

**Synthese und Strukturaufklärung von
Tetrafluoroauraten (III)
sowie Untersuchungen der Systeme
TlF / PdF₂ / MF₃
und MF₆ⁿ⁻ mit n = 1, 2**

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

vorgelegt von
Diplom-Chemiker Heiko Fitz
aus Niederbrechen

(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: 19.01.2001

Inhaltsverzeichnis

A Einleitung	1
B Allgemeiner Teil	3
1 Apparative Grundlagen	3
1.1 Verteilerapparatur	3
1.2 Reinigung und Trocknung von Argon	4
1.3 Umfüllapparatur	4
1.4 Bombenfüllapparatur	5
1.5 „Glove-Box“	6
1.6 Lichtbogenschweißanlage	8
1.7 Rohröfen	9
1.7.1 Heizrohröfen	9
1.7.2 Rohröfen der Fluorierungsanlage	10
1.8 Autoklav	11
1.9 PFA-Finger bzw. FEP-Finger	12
1.10 FEP-Modulsystem.....	14
1.11 HF-Anlage.....	16
1.12 Autoklavenfüllanlage	17
1.13 Fluorierungsanlage.....	19
2 Fluorierungsmethoden	21
2.1 Fluorierung im verdünnten Fluorstrom.....	21
2.2 Fluorierung unter stehendem Fluor.....	21
2.3 Fluorierung in wasserfreier HF	22
2.4 Druckfluorierung im Autoklaven.....	22
3 Darstellung der Ausgangsverbindungen	23
3.1 Darstellung von aHF	23
3.2 Darstellung von K_2NiF_6	23
3.3 Darstellung von $AuCl_3$	23
3.4 Darstellung von AuF_3	24
3.5 Darstellung von TlF	24
3.6 Darstellung von TlF_3	25
3.7 Darstellung von YF_3	25

4	Züchtung von Einkristallen	26
4.1	Tempern in Metallbomben.....	26
4.2	Tempern unter Fluoratmosphäre.....	27
4.3	Kristallzüchtung in wasserfreier HF bei Raumtemperatur.....	27
4.4	Kristallzüchtung unter HF-solvothermalen Bedingungen	27
5	Präparation der Einkristalle	29
5.1	Auswahl der Sperrflüssigkeit.....	29
5.2	Auswahl der Einkristalle.....	30
6	Pulvermethoden	31
6.1	Pulveraufnahmen nach dem Guinier-Verfahren	31
6.1.1	Guinier-de Wolff-Verfahren.....	32
6.1.2	Guinier-Simon-Verfahren	32
6.2	Auswertung einer Pulveraufnahme.....	32
7	Einkristallmethoden	34
7.1	Röntgengoniometer.....	34
7.2	Goniometerkopf	34
7.3	Einkristallaufnahmen	34
7.4	Auswertung der Einkristallaufnahmen.....	35
7.5	Intensitätsmessung	35
8	Methoden zur Kristallstrukturbestimmung	36
8.1	Das Phasenproblem.....	36
8.2	Patterson-Synthese	37
8.3	Verfeinerung der Atomparameter	38
8.3.1	Differenzfourier-Synthese.....	38
8.3.2	Methode der kleinsten Fehlerquadrate.....	38
8.3.3	Anisotrope Temperaturfaktoren	40
8.3.4	Absorptionskorrektur.....	40
9	MAPLE	42
10	Beschreibung von Kristallstrukturen	43
10.1	Mittlere fiktive Ionenradien, MEFIR	43
10.2	Effektive Koordinationszahlen, ECON.....	44
10.3	Motive der gegenseitigen Zuordnung	44
10.4	Strukturbeschreibung	44
11	Verwendete Computerprogramme	45

C Spezieller Teil	46
Untersuchungen im System MF₃ / AuF₃	46
1 TlF₂[AuF₄]	46
1.1 Vorbemerkung	46
1.2 Darstellung.....	47
1.3 Röntgenographische Untersuchung	49
1.3.1 Untersuchung nach der Pulvermethode.....	49
1.3.2 Untersuchung am Einkristall	54
1.4 Strukturbeschreibung	56
1.4.1 Primärstruktur	57
1.4.2 Sekundär- und Tertiärstruktur.....	58
1.5 Madelunganteil der Gitterenergie, MAPLE.....	62
1.6 Schlußbemerkung.....	62
2 Sm[AuF₄]₃	64
2.1 Vorbemerkung	64
2.2 Darstellung.....	64
2.3 Röntgenographische Untersuchung	65
2.3.1 Untersuchung nach der Pulvermethode.....	65
2.4 Schlußbemerkung.....	70
3 Syntheseveruche im System MF₃ / AuF₃	71
3.1 Versuche zur Darstellung von Nd[AuF ₄] ₃	71
3.2 Untersuchungen mit GaF ₃ / AuF ₃	72
3.3 Untersuchungen mit ScF ₃ / AuF ₃	74
3.4 Untersuchungen mit FeF ₃ / AuF ₃	76
3.5 Untersuchungen mit InF ₃ / AuF ₃	77
4 La₂F[AuF₄]₅	78
4.1 Vorbemerkung	78
4.2 Darstellung.....	80
4.3 Röntgenographische Untersuchung	80
4.3.1 Untersuchung nach der Pulvermethode.....	80
4.3.2 Untersuchung am Einkristall	87
4.4 Strukturbeschreibung	89
4.5 Madelunganteil der Gitterenergie, MAPLE.....	92
4.6 Schlußbemerkung.....	92

5	$Y_2F[AuF_4]_5$	93
5.1	Vorbemerkung	93
5.2	Darstellung	93
5.3	Röntgenographische Untersuchung	94
5.3.1	Untersuchung nach der Pulvermethode	94
5.3.2	Untersuchung am Einkristall	95
5.4	Strukturbeschreibung	99
5.4.1	Primärstruktur	99
5.4.2	Sekundär- und Tertiärstruktur	102
5.5	Madelunganteil der Gitterenergie, MAPLE	106
5.6	Schlußbemerkung	106
 Untersuchungen im System MF_2 / AuF_3		108
6	$Pb[AuF_4]_2$	108
6.1	Vorbemerkung	108
6.2	Darstellung	109
6.3	Röntgenographische Untersuchung	110
6.3.1	Untersuchung nach der Pulvermethode	110
6.3.2	Untersuchung am "Einkristall"	118
6.4	Strukturbeschreibung	122
6.4.1	Primärstruktur	122
6.4.2	Sekundär- und Tertiärstruktur	125
6.5	Madelunganteil der Gitterenergie, MAPLE	127
6.6	Schlußbemerkung	127
7	Syntheseveruche im System MF_2 / AuF_3	128
7.1	Versuche zur Darstellung von $Ca[AuF_4]_2$	128
7.2	Versuche zur Darstellung von $Sr[AuF_4]_2$	129
8	$Au[AuF_4]_2$	130
8.1	Vorbemerkung	130
8.2	Darstellung	130
8.3	Röntgenographische Untersuchung	130
8.3.1	Untersuchung nach der Pulvermethode	130
8.3.2	Untersuchung am Einkristall	134
8.4	Strukturbeschreibung	136
8.4.1	Primärstruktur	136
8.4.2	Sekundär- und Tertiärstruktur	137
8.5	Madelunganteil der Gitterenergie, MAPLE	139
8.6	Schlußbemerkung	139

Untersuchungen im System TlF / PdF₂ / MF₃ mit M = Ga, Fe, Al, Sc, Mn, In, Ho	142
9 TIPdGaF₆	142
9.1 Vorbemerkung	142
9.2 Darstellung.....	142
9.3 Röntgenographische Untersuchung	143
9.3.1 Untersuchung nach der Pulvermethode.....	143
9.3.2 Untersuchung am Einkristall	147
9.4 Strukturbeschreibung	149
9.4.1 Primärstruktur	149
9.4.2 Sekundär- und Tertiärstruktur.....	151
9.5 Madelunganteil der Gitterenergie, MAPLE	153
9.6 Schlußbemerkung.....	154
10 Syntheseveruche im System TlF / PdF₂ / MF₃	155
10.1 Untersuchung mit FeF ₃	155
10.2 Untersuchung mit AlF ₃ / ScF ₃ / MnF ₃ / InF ₃ / HoF ₃	158
Untersuchungen im System MF₆ⁿ⁻ (n = 1, 2)	159
11 LiMF₆ (M = Rh, Ir)	159
11.1 Vorbemerkung	159
11.2 Darstellung.....	159
11.3 Röntgenographische Untersuchung	160
11.3.1 Untersuchung nach der Pulvermethode.....	160
11.3.2 Untersuchung am Einkristall	161
11.4 Strukturbeschreibung	164
11.4.1 Primärstruktur	164
11.4.2 Sekundär- und Tertiärstruktur.....	166
11.5 Madelunganteil der Gitterenergie, MAPLE	168
12 Li₂RhF₆	169
12.1 Vorbemerkung	169
12.2 Darstellung.....	169
12.3 Röntgenographische Untersuchung	169
12.3.1 Untersuchung nach der Pulvermethode.....	169
12.3.2 Untersuchung am Einkristall	170
12.4 Strukturbeschreibung	172
12.4.1 Primärstruktur	172
12.4.2 Sekundär- und Tertiärstruktur.....	173
12.5 Madelunganteil der Gitterenergie, MAPLE	176

13 K₂IrF₆	177
13.1 Vorbemerkung	177
13.2 Darstellung.....	177
13.3 Röntgenographische Untersuchung	177
13.3.2 Untersuchung am Einkristall	177
13.4 Strukturbeschreibung	179
13.4.1 Primärstruktur	179
13.4.2 Sekundär- und Tertiärstruktur.....	180
13.5 Madelunganteil der Gitterenergie, MAPLE	182
14 Schlußbemerkung	183
D Zusammenfassung	184
E Literaturverzeichnis	189

A Einleitung

Schon immer ging von Gold eine große Faszination aus, was vor allem auf die eigentümliche Farbe des Metalls zurückzuführen ist. Hervorgerufen durch die chemische Beständigkeit des Goldes gegenüber anderen Reagenzien, war dieser Glanz dem Metall schwer nehmbar, wodurch Gold im Gegensatz zu anderen Metallen als außerordentlich wertvoll eingestuft wurde. Somit ist Gold eines der bekannteren Elemente mit einem großen Einfluß auf die Menschheit und ihrer Geschichte.

Einen weitaus geringeren Einfluß hingegen übt ein anderes Element auf das Verhalten der Menschen aus, das Fluor. Bedingt durch die im Verhältnis zum Gold sehr späte Entdeckung dieses Elementes und dessen Eigenschaften verwundert dies kaum. So ist elementares Fluor ein stark toxisches Gas, das zudem, aufgrund der geringen Dissoziationsenergie (158 kJ/mol), der hohen Elektronenaffinität ($E_A \approx 3,45$ eV) sowie der größten Elektronegativität ein außerordentlich reaktives Element darstellt.

Daher gelang erstmals H. Moissan [1, 2] die Darstellung von Fluor auf elektrochemischem Weg, u. zw. durch anodische Oxidation des Fluoridions. Nach der Darstellung konnte auch die Reaktion von Fluor mit anderen Elementen und Verbindungen getestet werden. Die erstmalige Kombination des reaktiven Fluors mit dem relativ inertem Gold wurde ebenfalls von H. Moissan [3] durchgeführt. Er stellte fest, daß sich ein Golddraht in der Hitze mit Fluor orangerot überzieht. Die Struktur des dabei gebildeten AuF_3 konnte jedoch erst später durch N. Bartlett [4, 5] aufgeklärt werden, nachdem die entsprechenden röntgenographischen Untersuchungsmethoden zur Verfügung standen.

Einen großen Anteil am Ausbau der Fluorchemie in Deutschland haben vor allem O. Ruff und H. v. Wartenberg, im Späteren erweiterten W. Klemm und dessen Schüler R. Hoppe unsere Kenntnisse über Fluor und seine Verbindungen, insbesondere dabei die der Übergangsmetallfluoride.

Der Grundstein für Untersuchungen von Gold und Fluor in Verbindung mit anderen Elementen war damit gelegt. Um jedoch einen detaillierteren Vergleich der zahlreichen ternären Aurate zu ermöglichen, kann eine Einteilung in vier Systeme vorgenommen werden, bei denen AuF_3 mit MF , MF_2 , MF_3 und MF_4 kombiniert wird:

Im System MF / AuF_3 mit $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ und Cs wurden erstmals von W. Klemm und R. Hoppe [6], später erneut von R. Hoppe und R. Homann röntgenographische Untersuchungen am Pulver durchgeführt [7]. Einkristalldaten von $\text{Rb}[\text{AuF}_4]$ belegten die

Isotypie von $M[AuF_4]$ mit $M = Na, K, Rb$ zum $K[BrF_4]$ Typ [8, 9]. Die Struktur des $Li[AuF_4]$ konnte von U. Engelmann [9] aufgeklärt werden, zur Struktur des $Cs[AuF_4]$ sei auf die Untersuchungen von R. Schmidt verwiesen [10].

Auch die Metalldifluoride bilden mit AuF_3 zahlreiche Verbindungen der Zusammensetzung $M[AuF_4]_2$. Im Falle von $M = Zn, Mg, Ni$ und Ba konnten die Strukturen alle anhand von Einkristalldaten von B. G. Müller [11] belegt werden. Auch die Strukturen von $Pd[AuF_4]_2$ [12], $Ag[AuF_4]_2$ [13], $Au[AuF_4]_2$ [14] sowie $Hg[AuF_4]_2$ [15] und $Cd[AuF_4]_2$ [16] konnten von Mitgliedern seiner Arbeitsgruppe ebenfalls geklärt werden.

Die größte Vielfalt bezüglich Zusammensetzung und Strukturtypen zeigt das System MF_3 / AuF_3 , in dem neben $M_2F[AuF_4]_5$ ([16], [17], [18], [19]) noch die Zusammensetzungen $MF[AuF_4]_2$ [20] und $M[AuF_4]_3$ [21] existieren.

Im System MF_4 / AuF_3 hingegen sind bislang lediglich Aurate mit $M = Th, U$ bekannt, die den Formeltyp $M_2F_7[AuF_4]$ bilden [10].

Das Thema der vorliegenden Dissertation gliedert sich in folgende Bereiche:

Im System MF_3 / AuF_3 könnten weitere von Metallfluoriden der Haupt- und Nebengruppen gebildete Tetrafluoroaurate (III) existieren. Bilden diese einen neuen Strukturtyp oder eine neue Formelzusammensetzung? Durch die Darstellung können weitere Erkenntnisse, u. a. über die dem Strukturtyp zugrunde liegenden Radienverhältnis M^{3+} / Au^{3+} , erhalten werden. Dies trifft auch für die Umsetzung von SEF_3 mit AuF_3 zu, bei der Aurate der Zusammensetzung $M[AuF_4]_3$ gebildet werden.

Im Gegensatz zu den bereits gelösten Strukturen der Alkaliaurate fehlen bei den Erdalkaliauraten noch die Verbindungen $Ca[AuF_4]_2$ und $Sr[AuF_4]_2$. Gelingt ihre Darstellung und damit Strukturaufklärung? Ist es möglich die Struktur aus den bereits mehrfach durch Umsetzung von PbF_2 und AuF_3 erhaltenen Kristallen zu lösen?

Nach der Aufklärung der $RbNiCrF_6$ Struktur von D. Babel [22] und weiteren Untersuchungen des $A^I B^II M^III F_6$ Systems durch R. R. Jesse [23] konnten von B. G. Müller [24] Kristalle gleicher Zusammensetzung, jedoch erstmals mit zweiwertigem Silber dargestellt werden. In Anlehnung an diese Untersuchungen sollten weitere $A^I B^II M^III F_6$ Verbindungen mit Tl^+ und Pd^{2+} synthetisiert werden.

In Zusammenarbeit mit dem Lawrence Berkeley National Laboratory der Universität von Kalifornien schließlich wurden Einkristalle des Systems MF_6^{n-} mit $n = 1, 2$ untersucht, um anhand genauer Abstände $d(M-F)$ von Einkristalldaten den Einfluß der Ordnungszahl und der Elektronenkonfiguration hierauf zu ermitteln.

B Allgemeiner Teil

1 Apparative Grundlagen

Viele fluorierte bzw. „anfluorierte“ Verbindungen sind luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Daher werden die meisten Verbindungen unter Luftausschluß bzw. unter Schutzgas in speziellen Apparaturen gehandhabt. Um einen sicheren Umgang mit den gesundheitsschädlichen Stoffen Fluor und Fluorwasserstoff zu gewährleisten, wurden verschiedene Geräte und Anlagen entwickelt.

1.1 Verteilerapparatur

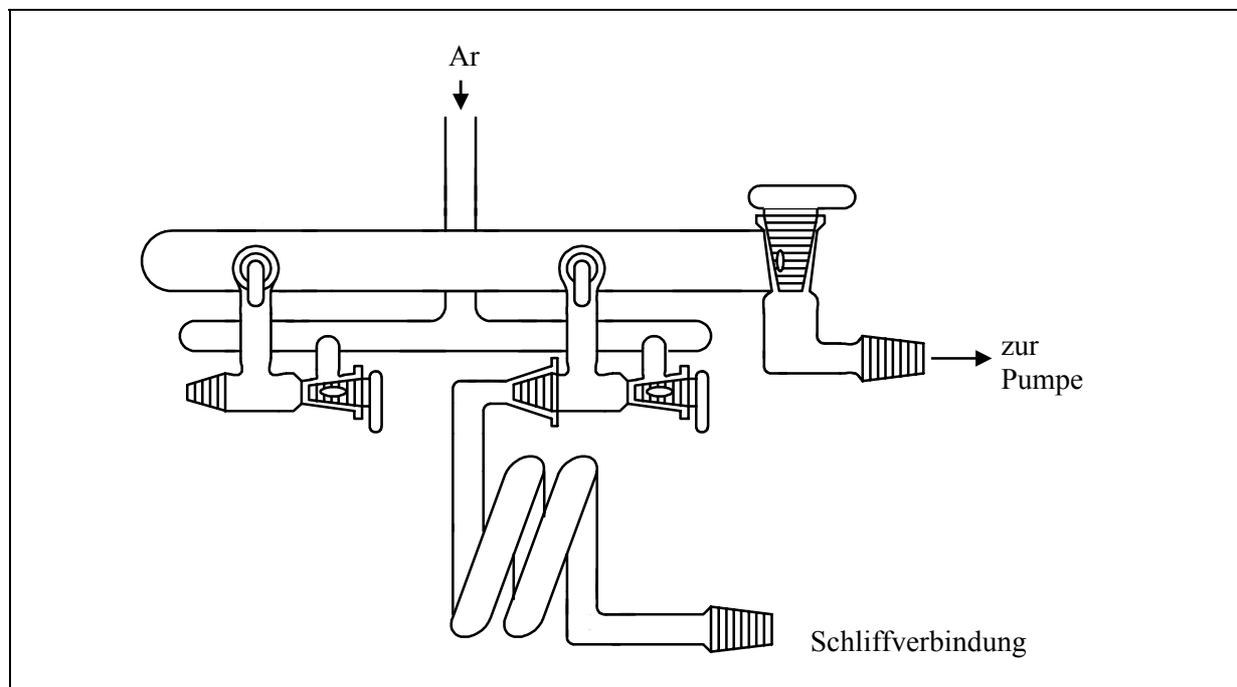


Abb. 1 Verteilerapparatur aus Duran-Glas

Die Verteilerapparatur (Abb. 1) aus Duran-Glas ermöglicht das Arbeiten unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß. Sie kann wahlweise evakuiert oder mit Argon geflutet werden. Zum Erreichen eines Druckbereiches von ca. 0,01 mbar (Vakuum) dient eine Drehschieber-Ölrotationspumpe der Firma Leybold-Heraeus. An die Verteilerapparatur können über Schliffverbindungen Umfüllapparaturen oder Bombenfüllapparaturen angebracht werden.

1.2 Reinigung und Trocknung von Argon

Das im Labor verwendete Schweiß-Argon stammt von der Firma Messer-Griesheim und hat einen Reinheitsgrad von 99,996 %. Um restliche Spuren von Feuchtigkeit, Sauerstoff, Stickstoff und Kohlendioxid zu entfernen wird das Argon durch eine Reinigungsanlage geleitet. Die Reinigungsanlage besteht aus zwei hintereinandergeschalteten U-Rohren, die mit Blaugel, festem Kaliumhydroxid, Molekularsieb der Porenweite 3 Å und Phosphorpentoxid auf Bimsstein gefüllt sind sowie einem auf 800 °C geheizten Rohrofen, der ein mit Titanschwamm bestücktes Quarzrohr enthält.

1.3 Umfüllapparatur

Mit der Umfüllapparatur können luft- und feuchtigkeitsempfindliche Substanzen in Glasampullen abgeschmolzen und Substanzen für Guinier-Simon-Aufnahmen in Markröhrchen abgefüllt werden. Außerdem können Markröhrchen oder Metallrohre ausgeheizt werden, in dem die Umfüllapparatur mit Schliffkappen versehen wird oder eine abgewandelte Umfüllapparatur ohne Schliffansätze verwendet wird.

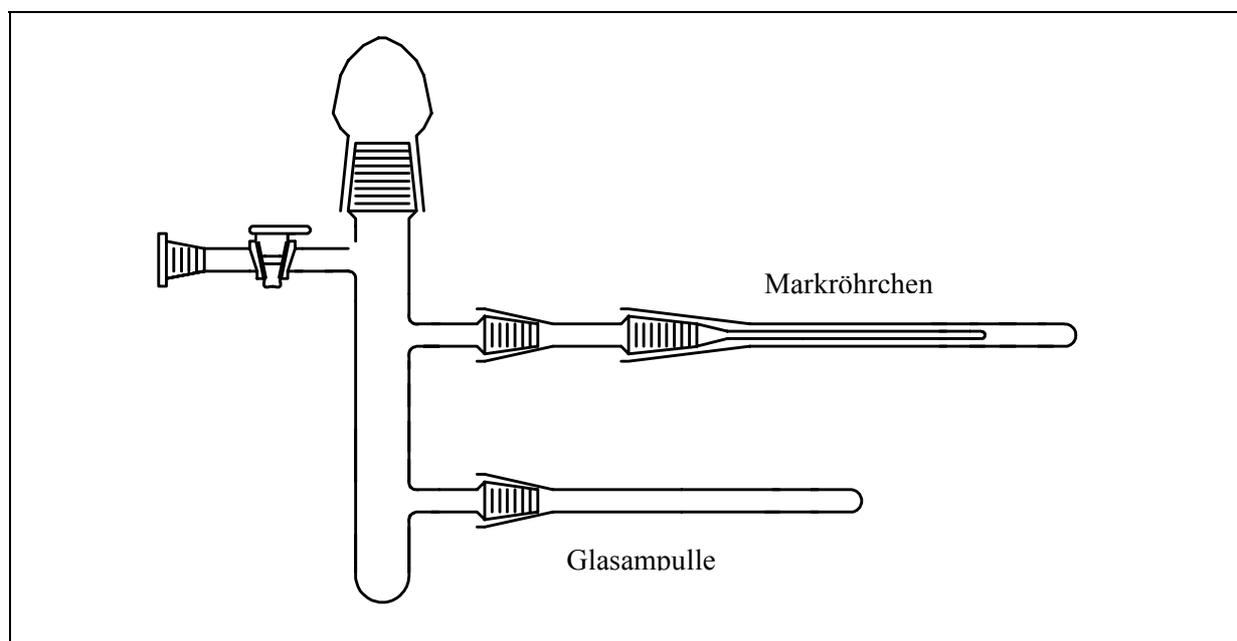


Abb. 2 Umfüllapparatur

Zum Verarbeiten von bei hohen Temperaturen oder in aHF synthetisierten Verbindungen wird die Umfüllapparatur (Abb. 2) über die Schliffverbindung an die Verteilerapparatur befestigt und anschließend die Apparatur unter Anlegen eines Vakuums mit dem Bunsenbrenner ausgeheizt. Das Ausheizen wird an allen Glasflächen – außer den gefetteten Schliffen – durchgeführt, um an der Glaswand anhaftende Spuren von Feuchtigkeit zu

beseitigen. Nach dem Abkühlen wird die Apparatur mit trockenem Argon geflutet und unter strömendem Argon die Substanz zügig in die Apparatur gegeben. Dabei läßt sich ein kurzzeitiger Kontakt mit der Laborluft nicht vermeiden. Mit extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen wird daher in der 'Glove-Box' gearbeitet. Ein im Trockenschrank aufgeheizter dicker Glasstab, der zum Bewegen und Verreiben der Substanz dient, wird so an der Umfüllapparatur befestigt, daß während des Abkühlens des Glasstabes unter strömendem Argon kein Kontakt mit der Substanz eintritt. Die in der Umfüllapparatur befindliche Substanz wird mit dem Glasstab in die Nähe der Öffnung des Markröhrchenaufsatzes geschoben, gemörsert und portionsweise unter Klopfen an der Apparatur in das Markröhrchen gegeben. Es ist auf eine dichte Packung der Substanz im Markröhrchen zu achten, um später möglichst gute Röntgenaufnahmen zu erhalten. Die restliche Substanz wird je nach Verwendungszweck (zum Aufbewahren oder zum Aussuchen von Kristallen) in Glasampullen portioniert und diese mit einem Handbrenner auf die gewünschte Länge abgeschmolzen.

1.4 Bombenfüllapparatur

Die Bombenfüllapparatur (Abb. 3) dient zum Beschicken von Goldrohren, anderen Tiegelmaterialien oder Korundfingern.

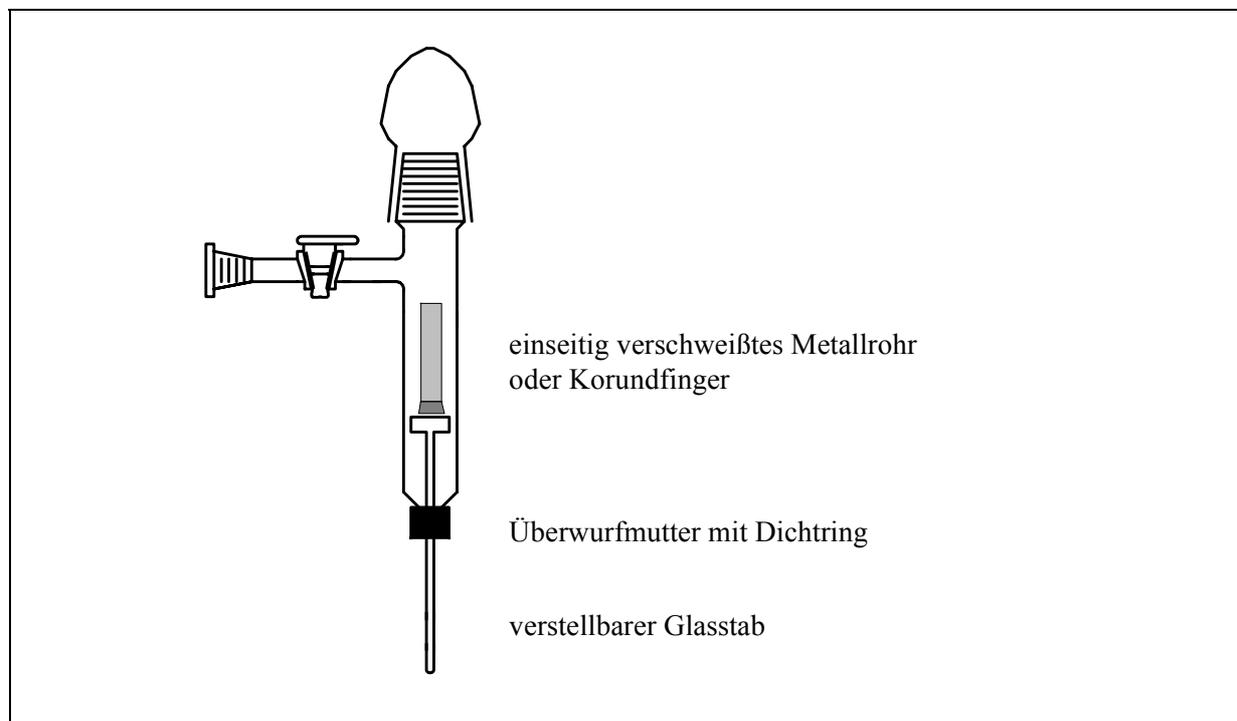


Abb. 3 Bombenfüllapparatur

Dazu wird das zu befüllende Metallrohr bzw. der Korundfinger in der Bombenfüllapparatur auf die entsprechende Halterung gesetzt, die Apparatur über die Schlieffe

an die Verteilerapparatur angesetzt und unter Anlegen eines Vakuums die Bombenfüllapparatur ausgeheizt. Nach dem Abkühlen wird die Apparatur mit trockenem Argon geflutet und die Substanz unter strömendem Argon in das einseitig zugeschweißte Metallrohr bzw. den Korundfinger eingefüllt. Nun stehen die Verbindungen unter Schutzgasatmosphäre zur weiteren Verarbeitung zur Verfügung.

1.5 'Glove-Box'

Zum Arbeiten mit extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen benutzt man die von der Firma Braun in München entwickelte 'Glove-Box' (Handschuh-Trocken-Kasten).

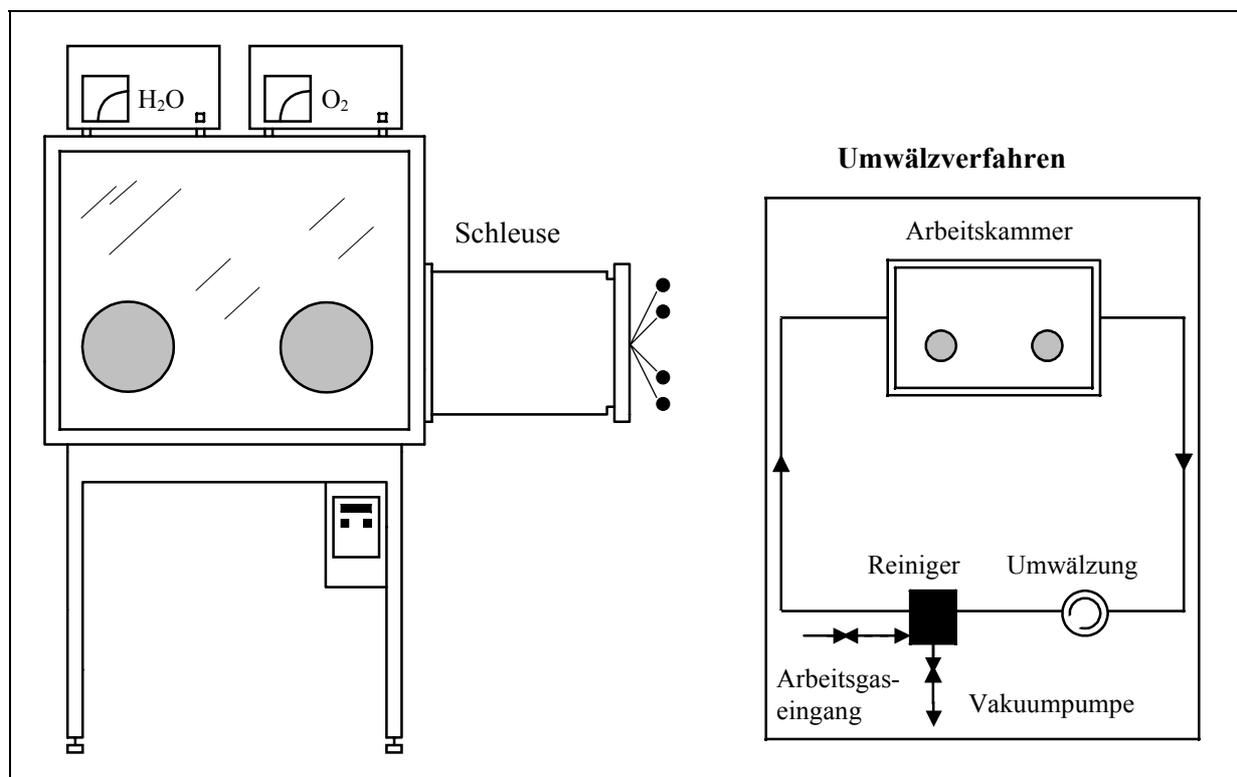


Abb. 4 'Glove-Box' und Umwälzverfahren zur Argon-Reinigung

Die 'Glove-Box' besteht aus einem Metallgehäuse, das mit einem Sichtfenster aus Kunststoff versehen ist. In dem Sichtfenster sind zwei kreisrunde Öffnungen (ca. 20 cm Durchmesser) eingestanzt, an denen armlange Gummihandschuhe befestigt sind. Die 'Glove-Box' enthält u. a. einen Schraubstock zum Öffnen oder Schließen von Autoklaven bzw. PFA-Fingern, ein Mikroskop zum Aussuchen von Kristallen und eine Digital-Waage. In der 'Glove-Box' können verschiedene Arbeiten durchgeführt werden, z. B. das Füllen bzw. Leeren von PFA-Fingern, Metallbomben oder Autoklaven, das Aussuchen von Kristallen – ohne diese mit anderen Substanzen, wie Fett, Petroleum oder Perfluoralkane in Berührung zu bringen –, das Füllen von Markröhrchen zur Guinier-de Simon-Aufnahme, das Füllen von Schmelzpunktröhrchen und das Separieren von grobkörnigen Bestandteilen aus einem

Gemenge. Um in der 'Glove-Box' Chemikalien und Arbeitsgeräte einzubringen, ist an der Seitenwand eine Schleuse montiert, die wahlweise evakuiert oder mit Argon geflutet werden kann. Je nach der zu verrichtenden Arbeit werden die entsprechenden Geräte in einen Metallkasten gelegt. Zur Entfernung von Feuchtigkeitsspuren können die Arbeitsgeräte mit dem Metallkasten in einen Trockenschrank vorher ausgeheizt werden. Der warme Metallkasten wird über ein in der Schleuse vorgesehenes Fach in die 'Glove-Box' eingebracht. Um dabei möglichst wenig Feuchtigkeit in die 'Glove-Box' einzuführen, empfiehlt es sich bei dem ca. 30 minütigen Evakuierungsvorgang die Schleuse einmal mit trockenem Argon zu spülen. Nach dem Evakuieren mit einer Drehschieber-Ölrotationspumpe wird die Schleuse mit Argon geflutet und man beginnt seine Arme in die 'Glove-Box' einzusaugen. Hierfür stehen zwei Fußpedale zur Verfügung, die es ermöglichen, in der 'Glove-Box' einen Über- bzw. Unterdruck zu erzeugen. Danach wird die Schleusentür zur 'Glove-Box' geöffnet, alle Gegenstände von der Schleuse in die 'Glove-Box' eingebracht, die Schleusentür verschlossen und die Arbeit ausgeführt. Eine Umwälz- und Reinigungsanlage sorgt für einen möglichst geringen Wasser- und Sauerstoffgehalt in der Box (meist Werte um 0,2 ppm). Die vorher eingeschleusten Geräte und Chemikalien werden nach beendeter Arbeit aus der 'Glove-Box' in die Schleuse gelegt, die Schleusentür zur 'Glove-Box' verschlossen und die benutzten Gegenstände aus der Schleuse entnommen.

1.6 Lichtbogenschweißanlage

Die Lichtbogenschweißanlage besteht aus einer evakuierbaren Metallkammer, die mit einer abnehmbaren Metallplatte versehen ist. An der abnehmbaren Metallplatte befindet sich in der Mitte eine Elektrode, an der die zu verschweißenden Metallrohre angeschraubt werden. Diese Elektrode ist entlang ihrer Längsachse verschiebbar, um die Metallrohre zum Sichtfenster hin bewegen zu können. Die in der Höhe des Sichtfensters in die Metallkammer eingearbeitete Elektrode ist entlang der drei Raumrichtungen bewegbar, um beim Verschweißen der Metalle einen idealen Abstand der Elektrode zu den Metallrohren zu erreichen. An dem anderen Ende der Metallkammer befindet sich ein Rohrleitungssystem zum Evakuieren der Metallkammer bzw. zum Belüften mit Helium.

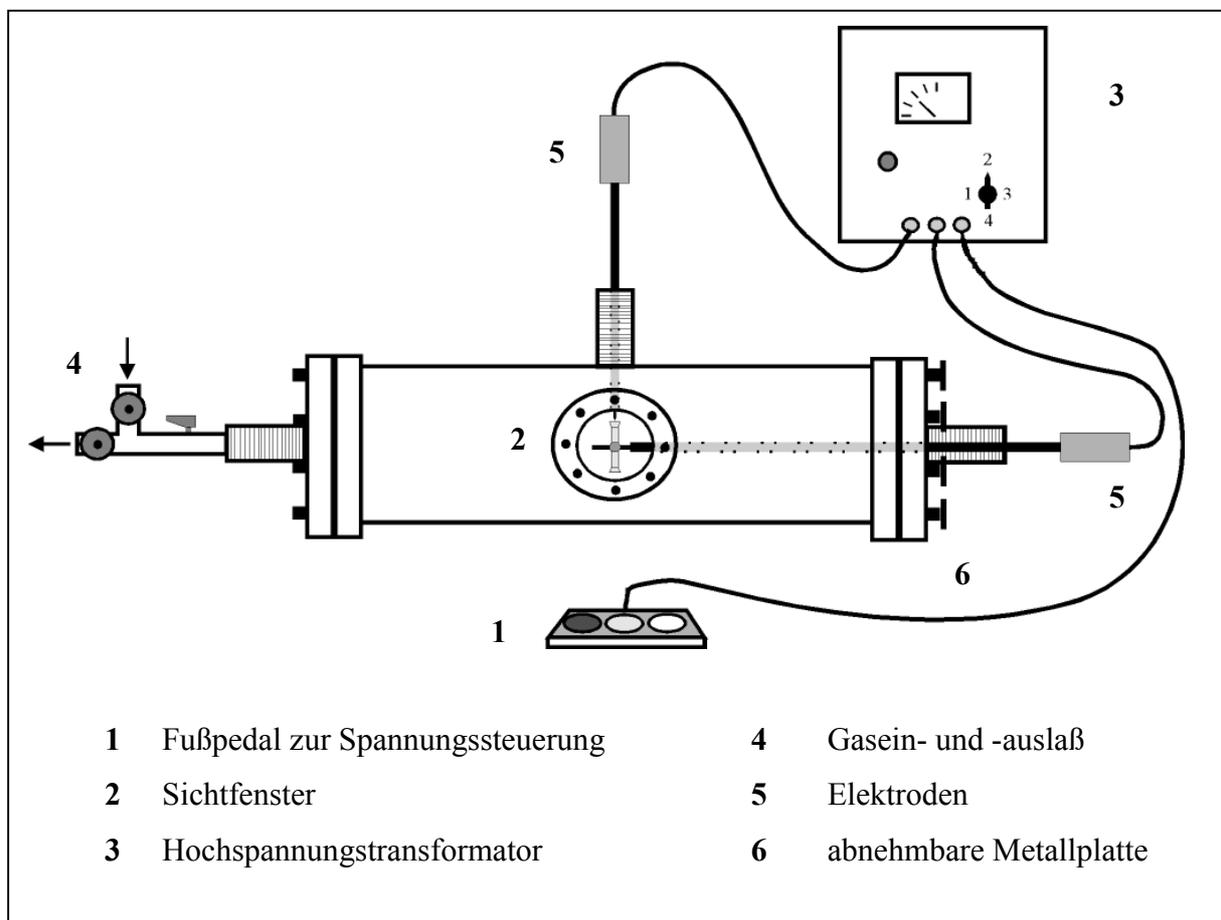


Abb. 5 Lichtbogenschweißanlage

Die Lichtbogenschweißanlage dient zum Verschweißen hochschmelzender Metalle, da im Lichtbogen Temperaturen von bis zu 3000 °C erreicht werden. Zum Verschweißen der an einer Seite zugedrückten Metallrohre werden diese an der Elektrode angeschraubt. Nach dem Verschließen und Evakuieren der Gaskammer wird diese mit Helium belüftet und ein Druck von ca. 800 - 900 mbar eingestellt. Das jeweils zu verschweißende Metallrohr wird in die

Mitte des Sichtfensters gebracht und die Wolframspitze der zweiten Elektrode auf das Metallrohr gelegt. Über das Sichtfenster wird vor dem eigentlichen Schweißvorgang ein Schweißeraufsatz zum Sichtschutz gelegt. Mit Hilfe des Fußpedals wird eine Hochspannung auf die Elektroden gegeben, die beim Entfernen der Wolframspitze einen Lichtbogen zwischen ihr und dem Metallrohr erzeugt, der das Metallrohr zum Schmelzen bringt. Je nach Art des eingesetzten Metalls und dessen Wandstärke kann die Stromstärke am Hochspannungstransformator in vier verschiedenen Stufen eingestellt werden. Ein großer Vorteil der Lichtbogenschweißanlage ist das Zuschweißen der Metallrohre unter inertem Gas, da eine Zersetzung der Ausgangssubstanzen durch möglichen Gaseintritt des abkühlenden Metallrohres ausbleibt.

1.7 Rohröfen

Um Reaktionen bei verschiedenen Temperaturen durchzuführen, stehen Heizöfen zur Verfügung, die den entsprechenden Anwendungsgebieten angepaßt sind. Die Öfen sind in unterschiedlichen Lagen angeordnet, entweder in senkrechter, waagrechter oder diagonaler Position.

1.7.1 Heizrohröfen

Die im Fluorlabor verwendeten Öfen (Abb. 6) bestehen aus einem mit Widerstandsdraht umwickelten Korundrohr, das von einem Eisenmantel umgeben ist. Zwischen Korundrohr und Eisenmantel befindet sich Steinwolle, um den Energieverlust möglichst gering zu halten. Zum Korrosionsschutz ist der Eisenmantel mit Aluminiumbronze beschichtet. Die Temperaturregulierung der Öfen erfolgt über ein Steuergerät, an dem ein Pt/Pt-Rh-Thermoelement angeschlossen ist. Das Thermoelement befindet sich zum Schutz vor mechanischer Beanspruchung in einem kleinen Korundrohr und wird beim Heizen in die Mitte des Ofens neben die Probe gelegt.

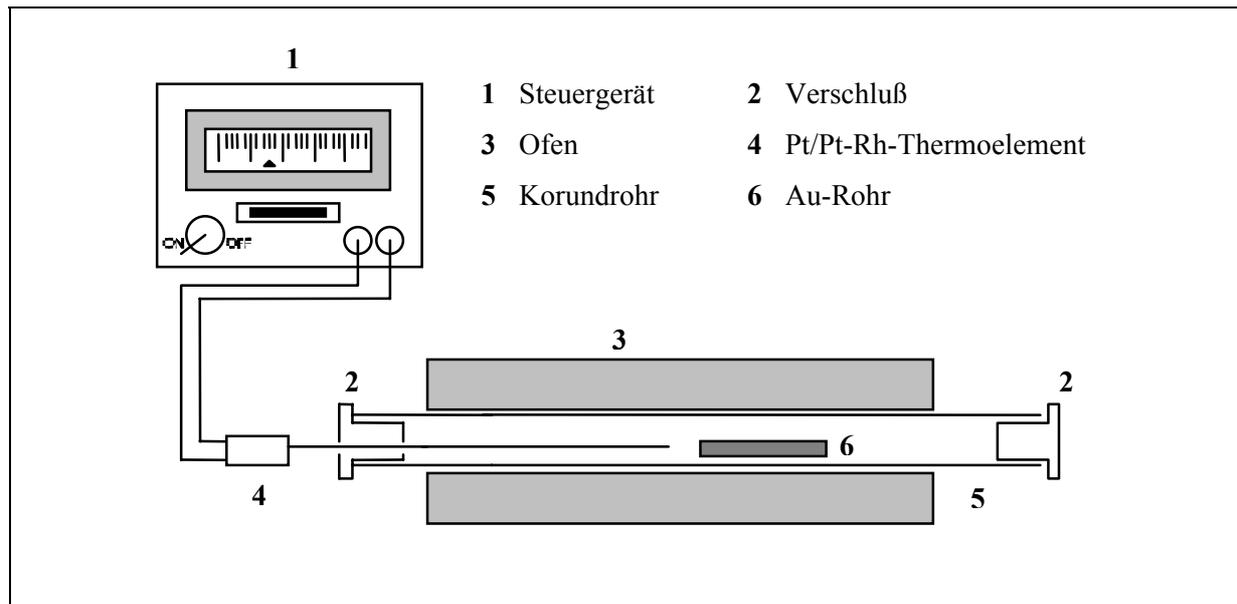


Abb. 6 Temper-Rohrofen

Die gleichen Öfen werden auch zum Heizen der Autoklaven in einem speziell dafür konzipierten Autoklavenraum verwendet.

1.7.2 Rohröfen der Fluorierungsanlage

Die Rohröfen der Fluorierungsanlage (vgl. Abb. 12) sind ähnlich aufgebaut, sie müssen jedoch wegen der Aggressivität und Giftigkeit des Fluors gasdicht verschließbar sein. Dazu wird ein Korundrohr (Außendurchmesser 28 mm) in ein etwas längeres zweites Korundrohr (Außendurchmesser 48 mm) geschoben. Das äußere Korundrohr ist mit Widerstandsdraht umwickelt und von einem mit Aluminiumbronze beschichteten Eisenmantel umgeben. Der Raum zwischen äußerem Korundrohr und Eisenmantel ist mit Steinwolle gefüllt. An der einen Seite ist das äußere Korundrohr mit einem Verschluss aus Monel versehen, um die zu fluorierende Substanz in einem Korundschißchen in den Ofen, d. h. das innere Korundrohr einzubringen. An der anderen Seite befindet sich ein aus Kupfer bestehendes Zu- bzw. Ableitungssystem für Fluor. Das Fluor durchströmt zuerst das innere Korundrohr über das mit Substanz gefüllte Korundschißchen, gelangt von dort in den Hohlraum zwischen innerem und äußerem Korundrohr und verläßt den Rohrofen. Das Pt/Pt-Rh-Thermoelement befindet sich in einem kleinen Korundrohr, welches zum Schutz vor Fluor in einem einseitig verschlossenen Nickelrohr eingebracht ist. Das im Nickelrohr befindliche Thermoelement ist zwischen innerem und äußerem Korundrohr angebracht. Die maximale Betriebstemperatur der Fluorierungsöfen beträgt 550 °C, da oberhalb dieser Temperatur das Sinterkorund (Degussit) der Öfen, und das Korundschißchen unter Bildung von AlF_3 angegriffen wird.

1.8 Autoklav

Der Autoklav (Abb. 7) besteht aus einem Druckkörper und einem Ventilaufsatz, die beide aus Monelmetall gefertigt sind. Der Druckkörper wird mit dem Ventilaufsatz durch zwei Stahlflansche verbunden, die mit vier Schrauben zusammengehalten werden. Zwischen Druckkörper und Ventilaufsatz befindet sich eine Kupfer-Dichtung. Der Ventilaufsatz besteht aus einer drehbaren Stahlspindel mit Monelkonus und dem Monelgehäuse. Zum Öffnen des Ventils wird der Monelkonus durch die Spindel vom Monelgehäuse entfernt und Gase können ein- bzw. austreten. Bei geschlossenem Ventil preßt ein sich im Druckkörper aufbauender Gasdruck – der durch vorher einkondensiertes Fluor und/oder Argon entsteht – den Monelkonus gegen das Monelgehäuse und verschließt den Autoklaven gasdicht. Um möglichst rasch einen hohen Gasdruck im Autoklaven zu erzielen, wird der Autoklav in einen vorgeheizten Ofen gegeben und eventuell zusätzlich mit Argon gefüllt. Nach jeder Benutzung des Autoklaven wird der Monelkonus von der Spindel abgeschraubt und einer technischen Prüfung unterzogen, bei der die entstandenen Grate durch Nachdrehen des Monelkonus entfernt werden. Der Autoklav kann bis zu Drücken von 400 - 500 bar und einer Temperatur bis maximal 600 °C betrieben werden. Der Autoklav hat ein Innenvolumen von 28 ml. Zur Reinigung von käuflicher HF steht zusätzlich ein Autoklav mit einem Innenvolumen von 48 ml zur Verfügung. Wird die Druckfluorierung mit Substanzen durchgeführt, die das Monel angreifen können, besteht die Möglichkeit, Druckkörper mit Gold-, Silber- oder Teflon-Inlays zu verwenden.

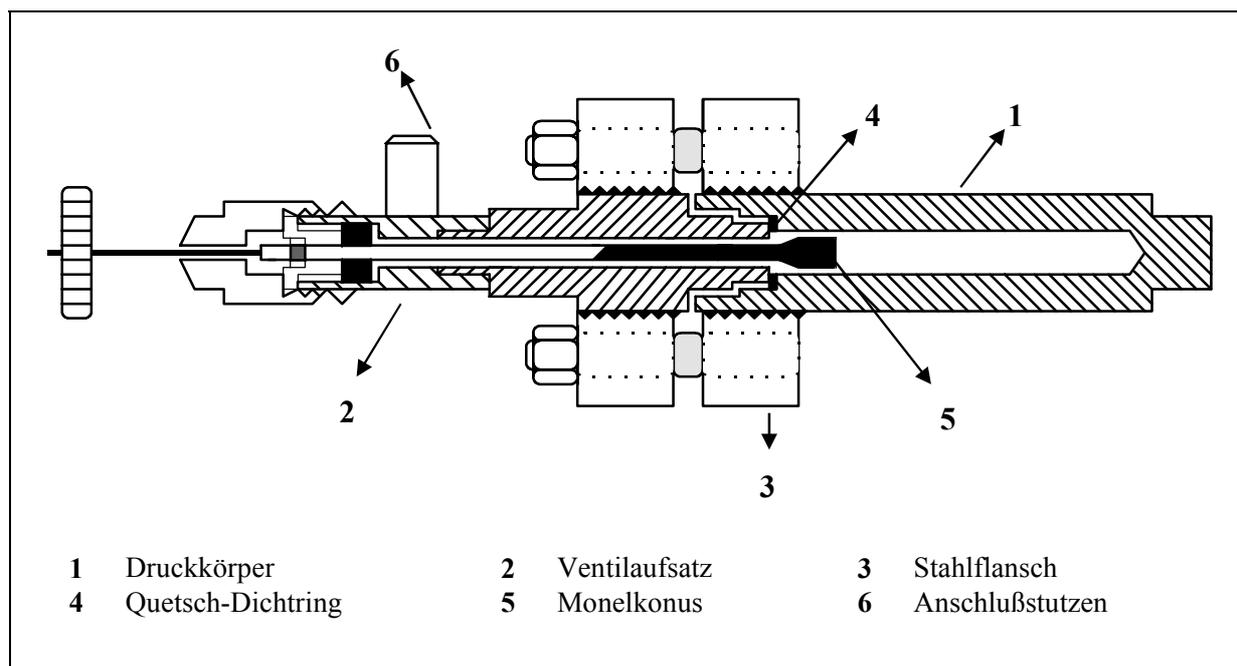


Abb. 7 Autoklav

1.9 PFA-Finger bzw. FEP-Finger

Der PFA-Finger (Abb. 8) besteht aus einem durchsichtigen PFA-Rohr (poly-fluorinated-alkoxide), das an der unteren Seite zugeschweißt ist und mit der oberen Seite auf einem Monelkonus mit Außengewinde sitzt. Mit einer Überwurfmutter aus Messing wird das PFA-Rohr mit dem Monelkonus fest verbunden. An dem Monelkonus befindet sich ein Nickelrohr in dem ein Monelventil zum gasdichten Verschließen des PFA-Fingers eingearbeitet ist. Das Ende des Nickelrohres ist mit einem Außengewinde versehen, um den PFA-Finger an die HF-Anlage oder Autoklavenfüllanlage anzuschließen. Eine um das PFA-Rohr gewickelte Stahlschnecke gibt zusätzliche Stabilität bzw. verhindert dessen Verformung beim Evakuieren.

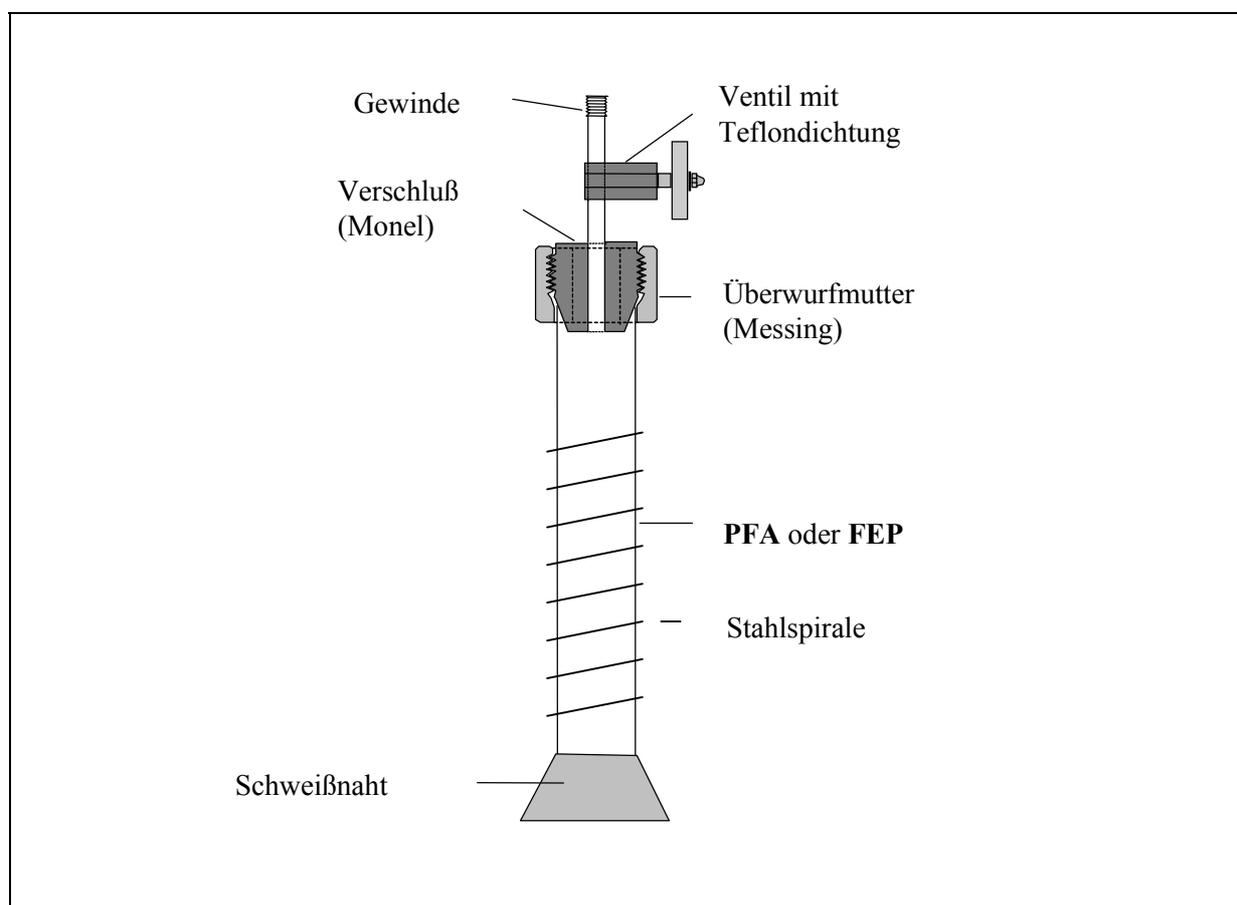


Abb. 8 PFA-Finger bzw. FEP-Finger

Durch das äußerst inerte Verhalten von PFA bzw. FEP (Fluoriertes Ethylen-Propylen-Copolymer) eignen sich diese Materialien besonders für die Umsetzung leicht reduzierbarer Fluoride (z. B. SbF_5 , AsF_5), zum Einkondensieren von aHF, Fluor, Argon und BF_3 oder zum Aufbewahren von aHF über K_2NiF_6 . Die Transparenz der Materialien PFA bzw. FEP ermöglichen eine Beobachtung des Reaktionsverlaufs, wie z. B. Farbänderungen, Löslichkeit von Verbindungen und Gasentwicklung. Ein weiterer Vorteil besteht darin, im System einen Überdruck von bis zu 15 bar aufzubauen, jedoch sollte der Druck nicht zu hoch gewählt

werden. Ein plötzlich eintretendes Platzen des PFA-Fingers könnte nämlich bei einem unkontrollierten Austritt von aHF schwere Verletzungen nach sich ziehen. Das Zerbersten des Fingers erfolgt leicht, wenn das Material zu hohen Temperaturen – hervorgerufen durch chemische Reaktionen von Metallen oder anderen Verbindungen mit elementarem Fluor – ausgesetzt ist und ein Überdruck im System herrscht.

Je nach Einsatzgebiet stehen PFA-Finger in verschiedenen Größen zur Verfügung. Bei Versuchen mit wasserfreier HF wird der PFA-Finger in der 'Glove-Box' mit der entsprechenden Substanz beschickt und wahlweise ein teflonbeschichteter Rührstab dazugegeben.

1.10 FEP-Modulsystem

Das FEP-Modulsystem beinhaltet verschiedene Bausteine, die in mehrfacher Ausführung vorhanden sind. Zu diesen Bausteinen gehören die aus einem Teflonblock angefertigten T-Verbindungsstücke und Ventile sowie die aus FEP-Rohren bestehenden Verbindungen bzw. Reaktionsgefäße. Je nach durchzuführendem Versuch wird die Anzahl und Kombination der einzelnen Module bestimmt. Eine mögliche Anordnung ist in Abb. 9 dargestellt.

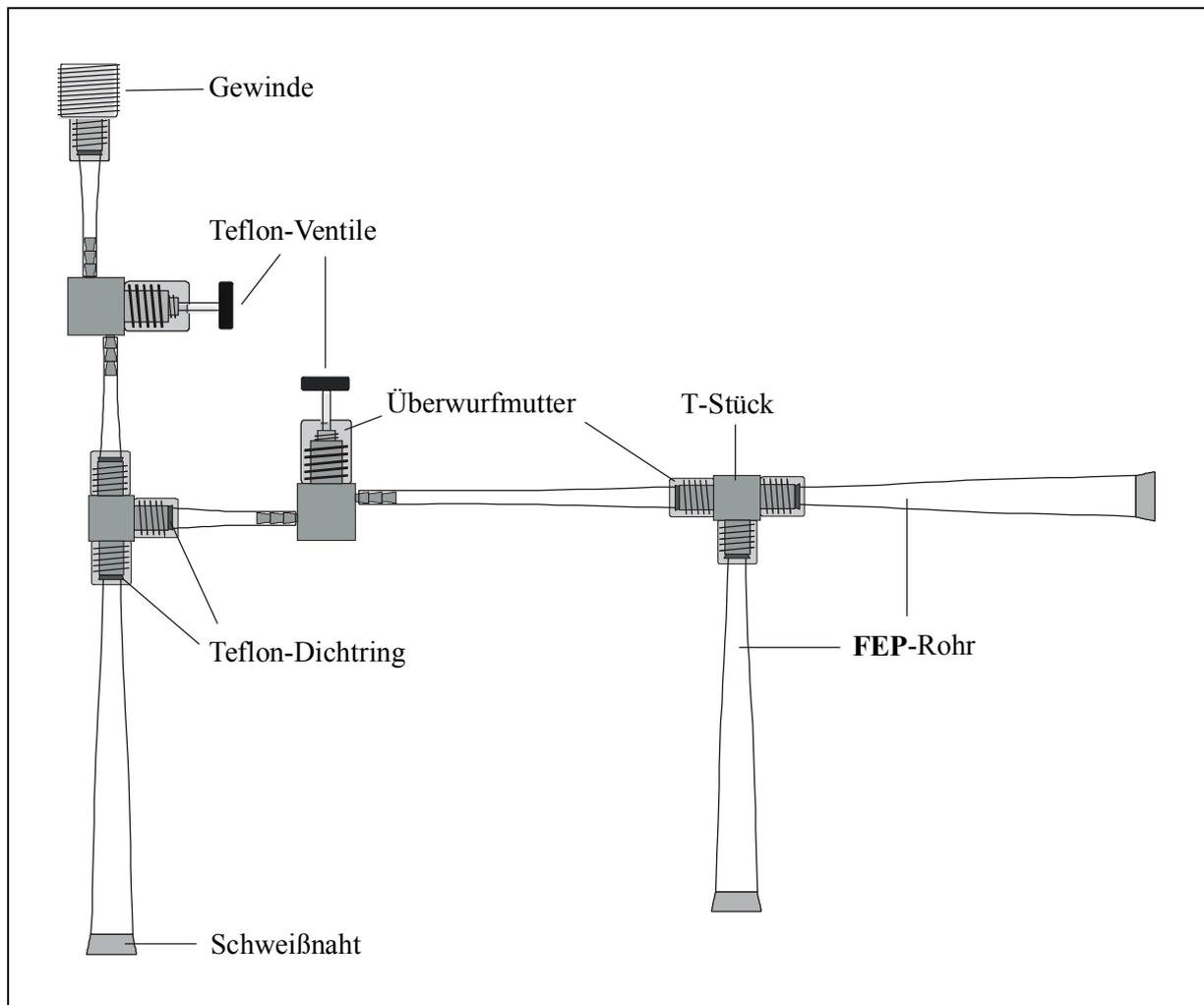


Abb. 9 FEP-Modulsystem

Wie man der Zeichnung entnehmen kann, wird das FEP-Rohr einfach auf das Teflonventil aufgesteckt. Hingegen wird das FEP-Rohr in das T-Stück eingebracht und mittels eines konisch zulaufenden Teflonring durch Anschrauben der Überwurfmutter die Verbindung gasdicht verschlossen. Um das FEP-System an die HF-Anlage anzuschrauben, ist ein FEP-Rohr mit einem entsprechenden Metallaußengewinde verbunden. Der Vorteil des FEP-Systems liegt darin, daß die eingesetzten Substanzen nur mit inertem FEP und Teflon in Berührung kommen. So läßt sich beispielsweise in einem Reaktionsfinger SbF_5 aus SbF_3 und

elementarem Fluor in aHF erzeugen und das SbF_5 anschließend in einen anderen Reaktionsfinger überführen, ohne es mit Metallrohren der HF-Anlage (Reduktion zu SbF_3) in Verbindung zu bringen. Ein weiterer Vorteil ist die Flexibilität der FEP-Verbindungsrohre. Dadurch ist ein leichteres Dekantieren gewährleistet, wodurch eine in aHF lösliche Verbindung, bei gleichzeitiger Anwesenheit einer unlöslichen Verbindung, nach dem Dekantieren und Abdestillieren der überschüssigen aHF, rein dargestellt werden kann. Ein Nachteil des Systems ist der geringe Überdruckbereich (bis ca. 1,5 bar) bei dem ein sicheres Arbeiten noch gewährleistet ist. Eine Erhöhung des Überdruckbereiches ließe sich jedoch durch Veränderung der Ein- und Auslaßstutzen der Teflonventile erzielen, in dem sie wie die Teflon-T-Stücke mit einem Schraubgewinde versehen würden. Gleichzeitig würde das Ausziehen der genormten FEP-Rohre entfallen.

1.11 HF-Anlage

Zur Durchführung von Arbeiten mit wasserfreiem Fluorwasserstoff – im folgenden auch mit aHF (anhydrous hydrogen fluoride) bezeichnet – dient die HF-Anlage (Abb. 10).

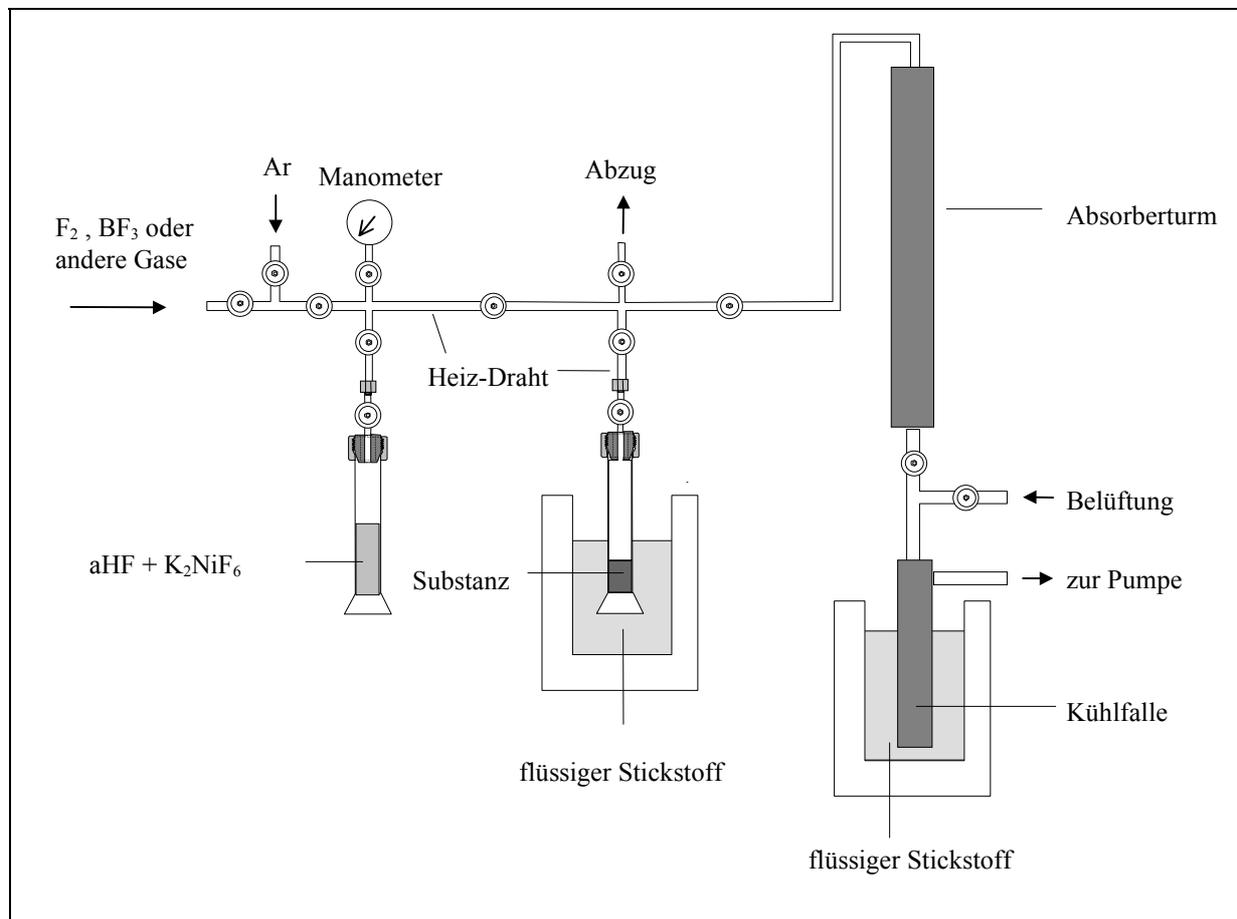


Abb. 10 HF-Anlage

Die HF-Anlage besteht aus einem fluorresistenten Manometer, einem Absorbenturm, einer Kühlfalle, einer Drehschieber-Ölrotationspumpe, einem manuellen Überdruckventil, einem Gaszuleitungsrohr und drei Schraubanschlüssen mit Nickelkonus. Alle Teile sind durch verschweißte Monelrohre (Innendurchmesser 6 mm) miteinander verbunden. Zusätzlich trennen noch Monelventile bestimmte Teile voneinander ab, die das Arbeiten an der Anlage ermöglichen. Damit die HF nicht in den Nickelrohren kondensiert, sind diese mit einem Heizdraht umwickelt. Das fluorresistente Manometer geht bis zu einem Überdruckbereich von 2 bar und bleibt ständig zugeschaltet. Der Absorbenturm besteht aus Kupfer und ist über eine Kühlfalle mit der Drehschieber-Ölrotationspumpe verbunden. Er ist mit Natronkalk und NaF gefüllt, die die restlichen Mengen F_2 bzw. HF unter Bildung von CaF_2 bzw. $NaHF_2$ absorbieren. An die Schraubanschlüsse mit Nickelkonus können mittels einer Überwurfmutter PFA-Finger, Meßfinger oder Gasflaschen (z. B. BF_3 -Gasflasche) angeschraubt werden.

1.12 Autoklavenfüllanlage

Die Autoklavenfüllanlage (Abb. 11) dient zur Beschickung der Autoklaven mit Fluor, Argon oder wasserfreier HF.

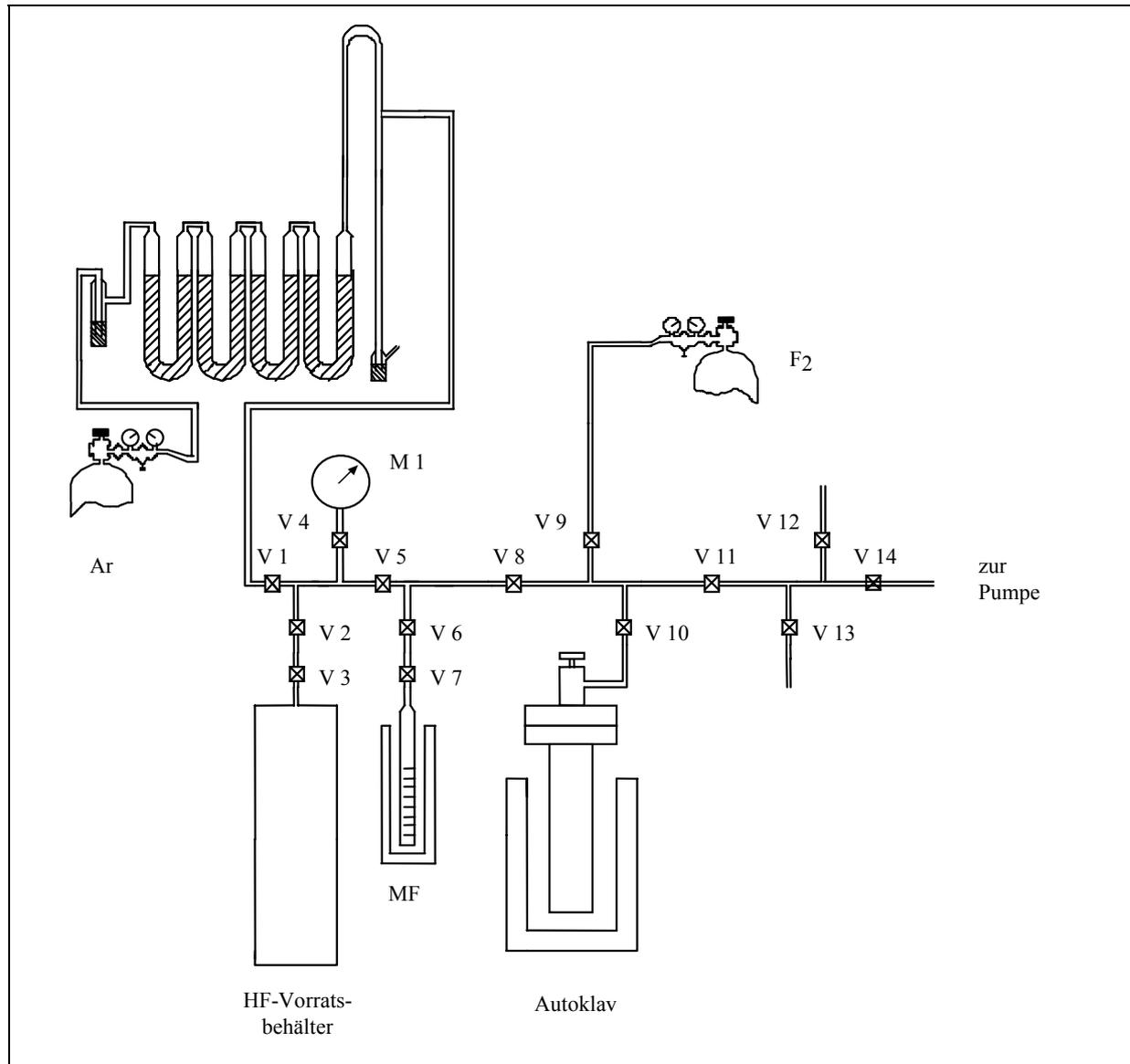


Abb. 11 Autoklavenfüllanlage

Sie ist der HF-Anlage ähnlich aufgebaut, mit dem Unterschied, daß ein weiteres Monelventil und ein Gasleitungsrohr vorhanden sind, an dem eine Fluor-Gasflasche angeschlossen ist. Außerdem sind zwei der vier Schraubanschlüsse waagrecht angeordnet, um Autoklaven anzuschrauben. Zur Füllung eines Autoklaven mit Fluor und/oder Argon wird der Autoklav, der die zu fluorierende Substanz beinhaltet, an den Nickelkonus angeschraubt. Es muß geprüft werden, ob die Ventile V 1, V 2, V 3, V 6, V 7, V 9, V 10, V 12, V 13 und V 14 geschlossen und die Ventile V 4, V 5, V 8 und V 11 geöffnet sind. Die unter Argon stehende Autoklavenfüllanlage wird nun evakuiert und auf Dichtheit überprüft. Dazu legt man mit der

Drehschieber-Ölrotationspumpe ein Vakuum an die Apparatur, indem die Luftzuleitung zur Pumpe geschlossen und die Leitung zum Absorberturm, nebst den Ventilen V 6, V 7, V 10 und V 14, geöffnet werden. Ist am angeschlossenen Manometer ein konstanter Unterdruck beobachtbar, wird das Ventil V 14 geschlossen und die Anlage auf Dichtheit überprüft, d. h. das Manometer muß einen konstanten Unterdruck anzeigen. Zum Einkondensieren von Argon wird der Meßfinger (MF) mit flüssigem Stickstoff gekühlt, die Ventile der Argon-Gasflasche und das Ventil V 1 geöffnet. Nun kann man die entsprechende Menge Argon (meist 1 - 2 ml) in den Meßfinger einkondensieren. Danach wird das Ventil V 1 und die Ventile der Argon-Gasflasche geschlossen. Das Einkondensieren von Fluor erfolgt nach dem gleichen Prinzip, nur ist anstatt des Ventils V 1 das Ventil V 9 zu betätigen. Um die abgemessene Gasmenge in den Autoklaven überzuführen, wird der Autoklav mit flüssigem Stickstoff gekühlt – aufgrund der größeren Wärmekapazität des Moneldruckkörpers beansprucht dieser Vorgang mehr Zeit – und das Ventil V 10 sowie das Autoklavenventil geöffnet. Nun werden durch langsames Entfernen der Kühlung am Meßfinger die Gase umkondensiert, wobei ein zu großer Druckanstieg durch sofortiges Kühlen des Meßfingers vermieden wird. Nach dem Schließen des Autoklavenventils wird die Anlage durch Öffnen des Ventils V 14 bei geschlossener Pumpenleitung über den Absorber evakuiert. Danach wird die Pumpenleitung geöffnet, um das Rohrleitungssystem mit dem Absorber vollständig zu evakuieren. Anschließend wird die Pumpenleitung geschlossen. Das Rohrleitungssystem und der Absorber werden nun bis zum Erreichen des Atmosphärendruckes mit Argon geflutet und die Ventile V 6, V 10 und V 14 geschlossen. Der mit Fluor und Argon gefüllte Autoklav wird von der Anlage abgeschraubt, in eine Halterung gestellt und das Autoklavenventil nochmals mit der Hand fest zuge dreht. Nun stellt man den Autoklaven in einen vorgeheizten Rohrofen, um möglichst schnell einen hohen Druck aufzubauen, der den Autoklaven gasdicht verschließt. Die Dichtheit des Autoklaven beweist ein mit Kaliumjodid getränktes Papier, das an die Öffnung des Autoklaven geführt wird und sich dort nur leicht bräunlich färbt. Nach 3 - 7 Tagen ist die Substanz im Autoklaven vollständig durchfluoriert und der abgekühlte Autoklav wird aus dem vorher ausgeschalteten Ofen entnommen. Zum Entfernen der Gase wird das Autoklavenventil in einem gut funktionierenden Abzug geöffnet, bis im Autoklav Atmosphärendruck herrscht. Danach wird das Autoklavenventil geschlossen und der Autoklav an die Anlage geschraubt, um ihn zu evakuieren und anschließend mit Argon bis zum Atmosphärendruck zu füllen. Nun kann der Autoklav in der 'Glove-Box' geöffnet und die Substanz zur weiteren Verarbeitung entnommen werden.

