

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
TlF 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 TlF ₃ + AuF ₃ 340 mg + 1325 mg 1 : 4	200 °C	100 °C 50 °C /Tag	21 Tage	TlF ₃ + Au + Reflexe) ^d
	250 °C		21 Tage) ^a
	300 °C		21 Tage	Au + TlF ₂ [AuF ₄]) ^c
	350 °C		21 Tage	Au + TlF ₂ [AuF ₄]
TlF ₃ + AuF ₃ 1 : 6 ohne Autoklav	200 °C	100 °C 50 °C /Tag	21 Tage	TlF ₃ + TlF ₂ [AuF ₄] , kein Au, AuF ₃
	250 °C		21 Tage) ^a
	300 °C		21 Tage) ^a
	350 °C		21 Tage	Au + Reflexe, kein TlF ₃ , AuF ₃ , TlF ₂ [AuF ₄]
TlF 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 TlF ₂ [AuF ₄] + TlF ₃ , kein Au, AuF ₃ nach 4 Wochen Kristalle ausgesucht, ergab AuF ₃
im Autoklaven umgesetztes TlF ₃ + AuF ₃ 340 mg + 1325 mg 1 : 4	Autoklav 400 °C	400 °C	2 Tage	gelbe Einkristalle von TlF 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).

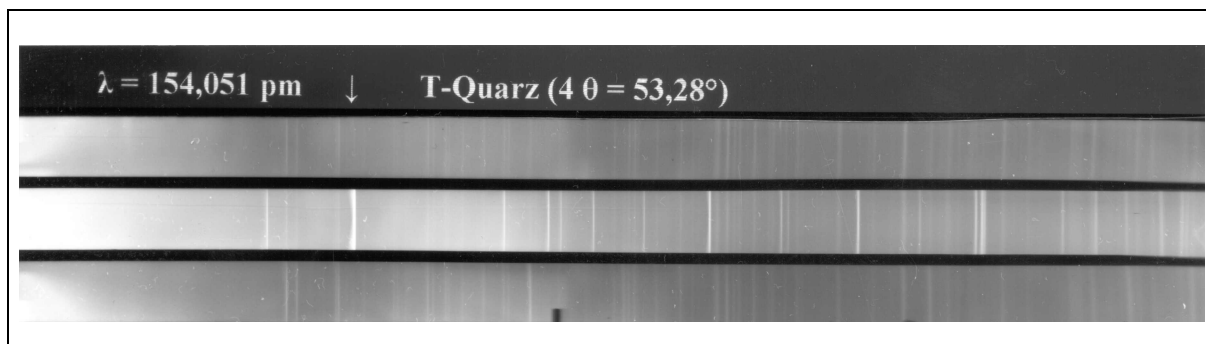
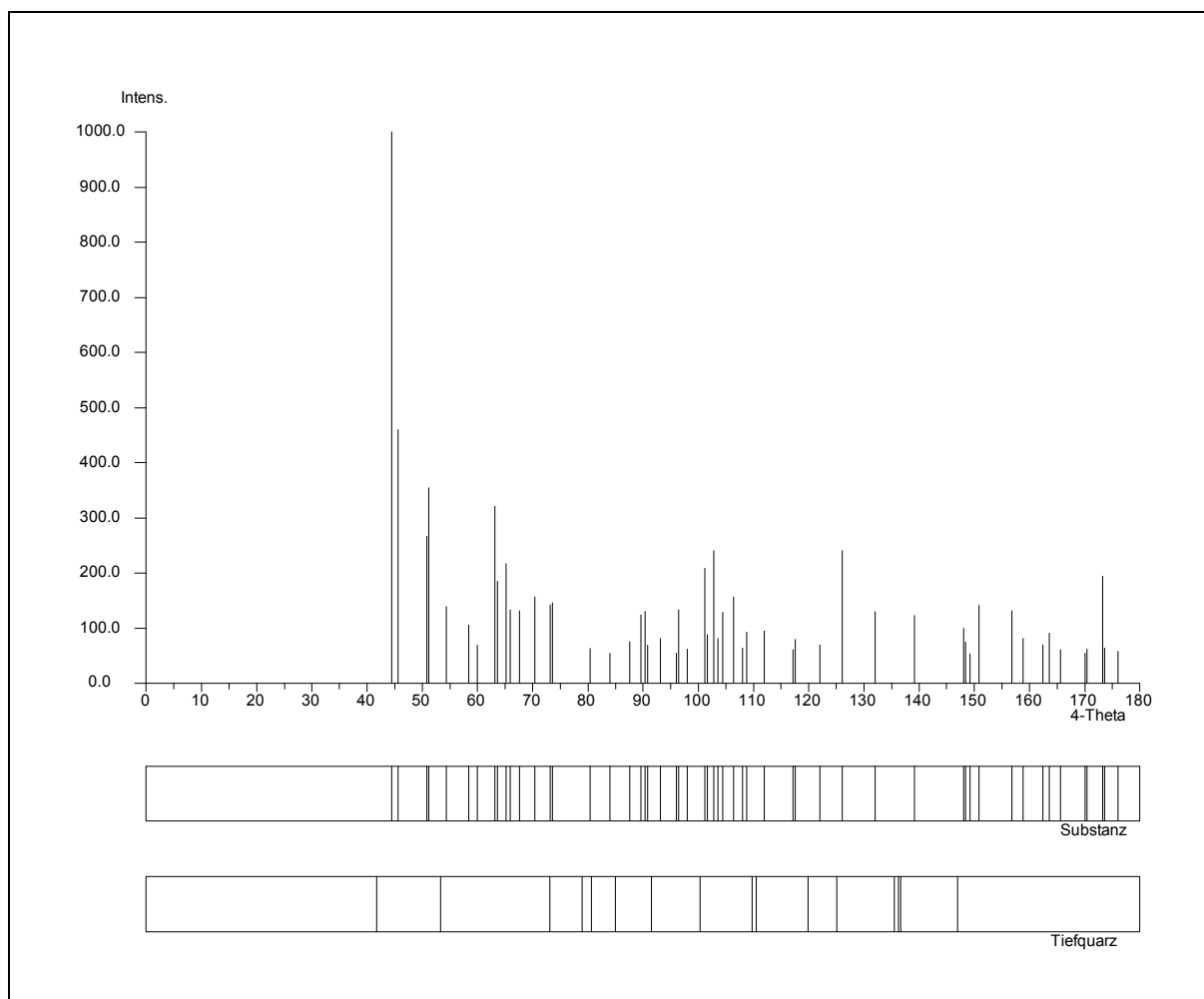
**Abb. 13** Pulveraufnahme von TlF₂[AuF₄]**Abb. 14** Simulation einer Pulveraufnahme von TlF₂[AuF₄]

Tabelle 2 Auswertung der Pulveraufnahme von TiF₂[AuF₄]

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	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	40 _c	40 _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	40 _c	40 _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 $P 4_1 2_1 2$ kristallisierenden Fluoroaurate der Seltenen Erden mit der Formelzusammensetzung $M_2F[AuF_4]_5$ 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 $wR(F^2)$ -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 ≤ 2 θ ≤ 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 ₀ > 4 σ (F ₀) 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.

