

## **3. Experimenteller Teil**

### **3.1 Allgemeine Angaben**

#### **3.1.1. Verwendete Geräte**

##### **Der Handschuhkasten**

Die Handhabung hydrolyseempfindlicher Substanzen erfolgt in einem Handschuhkasten der Firma Braun GmbH, Garching, Typ MB 150 B/G oder Typ MB 200 mit automatischer Gasreinigung (Molekularsieb und Kupferkatalysator). Diese garantieren einen Wasser- und Sauerstoffgehalt des verwendeten Schutzgases Argon von 0.1 bis 1 ppm.

##### **Das Raman-Spektrometer**

Die Raman-Spektren wurden in PFA-Röhrchen von 4 oder 8 mm Durchmesser mit einem Gerät der Firma Bruker, Typ RFS 100, aufgenommen.

Das FT-Raman-Spektrometer arbeitet mit einem Nd-YAG-Laser der Wellenlänge 1064 nm und Leistungen von 10-550 mW.

##### **Die Reaktionsapparatur**

Die Reaktionen wurden an einer Metallvakuumapparatur durchgeführt. Als Reaktionsgefäße dienten PFA (Polyperfluorethen-perfluorvinylether-Copolymerisat)-Röhrchen (Durchmesser 4, 8 und 15 mm) der Firma IFK- ISOFLUOR Kunststoffverarbeitungs GmbH, Neuss, daneben Gefäße aus Edelstahl und Monelautoklaven.

##### **Die Einkristallmessung**

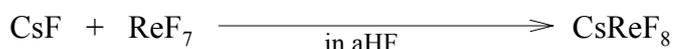
Die unter Verwendung einer speziellen Apparatur<sup>[114]</sup> auf einen Glasfaden montierten Kristalle wurden unter Stickstoffkühlung auf dem Vier-Kreis-Diffraktometer CAD4 der Firma ENRAF NONIUS, Delft, Niederlande oder dem Bruker-SMART-CCD-1000-TM-Diffraktometer mit MoK $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ ) und Graphitmonochromator, vermessen. Alle diese Arbeiten wurden von Herrn Prof. Seppelt durchgeführt. Auch die Strukturen wurden von Herrn Prof. Seppelt mit den Programmen SHELX 93 und 97<sup>[115,116]</sup> gelöst und verfeinert.

### 3. 1. 2. Ausgangssubstanzen

Au	stand zur Verfügung.
AuF <sub>3</sub>	dargestellt nach Lit. [118].
Br <sub>2</sub>	Fa. Merck
C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> SO <sub>2</sub> F	Fa. Bayer
CFCl <sub>3</sub>	stand zur Verfügung.
C <sub>3</sub> F <sub>8</sub>	stand zur Verfügung.
CsF	Fa. Aldrich, aufgeschmolzen in Pt-Tiegel und pulverisiert.
(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NF	dargestellt nach Lit. [24].
CH <sub>3</sub> CN	Fa. Merck, getrocknet nach Lit. [117].
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CN	Fa. Merck, getrocknet nach Lit. [117].
F <sub>2</sub>	Fa. Solvay.
HF	Spende der Fa. Bayer, getrocknet mit XeF <sub>2</sub>
KF	Fa. Aldrich, aufgeschmolzen in Pt-Tiegel und pulverisiert.
NaF	Fa. Aldrich, aufgeschmolzen in Pt-Tiegel und pulverisiert.
N <sub>2</sub> H <sub>6</sub> F <sub>2</sub>	aus N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ·2(H <sub>2</sub> O) und HF hergestellt.
NOF	dargestellt nach Lit. [118].
NO <sub>2</sub> F	dargestellt nach Lit. [118].
O <sub>2</sub> AuF <sub>6</sub>	dargestellt nach Lit. [68, 69].
RbF	Fa. Aldrich, aufgeschmolzen in Pt-Tiegel und pulverisiert.
Re-Pulver	Fa. Aldrich.
ReF <sub>7</sub>	dargestellt nach Lit. [119].
SbF <sub>5</sub>	Fa. Aldrich. Fluorierung von elementares Antimon bei 200°C.
UF <sub>6</sub>	Kernforschungszentrum Karlsruhe, stand zur Verfügung.
Xe	Fa. Linde
XeF <sub>2</sub>	dargestellt nach Lit. [120].

## 3. 2. Rhenium-Fluor-Verbindungen

### 3. 2. 1. Darstellung von Cäsiumoktafluororhenat(VII)



Diese Reaktion scheint einfach, ist aber schwierig durchzuführen.

1.00g (6.583mmol) CsF wurde im Handschuhkasten in ein PFA-Reaktionröhrchen eingewogen. Dann wurden 2.5g (7.832mmol) ReF<sub>7</sub> und 2ml aHF aufkondensiert.

Die Reaktionsmischung wird zunächst auf -78°C, dann auf -40°C erwärmt und die flüssige Phase abgezogen (Dauer etwa 3h). Das Reaktionsgefäß wird nun verschlossen auf Raumtemperatur gebracht und ½ h stehen lassen. Schließlich wird erneut auf -40°C abgekühlt.

Die Schritte, 1) Abziehen der flüssigen Phasen bei -40°, 2) Stehen lassen bei Raumtemperatur 3) erneutes Abkühlen auf -40°C, werden solange wiederholt, bis sich im 3. Schritt keine flüssige Phase mehr bildet.

Bei Raumtemperatur wurde das überschüssige ReF<sub>7</sub> abgezogen und 8 h im Hochvakuum getrocknet. Es hat sich ein gelbes mikrokristallines Pulver gebildet.

Zu Kristallzüchtung wurde 5ml Acetonitril auf das Pulver kondensiert. Bei -30°C löst es sich sehr gut in Acetonitril. Um die unlöslichen Stoffe abzutrennen, wurde nach dem Abschmelzen des PFA-Rohrs zentrifugiert. Das Lösemittel wurde im dynamischen Vakuum bei -30°C sehr langsam (0.2 ml/Std) abgepumpt. Es entstehen die gelben würfelförmigen Einkristalle.

#### Beobachtungen:

- 1) In verdünnter Lösung keine Reaktion, weder bei Raumtemperatur noch bei -78°C.
- 2) Nach der Trocknung bei -40°C und Erwärmen bildet sich erneut eine farblose Flüssigkeit, beim Abkühlen kondensiert ein gelber Feststoff (ReF<sub>7</sub>).
- 3) >80°C Zersetzung zum violetten Feststoff (Cs<sub>2</sub>ReF<sub>8</sub>).
- 4) In Acetonitril oberhalb -10°C Zersetzung zum violetten Feststoff (Cs<sub>2</sub>ReF<sub>8</sub>).
- 5) Hydrolyse- und luftempfindlich.

**Raman-Spektrum** (gelbe Krist. 1064nm, 100mW):

$$\nu = 681 (100), 542 (5), 442 (15), 430 (2) \text{ cm}^{-1}.$$

### 3. 2. 1. 1. Strukturaufklärung der Verbindung CsReF<sub>8</sub>

**Tabelle 1.** Kristall- und Strukturdaten von CsReF<sub>8</sub>.

Verbindung	CsReF <sub>8</sub>	
Farbe und Kristallform	hellgelbe Würfel	
Summenformel	Cs F8 Re	
Molmasse	471.11 g/mol	
Meßtemperatur	173(2) K	
MoK $\alpha$ -Wellenlänge	71.069 pm	
Kristallsystem	tetragonal	
Raumgruppe	P4/nmm	
Gitterkonstante	a = 775.3(3) pm b = 775.3(3) pm c = 509.7(2) pm	$\alpha = 90^\circ$ . $\beta = 90^\circ$ . $\gamma = 90^\circ$ .
Zellvolumen	0.3064(2) nm <sup>3</sup>	
Anzahl der Formeleinheiten pro Zelle	Z = 2	
Dichte (berechnet)	5.107 Mg/m <sup>3</sup>	
Linearer Absorptionskoeffizient	25.780 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	404	
Kristallgröße	0.1 x 0.1 x 0.1 mm <sup>3</sup>	
Meßbereich	4.79° < $\theta$ < 29.98°.	
Vermessener hkl-Bereich	-10 ≤ h ≤ 0, 0 ≤ k ≤ 10, -7 ≤ l ≤ 0	
Gesamtzahl gemessener Reflexe	481	
davon symmetrieunabhängige Reflexe	270 [R(int) = 0.0323]	
Vollständigkeit zu $\theta = 29.98^\circ$	96.8 %	
Reflexe verwendet I > 2 $\sigma$ (I)	236	
Strukturverfeinerung (gegen F <sup>2</sup> )	Vollmatrix-Kleinste-Fehlerquadrate	
Reflexe / restraints / Parameter	270 / 0 / 18	
Gütefaktor (gegen F <sup>2</sup> )	1.134	
R [I > 2 $\sigma$ (I)]	R1 = 0.0331, wR2 = 0.0539	
R (alle Daten)	R1 = 0.0444, wR2 = 0.0568	
max. / min. Restelektronendichte	1.795 und -1.932 eÅ <sup>-3</sup>	

**Tabelle 2.** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für  $\text{CsReF}_8$

Atom	x	y	z	U(eq)
Cs	0.7500	0.2500	0.5000	18(1)
Re	0.2500	0.2500	0.1025(2)	18(1)
F(1)	0.1064(6)	0.1064(6)	0.3098(16)	40(2)
F(2)	0.0444(12)	0.2500	-0.0865(16)	64(3)

**Tabelle 3.** Bindungslängen [pm] und Winkel [ $^\circ$ ] für  $\text{CsReF}_8$ .

Cs-F(2)#1	310.7(8)	F(2)#5-Re-F(2)#6	74.5(3)
Cs-F(1)#2	313.3(3)	F(2)#6-Re-F(2)#7	117.7(6)
Re-F(2)	186.3(8)	F(2)#6-Re-F(2)	74.5(3)
Re-F(1)	189.6(7)	F(2)#5-Re-F(1)	142.3(1)
Re-Cs#3	437.4(2)	F(2)-Re-F(1)	77.6(3)
F(1)-Cs#3	313.3(3)	F(1)#4-Re-F(1)	71.9(2)
F(2)-Cs#10	310.7(8)	F(1)#4-Re-F(1)#5	71.9(2)
F(2)-Cs#9	376.1(1)	F(1)-Re-F(1)#12	112.3(5)
		F(2)#5-Re-F(1)#8	142.3(1)

Verwendete Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome:

#1;  $x+1, y, z+1$  #2;  $x+1, y, z$  #3;  $-x+1, -y, -z+1$  #4;  $-x+1/2, y, z$  #5;  $-x+1/2, y+1/2, z$   
 #6;  $y, x, z$  #7;  $y, -x+1/2, z$  #8;  $x, -y+1/2, z$  #9;  $x-1, y, z$  #10;  $x-1, y, z-1$

**Tab. 4.** Anisotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für  $\text{CsReF}_8$ .

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cs	15(1)	15(1)	24(1)	0	0	0
Re	19(1)	19(1)	16(1)	0	0	0
F(1)	29(2)	29(2)	61(4)	11(3)	11(3)	0(3)
F(2)	70(6)	51(5)	70(6)	0	-52(5)	0

### 3. 2. 2. Versuch zur Darstellung von Cs<sub>2</sub>ReF<sub>9</sub>

CsF und CsReF<sub>8</sub> wurden im Molverhältnis 1:1 in einem CaF<sub>2</sub>-Tiegel zusammengemischt und im Autoklaven 40 h auf 350° erhitzt (F<sub>2</sub>-Druck 90 bar). Nach dem schrittweisen Abkühlen (0.05°C/min) wird bei Raumtemperatur ein intensiv gelber Feststoff isoliert.

Die Banden im Raman-Spektrum deuten darauf hin, daß es sich bei dem Feststoff um ein Gemisch aus einer größeren Menge von CsReF<sub>8</sub> (Bande 681 cm<sup>-1</sup>) und einer kleinen Menge von einer oder mehreren unbekannt Substanzen handelt (zwei mittelstarken Banden bei **622** und **583** cm<sup>-1</sup>). Nach der Umkristallisation in Acetonitril wurde nur CsReF<sub>8</sub> isoliert.

**Raman-Spektrum** (gelber Feststoff, 1064 nm, 50 mW):

$$\nu = \mathbf{681} (100), \mathbf{622} (35), \mathbf{583} (15), 536 (5), 509 (5), 443 (30, \text{br.}) \text{ cm}^{-1}.$$

### 3. 2. 3. Versuch zur Darstellung von $K_2ReF_9$

208 mg (1.12 mmol) elementares Rhenium und 195 mg (3.36 mmol) Kaliumfluorid werden in einem  $CaF_2$ -Tiegel zusammengewogen und im Autoklaven 20 h auf  $400^\circ C$  erhitzt ( $F_2$ -Druck 40 bar).

Nach dem schrittweisen Abkühlen ( $0.05^\circ C/min$ ) wird ein gelber Feststoff und ein violetter Feststoff isoliert.

Die Raman-Schwingungsbanden des gelbes Reaktionsproduktes zeigen  $KReF_8$  ( $687\text{ cm}^{-1}$ ) neben geringen Mengen von violetter  $[ReF_8]^{2-}$  ( $649\text{ cm}^{-1}$ ) und  $[ReOF_6]^-$  ( $\nu_{(Re-O)}$  bei  $1003\text{ cm}^{-1}$ ). Beim violetten Feststoff handelt es sich nach den Raman-Spektren um reines  $K_2ReF_8$ .

Nach Lösen des gelben Feststoffes in Acetonitril und Abkühlen der Lösung auf  $-40^\circ C$  wurde ein farbloser Kristall von  $KOReF_6$  isoliert und röntgenanalytisch untersucht.

**Raman-Spektren** (1064 nm, 50 mW), Werte in Klammern sind die Intensitäten.

- Der gelbe Feststoff:  $KReF_8 / KReOF_6$

$\nu = 1003$  (25), **687** (100), 663 (25), 648 (25), 565 (5), 528 (5), 450 (28), 426 (15),  
407 (15), 384 (8), 343 (10)  $cm^{-1}$ .

- Der violette Feststoff:  $K_2ReF_8$ :

$\nu =$  **649** (100), 515 (10), 426 (20), 414(18), 393 (24), 382 (25)  $cm^{-1}$ .

- Die farblose Kristalle von  $KReOF_6$  :

$\nu =$  **1008** (100), 654 (75), 454 (50), 344 (35)  $cm^{-1}$ .

### 3. 2. 3. 1. Strukturaufklärung der Verbindung $\text{KReOF}_6$ .

**Tabelle 1.** Kristall- und Strukturdaten von  $\text{KReOF}_6$ .

Verbindung	$\text{KReOF}_6$	
Farbe und Kristallform	farblose Würfel	
Summenformel	F6 K O Re	
Molmasse	355.30 g/mol	
Meßtemperatur	190(2) K	
MoK $\alpha$ -Wellenlänge	71.069 pm	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	Pcmb	
Gitterkonstante	a = 530.75(5) pm	$\alpha = 90^\circ$ .
	b = 941.82(8) pm	$\beta = 90^\circ$ .
	c = 1027.43(10) pm	$\gamma = 90^\circ$ .
Zellvolumen	0.51358(8) nm <sup>3</sup>	
Anzahl der Formeleinheiten pro Zelle	Z = 4	
Dichte (berechnet)	4.595 Mg/m <sup>3</sup>	
Linearer Absorptionskoeffizient	24.527 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	624	
Kristallgröße	0.2 x 0.2 x 0.2 mm <sup>3</sup>	
Meßbereich	$3.84^\circ < \theta < 39.97^\circ$ .	
Vermessener hkl-Bereich	$-9 \leq h \leq 0, 0 \leq k \leq 17, -18 \leq l \leq 0$	
Gesamtzahl gemessener Reflexe	1212	
davon symmetrieunabhängige Reflexe	1209 [R(int) = 0.1354]	
Vollständigkeit zu $\theta = 39.97^\circ$	72.7 %	
Reflexe verwendet $I > 2\sigma(I)$	1148	
Strukturverfeinerung (gegen $F^2$ )	Vollmatrix-Kleinste-Fehlerquadrate	
Reflexe / restraints / Parameter	1209 / 0 / 48	
Gütefaktor (gegen $F^2$ )	1.223	
R [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0271, wR2 = 0.0782	
R (alle Daten)	R1 = 0.0290, wR2 = 0.0786	
max. / min. Restelektronendichte	2.415 und -4.564 eÅ <sup>-3</sup>	

**Tabelle 2.** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für  $\text{KReOF}_6$ .

Atom	x	y	z	U(eq)
Re(1)	0.3438(1)	0.2500	0.0435(1)	4(1)
K(1)	-0.759(3)	0.0000	0.2500	10(1)
F(1)	0.1482(8)	0.2500	-0.1120(4)	10(1)
F(2)	0.274(8)	0.2500	0.1374(4)	9(1)
F(3)	0.4625(7)	0.1313(4)	0.1795(3)	14(1)
F(4)	0.2534(6)	0.0595(3)	0.0037(3)	11(1)
O(1)	0.6154(11)	0.2500	-0.0390(5)	13(1)

**Tabelle 3.** Bindungslängen [pm] und Winkel [ $^\circ$ ] für  $\text{KReOF}_6$ .

Re(1)-O(1)	167.2(6)	Re(1)-F(1)	190.5(4)
Re(1)-F(3)	189.7(3)	Re(1)-F(2)	193.7(4)
Re(1)-F(4)	190.2(3)	Re(1)-K(1)	387.41(9)
O(1)-Re(1)-F(3)	95.00(19)	F(3)-Re(1)-F(1)	142.99(11)
O(1)-Re(1)-F(1)	92.6(2)	F(4)-Re(1)-F(1)	71.47(11)
O(1)-Re(1)-F(2)	179.4(2)	F(3)-Re(1)-F(2)	85.47(15)
O(1)-Re(1)-F(4)	96.24(12)	F(4)-Re(1)-F(2)	83.58(11)
F(1)-Re(1)-F(2)	86.86(18)	F(4)#1-Re(1)-F(4)	141.3(2)
F(3)-Re(1)-F(4)	71.71(15)	F(3)-Re(1)-F(4)#1	142.95(15)
F(3)-Re(1)-F(3)#1	72.2(2)		

Verwendete Symmetrieeoperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1 x,-y+1/2,z

**Tabelle 4.** Anisotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für  $\text{KReOF}_6$ .

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Re(1)	3(1)	4(1)	4(1)	0	0(1)	0
K(1)	14(1)	6(1)	9(1)	1(1)	0	0
F(1)	9(2)	16(2)	4(2)	0	-3(1)	0
F(2)	8(2)	13(2)	7(2)	0	4(1)	0
F(3)	18(1)	14(1)	9(1)	4(1)	-6(1)	3(1)
F(4)	13(1)	6(1)	14(1)	-3(1)	-2(1)	0(1)
O(1)	6(2)	21(3)	10(2)	0	2(2)	0

### 3. 2. 4. Versuch zur Darstellung von $(\text{CH}_3)_4\text{NReF}_8$

60 mg (0.631 mmol)  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{F}^-$  werden im Handschuhkasten abgewogen. An der Metallvakuumapparatur werden 300 mg (0.94 mmol)  $\text{ReF}_7$  aufkondensiert und das Reaktionsröhrchen abgeschmolzen. Man läßt ohne Lösemittel zwei Tage bei  $-78^\circ\text{C}$  stehen. Ab und zu wird vorsichtig geschüttelt. Es wird sehr vorsichtig bis auf  $-50^\circ\text{C}$  gebracht. Das überschüssige  $\text{ReF}_7$  wird im Temperaturbereich von  $-50^\circ\text{C}$  bis Raumtemperatur im dynamischen Vakuum abgepumpt. Das Reaktionsprodukt wiegt 260 mg. Sein Raman-Spektrum ist das in Literaturstelle [29] für  $(\text{CH}_3)_4\text{NReF}_8$  gegebene. Das gelbe mikrokristalline Salz löst sich in Acetonitril mit gelber Farbe.

