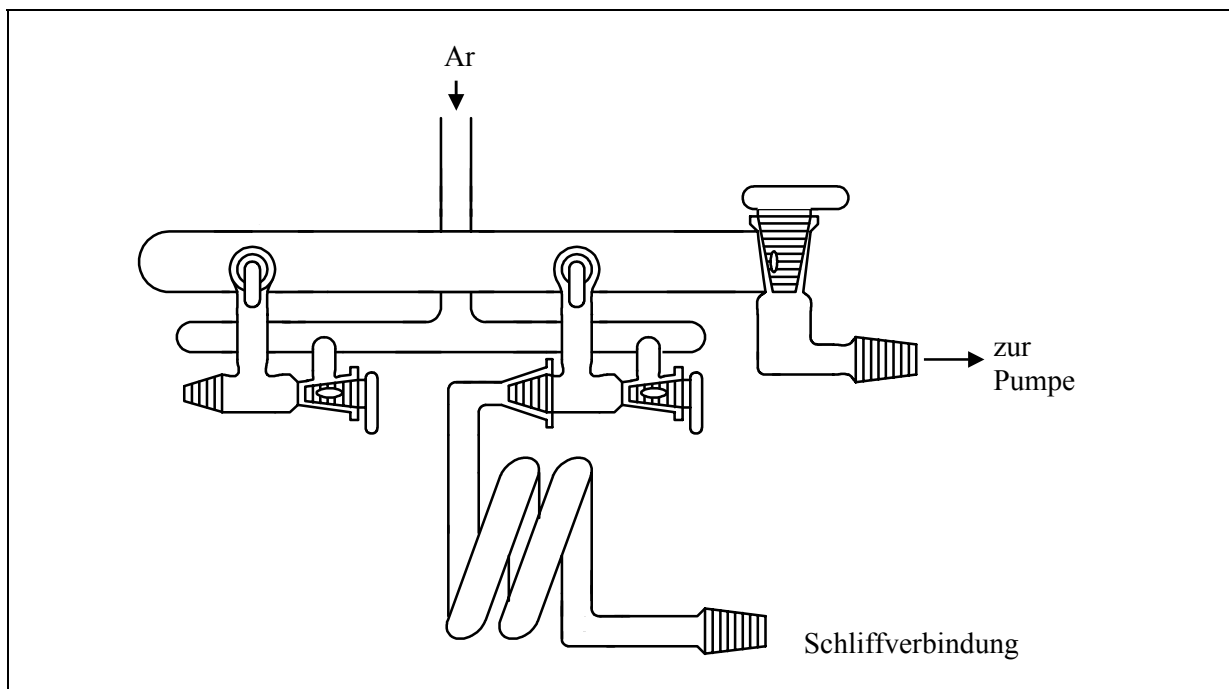


## B Allgemeiner Teil

### 1 Apparative Grundlagen

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

#### 1.1 Verteilerapparatur



**Abb. 1** Verteilerapparatur aus Duran-Glas

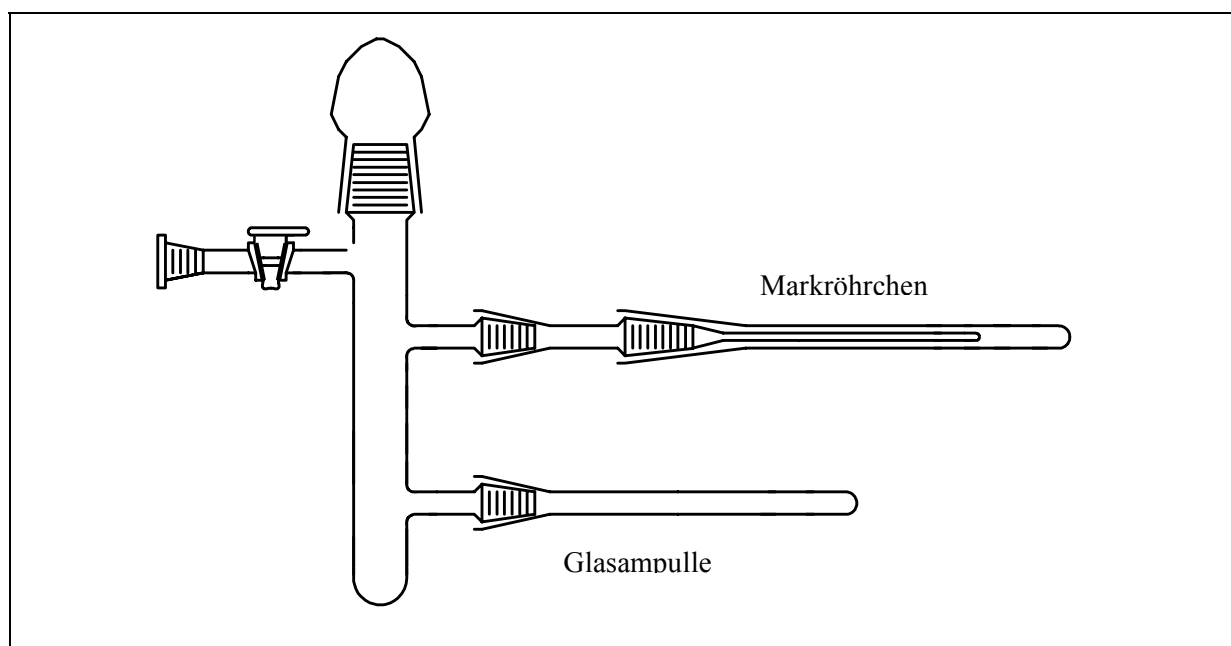
Die Verteilerapparatur (Abb. 1) aus Duran-Glas ermöglicht das Arbeiten unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß. Sie kann wahlweise evakuiert oder mit Argon geflutet werden. Zum Erreichen eines Druckbereiches von ca. 0,01 mbar (Vakuum) dient eine Drehschieber-Ölrotationspumpe der Firma Leybold-Heraeus.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

