

## Untersuchungen im System MF<sub>2</sub> / AuF<sub>3</sub>

### 6 Pb[AuF<sub>4</sub>]<sub>2</sub>

#### 6.1 Vorbemerkung

Auch im System MF<sub>2</sub> / AuF<sub>3</sub> wurden bereits zahlreiche Untersuchungen durchgeführt, die zu Auraten der Zusammensetzung MF<sub>x</sub>[AuF<sub>4</sub>]<sub>2-x</sub> mit x = 0, 1 [11 - 15, 55] führten. Während für x = 1 bisher nur CuF[AuF<sub>4</sub>] – welches in der Raumgruppe P  $\bar{1}$  (Nr. 1, Z = 2) kristallisiert – eindeutig charakterisiert ist, existieren mit x = 0 mehrere Verbindungen, die abhängig von r(M<sup>2+</sup>) in unterschiedlichen Strukturtypen kristallisieren, und zwar:

M[AuF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> mit M = Pd, Ag, Au in der Raumgruppe P 2<sub>1</sub>/n (Nr. 14, Z = 2)

M[AuF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> mit M = Mg, Zn, Ni in der Raumgruppe P 2<sub>1</sub>/c (Nr. 14, Z = 2)

M[AuF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> mit M = Cd, Hg in der Raumgruppe P 4/m c c (Nr. 124, Z = 2)

M[AuF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> mit M = Ba in der Raumgruppe I  $\bar{4}$  (Nr. 82, Z = 4)

Betrachtet man die MEFIR-Werte der zweiwertigen Kationen mit der Koordinationszahl sechs [Cu<sup>2+</sup> (55,2 pm), Ni<sup>2+</sup> (65,1 pm), Mg<sup>2+</sup> (65,7 pm), Zn<sup>2+</sup> (68,3 pm), Ag<sup>2+</sup> (77,0 pm), Au<sup>2+</sup> (79,3 pm) und Pd<sup>2+</sup> (82,5 pm)] so ist ein Wechsel des Strukturtyps beim Übergang vom Cu zum Ni und vom Zn zum Ag zu beobachten. Cd<sup>2+</sup> bzw. Hg<sup>2+</sup> [MEFIR Cd<sup>2+</sup>: 99,6 pm und Hg<sup>2+</sup>: 102,8 pm] sind hingegen achtfach koordiniert, während die Koordinationszahl zwölf bei dem Bariumfluoroaurat vorliegt. Aufgrund der zum Ba<sup>2+</sup> [MEFIR Ba<sup>2+</sup>: 132,8 pm bzw. 149,0 pm] zwar kleineren aber ähnlichen Ionenradien von Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup> und Pb<sup>2+</sup> könnte die Synthese dieser Aurate weitere Erkenntnisse des Einflusses der Ionenradien auf den Existenzbereich der einzelnen Strukturtypen liefern.

## 6.2 Darstellung

Zur Synthese von Pb[AuF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> wurden die in der Tabelle 39 angegebenen Versuche unternommen. Bei der Umsetzung von PbF<sub>2</sub> mit AuF<sub>3</sub> (Molverhältnis Pb : Au = 1 : 2) im geschlossenen Goldrohr wurden leicht gelbe Kristalle erhalten. Während die Bildung der oftmals großen Kristalle keine Schwierigkeiten bereitet, trifft dies für die röntgenographische Tauglichkeit der erhaltenen Kristalle nicht zu. Dieses Defizit lässt sich auch durch eine längere Verweildauer bei der gewählten Ofentemperatur und eine langsamere Abkühlphase nicht beheben.

**Tabelle 39** Zusammenstellung der Versuchsparameter

Edukte / Einwaage / Molverhältnis	Ofen- temperatur	Start- bzw. Endtemperatur Aufheiz- bzw. Abkühlrate	Verweildauer bei Ofentemperatur	Produkte / Bemerkungen
PbF <sub>2</sub> + AuF <sub>3</sub> 477 mg + 989 mg 1 : 2 ohne Autoklav	450 °C	150 °C 150 °C	21 Tage	gelbe Kristalle + gelbes Pulver Pb[AuF <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>
	500 °C		21 Tage	Au-Rohr geplatzt ) <sup>a</sup>
	550 °C		21 Tage	gelbe Kristalle + Au + Pb[AuF <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> ) <sup>c</sup>
	600 °C	50 °C /Tag	21 Tage	Au-Rohr geplatzt ) <sup>a</sup>
PbF <sub>2</sub> + AuF <sub>3</sub> 390 mg + 809 mg 1 : 2 ohne Autoklav	450 °C	150 °C 150 °C	28 Tage	gelbe Kristalle, schlechte Guinieraufnahme
	500 °C		28 Tage	gelbe Kristalle, schlechte Guinieraufnahme
	550 °C		28 Tage	Au-Rohr geplatzt ) <sup>a</sup>
	600 °C	20 °C /Tag	28 Tage	gelbe Kristalle, schlechte Guinieraufnahme

)<sup>a</sup> keine Guinieraufnahme angefertigt

)<sup>c</sup> wurde zur Einkristalluntersuchung herangezogen

## 6.3 Röntgenographische Untersuchung

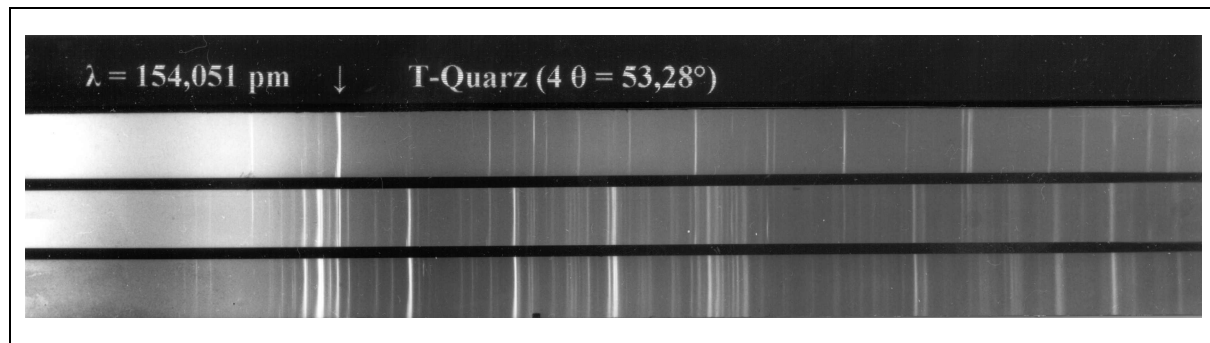
### 6.3.1 Untersuchung nach der Pulvermethode

Ein Vergleich der Guinieraufnahmen, welche unter den in Tabelle 39 aufgelisteten Versuchsbedingungen erhalten wurden mit jenen, die bereits früher im Arbeitskreis angefertigt wurden, zeigt eine Übereinstimmung der Reflexabfolgen und Intensitäten, es besteht jedoch keinerlei Ähnlichkeit mit anderen Fluoroauraten im System MF<sub>2</sub> / AuF<sub>3</sub>. Dies legt die Vermutung nahe, daß Pb[AuF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> einen eigenen Strukturtyp bildet.

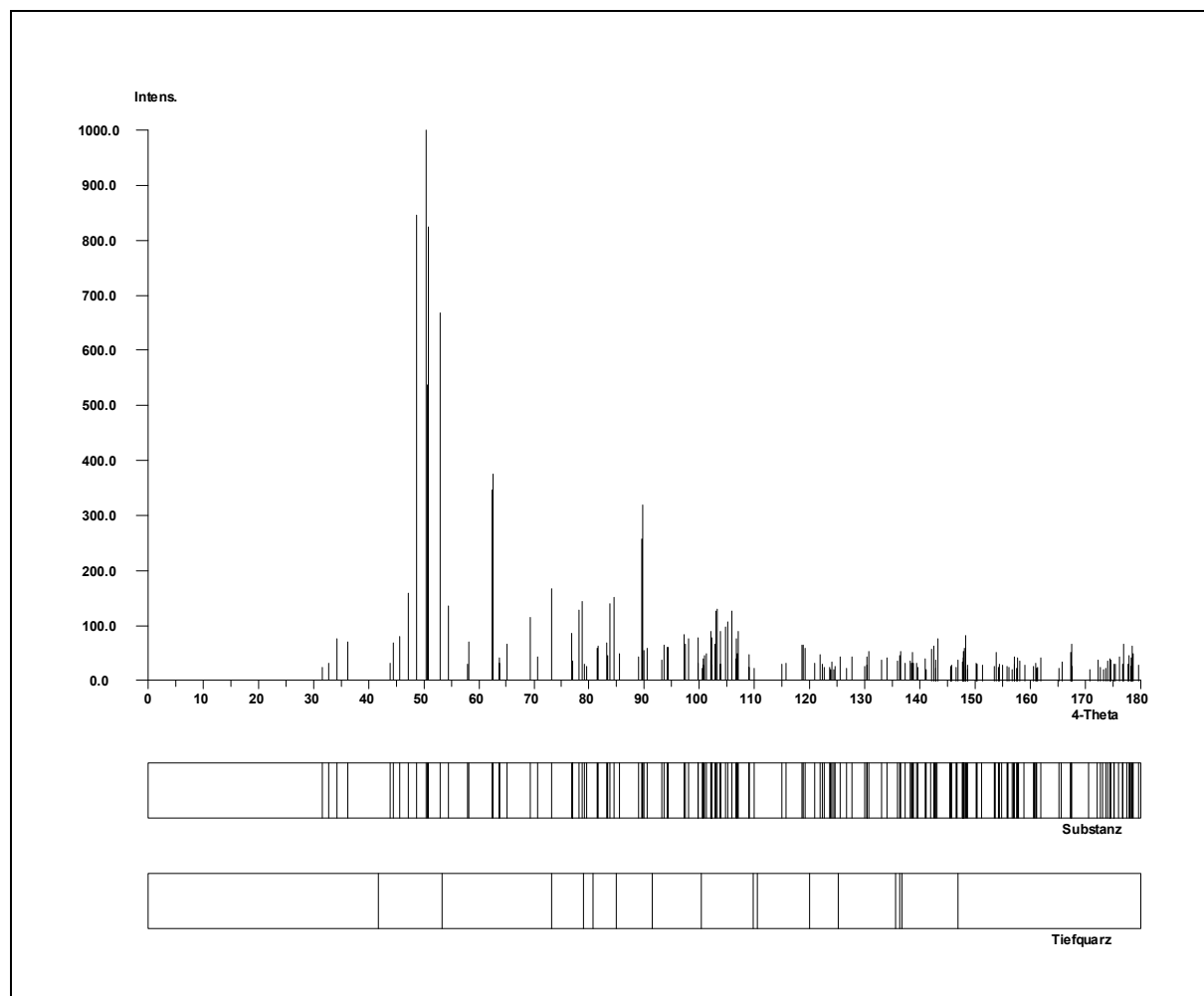
Zur Auswertung wurde der linienreichste Guinierfilm herangezogen (vgl. Abb. 37), die Reflexabfolge wurde mit einem Koinzidenzmaßstab vermessen und die zugehörigen Intensitäten geschätzt. Vor der mit Hilfe des Programms *SOS 2* durchgeführten Gitterkonstantenbestimmung wurden die Reflexlagen mit dem Programm *SOS 1* korrigiert. Mit den aus der Einkristallmessung bestimmten Gitterkonstanten und den daraus abgeleiteten Lageparametern wurde eine Simulation von Pb[AuF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> mit dem Programm *LAZY* angefertigt (vgl. Abb. 38). Die daraus erhaltenen Intensitäten sind zusammen mit den zugeordneten hkl-Werten und den korrigierten 4  $\theta$ -Werten in der Tabelle 40 aufgelistet.

Da auf dem Film auch breite Reflexe zu sehen waren, wurde in diesen Fällen der zu Beginn und zum Ende der Filmschwärzung gehörende 4  $\theta$ -Wert notiert. Die zu diesem breiten Reflex zugehörigen 4  $\theta$ -Werte sind in der Tabelle grau schattiert. Um die Differenz der beobachteten korrigierten  $10^3 \sin^2 \theta_0$  zu den berechneten Werten möglichst gering zu halten, wurden die in den grau unterlegten Feldern angegebenen 4  $\theta$ -Werte innerhalb des möglichen Grenzbereichs teilweise willkürlich gewählt, jedoch nur dann, wenn eine Zuordnung zu den kleinst- bzw. größtmöglichen 4  $\theta$ -Wert eine zu große Differenz ( $\Delta > 0,3$ ) ergab. Ansonsten stellt der in den grau unterlegten Feldern kleinere 4  $\theta$ -Wert den Beginn der Filmschwärzung dar, während der Größere das Ende markiert. Von den bis zu einem 4  $\theta$ -Bereich von 130 abgelesenen 91 teilweise breiten Reflexen konnten 127 Reflexe Pb[AuF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> zugeordnet werden. Weiterhin gelang noch die Zuordnung einiger Reflexe zu PbF<sub>2</sub> (R. G. F m  $\bar{3}$  m, 6 Reflexe, vgl. Tab. 41) und elementarem Gold (R. G. F m  $\bar{3}$  m, 3 Reflexe, vgl. Tab. 42). In der Tabelle 43 sind außerdem die bisher nicht indizierten korrigierten 4  $\theta$ -Werte einschließlich ihrer Intensitäten angegeben. Diese Reflexe konnten weder AuF<sub>3</sub>, PbF<sub>4</sub> noch PbPbF<sub>6</sub> zugeordnet werden. Wie man der Tabelle 40 entnehmen kann, zeigen sich oft große Abweichungen zwischen den berechneten und beobachteten Intensitäten. Außerdem läßt sich

ein starker Reflex ( $4\theta_0 = 46,944$ ,  $I_0 = 6$ ) nicht zuordnen. Diese Tatsachen berechtigen Zweifel an dem vorgeschlagenen Strukturmodell von Pb[AuF<sub>4</sub>]<sub>2</sub>, allerdings sind auch im Falle des PbF<sub>2</sub> und Gold größere Abweichungen zwischen den berechneten und beobachteten Intensitäten vorhanden.



