

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

9 TlPdGaF₆

9.1 Vorbemerkung

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

9.2 Darstellung

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

9.3 Röntgenographische Untersuchung

9.3.1 Untersuchung nach der Pulvermethode

Zur Anfertigung der Guinier-Simon-Aufnahmen wurden die Palladiumrohre nach Entfernung des Glasmantels in die 'Glove-Box' gebracht. Unter Argonatmosphäre wurden dann die Palladiumrohre geöffnet und das darin befindliche Pulver in vorher getrocknete Schraubdeckelgläser gefüllt. Nach dem Ausschleusen der Schraubdeckelgläser wurde der Inhalt in eine mehrfach ausgeheizte, evakuierte und mit Argon gespülte Umfüllapparatur gebracht. Ein Teil der Probe wurde zur Anfertigung einer Guinier-Simon-Aufnahme mit einem trockenen Glasstab verrieben und in ein Markröhrchen ($\varnothing = 0,3$ mm) gefüllt, welches anschließend luftdicht verschlossen wurde. Der Rest wurde zur Aufbewahrung unter trockenem Argon in Glasampullen abgeschmolzen. Die Reflexabfolge wurde auf dem Guinierfilm (vgl. Abb. 50) mit einem Koinzidenzmaßstab abgelesen, während die Intensität der Reflexlagen abgeschätzt wurden. Die mit Hilfe der Programme *SOS 1* und *SOS 2* erhaltenen Werte sind in der Tabelle 64 angegeben, während die Pulverdaten der Tabelle 65 zu entnehmen sind. Anhand der aus Einkristalluntersuchungen erhaltenen Lageparametern und aus den Guinieraufnahmen ermittelten Gitterkonstanten wurden mit dem Programm *LAZY* eine Pulveraufnahme von TiPdGaF₆ simuliert (vgl. Abb. 51).

