

Fluorooxoanionen vierwertigen Schwefels und Tellurs

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Ulrich Keßler

aus

Bad Homburg v. d. H.

Bonn, Juni 2001

Die experimentellen Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wurden in der Zeit von Januar 1995 bis September 1998 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Bonn und in der Zeit von Dezember 1998 bis April 2001 am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart, unter der Leitung von Prof. Dr. Martin Jansen durchgeführt.

Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

1. Referent : Prof. Dr. Martin Jansen

2. Referent : Prof. Dr. Johannes Beck

Tag der Promotion: 29.06.2001

Inhaltsverzeichnis

I	Einleitung	3
II	Allgemeiner Teil	8
1.	<i>Arbeiten unter Inertgasatmosphäre</i>	8
1.1	Schutzgasanlage, Arbeiten mit Schwefeldioxid	8
1.2	Handschuhkästen	9
1.3	Festkörperreaktionen in Silbertiegeln	9
2.	<i>Röntgenbeugungsuntersuchungen</i>	9
2.1	Röntgenpulverdiffraktometrie	9
2.2	Einkristallmethoden	10
3.	<i>Schwingungsspektroskopische Untersuchungen</i>	11
4.	<i>Thermische Untersuchungen</i>	11
5.	<i>Festkörper-NMR-Spektroskopie</i>	11
III	Spezieller Teil	12
1.	<i>Edukte</i>	12
2.	<i>Alkalimetallfluorosulfite MSO_2F ($M = K, Rb, Cs, NMe_4$)</i>	16
2.1	Problemstellung	16
2.2	Darstellung der Fluorosulfite MSO_2F ($M = K, Rb, Cs$)	16
2.3	Röntgenografische Untersuchungen bei Raumtemperatur	17
2.4	^{19}F -MAS-Festkörper-NMR-Untersuchungen	31
2.5	Tieftemperatur-Röntgeneinkristalluntersuchungen und Splitverfeinerungen	37
2.6	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen	41
2.7	Thermische Untersuchungen	44
2.8	Tetramethylammoniumfluorosulfit NMe_4SO_2F	46
2.9	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen an α - NMe_4SO_2F	53
2.10	Zusammenfassung	54
3.	<i>Tetramethylammoniumtrifluorosulfit NMe_4SOF_3</i>	55
3.1	Problemstellung	55
3.2	Darstellung von NMe_4SOF_3	55
3.3	α - NMe_4SOF_3	55
3.4	β - NMe_4SOF_3	58
3.5	γ - NMe_4SOF_3	61
3.6	Zusammenfassung	64

4.	<i>Alkalimetalltetrafluorooxotellurate(IV) M_2TeOF_4 ($M = K, Rb, Cs$)</i>	65
4.1	Literaturstand und Problemstellung	65
4.2	Cäsiumtetrafluorooxotellurat(IV) Cs_2TeOF_4	65
4.3	Kaliumtetrafluorooxotellurat(IV) K_2TeOF_4 und Rubidiumtetrafluorooxotellurat(IV) Rb_2TeOF_4	74
5.	<i>Alkalimetaldifluorodioxotellurate(IV) $M_2TeO_2F_2$ ($M = Rb, Cs$)</i>	85
5.1	Literaturstand	85
5.2	Darstellung von Rubidium- und Cäsiumdifluorodioxotellurat(IV)	85
5.3	Polymorphie von $Rb_2TeO_2F_2$ und $Cs_2TeO_2F_2$	85
5.4	Röntgenpulveruntersuchungen an β - $Rb_2TeO_2F_2$ und β - $Cs_2TeO_2F_2$	86
5.5	Strukturlösung von β - $Rb_2TeO_2F_2$	87
5.6	Röntgenpulveruntersuchungen an α - $Rb_2TeO_2F_2$	94
6.	<i>Kaliumfluorodioxotellurat(IV) $KTeO_2F$</i>	96
6.1	Literaturstand	96
6.2	Darstellung von Kaliummonofluorodioxotellurat(IV)	96
6.3	Röntgenografische Untersuchungen	96
6.4	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen	104
6.5	Thermische Untersuchungen	105
7.	<i>Alkalimetalltrifluorooxotellurate(IV) $MTeOF_3$ ($M = K, Rb$)</i>	106
7.1	Literaturstand und Problemstellung	106
7.2	Kaliumtrifluorooxotellurat(IV) $KTeOF_3$	107
7.3	Rubidiumtrifluorooxotellurat(IV) $RbTeOF_3$	117
IV	Diskussion	120
1.	<i>Strukturen und Fehlordnung von Fluorooxosulfiten</i>	120
2.	<i>Strukturchemische Aspekte der Tellurate(IV)</i>	121
2.1	Stereochemische Aktivität des freien Elektronenpaares	121
2.2	Primäre und sekundäre Bindungen	123
2.3	Koordination und Summenformel	124
2.4	Die Netzwerkwandler Oxid und Fluorid in den System $M/Te(IV)/O/F$ ($M =$ Alkalimetall)	129
2.5	Der Einfluss des Alkalimetallkations	130
2.6	Zusammenfassung	131
V	Bewertung und Ausblick	132
VI	Literaturverzeichnis	134
Anhang A:	Das Programm GenAlg	139
Anhang B:	Gitterparameterverfeinerungen und Auswertungen der Pulverdiffraktogramme	161
Anhang C:	SHELXL-Inputfiles zu den Splitverfeinerungen an KSO_2F, $RbSO_2F$, $CsSO_2F$	198

