

FCu[AuF₄], ein ungewöhnliches Kupfer(II)-fluoroaurat(III)**

Von Bernd G. Müller*

Komplexe Fluoride mit Cu²⁺ und Au³⁺ sind aufgrund struktureller Besonderheiten von großem Interesse: Einerseits zeigen Kupfer(II)-fluoride mit 3d⁹-konfiguriertem Cu²⁺ ein von formelanalogen Verbindungen (etwa jenen der Nachbarelemente Ni, Zn) abweichendes Strukturverhalten (Jahn-Teller-Effekt), andererseits ist Au³⁺ das einzige Übergangsmetall-Ion, das gegenüber Fluor ausschließlich die Koordinationszahl C.N.=4 mit quadratisch-planarer Anordnung aufweist. Es kommt hinzu, daß im System CuF₂/AuF₃ nicht die erwartete Verbindung der Zusammensetzung Cu[AuF₄]₂ (vergleichbar M^{II}[AuF₄]₂, M^{II}=Mg, Ni, Pd usw. bis Ba^{II}) auftritt, sondern (formal) nur ein F⁻ in CuF₂ durch [AuF₄]⁻ ausgetauscht wird.

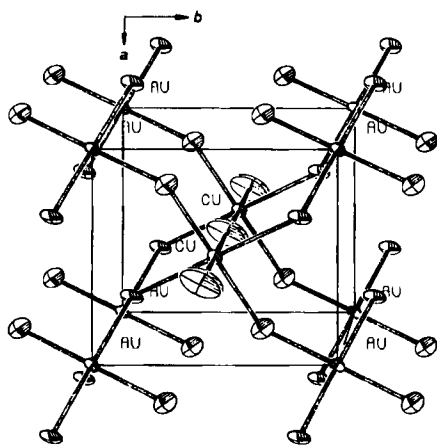


Abb. 1. Kristallstruktur FCu[AuF₄], Blickrichtung [001].

Die Kristallstruktur von FCu[AuF₄] ist überraschend einfach^[2]: Parallel [001], inmitten der (triklinen) Elementarzelle, verlaufen lineare Ketten $\text{—}[\text{F}(1)\text{—Cu—F}(1)]\text{—}$ (Bindungswinkel: 180.0°), um die „in Höhe“ von Cu²⁺ jeweils vier miteinander nicht verknüpfte [AuF₄]⁻-Gruppen (Au in (000), Cu in (1/2 1/2 0)) so angeordnet sind, daß die Koordinationszahl für Cu²⁺ auf C.N.=6 (2+2+2) erhöht wird. In Abbildung 1 ist die Struktur von FCu[AuF₄] wiedergegeben: Es sind längs [001] parallel übereinander gestapelte [AuF₄]⁻-Anionen zu erkennen, die (infolge von $\beta=98.7^\circ$) jeweils so verschoben sind, daß F(3) der einen über einem Au³⁺ der nächsten [AuF₄]⁻-Einheit im Abstand $d_{\text{Au—F}(3)}=286.8$ pm liegt. Während die [AuF₄]⁻-Gruppe nur wenig von der D_{4h}-Symmetrie abweicht (alle Winkel F—Au—F betragen nahezu 90° oder 180°, lediglich die Abstände (vgl. Tabelle 1) $d_{\text{Au—F}}$ differieren geringfügig), ist das Oktaeder um Cu²⁺ merklich verzerrt, vor allem bezüglich der Abstände $d_{\text{Cu—F}}$ (vgl. Tabelle 1, die Winkel F(2)—Cu—F(3) liegen bei 87° (93°), alle anderen betragen 180°). Neben den Abständen sind in Tabelle 1 die Motive der gegenseitigen Zuordnung aufgeführt^[3], die Aufschluß über die Verknüpfung und Koordinationssphäre der einzelnen Ionen geben.