## 1.2 Reinigung und Trocknung von Argon

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

## 1.3 Umfüllapparatur

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



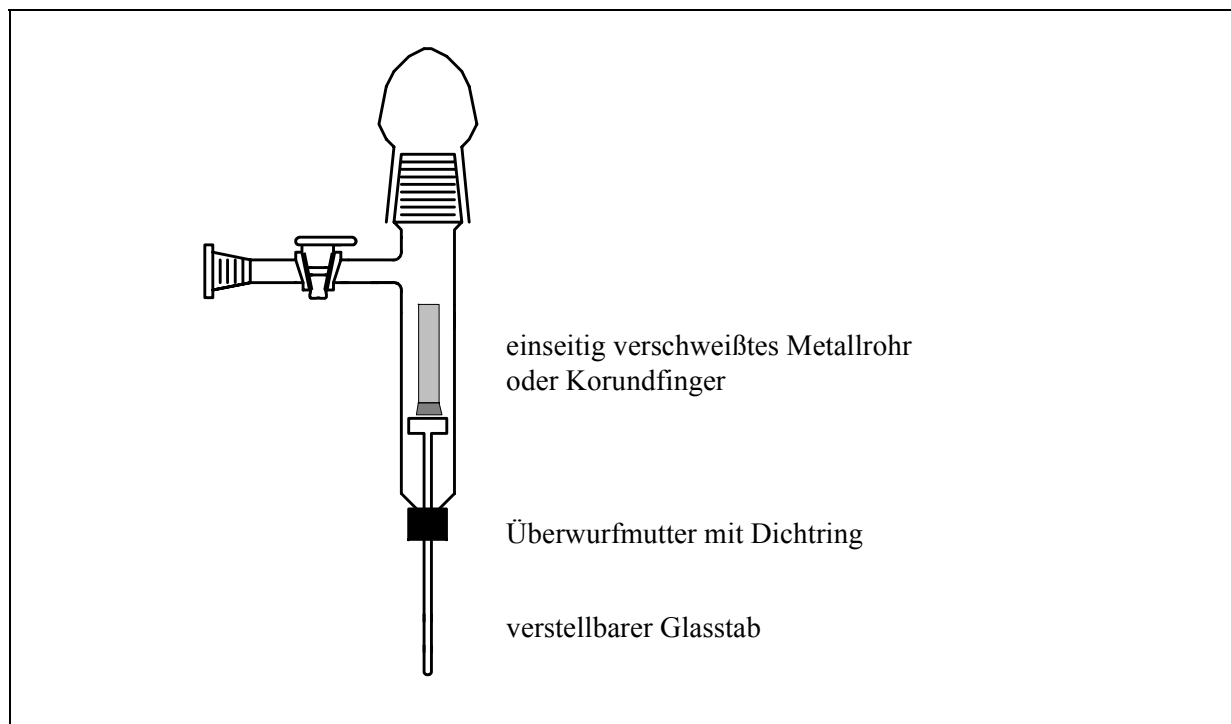
**Abb. 2** Umfüllapparatur

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

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

## 1.4 Bombenfüllapparatur

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



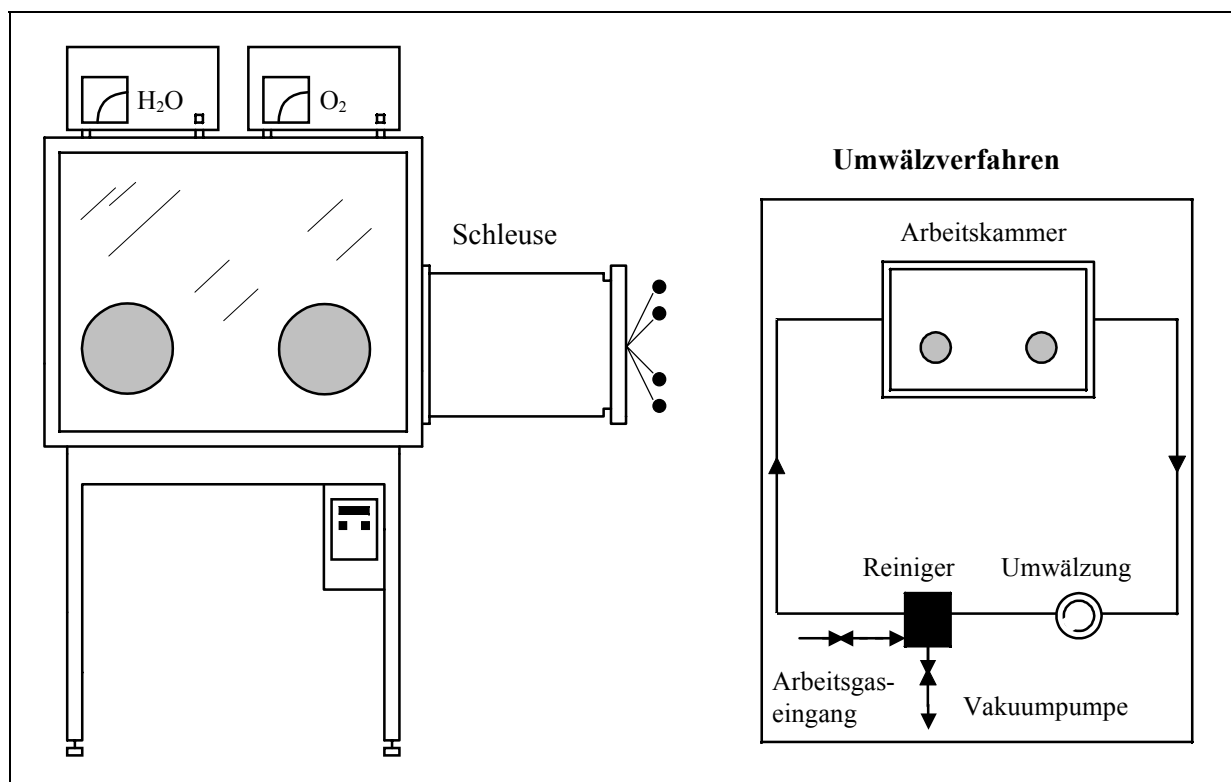
**Abb. 3** Bombenfüllapparatur

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

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

## 1.5 'Glove-Box'

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



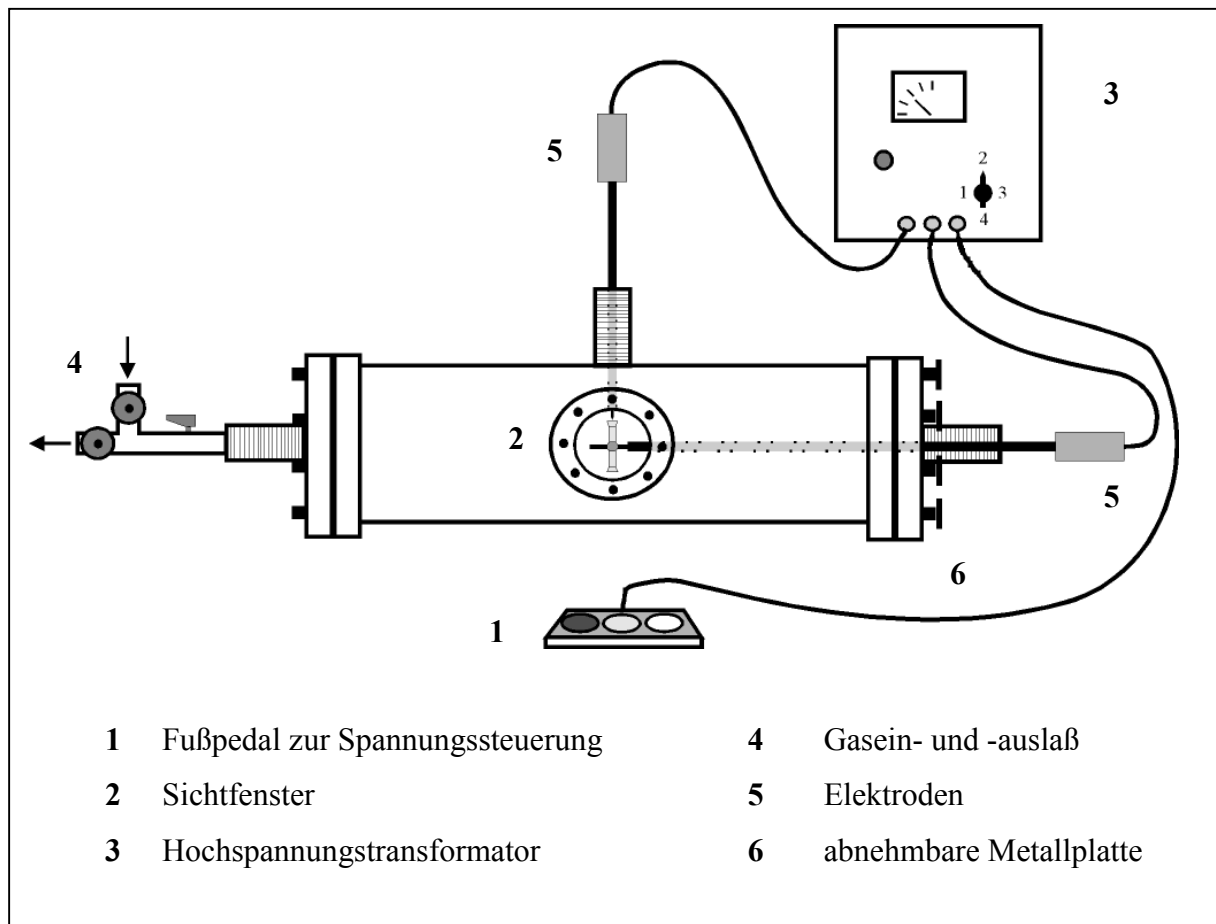
**Abb. 4** 'Glove-Box' und Umwälzverfahren zur Argon-Reinigung