I Einleitung

Schwefeldioxid ist eine der wichtigsten Schwefelverbindungen. Industriell wird es im Megatonnenmaßstab durch Verbrennung von elementarem Schwefel bzw. durch Abrösten von Sulfiden gewonnen. Der weitaus größte Teil wird bei der Schwefelsäureherstellung über das Kontaktverfahren katalytisch zu Schwefeltrioxid oxidiert. Daneben findet Schwefeldioxid wegen seiner reduzierenden Wirkung Verwendung als Bleich- und Desinfektionsmittel, sowie als Antioxidationszusatz zur Konservierung von Lebensmitteln. In der präparativen Chemie spielt es eine wichtige Rolle als nichtwässriges polares Lösungsmittel^{1,2}.

Fast genauso alt wie die Verwendung von Schwefeldioxid ist das Problem der Umweltverschmutzung durch SO_2 -Emissionen. Das durch die Verbrennung fossiler, schwefelhaltiger Brennstoffe entstehende anthropogene SO_2 wird hauptsächlich in dicht besiedelten Gebieten emittiert. Dort reizt es die Atmungsorgane von Menschen und Tieren, greift Gebäude an und schädigt infolge sauren Regens Pflanzen und Gewässer. Die zerstörerische Kraft dieser sauren Gase wurde schon im 17. Jahrhundert beschrieben, jedoch erst in der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts wurden Anstrengungen zur Verminderung des Schwefeldioxidausstoßes unternommen. Dazu gehören unter anderem die Einrichtung effektiver Rauchgasentschwefelungsanlagen sowie die Schwefelreduzierung im Autokraftstoff².

Trotz der großen technischen und ökologischen Bedeutung von Schwefel(IV)oxid ist die Anzahl bekannter Schwefel(IV)verbindungen erstaunlich gering. An binären Verbindungen sind nur das Dioxid und das Tetrafluorid wohlcharakterisiert. Das Tetrachlorid liegt unterhalb -34 °C als stabiler Feststoff vor, zerfällt darüber jedoch in Schwefeldichlorid und Chlor³. Tetrabromid und Tetraiodid sind ebenso unbekannt wie Schwefel(IV)nitrid, S_3N_4 . Für das seltene Auftreten von Schwefel(IV)verbindungen gibt es eine Reihe von Gründen. Schwefel selbst ist recht elektronegativer (2.4, Allred/Rochow⁴), hohe Oxidationsstufen können daher nur mit noch elektronegativeren Bindungspartnern (F, O, Cl, N) realisiert werden. Daneben bevorzugt Schwefel in der Oxidationsstufe +4 niedrige Koordinationszahlen, wodurch zusätzlich die Anzahl möglicher Verbindungen eingeschränkt wird. Koordinationszahlen größer drei wurden bisher nur in den Fluorospezies SF_4^5 und SF_5^{-6} nachgewiesen (SCl_4 liegt wahrscheinlich ionisch als $\text{SCl}_3^+\text{Cl}^-$ vor³). Außerdem zeigt Schwefel weitaus deutlicher als seine schwereren Homologen das Bestreben, die Oxidationsstufe +6 zu erreichen. Dies führt bei Schwefel(IV)verbindungen leicht zu Disproportionierungsreaktionen. Aufgrund der niedrigen Koor-

dinationszahlen ist der oxidative Angriff auf das freie Elektronenpaar am Schwefel dabei sterisch kaum behindert.

Eine in der Vergangenheit oft untersuchte Schwefel(IV)spezies ist das Fluorosulfitanion, SO_2F^- . Es entsteht bei der Umsetzung von Alkalimetallfluoriden mit SO_2 , über seine Struktur gab es jedoch bisher keine gesicherten experimentellen Daten. Erstmals erwähnt wurde das Fluorosulfitanion 1953 in einer Untersuchung von Seel und Meier⁷ über das Bleikammerverfahren. In anschließenden Arbeiten^{8,9} wurden die Verbindungen MSO_2F ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NMe}_4$) anhand von chemischen Analysen sowie Röntgenpulveraufnahmen charakterisiert und ihre Reaktivität gegen Fluor, Chlor und Brom sowie verschiedene Säurechloride untersucht. Dabei fand besonders die Verwendung von KSO_2F als aktiviertes Fluorid bei Fluoridierungsreaktionen Beachtung.

