

A Einleitung

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Das Thema der vorliegenden Dissertation gliedert sich in folgende Bereiche:

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

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

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

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