

Ein grünes, paramagnetisches Goldfluorid – $\text{Sn}_{1-x}\text{Au}_x\text{F}_4$? [1]**M. Bork und R. Hoppe***

Gießen, Institut für Anorganische und Analytische Chemie I der Justus-Liebig-Universität

A. Hofstaetter und A. Scharmann

Gießen, I. Physikalisches Institut der Justus-Liebig-Universität

F. E. Wagner

München/Garching, Physik-Department E 15 der Technischen Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 20. März 1996.

Inhaltsübersicht. Flaschengrüne Einkristalle entstehen beim Erhitzen (Au-Rohr, $450^\circ\text{--}500^\circ\text{C}$) inniger Gemenge von SnF_2 und AuF_3 ($\text{Sn}:\text{Au} = 1:1$), welche dem SnF_4 -Typ [2, 3] entsprechen (zwei Kristalle, A: 762 I_0 , $R_1 = 2,4\%$; B: 1591 I_0 , $R_1 = 1,2\%$ (SHELXL-93); $I4/mmm$ (Nr. 139); B: $a = 404,8(1)\text{ pm}$, $c = 796,4(1)\text{ pm}$, $c/a = 1,97$, $z_{\text{F}_2} = 0,2354$). Atomabsorptionsspektroskopie sowie Mössbauer-Messungen

bestätigen das Vorliegen von Au im Wirtsgitter. Die Verbindung ist paramagnetisch (Curie-Weiß-Gesetz ($14,7\text{--}251,3\text{ K}$) mit $\theta = -12\text{ K}$, $\mu/\mu_B = 1,55$). ESR-Messungen bestätigen, daß die Umgebung von Au der von Sn in SnF_4 entspricht (2 kurze ($187,5\text{ pm}$) und 4 längere ($202,4\text{ pm}$) Abstände $d(\text{Sn}\text{---}\text{F})$). Die Interpretation der Mössbauer-Spektren ist schwierig. Vergleichbare Spektren wurden bislang nicht beobachtet.

A Green Paramagnetic Gold Fluoride – $\text{Sn}_{1-x}\text{Au}_x\text{F}_4$?

Abstract. Green single crystals were obtained by heating (Au-tube, $450^\circ\text{--}500^\circ\text{C}$) a mixture of SnF_2 and AuF_3 ($\text{Sn}:\text{Au} = 1:1$) which correspond to the SnF_4 -type [2, 3] (two single crystals, A: 762 I_0 , $R_1 = 2.4\%$; B: 1591 I_0 , $R_1 = 1.2\%$ (SHELXL-93); $I4/mmm$ (No. 139); B: $a = 404.8(1)\text{ pm}$, $c = 796.4(1)\text{ pm}$, $c/a = 1.97$, $z_{\text{F}_2} = 0.2354$). Due to atom absorption and Mössbauer measurements the crystals contain Au. The compound is paramagnetic and follows the Curie-Weiß law

($14.7\text{--}251.3\text{ K}$, $\theta = -12\text{ K}$, $\mu/\mu_B = 1.55$). ESR-experiments confirm that Au is surrounded by 6 F^- according to Sn in SnF_4 (2 short (187.5 pm) and 4 longer (202.4 pm) distances). The observed Mössbauer spectra could not be interpreted yet, but they don't correspond to any known.

Keywords: $\text{Sn}_{1-x}\text{Au}_x\text{F}_4$; Preparation; Magnetic Behaviour; EPR-, ENDOR-, Mössbauer-Spectra

1 Einleitung

Über die auch heute noch offene Frage, ob sauerstofffreie Proben von NiF_2 statt grüngelb nicht doch „Schnee“-gelb aussehen sollten, entspann sich 1938/39 ein Briefwechsel des Älteren von uns mit *Otto Ruff*, in dem auch die Farbe und Existenz der damals noch unbekannten Fluoride des Goldes angeschnitten wurde. Professor *Ruff* riet ihm, diese später selbst zu untersuchen. Damit hängt zusammen, daß er ab 1949/50 mit der Darstellung von AuF_3 und Fluoroauraten(III) [4] bei *Wilhelm Klemm* beschäftigt war.

Versuche, $\text{Cs}_2[\text{AuF}_6]$ darzustellen, blieben im Ungewissen stecken. Die „fluor-aktiven“ gelben Präparate [5] waren offenkundig Gemenge von z. B. CsAuF_4 mit noch unbekannten Fluoriden. Die einfachen Debyeogramme ließen weitere Folgerungen nicht zu.

Später zeigte sich, daß einige der Fremdreﬂexe der Anwesenheit von $\text{Cs}[\text{AuF}_6]$ [6] entsprachen, andere jedoch nicht. Die Frage nach der Existenz von $\text{Cs}_2[\text{AuF}_6]$ ist, so gesehen, noch offen. Die Hinweise auf $(\text{NO})_2[\text{AuF}_6]$ [7] wie auf AuF_4 [8] bedürfen der Absicherung. Auch AuF ist, wie PtF_2 , noch unbekannt. Alle Versuche, AuF durch schonende Fluorierung (z. B. $\text{KAu} + 2\text{K}_2\text{NaCuF}_6\text{KAuF}_2 + 2\text{K}_2\text{CuF}_4 + 2\text{NaF}$) darzustellen, blieben erfolglos. Daher beschlossen wir, die Synthese von AuF oder Derivaten über Reduktion von Au^{III} -Fluoriden zu erreichen. Die Wahl des Reduktionsmittels war beschränkt, denn die Reaktionen mußten, auch um Überhitzungen und damit verbundene störende Nebenreaktionen zu vermeiden, „sanft“ erfolgen. SbF_3 z. B. reagiert mit AuF_3 sehr heftig.

Auch war nicht sicher, ob nicht intermediär AuF_2 oder Derivate entstehen könnten und wie sie sich verhalten

würden. Disproportionierungsreaktionen, z. B. im Sinne von $2\text{Au}^{\text{II}} \rightarrow \text{Au}^0 + \text{Au}^{\text{IV}}$ in situ, waren keineswegs auszuschließen, zumal dann nicht, wenn das Reduktionsmittel nicht nur Au^{I} , sondern auch Au^{IV} abzufangen imstande war.

So entschieden wir uns für SnF_2 als Mittel der Wahl. Hier könnte sowohl durch Bildung von z. B. $\text{Au}_2[\text{SnF}_6]$ einwertiges wie auch gemäß $\text{Sn}_{1-x}\text{Au}_x\text{F}_4$ vierwertiges (neben metallischem Gold durch Disproportionierung) entstehen.