**Abb. 37** Pulveraufnahme von Pb[AuF<sub>4</sub>]<sub>2</sub>



**Abb. 38** Simulation einer Pulveraufnahme von Pb[AuF<sub>4</sub>]<sub>2</sub>

**Tabelle 40** Auswertung der Pulveraufnahme von Pb[AuF<sub>4</sub>]<sub>2</sub>

h	k	l	40 <sub>c</sub>	40 <sub>o</sub>	10 <sup>3</sup> sin <sup>2</sup> θ <sub>c</sub>	10 <sup>3</sup> sin <sup>2</sup> θ <sub>o</sub>	I <sub>c</sub>	I <sub>o</sub>
0	0	1	16,767		5,34		0,2	
0	1	0	30,939		18,11		0,0	
1	0	0	31,522	31,536	18,80	18,81	0,3	2
1	0	-1	32,743	32,707	20,27	20,23	0,4	3
0	0	2	33,624		21,37		0,0	
0	1	-1	34,308	34,380	22,24	22,33	0,9	4
0	1	1	36,147	36,132	24,67	24,65	0,9	4
1	0	1	38,538		28,01		0,1	
1	0	-2	41,499		32,43		0,0	
1	-1	0	43,994	43,991	36,40	36,39	0,4	4
0	1	-2	44,395	44,432	37,06	37,12	0,8	3
1	1	0	44,619		37,43		0,0	
1	1	-1	44,775		37,69		0,0	
1	-1	-1	45,611	45,593	39,09	39,06	1,0	6
0	1	2	47,254	47,275	41,91	41,95	1,9	6
1	-1	1	48,654	48,616	44,40	44,33	10,0	9
1	1	1	50,542	50,558	47,85	47,88	9,7	9
1	0	2	50,572	50,558	47,91	47,88	2,2	9
0	0	3	50,667	50,558	48,08	47,88	6,4	9
1	1	-2	50,959	50,959	48,63	48,63	9,8	9
1	-1	-2	52,962	52,961	52,46	52,46	7,9	8
1	0	-3	54,392	54,452	55,28	55,40	1,6	7
0	1	-3	57,936	58,035	62,56	62,77	0,4	7
1	-1	2	58,183	58,176	63,08	63,06	0,8	7
1	1	2	60,899		68,96		0,2	
0	1	3	61,295		69,84		0,0	
1	1	-3	61,484		70,26		0,2	
0	2	0	62,461	62,539	72,46	72,63	4,1	10
2	0	-1	62,612	62,539	72,80	72,63	4,4	10
2	0	0	63,661	63,730	75,19	75,35	0,4	7
0	2	-1	63,737	63,730	75,37	75,35	0,5	7
1	-1	-3	64,234	64,251	76,52	76,56	0,0	0,5
1	0	3	65,078	65,051	78,49	78,42	0,8	4
0	2	1	65,815	65,902	80,23	80,43	0,1	0,5
2	0	-2	66,178	66,182	81,09	81,10	0,0	0,5
0	0	4	68,000		85,48		0,0	
2	0	1	69,136		88,27		0,0	
1	0	-4	69,350	69,375	88,80	88,87	1,4	7
0	2	-2	69,417		88,97		0,1	
1	-2	0	69,921		90,23		0,0	
2	1	-1	70,121		90,73		0,0	
2	-1	-1	70,269		91,10		0,0	
1	2	-1	70,360		91,33		0,0	
2	-1	0	70,738	70,736	92,28	92,27	0,3	7
1	2	0	70,739	70,736	92,28	92,27	0,3	7
1	-1	3	70,804		92,45		0,0	
1	-2	-1	71,467	71,386	94,13	93,92	0,0	2
2	1	0	71,548		94,34		0,0	

h	k	l	40 <sub>c</sub>	40 <sub>o</sub>	10 <sup>3</sup> sin <sup>2</sup> θ <sub>c</sub>	10 <sup>3</sup> sin <sup>2</sup> θ <sub>o</sub>	I <sub>c</sub>	I <sub>o</sub>
1	-2	1	72,590		97,01		0,0	
2	1	-2	72,896		97,80		0,0	
0	2	2	73,235	73,187	98,68	98,56	0,2	8
0	1	-4	73,257	73,187	98,74	98,56	1,8	8
2	0	-3	73,764		100,06		0,0	
2	-1	-2	73,970	74,038	100,60	100,78	0,2	1
1	1	3	74,029	74,038	100,76	100,78	0,0	1
1	2	-2	74,143	74,038	101,06	100,78	0,1	1
1	1	-4	74,718		102,58		0,0	
1	2	1	75,225		103,92		0,0	
2	-1	1	75,309		104,15		0,0	
0	1	4	76,910	76,900	108,45	108,42	1,0	5
2	1	1	76,975	76,900	108,63	108,42	0,4	5
1	-2	-2	77,007		108,72		0,3	
1	-1	-4	77,939		111,26		0,1	
2	0	2	78,223	78,251	112,04	112,12	1,5	8
0	2	-3	78,663	78,681	113,25	113,30	1,7	8
1	-2	2	79,105	79,131	114,48	114,55	0,4	0,5
2	1	-3	79,494	79,491	115,56	115,56	0,3	1
1	0	4	80,985	80,932	119,76	119,61	0,2	0,5
2	-1	-3	81,351	81,383	120,79	120,88	0,7	4
1	2	-3	81,590	81,553	121,47	121,37	0,7	4
1	2	2	83,250	83,234	126,25	126,20	0,8	7
2	-1	2	83,406	83,344	126,70	126,52	0,5	7
0	2	3	83,793	83,844	127,82	127,97	1,6	7
2	0	-4	84,443	84,424	129,72	129,67	1,8	7
1	-1	4	85,385	85,435	132,50	132,65	0,6	1
1	0	-5	85,561		133,02		0,0	
0	0	5	85,745		133,56		0,2	
2	1	2	85,760		133,61		0,0	
1	-2	-3	85,887		133,99		0,0	
1	-2	3	88,757	88,746	142,63	142,60	0,2	9 <sup>b)</sup>
1	1	4	88,956	88,906	143,24	143,09	0,5	9 <sup>b)</sup>
2	1	-4	89,208		144,01		0,0	
2	2	-1	89,491	89,456	144,88	144,77	3,0	9
1	1	-5	89,718	89,777	145,58	145,76	0,6	9
2	-2	0	89,723	89,777	145,59	145,76	0,9	9
0	1	-5	89,728	89,777	145,61	145,76	0,5	9
2	-2	-1	89,734	89,777	145,63	145,76	1,9	9
2	0	3	90,014		146,49		0,7	
0	2	-4	90,575	90,547	148,22	148,14	0,7	1
2	2	0	91,051	91,077	149,70	149,79	0,0	2
2	2	-2	91,384		150,74		0,0	
2	-1	-4	91,680		151,67		0,1	
1	2	-4	91,970		152,58		0,2	
2	-2	1	93,134		156,25		0,2	
2	-2	-2	93,165	93,198	156,35	156,45	0,2	3
1	-1	-5	93,274	93,198	156,69	156,45	0,5	3
0	1	5	93,607	93,598	157,75	157,72	0,8	1

h	k	l	40 <sub>c</sub>	40 <sub>o</sub>	10 <sup>3</sup> sin <sup>2</sup> θ <sub>c</sub>	10 <sup>3</sup> sin <sup>2</sup> θ <sub>o</sub>	I <sub>c</sub>	I <sub>o</sub>
1	2	3	94,080	94,118	159,26	159,38	0,7	3
2	-1	3	94,292	94,298	159,93	159,95	0,7	3
3	0	-1	95,223		162,92		0,0	
0	3	0	95,254		163,02		0,0	
0	3	-1	95,781		164,72		0,0	
2	2	1	95,931		165,21		0,0	
2	2	-3	96,571		167,29		0,0	
3	0	-2	96,587		167,34		0,0	
0	2	4	96,681	96,729	167,65	167,81	0,2	0,5
3	0	0	97,152	97,159	169,19	169,21	0,0	4
2	1	3	97,178	97,159	169,27	169,21	0,9	4
1	-2	-4	97,383	97,319	169,94	169,73	0,8	4
2	0	-5	97,422		170,07		0,2	
1	0	5	97,920	98,000	171,71	171,97	0,9	2
0	3	1	98,012	98,000	172,01	171,97	0,0	2
0	3	-2	99,552		177,11		0,0	
2	-2	2	99,694	99,720	177,58	177,67	0,9	6
2	-2	-3	99,743	99,720	177,75	177,67	0,4	6
1	-3	0	100,500	100,540	180,28	180,42	0,3	6
3	-1	-1	100,628	100,680	180,71	180,89	0,5	6
1	3	-1	100,773	100,800	181,20	181,29	0,3	6
3	1	-1	100,822	100,800	181,36	181,29	0,0	6
1	-2	4	100,854	100,800	181,47	181,29	0,5	6
3	0	-3	101,145		182,45		0,0	
2	1	-5	101,350	101,400	183,14	183,31	0,6	0,5
1	-1	5	101,379	101,400	183,24	183,31	0,2	0,5
1	3	0	101,416		183,36		0,1	
3	1	-2	101,773		184,57		0,0	
1	-3	-1	102,017	101,971	185,40	185,24	0,4	8 <sup>a)</sup>
3	-1	0	102,123	102,151	185,76	185,85	1,1	8 <sup>a)</sup>
1	-3	1	102,151	102,151	185,85	185,85	0,9	8 <sup>a)</sup>
3	0	1	102,234		186,13		0,3	
3	-1	-2	102,296		186,34		0,3	
1	0	-6	102,759		187,92		0,8	
3	1	0	103,029	103,041	188,84	188,88	1,5	7
1	3	-2	103,284	103,301	189,71	189,77	1,5	7
2	2	2	103,778	103,831	191,41	191,59	1,0	6
2	0	4	103,842	103,831	191,63	191,59	0,1	6
0	3	2	103,857	103,831	191,68	191,59	0,4	6
0	0	6	104,048		192,33		0,1	
2	-1	-5	104,307		193,23		0,2	
0	2	-5	104,497		193,88		0,1	
1	2	-5	104,636	104,651	194,36	194,41	0,1	3
2	2	-4	104,683	104,651	194,52	194,41	1,2	3
1	3	1	105,173	105,221	196,22	196,39	1,3	5
1	1	5	105,227	105,221	196,40	196,39	0,2	5
3	1	-3	105,819	105,831	198,46	198,51	1,5	5
1	1	-6	106,049		199,26		0,2	
0	3	-3	106,312		200,18		0,2	

h	k	l	4 $\theta_c$	4 $\theta_o$	10 <sup>3</sup> sin <sup>2</sup> $\theta_c$	10 <sup>3</sup> sin <sup>2</sup> $\theta_o$	I <sub>c</sub>	I <sub>o</sub>
1	-3	-2	106,603	106,661	201,20	201,40	0,9	4 <sup>a)</sup>
3	-1	1	106,687	106,661	201,49	201,40	0,5	4 <sup>a)</sup>
1	-3	2	106,862	106,832	202,11	202,00	0,6	4 <sup>a)</sup>
3	-1	-3	107,022	107,002	202,66	202,59	1,1	4 <sup>a)</sup>
1	2	4	107,103		202,95		0,0	
0	1	-6	107,164		203,16		0,2	
2	-1	4	107,361		203,86		0,1	
3	1	1	108,254	108,212	207,00	206,86	0,1	0,5
3	0	-4	108,604		208,24		0,1	
1	3	-3	108,793		208,91		0,2	
2	-2	3	108,988	109,002	209,61	209,66	0,3	2
2	-2	-4	109,053	109,002	209,84	209,66	0,6	2
1	-1	-6	109,886		212,80		0,3	
3	0	2	110,156		213,77		0,0	
2	1	4	110,673	110,712	215,62	215,76	0,1	0,5
1	-2	-5	110,942		216,59		0,0	
0	1	6	111,260		217,73		0,0	
0	2	5	111,379		218,16		0,1	
1	3	2	111,821		219,76		0,0	
2	0	-6	112,193		221,10		0,1	
0	3	3	112,450		222,03		0,1	
3	1	-4	112,728		223,04		0,0	
1	-3	-3	114,001		227,68		0,0	
3	-1	2	114,064		227,91		0,0	
2	2	3	114,165		228,28		0,1	
1	-3	3	114,372		229,04		0,0	
3	-1	-4	114,543		229,67		0,0	
1	-2	5	114,903	114,852	230,99	230,81	0,4	0,5
2	2	-5	115,296		232,44		0,0	
2	1	-6	115,437		232,96		0,2	
0	3	-4	115,702	115,692	233,94	233,90	0,4	2
1	0	6	115,812		234,34		0,1	
3	-2	-1	115,914		234,72		0,0	
2	-3	0	116,026		235,14		0,0	
2	3	-1	116,060		235,26		0,0	
3	1	2	116,219		235,85		0,0	
3	2	-1	116,268		236,03		0,0	
2	-3	-1	116,362		236,38		0,0	
3	2	-2	116,805		238,03		0,0	
3	-2	0	116,948		238,56		0,0	
1	3	-4	117,014		238,80		0,0	
2	3	-2	117,312		239,91		0,0	
2	3	0	117,684	117,732	241,30	241,48	0,1	1
3	-2	-2	117,757	117,732	241,57	241,48	0,1	1
2	-3	1	118,559	118,532	244,57	244,47	0,0	3
1	-1	6	118,582	118,602	244,66	244,74	0,4	3
3	0	-5	118,597	118,602	244,72	244,74	0,4	3
3	2	0	118,599	118,602	244,72	244,74	0,0	3
2	-1	-6	118,798	118,802	245,47	245,49	0,8	3
1	2	-6	119,160	119,132	246,83	246,73	0,7	3



h	k	l	40 <sub>c</sub>	40 <sub>o</sub>	10 <sup>3</sup> sin <sup>2</sup> θ <sub>c</sub>	10 <sup>3</sup> sin <sup>2</sup> θ <sub>o</sub>	I <sub>c</sub>	I <sub>o</sub>
2	0	5	119,323		247,45		0,1	
2	-3	-2	119,554		248,31		0,0	
0	2	-6	120,058	120,052	250,22	250,20	0,1	0,5
3	2	-3	120,186		250,70		0,0	
3	0	3	120,552	120,602	252,09	252,28	0,2	1
2	-2	4	120,611	120,602	252,31	252,28	0,0	1
2	-2	-5	120,690		252,61		0,0	
3	-2	1	120,813	120,802	253,08	253,04	0,2	1
1	0	-7	120,925	120,962	253,50	253,65	0,4	1
1	3	3	121,050	121,002	253,98	253,80	0,2	1
2	3	-3	121,383		255,25		0,0	
1	2	5	121,931	121,982	257,33	257,53	0,6	2
2	3	1	122,112	122,072	258,02	257,87	0,2	2
3	1	-5	122,186		258,30		0,0	
2	-1	5	122,227		258,46		0,4	
3	-2	-3	122,396		259,11		0,1	
1	1	6	122,696		260,26		0,3	
0	0	7	123,096		261,79		0,2	
0	3	4	123,431		263,07		0,2	
1	1	-7	123,576	123,652	263,63	263,92	0,3	2
3	2	1	123,698	123,652	264,10	263,92	0,3	2
2	-3	2	123,853	123,852	264,70	264,69	0,2	2
1	-3	-4	123,894	123,852	264,86	264,69	0,2	2
3	-1	3	123,936	123,902	265,02	264,89	0,4	2
1	-3	4	124,365	124,402	266,67	266,81	0,2	0,5
3	-1	-5	124,544		267,36		0,3	
2	-3	-3	125,466	125,522	270,93	271,15	0,2	2
0	1	-7	125,588	125,522	271,40	271,15	0,5	2
2	1	5	125,911		272,66		0,1	
1	-2	-6	126,234		273,92		0,1	
3	2	-4	126,273		274,07		0,2	
3	1	3	126,612		275,39		0,3	
2	2	4	126,730		275,85		0,1	
3	-2	2	127,354		278,29		0,0	
0	3	-5	127,378		278,38		0,0	
0	2	6	127,628	127,632	279,36	279,37	0,0	2
1	3	-5	127,633	127,632	279,37	279,37	0,2	2
1	-1	-7	127,691	127,632	279,60	279,37	0,1	2
2	2	-6	128,058		281,04		0,1	
2	3	-4	128,115		281,26		0,1	
2	0	-7	128,510		282,82		0,0	
2	3	2	129,174		285,43		0,0	
3	-2	-4	129,655		287,33		0,0	

