,84	4·365,06	2·337,58	2·375,40	4·191,69
	2·441,55			4·449,02	4·370,95
					4·404,74
					4·461,43
F1	1·325,55	2·194,95	2·375,40	2·389,91	4·282,55
	2·345,32		4·449,02		4·283,13
					4·448,29
F2	1·298,32	1·204,92	1·191,69	1·282,55	1·268,13
	1·357,19	1·374,10	1·370,95	1·283,13	1·274,02
	1·380,10	1·447,29	1·404,74	1·448,29	1·280,56
		1·459,33	1·461,43		1·298,76
					1·376,40
					1·383,39
					1·401,44
					1·409,84
					2·433,06
					2·450,27
					1·462,14
					1·462,56
					1·469,46

Tabelle 86: Pulverdaten von CsCuPdF<sub>5</sub>

Kamera:	Guinier-Simon, Enraf/Nonius, Delft (NL)		
Strahlung:	Cu – K <sub>α1</sub> , λ = 154,051 pm, Graphitmonochromator		
Probenform:	Pulver in Glaskapillare (∅ = 0,3 mm), senkrecht zum Röntgenstrahl		
Äußerer Standard:	Tiefquarz (α – SiO <sub>2</sub> , trigonal, a = 491,26 pm, c = 540,43 pm), Korrektur der gemessenen 4θ – Werte mit dem Programm SOS1 [7]		
Summenformel:	CsCuPdF <sub>5</sub>	Temperatur:	Raumtemperatur
Strukturtyp:	CsPdPdF <sub>5</sub>	Kristallsystem:	orthorhombisch
Gitterkonstanten:	a = 675,16(4) pm b = 730,69(5) pm c = 1068,88(11) pm	Raumgruppe:	<i>I mma</i> - D <sub>2h</sub> <sup>28</sup> (Nr. 74)
		Molvolumen:	79,3940 cm <sup>3</sup> /mol
		Zahl der Formeleinheiten:	Z = 4
		Röntgendichte	ρ <sub>x</sub> = 5,0113 g/cm <sup>3</sup>
		Intensitäten	geschätzt
		Molekulargewicht	M = 397,866 g/mol

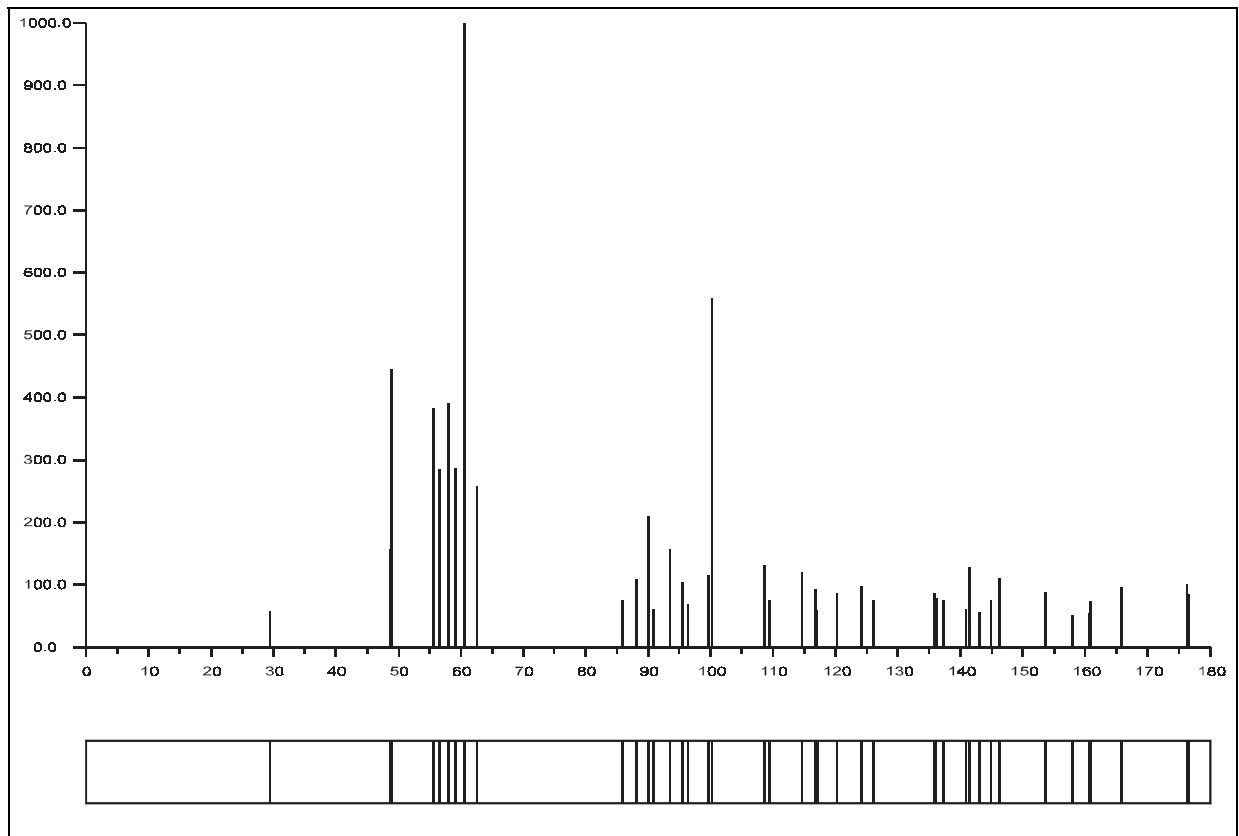
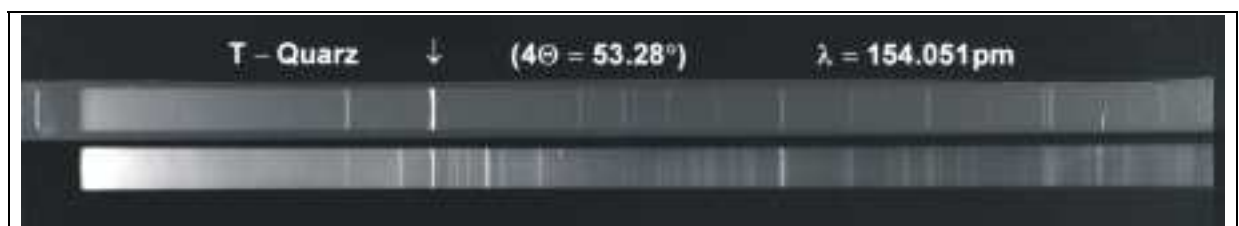
Abb. 85: Guinier-Simulation von CsCuPdF<sub>5</sub>Abb. 86: Pulveraufnahme von CsCuPdF<sub>5</sub>

Tabelle 87: Auswertung der Pulveraufnahme von CsCuPdF<sub>5</sub>

h	k	l	$4\Theta_c$	$4\Theta_o$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_c$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_o$	$I_c$	$I_o$
0	0	1	16,530		5,19		0,0	
0	1	0	24,204		11,11		0,0	
1	0	0	26,203		13,02		0,0	
0	1	1	29,345		16,31		0,6	
1	0	1	31,020		18,21		0,1	
0	0	2	33,146		20,77		0,3	
1	1	0	35,744		24,13		0,0	
1	1	1	39,438		29,32		0,0	
0	1	2	41,144		31,88		0,0	
1	0	2	42,368		33,79		0,0	
0	2	0	48,684	48,726	44,45	44,52	1,6	2
1	1	2	48,934	48,906	44,90	44,85	4,4	5
0	0	3	49,940		46,74		0,0	
0	2	1	51,495		49,64		0,0	
2	0	0	52,757		52,06		0,0	
2	0	1	55,376		57,25		0,0	
1	2	0	55,479		57,46		0,0	
0	1	3	55,668	55,627	57,85	57,76	3,8	5
1	0	3	56,595	56,557	59,75	59,67	2,9	4
1	2	1	57,984	57,986	62,66	62,66	3,9	5
2	1	0	58,228		63,17		0,0	
0	2	2	59,185	59,196	65,22	65,24	2,9	3
2	1	1	60,629	60,586	68,37	68,27	10,0	10
1	1	3	61,754		70,86		0,0	
2	0	2	62,628	62,635	72,83	72,85	2,6	3
1	2	2	64,971		78,24		0,0	
0	0	4	67,012		83,09		0,0	
2	1	2	67,368		83,95		0,0	
0	2	3	70,303		91,18		0,0	
0	1	4	71,494		94,20		0,0	
1	0	4	72,238		96,10		0,0	
2	2	0	72,396		96,51		0,0	
2	0	3	73,279		98,80		0,0	
0	3	0	73,743		100,01		0,0	
2	2	1	74,388		101,70		0,0	
1	2	3	75,329		104,20		0,3	
0	3	1	75,705		105,20		0,1	
1	1	4	76,453		107,21		0,2	
2	1	3	77,446		109,91		0,0	
1	3	0	78,580		113,02		0,0	
3	0	0	80,057		117,14		0,0	



Tabelle 87: Auswertung der Pulveraufnahme von CsCuPdF<sub>5</sub> (Fortsetzung)

h	k	l	$4\Theta_c$	$4\Theta_o$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_c$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_o$	$I_c$	$I_o$
2	2	2	80,108		117,28		0,2	
1	3	1	80,441		118,22		0,0	
0	3	2	81,347		120,78		0,0	
3	0	1	81,890		122,33		0,1	
0	2	4	83,694		127,53		0,0	
3	1	0	83,939		128,25		0,0	
0	0	5	84,477		129,82		0,0	
3	1	1	85,704		133,44		0,0	
1	3	2	85,823	85,823	133,80	133,80	0,7	2
2	0	4	86,277	86,283	135,15	135,16	0,4	2
3	0	2	87,199		137,91		0,0	
1	2	4	88,073		140,55		0,0	
0	1	5	88,199	88,209	140,93	140,97	1,1	2
1	0	5	88,824	88,818	142,84	142,82	0,4	1
2	2	3	88,958		143,25		0,0	
2	1	4	89,940		146,26		0,0	
0	3	3	90,097	90,086	146,75	146,71	2,1	3
3	1	2	90,832	90,845	149,02	149,06	0,6	2
2	3	0	91,809		152,07		0,0	
1	1	5	92,407		153,95		0,0	
2	3	1	93,454	93,480	157,26	157,35	1,6	2
1	3	3	94,238		159,76		0,0	
3	2	0	94,808		161,59		0,0	
3	0	3	95,518	95,546	163,87	163,97	1,0	2
3	2	1	96,414	96,405	166,78	166,75	0,7	1
2	3	2	98,265		172,84		0,0	
0	2	5	98,697		174,27		0,0	
3	1	3	98,913		174,99		0,0	
0	4	0	99,757	99,758	177,79	177,80	1,2	2
2	2	4	100,296	100,296	179,60	179,60	5,6	6
2	0	5	100,977		181,88		0,0	
3	2	2	101,118		182,36		0,0	
0	4	1	101,305		182,99		0,0	
0	3	4	101,337		183,10		0,0	
0	0	6	102,472		186,94		0,0	
1	2	5	102,573		187,29		0,0	
1	4	0	103,604		190,81		0,0	
2	1	5	104,240		193,00		0,0	
1	4	1	105,111		196,00		0,0	
1	3	4	105,142		196,11		0,1	
0	1	6	105,702		198,06		0,0	

Tabelle 87: Auswertung der Pulveraufnahme von CsCuPdF<sub>5</sub> (Fortsetzung)

h	k	l	$4\Theta_c$	$4\Theta_o$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_c$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_o$	$I_c$	$I_o$
0	4	2	105,849		198,57		0,0	
2	3	3	105,918		198,81		0,2	
1	0	6	106,249		199,96		0,0	
3	0	4	106,325		200,23		0,0	
4	0	0	108,605	108,587	208,25	208,18	1,3	3
3	2	3	108,627		208,32		0,0	
1	1	6	109,400		211,07		0,8	
3	1	4	109,475		211,34		0,1	
1	4	2	109,543		211,58		0,0	
4	0	1	110,064		213,44		0,0	
3	3	0	111,098		217,15		0,0	
4	1	0	111,711		219,36		0,0	
3	3	1	112,535		222,34		0,0	
0	4	3	113,137		224,53		0,0	
4	1	1	113,143		224,55		0,0	
2	2	5	113,631		226,33		0,0	
4	0	2	114,365		229,02		0,0	
0	3	5	114,587	114,590	229,83	229,84	1,0	2
2	4	0	114,594		229,86		0,2	
0	2	6	115,012		231,39		0,4	
2	4	1	116,002		235,05		0,0	
2	3	4	116,032		235,16		0,0	
1	4	3	116,676	116,664	237,55	237,50	0,9	2
3	3	2	116,776	116,764	237,92	237,87	0,7	1
2	0	6	117,069		239,01		0,6	
4	1	2	117,370		240,13		0,0	
1	3	5	118,098		242,85		0,0	
1	2	6	118,515		244,41		0,0	
3	2	4	118,585		244,67		0,0	
3	0	5	119,194		246,96		0,3	
2	1	6	120,031		250,12		0,0	
2	4	2	120,166	120,173	250,63	250,65	0,9	2
4	2	0	120,712		252,70		0,4	
0	0	7	121,175		254,45		0,0	
4	0	3	121,314		254,98		0,0	
4	2	1	122,077		257,89		0,0	
3	1	5	122,125		258,07		0,0	
0	4	4	122,859		260,88		0,0	
3	3	3	123,641		263,88		0,0	
0	1	7	124,078		265,56		0,1	
4	1	3	124,215	124,230	266,09	266,15	1,0	2

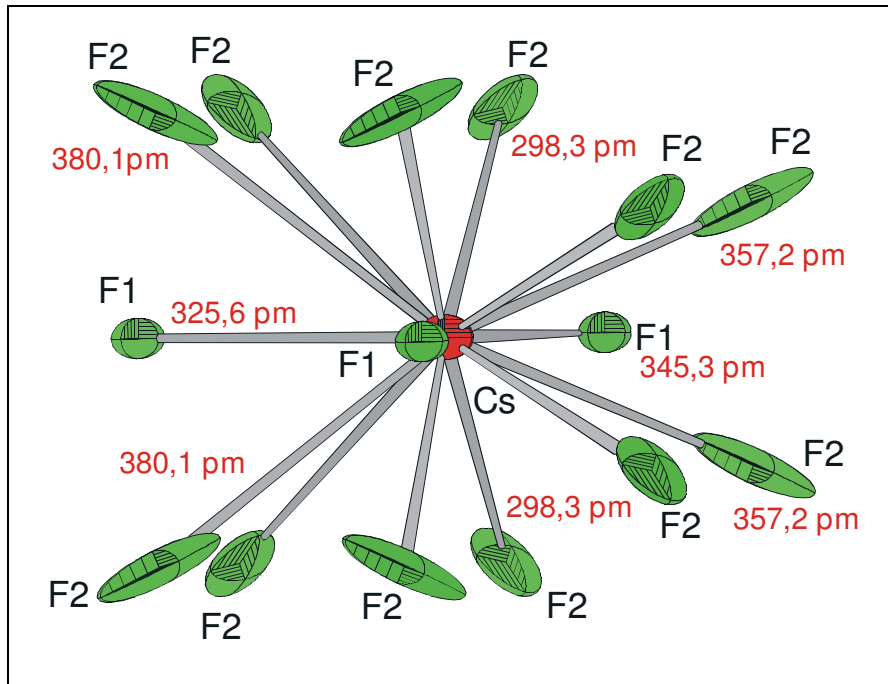
Tabelle 87: Auswertung der Pulveraufnahme von CsCuPdF<sub>5</sub> (Fortsetzung)

h	k	l	$4\Theta_c$	$4\Theta_o$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_c$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_o$	$I_c$	$I_o$
1	0	7	124,571		267,47		0,1	
4	2	2	126,119	126,113	273,47	273,45	0,8	2
1	4	4	126,229		273,90		0,0	
2	4	3	126,921		276,59		0,0	
0	5	0	127,231		277,80		0,0	
1	1	7	127,429		278,58		0,0	
2	3	5	128,275		281,89		0,1	
0	5	1	128,556		283,00		0,0	
2	2	6	128,672		283,45		0,1	
0	3	6	129,560		286,95		0,0	
1	5	0	130,538		290,82		0,0	
4	0	4	130,667		291,33		0,0	
3	2	5	130,687		291,41		0,0	
3	4	0	131,574		294,93		0,0	
1	5	1	131,844		296,01		0,0	
0	5	2	132,487		298,58		0,0	
0	2	7	132,569		298,90		0,0	
4	2	3	132,701		299,43		0,0	
1	3	6	132,836		299,97		0,4	
3	4	1	132,875		300,13		0,0	
3	3	4	132,902		300,23		0,0	
4	1	4	133,454		302,45		0,0	
3	0	6	133,863		304,08		0,0	
2	0	7	134,467		306,51		0,0	
0	4	5	134,741		307,62		0,0	
4	3	0	134,900		308,26		0,0	
1	5	2	135,726		311,59		0,4	
1	2	7	135,807		311,92		0,9	

