

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

11 LiMF₆ (M = Rh, Ir)

11.1 Vorbemerkung

Bei Gasphasen-Elektronenbeugungsuntersuchungen an MF₆ Molekülen der 3. Übergangsperiode (mit M = W, Re, Os, Ir und Pt) wurde eine abrupte Zunahme der M-F Abstände ab Ir festgestellt [57]. Diese deutliche Zunahme der Abstände für M = Ir und Pt (im Gegensatz der fast gleichbleibenden M-F Abstände mit M = W, Re, Os) spiegelt sich auch in den Zellabmessungen wieder [58]. Diese neuen Erkenntnisse gaben Anlaß zur Untersuchung der verwandten MF₆⁻ und MF₆²⁻ Salze [59]. Es sollte auch hier der Einfluß der Ordnungszahl (Z) und der Elektronenkonfiguration, insbesondere aber der d t_{2g}ⁿ Orbitale an etwaige Änderungen der Abstände d(M-F) festgestellt werden. Zur Untersuchung zog man vor allem LiMF₆ Salze der 2. und 3. Übergangsperiode heran, da sie alle im gleichen Strukturtyp (LiSbF₆ Typ) kristallisieren, wo das kleine Li⁺ Ion – wie auch bei den MF₆²⁻ Salzen – einen Teil der Oktaederlücken besetzt. Ein weiterer Vorteil von Lithiumsalzen besteht in dem geringeren Streubeitrag des Li⁺ Ion bei Verwendung von Röntgenstrahlung als Beugungsmethode. Durch den geringeren Streubeitrag des Li⁺ lassen sich so präzisere Strukturparameter für M⁵⁺ und F⁻ erhalten.

Zur Auswertung und zum Vergleich dienten u.a. die röntgenographischen Untersuchungen an LiRhF₆, LiIrF₆, Li₂RhF₆ und K₂IrF₆. Vor allem die Einkristalldaten von LiIrF₆ lieferten neue Abstände d(Ir-F) für fünfwertiges Iridium, welche bisher nur durch AgF[IrF₆] [60] bekannt waren.

11.2 Darstellung

Die Synthese der Proben erfolgte im Arbeitskreis N. Bartlett, daher wird auf ihre Darstellung im folgenden nur kurz eingegangen. LiRhF₆ wurde wie LiIrF₆, Li₂RhF₆ und K₂IrF₆ in T-förmigen FEP-Fingern (Chemplast Inc., Wayne, N. J.) hergestellt, die mit Teflonventilen untereinander verbunden und mit Teflonschläuchen an einer Vakuum-Apparatur und HF-Anlage befestigt waren.

LiRhF₆

Der vorher fluorierte und mit trockenem Argon gespülte FEP-Finger wurde unter Argonatmosphäre mit äquimolaren Mengen von RhF₅ [61] und LiF gefüllt. Dieser FEP-Finger wurde an einen weiteren mit aHF (Matheson Gas Products) gefüllten FEP-Finger angeschlossen und die Apparatur evakuiert. Die Reagenzien wurden mit aHF bei Raumtemperatur vermischt und die Lösung anschließend vom Rückstand dekantiert. Die überschüssige aHF wurde langsam abdestilliert, wobei der Kühlfinger eine Temperatur nur knapp unterhalb der Raumtemperatur besaß, wodurch eine gute Kristallbildung begünstigt wurde. Es konnten so rubinrote Einkristalle der Zusammensetzung LiRhF₆ erhalten werden.

LiIrF₆

Die Kristallisation von LiIrF₆ wurde in der gleichen Anlage mit den selben Materialien wie bei LiRhF₆ bereits beschrieben durchgeführt, mit dem Unterschied, daß zusätzlich ein Fluorbehälter über ein T-förmiges Verbindungsstück an die Apparatur angeschlossen wurde. In einen FEP-Finger wurden Ir-Metall und LiF gegeben, zu dem dann aHF kondensiert wurde. Anschließend wurde solange portionsweise Fluor dazugegeben bis der leichte Überdruck in der Apparatur konstant blieb. Die Lösung wurde abdekantiert und die überschüssige aHF abdestilliert. Im FEP-Finger blieben gelbe Kristalle der Zusammensetzung LiIrF₆ zurück.

11.3 Röntgenographische Untersuchung

11.3.1 Untersuchung nach der Pulvermethode

Die Gitterkonstanten von LiRhF₆, LiIrF₆ und Li₂RhF₆ wurden bereits alle nach dem gleichen Verfahren von O. Graudejus bestimmt, der neben diesen drei Verbindungen auch K₂IrF₆ darstellte.

Zuerst wurden die Kristalle in vorher ausgeheizte Quarzkapillare (Charles Supper Co. Natick, N. J.) gebracht, die einen Durchmesser von 3 mm hatten. Danach wurden Debye-Scherrer Pulveraufnahmen (General Electric Co. Precision camera, Straumanis loading) angefertigt. Die Messung erfolgte mit Cu-K_α Strahlung, die zuvor mit einem Nickel-Filter zur Absorption der K_β Strahlung monochromatisiert wurde. Mit dem Programm *ERACEL* [62], welches auf der Nelson-Riley Extrapolationsfunktion [63] basiert, wurden die Gitterkonstanten verfeinert.

Mit Hilfe von Synchrotronstrahlung, deren Wellenlänge 1,28216 Å betrug, wurden am Stanford Synchrotron Radiation Laboratory Daten zur genaueren Bestimmung der Gitterkonstanten gesammelt. Dazu wurden die entsprechenden Kristalle unter Argonatmosphäre mit Hilfe eines Glasfadens in Quarzkapillare (Charles Supper Co. Natick, N. J.) gestopft bis eine Schichthöhe von 1 cm erreicht wurde und anschließend die Kapillare verschlossen. Die anhand der Synchrotronstrahlung gewonnenen Daten wurden mit dem Programm *GSAS* [64] ausgewertet. Die als Startwerte benötigten Gitterkonstanten stammten aus den bereits angefertigten Debye-Scherrer Pulveraufnahmen. Die daraufhin nach der Rietveld Methode gewonnenen M-F Abstände wurden durch die anschließend hier durchgeführten Einkristalluntersuchungen bestätigt.

11.3.2 Untersuchung am Einkristall

Die Kristalle der entsprechenden Verbindung wurden jeweils in eine Kristallisationsschale gegeben, die als Sperrflüssigkeit Hostinert[®] enthält. Mit Hilfe eines Lichtmikroskops wurden die Kristalle unter den in Kapitel B 5.2 beschriebenen Auswahlkriterien ausgesucht. Nach dieser optischen Auswahl wurde die Kristallqualität anhand von Weissenberg-Schwenkaufnahmen einer erneuten Kontrolle unterzogen. Die beiden Kristalle, die auf dem Röntgenfilm punktförmige Reflexe erzeugten und auf denen keine Verzwillingung zu erkennen war, wurden zu einer weiteren Überprüfung der röntgenographischen Tauglichkeit sowie Zwecks Gitterkonstantenbestimmung auf dem IPDS-Diffraktometer untersucht. Anschließend wurde die Datensammlung der jeweiligen Verbindung auf dem Vierkreisdiffraktometer vorgenommen.

Da die Verbindungen isotyp zu LiSbF₆ sind, konnte auf die Anfertigung von Schichtaufnahmen verzichtet werden.

Die Strukturverfeinerung erfolgte mit dem Programm *SHELXL-93*. Um vergleichbare Lageparameter zu erhalten, mußten die Datensätze von LiRhF₆ und LiIrF₆ mit der Transformationsmatrix $\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$ umgestellt werden. Als Startwerte zur Strukturverfeinerung konnten daraufhin die Lageparameter der Kationen des LiSbF₆ Typs herangezogen werden. Die Zuordnung des jeweils noch fehlenden Fluoratoms wurde aus der Differenzfouriersynthese vorgenommen und anschließend die Lageparameter sowie die anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. In den Tabellen 74 und 75 sind die kristallographischen Daten angegeben, während die Lageparameter und anisotropen Temperaturfaktoren in den Tabellen 76 und 77 aufgelistet sind.

Tabelle 74 Kristallographische Daten von **LiRhF₆**

Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$R\bar{3} - C_{3i}^2$ (Nr. 148)
Gitterkonstanten	
Synchroton-Pulverbeugungsdaten	a = 502,018(7) pm c = 1355,88(3) pm
Vierkreisdiffraktometer	a = 502,4(2) b = 502,1(2) c = 1355,5(4) $\alpha = 90,07(3)$ $\beta = 89,94(3)$ $\gamma = 120,01(3)$
Röntgenographische Dichte	3,778 g/cm ³
Zahl der Formeleinheiten	3
Molares Volumen	59,26 cm ³ /mol
Kristallform, -farbe	unregelmäßig, rubinrot
Diffraktometer	Vierkreis (Siemens AED 2)
Strahlung	Mo-K α -Strahlung; $\lambda = 71,073$ pm
Linearer Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo- K}\alpha)$	4,37 mm ⁻¹
Korrektur der Intensitäten	Polarisations- und Lorentzkorrektur
Meßbereich	$9 \leq 2\Theta \leq 90$ $-9 \leq h \leq 9$ $-9 \leq k \leq 9$ $-26 \leq l \leq 26$
Anzahl der gemessenen I ₀ (hkl)	3256
F (0 0 0)	306
Interner R-Wert	12,86 %
Lösungsverfahren	Differenzfouriersynthese
Nicht berücksichtigte Reflexe I ₀ (hkl)	0
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	548
Anzahl der freien Parameter	14
Absorptionskorrektur	empirisch (Psi-Scans)
Gütefaktor	wR(F ²) = 5,90 % R(F) = 3,79 % 466 F _o > 4 σ F _o R(F) = 6,54 %
Max. und min. Restelektronendichte	1,51 / -4,93 e/Å ³