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

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

## 1.6 Lichtbogenschweißanlage

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



**Abb. 5** Lichtbogenschweißanlage

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

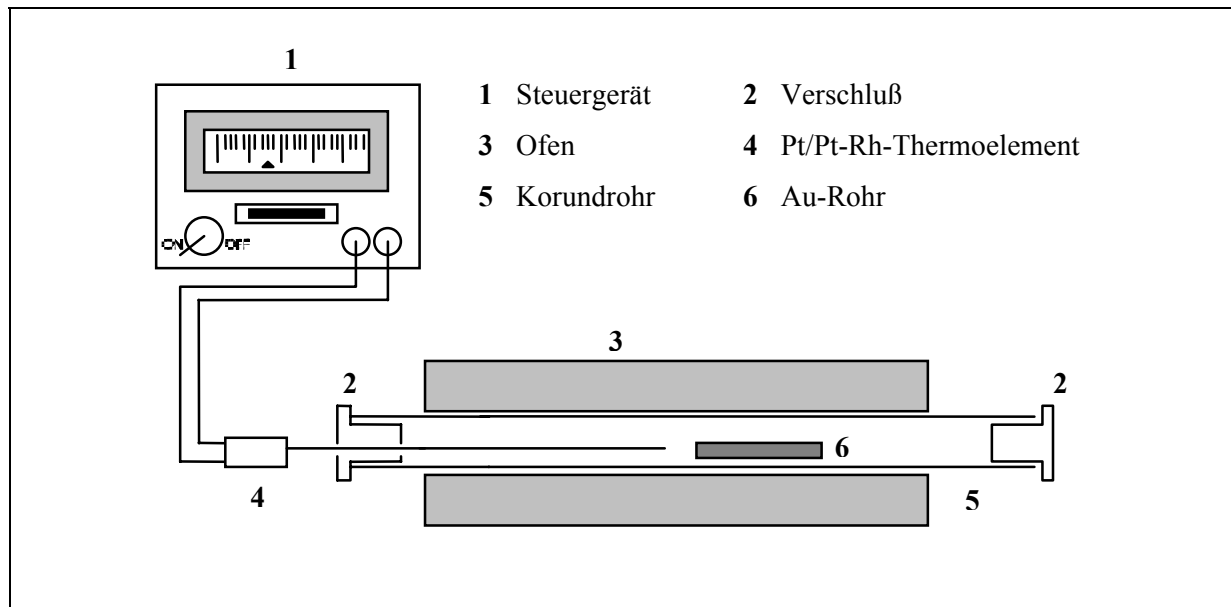
Mitte des Sichtfensters gebracht und die Wolframspitze der zweiten Elektrode auf das Metallrohr gelegt. Über das Sichtfenster wird vor dem eigentlichen Schweißvorgang ein Schweißeraufsatz zum Sichtschutz gelegt. Mit Hilfe des Fußpedals wird eine Hochspannung auf die Elektroden gegeben, die beim Entfernen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

## **1.7 Rohröfen**

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

### **1.7.1 Heizrohröfen**

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



**Abb. 6** Temper-Rohrofen

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

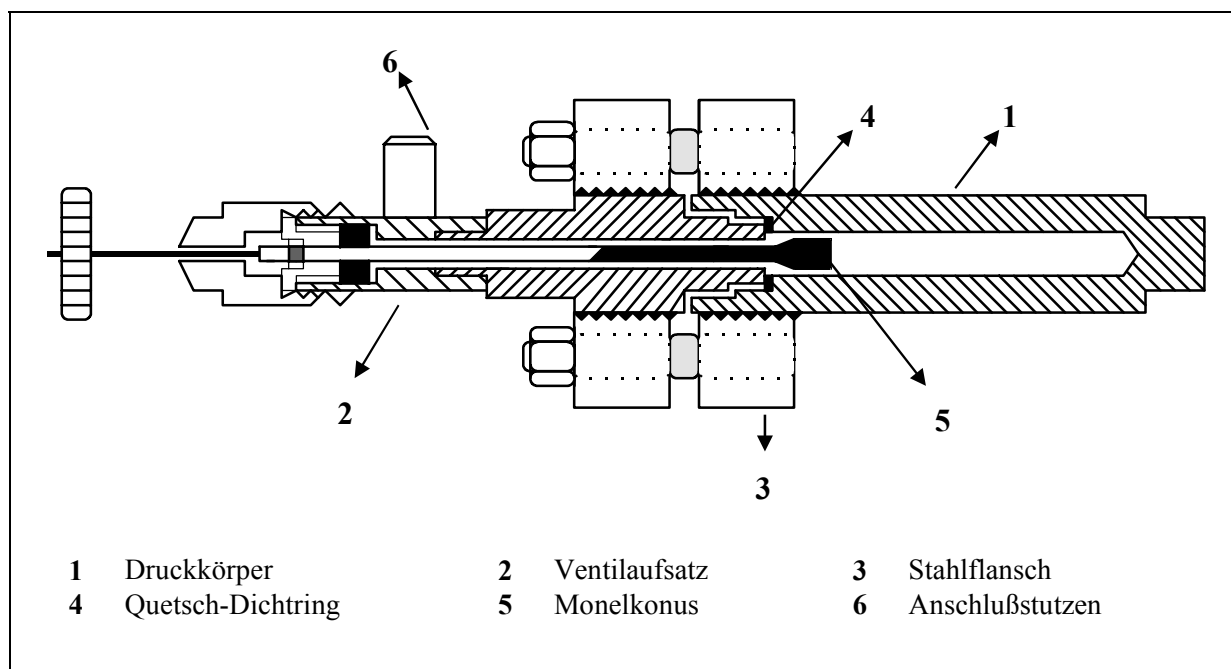
### 1.7.2 Rohröfen der Fluorierungsanlage

