

2. Theoretischer Teil

2.1. Rhenium-Fluor Chemie

Rhenium ist ein Element der siebten Nebengruppe des Periodensystems und hat die Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^5 6s^2$. Seine Chemie ist durch eine Vielfalt von stabilen Oxidationsstufen gekennzeichnet. Das Element erreicht durch die Abgabe aller Elektronen (aus 6s- und 5d-Orbitalen) die höchste Oxidationszahl (+7). Dadurch ist Rhenium zur Ausbildung hoher Koordinationszahlen geeignet. Die höchstkoordinierten binären Komplexe finden sich in $[\text{ReH}_9]^{2-}$ -Salzen.^[17] Die Struktur von $[\text{ReH}_9]^{2-}$ wurde durch Neutronenbeugungsexperimente nachgewiesen und ist ein dreifach überkapptes trigonales Prisma. Die (Re-H)-Bindungsabstände betragen darin durchschnittlich 168.4 pm, (H-H)-Abstände liegen bei 192.8 pm.^[17b]

Wir konnten für die Darstellung der hochkoordinierten Fluor-Rhenium-Verbindungen $[\text{ReF}_8]^-$ und $[\text{ReF}_9]^{2-}$, in denen das Rheniumatom d^0 -Elektronenkonfiguration hat, die reine Ausgangssubstanz ReF_7 herstellen. Die binäre Verbindung ReF_7 ist die einzige thermisch stabile Heptafluorid-Verbindung der Übergangsmetalle, analog zu IF_7 ^[18a] bei den Hauptgruppen.

Das neutrale ReF_7 ist ein starkes Fluorierungsmittel. Die Darstellung der Verbindung erfolgt durch Hochdruckfluorierung von elementarem Rhenium in einem Monelreaktor bei 200°C und anschließendem Trocknen (HF) bei tiefer Temperatur (-78°C).^[19] Wegen seiner hohen Reaktivität und seiner Eigenschaften^[20] ist es schwer handhabbar, und wurde zunächst nur schwingungsspektroskopisch^[21] charakterisiert. Die Kristallstruktur wurde 1994 von Vogt, Fitch und Cockcroft mittels hochaufgelöster Pulver-Neutronenbeugung bei 1.5 K bestimmt^[22].

Das Re-Koordinationspolyeder ist eine verzerrte pentagonale Bipyramide (C_s -Symmetrie). Die Re-F-Bindungslängen betragen 1.823Å für die axialen Liganden und 1.851Å für die äquatorialen Liganden.

In unserer Arbeitsgruppe wurden die Strukturprinzipien für die Hepta- und Oktafluorometallate über die Kristallstrukturen festgestellt und zweifelsfrei charakterisiert.^[23,5,6,7,8]

Die siebenfach koordinierten Fluorkomplexe haben zwei Geometrien, das überdachte Oktaeder (C_{3v} -Symmetrie; $[\text{MoF}_7]^-$, $[\text{WF}_7]^-$) und die pentagonale Bipyramide mit annähernd (D_{5h} -Symmetrie; ReF_7 , $[\text{ReF}_7]^-$).

Für die achtfach koordinierten Fluorkomplexe $[\text{IF}_8]^-$, $[\text{WF}_8]^{2-}$, $[\text{ReF}_8]^{2-}$ und $[\text{XeF}_8]^{2-}$ wird das quadratische Antiprisma (D_{4d} -Symmetrie) gefunden. Es stellt sich die Frage, ob Zentralatome mit unterschiedlichen Elektronenkonfigurationen wie W (d^0), Re (d^1), I (d^{10}) und Xe (s^2), die gleichen Koordinationspolyeder haben. Ein zum $[\text{WF}_8]^{2-}$ -Anion (d^0) analoges $[\text{ReF}_8]^-$ -Anion war bisher nicht bekannt.

Die quadratisch antiprismatische Geometrie kann man systematisch mit der würfelförmigen Geometrie vergleichen. Die quadratisch antiprismatische Anordnung kann man durch Verdrehen einer der beiden quadratischen Flächen um 45° aus der würfelförmigen Anordnung erhalten (Abbildung 1).

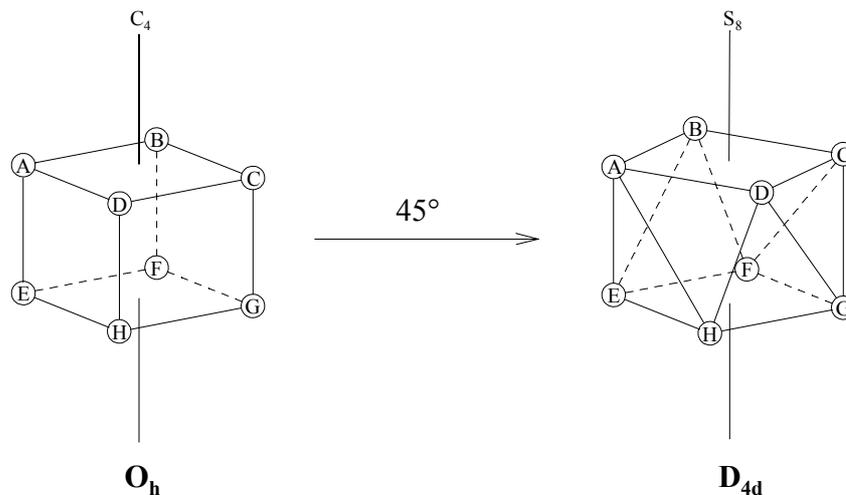


Abbildung 1. Schematische Ableitung des quadratischen Antiprisma (D_{4d}) aus dem Würfel (O_h).^[14]

Das quadratische Antiprisma kann mit zwei Parametern, dem Zentralatom-Ligand-Bindungsabstand (r) und dem Winkel (α) zwischen der Metall-Ligand-Bindung und der achtzähligen Drehinversionsachse (S_8), definiert werden (Abbildung 2).

Für harte sich berührende Liganden, d.h. gleiche Bindungsabstände zwischen Zentralatom und Liganden und gleiche Abstände zwischen den Liganden ($\beta = \gamma$), beträgt der α -Winkel 59.22° .^[15]

Nach dem Ligandenabstoßungsmodell ist die ideale quadratisch antiprismatische Anordnung mit gleichseitigen Dreiecken energetisch ungünstiger als das leicht verzerrte Antiprisma, in welchen die beiden quadratischen Flächen verkleinert und dabei die dreieckigen Flächen vergrößert werden. Der α -Winkel beträgt dann 57.1° .^[16] Dieses quadratische Antiprisma mag als ideale Struktur gelten.

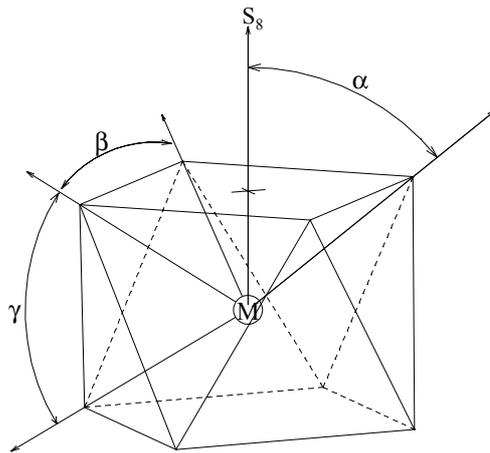


Abbildung 2. Die Definition des Winkel (α) in dem regulären quadratischen Antiprisma.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese und Strukturuntersuchung von Oktafluororhenat(VII). Die Synthese des $[\text{ReF}_9]^{2-}$ -Anions hatte bisher keinen Erfolg, obwohl die Hochdruckfluorierung unter extremen Bedingungen durchgeführt wurde.

In dem folgenden Kapitel werden Synthese und Struktur von Oktafluororhenaten (VII) und einiger Derivate vorgestellt.

2. 1. 1. Darstellung und Eigenschaften von Oktafluororhenat (VII), Oktafluororhenat (VI) und Heptafluororhenat (VI)

Die Synthese von Oktafluororhenaten (VII) haben wir durch die Umsetzung von Rheniumheptafluorid mit den folgenden Fluordonatoren erreicht. (Gleichung 1.)



M : Cs, K, NO, NO₂ und N(CH₃)₄

Da die Stabilität von [ReF₈]⁻-Verbindungen von der Basenstärke des eingesetzten M⁺F⁻ stark abhängig ist, haben wir Cäsiumfluorid, Nitrosylfluorid, Nitrylfluorid und Tetramethylammoniumfluorid als besonders vielversprechend ausgewählt und intensiver untersucht.

2. 1. 1. 1. Reaktion von ReF₇ mit CsF

Wenn man ReF₇ und Cäsiumfluorid (CsF) ohne Lösungsmittel bei 50°C oder in Acetonitril bei -30°C reagieren läßt, ergibt sich ein gelber mikrokristalliner Feststoff. Im Raman-Spektrum zeigt sich nicht nur eine intensive Bande bei 680 cm⁻¹ ([ReF₈]⁻), sondern auch eine bei 696 cm⁻¹ ([ReF₇]).

Das überschüssige ReF₇ zersetzt sich am Schmelzpunkt (48°C) teilweise zu ReF₆ und F₂, was sich durch Raman-Spektroskopie belegen läßt. (Schwingungsbanden von ReF₆ sind 753, 495 und 246 cm⁻¹).

Bei der Umkristallisation aus Acetonitril bei -30°C bildet sich ein violette Pulver in einer gelben Lösung. Das violette Pulver ist Cs₂[ReF₈], eine thermisch bis 200°C stabile Verbindung. Sie ist in aprotischen Lösungsmitteln unlöslich.

Die Verbindung Cs₂ReF₈ kann leicht über ihr Raman-Spektrum identifiziert werden (Abbildung 3). Für (NO₂)₂[ReF₈] und (NO)₂[ReF₈] ist die Kristallstruktur bekannt.^[6,7]

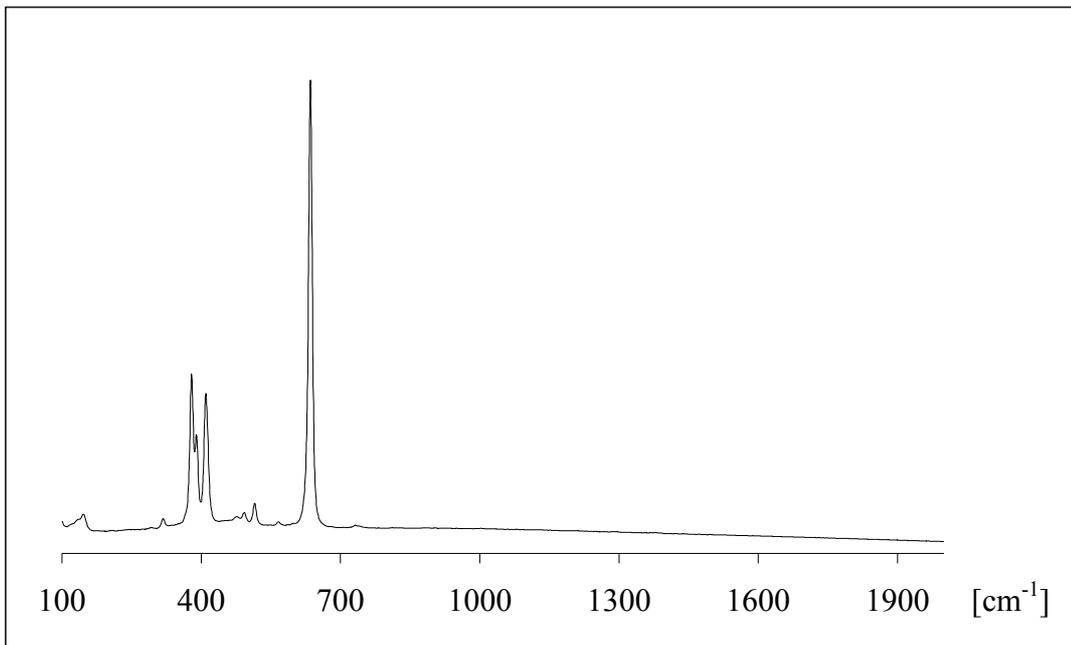


Abbildung 3. Raman-Spektrum von Cs₂ReF₈. (1064 nm, 200 mW).

$$\nu = 635, 515, 493, 410, 390, 379, 318 \text{ cm}^{-1}.$$

[ReF₈]⁻- und [ReF₇]⁻-Verbindungen lösen sich in Acetonitril bei -20°C sehr gut. Sie sind in Actonitril-Lösung durch die Umkristallisation (-20°C bis -40°C) nicht trennbar, da sie auf -40°C zusammen auskristallisieren. Im Raman-Spektrum zeigt sich das deutlich durch die intensivsten Banden von [ReF₈]⁻ und [ReF₇]⁻.

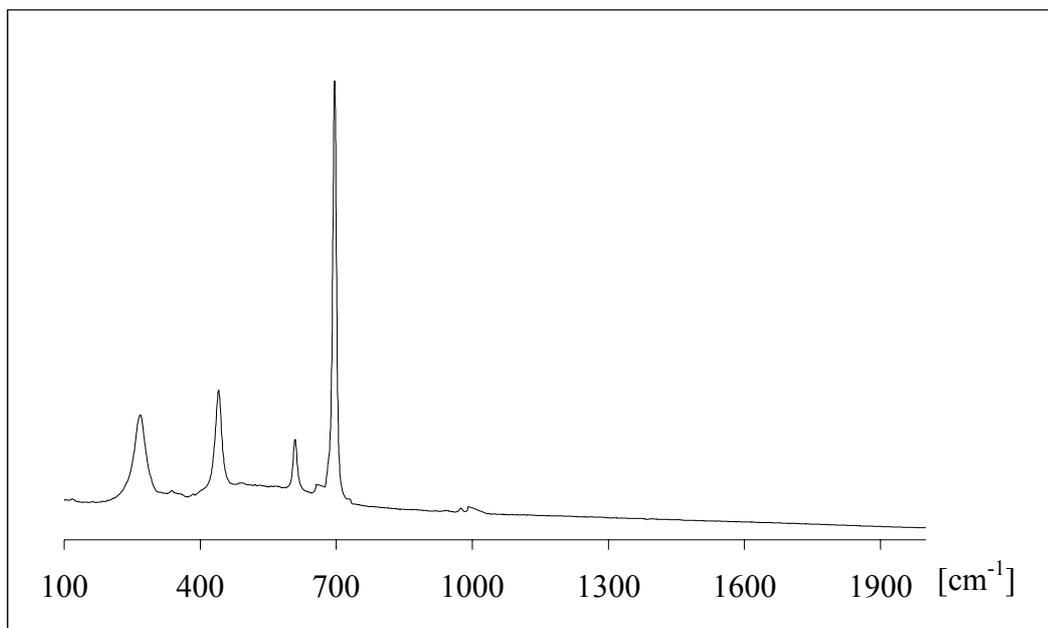


Abbildung 4. Raman-Spektrum von CsReF₇. (1064 nm, 50 mW).

$$\nu = 697, 609, 440, 268 \text{ cm}^{-1}.$$

Beim Abkühlen der gelben Lösung von Raumtemperatur auf -18°C erhält man gelbe nadelförmige Kristalle. Diese zeigen im Raman-Spektrum nur eine intensive Bande (696 cm^{-1}) für das reine CsReF_7 (Abbildung 4).

Die Röntgenstrukturanalyse (Datensatz gesammelt bei -90°C) zeigt eine Fehlordnung des Anions, so daß seine Struktur nicht bestimmt werden konnte.

Die Synthese von reinem CsReF_8 gelang durch die Umsetzung von Rheniumheptafluorid mit Cäsiumfluorid in wasserfreier HF. Nach der Reaktion kann das Produkt bei Raumtemperatur im Hochvakuum vollständig getrocknet werden.

Durch Umkristallisation aus Acetonitril wurden Kristalle für Röntgenstrukturuntersuchung gewonnen.

Wenn man CsF in aHF löst, kann man die Reduktionsprozesse von ReF_7 (Re^{7+} zum Re^{6+}) ausschließen. Einmal gebildetes CsReF_8 ist weniger reaktiv.

CsReF_8 ist ein leicht gelber mikrokristalliner Feststoff. Die Bestimmung der Verbindung kann gut mit Hilfe der Raman-Spektren erfolgen (Abbildung 5). Auch ist eine Unterscheidung aufgrund der Farbe und der Kristallform möglich.

CsReF_8 ist als Feststoff unterhalb 80°C thermisch stabil und zersetzt ist in Acetonitril bei ca. -10°C zu einem violetten Feststoff (siehe Gleichung 4, Seite 11).

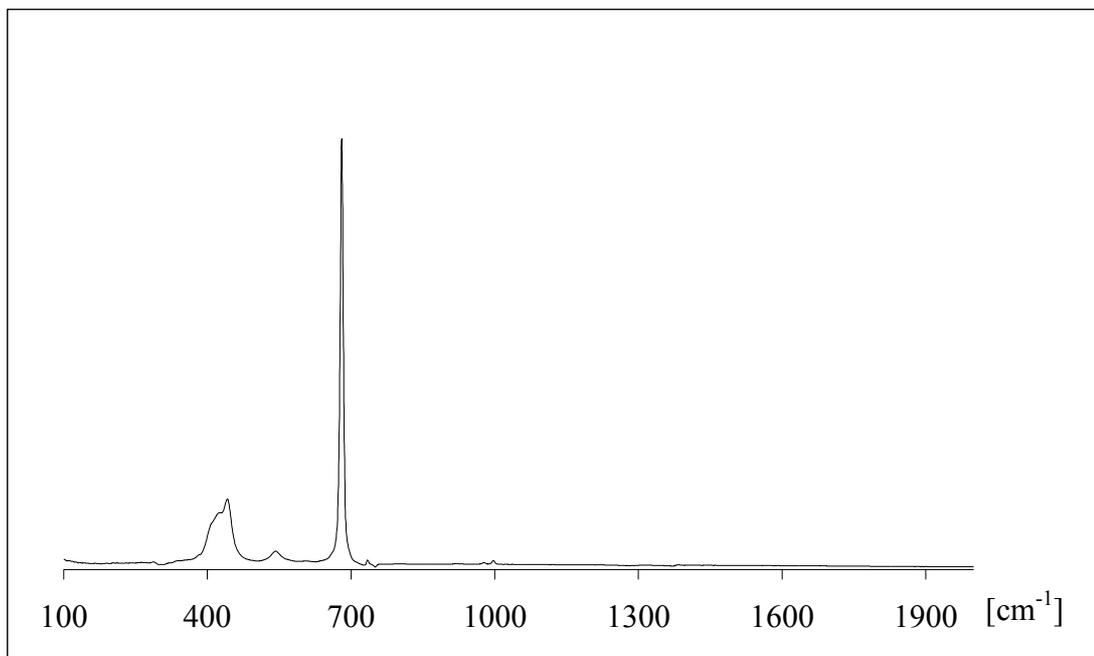


Abbildung 5. Raman-Spektrum von CsReF_8 . (1064 nm, 300 mW)

$$\nu = 681, 542, 442, 430\text{ cm}^{-1}.$$

2. 1. 1. 2. Reaktion von ReF_7 mit KF

Im Fall des KF ist wegen der geringeren Fluordonorstärke und der höheren Gitterenergie^[14,27] die Tendenz zu Reduktionsprozessen des ReF_7 größer als bei Cäsiumfluorid.

Bei dieser Reaktion kann man keine Oktafluororhenate (VII), sondern nur $[\text{ReF}_8]^{2-}$ - und $[\text{ReF}_7]^-$ -Verbindungen isolieren.

2. 1. 1. 3. Reaktion von ReF_7 mit NOF und NO_2F

Aus der Umsetzung von Rheniumheptafluorid mit Nitrylfluorid oder Nitrosylfluorid kann man die Verbindungen $(\text{NO})(\text{ReF}_8)$ und $(\text{NO}_2)(\text{ReF}_8)$ bei -78°C isolieren. Beide zeigen im Raman-Spektrum nur Schwingungen vom Kation und $[\text{ReF}_8]^-$ -Anion (siehe Tabelle 1).

Nach der Umkristallisation in Acetonitril und Sublimation wurden mehrere Kristalle der Röntgenstrukturuntersuchung unterzogen. Es stellte sich jedoch jedesmal heraus, daß es sich um Zwillingskristalle oder Mischkristalle von $[\text{ReF}_7]^-$ und $[\text{ReF}_8]^-$ handelte.

Die Kristallstrukturen und Schwingungsspektren von violetterem $(\text{NO})_2(\text{ReF}_8)$ und $(\text{NO}_2)_2(\text{ReF}_8)$ wurden in unserer Arbeitsgruppe zweifelsfrei bestimmt.^[6,7]

Die violetten Kristalle der $[\text{ReF}_8]^{2-}$ -Salze werden durch Diffusion von HF aus einem PFA-Rohr erhalten.

2. 1. 1. 4. Reaktion von ReF_7 mit $(\text{CH}_3)_4\text{NF}$

Das Tetramethylammoniumfluorid ist reaktiver als Cäsiumfluorid bei tiefer Temperatur (-78°C). Das große Kation ($(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$) bedingt hohe Basizität. Es gilt als „Wunderreagens“ der anorganischen Fluorchemie. Es sollte demnach mit Rheniumheptafluorid zu dem gewünschten Oktafluororhenat (VII) reagieren.

Die Darstellung von wasser- und HF -freiem $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{F}^-$ ist 1990 Christie und Mitarbeitern gelungen.^[24]

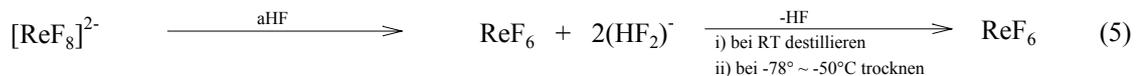
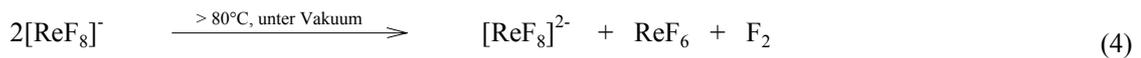
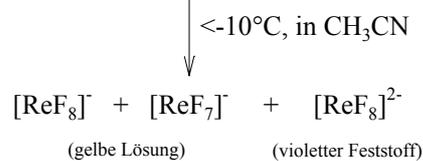
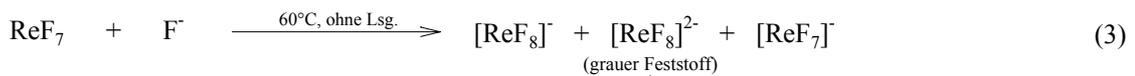
Durch die Umsetzung von ReF_7 mit $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{F}^-$ kann reines $(\text{CH}_3)_4\text{N}(\text{ReF}_8)$ isoliert werden. Wegen der organischen Gruppen in $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{F}^-$ muß man diese Reaktion lange Zeit unterhalb von -60°C halten, oberhalb von -50°C gibt es eine explosionsartige Reaktion.

Die Züchtung von Einkristallen durch Umkristallisation aus Acetonitril ist schwierig. Häufig wurden gelbe nadelförmige Kristalle (nach der Ramanmessung reines $(\text{CH}_3)_4\text{NReF}_7$) und zartgelbe würfelförmige Kristalle $((\text{CH}_3)_4\text{NReF}_8)$ nebeneinander erhalten. Die Strukturbestimmung gelang in keinem der beiden Fälle. Für die Nadeln wird Fehlordnung der ReF_7 -Gruppen beobachtet. Für die Würfel wird Zwillingsbildung beobachtet.

Wenn hellgelbes, mikrokristallines $(\text{CH}_3)_4\text{N}(\text{ReF}_8)$ in Propionitril umkristallisiert wird, erhält man vorzugsweise die Reduktionsprodukte als nadelförmiges gelbes $[(\text{CH}_3)_4\text{N}](\text{ReF}_7)$ und $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2(\text{ReF}_8)$ als ein violette Pulver.

2. 1. 1. 5. Die chemische Stabilität von Oktafluororhenat(VII) und sein Raman-Spektrum

In den folgenden Gleichungen werden die chemischen Stabilitäten und Darstellungen der Rhenium-Fluor-Verbindungen, $[\text{ReF}_8]^-$, $[\text{ReF}_8]^{2-}$, $[\text{ReF}_7]^-$ -Anion und Rheniumhexafluorid zusammengefasst.



Die Isolierung der $[\text{ReF}_8]^-$ -Verbindungen ist sehr schwierig, da sich die Verbindung leicht unter Bildung von $[\text{ReF}_8]^{2-}$ (violett),^[6,7,28] $[\text{ReF}_7]^-$ (gelb)^[29] und $[\text{ReOF}_6]^-$ (farblos)^[23] oder $[\text{ReOF}_5]^-$ (grün)^[23] zersetzt.

In Tabelle 1. werden die ramanaktiven Banden der Oktafluororhenate (VII) für die oben genannten Kationen zusammenfaßt.

Tabelle 1. Raman-Spektren der Oktafluororhenate (VII), (Wellenzahl in cm^{-1} , Werten in Klammer sind Intensitäten)

	$(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$	$(\text{NO}_2)^+$	$(\text{NO})^+$	Cs^+
ν_s	678 (100)	687 (100)	686 (100)	680 (100)
ν_{as}	554 (5)	566 (5) 533 (5)	559 (5) 534 (5)	543 (5)
δ	438 (20)	440 (20) 401 (15)	445 (20) 409 (15)	442 (20) 408 (15)

2. 1. 2. Die Kristallstruktur von Cäsiumoktafluororhenat (VII)

Die Röntgenstrukturanalyse ergab für die würfelförmigen gelben Kristalle die Zusammensetzung CsReF_8 . Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P4/nmm$. In einer Elementarzelle befinden sich zwei $[\text{ReF}_8]^-$ -Anionen und zwei Kationen.

Die Gitterkonstanten haben die folgenden Werte:

$$\begin{array}{ll} a = b = 7.753 \text{ \AA} & c = 5.097(2) \text{ \AA} \\ V = 306.4 \text{ \AA}^3 & Z = 2 \end{array}$$

Die Anordnung von Cs^+ und $[\text{ReF}_8]^-$ ist annähernd die von Cs^+ und Cl^- in CsCl .