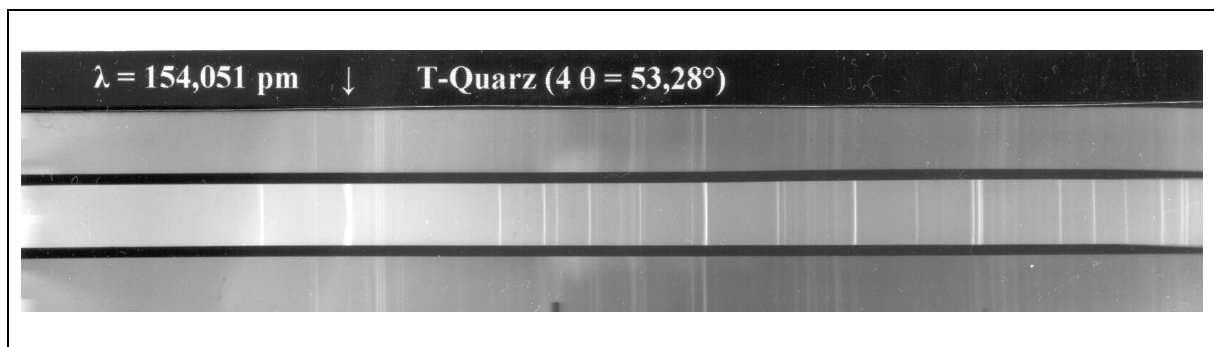
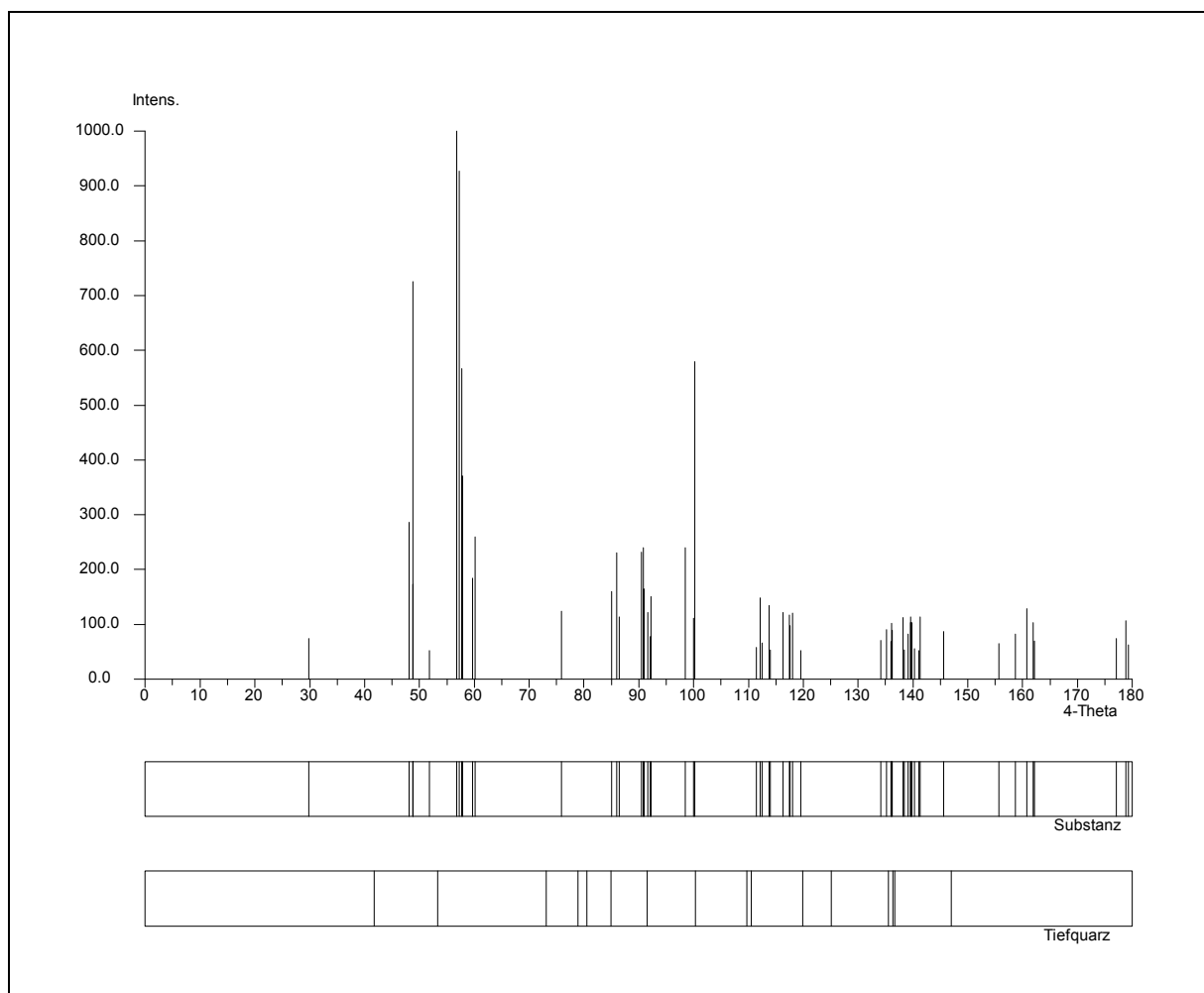
**Abb. 50** Pulveraufnahme von TiPdGaF₆**Abb. 51** Simulation einer Pulveraufnahme von TiPdGaF₆

Tabelle 64 Auswertung der Pulveraufnahme von TiPdGaF₆

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

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

Tabelle 65 Pulverdaten von TlPdGaF₆

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

9.3.2 Untersuchung am Einkristall

Die im Verhältnis zu den Auraten weniger luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Kristalle von TlPdGaF₆ wurden unter Hostinert[®] ausgesucht, welches als Sperrflüssigkeit diente. Nach den im Kapitel B 5.2 beschriebenen Kriterien erfolgte die Auswahl der Einkristalle. Die separierten Kristalle wurden in ein vorher ausgeheiztes und mit Argon gefülltes Markröhrchen ($\varnothing = 0,3$ mm) gebracht, welches anschließend mit einer Sparflamme gasdicht verschlossen wurde. Die röntgenographische Tauglichkeit der Einkristalle wurde mittels Schwenkaufnahmen an Weissenberg-Kameras untersucht. Eine weitere Überprüfung erfolgte am IPDS-Diffraktometer, die zugleich eine Gitterkonstantenbestimmung ermöglichte. Die Intensitäten wurden ebenfalls auf dem IPDS-Diffraktometer gesammelt. Mit dem daraus resultierenden Datensatz und den aus den Pulverdaten erhaltenen Gitterkonstanten wurde mit dem Programm *SHELXL-93* eine Strukturverfeinerung angestrebt. Aufgrund der Isotypie zum CsAgFeF₆ konnten die Lageparameter der Schweratome übernommen und die Fluoratome anschließend mittels Differenzfouriersynthese verfeinert werden. Eine in der niedersymmetrischen Raumgruppe $P n a 2_1$ ebenfalls durchgeführte Strukturrechnung konnte die Wahl der Raumgruppe $P n m a$ bestätigen. Die kristallographischen Daten sind in der Tabelle 66 angegeben, während die Lageparameter und anisotropen Temperaturfaktoren in der Tabelle 67 aufgelistet sind.

