

Synthese und Struktur von Silber(II)-tetrafluoroaurat(III) $\text{Ag}[\text{AuF}_4]_2$

R. Fischer und B. G. Müller*

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

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Mai 1997.

Professor Rudolf Hoppe zum 75. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht. Durch Tempern mikrokristalliner $\text{Ag}[\text{AuF}_4]_2$ -Proben im Autoklaven ($p(\text{F}_2) \sim 200$ bar, $T \sim 400^\circ\text{C}$, $t \sim 14$ d) wurden leuchtend grüne Einkristalle von $\text{Ag}[\text{AuF}_4]_2$ erhalten. Die Verbindung kristallisiert monoklin,

in der Raumgruppe $P2_1/n - C_{2h}^5$; (Nr. 14) mit $a = 522.3(1)$, $b = 1101.3(3)$, $c = 550.5(2)$ pm, $\beta = 94.98(3)^\circ$, $Z = 2$ und ist isotyp zu $\text{Pd}[\text{AuF}_4]_2$.

Synthesis and Structure of Silver(II) Tetrafluoroaurate(III) $\text{Ag}[\text{AuF}_4]_2$

Abstract. Intensive green single crystals of $\text{Ag}[\text{AuF}_4]_2$ can be obtained by heating up micro crystalline $\text{Ag}[\text{AuF}_4]_2$ in autoclaves ($p(\text{F}_2) \sim 200$ bar, $T \sim 400^\circ\text{C}$, $t \sim 14$ d). It crystallizes monoclinic, space group $P2_1/n - C_{2h}^5$; (No. 14) with $a = 522.3(1)$, $b = 1101.3(3)$, $c = 550.5(2)$ pm, $\beta = 94.98(3)^\circ$, $Z = 2$ and is isotopic with $\text{Pd}[\text{AuF}_4]_2$.

Keywords: Tetrafluoroaurate(III); Ag^{II} -compounds; single crystal investigation; structure determination

1 Einleitung

In mikrokristalliner Form aus wasserfreier HF dargestelltes $\text{Ag}[\text{AuF}_4]_2$ kristallisiert nach Pulverdaten [1] hexagonal mit $a = 12,92(1)$; $c = 10,43(1)$, $Z = 9$; es fehlen allerdings nähere Angaben zur Struktur. Im Zusammenhang mit systematischen Untersuchungen der Systeme MF_x ($x = 1, 2, 3, 4$)/ AuF_3 haben wir unter anderem mit $M = \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Cd}, \text{Hg}, \text{Ba}, \text{Pd}, \text{Ni}$ eine Reihe von Verbindungen auch einkristallin dargestellt und ihre Strukturen bestimmt [2, 3, 4] mit $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}$ war dies bislang wegen der schlechten Kristallqualität (sehr dünne, schieferartig verwachsene Plättchen) nicht möglich. Im Falle von $\text{Ag}[\text{AuF}_4]_2$ bereitete zunächst die Synthese geeigneter Kristalle beträchtliche Schwierigkeiten. Hierüber soll im folgenden berichtet werden.

* Korrespondenzadresse:

Prof. Dr. B. G. Müller
Institut für Anorganische und Analytische Chemie I
der Justus-Liebig-Universität Giessen
Heinrich-Buff-Ring 58
D-35392 Giessen

2 Darstellung von $\text{Ag}[\text{AuF}_4]_2$

Durch Umsetzung eines 1:2 Gemenges aus Ag_2CO_3 (Alfa Products, 99,7%) und Au (feinverteiltes Pulver, 99,9%, Degussa) im Korundschiffchen (Degussit, Degussa), bei 250°C mit einem F_2/N_2 -Gemisch innerhalb von 8 d, wurde zunächst mikrokristallines $\text{Ag}[\text{AuF}_4]_2$ in Form eines homogenen, grünen Pulvers erhalten.