Das $[\text{ReF}_8]^-$ -Anion hat eine quadratisch antiprismatische Struktur und ist von acht Cs^+ -Kationen umgeben.

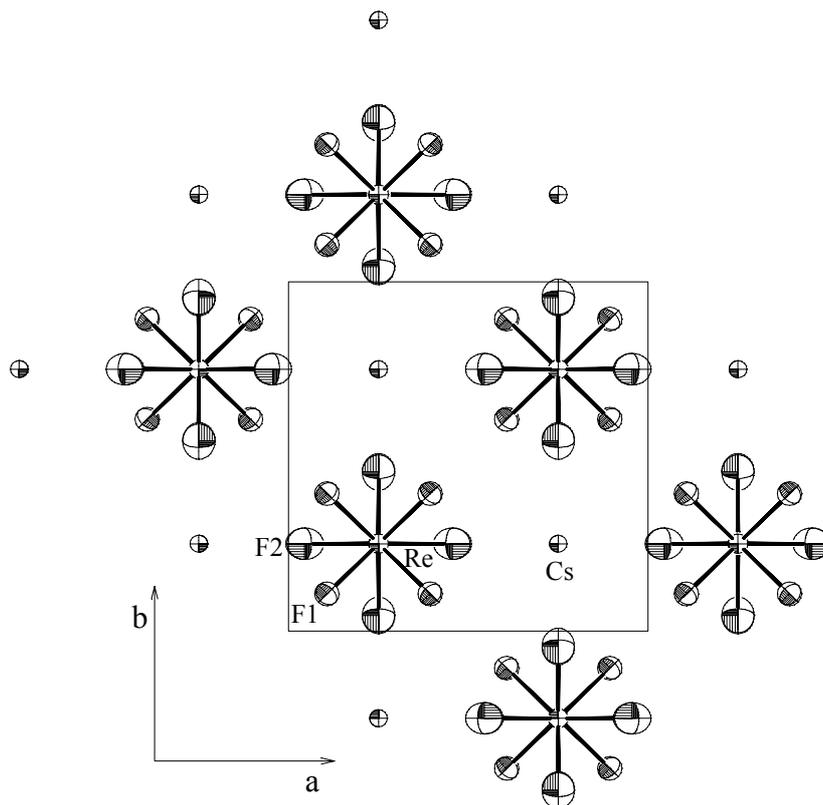


Abbildung 6. ORTEP-Zeichnung der Elementarzelle der CsReF_8 -Struktur in einer Projektion entlang c -Achse. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.

Die Überstruktur (CsCl – Typ) ergibt sich, da die $[\text{ReF}_8]^-$ -Anionen nicht genau in $z = 0$ liegen (Abbildung 6). Das ist eine Folge der unterschiedlichen Orientierung benachbarter Anionen. Benachbarte Einheiten sind orientiert wie Bild und Spiegelbild.

An dem Zentralatom Rhenium werden zwei kristallographisch verschiedene Fluoratome identifiziert. F1 und F2 sind aufgrund der Raumgruppensymmetrie je viermal vorhanden. Die acht Fluoratome bilden um das Rheniumatom ein quadratisches Antiprisma (C_{4v} -Symmetrie), in denen die Fluoratome F1, F1_a, F1_b und F1_c, sowie F2, F2_a, F2_b und F2_c zu je einer Hemisphäre gehören.

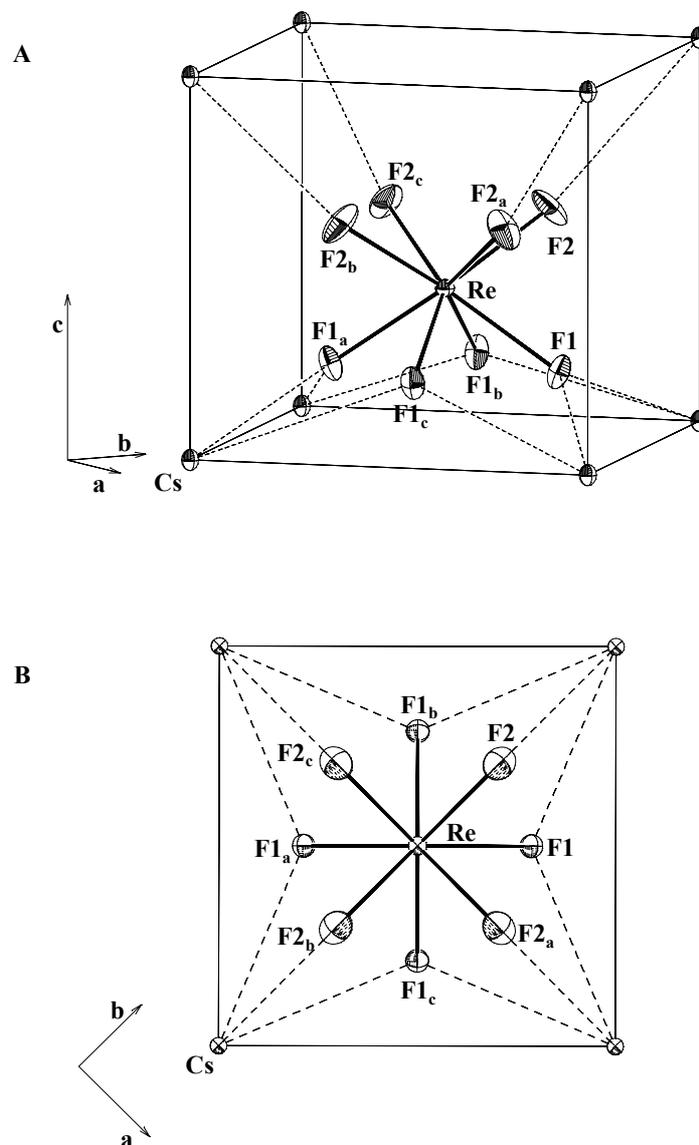


Abbildung 7. Ortep-Zeichnung eines Ausschnitts der CsReF_8 -Struktur, der die Umgebung des Anions durch Cs^+ zeigt.

Für die beiden Hemisphären sind die Winkel α 56.15° für F1 und 58.85° für F2 (Abbildung 7). Der Mittelwert von α beträgt 57.5° . Die (Re-F)-Bindungsabstände betragen 189.6 pm (Re-F1) bzw. 186.3 pm (Re-F2).

Die Struktur des $[\text{ReF}_8]^-$ -Anions entspricht nicht ganz genau der idealen D_{4d} -Struktur ($\alpha = 57.1^\circ$), sondern ist leicht verzerrt (C_{4v} -Symmetrie).

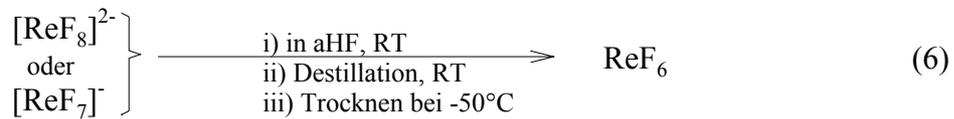
Diesen Winkel ($\alpha = 57.5^\circ$) beobachtet man auch in der $(\text{NO})_2\text{WF}_8$ -Kristallstruktur^[6], obwohl sich $(\text{NO})_2\text{WF}_8$ und CsReF_8 in der Ladung des Anions und im Kation unterscheiden. Beide Zentralatome haben aber eine $5d^0$ -Elektronenkonfiguration.

Ich möchte als allgemeines Strukturmerkmal für die Oktafluorometallate (VI, VII) mit $5d^0$ -Elektronenkonfiguration einen Winkel von $\alpha = 57.5^\circ$ annehmen.

Das Cäsium-Kation ist von zwölf Fluoratomen, davon acht F1-Atomen und vier F2-Atomen, umgeben. Die Kontaktabstände zwischen Cäsium und Fluor betragen 310.7 pm für F2 bzw. 313.3 pm für F1. Der durchschnittliche Cs-F-Kontaktabstand ist um 18.8 pm länger als der Cs-F-Abstand (293.6 pm) in der CsF-Struktur.

2. 1. 3. Darstellung und Kristallstruktur von Rheniumhexafluorid(VI).

Rheniumhexafluorid lässt sich durch Zersetzung eines Oktafluororhenats in aHF darstellen (Gleichung 6). Es gibt aber auch altbekannte Methoden (Gleichung 7).^[19]



Rheniumheptafluorid ist Ausgangsmaterial für beide Darstellungsmethoden. Durch die Dissoziation der Hepta- oder Oktafluororhenate (VI) in aHF-Lösung bei Raumtemperatur lässt sich ReF_6 in großer Ausbeute darstellen.

Rheniumhexafluorid ist ein leichtflüchtiger, hochreaktiver und hydrolyseempfindlicher gelber Feststoff. Das Zentralatom Rhenium besitzt die Oxidationszahl sechs und hat die Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}]4f^{14}5d^1$, das nichtbindende Elektron besetzt ein $5d(t_{2g})$ -Orbital.

ReF_6 durchläuft wie alle Hexafluoride (außer XeF_6) einen Phasenübergang zwischen -2° und 18° im festen Zustand.

ReF_6 ist ein schon lange bekanntes Hexafluorid, aber eine Strukturuntersuchung an Einkristallen wurde bisher nicht durchgeführt.

Rheniumhexafluorid wird durch langsames Abkühlen einer konzentrierten, wasserfreien HF-Lösung bei -80°C als gelbe plättchenförmige Kristalle erhalten.

Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pcmn$. In der Elementarzelle befinden sich vier Formeleinheiten (Abbildung 9). Die Gitterkonstanten haben die folgenden Werte:

$$a = 4.969(1) \text{ \AA}$$

$$b = 8.569(3) \text{ \AA}$$

$$c = 9.428(2) \text{ \AA}$$

$$V = 401.44 \text{ \AA}^3$$

Die Fluoratome F2 und F4 sind aufgrund der Raumgruppensymmetrie je zweimal vorhanden (Abbildung 8).

Der Mittelwert der Re-F-Bindungsabstände ist 181.8 pm (Tabelle 2).

Das Koordinationspolyeder um Re ist ein nahezu ideales Oktaeder. Geringe Unterschiede in Bindungsabständen bzw. Bindungswinkeln sind nicht signifikant.

Tabelle 2. Bindungsabstände [pm] und -winkel für ReF_6 .

Re-F(1)	182.5(6)	Re-F(2)	181.6(4)
Re-F(3)	182.7(6)	Re-F(4)	181.2(4)
F(1)-Re-F(3)	179.0(3)	F(4)-Re-F(2a)	179.7(2)
F(2)-Re-F(4a)	179.7(2)		
F(1)-Re-F(4)	90.5(2)	F(2a)-Re-F(4a)	89.8(2)
F(1)-Re-F(2)	89.8(2)	F(4)-Re-F(2)	89.8(2)
F(3)-Re-F(4)	90.2(2)	F(2a)-Re-F(2)	90.2(3)
F(3)-Re-F(2)	89.5(2)	F(4a)-Re-F(4)	90.3(3)

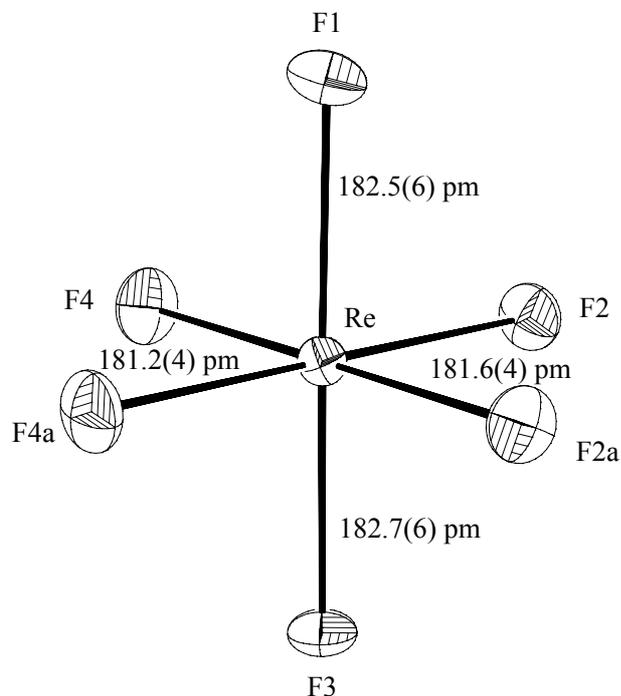


Abbildung 8. Ortep-Zeichnung der ReF_6 -Molekülstruktur. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.

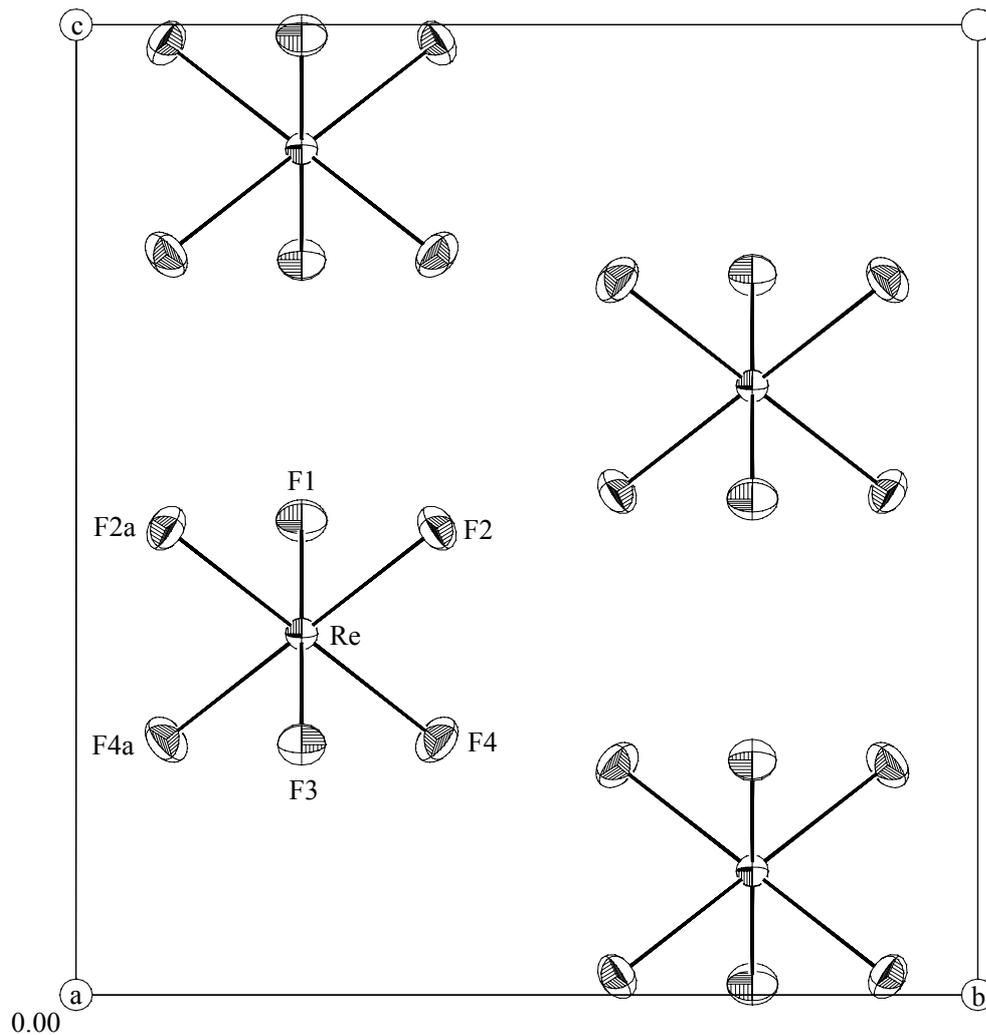


Abbildung 9. Ortep-Zeichnung der Kristallstruktur von ReF_6 mit Blick entlang $[100]$. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.

Die ReF_6 -Kristallstruktur ist isostrukturell zu UF_6 . Die Fluoratome bilden annähernd eine hexagonale dichteste Kugelpackung. Die Fluoratome bilden miteinander interatomare Kontaktabstände zwischen 290 pm und 311 pm. Jedes Fluoratom ist von zwölf weiteren Fluoratomen umgeben.

Die Strukturen der Hexafluoride der dritten Übergangsmetallreihe (MF_6 , $M = \text{W}, \text{Re}, \text{Os}, \text{Ir}$ und Pt) wurde 1996 in unserer Arbeitsgruppe mit hochauflösender Pulver-Neutronenbeugung bei 5K untersucht. Darin haben W ($5d_{2g}^0$)-, Os ($5d_{2g}^2$)- und Pt ($5d_{2g}^4$)-Elektronenkonfiguration.^[18b]

ReF₆, bestimmt durch die Neutronenbeugung (5K), sollte nicht O_h- Symmetrie, sondern eine C_{3v}-Symmetrie haben, als Folge der Zentralatom (5d_{t_{2g}})¹-Konfiguration. Einige Strukturdaten der beiden Messungen sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

Tabelle 3. Einkristall- und HRPD* -Pulverstrukturdaten für ReF₆ im Vergleich.

Them.	Volume [Å ³]	a	b	c	$\bar{r}(\text{Re-F})$	Ref.
190K	401.44(18)	4.969(1)	8.569(3))	9.428(1)	1.818	
5K	391.51(1)	4.92052(3)	8.52404(5)	9.33431(2)	1.827	[18b]

*HRPD: High resolution neutron powder diffractometer

Im Raman-Spektrum von ReF₆, das bei -2°C aufgenommen wurden, werden die drei erwarteten Banden, ν_s (ν_1), ν (ν_2) und δ (ν_3), beobachtet.

Die stärkste Bande bei 755 cm⁻¹ ist der (Re-F)-Valenzschwingung (ν_s) zuzuordnen. Die mittelstarken, breiten Banden bei 581 cm⁻¹ können der (Re-F)-Valenzschwingung und bei 246 cm⁻¹ der (Re-F_{äq})-Deformationsschwingung zugeordnet werden.

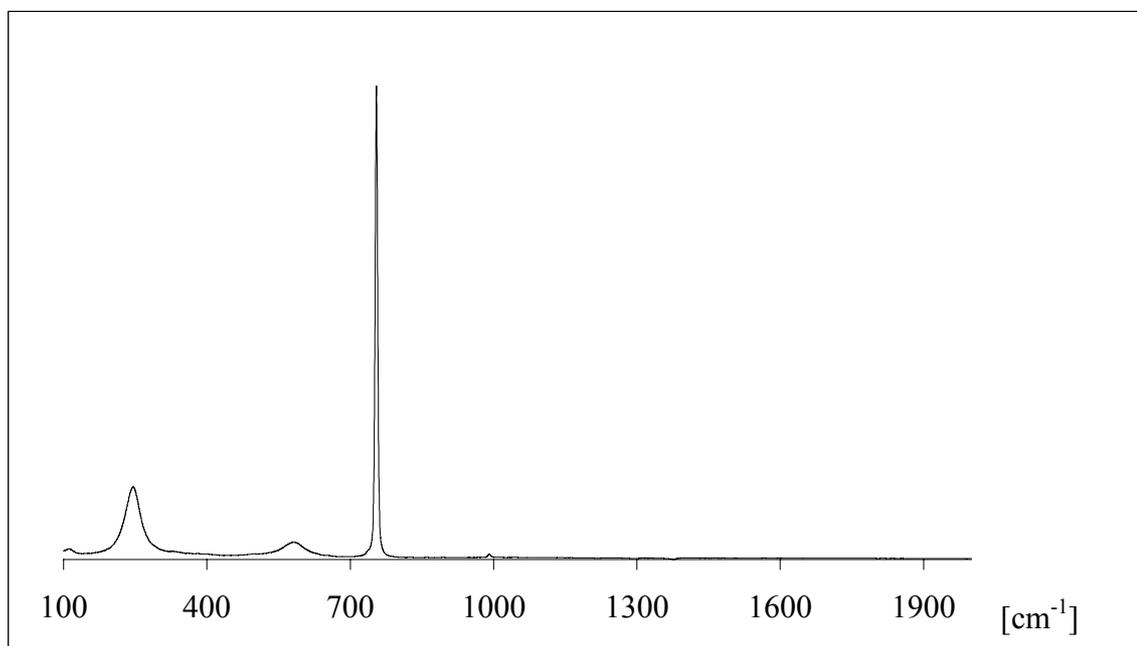


Abbildung 10. Raman-Spektrum von ReF₆. (1064 nm, 400 mW)

2. 1. 4. Die Kristallstruktur von KReOF_6

Die Darstellung einer Verbindung K_2ReF_9 gelang auch unter extremen Bedingungen nicht. Zwar bildet sich bei der Hochdruckfluorierung von elementarem Rhenium in Anwesenheit von Kaliumfluorid bei 500°C ein gelber Feststoff.

Die Schwingungsbanden im Raman-Spektrum des Rohproduktes zeigen aber, daß dieser Feststoff KReF_8 (Bande bei 687 cm^{-1}) und in geringen Mengen $[\text{ReF}_8]^{2-}$ (Bande bei 648 cm^{-1}) und $[\text{ReOF}_6]^-$ ($\nu_{(\text{Re-O})}$ bei 1008 cm^{-1}) enthält. Nach Lösen in Acetonitril und Abkühlen der Lösung auf -40°C kann KReOF_6 als Einkristall isoliert werden.

KReOF_6 kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pcmb$. In der Elementarzelle sind vier Formeleinheiten vorhanden (Abbildung 11). Gitterkonstanten und Zellvolumen haben die folgenden Werte:

$$a = 5.307(1)\text{ \AA}$$

$$b = 9.418(1)\text{ \AA}$$

$$c = 10.174(1)\text{ \AA}$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

$$V = 513,58\text{ \AA}^3$$

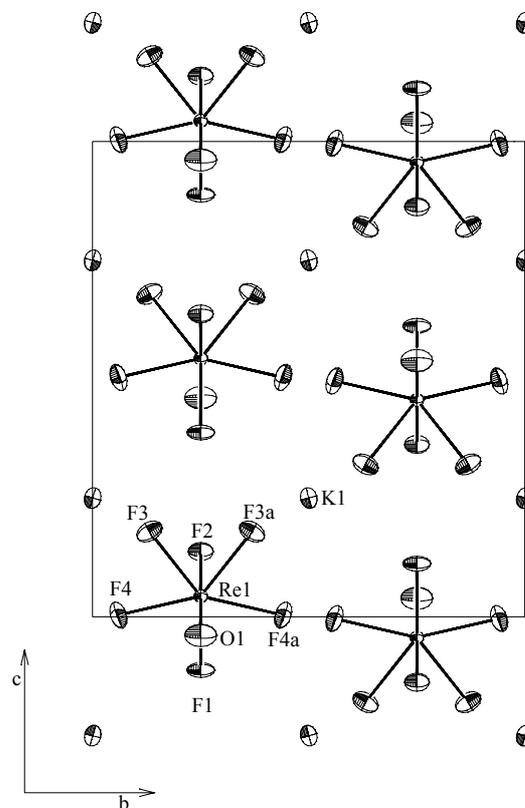


Abbildung 11. ORTEP-Zeichnung der Kristallstruktur von KReOF_6 mit Blick entlang $[100]$. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.

Die Anordnung von K^+ und $[ReOF_6]^-$ entspricht wie der dem CsCl-Strukturtyp (Abbildung 11), wobei die $[ReOF_6]^-$ -Anionen die Positionen der Cl^- -Ionen besetzen. Die beobachtete Überstruktur ist wieder eine Folge der Orientierung benachbarter $ReOF_6$ -Einheiten. Am Schweratom Rhenium kann man vier Fluoratome F1, F2, F3, F4 und ein Sauerstoffatom kristallographisch identifizieren, davon sind die Fluoratome F3 und F4 aufgrund der Raumgruppensymmetrie je zweimal vorhanden. Das Anion ist wie eine pentagonale Bipyramide aufgebaut, wobei das Sauerstoffatom und F2 die axialen Positionen einnehmen. Die Fluoratome F1, F3, F3a, F4 und F4a sind äquatorial angeordnet. Die Atome Re, O1, F1 und F2 liegen auf der Spiegelebene ($b = 0.2500$).

Diese Anionstruktur wurde erstmals 1994 in unserer Arbeitsgruppe für $Cs[ReOF_6]$ und $(NO_2)[ReOF_6]$ charakterisiert.^[23]

Die Geometrie des Anions ist in allen Fällen ähnlich. Die Art der Überstruktur ist aber verschieden, genauso wie die Kation-Anion-Abstände. So sind die kürzesten $K\Delta O$ -Kontaktabstände (402.7 pm) deutlich länger als die kürzesten $Cs\Delta O$ -Abstände (338.1 pm) (Abbildung 12).

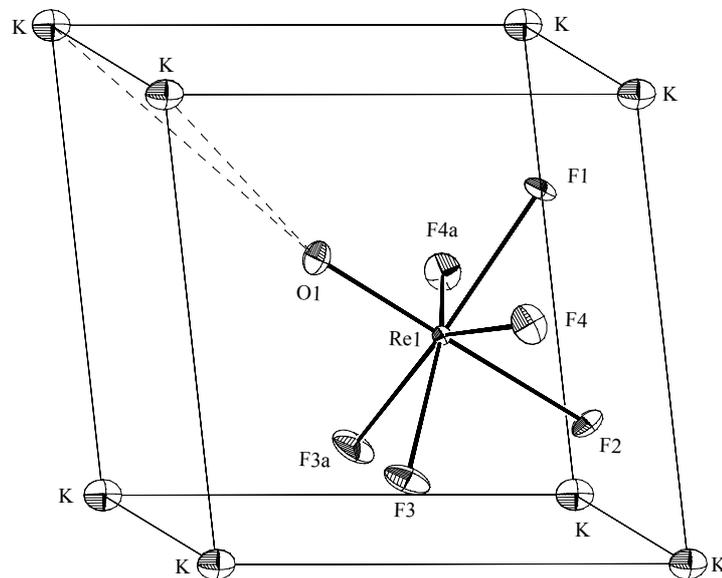


Abbildung 12. ORTEP-Zeichnung von einem Ausschnitt aus der $K[ReOF_6]$ -Struktur. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.

