

## FCu[AuF<sub>4</sub>], ein ungewöhnliches Kupfer(II)-fluoroaurat(III)\*\*

Von Bernd G. Müller\*

Komplexe Fluoride mit Cu<sup>2+</sup> und Au<sup>3+</sup> sind aufgrund strukturchemischer Besonderheiten von großem Interesse: Einerseits zeigen Kupfer(II)-fluoride mit 3d<sup>9</sup>-konfiguriertem Cu<sup>2+</sup> ein von formelanalogen Verbindungen (etwa jenen der Nachbarelemente Ni, Zn) abweichendes Strukturverhalten (Jahn-Teller-Effekt), andererseits ist Au<sup>3+</sup> das einzige Übergangsmetall-Ion, das gegenüber Fluor ausschließlich die Koordinationszahl C.N.=4 mit quadratisch-planarer Anordnung aufweist. Es kommt hinzu, daß im System CuF<sub>2</sub>/AuF<sub>3</sub> nicht die erwartete Verbindung der Zusammensetzung Cu[AuF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (vergleichbar M<sup>II</sup>[AuF<sub>4</sub>]<sub>2</sub>, M<sup>II</sup>=Mg, Ni, Pd usw. bis Ba<sup>III</sup>) auftritt, sondern (formal) nur ein F<sup>-</sup> in CuF<sub>2</sub> durch [AuF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> ausgetauscht wird.

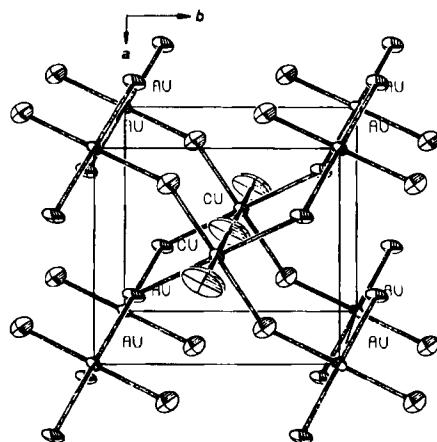


Abb. 1. Kristallstruktur FCu[AuF<sub>4</sub>], Blickrichtung [001].

Die Kristallstruktur von FCu[AuF<sub>4</sub>] ist überraschend einfach<sup>[2]</sup>: Parallel [001], inmitten der (triklinen) Elementarzelle, verlaufen lineare Ketten  $\text{[}-\text{F}(1)\text{-Cu-F}(1)\text{-}]\text{}$  (Bindungswinkel: 180.0°), um die „in Höhe“ von Cu<sup>2+</sup> jeweils vier miteinander nicht verknüpfte [AuF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Gruppen (Au in (000), Cu in (1/2 1/2 0)) so angeordnet sind, daß die Koordinationszahl für Cu<sup>2+</sup> auf C.N.=6 (2+2+2) erhöht wird. In Abbildung 1 ist die Struktur von FCu[AuF<sub>4</sub>] wiedergegeben: Es sind längs [001] parallel übereinander gestapelte [AuF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Anionen zu erkennen, die (infolge von  $\beta=98.7^\circ$ ) jeweils so verschoben sind, daß F(3) der einen über einem Au<sup>3+</sup> der nächsten [AuF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Einheit im Abstand  $d_{\text{Au-F}(3)}=286.8 \text{ pm}$  liegt. Während die [AuF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-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 Cu<sup>2+</sup> 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<sup>[3]</sup>, 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[AuF<sub>4</sub>] ist – wie die Atomabstände zeigen – ein Beispiel für eine Struktur mit einem d<sup>9</sup>-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. [Cu<sup>2+</sup>]=2+2+2 eine Sonderstellung einnimmt. Vergleichbares tritt in Ag<sub>3</sub>Hf<sub>2</sub>F<sub>14</sub> auf, in der isoelektronische Ag<sup>2+</sup>-Ionen nebeneinander mit den Koordinationszahlen C.N.=4+2 sowie C.N.=4+4 (genauer: 4+2+2) vorliegen<sup>[4]</sup>.

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

	F(1)	F(2)	F(3)	C.N.
Cu <sup>2+</sup>	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 <sup>3+</sup>	—	2/1	2/1	4
$d(\text{Au-F})$	—	2 × 193.0(1)	2 × 190.7(1)	—
C.N. (F <sup>-</sup> )	2	2	2	—

Die magnetischen Eigenschaften von FCu[AuF<sub>4</sub>] ( $\mu_{\text{eff}}(251 \text{ K})=1.32 \text{ B.M.}$ ,  $\mu_{\text{eff}}(13 \text{ K})=0.32 \text{ B.M.}$ ) deuten auf stark antiferromagnetische Wechselwirkung längs der linearen, durch diamagnetische [AuF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Gruppen abgeschirmten [Cu-F(1)-Cu]-Ketten hin. Die Ordnungstemperatur, bei der die (eindimensionale) antiferromagnetische Kopplung längs dieser Ketten erfolgt, liegt bei  $T_N \approx 85 \text{ K}$ .

