

# Inhaltsverzeichnis

|   |    |
|---|----|
| <b>A Einleitung</b>                           | 1  |
| <b>B Allgemeiner Teil</b>                     | 3  |
| <b>1 Apparative Grundlagen</b>                | 3  |
| 1.1 Verteilerapparatur                        | 3  |
| 1.2 Reinigung und Trocknung von Argon         | 4  |
| 1.3 Umfüllapparatur                           | 4  |
| 1.4 Bombenfüllapparatur                       | 5  |
| 1.5 „Glove-Box“                               | 6  |
| 1.6 Lichtbogenschweißanlage                   | 8  |
| 1.7 Rohröfen                                  | 9  |
| 1.7.1 Heizrohröfen                            | 9  |
| 1.7.2 Rohröfen der Fluorierungsanlage         | 10 |
| 1.8 Autoklav                                  | 11 |
| 1.9 PFA-Finger bzw. FEP-Finger                | 12 |
| 1.10 FEP-Modulsystem                          | 14 |
| 1.11 HF-Anlage                                | 16 |
| 1.12 Autoklavenfüllanlage                     | 17 |
| 1.13 Fluorierungsanlage                       | 19 |
| <b>2 Fluorierungsmethoden</b>                 | 21 |
| 2.1 Fluorierung im verdünnten Fluorstrom      | 21 |
| 2.2 Fluorierung unter stehendem Fluor         | 21 |
| 2.3 Fluorierung in wasserfreier HF            | 22 |
| 2.4 Druckfluorierung im Autoklaven            | 22 |
| <b>3 Darstellung der Ausgangsverbindungen</b> | 23 |
| 3.1 Darstellung von aHF                       | 23 |
| 3.2 Darstellung von $K_2NiF_6$                | 23 |
| 3.3 Darstellung von $AuCl_3$                  | 23 |
| 3.4 Darstellung von $AuF_3$                   | 24 |
| 3.5 Darstellung von TlF                       | 24 |
| 3.6 Darstellung von $TlF_3$                   | 25 |
| 3.7 Darstellung von $YF_3$                    | 25 |

|           |  |    |
|-----------|--|----|
| <b>4</b>  | <b>Züchtung von Einkristallen</b>                      | 26 |
| 4.1       | Tempern in Metallbomben                                | 26 |
| 4.2       | Tempern unter Fluoratmosphäre                          | 27 |
| 4.3       | Kristallzüchtung in wasserfreier HF bei Raumtemperatur | 27 |
| 4.4       | Kristallzüchtung unter HF-solvothermalen Bedingungen   | 27 |
| <b>5</b>  | <b>Präparation der Einkristalle</b>                    | 29 |
| 5.1       | Auswahl der Sperrflüssigkeit                           | 29 |
| 5.2       | Auswahl der Einkristalle                               | 30 |
| <b>6</b>  | <b>Pulvermethoden</b>                                  | 31 |
| 6.1       | Pulveraufnahmen nach dem Guinier-Verfahren             | 31 |
| 6.1.1     | Guinier-de Wolff-Verfahren                             | 32 |
| 6.1.2     | Guinier-Simon-Verfahren                                | 32 |
| 6.2       | Auswertung einer Pulveraufnahme                        | 32 |
| <b>7</b>  | <b>Einkristallmethoden</b>                             | 34 |
| 7.1       | Röntgengoniometer                                      | 34 |
| 7.2       | Goniometerkopf   | 34 |
| 7.3       | Einkristallaufnahmen                                   | 34 |
| 7.4       | Auswertung der Einkristallaufnahmen                    | 35 |
| 7.5       | Intensitätsmessung                                     | 35 |
| <b>8</b>  | <b>Methoden zur Kristallstrukturbestimmung</b>         | 36 |
| 8.1       | Das Phasenproblem                                      | 36 |
| 8.2       | Patterson-Synthese                                     | 37 |
| 8.3       | Verfeinerung der Atomparameter                         | 38 |
| 8.3.1     | Differenzfourier-Synthese                              | 38 |
| 8.3.2     | Methode der kleinsten Fehlerquadrate                   | 38 |
| 8.3.3     | Anisotrope Temperaturfaktoren                          | 40 |
| 8.3.4     | Absorptionskorrektur                                   | 40 |
| <b>9</b>  | <b>MAPLE</b>   | 42 |
| <b>10</b> | <b>Beschreibung von Kristallstrukturen</b>             | 43 |
| 10.1      | Mittlere fiktive Ionenradien, MEFIR                    | 43 |
| 10.2      | Effektive Koordinationszahlen, ECON                    | 44 |
| 10.3      | Motive der gegenseitigen Zuordnung                     | 44 |
| 10.4      | Strukturbeschreibung                                   | 44 |
| <b>11</b> | <b>Verwendete Computerprogramme</b>                    | 45 |