Tabelle 75 Kristallographische Daten von **LiIrF₆**

Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$R\bar{3} - C_{3i}^2$ (Nr. 148)
Gitterkonstanten	
Synchroton-Pulverbeugungsdaten	a = 506,148(4) pm c = 1362,60(2) pm
Vierkreisdiffraktometer	a = 506,28(7) pm c = 1362,8(3) pm
Röntgenographische Dichte	5,157 g/cm ³
Zahl der Formeleinheiten	3
Molares Volumen	60,74 cm ³ /mol
Kristallform, -farbe	unregelmäßig, gelb
Diffraktometer	Vierkreis (Siemens AED 2)
Strahlung	Mo-K _α -Strahlung; λ = 71,073 pm
Linearer Absorptionskoeffizient μ(Mo-K _α)	33,13 mm ⁻¹
Korrektur der Intensitäten	Polarisations- und Lorentzkorrektur
Meßbereich	9 ≤ 2Θ ≤ 90 -10 ≤ h ≤ 10 -10 ≤ k ≤ 10 -27 ≤ l ≤ 27
Anzahl der gemessenen I ₀ (hkl)	3310
F (0 0 0)	402
Interner R-Wert	13,86 %
Lösungsverfahren	Differenzfouriersynthese
Nicht berücksichtigte Reflexe I ₀ (hkl)	0
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	559
Anzahl der freien Parameter	15
Absorptionskorrektur	empirisch (PSI-Scans)
Gütefaktor	wR(F ²) = 7,05 % R(F) = 3,17 % 559 F _o > 4σ F _o R(F) = 3,16 %
Max. und min. Restelektronendichte	3,28 / -3,98 e/Å ³

Tabelle 76 Lageparameter und anisotrope Temperaturfaktoren (\AA^2) von **LiRhF₆**, Standardabweichung (aufgerundet) zweite Zeile

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Rh	3 a	0	0	0	0,0131	0,0131	0,0114	0	0	0,00654
					0,0002	0,0002	0,0002			0,00006
Li	3 b	0	0	0,5	0,025	0,025	0,024	0	0	0,012
					0,004	0,004	0,006			0,002
F	18 f	0,3147	0,2844	0,9205	0,0205	0,0210	0,0214	0,0048	0,0061	0,0078
		0,0004	0,0004	0,0002	0,0007	0,0007	0,0008	0,0006	0,0006	0,0006

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

Tabelle 77 Lageparameter und anisotrope Temperaturfaktoren (\AA^2) von **LiIrF₆**, Standardabweichung (aufgerundet) zweite Zeile

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Ir	3 a	0	0	0	0,0176	0,0176	0,0144	0	0	0,00879
					0,0001	0,0001	0,0002			0,00005
Li	3 b	0	0	0,5	0,026	0,026	0,029	0	0	0,013
					0,007	0,007	0,009			0,004
F	18 f	0,3177	0,2831	0,9203	0,024	0,024	0,025	0,0040	0,0054	0,009
		0,0009	0,0008	0,0002	0,002	0,002	0,001	0,0009	0,0009	0,001

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

11.4 Strukturbeschreibung

Da die Struktur des LiSbF₆ Typs bereits ausführlich beschrieben ist [65], soll hier nur kurz auf die wesentlichen Merkmale eingegangen werden. Der LiSbF₆ Typ leitet sich von der VF₃ Struktur ab, die ihrerseits aus der ReO₃ Struktur hervorgeht. Werden im VF₃ Typ die Metallatomlagen in den Oktaedern abwechselnd von Atomen zweier verschiedener Metalle besetzt, gelangt man zum LiSbF₆ Typ.

11.4.1 Primärstruktur

Im LiRhF₆ ist Rh⁵⁺ sowie Li⁺ regulär oktaedrisch von sechs Fluoridionen umgeben. Eine Abweichung der idealen Oktaedersymmetrie ist nur durch geringe Veränderungen der Bindungswinkel gegeben, während die M-F Abstände für Rh⁵⁺ bzw. Li⁺ konstant sind. Dies trifft ebenfalls für Ir⁵⁺ sowie Li⁺ in LiIrF₆ zu. Die Abstände und Bindungswinkel der entsprechenden Verbindungen sind den Tabellen 78 - 81 zu entnehmen.

Tabelle 78 **LiRhF₆**

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

Rh	F(1)	F(2)	F(3)	F(4)	F(5)	F(6)
F(1)	185,5	371,0	261,6	263,2	261,6	263,2
F(2)	<i>180,0°</i>	185,5	263,2	261,6	263,2	261,6
F(3)	<i>89,7°</i>	<i>90,4°</i>	185,5	371,0	261,6	263,2
F(4)	<i>90,4°</i>	<i>89,7°</i>	<i>180,0°</i>	185,5	263,2	261,6
F(5)	<i>89,7°</i>	<i>90,4°</i>	<i>89,7°</i>	<i>90,4°</i>	185,5	371,0
F(6)	<i>90,4°</i>	<i>89,7°</i>	<i>90,4°</i>	<i>89,7°</i>	<i>180,0°</i>	185,5

Tabelle 79 **LiIrF₆**

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

Ir	F(1)	F(2)	F(3)	F(4)	F(5)	F(6)
F(1)	187,5	375,0	264,7	265,6	264,7	265,6
F(2)	<i>180,0°</i>	187,5	265,6	264,7	265,6	264,7
F(3)	<i>89,8°</i>	<i>90,2°</i>	187,5	375,0	264,7	265,6
F(4)	<i>90,26°</i>	<i>89,8°</i>	<i>180,0°</i>	187,5	265,6	264,7
F(5)	<i>89,8°</i>	<i>90,2°</i>	<i>89,8°</i>	<i>90,2°</i>	187,5	375,0
F(6)	<i>90,2°</i>	<i>89,8°</i>	<i>90,2°</i>	<i>89,8°</i>	<i>180,0°</i>	187,5

Tabelle 80 **LiRhF₆**

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

Li	F(1)	F(2)	F(3)	F(4)	F(5)	F(6)
F(1)	203,6	287,3	287,3	407,3	288,7	288,7
F(2)	<i>89,7°</i>	203,6	287,3	288,7	407,3	288,7
F(3)	<i>89,7°</i>	<i>89,7°</i>	203,6	288,7	288,7	407,3
F(4)	<i>180,0°</i>	<i>90,3°</i>	<i>90,3°</i>	203,6	287,3	287,3
F(5)	<i>90,3°</i>	<i>180,0°</i>	<i>90,3°</i>	<i>89,7°</i>	203,6	287,3
F(6)	<i>90,3°</i>	<i>90,3°</i>	<i>180,0°</i>	<i>89,7°</i>	<i>89,7°</i>	203,6

Tabelle 81 **LiIrF₆**

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

Li	F(1)	F(2)	F(3)	F(4)	F(5)	F(6)
F(1)	203,5	286,5	286,5	407,0	289,1	289,1
F(2)	<i>89,5°</i>	203,5	286,5	289,1	407,0	289,1
F(3)	<i>89,5°</i>	<i>89,5°</i>	203,5	289,1	289,1	407,0
F(4)	<i>180,0°</i>	<i>90,5°</i>	<i>90,5°</i>	203,5	286,5	286,5
F(5)	<i>90,5°</i>	<i>180,0°</i>	<i>90,5°</i>	<i>89,5°</i>	203,5	286,5
F(6)	<i>90,5°</i>	<i>90,5°</i>	<i>180,0°</i>	<i>89,5°</i>	<i>89,5°</i>	203,5

11.4.2 Sekundär und Tertiärstruktur

Eine Verknüpfung der LiF₆ Oktaeder untereinander findet nicht statt, gleiches gilt für die MF₆ Oktaeder mit M = Rh bzw. Ir. Hingegen sind die LiF₆ Oktaeder über ihre Ecken mit sechs symmetriegleichen MF₆ Oktaedern verbunden, während wiederum die MF₆ Oktaeder ihrerseits über ihre Ecken diesmal mit sechs symmetriegleichen LiF₆ Oktaedern verknüpfen.

Die untereinander isolierten LiF₆ Oktaeder sind mit jeweils gleicher Orientierung entlang [010] bzw. [100] übereinander gestapelt. Dies gilt ebenso für die MF₆ Oktaeder mit M = Rh bzw. Ir, allerdings ist die Orientierung gegenüber den LiF₆ Oktaedern unterschiedlich. Die Abbildung 57 zeigt nochmals die Anordnung der Strukturbausteine.