1.13 Fluorierungsanlage

In der Fluorierungsanlage (Abb. 12) werden die Ausgangsverbindungen zu Fluoriden umgesetzt. Dazu leitet man über die im Korundschiffchen stehende Substanz einen mit Stickstoff verdünnten Fluorstrom. Die Verdünnung erfolgt aus mehreren Gründen:

- ⇒ Vermeidung heftiger Reaktionen
- ⇒ Kostensenkung (1 kg F_2 kostet z. Z. ca. 1000 DM)
- ⇒ Entlastung der Abluftfilter aus Aktivkohle und Al_2O_3

Weiterhin ermöglicht die Anlage das Fluorieren von Verbindungen unter stehendem Fluor.

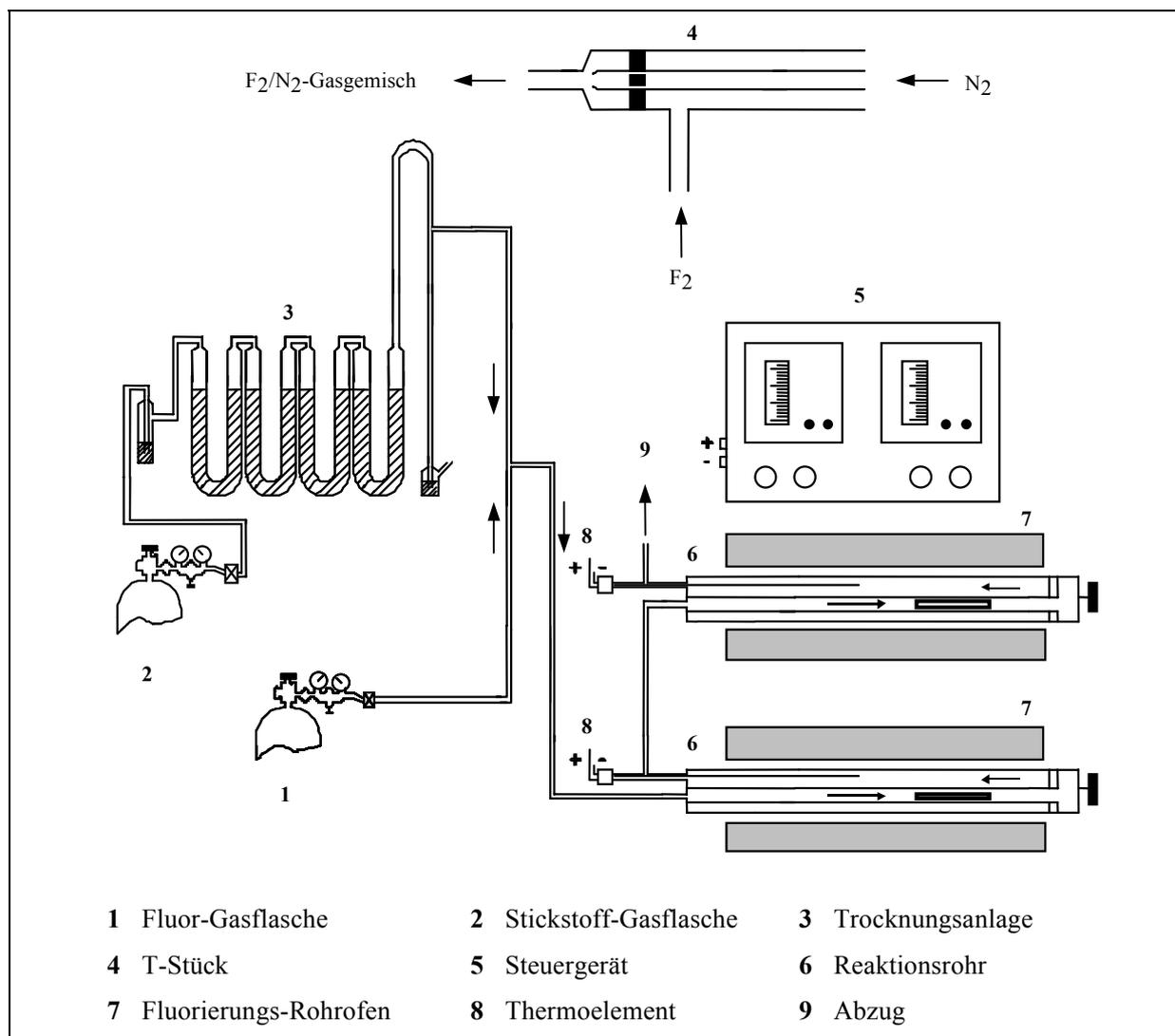


Abb. 12 Fluorierungsanlage

Die Fluorierungsanlage besteht aus einer Fluor-Gasflasche, einer Stickstoff-Gasflasche, einer Stickstofftrocknungsanlage, einem Druckminderer, einem Reduzierventil drei Fluorierungsöfen, einem Kupferrohrleitungssystem und einem Abzug. Zur Erzeugung des verdünnten Fluorstroms gelangt der von der Stickstoff-Gasflasche kommende Stickstoff über die Stickstoff-Trocknungsanlage in ein T-Stück. In diesem T-Stück reißt der Stickstoffstrom

das ebenfalls von der Fluor-Gasflasche in das T-Stück geleitete Fluor mit, und wird von dort durch Kupferohre zu den Rohröfen geführt. Die Menge des mitgerissenen Fluors kann durch einen Druckminderer der Firma Matheson eingestellt werden. Die Menge des austretenden Stickstoffs wird über ein an der Stickstoff-Gasflasche angebrachtes Reduzierventil dosiert. Meist wird die Anlage mit einem Stickstoff-Fluor-Verhältnis von 10 : 1 betrieben. Die Stickstoff-Trocknungsanlage besteht aus zwei hintereinander geschalteten U-Rohren, die mit festem KOH, Phosphorpentoxid auf Bimsstein, Molekularsieb der Porenweite 3 Å und Blaugel gefüllt sind. Dadurch werden im Stickstoff befindliches Wasser und Kohlendioxid entfernt. Um mehrere Proben gleichzeitig fluorieren zu können, sind zwei Fluorieröfen hintereinander geschaltet, die von dem Stickstoff-Fluor-Gasgemisch durchströmt werden. Der dritte und gleichzeitig am tiefsten gelegene Fluorierofen – in der Abb. 12 nicht eingezeichnet – ist nur mit einem Zuleitungssystem versehen und dient ebenfalls zum längeren Fluorieren unter sogenanntem stehendem Fluor. Die unterschiedlichen Fluorierungssysteme werden über ein T-Stück mit dem Gaszuleitungssystem verbunden. Bei der Fluorierung ist daher zu beachten, daß die untersten Öfen, in denen zuerst das reine Stickstoff-Fluor-Gasgemisch gelangt, möglichst mit schon „anfluorierten“ Verbindungen beschickt werden. Außerdem sollten diese Verbindungen keine hohe Flüchtigkeit besitzen, da es infolge partieller Sublimation zu Verunreinigungen der anderen Proben kommen kann. Der oberste der drei Fluorieröfen dient zum sogenannten „anfluorieren“, da das den Ofen durchströmende Fluor inzwischen mit Verunreinigungen belastet sein kann. Vom letzten Ofen gelangen die Restspuren an Fluor in den Abzug, die dann an Filtern aus Aktivkohle und Al_2O_3 absorbiert werden.

2 Fluorierungsmethoden

Zur Synthese von Fluoriden kann man sich verschiedener Verfahren bedienen. Die jeweils angewendete Methode richtet sich nach den chemischen und physikalischen Eigenschaften der Ausgangsverbindungen und den entstehenden Fluoriden.

2.1 Fluorierung im verdünnten Fluorstrom

Die Umsetzung im mit N_2 verdünnten Fluorstrom erfolgt in der in Kapitel 1.13 beschriebenen Anlage, die eine schonende und kostengünstige Reaktion ermöglicht. Als Ausgangssubstanzen werden bevorzugt reaktive, wasserfreie Verbindungen, wie z. B. Chloride, Oxide, Oxalate oder Sulfate eingesetzt. Zu Beginn werden die Ausgangssubstanzen in ein Korundschiffchen gegeben – wahlweise kann auch ein passiviertes Magnesiumschiffchen verwendet werden – und in die Heizzone des Reaktionsofens gestellt. Die Ofentemperatur wird dann je nach Substanz langsam – meist $50\text{ }^\circ\text{C}$ pro Tag – bis zur erforderlichen Endtemperatur (max. $600\text{ }^\circ\text{C}$) gesteigert, um zu verhindern, daß leicht sublimierende Verbindungen aus dem Schiffchen gelangen. Durch die langsame Temperatursteigerung und den verdünnten Fluorstrom wird auch ein Zusammensintern der Probe vermieden, da die bei Fluorierungen häufig auftretende, verhältnismäßig hohe Reaktionswärme in einem längeren Zeitintervall frei wird. Dadurch umgeht man auch das Verspritzen der Substanz aus dem Schiffchen. Homogene Proben werden durch wiederholtes Verreiben erhalten. Dazu schaltet man den Ofen ab, entnimmt das gefüllte Korundschiffchen dem abgekühlten Ofen, zerreibt die Substanz in einer Achatschale, gibt die Probe wieder in das Schiffchen und heizt sie erneut im Ofen auf. Die Aufheizgeschwindigkeit der gemörserten Substanz richtet sich nach der Menge der umgesetzten Edukte. Nach 3 - 7 Tagen haben sich die Verbindungen im allgemeinen umgesetzt und können der Fluorierungsanlage entnommen werden. Luft- und feuchtigkeitsempfindliche Fluoride werden von der Anlage direkt in eine ausgeheizte und mit Argon gefüllte Bombenfüllapparatur gegeben, allerdings läßt sich hierbei ein kurzzeitiger Kontakt mit der Laborluft nicht vermeiden.

2.2 Fluorierung unter stehendem Fluor

Die Reaktionen unter stehendem Fluor erfolgen, wie die Umsetzungen im verdünnten Fluorstrom, unter Atmosphärendruck. Im Unterschied dazu wird die Fluorierung in einem Rohrofen unter stehendem, unverdünntem Fluor durchgeführt, es fehlt der Stickstoff als Trägergas. Diese Apparatur wird im wesentlichen zur Vervollständigung einer Reaktion

verwendet, meist dann, wenn hohe Oxidationsstufen erzielt werden sollen (z. B. bei Ag^{2+} -Verbindungen) oder zur Züchtung von Einkristallen.

2.3 Fluorierung in wasserfreier HF

Die Darstellung von Fluoriden in wasserfreiem Fluorwasserstoff eignet sich u. a. besonders für metallische Ausgangsverbindungen. Die Fluorierung wird in der HF-Anlage durchgeführt. Das zu fluorierende Metall – oder eine andere Substanz – wird in den PFA-Finger gegeben, dieser an die HF-Anlage angeschraubt und die Anlage einschließlich PFA-Finger evakuiert. Nun wird die über K_2NiF_6 aufbewahrte HF in den mit Substanz gefüllten PFA-Finger kondensiert. Eine Reaktion läßt sich anhand einer Farbänderung, an einer Abnahme des Bodenkörpers oder an einer Gasentwicklung erkennen. Während der Reaktionsdauer ist stets der Druck zu kontrollieren, um ein Bersten des PFA-Fingers (Druckbereich 0 - 15 bar) zu vermeiden. Steigt der Druck auf Werte um 1,5 bar an, so wird der PFA-Finger sofort gekühlt und der entstandene Wasserstoff durch Anlegen eines Unterdrucks der Anlage entzogen. Läßt sich das Gas nicht durch Evakuieren der Anlage entfernen, da es durch die Kühlung ausfriert, muß ein Druckausgleich durch Öffnen des Überdruckventils, unter Wegnahme der Kühlung, erfolgen. Nach beendeter Reaktion wird die HF in den mit K_2NiF_6 gefüllten PFA-Finger zurückkondensiert, die HF-Anlage evakuiert und mit Argon geflutet. Die gebildeten Fluoride werden in der 'Glove-Box' dem PFA-Finger entnommen und in eine Umfüllapparatur gegeben. Eine in der 'Glove-Box' durchgeführte Wägung läßt erste Rückschlüsse auf die entstandene Verbindung zu.

2.4 Druckfluorierung im Autoklaven

Anders als bei der Fluorierung im Fluorierungsofen, stellt der Autoklav ein geschlossenes System dar, aus dem die Verbindungen nicht entweichen können. Die Druckfluorierung im Autoklaven ermöglicht daher die Darstellung relativ leicht flüchtiger Verbindungen, die bei relativ niedriger Temperatur gasförmig sind. Weiterhin lassen sich andere Gase als Reaktionspartner einsetzen. So erhält man z. B. mit Sauerstoff sonst nicht zugängliche Dioxygenylverbindungen. Setzt man Fluor in stöchiometrischen Mengen ein, kann man die Bildung von Fluoriden in höheren Oxidationsstufen vermeiden. Andererseits erhält man bei einem Fluorüberschuß Fluoride in hohen Oxidationsstufen. Die Druckfluorierung im Autoklaven wird auch durchgeführt, um in kurzer Zeit möglichst reine, homogene Verbindungen zu synthetisieren.

3 Darstellung der Ausgangsverbindungen

3.1 Darstellung von aHF

Die käufliche HF hat einen Reinheitsgrad von 99,5 % und ist mit geringen Mengen von H_2 , H_2O , N_2 und O_2 verunreinigt. Die Reinigung erfolgt an der Autoklavenfüllanlage. Die käufliche HF wird vom HF-Vorratsbehälter in einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten Autoklaven (Innenvolumen 48 ml) einkondensiert und die flüchtigen Bestandteile (H_2 , O_2 und N_2) durch Anlegen eines Vakuums entfernt. Das in der HF befindliche Wasser setzt man durch Zugabe einer geringen Menge Fluor und durch Heizen des Autoklaven bei $350\text{ }^\circ\text{C}$ zu HF und O_2 um. Nach zwei Tagen wird der Autoklav aus dem erkalteten Ofen genommen und an der Autoklavenfüllanlage angeschraubt. Der entstandene Sauerstoff wird wieder durch Evakuieren des mit flüssigem Stickstoff gekühlten Autoklaven entfernt. Die reine, wasserfreie HF wird in mit K_2NiF_6 gefüllte PFA-Finger einkondensiert und dort aufbewahrt.

3.2 Darstellung von K_2NiF_6

Das dunkelrote Dikaliumhexafluoronickelat dient als Trocknungsmittel und Indikator für wasserfreien Fluorwasserstoff, da es mit Wasser unter Freisetzung von Sauerstoff und Bildung eines braunen Niederschlages reagiert. Zur Darstellung von K_2NiF_6 werden KCl und $[Ni(H_2O)_6]SO_4$ im Molverhältnis 2 : 1 eingewogen, gemörsert, im Trockenschrank getrocknet und in den Fluorierungsöfen gestellt. Der Ofen wird durch langsame Temperatursteigerung ($50\text{ }^\circ\text{C}$ pro Tag) auf $400\text{ }^\circ\text{C}$ geheizt und das Endprodukt nach Erreichen einer homogenen dunkelroten Färbung der Fluorierungsanlage entnommen.

3.3 Darstellung von $AuCl_3$

Nach beendeter Kristallzüchtung in Goldrohren fallen Goldreste sowohl in elementarer als auch gebundener Form an, die zur Darstellung von $AuCl_3$ herangezogen werden. Die Goldverbindungen werden in konzentrierter HCl und H_2O_2 aufgelöst und mit Zinkgranalien gefällt. Der entstandene Niederschlag wird über eine Glasfritte der Porengröße G 3 abgesaugt, mit dest. Wasser gewaschen und in konz. HCl und H_2O_2 gelöst. Das goldfreie Filtrat wird verworfen. Die gelbe Lösung wird mit NaOH-Plätzchen versetzt, bis sich ein pH-Wert von 6 einstellt. Das gelöste Gold wird mit $FeSO_4$ unter Bildung eines braunen Niederschlages gefällt, welcher von der Lösung abfiltriert und gewaschen wird. Die Trennung erfolgt wieder

mit einer Glasfritte der Porenweite G 3. Der Filterkuchen wird im Trockenschrank getrocknet und anschließend in der Chlorierungsanlage zu AuCl_3 umgesetzt.

Um elementares Gold rasch zu chlorieren, sollte es in fein verteilter Form vorliegen. Daher löst man es in Königswasser auf, dampft die gelbe Lösung bis fast zur Trockne ein, löst den roten Rückstand in verd. HCl und gibt FeSO_4 dazu, bis die Lösung über dem braunen Niederschlag klar erscheint. Nach dem Filtrieren wird der Rückstand im Trockenschrank getrocknet. Das getrocknete Goldpulver wird in ein Korundschiffchen gegeben, in die Chlorierungsanlage geschoben und ein mäßiger Chlorstrom über das Schiffchen geleitet. Der Ofen wird auf eine Betriebstemperatur von $220\text{ }^\circ\text{C}$ eingestellt. Das im Schiffchen befindliche Goldpulver setzt sich zu AuCl_3 um, welches aus der heißen Ofenzone sublimiert und sich an den kälteren Stellen des Quarzrohres in Form von roten langen Nadeln niederschlägt. Nach erfolgter Reaktion wird der Ofen ausgeschaltet und nach dem Abkühlen Argon durch die Anlage geleitet. Unter strömendem Argon wird das hydrolyseempfindliche AuCl_3 von der Chlorierungsanlage in eine vorher ausgeheizte Umfüllapparatur gegeben und dann zu kleineren Portionen (ca. 1 g Substanz) in Glasampullen abgeschmolzen.

3.4 Darstellung von AuF_3

Um AuF_3 herzustellen, gibt man AuCl_3 in ein Korundschiffchen und stellt dieses in den Fluorierungs-ofen. Durch langsame Temperatursteigerung ($50\text{ }^\circ\text{C}$ pro Tag) bis auf $200\text{ }^\circ\text{C}$ verhindert man das Sublimieren von AuCl_3 aus dem Korundschiffchen und eine zu heftige Reaktion mit Fluor. Um homogenes orangerotes AuF_3 zu erhalten, muß die Substanz des öfteren fein verrieben werden. Nach 7 Tagen kann das gebildete AuF_3 der Fluorierungsanlage entnommen werden. Wegen der Hydrolyseempfindlichkeit von AuF_3 wird dieses direkt von der Fluorierungsapparatur in eine gut ausgeheizte Umfüllapparatur gegeben und in Glasampullen (ca. 1 g Substanz) abgeschmolzen.

3.5 Darstellung von TIF

In einer Platinschale wird Ti_2CO_3 mit genügend 40 % iger HF gelöst. Die erhaltene Lösung wird bis zur Trockne eingedampft. Nach erneutem Lösen in 40 % iger HF und eindampfen wird das erhaltene Produkt in der Platinschale geschmolzen. Das so gebildete, zu einer harten, glänzenden Masse erstarrte TIF wird in eine Umfüllapparatur gebracht, gemörsert und zur Aufbewahrung unter trockenem Argon in Glasampullen abgeschmolzen.

3.6 Darstellung von TlF_3

Eine entsprechende Menge Tl_2CO_3 wird in einem Korundschiffchen in die Fluorierungsanlage gebracht. Die Fluorierung wird bei Raumtemperatur gestartet und binnen zwei Wochen auf $300\text{ }^\circ\text{C}$ erhöht. Um eine restlose Umsetzung zum TlF_3 zu gewährleisten, wird der Inhalt mehrmals in einem Achatmörser verrieben. Die Fluorierung sollte möglichst langsam durchgeführt werden, um ein Zusammenschmelzen des rein weißen TlF_3 zu einer gelblichen Masse zu verhindern. Das weiße TlF_3 kann mehrere Monate unter trockenem Argon aufbewahrt werden. Bei beginnender Zersetzung nimmt das weiße TlF_3 eine gelbliche Färbung an.

3.7 Darstellung von YF_3

Ausgehend von Y_2O_3 wird dieses in einem Korundschiffchen in der Fluorierungsanlage umgesetzt. Die Temperatur des Ofens steigert man stufenweise innerhalb einer Woche auf $350\text{ }^\circ\text{C}$ und beläßt das Korundschiffchen weitere zwei Wochen bei dieser Temperatur. Um eine möglichst vollständige Entfernung des Sauerstoffs zu erreichen, wird das aus der Fluorierungsanlage erhaltene Produkt einer Druckfluorierung im Autoklaven unterzogen. Dazu wird die Substanz in ein Korundschiffchen gefüllt, dieses in einen Autoklaven eingebracht, der anschließend mit 2 ml F_2 und 2 ml Ar gefüllt wird. Der Autoklav wird drei Tage einer Temperatur von $450\text{ }^\circ\text{C}$ ausgesetzt. Das gebildete YF_3 wird in mit Argon gefüllte Glasampullen portioniert.

4 Züchtung von Einkristallen

Zur Strukturaufklärung werden Einkristalle benötigt, die man nach verschiedenen Methoden erhalten kann.

4.1 Tempern in Metallbomben

Zur Herstellung von Metallbomben dienen verschiedene, zu Rohren ausgezogene Metallsorten, wie z. B. Tantal, Palladium, Platin oder Gold. Außerdem existieren bereits vorgefertigte Metallkörper aus Nickel, Kupfer und Silber, die sich – nach dem Einfüllen der zu tempernden Substanz – durch Zusammenpressen beider Teile gasdicht verschließen. Die Auswahl der Metallsorte richtet sich nach verschiedenen Gesichtspunkten, u. a.:

- ⇒ mechanische Bearbeitung
- ⇒ Wiederverwertung
- ⇒ Korrosionsbeständigkeit
- ⇒ Chemisches Verhalten gegenüber der zu tempernden Substanz
- ⇒ Temperaturwechsel-Beständigkeit

Die Rohre (mit einer Länge von 6 - 8 cm) werden – je nach Schmelzpunkt des Metalls – entweder mit einer Acetylenflamme oder dem Lichtbogen (vgl. Kap. 1.6) an einer Seite zugeschweißt. Die Schweißnaht wird unter dem Mikroskop – bei 40facher Vergrößerung – einer optischen Prüfung unterzogen. Je nach Luft- und/oder Feuchtigkeitsempfindlichkeit der zu tempernden Substanz erfolgt die Füllung des einseitig zugeschweißten Metallrohres entweder in der 'Glove-Box' oder mit Hilfe der Bombenfüllapparatur. Die noch offene Seite des Metallrohres wird mit Hilfe einer Zange verschlossen und das offene Ende des Goldrohres mit einem Acetylen-Brenner zugeschweißt. Um eine Zersetzung, ein Absublimieren oder eine unkontrollierte Reaktion der Ausgangsverbindungen durch die hohe Temperatur der Acetylen-Brenner-Flamme zu verhindern, wird die Substanz beim Zuschweißen gekühlt, in dem das Goldrohr in feuchten Lehm gedrückt wird. Nach der optischen Prüfung der Schweißnaht wird das „Bömbchen“ in Quarzglas (Temperaturbereich oberhalb 550 °C) oder Supremaxglas (Temperaturbereich unterhalb 550 °C) eingeschmolzen und in den Temperofen geschoben. Die Aufheiz- bzw. Abkühlrate beträgt meist 50 °C pro Tag und die Zeit der Temperung 2 - 3 Wochen.

4.2 Tempern unter Fluoratmosphäre

Auf die Temperung unter Fluoratmosphäre greift man zurück, wenn Verbindungen bei höheren Temperaturen Fluor abspalten; z. B. wandeln sich Ag(II)-Fluoride oberhalb 150 °C unter Fluorabgabe in Ag(I)-Verbindungen um. Verbindungen mit diesen chemischen Eigenschaften werden im Korund- bzw. mit Fluor passiviertem Magnesiumschiffchen in der Fluorierungsanlage dargestellt.

4.3 Kristallzüchtung in wasserfreier HF bei Raumtemperatur

Anders als beim Tempern im Metallrohr bzw. unter Fluoratmosphäre – bei denen es sich um Festkörper- bzw. Festkörper/Gas-Reaktionen handelt – liegen bei Verwendung von aHF Fest/Flüssig- bzw. Fest/Flüssig/Gas-Phasen vor. Bei Umsetzungen in aHF macht man sich deren Lösungseigenschaften zunutze, bedingt durch die außerordentlich hohe Dielektrizitätskonstante von aHF ($\epsilon = 83,5$ bei 0 °C).

Die Kristallzüchtung erfolgt an der HF-Anlage unter Verwendung von zwei PFA-Fingern. In dem einen PFA-Finger wird die Substanz mit aHF umgesetzt und durch Erwärmen des PFA-Fingers mit heißem Wasser vollständig gelöst. Durch Kühlung des anderen PFA-Finger kann die Lösung im ersten PFA-Finger eingeeengt werden. Durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels können sich dann größere Kristalle bilden, mit denen sich Einkristalluntersuchungen durchführen lassen. Entscheidend für das Kristallwachstum ist der Temperaturgradient zwischen den beiden PFA-Fingern.

4.4 Kristallzüchtung unter HF-solvothermalen Bedingungen

Verbindungen, die in aHF bei Temperaturen bis 100 °C nicht löslich sind, können in Nickel- oder Monelautoklaven, welche mit einem Teflon- (bis 200 °C), Gold- bzw. Silber-Inlay versehen sind, bei Temperaturen oberhalb 100 °C in Lösung gebracht werden. Überschreitet man die kritische Temperatur ($T_K = 160$ °C bei $p = 1,013$ bar) verschwindet die Phasengrenze und es besteht kein Unterschied zwischen dampfförmiger und flüssiger HF. An der Autoklavenfüllanlage wird dem mit Substanz gefüllten Autoklav HF zugegeben und wahlweise Argon und/oder Fluor einkondensiert. Der Autoklav wird in den vorgeheizten Ofen gestellt und nach 2 - 3 Tagen der Ofen in Schritten von 10 - 30 °C pro Tag abgekühlt. Die im Autoklaven befindlichen Gase werden an der Autoklavenfüllanlage in den Absorbierurm gezogen und die restliche HF in einen mit K_2NiF_6 gefüllten PFA-Finger destilliert. An den Autoklaven wird dann nochmals ein Vakuum angelegt bevor er mit Argon

bis zum Atmosphärendruck gefüllt wird. Nun kann der Autoklav in der 'Glove-Box' geöffnet und die Kristalle zur weiteren Untersuchung entnommen werden.

5 Präparation der Einkristalle

Die meisten der im Fluorlabor dargestellten Verbindungen sind luft- und/oder feuchtigkeitsempfindlich und müssen daher auch für die Einkristalluntersuchung speziell präpariert werden.

5.1 Auswahl der Sperrflüssigkeit

Um die Kristalle während des Aussuchens vor der Laborluft zu schützen werden sie aus der Glasampulle in eine mit Sperrflüssigkeit gefüllte Kristallisationsschale geschüttet, wobei die Sperrflüssigkeit folgende Eigenschaften besitzen muß:

- ⇒ chemisch inert gegenüber den auszusuchenden Kristallen
- ⇒ geringe Affinität gegenüber Wasser
- ⇒ nicht toxisch
- ⇒ flüssig
- ⇒ relativ geringer Dampfdruck

Diese Eigenschaften erfüllen u. a. Petroleum, Perfluoralkane (C_8F_{18} oder $C_{14}F_{28}$) und Hostinert[®] die zum Entzug von Wasser unterschiedlich aufbereitet werden. Die Entwässerung von Petroleum erfolgt durch Einpressen von Natriumdraht. Die Perfluoralkane werden mit P_2O_5 versetzt und 3 Stunden unter Rückfluß gekocht, bevor sie abdestilliert werden (C_8F_{18} Sdp. 103 - 105 °C, $C_{14}F_{28}$). Im Falle des Hostinert[®] (Sdp. 212 - 216 °C) reicht eine einfache Destillation. Zur Überprüfung des Wassergehaltes kann ein IR-Spektrum des Destillats erstellt werden. Die Anwesenheit geringster Spuren Wasser machen sich durch eine breite Bande bei $\tilde{\nu} = 3440 \text{ cm}^{-1}$ bemerkbar. Das getrocknete Perfluoralkan bzw. Hostinert[®] kann zum Entfernen des Restwassers entweder mit einer geringen Menge Fluor versetzt oder über Molekularsieb der Porenweite 3 Å aufbewahrt werden. Dies richtet sich nach der möglichen Oxidierbarkeit der zu untersuchenden Kristalle. Um die Viskosität der Perfluoralkane zu erhöhen, gibt man eine geringe Menge Perfluoretheröl (PFPE-Öl Viskosität 190 - 570 cSt) zu.

5.2 Auswahl der Einkristalle

Die unter der Sperrflüssigkeit liegenden Einkristalle werden unter dem Mikroskop nach folgenden Kriterien ausgesucht:

- ⇒ Größe
- ⇒ Form, d. h. Flächen- und Kantenbildung
- ⇒ Farbe
- ⇒ Transparenz
- ⇒ Auslöschung unter linear polarisiertem Licht

Die zur Aufbewahrung der Einkristalle verwendeten Markröhrchen müssen frei von Luft und Feuchtigkeit sein. Dazu gibt man eine entsprechende Anzahl von Markröhrchen in eine Umfüllapparatur und heizt diese unter Anlegen eines Vakuums mit dem Bunsenbrenner aus. Nach dem Abkühlen wird die Umfüllapparatur mit Argon geflutet und unter strömendem Argon die Sperrflüssigkeit mit einer Pipette in die Markröhrchenöffnung getropft. Das Aussuchen der Kristalle führt man mit einem Mikroskop mit Polarisationsaufsatz bei entsprechender Vergrößerung durch. Der ausgesuchte Kristall wird von den restlichen Kristallbrocken mit einer Metallspitze separiert und mit einer Glaskapillare ($\varnothing \leq 0,2$ mm) in ein an der Spitze abgebrochenes Markröhrchen ($\varnothing = 0,2$ mm) gesaugt. Von dort wird der Kristall in ein mit Argon gefülltes Markröhrchen ($\varnothing = 0,3$ mm) geschoben. Dabei sollte der Kristall ca. 20 mm von der verschlossenen Seite des Markröhrchens entfernt sitzen. Um ein späteres Verrutschen des Kristalls im Markröhrchen zu vermeiden, sollte der Kristall nicht in der Sperrflüssigkeit schwimmen, sondern an der Markröhrchenwand durch die Sperrflüssigkeit anhaften. Nun wird am Markröhrchen ober- und unterhalb der Stelle an dem der Kristall sitzt mit einem Filzstift eine Markierung angebracht. Danach wird das Markröhrchen auf einer Länge von ca. 3 cm mit der Bunsenbrennersparflamme zugeschmolzen.

6 Pulvermethoden

Die aus allen Umsetzungen erhaltenen Produkte können zur ersten Charakterisierung für Pulveraufnahmen vorbereitet werden. Aus der röntgenographischen Untersuchung der Pulver lassen sich Rückschlüsse auf die in dem Produkt befindlichen Verbindungen ziehen. Ist eine lückenlose Indizierung aller auf dem Guinier-Film befindlichen Reflexe möglich, ergeben sich aus der Lage der Reflexe die Gitterkonstanten und erste Hinweise auf die Raumgruppe. Aus der Reflexintensität kann man in einfachen Fällen die Atomlagen und damit die Struktur ableiten.

Für die röntgenographische Untersuchung an Pulvern stehen am Institut der Justus Liebig Universität zur Zeit folgende Goniometer zur Verfügung:

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

6.1 Pulveraufnahmen nach dem Guinier-Verfahren

Das Guinier-Verfahren stellt eine Kombination des Aufnahmeverfahrens nach SEEMANN [25] und BOHLIN [26] unter Verwendung eines Konkavkristallmonochromators dar. Gegenüber dem Debye-Scherrer-Verfahren bietet das Guinier-Verfahren folgende Vorteile:

- a) Die Verdoppelung des Kameradurchmessers auf 114,7 mm ergibt eine um den Faktor zwei größere Auflösung, da sich die Abstände der Reflexe untereinander verdoppeln. Aus dem größeren Auflösungsvermögen resultiert eine verbesserte Ablesegenauigkeit der Reflexe auf dem Film.
- b) Die Erzeugung der monochromatischen Röntgenstrahlung erfolgt durch Beugung von Röntgenstrahlen an einer bestimmten Netzebenenchar (d_{hkl}) eines Kristalls; da die Beugung von Röntgenstrahlen der Bragg'schen Gleichung $[n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \Theta]$ unterliegen. Bei der Monochromatisierung der Röntgenstrahlen tritt ein großer Intensitätsverlust ein. Verwendet man fokussierende Monochromatoren, z. B. konkave Kristallplättchen, läßt sich der Intensitätsverlust teilweise kompensieren.
- c) Die Filmlängenänderung kann durch einen Standard (T-Quarz), dessen $\sin^2\Theta$ -Werte genau bekannt sind, korrigiert werden.

Zur röntgenographischen Untersuchung der Produkte stehen zwei Aufnahmeverfahren zur Verfügung. Je nach Luft- und/oder Feuchtigkeitsempfindlichkeit der zu untersuchenden Substanz kann man zwischen dem Guinier-de Wolff- oder dem Guinier-Simon-Verfahren wählen.

6.1.1 Guinier-de Wolff-Verfahren

Bei dem Guinier-de Wolff-Verfahren [27, 28] verwendet man zur röntgenographischen Untersuchung ein Messingplättchen, dem drei Felder ausgestanzt wurden (Guinier-Fenster). Das Guinier-Fenster wird an der Unterseite mit einem röntgenamorphen Klebestreifen versehen, an dem später die Substanzen anhaften. Die einzelnen Fenster werden mit unterschiedlichen Substanzen gefüllt. Das mittlere Fenster wird mit einem Gemisch (Mengenverhältnis 1 : 1) aus dem Produkt und dem Standard (T-Quarz) bestrichen, während die beiden äußeren Fenster einerseits mit dem Produkt und andererseits mit dem Standard gefüllt werden. Handelt es sich um luft- und feuchtigkeitsempfindliche Substanzen, so wird das Guinier-Fenster mit einem zusätzlichen röntgenamorphen Klebestreifen so verschlossen, daß die Klebestreifen sich nicht gegenseitig berühren. Die Präparation des Guinier-Fensters erfolgt bei luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen in der 'Glove-Box'. Bei dem Guinier-de Wolff-Verfahren wie auch bei dem Guinier-Simon-Verfahren verwendet man Cu-K _{α_1} -Strahlung ($\lambda = 154,051$ pm).

6.1.2 Guinier-Simon-Verfahren

Das Guinier-Simon-Verfahren [29] wird bei sehr empfindlichen Substanzen herangezogen, da sich die zu untersuchenden Proben in einem geschlossenen System befinden. Im Unterschied zum Guinier-de Wolff-Verfahren wird beim Guinier-Simon-Verfahren die Substanz in ein Markröhrchen gefüllt, dieses zugeschmolzen und am unteren Teil mit der Eichsubstanz beschichtet. Das Markröhrchen kann entweder mit Hilfe der Umfüllapparatur (s. Kapitel 1.3) oder in der 'Glove-Box' mit Substanz versehen werden. Bei der Präparation in der 'Glove-Box' wird das vorher ausgeheizte leere Röhrchen schrittweise mit fein zerriebener Substanz gefüllt und danach die Öffnung mit Knetmasse abgedichtet. Nach dem Ausschleusen wird das Markröhrchen über der Bunsenbrennersparflamme gasdicht zugeschmolzen.

6.2 Auswertung einer Pulveraufnahme

Zur Auswertung müssen neben dem Guinier-Film verschiedene Guinier-Film-Simulationen – welche mit dem Programm *LAZY* [30] angefertigt werden – von den im Produkt erwarteten Verbindungen erstellt werden. Die Lagen und die Intensitäten der Reflexe lassen Rückschlüsse auf die untersuchte Verbindung zu. Durch Vergleich der Reflexabstände und -intensitäten des erhaltenen Films mit der Simulation lassen sich Aussagen über die Existenz der im Produkt enthaltenen Verbindungen machen. Die Übereinstimmung von

simulierten Reflexen mit den Filmreflexen beweist das Vorhandensein der angenommenen Verbindung im Produkt. Findet man keine ähnliche Reflexabfolge unter annähernder Beibehaltung der Reflexintensitäten, läßt sich die Existenz der simulierten Verbindung in dem Produkt ausschließen. Sind alle zu einer Verbindung gehörenden Reflexe indizierbar, so können die Gitterkonstanten dieser Verbindung nach dem Ausmessen des Films berechnet werden.

Die erhaltenen Guinier-Filme werden auf einem Lichtkasten mit einem Klebestreifen befestigt. Zum Ausmessen der Reflexabstände dient ein Koinzidenzmaßstab (Firma Dr. Johannes Heidenheim GmbH, Traunreut), mit einer Ablesegenauigkeit von 0,01 mm. Die Reflexabstände werden dem mittleren Filmfenster entnommen, der die Reflexe der Substanz und des Standards enthält. An dem Koinzidenzmaßstab wird ein Wert von $4\theta = 73,10$ eingestellt und diese Einstellung mit dem dritten Quarzreflex zur Übereinstimmung gebracht. Danach werden die Lagen der Reflexe (Standard und Verbindung) auf dem Film vermessen und die Intensitäten visuell abgeschätzt, wobei der intensivitätsstärkste Reflex den Wert 10 erhält.

Mit den vermessenen Quarzreflexen lassen sich die 4θ -Werte der Kristalle korrigieren. Dies erfolgt mit dem Programm *SOS 1* [31]. Den korrigierten 4θ -Werten werden dann nacheinander Netzebenen (hkl) zugeordnet. Dabei sind die mit dem Programm *LAZY* ermittelten Reflexintensitäten und Netzebenen zu berücksichtigen. Danach berechnet man mit dem Programm *SOS 2* [31] – über eine Ausgleichsrechnung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate – die Gitterkonstanten nebst Standardabweichung des Kristalls. Anhand der Standardabweichung der $\sin^2\theta$ -Werte läßt sich eine richtige Zuordnung der Netzebenen zu den 4θ -Werten erkennen.

7 Einkristallmethoden

An Hand von Röntgenreflexen an Einkristallen lassen sich das Kristallsystem, der Bravaisstyp, die Lauegruppe, die Raumgruppe, die Gitterkonstanten und die Atomlagen der Elementarzelle [32] bestimmen.

7.1 Röntgengoniometer

Für Schwenk-, Justier- und Einkristallaufnahmen stehen verschiedene Röntgengoniometer zur Verfügung, die nach der Weissenberg- [33], Buerger-Präzessions- [34] oder de Jong-Bouman-Technik [35] arbeiten. Während das Weissenberggoniometer (Firma Stoe, Darmstadt/BRD und Enraf-Nonius, Delft/NL) meist bei Schwenkaufnahmen zum Einsatz kommt, werden die Justier- und Schichtaufnahmen mit den Buerger-Präzessionsgoniometern (Fa. Stoe, Darmstadt/BRD) durchgeführt. Mit dem de Jong-Boumangoniometer (Fa. Stoe, Darmstadt/BRD) lassen sich bei gleicher Kristalljustierung durch Einstellungsänderungen am Goniometer verschiedene Schichtaufnahmen anfertigen. Alle Röntgengoniometer werden mit Röntgeneratoren betrieben, die Mo-K $\bar{\alpha}$ Strahlung ($\lambda = 71,069$ pm) erzeugen.

7.2 Goniometerkopf

Zur Untersuchung der in Markröhrchen abgeschmolzenen Einkristalle werden diese mit einem Stück Wachs senkrecht auf den Goniometerkopf gesetzt. Der Goniometerkopf besteht aus zwei Justierschlitten und zwei Bogenschlitten. Durch den Goniometerkopf kann der Kristall so auf dem Röntgengoniometer justiert werden, daß er bei der Drehung um seine Achse stets vom feststehenden Röntgenstrahl getroffen wird. Dies wird durch die beiden Justierschlitten gewährleistet. Die Bogenschlitten ermöglichen eine genaue Justierung der Kristallachsen senkrecht zum Röntgenstrahl.

7.3 Einkristallaufnahmen

Die Güte eines Kristalls ist am leichtesten anhand von Schwenkaufnahmen zu erkennen. Sind Verwachsungen oder Zwillingsbildung vorhanden, zeigen sich diese durch verwaschene, teilweise linienförmige Reflexe auf dem Röntgenfilm. Zur Aufnahme wird der Goniometerkopf auf dem Röntgengoniometer befestigt und in das Fadenkreuz des Mikroskops gebracht. Dann wird der Goniometerkopf so eingestellt, daß sich der Kristall bei seiner Drehung stets im Fadenkreuz befindet. Anschließend erfolgt die Belichtung der Filmplatte. Die Belichtungsdauer hängt von verschiedenen Faktoren ab, u. a. der Anzahl der

Schweratome im Kristall (Absorptionsstärke), der verwendeten Filter und der eingestellten Röntgenstrahlintensität. Nach Belichtung der Filmplatte wird diese entwickelt, fixiert und nach der Trocknung ausgewertet. Sind auf dem Film nur unverwaschene, punktförmige Reflexe zu sehen, so wird der Kristall zu weiteren Untersuchungen herangezogen.

Bei den Einkristallaufnahmen wird der Kristall mit den Goniometerkopfschlitten so justiert, daß zwei Achsen senkrecht zum einfallenden Röntgenstrahl stehen. Nach der erfolgten Justierung werden – unter Verwendung von Zirkonfiltern, bei Mo-K α Strahlung – Schichtaufnahmen der nullten und ersten Schicht angefertigt.

7.4 Auswertung der Einkristallaufnahmen

Aus den erhaltenen Filmaufnahmen werden die Gitterkonstanten, das Kristallsystem, die Lauegruppe und die Raumgruppe bestimmt. Die Metrik ergibt sich aus dem Abstand der Reflexe auf den reziproken Achsen und deren Winkel zueinander. Aus den Symmetrieeigenschaften der Reflexe wird die Lauegruppe ermittelt. Aus Metrik und Lauegruppe wird das Kristallsystem bestimmt, die Auslöschungsbedingungen ergeben das Auslöschungssymbol. Mit dem Auslöschungssymbol und dem Kristallsystem kann auf die Raumgruppe geschlossen werden.

7.5 Intensitätsmessung

Die Intensität der Röntgenreflexe kann mit dem Vierkreisdiffraktometer (Typ AED 2, Fa. Siemens) oder dem Flächendetektor (Typ IPDS, Fa. Stoe) gemessen werden. Die Intensitätsmessung am Vierkreisdiffraktometer wird mit einem Zählrohr durchgeführt, während am Flächendetektor die Reflexe auf einer Bildplatte (IPDS: **i**mage **p**late **d**iffraction **s**ystem) aufgenommen werden. Die Bildplatte besteht aus einer mit Europium dotierten BaFCl-Schicht. Die bei Laser-Bestrahlung auftretende Photonenanregung ermöglicht die Registrierung der Reflexe unter Regeneration der Filmplatte. Die gemessenen Intensitäten werden in einem Datensatz gespeichert, der u. a. die Strukturformeln und die zugehörigen hkl-Werte enthält.

8 Methoden zur Kristallstrukturbestimmung

Die Atomlagen (x, y, z) der in einer Elementarzelle vorhandenen Atome lassen sich über die Elektronenverteilung in der Elementarzelle bestimmen, da jedes Atom eine bestimmte Anzahl von Elektronen besitzt. Die Elektronendichteverteilung erhält man anhand verschiedener mathematischer Operationen aus den Intensitäten der gebeugten Röntgenstrahlen. Die aus Röntgenbeugungen (z. B. am Vierkreisdiffraktometer oder IPDS) experimentell erhaltenen Intensitäten (I) sind dem Strukturfaktor ($|F_{hkl}|^2$) proportional:

$$I = |F_{hkl}|^2 \cdot L \cdot P \cdot A \cdot E \cdot G \cdot T$$

I	: Intensität
$ F_{hkl} ^2$: Strukturfaktor
L	: Lorentzfaktor
P	: Polarisationsfaktor
A	: Absorptionsfaktor
E	: Extinktionsfaktor
G	: Geometriefaktor
T	: Temperaturfaktor

Die Elektronendichte in der Elementarzelle wird nach folgender Formel berechnet:

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} F_{hkl} \cdot e^{-2\pi i(hx + ky + lz)}$$

$\rho(x, y, z)$: Elektronendichte der Elementarzelle
V	: Volumen der Elementarzelle
F_{hkl}	: Strukturamplitude
i	: imaginäre Zahl
h, k, l	: Millersche Indizes
x, y, z	: Koordinaten der einzelnen Atome

8.1 Das Phasenproblem

Zur Berechnung der Elektronendichte dient die Strukturamplitude (F_{hkl}), während aus den Intensitäten der Strukturfaktor ($|F_{hkl}|^2$) zugänglich ist. Aus den Intensitätsmessungen ist jedoch nur der Betrag der Strukturamplitude ($|F_{hkl}|$) ermittelbar. Die Phase $e^{i\varphi}$ der gebeugten Welle ist experimentell nicht zugänglich. Daraus resultiert das Phasenproblem. Es gilt folgende Beziehung:

$$F_{hkl} = \left| F_{hkl} \right| \cdot e^{i\varphi} = \sum_r f_r \cdot e^{2\pi i(hx_r + ky_r + lz_r)}$$

- f_r : Atomformamplitude $f_r = f_0 \cdot e^{-B_r \frac{\sin^2 \Theta}{\lambda^2}}$ mit $B_r = 8 \pi^2 u_r^2$
 F_{hkl} : Strukturamplitude
 $|F_{hkl}|$: Betrag der Strukturamplitude
 i : imaginäre Zahl
 f_0 : max. Wert der Atomformamplitude
 B_r : isotroper Temperaturfaktor nach Debye-Waller
 u_r : mittlere Auslenkung des Atoms aus der Ruhelage senkrecht zur Netzebene hkl
 r : Anzahl der Atome in der Elementarzelle
 h, k, l : Millerschen Indizes
 x_r, y_r, z_r : relativen Koordinaten der Atome

Die Lösung des Phasenproblems kann nach verschiedenen mathematischen Methoden erfolgen:

- ⇒ der 'trial and error'-Methode
- ⇒ der direkten Methode [36]
- ⇒ der Methode nach Patterson (Fourier-Methode)

Im folgenden wird die Methode nach Patterson näher erläutert.

8.2 Patterson-Synthese

Patterson [37, 38] und Harker [39, 40] haben modifizierte Fourier-Reihen mit Struktur Faktoren vorgeschlagen, die sogenannten Patterson-Reihen $P_{(u,v,w)}$ mit der experimentell zugänglichen Größe $|F_{hkl}|^2$:

$$P_{(u,v,w)} = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} \left| F_{hkl} \right|^2 \cdot \cos 2\pi(hu + kv + lw)$$

- $P_{(u,v,w)}$: Patterson-Vektor
 V : Volumen der Elementarzelle
 $|F_{hkl}|^2$: Strukturfaktor
 h, k, l : Millerschen Indizes
 u, v, w : Koordinaten der Schweratome im Pattersonraum

Diese Funktion ähnelt der Gleichung zur Berechnung der Elektronendichte in der Elementarzelle. Die Patterson-Synthese gibt allerdings mit $|F_{hkl}|^2$ als Fourierkoeffizient Maxima und Minima an den Endpunkten von Vektoren zwischen allen Atomschwerpunkten an, während die Fourier-Synthese mit F_{hkl} als Fourierkoeffizient die Elektronendichte ($\rho_{(x,y,z)}$)

in der Elementarzelle mit Maxima und Minima an den Stellen ergibt, an denen sich Atome befinden. Die Patterson-Funktion gilt also nicht für den realen Raum der Elementarzelle, sondern für einen Vektorraum. Mit Hilfe der Patterson-Synthese ist es unter geeigneten Bedingungen möglich, die ungefähren Lagen der elektronenreichen Atome aus dem Datensatz abzuleiten. Dies ist nur möglich, wenn eines oder höchstens einige wenige Schweratome in der Elementarzelle vorhanden sind, da sich dann stark erhöhte Patterson-Maxima ergeben.

8.3 Verfeinerung der Atomparameter

Mit Hilfe der Patterson-Synthese oder der Direkten Methode (Programm *SHELXS-86* [41]) werden zunächst Startpunktlagen der Schweratome erhalten, mit denen die Strukturverfeinerung durchgeführt wird.

8.3.1 Differenzfourier-Synthese

Die Differenzfourier-Synthese wird mit dem Programm *SHELXL-93* [42] vorgenommen. Ausgehend von den Startpunktlagen der schweren Atome werden die Lagen der elektronenärmeren Atome in der Elementarzelle bestimmt. Bei der Differenzfourier-Synthese dienen die F_{obs} - und F_{calc} -Werte als Fourierkoeffizienten und es gilt folgende Gleichung:

$$\Delta\rho = \rho_{\text{obs}} - \rho_{\text{calc}} = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} (F_{\text{obs}} - F_{\text{calc}}) \cdot e^{-2\pi i(hx + ky + lz)}$$

$\Delta\rho$: Elektronendichtedifferenz
ρ_{obs}	: beobachtete Elektronendichte
ρ_{calc}	: berechnete Elektronendichte
V	: Volumen der Elementarzelle
F_{obs}	: beobachtete Strukturamplitude
F_{calc}	: berechnete Strukturamplitude
i	: imaginäre Zahl
h, k, l	: Millerschen Indizes
x, y, z	: Koordinaten der Atome

Je kleiner die Elektronendichtedifferenz ist (im Idealfall $\Delta\rho = 0$), desto besser stimmt das angenommene Strukturmodell mit dem realen Strukturmodell überein.

8.3.2 Methode der kleinsten Fehlerquadrate

Nachdem sämtliche Atomlagen der Elementarzelle aufgefunden sind, werden die jeweiligen Positionen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (least-squares)

verfeinert. Das Programm *SHELXL-93* benutzt zur Optimierung die Abweichung der gemessenen von den berechneten Intensitäten. Ein Maß für die Güte der berechneten und beobachteten Strukturaktoren ist der w_{R2} -Wert:

$$w_{R2} = \sqrt{\frac{\sum \left[w \cdot \left(F_{\text{obs}}^2 - F_{\text{calc}}^2 \right)^2 \right]}{\sum w \cdot \left(F_{\text{obs}}^2 \right)^2}}$$

- w_{R2} : Gütewert
 w : Wichtungsfaktor
 F_{obs}^2 : beobachteter Strukturfaktor
 F_{calc}^2 : berechneter Strukturfaktor

Die Güte einer Strukturbestimmung ist ebenfalls aus dem Residualwert (R-Wert) ersichtlich:

$$R = \frac{\sum \left| |F_{\text{obs}}| - |F_{\text{calc}}| \right|}{\sum |F_{\text{obs}}|}$$

- R : Residualwert (Gütewert)
 $|F_{\text{obs}}|$: Betrag der beobachteten Strukturamplitude
 $|F_{\text{calc}}|$: Betrag der berechneten Strukturamplitude

Je kleiner w_{R2} - und R-Wert einer Strukturberechnung sind, desto wahrscheinlicher ist das angenommene Strukturmodell. Der w_{R2} -Wert befindet sich meist in einem Bereich von $w_{R2} = 5 - 15 \%$, während der R-Wert in der Größenordnung von $R = 1 - 8 \%$ liegen sollte.

Der Vergleich der F_o -Werte symmetrieäquivalenter Reflexe ergibt den internen R-Wert (R_{int}), der ein Maß für die innere Konsistenz des Datensatzes darstellt:

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

- R_{int} : interner Gütewert
 n : Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe
 $|F_{\text{om}}|$: Betrag des Mittelwertes der symmetrieäquivalenten Reflexe
 $|F_o|$: Betrag der beobachteten Strukturamplitude
 w : Wichtungsfaktor

Die äußere Summation erstreckt sich über alle symmetrieunabhängigen Reflexe, während sich die innere Summation auf die n symmetrieabhängigen Reflexe bezieht.

8.3.3 Anisotrope Temperaturfaktoren

Die Kristallbausteine führen Schwingungen um ihre Atomlagen aus, die temperaturabhängig sind. Die Schwingungen sind in den drei Raumrichtungen unterschiedlich stark, es resultiert eine anisotrope thermische Bewegung. Diese Bewegung kann bei der Berechnung der Strukturamplitude (F_{calc}) durch Einführung des anisotropen Temperaturfaktors (T_{anis}) berücksichtigt werden, u. zw. durch Modifizierung des Atomformfaktors (f_r):

$$f_r = f_0 \cdot T_{\text{anis}}$$

$$F_{\text{calc}} = \sum_r f_r \cdot T_{\text{anis}_r} \cdot e^{2\pi i(hx_r + ky_r + lz_r)}$$

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

T_{anis} : anisotroper Temperaturfaktor

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

$\alpha^*, \beta^*, \gamma^*$: reziproken Winkel

U_{ij} : Auslenkungsparameter des Atoms aus der Ruhelage in \AA^2

h, k, l : Millerschen Indizes

8.3.4 Absorptionskorrektur

Die Röntgenstrahlung wird innerhalb des Kristalls durch verschiedene physikalische Prozesse geschwächt. Hierzu zählen u. a. die elastische Rayleigh- und die inelastische Compton-Streuung. Diese Absorptionseffekte wachsen mit der vierten Potenz der Ordnungszahl der absorbierenden Atome und etwa der dritten Potenz der Wellenlänge der Röntgenstrahlung an. Sie werden mit dem linearen Absorptionskoeffizienten μ beschrieben:

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

I : geschwächte Intensität der Röntgenstrahlung

I_0 : ungeschwächte Intensität der Röntgenstrahlung

μ : linearer Absorptionskoeffizient

x : im Kristall zurückgelegte Strecke

Für eine Absorptionskorrektur werden zunächst von etwa zehn Reflexen Ψ -Scans gemessen, d. h. es wird jeweils ein Reflex in Reflexionsstellung auf die Oberfläche der Ewald-Kugel gebracht und in dieser Position um 180° gedreht, wobei in Schritten von 10° die

Reflexintensitäten gemessen werden. Dadurch erhält man ein Absorptionsprofil des jeweiligen Kristalls. Mit diesem Absorptionsprofil wird entweder eine empirische Absorptionskorrektur vorgenommen oder die Kristallgestalt mit Hilfe des Programms *HABITUS* [43] ermittelt. Die berechnete Kristallgestalt wird dann zur numerischen Absorptionskorrektur mit dem Programm *SHELX-76* [44] herangezogen.

9 MAPLE

Unter Gitterenergie versteht man die Energie, die aufgebracht werden muß, um ein Mol einer kristallinen Substanz bei 0 K in unendlich weit voneinander entfernte Kationen und Anionen zu zerlegen. Die Gitterenergie setzt sich additiv aus verschiedenen Energiebestandteilen zusammen.

$$E_G = E_M + E_B + E_D + E_C + E_P + E_0 + E_{\text{korr}}$$

E_G	: Gitterenergie
E_M	: Madelunganteil der Gitterenergie
E_B	: energetischer Anteil der Born'schen Abstoßung
E_D	: Dispersionsenergie (Heitler-London-Term)
E_C	: energetischer Anteil von kovalenten Bindungen
E_P	: energetischer Anteil von Polarisationskräften
E_0	: Nullpunktsenergie
E_{korr}	: Korrekturglied zur Anpassung der berechneten an die experimentell bestimmte Gitterenergie

Unter MAPLE [45] (**m**adelung **p**art of **l**attice **e**nergy) wird der Madelunganteil der Gitterenergie verstanden. Bei ionisch aufgebauten Kristallen liefert der Madelunganteil den relativ größten Beitrag zur Gitterenergie.

Mit dem Programm *MAPLE* [46] läßt sich durch Eingabe der Gitterkonstanten, Raumgruppe, Atome, Atomlagen und Ionenradien der Madelunganteil berechnen. Anhand des MAPLE-Wertes kann man Rückschlüsse auf die Güte einer Strukturbestimmung ziehen. Dies ist durch Vergleich der Summe der MAPLE-Werte der binären Verbindungen mit dem MAPLE-Wert der polynären Verbindung möglich. Findet man Abweichungen merklich größer als 1 % ist ein Fehler des Strukturmodells wahrscheinlich. Dennoch können solche Abweichungen auftreten, wenn beim Übergang von der binären zur polynären Verbindung große Änderungen der Koordinationszahlen oder der kovalenten Bindungsverhältnisse auftreten. Eine weitere Ursache größerer Abweichungen kann im Vergleich von verschiedenen Strukturtypen wie Gerüst- und Schichtstrukturen liegen.

10 Beschreibung von Kristallstrukturen

Den Begriff der Koordinationszahl [47] führte WERNER ein, der später von PFEIFFER [48] auf anorganische Festkörper erweitert wurde. In diesem Modell werden nur Liganden um das Zentralteilchen berücksichtigt, die sich in der ersten „Koordinationsosphäre“ befinden. Da in anorganischen Festkörpern häufig unterschiedliche Ligandenabstände zum Zentralteilchen existieren, entwickelte HOPPE die Konzepte der ‘Fiktiven Ionenradien’ [49] und der ‘Effektiven Koordinationszahlen’ [31].

10.1 Mittlere Fiktive Ionenradien, MEFIR

Alle in einer Verbindung vorhandenen Teilchen werden in gewichteter Form berücksichtigt. Die Abstände aller Teilchen zum betrachteten Zentralteilchen werden nach folgender Formel zunächst auf ‘Fiktive Ionenradien’ (FIR) umgerechnet:

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

$d(h \rightarrow i)$: j-ter Abstand zwischen Zentralteilchen h und Teilchen i

$R(h), R(i)$: Ionenradien der Teilchen h und i

Anschließend wird ein mittlerer fiktiver Ionenradius (MEFIR, **mean fictive ionic radii**) errechnet. Der kleinste ‘Fiktive Ionenradius’ $\text{FIR}(h \rightarrow i)_1$ wird dabei willkürlich als Bezugsgröße festgesetzt.

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

n : Häufigkeit der Fiktiven Ionenradien

$\text{FIR}(h \rightarrow i)_1$: kleinster Fiktiver Ionenradius

10.2 Effektive Koordinationszahlen, ECON

Die effektive Koordinationszahl (ECON, effective coordination numbers) für ein Zentralteilchen kann mit Hilfe des ¹MEFIR-Wertes nach folgender Formel berechnet werden:

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

¹MEFIR und ¹ECON stellen die Rechenergebnisse nach dem ersten Zyklus dar. Werden die jeweils erhaltenen Werte in einem iterativen Verfahren als Startwerte eingesetzt, so erhält man nach n Zyklen konstante Werte (ⁿMEFIR und ⁿECON) mit einer Standardabweichung von $\Delta \leq 0,001 \text{ \AA}$.

10.3 Motive der gegenseitigen Zuordnung

Um die Koordination der einzelnen Teilchen in Festkörpern leicht zu erkennen, führte NIGGLI [50] die nach ihm benannte Formelschreibweise ein. Sie basiert auf der von BERZELIUS [51] entwickelten Formelschreibweise, nach der z. B. Calciumdifluorid als CaF₂ dargestellt wird. Nach Niggli wird Calciumdifluorid als CaF_{8/4} geschrieben, was zum Ausdruck bringt, daß die Ca²⁺-Ionen jeweils von acht F⁻-Ionen umgeben sind, die F⁻-Ionen hingegen jeweils von vier Ca²⁺-Ionen. Eine Weiterentwicklung stellt das Konzept von HOPPE über die ‘Motive der gegenseitigen Zuordnung’ [52] dar. Hiermit lassen sich weitreichendere Informationen über Koordinationsverhältnisse und Aufbau in übersichtlicher Form repräsentieren, da hier chemisch gleiche, aber kristallographisch unterschiedliche Teilchen mit berücksichtigt werden.

10.4 Strukturbeschreibung

Die Kristallstrukturen werden meist unter folgenden Gesichtspunkten betrachtet:

- Primärstruktur : Beschreibung der Koordinationspolyeder (C.P.) der einzelnen Teilchen
- Sekundärstruktur : Beschreibung der Verküpfung der Koordinationpolyeder zu Strukturbausteinen
- Tertiärstruktur : Beschreibung der Verknüpfung struktureller Bausteine im Kristallverbund

11 Verwendete Computerprogramme

Die in der Arbeit erstellten Berechnungen, Grafiken und Texte wurden an IBM-kompatiblen Personalcomputern und an Computern des Hochschulrechenzentrums durchgeführt. Zur Datenverarbeitung wurde folgende Software verwendet:

<i>LAZY-PULVERIX</i>	:	Berechnung der Intensitäten von Pulveraufnahmen
<i>GINA</i>	:	Programm zur graphischen Darstellung der von <i>LAZY-PULVERIX</i> berechneten Intensitäten
<i>SOS 1</i>	:	Korrektur der am Guinier-Film abgelesenen 4θ -Werte
<i>SOS 2</i>	:	Berechnung der Gitterkonstanten mit den von <i>SOS 1</i> korrigierten 4θ -Werten
<i>MAPLE</i>	:	Programm zur Ermittlung der MAPLE-, MEFIR-, ECON-Werte, 'Motive der gegenseitigen Zuordnung', Atomabstände und Bindungswinkel
<i>SHELXS-86</i>	:	Programm zum Auffinden von Schweratomlagen (Patterson-Synthese und Direkte Methoden)
<i>SHELXL-93</i>	:	Programm zur Strukturaufklärung, Berechnung der Lageparameter, 'anisotroper Temperaturfaktoren' und Residualwerte (R-Werte) nach dem least-square-fit-Verfahren
<i>HABITUS</i>	:	Programm zur Optimierung der Kristallgestalt
<i>REZGIT</i>	:	Graphische Darstellung der reziproken Gitter aus Daten von Einkristallmessungen [53]
<i>UMIND</i>	:	Umstellung der Gitterkonstanten und Matrix einer Raumgruppe in eine Unter- bzw. Obergruppe
<i>COS CUT</i>	:	Reduzierung der Datensätze von Intensitätsmessungen
<i>SPAC</i>	:	Auflistung der Symmetrioperationen einer Raumgruppe
<i>BLENDI</i>	:	Berechnung der Einstellungsparameter für Präzessionsaufnahmen der ersten Schicht (Blendenabstand, -radius und Filmverschiebung in Abhängigkeit der Gitterkonstante)
<i>WINATOMS 3.2</i>	:	Darstellung von Kristallstrukturen, meist Polyederverknüpfung
<i>COREL DRAW 8.0</i>	:	Grafikprogramm zur Darstellung von Vektorgrafiken
<i>MS WORD 97</i>	:	Textverarbeitungsprogramm

C Spezieller Teil

Untersuchungen im System MF₃ / AuF₃

1 TlF₂[AuF₄]

1.1 Vorbemerkung

Im System MF₃ / AuF₃ wurden zahlreiche Verbindungen dargestellt, deren Strukturen anhand von Einkristalluntersuchungen bzw. Pulveraufnahmen aufgeklärt werden konnten [16 - 21]. Bei den meisten dargestellten Auraten handelt es sich um die Kombination von Goldtrifluorid mit Metallfluoriden der seltenen Erden (SEF₃ / AuF₃). Dabei entstehen Fluoride der Zusammensetzung M₂F[AuF₄]₅, welche in der Raumgruppe P 4₁ 2₁ 2 (Nr. 92, Z = 4) mit M = La - Gd und in der Raumgruppe P $\bar{1}$ (Nr. 2, Z = 2) mit M = Tb - Er kristallisieren. Im Falle M = Tm - Lu kristallisieren die Fluoride orthorhombisch in der Raumgruppe P b c n (Nr. 60, Z = 4) mit der Zusammensetzung M₂F₂[AuF₄]₄ = MF[AuF₄]₂. Mit abnehmendem Ionenradius werden weniger Fluorteilchen der binären Verbindung durch [AuF₄]⁻ Ionen ersetzt.

Es konnte auch beobachtet werden, daß das Molverhältnis der Ausgangssubstanzen (Au : SE) eine weitere Zusammensetzung ermöglicht, nämlich M[AuF₄]₃ (vgl. Kapitel C 2).

Betrachtet man die Ionenradien (Holleman, Wiberg, SE³⁺) der Lanthanoiden {La³⁺ (103,4 pm) - Lu³⁺ (84,8 pm)}, so zeigt sich ein Wechsel des Strukturtyps beim Übergang von Gd³⁺ (93,8 pm) nach Tb³⁺ (92,3 pm) und von Er³⁺ (88,1 pm) nach Tm³⁺ (86,9 pm). Auf Grund ähnlicher Ionenradien einiger dreiwertiger Hauptgruppenelemente M³⁺ = Bi³⁺ (96 pm), Tl³⁺ (95 pm) und In³⁺ (81 pm) wurden schon früher [19] Versuche unternommen, Aurate mit diesen Hauptgruppenelementen zu erhalten. So konnte ein Bismutaurat dargestellt und die Struktur anhand von Einkristalldaten und Pulveraufnahmen aufgeklärt werden [19]. Bei dem Indiumaurat – welches damals als "bereits nachgewiesen" beschrieben wurde – konnte gezeigt werden, daß es sich um Lanthanaurat handelt (vgl. Kapitel C 4).

Bei der Umsetzung von Tl³⁺ mit Au³⁺ wurden gelbe Pulver erhalten, die angefertigten Guinier-Simon-Aufnahmen ließen sich seinerzeit allerdings noch nicht indizieren. Die Darstellung von Einkristallen des Thalliumaurates führte nun zur Strukturaufklärung, die dann auch eine Zuordnung der Reflexabfolge der damals erhaltenen Pulveraufnahmen ermöglichte.

1.2 Darstellung

Die Beschreibung zur Darstellung der Ausgangsverbindungen (AuF₃ und TlF₃) erfolgte in Kapitel B 3. Die Ausgangsverbindungen wurden in einem Achatmörser in der 'Glove Box' in einem Molverhältnis Tl : Au = 1 : 6 verrieben. Die homogene Mischung wurde auf vier einseitig verschweißte Goldrohre gleichmäßig verteilt und das noch offene Ende mit einer Zange zugepreßt. Die Goldrohre wurden aus der 'Glove Box' ausgeschleust und unter Kühlung (feuchter Lehm) das zugepreßte Ende mit einem Acetylenbrenner verschweißt. Um das Austreten von giftigen Thalliumverbindungen aus geplatzten Goldrohren zu verhindern, wurden die Goldrohre in Supremaxglas- bzw. Quarzglasampullen eingeschmolzen, je nachdem, bei welcher Temperatur die Proben im Ofen ausgesetzt sind. Die Glasampullen, in denen die Goldrohre lagen, wurden in die Mitte eines auf 100 °C vorgeheizten Ofen geschoben und die Öfen in Schritten von 50 °C am Tag auf die entsprechende Ofentemperatur gebracht. Die Proben wurden dann ca. 3 Wochen bei dieser Temperatur belassen und anschließend die Öfen in Schritten von 50 °C am Tag auf 100 °C heruntergefahren, abgeschaltet und die Proben herausgenommen. Außer dem oben beschriebenen Molverhältnis wurde auch ein niedrigerer AuF₃-Anteil gewählt. Bei dieser Versuchsreihe wurde das TlF₃ / AuF₃-Gemenge vorher in einen Autoklaven gegeben und ein Gemisch, bestehend aus 2 ml F₂ und 2 ml Ar, einkondensiert. Der Autoklav wurde 5 Tage bei 300 °C in einem Ofen belassen. Danach wurde das überschüssige Gasgemisch entfernt, der Autoklav evakuiert und mit Argon unter Atmosphärendruck gefüllt. Das entstandene gelbe Pulver stellte dann die in Goldrohre abgefüllte Ausgangsverbindung dar. Die Versuchsparameter und Ergebnisse sind in der Tabelle 1 aufgelistet.

Außer den Versuchen im Goldrohr wurde auch eine Mischung aus AuCl₃ und TlF₃ in einem Korundschiffchen in einen vorgeheizten Fluorierungssofen gegeben und dieser dann Schrittweise auf 350 °C gebracht. Nach 2 Wochen bildete sich ein gelbes Pulver, welches unter dem Mikroskop betrachtet bereits kleine Kristallite zeigte. Von dem Pulver wurde eine Guinieraufnahme angefertigt. Nach weiteren 4 Wochen wurden aus der Probe Kristalle ausgesucht, bei denen es sich jedoch, wie sich später zeigte, ausschließlich um AuF₃ handelte. Die zuletzt erhaltene Probe war auch nicht mehr homogen. Auf die Anfertigung einer Guinieraufnahme wurde verzichtet.

Die Darstellung von Einkristallen der Zusammensetzung TlF₂[AuF₄] in der zur Einkristalluntersuchung erforderlichen Größe gelang nur durch Umsetzung von TlF₃ mit AuF₃ im Autoklaven. Die in der 'Glove-Box' gemörserten Edukte wurden in einen Korundfinger eingefüllt, welcher in einen vorher evakuierten und mit Argon gefüllten Autoklaven gegeben

wurde. In dem Autoklav wurde anschließend ein Gemisch aus 2 ml F₂ und 2 ml Ar einkondensiert. Der Autoklav wurde danach in einen auf 400 °C vorgeheizten Ofen gestellt und 2 Tage bei dieser Temperatur belassen. Nach dem Ausschalten des Ofens und Abkühlen des Autoklaven wurde das überschüssige Gasmisch entfernt, der Autoklav evakuiert und anschließend mit Argon unter Atmosphärendruck gefüllt. Nach Öffnung des Autoklaven in der 'Glove-Box' erhielt man dann wenige gelbe Einkristalle, neben einem völlig pulverisierten purpurfarbenen Korundfinger.

Tabelle 1 Zusammenstellung der Versuchsparameter

Edukte / Einwaage / Molverhältnis	Ofen-temperatur	Start- bzw. End-temperatur Aufheiz- bzw. Abkühlrate	Verweildauer bei Ofentemperatur	Produkte / Bemerkungen
TIF ₃ + AuF ₃ 340 mg + 1142 mg 1 : 6 ohne Autoklav	400 °C	100 °C 50 °C /Tag	21 Tage	Au) ^a
	450 °C		21 Tage	Au) ^a
	500 °C		21 Tage	Au-Rohr geplatzt) ^a
	550 °C		21 Tage	Au-Rohr geplatzt) ^a
im Autoklaven umgesetztes TIF ₃ + AuF ₃ 340 mg + 1325 mg 1 : 4	200 °C	100 °C 50 °C /Tag	21 Tage	TIF ₃ + Au + Reflexe) ^d
	250 °C		21 Tage) ^a
	300 °C		21 Tage	Au + TIF ₂ [AuF ₄]) ^c
	350 °C		21 Tage	Au + TIF ₂ [AuF ₄]
TIF ₃ + AuF ₃ 1 : 6 ohne Autoklav	200 °C	100 °C 50 °C /Tag	21 Tage	TIF ₃ + TIF ₂ [AuF ₄] , kein Au, AuF ₃
	250 °C		21 Tage) ^a
	300 °C		21 Tage) ^a
	350 °C		21 Tage	Au + Reflexe, kein TIF ₃ , AuF ₃ , TIF ₂ [AuF ₄]
TIF ₃ + AuCl ₃ 743 mg + 1345 mg 2 : 5 ohne Autoklav	Fluorierungs ofen 350 °C	100 °C	2 - 4 Wochen	nach 2 Wochen erstes Guinier angefertigt, zeigt TIF ₂ [AuF ₄] + TIF ₃ , kein Au, AuF ₃ nach 4 Wochen Kristalle ausgesucht, ergab AuF ₃
im Autoklaven umgesetztes TIF ₃ + AuF ₃ 340 mg + 1325 mg 1 : 4	Autoklav 400 °C	400 °C	2 Tage	gelbe Einkristalle von TIF ₂ [AuF ₄]) ^a

)^a keine Guinieraufnahme angefertigt

)^c diente zur Bestimmung der Reflexabfolge

)^d restlichen Reflexe konnten nicht eindeutig zugeordnet werden

1.3 Röntgenographische Untersuchung

1.3.1 Untersuchung nach der Pulvermethode

Zur Anfertigung der Guinier-Simon-Aufnahmen wurden die Goldrohre nach Entfernung des Glasmantels in die 'Glove-Box' gebracht. Unter Argonatmosphäre wurden dann die Goldrohre geöffnet und das darin befindliche Pulver in vorher getrocknete Schraubgläser gefüllt. Nach dem Ausschleusen der Schraubgläser wurde der Inhalt in eine mehrfach ausgeheizte, evakuierte und mit Argon gespülte Umfüllapparatur gebracht. Ein Teil der Probe wurde zur Anfertigung einer Guinier-Simon-Aufnahme mit einem trockenen Glasstab verrieben und in ein Markröhrchen ($\varnothing = 0,3$ mm) gefüllt, welches anschließend luftdicht verschlossen wurde. Der Rest wurde zur Aufbewahrung unter trockenem Argon in Glasampullen abgeschmolzen. Die Reflexabfolge wurde auf dem Guinierfilm (vgl. Abb. 13) mit einem Koinzidenzmaßstab abgelesen, während die Intensitäten der Reflexlagen abgeschätzt wurden. Die mit Hilfe der Programme *SOS 1* und *SOS 2* erhaltenen Werte sind in der Tabelle 2 angegeben, während die Pulverdaten der Tabelle 3 zu entnehmen sind. Anhand der aus Einkristalluntersuchungen erhaltenen Lageparametern und aus den Guinieraufnahmen ermittelten Gitterkonstanten wurde mit dem Programm *LAZY* eine Pulveraufnahme von TlF₂[AuF₄] simuliert (vgl. Abb. 14).