[*] Dr. B. G. Müller
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

FCu[AuF₄] ist – wie die Atomabstände zeigen – ein Beispiel für eine Struktur mit einem d⁹-konfigurierten Kation, in der dieses weder die „übliche“ Umgebung mit C.N.=4+2 (elongiertes Oktaeder) oder die seltener beobachtete C.N.=2+4 (gestauchtes Oktaeder) aufweist, sondern mit C.N. [Cu²⁺]=2+2+2 eine Sonderstellung einnimmt. Vergleichbares tritt in Ag₃Hf₂F₁₄ auf, in der isoelektronische Ag²⁺-Ionen nebeneinander mit den Koordinationszahlen C.N.=4+2 sowie C.N.=4+4 (genauer: 4+2+2) vorliegen^[4].

Tabelle 1. Motive der gegenseitigen Zuordnung, Atomabstände [pm] und Koordinationszahlen.

	F(1)	F(2)	F(3)	C.N.
Cu ²⁺	2/2	2/1	2/1	6
$d(\text{Cu—F})$	2 × 185.4(0)	2 × 221.6(1)	2 × 202.1(1)	(2+2+2)
Au ³⁺	—	2/1	2/1	4
$d(\text{Au—F})$	—	2 × 193.0(1)	2 × 190.7(1)	—
C.N. (F ⁻)	2	2	2	—

Die magnetischen Eigenschaften von FCu[AuF₄] (μ_{eff} (251 K)=1.32 B.M., μ_{eff} (13 K)=0.32 B.M.) deuten auf stark antiferromagnetische Wechselwirkung längs der linearen, durch diamagnetische [AuF₄]⁻-Gruppen abgeschirmten [Cu—F(1)—Cu]-Ketten hin. Die Ordnungstemperatur, bei der die (eindimensionale) antiferromagnetische Kopplung längs dieser Ketten erfolgt, liegt bei $T_N \approx 85$ K.

Arbeitsvorschrift

Äquimolare Gemenge von CuO (p.a., Merck) und Au-Pulver (hergestellt aus 99.999proz. Au-Blech (Degussa) durch Auflösen in HNO₃/HCl, mehrfaches Abrauchen mittels HCl und Fällen mit SO₂) werden mit einem F₂/N₂-Gemisch (≈ 1:10) bei $T \leq 320^\circ\text{C}$ (bei $T > 350^\circ\text{C}$ sublimiert AuF₃ aus dem Reaktionsgemisch) umgesetzt ($t \approx 3$ d). Die hellgelben, mikrokristallinen Proben werden unter Schutzgas (getrocknetes Ar) in ausgeheizte Au-Rohre gefüllt, zugeschweißt und ca. 4–5 Wochen bei $T \approx 580^\circ\text{C}$ getempert. Die hellgelben, transparenten, unregelmäßigen Kristalle konnten unter wasserfreiem Petroleum (Na-Draht) ausgesucht werden.

Eingegangen am 26. Februar 1986 [Z 2113]

- [1] B. G. Müller in *Chemie-Dozententagung 1985* (Aachen, 25.–29. März 1985), VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1985, S. 105.
- [2] $P\bar{1}$; $a=553.6$, $b=497.9$, $c=370.7$ pm; $\alpha=107.6$, $\beta=98.77$, $\gamma=89.63^\circ$; Vierkreisdiffraktometer Philips PW 1100, $\text{AgK}\alpha$; 770 Reflexe; $R=0.080$, $R_w=0.068$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52382, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [3] R. Hoppe, *Angew. Chem.* 92 (1980) 106; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1987) 110.
- [4] B. G. Müller, *J. Fluorine Chem.* 29 (1985) 69.

Ag[MF₆]₂ (M=Nb, Ta), ternäre Fluoride des zweiwertigen Silbers**

Von Bernd G. Müller*

Über Struktur und Eigenschaften ternärer Silber(II)-fluoride ist wenig bekannt, obwohl diese durchaus von