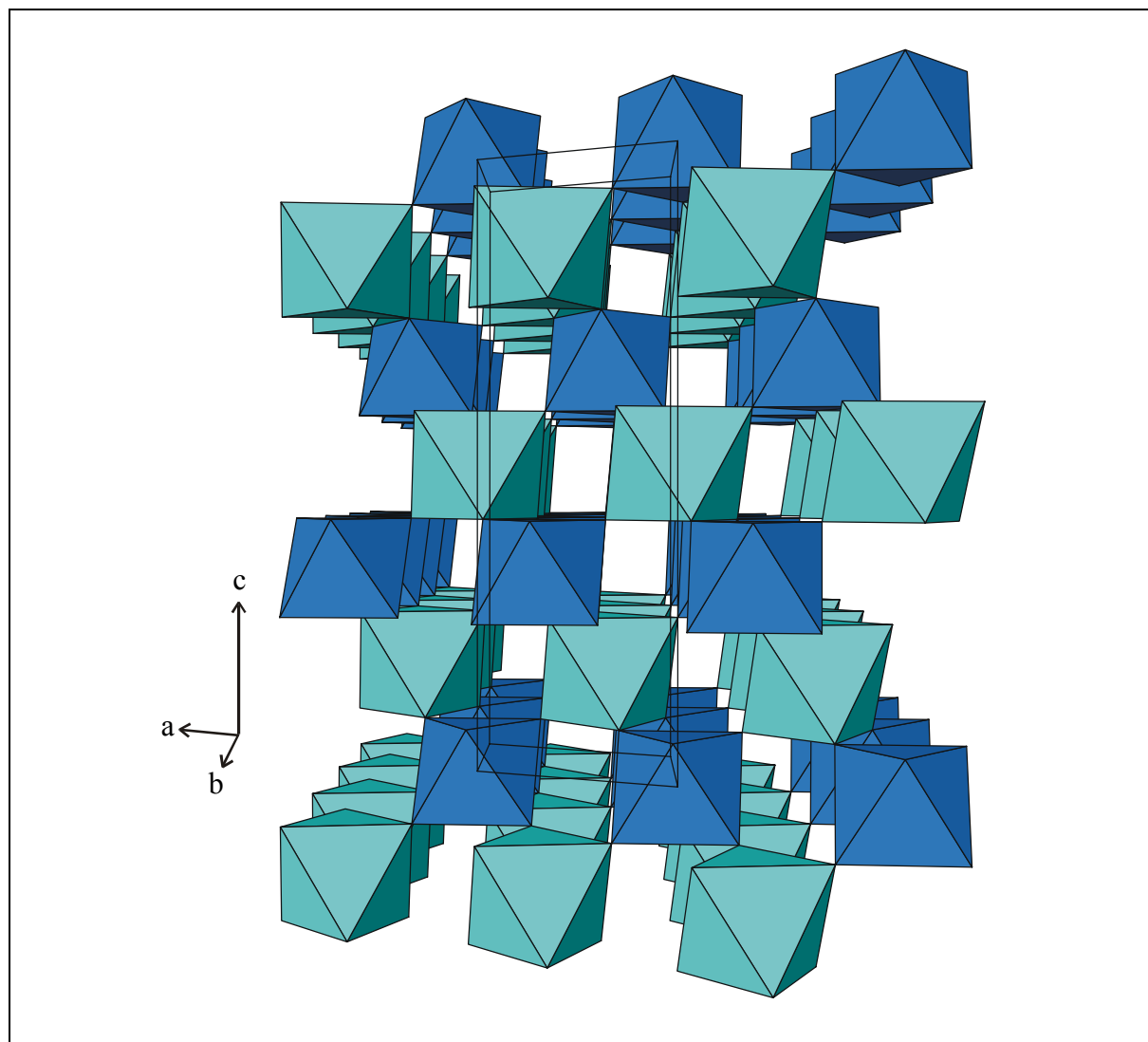


Abb. 57 Elementarzelle von LiRhF₆ bzw. LiIrF₆ und Oktaederanordnung entlang [0-10]; LiF₆ Oktaeder hellblau, MF₆ Oktaeder mit M = Rh bzw. Ir dunkelblau dargestellt

Die Motive der gegenseitigen Zuordnung, die effektiven Koordinationszahlen (ECON) und die mittleren fiktiven Ionenradien (MEFIR) sind in den Tabellen 82 und 83 aufgelistet.

Tabelle 82 **LiRhF₆**
Motive der gegenseitigen Zuordnung, ECON und MEFIR (pm),
Koordinationszahlen (C.N.) und Abstände der Koordinationspolyeder (pm)

	F	C.N.	ECON ^{a)}	MEFIR ^{a)}
Rh	6/1 6 × 185,5	6	6,0	52,5
Li	6/1 6 × 203,6	6	6,0	70,6
C.N.	2			
ECON ^{b)}	2			
MEFIR ^{b)}	133,0			

^{a)} nur F⁻ als Liganden

^{b)} nur Kationen als Liganden

Als Startwerte dienten: $r(\text{F}^-) = 133 \text{ pm}$, $r(\text{Rh}^{5+}) = 60 \text{ pm}$, $r(\text{Li}^+) = 60 \text{ pm}$

Tabelle 83 **LiIrF₆**
Motive der gegenseitigen Zuordnung, ECON und MEFIR (pm),
Koordinationszahlen (C.N.) und Abstände der Koordinationspolyeder (pm)

	F	C.N.	ECON ^{a)}	MEFIR ^{a)}
Ir	6/1 6 × 187,5	6	6,0	54,5
Li	6/1 6 × 203,5	6	6,0	70,5
C.N.	2			
ECON ^{b)}	2,0			
MEFIR ^{b)}	133,0			

^{a)} nur F⁻ als Liganden

^{b)} nur Kationen als Liganden

Als Startwerte dienten: $r(\text{F}^-) = 133 \text{ pm}$, $r(\text{Ir}^{5+}) = 60 \text{ pm}$, $r(\text{Li}^+) = 60 \text{ pm}$

11.5 Madelunganteil der Gitterenergie, MAPLE

Bei einem Vergleich des MAPLE-Wertes von LiRhF₆ mit der Summe der binären Komponenten RhF₅ (3432,1 kcal/mol) und LiF (288,0 kcal/mol) ergab sich eine Abweichung von 2,4 %. Diese hohe Abweichung ist womöglich auf eine zu ungenaue Strukturbestimmung an RhF₅ zurückzuführen. Ermittelt man den MAPLE-Beitrag von RhF₅ aus den Einkristalldaten von LiRhF₆ und KRhF₆, so ergibt sich für den RhF₅ Beitrag eine recht gute Übereinstimmung, die einen sinnvollen Vergleich ermöglichen:

$$\text{LiRhF}_6 (3808,4 \text{ kcal/mol}) - \text{LiF} (288,0 \text{ kcal/mol}) = \text{RhF}_5 (3520,6 \text{ kcal/mol})$$

$$\text{KRhF}_6 (3733,3 \text{ kcal/mol}) - \text{KF} (217,0 \text{ kcal/mol}) = \text{RhF}_5 (3516,3 \text{ kcal/mol})$$

Dabei entfallen auf das Rhodium 2630,2 kcal/mol und auf die fünf F⁻ 888,3 kcal/mol. Die Abweichung des MAPLE-Wertes von 0,05 % ist eher vertretbar.

Tabelle 84 MAPLE-Werte von LiRhF₆, Werte in kcal/mol

Atom	n	binär	ternär	Δ	Δ·n
Rh	1	2630,2	2637,9	7,7	7,7
Li	1	144,0	178,3	34,3	34,3
F	6	(LiF) 1 × 144,0 5 × 177,7 Σ = 3806,7	165,4 Σ = 3808,6	-6,7	-40,1
					Σ = 1,9 0,05 %

Zur Berechnung des MAPLE-Anteils des fünfwertigen Iridiums wurde die binäre Komponente IrF₅ aus den Daten von AgF[IrF₆] errechnet:

$$\text{AgF}[\text{IrF}_6] (4171,9 \text{ kcal/mol}) - \text{AgF}_2 (706,7 \text{ kcal/mol}) = \text{IrF}_5 (3465,2 \text{ kcal/mol})$$

Daraus ergibt sich ein MAPLE-Anteil für das Ir von 2553,3 kcal/mol und für die fünf Fluor 911,9 kcal/mol. Der erhaltene MAPLE-Wert von 0,5 % ist zufriedenstellend.

Tabelle 85 MAPLE-Werte von LiIrF₆, Werte in kcal/mol

Atom	n	binär	ternär	Δ	Δ·n
Ir	1	2553,3	2611,8	58,5	58,5
Li	1	144,0	179,4	35,4	35,4
F	6	(LiF) 1 × 144,0 (AgF[IrF ₆]) 5 × 182,4 Σ = 3753,3	163,5 Σ = 3772,2	-12,5	-75,0
					Σ = 18,9 0,5 %

12 Li₂RhF₆

12.1 Vorbemerkung

Li₂RhF₆ diene wie LiRhF₆, LiIrF₆ und K₂IrF₆ dazu, mittels röntgenographischer Untersuchungen, vor allem die M-F Bindungsabstände neben genauen Gitterkonstanten zu ermitteln (s. Kapitel C 11.1).

12.2 Darstellung

Die Darstellung von Li₂RhF₆ erfolgte durch Reduktion von LiRhF₆ in Anlehnung an die Anleitung von Casteel und Horwitz [66]. Die Reduktion von RhF₆ mittels LiBr in aHF führt zur Bildung von LiRhF₆ und elementarem Brom. Das so gebildete LiRhF₆ wurde anschließend mit LiI in einem FEP-Finger zu Li₂RhF₆ und elementarem Iod umgesetzt. Aufgrund der unterschiedlichen Löslichkeit von LiF, LiRhF₆ und Li₂RhF₆ in aHF ist eine Separierung des Li₂RhF₆ möglich. Dazu wurden LiF und LiRhF₆ in aHF gelöst und vom ungelösten Li₂RhF₆ dekantiert. Durch Wiederholung dieses Prozesses wurden so, nach Entfernung der restlichen aHF, gelbe Einkristalle von Li₂RhF₆ erhalten.

12.3 Röntgenographische Untersuchung

12.3.1 Untersuchung nach der Pulvermethode

Die Bestimmung der Gitterkonstanten anhand von Pulvern wurde nach der selben Methode wie bereits in Kapitel C 11.3.1 beschrieben durchgeführt. Daher soll an dieser Stelle nicht näher darauf eingegangen werden. Mit den damit erhaltenen Daten wurde eine Simulation eines Guinierfilms mit Hilfe des Programms *LAZY* durchgeführt (vgl. Abb. 58), da in der Literatur Li₂RhF₆ teilweise noch in der falschen Raumgruppe P 2₁/c beschrieben ist und sich dadurch falsche Reflex- und Intensitätsabfolgen ergeben würden.