2 Darstellung und Handhabung der Proben

Zur Darstellung der Proben wurden Gemenge von SnF_2 (Riedel-de Hën, chem. rein, im Ölpumpenvakuum getrocknet) und AuF_3 im verschweißten Goldrohr unter Argon erhitzt. AuF_3 wurde durch Fluorierung von AuCl_3 im verdünnten Fluorstrom ($\text{F}_2:\text{N}_2 = 1:5$) erhalten, das seinerseits durch Chlorierung von met. Au (Degussa, 99,9%, $250^\circ\text{C}/4\text{ d}$) mit Cl_2 dargestellt wurde.

Tabelle 1 Gegenüberstellung von Gitterkonstanten, Molaren Volumina und freien Ortsparametern der Kristalle A und B und der Daten von reinem SnF_4 [3]

	a [pm]	c [pm]	c/a	V_M [cm ³ /mol]	Z_{F_2}
Kristall A	404,88(7)	796,2(2)	1,9665	39,306	0,2353(7)
Kristall B	404,82(2)	796,38(7)	1,9672	39,303	0,2354(2)
SnF_4	404,98(3)	793,75(7)	1,9600	39,204	0,2361(4)

Die verschweißten Goldrohre wurden in Quarzglasampullen unter Argon eingeschmolzen und in vertikaler Lage schrittweise ($2-3\text{ mal } 50^\circ\text{C/d}$) auf 450°C bzw. 500°C erhitzt. Nach einer Temperzeit von $2-3$ Wochen kühlte man die Proben in 50°C -Schritten innerhalb einer Woche auf Raumtemperatur.

Die Rohre enthielten am oberen Ende grüne Kristalle, die an der Luft sofort zu einer schwarzen Masse zerflossen, sowie am unteren Ende Goldpulver. Die Darstellung gelang reproduzierbar ca. 15 Male; zur Zeit jedoch verlaufen die Versuche ohne erkennbaren Grund leider ohne Erfolg.

Die Proben, in Umfüllapparaturen überführt, wurden in einer Glove-Box (Fa. Braun) für die anstehenden Messungen vorbereitet. Die Kristalle für die röntgenographischen Untersuchungen wurden unter einem mit F_2 gesättigten Perfluoralkan-Gemisch ($\text{C}_8\text{F}_{18}/\text{C}_{14}\text{F}_{30}$) ausgesucht und in Glaskapillaren überführt.

3 Strukturbestimmung

Zwei mit Hilfe eines Polarisationsmikroskops ausgesuchte, grüne Einkristalle aus verschiedenen Ansätzen wurden zunächst kurz über Schwenkaufnahmen auf Reflexgüte überprüft und dann auf dem Vierkreisdiffraktometer (Siemens AED2) vermessen (Tab. 2 und 3). Die gefundene Metrik der Elementarzelle entspricht der von SnF_4 [2, 3], so daß die Strukturverfeinerungen (SHELXL-93) mit isotyper Besetzung der Punktlagen sogleich erfolgreich waren. In den Differenz-Fourier-Synthesen waren keine weiteren Peaks auffällig, die auf zusätzlich besetzte Punktlagen hindeuten. Insbesondere zeigten die Positionen 2b (0, 0, $1/2$) mit $4 + 2$ Liganden (202,4 bzw. 210,5 pm) und 4d

Tabelle 2 $\text{Sn}_{1-x}\text{Au}_x\text{F}_4$ (A), Kristallographische und röntgenanalytische Daten

Kristallsystem, Raumgruppe	tetragonal, $I4/mmm$ (Nr. 139)
Gitterkonstanten (Standardabweichung in Klammern)	
Vierkreisdiffraktometerdaten (pm)	$a = 404,88(7)$ $c = 796,2(2)$
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Kristallform, Kristallfarbe	unregelmäßig, „flaschengrün“
Diffraktometer	Vierkreis, Siemens AED2
Strahlung, Monochromator	Mo- $K\alpha$ ($\lambda = 71,073$ pm), Graphit
Meßtemperatur (K)	298
Linearer Absorptionskoeffizient (μ , Mo- $K\alpha$, mm ⁻¹)	11,08
Korrektur der Intensitäten	Polarisations- und Lorentzfaktor, keine Absorptionskorrektur
Meßverfahren	profile-fit
Meßbereich	$3^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$
Abtastung, Abtastbreite und -geschwindigkeit	ω -scan, variabel
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	75 (aus 762 gemessenen)
Anzahl der „freien Parameter“	11
Nicht berücksichtigte Reflexe	keine
Parameterverfeinerung	„full matrix“ least squares, „anisotrope“ Temperaturfaktoren
Gütefaktor (R1, SHELXL-93)	2,45%
Gewichteter Gütefaktor (wR2, SHELXL-93)	4,47%
Wichtungsschema	$w = 1/(\sigma^2(F_o^2) + (0,0178 P)^2)$ $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2F_o^2)/3$
Max. und min. Restelektronendichte (e/Å ³)	2,39/−1,08
Koordinaten x; y; z	0; 0; 0,0789

Tabelle 3 $\text{Sn}_{1-x}\text{Au}_x\text{F}_4$ (B), Kristallographische und röntgenanalytische Daten

Kristallsystem, Raumgruppe	tetragonal, I4/mmm (Nr. 139)
Gitterkonstanten (Standardabweichung in Klammern)	
Vierkreisdiffraktometerdaten (pm)	$a = 404,82(2)$ $c = 796,38(7)$
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Kristallform, Kristallfarbe	unregelmäßig, „flaschengrün“
Diffraktometer	Vierkreis, Siemens AED2
Strahlung, Monochromator	Mo-K α ($\lambda = 71,073$ pm), Graphit
Meßtemperatur (K)	298
Linearer Absorptionskoeffizient (μ , Mo-K α , mm^{-1})	11,08
Korrektur der Intensitäten	Polarisations- und Lorentzfaktor, empirische Absorptionskorrektur
Meßverfahren	profile-fit
Meßbereich	$3^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$
Abtastung, Abtastbreite und -geschwindigkeit	ω -scan, variabel
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	148 (aus 1591 gemessenen)
Anzahl der „freien Parameter“	11
Nicht berücksichtigte Reflexe	keine
Parameterverfeinerung	„full matrix“ least squares, „anisotropen“ Temperaturfaktoren
Gütefaktor (R1, SHELXL-93)	1,18%
Gütefaktor (wR2, SHELXL-93)	2,12%
Wichtungsschema	$w = 1/(\sigma^2(F_o^2) + (0,0115 P)^2)$ $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2F_c^2)/3$
Max. und min. Restelektronendichte ($\text{e}/\text{\AA}^3$)	0,56/–1,75
Koordinaten x; y; z	0,2265; 0,2265; 0,2231

