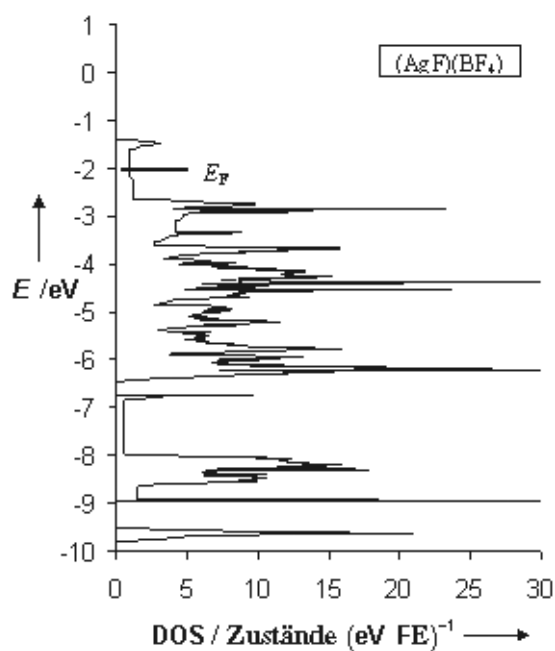
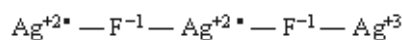


$\frac{1}{2} \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} \frac{d}{dt} \right)$
 $\frac{1}{2} \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} \frac{d}{dt} \right)$



Existierende und hypothetische intermediärvalente $\text{Ag}^{\text{II}}/\text{Ag}^{\text{III}}$ - und $\text{Ag}^{\text{II}}/\text{Ag}^{\text{I}}$ -Fluoride als potentielle Supraleiter

Wojciech Grochala und Roald Hoffmann*

*Professor Neil Bartlett gewidmet,
mit unserer tiefen Bewunderung für seine Chemie – er hat Moleküle hergestellt, die unvorstellbar waren*

Um ihr Potential als leitende oder supraleitende Materialien abzuschätzen, untersuchen wir die Kristallstrukturen und die magnetischen Eigenschaften der heute bekannten etwa 100 binären, ternären und quaternären Ag^{II} - und Ag^{III} -Fluoride im festen Zustand. Das Ag^{II} -Kation befindet sich in diesen Verbindungen im Allgemeinen in einer verzerrt-oktaedrischen Umgebung, entweder in einer unendlichen $[\text{AgF}]^+$ -Kette oder in $[\text{AgF}_2]$ -Schichten. Manchmal findet man auch diskrete quadratisch-planare $[\text{AgF}_4]^{2-}$ -Ionen. Das Ag^{III} -Kation tritt meist in der Form isolierter quadratisch-planarer $[\text{AgF}_4]^-$ -Ionen auf. $\text{Ag}^{\text{III}}(\text{d}^8)$ -Systeme sind typischerweise diamagnetisch. Demgegenüber führt das reichhaltige Spektrum an koordinativen Umgebungen des $\text{Ag}^{\text{II}}(\text{d}^9)$ in binären und ternären Fluoriden zu sehr vielfältigen magnetischen Eigenschaften, die von Paramagnetismus über temperaturunabhängigen Paramagnetismus (charakteristisch für halbgefüllte Bänder und metallisches Verhalten) und Antiferromagnetismus bis hin zu schwachem Ferromagnetismus reichen. Ag^{II} und Ag^{III} weisen dieselben

d-Elektronenzahlen auf wie $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{d}^9)$ bzw. $\text{Cu}^{\text{III}}(\text{d}^8)$. F^- und O^{2-} sind isoelektronische Ionen mit abgeschlossener Schale (s^2p^6). Sowohl F^- als auch O^{2-} sind Liganden mit schwachem Feld. Im Lichte dieser Ähnlichkeiten und auf der Basis einiger experimenteller Hinweise untersuchen wir Analogien zwischen den supraleitenden Cupraten ($\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{III}}\text{-O}^{2-}$ - und $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}\text{-O}^{2-}$ -Systemen) und den formal gemischtvalenten $\text{Ag}^{\text{II}}/\text{Ag}^{\text{III}}\text{-F}^-$ - und $\text{Ag}^{\text{II}}/\text{Ag}^{\text{I}}\text{-F}^-$ -Phasen. Zu diesem Zweck berechneten wir die elektronischen Strukturen einiger strukturell charakterisierter binärer und ternärer Fluoride von Ag^{I} , Ag^{II} und Ag^{III} und vergleichen die Ergebnisse mit ähnlichen Rechnungen für Oxocuprat-Supraleiter. Elektronische Niveaus in der Nachbarschaft des Fermi-Niveaus ($x^2 - y^2$ oder z^2) haben üblicherweise stark gemischten $\text{Ag}(\text{d})/\text{F}(\text{p})$ -Charakter und sind Ag-F-antibindend, sodass sie die Möglichkeit zur effizienten Schwingungskopplung bieten (wie dies für d^9 -Systeme mit bedeutendem kovalenten Bindungsanteil typisch ist). Gemäß unseren Rechnungen liegt dies nicht nur an einer zufälligen Koinzi-

denz der Orbitalenergien; überraschenderweise weist die Ag-F-Bindung in Ag^{II} - und Ag^{III} -Fluoriden tatsächlich bedeutende kovalente Anteile auf. Die elektronische Zustandsdichte am Fermi-Niveau (DOS_F) von Silberfluoriden wie auch die Frequenzen der Metall-Ligand-Streckschwingungsmoden sind denen von Kupferoxiden ähnlich. Die oben geschilderten Eigenschaften deuten darauf hin, dass geeignet löcher- oder elektronendotierte Ag^{II} -Fluoride gute BCS-Supraleiter sein könnten. Wir analysieren ein Komproportionierungs-/Disproportionierungs-Gleichgewicht in löcherdotierten Ag^{II} -Fluoriden und das mögliche Auftreten von Löchern im F(p)-Band. Möglicherweise lässt sich bei diesen Fluoriden eine Überschneidung der Kurven der ionischen und der kovalenten Bindung (entsprechend der Formulierung $\text{Ag}^{\text{III}}\text{-F}^-/\text{Ag}^{\text{II}}\text{-F}^0$) erreichen, was zu einem erheblichen Anstieg der Schwingungskopplung führen würde.

Stichwörter: Elektronenstruktur • Fluoride • Leitfähige Materialien • Silber • Supraleitung

[*] Prof. Dr. R. Hoffmann, Dr. W. Grochala
Department of Chemistry and Chemical Biology
and Cornell Center for Materials Research
Cornell University
Ithaca NY, 14853-1301 (USA)
Fax: (+1) 607-255-5707
E-mail: rh34@cornell.edu

1. Einleitung

Wir werden in diesem Beitrag eine Behauptung aufstellen und eine faszinierende Aussicht eröffnen. Sowohl die Behauptung als auch die Aussicht haben ihre Grundlage in theoretischen Betrachtungen und chemischen Erwägungen. Die

Behauptung besteht darin, dass die Ag-F-Bindung in Ag^{III}- und (in geringerem Maße) in Ag^{II}-Fluoriden bedeutende kovalente Anteile aufweist. Die Aussicht besteht darin, dass solche Silberfluoride mit Silber in hohen Oxidationsstufe supraleitend sein könnten, wenn sie in bestimmter Weise modifiziert werden. Bevor wir zu den Beweisen und Erörterungen kommen, soll eine Übersicht über einige sehr schöne Arbeiten zu präparativen und strukturellen Aspekten der bekannten binären und ternären Ag^{II}- und Ag^{III}-Fluoriden gegeben werden.^[1]

Etwa hundert binäre, ternäre und quaternäre Silberfluoride sind bekannt. Sechs davon sind binäre Verbindungen: Ag₂F, AgF, AgF₂, Ag₂F₃, Ag₃F₈ und AgF₃. Die Ursachen für das Interesse an den Silberfluoriden in den verschiedenen Oxidationsstufen sind unterschiedlich. Im Falle von Ag₂F (Silbersubfluorid) standen die metallische Leitfähigkeit^[2, 3] und die Supraleitfähigkeit^[4] im Mittelpunkt, während AgF im Hinblick auf die Diffusion des Ag⁺-Ions,^[5] auf Phasenumwandlungen unter erhöhtem Druck^[6–10] und auf Entwicklungen im photographischen Bereich untersucht wurde.^[11] Dahingegen beruht das Interesse an Ag^{II}-Verbindungen auf den stark oxidierenden Eigenschaften von Ag^{II}^[12, 13] wie auch auf dessen Disproportionierung zu Ag^I und Ag^{III}. AgF₂ beispielsweise kennt man sowohl in der disproportionierten Hochtemperaturform Ag^I[Ag^{III}F₄]^[14] als auch in der nicht-disproportionierten Tieftemperaturmodifikation Ag^{II}F₂.^[15] Die höheren Silberfluoride (Ag₂F₃, Ag₃F₈ und AgF₃) wurden erst 1991 hergestellt;^[16] alle wurden strukturell charakterisiert.^[17–19]

Ag^{II} ist eine besondere Spezies. Es tritt nur in fluorhaltigen Systemen auf^[20] und disproportioniert in Oxiden zu Ag^I und Ag^{III}.^[21–23] Ag^{II} ist auch eines der stärksten Oxidationsmittel. So oxidiert kationisches Ag^{II} in wasserfreien HF-Lösungen Xe⁰ zu Xe^{II}.^[24, 25] Auch Ag^{III} tritt in Fluoriden häufig auf, in Übereinstimmung mit der Regel, dass Fluor hohe Oxida-

tionsstufen vieler Elemente stabilisiert. Kationisches Ag^{III} ist in wasserfreien HF-Lösungen sogar ein noch stärkeres Oxidationsmittel als Ag^{II}; es oxidiert [MF₆][–] (M = Pt, Ru) zu MF₆.^[26] Solvatisiertes Ag^{III} ist ein unübertroffen starkes Oxidationsmittel, stärker als Kr^{II}^[27] und (gemeinsam mit solvatisiertem Ni^{IV}) wohl das stärkste Oxidationsmittel, das in der Anorganischen Chemie zur Verfügung steht.

In den beiden letzten Jahrzehnten hat sich die Chemie von Ag^{II}- und Ag^{III}-Fluoriden enorm weiterentwickelt. Neue, bis dahin unbekannte Verbindungen wie Ag^I[Ag^{III}F₄],^[14] [Ag^{II}F]⁺[SbF₆][–]^[28] und [Ag^{II}F]⁺[BF₄][–]^[29] (wobei letztere wahrscheinlich metallisch ist) sind hergestellt worden. Die Chemie von Ag^{II} und Ag^{III} hat darüber hinaus auch die ersten erfolgreichen Anstrengungen inspiriert, das seltene Au^{II} in Fluoridkomplexen zu stabilisieren.^[30] Auch die Chemie eines anderen kraftvollen Oxidationsmittels, Ni^{IV}, hat sich entwickelt.^[31]

Ag^{II} ist isoelektronisch zu Cu^{II} (d⁹-Konfiguration). F[–] und O^{2–} sind geschlossenschalige isoelektronische Spezies und als Liganden mit schwachem Feld einzustufen. Diese Ähnlichkeiten haben unsere theoretischen Untersuchungen inspiriert. Auf der Existenz der supraleitenden Cuprate (Cu^{II}/Cu^{III}-O^{2–}-Systeme) basiert das Interesse an den analogen Ag^{II}/Ag^{III}-F-Feststoffen. Wir werden zeigen, dass Ag^{II}-F-Bindungen (ähnlich wie Cu^{II}-O^{2–}-Bindungen) beträchtliche kovalente Anteile aufweisen, wodurch prinzipiell die Möglichkeit besteht, dass die vibronische Elektron-Phonon-Kopplungskonstante in einem Kristall große Werte annehmen kann.^[32]

Um das mögliche Auftreten von Supraleitfähigkeit in ein- und zweidimensionalen Ag-F-Netzen theoretisch zu untersuchen, berechnen wir für einige ausgewählte Ag-F-Systeme Zustandsdichten sowie die Zusammensetzung von Zuständen nahe am Fermi-Niveau und vergleichen diese mit entsprechenden Rechnungen für die Cuprat-Supraleiter. Dann betrachten wir Ag^I-, Ag^{II}- und Ag^{III}-Fluoride, die den iso-

Roald Hoffmann, geboren 1937 in Łódź (Polen), kam 1949 in die USA und studierte Chemie an der Columbia University sowie an der Harvard University (Promotion 1962). Seit 1965 arbeitet er an der Cornell University, derzeit als Frank-H.-T.-Rhodes-Professor of Humane Letters. Zu seinen vielen Ehrungen zählt vor allem der Nobel-Preis für Chemie (1981, zusammen mit Kenichi Fukui). Neben vielen wichtigen Beiträgen zur Chemie stammen aus seiner Feder Gedichte, Essays, Sachbücher und Theaterstücke. Sein Interesse an der Chemie wurde durch das Leben von Maria Skłodowska Curie geweckt; nahezu alles, was er über Silberfluoride weiß, hat er von einem anderen Polen, dem Co-Autor, gelernt.



R. Hoffmann



W. Grochala

Wojciech Grochala, geboren 1972 in Warschau in Polen, promovierte 1988 an der Universität Warschau und ging 1999 als Postdoktorand an die Cornell University (USA). Seine Studien zur Resonanz-Raman-Spektroskopie bei Prof. Jolanta Bukowska weckten sein Interesse an der Schwingungskopplung. Gemeinsam mit Prof. Roald Hoffmann und unterstützt von der Kosciuszko Foundation untersuchte er die chemischen Aspekte dieses Phänomens. Seine Forschung konzentrierte sich dann auf die Vorhersage neuer supraleitender Materialien. Zurzeit arbeitet er als Royal Society Fellow bei Prof. Peter P. Edwards an der University of Birmingham (Großbritannien), wo er nach experimentellen Belegen für Supraleitfähigkeit in dotierten Ag^{II}-Fluoriden sucht.

elektronischen Cu- und Au-Fluoriden, -Chloriden und -Oxiden entsprechen. Wir beschäftigen uns auch mit hypothetischen (komproportionierten) $\text{Ag}^{\text{II}}/\text{Ag}^{\text{I}}$ - und $\text{Ag}^{\text{II}}/\text{Ag}^{\text{III}}$ -Systemen mit intermediärer Valenz und den entsprechenden (disproportionierten, Peierls-verzerrten) Verbindungen mit gemischter Valenz (mixed-valence). Das Design von $\text{Ag}^{\text{II}}/\text{Ag}^{\text{I}}$ - oder $\text{Ag}^{\text{II}}/\text{Ag}^{\text{III}}$ -Fluoriden der Klasse III oder II^[33] kann uns letztendlich helfen, die Bedingungen zu verstehen, die zu einer starken dynamischen Öffnung einer Bandlücke am Fermi-Niveau und somit möglicherweise zu Supraleitfähigkeit führen. Wir zeigen aber auch, dass solche $\text{Ag}^{\text{II}}/\text{Ag}^{\text{I}}$ - und $\text{Ag}^{\text{II}}/\text{Ag}^{\text{III}}$ -Systeme mit intermediärer Valenz nicht leicht herzustellen sein werden. An anderer Stelle werden wir eine Reihe von bisher unbekannten quaternären, möglicherweise intermediärvalenten $\text{Ag}^{\text{II}}/\text{Ag}^{\text{III}}$ - und $\text{Ag}^{\text{II}}/\text{Ag}^{\text{I}}$ -Fluoriden vorschlagen.

2. Übersicht

Der vorliegende Artikel ist wie folgt aufgebaut: Zunächst (Abschnitte 3.1 und 3.2) geben wir einen Überblick über die experimentellen Daten der bekannten binären und ternären Ag^{II} - und Ag^{III} -Fluoride. Danach präsentieren wir für eine Auswahl experimentell bestimmter Strukturen die Ergebnisse von Bandstrukturrechnungen nach der Dichtefunktionaltheorie (DFT; Abschnitt 3.3). Anschließend untersuchen wir Ähnlichkeiten und Unterschiede der geometrischen und elektronischen Strukturen von bekannten supraleitenden Oxocupraten und von Ag-F-Systemen, wobei wir insbesondere auch Ag^{I} -, Ag^{II} - und Ag^{III} -Fluoride aus dem Blickwinkel der analogen Cu- und Au-Fluoride, -Chloride und -Oxide betrachten werden (Abschnitt 3.4). Weiterhin analysieren wir unsere mit der DFT berechneten elektronischen Strukturen einiger strukturell charakterisierter binärer und ternärer Ag^{II} - und Ag^{III} -Fluoride im Hinblick auf potentielle Supraleitfähigkeit in diesen Systemen und behandeln auch das Komproportionierungs-/Disproportionierungs-Gleichgewicht in den löcher- und elektronendotierten Ag^{II} -Fluoriden (Abschnitt 3.5). Schließlich werden wir kurz eine allgemeine „chemische“ Strategie zur Herstellung von $\text{Ag}^{\text{II}}/\text{Ag}^{\text{III}}$ - und $\text{Ag}^{\text{II}}/\text{Ag}^{\text{I}}$ -Silberfluoriden mit intermediärer Valenz diskutieren (Abschnitt 3.6).

3. Ergebnisse und Analyse

3.1. Übersicht über Strukturdaten für binäre und ternäre Ag^{II} - und Ag^{III} -Fluoride

Wir beginnen mit einem Blick auf die Strukturen und die magnetischen Eigenschaften aller experimentell bekannten binären und ternären Ag^{II} - und Ag^{III} -Fluoride. Dies dient nicht nur als Überblick, sondern auch als eine wichtige Vorbereitung zur Klärung der Frage, ob sich die Ag-F-Chemie eignet, das bekannte Repertoire an anorganischen Supraleiter zu erweitern.

3.1.1. Strukturen mit magnetisch isolierten Ag^{II} -Zentren

Mehr als zwanzig ternäre und quaternäre Fluoride enthalten magnetisch isolierte Ag^{II} -Zentren.^[34] Sie gehören zu fünf Haupttypen:

- $\text{Ag}^{\text{II}}[\text{MF}_4]_2$ ($\text{M} = \text{Ag},^{[16]} \text{Au}^{[19, 35]}$)
- $\text{Ag}^{\text{II}}[\text{MF}_6]_2$ ($\text{M} = \text{Bi},^{[28]} \text{Sb},^{[36, 37]} \text{Ru}/\text{Bi},^{[28]} \text{Nb},^{[38]} \text{Ta}^{[38]}$)
- $\text{Ag}^{\text{II}}[\text{MF}_6]_2$ ($\text{M} = \text{Ge},^{[39]} \text{Sn},^{[18, 39, 40]} \text{Pb},^{[39, 40]} \text{Ti},^{[18, 39]} \text{Zr},^{[39, 40]} \text{Hf},^{[39]} \text{Rh},^{[39]} \text{Pd},^{[18, 39, 41]} \text{Pt},^{[18, 39, 41]} \text{Mn},^{[42]} \text{Cr}^{[43]}$)
- $\text{Ag}_3\text{M}_2\text{F}_{14}$ ($\text{M} = \text{Hf},^{[44]} \text{Zr}^{[44]}$)
- $\text{K}_3\text{Ag}_2\text{M}_4\text{F}_{23}$ ($\text{M} = \text{Hf},^{[45]} \text{Zr}^{[45]}$)

Außerdem treten isolierte Ag^{II} -Zentren in $\text{NaAgZr}_2\text{F}_{11}$ auf, der einzigen bekannten Verbindung einer $\text{M}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{II}}\text{Zr}_2\text{F}_{11}$ -Reihe.^[46, 47] Eigenschaften und Strukturdaten dieser Festkörper sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Zwar wird in Lit. [39, 40] behauptet, man habe AgMF_6 ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$) erhalten, doch sind diese Verbindungen bisher noch nicht hergestellt worden. Prof. B. G. Müller schreibt über diese Verbindungen in einer persönlichen Mitteilung an uns:

„Trying to synthesize AgMF_6 ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$) similar to other compounds of the same formula type by reaction of a mixture of e.g. $\text{Ag}_2\text{SO}_4 + 2\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + \text{F}_2/\text{Ar}$ at higher temperature one obtains deep blue-violet powder samples of $\text{Ag}_3\text{Zr}_2\text{F}_{14} + \text{ZrF}_4$ (together giving the analytical value of ‘ AgZrF_6 ’). At that time all powder patterns were very complex, so it was not possible to identify for example ZrF_4 or other compounds. Later I found out by single crystal structure determination that obviously $\text{Ag}_3\text{Zr}_2\text{F}_{14}$ was the only product.“^[*]

Jene Substanzen, die nichtmagnetische Ionen (wie Ti^{4+} oder Sb^{5+}) enthalten, sind typische Ein-Elektronen-Paramagneten (die Ag^{II} -Zentren sind magnetisch isoliert), die das Curie-Weiss-Gesetz mit $\mu_{\text{eff}} = 1.8 - 2.1 \mu_{\text{B}}$ erfüllen. Die größte Abweichung vom Curie-Gesetz tritt bei AgTiF_6 auf (Curie-Konstante $\theta = -70 \text{ K}$).^[48] Das magnetische Verhalten von Verbindungen mit magnetischen Ionen (wie Ru^{5+} oder Mn^{4+}) ist komplexer. Das Ag^{II} -Kation befindet sich in diesen Substanzen normalerweise in gestreckter oktaedrischer (4+2) Umgebung.^[49, 50] Die charakteristische $\text{Ag}^{\text{II}}\text{-F}$ -Bindungslänge beträgt $2.00 - 2.15 \text{ \AA}$. Typischerweise wird Ag^{II} von zwei weiteren, schwächer gebundenen Fluoridionen in einem Abstand von $2.35 - 2.44 \text{ \AA}$ koordiniert. Eine solche Ag^{II} -Koordination resultiert meist in einer tiefblauen Farbe dieser Verbindungen.

$\text{AgSb}_2\text{F}_{12}$ ist eine sehr interessante Substanz. Es tritt sowohl in einer paramagnetischen $\alpha\text{-AgSb}_2\text{F}_{12}$ -^[36] als auch in einer diamagnetischen $\beta\text{-AgSb}_2\text{F}_{12}$ -Form auf.^[37, 51] Die Struktur der α -Form ist in Abbildung 1 gezeigt. Für die β -Form wurde die Formel $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}[\text{SbF}_6]_2$ vorgeschlagen.^[37] Der gemischtvalente Charakter der β -Form (im Unterschied zu einem

[*] Hier und an anderen Stellen in dieser Arbeit zeigen wir in Einschüben Anmerkungen von Neil Bartlett und Berndt G. Müller (private Mitteilungen, August–September 2000) zu unseren Ausführungen. Wir finden, dass diese Bemerkungen sehr wertvoll sind, nicht nur als historischer Kommentar, sondern auch, weil sie eine Menge interessanter und unpublizierter Chemie enthalten.

Tabelle 1. Vergleich der Strukturdaten und der Eigenschaften von Festkörpern, die magnetisch isolierte Ag^{2+} -Ionen in einer gestreckten oktaedrischen Umgebung enthalten.

Verbindung	Kristallstrukturdaten ^[a]	$R(\text{Ag}^{\text{II}}\text{-F}^-)$ [Å]	$R(\text{Ag}^{\text{II}}\cdots\text{F}^-)$ [Å]	Farbe	magnetisches Verhalten (Temperaturbereich [K])	μ_{eff} [μ_{B}]	Θ ^[b] [K]
$\text{Ag}^{\text{II}}[\text{AuF}_4]_2$	monoklin, $P2_1/n$, $a = 5.229$, $b = 11.066$, $c = 5.516$, $\beta = 94.6$, $Z = 2$	2.072–2.162	2.484–3.028	hellgrün	Curie-Weiss (6–280)	1.82	– 2
$\text{Ag}^{\text{II}}[\text{AgF}_4]_2$	monoklin, $P2_1/n$, $a = 5.047$, $b = 11.054$, $c = 5.449$, $\beta = 97.2$, $Z = 2$	2.056–2.200	2.558–2.900	rotbraun	Curie-Weiss (4–280)	1.92	– 4
$\text{Ag}^{\text{II}}[\text{BiF}_6]_2$	triklin, $P\bar{1}$, $a = 5.218$, $b = 5.579$, $c = 8.934$, $\alpha = 76.1$, $\beta = 88.9$, $\gamma = 65.1$	2.096, 2.122	2.440	türkis	Curie-Weiss (35–280)	2.1	–
$\text{Ag}^{\text{II}}[\text{BiF}_6][\text{RuF}_6]$	isostrukturell zu $\text{Ag}^{\text{II}}[\text{BiF}_6]_2$	–	–	olivgrün	Curie-Weiss (13–251), $T_{\text{C}} = 37$ K	–	–
$\text{Ag}^{\text{II}}[\text{SbF}_6]_2$	triklin, $P\bar{1}$, $a = 5.224$, $b = 5.467$, $c = 8.779$, $\alpha = 75.8$, $\beta = 89.0$, $\gamma = 65.3$	2.095, 2.132	2.431	blau	param.	1.95	+ 3
$\text{Ag}^{\text{II}}[\text{NbF}_6]_2$	triklin, $P\bar{1}$, $a = 9.061$, $b = 5.670$, $c = 5.207$, $\alpha = 118.7$, $\beta = 91.6$, $\gamma = 102.3$	–	–	blau	–	–	–
$\text{Ag}^{\text{II}}[\text{TaF}_6]_2$	triklin, $P\bar{1}$, $a = 9.044$, $b = 5.596$, $c = 5.198$, $\alpha = 118.8$, $\beta = 91.5$, $\gamma = 102.4$	2.030, 2.067	2.367	blau	param.	1.95	–
$\text{Ag}_3\text{Hf}_2\text{F}_{14}$	monoklin, $C2/m$, $a = 9.249$, $b = 6.686$, $c = 9.073$, $\beta = 90.30$	1) 2.066, 2) 1.997–2.147	1) 2.354, 2) 2.608–2.788	blauviolett	antiferrom.	1.1	–
$\text{Ag}_3\text{Zr}_2\text{F}_{14}$	monoklin, $C2/m$, $a = 9.225$, $b = 6.676$, $c = 9.063$, $\beta = 91.30$	–	–	blauviolett	antiferrom.	1.1	–
$\text{M}^{\text{II}}\text{Ag}_2\text{Zr}_2\text{F}_{14}$, $\text{M}^{\text{II}}\text{Ag}_2\text{Hf}_2\text{F}_{14}$ (M = Mg, Ni, Zn, Cu)	M = Cu: monoklin, $C2/m$, $a = 9.123$, $b = 6.612$, $c = 8.994$, $\beta = 90.7$	–	–	blau oder rotviolett	–	–	–
$\text{AgM}_2^{\text{II}}\text{Zr}_2\text{F}_{14}$, $\text{AgM}_2^{\text{II}}\text{Hf}_2\text{F}_{14}$ (M = Ca, Cd, Hg)	–	–	–	smaragdgrün oder leuchtend grün	–	–	–
$\text{K}_3\text{Ag}_2\text{Zr}_4\text{F}_{23}$	monoklin, $P2_1/c$, $a = 7.838$, $b = 11.174$, $c = 10.156$, $\beta = 97.45$	2.041–2.042	2.197–2.294	blau	param.	–	–
$\text{K}_3\text{Ag}_2\text{Hf}_4\text{F}_{23}$	monoklin, $P2_1/c$, $a = 7.821$, $b = 11.154$, $c = 10.131$, $\beta = 97.51$	–	–	blau	param.	1.99	+ 2.8
$\text{NaAgZr}_2\text{F}_{11}$	triklin, $P\bar{1}$, $a = 7.809$, $b = 5.700$, $c = 5.832$, $\alpha = 106.1$, $\beta = 111.5$, $\gamma = 96.6$	2.048	2.181–2.339	blau	param.	1.87	–
$\text{Ag}^{\text{II}}[\text{GeF}_6]$	–	–	–	hellblau	param.	–	–
$\text{Ag}^{\text{II}}[\text{SnF}_6]$	triklin, $P\bar{1}$, $a = 5.204$, $b = 5.253$, $c = 5.632$, $\alpha = 115.7$, $\beta = 89.3$, $\gamma = 118.8$	2.100–2.102	2.411	hellblau	param.	1.99	– 6
$\text{Ag}^{\text{II}}[\text{PbF}_6]$	–	–	–	hellblau	param.	1.92	– 24
$\text{Ag}^{\text{II}}[\text{TiF}_6]$	triklin, $P\bar{1}$, $a = 5.160$, $b = 5.161$, $c = 5.675$, $\alpha = 117.0$, $\beta = 91.3$, $\gamma = 118.5$	2.124–2.174	2.326	hellblau	param.	2.21	– 70
$\text{Ag}^{\text{II}}[\text{MnF}_6]$	–	–	–	schwarzbraun	param.	4.43	– 66
$\text{Ag}^{\text{II}}[\text{CrF}_6]$	–	–	–	braun	–	–	–
$\text{Ag}^{\text{II}}[\text{RhF}_6]$	–	–	–	schwarz	param.	–	–
$\text{Ag}^{\text{II}}[\text{PdF}_6]$	triklin, $P\bar{1}$, $a = 5.023$, $b = 5.085$, $c = 9.976$, $\alpha = 89.6$, $\beta = 103.1$, $\gamma = 120.9$	1) 2.083–2.116, 2) 2.065–2.158	1) 2.421, 2) 2.404	tiefbraun oder dunkelgrün	param.	1.97 oder 1.80	4.4
$\text{Ag}^{\text{II}}[\text{PtF}_6]$	triklin, $a = 5.04$, $b = 5.10$, $c = 10.04$, $\alpha = 90.1$, $\beta = 103.0$, $\gamma = 120.5$	–	–	braunviolett, braun oder dunkelviolett	param.	–	–

[a] Kristallsymmetrie, Raumgruppe, Gitterkonstanten [Å], Winkel [°], Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle. [b] Θ ist durch die Gleichung $\chi = C/(T - \Theta)$ definiert, wobei χ die magnetische Suszeptibilität, C die Curie-Konstante, T die Temperatur und Θ ein Maß für die (positive oder negative) Abweichung vom Curie-Weiss-Gesetz (Weiss-Konstante) ist.

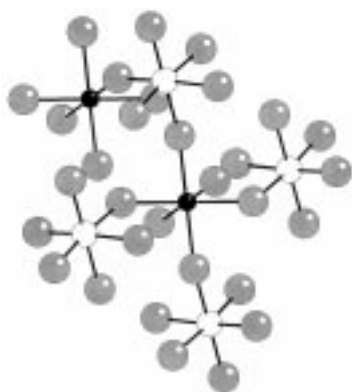


Abbildung 1. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Ag}^{\text{II}}[\text{SbF}_6]_2$. Ag: schwarze Kugeln, Sb: weiße Kugeln, F: graue Kugeln. Die oktaedrische Koordination der Ag^{II} -Zentren ist gestreckt.

intermediärvalenten) ließe sich z. B. durch das Auftreten der lokalen (2+4)- und (4+2)-Umgebungen für Ag^{I} bzw. Ag^{III} nachweisen.^[52] Leider liegen noch immer keine Strukturdaten für die $\beta\text{-AgSb}_2\text{F}_{12}$ -Form vor. Das Auftreten einer Valenzisomerisierung in $\text{AgSb}_2\text{F}_{12}$ ist nicht unwahrscheinlich. Ein ähnliches Phänomen wurde bei AgF_2 (siehe die Abschnitte 3.1.4 und 3.6.1)^[15, 16] und bei $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CF}_3)_4]$ ^[53] beobachtet. Die Existenz einer $\text{AgSb}_2\text{F}_{12}$ -Form mit gemischter Valenz wäre dann das dritte interessante Beispiel dieses empfindlichen Redoxgleichgewichts in Ag^{II} -F[−]-Systemen.

Verbindungen der $\text{Ag}_3\text{M}_2^{\text{IV}}\text{F}_{14}$ -Familie ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$) enthalten zwei Arten nicht äquivalenter Ag-Atome (Abbildung 2). Das isolierte $\text{Ag}(1)$ -Atom ist typischerweise gestreckt oktaedrisch koordiniert. Das $\text{Ag}(2)$ -Atom tritt in verzerrter

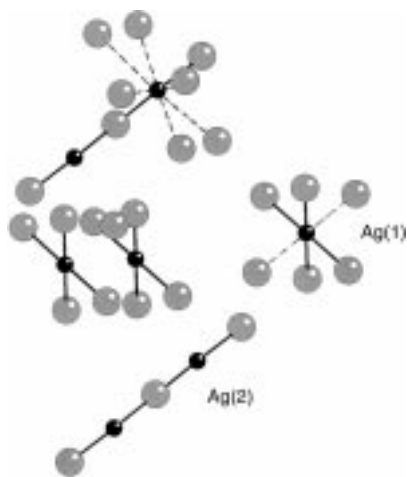


Abbildung 2. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Ag}_3\text{Hf}_2\text{F}_{14}$. Ag(1) in gestreckt-oktaedrischer Koordination (die längeren axialen Bindungen sind durch gestrichelte Linien angedeutet) und Ag(2) in verzerrter hexagonal-bipyramidaler Koordination: schwarze Kugeln; F: graue Kugeln, die Hf-Atome wurden weggelassen. Man beachte die linearen $[\text{Ag}(2)_2\text{F}_3]^+$ -Ionen.

tetragonaler (1+1+2)-Koordination mit zwei kürzeren (1.997–2.092 Å) und zwei längeren (2.147 Å) Ag-F-Bindungen auf (wir vernachlässigen hier vier sehr lange Abstände von 2.6–2.8 Å, deren Einbeziehung zu einer ungewöhnlichen hexagonal-bipyramidalen Koordination des Ag-Zentrums durch F-Atome führt). Zwei $\text{Ag}(2)$ -Atome sind zu einem

linearen $[\text{Ag}_2\text{F}_3]^+$ -Ion verknüpft (wir vernachlässigen hier alle Ag-F-Kontakte bei 2.147 Å). Die Formel dieser Verbindung könnte als $[\text{Ag}_2\text{F}_3]^+\text{Ag}^{\text{II}}[\text{Hf}_2\text{F}_{11}]^{3-}$ geschrieben werden. Das Auftreten der $[\text{Ag}_2\text{F}_3]^+$ -Einheiten verknüpft die Verbindungen der $\text{Ag}_3\text{M}_2^{\text{IV}}\text{F}_{14}$ -Familie mit jenen, die unendliche $[\text{Ag}^{\text{II}}\text{F}]^+$ -Ketten enthalten (siehe nächster Abschnitt).^[54]

Quaternäre Verbindungen des Typs $\text{K}_3\text{Ag}_2\text{M}_4\text{F}_{23}$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$; Abbildung 3) bieten ein anderes Beispiel einer „ungewöhnlichen“ Ag^{II} -Koordination: eine pentagonale Bipyramide. Isolierte Bipyramiden sind stark verzerrt, mit äquatorialen

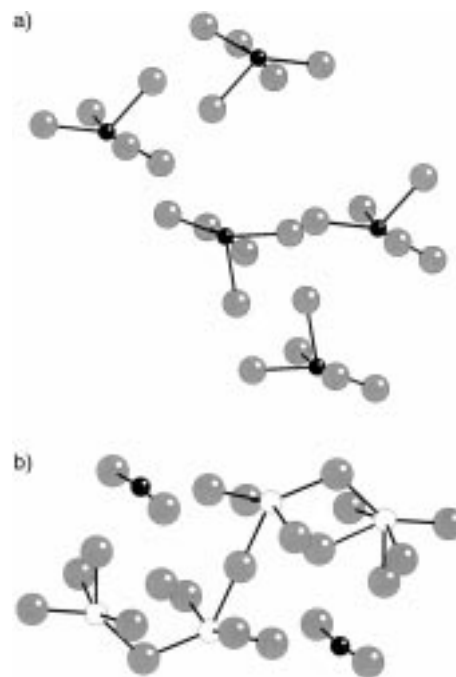
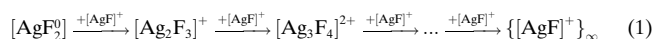


Abbildung 3. Zwei Perspektiven der Struktur von $\text{K}_3\text{Ag}_2\text{Zr}_4\text{F}_{23}$ im Kristall. a) Die Zr- und K-Atome wurden weggelassen. Man beachte die pentagonale Pyramide der F-Atome um die Ag-Atome. Ag: schwarze Kugeln, F: graue Kugeln. b) Die K-Atome wurden weggelassen. Man beachte die isolierten $[\text{AgF}_2]^0$ -Einheiten und die $[\text{Zr}_4\text{F}_{19}]^{3-}$ -Ionen. Ag: schwarze Kugeln, Zr: weiße Kugeln, F: graue Kugeln.

Abständen von 2×2.04 , 2.29 Å und 2×2.64 –2.67 Å und axialen von 2.20–2.25 Å. Vernachlässigen wir die beiden sehr langen Abstände von 2.64–2.67 Å, so erhält man eine alternative Beschreibungsweise der Koordination des Ag-Zentrums: eine verzerrte tetragonale Pyramide (Abbildung 3 a). Zwei sehr kurze Ag-F-Abstände von 2.04 Å (Ag-F(2) und Ag-F(6) in der Beschreibung von Müller), die einen F-Ag-F-Winkel von 173.9° bilden, weisen auf die Existenz von isolierten $[\text{AgF}_2]^0$ -Einheiten in der Struktur hin (Abbildung 3 b). Diese Verbindung könnte somit auch als $[\text{K}^+]_3[\text{AgF}_2]_2[\text{Zr}_4\text{F}_{19}]^{3-}$ formuliert werden.

Die Zr- und Hf-enthaltenden ternären und quaternären Ag^{II} -Fluoride weisen isolierte $[\text{AgF}_2]^0$ - und $[\text{Ag}_2\text{F}_3]^+$ -Einheiten auf und kennzeichnen so die ersten Stufen der Bildung von unendlichen $[\text{Ag}^{\text{II}}\text{F}]^+$ -Ketten entsprechend dem Prozess (1). Das hypothetische $[\text{Ag}_3\text{F}_4]^{2+}$ -Ion und höhere Glieder dieser homologen Reihen wurden bisher noch nicht hergestellt.^[55]



$\text{NaAgZr}_2\text{F}_{11}$ enthält isolierte Ag^{II} -Zentren in einer auffälligen verzerrt-oktaedrischen 2+2+2-Koordination (2×2.048 , 2×2.181 , 2×2.339 Å). Eine ähnliche Verzerrung des Oktaeders findet man auch in CsAgF_3 (Abschnitt 3.1.3) und in $[\text{AgF}]^+[\text{RuF}_6]^-$ (Abschnitt 3.1.2).

3.1.2. Strukturen mit unendlichen $[\text{Ag}^{\text{II}}\text{-F}]^+-$ Ketten

Es gibt viele ternäre Fluoride, die unendliche $[\text{Ag}^{\text{II}}\text{-F}]^+-$ Ketten enthalten.^[56, 57] Sie gehören zu drei Haupttypen:

- $[\text{AgF}]^+[\text{MF}_4]^-$ ($\text{M} = \text{Au},^{[29]} \text{B}^{[29]}$)
- $[\text{AgF}]^+[\text{MF}_6]^-$ ($\text{M} = \text{Bi},^{[28]} \text{Sb},^{[28]} \text{As},^{[29, 58, 59]} \text{Au},^{[29]} \text{Ir},^{[28]} \text{Ru}^{[28]}$)
- $\{[\text{AgF}]^+\}_2[\text{AgF}_4]^-[\text{MF}_6]^-$ ($\text{M} = \text{Au},^{[14]} \text{Pt},^{[14]} \text{Ru},^{[14]} \text{As},^{[14]} \text{Sb}^{[14]}$)

Unendliche $[\text{Ag}^{\text{II}}\text{-F}]^+-$ Ketten findet man auch in quaternären Fluoriden:

- $[\text{AgF}]^+[\text{M}_3(\text{M}')_3\text{F}_{19}]^-$ ($\text{M} = \text{Cd}, \text{Ca}, \text{Hg}; \text{M}' = \text{Zr}, \text{Hf}^{[60]}$)
- $\text{M}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{II}}(\text{M}')^{\text{III}}\text{F}_6$ ($\text{M} = \text{Cs}, \text{Rb}, \text{K}; \text{M}' = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}, \text{Sc}, \text{Fe}, \text{Co}^{[61, 62]}$)

Eigenschaften und Strukturdaten dieser Festkörper sind in Tabelle 2 aufgelistet. Die meisten dieser Substanzen weisen einen temperaturabhängigen Paramagnetismus auf, wie man ihn auch für ein partiell gefülltes Band, das der Fermi-Dirac-Statistik gehorcht, erwartet, und viele sind deutlich reflektierend (bronzefarbener Glanz), wie es für Metalle typisch ist. Die magnetische Wechselwirkung zwischen paramagnetischen Ag^{II} -Zentren kann prinzipiell auch zu antiferromagnetischen Eigenschaften führen, wie dies beim isostrukturellen pseudo-eindimensionalen $[\text{CuF}]^+[\text{AuF}_4]^-$ unter 85 K der Fall ist. Bei den meisten Ag^{II} -Verbindungen tritt diese Eigenschaft allerdings nicht auf. Für $[\text{AgF}]^+[\text{AsF}_6]^-$, $[\text{AgF}]^+[\text{SbF}_6]^-$ und $[\text{AgF}]^+[\text{AuF}_6]^-$ wurde das Auftreten einer Peierls-Verzerrung vorgeschlagen.^[63] Weitergehende Untersuchungen ergaben aber, dass die magnetische Suszeptibilität beim Waschen mit wasserfreier HF plötzlich abfällt und zwar bei allen drei Substanzen bei 63 K, was somit auf eine Verunreinigung zurückzuführen ist. Neil Bartlett schreibt:

„In our first paper on the AgF^+ salts [Lit. [29] des vorliegenden Beitrags] we were not at the time aware that the ‘dips’ in susceptibility that we were observing in the $[\text{AgF}]^+[\text{MF}_6]^-$ were a consequence of the washing of them with anhydrous HF. At the same time I was puzzled (and still am) by the absence of a Peierls distortion in the $[\text{AgF}][\text{BF}_4]$ structure—we even did that structure twice (first on a blue crystal, second on a bronze one—the structures were the same). I conjectured (incorrectly) that the ‘dips’ in susceptibility in the $[\text{AgF}]^+[\text{MF}_6]^-$ salts might be due to a Peierls distortion. They are a consequence of solvolysis of the $[\text{AgF}]^+[\text{MF}_6]^-$ salts by the anhydrous HF. X-ray powder patterns of the washed materials are indistinguishable from those of the salts, which do not show the ‘dips’. Figure 6 of our later paper [Lit. [28] des vorliegenden Beitrags] gives the susceptibility data for high purity $[\text{AgF}]^+[\text{MF}_6]^-$ ($\text{M} = \text{As}, \text{Bi}$) but the $[\text{AgF}][\text{IrF}_6]$ data, showing a ‘dip’ near 63 K probably contains the mystery material. Incidentally, we made many attempts (but only at

~ 293 K) to detect metallic conductivity in $[\text{AgF}][\text{BF}_4]$ and the $[\text{AgF}]^+[\text{MF}_6]^-$ salts (even in single crystals) but without success.“

Die Struktur von $[\text{AgF}]^+[\text{BF}_4]^-$ ist in Abbildung 4 gezeigt. In diesen Substanzen findet man das Ag^{II} -Kation in einer gestauchten oktaedrischen (2+4)-Umgebung. Die typische $\text{Ag}^{\text{II}}\text{-F}$ -Bindungslänge beträgt 1.98–2.18 Å. Vier weitere,

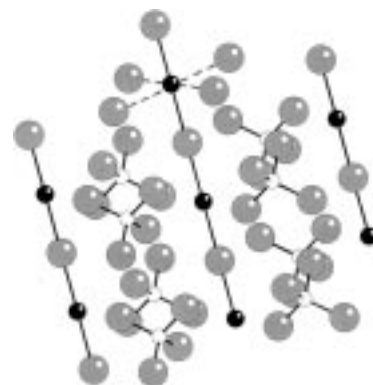


Abbildung 4. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{AgF}]^+[\text{BF}_4]^-$. Die Ansicht zeigt die unendlichen linearen $[\text{AgF}]^+-$ Ketten. Die oktaedrische Koordination der Ag^{II} -Zentren ist gestauch. Längere Bindungen werden durch gestrichelte Linien angedeutet. Ag: schwarze Kugeln, B: weiße Kugeln, F: graue Kugeln.

schwächer gebundene Fluoridionen koordinieren das Ag^{II} -Zentrum im Abstand von 2.31–2.47 Å.^[64] Die $\text{Ag}^{\text{II}}\text{-F}$ -Einheiten bilden $\{[\text{AgF}]^+\}_\infty$ -Ketten, die vermutlich für den temperaturunabhängigen Paramagnetismus dieser Substanzen verantwortlich sind. Die $\{[\text{AgF}]^+\}_\infty$ -Kette kann linear ($\angle(\text{Ag-F-Ag}) = 180^\circ$, $\angle(\text{F-Ag-F}) = 180^\circ$) wie in $[\text{AgF}]^+[\text{BF}_4]^-$, nur an den F-Atomen ($\angle(\text{Ag-F-Ag}) = 154^\circ$, $\angle(\text{F-Ag-F}) = 180^\circ$) wie in $\{[\text{AgF}]^+\}_2[\text{AsF}_6]^-[\text{AgF}_4]^-$ oder darüber hinaus auch an den Ag-Atomen gewinkelt vorliegen ($\angle(\text{Ag-F-Ag}) = 176^\circ$, $\angle(\text{F-Ag-F}) = 143^\circ$) wie in $[\text{AgF}]^+[\text{AsF}_6]^-$. $\{[\text{AgF}]^+\}_\infty$ -Zickzackketten treten auch im quaternären CsAgAlF_6 auf (Abbildung 5). In dieser interessanten Verbindung verlaufen gewinkelte $\{[\text{AgF}]^+\}_\infty$ -Ketten senkrecht zu $\{[\text{AlF}_5]^{2-}\}_\infty$ -Ketten.