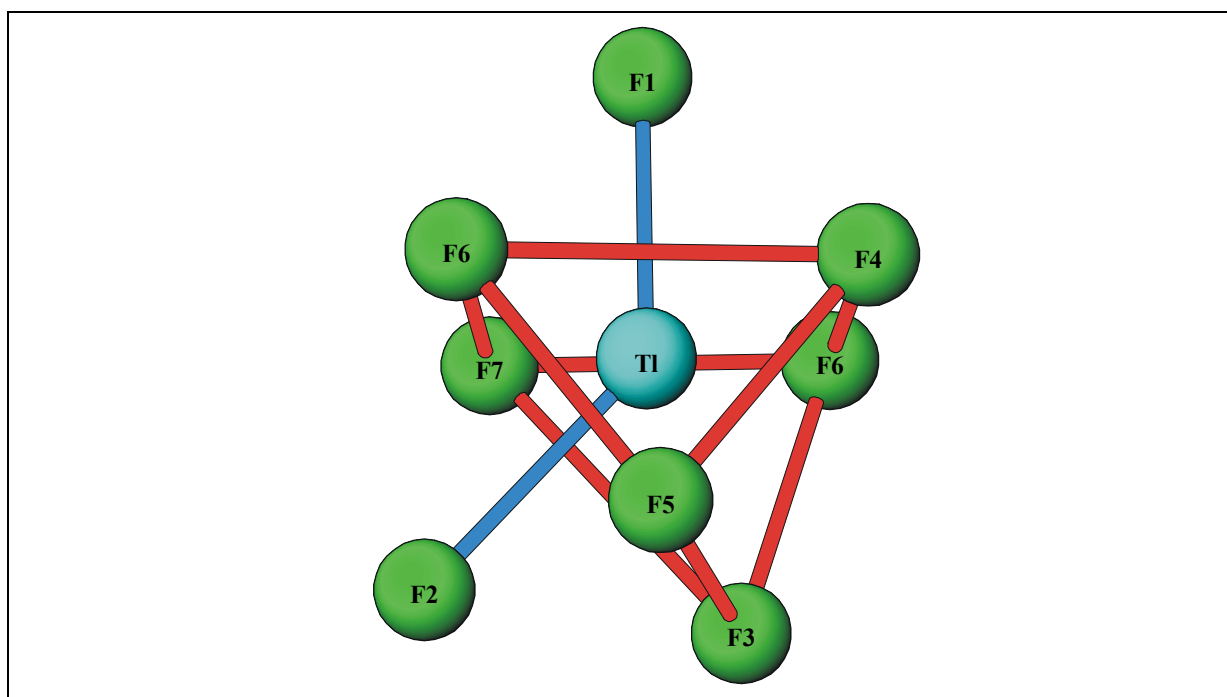


Abb. 15 Koordinationspolyeder um Tl³⁺

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

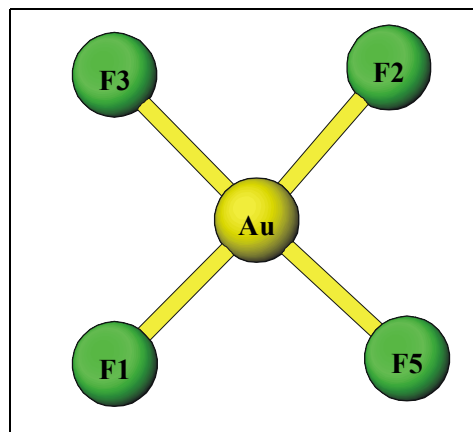
Tl	F 1	F 2	F 3	F 4	F 5	F 6(1)	F 6(2)	F 7
F 1	238,5	454,4	453,4	290,2	445,3	281,7	283,1	277,5
F 2	<i>135,0°</i>	253,4	256,4	438,5	273,8	285,0	410,6	266,0
F 3	<i>148,0°</i>	<i>63,4°</i>	233,2	343,7	276,8	404,2	260,8	324,1
F 4	<i>79,4°</i>	<i>138,9°</i>	<i>100,2°</i>	214,7	269,1	313,0	276,2	412,9
F 5	<i>136,1°</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.

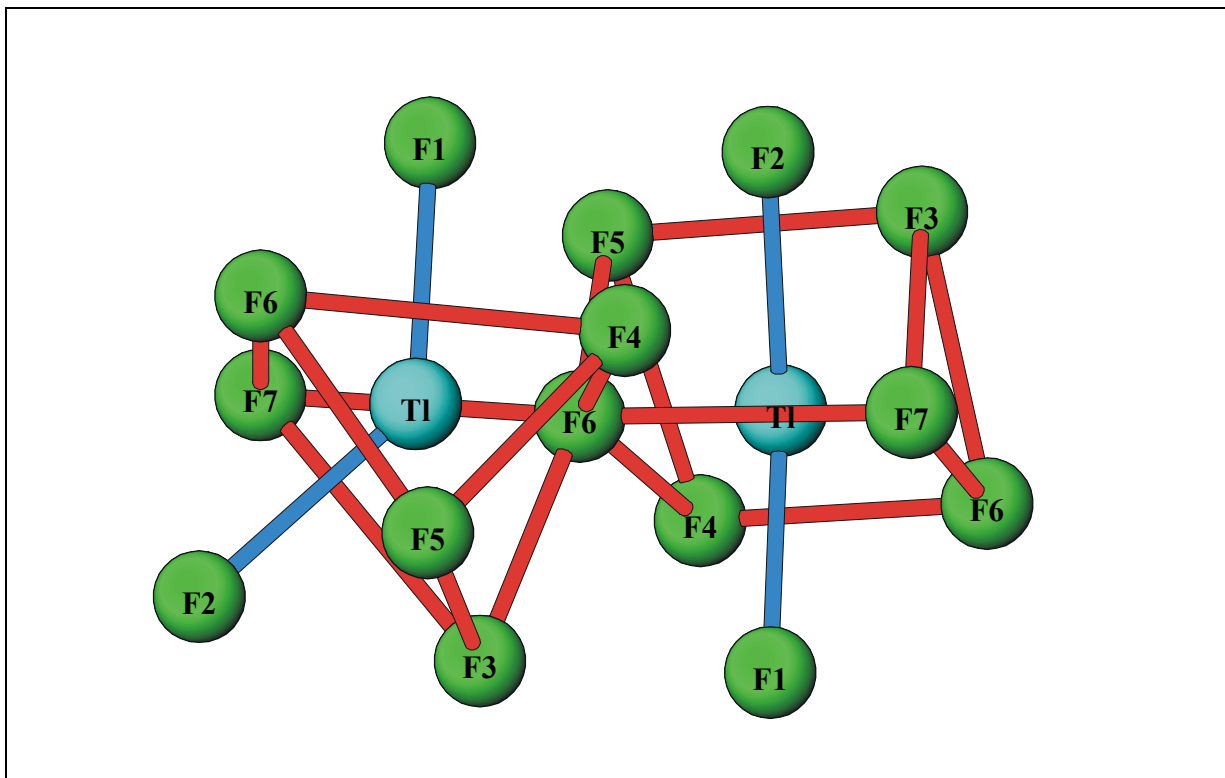


Abb. 17 Tl_2F_{15} Baugruppe

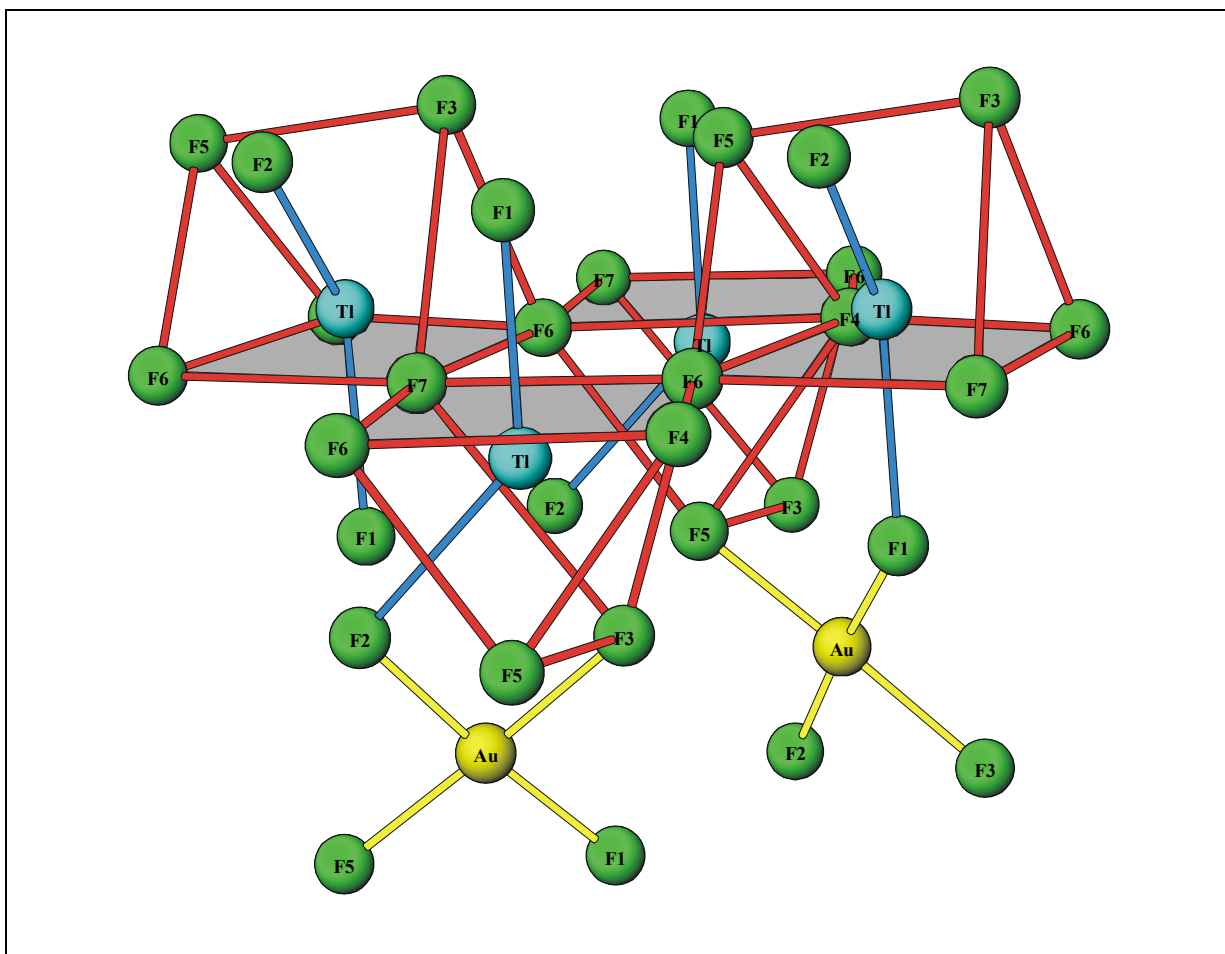


Abb. 18 Verknüpfungsprinzip der TlF_8 Baugruppen und der $[\text{AuF}_4]^-$ Baugruppen