## II. 3.4 Strukturbeschreibung

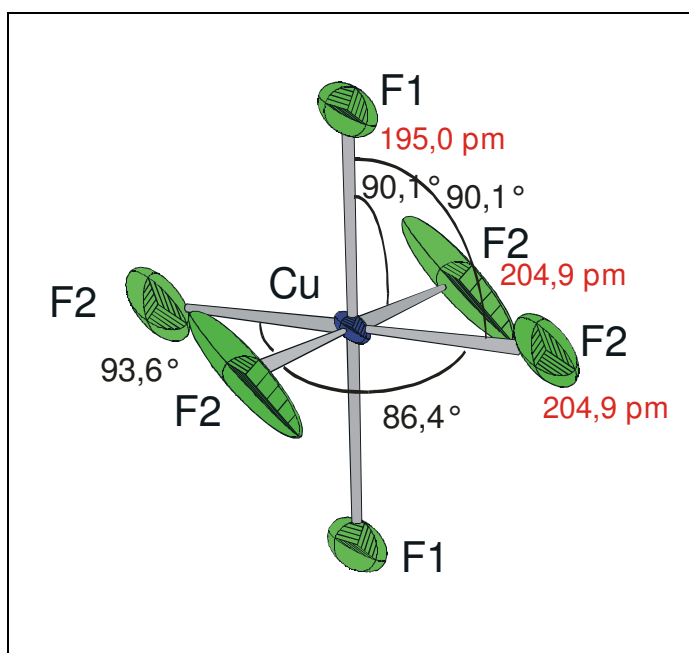
### II. 3.4.1 Primärstruktur

Cäsium ist von [11 + 4] F<sup>-</sup>-Ionen in d(Cs<sup>-</sup>-F<sup>-</sup>)-Abständen zwischen 298,3 pm und 380,1 pm umgeben (vgl. Abb. 87). Entsprechend des mit MAPLE berechneten ECoN-Wertes von 10,2



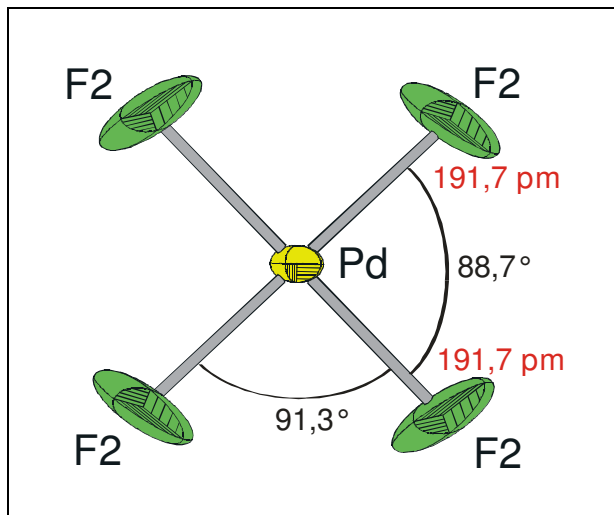
erscheint dieser Wert zu hoch. Werden die vier langen Abstände nicht mehr mitgerechnet so ergibt sich eine Koordinationszahl von 11, was im wesentlichen mit ECoN übereinstimmt. Alle Abstände und Winkel innerhalb der [CsF<sub>15</sub>]-Baugruppe sind in Tabelle 82 aufgeführt.

Abb. 87: Koordinationspolyeder um Cs<sup>+</sup>



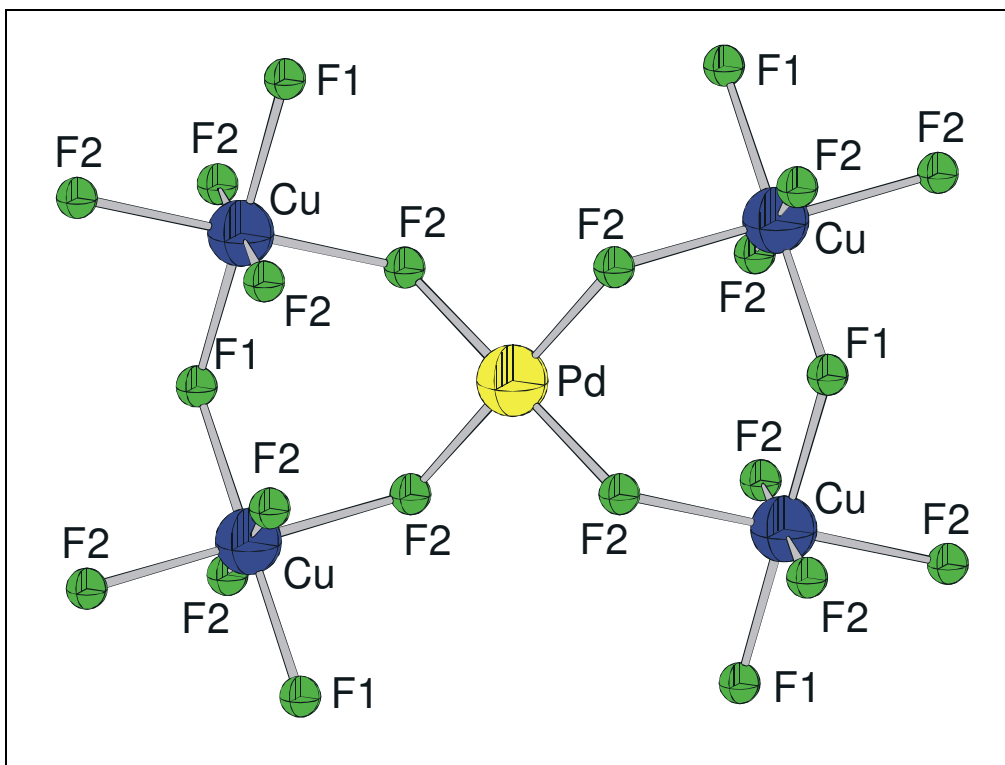
Die Koordinationssphäre um Kupfer (Abb. 88) entspricht der eines tetragonal gestauchten Oktaeders und ist vergleichbar mit der in KCuPdF<sub>5</sub>. Die d(Cu<sup>2+</sup>-F<sup>-</sup>)-Abstände liegen mit 195,0 pm und 204,9 pm in einem erwarteten Bereich, auffällig sind jedoch die extrem großen Schwingungsellipsoide der F-Atome. Eine Zusammenstellung aller Abstände und Winkel innerhalb der [CuF<sub>6</sub>]-Baugruppe findet sich in Tabelle 83.

Abb. 88: Koordinationspolyeder um Cu<sup>2+</sup>

Abb. 89: Koordinationspolyeder um Pd<sup>2+</sup>

Palladium ist von vier F2 quadratisch planar umgeben (vgl. Abb. 89); die  $d(\text{Pd}^{2+}\text{-F}^-)$ -Abstände betragen 191,7 pm. Alle Winkel F-Pd-F und Abstände der Liganden in der [PdF<sub>4</sub>]-Baugruppe sind in Tabelle 84 aufgeführt. Die Werte der "Effektiven Koordinationszahlen" ECoN und die "Mittleren Fiktiven Ionenradien" MEFIR sowie die Motive der gegenseitigen Zuordnung finden sich in Tabelle 81.

### II. 3.4.2 Sekundärstruktur

Abb. 90: CsCuPdF<sub>5</sub>; Sekundärstruktur um Pd<sup>2+</sup>

Vergleicht man die Sekundärstruktur von CsCuPdF<sub>5</sub> (Abb. 90) mit der von KCuPdF<sub>5</sub> (vgl. Abb. 80), so lässt sich leicht die Ähnlichkeit des prinzipiellen Aufbaus erkennen. Die quadratisch planare [PdF<sub>4</sub>]-Baugruppe ist über gemeinsame Ecken mit den vier umgebenden

[CuF<sub>6</sub>]-Oktaedern verknüpft. Diese sind wiederum untereinander über gemeinsame (transständige) Ecken zu Zick-Zack-Ketten, welche entlang [010] verlaufen, miteinander verbunden (vgl. Abb. 91).

### II. 3.4.3 Tertiärstruktur

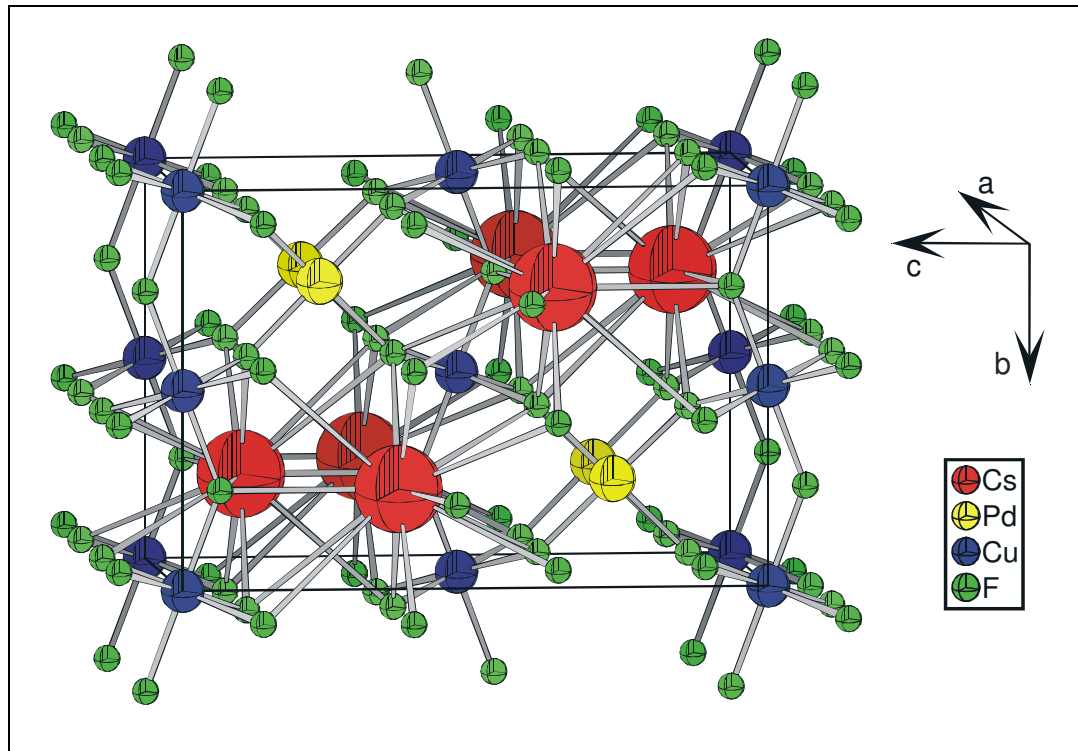


Abb. 91: CsCuPdF<sub>5</sub>; Elementarzelle

In Abb. 91 ist die Elementarzelle der Struktur abgebildet. Die Stapelung der quadratisch-planaren [PdF<sub>4</sub>]-Baugruppen erfolgt längs [100], der resultierende Abstand  $d(\text{Pd-Pd})$  beträgt 337,6 pm. Jede [PdF<sub>4</sub>]-Baugruppe verknüpft über gemeinsame Ecken je zwei der Oktaederstränge miteinander. Umgekehrt verknüpft jedes Fluoratom der Äquatorialebene eines [CuF<sub>6</sub>]-Oktaeders über eine gemeinsame Ecke zu einer anderen [PdF<sub>4</sub>]-Baugruppe.

## II. 3.5 Der Madelunganteil der Gitterenergie; MAPLE

Tabelle 88: MAPLE-Werte von CsCuPdF<sub>5</sub> (Vergleich mit CsF-, CuF<sub>2</sub>- und PdF<sub>2</sub>-Daten); Angaben in kcal/mol

Atom	n	binär	quaternär	$\Delta$	$n \cdot \Delta$
Cs	1	96,32	102,29	-5,97	-5,97
Cu	1	503,58	524,99	-21,41	-21,41
Pd	1	469,62	450,17	19,44	19,44
F1 CsF)*	1	96,32	123,73	-27,41	-27,41
F2 CuF <sub>2</sub> / PdF <sub>2</sub> )*	4	139,12	134,78	4,34	17,35
		$\Sigma = 1722,33$	$\Sigma = 1740,33$		$\Sigma = -18,00$ = -1,03 %

)\* Die gewählte Zuordnung der F<sup>-</sup> ist willkürlich und beinhaltet keine Besetzung kristallographisch verschiedener Punktlagen durch die Fluorteilchen

Bei dem Vergleich des Madelunganteils der Gitterenergie [33, 34, 35] von CsCuPdF<sub>5</sub> mit der Summe der binären Komponenten findet man eine Abweichung der Beträge von 1,03 % (vgl. Tabelle 88), was als grundsätzliche Bestätigung der Struktur gesehen werden kann. Trotz der nicht allzu großen Abweichung vom Sollwert ( $\leq 1\%$ ) bestehen jedoch gewisse Zweifel an der Genauigkeit der Strukturbestimmung.

## II. 3.6 Schlussbemerkung

Wie der Vergleich mit analogen Palladaten(II) M<sup>II</sup>M<sup>II</sup>PdF<sub>5</sub> bezüglich der Sekundär- und Tertiärstruktur zeigt, ist die Struktur von CsCuPdF<sub>5</sub> zumindest vom Grundsätzlichen her korrekt bestimmt. Weiterhin ist die relativ gute Übereinstimmung der MAPLE - Werte der quaternären mit den binären Strukturen eine zusätzliche und unabhängige Bestätigung. Auch die lückenlose Indizierung des aus derselben Probe angefertigten Pulverdiagramms (Guinier-Simon) verifiziert das Strukturmodell.