Durch Umkristallisation der Rohprodukte aus Acetonitril wurden zartgelbe würfel- und plättchenförmige Kristalle erhalten. Nach Röntgenstrukturanalyse und Raman-Spektren handelt es sich hierbei um Mischkristalle aus  $(\text{CH}_3)_4\text{N}(\text{ReF}_8)$  und  $(\text{CH}_3)_4\text{N}(\text{ReF}_7)$ . Das Raman-Spektrum zeigt, daß bei der Umkristallisation in Acetonitril eine Reduktion des Rheniums ( $-10^\circ\text{C}$  bis  $-40^\circ\text{C}$ ) stattfindet.

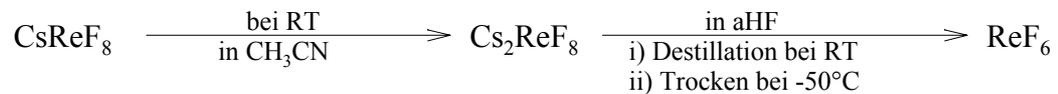
#### Beobachtung:

- 1) Bei Raumtemperatur stabil.
- 2) In organischen Lösemitteln (z. B. Acetonitril, Propionitril) oberhalb  $-20^\circ\text{C}$  Zersetzung zum violetten Feststoff.

#### Raman-Spektren für die Anionen

- das gelbes Reaktionsprodukt (1064 nm, 100 mW),  $(\text{CH}_3)_4\text{N}\cdot\text{ReF}_8$ :  
 $\nu = 678$  (100), 554 (5), 438 (20, br.)  $\text{cm}^{-1}$ .
- die gelben Kristalle (1064 nm, 400mW),  $(\text{CH}_3)_4\text{N}\cdot(\text{ReF}_7, \text{ReF}_8)$ :  
 $\nu = 690$  (100), 679 (100), 610 (15), 555 (5), 443 (40, br.), 264 (30)  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3. 2. 5. Darstellung von $\text{ReF}_6$



Das violette  $\text{Cs}_2\text{ReF}_8$  dissoziiert in aHF zu den  $\text{ReF}_6$  und Cs-Salz.

Diese gelbe Lösung wurde durch Destillation im dynamischen Vakuum bei Raumtemperatur vom Cs-Salz getrennt. Dann wurde bei  $-50^\circ\text{C}$  HF abgezogen und weiter getrocknet bis in der Kühlfälle keine Flüssigkeit mehr ausfriert.

Der gelbe plättchenförmige Einkristall von  $\text{ReF}_6$  bilden sich langsamen Abkühlen der konzentrierten Lösung auf  $-80^\circ\text{C}$ .

#### **Beobachtung:**

- 1) Hydrolyse- und luftempfindlich.
- 2) Unter Vakuum im der PFA-Röhren max. 3 Tage haltbar (unter  $\text{F}_2$  stabil).

**Raman-Spektrum** ( $-2^\circ\text{C}$ , 1064 nm, 400mW):

$$\nu = 755 (100), 581 (10, \text{br.}), 246 (20, \text{br.}) \text{ cm}^{-1}.$$

### 3. 2. 5. 1. Strukturaufklärung der Verbindung ReF<sub>6</sub>

**Tabelle 1.** Kristall- und Strukturdaten von ReF<sub>6</sub>

Verbindung	<b>ReF<sub>6</sub></b>	
Farbe und Kristallform	gelbe Plättchen	
Summenformel	F <sub>6</sub> Re	
Molmasse	300.20 g/mol	
Meßtemperatur	190(2) K	
MoK $\alpha$ -Wellenlänge	71.069 pm	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	Pcmn	
Gitterkonstante	a = 496.86(9) pm b = 856.9(3) pm c = 942.83(14) pm	$\alpha = 90^\circ$ . $\beta = 90^\circ$ . $\gamma = 90^\circ$ .
Zellvolumen	401.44(18) Å <sup>3</sup>	
Anzahl der Formeleinheiten pro Zelle	Z = 4	
Dichte (berechnet)	4.967 Mg/m <sup>3</sup>	
Linearer Absorptionskoeffizient	30.300 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	516	
Kristallgröße	0.4 x 0.4 x 0.2 mm <sup>3</sup>	
Meßbereich	4.32° < $\theta$ < 34.95°.	
Vermessener hkl-Bereich	-8 ≤ h ≤ 3, -13 ≤ k ≤ 0, -15 ≤ l ≤ 15	
Gesamtzahl gemessener Reflexe	2593	
davon symmetrieunabhängige Reflexe	916 [R(int) = 0.0555]	
Vollständigkeit zu $\theta = 34.95^\circ$	99.5 %	
Reflexe verwendet I > 2 $\sigma$ (I)	819	
Strukturverfeinerung (gegen F <sup>2</sup> )	Vollmatrix-Kleinste-Fehlerquadrate	
Reflexe / restraints / Parameter	916 / 0 / 37	
Gütefaktor (gegen F <sup>2</sup> )	1.235	
R [I > 2 $\sigma$ (I)]	R1 = 0.0380, wR2 = 0.0919	
R (alle Daten)	R1 = 0.0428, wR2 = 0.0944	
max. / min. Restelektronendichte	2.921 und -4.504 eÅ <sup>-3</sup>	

**Tabelle 2.** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für  $\text{ReF}_6$

Atom	x	y	z	U(eq)
Re	0.0894(1)	0.2500	0.3722(1)	10(1)
F(1)	-0.2038(14)	0.2500	0.4889(6)	21(1)
F(2)	0.2440(10)	0.4001(5)	0.4811(4)	18(1)
F(3)	0.3865(12)	0.2500	0.2580(6)	17(1)
F(4)	-0.0633(10)	0.4000(6)	0.2631(4)	21(1)

**Tabelle 3.** Bindungslängen [pm] und Winkel [ $^\circ$ ] für  $\text{ReF}_6$ .

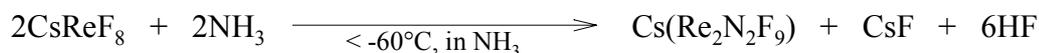
Re-F(1)	182.5(6)	Re-F(3)	182.7(6)
Re-F(2)	181.6(4)	Re-F(4)	181.2(4)
F(2)-Re-F(1)	89.8(2)	F(4)-Re-F(1)	90.5(2)
F(2)-Re-F(3)	89.5(2)	F(4a)-Re-F(4)	90.3(3)
F(1)-Re-F(3)	179.0(3)	F(4a)-Re-F(2)	179.7(2)
F(4)-Re-F(3)	90.2(2)	F(2a)-Re-F(2)	90.2(3)
F(4)-Re-F(2)	89.7(2)		

Verwendete Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome:  $a = x, -y+1/2, z$

**Tabelle 4.** Anisotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für  $\text{ReF}_6$

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Re	11(1)	10(1)	10(1)	0	0(1)	0
F(1)	20(3)	25(3)	17(2)	0	8(2)	0
F(2)	21(2)	14(2)	20(2)	-5(2)	-2(1)	-2(2)
F(3)	13(3)	22(3)	17(2)	0	6(2)	0
F(4)	24(2)	17(2)	20(2)	6(2)	-6(2)	2(2)

### 3. 2. 6. Darstellung von Cs[Re<sub>2</sub>N<sub>2</sub>F<sub>9</sub>]



105mg (0.223mmol) CsReF<sub>8</sub> und 34mg (0.223mmol) CsF wurden im Handschuhkasten in ein PFA-Reaktionsröhrchen eingewogen und vor der Umsetzung mit NH<sub>3</sub> ca. 2 Std. bei 50°C an der Vakuummetallapparatur getrocknet.

2ml wasserfreies NH<sub>3</sub> wurden aufkondensiert. Bei –78°C verfärbt sich der gelbe Feststoff (CsReF<sub>8</sub>) orange.

Nach 2 Stunden wurde bei –60°C die flüssige Komponente (NH<sub>3</sub>) im Hochvakuum abgezogen.

Schließlich wurde das orange Produkt vollständig bei Raumtemperatur im Hochvakuum getrocknet und ein Raman-Spektrum aufgenommen.

Zur Kristallzüchtung wurden auf den orangen Feststoff 2ml aHF kondensiert und das PFA-Rohr abgeschmolzen.

Die Mischung wurde dann auf –78°C aufgetaut. Dabei wird der orange Feststoff gelb, bei 0°C löst er sich vollständig.

Die gelbe Lösung wurde auf –18°C abgekühlt. Dabei scheiden sich orange plättchenförmigen Einkristalle aus.

#### **Beobachtung:**

- 1) Bei Raumtemperatur stabil.
- 2) Hydrolyse- und luftempfindlich.

#### **Raman-Spektrum** (1064nm, 35mW):

$$\nu = \mathbf{1088} (28), 1040 (17), \mathbf{691} (100), 660 (17), 581 (11), 348 (47), 308 (50), 224(22), 204 (3), 120 (56) \text{ cm}^{-1}.$$

### 3. 2. 6. 1. Strukturaufklärung der Verbindung Cs(Re<sub>2</sub>N<sub>2</sub>F<sub>9</sub>)

**Tabelle 1.** Kristall- und Strukturdaten von CsRe<sub>2</sub>N<sub>2</sub>F<sub>9</sub>.

Verbindung	CsRe <sub>2</sub> N <sub>2</sub> F <sub>9</sub>	
Farbe und Kristallform	orange Plättchen	
Summenformel	Cs F <sub>9</sub> N <sub>2</sub> Re <sub>2</sub>	
Molmasse	704.34 g/mol	
Meßtemperatur	193(2) K	
MoK $\alpha$ -Wellenlänge	71.069 pm	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2/c	
Gitterkonstante	a = 589.61(7) pm b = 546.89(8) pm c = 1428.35(17) pm	$\alpha = 90^\circ$ . $\beta = 94.910(10)^\circ$ . $\gamma = 90^\circ$ .
Zellvolumen	0.45888(10) nm <sup>3</sup>	
Anzahl der Formeleinheiten pro Zelle	Z = 4	
Dichte (berechnet)	5.097 Mg/m <sup>3</sup>	
Linearer Absorptionskoeffizient	30.371 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	600	
Kristallgröße	0.2 x 0.2 x 0.05 mm <sup>3</sup>	
Meßbereich	2.86° < $\theta$ < 24.97°.	
Vermessener hkl-Bereich	0 ≤ h ≤ 7, -6 ≤ k ≤ 0, -16 ≤ l ≤ 16	
Gesamtzahl gemessener Reflexe	884	
davon symmetrieunabhängige Reflexe	799 [R(int) = 0.0410]	
Vollständigkeit zu $\theta = 24.97^\circ$	99.3 %	
Reflexe verwendet I > 2 $\sigma$ (I)	671	
Strukturverfeinerung (gegen F <sup>2</sup> )	Vollmatrix-Kleinste-Fehlerquadrate	
Reflexe / restraints / Parameter	799 / 0 / 65	
Güterfaktor (gegen F <sup>2</sup> )	1.067	
R [I > 2 $\sigma$ (I)]	R1 = 0.0500, wR2 = 0.1457	
R (alle Daten)	R1 = 0.0598, wR2 = 0.1571	
max. / min. Restelektronendichte	2.610 und -2.452 eÅ <sup>-3</sup>	

**Tabelle 2.** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für  $\text{CsRe}_2\text{N}_2\text{F}_9$ .

Atom	x	y	z	U(eq)
Re	0.2493(1)	0.7594(1)	0.3934(1)	18(1)
Cs	0.2500	0.8015(3)	0.7500	24(1)
N(1)	0.2420(30)	0.6530(40)	0.5001(14)	34(4)
F(1)	-0.0375(19)	0.6530(20)	0.3458(9)	31(3)
F(2)	0.2500	0.8920(30)	0.2500	24(3)
F(3)	0.1197(19)	1.0620(20)	0.4084(8)	23(2)
F(4)	0.3750(20)	0.4830(20)	0.3405(9)	33(3)
F(5)	0.5340(20)	0.9060(20)	0.4046(8)	31(3)

**Tabelle 3.** Anisotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für  $\text{CsRe}_2\text{N}_2\text{F}_9$ .

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Re	19(1)	19(1)	17(1)	2(1)	2(1)	3(1)
Cs	19(1)	20(1)	33(1)	0	0(1)	0
N(1)	46(11)	29(10)	29(10)	-1(9)	15(9)	0(9)
F(1)	23(6)	28(6)	43(8)	2(6)	0(5)	-3(5)
F(2)	20(7)	28(8)	24(8)	0	5(7)	0
F(3)	33(6)	20(5)	16(6)	0(4)	-2(5)	3(5)
F(4)	35(7)	25(6)	40(8)	-2(6)	12(6)	11(5)
F(5)	31(6)	39(7)	22(6)	0(5)	2(5)	-6(6)

**Tabelle 4.** Bindungslängen [pm] und Winkel [°] für CsRe<sub>2</sub>N<sub>2</sub>F<sub>9</sub>.

Re-N(1)	164(2)	Cs-F(1)#3	305.6(13)
Re-F(3)	184.4(11)	Cs-F(4)#4	307.7(12)
Re-F(5)	185.6(12)	Cs-F(5)#5	308.9(12)
Re-F(1)	186.0(12)	Cs-F(3)#1	309.6(11)
Re-F(4)	187.0(12)	Cs-F(2)#1	339.2(8)
Re-F(2)	217.3(6)	Cs-F(2)#1	339.2(8)
Re-Cs#1	419.54(13)	Cs-F(1)#6	346.9(13)
Re-Cs#2	444.02(13)		
N(1)-Re-F(3)	99.7(8)	F(1)-Re-F(4)	88.9(6)
N(1)-Re-F(5)	99.8(8)	N(1)-Re-F(2)	177.9(8)
F(3)-Re-F(5)	89.1(5)	F(3)-Re-F(2)	81.0(5)
N(1)-Re-F(1)	97.6(8)	F(5)-Re-F(2)	82.1(4)
F(3)-Re-F(1)	87.1(5)	F(1)-Re-F(2)	80.4(4)
F(5)-Re-F(1)	162.5(6)	F(4)-Re-F(2)	81.7(5)
N(1)-Re-F(4)	97.6(8)	Cs#1-Re-Cs#2	86.07(3)
F(3)-Re-F(4)	162.7(5)		

Verwendete Symmetrieeoperationen zur Generierung äquivalenter Atome:

#1 -x,-y+2,-z+1	#2 -x+1,-y+2,-z+1	#3 -x,-y+1,-z+1
#4 x-1/2,-y+1,z+1/2	#5 x-1/2,-y+2,z+1/2	#6 x+1/2,-y+2,z+1/2

**Tabelle 5.** Ausgewählten Torsionswinkel [°] für CsRe<sub>2</sub>N<sub>2</sub>F<sub>9</sub>.

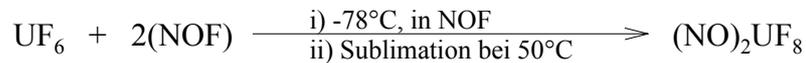
N(1)-Re-F(2)-Re#1	45(21)
F(3)-Re-F(2)-Re#1	155.3(4)
F(5)-Re-F(2)-Re#1	114.3(4)
F(1)-Re-F(2)-Re#1	66.8(4)
F(4)-Re-F(2)-Re#1	23.5(4)

Verwendete Symmetrieeoperationen zur Generierung äquivalenter Atome:

# -x+1/2,y,-z+1/2

### 3. 3. Uran-Fluor-Verbindungen

#### 3. 3. 1. Darstellung von $(\text{NO})_2\text{UF}_8$



250mg (0.71mmol)  $\text{UF}_6$  und NOF (Überschuß) wurden in ein PFA-Reaktionsröhrchen an einer Hochvakuummetallapparatur einkondensiert. Die Reaktionsprobe wurde bei  $-78^\circ\text{C}$  3 Stunden lang kräftig geschüttelt. Es bildet sich ein gelbes Pulver. Das überschüssige NOF wird bei  $-78^\circ\text{C}$  im Hochvakuum abgezogen. Schließlich wurde die Probe abgeschmolzen und auf Raumtemperatur erwärmt. Das feine gelbe Pulver ist bei Raumtemperatur ( $20^\circ\text{C}$ ) stabil.

Um das gelbe Pulver zu sublimieren, wurde die Probe in einem Wasserbad schrittweise bis auf  $50^\circ\text{C}$  erhitzt. Das gelbe Pulver bleibt dabei bis  $40^\circ\text{C}$  unverändert. Bei  $50^\circ\text{C}$  sublimiert es langsam. Im kalten Teil des Röhrchens (RT) scheiden sich gelbe, würfelförmige Kristalle ab.

#### **Beobachtung:**

- 1) Hydrolyse- und luftempfindlich.
- 2) In organischen Lösemitteln ( Acetonitril, Propionitril) bei Raumtemperatur unlöslich und oberhalb  $45^\circ\text{C}$  Zersetzung zum  $(\text{NO})\text{UF}_6$  (blaue Lösung).