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



## 1.8 Autoklav

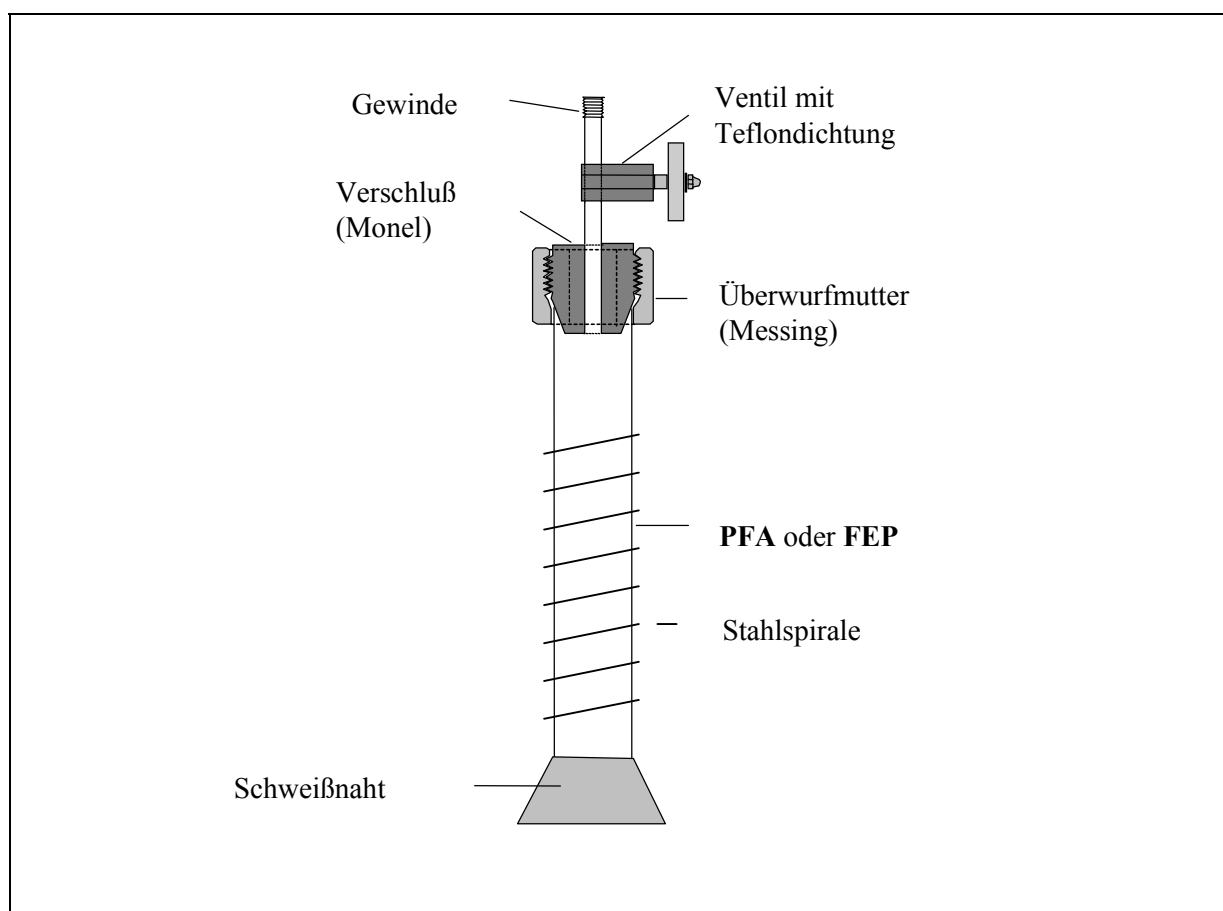
Der Autoklav (Abb. 7) besteht aus einem Druckkörper und einem Ventilaufsatz, die beide aus Monelmetall gefertigt sind. Der Druckkörper wird mit dem Ventilaufsatz durch zwei Stahlflansche verbunden, die mit vier Schrauben zusammengehalten werden. Zwischen Druckkörper und Ventilaufsatz befindet sich eine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



**Abb. 7** Autoklav

## 1.9 PFA-Finger bzw. FEP-Finger

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



**Abb. 8** PFA-Finger bzw. FEP-Finger

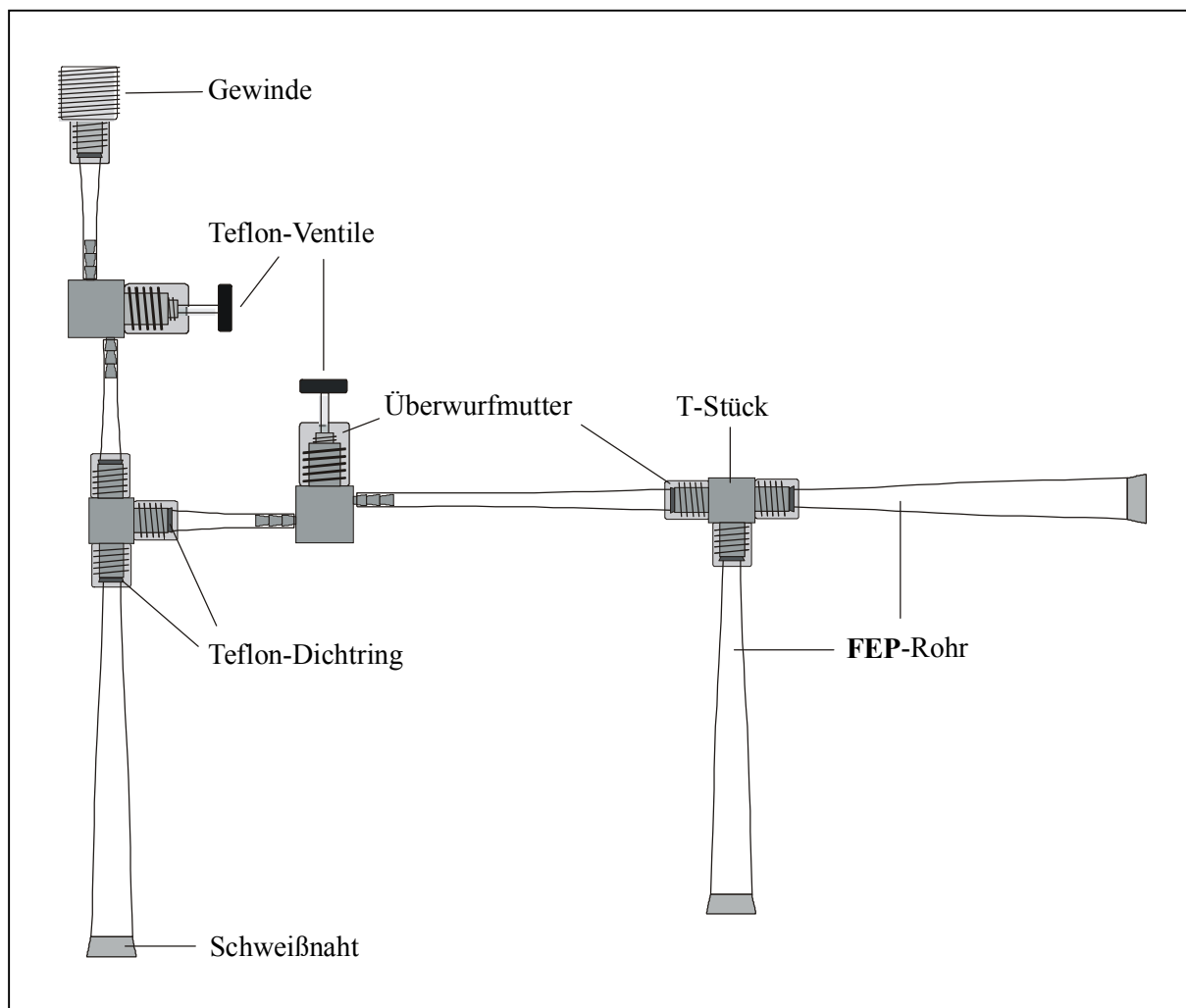
Durch das äußerst inerte Verhalten von PFA bzw. FEP (Fluoriertes Ethylen-Propylen-Copolymer) eignen sich diese Materialien besonders für die Umsetzung leicht reduzierbarer Fluoride (z. B.  $\text{SbF}_5$ ,  $\text{AsF}_5$ ), zum Einkondensieren von aHF, Fluor, Argon und  $\text{BF}_3$  oder zum Aufbewahren von aHF über  $\text{K}_2\text{NiF}_6$ . Die Transparenz der Materialien PFA bzw. FEP ermöglichen eine Beobachtung des Reaktionsverlaufs, wie z. B. Farbänderungen, Löslichkeit von Verbindungen und Gasentwicklung. Ein weiterer Vorteil besteht darin, im System einen Überdruck von bis zu 15 bar aufzubauen, jedoch sollte der Druck nicht zu hoch gewählt