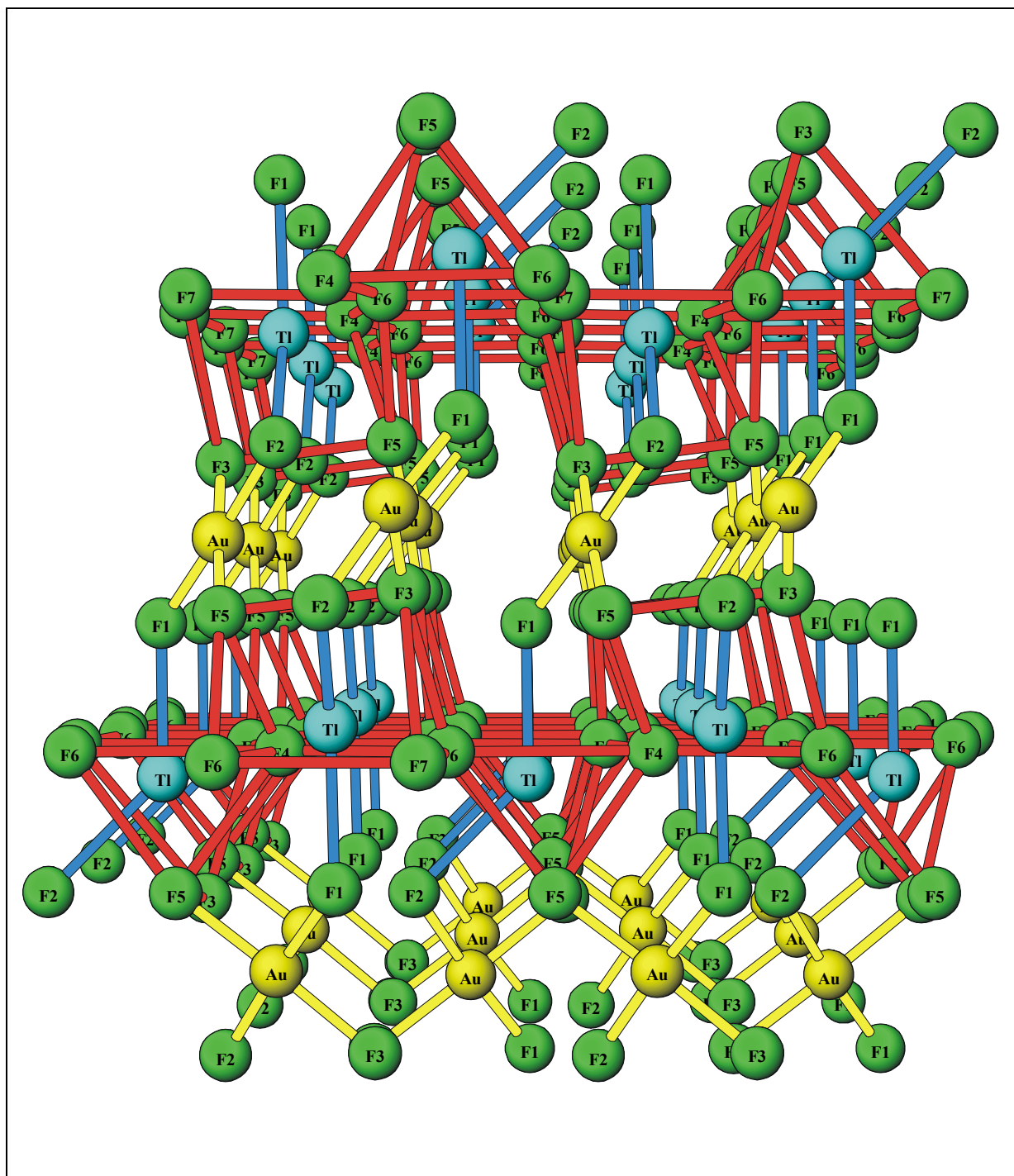


Abb. 19 flächenbildende Verknüpfung der TlF₈ Baugruppen und Anordnung der [AuF₄]⁻ Baugruppen entlang [010]

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.

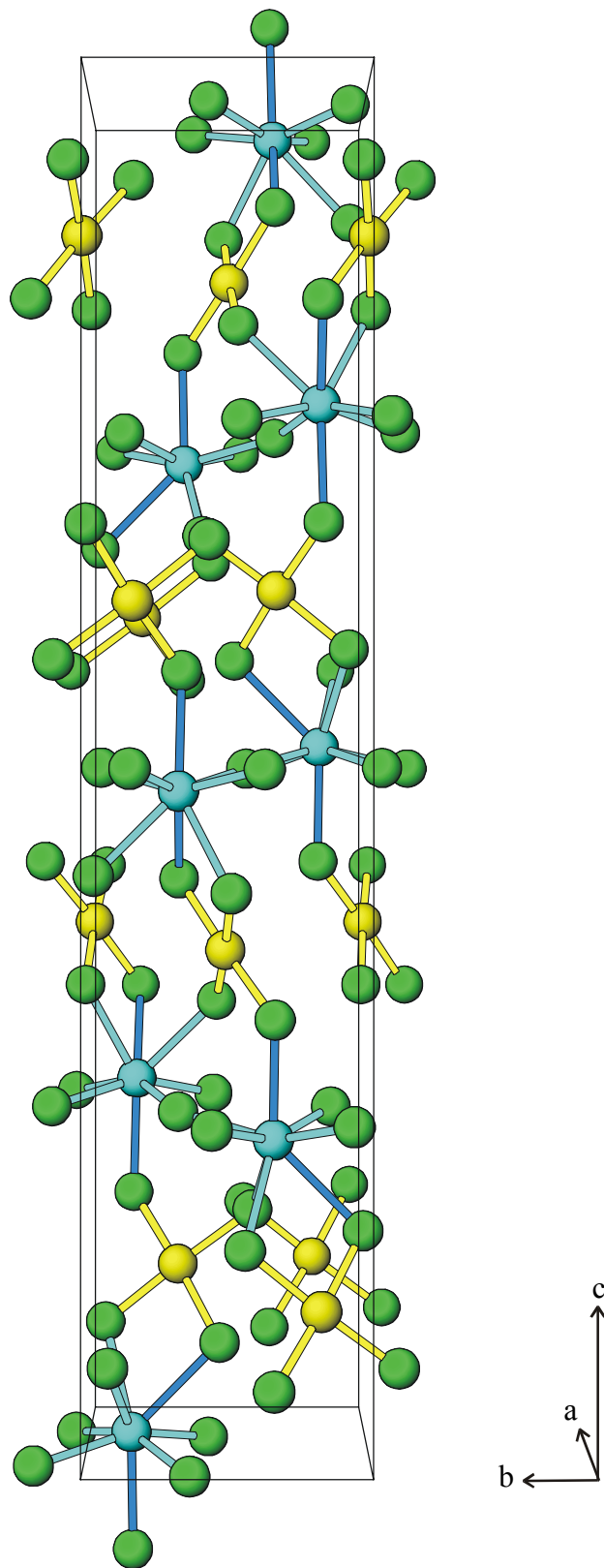


Abb. 20 Elementarzelle von $\text{TlF}_2[\text{AuF}_4]$ entlang $[100]$; Au gelb, Tl hellblau dargestellt

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	2/2 207,0 214,0	1/2 211,0	8	6,7	78,3
Au	1/1 192,2	1/1 190,3	1/1 191,8	— —	1/1 192,4	— —	— —	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 dienten: 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 gemörstert und in einem Korundschiffchen in einem Fluorierungssofen 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 Blechschere 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.