In der Tabelle 4 werden die Bindungsabstände und Winkel der pentagonal-bipyramidalen $[\text{ReOF}_6]^-$ -Einheit in den Verbindungen $\text{K}[\text{ReOF}_6]$, $\text{Cs}[\text{ReOF}_6]$ und $(\text{NO}_2)[\text{ReOF}_6]$ zusammenfaßt.

Tabelle 4. Bindungslängen [pm] und Winkel $[\circ]$ im pentagonal-bipyramidalen Anion $[\text{ReOF}_6]^-$ in den Verbindungen $\text{K}[\text{ReOF}_6]$, $\text{Cs}[\text{ReOF}_6]$ ^[23] und $(\text{NO}_2)[\text{ReOF}_6]$ ^[23].

	$\text{K}[\text{ReOF}_6]$	$\text{Cs}[\text{ReOF}_6]$	$(\text{NO}_2)[\text{ReOF}_6]$
Re-O	167.2(6)	167.1(7)	165.9(13)
Re-F _{ax}	193.7(4)	192.3(6)	192.7(10)
Re-F _{äq}	189.3 - 190.5(3)	186.6 - 190.8(7)	189.9 - 191.7(7)
O-Re-F _{ax}	179.41(2)	178.0(3)	178.0(3)
O-Re-F _{äq}	92.6(2) - 96.2(1)	93.2 - 94.7(3)	91.7 - 94.6(4)

Das Kalium-Kation ist von zwölf Fluoratomen, davon vier F3- und F4-Atomen bzw. zwei F1- und F2-Atomen (C_2 -Symmetrie) umgeben (Abbildung 13). Die KAF-Kontaktabständen betragen zwischen 268.0 pm und 319.7 pm. Die kürzeste Kontaktabstand ist der zu dem axialen F2-Atom.

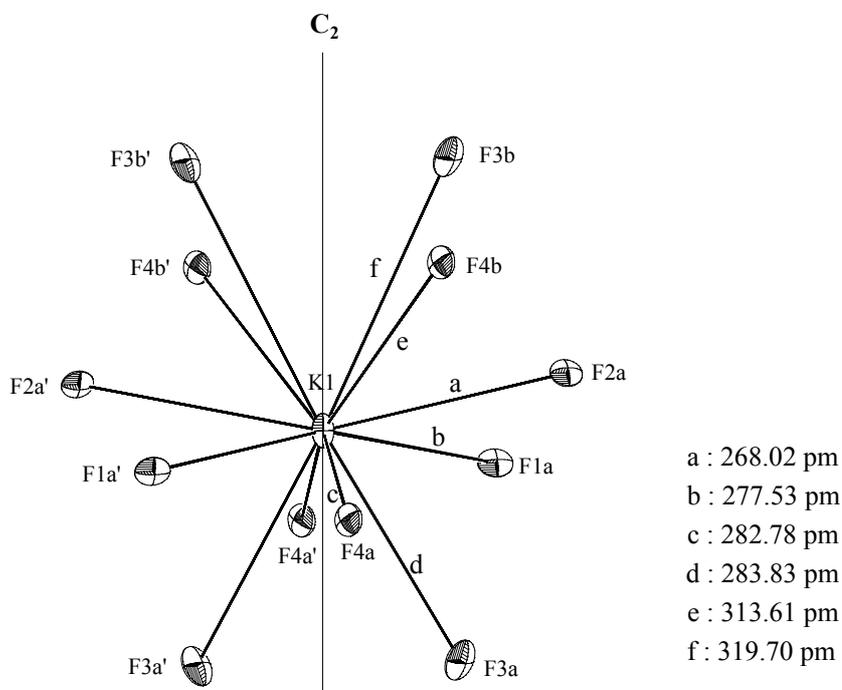


Abbildung 13. Die K^+ -Umgebung durch Fluoratome.

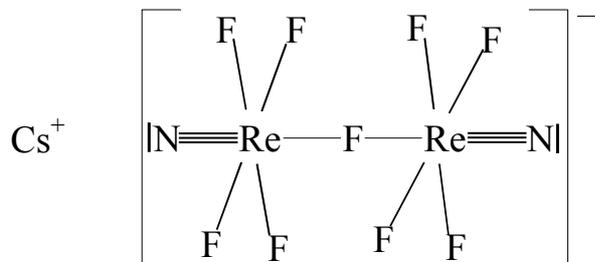
2. 1. 5. Die Kristallstruktur von Cs[NReF₄(μ-F)ReNF₄]

Wird CsReF₈ mit wasserfreiem NH₃ bei -78°C umgesetzt, so reagiert es mit dem Ammoniak unter Bildung einer orangefarbenen Verbindung. Im Gegensatz zum CsReF₈ unterzieht sich der orange, mikrokristalline Feststoff in wasserfreier HF bei Raumtemperatur keiner Zersetzung, sondern es entsteht eine gelbe Lösung. Beim langsamen Abkühlen der wasserfreien HF-Lösung auf -80°C scheiden sich orange plättchenförmige Einkristalle ab.

Mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse konnte das Rätsel um diese Verbindung gelöst werden. Das Salz hat die Zusammensetzung Cs⁺ [Re₂N₂F₉]⁻ und enthält einen Nitridokomplex von Rhenium (VII). Das Salz wird nach der folgenden Reaktionsgleichung gebildet.



Das Cs[Re₂N₂F₉]⁻-Molekül besteht aus einem Cs⁺-Kation und einem (μ)-Fluorotetrafluorodinitridodirhenat-Anion, wie in folgender Zeichnung dargestellt:



Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P2/n*. Die Elementarzelle enthält vier Formeleinheiten (Abbildung 14). Die Gitterkonstanten sind folgende:

$$a = 5.896(1)\text{\AA}$$

$$b = 5.469(1)\text{\AA}$$

$$c = 14.284(2)\text{\AA}$$

$$\alpha = \gamma = 90^\circ$$

$$\beta = 94.9(1)^\circ$$

$$V = 458.8 \text{\AA}^3$$

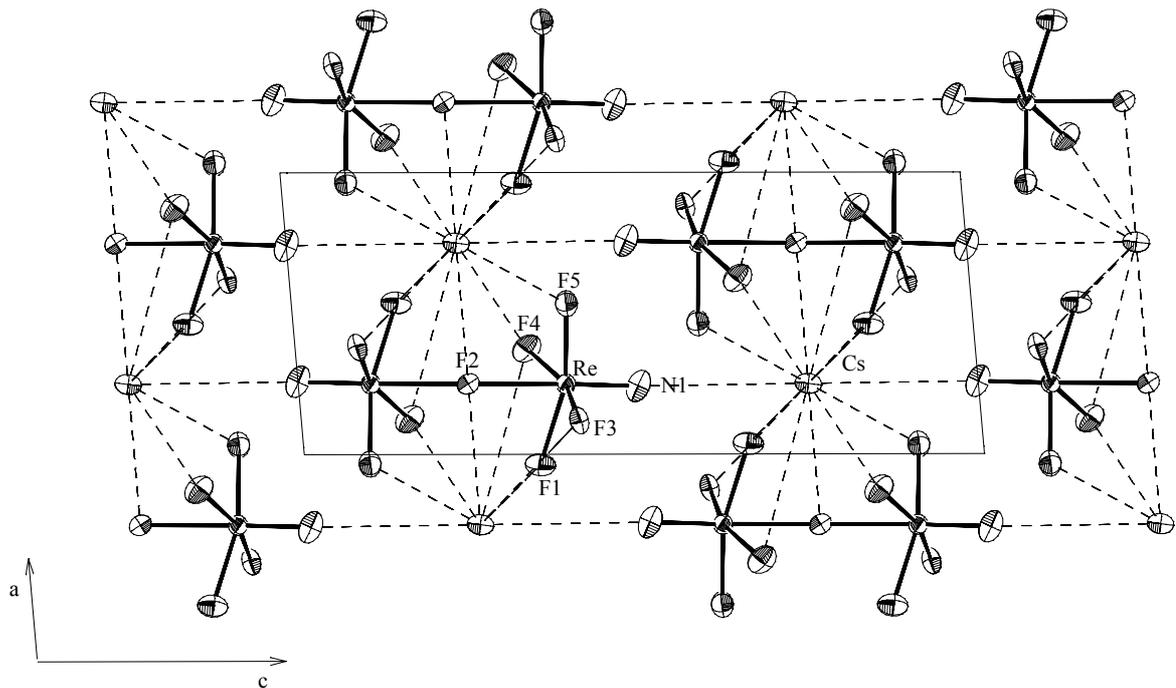


Abbildung 14. Ortep-Zeichnung der Molekülstruktur von $\text{Cs}^+[\text{Re}_2\text{N}_2\text{F}_9]^-$ mit Blick entlang der [010]-Richtung. Die gestrichelten Linien zeigen die Koordination des Cs-Kations. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Das Anion hat C_2 -Punktsymmetrie. Das F2-Atom liegt auf der Drehachse, dadurch sind die Atome (Re1, N1, F1, F3, F4, und F5) je zweimal vorhanden.

Das Anion besteht aus zwei ungefähr oktaedrischen ($\text{ReNF}_4\text{F}_{1/2}$)-Einheiten, die über ein gemeinsames Fluoratom F(2) verbrückt sind (Abbildung 15). Die Re-F-Bindungslängen betragen 187.8 pm für das äquatoriale Fluoratom bzw. 217.3 pm für F(2)-Atom, mit einem Re-F(2)-Re-Winkel von 141.1° . Die Re-N-Bindungslänge von 164(2) pm entspricht nach allen Erfahrungen^[30] etwa einer Dreifachbindung.

Die ReNF_4 -Einheit entspricht einer quadratischen Pyramide, aus deren Basisfläche das Re-Atom in Richtung des Nitridoliganden herausgerückt ist.

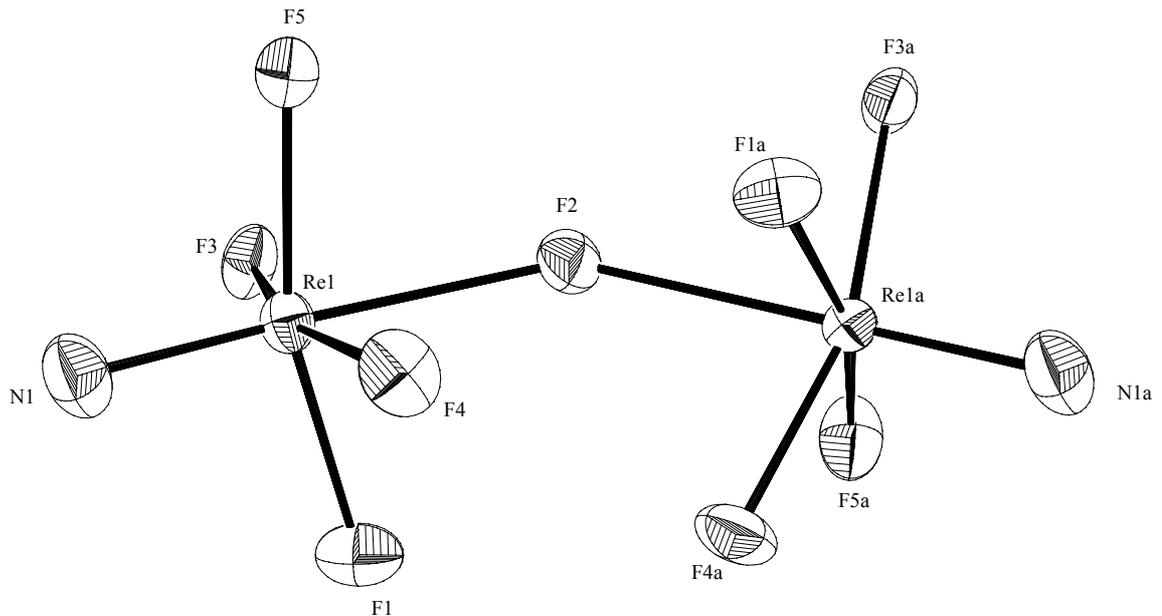


Abbildung 15. Ortep-Zeichnung der Anionstruktur in $\text{Cs}^+[\text{Re}_2\text{N}_2\text{F}_9]^-$. Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Atome (a) werden durch eine Spiegelebene erzeugt.

Im Gitter liegt Cs in der Höhe $y = 0.8015$ und F2 in $y = 0.8920$. Die kleinsten $\text{Cs}\cdots\text{F}$ -Kontaktabstände liegen bei 305.6 pm ($\text{F}_{\text{aq}}\cdots\text{Cs}$). Der $(\text{Cs}\cdots\text{N})$ -Kontaktabstand ist 365.8 pm. Die negative Ladung ist wahrscheinlich über das gesamte Anion verteilt. Die Delokalisierung der Ladung und die günstige Oktaedergeometrie bedingen die außerordentliche Stabilität der Verbindung.

Das Raman-Spektrum zeigt eine starke Bande bei 691 cm^{-1} und eine schwache Bande bei 719 cm^{-1} , die den Rhenium-Fluor-Valenzschwingungen zuzuordnen sind. Die mittelstarke Bande bei 1088 cm^{-1} läßt sich der Rhenium-Stickstoff-Valenzschwingung zuordnen.

2. 2. Uran – Fluor Chemie

Uran ist das 92. Element des Periodensystems und hat die Elektronenkonfiguration $[\text{Rn}] 5f^3 6d^1 7s^2$. Die bekannten Uranfluoride sind UF_n mit $n = 3, 4, 5$ und 6 . Im UF_6 hat das Uranatom die höchste Oxidationszahl $+6$ und eine $5f^0$ -Elektronenkonfiguration.

Uran bildet hexa-, hepta- und oktakoordinierte Fluorkomplexe. Darstellung und Eigenschaften sind in den Literaturstellen [31-50] beschrieben. Auch strukturelle Arbeiten über Fluoruranate sind publiziert.

Zum Beispiel untersuchen R. Bougon und Mitarbeiter^[50] eine Reihe von M_2UF_8 -Verbindungen ($\text{M} = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, (\text{NO})^+$ und $(\text{NH}_4)^+$) mittels Röntgenpulver-Aufnahmen und Raman-Spektren. Sie postulieren ein trigonales Dodekaeder bei tiefer Temperatur und einen Würfel bei hoher Temperatur als Geometrie des Anions.

D. Brown, J. F. Easey^[9,10] und W. Rüdorff, H. Leutner^[11] untersuchen Na-Salze von $[\text{PaF}_8]^{3-}$, $[\text{UF}_8]^{3-}$ und $[\text{NpF}_8]^{3-}$ (Protactinium (V) hat eine f^0 -Konfiguration, Uran (V) eine f^1 - und Neptunium (V) eine f^2 -Elektronenkonfiguration). Sie postulieren einen Würfel für die Geometrie des Anions.

Nun widerspricht aber diese würfelförmige Koordination der Vorhersage des Ligandenabstoßungsmodells. Da wäre ein quadratisches Antiprisma oder trigonales Dodekaeder zu erwarten.

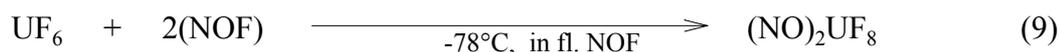
Vielleicht gehorchen f-Elemente nicht dem Ligandenabstoßungsmodell ?. Um dieser Frage zu beantworten, haben wir Salze mit dem $[\text{UF}_8]^{2-}$ -Anion synthetisiert und Kristalle gezüchtet. Die Isolierung von reinen Verbindungen mit dem $[\text{UF}_8]^{3-}$ -Anion ist in diesem Rahmen nicht gelungen.

Für die Synthese von Oktafluoruranaten (VI) haben wir die Umsetzung von Uranhexafluorid und basischen Fluoriden, wie z. B. CsF , KF , NaF , NOF und NO_2F , versucht.

Im folgenden Kapitel werden Synthese und Struktur von Oktafluoruranaten (VI) und seiner Derivate vorgestellt.

2. 2. 1. Darstellung und Struktur von $(\text{NO})_2\text{UF}_8$.

Durch die Umsetzung von Uranhexafluorid mit Nitrosylfluorid wird ein hellgelber mikrokristalliner Feststoff im PFA-Röhrchen erhalten. Das Raman-Spektrum bei Raumtemperatur ist genauso, wie für $(\text{NO})_2\text{UF}_8$ in der Literatur^[50] beschrieben. Das Zwischenprodukt $(\text{NO})\text{UF}_7$ wurde nicht beobachtet.



Um Kristalle zu züchten, wurde zunächst die Umkristallisation in absolutem Acetonitril versucht. Das Salz ist aber schwerlöslich und nur bis 20°C thermisch stabil. Oberhalb ca. 40°C entsteht langsam eine helltürkisfarbene Lösung. Aus dieser Lösung wurden durch Abkühlen von 50°C auf -18°C türkisfarbene und (kleine Mengen) braune, jeweils würfelförmige Kristalle erhalten.

Die Einkristall-Röntgenstruktur-Untersuchung der helltürkisfarbenen Kristalle bei -80°C zeigt eine kubische Elementarzelle mit $a = 10.0138(2)\text{Å}$, die 8 Formeleinheiten $(\text{NO})\text{UF}_6$ enthält. Die Struktur dieser Verbindung ist bereits in der Literatur^[51,52] beschrieben.

Das Raman-Spektrum der braunen Kristalle zeigt das Vorliegen von $[\text{UF}_6]^-$ und $[\text{UF}_8]^{2-}$. Die Hauptbanden liegen bei 613 cm^{-1} für $[\text{UF}_6]^-$ und bei 589 cm^{-1} für $[\text{UF}_8]^{2-}$.

Weitere Versuche der Umkristallisation in anderen Lösungsmittel, wie z. B. Propionitril, hatten keinen Erfolg.

Gelbe würfelförmige Kristalle von $(\text{NO})_2\text{UF}_8$ wurden schließlich durch Sublimation im geschlossenen PFA-Rohr (Temperaturgradient: $50^\circ\text{C} - 20^\circ\text{C}$) erhalten. Diese Kristalle wurden in kalter Stickstoffatmosphäre isoliert und bei -153°C röntgenstrukturanalytisch untersucht.

$(\text{NO})_2\text{UF}_8$ kristallisiert wie $(\text{NO}_2)_2\text{ReF}_8$ ^[6] in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca*. Die Gitterkonstanten sind folgende:

$$a = 8.795(1)\text{ Å} \quad b = 13.247(2)\text{ Å} \quad c = 11.942(2)\text{ Å}$$

Mit der kristallographischen Analyse werden ein Uran-Atom, acht Fluor-Atome und je zwei von Sauerstoff- und Stickstoffatome gefunden.

Das entspricht acht UF_8^{2-} -Anionen und sechzehn NO^+ -Kationen. Diese Kristallstruktur ist isostrukturell zu $(\text{NO}_2)_2\text{ReF}_8$ ^[6,7].

Die Anionen stapeln sich in [001]-Richtung ohne Einlagerung von Kationen (Abbildung 16).

Die Uranatome zweier benachbarter Anionen sind 546.3 pm voneinander entfernt.

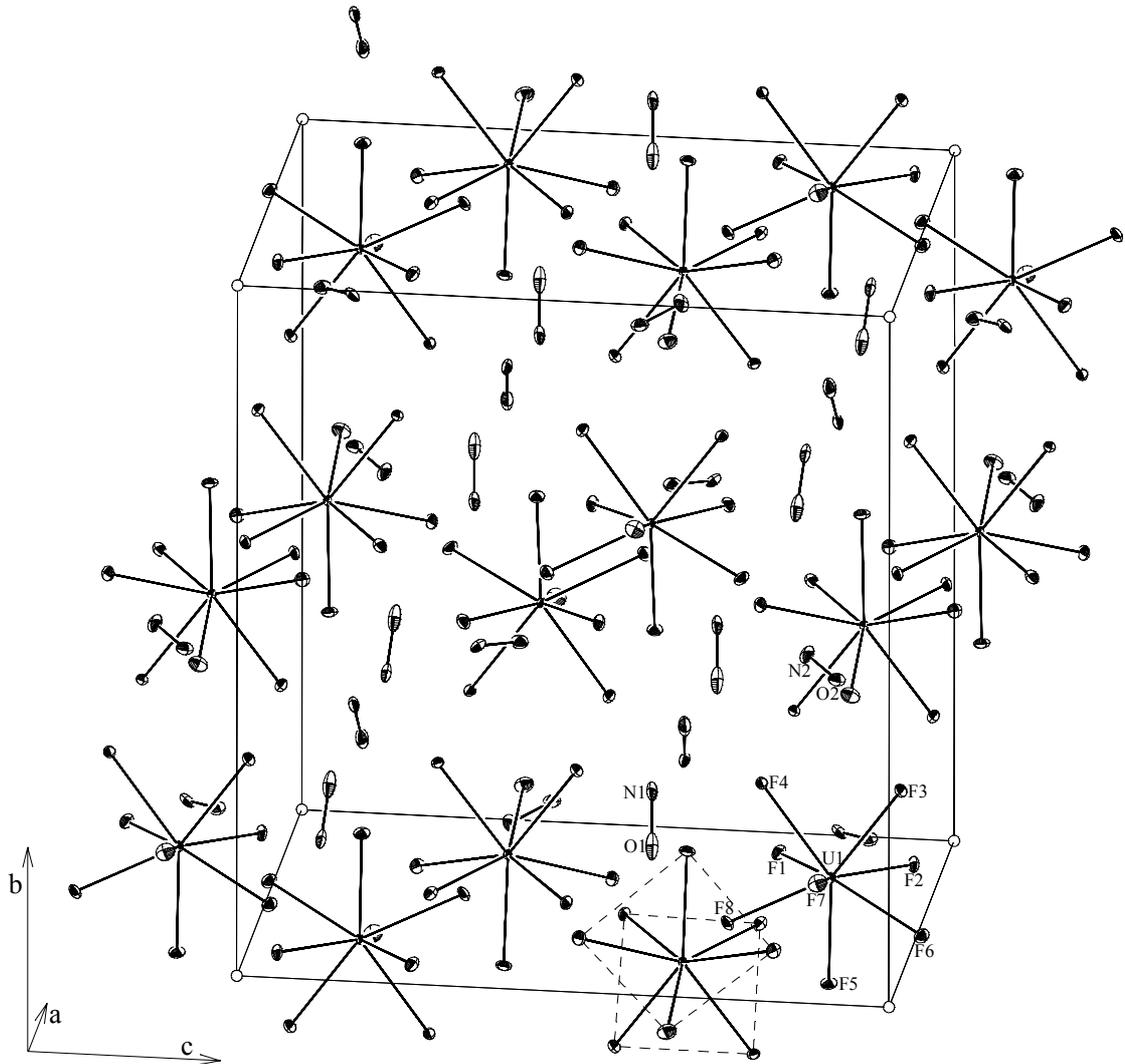


Abbildung 16. ORTEP-Zeichnung der Elementarzelle von der $(\text{NO})_2\text{UF}_8$ -Kristallstruktur, Blick entlang [100]-Ebene. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.

Das UF_8^{2-} hat eine quadratisch antiprismatische Struktur (Abbildung 17). Die Fluoratome F1, F2, F3 und F4 bzw. F5, F6, F7 und F8 gehören je einer Hemisphäre an.

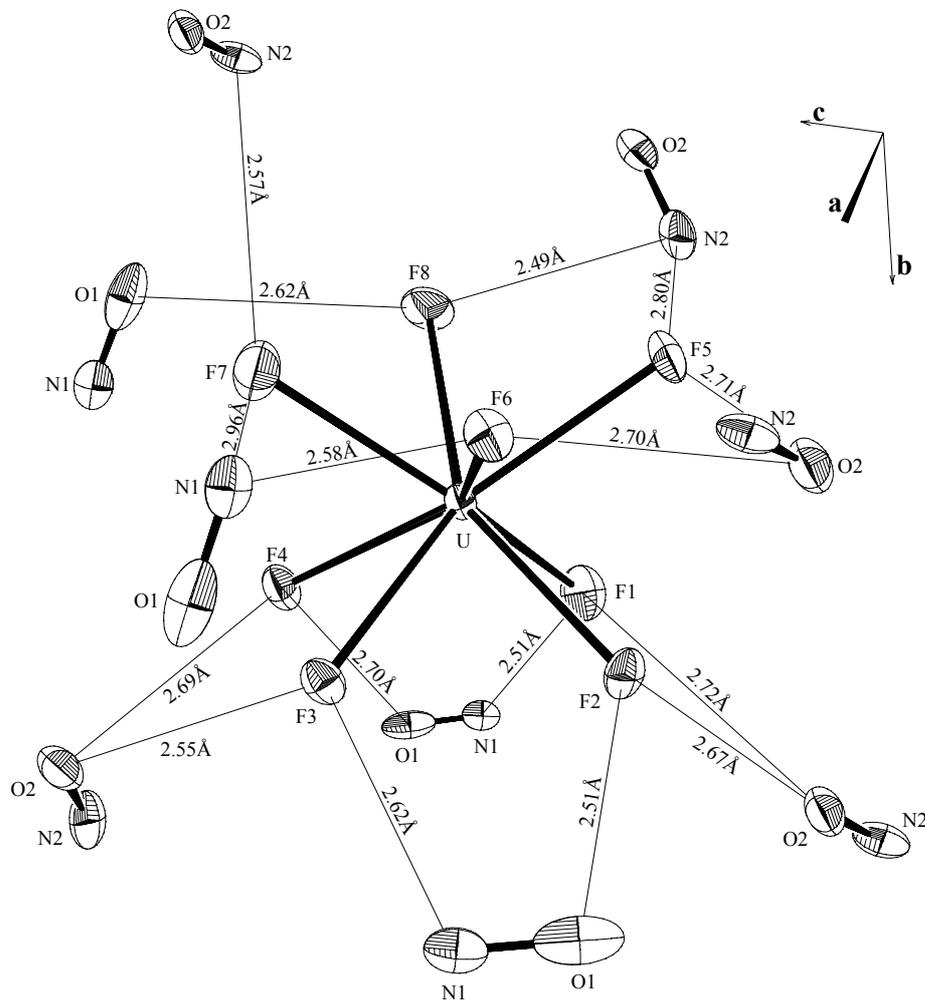


Abbildung 17. ORTEP-Zeichnung der Molekülstruktur des UF_8^{2-} -Anions und seiner Umgebung aus neun NO^+ -Kationen. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.