Schattierung: nur ein breiter Reflex sichtbar

a) Fällt mit Reflex von PbF<sub>2</sub> zusammen

b) Fällt mit Reflex von Au zusammen

**Tabelle 41** Auswertung der Pulveraufnahme von PbF<sub>2</sub>

h	k	l	4θ <sub>c</sub>	4θ <sub>o</sub>	10 <sup>3</sup> sin <sup>2</sup> θ <sub>c</sub>	10 <sup>3</sup> sin <sup>2</sup> θ <sub>o</sub>	I <sub>c</sub>	I <sub>o</sub>
1	1	1	51,963	51,960	50,53	50,53	10,0	6
2	0	0	60,178	60,137	67,38	67,29	3,2	7
2	2	0	86,143	86,125	134,75	134,70	6,0	9
3	1	1	101,983	101,971	185,28	185,24	5,4	8 <sup>a)</sup>
2	2	2	106,868	106,832	202,13	202,00	1,1	4 <sup>a)</sup>
4	0	0	125,097	125,142	269,50	269,68	1,1	0,5
3	3	1	137,807		320,03			

<sup>a)</sup> Fällt mit Reflex von Pb[AuF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> zusammen

**Tabelle 42** Auswertung der Pulveraufnahme von Au

h	k	l	4θ <sub>c</sub>	4θ <sub>o</sub>	10 <sup>3</sup> sin <sup>2</sup> θ <sub>c</sub>	10 <sup>3</sup> sin <sup>2</sup> θ <sub>o</sub>	I <sub>c</sub>	I <sub>o</sub>
1	1	1	76,434	76,430	107,16	107,15	10,0	10
2	0	0	88,839	88,836	142,88	142,87	5,1	9 <sup>a)</sup>
2	2	0	129,259	129,261	285,77	285,77	4,1	7

<sup>a)</sup> Fällt mit Reflex von Pb[AuF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> zusammen

**Tabelle 43** nicht zugeordnete korrigierte Reflexlagen und Intensitäten

h	k	l	4θ <sub>c</sub>	4θ <sub>o</sub>	10 <sup>3</sup> sin <sup>2</sup> θ <sub>c</sub>	10 <sup>3</sup> sin <sup>2</sup> θ <sub>o</sub>	I <sub>c</sub>	I <sub>o</sub>
				46,9444		41,37		6
				49,2769		45,52		3
				51,7294		50,09		3
				55,2429		56,98		0,5
				55,7233		57,96		1
				57,4850		61,61		1
				62,8797		73,41		1
				74,8286		102,87		0,5
				84,9344		131,17		3
				87,3155		138,26		2
				92,7978		155,18		1
				111,8022		219,69		2
				112,2822		221,43		1

**Tabelle 44** Pulverdaten von Pb[AuF<sub>4</sub>]<sub>2</sub>

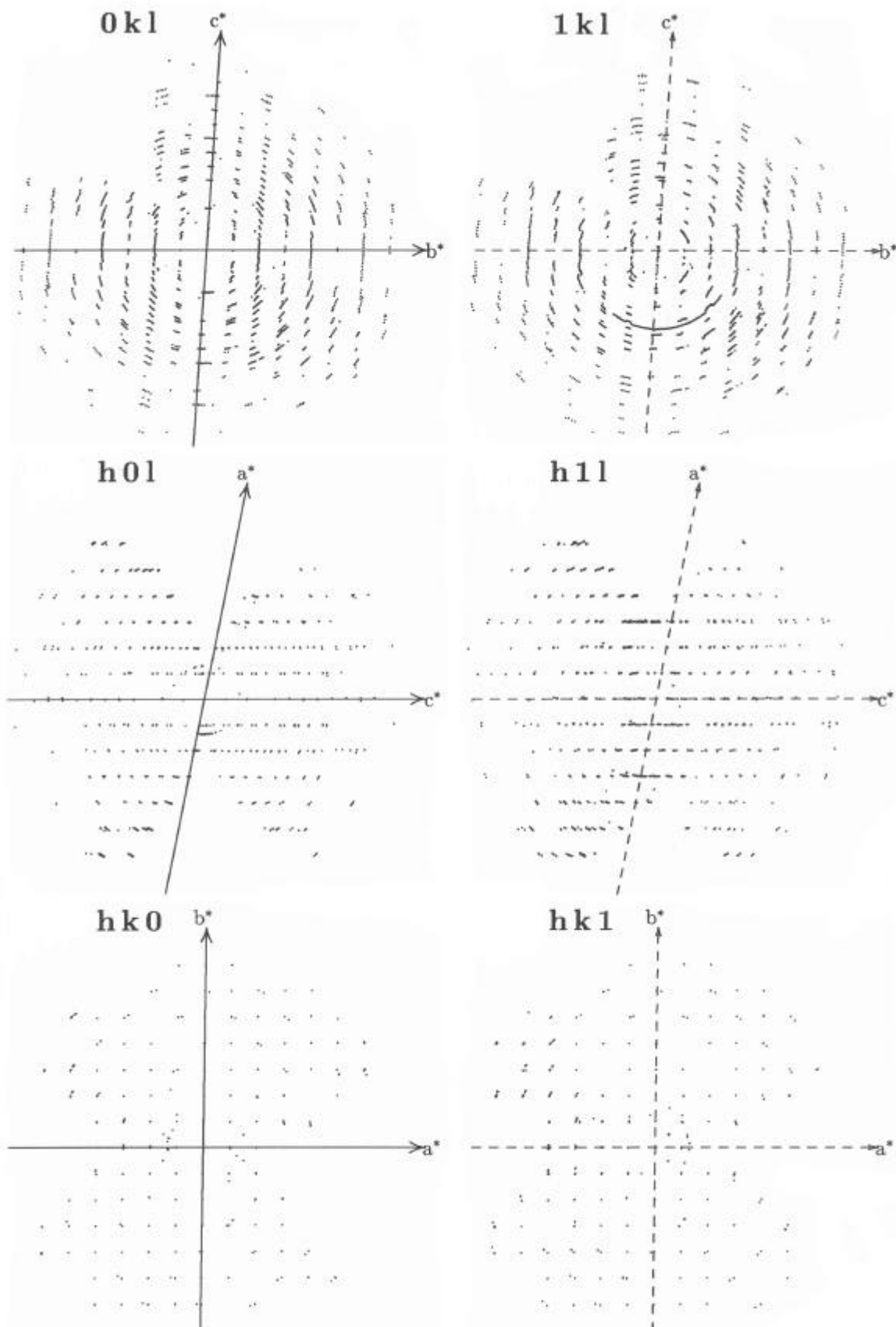
Kamera	Guinier-Simon, Fa. Enraf/Nonius, Delft (NL)	
Strahlung	Cu-K <sub>α1</sub> -Strahlung, $\lambda = 154,051$ pm, Graphitmonochromator	
Probenform	Pulver in Markröhrchen, unter Argon	
Äußerer Standard	T-Quarz ( $\alpha$ -SiO <sub>2</sub> ; trigonal; a = 491,26 pm, b = 540,43 pm)	
Verbindung	Pb[AuF <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	
Strukturtyp	eigener	
Gitterkonstanten	a = 572,56(6) pm	$\alpha = 93,449(8)$
	b = 573,40(5) pm	$\beta = 101,102(9)$
	c = 1075,95(9) pm	$\gamma = 90,118(8)$
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$ - C <sub>i</sub> <sup>1</sup> (Nr. 2)	
Zahl der Formeleinheiten	Z = 2	
Molekulargewicht	960,2 g/mol	
Molvolumen	104,19 cm <sup>3</sup> /mol	
Röntgendichte	9,216 g/cm <sup>3</sup>	
Intensitäten	geschätzt	

### 6.3.2 Untersuchung am "Einkristall"

Es wurden bereits früher zahlreiche Versuche unternommen Pb[AuF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> einkristallin darzustellen. Dabei wurden jedoch stets Kristalle erhalten die nach augenscheinlicher Überprüfung mit Hilfe eines Mikroskops einen "einwandfreien Habitus" zeigten und unter dem Polarisationsmikroskop auch keinerlei Verzwillingung erkennen ließen. Aus verschiedenen Proben wurden über 50 Kristalle ausgesucht. Da einige Kristalle zum Einfüllen in 0,3 mm Markröhrchen zu groß waren, mußten sie zerkleinert werden. Dabei zeigte sich, daß die Kristalle – die vorher mit "einwandfreiem Habitus" begutachtet wurden – aus vielen sehr dünnen Schichten aufgebaut waren und sich bei geringster mechanischer Belastung gegeneinander verschoben. Die Schwenkaufnahmen bestätigten dies (laminare Verzwillingung). Trotzdem wurde der nach Schwenkaufnahmen als am geeignetesten empfundene Kristall zur Bestimmung der Metrik auf dem IPDS vermessen. Das Reflexmuster wies eine mehrfache Verzwillingung auf, was man auch anhand der Darstellung der reziproken Ebenen 0kl, 1kl, h0l, h1l, hk0 und hk1 erkennen kann (vgl. Abb. 39).

Um den Grad der Verzwillingung herabzusetzen, wurde vor der Integration des Rohdatensatzes versucht, Individuen aus dem Rohdatensatz zu separieren. Mit dieser Methode könnte eine Strukturlösung gelingen, wenn man entweder für ein Individuum genügend Reflexe erhält oder genügend Individuen aus dem Rohdatensatz löscht, um nach anschließender Integration eine bessere Intensitätsverteilung zu erhalten. Für die Lösung anhand der Reflexe eines Individuums wurden allerdings zu wenig Reflexe von dem

entsprechenden Individuum erhalten. Es mißlang auch der Versuch, einzelne Reflexe einem Individuum zuzuteilen und die Reflexintensitäten dieses Individuums zu löschen, um den Grad der Verzwillingung herabzusetzen, da sich nach der Zuordnung von neun Individuen die Gesamtreflexzahl kaum verringert hat. Nach der Integration des Rohdatensatzes über alle auf dem IPDS gemessenen Reflexe wurde trotzdem eine Strukturlösung in Angriff genommen. Die in Tabelle 46 angegebenen Lageparameter der Schweratome Pb und Au konnten sowohl mit der Pattersonsynthese als auch mit Direkter Methode erhalten werden. Strukturrechnungen damit führten zu durchaus akzeptablen Residualwerten. Aus den nach der Verteilung der Schweratome durchgeführten Differenzfouriersynthese konnte anhand der Abstände, der von F<sup>-</sup> hervorgerufenen Restelektronendichten, zu den Schweratomen die eindeutige Zuordnung der Au und Pb Atome erfolgen. Jedoch scheiterte eine eindeutige Zuordnung der leichteren Fluoratome unter deutlicher Senkung der immer noch relativ hohen R<sub>1</sub>- und wR<sub>2</sub>-Werte. Daraufhin wurde eine Guiniersimulation mit den bisherigen Lagen der Schweratome und den aus der Einkristallmessung erhaltenen Gitterkonstanten durchgeführt. Ein Vergleich der Simulation mit mehreren aus unterschiedlichen Experimenten erhaltenen Guinierfilmen zeigte eine große Übereinstimmung der Reflexabfolgen. Daraufhin wurde eine plausible Verteilung der Fluoratome angestrebt. Da nach der Zuordnung der Schweratome in der Elementarzelle zwei Blei- und vier Goldatome resultierten, würde die Zuteilung von acht Fluoratomlagen die Zusammensetzung Pb[AuF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> ergeben, wobei die aus Einkristallmessungen bekannten Au-F- und F-F Abstände anderer Aurate zur Beurteilung herangezogen wurden. Außerdem sollte sich für das Pb<sup>2+</sup> Ion aufgrund des – im Verhältnis zum Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ag<sup>2+</sup>, Au<sup>2+</sup> und Pd<sup>2+</sup> – größeren Ionenradius eine höhere Koordinationszahl ergeben. Nach Verteilung sämtlicher Fluoratome sollte eine geringe Restelektronendichte verbleiben. Genau hierin könnte ein Fehler im angenommenen Strukturmodell liegen, da sich auch andere Fluoratomlagen finden lassen, die allerdings dann gegen drei aufgeführte Annahmen (Zusammensetzung, Koordinationszahl und Restelektronendichte) verstoßen. Die Ursache der nicht eindeutig lokalisierbaren Fluoratome liegt sehr wahrscheinlich zum einen in der schlechten Kristallqualität (laminare Verzwillingung) und dem daraus für die Strukturlösung zur Verfügung stehendem Datensatz. Zum anderen ist die Lokalisierung des relativ leichten F<sup>-</sup> neben Au<sup>3+</sup> und Pb<sup>2+</sup> bei derartiger Kristallqualität erschwert. Die gefundenen Lageparameter und anisotropen Temperaturfaktoren sollen dennoch angegeben werden (vgl. Tab. 46), da sie einen durchaus plausiblen Strukturvorschlag ergeben. Dies zeigen neben den in den Tabellen 47 bis 50 aufgelisteten Koordinationsverhältnissen der Kationen auch ein Vergleich der MAPLE-Werte ( $\Delta = 1,01\%$ ) der binären Komponenten mit der ternären Komponente.