Tabelle 66 Kristallographische Daten von TlPdGaF₆

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

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

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

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

9.4 Strukturbeschreibung

9.4.1 Primärstruktur

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

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

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

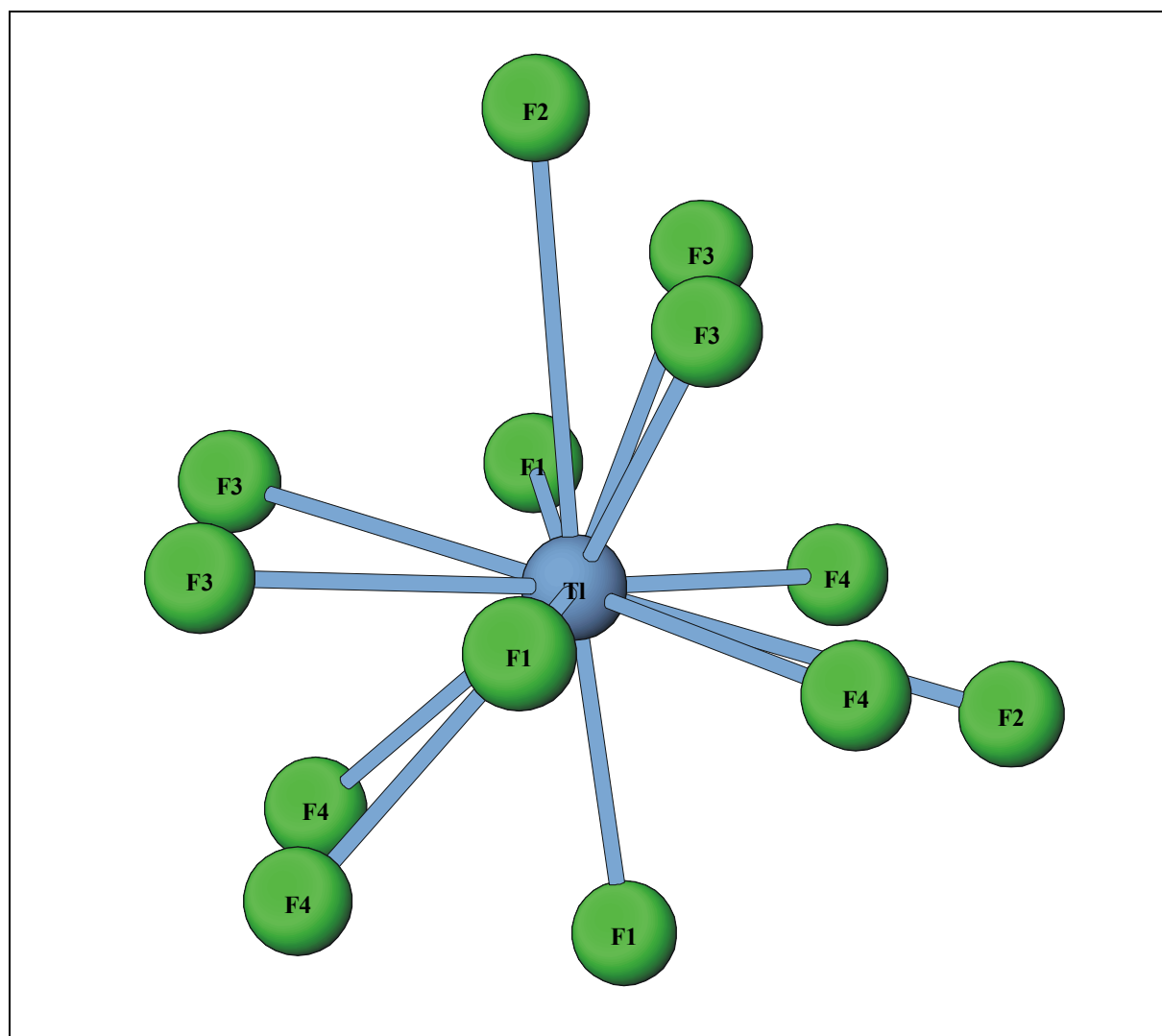
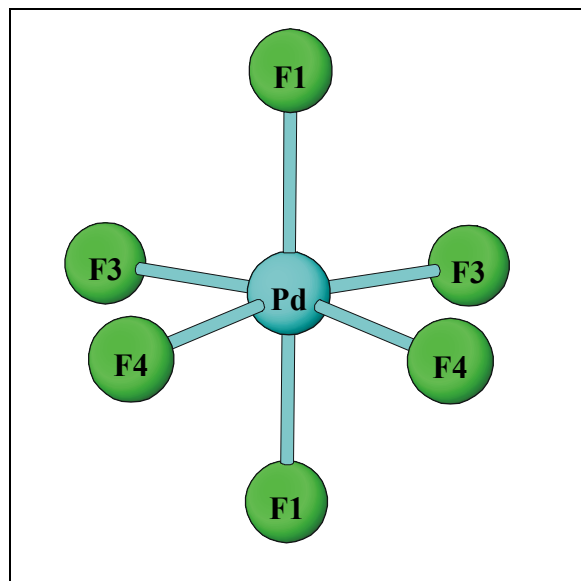
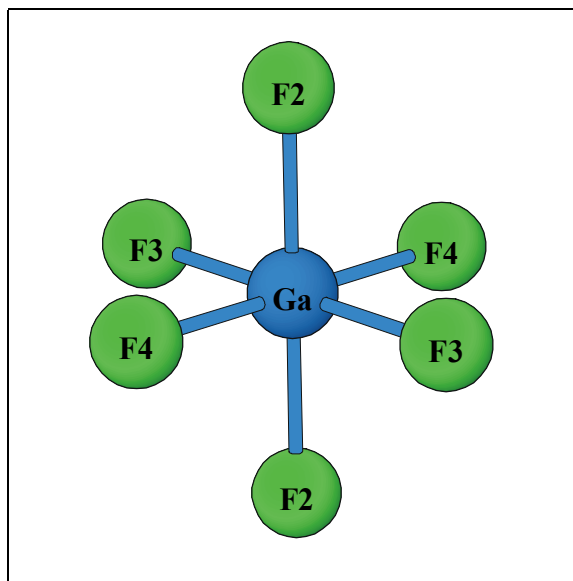
**Abb. 52** Koordinationspolyeder um Tl⁺