[*] Dr. B. G. Müller
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

größerem Interesse sind. So weichen aufgrund der $4d^9$ -Konfiguration von Ag^{2+} (Jahn-Teller-Effekt) die Strukturen komplexer Fluoride des zweiwertigen Silbers (ebenso wie die Struktur von AgF_2 selbst) im allgemeinen von denen formelanaloger Verbindungen anderer Elemente – soweit sie überhaupt gebildet werden – merklich ab. Wegen unterschiedlicher Ionenradien gilt dies auch für entsprechende Fluoride mit isovalenzelektronischem Cu^{2+} ($3d^9$). Ferner sind infolge häufig wechselnder Koordinationszahlen (C.N.) von Ag^{2+} gegenüber F^- (z.B. $BaAgF_4$, C.N.=4^[1]; $CsAgFeF_6$, C.N.=2+4^[2]; $NaAgZr_2F_{11}$, C.N.=2+2+2^[3]; $Ag_3Hf_2F_{14}$, C.N.=4+2 sowie 4+4^[4]) Voraussagen über Art und Ausmaß der zu erwartenden Jahn-Teller-Verzerrung gerade bei Silber(II)-Verbindungen nicht möglich, genaue Einkristalluntersuchungen daher jeweils notwendig. Es kommt hinzu, daß aufgrund des hohen Redoxpotentials von Ag^{2+} die Zahl einfach zusammengesetzter Verbindungen (d.h. solche ohne zusätzliche Stabilisierung durch organische Liganden wie py, bpy etc.) auf Fluoride und einige wenige Oxide (vgl. z.B. ¹⁵) beschränkt bleibt und darüber hinaus diese auch relativ schwer zugänglich und leicht zersetzlich sind.

Die Darstellung von $Ag[MF_6]_2$ ($M = Nb, Ta$), insbesondere in Form von Einkristallen, ist infolge der Flüchtigkeit von MF_5 sowie der thermischen Instabilität von $Ag[MF_6]_2$ (Zerfall in $AgMF_6$, MF_5 und F_2 sowie AgF und MF_5) nicht einfach; die leuchtend hellblauen Proben sind extrem hydrolyseempfindlich und greifen bei längerem Lagern die Wandungen der Glasampullen an. Die Synthese muß daher in Autoklaven ($p_{F_2} \approx 3$ kbar) durchgeführt werden, und die Proben sind infolge partieller Zersetzung meist inhomogen. Bemerkenswert ist, daß bei entsprechender Versuchsführung ($360^\circ C < T \leq 400^\circ C$) die nadelförmigen, häufig büschelig verwachsenen und verzwilligten Kristalle am oberen (kälteren) Teil des Autoklaven ($F_p(AgF_2) > 620^\circ C!$) abgeschieden werden.

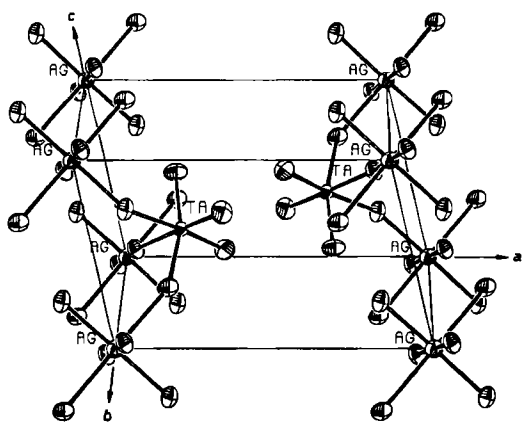
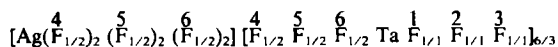


Abb. 1. Kristallstruktur von $Ag[TaF_6]_2$.

Die Struktur von $Ag[TaF_6]_2$ (Abb. 1) kann am einfachsten als Schichtstruktur beschrieben werden^[6]: Jeweils drei $[AgF_6]$ -Oktaeder sind alternierend „ober- und unterhalb“ der (100)-Ebene durch jeweils drei *cis*-ständige, eine Dreiecksfläche eines merklich verzerrten $[TaF_6]$ -Oktaeders bildende F^- verknüpft, vgl. Motive der gegenseitigen Zuordnung^[17] in Tabelle 1.

