

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

Von Bernd G. Müller*

Komplexe Fluoride mit Cu²⁺ und Au³⁺ sind aufgrund strukturchemischer 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^{III}) auftritt, sondern (formal) nur ein F⁻ in CuF₂ durch [AuF₄]⁻ ausgetauscht wird.

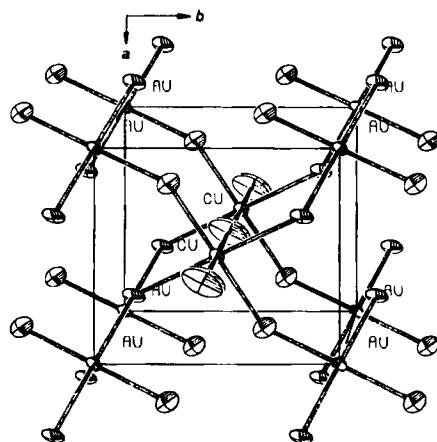


Abb. 1. Kristallstruktur FCu[AuF₄], Blickrichtung [001].

Die Kristallstruktur von FCu[AuF₄] ist überraschend einfach^[2]: Parallel [001], inmitten der (triklinen) Elementarzelle, verlaufen lineare Ketten $\text{[}-\text{F(1)-Cu-F(1)-}\text{]}$ (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] ($\mu_{\text{eff}}(251\text{ K})=1.32\text{ B.M.}$, $\mu_{\text{eff}}(13\text{ K})=0.32\text{ B.M.}$) deuten auf stark antiferromagnetische Wechselwirkung längs der linearen, durch diamagnetische [AuF₄]⁻-Gruppen abgeschirmten [Cu-F(1)-Cu]-Ketten hin. Die Ordnungstemperatur, bei der die (eindimensionale) antiferromagnetische Kopplung längs dieser Ketten erfolgt, liegt bei $T_N \approx 85\text{ K}$.

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 SO₄²⁻) werden mit einem F₂/N₂-Gemisch ($\approx 1:10$) bei $T \leq 320^\circ\text{C}$ (bei $T > 320^\circ\text{C}$ sublimiert AuF₃ 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_α; 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|MFe₆Cl₂ (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.