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

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

## 1.10 FEP-Modulsystem

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



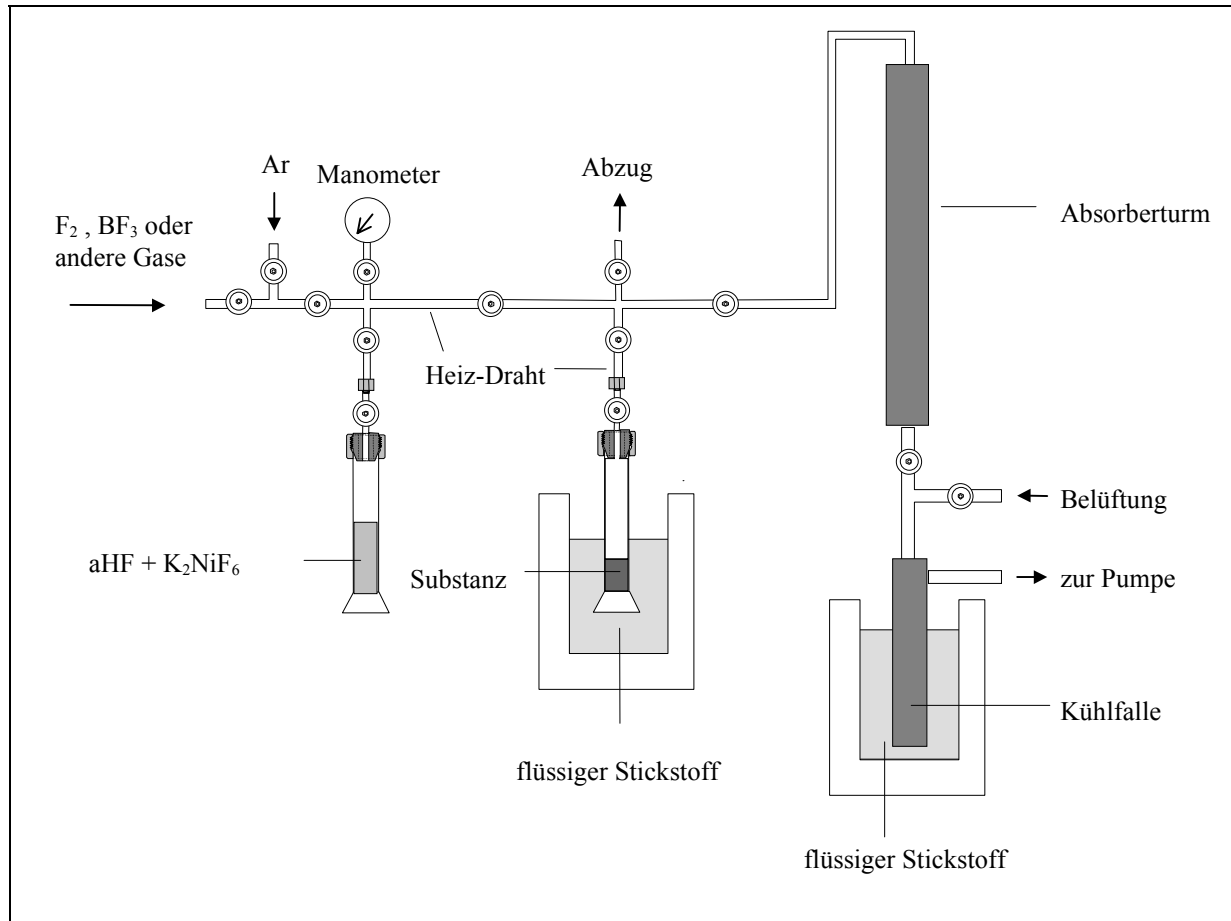
**Abb. 9** FEP-Modulsystem

Wie man der Zeichnung entnehmen kann, wird das FEP-Rohr einfach auf das Teflonventil aufgesteckt. Hingegen wird das FEP-Rohr in das T-Stück eingebracht und mittels eines konisch zulaufenden Teflonring durch Anschrauben der Überwurfmutter die Verbindung gasdicht verschlossen. Um das FEP-System an die HF-Anlage anzuschrauben, ist ein FEP-Rohr mit einem entsprechenden Metallaußengewinde verbunden. Der Vorteil des FEP-Systems liegt darin, daß die eingesetzten Substanzen nur mit inertem FEP und Teflon in Berührung kommen. So läßt sich beispielsweise in einem Reaktionsfinger  $\text{SbF}_5$  aus  $\text{SbF}_3$  und

elementarem Fluor in aHF erzeugen und das  $\text{SbF}_5$  anschließend in einen anderen Reaktionsfinger überführen, ohne es mit Metallrohren der HF-Anlage (Reduktion zu  $\text{SbF}_3$ ) in Verbindung zu bringen. Ein weiterer Vorteil ist die Flexibilität der FEP-Verbindungsrohre. Dadurch ist ein leichteres Dekantieren gewährleistet, wodurch eine in aHF lösliche Verbindung, bei gleichzeitiger Anwesenheit einer unlöslichen Verbindung, nach dem Dekantieren und Abdestillieren der überschüssigen aHF, rein dargestellt werden kann. Ein Nachteil des Systems ist der geringe Überdruckbereich (bis ca. 1,5 bar) bei dem ein sicheres Arbeiten noch gewährleistet ist. Eine Erhöhung des Überdruckbereiches ließe sich jedoch durch Veränderung der Ein- und Auslaßstutzen der Teflonventile erzielen, in dem sie wie die Teflon-T-Stücke mit einem Schraubgewinde versehen würden. Gleichzeitig würde das Ausziehen der genormten FEP-Rohre entfallen.