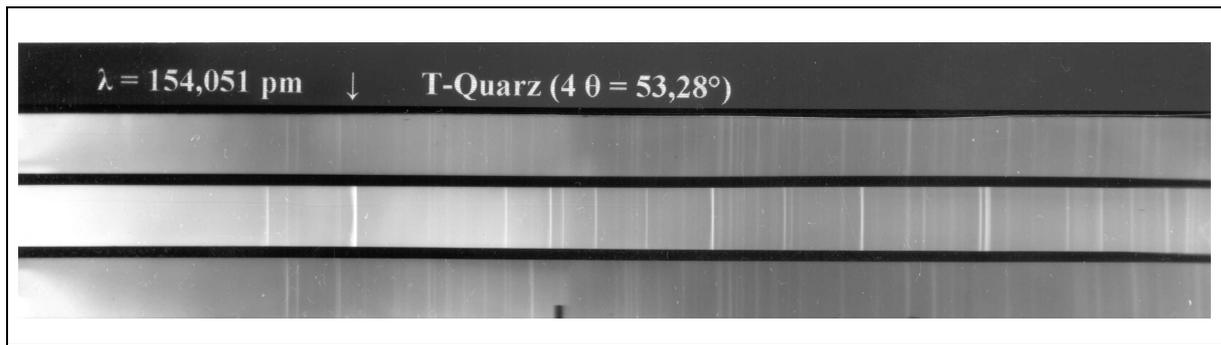
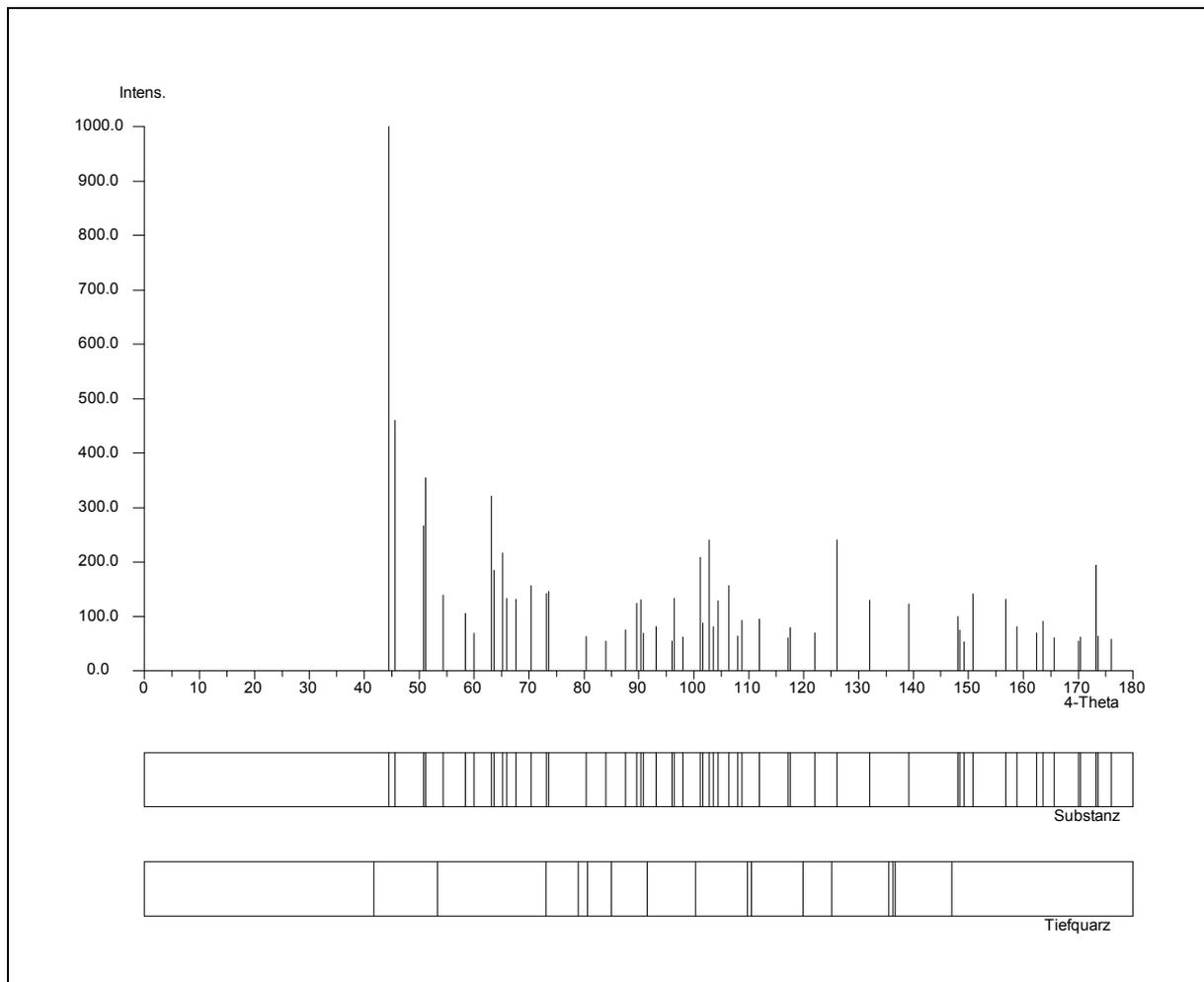
**Abb. 13** Pulveraufnahme von TlF₂[AuF₄]**Abb. 14** Simulation einer Pulveraufnahme von TlF₂[AuF₄]

Tabelle 2 Auswertung der Pulveraufnahme von TlF₂[AuF₄]

h	k	l	4θ _c	4θ _o	10 ³ sin ² θ _c	10 ³ sin ² θ _o	I _c	I _o
1	1	0	43,822		36,12		0,1	
1	1	1	44,291	44,266	36,89	36,84	10,0	10
1	0	5	44,510		37,25		0,3	
1	1	2	45,671	45,638	39,19	39,13	4,7	9
1	1	3	47,886		43,03		0,4	
1	0	6	49,369		45,69		0,3	
1	1	4	50,835	50,763	48,40	48,26	2,8	4
0	0	8	51,219	51,193	49,12	49,07	3,7	8
1	1	5	54,407		55,31		0,3	
1	0	7	54,587	54,567	55,67	55,62	1,2	1
1	1	6	58,498	58,471	63,75	63,69	1,1	2
1	0	8	60,087		67,18		0,7	
2	0	1	62,703		73,00		0,2	
1	1	7	63,020	62,976	73,73	73,62	3,3	4
2	0	2	63,710	63,666	75,31	75,21	1,9	3
2	0	3	65,357	65,278	79,14	78,96	2,2	4
1	0	9	65,815	65,759	80,23	80,09	1,4	3
2	0	4	67,604	67,571	84,52	84,44	1,4	2
1	1	8	67,900		85,24		0,1	
2	1	1	70,255		91,06		0,0	
2	0	5	70,398	70,354	91,42	91,31	1,6	2
2	1	2	71,167		93,37		0,1	
2	1	3	72,665		97,20		0,0	
1	1	9	73,082	73,037	98,28	98,17	1,5	3
2	0	6	73,689	73,667	99,87	99,81	1,5	3
2	1	4	74,718		102,58		0,1	
1	1	10	78,523		112,87		0,2	
2	1	6	80,337	80,345	117,93	117,95	0,7	1
2	0	8	81,548		121,36		0,1	
2	1	7	83,820		127,90		0,0	
1	0	12	84,051	84,009	128,58	128,45	0,3	1
1	1	11	84,190		128,98		0,2	
2	0	9	86,027		134,40		0,1	
2	1	8	87,698	87,713	139,41	139,46	0,8	2
2	2	0	89,359		144,47		0,1	
2	2	1	89,609	89,576	145,24	145,14	1,3	8
1	1	12	90,061		146,64		0,3	
2	2	2	90,355	90,326	147,54	147,46	1,1	3
1	0	13	90,426		147,76		0,2	
2	0	10	90,820	90,837	148,98	149,04	0,7	1
2	2	3	91,588		151,38		0,0	
2	1	9	91,933		152,46		0,1	
2	2	4	93,294	93,270	156,75	156,68	0,8	3
3	0	1	95,340		163,30		0,0	
2	2	5	95,452		163,66		0,0	
2	0	11	95,897	95,953	165,10	165,28	0,4	0,5
3	0	2	96,052		165,60		0,0	
1	1	13	96,120		165,82		0,2	

h	k	l	4 θ_c	4 θ_o	10 ³ sin ² θ_c	10 ³ sin ² θ_o	I _c	I _o
2	1	10	96,495	96,444	167,04	166,88	1,4	3
1	0	14	96,938		168,49		0,2	
3	0	3	97,229		169,44		0,1	
2	2	6	98,040	98,006	172,10	171,99	0,6	2
3	0	4	98,860	98,867	174,81	174,83	0,3	0,5
3	1	0	100,593		180,59		0,1	
3	0	5	100,928		181,72		0,0	
2	2	7	101,035	101,029	182,08	182,06	0,9	1
2	0	12	101,235		182,75		0,0	
2	1	11	101,356	101,340	183,16	183,11	1,3	3
3	1	2	101,504		183,66		0,9	
1	1	14	102,355		186,54		0,0	
3	1	3	102,635	102,581	187,50	187,32	2,5	4
3	0	6	103,415		190,16		0,0	
1	0	15	103,585	103,543	190,74	190,60	0,8	3
3	1	4	104,204	104,213	192,87	192,90	1,2	4
2	2	8	104,413		193,59		0,2	
0	0	16	105,247	105,245	196,48	196,47	0,2	0,5
3	1	5	106,197	106,146	199,78	199,60	1,6	4
3	0	7	106,300		200,14		0,0	
2	0	13	106,815		201,94		0,2	
2	2	9	108,151	108,088	206,64	206,42	0,7	1
3	1	6	108,598	108,619	208,22	208,30	0,8	2
1	1	15	108,762		208,80		0,2	
3	0	8	109,563		211,65		0,1	
1	0	16	110,370	110,421	214,53	214,72	0,4	1
3	1	7	111,389		218,20		0,0	
2	1	13	111,889	111,843	220,00	219,84	1,0	2
2	2	10	112,226		221,22		0,2	
2	0	14	112,624	112,584	222,66	222,52	0,4	1
3	0	9	113,183		224,70		0,0	
3	0	10	117,142		239,28		0,0	
1	0	17	117,298	117,270	239,86	239,76	0,6	3
2	1	14	117,529	117,500	240,72	240,61	0,8	3
3	2	3	117,785		241,68		0,0	
3	2	5	121,044		253,96		0,1	
2	2	12	121,316	121,325	254,99	255,02	0,3	0,5
3	0	11	121,423		255,40		0,0	
3	1	10	121,933	121,916	257,34	257,28	0,6	1
1	1	17	122,085		257,92		0,1	
2	1	15	123,406		262,98		0,0	
1	0	18	124,378	124,409	266,72	266,84	0,2	0,5
2	0	16	124,893		268,71		0,0	
3	2	7	125,838		272,38		0,5	
3	0	12	126,012	126,042	273,05	273,17	1,4	4
3	1	11	126,116		273,46		0,7	
1	1	18	129,010		284,78		0,0	
2	1	16	129,514	129,526	286,77	286,82	0,3	2
4	0	0	130,065		288,95		0,0	
1	0	19	131,621		295,12		0,0	

h	k	l	4θ _c	4θ _o	10 ³ sin ² θ _c	10 ³ sin ² θ _o	I _c	I _o
4	0	3	131,805	131,829	295,85	295,95	0,8	2
3	2	9	132,076	132,020	296,94	296,71	0,5	2
4	0	4	133,150	133,171	301,23	301,31	0,5	1
0	0	20	134,587		306,99		0,2	
1	0	20	139,038		325,05		0,0	
3	3	0	139,041	139,079	325,07	325,22	1,1	3
3	3	1	139,229		325,83		0,0	
3	3	3	140,727		331,97		0,0	
4	1	6	141,374	141,393	334,64	334,71	0,2	0,5
3	0	15	141,515		335,22		0,0	
4	0	8	142,206		338,07		0,0	
2	1	18	142,423	142,404	338,96	338,88	0,5	1
2	2	16	142,904		340,95		0,1	

Tabelle 3 Pulverdaten von TlF₂[AuF₄]

Kamera	Guinier-Simon, Fa. Enraf/nonius, Delft (NL)
Strahlung	Cu-K _{α1} -Strahlung, λ = 154,051 pm, Graphitmonochromator
Probenform	Pulver in Markröhrchen, unter Argon
Äußerer Standard	T-Quarz (α-SiO ₂ ; trigonal; a = 491,26 pm, b = 540,43 pm)
Verbindung	TlF ₂ [AuF ₄]
Strukturtyp	eigener
Gitterkonstanten	a = 573,17(4) pm c = 2780,4(3) pm
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	P 4 ₁ 2 ₁ 2 - D ₄ ⁴ (Nr. 92)
Zahl der Formeleinheiten	Z = 8
Molekulargewicht	515,3 g/mol
Molvolumen	68,77 cm ³ /mol
Röntgendichte	7,495 g/cm ³
Intensitäten	geschätzt

1.3.2 Untersuchung am Einkristall

Die beim Autoklavenversuch hergestellten Kristalle von TlF₂[AuF₄], wurden in eine Kristallisationsschale gegeben, welche vorher mit Hostinert[®] gefüllt wurde, um die Zersetzung des Thalliumaurates durch Luft- oder Feuchtigkeitseinflüsse zu verhindern. Die wenigen Kristalle wurden nach den unter Kapitel B 5.2 genannten Auswahlkriterien unter einem Lichtmikroskop mit Polarisationsaufsatz ausgesucht.

Nach der optischen Prüfung wurde als Auswahlkriterium die Kristallqualität mit Hilfe von Beugungsbildern bestimmt, die aus Weissenbergaufnahmen erhalten wurden.

Die anhand von Gitterkonstantenbestimmungen und Reflexmustern des Beugungsbildes erhaltenen Daten ließen eine Vermessung des Kristalls zu. In Anlehnung an die anderen tetragonal in der Raumgruppe P 4₁ 2₁ 2 kristallisierenden Fluoroaurate der Seltenen Erden mit der Formelzusammensetzung M₂F[AuF₄]₅ erfolgte die Intensitätensammlung am Siemens AED 2 mit folgenden Gitterkonstanten:

$$a = 8,1255(14); b = 8,1255(14); c = 27,870(9); \alpha = 90,0; \beta = 90,0; \gamma = 90,0$$

Diese Zelle konnte tetragonal, primitiv indiziert werden, allerdings wurde aus dem Datensatz die Laue Symmetrie 4/m anstatt 4/m m m ermittelt. Daraufhin wurden mit dem Programm *DELOS* weitere Zellvorschläge gesucht. Mit der folgenden Matrix läßt sich eine kleinere tetragonale Zelle der hohen Lauesymmetrie 4/m m m finden, woraus sich die in der Tabelle 4 aufgelisteten Gitterkonstanten ergaben.

Transformationsmatrix:

$$\begin{pmatrix} 0,5 & -0,5 & 0 \\ 0,5 & 0,5 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Nach der Umindizierung des Datensatzes mit dieser Matrix wurden mit dem Programm *SHELXS-86* die Schweratomlagen bestimmt, anschließend konnte mit dem Programm *SHELXL-93* eine Strukturverfeinerung durchgeführt werden. Hierzu wurde die Umindizierung des Datensatzes mit der HKLF 4-Karte vorgenommen (HKLF 4 1 0,5 -0,5 0 0,5 0,5 0 0 0 1).

Da sowohl Thallium als auch Gold ein hohes Streuvermögen zeigen, wurde eine numerische Absorptionskorrektur mit dem Programm *HABITUS* angefertigt. Eine erneute Strukturverfeinerung mit dem korrigierten Datensatz lieferte u. a. geringere anisotrope Temperaturfaktoren, Restelektronendichten, R(|F|)- und wR(F²)-Werte sowie genauere Lageparameter. Die kristallographischen Daten von TlF₂[AuF₄] sind in der Tabelle 4

aufgelistet, während die Lageparameter und anisotropen Temperaturfaktoren in der Tabelle 5 angegeben sind.

Tabelle 4 Kristallographische Daten von TlF₂[AuF₄]

Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	P 4 ₁ 2 ₁ 2 - D ₄ ⁴ (Nr. 92)
Gitterkonstanten	
Guinier-Simon-Daten	a = 573,17(4) pm c = 2780,4(3) pm
Vierkreisdiffraktometer	a = 574,55(10) pm c = 2787,0(9) pm
Röntgenographische Dichte	7,495 g/cm ³
Zahl der Formeleinheiten	Z = 8
F (0 0 0)	1712
Molares Volumen (röntgenographisch)	68,77 cm ³ /mol
Kristallfarbe	gelb
Diffraktometer	Siemens AED 2
Linearer Absorptionskoeffizient μ (Mo-K _α)	67,36 mm ⁻¹
Strahlung	Mo-K _α -Strahlung; λ = 71,073 pm
Korrektur der Intensitäten	Polarisations- und Lorentzkorrektur
Meßbereich	4,4 ≤ 2θ ≤ 60,0 -8 ≤ h ≤ 8 0 ≤ k ≤ 8 0 ≤ l ≤ 39
Anzahl der gemessenen I ₀ (hkl)	5672
Interner R-Wert	5,54 %
Lösungsverfahren	Patterson- und Differenzfourier-Synthese
Nicht berücksichtigte Reflexe I ₀ (hkl)	2898 (durch HKLF 4-Karte erzeugt)
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	1336
Anzahl der freien Parameter	75
Absorptionskorrektur	numerisch, mit <i>HABITUS</i>
Gütefaktor	wR(F ²) = 8,47 % R(F) = 3,65 %, F _o > 4σ(F _o) R(F) = 4,37 %
Max. und min. Restelektronendichte	2,76 / -2,58 e/Å ³

Tabelle 5 Lageparameter und anisotrope Temperaturfaktoren (Å²) von TlF₂[AuF₄], Standardabweichung (aufgerundet) zweite Zeile

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Tl	8 b	0,1690	0,3385	0,23386	0,0110	0,0125	0,0125	0,0000	-0,0006	0,0001
		0,0002	0,0002	0,00002	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003
Au	8 b	0,0064	0,1773	0,11778	0,0156	0,0183	0,0114	0,0012	-0,0002	-0,0009
		0,0002	0,0002	0,00002	0,0003	0,0004	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003
F 1	8 b	0,156	0,333	0,3196	0,025	0,019	0,018	-0,002	-0,007	-0,002
		0,002	0,002	0,0003	0,006	0,006	0,004	0,004	0,005	0,005
F 2	8 b	0,173	0,030	0,1686	0,034	0,028	0,019	-0,008	-0,004	-0,001
		0,003	0,002	0,0004	0,007	0,007	0,005	0,005	0,005	0,006
F 3	8 b	0,066	0,484	0,4118	0,024	0,032	0,019	0,010	-0,003	-0,005
		0,003	0,002	0,0004	0,006	0,006	0,005	0,005	0,005	0,005
F 4	4 a	0,165	0,165	0	0,022	0,022	0,026	-0,002	0,002	-0,001
		0,002	0,002		0,005	0,005	0,007	0,005	0,005	0,009
F 5	8 b	0,037	0,909	0,0767	0,035	0,022	0,017	0,006	-0,004	0,008
		0,003	0,002	0,0004	0,008	0,006	0,005	0,004	0,005	0,006
F 6	8 b	0,632	0,046	0,0005	0,024	0,013	0,028	0,003	-0,007	-0,011
		0,002	0,002	0,0004	0,006	0,006	0,005	0,004	0,005	0,005
F 7	4 a	0,568	0,568	0	0,029	0,029	0,034	-0,001	0,001	-0,001
		0,003	0,003		0,007	0,007	0,009	0,005	0,005	0,008

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

1.4 Strukturbeschreibung

Mit der Summenformel MF₂[AuF₄] wurde im System MF₃/AuF₃ ein neuer bis dahin unbekannter Formeltyp aufgefunden. Da TlF₂[AuF₄] einen eigenen Strukturtyp bildet, folgt nun eine ausführliche Strukturbeschreibung.

1.4.1 Primärstruktur

Von beiden Schweratomen gibt es kristallographisch jeweils nur eine Sorte, beide befinden sich auf der allgemeinen Punktlage 8 b. In TlF₂[AuF₄] ist das Koordinationspolyeder um Tl³⁺ ein zweifach überkapptes, leicht verzerrtes trigonales Prisma (vgl. Abb. 15). Aufgespannt wird dieses Prisma von den Fluorteilchen F 3, F 4, F 5, 2 × F 6 und F 7. Über den beiden Vierecksflächen – aufgespannt von den Fluorteilchen F 3, F 5, F 6, F 7 bzw. F 4, 2 × F 6, F 7 – ergänzen die F⁻ Ionen F 1 und F 2 das Koordinationspolyeder für Tl auf C.N. = 8. Der Tabelle 6 sind die einzelnen Bindungsabstände und -winkel zu entnehmen. Die Überkappung der Vierecksflächen erfolgt dabei nicht durch die vom Tl³⁺ entferntesten F 2 und F 5, sondern über F 1 und F 2.

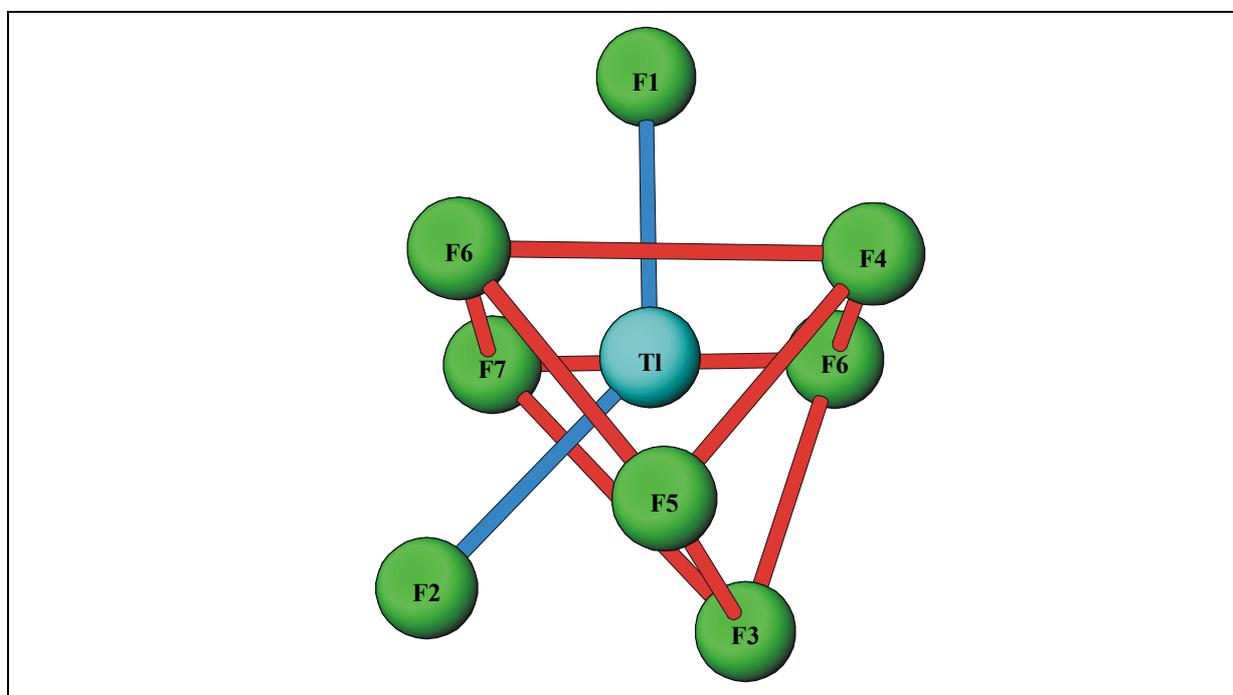


Abb. 15 Koordinationspolyeder um Tl³⁺

Tabelle 6 Bindungsabstände (in pm) und Winkel des Koordinationspolyeders um Tl; Tl-F Abstände fett, F-F Abstände normal, F-F Winkel kursiv

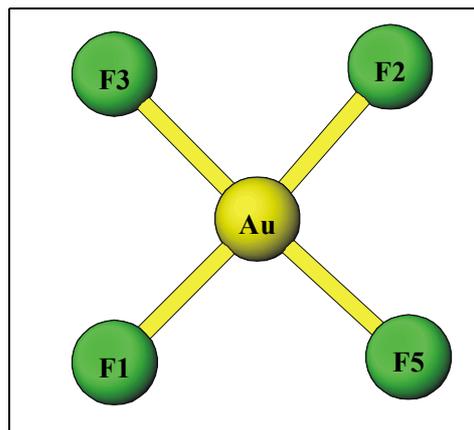
Tl	F 1	F 2	F 3	F 4	F 5	F 6(1)	F 6(2)	F 7
F 1	238,5	454,4	453,4	290,2	445,3	281,7	283,1	277,5
F 2	<i>135,0°</i>	253,4	256,4	438,5	273,8	285,0	410,6	266,0
F 3	<i>148,0°</i>	<i>63,4°</i>	233,2	343,7	276,8	404,2	260,8	324,1
F 4	<i>79,4°</i>	<i>138,9°</i>	<i>100,2°</i>	214,7	269,1	313,0	276,2	412,9
F 5	<i>136,1°</i>	<i>67,1°</i>	<i>71,3°</i>	<i>72,0°</i>	241,6	267,0	409,1	419,9
F 6(1)	<i>78,1°</i>	<i>75,8°</i>	<i>133,3°</i>	<i>95,9°</i>	<i>72,6°</i>	207,0	411,3	301,4
F 6(2)	<i>77,3°</i>	<i>122,7°</i>	<i>71,2°</i>	<i>80,2°</i>	<i>127,7°</i>	<i>155,3°</i>	214,0	276,4
F 7	<i>76,0°</i>	<i>69,2°</i>	<i>93,6°</i>	<i>151,8°</i>	<i>136,1°</i>	<i>92,3°</i>	<i>81,2°</i>	211,0

Auch in TlF₂[AuF₄] ist das Au³⁺ Ion verzerrt, quadratisch-planar von vier Fluorteilchen umgeben (vgl. Abb. 16). In einem Abstand von 190,3 - 192,4 pm spannen dabei F 1, F 2, F 3 und F 5 das Koordinationspolyeder um Au³⁺ auf. Die detaillierteren Abstände und Winkel können der Tabelle 7 entnommen werden.

Tabelle 7 Bindungsabstände (in pm) und Winkel des Koordinationspolyeders um Au; Au-F Abstände fett, F-F Abstände normal, F-F Winkel kursiv

Au	F 1	F 2	F 3	F 5
F 1	192,2	382,3	275,4	276,1
F 2	<i>175,9°</i>	190,3	256,4	276,0
F 3	<i>91,7°</i>	<i>84,3°</i>	191,8	384,0
F 5	<i>91,8°</i>	<i>92,3°</i>	<i>176,6°</i>	192,4

Abb. 16 Koordinationspolyeder um Au³⁺



1.4.2 Sekundär- und Tertiärstruktur

Das trigonale Prisma mit Tl³⁺ als Zentralteilchen ist über F 4, 2 × F 6 und F 7 mit vier weiteren, identischen Prismen (vgl. Abb. 17, hier mit F 6 als Brückenatom) verknüpft. Dabei bilden die Teilchen F 4, 2 × F 6 und F 7 Vierecke, die sich zu einer Fläche – ähnlich der eines Schachbrettmusters – entlang der ab-Ebene verknüpfen. Direkt ober- und unterhalb der (willkürlich so bezeichneten) hellen Felder dieses Schachbrettmusters befinden sich keine Fluoratome, hingegen ordnen sich die Fluorteilchen F 3 und F 5 alternierend ober- bzw. unterhalb der dunklen Felder dieses Schachbrettmusters an und vervollständigen dabei die Vierecksflächen zu Prismen (vgl. Abb. 18 und 19).

Über zwei Kanten der [AuF₄]⁻ Baugruppe findet eine jeweils unterschiedliche Verknüpfung zu den zweifach überkappten TlF₈ Prismen statt. Die eine Kante verbindet das überkappende F 2 mit dem prismenaufbauenden F 3 der jeweils gleichen TlF₈ Baugruppe, die andere hingegen, gebildet aus dem überkappenden F 1 und prismenaufbauenden F 5, verknüpft zusätzlich die beiden – bereits über F 4 zu einer Tl₂F₁₅ Einheit verbrückten – TlF₈ Baugruppen.

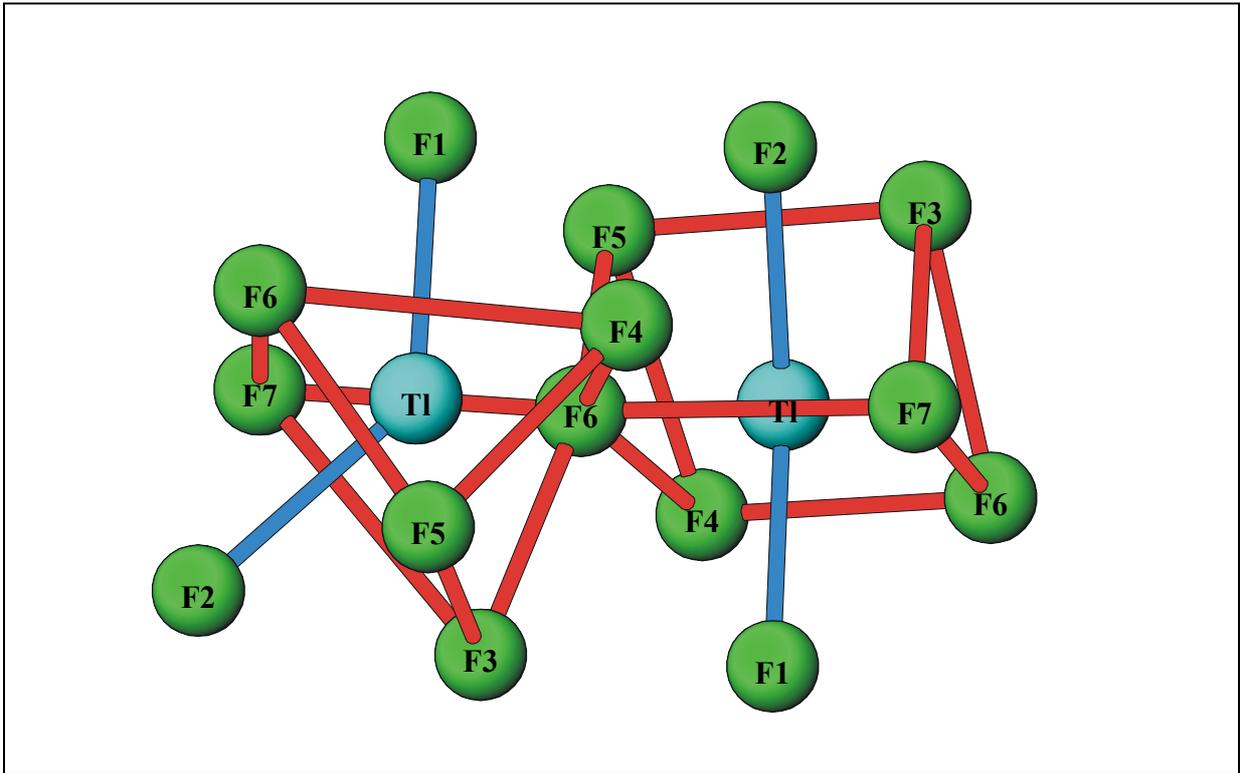


Abb. 17 Tl₂F₁₅ Baugruppe

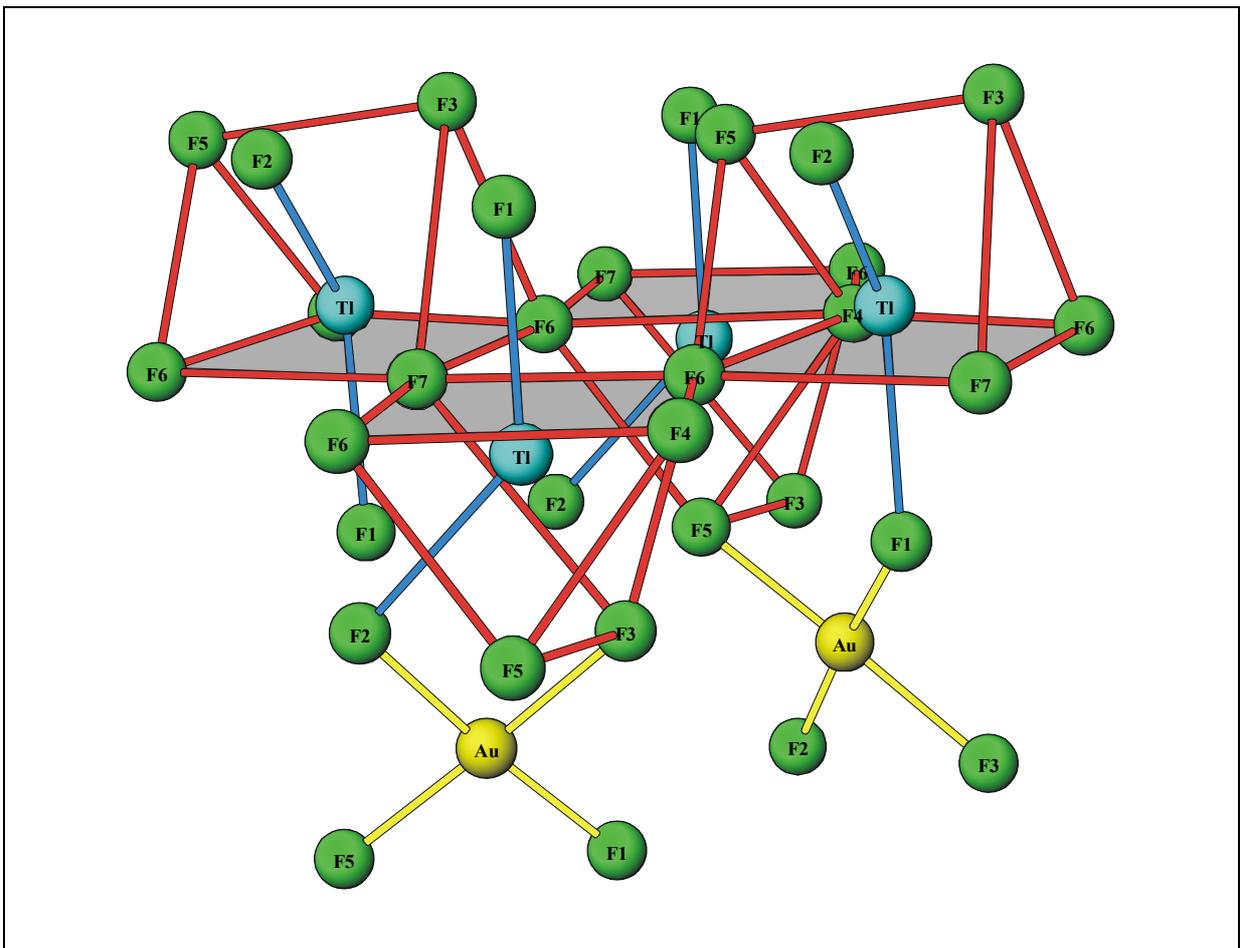


Abb. 18 Verknüpfungsprinzip der TlF₈ Baugruppen und der [AuF₄]⁻ Baugruppen

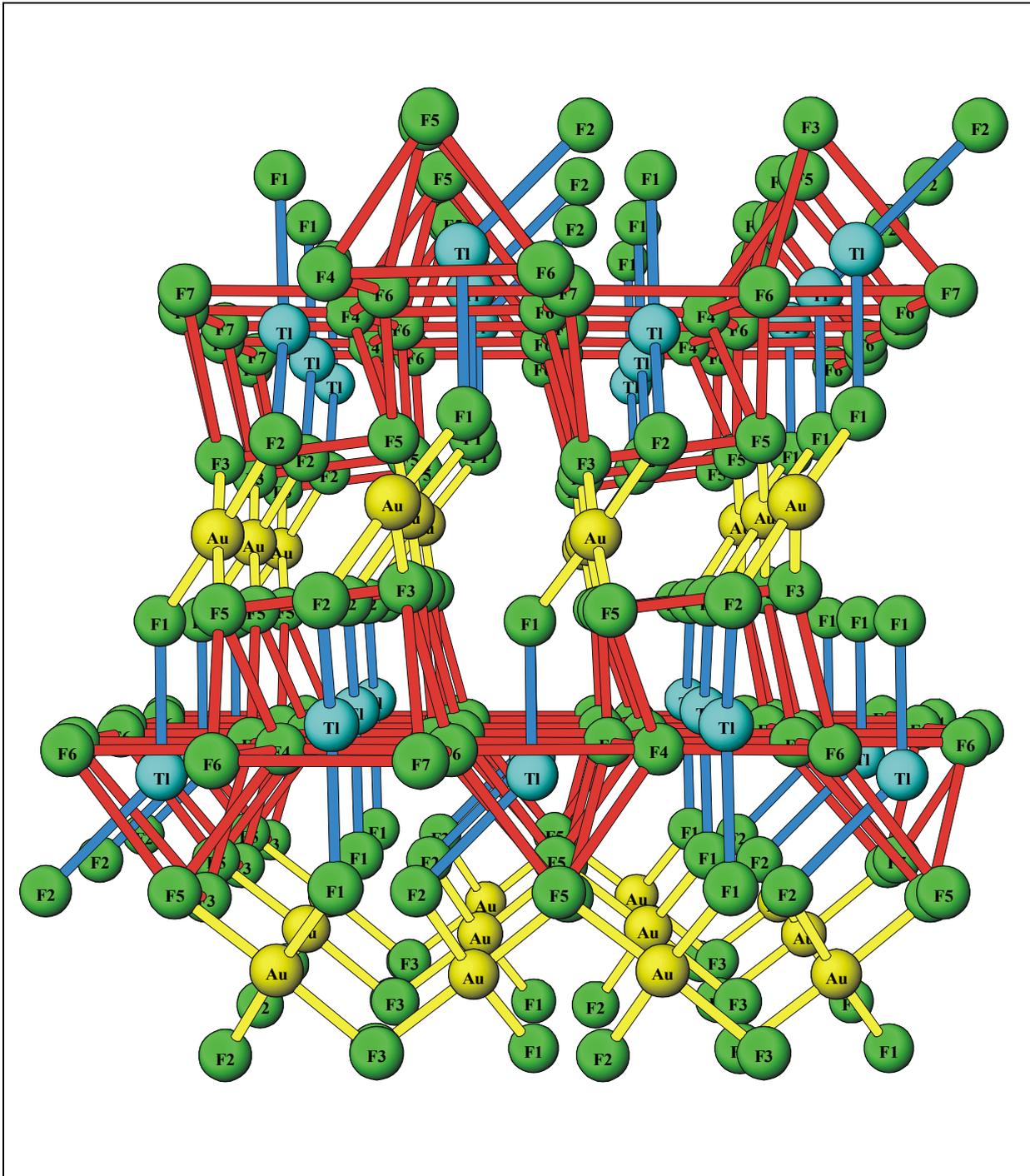


Abb. 19 flächenbildende Verknüpfung der TlF₈ Baugruppen und Anordnung der [AuF₄]⁻ Baugruppen entlang [010]

Den Abbildungen 19 und 20 (hier ist die Elementarzelle von TlF₂[AuF₄] entlang [100] zu sehen) sind die schichtartigen Anordnungen der [AuF₄]⁻ bzw. TlF₈ Einheiten zu entnehmen: Die flächenbildenden Prismen der ab-Ebene befinden sich dabei in den Höhen $z/c \approx 0; 0,25; 0,5$ und $0,75$ – aufgrund der Schraubenachse (4_1) längs [001] allerdings um jeweils 90° gedreht – während die [AuF₄]⁻ Baugruppen diese zum dreidimensionalen Verband verknüpfen.

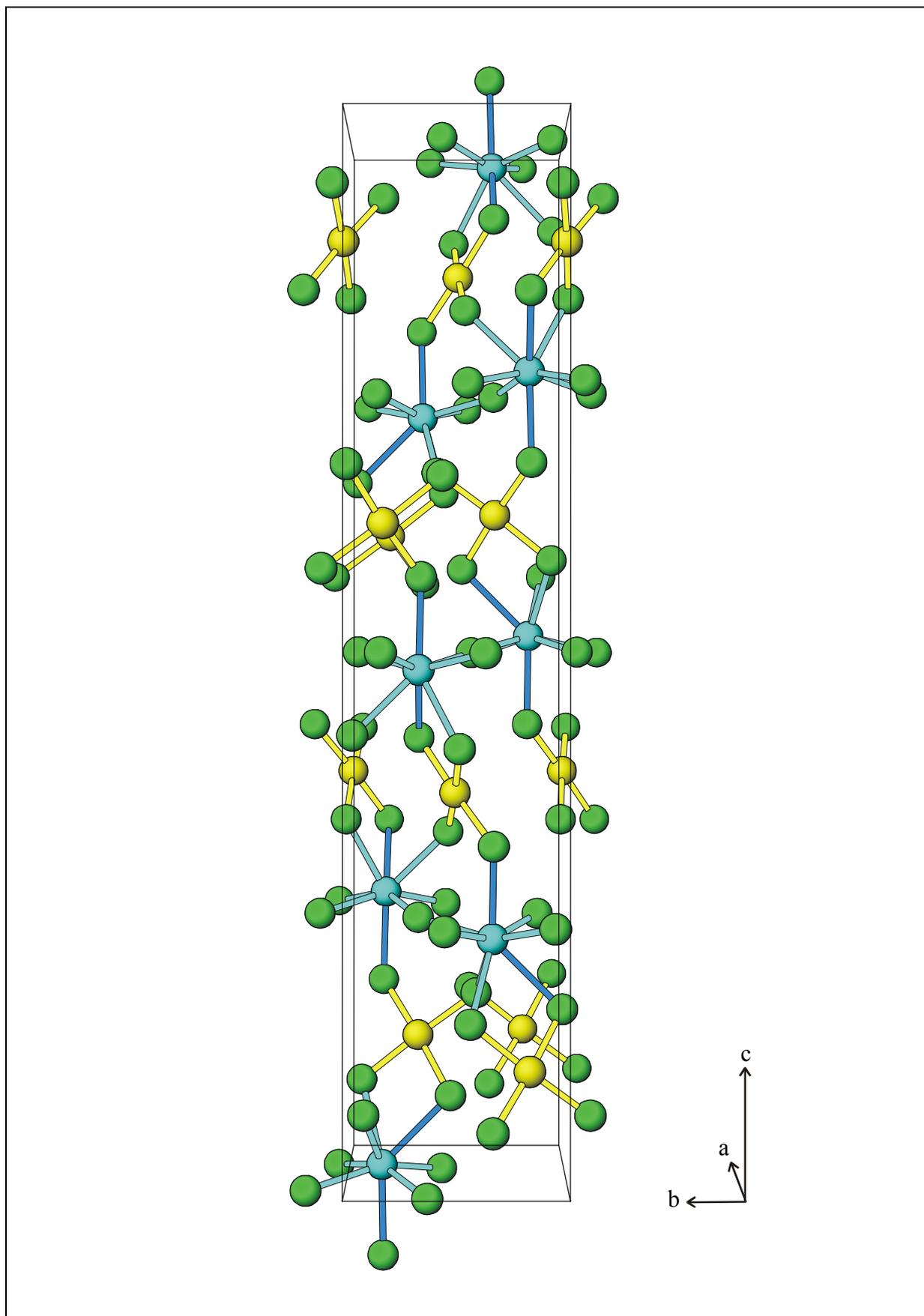


Abb. 20 Elementarzelle von TlF₂[AuF₄] entlang [100]; Au gelb, Tl hellblau dargestellt

Die Motive der gegenseitigen Zuordnung, die effektiven Koordinationszahlen ECON und der mittlere fiktive Ionenradius MEFIR sind in der Tabelle 8 angegeben.

Tabelle 8 TlF₂[AuF₄], Motive der gegenseitigen Zuordnung, ECON und MEFIR (pm), Koordinationszahlen (C.N.) und Abstände innerhalb der Koordinationspolyeder (pm)

	F 1	F 2	F 3	F 4	F 5	F 6	F 7	C.N.	ECON ^{a)}	MEFIR ^{a)}
Tl	1/1 238,5	1/1 253,4	1/1 233,2	1/2 214,7	1/1 241,6	2/2 207,0	1/2 211,0	8	6,7	78,3
Au	1/1 192,2	1/1 190,3	1/1 191,8	— 192,4	1/1 192,4	— 214,0	— 214,0	4	4,0	57,7
C.N.	2	2	2	2	2	2	2			
ECON ^{b)}	1,7	1,3	1,8	2,0	1,6	2,0	2,0			
MEFIR ^{b)}	139,6	136,5	139,1	138,0	139,7	135,0	135,6			

^{a)} nur F⁻ als Liganden

^{b)} nur Kationen als Liganden

Als Startwerte dienen: r(F⁻) = 133 pm, r(Tl³⁺) = 95 pm, r(Au³⁺) = 84 pm

1.5 Madelunganteil der Gitterenergie, MAPLE

Der MAPLE-Wert von TlF₂[AuF₄] beträgt 2771,7 kcal/mol. Die Summe der binären Komponenten TlF₃ und AuF₃ ergibt 2768,6 kcal/mol. Die Differenz von 3,05 kcal/mol entspricht einer Abweichung von 0,11 % und ist für Aurate sehr zufriedenstellend.

Tabelle 9 MAPLE-Werte von TlF₂[AuF₄], Werte in kcal/mol

Atom	n	binär	ternär	Δ	Δ•n
Tl	1	986,2	1006,6	-20,4	-20,4
Au	1	969,2	948,8	20,4	20,4
F 1	1	(AuF ₃) 158,6	137,7	20,9	20,9
F 2	1	(AuF ₃) 134,7	143,2	-8,5	-8,5
F 3	1	(AuF ₃) 134,7	152,1	-17,4	-17,4
F 4	0,5	(TlF ₃) 124,8	128,3	-3,5	-1,8
F 5	1	(TlF ₃) 130,2	141,6	-11,4	-11,4
F 6	1	(TlF ₃) 130,2	118,2	12,0	12,0
F 7	0,5	(TlF ₃) 124,8	118,6	6,2	3,1
		Σ = 2768,6	Σ = 2771,7		Σ = 3,05 = 0,11 %

1.6 Schlußbemerkung

Mit der Darstellung und Strukturaufklärung von TlF₂[AuF₄] ist ein weiterer, eigener Strukturtyp im System MF₃ / AuF₃ synthetisiert worden, somit konnten neben Auraten der Zusammensetzung MF_x[AuF₄]_{3-x} mit x = 0, 0,5 und 1 nun auch eines der Zusammensetzung mit x = 2 dargestellt werden, bei dem nur ein F⁻ Ion des Metalltrifluorides durch eine [AuF₄]⁻ Baugruppe substituiert ist. Im Sinne einer Lewissäure – Lewisbase Reaktion stellt

daher M[AuF₄]₃ das neutrale, M₂F[AuF₄]₅, MF[AuF₄]₂ und MF₂[AuF₄] hingegen verschiedene Möglichkeiten "fluorbasischer" Verbindungen dar (vgl. Tab. 10).

Tabelle 10 "fluorbasische" Verbindungen unterschiedlicher Zusammensetzung

M ₂ [AuF ₄] ₆	M[AuF ₄] ₃	M = La, Pr, Sm
M ₂ F[AuF ₄] ₅		M = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Bi
		M = Tb, Dy, Ho, Er
M ₂ F ₂ [AuF ₄] ₄	MF[AuF ₄] ₂	M = Tm, Yb, Lu
M ₂ F ₃ [AuF ₄] ₃		bisher unbekannt
M ₂ F ₄ [AuF ₄] ₂	MF ₂ [AuF ₄]	M = Tl
M ₂ F ₅ [AuF ₄]		bisher unbekannt
M ₂ F ₆	MF ₃	zahlreiche Metalltrifluoride

2 Sm[AuF₄]₃

2.1 Vorbemerkung

Wie bereits in Kapitel C 1 erwähnt, kann bei der Kombination der Trifluoride SEF₃ und AuF₃ durch Änderung der Molverhältnisse von SE : Au, u. zw. durch Erhöhung der AuF₃ Konzentration ein weiterer Verbindungstyp "erzwungen" werden [21]. Hierbei sind nun alle Fluoridionen der Ausgangsverbindung (SEF₃) durch AuF₄⁻ Baugruppen ersetzt. Aufgrund der anderen Formelzusammensetzung gemäß M[AuF₄]₃ mit M = La, Pr kristallisieren diese Aurate in einer anderen Raumgruppe, nämlich R $\bar{3}c$ (Nr. 167), Z = 6. Bisher waren nur zwei Vertreter der Lanthanoidfluoroaurate bekannt, die in diesem Strukturtyp kristallisieren. Dies liegt vor allem daran, daß bei Abnahme der Ionenradien M³⁺ offenbar die Bildung von Auraten der Zusammensetzung M₂F[AuF₄]₅ bevorzugt erfolgt. So ist die Darstellung von Pr[AuF₄]₃ erst bei einem wesentlich höheren AuF₃ Überschuß gelungen, wobei neben Pr[AuF₄]₃ stets auch Pr₂F[AuF₄]₅ erhalten wurde. Die Grenze dieses Strukturtyps könnte also schon hier oder bei den nächst höheren Elementhomologen erreicht sein.

2.2 Darstellung

Als Ausgangsmaterialien zur Darstellung der Verbindung Sm[AuF₄]₃ dienten Sm₂O₃ und AuCl₃. Die in einem Molverhältnis von Sm : Au = 1 : 6 eingewogenen Substanzen wurden gemörsert und in einem Korundschiffchen in einem Fluorierungs-ofen gebracht. Die Temperatur des Ofens wurde innerhalb drei Tage langsam auf 300 °C erhöht und die Probe, unter gelegentlichem Verreiben in einem Achatmörser, zwei Wochen mit verdünntem Fluor behandelt. Die Farbänderung von rot nach gelb zeigte dabei eine Umsetzung an. Danach wurde die Substanz in einen Korundfinger gegeben, der in einen vorher evakuierten und mit Argon gefüllten Autoklaven gebracht wurde. Der Autoklav wurde anschließend mit einem Gasgemisch aus 1 ml Fluor und 1 ml Argon versehen und für drei Tage in einem Ofen bei einer Temperatur von 250 °C belassen. Das trockene Pulver wurde in der 'Glove-Box' auf drei bereits einseitig verschlossene Goldrohre verteilt, welche darauf unter Kühlung in einem feuchten Lehmbad zugeschweißt wurden. Nach einer mikroskopischen Prüfung der Schweißnähte wurden die in Supremaxglas eingeschmolzenen Goldrohre in Intervallen von 50 °C pro Tag auf Temperaturen von jeweils 450 °C, 550 °C und 600 °C gebracht. Nach 21 Tagen wurde die Ofentemperatur in Schritten von 50 °C pro Tag auf 100 °C gesenkt und

die Öfen ausgeschaltet. Die auf 550 °C und 600 °C erhitzten Goldrohre sind geplatzt, so daß hier eine weitere Untersuchung ausblieb.

2.3 Röntgenographische Untersuchung

2.3.1 Untersuchung nach der Pulvermethode

Zur Untersuchung der Probe wurde das auf 450 °C gebrachte Goldrohr in die 'Glove-Box' eingeschleust und beide Seiten des Rohres mit einer Blehschere aufgeschnitten. Das mit einem Spatel aus dem Rohr gekratzte Pulver wurde vorübergehend in ein getrocknetes Schraubdeckelglas gegeben und aus der 'Glove-Box' ausgeschleust. Die mikrokristalline Probe wurde nun in eine mehrfach vorher ausgeheizte und mit trockenem Argon gespülte Ümfüllapparatur gebracht. Ein Teil der Probe wurde zur Anfertigung einer Guinier-Simon-Aufnahme in ein Markröhrchen ($\varnothing = 0,3$ mm) gefüllt, während der Rest zur Aufbewahrung unter trockenem Argon in Glasampullen abgeschmolzen wurde.

Die Reflexabfolge wurde auf dem erhaltenen Guinierfilm (vgl. Abb. 21) mit einem Koinzidenzmaßstab abgelesen und die Intensitäten geschätzt. Zur Korrektur der Reflexlagen diente das Programm *SOS 1*. Die daraufhin mit dem Programm *SOS 2* ermittelten Gitterkonstanten und die Lageparameter des bereits bekannten La[AuF₄]₃ ermöglichten die Anfertigung einer Simulation von Sm[AuF₄]₃ mit dem Programm *LAZY* (vgl. Abb. 22). Da es sich um keine homogene Probe handelte, sondern neben Sm[AuF₄]₃ auch Sm₂F[AuF₄]₅ und Au vorlagen wurden die Fremdreﬂexe diesen Verbindungen ebenfalls zugeordnet. Die Reflexlagen des Guinierfilms konnten somit alle indiziert werden und sind in den Tabellen 11 und 12 angegeben.

Zwei auf dem Film ebenfalls sichtbare Reflexe können elementarem Gold zugeordnet werden. Die unkorrigierten 4θ -Werte von 76,61 und 89,11 entsprechen den hkl-Werten 1 1 1 bzw. 2 0 0.

Eine Untersuchung am Einkristall konnte nicht durchgeführt werden, da die Probe mikrokristallin war.

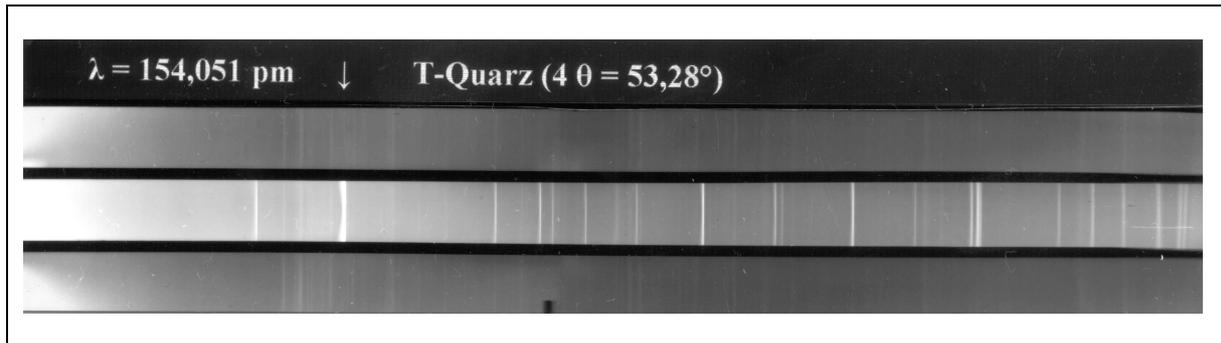
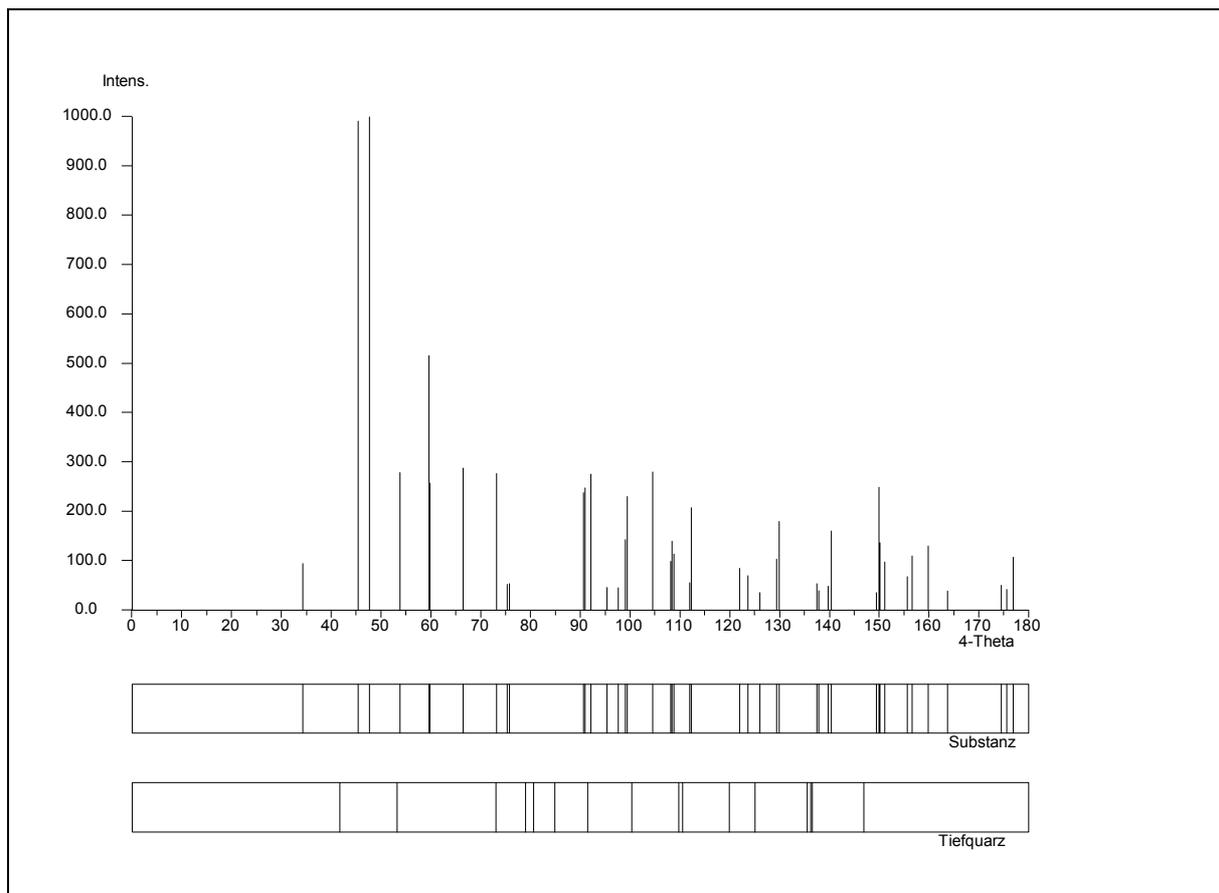
**Abb. 21** Pulveraufnahme von Sm[AuF₄]₃**Abb. 22** Simulation einer Pulveraufnahme von Sm[AuF₄]₃

Tabelle 11 Auswertung der Pulveraufnahme von Sm[AuF₄]₃

h	k	l	h	k	l	$4\theta_c$	$4\theta_o$	$10^3 \sin^2 \theta_c$	$10^3 \sin^2 \theta_o$	I_c	I_o
R-centr.			Primitiv								
0	1	2	1	1	0	29,521		16,50		0,2	
1	1	0	1	0	-1	34,255	34,260	22,17	22,18	1,0	0,5
2	0	2	2	0	0	45,367	45,428	38,67	38,78	9,9	9
1	1	3	2	1	0	47,685	47,734	42,67	42,76	10,0	10
1	0	4	2	1	1	48,336		43,83		0,2	
2	1	1	2	0	-1	53,758	53,752	54,02	54,01	2,8	4
1	2	2	2	1	-1	57,124		60,85		0,2	
0	2	4	2	2	0	59,546	59,630	66,00	66,18	5,2	3
3	0	0	2	-1	-1	59,787	59,859	66,52	66,68	2,6	3
0	0	6	2	2	2	66,551	66,645	81,98	82,20	2,9	3
2	1	4	3	1	0	69,097	69,140	88,18	88,28	0,2	0,5
2	2	0	2	0	-2	69,308		88,70		0,2	
1	3	1	2	1	-2	73,114	73,111	98,37	98,36	2,8	6
1	1	6	3	2	1	75,312		104,15		0,5	
3	2	1	3	0	-2	88,785		142,72		0,2	
3	0	6	4	1	1	90,664	90,643	148,50	148,44	2,4	6
0	3	6	3	3	0	90,664	90,643	148,50	148,44	2,4	6
2	3	2	3	1	-2	91,001	90,982	149,55	149,49	2,5	6
3	1	5	4	1	0	92,111	92,099	153,02	152,98	2,8	7
0	1	8	3	3	2	92,146		153,13		0,0	
2	0	8	4	2	2	99,009		175,31		1,5	
4	1	3	4	0	-1	99,133	99,163	175,72	175,82	0,2	3
1	4	3	3	2	-2	99,133	99,163	175,72	175,82	0,2	3
3	2	4	4	1	-1	99,481	99,463	176,87	176,81	2,3	5
5	0	2	4	-1	-1	104,502	104,521	193,90	193,96	2,8	6
2	3	5	4	2	-1	105,505		197,37		0,0	
3	3	0	3	0	-3	106,138		199,57		1,0	
1	3	7	4	3	0	108,443	108,462	207,67	207,74	1,4	3
2	4	1	3	1	-3	108,885	108,861	209,24	209,15	1,1	3
4	2	2	4	0	-2	110,799		216,07		0,1	
3	3	3	4	1	-2	111,907		220,07		0,6	
0	5	4	3	3	-2	112,227	112,203	221,22	221,14	2,1	3
5	1	1	4	-1	-2	115,018		231,42		0,1	
3	2	7	5	2	0	120,534		252,02		0,0	
0	2	10	4	4	2	121,918	121,880	257,28	257,14	0,9	1
4	2	5	5	1	-1	123,644		263,89		0,7	

Tabelle 12 Auswertung der Pulveraufnahme von Sm₂F[AuF₄]₅

h	k	l	4θ _c	4θ _o	10 ³ sin ² θ _c	10 ³ sin ² θ _o	I _c	I _o
1	0	5	40,820		31,39		0,3	
1	1	4	41,263	41,336	32,07	32,18	4,0	1,0
2	0	0	43,273		35,23		0,1	
1	1	5	46,262		40,20		2,5	
1	0	6	46,917	46,965	41,33	41,41	10,0	6
2	0	3	48,074		43,36		0,0	
2	1	0	48,453	48,562	44,04	44,23	9,3	6
2	1	1	48,955	49,041	44,94	45,09	9,3	5
2	1	2	50,433		47,65		1,6	
2	0	4	51,516	51,536	49,68	49,72	9,0	8
1	1	6	51,753		50,13		4,8	
2	1	3	52,811		52,16		2,8	
1	0	7	53,274	53,402	53,07	53,32	0,4	1
0	0	8	55,649	55,668	57,81	57,85	3,4	0,5
2	0	5	55,650	55,668	57,81	57,85	0,9	0,5
2	1	4	55,981	56,027	58,49	58,58	4,9	0,5
1	1	7	57,613		61,87		0,4	
1	0	8	59,830		66,62		0,0	
2	1	5	59,830	59,859	66,62	66,68	2,3	3
2	0	6	60,347		67,75		0,0	
2	2	1	61,975		71,36		0,6	
2	2	2	63,171	63,102	74,07	73,91	0,8	5
1	1	8	63,761		75,42		0,1	
3	1	0	69,054		88,07		3,4	
2	1	7	69,145	69,140	88,30	88,28	4,3	0,5
3	1	1	69,419		88,97		2,0	
1	1	9	70,142	70,207	90,78	90,94	0,3	0,5
3	1	2	70,502		91,68		0,4	
1	0	11	80,401		118,10		0,3	
3	2	2	80,401		118,11		0,0	
3	1	6	81,279	81,263	120,59	120,54	1,0	1
3	2	3	81,992		122,62		0,1	
3	0	7	82,307	82,271	123,52	123,42	3,4	3
2	0	10	83,012		125,56		0,0	
1	1	11	83,479		126,91		0,0	
2	2	8	83,945	83,968	128,27	128,33	1,6	3
3	2	4	84,177		128,94		0,0	
0	0	12	84,562	84,536	130,07	130,00	0,7	1
3	1	7	85,329		132,33		1,5	
4	0	1	88,489		141,82		1,2	
2	2	9	89,081	89,066	143,62	143,58	0,1	2
2	0	11	89,376		144,53		0,5	
4	0	2	89,376		144,53		0,1	
4	1	1	91,346		150,62		1,2	
3	0	9	91,923	91,940	152,43	152,48	0,8	0,5
2	1	11	92,211		153,33		1,4	
4	1	2	92,211		153,33		0,4	
2	0	12	95,959		165,30		1,4	

h	k	l	4θ _c	4θ _o	10 ³ sin ² θ _c	10 ³ sin ² θ _o	I _c	I _o
3	3	3	96,376	96,370	166,66	166,64	1,0	1
3	0	10	97,276	97,258	169,59	169,53	2,4	4
1	1	13	97,482		170,27		0,3	
3	2	8	98,101		172,30		0,1	
4	1	5	98,101		172,30		2,6	
3	3	4	98,306	98,236	172,98	172,75	0,4	3
4	0	6	98,443		173,43		0,1	
3	0	11	102,947		188,56		0,4	
4	2	4	103,541	103,563	190,59	190,67	0,2	0,5
3	3	6	103,673	103,663	191,05	191,01	1,4	0,5
4	1	7	104,526	104,521	193,98	193,96	2,4	6
1	1	14	104,722		194,66		1,1	
3	2	10	107,635		204,82		0,3	
4	1	8	108,403	108,462	207,53	207,74	0,6	3
4	2	6	108,721	108,761	208,66	208,80	0,2	3
3	0	12	108,912	108,861	209,34	209,15	0,1	3
1	0	15	109,673		212,05		0,5	
1	1	15	112,124		220,85		0,0	
2	1	14	112,187	112,203	221,08	221,14	0,1	3
4	3	1	112,187	112,203	221,08	221,14	0,1	3
5	0	1	112,187	112,203	221,08	221,14	0,1	3
4	1	9	112,685		222,89		0,4	
4	2	9	119,817		249,31		0,7	
4	0	11	120,056	120,034	250,21	250,13	0,0	2
5	1	5	120,414		251,57		0,1	
5	2	3	123,551		263,54		0,5	
4	3	7	123,785	123,765	264,44	264,36	0,4	1
5	0	7	123,785	123,765	264,44	264,36	0,0	1
3	1	14	123,961		265,11		0,1	

Tabelle 13 Pulverdaten von Sm[AuF₄]₃

Kamera	Guinier-Simon, Fa. Enraf/Nonius, Delft (NL)
Strahlung	Cu-K _{α1} -Strahlung, λ = 154,051 pm, Graphitmonochromator
Probenform	Pulver in Markröhrchen, unter Argon
Äußerer Standard	T-Quarz (α-SiO ₂ ; trigonal; a = 491,26 pm, b = 540,43 pm)
Verbindung	Sm[AuF ₄] ₃
Strukturtyp	La[AuF ₄] ₃ Typ
Gitterkonstanten	a = 1034,5(1) pm c = 1614,1(3) pm
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	R $\bar{3}$ c - D _{3d} ⁶ (Nr. 167)
Zahl der Formeleinheiten	Z = 6
Molekulargewicht	969,3 g/mol
Molvolumen	150,16 cm ³ /mol
Röntgendichte	6,455 g/cm ³
Intensitäten	geschätzt

2.4 Schlußbemerkung

Nachdem nun auch die Synthese von Sm[AuF₄]₃ gelungen ist, sollte man erwarten, daß auch die Darstellung von Nd[AuF₄]₃ zum Erfolg führen sollte. Auch Versuche mit den nächst höheren Elementhomologen des Samariums könnten zur Bildung weiterer Lanthanaurate der Formelzusammensetzung M[AuF₄]₃ führen. Mit Hilfe der Lageparametern von La[AuF₄]₃ und den Gitterkonstanten der Verbindungen M[AuF₄]₃ mit M = La, Pr und Sm ist eine Abschätzung der Gitterkonstanten weiterer isotyper Aurate der Lanthanoiden möglich. Durch graphische Darstellung der c-Achse bzw. a-Achse als Funktion der Ordnungszahl zeigt sich eine lineare Abhängigkeit (vgl. Abb. 23). Zur Ermittlung der Steigungen und der Ordinatenabschnitte wurden in beiden Fällen mittels eines Regressionspolynoms erster Ordnung folgende Werte bestimmt:

Achsen (y)	Steigung (m) / pm	Ordinatenabschnitt (b) / pm
c-Achse	-4,037	1864,55
a-Achse	-4,339	1303,94

Anhand der Gleichung $y = m \cdot x + b$ ergeben sich für "Nd[AuF₄]₃" die Gitterkonstanten $a = 1043,6$ pm und $c = 1622,3$ pm, während man für "Eu[AuF₄]₃" die Werte $a = 1043,6$ pm und $c = 1622,3$ pm erhält.

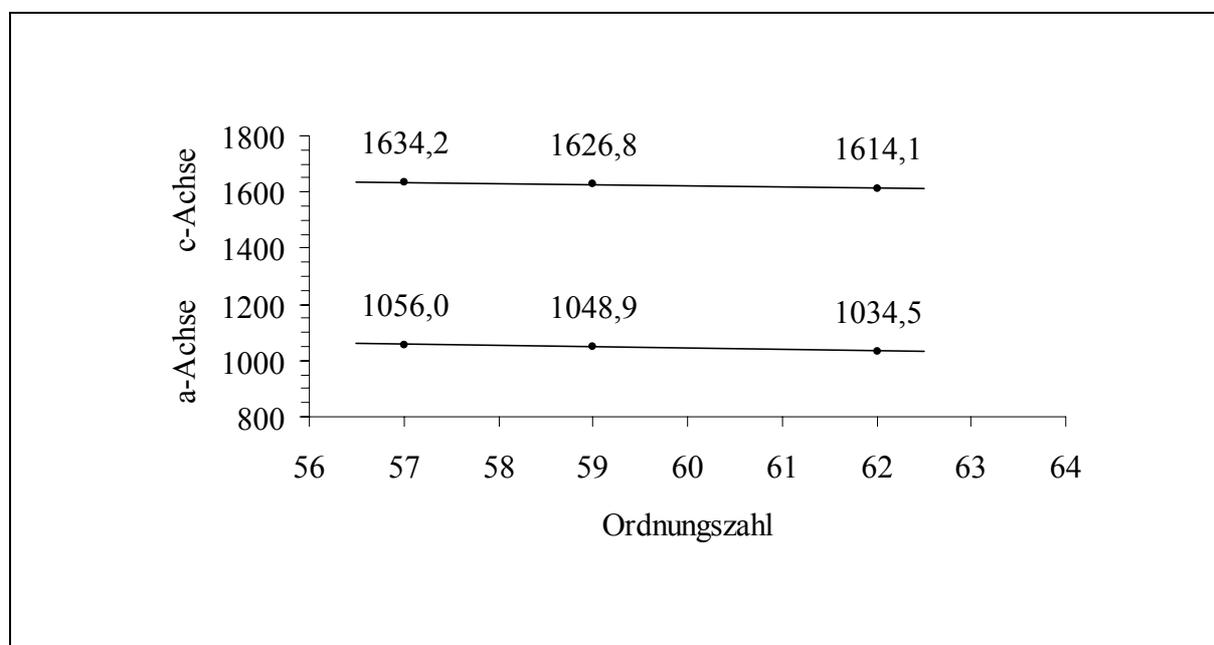


Abb. 23 Graphische Darstellung der Achsenlängen als Funktion der Ordnungszahl

3 Syntheseveruche im System $\text{MF}_3 / \text{AuF}_3$

3.1 Versuche zur Darstellung von $\text{Nd}[\text{AuF}_4]_3$

Durch die Synthese von $\text{Sm}[\text{AuF}_4]_3$ wurde der Nachweis erbracht, daß der $\text{La}[\text{AuF}_4]_3$ Typ in einem Ionenbereich für M^{3+} von Lanthan bis Samarium zumindest existierten sollte. Aus diesem Grunde wurden die früher [19] durchgeführten, jedoch seinerzeit gescheiterten Versuche zur Darstellung von $\text{Nd}[\text{AuF}_4]_3$ erneut aufgegriffen. Die damalige Umsetzung von NdF_3 mit AuF_3 in Goldrohren mit einem Molverhältnis von $\text{Nd} : \text{Au} = 1 : 6$ lieferten bei Temperaturen von $550\text{ }^\circ\text{C}$ und $650\text{ }^\circ\text{C}$ nur $\text{Nd}_2\text{F}[\text{AuF}_4]_5$. Daraufhin wurde das Molverhältnis auf $\text{Nd} : \text{Au} = 1 : 5$ herabgesetzt und die Ausgangsverbindungen NdF_3 und AuF_3 vor dem Einschweißen in Goldrohre einer Druckfluorierung im Autoklaven bei $300\text{ }^\circ\text{C}$ unterzogen, wobei das Gasgemisch aus 2 ml Fluor und 2 ml Argon bestand. Nach der Wärmebehandlung der Goldrohre bei $475\text{ }^\circ\text{C}$ und $550\text{ }^\circ\text{C}$ wurden große gelbe Einkristalle erhalten. Von über 40 nach den Auswahlkriterien in Kapitel B 5.2 ausgesuchten Einkristallen wurden Schwenkaufnahmen an Weissenbergkameras angefertigt. Auf diesen Aufnahmen war stets eine im Verhältnis dichte Reflexabfolge im reziproken Raum entlang einer Vorzugsrichtung zu sehen. Dies ist nur der Fall, wenn eine im Verhältnis längere reale Achse vorliegt, was für $\text{Nd}_2\text{F}[\text{AuF}_4]_5$ zutrifft (ungefähr dreimal längere c- als a-Achse).

Auf den angefertigten Guinier-Simon-Aufnahmen konnten nicht die Reflexabfolgen von " $\text{Nd}[\text{AuF}_4]_3$ " beobachtet werden, da alle zur Darstellung von " $\text{Nd}[\text{AuF}_4]_3$ " durchgeführten Versuche stets nur Neodymaurate der Zusammensetzung $\text{Nd}_2\text{F}[\text{AuF}_4]_5$ lieferten. Dieser Befund ist doch etwas überraschend, weitere Versuche und andere Reaktionsbedingungen scheinen durchaus sinnvoll.

3.2 Untersuchungen mit $\text{GaF}_3 / \text{AuF}_3$

Auch Galliumtrifluorid könnte durch die Umsetzung mit AuF_3 zu einem Aurat führen, daher wurden mehrere Ansätze mit verschiedenen Molverhältnissen ($\text{Ga} : \text{Au} = 1 : n$ mit $n = 3, 4$ oder 5) der Ausgangsverbindungen GaF_3 und AuF_3 hergestellt. Die Mischungen wurden entweder im Autoklaven druckfluoriert oder direkt in Goldrohre eingeschweißt. Danach erfolgte eine meist drei- bis vierwöchige Wärmebehandlung bei Temperaturen von $350\text{ }^\circ\text{C}$ - $600\text{ }^\circ\text{C}$. Nach der Öffnung der Goldrohre in der 'Glove-Box' wurde eine mikroskopische Überprüfung der Produkte durchgeführt, um zu sehen, ob die Anfertigung einer Guinier-Simon-Aufnahme sinnvoll erschien. In allen Fällen wurden keine Einkristalle erhalten, die sich zu einer weiteren röntgenographischen Untersuchung eigneten. Die gewählten Versuchsparameter und daraus erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle 14 zusammengestellt. In einem weiteren Experiment sollte auch ein neuer Syntheseweg verfolgt werden: Zur besseren Kristallbildung wurde ein einseitig verschlossenes, mit AuF_3 und GaF_3 gefülltes Goldrohr in einen Autoklaven gegeben, der anschließend mit Argon gefüllt und einer Temperatur von $400\text{ }^\circ\text{C}$ ausgesetzt wurde. Die Verdampfung des – wenn auch schon in Verbindungen eingebauten – AuF_3 in den Autoklavenraum ließ sich allerdings dabei nicht vermeiden. Das absublimierte AuF_3 würde auch im Falle eines Autoklaven mit Goldinlet zum Kristallwachstum nur noch dann zur Verfügung stehen, wenn ein großer Überschuß eingesetzt würde. Der Gedanke dabei war, daß durch die erhöhte Mobilität des gasförmigen AuF_3 die Verbindungsbildung und das Kristallwachstum gefördert werden könnte.

Der Syntheseweg bis zur Darstellung von Fluoroauraten und deren Strukturaufklärung gestaltet sich oft recht schwierig. Dies liegt vor allen Dingen an der hohen Feuchtigkeitsempfindlichkeit sowohl der Ausgangsverbindungen als auch der Produkte. Außerdem führt die Neigung des Goldes mit einigen Metallen Mischkristalle (Legierungen) zu bilden zur Veränderung der Duktilität des Rohrmaterials. Dies äußert sich dann in Form von Ribbildung entlang des Rohres oder aufgeplatzten Schweißnähten. Zu dem ist das schnelle Verschweißen bei mehrfach benutzten Goldrohren aufgrund von Schmelzpunktsunterschieden, hervorgerufen durch im Goldrohr eingelagerte winzige Salzkristalle, nicht immer gewährleistet. Dies kann dann zum Eintreten von Feuchtigkeitsspuren führen, wenn das Argon durch die Erwärmung zunächst ausgetreten ist und dann feuchte Luft durch die verbliebene, vorerst noch nicht geschlossene Öffnung des sich abkühlenden Goldrohres wieder den Reaktionsraum über der Probe auffüllt.