**Raman-Spektrum** (gelbe Kristalle, 1064nm, 150mw):

$$\nu = 2314(10), 588(100), 406 (2), 384(2), 326(15), 284(20) \text{ cm}^{-1}.$$

### 3. 3. 1. 1. Strukturaufklärung der Verbindung (NO)<sub>2</sub>UF<sub>8</sub>

**Tabelle 1.** Kristall- und Strukturdaten von (NO)<sub>2</sub>UF<sub>8</sub>

Verbindung	(NO) <sub>2</sub> UF <sub>8</sub>	
Farbe und Kristallform	gelbe Würfel	
Summenformel	F <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> U	
Molmasse	450.05 g/mol	
Meßtemperatur	193(2) K	
MoK $\alpha$ -Wellenlänge	71.069 pm	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	Pcab	
Gitterkonstante	a = 879.50(10) pm	$\alpha = 90^\circ$ .
	b = 1324.7(2) pm	$\beta = 90^\circ$ .
	c = 1194.2(2) pm	$\gamma = 90^\circ$ .
Zellvolumen	1.3913(4) nm <sup>3</sup>	
Anzahl der Formeleinheiten pro Zelle	Z = 8	
Dichte (berechnet)	4.297 Mg/m <sup>3</sup>	
Linearer Absorptionskoeffizient	23.469 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1552	
Kristalldimensionen	0.2 x 0.1 x 0.1 mm <sup>3</sup>	
Meßbereich	3.08° < $\theta$ < 29.96°.	
Vermessener hkl-Bereich	-12 ≤ h ≤ 3, -18 ≤ k ≤ 0, -16 ≤ l ≤ 11	
Gesamtzahl gemessener Reflexe	3432	
Davon symmetrieunabhängige Reflexe	2024 [R(int) = 0.0334]	
Vollständigkeit zu $\theta = 29.96^\circ$	100.0 %	
Reflexe verwendet I > 2 $\sigma$ (I)	1555	
Strukturverfeinerung (gegen F <sup>2</sup> )	Vollmatrix-Kleinste-Fehlerquadrate	
Reflexe / reszraints / Parameter	2024 / 0 / 119	
Gütefaktor (gegen F <sup>2</sup> )	1.054	
R [I > 2 $\sigma$ (I)]	R1 = 0.0346, wR2 = 0.0803	
R (alle Daten)	R1 = 0.0495, wR2 = 0.0894	
Extinktionskoeffizient	0.00014(6)	
max. / min. Restelektronendichte	5.690 und -3.494 eÅ <sup>-3</sup>	

**Tabelle 2.** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für  $(\text{NO})_2\text{UF}_8$ .

Atom	x	y	z	U(eq)
U(1)	0.2281(1)	0.1277(1)	0.8886(1)	8(1)
F(1)	0.4198(6)	0.1134(3)	0.7892(4)	17(1)
F(2)	0.4126(6)	0.1073(3)	0.9965(4)	15(1)
F(3)	0.2363(6)	0.2565(3)	0.9944(4)	14(1)
F(4)	0.2354(6)	0.2578(3)	0.7811(4)	13(1)
F(5)	0.2436(6)	-0.0295(4)	0.8838(4)	16(1)
F(6)	0.1253(6)	0.0749(3)	1.0376(4)	17(1)
F(7)	0.0012(7)	0.1741(4)	0.8903(5)	23(1)
F(8)	0.1261(7)	0.0798(4)	0.7394(4)	18(1)
N(1)	0.0367(10)	0.2872(6)	0.6328(6)	18(2)
O(1)	-0.0275(9)	0.2231(6)	0.6391(5)	29(2)
O(2)	0.1830(9)	0.4257(4)	0.9013(6)	20(1)
N(2)	0.2710(10)	0.4386(6)	0.8468(7)	20(2)

**Tabelle 3.** Anisotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für  $(\text{NO})_2\text{UF}_8$

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
U(1)	11(1)	7(1)	6(1)	-1(1)	-1(1)	1(1)
F(1)	21(3)	15(2)	14(2)	4(2)	1(2)	2(2)
F(2)	16(2)	18(2)	10(2)	1(2)	-4(2)	4(2)
F(3)	19(2)	12(2)	11(2)	-3(2)	0(2)	1(2)
F(4)	20(3)	9(2)	11(2)	0(2)	-3(2)	2(2)
F(5)	20(3)	8(2)	20(3)	-1(2)	3(2)	3(2)
F(6)	19(3)	16(2)	16(2)	2(2)	5(2)	0(2)
F(7)	19(3)	22(3)	28(3)	3(2)	-2(2)	4(2)
F(8)	26(3)	15(2)	14(2)	-3(2)	-10(2)	-2(2)
N(1)	23(4)	23(4)	8(3)	-3(3)	0(3)	6(3)
O(1)	30(4)	46(5)	12(3)	-2(3)	-3(3)	21(4)
O(2)	25(3)	12(2)	24(3)	-1(2)	-2(3)	-2(3)
N(2)	26(4)	18(3)	17(4)	7(3)	-3(3)	8(3)

**Tabelle 4.** Bindungslängen [pm] und Winkel [°] für (NO)<sub>2</sub>UF<sub>8</sub>

---

U(1)-F(1)	207.0(5)	U(1)-F(6)	211.5(5)
U(1)-F(5)	208.7(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(2)	209.0(5)	N(1)-O(1)	102.2(12)
U(1)-F(8)	209.2(5)	O(2)-N(2)	102.5(11)
F(1)-U(1)-F(5)	80.80(19)	F(7)-U(1)-F(2)	140.7(2)
F(1)-U(1)-F(7)	144.2(2)	F(1)-U(1)-F(8)	80.4(2)
F(5)-U(1)-F(7)	110.9(2)	F(5)-U(1)-F(8)	72.70(19)
F(1)-U(1)-F(2)	73.1(2)	F(7)-U(1)-F(8)	71.8(2)
F(5)-U(1)-F(2)	80.62(19)	F(2)-U(1)-F(8)	144.9(2)
F(5)-U(1)-F(6)	73.82(18)	F(1)-U(1)-F(6)	143.15(19)
F(7)-U(1)-F(6)	71.4(2)	F(6)-U(1)-F(3)	77.27(18)
F(2)-U(1)-F(6)	76.7(2)	F(1)-U(1)-F(4)	72.95(19)
F(8)-U(1)-F(6)	115.7(2)	F(5)-U(1)-F(4)	141.41(19)
F(1)-U(1)-F(3)	112.72(19)	F(7)-U(1)-F(4)	78.3(2)
F(5)-U(1)-F(3)	144.62(19)	F(2)-U(1)-F(4)	116.64(19)
F(7)-U(1)-F(3)	77.9(2)	F(8)-U(1)-F(4)	75.39(18)
F(2)-U(1)-F(3)	73.19(18)	F(6)-U(1)-F(4)	141.25(18)
F(8)-U(1)-F(3)	139.82(19)	F(3)-U(1)-F(4)	73.11(19)

---

### 3. 3. 2. Versuch zur Darstellung von $\text{Cs}_2\text{UF}_8$ und $\text{Cs}_3\text{UF}_8$

0.395g (2.60 mmol) wasserfreies Cäsiumfluorid werden im Handschuhkasten in einem PFA-Reaktionsröhrchen vorgelegt. An einer Metallvakuumapparatur werden 1.0 g (2.8 mmol)  $\text{UF}_6$  einkondensiert, das Röhrchen abgeschmolzen und dann auf  $70^\circ\text{C}$  erhitzt.

Dabei bildet sich ein gelber mikrokristalliner Feststoff. Der Überschuß an  $\text{UF}_6$  wird im Vakuum abgetrennt. Die Banden im Raman-Spektrum zeigen, daß es sich bei dem gelben Feststoff um eine Gemisch von  $[\text{UF}_7]^-$  (Bande bei  $622\text{ cm}^{-1}$ ) und  $[\text{UF}_8]^{2-}$  (Bande bei  $583\text{ cm}^{-1}$ ) handelt [35].

Der gelbe Feststoff wird in einen Pt-Tiegel gefüllt, und wie in Literatur [35, 42] bei 200 bis  $400^\circ\text{C}$  im Hochvakuum erhitzt. Bei dieser Temperatur spaltet sich ab. Es entsteht ein gelber in Acetonitril und aHF unlöslichen Feststoff.

In den Raman-Spektren beobachtet man die Bande  $583\text{ cm}^{-1}$  von  $[\text{UF}_8]^{2-}$ . Daneben tritt eine intensive, extrem breite Bande zwischen  $1800$  und  $3000\text{ cm}^{-1}$  auf. Ihre Ursache ist unbekannt. Nach dem Trocken wird 2 Tage auf  $500^\circ\text{C}$  erhitzt, um die  $\text{Cs}_3\text{UF}_8$ -Verbindung darzustellen. Nach ein Tag hat sich ein hellblauer, mikrokristalliner Feststoff gebildet. In dem Raman-Spektrum beobachtet man nur noch die unverstehende, extrem breite Bande zwischen  $1500$  und  $3000\text{ cm}^{-1}$ . Der hellblaue Feststoff kann deshalb nicht weiter analysiert werden.

#### Beobachtung für $\text{Cs}_2\text{UF}_8$ :

- 1) Hydrolyse- und luftempfindlich.
- 2) In Acetonitril und aHF unlöslich.
- 3) In Ethanol und Methanol bei Raumtemperatur Zersetzung zu eine grünen Feststoff.

#### Raman-Spektrum

- Der gelbe Feststoff, Reaktion bei  $70^\circ\text{C}$  (1064 nm, 300 mW):

$$\nu = 622 (100), 583 (75), 444 (10), 393 (3), 320 (25), 281 (25), 248 (10)\text{ cm}^{-1}.$$

- Der gelbe Feststoff, Reaktion bei  $200$  bis  $400^\circ\text{C}$ . (1064 nm, 50 mW):

$$\nu = 1800 \text{ bis } 3000 (\text{extrem breite Bande}), 583 (100), 395 (5), 320 (15), 281 (20)\text{ cm}^{-1}.$$

### 3. 3. 3. Versuch zur Darstellung von $\text{Cs}_3\text{UF}_8$ und Darstellung von $\text{Ca}(\text{H}_4)[\text{U}_4\text{O}_8\text{F}_{14}]$

Wie früher beschrieben (Seite 89) wird  $\text{Cs}_2\text{UF}_8$  dargestellt.

Für die Synthese von  $\text{Cs}_3\text{UF}_8$  wurden 500 mg (0.762 mmol)  $\text{Cs}_2\text{UF}_8$  im Handschuhkasten abgewogen.

Als Tiegel diente eine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Scherbe, die mit  $\text{CaF}_2$ -Pulver beschichtet war. Die Reaktion im Monelautoklaven (500°C, 20h) ergab einen gelben bzw. weißen Feststoff. Das Reaktionsprodukt wurde in eine PFA-Röhrchen umgefüllt und an der Metallvakuumapparatur 1.5 ml wasserfreies HF einkondensiert. Bei Raumtemperatur in aHF unlöslich, wird es bei 80°C vollständig gelöst, es entsteht eine gelbe Lösung. Während des langsamen Abkühlens bilden sich bei Raumtemperatur nadelförmige gelbe Kristalle.

Nach der Einkristall-Röntgenmessung hat der gelbe Kristall die Zusammensetzung  $\text{Ca}(\text{H}_4)[\text{U}_4\text{O}_8\text{F}_{14}]$ .

Das Raman-Spektrum zeigt Banden bei 880  $\text{cm}^{-1}$  (U-O-Schwingung) und bei 2114 und 3287  $\text{cm}^{-1}$  (O-H- Schwingung).

#### Raman-Spektrum

- $\text{Ca}(\text{H}_4)[\text{U}_4\text{O}_8\text{F}_{14}]$  (gelber Kristall, 1064 nm, 200mW):  
 $\nu = 3287, 2508, 2114, 880, 653, 636, 538, 270, 207, 154, 102 \text{ cm}^{-1}$ .

### 3. 3. 3. 1. Strukturaufklärung der Verbindung $\text{Ca}(\text{H}_4)[\text{U}_4\text{O}_8\text{F}_{14}]$

**Tabelle 1.** Kristall- und Strukturdaten von  $\text{Ca}(\text{H}_4)[\text{U}_2\text{O}_8\text{F}_{14}]$ .

Verbindung	$\text{Ca}(\text{H}_4)[\text{U}_2\text{O}_8\text{F}_{14}]$	
Farbe und Kristallform	gelbe Nadel	
Summenformel	H4 Ca F14 O8 U4	
Molmasse	1390.23 g/mol	
Meßtemperatur	190(2) K	
MoK $\alpha$ - Wellenlänge	71.073 pm	
Kristallsystem	tetragonal	
Raumgruppe	$P\bar{4}2c$	
Gitterkonstanten	a = 1004.09(6) pm	$\alpha = 90^\circ$ .
	b = 1004.09(6) pm	$\beta = 90^\circ$ .
	c = 861.25(7) pm	$\gamma = 90^\circ$ .
Zellvolumen	868.3(1) Å <sup>3</sup>	
Anzahl der Formeleinheiten pro Zelle	2	
Dichte (berechnet)	5.317 Mg/m <sup>3</sup>	
Linearer Absorptionskoeffizient	37.653 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1164	
Kristallgröße	0.1 x 0.1 x 0.1 mm <sup>3</sup>	
Meßbereich	2.03° < $\theta$ < 30.56°.	
Vermessener hkl-Bereich	-14 ≤ h ≤ 14, -14 ≤ k ≤ 14, -12 ≤ l ≤ 12	
Gesamtzahl gemessene Reflexe	10414	
davon symmetrieunabhängige Reflexe	1345 [R(int) = 0.0799]	
Vollständigkeit zu $\theta = 30.56^\circ$	100.0 %	
Reflexe verwendet I > 2 $\sigma$ (I)	1283	
Strukturverfeinerung (gegen F <sup>2</sup> )	Vollmatrix-Kleinste-Fehlersquadrate	
Reflexe / restraints / Parameter	1345 / 0 / 64	
Gütefaktor (gegen F <sup>2</sup> )	1.128	
R-Indizes [I > 2 $\sigma$ (I)]	R1 = 0.0213, wR2 = 0.0508	
R -Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0228, wR2 = 0.0513	
Extinktionskoeffizient	0.00234(10)	
max. / min. Restelektronendichte	1.597 und -1.773 eÅ <sup>-3</sup>	

**Tabelle 2.** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für  $\text{Ca}(\text{H}_4)[\text{U}_2\text{O}_8\text{F}_{14}]$ .

Atom	x	y	z	U(eq)
U(1)	0.3114(1)	0.2262(1)	0.1209(1)	9(1)
F(1)	0.1228(5)	0.3119(5)	0.1651(5)	15(1)
F(2)	0.2314(5)	0.2839(5)	-0.1143(5)	18(1)
F(3)	0.4404(5)	0.1425(6)	-0.0467(6)	20(1)
F(4)	0.5000	0.1587(7)	0.2500	14(1)
O(1)	0.2247(6)	0.0595(5)	0.1116(7)	16(1)
O(2)	0.3920(6)	0.3889(5)	0.1233(10)	16(1)
Ca	0.0000	0.5000	0.2500	8(1)

**Tabelle 3.** Bindungslängen [pm] und Winkel [°] für  $\text{Ca}(\text{H}_4)[\text{U}_2\text{O}_8\text{F}_{14}]$ .

U(1)-O(2)	182.3(4)	U(1)-F(2)#1	229.8(5)
U(1)-O(1)	188.8(5)	U(1)-F(4)	229.9(2)
U(1)-F(1)	211.4(5)	F(1)-Ca	237.1(5)
U(1)-F(3)	211.5(5)	Ca-F(3)#1	233.8(5)
U(1)-F(2)	225.5(4)	Ca-F(1)#8	237.1(5)
O(2)-U(1)-O(1)	177.9(3)	F(1)-U(1)-F(3)	146.48(18)
O(2)-U(1)-F(1)	91.8(3)	F(1)-U(1)-F(2)	74.82(17)
O(1)-U(1)-F(1)	87.4(2)	F(3)-U(1)-F(2)	72.98(18)
O(2)-U(1)-F(3)	95.3(3)	F(1)-U(1)-F(2)#1	72.83(17)
O(1)-U(1)-F(3)	84.3(2)	F(3)-U(1)-F(2)#1	139.46(18)
O(2)-U(1)-F(2)	86.5(3)	F(2)-U(1)-F(2)#1	147.48(7)
O(1)-U(1)-F(2)	91.5(2)	F(1)-U(1)-F(4)	140.43(14)
O(2)-U(1)-F(2)#1	91.3(3)	F(3)-U(1)-F(4)	73.01(14)
O(1)-U(1)-F(2)#1	90.4(2)	F(2)-U(1)-F(4)	143.51(12)
O(2)-U(1)-F(4)	83.9(3)	F(2)#1-U(1)-F(4)	67.99(12)
O(1)-U(1)-F(4)	98.0(2)	U(1)-F(3)-Ca#3	155.7(3)
U(1)-F(2)-U(1)#2	158.5(2)	U(1)#4-F(4)-U(1)	145.7(3)

Verwendete Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome:

#1  $y, x, z+1/2$  #2  $y, x, z-1/2$  #3  $y, -x, -z$  #4  $-x+1, y, -z+1/2$  #5  $-y, -x+1, z+1/2$   
 #6  $-y, x, -z$  #7  $y, -x+1, -z$  #8  $-x, y, -z+1/2$  #9  $x, -y+1, -z+1/2$  #10  $-x, -y+1, z$

**Tabelle 4.** Anisotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für  $\text{Ca}(\text{H}_4)$  [ $\text{U}_2\text{O}_8\text{F}_{14}$ ].

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
U(1)	10(1)	11(1)	7(1)	0(1)	0(1)	3(1)
F(1)	13(2)	17(2)	17(2)	-1(2)	2(2)	7(2)
F(2)	21(2)	25(2)	9(2)	1(2)	-2(2)	9(2)
F(3)	16(2)	28(3)	16(2)	-9(2)	-1(2)	9(2)
F(4)	12(3)	18(3)	10(3)	0	-3(3)	0
O(1)	22(3)	11(2)	15(2)	-2(2)	3(3)	-4(2)
O(2)	23(3)	8(2)	18(2)	1(3)	-3(3)	-4(2)
Ca	8(1)	7(1)	9(1)	0	0	0

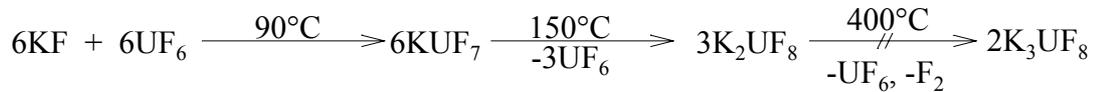
**Tabelle 5.** Torsionswinkel [ $^\circ$ ] für  $\text{Ca}(\text{H}_4)$  [ $\text{U}_2\text{O}_8\text{F}_{14}$ ].

O(2)-U(1)-F(1)-Ca	-16.3(5)	F(2)#1-U(1)-F(3)-Ca#3	110.7(6)
O(1)-U(1)-F(1)-Ca	165.7(4)	F(4)-U(1)-F(3)-Ca#3	127.0(7)
F(3)-U(1)-F(1)-Ca	-118.6(5)	O(2)-U(1)-F(4)-U(1)#4	12.5(3)
F(2)-U(1)-F(1)-Ca	-102.1(4)	O(1)-U(1)-F(4)-U(1)#4	-168.53(18)
F(2)#1-U(1)-F(1)-Ca	74.5(4)	F(1)-U(1)-F(4)-U(1)#4	-72.9(3)
F(4)-U(1)-F(1)-Ca	66.3(6)	F(3)-U(1)-F(4)-U(1)#4	109.94(17)
O(2)-U(1)-F(2)-U(1)#2	85.5(7)	F(2)-U(1)-F(4)-U(1)#4	88.0(3)
O(1)-U(1)-F(2)-U(1)#2	-94.7(6)	F(2)#1-U(1)-F(4)-U(1)#4	-81.37(14)
F(1)-U(1)-F(2)-U(1)#2	178.3(7)	U(1)-F(1)-Ca-F(3)#1	-58.0(4)
F(3)-U(1)-F(2)-U(1)#2	-11.1(6)	U(1)-F(1)-Ca-F(3)#5	-115.3(4)
F(2)#1-U(1)-F(2)-U(1)#2	172.3(3)	U(1)-F(1)-Ca-F(3)#6	140.1(4)
F(4)-U(1)-F(2)-U(1)#2	10.8(8)	U(1)-F(1)-Ca-F(3)#7	55.1(4)
O(2)-U(1)-F(3)-Ca#3	-151.1(7)	U(1)-F(1)-Ca-F(1)#8	-145.6(5)
O(1)-U(1)-F(3)-Ca#3	26.9(7)	U(1)-F(1)-Ca-F(1)#9	-2.3(3)
F(1)-U(1)-F(3)-Ca#3	-49.8(9)	U(1)-F(1)-Ca-F(1)#10	99.1(4)
F(2)-U(1)-F(3)-Ca#3	-66.4(6)		

Verwendete Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome:

#1  $y, x, z+1/2$  #2  $y, x, z-1/2$  #3  $y, -x, -z$  #4  $-x+1, y, -z+1/2$  #5  $-y, -x+1, z+1/2$   
#6  $-y, x, -z$  #7  $y, -x+1, -z$  #8  $-x, y, -z+1/2$  #9  $x, -y+1, -z+1/2$  #10  $-x, -y+1, z$

### 3. 3. 4. Versuch zur Darstellung von $K_2UF_8$ und $K_3UF_8$



100mg (1.72 mmol) KF werden im Handschuhkasten in ein PFA-Reaktionsröhrchen eingewogen. Anschließend werden an einer Metallvakuumapparatur 700 mg (1.99 mmol)  $UF_6$  einkondensiert.