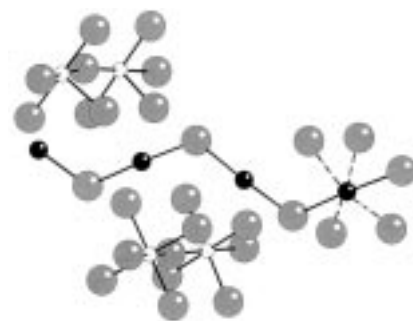


Abbildung 5. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Cs}^+[\text{AgF}]^+[\text{AlF}_5]^{2-}$. Die perspektivische Darstellung zeigt die unendlichen gewinkelten $[\text{AgF}]^+-$ Ketten. Man beachte die Ag^{II} -Zentren in ihrer gestauchten oktaedrischen Koordination; die längeren Bindungen sind durch gestrichelte Linien dargestellt. Ag: schwarze Kugeln, Al: weiße Kugeln, F: graue Kugeln (die Cs-Atome wurden weggelassen).

Tabelle 2. Vergleich der Strukturdaten und Eigenschaften von Festkörpern, die unendliche [Ag^{II}-F]⁺-Ketten enthalten.

Verbindung	Kristallstrukturdaten ^[a]	$R(\text{Ag}^{\text{II}}\text{-F}^-)$ [Å]	$R(\text{Ag}^{\text{II}}\cdots\text{F}^-)$ [Å]	$\angle(\text{F-Ag-F})$ [°]	$\angle(\text{Ag-F-Ag})$ [°]	magnetisches Verhalten (Temperaturbereich [K])	Farbe
[AgF][BF ₄]	tetragonal, $P4/n$, $a = 6.700$, $b = 4.011$	2.002–2.010	2.327–2.330	180.0	180.0	temp.-unabh. Param. (6–280)	violett oder bronzefarben
[AgF][AuF ₄]	triklin, $P\bar{1}$, $a = 5.906$, $b = 4.769$, $c = 3.933$, $\alpha = 107.0$, $\beta = 99.5$, $\gamma = 90.8$	2.072–2.162 oder 1.967 ^[b]	2.484	180.0 ^[b]	180.0 ^[b]		
[AgF][AgF ₄]	triklin, $P\bar{1}$, $a = 5.00$, $b = 11.09$, $c = 7.36$, $\alpha = 90.1$, $\beta = 106.5$, $\gamma = 90.2$	2.008–2.036	2.370–2.619				kastanien braun
[AgF][BiF ₆]	–					temp.-unabh. Param. (50–280)	
[AgF][SbF ₆]	–					temp.-unabh. Param. (63–280)	
[AgF][AsF ₆]	orthorhombisch, $Pnma$, $a = 7.585$, $b = 6.997$, $c = 9.85$	1.995, 2.004	2.394–2.439	175.5	143.3	temp.-unabh. Param. ^[c] (63–280)	
[AgF][AuF ₆]	orthorhombisch, $Pnma$, $a = 7.600$, $b = 7.156$, $c = 10.137$					temp.-unabh. Param. ^[c] (63–280)	
[AgF][IrF ₆]	orthorhombisch, $Pnma$, $a = 7.628$, $b = 7.067$, $c = 10.253$	1.977, 2.014	2.311–2.467	176.1	146.0		
[AgF][RuF ₆]	monoklin, $P2_1/n$, $a = 8.343$, $b = 5.493$, $c = 11.929$, $\beta = 108.4$	2.007–2.018, 2.140–2.158 ^[d]	2.548–2.659	155.9	176.2	temp.-unabh. Param. (40–280)	
[AgF] ₂ [AsF ₆][AgF ₄]	monoklin, $P2/c$, $a = 5.605$, $b = 5.257$, $c = 7.806$, $\beta = 96.6$	2.003	2.32–2.34	180.0	153.9	temp.-unabh. Param. (50–280), Curie-artige Abhängig- keit unterhalb 50 K	schwarz
[AgF] ₂ [SbF ₆][AgF ₄]	monoklin, $P2/c$, $a = 5.70$, $b = 5.27$, $c = 7.83$, $\beta = 97.2$	–	–	–	–	–	–
[AgF] ₂ [AuF ₆][AgF ₄]	monoklin, $P2/c$, $a = 5.66$, $b = 5.24$, $c = 7.79$, $\beta = 97.5$	–	–	–	–	–	–
[AgF] ₂ [PtF ₆][AgF ₄]	monoklin, $P2/c$, $a = 5.69$, $b = 5.25$, $c = 7.81$, $\beta = 97.7$	–	–	–	–	–	–
[AgF] ₂ [RuF ₆][AgF ₄]	monoklin, $P2/c$, $a = 5.67$, $b = 5.23$, $c = 7.80$, $\beta = 97.2$	–	–	–	–	–	–
AgM ₃ M ₃ F ₂₀ (M' = Cd, Ca, Hg; M = Zr, Hf)	hexagonal, $P6_3/m$, $a = 10.48$ –10.59, $c = 8.286$ –8.330	2.072–2.103	2.28–2.31	180.0	180.0	param., $\Theta = 0$ –20 K, M = Zr: antiferrom., $T_N = 3$ K	grün
CsAgAlF ₆	orthorhombisch, $Pnma$, $a = 7.38$, $b = 7.24$, $c = 10.35$	2.06–2.08	2.29	177.1	125.9	antiferrom., $\mu = 1.30 \mu_B$	ultra- marinblau
CsAgFeF ₆	orthorhombisch, $Pnma$, $a = 7.33$, $b = 7.56$, $c = 10.55$	2.047–2.054	2.27–2.30	175.5	126.9	–	dunkelgrün
CsAgM'F ₆ (M' = Sc, In, Tl)	kubisch, $a = 10.79$ –10.88	6×2.03 –2.07 ^[e]	–			antiferrom., $\mu = 1.16$ –1.30 μ_B	grün, graugrün
RbAg(Al,Fe)F ₆	orthorhombisch, $Pnma$, $a = 7.19$, $b = 7.39$, $c = 10.32$						dunkelgrün

[a] Kristallsymmetrie, Raumgruppe, Gitterkonstanten [Å], Winkel [°]. [b] Berechnet unter der Annahme, dass die Verbindung in der [CuF]⁺[AuF₄][–]-Struktur vorliegt. [c] Bezüglich einer möglichen Peierls-Verzerrung bei 63 K siehe Text. [d] Komplizierte Struktur; siehe Text. [e] In dieser Struktur („RbNiCrF₆“-Typ) besetzen Ag^{II}- und M^{III}-Zentren (Sc, In, Tl) statistisch dieselbe Position, sodass es (mit Pulverbeugungsdaten) nicht möglich ist, das Ag^{II}-Zentrum zu lokalisieren und seine Koordination zu beschreiben (B. G. Müller).

Gewinkelte {[AgF]⁺}-Ketten treten auch in Ag₂F₅ (= [AgF]⁺[AgF₄][–]) auf (siehe Abbildung 17 in Abschnitt 3.1.6); die lokale Koordination des Ag^{II}-Zentrums entspricht angenähert dem 2+4-Typ. Der Aufbau von [AgF]⁺[AuF₄][–] ist nicht bekannt. Sehr wahrscheinlich weist

es eine Struktur auf, die der von [AgF]⁺[AgF₄][–] mit gewinkelten {[AgF]⁺}-Ketten ähnelt. Wenn aber [AgF]⁺[AuF₄][–] stattdessen isostrukturell zu [CuF]⁺[AuF₄][–] wäre, dann hätte es lineare {[AgF]⁺}-Ketten, und die Ag^{II}-F[–]-Bindung wäre mit 1.967 Å ungewöhnlich kurz.

Überraschenderweise unterscheidet sich die Struktur von $[\text{AgF}]^+[\text{RuF}_6]^-$ (sie ist in Lit. [28] gezeigt)^[65] von denen anderer Verbindungen der $[\text{AgF}]^+[\text{MF}_6]^-$ -Reihe. $[\text{AgF}]^+[\text{RuF}_6]^-$ weist eine bandartige Struktur auf, die den polymeren gefalteten Schichten in der Struktur von AgF_2 (siehe Abschnitt 3.1.4) ähnelt. Die lokale Umgebung des Ag^{II} -Zentrums entspricht dem (2+2+2)-Typ, mit zwei kurzen $\text{Ag}^{\text{II}}\text{-F}^-$ -Abständen von 2.007–2.018 Å, zwei längeren Abständen von 2.140–2.158 Å und zwei sehr langen Abständen von 2.548–2.659 Å. Man kann die Struktur des $[\text{AgF}_2]_\infty$ -Bandes in $[\text{AgF}]^+[\text{RuF}_6]^-$ als Zwischenglied zwischen der $\{[\text{AgF}]^+\}_\infty$ -Kette und der gefalteten $[\text{AgF}_2]_\infty$ -Schicht ansehen.

Die vor kurzem entdeckte $[\text{AgF}]^+[\text{M}_3\text{M}'\text{F}_{19}]^-$ -Familie ($\text{M}' = \text{Cd}, \text{Ca}, \text{Hg}$; $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$) bildet eine interessante Ausnahme.^[60] Diese Verbindungen kristallisieren im hexagonalen System. Die lokale Koordination des Ag-Zentrums durch F-Atome entspricht einer regulären trigonalen Bipyramide (Abbildung 6). Eine solche Koordination findet man in keinem anderen Silberfluorid mit Ausnahme derer der $\text{K}_3\text{Ag}_2\text{M}_4\text{F}_{23}$ -Reihe ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$). Es ist bemerkenswert, dass sich trotz der erheblichen Verdünnung der Ag-Zentren in diesem Material unendliche $[\text{AgF}]^+$ -Ketten bilden.

3.1.3. Strukturen mit unendlichen $[\text{Ag}^{\text{II}}(\text{F}^-)_2]$ -Schichten oder isolierten $[\text{Ag}^{\text{II}}(\text{F}^-)_4]^{2-}$ -Quadraten.

Es sind mehrere ternäre Fluoride bekannt, die unendliche $[\text{AgF}_2]_\infty$ -Schichten oder isolierte $[\text{Ag}^{\text{II}}(\text{F}^-)_4]^{2-}$ -Qua-

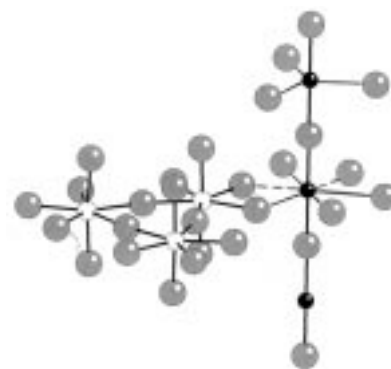


Abbildung 6. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{AgF}]^+[\text{Cd}^{2+}]_3-[\text{Zr}_3\text{F}_{18}]^{6-}[\text{F}]^-$. Die perspektivische Darstellung zeigt die unendlichen linearen $[\text{AgF}]^+$ -Ketten und die isolierten $[\text{Zr}_3\text{F}_{18}]^{6-}$ -Ionen. Man beachte die trigonal-bipyramidale (oder in alternativer Beschreibung verzerrt hexagonal-bipyramidale) Koordination der Ag^{II} -Zentren. Ag: schwarze Kugeln, Zr: weiße Kugeln, F: graue Kugeln (die Cd-Atome wurden weggelassen).

drate enthalten. Sie gehören zu den folgenden vier Haupttypen:

- $[\text{MF}][\text{AgF}_2]$ ($\text{M} = \text{Cs},^{[66-68]} \text{Rb},^{[66, 68]} \text{K},^{[66-68]} \text{Na}^{[68]})$
- $[\text{MF}]_2[\text{AgF}_2]$ ($\text{M} = \text{Cs},^{[69]} \text{Rb},^{[69]} \text{K},^{[66, 69]} \text{Na}^{[68]})$
- $\text{M}[\text{AgF}_4]$ ($\text{M} = \text{Ba},^{[67, 70, 71]} \text{Sr},^{[67, 70, 71]} \text{Ca},^{[70, 71]} \text{Cd},^{[70, 71]} \text{Hg}^{[70, 71]})$
- $[\text{MF}_2]_2[\text{AgF}_2]$ ($\text{M} = \text{Ba}^{[67]}$)

Außerdem findet man im AgF_2 (dessen Struktur in Abschnitt 3.1.4 beschrieben wird) eine gefaltete $[\text{AgF}_2]_\infty$ -Schicht. Die Eigenschaften und Strukturdaten der ternären Fluoride, die unendliche $[\text{AgF}_2]_\infty$ -Schichten oder isolierte $[\text{Ag}^{\text{II}}(\text{F}^-)_4]^{2-}$ -Quadraten enthalten, sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3. Vergleich der Strukturdaten und der magnetischen Eigenschaften von Festkörpern, die Ag^{2+} -Ionen in quadratischen AgF_2 -Schichten oder in isolierten $[\text{AgF}_4]^{2-}$ -Quadraten enthalten. Daten für AgF_2 (gefaltete Schichten) und AgF_3 (helicale Ketten) wurden ebenfalls aufgenommen.

Verbindung	Kristallstrukturdaten ^[a]	$R(\text{Ag}^{\text{II}}\text{-F}^-)$ [Å]	$R(\text{Ag}^{\text{II}}\cdots\text{F}^-)$ [Å]	magnetisches Verhalten (Temperaturbereich [K])	μ_{eff} [μ_{B}]	Θ [K]	Bemerkungen
$[\text{CsF}][\text{AgF}_2]$	tetragonal, $a = 6.48, c = 8.52$	2.07, 2.13	2.51	$T_{\text{N}} = 50$ K, oberhalb davon temp.-unabh. Param.			bildet Dimorphe
$[\text{RbF}][\text{AgF}_2]$	tetragonal, $a = 6.33, c = 8.44$	2.06, 2.10	2.42	antiferrom., oberhalb T_{N} temp.-unabh. Param.			$T_{\text{N}} = ?$
$[\text{KF}][\text{AgF}_2]$	orthorhombisch, $a = 6.18, b = 6.27, c = 8.30$	2.08	2.20	$T_{\text{N}} = 80$ K, oberhalb davon temp.-unabh. Param.			
$[\text{CsF}]_2[\text{AgF}_2]$	tetragonal, $a = 4.58, c = 14.19$	2.128	2.29	antiferrom., $T_{\text{N}} = 20$ K		+ 45	metallischer Glanz
$[\text{RbF}]_2[\text{AgF}_2]$	–			Curie-Weiss (60–300) antiferrom., $T_{\text{N}} = 25$ K	1.6	+ 44	metallischer Glanz
$[\text{KF}]_2[\text{AgF}_2]$	–			antiferrom., $T_{\text{N}} = 60$ K	1.9, 1.6	+ 6	metallischer Glanz
$[\text{BaF}_2][\text{AgF}_2]$	$a = 6.03, c = 11.46$	ca. 2.05		Curie-Weiss (6–280)	1.9	– 4	KBrF_4 -Typ
$[\text{SrF}_2][\text{AgF}_2]$	$a = 5.73, c = 11.12$	ca. 2.05		Curie-Weiss (6–280)	1.9	– 6	KBrF_4 -Typ
$[\text{HgF}_2][\text{AgF}_2]$	$a = 5.52, c = 10.92$	ca. 2.05		Curie-Weiss (6–280)	1.9	– 6	KBrF_4 -Typ
$[\text{CaF}_2][\text{AgF}_2]$	$a = 5.49, c = 10.86$	ca. 2.05		Curie-Weiss (6–280)	1.9		KBrF_4 -Typ
$[\text{CdF}_2][\text{AgF}_2]$	$a = 5.42, c = 10.80$	ca. 2.05		Curie-Weiss (6–280)	1.9		KBrF_4 -Typ
$[\text{BaF}_2]_2[\text{AgF}_2]$	$a = 4.32, c = 17.6, Z = 2$			Curie-Weiss	1.8	+ 4	$[\text{BaF}_2]_2[\text{CuF}_2]$ -Typ?
$\alpha\text{-AgF}_2$	orthorhombisch, $Pbca$, $a = 5.073, b = 5.529, c = 5.813$	2.068–2.074	2.584	komplexes Verhalten (siehe Text), $T_{\text{C}} = 163$ K			vgl. $T_{\text{C}}(\text{CuF}_2) = 69$ K
AgF_3	hexagonal, $a = 5.078, c = 15.452, V_0 = 345.1$	1.863–1.990	2.540	diamagnetisch			

[a] Kristallsymmetrie, Raumgruppe, Gitterkonstanten [Å], Winkel [°], Zellvolumen [Å³], Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle.

Die Verbindungen der $M[AgF_4]$ -Reihe sind Paramagneten. Sie gehorchen dem Curie-Weiss-Gesetz mit $\mu_{\text{eff}} = 1.6 - 1.9 \mu_B$. Demgegenüber weisen die $[MF][AgF_2]$ - und $[MF]_2[AgF_2]$ -Verbindungen stark kollektives magnetisches Verhalten und metallischen Glanz auf, wie z.B. auch die Antiferromagneten $[RbF]_2[AgF_2]$, $[CsF]_2[AgF_2]$ und $[KF]_2[AgF_2]$.^[72]

Die Strukturen von $[CsF][AgF_2]$ und $[CsF]_2[AgF_2]$ sind in Abbildung 7 bzw. 8 gezeigt. Das Ag^{II} -Kation befindet sich in diesen Substanzen in einer gestreckten (2+2+2)- (im Falle des

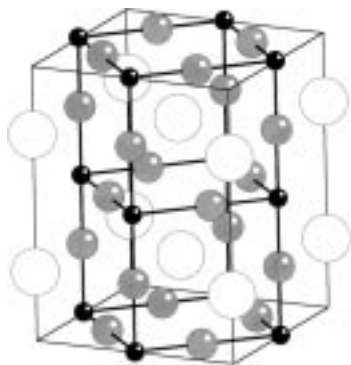


Abbildung 7. Elementarzelle von $[CsF][AgF_2]$. Die Ag^{II} -Zentren sind gestreckt-oktaedrisch koordiniert. Ag: schwarze Kugeln, Cs: weiße Kugeln, F: graue Kugeln.



Abbildung 8. Elementarzelle von $[CsF]_2[AgF_2]$. Man beachte die gestreckte oktaedrische Koordination der Ag^{II} -Zentren. Ag: schwarze Kugeln, Cs: weiße Kugeln, F: graue Kugeln.

$CsAgF_3$) oder in einer gestauchten (2+4) (im Falle des Cs_2AgF_4) oktaedrischen Umgebung. Im ersten Fall ist die Ag^{II} -F-Bindung 2.06–2.13 Å lang; zwei zusätzliche Fluoridionen koordinieren das Ag^{II} -Zentrum in einem Abstand von 2.42–2.51 Å. Im zweiten Fall beträgt eine typische Ag^{II} -F-Bindungslänge 2.13 Å; vier zusätzliche Fluoridionen koordinieren das Ag^{II} -Zentrum in einem Abstand von 2.29 Å. In beiden Fällen treten $[AgF_2]_{\infty}$ -Schichten auf.

Die stark gestreckte oktaedrische Koordination des Ag-Zentrums in Cs_2AgF_4 (und in Rb_2AgF_4), die aus

ESR-Spektren^[73] abgeleitet wurde, stimmt nicht mit den Strukturdaten von Cs_2AgF_4 überein.^[69] Im vorliegenden Beitrag bevorzugen wir die kristallographisch ermittelte Struktur von Cs_2AgF_4 gegenüber den ESR-Daten. Prof. B. G. Müller schrieb uns hierzu:

„All structural data of compounds M_2AgF_4 ($M = K, Rb, Cs$) as well as Ba_2AgF_6 are based on powder data, spacegroup and especially *f*-parameters [also jene Parameter, die die Position der Atome in den $[MF]$ -Schichten entlang der kristallographisch *c*-Achse beschreiben; Anmerkung von

W.G. und R.H.] therefore could not be determined exactly at that time, but the violet color is typical for planar $[AgF_4]$ groups.“

$[KF][AgF_2]$ ist eine interessante Ausnahme. Es nimmt die $CsAgF_3$ -Struktur ein, weist aber als einzige Verbindung in dieser Reihe eine orthorhombische Verzerrung auf. Dies führt zu leichten Abweichungen der vier F-Ag-F-Winkel von 90°. Hier erscheinen die $[AgF_6]$ -Einheiten als gestauchte Oktaeder mit zwei kurzen und vier längeren Ag^{II} -F⁻-Abständen von 2.08 bzw. 2.20 Å.^[74]

Verbindungen der Reihe $M[AgF_4]$ mit $M = Ba, Sr, Ca, Cd$ und Hg kristallisieren wie auch die $M[AgF_4]$ -Verbindungen ($M = K, Rb, Cs$; Abschnitt 3.1.5) in der $KBrF_4$ -Struktur. Die Koordination des Ag^{II} -Zentrums in diesen Verbindungen unterscheidet sich stark von der in der $[MF][AgF_2]$ -Reihe: Ag tritt hier in isolierten AgF_4^{2-} -Quadraten auf.^[75] Die $M^{II}AgF_4$ -Verbindungen sind typische verdünnte Paramagneten.^[76] Leider liegen noch keine Verfeinerungen von Strukturen der $M^{II}AgF_4$ -Verbindungen vor.

Die einzige bekannte Verbindung in der $[MF]_2[AgF_2]$ -Reihe, Ba_2AgF_6 , ist paramagnetisch. Sie kristallisiert wahrscheinlich in einem tetragonalen System in der Ba_2ZnF_6 - (Abbildung 9) oder der verwandten Ba_2CuF_6 -Struktur.^[77] Auch wenn die Struktur noch nicht bestimmt wurde, können wir doch annehmen, dass sie AgF_2 -Schichten mit Ag^{II} in einer verzerrt-oktaedrischen oder nahezu quadratisch-planaren Koordination (ähnlich wie in der $[MF][AgF_2]$ - und der $[MF]_2[AgF_2]$ -Reihe) enthält und dass die Ag-F-Bindungslänge in der Schicht etwa 2.16 Å ($= a/2 = 4.32 \text{ Å}/2$) beträgt.



Abbildung 9. Hypothetische Elementarzelle von $[BaF_2]_2[AgF_2]$. Ag: schwarze Kugeln, Ba: weiße Kugeln, F: graue Kugeln.

3.1.4. Die Strukturen von α - AgF_2 und AgF_3

Wegen der erheblichen Verwirrung, die in der Literatur hinsichtlich zweier einfacher binärer Silberfluoride, AgF_2 und AgF_3 mit ihren einzigartigen Strukturen, besteht, werden sie hier gesondert behandelt.

AgF_2 tritt in zwei Modifikationen auf: eine disproportionierte (Hochtemperatur-) $Ag^I[Ag^{III}F_4]$ - und eine nichtdisproportionierte (Tieftemperatur-) $Ag^{II}F_2$ -Form. Wir werden diese im Folgenden als β - bzw. α - AgF_2 bezeichnen. α - AgF_2 ist blau und ändert seine Farbe bei Luftkontakt nach Braun.^[66] Über die Kristallstruktur von α - AgF_2 gab es eine lange Debatte. Ruff und Giese^[78] schlugen für α - AgF_2 1934 eine orthorhombische, $HgCl_2$ -artige Struktur mit den Gitterkonstanten $a = 6.24$, $b = 5.48$, $c = 4.86$ Å und mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle vor. 1966 fanden auch Charpin et al.^[79] eine orthorhombische Elementarzelle mit $a = 5.813$,

$b = 5.529$, $c = 5.073$ Å. Im selben Jahr aber schlugen Baturina et al.^[80] für α -AgF₂ eine verzerrte Rutilstruktur vor, die der monoklinen CuF₂-Struktur ähnelt. Im Jahre 1971 schließlich bestätigten die Messungen von Fischer et al.^[15] die orthorhombische Struktur, die von Charpin et al. abgeleitet worden war, und die Struktur von α -AgF₂ wurde verfeinert. 1988 jedoch wurde von Kiselev et al.^[81] eine neue Struktur (pseudo-hexagonal mit $a = 5.870$, $b = 5.572$, $c = 5.112$ Å) für einen Feststoff mit der formalen Zusammensetzung AgF₂ vorgeschlagen. Die neuesten Daten von Jesih et al.^[82] stimmen wiederum mit der Zuordnung von Charpin et al. überein.

Die Strukturdaten für α -AgF₂ von Fischer et al. finden sich in Tabelle 3; die Struktur von α -AgF₂ ist in Abbildung 10 gezeigt. α -AgF₂ enthält eine gefaltete AgF₂-Schicht mit vier kurzen (2.068–2.074 Å) Ag-F-Bindungen. Jedes Ag-Atom

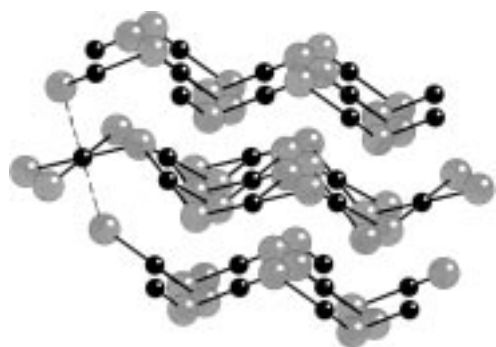


Abbildung 10. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von AgF₂. Die Ansicht zeigt die gefalteten AgF₂-Schichten. Man beachte die links hervorgehobene gestreckte oktaedrische Koordination der Ag^{III}-Zentren. Ag: schwarze Kugeln, F: graue Kugeln.

wird von zwei zusätzlichen F-Atomen im Abstand von 2.584 Å koordiniert, die aus benachbarten AgF₂-Schichten stammen. Der Abstand zwischen zwei direkt benachbarten Ag-Atomen beträgt nur 3.78 Å. Tatsächlich ist α -AgF₂ ein schwacher Ferromagnet mit einer Curie-Temperatur T_C von 163 K.^[83] Die magnetische Struktur dieser Verbindung ist sehr komplex:^[84] „The spin configuration consists of ferromagnetic planes parallel to (100). The main components of the magnetic moments are parallel to a and form an antiferromagnetic structure where silver atoms occupying centers of AgF₄ squares with a common fluorine have opposite spin directions. In addition, small ferromagnetic components point along c , i.e. perpendicular to the puckered AgF₂ layers [...]. The resultant magnetic structure is slightly canted with spins parallel to the pseudo-hexagonal close-packed nets formed by the fluorines perpendicular to b .“^[85]

Die langreichweitige antiferromagnetische Ordnung in α -AgF₂ unterhalb der Curie-Temperatur T_C wird auch dadurch belegt, dass diese Substanz die für Ag^{II}-Verbindungen größte Abweichung vom Curie-Weiss-Gesetz aufweist ($\Theta = -715$ K).

Auch im Falle von AgF₃ gab es viele Widersprüche und Meinungsverschiedenheiten. AgF₃ wurde erst 1991 von Žemva et al.^[16] hergestellt. Ältere Ansprüche auf die Synthese von AgF₃ von Bougon et al.^[86] sowie von Kiselev et al.^[13] sind nicht ausreichend belegt. Die Struktur von AgF₃ wurde

schließlich im hexagonalen System verfeinert (Abbildung 11). Die Struktur enthält einzigartige helicale [Ag(F₂₂)(F₂₁)]-Ketten mit 6₁- (oder 6₅-) Symmetrie und vier kurzen (1.863–1.990 Å) sowie zwei langen Ag-F-Bindungen (2.540 Å). Der

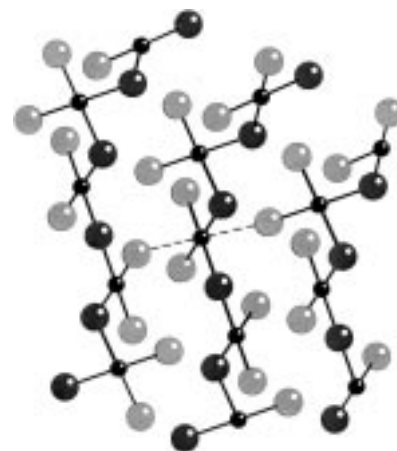


Abbildung 11. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von AgF₃. Die Ansicht zeigt die helicalen [AgF₃]-Ketten. Man beachte die gestreckte oktaedrische Koordination der Ag^{III}-Zentren. Ag: kleine schwarze Kugeln, F: große graue und schwarze Kugeln (für die beiden unterschiedlichen Arten von F-Atomen).

F-Ag-F-Winkel zwischen den beiden kürzesten Ag-F-Bindungen beträgt 140.2°, der Ag-F-Ag-Winkel zwischen den beiden kürzesten Ag-F-Bindungen 176.6°. Der Abstand zwischen dem Ag- und dem verbrückenden F-Atom ist für Ag^{III}-Fluoride mit 1.99 Å ungewöhnlich lang und liegt nahe am Wert der kürzesten Ag^{II}-F-Bindung, die im quasi-eindimensionalen Ag^{II}-Fluorid auftritt (2.00 Å). Die Struktur von AgF₃ findet keine Entsprechung bei anderen Ag^{II}- oder Ag^{III}-Fluoriden. Sie ist aber analog zur Struktur von AuF₃.^[16, 87, 88] AgF₃ ist thermodynamisch instabil und gibt bei +25 °C im Kontakt mit wasserfreiem Fluorwasserstoff F₂ ab.^[89] Es könnte zur Energie- und Fluorspeicherung dienen.

Zu unseren Überlegungen, dass Addukte aus AgF₃ und den stärksten F-abstrahierenden Agentien wie SbF₅ und BiF₅ (bei niedrigen Temperaturen) existieren könnten, bemerkte Prof. Bartlett in einer persönlichen Mitteilung (2000), dass entsprechende Arbeiten in den neunziger Jahren durchgeführt wurden:

„We tried very hard to get [Ag^{III}F₂]⁺[AsF₆]⁻, by adding AsF₅ to anhydrous HF over AgF₃ at dry-ice temperatures. The anhydrous HF and AsF₅ were removed at low temperature, but [...] the product was [AgF]⁺[AsF₆]⁻. George Lucier did, I believe, try BiF₅ with AgF₃. All of the efforts to make [AgF₂]⁺ indicated that it must be a very fragile species. Because of these failures I suggested to George that we carry out experiments to detect the [AgF₂]⁺ as a powerfully oxidizing transient. I guessed that the cation would be a strong enough one-electron oxidizer to take the electron from [PtF₆]⁻ (we knew that Ag^{II} would not oxidize it). George was able to obtain a better than 70% yield of PtF₆ with BiF₅ as the F-acceptor. This certainly implies a long life for the [AgF₂]⁺ at room temperatures (at which the MF₆, M = Pt, Ru, Rh, are

generated). My guess is that an appropriate stoichiometric quantity of SbF_5 in anhydrous HF, at -80°C , added (slowly) to a similarly cooled suspension of AgF_3 in anhydrous HF, could give $[\text{AgF}_2]^+[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$. Certainly one must avoid excess acid at any point in the synthesis, and the AgF_3 be given adequate time to react and dissolve as the $[\text{AgF}_2]^+$ salt.“

3.1.5. Strukturen mit isolierten $[\text{Ag}^{\text{III}}(\text{F}^-)_4]^-$ -Quadraten oder isolierten $[\text{Ag}^{\text{III}}(\text{F}^-)_6]^{3-}$ -Oktaedern

Ag^{III} ist „isoelektronisch“ zu Au^{III} und Pd^{II} (d^8 -Konfiguration), und man erwartet deshalb für $[\text{AgF}_4]^-$ eine quadratisch-planare Koordination,^[90] wie sie typisch ist sowohl für Ag^{III} - als auch für Au^{III} - und Pd^{II} -haltige Spezies. Man findet sie in vielen ternären Ag^{III} -Fluoriden $\text{M}^{\text{I}}[\text{AgF}_4]^-$ ($\text{M} = \text{Cs}$,^[68, 91, 92] Rb ,^[68, 91, 92] K ,^[68, 91–93] Na ,^[68, 92] Li ,^[94] O_2 ,^[13] XeF_5 ,^[95, 96]). Verbindungen, die isostrukturell zu $\text{Ln}[\text{AuF}_4]_3$, $\text{LnF}[\text{AuF}_4]_2$, $\text{Ln}_2\text{F}[\text{AuF}_4]_5$ oder $\text{Ln}_2\text{F}_7[\text{AuF}_4]$ ($\text{Ln} = \text{Lanthanoid}$ ^[97]) wären, sind noch nicht synthetisiert worden.

Die Strukturen von MAgF_5 ($\text{M} = \text{Ba}$ ^[91]) und M_2AgF_5 ($\text{M} = \text{Rb}$ ^[68]) sind unbekannt.

In Tabelle 4 sind die Strukturdaten für Festkörper zusammengestellt, die quadratische $[\text{AgF}_4]^-$ -Einheiten enthalten. Abbildung 12 zeigt die Struktur von KAgF_4 .

Die Kristallstrukturen ternärer Fluoride, die das Ag^{III} -Kation enthalten, entsprechen den analogen Strukturen der Au^{III} -Verbindungen,^[98, 99] die im KBrF_4 -Strukturtyp kristallisieren. Dieser weist isolierte quadratisch-planare $[\text{AgF}_4]^-$ -Einheiten mit vier äquivalenten kurzen ($1.89\text{--}1.91\text{ \AA}$) Ag-F-Bindungen auf. Weiterhin treten noch vier zusätzliche sekundäre Ag-F-Wechselwirkungen mit Abständen von $2.9\text{--}3.0\text{ \AA}$ auf. Das d^8 -konfigurierte Metallzentrum ist in dieser Konformation erwartungsgemäß diamagnetisch. Interessanterweise wird eine andere hoch symmetrische Struktur der Zusammensetzung ABX_4 , die NaAlF_4 -Struktur (in der AgF_2 -Schichten auftreten könnten; Abbildung 13), von der Mehrheit der $[\text{AgF}_4]^-$ - oder $[\text{AgF}_4]^{2-}$ -haltigen Verbindungen nicht bevorzugt.

Die Struktur von CsAgF_4 ($Z = 1$) soll einfacher sein als die von KAgF_4 ($Z = 4$), wobei eine Verminderung der Elementarzellabmessungen um den Faktor $\sqrt{2}$ (a , b) und um 2 (c) diskutiert wird.^[68, 92] Unter dieser Voraussetzung könnte CsAgF_4 die einzige MAgF_4 -Verbindung mit NaAlF_4 -Struktur sein. Tatsächlich könnte die NaAlF_4 -Struktur gegenüber der KBrF_4 -Struktur wegen der Größe des Cs^+ -Ions (ca. 167 pm) begünstigt sein, da dadurch die gefalteten CsF_2 -Schichten bevorzugt werden.^[100]

Es wurde auch diskutiert, ob im tief purpurroten Cs_2KAgF_6 ,^[68, 101] und in Rb_3AgF_6 ,^[68] Fluoriden mit Ag^{III} -Zentren in einer unverzerrten oktaedrischen Umgebung

Tabelle 4. Vergleich der Strukturdaten und der magnetischen Eigenschaften von Festkörpern, die ein Ag^{3+} -Ion in isolierten $[\text{AgF}_4]^-$ -Quadraten und in isolierten $[\text{AgF}_6]^{3-}$ -Oktaedern enthalten.

Verbindung	Kristallstrukturdaten ^[a]	$R(\text{Ag}^{\text{III}}\text{F}^-)$ [Å]	$R(\text{Ag}^{\text{III}}\cdots\text{F}^-)$ [Å]	magnetisches Verhalten (Temperaturbereich [K])	Bemerkungen
$\text{Cs}[\text{AgF}_4]$	tetragonal, $a = 4.308$, $c = 7.048$			diamagnetisch	NaAlF_4 -Struktur?
$\text{Rb}[\text{AgF}_4]$	tetragonal, $a = 6.043$, $c = 12.318$			diamagnetisch	
$\text{K}[\text{AgF}_4]$	tetragonal, $a = 5.902$, $c = 11.806$ oder $a = 5.847$, $c = 11.553$	4×1.889	8×3.086	diamagnetisch	
$\text{Na}[\text{AgF}_4]$	tetragonal, $a = 5.551$, $c = 10.649$			diamagnetisch	
$\text{Li}[\text{AgF}_4]$	monoklin, wahrscheinlich $C2/c$, $a = 4.87$, $b = 5.93$, $c = 10.08$, $\beta = 93.0$, $Z = 4$			diamagnetisch	
$[\text{XeF}_5]^+[\text{AgF}_4]^-$	tetragonal, $I4/m$, $a = 5.593$, $c = 20.379$	1.902		diamagnetisch	
$[\text{O}_2]^+[\text{AgF}_4]$	hexagonal, $a = 8.186$, $c = 9.904$				
$\text{Ba}[\text{AgF}_4]_2$	KAgF_4 -Defektstruktur?				
$\text{Ag}[\text{AgF}_4]_2$	monoklin, $P2_1/n$, $a = 5.047$, $b = 11.054$, $c = 5.449$, $\beta = 97.2$, $Z = 2$	1.846–1.909	2.786–3.313	Curie-Weiss (4–280)	rotbraun
Rb_2AgF_5	tetragonal, $a = 6.094$, $c = 12.414$				
$[\text{BaF}_2][\text{AgF}_3]$				diamagnetisch	gelb, Zersetzung
Rb_3AgF_6	tetragonal, $a = 6.190$, $c = 12.034$?	high-spin?
Cs_2KAgF_6	kubisch, $a = 9.175$	6×2.13	(oktaedrische Koordination)	param.	high-spin?

[a] Kristallsymmetrie, Raumgruppe, Gitterkonstanten [Å], Winkel $^\circ$, Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle.

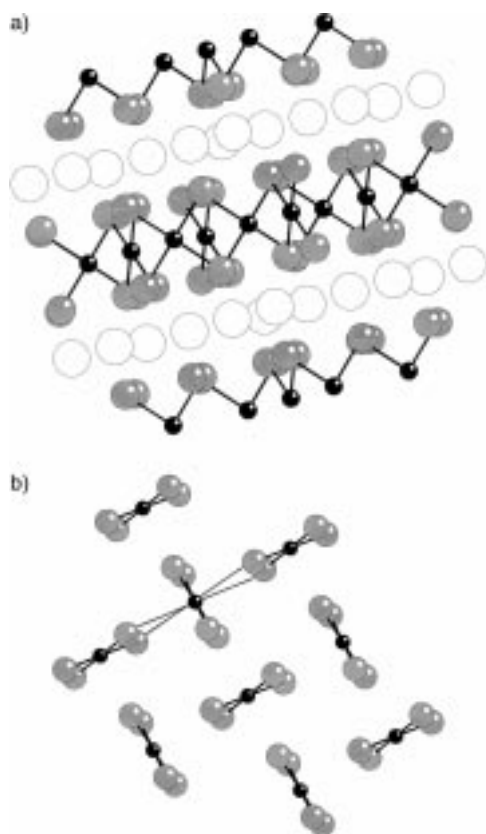


Abbildung 12. Ausschnitte aus der Kristallstruktur von KAgF_4 : a) Die Ansicht zeigt die Schichten isolierter $[\text{AgF}_4]^-$ -Quadrate. Ag: schwarze Kugeln, K: weiße Kugeln, F: graue Kugeln. b) Perspektivische Ansicht, die die relative Orientierung der $[\text{AgF}_4]^-$ -Quadrate zeigt. Man beachte die 4+4-Koordination der Ag^{III} -Zentren. Ag: schwarze Kugeln, F: graue Kugeln (die K-Atome wurden weggelassen).

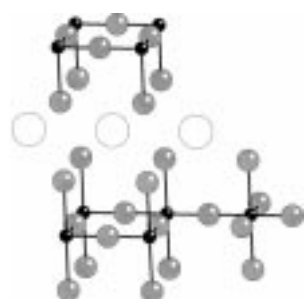


Abbildung 13. Ausschnitt aus der hypothetischen Kristallstruktur von CsAgF_4 im NaAlF_4 -Strukturtyp. Die Ansicht zeigt die AgF_2^- und die CsF_2^- -Schichten. Man beachte die gestreckte oktaedrische Koordination der Ag^{III} -Zentren. Ag: schwarze Kugeln, Cs: weiße Kugeln, F: graue Kugeln.

(Abbildung 14), High-Spin(HS)- Ag^{III} vorliegt. Es war zunächst unklar, ob der Paramagnetismus der Proben von Produkten der Korrosion des Behälters herrührt. Die Synthese von Cs_2KAgF_6 wurde dann in einem Al_2O_3 -Reaktor wiederholt, um paramagnetische Verunreinigungen auszuschließen.^[102]

Könnte es sein, dass das Kristallfeld der Fluoridionen so schwach ist, dass die typische quadratisch-planare Umgebung der Low-Spin(LS)- d^8 -Konfiguration bei Ag^{III} nicht unbedingt bevorzugt sein muss (ähnlich wie beim paramagnetischen Cu^{III} in M_3CuF_6 -Verbindungen)? Die Kristallstruktur von

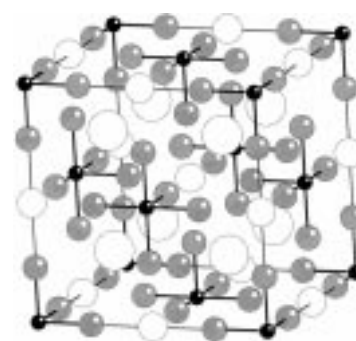


Abbildung 14. Elementarzelle von Cs_2KAgF_6 . Die Struktur enthält isolierte $[\text{AgF}_6]^{3-}$ -Oktaeder. Ag: schwarze Kugeln, F: graue Kugeln, Cs: große weiße Kugeln, K: mittelgroße weiße Kugeln.

Cs_2KAgF_6 scheint das Vorliegen von HS- Ag^{III} zu bestätigen. Es treten sechs äquivalente, gleich lange (2.13 \AA) Ag-F-Bindungen auf, was einer drastischen Verlängerung dieser Bindungen im Vergleich zu Verbindungen entspricht, die LS- Ag^{III} enthalten (1.90 \AA). Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass die beiden stark antibindenden Ag(d)-Orbitale ($x^2 - y^2$ und z^2) jeweils mit einem Elektron besetzt sind. Die chemische Bindung in HS- Ag^{III} -Fluoriden ist somit wahrscheinlich stärker ionisch als die in LS- Ag^{III} -Verbindungen.

3.1.6. Gemischtvalente $\text{Ag}^{\text{II}}/\text{Ag}^{\text{I}}$ - und $\text{Ag}^{\text{II}}/\text{Ag}^{\text{III}}$ -Systeme

Mehrere aus formaler Sicht als gemischtvalent anzusehende $\text{Ag}^{\text{II}}/\text{Ag}^{\text{III}}$ -Systeme wurden in den vorhergehenden Abschnitten bereits angesprochen. Dies sind: Ag_2F_5 , Ag_3F_8 ($= \text{Ag}^{\text{II}}\{[\text{AgF}_4]^- \}_2$) und $\text{Ag}_3\text{MF}_{12}$ ($= \{[\text{AgF}]^+\}_2[\text{AgF}_4]^-[\text{MF}_6]^-$ mit $\text{M} = \text{Au}, \text{Pt}, \text{Ru}, \text{As}, \text{Sb}$). Bei diesen Substanzen handelt es sich typischerweise um disproportionierte (gemischtvalente) Verbindungen. So enthält $\{[\text{AgF}]^+\}_2[\text{AgF}_4]^-[\text{AsF}_6]^-$ gewinkelte $[\text{Ag}^{\text{II}}\text{F}]^+$ -Ketten und isolierte $[\text{Ag}^{\text{III}}\text{F}_4]^-$ -Quadrate (Abbildung 15). Die lokalen Koordinationsgeometrien der Ag^{II} - und Ag^{III} -Zentren unterscheiden sich also in Ag_3F_8 und Ag_2F_5 sehr stark (Abbildung 16 bzw. 17; Tabelle 1 bzw. 2).

Ag_3F_8 weist eine sehr interessante Struktur auf (Abbildung 16), in der man Bänder der Formel $\text{Ag}^{\text{II}}[\text{Ag}^{\text{III}}\text{F}_4]_2$ ausmachen kann. Die lokale $2+2+2+2$ -Koordination des Ag^{II} -Zentrums findet sich in keinem anderen Silberfluorid wieder (es gibt vier kurze ($2.06\text{--}2.20 \text{ \AA}$) und vier lange ($2.59\text{--}2.90 \text{ \AA}$) Ag-F-Abstände). Sie könnte als eine verzerrt quadratisch-planare Koordination angesehen werden. Das Ag^{III} -Kation tritt auch in einer quadratisch-planaren Umgebung mit vier Ag-F-Abständen von $1.85\text{--}1.91 \text{ \AA}$ und vier sekundären

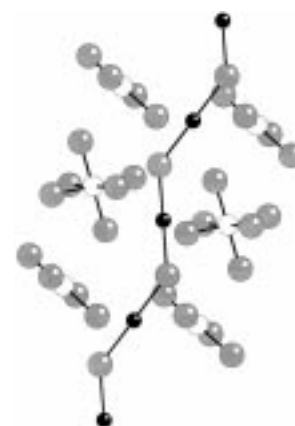


Abbildung 15. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{AgF}]_2[\text{AgF}_4][\text{AsF}_6]$. Die Struktur enthält eine unendliche gewinkelte $[\text{AgF}]^+$ -Kette, isolierte Schichten aus $[\text{AgF}_4]^-$ -Quadraten und isolierte $[\text{AsF}_6]^-$ -Oktaeder. Ag^{II} : schwarze Kugeln, Ag^{III} und As^{VI} : weiße Kugeln, F: graue Kugeln.