($1/2, 0, 1/4$) mit 2 + 4 Liganden (199,0 bzw. 202,7 pm) keine erhöhte Restelektronendichte, so daß wir eine statistische Verteilung von Sn^{4+} und Au^{4+} gemäß $\text{Sn}_{1-x}\text{Au}_x\text{F}_4$ annehmen, nachdem zuvor anhand qualitativ durchgeführter Atomabsorptionsspektroskopie das Vorliegen von Au bestätigt wurde und die grüne Farbe der Kristalle ohne Einbau eines anderen Elementes (hier war nur Au möglich) nicht erklärbar war. Die Verfeinerung der Besetzungsfaktoren (SHELXL-93) bei statistischer Verteilung von Sn und Au auf die Lage 2a führte für Kristall A zu einem Goldgehalt von 2,9% ($\text{Sn}_{1-x}\text{Au}_x\text{F}_4$ mit $x = 0,029$), für Kristall B zu 2,4% Au (Tab. 4 bis 7), mit SHELX-76 dagegen zu ca. 10%.

Tabelle 4 $\text{Sn}_{1-x}\text{Au}_x\text{F}_4$ (A), Lageparameter und Besetzungsfaktoren sof, Standardabweichungen in Klammern

Atom	Punktlage	x	y	z	sof
Sn (97,1%)	2a	0	0	0	0,0607(18)
Au (2,9%)	2a	0	0	0	0,0018(18)
F1	4c	0	$1/2$	0	0,125
F2	4e	0	0	0,2353(7)	0,125

Tabelle 5 $\text{Sn}_{1-x}\text{Au}_x\text{F}_4$ (A), Koeffizienten U_{ij} der „anisotropen“ Temperaturfaktoren (pm^2), Standardabweichungen in Klammern

Atom	Punktlage	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sn	2a	52(5)	52(5)	143(6)	0	0	0
Au	2a	52(5)	52(5)	143(6)	0	0	0
F1	4c	187(34)	61(29)	241(27)	0	0	0
F2	4e	214(23)	214(23)	156(25)	0	0	0

Die „anisotropen“ Temperaturfaktoren haben die Form: $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + \dots + 2U_{12}hka^*b^*)]$

Tabelle 6 $\text{Sn}_{1-x}\text{Au}_x\text{F}_4$ (B), Lageparameter und Besetzungsfaktoren sof, Standardabweichungen in Klammern

Atom	Punktlage	x	y	z	sof
Sn (97,6%)	2a	0	0	0	0,0610(9)
Au (2,4%)	2a	0	0	0	0,0015(9)
F1	4d	0	$1/2$	0	0,125
F2	4e	0	0	0,2354(2)	0,125

Tabelle 7 $\text{Sn}_{1-x}\text{Au}_x\text{F}_4$ (B), Koeffizienten U_{ij} der „anisotropen“ Temperaturfaktoren (pm^2), Standardabweichungen in Klammern

Atom	Punktlage	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sn	2a	73(1)	73(1)	118(2)	0	0	0
Au	2a	73(1)	73(1)	118(2)	0	0	0
F1	4d	214(8)	79(6)	212(7)	0	0	0
F2	4e	235(6)	235(6)	134(6)	0	0	0

Die „anisotropen“ Temperaturfaktoren haben die Form: $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + \dots + 2U_{12}hka^*b^*)]$

Zum Vergleich mit „reinem“ SnF_4 seien hier Zelldimensionen, freie Ortsparameter z_{F_2} und molare Volumina der beiden vermessenen Kristalle sowie von SnF_4 [3] gegenübergestellt (Tab. 1). Die Daten für A und B sind im Rahmen der Standardabweichungen gleich, die c-Achse ist im Falle von SnF_4 um ca. 2,5 pm kürzer. Der teilweise Ersatz von Sn^{4+} gegen Au^{4+} könnte hierfür eine Erklärung bieten.

4 Betrachtungen zum Molvolumen von „AuF₄“

Um die „Verträglichkeit“ einer Mischkristallbildung von SnF₄ und „AuF₄“ abzuschätzen, wurde versucht, über Analogiebetrachtungen gemäß der nachfolgenden Schemata (Abb. 1) auf das Molvolumen von „AuF₄“ zu schließen. Dazu dienten die in den Diagrammen angeführten Daten (Cs₂NiF₆ [9]; Cs₂CuF₆ [10]; α-Cs₂PtF₆ [11]; β-Cs₂PtF₆ [12]).

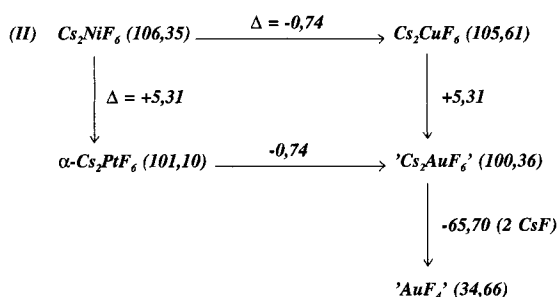
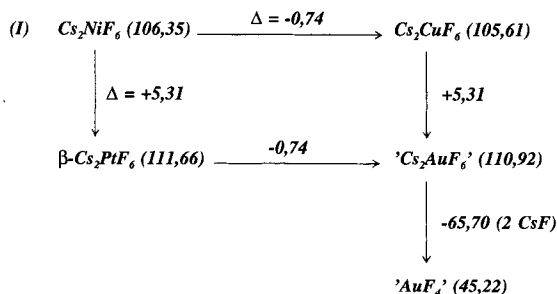


Abb. 1 Abschätzung des molaren Volumens (cm³/mol) von „AuF₄“

Man erhält zwei Werte für „AuF₄“, da die Molvolumina der beiden bekannten Cs₂PtF₆-Modifikationen [(I) kubisch, K₂PtCl₆-Typ [12], (II) trigonal, K₂GeF₆-Typ [11]] um den entsprechenden Betrag differieren. Der **Mittelwert** ist 40 ± 5 cm³/mol.

Das Molvolumen von SnF₄ beträgt 39,20 cm³/mol und entspricht auch den Werten, die man aus A₂[SnF₆] mit A = Li (38,61 cm³/mol [13]), K (38,61 cm³/mol [14]), Rb (37,84 cm³/mol [15]) und Cs (38,75 cm³/mol [15]) durch Differenzbildung erhält. Nur für A = Na resultiert ein Molvolumen von 48,02 cm³/mol [13] (einzig Na₂SnF₆ wird in dieser homologen Reihe monoklin beschrieben).