Die Reaktion findet bei  $90^\circ C$  statt, und dabei bildet sich ein gelben mikrokristallines Pulver. Nach der Abtrennung der überschüssigen Menge von  $UF_6$  hat man  $KUF_7$  dargestellt (mit Hilfe der Raman-Spektren und Literaturstelle 50 identifiziert).

750 mg (1.83 mmol)  $KUF_7$  wird in einen Pt-Tiegel umgefüllt und in einen Autoklav gestellt. Ausschließend wird ein Hochvakuum angelegt und 4 h auf  $150^\circ C$  erhitzt.

Es spaltet sich  $UF_6$  ab. Nach dem Abkühlen wird gelbe  $K_2UF_8$  als Feststoff isoliert. Im Raman-Spektrum beobachtet man die Bande von  $[UF_8]^{2-}$  ( $592\text{ cm}^{-1}$ ) und wieder die extrem breite Bande zwischen  $1800$  bis  $3000\text{ cm}^{-1}$ .

Der gelbe Feststoff löst sich nicht in Acetonitril und aHF.

Zur Darstellung von  $K_3UF_8$  wird im Vakuum schrittweise auf  $400^\circ C$  erhitzt ( $1^\circ C/min$ ) und dann abgekühlt ( $0.05^\circ C/min$ ). Man erhält ein hellblaue Pulver. Im Raman-Spektrum kann die erwartete Bande von  $K_3UF_8$  wegen der extremen Fluoreszenz nicht beobachtet werden.

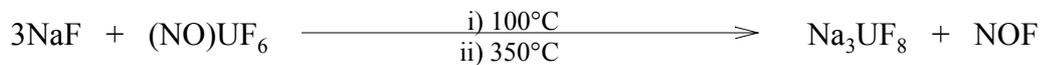
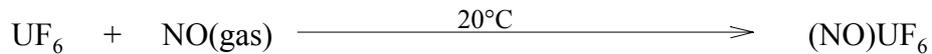
#### Beobachtung für $K_2UF_8$ :

- 1) Wie  $Cs_2UF_8$ .

#### Raman-Spektren

- $KUF_7$  (gelber Kristall, 1064 nm, 200mW):  
 $\nu = 625$  (100), 539 (5), 454 (8), 439 (12), 314 (12), 251 (9), 230 (7), 206 (10)  $\text{cm}^{-1}$ .
- $K_2UF_8$  (gelber Pulver, 1064 nm, 200 mW):  
 $\nu = 592$  (100), 405 (5), 323 (20), 291 (18)  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3. 3. 5. Versuch zur Darstellung von $\text{Na}_3\text{UF}_8$



400 mg (1.14 mmol)  $\text{UF}_6$  werden an einer Metallvakuumapparatur in ein PFA-Reaktionsröhrchen vorgelegt. Anschließend 50 mg (1.02 mmol) werden NO einkondensiert. Das Röhrchen wird vorsichtig auf  $-78^\circ$  erwärmt und geschüttelt. Bei Raumtemperatur wird ein blauer Feststoff von  $(\text{NO})\text{UF}_6$  isoliert, und mit Hilfe seines Raman-Spektrums identifiziert.

410 mg (1.073 mmol)  $(\text{NO})\text{UF}_6$  und 135 mg (3.28 mmol) NaF werden im Handschuhkasten in einen  $\text{CaF}_2$ -Tiegel eingewogen. In einem Schutzrohr aus Quarzglas wird im Hochvakuum langsam bis  $300^\circ\text{C}$  erhitzt.

Ab  $100^\circ\text{C}$  wird NOF abgespalten. Bei  $300^\circ\text{C}$  bildet sich ein grünlich blauer mikrokristalliner Feststoff. Im Raman-Spektrum beobachtet man nur eine unbekannte, große und breite Absorptionsbande zwischen 1000 bis  $3000\text{ cm}^{-1}$ . Wieder kann wegen der extrem breiten Bänder der hellblaue Feststoff nicht untersucht werden.

Das blaue Salz löst sich bei Raumtemperatur nicht in Acetonitril, dagegen vollständig bei  $80^\circ\text{C}$  mit grünlich blauer Farbe. Bei der Abkühlung bilden sich würfelförmige blaue Kristalle der Verbindung  $\text{NaUF}_6 \cdot 2(\text{CH}_3\text{CN})$ . Die Kristalle wurden mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.

#### Raman-Spektren:

- **$(\text{NO})\text{UF}_6$**  (blaues Pulver, 1064 nm, 200 mW)  
 $\nu = 2333 (25), \mathbf{614} (100), 489 (8), 438 (20), 223 (55), 201 (60), 171 (25)\text{ cm}^{-1}$ .
- **$\text{NaUF}_6 \cdot 2(\text{CH}_3\text{CN})$**  (türkisfarbene Kristalle, 1064 nm, 150 mW)  
 $\nu = 618 (60), 495 (8), 385 (40), 202 (100)\text{ cm}^{-1}$ .

### 3. 3. 5. 1. Strukturaufklärung der Verbindung $\text{NaUF}_6 \cdot 2(\text{CH}_3\text{CN})$

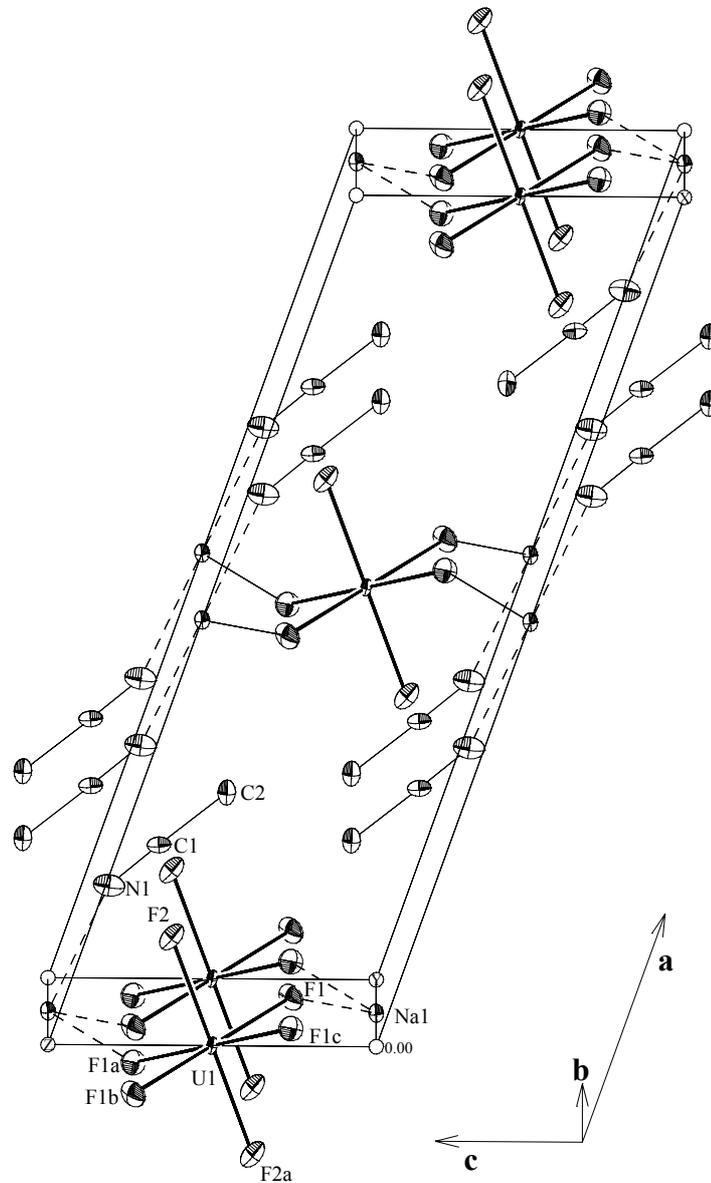


Abbildung 44. Ortep-Zeichnung der Molekülstruktur in  $\text{NaUF}_6 \cdot 2(\text{CH}_3\text{CN})$ . Die gestrichelten Linien zeigen die Koordination des Na-Kations. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

**Tabelle 1.** Kristall- und Strukturdaten von **NaUF<sub>6</sub>·2(CH<sub>3</sub>CN)**

---

Verbindung	<b>NaUF<sub>6</sub>·2(CH<sub>3</sub>CN)</b>	
Farbe und Kristallform	gelbe Würfel	
Summenformel	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> F <sub>6</sub> N <sub>2</sub> Na U	
Molmasse	457.13 g/mol	
Meßtemperatur	193(2) K	
Wellenlänge	71.073 pm	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C2/m	
Gitterkonstanten	a = 1570.3(8) pm b = 627.9(3) pm c = 565.6(3) pm	$\alpha = 90^\circ$ . $\beta = 109.39(1)^\circ$ . $\gamma = 90^\circ$ .
Volumen	526.0(4) Å <sup>3</sup>	
Anzahl der Formeleinheiten pro Zelle	Z = 2	
Dichte (berechnet)	2.886 Mg/m <sup>3</sup>	
Linearer Absorptionskoeffizient	15.519 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	402	
Kristallgrößer	0.1 x 0.1 x 0.1 mm <sup>3</sup>	
Meßbereich	2.75° < $\theta$ < 31.32°.	
Vermessene hkl-Bereich	-22 ≤ h ≤ 20, -9 ≤ k ≤ 8, 0 ≤ l ≤ 8	
Gesamtzahl gemessene Reflexe	1482	
Davon symmetrieunabhängige Reflexe	839 [R(int) = 0.0999]	
Vollständigkeit zu $\theta = 31.32^\circ$	89.3 %	
Reflexe verwendet I > 2 $\sigma$ (I)	828	
Strukturverfeinerung (gegen F <sup>2</sup> )	Vollmatrix-Kleinste-Fehlerquadrate	
Reflexe / restraints / Parameter	839 / 0 / 44	
Gütefaktor (gegen F <sup>2</sup> )	0.690	
R [I > 2 $\sigma$ (I)]	R1 = 0.0571, wR2 = 0.1447	
R (alle Daten)	R1 = 0.0585, wR2 = 0.1465	
Extinktionskoeffizient	0.0014(15)	
max. und min. Restelektronendichte	6.152 und -4.547 eÅ <sup>-3</sup>	

---

**Tabelle 2.** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für  $\text{NaUF}_6(\text{CH}_3\text{CN})_2$ .

Atom	x	y	z	U(eq)
U(1)	0.0000	0.0000	0.5000	13(1)
Na(1)	0.0000	0.5000	0.0000	15(1)
F(1)	0.0390(5)	0.2348(14)	0.2964(16)	31(2)
F(2)	0.1273(8)	0.0000	0.7430(20)	32(2)
C(1)	-0.1961(9)	0.5000	0.1540(30)	21(3)
C(2)	-0.2581(12)	0.5000	0.3020(30)	27(3)
N(1)	-0.1482(10)	0.5000	0.0470(40)	35(4)

**Tabelle 3.** Bindungslängen [pm] und Winkel [ $^\circ$ ] für  $\text{NaUF}_6(\text{CH}_3\text{CN})_2$ .

U(1)-F(2)	201.5(11)	Na(1)-N(1)	242.9(16)
U(1)-F(1)	208.3(7)	C(1)-N(1)	111(3)
Na(1)-F(1)	229.7(7)	C(1)-C(2)	148(2)
F(2)-U(1)-F(2a)	180.0	F(1b)-U(1)-F(1a)	89.9(5)
F(2)-U(1)-F(1b)	88.3(3)	F(1)-U(1)-F(1a)	180.0
F(2a)-U(1)-F(1b)	91.7(3)	F(1c)-U(1)-F(1a)	90.1(5)
F(2)-U(1)-F(1)	88.3(3)	F(1d)-Na(1)-F(1e)	180.0
F(2a)-U(1)-F(1)	91.7(3)	F(1d)-Na(1)-F(1f)	87.1(5)
F(1b)-U(1)-F(1)	90.1(5)	F(1e)-Na(1)-F(1f)	92.9(5)
F(2)-U(1)-F(1c)	91.7(3)	F(1d)-Na(1)-F(1)	92.9(5)
F(2a)-U(1)-F(1c)	88.3(3)	F(1e)-Na(1)-F(1)	87.1(5)
F(1)-U(1)-F(1c)	89.9(5)	N(1)-C(1)-C(2)	178.6(18)
F(2)-U(1)-F(1a)	91.7(3)	C(1)-N(1)-Na(1)	155.0(16)
F(2a)-U(1)-F(1a)	88.3(3)		

Verwendete Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome:

a ; -x,-y,-z+1    b ; x,-y,z    c ; -x,y,-z+1    d ; x,-y+1,z    e ; -x,y,-z    f ; -x,-y+1,-z

**Tabelle 4.** Anisotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für  $\text{NaUF}_6(\text{CH}_3\text{CN})_2$ .

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
U(1)	14(1)	18(1)	5(1)	0	3(1)	0
Na(1)	16(3)	19(4)	11(4)	0	6(3)	0
F(1)	31(3)	34(4)	30(4)	20(3)	14(3)	4(3)
F(2)	32(5)	38(6)	20(5)	0	-2(4)	0
C(1)	12(5)	23(6)	25(7)	0	3(5)	0
C(2)	30(7)	35(8)	16(7)	0	9(6)	0
N(1)	22(6)	36(9)	47(11)	0	11(6)	0

**Tabelle 5.** Torsionswinkel [ $^\circ$ ] für  $\text{NaUF}_6(\text{CH}_3\text{CN})_2$ .

F(2)-U(1)-F(1)-Na(1)	162.9(10)	N(1f)-Na(1)-F(1)-U(1)	163.3(10)
F(2a)-U(1)-F(1)-Na(1)	17.1(10)	N(1)-Na(1)-F(1)-U(1)	16.7(10)
F(1b)-U(1)-F(1)-Na(1)	108.8(9)	C(2)-C(1)-N(1)-Na(1)	0.00(5)
F(1c)-U(1)-F(1)-Na(1)	71.2(9)	F(1d)-Na(1)-N(1)-C(1)	46.5(3)
F(1a)-U(1)-F(1)-Na(1)	133(14)	F(1e)-Na(1)-N(1)-C(1)	133.5(3)
F(1d)-Na(1)-F(1)-U(1)	103.8(9)	F(1f)-Na(1)-N(1)-C(1)	133.5(3)
F(1e)-Na(1)-F(1)-U(1)	76.2(9)	F(1)-Na(1)-N(1)-C(1)	46.5(3)
F(1f)-Na(1)-F(1)-U(1)	126(10)	N(1f)-Na(1)-N(1)-C(1)	0.0(3)

Verwendete Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome:

a;  $-x, -y, -z+1$     b;  $x, -y, z$     c;  $-x, y, -z+1$     d;  $x, -y+1, z$     e;  $-x, y, -z$     f;  $-x, -y+1, -z$

### 3. 3. 6. Reaktion von Cs<sub>2</sub>UF<sub>8</sub> mit SbF<sub>5</sub> in aHF/SbF<sub>5</sub>



0.200 mg (0.305 mmol) gelbes Cs<sub>2</sub>UF<sub>8</sub> und 1.5 g (6.921 mmol) SbF<sub>5</sub> werden im Handschuhkasten in ein PFA-Reaktionsröhrchen vorgelegt. An einer Metallvakuumapparatur werden 0.3 ml aHF einkondensiert, das Röhrchen abgeschmolzen und dann auf 80°C erhitzt. Dabei bildet sich eine gelbe Lösung. Bei der Abkühlung bilden sich nadelförmige gelbe Kristalle der Verbindung (U<sub>2</sub>F<sub>11</sub>)(Sb<sub>2</sub>F<sub>11</sub>). Die gelben Kristalle wurden mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.

**Raman-Spektrum** (gelbe Kristalle, 1064 nm, 120 mW).

$$\nu = 698 (15), 682 (100), 568 (20), 644 (18), 603 (19), 296 (15), 276 (5), 236 (15), 207 (10), 179 (14) \text{ cm}^{-1}.$$

#### 3. 3. 6. 1. Strukturaufklärung der Verbindung [U<sub>2</sub>F<sub>11</sub>]<sup>+</sup>[Sb<sub>2</sub>F<sub>11</sub>]<sup>-</sup>

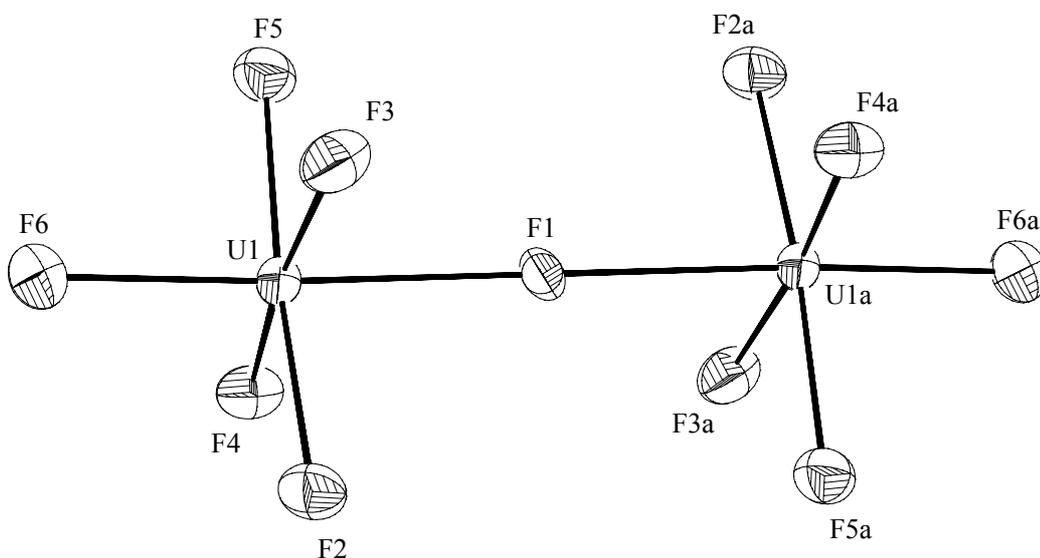


Abbildung 45. Ortep-Zeichnung der Kationstruktur in [U<sub>2</sub>F<sub>11</sub>]<sup>+</sup>[Sb<sub>2</sub>F<sub>11</sub>]<sup>-</sup>. Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Atome (a) werden durch eine Inversionspunkt von F1-Atom erzeugt.