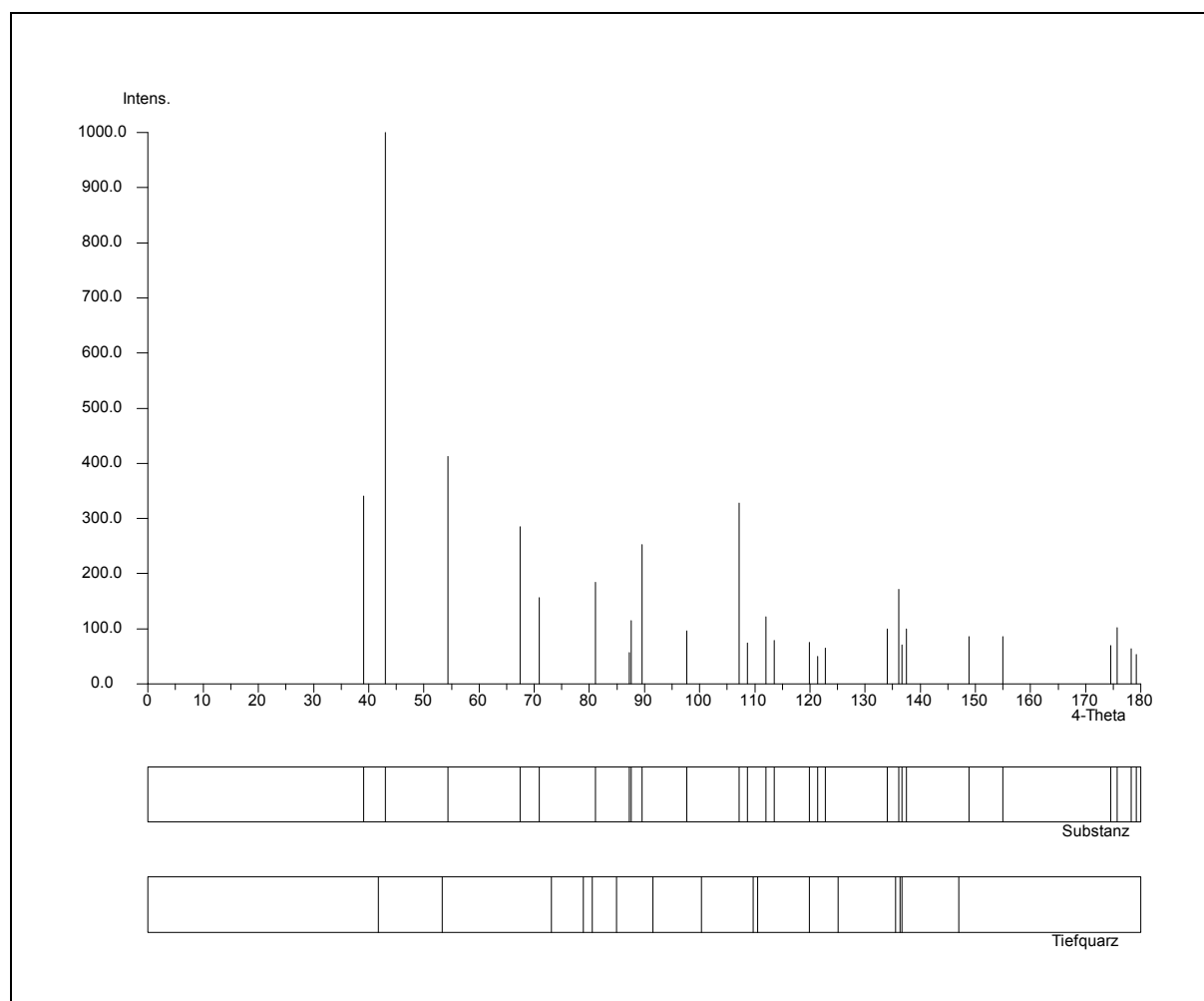


Abb. 58 Simulation einer Pulveraufnahme von Li_2RhF_6

12.3.2 Untersuchung am Einkristall

Die Li_2RhF_6 Kristalle wurden zur Anfertigung von Einkristalluntersuchungen in eine mit Hostinert[®] als Sperrflüssigkeit gefüllte Kristallisationsschale gegeben. Unter den in Kapitel B 5.2 beschriebenen Auswahlkriterien wurden die Kristalle anschließend mit Hilfe eines Lichtmikroskops separiert und in trockene, mit Argon gefüllte Glaskapillare gegeben, die einen Durchmesser von 3 mm hatten. Nach dieser optischen Auswahl wurde die Kristallqualität anhand von Weissenberg-Schwenkaufnahmen einer erneuten Kontrolle unterzogen. Der für die röntgenographische Datensammlung als geeignet empfundene Kristall wurde zu einer weiteren Überprüfung sowie der Gitterkonstantenbestimmung auf dem IPDS-Diffraktometer untersucht. Die folgende Intensitätsmessung dieser Verbindung wurde auf dem IPDS-Diffraktometer durchgeführt.

Auf die Anfertigung von Schichtaufnahmen wurde verzichtet, da Li_2RhF_6 wie zahlreiche andere Li_2MF_6 Salze im Trirutil Typ kristallisiert ($\text{M} = \text{Ti, Cr, Ge, Mo, Pd, Pt}$).

Die Strukturverfeinerung erfolgte mit den umindizierten Lageparametern der Kationen und Anionen von Li₂RhF₆. Anschließend wurden die Lageparameter mittels der Differenzfouriersynthese weiter verfeinert sowie die anisotropen Temperaturfaktoren berechnet. Die kristallographischen Daten sind in der Tabelle 86 aufgelistet, während die Lageparameter und anisotropen Temperaturfaktoren in der Tabelle 87 angegeben sind.

Tabelle 86 Kristallographische Daten von Li₂RhF₆

Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	P 4 ₂ /m n m - D _{4h} ¹⁴ (Nr. 136)
Gitterkonstanten	
Synchrotron-Pulverbeugungsdaten	a = 463,88(8) pm c = 905,57(2) pm
IPDS	a = 464,70(9) pm α = 90 b = 464,58(6) pm β = 89,89(2) c = 907,1(2) pm γ = 90
Röntgenographische Dichte	3,905 g/cm ³
Zahl der Formeleinheiten	2
Molares Volumen	59,14 cm ³ /mol
Kristallform, -farbe	unregelmäßig, gelb
Diffraktometer	Stoe IPDS
Strahlung	Mo-K _α -Strahlung; λ = 71,073 pm
Linearer Absorptionskoeffizient μ(Mo-K _α)	4,38 mm ⁻¹
Korrektur der Intensitäten	Polarisations- und Lorentzkorrektur
Meßbereich	3,8 ≤ 2Θ ≤ 56,3 -5 ≤ h ≤ 6 -6 ≤ k ≤ 6 -11 ≤ l ≤ 11
Anzahl der gemessenen I ₀ (hkl)	1637
F (0 0 0)	210
Interner R-Wert	9,39 %
Lösungsverfahren	Differenzfouriersynthese
Nicht berücksichtigte Reflexe I ₀ (hkl)	202
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	113
Anzahl der freien Parameter	18
Absorptionskorrektur	keine
Gütefaktor	wR(F ²) = 9,61 % R(F) = 3,52 % 125 F _o > 4σ F _o R(F) = 3,68 %
Max. und min. Restelektronendichte	1,26 / -1,22 e/Å ³

Tabelle 87 Lageparameter und anisotrope Temperaturfaktoren (Å²) von Li₂RhF₆, Standardabweichung (aufgerundet) zweite Zeile

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Rh	2 a	0	0	0	0,0071	0,0071	0,0061	0	0	0,00004
					0,0006	0,0006	0,0008			0,0002
Li	4 e	0	0	0,336	0,010	0,010	0,0001	0	0	-0,003
				0,002	0,006	0,006	0,009			0,003
F 1	4 f	0,2890	0,2890	0	0,015	0,015	0,012	0	0	-0,008
		0,0006	0,0006		0,002	0,002	0,002			0,002
F 2	8 j	0,3062	0,3062	0,6575	0,015	0,015	0,009	0,0017	0,0017	-0,005
		0,0005	0,0005	0,0003	0,001	0,001	0,002	0,0007	0,0007	0,001

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

12.4 Strukturbeschreibung

12.4.1 Primärstruktur

In Li₂RhF₆ wird die nahezu ideale oktaedrische Umgebung des Rh⁴⁺ Ions von den Fluorteilchen F 1 und F 2 erreicht (vgl. Abb. 59), wobei das F 1 kürzer gebunden ist als das F 2. Auch der Oktaeder um das Li⁺ Ion wird von den beiden Fluorteilchen F 1 und F 2 aufgespannt (vgl. Abb. 60), allerdings sind in diesem Fall zwei F 2 kürzer und zwei F 2 länger gebunden als F 1. Die genauen Bindungsabstände und Winkel der Oktaeder können für das Rh⁴⁺ Ion der Tabelle 88 und für das Li⁺ Ion der Tabelle 89 entnommen werden.

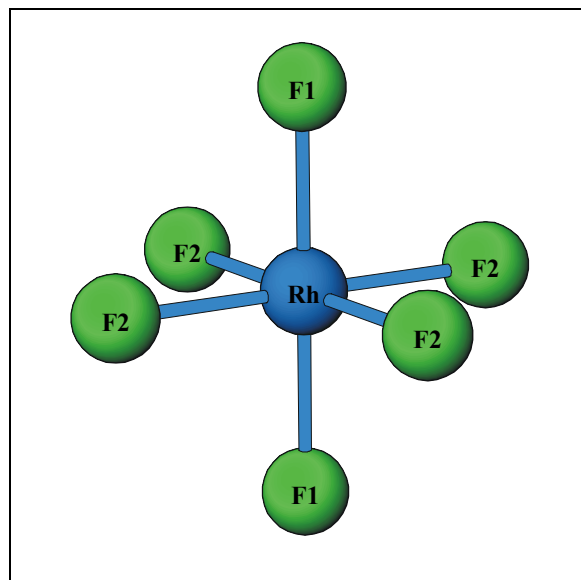
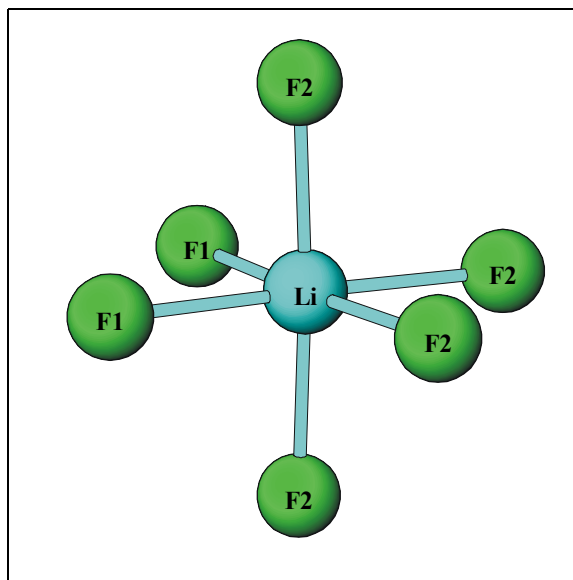
**Abb. 59** Koordinationspolyeder um Rh⁴⁺**Abb. 60** Koordinationspolyeder um Li⁺