Die Darstellung von Einkristallen ist aus folgenden Gründen mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden:

1. Beim Tempern von $\text{Ag}[\text{AuF}_4]_2$ (oder der binären Fluoride) im Gold-Rohr (unter Ar) erfolgt thermischer Abbau zu AgAuF_4 und AuF_3 ; das freigesetzte Fluor reagiert mit der Wandung zu AuF_3 .
2. Unter Fluor in offenen Systemen, erfolgt bei $T \geq 350^\circ\text{C}$ Zersetzung unter Abspaltung (Absublimation) von AuF_3 .
3. Unter „Solvothermalbedingungen“ (a_{HF/F_2} , $(p)_{\text{ges.}} > 100$ bar, $T \approx 400^\circ\text{C}$, $t \approx 5$ d) erhält man durchaus kristalline Proben, allerdings sind diese infolge Wandreaktionen (Monel-Autoklav) inhomogen.
4. Durch Druckfluorierung gelingt es schließlich unter speziellen Bedingungen – der Fluorpartialdruck darf nicht zu hoch sein, da ansonsten Au(V) [etwa

AgF(AuF₆) oder Ag(AuF₆)₂] entsteht – intensiv grüne Einkristalle wie folgt zu erhalten:

Die mikrokristallinen Proben wurden unter Schutzgasbedingungen (Glove-Box, Fa. Braun) in Monel-Autoklaven vorgelegt (V = 28 ml). Anschließend wurden 3 ml Fluor und 2 ml Argon in den Autoklaven eindestilliert, der sofort in einen auf 400 °C vorgeheizten Standofen gebracht und bei dieser Temperatur ca. 14 d getempert wurde. Die Abkühlung auf Raumtemperatur erfolgte in Schritten von 20 °C/d. Danach wurde der Autoklav mit flüssigem Stickstoff abgekühlt, das Ventil geöffnet, und das F₂/Ar-Gemisch zurückdestilliert. Die Probe wurde unter Argon in der Glove-Box isoliert und für weitere Untersuchungen in Glasampullen portioniert. Die Substanz ist extrem luft- bzw. feuchtigkeitsempfindlich und muß daher unter trockenem Schutzgas (Argon) gehandhabt werden. Bei längerer Aufbewahrung tritt möglicherweise aufgrund von Licht- bzw. Wärmeempfindlichkeit eine leichte Braunfärbung der Proben ein, daher müssen die Proben im Tiefkühlschrank aufbewahrt werden.

3 Röntgenographische Untersuchungen

Aufgrund ihrer extremen Empfindlichkeit wurden die Kristalle unter mit F₂ gesättigtem Perfluoretheröl (Höchst AG) separiert. Der nach Justier-Aufnahmen (Buerger-Präzessions-Kamera) beste Kristall wurde auf einem Vierkreisdiffraktometer (Siemens AED2) vermessen. Nach Filmaufnahmen (Buerger-Präzessions-Aufnahmen) der Schichten h0l, h1l, 0kl, 1kl und Vierkreisdiffraktometerdaten kristallisiert Ag[AuF₄]₂ monoklin in der Raumgruppe P2₁/c – C_{2h}⁵; (Nr. 14). Die Aufstellung P2₁/n erfolgte analog zu Pd[AuF₄]₂.

Die aus Einkristalluntersuchungen ermittelten Gitterkonstanten stimmen mit denen aus Pulveraufnahmen (Guinier-Simon) abgeleiteten Werten gut überein. Sie sind zusammen mit den übrigen Ergebnissen der röntgenographischen Untersuchung in Tab. 1 zusammengefaßt. Den Abstandsberechnungen wurden die aus den Pulverdaten erhaltenen Gitterkonstanten zu Grunde gelegt. Die Aufklärung der Struktur erfolgte mittels Patterson- (SHELXS-86) [5] sowie Differenzfouriersynthesen (SHELXL-93) [6].