Die Uran-Fluor-Bindungsabstände variieren von 207 bis 215 pm (Tabelle 5).

Tabelle 5. Bindungslängen [pm] in der Verbindung $(\text{NO})_2\text{UF}_8$.

U(1)-F(1)	207.0(5)	U(1)-F(5)	208.7(5)
U(1)-F(2)	209.0(5)	U(1)-F(6)	211.5(5)
U(1)-F(3)	212.5(4)	U(1)-F(7)	208.8(6)
U(1)-F(4)	215.1(4)	U(1)-F(8)	209.2(5)

$$\bar{r}_{(\text{U}-\text{F})} = 210.23 \text{ pm.}$$

Der Winkel α zwischen den Uran-Fluor-Bindungen und der achtzähligen Drehinversionsachse kann unter der Voraussetzung, daß die zwei quadratischen Grundflächen planar sind, nach folgender Gleichung berechnet werden^[9]:

$$\sin \alpha = \sqrt{2} [\sin(\angle(\overline{F-M-F})/2)] \quad (10)$$

Die F-U-F-Winkel zwischen benachbarten Fluoratomen der gleichen Hemisphären sind in Tabelle 6 zusammengestellt. Für α ergibt sich ein Mittelwert von 57.0°. Er entspricht damit genau dem Wert für ein ideales quadratisches Antiprisma ($\alpha = 57.1^\circ$).

Beim Vergleich der F-U-F-Winkel fällt auf, daß die Winkel innerhalb der Hemisphären nicht so stark schwanken wie in (NO)₂WF₈ (2.8°) und (NO)₂ReF₈ (1.1°). Die Abweichung von Mittelwert beträgt im (NO)₂UF₈ lediglich 1.35°.

Tabelle 6. F-U-F-Bindungswinkel [°] innerhalb der Hemisphären.

1. Hemisphäre		2. Hemisphäre	
F(1)-U(1)-F(2)	73.1(2)	F(5)-U(1)-F(6)	73.8(2)
F(2)-U(1)-F(3)	73.1(2)	F(6)-U(1)-F(7)	71.4(2)
F(3)-U(1)-F(4)	73.1(2)	F(7)-U(1)-F(8)	71.8(2)
F(4)-U(1)-F(1)	73.0(2)	F(8)-U(1)-F(5)	72.7(2)
Mittelwert: 72.75°			

Tabelle 7. F-U-F-Bindungswinkel [°] zwischen den Hemisphären.

Atome	Winkel	Atome	Winkel
F(1)-U(1)-F(5)	80.8(2)	F(3)-U(1)-F(7)	77.9(2)
F(5)-U(1)-F(2)	80.6(2)	F(7)-U(1)-F(4)	78.3(2)
F(2)-U(1)-F(6)	76.7(2)	F(4)-U(1)-F(8)	75.4(2)
F(6)-U(1)-F(3)	77.3(2)	F(8)-U(1)-F(1)	80.4(2)
Mittelwert : 78.43°			

In der Tabelle 8 sind die Strukturdaten von den Anionen der Nitrosyloctafluorokomplexe zusammen gefaßt. Der Winkel α für Oktafluorouranat (VI) entspricht genau der Vorhersage der Ligandenabstoßungstheorie. Diesen Wert findet man auch für [Re(CH₃)₈]²⁻.^[8]

Tabelle 8. Anionengeometrie und Elektronenkonfiguration für Nitrosyl-Oktafluor-Komplexe.

Anion	Elektron-Konf.	α [°]	$r_{(M-F)}$ [Å]	Lit.
[IF ₈] ⁻	4d ¹⁰	57.63	1.879 ~ 1.904	[5]
[XeF ₈] ²⁻	5d ¹⁰ 6s ²	57.93	1.938 ~ 2.151	[6]
[WF ₈] ²⁻	5d ⁰	57.50	1.904 ~ 1.935	[6]
[ReF ₈] ²⁻	5d ¹	57.80	1.918 ~ 1.956	[6]
[UF ₈] ²⁻	5f ⁰	57.00	2.070 ~ 2.151	

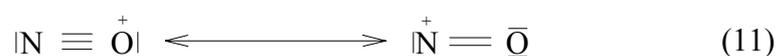
Die schwankenden U-F-Bindungsabstände sind auf interionische Wechselwirkungen zwischen Anionen und Kationen zurückzuführen. Dadurch wird die quadratisch-antiprismatischen Struktur des Anions leicht verzerrt.

Die Fluoratome F1, F5, F6, F7 und F8 unterhalten Kontakte zu zwei Kationen, die Fluoratome F2, F3 und F4 zu drei Kationen, wobei die Abstände zu den Mittelpunkten der N-O-Gruppen nahezu gleich sind.

Bei Kontaktabständen ≤ 320 pm erreichen die Nitrosylkationen jeweils eine Zehnerkoordination, ohne daß symmetrische Polyeder gebildet werden. Für die zwei kristallographisch unterschiedlichen Nitrosylkationen werden unterschiedliche Umgebungen beobachtet.

Die kürzesten NAF- und OAF-Kontakte sind zwischen N1AF1 mit 250.6 pm und O1AF2 mit 250.5 pm. Weitere Kontaktabstände liegen innerhalb der *VAN-DER-WAALS*-Radien ($r_N + r_F = 302$ pm, $r_O + r_F = 299$ pm).

Das Nitrosylkation kann durch zwei Grenzstrukturen beschrieben werden:



Die N-O-Bindungslänge 102.2 bzw. 102.5 pm unterstützt die Annahme einer Dreifachbindung. Da aber sowohl NAF- als auch OAF-Kontakte bestehen, ist die positive Ladung wahrscheinlich über beide Atome delokalisiert.

Hätte das $[\text{UF}_8]^{2-}$ -Anion eine ideale D_{4d} -Struktur, würde man nur drei Banden im Raman-Spektrum erwarten, ungefähr bei 588 , 377 und 305 cm^{-1} . Eine größere Anzahl von Banden wird aufgrund der verzerrten Struktur registriert.

Die intensivste Bande der symmetrischen Valenzschwingung des Anions tritt bei 588 cm^{-1} auf. Sie kann der Uran-Fluor-Valenzschwingung zugeordnet werden, ebenso die zwei mittelstarken Banden bei 326 und 284 cm^{-1} . Die $(\text{NO})^+$ -Valenzschwingung liegt bei 2314 cm^{-1} (Abbildung 18). Ein IR-Spektrum des Salzes wurde nicht aufgenommen, da die Verbindung sehr hydrolyseempfindlich ist.

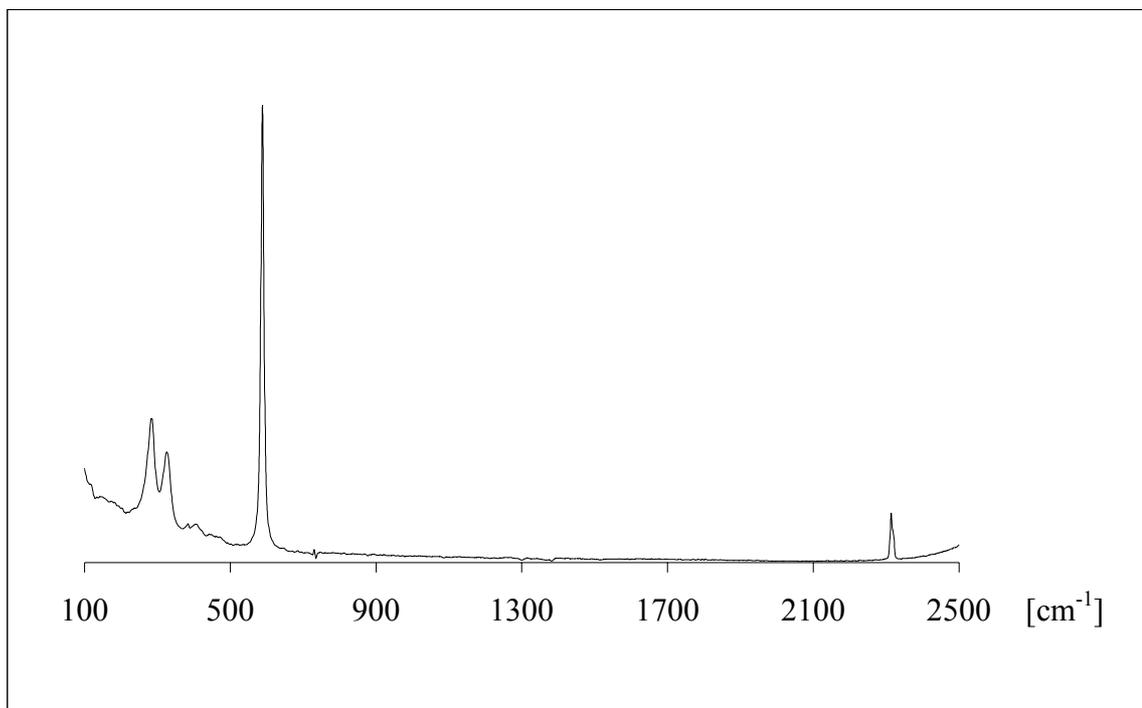


Abbildung 18. Raman-Spektrum von $(\text{NO})_2\text{UF}_8$. (1064 nm, 300 mW)

$$\nu = 2314, 588, 406, 348, 326, 284 \text{ cm}^{-1}.$$

2. 2. 2. Darstellung der Oktafluorouranate(VI) von Cs⁺ und K⁺, und ihre Raman-Spektren

Cs₂UF₈

Cäsiumoktafluoruranat(VI) läßt sich nach lange bekannten Methoden^[49,50], (Gleichung 10, 11) darstellen. Die Raman-Spektren der Produkte haben wir mit Literaturdaten^[50] verglichen. CsUF₇ und Cs₂UF₈ werden als reine Verbindungen erhalten.



Das Raman-Spektrum des [UF₈]²⁻-Anions zeigt Abbildung 19. Da Wellenzahlen und Intensitäten für (NO)₂UF₈ und Cs₂UF₈-Raman-Spektrums ganz ähnlich sind, kann man auch hier für die Anionengeometrie ein quadratisches Antiprisma annehmen.

Versuche zur Kristallzüchtung mißlingen für beiden Verbindungen. Cs₂UF₈ ist in den ausgewählten Lösungsmitteln (aHF, CH₃CN) bei Raumtemperatur unlöslich. CsUF₇ reagiert in CH₃CN-Lösung zu CsUF₆ (blau).

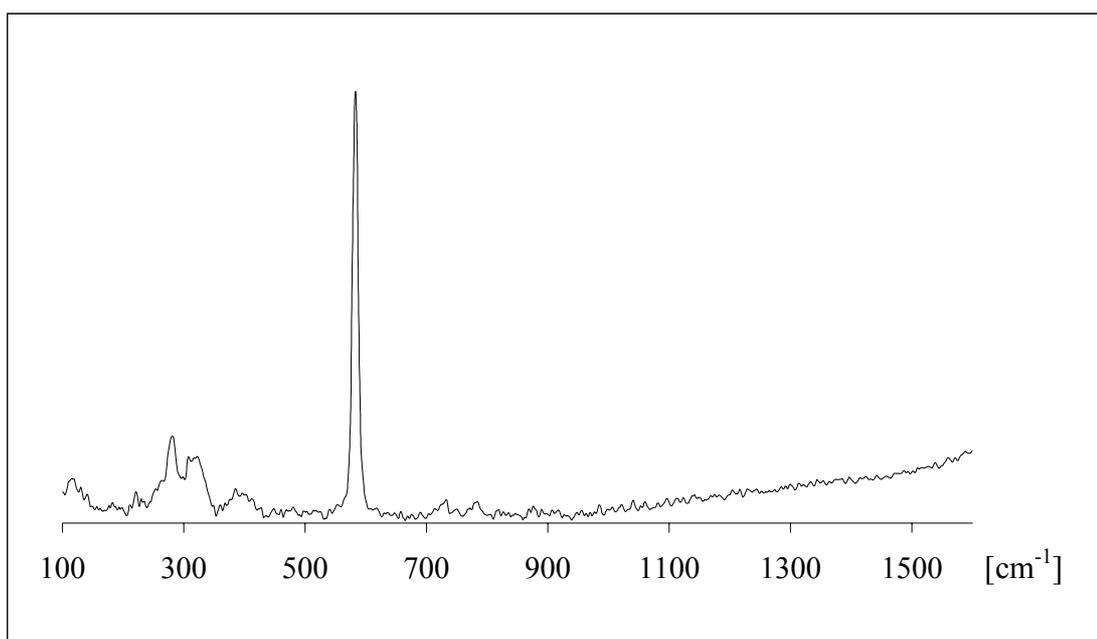


Abbildung 19. Raman-Spektrum von Cs₂UF₈. (1064 nm, 50mW);

$$\nu = 583 (100), 385 (5), 320 (15) \text{ und } 281 (20) \text{ cm}^{-1}.$$

K_2UF_8

Analog zur Darstellung von Cs_2UF_8 kann K_2UF_8 durch die Reaktion von KF mit UF_6 und nachfolgender thermischer Zersetzung des gebildeten KUF_7 bei $130^\circ C$ im Vakuum als reine Verbindung isoliert werden.

Wir beobachten im Raman-Spektrum von K_2UF_8 ähnliche Schwingungsbanden und Intensitäten wie bei $(NO)_2UF_8$ bzw. Cs_2UF_8 (Abbildung 20).

Daraus kann geschlossen werden, daß wieder eine quadratisch antiprismatische Struktur vorliegt, und nicht Dodekaeder- oder Würfel-Geometrie.

Nach Röntgenpulvermessungen kristallisiert K_2UF_8 orthorhombisch ($a = 6.04(1)\text{\AA}$, $b = 12.90(3)\text{\AA}$ und $c = 8.73(2)\text{\AA}$).^[50] Die Kristallzüchtung für K_2UF_8 mißlang wie für die Cs-Verbindung.

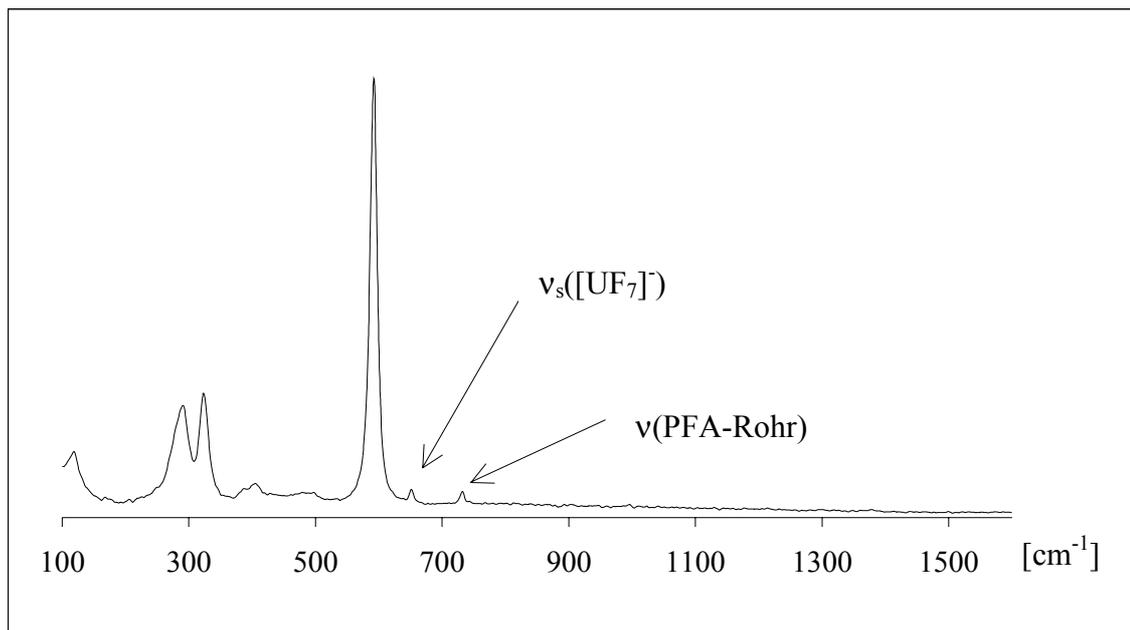


Abbildung 20. Raman-Spektrum von K_2UF_8 . (1064nm, 200mW)

$$\nu = 592, 405, 323, 291 \text{ cm}^{-1}.$$

2. 2. 3. Darstellung und Struktur von $\text{Ca}(\text{H})_4[\text{U}_4\text{O}_8\text{F}_{14}]$

Diese Verbindung wurde zufällig erhalten.

Um das Oktafluorouranat (V) nach Literaturstelle [50] darzustellen, wurde gelbes Cs_2UF_8 auf einer Keramikscherbe ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaF}_2$) vorgelegt und im Hochvakuum auf 500°C erhitzt. Es wurde unerwartet ein hellgelber Feststoff erhalten. Eigentlich sollte Cs_3UF_8 farblos oder hellblau sein.

Das Raman-Spektrum zeigt keine Schwingungsbanden von $[\text{UF}_8]^{2-}$, sondern nur Banden bei 636, 880, 2114 und 3287 cm^{-1} . Die für $[\text{UF}_8]^{3-}$ erwartete Bande im Bereich 580 cm^{-1} wurde auch nicht beobachtet.

Der Feststoff löst sich wie das Cs_2UF_8 bei Raumtemperatur nicht in wasserfreier HF, aber bei 80°C entsteht eine gelbe Lösung. Beim langsamen Abkühlen bilden sich nadelförmige gelbe Kristalle.

Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse führt zur Zusammensetzung $\text{Ca}[\text{U}_4\text{O}_8\text{F}_{14}]$.

Zum Ladungsausgleich hat man vier Protonen dazuzunehmen.

$\text{Ca}(\text{H})_4[\text{U}_4\text{O}_8\text{F}_{14}]$ kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $P\bar{4}2c$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Gitterkonstanten haben folgenden Werte.

$$a = b = 10.041(1)\text{\AA} \quad c = 8.613(1)\text{\AA}$$

Die asymmetrische Einheit enthält ein Ca, vier Uranatome, vierzehn Fluoratome und acht Sauerstoffe. Ca- und F4-Atom liegen auf speziellen Lagen, der Rest auf allgemeinen.

Das Koordinationspolyeder um Uran ist eine pentagonale Bipyramide (Abbildung 21).

Eine solche Einheit findet man auch in Uranoxofluoriden, wie z. B. $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2(\text{H})_2[\text{U}_2\text{O}_4\text{F}_8]^{[29]}$, dort allerdings über zwei Fluorbrücken zu einem Dimer verknüpft.

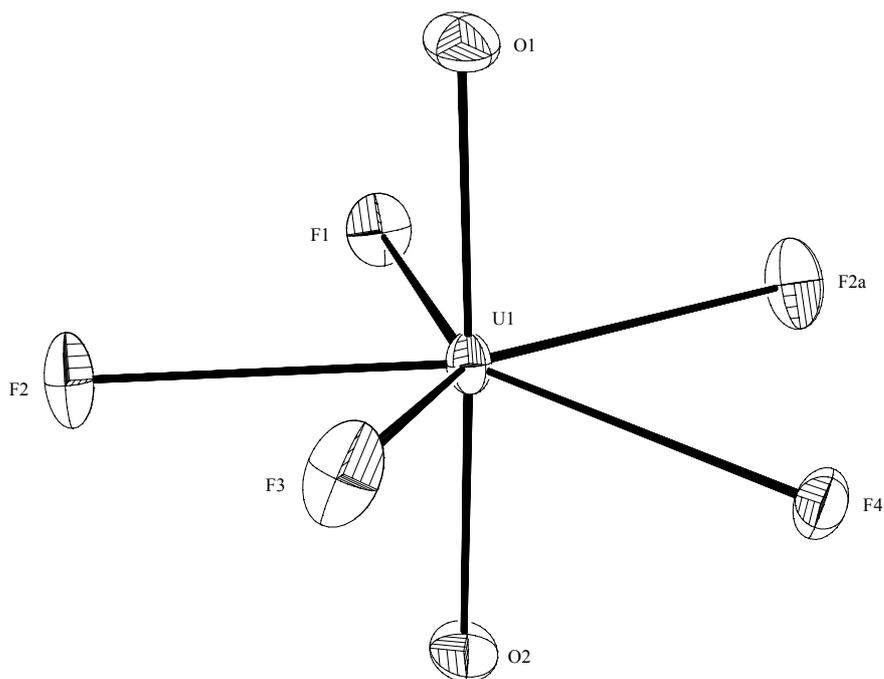


Abbildung 21. Ortep-Zeichnung einer $[\text{UO}_2\text{F}_2\text{F}_{3/2}]$ -Einheit. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.

In den $[\text{UO}_2\text{F}_2\text{F}_{3/2}]$ -Einheiten finden sich die Sauerstoffatome wie erwartet in axialer Position mit einem O-U-O-Bindungswinkel von $177.1^\circ(3)$ und (U-O)-Bindungsabständen von $188.9(5)$ und $182.5(4)$ pm. Die fünf Fluoratome liegen in der Äquatorialebene. Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 9 zusammengestellt.

Tabelle 9. U-F-Bindungsabstände [pm] und Winkel $[\circ]$ im Anion der Verbindung $\text{Ca}(\text{H})_4[\text{U}_4\text{O}_8\text{F}_{14}]$.

U(1)-F(1)	211.4(5)	F(1)-U(1)-F(2)	74.82(17)
U(1)-F(2)	225.5(4)	F(2)-U(1)-F(3)	72.98(18)
U(1)-F(3)	211.5(5)	F(3)-U(1)-F(4)	73.01(14)
U(1)-F(4)	229.9(2)	F(4)-U(1)-F(2a)	67.99(12)
U(1)-F(2a)	229.8(5)	F(2a)-U(1)-F(1)	72.83(17)

Fortsetzung von Tabelle 9

O(2)-U(1)-F(1)	91.8(3)	O(1)-U(1)-F(1)	87.4(2)
O(2)-U(1)-F(2) _b	86.5(3)	O(1)-U(1)-F(2) _b	91.5(2)
O(2)-U(1)-F(2a) _b	91.3(3)	O(1)-U(1)-F(2a) _b	90.4(2)
O(2)-U(1)-F(3)	95.3(3)	O(1)-U(1)-F(3)	84.3(2)
O(2)-U(1)-F(4) _b	83.9(3)	O(1)-U(1)-F(4) _b	98.0(2)

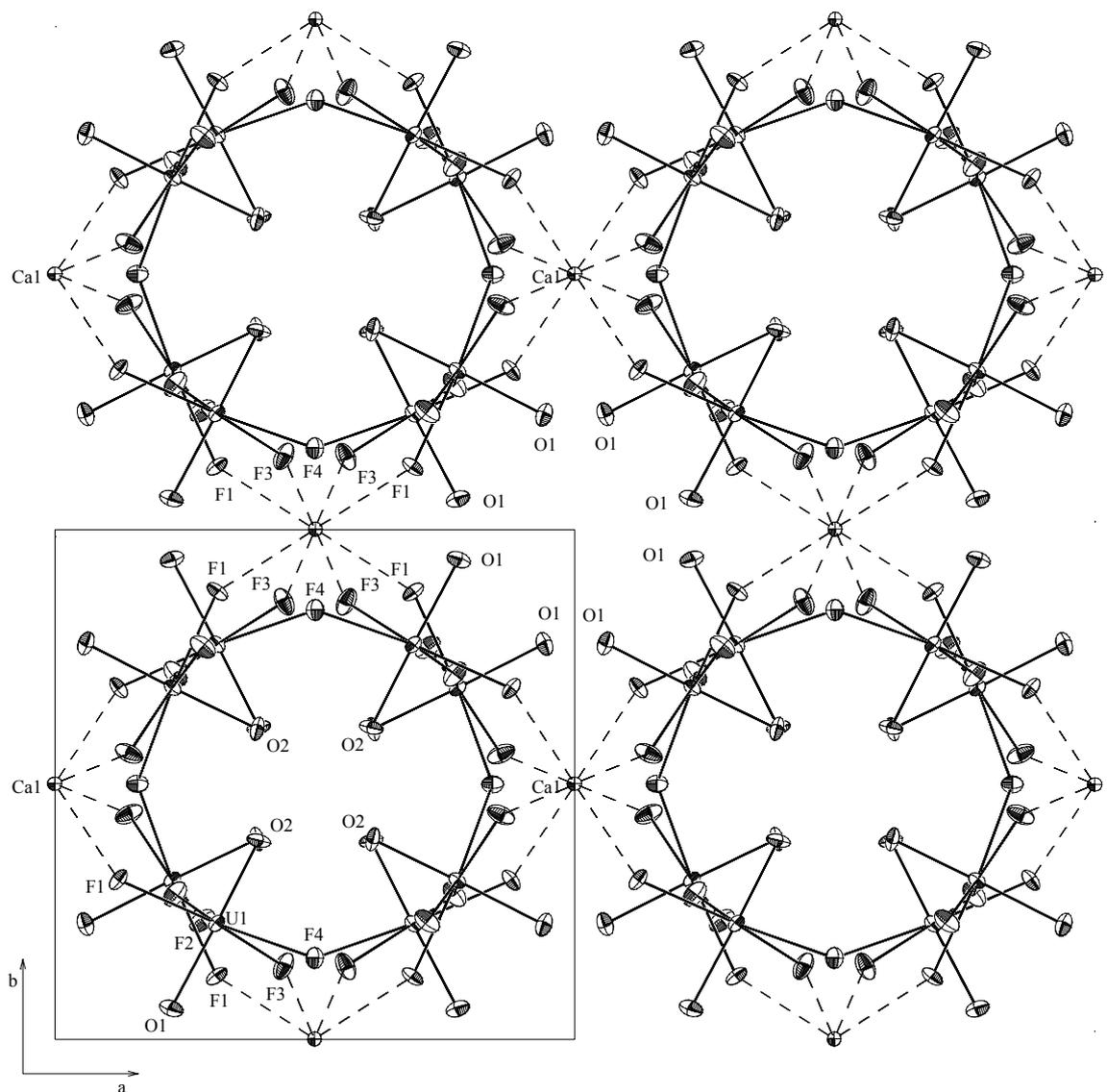


Abbildung 22. Ortep-Zeichnung der $\text{Ca}(\text{H})_4[\text{U}_4\text{O}_8\text{F}_{14}]$ -Kristallstruktur mit Blick auf die ab -Ebene. Die gestrichelten Linien stellen die Kontakte zwischen den Calciumatomen und den Fluoratomen dar. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.