## 1.11 HF-Anlage

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

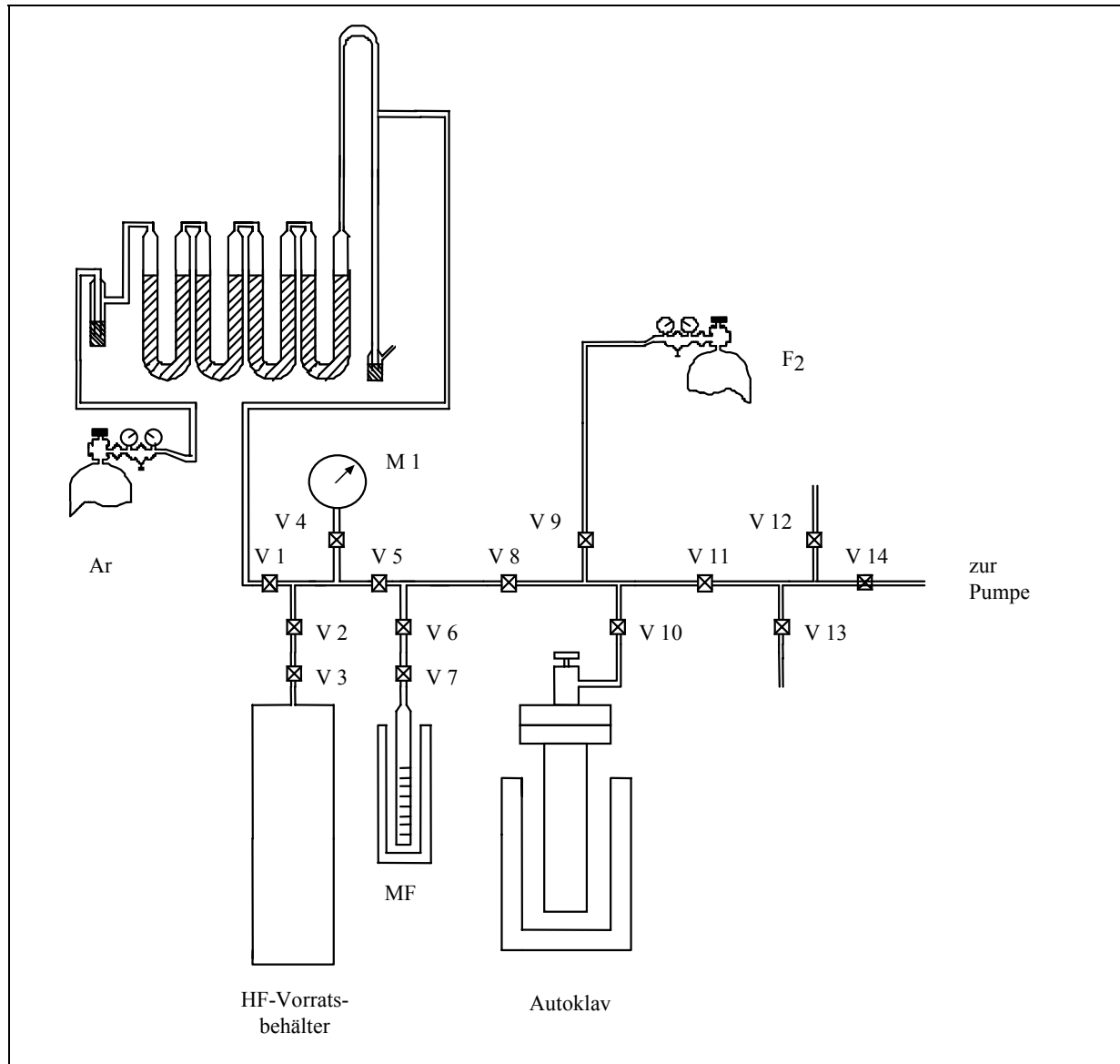


**Abb. 10** HF-Anlage

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

## 1.12 Autoklavenfüllanlage

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



**Abb. 11** Autoklavenfüllanlage

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

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

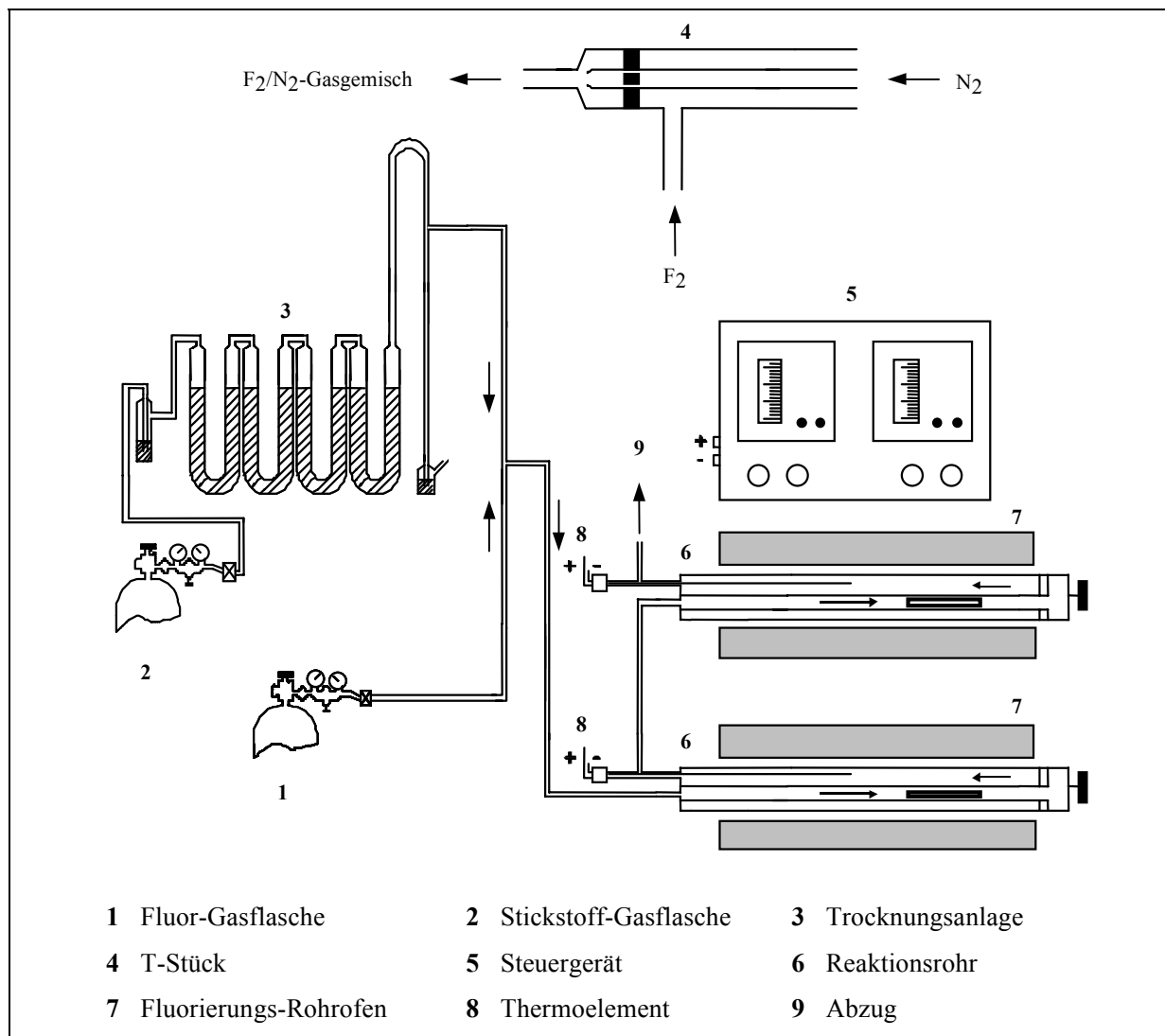


### 1.13 Fluorierungsanlage

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

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

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



**Abb. 12** Fluorierungsanlage

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

das ebenfalls von der Fluor-Gasflasche in das T-Stück geleitete Fluor mit, und wird von dort durch Kupferohre zu den Rohröfen geführt. Die Menge des mitgerissenen Fluors kann durch einen Druckminderer der Firma Matheson eingestellt werden. Die Menge des austretenden Stickstoffs wird über ein an der Stickstoff-Gasflasche angebrachtes Reduzierventil dosiert. Meist wird die Anlage mit einem Stickstoff-Fluor-Verhältnis von 10 : 1 betrieben. Die Stickstoff-Trocknungsanlage besteht aus zwei hintereinander geschalteten U-Rohren, die mit festem KOH, Phosphorpentoxid auf Bimsstein, Molekularsieb der Porenweite 3 Å und Blaugel gefüllt sind. Dadurch werden im Stickstoff befindliches Wasser und Kohlendioxid entfernt. Um mehrere Proben gleichzeitig fluorieren zu können, sind zwei Fluorierungsöfen hintereinander geschaltet, die von dem Stickstoff-Fluor-Gasgemisch durchströmt werden. Der dritte und gleichzeitig am tiefsten gelegene Fluorierungsöfen – in der Abb. 12 nicht eingezeichnet – ist nur mit einem Zuleitungssystem versehen und dient ebenfalls zum längeren Fluorieren unter sogenanntem stehendem Fluor. Die unterschiedlichen Fluorierungssysteme werden über ein T-Stück mit dem Gaszuleitungssystem verbunden. Bei der Fluorierung ist daher zu beachten, daß die untersten Öfen, in denen zuerst das reine Stickstoff-Fluor-Gasgemisch gelangt, möglichst mit schon „anfluorierten“ Verbindungen beschickt werden. Außerdem sollten diese Verbindungen keine hohe Flüchtigkeit besitzen, da es infolge partieller Sublimation zu Verunreinigungen der anderen Proben kommen kann. Der oberste der drei Fluorierungsöfen dient zum sogenannten „anfluorieren“, da das den Ofen durchströmende Fluor inzwischen mit Verunreinigungen belastet sein kann. Vom letzten Ofen gelangen die Restspuren an Fluor in den Abzug, die dann an Filtern aus Aktivkohle und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  absorbiert werden.

