

D Zusammenfassung

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

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

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

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

Guinier-Simon-Daten

$a = 573,17(4) \text{ pm}$

$c = 2780,4(3) \text{ pm}$

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

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

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

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

Guinier-Simon-Daten

$a = 1034,5(1) \text{ pm}$

$c = 1614,1(3) \text{ pm}$

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

$\text{La}_2\text{F}[\text{AuF}_4]_5$

Durch Einkristalluntersuchungen von gelbem $\text{La}_2\text{F}[\text{AuF}_4]_5$ konnten Lageparameter, interatomare Abstände und anisotrope Temperaturfaktoren bestimmt werden und die bereits bekannte Struktur bestätigt werden. $\text{La}_2\text{F}[\text{AuF}_4]_5$ kristallisiert isotyp zum $\text{Sm}_2\text{F}[\text{AuF}_4]_5$:

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

Guinier-Simon-Daten

Siemens AED 2

U. Engelmann

$a = 836,80(3)$ pm

$a = 837,6(2)$ pm

$a = 837,1(1)$ pm

$c = 2602,2(2)$ pm

$c = 2604,8(8)$ pm

$c = 2604,9(3)$ pm

Das Au^{3+} Ion ist in $\text{La}_2\text{F}[\text{AuF}_4]_5$ wie erwartet quadratisch-planar von vier Fluoridionen umgeben. Um das La^{3+} Ion sind sechs Fluorteilchen trigonal-prismatisch angeordnet und drei weitere überkappen dieses Prisma über die Vierecksflächen zur Koordinationszahl 9.

$\text{Y}_2\text{F}[\text{AuF}_4]_5$

Anhand von Einkristalldaten wurde eine neue Struktur für das mit gelber Farbe kristallisierende $\text{Y}_2\text{F}[\text{AuF}_4]_5$ abgeleitet. Danach kristallisiert $\text{Y}_2\text{F}[\text{AuF}_4]_5$ in einem eigenen Strukturtyp:

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

Guinier-Simon-Daten

$a = 1188,9(3)$ pm

$b = 797,4(2)$ pm

$\beta = 89,18(3)$

$c = 895,7(3)$ pm

Aufgrund der zu $\text{Er}_2\text{F}[\text{AuF}_4]_5$ annähernd identischen Lageparameter von $\text{Y}_2\text{F}[\text{AuF}_4]_5$ (hier allerdings triklin gerechnet) ergibt sich auch eine weitgehend ähnliche Struktur. Das Koordinationspolyeder um Y^{3+} ist ein leicht verzerrtes dreifach-überkapptes trigonales Prisma mit der Koordinationszahl 9, das Au^{3+} Ion ist wie stets quadratisch-planar von vier Fluoridionen umgeben.

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

Pb[AuF₄]₂

Durch Kombination von Guinier-Simon-Pulveraufnahmen und mäßigen Einkristalldaten wurde eine Struktur für Pb[AuF₄]₂ vorgeschlagen. Gelbes Pb[AuF₄]₂ kristallisiert demnach in einem eigenen Strukturtyp:

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

Guinier-Simon-Daten

Stoe IPDS

$a = 572,56(6) \text{ pm}$

$\alpha = 93,449(8)$

$a = 574,1(2) \text{ pm}$

$\alpha = 93,36(3)$

$b = 573,40(5) \text{ pm}$

$\beta = 101,102(9)$

$b = 575,4(2) \text{ pm}$

$\beta = 101,04(3)$

$c = 1075,95(3) \text{ pm}$

$\gamma = 90,118(8)$

$c = 1081,1(3) \text{ pm}$

$\gamma = 90,02(3)$

In Pb[AuF₄]₂ ist das Pb²⁺ Ion danach verzerrt quadratisch-antiprismatisch umgeben, besitzt also die Koordinationszahl 8, während eine für das Au³⁺ Ion typische quadratisch-planare Anordnung der Fluorteilchen vorliegt.

Au[AuF₄]₂

Mit der Untersuchung an gelben Kristallen von Au[AuF₄]₂ konnten erstmals Einkristalldaten und Guinier-Simon-Pulveraufnahmen von Au[AuF₄]₂ in Übereinstimmung gebracht werden. Au[AuF₄]₂ kristallisiert wie folgt:

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

Guinier-Simon-Daten

Siemens AED 2

$a = 526,03(7) \text{ pm}$

$a = 526,2(5) \text{ pm}$

$b = 1070,3(2) \text{ pm}$

$\beta = 90,64(2)$

$b = 1071,4(9) \text{ pm}$

$\beta = 90,69(8)$

$c = 573,80(7) \text{ pm}$

$c = 573,80(4) \text{ pm}$

In Au[AuF₄]₂ ergibt sich für das Au³⁺ Ion eine quadratisch-planare Umgebung, für das Au²⁺ Ion hingegen eine infolge des Jahn-Teller-Effektes stark verzerrte oktaedrische Anordnung der Liganden.

Untersuchungen im System TlF / PdF₂ / MF₃

TlPdGaF₆

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

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

Guinier-Simon-Daten

a = 729,8(1) pm

b = 740,11(9) pm

c = 1021,8(2) pm

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

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

LiMF₆ M = (Rh, Ir)

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

LiRhF₆

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

Synchroton-Pulver-Daten

a = 502,018(7) pm

c = 1355,88(3) pm

LiIrF₆

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

Synchroton-Pulver-Daten

a = 506,148(4) pm

c = 1362,60(2) pm

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

Li_2RhF_6

Auch die Einkristalluntersuchung von gelbem Li_2RhF_6 diene zur genauen Bestimmung der Lageparameter und damit auch der interatomaren Abstände, ferner um detaillierte Aussagen über den Einfluß der Ordnungszahl und Elektronenkonfiguration auf die Zellabmessungen zu erhalten. Li_2RhF_6 kristallisiert im Trirutiltyp:

tetragonal, R. G.: $P 4_2/m n m$ (Nr. 136), $Z = 2$

Synchroton-Pulver-Daten

$a = 443,88(8) \text{ pm}$

$c = 905,57(2) \text{ pm}$

Neben Li^+ ist auch Rh^{4+} oktaedrisch von sechs Fluorteilchen umgeben.

 K_2IrF_6

Die Einkristalluntersuchung an gelbem K_2IrF_6 diene ebenfalls zur Bestimmung der Lageparameter sowie damit der M-F Abstände der Salze MF_6^{n-} ($n = 1, 2$). K_2IrF_6 kristallisiert isotyp zum K_2GeF_6 :

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

IPDS

$a = 578,88(7) \text{ pm}$

$c = 465,06(5) \text{ pm}$

Während Ir^{4+} in K_2IrF_6 oktaedrisch koordiniert ist, ordnen sich zwölf Fluorteilchen in Form eines Antikuboktaeders um das Zentralteilchen K^+ an.