**Tabelle 1. Kristall- und Strukturdaten von  $[\text{U}_2\text{F}_{11}]^+[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$** 

Verbindung	$[\text{U}_2\text{F}_{11}]^+[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ .	
Farbe und Kristallform	gelbe Würfel	
Summenformel	F <sub>22</sub> Sb <sub>2</sub> U <sub>2</sub>	
Molmasse	1137.56 g/mol	
Meßtemperatur	223(2) K	
MoK $\alpha$ -Wellenlänge	71.073 pm	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Gitterkonstante	a = 656.1(3) pm b = 771.7(3) pm c = 788.3(3) pm	$\alpha = 85.31(1)^\circ$ . $\beta = 85.31(2)^\circ$ . $\gamma = 89.60(1)^\circ$ .
Zellvolumen	396.4(3) Å <sup>3</sup>	
Anzahl der Formeleinheit pro Zelle	Z = 1	
Dichte (berechnet)	4.765 Mg/m <sup>3</sup>	
Linear Absorptionskoeffizient	23.956 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	484	
Kristallgröße	0.1 x 0.1 x 0.1 mm <sup>3</sup>	
Meßbereich	2.60 < $\theta$ < 30.59°.	
Indizes Bereich	-9 ≤ h ≤ 9, -10 ≤ k ≤ 11, -11 ≤ l ≤ 11	
Anzahl gemessene Reflexe	4937	
Davon symmetrieunabhängige Reflexe	2397 [R(int) = 0.0346]	
Vollständigkeit zu $\theta = 30.59^\circ$	98.0 %	
Reflexe verwendet I > 2 $\sigma$ (I)°	2034	
Methode der Strukturverfeinerung	Vollmatrix-Kleinste-Fehlerquadrate	
Reflexe / restraints / Parameter	2397 / 0 / 122	
Güterfaktor (gegen F <sup>2</sup> )	0.980	
Final R [I > 2 $\sigma$ (I)]	R1 = 0.0347, wR2 = 0.0779	
R (alle Daten)	R1 = 0.0440, wR2 = 0.0816	
Extinktionskoeffizient	0.0025(4)	
Max. / min. Restelektronendichte	2.779 und -2.063 10 <sup>-6</sup> eÅ <sup>-3</sup>	

**Tabelle 2.** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für  $[\text{U}_2\text{F}_{11}]^+[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ .

Atom	x	y	z	U(eq)
U(1)	0.5314(1)	0.6732(1)	0.7598(1)	17(1)
Sb(1)	0.0192(1)	0.1612(1)	0.7806(1)	17(1)
F(1)	0.5000	0.5000	1.0000	20(1)
F(2)	0.8207(7)	0.7070(7)	0.7931(6)	27(1)
F(3)	0.6133(8)	0.4653(7)	0.6424(6)	29(1)
F(4)	0.4495(7)	0.8645(6)	0.8978(6)	26(1)
F(5)	0.2472(7)	0.6171(6)	0.7330(7)	28(1)
F(6)	0.5493(8)	0.8203(7)	0.5423(7)	29(1)
F(7)	0.0000	0.0000	1.0000	29(2)
F(8)	0.2671(8)	0.2330(7)	0.8527(7)	32(1)
F(9)	0.1494(8)	-0.0249(6)	0.6824(7)	30(1)
F(10)	-0.1175(8)	0.3241(7)	0.9126(7)	31(1)
F(11)	-0.2324(8)	0.0717(7)	0.7433(7)	36(1)
F(12)	0.0417(9)	0.3093(7)	0.5832(7)	36(1)

**Tabelle 3.** Anisotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für  $[\text{U}_2\text{F}_{11}]^+[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ .

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
U(1)	18(1)	17(1)	16(1)	1(1)	-2(1)	0(1)
Sb(1)	17(1)	16(1)	17(1)	2(1)	-1(1)	-1(1)
F(1)	27(3)	14(3)	19(3)	1(2)	-1(2)	-4(2)
F(2)	18(2)	30(3)	31(3)	-2(2)	0(2)	-5(2)
F(3)	31(3)	30(3)	30(3)	-8(2)	-10(2)	5(2)
F(4)	21(2)	26(2)	32(3)	-9(2)	-4(2)	2(2)
F(5)	23(2)	24(2)	37(3)	0(2)	-6(2)	-2(2)
F(6)	31(3)	28(3)	27(3)	3(2)	-1(2)	-4(2)
F(7)	39(4)	25(4)	20(3)	10(3)	-2(3)	-4(3)
F(8)	25(2)	31(3)	39(3)	-1(2)	-6(2)	-7(2)
F(9)	33(3)	23(2)	32(3)	-4(2)	5(2)	8(2)
F(10)	34(3)	28(3)	32(3)	-5(2)	2(2)	5(2)
F(11)	24(2)	39(3)	45(3)	-6(3)	-10(2)	-8(2)
F(12)	46(3)	31(3)	27(3)	13(2)	-1(2)	1(2)

**Tabelle 3.** Bindungslängen [pm] und Winkel [°] für  $[\text{U}_2\text{F}_{11}]^+[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ .

U(1)-F(5)	194.9(5)	Sb(1)-F(11)	184.9(5)
U(1)-F(4)	195.2(5)	Sb(1)-F(12)	185.0(5)
U(1)-F(2)	196.0(5)	Sb(1)-F(9)	185.7(5)
U(1)-F(3)	196.7(5)	Sb(1)-F(8)	186.9(5)
U(1)-F(6)	197.3(5)	Sb(1)-F(10)	187.3(5)
U(1)-F(1)	222.25(7)	Sb(1)-F(7)	204.20(8)
F(1)-U(1)#1	222.25(7)	F(7)-Sb(1)#2	204.20(8)
F(5)-U(1)-F(4)	91.6(2)	F(11)-Sb(1)-F(12)	95.4(3)
F(5)-U(1)-F(2)	174.8(2)	F(11)-Sb(1)-F(9)	90.3(2)
F(4)-U(1)-F(2)	91.8(2)	F(12)-Sb(1)-F(9)	95.2(2)
F(5)-U(1)-F(3)	88.5(2)	F(11)-Sb(1)-F(8)	170.9(2)
F(4)-U(1)-F(3)	174.2(2)	F(12)-Sb(1)-F(8)	93.6(2)
F(2)-U(1)-F(3)	87.7(2)	F(9)-Sb(1)-F(8)	90.4(2)
F(5)-U(1)-F(6)	90.9(2)	F(11)-Sb(1)-F(10)	88.6(2)
F(4)-U(1)-F(6)	94.1(2)	F(12)-Sb(1)-F(10)	94.3(2)
F(2)-U(1)-F(6)	92.8(2)	F(9)-Sb(1)-F(10)	170.5(2)
F(3)-U(1)-F(6)	91.7(2)	F(8)-Sb(1)-F(10)	89.3(2)
F(5)-U(1)-F(1)	86.7(1)	F(11)-Sb(1)-F(7)	85.8(2)
F(4)-U(1)-F(1)	87.2(1)	F(12)-Sb(1)-F(7)	178.8(2)
F(2)-U(1)-F(1)	89.5(2)	F(9)-Sb(1)-F(7)	84.9(2)
F(3)-U(1)-F(1)	87.0(2)	F(8)-Sb(1)-F(7)	85.2(2)
F(6)-U(1)-F(1)	177.3(2)	F(10)-Sb(1)-F(7)	85.7(2)
U(1)-F(1)-U(1)#1	180.0(0)	Sb(1)-F(7)-Sb(1)#2	180.0(0)

Verwendete Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome:

#1  $-x+1, -y+1, -z+2$  #2  $-x, -y, -z+2$

**Tabelle 3.** Anisotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für  $[\text{U}_2\text{F}_{11}]^+[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ .

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
U(1)	18(1)	17(1)	16(1)	1(1)	-2(1)	0(1)
Sb(1)	17(1)	16(1)	17(1)	2(1)	-1(1)	-1(1)
F(1)	27(3)	14(3)	19(3)	1(2)	-1(2)	-4(2)
F(2)	18(2)	30(3)	31(3)	-2(2)	0(2)	-5(2)
F(3)	31(3)	30(3)	30(3)	-8(2)	-10(2)	5(2)
F(4)	21(2)	26(2)	32(3)	-9(2)	-4(2)	2(2)
F(5)	23(2)	24(2)	37(3)	0(2)	-6(2)	-2(2)
F(6)	31(3)	28(3)	27(3)	3(2)	-1(2)	-4(2)
F(7)	39(4)	25(4)	20(3)	10(3)	-2(3)	-4(3)
F(8)	25(2)	31(3)	39(3)	-1(2)	-6(2)	-7(2)
F(9)	33(3)	23(2)	32(3)	-4(2)	5(2)	8(2)
F(10)	34(3)	28(3)	32(3)	-5(2)	2(2)	5(2)
F(11)	24(2)	39(3)	45(3)	-6(3)	-10(2)	-8(2)
F(12)	46(3)	31(3)	27(3)	13(2)	-1(2)	1(2)

**Tabelle 5.** Torsionswinkel [ $^\circ$ ] für  $[\text{U}_2\text{F}_{11}]^+[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ .

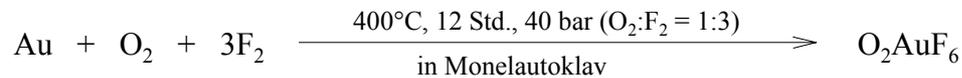
F(5)-U(1)-F(1)-U(1)#1	-81(38)
F(4)-U(1)-F(1)-U(1)#1	10(38)
F(2)-U(1)-F(1)-U(1)#1	102(38)
F(3)-U(1)-F(1)-U(1)#1	-170(38)
F(6)-U(1)-F(1)-U(1)#1	-109(38)
F(11)-Sb(1)-F(7)-Sb(1)#2	-120(2)
F(12)-Sb(1)-F(7)-Sb(1)#2	56(9)
F(9)-Sb(1)-F(7)-Sb(1)#2	149(2)
F(8)-Sb(1)-F(7)-Sb(1)#2	58(2)
F(10)-Sb(1)-F(7)-Sb(1)#2	-32(2)

Verwendete Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome:

#1 -x+1,-y+1,-z+2 #2 -x,-y,-z+2

## 3. 4. Gold-Fluor-Verbindungen

### 3. 4. 1. Darstellung von O<sub>2</sub>AuF<sub>6</sub>



Durch die Umsetzung von 3g (15.23mmol) elementarem Gold (99.9%) mit O<sub>2</sub>/F<sub>2</sub> (18.75bar / 56.25bar) wurde 5g (95%) gelbes O<sub>2</sub>AuF<sub>6</sub> in einem 80ml Monelautoklav bei 400°C (12 Std.) nach Literatur [68, 69] dargestellt.

Nach dem schrittweisen Abkühlen ( 0.05°C/min) von 400°C auf Raumtemperatur wird das überschüssige O<sub>2</sub>/F<sub>2</sub>-Gemisch abgelassen. Im Handschuhkasten isoliert man würfelförmige hellgelbe Kristalle, die sich im inneren oberen Teil des Monelautoklavs durch Sublimation gebildet haben.

Der gelbe Feststoff wurde mit Hilfe seines Raman-Spektrums als O<sub>2</sub>AuF<sub>6</sub> charakterisiert.<sup>[68]</sup>

Umkristallisation von O<sub>2</sub>AuF<sub>6</sub> wurde in wasserfreier HF und in Supersäure (SbF<sub>5</sub> / aHF) durchgeführt.

In der wasserfreien HF ist O<sub>2</sub>AuF<sub>6</sub> bei Raumtemperatur schwer löslich, bei 50°C sind die Kristalle als eine gelben Lösung vollständig gelöst. Während der Abkühlung (50°C bis 20°C) entstehen hellgelbe plättchenförmige Kristalle.

In der Supersäure (SbF<sub>5</sub> / aHF) löst sich O<sub>2</sub>AuF<sub>6</sub> bei Raumtemperatur sehr gut, bei –30°C werden hellgelbe plättchenförmige Kristalle isoliert.

Beide Kristalle wurden mit Hilfe der Kristalldaten der jeweiligen Einkristallröntgenmessung als eine neue Tieftemperatur-Modifikation charakterisiert.

**Raman-Spektrum** (gelbe Kristalle 160nm, 200mW):

$$\nu = 1833 (\text{O}_2^+), \mathbf{595}(100), 228(30) \text{ cm}^{-1}.$$

### 3. 4. 1. 1. Strukturaufklärung der Verbindung O<sub>2</sub>AuF<sub>6</sub>

**Tabelle 1.** Kristall- und Strukturdaten von O<sub>2</sub>AuF<sub>6</sub>

Verbindung	O <sub>2</sub> AuF <sub>6</sub>	
Farbe und Kristallform	hellgelbe Plättchen	
Summenformel	Au F <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	
Molmasse	342.97 g/mol	
Meßtemperatur	104(2) K	
Wellenlänge	71.073 pm	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Gitterkonstante	a = 493.31(15) pm b = 497.30(15) pm c = 500.61(16) pm	$\alpha = 101.321(8)^\circ$ . $\beta = 90.633(8)^\circ$ . $\gamma = 102.095(8)^\circ$ .
Zellvolumen	117.57(6) Å <sup>3</sup>	
Anzahl der Formeleinheiten pro Zelle	Z = 1	
Dichte (berechnet)	9.688 Mg/m <sup>3</sup>	
Linearer Absorptionskoeffizient	62.725 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	298	
Kristallgröße	0.1 x 0.1 x 0.1 mm <sup>3</sup>	
Meßbereich	4.16 < $\theta$ < 30.65°.	
Vermessene hkl-Bereich	-7 ≤ h ≤ 7, -6 ≤ k ≤ 6, -7 ≤ l ≤ 7	
Gesamtanzahl gemessener Reflexe	1452	
davon symmetrieunabhängige Reflexe	705 [R(int) = 0.0506]	
Vollständigkeit zu $\theta = 30.65^\circ$	98.1 %	
Reflexe verwendet I > 2σ(I)	705	
Strukturverfeinerung (gegen F <sup>2</sup> )	Vollmatrix-Kleinste-Fehlerquadrate	
Reflexe / restraints / Parameter	705 / 0 / 44	
Gütefaktor (gegen F <sup>2</sup> )	1.071	
R [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0556, wR2 = 0.1406	
R (alle Daten)	R1 = 0.0556, wR2 = 0.1406	
Extinktionskoeffizient	0.049(14)	
max. / min. Restelektronendichte	6.519 und -5.296 e.Å <sup>-3</sup>	

**Tabelle 2.** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für  $\text{O}_2\text{AuF}_6$ .

Atom	x	y	z	U(eq)
Au(1)	0.0000	0.0000	0.0000	8(1)
F(1)	0.2270(20)	0.3180(20)	-0.0910(20)	13(2)
F(2)	0.3060(20)	-0.490(20)	0.2020(20)	16(2)
F(3)	0.0830(20)	-0.2360(20)	-0.3210(20)	16(2)
O(1)	0.4590(30)	0.5690(30)	-0.5520(30)	19(2)

**Tabelle 3.** Bindungslängen [pm] und Winkel [°] für  $\text{O}_2\text{AuF}_6$ .

Au(1)-F(1)#1	187.5(9)	Au(1)-F(3)	189.5(9)
Au(1)-F(1)	187.5(9)	Au(1)-F(3)#1	189.5(9)
Au(1)-F(2)	188.9(10)	O(1)-O(1)#2	108(3)
Au(1)-F(2)#1	188.9(10)		
F(1)#1-Au(1)-F(1)	180.0(0)	F(2)-Au(1)-F(3)	92.4(4)
F(1)#1-Au(1)-F(2)	91.0(4)	F(2)#1-Au(1)-F(3)	87.6(5)
F(1)-Au(1)-F(2)	89.0(4)	F(1)#1-Au(1)-F(3)#1	91.8(4)
F(1)#1-Au(1)-F(2)#1	89.0(4)	F(1)-Au(1)-F(3)#1	88.2(4)
F(1)-Au(1)-F(2)#1	91.0(4)	F(2)-Au(1)-F(3)#1	87.6(4)
F(2)-Au(1)-F(2)#1	180.0(0)	F(2)#1-Au(1)-F(3)#1	92.4(4)
F(1)#1-Au(1)-F(3)	88.2(4)	F(3)-Au(1)-F(3)#1	180.0(0)
F(1)-Au(1)-F(3)	91.8(4)		

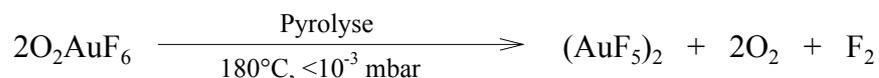
Verwendete Symmetrieeoperationen zur Generierung äquivalenter Atome:

#1 -x,-y,-z #2 -x+1,-y+1,-z-1

**Tabelle 4.** Anisotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für  $\text{O}_2\text{AuF}_6$

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Au(1)	5(1)	8(1)	12(1)	2(1)	2(1)	1(1)
F(1)	11(4)	6(4)	23(4)	7(3)	5(3)	-2(3)
F(2)	9(4)	20(5)	19(4)	6(3)	2(3)	3(3)
F(3)	23(5)	12(4)	14(4)	1(3)	6(3)	6(4)
O(1)	18(6)	21(6)	20(5)	9(4)	8(4)	6(4)

### 3. 4. 2. Darstellung von (AuF<sub>5</sub>)<sub>2</sub>



1g O<sub>2</sub>AuF<sub>6</sub> wurde im Handschuhkasten in ein 80cm langes PFA-Pyrolyserohr, besteckend aus zwei ineinander gesteckte PFA-Rohre. eingewogen.

Das Rohr wurde an eine Metallvakuumapparatur angeschlossen und mit einer Außen Kühlung (-20°C) ausgestattet. Vor der Pyrolyse wird das gelbe Edukte einen Tag bei Raumtemperatur vorgetrocknet. Dabei verteilt sich seine Farbe braun.

Die Pyrolyse wurde bei 180°C 15 Stunden lang durchgeführt (siehe Abbildung 44, Seite 109). Im Bereich **A** (60°C) entstand ein gelber Feststoff, im Bereich **B** (25°C) eine rote glasige Phase und im Bereich **C** (0°C bis -10°C) würfelförmige rote Kristalle.

Nach abgeschlossener Pyrolyse (Sublimation) wurden die PFA-Rohre abgeschmolzen. Von den drei farblich unterschiedlichen Feststoffen wurden Raman-Spektren aufgenommen. Der gelbe Feststoff wurde als O<sub>2</sub>AuF<sub>6</sub>, die rote dickflüssige Phase sowie die roten Kristalle als AuF<sub>5</sub> identifiziert.

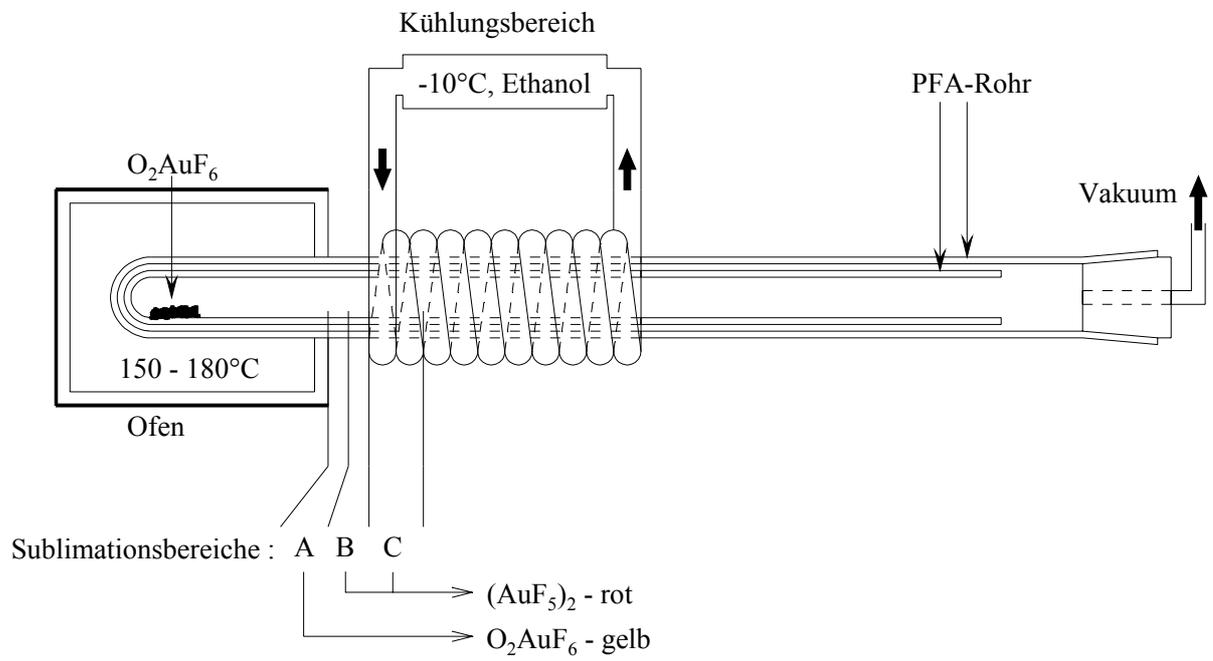
Die roten würfelförmigen Kristalle wurden durch eine Einkristall-Röntgen-Strukturanalyse charakterisiert.