Tabelle 88 Bindungsabstände (in pm) und Winkel innerhalb des Koordinationspolyeders um Rh; Rh-F Abstände fett, F-F Abstände normal, F-F Winkel kursiv

Rh	F 1(1)	F 1(2)	F 2(3)	F 2(4)	F 2(5)	F 2(6)
F 1(1)	190,3	380,7	269,9	269,9	269,9	269,9
F 1(2)	<i>180,0°</i>	190,3	269,9	269,9	269,9	269,9
F 2(3)	<i>90,0°</i>	<i>90,0°</i>	191,4	382,8	255,3	285,2
F 2(4)	<i>90,0°</i>	<i>90,0°</i>	<i>180,0°</i>	191,4	285,2	255,3
F 2(5)	<i>90,0°</i>	<i>90,0°</i>	<i>83,7°</i>	<i>96,4°</i>	191,4	382,8
F 2(6)	<i>90,0°</i>	<i>90,0°</i>	<i>96,4°</i>	<i>83,7°</i>	<i>180,0°</i>	191,4

Tabelle 89 Bindungsabstände (in pm) und Winkel innerhalb des Koordinationspolyeders um Li; Li-F Abstände fett, F-F Abstände normal, F-F Winkel kursiv

Li	F 2(1)	F 2(2)	F 1(3)	F 1(4)	F 2(5)	F 2(6)
F 2(1)	201,7	403,3	283,4	283,4	291,6	291,6
F 2(2)	<i>176,7°</i>	201,7	283,4	283,4	291,6	291,6
F 1(3)	<i>88,8°</i>	<i>88,8°</i>	203,4	277,9	310,3	409,0
F 1(4)	<i>88,8°</i>	<i>88,8°</i>	<i>86,2°</i>	203,4	409,0	310,3
F 2(5)	<i>91,3°</i>	<i>91,3°</i>	<i>98,6°</i>	<i>175,2°</i>	206,0	255,3
F 2(6)	<i>91,3°</i>	<i>91,3°</i>	<i>175,2°</i>	<i>98,6°</i>	<i>76,6°</i>	206,0

12.4.2 Sekundär und Tertiärstruktur

Ein Rhodiumoktaeder ist über gemeinsame Kanten bzw. Ecken mit insgesamt zehn Lithiumoktaedern zu einer RhLi₁₀F₄₄ Einheit verknüpft. Die Kantenverknüpfung erstreckt sich entlang der c-Achse, während die Eckenverknüpfung in Richtung der Flächendiagonalen der ab-Ebene erfolgt (vgl. Abb. 61). Das Lithiumoktaeder zeigt das gleiche Verknüpfungsmuster, es ist jedoch neben fünf Rhodiumoktaedern auch von fünf Lithiumoktaedern umgeben (LiLi₅Rh₅F₄₄ Einheit), wobei jeweils vier Oktaeder eckenverknüpft sind, der fünfte hingegen kantenverknüpft ist (vgl. Abb. 62).

Entlang der c-Achse folgen also auf einen Rhodiumoktaeder zwei Lithiumoktaeder, die sich so zu kantenverknüpften Strängen ergänzen. Über eine vierzählige Schraubenachse (4₂) entlang [001] wiederholt sich diese Stapelfolge in der Höhe $z/c = 0,5$ allerdings um 90° gedreht (vgl. Abb. 63).