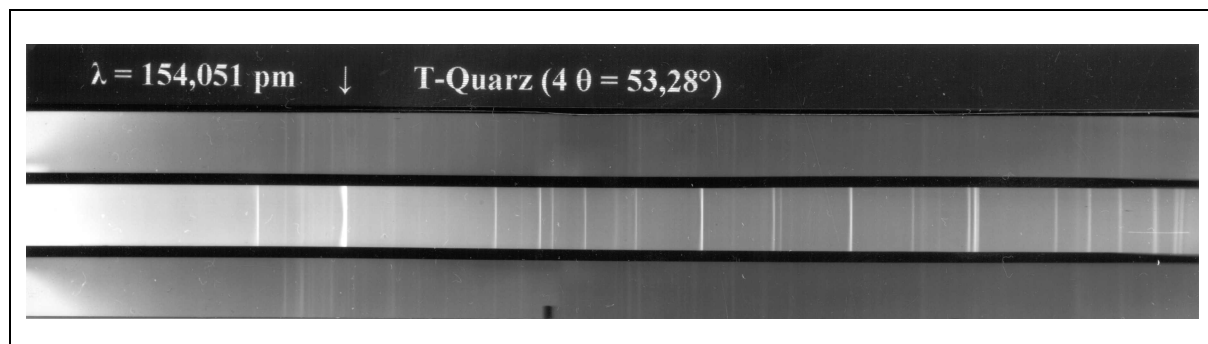
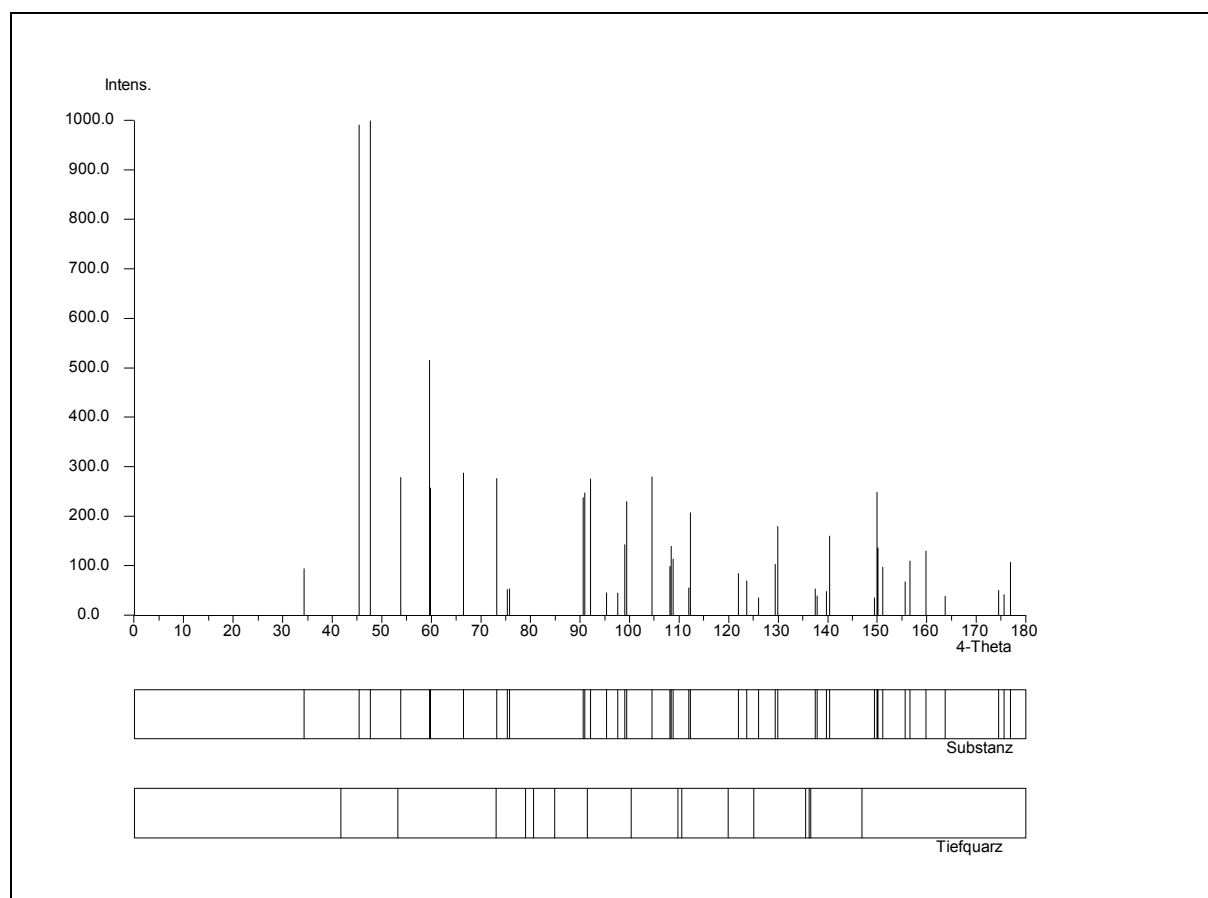
**Abb. 21** Pulveraufnahme von Sm[AuF₄]₃**Abb. 22** Simulation einer Pulveraufnahme von Sm[AuF₄]₃

Tabelle 11 Auswertung der Pulveraufnahme von Sm[AuF₄]₃

h	k	l	h	k	l	4 θ_c	4 θ_o	10 ³ sin ² θ_c	10 ³ sin ² θ_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	40 _c	40 _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	40 _c	40 _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.

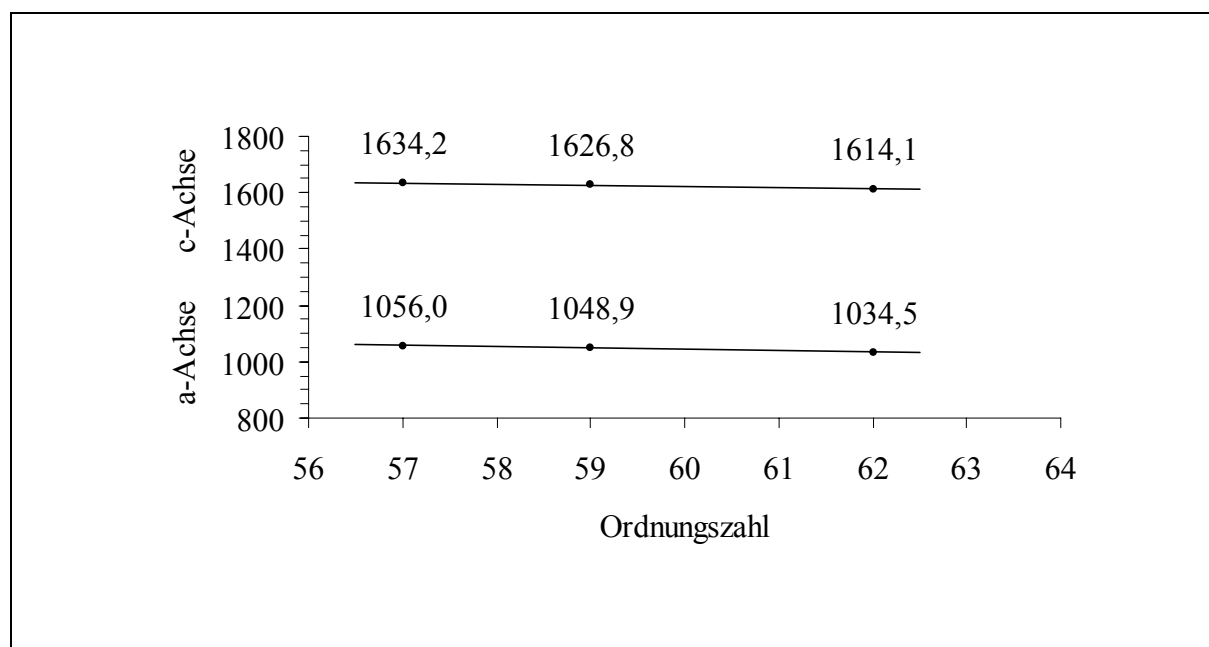


Abb. 23 Graphische Darstellung der Achsenlängen als Funktion der Ordnungszahl

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°C und 650°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°C unterzogen, wobei das Gasgemisch aus 2 ml Fluor und 2 ml Argon bestand. Nach der Wärmebehandlung der Goldrohre bei 475°C und 550°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 GaF_3 / 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°C - 600°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°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 zugedrückten 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 Umfüllappatur 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 Umfüllappatur 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	Umfüllapparatur 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 absublimierende 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 $\text{M} = \text{Ga}, \text{Sc}$ 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 gemörst 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 gemörst 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 Goldflitter 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	Ofen- temperatur	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 50 °C /Tag	21 Tage	Au + Reflexe) ^d kein In_2O_3 , InF_3 , AuF_3
	450 °C		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 25 °C	14 Tage	Au-Rohr geplatzt) ^a
	350 °C		14 Tage	braune Substanz + Goldflitter) ^a
	380 °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 $P 4_1 2_1 2$ 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.