## 2 Fluorierungsmethoden

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

### 2.1 Fluorierung im verdünnten Fluorstrom

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

### 2.2 Fluorierung unter stehendem Fluor

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

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

## 2.3 Fluorierung in wasserfreier HF

Die Darstellung von Fluoriden in wasserfreiem Fluorwasserstoff eignet sich u. a. besonders für metallische Ausgangsverbindungen. Die Fluorierung wird in der HF-Anlage durchgeführt. Das zu fluorierende Metall – oder eine andere Substanz – wird in den PFA-Finger gegeben, dieser an die HF-Anlage angeschraubt und die Anlage einschließlich PFA-Finger evakuiert. Nun wird die über  $\text{K}_2\text{NiF}_6$  aufbewahrte HF in den mit Substanz gefüllten PFA-Finger kondensiert. Eine Reaktion läßt sich anhand einer Farbänderung, an einer Abnahme des Bodenkörpers oder an einer Gasentwicklung erkennen. Während der Reaktionsdauer ist stets der Druck zu kontrollieren, um ein Bersten des PFA-Fingers (Druckbereich 0 - 15 bar) zu vermeiden. Steigt der Druck auf Werte um 1,5 bar an, so wird der PFA-Finger sofort gekühlt und der entstandene Wasserstoff durch Anlegen eines Unterdrucks der Anlage entzogen. Läßt sich das Gas nicht durch Evakuieren der Anlage entfernen, da es durch die Kühlung ausfriert, muß ein Druckausgleich durch Öffnen des Überdruckventils, unter Wegnahme der Kühlung, erfolgen. Nach beendeter Reaktion wird die HF in den mit  $\text{K}_2\text{NiF}_6$  gefüllten PFA-Finger zurückkondensiert, die HF-Anlage evakuiert und mit Argon geflutet. Die gebildeten Fluoride werden in der 'Glove-Box' dem PFA-Finger entnommen und in eine Umfüllapparatur gegeben. Eine in der 'Glove-Box' durchgeführte Wägung läßt erste Rückschlüsse auf die entstandene Verbindung zu.

## 2.4 Druckfluorierung im Autoklaven

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

## 3 Darstellung der Ausgangsverbindungen

### 3.1 Darstellung von aHF

Die käufliche HF hat einen Reinheitsgrad von 99,5 % und ist mit geringen Mengen von  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$  und  $\text{O}_2$  verunreinigt. Die Reinigung erfolgt an der Autoklavenfüllanlage. Die käufliche HF wird vom HF-Vorratsbehälter in einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten Autoklaven (Innenvolumen 48 ml) einkondensiert und die flüchtigen Bestandteile ( $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  und  $\text{N}_2$ ) durch Anlegen eines Vakuums entfernt. Das in der HF befindliche Wasser setzt man durch Zugabe einer geringen Menge Fluor und durch Heizen des Autoklaven bei 350 °C zu HF und  $\text{O}_2$  um. Nach zwei Tagen wird der Autoklav aus dem erkalteten Ofen genommen und an der Autoklavenfüllanlage angeschraubt. Der entstandene Sauerstoff wird wieder durch Evakuieren des mit flüssigem Stickstoff gekühlten Autoklaven entfernt. Die reine, wasserfreie HF wird in mit  $\text{K}_2\text{NiF}_6$  gefüllte PFA-Finger einkondensiert und dort aufbewahrt.

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

Das dunkelrote Dikaliumhexafluoronickelat dient als Trocknungsmittel und Indikator für wasserfreien Fluorwasserstoff, da es mit Wasser unter Freisetzung von Sauerstoff und Bildung eines braunen Niederschlages reagiert. Zur Darstellung von  $\text{K}_2\text{NiF}_6$  werden KCl und  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$  im Molverhältnis 2 : 1 eingewogen, gemörsert, im Trockenschrank getrocknet und in den Fluorierungs-ofen gestellt. Der Ofen wird durch langsame Temperatursteigerung (50 °C pro Tag) auf 400 °C geheizt und das Endprodukt nach Erreichen einer homogenen dunkelroten Färbung der Fluorierungsanlage entnommen.

### 3.3 Darstellung von $\text{AuCl}_3$

Nach beendeter Kristallzüchtung in Goldrohren fallen Goldreste sowohl in elementarer als auch gebundener Form an, die zur Darstellung von  $\text{AuCl}_3$  herangezogen werden. Die Goldverbindungen werden in konzentrierter HCl und  $\text{H}_2\text{O}_2$  aufgelöst und mit Zinkgranalien gefällt. Der entstandene Niederschlag wird über eine Glasfritte der Porengröße G 3 abgesaugt, mit dest. Wasser gewaschen und in konz. HCl und  $\text{H}_2\text{O}_2$  gelöst. Das goldfreie Filtrat wird verworfen. Die gelbe Lösung wird mit NaOH-Plätzchen versetzt, bis sich ein pH-Wert von 6 einstellt. Das gelöste Gold wird mit  $\text{FeSO}_4$  unter Bildung eines braunen Niederschlages gefällt, welcher von der Lösung abfiltriert und gewaschen wird. Die Trennung erfolgt wieder

mit einer Glasfritte der Porenweite G 3. Der Filterkuchen wird im Trockenschrank getrocknet und anschließend in der Chlorierungsanlage zu  $\text{AuCl}_3$  umgesetzt.

Um elementares Gold rasch zu chlorieren, sollte es in fein verteilter Form vorliegen. Daher löst man es in Königswasser auf, dampft die gelbe Lösung bis fast zur Trockne ein, löst den roten Rückstand in verd.  $\text{HCl}$  und gibt  $\text{FeSO}_4$  dazu, bis die Lösung über dem braunen Niederschlag klar erscheint. Nach dem Filtrieren wird der Rückstand im Trockenschrank getrocknet. Das getrocknete Goldpulver wird in ein Korundschiffchen gegeben, in die Chlorierungsanlage geschoben und ein mäßiger Chlorstrom über das Schiffchen geleitet. Der Ofen wird auf eine Betriebstemperatur von  $220\text{ }^\circ\text{C}$  eingestellt. Das im Schiffchen befindliche Goldpulver setzt sich zu  $\text{AuCl}_3$  um, welches aus der heißen Ofenzone sublimiert und sich an den kälteren Stellen des Quarzrohres in Form von roten langen Nadeln niederschlägt. Nach erfolgter Reaktion wird der Ofen ausgeschaltet und nach dem Abkühlen Argon durch die Anlage geleitet. Unter strömendem Argon wird das hydrolyseempfindliche  $\text{AuCl}_3$  von der Chlorierungsanlage in eine vorher ausgeheizte Umfüllapparatur gegeben und dann zu kleineren Portionen (ca. 1 g Substanz) in Glasampullen abgeschmolzen.

### 3.4 Darstellung von $\text{AuF}_3$

Um  $\text{AuF}_3$  herzustellen, gibt man  $\text{AuCl}_3$  in ein Korundschiffchen und stellt dieses in den Fluorierungs-ofen. Durch langsame Temperatursteigerung ( $50\text{ }^\circ\text{C}$  pro Tag) bis auf  $200\text{ }^\circ\text{C}$  verhindert man das Sublimieren von  $\text{AuCl}_3$  aus dem Korundschiffchen und eine zu heftige Reaktion mit Fluor. Um homogenes orangerotes  $\text{AuF}_3$  zu erhalten, muß die Substanz des öfteren fein verrieben werden. Nach 7 Tagen kann das gebildete  $\text{AuF}_3$  der Fluorierungsanlage entnommen werden. Wegen der Hydrolyseempfindlichkeit von  $\text{AuF}_3$  wird dieses direkt von der Fluorierungsapparatur in eine gut ausgeheizte Umfüllapparatur gegeben und in Glasampullen (ca. 1 g Substanz) abgeschmolzen.