### Arbeitsvorschrift

Äquimolare Gemenge von CuO (p.a., Merck) und Au-Pulver (hergestellt aus 99.999proz. Au-Blech (Degussa) durch Auflösen in HNO<sub>3</sub>/HCl, mehrfaches Abrauchen mittels HCl und Fällen mit SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) werden mit einem F<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Gemisch ( $\approx 1:10$ ) bei  $T \leq 320^\circ\text{C}$  (bei  $T > 305^\circ\text{C}$  sublimiert AuF<sub>3</sub> aus dem Reaktionsgemisch) umgesetzt ( $\approx 3 \text{ d}$ ). 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] PT:  $a=553.6$ ,  $b=497.9$ ,  $c=370.7 \text{ pm}$ ;  $\alpha=107.6$ ,  $\beta=98.77$ ,  $\gamma=89.63^\circ$ ; Vierkreisdiffraktometer Philips PW 1100, AgK<sub>α</sub>; 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|MFe<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub> (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

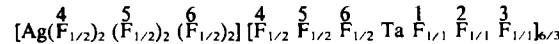
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

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

größerem Interesse sind. So weichen aufgrund der  $4d^9$ -Konfiguration von  $\text{Ag}^{2+}$  (Jahn-Teller-Effekt) die Strukturen komplexer Fluoride des zweiwertigen Silbers (ebenso wie die Struktur von  $\text{AgF}_2$  selbst) im allgemeinen von denen formelanaloger Verbindungen anderer Elemente – so weit sie überhaupt gebildet werden – merklich ab. Wegen unterschiedlicher Ionenradien gilt dies auch für entsprechende Fluoride mit isovalenzelektronischem  $\text{Cu}^{2+}$  ( $3d^9$ ). Ferner sind infolge häufig wechselnder Koordinationszahlen (C.N.) von  $\text{Ag}^{2+}$  gegenüber  $\text{F}^-$  (z. B.  $\text{BaAgF}_4$ , C.N. = 4<sup>[1]</sup>;  $\text{CsAgFeF}_6$ , C.N. = 2 + 4<sup>[2]</sup>;  $\text{NaAgZr}_2\text{F}_{11}$ , C.N. = 2 + 2 + 2<sup>[3]</sup>;  $\text{Ag}_3\text{Hf}_2\text{F}_{14}$ , C.N. = 4 + 2 sowie 4 + 4<sup>[4]</sup>) 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  $\text{Ag}^{2+}$  die Zahl einfacher zusammengesetzter Verbindungen (d.h. solche ohne zusätzliche Stabilisierung durch organische Liganden wie py, bpy etc.) auf Fluoride und einige wenige Oxide (vgl. z. B. <sup>[5]</sup>) beschränkt bleibt und darüber hinaus diese auch relativ schwer zugänglich und leicht zersetzblich sind.

Die Darstellung von  $\text{Ag}[\text{MF}_6]_2$  ( $M = \text{Nb}, \text{Ta}$ ), insbesondere in Form von Einkristallen, ist infolge der Flüchtigkeit von  $\text{MF}_5$  sowie der thermischen Instabilität von  $\text{Ag}[\text{MF}_6]_2$  (Zerfall in  $\text{AgMF}_6$ ,  $\text{MF}_5$  und  $\text{F}_2$  sowie  $\text{AgF}$  und  $\text{MF}_3$ ) 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 ( $p_{\text{F}_2} \approx 3 \text{ kbar}$ ) durchgeführt werden, und die Proben sind infolge partieller Zersetzung meist inhomogen. Bemerkenswert ist, daß bei entsprechender Versuchsführung ( $360^\circ\text{C} < T \leq 400^\circ\text{C}$ ) die nadelförmigen, häufig büschelig verwachsenen und verzwilligten Kristalle am oberen (kälteren) Teil des Autoklaven ( $\text{Fp}(\text{AgF}_2) > 620^\circ\text{C}!$ ) abgeschieden werden.