Zwischen solchen (zweidimensionalen) „Schichtpaketen“



findet keine weitere Verknüpfung über Kationen statt. Wie aus den Atomabständen (Tabelle 1) hervorgeht, weist Ag^{2+} in diesem Verbindungstyp die für d^9 -konfigurierte Kationen erwartete und bevorzugte, elongiert-oktaedrische Koordination auf. Dies ist, wie eingangs geschildert, bei zweiwertigem Silber durchaus nicht die Regel, sondern eher ein Ausnahmefall. $Ag[NbF_6]_2$ ist nach Einkristalldaten mit $a=906.1$, $b=560.7$, $c=520.7$ pm, $\alpha=118.7$, $\beta=91.61$, $\gamma=102.3^\circ$ isotyp (Vierkreisdiffraktometermessung).

Tabelle 1. Motive der gegenseitigen Zuordnung, Atomabstände [pm] und Koordinationszahlen.

	F(1)	F(2)	F(3)	F(4)	F(5)	F(6)	C.N.
Ag^{2+}	—	—	—	2/1	2/1	2/1	4+2
$d(Ag-F)$	—	—	—	$2 \times 236.7(7)$	$2 \times 206.7(7)$	$2 \times 203.0(6)$	
Ta^{5+}	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	6
$d(Ta-F)$	$181.7(7)$	$186.5(7)$	$183.4(6)$	$191.0(7)$	$197.6(6)$	$200.0(6)$	
C.N.(F^-)	1	1	1	2	2	2	

$Ag[TaF_6]_2$ ist paramagnetisch, das Curie- bzw. Curie-Weiß-Gesetz wird bis ca. 13 K befolgt ($\mu_{eff}(251 K) = 1.95$ B.M.; $\mu_{eff}(13 K) = 1.90$ B.M., $\theta_{per.} = 3.1 (\pm 1.1) K$). Dieser Befund ist verständlich, sind doch die AgF_6 -Oktaeder voneinander isoliert, wodurch eine magnetische Wechselwirkung über F^- -Brücken unmöglich wird.

Arbeitsvorschrift

Etwa 200–300 mg eines äquimolaren Gemenges von Ag_2O (p.a., Merck) und M_2O_5 (reinst, Merck) werden in einen offenen Monel-Zylinder gefüllt und in einen mit einem Monel-Inlett ausgekleideten Edelstahlautoklaven gegeben. Dieser wird auf $-196^\circ C$ gekühlt und mit ca. 4.5 mL $(F_2)_n$ (Gesamtvol. des Autoklaven: ca. 6 mL) gefüllt (das Fluor wird einer Stahlbombe (Kali-Chemie) entnommen, über NaF von HF befreit, in einem kalibrierten Kühlfinger (Duranglas) kondensiert und anschließend in den Autoklaven destilliert). Der noch kalte Autoklav wird in einen auf ca. $300^\circ C$ vorgeheizten Ofen geschoben, dann auf 380 – $400^\circ C$ gebracht ($p(F_2) \approx 3$ – 4 kbar), dort 5–6 Wochen (Bildung von Einkristallen) gehalten und langsam auf Raumtemperatur abgekühlt; das überstehende F_2/O_2 -Gemisch wird bei $-196^\circ C$ zurückdestilliert, und schließlich wird (wieder bei Raumtemperatur) der noch unter Rest-Fluor stehende Autoklav geöffnet. Die Proben werden in sorgfältig ausgeheizte, unter trockenem Argon stehende Glasapparaturen eingeführt und weiterverarbeitet oder bei $-20^\circ C$ im Kühlschrank aufbewahrt.

Eingegangen am 26. Februar 1987 [Z 2114]

- [1] R.-M. Odenthal, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **385** (1971) 92.
- [2] B. G. Müller, *J. Fluorine Chem.* **17** (1981) 317/29.
- [3] B. G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [4] B. G. Müller, *J. Fluorine Chem.* **29** (1985) 22.
- [5] B. Standke, M. Jansen, *Angew. Chem.* **97** (1985) 114; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 118.
- [6] $P\bar{1}$; $a=904.4(4)$, $b=559.6(2)$, $c=519.8(2)$ pm; $\alpha=118.76(2)$, $\beta=91.53(3)$, $\gamma=102.42(3)^\circ$. Vierkreisdiffraktometer AED2 (Siemens); $MoK\alpha$; 1260 unabhängige Reflexe; $R=0.073$, $R_w=0.038$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52382, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] R. Hoppe, *Angew. Chem.* **92** (1980) 106; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 110.