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

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

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

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

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

9.4.2 Sekundär- und Tertiärstruktur

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

entlang [010] eckenverknüpft, während sie mit den Palladiumoktaedern über F 3 als gemeinsame Ecke verbrücken. Die Thalliumpolyeder sind mit weiteren Thalliumbaugruppen vorwiegend flächen- aber auch eckenverknüpft.

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

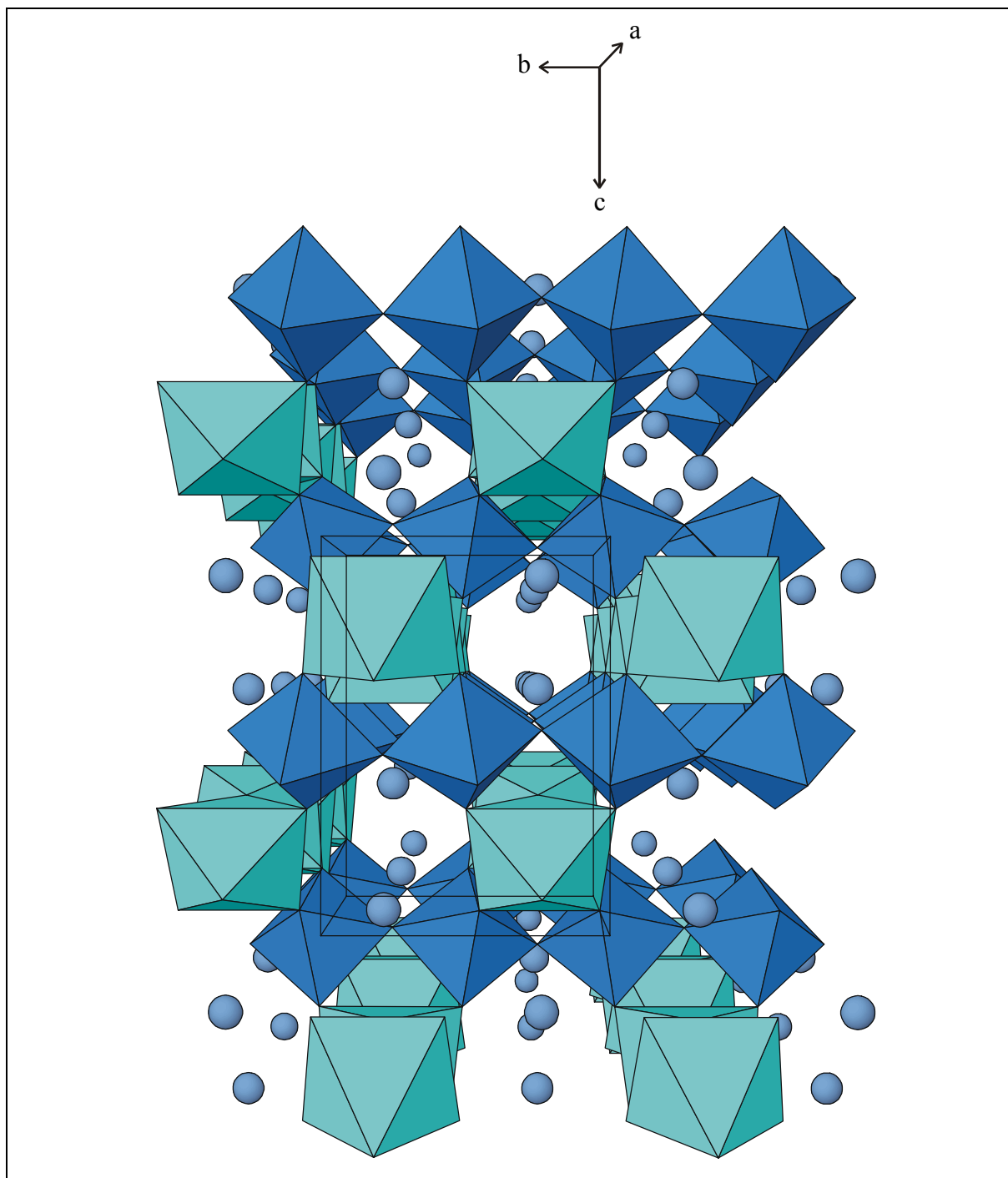


Abb. 55 Elementarzelle von TlPdGaF₆; Thalliumatome graublau, Galliumoktaeder azurblau, Palladiumoktaeder hellblau dargestellt

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

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

	F 1	F 2	F 3	F 4	C.N.	ECON ^{a)}	MEFIR ^{a)}
Tl	3/1 271,1 2 × 372,8	2/1 344,7 364,9	4/2 2 × 312,0 2 × 333,9	4/2 2 × 303,9 2 × 325,5	13	10,0	159,3
Pd	2/2 211,5 214,2	— 2 × 190,4	2/1 2 × 218,6	2/1 2 × 217,6	6	6,0	80,2
Ga	— 2 × 190,4	2/2 2 × 186,5	2/1 2 × 187,9	2/1 2 × 187,9	6	6,0	54,0
C.N.	3	3	4	4			
ECON ^{b)}	3,0	2,3	3,1	3,4			
MEFIR ^{b)}	133,7	137,4	139,8	140,2			

a) nur F⁻ als Liganden

b) nur Kationen als Liganden

Als Startwerte dienen: $r(\text{F}^-) = 133 \text{ pm}$, $r(\text{Tl}^+) = 140 \text{ pm}$, $r(\text{Pd}^{2+}) = 80 \text{ pm}$, $r(\text{Ga}^{3+}) = 60 \text{ pm}$