Dennoch sind die auffallend großen U<sub>ij</sub>-Werte für F1 und F2 ein deutlicher Hinweis auf einen nicht in allen Einzelheiten aufgeklärten, fehlerfreien Strukturvorschlag. Eine plausible Erklärung hierfür konnte jedoch im Rahmen der vorgegebenen Möglichkeiten bislang (noch) nicht gegeben werden.

## II. 4 Versuche zur Synthese von CsMnPdF<sub>5</sub> - Cs<sub>4</sub>PdMn<sub>2</sub>F<sub>12</sub>

### II. 4.1 Vorbemerkung

Bei Untersuchungen des Systems CsF/MnF<sub>3</sub>/Pd/PdF<sub>3</sub> mit dem eigentlichen Ziel der Synthese von CsMnPdF<sub>5</sub>, wurde eine neue Phase, nämlich Cs<sub>4</sub>PdMn<sub>2</sub>F<sub>12</sub> sowie CsMnF<sub>4</sub> als Nebenprodukt gefunden. Das gewünschte Produkt CsMnPdF<sub>5</sub> ist trotz stöchiometrischer Einwaage auf diesem Wege bzw. bei der gewählten Temperatur offenbar nicht zugänglich.

### II. 4.2 Darstellung von Cs<sub>4</sub>PdMn<sub>2</sub>F<sub>12</sub> (Einkristalle und Pulver)

Zum Versuch der Darstellung von CsMnPdF<sub>5</sub> wurde die "in situ-Synthese" von PdF<sub>2</sub> durch Komproportionierung von PdF<sub>3</sub> und Pd gewählt. Dementsprechend wurden CsF (p.a. Merk), MnF<sub>3</sub> (durch Fluorierung von MnF<sub>2</sub> (p.a. Merk) im F<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> - Strom (1:10) bei 350 °C (7 d)), Pd (Pulver, Degussa 99,99 %) und PdF<sub>3</sub> im Verhältnis 3:3:1:2 eingewogen, in verschweißten Palladiumrohren 30 Tage bei 800 °C getempert und dann langsam (20 °C/d) auf Raumtemperatur abgekühlt. Das auf diesem Wege erhaltene Reaktionsprodukt war sehr inhomogen und bestand vorwiegend zu gleichen Teilen aus braunen (CsMnF<sub>4</sub>) und roten (Cs<sub>4</sub>PdMn<sub>2</sub>F<sub>12</sub>) Kristallen, durchmischt mit Anteilen von metallischem Palladium. Das Reaktionsprodukt ist verhältnismäßig unempfindlich gegenüber der Einwirkung von Luftfeuchtigkeit; es zersetzt sich erst nach wenigen Minuten an der Luft unter Bildung schwarzbrauner Hydrolyseprodukte.

Um Cs<sub>4</sub>PdMn<sub>2</sub>F<sub>12</sub>, für weitere Untersuchungen wie magnetische Messungen, in möglichst reiner Form darzustellen, wurde der oben beschriebene Versuch mit einem molaren Verhältnis der Edukte CsF, MnF<sub>3</sub> und PdF<sub>2</sub> von 4:2:1 wiederholt. Die Reaktionszeit wurde auf zehn Tage verkürzt. Weiter wurde Cs<sub>2</sub>MnF<sub>6</sub> (durch Fluorierung von CsF/MnF<sub>2</sub> (2:1) im F<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Strom (1:10) bei 350 °C (5 d)) und Pd im Verhältnis 2:1 unter den gleichen Reaktionsbedingungen eingesetzt, was aber ebenfalls nicht zu dem gewünschten Ergebnis führte. Entsprechende Versuche zur Synthese einheitlicher Proben dauern zur Zeit noch an.

### II. 4.3 Röntgenographische Untersuchungen

Sowohl braune als auch rote Kristalle wurden unter mit Fluor gesättigtem Perfluoralkan separiert und in Markröhrchen (Ø = 0,2 mm, Hilgenberg) abgeschmolzen. Anhand von Justier-



aufnahmen (Buerger-Präzessions-Kamera) wurde der qualitativ jeweils beste Kristall ausgewählt und einem sogenannten "peak-hunting" auf dem IPDS (Stoe) zur Ermittlung der Gitterparameter unterworfen.

Für die braunen Kristalle ergab sich:

$a = 7,950(14) \text{ pm}$	$b = 7,955(15) \text{ pm}$	$c = 6,347(13) \text{ pm}$
$\alpha = 90,07(23)^\circ$	$\beta = 90,02(23)^\circ$	$\gamma = 90,01(22)^\circ$

mit primitivem Gitter entsprechend schon bekanntem CsMnF<sub>4</sub> [55].

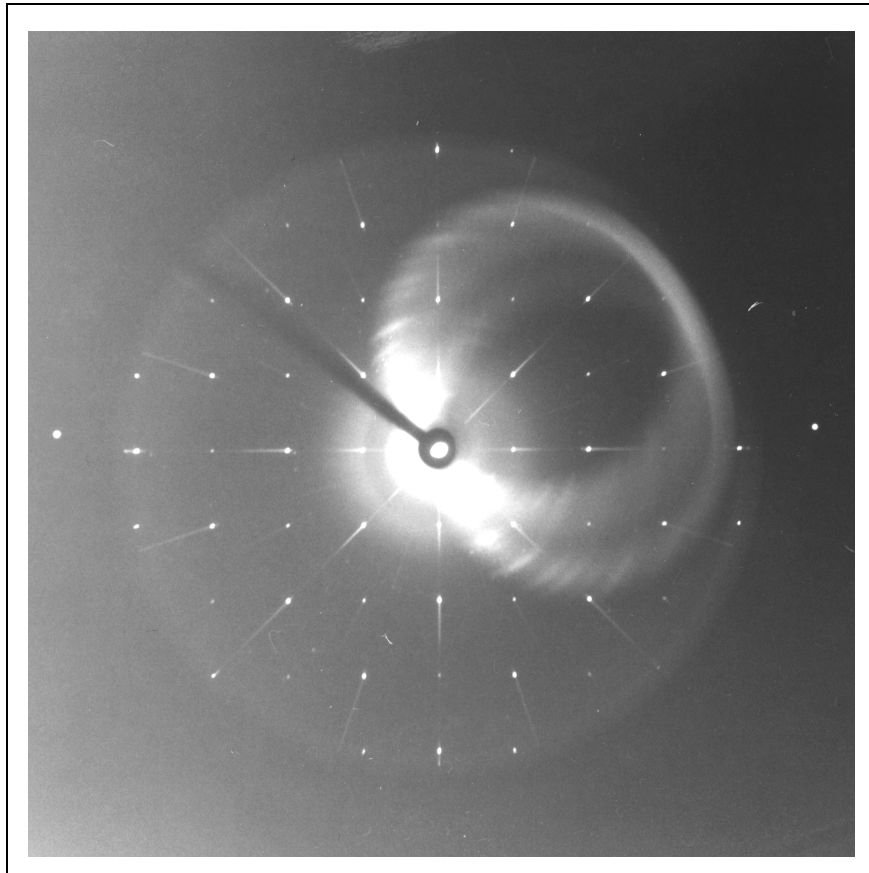
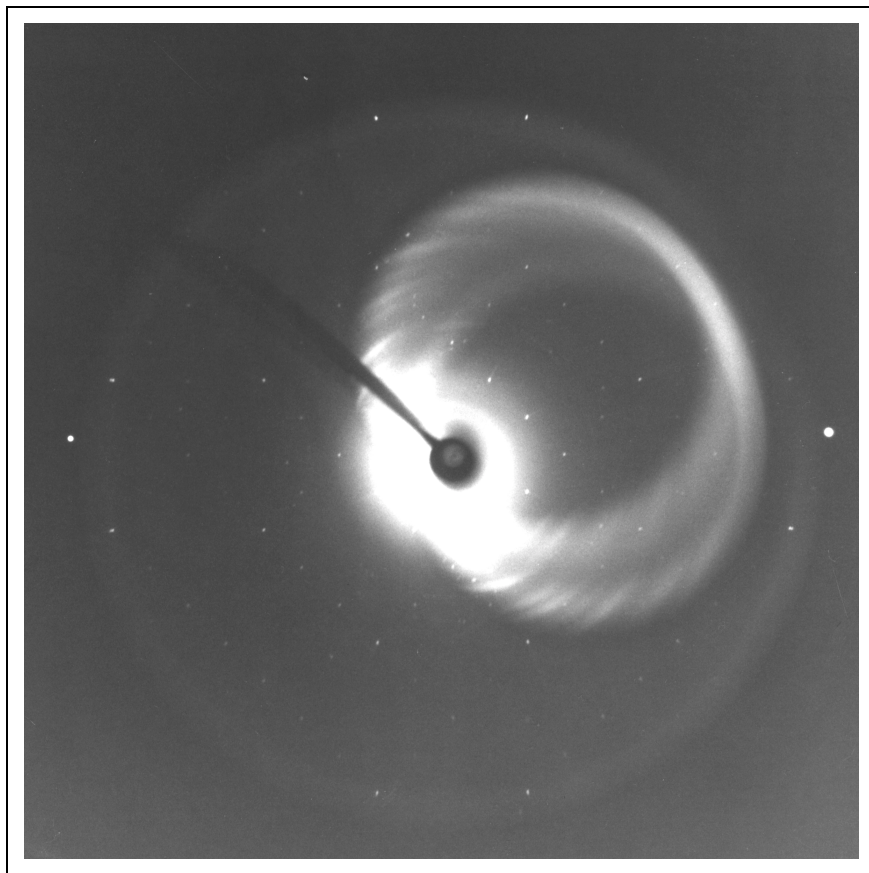
Bei den roten Einkristallen wurden bei innenzentriertem Gitter folgende Parameter ermittelt:

$a = 8,575 \text{ pm}$	$b = 8,588 \text{ pm}$	$c = 19,194 \text{ pm}$
$\alpha = 89,97(13)^\circ$	$\beta = 89,95(12)^\circ$	$\gamma = 90,13(13)^\circ$

Aufgrund dieser zunächst unbekanntem Metrik wurde ein Kristall auf dem IPDS (Stoe) vermessen. Eine Raumgruppenanalyse des Datensatzes führte mit den Auslöschungsbedingungen:  $hkl: h+k+l=2n$ ,  $hk0: h,k=2n$ ,  $0kl: k+l=2n$ ,  $hhl: 2h+l=4n$ ,  $00l: l=4n$ ,  $0k0: k=2n$ ,  $hh0: h=2n$  zu folgendem Auslöschungssymbol:  $I a - d$ , was nur zu einer möglichen Raumgruppe, nämlich  $I 4_1/amd$  (Nr. 141) führt. Die gefundene Raumgruppe wurde durch Präzessionsaufnahmen (Abb. 92 - Abb. 95) verifiziert. Eine Strukturlösung mit Pattersonsynthesen und Endverfeinerung (Differenzfouriersynthesen) bestätigte die Raumgruppe  $I 4_1/amd$  (Nr. 141) zusätzlich. Nachfolgend wurde der Datensatz noch einer numerischen Absorptionskorrektur anhand symmetrieäquivalenter Reflexe unterworfen.

#### II. 4.3.1 Pulveruntersuchung

Die Auswertung der Guinier-Simon-Aufnahme bestätigt die Gitterkonstanten der Einkristalluntersuchung (Tabelle 89). Den Atomlagen- (Tabelle 90 und Tabelle 91), Abstands-, Winkel- und MAPLE-Berechnungen (Tabelle 92, Tabelle 93, Tabelle 94, Tabelle 95, Tabelle 96 und Tabelle 99) wurden die aus der Pulverauswertung (Abb. 96, Abb. 97, Tabelle 97 und Tabelle 98) ermittelten Gitterkonstanten zugrunde gelegt. Die Pulveraufnahme zeigt aber deutlich, dass die erhaltene Probe nicht röntgenrein ist, da sich einzelne Reflexe sowohl Ausgangsverbindungen (Pd) als auch Nebenprodukten wie CsMnF<sub>4</sub> zuordnen lassen. Die Startpositionen für die Verfeinerung wurden durch Pattersonsynthesen (SHELXS-97 [12]) ermittelt, die Endverfeinerung erfolgte mit Hilfe des Programmes SHELXL-97 [18]).

Abb. 92: Cs<sub>4</sub>PdMn<sub>2</sub>F<sub>12</sub> Präzessionsaufnahme (hk0)-EbeneAbb. 93: Cs<sub>4</sub>PdMn<sub>2</sub>F<sub>12</sub> Präzessionsaufnahme (hk1)-Ebene

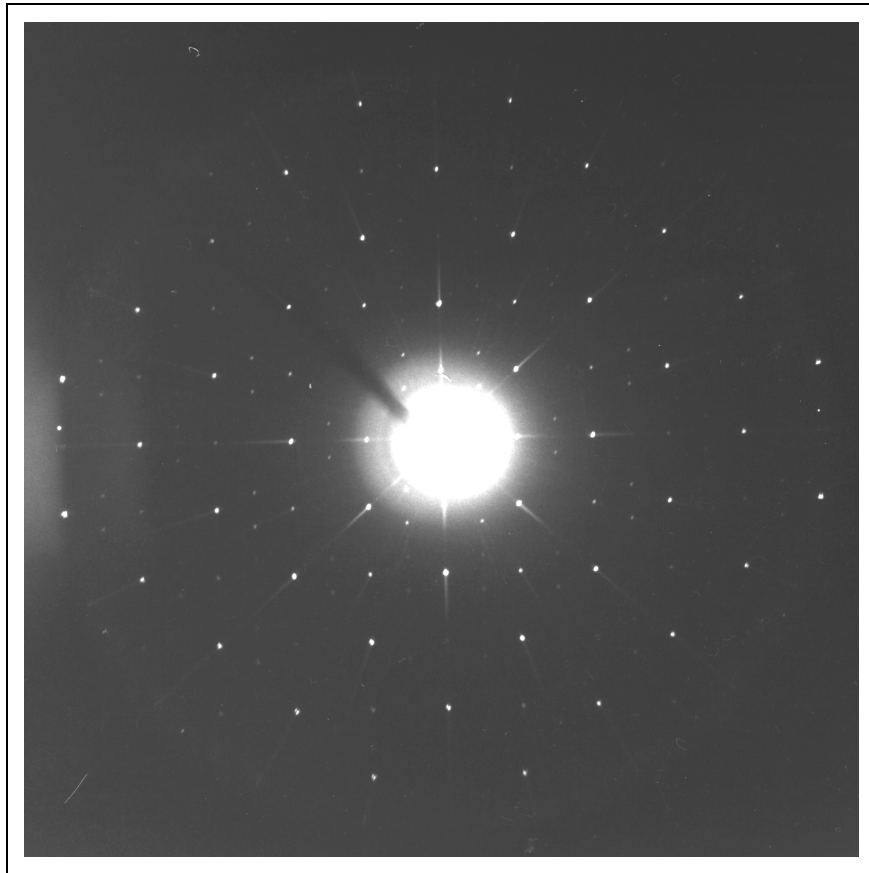


Abb. 94: Cs<sub>4</sub>PdMn<sub>2</sub>F<sub>12</sub> Präzessionsaufnahme (0kl)-Ebene