Jede UO_2F_5 -Einheit ist über drei Fluorbrücken mit benachbarten Einheiten verknüpft. So entsteht ein röhrenförmiges Polymer senkrecht zur **ab**-Ebene. Die (U-F-U)-Brückenbindungen geschehen entlang der Röhren über F2- und F2a-Atome, senkrecht dazu über F4-Atome. Die Brückenbindungsabstände betragen 225.5, 229.9 und 229.8 pm. Im Inneren der Röhre liegen die O2-Atome. Zwischen den Röhren gibt es zwei Sorten von Hohlräumen. Einer wird durch die F1- und F3-Atome gebildet. Dort findet sich Ca. Der zweite wird geformt aus O1-Atomen (Abbildung 22, 23).

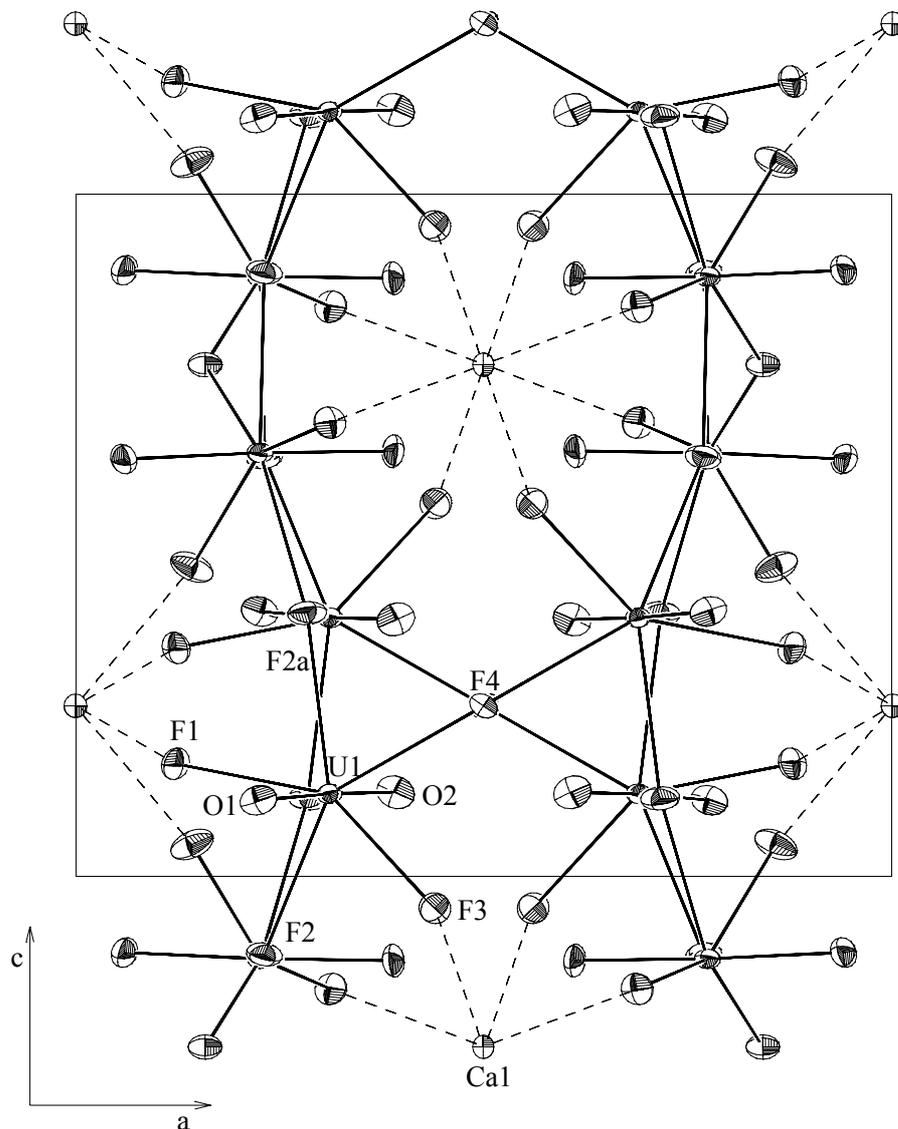


Abbildung 23. Ortep-Zeichnung der $\text{Ca}(\text{H})_4[\text{U}_4\text{O}_8\text{F}_{14}]$ -Kristallstruktur mit Blick auf die *ac*-Ebene. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.

Das Ca^{2+} -Kation ist quadratisch antiprismatisch von acht Fluoratomen, F1 und F3, umgeben. Die Abstände $\text{Ca} \Lambda \text{F}$ sind 237.1(5) pm für F(1) und 233.8(5) pm für F(3). Diese Werte entsprechen den Abständen, die in der CaF_2 -Struktur gefunden werden. Dort ist allerdings Ca würfelförmig von Fluoratomen umgeben.

Die Ladungsbilanz zwischen Poly-Anion und Ca^{2+} -Kationen wird von vier Protonen pro Formeleinheit ausgeglichen.

Gestützt wird diese Annahme durch das Raman-Spektrum der Verbindung. Intensive Banden bei 2114 cm^{-1} und 3287 cm^{-1} können der ν_{as} (O-H Λ O)- und der ν (O-H)-Schwingung zugeordnet werden. Das bedeutet, daß zwei Sorten von Protonen vorliegen, verbrückende und endständige. Die kürzesten O Λ O-Kontaktabstände von 266.6 pm sind zwischen den O1-Atomen (Abbildung 24 und 25). Solche Werte beobachtet man in zahlreichen Beispielen für Wasserstoffbrücken, die (-O-H Λ O)-Kontaktabstände betragen im Normalfall zwischen 248 bis 290 pm.

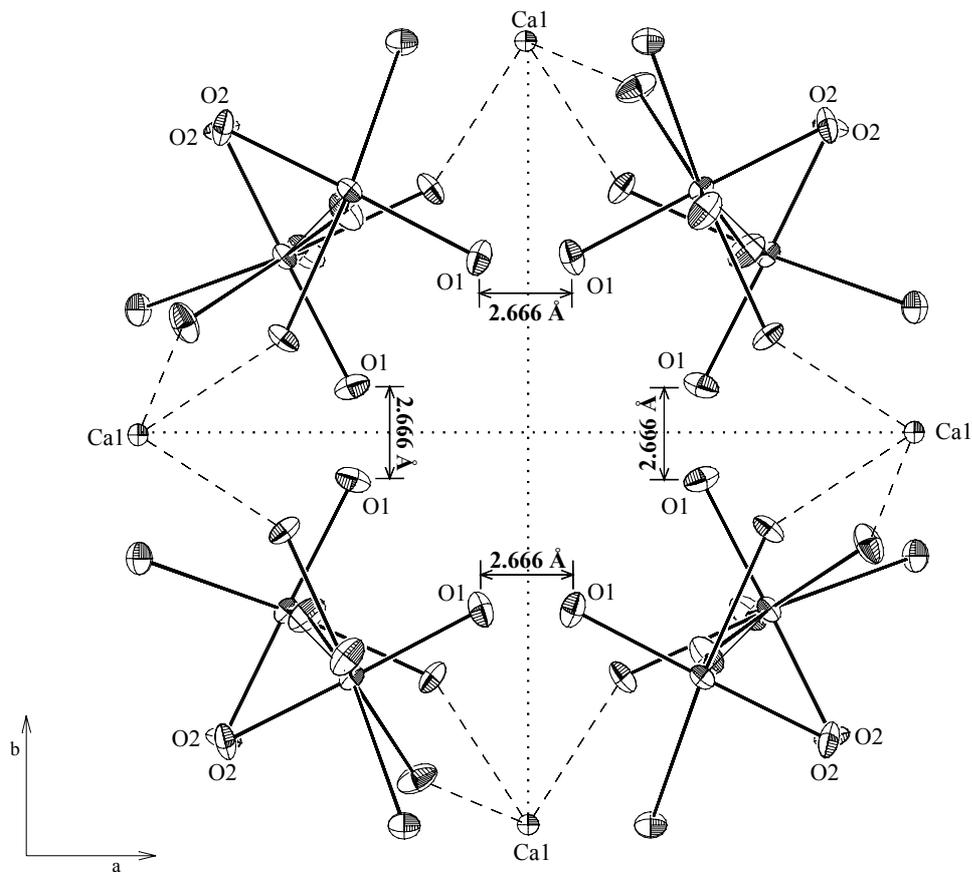


Abbildung 24. Ortep-Zeichnung zu den möglichen Protonenlagen in der $\text{Ca}(\text{H})_4[\text{U}_4\text{O}_8\text{F}_{14}]$ -Kristallstruktur (Blick senkrecht zur ab -Ebene). Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.

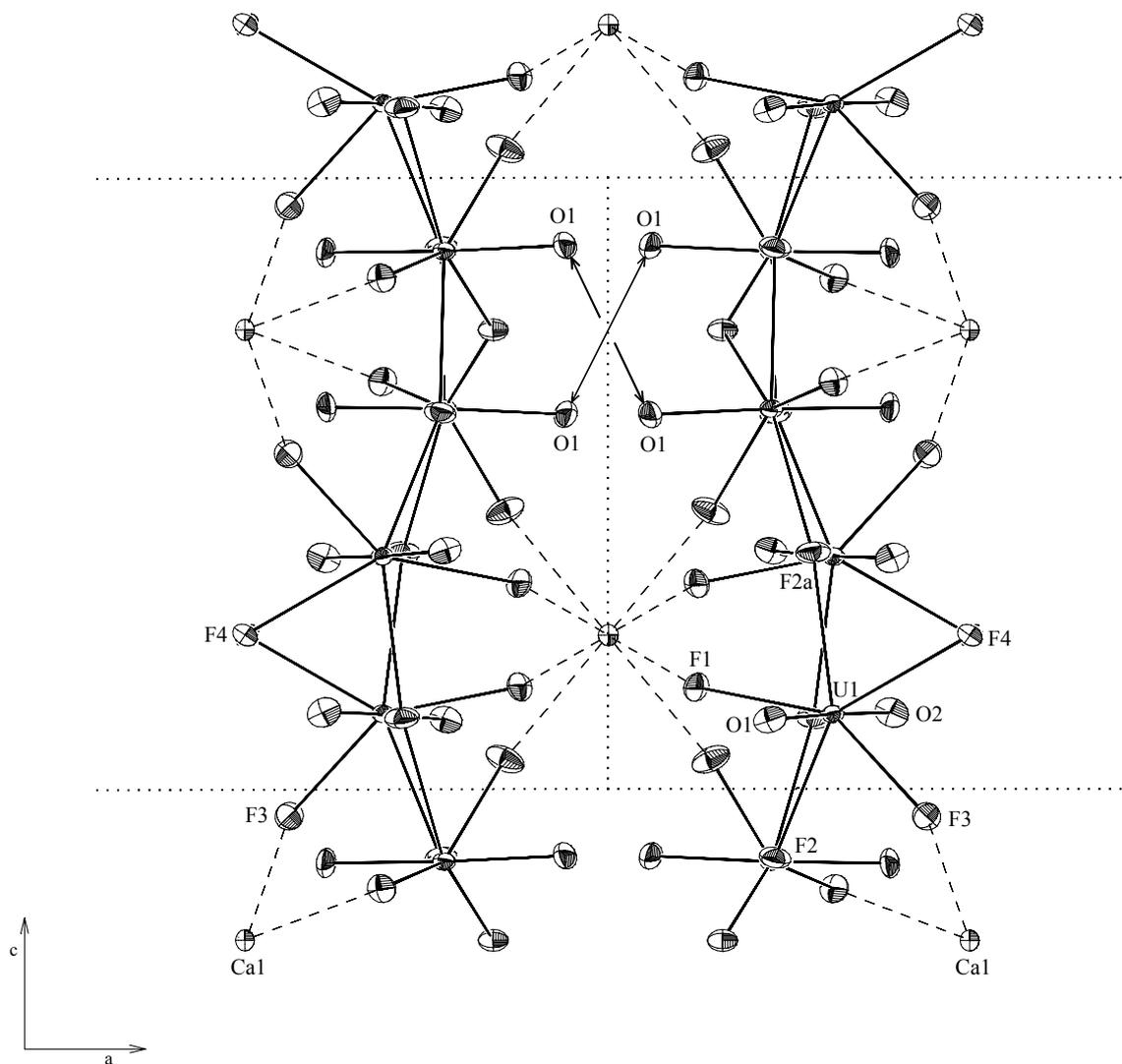


Abbildung 25. Ortep-Zeichnung zu den möglichen Protonenlagen in der $\text{Ca}(\text{H})_4[\text{U}_4\text{O}_8\text{F}_{14}]$ -Struktur (Blick senkrecht zur ac -Ebene). Die punktierte Linien geben die Zellkanten. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.

Soweit befinden sich nur vier Protonen in der Elementarzelle. Für die vier weiteren Protonenpositionen gibt es keinen Anhaltspunkt. Wahrscheinlich liegen sie im Inneren der Anionenröhren. Dort sind die $\text{O}2\Delta\text{O}2'$ -Kontaktabstände 310.4, 316.0 und 430.7 pm.

2. 3. Gold – Fluor Chemie

Gold ist ein Element der 11. Gruppe des Periodensystems mit der Elektronenkonfiguration [Xe] 4f¹⁴ 5d¹⁰ 6s¹. Durch Abgabe von Valenzelektronen wird die stabilste Oxidationsstufe (+3) und die höchste Oxidationsstufe (+5) erreicht.

Übergangsmetallfluor-Komplexe werden seit langer Zeit untersucht. Binäre Fluoride mit dem Übergangsmetall in niedriger Oxidationsstufe sind dagegen wenig untersucht.

Besonders über die strukturellen Eigenschaften von Goldfluoriden enthält unser Wissen noch bemerkenswerte Lücken. Neutrales AuF wurde bis heute nur mit der Neutralisations-Reionisations-Massenspektroskopie^[54] und Mikrowellenspektroskopie^[55] nachgewiesen. Nach neuesten Berechnungen beträgt die Bindungsenergie von AuF 71-73 kcal mol⁻¹^[56]. Alle Versuche zur Darstellung in kondensierter Phase sind bislang mißlungen.

Eine Au^I-F-Bindung (211.8(6) pm) ist nur für eine Verbindung, F₃AsAu⁺SbF₆⁻,^[57] eindeutig charakterisiert.

Diese Verbindung erhält man durch Reduktion von AuF₃ oder [Au(SbF₆)₂·Au(AuF₄)₂] mit AsF₃ in SbF₅ / aHF, Einkristalle durch Umkristallisation in aHF.

Auch AuF₂ ist bisher nicht isoliert worden, obwohl Berechnungen ergeben, daß es als Molekül existieren sollte, und zwar mit linearer Geometrie und einer Bindungslänge von ca. 190 pm.^[58]

Ein Au(II)-Ion in einer reinen Fluoridumgebung beobachtet man im Au(SbF₆)₂^[59]. Bei der Reaktion von Au(SbF₆)₂ mit KF in aHF isolierten N. Bartlett und Mitarbeiter nicht AuF₂, sondern elementares Gold, Au(AuF₄)₂ und KSbF₆.^[59]

AuF₃ ist dagegen seit langem bekannt.^[60] Die Helix-Struktur mit *cis*-fluorverbrückten nahezu quadratischen AuF₄ Einheiten ist bemerkenswert und wird ein zweites Mal nur noch beim AgF₃ beobachtet.^[61,62] Salze mit dem [AuF₄]⁻-Ion sind wahrscheinlich die stabilsten Goldfluoride.^[60,63] Ein gemischtvalentes Au₃F₈ wird am besten als Au(AuF₄)₂ beschrieben.^[64]

Dagegen ist die Existenz eines AuF₄, hergestellt aus Au und F₂ im Nickelreaktor bei 500°C, sehr zweifelhaft.^[65] Die Reproduktion dieser Synthese unter vergleichbaren Bedingungen ergab NiF₂^[66] und Ni(AuF₄)₂^[67], wie durch Röntgenpulveraufnahmen gezeigt werden konnte.

Goldpentafluorid wurde kurz nach der erstmaligen Darstellung der Hexafluoroaurate (V) $\text{Xe}_2\text{F}_{11}^+ \text{AuF}_6^-$ ^[65], $\text{Cs}^+ \text{AuF}_6^-$ ^[68], $\text{O}_2^+ \text{AuF}_6^-$ ^[68,69], $\text{KrF}^+ \text{AuF}_6^-$ ^[70] erhalten. Es wird durch thermische Zersetzung von $\text{O}_2^+ \text{AuF}_6^-$ oder $\text{KrF}^+ \text{AuF}_6^-$ hergestellt.^[69,70]

Wir wissen über AuF_5 nur, daß es unbeständig, diamagnetisch, dunkelrot und ein extremes Oxidations- und Fluorierungsmittel ist.^[71,72] Wegen der hohen Reaktivität gibt es bisher keine verlässlichen Kristallstrukturdaten, obwohl AuF_5 auf der Basis von Röntgenpulveraufnahmen und Raman-Messungen als Tetrameres $(\text{AuF}_5)_4$,^[71] oder als Polymeres, $(\text{AuF}_5)_n$,^[72] wie AuF_3 ,^[60] formuliert wurde. Im Gaszustand liegt AuF_5 als Gemisch von Dimer $(\text{AuF}_5)_2$ und Trimer $(\text{AuF}_5)_3$ im Verhältnis 82:18 vor.^[73] Das zeigen Elektronenbeugungsexperimente. Dagegen sind AuF_6^- -Anionen recht stabil.^[60,63,68,74-78]

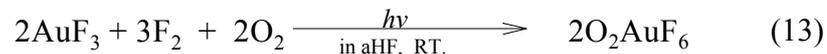
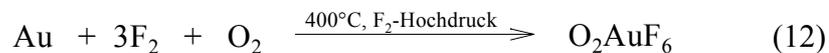
Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese und der Strukturuntersuchung von Goldfluoriden. Dafür haben wir die Ausgangssubstanzen O_2AuF_6 und AuF_3 dargestellt. In einer reinen Fluorumgebung haben wir die niedervalenten Goldfluoride untersucht.

In dem folgenden Kapitel werden die röntgenographischen Ergebnisse von Goldpentafluorid und von gemischtvalenten Gold (II/III)-Fluorverbindungen vorgestellt und diskutiert.

2. 3. 1. Die Darstellung und Struktur von Dioxygenylhexafluoroaurat (V)

Dioxygenylhexafluoroaurat (V), $O_2^+ AuF_6^-$, ist eine seit langem bekannte Verbindung, wie auch $O_2^+ MF_6^-$: $M = Sb, Ru, Pt$.^[68,69,79]

Für die Synthese der binären Goldfluoride wird es als Ausgangsmaterial verwendet. Man erhält es nach Reaktion 12 und anschließendem schrittweisen Abkühlen im Form hellgelber, würfelförmiger Kristalle.^[68,69] Die zweite Darstellungsmethode ist die Fluorierung unter Photolyse von Goldtrifluorid bei Raumtemperatur in wasserfreiem HF (Gleichung 13).^[80] Man beachte, daß AuF_3 in aHF unlöslich ist.



Bei den Darstellungsversuchen von niederwertigen Goldfluoriden wurden gelbe Kristalle von O_2AuF_6 in Supersäurelösung (SbF_5/HF) erhalten. Durch Einkristallröntgenstrukturuntersuchung bei $-100^\circ C$ konnte eine neue Tieftemperatur-Modifikation nachgewiesen werden, welche eine trikline Kristallstruktur aufweist. Wir haben die Einkristallzüchtung in wasserfreiem HF genauer untersucht. $O_2^+ AuF_6^-$ ist in aHF bei Raumtemperatur schwer löslich, es wird aber bei $50^\circ C$ vollständig gelöst. Durch langsames Abkühlen können gelbe Kristalle bei Raumtemperatur erhalten werden.

Diese zeigen genau die Strukturdaten wie die aus Supersäure bei $-30^\circ C$ erhaltenen.

Bartlett et. al.^[68] und Müller et. al.^[69] charakterisierten eine in der rhomboedrischen Raumgruppe $R\bar{3}$ kristallisierende Hochtemperaturmodifikation des O_2AuF_6 . Der rhomboedrische Kristall wurde durch Sublimation gebildet.

In der Hochtemperaturphase ergibt sich zwangsläufig eine dreifache Fehlordnung der O_2^+ -Kationen um ihren Schwerpunkt. Dagegen ist die trikline Tieftemperaturmodifikation im Kristall geordnet.

Dieser rhomboedrisch-trikline Phasenübergang ist ein einfacher Ordnungsprozess des Kations, während des Anion weitgehend unverändert bleibt.

In der folgenden Tabelle sind die Kristallstrukturdaten für beide Modifikation zusammengestellt.

Tabelle 10. O₂AuF₆-Strukturdaten für triklin und rhomboedrische Modifikation.

Kristallsystem	Triklin (-100°C)	Rhomboedrisch (RT) ^[68,69]
Raumgruppe	P $\bar{1}$	R $\bar{3}$
Gitterkonstanten	a = 4.933(2)Å α = 101.32° b = 4.973(2)Å β = 90.63° c = 5.006(2)Å γ = 102.09°	a = 5.00(1)Å α = 99.95°
Elementarzellvolumen	117.57Å ³	120.1Å ³

In der Elementarzelle ist jeweils eine Formeleinheit vorhanden. Ein AuF₆⁻-Anion ist von acht O₂⁺-Kationen wie im CsCl-Strukturtyp umgeben (Abbildung 26).

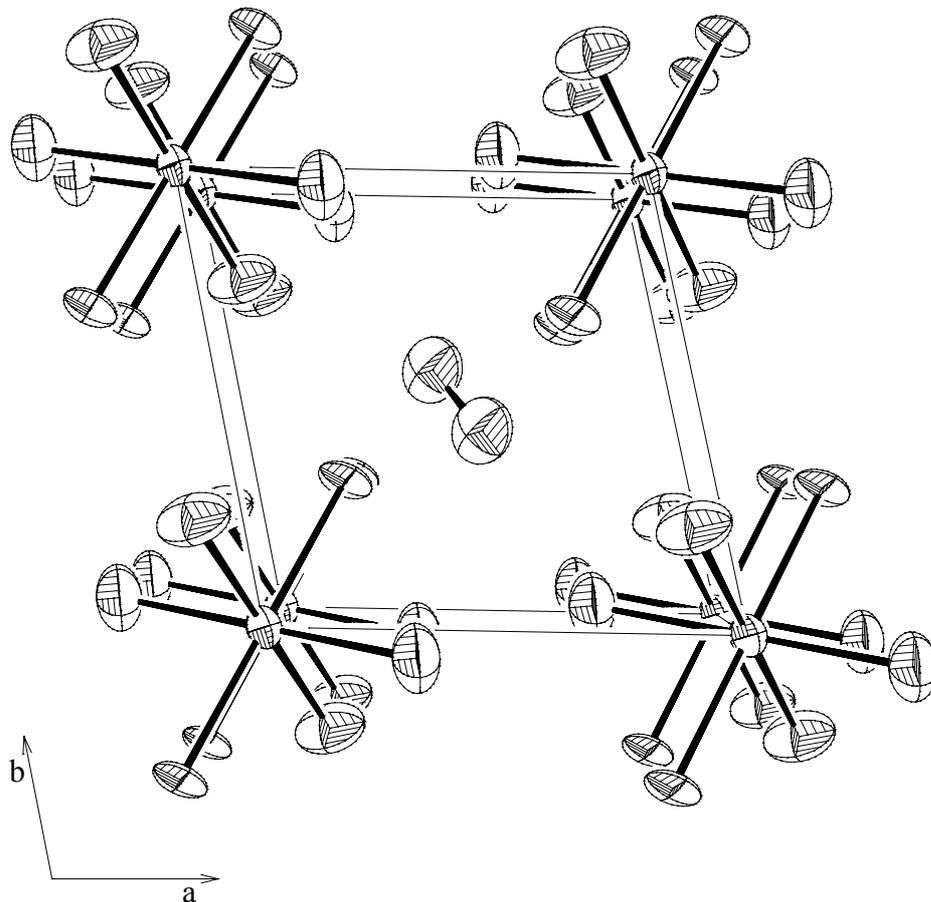


Abbildung 26. Perspektivische ORTEP-Zeichnung der triklinen O₂AuF₆-Struktur, Blick entlang c. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.

Das AuF_6^- -Anion hat C_i -Punktsymmetrie. Seine Geometrie ist leicht verzerrt oktaederisch.

Die (Au-F)-Bindungsabstände sind 187.5, 188.9 und 189.5 pm.

Abbildung 27 zeigt die zwei Modifikationen des O_2AuF_6 als Ionenpaar.