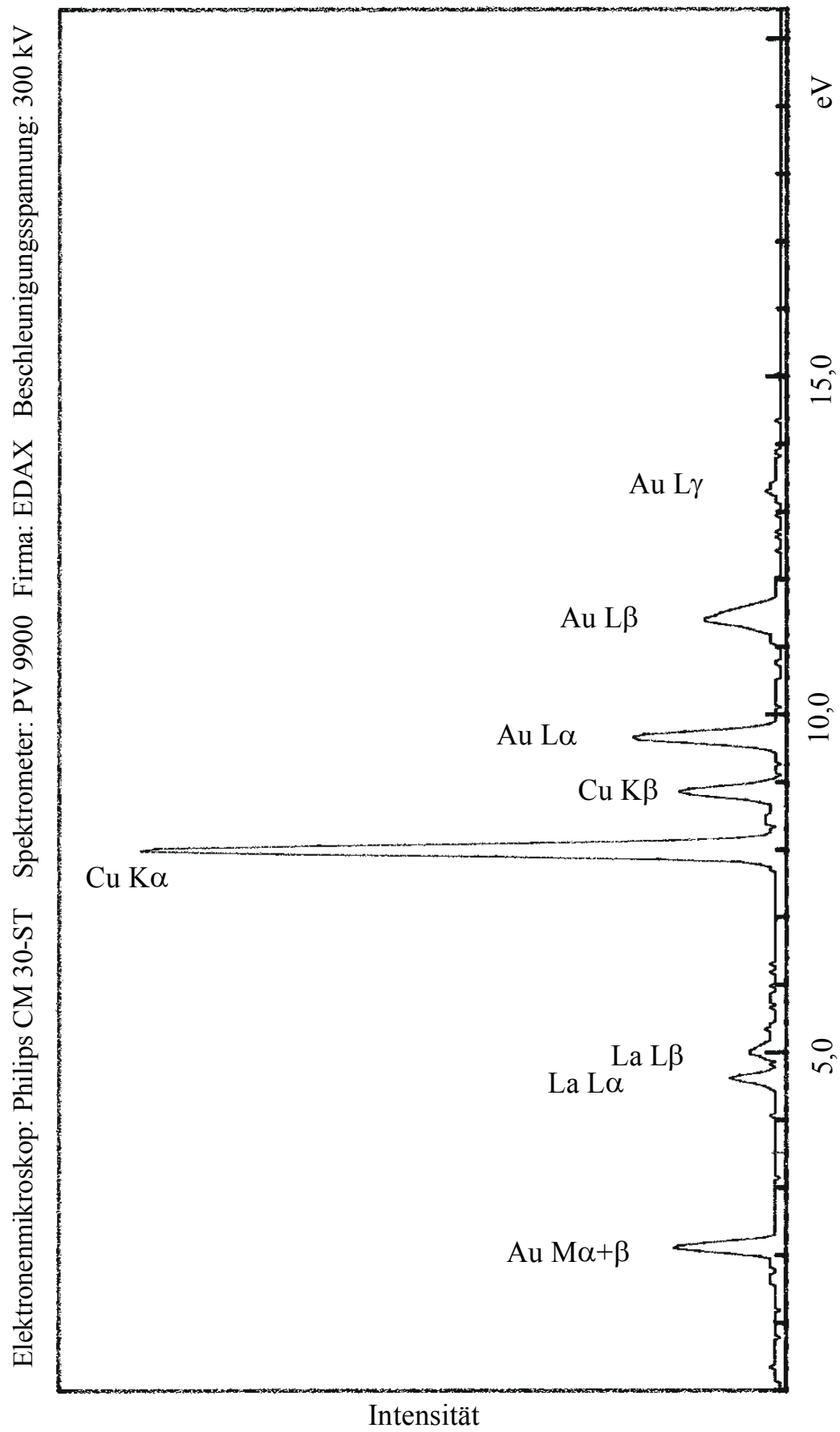


Abb. 24 EDX Untersuchung von $\text{La}_2\text{F}[\text{AuF}_4]_5$

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.: $P 4_1 2_1 2$, $Z = 4$] zeigt, daß es sich um La₂F[AuF₄]₅ handelt.

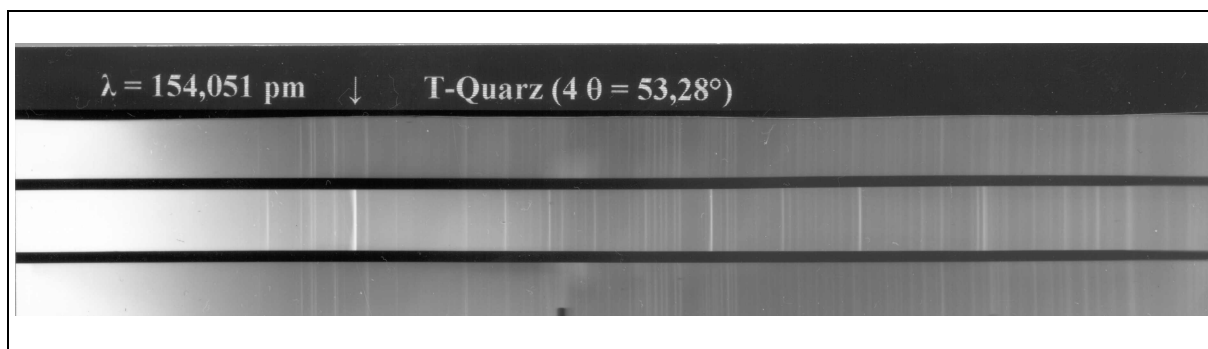
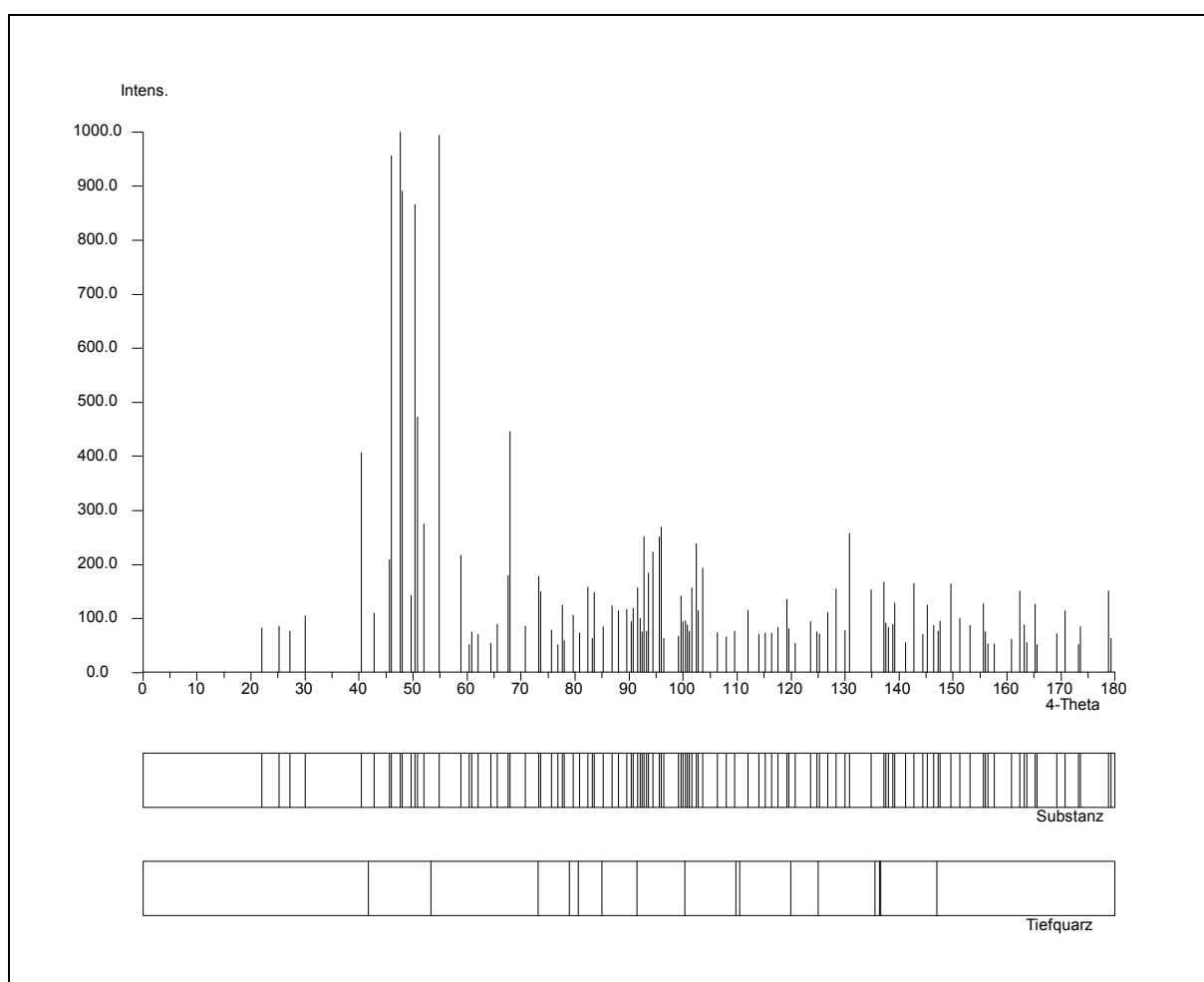
**Abb. 25** Pulveraufnahme von $\text{La}_2\text{F}[\text{AuF}_4]_5$ **Abb. 26** Simulation einer Pulveraufnahme von $\text{La}_2\text{F}[\text{AuF}_4]_5$

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	4 θ_c	4 θ_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	40 _c	40 _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	4 θ_c	4 θ_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, $\lambda = 154,051$ 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	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 ₀ (hkl)	10984
Interner R-Wert	5,54 %
Lösungsverfahren	Patterson- und Differenzfourier-Synthese
Nicht berücksichtigte Reflexe I ₀ (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 dienten: r(F⁻) = 133 pm, r(La³⁺) = 100 pm, r(Au³⁺) = 60 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	Ofen- temperatur	Start- bzw. End- temperatur Aufheiz- bzw. Abkühlrate	Verweildauer bei Ofentemperatur	Produkte / Bemerkungen
YF ₃ + AuCl ₃ 210 mg + 1100 mg 1 : 4	Fluorierung sofen 450 °C	50 °C 20 °C /Tag	6 Tage	YF ₃ + Reflexe) ^d
YF ₃ + AuF ₃ 210 mg + 1100 mg 1 : 3	Fluorierung sofen 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, Einkristall- untersuchung ergab die Zu- sammensetzung 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 ($\varnothing = 0,3 \text{ mm}$) gebracht, während der Rest der Probe in Glasampullen abgeschmolzen wurde, die zur Aufbewahrung unter trockenem Argon dienten. 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 AuF_3 noch YF_3 handelt, lediglich elementares Gold ist nachweisbar. Weiterhin handelt es sich bei dem gelben Pulver auch nicht um ein $\text{Y}_2\text{F}[\text{AuF}_4]_5$ welches in der Raumgruppe $P \bar{1}$, isotyp etwa zu $\text{Er}_2\text{F}[\text{AuF}_4]_5$ kristallisiert bzw. um ein $\text{Y}_2\text{F}[\text{AuF}_4]_5$, welches isotyp zu $\text{Sm}_2\text{F}[\text{AuF}_4]_5$ (Raumgruppe $P 4_1 2_1 2$) ist. Ebenso liegt auch keine Isotypie zu den Strukturtypen $\text{TlF}_2[\text{AuF}_4]$ und $\text{La}[\text{AuF}_4]_3$ vor. Eine gewisse Ähnlichkeit bezüglich der Reflexabfolge ist mit Auraten der Zusammensetzung $\text{MF}[\text{AuF}_4]_2$ gegeben, eine eindeutige Zuordnung scheiterte allerdings auch in diesem Fall.

