

4. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden die Strukturprinzipien von Re- und U-Oktafluorometallaten untersucht und Goldfluoride dargestellt.

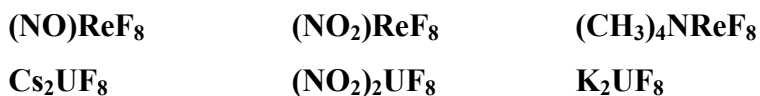
1. Oktafluororhenate (VII) und Oktafluorouranate (VI)

Rhenium und Uran können in hohen Oxidationsstufen vorliegen. Ihre Ionenradien sind relativ groß. Sie können deshalb stabile achtfach koordinierte Fluorokomplexionen bilden.

Für die folgenden Verbindungen wurden Einkristalle erhalten und die Kristallstruktur bestimmt.



Die folgenden Oktafluororhenate(VII) und Oktafluorouranate(VI) wurden durch Sublimation, Hochdruckfluorierung oder Festkörperreaktion in reiner Form hergestellt und über ihre Raman-Spektren charakterisiert:



Die Spektren sind für alle genannten Verbindungen qualitativ sehr ähnlich. Das legt eine ähnliche Anionenengeometrie nahe.

Leider gelang weder Oktafluorouranat(V) rein darzustellen noch einen Einkristall zu isolieren.

Als vorläufige Strukturprinzipien kann man feststellen:

1. Die Geometrie von ReF_8^- und UF_8^{2-} ist quadratisch antiprismatisch, unabhängig von der Art der Kation.
2. Die gemittelten Winkel α als Maß der Verzerrung des quadratischen Antiprismas hängen etwas von der Elektronkonfiguration am Zentralatom ab.

$$4d^{10} : 57.6^\circ$$

$$4d^{10} 5s^2 : 57.9^\circ$$

$$5d^1 : 57.9^\circ$$

$$5d^0 : 57.5^\circ$$

$$5f^0 : 57.0^\circ$$

Ein „ideales“ quadratisches Antiprisma hat $\alpha = 57.1^\circ$.

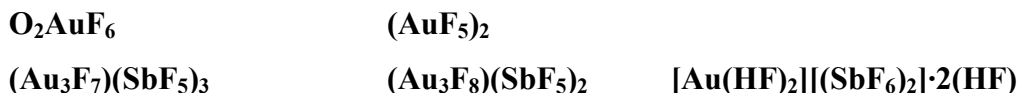
3. Die Bindungsabstände werden etwas vom Kation beeinflusst und schwanken für UF_8^{2-} um ± 4 pm.

Zufallsentdeckungen waren die Verbindungen $\text{Cs}(\text{Re}_2\text{N}_2\text{F}_9)$ und $\text{Ca}(\text{H}_4)(\text{U}_4\text{O}_8\text{F}_{14})$, deren Kristallstrukturen gelöst wurden.

Mit Hilfe von Einkristalldaten wurde auch die Struktur des ReF_6 neu bestimmt.

2. Goldfluoride

Es wurden die folgenden Gold-Fluor-Verbindungen dargestellt und die Strukturen bestimmt.



Von **Dioxygenylhexafluoroaurat(V)** wurde eine neue Modifikation erhalten, die eine geordnete Variante der bekannten Struktur darstellt.

Goldpentafluorid ist offensichtlich das einzige Pentafluorid mit dimerer Struktur im Festkörper. Nach ab-initio-Rechnungen ist AuF_5 eine extrem starke Lewis-Säure, stärker als SbF_5 .

$(\text{Au}_3\text{F}_7)(\text{SbF}_5)_3$ ist eine gemischtvalente Gold(II/III)-Fluor-Verbindung, in der quadratisch planare AuF_4 -Einheiten unendliche Bänder bilden.

$(\text{Au}_3\text{F}_8)(\text{SbF}_5)_2$ besitzt eine Schichtstruktur der Konstitution $[\text{Au}^{\text{II}}(\text{Au}^{\text{III}}\text{F}_4)_2](\text{SbF}_5)_2$. Durch Vergleich der Fluor-Brückenbindungsabstände in der $\text{Au}-\text{F}-\text{Sb}$ -Einheit kann man ableiten, daß AuF_3 im Kristall ein stärkerer F^- -Acceptor ist als SbF_5 .

$[\text{Au}(\text{HF})_2][(\text{SbF}_6)_2] \cdot 2(\text{HF})$ ist die erste bekannte Au-HF-Koordinationsverbindung.