4 Strukturbeschreibung

Ag[AuF₄]₂ kristallisiert im Pd[AuF₄]₂-Typ [4], und ist somit nicht isotyp zu anderen, schon länger bekannten und untereinander isotypen Fluoroauraten(III) wie z. B. M[AuF₄]₂, (M = Mg, Zn, Ni) [3, 4]. Dies ist insofern etwas unerwartet, als zahlreiche komplexe Fluoride mit Pd²⁺ sich strukturell den entsprechenden Ni²⁺- oder Zn²⁺-Verbindungen anschließen, solche mit Ag²⁺ jedoch aufgrund der Jahn-Teller-Verzerrung (4 d⁹-Konfiguration) meist eigene Strukturtypen bilden.

Es ist dabei bemerkenswert, daß trotz gleicher

Tabelle 1 Kristallographische Daten von Ag[AuF₄]₂

Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n – C _{2h} ⁵ ; (Nr. 14)
Gitterkonstanten (Standardabweichungen in Klammern)	
AED2-Daten [pm]	a = 522,9(3) b = 1100,8(15) c = 551,5(3) β = 94,91(5)°
Guinier-Simon-Daten [pm]	a = 522,3(1) b = 1101,3(3) c = 550,5(2) β = 94,98(3)°
Molares Volumen (röntgenographisch) [cm ³ /mol]	95,0
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	6,883
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle Z	2
F (0 0 0)	554
Kristallform, -farbe	Blättchen, grün
Diffraktometer	Vierkreisdiffraktometer, Siemens AED2
Linearer Absorptionskoeffizient μ(Mo-K _α) [mm ⁻¹], Röntgenstrahlung, Monochromator	Mo-K _α ; λ = 71,073 pm, Graphit
Korrektur der Intensitäten	Polarisations- und Lorentzkorrektur
Meßbereich	3,7° ≤ 2θ ≤ 60°
Indexbereich	-7 ≤ h ≤ 7 -15 ≤ k ≤ 15 -7 ≤ l ≤ 7
Anzahl der gemessenen Reflexe	3686
Interner R-Wert	5,53%
Lösungsverfahren	Patterson- (SHELXS-86) und Differenzfouriersynthese (SHELXL-93)
Parameterverfeinerung	„full matrix“ least squares; anisotrope „Temperaturfaktoren“
Nicht berücksichtigte Reflexe	keine
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	921
Anzahl der freien Parameter	52
Absorptionskorrektur	(ψ-Scans), numerisch, Optimierung der Kristallgestalt mittels HABITUS [7]
Goodness of fit	1,148
wR ₂ = {Σ[w(F _o ² - F _c ²)]/Σ[w(F _o ²)] ^{1/2}	6,00%
R ₁ = Σ F _o - F _c /Σ F _o	3,53%
Max. und min. Restelektronendichte [e ⁻ /Å ³]	1,77/-2,45

Raumgruppe (P2₁/n), vergleichbarer Abmessungen der Elementarzelle, gleicher Zahl der Formeleinheiten und gleichen Koordinationsverhältnissen für M²⁺ bzw. Au³⁺ keine Isotypie vorliegt (vgl. Tab. 2).

Der Zusammenhang zwischen den einzelnen Struk-

Tabelle 2 Vergleichende Übersicht einiger Strukturparameter verschiedener Fluoroaurate(III)