**Abb. 39** Reziproken Gitter der  $0kl$ ,  $1kl$ ,  $h0l$ ,  $h1l$ ,  $hk0$  und  $hk1$  Ebenen

**Tabelle 45** Kristallographische Daten von Pb[AuF<sub>4</sub>]<sub>2</sub>

Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$ - C <sub>i</sub> <sup>1</sup> (Nr. 2)
Gitterkonstanten	
Guinier-Simon-Daten	a = 572,56(6) pm $\alpha$ = 93,449(8) b = 573,40(5) pm $\beta$ = 101,102(9) c = 1075,95(9) pm $\gamma$ = 90,118(8)
IPDS	a = 574,1(2) pm $\alpha$ = 93,36(3) b = 575,4(2) pm $\beta$ = 101,04(3) c = 1081,1(3) pm $\gamma$ = 90,02(3)
Röntgenographische Dichte	7,23 g/cm <sup>3</sup>
Zahl der Formeleinheiten	Z = 2
F (0 0 0)	624
Molares Volumen (röntgenographisch)	104,18 cm <sup>3</sup> /mol
Kristallfarbe	gelb
Diffraktometer	Stoe IPDS
Linearer Absorptionskoeffizient $\mu$ (Mo-K $\alpha$ )	64,23 mm <sup>-1</sup>
Strahlung	Mo-K $\alpha$ -Strahlung; $\lambda$ = 71,073 pm
Korrektur der Intensitäten	Polarisations- und Lorentzkorrektur
Meßbereich	7,5 $\leq$ 2 $\Theta$ $\leq$ 56,1 -6 $\leq$ h $\leq$ 6 -7 $\leq$ k $\leq$ 7 -14 $\leq$ l $\leq$ 14
Anzahl der gemessenen I <sub>o</sub> (hkl)	3110
Interner R-Wert	16,63 %
Lösungsverfahren	Patterson- und Differenzfourier-Synthese
Nicht berücksichtigte Reflexe I <sub>o</sub> (hkl)	0
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	1540
Anzahl der freien Parameter	101
Absorptionskorrektur	keine
Gütefaktor	wR(F <sup>2</sup> ) = 43,46 % R( F ) = 16,93 %, F <sub>o</sub> > 4 $\sigma$ (F <sub>o</sub> ) R( F ) = 17,82 %
Max. und min. Restelektronendichte	12,95 / -14,15 e/Å <sup>3</sup>

**Tabelle 46** Lageparameter und anisotrope Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2$ ) von Pb[AuF<sub>4</sub>]<sub>2</sub>, Standardabweichung (teilweise aufgerundet) zweite Zeile

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Au 1	1 d	0,5	0	0	0,027	0,008	0,054	0,007	0,012	0,003
					0,003	0,002	0,003	0,002	0,002	0,002
Au 2	1 c	0	0,5	0	0,023	0,011	0,054	0,006	0,012	0,003
					0,002	0,002	0,003	0,002	0,002	0,002
Au 3	2 i	0,15751	0,04327	0,37275	0,025	0,011	0,056	0,0073	0,012	0,0028
		0,00045	0,00033	0,00025	0,002	0,002	0,002	0,0009	0,002	0,0008
Pb	2 i	0,38724	0,47299	0,72079	0,028	0,010	0,059	0,0062	0,014	0,0027
		0,00045	0,00032	0,00025	0,002	0,002	0,002	0,0009	0,002	0,0008
F 1	2 i	0,43813	0,87979	0,37512	0,04	0,04	0,02	-0,01	-0,001	-0,01
		0,00780	0,00690	0,00324	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02
F 2	2 i	0,34348	0,34201	0,39461	0,04	0,05	0,06	0,007	0,03	0,01
		0,00944	0,00801	0,00481	0,04	0,03	0,03	0,02	0,03	0,02
F 3	2 i	0,98621	0,74136	0,35819	0,04	0,02	0,06	0,02	0,001	-0,02
		0,00789	0,00583	0,00402	0,03	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02
F 4	2 i	0,14710	0,79774	0,62434	0,04	0,03	0,04	0,01	0,02	-0,01
		0,00813	0,00666	0,00376	0,03	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02
F 5	2 i	0,77048	0,33702	0,87490	0,04	0,02	0,12	0,04	0,04	-0,004
		0,00915	0,00659	0,00596	0,04	0,02	0,05	0,03	0,03	0,02
F 6	2 i	0,41798	0,18772	0,12431	0,02	0,05	0,13	0,06	-0,02	-0,03
		0,00000	0,00000	0,00000	0,03	0,03	0,05	0,04	0,03	0,03
F 7	2 i	0,12747	0,64227	0,87744	0,008	0,03	0,07	0,004	0,03	0,003
		0,00663	0,00595	0,00417	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02
F 8	2 i	0,31297	0,18284	0,87822	0,05	0,02	0,07	-0,003	-0,003	0,01
		0,00912	0,00660	0,00486	0,04	0,02	0,03	0,02	0,03	0,02

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

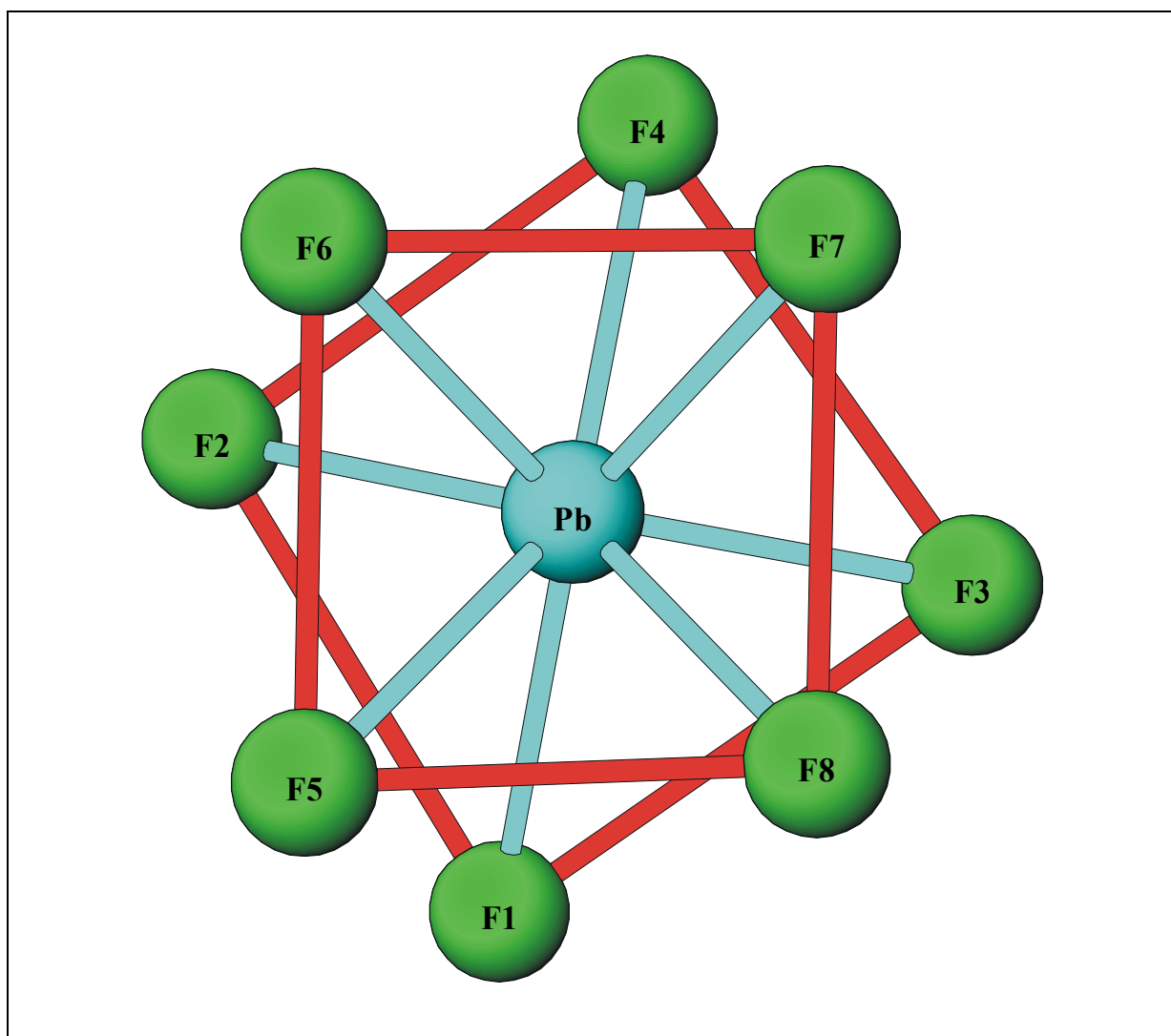
## 6.4 Strukturbeschreibung

### 6.4.1 Primärstruktur

Nach diesem eher vorläufigem Strukturvorschlag ist Pb<sup>2+</sup> in Pb[AuF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> von acht Fluorteilchen verzerrt quadratisch antiprismatisch umgeben, wobei die Pb-F Abstände im Bereich von 243,5 - 264,7 pm liegen. Während bei der von F 1, F 2, F 3 sowie F 4 aufgespannten annähernd quadratischen Ebene F-F Abstände von 305,9 - 327,5 pm resultieren, ergeben sich bei der durch F 5, F 6, F 7 und F 8 gebildeten Ebene F-F Abstände von 276,5 - 293,3 pm (vgl. Abb. 40 und Tabelle 47). Die drei kristallographisch unterschiedlichen Au<sup>3+</sup> Ionen sind wie erwartet alle quadratisch-planar von Fluorteilchen umgeben, wobei die Au-F Abstände Werte von 180,0 - 199,2 pm annehmen (vgl. Abb. 41, 42 und 43).

**Tabelle 47** Bindungsabstände (in pm) und Winkel innerhalb des Koordinationspolyeders um Pb; Pb-F Abstände fett, F-F Abstände normal, F-F Winkel kursiv

Pb	F 2	F 3	F 4	F 1	F 8	F 6	F 7	F 5
F 2	<b>243,5</b>	442,0	305,9	316,1	480,5	309,7	460,1	351,4
F 3	<i>130,0°</i>	<b>244,3</b>	320,8	327,5	283,8	477,9	322,1	458,5
F 4	<i>77,1°</i>	<i>81,4°</i>	<b>247,6</b>	455,7	457,9	330,2	293,8	492,9
F 1	<i>79,4°</i>	<i>82,7°</i>	<i>132,0°</i>	<b>251,2</b>	331,2	465,1	491,8	294,9
F 8	<i>150,3°</i>	<i>69,5°</i>	<i>132,0°</i>	<i>82,0°</i>	<b>253,6</b>	392,5	284,2	276,5
F 6	<i>76,1°</i>	<i>143,6°</i>	<i>81,4°</i>	<i>131,6°</i>	<i>100,0°</i>	<b>258,7</b>	278,1	293,3
F 7	<i>131,9°</i>	<i>79,3°</i>	<i>70,7°</i>	<i>148,2°</i>	<i>67,2°</i>	<i>64,8°</i>	<b>260,2</b>	408,0
F 5	<i>87,4°</i>	<i>128,5°</i>	<i>148,4°</i>	<i>69,66°</i>	<i>64,4°</i>	<i>68,2°</i>	<i>102,0°</i>	<b>264,7</b>

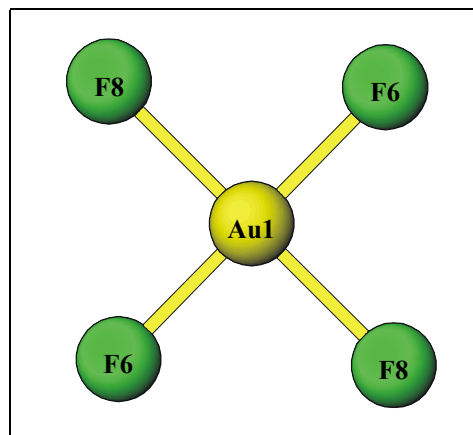
**Abb. 40** Koordinationspolyeder um Pb<sup>2+</sup>



**Tabelle 48** Bindungsabstände (in pm) und Winkel des Koordinationspolyeders um Au 1; Au-F Abstände fett, F-F Abstände normal, F-F Winkel kursiv

Au 1	F 6(1)	F 6(2)	F 8(3)	F 8(4)
F 6(1)	<b>180,0</b>	359,9	259,8	262,9
F 6(2)	<i>180,0°</i>	<b>180,0</b>	262,9	259,8
F 8(3)	<i>89,3°</i>	<i>90,7°</i>	<b>189,5</b>	379,1
F 8(4)	<i>90,7°</i>	<i>89,3°</i>	<i>180,0°</i>	<b>189,5</b>

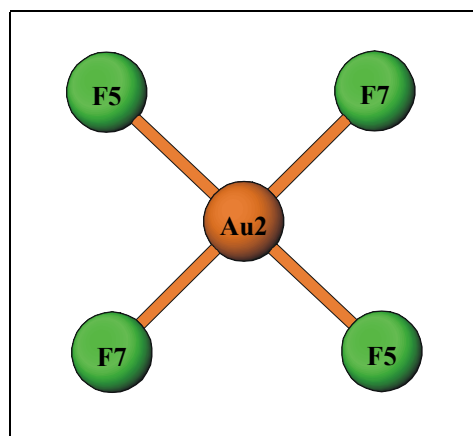
**Abb. 41** Koordinationspolyeder um Au 1



**Tabelle 49** Bindungsabstände (in pm) und Winkel des Koordinationspolyeders um Au 2; Au-F Abstände fett, F-F Abstände normal, F-F Winkel kursiv

Au 2	F 7(1)	F 7(2)	F 5(3)	F 5(4)
F 7(1)	<b>185,3</b>	370,7	268,8	258,5
F 7(2)	<i>180,0°</i>	<b>185,3</b>	258,5	268,8
F 5(3)	<i>92,3°</i>	<i>87,8°</i>	<b>187,6</b>	375,2
F 5(4)	<i>87,8°</i>	<i>92,3°</i>	<i>180,0°</i>	<b>187,6</b>

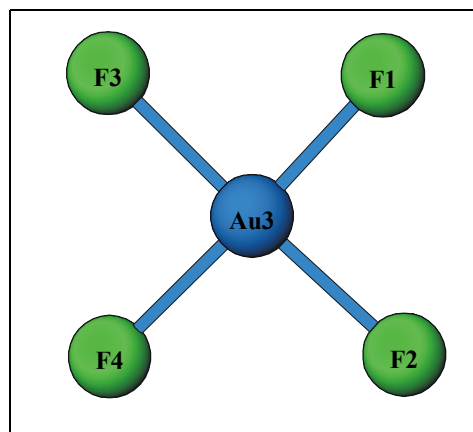
**Abb. 42** Koordinationspolyeder um Au 2



**Tabelle 50** Bindungsabstände (in pm) und Winkel des Koordinationspolyeders um Au 3; Au-F Abstände fett, F-F Abstände normal, F-F Winkel kursiv

Au 3	F 1	F 3	F 4	F 2
F 1	<b>185,9</b>	267,4	383,1	270,3
F 3	<i>88,5°</i>	<b>197,1</b>	275,8	396,1
F 4	<i>176,7°</i>	<i>88,7°</i>	<b>197,4</b>	289,1
F 2	<i>89,1°</i>	<i>176,7°</i>	<i>93,6°</i>	<b>199,2</b>