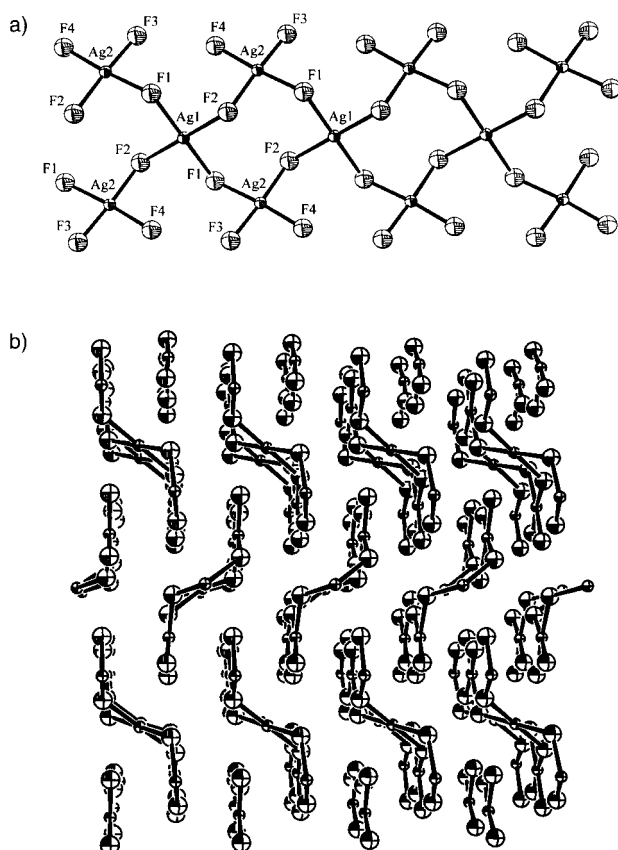


Abbildung 16. Ausschnitte aus der Kristallstruktur von $\text{Ag}[\text{AgF}_4]_2$. In dieser Struktur sind unendliche „Bänder“ in c -Richtung übereinander gestapelt. Die lokalen Koordinationsgeometrien der Ag^{II} - und der Ag^{III} -Zentren sind gestreckt-oktaedrisch. a) Ansicht eines Bandes; b) Stapelung der $\text{Ag}[\text{AgF}_4]_2$ -Bänder. Nachdruck mit freundlicher Genehmigung von N. Bartlett.

Wechselwirkungen bei 2.79–3.31 Å auf. Die einzigartigen $\text{Ag}[\text{AgF}_4]_2$ -Bänder sind entlang einer der kristallographischen Achsen gestapelt.

Die Struktur von Ag_2F_5 , eines weiteren binären, gemischt-valenten Ag-Fluorids, ist sehr kompliziert (Abbildung 17). Es gibt drei unterschiedliche Ag^{II} - und drei unterschiedliche Ag^{III} -Atome. Alle Ag^{II} -Kationen weisen die gleiche Koor-



Abbildung 17. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{AgF}][\text{AgF}_4]$. Die Ansicht zeigt eine unendliche $[\text{AgF}]^+$ -Zickzackkette, die von $[\text{AgF}_4]^-$ -Ionen umgeben ist. Die lokalen Koordinationsgeometrien der Ag^{II} - und der Ag^{III} -Zentren sind gestreckt-oktaedrisch bzw. quadratisch-planar. Ag^{II} und Ag^{III} : schwarze Kugeln, F: graue Kugeln.

dinationssphäre auf: ein gestauchtes Oktaeder mit zwei kurzen (2.006–2.033 Å) und vier langen Ag-F-Bindungen (2.14–2.58 Å). Die Ag^{II} -Kationen sind zu einer unendlichen gewinkelten $[\text{AgF}]^+$ -Kette ($\angle(\text{Ag-F-Ag}) = 144\text{--}145^\circ$, $\angle(\text{F-Ag-F}) = 176\text{--}180^\circ$) verknüpft. Diese Verbindung könnte etwa mit der Formel $[\text{AgF}][\text{AgF}_4]$ beschrieben werden. Alle Ag^{III} -Kationen befinden sich in einer typischen quadratisch-planaren Koordination mit vier F-Atomen im Abstand von 1.89–1.92 Å und zwei F-Atomen in deutlich größerem Abstand. Es wäre interessant, die magnetische Wechselwirkung zwischen den paramagnetischen Ag^{II} -Zentren zu untersuchen, doch leider wurden an Ag_2F_5 bislang keine magnetischen Messungen durchgeführt.

Wir wollen nun zwei weitere gemischtvalente Verbindungen vorstellen: nichtstöchiometrisches $\text{AgF}_{2+\delta}$ und $\text{CsAgF}_{3+\delta}$ ($0 < \delta < 1$). In diesem Abschnitt werden wir ein Fluorid mit echter intermediärer Valenz von Ag^{III} und Ag^{V} , das in der K_2PtCl_6 -Struktur kristallisierende paramagnetische $\text{Cs}_2\text{Ag}^{\text{IV}}\text{F}_6$, nicht behandeln.^[103]

Die Phasen der Formel $\text{CsAgF}_{3+\delta}$ bilden sich bei der thermischen Zersetzung von CsAgF_4 bei 370–500 °C.^[68, 92] Das bei 500 °C erhaltene $\text{CsAgF}_{3.53}$ kristallisiert in einem innenzentrierten tetragonalen System mit $a = 6.339$ und $c = 9.150$ Å. Formal handelt es sich um eine gemischtvalente rotbraune Verbindung, möglicherweise eine feste Lösung von CsAgF_3 und CsAgF_4 oder – wahrscheinlicher – um eine Verbindung mit einer CsAgF_3 -Defektstruktur (mit einer $\text{CsF}/\text{AgF}_2/\text{CsF}_2/\text{AgF}_2$ -Schichtfolge?). Bemerkenswerterweise lassen sich mit dieser Methode entsprechende $\text{MAgF}_{3+\delta}$ -Phasen für $\text{M} = \text{Rb}, \text{K}, \text{Na}$ nicht erhalten. Strukturelle, spektroskopische und magnetische Daten sowie die elektrische Leitfähigkeit liegen für die $\text{CsAgF}_{3+\delta}$ -Phasen nicht vor, diese Phasen wurden von anderen Arbeitsgruppen bislang noch nicht untersucht. Wahrscheinlich handelt es sich um eine disproportionierte Verbindung, wie sich dies aus IR-Spektren ergibt (das IR-Spektrum von $\text{CsAgF}_{3.53}$ lässt sich durch Überlagerung der Spektren von CsAgF_3 und CsAgF_4 erhalten). Es wäre hochinteressant, die Koexistenz von Ag^{II} und Ag^{III} in dieser Verbindung unter Veränderung des äußeren Drucks näher zu untersuchen.

Dieselbe Arbeitsgruppe behauptet, $\text{AgF}_{2+\delta}$ hergestellt zu haben, eine weitere nichtstöchiometrische Verbindung, die Silber in einer Oxidationsstufe nahe II enthält.^[81, 104] Die untersuchte $\text{AgF}_{2+\delta}$ ist aber nur im Bereich von $-0.09 < \delta < 0.01$ eine reine Phase. Weitere Daten liegen für diese Verbindung nicht vor. Die Existenz von $\text{AgF}_{1.91}$ erscheint uns nicht unwahrscheinlich. So ist bekannt, dass $\text{AgF}_{2.00}$ -Kristalle an der Oberfläche meist nichtstöchiometrisch sind und offenbar einen F-Unterschuss aufweisen.^[105] $\text{AgF}_{2.00}$ könnte sich langsam zersetzen und dabei F_2 freisetzen. Neil Bartlett (persönliche Mitteilung) kommentiert diese Möglichkeit wie folgt:

„Your comments on off-stoichiometry AgF_2 reminded me of work done in my lab in Vancouver in the mid-60's. My postdoctoral associate D. Stewart found that the action of F_2 on Ag^+ in anhydrous HF precipitated material of composition Ag_9F_{16} (i.e. $\text{AgF}_{1.78}$), whereas fluorination of silver nitrate in a bomb gave stoichiometric AgF_2 . Both materials gave the

same powder pattern, as far as line position was concerned, but some relative line intensities were different. I do still have X-ray photographs in my immediate possession. These show the orthorhombic cell of Ag_9F_{16} to be indistinguishable in size from that of AgF_2 ! I should add that the magnetic properties of Ag_9F_{16} are very similar to those of AgF_2 and the molar susceptibilities of Ag_9F_{16} and Ag_8F_{16} are essentially the same! I spoke on these findings at a 'Fluorine Meeting' sometime in the later 60's (2nd European Symposium on Fluorine Chemistry, Göttingen 1968). From time to time over the past 35 years I have had various people look at this problem. My coworker R. Hagiwara, in the early 90's, repeated D. Stewart's preparations and confirmed them, but we did not solve the structural problem posed by Ag_9F_{16} . That Ag^+ could be incorporated into the AgF_2 structure and not change the unit cell size defies common sense. Clearly this merits careful re-examination, and should not be given serious weight in one's thinking until the findings are beyond all doubt."

Nach unserem Wissen ist $\text{AgF}_{1.91}$ die einzige bisher bekannte formal gemischtvalente^[106] $\text{Ag}^{\text{II}}/\text{Ag}^{\text{I}}$ -Verbindung.

Es ist nun schwierig, im vorhinein abzuschätzen, ob hypothetische quaternäre $\text{Ag}^{\text{II}}/\text{Ag}^{\text{III}}$ - und $\text{Ag}^{\text{II}}/\text{Ag}^{\text{I}}$ -Fluoride einen deutlichen komproportionierten (intermediäre Valenz) oder eher einen disproportionierten (gemischtvalenten) Charakter haben. Wir werden dies in Abschnitt 3.6.2 näher behandeln.

Zum Abschluss unserer Abhandlung über die bekannten Ag^{II} - und Ag^{III} -Verbindungen möchten wir den Arbeitsgruppen, die diese unglaublich schwierige Arbeit ausgeführt haben, unseren Tribut zollen. In Deutschland waren es Hoppe und Müller, die die ersten Ag^{II} -Fluoride herstellten und deren Strukturen bestimmten. Über die Hälfte der bekannten Verbindungen stammt aus dieser Arbeitsgruppe. Wir haben schon die bedeutenden Beiträge von Bartlett erwähnt;^[107] wir möchten darüber hinaus die Arbeiten von Žemva hervorheben, der als erster erfolgreich Säure-Base-Reaktionen in wasserfreiem HF anwendete, um binäre Metallfluoride in hohen Oxidationsstufen herzustellen.

3.2. Zusammenfassende Analyse der Strukturdaten und des magnetischen Verhaltens binärer und ternärer Ag^{II} - und Ag^{III} -Fluoride

3.2.1. Bevorzugung bestimmter Koordinationsformen von Ag^{I} , Ag^{II} und Ag^{III} in einer Fluoridumgebung

Fassen wir die Koordinationspräferenzen von Ag^{II} und Ag^{III} in einer Fluoridumgebung, wie sich aus den umfangreichen, in den Abschnitten 3.1.1–3.1.6 präsentierten experimentellen Daten ergeben, zusammen. Die unterschiedlichen Arten der Koordination von Ag-Atomen durch F^- können verstanden werden, wenn man sie sich als Verzerrungsformen der oktaedrischen Koordination denkt. Eine solche zusammenfassende Sicht liefert eine Grundlage für qualitative Vergleiche zwischen linearer, gestauch-oktaedrischer, gestreckt-oktaedrischer und quadratisch-planarer Geometrie (die seltenen trigonal-bipyramidalen, pentagonal-bipyramidalen und tetragonal-pyramidalen Koordinationsformen behandeln wir

hier nicht). Einen quantitativen Vergleich macht der dimensionslose Verzerrungsparameter D möglich, der als das Verhältnis der Bindungslängen der axialen Koordinationspartner, R_{ax} , zu den Bindungslängen der äquatorialen Nachbarn, $R_{\text{äq}}$, in einem verzerrten Oktaeder definiert ist [Gl. (2)].

$$D = R_{\text{ax}}/R_{\text{äq}} \quad (2)$$

In Tabelle 5 geben wir verschiedene strukturelle Parameter für ausgewählte Ag^{II} - und Ag^{III} -Fluoride wie die axialen und die äquatorialen Bindungslängen, R_{ax} und $R_{\text{äq}}$,^[108] den Verzerrungsparameter D und den kürzesten Abstand zwischen zwei Ag^{II} - oder zwei Ag^{III} -Zentren, $R(\text{Ag}-\text{Ag})$, an. Daten von Strukturen, die aus den DFT-Rechnungen (siehe Abschnitt 3.3) stammen, wurden mit aufgenommen.

Tabelle 5. Zusammenstellung der axialen und äquatorialen Bindungslängen R_{ax} bzw. $R_{\text{äq}}$ in Ag^{II} - und Ag^{III} -Fluoridkomplexen mit verzerrt-oktaedrischer Koordination. Auch die Verzerrungsparameter $D = R_{\text{ax}}/R_{\text{äq}}$ und der kürzeste Ag-Ag-Abstand $R(\text{Ag}-\text{Ag})$ sowie die Strukturen aus den Optimierungen der DFT-Rechnungen sind aufgenommen.

Verbindung	R_{ax} [Å]	$R_{\text{äq}}$ [Å]	D	$R(\text{Ag}-\text{Ag})$ [Å]
<i>Ag^{II}-Verbindungen:</i>				
<i>experimentell</i>				
[AgF]AgF ₄	2.006–2.033	2.14–2.58	0.78–0.94	3.825
[AgF]AsF ₆	1.995–2.004	2.394–2.439	0.83	3.795
[AgF]IrF ₆	1.977–2.014	2.311–2.467	0.84	3.817
[AgF]AuF ₆	2.072–2.162	2.484	0.85	3.800
[AgF]AuF ₄	1.967 ^[a]			3.933 ^[a]
[AgF] ₂ [AgF ₄][AsF ₆]	2.003	2.32–2.34	0.86	3.903
[AgF]BF ₄	2.002–2.009	2.327–2.330	0.86	4.011
CsAgFeF ₆	2.04–2.05	2.27–2.30	0.89	3.67
CsAgAlF ₆	2.06–2.08	2.29	0.90	3.69
Ag(M') ₂ M ₃ ^{IV} F ₂₀	2.072–2.103	2.28–2.31	0.91	4.175
Cs ₂ AgF ₄	2.128	2.29	0.93	4.580
KAgF ₃	2.075	2.201	0.94	4.402
<i>ideales Oktaeder</i>				
NaAgZr ₂ F ₁₁	2.048–2.182	2.339	1.07–1.14	5.701
Ag ₃ Zr ₂ F ₁₄	1.981–2.076			3.963
Ag ₃ Hf ₂ F ₁₄	1) 2.354, 2) 1.997–2.147	1) 2.066, 2) 2.608–2.788	1) 1.14, 2) 0.74–0.79	3.972
α -Ag ^{II} [SbF ₆] ₂	2.431	2.095–2.132	1.15	5.224
Ag ^{III} [BiF ₆] ₂	2.440	2.096–2.122	1.16	5.218
Ag ^{III} [NbF ₆] ₂				5.207
Ag ^{III} [TaF ₆] ₂	2.367	2.030–2.067	1.16	5.198
RbAgF ₃	2.42	2.06–2.10	1.16	4.220
CsAgF ₃	2.51	2.07–2.13	1.20	4.260
[AgF]RuF ₆	2.548–2.659	2.007–2.018, 2.140–2.158	1.21–1.29	3.940
AgF ₂	2.584	2.068–2.074	1.25	3.776
CdAgF ₄ (KBrF ₄ -Str.)		ca. 2.05		3.833
BaAgF ₄ (KBrF ₄ -Str.)		ca. 2.05		4.264
<i>Ag^{III}-Verbindungen:</i>				
<i>experimentell</i>				
AgF ₃	2.540	1.863–1.990	1.28–1.36	3.500
[AgF]AgF ₄	1.890–1.927	2.635–3.320	1.38–1.74	3.726
[AgF] ₂ [AgF ₄][AsF ₆]	2.61	1.80–1.81	1.45	7.806
XeF ₅ AgF ₄	2.921	1.902	1.54	3.955
KAgF ₄	ca.3.08	1.889	1.63	4.134
<i>berechnet</i>				
KAgF ₄ (NaAlF ₄ -Str.)	1.989	2.012	0.99	4.024
RbAgF ₄ (NaAlF ₄ -Str.)	1.983	2.024	0.98	4.048
CsAgF ₄ (NaAlF ₄ -Str.)	1.972	2.047	0.96	4.098

[a] Unter der Annahme des [CuF][AuF₄]-Strukturtyps berechnet.

Ganz deutlich weist das Ag^{II} -Zentrum in den verschiedenen binären und ternären Fluoridverbindungen eine faszinierende Flexibilität gegenüber Jahn-Teller-Verzerrungen der idealen oktaedrischen Geometrie auf. Der Verzerrungsparameter D reicht von 0.78 (lineare Koordination) über 0.94 (gestauchtes Oktaeder) und 1.07 (gestrecktes Oktaeder) bis 1.25 (quadratisch-planar). Der Übergang zwischen dem gestauchten und dem gestreckten Oktaeder ist recht kontinuierlich (Abbildung 18). Bei Ag^{III} -Verbindungen mit der typischen quadratisch-planaren Koordination nimmt D üblicherweise sehr große Werte an (1.45–1.63).

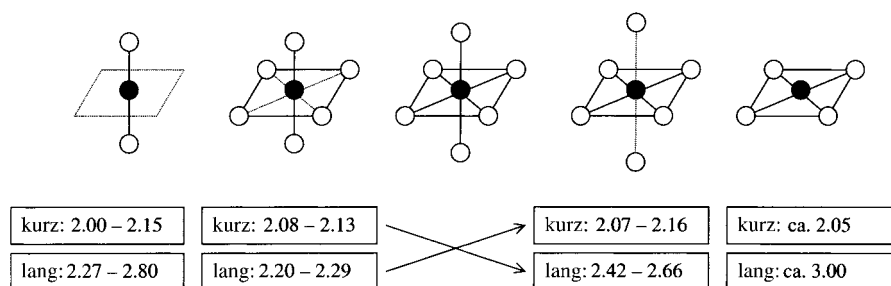


Abbildung 18. Ag^{II} -F-Bindungslängen [Å] in verschiedenen geometrischen Umgebungen.

Die Affinität von Ag-Zentren gegenüber F^- -Ionen nimmt offensichtlich mit anwachsender formaler Ag-Oxidationsstufe zu. Ag^{III} ist eine sehr starke Lewis-Säure, die praktisch nur in anionischer Form als $[\text{AgF}_4]^-$ oder $[\text{AgF}_6]^{3-}$ auftritt. Ag^{I} ist hingegen eine sehr schwache Lewis-Säure, die üblicherweise als isoliertes Kation auftritt.

Die Vielfalt der Kristallstrukturen binärer und ternärer Ag^{II} -Fluoride ist sehr interessant. Ag^{II} kann als Kation, als neutrale Spezies und als Anion auftreten, wie dies die folgenden Beispiele zeigen:

- 1) isolierte Ag^{II} -Kationen wie in $\text{Ag}[\text{BiF}_6]_2$
- 2) $[\text{AgF}]^+$ in linearen Ketten (zwei starke Ag-F-Bindungen)
- 3) isolierte $[\text{Ag}_2\text{F}_3]^+$ -Ionen
- 4) $[\text{AgF}_2]^0$ in AgF_2 -Schichten mit gestreckter oktaedrischer Koordination (vier starke Bindungen, aber die F-Atome werden auch von anderen Ag-Atomen koordiniert) oder in isolierten $[\text{AgF}_2]^0$ -Einheiten
- 5) $[\text{AgF}_4]^{2-}$ in Form von isolierten Quadraten (vier starke Bindungen) oder in AgF_2 -Schichten mit gestauchter oktaedrischer Koordination (zwei starke Bindungen und vier schwache Bindungen, wobei F-Atome auch von anderen Ag-Atomen koordiniert werden)

Es ist sehr wichtig, dieses chamäleonartige, amphotere Verhalten von Ag^{II} in unterschiedlichen Fluoridumgebungen zu verstehen, um dann in der Lage zu sein, es in geeigneter Weise zu beeinflussen. Wir hoffen, dieses Ziel zu erreichen, indem wir die elektronische Struktur mehrerer strukturell wohlcharakterisierter Ag^{II} - und Ag^{III} -Verbindungen analysieren (Abschnitt 3.3).

3.2.2. Zusammenfassung des magnetischen Verhaltens von Silberfluoriden

Das magnetische Verhalten der Ag^{II} -Fluoride ist sehr vielfältig. Zweifelsohne hängen der Austausch und der

Superaustausch stark vom Abstand zwischen den Ag^{II} -Zentren ab und von der Art und Weise, wie diese über die F^- -Ionen miteinander verknüpft sind. Abbildung 19 zeigt eine Übersicht über die Ag-Ag-Abstände in verschiedenen Ag^{I} -, Ag^{II} - und Ag^{III} -Fluoriden. Der kürzeste Ag-Ag-Abstand in magnetisch verdünnten $\text{Ag}^{\text{II}}(\text{d}^9)$ -Fluoriden liegt im Bereich von 5.1–5.5 Å. Bei diesen Verbindungen handelt es sich um Paramagneten. In Verbindungen mit $[\text{AgF}_2]_\infty$ -Schichten beträgt der Ag-Ag-Abstand 4.2–4.6 Å. Die meisten dieser Substanzen sind schwache Antiferromagneten; die Neél-Temperaturen T_N steigen nicht über 80 K. Eine Ausnahme ist AgF_2 . Es ist ein schwacher Ferromagnet mit einem Ag-Ag-Abstand von 3.78 Å und Ag-F-Ag-Winkeln von 118–130°. Aber auch in dieser Verbindung gibt es unterhalb der Curie-Temperatur T_C antiferromagnetische Ordnung (man beachte, dass sowohl die Curie-Temperatur des Ferromagneten AgF_2 als auch die Neél-Temperaturen antiferromagnetischer Fluoride mit den kürzesten Ag-Ag-Abständen korrelieren; siehe Abbildung 29 und Abschnitt 3.6.1). Verbindungen, die iso-

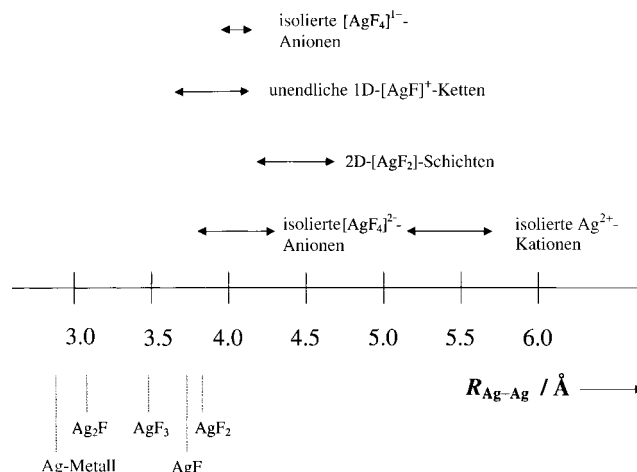


Abbildung 19. Die kürzesten Ag-Ag-Abstände in verschiedenen Ag-Fluoriden.

lierte $[\text{AgF}_4]^{2-}$ -Ionen enthalten, weisen Ag-Ag-Abstände von 3.8–4.3 Å auf. Auch diese Ionen sind noch paramagnetisch, wahrscheinlich wegen zueinander senkrechten Orientierung der halbgefüllten $x^2 - y^2$ -Orbitale an benachbarten Ag-Zentren. Festkörper mit $[\text{AgF}]^+$ -Ketten weisen Ag-Ag-Abstände von 3.7–4.2 Å auf. Die meisten von ihnen (sowohl jene mit linearen als auch jene mit gewinkelten $[\text{AgF}]^+$ -Ketten und „kurzen“ Ag-Ag-Abständen von 4.0–4.2 Å) sind temperaturunabhängige Paramagneten. Einige dieser Verbindungen könnten bei niedrigen Temperaturen zu einer Peierls-Verzerrung neigen (was zu einer diamagnetischen Phase führen würde). $\text{Ag}^{\text{III}}(\text{d}^8)$ -Verbindungen enthalten isolierte $[\text{AgF}_4]^-$ -Ionen mit einem kürzesten Ag-Ag-Abstand von etwa 4.0 Å (was für eine signifikante Überlappung noch zu groß ist). Sie sind diamagnetisch. AgF und ternäre $\text{Ag}^{\text{I}}(\text{d}^{10})$ -Fluoride haben kürzeste Ag-Ag-Abstände von etwa 2.9–3.5 Å und sind diamagnetisch.

3.3. DFT-Bandstrukturechnungen für ausgewählte binäre und ternäre Ag^I-, Ag^{II}- und Ag^{III}-Fluoride

Um die elektronische Struktur binärer und ternärer Ag^I-, Ag^{II}- und Ag^{III}-Fluoride in geometrisch unterschiedlichen Umgebungen zu bestimmen, haben wir DFT-Bandstrukturechnungen für eine Auswahl strukturell charakterisierter binärer und ternärer Fluoride durchgeführt. Unser hauptsächlichstes Interesse liegt bei ausgedehnten ein- und zweidimensionalen Strukturen, die Ag^{II} enthalten. Solche Verbindungen könnten im Prinzip ein halbgefülltes Band aufweisen und somit möglicherweise metallisch sein. Deshalb haben wir für die DFT-Rechnungen die folgenden Verbindungen ausgewählt: 1) [AgF][BF₄] als Verbindung mit einer linearen [AgF]⁺-Kette, 2) CsAgF₃ als eine Verbindung mit AgF₂-Schichten und gestreckter oktaedrischer Koordination des Ag-Zentrums, 3) Cs₂AgF₄ mit einer unverzerrten K₂NiF₄-Struktur und 4) AgF₂ mit einer gefalteten Schichtstruktur. Für eine umfassende Bewertung der Ag^{II}-Verbindungen haben wir auch Rechnungen für Ag^{III}- und Ag^I-Verbindungen durchgeführt: 5) KAgF₄ als Beispiel für eine Verbindung mit einem isolierten Ag^{III}-Zentrum in Form von [AgF₄]⁻-Ionen und 6) AgF (Ag^I-Fluorid). Darüber hinaus haben wir Daten berechnet für 7) die hypothetische, in der NaAlF₄-Struktur (*Z* = 1) optimierte Form von KAgF₄.

In der Literatur konnten wir keine Rechnungen zu den elektronischen Strukturen von Ag^{II}- und Ag^{III}-Fluoriden im festen Zustand finden.

3.3.1. Rechenmethoden

Die Rechnungen nach der Dichtefunktionaltheorie (DFT) wurden mit dem Vienna Ab Initio Simulation Package (VASP)^[109, 110] in der Version 4.4 durchgeführt. Dieses Programm führt ionische und elektronische Optimierungen unter Nutzung von weichen und ultraweichen Vanderbilt-Potentialen durch, um die Elektron-Ion-Wechselwirkungen zu be-

schreiben. VASP benutzt sehr effektive Matrixdiagonalisierungsschemata und die Pulay-Mischung, um den elektronischen Grundzustand zu ermitteln. Damit ist es möglich, die Zahl der ebenen Wellen im Basissatz zu verringern, was viel Rechenzeit spart.

Die elektronischen Wellenfunktionen wurden zu ebenen Wellen expandiert, wobei für die elektronischen Minimierungen (Berechnung der Zustandsdichte (density of states, DOS)) typischerweise ein Cutoff von 500 ± 100 eV verwendet wurde. Eine Energiedifferenz von 1 × 10⁻³ eV pro Elementarzelle zwischen zwei Rechencyclen wurde als Endkriterium sowohl für die elektronischen als auch für die ionischen Minimierungen gewählt. Für die ionischen Minimierungen haben wir einen Algorithmus verwendet, der mit konjugierten Gradienten arbeitet. Die abschließenden DOS-Rechnungen wurden stets mit der höchsten Präzision (der Cutoff wurde auf 130 % des typischen Wertes gesetzt) und der größten Zahl von *k*-Punkten durchgeführt. Wir haben die automatisierten Monkhorst-Pack-Schemata für die Erzeugung von *k*-Punkten benutzt. Für alle Atome wurden die in VASP 4.0 enthaltenen Standard-Pseudopotentiale ohne weitere Modifikationen benutzt. Unsere Rechnungen wurden nicht unter Spinpolarisation durchgeführt.

Bei unserer Analyse müssen wir die einzelnen Beiträge verschiedener Atomorbitale zur Gesamt-DOS kennen, um so das Ausmaß des ionischen oder kovalenten Charakters der Ag-F-Bindung bestimmen zu können.^[111] Alle atomaren Beiträge zur DOS sind, falls nicht anders angegeben, für ein Atom des entsprechenden Typs gezeigt und die Gesamt-DOS jeweils für eine Formeleinheit (*Z* = 1).

Die Ergebnisse unserer Rechnungen sind in den Abbildungen 21–27 dargestellt. In jeder Abbildung werden die Zustandsdichte (DOS) und die verschiedenen Beiträge dazu dargestellt. In unseren Rechnungen steckt enorm viel Information; wir haben versucht, die wichtigsten Merkmale in numerischer Form in Tabelle 6 zusammenzufassen. Um die Interpretation der Ergebnisse zu erleichtern, zeigen wir

Tabelle 6. Ein Vergleich der wichtigen Parameter einiger binärer und ternärer Ag^I-, Ag^{II}- und Ag^{III}-Fluoride im festen Zustand (Ergebnisse von DFT-Rechnungen mit ebenen Wellen und Pseudopotentialen): chemische Formel, formale Ag-Oxidationsstufe (OS), Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle (*Z*), Gesamtenergie pro Formeleinheit (*E* [eVFE⁻¹]), Energie des Fermi-Niveaus (*E*_F [eV]), Gesamt-DOS am Fermi-Niveau (DOS_F [Zustände(eVFE⁻¹)]), der d⁹-Besetzung entsprechende Zustandsdichte (DOS_{1/2}), prozentuale Zusammensetzung der DOS_{1/2} (Ag_{1/2}, F_{1/2}, Dot_{1/2} (Dot = Dotand)), Ag_{1/2}:F_{1/2}-Verhältnis, maximale Aufspaltung der F(p)- und Ag(d)-Niveaus (Δ*E*_{split} [eV]) und Dispersion des d⁹-d¹⁰-Bandes (Δ*E*_{disp} [eV]). Bei Verbindungen mit zwei Arten von F-Atomen (F(1), F(2)) sind auch die prozentualen Beiträge von F(1) und F(2) zu DOS_{1/2} einzeln aufgeführt.

chemische Formel	AgF	AgF ₂	CsAgF ₃	Cs ₂ AgF ₄	[AgF]BF ₄	KAgF ₄	KAgF ₄ ^[a]
OS	+1	+2	+2	+2	+2	+3	+3
<i>Z</i>	4	4	4	2	2	4	1
<i>E</i> [eVFE ⁻¹]	−7.73	−11.60	−21.29	−30.20	−37.56	−24.40	−23.89
<i>E</i> _F [eV]	−0.28	−0.72	−2.63	−2.96	−2.21	−2.02 ^[b]	−1.23
DOS _F [Zustände(eVFE ⁻¹)]	0.000	1.114	0.997	2.596	1.070	0.000	n.b. ^[c]
DOS _{1/2} [Zustände(eVFE ⁻¹)]	3.210 ^[d]	1.114	0.997	2.596	1.070	5.710 ^[e]	n.b.
Ag _{1/2} [%]	81	65	71	61	71	34	n.b.
F(1) [%]	–	–	15	19	16	–	n.b.
F(2) [%]	–	–	8	10	13	–	n.b.
F _{1/2} [%]	19	35	23	29	29	64	n.b.
Dot _{1/2} [%]	–	–	6 (Cs)	10 (Cs)	0 (B)	–	n.b.
Ag _{1/2} :F _{1/2}	4.26	1.86	3.09	2.10	2.45	0.53	n.b.
Δ <i>E</i> _{split} [eV]	5.6	7.5	6.2	5.4	8.4	8.0	n.b.
Δ <i>E</i> _{disp} [eV]	0.7	1.5	1.5	1.0	1.4	0.3	n.b.

[a] In der NaAlF₄-Struktur optimiert. [b] In der Mitte zwischen dem höchsten gefüllten (−2.94 eV) und dem niedrigsten ungefüllten Band (−1.09 eV). [c] n.b. = nicht bestimmt. [d] Bei −0.607 eV. [e] Bei −3.157 eV.

in Abbildung 20 zunächst das bekannte Diagramm der Aufspaltung der Elektronenniveaus der Metallatome in den unterschiedlich verzerrten oktaedrischen Ligandenfeldern. Dabei wurde angenommen, dass ein schwacher π -Elektronen-Donorligand wie F^- mit dem Metallatom sowohl eine

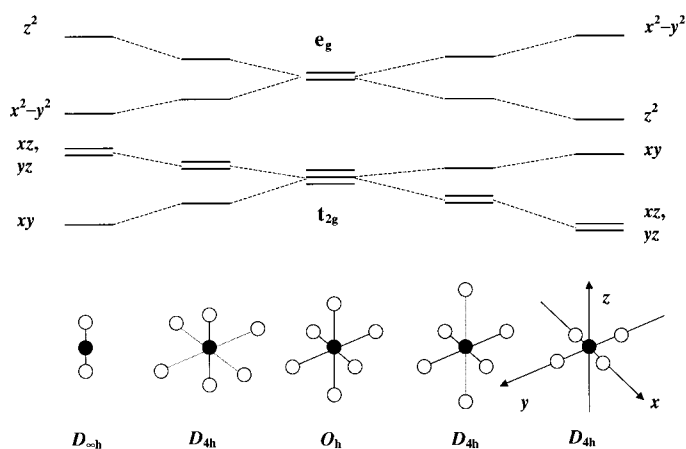


Abbildung 20. Energiediagramm der d-Blockniveaus eines Übergangsmetalls in einem unverzerrten und in einem verzerrten oktaedrischen Ligandenfeld unter der Voraussetzung, dass ein schwach elektronenliefernder Ligand sowohl σ - als auch π -Bindungen mit dem Metall bildet. Der apicale Abstand (z) nimmt von links nach rechts zu, und die äquatorialen Abstände (x, y) nehmen ab.

σ - als auch eine π -Bindung eingeht. Der axiale Abstand (z) nimmt von links nach rechts zu, die äquatorialen Abstände (x, y) nehmen ab. Im Oktaeder der Symmetrie O_h sind die Abstände natürlich gleich. Das e_{2g} -Niveau spaltet sich entlang einer solchen Verzerrungskordinate (von links nach rechts) auf, wobei die wichtige z^2 -Komponente in der Energiesystematik abgesenkt und die $x^2 - y^2$ -Komponente angehoben wird. Der t_{2g} -Satz der O_h -Symmetrie transformiert in D_{4h} zu $e + a$. Die Stärke der π -Bindung bestimmt das Ausmaß der Aufspaltung der e - und a -Sätze. Das Diagramm ist nur schematisch, Abweichungen von diesem allgemeinen Bild sind möglich. Beispielsweise könnte das xy -Niveau bei einer quadratisch-planaren Koordination (in Abhängigkeit von der relativen Stärke der σ - und der π -Bindungen) auch oberhalb des z^2 -Niveaus liegen, und die xz - und yz -Niveaus könnten sich bei einer linearen Koordination auch oberhalb des $x^2 - y^2$ -Niveaus befinden.

Wichtig ist, dass die z^2 -Niveaus bei Verbindungen mit einer gestaucht-oktaedrischen (oder fast linearen) Koordination des Ag-Zentrums das oberste Band bilden werden (das im Falle von $Ag^{III}(d^8)$ leer und im Falle von $Ag^{II}(d^9)$ halbgefüllt ist), während bei Verbindungen mit gestreckt-oktaedrischer (oder nahezu quadratisch-planarer) Koordination des Ag-Zentrums das oberste Band aus $x^2 - y^2$ -Niveaus aufgebaut ist.

3.3.2. Die elektronische Struktur von AgF , einer Ag^I -Verbindung

Zur Kalibrierung fangen wir mit einem einfachen kubischen Ag^I -Halogenid an. AgF kristallisiert in der NaCl-Struktur ($Z=4$). Jedes Ag^+ -Ion ist von sechs F^- -Ionen in einem Abstand von 2.467 Å umgeben. Die elektronische

Struktur von AgF war bereits Gegenstand mehrerer theoretischer Untersuchungen.^[11, 112–115]

Unsere Ergebnisse (Abbildung 21) entsprechen in ihren wesentlichen Merkmalen den in der Literatur dokumentierten Ergebnissen.^[11] Im Falle von AgF erkennt man mehrere

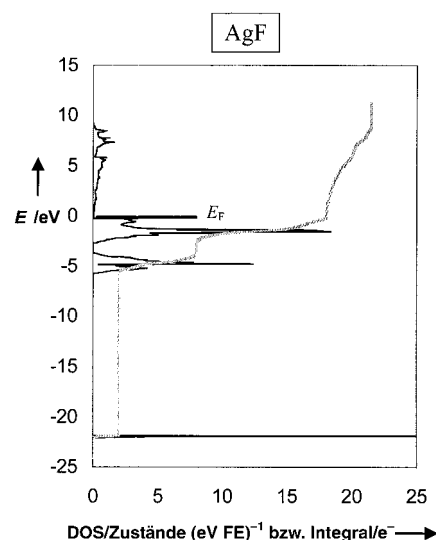


Abbildung 21. Gesamt-DOS von AgF (schwarze Kurve) und ihr Integral (graue Kurve).

Gruppen von Zuständen, die ihre Schwerpunkte in etwa bei 1) -22 , 2) -5 , 3) -2 (Valenzband), 4) $+5$ (Leitungsband) und 5) $+7.5$ eV haben. Die Analyse der verschiedenen atomaren Beiträge zur DOS und die Integration der DOS erlauben es uns, eine Klassifizierung vorzunehmen in die hauptsächlich aus $F(2s)$ -Niveaus aufgebaute, auf der Energieskala sehr enge Gruppe von Zuständen bei -22 eV (Gruppe 1) und in die recht breiten Bänder bei $+5$ bis $+7.5$ eV (Gruppen 4 und 5), die hauptsächlich von $Ag(5s)$ und $Ag(5p)$ stammen.^[116] Die beiden verbleibenden Gruppen von Zuständen erstrecken sich über den Energiebereich von -5.8 bis -0.2 eV. Die erste (Gruppe 2) befindet sich bei -3.7 bis -5.8 eV und wird von $F(p)$ dominiert; die zweite (Gruppe 3) bei -0.2 bis -2.6 eV (Valenzband) setzt sich hauptsächlich aus $Ag(d)$ -Zuständen zusammen.

Ähnlich wie die Ergebnisse von Onwuagba^[11] zeigen auch unsere Rechnungen, dass es keine bedeutende Bandlücke zwischen dem Valenz- und dem Leitungsband gibt. Dies ist auf die große Breite des $Ag(s)$ -Bandes zurückzuführen, das fast in die obersten $Ag(d)$ -Bänder ragt. Dies ist in der Tat ein Problem (und vielleicht eine Schwäche der DFT-Rechnungen), denn AgF ist in jedem Falle ein Halbleiter mit einer beträchtlichen indirekten Bandlücke von 2.7–2.8 eV.^[117] Die DOS in der Nähe des oberen Endes des Valenzbandes (0.1 eV unterhalb des Fermi-Niveaus E_F) besteht zu 76 % aus $Ag(d)$ - und zu 23 % aus $F(p)$ -Zuständen.

Die Abbildungen 22a–c zeigen in einem kleineren Energiefenster (-10 bis $+1$ eV), das so gewählt wurde, dass die niedrig liegenden $F(s)$ -Niveaus und das Leitungsband wegfallen, die Gesamt-DOS von AgF und die wichtigsten Beiträge: $Ag(d)$ und $F(p)$. Um den Vergleich mit anderen Silberfluoriden zu erleichtern, werden wir in den folgenden

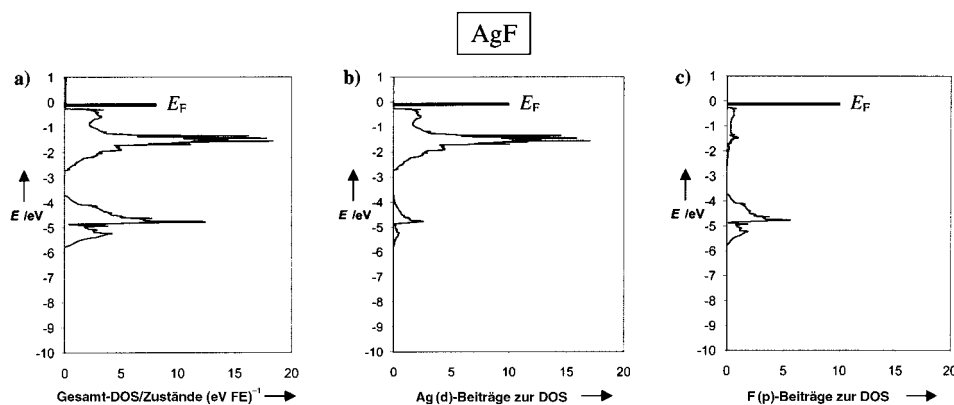


Abbildung 22. Gesamt-DOS von AgF (a) sowie die Einzelbeiträge der Ag(d)- (b) und der F(p)-Zustände (c) jeweils im Energiebereich von -10 bis $+1$ eV.

Abbildungen die Gesamt-DOS und die Ag(d)- und F(p)-Beiträge immer in genau diesem Energiefenster zeigen.

Welche Beweise lassen sich aus den Rechnungen für oder gegen die Annahme, dass AgF ionisch aufgebaut ist, ableiten? Es gibt eine Bandlücke von etwa 1.1 eV zwischen den obersten F(p)- und den untersten Ag(d)-Zuständen (Abbildung 22a). Nur 10 % aller Ag(s,p,d)-Zustände gehen in das F(p)-Band ein, während 76 % aller Ag(s,p,d)-Zustände sich im Ag(d)-Band wiederfinden. Die verbleibenden Ag(s,p,d)-Zustände befinden sich im Leitungsband (14 %); ihr Beitrag zu den F(s)-Bändern ist vernachlässigbar. Insgesamt ist die Mischung von F- und Ag-Zuständen vergleichsweise schwach: Der Beitrag der Ag(d)-Zustände zum F(p)-Band ist wie auch der Beitrag der F(p)-Zustände zum Ag(d)-Band recht gering. Auf der Grundlage dieser Befunde schlagen wir vor, dass die Bindung in AgF tatsächlich überwiegend ionischen Charakter aufweist und dass sich diese Verbindung gut als $[\text{Ag}^+\text{F}^-]$ beschreiben lässt.

Aber selbst AgF zeigt einen gewissen Grad an Kovalenz; man erinnere sich an die oben angegebene Zusammensetzung der oberen Zustände des Valenzbandes aus 76 % Ag(d) und 23 % F(p). Der menschliche Verstand neigt sehr dazu, Sachverhalte wie diesen gedanklich stark zu vereinfachen, doch es gibt keine absolute Trennung zwischen ionischer und kovalenter Bindung, eine Situation, die wir von H_2 her kennen. Es gibt nur mehr oder weniger ionische oder kovalente Verbindungen – AgF ist näher am ionischen Grenzfalle.

3.3.3. Die elektronische Struktur von AgF_2 , einer Ag^{II} -Verbindung

Die Kristallstruktur von AgF_2 besteht aus gefalteten Schichten der Stöchiometrie AgF_2 (siehe Abbildung 10). Die DOS dieser interessanten Verbindung (Abbil-

dung 23a–c) weist im Bereich von -7.5 bis $+0.1$ eV Zustände mit gemischtem Ag(d)/F(p)-Charakter auf. Im Bereich von -7.5 bis -3.5 eV findet man Zustände, die stark gemischten Ag(d)/F(p)-Charakter aufweisen, aber von F(p) dominiert werden. Den umgekehrten Fall findet man im oberen Band, das bei -3.4 bis $+0.1$ eV liegt und das sich hauptsächlich aus Ag(d) mit starker Beimischung von F(p) zusammensetzt. Wenn hier das normale Bild der Metall-Ligand-Bindung gilt, dann sind die Ag(d)/F(p)-Wellenfunktionen in den unteren Zuständen des

ersteren Bandes Ag-F-bindend^[118] und die entsprechenden Orbitale in den obersten Zuständen des letzteren Bandes Ag-F-antibindend. Umfangreiche Erfahrungen aus der Molekülchemie und die Ergebnisse der Störungstheorie sprechen für eine solche Einstufung.^[119] In der folgenden Diskussion werden wir entsprechende Zuordnungen des Bindungscharakters für verschiedene Gruppen von Zuständen treffen.