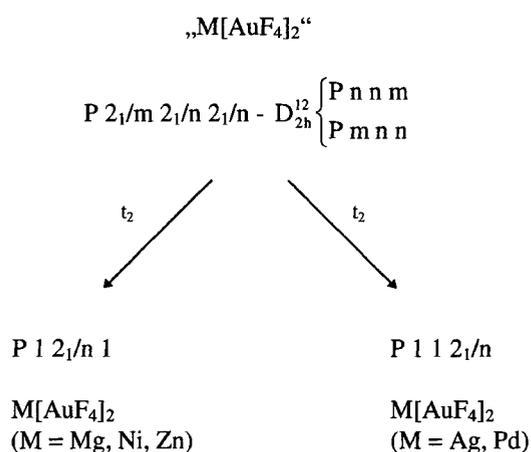
Verbindung	a [pm]	b [pm]	c [pm]	β	Z	C. N. (M^{2+})	C. N. (Au^{3+})
$\text{Mg}[\text{AuF}_4]_2$	548,9	552,1	1079,2	$109,40^\circ$	2	6	4
$\text{Zn}[\text{AuF}_4]_2$	548,7	551,8	1083,1	$109,26^\circ$	2	6	4
$\text{Ni}[\text{AuF}_4]_2$	550,4(1)	546,0(1)	1038,2(3)	$100,47(2)^\circ$	2	6	4
$\text{Pd}[\text{AuF}_4]_2$	519,8(1)	1095,7(3)	555,7(1)	$89,93(2)^\circ$	2	6	4
$\text{Ag}[\text{AuF}_4]_2$	522,3(1)	1101,3(3)	550,5(2)	$94,98(3)^\circ$	2	6	4

Tabelle 3 Lageparameter und „anisotrope Temperaturfaktoren“ (pm^2) von $\text{Ag}[\text{AuF}_4]_2$; Standardabweichung in Klammern

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ag	2d	0.00000	0.50000	0.50000	209(4)	148(4)	94(4)	-17(3)	31(3)	-23(3)
Au	4e	0.22550(6)	0.17990(3)	0.48024(5)	160(2)	140(2)	127(2)	-9(1)	13(1)	18(1)
F(1)	4e	0.219(1)	0.0862(5)	0.180(1)	253(26)	246(25)	178(25)	-91(19)	37(21)	51(21)
F(2)	4e	0.259(1)	0.0310(5)	0.666(1)	233(26)	225(26)	204(26)	63(20)	-53(21)	-26(20)
F(3)	4e	0.199(2)	0.3265(5)	0.298(1)	334(30)	139(24)	279(29)	51(19)	22(24)	28(19)
F(4)	4e	0.210(1)	0.2759(6)	0.766(1)	291(29)	333(29)	193(27)	-131(22)	40(22)	-11(23)

Der „anisotrope“ Temperaturfaktor hat die Form $T_{\text{anis}} = \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + \dots + 2U_{12}hka^*b^*)]$

turen läßt sich jedoch gruppentheoretisch in einfacher Weise wiedergeben (vgl. Abb. 1):

**Abb. 1** Gruppentheoretischer Zusammenhang zwischen den verschiedenen Aufstellungen der Raumgruppe $P\ 2_1/n$

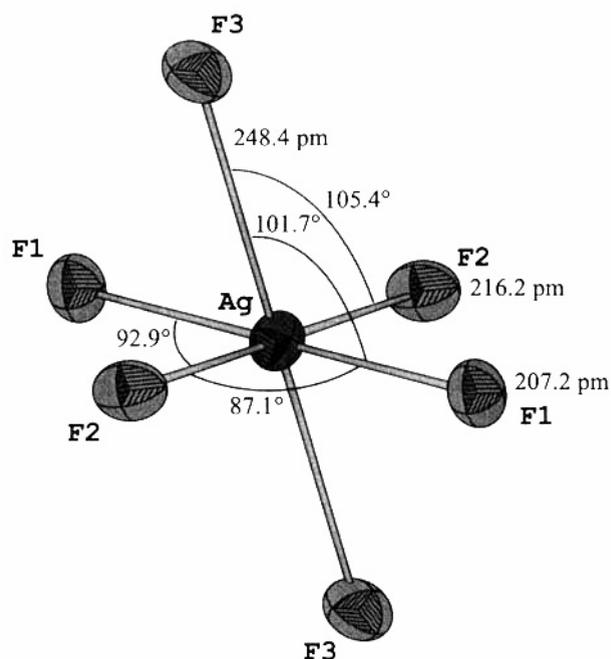
Da im übrigen die Struktur bekannt ist [4], kann auf eine erneute Detailbeschreibung an dieser Stelle verzichtet werden, einige Besonderheiten seien jedoch hervorgehoben:

Primärstruktur

So bilden die sechs F^- um Ag^{2+} entsprechend der zu erwartenden Jahn-Teller-Verzerrung ein deutlich elongiertes Oktaeder mit zwei außergewöhnlich langen Abständen $d(\text{Ag}^{2+}-\text{F}^-) = 248,4\text{ pm}$. Die entsprechende Palladiumverbindung (Pd^{2+} , $4d^8$) zeigt dieses Verhalten nicht; hier liegen die Abstände $d(\text{Pd}^{2+}-\text{F}^-)$ zwischen 214,7 und 219,1 pm.

Aus den verbleibenden Abständen $d(\text{Ag}^{2+}-\text{F}^-) = 216,2$ bzw. $207,2\text{ pm}$ und den vorliegenden Winkeln ist zu ersehen, daß außer der tetragonalen Verzerrung des Oktaeders eine gegenläufige Verschiebung der beiden transständigen, mit F(3) bezeichneten F^- , auftritt (vgl. Abb. 2).

Die Umgebung für Au^{3+} ist analog zu den übrigen Fluoroauraten(III) erwartungsgemäß (annähernd) quadratisch-planar, die Abstände liegen mit

**Abb. 2** Koordinationspolyeder um Ag^{2+}

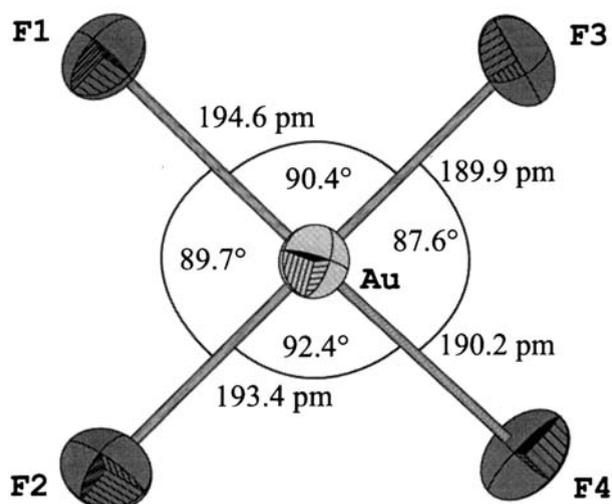


Abb. 3 Koordinationspolyeder um Au^{3+}

$d(\text{Au}^{3+}-\text{F}^-) = 189,9$ bis $194,6$ pm im erwarteten Bereich (vgl. Abb. 3).

Sekundärstruktur

Analog zu $\text{Pd}[\text{AuF}_4]_2$ liegen voneinander isolierte AgF_6 -Oktaeder vor, welche nur über $[\text{AuF}_4]^-$ Baugruppen verknüpft sind. Dies entspricht, wenn man die erweiterte Sphäre um ein Ag^{2+} -Ion betrachtet, einer $[\text{M}^{\text{II}}(\text{AuF}_4)_6]^{4-}$ -Einheit.

Tertiärstruktur

Die $[\text{AuF}_4]^-$ -Einheiten sowie die AgF_6 -Oktaeder sind längs $[100]$ gestapelt. Betrachtet man die Struktur in Blickrichtung $[100]$, so kann man entlang der b-Achse

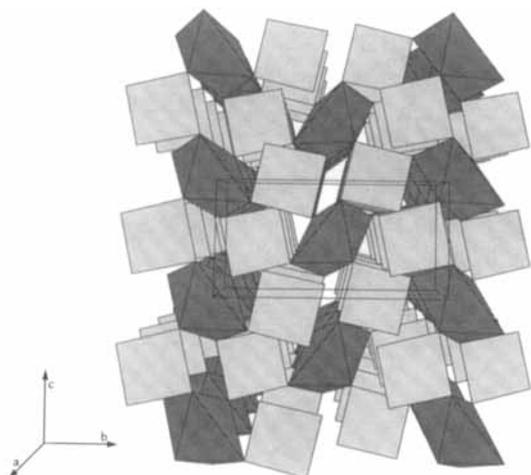


Abb. 4 $\text{Ag}[\text{AuF}_4]_2$; Blickrichtung längs $[100]$

Ebenen erkennen, in welchen die Kanten der $[\text{AuF}_4]^-$ -Quadrate sowie der AgF_6 -Oktaeder untereinander die gleiche Orientierung besitzen (vgl. Abb. 4 und 5).