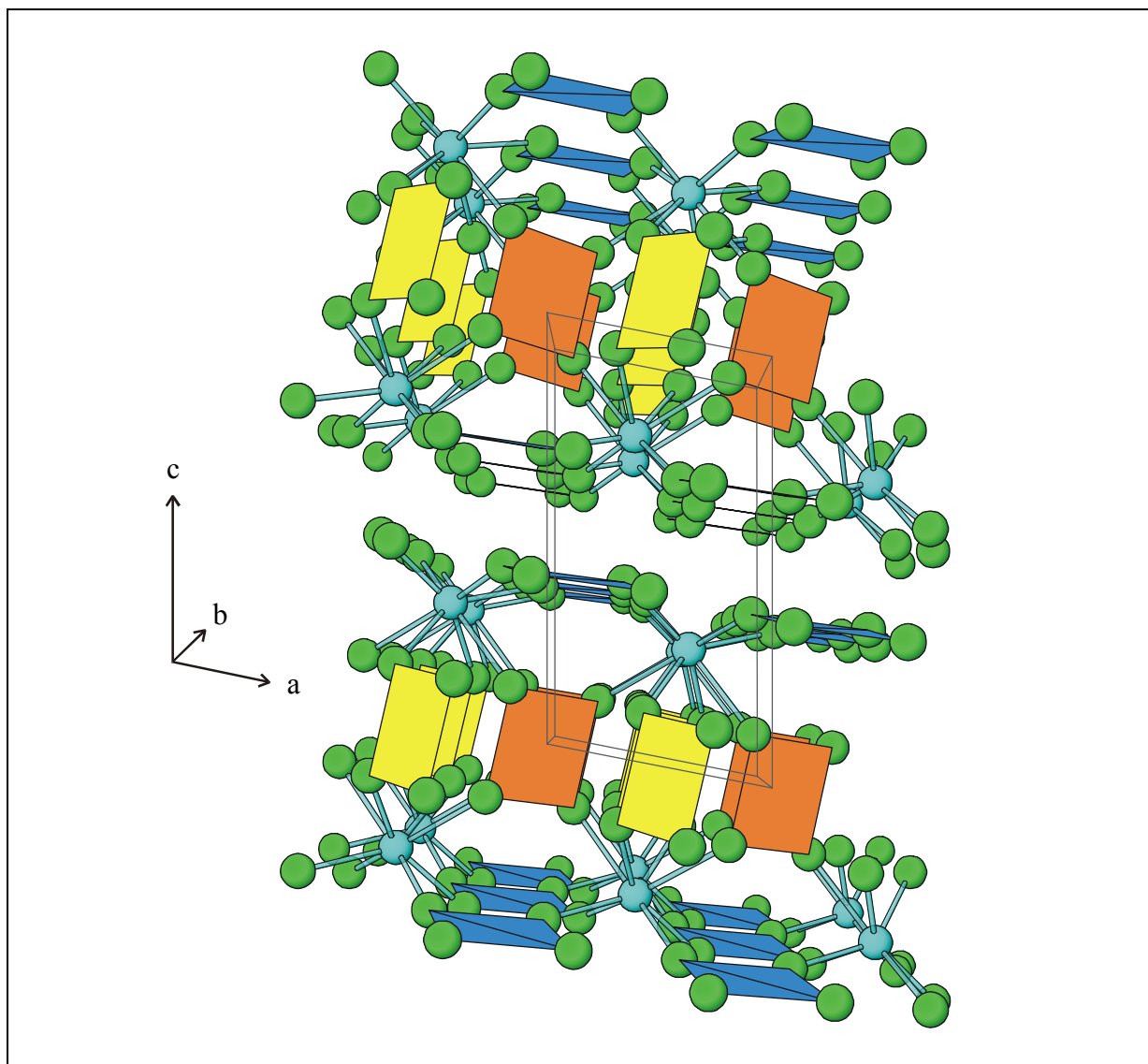
**Abb. 43** Koordinationspolyeder um Au 3



### 6.4.2 Sekundär- und Tertiärstruktur

Die untereinander isolierten PbF<sub>8</sub> Baugruppen sind jeweils über ihre Ecken mit den durch die kristallographisch unterschiedlichen Goldteilchen gebildeten [AuF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> Baugruppen miteinander verknüpft. Dabei verbrücken zunächst die planaren nahezu parallel der ab-Ebene angeordneten [AuF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> Baugruppen mit F 1, F 2, F 3, F 4 sowie Au 3 als Zentralatom in  $z/c \approx 0,4$  jeweils vier PbF<sub>8</sub> Einheiten (Pb in  $z/c \approx 0,28$ ). Die von Au 1 und Au 2, beide in  $z/c = 0$ , aufgespannten [AuF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> Baugruppen sind annähernd senkrecht zueinander angeordnet und stehen orthogonal zu den [AuF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> Einheiten um Au 3. Beide verknüpfen über  $2 \times F 6$ ,  $2 \times F 8$  (um Au 1) und  $2 \times F 5$ ,  $2 \times F 7$  (um Au 2) weitere PbF<sub>8</sub> Einheiten zu einer Doppelschicht. Dieses zum dreidimensionalen Verband führende Verknüpfungsprinzip bildet somit Schichten, die sich durch das im Mittelpunkt der Elementarzelle liegende Symmetriezentrum wiederholen (vgl. Abb. 44). Die beiden Schichten sind dadurch leicht versetzt zueinander angeordnet, wobei die in der ab-Ebene in den Höhen  $z/c \approx 0,4$  bzw.  $0,6$  liegenden Fluorteilchen (F 1, F 2, F 3, F 4) in Abständen um ca. 290 - 360 pm direkt aneinander grenzen. In diesem Zwischenraum sind also keine weiteren Kationen eingelagert; dies würde auch die makroskopisch leichte Verschiebbarkeit einzelner Schichten zueinander und die damit verbundene Mehrlingsbildung sämtlicher untersuchter Kristalle erklären (vgl. Kapitel C 6.3.2).

Mit den in der Tabelle 51 aufgeführten Motiven der gegenseitigen Zuordnung kann die Verknüpfung der einzelnen Polyeder untereinander abgeleitet werden. In dieser Tabelle sind außerdem die ECON- und MEFIR-Werte angegeben. Der MEFIR-Wert von Pb<sup>2+</sup> steht im Einklang mit anderen MEFIR-Werten von Pb<sup>2+</sup>, somit bildet Pb[AuF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> einen weiteren Strukturtyp und kann als Übergang vom Quecksilber- bzw. Cadmiumaurat zum Bariumaurat aufgefaßt werden.



**Abb. 44** Elementarzelle von Pb[AuF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> entlang [010]; Au 1 Polyeder gelb, Au 2 Polyeder orange, Au 3 Polyeder dunkelblau und Pb Atome hellblau dargestellt.

**Tabelle 51** Pb[AuF<sub>4</sub>]<sub>2</sub>, Motive der gegenseitigen Zuordnung, ECON und MEFIR (pm), Koordinationszahlen (C.N.) und Abstände innerhalb der Koordinationspolyeder (pm)

	F 1	F 2	F 3	F 4	F 5	F 6	F 7	F 8	C.N.	ECON <sup>a)</sup>	MEFIR <sup>a)</sup>
Pb	1/1 251,2	1/1 243,5	1/1 244,3	1/1 247,6	1/1 264,7	1/1 258,7	1/1 260,2	1/1 253,6	8	7,8	114,2
Au 1	—	—	—	—	—	2/1 2 × 180,0	—	2/1 2 × 189,5	4	3,9	48,0
Au 2	—	—	—	—	2/1 2 × 185,3	—	2/1 2 × 187,6	—	4	4,0	52,6
Au 3	1/1 185,9	1/1 199,2	1/1 197,1	1/1 197,4	—	—	—	—	4	3,9	55,2
C.N.	2	2	2	2	2	2	2	2			
ECON <sup>b)</sup>	2,0	1,9	1,9	2,0	1,9	1,9	1,9	2,0			
MEFIR <sup>b)</sup>	134,9	136,8	136,6	137,9	138,5	136,4	136,6	139,3			

<sup>a)</sup> nur F<sup>-</sup> als Liganden

<sup>b)</sup> nur Kationen als Liganden

Als Startwerte dienen: r(F<sup>-</sup>) = 133 pm, r(Pb<sup>2+</sup>) = 100 pm, r(Au<sup>3+</sup>) = 60 pm

## 6.5 Madelunganteil der Gitterenergie, MAPLE

Der MAPLE-Wert von Pb[AuF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> beträgt 3481,0 kcal/mol, die Summe der MAPLE-Werte der binären Komponenten PbF<sub>2</sub> und AuF<sub>3</sub> hingegen 3444,4 kcal/mol. Daraus errechnet sich eine Abweichung von 1,05 %. Da der Strukturvorschlag von Pb[AuF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> nicht durch eine Einkristallmessung mit R<sub>1</sub>-Werten unter 8 % und wR<sub>2</sub>-Werten unter 12 % eindeutig belegt werden kann, könnte die relativ hohe Abweichung auf die – durch die mehrfache Verzwillingung verursachte – ungenaue Zuordnung der einzelnen Atome zurückzuführen sein. Andererseits wird auch beim Vergleich der binären MAPLE-Werte mit denen von Schichtstrukturen, welche im Falle des Pb[AuF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> ja vorliegt, eine höhere Abweichung beobachtet.

**Tabelle 52** MAPLE-Werte von Pb[AuF<sub>4</sub>]<sub>2</sub>, Werte in kcal/mol

Atom	n	binär	ternär	Δ	Δ•n
Pb	1	422,6	454,8	32,2	32,2
Au 1	0,5	969,2	950,7	-18,5	-9,3
Au 2	0,5	969,2	937,8	-31,4	-15,7
Au 3	1	969,2	997,1	27,9	27,9
F 1	1	(AuF <sub>3</sub> ) 134,7	122,0	-12,7	-12,7
F 2	1	(PbF <sub>2</sub> ) 113,7	105,7	-8,0	-8,0
F 3	1	(PbF <sub>2</sub> ) 113,7	115,9	2,2	2,2
F 4	1	(AuF <sub>3</sub> ) 134,7	118,0	-16,7	-16,7
F 5	1	(AuF <sub>3</sub> ) 134,7	153,1	18,4	18,4
F 6	1	(AuF <sub>3</sub> ) 158,6	161,7	3,1	3,1
F 7	1	(AuF <sub>3</sub> ) 158,6	156,9	-1,7	-1,7
F 8	1	(AuF <sub>3</sub> ) 134,7	151,5	16,8	16,8
		Σ = 3444,4	Σ = 3481,0		Σ = 36,60 = 1,05 %

## 6.6 Schlußbemerkung

Sowohl die sehr hohen R<sub>1</sub>- und wR<sub>2</sub>-Werte als auch die nicht vollständige Indizierung des Guinierfilms samt der Abweichungen der berechneten und beobachteten Intensitäten einiger Reflexe berechtigen Zweifel am Strukturvorschlag. Dennoch zeigen die sinnvollen interatomaren Abstände, die Koordination der kristallographisch verschiedenen Au<sup>3+</sup>- und Pb<sup>2+</sup> Ionen und eine Abweichung des MAPLE-Wertes von hier nur 1,05 %, daß der angenommene Strukturvorschlag durchaus sinnvoll erscheint. Für die Raumgruppe P  $\bar{1}$ , die Gitterkonstanten und die Lageparameter der Schweratome sprechen die Zuordnung der 127 Reflexe; die große Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten sin<sup>2</sup>θ-Werten gelingt im allgemeinen ja nur dann, wenn ein der wahren Struktur sehr nahe kommender Strukturvorschlag vorgegeben wird.

## 7 Syntheseveruche im System $\text{MF}_2 / \text{AuF}_3$

### 7.1 Versuche zur Darstellung von $\text{Ca}[\text{AuF}_4]_2$

Während in der Gruppe der Alkalimetalle vom Li - Cs die Strukturen der Aurate mit der Zusammensetzung  $\text{M}[\text{AuF}_4]$  geklärt werden konnten, führte im Falle der Erdalkalifluoride die Substitution der beiden  $\text{F}^-$  Ionen durch die  $[\text{AuF}_4]^-$  Baugruppe nur beim Magnesium- sowie Bariumfluorid zum Erfolg. Daher sollte eine Versuchsreihe weitere Aurate der Formelzusammensetzung  $\text{M}[\text{AuF}_4]_2$  mit  $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$  liefern.

Um ein entsprechendes Calciumfluoroaurat zu erhalten, wurden  $\text{CaF}_2$  und  $\text{AuF}_3$  (Molverhältnis  $\text{Ca} : \text{Au} = 1 : 2$ ) in der 'Glove-Box' miteinander vermischt, fein gemörsert und gleichmäßig auf vier Goldrohre verteilt. Nach dem Zuschweißen der Goldrohre erfolgte eine drei- bis vierwöchige Wärmebehandlung bei Temperaturen von  $450^\circ\text{C}$  bis  $600^\circ\text{C}$ . Die einzelnen Versuchsparameter sind in der Tabelle 53 zusammengestellt. Mittels mikroskopischer Prüfung der erhaltenen Produkte wurde entschieden, ob sich die Anfertigung einer Guinier-Simon-Aufnahme rentiert. Bei den unter diesen Bedingungen durchgeführten Untersuchungen konnten weder Einkristalle noch Guinieraufnahmen erhalten werden, die Hinweise auf die Existenz eines Calciumaurates lieferten.

**Tabelle 53** Zusammenstellung der Versuchsparameter

Edukte / Einwaage / Molverhältnis	Ofen- temperatur	Start- bzw. Endtemperatur Aufheiz- bzw. Abkühlrate	Verweildauer bei Ofentemperatur	Produkte / Bemerkungen
$\text{CaF}_2 + \text{AuF}_3$ 116 mg + 754 mg 1 : 2 ohne Autoklav	$500^\circ\text{C}$	$150^\circ\text{C}$	21 Tage	) <sup>a</sup>
	$550^\circ\text{C}$	$150^\circ\text{C}$	21 Tage	Au-Rohr geplatzt ) <sup>a</sup>
	$600^\circ\text{C}$	$50^\circ\text{C} / \text{Tag}$	21 Tage	) <sup>a</sup>
$\text{CaF}_2 + \text{AuF}_3$ 138 mg + 900 mg 1 : 2 ohne Autoklav	$450^\circ\text{C}$	$150^\circ\text{C}$	28 Tage	Au-Rohr geplatzt ) <sup>a</sup>
	$500^\circ\text{C}$	$150^\circ\text{C}$	28 Tage	Au-Rohr geplatzt ) <sup>a</sup>
	$550^\circ\text{C}$	$20^\circ\text{C} / \text{Tag}$	28 Tage	Au-Rohr geplatzt ) <sup>a</sup>
	$600^\circ\text{C}$		28 Tage	$\text{CaF}_2 + \text{Au} + \text{wenige Reflexe, kein AuF}_3$ ) <sup>d</sup>

)<sup>a</sup> keine Guinieraufnahme angefertigt

)<sup>d</sup> restlichen Reflexe konnten nicht eindeutig zugeordnet werden

## 7.2 Versuche zur Darstellung von $\text{Sr}[\text{AuF}_4]_2$

Durch die Synthese und Strukturaufklärung von  $\text{Sr}[\text{AuF}_4]_2$  könnte der Existenzbereich der Aurate mit zweiwertigen Metallionen genauer klassifiziert werden. Zur Substitution der Fluoridionen im  $\text{SrF}_2$  durch die  $[\text{AuF}_4]^-$  Baugruppe wurden als Ausgangsverbindungen  $\text{SrF}_2$  und  $\text{AuF}_3$  (Molverhältnis  $\text{Sr} : \text{Au} = 1 : 2$ ) in der 'Glove-Box' miteinander vermischt, verrieben und auf vier Goldrohre verteilt. Die anschließend zugeschweißten Goldrohre wurden ebenfalls einer Wärmebehandlung bei Temperaturen von 450 °C bis 600 °C unterzogen. Neben dieser Synthesemethode wurde auch die Umsetzung von  $\text{SrF}_2$  und  $\text{AuF}_3$  im Druckautoklaven mit anschließender Kristallzüchtung in aHF in einem innwandig vergoldeten Autoklaven durchgeführt. Die einzelnen Versuchsparameter sind der Tabelle 54 zu entnehmen. Die Auswertung der linienarmen Guinieraufnahmen zeigte, daß sich bei der Umsetzung der Ausgangsverbindungen im Goldrohr stets die gleichen Produkte gebildet haben. Eine Indizierung der Reflexe konnte allerdings nur teilweise erfolgen. Dies trifft auch für den im Autoklaven durchgeführten Versuch zu. In beiden Fällen wurden keine Einkristalle erhalten, so daß weiterhin nicht geklärt werden konnte ob ein Strontiumaurat einen eigenen Strukturtyp bildet oder isotyp zu einer bereits bekannten Verbindung gleicher Formel ist.