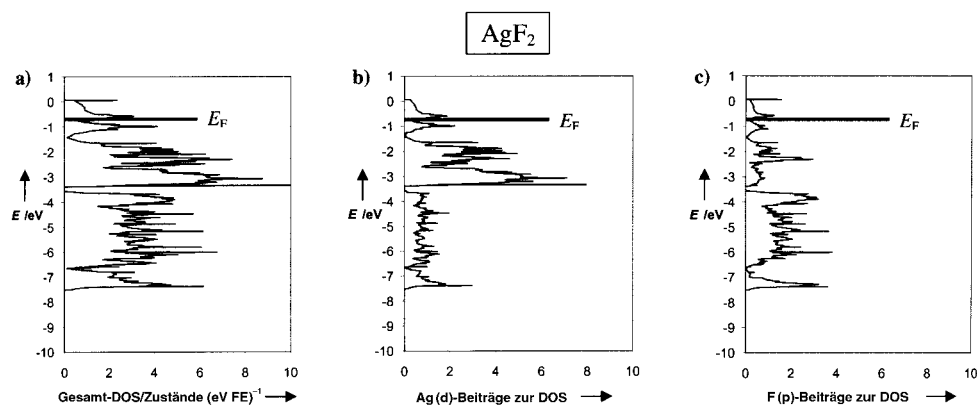


Abbildung 23. Gesamt-DOS von AgF_2 (a) sowie die Einzelbeiträge der Ag(d)- (b) und der F(p)-Zustände (c) jeweils im Energiebereich von -10 bis $+1$ eV.

Es gibt Hinweise auf einen bedeutenden kovalenten Beitrag zur Bindung in AgF_2 . Der gesamte Beitrag der Ag(s,p,d)-Zustände zum „F(p)“-Band ist größer als in AgF, was umgekehrt auch für den Anteil der F-Zustände im „Ag(d)“-Band gilt. So befinden sich 30 % der gesamten Ag(s,p,d)-Zustände im „F(p)“-Band und 57 % der Ag(s,p,d)-Zustände im „Ag(d)“-Band. Die verbleibenden Ag(s,p,d)-Zustände befinden sich im Leitungsband (12 %) und im „F(s)“-Band (1 %). Die Mischung der F(p)- und der Ag(d)-Zustände in AgF_2 ist eindeutig stärker als in AgF.

Das oberste $\sigma^*(x^2 - y^2)$ -Band ist deutlich vom Rest des Ag(d)-Blocks abgespalten. Es ist halbgefüllt und in zwei Teile getrennt, die DOS-Peaks bei -1.0 und -0.6 eV geben. Dies ist sicherlich nicht eine Folge der beiden leicht differierenden Ag-F-Bindungslängen von 2.068 und 2.074 Å; wahrscheinlich liegt die Ursache dieser Aufspaltung des $x^2 - y^2$ -Bandes in der Faltung der AgF_2 -Schichten. Das Fermi-Niveau E_F liegt in einem Bereich mit einer hohen DOS, was auf einen metalli-

schen Charakter hindeutet. Eine Rechnung unter Spinpolarisation wäre notwendig, um diese Vermutung zu bestätigen.^[120] Experimenten zufolge ist AgF_2 ein Ferromagnet mit verkippten Spins.

3.3.4. Die elektronische Struktur von KAgF_4 , einer Ag^{III} -Verbindung

KAgF_4 und BaAgF_4 sind isotype KBrF_4 -artige Strukturen (siehe Abbildung 12), die isolierte $\text{Ag}^{\text{III}}/\text{Ag}^{\text{II}}$ -Zentren in Form von quadratisch-planaren $[\text{AgF}_4]^-$ - bzw. $[\text{AgF}_4]^{2-}$ -Ionen enthalten. BaAgF_4 enthält magnetisch isolierte Ag^{II} -Zentren und ist paramagnetisch. KAgF_4 ist diamagnetisch. Leider wurde die Struktur von BaAgF_4 noch nicht verfeinert; wir haben nur die DOS von KAgF_4 berechnet. Diese DOS (Abbildung 24 a–c) besteht im gezeigten Energiebereich von -9.0

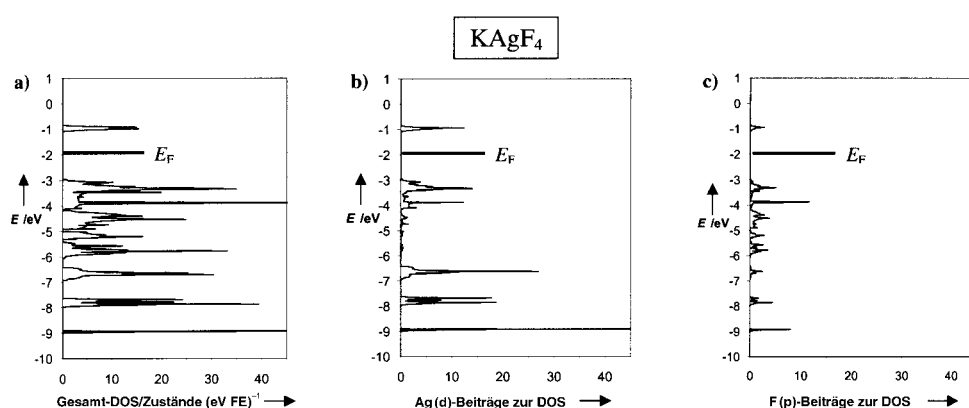


Abbildung 24. Gesamt-DOS von KAgF_4 (a) sowie die Einzelbeiträge der Ag(d) - (b) und der F(p) -Zustände (c) jeweils im Energiebereich von -10 bis $+1$ eV. Der Beitrag der F(p) -Zustände bezieht sich auf ein F-Atom.

bis -0.7 eV aus scharfen Peaks (unterhalb dieses Bereiches liegen weitere F-Zustände). Das scharfe Profil des Bandes ist charakteristisch für eine molekulare Verbindung, es zeigt Bänder mit geringer Dispersion bei spezifischen (molekularen) Niveaus. Es gibt auch (oberhalb des gezeigten Energiefensters) eine Gruppe von leeren Ag(s) - und Ag(p) -Zuständen bei $+3.0$ bis $+7.5$ eV. Wie auch bei den Ag^{II} -Verbindungen sind die Ag(d) - und F(p) -Zustände in vielen der scharfen molekularen Bänder stark miteinander gemischt.

Die wahrscheinlich interessanteste Eigenschaft von KAgF_4 ist die Tatsache, dass die „molekular anmutende“ DOS im Bereich der bindenden Ag/F -Zustände (-6.5 bis -9.0 eV) von Ag(d) -Zuständen dominiert wird, während in den obersten antibindenden Ag/F -Zuständen (der scharfe Peak in der DOS bei -0.7 eV, nicht gefüllt) ein kleiner Überschuss an F(2p) -Orbitalen besteht (in Abbildung 24c ist der Beitrag eines F-Atoms gezeigt, insgesamt gibt es vier F-Atome). Das klassische Bild, wie es für ionische anorganische Verbindungen benutzt wird (die Zustände, die von den Orbitalen der Hauptgruppenliganden stammen, liegen unterhalb des d-Blocks des Metallatoms) und das eine ionische Formulierung für KAgF_4 als $\text{K}^+\text{Ag}^{\text{III}}(\text{F}^-)_4$ implizieren würde, muss hier modifiziert werden.

Die Ag-F -Bindung im KAgF_4 weist bedeutende kovalente Anteile auf. Sowohl aus AgF_3 als auch aus KAgF_4 wird (bei

$+20$ bzw. etwa $+370^\circ\text{C}$) molekulares F_2 freigesetzt. Theoretischen Betrachtungen (aber auch einem Überblick über die Chemie) zufolge ist Ag^{III} in der Lage, Löcher im F(p) -Band zu erzeugen.^[121] Dies ist, gelinde gesagt, ein äußerst seltener Fall in der Übergangsmetallchemie.^[122]

Die oberste Gruppe von aus $x^2 - y^2$ -Orbitalen aufgebauten σ^* -Zuständen (der scharfe DOS-Peak bei etwa -0.9 eV) ist nicht gefüllt, wie dies für eine molekulare quadratisch-planare Verbindung erwartet wird. Die berechnete Bandlücke zwischen den besetzten z^2 - und den unbesetzten $x^2 - y^2$ -Niveaus beträgt etwa 2.0 eV. Sie ist damit kleiner als die experimentell bestimmte optische Bandlücke von etwa 3 eV (die Verbindung ist gelb, d.h., sie absorbiert im Violetten). Gemäß unseren Rechnungen sollte KAgF_4 ein Isolator sein, was mit dem Experiment in Übereinstimmung steht.

Es war für uns von Interesse, den Energieunterschied, der sich beim Übergang von KAgF_4 vom KBrF_4 - in den NaAlF_4 -Strukturtyp ergibt, zu bestimmen. Im NaAlF_4 -Strukturtyp wäre KAgF_4 eine zweidimensionale Verbindung, die AgF_2 - und KF_2 -Schichten enthält (Abbildung 13).^[123] Wir haben KAgF_4 in der NaAlF_4 -Struktur optimiert, um diesen Energieunterschied zu erhalten. Der berechnete Wert ist mit 0.5 eV pro Formeleinheit (FE) recht groß. Offensichtlich ist $[\text{AgF}_4]^-$ ein besonders schwacher F⁻-Donor, der nicht in der Lage ist, an einen schwachen F⁻-Acceptor (K^+) ein F⁻-Ion abzugeben. Dies bedeutet,

dass Versuche, quasi-zweidimensionale Strukturen herzustellen, die Ag^{III} enthalten, zum Scheitern verurteilt sein könnten.

3.3.5. Die elektronische Struktur von $[\text{AgF}][\text{BF}_4]$, einer Ag^{II} -Verbindung mit linearen $[\text{AgF}]^+$ -Ketten

Die elektronische Struktur von $[\text{AgF}][\text{BF}_4]$ ist in Abbildung 25 a–d gezeigt. Diese Phase enthält lineare $[\text{AgF}]^+$ -Ketten und isolierte $[\text{BF}_4]^-$ -Ionen (deren F-Atome im Folgenden mit F(1) bzw. F(2) bezeichnet werden). Die σ -Zustände der molekularen tetraedrischen $[\text{BF}_4]^-$ -Einheit mit abgeschlossenen Elektronenschalen liegen bei -9.8 bis -8.0 eV und bilden recht schmale Bänder.^[124] Diese haben gemischten B/F(2)-Charakter, wobei die F(2)-Komponente dominiert. Man findet auch breite bindende^[118] Bänder der σ -Niveaus der $[\text{AgF}]^+$ -Kette, die im Energiebereich von -6.8 bis -8.0 eV liegen. Die letzteren bestehen vermutlich aus $\text{Ag}(z^2)$ - und F(p) -Orbitalen, da das Ag-Zentrum gestauchtoctaedrisch koordiniert ist (siehe Abbildung 5 und 24). Unsere hier vorgestellte Analyse beruht zum Teil auf der Aufteilung der Gesamt-DOS in Beiträge der $[\text{BF}_4]^-$ - und $[\text{AgF}]^+$ -Untergitter; diese haben wir genauer untersucht, gehen aber hier nicht näher darauf ein.

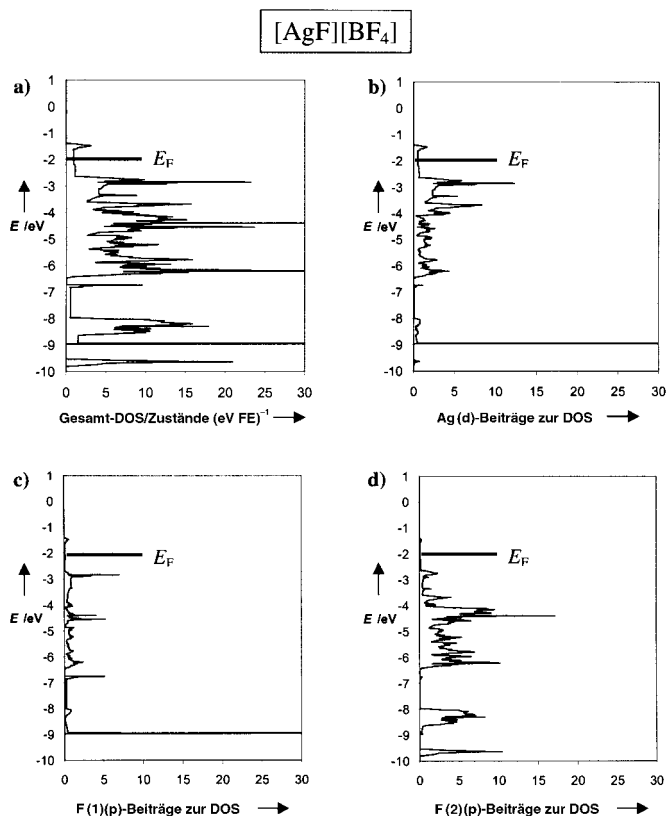


Abbildung 25. Gesamt-DOS von $[\text{AgF}(1)][\text{BF}_4(2)]$ ($\equiv [\text{AgF}][\text{BF}_4]$) (a) sowie die Einzelbeiträge der Ag(d)- (b), der F(1)(p)- (c) und der F(2)(p)-Zustände (d) jeweils im Energiebereich von -10 bis $+1$ eV.

Im Bereich von -6.5 bis -1.4 eV gibt es eine weitere Gruppe von Bändern. Diese stammen hauptsächlich von den nichtbindenden^[125] F(p)- und den antibindenden^[118] Ag(d)/F(p)-Niveaus ab (die nichtbindenden Niveaus der F(2)-Atome haben ihre Beiträge hauptsächlich in dem unteren Energiebereich von -6.5 bis -4.0 eV). Zwischen den nichtbindenden F- und den antibindenden Ag/F-Niveaus gibt es keine Bandlücke, aber anhand des (hier nicht gezeigten) Integrals der DOS kann die Region zwischen den „ π -artigen freien Elektronenpaaren der F-Atome“ (-6.5 bis -4.0 eV, 20 p-Elektronen von 5 F-Atomen) und den „Ag(d)-Niveaus“ (-4.0 bis -1.4 eV, Zustände für 10 Ag(d)-Elektronen) aufgeteilt werden. Die letztgenannten Bänder haben aber tatsächlich gemischten F/Ag-Charakter; am Fermi-Niveau besteht die DOS aus Beiträgen von Ag- (71 %) und F-Zuständen (29 %).

Die Wechselwirkung zwischen dem $[\text{AgF}]^+$ - und dem $[\text{BF}_4]^-$ -Untergitter ist zwar schwach, aber doch merklich. Im wichtigen Bereich in der Nähe des Fermi-Niveaus ist der Beitrag von vier F(2)-Atomen in etwa so groß wie der Beitrag von einem F(1)-Atom. Gemäß unseren Rechnungen ist $[\text{AgF}][\text{BF}_4]$ ein quasi-eindimensionales Metall, wobei die ungepaarten Elektronen im obersten σ^* -(z^2)-Band delokalisiert sind. Dies passt zum experimentell gefundenen temperaturunabhängigen Pauli-Paramagnetismus und zum metallischen Glanz dieser Verbindung.

3.3.6. Die elektronische Struktur von CsAgF_3

Die vollständige DOS von $[\text{CsF}][\text{AgF}_2]$ mit Perowskit-Struktur und ihre Zerlegung in die verschiedenen atomaren Beiträge sind in Abbildung 26a–d gezeigt. Die Struktur (siehe Abbildung 7) enthält AgF_2 - und CsF -Schichten (die

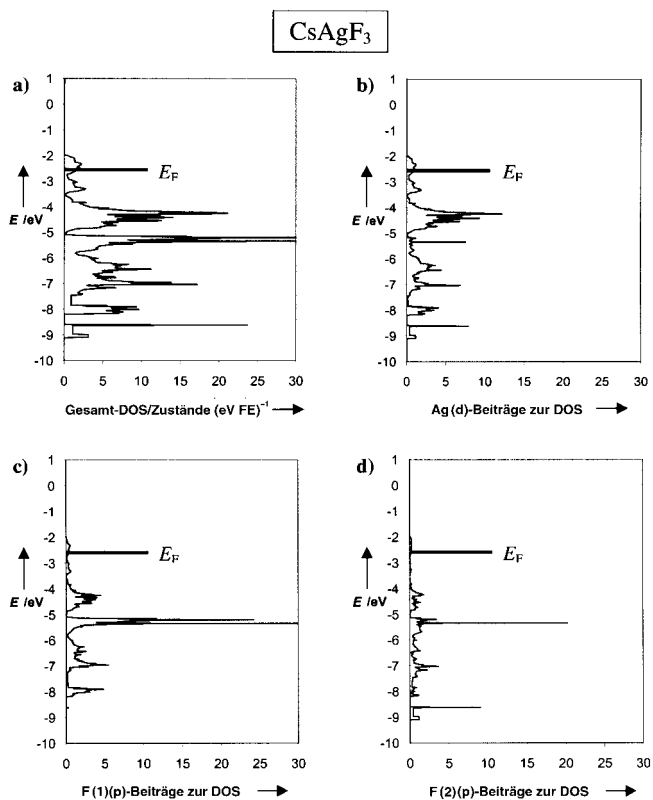


Abbildung 26. Gesamt-DOS von $[\text{AgF}(1)_2][\text{CsF}(2)]$ ($\equiv \text{CsAgF}_3$) (a) sowie die Einzelbeiträge der Ag(d)- (b), der F(1)(p)- (c) und der F(2)(p)-Zustände (d) jeweils im Energiebereich von -10 bis $+1$ eV.

F-Atome in diesen Schichten werden mit F(1) bzw. F(2) bezeichnet); die Koordination des Ag-Zentrums ist gestreckt-oktaedrisch. Die DOS im Bereich von -9.0 bis -2.0 eV besteht aus gemischten Ag(d)- und F(p)-Zuständen (Cs liefert in diesem Energiefenster keine wesentlichen Beiträge). Anhand der Integration der DOS und einer Analyse der atomaren Beiträge können diese Zustände in solche mit überwiegendem F-Charakter (-9.0 bis -5.0 eV) und solche mit dominierendem Ag-Beiträgen (-5.0 bis -2.0 eV) aufgeteilt werden. Das oberste, Ag-F-antibindende σ^* -($x^2 - y^2$)-Band ist in zwei Unterbänder aufgespalten, die zusammen bei -2.7 eV zentriert sind. Der Grund für diese Aufspaltung liegt in der geometrischen Struktur der $\text{AgF}(1)_2$ -Schichten: In diesen Schichten gibt es zwei AgF(1)-Bindungslängen von 2.06 und 2.13 Å.

Es gibt einen Hinweis auf kovalente Beiträge zur Bindung in CsAgF_3 . Immerhin 43 % der Ag(s,p,d)-Zustände gehen in das „F(p)“-Band über, 49 % der Ag(s,p,d)-Zustände verbleiben im $10e^-$ „Ag(d)“-Band. Der Rest der Ag(s,p,d)-Zustände befindet sich im Leitungsband (7 %) und im „F(s)“-Band (1 %). Man vergleiche dies mit den entsprechenden Zahlen für AgF_2 . Offensichtlich werden in $[\text{CsF}][\text{AgF}_2]$ etwa 14 % der

Ag-Zustände von den „Ag(d)“- und den „Ag(s,p)“-Bändern in die „F(p)“- und die „F(s)“-Bänder übertragen. Würde man die gefalteten AgF_2 -Schichten in AgF_2 glätten und sandwich-artig zwischen die CsF-Schichten einbringen, so würde wahrscheinlich etwas positive Ladung in die AgF_2 -Schichten eingeführt und so die Kovalenz der Ag-F-Bindung erhöht.

$[\text{CsF}][\text{AgF}_2]$, das metallischen Glanz aufweist und oberhalb der Néel-Temperatur T_N ein Pauli-Paramagnet ist, sollte gemäß unseren Rechnungen metallisch sein; die ungepaarten Elektronen sind im obersten $\sigma^*(x^2 - y^2)$ -Band der AgF_2 -Schichten delokalisiert.

3.3.7. Die elektronische Struktur von Cs_2AgF_4

Cs_2AgF_4 ist eine Verbindung, in der eine AgF_2 - und zwei CsF-Schichten (die F-Atome dieser Schichten werden mit F(1) bzw. F(2) bezeichnet) einander abwechseln (siehe Abbildung 8). Die Struktur ähnelt der des dem Perowskit verwandten K_2NiF_4 ; der einzige Unterschied besteht in der gestauchten (und nicht gestreckten) oktaedrischen Umgebung des Metallzentrums.^[73] In der Struktur von Cs_2AgF_4 gibt es zwei gleiche Ag-F(1)-Bindungslängen (man vergleiche dies mit CsAgF_3 , das zwei unterschiedliche Ag-F(1)-Bindungslängen aufweist). Die DOS dieser Verbindung (Abbildung 27 a–d) im Energiebereich von -8.1 bis -2.8 eV besteht wie die von CsAgF_3 aus Zuständen, die gemischten Ag(d)- und F(p)-Charakter haben. Durch die Analyse der Integrationskurve und der Beiträge der unterschiedlichen Lagen können wir diese Zustände grob in Ag-F-bindende

(-8.1 bis -6.3 eV mit überwiegendem F(p)-Beitrag), Ag-F-nichtbindende (-6.3 bis -5.3 eV) und Ag-F-antibindende (-5.3 bis -2.8 eV mit überwiegendem Beitrag des Metalls („Ag(d)“-Bänder)) einteilen.

Die Kovalenz der Ag-F-Bindung in Cs_2AgF_4 ähnelt der in CsAgF_3 . So befinden sich 43 % aller Ag(s,p,d)-Zustände im „F(p)“-Band, 50 % im 10e-„Ag(d)“-Band, 6 % im Leitungsband und 1 % im „F(s)“-Band.

Die oberste Gruppe von Zuständen ist zur Hälfte gefüllt und nicht aufgespalten. Die Zustände am Fermi-Niveau bestehen aus Ag- (61 %), F(1)- (19 %) und F(2)-Orbitalen (10 %). Die atomaren Beiträge von F(1) und F(2) (bezogen auf ein F-Atom) zu den Zuständen am Fermi-Niveau sind sehr ähnlich. Sie betragen 9.5 bzw. 10 %. Dabei ist interessant, dass die deutlichen Unterschiede der Ag-F(1)- und Ag-F(2)-Bindungslängen (2.29 bzw. 2.19 Å) sich nicht in unterschiedlichen Beiträgen von F(1) und F(2) zu den Zuständen am Fermi-Niveau widerspiegeln, wie man dies gemäß Abbildung 20 erwarten könnte. Mit hoher Wahrscheinlichkeit stammen die Zustände am Fermi-Niveau sowohl aus $\sigma^*(z^2)$ - als auch aus $\sigma^*(x^2 - y^2)$ -Bändern. Am Fermi-Niveau ist die DOS sehr hoch; nach unseren Rechnungen ist Cs_2AgF_4 metallisch.

3.3.8. Zusammenfassung der Rechnungen zur elektronischen Struktur von Ag^{I} -, Ag^{II} - und Ag^{III} -Fluoriden

Die Analyse der Daten in Tabelle 6 erlaubt einen halb-quantitativen Vergleich der Bindungssituation in unendlichen $[\text{AgF}]^+$ -Ketten und $[\text{AgF}_2]^0$ -Schichten sowie in Systemen, die isolierte Ag^{I} - und Ag^{III} -Spezies enthalten.

In den Ag^{II} -Verbindungen bestehen die Zustände am Fermi-Niveau aus gemischten F(p)- und Ag(d)-Niveaus (die Zustände am Fermi-Niveau sind vermutlich Ag-F-antibindend). Es ist sehr hilfreich, die Beiträge der Ag- und der F-Orbitale zur DOS für die verschiedenen Ag^{I} -, Ag^{II} - und Ag^{III} -Verbindungen zu vergleichen. Zu diesem Zweck haben wir die Zusammensetzung der Gesamt-DOS für alle Ag^{I} -, Ag^{II} - und Ag^{III} -Verbindungen berechnet, wie sie sich im Falle einer d^9 -Konfiguration ergeben würde (DOS_{1/2} in Tabelle 6; der Index 1/2 bezieht sich auf die halbe Auffüllung dieses Bandes im Falle der d^9 -Konfiguration; DOS_{1/2} = DOS_F für Ag^{II} -Verbindungen). Die Position von DOS_{1/2} verschiebt sich in vorhersehbarer Weise mit zunehmender Ag-Oxidationsstufe zu niedrigerer Energie: ca. -0.6 eV im Falle von Ag^{I} , -2.0 bis -3.0 eV im Falle von Ag^{II} und -3.2 eV im Falle von Ag^{III} . Diese Niveaus bestehen bei Ag^{I} überwiegend aus Ag-Orbitalen (80 % Ag), zeigen bei Ag^{II} ein leichtes Übergewicht der Ag-Beiträge (60–70 % Ag) und werden bei Ag^{III} von F-Orbitalen (35 % Ag) dominiert. Die relativen Beiträge der Ag- und F-Orbitale zu den Bändern in KAgF_4 mit einer d^9 -Besetzung sind derart, dass das Ag-Atom in etwa genauso stark zu diesen Zuständen beiträgt wie ein F-Atom. Ganz offensichtlich nimmt mit höherer Ag-Oxidationsstufe (wodurch Löcher in die Bandstruktur der Ag^{I} - und Ag^{II} -Verbindungen eingebracht werden) die Kovalenz der Ag-F-Bindung zu.

Die Ag^{II} -F-Bindung ist deutlich kovalent.^[126] Die Ag-F-Bindung in KAgF_4 (Ag^{III}) ist kovalenter und jene in AgF

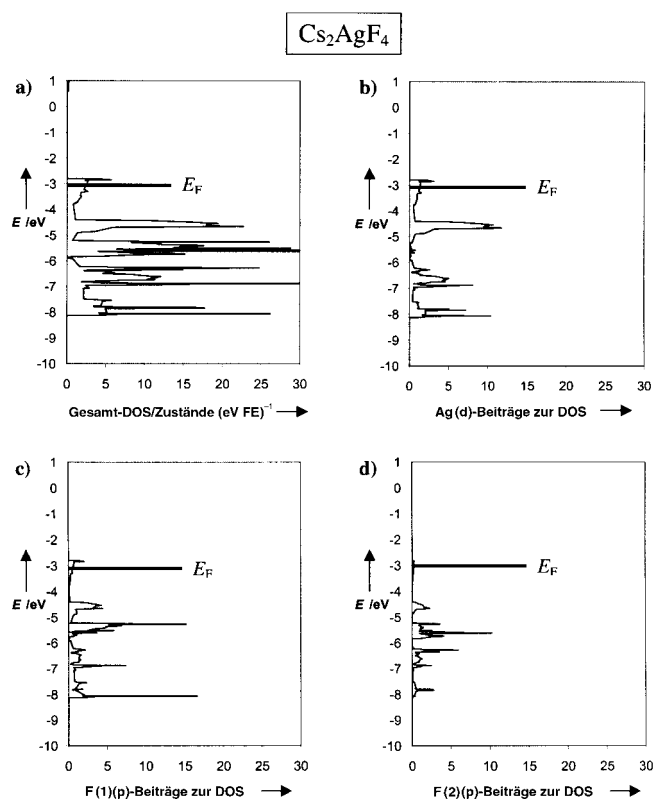


Abbildung 27. Gesamt-DOS von $[\text{AgF}(1)_2][\text{CsF}(2)]_2$ ($\equiv \text{Cs}_2\text{AgF}_4$) (a) sowie die Einzelbeiträge der Ag(d)- (b), der F(1)(p)- (c) und der F(2)(p)-Zustände (d) jeweils im Energiebereich von -10 bis $+1$ eV.

(Ag^I) weniger kovalent als die in Ag^{II}-Fluoriden. Die untersten besetzten, bindenden Ag(d)/F(p)-Zustände werden in AgF von F(s,p)-Beiträgen und in KAgF₄ von Ag(s,p,d)-Beiträgen dominiert. Offensichtlich „sinken“ die Ag(d)- in die F(p)-Zustände ab, wenn man von Ag^I- über Ag^{II}- zu Ag^{III}-Verbindungen übergeht.

Der am stärksten kovalente Charakter der Ag^{II}-F⁻-Bindung findet sich bei [AgF][BF₄] (das Verhältnis aller Ag- und F-Beiträge beträgt $\text{Ag}_{\text{tot}}:\text{F}_{\text{tot}} = 2.45:2^{[127]} = 1.23$). Dies hatten wir nicht anders erwartet, liegen hier doch quasi-eindimensionale und quasi-zweidimensionale Strukturen vor. Die Affinität von Ag^{II} gegenüber F⁻ ist dergestalt, dass entweder zwei sehr starke, kurze („stärker kovalente“) Bindungen (wie in [AgF][BF₄]) oder vier längere („stärker ionische“), aber immer noch recht starke Bindungen (wie in BaAgF₄) gebildet werden. Die Koordination, die in Verbindungen mit AgF₂-Schichten gefunden wird, scheint zwischen den beiden oben beschriebenen Grenzfällen zu liegen.

Die Fermi-Niveaus der Ag^{II}-Verbindungen überstreichen einen großen Bereich (–3.0 bis –0.7 eV): z. B. $E_F = -0.3$ eV bei AgF und –2.0 eV bei KAgF₄. Es wurde vorhergesagt,^[128] dass Cs₂AgF₄ und CsAgF₃ die stärksten Oxidationsmittel unter den untersuchten Systemen sind, dass sie also sogar stärker oxidierend wirken sollten als KAgF₄ (eine Ag^{III}-Verbindung). Dies wird auch deutlich, wenn man den Beitrag der Ag(s,p,d)-Zustände zu den besetzten, bindenden Ag/F-Zuständen betrachtet, der in der Reihe AgF₂ (31 %) < CsAgF₃ ≈ Cs₂AgF₄ (44 %) ansteigt. Dieser Effekt könnte damit zusammenhängen, dass eine partielle positive Ladung in die AgF₂-Schichten eingebracht wird, wenn sie nach und nach durch die Intercalierung der CsF-Schichten voneinander getrennt werden. Die Wahl zwischen Na, K, Rb und Cs sowie zwischen MAgF₃- und M₂AgF₄-Strukturen sollte hier etwas Raum zur Manipulation dieser Ladung lassen.

Die Größe von DOS_F von Ag^{II}-F⁻-Verbindungen reicht von 1 bis 2.6 Zuständen (eVFE)⁻¹ (FE = Formeleinheit). Der größte Wert von 2.6 Zuständen (eVFE)⁻¹ wurde für Cs₂AgF₄ berechnet. Sehr große lokale Zustandsdichten (scharfe Peaks in der DOS) findet man wie erwartet bei KAgF₄ (DOS_{1/2} ≈ 10 Zustände (eVFE)⁻¹), einer Verbindung, die molekulare [AgF₄]⁻-Zentren enthält.

Die Energiedifferenz zwischen den F(p)- (am unteren Ende der bindenden Ag/F-Niveaus) und den Ag(d)-Bändern (am oberen Ende der antibindenden Ag/F-Niveaus) beträgt in den untersuchten Silberfluoriden zwischen 5.4 und 8.4 eV. Das oberste d⁸-d¹⁰-Zweielektronenband erstreckt sich in Ag^{II}-Fluoriden über 1.0–1.5 eV, in Ag^I- und Ag^{III}-Verbindungen, in denen die Ag-Zentren recht weit voneinander entfernt sind, aber nur über 0.3–0.7 eV.

KAgF₄ kristallisiert im KBrF₄-Strukturtyp (mit isolierten [AgF₄]⁻-Einheiten; Abbildung 12). Warum aber wird diese Struktur gegenüber der einfachen NaAlF₄-Struktur (die [AgF₂]⁺-Schichten enthält) bevorzugt (Abbildung 13)? Die berechnete Stabilisierungsenergie beträgt 0.5 eVFE⁻¹, was darauf hindeutet, dass der Einbau von Ag^{III} in die [AgF₂]⁰-Schichten in KAgF₃ sehr schwierig sein sollte, ohne dass die Struktur in isolierte [AgF₄]⁻-Ionen zerlegt wird. Ag^{III} benötigt gewöhnlich vier „ungeteilte“ F⁻-Liganden, während Ag^{II} (eine schwächere Lewis-Säure) typischerweise bereits von

zwei bis vier F⁻-Ionen abgesättigt wird, die es sich mit anderen Metallatomen teilt. CsAgF₄ ist wahrscheinlich die einzige MAgF₄-Verbindung, die in der NaAlF₄-Struktur kristallisiert. Diese Bevorzugung der NaAlF₄-Struktur könnte auf die Größe des Cs⁺-Ions zurückzuführen sein.^[100]

Warum haben wir die in diesem Artikel vorgestellte theoretische Analyse nicht mit der Extended-Hückel-Methode, sondern mit dem VASP-Dichtefunktional-Code durchgeführt? Mit der Extended-Hückel-Methode hätten wir eine Vielzahl von Interpretationsverfahren zur Verfügung gehabt, um die Orbitalbeiträge detailliert zu analysieren, und wir hätten die Bindung mit Hilfe von Überlappungs- (Hamilton-) Populationen betrachten können. Der Grund, warum wir nicht so vorgegangen sind, ist der, dass die Extended-Hückel-Methode, mit der wir bereits beträchtliche Erfahrungen gesammelt haben, für das hier vorliegende Problem (ein Vergleich der chemischen Bindung in Ag^I-, Ag^{II}- und Ag^{III}-Fluoriden) nicht geeignet ist. In der üblichen Implementierung ist nicht vorgesehen, dass die Energien (oder die räumliche Ausdehnung) der Ag-Orbitale variieren, wenn sich die Ag-Oxidationsstufe ändert, und dabei steht doch gerade diese Variation im Mittelpunkt dessen, was wir verstehen möchten – die tatsächlichen und wichtigen Unterschiede zwischen Ag^I, Ag^{II} und Ag^{III}. Aus diesem Grund waren wir bereit, die Interpretierbarkeit einer größeren Genauigkeit zu opfern.

3.4. Ähnlichkeiten und Unterschiede zwischen Ag^{II}-, Cu^{II}- und Au^{II}-Systemen

Ag^{II} ist isoelektronisch zu Cu^{II} und zum kurzlebigen Au^{II}. Daher ist es sinnvoll, das Verhalten der Ag^{II}-Systeme auch im Vergleich mit den analogen Cu^{II}- und Au^{II}-Verbindungen zu analysieren.

3.4.1. Allgemeiner Vergleich der Eigenschaften von Ag, Cu und Au in verschiedenen Oxidationsstufen

„Like copper, silver and gold have a single s electron outside a completed d shell, but in spite of the similarity in electronic structures and ionization potentials there are few resemblances between Ag, Au and Cu. And there are no simple explanations for many of the differences although some of the differences between Ag and Au may be traced to relativistic effects on the 6s electrons of the latter.“^[129]

Wir beginnen die Diskussion über dieses Thema mit mehreren chemischen Argumenten, die auf Elektronegativitäten, Oxidationsstufen und einigen Strukturaspekten beruhen. Die hierfür wichtigen numerischen Daten sind in Tabelle 7 zusammengestellt. Ein entsprechender Vergleich für F und O bietet Tabelle 11 im Anhang.

Die Elektronegativität nach Pauling (PEN) beträgt für Cu, Ag und Au 1.90, 1.93 bzw. 2.54.^[130] Solch starke Unterschiede der PEN findet man bei den Übergangsmetallgruppen sonst nur noch in der Gruppe 6. Den absoluten Werten der PEN zufolge liegen Cu und Ag etwa in der Mitte zwischen dem elektropositivsten („metallischstem“^[131]) Element des d-Blocks, Hf (PEN(Hf) = 1.30), und dem elektronegativsten

Tabelle 7. Vergleich verschiedener wichtiger Eigenschaften von Cu, Ag und Au und deren Verbindungen.^[a]

	Cu	Ag	Au
1. E_i [kJ mol ⁻¹]	745.5	731.0	890.1
2. E_i [kJ mol ⁻¹]	1957.9	2070	1980
3. E_i [kJ mol ⁻¹]	3555	3361	keine Daten
1. E_{ea} [kJ mol ⁻¹]	118.4	125.6	222.8
Pauling-EN	1.90	1.93	2.54
Mulliken-Jaffe-EN	1.49 (4s)	1.47 (5s)	1.87 (6s)
Redoxpotentiale E^0 [V] (saure Lösung):			
	? (Cu ^{III} /Cu ^{II})	1.980 (Ag ^I /Ag ^I)	1.83 (Au ^I /Au ⁰)
	0.520 (Cu ^I /Cu ⁰)	1.67 (Ag ₂ O ₃ /Ag ^I)	1.52 (Au ^{III} /Au ⁰)
	0.159 (Cu ^{II} /Cu ^I)	1.36 (Ag ₂ O ₃ /Ag ^{II})	1.36 (Au ^{III} /Au ^I)
		0.799 (Ag ^I /Ag ⁰)	
Redoxpotentiale E^0 [V] (basische Lösung):			
	–	1.757 (Ag ₂ O ₃ /Ag ^I)	–
		1.711 (Ag ₂ O ₃ /Ag ₂ O ₂)	
		0.604 (AgO/Ag ₂ O)	
		0.342 (Ag ₂ O/Ag)	
$R(M^I)$ [Å]	0.91 (Kz = 6, O_h) 0.74 (Kz = 4, T_d)	1.42 (Kz = 8, kubisch) 1.29 (Kz = 6, O_h) 1.14 (Kz = 4, T_d)	1.51 (Kz = 6, O_h)
$R(M^{II})$ [Å]	0.87 (Kz = 6, O_h) 0.71 (Kz = 4, T_d) 0.71 (Kz = 4, D_{4h})	1.08 (Kz = 6, O_h) 0.93 (Kz = 4, D_{4h})	1.09 (Kz = 6, O_h)
$R(M^{III})$ [Å]	0.68 (Kz = 6, O_h)	0.89 Kz = 6, O_h) 0.81 Kz = 4, D_{4h})	0.99 (Kz = 6, O_h) 0.82 (Kz = 4, D_{4h})
$R(M^V)$ [Å] (ber.)	0.38 (Kz = 6, O_h)	0.53 Kz = 6, O_h)	0.56 (Kz = 6, O_h)
$R(vdW)$ [Å]	1.40	1.72	1.66
Bindungsenthalpien [kJ mol ⁻¹] der zweiatomigen Moleküle MX:			
X = O	269.0 ± 20.9	220.1 ± 20.9	221.8 ± 20.9
X = Cl	382.8 ± 4.6	341.4	343 ± 9.6
X = F	413.4 ± 13	354.4 ± 16.3	–
Schmelz- (T_m), Siede- (T_b) Sublimations- (T_s) und/oder Zersetzungspunkte (T_d) [°C]:			
M ^I -Oxid	T_m = 1235, T_d = 1800	T_d = 230	–
M ^I -Chlorid	T_m = 430	T_m = 455, T_b = 1550	T_d = 170 (→ Au + AuCl ₃)
M ^I -Fluorid	T_d = 908	T_m = 435, T_b = 1159	–
M ^{II} -Oxid	T_m = 1326	–	–
M ^{II} -Chlorid	T_m = 620, T_d = 993	–	–
M ^{II} -Fluorid	T_d = 950	T_m = 690, T_d = 700	–
M ^{III} -Oxid	–	–	T_d = 160 (– O), T_d = 250 (– 3 O)
M ^{III} -Chlorid	–	–	T_d = 256
M ^{III} -Fluorid	T_d = – 40	T_d = 20	T_s = 300

[a] E_i = Ionisierungsenergie; E_{ea} = Elektronenaffinität; EN = Elektronegativität (in Pauling-Einheiten); Kz = Koordinationszahl; vdW = van der Waals.

(„nichtmetallischstem“), Au. Die PEN von Au (2.54) ist bemerkenswert hoch. Chemiker bezeichnen Au als ein Edelmetall; dabei ist die PEN von Au ähnlich groß wie die von einigen nichtmetallischen oder halbmimetallischen Elementen wie C (2.55), Se (2.55) und I (2.66). Die Mulliken-Jaffe-Elektronegativität von Au aber beträgt 1.87 und liegt damit deutlich unter den Werten für I (2.74, 14.3 % s-Orbital-Anteil^[132]), Se (2.60, 16.7 % s-Orbital-Anteil^[132]) und C (2.48, sp³-Orbital^[132]), was unsere auf den PEN-Werten beruhende Klassifikation von Au als Nichtmetall untergräbt.^[133]

„Typische“ Oxidationsstufen sind II (und I) für Cu, I (und III) für Ag sowie III (und I) für Au.^[134] Cu^{III} tritt eindeutig weniger häufig auf als Cu^{II}.^[135] Au^I neigt sehr zur Disproportionierung zu metallischem Au⁰ und Au^{III}. Au^{II} wurde erstmals in Lösung beschrieben,^[136] ist in der Gasphase stabil^[137] und im festen Zustand äußerst selten.^[138–140] Die Oxidationsstufe V wurde in mehreren Au-Verbindungen nachgewiesen;^[88, 95, 141–144] in einem Fall wurde sie auch für eine Ag-Verbindung angenommen,^[145] aber von Cu wird sie nicht erreicht.^[146] Offensichtlich

hängt die Möglichkeit, zwei d(z²)-Elektronen von der quadratisch-planaren M^{III}(d⁸)-Spezies zu entfernen, stark von der Kontraktion des d(z²)-Elektronenpaares ab, wobei die Kontraktion und damit die Oxidierbarkeit in der Reihe Cu > Ag > Au abnimmt.

Eine Fluoridumgebung stabilisiert die „untypische“ Oxidationsstufe II für Au und Ag. Eine Reihe von Ag^{II}-Fluoridkomplexen wurde hergestellt und strukturell charakterisiert (siehe Abschnitt 3.1). Auch die ersten „rein anorganischen“ Au^{II}-Komplexe im festen Zustand wurden in Fluoridsystemen erhalten.^[19, 30, 147]

Die relative Stabilität verschiedener Oxidationsstufen von Cu, Ag und Au in verschiedenen Ligandumgebungen ist sehr interessant. Es ist bekannt, dass Cu^{II} eine hohe „chemische Affinität“^[148] zu O^{2–} aufweist; für Cu^I und Ag^I gilt dies für S^{2–} und Cl[–], und für Au^{III} und Au^I besteht eine hohe Affinität zu Cl[–] (man vergleiche z.B. die in Tabelle 1 aufgeführten Schmelz-, Siede-, Sublimations- und Zersetzungstemperaturen der verschiedenen Verbindungen der Metalle der Grup-

pe 11). Eine hohe chemische Affinität deutet auf eine *kovalente* Bindung zwischen den Elementen hin. In diesem Zusammenhang ist die hohe Affinität von Ag^{II} zu F^- von großem Interesse.^[149] Dies weist auf ein wirkungsvolles Mischen der $\text{Ag}(\text{d})$ - und $\text{F}(\text{p},\text{s})$ -Orbitale hin, das uns bereits bei den Bandstrukturrechnungen aufgefallen ist und darauf zurückzuführen ist, dass diese Orbitale auf der Energieskala nahe beieinander liegen und eine ähnliche räumliche Ausdehnung haben. Ein überraschend starkes Mischen der F - und Ag -Orbitale wurde auch für Ag^{I} (eigentlich nur eine recht schwache Lewis-Säure) in einer kubisch-flächenzentrierten Phase von AgF festgestellt.^[150, 151]

Ag^{II} ist eine unglaubliche Spezies. Solvatisiert in wasserfreiem Fluorwasserstoff ist es eines der besten bekannten Oxidationsmittel. Es oxidiert Xe zu Xe^{II} , erzeugt C_6F_6^+ -Salze aus C_6F_6 , befreit IrF_6 von dessen Anion, bildet $\text{S}_2\text{O}_6\text{F}_2$ aus SO_3F^- und oxidiert $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$ quantitativ zu $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_3$. Im Zusammenhang mit den Orbital-Elektronegativitäten oder der Konfigurationsenergie wurde behauptet, dass die Elektronegativität von Ag^{II} (und wahrscheinlich noch eher die von Ag^{III}) nahezu so groß wie die von F^- ist.^[152] Diese experimentellen Befunde weisen zusammen mit der Tatsache, dass viele Ag^{II} - und Ag^{III} -Verbindungen leicht F_2 freisetzen, darauf hin, dass die $\text{Ag}(\text{d})$ - und die $\text{F}(\text{p},\text{s})$ -Orbitale tatsächlich nahe beieinander liegen.

Wertvolle Informationen über die Natur der M-F -Bindung ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$) bieten theoretische Studien der MF -, MF_2 - und MF_3 -Moleküle in der Gasphase: $\text{M} = \text{Cu}$,^[153–158] $\text{M} = \text{Ag}$,^[153, 156, 159, 160] $\text{M} = \text{Au}$.^[153, 156, 161, 162] Diese Untersuchungen zeigen deutlich,

- die größten relativistischen Kontraktionen der Bindungen treten bei Au^{I} auf (0.36 Å), kleinere bei Ag^{I} , Au^{II} und Au^{III} (0.16–0.18 Å);^[163]
- relativistische Effekte sind für die Schwächung der Au^{I} -Bindung zu elektronegativen Liganden verantwortlich, wenn man die Rechnungen mit hypothetischen nichtrelativistischen Fällen vergleicht;^[164]
- die Zerlegung der $[\text{MF}_4]^-$ -Spezies gemäß $[\text{MF}_4]^- + E_{\text{dec}} \rightarrow [\text{MF}_2]^- + \text{F}_2$ ist für $\text{M} = \text{Ag}$ am ungünstigsten, was auf eine hohe Stabilität der $\text{Ag}^{\text{III}}\text{-F}^-$ -Bindungen hindeutet;
- zwischen der neutralen $\text{Ag}(4\text{d}^{10}\text{s}^1)\text{F}(2\text{s}^2\text{p}^5)$ - und der ionischen $\text{Ag}^+(4\text{d}^{10}\text{s}^0)\text{F}^-(2\text{s}^2\text{p}^6)$ -Konfiguration tritt bei kurzen interatomaren Abständen in den $^3,1\Sigma^+$ -Zuständen des AgF -Moleküls eine starke Kopplung („Valenztautomerie“^[165]) auf (bei CuF trägt nur die ionische Konfiguration in bedeutendem Maße bei); wiederum liegt hier das Leitmotiv einer starken kovalenten Ag-F -Bindung vor.