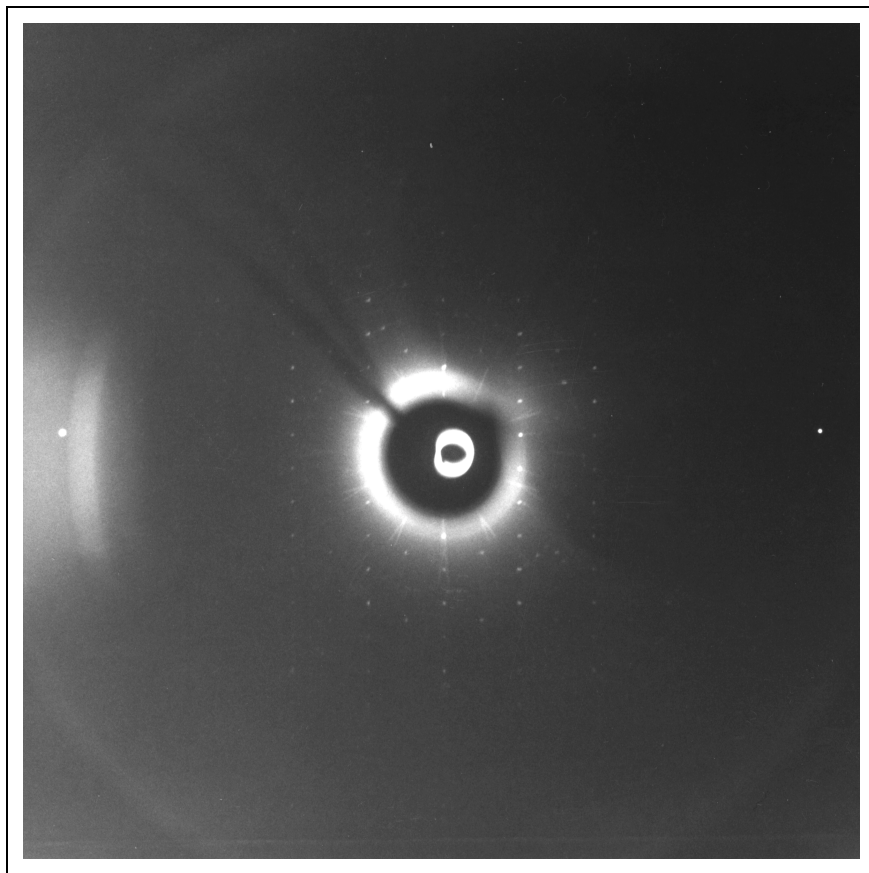


Abb. 95: Cs<sub>4</sub>PdMn<sub>2</sub>F<sub>12</sub> Präzessionsaufnahme (1kl)-Ebene

Tabelle 89: Röntgenographische Daten von Cs<sub>4</sub>PdMn<sub>2</sub>F<sub>12</sub>

Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	<i>I</i> 4 <sub>1</sub> /amd - D <sub>4h</sub> <sup>19</sup> (Nr. 141)
Gitterkonstanten (Standardabweichungen in Klammern)	
IPDS-Daten [pm]	a = 856,89(6)      α = 90° b = 856,89(6)      β = 90° c = 1918,35(18)    γ = 90°
Guinier-Simon-Daten [pm]	a = 858,98(9)      α = 90° b = 858,98(9)      β = 90° c = 1921,08(25)    γ = 90°
Molares Volumen (röntgenographisch) [cm <sup>3</sup> /mol]	213,437
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	4,573
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle Z	4
F (0 0 0)	1696,0
Kristallform, -farbe	unregelmäßig, rot
Diffraktometer	IPDS (Stoe)
Linearer Absorptionskoeffizient μ(Mo - K <sub>α</sub> ) [mm <sup>-1</sup> ]	13,25
Röntgenstrahlung, Monochromator	Mo - K <sub>α</sub> ; λ = 71,073 pm, Graphit
Korrektur der Intensitäten	Polarisations- und Lorentzkorrektur
Messbereich	3,8° ≤ 2θ ≤ 56,3°
Indexbereich	-11 ≤ h ≤ 11 -10 ≤ k ≤ 11 -25 ≤ l ≤ 25
Anzahl der gemessenen Reflexe	5872
Interner R-Wert	3,22 %
Lösungsverfahren	Patterson- (SHELXS-97) und Differenz- fouriersynthese (SHELXL-97) [12, 18]
Parameterverfeinerung	'full matrix' least squares; anisotrope "Temperaturfaktoren"
Nicht berücksichtigte Reflexe	keine
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	470
Anzahl der freien Parameter	32
Absorptionskorrektur	numerisch anhand symmetrieäquivalen- ter Reflexe
Goodness of fit	1,274
$wR_2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right\}^{1/2}$	9,68 %
$R_1 = \frac{\sum   F_o  -  F_c  }{\sum  F_o }$	5,49 %
Max. und min. Restelektronendichte [e <sup>-</sup> /Å <sup>3</sup> ]	1,81 / -7,06

Tabelle 90: Lageparameter von Cs<sub>4</sub>PdMn<sub>2</sub>F<sub>12</sub>; Standardabweichung in Klammern

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U <sub>eq</sub>
Cs	16f	0,25977(4)	0,00000	0,00000	0,0201(3)
Pd	4a	0,00000	0,75000	0,12500	0,0107(3)
Mn	8e	0,00000	0,25000	0,12233(5)	0,0143(4)
F(1)	16h	0,00000	-0,0182(4)	0,1240(2)	0,0225(9)
F(2)	16h	0,00000	0,4608(5)	0,6279(2)	0,0232(7)
F(3)	8e	0,00000	0,25000	0,0268(2)	0,0214(9)
F(4)	8e	0,00000	0,25000	0,21779(18)	0,0183(9)

Tabelle 91: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren (pm<sup>2</sup>) von Cs<sub>4</sub>PdMn<sub>2</sub>F<sub>12</sub>; Standardabweichung in Klammern

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
Cs	0,0182(3)	0,0186(3)	0,0234(4)	0,0000	0,0000	0,0032(1)
Pd	0,0104(3)	0,0104(3)	0,0113(4)	0,0000	0,0000	0,0000
Mn	0,0148(7)	0,0148(6)	0,0134(6)	0,0000	0,0000	0,0000
F(1)	0,026(2)	0,010(1)	0,032(2)	0,0000	0,0000	0,002(1)
F(2)	0,028(2)	0,012(1)	0,030(2)	0,0000	0,0000	0,000(1)
F(3)	0,025(2)	0,026(2)	0,013(2)	0,0000	0,0000	0,0000
F(4)	0,022(2)	0,021(2)	0,012(2)	0,0000	0,0000	0,0000

Der „anisotrope“ Temperaturfaktor hat die Form  $T_{\text{anis}} = \exp[-2\pi^2 (U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + \dots + 2 U_{12}hka^*b^*)]$

Tabelle 92: Motive der gegenseitigen Zuordnung [30, 31], ECoN und MEFIR [25, 26] (pm), Koordinationszahlen (C.N.) und Abstände (pm) innerhalb der Koordinationspolyeder von Cs<sub>4</sub>PdMn<sub>2</sub>F<sub>12</sub>

	F(1)	F(2)	F(3)	F(4)	C.N.	ECoN <sup>a)</sup>	MEFIR <sup>a)</sup>
Cs	4 / 4	4 / 4	2 / 4	2 / 4	12	11,98	184,64
	2*324,5(3)	2*320,8(3)	2*314,0(1)	2*304,2(1)			
	2*326,8(3)	2*322,7(3)					
Pd	4 / 1	0 / 0	0 / 0	0 / 0	4	4,00	64,09
	4*199,1(4)						
Mn	2 / 1	2 / 1	1 / 1	1 / 1	6	4,45	50,85
	2*230,4(4)	2*181,1(5)	183,5(5)	183,4(4)			
C.N.	6	5	5	5			
ECoN <sup>b)</sup>	5,21	4,97	4,99	4,88			
MEFIR <sup>b)</sup>	139,61	135,17	130,67	122,95			

<sup>a)</sup> nur F<sup>-</sup> als Liganden; <sup>b)</sup> nur Kationen als Liganden

Aus den nach dem ECoN-Konzept [25, 26] gewichteten Abstandsmitteln folgen mit  $r(\text{F}^-) = 133$  pm als Startwerte:  $r(\text{Cs}^+) = 184,31$  pm;  $r(\text{Pd}^{2+}) = 66,13$  pm;  $r(\text{Mn}^{3+}) = 50,16$  pm.

Tabelle 93: Bindungsabstände (fett), Ligand-Ligand-Abstände (jeweils in pm) sowie Bindungswinkel (kursiv) in Cs<sub>4</sub>PdMn<sub>2</sub>F<sub>12</sub>

Cs	F4(1)	F4(2)	F3(3)	F3(4)	F2(5)	F2(6)	F2(7)	F2(8)	F1(9)
F4(1)	304,18	446,97	444,22	607,48	386,72	525,33	395,42	258,07	574,38
F4(2)	<i>94,56</i>	304,18	607,48	444,22	525,33	386,72	258,07	395,42	292,47
F3(3)	<i>91,87</i>	<i>158,70</i>	313,95	441,69	257,42	546,88	532,82	552,85	510,30
F3(4)	<i>158,70</i>	<i>91,87</i>	<i>89,41</i>	313,95	546,88	257,42	552,85	532,82	354,75
F2(5)	<i>76,41</i>	<i>114,39</i>	<i>47,84</i>	<i>119,00</i>	320,75	635,95	351,50	570,23	429,94
F2(6)	<i>114,39</i>	<i>76,41</i>	<i>119,00</i>	<i>47,84</i>	<i>164,93</i>	320,75	570,23	351,50	476,90
F2(7)	<i>78,16</i>	<i>48,51</i>	<i>113,63</i>	<i>120,54</i>	<i>66,23</i>	<i>124,81</i>	322,67	496,12	293,05
F2(8)	<i>48,51</i>	<i>78,16</i>	<i>120,54</i>	<i>113,63</i>	<i>124,81</i>	<i>66,23</i>	<i>100,49</i>	322,67	593,93
F1(9)	<i>132,01</i>	<i>55,34</i>	<i>106,12</i>	<i>67,49</i>	<i>83,57</i>	<i>95,31</i>	<i>53,85</i>	<i>133,20</i>	324,48
F1(10)	<i>55,34</i>	<i>132,01</i>	<i>67,49</i>	<i>106,12</i>	<i>95,31</i>	<i>83,57</i>	<i>133,20</i>	<i>53,85</i>	<i>171,51</i>
F1(11)	<i>130,19</i>	<i>106,33</i>	<i>55,09</i>	<i>66,52</i>	<i>53,81</i>	<i>114,29</i>	<i>82,90</i>	<i>175,51</i>	<i>51,24</i>
F1(12)	<i>106,33</i>	<i>130,19</i>	<i>66,52</i>	<i>55,09</i>	<i>114,29</i>	<i>53,81</i>	<i>175,51</i>	<i>82,90</i>	<i>121,66</i>

Tabelle 94: Bindungsabstände (fett), Ligand-Ligand-Abstände (jeweils in pm) sowie Bindungswinkel (kursiv) im [MnF<sub>6</sub>]-Koordinationspolyeder in Cs<sub>4</sub>PdMn<sub>2</sub>F<sub>12</sub>

Mn	F2(1)	F2(2)	F4(3)	F3(4)	F1(5)	F1(6)
F2(1)	181,08	362,15	258,07	257,42	293,05	293,05
F2(2)	<i>179,68</i>	181,08	258,07	257,42	293,05	293,05
F4(3)	<i>90,16</i>	<i>90,16</i>	183,39	366,85	292,47	292,47
F3(4)	<i>89,84</i>	<i>89,84</i>	<i>180,00</i>	183,46	296,51	296,51
F1(5)	<i>90,00</i>	<i>90,00</i>	<i>89,20</i>	<i>90,80</i>	230,40	460,76
F1(6)	<i>90,00</i>	<i>90,00</i>	<i>89,20</i>	<i>90,80</i>	<i>178,40</i>	230,40

Tabelle 95: Bindungsabstände (fett), Ligand-Ligand-Abstände (jeweils in pm) sowie Bindungswinkel (kursiv) im [PdF<sub>4</sub>]-Koordinationspolyeder in Cs<sub>4</sub>PdMn<sub>2</sub>F<sub>12</sub>

Pd	F1(1)	F1(2)	F1(3)	F1(4)
F1(1)	199,12	281,61	398,23	281,61
F1(2)	<i>90,01</i>	199,12	281,61	398,23
F1(3)	<i>178,89</i>	<i>90,01</i>	199,12	281,61
F1(4)	<i>90,01</i>	<i>178,89</i>	<i>90,01</i>	199,12



Tabelle 96: Interatomare Abstände [pm] in Cs<sub>4</sub>PdMn<sub>2</sub>F<sub>12</sub> bis 500 pm

	Cs	Pd	Mn	F1	F2	F3	F4
Cs	1·412,71 2·429,49 1·446,28 2·480,42	2·391,88	2·385,81 2·388,76	2·324,48 2·326,77	2·320,75 2·322,67	2·313,95	2·304,18
Pd	8·391,88		4·429,52 2·475,14	4·199,12	8·466,14	2·291,68 4·469,07	4·465,02
Mn	4·385,81 4·388,76	2·429,52 1·475,14		2·230,40 4·473,46	2·181,08 4·496,28	1·183,46	1·183,39
F1	2·324,48 2·326,77	1·199,12	1·230,40 2·473,46	2·281,61 1·398,23 1·460,76 1·477,45	2·293,05 2·429,94 1·476,90	1·296,52 1·351,57 1·354,75	1·292,47
F2	2·320,75 2·322,67	2·466,14	1·181,08 2·496,28	2·293,05 2·429,94 1·476,90	2·351,50 1·362,15 1·496,12 1·496,84	1·257,42	1·258,07 1·386,72 1·395,42
F3	4·313,95	1·291,68 2·469,07	1·183,46	2·296,52 2·351,57 2·354,75	2·257,42	2·441,69	1·366,85 2·444,22
F4	4·304,18	2·465,02	1·183,39	2·292,47	2·258,07 2·386,72 2·395,42	1·366,85 2·444,22	2·446,97

Tabelle 97: Pulverdaten von Cs<sub>4</sub>PdMn<sub>2</sub>F<sub>12</sub>

Kamera:	Guinier-Simon, Enraf/Nonius, Delft (NL)		
Strahlung:	Cu – K <sub>α1</sub> , λ = 154,051 pm, Graphitmonochromator		
Probenform:	Pulver in Glaskapillare (∅ = 0,3 mm), senkrecht zum Röntgenstrahl		
Äußerer Standard:	Tiefquarz (α – SiO <sub>2</sub> , trigonal, a = 491,26 pm, c = 540,43 pm), Korrektur der gemessenen 4θ – Werte mit dem Programm SOS1 [7]		
Summenformel:	Cs <sub>4</sub> PdMn <sub>2</sub> F <sub>12</sub>	Temperatur:	Raumtemperatur
Strukturtyp:	K <sub>4</sub> Mn <sub>3</sub> F <sub>12</sub>	Kristallsystem:	tetragonal
Gitterkonstanten:	a = 858,98(9) pm b = 858,98(9) pm c = 1921,08(25) pm	Raumgruppe:	I 4 <sub>1</sub> /amd - D <sub>4h</sub> <sup>19</sup> (Nr. 141)
		Molvolumen:	213,419 cm <sup>3</sup> /mol
		Zahl der Formel-einheiten:	Z = 4
		Röntgendichte	ρ <sub>x</sub> = 4,573 g/cm <sup>3</sup>
		Intensitäten	geschätzt
		Molekulargewicht	M = 975,892 g/mol