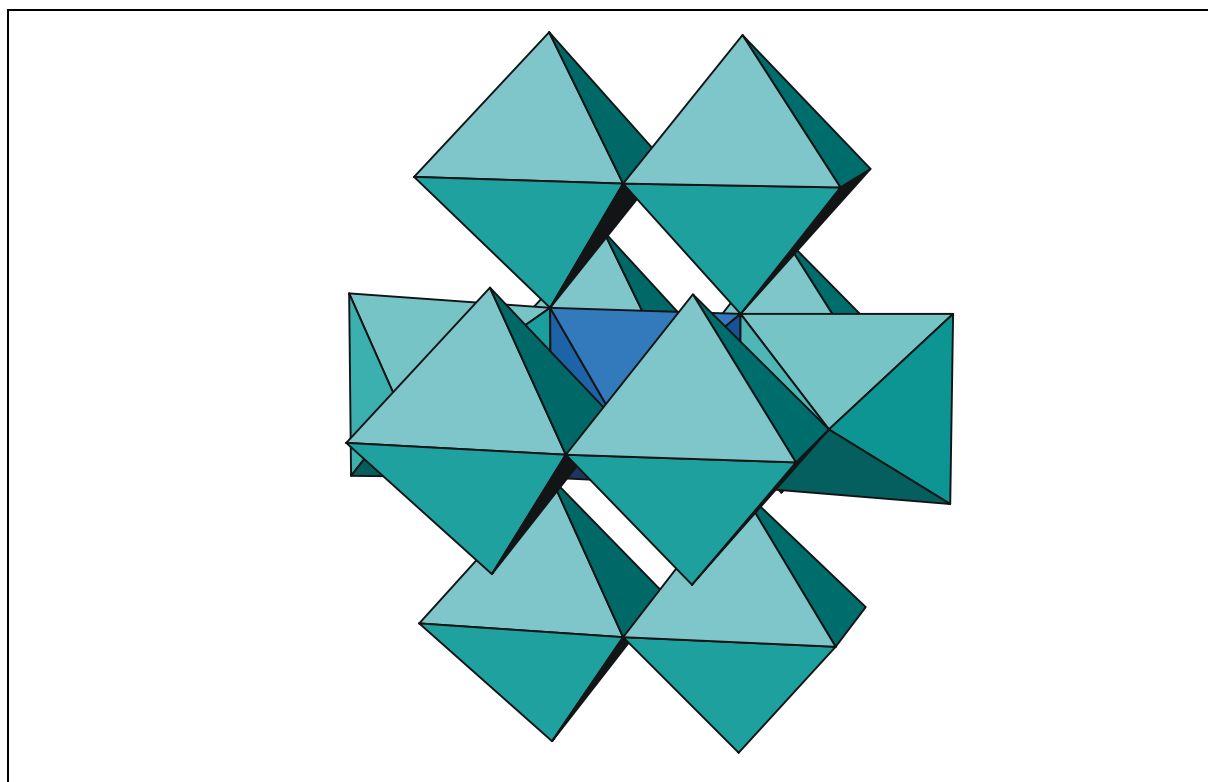


Abb. 61 $\text{RhLi}_{10}\text{F}_{44}$ Einheit

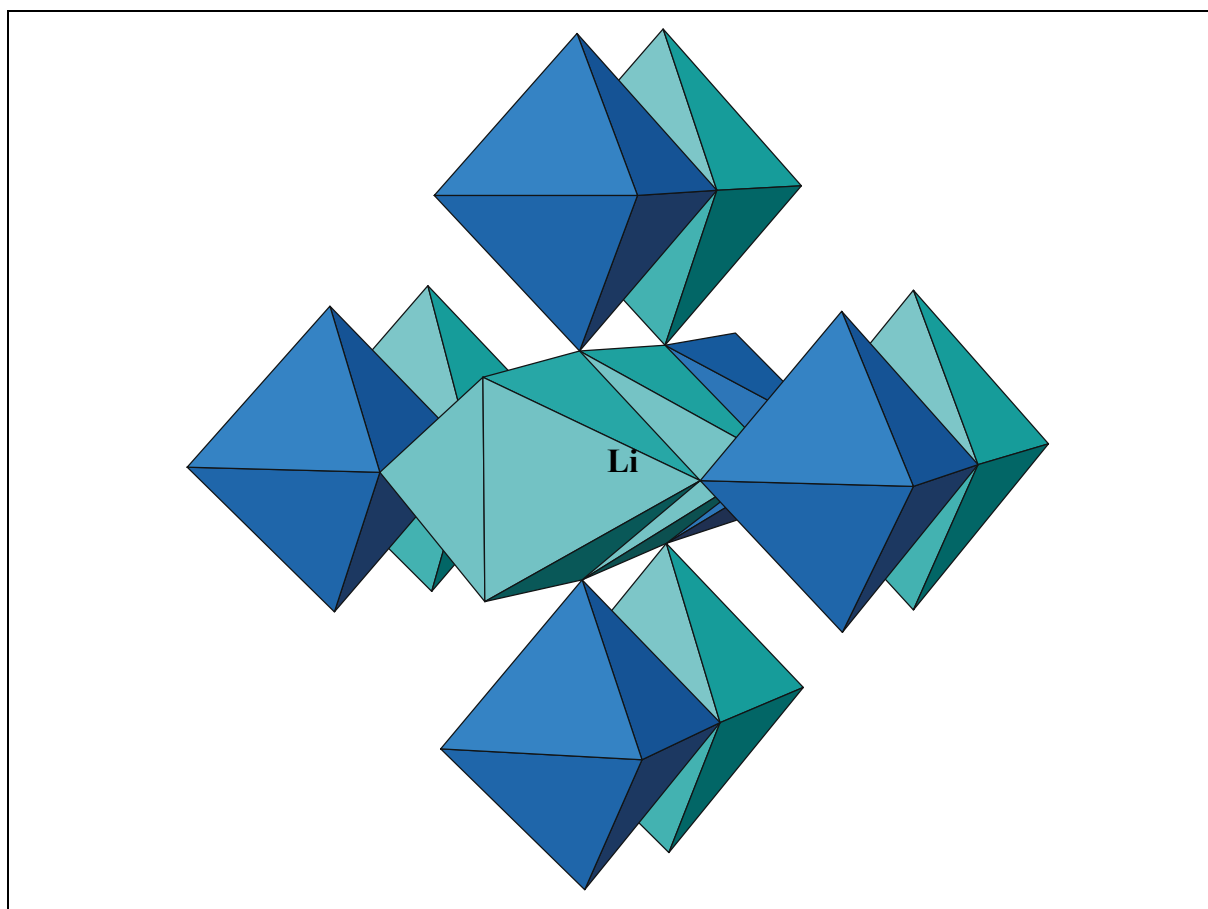


Abb. 62 $\text{LiLi}_5\text{Rh}_5\text{F}_{44}$ Einheit

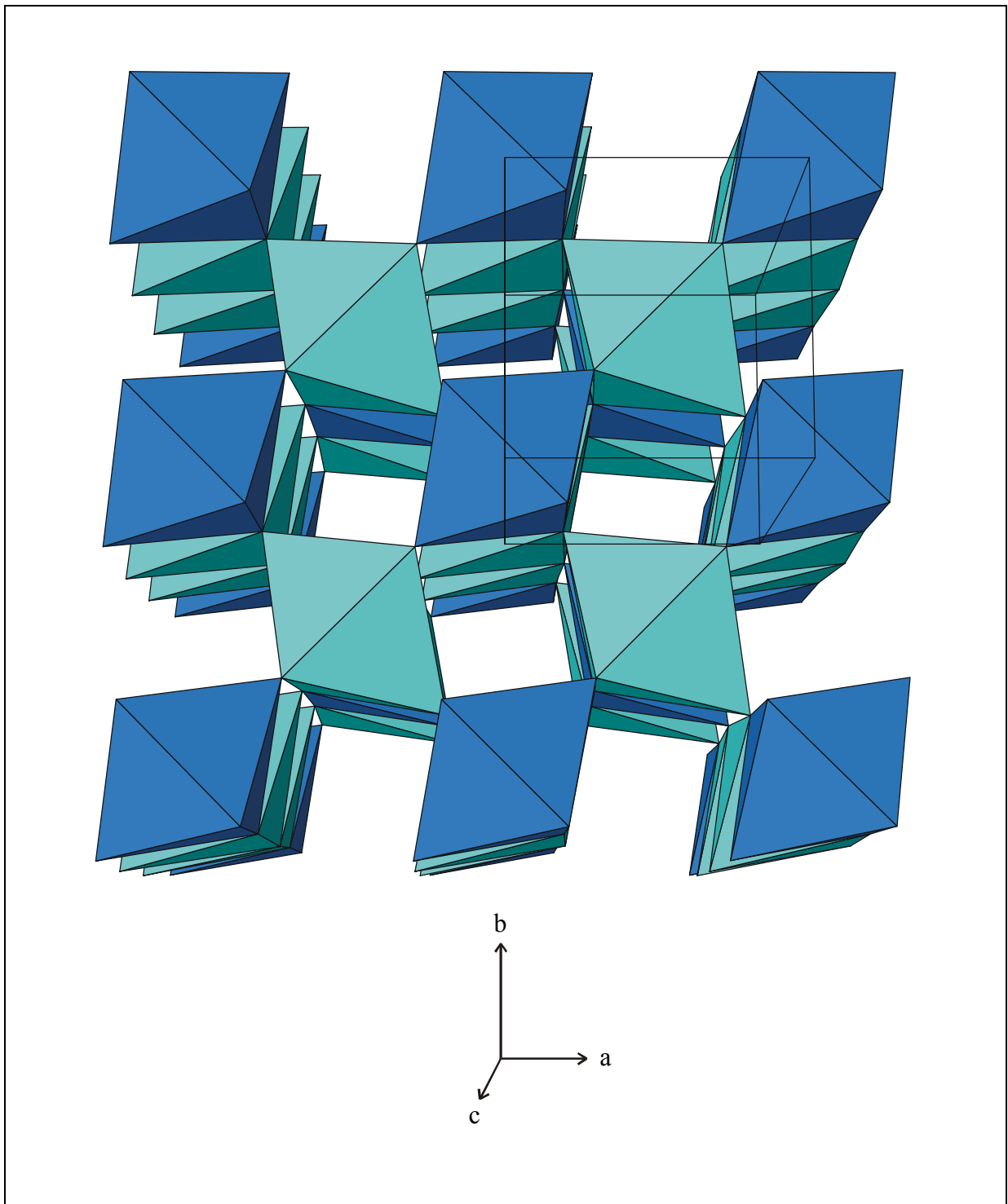


Abb. 63 Elementarzelle von Li_2RhF_6 entlang $[001]$; Lithiumoktaeder hellblau, Rhodiumoktaeder dunkelblau dargestellt

Tabelle 90 Li₂RhF₆, Motive der gegenseitigen Zuordnung, ECON und MEFIR (pm), Koordinationszahlen (C.N.) und Abstände der Koordinationspolyeder (pm)

	F 1	F 2	C.N.	ECON ^{a)}	MEFIR ^{a)}
Rh	2/1 2 × 190,3	4/1 4 × 191,4	6	6,0	57,5
Li	2/2 2 × 203,4	4/2 2 × 201,7 ; 2 × 206,0	6	6,0	69,4
C.N.	3	3			
ECON ^{b)}	3,0	3,0			
MEFIR ^{b)}	133,7	134,1			

a) nur F⁻ als Liganden

b) nur Kationen als Liganden

Als Startwerte dienten: r(F⁻) = 133 pm, r(Rh⁴⁺) = 80 pm, r(Li⁺) = 60 pm

12.5 Madelunganteil der Gitterenergie, MAPLE

Da keine Einkristalldaten der binären Komponente RhF₄ vorlagen, wurde der MAPLE-Beitrag von RhF₄ (2396,7 kcal/mol) aus den kristallographischen Daten der Salze Rb₂RhF₆ und BaRhF₆ wie folgt ermittelt:

$$\text{Rb}_2\text{RhF}_6 (2749,0 \text{ kcal/mol}) - \text{RbF} (205,3 \text{ kcal/mol}) = \text{RhF}_4 (2338,4 \text{ kcal/mol})$$

$$\text{BaRhF}_6 (3078,2 \text{ kcal/mol}) - \text{BaF}_2 (623,2 \text{ kcal/mol}) = \text{RhF}_4 (2455,0 \text{ kcal/mol})$$

Diese erhaltenen Ergebnisse wurden gemittelt und sind der Tabelle 91 zu entnehmen. Der MAPLE-Wert von Li₂RhF₆ läßt ebenfalls auf einen korrekten Strukturvorschlag schließen, da eine gute Übereinstimmung erreicht wurde. Auffällig sind jedoch die recht großen Abweichungen der berechneten binären Komponente RhF₄, was entweder an den doch unterschiedlichen Strukturen der Ausgangsverbindungen liegen könnte oder aber der eher mäßigen Qualität der betreffenden Strukturrechnung.

Tabelle 91 MAPLE-Werte von Li₂RhF₆, Werte in kcal/mol

Atom	n	binär	ternär	Δ	Δ·n
Rh	1	1732,0	1724,9	-7,1	-7,1
Li	2	144,0	164,9	20,9	41,8
F 1	2	(LiF) 144,0	157,1	13,1	26,2
F 2	4	166,2	152,0	-14,2	-56,8
		Σ = 2972,8	Σ = 2976,9		Σ = 4,1
					ca. 0,1 %

13 K₂IrF₆

13.1 Vorbemerkung

Um für MF₆ⁿ⁻ Baugruppen (n = 1, 2) mit gleichen Zentralteilchen M, M-F Bindungsabstände zu erhalten, wurde auch das K₂IrF₆ röntgenographisch untersucht. K₂IrF₆ ist nach Literaturangaben isotyp zu K₂GeF₆ und kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{3}m1$.

13.2 Darstellung

Die gelben Einkristalle von K₂IrF₆ wurden durch Umsetzung von KF und KIrF₆ in wäßriger Lösung dargestellt. Zur Synthese von KIrF₆ wurden KF und elementares Ir in einen FEP-Finger gebracht. Nach dem Einkondensieren von aHF wurde bis zur vollständigen Umsetzung portionsweise F₂ dazugegeben. Das gebildete KIrF₆ läßt sich in wäßriger Lösung mit KF zu K₂IrF₆ umsetzen, welches nach Entfernung des Wassers in Form von gelben Einkristallen vorliegt.

13.3 Röntgenographische Untersuchung

13.3.1 Untersuchung am Einkristall

Das Aussuchen der Einkristalle erfolgte nach der selben Methode wie bereits in den Kapiteln C 11.3.2 und C 12.3.2 bereits beschrieben. Der nach diesen Auswahlkriterien als röntgenographisch geeignet empfundene Kristall wurde auf dem IPDS-Diffraktometer vermessen. Die erste mit dem Programm *SHELXL-93* durchgeführte Strukturbestimmung, die mit den Startparametern des isotypen K₂GeF₆ erfolgte, zeigte noch hohe Restelektronendichten an folgenden Positionen:

Position 1: x/a = 0,3333 ; y/b = 0,6667 ; z/c = 0,2901

Position 2: x/a = -0,1600 ; y/b = 0,6800 ; z/c = 0,2219

Vergleicht man diese Werte mit den angegebenen Lageparametern in der Tabelle 93, die auch die anisotropen Temperaturfaktoren enthält, legt dies die Vermutung nahe, daß der zur Datensammlung herangezogene Kristall verzwillingt ist. Durch Eingabe des Zwillingsgesetzes (TWIN 0 1 0 1 0 0 0 0 1 und BASF-Karte) verschwand die auffällig hohe Elektronendichte und die Struktur konnte zufriedenstellend gelöst werden.