Man kann also annehmen, daß Sn⁴⁺ durch Au⁴⁺ in SnF₄ als auch in polynären Fluorostannaten(IV) ersetzt werden kann, wobei aufgrund der Elektronenkonfiguration (5d⁷, low-spin) u. U. auftretende Verzerrungen zunächst unberücksichtigt bleiben.

5 Magnetische Messungen

22 mg der zerriebenen Probe wurden nach der Faraday-Methode im Temperaturbereich von 14,7–251,3 K magnetisch vermessen (Tab. 8).

Tabelle 8 Ergebnisse der magnetischen Messung an Sn_{1-x}Au_xF₄ für x = 0,1

T [K]	1/χ [mol/cm ³]	χ [10 ⁶ cm ³ /mol]	μ/μ _B (Curie)	μ/μ _B (Curie-Weiss)
251,30	901,70	1109,0	1,49	1,53
227,20	799,92	1250,1	1,51	1,54
201,10	754,91	1324,7	1,46	1,50
174,30	613,41	1630,2	1,51	1,56
150,40	613,92	1628,9	1,40	1,45
126,20	498,97	2004,1	1,42	1,49
100,40	434,94	2299,2	1,36	1,44
81,40	341,04	2932,2	1,38	1,48
65,15	279,47	3578,2	1,37	1,48
57,59	248,35	4026,6	1,36	1,50
49,30	216,59	4617,1	1,35	1,50
42,20	181,48	5510,2	1,36	1,54
35,00	152,48	6558,3	1,35	1,57
22,40	90,70	11025,4	1,41	1,74
14,67	59,90	16694,8	1,40	1,88
Mittelwert μ/μ _B			1,41	1,55

χ_{mol} wurde für die Bruttozusammensetzung Sn₉AuF₄₀ berechnet, da die Verfeinerung der Besetzungsfaktoren Sn/Au für Kristall A zunächst ca. 10% Au ergab (vgl. Punkt 3).

Die Substanz ist paramagnetisch und befolgt im angegebenen Temperaturbereich das Curie-Weiss-Gesetz (θ = -12 K; μ/μ_B = 1,55; Abb. 2). Das magnetische Moment liegt „etwas“ niedriger als der Erwartungswert für ein Ion mit einem ungepaarten Elektron (5d⁷ low-spin; μ/μ_B = 1,73).

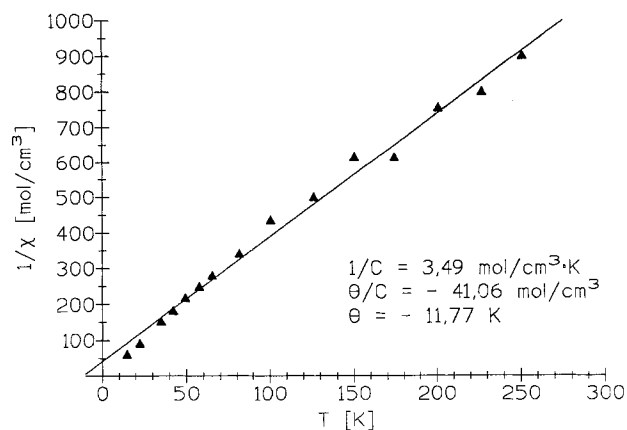


Abb. 2 Magnetisches Verhalten von Sn_{1-x}Au_xF₄; x = 0,1; T = 14,7–251,3 K

Da über die Zusammensetzung der Probe mangels direkter analytischer Daten keine exakten Angaben gemacht werden können, ist dieser Wert für μ/μ_B sicherlich kritisch zu betrachten und nur ein erster Anhalt. Die Verfeinerung der Besetzungsfaktoren mit SHELXL-93 spricht für einen Goldgehalt von ca. 2,5%, so daß dann – entsprechend der Zusammensetzung Sn₃₉AuF₁₆₀ – ein größeres magnetisches Moment resultiert.

Die Zahl der ungepaarten Elektronen und damit die Oxydationsstufe des Goldes können mit diesen Daten nicht bestimmt werden. Entscheidend ist jedoch das auf die Au^{n+} -Ionen (vgl. ESR-, ENDOR- und Mössbauer-Untersuchungen) zurückgehende paramagnetische Verhalten. Paramagnetische Goldfluoride, gleich welcher Oxydationsstufe, sind bislang nicht bekannt. Für das einzige durch Einkristalldaten belegte Fluorid des vierwertigen Kupfers, $\text{Cs}_2[\text{CuF}_6]$, wurde ein magnetisches Moment von $\mu/\mu_B = 1,77$ ($\theta = -1,4$ K) gefunden [8].

6 Ergebnisse der bisherigen ESR- und ENDOR-Messungen

X-Band-Messungen ($\nu = 9,45$ GHz) an mikrokristallinem Probenmaterial ergaben ein typisches Pulverspektrum, das sich über einen Magnetfeldbereich von 0,18–0,38 T erstreckt und praktisch keine Temperaturabhängigkeit zeigt (Abb. 3). Bei der senkrechten Komponente fällt dabei eine ausgeprägte 4-Linien-Struktur mit einem Abstand von ca. 6,3 mT auf.

Untersuchungen an einem kleinen, plättchenförmigen, **einkristallinen** Probenstück bestätigen die Interpretation des paramagnetischen Zentrums als axiales System mit $g_{\parallel} = 3,146$ und $g_{\perp} = 2,128$ (Abb. 4), wobei die Zentrenachse senkrecht auf der Plättchenfläche steht.

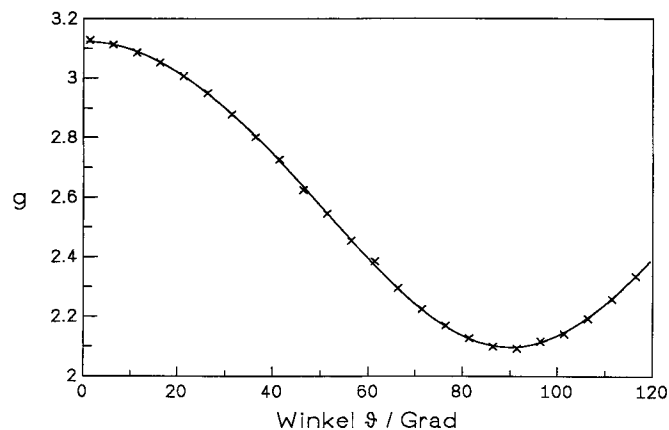


Abb. 3 Temperaturabhängigkeit des ESR-Spektrums von mikrokristallinem Probenmaterial

Die gute Übereinstimmung mit der Fit-Kurve $g = [g_{\perp}^2 + (g_{\parallel}^2 - g_{\perp}^2)\cos^2\varphi]^{1/2}$ deutet auf ein $S = 1/2$ -System mit nicht-bahntartetem Grundzustand hin, dem über Spin-Bahn-Kopplung energetisch höhere Zustände beigemischt sind.