In den folgenden Jahren wurden die Fluorosulfite vor allem infrarotspektroskopisch untersucht, und seit dieser Zeit gibt es einen Disput um die Struktur des SO_2F^- -Ions. Paetzold und Aurich¹⁰ teilten 1965 das Infrarotspektrum von KSO_2F mit und folgerten aus der anomal tiefen Lage der S–F-Valenzschwingung (495 cm^{-1}), dass eine verlängerte S–F-Bindung im komplexen Anion mit schwacher interionischer Fluorverbrückung vorliege. Seel und Boudier¹¹ nahmen 1966 auch die Infrarotspektren von RbSO_2F und CsSO_2F auf. Sie schlossen aus der Tatsache, dass die Banden in allen Fluorosulfiten praktisch lagekonstant sind, auf das Vorliegen isolierter Anionen. Sie wiesen der S–F-Streckschwingung die Bande bei 590 cm^{-1} zu, die auf eine „normale“ S–F-Bindung hindeutet. 1968 untersuchten Robinson, Lavery und Weller¹² die Schwingungsspektren der Fluorosulfite MSO_2F ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NMe}_4$) erneut und teilten erstmals auch die Ramanspektren mit. Anhand von abgeschätzten Abmessungen des SO_2F^- -Ions (lange S–F-Bindung, 168 pm; kurze S–O-Bindung, 145 pm) berechneten sie die Kraftkonstanten mit der Zuordnung nach Seel und Boudier (keine Fluorverbrückung), fanden gleichwohl eine ungewöhnlich niedrige Kraftkonstante für die S–F-Streckschwingung und eine recht große Kraftkonstante für die S–O-Schwingung. Dieses Ergebnis unterstützt scheinbar die Argumente für eine schwache S–F-Bindung, es wird jedoch durch die Unterstellung einer langen S–F-Bindung im Fluorosulfitanion präjudiziert und damit entwertet.

Im letzten Jahrzehnt waren die Fluorosulfite Gegenstand von quantenchemischen Berechnungen. Maulitz, Boese und Kuhn¹³ berechneten 1995 die Abmessungen des Fluorosulfit-anions mit der HF-Methode (Basissatz 6-31+G(3df)) und erhielten Werte von 166.4 pm bzw. 143.7 pm für die S–F- und die S–O-Bindungen. Dies entspricht einer langen S–F-Bindung mit einer

Bindungsordnung kleiner als eins und kurzen S–O-Bindungen, die kaum länger als S–O-Doppelbindungen sind. Kornath, Neumann und Ludwig¹⁴ erhielten 1997 mit 169.8 pm bzw. 145.8 pm ähnliche Werte für die entsprechenden Bindungen (RHF-Methode, Basissatz 6-31+G*). Außerdem berechneten sie die Schwingungsfrequenzen des Fluorosulfitions. Die erhaltene Zuordnung der Banden stimmte mit der von Seel und Boudier überein, obwohl diese von einer normalen S–F-Einfachbindung ausgegangen waren.

Neben diesen Arbeiten wurden auch zwei Einkristallstrukturanalysen von Fluorosulfiten großer Molekülkationen (Zhu, Huang, Wu¹⁵, 1994, (Difluoromethyl)triphenylphosphoniumfluorosulfit; Kuhn et al.¹⁶, 1996, 2-Fluor-1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazoliumfluorosulfit) vorgestellt, die jedoch für die Aufklärung der strukturellen Parameter des Fluorosulfitanions keinen Fortschritt brachten, da die Anionen in beiden Verbindungen fehlgeordnet sind.

Neben SF₄ ist bisher keine Schwefel(IV)spezies mit vierfach koordiniertem Schwefel charakterisiert. Das formal durch Austausch eines Fluoridliganden von SF₄ durch ein Oxidion entstehende Trifluorosulfitanion SOF₃[−] wurde zweimal erwähnt. Garber und Ault erhielten 1983 Infrarotspektren von einer Spezies, die sie nach Koverdampfung von CsF und SOF₂ in einer Argonmatrix fanden. Sie identifizierten sie als ein Ionenpaar Cs⁺SOF₃[−], wobei die Banden unter Annahme von C_s-Symmetrie zugeordnet werden konnten. 1985 gaben Larson und McMahan einen weiteren Hinweis auf die Möglichkeit der Existenz von Trifluorosulfitsalzen. Sie bestimmten die Gasphasenfluoridaffinität von Thionylfluorid zu 37.4 kcal/mol, die danach nur wenig kleiner als die von COF₂ (42.6 kcal/mol), PF₃ (40.2 kcal/mol) oder SiMe₃F (38.2 kcal/mol) ist. Von diesen Molekülen sind jedoch Fluoridaddukte bekannt (MCOF₃, M = K¹⁷, Rb¹⁷, Cs¹⁷, TAS (Tris(dimethylamino)sulfonium)¹⁸; NMe₄PF₄¹⁹; TAS⁺SiMe₃F₂^{−20}), so dass die Darstellung eines Trifluorosulfitsalzes mit einem stark basischen Fluorid möglich erscheint.