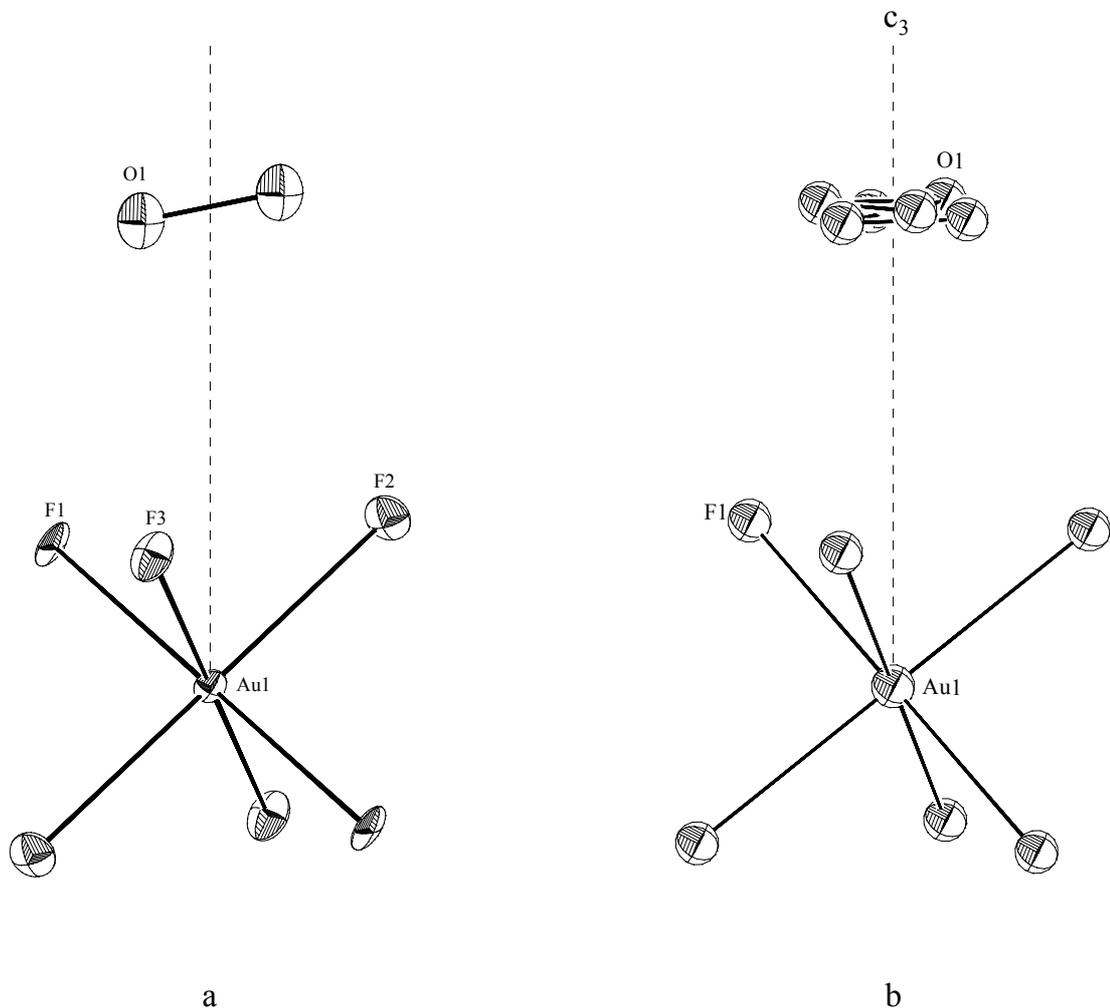


Abbildung 27. ORTEP-Zeichnung des O_2AuF_6 Ionenpaares in der triklinen Modifikation a) und rhomboedrischen Modifikation b).

Das hantelförmige O_2^+ -Kation befindet sich genau im Zentrum der Elementarzelle. Der (O-O)-Bindungsabstand beträgt 108.0 pm. Der Bindungsabstand ist kürzer als der Abstand in O_2^+ (${}^2\Pi_g = 112.27$ pm) der über ein UV-Photoelektronenspektrum in der Gasphase bestimmt wurde.^[81] Vergleiche auch den Bindungsabstand in molekularem O_2 (${}^3\Sigma_g^- = 120.7$ pm).^[81]

Die (O-O)-Abstände der bekannten Dioxygenylverbindungen sind unterschiedlich. Damit soll nicht gesagt sein, daß der O_2^+ -Abstand im Festkörper variabel ist. Stattdessen hat die Methode Fehler. (Tabelle 11)

Tabelle 11. Die Kernabstände des O_2^+ -Kations in der einigen Dioxygenylverbindungen.

Anion	$r_{(O-O)}$ [pm]	Lit.	Anion	$r_{(O-O)}$ [pm]	Lit.
[AuF ₆] ⁻	108.0 ^a		[SbF ₆] ⁻	95.0	[69]
	112.3 ^b	[69]	[Mn ₂ F ₉] ⁻	110.0	[84]
[RuF ₆] ⁻	100.0	[69]	[Ti ₇ F ₃₀] ²⁻	95.6	[85]
[PtF ₆] ⁻	96.3	[69]			
	120.3	[82]			
	121.6	[83]			

(a: trikline Modifikation, b rhomboedrische Modifikation.)

Das O_2^+ -Kation ist von zwölf Fluoratomen der acht AuF₆⁻-Anionen umgeben. Die Fluoratome bilden ein Kuboktaeder, das ist ein Ausschnitt aus einer kubisch dichtesten Packung, um die O_2^+ -Kationen. (FAO)-Kontaktabstände reichen von 244.6 pm bis 285.5 pm (Abbildung 28).

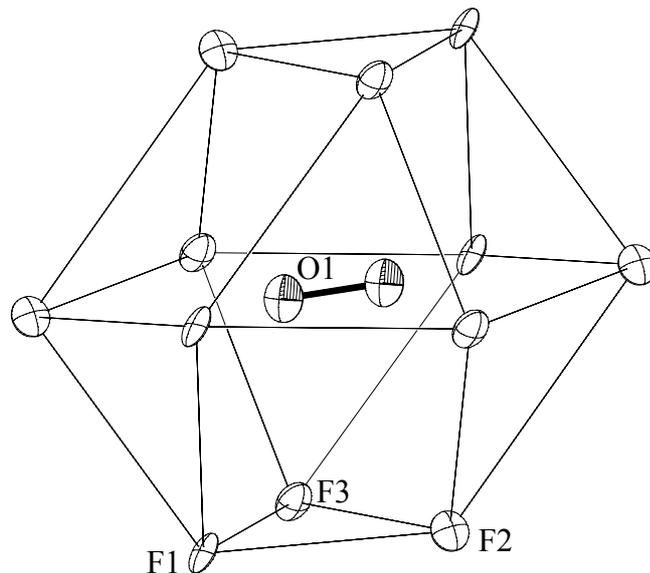
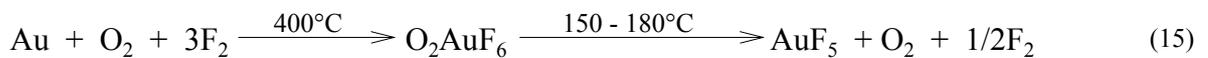
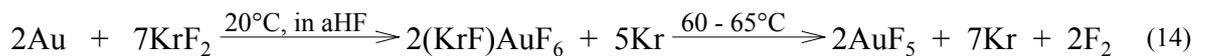


Abbildung 28. Die O_2^+ -Umgebung durch Fluoratome.

2. 3. 2. Die Darstellung und Kristallstruktur von Gold(V)fluorid

Goldpentafluorid (AuF_5) wird durch thermische Zersetzung von $\text{O}_2^+\text{AuF}_6^-$ oder $\text{KrF}^+\text{AuF}_6^-$ hergestellt.^[69,70]

AuF_5 ist ein extremes Oxidations- und Fluorierungsmittel, was die Handhabung sehr erschwert.



Das rote AuF_5 wurde hier durch Hochvakuumpyrolyse nach der zweiten Methode (Gleichung 15) hergestellt.

Vor der Reaktion wird das gelbe mikrokristalline Pulver O_2AuF_6 bei Raumtemperatur ein Tag lang vorgetrocknet, dabei bildet sich ein brauner Feststoff. Es werden dann reine rote Kristalle von AuF_5 bei der Hochvakuumpyrolyse isoliert.

Zum Kristallwachstum wurden die Probe langsam auf 180°C erhitzt. Es entstehen dabei die würfelförmigen roten Kristalle im gekühlten Bereich des Reaktionsrohrs (0 bis -10°C).

Die Auswahl eines geeigneten Kristalls erfolgte unter einem kalten Stickstoffstrom. Die Messung wurde bei -130°C durchgeführt.

Die Röntgenstrukturanalyse ergab für die plättchenförmigen roten Kristalle die Zusammensetzung Au_2F_{10} . Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pnma$. In einer Elementarzelle befinden sich vier Formeleinheiten des Dimers $(\text{AuF}_5)_2$ (Abbildung 29). Die $(\text{AuF}_5)_2$ -Struktur ist isotyp zu der Struktur des $\gamma\text{-MoCl}_5$.^[121] Die Gitterkonstanten haben die folgenden Werte:

$$a = 9.366(6)\text{\AA} \quad b = 15.052(9)\text{\AA} \quad c = 4.840(3)\text{\AA}$$
$$V = 682.3 \text{\AA}^3$$

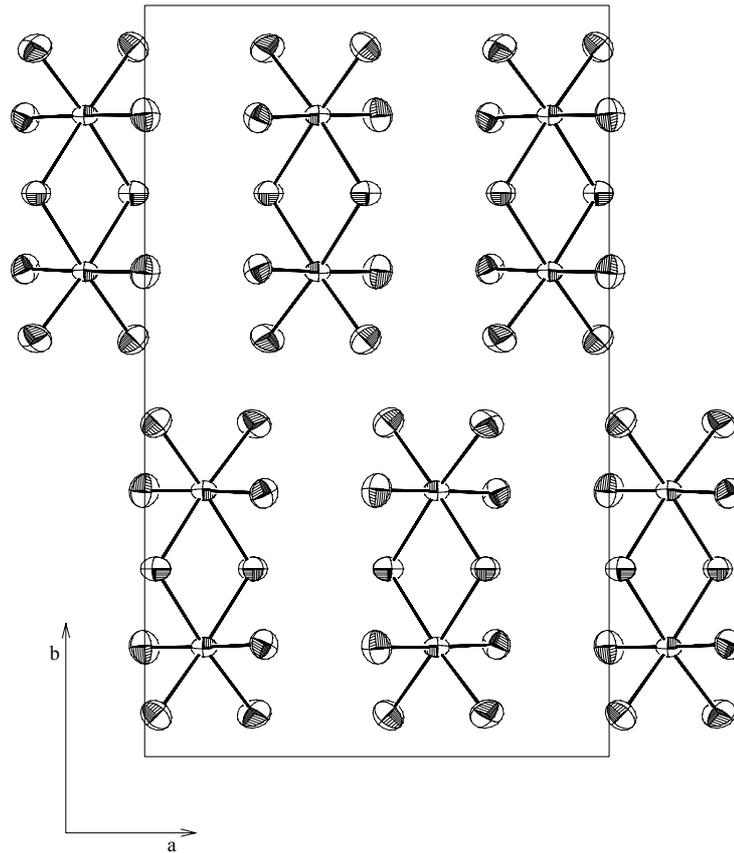


Abbildung 29. ORTEP-Zeichnung der Elementarzelle von der AuF_5 -Kristallstruktur in der ab -Ebene. Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Die $(\text{AuF}_5)_2$ -Struktur ist homöotyp zu der ReF_6 -Struktur (Abbildung 30).

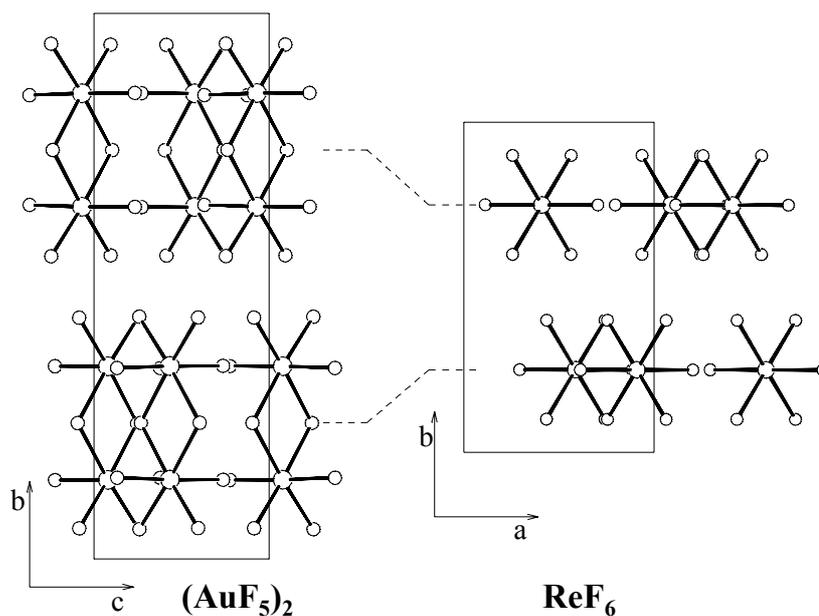


Abbildung 30. Vergleich der $(\text{AuF}_5)_2$ - und ReF_6 -Struktur.

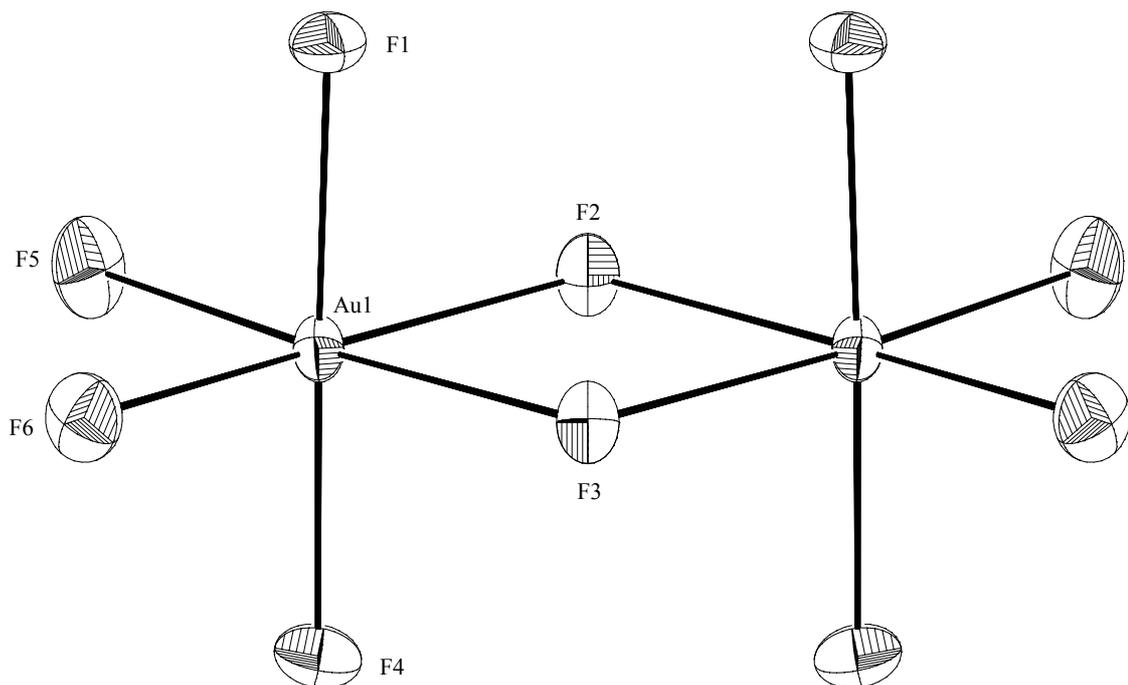


Abbildung 31. ORTEP-Darstellung eines $(\text{AuF}_5)_2$ -Moleküls. Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Atome ohne Bezeichnung werden durch eine Spiegelebene erzeugt.

Am Goldatom werden kristallographisch sechs Fluoratome identifiziert. Au1, F1, F4, F5 und F6 sind aufgrund der Raumgruppensymmetrie je zweimal vorhanden. F2 und F3 liegen zwischen den beiden Goldatomen und bilden die Fluorbrückenbindungen aus (Abbildung 31). In dieser doppelt fluorverbrückten Struktur kommen sich die beiden Goldatome bis auf 313.5 pm recht nahe. Nach Berechnungen gibt es hier aber keine Gold-Gold-Wechselwirkung, wie sie so oft bei niederwertigen Goldverbindungen beobachtet wird.^[87]

Gasförmiges AuF_5 weist, wie eine Strukturbestimmung mit Hilfe der Elektronenbeugung zeigt, ein Gemisch von Dimer und Trimer im Verhältnis 82:18 auf.^[73] Die Strukturdaten für das gasförmige Dimer stimmen mit den Kristallstrukturdaten gut überein.

In der folgenden Tabelle sind die Strukturverhältnisse für den festen und gasförmigen Zustand zusammengestellt.

Tabelle 12. Die Geometrie des Au₂F₁₀ im festen und gasförmigen Zustand.

	Kristalle (-130°C)	Gaszustand (220°C) ^[73]	
	Dimer	Dimer (81.9%)	Trimer (18.1%)
r(Au-F _a)	1.896Å	1.889Å	1.889Å
r(Au-F _t)	1.865Å	1.822Å	1.822Å
r(Au-F _b)	2.022Å	2.030Å	2.030Å
∠(F _a -Au-F _a)	178.5°	181.0°	193.1°
∠(F _t -Au-F _t)	87.0°	93.3°	75.3°
∠(F _b -Au-F _b)	78.4°	80.1°	115.7°
∠(Au-F _b -Au)	101.0°	99.9°	124.3°

(a: axial, t: terminal, b: verbrückt)

In Tabelle 13 sind die Au-F-Abstände für weitere ausgewählte Goldfluorverbindungen zum Vergleich zusammengefaßt.

Tabelle 13. Au-F-Abstände für ausgewählte Goldfluorverbindungen.

Molekül	r(Au-F _t) [pm]	r(Au-F _b) [pm]	Lit.
(AuF ₅) ₂	188.03 (186.45)*	202.2	
O ₂ ⁺ [AuF ₆] ⁻	188.63	--	
Li ⁺ [AuF ₄] ⁻	193.8	--	[76, 86]
(Na, K, Rb) ⁺ [AuF ₄] ⁻	199.9	--	[76]
AuF ₃	187.6	199.8	[61, 62]

(* Au-F_{ax} bzw. Au-F_{eq}.)

AuF₅ ist offensichtlich das einzige Pentafluorid mit dimerer Struktur. Sonst sind Pentafluoride entweder monomer (PF₅^[88], AsF₅^[89], ClF₅^[90], BrF₅^[91], IF₅^[91,92]), tetramer^[93,94], (NbF₅^[95], TaF₅^[95], CrF₅^[96], MoF₅^[97], WF₅^[98], TcF₅^[99], ReF₅^[100], RuF₅^[101], OsF₅^[102], RhF₅^[103,104], IrF₅^[105], PtF₅^[106,107]) oder polymer (BiF₅^[108], VF₅^[100], α-UF₅^[109], β-UF₅^[110]).

Kürzlich haben Christe et al. eine quantitative Lewissäureskala aufgestellt, die auf Fluoridionenaffinitäten basiert,^[111a] welche durch vereinfachte ab initio Methoden berechnet wurden.

Nach unseren Rechnungen wird der Rekordwert des SbF_5 (120.3 kcal/mol) von AuF_5 um 21 kcal mol⁻¹ überboten.

Daraus kann man mindestens schließen, daß AuF_5 eine extrem starke Lewis-Säure ist. Typische Werte von Christe sind in der Tabelle 14. zusammengefaßt.

Tabelle 14. Die quantitative Lewissäureskala von den ausgewählten binären Fluoriden.

Fluoride	pF ⁻	Fluoride	pF ⁻
AuF₅	14.12	ClF ₅	7.47
SbF₅	12.03	BrF ₃	7.35
AlF ₃	11.50	SiF ₄	7.35
InF ₃	10.75	SeF ₄	7.12
GaF ₃	10.70	TeF ₆	6.15
AsF ₅	10.59	XeF ₄	5.71
SnF ₄	9.82	SF ₄	5.67
PF ₅	9.49	PF ₃	4.49
TeF ₄	8.34	HF	3.68
BF ₃	8.31	NO ₂ F	1.92
GeF ₄	8.30	NOF	1.74

Mit diesem Ergebnis kann man auch annehmen, daß eine HF/ AuF_5 Lösung eine stärkere Brönstedt Säure als die HF/ SbF_5 Lösung darstellt^[111b].

Allerdings ist die extreme Acidität der HF/ AuF_5 Lösung auch der Grund, warum AuF_5 in HF spontan zu AuF_3 zerfällt. Bekanntlich sind hohe Oxidationsstufen in saurer Lösung destabilisiert^[59]. Wäre es nicht ein so instabiles System, könnten HF/ AuF_5 Lösungen für Protonierungen verwendet werden, die sonst nicht einmal mit HF/ SbF_5 möglich sind.

Wir können mit Hilfe von Berechnungen auf ein ungelöstes Problem verweisen, nämlich die Herstellung des ArF^+ Kations. Hier sollte die Acidität des AuF_5 von Bedeutung sein.

Die bekannte HArF-Verbindung wird durch Bestrahlung von HF in einer Argon-Matrix hergestellt. ^[111c] Es zerfällt bereits oberhalb 25 K, und der Zerfall in Ar + HF ist mit 129.4 kcal mol⁻¹ begünstigt.

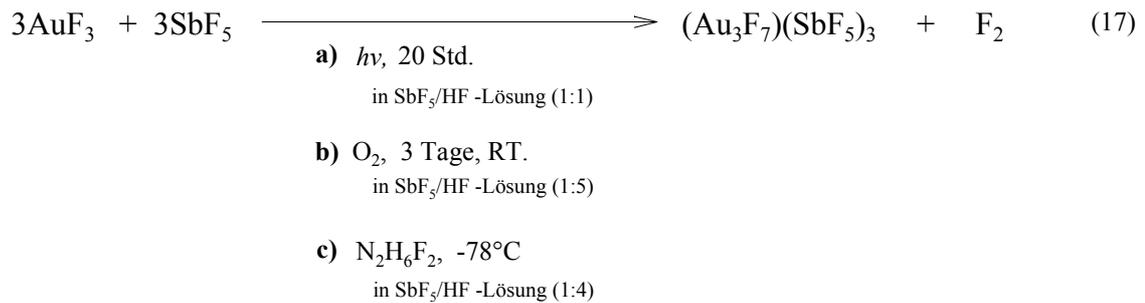
Das Ergebnis der Berechnungen für ArF^+ ist, daß nur die Anionen, die von den stärksten Fluoridionenakzeptoren herrühren, ersteres stabilisieren könnten. Andernfalls, z. B. mit den Gegenionen HF_2^- , BF_4^- oder AsF_6^- , sollte die Argonverbindung ohne nennenswerte Barriere zu Ar , F_2 und HF , BF_3 bzw. AsF_5 zerfallen.

Betrachtet man die terminalen und verbrückten Ar-F-Bindungslängen (184.73 und 192.93 pm, nach ab-initio-Rechnung) in einer $\text{FAr}^+ \wedge \text{FAuF}_5^-$ -Einheit, so sollte $\text{FAr}^+\text{AuF}_6^-$ die stabilste aller ArF^+ Verbindungen sein. ArF^+ Salze mit zweikernigen Anionen, wie $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ und $\text{Au}_2\text{F}_{11}^-$, könnten noch stabiler sein.

Alle unseren bisherigen Versuche zur Darstellung einer FAr^+ -Verbindung sind bislang erfolglos geblieben.

2. 3. 3. Darstellung und Kristallstruktur von $[\text{Au}_3\text{F}_7][(\text{SbF}_5)_3]$

$[\text{Au}_3\text{F}_7][(\text{SbF}_5)_3]$ kann durch Reduktion von Goldtrifluorid (AuF_3) nach den folgenden drei Methoden, die im präparativen Teil der Arbeit näher beschrieben sind, dargestellt werden.



Diese Verbindung ist thermisch sehr stabil und in aHF- oder Supersäure (SbF_5/HF)- Lösung bei Raumtemperatur schwer löslich. Durch Hydrolyse wird sie zu braunem Pulver zersetzt.

Schwarzbraune, nadelförmige Einkristalle werden durch Lösen des schwarzbraunen Feststoffes aus Reaktion **a)** bei 50°C in SbF_5/HF (1:1) und langsames Abkühlen auf Raumtemperatur erhalten.

Nach Reaktion **b)** und **c)** werden bei tiefer Temperatur (-80°C) auch diese Kristalle in kleiner Menge erhalten.

Durch die Röntgenstrukturanalyse wurde die Verbindung als $[(\text{Au}_3\text{F}_7)][(\text{SbF}_5)_3]$ charakterisiert.

$[(\text{Au}_3\text{F}_7)][(\text{SbF}_5)_3]$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe Pc . In einer Elementarzelle befinden sich vier Formeleinheiten und sie besitzt ein Volumen von 1624.5 \AA^3 . Die Gitterkonstanten sind folgende:

$$a = 9.991(1)\text{\AA} \quad b = 10.728(1)\text{\AA} \quad c = 15.222(1)\text{\AA}$$
$$\beta = 95.304(2)^\circ$$

Die Elementarzelle enthält sechs kristallographisch unabhängige Goldatome, sechs Antimonatome und 44 Fluoratome. Das entspricht zwei Formeleinheiten. Die Abbildung 32 und 33 zeigen die Kristallstruktur von $[(Au_3F_7)][(SbF_5)_3]$.