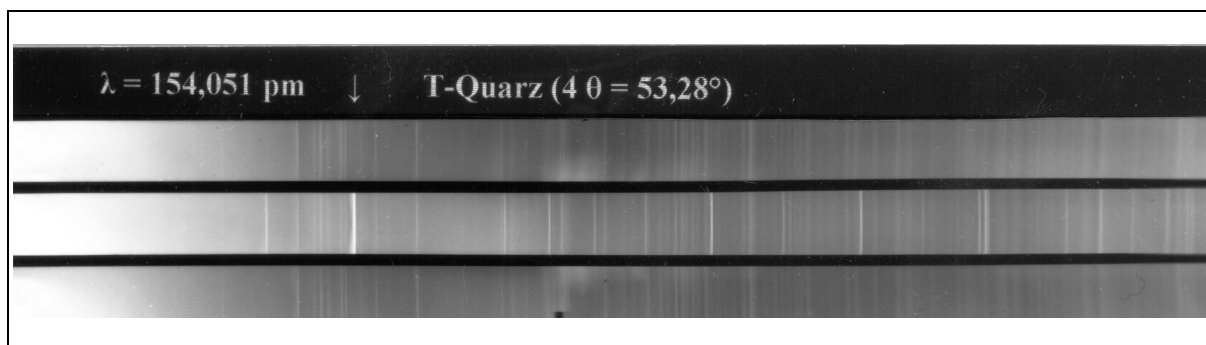


Abb. 27 Pulveraufnahme von $\text{Y}_2\text{F}[\text{AuF}_4]_5$

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
Bravaistyp	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 Fluorauraten 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 ₀ (hkl)	9908
Interner R-Wert	12,41 %
Lösungsverfahren	Patterson- und Differenzfourier-Synthese
Nicht berücksichtigte Reflexe I ₀ (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 ₀ > 4σ(F ₀) 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

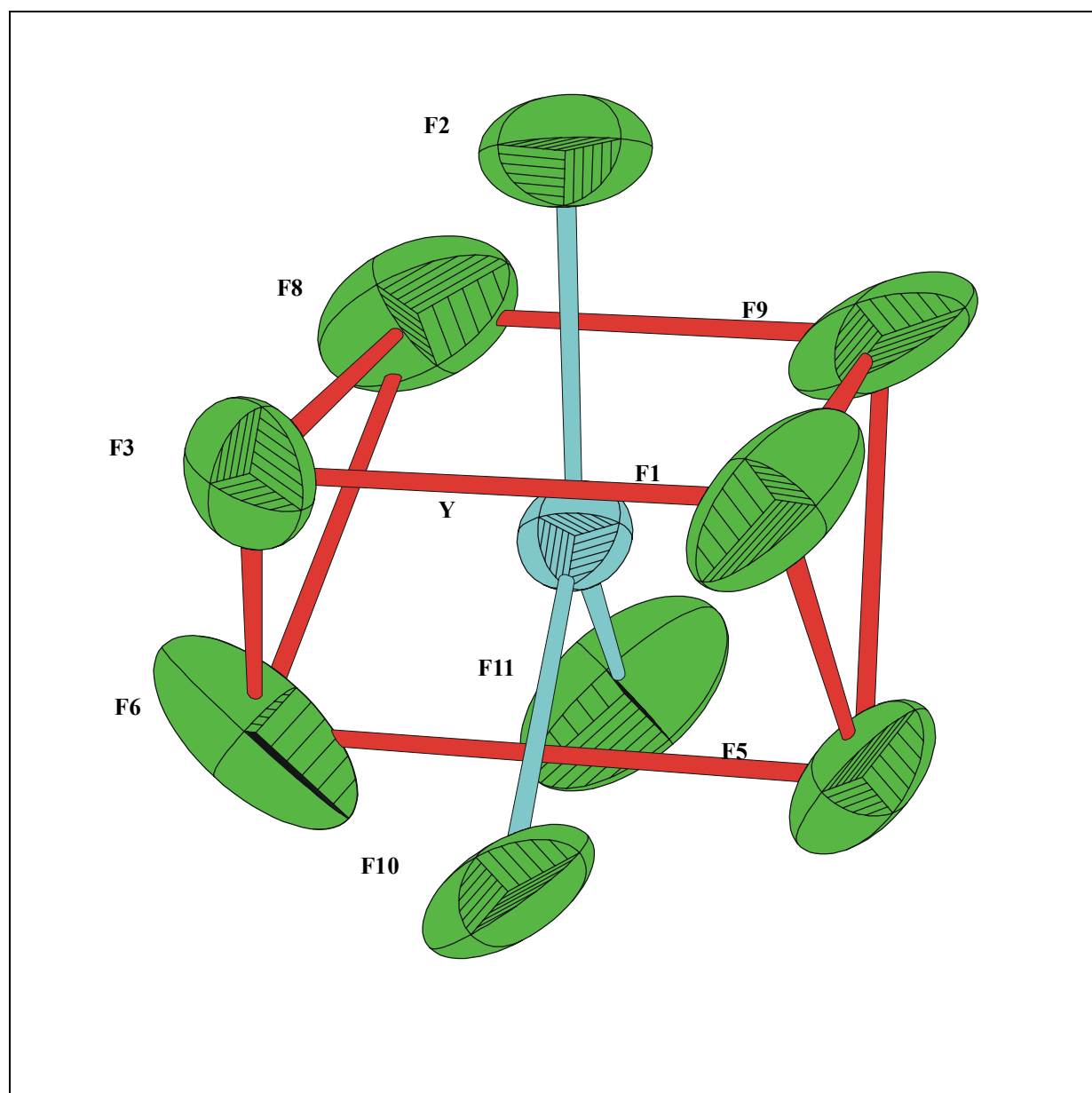


Abb. 28 Koordinationspolyeder um Y^{3+}

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

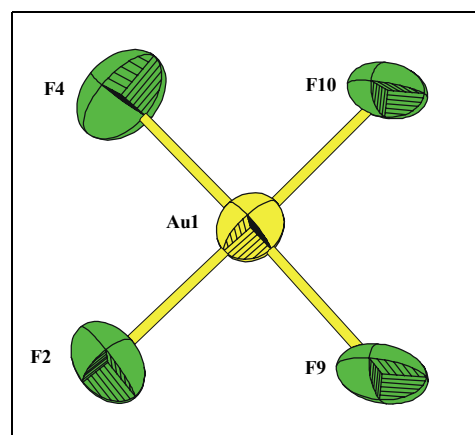


Tabelle 35 Bindungsabstände (in pm) und Winkel des Koordinationspolyeders um Au 2; Au-F Abstände fett, F-F Abstände normal, F-F Winkel kursiv

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

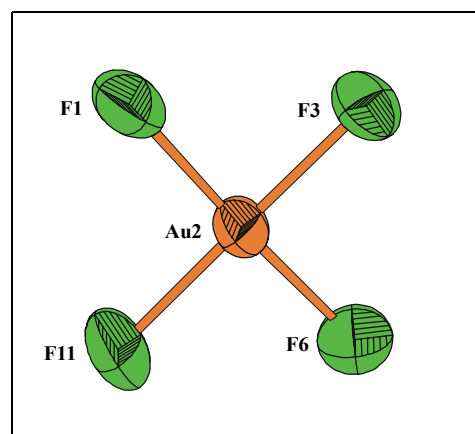
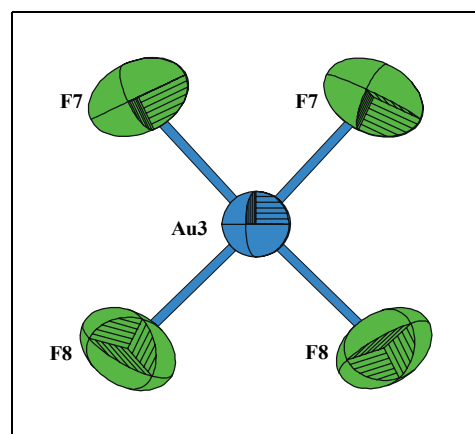


Tabelle 36 Bindungsabstände (in pm) und Winkel des Koordinationspolyeders um Au 3; Au-F Abstände fett, F-F Abstände normal, F-F Winkel kursiv

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).