Zwischen solchen (zweidimensionalen) „Schichtpaketen“



findet keine weitere Verknüpfung über Kationen statt. Wie aus den Atomabständen (Tabelle 1) hervorgeht, weist  $\text{Ag}^{2+}$  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.  $\text{Ag}[\text{NbF}_6]_2$  ist nach Einkristalldaten mit  $a = 906.1$ ,  $b = 560.7$ ,  $c = 520.7 \text{ pm}$ ,  $\alpha = 118.7$ ,  $\beta = 91.61$ ,  $\gamma = 102.3^\circ$  isotyp (Vierkreisdiffraktometrischung).

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

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

$\text{Ag}[\text{TaF}_6]_2$  ist paramagnetisch, das Curie- bzw. Curie-Weiß-Gesetz wird bis ca. 13 K befolgt ( $\mu_{\text{eff}}(251 \text{ K}) = 1.95 \text{ B.M.}$ ;  $\mu_{\text{eff}}(13 \text{ K}) = 1.90 \text{ B.M.}$ ,  $\theta_{\text{her.}} = 3.1 (\pm 1.1) \text{ K}$ ). Dieser Befund ist verständlich, sind doch die  $\text{AgF}_6$ -Oktaeder voneinander isoliert, wodurch eine magnetische Wechselwirkung über  $\text{F}^-$ -Brücken unmöglich wird.

### Arbeitsvorschrift

Etwa 200–300 mg eines äquimolaren Gemenges von  $\text{Ag}_2\text{O}$  (p.a., Merck) und  $\text{M}_2\text{O}$  (reinst, Merck) werden in einen offenen Monel-Zylinder gefüllt und in einen mit einem Monel-Inlett ausgekleideten Edelstahlautoklaven gegeben. Dieser wird auf  $-196^\circ\text{C}$  gekühlt und mit ca. 4.5 mL ( $\text{F}_2$ )<sub>fl</sub> (Gesamtvolumen des Autoklaven: ca. 6 mL) gefüllt (das Fluor wird einer Stahlbombe (Kali-Chemie) entnommen, über  $\text{NaF}$  von HF befreit, in einem kalibrierten Kühlfinger (Duranglas) kondensiert und anschließend in den Autoklaven destilliert). Der noch kalte Autoklav wird in einen auf ca.  $300^\circ\text{C}$  vorgeheizten Ofen geschoben, dann auf  $380$ – $400^\circ\text{C}$  gebracht ( $p(\text{F}_2) \approx 3$ – $4 \text{ kbar}$ ), dort 5–6 Wochen (Bildung von Einkristallen) gehalten und langsam auf Raumtemperatur abgekühlt; das überstehende  $\text{F}_2/\text{O}_2$ -Gemisch wird bei  $-196^\circ\text{C}$  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 überführt und weiterverarbeitet oder bei  $-20^\circ\text{C}$  im Kühlschrank aufbewahrt.

Eingegangen am 26. Februar 1987 [Z 2114]

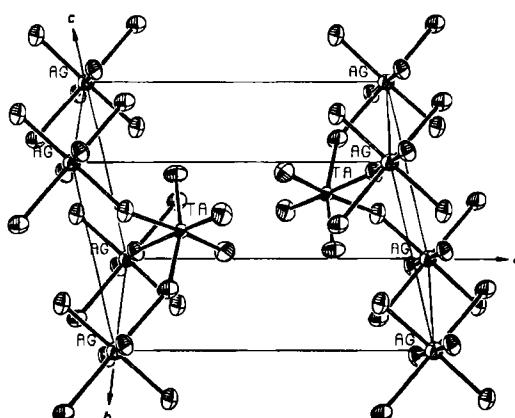


Abb. 1. Kristallstruktur von  $\text{Ag}[\text{TaF}_6]_2$ .

Die Struktur von  $\text{Ag}[\text{TaF}_6]_2$  (Abb. 1) kann am einfachsten als Schichtstruktur beschrieben werden<sup>[6]</sup>: Jeweils drei  $[\text{AgF}_6]$ -Oktaeder sind alternierend „ober- und unterhalb“ der (100)-Ebene durch jeweils drei cis-ständige, eine Dreiecksfläche eines merklich verzerrten  $[\text{TaF}_6]$ -Oktaeders bildende  $\text{F}^-$  verknüpft, vgl. Motive der gegenseitigen Zuordnung<sup>[7]</sup> in Tabelle 1.

- [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]  $P\bar{1}$ ;  $a = 904.4(4)$ ,  $b = 559.6(2)$ ,  $c = 519.8(2) \text{ pm}$ ;  $\alpha = 118.76(2)$ ,  $\beta = 91.53(3)$ ,  $\gamma = 102.42(3)^\circ$ . Vierkreisdiffraktometer AED2 (Siemens); Mo-K $\alpha$ ; 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.