Das wird bestätigt durch Messungen bei höherer Frequenz ($\nu = 23,75$ GHz), welche die gleichen g-Werte ergaben. Da Mössbauer-Messungen das Vorliegen von Au in der Substanz zweifelsfrei gezeigt haben, liegt die Annahme von Au-5d^x -Ionen nahe, wobei sowohl $5d^9$, also Au^{2+} (ein „Loch“ im e-Zustand), als auch $5d^7$, also Au^{4+} in low-spin-Konfiguration (ein Elektron im e-Zustand) mit den beobachteten Werten verträglich und mit ESR praktisch nicht zu unterscheiden sind.

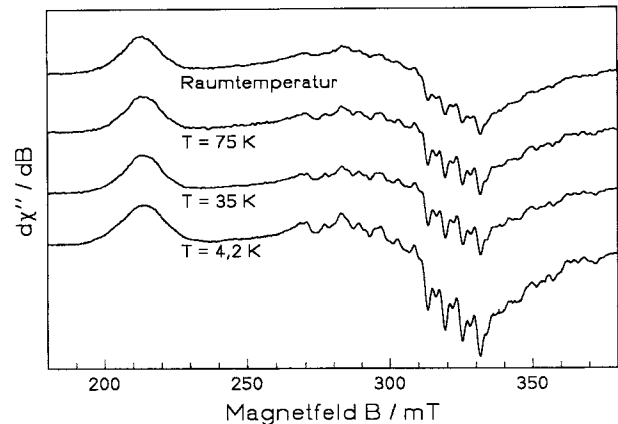


Abb. 4 Abhängigkeit des g-Wertes von der Orientierung des Kristalls

Der vorliegende Fall mit $g_{\parallel} > g_{\perp}$ ($g_{\parallel} = 2 + 8\lambda/\Delta_0$; $g_{\perp} = 2 + 2\lambda/\Delta_1$) weist dabei auf eine Aufspaltung des e-Niveaus durch das Kristallfeld eines axial gestauchten Oktaeders mit dem resultierenden Grundzustand $d_{x^2-y^2}$ hin [16], was für den Einbau von Au auf der regulären Sn-Position spricht. Für diese Position ($4 + 2 \text{ F}^-$ als Nachbarn) spricht ebenfalls die für eine Magnetfeldorientierung parallel zur Zentrenachse beobachtete Superhyperfeinstruktur (Abb. 5), die auf das für vier äquivalente Fluorkerne (jeweils 100%, $I = 1/2$) typische 1:4:6:4:1-Intensitätsverhältnis zurückgeführt werden kann.

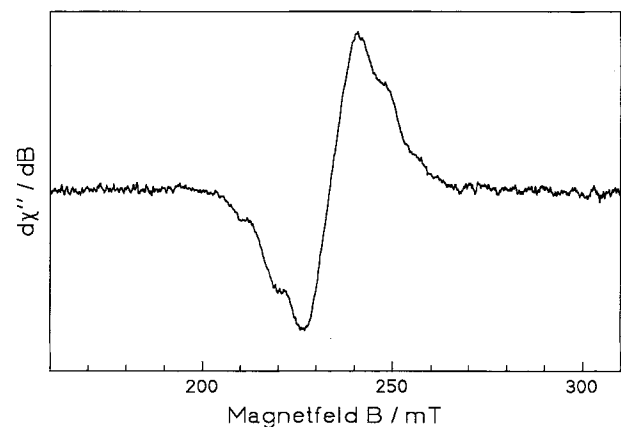


Abb. 5 Superhyperfeinstruktur des ESR-Spektrums bei paralleler Orientierung der Zentrenachse zum Magnetfeld

Eine detaillierte Analyse dieser Aufspaltung mittels ENDOR ist geplant. Die damit mögliche Ermittlung der mikroskopischen Umgebung des Zentrums würde wahrscheinlich zweifelsfreie Aussagen über den Ladungszustand des paramagnetischen Ions gestatten.

Entsprechende ENDOR-Messungen an **mikrokristallinen** Proben waren bereits erfolgreich. Dazu wurden nacheinander die in Abb. 6 markierten Feldstärken gewählt und die zugehörigen ESR-Übergänge teilweise gesättigt. Die Entsättigung durch Einstrahlung einer variablen Kernre-

sonanzfrequenz führte im Bereich zwischen 65 und 95 MHz zum Auftreten von Resonanzlinien (Abb. 7): Das Linienpaar zwischen 65 und 70 MHz „schiebt“ mit steigender Feldstärke mit einem Faktor, welcher der Kernresonanzfrequenz von Sn entspricht und deutet damit auf eine Hyperfeinwechselwirkung mit den Sn-Kernen der Matrix hin. Das Dublett um 88 MHz liegt bei einer Frequenz, die im ESR-Spektrum einer Hyperfeinaufspaltung von 63 G entspricht, was sehr gut mit dem Abstand der vier scharfen Linien korrespondiert. Die praktisch konstante Lage des Signals (die Kernresonanzfrequenz zwischen den Positionen 1 (2709 G) und 18 (3642 G) ändert sich nur um 0,06 MHz) sowie die geringe Größe der Dublettaufspaltung ($2\nu_N$) spricht hierbei für Au als Ursache der beobachteten Wechselwirkung.