#### **Beobachtung:**

- 1) Bei Raumtemperatur rot, mit gummiartiger Konsistenz.
- 2) Bei -196°C orangebraun.
- 3) Hoch reaktiv in Verbindung mit oxidierbaren Stoffen.

#### **Raman-Spektrum** (Rote Kristalle, 1064 nm, 70mW):

- Bei Raumtemperatur:  
 $\nu = 653 (30), \mathbf{595} (100), 427 (3), 274 (7), 223 (30), 123 (15) \text{ cm}^{-1}$ .
- Bei -120°C:  
 $\nu = 655 (50), \mathbf{596} (100), 501(10), 398 (8), 386(8), 279 (5), 239 (20), 221(21), 128 (25) \text{ cm}^{-1}$ .



**Abbildung 46.** Darstellung von Goldpentafluorid.

### 3. 4. 2. 1. Strukturaufklärung der Verbindung (AuF<sub>5</sub>)<sub>2</sub>

**Tabelle 1.** Kristall- und Strukturdaten von (AuF<sub>5</sub>)<sub>2</sub>

Verbindung	<b>(AuF<sub>5</sub>)<sub>2</sub></b>	
Farbe und Kristallform	rote Würfel	
Summenformel	Au <sub>2</sub> F <sub>10</sub>	
Molmasse	291.97 g/mol	
Meßtemperatur	140(2) K	
MoK $\alpha$ -Wellenlänge	71.073 pm	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	Pnma	
Gitterkonstante	a = 936.6(6) pm b = 1505.2(9) pm c = 484.0(3) pm	$\alpha = 90^\circ$ . $\beta = 90^\circ$ . $\gamma = 90^\circ$ .
Zellvolumen	682.3(7) Å <sup>3</sup>	
Anzahl der Formeleinheiten pro Zelle	Z = 4	
Dichte (berechnet)	5.684 Mg/m <sup>3</sup>	
Linearer Absorptionskoeffizient	43.096 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	992	
Kristallgröße	0.05 x 0.05 x 0.05 mm <sup>3</sup>	
Meßbereich	2.71 < $\theta$ < 30.50°.	
Vermessener hkl-Bereich	-13 ≤ h ≤ 13, -21 ≤ k ≤ 21, -6 ≤ l ≤ 6	
Gesamtzahl gemessener Reflexe	7659	
davon symmetrieunabhängige Reflexe	1068 [R(int) = 0.0992]	
Vollständigkeit zu $\theta = 30.50^\circ$	99.5 %	
Reflexe verwendet I > 2 $\sigma$ (I)	767	
Strukturverfeinerung (gegen F <sup>2</sup> )	Vollmatrix-Kleinste-Fehlerquadrate	
Reflexe / restraints / Parameter	1068 / 0 / 59	
Gütefaktor (gegen F <sup>2</sup> )	1.013	
R [I > 2 $\sigma$ (I)]	R1 = 0.0334, wR2 = 0.0741	
R (alle Daten)	R1 = 0.0491, wR2 = 0.0806	
Extinktionskoeffizient	0.00065(13)	
max. / min. Restelektronendichte	2.332 und -3.952 eÅ <sup>-3</sup>	

**Tabelle 2.** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für  $(\text{AuF}_5)_2$ .

Atom	x	y	z	U(eq)
Au(1)	0.1279(1)	0.3541(1)	0.0706(1)	13(1)
F(4)	-0.0009(6)	0.3544(5)	-0.2329(11)	23(1)
F(1)	0.2567(6)	0.3506(4)	0.3714(13)	20(1)
F(3)	0.0240(8)	0.2500	0.2371(14)	16(2)
F(2)	0.2333(8)	0.2500	-0.1012(17)	19(2)
F(5)	0.2360(6)	0.4431(5)	-0.0922(12)	25(1)
F(6)	0.0248(6)	0.4448(4)	0.2461(11)	24(1)

**Tabelle 3.** Bindungslängen [pm] und Winkel [°] für  $(\text{AuF}_5)_2$ .

Au(1)-F(1)	189.1(6)	Au(1)-F(5)	185.4(6)
Au(1)-F(2)	203.1(5)	Au(1)-F(6)	187.5(6)
Au(1)-F(3)	201.3(5)	Au(1)-Au(1)#1	313.50(19)
Au(1)-F(4)	190.1(5)		
F(5)-Au(1)-F(6)	87.0(3)	F(6)-Au(1)-F(2)	176.1(2)
F(5)-Au(1)-F(1)	90.0(3)	F(1)-Au(1)-F(2)	89.0(3)
F(6)-Au(1)-F(1)	90.0(3)	F(4)-Au(1)-F(2)	89.6(3)
F(5)-Au(1)-F(4)	90.9(3)	F(3)-Au(1)-F(2)	78.4(2)
F(6)-Au(1)-F(4)	91.2(3)	F(5)-Au(1)-Au(1)#1	136.2(2)
F(1)-Au(1)-F(4)	178.5(3)	F(6)-Au(1)-Au(1)#1	136.69(19)
F(5)-Au(1)-F(3)	175.0(3)	F(1)-Au(1)-Au(1)#1	88.37(19)
F(6)-Au(1)-F(3)	97.8(3)	F(4)-Au(1)-Au(1)#1	90.1(2)
F(1)-Au(1)-F(3)	88.7(3)	Au(1)-F(3)-Au(1)#1	102.3(3)
F(4)-Au(1)-F(3)	90.2(3)	Au(1)-F(2)-Au(1)#1	101.0(3)
F(5)-Au(1)-F(2)	96.8(3)		

Verwendete Symmetrioperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1 x,-y+1/2,z

**Tabelle 4.** Anisotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für  $(\text{AuF}_5)_2$ .

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Au(1)	17(1)	9(1)	12(1)	0(1)	1(1)	0(1)
F(4)	21(3)	27(3)	19(3)	2(2)	-7(2)	2(3)
F(1)	19(3)	21(3)	18(3)	-2(3)	-7(2)	1(2)
F(3)	22(4)	14(4)	11(4)	0	5(3)	0
F(2)	21(4)	14(4)	22(4)	0	4(3)	0
F(5)	28(3)	19(3)	28(3)	9(3)	11(2)	-3(3)
F(6)	23(3)	21(3)	27(3)	-6(2)	5(2)	4(3)

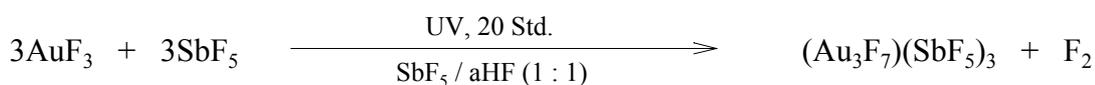
**Tabelle 5.** Torsionswinkel [ $^\circ$ ] für  $(\text{AuF}_5)_2$ .

F(5)-Au(1)-F(3)-Au(1)#1	14(3)	F(5)-Au(1)-F(2)-Au(1)#1	178.5(3)
F(6)-Au(1)-F(3)-Au(1)#1	178.8(3)	F(6)-Au(1)-F(2)-Au(1)#1	12(4)
F(1)-Au(1)-F(3)-Au(1)#1	89.0(3)	F(1)-Au(1)-F(2)-Au(1)#1	88.6(3)
F(4)-Au(1)-F(3)-Au(1)#1	89.9(3)	F(4)-Au(1)-F(2)-Au(1)#1	90.6(3)
F(2)-Au(1)-F(3)-Au(1)#1	0.3(3)	F(3)-Au(1)-F(2)-Au(1)#1	0.3(3)

Verwendete Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1  $x, -y+1/2, z$

### 3. 4. 3. Darstellung von $(\text{Au}_3\text{F}_7)(\text{SbF}_5)_3$

a)



150 mg (0.591mmol)  $\text{AuF}_3$  und 4 g (18.45mmol)  $\text{SbF}_5$  wurden im Handschuhkasten in ein PFA-Reaktionsrohr gegeben. An einer Metallvakuumapparatur wurden 370 mg aHF einkondensiert und anschließend das PFA-Reaktionsrohr abgeschmolzen. Erwärmt man auf Raumtemperatur auf, so bildet sich eine gelbe Lösung über einem gelben Feststoff ( $\text{AuF}_3$ ). Die Probe wurde dann mit UV-Strahlung unter Wasserkühlung bei Raumtemperatur photolysiert.

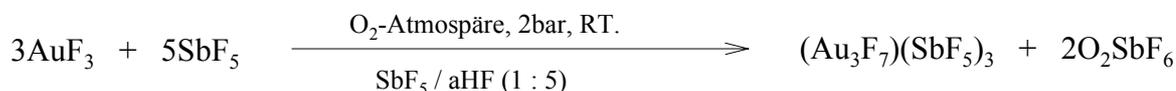
Während der Photolyse (20Std.) verändern Feststoff und Lösung ihre Farben nach dunkelbraun.

Das Reaktionsrohr wurde im Wasserbad langsam auf  $50^\circ\text{C}$  erhitzt. Bei  $50^\circ\text{C}$  löst sich der Feststoff und man erhält eine homogene rotbraune Lösung.

Kristalle wurden durch das Abkühlen von  $50^\circ\text{C}$  auf Raumtemperatur ( $1.5^\circ\text{C}/\text{min}$ ) erhalten. Und zwar scheiden sich ab  $40^\circ\text{C}$  nadelförmige rot dunkelbraune Kristalle ab. Bei Raumtemperatur bleibt die Lösung rotbraun, weiteres Abkühlen auf  $-30^\circ\text{C}$  bewirkt vollständige Auskristallisation.

Die Kristalle wurden mit Einkristall-Röntgendiffraktion bzw. Raman-Spektrums analysiert.

b)



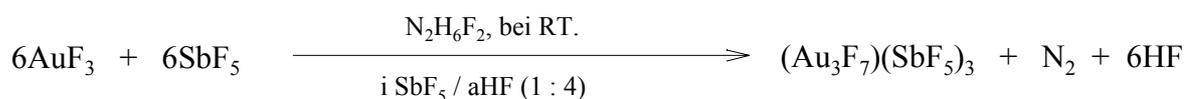
100 mg (0.394mmol)  $\text{AuF}_3$  und 3.5 g (16.15mmol)  $\text{SbF}_5$  wurden in Handschuhkasten in ein 30ml-PFA-Reaktionsrohr eingewogen. Nacheinander wurden 1.3g (64.6mmol) aHF und etwa 7 mmol  $\text{O}_2$  (40 ml  $\text{O}_2$  bei einem Druck von 4 bar) an einer Metallvakuumapparatur einkondensiert und anschließend das PFA-Rohr abgeschmolzen. Die Reaktion wurde bei Raumtemperatur durchgeführt. Im Laufe von 3 Tagen bildet sich eine rotbraune Lösung über

einem kleinen Rückstand von  $\text{AuF}_3$ . Die rotbraune Lösung wurde durch Zentrifugation und Abdekantieren isoliert.

Für die Kristallisation wurde die Lösung langsam auf  $-80^\circ\text{C}$  abgekühlt, dabei scheiden sich schwarze, nadelförmige Einkristalle aus.

Durch Röntgendiffraktion wurde festgestellt, daß die schwarzen Kristalle dieselben Kristalldaten haben wie  $(\text{Au}_3\text{F}_7)(\text{SbF}_5)_3$  aus der Photolyse-Reaktion.

c)



210mg (0.827mmol)  $\text{AuF}_3$  und 2.5g (11.543mmol)  $\text{SbF}_5$  wurden im Handschuhkasten in ein PFA-Reaktionsrohr eingewogen, weiterhin 90mg (1.25mmol)  $\text{N}_2\text{H}_6\text{F}_2$ .

Nach der Abkühlung auf  $-196^\circ\text{C}$  wurde 1.2g (50 mmol) aHF an einer Metallvakuumapparatur einkondensiert.

Während des Erwärmens, zwischen  $-80^\circ\text{C}$  und  $-50^\circ\text{C}$ , wurde eine massive Gasentwicklung beobachtet, dabei bildet sich ein brauner Feststoff und eine hellgelbe Lösung. Bei Raumtemperatur löst sich ein Teil des braunen Feststoffes zu einer orangen Lösung. Nach dem Abschmelzen des PFA-Rohres und Zentrifugation wurden Niederschlag und Lösung getrennt.

Durch Abkühlung von RT auf  $-80^\circ\text{C}$  wurden schwarze nadelförmige Kristalle gebildet. Durch Röntgendiffraktion wurden diese schwarzen Kristalle wieder als  $(\text{Au}_3\text{F}_7)(\text{SbF}_5)_3$  charakterisiert.

**Raman-Spektrum** (rotbraune Kristalle, 160nm, 50mW):

$$\nu = 1599 (3), 1085 (8), 798 (6), 629 (7), 544 (100), 348 (6), 263 (18) \text{ cm}^{-1}.$$

### 3. 4. 3. 1. Strukturaufklärung der Verbindung (Au<sub>3</sub>F<sub>7</sub>)(SbF<sub>5</sub>)<sub>3</sub>

**Tabelle 1.** Kristall- und Strukturdaten von (Au<sub>3</sub>F<sub>7</sub>)(SbF<sub>5</sub>)<sub>3</sub>

Verbindung	(Au <sub>3</sub> F <sub>7</sub> )(SbF <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	
Farbe und Kristallform	braunenschwarze Nadel	
Summenformel	Au <sub>3</sub> F <sub>22</sub> Sb <sub>3</sub>	
Molmasse	1374.15 g/mol	
Meßtemperatur	193(2) K	
MoK $\alpha$ - Wellenlänge	71.073 pm	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	Pc	
Zelldimensionen	a = 999.08(7) pm b = 1072.78(8) pm c = 1522.21(11) pm	$\alpha = 90^\circ$ . $\beta = 95.304(2)^\circ$ . $\gamma = 90^\circ$ .
Zellvolumen	1.6245(2) nm <sup>3</sup>	
Anzahl der Formeleinheiten pro Zelle	Z = 4	
Dichte (berechnet)	5.619 Mg/m <sup>3</sup>	
Linearer Absorptionskoeffizient	32.131 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	2352	
Kristallgröße	0.1 x 0.1 x 0.5 mm <sup>3</sup>	
Meßbereich	1.90 < $\theta$ < 30.57°.	
Vermessener hkl-Bereich	-14 ≤ h ≤ 14, -15 ≤ k ≤ 15, -21 ≤ l ≤ 21	
Gesamtzahl gemessener Reflexe	19727	
davon symmetrieunabhängige Reflexe	9320 [R(int) = 0.0467]	
Vollständigkeit zu $\theta = 30.57^\circ$	99.7 %	
Reflexe verwendet I > 2 $\sigma$ (I)	7211	
Strukturverfeinerung (gegen F <sup>2</sup> )	Vollmatrix-Kleinste-Fehlerquadrate	
Reflexe / restraints / Parameter	9320 / 2 / 507	
Gütefaktor (gegen F <sup>2</sup> )	1.003	
Fehler R [I > 2 $\sigma$ (I)]	R1 = 0.0412, wR2 = 0.0955	
R (alle Daten)	R1 = 0.0566, wR2 = 0.1012	
Extinktionskoeffizient	0.00105(3)	
max. / min. Restelektronendichte	4.082 und -3.858 eÅ <sup>-3</sup>	

**Tabelle 2.** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für  $(\text{Au}_3\text{F}_7)(\text{SbF}_5)_3$ .

Atom	x	y	z	U(eq)
Au(1)	0.1307(1)	0.8698(1)	-0.2659(1)	7(1)
Au(2)	0.1245(1)	0.3702(1)	-0.2690(1)	7(1)
Au(3)	0.3183(1)	0.8780(1)	0.1073(1)	9(1)
Au(4)	0.3672(1)	0.6242(1)	-0.3211(1)	9(1)
Au(5)	-0.0623(1)	0.6208(1)	-0.1418(1)	9(1)
Au(6)	-0.0564(1)	1.1208(1)	-0.1392(1)	8(1)
Sb(1)	0.8966(1)	0.8769(1)	1.0333(1)	8(1)
Sb(2)	-0.1046(1)	0.3787(1)	0.0300(1)	8(1)
Sb(3)	0.3520(1)	0.6229(1)	-0.0593(1)	9(1)
Sb(4)	0.3589(1)	0.8662(1)	0.4348(1)	11(1)
Sb(5)	0.6385(1)	0.8750(1)	0.7339(1)	10(1)
Sb(6)	0.6358(1)	0.6360(1)	0.2315(1)	9(1)
F(1)	-0.1221(10)	0.2884(8)	-0.0803(6)	13(2)
F(2)	-0.1636(10)	0.5224(8)	-0.0431(6)	12(2)
F(3)	-0.1157(10)	0.7915(8)	-0.0781(7)	15(2)
F(4)	-0.1560(9)	1.0218(8)	-0.0376(6)	11(2)
F(5)	0.2395(10)	0.7872(7)	-0.3426(6)	11(2)
F(6)	0.1987(10)	1.0292(7)	-0.3032(6)	10(2)
F(7)	0.1838(10)	0.5298(8)	-0.3121(7)	14(2)
F(8)	0.3410(10)	0.7220(8)	-0.1610(7)	15(2)
F(9)	0.4101(9)	0.7680(8)	0.0116(7)	14(2)
F(10)	0.0640(10)	0.2095(7)	-0.2283(7)	13(2)
F(11)	0.2424(10)	0.2901(7)	-0.3426(6)	13(2)
F(12)	0.7195(9)	0.8366(9)	1.0428(7)	19(2)
F(13)	0.5347(10)	0.7728(8)	0.1895(7)	18(2)
F(14)	0.3377(11)	0.7828(10)	0.3282(7)	25(2)
F(15)	0.0648(10)	0.7101(7)	-0.2279(7)	15(2)