|   |    |
|---|----|
| <b>C Spezieller Teil</b> .....  | 46 |
| <b>Untersuchungen im System MF<sub>3</sub> / AuF<sub>3</sub></b> .....    | 46 |
| <b>1 TlF<sub>2</sub>[AuF<sub>4</sub>]</b> .....                           | 46 |
| 1.1 Vorbemerkung .....  | 46 |
| 1.2 Darstellung.....  | 47 |
| 1.3 Röntgenographische Untersuchung .....                                 | 49 |
| 1.3.1 Untersuchung nach der Pulvermethode.....                            | 49 |
| 1.3.2 Untersuchung am Einkristall .....                                   | 54 |
| 1.4 Strukturbeschreibung .....  | 56 |
| 1.4.1 Primärstruktur .....  | 57 |
| 1.4.2 Sekundär- und Tertiärstruktur.....                                  | 58 |
| 1.5 Madelunganteil der Gitterenergie, MAPLE.....                          | 62 |
| 1.6 Schlußbemerkung.....  | 62 |
| <b>2 Sm[AuF<sub>4</sub>]<sub>3</sub></b> .....                            | 64 |
| 2.1 Vorbemerkung .....  | 64 |
| 2.2 Darstellung.....  | 64 |
| 2.3 Röntgenographische Untersuchung .....                                 | 65 |
| 2.3.1 Untersuchung nach der Pulvermethode.....                            | 65 |
| 2.4 Schlußbemerkung.....  | 70 |
| <b>3 Syntheseveruche im System MF<sub>3</sub> / AuF<sub>3</sub></b> ..... | 71 |
| 3.1 Versuche zur Darstellung von Nd[AuF <sub>4</sub> ] <sub>3</sub> ..... | 71 |
| 3.2 Untersuchungen mit GaF <sub>3</sub> / AuF <sub>3</sub> .....          | 72 |
| 3.3 Untersuchungen mit ScF <sub>3</sub> / AuF <sub>3</sub> .....          | 74 |
| 3.4 Untersuchungen mit FeF <sub>3</sub> / AuF <sub>3</sub> .....          | 76 |
| 3.5 Untersuchungen mit InF <sub>3</sub> / AuF <sub>3</sub> .....          | 77 |
| <b>4 La<sub>2</sub>F[AuF<sub>4</sub>]<sub>5</sub></b> .....               | 78 |
| 4.1 Vorbemerkung .....  | 78 |
| 4.2 Darstellung.....  | 80 |
| 4.3 Röntgenographische Untersuchung .....                                 | 80 |
| 4.3.1 Untersuchung nach der Pulvermethode.....                            | 80 |
| 4.3.2 Untersuchung am Einkristall .....                                   | 87 |
| 4.4 Strukturbeschreibung .....  | 89 |
| 4.5 Madelunganteil der Gitterenergie, MAPLE.....                          | 92 |
| 4.6 Schlußbemerkung.....  | 92 |

|          |  |     |
|----------|--|-----|
| <b>5</b> | <b><math>\text{Y}_2\text{F}[\text{AuF}_4]_5</math></b>                   | 93  |
| 5.1      | Vorbemerkung   | 93  |
| 5.2      | Darstellung  | 93  |
| 5.3      | Röntgenographische Untersuchung  | 94  |
| 5.3.1    | Untersuchung nach der Pulvermethode                                      | 94  |
| 5.3.2    | Untersuchung am Einkristall  | 95  |
| 5.4      | Strukturbeschreibung   | 99  |
| 5.4.1    | Primärstruktur   | 99  |
| 5.4.2    | Sekundär- und Tertiärstruktur  | 102 |
| 5.5      | Madelunganteil der Gitterenergie, MAPLE                                  | 106 |
| 5.6      | Schlußbemerkung  | 106 |
|          | <b>Untersuchungen im System <math>\text{MF}_2 / \text{AuF}_3</math></b>  | 108 |
| <b>6</b> | <b><math>\text{Pb}[\text{AuF}_4]_2</math></b>                            | 108 |
| 6.1      | Vorbemerkung   | 108 |
| 6.2      | Darstellung  | 109 |
| 6.3      | Röntgenographische Untersuchung  | 110 |
| 6.3.1    | Untersuchung nach der Pulvermethode                                      | 110 |
| 6.3.2    | Untersuchung am "Einkristall"  | 118 |
| 6.4      | Strukturbeschreibung   | 122 |
| 6.4.1    | Primärstruktur   | 122 |
| 6.4.2    | Sekundär- und Tertiärstruktur  | 125 |
| 6.5      | Madelunganteil der Gitterenergie, MAPLE                                  | 127 |
| 6.6      | Schlußbemerkung  | 127 |
| <b>7</b> | <b>Syntheseveruche im System <math>\text{MF}_2 / \text{AuF}_3</math></b> | 128 |
| 7.1      | Versuche zur Darstellung von $\text{Ca}[\text{AuF}_4]_2$                 | 128 |
| 7.2      | Versuche zur Darstellung von $\text{Sr}[\text{AuF}_4]_2$                 | 129 |
| <b>8</b> | <b><math>\text{Au}[\text{AuF}_4]_2</math></b>                            | 130 |
| 8.1      | Vorbemerkung   | 130 |
| 8.2      | Darstellung  | 130 |
| 8.3      | Röntgenographische Untersuchung  | 130 |
| 8.3.1    | Untersuchung nach der Pulvermethode                                      | 130 |
| 8.3.2    | Untersuchung am Einkristall  | 134 |
| 8.4      | Strukturbeschreibung   | 136 |
| 8.4.1    | Primärstruktur   | 136 |
| 8.4.2    | Sekundär- und Tertiärstruktur  | 137 |
| 8.5      | Madelunganteil der Gitterenergie, MAPLE                                  | 139 |
| 8.6      | Schlußbemerkung  | 139 |