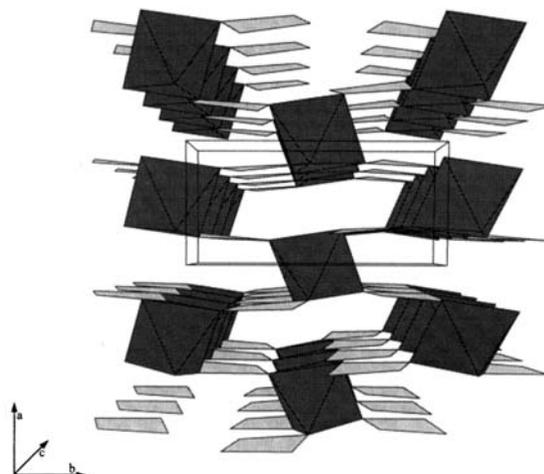


Abb. 5 $\text{Ag}[\text{AuF}_4]_2$; Blickrichtung längs $[001]$

Aus der Jahn-Teller-Verzerrung und der abgekippten Äquatorialebene im AgF_6 -Oktaeder ergeben sich im Vergleich zu $\text{Pd}[\text{AuF}_4]_2$ (annähernd reguläres PdF_6 -Oktaeder) weitere Verzerrungen der Tertiärstruktur. Vergleicht man die Winkel, welche die Kanten der AuF_4 -Baugruppen untereinander bilden, so findet man in $\text{Pd}[\text{AuF}_4]_2$ (ca. 33°) eine stärkere Verdrehung dieser Baugruppen zueinander als in $\text{Ag}[\text{AuF}_4]_2$ (ca. 25°).

5 Der Madelungsanteil der Gitterenergie; MAPLE

Der Vergleich des MAPLE-Wertes [8, 9] von $\text{Ag}[\text{AuF}_4]_2$ mit der Summe der beiden binären Verbindungen AgF_2 und AuF_3 (vgl. Tab. 5) zeigt eine Abweichung von ca. 1%. Dies kann als unabhängige Bestätigung des gefundenen Strukturmodells angesehen werden.

6 Magnetische Messung

An mikrokristallinen Proben der Verbindung wurden im Temperaturbereich von 295,5 bis 75,6 K magnetische Messungen durchgeführt (vgl. Tab. 6, bzw. Abb. 6).

Die experimentellen magnetischen Momente μ_{exp} liegen zwischen 2,02 und 2,10 μ_{B} (über den gesamten Meßbereich gemittelt ergibt sich für $\mu_{\text{exp}} = 2,043 \mu_{\text{B}}$), ein Hinweis dafür, daß bei einem „spin-only“-Wert für Ag^{2+} von 1,73 μ_{B} noch Bahnmomentanteile hinzukommen.

Der durch Extrapolation ermittelte negative Wert der paramagnetischen Curie-Temperatur ($\theta = -11,66$ K) könnte auf sehr schwache antiferromagnetische Wechselwirkungen hindeuten.