Ein hoher Grad an Kovalenz ergibt sich ebenfalls aus den relativistischen Rechnungen zu den molekularen Au^{III} - und Au^{V} -Fluoriden;^[166] er lässt sich auch aus den elektronischen Absorptions-^[167] und ESR-Spektren^[168] der entsprechenden Feststoffe ableiten.

3.4.2. Vergleich der geometrischen Strukturen der Fluoride, Oxide und Chloride von Ag, Cu und Au im festen Zustand

Die Vielfalt der Chemie der drei Elemente der Gruppe 11 ist beeindruckend. Trotzdem gibt es interessanterweise viele

strukturelle Ähnlichkeiten zwischen Ag -, Cu - und Au -Festkörpern:

- Die sehr stabilen M^{I} -Komplexe sind häufig linear (zwei Liganden). Beispiele hierfür sind Cu_2O , $[\text{AgCl}_2]^-$, die $[\text{AgO}_2]$ -Einheit^[169] und $[\text{AuCl}_2]^-$.
- M^{II} -Komplexe weisen typischerweise eine gestreckte oktaedrische Koordinationsgeometrie auf, wie man sie in $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{OH}_2)_6$, $\alpha\text{-CuZrF}_6$, CsAgF_3 und $\text{Au}[\text{SbF}_6]_2$ findet. Dies steht in Übereinstimmung mit einer starken Jahn-Teller-Verzerrung in der d^9 -Konfiguration.
- Manchmal haben M^{II} -Komplexe eine gestauchte oktaedrische Geometrie wie in KCuF_3 ^[170, 171] und K_2CuF_4 ^[172] sowie in KAgF_3 und Cs_2AgF_4 . Diese Verzerrung ist der unter b) beschriebenen Jahn-Teller-Deformation entgegengesetzt.^[173]
- In selteneren Fällen sind die M^{II} -Komplexe zweifach koordinierte lineare Spezies (mit vier zusätzlichen schwachen Wechselwirkungen), wie man dies in $[\text{CuF}][\text{AuF}_4]$ ^[174] und $[\text{AgF}][\text{BF}_4]$ findet. Diese Geometrie kann als der Grenzfall eines gestauchten Oktaeders angesehen werden.
- Die M^{III} -Komplexe weisen meist eine lokale quadratisch-planare Geometrie auf, wie dies in $[\text{CuF}_4]^-$,^[175] $[\text{AgF}_4]^-$,^[176] $[\text{AuF}_4]^-$, $[\text{AuCl}_4]^-$ und in der $[\text{AuO}_4]$ -Einheit der Fall ist.^[177] Dies wird selbstverständlich auch für d^8 -Übergangsmetallkomplexe erwartet.
- Cu^{III} - (und in selteneren Fällen auch $\text{HS-Ag}^{\text{III}}$ -) Komplexe findet man auch als oktaedrische Spezies (in gestreckter Form in K_3CuF_6 , unverzerrt in Cs_2KAgF_6).

Bedenkt man, dass die Kovalenzradien von Ag und Au (besonders in den Oxidationsstufen II und III) sehr ähnlich sind, ist das Auftreten isotyper Verbindungen dieser beiden Metalle nicht überraschend. Wie man aus dem obigen Vergleich erkennen kann, sind Cu - und Ag -Verbindungen oftmals isotyp, auch wenn es von dieser Regel Ausnahmen gibt. Ein interessantes Beispiel der Ähnlichkeit von Ag und Cu ist der Fluoridkomplex $\text{Ag}_2^{\text{II}}[\text{ZrF}_7]_2$.^[178] In dieser Verbindung liegen zwei Arten von Ag^{II} -Zentren vor. Es ist bekannt, dass eines von diesen Zentren, $\text{Ag}(\text{I})$, leicht durch Cu^{II} substituiert werden kann, was die gemischte Ag/Cu -Verbindung $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Ag}_2^{\text{II}}[\text{ZrF}_7]_2$ liefert. $\text{Ag}_2^{\text{I}}\text{Cu}_2^{\text{II}}\text{O}_3$, isotyp zu $\text{Cu}_2^{\text{I}}\text{Cu}_2^{\text{II}}\text{O}_3$, ist ein weiteres Beispiel.^[179]

Die Ag^{II} -Fluoride haben viele Strukturmerkmale mit den berühmten Cuprat-Supraleitern gemein.^[180]

Die $[\text{AgF}_2]_{\infty}$ -Schichten, die in einigen MAgF_3 - und M_2AgF_4 -Verbindungen auftreten, sind auch für die analogen MCuF_3 - und M_2CuF_4 -Verbindungen typisch. Sie erinnern an $[\text{CuO}_2]_{\infty}$ -Schichten, einem für die Supraleitfähigkeit in Cupraten essentiellen Strukturelement.^[181] So nimmt CsAgF_3 eine leicht verzerrte Perowskit-Struktur ein (Abbildung 7), die für einige Oxobismutat-Supraleiter typisch ist, und Cs_2AgF_4 kristallisiert in der Perowskit-verwandten K_2NiF_4 -Struktur (Abbildung 8), die bei den supraleitenden Verbindungen $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ und Sr_2RuO_4 auftritt. In CsAgF_3 und Cs_2AgF_4 weist das Ag -Zentrum eine gestreckte oktaedrische „6“-Koordination auf. Allerdings werden sowohl in Ag - und Cu -Fluoriden (Abbildung 5, 8, 10) als auch in einigen Cuprat-Supraleitern, z. B. YBCO , $[\text{MX}]_{\infty}$ -Ketten^[182] gefunden. Man kennt Ag auch in einer verzerrt tetragonal-pyramidalen Fünffachkoordination, ähnlich wie pentakoordiniertes Cu in

einigen Oxocupraten (Abbildung 3). Die starke Kopplung zwischen den $[\text{CuO}_2]_\infty$ -Schichten, die zu den Rekorden bei der Sprungtemperatur führt, findet man in den Oxocuprat-Supraleitern mit Cu in tetragonaler Vierfachkoordination. Analog aufgebaute AgF_2 -Schichten mit Ag in einer tetragonalen Vierfachkoordination sind noch unbekannt.

3.4.3. Vergleich zwischen Ag-F-Systemen, supraleitenden Cu-O-Systemen und anderen supraleitenden Verbindungen

Die Resultate der in Abschnitt 3.3 präsentierten Rechnungen für die Ag-F-Systeme gestatten zusammen mit den berechneten und experimentellen Ergebnissen von verschiedenen Ag-O-,^[183–188] Ag-Cl-,^[189] Cu-F-,^[190, 191] Cu-O-,^[183, 191–195] Cu-Cl-,^[183, 196, 197] Au-F-,^[1a, 30] Au-O-,^[183, 198] und Au-Cl-Systemen,^[199, 200] einen umfassenderen Blick auf die Ag-F-Verbindungen.

In Abbildung 28 zeigen wir schematisch Energieniveaus (DOS-Diagramme, die den Zaanen-Sawatzky-Allen-Diagrammen ähneln^[201]) für die Sulfide, Chloride, Oxide und Fluoride von Cu, Ag und Au in verschiedenen Oxidationsstufen. Das Diagramm fasst die wesentlichen Merkmale der

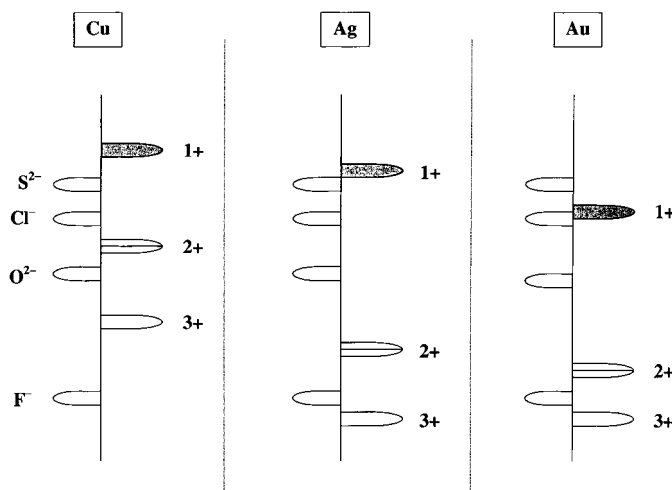


Abbildung 28. Schematisches Energieniveaudiagramm für Sulfid-, Chlorid-, Oxid- und Fluoridverbindungen von Cu, Ag und Au in verschiedenen Oxidationsstufen. Die Niveaus der Anionen sind jeweils auf der linken Seite, die der Kationen auf der rechten Seite dargestellt.

Festkörperchemie von Cu, Ag und Au in verschiedenen Oxidationsstufen zusammen.^[202] Beispielsweise zeigt es, dass Cu_2S_3 (wie auch CuCl_3 und Cu_2O_3) nicht existiert, da Cu^{III} die Sulfidionen zu Disulfid oder sogar zu elementarem Schwefel oxidieren würde. Eine ähnliche Entvölkerung der Nichtmetallzustände (Löcher in den Nichtmetallniveaus) würde man sicherlich auch für Cl und O finden. Natürlich ist die Lage der p-Zustände des Nichtmetalls und der d-Zustände des Metalls in einem gewissen Maße variabel und nicht fest auf der Energieskala fixiert (dies gilt insbesondere für größere und stärker polarisierbare Anionen und Kationen; auch die Gegenionen könnten einen gewissen Einfluss haben). Dies erklärt einige Abweichungen von unserem einfachen Bild, beispielsweise die Existenz von AuCl_3 oder $\text{Ag}[\text{W}_6\text{Br}_{14}]$.^[203]

Eine Tendenz von M^{II} zur Disproportionierung in M^{I} und M^{III} lässt sich schwieriger ableiten, da diese von vielen

Faktoren abhängt. Im Rahmen eines vereinfachten Bildes sind dies: 1) das Ausmaß, in dem die Elektronenorbitale des M^{III} -Kations im Vergleich zu M^{II} im Raum zusammengezogen sind (dies senkt die Energie der bindenden M-L-Orbitale), 2) das Ausmaß der Ausdehnung von M^{I} im Vergleich zu M^{II} (dies hebt die Energie der antibindenden M-L-Orbitale), 3) der Abstand zwischen hypothetischen M^{II} -Kationen in einem gegebenen Festkörper und 4) die räumliche Ausdehnung des halbbesetzten Atomorbitals des M^{II} -Atoms. Die Kriterien 3) und 4) sind am wichtigsten für „ionische“ Substanzen, bei denen halbgefüllte Orbitale an M lokalisiert sind.

Es gibt noch weitere Analogien zwischen Ag-F-Systemen und supraleitenden Oxocupraten. Cu^{II} -Oxidkomplexe sind gegenüber der Disproportionierung sehr stabil, wie dies auch für die Ag^{II} -Fluoridkomplexe gilt. Cu^{III} -Oxidkomplexe sind thermodynamisch recht instabil, ähnlich wie Ag^{III} -Fluoridkomplexe. Die ersteren lassen sich durch längere Oxidation in einem O_2 -Strom erhalten; sie geben spontan Sauerstoff ab. Dagegen lassen sich Ag^{III} -Fluoride nur durch Fluorierung mit starken Oxidationsmitteln wie O_2F_2 ,^[204] F_2 ,^[13] O_2F_2 , XeF_2 oder KrF_2 erhalten; auch sie entwickeln leicht F_2 .^[205]

3.5. Hypothetische quaternäre intermediärvalente $\text{Ag}^{\text{II}}/\text{Ag}^{\text{III}}$ - und $\text{Ag}^{\text{II}}/\text{Ag}^{\text{I}}$ -Fluoride als potentielle Supraleiter?

3.5.1. BCS-Beitrag zur Supraleitfähigkeit

Wir wollen nun die Ag-F-Systeme mit verschiedenen bekannten Typen von Supraleitern quantitativ vergleichen. Im Sinne der von Bardeen, Cooper und Schrieffer entwickelten mikroskopischen Theorie der Supraleitung^[206] (kurz BCS-Theorie) muss man drei wichtige Parameter berücksichtigen: die Zustandsdichte am Fermi-Niveau (DOS_F), die Elektron-Phonon-Kopplungskonstante und die Cutoff-Frequenz des Phononenspektrums.^[207]

Die Frequenzen der Streckschwingungen reichen bei Ag^{III} -F-Verbindungen bis zu 600 cm^{-1} (ähnlich wie bei den Oxocuprat-Supraleitern), was zu recht hohen Debye-Temperaturen führt. Die entsprechenden Werte für Ag^{II} -F-Verbindungen liegen um 20–30 % niedriger.^[208]

Wenden wir uns nun der DOS_F zu und der Frage, in welchem Ausmaß die Zustände nahe des Fermi-Niveaus in ein- und zweidimensionalen Netzen vom Metall bzw. vom Liganden stammen; die Kovalenz der M-L-Bindung beeinflusst direkt die Stärke der Elektron-Phonon-Kopplung.^[209] Die numerischen Daten zur folgenden Diskussion sind in Tabelle 8 aufgeführt.^[210]

Wir müssen unseren Bemerkungen eine Warnung voranstellen. Es ist schier unmöglich, die Ergebnisse der Rechnungen für Ag-F- und Cu-O-Verbindungen kritisch zu vergleichen. Diese Ergebnisse wurden von mehreren Forschern erarbeitet, die sehr unterschiedliche Rechenmethoden benutzten. Der folgende Vergleich steht also auf etwas wackeligen Beinen!

Zunächst betrachten wir die Zustandsdichte am Fermi-Niveau (DOS_F). Man kann erkennen, dass die Ag^{II} -F-

Tabelle 8. Vergleich wichtiger Eigenschaften von Ag-F-Verbindungen (aus unseren DFT-Rechnungen) und verschiedenen Supraleitern vom Cuprat-Typ und aus anderen Klassen (Daten aus der Literatur).

Verbindung	T_c [K]	DOS _F ^[a] [Zustände (eVFE) ⁻¹]	M _{tot} [%]	X _{tot} [%]	Dot _{tot} [%]	M _{tot} :X _{tot}	R(M-X) [Å]	Lit.
<i>Silberfluoride:</i>								
AgF ₂	–	1.114	65	35	–	1.71	4 × 2.07, 2 × 2.58 (Ag-F)	
[AgF][BF ₄]	–	1.070	71	29	0 (B)	1.15 ^[b]	4 × 2.33, 2 × 2.01 (Ag-F)	
CsAgF ₃	–	0.997	71	23	7 (Cs)	1.68	4 × 2.07–2.13, 2 × 2.51 (Ag-F)	
Cs ₂ AgF ₄	–	2.596	61	29	10 (Cs)	2.63	4 × 2.29, 2 × 2.13 (Ag-F)	
<i>Oxocuprate:</i>								
HgBa ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _{8+x}	134							[213, 214]
Tl ₂ Ba ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₁₀	128–125	1.268	55	39	5 (Tl), 0.5 (Ba), 0.5 (Ca)	1.41	4 × 1.925, 1 × 2.66 (Cu-O)	[215]
(Sr _{1-x} Ca _x) _{1-y} CuO _{2+x} ^[c]	110	0.50 ^[r]	30 ^[r]	45 ^[r]	25 ^[r] (Sr)	0.67 ^[r]	4 × 1.93, 2 × 2.50 (Cu-O)	[216]
HgBa ₂ CuO _{4+x}	96	1.5 ^[r]					4 × 1.94, 2 × 2.81 (Cu-O)	[217]
Tl ₃ Ba ₂ CuO _{6+x}	90	4.23	12	65	20 (Tl), 3 (Ba)	0.19		[218]
YBa ₂ Cu ₃ O ₇ (YBCO)	93	1.10	33	66	1 (Y, Ba)	0.50	4 × 1.93, 1 × 2.26 (Cu-O)	[219]
YBa ₂ Cu ₂ PbO _x	80							[220]
CaCuO _{2+x}	80	0.42 ^[r]	29 ^[r]	48 ^[r]	24 ^[r] (Ca)	0.60 ^[r]		[221]
Sr ₂ CuO _{3+x}	70						4 × 1.882, 2 × 1.932 (Cu-O)	[222]
PbCdSr ₃ BaCaYCu ₄ O ₁₄	47							[223]
La _{2-x} Sr _x CuO ₄	35 ^[d]	1.935	49	47	4 (La)	1.05	4 × 1.90, 2 × 2.40 (Cu-O)	[224]
Pb ₂ La _{2-x} Sr _x Cu ₂ O _{6+δ}	33 ^[e]	1.762	55	41	4 (Pb)	1.34		[225]
Ba ₂ YRu _{0.85} Cu _{0.15} O _{6-x}	30							[210]
Nd _{2-x} Ce _x Sr ₂ Cu ₂ NbO ₁₀	28	3.75 ^[r]	38 ^[r]	60 ^[r]				[226, 227]
Nd _{2-x} Ce _x CuO ₄	21							[228]
Bi ₂ Sr ₂ CuO ₆	12	1.06	36	43	19 (Bi), 3 (Sr)	0.84		[218]
<i>andere Oxide:</i>								
Ba _{1-x} K _x BiO ₃	30–26 ^[f]	0.26 ^[r]	54 ^[r]	46 ^[r]	0 (Ba)		6 × 2.128 (Bi-O)	[229]
Li _{1+x} Ti _{2-x} O ₃	13.7							[210]
Ba(Pb,Bi)O ₃	12						6 × 2.128 (Bi-O)	[230]
M ₄ KCa ₂ Nb ₃ O ₁₀ (M' = Li, Na)	6–3							[231]
Li _{0.8} NbO ₂	5.5							[210]
M ₄ WO ₃ (M' = Li–Cs)	5.4–1.1							[210]
Ba(Pb,Sb)O ₃ ^[g]	3.5–2.8	0.378	34	66	0 (Ba)	0.52		[232]
Li _{0.9} Mo ₆ O ₁₇	2							[210]
(Ag ₇ O ₈)(NO ₃)	1.4							[233]
Sr ₂ RuO ₄	1.35 ^[234]	1.8 ^[r]	53 ^[r]	47 ^[r]	0 (Sr)		4 × 1.930, 2 × 2.061 (Ru-O)	[235]
NbO, TiO ^[h]	1.0–0.8							[210]
SrTiO ₃	0.2–0.3							[210]
<i>nichtoxidische Materialien:</i>								
Rb ₂ CsC ₆₀	35							[236, 237]
Li _{0.16} Hf(NCl)	25.5	2.3 ^[238]					2.108 (Hf-N) ^[i]	[239]
Nb ₃ Ge ^[j]	23.2	1.83						[240]
V ₃ Si ^[j]	23	1.84						[241]
K ₃ C ₆₀	18.5	0.28, ^[242] 0.16 ^[243]						[236]
S	17.0 ^[k]							[244, 245]
LuNi ₂ B ₂ C	16.6	2.4						[246]
YNi ₂ B ₂ C	15.6	4.03	54 (Ni)	30 (Y)	9 (B), 7 (C)			[247]
PbMo ₆ S ₈ ^[l]	15.2							[210]
Li _{0.16} Zr(NCl)	12.5	0.92 ^[238]					2.099, 2.339 (Zr-N)	[248]
[K-(BEDT-TTF)Cu{N(CN) ₂ }]Br ^[s]	12 ^[249]							[210]
Na ₂ CsC ₆₀	11.7	0.665						[250]
CaTaN ₂	10	0.7						[251]
Nb	9.3	1.43						[252]
HfV ₃ ^[m]	8.9	2.95						[253]
Ba ₈ Si ₄₆	8.0							[254]
BaHfN ₂	8						2.186, 2.05 (Hf-N)	[255]
La ₂ C ₂ Br ₂	7							[256]
SrSn ₃	5.4							[257]
Hg ^[n]	4.2							[258]
Anthracen ^[o]	4							[259]
SmS	3	2.2 ^[r]						[260]
UPd ₂ Al ₂ ^[p]	2.0							[210]
CsI	2 ^[q]							[261]
UPt ₃ ^[p]	0.43							[210]
KC ₈	0.4–0.1	0.3						[262]

[a] Die DOS wird hier für die Oxocuprate und die Oxobismutate bezogen auf ein Metallatom, für die Fulleride bezogen auf ein C-Atom und für die Nickelboridcarbide bezogen auf ein Ni-Atom angegeben. [b] Der Originalwert für diese eindimensionale Verbindung wurde mit 2 multipliziert, um einen Vergleich mit den zweidimensionalen Strukturen zu ermöglichen. [c] DOS-Daten für $x = 0$ und $y = 0$, T_c für $x = 0.3$ und $y = 0.1$. [d] Für $x = 0.15$. [e] Für $x = 1$ und $\delta = 0.1$. [f] Für $x = 0.4$. [g] Die berechneten Daten gelten für BaSbO₃. [h] Beides sind nichtstöchiometrische Defektverbindungen. [i] Für undotiertes HfNCl. [j] A15-Phase. [k] Unter hohem Druck gemessener Wert. Dies ist der höchste T_c -Wert bei den reinen Elementen. [l] Chevrel-Phase. [m] C15-Laves-Phasen. [n] Der erste Supraleiter. [o] Dies ist der höchste T_c -Wert bei ladungsdotierten Molekulkristallen. [p] Ein Schwere-Fermionen-Supraleiter. [q] Über 180 GPa. [r] Diese Werte wurden aus den Abbildungen in den angegebenen Literaturstellen abgeschätzt. [s] BEDT-TTF = Bis(ethylendithio)tetrathiafulvalen.

Verbindungen DOS_F -Werte ($1.0\text{--}2.6$ Zustände $(\text{eV FE})^{-1}$) aufweisen, die um einen Faktor von etwa $2\text{--}4$ kleiner sind als die für die metallischen Systeme $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ oder HfN_2 , ähnlich groß sind wie die von Oxocupraten und Sr_2RuO_4 und um einen Faktor von $4\text{--}8$ größer sind als die von Oxobismutaten, Oxoantimonaten und Fullerenen. Außerdem gibt es in der DOS von AgF_2 Peaks nahe bei E_F (Abbildung 23 a), deren DOS-Werte die DOS_F um etwa das Dreifache überschreiten.^[211] Diese könnten der Dotierung mit Löchern oder Elektronen zugänglich sein.

In Silberfluoriden dominiert üblicherweise der Beitrag der Metallzustände ($60\text{--}70\%$) die Zustände am Fermi-Niveau, der den Anteil der Nichtmetall- (Anionen-) Zustände ($30\text{--}40\%$) übersteigt. Dies stimmt in etwa überein mit der Ladungsverteilung im halbbesetzten $3b_{1g}$ -Orbital des $[\text{AgF}_6]^{4-}$ -Ions ($73\text{--}77\%$ Ag, $27\text{--}23\%$ F, Multiple-Scattering-X α - und Self-Consistent-Charge-Extended-Hückel (SCCEH)-Ergebnisse).^[212] Ein genauerer Ansatz sollte natürlich das Verhältnis der Ag- und F-Atome berücksichtigen, die an der Bindung in einer gegebenen Verbindung beteiligt sind.

Die Oxocuprate sind mit Sicherheit die am besten untersuchte Familie von Supraleitern. Auch Bismutaten und Ruthenaten wurde viel Aufmerksamkeit zuteil. Wir wollen die Zusammensetzung der Zustände am Fermi-Niveau für diese Familien von Verbindungen und für Silberfluoride untersuchen. Der Beitrag des Metalls zur DOS_F in oxidischen Supraleitern überschreitet niemals 55% . Wenn wir die Anteile von Metallen und Nichtmetallen an der DOS_F bei Verbindungen mit ähnlichen Metall:Anion-Atomverhältnissen betrachten, so finden wir die folgenden Werte: $71:23$ für CsAgF_3 , $55:39$ für die 2223-Verbindung $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$, $54:46$ für $(\text{Ba,K})\text{BiO}_3$, $61:29$ für Cs_2AgF_4 , $49:47$ für La_2CuO_4 , $71:29$ für AgBF_5 und $38:60$ für $(\text{Nd,Ce})_2\text{Sr}_2\text{NbCu}_2\text{O}_{10}$. Offensichtlich sind die Ag-F-Systeme etwas stärker ionisch als Cu-, Bi- und Ru-Oxide. Da eine starke Schwingungskopplung wahrscheinlich mit stark bindenden oder stark antibindenden Orbitalen (die wir bei d⁹-Systemen finden) zusammenhängt, würde diese geringere Kovalenz der Ag-F-Systeme im Vergleich zu der bei den Kupferoxid-Verbindungen zu einer Abnahme der Elektron-Phonon-Kopplungskonstante führen.

Verlassen wir nun das Gebiet der Rechnungen und betrachten wir einen Index für den ionischen Charakter, die optische Elektronegativität (OEN), die von Jørgensen in den späten fünfziger Jahren eingeführt wurde.^[263] Für $\text{OEN}(\text{F}^-)$ und $\text{OEN}(\text{O}^{2-})$ wurden experimentell Werte von 3.9 bzw. 3.5 ,^[264] aber auch Werte von $3.6\text{--}3.7$ bzw. $3.2\text{--}3.5$ erhalten.^[265] Die OEN-Werte von Cu^{II} und Ag^{II} sind 2.4 bzw. 2.8 .^[212] Da die Differenzen der OEN-Werte von Cu^{II} und O^{2-} sowie von Ag^{II} und F^- ähnlich groß sind ($0.8\text{--}1.1$), sollte auch der ionische/kovalente Charakter der $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-O}^{2-}$ - und der $\text{Ag}^{\text{II}}\text{-F}^-$ -Bindungen ähnlich groß sein.^[266] Gleiches gilt für $\text{Cu}^{\text{III}}\text{-O}^{2-}$ - und $\text{Ag}^{\text{III}}\text{-F}^-$ -Bindungen.

Der Beitrag der Niveaus von Dotierungsmitteln zu den Zuständen am Fermi-Niveau, der zu einer Verstärkung der DOS_F führt und so potentiell zu einem Anstieg der Supraleitungs-Sprungtemperatur T_c , ist das letzte Thema dieses Abschnitts. Zugegebenermaßen tragen Dotierungsmittel in Ag-F-Systemen nur recht schwach zur DOS_F bei, wenn man dies mit Tl, Bi oder Ca in Oxocupraten vergleicht. Diese

Situation könnte sich ändern, wenn in Ag-F-Systemen Sb, As, Ge, Si, Ti, Al, Be (und andere Elemente, die starke Bindungen zu F bilden) als kationische oder anionische Dotierungsmittel verwendet werden.

Die CuO_2 -Netze in Cuprat-Supraleitern weisen eine starke geometrische Instabilität auf, insbesondere neigen sie zu einer tetragonal-orthorhombischen Verzerrung. Dies hat auf die supraleitenden Eigenschaften dieser Substanzen einen erheblichen Einfluss. Ganz ähnlich tritt eine tetragonal-orthorhombische Verzerrung auf, wenn das Rb-Zentrum in RbAgF_3 durch K substituiert wird. Häufig findet man bei Oxocupraten eine Phasentrennung,^[267] die auch bei BaAgF_5 auftritt, das leicht zu BaF_2 und $\text{Ba}[\text{AgF}_4]_2$ zerfällt. Die Frequenzen der Ag-F-Streckschwingungen in $\text{Ag}^{\text{III}}\text{-F}$ -Verbindungen reichen bis zu 600 cm^{-1} , ähnlich wie die Frequenzen der für die Supraleitfähigkeit außerordentlich wichtigen Cu-O-Streckschwingungsmoden der Oxocuprate. Schließlich sind viele der $\text{Ag}^{\text{II}}\text{-F}$ -Verbindungen im Grundzustand Antiferromagneten, wie dies auch für einige $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-O}^{2-}$ -Systeme gilt, die Ausgangsverbindungen für elektronen- oder löcherdotierte $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{III}}$ - und $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ -Supraleiter sind.

Man beachte, dass Ag eines der *sehr wenigen* Elemente ist, das – in einer solch *niedrigen* Oxidationsstufe wie $+II$ – in der Lage ist, mit dem am stärksten elektronegativen Element, Fluor, *ausgedehnte Netze mit einem beträchtlichen kovalenten Bindungsanteil* zu bilden. Es kann auch, in der Oxidationsstufe $+III$, Löcher in das $\text{F}(\text{p})$ -Band einführen.^[268]

Interessante Beispiele supraleitender Festkörper, die $[\text{Ag}_7\text{O}_8]^+$ -Cluster enthalten, sind z.B. $[\text{Ag}_7\text{O}_8]^+[\text{HF}_2]^-$,^[269] $[\text{Ag}_7\text{O}_8]^+[\text{NO}_3]^-$,^[233] $[\text{Ag}_7\text{O}_8]^+[\text{F}]^-$,^[270, 271] $[\text{Ag}_7\text{O}_8]^+[\text{ClO}_4]^-$,^[271] $[\text{Ag}_7\text{O}_8]^+[\text{BF}_4]^-$,^[272] $[\text{Ag}_7\text{O}_8]^+[\text{HSO}_4]^-$ ^[271, 273] und $[\text{Ag}_7\text{O}_8]^+[\text{HCO}_3]^-$.^[274] Die höchste Sprungtemperatur T_c , die diese Verbindungen erreichen, beträgt nur 1.4 K ($[\text{Ag}_7\text{O}_8]^+[\text{NO}_3]^-$).^[272] Dies sind μII -gemischtvalente Verbindungen (die wahrscheinlich zur Klasse II gehören) mit einer mittleren Ag-Oxidationsstufe von $+2.43$.^[275] Die relative Nähe der Ag(d)- und F(p)-Niveaus, die beträchtliche Mischung von Ag- und F-Orbitalen in den stark antibindenden Ag-F-Niveaus in der Nähe des Fermi-Niveaus und die relativ großen Werte der DOS_F in Ag^{II} -Fluoridsystemen könnten vermuten lassen, dass Ag^{II} -Fluoridsysteme viel bessere „BCS-Supraleiter“ sind als die bekannten Ag^{II} -Oxidcluster.^[276]

3.5.2. Nicht-BCS-Beiträge zur Supraleitfähigkeit: ein „magischer elektronischer Zustand“

Burdett hat vorgeschlagen, dass in supraleitenden Oxocupraten ein „magischer elektronischer Zustand“ vorkommt.^[277] Das Konzept von Burdett ist sehr einfach. Er argumentiert, dass Hochtemperatur-Supraleitfähigkeit dann wahrscheinlich ist, wenn es enorm große Variationen in der Wellenfunktion gibt, wobei diese ihren Charakter verändert von einem von Kupfer-Anteilen dominierten zu einem, der von Sauerstoff-Beiträgen bestimmt wird [Gl. (3a), (3b)].



Diese Gleichungen beschreiben die Einführung von Löchern in das „O-Band“ durch Cu^{III} und sogar durch Cu^{II} . Wenn tatsächlich ein derartiges, hochgradig empfindliches Gleichgewicht vorliegt, so könnten kleine Änderungen im Cu-O-Abstand zu einer effektiven Übertragung von Ladungen (Elektronen) zwischen Kupferzentren über Sauerstoff-p-Orbitale führen, sodass ein freier elektrischer Stromfluss möglich wird.

Burdett zieht einen Vergleich zwischen diesem Phänomen und einem anderen, dem Wechselspiel von ionischer und kovalenter Bindung in Alkalimetallhalogeniden („Harpunierung“, „Mullikens plötzlicher Elektronenübergang“^[278]) [z. B. Gl. (4)].



Der wesentliche Unterschied ist, dass das „Harpunieren“ in Alkalimetallhalogeniden über Abstände von mehreren Å abläuft, wohingegen der Elektronentransfer in Cupraten über relativ kurze Distanzen von etwa 1.9 Å erfolgt. Die Überschneidung der Kurven für die kovalente und die ionische Bindung wird bei Cupraten vermieden; sie führt zur „Abstoßung“ zwischen den diabatischen Oberflächen der potentiellen Energie. Dies wiederum resultiert in adiabatischen Kurven, die durch eine Energielücke voneinander getrennt sind. Unabhängig davon wurde vorgeschlagen, dass die Lage des LUMO des verbrückenden Anions in Bezug auf die Niveaus der Metallatome eine entscheidende Rolle bei der Disproportionierung von gemischtvalenten *molekularen* Verbindungen spielt.^[279]

Gemäß dem Konzept von Burdett könnte der magische elektronische Zustand in gemischtvalenten Festkörpern der Klasse III gemäß der Definition von Robin und Day^[33] auftreten. Hierbei handelt es sich um vollständig komproportionierte Festkörper mit intermediärer Valenz. Wir meinen aber, dass Burdetts Idee auch ohne weiteres auf gemischtvalente Verbindungen der Klasse II nach Robin und Day^[33] (Systeme, die partiell komproportioniert sind) ausgedehnt werden kann, wenn Schwingungsmoden höherer Frequenz berücksichtigt werden („dynamische Komproportionierung“, „fluktuierende Valenz“).^[280]

Tatsächlich deuten die Rechnungen für schichtförmig aufgebaute Oxocuprate mit CuO_2 -Schichten (Tabelle 8) darauf hin, dass das Fermi-Niveau stark gemischten Cu/O-Charakter hat. So beträgt das berechnete Verhältnis der atomaren Beiträge von Cu zu O zur DOS_F 1.41 für $\text{Ti}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$, 1.34 für $\text{Pb}_2\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_2\text{O}_{6+\delta}$, 1.05 für $\text{La}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$, 0.84 für $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$, 0.67 für $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{1-y}\text{CuO}_{2+x}$, 0.50 für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ und 0.19 für $\text{TlBa}_2\text{CuO}_6$. Eine ähnliche Situation findet sich auch bei supraleitenden Oxiden, die nicht vom Cuprat-Typ sind (0.52 für $\text{Ba}(\text{Pb},\text{Bi})\text{O}_3$). Diese Werte deuten darauf hin, dass der Grundzustand verschiedener Cu^{II} - und Bi^{IV} -Oxide sowohl durch O- als auch Cu/Bi-Beiträge dominiert werden kann und dass ein angemessenes Dotieren mit Löchern oder Elektronen in diesen Systemen die Situation in Richtung auf die gewünschte Vermeidung einer Überschneidung der Kurven für die ionische und die kovalente Bindung verschieben kann.

Es ist wahrscheinlich schwieriger, Löcher im F-Band durch Einführung von Ag^{III} oder Ag^{II} [Gl. (5a), (5b)] zu erzeugen als im O-Band durch Einführung von Cu^{III} [siehe Gl. (3a)].^[281]



Ag^{III} und sogar Ag^{II} können im O-Band leicht Löcher erzeugen (diese beiden Spezies zersetzen auch Wasser und sind in Oxiden verhältnismäßig instabil; AgO ist tatsächlich $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$). Können sie aber Löcher im Fluor-Band erzeugen? Sind die Prozesse, die durch die Gleichungen (5a) und (5b) beschrieben werden, realistisch?

Es gibt einige experimentelle und theoretische Beweise, dass der Prozess (5a) und sogar der Prozess (5b) ablaufen könnte. Wie wir in Abschnitt 3.5.1 ausgeführt haben, zeigen unsere Rechnungen (Tabelle 2), dass die Beiträge von Ag und F zur DOS_F in verschiedenen Ag^{II} -Fluoriden recht ähnlich sind wie die entsprechenden Cu- und O-Beiträge in Oxocupraten, wenn ähnliche Metall:Anion-Verhältnisse in den chemischen Formeln vorliegen. Es scheint aber, dass die Ag^{II} -Fluoride etwas stärker ionisch aufgebaut sind als die Cu^{II} -Oxide, sodass Burdetts „magischer Elektronenzustand“ vielleicht nur in einigen löcherdotierten Ag^{II} -Fluoriden erreicht werden kann. Bei elektronendotierten Systemen [Gl. (5b)] erscheint dies weniger wahrscheinlich, und auch experimentelle Befunde stützen diese Annahme. Nach der hypothetischen Rekombination der Fluor-Radikale gemäß Gleichung (6a) wird beim Erhitzen vieler Ag^{III} -Fluoride (meist bei 300–400 °C) und sogar auch von Ag^{II} -Fluoriden (üblicherweise bei 500–700 °C) gasförmiges Fluor freigesetzt. Eine analoge Reaktion in Kupferoxiden könnte über $\text{O}^{\text{-}}$ (isoelektronisch zu $\text{F}^{\text{0}\bullet}$) verlaufen [Gl. (6b)], wie vielfach diskutiert wurde.^[281]



In unseren Betrachtungen zur möglichen Supraleitfähigkeit in Silberfluoriden haben wir ein „physikalisches“ Modell (BCS) und ein „chemisches“ benutzt (Burdetts Konzept). Es gibt weitere Modelle, die intuitiv attraktiv erscheinen: Goddards Austauschkopplung, Simons Szenario der flachen Bänder usw. Der Leser möge uns nachsehen, dass wir hier nicht alle Konzepte und Modelle diskutieren können, nicht zuletzt, weil derzeit noch ein Mangel an Übereinstimmung herrscht, was die Erklärung der Supraleitfähigkeit von Hochtemperatursupraleitern angeht, und im Folgenden nur auf die beiden erstgenannten Modelle eingehen.

Im folgenden Abschnitt werden wir die Ansätze analysieren, die üblicherweise benutzt werden, um Supraleitfähigkeit in Oxocupraten zu erzeugen, und wir werden versuchen, diese theoretisch auf die Silberfluoride zu übertragen.

3.6. Wie kann man Supraleitfähigkeit in Ag^{II}/Ag^{III}- und Ag^{II}/Ag^I-Fluoriden mit intermediärer Valenz erzeugen?

3.6.1. Hindernisse auf dem Weg zur Supraleitfähigkeit und wie sie überwunden werden können

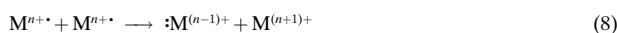
Im vorhergehenden Abschnitt haben wir viele frappierende Ähnlichkeiten zwischen Cu^{II}-O²⁻- und Ag^{II}-F⁻-Verbindungen herausgearbeitet. Wir wollen nun prüfen, ob jene Strategien, die benutzt werden, um in dotierten Cu^{II}-O²⁻-Systemen Supraleitfähigkeit zu erzeugen, sich auf Ag-F-Systeme übertragen lassen. Zu diesem Zweck beschreiben wir zunächst kurz den Ansatz, der bei den Oxocupraten genutzt wird.

Zumindest fünf interessante Phänomene können in gemischtvalenten Systemen auftreten, von denen drei zu einer Elektronenpaarung führen (die unten beschriebenen Fälle a), b) und d)). Einige von diesen Phänomenen sind mit einem Symmetriebruch der Wellenfunktion (ihrem räumlichen und/oder ihrem Spin-Anteil) verbunden, die das System beschreibt.^[282] Festkörpersysteme, die aus formaler Sicht Radikale Mⁿ⁺ (z. B. Ag²⁺) enthalten, weisen üblicherweise Tendenzen auf, einen der folgenden vier Prozesse einzugehen:

a) Bildung einer kovalenten M-M-Bindung [Gl. (7)]



b) Disproportionierung (die in verschiedenen Formen auftritt: „Ladungsdichtewelle“, „Ladungslokalisierung durch Peierls-Verzerrung“, „Einfrieren der Oxidationsstufen“, „Bildung eines freien Elektronenpaares“) [Gl. (8)]



c) Ferromagnetismus (↑↑) oder Antiferromagnetismus (↑↓) (häufig in Verbindung mit einer „Spindichtewelle“)

d) Supraleitfähigkeit („Bildung von Cooper-Paaren mit Bosonencharakter“, „resonante Valenzbindung“, „starke Kopplung von Elektronen am Fermi-Niveau mit einem optischen Phonon“, „Öffnung einer Bandlücke am Fermi-Niveau“)

Es kann in solchen Systemen darüber hinaus auch zur Ausbildung eines „normalen“ metallischen Verhaltens anstelle von Supraleitfähigkeit kommen (Fall e).

Da der Prozess d) für uns die größte Bedeutung hat, müssen wir lernen, wie die ersten drei effektiv verhindert werden können. Das unter e) beschriebene Verhalten versuchen wir in Silberfluoriden durch eine genügend große Schwingungs- (Elektron-Phonon-) Kopplungskonstante zu unterbinden. Wir wollen nun die miteinander konkurrierenden/koexistierenden^[283] Möglichkeiten a)–d) für den Fall der Ag^{II}-F-Systeme untersuchen.

Die Bildung einer kovalenten M-M-Bindung (a) ist aus empirischer Sicht unwahrscheinlich für M^{II}-Ionen der Gruppe 11 mit ihrer d⁹-Konfiguration. Öfter findet man diesen Vorgang bei den isoelektronischen M^I-Systemen der Gruppe 18 wie Ni^I,^[284] Pd^I^[285] und Pt^I^[286] sowie bei den M⁰-Systemen der Gruppe 17, z. B. Co⁰,^[287] Rh⁰^[288] und Ir⁰.^[289] Im Prinzip wird die Paarung der Elektronen in M^{II}(d⁹)-Systemen zu Bindungen durch die geringe resultierende Bindungsstärke

und durch die Coulomb-Abstoßung zwischen den Metallzentren verhindert. Nichtsdestoweniger erfolgt bei einigen Cu^{II}-Verbindungen eine Spinpaarung (was einige als „sehr schwache Cu-Cu-Bindung“ bezeichnen würden), z. B. bei den Acetaten.^[290, 291]

Die Disproportionierungstendenzen (Fall b) von Cu, Ag und Au^[292] in verschiedenen Umgebungen sind in Tabelle 9 zusammengestellt. Im Allgemeinen neigen jene Ag^{II}-Fluoride, die in ausgedehnten Netzen kristallisieren, *nicht* zur

Tabelle 9. Zusammenfassung der Disproportionierungstendenzen in M^{II}/A-Systemen (M = Cu, Ag, Au; A = Cl⁻, O²⁻, F⁻).

	Cu ^{II}	Ag ^{II}	Au ^{II}
Cl ⁻	nein	ja	ja
O ²⁻	nein	ja	ja
F ⁻	nein	nein ^[a]	ja ^[b]

[a] Bisher sind drei Beispiele disproportionierter Systeme bekannt.

[b] Bisher sind fünf Beispiele komproportionierter Systeme bekannt.

Disproportionierung in Ag^I und Ag^{III}. Es gibt aber einige interessante Ausnahmen. Das binäre Fluorid AgF₂ tritt bekanntermaßen in zwei Formen auf, einer disproportionierten (Hochtemperaturform) und einer nichtdisproportionierten (Tiefteperaturform). Der erstgenannten (diamagnetischen) Form kann die Formel Ag[AgF₄] zugeschrieben werden. Ag[SbF₆]₂ ist ein anderes Beispiel für „Valenztautomerisierung“ bei Ag-F-Verbindungen. Diese Verbindung enthält isolierte Ag^{II}-Zentren; es wäre sehr interessant, zu untersuchen, ob sie tatsächlich zur Disproportionierung neigt und warum dies der Fall ist. Eine „Valenztautomerisierung“ wurde auch für [AgF][AsF₆], [AgF][SbF₆] und [AgF][AuF₆] vorgeschlagen, da für diese Verbindungen – wohl fälschlicherweise – ein Peierls-Übergang vorhergesagt wurde.^[293]

Es ist interessant, dass die Tendenz zu einer Ladungstrennung in Ag^{II}-F-Systemen durch die Dotierung mit Löchern verstärkt werden kann. Verschiedene Beispiele gemischtvalenter Ag^{II}/Ag^{III}-Fluoride sind bekannt: [AgF][AgF₄], Ag[AgF₄]₂ und [AgF]₂[AgF₄][AsF₆]. So weit uns bekannt ist, wurden Ag^{II}/Ag^{III}-Fluoride mit intermediärer Valenz bisher noch nicht erhalten. Es gibt Hinweise auf ein Ag^{II}/Ag^I-Fluorid in Form des nichtstöchiometrischen AgF_{2-x}, aber es ist nicht bekannt, ob es sich hierbei um eine gemischtvalente Verbindung oder um eine mit intermediärer Valenz handelt.

Betrachten wir nun die nächste Möglichkeit (c), das Auftreten von kollektiven magnetischen Phänomenen in Ag^{II}-Fluoriden. Wichtige numerische Daten sind in Tabelle 10 zusammengefasst und in Abbildung 29 dargestellt.

Das magnetische Verhalten von Silberfluoriden ist sehr unterschiedlich (siehe Abschnitt 3.2.2). Wir finden unter diesen Phasen Paramagneten – und zwar sowohl solche, die dem Curie-Gesetz gehorchen, als auch solche, die davon stark abweichen (wie Silbertitanat) – aber auch temperaturunabhängige Paramagneten und Antiferromagneten.^[294] Für AgF₂ wurde auch eine schwache ferromagnetische Komponente vorgeschlagen. Vergleicht man die Stärke der antiferromagnetischen Kopplung in verschiedenen Ag^{II}-Fluoriden (gemessen an der Néel-Temperatur T_N), so erkennt man, dass diese Kopplung stark vom Abstand zwischen den wechsel-

Tabelle 10. Magnetisches Verhalten ausgewählter Ag^{II} -F-Systeme; Antiferromagneten sind in der Reihenfolge ansteigender Néel-Temperatur T_N aufgelistet.