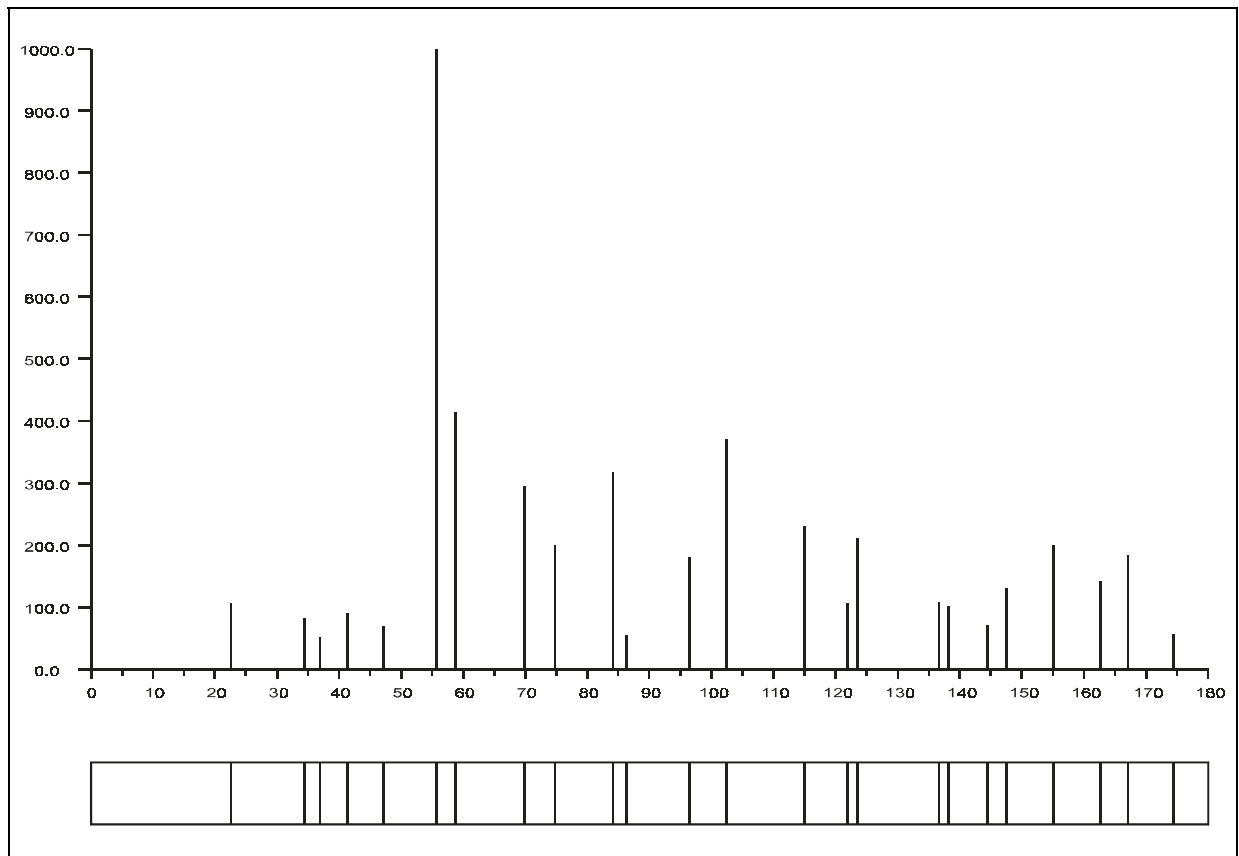
Abb. 96: Guinier-Simulation von Cs<sub>4</sub>PdMn<sub>2</sub>F<sub>12</sub>Abb. 97: Pulveraufnahme von Cs<sub>4</sub>PdMn<sub>2</sub>F<sub>12</sub>

Tabelle 98: Auswertung der Pulveraufnahme von Cs<sub>4</sub>PdMn<sub>2</sub>F<sub>12</sub>

h	k	l	$4\Theta_c$	$4\Theta_o$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_c$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_o$	$I_c$	$I_o$
0	0	1	9,192		1,61		0,0	
0	0	2	18,398		6,43		0,0	
1	0	0	20,579		8,04		0,0	
1	0	1	22,548		9,65		1,1	
0	0	3	27,634		14,47		0,0	
1	0	2	27,637		14,47		0,0	
1	1	0	29,142		16,08		0,0	
1	1	1	30,572		17,69		0,0	
1	0	3	34,515		22,51		0,7	
1	1	2	34,517		22,51		0,1	
0	0	4	36,916		25,72		0,5	
1	1	3	40,265		30,55		0,0	
2	0	0	41,325		32,16		0,9	
1	0	4	42,352		33,76		0,0	
2	0	1	42,357		33,77		0,0	
2	0	2	45,318		38,59		0,0	
0	0	5	46,259		40,19		0,0	
2	1	0	46,267		40,20		0,0	
1	1	4	47,191		41,80		0,0	
2	1	1	47,196		41,81		0,7	
2	0	3	49,884		46,63		0,0	
2	1	2	49,885		46,63		0,0	
1	0	5	50,746		48,23		0,3	
2	1	3	54,089		54,67		0,2	
1	1	5	54,889		56,27		0,0	
0	0	6	55,681		57,87		0,0	
2	0	4	55,686	55,701	57,88	57,92	10,0	10
2	2	0	58,769	58,793	64,33	64,38	4,1	5
1	0	6	59,506		65,91		0,0	
2	1	4	59,512		65,93		0,0	
2	2	1	59,515		65,93		0,0	
2	2	2	61,706		70,76		0,0	
2	0	5	62,416		72,35		0,0	
3	0	0	62,422		72,37		0,0	
1	1	6	63,121		73,96		0,1	
3	0	1	63,129		73,97		0,2	
0	0	7	65,199		78,77		0,0	
2	2	3	65,209		78,79		0,0	
3	0	2	65,210		78,80		0,0	
2	1	5	65,886		80,39		0,1	
3	1	0	65,892		80,41		0,0	

Tabelle 98: Auswertung der Pulveraufnahme von Cs<sub>4</sub>PdMn<sub>2</sub>F<sub>12</sub> (Fortsetzung)

h	k	l	$4\Theta_c$	$4\Theta_o$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_c$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_o$	$I_c$	$I_o$
3	1	1	66,566		82,02		0,0	
1	0	7	68,544		86,81		0,0	
3	0	3	68,553		86,84		0,0	
3	1	2	68,554		86,84		0,0	
2	0	6	69,845		90,04		0,0	
2	2	4	69,850	69,847	90,05	90,04	3,0	4
1	1	7	71,751		94,85		0,0	
3	1	3	71,760		94,88		0,0	
2	1	6	73,002		98,08		0,0	
3	0	4	73,007		98,09		0,0	
0	0	8	74,835	74,869	102,89	102,97	2,0	3
2	2	5	75,448		104,52		0,0	
3	2	0	75,453		104,53		0,0	
3	1	4	76,050		106,13		0,0	
3	2	1	76,053		106,14		0,0	
1	0	8	77,818		110,93		0,0	
2	0	7	77,821		110,94		0,0	
3	2	2	77,830		110,96		0,0	
3	0	5	78,411		112,56		0,0	
1	1	8	80,707		118,97		0,0	
2	1	7	80,710		118,98		0,2	
3	2	3	80,718		119,00		0,1	
3	1	5	81,282		120,60		0,0	
2	2	6	81,844		122,20		0,0	
4	0	0	84,077	84,112	128,65	128,76	3,2	4
0	0	9	84,611		130,22		0,0	
3	0	6	84,619		130,24		0,0	
3	2	4	84,623		130,25		0,0	
4	0	1	84,626		130,26		0,0	
2	0	8	86,244	86,225	135,05	134,99	0,5	1
4	0	2	86,255		135,08		0,0	
4	1	0	86,794		136,69		0,0	
1	0	9	87,314		138,26		0,1	
3	1	6	87,322		138,28		0,1	
4	1	1	87,328		138,30		0,1	
2	1	8	88,907		143,09		0,0	
2	2	7	88,910		143,10		0,0	
4	0	3	88,917		143,12		0,0	
4	1	2	88,918		143,12		0,0	
3	2	5	89,439		144,72		0,1	
3	3	0	89,444		144,73		0,0	

Tabelle 98: Auswertung der Pulveraufnahme von Cs<sub>4</sub>PdMn<sub>2</sub>F<sub>12</sub> (Fortsetzung)

h	k	l	$4\Theta_c$	$4\Theta_o$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_c$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_o$	$I_c$	$I_o$
1	1	9	89,952		146,30		0,0	
3	3	1	89,966		146,34		0,0	
3	0	7	91,511		151,14		0,0	
4	1	3	91,518		151,16		0,1	
3	3	2	91,519		151,16		0,0	
4	0	4	92,541		154,37		0,3	
3	1	7	94,056		159,18		0,0	
3	3	3	94,063		159,20		0,0	
0	0	10	94,550		160,76		0,0	
4	2	0	94,567		160,82		0,3	
2	0	9	95,054		162,38		0,0	
3	2	6	95,062		162,40		0,0	
4	1	4	95,065		162,41		0,0	
4	2	1	95,068		162,42		0,0	
2	2	8	96,547	96,577	167,21	167,31	1,8	3
4	2	2	96,557		167,25		0,0	
1	0	10	97,034		168,80		0,0	
4	0	5	97,047		168,84		0,0	
2	1	9	97,528		170,42		0,1	
3	3	4	97,539		170,46		0,0	
3	0	8	98,993		175,25		0,0	
4	2	3	99,002		175,28		0,0	
1	1	10	99,471		176,84		0,0	
4	1	5	99,484		176,88		0,1	
3	1	8	101,395		183,29		0,0	
3	2	7	101,398		183,30		0,0	
3	3	5	101,877		184,92		0,0	
4	0	6	102,349		186,53		0,0	
4	2	4	102,353	102,382	186,54	186,64	3,7	5
2	0	10	104,219		192,92		0,0	
0	0	11	104,682		194,52		0,0	
2	2	9	104,688		194,54		0,0	
4	1	6	104,696		194,57		0,0	
2	1	10	106,536		200,96		0,0	
4	2	5	106,548		201,01		0,0	
4	3	0	106,552		201,02		0,0	
5	0	0	106,552		201,02		0,0	
1	0	11	106,992		202,56		0,0	
3	0	9	106,998		202,58		0,1	
3	3	6	107,005		202,61		0,0	
4	3	1	107,011		202,63		0,1	

Tabelle 98: Auswertung der Pulveraufnahme von Cs<sub>4</sub>PdMn<sub>2</sub>F<sub>12</sub> (Fortsetzung)

h	k	l	$4\Theta_c$	$4\Theta_o$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_c$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_o$	$I_c$	$I_o$
5	0	1	107,011		202,63		0,0	
3	2	8	108,370		207,42		0,0	
4	0	7	108,373		207,42		0,0	
5	0	2	108,380		207,45		0,0	
4	3	2	108,380		207,45		0,0	
5	1	0	108,834		209,06		0,0	
1	1	11	109,268		210,60		0,0	
3	1	9	109,274		210,62		0,0	
5	1	1	109,287		210,67		0,0	
4	1	7	110,629		215,47		0,0	
5	0	3	110,636		215,49		0,1	
4	3	3	110,636		215,49		0,0	
5	1	2	110,636		215,49		0,0	
4	2	6	111,525		218,69		0,0	
3	3	7	112,856		223,51		0,0	
5	1	3	112,862		223,53		0,0	
2	2	10	113,290		225,09		0,0	
2	0	11	113,727		226,68		0,0	
4	3	4	113,743		226,74		0,0	
5	0	4	113,743		226,74		0,0	
0	0	12	115,039		231,49		0,0	
4	0	8	115,051	115,050	231,54	231,53	2,3	3
3	0	10	115,482		233,13		0,0	
5	2	0	115,497		233,18		0,0	
2	1	11	115,914		234,72		0,0	
3	2	9	115,920		234,75		0,0	
5	1	4	115,930		234,78		0,0	
5	2	1	115,932		234,79		0,2	
1	0	12	117,211		239,54		0,0	
4	1	8	117,223		239,58		0,0	
4	2	7	117,225		239,59		0,0	
5	2	2	117,232		239,61		0,0	
3	1	10	117,649		241,17		0,0	
4	3	5	117,660		241,21		0,0	
5	0	5	117,660		241,21		0,1	
1	1	12	119,358		247,58		0,0	
3	3	8	119,369		247,62		0,0	
5	2	3	119,377		247,65		0,0	
5	1	5	119,801		249,25		0,0	
4	4	0	121,924	121,900	257,30	257,21	1,1	2
2	2	11	122,328		258,85		0,0	

Tabelle 98: Auswertung der Pulveraufnahme von Cs<sub>4</sub>PdMn<sub>2</sub>F<sub>12</sub> (Fortsetzung)

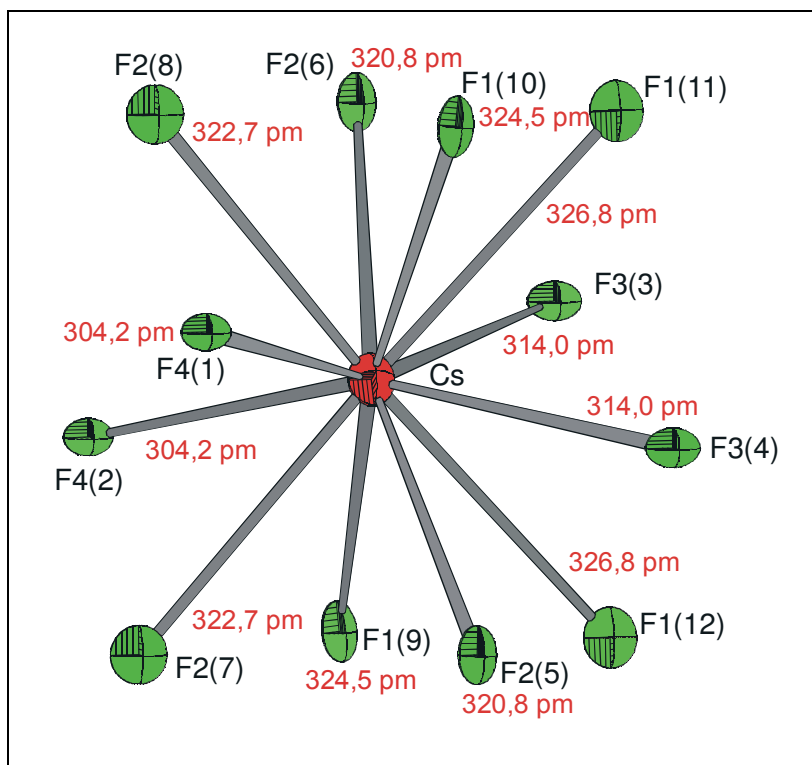
h	k	l	$4\Theta_c$	$4\Theta_o$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_c$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_o$	$I_c$	$I_o$
4	0	9	122,333		258,87		0,0	
5	0	6	122,340		258,89		0,0	
4	3	6	122,340		258,89		0,0	
5	2	4	122,343		258,90		0,0	
4	4	1	122,345		258,91		0,0	
2	0	12	123,583	123,574	263,66	263,62	1,6	3
4	2	8	123,594	123,574	263,70	263,62	0,5	"
4	4	2	123,603		263,74		0,0	
3	2	10	124,007		265,29		0,0	
3	0	11	124,421		266,89		0,0	
4	1	9	124,427		266,91		0,0	
5	1	6	124,433		266,93		0,0	
0	0	13	125,660		271,68		0,0	
2	1	12	125,664		271,70		0,0	
4	4	3	125,683		271,77		0,0	
5	2	5	126,095		273,37		0,0	
5	3	0	126,098		273,39		0,0	
3	1	11	126,494		274,93		0,0	
3	3	9	126,500		274,95		0,0	
5	3	1	126,511		274,99		0,0	
1	0	13	127,722		279,73		0,0	
4	3	7	127,739		279,79		0,1	
5	0	7	127,739		279,79		0,0	
5	3	2	127,745		279,82		0,0	
4	4	4	128,563		283,03		0,2	
1	1	13	129,766		287,77		0,0	
5	1	7	129,783		287,83		0,0	
5	3	3	129,789		287,85		0,0	
4	0	10	130,182		289,41		0,0	
6	0	0	130,196		289,47		0,0	
4	2	9	130,591		291,03		0,0	
5	2	6	130,597		291,06		0,0	
6	0	1	130,602		291,08		0,0	
2	2	12	131,797		295,82		0,4	
6	0	2	131,816		295,90		0,0	
4	1	10	132,206		297,45		0,0	
4	4	5	132,216		297,49		0,0	
6	1	0	132,220		297,51		0,0	
3	2	11	132,606		299,05		0,0	
5	3	4	132,621		299,11		0,0	
6	1	1	132,623		299,12		0,0	