|  |     |
|--|-----|
| <b>Untersuchungen im System TlF / PdF<sub>2</sub> / MF<sub>3</sub><br/>mit M = Ga, Fe, Al, Sc, Mn, In, Ho</b> .....      | 142 |
| <b>9 TIPdGaF<sub>6</sub></b> .....   | 142 |
| 9.1 Vorbemerkung .....   | 142 |
| 9.2 Darstellung.....   | 142 |
| 9.3 Röntgenographische Untersuchung .....  | 143 |
| 9.3.1 Untersuchung nach der Pulvermethode.....   | 143 |
| 9.3.2 Untersuchung am Einkristall .....  | 147 |
| 9.4 Strukturbeschreibung .....   | 149 |
| 9.4.1 Primärstruktur .....   | 149 |
| 9.4.2 Sekundär- und Tertiärstruktur.....   | 151 |
| 9.5 Madelunganteil der Gitterenergie, MAPLE .....  | 153 |
| 9.6 Schlußbemerkung.....   | 154 |
| <b>10 Syntheseveruche im System TlF / PdF<sub>2</sub> / MF<sub>3</sub></b> .....   | 155 |
| 10.1 Untersuchung mit FeF <sub>3</sub> .....   | 155 |
| 10.2 Untersuchung mit AlF <sub>3</sub> / ScF <sub>3</sub> / MnF <sub>3</sub> / InF <sub>3</sub> / HoF <sub>3</sub> ..... | 158 |
| <b>Untersuchungen im System MF<sub>6</sub><sup>n-</sup> (n = 1, 2)</b> .....   | 159 |
| <b>11 LiMF<sub>6</sub> (M = Rh, Ir)</b> .....  | 159 |
| 11.1 Vorbemerkung .....  | 159 |
| 11.2 Darstellung.....  | 159 |
| 11.3 Röntgenographische Untersuchung .....   | 160 |
| 11.3.1 Untersuchung nach der Pulvermethode.....  | 160 |
| 11.3.2 Untersuchung am Einkristall .....   | 161 |
| 11.4 Strukturbeschreibung .....  | 164 |
| 11.4.1 Primärstruktur .....  | 164 |
| 11.4.2 Sekundär- und Tertiärstruktur.....  | 166 |
| 11.5 Madelunganteil der Gitterenergie, MAPLE .....   | 168 |
| <b>12 Li<sub>2</sub>RhF<sub>6</sub></b> .....  | 169 |
| 12.1 Vorbemerkung .....  | 169 |
| 12.2 Darstellung.....  | 169 |
| 12.3 Röntgenographische Untersuchung .....   | 169 |
| 12.3.1 Untersuchung nach der Pulvermethode.....  | 169 |
| 12.3.2 Untersuchung am Einkristall .....   | 170 |
| 12.4 Strukturbeschreibung .....  | 172 |
| 12.4.1 Primärstruktur .....  | 172 |
| 12.4.2 Sekundär- und Tertiärstruktur.....  | 173 |
| 12.5 Madelunganteil der Gitterenergie, MAPLE .....   | 176 |

|  |     |
|--|-----|
| <b>13 K<sub>2</sub>IrF<sub>6</sub></b>       | 177 |
| 13.1 Vorbemerkung                            | 177 |
| 13.2 Darstellung                             | 177 |
| 13.3 Röntgenographische Untersuchung         | 177 |
| 13.3.2 Untersuchung am Einkristall           | 177 |
| 13.4 Strukturbeschreibung                    | 179 |
| 13.4.1 Primärstruktur                        | 179 |
| 13.4.2 Sekundär- und Tertiärstruktur         | 180 |
| 13.5 Madelunganteil der Gitterenergie, MAPLE | 182 |
| <b>14 Schlußbemerkung</b>                    | 183 |
| <b>D Zusammenfassung</b>                     | 184 |
| <b>E Literaturverzeichnis</b>                | 189 |