**Tabelle 54** Zusammenstellung der Versuchsparameter

Edukte / Einwaage / Molverhältnis	Ofen- temperatur	Start- bzw. Endtemperatur Aufheiz- bzw. Abkühlrate	Verweildauer bei Ofentemperatur	Produkte / Bemerkungen
$\text{SrF}_2 + \text{AuF}_3$ 247 mg + 1000 mg 1 : 2 ohne Autoklav	450 °C	150 °C 150 °C	28 Tage	Kristallite, $\text{SrF}_2 + \text{Au} + \text{Reflexe}$ ) <sup>e</sup>
	500 °C		28 Tage	$\text{SrF}_2 + \text{Au} + \text{Reflexe}$ ) <sup>e</sup>
	550 °C		28 Tage	$\text{SrF}_2 + \text{Au} + \text{Reflexe}$ ) <sup>e</sup>
	600 °C	20 °C / Tag	28 Tage	kein homogen gelbes Produkt, $\text{SrF}_2 + \text{Au} + \text{Reflexe}$ ) <sup>e</sup>
im Autoklaven umgesetztes $\text{SrF}_2 + \text{AuF}_3$ 91 mg + 553 mg 1 : 3	Autoklav 250 °C	250 °C	3 Tage	2 ml $\text{F}_2$ + 2 ml Ar Produkt weiter verarbeitet ) <sup>a</sup>
erneute Umsetzung des bei 400 °C im Autoklaven erhaltenen Produktes in einem mit Au-Inlet versehene Autoklaven	Autoklav 400 °C	400 °C  40 °C / Tag	7 Tage	20 cm <sup>3</sup> HF Begünstigung der Kristallbildung durch Einfluß von Wandreaktion $\text{Au} + \text{Reflexe}$ ) <sup>d</sup>

)<sup>a</sup> keine Guinieraufnahme angefertigt

)<sup>d</sup> restlichen Reflexe konnten nicht eindeutig zugeordnet werden

)<sup>e</sup> alle Guinierfilme waren identisch, einige Reflexe ließen sich keiner Verbindung zuordnen

## 8      **Au[AuF<sub>4</sub>]<sub>2</sub>**

### 8.1      **Vorbemerkung**

N. Bartlett et al. haben als erste von der Existenz komplexer Fluoride mit zweiwertigem Gold sowie einer gemischtvalenten Verbindung mit Au<sup>2+</sup> und Au<sup>3+</sup> berichtet; eine Strukturlösung anhand von Einkristalldaten für letztere konnte jedoch nicht angegeben werden, da ihm lediglich eine Guinieraufnahme zur Verfügung stand. Diese ließ sich monoklin mit  $a = 520,3(2)$  pm,  $b = 1118,6(3)$  pm,  $c = 553,1(2)$ ,  $\beta = 90,55$  indizieren. Die Strukturlösung anhand von Einkristalldaten an Au[AuF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> erfolgte später [10]. Aufgrund einer zu hohen Diskrepanz der von N. Bartlett vorgeschlagenen und denen von R. Schmidt aus einer Einkristallmessung erhaltenen Gitterkonstanten, soll im folgenden die erneute Auswertung einer Pulveraufnahme sowie eine Einkristalluntersuchung aus der gleichen Probe beschrieben werden.

### 8.2      **Darstellung**

Wie bereits im Kapitel C 3.3 beschrieben führte die Umsetzung von AuF<sub>3</sub> bei Anwesenheit von ScF<sub>3</sub> im geschlossenen Goldrohr bei 475° C zu der Bildung von Au[AuF<sub>4</sub>]<sub>2</sub>. Daher soll an dieser Stelle nicht näher darauf eingegangen werden. Die Versuchsparameter sind der Tabelle 15 in obigem Kapitel zu entnehmen.

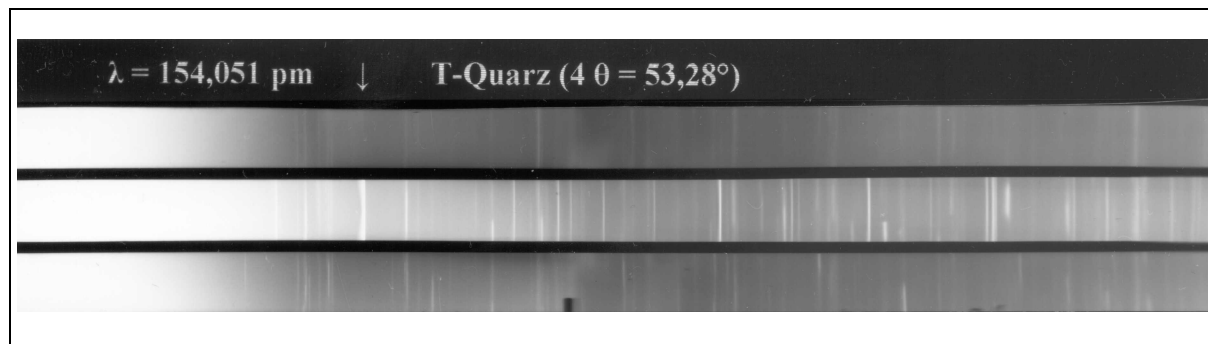
Bei der Umsetzung von AuF<sub>3</sub> und anderen Metallfluoriden im geschlossenen Goldrohr wurden bereits mehrfach Einkristalle erhalten, deren Gitterkonstanten denen des hier und von R. Schmidt beschriebenen Au[AuF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> entsprechen. Erstaunlich daran ist, daß die Synthese von Au[AuF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> keine großen Schwierigkeiten bereitet, was man aufgrund der sonst beobachteten Instabilität von Au<sup>2+</sup> nicht erwarten würde.

### 8.3      **Röntgenographische Untersuchung**

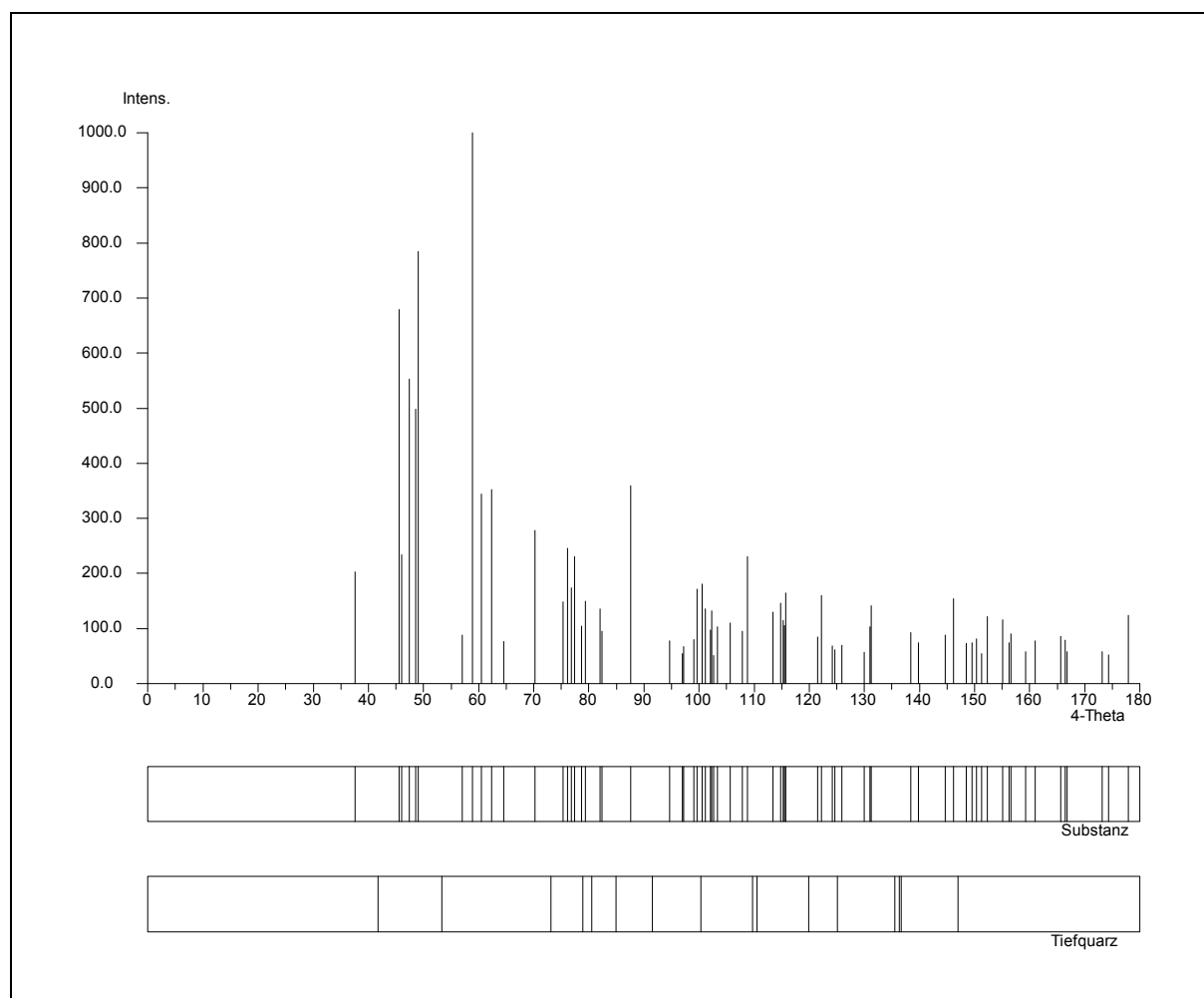
#### 8.3.1      **Untersuchung nach der Pulvermethode**

Wegen der Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit sämtlicher Aurate wurde auch hier die vorher pulverisierte Probe in ein trockenes unter Argon stehendes Markröhrchen ( $\varnothing = 0,3$  mm) gegeben und dieses verschlossen. Die Reflexabfolge wurde auf dem Guinierfilm (vgl. Abb. 45) mit einem Koinzidenzmaßstab abgelesen und die zugehörigen

Intensitäten geschätzt. Die Korrektur der Reflexlagen erfolgte mit dem Programm *SOS 1*, während eine Gitterkonstantenbestimmung der korrigierten Reflexlagen mit dem Programm *SOS 2* durchgeführt wurde. Zur Anfertigung einer Simulation von Au[AuF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (vgl. Abb. 46) mit dem Programm *LAZY* wurden die aus der Einkristallmessung erhaltenen Lageparameter und die mit Hilfe des Programms *SOS 2* erhaltenen Gitterkonstanten herangezogen. Die daraus erhaltenen Intensitäten sind zusammen mit den zugeordneten hkl-Werten und den korrigierten 4  $\theta$ -Werten in der Tabelle 55 aufgelistet.



**Abb. 45** Pulveraufnahme von Au[AuF<sub>4</sub>]<sub>2</sub>



**Abb. 46** Simulation einer Pulveraufnahme von Au[AuF<sub>4</sub>]<sub>2</sub>



**Tabelle 55** Auswertung der Pulveraufnahme von Au[AuF<sub>4</sub>]<sub>2</sub>

h	k	l	40 <sub>c</sub>	40 <sub>o</sub>	10 <sup>3</sup> sin <sup>2</sup> θ <sub>c</sub>	10 <sup>3</sup> sin <sup>2</sup> θ <sub>o</sub>	I <sub>c</sub>	I <sub>o</sub>
0	2	0	33,102		20,72		0,3	
0	1	1	35,045		23,20		0,1	
1	1	0	37,563	37,544	26,62	26,60	2,0	5
0	2	1	45,405		38,74		0,4	
1	0	-1	45,575	45,566	39,03	39,01	6,8	9
1	0	1	46,093	46,007	39,91	39,76	2,4	1
1	2	0	47,396	47,379	42,16	42,13	5,5	3
1	1	-1	48,548	48,581	44,20	44,26	5,0	3
1	1	1	49,037	49,051	45,09	45,11	7,9	3
1	2	-1	56,591		59,74		0,1	
1	2	1	57,016	57,013	60,62	60,62	0,9	2
0	3	1	58,913	58,956	64,64	64,73	10,0	10
1	3	0	60,489	60,468	68,06	68,01	3,4	2
0	0	2	62,298	62,280	72,09	72,05	3,5	3
0	1	2	64,556	64,594	77,27	77,35	0,8	2
0	4	0	66,922		82,87		0,3	
1	3	-1	68,065		85,64		0,4	
2	0	0	68,121	68,169	85,78	85,89	0,5	2
1	3	1	68,425		86,52		0,1	
2	1	0	70,212	70,211	90,96	90,95	2,8	5
0	2	2	70,946		92,80		0,0	
1	1	-2	72,907	72,965	97,83	97,98	0,5	0,5
1	1	2	73,584		99,59		0,3	
0	4	1	74,079		100,89		0,1	
1	4	0	75,372	75,348	104,31	104,25	1,5	1
2	2	0	76,186	76,119	106,49	106,31	2,5	4
2	1	-1	76,779	76,830	108,10	108,23	1,7	2
2	1	1	77,427	77,471	109,86	109,98	2,3	2
1	2	-2	78,704	78,723	113,37	113,42	1,1	4
1	2	2	79,339	79,403	115,13	115,31	1,5	2
0	3	2	80,612	80,625	118,70	118,74	0,2	1
1	4	-1	81,737		121,89		0,1	
1	4	1	82,045	82,047	122,78	122,78	1,4	3
2	2	-1	82,345	82,287	123,63	123,47	1,0	1
2	2	1	82,957		125,40		0,2	
2	3	0	85,349		132,39		0,1	
1	3	-2	87,648	87,614	139,26	139,16	3,6	5
1	3	2	88,230		141,03		0,4	
0	5	1	90,342		147,50		0,3	
2	3	-1	90,995	90,938	149,53	149,35	0,0	4
1	5	0	91,443		150,93		0,1	
2	3	1	91,561		151,29		0,1	
0	4	2	92,726		154,96		0,2	
2	0	-2	93,088		156,10		0,1	
2	0	2	94,196		159,63		0,1	
2	1	-2	94,712	94,743	161,28	161,38	0,8	3
2	1	2	95,806		164,81		0,0	
0	1	3	96,597		167,38		0,0	

h	k	l	40 <sub>c</sub>	40 <sub>o</sub>	10 <sup>3</sup> sin <sup>2</sup> θ <sub>c</sub>	10 <sup>3</sup> sin <sup>2</sup> θ <sub>o</sub>	I <sub>c</sub>	I <sub>o</sub>
1	5	-1	96,944	96,995	168,51	168,67	0,2	1
2	4	0	96,986	96,995	168,65	168,67	0,6	1
1	5	1	97,214	97,195	169,39	169,33	0,7	1
1	4	-2	99,073	99,088	175,52	175,57	0,8	1
2	2	-2	99,464		176,82		0,5	
1	4	2	99,603	99,598	177,28	177,27	1,7	3
2	2	2	100,519		180,34		1,8	
1	0	-3	101,106	101,080	182,32	182,23	1,4	3
0	2	3	101,283	101,250	182,91	182,80	0,4	3
1	0	3	101,889		184,96		0,0	
2	4	-1	102,132	102,151	185,79	185,85	1,0	6
0	6	0	102,328	102,351	186,45	186,53	1,3	6
1	1	-3	102,635		187,50		0,2	
2	4	1	102,650		187,55		0,4	
1	1	3	103,409	103,463	190,14	190,33	1,0	1
3	1	0	105,737	105,705	198,18	198,07	1,1	3
0	5	2	106,709	106,736	201,57	201,66	0,2	2
2	3	-2	107,036		202,72		0,1	
1	2	-3	107,127		203,04		0,1	
0	6	1	107,537		204,48		0,0	
1	2	3	107,879	107,838	205,68	205,53	1,0	1
2	3	2	108,038		206,24		0,0	
1	6	0	108,507		207,90		0,3	
0	3	3	108,764	108,759	208,81	208,79	2,3	2
3	0	-1	109,014		209,70		0,1	
3	0	1	109,757		212,34		0,1	
3	2	0	110,141		213,72		0,2	
3	1	-1	110,465		214,88		0,0	
2	5	0	110,572		215,26		0,2	
3	1	1	111,202		217,52		0,3	
1	5	-2	112,477		222,13		0,0	
1	5	2	112,963		223,90		0,3	
1	6	-1	113,397	113,364	225,48	225,36	1,3	4
1	6	1	113,639		226,36		0,4	
1	3	-3	114,342		228,93		0,0	
3	2	-1	114,746	114,775	230,42	230,52	1,5	3
1	3	3	115,062		231,58		0,1	
2	5	-1	115,285	115,316	232,40	232,51	1,2	3
3	2	1	115,464	115,466	233,06	233,07	1,1	3
2	5	1	115,763	115,726	234,16	234,03	1,7	3
2	4	-2	117,059	117,038	238,97	238,89	0,3	1
3	3	0	117,231		239,61		0,1	
2	4	2	118,004	118,019	242,50	242,55	0,5	1
0	4	3	118,690	118,669	245,07	244,99	0,5	0,5
2	1	-3	120,135		250,51		0,3	