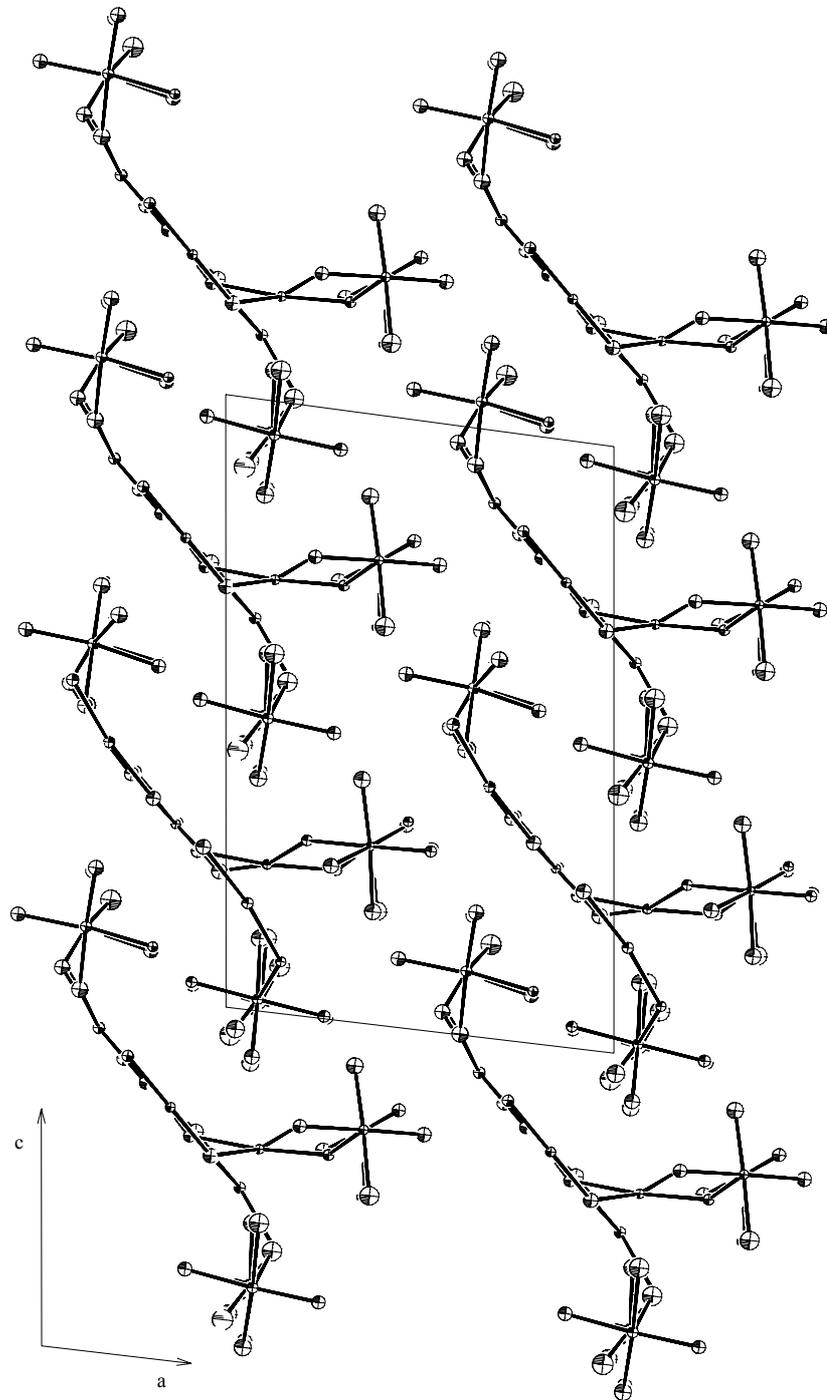


Abbildung 32. ORTEP-Zeichnung der Kristallstruktur von $(Au_3F_7)(SbF_5)_3$ mit Blick auf die ac -Ebene. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.

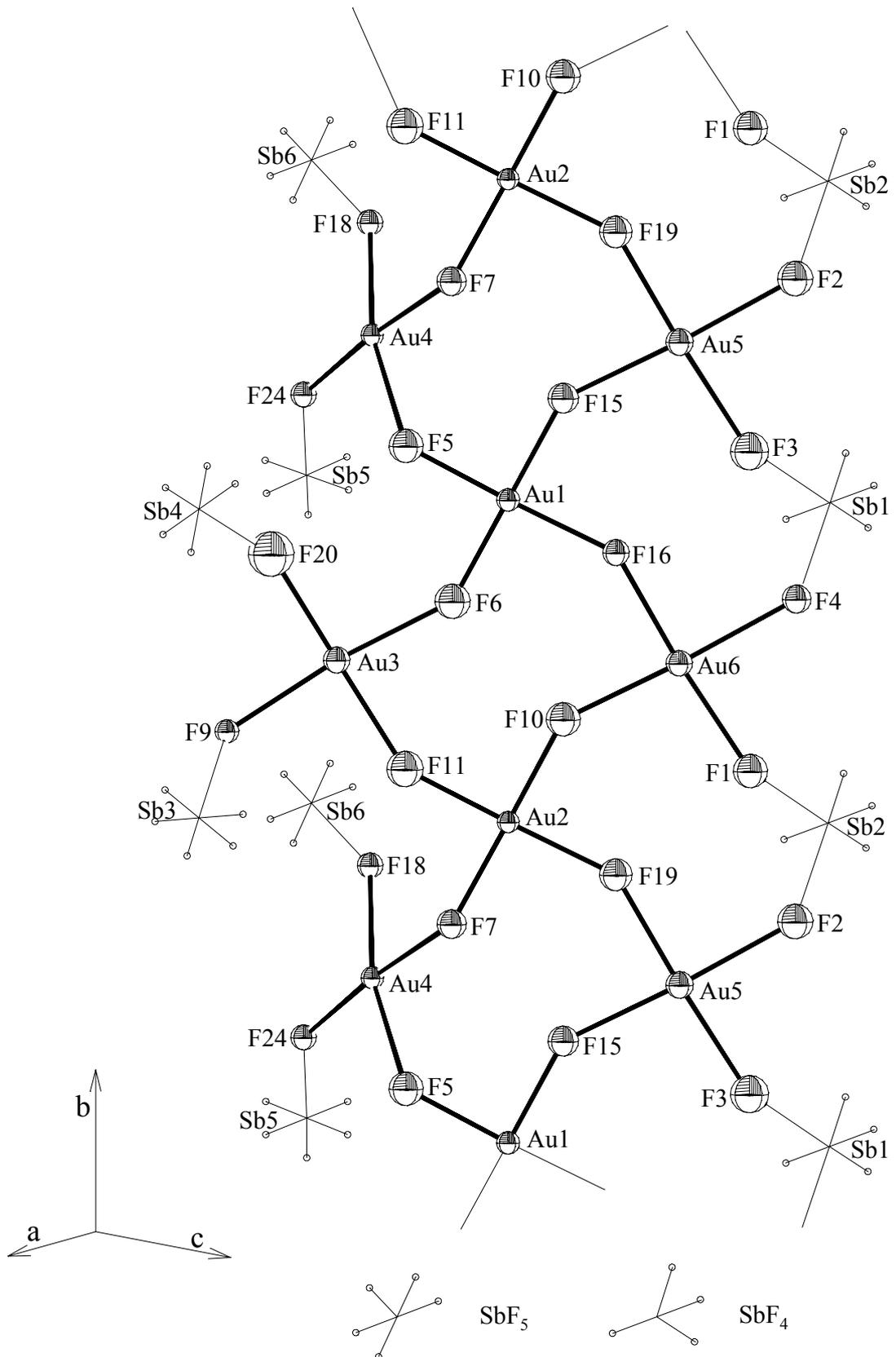


Abbildung 33. ORTEP-Zeichnung eines Ausschnitts der $(\text{Au}_3\text{F}_7)(\text{SbF}_5)_3$ -Kristallstruktur, der die Bänder entlang b zeigt. Die Antimoneinheiten SbF_5 und SbF_4 sind der besseren Übersicht wegen nur angedeutet. (Ähnliche Baueinheiten enthält auch die Struktur des $\text{Ag}[\text{AgF}_4]_2$.)^[64]

Die Struktur setzt sich zusammen aus ungeladenen Einheiten. Das sind unendliche Bänder die entlang der b-Achse laufen. Ein solches Band ist in Abbildung 31 gezeigt. Baueinheiten sind quadratisch planare AuF_4 -Gruppen und oktaedrische SbF_6 -Gruppen. Diese haben F-Atome gemeinsam und bilden achteckigen Ringe (vier Au- und F-Atome bzw. drei Au-, ein Sb- und vier F-Atome). (Abbildung 34)

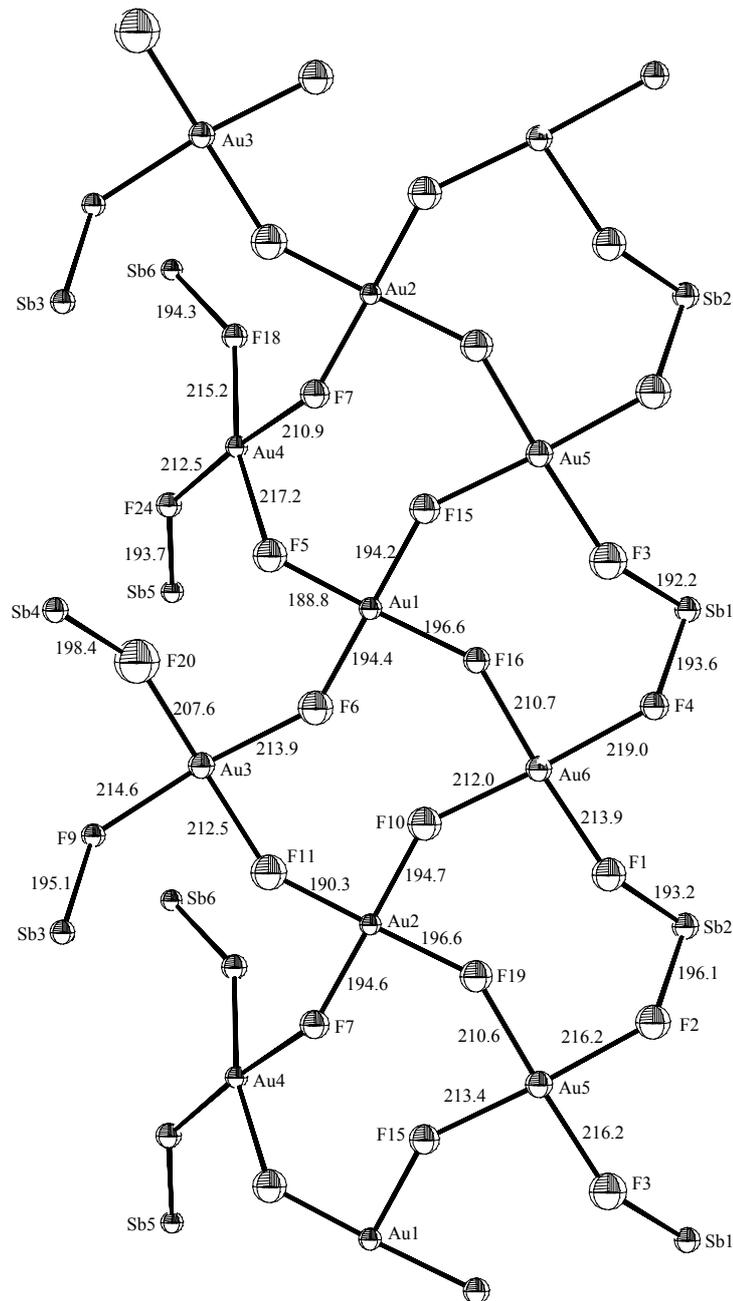


Abbildung 34. Ortep-Zeichnung des gleichen Ausschnittes wie Abbildung 33, die Bindungsabstände [pm] angibt.

Die oktaedrischen SbF_6 -Gruppen an den AuF_4 -Einheiten fungieren sowohl als terminale Liganden als auch als verbrückende Liganden über cis-ständige F-Atome.

Die Goldatome, die mit den vier Fluorliganden quadratisch koordiniert sind, haben drei chemisch unterschiedlich AuF_4 -Spezies.

$(\text{Au}_3\text{F}_7)(\text{SbF}_5)_3$ muß Au(II) und Au(III) im Verhältnis (2 : 1) enthalten. Eine Unterscheidung gelingt leicht über die Bindungsabstände.

- i) Die Au-F-Abstände für Au(3), Au(4), Au(5) und Au(6) liegen zwischen 207.6 pm und 219.0 pm, der Mittelwert beträgt 213.51 pm. Er entspricht dem Au-F-Abstand in der Kristallstruktur des $\text{Au}^{\text{II}}(\text{SbF}_6)_2$.^[59]
- ii) Die mittleren Au-F-Bindungsabstände für Au1 und Au2 betragen 193.5 pm und 194.1 pm. Das sind die Au(III)-Atome. Vergleiche den mittleren Abstand in der AuF_3 -Struktur (193.78 pm).^[62]

Alle Au-F-Einheiten sind Teil von Au-F-Au- oder Au-F-Sb-Brücken. Es zeigt sich, daß die Gold-Fluor Abstände recht wenig vom Antimonatom beeinflußt werden (Tabelle 15).

Tabelle 15. Vergleich der (Au-F)-Brückenbindungsabstandes von $(\text{Au}_3\text{F}_7)(\text{SbF}_5)_3$ -Verbindung mit anderen Gold-Fluor-Verbindungen. Im Wert [pm].

Molekül	Au(II)	Au(III)	Struktur Einheiten
$(\text{Au}_3\text{F}_7)(\text{SbF}_5)_3$	213.51	193.78	Band
$\text{Au}^{\text{II}}(\text{SbF}_6)_2\text{Au}^{\text{II}}(\text{AuF}_4)_2$	212.50	192.00	Schicht [59]
$\text{Au}(\text{SbF}_6)_2$	212.00	—	Raumnetz [59]
$\text{Au}^{\text{II}}(\text{AuF}_4)_2$	212.05	192.93	Schicht [64, 112]
AuF_3	—	199.80	Helikale Kette [61, 62]

Die Koordinationssphäre um Au senkrecht zu den Bänden wird durch F-Atome gebildet, die zu den SbF_5 -Gruppen benachbarten Bänder gehören (siehe Abbildung 35).

Betracht man nur Abstände bis 302 pm, so findet man um die dreiwertigen Goldatome Au1 und Au2 vier weitere Fluoratome.

Um die zweiwertigen Goldatome Au3, Au4, Au5 und Au6 werden jeweils drei weitere Fluoratome gefunden (Abbildung 35).

Die gemittelten Abstände betragen 294.30 pm für Au(III) bzw. 273.78 pm für Au(II).

Die ersten Koordinationssphäre liegen die Verhältnisse gerade umgekehrt (193.78 pm und 213.51 pm)

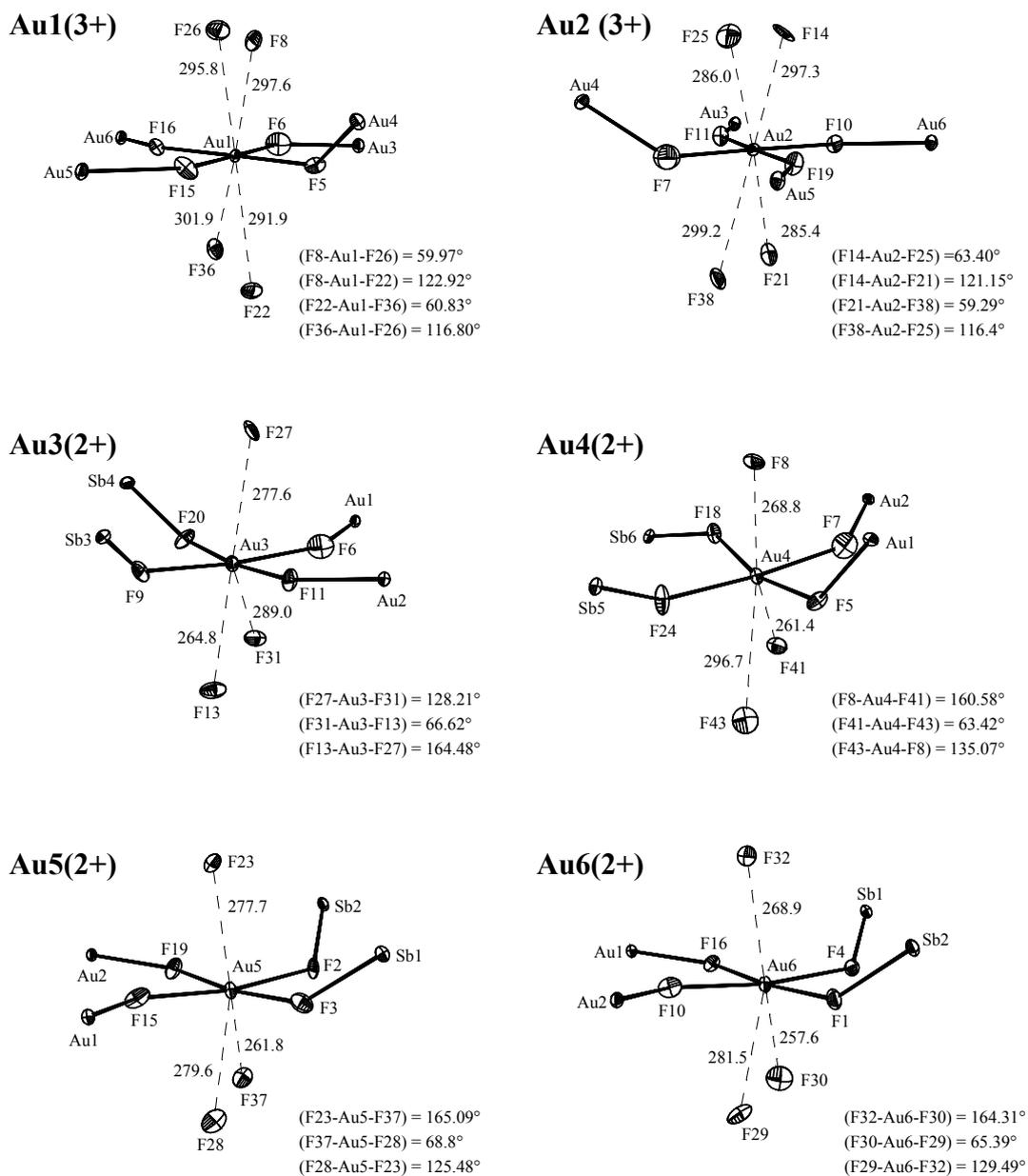


Abbildung 35. F-Koordinationspolyeder um Au²⁺ und Au³⁺. Werte in [pm]. Die kurzen Au-F-Abstände sind in Abb. 34 angegeben.

2. 3. 4. Die Darstellung und Kristallstruktur von $(\text{Au}_3\text{F}_8)(\text{SbF}_5)_2$

In Supersäurelösung, einer Mischung von SbF_5 und $a\text{HF}$ im Molverhältnis 1:8, kann die Verbindung $(\text{Au}_3\text{F}_8)(\text{SbF}_5)_2$ durch Photolyse von unlöslichem AuF_3 bei Raumtemperatur dargestellt werden.

Während der Photolyse färbt sich die Lösung gelb und es bilden sich langsam orangebraune plättchenförmige Kristalle. Aus der gelben Lösung läßt sich außerdem $\text{Au}(\text{SbF}_6)_2$ durch langsames Abkühlen auf -80°C isolieren.

Die Auswahl geeigneter orangebrauner Kristalle erfolgte unter einem gekühlten Stickstoffstrom. Die Röntgenmessung wurde bei einer Temperatur von -120°C durchgeführt.

$(\text{Au}_3\text{F}_8)(\text{SbF}_5)_2$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$. Die Elementarzelle enthält zwei Formeleinheiten und besitzt ein Volumen von $665.9(2) \text{ \AA}^3$. Gitterkonstanten sind folgend:

$$a = 9.049(2) \text{ \AA} \quad b = 8.424(2) \text{ \AA} \quad c = 9.645 \text{ \AA}$$

$$\beta = 115.08(1)^\circ$$

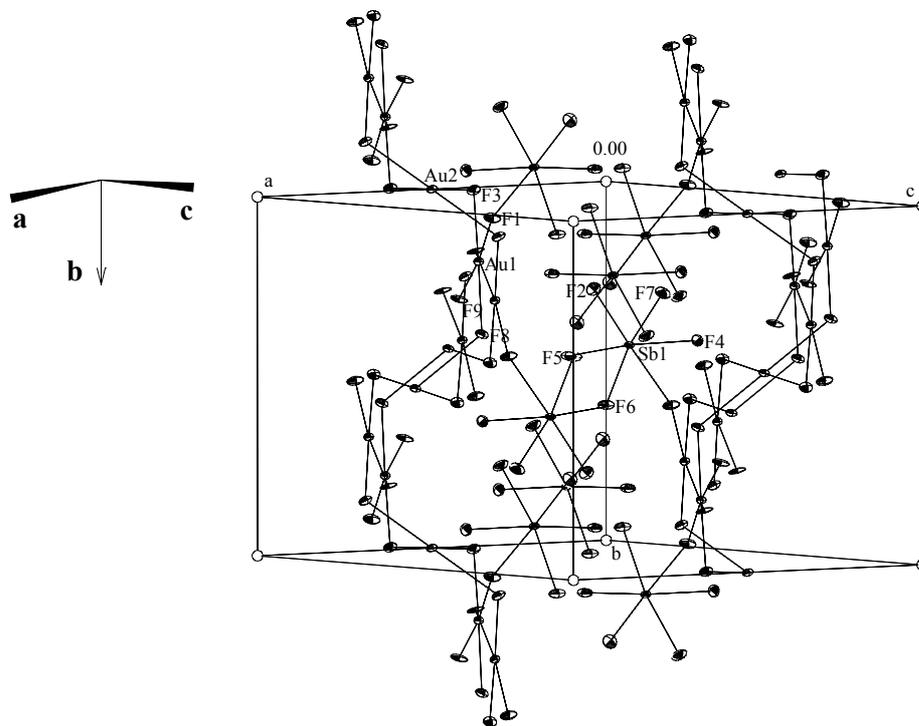


Abbildung 36. Ortep-Zeichnung der Kristallstruktur von $(\text{Au}_3\text{F}_8)(\text{SbF}_5)_2$ mit Blick entlang der Richtung $[101]$.

Mit der kristallographischen Analyse werden zwei Goldatome (Au1 und Au2), neun Fluoratome und ein Antimonatom in der Elementarzelle unterschieden. Au2 liegt auf einer speziellen Lage und die anderen Atome auf allgemeinen Lagen. $[(\text{Au}_3\text{F}_8)][(\text{SbF}_5)_2]$ hat eine Schichtstruktur. Die Schichten liegen senkrecht zur Richtung $[1\ 0\ \bar{1}]$ (Abbildung 34).

Die Schichten sind ein Netzwerk von Au- und F-Atomen und sie enthalten auch SbF_5 -Gruppen (siehe Abbildung 37a). Die große Platzbedarf der SbF_5 -Gruppen bewirkt eine Wellung der Schichten.

Die Art und Weise der Wellung ist in der Abbildung 37b zeigt.

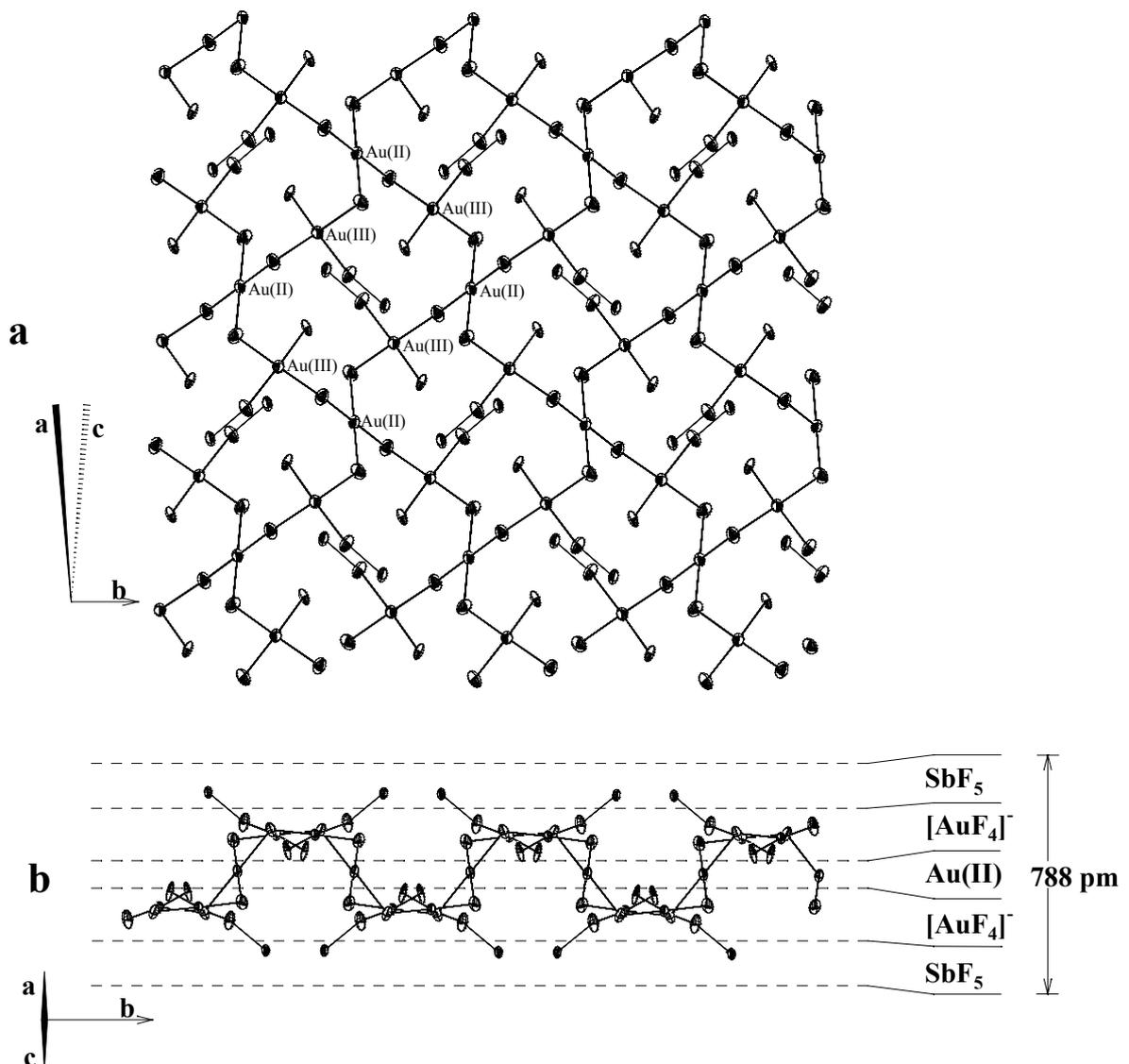


Abbildung 37. Ortep-Zeichnung der $(\text{Au}_3\text{F}_8)(\text{SbF}_5)_2$ -Schicht parallel zur $(1\ 0\ \bar{1})$ -Ebene a) und seine Seitenansicht b). Die Fluoratome der SbF_5 -Molekülen nicht gezeigt.