Tabelle 14 Zusammenstellung der Versuchsparameter

Edukte / Einwaage / Molverhältnis	Ofen-temperatur	Start- bzw. Endtemperatur Aufheiz- bzw. Abkühlrate	Verweildauer bei Ofentemperatur	Produkte / Bemerkungen
im Autoklaven umgesetztes $\text{GaF}_3 + \text{AuF}_3$ 37 mg + 300 mg 1 : 4	Autoklav 400 °C	400 °C 25 °C /Tag	2 Tage) ^b
im Autoklaven (350 °C) umgesetztes $\text{GaF}_3 + \text{AuF}_3$ 79 mg + 488 mg 1 : 5	350 °C	150 °C 25 °C /Tag	28 Tage	braune Substanz + Au) ^a
	400 °C		28 Tage	$\text{GaF}_3 + \text{Au}[\text{AuF}_4]_2$, kein Au, AuF_3
	450 °C		28 Tage	gelbe mikrokristalline Substanz anschließend druckfluoriert) ^a
erneute Umsetzung des bei 450 °C erhaltenen Produktes im Autoklaven	Autoklav 400 °C	400 °C	4 Tage	2 ml F_2 + 2 ml Ar) ^b
$\text{GaF}_3 + \text{AuF}_3$ 90 mg + 905 mg 1 : 5 ohne Autoklav	450 °C	200 °C 150 °C 50 °C /Tag	21 Tage	Au-Rohr geplatzt) ^a
	500 °C		21 Tage	Au-Rohr geplatzt) ^a
	550 °C		21 Tage	Au-Rohr geplatzt) ^a
	600 °C		21 Tage	Au-Rohr geplatzt) ^a
$\text{GaF}_3 + \text{AuF}_3$ 147 mg + 886 mg 1 : 3 ohne Autoklav	400 °C	100 °C 50 °C /Tag	21 Tage	Au + $\text{Au}[\text{AuF}_4]_2$, kein GaF_3 , AuF_3
	480 °C		21 Tage	Au-Rohr geplatzt) ^a
	575 °C		21 Tage) ^a
ein Teil der Mischung $\text{GaF}_3 + \text{AuF}_3$ 147 mg + 886 mg 1 : 3 im offenen zugepreßten Goldrohr im Autoklav	Autoklav 400 °C	400 °C 40 °C /Tag	3 Tage	weißer Rückstand, da AuF_3 absublimiert) ^a

)^a keine Guinieraufnahme angefertigt

)^b Autoklav war undicht, keine Guinieraufnahme angefertigt

Trotz zahlreicher Versuche wurde kein Hinweis auf die Bildung einer Verbindung im System $\text{GaF}_3 / \text{AuF}_3$ erhalten, statt dessen wurde unter den vorgegebenen Bedingungen bei erfolgreicher Einkristallbildung stets $\text{Au}[\text{AuF}_4]_2$ erhalten. Auch eine Guinier-Simon-Aufnahme, die bereits früher von anderer Seite nach der Umsetzung von GaF_3 mit AuF_3 angefertigt wurde, zeigte lediglich die Reflexabfolge von $\text{Au}[\text{AuF}_4]_2$. Es ist daher zu vermuten, daß bei Verwendung von Goldrohren die Bildung eines Galliumaurates gegenüber der von $\text{Au}[\text{AuF}_4]_2$ benachteiligt ist – wenn es denn überhaupt entsteht.

Würde dennoch die Synthese eines Galliumaurates gelingen, könnte man aufgrund ähnlicher Ionenradien auch Fluoroaurate mit z. B. $\text{M}^{3+} = \text{Co}, \text{Cr}, \text{Fe}$ oder Rh erwarten, die dann allerdings eine geringere Koordinationszahl als 8 um M^{3+} aufweisen sollten. Möglicherweise ist letztlich auch die geringe Lewis-Basizität des GaF_3 die Ursache dafür, daß unter diesen Bedingungen keine Verbindungsbildung beobachtet werden konnte.

3.3 Untersuchungen mit $\text{ScF}_3 / \text{AuF}_3$

Zur weiteren systematischen Untersuchung des Systems $\text{MF}_3 / \text{AuF}_3$ wurde Scandiumtrifluorid herangezogen, welches mit der Lewissäure AuF_3 ebenfalls ein Scandiumaurat bilden könnte. Die Syntheseplanung wurde an die bereits oft erprobte und erfolgreich verlaufende Züchtung von Auraten durch Umsetzungen entsprechender Ausgangsverbindungen in Goldrohren bzw. im Autoklaven angelehnt. Ein Überblick der durchgeführten Versuche ist in der Tabelle 15 gegeben, der auch die einzelnen Versuchsparameter entnommen werden können.

Tabelle 15 Zusammenstellung der Versuchsparameter

Edukte / Einwaage / Molverhältnis	Ofen-temperatur	Start- bzw. Endtemperatur Aufheiz- bzw. Abkühlrate	Verweildauer bei Ofentemperatur	Produkte / Bemerkungen
im Autoklaven umgesetztes $\text{ScF}_3 + \text{AuF}_3$ 79 mg + 783 mg 1 : 4	400 °C	400 °C	3 Tage	2 ml F_2 + 2 ml Ar gelbe Kristalle, die in Umfüllappartur schwarz werden, wahrscheinlich Au^{5+}) ^a
Inhalt des vorherigen Versuchs weiterbehandelt im offenen, zugepreßtem Goldrohr im Autoklaven $\text{ScF}_3 + \text{AuF}_3$	500 °C	500 °C	7 Tage	4 ml Ar AuF_3 absublimiert) ^a
im Autoklaven umgesetztes $\text{ScF}_3 + \text{AuF}_3$ 130 mg + 1297 mg 1 : 4	400 °C	400 °C	3 Tage	2 ml F_2 + 2 ml Ar) ^b
Inhalt des vorherigen Versuchs weiterbehandelt im Fluorierungssofen $\text{ScF}_3 + \text{AuF}_3$	400 °C	400 °C	2 Tage	AuF_3 absublimiert) ^a
im Autoklaven umgesetztes $\text{ScF}_3 + \text{AuF}_3$ 30 mg + 300 mg 1 : 4	Autoklav 400 °C	400 °C 200 °C	2 Tage	2 ml F_2 + 2 ml Ar gelbe Probe + gelbe Kristalle, die in Umfüllappartur schwarz werden, wahrscheinlich Au^{5+}) ^a
im Autoklaven umgesetztes (200 °C, 2 ml F_2 + 2 ml Ar) $\text{ScF}_3 + \text{AuF}_3$ 94 mg + 944 mg 1 : 4	400 °C	100 °C	21 Tage	Au + ScF_3 + $\text{Au}[\text{AuF}_4]_2$, kein AuF_3
	475 °C		21 Tage	Umfüllapparat gebrochen) ^a gelbe Einkristalle ausgesucht, <i>SHELXL-93</i> -Rechnung ergab $\text{Au}[\text{AuF}_4]_2$
	550 °C	50 °C /Tag	21 Tage	Au-Rohr geplatzt) ^a
$\text{ScF}_3 + \text{AuF}_3$ 1 : 3 ohne Autoklav	420 °C	300 °C 150 °C	21 Tage	Au-Rohr geplatzt) ^a
	480 °C	480 °C 150 °C	21 Tage	Au-Rohr geplatzt) ^a
	540 °C	300 °C 150 °C	21 Tage	Au-Rohr geplatzt) ^a

)^a keine Guinieraufnahme angefertigt

)^b Autoklav war undicht, keine Guinieraufnahme angefertigt

Wie im vorigem Falle bereits beschrieben, wurde auch hier ein neuer möglicher Syntheseweg beschritten. Dabei befanden sich die Edukte bei der Umsetzung in einem Autoklaven nicht immer in einem Korundfinger, sondern auch im Goldrohr. Es zeigte sich allerdings erneut, daß das im Goldrohr verbleibende Pulver eine wesentlich geringere Gelbfärbung zeigte. Diese durch das absublimerende AuF_3 zu erklärende Tatsache ist vor allem bei der wiederholten Behandlung von Proben im Druckautoklaven oder Fluorierungsöfen zu beobachten.

Abschließend sei gesagt, daß die Bildung eines Scandiumaurates im Goldrohr eher unwahrscheinlich ist, da auch hier die Entstehung von $\text{Au}[\text{AuF}_4]_2$ begünstigt ist. Durch die Strukturbestätigung des $\text{Au}[\text{AuF}_4]_2$ anhand einer weiteren Einkristalluntersuchung konnte daraufhin wenigstens die Reflexabfolge der linienreichen Guinierfilme (im Falle der Umsetzungen von GaF_3 bzw. ScF_3 mit AuF_3) weitestgehend zugeordnet werden. Aufgrund dieser Beobachtung wurden weitere Versuche im System $\text{MF}_3 / \text{AuF}_3$ mit $M = \text{Ga}, \text{Sc}$ eingestellt. Im Kapitel C 8.3 wird jedoch noch auf die röntgenographischen Untersuchungen am $\text{Au}[\text{AuF}_4]_2$ eingegangen.

3.4 Untersuchungen mit $\text{FeF}_3 / \text{AuF}_3$

Im Falle der Umsetzung von FeF_3 mit AuF_3 wurden die Ausgangssubstanzen unter Argonatmosphäre gemörsert und in einen Autoklaven gegeben. Die im Korundfinger befindliche Substanz wurde nun einer Druckfluorierung unterzogen, wobei ein Gasgemisch aus 1 ml F_2 und 3 ml Argon gewählt wurde. Der Autoklav wurde direkt auf eine Temperatur von 300 °C gebracht und anschließend in Schritten von 40 °C am Tag abgekühlt. Die unter Argonatmosphäre geöffnete, inhomogene Probe war gelblich mit wenigen hellgelben Kristallen. Die Substanz wurde erneut gemörsert und auf drei Goldrohre verteilt, welche nach dem Einschmelzen in Quarz- bzw. Supremaxglas Temperaturen von 450 °C, 525 °C und 600 °C ausgesetzt wurden. Nach dem Öffnen der Goldrohre unter Argonatmosphäre in der 'Glove-Box' wurden die Produkte einer lichtmikroskopischen Überprüfung unterzogen. Eine Anfertigung einer Guinier-Simon-Aufnahme erfolgte nur bei der auf 450 °C geheizten Probe. Der erhaltene Guinierfilm war allerdings von minderer Qualität, so daß wahrscheinlich nur die stärksten Reflexe darauf erkennbar sind. Eine Zuordnung der Reflexabfolge konnte daher nicht vorgenommen werden. Die erhaltene Probe enthielt auch keine Einkristalle, weshalb die Untersuchungen im System $\text{FeF}_3 / \text{AuF}_3$ eingestellt wurden. In der Tabelle 16 sind die Versuchsparameter nochmals aufgeführt.

Tabelle 16 Zusammenstellung der Versuchsparameter

Edukte / Einwaage / Molverhältnis	Ofen- temperatur	Start- bzw. Endtemperatur Aufheiz- bzw. Abkühlrate	Verweildauer bei Ofentemperatur	Produkte / Bemerkungen
im Autoklaven umgesetztes $\text{FeF}_3 + \text{AuF}_3$ 123 mg + 1139 mg 1 : 4	450 °C	200 °C	21 Tage	schlechter Guinierfilm
	525 °C	100 °C	21 Tage	nur Goldfitter erkennbar) ^a
	600 °C	50 °C /Tag	21 Tage	Au-Rohr geplatzt) ^a

)^a keine Guinieraufnahme angefertigt

3.5 Untersuchungen mit $\text{InF}_3 / \text{AuF}_3$

Auch die zur Darstellung eines Indiumaurates unter wechselnden Bedingungen durchgeführten Versuche (vgl. Tab. 17) ergaben keinerlei Hinweise auf die Existenz eines Indiumaurates, obwohl dieses auch aufgrund ähnlicher Ionenradien von In^{3+} zu Lu^{3+} zu erwarten war und irrtümlich als bereits nachgewiesen galt (s. Kapitel C 4).

Tabelle 17 Zusammenstellung der Versuchsparameter

Edukte / Einwaage / Molverhältnis	Ofentemperatur	Start- bzw. Endtemperatur Aufheiz- bzw. Abkühlrate	Verweildauer bei Ofentemperatur	Produkte / Bemerkungen
im Autoklaven umgesetztes (250 °C, 1 ml F_2 + 1 ml Ar), vorher anfluoriertes In_2O_3 + AuCl_3 1 : 6	400 °C	200 °C 150 °C	21 Tage	Au + Reflexe) ^d kein In_2O_3 , InF_3 , AuF_3
	450 °C	50 °C /Tag	21 Tage) ^a
	500 °C		21 Tage) ^a
	550 °C		21 Tage) ^a
Im Fluorierungs-Ofen umgesetztes In_2O_3 + AuCl_3	320 °C		10 Tage	kleine Kristallite, wahrscheinlich AuF_3) ^a
InF_3 + AuF_3 170 mg + 760 mg 1 : 3 ohne Autoklav	300 °C	100 °C	21 Tage	sehr kleine Kristalle von AuF_3 , zur Kristallvergrößerung wurde Ofentemperatur auf 400 °C erhöht, AuF_3 verflüchtigt sich AuF_3 + Reflexe) ^d kein Au, InF_3
ein Teil des vorherigen Versuchs weiterbehandelt im Autoklaven InF_3 + AuF_3	450 °C	450 °C	2 Tage	2 ml F_2 + 2 ml Ar kleine gelbe, nicht transparente Kristalle zersetzten sich) ^a
im Autoklaven umgesetztes InF_3 + AuF_3 44 mg + 260 mg 1 : 4	450 °C	450 °C	5 Tage	2 ml F_2 + 2 ml Ar Autoklav undicht InF_3 + AuF_3 + Au + Reflexe) ^d
im Autoklaven umgesetztes InF_3 + AuF_3 51 mg + 300 mg 1 : 4	400 °C	400 °C 100 °C	2 Tage	2 ml F_2 + 2 ml Ar) ^a
		25 °C		
im Autoklaven umgesetztes (350 °C, 2 ml F_2 + 2 ml Ar) InF_3 + AuF_3 75 mg + 667 mg 1 : 6	330 °C	150 °C	14 Tage	Au-Rohr geplatzt) ^a
	350 °C		14 Tage	braune Substanz + Goldfitter) ^a
	380 °C	25 °C	14 Tage) ^a
	430 °C		14 Tage) ^a
ein Teil des vorherigen Versuchs weiterbehandelt im Fluorierungs-Ofen InF_3 + AuF_3	300 °C	150 °C	10 Tage) ^a
InF_3 + AuF_3 1 : 3 im offenen zugedrückten Goldrohr im Autoklav	500 °C	500 °C	7 Tage	4 ml Ar, Begünstigung der Kristallbildung durch Einfluß von Wandreaktion AuF_3 absublimiert) ^a

)^a keine Guinieraufnahme angefertigt

)^b Autoklav war undicht, keine Guinieraufnahme angefertigt

)^d restlichen Reflexe konnten nicht eindeutig zugeordnet werden

4 La₂F[AuF₄]₅

4.1 Vorbemerkung

Wie bereits im Kapitel C 3.5 erwähnt, gelang es nicht ein Fluoroaurat mit In(III) zu synthetisieren. Aus diesem Grunde wurde auf eine Probe zurückgegriffen, die noch gelbe Einkristalle enthielt, in der sich nach früheren Angaben das In(III)-Aurat der Formelzusammensetzung In₂F[AuF₄]₅ befinden sollte. Nach der Gitterkonstantenbestimmung und Strukturlösung zeigte sich beim Vergleich der MAPLE-Werte der binären und ternären Komponenten eine außergewöhnlich große Abweichung von 3 %. Diese hohe Diskrepanz ließ nur den Schluß zu, daß im angenommenen Strukturmodell ein Fehler vorliegen mußte. Die systematischen Untersuchungen begannen mit dem qualitativen Nachweis der in der Probe vorhandenen Elemente. Die Anwesenheit von Gold galt als sicher, so daß direkt eine spektroskopische Untersuchung der Probe zum Nachweis von Indium durchgeführt wurde, welches sich durch Anwesenheit einer blauen Linie ($\lambda = 451,1$ nm) eindeutig nachweisen läßt. Die bei der Spektralanalyse festgestellte Abwesenheit dieser blauen Linie zeigte, daß es sich bei der vorliegenden Probe nicht um ein Indiumaurat handeln konnte. Ein Vergleich der Gitterkonstanten mit den in der Raumgruppe P 4₁ 2₁ 2 kristallisierenden Auraten deutete, aufgrund der Ähnlichkeit mit dem von U. Engelmann [17] synthetisierten La₂F[AuF₄]₅, auf die Anwesenheit von Lanthan hin. Dies konnte durch eine EDX-Analyse bestätigt werden (vgl. Abb. 24). Daraufhin wurden die Gitterkonstanten sämtlicher als In₂F[AuF₄]₅-Einkristall gespeicherten Daten verglichen. Dabei zeigte sich, daß bei allen fälschlicherweise als In₂F[AuF₄]₅ angenommenen Verbindungen in Wirklichkeit La₂F[AuF₄]₅ vorlag und damit die Aussage über die Existenz einer Verbindung der Zusammensetzung In₂F[AuF₄]₅ revidiert werden muß. Da bisher von La₂F[AuF₄]₅ keine Einkristalldaten mit akzeptablen Residualwerten vorlagen, sind diese im folgenden aufgeführt. Auch die Auswertung der Pulverdaten beweisen ebenfalls, daß es sich bei der hier untersuchten Verbindung um La₂F[AuF₄]₅ handelt. Sie sind daher, obwohl durch die Untersuchung von U. Engelmann [17] bereits bekannt, nochmals mit aufgeführt.

Elektronenmikroskop: Philips CM 30-ST Spektrometer: PV 9900 Firma: EDAX Beschleunigungsspannung: 300 kV

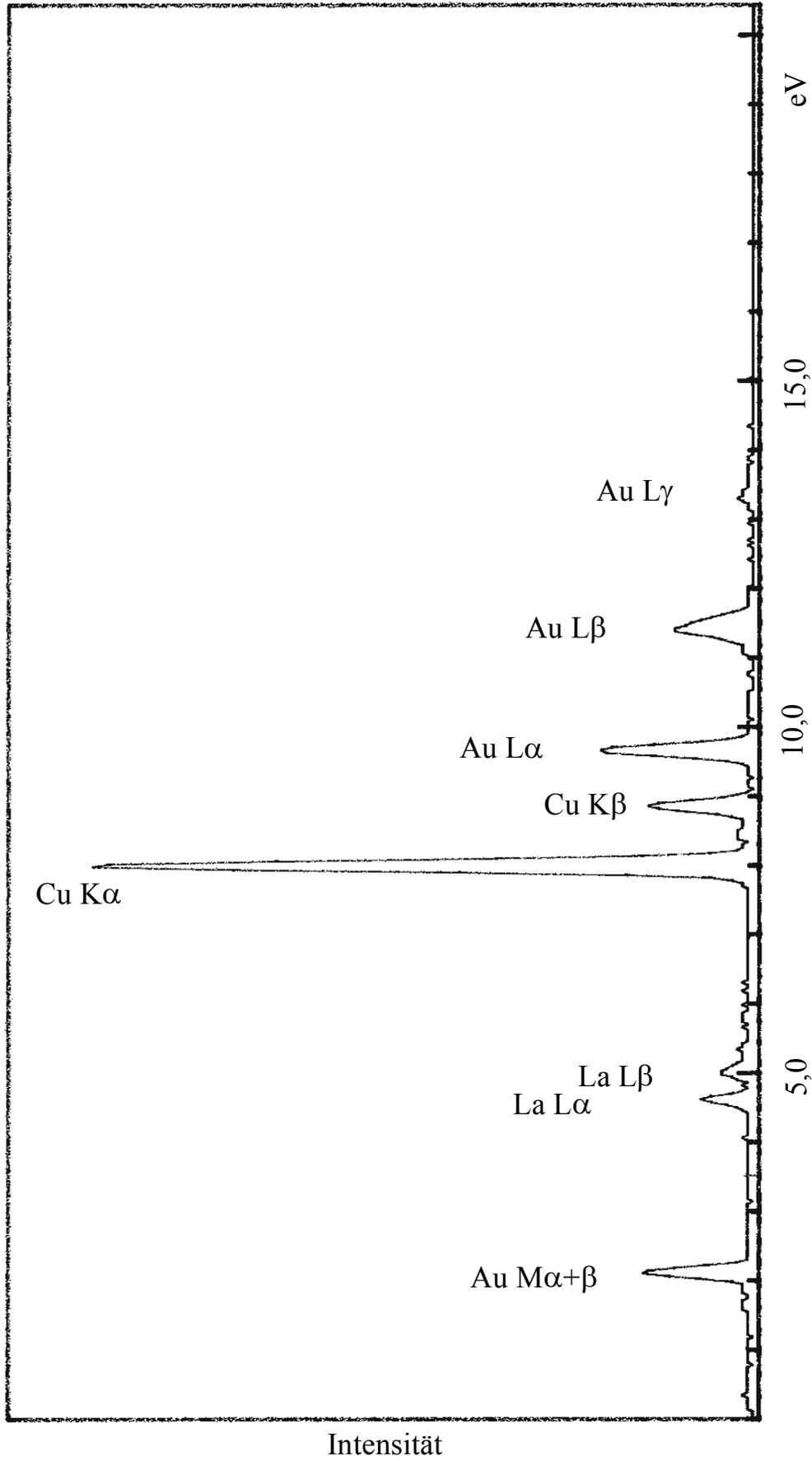


Abb. 24 EDX Untersuchung von $\text{La}_2\text{F}[\text{AuF}_4]_5$

4.2 Darstellung

Da nicht mit eindeutiger Sicherheit geklärt werden konnte, welche Verwechslung zu der im nachhinein falschen Annahme führte, daß es sich um ein Indiumaurat handeln soll, sei auf die Dissertation von U. Engelmann verwiesen, in der die Synthese von La₂F[AuF₄]₅ ausführlich beschrieben wurde.

4.3 Röntgenographische Untersuchung

4.3.1 Untersuchung nach der Pulvermethode

Zur röntgenographischen Untersuchung wurden die unter Argon aufbewahrten gelben Kristalle in eine Umfüllapparatur gegeben. Ein Teil wurde mit einem Glasstab fein pulverisiert und in ein Markröhrchen ($\varnothing = 0,3$ mm) gefüllt, während der andere Teil wieder unter trockenem Argon in Glasampullen abgeschmolzen wurde. Von den im Markröhrchen befindlichen Kristallen wurde eine Guinier-Simon-Aufnahme angefertigt (vgl. Abb. 25). Die Reflexabfolge wurde mit einem Koinzidenzmaßstab abgelesen und die Intensitäten geschätzt. Nach der Korrektur der Reflexlagen (Programm *SOS 1*) wurden die Gitterkonstanten ermittelt (Programm *SOS 2*). Die erhaltenen Werte der Ausgleichsrechnung sind in der Tabelle 18 aufgelistet. Mit den aus der Einkristallrechnung erhaltenen Lageparametern und den errechneten Gitterkonstanten konnte mit dem Programm *LAZY* eine Simulation von La₂F[AuF₄]₅ durchgeführt werden (vgl. Abb. 26). Die Pulverdaten von La₂F[AuF₄]₅ sind in der Tabelle 19 angegeben. Ein Vergleich mit den von U. Engelmann ermittelten Gitterkonstanten [$a = 837,1(1)$ pm, $c = 2604,9(3)$ pm, R. G.: P 4₁ 2₁ 2, Z = 4] zeigt, daß es sich um La₂F[AuF₄]₅ handelt.

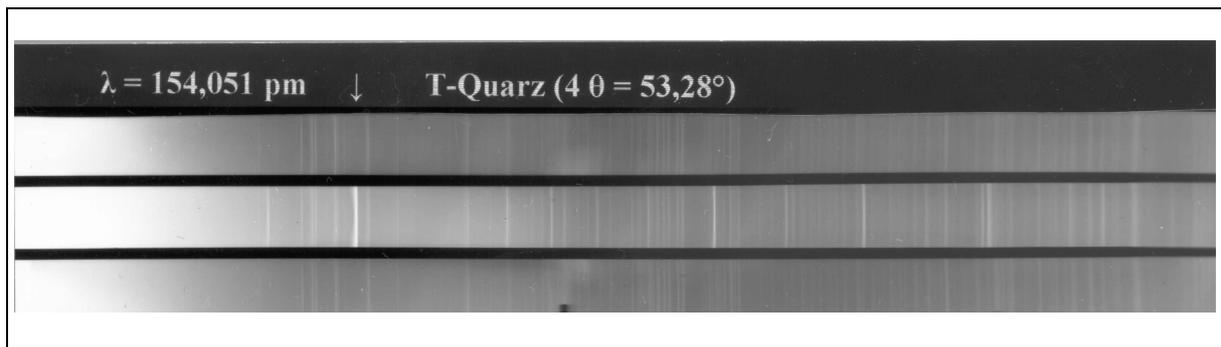


Abb. 25 Pulveraufnahme von $\text{La}_2\text{F}[\text{AuF}_4]_5$

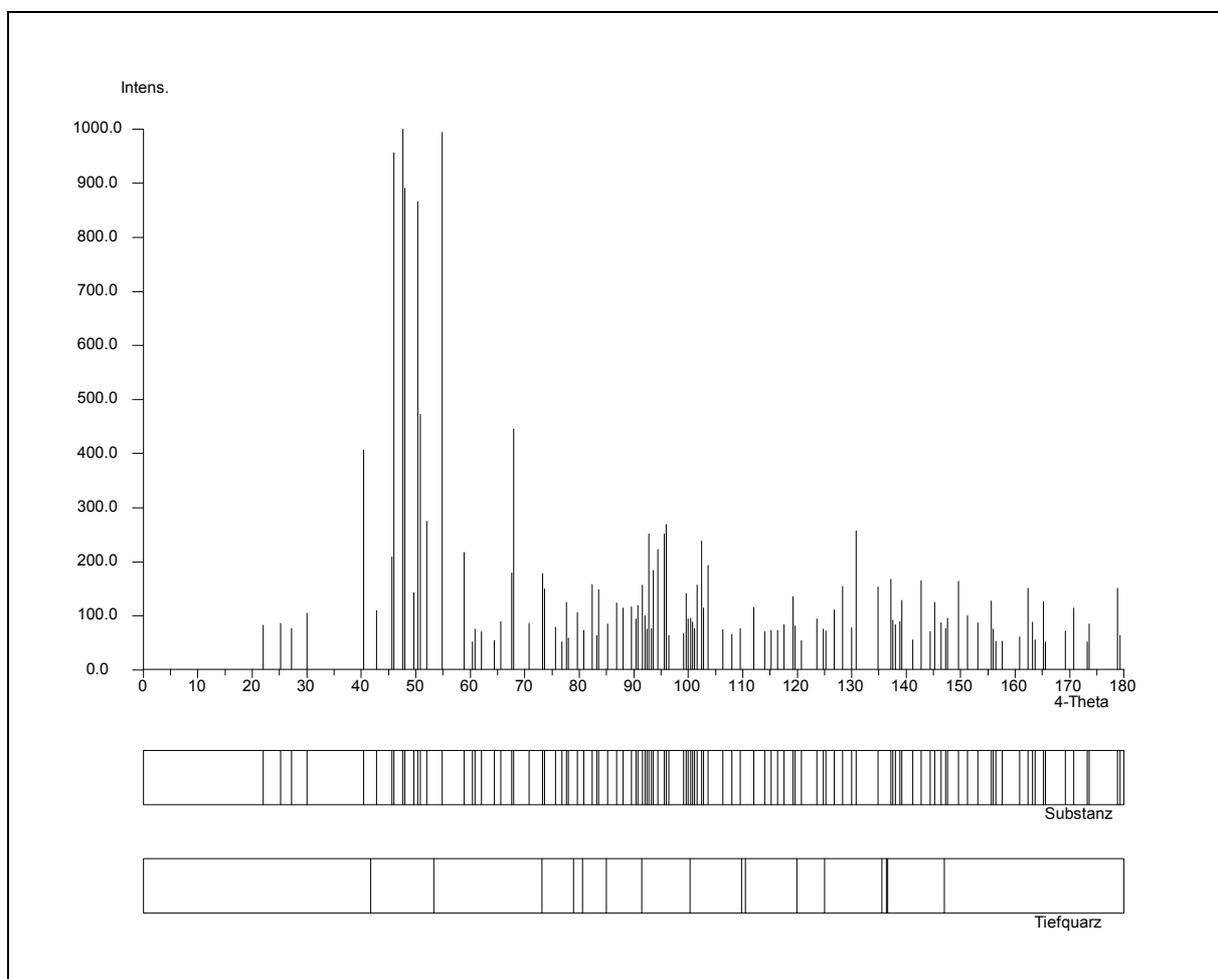


Abb. 26 Simulation einer Pulveraufnahme von $\text{La}_2\text{F}[\text{AuF}_4]_5$

Tabelle 18 Auswertung der Pulveraufnahme von La₂F[AuF₄]₅

h	k	l	40 _c	40 _o	10 ³ sin ² θ _c	10 ³ sin ² θ _o	I _c	I _o
1	0	1	22,194		9,35			0,8
1	0	2	25,132		11,98			0,9
0	0	4	27,199		14,02			0,8
1	0	3	29,393		16,36			0,0
1	1	0	29,919		16,95			0,1
1	1	1	30,687		17,82			0,0
1	1	2	32,887		20,45			0,4
1	0	4	34,501		22,49			0,0
1	1	3	36,265		24,83			0,0
1	0	5	40,149		30,38			0,3
1	1	4	40,540	40,500	30,96	30,90	6	4,1
2	0	0	42,434		33,89			0,1
2	0	1	42,985	42,967	34,77	34,74	0,5	1,1
2	0	2	44,600		37,40			0,2
1	1	5	45,470	45,444	38,85	38,80	2	2,1
1	0	6	46,156	46,156	40,01	40,01	10	9,6
2	0	3	47,176		41,78			0,0
2	1	0	47,511	47,509	42,36	42,36	10	10,0
2	1	1	48,007	47,981	43,24	43,19	10	8,9
2	1	2	49,467	49,485	45,87	45,90	1	1,4
2	0	4	50,574	50,547	47,91	47,86	10	8,7
1	1	6	50,883	50,888	48,49	48,50	8	4,7
2	1	3	51,815	51,781	50,25	50,18	4	2,8
1	0	7	52,418		51,40			0,3
2	0	5	54,652		55,80			0,9
0	0	8	54,791	54,768	56,07	56,03	5	3,6
2	1	4	54,944	54,989	56,38	56,47	7	5,5
1	1	7	56,656		59,88			0,4
2	1	5	58,742	58,728	64,27	64,24	6	2,1
1	0	8	58,872		64,55			0,0
2	0	6	59,284		65,43			0,0
2	2	0	60,363		67,78			0,5
2	2	1	60,762	60,712	68,66	68,55	0,5	0,8
2	2	2	61,942	61,975	71,29	71,36	0,5	0,7
1	1	8	62,710		73,02			0,1
2	1	6	63,099		73,91			0,1
2	2	3	63,867		75,67			0,2
2	0	7	64,365	64,390	76,82	76,88	1	0,5
3	0	1	64,498		77,13			0,0
1	0	9	65,484		79,44			0,2
3	0	2	65,618	65,653	79,76	79,84	2	0,7
2	2	4	66,477		81,80			0,1
3	0	3	67,449	67,427	84,14	84,09	1	0,7
3	1	0	67,691	67,627	84,73	84,57	2	1,1
2	1	7	67,924	67,878	85,30	85,18	3	2,6
3	1	1	68,050	68,018	85,60	85,53	3	1,9
1	1	9	68,991	69,020	87,91	87,99	1	0,2
3	1	2	69,119	69,130	88,23	88,26	1	0,4
2	2	5	69,705		89,69			0,1
2	0	8	69,817	69,812	89,97	89,95	1	0,2
3	0	4	69,940		90,27			0,2
3	1	3	70,870	70,834	92,61	92,52	3	0,9
1	0	10	72,232		96,09			0,0

h	k	l	40 _c	40 _o	10 ³ sin ² θ _c	10 ³ sin ² θ _o	I _c	I _o
3	0	5	73,034		98,16			0,2
2	1	8	73,141	73,128	98,44	98,40	3	0,7
3	1	4	73,260	73,218	98,75	98,64	3	0,9
2	2	6	73,481	73,489	99,32	99,34	3	1,5
1	1	10	75,465	75,483	104,56	104,61	2	0,7
2	0	9	75,577		104,86			0,1
3	1	5	76,237	76,244	106,63	106,65	1	1,0
3	0	6	76,668	76,695	107,80	107,87	1	0,5
3	2	0	77,532		110,15			0,1
2	2	7	77,740	77,777	110,71	110,81	2	1,2
3	2	1	77,853		111,02			0,6
2	1	9	78,691		113,33			0,2
3	2	2	78,806		113,65			0,0
1	0	11	79,108		114,49			0,2
3	1	6	79,747	79,750	116,27	116,28	3	1,1
3	2	3	80,375		118,03			0,1
3	0	7	80,784	80,802	119,19	119,24	3	0,7
2	0	10	81,602		121,51			0,0
1	1	11	82,110		122,96			0,0
2	2	8	82,422	82,455	123,86	123,95	4	1,5
3	2	4	82,529		124,16			0,0
0	0	12	83,223	83,256	126,17	126,26	1	0,6
3	1	7	83,737	83,777	127,66	127,78	4	1,5
2	1	10	84,530		129,98			0,1
3	2	5	85,233	85,239	132,05	132,07	2	0,5
3	0	8	85,328		132,33			0,3
1	0	12	86,106		134,64			0,0
4	0	0	86,416		135,56			0,2
4	0	1	86,709	86,691	136,44	136,39	2	1,2
2	2	9	87,478		138,75			0,1
4	0	2	87,583		139,07			0,1
2	0	11	87,860	87,863	139,91	139,91	1	0,4
3	1	8	88,156	88,133	140,80	140,73	1	0,7
3	2	6	88,447		141,69			0,2
1	1	12	88,914		143,11			0,0
4	0	3	89,025		143,45			0,1
4	1	0	89,216		144,04			0,0
4	1	1	89,502	89,505	144,91	144,92	4	1,2
3	0	9	90,252	90,266	147,22	147,27	2	0,7
4	1	2	90,354		147,54			0,3
2	1	11	90,625	90,677	148,38	148,54	3	1,2
4	0	4	91,012	90,987	149,58	149,51	2	0,4
4	1	3	91,761	91,738	151,92	151,85	5	1,6
3	3	0	91,949		152,51			0,4
3	2	7	92,130	92,159	153,08	153,17	3	0,6
3	3	1	92,228		153,39			0,8
2	2	10	92,866	92,850	155,40	155,35	5	2,3
3	1	9	92,960		155,70			0,2
3	3	2	93,061		156,01			0,8
1	0	13	93,228		156,54			0,0
4	0	5	93,519		157,47			0,0
4	1	4	93,704	93,691	158,06	158,02	5	1,8
2	0	12	94,331	94,332	160,06	160,06	5	1,3
3	3	3	94,436	94,452	160,40	160,45	3	0,9

h	k	l	4θ _c	4θ _o	10 ³ sin ² θ _c	10 ³ sin ² θ _o	I _c	I _o
3	0	10	95,517	95,523	163,87	163,89	6	2,5
1	1	13	95,871		165,02			0,3
4	1	5	96,156	96,124	165,94	165,84	6	2,4
3	2	8	96,242		166,22			0,1
3	3	4	96,337		166,53			0,5
4	0	6	96,514		167,11			0,0
2	1	12	96,951		168,53			0,1
4	2	0	97,234		169,46			0,0
4	2	1	97,501		170,33			0,1
3	1	10	98,113		172,34			0,2
4	2	2	98,300		172,96			0,0
2	2	11	98,554		173,80			0,2
3	3	5	98,740		174,41			0,4
4	1	6	99,091	99,087	175,58	175,57	0,5	0,7
4	2	3	99,621	99,588	177,34	177,23	1	1,4
4	0	7	99,967	99,968	178,50	178,50	1	0,9
1	0	14	100,476	100,439	180,20	180,07	1	1,0
3	2	9	100,749	100,709	181,12	180,98	1	0,9
2	0	13	101,000		181,96			0,3
3	0	11	101,092	101,079	182,27	182,23	1	0,5
4	2	4	101,449		183,47			0,2
3	3	6	101,620	101,590	184,05	183,95	2	1,4
4	1	7	102,480	102,481	186,97	186,97	2	2,4
1	1	14	102,979	102,941	188,67	188,54	1	1,1
2	1	13	103,495	103,502	190,43	190,46	2	1,2
3	1	11	103,585		190,74			0,6
4	2	5	103,764		191,36			0,2
4	0	8	103,846		191,64			0,0
2	2	12	104,517		193,95			0,1
3	3	7	104,949	104,953	195,44	195,46	0,5	0,2
3	2	10	105,618		197,76			0,2
4	1	8	106,292	106,314	200,11	200,19	1	0,6
4	2	6	106,546		201,00			0,1
3	0	12	106,952		202,42			0,1
1	0	15	107,859	107,836	205,61	205,53	1	0,4
2	0	14	107,861		205,62			0,1
4	0	9	108,121		206,53			0,2
3	3	8	108,700		208,58			0,1
3	1	12	109,350		210,89			0,1
4	3	0	109,610	109,637	211,82	211,92	1	0,6
4	2	7	109,769		212,39			0,2
4	3	1	109,856		212,70			0,0
5	0	1	109,856		212,70			0,1
1	1	15	110,243		214,08			0,0
2	1	14	110,246		214,09			0,0
4	1	9	110,501	110,508	215,01	215,03	1	0,3
5	0	2	110,590		215,32			0,0
4	3	2	110,590		215,32			0,1
2	2	13	110,737		215,85			0,1
3	2	11	110,823		216,16			0,2
5	0	3	111,807		219,70			0,0
4	3	3	111,807	111,769	219,70	219,57	2	1,1
5	1	0	111,969		220,29			0,0
5	1	1	112,211	112,179	221,17	221,05	1	0,4

h	k	l	4θ _c	4θ _o	10 ³ sin ² θ _c	10 ³ sin ² θ _o	I _c	I _o
4	0	10	112,766		223,18			0,0
3	3	9	112,848		223,48			0,0
5	1	2	112,936	112,979	223,80	223,96	1	0,3
0	0	16	113,073		224,30			0,1
3	0	13	113,081		224,33			0,3
4	2	8	113,411		225,53			0,3
5	0	4	113,496		225,84			0,0
4	3	4	113,496		225,84			0,0
5	1	3	114,136	114,140	228,18	228,19	1	0,7
2	0	15	114,912		231,03			0,1
4	1	10	115,082		231,65			0,2
1	0	16	115,385		232,77			0,0
3	1	13	115,393	115,391	232,80	232,79	1	0,5
5	0	5	115,644		233,72			0,0
4	3	5	115,644		233,72			0,2
5	1	4	115,803		234,31			0,1
3	2	12	116,344	116,301	236,31	236,16	1	0,7
2	1	15	117,201		239,50			0,0
2	2	14	117,204		239,51			0,3
3	3	10	117,369		240,13			0,0
4	2	9	117,449	117,442	240,42	240,40	1	0,6
1	1	16	117,668		241,24			0,2
4	0	11	117,759		241,58			0,0
5	1	5	117,924		242,20			0,1
4	3	6	118,235		243,36			0,1
5	0	6	118,235		243,36			0,0
5	2	0	118,862		245,71			0,1
5	2	1	119,095	119,093	246,59	246,58	1	1,4
3	0	14	119,465		247,98			0,3
5	2	2	119,792	119,823	249,22	249,33	1	0,6
4	1	11	120,014		250,05			0,1
5	1	6	120,485		251,83			0,0
5	2	3	120,949	120,944	253,60	253,57	1	0,5
4	3	7	121,253	121,234	254,75	254,68	1	0,4
5	0	7	121,253		254,75			0,0
3	1	14	121,701		256,45			0,1
4	2	10	121,863		257,07			0,1
2	0	16	122,155		258,19			0,2
3	2	13	122,163		258,22			0,1
3	3	11	122,244		258,53			0,0
5	2	4	122,558	122,594	259,73	259,87	1	0,4
1	0	17	123,068		261,68			0,0
4	0	12	123,081		261,73			0,1
5	1	7	123,470	123,465	263,22	263,20	2	0,9
2	2	15	123,910	123,925	264,92	264,97	1	0,5
2	1	16	124,362		266,66			0,2
5	2	5	124,609		267,61			0,1
4	3	8	124,681	124,695	267,89	267,95	2	0,6
5	0	8	124,681		267,89			0,0
1	1	17	125,266		270,16			0,0
4	1	12	125,278	125,295	270,20	270,27	1	0,7
4	4	0	125,517		271,13			0,0
4	4	1	125,743		272,01			0,2
3	0	15	126,099		273,39			0,0

h	k	l	4θ _c	4θ _o	10 ³ sin ² θ _c	10 ³ sin ² θ _o	I _c	I _o
4	4	2	126,419		274,63			0,0
4	2	11	126,633	126,646	275,47	275,52	1	0,7
5	1	8	126,863		276,37			0,4
5	2	6	127,090		277,25			0,2
3	3	12	127,454		278,68			0,0
4	4	3	127,541		279,01			0,1
3	1	15	128,267		281,86			0,4
3	2	14	128,270	128,296	281,87	281,98	1	0,5
5	0	9	128,503		282,79			0,0
4	3	9	128,503	128,516	282,79	282,84	1	0,7
4	0	13	128,718		283,64			0,3
4	4	4	129,102	129,096	285,15	285,12	0,5	0,0
2	0	17	129,598		287,10			0,0
5	3	0	129,844		288,07			0,1
5	2	7	129,988	129,986	288,64	288,64	1	0,7
5	3	1	130,066		288,95			0,0
5	1	9	130,649		291,26			0,5
5	3	2	130,729	130,736	291,58	291,61	3	1,1
2	2	16	130,855		292,08			0,2
4	1	13	130,863		292,11			0,8
1	0	18	130,923		292,35			0,1

Tabelle 19 Pulverdaten von La₂F[AuF₄]₅

Kamera	Guinier-Simon, Fa. Enraf/nonius, Delft (NL)
Strahlung	Cu-K _{α1} -Strahlung, λ = 154,051 pm, Graphitmonochromator
Probenform	Pulver in Markröhrchen, unter Argon
Äußerer Standard	T-Quarz (α-SiO ₂ ; trigonal; a = 491,26 pm, b = 540,43 pm)
Verbindung	La ₂ F[AuF ₄] ₅
Strukturtyp	Sm ₂ F[AuF ₄] ₅ Typ
Gitterkonstanten	a = 836,80(3) pm c = 2602,2(2) pm
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	P 4 ₁ 2 ₁ 2- D ₄ ⁴ (Nr. 92)
Zahl der Formeleinheiten	Z = 4
Molekulargewicht	1661,6 g/mol
Molvolumen	274,37 cm ³ /mol
Röntgendichte	6,057 g/cm ³
Intensitäten	geschätzt

4.3.2 Untersuchung am Einkristall

Zur Einkristalluntersuchung wurde La₂F[AuF₄]₅ in eine vorher ausgeheizte und mit Hostinert[®] als Sperrflüssigkeit gefüllte Kristallisationsschale gegeben. Nach den im Kapitel B 5.2 geschilderten Auswahlkriterien erfolgte die Separierung der Einkristalle in Markröhrchen (Ø = 0,3 mm). Eine anschließende Anfertigung von Weissenbergaufnahmen gab eine erste Auskunft über die Kristallqualität, die ebenfalls durch eine Gitterkonstantenbestimmung auf dem IPDS-Diffraktometer überprüft wurde. Der für röntgenographisch tauglich empfundene Kristall wurde auf dem Vierkreisdiffraktometer (Siemens AED 2) zur Intensitätsmessung herangezogen. Eine anschließende Strukturverfeinerung mit dem Programm *SHELXL-93* unter Verwendung der Schweratomlagen des isotypen Strukturtyps Sm₂F[AuF₄]₅ bestätigte die richtige Wahl der Raumgruppe und Lageparameter sämtlicher Atome. Daraufhin wurde zur Optimierung der Residualwerte eine numerische Absorptionskorrektur mit dem Programm *HABITUS* durchgeführt und die in der Tabelle 21 aufgeführten Lageparameter und anisotropen Temperaturfaktoren erhalten. Die kristallographischen Daten von La₂F[AuF₄]₅ sind in der Tabelle 20 angegeben.

Tabelle 20 Kristallographische Daten von La₂F[AuF₄]₅

Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	P 4 ₁ 2 ₁ 2 - D ₄ ⁴ (Nr. 92)
Gitterkonstanten	
Guinier-Simon-Daten	a = 836,80(3) pm c = 2602,2(2) pm
Vierkreisdiffraktometer	a = 837,56(11) pm c = 2604,8(8) pm
Röntgenographische Dichte	6,057 g/cm ³
Zahl der Formeleinheiten	Z = 4
F (0 0 0)	2792
Molares Volumen (röntgenographisch)	274,37 cm ³ /mol
Kristallfarbe	gelb
Diffraktometer	Siemens AED 2
Linearer Absorptionskoeffizient μ (Mo-K _α)	44,87 mm ⁻¹
Strahlung	Mo-K _α -Strahlung; λ = 71,073 pm
Korrektur der Intensitäten	Polarisations- und Lorentzkorrektur
Meßbereich	3,1 ≤ 2Θ ≤ 60,0 -8 ≤ h ≤ 8 -11 ≤ k ≤ 11 -36 ≤ l ≤ 36
Anzahl der gemessenen I _o (hkl)	10984
Interner R-Wert	5,54 %
Lösungsverfahren	Patterson- und Differenzfourier-Synthese
Nicht berücksichtigte Reflexe I _o (hkl)	128
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	2670
Anzahl der freien Parameter	128
Absorptionskorrektur	numerisch, mit <i>HABITUS</i>
Gütefaktor	wR(F ²) = 10,32 % R(F) = 4,33 %, F _o > 4σ(F _o) R(F) = 5,59 %
Max. und min. Restelektronendichte	1,81 / -2,62 e/Å ³

Tabelle 21 Lageparameter und anisotrope Temperaturfaktoren (Å²) von La₂F[AuF₄]₅, Standardabweichung (aufgerundet) zweite Zeile

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
La	8 b	0,0672	0,4489	0,50232	0,0138	0,0166	0,0190	-0,0006	-0,0005	0,0001
		0,0002	0,0002	0,00004	0,0004	0,0005	0,0005	0,0005	0,0004	0,0004
Au 1	4 a	0,43675	0,43675	0	0,0156	0,0156	0,0276	0,0003	-0,0003	-0,0018
		0,00008	0,00008		0,0003	0,0003	0,0005	0,0003	0,0003	0,0004
Au 2	8 b	0,17831	0,79681	0,61102	0,0230	0,0192	0,0179	0,0010	-0,0004	-0,0008
		0,00008	0,00008	0,00003	0,0004	0,0004	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003
Au 3	8 b	0,64404	0,59251	0,65488	0,0234	0,0314	0,0287	-0,0072	-0,0050	0,0024
		0,00009	0,00009	0,00003	0,0004	0,0004	0,0004	0,0004	0,0004	0,0003
F 1	8 b	0,439	0,206	0,9974	0,036	0,012	0,081	-0,002	-0,006	-0,003
		0,002	0,002	0,0007	0,007	0,005	0,011	0,007	0,009	0,005
F 2	8 b	0,199	0,416	0,5898	0,039	0,040	0,029	0,007	-0,016	0,008
		0,002	0,002	0,0005	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007
F 3	8 b	0,447	0,183	0,6896	0,036	0,026	0,022	-0,001	-0,014	0,004
		0,002	0,002	0,0005	0,007	0,006	0,006	0,005	0,006	0,006
F 4	8 b	0,334	0,567	0,4996	0,012	0,030	0,062	-0,0004	0,008	-0,004
		0,002	0,002	0,0006	0,005	0,006	0,009	0,007	0,006	0,005
F 5	8 b	0,187	0,431	0,4153	0,046	0,031	0,020	-0,005	0,012	0,011
		0,002	0,002	0,0005	0,008	0,007	0,006	0,006	0,006	0,006
F 6	4 a	0,219	0,219	0,5	0,027	0,027	0,046	-0,006	0,006	-0,001
		0,002	0,002		0,005	0,005	0,012	0,007	0,007	0,007
F 7	8 b	0,915	0,274	0,5521	0,041	0,055	0,040	0,018	0,0004	-0,007
		0,002	0,002	0,0006	0,008	0,009	0,008	0,008	0,008	0,008
F 8	8 b	0,036	0,689	0,4509	0,054	0,032	0,045	0,009	0,010	-0,003
		0,002	0,002	0,0006	0,007	0,007	0,009	0,007	0,008	0,007
F 9	8 b	0,140	0,026	0,3588	0,099	0,039	0,039	0,025	-0,013	-0,027
		0,003	0,002	0,0006	0,013	0,008	0,009	0,007	0,010	0,009
F 10	8 b	0,907	0,280	0,4444	0,054	0,047	0,018	0,0002	-0,018	-0,016
		0,002	0,002	0,0005	0,009	0,006	0,006	0,006	0,007	0,008
F 11	8 b	0,695	0,415	0,6134	0,090	0,059	0,091	-0,067	-0,041	0,046
		0,003	0,002	0,0008	0,013	0,010	0,014	0,011	0,012	0,010

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

4.4 Strukturbeschreibung

Auf die Strukturbeschreibung von La₂F[AuF₄]₅ soll hier nicht näher eingegangen werden, da dies bereits anhand von Sm₂F[AuF₄]₅ [54] und den isotypen Verbindungen von M₂F[AuF₄]₅ mit M = La, Pr, Nd, Sm, Gd [17] und Bi₂F[AuF₄]₅ [19] geschehen ist. Aus dem selben Grund sei auch auf eine graphische Darstellung der Koordinationssphären der einzelnen Kationen verzichtet und lediglich die mit dem Programm *MAPLE* errechneten üblichen Werte (Bindungsabstände, -winkel, ECON und MEFIR) in den folgenden Tabellen angegeben.

Tabelle 22 Bindungsabstände (in pm) und Winkel des Koordinationspolyeders um La;
La-F Abstände fett, F-F Abstände normal, F-F Winkel kursiv

La	F 6	F 7	F 8	F 4	F 10	F 1	F 3	F 5	F 2
F 6	230,6	291,9	441,0	306,7	302,8	456,5	441,3	284,2	286,5
F 7	78,0°	233,3	447,4	449,1	280,4	290,7	361,9	442,5	283,2
F 8	137,3°	140,0°	242,8	297,8	359,3	265,7	285,3	266,8	448,8
F 4	80,4°	140,3°	75,4°	244,3	453,9	452,0	299,6	276,1	289,5
F 10	78,8°	71,5°	94,5°	135,4°	246,3	295,2	468,8	276,8	464,6
F 1	145,7°	74,4°	65,7°	133,8°	73,5°	247,1	282,9	414,2	425,5
F 3	134,6°	97,5°	71,1°	75,0°	143,2°	69,7°	247,7	446,8	265,9
F 5	72,7°	133,6°	65,8°	68,2°	68,1°	113,5°	128,6°	248,1	454,4
F 2	72,2°	70,9°	129,0°	70,9°	136,2°	116,1°	63,9°	129,4°	254,5

Tabelle 23 Bindungsabstände (in pm) und Winkel des Koordinationspolyeders um Au 1;
Au-F Abstände fett, F-F Abstände normal, F-F Winkel kursiv

Au 1	F 4(1)	F 4(2)	F 1(3)	F 1(4)
F 4(1)	191,9	275,7	268,7	385,0
F 4(2)	91,9°	191,9	385,0	268,7
F 1(3)	88,5°	178,3°	193,2	276,1
F 1(4)	178,3°	88,5°	91,1°	193,2

Tabelle 24 Bindungsabstände (in pm) und Winkel des Koordinationspolyeders um Au 2;
Au-F Abstände fett, F-F Abstände normal, F-F Winkel kursiv

Au 2	F 10	F 5	F 2	F 3
F 10	191,2	382,8	272,9	267,2
F 5	177,9°	191,7	273,1	273,3
F 2	90,8°	90,8°	192,0	385,4
F 3	88,0°	90,4°	178,2°	193,4

Tabelle 25 Bindungsabstände (in pm) und Winkel des Koordinationspolyeders um Au 3;
Au-F Abstände fett, F-F Abstände normal, F-F Winkel kursiv

Au 3	F 11	F 8	F 9	F 7
F 11	188,5	267,4	264,2	383,5
F 8	89,9°	190,0	380,2	274,8
F 9	88,5°	177,6°	190,3	273,8
F 7	178,4°	91,1°	90,6°	195,0

Tabelle 26 La₂F[AuF₄]₅, Motive der gegenseitigen Zuordnung, ECON und MEFIR (pm), Koordinationszahlen (C.N.) und Abstände innerhalb der Koordinationspolyeder (pm)

	La	Au 1	Au 2	Au 3	C.N.	ECON ^{b)}	MEFIR ^{b)}
F 1	1/1 247,1	2/1 2 × 193,2	—	—	2	1,9	137,4
F 2	1/1 254,5	—	1/1 192,0	—	2	1,9	138,2
F 3	1/1 247,7	—	1/1 193,4	—	2	1,9	138,0
F 4	1/1 244,3	2/1 2 × 191,9	—	—	2	2,0	136,2
F 5	1/1 248,1	—	1/1 191,7	—	2	1,9	137,2
F 6	1/2 230,6	—	—	—	2	2,0	133,0
F 7	1/1 233,3	—	—	1/1 195,0	2	2,0	136,0
F 8	1/1 242,8	—	—	1/1 190,0	2	2,0	136,6
F 9	—	—	—	1/1 190,3	1	1,0	134,3
F 10	1/1 246,3	—	1/1 191,2	—	2	1,9	136,6
F 11	—	—	—	1/1 188,5	1	1,0	133,0
C.N.	9	4	4	4			
ECON ^{a)}	8,7	4,0	4,0	4,0			
MEFIR ^{a)}	102,7	59,1	58,4	56,2			

a) nur F⁻ als Liganden

b) nur Kationen als Liganden

Als Startwerte dienen: $r(\text{F}^-) = 133 \text{ pm}$, $r(\text{La}^{3+}) = 100 \text{ pm}$, $r(\text{Au}^{3+}) = 60 \text{ pm}$

4.5 Madelunganteil der Gitterenergie, MAPLE

Die gerundeten MAPLE-Werte von La₂F[AuF₄]₅ sowie die Summe der MAPLE-Werte der binären Komponenten LaF₃ und AuF₃ sind jeweils mit 9565,6 kcal/mol identisch. Daraus resultiert eine errechnete, für Aurate erstaunlich geringe, aber doch eher zufällige Abweichung von 0,0 %.

Tabelle 27 MAPLE-Werte von La₂F[AuF₄]₅, Werte in kcal/mol

Atom	n	binär	ternär	Δ	Δ•n
La	2	940,3	961,5	21,2	42,4
Au 1	1	969,2	990,9	21,7	21,7
Au 2	2	969,2	960,8	-8,4	-16,8
Au 3	2	969,2	954,3	-14,9	-29,8
F 1	2	(LaF ₃) 121,7	123,8	2,1	4,2
F 2	2	(AuF ₃) 158,6	138,4	-20,2	-40,4
F 3	2	(LaF ₃) 111,0	131,8	20,8	41,6
F 4	2	(AuF ₃) 134,7	131,9	-2,8	-5,6
F 5	2	(AuF ₃) 134,7	134,7	0,0	0,0
F 6	1	(AuF ₃) 158,6	117,1	-41,5	-41,5
F 7	2	(AuF ₃) 134,7	133,4	-1,3	-2,6
F 8	2	(LaF ₃) 116,8	130,7	13,9	27,8
F 9	2	(AuF ₃) 158,6	154,3	-4,3	-8,6
F 10	2	(AuF ₃) 134,7	137,5	2,8	5,6
F 11	2	(AuF ₃) 134,7	135,7	1,0	2,0
		Σ = 9565,6	Σ = 9565,6		Σ = 0,0 = 0,00 %

4.6 Schlußbemerkung

Durch die Einkristalluntersuchung von La₂F[AuF₄]₅ konnte – was bereits an Pulverdaten abgeleitet wurde – erneut bestätigt werden, daß auch La₂F[AuF₄]₅ in der Raumgruppe P 4₁ 2₁ 2 kristallisiert und isotyp zu Sm₂F[AuF₄]₅ ist.

5 Y₂F[AuF₄]₅

5.1 Vorbemerkung

Aufgrund ähnlicher Ionenradien von Y³⁺ mit denen der seltenen Erden sollte durch Kombination von YF₃ mit AuF₃ ebenfalls ein Yttriumaurat darstellbar sein. Da die Fluoroaurate der Seltenen Erden im Laufe der Lanthanoidenkontraktion sowohl den Strukturtyp als auch ihre Zusammensetzung ändern, wäre es interessant zu wissen, welche Struktur bzw. Formelzusammensetzung ein mögliches Yttriumaurat bildet.

5.2 Darstellung

Nach Umsetzung von YF₃ mit AuF₃ im Fluorierungssofen konnten anhand eines angefertigten Guinierfilms einige Reflexe hierauf nicht zugeordnet werden. Dies könnte auf die Bildung eines Yttriumaurates zurückzuführen sein. Daraufhin wurde eine Druckfluorierung im Autoklaven durchgeführt. Dazu wurden YF₃ und AuF₃ in einem Molverhältnis von 1 : 4 in der 'Glove-Box' eingewogen, miteinander in einem Achatmörser verrieben und in einen Korundfinger eingebracht. Der Korundfinger wurde unter Argonatmosphäre in einen vorher evakuierten und mit Argon gefluteten Autoklaven gestellt, der anschließend mit 2 ml Argon und 2 ml F₂ gefüllt wurde. Nach dem Befüllen wurde der Autoklav in einen auf 400 °C vorgeheizten Ofen gestellt und 3 Tage bei dieser Temperatur belassen. Daraufhin wurde die Ofentemperatur in Schritten auf 200 °C gesenkt und der Ofen dann ausgeschaltet. Im Korundfinger befanden sich gelbe Kristalle die zur röntgenographischen Untersuchung herangezogen wurden.

Tabelle 28 Zusammenstellung der Versuchsparameter

Edukte / Einwaage / Molverhältnis	Ofentemperatur	Start- bzw. Endtemperatur Aufheiz- bzw. Abkühlrate	Verweildauer bei Ofentemperatur	Produkte / Bemerkungen
YF ₃ + AuCl ₃ 210 mg + 1100 mg 1 : 4	Fluorierungssofen 450 °C	50 °C 20 °C /Tag	6 Tage	YF ₃ + Reflexe) ^d
YF ₃ + AuF ₃ 210 mg + 1100 mg 1 : 3	Fluorierungssofen 420 °C	50 °C 20 °C /Tag	10 Tage	bei 300 °C erste Kristalle beobachtet, bei 420 °C verflüchtigte sich AuF ₃) ^a
YF ₃ + AuF ₃ 39 mg + 270 mg 1 : 4	Autoklav 400 °C	400 °C 200 °C 50 °C /Tag	3 Tage	Au + Reflexe) ^{c+d} gelbe Kristalle, Einkristalluntersuchung ergab die Zusammensetzung Y ₂ F[AuF ₄] ₅

)^a keine Guinieraufnahme angefertigt

)^c diente zur Bestimmung der Reflexabfolge

)^d restlichen Reflexe konnten nicht eindeutig zugeordnet werden

5.3 Röntgenographische Untersuchung

5.3.1 Untersuchung nach der Pulvermethode

Von einem Teil der gelben Probe wurde eine Guinier-Simon-Aufnahme angefertigt. Dazu wurde die Substanz in eine Umfüllapparatur gegeben und mit einem trockenen Glasstab verrieben. Ein Teil des Pulvers wurde daraufhin in ein Markröhrchen ($\varnothing = 0,3$ mm) gebracht, während der Rest der Probe in Glasampullen abgeschmolzen wurde, die zur Aufbewahrung unter trockenem Argon dienen. Die Reflexabfolge wurde mit einem Koinzidenzmaßstab abgelesen und mit dem Programm *SOS I* korrigiert, die zugehörigen Intensitäten visuell geschätzt. Eine Zuordnung der Reflexe zu den aus dem Einkristalldatensatz abgeleiteten Strukturmodell war nicht möglich, daher sei an dieser Stelle lediglich die Pulveraufnahme abgebildet (vgl. Abb. 27). Es wurden mehrere Aufnahmen mit jeweils gleicher Reflexabfolge erhalten, eine Verwechslung der Guinierfilme ist daher auszuschließen. Die Diskrepanz zwischen Pulveraufnahme und der Strukturlösung des Einkristalldatensatzes liegt auch nicht an einer Zersetzung der Probe, da das Markröhrchen nach der Guinier-Simon-Aufnahme weiterhin unversehrt mit gelbem Inhalt vorlag.

Der Aufnahme ist zu entnehmen, daß es sich weder um AuF₃ noch YF₃ handelt, lediglich elementares Gold ist nachweisbar. Weiterhin handelt es sich bei dem gelben Pulver auch nicht um ein Y₂F[AuF₄]₅ welches in der Raumgruppe P $\bar{1}$, isotyp etwa zu Er₂F[AuF₄]₅ kristallisiert bzw. um ein Y₂F[AuF₄]₅, welches isotyp zu Sm₂F[AuF₄]₅ (Raumgruppe P 4₁ 2₁ 2) ist. Ebenso liegt auch keine Isotypie zu den Strukturtypen TlF₂[AuF₄] und La[AuF₄]₃ vor. Eine gewisse Ähnlichkeit bezüglich der Reflexabfolge ist mit Auraten der Zusammensetzung MF[AuF₄]₂ gegeben, eine eindeutige Zuordnung scheiterte allerdings auch in diesem Fall.

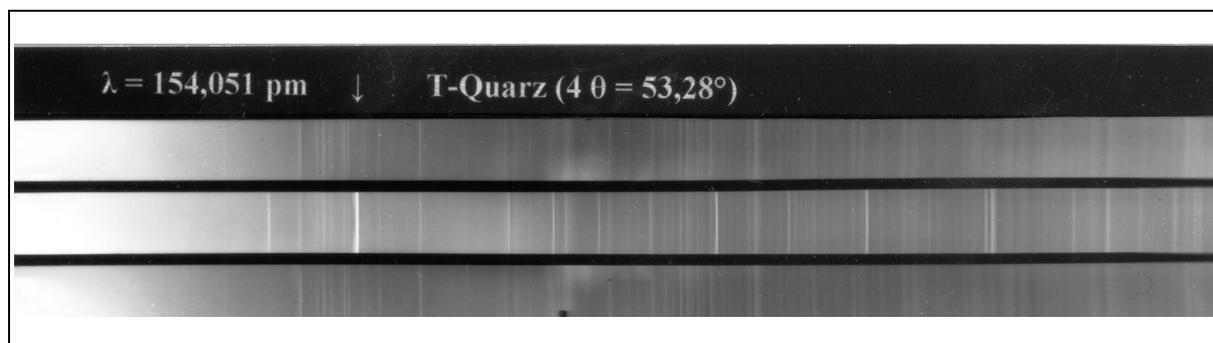


Abb. 27 Pulveraufnahme von Y₂F[AuF₄]₅

5.3.2 Untersuchung am Einkristall

Wegen der Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Probe wurden die Kristalle unter Sperrflüssigkeit (Hostinert[®]) nach den in Kapitel B 5.2 beschriebenen Auswahlkriterien separiert. Die ausgesuchten Kristalle wurden in vorher ausgeheizte und mit Argon gespülte Markröhrchen gebracht ($\varnothing = 0,3$ mm) und diese mit einer Sparflamme gasdicht verschlossen. Die Kristalle wurden auf ihre röntgenographische Tauglichkeit mittels Schwenkaufnahmen an Weissenbergkameras überprüft. Eine weitere Überprüfung am IPDS ermöglichte zusätzlich eine Gitterkonstantenbestimmung. Insgesamt wurden am IPDS bzw. AED 2 vier Kristalle untersucht, die alle annähernd gleiche Gitterkonstanten lieferten, allerdings in unterschiedlicher Aufstellung der monoklinen Zelle. Die am IPDS bzw. AED 2 erhaltenen Gitterkonstanten wurden daraufhin mit der entsprechenden in der Tabelle 29 angegebenen Matrix transformiert, um die Zellabmessungen leichter zu vergleichen (vgl. Tab. 29). Die im Nachhinein entgegen der Konvention erfolgte Wahl der Aufstellung der monoklinen Zelle mit einem Winkel $\beta < 90^\circ$ wird noch im folgenden beschrieben.

Tabelle 29 Ergebnisse der Gitterkonstantenbestimmung am IPDS bzw. AED 2

Kristall Nr.	1	2	3	4
a	11,892(12)	11,894(10)	11,877(11)	11,890(15)
b	7,957(7)	7,979(7)	7,969(7)	7,972(10)
c	8,948(9)	8,971(8)	8,973(7)	8,954(11)
α	90,057(114)	90,069(102)	89,953(102)	90,0
β	89,289(120)	89,155(101)	89,192(95)	89,17(10)
γ	89,840(116)	90,120(98)	89,964(97)	90,0
Volumen	846,7	851,4	849,2	848,7
Bravaisstyp	P	P	P	P
Diffraktometer	IPDS	IPDS	IPDS	AED 2
Transformationsmatrix	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & \bar{1} \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & \bar{1} \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$

Aufgrund der geringen Abweichung der Winkel α und γ von 90° erfolgte die Intensitätsmessung in der monoklinen Aufstellung allerdings mit $\beta > 90^\circ$. Der erhaltene Datensatz zeigte neben der zonalen Auslöschungsbedingung $h\ 0\ l$ mit $h + l = 2n$ noch die beiden seriellen Auslöschungsbedingungen $h\ 0\ 0$ mit $h = 2n$ und $0\ 0\ l$ mit $l = 2n$, wie sie für die Raumgruppe $P\ 2/n$ zutreffen. Mit dem Programm *SHELXS-86* konnten die Startpunktlagen einiger Schweratome sowohl mittels Direkter Methoden als auch mit Hilfe der Pattersonsynthese ermittelt werden. Die übrigen Schweratome sowie die Zuordnung der Fluoratome ergaben sich aus der Differenzfouriersynthese. Nachdem die Strukturlösung mit

dem Programm *SHELXL-93* einen sinnvollen Strukturvorschlag ergab, wurde eine Pulversimulation mit dem Programm *LAZY* durchgeführt. Ein anschließender Vergleich der Simulation mit der erhaltenen Pulveraufnahme zeigte zwar eine ähnliche Reflexabfolge, jedoch keine völlige Übereinstimmung. Daraufhin wurden weitere Gitterkonstantenbestimmungen am IPDS mit anderen Einkristallen vorgenommen (vgl. Tab. 29). Außerdem wurden die Intensitäten eines weiteren Kristalls am Vierkreisdiffraktometer gesammelt. Auch dieser Datensatz lieferte die gleichen, bereits oben beschriebenen Auslöschungsbedingungen, ebenso wurde die beste Strukturlösung in der Raumgruppe P 2/n erhalten, wobei die gleichen Lageparameter für sämtliche Atome resultierten, allerdings hier mit etwas schlechteren Residualwerten.

Ein daraufhin mit dem Programm *Winatoms* durchgeführter Vergleich der Anordnung der Strukturbausteine zeigte eine weitgehende Übereinstimmung zu denen der Zusammensetzung M₂F[AuF₄]₅ mit M = Tb, Dy, Ho, Er. Da außerdem die Elementarzellen der in der Raumgruppe P $\bar{1}$ kristallisierenden Aurate nur Winkel kleiner als 90° aufweisen, wurde der Datensatz von Y₂F[AuF₄]₅ unter Beibehaltung der Rechtshändigkeit so transformiert, daß man ebenfalls einen spitzen Winkel erhält. Eine erneute Strukturverfeinerung in der Raumgruppe P 2/n erstmals mit einem Winkel $\beta < 90^\circ$ und den daraus erhaltenen Lageparametern zeigte nun den kristallographischen Zusammenhang zu den in der Raumgruppe P $\bar{1}$ kristallisierenden Auraten.

Um einen Vergleich beider Strukturen zu vereinfachen, wurden daher die in Tabelle 29 angegebenen Werte sowie die Verbindung – entgegen der Konvention – mit einem Winkel $\beta < 90^\circ$ aufgestellt.

Der damit möglich gewordene direkte Vergleich zu den in der Raumgruppe P $\bar{1}$ kristallisierenden Fluororauraten lieferte bei einer Lösung des Datensatzes in P $\bar{1}$ unter Verwendung gleicher Startpunktlagen wie im Er₂F[AuF₄]₅ folgende Residualwerte: $wR(F^2) = 16,11 \%$, $R(|F|) = 6,03 \%$ $F_o > 4\sigma(F_o)$, $R(|F|) = 12,27 \%$.

Dies spricht neben den gefundenen Auslöschungsbedingungen, den vom IPDS bzw. AED 2 annähernd monoklin indizierbaren Gitterkonstanten von vier Kristallen und des im triklinen, isotyp zu Er₂F[AuF₄]₅, nicht indizierbaren Guinierfilms für die Wahl der Raumgruppe P 2/n.

Tabelle 30 Kristallographische Daten von Y₂F[AuF₄]₅

Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2/n - C _{2h} ⁴ (Nr. 13)
Gitterkonstanten	
Vierkreisdiffraktometer	a = 1188,9(3) pm b = 797,4(2) pm c = 895,7(3) pm β = 89,18(3)
Röntgenographische Dichte	6,108 g/cm ³
Zahl der Formeleinheiten	Z = 4
F (0 0 0)	1324
Molares Volumen (röntgenographisch)	255,69 cm ³ /mol
Kristallfarbe	gelb
Diffraktometer	Siemens AED 2
Linearer Absorptionskoeffizient μ (Mo-K _α)	48,32 mm ⁻¹
Strahlung	Mo-K _α -Strahlung; λ = 71,073 pm
Korrektur der Intensitäten	Polarisations- und Lorentzkorrektur
Meßbereich	3,4 ≤ 2θ ≤ 60,0 -12 ≤ h ≤ 12 -11 ≤ k ≤ 11 -16 ≤ l ≤ 16
Anzahl der gemessenen I _o (hkl)	9908
Interner R-Wert	12,41 %
Lösungsverfahren	Patterson- und Differenzfourier-Synthese
Nicht berücksichtigte Reflexe I _o (hkl)	328
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	2484
Anzahl der freien Parameter	129
Absorptionskorrektur	empirisch, mit Psi-Scans
Gütefaktor	wR(F ²) = 12,03 % R(F) = 4,63 %, F _o > 4σ(F _o) R(F) = 9,14 %
Max. und min. Restelektronendichte	2,71 / -2,32 e/Å ³

Tabelle 31 Lageparameter und anisotrope Temperaturfaktoren (Å²) von Y₂F[AuF₄]₅, Standardabweichung (aufgerundet) zweite Zeile

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Y	4 g	0,4981	0,6703	0,3155	0,0183	0,0152	0,0156	0,0011	0,0035	0,0002
		0,0002	0,0002	0,0002	0,0008	0,0007	0,0008	0,0006	0,0006	0,0006
Au 1	4 g	0,59551	0,16830	0,27513	0,0258	0,0190	0,0170	-0,0002	0,0052	0,00003
		0,00006	0,00008	0,00008	0,0004	0,0003	0,0004	0,0003	0,0003	0,0003
Au 2	4 g	0,79364	0,55979	0,51226	0,0158	0,0240	0,0187	0,0062	0,0043	0,0009
		0,00006	0,00008	0,00008	0,0003	0,0004	0,0004	0,0003	0,0003	0,0003
Au 3	2 e	0,25	0,0200	0,25	0,0215	0,0199	0,0318	0	-0,0033	0
			0,0002		0,0005	0,0005	0,0006		0,0004	
F 1	4 g	0,679	0,672	0,405	0,023	0,041	0,038	0,023	-0,003	-0,008
		0,001	0,002	0,002	0,006	0,007	0,007	0,006	0,005	0,005
F 2	4 g	0,910	0,928	0,209	0,062	0,015	0,032	0,0005	0,012	0,001
		0,002	0,002	0,002	0,009	0,005	0,007	0,005	0,006	0,006
F 3	4 g	0,900	0,696	0,406	0,025	0,028	0,019	0,004	0,007	-0,0007
		0,001	0,002	0,002	0,006	0,006	0,006	0,004	0,005	0,005
F 4	4 g	0,836	0,154	0,414	0,076	0,041	0,028	-0,001	0,026	-0,012
		0,002	0,002	0,002	0,011	0,008	0,007	0,006	0,007	0,008
F 5	2 c	0	0,5	0	0,036	0,029	0,024	-0,012	0,006	-0,016
					0,010	0,008	0,009	0,007	0,007	0,007
F 6	4 g	0,414	0,536	0,125	0,028	0,049	0,053	-0,032	0,005	-0,007
		0,002	0,002	0,002	0,007	0,008	0,009	0,007	0,006	0,006
F 7	4 g	0,357	0,192	0,239	0,045	0,028	0,083	0,004	-0,005	-0,011
		0,002	0,002	0,003	0,009	0,007	0,013	0,007	0,008	0,006
F 8	4 g	0,367	0,851	0,236	0,041	0,030	0,052	0,011	0,004	0,011
		0,002	0,002	0,002	0,008	0,007	0,009	0,006	0,007	0,006
F 9	4 g	0,464	0,824	0,522	0,080	0,020	0,034	0,013	0,029	0,003
		0,002	0,002	0,002	0,011	0,006	0,007	0,005	0,007	0,006
F 10	4 g	0,398	0,592	0,745	0,078	0,020	0,027	0,012	0,025	0,014
		0,002	0,002	0,002	0,010	0,006	0,007	0,005	0,007	0,006
F 11	4 g	0,311	0,580	0,384	0,022	0,054	0,057	0,029	0,010	-0,003
		0,001	0,002	0,002	0,006	0,009	0,010	0,007	0,006	0,006

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

5.4 Strukturbeschreibung

Da Y₂F[AuF₄]₅ die gleiche Verknüpfung der Strukturbausteine wie Er₂F[AuF₄]₅ zeigt, werden zum besseren Vergleich die einander entsprechenden Teilchen beider Strukturen in der Tabelle 32 gegenübergestellt.

Tabelle 32 Zuordnung der einander entsprechenden Atomsorten von Y₂F[AuF₄]₅ und Er₂F[AuF₄]₅

Y ₂ F[AuF ₄] ₅	Au 1	Au 2	Au 3	Y	F 1	F 2	F 3	F 4	F 5	F 6	F 7	F 8	F 9	F 10	F 11
Er ₂ F[AuF ₄] ₅	Au 1	Au 2	Au 5	Er 1	F 1	F 2	F 3	F 4	F 6	F 7	F 10	F 11	F 12	F 15	F 16
	Au 3	Au 4		Er 2	F 5	F 8	F 13	F 14	F 9	F 17	F 22	F 20	F 19	F 21	F 18

5.4.1 Primärstruktur

In Y₂F[AuF₄]₅ weist das Y³⁺ Ion eine Koordinationszahl von 9 gegenüber F⁻ auf, wobei diese in Abständen von 213,9 - 248,5 pm um Y³⁺ leicht verzerrt trigonal-prismatisch angeordnet sind. Dabei spannen die Fluoratome F 1, F 3, F 5, F 6, F 8 und F 9 das trigonale Prisma auf, während F 2, F 10 und F 11 über den rechteckigen Flächen des Prismas auf die Koordinationszahl 9 ergänzen. Die detaillierteren Werte der Umgebung des Y³⁺ Ions sind der Tabelle 33 zu entnehmen. Beim Vergleich mit den strukturverwandten Auraten M₂F[AuF₄]₅ mit M = Tb, Dy, Ho und Er zeigen sich fast identische M-F Abstände. Die Abbildung 28 zeigt das Koordinationspolyeder um das Y³⁺ Ion.

Auch in Y₂F[AuF₄]₅ sind die kristallographisch unterschiedlichen Au³⁺ erwartungsgemäß von vier Fluorteilchen (verzerrt), quadratisch-planar umgeben. Dabei variieren die Abstände von 187,3 - 194,2 pm. Die einzelnen Abstände und Winkel um die Au³⁺ Ionen sind den Tabellen 34, 35 und 36 zu entnehmen, während die Abbildungen 29, 30 und 31 die Anordnung der Fluorteilchen um das Gold graphisch verdeutlichen.