Da bei den ENDOR-Messungen an mikrokristallinem Probenmaterial alle winkelabhängigen Informationen verloren gehen und präzise Messungen an dem zu kleinen

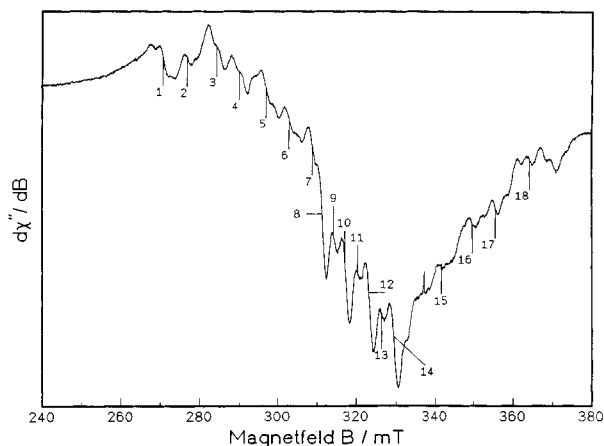


Abb. 6 Ausschnitt aus dem ESR-Spektrum mit markierten Feldstärken (Positionen 1–18) für das ENDOR-Experiment (Abb. 7)

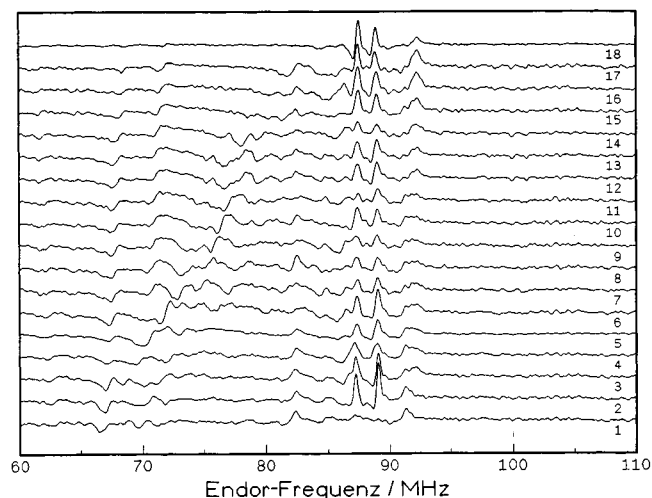


Abb. 7 Abhängigkeit der ENDOR-Frequenzen von der Feldstärke des angelegten Magnetfeldes

Einkristall nicht möglich waren, kann hier nur festgestellt werden, daß die Ergebnisse einem paramagnetischen Au-Zentrum entsprechen. Für ein solches spricht zudem die große g-Shift, die eine nur bei 5d-Systemen zu erwartende Spin-Bahn-Kopplungskonstante erfordert, und die ausgeprägte 4-Linien-Struktur, die auf eine Hyperfeinwechselwirkung mit dem ^{197}Au -Kern ($I = 3/2$, 100%) hindeutet.

7 Ergebnisse der Mössbauer-Messungen an ^{197}Au und ^{119}Sn

a) Die Mössbauer-Messungen wurden in einem ^4He -Badkryostat vorgenommen, in dem sich Quelle und Absorber auf der selben Temperatur befanden. Zum Nachweis der γ -Strahlung diente ein intrinsischer Germanium-Detektor.

An ^{197}Au waren wegen der hohen Strahlungsenergie von 77 keV nur Messungen bei 4,2 K möglich; die Messungen an ^{119}Sn wurden bei 4,2 K, 100 K und 300 K vorgenommen.

Als Strahlungsquelle für die ^{197}Au -Messungen diente isotonenangereichertes ^{196}Pt in metallischer Form (ca. 90% ^{196}Pt). Zur Erzeugung der ^{197}Pt -Aktivität wurden etwa 200 mg Pt ca. 20 Stunden bei einem thermischen Neutronenfluß von etwa $2 \cdot 10^3 \text{ n/cm}^2\text{s}$ im Forschungsreaktor München bestrahlt. Die Aktivität dieser Quellen bei Bestrahlungsende betrug etwa $5 \cdot 10^9 \text{ Bq}$. Als Quelle für die Messungen an ^{119}Sn diente eine kommerzielle Quelle von ^{119m}Sn in CaSnO_3 mit einer Aktivität von ca. 10^8 Bq .

Die Probe ($\text{Sn}_{1-x}\text{Au}_x\text{F}_4$) befand sich während der Messungen in einem abgeschmolzenen Glasröhrchen unter Argon (Substanzmenge ca. 50 mg; Absorberdurchmesser ca. 4 mm, Länge des Probenröhrchens ca. 4 cm).

b) Die Messungen an ^{197}Au bei 4,2 K ergaben ein ungewöhnliches Spektrum, das mit einer hohen Maximalgeschwindigkeit von 43 mm/s aufgenommen wurde (Abb. 8; Meßzeit 16 d; 4 ^{197}Pt -Quellen). Es weist eine stark negative Isomerieverschiebung sowie große Linienbreiten auf und konnte zunächst durch ein Quadrupoldublett mit einer Isomerieverschiebung $IS = -8,9 \text{ mm/s}$ gegenüber der Quelle und einer Quadrupolaufspaltung $QS = 3,6 \text{ mm/s}$ mit einer vollen Halbwertsbreite

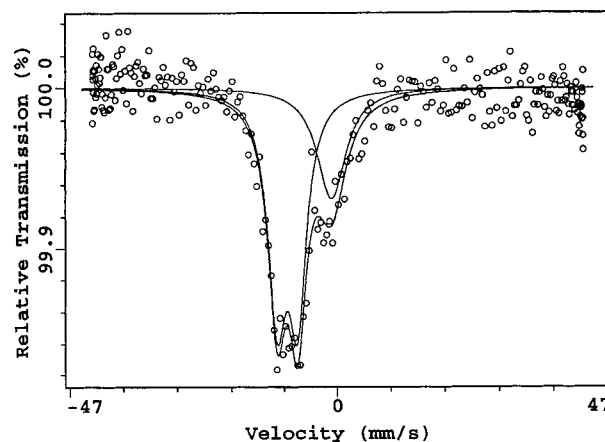


Abb. 8 ^{197}Au -Mössbauer-Spektrum, $T = 4,2 \text{ K}$

$W = 3,9 \text{ mm/s}$ sowie eine zusätzliche Einzellinie ($IS = -1,0 \text{ mm/s}$; $W = 6,2 \text{ mm/s}$) gefittet werden. Der Schwerpunkt des Spektrums liegt bei $-6,5 \text{ mm/s}$.

Da das Gold in $\text{Sn}_{1-x}\text{Au}_x\text{F}_4$ ein magnetisches Moment aufweist, muß eine magnetische Hyperfeinaufspaltung in Betracht gezogen werden: sei es, daß die Substanz bei tiefen Temperaturen magnetisch ordnet, sei es, daß die Relaxation, d. h. das „Umklappen“ der magnetischen Momente des Goldes, bei tiefen Temperaturen langsam wird, so daß eine paramagnetische Hyperfeinaufspaltung auftritt. Das Spektrum zeigt jedoch keine auf Anheb einem magnetischen Phänomen zuzuschreibende Aufspaltung, so daß davon abgesehen wurde, in dieser Richtung Fitversuche vorzunehmen.