Au1 und Au2 sind quadratisch Planar von F koordiniert.

Die Oxidationszahlen werden wieder durch die Betrachtung der Au-F-Abstände analysiert.

Die (Au1-F)-Abstände sind mit 186.2 bis 198.7 pm von der erwarteten ($\text{Au}^{3+}\text{-F}$)-Länge (Tabelle.16).

Tabelle 16. Bindungsabstände und -Arten zwischen Au1 und Fluor (Werte in pm).

Bindung	Abstand	Bindungsart
Au(1)-F(9)*	1.862(6)	Terminale Bindung
Au(1)-F(3)	194.8(6)	F-Brücken Bindung
Au(1)-F(8)	195.3(6)	F-Brücken Bindung
Au(1)-F(1)*	198.7(6)	F-Brücken Bindung

(* F1 und F9 sind zueinander transständig.)

Die Au(2)-F-Bindungsabstände 212.9(6) und 214.6 pm sind die von zweiwertigem Gold.

Das SbF_5 -Molekül ist über ein F-Atom (F1) an das Au(III) koordiniert, wobei interessanterweise der Au-F-Bindungsabstand (198.7 pm) kürzer ist als der Sb-F-Abstand (202.7 pm).

Das ist der Grund, warum die Verbindung am besten als $(\text{Au}_3\text{F}_8)(\text{SbF}_5)_2$ oder $[\text{Au}(\text{AuF}_4)](\text{SbF}_5)_2$ und nicht als $(\text{Au}_3\text{F}_6)(\text{SbF}_6)_2$ formuliert wird (Abbildung 38).

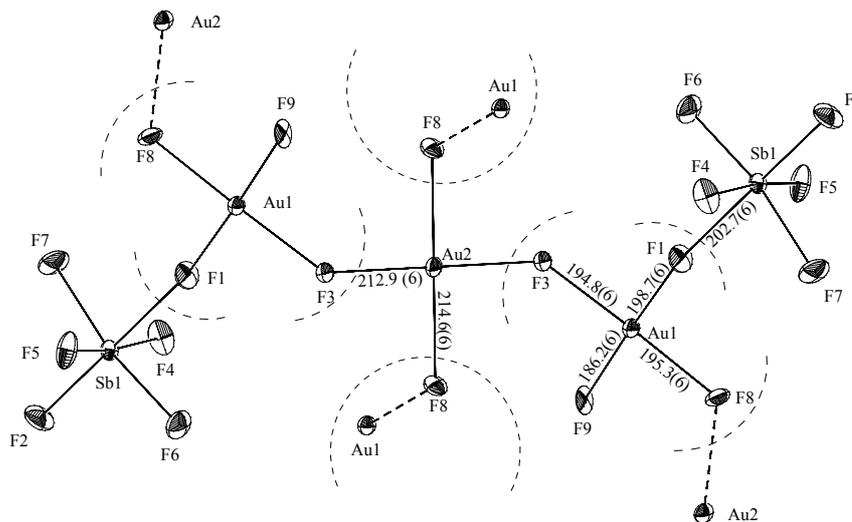


Abbildung 38. Ortep-Zeichnung zur Herleitung der Summenformel $(\text{Au}_3\text{F}_8)(\text{SbF}_5)_2$. Bindungsabständen pm.

Im Au-F-Netzwerk des $(\text{Au}_3\text{F}_8)(\text{SbF}_5)_2$ liegen Ringe vor, bestehend aus sechzehn Atomen, ganz analog zur $\text{Au}(\text{AuF}_4)_2$ - und $\text{Au}(\text{SbF}_6)_2\text{Au}(\text{AuF}_4)_2$ -Struktur^[59,64,112] (Abbildung 39).

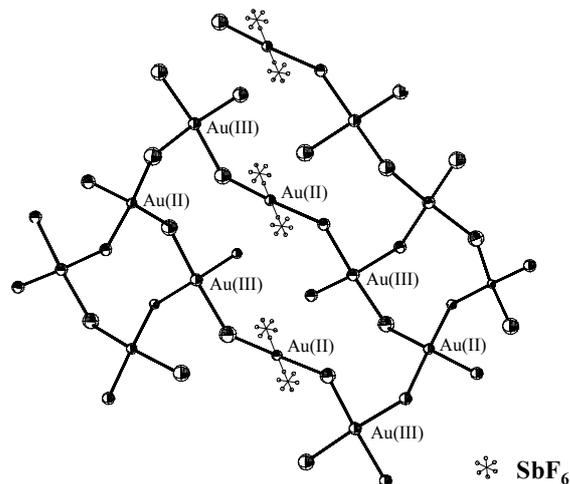
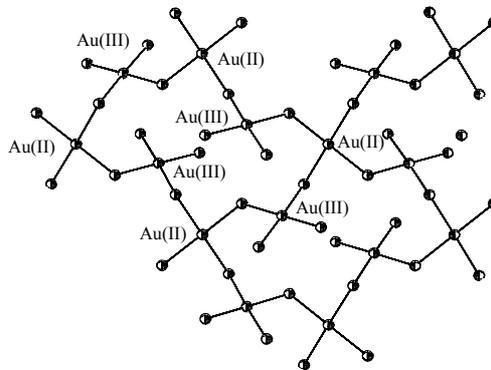
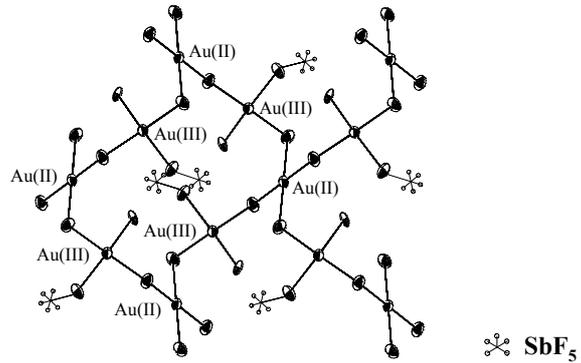
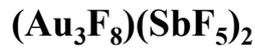


Abbildung 39. Ortep-Zeichnungen von Strukturausschnitten verschiedener gemischtvalenter Goldfluorverbindungen. Gemeinsam ist ein Au-F-Ring aus 16-Atomen. Die Bild für $\text{Au}(\text{AuF}_4)_2$ und $\text{Au}(\text{SbF}_6)_2\text{Au}(\text{AuF}_4)_2$ wurden aus der Literaturstellen [64, 112] entnommen und etwas modifiziert.

Au(II) hat in der 2. Koordinationssphäre zwei weitere F-Nachbarn, die von SbF₅-Gruppen der gleichen Schicht stammen. Die Abstände sind 272.7 pm (Abbildung 40a). Eine solche (4+2)-Koordination kann man auch in der M^{II}(AuF₄)₂-Struktur (M ; Pd^[67], Ag^[113], Au^[112]) und der Au(SbF₆)-Struktur^[59] beobachten.

Au(III) hat drei Nachbarn in der 2. Koordinationssphäre. Diese F-Atome stammen wieder von SbF₅ Gruppen. F4a gehört zu gleichen Schicht, F2 und F5b zu benachbarten Schichten (Abbildung 40b).

Benachbarte Schichten werden durch diese ionischen Wechselwirkungen zusammengehalten.

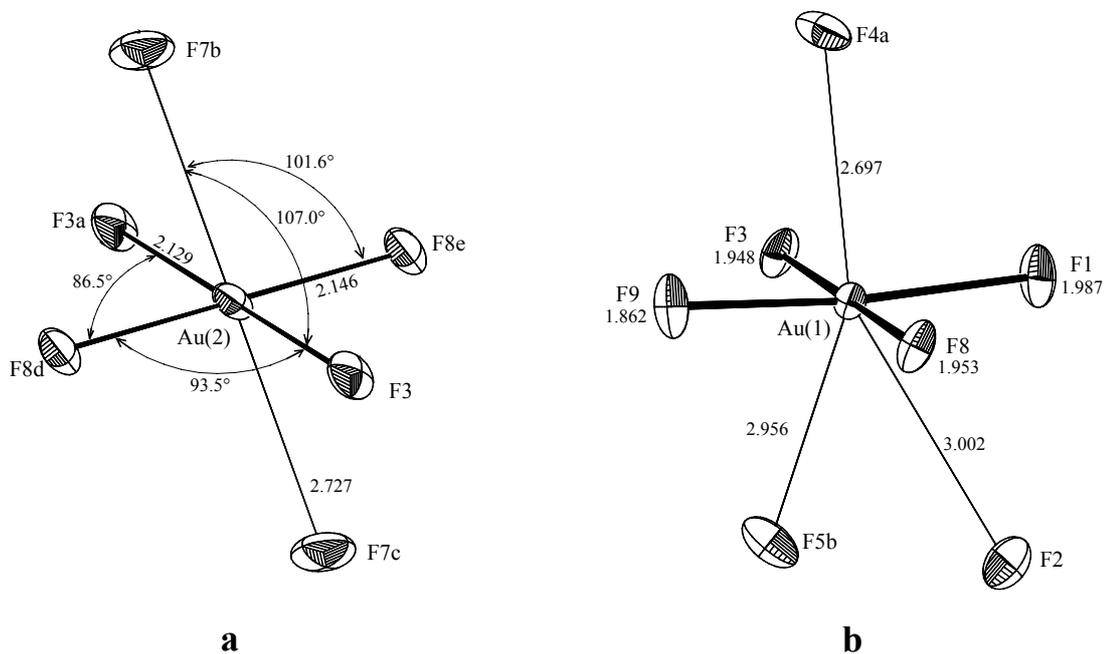


Abbildung 40. Koordinationspolyeder um Au²⁺ (a) und Au³⁺ (b). in Wert [Å].

Interessant ist die genaue Geometrie der Au-F-Sb-Brücke. Die M-F-Abstände sind gegenüber den Abständen zu den terminalen F-Atomen deutlich aufgeweitert und zwar für M = Sb stärker als für M = Au (Abbildung 38).

2. 3. 5. Die Darstellung und Kristallstruktur von $[\text{Au}(\text{HF})_2(\text{SbF}_6)_2] \cdot 2(\text{HF})$

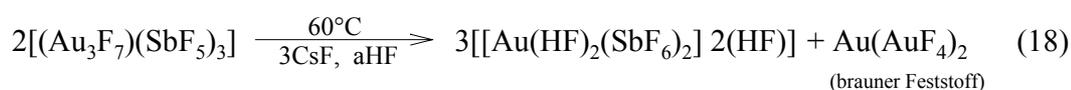
Um weitere unbekannte niedrigvalente Goldfluoride (z. B. Au_3F_7) darzustellen, wurde auch $(\text{Au}_3\text{F}_7)(\text{SbF}_5)_3$ mit CsF in aHF umgesetzt. Es entstand eine gelbe Lösung und ein brauner Feststoff. Der Feststoff wurde durch Zentrifugation abgetrennt. Die gelbe Lösung wurde im geschlossenen PFA-Rohr langsam von Raumtemperatur auf -80°C abgekühlt.

Es entstanden einer größere Menge von farblosen Kristallen und einer kleine Menge von gelben, würfelförmigen Kristallen.

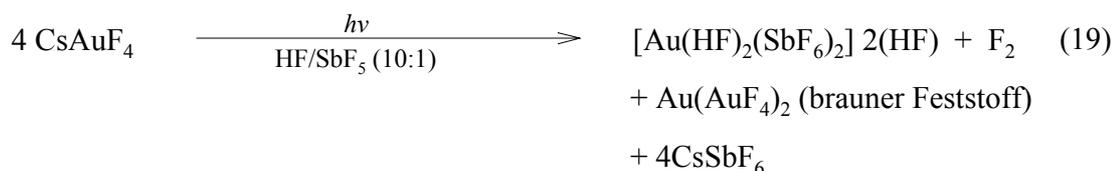
Die farblosen Kristalle enthielten kein Goldatom, wie ein einfacher Test zeigte (siehe Seite 128).

Die röntgenographische Vermessung der gelben Kristalle wurde dann bei -90°C durchgeführt. Trotz des schlechten Kristalldatensatzes ($R1 = 0.096$, $wR2 = 0.234$) konnte die Zusammensetzung der gelben Kristalle zu $[\text{Au}(\text{HF})_2(\text{SbF}_6)_2] \cdot 2\text{HF}$ bestimmt werden

Offenbar war folgende Reaktion abgelaufen.



Auch durch die Photolyse von CsAuF_4 in Supersäurelösung (10 Mol % SbF_5 in aHF) kann $[\text{Au}(\text{HF})_2(\text{SbF}_6)_2] \cdot 2\text{HF}$ dargestellt werden (Gl.19).



Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die trikline Elementarzelle enthält ein Molekül und besitzt ein Volumen von $300.0(5) \text{ \AA}^3$ (Abbildung 41).

Die Gitterkonstanten haben die folgenden Werte:

$$\begin{array}{lll} a = 5.523(6) \text{ \AA} & b = 5.864(6) \text{ \AA} & c = 9.299 (10) \text{ \AA} \\ \alpha = 89.49(2)^\circ & \beta = 85.60(2)^\circ & \gamma = 87.51(2)^\circ \end{array}$$

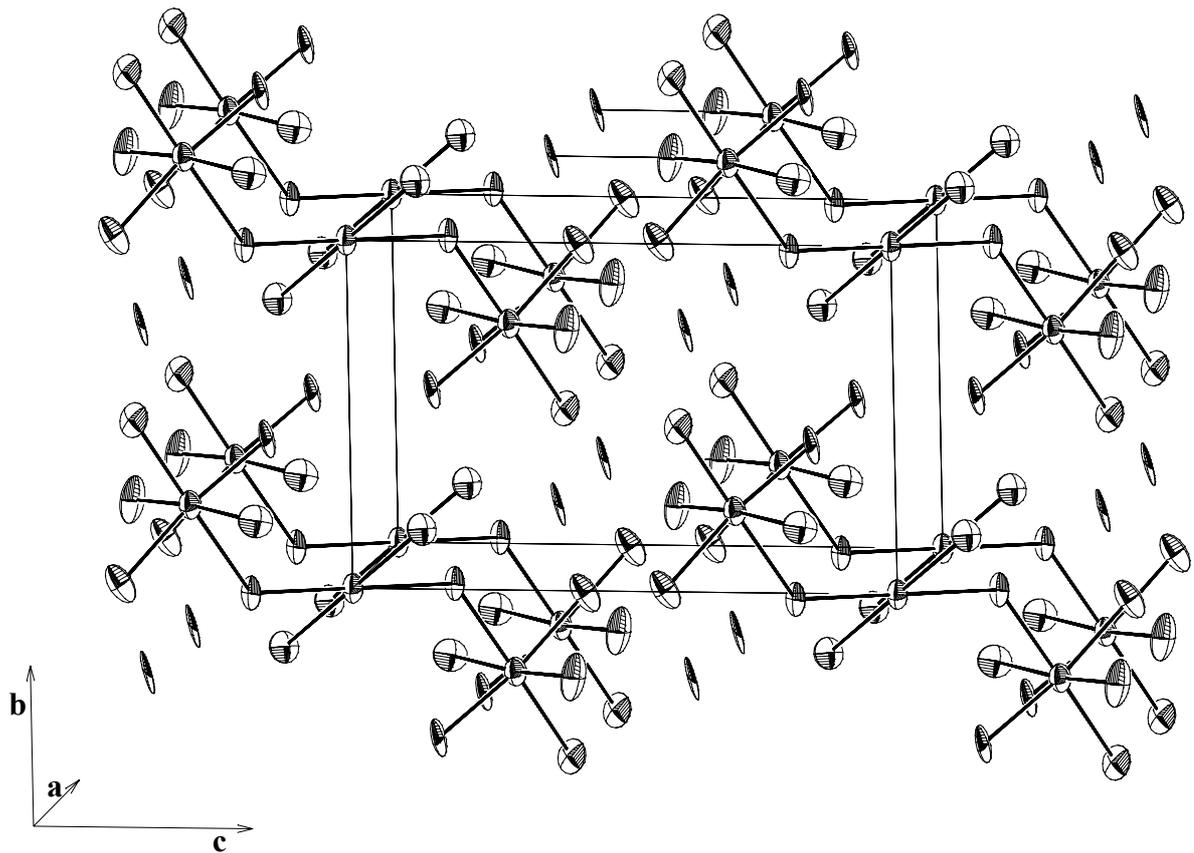


Abbildung 41. ORTEP-Zeichnung der Elementarzelle der $[\text{Au}(\text{HF})_2(\text{SbF}_6)_2] \cdot 2\text{HF}$ -Struktur. Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Mit der kristallographischen Analyse wurden ein Goldatom, ein Antimonatom und acht Fluoratom in der Elementarzelle identifiziert. Das Goldatom liegt auf einer speziellen Lage, Sb- und F-Atome auf allgemeinen Lagen.

Man beobachtet $[\text{SbF}_6]$ -Einheiten, isolierte Fluoratom und quadratische planare $[\text{AuF}_4]$ -Einheiten. So weit ergibt sich die Zusammensetzung $\text{AuSb}_2\text{F}_{16}$ (Abbildung 41).

Die Au-F-Abstände betragen 210.5(12) pm und 214.7(12) pm. Das sind Abstände, wie sie auch in $\text{Au}(\text{SbF}_6)_2$ ^[59] gefunden werden. Damit ist das Goldatom als Au^{2+} -Spezies bestimmt.

Die auftretende Ladungsdifferenz von vier wird mit vier Protonen ausgeglichen.

Um die Protonen zu lokalisieren, werden die (F-F)-Abstände in der Struktur betrachtet.

Die Bindungsabstände zwischen F1 und F2 (237.2 pm) bzw. F2 und F13 (249.0 pm) sind deutlich kleiner (270 pm) als die Summe der van-der-Waals-Radien der Fluoratome (siehe Abbildung 42a).

Man hat sich also die vier Fluoratome (je zweimal F1 und F2) als HF-Moleküle vorzustellen. Alternativ könnte F13 das Proton tragen. Dann müßte aber die Sb-F-Bindung (188.6 pm) stark aufgeweitet sein, was nicht der Fall ist.

Die Struktur von $[\text{Au}(\text{HF})_2(\text{SbF}_6)_2] \cdot 2(\text{HF})$ ist eine Stabpackung. Die Stäbe liegen entlang der c-Achse und sind aus zentrosymmetrischen Zwölfringen zusammengesetzt (Abbildung 42b).

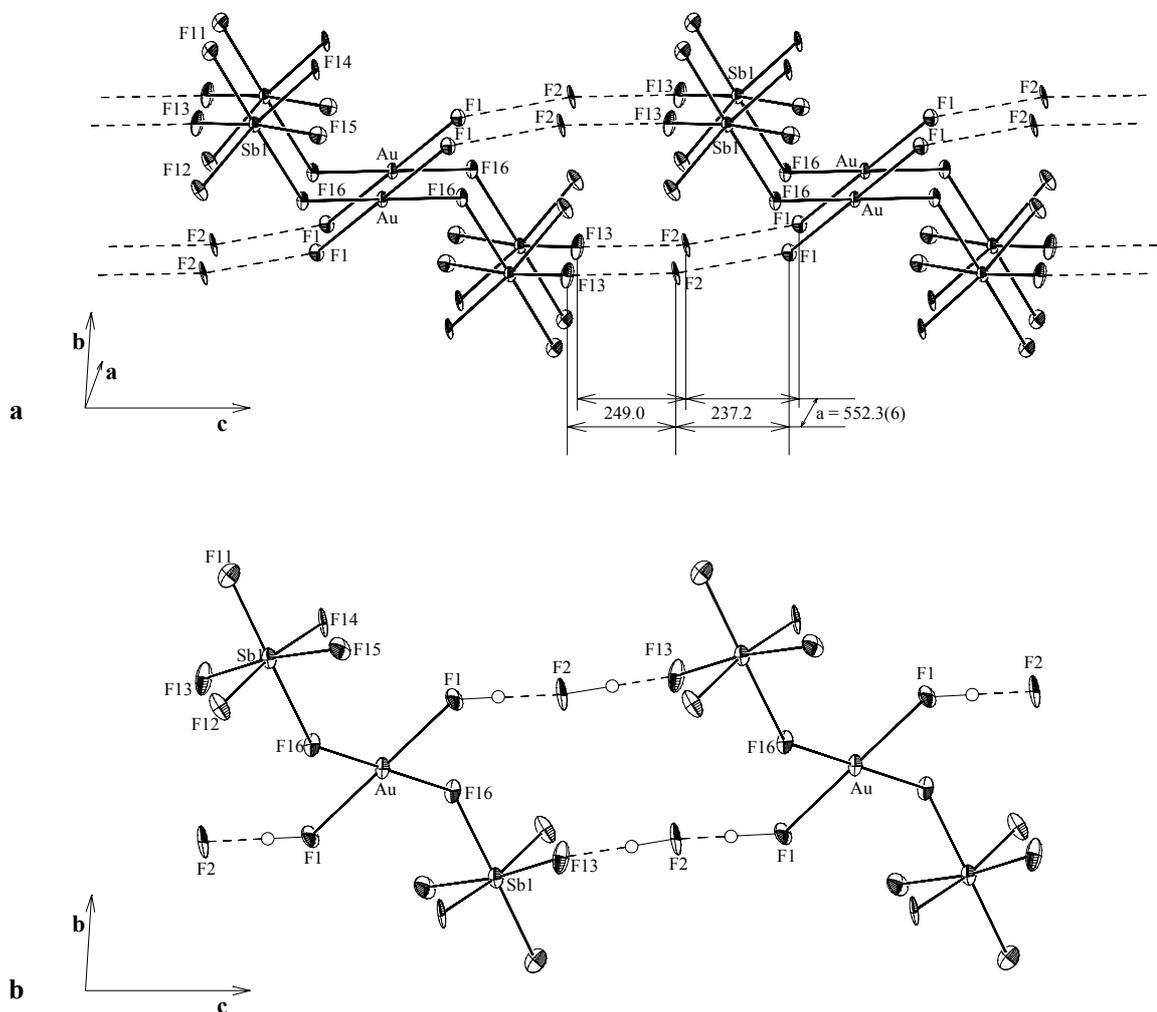


Abbildung 42. Vorstellung der Wasserstoffbrückenbindungen in der Kristallstruktur von $[\text{Au}(\text{HF})_2(\text{SbF}_5)_2] \cdot 2(\text{HF})$. Die Schwingungsellipsoide sind für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit angegeben. Die H-Atome sind als kleine Kugeln gekennzeichnet (**b**). Werte in pm.

Wenn F(1) und F(2) als Teile von HF-Molekülen angenommen werden, ist $[\text{Au}(\text{HF})_2(\text{SbF}_6)_2] \cdot 2\text{HF}$ offensichtlich die einzig bekannte HF-Koordinationsverbindung von Gold.

Die quadratisch planare Koordination von Au(II) wird durch zwei weitere F-Atome im Abstand von 272.2 pm ergänzt. Es resultiert ein stark gestrecktes Oktaeder, ganz im Einklang mit der zu erwartenden Jahn-Teller-Verzerrung (Abbildung 43a).

Die F-Atome der SbF_6 -Einheit bilden zwei Sorten von Sb–F–Au-Brücken und Sb–F–H–F-Brücken. Das führt zu einer deutlichen Verzerrung. Am stärksten aufgeweitet ist die Bindung zum F16-Atom, das die Sb–F–Au-Brücke bildet (Abbildung 43b).

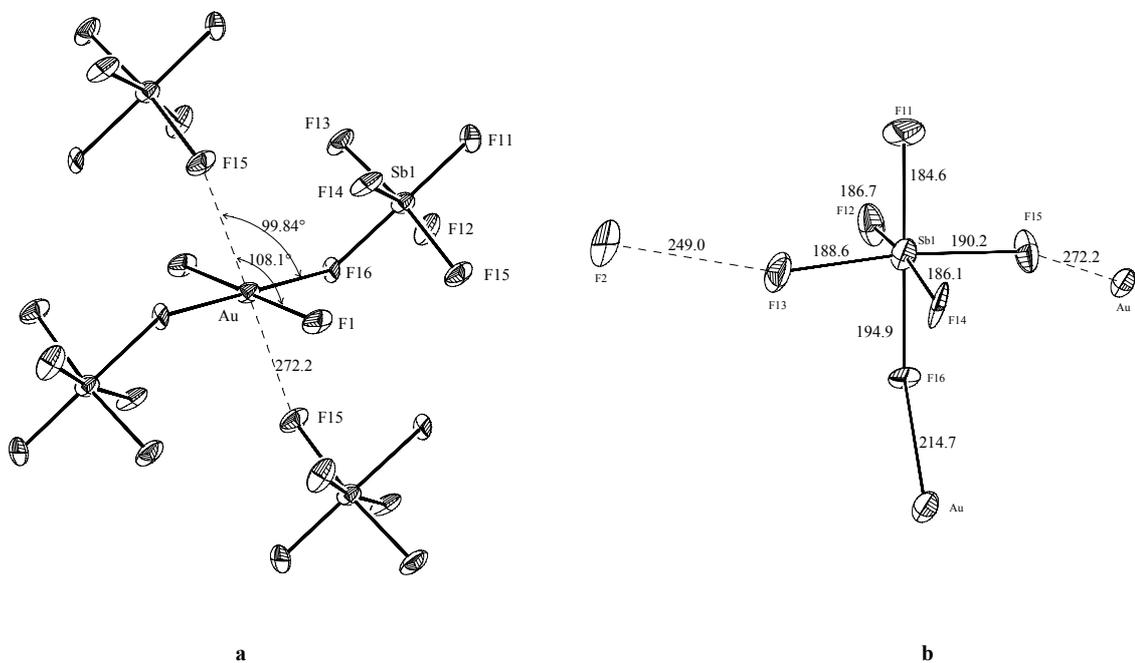


Abbildung 43. Ansicht des Koordinationspolyeders um Au^{II} -Atom (a) und die verzernte Oktaederstruktur des $[\text{SbF}_6]^-$ -Anions und seine Umgebung (b). Abstände in pm.