Fortsetzung von Tabelle 2

---

F(16)	0.0149(10)	0.9500(7)	-0.1848(7)	12(2)
F(17)	-0.2826(10)	0.3390(9)	0.0411(7)	19(2)
F(18)	0.4700(9)	0.4592(8)	-0.2708(7)	15(2)
F(19)	0.0050(10)	0.4501(8)	-0.1903(7)	15(2)
F(20)	0.3710(10)	1.0437(8)	0.0491(6)	16(2)
F(21)	0.9596(11)	0.7295(8)	1.0846(7)	18(2)
F(22)	-0.0389(10)	0.2339(8)	0.0853(7)	18(2)
F(23)	0.1775(9)	0.6762(9)	-0.0425(6)	17(2)
F(24)	0.5485(9)	0.7284(8)	-0.3171(7)	19(2)
F(25)	0.2827(12)	0.4901(9)	-0.1273(7)	26(3)
F(26)	0.2957(11)	1.0156(9)	0.3841(7)	24(2)
F(27)	1.0727(9)	0.9216(9)	1.0115(7)	17(2)
F(28)	0.7972(11)	0.7814(9)	0.7379(8)	24(2)
F(29)	0.7951(10)	0.7291(9)	0.2352(7)	19(2)
F(30)	0.7340(9)	1.0148(8)	0.7826(7)	17(2)
F(31)	0.4715(10)	0.9556(8)	0.7273(7)	20(2)
F(32)	0.1805(10)	0.8333(9)	0.4538(7)	20(2)
F(33)	0.6100(10)	0.6788(9)	0.3466(7)	20(2)
F(34)	0.0683(10)	0.4251(9)	0.0037(7)	18(2)
F(35)	0.6587(11)	0.9219(10)	0.6196(7)	26(2)
F(36)	0.9181(10)	0.9678(8)	1.1381(7)	18(2)
F(37)	0.7299(10)	0.4909(8)	0.2751(7)	17(2)
F(38)	-0.0875(10)	0.4733(8)	0.1328(7)	17(2)
F(39)	0.6471(11)	0.5854(10)	0.1176(7)	24(2)
F(40)	0.6115(11)	0.8124(10)	0.8441(7)	27(2)
F(41)	0.3537(10)	0.5339(8)	0.0478(7)	17(2)
F(42)	0.5273(10)	0.5846(10)	-0.0754(7)	22(2)
F(43)	0.4074(11)	0.7274(9)	0.5025(8)	23(2)
F(44)	0.5332(10)	0.9133(10)	0.4225(8)	27(2)

---

**Tabelle 3.** Bindungslängen [pm] und Winkel [°] für (Au<sub>3</sub>F<sub>7</sub>)(SbF<sub>5</sub>)<sub>3</sub>.

Au(1)-F(5)	188.8(9)	Au(4)-F(24)	212.5(9)
Au(1)-F(15)	194.2(9)	Au(4)-F(18)	215.2(9)
Au(1)-F(6)	194.4(8)	Au(4)-F(5)	217.2(8)
Au(1)-F(16)	196.6(9)	Au(5)-F(19)	210.6(8)
Au(2)-F(11)	190.3(9)	Au(5)-F(15)	213.4(10)
Au(2)-F(7)	194.6(8)	Au(5)-F(3)	216.2(9)
Au(2)-F(10)	194.7(8)	Au(5)-F(2)	216.2(9)
Au(2)-F(19)	196.6(10)	Au(6)-F(16)	210.7(8)
Au(3)-F(20)	207.6(9)	Au(6)-F(10)#3	212.0(10)
Au(3)-F(11)#1	212.5(8)	Au(6)-F(1)#3	213.9(9)
Au(3)-F(6)#2	213.9(9)	Au(6)-F(4)	219.0(9)
Au(3)-F(9)	214.6(9)	Au(6)-F(30)#4	257.6(9)
Au(4)-F(7)	210.9(9)		
Sb(1)-F(12)	184.0(9)	Sb(3)-F(23)	187.5(9)
Sb(1)-F(21)	184.8(9)	Sb(3)-F(41)	188.8(10)
Sb(1)-F(36)	186.4(10)	Sb(3)-F(9)	195.1(9)
Sb(1)-F(27)	188.3(9)	Sb(4)-F(44)	183.9(11)
Sb(1)-F(3)#5	192.2(10)	Sb(4)-F(14)	184.7(10)
Sb(1)-F(4)#5	193.6(9)	Sb(4)-F(43)	185.0(11)
Sb(2)-F(17)	185.1(9)	Sb(4)-F(26)	186.3(10)
Sb(2)-F(22)	185.7(9)	Sb(4)-F(32)	186.5(10)
Sb(2)-F(38)	186.0(9)	Sb(4)-F(20)#2	198.4(9)
Sb(2)-F(34)	187.6(9)	Sb(5)-F(35)	184.0(11)
Sb(2)-F(1)	193.2(9)	Sb(5)-F(40)	185.0(11)
Sb(2)-F(2)	196.1(9)	Sb(5)-F(28)	187.3(10)
Sb(3)-F(42)	183.7(10)	Sb(5)-F(31)	187.4(9)
Sb(3)-F(25)	185.7(10)	Sb(5)-F(30)	189.2(9)
Sb(3)-F(8)	187.3(9)	Sb(5)-F(24)#6	193.7(9)
Sb(6)-F(39)	183.1(10)	F(24)-Sb(5)#10	193.7(9)
Sb(6)-F(33)	185.2(10)	F(30)-Au(6)#5	257.6(9)
Sb(6)-F(13)	186.2(9)	F(5)-Au(1)-F(15)	90.1(4)
Sb(6)-F(29)	187.6(9)	F(5)-Au(1)-F(6)	89.7(4)
Sb(6)-F(37)	190.5(9)	F(15)-Au(1)-F(6)	179.3(5)
Sb(6)-F(18)#1	194.3(9)	F(5)-Au(1)-F(16)	178.0(4)
F(1)-Au(6)#7	213.9(9)	F(15)-Au(1)-F(16)	87.9(4)

Fortsetzung von Tabelle 3.

F(3)-Sb(1)#4	192.2(10)	F(6)-Au(1)-F(16)	92.3(3)
F(4)-Sb(1)#4	193.6(9)	F(11)-Au(2)-F(7)	88.6(4)
F(6)-Au(3)#8	213.9(8)	F(11)-Au(2)-F(10)	90.9(4)
F(10)-Au(6)#7	212.0(10)	F(7)-Au(2)-F(10)	178.9(5)
F(11)-Au(3)#9	212.5(8)	F(11)-Au(2)-F(19)	178.4(5)
F(18)-Sb(6)#9	194.3(9)	F(7)-Au(2)-F(19)	92.4(4)
F(20)-Sb(4)#8	198.4(9)	F(10)-Au(2)-F(19)	88.2(4)
F(20)-Au(3)-F(11)#1	173.2(4)	F(10)#3-Au(6)-F(4)	172.5(4)
F(20)-Au(3)-F(6)#2	93.0(3)	F(1)#3-Au(6)-F(4)	86.2(3)
F(11)#1-Au(3)-F(6)#2	85.8(4)	F(16)-Au(6)-F(30)#4	75.5(3)
F(20)-Au(3)-F(9)	92.3(4)	F(10)#3-Au(6)-F(30)#4	112.8(4)
F(11)#1-Au(3)-F(9)	88.1(3)	F(1)#3-Au(6)-F(30)#4	107.3(4)
F(6)#2-Au(3)-F(9)	170.9(4)	F(4)-Au(6)-F(30)#4	73.1(3)
F(7)-Au(4)-F(24)	173.9(4)	F(16)-Au(6)-F(10)#3	87.2(4)
F(7)-Au(4)-F(18)	88.4(3)	F(16)-Au(6)-F(1)#3	174.5(4)
F(24)-Au(4)-F(18)	92.6(4)	F(10)#3-Au(6)-F(1)#3	96.0(3)
F(7)-Au(4)-F(5)	83.9(4)	F(16)-Au(6)-F(4)	90.0(3)
F(24)-Au(4)-F(5)	93.9(3)	F(17)-Sb(2)-F(38)	93.6(4)
F(18)-Au(4)-F(5)	166.1(4)	F(22)-Sb(2)-F(38)	94.2(4)
F(19)-Au(5)-F(15)	87.0(4)	F(17)-Sb(2)-F(34)	172.6(5)
F(19)-Au(5)-F(3)	173.2(4)	F(22)-Sb(2)-F(34)	91.5(4)
F(15)-Au(5)-F(3)	94.6(3)	F(38)-Sb(2)-F(34)	91.1(4)
F(19)-Au(5)-F(2)	90.2(3)	F(17)-Sb(2)-F(1)	87.3(4)
F(15)-Au(5)-F(2)	171.4(4)	F(22)-Sb(2)-F(1)	88.6(4)
F(3)-Au(5)-F(2)	87.2(3)	Au(2)-F(10)-Au(6)#7	144.3(5)
Sb(2)-F(1)-Au(6)#7	141.2(5)	Au(2)-F(11)-Au(3)#9	148.8(5)
Sb(2)-F(2)-Au(5)	130.0(5)	Au(1)-F(15)-Au(5)	144.7(5)
Sb(1)#4-F(3)-Au(5)	143.3(5)	Au(1)-F(16)-Au(6)	145.5(5)
Sb(1)#4-F(4)-Au(6)	131.7(5)	Sb(6)#9-F(18)-Au(4)	144.8(5)
Au(1)-F(5)-Au(4)	130.4(5)	Au(2)-F(19)-Au(5)	145.5(5)
Au(1)-F(6)-Au(3)#8	145.7(5)	F(1)-Sb(2)-F(2)	84.4(4)
Au(2)-F(7)-Au(4)	137.5(5)	F(3)-Sb(1)-F(4)	84.2(4)
Sb(3)-F(9)-Au(3)	133.7(5)		

Fortsetzung von Tabelle 3.

Sb(4)#8-F(20)-Au(3)	142.6(5)	Sb(5)-F(30)-Au(6)#5	152.9(5)
Sb(5)#10-F(24)-Au(4)	143.3(5)		
Verwendete Symmetrieeoperationen zur Generierung äquivalenter Atome:			
#1 : x,-y+1,z+1/2	#2 : x,-y+2,z+1/2	#3 : x,y+1,z	#4 : x-1,y,z-1
#5 : x+1,y,z+1	#6 : x,y,z+1	#7 : x,y-1,z	#8 : x,-y+2,z-1/2
		#9 : x,-y+1,z-1/2	#10 : x,y,z-1

**Tabelle 4.** Anisotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für  $(\text{Au}_3\text{F}_7)(\text{SbF}_5)_3$ .

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Au(1)	7(1)	8(1)	6(1)	0(1)	2(1)	0(1)
Au(2)	6(1)	9(1)	6(1)	-1(1)	2(1)	0(1)
Au(3)	9(1)	10(1)	9(1)	1(1)	3(1)	1(1)
Au(4)	7(1)	8(1)	11(1)	-1(1)	2(1)	0(1)
Au(5)	10(1)	9(1)	7(1)	-1(1)	3(1)	-1(1)
Au(6)	9(1)	9(1)	8(1)	-1(1)	3(1)	-1(1)
Sb(1)	9(1)	10(1)	6(1)	1(1)	2(1)	1(1)
Sb(2)	10(1)	11(1)	5(1)	0(1)	2(1)	-1(1)
Sb(3)	8(1)	14(1)	5(1)	-1(1)	0(1)	1(1)
Sb(4)	9(1)	14(1)	9(1)	-2(1)	-1(1)	1(1)
Sb(5)	7(1)	15(1)	10(1)	0(1)	-2(1)	-3(1)
Sb(6)	6(1)	12(1)	9(1)	0(1)	-2(1)	0(1)
F(1)	15(5)	15(4)	9(5)	2(3)	5(4)	1(3)
F(2)	17(5)	10(4)	12(5)	4(3)	10(4)	3(3)
F(3)	19(5)	14(4)	12(5)	4(4)	0(4)	-1(4)
F(4)	11(4)	13(4)	10(5)	3(3)	3(4)	0(3)
F(5)	15(5)	6(4)	12(5)	1(3)	-3(4)	5(3)
F(6)	17(5)	4(3)	12(5)	9(3)	11(4)	1(3)
F(7)	11(5)	12(4)	20(5)	14(4)	10(4)	-1(3)
F(8)	16(5)	20(4)	11(5)	7(4)	4(4)	-1(4)
F(9)	7(5)	16(4)	20(5)	2(4)	6(4)	-4(3)
F(10)	15(5)	3(3)	20(5)	0(3)	-1(4)	-2(3)
F(11)	18(5)	8(4)	13(5)	-5(3)	7(4)	0(3)
F(12)	7(4)	24(5)	26(6)	3(4)	7(4)	-4(4)
F(13)	17(5)	15(4)	23(5)	9(4)	-6(4)	-4(4)
F(14)	21(6)	39(6)	13(5)	-17(5)	-1(4)	-12(5)

Fortsetzung von Tabelle 4

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
F(15)	12(5)	5(4)	29(6)	4(4)	0(4)	1(3)
F(16)	9(4)	12(4)	15(5)	0(4)	2(4)	0(3)
F(17)	15(5)	22(4)	23(6)	-5(4)	9(4)	-7(4)
F(18)	9(4)	16(4)	20(5)	0(4)	2(4)	1(3)
F(19)	14(5)	9(4)	22(6)	-1(4)	7(4)	2(3)
F(20)	28(6)	11(4)	9(5)	3(3)	-1(4)	-2(4)
F(21)	30(6)	15(4)	10(5)	3(4)	2(4)	9(4)
F(22)	19(5)	21(5)	15(5)	6(4)	-1(4)	8(4)
F(23)	9(5)	26(5)	15(5)	-3(4)	2(4)	4(4)
F(24)	9(4)	13(4)	33(6)	-9(4)	0(4)	-2(3)
F(25)	31(6)	31(6)	16(6)	-7(4)	0(5)	-13(5)
F(26)	23(6)	25(5)	23(6)	5(4)	-2(5)	7(4)
F(27)	8(4)	25(5)	20(5)	5(4)	7(4)	2(4)
F(28)	15(5)	28(5)	28(6)	0(5)	2(5)	2(4)
F(29)	10(5)	21(5)	27(6)	1(4)	0(4)	-6(4)
F(30)	7(4)	25(5)	18(5)	-2(4)	-9(4)	-7(4)
F(31)	13(5)	20(5)	25(6)	-11(4)	-3(4)	4(4)
F(32)	14(5)	31(5)	15(5)	3(4)	2(4)	-3(4)
F(33)	20(5)	24(5)	15(5)	-5(4)	1(4)	-1(4)
F(34)	14(5)	23(5)	18(5)	-3(4)	11(4)	-1(4)
F(35)	26(6)	31(5)	20(6)	1(4)	7(5)	7(4)
F(36)	16(5)	17(4)	20(5)	-8(4)	5(4)	0(4)
F(37)	13(5)	18(4)	20(5)	9(4)	-1(4)	4(4)
F(38)	19(5)	20(4)	13(5)	-8(4)	6(4)	-2(4)
F(39)	19(5)	38(6)	17(6)	-7(5)	10(4)	-1(4)
F(40)	20(6)	37(6)	23(6)	8(5)	3(5)	-5(4)
F(41)	21(5)	18(4)	13(5)	3(4)	2(4)	9(4)
F(42)	11(5)	31(5)	26(6)	-7(4)	4(4)	2(4)
F(43)	27(6)	20(5)	22(6)	-12(4)	5(5)	1(4)
F(44)	13(5)	35(6)	32(7)	-3(5)	-6(5)	3(4)

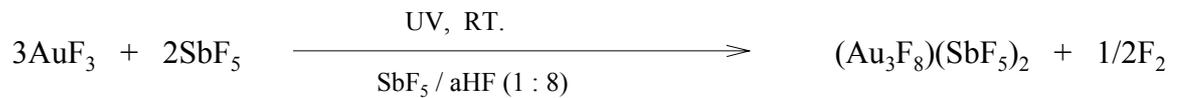
**Tabelle 5.** Torsionswinkel [°] für (Au<sub>3</sub>F<sub>7</sub>)(SbF<sub>5</sub>)<sub>3</sub>.

F(15)-Au(1)-F(5)-Au(4)	44.2(7)	F(19)-Au(2)-F(11)-Au(3)#9	54(16)
F(6)-Au(1)-F(5)-Au(4)	135.1(6)	F(5)-Au(1)-F(15)-Au(5)	178.2(9)
F(16)-Au(1)-F(5)-Au(4)	46(13)	F(6)-Au(1)-F(15)-Au(5)	105(38)
F(7)-Au(4)-F(5)-Au(1)	66.7(7)	F(16)-Au(1)-F(15)-Au(5)	1.8(10)
F(24)-Au(4)-F(5)-Au(1)	107.6(6)	F(19)-Au(5)-F(15)-Au(1)	177.5(9)
F(18)-Au(4)-F(5)-Au(1)	10.1(19)	F(3)-Au(5)-F(15)-Au(1)	4.1(10)
F(5)-Au(1)-F(6)-Au(3)#8	7.0(10)	F(2)-Au(5)-F(15)-Au(1)	106(2)
F(15)-Au(1)-F(6)-Au(3)#8	80(39)	F(5)-Au(1)-F(16)-Au(6)	174(12)
F(16)-Au(1)-F(6)-Au(3)#8	173.0(9)	F(15)-Au(1)-F(16)-Au(6)	175.6(9)
F(11)-Au(2)-F(7)-Au(4)	54.6(8)	F(6)-Au(1)-F(16)-Au(6)	5.1(10)
F(10)-Au(2)-F(7)-Au(4)	115(23)	F(10)#3-Au(6)-F(16)-Au(1)	0.4(10)
F(19)-Au(2)-F(7)-Au(4)	124.2(8)	F(1)#3-Au(6)-F(16)-Au(1)	126(4)
F(24)-Au(4)-F(7)-Au(2)	94(3)	F(4)-Au(6)-F(16)-Au(1)	173.4(9)
F(18)-Au(4)-F(7)-Au(2)	4.7(8)	F(30)#4-Au(6)-F(16)-Au(1)	114.1(10)
F(5)-Au(4)-F(7)-Au(2)	163.8(8)	F(11)-Au(2)-F(19)-Au(5)	126(15)
F(11)-Au(2)-F(10)-Au(6)#7	174.4(9)	F(7)-Au(2)-F(19)-Au(5)	3.2(11)
F(7)-Au(2)-F(10)-Au(6)#7	125(23)	F(10)-Au(2)-F(19)-Au(5)	177.7(9)
F(19)-Au(2)-F(10)-Au(6)#7	4.3(10)	F(15)-Au(5)-F(19)-Au(2)	2.2(11)
F(7)-Au(2)-F(11)-Au(3)#9	176.6(10)	F(3)-Au(5)-F(19)-Au(2)	102(3)
F(10)-Au(2)-F(11)-Au(3)#9	2.4(12)	F(2)-Au(5)-F(19)-Au(2)	169.7(10)

Verwendete Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome:

#1  $x, -y+1, z+1/2$    #2  $x, -y+2, z+1/2$    #3  $x, y+1, z$    #4  $x-1, y, z-1$    #5  $x+1, y, z+1$   
 #6  $x, y, z+1$    #7  $x, y-1, z$    #8  $x, -y+2, z-1/2$    #9  $x, -y+1, z-1/2$    #10  $x, y, z-1$

### 3. 4. 4. Darstellung von $(\text{Au}_3\text{F}_8)(\text{SbF}_5)_2$



120 mg (0.473mmol)  $\text{AuF}_3$  und 3 g (13.84mmol)  $\text{SbF}_5$  wurden im Handschuhkasten in ein PFA-Reaktionsrohr eingewogen. An einer Metallvakuumapparatur wurde 2.2g (110mmol) aHF einkondensiert, anschließend wurde das PFA-Reaktionsrohr abgeschmolzen. Es entsteht bei Raumtemperatur ein gelbes Pulver ( $\text{AuF}_3$ ) und eine gelbe Lösung.

Es wurde mit UV-Strahlung unter Wasserkühlung 20 h. photolysiert.

Nach 1 h hat sich das gelbe Pulver ( $\text{AuF}_3$ ) vollständig gelöst.

Während der weiteren Photolyse bilden sich orangebraune plättchenförmigen Kristalle in einer orangegelben Lösung.

Es wurde von Raumtemperatur auf  $-80^\circ\text{C}$  ( $1.5^\circ\text{C}/\text{min}$ ) abgekühlt. Jetzt bilden sich gelbe Kristalle aus der orangegelben Lösung.