Tabelle 33 Bindungsabstände (in pm) und Winkel des Koordinationspolyeders um Y;
Y-F Abstände fett, F-F Abstände normal, F-F Winkel kursiv

Y	F 5	F 8	F 9	F 6	F 1	F 3	F 2	F 11	F 10
F 5	213,9	400,4	262,6	353,7	266,1	411,8	403,0	257,0	259,8
F 8	<i>131,9°</i>	224,6	283,3	275,6	427,2	327,4	277,2	261,6	450,9
F 9	<i>73,4°</i>	<i>78,08°</i>	225,1	428,2	300,4	426,3	266,9	294,7	439,4
F 6	<i>107,0°</i>	<i>75,4°</i>	<i>143,3°</i>	226,0	419,7	256,5	405,6	263,1	273,3
F 1	<i>73,4°</i>	<i>139,6°</i>	<i>82,5°</i>	<i>133,6°</i>	230,6	295,9	252,2	444,3	266,6
F 3	<i>134,9°</i>	<i>91,6°</i>	<i>137,8°</i>	<i>68,1°</i>	<i>79,5°</i>	231,9	255,8	437,7	271,2
F 2	<i>128,4°</i>	<i>74,4°</i>	<i>71,1°</i>	<i>123,9°</i>	<i>65,8°</i>	<i>66,7°</i>	233,6	439,5	416,1
F 11	<i>68,5°</i>	<i>68,3°</i>	<i>78,4°</i>	<i>68,5°</i>	<i>140,9°</i>	<i>135,5°</i>	<i>135,7°</i>	240,9	388,2
F 10	<i>67,9°</i>	<i>144,7°</i>	<i>136,1°</i>	<i>70,2°</i>	<i>67,5°</i>	<i>68,6°</i>	<i>119,3°</i>	<i>105,0°</i>	248,5

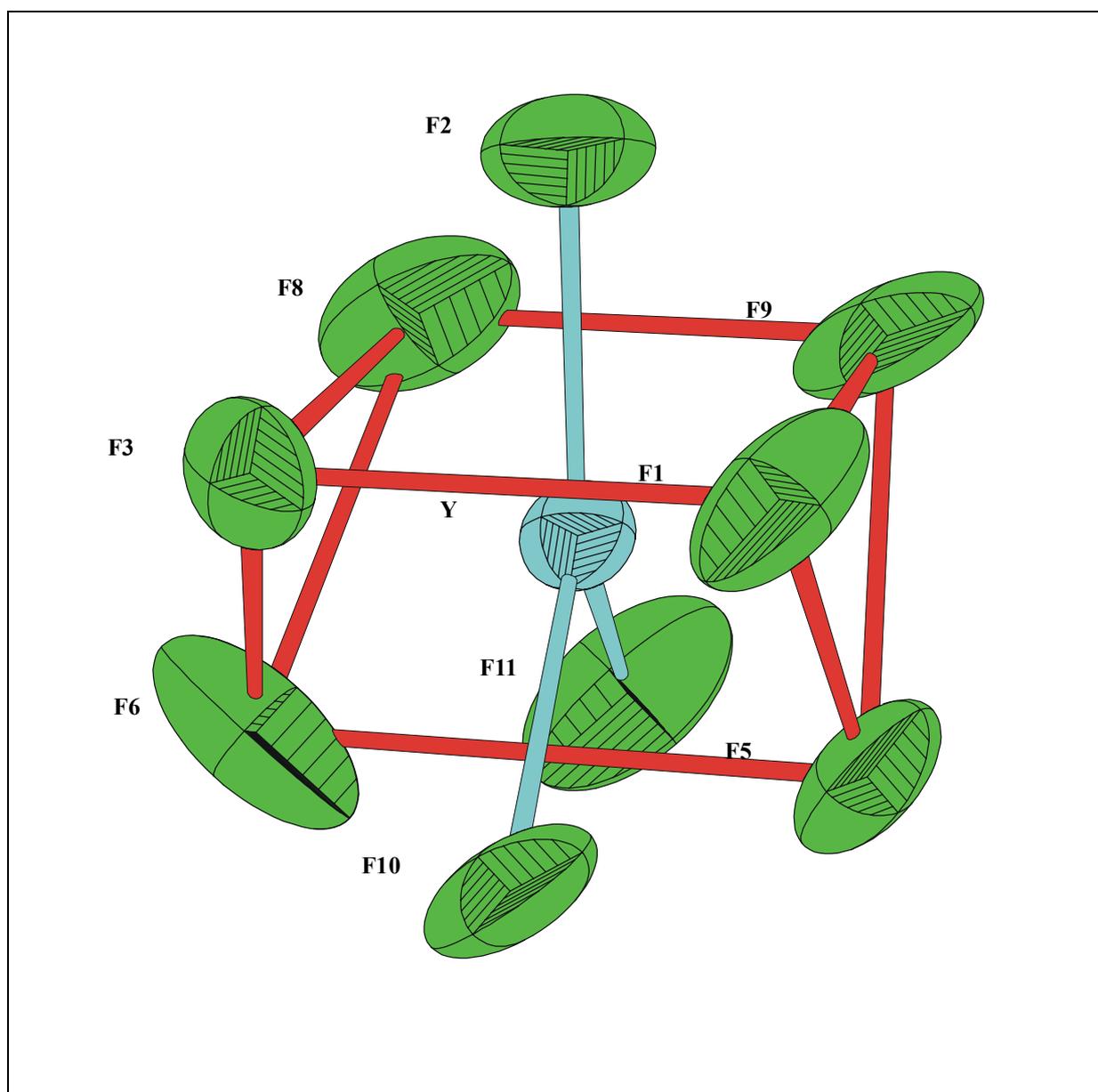
**Abb. 28** Koordinationspolyeder um Y³⁺

Tabelle 34 Bindungsabstände (in pm) und Winkel des Koordinationspolyeders um Au 1; Au-F Abstände fett, F-F Abstände normal, F-F Winkel kursiv

Au 1	F 4	F 10	F 2	F 9
F 4	187,3	262,8	271,1	381,1
F 10	87,7°	192,1	384,35	282,5
F 2	91,2°	178,8°	192,2	266,4
F 9	175,3°	94,0°	87,2°	194,2

Abb. 29 Koordinationspolyeder um Au 1

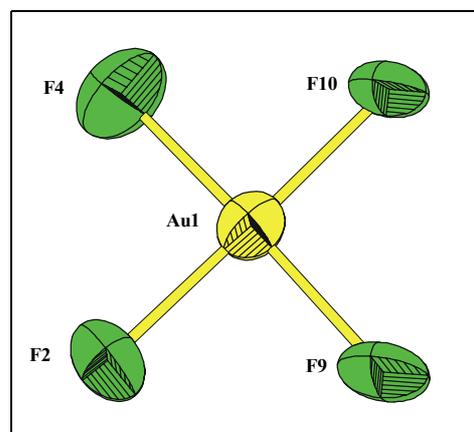


Tabelle 35 Bindungsabstände (in pm) und Winkel des Koordinationspolyeders um Au 2; Au-F Abstände fett, F-F Abstände normal, F-F Winkel kursiv

Au 2	F 1	F 11	F 3	F 6
F 1	190,2	276,2	263,5	382,1
F 11	93,1°	190,3	381,3	270,0
F 3	87,4°	178,8°	191,1	270,3
F 6	175,4°	89,8°	89,7°	192,2

Abb. 30 Koordinationspolyeder um Au 2

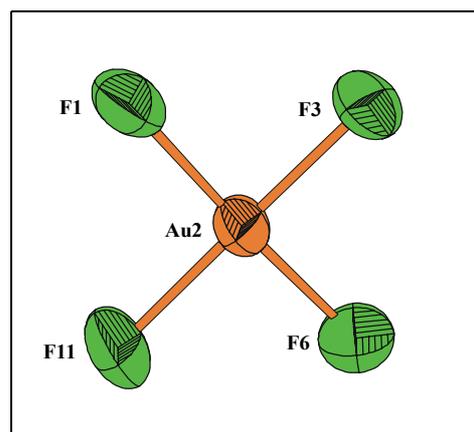
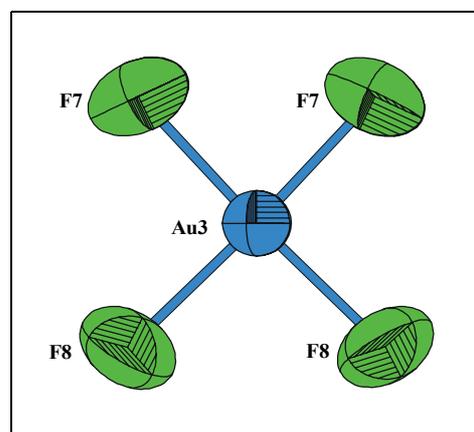


Tabelle 36 Bindungsabstände (in pm) und Winkel des Koordinationspolyeders um Au 3; Au-F Abstände fett, F-F Abstände normal, F-F Winkel kursiv

Au 3	F 7(1)	F 7(2)	F 8(3)	F 8(4)
F 7(1)	187,2	254,9	381,0	272,2
F 7(2)	85,8°	187,2	272,2	381,0
F 8(3)	176,9°	91,1°	194,0	279,0
F 8(4)	91,1°	176,9°	92,0°	194,0

Abb. 31 Koordinationspolyeder um Au 3



5.4.2 Sekundär- und Tertiärstruktur

Das trigonale Prisma um Y^{3+} verknüpft über F 5 als Brücke mit einem weiteren identischen Koordinationspolyeder, so daß eine Y_2F_{17} Baugruppe resultiert. Die Anordnung der beiden dreifach überkappten, trigonalen Prismen zueinander wird auch vom Koordinationspolyeder um Au 1 bestimmt. Der Abbildung 32 ist zu entnehmen, daß diese Verknüpfung über eine Kante der planaren $[\text{AuF}_4]^-$ Einheit um Au 1 mit F 9 und F 10 als gemeinsame Liganden erfolgt. Während das terminale Fluorteilchen F 4 einen kürzeren Au-F Abstand aufweist, verknüpft das Fluor F 2 die $\text{Y}_2\text{Au}_2\text{F}_{21}$ Baugruppen zu Bändern, die entlang $[010]$ in der Höhe $y/b \approx 0$ bzw. $0,5$ verlaufen (vgl. Abb. 33).

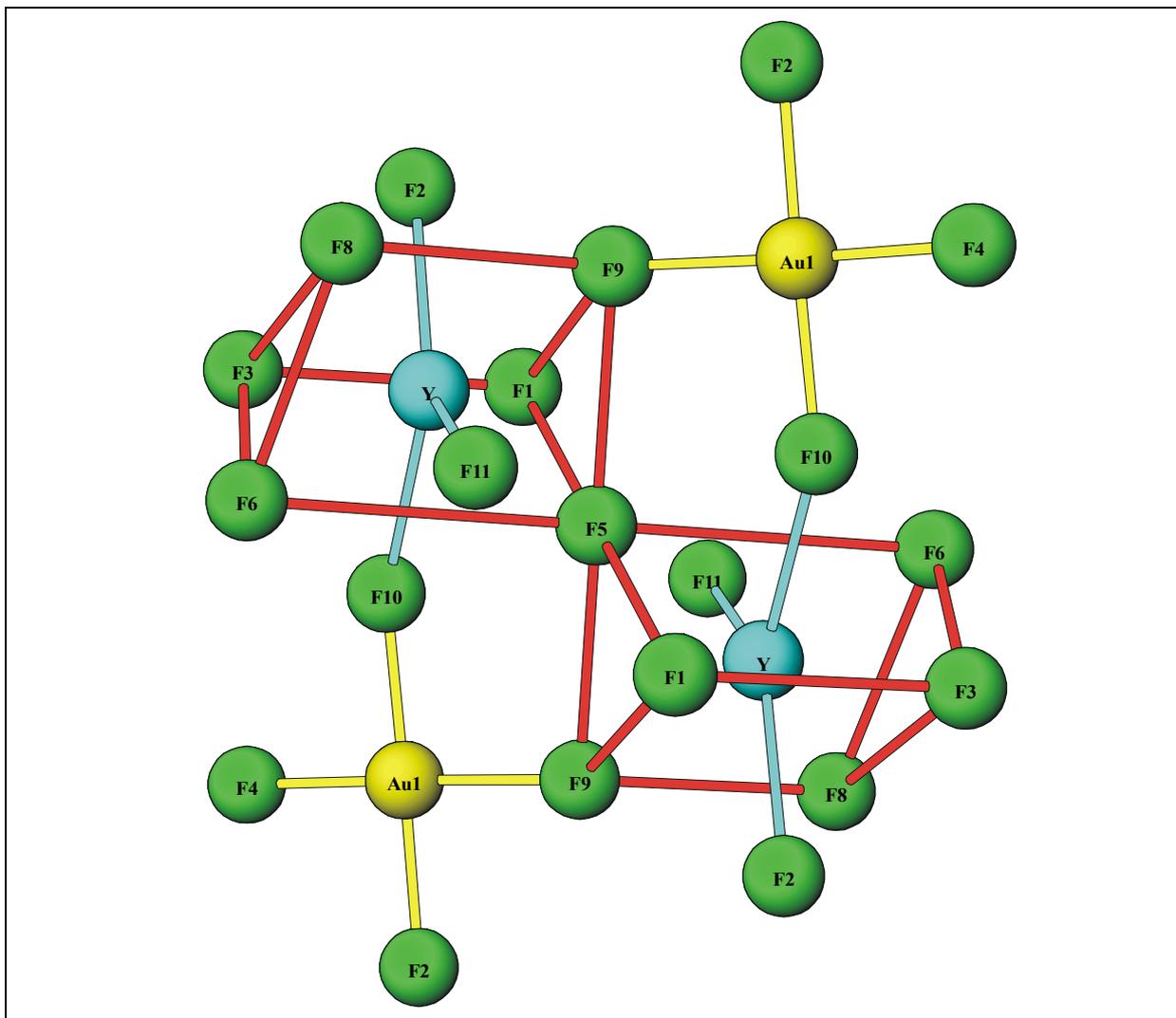


Abb. 32 $\text{Y}_2\text{Au}_2\text{F}_{21}$ Baugruppe

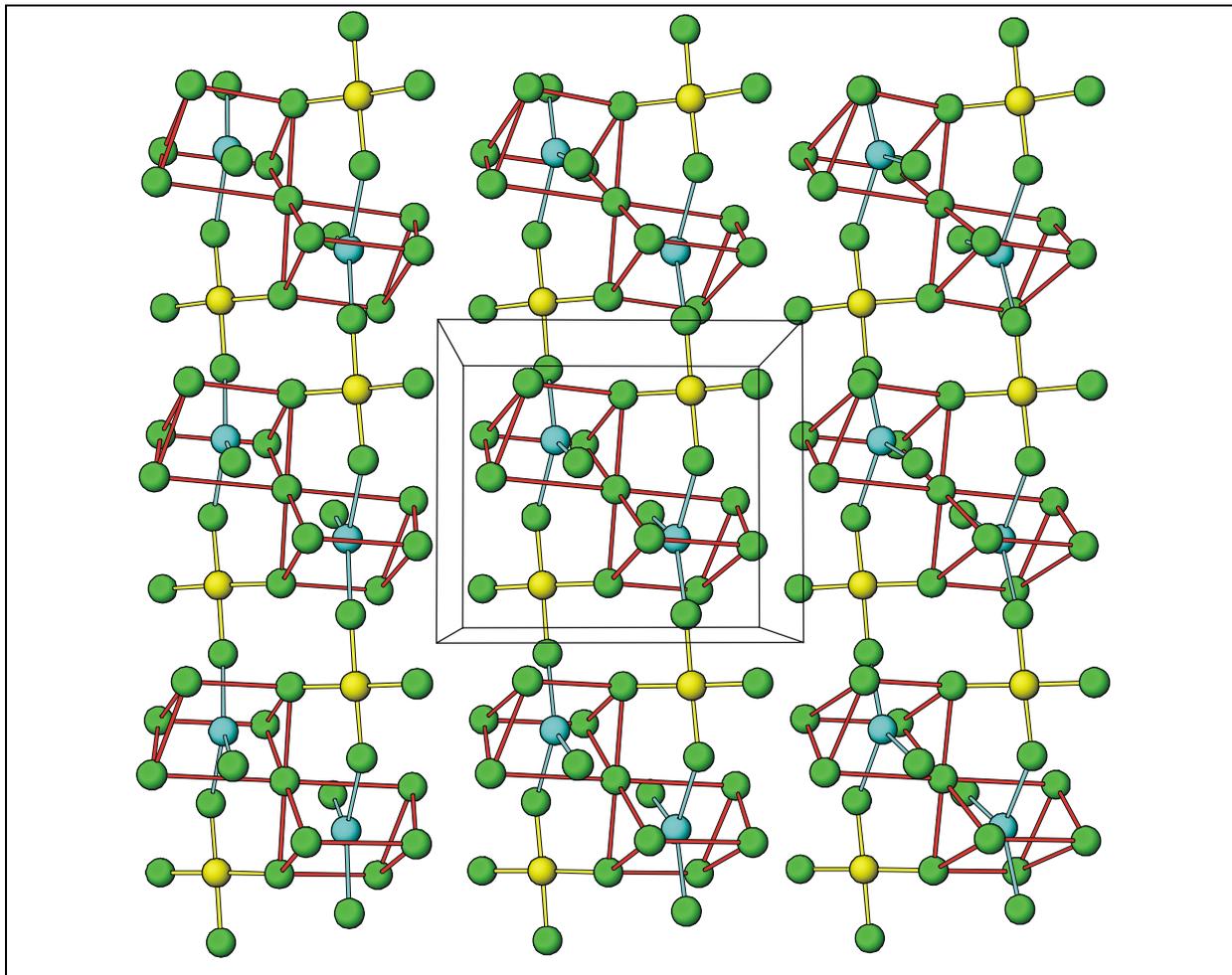


Abb. 33 bc-Ebene von $Y_2F[AuF_4]_5$

Neben Au 1 bestimmt auch Au 2 die Anordnung der beiden dreifach überkappten, trigonalen Prismen zueinander. Die $[AuF_4]^-$ Baugruppe um Au 2 verbrückt über die gemeinsamen Fluorteilchen F 1 und F 11 ebenfalls die überkappten Prismen miteinander. Die so gebildete Y_2AuF_{19} Einheit ist jeweils über die beiden anderen Fluorteilchen F 3 und F 6, der $[AuF_4]^-$ Baugruppe um Au 2, mit zwei weiteren Y_2F_{17} Baugruppen entlang $[100]$ verbunden (vgl. Abb. 34). Dabei werden die in den Höhen $x/a \approx 0$ bzw. $0,5$ liegenden, untereinander verknüpften Y_2F_{17} Baugruppen durch die – in $x/a = 0,25; 0,75$ und $z/c = 0,25; 0,75$ entlang $[010]$ verlaufenden – zweizähligen Drehachsen ineinander überführt. An einer Y_2F_{17} Baugruppe sind somit vier $[Au(1)F_4]^-$ und sechs $[Au(2)F_4]^-$ Einheiten gebunden, die die Y_2F_{17} Baugruppen dreidimensional miteinander verknüpfen: Die Y_2F_{17} Baugruppen bilden mit Au 1 isolierte Bänder entlang $[010]$ (vgl. Abb. 33), während die Y_2F_{17} Baugruppen mit Au 2 entlang der ac-Ebene aufgespannt werden (vgl. Abb. 34). Die $[AuF_4]^-$ Baugruppe um Au 3 enthält mit F 7 zwei terminale F⁻, F 8 hingegen verbindet die durch die zweizähligen Drehachsen überführbaren Y_2F_{17} Baugruppen miteinander.

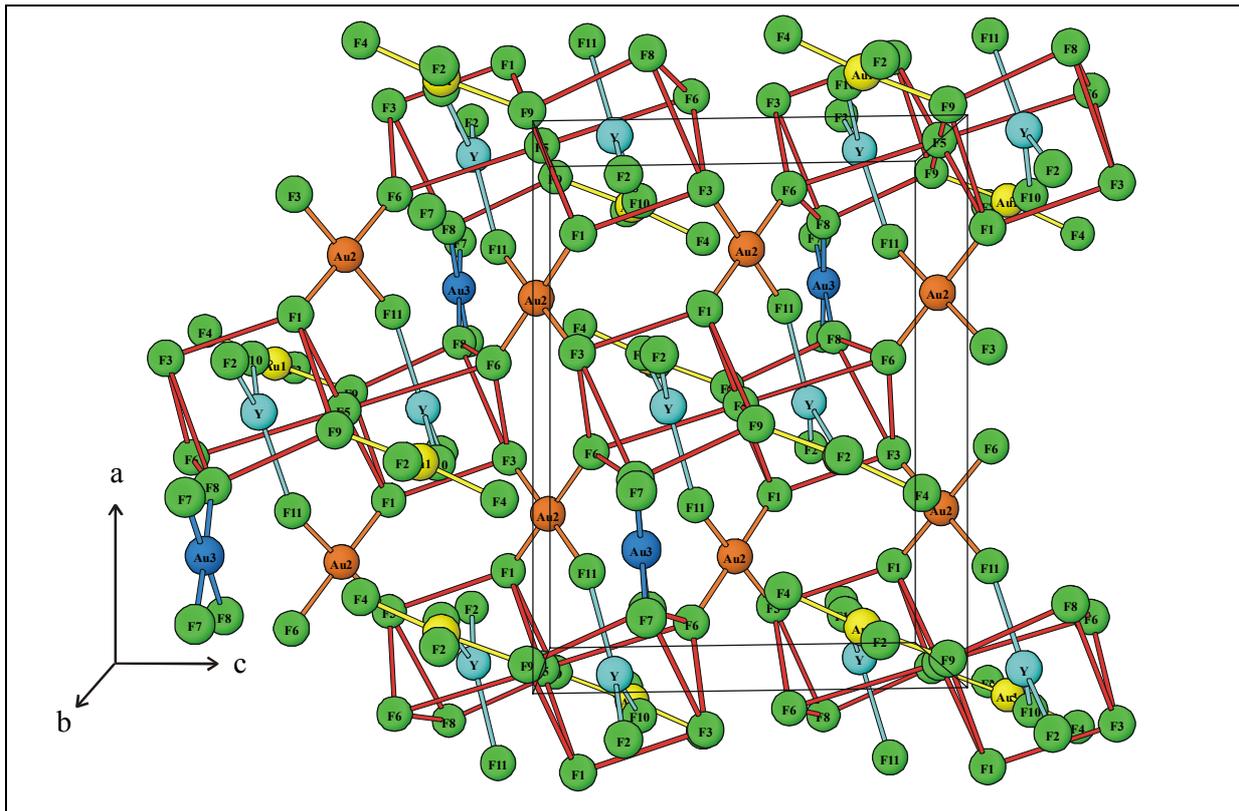


Abb. 34 ac-Ebene von $Y_2F[AuF_4]_5$ entlang $[0-10]$; Au 1 gelb, Au 2 orange, Au 3 dunkelblau und Y hellblau dargestellt

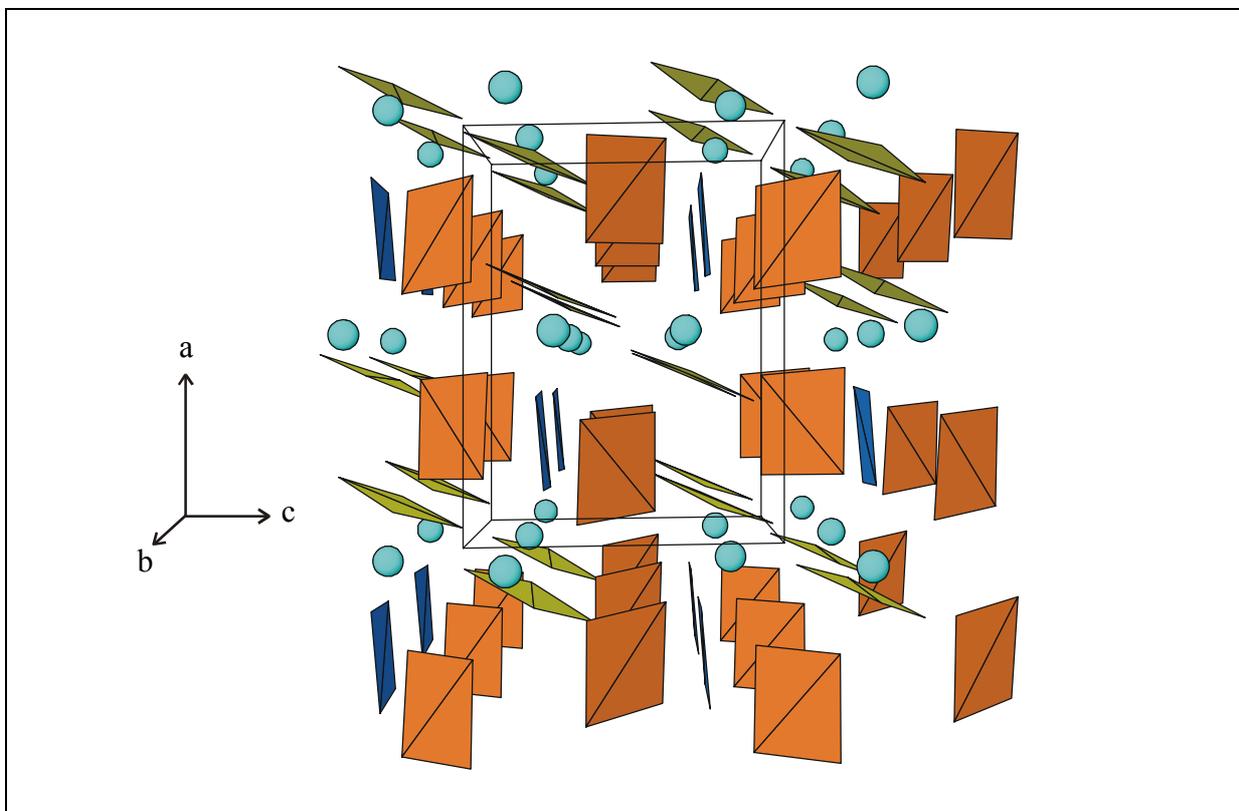


Abb. 35 Elementarzelle von $Y_2F[AuF_4]_5$ entlang $[0-10]$; Au 1 gelb, Au 2 orange, Au 3 dunkelblau und Y hellblau dargestellt

Tabelle 37 Y₂F[AuF₄]₅, Motive der gegenseitigen Zuordnung, ECON und MEFIR (pm), Koordinationszahlen (C.N.) und Abstände innerhalb der Koordinationspolyeder (pm)

	Y	Au 1	Au 2	Au 3	C.N.	ECON ^{b)}	MEFIR ^{b)}
F 1	1/1 230,6	—	1/1 190,2	—	2	1,9	137,0
F 2	1/1 233,6	1/1 192,3	—	—	2	1,9	140,1
F 3	1/1 231,9	—	1/1 191,1	—	2	1,9	137,6
F 4	—	1/1 187,3	—	—	1	1,0	133,0
F 5	1/2 213,9	—	—	—	2	2,0	133,0
F 6	1/1 226,0	—	1/1 192,2	—	2	2,0	137,0
F 7	—	—	—	2/1 2 × 187,2	1	1,0	133,0
F 8	1/1 224,6	—	—	2/1 2 × 194,0	2	2,0	138,7
F 9	1/1 225,1	1/1 194,2	—	—	2	2,0	138,9
F 10	1/1 248,5	1/1 192,1	—	—	2	1,7	141,7
F 11	1/1 240,9	—	1/1 190,3	—	2	1,8	138,1
C.N.	9	4	4	4			
ECON ^{a)}	8,5	4,0	4,0	4,0			
MEFIR ^{a)}	86,3	55,4	57,4	55,1			

a) nur F⁻ als Liganden

b) nur Kationen als Liganden

Als Startwerte dienen: r(F⁻) = 133 pm, r(Y³⁺) = 100 pm, r(Au³⁺) = 60 pm

5.5 Madelunganteil der Gitterenergie, MAPLE

Der MAPLE-Wert von Y₂F[AuF₄]₅ beträgt 9755,5 kcal/mol, die Summe der MAPLE-Werte der binären Komponenten YF₃ und AuF₃ erreicht 9565,6 kcal/mol. Das ergibt eine Abweichung von 0,38 %. Diese Abweichung spricht für das angenommene Strukturmodell und ist daneben eine Bestätigung für die monokline Aufstellung bzw. Symmetrie.

Tabelle 38 MAPLE-Werte von Y₂F[AuF₄]₅, Werte in kcal/mol

Atom	n	binär	ternär	Δ	Δ•n
Y	2	991,5	1018,1	26,6	53,2
Au 1	2	969,2	960,2	-9,0	-18,0
Au 2	2	969,2	991,9	22,7	45,4
Au 3	1	969,2	954,2	-15,0	-15,0
F 1	2	(AuF ₃) 134,7	134,3	-0,4	-0,8
F 2	2	(YF ₃) 120,0	127,6	7,6	15,2
F 3	2	(YF ₃) 127,3	127,7	0,4	0,8
F 4	2	(AuF ₃) 134,7	137,8	3,1	6,2
F 5	1	(AuF ₃) 158,6	125,1	-33,5	-33,5
F 6	2	(YF ₃) 127,3	131,7	4,4	8,8
F 7	2	(AuF ₃) 158,6	152,7	-5,9	-11,8
F 8	2	(AuF ₃) 134,7	135,8	1,1	2,2
F 9	2	(AuF ₃) 134,7	139,5	4,8	9,6
F 10	2	(AuF ₃) 158,6	148,3	-10,3	-20,6
F 11	2	(AuF ₃) 134,7	132,5	-2,2	-4,4
		Σ = 9718,2	Σ = 9755,5		Σ = 37,3 = 0,38 %

5.6 Schlußbemerkung

Die Umsetzung von YF₃ und AuF₃ im Autoklaven bei 400 °C lieferte Einkristalle der Zusammensetzung Y₂F[AuF₄]₅, die nicht mit der angefertigten Guinier-Simon-Aufnahme in Übereinstimmung gebracht werden konnten. Von mehreren Einkristallen wurden stets annähernd gleiche Gitterkonstanten ermittelt. Auch eine weitere Intensitätensammlung an einem anderen Kristall ergab ein Yttriumfluoroaurat der Zusammensetzung Y₂F[AuF₄]₅. Die Strukturlösungen in der Raumgruppe P 2/n lieferte bessere Residualwerte als in der weniger symmetrischen Raumgruppe P $\bar{1}$, in der die Aurate M₂F[AuF₄]₅ mit M = Tb, Dy, Ho und Er kristallisieren. Die Diskrepanz zwischen Pulveraufnahme und Strukturlösung des Einkristalldatensatzes könnte auf partielle Bildungen einer Hochtemperaturmodifikation von Y₂F[AuF₄]₅ zurückzuführen sein. Abhilfe könnte evtl. eine längere Umsetzung von YF₃ und AuF₃ im Goldrohr bei Temperaturen um 500 °C schaffen.

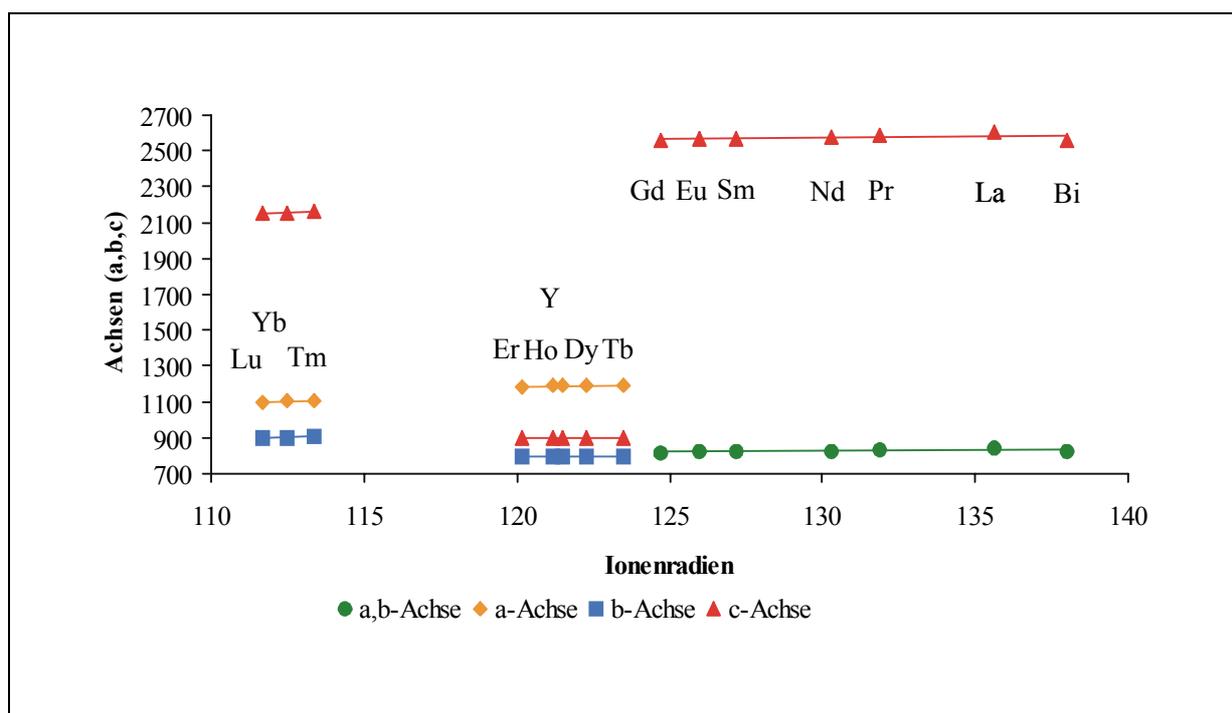


Abb. 36 Achsenlängen der Fluoroaurate in Abhängigkeit der Ionenradien

Stellt man die Achsenlängen der Fluoroaurate in Abhängigkeit von den nach Shannon und Prewitt bestimmten Ionenradien dar (vgl. Abb. 36), so zeigt sich bei dieser vereinfachten Betrachtung, daß $\text{Y}_2\text{F}[\text{AuF}_4]_5$ eigentlich streng isotyp zu den Fluoroauraten $\text{M}_2\text{F}[\text{AuF}_4]_5$ mit $\text{M} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$ und Er kristallisieren sollte. Wie die vorliegenden Strukturrechnungen am $\text{Y}_2\text{F}[\text{AuF}_4]_5$ zeigen, ist diese enge Verwandtschaft gegeben. Daß $\text{Y}_2\text{F}[\text{AuF}_4]_5$ dennoch in einer höhersymmetrischen Aufstellung kristallisiert, könnte auf die Elektronenkonfiguration des Yttriums zurückzuführen sein. Als reines 3 d-Element übt Yttrium im Gegensatz zu den zusätzlich über 4 f-Elektronen verfügenden Lanthanoiden bekanntlich eine andere räumliche Wechselwirkung mit seinen benachbarten Teilchen aus.

Untersuchungen im System MF₂ / AuF₃

6 Pb[AuF₄]₂

6.1 Vorbemerkung

Auch im System MF₂ / AuF₃ wurden bereits zahlreiche Untersuchungen durchgeführt, die zu Auraten der Zusammensetzung MF_x[AuF₄]_{2-x} mit x = 0, 1 [11 - 15, 55] führten. Während für x = 1 bisher nur CuF[AuF₄] – welches in der Raumgruppe P $\bar{1}$ (Nr. 1, Z = 2) kristallisiert – eindeutig charakterisiert ist, existieren mit x = 0 mehrere Verbindungen, die abhängig von r(M²⁺) in unterschiedlichen Strukturtypen kristallisieren, und zwar:

M[AuF₄]₂ mit M = Pd, Ag, Au in der Raumgruppe P 2₁/n (Nr. 14, Z = 2)

M[AuF₄]₂ mit M = Mg, Zn, Ni in der Raumgruppe P 2₁/c (Nr. 14, Z = 2)

M[AuF₄]₂ mit M = Cd, Hg in der Raumgruppe P 4/m c c (Nr. 124, Z = 2)

M[AuF₄]₂ mit M = Ba in der Raumgruppe I $\bar{4}$ (Nr. 82, Z = 4)

Betrachtet man die MEFIR-Werte der zweiwertigen Kationen mit der Koordinationszahl sechs [Cu²⁺ (55,2 pm), Ni²⁺ (65,1 pm), Mg²⁺ (65,7 pm), Zn²⁺ (68,3 pm), Ag²⁺ (77,0 pm), Au²⁺ (79,3 pm) und Pd²⁺ (82,5 pm)] so ist ein Wechsel des Strukturtyps beim Übergang vom Cu zum Ni und vom Zn zum Ag zu beobachten. Cd²⁺ bzw. Hg²⁺ [MEFIR Cd²⁺: 99,6 pm und Hg²⁺: 102,8 pm] sind hingegen achtfach koordiniert, während die Koordinationszahl zwölf bei dem Bariumfluoroaurat vorliegt. Aufgrund der zum Ba²⁺ [MEFIR Ba²⁺: 132,8 pm bzw. 149,0 pm] zwar kleineren aber ähnlichen Ionenradien von Ca²⁺, Sr²⁺ und Pb²⁺ könnte die Synthese dieser Aurate weitere Erkenntnisse des Einflusses der Ionenradien auf den Existenzbereich der einzelnen Strukturtypen liefern.

6.2 Darstellung

Zur Synthese von Pb[AuF₄]₂ wurden die in der Tabelle 39 angegebenen Versuche unternommen. Bei der Umsetzung von PbF₂ mit AuF₃ (Molverhältnis Pb : Au = 1 : 2) im geschlossenen Goldrohr wurden leicht gelbe Kristalle erhalten. Während die Bildung der oftmals großen Kristalle keine Schwierigkeiten bereitet, trifft dies für die röntgenographische Tauglichkeit der erhaltenen Kristalle nicht zu. Dieses Defizit läßt sich auch durch eine längere Verweildauer bei der gewählten Ofentemperatur und eine langsamere Abkühlphase nicht beheben.

Tabelle 39 Zusammenstellung der Versuchsparameter

Edukte / Einwaage / Molverhältnis	Ofen- temperatur	Start- bzw. Endtemperatur Aufheiz- bzw. Abkühlrate	Verweildauer bei Ofentemperatur	Produkte / Bemerkungen
PbF ₂ + AuF ₃ 477 mg + 989 mg 1 : 2 ohne Autoklav	450 °C	150 °C 150 °C	21 Tage	gelbe Kristalle + gelbes Pulver Pb[AuF ₄] ₂
	500 °C		21 Tage	Au-Rohr geplatzt) ^a
	550 °C		21 Tage	gelbe Kristalle + Au + Pb[AuF ₄] ₂) ^c
	600 °C	50 °C /Tag	21 Tage	Au-Rohr geplatzt) ^a
PbF ₂ + AuF ₃ 390 mg + 809 mg 1 : 2 ohne Autoklav	450 °C	150 °C 150 °C	28 Tage	gelbe Kristalle, schlechte Guinieraufnahme
	500 °C		28 Tage	gelbe Kristalle, schlechte Guinieraufnahme
	550 °C		28 Tage	Au-Rohr geplatzt) ^a
	600 °C	20 °C /Tag	28 Tage	gelbe Kristalle, schlechte Guinieraufnahme

)^a keine Guinieraufnahme angefertigt

)^c wurde zur Einkristalluntersuchung herangezogen

6.3 Röntgenographische Untersuchung

6.3.1 Untersuchung nach der Pulvermethode

Ein Vergleich der Guinieraufnahmen, welche unter den in Tabelle 39 aufgelisteten Versuchsbedingungen erhalten wurden mit jenen, die bereits früher im Arbeitskreis angefertigt wurden, zeigt eine Übereinstimmung der Reflexabfolgen und Intensitäten, es besteht jedoch keinerlei Ähnlichkeit mit anderen Fluoroauraten im System MF₂ / AuF₃. Dies legt die Vermutung nahe, daß Pb[AuF₄]₂ einen eigenen Strukturtyp bildet.

Zur Auswertung wurde der linienreichste Guinierfilm herangezogen (vgl. Abb. 37), die Reflexabfolge wurde mit einem Koinzidenzmaßstab vermessen und die zugehörigen Intensitäten geschätzt. Vor der mit Hilfe des Programms *SOS 2* durchgeführten Gitterkonstantenbestimmung wurden die Reflexlagen mit dem Programm *SOS 1* korrigiert. Mit den aus der Einkristallmessung bestimmten Gitterkonstanten und den daraus abgeleiteten Lageparametern wurde eine Simulation von Pb[AuF₄]₂ mit dem Programm *LAZY* angefertigt (vgl. Abb. 38). Die daraus erhaltenen Intensitäten sind zusammen mit den zugeordneten hkl-Werten und den korrigierten 4 θ -Werten in der Tabelle 40 aufgelistet.

Da auf dem Film auch breite Reflexe zu sehen waren, wurde in diesen Fällen der zu Beginn und zum Ende der Filmschwärzung gehörende 4 θ -Wert notiert. Die zu diesem breiten Reflex zugehörigen 4 θ -Werte sind in der Tabelle grau schattiert. Um die Differenz der beobachteten korrigierten $10^3 \sin^2\theta_0$ zu den berechneten Werten möglichst gering zu halten, wurden die in den grau unterlegten Feldern angegebenen 4 θ -Werte innerhalb des möglichen Grenzbereichs teilweise willkürlich gewählt, jedoch nur dann, wenn eine Zuordnung zu den kleinst- bzw. größtmöglichen 4 θ -Wert eine zu große Differenz ($\Delta > 0,3$) ergab. Ansonsten stellt der in den grau unterlegten Feldern kleinere 4 θ -Wert den Beginn der Filmschwärzung dar, während der Größere das Ende markiert. Von den bis zu einem 4 θ -Bereich von 130 abgelesenen 91 teilweise breiten Reflexen konnten 127 Reflexe Pb[AuF₄]₂ zugeordnet werden. Weiterhin gelang noch die Zuordnung einiger Reflexe zu PbF₂ (R. G. F m $\bar{3}$ m, 6 Reflexe, vgl. Tab. 41) und elementarem Gold (R. G. F m $\bar{3}$ m, 3 Reflexe, vgl. Tab. 42). In der Tabelle 43 sind außerdem die bisher nicht indizierten korrigierten 4 θ -Werte einschließlich ihrer Intensitäten angegeben. Diese Reflexe konnten weder AuF₃, PbF₄ noch PbPbF₆ zugeordnet werden. Wie man der Tabelle 40 entnehmen kann, zeigen sich oft große Abweichungen zwischen den berechneten und beobachteten Intensitäten. Außerdem läßt sich

ein starker Reflex ($4\theta_0 = 46,944$, $I_0 = 6$) nicht zuordnen. Diese Tatsachen berechtigen Zweifel an dem vorgeschlagenen Strukturmodell von Pb[AuF₄]₂, allerdings sind auch im Falle des PbF₂ und Gold größere Abweichungen zwischen den berechneten und beobachteten Intensitäten vorhanden.

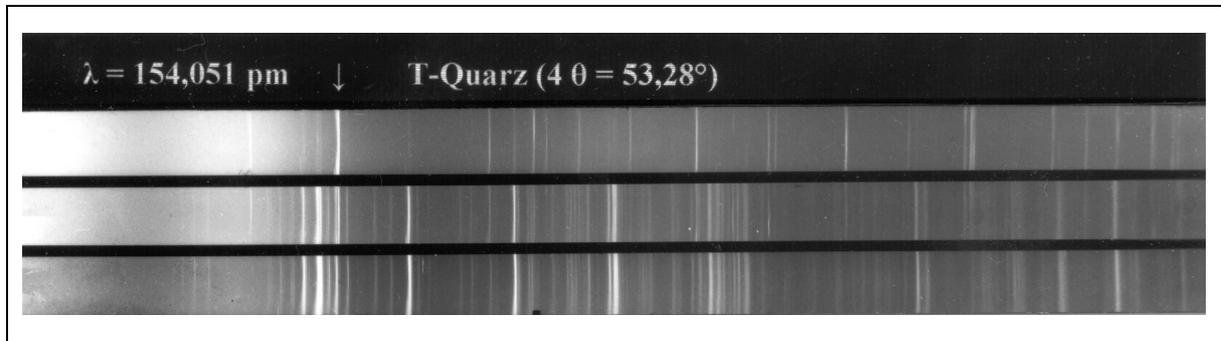


Abb. 37 Pulveraufnahme von Pb[AuF₄]₂

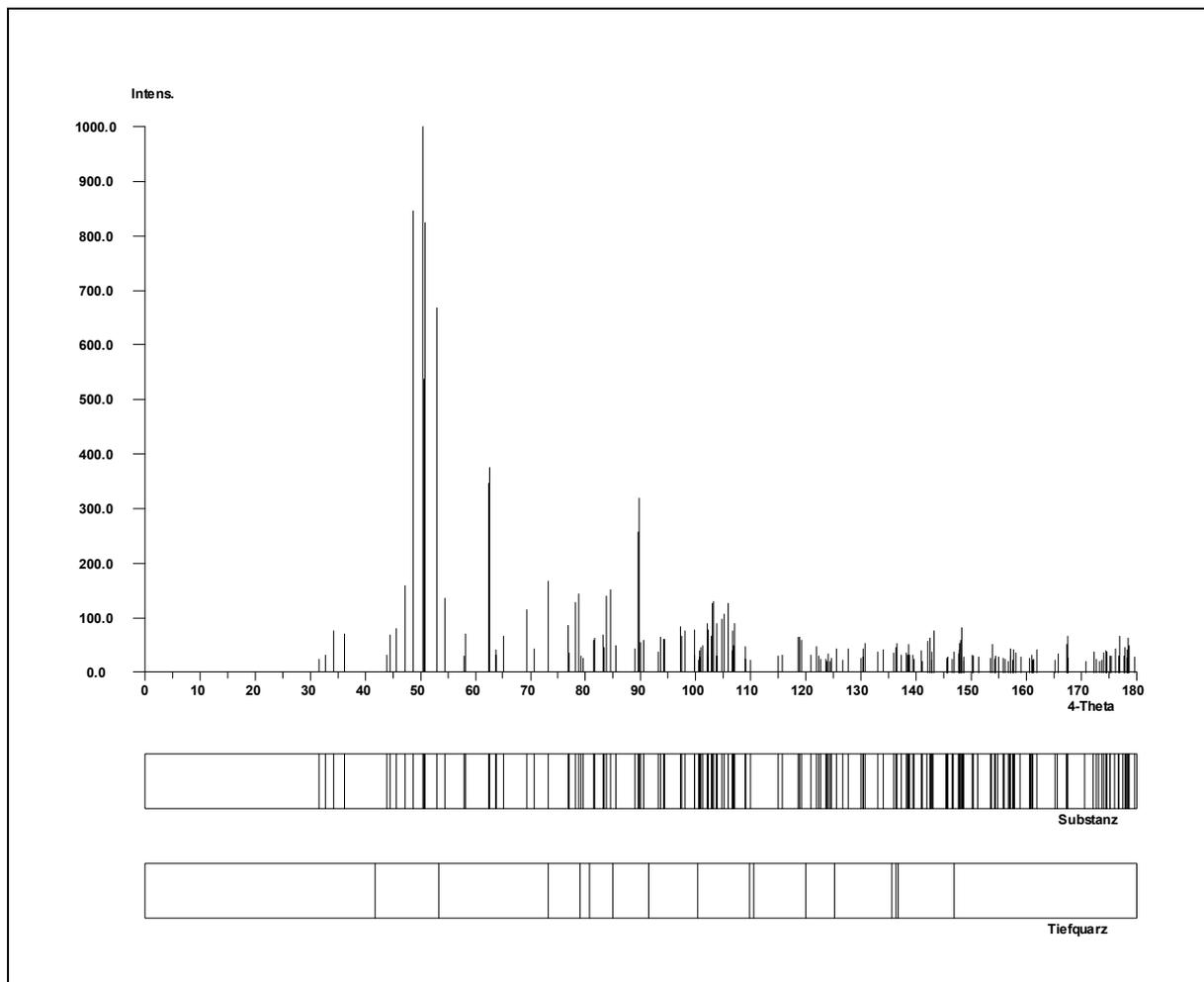


Abb. 38 Simulation einer Pulveraufnahme von Pb[AuF₄]₂

Tabelle 40 Auswertung der Pulveraufnahme von Pb[AuF₄]₂

h	k	l	4θ _c	4θ _o	10 ³ sin ² θ _c	10 ³ sin ² θ _o	I _c	I _o
0	0	1	16,767		5,34		0,2	
0	1	0	30,939		18,11		0,0	
1	0	0	31,522	31,536	18,80	18,81	0,3	2
1	0	-1	32,743	32,707	20,27	20,23	0,4	3
0	0	2	33,624		21,37		0,0	
0	1	-1	34,308	34,380	22,24	22,33	0,9	4
0	1	1	36,147	36,132	24,67	24,65	0,9	4
1	0	1	38,538		28,01		0,1	
1	0	-2	41,499		32,43		0,0	
1	-1	0	43,994	43,991	36,40	36,39	0,4	4
0	1	-2	44,395	44,432	37,06	37,12	0,8	3
1	1	0	44,619		37,43		0,0	
1	1	-1	44,775		37,69		0,0	
1	-1	-1	45,611	45,593	39,09	39,06	1,0	6
0	1	2	47,254	47,275	41,91	41,95	1,9	6
1	-1	1	48,654	48,616	44,40	44,33	10,0	9
1	1	1	50,542	50,558	47,85	47,88	9,7	9
1	0	2	50,572	50,558	47,91	47,88	2,2	9
0	0	3	50,667	50,558	48,08	47,88	6,4	9
1	1	-2	50,959	50,959	48,63	48,63	9,8	9
1	-1	-2	52,962	52,961	52,46	52,46	7,9	8
1	0	-3	54,392	54,452	55,28	55,40	1,6	7
0	1	-3	57,936	58,035	62,56	62,77	0,4	7
1	-1	2	58,183	58,176	63,08	63,06	0,8	7
1	1	2	60,899		68,96		0,2	
0	1	3	61,295		69,84		0,0	
1	1	-3	61,484		70,26		0,2	
0	2	0	62,461	62,539	72,46	72,63	4,1	10
2	0	-1	62,612	62,539	72,80	72,63	4,4	10
2	0	0	63,661	63,730	75,19	75,35	0,4	7
0	2	-1	63,737	63,730	75,37	75,35	0,5	7
1	-1	-3	64,234	64,251	76,52	76,56	0,0	0,5
1	0	3	65,078	65,051	78,49	78,42	0,8	4
0	2	1	65,815	65,902	80,23	80,43	0,1	0,5
2	0	-2	66,178	66,182	81,09	81,10	0,0	0,5
0	0	4	68,000		85,48		0,0	
2	0	1	69,136		88,27		0,0	
1	0	-4	69,350	69,375	88,80	88,87	1,4	7
0	2	-2	69,417		88,97		0,1	
1	-2	0	69,921		90,23		0,0	
2	1	-1	70,121		90,73		0,0	
2	-1	-1	70,269		91,10		0,0	
1	2	-1	70,360		91,33		0,0	
2	-1	0	70,738	70,736	92,28	92,27	0,3	7
1	2	0	70,739	70,736	92,28	92,27	0,3	7
1	-1	3	70,804		92,45		0,0	
1	-2	-1	71,467	71,386	94,13	93,92	0,0	2
2	1	0	71,548		94,34		0,0	

h	k	l	4 θ_c	4 θ_o	10 ³ sin ² θ_c	10 ³ sin ² θ_o	I _c	I _o
1	-2	1	72,590		97,01		0,0	
2	1	-2	72,896		97,80		0,0	
0	2	2	73,235	73,187	98,68	98,56	0,2	8
0	1	-4	73,257	73,187	98,74	98,56	1,8	8
2	0	-3	73,764		100,06		0,0	
2	-1	-2	73,970	74,038	100,60	100,78	0,2	1
1	1	3	74,029	74,038	100,76	100,78	0,0	1
1	2	-2	74,143	74,038	101,06	100,78	0,1	1
1	1	-4	74,718		102,58		0,0	
1	2	1	75,225		103,92		0,0	
2	-1	1	75,309		104,15		0,0	
0	1	4	76,910	76,900	108,45	108,42	1,0	5
2	1	1	76,975	76,900	108,63	108,42	0,4	5
1	-2	-2	77,007		108,72		0,3	
1	-1	-4	77,939		111,26		0,1	
2	0	2	78,223	78,251	112,04	112,12	1,5	8
0	2	-3	78,663	78,681	113,25	113,30	1,7	8
1	-2	2	79,105	79,131	114,48	114,55	0,4	0,5
2	1	-3	79,494	79,491	115,56	115,56	0,3	1
1	0	4	80,985	80,932	119,76	119,61	0,2	0,5
2	-1	-3	81,351	81,383	120,79	120,88	0,7	4
1	2	-3	81,590	81,553	121,47	121,37	0,7	4
1	2	2	83,250	83,234	126,25	126,20	0,8	7
2	-1	2	83,406	83,344	126,70	126,52	0,5	7
0	2	3	83,793	83,844	127,82	127,97	1,6	7
2	0	-4	84,443	84,424	129,72	129,67	1,8	7
1	-1	4	85,385	85,435	132,50	132,65	0,6	1
1	0	-5	85,561		133,02		0,0	
0	0	5	85,745		133,56		0,2	
2	1	2	85,760		133,61		0,0	
1	-2	-3	85,887		133,99		0,0	
1	-2	3	88,757	88,746	142,63	142,60	0,2	9 ^{b)}
1	1	4	88,956	88,906	143,24	143,09	0,5	9 ^{b)}
2	1	-4	89,208		144,01		0,0	
2	2	-1	89,491	89,456	144,88	144,77	3,0	9
1	1	-5	89,718	89,777	145,58	145,76	0,6	9
2	-2	0	89,723	89,777	145,59	145,76	0,9	9
0	1	-5	89,728	89,777	145,61	145,76	0,5	9
2	-2	-1	89,734	89,777	145,63	145,76	1,9	9
2	0	3	90,014		146,49		0,7	
0	2	-4	90,575	90,547	148,22	148,14	0,7	1
2	2	0	91,051	91,077	149,70	149,79	0,0	2
2	2	-2	91,384		150,74		0,0	
2	-1	-4	91,680		151,67		0,1	
1	2	-4	91,970		152,58		0,2	
2	-2	1	93,134		156,25		0,2	
2	-2	-2	93,165	93,198	156,35	156,45	0,2	3
1	-1	-5	93,274	93,198	156,69	156,45	0,5	3
0	1	5	93,607	93,598	157,75	157,72	0,8	1

h	k	l	4 θ_c	4 θ_o	10 ³ sin ² θ_c	10 ³ sin ² θ_o	I _c	I _o
1	2	3	94,080	94,118	159,26	159,38	0,7	3
2	-1	3	94,292	94,298	159,93	159,95	0,7	3
3	0	-1	95,223		162,92		0,0	
0	3	0	95,254		163,02		0,0	
0	3	-1	95,781		164,72		0,0	
2	2	1	95,931		165,21		0,0	
2	2	-3	96,571		167,29		0,0	
3	0	-2	96,587		167,34		0,0	
0	2	4	96,681	96,729	167,65	167,81	0,2	0,5
3	0	0	97,152	97,159	169,19	169,21	0,0	4
2	1	3	97,178	97,159	169,27	169,21	0,9	4
1	-2	-4	97,383	97,319	169,94	169,73	0,8	4
2	0	-5	97,422		170,07		0,2	
1	0	5	97,920	98,000	171,71	171,97	0,9	2
0	3	1	98,012	98,000	172,01	171,97	0,0	2
0	3	-2	99,552		177,11		0,0	
2	-2	2	99,694	99,720	177,58	177,67	0,9	6
2	-2	-3	99,743	99,720	177,75	177,67	0,4	6
1	-3	0	100,500	100,540	180,28	180,42	0,3	6
3	-1	-1	100,628	100,680	180,71	180,89	0,5	6
1	3	-1	100,773	100,800	181,20	181,29	0,3	6
3	1	-1	100,822	100,800	181,36	181,29	0,0	6
1	-2	4	100,854	100,800	181,47	181,29	0,5	6
3	0	-3	101,145		182,45		0,0	
2	1	-5	101,350	101,400	183,14	183,31	0,6	0,5
1	-1	5	101,379	101,400	183,24	183,31	0,2	0,5
1	3	0	101,416		183,36		0,1	
3	1	-2	101,773		184,57		0,0	
1	-3	-1	102,017	101,971	185,40	185,24	0,4	8 ^a
3	-1	0	102,123	102,151	185,76	185,85	1,1	8 ^a
1	-3	1	102,151	102,151	185,85	185,85	0,9	8 ^a
3	0	1	102,234		186,13		0,3	
3	-1	-2	102,296		186,34		0,3	
1	0	-6	102,759		187,92		0,8	
3	1	0	103,029	103,041	188,84	188,88	1,5	7
1	3	-2	103,284	103,301	189,71	189,77	1,5	7
2	2	2	103,778	103,831	191,41	191,59	1,0	6
2	0	4	103,842	103,831	191,63	191,59	0,1	6
0	3	2	103,857	103,831	191,68	191,59	0,4	6
0	0	6	104,048		192,33		0,1	
2	-1	-5	104,307		193,23		0,2	
0	2	-5	104,497		193,88		0,1	
1	2	-5	104,636	104,651	194,36	194,41	0,1	3
2	2	-4	104,683	104,651	194,52	194,41	1,2	3
1	3	1	105,173	105,221	196,22	196,39	1,3	5
1	1	5	105,227	105,221	196,40	196,39	0,2	5
3	1	-3	105,819	105,831	198,46	198,51	1,5	5
1	1	-6	106,049		199,26		0,2	
0	3	-3	106,312		200,18		0,2	

h	k	l	4 θ_c	4 θ_o	10 ³ sin ² θ_c	10 ³ sin ² θ_o	I _c	I _o
1	-3	-2	106,603	106,661	201,20	201,40	0,9	4 ^{a)}
3	-1	1	106,687	106,661	201,49	201,40	0,5	4 ^{a)}
1	-3	2	106,862	106,832	202,11	202,00	0,6	4 ^{a)}
3	-1	-3	107,022	107,002	202,66	202,59	1,1	4 ^{a)}
1	2	4	107,103		202,95		0,0	
0	1	-6	107,164		203,16		0,2	
2	-1	4	107,361		203,86		0,1	
3	1	1	108,254	108,212	207,00	206,86	0,1	0,5
3	0	-4	108,604		208,24		0,1	
1	3	-3	108,793		208,91		0,2	
2	-2	3	108,988	109,002	209,61	209,66	0,3	2
2	-2	-4	109,053	109,002	209,84	209,66	0,6	2
1	-1	-6	109,886		212,80		0,3	
3	0	2	110,156		213,77		0,0	
2	1	4	110,673	110,712	215,62	215,76	0,1	0,5
1	-2	-5	110,942		216,59		0,0	
0	1	6	111,260		217,73		0,0	
0	2	5	111,379		218,16		0,1	
1	3	2	111,821		219,76		0,0	
2	0	-6	112,193		221,10		0,1	
0	3	3	112,450		222,03		0,1	
3	1	-4	112,728		223,04		0,0	
1	-3	-3	114,001		227,68		0,0	
3	-1	2	114,064		227,91		0,0	
2	2	3	114,165		228,28		0,1	
1	-3	3	114,372		229,04		0,0	
3	-1	-4	114,543		229,67		0,0	
1	-2	5	114,903	114,852	230,99	230,81	0,4	0,5
2	2	-5	115,296		232,44		0,0	
2	1	-6	115,437		232,96		0,2	
0	3	-4	115,702	115,692	233,94	233,90	0,4	2
1	0	6	115,812		234,34		0,1	
3	-2	-1	115,914		234,72		0,0	
2	-3	0	116,026		235,14		0,0	
2	3	-1	116,060		235,26		0,0	
3	1	2	116,219		235,85		0,0	
3	2	-1	116,268		236,03		0,0	
2	-3	-1	116,362		236,38		0,0	
3	2	-2	116,805		238,03		0,0	
3	-2	0	116,948		238,56		0,0	
1	3	-4	117,014		238,80		0,0	
2	3	-2	117,312		239,91		0,0	
2	3	0	117,684	117,732	241,30	241,48	0,1	1
3	-2	-2	117,757	117,732	241,57	241,48	0,1	1
2	-3	1	118,559	118,532	244,57	244,47	0,0	3
1	-1	6	118,582	118,602	244,66	244,74	0,4	3
3	0	-5	118,597	118,602	244,72	244,74	0,4	3
3	2	0	118,599	118,602	244,72	244,74	0,0	3
2	-1	-6	118,798	118,802	245,47	245,49	0,8	3
1	2	-6	119,160	119,132	246,83	246,73	0,7	3

h	k	l	4θ _c	4θ _o	10 ³ sin ² θ _c	10 ³ sin ² θ _o	I _c	I _o
2	0	5	119,323		247,45		0,1	
2	-3	-2	119,554		248,31		0,0	
0	2	-6	120,058	120,052	250,22	250,20	0,1	0,5
3	2	-3	120,186		250,70		0,0	
3	0	3	120,552	120,602	252,09	252,28	0,2	1
2	-2	4	120,611	120,602	252,31	252,28	0,0	1
2	-2	-5	120,690		252,61		0,0	
3	-2	1	120,813	120,802	253,08	253,04	0,2	1
1	0	-7	120,925	120,962	253,50	253,65	0,4	1
1	3	3	121,050	121,002	253,98	253,80	0,2	1
2	3	-3	121,383		255,25		0,0	
1	2	5	121,931	121,982	257,33	257,53	0,6	2
2	3	1	122,112	122,072	258,02	257,87	0,2	2
3	1	-5	122,186		258,30		0,0	
2	-1	5	122,227		258,46		0,4	
3	-2	-3	122,396		259,11		0,1	
1	1	6	122,696		260,26		0,3	
0	0	7	123,096		261,79		0,2	
0	3	4	123,431		263,07		0,2	
1	1	-7	123,576	123,652	263,63	263,92	0,3	2
3	2	1	123,698	123,652	264,10	263,92	0,3	2
2	-3	2	123,853	123,852	264,70	264,69	0,2	2
1	-3	-4	123,894	123,852	264,86	264,69	0,2	2
3	-1	3	123,936	123,902	265,02	264,89	0,4	2
1	-3	4	124,365	124,402	266,67	266,81	0,2	0,5
3	-1	-5	124,544		267,36		0,3	
2	-3	-3	125,466	125,522	270,93	271,15	0,2	2
0	1	-7	125,588	125,522	271,40	271,15	0,5	2
2	1	5	125,911		272,66		0,1	
1	-2	-6	126,234		273,92		0,1	
3	2	-4	126,273		274,07		0,2	
3	1	3	126,612		275,39		0,3	
2	2	4	126,730		275,85		0,1	
3	-2	2	127,354		278,29		0,0	
0	3	-5	127,378		278,38		0,0	
0	2	6	127,628	127,632	279,36	279,37	0,0	2
1	3	-5	127,633	127,632	279,37	279,37	0,2	2
1	-1	-7	127,691	127,632	279,60	279,37	0,1	2
2	2	-6	128,058		281,04		0,1	
2	3	-4	128,115		281,26		0,1	
2	0	-7	128,510		282,82		0,0	
2	3	2	129,174		285,43		0,0	
3	-2	-4	129,655		287,33		0,0	

Schattierung: nur ein breiter Reflex sichtbar

a) Fällt mit Reflex von PbF₂ zusammen

b) Fällt mit Reflex von Au zusammen

Tabelle 41 Auswertung der Pulveraufnahme von PbF₂

h	k	l	4θ _c	4θ _o	10 ³ sin ² θ _c	10 ³ sin ² θ _o	I _c	I _o
1	1	1	51,963	51,960	50,53	50,53	10,0	6
2	0	0	60,178	60,137	67,38	67,29	3,2	7
2	2	0	86,143	86,125	134,75	134,70	6,0	9
3	1	1	101,983	101,971	185,28	185,24	5,4	8 ^{a)}
2	2	2	106,868	106,832	202,13	202,00	1,1	4 ^{a)}
4	0	0	125,097	125,142	269,50	269,68	1,1	0,5
3	3	1	137,807		320,03			

^{a)} Fällt mit Reflex von Pb[AuF₄]₂ zusammen

Tabelle 42 Auswertung der Pulveraufnahme von Au

h	k	l	4θ _c	4θ _o	10 ³ sin ² θ _c	10 ³ sin ² θ _o	I _c	I _o
1	1	1	76,434	76,430	107,16	107,15	10,0	10
2	0	0	88,839	88,836	142,88	142,87	5,1	9 ^{a)}
2	2	0	129,259	129,261	285,77	285,77	4,1	7

^{a)} Fällt mit Reflex von Pb[AuF₄]₂ zusammen

Tabelle 43 nicht zugeordnete korrigierte Reflexlagen und Intensitäten

h	k	l	4θ _c	4θ _o	10 ³ sin ² θ _c	10 ³ sin ² θ _o	I _c	I _o
				46,9444		41,37		6
				49,2769		45,52		3
				51,7294		50,09		3
				55,2429		56,98		0,5
				55,7233		57,96		1
				57,4850		61,61		1
				62,8797		73,41		1
				74,8286		102,87		0,5
				84,9344		131,17		3
				87,3155		138,26		2
				92,7978		155,18		1
				111,8022		219,69		2
				112,2822		221,43		1

Tabelle 44 Pulverdaten von Pb[AuF₄]₂

Kamera	Guinier-Simon, Fa. Enraf/Nonius, Delft (NL)	
Strahlung	Cu-K _{α1} -Strahlung, λ = 154,051 pm, Graphitmonochromator	
Probenform	Pulver in Markröhrchen, unter Argon	
Äußerer Standard	T-Quarz (α-SiO ₂ ; trigonal; a = 491,26 pm, b = 540,43 pm)	
Verbindung	Pb[AuF ₄] ₂	
Strukturtyp	eigener	
Gitterkonstanten	a = 572,56(6) pm	α = 93,449(8)
	b = 573,40(5) pm	β = 101,102(9)
	c = 1075,95(9) pm	γ = 90,118(8)
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$ - C _i ¹ (Nr. 2)	
Zahl der Formeleinheiten	Z = 2	
Molekulargewicht	960,2 g/mol	
Molvolumen	104,19 cm ³ /mol	
Röntgendichte	9,216 g/cm ³	
Intensitäten	geschätzt	

6.3.2 Untersuchung am "Einkristall"

Es wurden bereits früher zahlreiche Versuche unternommen Pb[AuF₄]₂ einkristallin darzustellen. Dabei wurden jedoch stets Kristalle erhalten die nach augenscheinlicher Überprüfung mit Hilfe eines Mikroskops einen "einwandfreien Habitus" zeigten und unter dem Polarisationsmikroskop auch keinerlei Verzwillingung erkennen ließen. Aus verschiedenen Proben wurden über 50 Kristalle ausgesucht. Da einige Kristalle zum Einfüllen in 0,3 mm Markröhrchen zu groß waren, mußten sie zerkleinert werden. Dabei zeigte sich, daß die Kristalle – die vorher mit "einwandfreiem Habitus" begutachtet wurden – aus vielen sehr dünnen Schichten aufgebaut waren und sich bei geringster mechanischer Belastung gegeneinander verschoben. Die Schwenkaufnahmen bestätigten dies (laminare Verzwillingung). Trotzdem wurde der nach Schwenkaufnahmen als am geeignetesten empfundene Kristall zur Bestimmung der Metrik auf dem IPDS vermessen. Das Reflexmuster wies eine mehrfache Verzwillingung auf, was man auch anhand der Darstellung der reziproken Ebenen 0kl, 1kl, h0l, h1l, hk0 und hk1 erkennen kann (vgl. Abb. 39).

Um den Grad der Verzwillingung herabzusetzen, wurde vor der Integration des Rohdatensatzes versucht, Individuen aus dem Rohdatensatz zu separieren. Mit dieser Methode könnte eine Strukturlösung gelingen, wenn man entweder für ein Individuum genügend Reflexe erhält oder genügend Individuen aus dem Rohdatensatz löscht, um nach anschließender Integration eine bessere Intensitätsverteilung zu erhalten. Für die Lösung anhand der Reflexe eines Individuums wurden allerdings zu wenig Reflexe von dem

entsprechenden Individuum erhalten. Es mißlang auch der Versuch, einzelne Reflexe einem Individuum zuzuteilen und die Reflexintensitäten dieses Individuums zu löschen, um den Grad der Verzwilligung herabzusetzen, da sich nach der Zuordnung von neun Individuen die Gesamtreflexzahl kaum verringert hat. Nach der Integration des Rohdatensatzes über alle auf dem IPDS gemessenen Reflexe wurde trotzdem eine Strukturlösung in Angriff genommen. Die in Tabelle 46 angegebenen Lageparameter der Schweratome Pb und Au konnten sowohl mit der Pattersonsynthese als auch mit Direkter Methode erhalten werden. Strukturrechnungen damit führten zu durchaus akzeptablen Residualwerten. Aus den nach der Verteilung der Schweratome durchgeführten Differenzfouriersynthese konnte anhand der Abstände, der von F⁻ hervorgerufenen Restelektronendichten, zu den Schweratomen die eindeutige Zuordnung der Au und Pb Atome erfolgen. Jedoch scheiterte eine eindeutige Zuordnung der leichteren Fluoratome unter deutlicher Senkung der immer noch relativ hohen R₁- und wR₂-Werte. Daraufhin wurde eine Guiniersimulation mit den bisherigen Lagen der Schweratome und den aus der Einkristallmessung erhaltenen Gitterkonstanten durchgeführt. Ein Vergleich der Simulation mit mehreren aus unterschiedlichen Experimenten erhaltenen Guinierfilmen zeigte eine große Übereinstimmung der Reflexabfolgen. Daraufhin wurde eine plausible Verteilung der Fluoratome angestrebt. Da nach der Zuordnung der Schweratome in der Elementarzelle zwei Blei- und vier Goldatome resultierten, würde die Zuteilung von acht Fluoratomen die Zusammensetzung Pb[AuF₄]₂ ergeben, wobei die aus Einkristallmessungen bekannten Au-F- und F-F Abstände anderer Aurate zur Beurteilung herangezogen wurden. Außerdem sollte sich für das Pb²⁺ Ion aufgrund des – im Verhältnis zum Cu²⁺, Ni²⁺, Mg²⁺, Zn²⁺, Ag²⁺, Au²⁺ und Pd²⁺ – größeren Ionenradius eine höhere Koordinationszahl ergeben. Nach Verteilung sämtlicher Fluoratome sollte eine geringe Restelektronendichte verbleiben. Genau hierin könnte ein Fehler im angenommenen Strukturmodell liegen, da sich auch andere Fluoratomlagen finden lassen, die allerdings dann gegen drei aufgeführte Annahmen (Zusammensetzung, Koordinationszahl und Restelektronendichte) verstoßen. Die Ursache der nicht eindeutig lokalisierbaren Fluoratome liegt sehr wahrscheinlich zum einen in der schlechten Kristallqualität (laminare Verzwilligung) und dem daraus für die Strukturlösung zur Verfügung stehendem Datensatz. Zum anderen ist die Lokalisierung des relativ leichten F⁻ neben Au³⁺ und Pb²⁺ bei derartiger Kristallqualität erschwert. Die gefundenen Lageparameter und anisotropen Temperaturfaktoren sollen dennoch angegeben werden (vgl. Tab. 46), da sie einen durchaus plausiblen Strukturvorschlag ergeben. Dies zeigen neben den in den Tabellen 47 bis 50 aufgelisteten Koordinationsverhältnissen der Kationen auch ein Vergleich der MAPLE-Werte ($\Delta = 1,01\%$) der binären Komponenten mit der ternären Komponente.