## II. 4.4 Strukturbeschreibung

### II. 4.4.1 Vorbemerkung

Bei dieser Struktur handelt es sich um eine tetragonale Fluorperowskitvariante mit Kationen-defizit, entsprechend einer Formelzusammensetzung  $AM_{0,75}\square_{0,25}F_3$ , wobei M bei schon bekannten Verbindungen wie  $K_4Mn^{II}Mn_2^{III}F_{12}$  und  $Ba_2Cs_2Cu_3F_{12}$  [56] jeweils mit dem selben Metall, jedoch zum einen in verschiedenen und zum anderen in gleichen Oxidationsstufen besetzt sein kann. Hier tritt der besondere Fall auf, dass sich M aus zwei verschiedenen Kationen, nämlich Mangan in dreiwertiger und Palladium in zweiwertiger Oxidationsstufe zusammensetzt, die jeweils unterschiedliche Lagen besetzen.

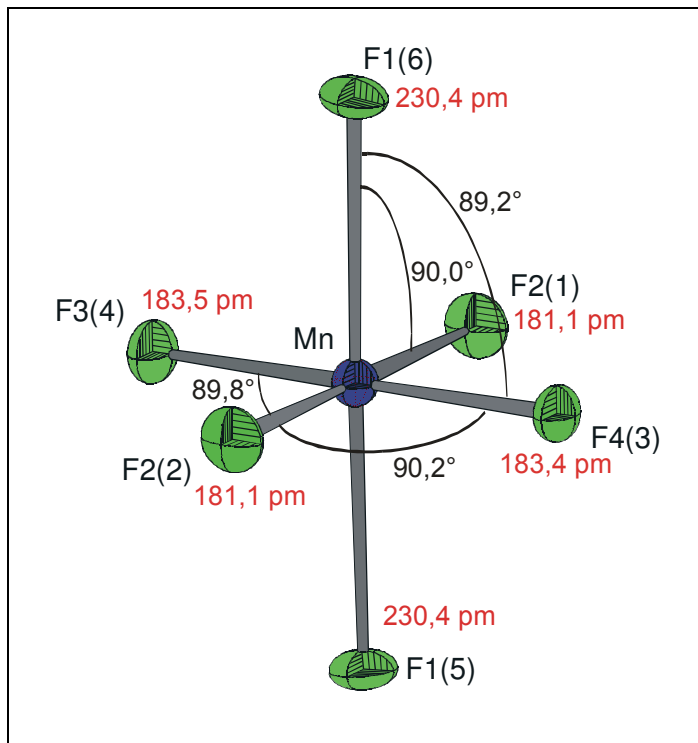
### II. 4.4.2 Primärstruktur



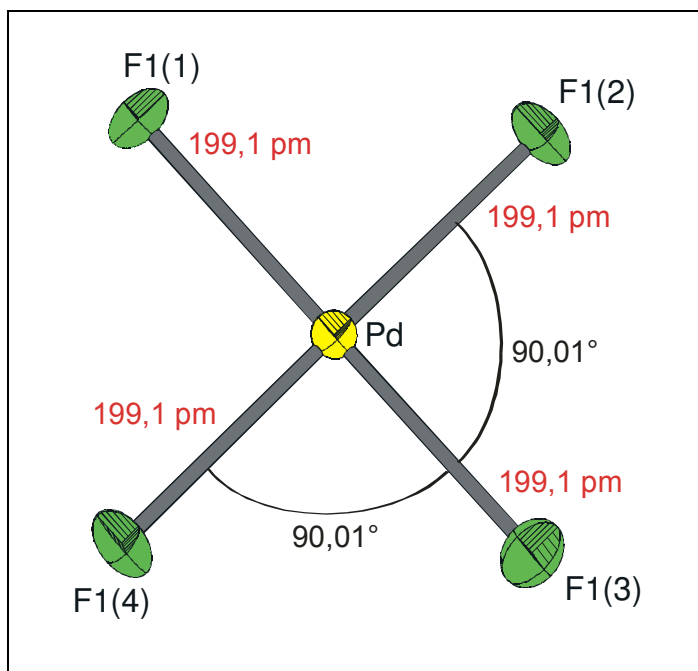
Das Koordinationspolyeder um Cs kann als leicht verzerrtes Kuboktaeder mit einer [2+2+8]-Koordinationsbeschrieben werden. Je zwei kürzere Cs - F - Abstände ( $d(\text{Cs-F4}) = 304,2 \text{ pm}$  und  $d(\text{Cs-F3}) = 314,0 \text{ pm}$ ) liegen in der Äquatorialebene. Alle weiteren Cs-F-Abstände variieren zwischen 320,8 und 326,8 pm (vgl. Tabelle 93).

Abb. 98: Koordinationspolyeder um Cs<sup>+</sup>



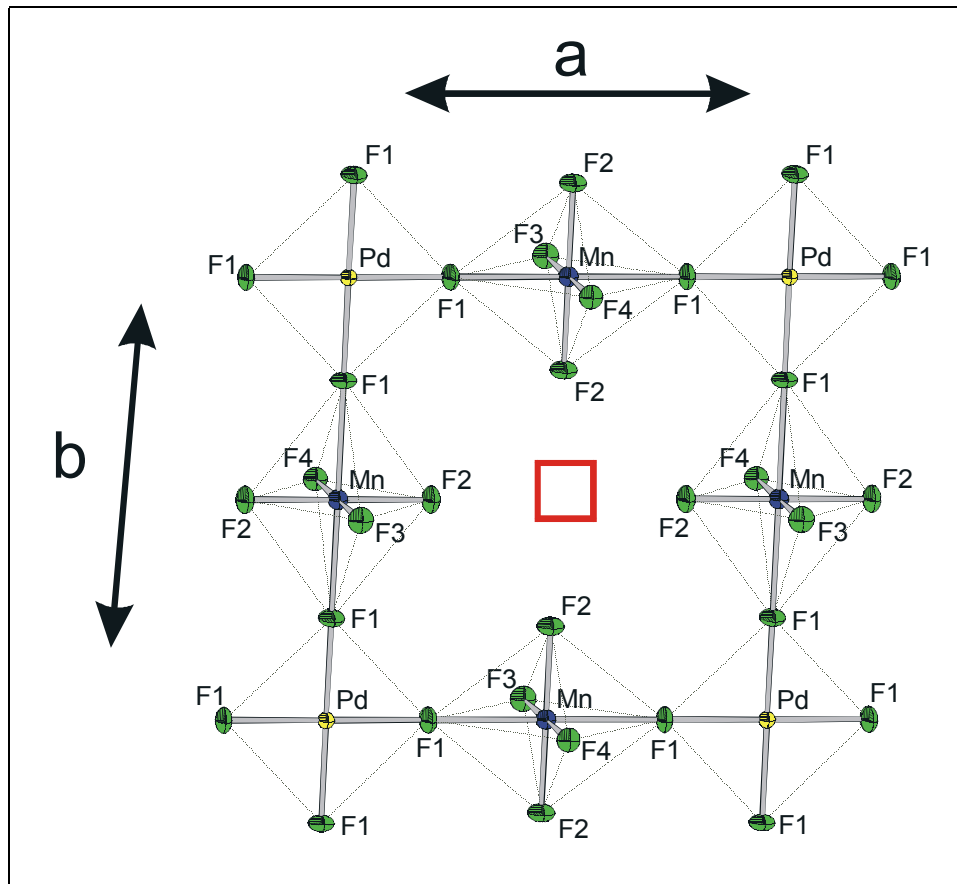
Abb. 99: Koordinationspolyeder um Mn<sup>3+</sup>

Die Umgebung von Mn<sup>3+</sup> lässt sich als ein nur leicht verzerrtes, tetragonal elongiertes Oktaeder beschreiben (vgl. Tabelle 94). Die [4 + 2]-Koordinationsentsprechung entspricht bei einer [3d<sup>4</sup>]-high-spin - Elektronenkonfiguration der erwarteten Anordnung.

Abb. 100: Koordinationspolyeder um Pd<sup>2+</sup>

Pd<sup>2+</sup> ist von vier Fluor-Atomen (F1) regulär quadratisch planar umgeben. Alle Abstände und Winkel F-Pd-F innerhalb der [PdF<sub>4</sub>]-Baugruppe finden sich in Tabelle 95.

## II. 4.4.3 Sekundärstruktur

Abb. 101: Cs<sub>4</sub>PdMn<sub>2</sub>F<sub>12</sub>; Teilgitter mit unbesetzter Oktaederlücke

In Abb. 101 ist die Anordnung der Koordinationspolyeder von Mn<sup>3+</sup> und Pd<sup>2+</sup> in der Basisfläche der tetragonalen Elementarzelle dargestellt. Die [MnF<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>-Oktaeder sind abwechselnd über ihre langen axialen Bindungen (F1) mit den quadratisch planaren [PdF<sub>4</sub>]-Baugruppen zu einer Schicht verbunden. Die Oktaederlücke in der Flächenmitte der Basis ist unbesetzt. Diese Anordnung ist identisch mit der in den schon bekannten Verbindungen K<sub>4</sub>Mn<sup>II</sup>Mn<sub>2</sub><sup>III</sup>F<sub>12</sub> und Ba<sub>2</sub>Cs<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>F<sub>12</sub> [56], wobei dort allerdings nur oktaedrische Baueinheiten [MF<sub>6</sub>]<sup>n-</sup> in der Basisfläche vorkommen, dieselben jedoch abwechselnd mit ihren kurzen und langen Oktaederachsen orientiert sind (antiferrodistortiv). Dies wird als Grund für die Verdoppelung der Gitterkonstanten *a* gegenüber dem Perowskit gesehen. An den Pd<sup>2+</sup>-Positionen der vorliegenden Struktur befinden sich dort [MnF<sub>6</sub>]- bzw. [CuF<sub>6</sub>]-Oktaeder, deren lange Achsen parallel zur *c*-Achse, d.h. orthogonal zu [110] orientiert sind. Die beschriebenen Schichten sind in K<sub>4</sub>Mn<sup>II</sup>Mn<sub>2</sub><sup>III</sup>F<sub>12</sub> und Ba<sub>2</sub>Cs<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>F<sub>12</sub> längs [001] über transständige F3 dreidimensional miteinander verknüpft. In Cs<sub>4</sub>PdMn<sub>2</sub>F<sub>12</sub> findet man dagegen aufgrund der quadratisch planaren [PdF<sub>4</sub>]-Baugruppen entlang [001] gestapelte, isolierte Schichten.

## II. 4.4.4 Tertiärstruktur

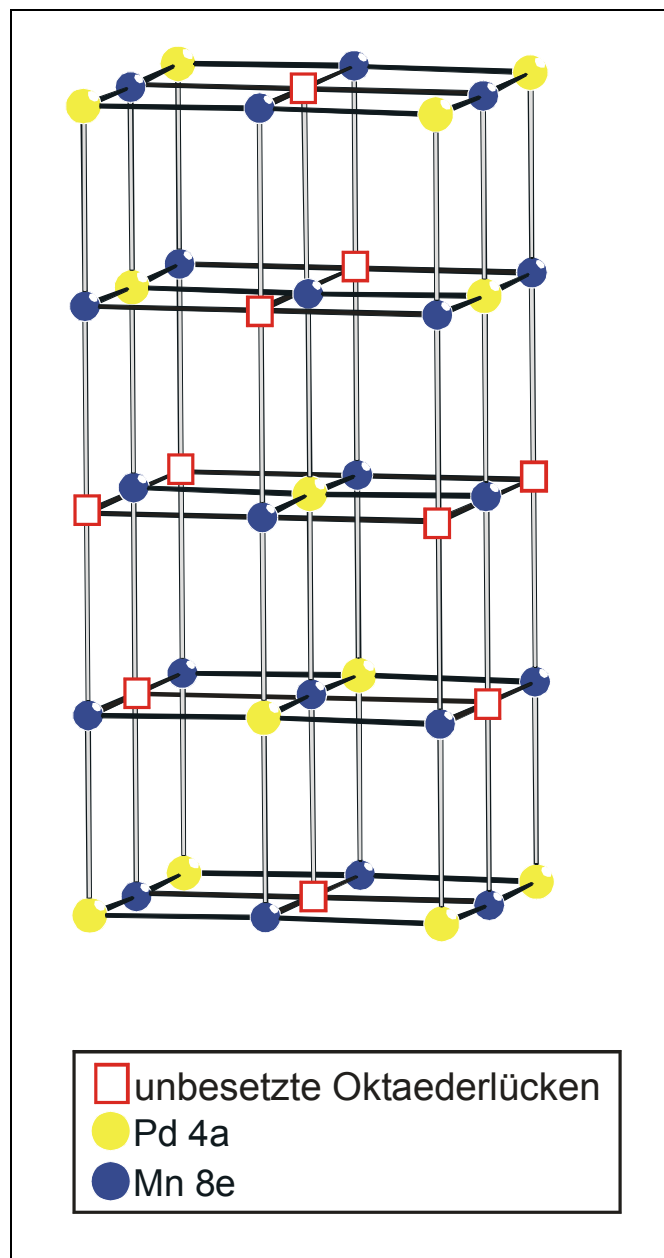


Abb. 102: Cs<sub>4</sub>PdMn<sub>2</sub>F<sub>12</sub>; Anordnung der Kationen mit geordneter Verteilung der unbesetzten Oktaederlücken

Abb. 102 veranschaulicht die Anordnung der unbesetzten Oktaederlücken, die sich der 4<sub>1</sub>-Achse folgend von Schicht zu Schicht um  $a/2$  verschiebt. Die vier daraus resultierenden Positionen führen zu der vierfachen Gitterkonstanten in c-Richtung, verglichen mit den Abmessungen einer Perowskitzelle.