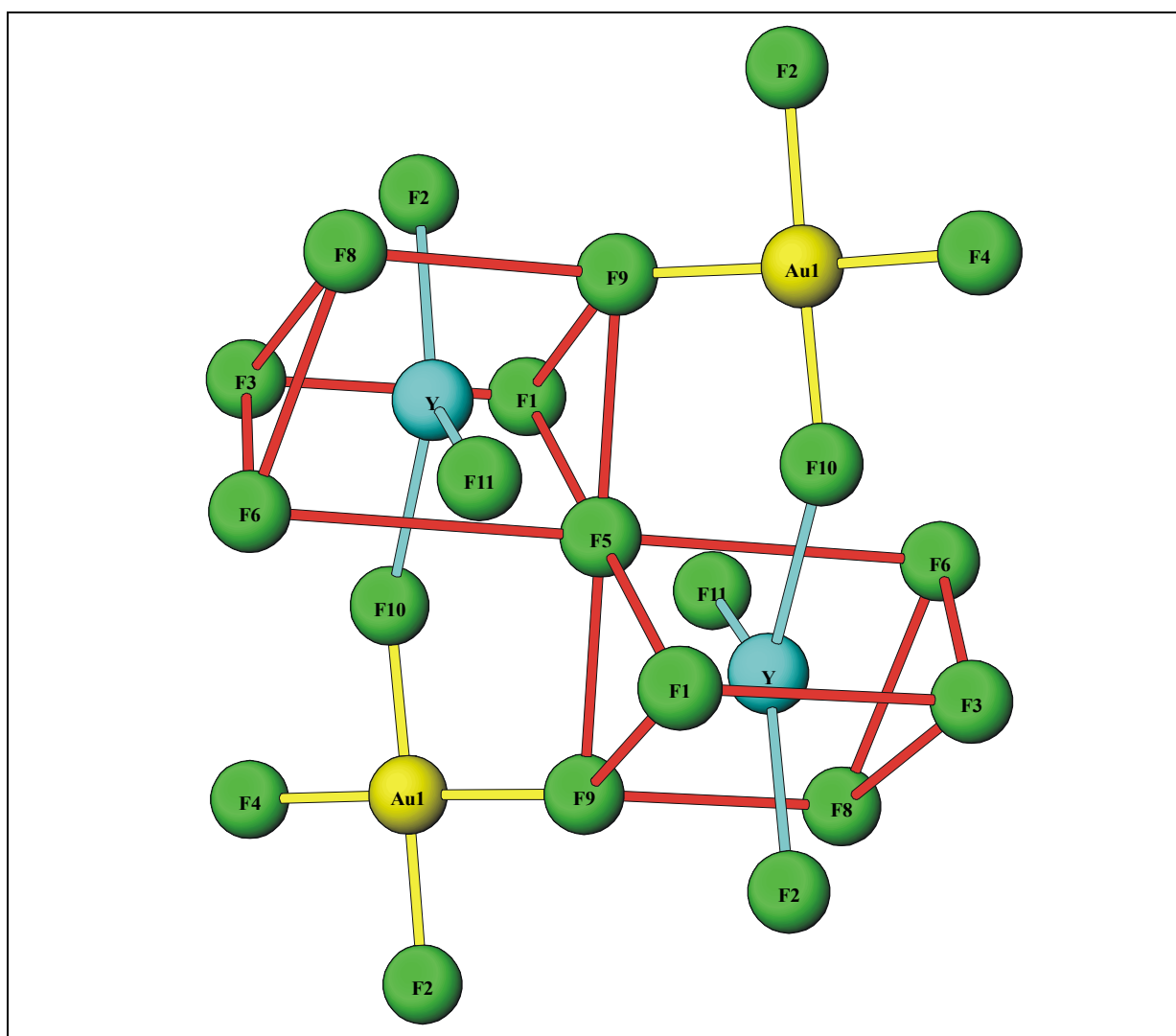


Abb. 32 $\text{Y}_2\text{Au}_2\text{F}_{21}$ Baugruppe

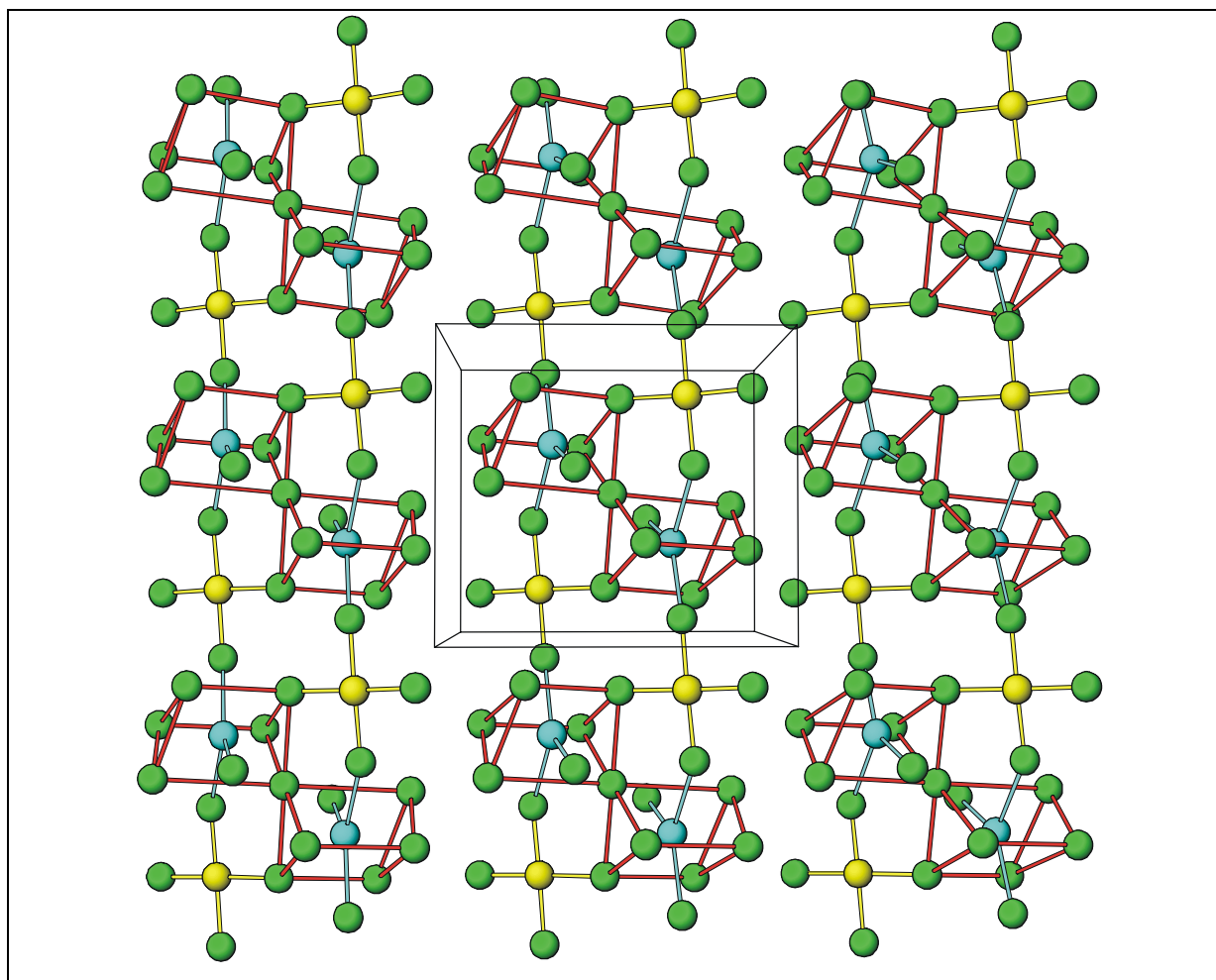


Abb. 33 bc-Ebene von $\text{Y}_2\text{F}[\text{AuF}_4]_5$

Neben Au 1 bestimmt auch Au 2 die Anordnung der beiden dreifach überkappten, trigonalen Prismen zueinander. Die $[\text{AuF}_4]^-$ Baugruppe um Au 2 verbrückt über die gemeinsamen Fluorteilchen F 1 und F 11 ebenfalls die überkappten Prismen miteinander. Die so gebildete $\text{Y}_2\text{AuF}_{19}$ Einheit ist jeweils über die beiden anderen Fluorteilchen F 3 und F 6, der $[\text{AuF}_4]^-$ 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 $[\text{Au}(1)\text{F}_4]^-$ und sechs $[\text{Au}(2)\text{F}_4]^-$ 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 $[\text{AuF}_4]^-$ 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.