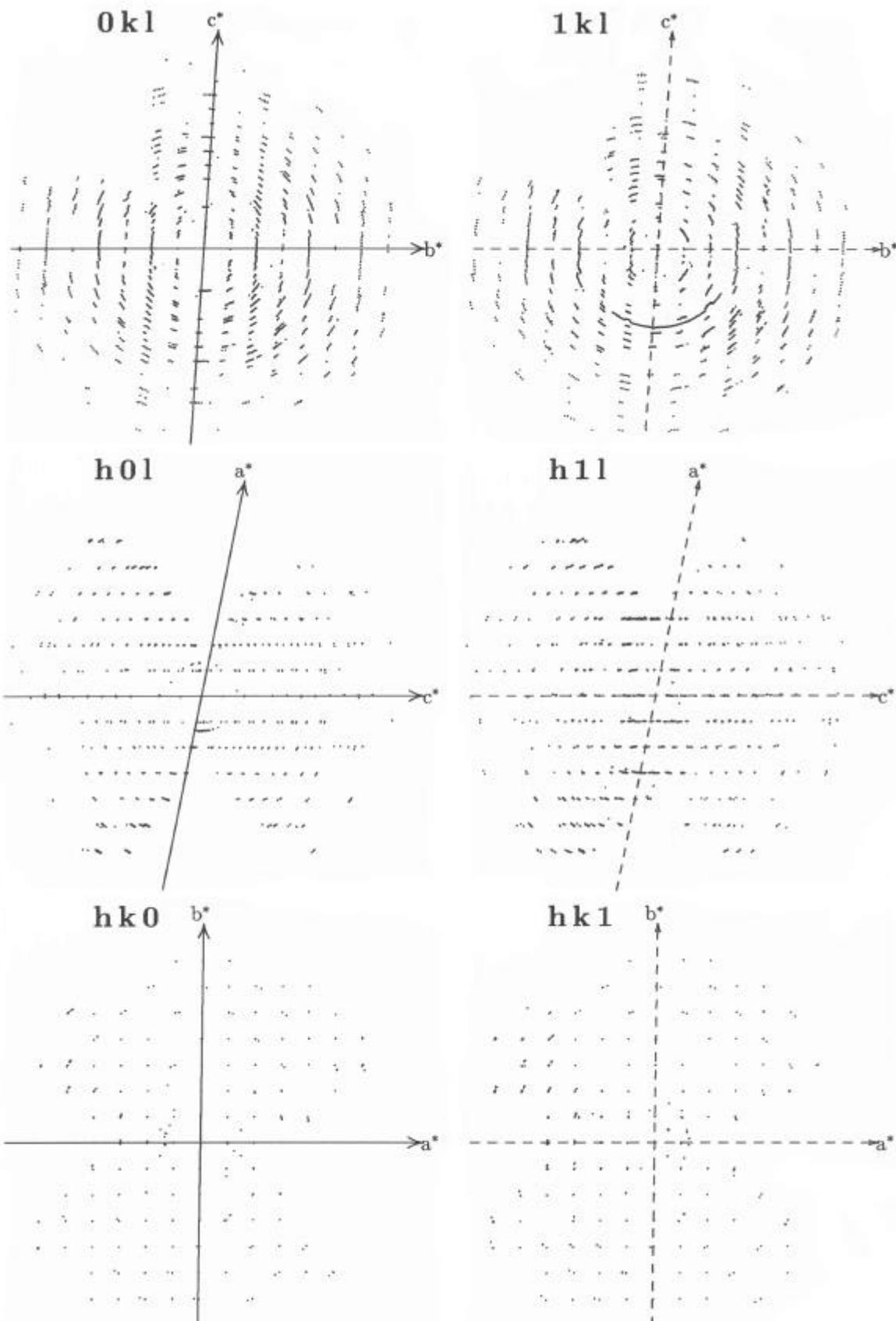


Abb. 39 Reziproken Gitter der 0kl, 1kl, h0l, h1l, hk0 und hk1 Ebenen

Tabelle 45 Kristallographische Daten von Pb[AuF₄]₂

Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$ - C _i ¹ (Nr. 2)
Gitterkonstanten	
Guinier-Simon-Daten	a = 572,56(6) pm α = 93,449(8) b = 573,40(5) pm β = 101,102(9) c = 1075,95(9) pm γ = 90,118(8)
IPDS	a = 574,1(2) pm α = 93,36(3) b = 575,4(2) pm β = 101,04(3) c = 1081,1(3) pm γ = 90,02(3)
Röntgenographische Dichte	7,23 g/cm ³
Zahl der Formeleinheiten	Z = 2
F (0 0 0)	624
Molares Volumen (röntgenographisch)	104,18 cm ³ /mol
Kristallfarbe	gelb
Diffraktometer	Stoe IPDS
Linearer Absorptionskoeffizient μ (Mo-K α)	64,23 mm ⁻¹
Strahlung	Mo-K α -Strahlung; λ = 71,073 pm
Korrektur der Intensitäten	Polarisations- und Lorentzkorrektur
Meßbereich	7,5 \leq 2 θ \leq 56,1 -6 \leq h \leq 6 -7 \leq k \leq 7 -14 \leq l \leq 14
Anzahl der gemessenen I _o (hkl)	3110
Interner R-Wert	16,63 %
Lösungsverfahren	Patterson- und Differenzfourier-Synthese
Nicht berücksichtigte Reflexe I _o (hkl)	0
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	1540
Anzahl der freien Parameter	101
Absorptionskorrektur	keine
Gütefaktor	wR(F ²) = 43,46 % R(F) = 16,93 %, F _o > 4 σ (F _o) R(F) = 17,82 %
Max. und min. Restelektronendichte	12,95 / -14,15 e/Å ³

Tabelle 46 Lageparameter und anisotrope Temperaturfaktoren (Å²) von Pb[AuF₄]₂, Standardabweichung (teilweise aufgerundet) zweite Zeile

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Au 1	1 d	0,5	0	0	0,027	0,008	0,054	0,007	0,012	0,003
					0,003	0,002	0,003	0,002	0,002	0,002
Au 2	1 c	0	0,5	0	0,023	0,011	0,054	0,006	0,012	0,003
					0,002	0,002	0,003	0,002	0,002	0,002
Au 3	2 i	0,15751	0,04327	0,37275	0,025	0,011	0,056	0,0073	0,012	0,0028
		0,00045	0,00033	0,00025	0,002	0,002	0,002	0,0009	0,002	0,0008
Pb	2 i	0,38724	0,47299	0,72079	0,028	0,010	0,059	0,0062	0,014	0,0027
		0,00045	0,00032	0,00025	0,002	0,002	0,002	0,0009	0,002	0,0008
F 1	2 i	0,43813	0,87979	0,37512	0,04	0,04	0,02	-0,01	-0,001	-0,01
		0,00780	0,00690	0,00324	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02
F 2	2 i	0,34348	0,34201	0,39461	0,04	0,05	0,06	0,007	0,03	0,01
		0,00944	0,00801	0,00481	0,04	0,03	0,03	0,02	0,03	0,02
F 3	2 i	0,98621	0,74136	0,35819	0,04	0,02	0,06	0,02	0,001	-0,02
		0,00789	0,00583	0,00402	0,03	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02
F 4	2 i	0,14710	0,79774	0,62434	0,04	0,03	0,04	0,01	0,02	-0,01
		0,00813	0,00666	0,00376	0,03	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02
F 5	2 i	0,77048	0,33702	0,87490	0,04	0,02	0,12	0,04	0,04	-0,004
		0,00915	0,00659	0,00596	0,04	0,02	0,05	0,03	0,03	0,02
F 6	2 i	0,41798	0,18772	0,12431	0,02	0,05	0,13	0,06	-0,02	-0,03
		0,00000	0,00000	0,00000	0,03	0,03	0,05	0,04	0,03	0,03
F 7	2 i	0,12747	0,64227	0,87744	0,008	0,03	0,07	0,004	0,03	0,003
		0,00663	0,00595	0,00417	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02
F 8	2 i	0,31297	0,18284	0,87822	0,05	0,02	0,07	-0,003	-0,003	0,01
		0,00912	0,00660	0,00486	0,04	0,02	0,03	0,02	0,03	0,02

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

6.4 Strukturbeschreibung

6.4.1 Primärstruktur

Nach diesem eher vorläufigem Strukturvorschlag ist Pb²⁺ in Pb[AuF₄]₂ von acht Fluorteilchen verzerrt quadratisch antiprismatisch umgeben, wobei die Pb-F Abstände im Bereich von 243,5 - 264,7 pm liegen. Während bei der von F 1, F 2, F 3 sowie F 4 aufgespannten annähernd quadratischen Ebene F-F Abstände von 305,9 - 327,5 pm resultieren, ergeben sich bei der durch F 5, F 6, F 7 und F 8 gebildeten Ebene F-F Abstände von 276,5 - 293,3 pm (vgl. Abb. 40 und Tabelle 47). Die drei kristallographisch unterschiedlichen Au³⁺ Ionen sind wie erwartet alle quadratisch-planar von Fluorteilchen umgeben, wobei die Au-F Abstände Werte von 180,0 - 199,2 pm annehmen (vgl. Abb. 41, 42 und 43).

Tabelle 47 Bindungsabstände (in pm) und Winkel innerhalb des Koordinationspolyeders um Pb; Pb-F Abstände fett, F-F Abstände normal, F-F Winkel kursiv

Pb	F 2	F 3	F 4	F 1	F 8	F 6	F 7	F 5
F 2	243,5	442,0	305,9	316,1	480,5	309,7	460,1	351,4
F 3	<i>130,0°</i>	244,3	320,8	327,5	283,8	477,9	322,1	458,5
F 4	<i>77,1°</i>	<i>81,4°</i>	247,6	455,7	457,9	330,2	293,8	492,9
F 1	<i>79,4°</i>	<i>82,7°</i>	<i>132,0°</i>	251,2	331,2	465,1	491,8	294,9
F 8	<i>150,3°</i>	<i>69,5°</i>	<i>132,0°</i>	<i>82,0°</i>	253,6	392,5	284,2	276,5
F 6	<i>76,1°</i>	<i>143,6°</i>	<i>81,4°</i>	<i>131,6°</i>	<i>100,0°</i>	258,7	278,1	293,3
F 7	<i>131,9°</i>	<i>79,3°</i>	<i>70,7°</i>	<i>148,2°</i>	<i>67,2°</i>	<i>64,8°</i>	260,2	408,0
F 5	<i>87,4°</i>	<i>128,5°</i>	<i>148,4°</i>	<i>69,66°</i>	<i>64,4°</i>	<i>68,2°</i>	<i>102,0°</i>	264,7

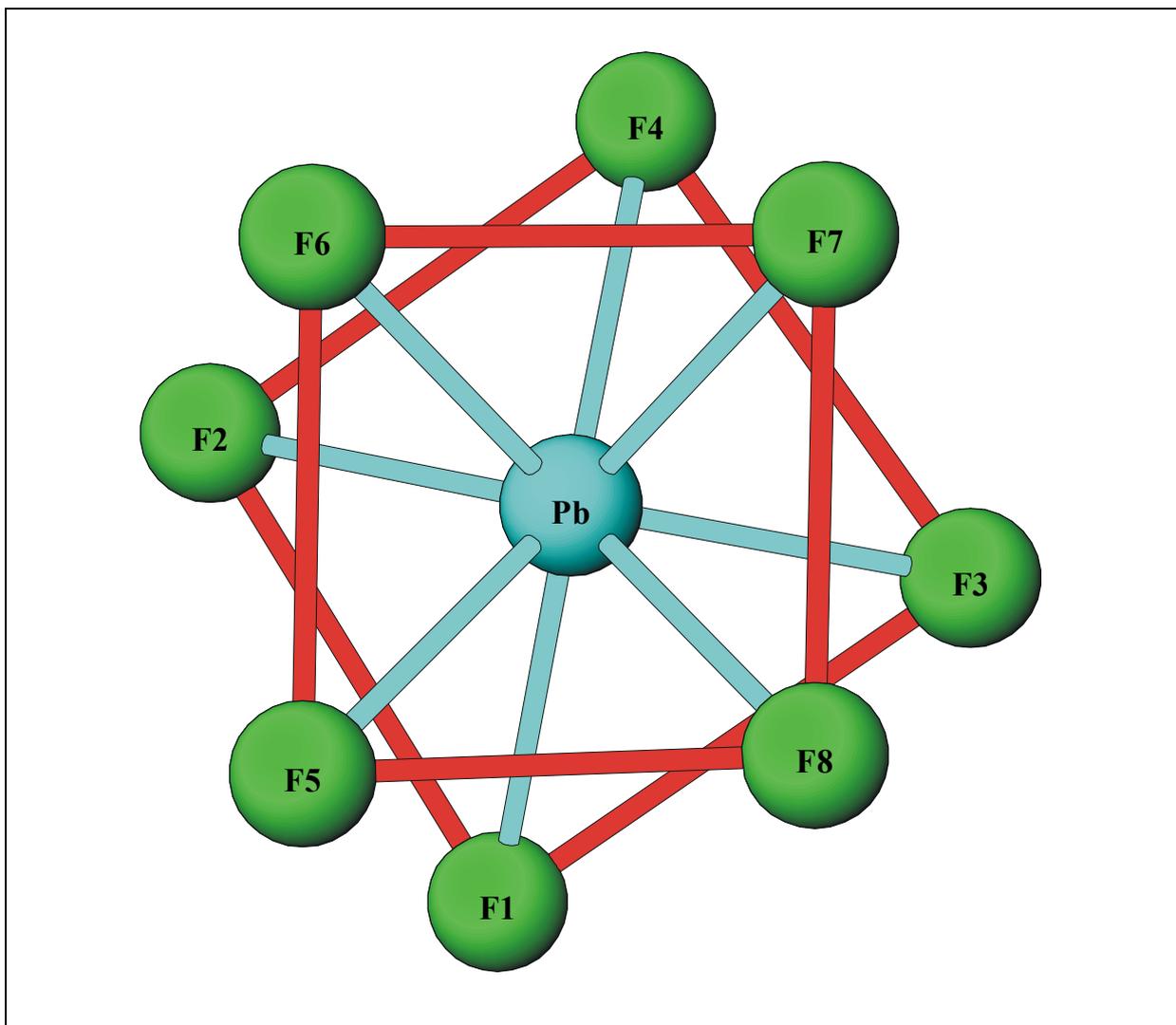
**Abb. 40** Koordinationspolyeder um Pb²⁺

Tabelle 48 Bindungsabstände (in pm) und Winkel des Koordinationspolyeders um Au 1; Au-F Abstände fett, F-F Abstände normal, F-F Winkel kursiv

Au 1	F 6(1)	F 6(2)	F 8(3)	F 8(4)
F 6(1)	180,0	359,9	259,8	262,9
F 6(2)	<i>180,0°</i>	180,0	262,9	259,8
F 8(3)	<i>89,3°</i>	<i>90,7°</i>	189,5	379,1
F 8(4)	<i>90,7°</i>	<i>89,3°</i>	<i>180,0°</i>	189,5

Abb. 41 Koordinationspolyeder um Au 1

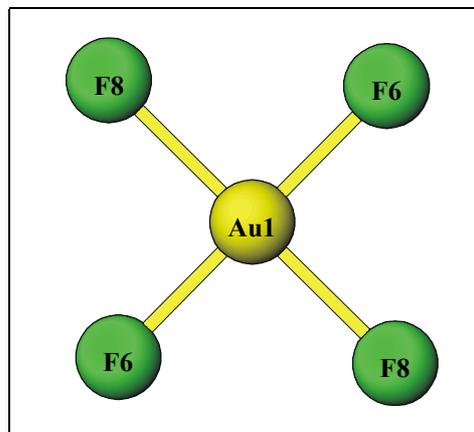


Tabelle 49 Bindungsabstände (in pm) und Winkel des Koordinationspolyeders um Au 2; Au-F Abstände fett, F-F Abstände normal, F-F Winkel kursiv

Au 2	F 7(1)	F 7(2)	F 5(3)	F 5(4)
F 7(1)	185,3	370,7	268,8	258,5
F 7(2)	<i>180,0°</i>	185,3	258,5	268,8
F 5(3)	<i>92,3°</i>	<i>87,8°</i>	187,6	375,2
F 5(4)	<i>87,8°</i>	<i>92,3°</i>	<i>180,0°</i>	187,6

Abb. 42 Koordinationspolyeder um Au 2

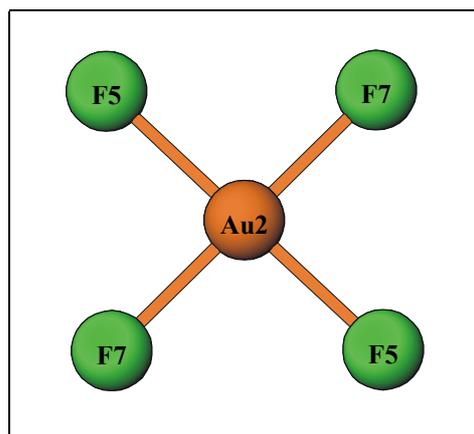
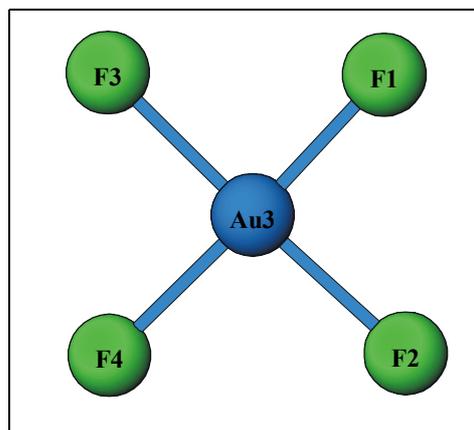


Tabelle 50 Bindungsabstände (in pm) und Winkel des Koordinationspolyeders um Au 3; Au-F Abstände fett, F-F Abstände normal, F-F Winkel kursiv

Au 3	F 1	F 3	F 4	F 2
F 1	185,9	267,4	383,1	270,3
F 3	<i>88,5°</i>	197,1	275,8	396,1
F 4	<i>176,7°</i>	<i>88,7°</i>	197,4	289,1
F 2	<i>89,1°</i>	<i>176,7°</i>	<i>93,6°</i>	199,2

Abb. 43 Koordinationspolyeder um Au 3



6.4.2 Sekundär- und Tertiärstruktur

Die untereinander isolierten PbF₈ Baugruppen sind jeweils über ihre Ecken mit den durch die kristallographisch unterschiedlichen Goldteilchen gebildeten [AuF₄]⁻ Baugruppen miteinander verknüpft. Dabei verbrücken zunächst die planaren nahezu parallel der ab-Ebene angeordneten [AuF₄]⁻ Baugruppen mit F 1, F 2, F 3, F 4 sowie Au 3 als Zentralatom in $z/c \approx 0,4$ jeweils vier PbF₈ Einheiten (Pb in $z/c \approx 0,28$). Die von Au 1 und Au 2, beide in $z/c = 0$, aufgespannten [AuF₄]⁻ Baugruppen sind annähernd senkrecht zueinander angeordnet und stehen orthogonal zu den [AuF₄]⁻ Einheiten um Au 3. Beide verknüpfen über $2 \times F 6$, $2 \times F 8$ (um Au 1) und $2 \times F 5$, $2 \times F 7$ (um Au 2) weitere PbF₈ Einheiten zu einer Doppelschicht. Dieses zum dreidimensionalen Verband führende Verknüpfungsprinzip bildet somit Schichten, die sich durch das im Mittelpunkt der Elementarzelle liegende Symmetriezentrum wiederholen (vgl. Abb. 44). Die beiden Schichten sind dadurch leicht versetzt zueinander angeordnet, wobei die in der ab-Ebene in den Höhen $z/c \approx 0,4$ bzw. $0,6$ liegenden Fluorteilchen (F 1, F 2, F 3, F 4) in Abständen um ca. 290 - 360 pm direkt aneinander grenzen. In diesem Zwischenraum sind also keine weiteren Kationen eingelagert; dies würde auch die makroskopisch leichte Verschiebbarkeit einzelner Schichten zueinander und die damit verbundene Mehrlingsbildung sämtlicher untersuchter Kristalle erklären (vgl. Kapitel C 6.3.2).

Mit den in der Tabelle 51 aufgeführten Motiven der gegenseitigen Zuordnung kann die Verknüpfung der einzelnen Polyeder untereinander abgeleitet werden. In dieser Tabelle sind außerdem die ECON- und MEFIR-Werte angegeben. Der MEFIR-Wert von Pb²⁺ steht im Einklang mit anderen MEFIR-Werten von Pb²⁺, somit bildet Pb[AuF₄]₂ einen weiteren Strukturtyp und kann als Übergang vom Quecksilber- bzw. Cadmiumaurat zum Bariumaurat aufgefaßt werden.

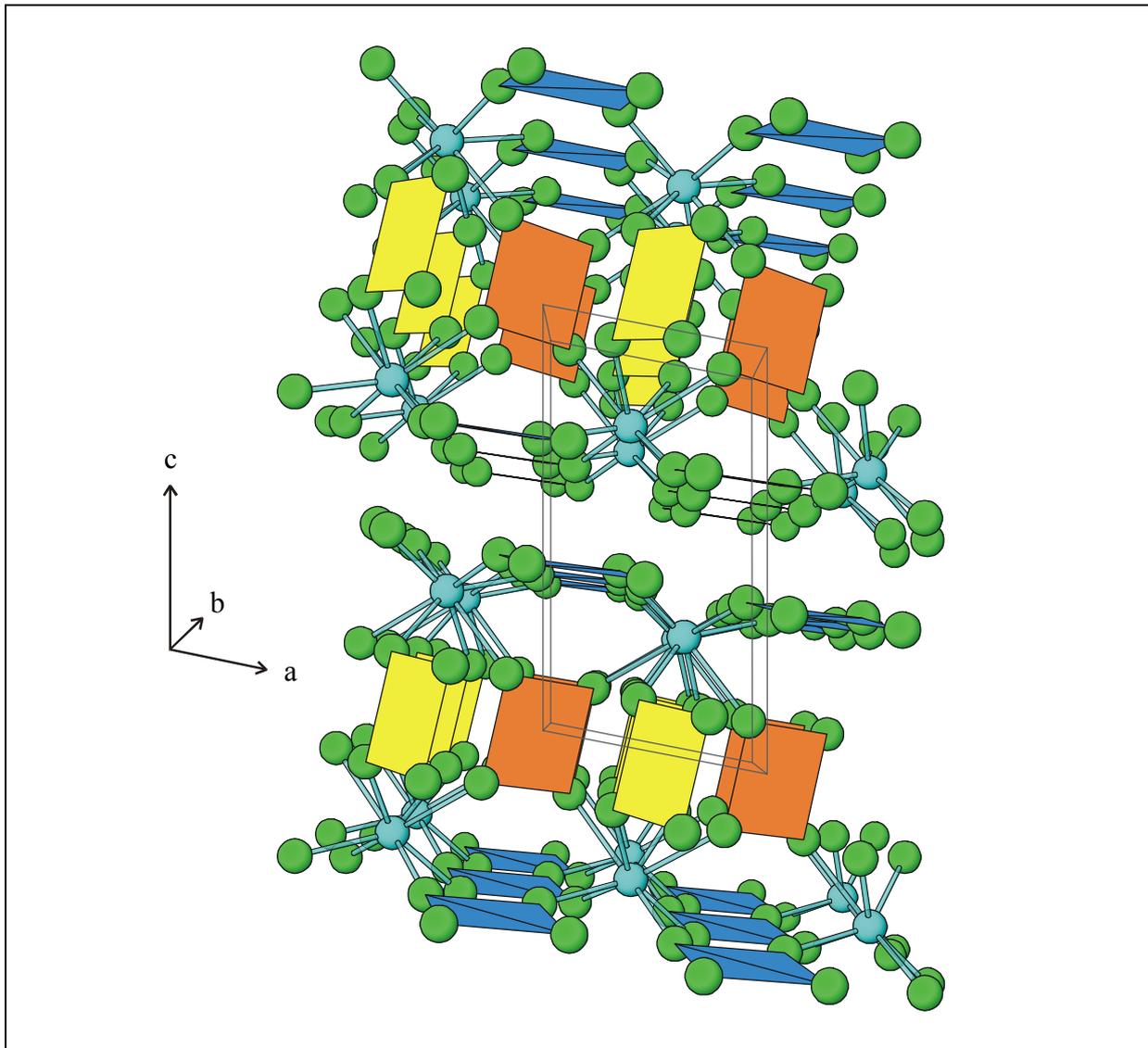


Abb. 44 Elementarzelle von Pb[AuF₄]₂ entlang [010]; Au 1 Polyeder gelb, Au 2 Polyeder orange, Au 3 Polyeder dunkelblau und Pb Atome hellblau dargestellt.

Tabelle 51 Pb[AuF₄]₂, Motive der gegenseitigen Zuordnung, ECON und MEFIR (pm), Koordinationszahlen (C.N.) und Abstände innerhalb der Koordinationspolyeder (pm)

	F 1	F 2	F 3	F 4	F 5	F 6	F 7	F 8	C.N.	ECON ^{a)}	MEFIR ^{a)}
Pb	1/1 251,2	1/1 243,5	1/1 244,3	1/1 247,6	1/1 264,7	1/1 258,7	1/1 260,2	1/1 253,6	8	7,8	114,2
Au 1	—	—	—	—	—	2/1 2 × 180,0	—	2/1 2 × 189,5	4	3,9	48,0
Au 2	—	—	—	—	2/1 2 × 185,3	—	2/1 2 × 187,6	—	4	4,0	52,6
Au 3	1/1 185,9	1/1 199,2	1/1 197,1	1/1 197,4	—	—	—	—	4	3,9	55,2
C.N.	2	2	2	2	2	2	2	2			
ECON ^{b)}	2,0	1,9	1,9	2,0	1,9	1,9	1,9	2,0			
MEFIR ^{b)}	134,9	136,8	136,6	137,9	138,5	136,4	136,6	139,3			

^{a)} nur F⁻ als Liganden

^{b)} nur Kationen als Liganden

Als Startwerte dienen: $r(\text{F}^-) = 133 \text{ pm}$, $r(\text{Pb}^{2+}) = 100 \text{ pm}$, $r(\text{Au}^{3+}) = 60 \text{ pm}$

6.5 Madelunganteil der Gitterenergie, MAPLE

Der MAPLE-Wert von Pb[AuF₄]₂ beträgt 3481,0 kcal/mol, die Summe der MAPLE-Werte der binären Komponenten PbF₂ und AuF₃ hingegen 3444,4 kcal/mol. Daraus errechnet sich eine Abweichung von 1,05 %. Da der Strukturvorschlag von Pb[AuF₄]₂ nicht durch eine Einkristallmessung mit R₁-Werten unter 8 % und wR₂-Werten unter 12 % eindeutig belegt werden kann, könnte die relativ hohe Abweichung auf die – durch die mehrfache Verzwilligung verursachte – ungenaue Zuordnung der einzelnen Atome zurückzuführen sein. Andererseits wird auch beim Vergleich der binären MAPLE-Werte mit denen von Schichtstrukturen, welche im Falle des Pb[AuF₄]₂ ja vorliegt, eine höhere Abweichung beobachtet.

Tabelle 52 MAPLE-Werte von Pb[AuF₄]₂, Werte in kcal/mol

Atom	n	binär	ternär	Δ	Δ•n
Pb	1	422,6	454,8	32,2	32,2
Au 1	0,5	969,2	950,7	-18,5	-9,3
Au 2	0,5	969,2	937,8	-31,4	-15,7
Au 3	1	969,2	997,1	27,9	27,9
F 1	1	(AuF ₃) 134,7	122,0	-12,7	-12,7
F 2	1	(PbF ₂) 113,7	105,7	-8,0	-8,0
F 3	1	(PbF ₂) 113,7	115,9	2,2	2,2
F 4	1	(AuF ₃) 134,7	118,0	-16,7	-16,7
F 5	1	(AuF ₃) 134,7	153,1	18,4	18,4
F 6	1	(AuF ₃) 158,6	161,7	3,1	3,1
F 7	1	(AuF ₃) 158,6	156,9	-1,7	-1,7
F 8	1	(AuF ₃) 134,7	151,5	16,8	16,8
		Σ = 3444,4	Σ = 3481,0		Σ = 36,60 = 1,05 %

6.6 Schlußbemerkung

Sowohl die sehr hohen R₁- und wR₂-Werte als auch die nicht vollständige Indizierung des Guinierfilms samt der Abweichungen der berechneten und beobachteten Intensitäten einiger Reflexe berechtigen Zweifel am Strukturvorschlag. Dennoch zeigen die sinnvollen interatomaren Abstände, die Koordination der kristallographisch verschiedenen Au³⁺- und Pb²⁺ Ionen und eine Abweichung des MAPLE-Wertes von hier nur 1,05 %, daß der angenommene Strukturvorschlag durchaus sinnvoll erscheint. Für die Raumgruppe P $\bar{1}$, die Gitterkonstanten und die Lageparameter der Schweratome sprechen die Zuordnung der 127 Reflexe; die große Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten sin²θ-Werten gelingt im allgemeinen ja nur dann, wenn ein der wahren Struktur sehr nahe kommender Strukturvorschlag vorgegeben wird.

7 Syntheseveruche im System $\text{MF}_2 / \text{AuF}_3$

7.1 Versuche zur Darstellung von $\text{Ca}[\text{AuF}_4]_2$

Während in der Gruppe der Alkalimetalle vom Li - Cs die Strukturen der Aurate mit der Zusammensetzung $\text{M}[\text{AuF}_4]$ geklärt werden konnten, führte im Falle der Erdalkalifluoride die Substitution der beiden F Ionen durch die $[\text{AuF}_4]^-$ Baugruppe nur beim Magnesium- sowie Bariumfluorid zum Erfolg. Daher sollte eine Versuchsreihe weitere Aurate der Formelzusammensetzung $\text{M}[\text{AuF}_4]_2$ mit $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$ liefern.

Um ein entsprechendes Calciumfluoroaurat zu erhalten, wurden CaF_2 und AuF_3 (Molverhältnis $\text{Ca} : \text{Au} = 1 : 2$) in der 'Glove-Box' miteinander vermischt, fein gemörsert und gleichmäßig auf vier Goldrohre verteilt. Nach dem Zuschweißen der Goldrohre erfolgte eine drei- bis vierwöchige Wärmebehandlung bei Temperaturen von $450\text{ }^\circ\text{C}$ bis $600\text{ }^\circ\text{C}$. Die einzelnen Versuchsparameter sind in der Tabelle 53 zusammengestellt. Mittels mikroskopischer Prüfung der erhaltenen Produkte wurde entschieden, ob sich die Anfertigung einer Guinier-Simon-Aufnahme rentiert. Bei den unter diesen Bedingungen durchgeführten Untersuchungen konnten weder Einkristalle noch Guinieraufnahmen erhalten werden, die Hinweise auf die Existenz eines Calciumaurates lieferten.

Tabelle 53 Zusammenstellung der Versuchsparameter

Edukte / Einwaage / Molverhältnis	Ofen- temperatur	Start- bzw. Endtemperatur Aufheiz- bzw. Abkühlrate	Verweildauer bei Ofentemperatur	Produkte / Bemerkungen
$\text{CaF}_2 + \text{AuF}_3$ 116 mg + 754 mg 1 : 2 ohne Autoklav	500 °C	150 °C	21 Tage) ^a
	550 °C	150 °C	21 Tage	Au-Rohr geplatzt) ^a
	600 °C	50 °C /Tag	21 Tage) ^a
$\text{CaF}_2 + \text{AuF}_3$ 138 mg + 900 mg 1 : 2 ohne Autoklav	450 °C	150 °C	28 Tage	Au-Rohr geplatzt) ^a
	500 °C	150 °C	28 Tage	Au-Rohr geplatzt) ^a
	550 °C		28 Tage	Au-Rohr geplatzt) ^a
	600 °C	20 °C /Tag	28 Tage	$\text{CaF}_2 + \text{Au} + \text{wenige Reflexe},$ kein AuF_3) ^d

)^a keine Guinieraufnahme angefertigt

)^d restlichen Reflexe konnten nicht eindeutig zugeordnet werden

7.2 Versuche zur Darstellung von $\text{Sr}[\text{AuF}_4]_2$

Durch die Synthese und Strukturaufklärung von $\text{Sr}[\text{AuF}_4]_2$ könnte der Existenzbereich der Aurate mit zweiwertigen Metallionen genauer klassifiziert werden. Zur Substitution der Fluoridionen im SrF_2 durch die $[\text{AuF}_4]$ Baugruppe wurden als Ausgangsverbindungen SrF_2 und AuF_3 (Molverhältnis $\text{Sr} : \text{Au} = 1 : 2$) in der 'Glove-Box' miteinander vermischt, verrieben und auf vier Goldrohre verteilt. Die anschließend zugeschweißten Goldrohre wurden ebenfalls einer Wärmebehandlung bei Temperaturen von 450 °C bis 600 °C unterzogen. Neben dieser Synthesemethode wurde auch die Umsetzung von SrF_2 und AuF_3 im Druckautoklaven mit anschließender Kristallzucht in aHF in einem innwandig vergoldeten Autoklaven durchgeführt. Die einzelnen Versuchsparameter sind der Tabelle 54 zu entnehmen. Die Auswertung der linienarmen Guinieraufnahmen zeigte, daß sich bei der Umsetzung der Ausgangsverbindungen im Goldrohr stets die gleichen Produkte gebildet haben. Eine Indizierung der Reflexe konnte allerdings nur teilweise erfolgen. Dies trifft auch für den im Autoklaven durchgeführten Versuch zu. In beiden Fällen wurden keine Einkristalle erhalten, so daß weiterhin nicht geklärt werden konnte ob ein Strontiumaurat einen eigenen Strukturtyp bildet oder isotyp zu einer bereits bekannten Verbindung gleicher Formel ist.

Tabelle 54 Zusammenstellung der Versuchsparameter

Edukte / Einwaage / Molverhältnis	Ofen-temperatur	Start- bzw. Endtemperatur Aufheiz- bzw. Abkühlrate	Verweildauer bei Ofentemperatur	Produkte / Bemerkungen
$\text{SrF}_2 + \text{AuF}_3$ 247 mg + 1000 mg 1 : 2 ohne Autoklav	450 °C	150 °C 150 °C	28 Tage	Kristallite, $\text{SrF}_2 + \text{Au} + \text{Reflexe}$) ^e
	500 °C		28 Tage	$\text{SrF}_2 + \text{Au} + \text{Reflexe}$) ^e
	550 °C		28 Tage	$\text{SrF}_2 + \text{Au} + \text{Reflexe}$) ^e
	600 °C	20 °C /Tag	28 Tage	kein homogen gelbes Produkt, $\text{SrF}_2 + \text{Au} + \text{Reflexe}$) ^e
im Autoklaven umgesetztes $\text{SrF}_2 + \text{AuF}_3$ 91 mg + 553 mg 1 : 3	Autoklav 250 °C	250 °C	3 Tage	2 ml $\text{F}_2 + 2$ ml Ar Produkt weiter verarbeitet) ^a
erneute Umsetzung des bei 400 °C im Autoklaven erhaltenen Produktes in einem mit Au-Inlet versehene Autoklaven	Autoklav 400 °C	400 °C 40 °C /Tag	7 Tage	20 cm ³ HF Begünstigung der Kristallbildung durch Einfluß von Wandreaktion $\text{Au} + \text{Reflexe}$) ^d

)^a keine Guinieraufnahme angefertigt

)^d restlichen Reflexe konnten nicht eindeutig zugeordnet werden

)^e alle Guinierfilme waren identisch, einige Reflexe ließen sich keiner Verbindung zuordnen

8 Au[AuF₄]₂

8.1 Vorbemerkung

N. Bartlett et al. haben als erste von der Existenz komplexer Fluoride mit zweiwertigem Gold sowie einer gemischtvalenten Verbindung mit Au²⁺ und Au³⁺ berichtet; eine Strukturlösung anhand von Einkristalldaten für letztere konnte jedoch nicht angegeben werden, da ihm lediglich eine Guinieraufnahme zur Verfügung stand. Diese ließ sich monoklin mit $a = 520,3(2)$ pm, $b = 1118,6(3)$ pm, $c = 553,1(2)$, $\beta = 90,55$ indizieren. Die Strukturlösung anhand von Einkristalldaten an Au[AuF₄]₂ erfolgte später [10]. Aufgrund einer zu hohen Diskrepanz der von N. Bartlett vorgeschlagenen und denen von R. Schmidt aus einer Einkristallmessung erhaltenen Gitterkonstanten, soll im folgenden die erneute Auswertung einer Pulveraufnahme sowie eine Einkristalluntersuchung aus der gleichen Probe beschrieben werden.

8.2 Darstellung

Wie bereits im Kapitel C 3.3 beschrieben führte die Umsetzung von AuF₃ bei Anwesenheit von ScF₃ im geschlossenen Goldrohr bei 475° C zu der Bildung von Au[AuF₄]₂. Daher soll an dieser Stelle nicht näher darauf eingegangen werden. Die Versuchsparameter sind der Tabelle 15 in obigem Kapitel zu entnehmen.

Bei der Umsetzung von AuF₃ und anderen Metallfluoriden im geschlossenen Goldrohr wurden bereits mehrfach Einkristalle erhalten, deren Gitterkonstanten denen des hier und von R. Schmidt beschriebenen Au[AuF₄]₂ entsprechen. Erstaunlich daran ist, daß die Synthese von Au[AuF₄]₂ keine großen Schwierigkeiten bereitet, was man aufgrund der sonst beobachteten Instabilität von Au²⁺ nicht erwarten würde.

8.3 Röntgenographische Untersuchung

8.3.1 Untersuchung nach der Pulvermethode

Wegen der Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit sämtlicher Aurate wurde auch hier die vorher pulverisierte Probe in ein trockenes unter Argon stehendes Markröhrchen ($\varnothing = 0,3$ mm) gegeben und dieses verschlossen. Die Reflexabfolge wurde auf dem Guinierfilm (vgl. Abb. 45) mit einem Koinzidenzmaßstab abgelesen und die zugehörigen

Intensitäten geschätzt. Die Korrektur der Reflexlagen erfolgte mit dem Programm *SOS 1*, während eine Gitterkonstantenbestimmung der korrigierten Reflexlagen mit dem Programm *SOS 2* durchgeführt wurde. Zur Anfertigung einer Simulation von Au[AuF₄]₂ (vgl. Abb. 46) mit dem Programm *LAZY* wurden die aus der Einkristallmessung erhaltenen Lageparameter und die mit Hilfe des Programms *SOS 2* erhaltenen Gitterkonstanten herangezogen. Die daraus erhaltenen Intensitäten sind zusammen mit den zugeordneten hkl-Werten und den korrigierten 4θ -Werten in der Tabelle 55 aufgelistet.

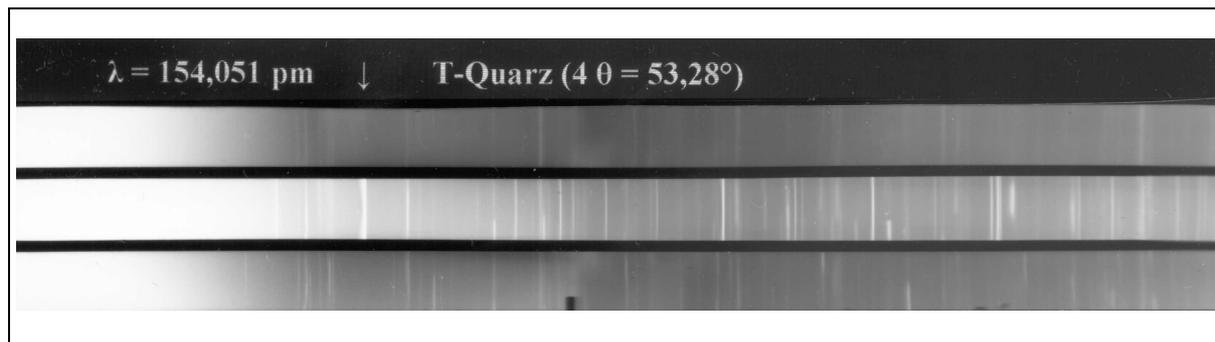


Abb. 45 Pulveraufnahme von Au[AuF₄]₂

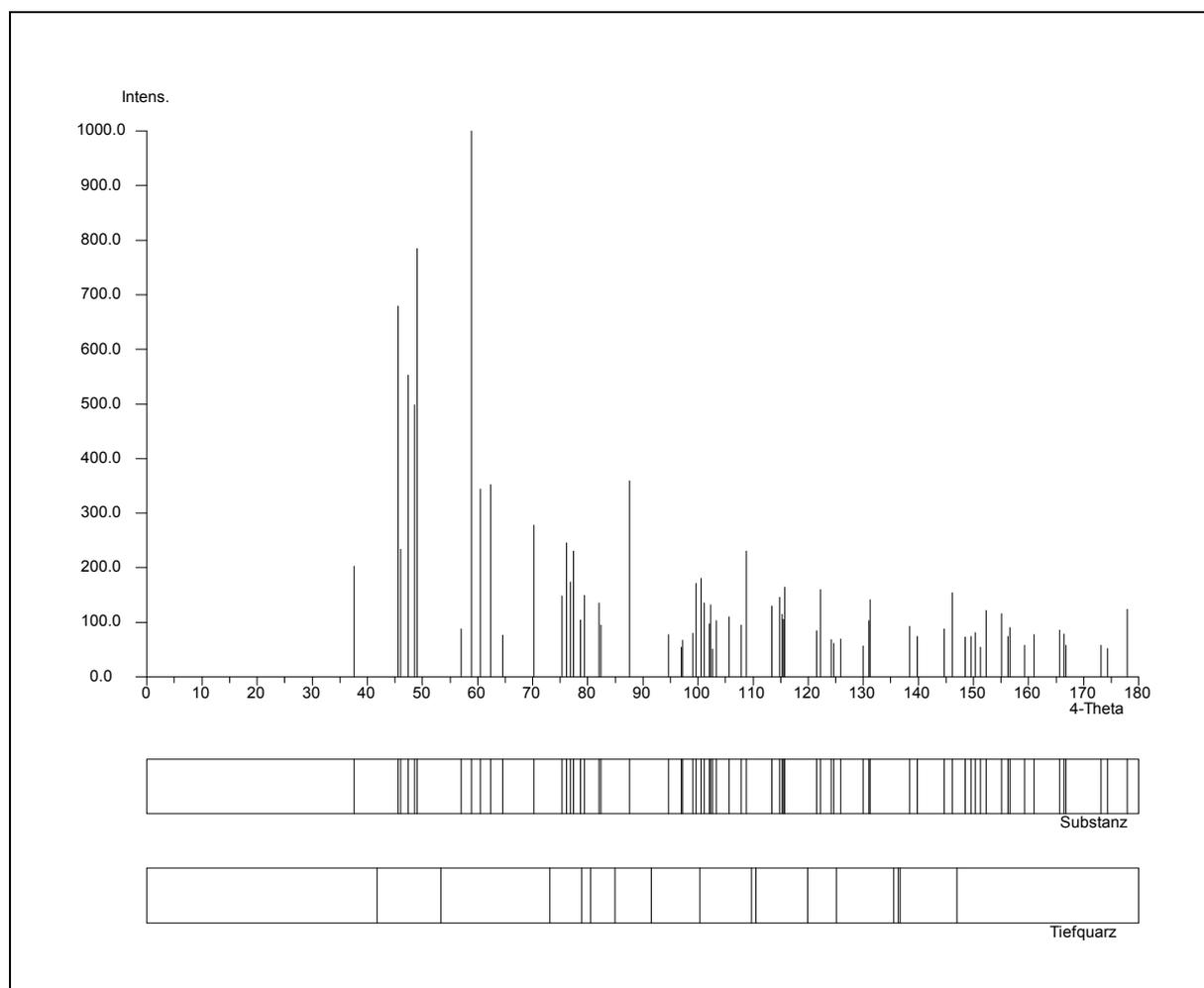


Abb. 46 Simulation einer Pulveraufnahme von Au[AuF₄]₂

Tabelle 55 Auswertung der Pulveraufnahme von Au[AuF₄]₂

h	k	l	40 _c	40 _o	10 ³ sin ² θ _c	10 ³ sin ² θ _o	I _c	I _o
0	2	0	33,102		20,72		0,3	
0	1	1	35,045		23,20		0,1	
1	1	0	37,563	37,544	26,62	26,60	2,0	5
0	2	1	45,405		38,74		0,4	
1	0	-1	45,575	45,566	39,03	39,01	6,8	9
1	0	1	46,093	46,007	39,91	39,76	2,4	1
1	2	0	47,396	47,379	42,16	42,13	5,5	3
1	1	-1	48,548	48,581	44,20	44,26	5,0	3
1	1	1	49,037	49,051	45,09	45,11	7,9	3
1	2	-1	56,591		59,74		0,1	
1	2	1	57,016	57,013	60,62	60,62	0,9	2
0	3	1	58,913	58,956	64,64	64,73	10,0	10
1	3	0	60,489	60,468	68,06	68,01	3,4	2
0	0	2	62,298	62,280	72,09	72,05	3,5	3
0	1	2	64,556	64,594	77,27	77,35	0,8	2
0	4	0	66,922		82,87		0,3	
1	3	-1	68,065		85,64		0,4	
2	0	0	68,121	68,169	85,78	85,89	0,5	2
1	3	1	68,425		86,52		0,1	
2	1	0	70,212	70,211	90,96	90,95	2,8	5
0	2	2	70,946		92,80		0,0	
1	1	-2	72,907	72,965	97,83	97,98	0,5	0,5
1	1	2	73,584		99,59		0,3	
0	4	1	74,079		100,89		0,1	
1	4	0	75,372	75,348	104,31	104,25	1,5	1
2	2	0	76,186	76,119	106,49	106,31	2,5	4
2	1	-1	76,779	76,830	108,10	108,23	1,7	2
2	1	1	77,427	77,471	109,86	109,98	2,3	2
1	2	-2	78,704	78,723	113,37	113,42	1,1	4
1	2	2	79,339	79,403	115,13	115,31	1,5	2
0	3	2	80,612	80,625	118,70	118,74	0,2	1
1	4	-1	81,737		121,89		0,1	
1	4	1	82,045	82,047	122,78	122,78	1,4	3
2	2	-1	82,345	82,287	123,63	123,47	1,0	1
2	2	1	82,957		125,40		0,2	
2	3	0	85,349		132,39		0,1	
1	3	-2	87,648	87,614	139,26	139,16	3,6	5
1	3	2	88,230		141,03		0,4	
0	5	1	90,342		147,50		0,3	
2	3	-1	90,995	90,938	149,53	149,35	0,0	4
1	5	0	91,443		150,93		0,1	
2	3	1	91,561		151,29		0,1	
0	4	2	92,726		154,96		0,2	
2	0	-2	93,088		156,10		0,1	
2	0	2	94,196		159,63		0,1	
2	1	-2	94,712	94,743	161,28	161,38	0,8	3
2	1	2	95,806		164,81		0,0	
0	1	3	96,597		167,38		0,0	

h	k	l	40 _c	40 _o	10 ³ sin ² θ _c	10 ³ sin ² θ _o	I _c	I _o
1	5	-1	96,944	96,995	168,51	168,67	0,2	1
2	4	0	96,986	96,995	168,65	168,67	0,6	1
1	5	1	97,214	97,195	169,39	169,33	0,7	1
1	4	-2	99,073	99,088	175,52	175,57	0,8	1
2	2	-2	99,464		176,82		0,5	
1	4	2	99,603	99,598	177,28	177,27	1,7	3
2	2	2	100,519		180,34		1,8	
1	0	-3	101,106	101,080	182,32	182,23	1,4	3
0	2	3	101,283	101,250	182,91	182,80	0,4	3
1	0	3	101,889		184,96		0,0	
2	4	-1	102,132	102,151	185,79	185,85	1,0	6
0	6	0	102,328	102,351	186,45	186,53	1,3	6
1	1	-3	102,635		187,50		0,2	
2	4	1	102,650		187,55		0,4	
1	1	3	103,409	103,463	190,14	190,33	1,0	1
3	1	0	105,737	105,705	198,18	198,07	1,1	3
0	5	2	106,709	106,736	201,57	201,66	0,2	2
2	3	-2	107,036		202,72		0,1	
1	2	-3	107,127		203,04		0,1	
0	6	1	107,537		204,48		0,0	
1	2	3	107,879	107,838	205,68	205,53	1,0	1
2	3	2	108,038		206,24		0,0	
1	6	0	108,507		207,90		0,3	
0	3	3	108,764	108,759	208,81	208,79	2,3	2
3	0	-1	109,014		209,70		0,1	
3	0	1	109,757		212,34		0,1	
3	2	0	110,141		213,72		0,2	
3	1	-1	110,465		214,88		0,0	
2	5	0	110,572		215,26		0,2	
3	1	1	111,202		217,52		0,3	
1	5	-2	112,477		222,13		0,0	
1	5	2	112,963		223,90		0,3	
1	6	-1	113,397	113,364	225,48	225,36	1,3	4
1	6	1	113,639		226,36		0,4	
1	3	-3	114,342		228,93		0,0	
3	2	-1	114,746	114,775	230,42	230,52	1,5	3
1	3	3	115,062		231,58		0,1	
2	5	-1	115,285	115,316	232,40	232,51	1,2	3
3	2	1	115,464	115,466	233,06	233,07	1,1	3
2	5	1	115,763	115,726	234,16	234,03	1,7	3
2	4	-2	117,059	117,038	238,97	238,89	0,3	1
3	3	0	117,231		239,61		0,1	
2	4	2	118,004	118,019	242,50	242,55	0,5	1
0	4	3	118,690	118,669	245,07	244,99	0,5	0,5
2	1	-3	120,135		250,51		0,3	

Tabelle 56 Pulverdaten von Au[AuF₄]₂

Kamera	Guinier-Simon, Fa. Enraf/Nonius, Delft (NL)
Strahlung	Cu-K _{α1} -Strahlung, $\lambda = 154,051$ pm, Graphitmonochromator
Probenform	Pulver in Markröhrchen, unter Argon
Äußerer Standard	T-Quarz (α -SiO ₂ ; trigonal; a = 491,26 pm, b = 540,43 pm)
Verbindung	Au[AuF ₄] ₂
Strukturtyp	Pd[AuF ₄] ₂
Gitterkonstanten	a = 526,03(7) pm b = 1070,3(2) pm c = 573,80(7) pm $\beta = 90,64(2)$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 ₁ /n - C _{2h} ⁵ (Nr. 14)
Zahl der Formeleinheiten	Z = 2
Molekulargewicht	742,9 g/mol
Molvolumen	97,28 cm ³ /mol
Röntgendichte	7,638 g/cm ³
Intensitäten	geschätzt

8.3.2 Untersuchung am Einkristall

Die gelben Kristalle wurden in eine vorher ausgeheizte Kristallisationsschale gegeben, die als Sperrflüssigkeit Hostinert[®] enthält. Mit Hilfe eines Lichtmikroskopes mit Polarisationsaufsatz wurde die Auswahl der Einkristalle von Au[AuF₄]₂ vorgenommen. Dabei dienten die in dem Kapitel B 5.2 beschriebenen Auswahlkriterien als Entscheidungshilfe. Die separierten Einkristalle wurden in Markröhrchen ($\varnothing = 0,3$ mm) unter Argon gebracht und dieses anschließend mit einer kleinen Flamme zugeschmolzen. Die Kristallqualität konnte daraufhin anhand von Beugungsbildern mittels Weissenbergaufnahmen überprüft werden. Der röntgenographisch am tauglichsten empfundene Einkristall zeigte bei einer anschließenden Gitterkonstantenbestimmung auf dem IPDS keine Verzwillingung. Die Intensitätsmessung erfolgte neben einer erneuten Gitterkonstantenbestimmung dann am Vierkreisdiffraktometer.

Mit dem daraufhin erhaltenen Datensatz ergaben sich mit dem Programm *SHELXS-86* die Schweratomlagen aus der Pattersonsynthese. Durch Addition von 0,5 zu den z/c-Werten der Schweratome wurde die isotype Aufstellung zum Pd[AuF₄]₂ gewährleistet. Die Zuordnung der restlichen Fluoratome sowie die Strukturverfeinerung erfolgte mittels Differenzfouriersynthese mit dem Programm *SHELXL-93*. Nach einer numerischen Absorptionskorrektur anhand von Psi-Scans wurden die in der Tabelle 58 aufgelisteten Lageparameter und anisotropen Temperaturfaktoren erhalten. Die kristallographischen Daten sind in der Tabelle 57 angegeben.

Tabelle 57 Kristallographische Daten von Au[AuF₄]₂

Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 ₁ /n - C _{2h} ⁵ (Nr. 14)
Gitterkonstanten	
Guinier-Simon-Daten	a = 526,03(7) pm b = 1070,3(2) pm β = 90,64(2) c = 573,80(7) pm
Vierkreisdiffraktometer	a = 526,2(5) pm b = 1071,4(9) pm β = 90,69(8) c = 573,80(4) pm
Röntgenographische Dichte	7,638 g/cm ³
Zahl der Formeleinheiten	Z = 2
F (0 0 0)	618
Molares Volumen (röntgenographisch)	97,28 cm ³ /mol
Kristallfarbe	gelb
Diffraktometer	Siemens AED 2
Linearer Absorptionskoeffizient μ (Mo-K _α)	68,05 mm ⁻¹
Strahlung	Mo-K _α -Strahlung; λ = 71,073 pm
Korrektur der Intensitäten	Polarisations- und Lorentzkorrektur
Meßbereich	3,0 ≤ 2θ ≤ 80 -9 ≤ h ≤ 9 -19 ≤ k ≤ 19 -10 ≤ l ≤ 10
Anzahl der gemessenen I ₀ (hkl)	7812
Interner R-Wert	10,85 %
Lösungsverfahren	Patterson- und Differenzfourier-Synthese
Nicht berücksichtigte Reflexe I ₀ (hkl)	0
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	1997
Anzahl der freien Parameter	53
Absorptionskorrektur	numerisch, mit <i>HABITUS</i>
Gütefaktor	wR(F ²) = 9,85 % R(F) = 3,72 %, F ₀ > 4σ(F ₀) R(F) = 4,81 %
Max. und min. Restelektronendichte	3,80 / -5,09 e/Å ³

Tabelle 58 Lageparameter und anisotrope Temperaturfaktoren (Å²) von Au[AuF₄]₂, Standardabweichung (aufgerundet) zweite Zeile

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Au ²⁺	2 d	0	0,5	0,5	0,0223	0,0133	0,0187	-0,0002	-0,0006	-0,0001
					0,0002	0,0002	0,0002	0,0001	0,0001	0,0001
Au ³⁺	4 e	0,18768	0,18035	0,53852	0,0177	0,0150	0,0202	0,00003	-0,00044	0,00116
		0,00005	0,00002	0,00005	0,0001	0,0002	0,0002	0,00007	0,00007	0,00007
F 1	4 e	0,350	0,8426	0,811	0,036	0,013	0,027	-0,001	-0,003	-0,003
		0,002	0,0005	0,001	0,003	0,002	0,003	0,002	0,002	0,002
F 2	4 e	0,170	0,2673	0,252	0,030	0,028	0,022	0,009	-0,00007	0,005
		0,002	0,0006	0,001	0,003	0,003	0,003	0,002	0,002	0,002
F 3	4 e	0,304	0,5993	0,655	0,032	0,023	0,022	-0,005	-0,0005	-0,005
		0,002	0,0006	0,001	0,003	0,003	0,002	0,002	0,002	0,002
F 4	4 e	0,236	0,0243	0,389	0,040	0,018	0,032	-0,008	0,010	-0,004
		0,002	0,0005	0,001	0,003	0,003	0,003	0,002	0,003	0,002

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

8.4 Strukturbeschreibung

Da Au[AuF₄]₂ isotyp zu Pd[AuF₄]₂ ist, soll an dieser Stelle keine ausführliche Strukturbeschreibung erfolgen, zumal der Vergleich der Strukturen M[AuF₄]₂ mit M = Pd, Au und Ag bereits von R. Schmidt vorgenommen wurde.

8.4.1 Primärstruktur

Im Au[AuF₄]₂ befinden sich zwei unterschiedliche Wertigkeitsstufen des Goldes, nämlich Au²⁺ und Au³⁺, die unterschiedlich koordiniert sind. Während für Au³⁺ eine typische Koordinationssphäre – eine leicht verzerrte quadratisch-planare Anordnung der Fluorteilchen – vorliegt (vgl. Tabelle 60), ist Au²⁺ sechsfach koordiniert. Wie der Tabelle 59 zu entnehmen ist, spannen die Fluorteilchen F 1 und F 3 die quadratische Fläche auf und die Fluoratome F 4 ergänzen zum Jahn-Teller verzerrten Oktaeder. Wie die hohen Abweichungen der Bindungswinkel F 1-Au²⁺-F 4 von 90° zeigen, sind die Fluorteilchen F 4 ober- bzw. unterhalb zur fast quadratisch-planaren Grundfläche deutlich verschoben. Die Jahn-Teller-Verzerrung ist auch in den geringen ECON-Beiträgen von 0,072 der Fluorteilchen F 4 zu erkennen, wodurch der für die Koordinationszahl 6 geringe ECON-Wert von 4,4 für Au²⁺ resultiert.

Tabelle 59 Bindungsabstände (in pm) und Winkel innerhalb des Koordinationspolyeders um Au²⁺; Au-F Abstände fett, F-F Abstände normal, F-F Winkel kursiv

Au ²⁺	F 3(1)	F 3(2)	F 1(3)	F 1(4)	F 4(5)	F 4(6)
F 3(1)	210,9	421,7	287,2	314,3	322,8	354,5
F 3(2)	<i>180,0°</i>	210,9	314,3	287,2	354,5	322,8
F 1(3)	<i>84,8°</i>	<i>95,2°</i>	214,9	429,8	389,7	285,4
F 1(4)	<i>95,2°</i>	<i>84,8°</i>	<i>180,0°</i>	214,9	285,4	389,7
F 4(5)	<i>84,5°</i>	<i>95,5°</i>	<i>108,0°</i>	<i>72,0°</i>	265,5	531,0
F 4(6)	<i>95,5°</i>	<i>84,5°</i>	<i>72,0°</i>	<i>108,0°</i>	<i>180,0°</i>	265,5

Tabelle 60 Bindungsabstände (in pm) und Winkel innerhalb des Koordinationspolyeders um Au³⁺; Au-F Abstände fett, F-F Abstände normal, F-F Winkel kursiv

Au ³⁺	F 2	F 4	F 1	F 3
F 2	189,1	273,8	263,7	385,0
F 4	<i>92,6°</i>	189,6	384,6	274,7
F 1	<i>86,7°</i>	<i>178,0°</i>	195,1	276,3
F 3	<i>176,4°</i>	<i>90,8°</i>	<i>89,9°</i>	196,1

8.4.2 Sekundär- und Tertiärstruktur

Die Verknüpfung der quadratisch-planaren [AuF₄]⁻ Baugruppen mit den Jahn-Teller verzerrten Oktaedern erfolgt nur über gemeinsame Ecken. Im Gegensatz zum AuF₆ Oktaeder, welches mit sechs unterschiedlichen [AuF₄]⁻ Baugruppen koordiniert, liegt bei Au³⁺ ein nicht verbrückendes, terminales F⁻ (F 2) vor. Die anderen Fluorteilchen der [AuF₄]⁻ Baugruppe verknüpfen über Ecken mit jeweils drei AuF₆ Oktaedern. Die Tertiärstruktur ist der Abbildung 47 zu entnehmen, in der die AuF₆ Oktaeder und [AuF₄]⁻ Baugruppen entlang [001] angeordnet sind.

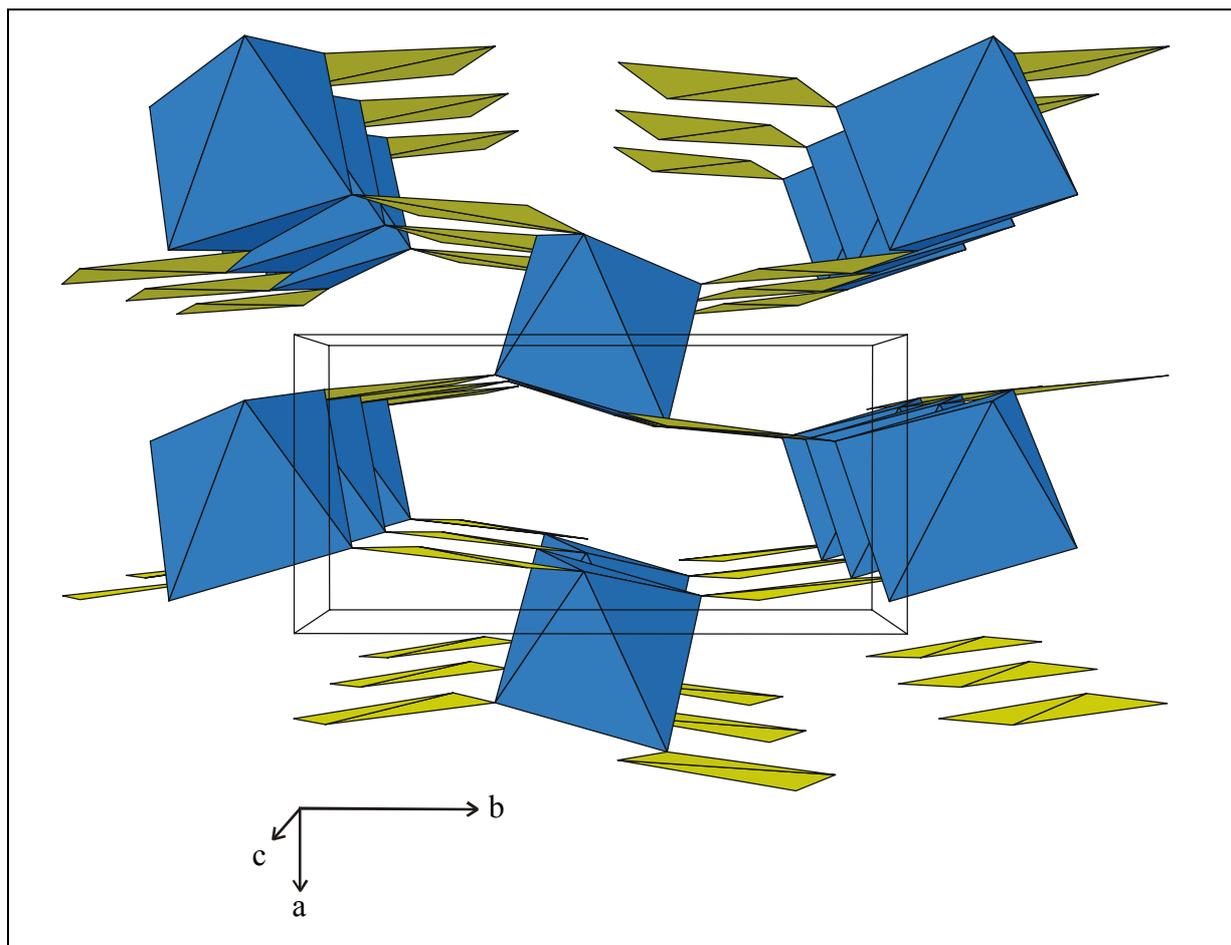


Abb. 47 Elementarzelle und Oktaederanordnung von Au[AuF₄]₂ entlang [00-1]; AuF₆ Oktaeder dunkelblau, [AuF₄]⁻ Baugruppe gelb dargestellt

Tabelle 61 Au[AuF₄]₂, Motive der gegenseitigen Zuordnung, ECON und MEFIR (pm), Koordinationszahlen (C.N.) und Abstände innerhalb der Koordinationspolyeder (pm)

	F 1	F 2	F 3	F 4	C.N.	ECON ^{a)}	MEFIR ^{a)}
Au ²⁺	2/1	—	2/1	2/1	6	4,4	79,3
	2 × 214,9		2 × 210,9	2 × 265,5			
Au ³⁺	1/1	1/1	1/1	1/1	4	4,0	57,0
	195,1	189,1	196,1	189,6			
C.N.	2	1	2	2			
ECON ^{b)}	2,0	1,0	2,0	1,2			
MEFIR ^{b)}	136,4	133,0	135,2	135,6			

^{a)} nur F⁻ als Liganden

^{b)} nur Kationen als Liganden

Als Startwerte dienen: r(F⁻) = 133 pm, r(Au²⁺) = 80 pm, r(Au³⁺) = 60 pm

8.5 Madelunganteil der Gitterenergie, MAPLE

Für Au[AuF₄]₂ ergibt sich ein MAPLE-Wert von 3513,7 kcal/mol. Eine Gegenüberstellung der MAPLE-Werte von Au[AuF₄]₂ mit der Summe der MAPLE-Werte der binären Komponenten scheitert an der unbekanntem Struktur von AuF₂. Die MAPLE-Werte der die Struktur aufbauenden Teilchen sind der Tabelle 62 zu entnehmen. Es zeigt sich, daß sich für AuF₂ ein MAPLE-Wert von ca. 671,5 kcal/mol ergeben sollte.

Tabelle 62 MAPLE-Werte von Au[AuF₄]₂, Werte in kcal/mol

Atom	n	binär	ternär	Δ	$\Delta \cdot n$
Au ²⁺	1	(AuF ₂ unbekannt)	461,5		
Au ³⁺	2	(AuF ₃) 969,2	977,8	8,6	17,2
F 1	2	(AuF ₃) 158,6	144,1	-14,5	-29,0
F 2	2	(AuF ₃) 158,6	140,9	-17,7	-35,4
F 3	2	(AuF ₃) 134,7	137,0	2,3	4,6
F 4	2	(AuF ₂ unbekannt)	126,3		
		$\Sigma = 2842,2$	$\Sigma = 3513,7$		$\Sigma = -42,6$

8.6 Schlußbemerkung

Mit der Synthese von Au[AuF₄]₂ und der damit erneut belegten Existenz von Au²⁺ stellt sich die Frage nach weiteren Verbindungen mit Au²⁺. Aufgrund ähnlicher Ionenradien von sechsfach koordinierten Pd(II) und Ag(II) könnten stabile Strukturtypen mit schwer reduzierbaren Gegenionen zur erfolgreichen Darstellung weiterer Verbindungen mit Au²⁺ führen.

Bei einem Vergleich der untereinander isotypen Verbindungen M[AuF₄]₂ (M = Au, Pd, Ag) fällt auf, daß für Ag[AuF₄]₂ zum einen der Winkel $\beta = 94,98^\circ$ deutlich größer ist als für die beiden anderen Verbindungen (Pd: $\beta = 90,07^\circ$, Au: $\beta = 90,64^\circ$) und zum anderen einzelne Lageparameter (z. B. für F 4, vgl. Tab. 63) deutlich voneinander abweichen. Es ist daher sinnvoll, die Elementarzelle für Ag[AuF₄]₂ mittels folgender Transformationsmatrix so umzustellen, daß die in Tabelle 63 aufgeführten neuen Lageparameter resultieren:

Transformationsmatrix:
$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix}$$

Eine Gegenüberstellung der Verbindungen M[AuF₄]₂ mit M = Au, Pd, Ag ergibt nun eine bessere Übereinstimmung der Lageparameter. Ein Beleg für diese Aufstellung zeigt sich auch

bei einem Vergleich der Abbildungen 47, 48 und 49, die jeweils die Elementarzellen entlang [00-1] wiedergeben. Außerdem liegt durch die Transformation von Ag[AuF₄]₂ nun in allen drei Fällen ein terminales F 2 der [AuF₄]⁻ Einheit vor. Bemerkenswert in diesem Zusammenhang ist, daß die längsten Abstände d(M²⁺-F) dabei mit d(Pd²⁺-F(4)) = 218,4 pm, d(Ag²⁺-F(1)) = 248,4 pm und (Au²⁺-F(4)) = 265,5 pm zu jeweils unterschiedlichen F⁻ ausgebildet werden.

Tabelle 63 Vergleich der Lageparameter von Au[AuF₄]₂, Pd[AuF₄]₂, und Ag[AuF₄]₂

	Au[AuF ₄] ₂ , a = 526,03(7) pm b = 1070,3(2) pm c = 573,80(7) pm β = 90,64°			Pd[AuF ₄] ₂ , a = 519,8(1) pm b = 1095,7(3) pm c = 555,7(1) pm β = 90,07(2)°			Ag[AuF ₄] ₂ transformiert, a = 522,3(1) pm b = 1101,3(3) pm c = 550,5(2) pm β = 85,02°		
	x/a	y/b	z/c	x/a	y/b	z/c	x/a	y/b	z/c
M ²⁺	0	0,5	0,5	0	0,5	0,5	0	0,5	0,5
Au ³⁺	0,1877	0,1804	0,5385	0,2357	0,1871	0,4793	0,2255	0,1799	0,5198
F 1	0,350	0,8424	0,811	0,287	0,8436	0,8617	0,2255	0,1799	0,4802
F 2	0,170	0,2673	0,252	0,227	0,2709	0,1808	0,301	0,8265	0,798
F 3	0,304	0,5993	0,655	0,266	0,6044	0,7117	0,290	0,7759	0,734
F 4	0,236	0,0243	0,389	0,263	0,0307	0,3181	0,210	0,2759	0,234
							0,199	0,3265	0,298
							0,281	0,5862	0,680
							0,241	0,5310	0,834
							0,259	0,0310	0,334
							0,219	0,0862	0,180

Die bei Ag[AuF₄]₂ kursiv gedruckten Lageparameter beziehen sich auf die Aufstellung mit β = 94,98°.

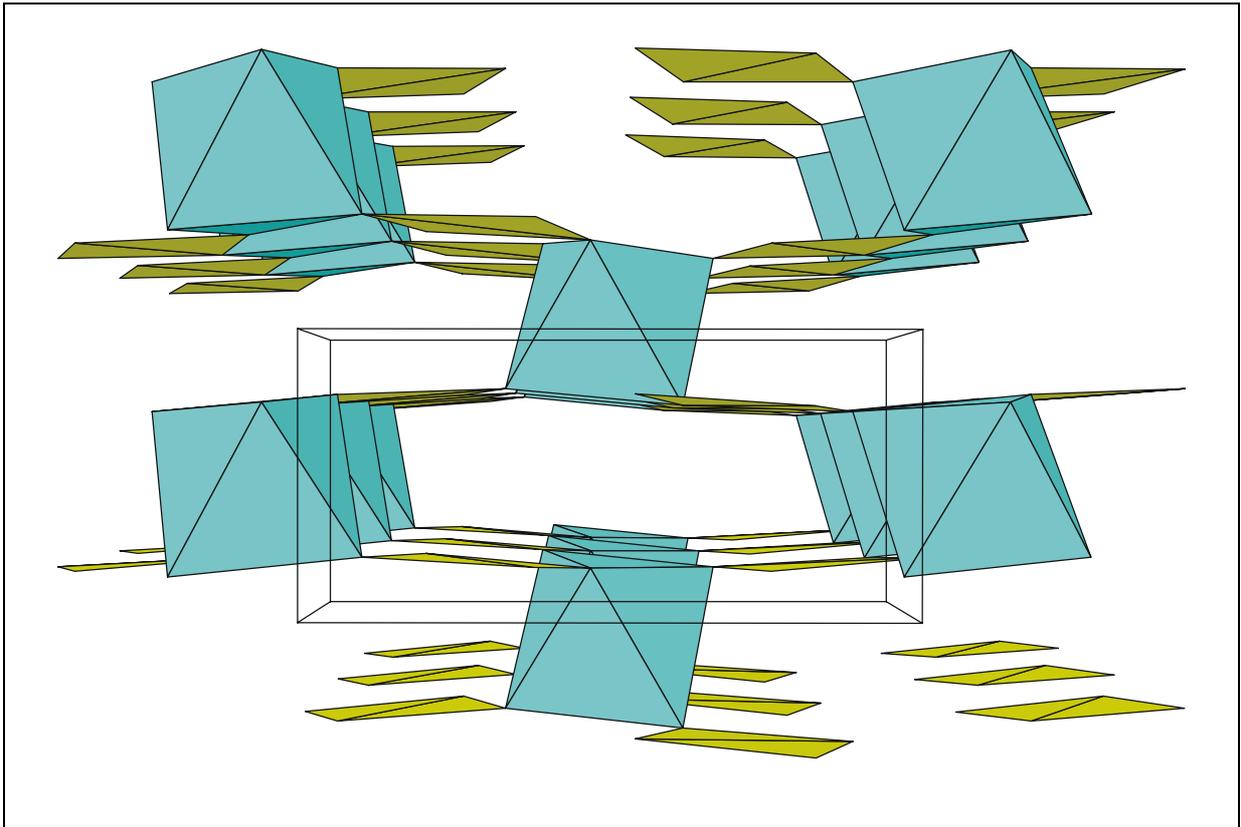


Abb. 48 Elementarzelle und Oktaederanordnung von Pd[AuF₄]₂ entlang [00-1]; PdF₆ Oktaeder hellblau, [AuF₄]⁻ Baugruppe gelb dargestellt

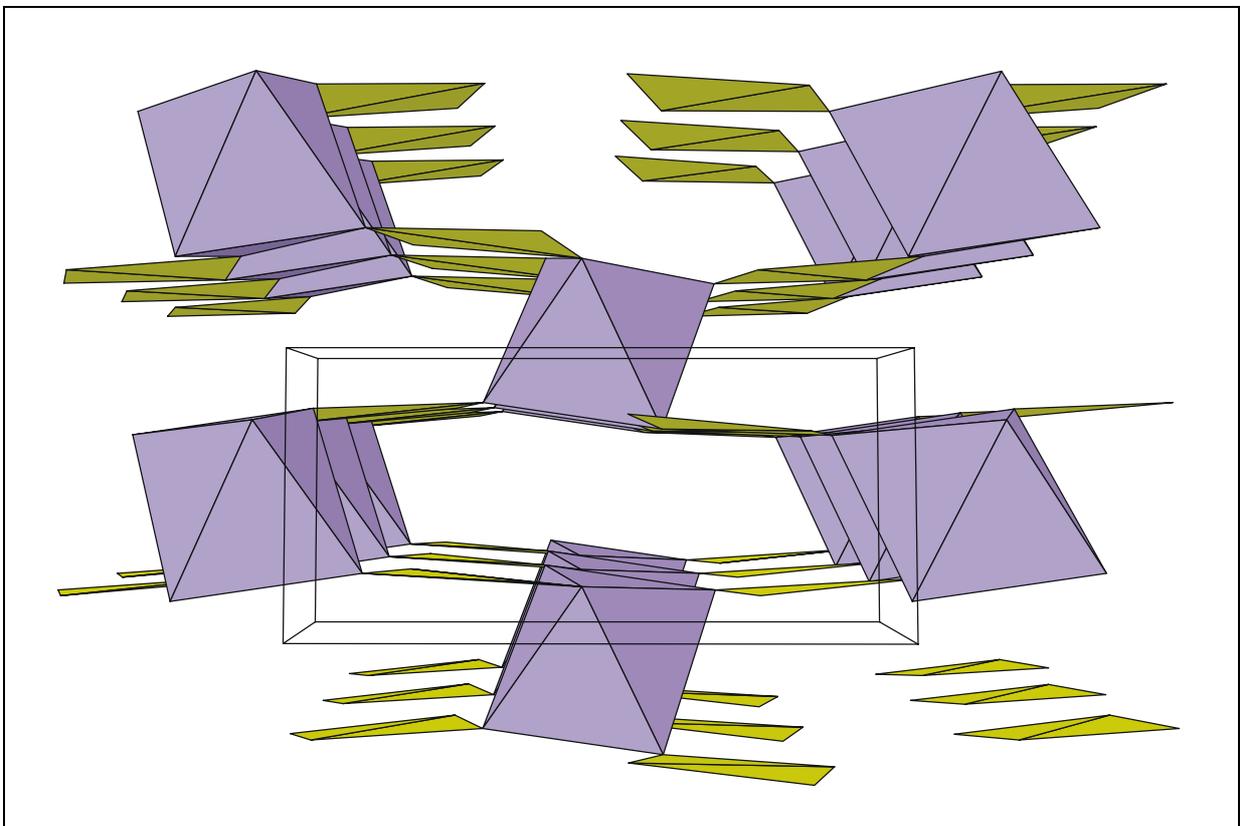


Abb. 49 Elementarzelle und Oktaederanordnung von Ag[AuF₄]₂ entlang [00-1]; AgF₆ Oktaeder violett, [AuF₄]⁻ Baugruppe gelb dargestellt

Untersuchungen im System TlF / PdF₂ / MF₃ mit M = Ga, Fe, Al, Sc, Mn, In, Ho

9 TlPdGaF₆

9.1 Vorbemerkung

Viele quarternäre Fluoride der Formelzusammensetzung A^IB^{II}M^{III}F₆ kristallisieren in der von D. Babel [22] aufgeklärten RbNiCrF₆ Struktur (Raumgruppe Fd $\bar{3}$ m). In diesem Strukturtyp sind die zwei- und dreiwertigen Kationen statistisch verteilt, da sie die gleiche kristallographische Punktlage 16 c besetzen, die keine Freiheit der x-, y- oder z-Werte erlaubt. Durch die Halbierung des Zellvolumens mit der Matrix (0,5 -0,5 0 0,5 0,5 0 0 0 1) läßt sich die kubisch-flächenzentrierte Elementarzelle in eine orthorhombisch-primitive transformieren. Jene von Jesse [23] und B. G. Müller [24] in der Raumgruppe P n m a kristallisierenden A^IB^{II}M^{III}F₆ Verbindungen lassen sich in dieser orthorhombischen Aufstellung beschreiben. Anders als beim RbNiCrF₆ Typ tritt nun keine statistische Besetzung der zwei- und dreiwertigen Kationen ein, da in der orthorhombischen Aufstellung sich die zweiwertigen Kationen auf der Punktlage 4 c, die M³⁺ Teilchen jedoch auf 4 a befinden. Aufgrund der ähnlichen Ionenradien von Cs⁺ und Tl⁺ sollte eine Substitution der Cäsiumionen möglich sein. Dadurch könnten weitere Pyrochlorvarianten gleichen Formeltyps dargestellt und strukturell untersucht werden.

9.2 Darstellung

Zur Darstellung von TlPdGaF₆ wurden 127 mg GaF₃, 223 mg TlF, 36 mg Pd und 109 mg PdF₃ in der 'Glove-Box' in einem Achatmörser verrieben. Das Gemenge wurde in ein bereits einseitig verschlossenes Palladiumrohr gefüllt, welches mit einem in der 'Glove-Box' befindlichen Schraubstock an der noch offenen Stelle zugereißt wurde. Aufgrund des hohen Schmelzpunktes von Palladium erfolgte das Schweißen in einer Lichtbogenschweißanlage (vgl. Kapitel B 1.6). Das von der 'Glove-Box' in die Lichtbogenschweißanlage eingebrachte Palladiumrohr wurde dort gasdicht verschlossen. Da Palladium von Sauerstoff bei höheren Temperaturen teilweise unter Oxidbildung angegriffen werden kann, wurde das Palladiumrohr in ein mit Argon gefülltes Quarzglas eingeschmolzen. Bei Temperaturen von 700 °C wurde das Palladiumrohr 21 Tage belassen. Die Aufheiz- bzw. Abkühlrate betrug 50 °C am Tag, die Start- bzw. Endtemperatur des verwendeten Ofens jeweils 200 °C.