Verbindung	$R(\text{Ag}^{\text{II}}\text{-F})$ [Å]	$R(\text{Ag}^{\text{II}}\text{-Ag}^{\text{II}})$ [Å]	magnetisches Verhalten (Temperaturbereich [K])	T_N , T_C oder Θ [K]
$[\text{BaF}_2]_2[\text{AgF}_2]$	ca. 2.16 ^[a]	ca. 4.32 ^[a]	param.	$\Theta = +4$
$\text{Ag}^{\text{III}}[\text{SbF}_6]_2$	2.095–2.132	5.224	temp.-unabh. Param. (50–280)	$\Theta = +3$
BaAgF_4	2.05	4.264	param., Curie-Weiss (6–280)	$\Theta = -4$
$\text{Ag}^{\text{III}}[\text{BiF}_6]_2$	2.096–2.122	5.218	temp.-unabh. Param. (35–280)	$\Theta \approx -40$
$\text{Ag}^{\text{III}}[\text{TiF}_6]$	2.122–2.181	–	param. mit starker Spinkopplung	$\Theta = -70$ ^[b]
$[\text{AgF}]^+[\text{Cd}^{2+}]_3[\text{Zr}_3\text{F}_{19}]^{7-}$	2.102	4.205	antiferrom., oberhalb T_N temp.-unabh. Param.	$T_N = 3$
$[\text{CsF}]_2[\text{AgF}_2]$	2.29	4.580	antiferrom.	$T_N = 20$
$[\text{RbF}]_2[\text{AgF}_2]$	–	–	Curie-Weiss (60–300), antiferrom.	$T_N = 25$
$[\text{AgF}]_2[\text{AsF}_6][\text{AgF}_4]$	2.003	3.903	temp.-unabh. Param. (50–280) unterhalb 50 K Curie-artiges Verhalten	
$[\text{CsF}][\text{AgF}_2]$	2.07–2.13	4.260	oberhalb T_N temp.-unabh. Param.	$T_N = 50$
$[\text{RbF}][\text{AgF}_2]$	2.06–2.10	4.220	antiferrom., oberhalb T_N temp.-unabh. Param.	$T_N = ?$
$[\text{KF}]_2[\text{AgF}_2]$	–	–	antiferrom.	$T_N = 60$
$[\text{AgF}]^+[\text{AuF}_6]^-$	–	3.800	temp.-unabh. Param. (63–280)	
$[\text{AgF}]^+[\text{AsF}_6]^-$	1.995–2.004	3.795	temp.-unabh. Param. (63–280)	
$[\text{AgF}]^+[\text{BF}_4]^-$	2.002–2.009	4.011	temp.-unabh. Param. (6–280)	
$[\text{KF}][\text{AgF}_2]$	2.08	4.16	antiferrom., oberhalb T_N temp.-unabh. Param.	$T_N = 80$
$\alpha\text{-AgF}_2$	2.068–2.074	3.776	schwacher Ferromagnet mit verkippten Spins, starke antiferrom. Kopplung	$T_C = 163$, $\Theta = -715$

[a] Es wurde angenommen, dass die Verbindung in der Ba_2ZnF_6 -Struktur vorliegt. [b] Eine Verunreinigung mit AgF_2 könnte die Ursache des großen negativen Θ -Wertes sein.

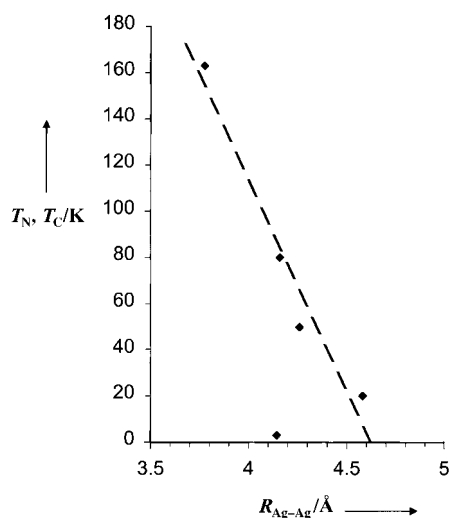


Abbildung 29. Korrelation zwischen der Néel-Temperatur T_N antiferromagnetischer Ag^{II} -Fluoride sowie der Curie-Temperatur T_C von ferromagnetischem AgF_2 und dem kürzesten Ag-Ag-Abstand. Der abseits der linearen Abhängigkeit gelegene Punkt stammt von $[\text{AgF}]^+[\text{Cd}^{2+}]_3[\text{Zr}_3\text{F}_{19}]^{7-}$.

wirkenden paramagnetischen Zentren abhängt (Abbildung 29). Die vorhandenen Daten sind spärlich, sodass wir in unsere Auftragung von T_N gegen $R(\text{Ag-Ag})$ nur fünf Punkte eintragen können (dazu gehört auch die Curie-Temperatur von AgF_2 , einem schwachen Ferromagneten mit

einer starken antiferromagnetischen Komponente). Die Abhängigkeit ist für vier quasi-zweidimensionale Fluoride mit halbgefüllten $x^2 - y^2$ -Bändern nahezu monoton.^[295] Der einzige Punkt, der herausfällt, gehört zu einem eindimensionalen Antiferromagneten mit einem halbgefülltem z^2 -Band. Anhand von Abbildung 29 können wir vorhersagen, dass bei quasi-zweidimensionalen Ag^{II} -Fluoriden, deren kürzester Ag-Ag-Abstand größer als 4.7 Å ist, kein antiferromagnetisches Verhalten auftreten sollte.

Aus Tabelle 10 geht darüber hinaus hervor, dass der Antiferromagnetismus in Substanzen, die eine unendliche gewinkelte $[\text{AgF}]^+$ -Kette enthalten, gewöhnlich nur schwach ausgeprägt oder gar nicht vorhanden ist. Ein antiferromagnetischer Superaustausch tritt vorzugsweise dann auf, wenn eine M-X-M-Konformation von 180° oder 90° vorliegt; damit in Einklang ist der obige Befund (auch wenn AgFBF_4 eine Ausnahme bildet).

Wie steht es mit der Möglichkeit, die Energie eines Systems durch die Kondensation von Elektronen in einen spinlosen Bosonenzustand abzusenken^[296] (Möglichkeit d)? Viele Ansätze zur Beschreibung dieses ungewöhnlichen Phänomens wurden ausgearbeitet. Eine Zusammenfassung dieser ungeheuren Menge an Literatur könnte lauten: Auf diesem Gebiet arbeiten viele gescheite Leute, die allerdings die Artikel der anderen nicht lesen. Es gibt kaum Einvernehmen über etwas. Wir tendieren dazu, die Supraleitfähigkeit im Sinne einer einfachen BCS-Theorie zu betrachten, was auch durch Burdetts Ansatz des „magischen Zustands“ unterstützt wird.

Zwar kann die ursprüngliche BCS-Theorie die Hochtemperatur-Supraleitfähigkeit nicht quantitativ erklären, aber eine Schwingungskomponente ist auch in den keramischen Materialien sehr wichtig.^[297–299] Deren Bedeutung wird auch in Burdetts Ansatz deutlich. Unserer Meinung nach kann man die Supraleitfähigkeit als eine „dynamische“ Peierls-Verzerrung verstehen,^[300] die in gewissem Maße der „statischen“ ähnelt, wie sie in der „intermediären“ Klasse II gemischtvalenter Verbindungen auftritt. Mit anderen Worten, eine starke Tendenz zu einer Abweichung von der Symmetrie könnte sich in geometrisch symmetrischen oder nahezu symmetrischen Systemen verstecken. Eine solche Tendenz könnte sich möglicherweise nur auf dynamische Weise äußern, ohne dass eine ausgeprägte „statische“ Bandlücke geöffnet wird, wie dies bei einer starken „eingefrorenen“ Peierls-Verzerrung in einem System mit einem halbgefülltem Band passieren würde.^[301]

Im Rahmen unserer vor kurzem an molekularen Systemen durchgeführten Studien haben wir gezeigt, dass die abseits der Diagonalen liegenden Werte der dynamischen linearen Schwingungskopplungskonstante bei dreiatomigen Molekülen, die aus harten Lewis-Säuren und -Basen hoher Elektronegativität aufgebaut sind und Bindungen aufweisen, die so kurz und kovalent wie möglich sind, groß werden können.^[302–305] Dieselben numerischen und qualitativen Folgerungen wurden für die diagonale Schwingungskopplungskonstante in T_1 -Zuständen zweiatomiger AB-Moleküle erhalten (A, B = Halogen, Alkalimetall oder H). Ag^{II} ist eine sehr harte Lewis-Säure und F^- eine sehr harte Lewis-Base. Wir haben auch dargestellt, wie man diese Folgerungen auf ausgedehnte Festkörpermateriale übertragen kann.^[306] Unser Interesse an kovalenten, stark oxidierend wirkenden („stark elektronegativen“) Ag-F-Systemen rührt zu einem großen Teil von theoretischen Befunden her, die wir für Moleküle erhalten haben.^[307]

Welche Ansätze werden genutzt, um in verschiedenen Festkörpern Supraleitfähigkeit zu erzeugen? Am üblichsten ist die Dotierung eines antiferromagnetischen Isolators^[308] (oder eines Halbleiters) mit Löchern oder Elektronen. Dies ist schematisch in Abbildung 30 gezeigt. Die linke Seite dieser Darstellung zeigt die Dotierung eines halbgefüllten Bandes mit Elektronen. Auf der rechten Seite ist die Dotierung mit Löchern abgebildet. Der Antiferromagnetismus (AF) wird mit zunehmender Dotierung abgeschwächt und verschwindet schließlich sogar, und zwar sowohl bei der Dotierung mit Elektronen als auch bei der mit Löchern. Die Verdünnung paramagnetischer Zentren mit Elektronen führt im Falle des M-X-antibindenden Bandes (wie in Cupraten) zur Dehnung der M-X-Bindungen, die Dotierung mit Löchern zu ihrer Verkürzung. Das antiferromagnetische Verhalten sollte daher im Allgemeinen deutlich stärker abnehmen, wenn Elektronen in das halbgefüllte Band eingeführt werden. Zwei supraleitende Phasen (superconducting, SC_1 und SC_2 in Abbildung 30) können auf beiden Seiten des „antiferromagnetischen“ Bereichs bei bestimmten Dotierungsgraden auftreten. Auch wenn die Supraleitungs-Sprungtemperaturen bei elektronendotierten Oxocupraten um eine Größenordnung höher liegen als bei löcherdotierten, so ist man sich doch recht sicher, dass das Auftreten der Supraleitfähigkeit in

diesen beiden Familien auf sehr ähnlichen Grundlagen beruht.^[309]

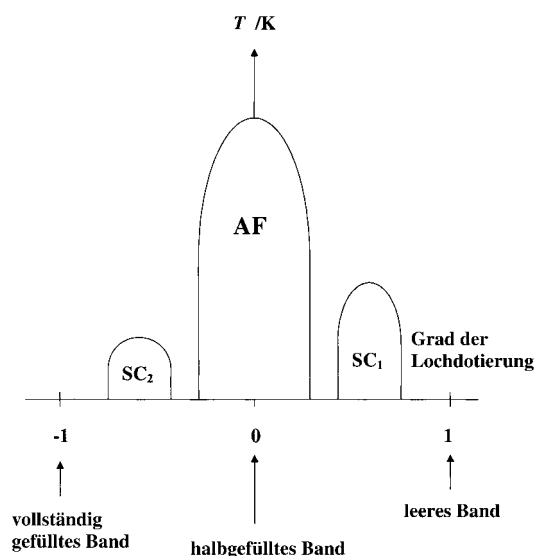


Abbildung 30. Schematische Darstellung, die das mögliche Auftreten zweier supraleitender Phasen, SC_1 und SC_2 , bei der Dotierung einer antiferromagnetischen (AF) Stammverbindung mit einem halbgefüllten Band mit Löchern (rechte Seite) oder Elektronen (linke Seite) zeigt.

Wegen der hochempfindlichen Abhängigkeit von T_c von der Cu-O-Bindungslänge^[310] ist die genaue Kontrolle des Abstandes zwischen den Cu-Zentren einer der wichtigsten Faktoren für die Supraleitfähigkeit in schichtförmig aufgebauten Cupraten. Diese Kontrolle kann beispielsweise mit einem geeigneten Dotierungsmittel (Dotanden) erreicht werden. So sollte ein kationischer Dotand, der in direkter Nähe zu den formal negativ geladenen $[\text{CuO}_2]^{(2-\delta)-}$ -Schichten^[311] angeordnet ist, die Rolle einer „Klammer“ spielen und so eine „interne Spannung“ in den CuO_2 -Schichten erzeugen, die eine „eingefrorene“ Peierls-Verzerrung verhindert (aber eine dynamische erlaubt). Wir bezeichnen ein solches Dotierungsmittel als „primären Dotanden“, im Unterschied zu anderen (sekundären) Dotanden in der Elementarzelle. Ein „ungeeigneter“ primärer Dotand kann manchmal erfolgreich durch äußeren Druck ersetzt werden, entsprechend einer einfachen Regel: Je größer der Dotand ist, umso größer ist der äußere Druck, der notwendig ist, um die statische Peierls-Verzerrung zu verhindern.^[312] Gemäß derselben Regel werden Verbindungen mit Dotanden, die zu klein sind, eine umgekehrte Abhängigkeit der Sprungtemperatur vom Druck aufweisen, d.h., ihre T_c -Werte sollten mit zunehmendem äußeren Druck *abnehmen*.^[313–316]

Ca^{II} ($R_{\text{Ion}} = 1.00 \text{ \AA}$), Hg^{II} ($R_{\text{Ion}} = 0.96 \text{ \AA}$), Bi^{III} ($R_{\text{Ion}} = 1.03 \text{ \AA}$), La^{III} ($R_{\text{Ion}} = 1.03 \text{ \AA}$), Y^{III} ($R_{\text{Ion}} = 0.90 \text{ \AA}$), Sr^{II} ($R_{\text{Ion}} = 1.18 \text{ \AA}$) und Pb^{II} ($R_{\text{Ion}} = 1.19 \text{ \AA}$) sind die besten bisher gefundenen Dotanden für das „Verklammern“ der CuO_2 -Schichten (der durchschnittliche Cu-O-Abstand beträgt $1.88\text{--}1.95 \text{ \AA}$; die Ionenradien R_{Ion} der drei besten Dotanden, Ca^{II} , Hg^{II} und Bi^{III} , liegen bei ca. 1.00 \AA ^[317]). Dass solche Dotanden eine „primäre“ Rolle spielen können, belegen die

hohen kritischen Temperaturen, die bei den Verbindungen einiger dieser Elemente nachgewiesen wurden: 85 K bei $\text{CaCuO}_{3-\delta}$ -Einkristallen^[318] (der Sauerstoffgehalt wurde nicht optimiert), 96 K bei $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4-\delta}$ ^[217] und 100 K bei $\text{Sr}_3\text{Cu}_2\text{O}_{5+\delta}$.^[319]

3.6.2. Wie kann man $\text{Ag}^{\text{II}}/\text{Ag}^{\text{III}}$ - und $\text{Ag}^{\text{II}}/\text{Ag}^{\text{I}}$ -Fluoride mit intermediärer Valenz herstellen? Welche Dotierungsmittel sollte man einsetzen?

Neil Bartlett charakterisierte das Ziel seiner Forschungsarbeiten wie folgt:^[152]

„The aim of this work is the synthesis and characterization of new two and three dimensional solids that may be useful in electrical energy storage. Fluorides are emphasized because fluorine is small, lightweight, and highly electronegative. Thus high oxidation-state fluorides such as those of cobalt, nickel, copper or silver have high oxidizing potential and low formula weights. Emphasis is placed on the thermodynamically unstable fluorides, which have sufficient kinetic stability to be easily stored. Such fluorides are not only powerful oxidizers, but the metal center in each is comparable in electronegativity to fluorine. It is probable therefore, that some of the thermodynamically unstable fluorides will be metallic or even superconducting (like some copper oxide systems).“

In der Gasphase sind sowohl Ag^{II} ^[320] als auch Au^{II} ^[321] relativ stabil. Diese Situation könnte sich im festen Zustand deutlich ändern, wenn die Metallzentren miteinander wechselwirken können. So wurden die ersten festen Au^{II} -Fluoridkomplexe erst im letzten Jahrzehnt synthetisiert.

In diesem Zusammenhang ist es wichtig anzumerken, dass stark löcherdotierte binäre und ternäre Ag^{II} -Fluoride wie $\text{Ag}[\text{AgF}_4]_2$, $[\text{AgF}][\text{AgF}_4]$ und $[\text{AgF}]_2[\text{AgF}_4][\text{AsF}_6]$ (die formale Ag-Oxidationsstufe beträgt in diesen Substanzen +2.67, +2.5 bzw. +2.33) gegenüber der Disproportionierung in Ag^{II} und Ag^{III} nicht stabil sind (siehe Abbildung 16, 17 bzw. 15). Interessante Versuche, die ersten beiden der aufgeführten Substanzen mit Alkalimetallfluoriden aufzuschmelzen, führten zur Zersetzung der Proben. Demgegenüber weiß man über das nichtstöchiometrische AgF_{2-x} ($x \approx 0.1$), eine gemischtvalente $\text{Ag}^{\text{II}}/\text{Ag}^{\text{I}}$ -Verbindung oder ein elektronendotiertes Ag^{II} -Fluorid, nur sehr wenig. Beachtet man die deutlich unterschiedlichen Affinitäten von Ag^{I} , Ag^{II} und Ag^{III} gegenüber F, so werden sich die Strategien zur Herstellung von intermediärvalenten $\text{Ag}^{\text{II}}/\text{Ag}^{\text{I}}$ - und $\text{Ag}^{\text{II}}/\text{Ag}^{\text{III}}$ -Verbindungen deutlich unterscheiden. Erinnern wir uns an diese Präferenzen von Ag^{I} , Ag^{II} und Ag^{III} bei der Bindung von F^- :

- Ag^{I} wechselwirkt nur recht schwach mit F^- , und seine Lewis-Acidität wird schon durch nur ein F-Atom pro Ag-Zentrum abgesättigt.
- Ag^{II} weist gegenüber F eine höhere, aber unterschiedlich ausgeprägte Affinität auf. Das Ag^{II} -Kation tritt in unendlichen $[\text{AgF}]^+$ -Ketten auf (wobei es zwei sehr starke und vier deutlich schwächere Bindungen bildet), als isolierte neutrale $[\text{AgF}_2]$ -Spezies und als Anion in isolierten

$[\text{AgF}_4]^{2-}$ -Einheiten. Die dazwischen liegenden Stufen (2+4-, 2+2+2- und 4+2-Koordination) betonen den „amphoteren“ Charakter von Ag^{II} in Fluoriden.

- Ag^{III} ist unter diesen drei Ag-Oxidationsstufen jene, die am stärksten F^- -Ionen abstrahiert. Es tritt als isolierte $[\text{AgF}_4]^-$ -Einheit (Low-spin-Form) oder sogar als isolierte $[\text{AgF}_6]^{3-}$ -Einheit (High-spin-Form) auf. Nur im thermodynamisch instabilen AgF_3 aggregieren Ag^{III} -Kationen zu quasi-eindimensionalen helicalen Ketten.

Unter Berücksichtigung der sehr verschiedenen Koordinationspräferenzen von Ag^{I} , Ag^{II} und Ag^{III} gegenüber F^- und der sehr unterschiedlichen $\text{Ag}^{n+}\text{-F}^-$ -Bindungslängen (2.46 Å,^[322] 2.00–2.07 Å und 1.88 Å für $n=1, 2$ bzw. 3) sollte das Komproportionierungs-/Disproportionierungs-Gleichgewicht in den löcher- bzw. elektronendotierten Ag^{II} -Fluoriden auf jeden Fall zugunsten der Disproportionierung verschoben sein. Mit anderen Worten, in Ag^{II} -Verbindungen werden Ag^{I} oder Ag^{III} als lokale Defekte der Kristallstruktur auftreten. Dies bedeutet aber auch, dass die Konstruktion von löcher- bzw. elektronendotierten Ag^{II} -Fluoriden mit intermediärer Valenz in der Praxis ein schwierig zu verwirklichendes Ziel ist. Wie könnte man es erreichen?

Das breite Spektrum an möglichen koordinativen Umgebungen in Ag^{I} , Ag^{II} - und Ag^{III} -Fluoriden stellt an die gezielte Konstruktion eines Systems mit intermediärer Valenz sehr spezifische Anforderungen. Die Vorgehensweisen für den Aufbau von $\text{Ag}^{\text{I}}/\text{Ag}^{\text{II}}$ - und $\text{Ag}^{\text{II}}/\text{Ag}^{\text{III}}$ -Systemen mit intermediärer Valenz werden sich deutlich unterscheiden. Es ist zu vermuten, dass $\text{Ag}^{\text{II}}/\text{Ag}^{\text{III}}$ -Verbindungen mit intermediärer Valenz nur in Systemen mit Fluordefizit verwirklicht werden können, wozu sehr „harte“ Dotanden notwendig sind, die eine starke Tendenz haben, Fluoridionen zu abstrahieren. Diese Dotanden spielen eine entscheidende Rolle für den Aufbau eines Netzes durch die Knüpfung von kovalenten Bindungen und verhindern, dass die Affinität von Ag^{III} gegenüber F^- direkt abgesättigt wird. Demgegenüber könnten $\text{Ag}^{\text{I}}/\text{Ag}^{\text{II}}$ -Verbindungen in Systemen erhalten werden, die nur einen moderaten Fluordefizit aufweisen, wobei auch Dotanden ausreichen, die nur eine mäßige Tendenz haben, Fluoridionen zu abstrahieren. Solche Dotierungsmittel werden das Ag^+ -Ion nicht freisetzen können^[323] und somit die ein- oder zweidimensionale Struktur des Ag-F-Netzes nicht zerstören.

In Cupraten ist die kovalente Bindung zwischen den Dotanden und den O-Atomen wichtig wie auch die Wechselwirkung mit den z^2 -Elektronenpaaren an den Cu-Atomen, und zwar 1) für die Regulierung der Ladung in den CuO_2 -Schichten, 2) für die relative Lage der Cu(d)- und O(p)-Niveaus, und 3) um die notwendige Verspannung in den CuO_2 -Schichten hervorzurufen. Eine weitere wichtige Rolle, die die Dotanden in den verschiedenen Klassen supraleitender Materialien spielen, besteht darin, dass ihre Elektronenzustände der DOS_F hinzugefügt werden.^[324] Auf dieser Basis erscheint es sinnvoll, dass man Be, B, Al, C, Si, Ge, P, As, Sb, Bi, Se, Te und I (oder auch Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, W, Mo, Ru, Os, Rh, Ir, Ni, Pd und Pt) als potentielle Dotierungsmittel in Ag-F-Systemen einsetzt, um in bestimmten – üblicherweise in den höchsten erreichbaren – Oxidationsstufen starke Bindungen zu F zu knüpfen.

Als wir ihm einen Entwurf dieses Artikels zeigten, schilderte Prof. Bartlett seine weitergehende experimentelle Suche nach Supraleitfähigkeit in Ag-F-Verbindungen in einer persönlichen Mitteilung an uns (August 2000):

„You may be surprised to learn that I have been looking for a superconductor in the Ag/F system for the past 8 years because of observations that we made in 1992. Briefly, we noted that whenever we prepared a $[\text{AgF}]^+[\text{MF}_6]^-$ salt and washed it with anhydrous HF, the magnetic susceptibility exhibited a sharp drop at 63 K, suggestive of a superconducting transition caused by an impurity. Since this anomaly (it looks like a Meissner effect) was independent of $M = \text{Sb, As, Au}$ [Lit. [29] des vorliegenden Beitrags], I assumed that the impurity was a mixed oxidation-state $\text{Ag}^{\text{II}}/\text{Ag}^{\text{III}}$ fluoride. The material that exhibits the 63 K anomaly, does not produce identifying lines in the X-ray diffraction pattern (the parent materials give sharp strong patterns). My surmise has therefore been that the quantity present is small ($< 5\%$). This surmise is obviously not valid if the material is non-crystalline. This set in train a set of investigations [...]. My first and still favoured guess was that the 63 K diamagnetic phenomenon was caused by an electron-oxidized AgF_2 sheet-structure [i.e. $[\text{AgF}_2]^{n+}$, $n < 1$] intercalated (perhaps non-stoichiometrically) by $[\text{AgF}_4]^-$ species. I also allowed that $[\text{MF}_6]^-$ could be an intercalating species. It is my belief that some disorder in the placement of the anionic charges is necessary, if hole localization is to be avoided. [...] I do not believe that a one dimensional $[[\text{AgF}]^+]_\infty$ chain would give rise to superconduction! [...] It was this set of thoughts that caused me to look at the oxidation of AgF_2 with $[\text{O}_2]^+$ salts, unfortunately we only obtained the linearly coordinated $[\text{AgF}]_2[\text{MF}_6][\text{AgF}_4]$ salts. The $[\text{AgF}]_2[\text{MF}_6][\text{AgF}_4]$ salts do not show the anomaly until they are washed with anhydrous HF (i.e. solvolysed). We never obtained an intercalated sheet structure, like that of $\text{Au}[\text{AuF}_4]_2\text{Au}[\text{SbF}_6]_2$. It could be that an off-stoichiometry silver relative of the latter is the desired material.“

4. Zusammenfassung und Ausblick

Im vorliegenden Beitrag haben wir alle uns bekannten experimentellen Daten über binäre und ternäre Ag^{II} - und Ag^{III} -Fluoridsysteme im festen Zustand zusammengetragen und dabei besonders deren Strukturen und magnetische Eigenschaften betrachtet.

Auch wenn mehr als 100 Ag^{II} - und Ag^{III} -Fluoride bekannt sind, fehlen für diese interessanten Materialien doch viele experimentelle und theoretische Daten. Wir schätzen, dass von etwa 40 % dieser Verbindungen Kristallstrukturen bekannt sind, wovon nur etwa 15 % verfeinert wurden. Magnetische Messungen wurden hingegen an fast allen Verbindungen durchgeführt. Spektroskopische (IR,^[325] Raman, UV/Vis,^[326] NMR,^[327] ESR^[326, 328]) und thermodynamische Daten fehlen oftmals. Auch sind an diesen Substanzen kaum

Messungen der elektrischen Leitfähigkeit als Funktion der Temperatur, des äußeren Drucks und des magnetischen Feldes durchgeführt worden.^[329] Es gibt auch keine grundlegenden experimentellen Daten über die elektronische Struktur der Ag^{II} -Fluoride (Röntgen- und UV-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS bzw. UPS), EXAFS (extended X-ray absorption fine structure), XANES (X-ray absorption near edge structure) usw.). Die Mehrzahl dieser Verbindungen wurde von nur zwei Arbeitsgruppen hergestellt: der früher von Hoppe, jetzt von Müller geleiteten Gruppe in Gießen und der von Bartlett in Berkeley.

„Whatever causes superconductivity above 40 K, it seems to involve the layers containing copper and oxygen atoms, which are common to all compounds exhibiting a high critical temperature T_c .“^[330] Chemie ist eine lebendige Wissenschaft. Noch vor zehn Jahren hätte man beispielsweise die Existenz von nicht disproportioniertem Au^{II} im festen Zustand angezweifelt. Heute wissen wir aus den Experimenten, dass Au^{II} -Fluoridkomplexe im festen Zustand recht stabil sind.^[30]

Wir sind der Überzeugung, dass sowohl zwei- als auch eindimensionale Silberfluorid-Strukturen unter bestimmten Bedingungen supraleitend sein können (auch bei der Dotierung mit Elektronen, nicht nur bei der Dotierung mit Löchern). Für potentiell supraleitende Materialien ist ein spezielles Design der Strukturen erforderlich, um für Ag^{I} - und Ag^{II} - oder für Ag^{II} - und Ag^{III} -Spezies ähnliche Umgebungen zu schaffen (in die Strukturen muss eine gewisse Verspannung eingeführt werden). Dies ist für $\text{Ag}^{\text{II}}/\text{Ag}^{\text{III}}$ -Verbindungen sehr schwierig (wie auch für solche mit $\text{Au}^{\text{II}}/\text{Au}^{\text{III}}$; man beachte, dass $\text{Au}[\text{AuF}_4]_2\text{Au}[\text{SbF}_6]_2$ eine *gemischtvalente* Spezies ist, mit durchschnittlichen Au^{II} -F- und Au^{III} -F-Bindungslängen von 2.12 bzw. 1.92 Å; siehe Abbildung 5 in Lit. [30]). Wir vermuten, dass Ag^{III} in die AgF_2 -Schichten als ein lokaler Defekt aufgenommen wird. Die Synthese von intermediärvalenten $\text{Ag}^{\text{II}}/\text{Ag}^{\text{I}}$ -Verbindungen erscheint uns leichter durchführbar. Die Kraftkonstante der Streckschwingung der ca. 2.46 Å langen Ag^{I} -F-Bindung ist recht klein, und man kann diese Bindung soweit stauchen, dass die Ag^{I} -F-Bindung einer Ag^{II} -F-Bindung ähnelt. Aus denselben Gründen erscheint aber auch die Aussicht auf Supraleitfähigkeit in $\text{Ag}^{\text{I}}/\text{Ag}^{\text{II}}$ -Systemen geringer als in $\text{Ag}^{\text{II}}/\text{Ag}^{\text{III}}$ -Verbindungen.

Geführt vom isoelektronischen Charakter von $\text{Ag}^{\text{II}}(\text{d}^9)$ - und $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{d}^9)$ - sowie $\text{F}^-(\text{s}^2\text{p}^6)$ - und $\text{O}^{2-}(\text{s}^2\text{p}^6)$ -Spezies, von der Ähnlichkeit der Ligandenfeldstärke von F^- und O^{2-} , von den starken kovalenten Anteilen in der $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-O}^{2-}$ - wie in der $\text{Ag}^{\text{II}}\text{-F}^-$ -Bindung, von offensichtlichen Analogien der Kristallstrukturen wie auch von unseren vorangehenden theoretischen Betrachtungen molekularer Systeme^[302–305] haben wir die Möglichkeit des Auftretens von Supraleitfähigkeit in löcher- oder elektronendotierten Ag^{II} -Fluoriden analysiert. Insbesondere haben wir eindimensionale (unendliche Ketten)^[331] und zweidimensionale Ag-F-Netze (AgF_2 -Schichten), die formal gemischtvalenten $\text{Ag}^{\text{II}}/\text{Ag}^{\text{I}}$ - und $\text{Ag}^{\text{II}}/\text{Ag}^{\text{III}}$ -Charakter haben, studiert. Zu diesem Zweck haben wir Analogien zwischen den bekannten supraleitenden Cupraten ($\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{III}}\text{-O}^{2-}$ - und $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}\text{-O}^{2-}$ -Systeme) und den $\text{Ag}^{\text{II}}/\text{Ag}^{\text{III}}$ -F- und $\text{Ag}^{\text{II}}/\text{Ag}^{\text{I}}$ -F-Festkörpern untersucht.

Um den Zusammenhang zwischen den geometrischen Merkmalen und den elektronischen Eigenschaften dieser Systeme zu erklären, haben wir für einige ausgewählte Verbindungen die elektronische Struktur nach der Dichtefunktionaltheorie berechnet. Die DOS der Ag^{II} - und Ag^{III} -Verbindungen im Energiebereich von -10.0 bis 0.0 eV enthält Gruppen von Ag-F-bindenden, Ag-F-nichtbindenden und Ag-F-antibindenden Zuständen. Die relative Lage jener Zustände, die hauptsächlich aus Ag(d)-Orbitalen aufgebaut sind, sinken in vorhersagbarer Weise ab, wenn man von Ag^{I} zu Ag^{II} und weiter zu Ag^{III} übergeht, wobei das F(p)-Band in etwa bei Ag^{III} überschritten wird.

Den Rechnungen zufolge weisen die Ag^{II} -F-Bindungen einen substantiellen kovalenten Anteil auf (ähnlich wie Cu^{II} - O^{2-} -Bindungen). In Ag^{II} -Fluoriden haben die Zustände in der Nachbarschaft des Fermi-Niveaus gewöhnlich einen stark gemischten Ag(d)/F(p)-Charakter und sind Ag-F-antibindend. Damit bieten sie die Möglichkeit für eine starke Schwingungskopplung. Die Werte der DOS_{F} und die Frequenzen der Metall-Ligand-Streckschwingungen von Ag-F-Materialien ähneln sehr denen der Oxocuprate. Außerdem ist zu erwarten, dass sich bei einigen löcherdotierten Ag^{II} -Fluoriden die Kurven für die ionische und die kovalente Bindung kreuzen, was zum „magischen elektronischen Zustand“, wie er von Burdett für Oxocuprate vorgeschlagen wurde, führen könnte.

An anderer Stelle werden wir zeigen, wie man das Konzept eines Dotierungsmittels, das die Ag-F-Ag-Fragmente in ein- und zweidimensionalen Strukturen verklammert, in die Praxis umsetzen kann. Wir werden die möglichen strukturellen und elektronischen Änderungen in Ag^{II} -F-Systemen als Folge der Löcher- und Elektronendotierung analysieren und Strategien diskutieren, wie man den Charakter dieser intermediärvalenten Systeme beibehalten kann, während gleichzeitig eine Neigung zur Disproportionierung durch das dynamische Öffnen einer Bandlücke unterdrückt wird. Wir beabsichtigen, eine konkrete experimentelle Strategie, die auf einem Kristall-Engineering-Ansatz beruht, vorzuschlagen, um 1) die Dichte der Zustände am Fermi-Niveau zu erhöhen, 2) die Elektron-Phonon-Kopplung zu verstärken, 3) die paramagnetischen Ag^{II} -Zentren zu verdünnen (um so den Antiferromagnetismus zu unterdrücken), 4) die Peierls-Verzerrung zu verhindern (um den Charakter als System mit intermediärer Valenz zu erhalten) und 5) eine Kreuzung der Kurven für die ionische und die kovalente Bindung zu erreichen. Wir erwarten, dass unter solchen Bedingungen in Ag-F-Netzen Supraleitfähigkeit induziert werden kann.

Es wird nicht einfach sein, quaternäre Ag-F-Verbindungen mit intermediärer Valenz herzustellen, und möglicherweise muss unterstützend ein äußerer Druck angewendet werden, durch den das Komproportionierungsgleichgewicht verschoben würde und so die gemischtvalente Verbindung in einen metallischen Zustand überführt werden könnte.^[332]

5. Anhang

Tabelle 11. Vergleich wichtiger Eigenschaften von Sauerstoff und Fluor und deren Verbindungen.^[a]

	O	F
1. E_{i} [kJ mol ⁻¹]	1313.9	6050.4
1. E_{ea} [kJ mol ⁻¹]	141	328
Pauling-EN	3.44	3.98
Mulliken-Jaffe-EN	3.41 (16.7 % s)	3.91 (14.3 % s)
Redoxpotentiale E^0 [V] (saure Lösung):		
	1.76 ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$)	3.05 (F_2/HF)
	1.23 ($\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$)	2.98 (F_2/HF_2^-)
	0.695 ($\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$)	
	-0.13 (O_2/HO_2^-)	
Redoxpotentiale E^0 [V] (basische Lösung):		
	0.87 ($\text{HO}_2^-/\text{OH}^-$)	2.87 (F_2/F^-)
	0.40 (O_2/OH^-)	
	0.20 ($\text{O}_2^-/\text{HO}_2^-$)	
	-0.06 (O_2/HO_2^-)	
$R(X^0)$ [Å]	1.21	1.42
$R(X^{-1})$ [Å]	1.76 (Pauling)	1.36 (Pauling), 1.19 (Kz=6, O_{h}), 1.17 (Kz=4, T_{d})
$R(X^{-2})$ [Å]	1.40 (Pauling), 1.28 (Kz=8), 1.24 (Kz=4, T_{d})	-
$R(\text{vdW})$ [Å]	1.52	1.47
Bindungsenthalpien [kJ mol ⁻¹] der zweiatomigen BX-Moleküle:		
B = F	222 ± 17	158.8
B = O	498.4 ± 0.2	222 ± 17
B = H	427.6	570 ± 0.1
B = Li	333.5 ± 8.4	577 ± 21
B = Cs	295.8 ± 62.8	519 ± 8

[a] E_{i} = Ionisierungsenergie; E_{ea} = Elektronenaffinität; EN = Elektronegativität (in Pauling-Einheiten); Kz = Koordinationszahl; vdW = van der Waals.

Unsere Forschungsarbeiten wurden mit den Einrichtungen des Cornell Theory Center durchgeführt, das von der Cornell University, New York State, vom National Center for Research Resources der National Institute of Health, von der National Science Foundation, vom Defense Department (Modernization Program), vom United States Department of Agriculture und von verschiedenen Firmen unterstützt wird. Sie wurden darüber hinaus vom Cornell Center for Materials Research (CCMR), vom Materials Research Science and Engineering Center der National Science Foundation (DMR-9632275) und von der National Science Foundation (Research Grant CHE 99-70089) gefördert. Die Autoren danken Neil Bartlett, Bernd G. Müller und Miguel Moreno herzlich für ihre wertvollen Kommentare. Prof. Bartlett danken wir insbesondere dafür, die Abbildung 16 reproduzieren und ihn zitieren zu dürfen. Prof. Müller, den wir ebenfalls hier zitieren durften, überließ uns freundlicherweise die noch nicht publizierten Kristallstrukturdaten von Ag_2F_5 und AgMF_6 ($M = \text{Sn}, \text{Ti}, \text{Pd}$). Weiterhin danken wir Stephen Lee, der uns den VASP-Code zur Verfügung stellte, Robert Konecny und Peter Kroll für ihre technische Unterstützung, Gion Calzaferri für seine Anmerkungen zu AgF sowie Bill Wedemeyer für anregende Diskussionen.

Eingegangen am 25. September 2000 [A 431]

Übersetzt von Dipl.-Chem. Sabine Behrens, Wedemark

- [1] a) Übersichtsartikel über die bis 1987 bekannten Ag^{II} - und Ag^{III} -Fluoride: B. G. Müller, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 1120; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 1081. Der Autor hat sich auf den Vergleich zwischen den Ag-, Cu-, Au- und Pd-Fluoriden sowie auf präparative und strukturelle Aspekte konzentriert. Ein anderer Übersichtsartikel beschäftigt sich mit den Übergangsmetallderivaten starker Protonsäuren und Supersäuren und erwähnt auch ausgewählte Ag^{II} -Verbindungen: b) F. Aubke, M. S. R. Cader, F. Mistry in *Synthetic Fluorine Chemistry* (Hrsg.: G. A. Olah, R. D. Chambers, G. K. S. Prakash), Wiley, New York, **1992**, Kap. 3, S. 43. Zwei weitere hervorragende Übersichten: c) über Kristallstruktur und Bindung in Übergangsmetallfluorverbindungen: W. Massa, D. Babel, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 275; d) über die Klassifizierung von Schwermetallfluoriden mit einem kubisch-innenzentrierten kationischen Untergitter: S. V. Borisov, N. A. Bliznyuk, E. S. Kuklina, *J. Struct. Chem.* **1994**, 35, 279. Silberfluoride werden allerdings in den beiden letzteren Übersichten nicht behandelt.
- [2] S. Ido, S. Uchida, K. Kitazawa, S. Tanaka, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1988**, 57, 997.
- [3] H. Kawamura, I. Shirohara, T. Hirooka, M. Fujihira, Y. Maruyama, H. Inokuchi, *Chem. Phys. Lett.* **1972**, 15, 594.
- [4] Ag_2F_2 das die $\text{Cd}(\text{OH})_2$ -Struktur einnimmt, wird bei 0.06 K supraleitend: a) M. B. Robin, K. Andres, T. H. Geballe, N. A. Kuebler, D. B. McWhan, *Phys. Rev. Lett.* **1966**, 17, 917; b) K. Andres, N. A. Kuebler, M. B. Robin, *J. Phys. Chem. Solids* **1966**, 27, 1747.
- [5] A. M. Raaen, I. Svare, T. A. Fjeldly, *Phys. Rev. B* **1980**, 21, 4895.
- [6] S. Hull, P. Berastegui, *J. Phys. Condens. Matter* **1998**, 10, 7945.
- [7] P. M. Halleck, J. C. Jamieson, C. W. T. T. Pistorius, *J. Phys. Chem. Solids* **1972**, 33, 769.
- [8] J. C. Jamieson, P. M. Halleck, R. B. Roof, C. W. T. T. Pistorius, *J. Phys. Chem. Solids* **1975**, 36, 939.
- [9] E. V. Gevorkyan, *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Fiz.* **1976**, 9, 119.
- [10] a) J. C. Jamieson, P. M. Halleck, R. B. Roof, C. W. Pistorius, *J. Phys. Chem. Solids* **1975**, 36, 939; b) P. M. Halleck, J. C. Jamieson, C. W. Pistorius, *J. Phys. Chem. Solids* **1972**, 33, 769.
- [11] B. N. Onwuagba, *Solid State Commun.* **1996**, 97, 267.
- [12] N. Bartlett, G. M. Lucier, C. Shen, W. J. Casteel, Jr., L. Chacon, J. Münzenberg, B. Žemva, *J. Fluorine Chem.* **1995**, 71, 163.
- [13] Yu. M. Kiselev, A. I. Popov, K. V. Bukharin, A. A. Timakov, M. V. Korobov, *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)* **1988**, 33, 1852.
- [14] C. Shen, B. Žemva, G. M. Lucier, O. Graudejus, J. A. Allman, N. Bartlett, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 4570.
- [15] a) P. Fischer, D. Schwarzenbach, H. M. Rietveld, *J. Phys. Chem. Solids* **1971**, 32, 543; b) P. Fischer, G. Roullet, D. Schwarzenbach, *J. Phys. Chem. Solids* **1971**, 32, 1641.
- [16] B. Žemva, K. Lutar, A. Jesih, W. J. Casteel, Jr., A. P. Wilkinson, D. E. Cox, R. B. Von Dreele, H. Borrmann, N. Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4192.
- [17] Offenbar waren frühere Ansprüche, AgF_3 erhalten zu haben, voreilig: a) R. Bougon, M. Lance, *C.R. Acad. Sci. Ser. 2* **1983**, 297, 117; b) R. Bougon, T. Bui Huy, M. Lance, H. Abazli, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 3667; c) Lit. [13].
- [18] M. Kraus, M. Müller, R. Fischer, R. Schmidt, D. Koller, B. G. Müller, *J. Fluorine Chem.* **2000**, 101, 165.
- [19] O. Graudejus, A. P. Wilkinson, N. Bartlett, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 1545.
- [20] Es sind nur sehr wenige Beispiele für Ag^{2+} -Ionen in Cl^- - und Br^- -Systemen bekannt. Bezüglich $[\text{Pd}(\text{dddt})_2]\text{Ag}_{1.5}\text{Br}_{3.5}$ (dddt = 5,6-Dihydro-1,4-dithiin-2,3-dithiolat) siehe: a) E. B. Yagubskii, L. A. Kushch, V. V. Gritsenko, O. A. Dyachenko, L. I. Buravov, A. G. Khomenko, *Synth. Met.* **1995**, 70, 1039; b) L. A. Kushch, S. V. Konovalikhin, L. I. Buravov, A. G. Khomenko, G. V. Shilov, K. Van, O. A. Dyachenko, E. B. Yagubskii, C. Rovira, E. Canadell, *J. Phys. I* **1996**, 6, 1555; c) S. V. Kapelnitskii, L. A. Kushch, *Phys. Solid State Engl. Transl.* **2000**, 42, 350. Für Ag^{II} in Cl^- - und Br^- -Wirtgittern siehe: d) T. Miyana, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1979**, 46, 167; e) M. Moreno, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1975**, 53, 1545; f) J. A. Aramburu, M. Moreno, *Solid State Commun.* **1986**, 58, 305; g) J. A. Aramburu, M. Moreno, *Solid State Commun.* **1987**, 62, 513.
- [21] M. Jansen, P. Fischer, *J. Less-Common Met.* **1988**, 137, 123.
- [22] B. Standke, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, 535, 39.
- [23] Ag^{II} kann jedoch als Verunreinigung in einigen Oxidwitten auftreten, siehe z.B.: a) J. L. Pascual, L. Seijo, Z. Barandiaran, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 9715. Ag^{II} oxidiert zwar auch Wasser, aber in stark basischen Lösungen liegt das $[\text{Ag}(\text{OH})_4]^-$ -Ion vor: b) R. J. Lancashire in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 5 (Hrsg.: G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty), Pergamon, Oxford, **1987**, Kap. 54. Theoretische Untersuchung zum hypothetischen $[\text{Ag}(\text{OH})_6]^{2+}$ -Ion: c) R. Åkeson, L. G. M. Pettersson, M. Sandström, U. Wahlgren, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 8691.
- [24] B. Žemva, R. Hagiwara, W. J. Casteel, Jr., K. Lutar, A. Jesih, N. Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 4846.
- [25] R. Hagiwara, F. Hollander, C. Maines, N. Bartlett, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1991**, 28, 855.
- [26] G. M. Lucier, C. Shen, W. J. Casteel, Jr., L. Chacon, N. Bartlett, *J. Fluorine Chem.* **1995**, 72, 157.
- [27] B. Žemva, *C.R. Acad. Sci. Ser. II C* **1998**, 1, 151.
- [28] G. M. Lucier, J. Münzenberg, W. J. Casteel, Jr., N. Bartlett, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 2692.
- [29] W. J. Casteel, Jr., G. Lucier, R. Hagiwara, H. Borrmann, N. Bartlett, *J. Solid State Chem.* **1992**, 96, 84.
- [30] S. H. Elder, G. M. Lucier, F. J. Hollander, N. Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 1020.
- [31] J. M. Whalen, G. M. Lucier, L. Chacón, N. Bartlett, *J. Fluorine Chem.* **1998**, 88, 107.
- [32] Es ist bekannt, dass starke Schwingungskopplungen mit dem Mischen von Orbitalen zusammenhängen, die stark bindenden oder stark antibindenden Charakter haben. Für Einzelheiten siehe den ausgezeichneten Übersichtsartikel: T. Bally, W. T. Borden in *Reviews in Computational Chemistry*, Vol. 13 (Hrsg.: K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd), Wiley, New York, **1999**, S. 1.
- [33] Verbindungen mit gemischter Valenz wurden von Robin und Day in drei Klassen eingeteilt: Klasse I (disproportionierte Verbindungen mit vollständig lokalisierten Elektronen), Klasse III (komproportionierte Verbindungen mit vollständig delokalisierten Elektronen) und Klasse II (dazwischen liegender Fall; in dieser interessanten Klasse kann eine dynamische Komproportionierung bei bestimmten Schwingungsfrequenzen auftreten). M. B. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1967**, 10, 247.
- [34] CsAgMnF_7 ist vermutlich das erste Glied der quaternären $\text{M}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{II}}(\text{M}^{\text{I}})^{\text{IV}}\text{F}_7$ -Reihe (siehe die kurze Erwähnung in B. G. Müller, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1973**, 395, 239).
- [35] R. Fischer, B. G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1729.
- [36] D. Gantar, I. Leban, B. Frlec, J. H. Holloway, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 2379.
- [37] M. S. R. Cader, F. Aubke, *Can. J. Chem.* **1989**, 67, 1700.
- [38] „ $[\text{Ag}(\text{MF}_6)_2]$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$), ternäre Fluoride des zweiwertigen Silbers“: B. G. Müller, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 685; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 689.
- [39] B. G. Müller, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1972**, 392, 37. Anmerkung bei der Korrektur (20. Juni 2001): Inzwischen ist eine Arbeit über $\text{AgM}^{\text{IV}}\text{F}_6$ ($\text{M} = \text{Sn}, \text{Ti}, \text{Pb}, \text{Pd}, \text{Pt}, \text{Rh}$) erschienen: R. Fischer, B. G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 445.
- [40] R. Hoppe, B. G. Müller, *Naturwissenschaften* **1969**, 56, 35.
- [41] O. Graudejus, S. H. Elder, G. M. Lucier, C. Shen, N. Bartlett, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 2503.
- [42] R. Hoppe, G. Siebert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1970**, 376, 261.
- [43] G. Siebert, R. Hoppe, R. Homann, *Naturwissenschaften* **1971**, 58, 95.
- [44] B. G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 553, 196. Es ist bemerkenswert, dass Cu, Ni, Zn oder Mg ein $\text{Ag}(1)$ -Atom ersetzen können, während Ca, Cd oder Hg in der Lage sind, zwei $\text{Ag}(2)$ -Atome zu substituieren.
- [45] D. Koller, B. G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 1429.
- [46] B. G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 553, 205.
- [47] Es sind viele andere Familien ternärer und quaternärer Cu^{II} -Fluoride bekannt, z.B. $\text{M}_3\text{Cu}_3\text{M}^{\text{IV}}\text{F}_{12}$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Cs}$, $\text{M}^{\text{IV}} = \text{Zr}, \text{Hf}$) (M. Müller, B. G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 993); Ag^{II} -Analoge wurden jedoch bisher noch nicht hergestellt.
- [48] Der große negative Wert von θ für AgTiF_6 ist wahrscheinlich auf Verunreinigungen, z.B. AgF_2 , zurückzuführen, denn die erstgenannte Verbindung kann nur unter Schwierigkeiten durch Hochdruck-