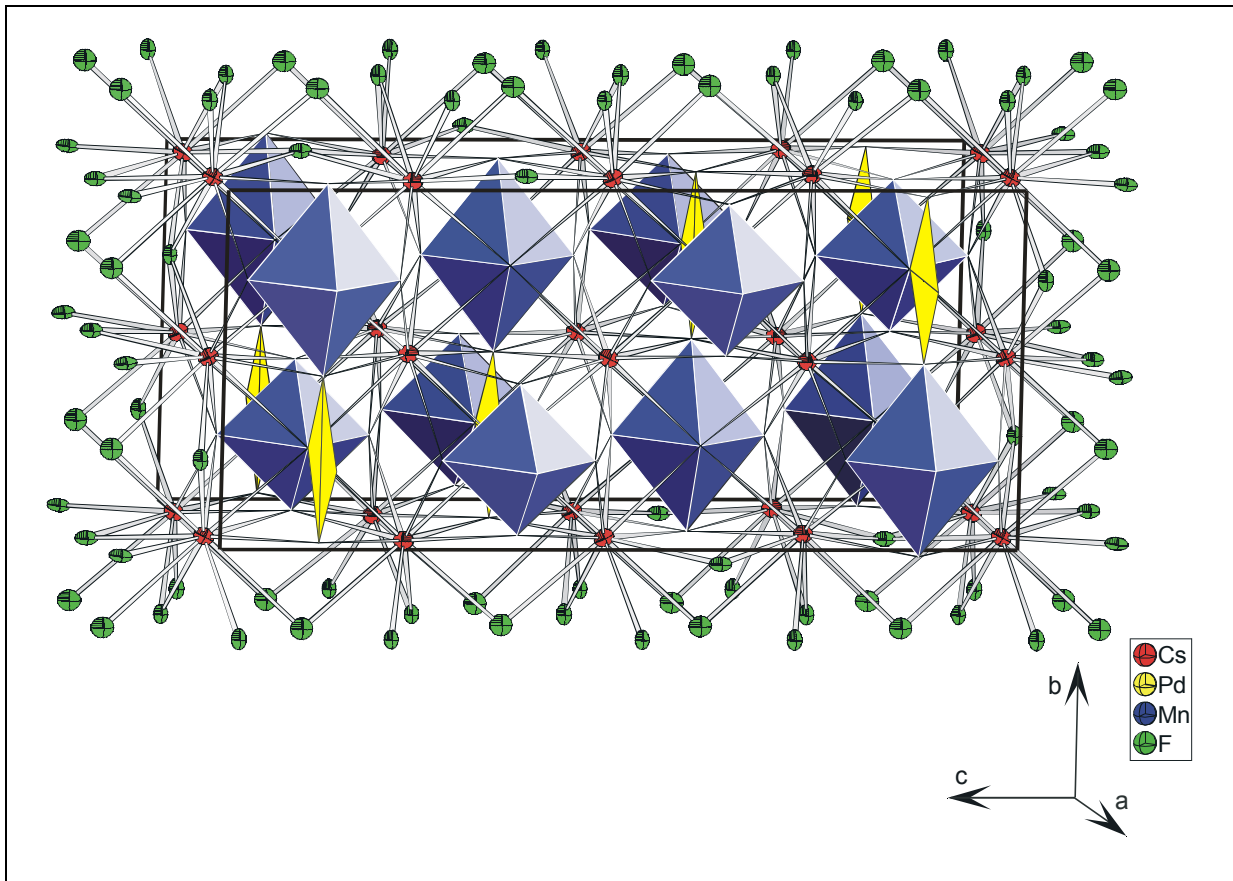


Abb. 103: Cs<sub>4</sub>PdMn<sub>2</sub>F<sub>12</sub> (Elementarzelle); Blickrichtung längs [1 0 0]

In Abb. 103 ist die Elementarzelle von Cs<sub>4</sub>PdMn<sub>2</sub>F<sub>12</sub> gezeichnet. Die Palladiumatome einer Schicht (vgl. auch Abb. 101) sind nicht mit den Manganatomen der darüber liegenden verknüpft. Der Abstand von Palladium zum nächsten F-Atom außerhalb der Koordinationssphäre (F3) bzw. in der nächsten Schicht beträgt 291,68 pm. Bei K<sub>4</sub>Mn<sup>II</sup>Mn<sub>2</sub><sup>III</sup>F<sub>12</sub> und Ba<sub>2</sub>Cs<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>F<sub>12</sub> liegen diese Abstände, die dort zum Koordinationpolyeder gehören, bei 211,6 pm (Mn1-F3) bzw. 227,1 pm (Cu1-F3).

Die Stabilität der Strukturen von K<sub>4</sub>Mn<sup>II</sup>Mn<sub>2</sub><sup>III</sup>F<sub>12</sub> und Ba<sub>2</sub>Cs<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>F<sub>12</sub> bzw. die Ausbildung von großen, unbesetzten Oktaederlücken wird mit der Besetzung der Position für M2 (8e) mit Jahn-Teller-Ionen bzw. mit der daraus resultierenden antiferrodistortiven Anordnung der Oktaeder begründet [56]. Die Substitution der kompletten Lage 4a durch quadratisch planare [PdF<sub>4</sub>]-Baueinheiten scheint ebenso wie die Tatsache, dass die Verbindung bei 800 °C und langsamem Abkühlen (20 °C/d) (thermodynamisches Produkt) und nichtstöchiometrischem Ansatz entstanden ist, ein Zeichen für die außerordentliche Stabilität dieses Struktur-Typs zu sein.

## II. 4.5 Der Madelunganteil der Gitterenergie; MAPLE

Tabelle 99: MAPLE-Werte von Cs<sub>4</sub>PdMn<sub>2</sub>F<sub>12</sub> (Vergleich mit CsF-, MnF<sub>3</sub>- und PdF<sub>2</sub>-Daten); Angaben in kcal/mol

Atom	n	binär	quaternär	Δ	n · Δ
Cs	4	96,32	98,74	-2,42	-9,68
Mn	2	1067,57	1039,99	27,58	55,15
Pd	1	469,62	449,50	20,12	20,12
F1 MnF <sub>3</sub> )*	4	157,77	140,74	17,03	68,12
F2 CsF)*	4	96,32	130,54	-34,22	-136,88
F3 MnF <sub>3</sub> )*	2	157,77	152,46	5,30	10,61
F4 PdF <sub>2</sub> )*	2	134,49	134,66	-0,17	-0,35
		Σ = 4590,90	Σ = 4583,80		Σ = 7,10 = 0,15 %

)\* Die gewählte Zuordnung der F<sup>-</sup> ist willkürlich und beinhaltet keine Besetzung kristallographisch verschiedener Punktlagen durch die Fluorteilchen

Die Abweichung des MAPLE-Wertes [33, 34, 35] der quaternären Verbindung von der Summe der binären Komponenten beträgt nur 0,15 % und liegt damit im Rahmen für den Wert, der für eine gut bestimmte Struktur zu erwarten ist.

## II. 4.6 Schlussbemerkung

Die Stabilität dieses Struktur-Typs, und die mögliche systematische Substitution eines Teilchens mit oktaedrischer durch eines mit quadratisch planarer Koordination, macht ihn besonders interessant für weitere Experimente in Systemen, wo sowohl quadratisch planare als auch stark vom Jahn-Teller-Effekt betroffene Baugruppen dominierend sind, wie z.B. Verbindungen mit Ag<sup>2+</sup>, Ag<sup>3+</sup> und Au<sup>3+</sup>, etwa des Typs M<sub>3</sub><sup>I</sup>M<sup>II</sup>(Au<sup>III</sup>)Ag<sup>III</sup>Ag<sup>II</sup><sub>2</sub>F<sub>12</sub> mit (M<sup>I</sup> = K, Rb, Cs und M<sup>II</sup> = Ba, Sr, Ca).

Im übrigen stellt sich an dieser Stelle die kristallographisch interessante Frage, inwieweit K<sub>4</sub>MnMn<sub>2</sub>F<sub>12</sub> mit Cs<sub>4</sub>PdMn<sub>2</sub>F<sub>12</sub> isotyp ist, werden doch in beiden Strukturen unter Beibehaltung der Raumgruppe alle Positionen gleich besetzt. In ersterer Verbindung jedoch ist Mn<sup>2+</sup> klar oktaedrisch, in letzterer hingegen Pd<sup>2+</sup> eindeutig quadratisch planar koordiniert - und

dies, wie etwa in KPdZrF<sub>7</sub> mit C.N.(Pd<sup>2+</sup>) = 6 - ohne zwingende Notwendigkeit. Daraus resultieren letztlich weitreichende physikalische Konsequenzen, etwa in den optischen oder magnetischen Eigenschaften. Ähnliches gilt im übrigen z.B. auch für Pb<sub>2</sub>RhF<sub>7</sub> (C.N.(Rh<sup>3+</sup>) = 6) und K<sub>2</sub>NbF<sub>7</sub> (C.N.(Nb<sup>5+</sup>) = 7).

## D Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden folgende Verbindungen dargestellt und röntgenographisch charakterisiert:

$\text{AgSnF}_6$  (hellblau, triklin,  $P\bar{1} - C_i^1$  (Nr. 2);  $a = 519,93(7)$  pm,  $b = 524,96(10)$  pm,  $c = 563,13(9)$  pm,  $\alpha = 115,66(1)^\circ$ ,  $\beta = 89,28(1)^\circ$ ,  $\gamma = 118,77(1)^\circ$ ;  $Z = 1$ ).  $\text{AgSnF}_6$  kristallisiert isotyp zu  $\text{CuSnF}_6$  und stellt somit eine Variante des  $\text{LiSbF}_6$  - Typs dar. Die sechs  $\text{F}^-$  - Ionen um  $\text{Ag}^{2+}$  bilden ein deutlich tetragonal elongiertes, verzerrtes Oktaeder, wohingegen die ebenfalls oktaedrische Koordinationsumgebung von  $\text{Sn}^{4+}$  als tetragonal gestaucht zu beschreiben ist. Bezüglich der Tertiärstruktur liegt hier eine "ferrodistortive" Anordnung der elongierten  $[\text{AgF}_6]$ -Oktaeder in allen Schichten vor.

$\text{AgTiF}_6$  (tiefblau, triklin,  $P\bar{1} - C_i^1$  (Nr. 2);  $a = 522,7(2)$  pm,  $b = 531,3(3)$  pm,  $c = 560,7(2)$  pm,  $\alpha = 118,88(4)^\circ$ ,  $\beta = 87,82(4)^\circ$ ,  $\gamma = 119,71(4)^\circ$ ;  $Z = 1$ ).  $\text{AgTiF}_6$  kristallisiert ebenfalls isotyp zu  $\text{CuSnF}_6$ . Die [4+2]-Koordination um  $\text{Ag}^{2+}$  ist hier jedoch etwas schwächer ausgeprägt als bei  $\text{AgSnF}_6$ . Das Koordinationspolyeder um  $\text{Ti}^{4+}$  lässt sich im Gegensatz zur Sn-Verbindung als leicht tetragonal elongiertes Oktaeder beschreiben.

$\text{AgPbF}_6$  (tiefblau, triklin,  $P\bar{1} - C_i^1$  (Nr. 2);  $a = 523,9(1)$  pm,  $b = 521,6(2)$  pm,  $c = 576,5(1)$  pm,  $\alpha = 114,99(2)^\circ$ ,  $\beta = 89,08(2)^\circ$ ,  $\gamma = 118,20(2)^\circ$ ;  $Z = 1$ ).  $\text{AgPbF}_6$  ist ebenfalls isotyp zu  $\text{CuSnF}_6$ . Die Charakterisierung der Struktur beruht auf der Auswertung von Pulverdaten.

$\text{AgPdF}_6$  (braungrün, triklin,  $P\bar{1} - C_i^1$  (Nr. 2);  $a = 501,5(2)$  pm,  $b = 508,7(2)$  pm,  $c = 996,4(2)$  pm,  $\alpha = 89,58(2)^\circ$ ,  $\beta = 103,10(2)^\circ$ ,  $\gamma = 120,88(2)^\circ$ ;  $Z = 2$ ).  $\text{AgPdF}_6$  kristallisiert isotyp zu  $\text{CuPtF}_6$  und bildet somit eine weitere Variante der  $\text{LiSbF}_6$  - Struktur. Die beiden kristallographisch unabhängigen  $\text{Ag}^{2+}$  - Ionen sind jeweils erwartungsgemäß von sechs  $\text{F}^-$  in Form eines deutlich tetragonal elongierten Oktaeders umgeben. Die Koordinationssphäre des Palladiums entspricht dem eines leicht unregelmäßigen Oktaeders. In  $\text{AgPdF}_6$  sind die  $[\text{AgF}_6]$ -Baugruppen in zwei aufeinanderfolgenden  $[\text{AgF}_6]$ -Oktaeder-Schichten

alternierend und nahezu orthogonal zueinander ausgerichtet ("antiferro-distortive" Anordnung).

$\text{AgPtF}_6$  (violettschwarz, triklin,  $P\bar{1} - C_i^1$  (Nr. 2);  $a = 504,0(1)$  pm,  $b = 509,3(1)$  pm,  $c = 1010,7(2)$  pm,  $\alpha = 89,67(2)^\circ$ ,  $\beta = 102,92(2)^\circ$ ,  $\gamma = 120,66(2)^\circ$ ;  $Z = 2$ ).  $\text{AgPtF}_6$  kristallisiert ebenso isotyp zu  $\text{CuPtF}_6$ . Die Strukturangaben basieren aus der Auswertung von Pulverdaten.

$\text{AgRhF}_6$  (schwarzbraun, triklin,  $P\bar{1} - C_i^1$  (Nr. 2);  $a = 501,1(2)$  pm,  $b = 512,1(2)$  pm,  $c = 997,6(2)$  pm,  $\alpha = 89,99(2)^\circ$ ,  $\beta = 102,21(2)^\circ$ ,  $\gamma = 120,73(2)^\circ$ ;  $Z = 2$ ). Auch  $\text{AgRhF}_6$  ist wiederum isotyp zu  $\text{CuPtF}_6$ . Alle aufgeführten Strukturdaten resultieren aus der Auswertung einer Guinier-Simon-Aufnahme.

$\text{AgF}[\text{AgF}_4]$  (dunkelbraun, triklin,  $P\bar{1} - C_i^1$  (Nr. 2);  $a = 499,89(24)$  pm,  $b = 1108,7(5)$  pm,  $c = 735,7(3)$  pm,  $\alpha = 90,05(3)^\circ$ ,  $\beta = 106,54(4)^\circ$ ,  $\gamma = 90,18(4)^\circ$ ;  $Z = 4$ ). Mit der Synthese und Strukturaufklärung von  $\text{AgF}[\text{AgF}_4]$  - einem weiteren binären Silberfluorid - gelang die Charakterisierung eines neuen Strukturtyps, in welchem  $\text{Ag}^{2+}$  in elongiert oktaedrischer und  $\text{Ag}^{3+}$  in annähernd quadratisch planarer Umgebung vorliegt. Da alle sechs kristallographisch verschiedenen Silberionen jeweils unterschiedliche Sekundärstrukturen bilden, ergibt sich so eine komplexe Raumnetzstruktur.