Tabelle 4 Motive der gegenseitigen Zuordnung [10], ECoN und MEFIR (pm), Koordinationszahlen (C.N.) und Abstände (pm) innerhalb der Koordinationspolyeder von Ag[AuF₄]₂

	F(1)	F(2)	F(3)	F(4)	C.N.	ECoN ^{a)}	MEFIR ^{a)}
Ag	2/1 207,2(5)	2/1 216,2(5)	2/1 248,4(5)		6	4,89	77,01
Au	1/1 194,6(5)	1/1 193,4(5)	1/1 189,9(5)	1/1 190,2(5)	4	3,99	57,47
C.N.	2	2	2	1			
ECoN ^{b)}	1,99	1,99	1,43	1,00			
MEFIR ^{b)}	134,53	136,98	137,34	133,25			

^{a)} nur F⁻ als Liganden; ^{b)} nur Kationen als Liganden

Aus den nach dem ECoN-Konzept [11] gewichteten Abstandsmitteln folgen mit r(F⁻) = 133 pm als Startwerte:

r(Ag²⁺) = 74,21 pm; r(Au³⁺) = 56,87 pm.

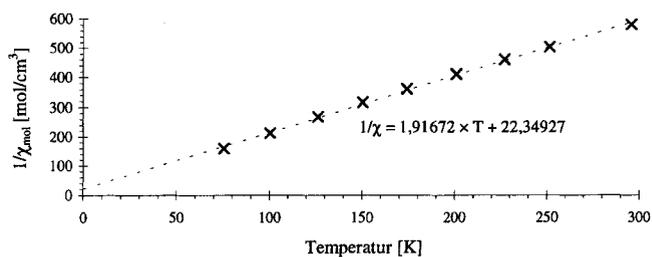
Tabelle 5 MAPLE-Werte von Ag[AuF₄]₂; Angaben in kcal/mol

Atom	n	binär	ternär	Δ	n · Δ
Ag	1	454,04	472,60	18,56	18,56
Au	2	969,17	978,98	9,81	19,62
F(1) (AgF ₂)	2	126,31	136,79	10,48	20,96
F(2) (AuF ₃)	2	158,57	135,16	-23,41	-46,82
F(3) (AuF ₃)	2	134,74	140,69	5,95	11,90
F(4) (AuF ₃)	2	134,74	140,55	5,81	11,62
		$\Sigma = 3501,12$	$\Sigma = 3536,91$		$\Sigma = 35,79$ = 1,0%

Tabelle 6 Meßprotokoll der magnetischen Messung von Ag[AuF₄]₂

T [K]	χ_{mol} [10 ⁶ cm ³ /mol]	1/ χ_{mol} [mol/cm ³]	$\mu_{\text{exp}}/\mu_{\text{B}}$ (Curie-Weiss)
295,5	1722,1	580,69	2,058
251,5	1984,7	503,86	2,045
227,2	2169,4	460,96	2,037
201,1	2432,9	411,03	2,035
174,3	2768,9	361,15	2,030
150,4	3158,8	316,57	2,024
126,2	3742,3	267,22	2,032
100,4	4721,5	211,80	2,058
75,6	6295,7	158,84	2,097

Wir danken der DFG und dem Fond der Chemie für die Bereitstellung von Sachmitteln.

**Abb. 6** Reziproke Molsuszeptibilität als Funktion der Temperatur

Literatur

- [1] S. Elder, G. Lucier, F. Hollander, N. Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1020–1026.
- [2] B. G. Müller, *Angew. Chem.* **1987**, *7*, 685.
- [3] B. G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *55*, 57–63.
- [4] H. Bialowons, B. G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 434–438.
- [5] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, *Program for Crystal Structure Determination*, Univ. Of Cambridge **1986**.
- [6] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, *Program for Crystal Structure Determination*, Univ. Of Cambridge **1993**.
- [7] W. Herrendorf, HABITUS, *Programm zur Optimierung der Kristallgestalt für die numerische Absorptionskorrektur*, Dissertation, Universität Karlsruhe **1993**.
- [8] R. Hoppe, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 52.
- [9] R. Hoppe, *Crystal Structure and Chemical Bonding in Inorganic Chemistry*, Amsterdam **1975**, 127.
- [10] R. Hoppe, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 106.
- [11] R. Hoppe, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 7.