Tabelle 92 Kristallographische Daten von K₂IrF₆

Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	P $\bar{3}$ m 1 - D _{3d} ³ (Nr. 164)
Gitterkonstanten	
IPDS	a = 578,88(7) pm c = 465,06(5) pm
Röntgenographische Dichte	4,730 g/cm ³
Zahl der Formeleinheiten	1
Molares Volumen	81,29 cm ³ /mol
Kristallform, -farbe	unregelmäßig, gelb
Diffraktometer	Stoe IPDS
Strahlung, Monochromator	Mo-K _α -Strahlung; λ = 71,073 pm
Linearer Absorptionskoeffizient μ(Mo- K _α)	26,31 mm ⁻¹
Korrektur der Intensitäten	Polarisations- und Lorentzkorrektur
Meßbereich	3,8 ≤ 2Θ ≤ 56,3 -7 ≤ h ≤ 7 -7 ≤ k ≤ 7 -6 ≤ l ≤ 5
Anzahl der gemessenen I ₀ (hkl)	1167
F (0 0 0)	169
Interner R-Wert	4,36 %
Lösungsverfahren	Differenzfouriersynthese
Nicht berücksichtigte Reflexe I ₀ (hkl)	0
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	141
Anzahl der freien Parameter	14
Absorptionskorrektur	numerisch, mit <i>HABITUS</i>
Gütefaktor	wR(F ²) = 3,87 % R(F) = 1,80 % 141 F _o > 4σF _o R(F) = 1,69 %
Max. und min. Restelektronendichte	1,14 / -1,08 e/Å ³

Tabelle 93 Lageparameter und anisotrope Temperaturfaktoren (Å²) von K₂IrF₆, Standardabweichung (aufgerundet) zweite Zeile

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Ir	1 a	0	0	0	0,0096 0,0005	0,0096 0,0005	0,0140 0,0006	0	0	0,0048 0,0003
K	2 d	0,3333	0,6667	0,7088 0,0008	0,017 0,001	0,017 0,001	0,023 0,002	0	0	0,0082 0,0005
F	6 i	0,1626 0,0007	0,8374 0,0007	0,226 0,002	0,028 0,002	0,028 0,002	0,024 0,002	0,005 0,001	-0,005 0,001	0,021 0,003

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

13.4 Strukturbeschreibung

13.4.1 Primärstruktur

In K₂IrF₆ ist Ir⁴⁺ oktaedrisch in einem Abstand von 194 pm von sechs F⁻ Ionen umgeben, während das Kaliumion in Abständen von 282,4 - 295,2 pm in Form eines Antikuboktaeders von zwölf F⁻ Ionen koordiniert wird (vgl. Abb. 64 und 65). Die Abstände und Winkel sind in den Tabellen 94 und 95 aufgelistet.

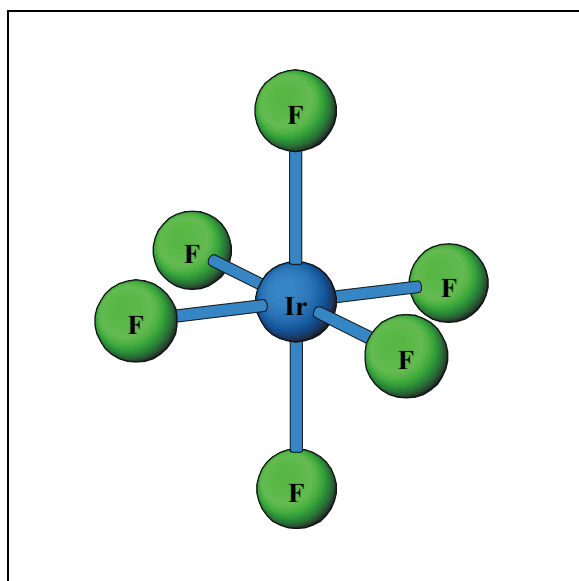
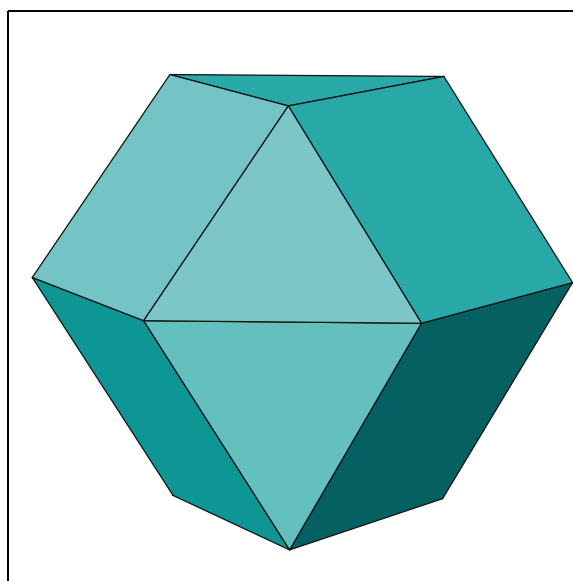
**Abb. 64** Koordinationspolyeder um Ir⁴⁺**Abb. 65** Koordinationspolyeder um K⁺

Tabelle 94 Bindungsabstände (in pm) und Winkel innerhalb des Koordinationspolyeders um Ir; Ir-F Abstände fett, F-F Abstände normal, F-F Winkel kursiv

Ir	F(1)	F(2)	F(3)	F(4)	F(5)	F(6)
F(1)	194,0	388,0	282,4	266,0	282,4	266,0
F(2)	<i>180,0°</i>	194,0	266,0	282,4	266,0	282,4
F(3)	<i>93,4°</i>	<i>86,6°</i>	194,0	388,0	282,4	266,0
F(4)	<i>86,6°</i>	<i>293,4°</i>	<i>180,0°</i>	194,0	266,0	282,4
F(5)	<i>93,4°</i>	<i>86,6°</i>	<i>93,4°</i>	<i>86,6°</i>	194,0	388,0
F(6)	<i>86,6°</i>	<i>93,4°</i>	<i>86,6°</i>	<i>93,4°</i>	<i>180,0°</i>	194,0

Tabelle 95 Bindungsabstände (in pm) und Winkel innerhalb des Koordinationspolyeders um K; K-F Abstände fett, F-F Abstände normal, F-F Winkel kursiv

K	F(1)	F(2)	F(3)	F(4)	F(5)	F(6)	F(7)	F(8)	F(9)	F(10)	F(11)	F(12)
F(1)	282,4	296,5	296,5	302,5	423,6	423,6	302,5	513,0	513,0	551,5	465,1	551,5
F(2)	<i>63,4°</i>	282,4	296,5	423,6	302,5	513,0	513,0	302,5	423,6	465,1	551,5	551,5
F(3)	<i>63,4°</i>	<i>63,4°</i>	282,4	513,0	513,0	302,5	423,6	423,6	302,5	551,5	551,5	465,1
F(4)	<i>63,7°</i>	<i>95,2°</i>	<i>126,9°</i>	291,1	296,5	501,4	282,4	501,4	578,9	398,4	266,0	492,4
F(5)	<i>95,2°</i>	<i>63,7°</i>	<i>126,9°</i>	<i>61,2°</i>	291,1	578,9	501,4	282,4	501,4	266,0	398,4	492,4
F(6)	<i>95,2°</i>	<i>126,9°</i>	<i>63,7°</i>	<i>118,9°</i>	<i>167,9°</i>	291,1	296,5	501,4	282,4	492,4	398,4	266,0
F(7)	<i>63,7°</i>	<i>126,9°</i>	<i>95,2°</i>	<i>58,0°</i>	<i>118,9°</i>	<i>61,2°</i>	291,1	578,9	501,4	492,4	266,0	398,4
F(8)	<i>126,9°</i>	<i>63,7°</i>	<i>95,2°</i>	<i>118,9°</i>	<i>58,0°</i>	<i>118,9°</i>	<i>167,9°</i>	291,1	296,5	266,0	492,4	398,4
F(9)	<i>126,9°</i>	<i>95,2°</i>	<i>63,7°</i>	<i>167,9°</i>	<i>118,9°</i>	<i>58,0°</i>	<i>118,9°</i>	<i>61,2°</i>	291,1	398,4	492,4	266,0
F(10)	<i>145,5°</i>	<i>107,2°</i>	<i>145,5°</i>	<i>85,6°</i>	<i>54,0°</i>	<i>114,2°</i>	<i>114,2°</i>	<i>54,0°</i>	<i>85,6°</i>	295,2	296,5	296,5
F(11)	<i>107,2°</i>	<i>145,5°</i>	<i>145,5°</i>	<i>54,0°</i>	<i>85,6°</i>	<i>85,6°</i>	<i>54,0°</i>	<i>114,2°</i>	<i>114,2°</i>	<i>60,3°</i>	295,2	296,5
F(12)	<i>145,5°</i>	<i>145,5°</i>	<i>107,2°</i>	<i>114,2°</i>	<i>114,2°</i>	<i>54,0°</i>	<i>85,6°</i>	<i>85,6°</i>	<i>54,0°</i>	<i>60,3°</i>	<i>60,3°</i>	295,2

13.4.2 Sekundär- und Tertiärstruktur

Die Iridiumoktaeder sind ausschließlich mit Kaliumantikuboktaedern sowohl flächen- als auch eckenverknüpft. Die Flächenverknüpfung findet mit je drei Kaliumantikuboktaedern in den Höhen $z/c = 0,2912$ und $-0,2912$ statt, während die Eckenverknüpfung mit je drei Kaliumantikuboktaedern in den Höhen $z/c = 0,7088$ und $-0,7088$ geschieht. Der Kaliumantikuboktaeder ist neben Iridiumoktaedern auch mit weiteren Kaliumantikuboktaedern verbunden, wobei wiederum Flächen- und Eckenverknüpfung stattfindet. In der Abbildung 66 ist der Schichtaufbau nochmals zu erkennen. Dabei werden die einzelnen Strukturbausteine entlang [001] übereinander gestapelt. Aus Übersichtsgründen wurden die Antikuboktaeder weggelassen.

Die Motive der gegenseitigen Zuordnung, die effektiven Koordinationszahlen (ECON) und die mittleren fiktiven Ionenradien (MEFIR) sind in der Tabelle 96 aufgelistet.