$\text{RbZnPdF}_5$  (hellbraun, orthorhombisch,  $Pnma - D_{2h}^{16}$  (Nr. 62);  $a = 736,49(7)$  pm,  $b = 631,44(5)$  pm,  $c = 1054,82(9)$  pm;  $Z = 4$ ).  $\text{RbZnPdF}_5$  kristallisiert in einem bislang unbekanntem, eigenen, jedoch bezüglich der Tertiärstruktur mit  $\text{RbCuPdF}_5$  eng verwandtem Strukturtyp. Rubidium besitzt die Koordinationszahl 13,  $\text{Zn}^{2+}$  ist von sechs  $\text{F}^-$  in der Form eines unregelmäßigen Oktaeders umgeben; die Koordinationssphäre um  $\text{Pd}^{2+}$  ist erwartungsgemäß quadratisch planar. Die  $[\text{ZnF}_6]$ -Oktaeder sind parallel zur  $a$ -Achse zu gewinkelten Zick-Zack-Ketten miteinander verbunden, welche entlang  $[0\ 1\ 0]$  angeordnet und nur über Rubidiumpolyeder miteinander, bzw. über  $[\text{PdF}_4]$ -Baugruppen in  $c$ -Richtung mit weiteren  $[\text{ZnF}_6]$ -Oktaederketten, verknüpft sind.

$\text{KCuPdF}_5$  (rotbraun, orthorhombisch,  $Pbcn - D_{2h}^{14}$  (Nr. 60);  $a = 1066,03(9)$  pm,  $b = 624,55(5)$  pm,  $c = 1432,59(14)$  pm;  $Z = 8$ ). Zwischen  $\text{KCuPdF}_5$  und  $\text{RbCuPdF}_5$  besteht ebenfalls eine enge Strukturverwandschaft. Wesentliche Unterschiede



der beiden Strukturen liegen in der Verdopplung der b - Achse der Elementarzelle von  $\text{RbCuPdF}_5$  und dem daraus resultierenden Auftreten von zwei verschiedenen Positionen für  $\text{Cu}^{2+}$  ( $\text{Cu1}$  (4a) und  $\text{Cu2}$  (4c)) in  $\text{KCuPdF}_5$ . Auffällig ist in diesem Zusammenhang die Primärstruktur der beiden  $\text{Cu}^{2+}$ ; in beiden Fällen ist die oktaedrische Umgebung tetragonal gestaucht. Es sei darauf hingewiesen, dass aufgrund einiger Unstimmigkeiten bei der Raumgruppenanalyse bzw. der auffällig großen Differenz der MAPLE-Werte (2,03 %), an diesem Strukturvorschlag gewisse Zweifel bestehen.

$\text{CsCuPdF}_5$  (rotbraun, orthorhombisch,  $I\text{mma} - D_{2h}^{28}$  (Nr. 74);  $a = 675,16(4)$  pm,  $b = 730,69(5)$  pm,  $c = 1068,88(11)$  pm;  $Z = 4$ ).  $\text{CsCuPdF}_5$  kristallisiert isotyp zu  $\text{CsPdPdF}_5$ .  $\text{Cs}^+$  ist von  $[11 + 4] \text{F}^-$  umgeben; die Koordinationssphäre um  $\text{Cu}^{2+}$  entspricht einem tetragonal gestauchten Oktaeder und ist vergleichbar mit der in  $\text{KCuPdF}_5$ .  $\text{Pd}^{2+}$  bildet annähernd quadratisch planare  $[\text{PdF}_4]$  - Einheiten. Auffallend große  $U_{ij}$  - Werte für F1 und F2 weisen jedoch auf einen nicht in allen Einzelheiten fehlerfreien Strukturvorschlag hin.

$\text{Cs}_4\text{PdMn}_2\text{F}_{12}$  (rot, tetragonal,  $I4_1/amd - D_{4h}^{19}$  (Nr. 141);  $a = b = 858,98(9)$  pm,  $c = 1921,08(25)$  pm;  $Z = 4$ ).  $\text{Cs}_4\text{PdMn}_2\text{F}_{12}$  ist verwandt mit  $\text{K}_4\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}_2^{\text{III}}\text{F}_{12}$  bzw.  $\text{Ba}_2\text{Cs}_2\text{Cu}_3\text{F}_{12}$ .  $\text{Cs}^+$  bildet ein leicht verzerrtes Kuboktaeder mit einer  $[2 + 2 + 4]$ -Koordination. Die Umgebung von  $\text{Mn}^{3+}$  ist als tetragonal elongiertes Oktaeder ( $[3d^4]$  - high - spin - Elektronenkonfiguration) zu beschreiben. Die Koordinationssphäre des  $\text{Pd}^{2+}$  ist wiederum quadratisch planar. Es handelt sich bei dieser Verbindung um eine tetragonale Fluorperowskitvariante mit Kationendefizit, entsprechend einer Formelzusammensetzung  $\text{AM}_{0,75}\square_{0,25}\text{F}_3$ , wobei sich M aus zwei verschiedenen Kationen, nämlich  $\text{Mn}^{3+}$  und  $\text{Pd}^{2+}$  zusammensetzt, die jeweils unterschiedliche Lagen ( $\text{Mn}^{3+}$  (8e),  $\text{Pd}^{2+}$  (4a)) besetzen. Die unbesetzten Oktaederlücken verschieben sich einer  $4_1$  - Achse folgend von Schicht zu Schicht um  $a/2$  entlang der c - Achse. Die vier daraus resultierenden Positionen führen zu der vervierfachen Gitterkonstanten in c - Richtung, verglichen mit den Abmessungen einer Perowskitzelle. Die geordnete Besetzung der gesamten Lage 4a durch quadratisch planare  $[\text{PdF}_4]$ - Baueinheiten sowie die "antiferrodistortive" Anordnung der  $[\text{MnF}_6]$  - Oktaeder sind weitere interessante Aspekte dieser Struktur.

## E Literatur

- [1] *H. Seemann*, Ann. Physik 59 (1919) 455
- [2] *H. Bohlin*, Ann. Physik 61 (1920) 421
- [3] *A. Guinier*, Ann. Physik 12 (1933) 161
- [4] *P. M. de Wolff*, Acta Cryst. 1 (1948) 207
- [5] *A. Simon*, J. Appl. Cryst. 3 (1970) 11
- [6] *K. Yvon, W. Jeitschko, E. Parthe*, J. Appl. Cryst. 10 (1977) 13
- [7] *J. Soose, G. Meyer*, Staatsexamensarbeit J. Soose, Universität Giessen (1980)
- [8] *M. J. Buerger*, Z. Kristallogr. 94 (1937), 87
- [9] *F. Schrötter*, REZGIT, Programm zur Simulation von Präzessionsaufnahmen aus Messdatensätzen, Universität Giessen (1993)
- [10] *E. Keller*, Röntgenstrukturanalyse von Molekülen I, Chemie in unserer Zeit, 3 (1982) 78-88
- [11] *E. Keller*, Röntgenstrukturanalyse von Molekülen II, Chemie in unserer Zeit, 4 (1982) 116-123
- [12] *G. M. Sheldrick*, SHELXS-97, Program for Crystal Structure Determination, Universität Göttingen (1997)
- [13] *A. L. Patterson*, Phys. Rev. 46 (1934) 372
- [14] *A. L. Patterson*, Kristallographie, A90 (1935) 517
- [15] *D. Harker*, Chem. Phys. 4 (1936) 381
- [16] *D. Sayre*, Acta Cryst. 5 (1952) 60
- [17] *H. Hauptmann, J. Karle*, Acta Cryst. 3 (1950) 181
- [18] *G. M. Sheldrick*, SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen (1997)
- [19] *G. M. Sheldrick*, SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination and Refinement, Universität Göttingen (1976)
- [20] *W. Herrendorf*, HABITUS, Programm zur Optimierung der Kristallgestalt für die numerische Absorptionskorrektur, Dissertation, Universität Karlsruhe (1993)
- [21] *W. Klemm*, Z. Anorg. Allg. Chem. 244 (1940) 377
- [22] *W. Klemm*, Z. Anorg. Allg. Chem. 246 (1941) 347
- [23] *P. W. Selwood*, Magnetochemistry, Interscience Publishers, New York (1986)
- [24] *J. Krug, H. Witte, E. Wölfel*, Z. Phys. Chem. N. F. 4 (1955) 36
- [25] *R. Hoppe*, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 9 (1970) 25
- [26] *R. Hoppe*, Angew. Chem. 82 (1970) 7
- [27] *R. Hoppe, G. Meyer*, Z. Metallkunde 71 (1980) 347
- [28] *R. Hoppe*, Z. Kristallographie 150 (1979) 23

- [29] *P. Niggli*, Grundlagen der Stereochemie, Basel (1945)
- [30] *R. Hoppe*, Angew. Chem. 92 (1980) 106
- [31] *R. Hoppe*, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19 (1980) 110
- [32] *R. Hoppe*, J. Solid State Chem. 64 (1986) 372
- [33] *R. Hoppe*, Z. Anorg. Allg. Chem. 283 (1956) 196
- [34] *R. Hoppe*, Angew. Chem. 78 (1966) 52
- [35] *R. Hoppe*, Crystal Structure and Chemical Bonding in Inorganic Chemistry, Amsterdam (1975) 127
- [36] *R. Hübenthal*, Dissertation D26 (1991), Universität Giessen
- [37] *G. Müller*, Diplomarbeit (1969), Universität Giessen
- [38] *R. Hoppe*, *B. G. Müller*, Die Naturwissenschaften 56 (1969) 35
- [39] *G. Müller*, *R. Hoppe*, Z. Anorg. Allg. Chem. 392 (1972) 37-41
- [40] *F. Schrötter*, Diplomarbeit (1990), Universität Giessen
- [41] *F. Schrötter*, *B. G. Müller*, Z. für Kristallographie 196 (1991) 261-268
- [42] *S. Becker*, Dissertation D26 (1990), Universität Giessen
- [43] *B. G. Müller*, Dissertation D26 (1972), Universität Giessen
- [44] *B. G. Müller*, Z. Anorg. Allg. Chem. 556 (1988) 79-84
- [45] *P. Fischer*, *D. Schwarzenbach*, *H. M. Rietveld*, J. Phys. Chem. Solids 32 (1971) 543
- [46] *P. Charpin*, *P. Plurien*, *P. Meriel*, Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr. 93 (1970) 7-13
- [47] *A. Jesih*, *K. Lutar*, *B. Zemva*, *B. Bachmann*, *S. Becker*, *B. G. Müller*, *R. Hoppe*, Z. Anorg. Allg. Chem. 588 (1990) 77-83
- [48] *R. Fischer*, *B. G. Müller*, Z. Anorg. Allg. Chem. 623 (1997) 1729
- [49] *A. F. Wright*, *B. E. F. Fender*, *N. Bartlett*, *K. Leary*, Inorganic Chemistry 17 (1978) 748
- [50] *B. Zemva*, *K. Lutar*, *A. Jesih*, *W. J. Casteel*, *A. P. Wilkinson*, *D. E. Cox*, *R. B. Von Dreele*, *H. Borrmann*, *N. Bartlett*, J. Am. Chem. Soc. 113 (1991) 4192
- [51] *D. Paus*, *R. Hoppe*, Z. Anorg. Allg. Chem. 431 (1977) 207
- [52] *B. G. Müller*, Z. Anorg. Allg. Chem. 491 (1982) 245-252
- [53] *T. Fleischer*, Dissertation D26 (1981), Universität Giessen
- [54] *T. Fleischer*, *R. Hoppe*, J. Fluorine Chem. 19 (1982) 529-552
- [55] *W. Massa*, *M. Steiner*, J. Solid State Chem. 32 (1980) 137-143
- [56] *G. Frenzen*, *S. Kummer*, *W. Massa*, *D. Babel*, Z. Anorg. Allg. Chem. 553 (1987) 75-84

Die experimentellen Untersuchungen zu dieser Arbeit wurden von Juli 1997 bis Januar 2001 am Institut für Anorganische und Analytische Chemie I der Justus-Liebig-Universität Giessen unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Bernd G. Müller durchgeführt.

Meinem verehrten akademischen Lehrer, Herrn Prof. Dr. Bernd G. Müller, danke ich für das gestellte Thema, für seine Unterstützung und die ständige Bereitschaft zur wissenschaftlichen Diskussion.

Herrn Prof. em. Dr. Dr. h. c. Rudolf Hoppe möchte ich an dieser Stelle für sein stetes Interesse an dieser Arbeit danken.

Danken möchte ich ferner Herrn Dr. Serafin und Herrn G. Koch für die Durchführung der Messungen am automatischen Vierkreisdiffraktometer, Herrn G. Rühl für das Anfertigen der Pulveraufnahmen, Frau M. Wolf für die Durchführung der magnetischen Messungen sowie Herrn H. Wörner für die Hilfestellung bei Problemlösungen technischer und experimenteller Natur.

Weiterhin danke ich Herrn Dipl.-Chem. Ansgar Dülmer, Herrn Dr. H. Fitz, Herrn Dipl.-Chem. D. Koller, Herrn Dr. M. Kraus, Herrn Dipl. Chem. R. Schmidt und Herrn Dr. M. Serafin für ihre stete Bereitschaft zur Hilfe und wissenschaftlichen Diskussion.

Bedanken möchte ich mich vor allem bei meinen Eltern Franz und Anna Elisabetha Fischer, die mir durch ihre finanzielle Unterstützung mein Studium erst ermöglicht haben.

Ralph Markus Fischer

## LEBENS LAUF

Geburtsdatum: 27. Juli 1969

Geburtsort: Offenbach am Main

Familienstand: ledig

Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulbesuch:  
01.08.1975 – 31.07.1979 Grundschule Schotten  
01.08.1979 – 31.07.1986 Gesamtschule Schotten – Schulzweig Gymnasium  
01.08.1986 – 18.05.1989 Gymnasium des Wetteraukreises in Nidda

Zivildienst:  
01.07.1989 – 30.09.1990 Bei Gemeinnützigen Schottener Rehabilitations- und Betreuungseinrichtungen der Jugend- und Sozialhilfe GmbH

Studium:  
15.10.1990 – 25.07.1997 Chemie (Diplom) an der Justus-Liebig-Universität Giessen

Diplomarbeit:  
08.11.1996 – 25.07.1997 Bei Prof. Bernd G. Müller am Institut für Anorganische und Analytische Chemie I über "Synthese und Strukturaufklärung komplexer Fluoride mit Ag(II), Pt(V) und Cr"

Dissertation:  
01.08.1997 – März 2001 Bei Prof. Bernd G. Müller am Institut für Anorganische und Analytische Chemie I über "Synthese und Struktur von Silber(II) - Verbindungen des Typs  $\text{Ag}^{\text{II}}\text{M}^{\text{IV}}\text{F}_6$  ( $\text{M}^{\text{IV}} = \text{Sn}, \text{Ti}, \text{Pb}, \text{Pd}, \text{Pt}, \text{Rh}$ ) und gemischtvalentem  $\text{Ag}^{\text{II}}\text{F}[\text{Ag}^{\text{III}}\text{F}_4]$  sowie zweiwertiger quaternärer Palladate"

Berufliche Tätigkeiten:  
01.01.1997 – 31.03.2001 Assistent im chemischen Grundpraktikum für Studenten der Human-, Zahn-, und Veterinärmedizin, der Haushalts- und Ernährungs- sowie Agrarwissenschaften