Es liegt nahe, das Dublett bei $IS = -8,9 \text{ mm/s}$ dem Gold in $\text{Sn}_{1-x}\text{Au}_x\text{F}_4$ zuzuschreiben. Bei der Einzellinie bei etwa -1 mm/s könnte es sich um geringfügige Verunreinigungen durch metallisches Gold handeln (erwartet: $IS = -1,23 \text{ mm/s}$). Der Flächenanteil dieser Komponente im Mössbauer-Spektrum beträgt etwa 30%. Da für das Gold in $\text{Sn}_{1-x}\text{Au}_x\text{F}_4$ jedoch ein wesentlich kleinerer Lamb-Mössbauer-Faktor zu erwarten ist als für metallisches Gold, könnten Verunreinigungen von wenigen Prozent diese Einzellinie im Spektrum hervorrufen. Die natürliche Linienbreite der ^{197}Au -Mössbauer-Resonanz beträgt $W_0 = 1,89 \text{ mm/s}$; normalerweise werden in Goldverbindungen experimentelle Linienbreiten zwischen W_0 und ca. $2,2 \text{ mm/s}$ beobachtet. Die Isomerieverschiebungen bekannter Goldverbindungen liegen zwischen ca. -1 und $+4 \text{ mm/s}$. Metallisches Gold hat eine Verschiebung von $-1,23 \text{ mm/s}$ und ist damit von allen untersuchten metallischen Systemen das mit der am stärksten negativen Isomerieverschiebung. Von den Goldverbindungen haben die Au(I) -Halogenide die am stärksten negativen Verschiebungen (AuCl : $IS = -1,39 \text{ mm/s}$; AuBr : $IS = -1,47 \text{ mm/s}$). Für Au^{III} in KAuF_4 ist $IS = -0,40 \text{ mm/s}$, für Au^{V} in CsAuF_6 ist $IS = +2,39 \text{ mm/s}$.

In der „Mössbauer-Literatur“ wird für AuF_3 eine Isomerieverschiebung von $IS = -1,06 \text{ mm/s}$ angegeben [17]. Sowohl die **Isomerieverschiebung** als auch die große **Quadrupolaufspaltung** ($QS = 2,72 \text{ mm/s}$) mit experimentell nicht bestimmtem Vorzeichen sind für Au^{III} -Verbindungen ungewöhnlich. Beide Größen deuten eher auf Au^{I} hin. Au^{III} ist in AuF_3 in guter Näherung quadratisch-planar von vier F^- umgeben ($2 \times 191 \text{ pm}$; $2 \times 204 \text{ pm}$; $2 \times 269 \text{ pm}$) [18]. Für Au^{III} z. B. in KAuF_4 findet man dagegen bei gleichfalls planarer Koordination $IS = -0,40 \text{ mm/s}$ und eine verschwindend kleine Quadrupolaufspaltung. AuF_3 liegt daher nicht auf der sonst für Au(III) -Verbindungen mit planarer Koordination recht gut geltenden Korrelationsgeraden (QS vs. IS), wenn man für QS ein positives Vorzeichen annimmt. Kehrt man das Vorzeichen jedoch um, so kann man die Korrelationsgerade fortsetzen. Das würde bedeuten, daß AuF_3 „besser ionisch“ ist als KAuF_4 – ein Schluß, den man chemisch nicht ohne weiteres nachvollziehen kann. Im Ganzen deutet aber diese Interpretation darauf hin,

daß in Fluoriden sehr stark negative Isomerieverschiebungen auftreten können. Der für $\text{Sn}_{1-x}\text{Au}_x\text{F}_4$ beobachtete Wert scheint so nicht unmöglich, obwohl „normalerweise“ für ein Au^{II} -Fluorid eine leicht negative ($-0,5$ bis -1 mm/s) und für ein Au^{IV} -Fluorid eine leicht positive (ca. $+1 \text{ mm/s}$) Isomerieverschiebung auftreten sollte. Die Verschiebung von $-8,9 \text{ mm/s}$ oder auch die Schwerpunktsverschiebung von $-6,5 \text{ mm/s}$, die in $\text{Sn}_{1-x}\text{Au}_x\text{F}_4$ gefunden wurden, fallen gänzlich aus dem Rahmen des bekannten Schemas und lassen so keinen Schluß auf die Wertigkeit des Goldes in dieser Verbindung zu.

c) Alle an ^{119}Sn gemessenen Spektren (Abb. 9) zeigen ein Quadrupoldublett mit praktisch temperaturunabhängiger Quadrupolaufspaltung ($QS = 2,28 \text{ mm/s}$) und Isomerieverschiebung ($IS = -0,37 \text{ mm/s}$). Die beobachtete Isomerieverschiebung stimmt gut mit dem in der Literatur angegebenen Wert für SnF_4 ($IS = -0,33 \text{ mm/s}$) überein. Die Quadrupolaufspaltung von $QS = 2,28 \text{ mm/s}$ ist allerdings deutlich größer als der Literaturwert für SnF_4 ($QS = 1,75 \text{ mm/s}$). Die in diesem Zusammenhang hier erneut an reinem SnF_4 gemessenen ^{119}Sn -Spektren weisen jedoch die gleiche Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltung auf, so daß die an $\text{Sn}_{1-x}\text{Au}_x\text{F}_4$ beobachteten Abweichungen gegenüber den Literaturdaten offenbar nicht aus dem teilweisen Ersatz von Sn^{4+} gegen Au^{4+} resultieren. Die Literaturdaten sollten wohl eher kritisch betrachtet werden: Die Darstellung von reinem SnF_4 ist ausgesprochen schwierig.

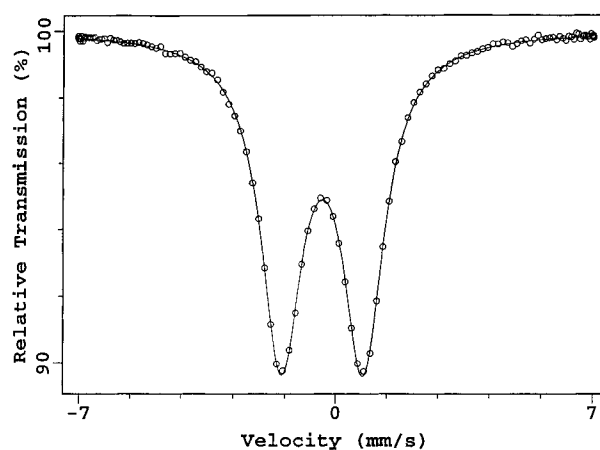


Abb. 9 ^{119}Sn -Mössbauer-Spektrum, $T = 300 \text{ K}$

Aus den ^{119}Sn -Messungen kann man jedoch eindeutig schließen, daß Zinn in $\text{Sn}_{1-x}\text{Au}_x\text{F}_4$ nur vierwertig als Sn^{4+} auftritt. Für Sn^{2+} erwartet man Isomerieverschiebungen von $+3$ bis $+4 \text{ mm/s}$ (SnF_2 : $IS = +3,5 \text{ mm/s}$); dort ist im Spektrum keine zusätzliche Intensität zu erkennen. Wenn also demnach nur Sn^{4+} vorliegt, sollte auch das Gold vierwertig sein, es sein denn, es gäbe Fehlstellen im Anionenteil der Struktur. Gegen diese Möglichkeit spricht aus Sicht der Mössbauer-Spektroskopie, daß hier ^{119}Sn bei Raumtemperatur praktisch nur eine Quadrupolaufspaltung zeigt. Gäbe es infolge unterbe-