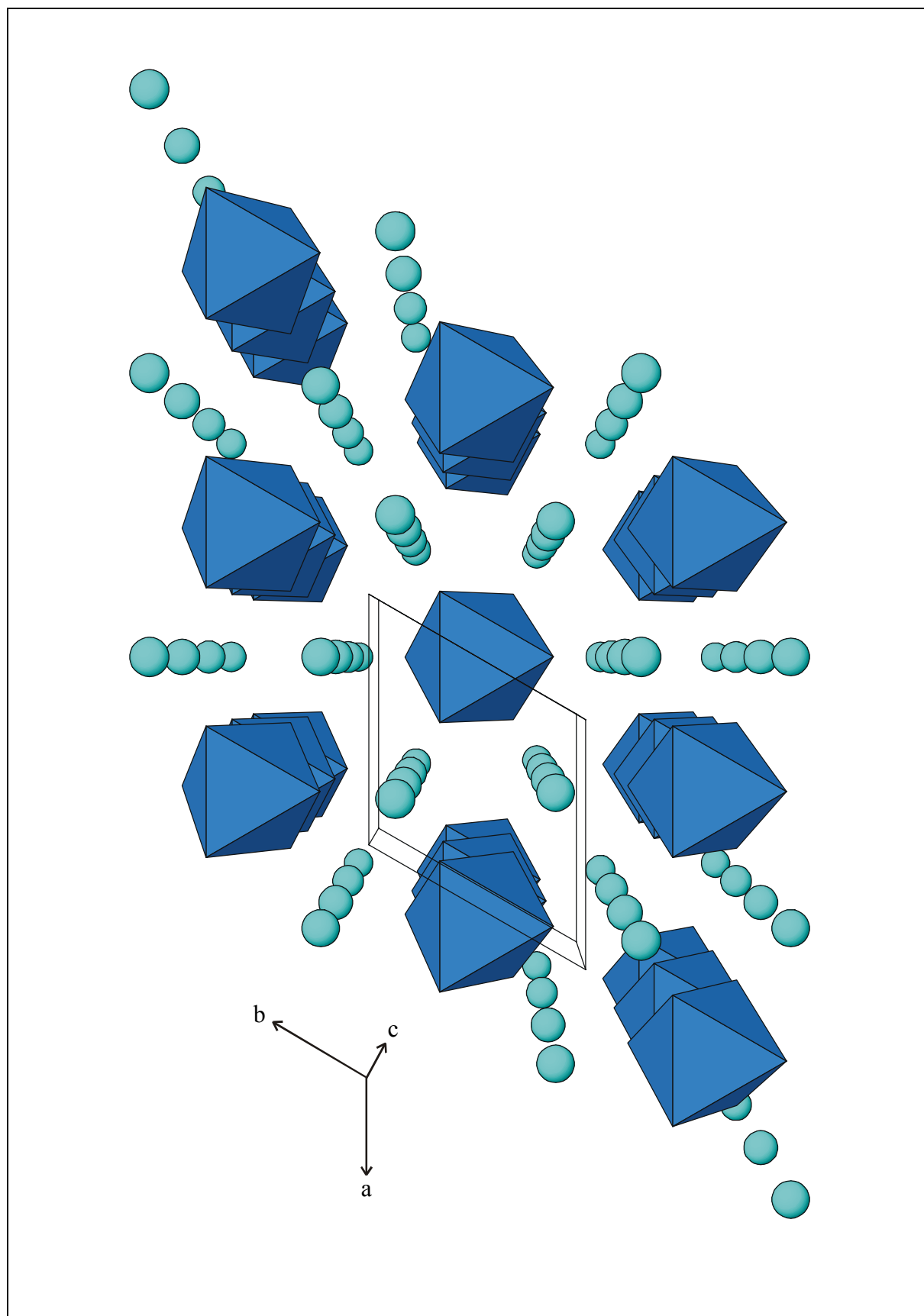


Abb. 66 Elementarzelle von K_2IrF_6 entlang $[001]$; Iridiumoktaeder dunkelblau, Kaliumatome hellblau dargestellt

Tabelle 96 K₂IrF₆, Motive der gegenseitigen Zuordnung, ECON und MEFIR (pm), Koordinationszahlen (C.N.) und Abstände der Koordinationspolyeder (pm)

	F	C.N.	ECON ^{a)}	MEFIR ^{a)}
Ir	6/1 6 × 194,0	6	6,0	61,0
K	12/4 3 × 282,4 ; 6 × 291,1 ; 3 × 295,2	12	11,9	153,1
C.N.	5			
ECON ^{b)}	5,0			
MEFIR ^{b)}	135,6			

^{a)} nur F⁻ als Liganden

^{b)} nur Kationen als Liganden

Als Startwerte dienten: r(F⁻) = 133 pm, r(Ir⁴⁺) = 85 pm, r(K⁺) = 151 pm

13.5 Madelunganteil der Gitterenergie, MAPLE

Der Vergleich der binären und ternären MAPLE-Werte von K₂IrF₆ zeigt eine Abweichung von 1,7 %. Bei gut belegten Kristallstrukturen sollte die Abweichung der beiden MAPLE-Werte unter 1 %, ja sogar oftmals unter 0,5 % liegen. Größere Abweichungen können eintreten, wenn unterschiedliche Strukturen wie Gerüst-, Ketten- oder Schichtstrukturen miteinander verglichen werden oder wenn die Koordinationsverhältnisse sich stark voneinander unterscheiden. Da aufgrund der Ionenradien der kovalente Bindungsanteil nicht so ausgeprägt ist und keine Gerüst-, Ketten- oder Schichtstrukturen vorliegen lässt sich hierauf die starke Abweichung der MAPLE-Werte nicht begründen: Die Koordinationsverhältnisse von Ir⁴⁺ im IrF₄ bzw. K₂IrF₆ sind identisch. Die große Abweichung könnte jedoch an der stark unterschiedlichen Koordination des K⁺ liegen, da in KF das K⁺ nur die Koordinationszahl 6 aufweist, während sie im K₂IrF₆ immerhin 12 beträgt. Wahrscheinlicher ist, die beobachtete Diskrepanz jedoch auf die Ungenauigkeit der Strukturdaten von IrF₄ selbst zurückzuführen (IrF₄ ternär: 2262,6 kcal/mol, IrF₄ binär: 2309,2 kcal/mol).

Tabelle 97 MAPLE-Werte von K₂IrF₆, Werte in kcal/mol

Atom	n	binär	ternär	Δ	Δ·n
Ir	1	1700,4	1685,8	-14,6	-14,6
K	2	108,5	120,0	11,5	23,0
F	6	(KF) 2 × 108,5 (IrF ₄) 4 × 152,2 Σ = 2743,2	144,2 Σ = 2791,0	6,6	39,4
					Σ = 47,8 ca. 1,7 %

14 Schlußbemerkung

Sowohl bei den MF_6 Molekülen als auch bei den LiMF_6 Salzen findet eine Zunahme der M-F Abstände mit steigender Ordnungszahl statt, hingegen wird im Falle der Li_2MF_6 Salze eine Abnahme der M-F Abstände beobachtet. Eine detaillierte Erklärung der Auswirkungen der einzelnen Baugruppen MF_6^- bzw. MF_6^{2-} auf das Zellvolumen, hervorgerufen durch die interatomaren Abstände, sind zusammen mit einer Erklärung anhand der Ligandenfeldtheorie [67] bereits von N. Bartlett et al. gegeben worden [59]. An dieser Stelle werden daher nur schematisch die beobachteten durch Einkristallmessungen und Pulveraufnahmen belegbaren Ergebnisse dargestellt.

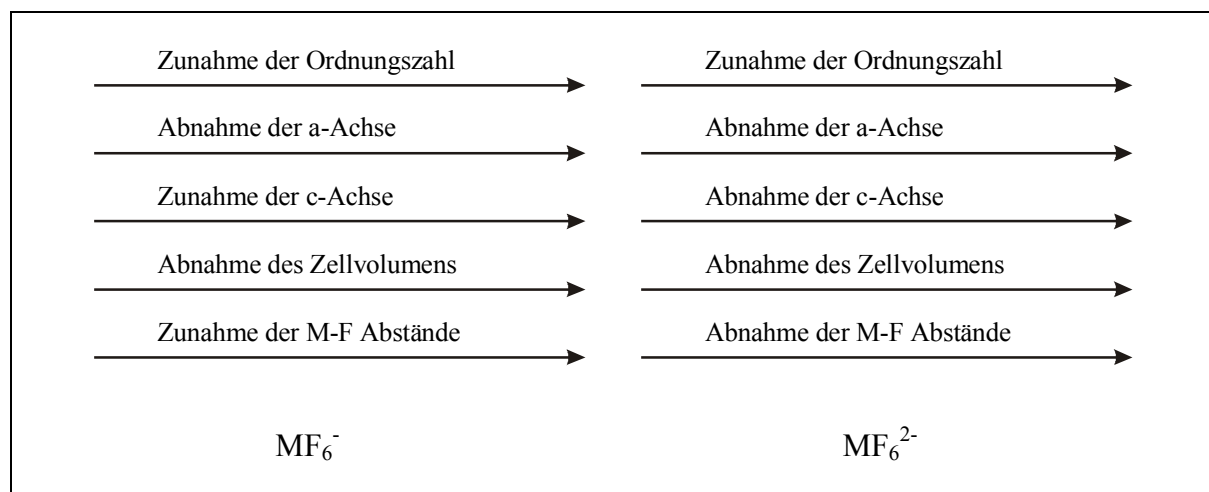


Abb. 67 Schematische Darstellung der mit der Zunahme der Ordnungszahl verbundenen Veränderungen bei MF_6^- und MF_6^{2-} Salzen

Während bei den MF_6^{2-} Salzen mit zunehmender Ordnungszahl eine Abnahme der a- und c-Achse, des Zellvolumens und der Abstände $d(\text{M}^{4+}\text{-F})$ verbunden ist, unterscheiden sich die MF_6^- Salze hingegen darin, daß bei ihnen eine Zunahme der c-Achse und eine Zunahme der Abstände $d(\text{M}^{5+}\text{-F})$ eintritt.