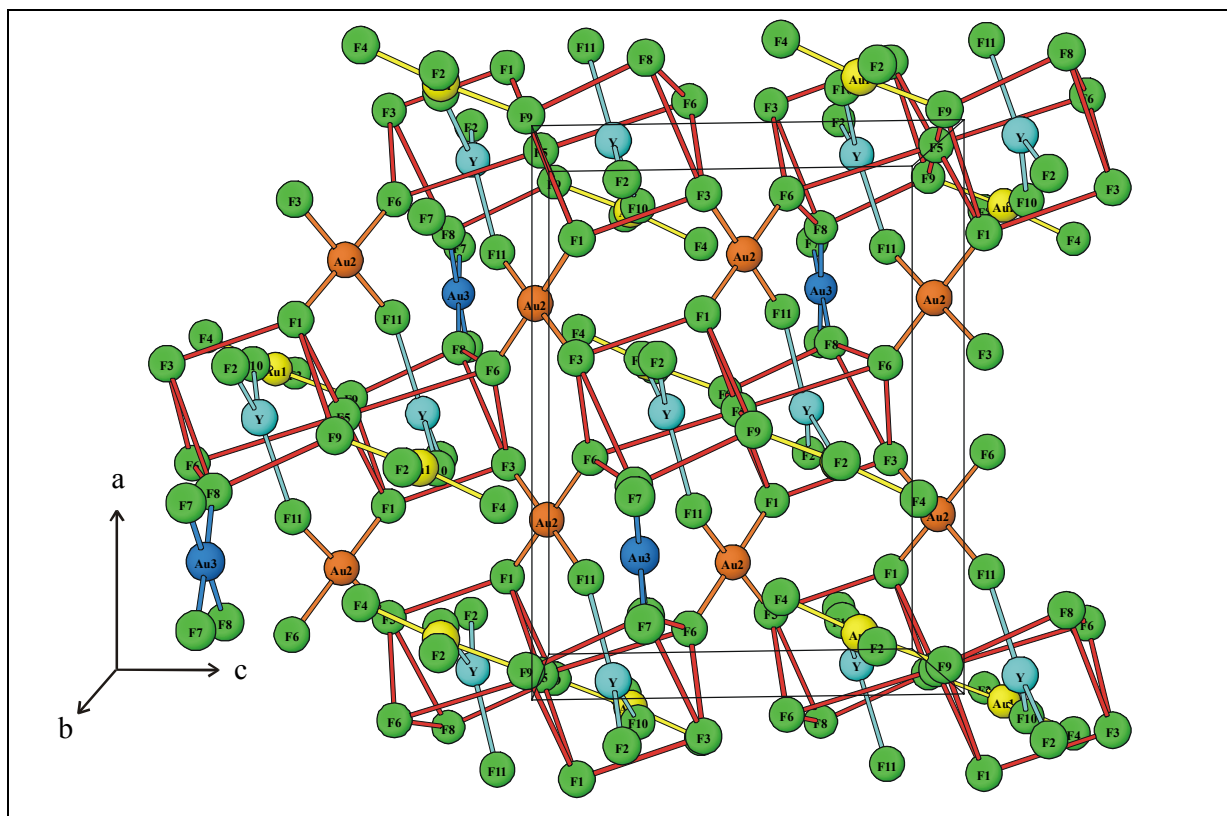


Abb. 34 ac-Ebene von $\text{Y}_2\text{F}[\text{AuF}_4]_5$ entlang $[0-10]$; Au 1 gelb, Au 2 orange, Au 3 dunkelblau und Y hellblau dargestellt

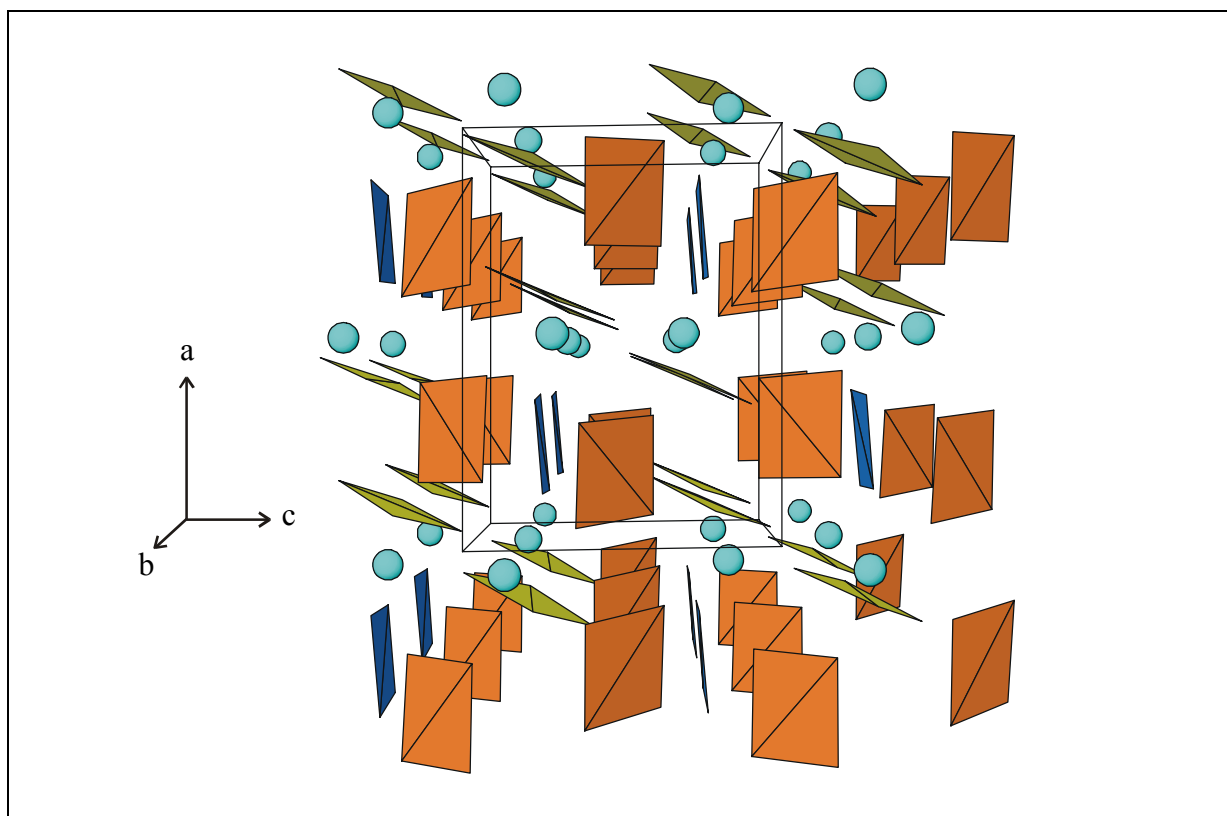


Abb. 35 Elementarzelle von $\text{Y}_2\text{F}[\text{AuF}_4]_5$ entlang $[0-10]$; Au 1 gelb, Au 2 orange, Au 3 dunkelblau und Y hellblau dargestellt

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	1	1,0	133,0
F 8	1/1 224,6	—	—	2 × 187,2 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.

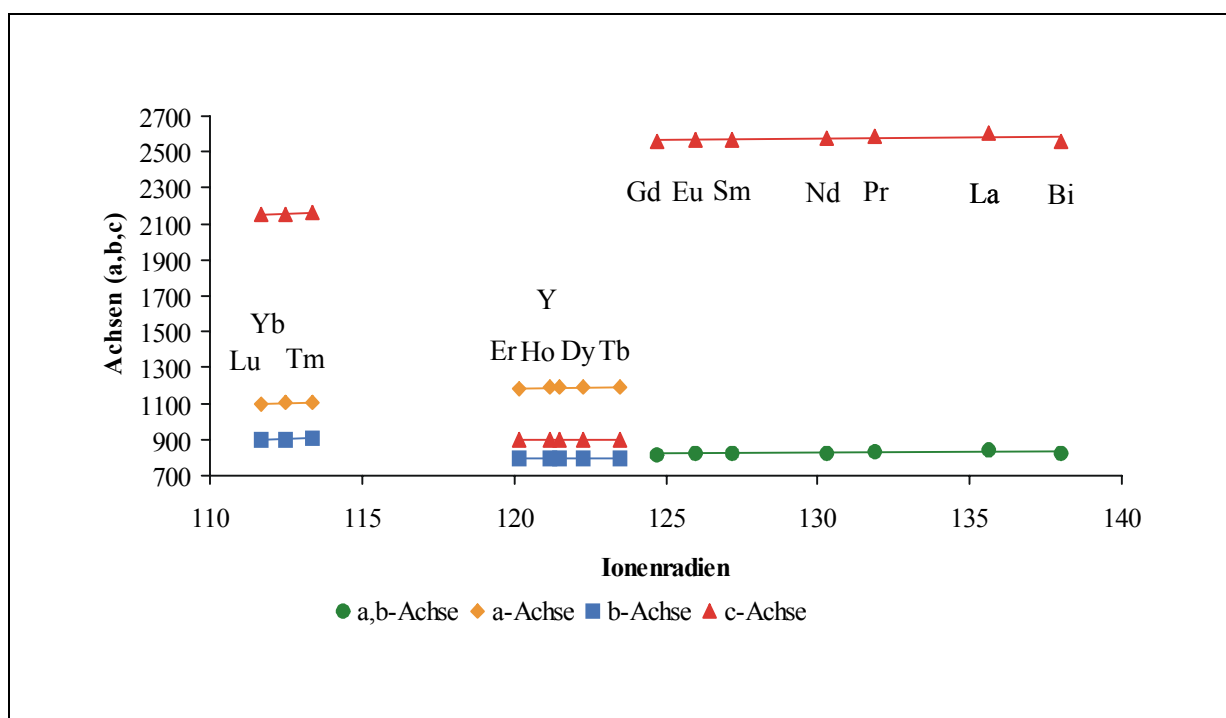


Abb. 36 Achsenlängen der Fluoroaurate in Abhängigkeit der Ionenradien

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.