- fluorierung synthetisiert werden (B. G. Müller, persönliche Mitteilung, 2000).
- [49] Die einzige Ausnahme tritt bei $\text{Ag}_3\text{HfF}_{14}$ auf, in dem $\text{Ag}(2)$ 4+4-kkoordiniert ist.
- [50] G. C. Allen, R. F. McMeeking, R. Hoppe, B. G. Müller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 291.
- [51] Man sollte nicht ausschließen, dass es sich bei der postulierten diamagnetischen Form von „ $\text{Ag}[\text{SbF}_6]_2$ “ tatsächlich um $\text{Ag}[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$ handelt, also um eine Ag^{I} -Verbindung (N. Bartlett, persönliche Mitteilung, 2000).
- [52] Anhand von Details der Kristallstruktur ließe sich festlegen, welche der beiden sehr harten Lewis-Säuren, Ag^{III} oder Sb^{V} , stärker Fluorid-abstrahierend ist.
- [53] W. Dukat, D. Naumann, *Rev. Chim. Miner.* **1986**, 23, 589.
- [54] Die $[\text{Ag}_3\text{F}_9]^+$ -Einheit könnte auch im Addukt $2\text{AgF}_2 \cdot \text{AsF}_5$ auftreten, wie dies in den analogen Sn^{II} - und Xe^{II} -Verbindungen der Fall ist. B. Frlec, D. Gantar, J. H. Holloway, *J. Fluorine Chem.* **1982**, 20, 385.
- [55] $[\text{Ag}_3\text{F}_9]^{3-}$ -Ionen, die analog zu $[\text{Cu}_3\text{F}_9]^{3-}$ eine dreieckige Struktur mit F-Brücken zwischen den Cu-Zentren aufweisen,^[47] sind nicht bekannt. Auch gibt es keine Ag^{II} -Analoge zur $\text{KCu}^{\text{II}}\text{MF}_7$ -Familie (M = Zr, Hf); M. Kraus, B. G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 1929.
- [56] $[\text{AgF}]^+[\text{W}_2\text{O}_2\text{F}_9]^-$ ist wahrscheinlich das einzige Oxofluorid, das unendliche $[\text{AgF}]^+$ -Ketten enthält (Y. Katayama, R. Hagiwara, Y. Ito, *J. Fluorine Chem.* **1995**, 74, 89). Es ist ein sehr starkes Oxidationsmittel, ähnlich wie andere Verbindungen dieser Klasse. Seine Struktur ist unbekannt. Auch wenn diese Verbindung bei Raumtemperatur in HF Xe zu Xe^{II} oxidiert, so setzt sie doch nicht das Peroxid anion aus der eigenen Struktur frei. Wahrscheinlich liegen die Sauerstoffatome in dieser Verbindung nicht in unmittelbarer Nachbarschaft zum Ag-Zentrum.
- [57] Siehe auch eine Übersichtsarbeit über die Bindung in Kristallen, die Elemente der Gruppe 11 oder 12 (d^{10}) in eindimensionalen, verbrückten oder unverbrückten, linearen, Zickzack- oder helicalen Ketten enthalten: C. X. Cui, M. Kertesz, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 2568. Silberfluoride werden in dieser Übersicht nicht behandelt.
- [58] D. Gantar, B. Frlec, D. R. Russell, J. H. Holloway, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1987**, 43, 618.
- [59] a) B. Frlec, D. Gantar, J. H. Holloway, *J. Fluorine Chem.* **1982**, 20, 217; b) B. Frlec, D. Gantar, J. H. Holloway, *J. Fluorine Chem.* **1982**, 20, 385. Auch die Herstellung von $[\text{AgF}_2]_2[\text{AsF}_3]$ wurde beschrieben, aber es konnten keine zuverlässig reinen Proben dieser Verbindung für eine detaillierte Untersuchung ihrer physikalischen Eigenschaften erhalten werden.
- [60] O. Graudejus, B. G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1549.
- [61] B. G. Müller, *J. Fluorine Chem.* **1981**, 17, 317.
- [62] B. G. Müller, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1973**, 395, 239.
- [63] Man beachte, dass dieses diamagnetische Verhalten auch auf supraleitende Eigenschaften einer Verunreinigung in den Proben zurückzuführen sein könnte.
- [64] Es gibt auch einige Übergangsmetallfluoride mit unendlichen $[\text{MF}]$ -Ketten, aber mit einer gestreckten oktaedrischen Koordination am M-Atom. $\text{Ti}_2\text{MnF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ist ein gutes Beispiel (P. Nuñez, A. Tressaud, J. Darriet, P. Hagenmüller, G. Hahn, G. Frenzen, W. Massa, D. Babel, A. Boireau, J. L. Soubeyrou, *Inorg. Chem.* **1991**, 31, 770).
- [65] Wir konnten die Kristallstruktur von $[\text{AgF}]^+[\text{RuF}_6]^-$, wie sie in Lit. [28] beschrieben wurde, nicht aus den Atomkoordinaten der Elementarzelle rekonstruieren, wahrscheinlich wegen eines Fehlers der Atomkoordinaten des Ag- oder des F(1)-Atoms.
- [66] R. H. Odenthal, R. Hoppe, *Monatsh. Chem.* **1971**, 102, 1340.
- [67] R. H. Odenthal, D. Paus, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, 407, 151.
- [68] A. I. Popov, Yu. M. Kiselev, *Russ. J. Inorg. Chem. Engl. Transl.* **1988**, 33, 965. Aufgrund der Analogie zu Na_2CuF_4 kann nicht ausgeschlossen werden, dass Na_2AgF_4 1D- $[\text{AgF}_3]$ -Ketten statt 2D- $[\text{AgF}_2]$ -Schichten enthält.
- [69] R. H. Odenthal, D. Paus, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, 407, 144.
- [70] R. H. Odenthal, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1971**, 385, 92.
- [71] R. H. Odenthal, R. Hoppe, *Naturwissenschaften* **1970**, 57, 305.
- [72] Ein interessanter druckinduzierter Übergang von einem ferromagnetischen in einen antiferromagnetischen Zustand wurde an den analogen Cu^{II} -Verbindungen untersucht (T. Kawamoto, N. Suzuki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1997**, 66, 2487). Entsprechende Untersuchungen an Ag^{II} -Verbindungen liegen nicht vor.
- [73] C. Friebe, D. Reinen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, 413, 51.
- [74] Ähnliche, tetragonal gestauchte Oktaeder treten in einigen Cu^{II} -Fluoriden auf, wie in KCuF_3 ; a) A. Okazaki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1969**, 26, 870; b) A. J. Edwards, R. D. Peacock, *J. Chem. Soc.* **1959**, 4126; in K_2CuF_4 ; c) K. Knox, *J. Chem. Phys.* **1959**, 30, 991; d) M. Kaneko, G. Kubawara, A. Misu, *Solid State Commun.* **1976**, 18, 1085; ebenso gilt dies für isolierte Cu^{2+} -Ionen, die sich auf einer der kristallographischen Lagen im Ba_2ZnF_6 -Wirtgitter befinden: e) G. Steffen, D. Reinen, H. Stratemeler, M. J. Riley, M. A. Hitchman, H. E. Matthies, K. Recker, F. Wallrafen, J. R. Niklas, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 2123. Es wurde vorhergesagt, dass diese bei d^9 -Systemen recht seltene Koordination in ionischer Umgebung auftritt: f) A. D. Liehr, C. J. Ballhausen, *Ann. Phys. NY* **1958**, 3, 304.
- [75] Das Ag^{II} -Zentrum im $[\text{Ag}^{\text{II}}(\text{py})_4]$ -Kation (py = Pyridin) ist ebenfalls quadratisch-planar koordiniert. Eine ähnliche quadratisch-planare Cu^{II} -Koordination tritt in Fluoriden nur selten auf. SrCuF_4 und CaCuF_4 mit einer Cu-F-Bindungslänge von 1.88 Å sind wohl die beiden einzigen bekannten Beispiele (H. G. von Schnering, B. Kolloch, A. Kolodziejczyk, *Angew. Chem.* **1971**, 83, 440; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, 10, 413). Auch im Ba_2ZnF_6 -Wirtgitter nehmen isolierte Cu^{2+} -Ionen eine quadratisch-planare F_2 -Koordination auf einer der kristallographischen Positionen ein.^[38]
- [76] G. C. Allen, R. F. McMeeking, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 1063.
- [77] H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1973**, 400, 201.
- [78] O. Ruff, M. Giese, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1934**, 219, 143.
- [79] P. Charpin, A.-J. Dianoux, H. Marquet-Ellis, C. Nguyen-Nghi, *C.R. Seances Acad. Sci. Ser. C* **1966**, 263, 1359.
- [80] E. A. Baturina, Yu. A. Lukyanchev, L. N. Rastorguev, *Zh. Strukt. Khim.* **1966**, 7, 627.
- [81] Yu. M. Kiselev, A. I. Popov, A. A. Timakov, K. V. Bukharin, V. F. Sukhovkikhov, *Russ. J. Inorg. Chem. Engl. Transl.* **1988**, 33, 708.
- [82] A. Jesih, K. Lutar, B. Žemva, B. Bachmann, S. Becker, B. G. Müller, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, 588, 77.
- [83] Die schwarze Hochdruckform von AgF_2 (B. G. Müller, *Naturwissenschaften* **1979**, 66, 519) hat eine Curie-Temperatur von 160 K.
- [84] Über das magnetische Verhalten von α - AgF_2 gab es viele Meinungsverschiedenheiten. Den ältesten Beiträgen (a) E. Gruner, W. Klemm, *Naturwissenschaften* **1937**, 25, 59, und Lit. [78]) zufolge sollte AgF_2 stark paramagnetisch oder ferromagnetisch sein (mit einer Curie-Temperatur von 163 K), jüngeren Untersuchungen (Lit. [79] und b) D. Paus, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, 431, 207) zufolge dagegen ferrimagnetisch. Müller diskutiert ferromagnetische Eigenschaften.^[83] Fischer et al. haben unterhalb der Curie-Temperatur von 163 K senkrecht zu den AgF_2 -Schichten eine kleine ferromagnetische Komponente und eine langreichweitige antiferromagnetische Ordnung festgestellt.^[15] Bastow et al. schließlich maßen AgF_2 antiferromagnetische Eigenschaften zu und gaben eine Néel-Temperatur von $T_N = 163$ K an; c) T. J. Bastow, H. J. Whitfield, R. W. Cockman, *Solid State Commun.* **1981**, 39, 325. Vielleicht ist die Unsicherheit hinsichtlich der magnetischen Eigenschaften von AgF_2 eine Folge der Nichtstöchiometrie dieser Verbindung. In unserer Arbeit folgen wir den Resultaten der sorgfältigen Studie von Fischer et al.
- [85] Zitat aus Lit. [15b].
- [86] R. Bougon, T. Bui Huy, M. Lance, H. Abazli, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 3667.
- [87] F. W. Einstein, P. R. Rao, J. Trotter, N. Bartlett, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 478.
- [88] N. Bartlett, *Gold Bull.* **1998**, 31, 22.
- [89] Man vergleiche die Zersetzungstemperatur von AgF_3 mit dem Wert für CuF_3 (-40°C) und mit der Sublimationstemperatur von AuF_3 ($+300^\circ\text{C}$). Ag^{III} -Verbindungen und auch AgF_2 werden in der organischen und der anorganischen Synthese als Fluorierungsmittel angewendet, siehe z.B.: a) T. Nakajima, Y. Matsuo, B. Žemva, A. Jesih, *Carbon* **1996**, 34, 1595; b) T. Nakajima, M. Koh, V. Gupta, B. Žemva, K. Lutar, *Electrochim. Acta* **2000**, 45, 1655; c) P. R. Slater,

- J. P. Hodges, M. G. Francesconi, P. P. Edwards, C. Greaves, I. Gameson, M. Slaski, *Physica C* **1995**, 253, 16; d) G. B. Peacock, I. Gameson, M. Slaski, J. J. Capponi, P. P. Edwards, *Physica C* **1997**, 289, 153; e) Z. Bugarceic, S. Novokmet, Z. Senic, Z. Bugarceic, *Monatsh. Chem.* **2000**, 131, 799; f) S. Takubo, A. Sekiya, *J. Fluorine Chem.* **1998**, 87, 105. Darüber hinaus wurden vielfach Mn^{IV} , Cu^{IV} , Ni^{IV} , Pt^{VI} , Tb^{IV} und M^{VI} -Verbindungen ($\text{M} = \text{U, Mo, W}$) als Reagentien zur Freisetzung von reinem Fluor gas eingesetzt: g) K. O. Christe, R. D. Wilson, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 2554; h) N. S. Chilingarov, J. V. Rau, L. N. Sidorov, L. Bencze, A. Popovic, V. F. Sukhovernikov, *J. Fluorine Chem.* **2000**, 104, 291.
- [90] Das isoelektronische Cu^{III} -Ion ist in Fluoridkomplexen bisweilen oktaedrisch koordiniert, z. B. in Kryolith NaK_2CuF_6 (C. S. Gopinath, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1996**, 92, 3605). Die oktaedrische Koordination findet sich ebenso in vielen Pd^{II} -Fluoriden wie PdMF_6 ($\text{M} = \text{Ti, Sn, Pt}$), aber man kennt auch quadratisch-planare Pd^{II} in einer Fluoridumgebung (z. B. in K_2PdF_4 oder CaPdF_4). Für Ag^{III} wurde eine oktaedrische Koordination nur für Cs_2KAgF_6 vorgeschlagen.
- [91] R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1957**, 292, 29.
- [92] A. I. Popov, Yu. M. Kiselev, V. F. Sukhovernikov, V. I. Spitsyn, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1987**, 296, 424.
- [93] K. Lutar, S. Milicev, B. Žemva, B. G. Müller, B. Bachmann, R. Hoppe, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1991**, 28, 1335.
- [94] G. M. Lucier, J. M. Whalen, N. Bartlett, *J. Fluorine Chem.* **1998**, 89, 101.
- [95] K. Lutar, A. Jesih, B. Žemva, *Rev. Chem. Miner.* **1986**, 23, 565.
- [96] K. Lutar, A. Jesih, I. Leban, B. Žemva, N. Bartlett, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 3467.
- [97] a) U. Engelmann, B. G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, 589, 51; b) U. Engelmann, B. G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 618, 43; c) U. Engelmann, B. G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 1661; d) R. Schmidt, B. G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 602; e) O. Graudejus, B. G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 187.
- [98] B. G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 555, 57.
- [99] U. Engelmann, B. G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 598/599, 103.
- [100] CsAgF_4 sollte in der NaAlF_4 -Struktur eine beträchtliche Stabilität aufweisen, denn $R_{\text{Cs-F}}$ ist mit 3.0–3.2 Å größer als $\sqrt{2}R_{\text{Ag-F}}$ ($R_{\text{Ag-F}} \approx 1.9$ Å).
- [101] R. Hoppe, R. Homann, *Naturwissenschaften* **1966**, 53, 501.
- [102] B. G. Müller, persönliche Mitteilung, **2000**.
- [103] $\text{Cs}_2\text{Ag}_{11}^{\text{III}}\text{Ag}_{15}^{\text{V}}\text{F}_6$ und die verwandte Verbindung $\text{Cs}_2\text{Ga}_{10}\text{Ag}_{15}^{\text{V}}\text{F}_6$ scheinen die einzigen Ag^{V} -Verbindungen zu sein: P. Sorbe, J. Grannec, J. Portier, P. Hagenmuller, *J. Fluorine Chem.* **1978**, 11, 243.
- [104] Versuche, ein anderes gemischtvalentes Fluorid, $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{II}}\text{Zr}_2\text{F}_{11}$, herzustellen, waren erfolglos: D. Koller, B. G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 1426.
- [105] J. T. Wolan, G. B. Hoflund, *Appl. Surf. Sci.* **1998**, 125, 251.
- [106] Hypothetische $\text{Ag}^{\text{II}}/\text{Ag}^{\text{I}}$ -Fluoride mit gemischter Valenz sind im Zusammenhang mit den isoelektronischen $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ -Oxiden von Interesse. Diese liegen häufig als gemischtvalente Verbindungen vor und nicht als solche mit intermediärer Valenz. Siehe z. B.: a) S. J. Hibble, J. Köhler, A. Simon, S. Paider, *J. Solid State Chem.* **1990**, 88, 534; b) G. Tams, H. Müller-Buschbaum, *J. Alloys Compd.* **1992**, 189, 241.
- [107] Eine faszinierende Beschreibung von Prof. Bartletts Abenteuern in der Fluorchemie finden sich in N. Bartlett in *Fluorine Chemistry at the Millennium—Fascinated by Fluorine* (Hrsg.: E. Banks), Elsevier, Oxford, **2000**, Kap. 3, S. 29.
- [108] Man beachte, dass in pseudooktaedrischen Ag^{II} -Komplexen trotz der Jahn-Teller-Verzerrung der mittlere $\text{Ag}^{\text{II}}\text{-F}^-$ -Abstand unverändert 2.22–2.30 Å beträgt. Hinsichtlich ähnlicher Situationen bei Cu^{II} -Verbindungen siehe: a) J. Gažo, I. B. Bersuker, J. Garaj, M. Kačbešova, J. Kohout, H. Langfelderova, M. Melník, M. Serator, F. Valach, *Coord. Chem. Rev.* **1976**, 19, 253; b) I. B. Bersuker, *J. Coord. Chem.* **1995**, 34, 289.
- [109] G. Kresse, J. Farthmuller, *Phys. Rev. B* **1993**, 47, 558.
- [110] G. Kresse, J. Farthmuller, *Comput. Mater. Sci.* **1996**, 6, 15.
- [111] Leider sind diese Beiträge nicht so einfach abzuschätzen, wie man vermuten könnte. Für die VASP-Rechnung ist die Eingabe von bestimmten Wigner-Seitz-Radien für die Atome im Gitter erforderlich; die Elektronen innerhalb eines bestimmten Radius werden dann integriert. Dabei können zwei Probleme auftreten: 1) Welcher Radius soll für die Kugel verwendet werden (sollte es derselbe Wert für Ag^{I} , Ag^{II} , Ag^{III} bzw. für F und F^- sein?). 2) Was geschieht mit den Elektronen in den Zwischenräumen zwischen den Kugeln? Wir möchten an dieser Stelle betonen, dass die berechneten Rohdaten der atomaren Beiträge sich nicht ganz zur Gesamt-DOS aufaddieren. Für die Aufteilung der Gesamt-DOS in die atomaren (lokalen) Beiträge haben wir die folgenden Wigner-Seitz-Radien [Å] benutzt: 1.503 (Ag), 0.714 (F), 2.275 (K), 2.418 (Rb), 2.831 (Cs), 0.905 (B). Mit einer solchen Wahl verbleiben weniger als 15% der Gesamtelektronendichte in den Zwischenräumen zwischen den atomaren Kugeln. Die prozentualen atomaren Beiträge zur Elektronendichte wurden für jede Verbindung (proportional zu den mit VASP berechneten atomaren Beiträgen) so renormiert, dass sie sich zu 100% ergänzen. Die Annahme eines zu großen Radius für Ag und/oder eines zu kleinen Radius für F könnte zu einer Überschätzung des kovalenten Charakters der Ag-F-Bindungen führen.
- [112] M. R. Hayns, J.-L. Calais, *J. Phys. C* **1973**, 6, 2625.
- [113] R. C. Birtcher, P. W. Deutsch, J. F. Wendelken, A. B. Kunz, *J. Phys. C* **1972**, 5, 562.
- [114] N. J. M. Geipel, B. A. Hess, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 273, 62.
- [115] V. C. Jain, J. Shanker, *Pramana* **1979**, 13, 31.
- [116] Von hier an werden wir bei der Beschreibung der Zustände von F, Ag und Cu auf die Angabe der Hauptquantenzahl verzichten.
- [117] a) A. P. Marchetti, G. L. Bottger, *Phys. Rev. B* **1971**, 3, 2604; b) M. G. Mason, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1972**, 52, 591; c) W. B. Fowler, *Phys. Status Solidi* **1972**, 52, 591. Interessanterweise verhalten sich sowohl die direkten als auch die indirekten Bandlücken nicht erwartungsgemäß, wenn man von AgCl zu AgF übergeht: Die Lücken werden in der Reihe AgBr-AgCl-AgF zunächst größer und dann wieder kleiner.
- [118] Da die s- und p-Niveaus tiefer liegen als die d-Niveaus des Metalls, sollten jene Bänder, die zum weit überwiegenden Teil aus den ersten aufgebaut sind, Metall-Ligand-bindenden Charakter haben, wohingegen Bänder, die von den letztgenannten Orbitalen stammen, Metall-Ligand-antibindend sind.
- [119] Leider reagiert der Bindungsindex im uns zur Verfügung stehenden Rechenverfahren, die Crystal Orbital Overlap Population (T. Hughbanks, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 3528), zu empfindlich auf die Wahl der Wigner-Seitz-Radien, als dass der Bindungstyp zuverlässig zugeordnet werden könnte.
- [120] Im Prinzip sollten wir für AgF_2 Rechnungen unter Spinpolarisation durchführen, aber wir zogen es vor, dies nicht zu tun, da es unser wichtigstes Ziel ist, AgF_2 mit anderen Silberfluoriden zu vergleichen, um so die ungefähren Positionen der Ag(d) - und F(p) -Zustände zu erhalten. Die Curie-Temperatur von AgF_2 ist verhältnismäßig niedrig, und somit sollten die Ergebnisse einer genauen Rechnung unter Spinpolarisation sich nicht wesentlich von den von uns erhaltenen Resultaten unterscheiden. Eine ähnliche Argumentation gilt für die Antiferromagneten mit niedrigen Néel-Temperaturen wie CsAgF_3 und Cs_2AgF_4 .
- [121] Diskussionen zum Ausmaß der Kovalenz und über die Fähigkeit von vierwertigen Lanthanoidkationen (die ähnlich wie das dreiwertige Ag starke Oxidationsmittel sind), im F(p) -Band Löcher zu erzeugen, finden sich in: a) Z. Hu, E. J. Cho, G. Kaindl, B. G. Müller, *Phys. Rev. B* **1995**, 51, 7514; b) Z. Hu, G. Kaindl, B. G. Müller, *J. Alloys Compd.* **1997**, 246, 177.
- [122] Bezüglich der Supraleitfähigkeit ist es von großem Interesse, ob Löcher im F(p) -Band von löcherdotierten Ag^{II} -Fluoriden erzeugt werden können, die ausgedehnte eindimensionale und zweidimensionale Netze bilden können. Wir werden auf dieses Problem in diesem Artikel und in weiteren Arbeiten noch zurückkommen.
- [123] Solche verzerrten MF_2 -Schichten treten auch im pseudo-dreidimensionalen antiferromagnetischen TiMnF_4 auf (P. Nuñez, A. Tressaud, J. Grannec, P. Hagenmuller, W. Massa, D. Babel, A. Boireau, J. L. Soubeyrou, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 609, 71).
- [124] Die sehr schmalen F(s) -Bänder bei etwa –25 eV und die recht breiten Ag(s,p) -Bänder bei +5 bis +8 eV sind in den Abbildungen nicht gezeigt. Der sehr scharfe Peak in der DOS bei etwa –9 eV (dieser ist so schmal, dass er praktisch keinen Beitrag zum Integral

- der DOS leistet) ist verwirrend. Es handelt sich wahrscheinlich um ein Artefakt der Rechnung.
- [125] Die nichtbindenden Ag-F-Zustände können am dominierenden F(p)-Charakter und an Knicken in der Integrationskurve der Gesamt-DOS erkannt werden.
- [126] Hinweise auf die energetische Nachbarschaft der Ag(d)- (in Ag^{II}) und F(p)-Orbitale geben auch die elektronischen und die ESR-Spektren^[326, 328] sowie die elektrochemischen Eigenschaften. Das Ag^{II}/Ag^I-Reduktionspotential in flüssigem HF beträgt +2.27 V und liegt damit recht nahe am F₂/F⁻-Redoxpotential (+2.71 V). Der Wert für das Ag^I/Ag⁰-Redoxpaar ist mit +0.88 V weitaus kleiner (Comprehensive Inorganic Chemistry (Hrsg.: J. C. Bailar, H. J. Emeleus, R. Nyholm, A. F. Trotman-Dickenson), Pergamon, Oxford, 1973, S. 1053, zit. Lit.). Die Redoxpotentiale in wässriger Lösung sind kleiner, aber immer noch stark positiv: +2.0 V für [AgO]⁺/Ag^I, +2.1 V für [AgO]⁺/Ag^{II}, +1.98 V für Ag^{II}/Ag^I und +0.80 V für Ag^I/Ag⁰ (J. W. Laist, Comprehensive Inorganic Chemistry, Vol. 2 (Hrsg.: M. C. Sneed, J. L. Maynard, R. C. Brasted), D. Van Nostrand, Toronto, 1954, S. 144).
- [127] In eindimensionalen Verbindungen gibt es zwei starke Ag-F-Bindungen, im Unterschied zu vier starken Bindungen bei zweidimensionalen Verbindungen mit gestreckt-oktaedrischer Koordination der Ag-Zentren durch F-Atome. Daher muss man den Wert für Ag_{tot}:F_{tot} für eine lineare Kette im eindimensionalen [AgF][BF₄] durch 2 teilen, um ihn mit den entsprechenden Werten für AgF₂-Schichten in zweidimensional aufgebauten Substanzen zu vergleichen.
- [128] Nur auf dem E_F-Kriterium basierend.
- [129] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Wiley, New York, 1988.
- [130] Diese Daten sind im WWW unter <http://www.webelements.com/> zu finden.
- [131] Wir benutzen den Begriff „metallisch“ hier eher im Sinne der Werte der Elektronegativität als in Bezug auf die elektrische Leitfähigkeit in elementarem Ag, Cu und Au. Gemäß der hier verwendeten klassischen Definition haben Metalle kleine Elektronegativitätswerte und bilden leicht Kationen; Nichtmetalle haben große Elektronegativitäten und fungieren in chemischen Verbindungen meist als Anionen.
- [132] Die hier benutzte Elektronegativität nach Mulliken-Jaffe wird aus einem gewichteten Mittel über die s- und p-Valenzorbitale berechnet.
- [133] „Die Elemente Cu, Ag und Au stehen an der Grenze zwischen Übergangs- und Hauptgruppenmetallen („Metametallo“), sind aber im engeren Sinne insofern „echte“ Übergangsmetalle, als sie, im Gegensatz zu den Elementen Zn, Cd und Hg, in ihren Verbindungen noch d-Elektronen (d-Bahnfunktionen) einbeziehen (können). [...] Schließlich sind die Fluoride auch deshalb von besonderer Bedeutung, weil bestimmte Oxidationsstufen nur auf diesem Wege erzeugt werden können.“ (aus Lit. [1a]).
- [134] Au^{III} liegt in mehreren Au-Komplexen mit organischen Liganden, wie [(C₂H₅)₂AuBr]₂, sowie im Au^{III}-Oxyfluorid Au(OTeF₅)₃ vor (P. Huppmann, H. Hartl, K. Seppelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1985, 524, 26).
- [135] Das exotische paramagnetische Cu^{IV} tritt in den orangefarbenen Verbindungen M₂CuF₆ (M = Cs, Rb) auf, die in der K₂PtCl₆-Struktur kristallisieren. Für Einzelheiten siehe: a) W. Harnischmacher, R. Hoppe, *Angew. Chem.* 1973, 85, 590; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1973, 12, 582; b) P. Sorbe, J. Grannec, J. Portier, P. Hagenmüller, *C.R. Hebd. Seances Acad. Sci. Ser. C* 1976, 282, 663; c) D. Kissel, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1988, 559, 40; d) W. Carl, D. Kissel, R. Hoppe, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 1990, 27, 5. Dass in Sn_{1-x}Au_xF₄ Au^{IV} vorliegt (e) M. Bork, R. Hoppe, A. Hofstaetter, A. Scharmann, F. E. Wagner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1996, 622, 1721), wurde nicht von anderer Seite bestätigt.
- [136] F. G. Herring, G. Hwang, K. C. Lee, F. Mistry, P. S. Phillips, H. Willner, F. Aubke, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 1271.
- [137] N. R. Walker, R. R. Wright, P. E. Barran, A. J. Stace, *Organometallics* 1999, 18, 3569.
- [138] a) T. J. Bergendahl, J. W. Waters, *Inorg. Chem.* 1975, 14, 2556; b) T. Mori, H. Inokuchi, *Solid State Commun.* 1987, 62, 525; und Lit. [97d].
- [139] Es gibt viele „pseudo-Au^{III}“-Verbindungen; Cs₂[Au^ICl₂][Au^{III}Cl₄] ist ein klassisches Beispiel.
- [140] Vor kurzem wurde [AuXe₄]²⁺[Sb₂F₁₁]⁻₂, eine bisher einzigartige Au-Xe-Verbindung, erhalten (S. Seidel, K. Seppelt, *16th International Symposium on Fluorine Chemistry*, Durham, Großbritannien, 2000), ebenso [F₃AsAu]⁺[SbF₆]⁻, eine Verbindung mit einer seltenen Au^I-As^{III}-Bindung (R. Küster, K. Seppelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2000, 626, 236).
- [141] K. Leary, N. Bartlett, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 903.
- [142] A. J. Edwards, W. E. Falconer, J. E. Griffiths, W. A. Sunder, M. J. Vasile, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1974, 1129.
- [143] G. Kaindl, K. Leary, N. Bartlett, *J. Chem. Phys.* 1973, 59, 5050.
- [144] M. J. Vasile, T. J. Richardson, F. A. Stevie, W. E. Falconer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1976, 351.
- [145] P. Sorbe, J. Grannec, J. Portier, P. Hagenmüller, *J. Fluorine Chem.* 1978, 11, 243.
- [146] Ionenradien von M^V und hypothetischem M^{IV}: A. I. Popov, N. S. Kopelev, Yu. M. Kiselev, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* 1988, 301, 623.
- [147] R. Schmidt, B. G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1999, 625, 605.
- [148] Die Chemie hat, zumindest im umgangssprachlichen Gebrauch, einen traditionsbehafteten Begriff aus der Alchemie übernommen: die „Affinität“ oder „chemische Affinität“. Die starke Affinität mancher Elemente füreinander (wie zwischen Hg oder Ag und S) ist seit Jahrtausenden bekannt. Man kann eine Beziehung aufstellen zwischen der „Affinität“ zwischen zwei Elementen und der Bindungsstärke zwischen ihnen. Ausgedehnte Systeme mit einem Netz aus starken kovalenten Bindungen (wie Diamant) sind üblicherweise weniger flüchtig als Systeme, die schwächere Bindungen aufweisen (wie metallisches Natrium); letztere schmelzen und sublimieren leichter oder werden leichter zersetzt.
- [149] Fluor adsorbiert leicht auf der Oberfläche von metallischem Ag (im Unterschied zu metallischem Au). Dies ist jedoch auf eine Redoxreaktion zurückzuführen, bei der AgF gebildet wird (M. A. Loudiana, J. T. Dickinson, A. Schmid, E. J. Ashley, *Appl. Surf. Sci.* 1987, 28, 311).
- [150] A. B. Kunz, *Phys. Rev. B* 1982, 26, 26.
- [151] B. N. Onwuagba, *Solid State Commun.* 1996, 97, 267.
- [152] http://www.lbl.gov/LBL-Programs/CSD/HTMLFiles/ChemEng_htmls/Bartlett_HighEngOx.html.
- [153] M. Ilias, P. Furdik, M. Urban, *J. Phys. Chem. A* 1998, 102, 5263.
- [154] M. Seth, F. Cooke, P. Schwerdtfeger, J.-L. Heully, M. Pelissier, *J. Chem. Phys.* 1998, 109, 3935.
- [155] V. G. Solomonik, J. E. Boggs, J. F. Stanton, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 2000, 496, 213.
- [156] J. K. Laerdahl, T. Saue, K. Faegri, Jr., *Theor. Chem. Acc.* 1997, 97, 177.
- [157] J. K. Laerdahl, T. Saue, K. Faegri, *Theor. Chem. Acc.* 1997, 97, 177.
- [158] H. Wang, J. L. Gole, *J. Chem. Phys.* 1993, 98, 9311.
- [159] A. Ramirez-Solis, J. Schamps, *J. Chem. Phys.* 1995, 102, 4482.
- [160] A. Ramirez-Solis, J. P. Daudey, *J. Chem. Phys.* 2000, 113, 8580.
- [161] Über die Existenz des AuF-Moleküls gab es jahrelang Meinungsverschiedenheiten. Erst vor kurzem wurde molekulares AuF nachgewiesen: a) C. J. Evans, M. C. L. Gerry, *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 1560; b) S. Andreev, J. Belbruno, *Chem. Phys. Lett.* 2000, 329, 490.
- [162] B. Reffy, M. Kolonits, A. Schulz, T. M. Klapötke, M. Hargittai, *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 3127.
- [163] Die relativistische Bindungslängenkontraktion ist für Au⁰ noch stärker als für Au^I. Sie beträgt beispielsweise etwa 0.35 Å für die Au-Au-Bindung im Au₂-Molekül (a) P. Pykkö, J.-P. Desclaux, *Acc. Chem. Res.* 1979, 12, 276) und „nur“ 0.28 Å für die Au-H-Bindung im AuH-Molekül (b) K. S. Pitzer, *Acc. Chem. Res.* 1979, 12, 271).
- [164] a) P. Schwerdtfeger, M. Dolg, W. H. E. Schwarz, G. A. Bowmaker, P. D. W. Boyd, *J. Chem. Phys.* 1989, 91, 1762; b) P. Schwerdtfeger, P. D. W. Boyd, A. K. Burrell, W. T. Robinson, *Inorg. Chem.* 1990, 29, 3593.
- [165] Der Begriff „Valenztautomerisierung“ wird, wegen des Elektronenübergangs zwischen dem Metallzentrum und der Chinoneinheit, oft für die Chinonkomplexe von Fe, Co oder Mn im festen Zustand benutzt. Siehe z.B.: a) C. G. Pierpont, C. W. Lange, *Prog. Inorg. Chem.* 1994, 41, 331; b) D. Ruiz-Molina, J. Veciana, K. Wurst, D. N. Hendrickson, C. Rovira, *Inorg. Chem.* 2000, 39, 617. Der Begriff hat auch in der Organischen Chemie von Olefinen und von molekularen Umlagerungen eine lange Geschichte.
- [166] P. Schwerdtfeger, P. D. W. Boyd, S. Brienne, A. K. Burrell, *Inorg. Chem.* 1992, 31, 3411.

- [167] A. L. Hector, W. Levason, M. T. Weller, E. G. Hope, *J. Fluorine Chem.* **1997**, *86*, 105.
- [168] C. Friebel, *Solid State Commun.* **1974**, *15*, 639.
- [169] S. Deibele, J. Curda, E.-M. Peters, M. Jansen, *Chem. Commun.* **2000**, 679.
- [170] M. Hidaka, T. Eguchi, I. Yamada, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1998**, *67*, 2488.
- [171] A. I. Popov, Yu. M. Kiselev, *Russ. J. Inorg. Chem. Engl. Transl.* **1988**, *33*, 1307.
- [172] M. Kaneko, G. Kubawara, A. Misu, *Solid State Commun.* **1976**, *18*, 1085.
- [173] Eine gestauchte oktaedrische Geometrie wird von Cu^{II} und Ag^{II} in Fluoridwirtgittern durchaus häufig eingenommen (die Gitterverspannung dominiert oftmals über den Jahn-Teller-Effekt).
- [174] „FCu[AuF₄], ein ungewöhnliches Kupfer(II)-fluoroaurat(III)“: B. G. Müller, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 685; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 688.
- [175] T. Fleischer, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *492*, 76.
- [176] Mehrere Ag^{III}-Verbindungen mit organischen Liganden sind bekannt: Ag^{III}-Octaethylporphyrin-Perchlorat: a) D. Karweik, N. Winograd, D. G. Davis, K. M. Kadish, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 591; [Ag(ttp)] (ttp = Tetratolylporphyrin): b) J.-L. Du, G. R. Eaton, S. S. Eaton, *J. Magn. Reson. A* **1996**, *119*, 240; [Ag(py)₄(NCMe)](MoF₆)₃ und [Ag(py)₂(NCMe)₃](UF₆)₃: c) J. Iqbal, D. W. A. Sharp, J. M. Winfield, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 461; Ag(CF₃)₃·CH₃CN: d) D. Naumann, W. Tyrna, F. Trinius, W. Wessel, T. Roy, *J. Fluorine Chem.* **2000**, *101*, 131. Leider sind die Strukturen dieser Verbindungen nicht bestimmt worden. Es gibt auch viele Au^{III}-Verbindungen mit organischen Liganden; siehe z.B.: e) S. Komiya, S. Meguro, A. Shibue, S. Ozaki, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *328*, C40.
- [177] Eine [AuO₄]-Oxoaurat-Einheit tritt z.B. auf in M^{II}Au^{III}[Au^{III}O₄] (M = Ca, Sr, Ba): a) G. Krämer, M. Jansen, *J. Solid State Chem.* **1995**, *118*, 247; b) J.-H. Park, J. B. Parise, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 1055; in Bi₂AuO₅ und Bi₄AuO₉: c) J. Geb, M. Jansen, *J. Solid State Chem.* **1996**, *122*, 364; in LnAu₂O₉ (Ln = Nd, Gd): d) C. Steiner, M. Andratschke, K.-J. Range, *Z. Naturforsch. B* **1996**, *51*, 811; und im interessanten La₄LiAuO₈, das in der Nd₂CuO₄-Struktur kristallisiert: e) W. Pietzuch, S. A. Warda, W. Massa, D. Reinen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 113.
- [178] B. G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *553*, 196.
- [179] a) P. Gómez-Romero, E. M. Tejada-Rosales, M. Rosa Palacín, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 544; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 524; b) J. Köhler, *Nachr. Chem.* **2000**, *48*, 254.
- [180] Zur geometrischen und elektronischen Struktur von Oxocupraten gibt es drei hervorragende Arbeiten: a) H. Müller-Buschbaum, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1503; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1472; b) B. Raveau, M. Hervieu, C. Michel, D. Groult, J. Provost, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1990**, *27*, 25; c) J. K. Burdett, G. V. Kulkarni, *Phys. Rev. B* **1989**, *40*, 8908.
- [181] Wie ein Gutachter richtigerweise anmerkte, gibt es einige Unterschiede zwischen O²⁻ und F⁻ im Hinblick auf ihre Fähigkeit, Ladungen zu transportieren. Lineare Brücken, wahrscheinlich eine Voraussetzung für die Delokalisierung der Elektronen, wie sie für die Supraleitung benötigt wird, treten in Oxiden weitaus häufiger auf als in Fluoriden.
- [182] Siehe auch die ausgezeichnete Übersicht über die Bindung in Kristallen, die Elemente der Gruppe 11 oder 12 in eindimensionalen, verbrückten oder unverbrückten, linearen, Zickzack- oder helicalen Ketten enthalten: C. X. Cui, M. Kertesz, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2568.
- [183] J. K. Burdett, S. Serov, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12788.
- [184] K.-T. Park, D. L. Novikov, V. A. Gubanov, A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 4425.
- [185] L. H. Tjeng, M. B. J. Meinders, J. van Elp, J. Ghijsen, G. A. Savatzky, R. L. Johnson, *Phys. Rev. B* **1990**, *41*, 3190.
- [186] M. T. Czyzyk, R. A. de Groot, G. Dalba, P. Fornasini, A. Kiesel, F. Rocca, E. Burattini, *Phys. Rev. B* **1989**, *39*, 9831.
- [187] A. Deb, A. K. Chatterjee, *J. Phys. Condens. Matter* **1998**, *10*, 11719.
- [188] K. Heidebrecht, M. Jansen, S. Krause, A. M. Bradshaw, *J. Solid State Chem.* **1990**, *89*, 60.
- [189] D. Vogel, P. Krüger, J. Pollmann, *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 3865.
- [190] T. Kawamoto, N. Suzuki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1997**, *66*, 2487.
- [191] Z. Hu, G. Kaindl, S. A. Warda, D. Reinen, F. M. F. de Groot, B. G. Müller, *Chem. Phys.* **1998**, *232*, 63.
- [192] R. Zimmermann, P. Steiner, R. Claessen, F. Reinert, S. Hufner, P. Dufek, *J. Phys. Condens. Matter* **1999**, *11*, 1657.
- [193] R. Zimmermann, P. Steiner, R. Claessen, F. Reinert, S. Hufner, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1998**, *96*, 179.
- [194] J. C. Parlebas, M. A. Khan, T. Uozumi, K. Okada, A. Kotani, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1995**, *71*, 117.
- [195] a) G. Kaindl, O. Strebel, O. Kolodziejczyk, A. Schäfers, W. Kiems, R. Lösch, S. Kemmler-Sack, R. Hoppe, H. P. Müller, D. Kissel, *Physica B* **1989**, *158*, 446; b) T. Mizokawa, H. Nataname, K. Fujimori, H. Akeyama, H. Kondoh, H. Hurada, N. Kosugi, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *67*, 1638.
- [196] S. Kim, R. S. Williams, *Phys. Rev. B* **1987**, *35*, 2823.
- [197] H.-C. Hsueh, J. R. Maclean, G. Y. Guo, M.-H. Lee, S. J. Clark, G. J. Ackland, J. Crain, *Phys. Rev. B* **1995**, *51*, 12216.
- [198] C. R. Aita, N. C. Tran, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1991**, *9*, 1498.
- [199] T. Ishii, R. Sekine, T. Enoki, E. Miyazaki, T. Miyamae, T. Miyazaki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1997**, *66*, 3424.
- [200] A. P. Wilkinson, L. K. Templeton, D. H. Templeton, *J. Solid State Chem.* **1995**, *118*, 383.
- [201] J. Zaanen, G. A. Sawatzky, J. W. Allen, *Phys. Rev. Lett.* **1985**, *55*, 418.
- [202] Die Energie der Au(d)-Niveaus wird sehr stark durch relativistische Effekte beeinflusst; es ist sogar möglich, dass die Au-d-Orbitale (in bestimmten Oxidationsstufen) sich oberhalb der Ag-d-Orbitale befinden.
- [203] Y.-Q. Zheng, H. Borrmann, Y. Grin, K. Peters, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 2115.
- [204] G. M. Lucier, C. Shen, S. H. Elder, N. Bartlett, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3829.
- [205] Zu Einzelheiten der thermischen Zersetzung siehe Tabelle 3 in Lit. [92].
- [206] J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.* **1957**, *108*, 175.
- [207] Im Prinzip „lässt die BCS-Theorie Materialaspekte vermissen“.^[207b] Viele Anstrengungen wurden gemacht, um die Vorhersagen der BCS-Theorie chemisch zu deuten. Wir geben hier die Arbeiten von drei Gruppen an, die chemisch-physikalisch orientiert sind: a) K. A. Müller in *Phase Separation in Cuprate Superconductors*, *Proceedings* (Hrsg.: E. Sigmund, K. A. Müller), Springer, Berlin, **1993**, S. 1; b) A. Simon, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1872; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1788; c) A. W. Sleight, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 103.
- [208] Die größten Werte der Ag-F-Streckschwingungsfrequenzen betragen etwa 650 cm⁻¹ für Ag^V, 600 cm⁻¹ für Ag^{III}, 450 cm⁻¹ für Ag^{II} und etwa 170–320 cm⁻¹ für Ag^I-Verbindungen, nehmen also mit sinkender formalen Ag-Oxidationsstufe monoton ab. a) R. A. Nyquist, R. O. Kagel, *Infrared Spectra of Inorganic Compounds*, Academic Press, New York, **1971**, S. 362; b) S. Milicev, *Croat. Chim. Acta* **1992**, *65*, 125; c) G. L. Bottger, A. L. Geddes, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 3725, und Lit. [13, 205]. Die Streckschwingungsfrequenz des AgF-Moleküls (515 cm⁻¹) ist deutlich größer als die von Ag^I-Fluoriden im festen Zustand: d) J. Hoeft, F. J. Lovas, E. Tiemann, T. Törring, *Z. Naturforsch. A* **1970**, *25*, 35. Die höchsten Cu-O-Streckschwingungsfrequenzen der Oxocuprat-Supraleiter (die „Sauerstoffmoden“) findet man typischerweise bei etwa 580–630 cm⁻¹; siehe z.B.: e) F. Gervais, R. Lobo, *Z. Phys. B* **1997**, *104*, 681; f) N. Watanabe, N. Koshizuka, *Eur. Phys. J. B* **2000**, *15*, 29; g) B. Roughani, L. C. Sengupta, S. Sundaram, W. C. H. Joiner, *Z. Phys. B* **1992**, *86*, 3.
- [209] Üblicherweise nimmt die Schwingungskopplungskonstante mit ansteigender Kovalenz zu. Es gibt aber auch Beispiele für den umgekehrten Fall: a) J. A. Aramburu, M. Moreno, K. Doclo, C. Daul, M. T. Barriuso, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 1497; b) J. A. Aramburu, M. T. Barriuso, M. Moreno, *J. Phys. Condens. Matter* **1996**, *8*, 6901. Diese Tatsache lässt sich mit einem einfachen Modell verstehen: c) K. Wissing, M. T. Barriuso, J. A. Aramburu, M. Moreno, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 10217. Wir haben die Elektron-Phonon-Kopplungskonstante für Ag-F-Systeme nicht berechnet; hierfür wären sehr genaue Berechnungen des Phononenspektrums vonnöten, die außerhalb unserer Möglichkeiten liegen.
- [210] Die Werte für die Supraleitungs-Sprungtemperatur *T_c* wurden zum Teil der Beilstein-Datenbank für anorganische Verbindungen entnommen: a) Beilstein Information, Version 4.0 (Build 11), Copyright© 1995–1998 Beilstein-Informationssysteme GmbH. Daneben