### 3.5 Darstellung von TlF

In einer Platinschale wird  $\text{Tl}_2\text{CO}_3$  mit genügend 40 % iger  $\text{HF}$  gelöst. Die erhaltene Lösung wird bis zur Trockne eingedampft. Nach erneutem Lösen in 40 % iger  $\text{HF}$  und eindampfen wird das erhaltene Produkt in der Platinschale geschmolzen. Das so gebildete, zu einer harten, glänzenden Masse erstarrte TlF wird in eine Umfüllapparatur gebracht, gemörsert und zur Aufbewahrung unter trockenem Argon in Glasampullen abgeschmolzen.

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

Eine entsprechende Menge  $\text{Tl}_2\text{CO}_3$  wird in einem Korundschiffchen in die Fluorierungsanlage gebracht. Die Fluorierung wird bei Raumtemperatur gestartet und binnen zwei Wochen auf  $300\text{ }^\circ\text{C}$  erhöht. Um eine restlose Umsetzung zum  $\text{TlF}_3$  zu gewährleisten, wird der Inhalt mehrmals in einem Achatmörser verrieben. Die Fluorierung sollte möglichst langsam durchgeführt werden, um ein Zusammenschmelzen des rein weißen  $\text{TlF}_3$  zu einer gelblichen Masse zu verhindern. Das weiße  $\text{TlF}_3$  kann mehrere Monate unter trockenem Argon aufbewahrt werden. Bei beginnender Zersetzung nimmt das weiße  $\text{TlF}_3$  eine gelbliche Färbung an.

### 3.7 Darstellung von $\text{YF}_3$

Ausgehend von  $\text{Y}_2\text{O}_3$  wird dieses in einem Korundschiffchen in der Fluorierungsanlage umgesetzt. Die Temperatur des Ofens steigert man stufenweise innerhalb einer Woche auf  $350\text{ }^\circ\text{C}$  und beläßt das Korundschiffchen weitere zwei Wochen bei dieser Temperatur. Um eine möglichst vollständige Entfernung des Sauerstoffs zu erreichen, wird das aus der Fluorierungsanlage erhaltene Produkt einer Druckfluorierung im Autoklaven unterzogen. Dazu wird die Substanz in ein Korundschiffchen gefüllt, dieses in einen Autoklaven eingebracht, der anschließend mit 2 ml  $\text{F}_2$  und 2 ml Ar gefüllt wird. Der Autoklav wird drei Tage einer Temperatur von  $450\text{ }^\circ\text{C}$  ausgesetzt. Das gebildete  $\text{YF}_3$  wird in mit Argon gefüllte Glasampullen portioniert.

## 4 Züchtung von Einkristallen

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

### 4.1 Tempern in Metallbomben

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

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

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



## 4.2 Tempern unter Fluoratmosphäre

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

## 4.3 Kristallzüchtung in wasserfreier HF bei Raumtemperatur

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

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

## 4.4 Kristallzüchtung unter HF-solvothermalen Bedingungen

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

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

## 5 Präparation der Einkristalle

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

### 5.1 Auswahl der Sperrflüssigkeit

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

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

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

## 5.2 Auswahl der Einkristalle

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

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

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

## 6 Pulvermethoden

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

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

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

### 6.1 Pulveraufnahmen nach dem Guinier-Verfahren

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

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

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

### 6.1.1 Guinier-de Wolff-Verfahren

Bei dem Guinier-de Wolff-Verfahren [27, 28] verwendet man zur röntgenographischen Untersuchung ein Messingplättchen, dem drei Felder ausgestanzt wurden (Guinier-Fenster). Das Guinier-Fenster wird an der Unterseite mit einem röntgenamorphen Klebestreifen versehen, an dem später die Substanzen anhaften. Die einzelnen Fenster werden mit unterschiedlichen Substanzen gefüllt. Das mittlere Fenster wird mit einem Gemisch (Mengenverhältnis 1 : 1) aus dem Produkt und dem Standard (T-Quarz) bestrichen, während die beiden äußeren Fenster einerseits mit dem Produkt und andererseits mit dem Standard gefüllt werden. Handelt es sich um luft- und feuchtigkeitsempfindliche Substanzen, so wird das Guinier-Fenster mit einem zusätzlichen röntgenamorphen Klebestreifen so verschlossen, daß die Klebestreifen sich nicht gegenseitig berühren. Die Präparation des Guinier-Fensters erfolgt bei luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen in der 'Glove-Box'. Bei dem Guinier-de Wolff-Verfahren wie auch bei dem Guinier-Simon-Verfahren verwendet man Cu-K <sub>$\alpha_1$</sub> -Strahlung ( $\lambda = 154,051$  pm).

### 6.1.2 Guinier-Simon-Verfahren

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

## 6.2 Auswertung einer Pulveraufnahme

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

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

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

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

## 7 Einkristallmethoden

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

### 7.1 Röntgengoniometer

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

### 7.2 Goniometerkopf

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

### 7.3 Einkristallaufnahmen

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



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

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

## 7.4 Auswertung der Einkristallaufnahmen

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

## 7.5 Intensitätsmessung

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

## 8 Methoden zur Kristallstrukturbestimmung

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

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

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

Die Elektronendichte in der Elementarzelle wird nach folgender Formel berechnet:

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

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

### 8.1 Das Phasenproblem

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

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

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

Die Lösung des Phasenproblems kann nach verschiedenen mathematischen Methoden erfolgen:

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

Im folgenden wird die Methode nach Patterson näher erläutert.

## 8.2 Patterson-Synthese

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

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

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

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

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

### 8.3 Verfeinerung der Atomparameter

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

#### 8.3.1 Differenzfourier-Synthese

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

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

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

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

#### 8.3.2 Methode der kleinsten Fehlerquadrate

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

### 8.3.3 Anisotrope Temperaturfaktoren

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

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

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

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

$T_{\text{anis}}$  : anisotroper Temperaturfaktor

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

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

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

$h, k, l$  : Millerschen Indizes

### 8.3.4 Absorptionskorrektur

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

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

$I$  : geschwächte Intensität der Röntgenstrahlung

$I_0$  : ungeschwächte Intensität der Röntgenstrahlung

$\mu$  : linearer Absorptionskoeffizient

$x$  : im Kristall zurückgelegte Strecke

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

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

## 9 MAPLE

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

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

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

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

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



## 10 Beschreibung von Kristallstrukturen

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

### 10.1 Mittlere Fiktive Ionenradien, MEFIR

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

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

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

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

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

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

$n$  : Häufigkeit der Fiktiven Ionenradien

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

## 10.2 Effektive Koordinationszahlen, ECON

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

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

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

## 10.3 Motive der gegenseitigen Zuordnung

Um die Koordination der einzelnen Teilchen in Festkörpern leicht zu erkennen, führte NIGGLI [50] die nach ihm benannte Formelschreibweise ein. Sie basiert auf der von BERZELIUS [51] entwickelten Formelschreibweise, nach der z. B. Calciumdifluorid als CaF<sub>2</sub> dargestellt wird. Nach Niggli wird Calciumdifluorid als CaF<sub>8/4</sub> geschrieben, was zum Ausdruck bringt, daß die Ca<sup>2+</sup>-Ionen jeweils von acht F<sup>-</sup>-Ionen umgeben sind, die F<sup>-</sup>-Ionen hingegen jeweils von vier Ca<sup>2+</sup>-Ionen. Eine Weiterentwicklung stellt das Konzept von HOPPE über die ‘Motive der gegenseitigen Zuordnung’ [52] dar. Hiermit lassen sich weitreichendere Informationen über Koordinationsverhältnisse und Aufbau in übersichtlicher Form repräsentieren, da hier chemisch gleiche, aber kristallographisch unterschiedliche Teilchen mit berücksichtigt werden.

## 10.4 Strukturbeschreibung

Die Kristallstrukturen werden meist unter folgenden Gesichtspunkten betrachtet:

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

## 11 Verwendete Computerprogramme

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

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