

# 1. Einleitung

Fluor ist das reaktivste und elektronegativste Element überhaupt. Aufgrund seiner Eigenschaften geht es mit fast allen anderen Elementen Verbindungen ein.

Mit den verfeinerten Fluorierungsmethoden (Hochdruckfluorierung) sind Fluoride mit Elementen in hohen Oxidationsstufen im allgemeinen recht einfach darzustellen. Umgekehrt sind homoleptische Fluoride mit Elementen in mittleren oder niedrigen Oxidationsstufen oft nur unter beträchtlichen Schwierigkeiten darzustellen.

Andererseits wird die Synthese der hoch koordinierten Fluorverbindungen (mehr als sechs Liganden) schrittweise weiterentwickelt, um mit experimentellen Strukturdaten bisher unbekannter Moleküle die theoretischen Berechnungen zu bestätigen bzw. weitere Verbindungen vorauszusagen.

Mit dem Elektronenpaarabstoßungsmodell (VSEPR-Modell, von Gillespie und Nyholm)<sup>[1]</sup> kann die Molekülgeometrie vor allem für Hauptgruppenverbindungen qualitativ vorhergesagt werden.

Das Modell ist bei den Übergangsmetallen für die Vorhersage der Struktur von Molekülen, deren Zentralatom über mehr als sechs Elektronenpaare verfügt, nur unter bestimmten Bedingungen (z. B. ohne Einfluß von d-Elektronen und homoleptische Liganden) anzuwenden. Eine eindeutige Vorhersage der Geometrie mit Hilfe VSEPR-Theorie ist oft nicht möglich, da es häufig mehrere Anordnungen der Elektronenpaare gibt, die sich energetisch nur geringfügig unterscheiden.

Für die Anordnung von acht Elektronenpaaren gibt es acht richtige Möglichkeiten, gewöhnlich werden aber nur zwei Strukturen besonders in Betracht gezogen.<sup>[2]</sup> das archimedische quadratische Antiprisma und das trigonale Dodekaeder.

Für homoleptische Verbindungen ist das quadratische Antiprisma geringfügig stabiler als das trigonales Dodekaeder. Alle anderen Geometrien sind nach dem Ligandenabstoßungsmodell unwahrscheinlich, so auch der Würfel. In früheren Arbeiten wurde bewiesen oder vorgeschlagen: Die achtfach koordinierten homoleptischen Komplexe, z. B.  $[\text{TaF}_8]^{3-}$ ,<sup>[3]</sup>  $[\text{ZrF}_8]^{4-}$ ,<sup>[4]</sup>  $[\text{IF}_8]^-$ ,<sup>[5]</sup>  $[\text{WF}_8]^{2-}$ ,  $[\text{ReF}_8]^{2-}$ ,  $[\text{XeF}_8]^{2-}$ <sup>[6,7]</sup> und  $[\text{Re}(\text{CH}_3)_8]^{2-}$ <sup>[8]</sup>, haben in der kondensierten Phase quadratisch antiprismatische Geometrie.

Außerdem soll es noch die würfelförmige Geometrie in den Anionen  $[\text{PaF}_8]^{3-}$ ,  $[\text{UF}_8]^{3-}$  und  $[\text{NpF}_8]^{3-}$  geben.<sup>[9,10,11]</sup>

Die idealen Moleküle für diese Untersuchung wären die neutralen Verbindungen  $\text{MF}_8$ , z. B.  $\text{OsF}_8$ ,  $\text{XeF}_8$  und  $\text{PuF}_8$ . Diese Verbindungen sind bisher noch nicht bekannt.

Ein Ziel dieser Arbeit ist es, durch die Präparation und Strukturbestimmung der Oktafluororhenate (VII,  $d^0$ ), die nach dem VSEPR-Modell vorausgesagte Struktur zu überprüfen und zu ergänzen.

Des Weiteren wurde die Synthese und Strukturbestimmung von Oktafluorouranaten (VI und V) versucht. Damit sollte die würfelförmige Geometrie der oben genannten Anionen der Actinoidreihe (f-Valenzelektronen) überprüft werden.

Der letzte Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit Synthese und Strukturuntersuchungen von Goldfluoriden.

Man kennt weder Au(I)-, Au(II)- noch ein wohl definiertes Au(IV)-Fluorid. Lediglich  $\text{AuF}_3$ <sup>[12,13]</sup> und Fluoroaurate (III), sowie Fluoroaurate (V) wurden bisher vollständig charakterisiert.

Über  $\text{AuF}_5$ , eine erwartungsgemäß instabile Au(V)-Verbindung, gibt es noch immer nur spärliche Informationen.

Im Rahmen dieser Arbeit werden die Strukturen von Goldpentafluorid und zwei der gemischtvalenten Gold (II/III)-Fluorverbindungen,  $(\text{Au}_3\text{F}_7)(\text{SbF}_5)_3$  und  $(\text{Au}_3\text{F}_8)(\text{SbF}_5)_2$ , vorgestellt und erklärt.