- benutzten wir: b) C. N. R. Rao, B. Raveau, *Transition Metal Oxides*, 2. Aufl., Wiley, New York, **1998**.
- [211] Dass sich aus den Rechnungen hier ein metallischer Charakter für AgF_2 ergibt, könnte ein Fehler sein, der darauf beruht, dass unsere Rechnungen ohne Spinpolarisation durchgeführt wurden (AgF_2 ist ein Ferromagnet mit verkippten Spins). Den Rechnungen zufolge wäre auch CaCuO_2 metallisch, was allerdings im Widerspruch zum Experiment steht (R. V. Kasowski, S.-I. Hatta, W. Y. Hsu, *Solid State Commun.* **1993**, 85, 837).
- [212] a) J. A. Aramburu, M. Moreno, M. T. Barriuso, *J. Phys. Condens. Matter* **1992**, 4, 9089; b) R. Valiente, J. A. Aramburu, M. T. Barriuso, M. Moreno, *J. Phys. Condens. Matter* **1994**, 6, 4515; c) R. Valiente, J. A. Aramburu, M. T. Barriuso, M. Moreno, *Internat. J. Quant. Chem.* **1994**, 52, 1051.
- [213] $T_c = 166 \text{ K}$ (-111°C) bei erhöhtem Druck (L. Gao, Y. Y. Xue, F. Chen, Q. Ziong, R. L. Meng, D. Ramirez, C. W. Chu, J. H. Eggert, H. K. Mao, *Phys. Rev. B* **1994**, 50, 4260). Diese 1223-Verbindung hält seit 1994 den aktuellen Weltrekord bei der Supraleitungs-Sprungtemperatur.
- [214] a) A. Schilling, O. Jeandupeux, J. D. Guo, H. R. Ott, *Physica C* **1993**, 216, 6; b) C. W. Chu, L. Gao, F. Chen, Z. J. Huang, R. L. Meng, Y. Y. Xue, *Nature* **1993**, 365, 323; c) C. W. Chu, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **1997**, 7, 80.
- [215] J. Yu, S. Massidda, A. J. Freeman, *Physica C* **1988**, 152, 273.
- [216] D. L. Novikov, V. A. Gubanov, A. J. Freeman, *Physica C* **1993**, 210, 301.
- [217] S. N. Putlin, E. V. Antipov, O. Chmaisnen, M. Marezio, *Nature* **1993**, 326, 226.
- [218] P. Strange, J. M. F. Gunn, *J. Phys. Condens. Matter* **1989**, 1, 6843.
- [219] T. Jarlborg, *Solid State Commun.* **1988**, 67, 297; siehe auch: B. Szpunar, V. H. Smith, Jr., *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 7525.
- [220] D. Bhattacharya, D. K. Pandya, S. C. Kashyap, L. C. Pathak, S. Mishra, D. Sen, K. L. Chopra, *Physica C* **1990**, 170, 245.
- [221] D. L. Novikov, V. A. Gubanov, A. J. Freeman, *Physica C* **1993**, 210, 301. Vergleiche auch: H. Wu, Q. Zheng, X. Gong, H. Q. Lin, *J. Phys. Condens. Matter* **1999**, 11, 4637.
- [222] Y. Shimakawa, J. D. Jorgensen, J. F. Mitchell, B. A. Hunter, H. Shaked, D. G. Hinks, R. L. Hitterman, *Physica C* **1994**, 228, 73.
- [223] W. J. Yu, Z. Q. Mao, X. M. Liu, M. L. Tian, G. E. Zhou, Y. H. Zhang, *Physica C* **1996**, 261, 27.
- [224] K. Takegahara, H. Harima, A. Yanase, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1987**, 26, 1352.
- [225] D. Reefman, F. J. M. Benschop, H. B. Brom, R. A. de Groot, J. M. van Ruitenbeek, *Physica C* **1992**, 201, 119.
- [226] Ein Ta-Analogon dieser Nb-Verbindung, $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{TaO}_{10}$, ist bei $x = 0.5$ ebenfalls supraleitend mit $T_c = 28 \text{ K}$.
- [227] L. F. Matthei, *Phys. Rev. B* **1992**, 46, 11171.
- [228] Y. Tokura, H. Tagaki, S. Uchida, *Nature* **1989**, 337, 345.
- [229] a) L. F. Matthei, D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* **1988**, 60, 2681; b) R. J. Cava, B. Batlogg, J. J. Krajewski, R. Farrow, L. W. Rupp, A. E. White, K. Short, W. F. Peck, T. Kometani, *Nature* **1988**, 332, 814. Numerische Daten aus Lit. [80a].
- [230] G. K. Wertheim, J. P. Remeika, D. N. E. Buchanan, *Phys. Rev. B* **1982**, 26, 2120.
- [231] H. Fukuoka, T. Isami, S. Yamanaka, *Chem. Lett.* **1997**, 8, 703.
- [232] J. P. Julien, D. A. Papaconstantopoulos, F. Cyrot-Lackmann, A. Pasturel, *Phys. Rev. B* **1991**, 43, 2903.
- [233] M. Robin, K. Andres, T. H. Geballe, N. A. Kuebler, D. B. McWhan, *Phys. Rev. Lett.* **1966**, 17, 917.
- [234] Es gibt Hinweise auf einzigartige Triplet-Cooper-Paare in dieser Verbindung.
- [235] T. Oguchi, *Phys. Rev. B* **1995**, 51, 1385.
- [236] $\text{Rb}_2\text{CsC}_{60}$ hält mit $T_c = 33\text{--}35 \text{ K}$ den T_c -Rekord unter den Fullerenen. Die Werte von $T_c = 40 \text{ K}$ für Cs_3C_{60} (a) T. T. M. Palstra, O. Zhou, Y. Iwasa, P. E. Sulewski, R. M. Fleming, B. R. Zegarski, *Solid State Commun.* **1995**, 93, 327) und $T_c = 45 \text{ K}$ für $\text{Ti}_{2.2}\text{Rb}_{2.7}\text{C}_{60}$ (b) Z. Iqbal, R. H. Baughman, B. L. Ramakrishna, S. Khare, N. S. Murthy, H. J. Bornemann, D. E. Morris, *Science* **1991**, 254, 826) konnten nicht bestätigt werden.
- [237] a) R. C. Haddon, *Acc. Chem. Res.* **1992**, 25, 127; b) O. Zhou, D. Cox, *J. Phys. Chem. Solids* **1992**, 53, 11.
- [238] S. Yamanaka, H. Kawaji, K. Hotehama, M. Ohashi, *Adv. Mater.* **1996**, 8, 771.
- [239] a) S. Yamanaka, K.-I. Hotehama, H. Kawaji, *Nature* **1998**, 392, 580; b) S. Yamanaka, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **2000**, 30, 53.
- [240] L. F. Matthei, L. R. Testardi, W. W. Yao, *Phys. Rev. B* **1978**, 17, 4640.
- [241] B. M. Klein, L. L. Boyer, D. A. Papaconstantopoulos, L. F. Matthei, *Phys. Rev. B* **1978**, 18, 6411.
- [242] M.-Z. Huang, Y.-N. Xu, W. Y. Ching, *J. Chem. Phys.* **1992**, 96, 1648.
- [243] D. L. Novikov, V. A. Gubanov, A. J. Freeman, *Physica C* **1992**, 191, 399.
- [244] Unter hohem Druck gemessener Wert. Dies ist der höchste T_c -Wert bei den reinen Elementen.
- [245] S. P. Rudin, A. Y. Liu, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 83, 3049, zit. Lit.
- [246] L. F. Matthei, *Phys. Rev. B* **1994**, 49, 13279.
- [247] J. I. Lee, T. S. Zhao, I. G. Kim, B. I. Min, S. J. Youn, *Phys. Rev. B* **1994**, 50, 4030.
- [248] a) H. Kawaji, K. Hotehama, S. Yamanaka, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 2127; b) S. Ya. Istomin, J. Köhler, A. Simon, *Physica C* **1999**, 319, 219; c) I. Hase, Y. Nishihara, *Phys. Rev. B* **1999**, 60, 1573.
- [249] Dies ist der höchste T_c -Wert bei organischen Charge-Transfer-Komplexen.
- [250] J. Lu, L. Zhang, *Solid State Commun.* **1998**, 105, 99, zit. Lit.
- [251] a) V. Balbarin, R. B. Van Dover, F. J. Disalvo, *J. Phys. Chem. Solids* **1996**, 57, 1919; b) H. Smolinski, W. Weber, *Z. Phys. B* **1997**, 104, 741.
- [252] D. A. Papaconstantopoulos, L. L. Boyer, B. M. Klein, A. R. Williams, V. L. Moruzzi, J. F. Janak, *Phys. Rev. B* **1977**, 15, 4221.
- [253] T. Jarlborg, A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* **1980**, 22, 2332.
- [254] S. Yamanaka, E. Enishi, H. Fukuoka, M. Yasukawa, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 56.
- [255] D. H. Gregory, M. G. Baker, P. P. Edwards, M. Slaski, D. J. Siddons, *J. Solid State Chem.* **1998**, 137, 62.
- [256] K. Ahn, B. J. Gibson, R. K. Kremer, H. Mattausch, A. Stolovits, A. Simon, *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 5446.
- [257] T. F. Fässler, S. Hoffmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 106.
- [258] H. Kamerlingh-Onnes, *Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden Suppl.* **1913**, 34.
- [259] a) J. H. Schön, Ch. Kloc, B. Batlogg, *Nature* **2000**, 406, 702; b) P. Phillips, *Nature* **2000**, 406, 687.
- [260] R. Schumann, M. Richter, L. Steinbeck, H. Eschrig, *Phys. Rev. B* **1995**, 52, 8801.
- [261] M. I. Eremets, K. Shimizu, T. C. Kobayashi, K. Amaya, *J. Phys. Condens. Matter* **1998**, 10, 11519.
- [262] T. Inoshita, Y. Nishihara, *Phys. Rev. B* **1998**, 58, R1707.
- [263] C. K. Jørgensen, *Mol. Phys.* **1959**, 2, 309.
- [264] H. So, M. T. Pope, *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 1441.
- [265] A. K. Bridson, J. H. Holloway, E. G. Hope, P. J. Townson, W. Levason, J. S. Ogden, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 3127.
- [266] Die Elektronegativität von Ag^{II} ist so groß, dass ein ungepaartes Elektron im $[\text{AgCl}_6]^{4-}$ sowie im $[\text{AgBr}_6]^{4-}$ -Ion sich eher an den Liganden als am Metallzentrum aufhält ($M:L = 45:58$ bzw. $30:70$). Siehe hierzu die SCCEH-Ergebnisse in Lit. [212c].
- [267] a) *Phase Separation in Cuprate Superconductors* (Hrsg.: E. Sigmund, K. A. Müller), Springer, Berlin, **1993**; b) R. S. Markiewicz, *Physica C* **1989**, 162–164, 215.
- [268] Bei der Durchsicht der Literatur fanden wir, dass man mit Ti^{II} (sehr selten aufgrund seiner Neigung zur Disproportionierung) wie mit Ag^{II} Löcher in einem Cl^- -Band erzeugen kann (a) U. Rogulis, J.-M. Spaeth, I. Cabria, J. A. Aramburu, M. T. Barriuso, *J. Phys. Condens. Matter* **1998**, 10, 6473; b) I. Cabria, M. Moreno, J. A. Aramburu, M. T. Barriuso, U. Rogulis, J.-M. Spaeth, *J. Phys. Condens. Matter* **1998**, 10, 6481). Aufgrund dessen ist es nicht auszuschließen, dass Ti^{III} wie Ag^{III} in der Lage sein könnte, F^- zu oxidieren. Die OEN von Ti^{II} (2.1) ist jedoch deutlich kleiner als die von Ag^{II} (2.8), und das Redoxpotential des $\text{Ti}^{\text{III}}/\text{Ti}^{\text{II}}$ -Redoxpaares ist um etwa 0.8 V weniger positiv als das von $\text{Ag}^{\text{II}}/\text{Ag}^{\text{I}}$: c) A. F. Clifford, W. D. Pardieck, M. W. Wadley, *J. Phys. Chem.* **1966**, 70, 3241.
- [269] A. C. Gossard, D. K. Hindermann, M. B. Robin, N. A. Kuebler, T. H. Geballe, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 7121.
- [270] W. S. Graaf, H. H. Stadelmeier, *J. Electrochem. Soc.* **1958**, 105, 446.
- [271] J. A. McMillan, *Chem. Rev.* **1962**, 62, 65.
- [272] a) M. B. Robin, K. Andres, T. H. Geballe, N. A. Kuebler, D. B. McWhan, *Phys. Rev. Lett.* **1966**, 17, 917; b) K. Andres, N. A. Kuebler, M. B. Robin, *J. Phys. Chem. Solids* **1966**, 27, 1747.
- [273] A. B. Neiding, I. A. Kazarnovskii, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **1951**, 78, 713.

- [274] M. Jansen, S. Vensky, *Z. Naturforsch. B* **2000**, *55*, 882.
- [275] Es gibt auch leitfähige Verbindungen mit Ag-O-Clustern, wie $\text{Ag}[\text{Ag}_3\text{O}_4]_2[\text{NO}_3]$. Siehe z.B.: B. E. Breyfogle, R. J. Phillips, J. A. Switzer, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 1356.
- [276] Verschiedene andere Ag-haltige Supraleiter sind bekannt: z.B. die LaAg-Legierung mit $T_c = 1.1$ K (a) J. S. Schilling, S. Methfessel, R. N. Shelton, *Solid State Commun.* **1977**, *24*, 659), die organische Verbindung $[(\text{et})_2\text{Ag}(\text{CF}_3)_4(\text{tce})]$ (et = Bis(ethylendithio)tetrathiafulvalen, tce = 1,1,2-Trichlorethan) mit $T_c = 11.1$ K (b) J. A. Schluter, K. D. Carlson, U. Geiser, H. H. Wang, J. M. Williams, W. K. Kwok, J. A. Fendrich, U. Welp, P. M. Keane, J. D. Dudek, A. S. Komosa, D. Naumann, T. Roy, J. E. Schirber, W. R. Bayles, B. Dodrill, *Physica C* **1994**, *233*, 379) und viele Ag-dotierte Oxocuprate, z.B. $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_2\text{O}_{12+x}$ (c) J. E. Rodriguez, A. Marino, *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 9845). Darüber hinaus gibt es eine Vielzahl von Halogen- (einschließlich Fluor-) dotierten Cupraten (siehe z.B.: d) M. Al-Mamouri, P. P. Edwards, C. Greaves, M. Slaski, *Nature* **1994**, *369*, 382; e) I.-G. Chen, S. Sen, D. M. Stefanescu, *Appl. Phys. Lett.* **1988**, *52*, 1355; f) S. D'Arco, M. S. Islam, *Phys. Rev. B* **1997**, *55*, 3141; g) S. Adachi, T. Tatsuki, T. Kamura, K. Tanabe, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2860).
- [277] a) J. K. Burdett, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3915. Die Vermeidung der Kurvenüberschneidung scheint für so unterschiedliche supraleitende Materialien wie Oxocuprate und Samariumsulfid SmS von Bedeutung zu sein; b) C. M. Varma, *Rev. Mod. Phys.* **1976**, *48*, 218. Unabhängigen Rechnungen zufolge trifft die Hypothese des dualen Charakters der Wellenfunktion auch auf Oxobismutate zu: c) N. C. Pyper, P. P. Edwards in *Polarons and Bipolarons in High- T_c Superconductors and Related Materials* (Hrsg.: E. K. H. Salje, A. S. Alexandrov, W. Y. Liang), Cambridge University Press, Cambridge, **1995**.
- [278] Das Phänomen der mehrfachen Charge-Transfer-Anregung ist eine Ursache der „Valenztautomerisierung“^[165] und des „Mnemon-Effekts“. Bezüglich des letzteren siehe: a) L. Z. Stolarczyk, L. Piela, *Chem. Phys.* **1984**, *85*, 451; b) N. Guihery, G. Durand, M.-B. Lepetit, J.-P. Malrieu, *Chem. Phys.* **1994**, *183*, 61; c) Y. Toyozawa in *Relaxations of Excited States and Photo-Induced Structural Phase Transitions* (Hrsg.: K. Nasu), Springer, Berlin, **1997**, S. 17.
- [279] S. Ernst, V. Kasack, W. Kaim, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1146.
- [280] Man beachte diesbezüglich die Ähnlichkeiten zu Burdett's Ansatz eines „Resonanz“-Formalismus, der bei der „Resonating-valence-bond“-Theorie der Supraleitfähigkeit im festen Zustand verwendet wird: a) P. W. Anderson, *Science* **1987**, *235*, 1196; b) P. W. Anderson, G. Baskaran, Z. Zou, T. Hsu, *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *58*, 2790; c) G. Baskaran, Z. Zou, P. W. Anderson, *Solid State Commun.* **1987**, *63*, 2790.
- [281] Viel Aufmerksamkeit wurde der Rolle von Peroxidionen (die vermutlich durch den Prozess $2\text{O}^{\cdot-} \rightarrow \text{O}_2^{2-}$ gebildet werden) für die Supraleitfähigkeit geschenkt. Siehe z.B. a) G. Tavčar, B. Ogorevc, V. Hudnik, S. Pejovnik, *Physica C* **1991**, *175*, 607; b) J.-H. Choy, D.-Y. Jung, S.-J. Kim, Q. W. Choi, G. Damazeanu, *Physica C* **1991**, *185–189*, 763. Für eine Diskussion neueren Datums siehe: c) A. R. Anderson, Murakami, G. J. Russell, *Physica C* **2000**, *334*, 229.
- [282] Siehe hierzu auch den folgenden interessanten Beitrag zum Symmetriebruch: H. Genz, *Interdiscip. Sci. Rev.* **1999**, *24*, 129.
- [283] H. Tajima, M. Inokuchi, S. Ikeda, M. Arifuku, T. Naito, M. Tamura, T. Ohta, A. Kobayashi, R. Kato, H. Kobayashi, H. Kuroda, *Synth. Met.* **1995**, *70*, 1035.
- [284] D. L. DeLaet, D. R. Powell, C. P. Kubiak, *Organometallics* **1985**, *4*, 954.
- [285] R. D. Feltham, G. Elbaze, R. Ortega, C. Eck, J. Dubrawski, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1503.
- [286] A. M. Bradford, E. Kristof, M. Rashidi, D.-S. Yang, N. C. Payne, R. J. Puddephatt, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2355.
- [287] M. Ganesan, S. S. Krishnamurthy, M. Nethaji, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *570*, 247.
- [288] J. A. Jenkins, M. Cowie, *Organometallics* **1992**, *11*, 2767.
- [289] B. R. Sutherland, M. Cowie, *Organometallics* **1985**, *4*, 1637.
- [290] P. Sharrock, M. Melnik, *Can. J. Chem.* **1985**, *63*, 52.
- [291] F. Valach, M. Tokarcik, T. Maris, D. J. Watkin, C. K. Prout, *Z. Kristallogr.* **2000**, *215*, 56.
- [292] Au ist in CsAuCl_3 disproportioniert in Au^I und Au^{III} ; a) N. Elliott, L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 1846; es kann durch einen äußeren Druck von 60 kbar in ein Metall überführt werden; b) R. Keller, J. Fenner, W. B. Holzapfel, *Mater. Res. Bull.* **1974**, *9*, 1664; c) P. Day, C. Vettier, G. Parisot, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2319.
- [293] Bezüglich der Koexistenz von Ladungsdichtewellen, Spindichtewellen und Supraleitfähigkeit siehe z.B.: a) H. Tajima, M. Inokuchi, S. Ikeda, M. Arifuku, T. Naito, M. Tamura, T. Ohta, A. Kobayashi, R. Kato, H. Kobayashi, H. Kuroda, *Synth. Met.* **1995**, *70*, 1035; b) C.-H. Du, W. J. Lin, Y. Su, B. K. Tanner, P. D. Hatton, D. Casa, B. Keimer, J. P. Hill, C. S. Oglesby, H. Hohl, *J. Phys. Condens. Matter* **2000**, *12*, 5361. Zu Ladungsdichtewellen in unterdotierten Cupraten siehe: c) A. Mourachkine, *Supercond. Sci. Technol.* **2000**, *13*, 1378.
- [294] AgF_2 , ein Ferromagnet mit einer Curie-Temperatur von 163 K, weist auch die stärkste antiferromagnetische Kopplung unter allen Ag^{II} -Verbindungen auf. Das isoelektronische und isostrukturelle CuF_2 hat eine Curie-Temperatur von 69 K.
- [295] Interessanterweise nimmt T_N mit der Größe des kationischen Dotierungsmittels M bei MAGF_3 - und M_2AgF_4 -Verbindungen (M = K, Rb, Cs) zu.
- [296] Tatsächlich unterscheidet sich die Statistik der Cooper-Paare von der Bosonen-Statistik.
- [297] Bednorz und Müller nennen den Jahn-Teller-Effekt als einen möglichen Mechanismus, der für die Erhöhung der Supraleitungssprungtemperatur verantwortlich ist; a) J. G. Bednorz, K. A. Müller, *Z. Phys. B* **1986**, *64*, 189. Viele Charge-Transfer-Prozesse in kondensierten Stoffen wurden im Sinne von Jahn-Teller- und Pseudo-Jahn-Teller-Effekten interpretiert, siehe z.B.: b) J. Ulstrup in *Lecture Notes in Chemistry, Vol. 10* (Hrsg.: G. Berthier, M. J. S. Dewar, H. Fisher, K. Fukui, H. Hartmann, H. H. Jaffe, J. Jortner, W. Kutzelnigg, K. Ruedenberg, E. Scrocco, W. Zeil), Springer, Berlin, **1979**; c) H. E. M. Christensen, L. S. Conrad, J. M. Hammerstadt-Pedersen, J. Ulstrup in *Condensed Matter Physics Aspects of Electrochemistry* (Hrsg.: M. P. Tosi, A. A. Kornyshev), World Scientific, Singapore, **1991**; d) H. A. Jahn, E. Teller, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1937**, *161*, 220; e) I. B. Bersuker, *The Jahn-Teller Effect and Vibronic Interactions in Modern Chemistry*, Plenum, New York, **1984**; f) R. Englman, *The Jahn-Teller Effect*, Wiley, New York, **1972**; g) M. K. Grover, R. Silbey, *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 2099). Ähnliche Betrachtungsweisen finden sich auch häufig in der Literatur zur Supraleitfähigkeit; siehe z.B.: h) A. Calles, J. R. Soto, J. J. Castro, E. Yépez, *Physica C* **1997**, *282–287*, 1623; i) L. R. Falvello, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 4463; j) D. Reinen, H. O. Wellern, J. Wegwerth, *Z. Phys. B* **1997**, *104*, 595.
- [298] Über die gegenwärtige Bedeutung der vibronischen Effekte (und allgemeiner der Gitter-Elektron-Kopplung) für die Supraleitfähigkeit siehe: 1) Oxocuprate: a) A. S. Alexandrov, P. Edwards, *Physica C* **2000**, *33*, 97, zit. Lit.; b) J. K. Burdett, G. V. Kulkarni, *Phys. Rev. B* **1989**, *40*, 8908; c) T. Jarlborg, *Solid State Commun.* **1988**, *67*, 297; 2) Oxobismutate: d) V. Meregalii, S. Y. Savrasov, *Phys. Rev. B* **1998**, *57*, 14453; e) O. Navarro, E. Chavira, *Physica C* **1997**, *282–287*, 1825; f) M. Shirai, N. Suzuki, K. Motizuki, *J. Phys. Condens. Matter* **1990**, *2*, 3553; 3) Fulleride: g) M. Schluter, M. Lanoo, M. Needels, G. A. Baraff, D. Tomanek, *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *68*, 526; h) R. A. Jishi, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 2579; i) D. L. Novikov, V. A. Gubanov, A. J. Freeman, *Physica C* **1992**, *191*, 399; j) V. Z. Kresin, *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 14883; k) Y. Asai, Y. Kawaguchi, *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 1265; l) R. Rai, *Z. Phys. B* **1996**, *99*, 327; 4) Silicidclathrate: m) K. Yoshizawa, T. Kato, T. Yamabe, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 7637; n) K. Yoshizawa, T. Kato, M. Tachibana, T. Yamabe, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 10113; 5) Borcarbide: o) F. Gompf, W. Reichardt, H. Schober, B. Renker, M. Buchgeister, *Phys. Rev. B* **1997**, *55*, 9058; 6) Quecksilberfluoroarsenate: p) J. J. M. Slot, M. Boon, M. Weger, *Solid State Commun.* **1985**, *56*, 645. Bezüglich der Genauigkeit der Vorhersagen der BCS-Theorie bei verschiedenen Klassen von Supraleitern siehe: r) B. Chakraverty, T. Ramakrishnan, *Physica C* **1997**, *282–287*, 290.
- [299] Bezüglich der Theorie der Schwingungskopplung siehe: a) G. Herzberg, E. Teller, *Z. Phys. Chem. B* **1933**, *21*, 410; b) G. Herzberg, H. C. Longuet-Higgins, *Discuss. Faraday Soc.* **1963**, *35*, 77; c) H. C. Longuet-Higgins, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1975**, *344*, 147; d) W. Siebrand, M. Zgierski in *Excited States, Vol. 4* (Hrsg.: E. C. Lim), **1979**; e) G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. 3*, Van Nostrand Reinhold, New York, **1966**; f) G. Fischer,

- Vibronic Coupling*, Academic Press, London, **1984**; g) H. Köppel, L. S. Cederbaum, W. Domcke, *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 2023; h) I. B. Bersuker, V. Z. Polinger, *Vibronic Interactions in Molecules and Crystals* (Hrsg.: V. I. Goldanskii), Springer, Berlin, **1983**.
- [300] Zur Beziehung zwischen dem dynamischen Jahn-Teller-Effekt und der Supraleitfähigkeit siehe: a) D. P. Clougherty, K. H. Johnson, M. E. McHenry, *Physica C* **1989**, *162–164*, 1475. Ein einfacher theoretischer Ansatz zur dynamischen Öffnung einer Bandlücke in typischen niederdimensionalen Metallen findet sich in: b) M. T. Green, V. Robert, J. K. Burdett, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 10290.
- [301] Wie der Leser vielleicht bemerkt hat, sind wir bezüglich der Supraleitfähigkeit im Zusammenhang mit der Verspannung, die in ein- oder zweidimensionalen Strukturen induziert wird, im Wesentlichen an *linearen Ketten und ungefalteten Schichten* interessiert. Der Grund dafür ist offensichtlich: Gewinkelte Ketten und gefaltete Schichten lassen sich wahrscheinlich wesentlich leichter durch eine Verspannung verformen und sind für uns nur dann von Interesse, wenn sie durch die Dotierung wieder in einen Zustand höherer Symmetrie überführt werden. Für eine Beziehung zwischen T_c und der Wölbung von CuO_2 -Schichten in Oxocupraten siehe: O. Chmaissem, J. D. Jorgensen, S. Short, A. Knizhnik, Y. Eckstein, H. Shaked, *Nature* **1999**, *397*, 45.
- [302] Teil 1: W. Grochala, R. Konecny, R. Hoffmann, *Chem. Phys.*, eingereicht.
- [303] Teil 2: W. Grochala, R. Hoffmann, *New J. Chem.* **2001**, *25*, 108.
- [304] Teil 3: W. Grochala, R. Hoffmann, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 9740.
- [305] Teil 4: W. Grochala, R. Hoffmann, *Pol. J. Chem.*, im Druck.
- [306] Teil 5: W. Grochala, R. Hoffmann, P. P. Edwards, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [307] Einen ähnlichen „kovalenten“ Ansatz zur Beschreibung der Supraleitfähigkeit benutzt auch Sleight.^[207c] Ebenso diskutiert Phillips Instabilitäten zwischen der kovalenten und der ionischen Bindung als wichtigen Faktor bei der Supraleitfähigkeit (J. C. Phillips, *Phys. Rev. Lett.* **1972**, *29*, 1551).
- [308] Über die Korrelation antiferromagnetischer und supraleitender Eigenschaften siehe z.B.: a) K. Prassides, A. Lappas, *Chem. Br.* **1994**, 725; b) T. Otsuka, A. Kobayashi, Y. Miyamoto, J. Kiuchi, N. Wada, E. Ojima, H. Fujiwara, H. Kobayashi, *Chem. Lett.* **2000**, 732; c) S. Alam, *Phys. Lett. A* **2000**, *272*, 107. Über eine Interpretation der Oxobismutate als dotierte Peierls-Isolatoren siehe: d) M. J. Rice, Y. R. Wang, *Physica C* **1989**, *157*, 192. Bezüglich des Zusammenhangs zwischen Ferromagnetismus und Supraleitfähigkeit siehe: e) S. S. Saxena, P. Agarwal, K. Ahilan, F. M. Grosche, R. K. W. Haselwimmer, M. J. Steiner, E. Pugh, I. R. Walker, S. R. Julian, P. Monthoux, G. G. Lonzarich, A. Huxley, I. Sheikin, D. Braithwaite, J. Flouquet, *Nature* **2000**, *406*, 587; f) P. Coleman, *Nature* **2000**, *406*, 580.
- [309] L. Jansen, R. Block, *Phys. A* **1999**, *271*, 169.
- [310] Bezüglich der Notwendigkeit, den Abstand zwischen zwei Metallzentren zu kontrollieren, siehe die Vorhersagen eines einfachen Modells, das wir in Lit. [302] verwendet haben.
- [311] Manchmal kann ein „verklammernder“ Dotand auch in einer Schicht auftreten, die nicht direkt einer CuO_2 -Schicht benachbart ist. Ein gutes Beispiel ist Hg^{II} in $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4-\delta}$.
- [312] In den Oxocupraten ist die Situation sehr viel komplizierter: Sowohl der äußere Druck als auch chemische Substitutionen haben einen großen Einfluss auf den T_c -Wert von Cupraten. Der „chemische Druck“ ist aber nur bei $\text{La}_{2-x}(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{CuO}_4$ äquivalent zu einem äußeren Druck: M. Marezio, F. Licci, A. Gauzzi, *Physica C* **2000**, *337*, 195.
- [313] Anstatt eine anisotrope Verspannung in Oxocuprate einzuführen – siehe z.B.: a) Kh. A. Ziq, N. M. Hamdan, J. Schirokoff, *Physica C* **1994**, *235–240*, 1217 –, kann T_c auch durch Aufbau einer epitaktischen Verspannung erhöht werden: b) J.-P. Locquet, J. Perret, J. Fompeyrine, E. Mächler, J. W. Seo, G. van Tendeloo, *Nature* **1998**, *394*, 453. Beide Methoden haben aber auch ihre Grenzen hinsichtlich der Erhöhung von T_c : c) L. Jansen, R. Block, *Nature* **1999**, *399*, 114; d) I. K. Schuller, *Nature* **1998**, *394*, 419. Durch eine Verspannung kann auch T_c erhöht oder Supraleitfähigkeit in Materialien hervorgerufen werden, die an sich nicht supraleitend sind; siehe z.B.: e) D. Agassi, T. K. Chu, *Phys. Status Solidi B* **1990**, *160*, 601; f) W. D. Gill, R. L. Greene, G. B. Street, W. A. Little, *Phys. Rev. Lett.* **1975**, *35*, 1732; g) J. E. Schirber, L. J. Azvedo, J. F. Kwak, E. L. Venturni, P. C. W. Leung, M. A. Beno, H. H. Wang, J. M. Williams, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 1987; h) C. E. Campos, J. S. Brooks, P. J. M. Van Bentum, J. A. A. J. Perenboom, S. J. Klepper, P. S. Sandhu, S. Valfells, Y. Tanaka, T. Kinoshita, N. Kinoshita, M. Tokumoto, H. Anzai, *Phys. Rev. B* **1995**, *52*, R7014; i) R. Brand, W. W. Webb, *Solid State Commun.* **1969**, *7*, 19.
- [314] Tatsächlich gibt es *optimale* Werte für T_c , die man durch Anwendung von äußerem Druck erreichen kann. Ein eleganter experimenteller Nachweis findet sich in: a) J. Gopalakrishnan in *Thallium-Based High-Temperature Superconductors* (Hrsg.: A. M. Herman, J. V. Jakhmi), Marcel Dekker, New York, **1995**, S. 7; b) N. E. Moulton, E. Skeleton in *Thallium-Based High-Temperature Superconductors* (Hrsg.: A. M. Herman, J. V. Jakhmi), Marcel Dekker, New York, **1995**, S. 437. Siehe auch: c) „High- T_c Superconductivity 1996: Ten Years After the Discovery“: P. P. Edwards, G. B. Peacock, J. P. Hodges, A. Asab, I. Gameson, *NATO ASI Ser.* **1997**, *E343*, 135.
- [315] Disproportionierte Systeme haben fast immer größere molare Volumina als die komproportionierten. Dies erwarten wir auch für disproportionierte $\text{Ag}^I/\text{Ag}^{III}$ -Fluoride. Dabei ist der Mittelwert der durchschnittlichen Ag^I -F- und Ag^{III} -F-Bindungslängen $([2.46 + 1.88]/2 = 2.17 \text{ \AA})$ größer als die typische Ag^{II} -F-Bindungslänge (2.07–2.13 \AA). Offensichtlich wird die Ag-F-Bindung bei der Entvölkerung der Ag-F-antibindenden Orbitale ($d^9 \rightarrow d^8$) in weniger starkem Ausmaß verkürzt als sie bei der Besetzung der Ag-F-antibindenden Orbitale ($d^9 \rightarrow d^{10}$) verlängert wird.
- [316] Ein einfacher Ansatz zu Gittereffekten in leitfähigen Oxiden vom Perowskit-Typ findet sich in: J. P. Attfield, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 3239.
- [317] Wir können somit leicht berechnen, dass die besten Dotierungsmittel zum Verklammern der AgF_2 -Schichten (mit ihren Ag-F-Abständen von 2.07–2.13 \AA) Ionenradien von 1.10–1.17 \AA haben sollten. Dies könnten Ac^{III} ($R_{\text{ion}} = 1.12 \text{ \AA}$), Sr^{II} ($R_{\text{ion}} = 1.18 \text{ \AA}$) oder Pb^{II} ($R_{\text{ion}} = 1.19 \text{ \AA}$) (wenn es nicht zu Pb^{IV} oxidiert wird) sein. Na^I ($R_{\text{ion}} = 1.02 \text{ \AA}$), K^I und Ba^{II} ($R_{\text{ion}} = 1.39 \text{ \AA}$) erscheinen weniger geeignet. Die Radien von hypothetisch guten Dotanden, die auf diesem semiempirischen Weg gefunden wurden, sind viel kleiner als jene, die die entsprechende Bedingung der Perowskit-Struktur erfüllen ($R_{\text{ion}}^{\text{pt}} = 1.74–1.82 \text{ \AA}$ (für $R_{\text{ion}}(\text{F}^-) = 1.19 \text{ \AA}$) und $1.57–1.65 \text{ \AA}$ (für $R_{\text{ion}}(\text{F}^-) = 1.36 \text{ \AA}$); siehe Tabelle 11 im Anhang).
- [318] J. Karpinski, H. Schwer, X. Mangelschots, K. Conder, A. Morawski, T. Lada, A. Paszewin, *Physica C* **1994**, *234*, 10. Uns sind keine Versuche zur Herstellung einer gemischvalenten mF_x -Verbindung wie $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2$ bekannt.
- [319] Z. Hiroi, M. Takano, M. Azuma, Y. Takeda, *Nature* **1993**, *364*, 315.
- [320] N. R. Walker, R. R. Wright, A. J. Stace, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4837.
- [321] N. R. Walker, R. R. Wright, P. E. Barran, A. J. Stace, *Organometallics* **1999**, *18*, 3569.
- [322] Dass die Kraftkonstante der Ag^I -F-Streckschwingung klein ist, wird durch die relativ breite Verteilung von Ag^I -F-Abständen in verschiedenen Verbindungen angedeutet. So wurden in $[\text{Ag}_2\text{C}_2 \cdot 8\text{AgF}]$ Ag^I -F-Bindungslängen von 2.196–2.571 \AA ermittelt (G. C. Guo, G. D. Zhou, Q. G. Wang, T. C. W. Mak, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 652; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 630). Selbst der kürzeste dieser Abstände (2.20 \AA) ist noch größer als eine typische Ag^{II} -F-Bindungslänge (2.07–2.13 \AA).
- [323] In $\text{Ag}[\text{SbF}_6]$ z.B. liegen keine Ag-F-Netze, sondern isolierte Ag^+ -Ionen vor. Sb^V ist ein zu stark F-abstrahierendes Agens, sodass Ag^I keine Chance hat, ein hypothetisches eindimensionales $[\text{AgF}][\text{SbF}_3]$ -Netz zu bilden. Umgekehrt ist Ag^{II} zu schwach F-abstrahierend, als dass in $\text{Ag}^{II}[\text{SnF}_6]^{2-}$ ein eindimensionales $[\text{AgF}]^+[\text{SnF}_3]^-$ -Netz oder ein zweidimensionales $[\text{AgF}_2][\text{SnF}_4]$ -Netz entstehen könnte. Auch die Redoxpotentiale und die magnetischen Eigenschaften der Dotierungsmittel müssen berücksichtigt werden. So führt die Dotierung von Ag^{III} -Verbindungen mit U^V üblicherweise zur Reaktion $\text{U}^V + \text{Ag}^{III} \rightarrow \text{U}^{VI} + \text{Ag}^I$ (P. A. G. O'Hare, J. G. Malm, *J. Chem. Thermodyn.* **1984**, *16*, 753).
- [324] So verstärken z.B. Ba-Zustände die DOS_F in $\text{Ba}_8\text{Si}_{46}$, einer Silicid-Clathratverbindung. Sie erhöhen dadurch den T_c -Wert im Vergleich zu denen von Na-Verbindungen; S. Saito, A. Oshiyama, *Phys. Rev. B* **1995**, *51*, 2628.

- [325] Einige IR-Absorptionsspektren wurden veröffentlicht.^[208]
- [326] Für vier ältere Beiträge siehe: a) C. Friebe, *Solid State Commun.* **1974**, 15, 639; b) C. Friebe, D. Reinen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, 413, 51; c) G. C. Allen, K. D. Warren, *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 1895; d) G. C. Allen, R. F. McMeeking, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 1063. Zu den optischen Spektren von Ag^{III} -Fluoridkomplexen liegen auch neuere Daten vor: e) A. L. Hector, W. Levason, M. T. Weller, E. G. Hope, *J. Fluorine Chem.* **1997**, 86, 105.
- [327] Soweit uns bekannt ist, wurden ^{19}F - und ^{109}Ag -NMR-Spektren bisher nur für KAgF_4 (R. Eujen, B. Žemva, *J. Fluorine Chem.* **1999**, 99, 139) und für AgF_2 ^[84c] veröffentlicht.
- [328] Zu Ag^{2+} -Ionen, die in isolierter Form in Fluoridwirts eingebaut wurden, liegen zahlreiche ESR- und optische Daten vor; siehe z. B.: a) H. Bill, D. Lovy, H. Hagemann, *Solid State Commun.* **1989**, 70, 511; b) A. Monnier, A. Gerber, H. Bill, *J. Chem. Phys.* **1991**, 94, 5891; c) E. Minner, D. Lovy, H. Bill, *J. Chem. Phys.* **1993**, 99, 6378; d) D. C. Von Hoene, Dissertation, University of Cincinnati (USA), **1968**; e) M. V. Eremin, V. A. Ulanov, M. M. Zaripov, *Appl. Magn. Reson.* **1998**, 14, 435; f) P. Bautinaud, A. Monnier, D. Lovy, H. Bill, *J. Phys. Chem. Solids* **2000**, 61, 1663, und Lit. [212]. Darüber hinaus gibt es auch Daten über Ag^{2+} -Ionen in anderen Wirten, z. B. KNO_3 : g) K. Chandrasekharan, V. S. Murty, *Physica B* **1995**, 205, 349; CdCl_2 und CdBr_2 : h) T. Miyanaga, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1979**, 46, 167.
- [329] Die Messung des elektrischen Widerstands kann bei diesen Substanzen sehr schwierig sein, weil sogar die Oberfläche eines massiven Au-Stabs durch die zu vermessende Probe oxidiert werden kann.^[14]
- [330] B. G. Levi, *Phys. Today* **1996**, 49, 17.
- [331] Die Eindimensionalität von Oxocupraten wurde kontrovers diskutiert. Es scheint so, als träten eindimensionale „Ladungsstreifen“ in der elektronischen Struktur der CuO_2 -Schichten auf; a) J. Zaanen, *Science* **1999**, 286, 251). Außerdem gibt es auch eindimensionale (sowohl im geometrischen als auch im elektronischen Sinne) „Leiter-Oxocuprate“, unter denen der höchste T_c -Wert 12 K beträgt; b) M. Uehara, T. Nagata, J. Akimitsu, H. Takahashi, N. Ori, K. Kinoshita, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1996**, 65, 2764; c) Lit. [330]). Bezüglich eines effektiven Excitonen-Mechanismus der Supraleitfähigkeit in eindimensionalen Strukturen siehe: d) J. E. Hirsch, D. J. Scalapino, *Phys. Rev. B* **1985**, 32, 117; e) Z. Tesanovic, A. R. Bishop, R. L. Martin, *Solid State Commun.* **1988**, 68, 337. Auch über die Eindimensionalität auf der Nanoskala wurde diskutiert. Pseudo-eindimensionale metallische Drähte haben viele Vorteile, aber es gibt auch viele technische Probleme bei ihrer Synthese; f) P. P. Edwards, P. A. Anderson, L. J. Woodall, A. Porch, A. R. Armstrong, *Mater. Sci. Eng.* **1996**, 217, 198; g) A. Kelly, *Sci. Am.* **1965**, 212(2), 28.
- [332] Unsere vorläufigen DFT-Rechnungen für in der $[\text{CuF}][\text{AuF}_4]$ -Struktur vorliegendes $[\text{AgF}][\text{AgF}_4]$ deuten darauf hin, dass die Verbindung bei Anwendung von einigen GPa in einen metallischen Zustand übergehen könnte.