setzter F^- -Positionen im Mikrobereich unterschiedliche Umgebungen für Sn^{4+} , so sollte sich dies in einer wesentlich modifizierten Quadrupolaufspaltung an einem Teil der Zinnkerne zeigen. Diesen Effekt kann man im ^{119}Sn -Mössbauer-Spektrum bei 300 K nicht finden.

8 Schlußbetrachtung

Die Existenz von Au^{4+} kann anhand der hier vorliegenden Untersuchungsergebnisse noch nicht zweifelsfrei belegt werden. Eine dahingehende Deutung der Meßergebnisse scheint jedoch hinsichtlich aller vorliegenden Daten als die plausibelste.

Dabei sind die folgenden Punkte wesentliche Indizien für das Vorliegen von Au^{4+} :

- grüne Einkristalle
- exakt SnF_4 -Typ
- goldhaltig (Atomabsorptions- und Mössbauer-Spektroskopie)
- paramagnetisch: die Substanz befolgt im Temperaturbereich von 14,7 K bis 251,3 K das Curie-Weiss-Gesetz ($\theta = -12$ K; $\mu/\mu_B = 1,55$; berechnet für $Sn_{1-x}Au_xF_4$ mit $x = 0,1$)
- ESR- und ENDOR-Meßergebnisse deuten auf ein $S = 1/2$ -System mit nicht-bahntartetem Grundzustand $d_{x^2-y^2}$ ($5d^7$ low-spin oder $5d^9$) im Kristallfeld eines axial gestauchten Oktaeders ($g_{\parallel} > g_{\perp}$) und schließen Au^{3+} ($5d^8$) sowie Au^0 ($5d^{10}6s^1$) aus. Daraus folgt der Einbau des paramagnetischen Zentrums auf einer regulären Sn-Position.
- Die konstante Lage des ENDOR-Signals sowie die große g-Shift, die eine nur bei 5d-Systemen zu erwartende Spin-Bahn-Kopplungskonstante erfordert, deuten auf Au als Ursache.
- Mössbauer-Messungen belegen eindeutig das Vorliegen von Au im Wirtsgitter. Ein Spektrum dieser Art wurde bei Au-Verbindungen bislang nicht beobachtet und deutet zumindest auf eine bisher unbekannte Spezies.
- Die Mössbauer-Messungen an Sn zeigen, daß nur Sn^{4+} vorliegt und keine Fehlstellen im Anionengitter vorhanden sind. Wenn Au also auf den regulären Sn-Positionen eingebaut wurde, muß dieses zwangsläufig auch als Au^{4+} vorliegen.

Versuche, die Darstellungsbedingungen zu modifizieren, um größere Einkristalle dieser Substanz für ENDOR- und optische Messungen zu erhalten, die Antwort auf weiterhin offene Fragen geben könnten, waren leider nicht erfolgreich.

Die ferner angestrebte Synthese ternärer (etwa gemäß $Cs_2[Sn_{1-x}Au_xF_6]$) oder auch polynärer Derivate zur Durchführung systematischer Untersuchungen mußten nun aus Zeitgründen, bislang leider ebenfalls ohne Erfolg, eingestellt werden.

Aus äußeren Gründen müssen wir die Fortsetzung solcher Untersuchungen endgültig beenden.

Die Sammlung der Vierkreisdiffraktometerdaten erfolgte durch Herrn Dr. M. Serafin und Herrn G. Koch; die magnetischen Messungen wurden von Herrn Dipl.-Chem. M. Gerk und Frau M.-L. Wolff durchgeführt.

Wir danken weiterhin der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die freundliche Unterstützung mit Sachmitteln.

Literatur

- [1] M. Bork, Teil der Dissertation, Univ. Gießen 1996
- [2] R. Hoppe, W. Dähne, *Naturwissenschaften* **49** (1962) 254
- [3] M. Bork, R. Hoppe, *Z. anorg. allg. Chem.*
- [4] R. Hoppe, Teil der Dissertation, Univ. Münster 1954
- [5] R. Hoppe, *Z. anorg. allg. Chem.* **292** (1957) 28
- [6] N. Bartlett, K. Leary, *Rev. Chim. Minér.* **13** (1976) 82
- [7] W. A. Sunder, A. L. Wayda, D. Distefano, W. E. Falconer, J. E. Griffiths, *J. Fluorine Chem.* **14** (1979) 299
- [8] K. Leary, N. Bartlett, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 903
- [9] T. Fleischer, Teil der Diplomarbeit, Univ. Gießen 1977
- [10] D. Kissel, R. Hoppe, *Z. anorg. allg. Chem.* **559** (1988) 40
- [11] L. Große, R. Hoppe, *Naturwissenschaften* **69** (1982) 447
- [12] M. Bork, R. Hoppe, *Z. anorg. allg. Chem.*
- [13] C. Hebecker, R. Hoppe, *Naturwissenschaften* **53** (1966) 106
- [14] F. Hanic, *Chem. Zvesti* **20** (1966) 738
- [15] W. Klemm, *Forschungsber. d. Landes Nordrhein-Westfalen* **160** (1955)
- [16] A. Abragam, B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Dover Publications, Inc., New York 1986
- [17] M. O. Faltens, D. A. Shirley, *J. Chem. Phys.* **53** (1970) 4249
- [18] F. W. B. Einstein, P. R. Trotter, N. Bartlett, *J. Chem. Soc.* **1967**, 478

Anschr. d. Verf.:

Prof. Dr. Dr. h.c. mult. R. Hoppe, Dr. M. Bork
Institut für Anorganische und Analytische Chemie I
der Justus-Liebig-Universität
Heinrich-Buff-Ring 58
D-35392 Gießen