**Tabelle 56** Pulverdaten von Au[AuF<sub>4</sub>]<sub>2</sub>

Kamera	Guinier-Simon, Fa. Enraf/Nonius, Delft (NL)	
Strahlung	Cu-K <sub>α1</sub> -Strahlung, $\lambda = 154,051$ pm, Graphitmonochromator	
Probenform	Pulver in Markröhrchen, unter Argon	
Äußerer Standard	T-Quarz ( $\alpha$ -SiO <sub>2</sub> ; trigonal; $a = 491,26$ pm, $b = 540,43$ pm)	
Verbindung	Au[AuF <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	
Strukturtyp	Pd[AuF <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	
Gitterkonstanten	$a = 526,03(7)$ pm $b = 1070,3(2)$ pm $c = 573,80(7)$ pm	$\beta = 90,64(2)$
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /n - C <sub>2h</sub> <sup>5</sup> (Nr. 14)	
Zahl der Formeleinheiten	Z = 2	
Molekulargewicht	742,9 g/mol	
Molvolumen	97,28 cm <sup>3</sup> /mol	
Röntgendichte	7,638 g/cm <sup>3</sup>	
Intensitäten	geschätzt	

### 8.3.2 Untersuchung am Einkristall

Die gelben Kristalle wurden in eine vorher ausgeheizte Kristallisationsschale gegeben, die als Sperrflüssigkeit Hostinert<sup>®</sup> enthielt. Mit Hilfe eines Lichtmikroskopes mit Polarisationsaufsatz wurde die Auswahl der Einkristalle von Au[AuF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> vorgenommen. Dabei dienten die in dem Kapitel B 5.2 beschriebenen Auswahlkriterien als Entscheidungshilfe. Die separierten Einkristalle wurden in Markröhrchen ( $\varnothing = 0,3$  mm) unter Argon gebracht und dieses anschließend mit einer kleinen Flamme zugeschmolzen. Die Kristallqualität konnte daraufhin anhand von Beugungsbildern mittels Weissenbergaufnahmen überprüft werden. Der röntgenographisch am tauglichsten empfundene Einkristall zeigte bei einer anschließenden Gitterkonstantenbestimmung auf dem IPDS keine Verzwillingung. Die Intensitätsmessung erfolgte neben einer erneuten Gitterkonstantenbestimmung dann am Vierkreisdiffraktometer.

Mit dem daraufhin erhaltenen Datensatz ergaben sich mit dem Programm *SHELXS-86* die Schweratomlagen aus der Pattersonsynthese. Durch Addition von 0,5 zu den z/c-Werten der Schweratome wurde die isotype Aufstellung zum Pd[AuF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> gewährleistet. Die Zuordnung der restlichen Fluoratome sowie die Strukturverfeinerung erfolgte mittels Differenzfouriersynthese mit dem Programm *SHELXL-93*. Nach einer numerischen Absorptionskorrektur anhand von Psi-Scans wurden die in der Tabelle 58 aufgelisteten Lageparameter und anisotropen Temperaturfaktoren erhalten. Die kristallographischen Daten sind in der Tabelle 57 angegeben.

**Tabelle 57** Kristallographische Daten von Au[AuF<sub>4</sub>]<sub>2</sub>

Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /n - C <sub>2h</sub> <sup>5</sup> (Nr. 14)
Gitterkonstanten	
Guinier-Simon-Daten	a = 526,03(7) pm b = 1070,3(2) pm    β = 90,64(2) c = 573,80(7) pm
Vierkreisdiffraktometer	a = 526,2(5) pm b = 1071,4(9) pm    β = 90,69(8) c = 573,80(4) pm
Röntgenographische Dichte	7,638 g/cm <sup>3</sup>
Zahl der Formeleinheiten	Z = 2
F (0 0 0)	618
Molares Volumen (röntgenographisch)	97,28 cm <sup>3</sup> /mol
Kristallfarbe	gelb
Diffraktometer	Siemens AED 2
Linearer Absorptionskoeffizient μ (Mo-K <sub>α</sub> )	68,05 mm <sup>-1</sup>
Strahlung	Mo-K <sub>α</sub> -Strahlung; λ = 71,073 pm
Korrektur der Intensitäten	Polarisations- und Lorentzkorrektur
Meßbereich	3,0 ≤ 2Θ ≤ 80 -9 ≤ h ≤ 9 -19 ≤ k ≤ 19 -10 ≤ l ≤ 10
Anzahl der gemessenen I <sub>0</sub> (hkl)	7812
Interner R-Wert	10,85 %
Lösungsverfahren	Patterson- und Differenzfourier-Synthese
Nicht berücksichtigte Reflexe I <sub>0</sub> (hkl)	0
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	1997
Anzahl der freien Parameter	53
Absorptionskorrektur	numerisch, mit <i>HABITUS</i>
Gütefaktor	wR(F <sup>2</sup> ) = 9,85 % R( F ) = 3,72 %, F <sub>0</sub> > 4σ(F <sub>0</sub> ) R( F ) = 4,81 %
Max. und min. Restelektronendichte	3,80 / -5,09 e/Å <sup>3</sup>

**Tabelle 58** Lageparameter und anisotrope Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2$ ) von Au[AuF<sub>4</sub>]<sub>2</sub>, Standardabweichung (aufgerundet) zweite Zeile

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Au <sup>2+</sup>	2 d	0	0,5	0,5	0,0223	0,0133	0,0187	-0,0002	-0,0006	-0,0001
					0,0002	0,0002	0,0002	0,0001	0,0001	0,0001
Au <sup>3+</sup>	4 e	0,18768	0,18035	0,53852	0,0177	0,0150	0,0202	0,00003	-0,00044	0,00116
		0,00005	0,00002	0,00005	0,0001	0,0002	0,0002	0,00007	0,00007	0,00007
F 1	4 e	0,350	0,8426	0,811	0,036	0,013	0,027	-0,001	-0,003	-0,003
		0,002	0,0005	0,001	0,003	0,002	0,003	0,002	0,002	0,002
F 2	4 e	0,170	0,2673	0,252	0,030	0,028	0,022	0,009	-0,00007	0,005
		0,002	0,0006	0,001	0,003	0,003	0,003	0,002	0,002	0,002
F 3	4 e	0,304	0,5993	0,655	0,032	0,023	0,022	-0,005	-0,0005	-0,005
		0,002	0,0006	0,001	0,003	0,003	0,002	0,002	0,002	0,002
F 4	4 e	0,236	0,0243	0,389	0,040	0,018	0,032	-0,008	0,010	-0,004
		0,002	0,0005	0,001	0,003	0,003	0,003	0,002	0,003	0,002

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

## 8.4 Strukturbeschreibung

Da Au[AuF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> isotyp zu Pd[AuF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> ist, soll an dieser Stelle keine ausführliche Strukturbeschreibung erfolgen, zumal der Vergleich der Strukturen M[AuF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> mit M = Pd, Au und Ag bereits von R. Schmidt vorgenommen wurde.

### 8.4.1 Primärstruktur

Im Au[AuF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> befinden sich zwei unterschiedliche Wertigkeitsstufen des Goldes, nämlich Au<sup>2+</sup> und Au<sup>3+</sup>, die unterschiedlich koordiniert sind. Während für Au<sup>3+</sup> eine typische Koordinationssphäre – eine leicht verzerrte quadratisch-planare Anordnung der Fluorteilchen – vorliegt (vgl. Tabelle 60), ist Au<sup>2+</sup> sechsfach koordiniert. Wie der Tabelle 59 zu entnehmen ist, spannen die Fluorteilchen F 1 und F 3 die quadratische Fläche auf und die Fluoratome F 4 ergänzen zum Jahn-Teller verzerrten Oktaeder. Wie die hohen Abweichungen der Bindungswinkel F 1-Au<sup>2+</sup>-F 4 von 90° zeigen, sind die Fluorteilchen F 4 ober- bzw. unterhalb zur fast quadratisch-planaren Grundfläche deutlich verschoben. Die Jahn-Teller-Verzerrung ist auch in den geringen ECON-Beiträgen von 0,072 der Fluorteilchen F 4 zu erkennen, wodurch der für die Koordinationszahl 6 geringe ECON-Wert von 4,4 für Au<sup>2+</sup> resultiert.

**Tabelle 59** Bindungsabstände (in pm) und Winkel innerhalb des Koordinationspolyeders um Au<sup>2+</sup>; Au-F Abstände fett, F-F Abstände normal, F-F Winkel kursiv

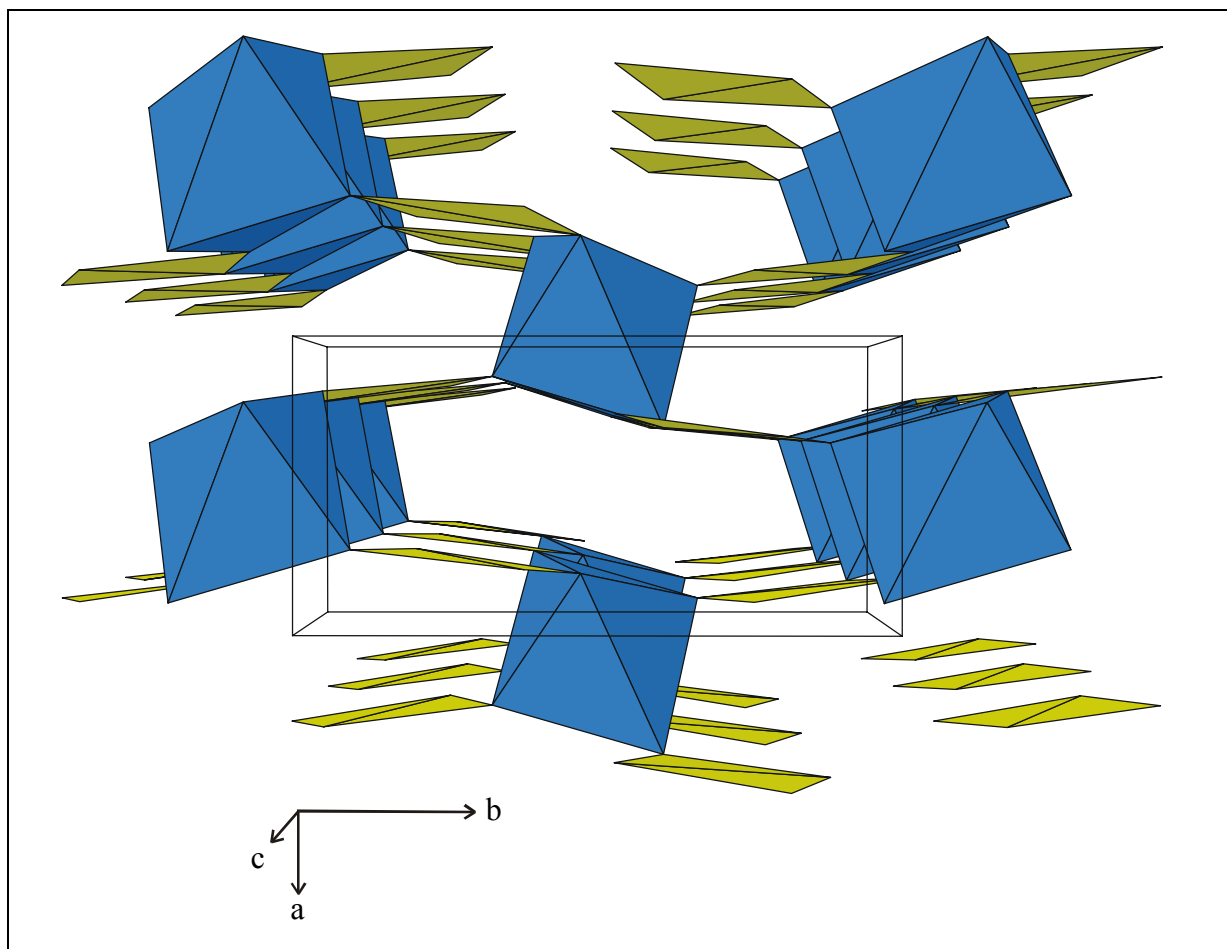
Au <sup>2+</sup>	F 3(1)	F 3(2)	F 1(3)	F 1(4)	F 4(5)	F 4(6)
F 3(1)	<b>210,9</b>	421,7	287,2	314,3	322,8	354,5
F 3(2)	<i>180,0°</i>	<b>210,9</b>	314,3	287,2	354,5	322,8
F 1(3)	<i>84,8°</i>	<i>95,2°</i>	<b>214,9</b>	429,8	389,7	285,4
F 1(4)	<i>95,2°</i>	<i>84,8°</i>	<i>180,0°</i>	<b>214,9</b>	285,4	389,7
F 4(5)	<i>84,5°</i>	<i>95,5°</i>	<i>108,0°</i>	<i>72,0°</i>	<b>265,5</b>	531,0
F 4(6)	<i>95,5°</i>	<i>84,5°</i>	<i>72,0°</i>	<i>108,0°</i>	<i>180,0°</i>	<b>265,5</b>

**Tabelle 60** Bindungsabstände (in pm) und Winkel innerhalb des Koordinationspolyeders um Au<sup>3+</sup>; Au-F Abstände fett, F-F Abstände normal, F-F Winkel kursiv

Au <sup>3+</sup>	F 2	F 4	F 1	F 3
F 2	<b>189,1</b>	273,8	263,7	385,0
F 4	<i>92,6°</i>	<b>189,6</b>	384,6	274,7
F 1	<i>86,7°</i>	<i>178,0°</i>	<b>195,1</b>	276,3
F 3	<i>176,4°</i>	<i>90,8°</i>	<i>89,9°</i>	<b>196,1</b>

## 8.4.2 Sekundär- und Tertiärstruktur

Die Verknüpfung der quadratisch-planaren [AuF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> Baugruppen mit den Jahn-Teller verzerrten Oktaedern erfolgt nur über gemeinsame Ecken. Im Gegensatz zum AuF<sub>6</sub> Oktaeder, welches mit sechs unterschiedlichen [AuF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> Baugruppen koordiniert, liegt bei Au<sup>3+</sup> ein nicht verbrückendes, terminales F<sup>-</sup> (F 2) vor. Die anderen Fluorteilchen der [AuF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> Baugruppe verknüpfen über Ecken mit jeweils drei AuF<sub>6</sub> Oktaedern. Die Tertiärstruktur ist der Abbildung 47 zu entnehmen, in der die AuF<sub>6</sub> Oktaeder und [AuF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> Baugruppen entlang [001] angeordnet sind.