9.3 Röntgenographische Untersuchung

9.3.1 Untersuchung nach der Pulvermethode

Zur Anfertigung der Guinier-Simon-Aufnahmen wurden die Palladiumrohre nach Entfernung des Glasmantels in die 'Glove-Box' gebracht. Unter Argonatmosphäre wurden dann die Palladiumrohre geöffnet und das darin befindliche Pulver in vorher getrocknete Schraubdeckelgläser gefüllt. Nach dem Ausschleusen der Schraubdeckelgläser wurde der Inhalt in eine mehrfach ausgeheizte, evakuierte und mit Argon gespülte Umfüllapparatur gebracht. Ein Teil der Probe wurde zur Anfertigung einer Guinier-Simon-Aufnahme mit einem trockenen Glasstab verrieben und in ein Markröhrchen ($\varnothing = 0,3$ mm) gefüllt, welches anschließend luftdicht verschlossen wurde. Der Rest wurde zur Aufbewahrung unter trockenem Argon in Glasampullen abgeschmolzen. Die Reflexabfolge wurde auf dem Guinierfilm (vgl. Abb. 50) mit einem Koinzidenzmaßstab abgelesen, während die Intensität der Reflexlagen abgeschätzt wurden. Die mit Hilfe der Programme *SOS 1* und *SOS 2* erhaltenen Werte sind in der Tabelle 64 angegeben, während die Pulverdaten der Tabelle 65 zu entnehmen sind. Anhand der aus Einkristalluntersuchungen erhaltenen Lageparametern und aus den Guinieraufnahmen ermittelten Gitterkonstanten wurden mit dem Programm *LAZY* eine Pulveraufnahme von TlPdGaF₆ simuliert (vgl. Abb. 51).

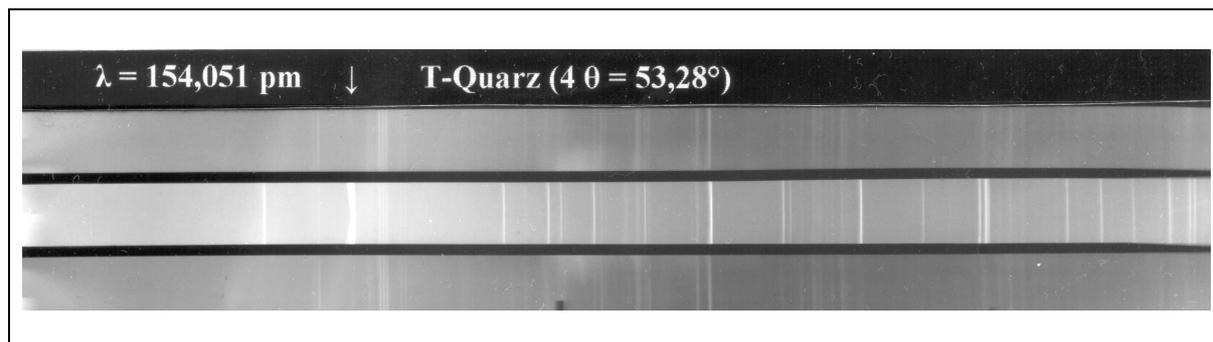
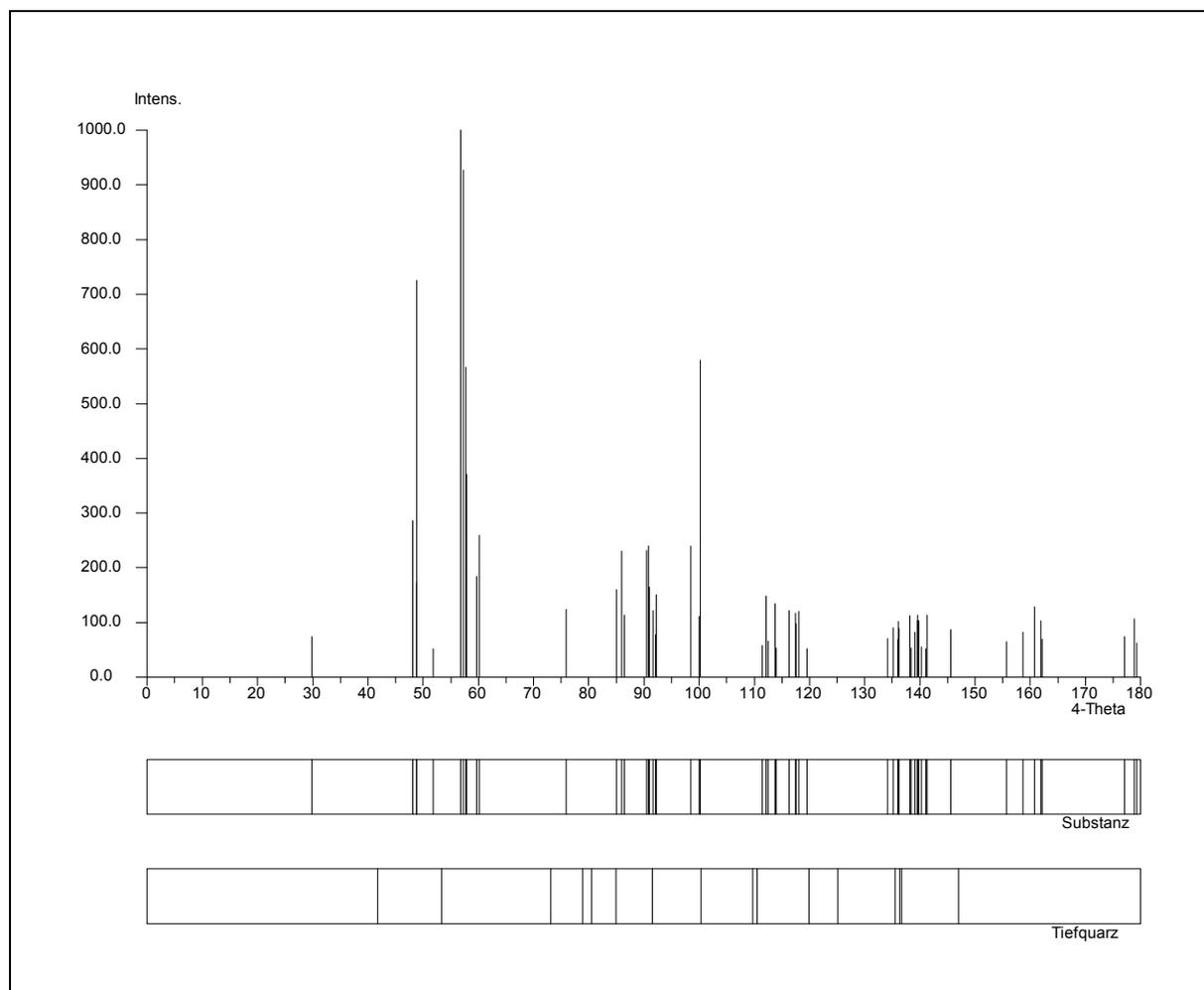
**Abb. 50** Pulveraufnahme von TiPdGaF₆**Abb. 51** Simulation einer Pulveraufnahme von TiPdGaF₆

Tabelle 64 Auswertung der Pulveraufnahme von TiPdGaF₆

h	k	l	4 θ_c	4 θ_o	10 ³ sin ² θ_c	10 ³ sin ² θ_o	I _c	I _o
0	1	1	29,533		16,51		0,0	
1	0	1	29,809		16,82		0,8	
0	0	2	34,683		22,73		0,0	
1	1	1	38,289		27,65		0,1	
1	0	2	42,419		33,87		0,1	
0	2	0	48,055	47,989	43,32	43,21	2,9	4
2	0	0	48,746	48,798	44,56	44,66	1,7	6
1	1	2	48,823	48,798	44,70	44,66	7,3	6
2	0	1	51,811	51,806	50,24	50,23	0,5	0,5
2	1	0	54,450	54,515	55,39	55,52	0,4	0,5
1	2	1	56,786	56,733	60,15	60,04	10,0	10
2	1	1	57,231	57,203	61,07	61,01	9,3	9
0	1	3	57,658	57,703	61,97	62,06	5,7	9
1	0	3	57,805	57,783	62,28	62,23	3,7	9
0	2	2	59,570	59,562	66,05	66,03	1,9	5
2	0	2	60,138	60,111	67,29	67,23	2,6	5
1	1	3	62,749		73,11		0,2	
1	2	2	64,524		77,19		0,0	
2	1	2	64,921		78,12		0,3	
2	2	0	68,979		87,89		0,5	
0	0	4	70,195		90,91		0,2	
2	2	1	71,246		93,57		0,0	
2	0	3	72,081	72,055	95,70	95,63	0,3	0,5
1	0	4	74,520		102,05		0,0	
0	3	1	74,940		103,16		0,0	
1	2	3	75,854	75,823	105,60	105,52	1,2	3
3	0	1	75,981		105,94		0,4	
2	1	3	76,199		106,53		0,5	
2	2	2	77,703		110,61		0,4	
1	1	4	78,529	78,482	112,88	112,75	0,2	3
1	3	1	79,042		114,30		0,0	
3	1	1	79,928		116,77		0,1	
3	0	2	82,120		122,99		0,3	
1	3	2	84,996	84,970	131,35	131,27	1,6	4
3	1	2	85,831	85,859	133,82	133,91	2,3	6
0	2	4	85,971		134,24		0,5	
2	0	4	86,386	86,399	135,47	135,51	1,2	3
2	2	3	87,568		139,02		0,3	
2	3	0	88,563		142,04		0,1	
1	2	4	89,653		145,38		0,4	
2	1	4	89,954		146,30		0,2	
2	3	1	90,413	90,398	147,72	147,68	2,3	8
0	3	3	90,702	90,738	148,62	148,73	2,4	8
3	2	1	90,911		149,27		1,7	
3	0	3	91,594	91,558	151,40	151,28	1,2	5
0	1	5	92,067	92,097	152,88	152,98	0,8	6
1	0	5	92,165		153,19		1,5	
1	3	3	94,237		159,76		0,1	

h	k	l	$4\theta_c$	$4\theta_o$	$10^3 \sin^2 \theta_c$	$10^3 \sin^2 \theta_o$	I_c	I_o
3	1	3	95,008		162,23		0,0	
1	1	5	95,563		164,02		0,1	
2	3	2	95,795		164,77		0,1	
3	2	2	96,271		166,31		0,0	
0	4	0	98,403	98,416	173,30	173,34	2,4	9
4	0	0	99,891		178,24		1,1	
2	2	4	100,057	100,025	178,80	178,69	5,8	10
4	0	1	101,582		183,92		0,3	
2	0	5	102,374		186,61		0,0	
4	1	0	103,097		189,07		0,1	
1	4	1	103,403		190,12		0,1	
3	0	4	103,710		191,17		0,0	
2	3	3	104,294		193,18		0,1	
3	2	3	104,741		194,72		0,0	
4	1	1	104,750		194,76		0,2	
0	4	2	105,118		196,03		0,0	
1	2	5	105,258		196,51		0,3	
2	1	5	105,525		197,44		0,0	
1	3	4	106,126		199,53		0,1	
4	0	2	106,538		200,97		0,1	
3	1	4	106,833		202,00		0,0	
3	3	1	107,238		203,42		0,0	
0	0	6	107,559		204,55		0,0	
1	4	2	108,300		207,17		0,0	
4	1	2	109,605	109,593	211,80	211,76	0,5	2
1	0	6	110,692		215,69		0,1	
2	4	0	111,295	111,273	217,86	217,78	0,6	1
3	3	2	112,019	112,023	220,47	220,49	1,5	3
4	2	0	112,322		221,57		0,7	
2	4	1	112,865		223,54		0,1	
1	1	6	113,683	113,663	226,52	226,45	1,4	4
4	2	1	113,882		227,25		0,5	
4	0	3	114,464		229,38		0,1	
2	2	5	114,615		229,94		0,3	
2	3	4	115,435		232,95		0,1	
3	2	4	115,853		234,50		0,1	
1	4	3	116,145	116,183	235,58	235,72	1,2	3
0	3	5	117,209		239,53		0,4	
4	1	3	117,392	117,402	240,21	240,25	1,2	5
2	4	2	117,493		240,59		1,0	
3	0	5	117,955	117,992	242,31	242,45	1,2	3
4	2	2	118,485		244,30		0,4	
0	2	6	119,437		247,88		0,5	
3	3	3	119,703		248,88		0,0	
2	0	6	119,765		249,11		0,3	
1	3	5	120,177		250,67		0,1	
3	1	5	120,830		253,14		0,0	

Tabelle 65 Pulverdaten von TlPdGaF₆

Kamera	Guinier-Simon, Fa. Enraf/nonius, Delft (NL)
Strahlung	Cu-K _{α1} -Strahlung, $\lambda = 154,051$ pm, Graphitmonochromator
Probenform	Pulver in Markröhrchen, unter Argon
Äußerer Standard	T-Quarz (α -SiO ₂ ; trigonal; a = 491,26 pm, b = 540,43 pm)
Verbindung	TlPdGaF ₆
Strukturtyp	CsAgFeF ₆
Gitterkonstanten	a = 729,8(1) pm b = 740,11(9) pm c = 1021,8(2) pm
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P n m a - D _{2h} ¹⁶ (Nr. 62)
Zahl der Formeleinheiten	Z = 4
Molekulargewicht	494,5 g/mol
Molvolumen	83,10 cm ³ /mol
Röntgendichte	5,951 g/cm ³
Intensitäten	geschätzt

9.3.2 Untersuchung am Einkristall

Die im Verhältnis zu den Auraten weniger luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Kristalle von TlPdGaF₆ wurden unter Hostinert[®] ausgesucht, welches als Sperrflüssigkeit diente. Nach den im Kapitel B 5.2 beschriebenen Kriterien erfolgte die Auswahl der Einkristalle. Die separierten Kristalle wurden in ein vorher ausgeheiztes und mit Argon gefülltes Markröhrchen ($\varnothing = 0,3$ mm) gebracht, welches anschließend mit einer Sparflamme gasdicht verschlossen wurde. Die röntgenographische Tauglichkeit der Einkristalle wurde mittels Schwenkaufnahmen an Weissenberg-Kameras untersucht. Eine weitere Überprüfung erfolgte am IPDS-Diffraktometer, die zugleich eine Gitterkonstantenbestimmung ermöglichte. Die Intensitäten wurden ebenfalls auf dem IPDS-Diffraktometer gesammelt. Mit dem daraus resultierenden Datensatz und den aus den Pulverdaten erhaltenen Gitterkonstanten wurde mit dem Programm *SHELXL-93* eine Strukturverfeinerung angestrebt. Aufgrund der Isotypie zum CsAgFeF₆ konnten die Lageparameter der Schweratome übernommen und die Fluoratome anschließend mittels Differenzfouriersynthese verfeinert werden. Eine in der niedersymmetrischen Raumgruppe P n a₂₁ ebenfalls durchgeführte Strukturrechnung konnte die Wahl der Raumgruppe P n m a bestätigen. Die kristallographischen Daten sind in der Tabelle 66 angegeben, während die Lageparameter und anisotropen Temperaturfaktoren in der Tabelle 67 aufgelistet sind.

Tabelle 66 Kristallographische Daten von TlPdGaF₆

Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P n m a - D _{2h} ¹⁶ (Nr. 62)
Gitterkonstanten	
Guinier-Simon-Daten	a = 729,8(1) pm b = 740,11(9) pm c = 1021,8(2) pm
IPDS	a = 729,08(6) pm b = 738,66(6) pm c = 1019,7(2) pm
Röntgenographische Dichte	5,951 g/cm ³
Zahl der Formeleinheiten	Z = 4
F (0 0 0)	848
Molares Volumen (röntgenographisch)	83,10 cm ³ /mol
Kristallfarbe	blau
Diffraktometer	Stoe IPDS
Linearer Absorptionskoeffizient μ (Mo-K α)	35,75 mm ⁻¹
Strahlung	Mo-K α -Strahlung; $\lambda = 71,073$ pm
Korrektur der Intensitäten	Polarisations- und Lorentzkorrektur
Meßbereich	3,8 $\leq 2\theta \leq$ 56,3 -9 $\leq h \leq$ 8 -9 $\leq k \leq$ 9 -13 $\leq l \leq$ 13
Anzahl der gemessenen I _o (hkl)	5007
Interner R-Wert	5,33 %
Lösungsverfahren	Differenzfourier-Synthese
Nicht berücksichtigte Reflexe I _o (hkl)	296
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	707
Anzahl der freien Parameter	49
Absorptionskorrektur	keine
Gütefaktor	wR(F ²) = 9,03 % R(F) = 3,55 %, F _o > 4 σ (F _o) R(F) = 3,89 %
Max. und min. Restelektronendichte	2,66 / -3,00 e/Å ³

Tabelle 67 Lageparameter und anisotrope Temperaturfaktoren (Å²) von TlPdGaF₆, Standardabweichung (aufgerundet) zweite Zeile

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Tl	4 c	0,49634	0,25	0,11788	0,0449	0,0640	0,0264	0	-0,0011	0
		0,00009		0,00006	0,0005	0,0006	0,0004		0,0003	
Pd	4 c	0,2917	0,25	0,76638	0,0088	0,0100	0,0066	0	0,0016	0
		0,0001		0,00007	0,0004	0,0004	0,0004		0,0003	
Ga	4 a	0	0	0	0,0110	0,0067	0,0066	0,0015	0,0010	-0,00001
					0,0005	0,0006	0,0005	0,0004	0,0004	0,0004
F 1	4 c	0,0531	0,25	0,6443	0,009	0,044	0,015	0	-0,001	0
		0,0009		0,0007	0,003	0,005	0,003		0,003	
F 2	4 c	0,451	0,25	0,4735	0,022	0,009	0,022	0	-0,003	0
		0,001		0,0007	0,004	0,004	0,004		0,003	
F 3	8 d	0,1255	-0,0078	0,1589	0,028	0,018	0,011	0,003	-0,008	0,003
		0,0007	0,0007	0,0005	0,003	0,003	0,002	0,002	0,002	0,002
F 4	8 d	0,2217	0,0490	0,9135	0,020	0,017	0,022	0,007	0,008	0,002
		0,0007	0,0008	0,0005	0,003	0,003	0,003	0,002	0,002	0,002

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

9.4 Strukturbeschreibung

9.4.1 Primärstruktur

In TlPdGaF₆ ist das Tl⁺ Ion in Abständen von 271,1 - 372,8 pm irregulär von 13 Fluorteilchen umgeben (vgl. Abb. 52). Hingegen weist die Umgebung der Ionen Pd²⁺ und Ga³⁺ eine leicht verzerrte Oktaedersymmetrie auf, wobei im Falle des Pd²⁺ Ion F 3 stärker ausgelenkt ist (vgl. Abb. 53 und 54). Wie den Tabellen 69 und 70 zu entnehmen ist, verknüpft das Pd²⁺ Ion mit den Fluorteilchen F 1, F 3 und F 4 in Abständen von 211,5 - 218,6 pm, während das Ga³⁺ Ion in Abständen von 211,5 - 218,6 pm von F 2, F 3 und F 4 oktaedrisch umgeben ist.

Tabelle 68 Bindungsabstände (in pm) und Winkel innerhalb des Koordinationspolyeders um Tl; Tl-F Abstände fett, F-F Abstände normal, F-F Winkel kursiv

Tl	F 1(1)	F 4(2)	F 4(3)	F 3(4)	F 3(5)	F 4(6)	F 4(7)	F 3(8)	F 3(9)	F 2(10)	F 2(11)	F 1(12)	F 1(13)
F 1(1)	271,1	362,8	362,8	534,1	534,1	290,0	290,0	479,4	479,4	338,8	635,7	479,5	479,49
F 4(2)	78,0°	303,9	442,6	500,1	284,7	448,9	577,2	483,1	634,3	261,9	512,3	290,0	641,62
F 4(3)	78,0°	93,5°	303,9	284,7	500,1	577,2	448,9	634,3	483,1	261,9	512,3	641,6	290,02
F 3(4)	132,6°	108,6°	55,0°	312,0	381,9	627,0	528,7	560,1	409,7	443,0	266,4	610,0	299,17
F 3(5)	132,6°	55,0°	108,6°	75,5°	312,0	528,7	627,0	409,7	560,1	443,0	266,4	299,2	610,04
F 4(6)	57,3°	90,9°	133,0°	159,2°	112,1°	325,5	297,5	263,8	428,0	564,6	614,5	362,8	593,13
F 4(7)	57,3°	133,0°	90,9°	112,1°	159,2°	54,4°	325,5	428,0	263,8	564,6	614,5	593,1	362,76
F 3(8)	104,4°	98,4°	168,2°	120,2°	78,7°	47,2°	81,0°	333,9	381,9	646,3	443,0	295,5	608,25
F 3(9)	104,4°	168,2°	98,4°	78,7°	120,2°	81,0°	47,2°	69,8°	333,9	646,3	443,0	608,3	295,50
F 2(10)	65,5°	47,1°	47,1°	84,7°	84,7°	114,8°	114,8°	144,5°	144,5°	344,7	584,6	535,5	535,51
F 2(11)	176,5°	99,6°	99,6°	45,5°	45,5°	125,7°	125,7°	78,6°	78,6°	110,9°	364,9	500,1	500,10
F 1(12)	95,0°	49,5°	142,8°	125,7°	50,9°	62,2°	116,1°	49,1°	118,7°	96,5°	85,4°	372,8	740,11
F 1(13)	95,0°	142,8°	49,5°	50,9°	125,7°	116,1°	62,2°	118,7°	49,1°	96,5°	85,4°	166,1°	372,8

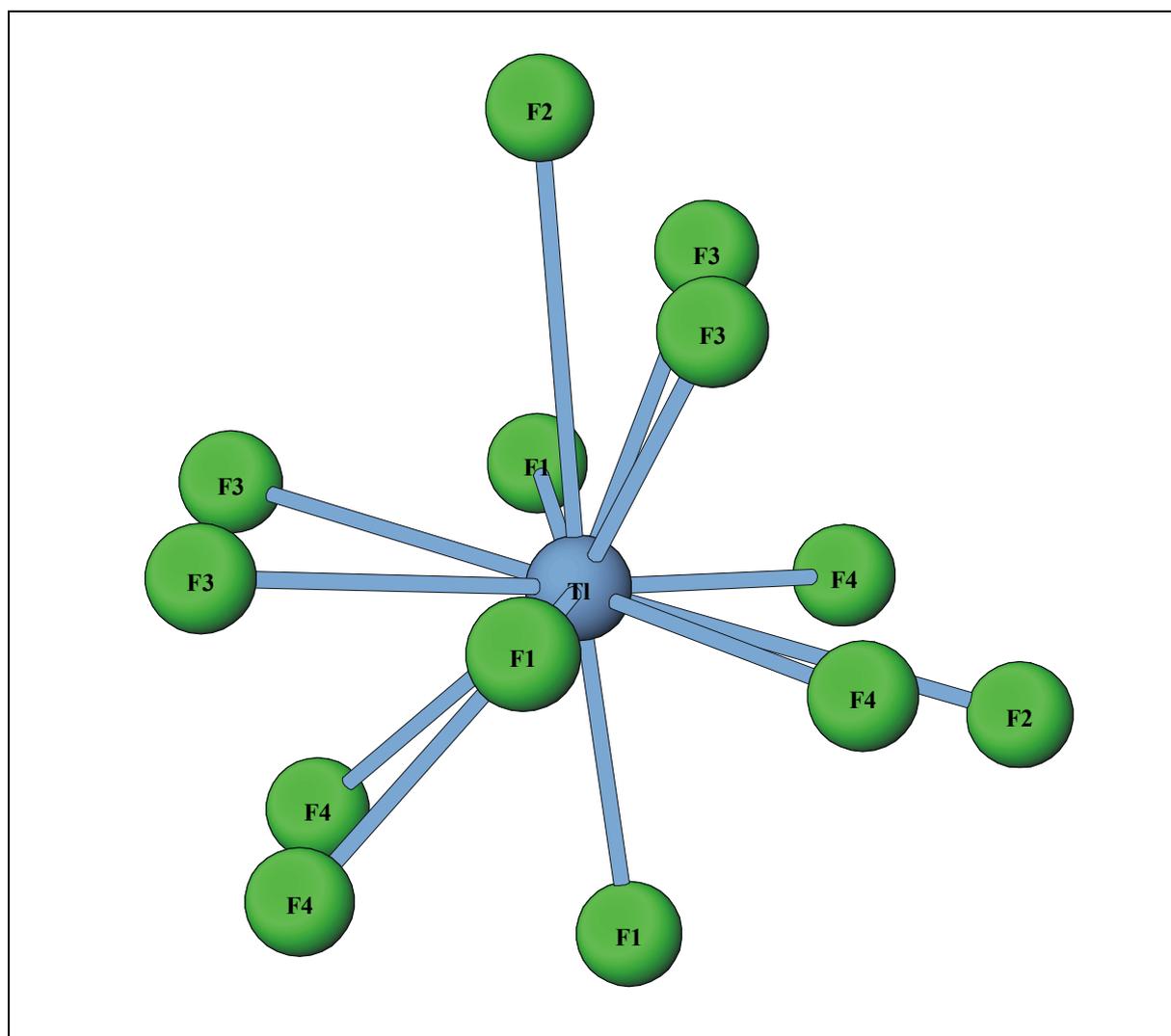
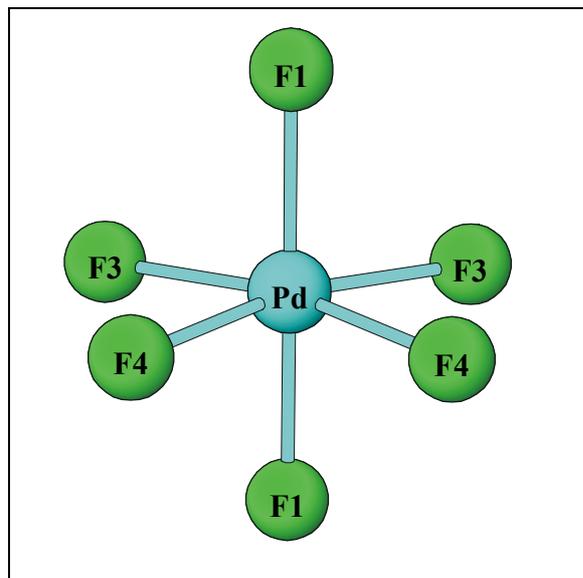
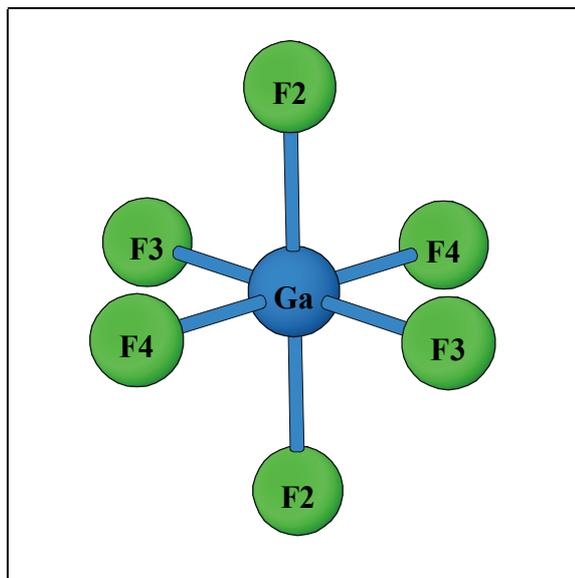
**Abb. 52** Koordinationspolyeder um Tl⁺

Tabelle 69 Bindungsabstände (in pm) und Winkel innerhalb des Koordinationspolyeders um Pd; Pd-F Abstände fett, F-F Abstände normal, F-F Winkel kursiv

Pd	F 1(1)	F 1(2)	F 4(3)	F 4(4)	F 3(5)	F 3(6)
F 1(1)	211,5	424,0	290,0	290,0	299,2	299,2
F 1(2)	<i>170,0°</i>	214,2	336,1	336,1	295,5	295,5
F 4(3)	<i>85,0°</i>	<i>102,2°</i>	217,6	297,5	433,1	284,7
F 4(4)	<i>85,0°</i>	<i>102,2°</i>	<i>86,3°</i>	217,6	284,7	433,1
F 3(5)	<i>88,1°</i>	<i>86,1°</i>	<i>166,5°</i>	<i>81,5°</i>	218,6	358,2
F 3(6)	<i>88,1°</i>	<i>86,1°</i>	<i>81,5°</i>	<i>166,5°</i>	<i>110,0°</i>	218,6

Tabelle 70 Bindungsabstände (in pm) und Winkel innerhalb des Koordinationspolyeders um Ga; Ga-F Abstände fett, F-F Abstände normal, F-F Winkel kursiv

Ga	F 3(1)	F 3(2)	F 4(3)	F 4(4)	F 2(5)	F 2(6)
F 3(1)	186,5	373,0	263,8	265,7	266,4	266,6
F 3(2)	<i>180,0°</i>	186,5	265,7	263,8	266,6	266,4
F 4(3)	<i>89,6°</i>	<i>90,4°</i>	187,9	375,8	272,9	261,9
F 4(4)	<i>90,4°</i>	<i>89,6°</i>	<i>180,0°</i>	187,9	261,9	272,9
F 2(5)	<i>90,0°</i>	<i>90,0°</i>	<i>92,4°</i>	<i>87,7°</i>	190,4	380,8
F 2(6)	<i>90,0°</i>	<i>90,0°</i>	<i>87,7°</i>	<i>92,4°</i>	<i>180,0°</i>	190,4

**Abb. 53** Koordinationspolyeder um Pd²⁺**Abb. 54** Koordinationspolyeder um Ga³⁺

9.4.2 Sekundär- und Tertiärstruktur

Die Struktur des TlPdGaF₆ entspricht derjenigen von CsAgFeF₆. Diese wurde bereits ausführlich beschrieben (vgl. [24]), im folgenden wird für TlPdGaF₆ daher nur kurz auf die Polyederanordnung eingegangen. Zwischen den Palladiumoktaedern findet über F 1 Eckenverknüpfung entlang [100] statt. Die Galliumoktaeder sind untereinander nur über F 2

entlang [010] eckenverknüpft, während sie mit den Palladiumoktaedern über F3 als gemeinsame Ecke verbrücken. Die Thalliumpolyeder sind mit weiteren Thalliumbaugruppen vorwiegend flächen- aber auch eckenverknüpft.

Die Verknüpfung der Thalliumpolyeder zu insgesamt acht Palladiumoktaedern geschieht sowohl über gemeinsame Ecken, Kanten und Flächen, hingegen findet stets Kantenverknüpfung zu sechs angrenzenden Galliumoktaedern statt. Der Abbildung 55 ist der dreidimensionale Aufbau der Elementarzelle zu entnehmen.

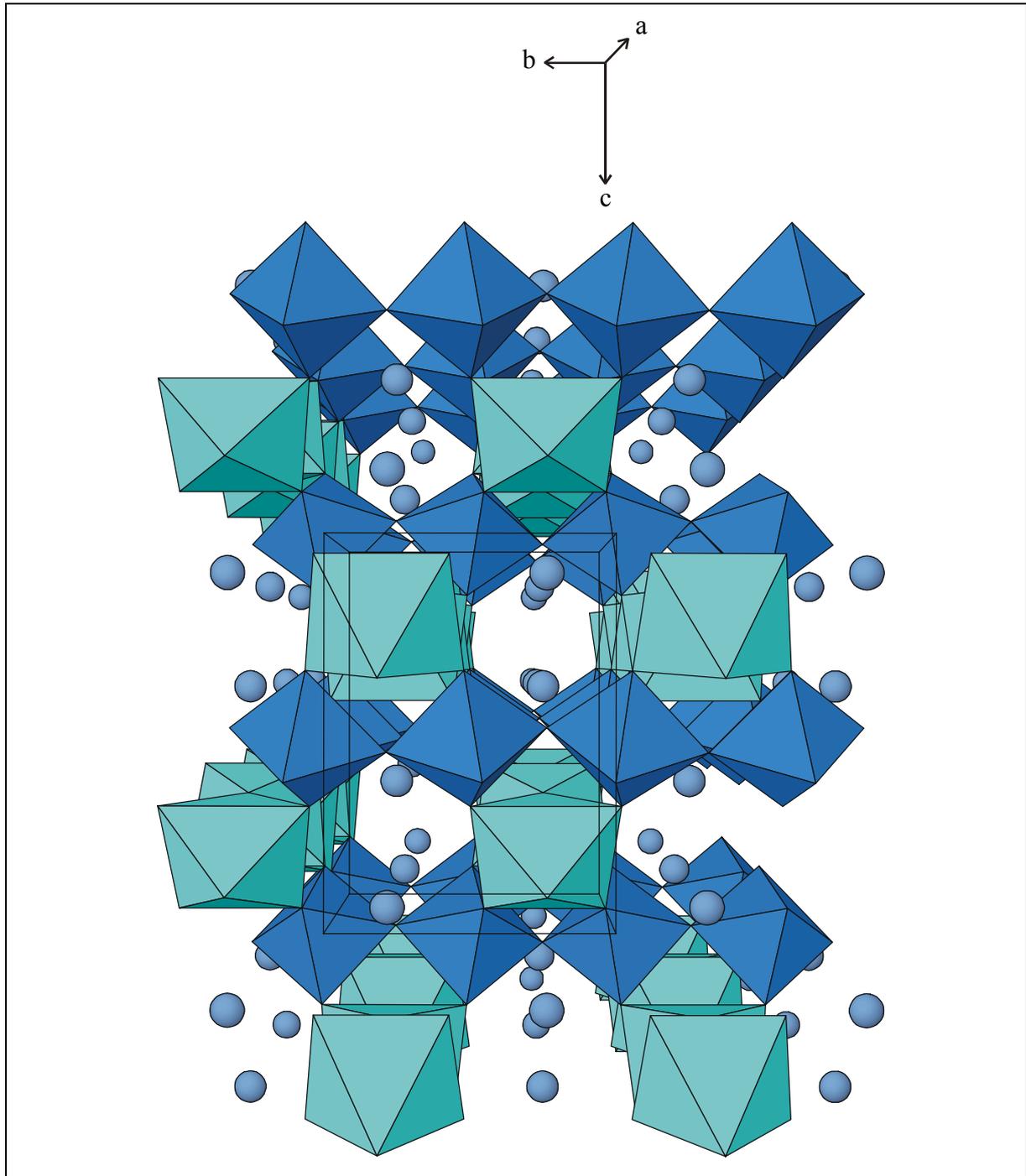


Abb. 55 Elementarzelle von TlPdGaF₆; Thalliumatome graublau, Galliumoktaeder azurblau, Palladiumoktaeder hellblau dargestellt

Die Motive der gegenseitigen Zuordnung, die effektiven Koordinationszahlen (ECON) und die mittleren fiktiven Ionenradien (MEFIR) sind in der Tabelle 71 aufgelistet.

Tabelle 71 TlPdGaF₆, Motive der gegenseitigen Zuordnung, ECON und MEFIR (pm), Koordinationszahlen (C.N.) und Abstände innerhalb der Koordinationspolyeder (pm)

	F 1	F 2	F 3	F 4	C.N.	ECON ^{a)}	MEFIR ^{a)}
Tl	3/1 271,1	2/1 344,7	4/2 2 × 312,0	4/2 2 × 303,9	13	10,0	159,3
Pd	2 × 372,8 2/2 211,5 214,2	— —	2/1 2 × 218,6	2/1 2 × 217,6	6	6,0	80,2
Ga	—	2/2 2 × 190,4	2/1 2 × 186,5	2/1 2 × 187,9	6	6,0	54,0
C.N.	3	3	4	4			
ECON ^{b)}	3,0	2,3	3,1	3,4			
MEFIR ^{b)}	133,7	137,4	139,8	140,2			

^{a)} nur F⁻ als Liganden

^{b)} nur Kationen als Liganden

Als Startwerte dienen: r(F⁻) = 133 pm, r(Tl⁺) = 140 pm, r(Pd²⁺) = 80 pm, r(Ga³⁺) = 60 pm

9.5 Madelunganteil der Gitterenergie, MAPLE

Der MAPLE-Wert von TlPdGaF₆ beträgt 2510,6 kcal/mol. Die Summe der binären Komponenten TlF, PdF₂ und GaF₃ ergibt 2509,5 kcal/mol. Die Differenz von 1,1 kcal/mol entspricht einer Abweichung von 0,04 % und ist ein weiterer Beleg für das angenommene Strukturmodell.

Tabelle 72 MAPLE-Werte von TlPdGaF₆, Werte in kcal/mol

Atom	n	binär	ternär	Δ	Δ•n
Tl	1	104,8	111,2	6,4	6,4
Pd	1	469,6	466,8	-2,8	-2,8
Ga	1	1084,0	1059,2	-24,8	-24,8
F 1	1	(TlF) 104,8	117,9	13,1	13,1
F 2	1	(GaF ₃) 159,1	173,1	14,0	14,0
F 3	2	(GaF ₃) 159,1	146,6	-12,5	-25,0
F 4	2	(PdF ₂) 134,5	144,6	10,1	20,2
		Σ = 2509,5	Σ = 2510,6		Σ = 1,1 = 0,04 %

9.6 Schlußbemerkung

Die Darstellung von TlPdGaF₆ zeigt, daß der Austausch von Cs⁺ gegen Tl⁺ sowie Pd²⁺ gegen Ag²⁺ prinzipiell möglich ist und eine mit CsAgFeF₆ isotype Struktur resultiert. Dies sollte die Synthese weiterer Verbindungen der Formelzusammensetzung TlPdMF₆ mit M = Al, Sc, Cr, Mn, Fe, Co, Mo, Rh und In ermöglichen, die analog zu den früher erwähnten A^IB^{II}M^{III}F₆ Verbindungen [23, 24] entweder in der orthorhombischen Raumgruppe P n m a oder der höhersymmetrischen kubischen Raumgruppe F d $\bar{3}$ m kristallisieren sollten.

10 Syntheseversuche im System TlF / PdF₂ / MF₃

10.1 Untersuchungen mit FeF₃

Nach der gleichen, bereits in Kapitel C 9.2 beschriebenen Vorgehensweise wurden auch hier 223 mg TlF, 36 mg Pd, 109 mg PdF₃ allerdings mit 113 mg FeF₃ in einem Palladiumrohr umgesetzt. Das Palladiumrohr wurde 21 Tage bei einer Temperatur von 700 °C belassen. Die Aufheiz- bzw. Abkühlrate betrug 50 °C am Tag, die Start- bzw. Endtemperatur des verwendeten Ofens jeweils 200 °C. Neben weißen und rubinroten Einkristallen wurden auch solche mit grüner Farbe erhalten. Während es sich bei den rubinroten Einkristallen um erst kürzlich entdecktes TlPd₂F₅ handelte, konnten die Strukturen der weißen und grünen Einkristalle nicht aufgeklärt werden. Im folgenden wurden nur die grünen Einkristalle näher untersucht. Die Schwierigkeit der Strukturaufklärung lag vor allem daran, daß die vom IPDS ermittelten Gitterkonstanten (vgl. Tab. 73) keine eindeutige Zuordnung zu einem Kristallsystem zuließen. Von den sieben möglichen Kristallsystemen kamen vorerst fünf näher in Betracht, u. zw. das trikline, monokline, orthorhombische, trigonale sowie hexagonale Kristallsystem, wobei im Monoklinen sowohl die P- als auch C-Zentrierung möglich wäre. Ein weiteres Problem lag in der Anwesenheit der mittels EDX-Untersuchungen (vgl. Abb. 56) der grünen Einkristalle bestätigten Elemente Tl, Pd und Fe. Neben einer notwendigen Absorptionskorrektur, die jedoch die Zusammensetzung der im Kristall enthaltenen Ionen erfordert, zeigen dreiwertiges Eisen und zweiwertiges Palladium ähnliche M-F Abstände. Eine Unterscheidung ist im Normalfall unproblematisch, jedoch ist die eindeutige Zuordnung der Schweratome aus der Differenzfouriersynthese zu Beginn einer Strukturlösung bei Unbestimmtheit der Raumgruppe schwierig, zumal noch die Möglichkeit einer statistischen Verteilung besteht.

Die Rechnungen mit dem Programm *SHELXL-93* in den durch Auslöschungsbedingungen und vorliegenden Symmetrieelementen ausgewählten Raumgruppen, führte zu der Annahme, daß es sich bei den grünen Kristallen um TlPdFe₂F₉ handeln könnte. Eine Datenbankrecherche zeigte die Existenz einer orthorhombisch in der Raumgruppe C 2 2 2₁ kristallisierenden Verbindung mit der Formelzusammensetzung KCaAl₂F₉ (a = 1234,5 pm, b = 715,2 pm, c = 2267,9 pm). Daraus ergab sich, daß auch eine Verdreifachung des Zellvolumens nicht ausgeschlossen war. Eine daraufhin notwendige Datensammlung der Intensitäten, bedingt durch die durch Verdreifachung der c-Achse hinzukommenden hkl-Werte, wurde am IPDS-Diffraktometer vorgenommen, da dies eine spätere Integration des

Rohdatensatzes in mehreren Raumgruppen mit unterschiedlichen Zellabmessungen ermöglicht. Jegliche Versuche eine annähernd vernünftige Strukturlösung, auch in der zur KCaAl₂F₉ isotypen Aufstellung, führten zu keinem befriedigenden Ergebnis.

Die besten Residualwerte ($R_1 = 10\%$, $wR_2 = 28\%$) wurden in der Raumgruppe C 2 2 2₁ erhalten ($V = 738 \text{ \AA}^3$), jedoch ohne sinnvolle, sonst beobachtete Abstände $d(\text{Pd}^{2+}\text{-F}) \approx 217 \text{ pm}$. Eine Unterscheidung zwischen den Palladium- und Eisenatomen konnte in keiner Raumgruppe vorgenommen werden, weder anhand der thermischen Auslenkungsparameter, Elektronendichte, Koordinationszahl noch der M-F Abstände. Dies deutet wohl auf eine statistische Verteilung beider Atomsorten hin. Daß dies durchaus kein Einzelfall ist, zeigen die systematischen Untersuchungen im System KF / PdF₂ / MF₃, wo ebenfalls bei Annahme weitgehender statistischer Verteilung von K, Pd und Fe ein halbwegs plausibler Strukturvorschlag möglich war [56]. Bemerkenswerterweise zeigen die in der gleichen Probe befindlichen weißen Einkristalle ähnliche Gitterkonstanten.

Tabelle 73 Ergebnisse der am IPDS durchgeführten Gitterkonstantenbestimmungen

Nr.	1 a	1 b	1 c	2 a	2 b	3	4 a	4 b	5
a	7,471	7,464	7,533	7,465	7,545	7,472	7,471	7,469	7,491
b	7,533	7,605	12,896	7,532	12,903	7,499	7,469	12,929	7,461
c	7,605	7,471	7,605	7,482	7,532	7,602	22,824	22,824	22,844
α	90,022	89,955	90,065	90,159	89,909	90,057	90,029	90,104	90,014
β	90,045	119,420	90,022	119,367	90,159	90,025	90,075	90,029	90,073
γ	120,337	90,067	90,063	90,002	90,146	119,986	120,081	90,086	120,074
Bravaistyp	P	P	C	P	C	P	P	C	P
Volumen	369,4 grün	369,4 grün	738,8 grün	366,6 weiß	733,2 weiß	368,9 grün	1102,1 grün	2204,1 grün	1104,9 grün

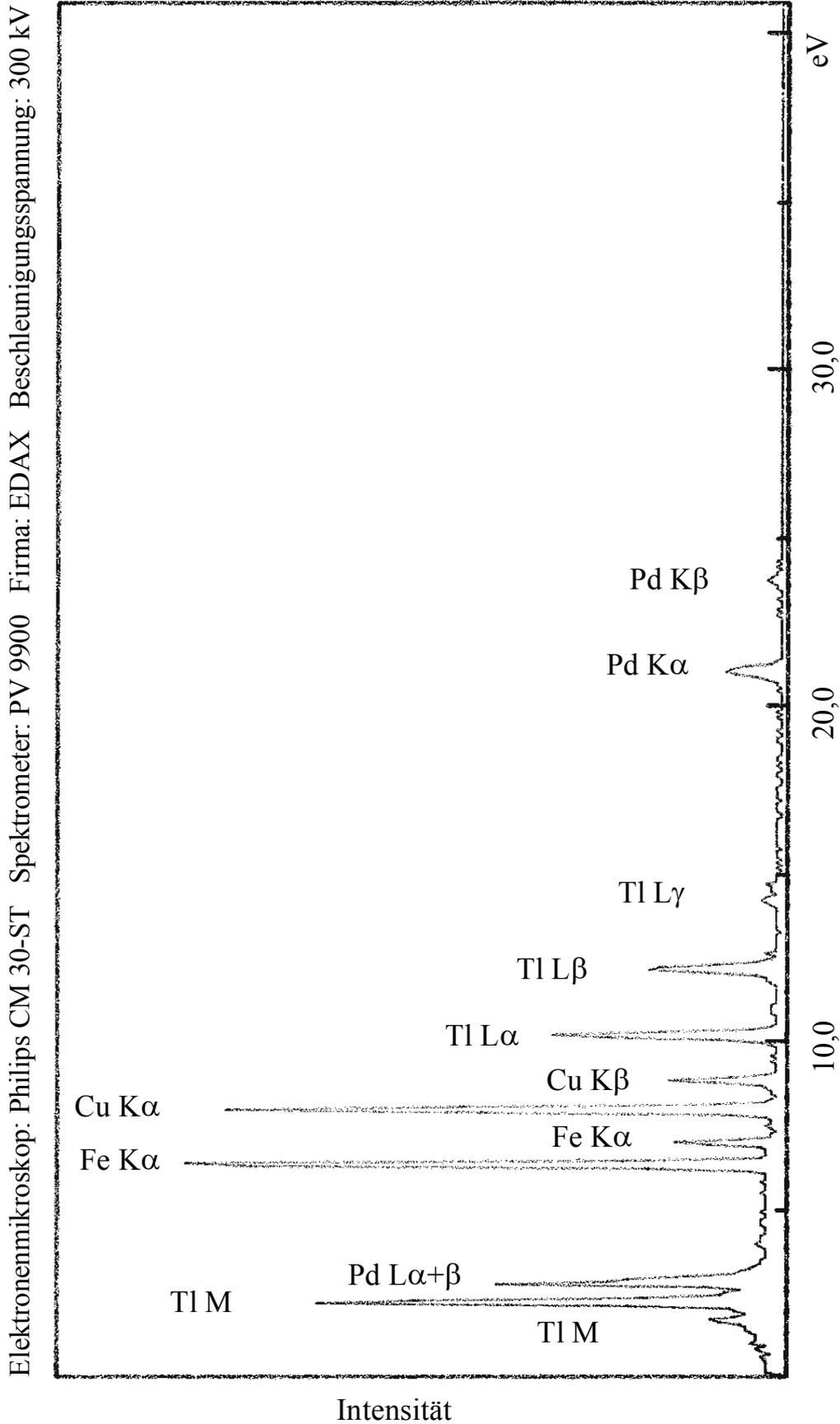


Abb. 56 EDX-Untersuchung der grünen Einkristalle

10.2 Untersuchungen mit AlF₃ / ScF₃ / MnF₃ / InF₃ / HoF₃

Zur Darstellung weiterer quarternärer Fluoride mit Pd (II) wurden jeweils 223 mg TlF, 36 mg Pd, 109 mg PdF₃ mit der entsprechenden Menge MF₃ (Molverhältnis TlF : Pd : PdF₃ : MF₃ = 1 : 1/3 : 2/3 : 1) in der 'Glove-Box' in einem Achatmörser miteinander verrieben. Die entsprechenden Gemenge (400 - 500 mg) wurden jeweils auf ein bereits einseitig verschlossenes Palladiumrohr verteilt und dieses in der Lichtbogenschweißanlage verschlossen. Die in Quarzglas eingeschmolzenen Palladiumrohre wurden drei Wochen einer Temperatur von 700 °C ausgesetzt. Die Aufheiz- bzw. Abkühlrate betrug jeweils 50 °C pro Tag, während die Ofentemperatur zu Beginn wie am Ende bei 200 °C lag. Nach dem Öffnen der Proben in der 'Glove-Box', wurden diese mit Hilfe von Schraubdeckelgläschen in vorher ausgeheizte und mit Argon gefüllte Umfüllapparaturen gebracht. Nun konnte die Anfertigung von Guinier-Simon-Aufnahmen erfolgen sowie die Produkte in Glasampullen abgeschmolzen werden. Im Falle der Umsetzungen mit AlF₃, ScF₃ und HoF₃ wurden keine Einkristalle erhalten und auf eine weitere Auswertung verzichtet. Auch die Guinierfilme hiervon lieferten keine verwertbaren Ergebnisse. Im folgenden werden die Auswertungen der Einkristalluntersuchungen für die Umsetzungen mit MnF₃ und InF₃ getrennt behandelt.

MnF₃ :

Die inhomogene Probe enthielt Kristalle unterschiedlicher Farben, u. zw. violette, rubinrote und braune Einkristalle. Eine am IPDS durchgeführte Gitterkonstantenbestimmung zeigte, daß es sich bei den violetten Kristallen um Mischkristalle aus PdF₂ und MnF₂ handelte. Eine weitere Untersuchung der braunen und rubinroten Kristalle wurde nicht durchgeführt.

InF₃ :

Auch mit InF₃ wurden mehrere Kristalle unterschiedlicher Farbe gefunden. Neben gut ausgebildeten, rubinroten Einkristallen lagen noch weiße und braune Kristalle nur mäßiger Qualität vor. Die Untersuchung der rubinroten Einkristalle am IPDS-Diffraktometer lieferte nur die dem TlPd₂F₅ entsprechenden Gitterkonstanten. Auf die Untersuchung der braunen und weißen Einkristalle wurde verzichtet; im Falle der weißen Einkristalle kann es sich um keine Palladium(II)-Verbindung handeln.

Untersuchungen im System MF₆ⁿ⁻ (n = 1, 2)

11 LiMF₆ (M = Rh, Ir)

11.1 Vorbemerkung

Bei Gasphasen-Elektronenbeugungsuntersuchungen an MF₆ Molekülen der 3. Übergangsperiode (mit M = W, Re, Os, Ir und Pt) wurde eine abrupte Zunahme der M-F Abstände ab Ir festgestellt [57]. Diese deutliche Zunahme der Abstände für M = Ir und Pt (im Gegensatz der fast gleichbleibenden M-F Abstände mit M = W, Re, Os) spiegelt sich auch in den Zellabmessungen wieder [58]. Diese neuen Erkenntnisse gaben Anlaß zur Untersuchung der verwandten MF₆⁻ und MF₆²⁻ Salze [59]. Es sollte auch hier der Einfluß der Ordnungszahl (Z) und der Elektronenkonfiguration, insbesondere aber der d t_{2g}ⁿ Orbitale an etwaige Änderungen der Abstände d(M-F) festgestellt werden. Zur Untersuchung zog man vor allem LiMF₆ Salze der 2. und 3. Übergangsperiode heran, da sie alle im gleichen Strukturtyp (LiSbF₆ Typ) kristallisieren, wo das kleine Li⁺ Ion – wie auch bei den MF₆²⁻ Salzen – einen Teil der Oktaederlücken besetzt. Ein weiterer Vorteil von Lithiumsalzen besteht in dem geringeren Streubeitrag des Li⁺ Ion bei Verwendung von Röntgenstrahlung als Beugungsmethode. Durch den geringeren Streubeitrag des Li⁺ lassen sich so präzisere Strukturparameter für M⁵⁺ und F⁻ erhalten.

Zur Auswertung und zum Vergleich dienten u.a. die röntgenographischen Untersuchungen an LiRhF₆, LiIrF₆, Li₂RhF₆ und K₂IrF₆. Vor allem die Einkristalldaten von LiIrF₆ lieferten neue Abstände d(Ir-F) für fünfwertiges Iridium, welche bisher nur durch AgF[IrF₆] [60] bekannt waren.

11.2 Darstellung

Die Synthese der Proben erfolgte im Arbeitskreis N. Bartlett, daher wird auf ihre Darstellung im folgenden nur kurz eingegangen. LiRhF₆ wurde wie LiIrF₆, Li₂RhF₆ und K₂IrF₆ in T-förmigen FEP-Fingern (Chemplast Inc., Wayne, N. J.) hergestellt, die mit Teflonventilen untereinander verbunden und mit Teflonschläuchen an einer Vakuum-Apparatur und HF-Anlage befestigt waren.

LiRhF₆

Der vorher fluorierte und mit trockenem Argon gespülte FEP-Finger wurde unter Argonatmosphäre mit äquimolaren Mengen von RhF₅ [61] und LiF gefüllt. Dieser FEP-Finger wurde an einen weiteren mit aHF (Matheson Gas Products) gefüllten FEP-Finger angeschlossen und die Apparatur evakuiert. Die Reagenzien wurden mit aHF bei Raumtemperatur vermischt und die Lösung anschließend vom Rückstand dekantiert. Die überschüssige aHF wurde langsam abdestilliert, wobei der Kühlfinger eine Temperatur nur knapp unterhalb der Raumtemperatur besaß, wodurch eine gute Kristallbildung begünstigt wurde. Es konnten so rubinrote Einkristalle der Zusammensetzung LiRhF₆ erhalten werden.

LiIrF₆

Die Kristallisation von LiIrF₆ wurde in der gleichen Anlage mit den selben Materialien wie bei LiRhF₆ bereits beschrieben durchgeführt, mit dem Unterschied, daß zusätzlich ein Fluorbehälter über ein T-förmiges Verbindungsstück an die Apparatur angeschlossen wurde. In einen FEP-Finger wurden Ir-Metall und LiF gegeben, zu dem dann aHF kondensiert wurde. Anschließend wurde solange portionsweise Fluor dazugegeben bis der leichte Überdruck in der Apparatur konstant blieb. Die Lösung wurde abdekantiert und die überschüssige aHF abdestilliert. Im FEP-Finger blieben gelbe Kristalle der Zusammensetzung LiIrF₆ zurück.

11.3 Röntgenographische Untersuchung

11.3.1 Untersuchung nach der Pulvermethode

Die Gitterkonstanten von LiRhF₆, LiIrF₆ und Li₂RhF₆ wurden bereits alle nach dem gleichen Verfahren von O. Graudejus bestimmt, der neben diesen drei Verbindungen auch K₂IrF₆ darstellte.

Zuerst wurden die Kristalle in vorher ausgeheizte Quarzkapillare (Charles Supper Co. Natick, N. J.) gebracht, die einen Durchmesser von 3 mm hatten. Danach wurden Debye-Scherrer Pulveraufnahmen (General Electric Co. Precision camera, Straumanis loading) angefertigt. Die Messung erfolgte mit Cu-K_α Strahlung, die zuvor mit einem Nickel-Filter zur Absorption der K_β Strahlung monochromatisiert wurde. Mit dem Programm *ERACEL* [62], welches auf der Nelson-Riley Extrapolationsfunktion [63] basiert, wurden die Gitterkonstanten verfeinert.

Mit Hilfe von Synchrotronstrahlung, deren Wellenlänge 1,28216 Å betrug, wurden am Stanford Synchrotron Radiation Laboratory Daten zur genaueren Bestimmung der Gitterkonstanten gesammelt. Dazu wurden die entsprechenden Kristalle unter Argonatmosphäre mit Hilfe eines Glasfadens in Quarzkapillare (Charles Supper Co. Natick, N. J.) gestopft bis eine Schichthöhe von 1 cm erreicht wurde und anschließend die Kapillare verschlossen. Die anhand der Synchrotronstrahlung gewonnenen Daten wurden mit dem Programm *GSAS* [64] ausgewertet. Die als Startwerte benötigten Gitterkonstanten stammten aus den bereits angefertigten Debye-Scherrer Pulveraufnahmen. Die daraufhin nach der Rietveld Methode gewonnenen M-F Abstände wurden durch die anschließend hier durchgeführten Einkristalluntersuchungen bestätigt.

11.3.2 Untersuchung am Einkristall

Die Kristalle der entsprechenden Verbindung wurden jeweils in eine Kristallisationsschale gegeben, die als Sperrflüssigkeit Hostinert[®] enthält. Mit Hilfe eines Lichtmikroskops wurden die Kristalle unter den in Kapitel B 5.2 beschriebenen Auswahlkriterien ausgesucht. Nach dieser optischen Auswahl wurde die Kristallqualität anhand von Weissenberg-Schwenkaufnahmen einer erneuten Kontrolle unterzogen. Die beiden Kristalle, die auf dem Röntgenfilm punktförmige Reflexe erzeugten und auf denen keine Verzwillingung zu erkennen war, wurden zu einer weiteren Überprüfung der röntgenographischen Tauglichkeit sowie Zwecks Gitterkonstantenbestimmung auf dem IPDS-Diffraktometer untersucht. Anschließend wurde die Datensammlung der jeweiligen Verbindung auf dem Vierkreisdiffraktometer vorgenommen.

Da die Verbindungen isotyp zu LiSbF₆ sind, konnte auf die Anfertigung von Schichtaufnahmen verzichtet werden.

Die Strukturverfeinerung erfolgte mit dem Programm *SHELXL-93*. Um vergleichbare Lageparameter zu erhalten, mußten die Datensätze von LiRhF₆ und LiIrF₆ mit der Transformationsmatrix $\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$ umgestellt werden. Als Startwerte zur Strukturverfeinerung konnten daraufhin die Lageparameter der Kationen des LiSbF₆ Typs herangezogen werden. Die Zuordnung des jeweils noch fehlenden Fluoratoms wurde aus der Differenzfouriersynthese vorgenommen und anschließend die Lageparameter sowie die anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. In den Tabellen 74 und 75 sind die kristallographischen Daten angegeben, während die Lageparameter und anisotropen Temperaturfaktoren in den Tabellen 76 und 77 aufgelistet sind.

Tabelle 74 Kristallographische Daten von **LiRhF₆**

Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	R $\bar{3}$ - C _{3i} ² (Nr. 148)
Gitterkonstanten	
Synchroton-Pulverbeugungsdaten	a = 502,018(7) pm c = 1355,88(3) pm
Vierkreisdiffraktometer	a = 502,4(2) b = 502,1(2) c = 1355,5(4) α = 90,07(3) β = 89,94(3) γ = 120,01(3)
Röntgenographische Dichte	3,778 g/cm ³
Zahl der Formeleinheiten	3
Molares Volumen	59,26 cm ³ /mol
Kristallform, -farbe	unregelmäßig, rubinrot
Diffraktometer	Vierkreis (Siemens AED 2)
Strahlung	Mo-K α -Strahlung; λ = 71,073 pm
Linearer Absorptionskoeffizient μ (Mo- K α)	4,37 mm ⁻¹
Korrektur der Intensitäten	Polarisations- und Lorentzkorrektur
Meßbereich	9 ≤ 2 Θ ≤ 90 -9 ≤ h ≤ 9 -9 ≤ k ≤ 9 -26 ≤ l ≤ 26
Anzahl der gemessenen I ₀ (hkl)	3256
F (0 0 0)	306
Interner R-Wert	12,86 %
Lösungsverfahren	Differenzfouriersynthese
Nicht berücksichtigte Reflexe I ₀ (hkl)	0
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	548
Anzahl der freien Parameter	14
Absorptionskorrektur	empirisch (Psi-Scans)
Gütefaktor	wR(F ²) = 5,90 % R(F) = 3,79 % 466 F _o > 4 σ F _o R(F) = 6,54 %
Max. und min. Restelektronendichte	1,51 / -4,93 e/Å ³

Tabelle 75 Kristallographische Daten von **LiIrF₆**

Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	R $\bar{3}$ - C _{3i} ² (Nr. 148)
Gitterkonstanten	
Synchroton-Pulverbeugungsdaten	a = 506,148(4) pm c = 1362,60(2) pm
Vierkreisdiffraktometer	a = 506,28(7) pm c = 1362,8(3) pm
Röntgenographische Dichte	5,157 g/cm ³
Zahl der Formeleinheiten	3
Molares Volumen	60,74 cm ³ /mol
Kristallform, -farbe	unregelmäßig, gelb
Diffraktometer	Vierkreis (Siemens AED 2)
Strahlung	Mo-K _α -Strahlung; λ = 71,073 pm
Linearer Absorptionskoeffizient μ(Mo-K _α)	33,13 mm ⁻¹
Korrektur der Intensitäten	Polarisations- und Lorentzkorrektur
Meßbereich	9 ≤ 2Θ ≤ 90 -10 ≤ h ≤ 10 -10 ≤ k ≤ 10 -27 ≤ l ≤ 27
Anzahl der gemessenen I ₀ (hkl)	3310
F (0 0 0)	402
Interner R-Wert	13,86 %
Lösungsverfahren	Differenzfouriersynthese
Nicht berücksichtigte Reflexe I ₀ (hkl)	0
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	559
Anzahl der freien Parameter	15
Absorptionskorrektur	empirisch (PSI-Scans)
Gütefaktor	wR(F ²) = 7,05 % R(F) = 3,17 % 559 F _o > 4σ F _o R(F) = 3,16 %
Max. und min. Restelektronendichte	3,28 / -3,98 e/Å ³

Tabelle 76 Lageparameter und anisotrope Temperaturfaktoren (Å²) von **LiRhF₆**, Standardabweichung (aufgerundet) zweite Zeile

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Rh	3 a	0	0	0	0,0131	0,0131	0,0114	0	0	0,00654
					0,0002	0,0002	0,0002			0,00006
Li	3 b	0	0	0,5	0,025	0,025	0,024	0	0	0,012
					0,004	0,004	0,006			0,002
F	18 f	0,3147	0,2844	0,9205	0,0205	0,0210	0,0214	0,0048	0,0061	0,0078
		0,0004	0,0004	0,0002	0,0007	0,0007	0,0008	0,0006	0,0006	0,0006

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

Tabelle 77 Lageparameter und anisotrope Temperaturfaktoren (Å²) von **LiIrF₆**, Standardabweichung (aufgerundet) zweite Zeile

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Ir	3 a	0	0	0	0,0176	0,0176	0,0144	0	0	0,00879
					0,0001	0,0001	0,0002			0,00005
Li	3 b	0	0	0,5	0,026	0,026	0,029	0	0	0,013
					0,007	0,007	0,009			0,004
F	18 f	0,3177	0,2831	0,9203	0,024	0,024	0,025	0,0040	0,0054	0,009
		0,0009	0,0008	0,0002	0,002	0,002	0,001	0,0009	0,0009	0,001

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

11.4 Strukturbeschreibung

Da die Struktur des LiSbF₆ Typs bereits ausführlich beschrieben ist [65], soll hier nur kurz auf die wesentlichen Merkmale eingegangen werden. Der LiSbF₆ Typ leitet sich von der VF₃ Struktur ab, die ihrerseits aus der ReO₃ Struktur hervorgeht. Werden im VF₃ Typ die Metallatomlagen in den Oktaedern abwechselnd von Atomen zweier verschiedener Metalle besetzt, gelangt man zum LiSbF₆ Typ.

11.4.1 Primärstruktur

Im LiRhF₆ ist Rh⁵⁺ sowie Li⁺ regulär oktaedrisch von sechs Fluoridionen umgeben. Eine Abweichung der idealen Oktaedersymmetrie ist nur durch geringe Veränderungen der Bindungswinkel gegeben, während die M-F Abstände für Rh⁵⁺ bzw. Li⁺ konstant sind. Dies trifft ebenfalls für Ir⁵⁺ sowie Li⁺ in LiIrF₆ zu. Die Abstände und Bindungswinkel der entsprechenden Verbindungen sind den Tabellen 78 - 81 zu entnehmen.

Tabelle 78 **LiRhF₆**

Bindungsabstände (in pm) und Winkel innerhalb des Koordinationspolyeders um Rh; Rh-F Abstände fett, F-F Abstände normal, F-F Winkel kursiv

Rh	F(1)	F(2)	F(3)	F(4)	F(5)	F(6)
F(1)	185,5	371,0	261,6	263,2	261,6	263,2
F(2)	<i>180,0°</i>	185,5	263,2	261,6	263,2	261,6
F(3)	<i>89,7°</i>	<i>90,4°</i>	185,5	371,0	261,6	263,2
F(4)	<i>90,4°</i>	<i>89,7°</i>	<i>180,0°</i>	185,5	263,2	261,6
F(5)	<i>89,7°</i>	<i>90,4°</i>	<i>89,7°</i>	<i>90,4°</i>	185,5	371,0
F(6)	<i>90,4°</i>	<i>89,7°</i>	<i>90,4°</i>	<i>89,7°</i>	<i>180,0°</i>	185,5

Tabelle 79 **LiIrF₆**

Bindungsabstände (in pm) und Winkel innerhalb des Koordinationspolyeders um Ir; Ir-F Abstände fett, F-F Abstände normal, F-F Winkel kursiv

Ir	F(1)	F(2)	F(3)	F(4)	F(5)	F(6)
F(1)	187,5	375,0	264,7	265,6	264,7	265,6
F(2)	<i>180,0°</i>	187,5	265,6	264,7	265,6	264,7
F(3)	<i>89,8°</i>	<i>90,2°</i>	187,5	375,0	264,7	265,6
F(4)	<i>90,26°</i>	<i>89,8°</i>	<i>180,0°</i>	187,5	265,6	264,7
F(5)	<i>89,8°</i>	<i>90,2°</i>	<i>89,8°</i>	<i>90,2°</i>	187,5	375,0
F(6)	<i>90,2°</i>	<i>89,8°</i>	<i>90,2°</i>	<i>89,8°</i>	<i>180,0°</i>	187,5

Tabelle 80 **LiRhF₆**

Bindungsabstände (in pm) und Winkel innerhalb des Koordinationspolyeders um Li; Li-F Abstände fett, F-F Abstände normal, F-F Winkel kursiv

Li	F(1)	F(2)	F(3)	F(4)	F(5)	F(6)
F(1)	203,6	287,3	287,3	407,3	288,7	288,7
F(2)	<i>89,7°</i>	203,6	287,3	288,7	407,3	288,7
F(3)	<i>89,7°</i>	<i>89,7°</i>	203,6	288,7	288,7	407,3
F(4)	<i>180,0°</i>	<i>90,3°</i>	<i>90,3°</i>	203,6	287,3	287,3
F(5)	<i>90,3°</i>	<i>180,0°</i>	<i>90,3°</i>	<i>89,7°</i>	203,6	287,3
F(6)	<i>90,3°</i>	<i>90,3°</i>	<i>180,0°</i>	<i>89,7°</i>	<i>89,7°</i>	203,6

Tabelle 81 **LiIrF₆**

Bindungsabstände (in pm) und Winkel innerhalb des Koordinationspolyeders um Li; Li-F Abstände fett, F-F Abstände normal, F-F Winkel kursiv

Li	F(1)	F(2)	F(3)	F(4)	F(5)	F(6)
F(1)	203,5	286,5	286,5	407,0	289,1	289,1
F(2)	<i>89,5°</i>	203,5	286,5	289,1	407,0	289,1
F(3)	<i>89,5°</i>	<i>89,5°</i>	203,5	289,1	289,1	407,0
F(4)	<i>180,0°</i>	<i>90,5°</i>	<i>90,5°</i>	203,5	286,5	286,5
F(5)	<i>90,5°</i>	<i>180,0°</i>	<i>90,5°</i>	<i>89,5°</i>	203,5	286,5
F(6)	<i>90,5°</i>	<i>90,5°</i>	<i>180,0°</i>	<i>89,5°</i>	<i>89,5°</i>	203,5

11.4.2 Sekundär und Tertiärstruktur

Eine Verknüpfung der LiF₆ Oktaeder untereinander findet nicht statt, gleiches gilt für die MF₆ Oktaeder mit M = Rh bzw. Ir. Hingegen sind die LiF₆ Oktaeder über ihre Ecken mit sechs symmetriegleichen MF₆ Oktaedern verbunden, während wiederum die MF₆ Oktaeder ihrerseits über ihre Ecken diesmal mit sechs symmetriegleichen LiF₆ Oktaedern verknüpfen.

Die untereinander isolierten LiF₆ Oktaeder sind mit jeweils gleicher Orientierung entlang [010] bzw. [100] übereinander gestapelt. Dies gilt ebenso für die MF₆ Oktaeder mit M = Rh bzw. Ir, allerdings ist die Orientierung gegenüber den LiF₆ Oktaedern unterschiedlich. Die Abbildung 57 zeigt nochmals die Anordnung der Strukturbausteine.

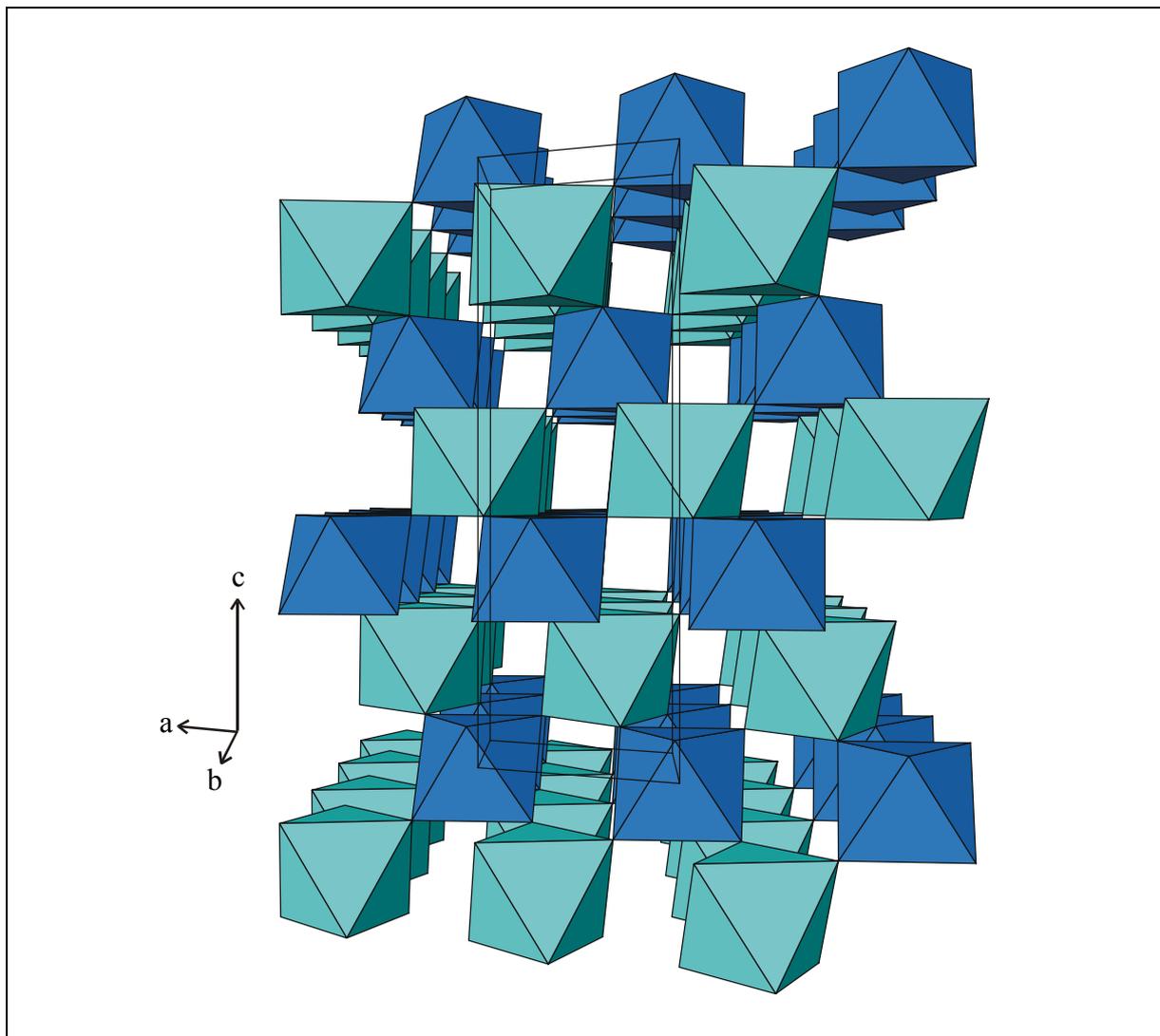


Abb. 57 Elementarzelle von LiRhF₆ bzw. LiIrF₆ und Oktaederanordnung entlang [0-10]; LiF₆ Oktaeder hellblau, MF₆ Oktaeder mit M = Rh bzw. Ir dunkelblau dargestellt

Die Motive der gegenseitigen Zuordnung, die effektiven Koordinationszahlen (ECON) und die mittleren fiktiven Ionenradien (MEFIR) sind in den Tabellen 82 und 83 aufgelistet.

Tabelle 82 **LiRhF₆**
Motive der gegenseitigen Zuordnung, ECON und MEFIR (pm),
Koordinationszahlen (C.N.) und Abstände der Koordinationspolyeder (pm)

	F	C.N.	ECON ^{a)}	MEFIR ^{a)}
Rh	6/1 6 × 185,5	6	6,0	52,5
Li	6/1 6 × 203,6	6	6,0	70,6
C.N.	2			
ECON ^{b)}	2			
MEFIR ^{b)}	133,0			

^{a)} nur F⁻ als Liganden

^{b)} nur Kationen als Liganden

Als Startwerte dienen: $r(\text{F}^-) = 133 \text{ pm}$, $r(\text{Rh}^{5+}) = 60 \text{ pm}$, $r(\text{Li}^+) = 60 \text{ pm}$

Tabelle 83 **LiIrF₆**
Motive der gegenseitigen Zuordnung, ECON und MEFIR (pm),
Koordinationszahlen (C.N.) und Abstände der Koordinationspolyeder (pm)

	F	C.N.	ECON ^{a)}	MEFIR ^{a)}
Ir	6/1 6 × 187,5	6	6,0	54,5
Li	6/1 6 × 203,5	6	6,0	70,5
C.N.	2			
ECON ^{b)}	2,0			
MEFIR ^{b)}	133,0			

^{a)} nur F⁻ als Liganden

^{b)} nur Kationen als Liganden

Als Startwerte dienen: $r(\text{F}^-) = 133 \text{ pm}$, $r(\text{Ir}^{5+}) = 60 \text{ pm}$, $r(\text{Li}^+) = 60 \text{ pm}$

11.5 Madelunganteil der Gitterenergie, MAPLE

Bei einem Vergleich des MAPLE-Wertes von LiRhF₆ mit der Summe der binären Komponenten RhF₅ (3432,1 kcal/mol) und LiF (288,0 kcal/mol) ergab sich eine Abweichung von 2,4 %. Diese hohe Abweichung ist womöglich auf eine zu ungenaue Strukturbestimmung an RhF₅ zurückzuführen. Ermittelt man den MAPLE-Beitrag von RhF₅ aus den Einkristalldaten von LiRhF₆ und KRhF₆, so ergibt sich für den RhF₅ Beitrag eine recht gute Übereinstimmung, die einen sinnvollen Vergleich ermöglichen:

$$\text{LiRhF}_6 (3808,4 \text{ kcal/mol}) - \text{LiF} (288,0 \text{ kcal/mol}) = \text{RhF}_5 (3520,6 \text{ kcal/mol})$$

$$\text{KRhF}_6 (3733,3 \text{ kcal/mol}) - \text{KF} (217,0 \text{ kcal/mol}) = \text{RhF}_5 (3516,3 \text{ kcal/mol})$$

Dabei entfallen auf das Rhodium 2630,2 kcal/mol und auf die fünf F⁻ 888,3 kcal/mol. Die Abweichung des MAPLE-Wertes von 0,05 % ist eher vertretbar.

Tabelle 84 MAPLE-Werte von LiRhF₆, Werte in kcal/mol

Atom	n	binär	ternär	Δ	Δ·n
Rh	1	2630,2	2637,9	7,7	7,7
Li	1	144,0	178,3	34,3	34,3
F	6	(LiF) 1 × 144,0 5 × 177,7 Σ = 3806,7	165,4 Σ = 3808,6	-6,7	-40,1 Σ = 1,9 0,05 %

Zur Berechnung des MAPLE-Anteils des fünfwertigen Iridiums wurde die binäre Komponente IrF₅ aus den Daten von AgF[IrF₆] errechnet:

$$\text{AgF}[\text{IrF}_6] (4171,9 \text{ kcal/mol}) - \text{AgF}_2 (706,7 \text{ kcal/mol}) = \text{IrF}_5 (3465,2 \text{ kcal/mol})$$

Daraus ergibt sich ein MAPLE-Anteil für das Ir von 2553,3 kcal/mol und für die fünf Fluor 911,9 kcal/mol. Der erhaltene MAPLE-Wert von 0,5 % ist zufriedenstellend.