Für beide Kristalle wurden Röntgendiffraktionsdaten gesammelt. Die orangebraunen Kristalle haben die Zusammensetzung  $(\text{Au}_3\text{F}_8)(\text{SbF}_5)_2$  und die nadelförmigen gelben Kristalle sind  $\text{Au}(\text{SbF}_6)_2$ <sup>[59]</sup>.

#### **Anmerkung:**

Dieser Versuch entspricht in allen Einzelheiten dem Vorgehenden. Einziges Unterschied ist die Zusammensetzung der  $\text{SbF}_5 / \text{aHF}$ -Lösung.

### 3. 4. 4. 1. Strukturaufklärung der Verbindung $(\text{Au}_3\text{F}_8)(\text{SbF}_5)_2$

**Tabelle 1.** Kristall- und Strukturdaten von  $(\text{Au}_3\text{F}_8)(\text{SbF}_5)_2$

Verbindung	$(\text{Au}_3\text{F}_8)(\text{SbF}_5)_2$	
Farbe und Kristallform	orange Plättchen	
Summenformel	$\text{Au}_3 \text{F}_{18} \text{Sb}_2$	
Molmasse	1176.4 g/mol	
Meßtemperatur	130(2) K	
MoK $\alpha$ - Wellenlänge	71.073 pm	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/n$	
Gitterkonstante	a = 904.93(15) pm b = 842.37(13) pm c = 964.48(14) pm	$\alpha = 90^\circ$ . $\beta = 115.079(5)^\circ$ . $\gamma = 90^\circ$ .
Zellvolumen	665.9(2) Å <sup>3</sup>	
Anzahl der Formeleinheiten pro Zelle	Z = 4	
Dichte (berechnet)	5.867 Mg/m <sup>3</sup>	
Linearer Absorptionskoeffizient	37.143 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1002	
Kristallgröße	0.1 x 0.1 x 0.1 mm <sup>3</sup>	
Meßbereich	2.59 < $\theta$ < 30.56°.	
Vermessener hkl-Bereich	-12 ≤ h ≤ 12, -11 ≤ k ≤ 12, -13 ≤ l ≤ 13	
Gesamtzahl gemessener Reflexe	8024	
Davon symmetrieunabhängige Reflexe	2037 [R(int) = 0.0968]	
Vollständigkeit zu $\theta = 30.56^\circ$	99.7 %	
Reflexe verwendet I > 2sigma(I)	1769	
Strukturverfeinerung (gegen F <sup>2</sup> )	Vollmatrix-Kleinste-Fehlerquadrate	
Reflexe / restraints / Parameter	2037 / 0 / 107	
Gütefaktor (gegen F <sup>2</sup> )	1.025	
R [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0483, wR2 = 0.0998	
R (alle Daten)	R1 = 0.0572, wR2 = 0.1053	
Extinktionskoeffizient	0.0011(2)	
max. / min. Restelektronendichte	5.986 und -6.908 e.Å <sup>-3</sup>	

**Tabelle 2.** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für  $(\text{Au}_3\text{F}_8)(\text{SbF}_5)_2$ .

Atom	x	y	z	U(eq)
Au(1)	0.6988(1)	0.1682(1)	0.3673(1)	7(1)
Au(2)	0.5000	0.0000	0.0000	7(1)
Sb(3)	0.6419(1)	0.3748(1)	0.7816(1)	7(1)
F(1)	0.8218(8)	0.0293(8)	0.5458(7)	14(1)
F(2)	0.6026(8)	0.2308(8)	0.6244(7)	15(1)
F(3)	0.6005(7)	-0.0184(7)	0.2429(7)	11(1)
F(4)	0.4248(7)	0.3732(8)	0.7572(7)	14(1)
F(5)	0.8634(7)	0.3925(8)	0.8333(7)	14(1)
F(6)	0.5964(8)	0.5521(8)	0.6580(7)	15(1)
F(7)	0.6826(8)	0.2177(8)	0.9323(7)	17(1)
F(8)	0.7974(7)	0.3582(7)	0.4868(7)	11(1)
F(9)	0.5951(7)	0.2894(8)	0.1907(7)	13(1)

**Tabelle 3.** Bindungsabständen [pm] und Winkel [ $^\circ$ ] für  $(\text{Au}_3\text{F}_8)(\text{SbF}_5)_2$ .

Au(1)-F(9)	186.2(6)	Sb(3)-F(6)	184.5(6)
Au(1)-F(3)	194.8(6)	Sb(3)-F(2)	185.4(6)
Au(1)-F(8)	195.3(6)	Sb(3)-F(5)	185.6(6)
Au(1)-F(1)	198.7(6)	Sb(3)-F(4)	187.7(6)
Au(2)-F(3)	212.9(6)	Sb(3)-F(7)	188.3(6)
Au(2)-F(3a)	212.9(6)	Sb(3)-F(1d)	202.7(6)
Au(2)-F(8b)	214.6(6)	F(1)-Sb(3e)	202.7(6)
Au(2)-F(8c)	214.6(6)	F(8)-Au(2f)	214.6(6)

Fortsetzung von Tabelle 3

F(9)-Au(1)-F(3)	87.6(3)	F(6)-Sb(3)-F(2)	95.1(3)
F(9)-Au(1)-F(8)	91.0(3)	F(6)-Sb(3)-F(5)	91.6(3)
F(3)-Au(1)-F(8)	178.3(2)	F(2)-Sb(3)-F(5)	94.8(3)
F(9)-Au(1)-F(1)	174.5(3)	F(6)-Sb(3)-F(4)	89.4(3)
F(3)-Au(1)-F(1)	90.0(3)	F(2)-Sb(3)-F(4)	93.7(3)
F(8)-Au(1)-F(1)	91.3(3)	F(5)-Sb(3)-F(4)	171.3(3)
F(3)-Au(2)-F(3a)	180.0	F(6)-Sb(3)-F(7)	169.9(3)
F(3)-Au(2)-F(8b)	86.5(2)	F(2)-Sb(3)-F(7)	94.5(3)
F(3a)-Au(2)-F(8b)	93.5(2)	F(5)-Sb(3)-F(7)	90.8(3)
F(3)-Au(2)-F(8c)	93.5(2)	F(4)-Sb(3)-F(7)	86.8(3)
F(3a)-Au(2)-F(8c)	86.5(2)	F(6)-Sb(3)-F(1d)	85.7(3)
F(8b)-Au(2)-F(8c)	180(1)	F(2)-Sb(3)-F(1d)	178.1(3)
Au(1)-F(1)-Sb(3e)	157.8(4)	F(5)-Sb(3)-F(1d)	86.9(3)
Au(1)-F(3)-Au(2)	119.3(3)	F(4)-Sb(3)-F(1d)	84.5(3)
Au(1)-F(8)-Au(2f)	131.0(3)	F(7)-Sb(3)-F(1d)	84.6(3)

Verwendete Symmetrieeoperationen zur Generierung äquivalenter Atome:

a -x+1,-y,-z   b -x+3/2,y-1/2,-z+1/2   c x-1/2,-y+1/2,z-1/2   d -x+3/2,y+1/2,-z+3/2  
e -x+3/2,y-1/2,-z+3/2   f -x+3/2,y+1/2,-z+1/2

**Tabelle 4.** Anisotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für  $(\text{Au}_3\text{F}_8)(\text{SbF}_5)_2$ .

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Au(1)	8(1)	5(1)	7(1)	0(1)	3(1)	0(1)
Au(2)	10(1)	4(1)	7(1)	0(1)	3(1)	1(1)
Sb(3)	10(1)	4(1)	8(1)	-1(1)	4(1)	-1(1)
F(1)	20(3)	8(3)	11(3)	5(2)	2(2)	1(2)
F(2)	19(3)	15(3)	10(3)	-6(3)	5(2)	-3(2)
F(3)	18(3)	8(3)	7(3)	-3(2)	4(2)	-1(2)
F(4)	11(3)	12(3)	23(3)	-5(3)	10(2)	-4(2)
F(5)	10(3)	6(3)	24(3)	0(3)	5(2)	-1(2)
F(6)	22(3)	7(3)	15(3)	1(2)	5(2)	0(2)
F(7)	27(3)	11(3)	14(3)	6(3)	10(3)	-1(3)
F(8)	17(3)	7(3)	7(3)	0(2)	5(2)	-4(2)
F(9)	18(3)	4(3)	11(3)	6(2)	1(2)	-1(2)

**Tabelle 5.** Torsionswinkel [°] für  $(\text{Au}_3\text{F}_8)(\text{SbF}_5)_2$ .

---

F(9)-Au(1)-F(1)-Sb(3e)	133(2)
F(3)-Au(1)-F(1)-Sb(3e)	68.3(10)
F(8)-Au(1)-F(1)-Sb(3e)	112.7(10)
F(9)-Au(1)-F(3)-Au(2)	15.4(3)
F(8)-Au(1)-F(3)-Au(2)	14(9)
F(1)-Au(1)-F(3)-Au(2)	159.6(4)
F(3a)-Au(2)-F(3)-Au(1)	23.9(8)
F(8b)-Au(2)-F(3)-Au(1)	109.3(3)
F(8c)-Au(2)-F(3)-Au(1)	70.7(3)
F(9)-Au(1)-F(8)-Au(2f)	76.5(4)
F(3)-Au(1)-F(8)-Au(2f)	47(9)
F(1)-Au(1)-F(8)-Au(2f)	98.4(4)

---

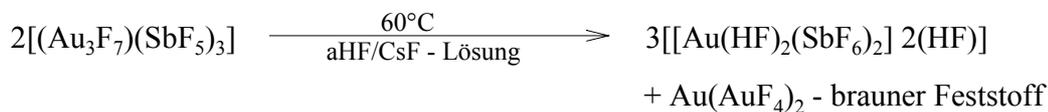
Verwendete Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome:

a;  $-x+1,-y,-z$  b;  $-x+3/2,y-1/2,-z+1/2$  c;  $x-1/2,-y+1/2,z-1/2$  d;  $-x+3/2,y+1/2,-z+3/2$

e;  $-x+3/2,y-1/2,-z+3/2$  f;  $-x+3/2,y+1/2,-z+1/2$

### 3. 4. 5. Darstellung von $[\text{Au}(\text{HF})_2(\text{SbF}_6)_2] \cdot 2(\text{HF})$

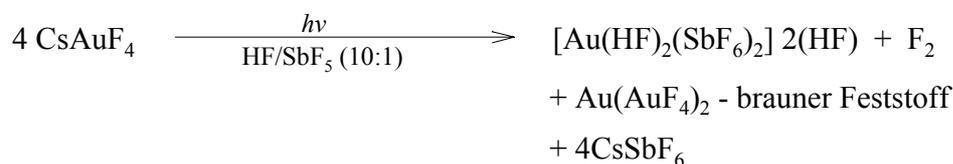
a)



200 mg (0.788 mmol)  $(\text{Au}_3\text{F}_7)(\text{SbF}_5)_3$  und 360 mg (2.37 mmol) CsF wurden im Handschuhkasten in ein PFA-Rohr eingewogen. An einer Metallvakuumapparatur wurde 560 mg aHF einkondensiert und anschließend das PFA-Rohr abgeschmolzen. Das Reaktionsrohr wurde im Wasserbad langsam auf  $60^\circ\text{C}$  erhitzt, dabei bildet sich ein brauner Feststoff in gelber Lösung.

Nach der Zentrifugation wurden ein gelbe, würfelförmige Kristalle durch Abkühlung von  $60^\circ\text{C}$  auf  $-80^\circ\text{C}$  erhalten.

b)



100 mg (0.394 mmol)  $\text{AuF}_3$ , 60 mg (0.394 mmol) CsF und 1.85 g (8.536 mmol)  $\text{SbF}_5$  wurden in ein PFA-Reaktionsrohr im Handschuhkasten eingewogen. Anschließend wurden 1.71 g (85.47 mmol) aHF an einer Metallvakuumapparatur einkondensiert und das PFA-Reaktionsrohr abgeschmolzen. Es bildet sich bei Raumtemperatur eine gelbe Lösung. Diese wurde dann mit UV-Strahlung bei Raumtemperatur photolysiert. Dabei bildet sich ein brauner Feststoff in gelber Lösung. Nach der Zentrifugation wurde die gelbe Lösung im geschlossenen PFA-Rohr isoliert.

Beim langsamen Abkühlen von Raumtemperatur auf  $-80^\circ\text{C}$  bilden sich Kristalle, und zwar farblosen (Hauptmenge) und gelbe, würfelförmige.

Die farblosen Kristallen schmelzen bei Raumtemperatur auf dem Filterpapier zu einer farblosen Flüssigkeit. Die gelben Kristallen wurden röntgenographisch charakterisiert.

### 3. 4. 5. 1. Strukturaufklärung der Verbindung [Au(HF)<sub>2</sub>(SbF<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] 2(HF)

**Tabelle 1.** Kristall- und Strukturdaten von [Au(HF)<sub>2</sub>(SbF<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] 2(HF)

Verbindung	[Au(HF) <sub>2</sub> (SbF <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] 2(HF)	
Farbe und Kristallform	gelbe Würfel	
Summenformel	H <sub>4</sub> Au F <sub>16</sub> Sb <sub>2</sub>	
Molmasse	748.50 g/mol	
Meßtemperatur	183(2) K	
MoK $\alpha$ -Wellenlänge	71.073 pm	
Kristallsystem	$P\bar{1}$	
Raumgruppe	triklin	
Gitterkonstanten	a = 552.3(6) pm b = 586.4(6) pm c = 929.9(10) pm	$\alpha = 89.49(2)^\circ$ $\beta = 85.60(2)^\circ$ $\gamma = 87.51(2)^\circ$
Zellvolumen	300.0(5) Å <sup>3</sup>	
Anzahl der Formeleinheiten pro Zelle	Z = 1	
Dichte (berechnet)	4.144 Mg/m <sup>3</sup>	
Linearer Absorptionskoeffizient	16.858 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	329	
Kristalldimensionen	0.1 x 0.1 x 0.1 mm <sup>3</sup>	
Meßbereich	2.20° < $\theta$ < 29.14°.	
Vermeßener hkl-Bereich	-7 ≤ h ≤ 7, -8 ≤ k ≤ 7, -12 ≤ l ≤ 12	
Gesamtzahl gemessener Reflexe	3219	
davon symmetrieunabhängige Reflexe	1538 [R(int) = 0.1179]	
Vollständigkeit zu $\theta = 29.14^\circ$	94.8 %	
Reflexe verwendet I > 2 $\sigma$ (I)	1086	
Strukturverfeinerung (gegen F <sup>2</sup> )	Vollmatrix-Kleinste-Fehlerquadrate	
Reflexe / restrains / Parameter	1538 / 0 / 89	
Gütefaktor (gegen F <sup>2</sup> )	0.936	
R [I > 2 $\sigma$ (I)]	R1 = 0.0964, wR2 = 0.2337	
R (alle Daten)	R1 = 0.1250, wR2 = 0.2585	
Extinktionskoeffizient	0.046(8)	
max. und min. Restelektronendichte	4.565 und -3.742 e.Å <sup>-3</sup>	

**Tabelle 2.** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für  $[\text{Au}(\text{HF})_2(\text{SbF}_5)_2] \cdot 2(\text{HF})$ .

Atom	x	y	z	U(eq)
Au	0.0000	0.0000	0.0000	19(1)
F(1)	0.1810(30)	0.1950(20)	0.1438(15)	27(3)
F(2)	0.0090(30)	0.7530(30)	-0.3795(14)	28(3)
Sb(1)	0.4271(20)	0.2915(2)	-0.2596(1)	20(1)
F(11)	0.5470(20)	0.5490(20)	-0.3500(16)	27(3)
F(12)	0.6300(30)	0.0900(30)	-0.3729(17)	30(3)
F(13)	0.1790(30)	0.2720(30)	-0.3865(16)	34(3)
F(14)	0.2040(20)	0.4540(20)	-0.1351(13)	25(3)
F(15)	0.6620(30)	0.2780(20)	-0.1203(16)	29(3)
F(16)	0.2970(20)	0.0230(30)	-0.1620(14)	27(3)

**Tabelle 3.** Bindungslängen [pm] und Winkel [°] für  $[\text{Au}(\text{HF})_2(\text{SbF}_5)_2] \cdot 2(\text{HF})$ .

Au-F(1)	210.5(12)	Sb(1)-F(13)	188.6(14)
Au-F(16)	214.7(12)	Sb(1)-F(14)	186.1(13)
Sb(1)-F(11)	184.6(13)	Sb(1)-F(15)	190.2(13)
Sb(1)-F(12)	186.7(14)	Sb(1)-F(16)	194.9(14)
F(1a)-Au-F(1)	180.0	F(12)-Sb(1)-F(13)	91.2(7)
F(1)-Au-F(16)	91.3(6)	F(11)-Sb(1)-F(15)	94.4(7)
F(1)-Au-F(16a)	88.7(6)	F(14)-Sb(1)-F(15)	91.9(6)
F(1a)-Au-F(16)	88.7(6)	F(12)-Sb(1)-F(15)	88.2(7)
F(16a)-Au-F(16)	180.0	F(13)-Sb(1)-F(15)	172.8(6)
Sb(1)-F(16)-Au	129.4(7)	F(11)-Sb(1)-F(16)	179.0(6)
F(11)-Sb(1)-F(14)	94.3(6)	F(14)-Sb(1)-F(16)	84.7(6)
F(11)-Sb(1)-F(12)	94.1(7)	F(12)-Sb(1)-F(16)	86.9(6)
F(14)-Sb(1)-F(12)	171.6(7)	F(13)-Sb(1)-F(16)	87.1(6)
F(11)-Sb(1)-F(13)	92.8(7)	F(15)-Sb(1)-F(16)	85.6(6)
F(14)-Sb(1)-F(13)	87.7(6)		

Verwendete Symmetrieeoperationen zur Generierung äquivalenter Atome: a ; -x,-y,-z

**Tabelle 4.** Anisotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für  $[\text{Au}(\text{HF})_2(\text{SbF}_5)_2] \cdot 2(\text{HF})$ .

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Au	18(1)	27(1)	12(1)	0(1)	-2(1)	2(1)
F(1)	34(8)	29(7)	21(7)	-4(5)	-18(6)	-3(6)
F(2)	20(6)	57(9)	6(6)	-11(6)	4(5)	16(6)
Sb(1)	20(1)	25(1)	14(1)	-1(1)	-3(1)	1(1)
F(11)	15(6)	36(7)	27(8)	5(6)	11(5)	-2(5)
F(12)	21(7)	43(8)	26(8)	-17(6)	-5(6)	2(6)
F(13)	18(7)	68(10)	17(7)	9(7)	-8(5)	-1(7)
F(14)	24(7)	45(8)	6(6)	-7(5)	-6(5)	12(6)
F(15)	29(7)	31(7)	31(8)	-4(6)	-19(6)	0(6)
F(16)	10(6)	54(9)	14(7)	1(6)	9(5)	-2(5)

**Tabelle 5.** Torsionswinkel [ $^\circ$ ] für  $[\text{Au}(\text{HF})_2(\text{SbF}_5)_2] \cdot 2(\text{HF})$ .

F(11)-Sb(1)-F(16)-Au	3(35)	F(15)-Sb(1)-F(16)-Au	96.9(9)
F(14)-Sb(1)-F(16)-Au	4.6(9)	F(1a)-Au-F(16)-Sb(1)	118.0(9)
F(12)-Sb(1)-F(16)-Au	174.6(9)	F(1)-Au-F(16)-Sb(1)	62.0(9)
F(13)-Sb(1)-F(16)-Au	83.3(10)	F(16a)-Au-F(16)-Sb(1)	111(8)

Verwendete Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome: a; -x, -y, -z