**Abb. 47** Elementarzelle und Oktaederanordnung von Au[AuF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> entlang [00-1]; AuF<sub>6</sub> Oktaeder dunkelblau, [AuF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> Baugruppe gelb dargestellt

**Tabelle 61** Au[AuF<sub>4</sub>]<sub>2</sub>, Motive der gegenseitigen Zuordnung, ECON und MEFIR (pm), Koordinationszahlen (C.N.) und Abstände innerhalb der Koordinationspolyeder (pm)

	F 1	F 2	F 3	F 4	C.N.	ECON <sup>a)</sup>	MEFIR <sup>a)</sup>
Au <sup>2+</sup>	2/1 2 × 214,9	—	2/1 2 × 210,9	2/1 2 × 265,5	6	4,4	79,3
Au <sup>3+</sup>	1/1 195,1	1/1 189,1	1/1 196,1	1/1 189,6	4	4,0	57,0
C.N.	2	1	2	2			
ECON <sup>b)</sup>	2,0	1,0	2,0	1,2			
MEFIR <sup>b)</sup>	136,4	133,0	135,2	135,6			

<sup>a)</sup>

nur F<sup>-</sup> als Liganden

<sup>b)</sup>

nur Kationen als Liganden

Als Startwerte dienen: r(F<sup>-</sup>) = 133 pm, r(Au<sup>2+</sup>) = 80 pm, r(Au<sup>3+</sup>) = 60 pm

## 8.5 Madelunganteil der Gitterenergie, MAPLE

Für Au[AuF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> ergibt sich ein MAPLE-Wert von 3513,7 kcal/mol. Eine Gegenüberstellung der MAPLE-Werte von Au[AuF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> mit der Summe der MAPLE-Werte der binären Komponenten scheitert an der unbekannten Struktur von AuF<sub>2</sub>. Die MAPLE-Werte der die Struktur aufbauenden Teilchen sind der Tabelle 62 zu entnehmen. Es zeigt sich, daß sich für AuF<sub>2</sub> ein MAPLE-Wert von ca. 671,5 kcal/mol ergeben sollte.

**Tabelle 62** MAPLE-Werte von Au[AuF<sub>4</sub>]<sub>2</sub>, Werte in kcal/mol

Atom	n	binär	ternär	$\Delta$	$\Delta \cdot n$
Au <sup>2+</sup>	1	(AuF <sub>2</sub> unbekannt)	461,5		
Au <sup>3+</sup>	2	(AuF <sub>3</sub> ) 969,2	977,8	8,6	17,2
F 1	2	(AuF <sub>3</sub> ) 158,6	144,1	-14,5	-29,0
F 2	2	(AuF <sub>3</sub> ) 158,6	140,9	-17,7	-35,4
F 3	2	(AuF <sub>3</sub> ) 134,7	137,0	2,3	4,6
F 4	2	(AuF <sub>2</sub> unbekannt)	126,3		
		$\Sigma = 2842,2$	$\Sigma = 3513,7$		$\Sigma = -42,6$

## 8.6 Schlußbemerkung

Mit der Synthese von Au[AuF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> und der damit erneut belegten Existenz von Au<sup>2+</sup> stellt sich die Frage nach weiteren Verbindungen mit Au<sup>2+</sup>. Aufgrund ähnlicher Ionenradien von sechsfach koordinierten Pd(II) und Ag(II) könnten stabile Strukturtypen mit schwer reduzierbaren Gegenionen zur erfolgreichen Darstellung weiterer Verbindungen mit Au<sup>2+</sup> führen.

Bei einem Vergleich der untereinander isotypen Verbindungen M[AuF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (M = Au, Pd, Ag) fällt auf, daß für Ag[AuF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> zum einen der Winkel  $\beta = 94,98^\circ$  deutlich größer ist als für die beiden anderen Verbindungen (Pd:  $\beta = 90,07^\circ$ , Au:  $\beta = 90,64^\circ$ ) und zum anderen einzelne Lageparameter (z. B. für F 4, vgl. Tab. 63) deutlich voneinander abweichen. Es ist daher sinnvoll, die Elementarzelle für Ag[AuF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> mittels folgender Transformationsmatrix so umzustellen, daß die in Tabelle 63 aufgeführten neuen Lageparameter resultieren:

Transformationsmatrix:

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix}$$

Eine Gegenüberstellung der Verbindungen M[AuF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> mit M = Au, Pd, Ag ergibt nun eine bessere Übereinstimmung der Lageparameter. Ein Beleg für diese Aufstellung zeigt sich auch

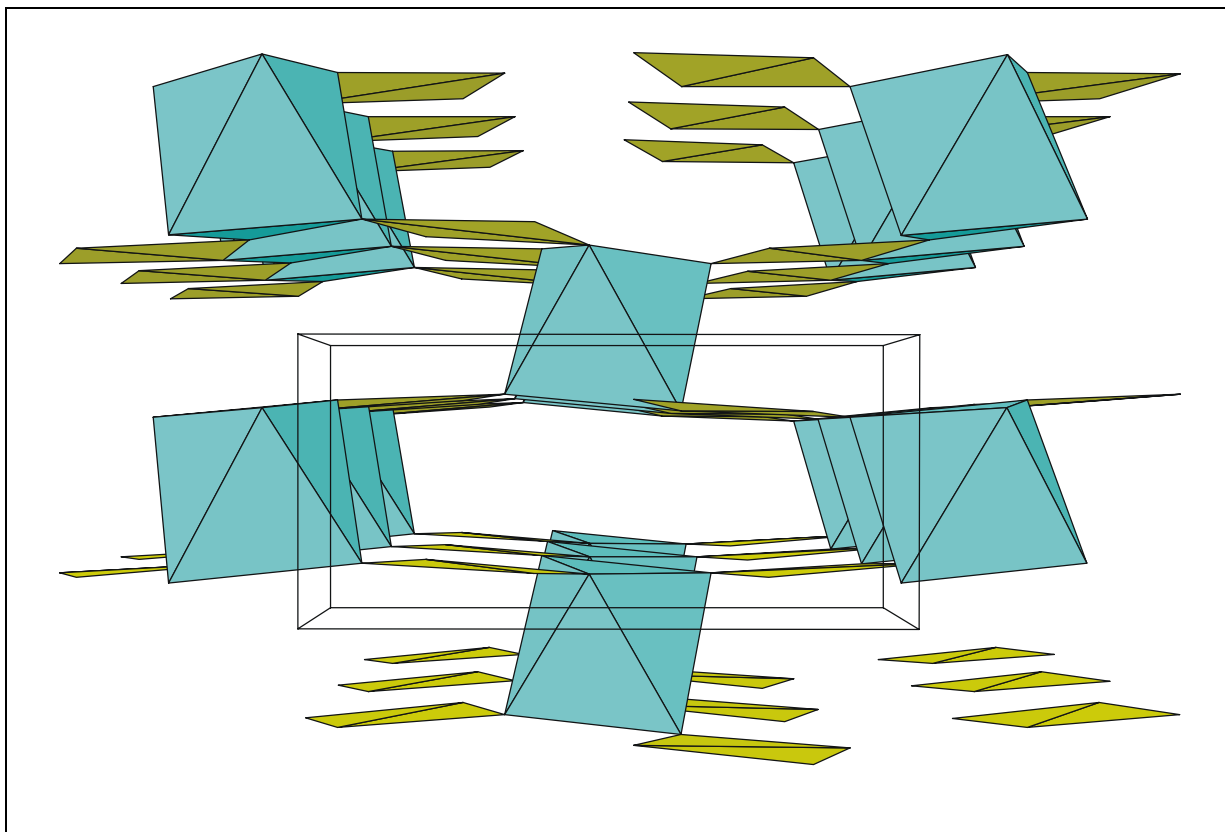


bei einem Vergleich der Abbildungen 47, 48 und 49, die jeweils die Elementarzellen entlang [00-1] wiedergeben. Außerdem liegt durch die Transformation von Ag[AuF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> nun in allen drei Fällen ein terminales F 2 der [AuF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> Einheit vor. Bemerkenswert in diesem Zusammenhang ist, daß die längsten Abstände d(M<sup>2+</sup>-F) dabei mit d(Pd<sup>2+</sup>-F(4)) = 218,4 pm, d(Ag<sup>2+</sup>-F(1)) = 248,4 pm und (Au<sup>2+</sup>-F(4)) = 265,5 pm zu jeweils unterschiedlichen F<sup>-</sup> ausgebildet werden.

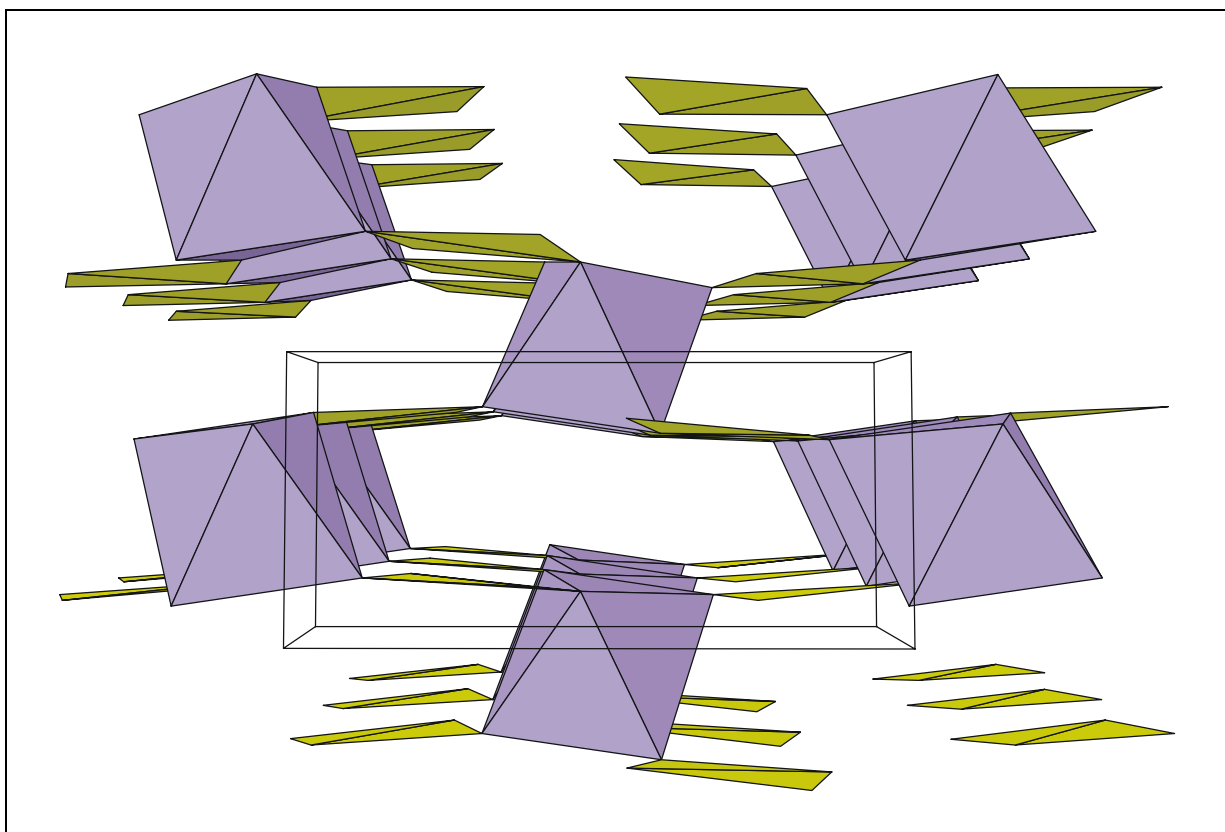
**Tabelle 63** Vergleich der Lageparameter von Au[AuF<sub>4</sub>]<sub>2</sub>, Pd[AuF<sub>4</sub>]<sub>2</sub>, und Ag[AuF<sub>4</sub>]<sub>2</sub>

	Au[AuF <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> , a = 526,03(7) pm b = 1070,3(2) pm c = 573,80(7) pm β = 90,64°			Pd[AuF <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> , a = 519,8(1) pm b = 1095,7(3) pm c = 555,7(1) pm β = 90,07(2)°			Ag[AuF <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> transformiert, a = 522,3(1) pm b = 1101,3(3) pm c = 550,5(2) pm β = 85,02°		
	x/a	y/b	z/c	x/a	y/b	z/c	x/a	y/b	z/c
M <sup>2+</sup>	0	0,5	0,5	0	0,5	0,5	0	0,5	0,5
Au <sup>3+</sup>	0,1877	0,1804	0,5385	0,2357	0,1871	0,4793	0,2255	0,1799	0,5198
F 1	0,350	0,8424	0,811	0,287	0,8436	0,8617	0,2255	0,1799	0,4802
F 2	0,170	0,2673	0,252	0,227	0,2709	0,1808	0,301	0,8265	0,798
F 3	0,304	0,5993	0,655	0,266	0,6044	0,7117	0,290	0,7759	0,734
F 4	0,236	0,0243	0,389	0,263	0,0307	0,3181	0,210	0,2759	0,234
							0,199	0,3265	0,298
							0,281	0,5862	0,680
							0,241	0,5310	0,834
							0,259	0,0310	0,334
							0,219	0,0862	0,180

Die bei Ag[AuF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> kursiv gedruckten Lageparameter beziehen sich auf die Aufstellung mit β = 94,98°.



**Abb. 48** Elementarzelle und Oktaederanordnung von  $\text{Pd}[\text{AuF}_4]_2$  entlang  $[00-1]$ ;  $\text{PdF}_6$  Oktaeder hellblau,  $[\text{AuF}_4]^-$  Baugruppe gelb dargestellt



**Abb. 49** Elementarzelle und Oktaederanordnung von  $\text{Ag}[\text{AuF}_4]_2$  entlang  $[00-1]$ ;  $\text{AgF}_6$  Oktaeder violett,  $[\text{AuF}_4]^-$  Baugruppe gelb dargestellt