Tabelle 85 MAPLE-Werte von LiIrF₆, Werte in kcal/mol

Atom	n	binär	ternär	Δ	Δ·n
Ir	1	2553,3	2611,8	58,5	58,5
Li	1	144,0	179,4	35,4	35,4
F	6	(LiF) 1 × 144,0 (AgF[IrF ₆]) 5 × 182,4 Σ = 3753,3	163,5 Σ = 3772,2	-12,5	-75,0 Σ = 18,9 0,5 %

12 Li₂RhF₆

12.1 Vorbemerkung

Li₂RhF₆ diene wie LiRhF₆, LiIrF₆ und K₂IrF₆ dazu, mittels röntgenographischer Untersuchungen, vor allem die M-F Bindungsabstände neben genauen Gitterkonstanten zu ermitteln (s. Kapitel C 11.1).

12.2 Darstellung

Die Darstellung von Li₂RhF₆ erfolgte durch Reduktion von LiRhF₆ in Anlehnung an die Anleitung von Casteel und Horwitz [66]. Die Reduktion von RhF₆ mittels LiBr in aHF führt zur Bildung von LiRhF₆ und elementarem Brom. Das so gebildete LiRhF₆ wurde anschließend mit LiI in einem FEP-Finger zu Li₂RhF₆ und elementarem Iod umgesetzt. Aufgrund der unterschiedlichen Löslichkeit von LiF, LiRhF₆ und Li₂RhF₆ in aHF ist eine Separierung des Li₂RhF₆ möglich. Dazu wurden LiF und LiRhF₆ in aHF gelöst und vom ungelösten Li₂RhF₆ dekantiert. Durch Wiederholung dieses Prozesses wurden so, nach Entfernung der restlichen aHF, gelbe Einkristalle von Li₂RhF₆ erhalten.

12.3 Röntgenographische Untersuchung

12.3.1 Untersuchung nach der Pulvermethode

Die Bestimmung der Gitterkonstanten anhand von Pulvern wurde nach der selben Methode wie bereits in Kapitel C 11.3.1 beschrieben durchgeführt. Daher soll an dieser Stelle nicht näher darauf eingegangen werden. Mit den damit erhaltenen Daten wurde eine Simulation eines Guinierfilms mit Hilfe des Programms *LAZY* durchgeführt (vgl. Abb. 58), da in der Literatur Li₂RhF₆ teilweise noch in der falschen Raumgruppe P 2₁/c beschrieben ist und sich dadurch falsche Reflex- und Intensitätsabfolgen ergeben würden.

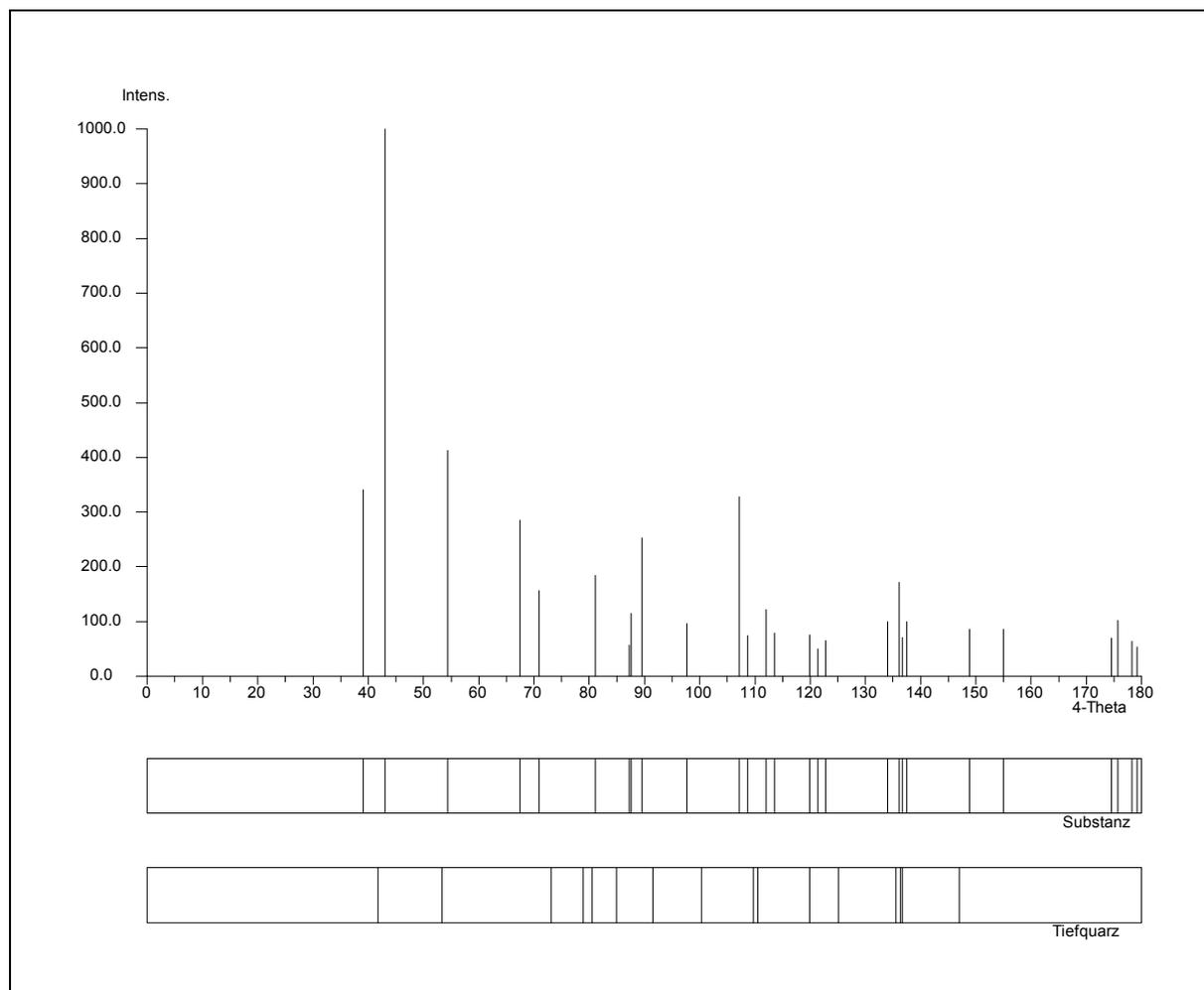


Abb. 58 Simulation einer Pulveraufnahme von Li₂RhF₆

12.3.2 Untersuchung am Einkristall

Die Li₂RhF₆ Kristalle wurden zur Anfertigung von Einkristalluntersuchungen in eine mit Hostinert[®] als Sperrflüssigkeit gefüllte Kristallisationsschale gegeben. Unter den in Kapitel B 5.2 beschriebenen Auswahlkriterien wurden die Kristalle anschließend mit Hilfe eines Lichtmikroskops separiert und in trockene, mit Argon gefüllte Glaskapillare gegeben, die einen Durchmesser von 3 mm hatten. Nach dieser optischen Auswahl wurde die Kristallqualität anhand von Weissenberg-Schwenkaufnahmen einer erneuten Kontrolle unterzogen. Der für die röntgenographische Datensammlung als geeignet empfundene Kristall wurde zu einer weiteren Überprüfung sowie der Gitterkonstantenbestimmung auf dem IPDS-Diffraktometer untersucht. Die folgende Intensitätsmessung dieser Verbindung wurde auf dem IPDS-Diffraktometer durchgeführt.

Auf die Anfertigung von Schichtaufnahmen wurde verzichtet, da Li₂RhF₆ wie zahlreiche andere Li₂MF₆ Salze im Trirutil Typ kristallisiert (M = Ti, Cr, Ge, Mo, Pd, Pt).

Die Strukturverfeinerung erfolgte mit den umindizierten Lageparametern der Kationen und Anionen von Li₂RhF₆. Anschließend wurden die Lageparameter mittels der Differenzfouriersynthese weiter verfeinert sowie die anisotropen Temperaturfaktoren berechnet. Die kristallographischen Daten sind in der Tabelle 86 aufgelistet, während die Lageparameter und anisotropen Temperaturfaktoren in der Tabelle 87 angegeben sind.

Tabelle 86 Kristallographische Daten von Li₂RhF₆

Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	P 4 ₂ /m n m - D _{4h} ¹⁴ (Nr. 136)
Gitterkonstanten	
Synchrotron-Pulverbeugungsdaten	a = 463,88(8) pm c = 905,57(2) pm
IPDS	a = 464,70(9) pm α = 90 b = 464,58(6) pm β = 89,89(2) c = 907,1(2) pm γ = 90
Röntgenographische Dichte	3,905 g/cm ³
Zahl der Formeleinheiten	2
Molares Volumen	59,14 cm ³ /mol
Kristallform, -farbe	unregelmäßig, gelb
Diffraktometer	Stoe IPDS
Strahlung	Mo-K _α -Strahlung; λ = 71,073 pm
Linearer Absorptionskoeffizient μ(Mo-K _α)	4,38 mm ⁻¹
Korrektur der Intensitäten	Polarisations- und Lorentzkorrektur
Meßbereich	3,8 ≤ 2Θ ≤ 56,3 -5 ≤ h ≤ 6 -6 ≤ k ≤ 6 -11 ≤ l ≤ 11
Anzahl der gemessenen I ₀ (hkl)	1637
F (0 0 0)	210
Interner R-Wert	9,39 %
Lösungsverfahren	Differenzfouriersynthese
Nicht berücksichtigte Reflexe I ₀ (hkl)	202
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	113
Anzahl der freien Parameter	18
Absorptionskorrektur	keine
Gütefaktor	wR(F ²) = 9,61 % R(F) = 3,52 % 125 F _o > 4σ F _o R(F) = 3,68 %
Max. und min. Restelektronendichte	1,26 / -1,22 e/Å ³

Tabelle 87 Lageparameter und anisotrope Temperaturfaktoren (Å²) von Li₂RhF₆, Standardabweichung (aufgerundet) zweite Zeile

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Rh	2 a	0	0	0	0,0071	0,0071	0,0061	0	0	0,00004
					0,0006	0,0006	0,0008			0,0002
Li	4 e	0	0	0,336	0,010	0,010	0,0001	0	0	-0,003
				0,002	0,006	0,006	0,009		0,003	
F 1	4 f	0,2890	0,2890	0	0,015	0,015	0,012	0	0	-0,008
		0,0006	0,0006		0,002	0,002	0,002			0,002
F 2	8 j	0,3062	0,3062	0,6575	0,015	0,015	0,009	0,0017	0,0017	-0,005
		0,0005	0,0005	0,0003	0,001	0,001	0,002	0,0007	0,0007	0,001

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

12.4 Strukturbeschreibung

12.4.1 Primärstruktur

In Li₂RhF₆ wird die nahezu ideale oktaedrische Umgebung des Rh⁴⁺ Ions von den Fluorteilchen F 1 und F 2 erreicht (vgl. Abb. 59), wobei das F 1 kürzer gebunden ist als das F 2. Auch der Oktaeder um das Li⁺ Ion wird von den beiden Fluorteilchen F 1 und F 2 aufgespannt (vgl. Abb. 60), allerdings sind in diesem Fall zwei F 2 kürzer und zwei F 2 länger gebunden als F 1. Die genauen Bindungsabstände und Winkel der Oktaeder können für das Rh⁴⁺ Ion der Tabelle 88 und für das Li⁺ Ion der Tabelle 89 entnommen werden.

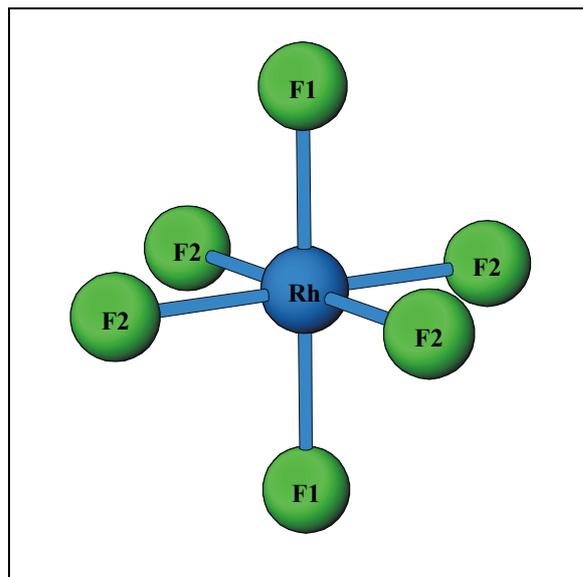
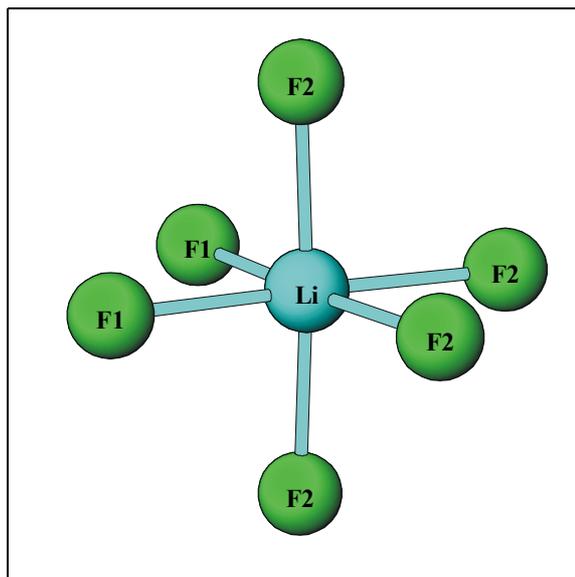
**Abb. 59** Koordinationspolyeder um Rh⁴⁺**Abb. 60** Koordinationspolyeder um Li⁺

Tabelle 88 Bindungsabstände (in pm) und Winkel innerhalb des Koordinationspolyeders um Rh; Rh-F Abstände fett, F-F Abstände normal, F-F Winkel kursiv

Rh	F 1(1)	F 1(2)	F 2(3)	F 2(4)	F 2(5)	F 2(6)
F 1(1)	190,3	380,7	269,9	269,9	269,9	269,9
F 1(2)	<i>180,0°</i>	190,3	269,9	269,9	269,9	269,9
F 2(3)	<i>90,0°</i>	<i>90,0°</i>	191,4	382,8	255,3	285,2
F 2(4)	<i>90,0°</i>	<i>90,0°</i>	<i>180,0°</i>	191,4	285,2	255,3
F 2(5)	<i>90,0°</i>	<i>90,0°</i>	<i>83,7°</i>	<i>96,4°</i>	191,4	382,8
F 2(6)	<i>90,0°</i>	<i>90,0°</i>	<i>96,4°</i>	<i>83,7°</i>	<i>180,0°</i>	191,4

Tabelle 89 Bindungsabstände (in pm) und Winkel innerhalb des Koordinationspolyeders um Li; Li-F Abstände fett, F-F Abstände normal, F-F Winkel kursiv

Li	F 2(1)	F 2(2)	F 1(3)	F 1(4)	F 2(5)	F 2(6)
F 2(1)	201,7	403,3	283,4	283,4	291,6	291,6
F 2(2)	<i>176,7°</i>	201,7	283,4	283,4	291,6	291,6
F 1(3)	<i>88,8°</i>	<i>88,8°</i>	203,4	277,9	310,3	409,0
F 1(4)	<i>88,8°</i>	<i>88,8°</i>	<i>86,2°</i>	203,4	409,0	310,3
F 2(5)	<i>91,3°</i>	<i>91,3°</i>	<i>98,6°</i>	<i>175,2°</i>	206,0	255,3
F 2(6)	<i>91,3°</i>	<i>91,3°</i>	<i>175,2°</i>	<i>98,6°</i>	<i>76,6°</i>	206,0

12.4.2 Sekundär und Tertiärstruktur

Ein Rhodiumoktaeder ist über gemeinsame Kanten bzw. Ecken mit insgesamt zehn Lithiumoktaedern zu einer RhLi₁₀F₄₄ Einheit verknüpft. Die Kantenverknüpfung erstreckt sich entlang der c-Achse, während die Eckenverknüpfung in Richtung der Flächendiagonalen der ab-Ebene erfolgt (vgl. Abb. 61). Das Lithiumoktaeder zeigt das gleiche Verknüpfungsmuster, es ist jedoch neben fünf Rhodiumoktaedern auch von fünf Lithiumoktaedern umgeben (LiLi₅Rh₅F₄₄ Einheit), wobei jeweils vier Oktaeder eckenverknüpft sind, der fünfte hingegen kantenverknüpft ist (vgl. Abb. 62).

Entlang der c-Achse folgen also auf einen Rhodiumoktaeder zwei Lithiumoktaeder, die sich so zu kantenverknüpften Strängen ergänzen. Über eine vierzählige Schraubenachse (4₂) entlang [001] wiederholt sich diese Stapelfolge in der Höhe z/c = 0,5 allerdings um 90° gedreht (vgl. Abb. 63).

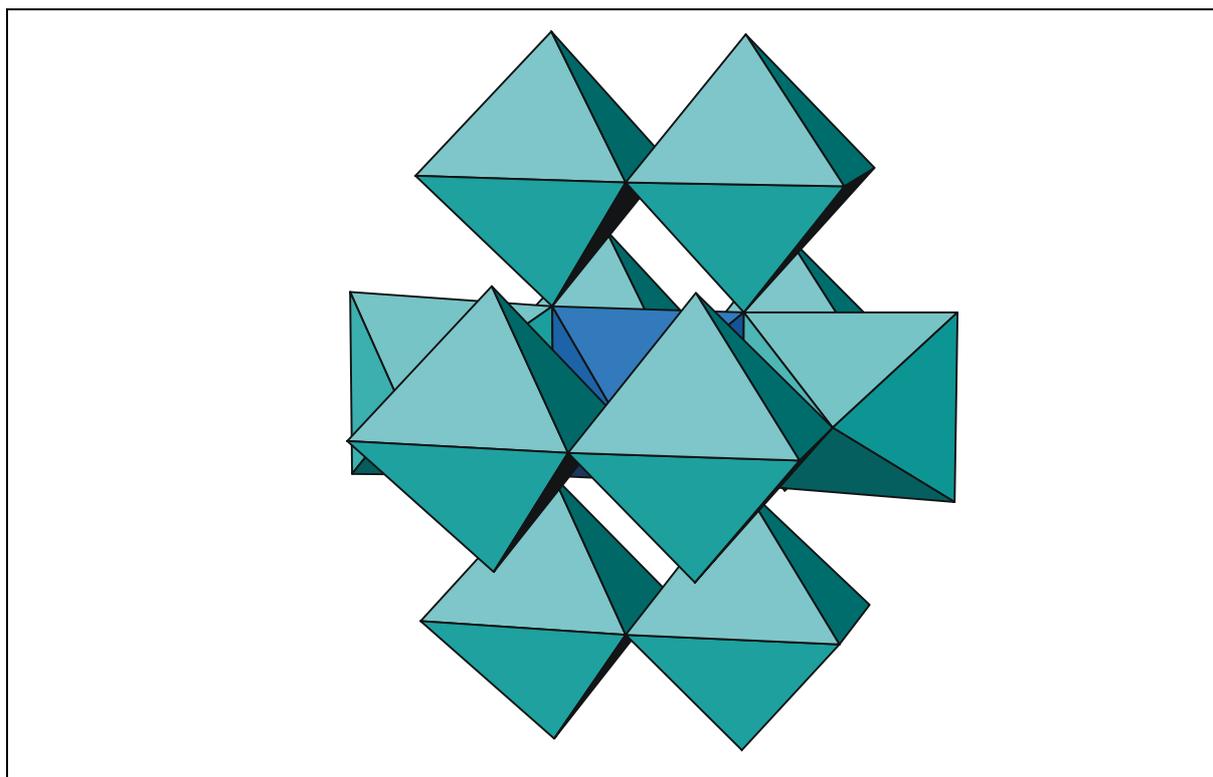


Abb. 61 $\text{RhLi}_{10}\text{F}_{44}$ Einheit

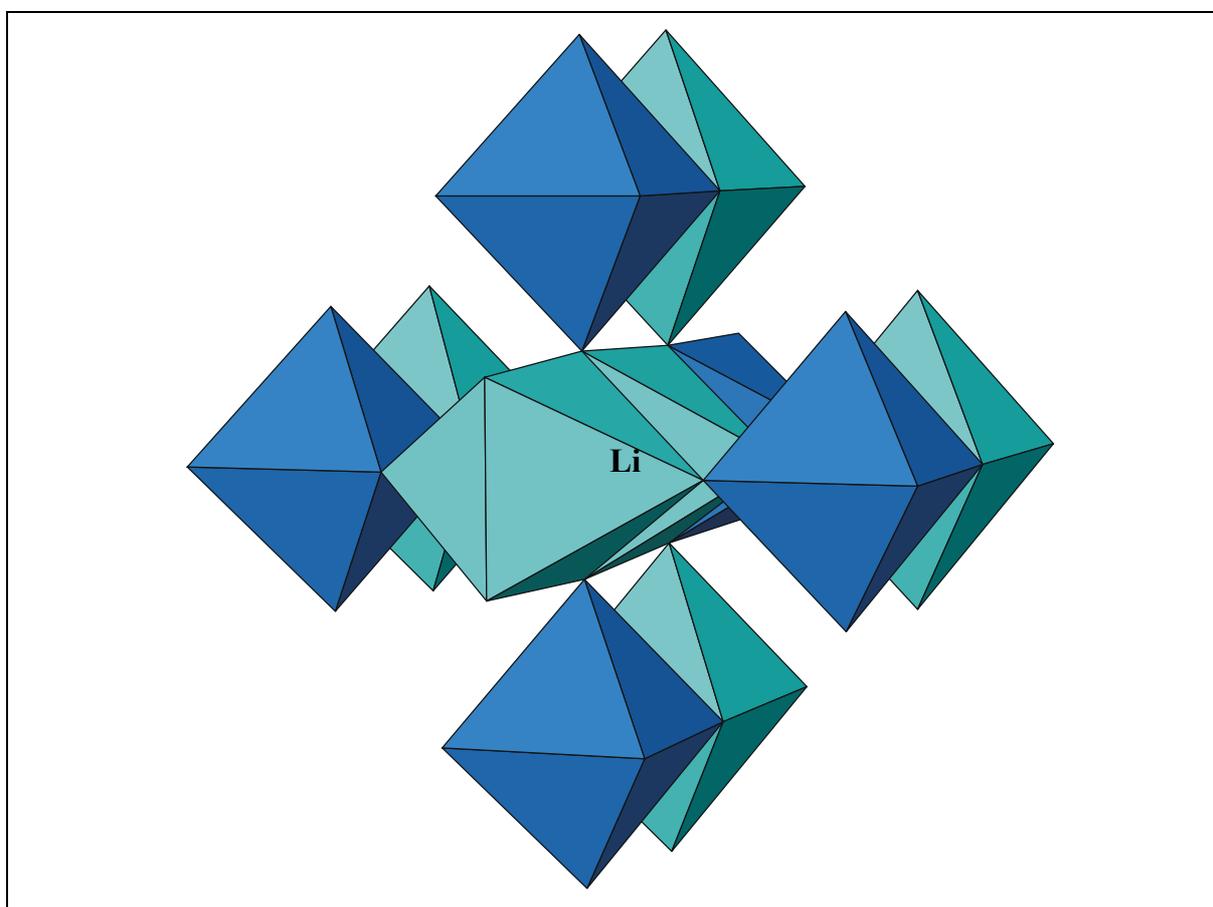


Abb. 62 $\text{LiLi}_5\text{Rh}_5\text{F}_{44}$ Einheit

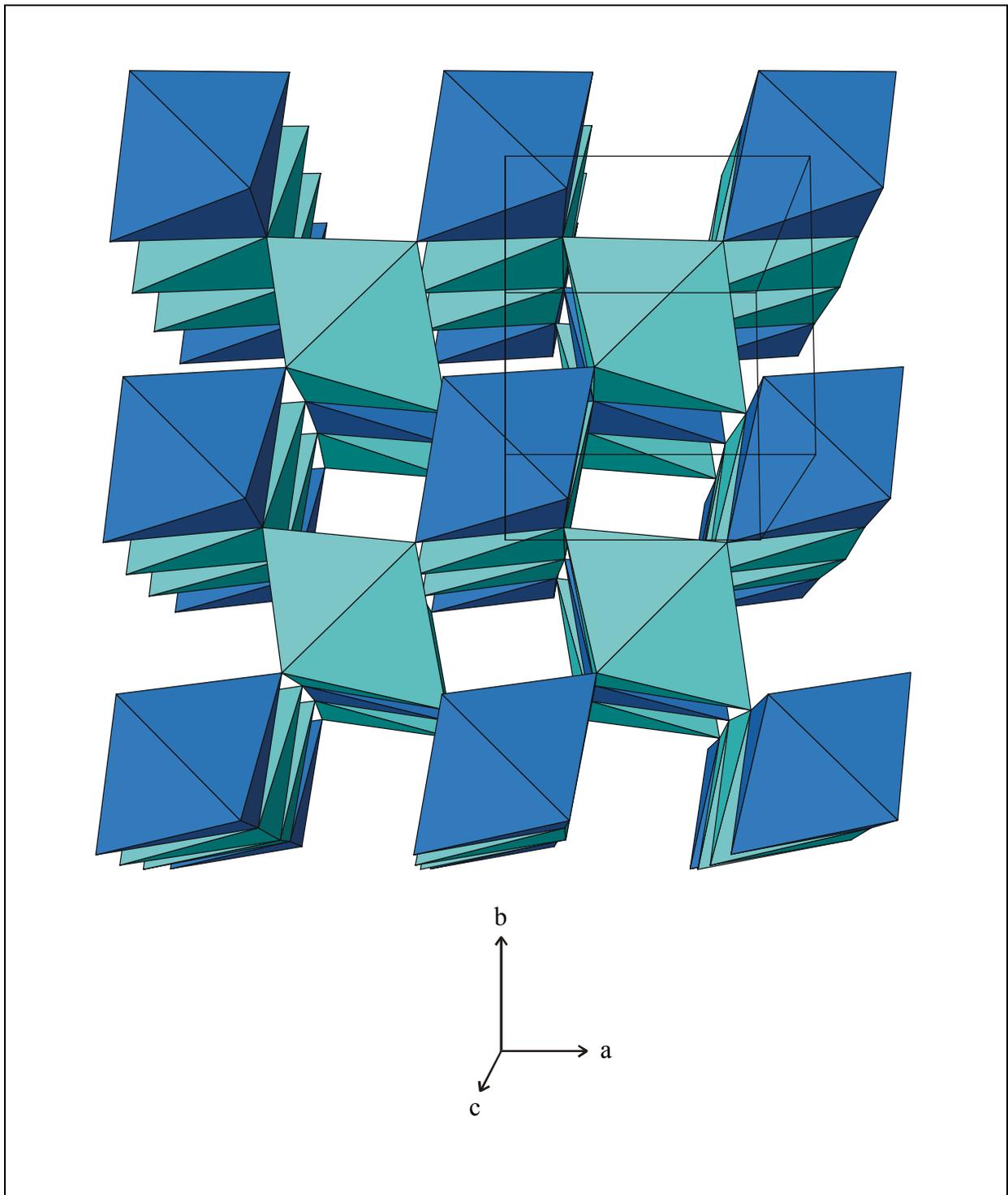


Abb. 63 Elementarzelle von Li_2RhF_6 entlang $[001]$; Lithiumoktaeder hellblau, Rhodiumoktaeder dunkelblau dargestellt

Tabelle 90 Li₂RhF₆, Motive der gegenseitigen Zuordnung, ECON und MEFIR (pm), Koordinationszahlen (C.N.) und Abstände der Koordinationspolyeder (pm)

	F 1	F 2	C.N.	ECON ^{a)}	MEFIR ^{a)}
Rh	2/1 2 × 190,3	4/1 4 × 191,4	6	6,0	57,5
Li	2/2 2 × 203,4	4/2 2 × 201,7 ; 2 × 206,0	6	6,0	69,4
C.N.	3	3			
ECON ^{b)}	3,0	3,0			
MEFIR ^{b)}	133,7	134,1			

^{a)} nur F⁻ als Liganden

^{b)} nur Kationen als Liganden

Als Startwerte dienten: r(F⁻) = 133 pm, r(Rh⁴⁺) = 80 pm, r(Li⁺) = 60 pm

12.5 Madelunganteil der Gitterenergie, MAPLE

Da keine Einkristalldaten der binären Komponente RhF₄ vorlagen, wurde der MAPLE-Beitrag von RhF₄ (2396,7 kcal/mol) aus den kristallographischen Daten der Salze Rb₂RhF₆ und BaRhF₆ wie folgt ermittelt:

$$\text{Rb}_2\text{RhF}_6 (2749,0 \text{ kcal/mol}) - \text{RbF} (205,3 \text{ kcal/mol}) = \text{RhF}_4 (2338,4 \text{ kcal/mol})$$

$$\text{BaRhF}_6 (3078,2 \text{ kcal/mol}) - \text{BaF}_2 (623,2 \text{ kcal/mol}) = \text{RhF}_4 (2455,0 \text{ kcal/mol})$$

Diese erhaltenen Ergebnisse wurden gemittelt und sind der Tabelle 91 zu entnehmen. Der MAPLE-Wert von Li₂RhF₆ läßt ebenfalls auf einen korrekten Strukturvorschlag schließen, da eine gute Übereinstimmung erreicht wurde. Auffällig sind jedoch die recht großen Abweichungen der berechneten binären Komponente RhF₄, was entweder an den doch unterschiedlichen Strukturen der Ausgangsverbindungen liegen könnte oder aber der eher mäßigen Qualität der betreffenden Strukturrechnung.

Tabelle 91 MAPLE-Werte von Li₂RhF₆, Werte in kcal/mol

Atom	n	binär	ternär	Δ	Δ·n
Rh	1	1732,0	1724,9	-7,1	-7,1
Li	2	144,0	164,9	20,9	41,8
F 1	2	(LiF) 144,0	157,1	13,1	26,2
F 2	4	166,2	152,0	-14,2	-56,8
		Σ = 2972,8	Σ = 2976,9		Σ = 4,1
					ca. 0,1 %

13 K₂IrF₆

13.1 Vorbemerkung

Um für MF₆ⁿ⁻ Baugruppen (n = 1, 2) mit gleichen Zentralteilchen M, M-F Bindungsabstände zu erhalten, wurde auch das K₂IrF₆ röntgenographisch untersucht. K₂IrF₆ ist nach Literaturangaben isotyp zu K₂GeF₆ und kristallisiert in der Raumgruppe P $\bar{3}$ m 1.

13.2 Darstellung

Die gelben Einkristalle von K₂IrF₆ wurden durch Umsetzung von KF und KIrF₆ in wäßriger Lösung dargestellt. Zur Synthese von KIrF₆ wurden KF und elementares Ir in einen FEP-Finger gebracht. Nach dem Einkondensieren von aHF wurde bis zur vollständigen Umsetzungsportionsweise F₂ dazugegeben. Das gebildete KIrF₆ läßt sich in wäßriger Lösung mit KF zu K₂IrF₆ umsetzen, welches nach Entfernung des Wassers in Form von gelben Einkristallen vorliegt.

13.3 Röntgenographische Untersuchung

13.3.1 Untersuchung am Einkristall

Das Aussuchen der Einkristalle erfolgte nach der selben Methode wie bereits in den Kapiteln C 11.3.2 und C 12.3.2 bereits beschrieben. Der nach diesen Auswahlkriterien als röntgenographisch geeignet empfundene Kristall wurde auf dem IPDS-Diffraktometer vermessen. Die erste mit dem Programm *SHELXL-93* durchgeführte Strukturbestimmung, die mit den Startparametern des isotypen K₂GeF₆ erfolgte, zeigte noch hohe Restelektronendichten an folgenden Positionen:

Position 1: x/a = 0,3333 ; y/b = 0,6667 ; z/c = 0,2901

Position 2: x/a = -0,1600 ; y/b = 0,6800 ; z/c = 0,2219

Vergleicht man diese Werte mit den angegebenen Lageparametern in der Tabelle 93, die auch die anisotropen Temperaturfaktoren enthält, legt dies die Vermutung nahe, daß der zur Datensammlung herangezogene Kristall verzwillingt ist. Durch Eingabe des Zwillingsgesetzes (TWIN 0 1 0 1 0 0 0 0 1 und BASF-Karte) verschwand die auffällig hohe Elektronendichte und die Struktur konnte zufriedenstellend gelöst werden.

Tabelle 92 Kristallographische Daten von K₂IrF₆

Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	P $\bar{3}$ m 1 - D _{3d} ³ (Nr. 164)
Gitterkonstanten IPDS	a = 578,88(7) pm c = 465,06(5) pm
Röntgenographische Dichte	4,730 g/cm ³
Zahl der Formeleinheiten	1
Molares Volumen	81,29 cm ³ /mol
Kristallform, -farbe	unregelmäßig, gelb
Diffraktometer	Stoe IPDS
Strahlung, Monochromator	Mo-K _α -Strahlung; λ = 71,073 pm
Linearer Absorptionskoeffizient μ(Mo- K _α)	26,31 mm ⁻¹
Korrektur der Intensitäten	Polarisations- und Lorentzkorrektur
Meßbereich	3,8 ≤ 2θ ≤ 56,3 -7 ≤ h ≤ 7 -7 ≤ k ≤ 7 -6 ≤ l ≤ 5
Anzahl der gemessenen I ₀ (hkl)	1167
F (0 0 0)	169
Interner R-Wert	4,36 %
Lösungsverfahren	Differenzfouriersynthese
Nicht berücksichtigte Reflexe I ₀ (hkl)	0
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	141
Anzahl der freien Parameter	14
Absorptionskorrektur	numerisch, mit <i>HABITUS</i>
Gütefaktor	wR(F ²) = 3,87 % R(F) = 1,80 % 141 F _o > 4σF _o R(F) = 1,69 %
Max. und min. Restelektronendichte	1,14 / -1,08 e/Å ³

Tabelle 93 Lageparameter und anisotrope Temperaturfaktoren (Å²) von K₂IrF₆, Standardabweichung (aufgerundet) zweite Zeile

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Ir	1 a	0	0	0	0,0096	0,0096	0,0140	0	0	0,0048
					0,0005	0,0005	0,0006			0,0003
K	2 d	0,3333	0,6667	0,7088	0,017	0,017	0,023	0	0	0,0082
				0,0008	0,001	0,001	0,002		0,0005	
F	6 i	0,1626	0,8374	0,226	0,028	0,028	0,024	0,005	-0,005	0,021
		0,0007	0,0007	0,002	0,002	0,002	0,002	0,001	0,001	0,003

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

13.4 Strukturbeschreibung

13.4.1 Primärstruktur

In K₂IrF₆ ist Ir⁴⁺ oktaedrisch in einem Abstand von 194 pm von sechs F⁻ Ionen umgeben, während das Kaliumion in Abständen von 282,4 - 295,2 pm in Form eines Antikuboktaeders von zwölf F⁻ Ionen koordiniert wird (vgl. Abb. 64 und 65). Die Abstände und Winkel sind in den Tabellen 94 und 95 aufgelistet.

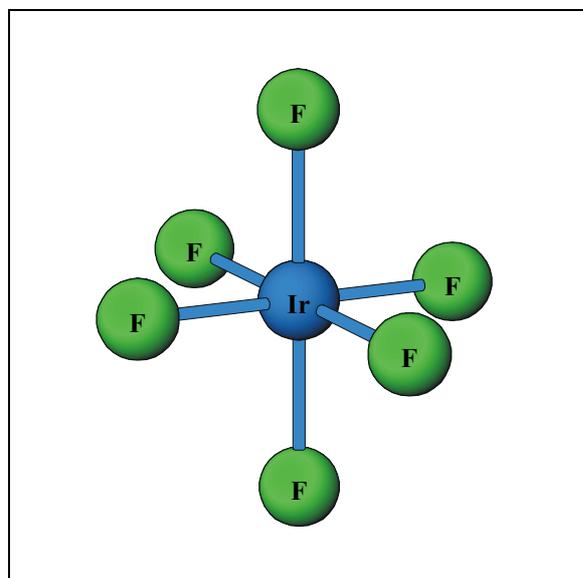


Abb. 64 Koordinationspolyeder um Ir⁴⁺

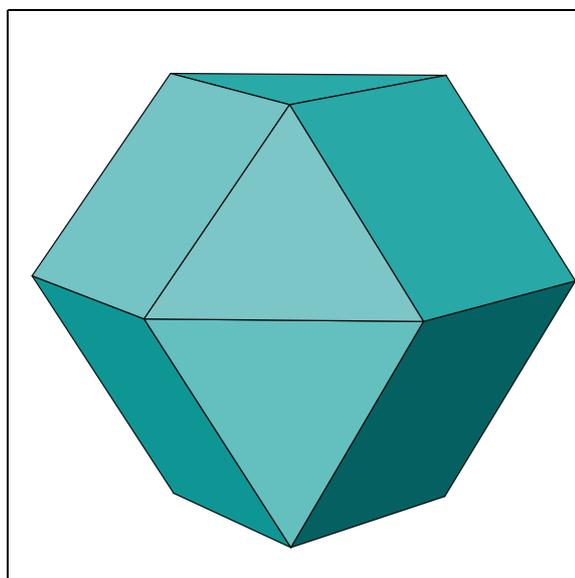


Abb. 65 Koordinationspolyeder um K⁺

Tabelle 94 Bindungsabstände (in pm) und Winkel innerhalb des Koordinationspolyeders um Ir; Ir-F Abstände fett, F-F Abstände normal, F-F Winkel kursiv

Ir	F(1)	F(2)	F(3)	F(4)	F(5)	F(6)
F(1)	194,0	388,0	282,4	266,0	282,4	266,0
F(2)	<i>180,0°</i>	194,0	266,0	282,4	266,0	282,4
F(3)	<i>93,4°</i>	<i>86,6°</i>	194,0	388,0	282,4	266,0
F(4)	<i>86,6°</i>	<i>293,4°</i>	<i>180,0°</i>	194,0	266,0	282,4
F(5)	<i>93,4°</i>	<i>86,6°</i>	<i>93,4°</i>	<i>86,6°</i>	194,0	388,0
F(6)	<i>86,6°</i>	<i>93,4°</i>	<i>86,6°</i>	<i>93,4°</i>	<i>180,0°</i>	194,0

Tabelle 95 Bindungsabstände (in pm) und Winkel innerhalb des Koordinationspolyeders um K; K-F Abstände fett, F-F Abstände normal, F-F Winkel kursiv

K	F(1)	F(2)	F(3)	F(4)	F(5)	F(6)	F(7)	F(8)	F(9)	F(10)	F(11)	F(12)
F(1)	282,4	296,5	296,5	302,5	423,6	423,6	302,5	513,0	513,0	551,5	465,1	551,5
F(2)	<i>63,4°</i>	282,4	296,5	423,6	302,5	513,0	513,0	302,5	423,6	465,1	551,5	551,5
F(3)	<i>63,4°</i>	<i>63,4°</i>	282,4	513,0	513,0	302,5	423,6	423,6	302,5	551,5	551,5	465,1
F(4)	<i>63,7°</i>	<i>95,2°</i>	<i>126,9°</i>	291,1	296,5	501,4	282,4	501,4	578,9	398,4	266,0	492,4
F(5)	<i>95,2°</i>	<i>63,7°</i>	<i>126,9°</i>	<i>61,2°</i>	291,1	578,9	501,4	282,4	501,4	266,0	398,4	492,4
F(6)	<i>95,2°</i>	<i>126,9°</i>	<i>63,7°</i>	<i>118,9°</i>	<i>167,9°</i>	291,1	296,5	501,4	282,4	492,4	398,4	266,0
F(7)	<i>63,7°</i>	<i>126,9°</i>	<i>95,2°</i>	<i>58,0°</i>	<i>118,9°</i>	<i>61,2°</i>	291,1	578,9	501,4	492,4	266,0	398,4
F(8)	<i>126,9°</i>	<i>63,7°</i>	<i>95,2°</i>	<i>118,9°</i>	<i>58,0°</i>	<i>118,9°</i>	<i>167,9°</i>	291,1	296,5	266,0	492,4	398,4
F(9)	<i>126,9°</i>	<i>95,2°</i>	<i>63,7°</i>	<i>167,9°</i>	<i>118,9°</i>	<i>58,0°</i>	<i>118,9°</i>	<i>61,2°</i>	291,1	398,4	492,4	266,0
F(10)	<i>145,5°</i>	<i>107,2°</i>	<i>145,5°</i>	<i>85,6°</i>	<i>54,0°</i>	<i>114,2°</i>	<i>114,2°</i>	<i>54,0°</i>	<i>85,6°</i>	295,2	296,5	296,5
F(11)	<i>107,2°</i>	<i>145,5°</i>	<i>145,5°</i>	<i>54,0°</i>	<i>85,6°</i>	<i>85,6°</i>	<i>54,0°</i>	<i>114,2°</i>	<i>114,2°</i>	<i>60,3°</i>	295,2	296,5
F(12)	<i>145,5°</i>	<i>145,5°</i>	<i>107,2°</i>	<i>114,2°</i>	<i>114,2°</i>	<i>54,0°</i>	<i>85,6°</i>	<i>85,6°</i>	<i>54,0°</i>	<i>60,3°</i>	<i>60,3°</i>	295,2

13.4.2 Sekundär- und Tertiärstruktur

Die Iridiumoktaeder sind ausschließlich mit Kaliumantikuboktaedern sowohl flächen- als auch eckenverknüpft. Die Flächenverknüpfung findet mit je drei Kaliumantikuboktaedern in den Höhen $z/c = 0,2912$ und $-0,2912$ statt, während die Eckenverknüpfung mit je drei Kaliumantikuboktaedern in den Höhen $z/c = 0,7088$ und $-0,7088$ geschieht. Der Kaliumantikuboktaeder ist neben Iridiumoktaedern auch mit weiteren Kaliumantikuboktaedern verbunden, wobei wiederum Flächen- und Eckenverknüpfung stattfindet. In der Abbildung 66 ist der Schichtaufbau nochmals zu erkennen. Dabei werden die einzelnen Strukturbausteine entlang [001] übereinander gestapelt. Aus Übersichtsgründen wurden die Antikuboktaeder weggelassen.

Die Motive der gegenseitigen Zuordnung, die effektiven Koordinationszahlen (ECON) und die mittleren fiktiven Ionenradien (MEFIR) sind in der Tabelle 96 aufgelistet.

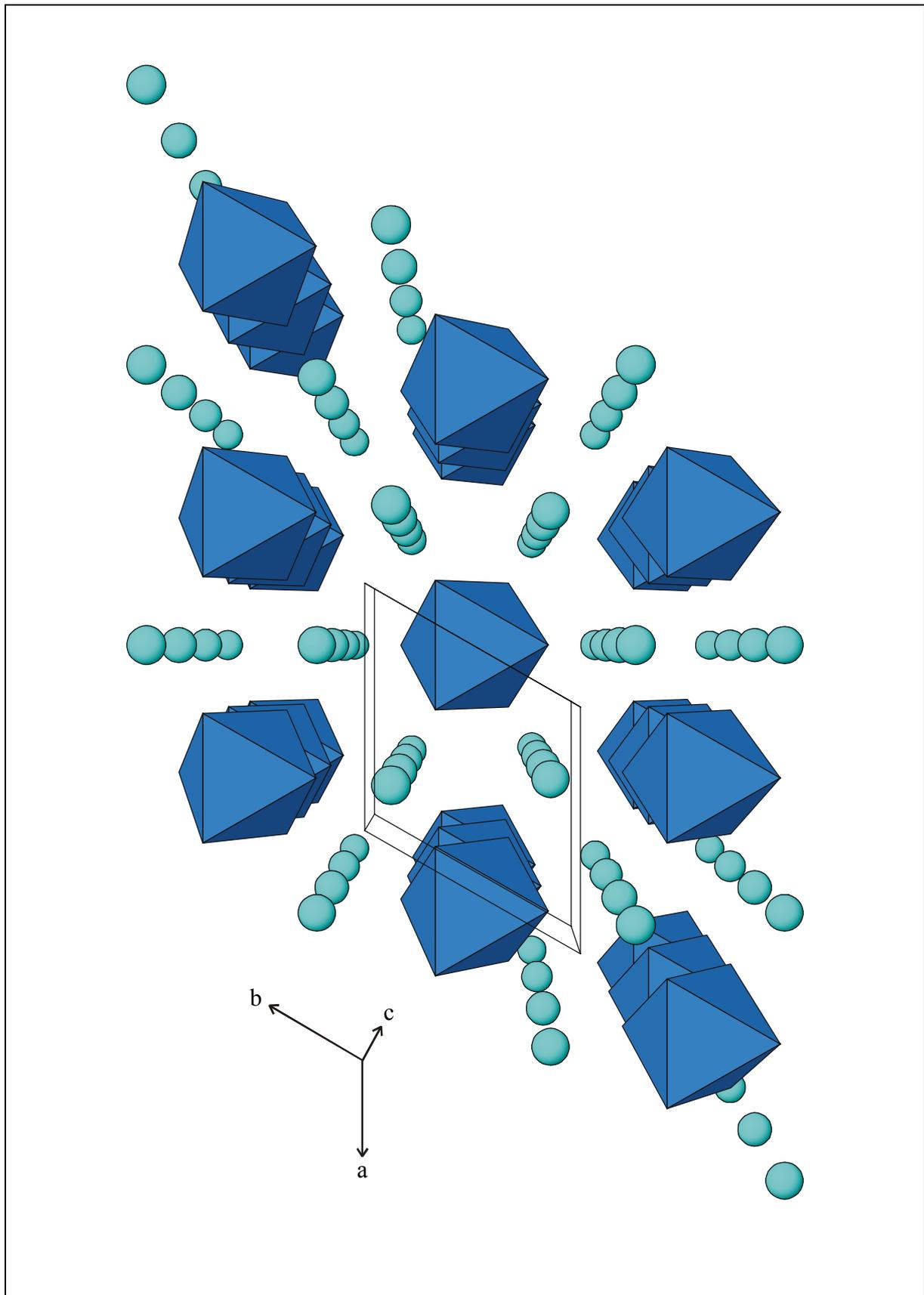


Abb. 66 Elementarzelle von K_2IrF_6 entlang $[001]$; Iridiumoktaeder dunkelblau, Kaliumatome hellblau dargestellt

Tabelle 96 K₂IrF₆, Motive der gegenseitigen Zuordnung, ECON und MEFIR (pm), Koordinationszahlen (C.N.) und Abstände der Koordinationspolyeder (pm)

	F	C.N.	ECON ^{a)}	MEFIR ^{a)}
Ir	6/1 6 × 194,0	6	6,0	61,0
K	12/4 3 × 282,4 ; 6 × 291,1 ; 3 × 295,2	12	11,9	153,1
C.N.	5			
ECON ^{b)}	5,0			
MEFIR ^{b)}	135,6			

^{a)} nur F⁻ als Liganden

^{b)} nur Kationen als Liganden

Als Startwerte dienten: r(F⁻) = 133 pm, r(Ir⁴⁺) = 85 pm, r(K⁺) = 151 pm

13.5 Madelunganteil der Gitterenergie, MAPLE

Der Vergleich der binären und ternären MAPLE-Werte von K₂IrF₆ zeigt eine Abweichung von 1,7 %. Bei gut belegten Kristallstrukturen sollte die Abweichung der beiden MAPLE-Werte unter 1 %, ja sogar oftmals unter 0,5 % liegen. Größere Abweichungen können eintreten, wenn unterschiedliche Strukturen wie Gerüst-, Ketten- oder Schichtstrukturen miteinander verglichen werden oder wenn die Koordinationsverhältnisse sich stark voneinander unterscheiden. Da aufgrund der Ionenradien der kovalente Bindungsanteil nicht so ausgeprägt ist und keine Gerüst-, Ketten- oder Schichtstrukturen vorliegen läßt sich hierauf die starke Abweichung der MAPLE-Werte nicht begründen: Die Koordinationsverhältnisse von Ir⁴⁺ im IrF₄ bzw. K₂IrF₆ sind identisch. Die große Abweichung könnte jedoch an der stark unterschiedlichen Koordination des K⁺ liegen, da in KF das K⁺ nur die Koordinationszahl 6 aufweist, während sie im K₂IrF₆ immerhin 12 beträgt. Wahrscheinlicher ist, die beobachtete Diskrepanz jedoch auf die Ungenauigkeit der Strukturdaten von IrF₄ selbst zurückzuführen (IrF₄ ternär: 2262,6 kcal/mol, IrF₄ binär: 2309,2 kcal/mol).

Tabelle 97 MAPLE-Werte von K₂IrF₆, Werte in kcal/mol

Atom	n	binär	ternär	Δ	Δ·n
Ir	1	1700,4	1685,8	-14,6	-14,6
K	2	108,5	120,0	11,5	23,0
F	6	(KF) 2 × 108,5 (IrF ₄) 4 × 152,2 Σ = 2743,2	144,2 Σ = 2791,0	6,6	Σ = 47,8 ca. 1,7 %

14 Schlußbemerkung

Sowohl bei den MF_6 Molekülen als auch bei den LiMF_6 Salzen findet eine Zunahme der M-F Abstände mit steigender Ordnungszahl statt, hingegen wird im Falle der Li_2MF_6 Salze eine Abnahme der M-F Abstände beobachtet. Eine detaillierte Erklärung der Auswirkungen der einzelnen Baugruppen MF_6^- bzw. MF_6^{2-} auf das Zellvolumen, hervorgerufen durch die interatomaren Abstände, sind zusammen mit einer Erklärung anhand der Ligandenfeldtheorie [67] bereits von N. Bartlett et al. gegeben worden [59]. An dieser Stelle werden daher nur schematisch die beobachteten durch Einkristallmessungen und Pulveraufnahmen belegbaren Ergebnisse dargestellt.

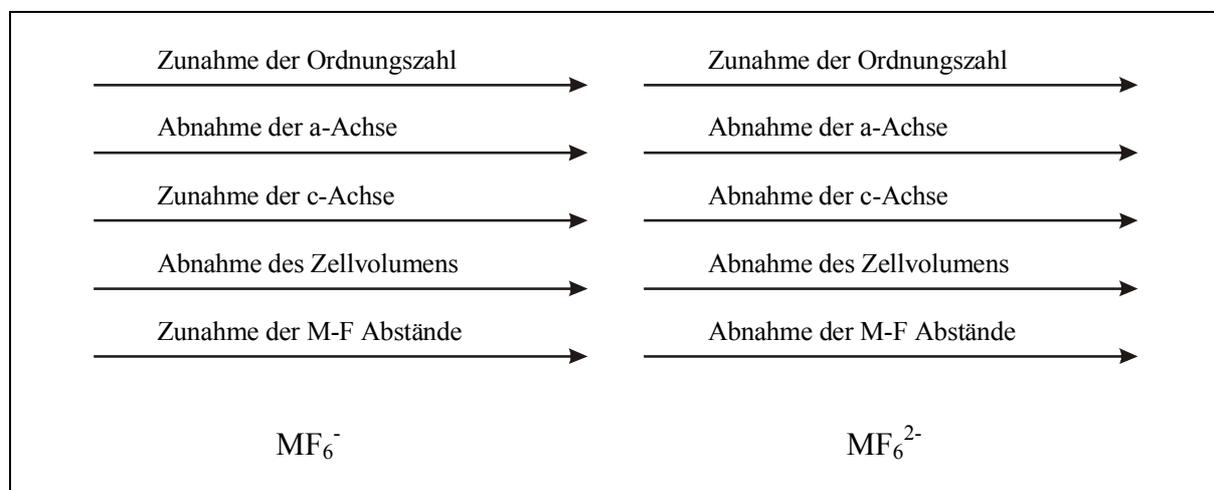


Abb. 67 Schematische Darstellung der mit der Zunahme der Ordnungszahl verbundenen Veränderungen bei MF_6^- und MF_6^{2-} Salzen

Während bei den MF_6^{2-} Salzen mit zunehmender Ordnungszahl eine Abnahme der a- und c-Achse, des Zellvolumens und der Abstände $d(\text{M}^{4+}\text{-F})$ verbunden ist, unterscheiden sich die MF_6^- Salze hingegen darin, daß bei ihnen eine Zunahme der c-Achse und eine Zunahme der Abstände $d(\text{M}^{5+}\text{-F})$ eintritt.

D Zusammenfassung

Untersuchungen im System $\text{MF}_3 / \text{AuF}_3$

$\text{TlF}_2[\text{AuF}_4]$

Mit der Synthese und Strukturaufklärung von $\text{TlF}_2[\text{AuF}_4]$ ist erstmals ein weiteres "fluorbasisches" Aurat der Formelzusammensetzung $\text{MF}_2[\text{AuF}_4]$ im System $\text{MF}_3 / \text{AuF}_3$ gefunden worden, bei der nur ein Fluoridion des Metalltrifluorids durch eine $[\text{AuF}_4]^-$ Baugruppe substituiert wurde. Die gelbe Verbindung $\text{TlF}_2[\text{AuF}_4]$ kristallisiert in einem eigenen Strukturtyp:

tetragonal, R. G.: $P 4_1 2_1 2$ (Nr. 92), $Z = 8$

Guinier-Simon-Daten

$a = 573,17(4)$ pm

$c = 2780,4(3)$ pm

In $\text{TlF}_2[\text{AuF}_4]$ ist das Koordinationspolyeder um Tl^{3+} ein zweifach-überkapptes leicht verzerrtes trigonales Prisma, während das Au^{3+} Ion quadratisch-planar von vier Fluoridionen umgeben ist.

$\text{Sm}[\text{AuF}_4]_3$

Mit der Darstellung von $\text{Sm}[\text{AuF}_4]_3$ konnte gezeigt werden, daß der Existenzbereich des $\text{La}[\text{AuF}_4]_3$ Strukturtyps mindestens bis hin zum Samarium ausgedehnt werden kann. $\text{Sm}[\text{AuF}_4]_3$ kristallisiert mit gelber Farbe isotyp zum $\text{La}[\text{AuF}_4]_3$:

trigonal, R. G.: $R \bar{3} c$ (Nr. 167), $Z = 6$

Guinier-Simon-Daten

$a = 1034,5(1)$ pm

$c = 1614,1(3)$ pm

In Samariumtristetrafluoroaurat(III) besitzt das Sm^{3+} Ion die Koordinationszahl 9. Dabei umgeben sechs Fluorteilchen das Sm^{3+} Ion trigonal-prismatisch und drei Fluorteilchen überkappen das trigonale Prisma über die Vierecksflächen. Das Au^{3+} Ion ist wie erwartet quadratisch-planar koordiniert.

La₂F[AuF₄]₅

Durch Einkristalluntersuchungen von gelbem La₂F[AuF₄]₅ konnten Lageparameter, interatomare Abstände und anisotrope Temperaturfaktoren bestimmt werden und die bereits bekannte Struktur bestätigt werden. La₂F[AuF₄]₅ kristallisiert isotyp zum Sm₂F[AuF₄]₅ :

tetragonal, R. G.: P 4₁ 2₁ 2 (Nr. 92), Z = 4

Guinier-Simon-Daten

a = 836,80(3) pm

c = 2602,2(2) pm

Siemens AED 2

a = 837,6(2) pm

c = 2604,8(8) pm

U. Engelmann

a = 837,1(1) pm

c = 2604,9(3) pm

Das Au³⁺ Ion ist in La₂F[AuF₄]₅ wie erwartet quadratisch-planar von vier Fluoridionen umgeben. Um das La³⁺ Ion sind sechs Fluorteilchen trigonal-prismatisch angeordnet und drei weitere überkappen dieses Prisma über die Vierecksflächen zur Koordinationszahl 9.

Y₂F[AuF₄]₅

Anhand von Einkristalldaten wurde eine neue Struktur für das mit gelber Farbe kristallisierende Y₂F[AuF₄]₅ abgeleitet. Danach kristallisiert Y₂F[AuF₄]₅ in einem eigenen Strukturtyp:

monoklin, R. G.: P 2/n (Nr. 13), Z = 4

Guinier-Simon-Daten

a = 1188,9(3) pm

b = 797,4(2) pm

c = 895,7(3) pm

β = 89,18(3)

Aufgrund der zu Er₂F[AuF₄]₅ annähernd identischen Lageparameter von Y₂F[AuF₄]₅ (hier allerdings triklin gerechnet) ergibt sich auch eine weitgehend ähnliche Struktur. Das Koordinationspolyeder um Y³⁺ ist ein leicht verzerrtes dreifach-überkappedes trigonales Prisma mit der Koordinationszahl 9, das Au³⁺ Ion ist wie stets quadratisch-planar von vier Fluoridionen umgeben.

Untersuchungen im System $\text{MF}_2 / \text{AuF}_3$

Pb[AuF₄]₂

Durch Kombination von Guinier-Simon-Pulveraufnahmen und mäßigen Einkristalldaten wurde eine Struktur für $\text{Pb[AuF}_4\text{]}_2$ vorgeschlagen. Gelbes $\text{Pb[AuF}_4\text{]}_2$ kristallisiert demnach in einem eigenen Strukturtyp:

triklin, R. G.: $P \bar{1}$ (Nr. 2), $Z = 2$

Guinier-Simon-Daten

$a = 572,56(6)$ pm $\alpha = 93,449(8)$
 $b = 573,40(5)$ pm $\beta = 101,102(9)$
 $c = 1075,95(3)$ pm $\gamma = 90,118(8)$

Stoe IPDS

$a = 574,1(2)$ pm $\alpha = 93,36(3)$
 $b = 575,4(2)$ pm $\beta = 101,04(3)$
 $c = 1081,1(3)$ pm $\gamma = 90,02(3)$

In $\text{Pb[AuF}_4\text{]}_2$ ist das Pb^{2+} Ion danach verzerrt quadratisch-antiprismatisch umgeben, besitzt also die Koordinationszahl 8, während eine für das Au^{3+} Ion typische quadratisch-planare Anordnung der Fluorteilchen vorliegt.

Au[AuF₄]₂

Mit der Untersuchung an gelben Kristallen von $\text{Au[AuF}_4\text{]}_2$ konnten erstmals Einkristalldaten und Guinier-Simon-Pulveraufnahmen von $\text{Au[AuF}_4\text{]}_2$ in Übereinstimmung gebracht werden. $\text{Au[AuF}_4\text{]}_2$ kristallisiert wie folgt:

monoklin, R. G.: $P 2_1/n$ (Nr. 14), $Z = 2$

Guinier-Simon-Daten

$a = 526,03(7)$ pm
 $b = 1070,3(2)$ pm $\beta = 90,64(2)$
 $c = 573,80(7)$ pm

Siemens AED 2

$a = 526,2(5)$ pm
 $b = 1071,4(9)$ pm $\beta = 90,69(8)$
 $c = 573,80(4)$ pm

In $\text{Au[AuF}_4\text{]}_2$ ergibt sich für das Au^{3+} Ion eine quadratisch-planare Umgebung, für das Au^{2+} Ion hingegen eine infolge des Jahn-Teller-Effektes stark verzerrte oktaedrische Anordnung der Liganden.

Untersuchungen im System TlF / PdF₂ / MF₃

TlPdGaF₆

Mit der Synthese von blauem TlPdGaF₆ wurde gezeigt, daß bei vielen von der RbNiCrF₆ Struktur ableitbaren A^IB^{II}M^{III}F₆ Verbindungen ein leichter Austausch der ein-, zwei- und dreiwertigen Ionen bei jeweils vergleichbaren Ionenradien besteht. TlPdGaF₆ kristallisiert isotyp zum CsAgFeF₆:

orthorhombisch, R. G.: P n m a (Nr. 62), Z = 4

Guinier-Simon-Daten

a = 729,8(1) pm

b = 740,11(9) pm

c = 1021,8(2) pm

In TlPdGaF₆ ist das Tl⁺ Ion irregulär von 13 Fluorteilchen umgeben, während die Ionen Pd²⁺ und Ga³⁺ eine leicht verzerrte oktaedrische Koordination aufweisen.

Untersuchungen im System MF₆ⁿ⁻ (n = 1, 2)

LiMF₆ M = (Rh, Ir)

Durch Einkristalluntersuchungen an rubinrotem LiRhF₆ und gelbem LiIrF₆ konnten genaue M-F Abstände erhalten werden. Diese Abstände bestätigten die mittels Synchrotronstrahlung an Pulvern erhaltenen Ergebnisse bzgl. des Einflusses der Ordnungszahl und Elektronenkonfiguration auf das Zellvolumen und die Zellabmessungen. LiRhF₆ und LiIrF₆ kristallisieren im LiSbF₆ Typ:

LiRhF₆

trigonal, R. G.: R $\bar{3}$ (Nr. 148), Z = 3

Synchroton-Pulver-Daten

a = 502,018(7) pm

c = 1355,88(3) pm

LiIrF₆

trigonal, R. G.: R $\bar{3}$ (Nr. 148), Z = 3

Synchroton-Pulver-Daten

a = 506,148(4) pm

c = 1362,60(2) pm

Sowohl das Li⁺ Ion als auch die M³⁺ Ionen Rh⁵⁺ und Ir⁵⁺ zeigen eine leicht verzerrte oktaedrische Umgebung.

Li₂RhF₆

Auch die Einkristalluntersuchung von gelbem Li₂RhF₆ diene zur genauen Bestimmung der Lageparameter und damit auch der interatomaren Abstände, ferner um detaillierte Aussagen über den Einfluß der Ordnungszahl und Elektronenkonfiguration auf die Zellabmessungen zu erhalten. Li₂RhF₆ kristallisiert im Trirutiltyp:

tetragonal, R. G.: P 4₂/m n m (Nr. 136), Z = 2

Synchrotron-Pulver-Daten

a = 443,88(8) pm

c = 905,57(2) pm

Neben Li⁺ ist auch Rh⁴⁺ oktaedrisch von sechs Fluorteilchen umgeben.

K₂IrF₆

Die Einkristalluntersuchung an gelbem K₂IrF₆ diene ebenfalls zur Bestimmung der Lageparameter sowie damit der M-F Abstände der Salze MF₆ⁿ⁻ (n = 1, 2). K₂IrF₆ kristallisiert isotyp zum K₂GeF₆:

trigonal, R. G.: P $\bar{3}$ m 1 (Nr. 164), Z = 1

IPDS

a = 578,88(7) pm

c = 465,06(5) pm

Während Ir⁴⁺ in K₂IrF₆ oktaedrisch koordiniert ist, ordnen sich zwölf Fluorteilchen in Form eines Antikuboktaeders um das Zentralteilchen K⁺ an.

E Literaturverzeichnis

- [1] H. F. F. Moissan, Compt. rend. **102** (1886) 1543
- [2] H. F. F. Moissan, Compt. rend. **103** (1886) 202
- [3] H. F. F. Moissan, Compt. rend. **109** (1889) 807
- [4] 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. Soc., **113** (1991) 4192
- [5] F. W. B. Einstein, P. R. Rao, J. Trotter, N. Bartlett, J. Chem. Soc. a **478** (1967) 1966
- [6] R. Hoppe, W. Klemm, Z. anorg. allg. Chem. **268** (1952) 364
- [7] R. Hoppe, R. Homann, Z. anorg. allg. Chem. **379** (1970) 193
- [8] B. G. Müller, Habil. Schrift, Gießen (1980)
- [9] U. Engelmann, B. G. Müller, Z. anorg. allg. Chem. **598** (1991) 103
- [10] R. Schmidt, Dissertation, Universität Gießen **D 26** , noch zu veröffentlichen
- [11] B. G. Müller, Z. anorg. allg. Chem. **555** (1987) 57
- [12] H. Bialowons, B. G. Müller, Z. anorg. allg. Chem. **623** (1997) 434
- [13] R. Fischer, B. G. Müller, Z. anorg. allg. Chem. **623** (1997) 1729
- [14] R. Schmidt, B. G. Müller, Z. anorg. allg. Chem. **625** (1999) 605
- [15] H. Bialowons, Diplomarbeit, Universität Gießen **D 26** (1993)
- [16] U. Engelmann, Dissertation, Universität Gießen **D 26** (1992)
- [17] U. Engelmann, B.G. Müller, Z. anorg. allg. Chem. **589** (1990) 51
- [18] U. Engelmann, B.G. Müller, Z. anorg. allg. Chem. **618** (1992) 43
- [19] H. Fitz, Diplomarbeit, Universität Gießen **D 26** (1996)
- [20] U. Engelmann, B.G. Müller, Z. anorg. allg. Chem. **619** (1993) 1661
- [21] O. Graudejus, B.G. Müller, Z. anorg. allg. Chem. **622** (1996) 187
- [22] D. Babel, Z. anorg. allg. Chem. **387** (1972) 161
- [23] R. R. Jesse, Dissertation, Universität Gießen **D 26** (1975)
- [24] B. G. Müller, J. Fluor. Chem. **17** (1981) 317
- [25] H. Seemann, Ann. Physik **59** (1919) 455
- [26] H. Bohlin, Ann. Physik **61** (1920) 421
- [27] A. Guinier, Ann. Physik **12** (1933) 161
- [28] P. M. De Wolff, Acta Crystallogr. **1** (1948) 207
- [29] A. Simon, J. Appl. Cryst. **3** (1970) 11
- [30] K. Yvon, W. Jeitschko, E. Parthe, *LAZY*, J. Appl. Cryst. **10** (1977) 33

- [31] J. Soose, G. Meyer, *SOS 1* und *SOS 2*, Programme zur Auswertung von Guinier-Aufnahmen, Staatsexamensarbeit J. Soose, Gießen 1980
- [32] J. Beck, M. Serafin, Seminar zur Röntgenstrukturanalyse, Gießen 1995
- [33] W. K. Weissenberg, *Z. Physik* **23** (1924) 229
- [34] M. J. Buerger, *Am. Soc. X-ray Diffraction Monograph* **1** (1944)
- [35] E. R. Wölfel, *Theorie und Praxis der Röntgenstrukturanalyse*. Vieweg-Verlag, Braunschweig 1975
- [36] M. J. Buerger, *Kristallographie: Eine Einführung in die geometrische und röntgenographische Kristallkunde*. Walter de Gruyter, Berlin, New York 1977
- [37] A. L. Patterson, *Phys. Rev.* **46** (1934) 372
- [38] A. L. Patterson, *Kristallographie*, **A 90** (1935) 517
- [39] D. Harker, *Chem. Phys.* **4** (1936) 381
- [40] D. Harker, J. S. Kasper, *Acta Crystallogr.* **1** (1948) 70
- [41] G. M. Sheldrick, *SHELXS-86*, Program for Crystal Structure Determination, Göttingen 1986
- [42] G. M. Sheldrick, *SHELXL-93*, Program for Crystal Structure Refinement, Göttingen 1993
- [43] W. Herrendorf, *HABITUS*, Programm zur Optimierung der Kristallgestalt für die numerische Absorptionskorrektur, Dissertation, Karlsruhe 1993
- [44] G. M. Sheldrick, *SHELX-76*, Program for Crystal Structure Refinement, Göttingen 1976
- [45] R. Hoppe, Madelung Constants as a new Guide to the Structural Chemistry of Solids. *Adv. Fluor. Chem.* **6** (1970) 387
- [46] R. Hübenthal, R. Hoppe, *MAPLE*, Dissertation R. Hübenthal, Universität Gießen **D 26** 1991
- [47] A. Werner, *Neuere Untersuchungen auf dem Gebiet der organischen Chemie*. Vieweg-Verlag, Braunschweig 1905
- [48] P. Pfeiffer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **97** (1916) 161
- [49] R. Hoppe, Effective coordination Numbers and Mean Fictive Ionic Radii. *Z. Kristallogr.* **150** (1979) 23
- [50] P. Niggli, *Grundlagen der Stereochemie*. Basel 1945
- [51] J. J. Berzelius, *Thomsons Ann. Philos.* **1** (1803)
- [52] R. Hoppe, *Angew. Chem.* **92** (1980) 106

-
- [53] F. Schrötter, *REZGIT*, Programm zur Simulation von Präzessionsaufnahmen aus Meßdatensätzen, Gießen 1993
- [54] U. Engelmann, Universität Gießen Diplomarbeit **D 26** 1989
- [55] B. G. Müller, *Angew. Chem.* **99** (1987) 685
- [56] M. Müller, Dissertation, Universität Gießen **D 26** (1995)
- [57] A. Richardson, K. Hedberg, G. M. Lucier, *Inorg. Chem.* **39** (2000) 2787
- [58] R. Marx, K. Seppelt, R. M. Ibbertson, *J. Chem. Phys.* **104** (1996) 7658
- [59] O. Graudejus, A. P. Wilkinson, Lisa C. Chacon, N. Bartlett, **39** (2000) 2794
- [60] G. Lucier, J. Münzenberg, W. J. Casteel, N. Bartlett, *Inorg. Chem.* **34** (1995) 2692
- [61] J. H. Holloway, P. R. Rao, N. Bartlett, *Chem. Comm.* (1965) 393
- [62] J. Laugier, A. Filhol, Local version of Program *CELREF*, Nantes, 1978
- [63] J. B. Nelson, D. P. Riley, *Proc. Phys. Soc. (London)*, **57** (1945) 160
- [64] A. C. Larson, R. B. von Dreele, Los Alamos Laboratory Report No. LA-UR-86-748, 1987
- [65] J. H. Burns, *Act. Cryst.* **15** (1962) 1098
- [66] J. W. Jr. Casteel, T. Horwitz, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **29** (1992) 649
- [67] W. Moffitt, G. L. Goodman, M. Fred, B. Weinstock, *Mol. Phys.* **2** (1959) 109

Danksagung

Die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten experimentellen Untersuchungen wurden von Januar 1997 bis Dezember 2000 am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Justus-Liebig-Universität Gießen unter der Leitung von Prof. Dr. B. G. Müller durchgeführt.

Meinem akademischen Lehrer, Herrn Prof. Dr. B. G. Müller danke ich für die Themenstellung. Ferner danke ich für die wissenschaftliche Beratung und den mir gewährten Freiraum zur Durchführung der Experimente.

Herrn Prof. em. Dr. Dr. h. c. mult. R. Hoppe gilt mein Dank für die Bereitstellung von Sachmitteln und Laborgeräten.

Weiterhin danke ich Herrn H. Wörner für die Unterstützung der durchgeführten Experimente und der Beantwortung vieler Fragen zu Versuchsdurchführungen und Arbeitstechniken.

Besonderen Dank gilt Herrn Dr. M. Serafin für die äußerst informative Beantwortung jeglicher Fragen bzgl. der Röntgenkristallographie sowie den damit verbundenen Auswertungen und der Durchführung der Messungen am Vierkreisdiffraktometer.

Ebenso danke ich den Mitarbeitern Herrn G. Koch für die Durchführung der Messungen am automatischen Vierkreisdiffraktometer und am IPDS, zur gedanklichen Anregung bei röntgenkristallographischen Fragestellungen und der vielen durchgeführten Versuche gute Datensätze zu erhalten und kristallographische Probleme zu lösen.

Mein Dank gilt ferner Herrn Dr. W. Herrendorf für die Durchführung der numerischen Absorptionskorrektur mit dem Programm *HABITUS*, Herrn G. Rühl für die Anfertigung zahlreicher Guinieraufnahmen sowie Herrn W. Ranft für die Herstellung der Fotoabzüge.

Für die Durchführung und Auswertung der EDX-Analysen danke ich meiner Arbeitskollegin Frau K. Hofmann.

Ebenso sei meinen Arbeitskollegen Herrn Dr. M. Kraus sowie den Diplom-Chemikern R. Fischer, D. Koller und R. Schmidt für die vielen wertvollen Ratschläge und Diskussionsbeiträge gedankt.

Am meisten habe ich jedoch meinem Vorgänger Herrn Dr. O. Graudejus zu danken, der die Zusammenarbeit mit der Universität von Kalifornien in Berkeley ermöglichte und einen großen Anteil an der Beendigung dieser Arbeit hat.

Übersicht der Strukturdaten:

Verbindung	Farbe	Kristall-system	Raum-gruppe	Gitterkonstanten in pm	Z	Zentralteilchen Koordinationszahl (KZ) Umgebung	Strukturtyp
TlF ₂ [AuF ₄]	gelb	tetragonal	P 4 ₁ 2 ₁ 2 (Nr. 92)	a = 573,17(4) c = 2780,4(3)	8	Tl ³⁺ KZ: 8 zweifach-überkapptes trigonales Prisma Au ³⁺ KZ: 4 quadratisch-planar	eigener
Sm[AuF ₄] ₃	gelb	trigonal	R $\bar{3}$ c (Nr. 167)	a = 1034,5(1) c = 1614,1(3)	6	Sm ³⁺ KZ: 9 dreifach-überkapptes trigonales Prisma Au ³⁺ KZ: 4 quadratisch-planar	La[AuF ₄] ₃
La ₂ F[AuF ₄] ₅	gelb	tetragonal	P 4 ₁ 2 ₁ 2 (Nr. 92)	a = 836,80(3) c = 2602,2(2)	4	La ³⁺ KZ: 9 dreifach-überkapptes trigonales Prisma Au ³⁺ KZ: 4 quadratisch-planar	Sm ₂ F[AuF ₄] ₅
Y ₂ F[AuF ₄] ₅	gelb	monoklin	P 2/n (Nr. 13)	a = 1188,9(3) b = 797,4(2) c = 895,7(3) β = 89,18(3)	4	Y ³⁺ KZ: 9 dreifach-überkapptes trigonales Prisma Au ³⁺ KZ: 4 quadratisch-planar	eigener
Pb[AuF ₄] ₂	gelb	triklin	P $\bar{1}$ (Nr. 2)	a = 572,56(6) b = 573,40(5) c = 1075,95(3) α = 93,449(8) β = 101,102(9) γ = 90,118(8)	2	Pb ²⁺ KZ: 8 quadratisch- antiprismatisch Au ³⁺ KZ: 4 quadratisch-planar	eigener
Au[AuF ₄] ₂	gelb	monoklin	P 2 ₁ /n (Nr. 14)	a = 526,03(7) b = 1070,3(2) c = 573,80(7) β = 90,64(2)	2	Au ²⁺ KZ: 6 oktaedrisch Au ³⁺ KZ: 4 quadratisch-planar	Pd[AuF ₄] ₂
TlPdGaF ₆	blau	ortho- rhombisch	P n m a (Nr. 62)	a = 729,8(1) b = 740,11(9) c = 1021,8(2)	4	Tl ⁺ KZ: 13 irregulär Pd ²⁺ KZ: 6 oktaedrisch Ga ³⁺ KZ: 6 oktaedrisch	CsAgFeF ₆
LiRhF ₆	rubin- rot	trigonal	R $\bar{3}$ (Nr. 148)	a = 502,018(7) c = 1355,88(3)	3	Li ⁺ KZ: 6 oktaedrisch Rh ⁵⁺ KZ: 6 oktaedrisch	LiSbF ₆
LiIrF ₆	gelb	trigonal	R $\bar{3}$ (Nr. 148)	a = 506,148(4) c = 1362,60(2)	3	Li ⁺ KZ: 6 oktaedrisch Ir ⁵⁺ KZ: 6 oktaedrisch	LiSbF ₆
Li ₂ RhF ₆	gelb	tetragonal	P 4 ₂ /m n m (Nr. 136)	a = 443,88(8) c = 905,57(2)	2	Li ⁺ KZ: 6 oktaedrisch Rh ⁴⁺ KZ: 6 oktaedrisch	Trirutil
K ₂ IrF ₆	gelb	trigonal	P $\bar{3}$ m 1 (Nr. 164)	a = 578,88(7) c = 465,06(5)	1	K ⁺ KZ: 12 antikuboktaedrisch Ir ⁴⁺ KZ: 6 oktaedrisch	K ₂ GeF ₆