9.5 Madelunganteil der Gitterenergie, MAPLE

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

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

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

9.6 Schlußbemerkung

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

10 Syntheseveruche im System TlF / PdF₂ / MF₃

10.1 Untersuchungen mit FeF₃

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

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

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

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

Tabelle 73 Ergebnisse der am IPDS durchgeführten Gitterkonstantenbestimmungen

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

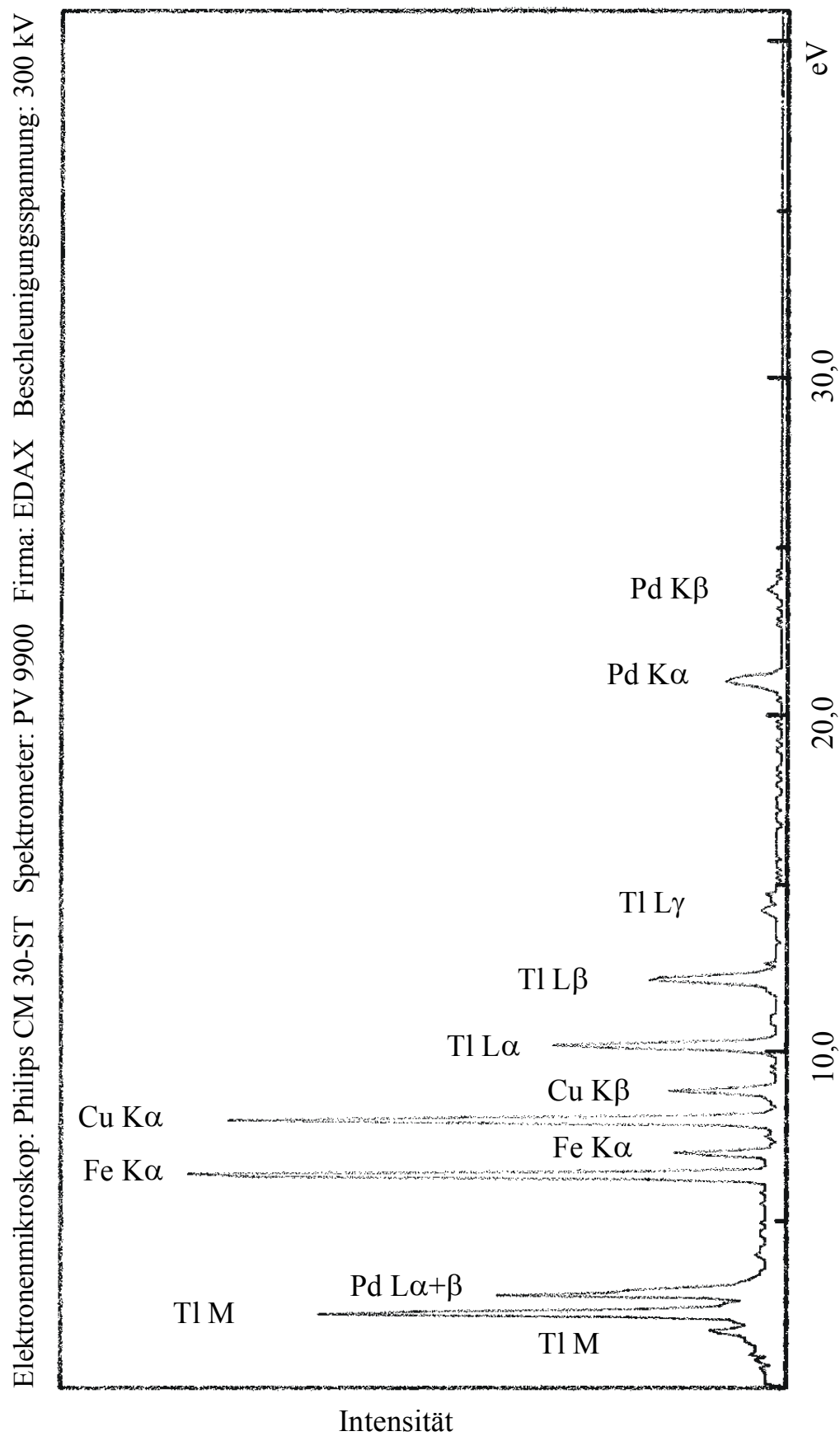


Abb. 56 EDX-Untersuchung der grünen Einkristalle

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

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

MnF₃ :

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

InF₃ :

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