Die Chemie von Tellur(IV) ist weitaus umfangreicher als die von Schwefel(IV). Die Gründe hierfür sind zum einen die niedrigere Elektronegativität von Tellur (2.0, Allred/Rochow⁴), die auch mit Chlor, Brom und Iod stabile Tellur(IV)verbindungen erlaubt, zum anderen die größere Stabilität von Tellur(IV)verbindungen gegenüber Oxidationsmitteln. Insbesondere die Koordinationschemie von Tellur(IV) ist bemerkenswert vielfältig. Es werden Koordinationszahlen von drei bis sechs realisiert (z. B. K₂TeO₃²¹, TeO₂²², KTeF₅²³, Rb₂TeCl₆²⁴).

Besonders interessant ist dabei die Säure-Base-Chemie von Tellurdioxid, dem Homologen von Schwefeldioxid. α -Tellurdioxid²² (Paratellurit) bildet eine dreidimensionale Raumnetzstruktur aus, die eine verzerrte Rutilvariante darstellt. Die Koordination der Telluratome erfolgt pseudo-trigonal-bipyramidal durch vier Sauerstoffatome. Bei der Reaktion von TeO_2 mit Oxidbasen wie K_2O wird die Koordinationszahl am Tellur(IV) sukzessive von vier auf drei reduziert. In $\text{K}_2\text{Te}_4\text{O}_9$ und $\text{K}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ ²⁵ treten sowohl dreifach als auch vierfach koordinierte Telluratome auf, während die Telluratome im pseudotetraedrischen TeO_3^{2-} -Anion von K_2TeO_3 ²³ nur noch Koordinationszahl drei aufweisen. Diese Verringerung der Koordinationszahl bei Reaktion mit Oxidendonoren ist in der Chemie der sauren Nichtmetalloxide ungewöhnlich. Nur Arsenpentoxid^{26, 27}, welches sowohl vierfach als auch sechsfach koordinierte Arsenatome aufweist, reagiert mit Oxidendonoren zu Arsenaten(V), die nur AsO_4 -Tetraeder enthalten. Ein weiteres charakteristisches Merkmal der Oxochemie von Tellur(IV) ist das Auftreten von sekundären Bindungen. Die Verzerrung von Paratellurit gegenüber dem Rutil-Typ führt dazu, dass zwei Oxidliganden deutlich vom Telluratom weggerückt sind. Dennoch ist ihr Abstand zum Telluratom wesentlich kleiner als der Van-der-Waals-Abstand. Diese zusätzlichen bindenden Wechselwirkungen treten vor allem in solchen Verbindungen auf, in denen der anionische Strukturteil polymeren Aufbau besitzt.

Im Gegensatz zu den Oxidaddukten von Tellurdioxid ist über die Fluoridaddukte nur sehr wenig bekannt. 1973 berichteten Milne und Moffett²⁸ über die Verbindungen $\text{Rb}_2\text{TeO}_2\text{F}_2$ und $\text{Cs}_2\text{TeO}_2\text{F}_2$, die sie durch Zusammenschmelzen des entsprechenden Alkalimetallfluorids mit Tellurdioxid im molaren Verhältnis 2:1 erhielten. Wegen der ähnlichen Pulverdiffraktogramme und Infrarotspektren wurden diese Verbindungen als isotyp angesehen. Die Infrarotspektren ließen sich unter der Annahme eines diskreten C_{2v} -symmetrischen $\text{TeO}_2\text{F}_2^{2-}$ -Ions zwanglos interpretieren. Milne²⁹ stellte 1978 auch das einfache Fluoridaddukt KTeO_2F durch Zusammenschmelzen von Kaliumfluorid und Tellurdioxid her, seine Charakterisierung beschränkte sich jedoch auf die Analyse des Infrarotspektrums, aus dem er auf das Vorliegen starker Fluorverbrückung im anionischen Teilgitter schloss. Mangels Kristallstrukturanalysen fehlte es aber bislang an zuverlässigen, vor allem aber quantitativen Aussagen über die Geometrie sowohl des zum Fluorosulfit homologen TeO_2F^- - als auch des $\text{TeO}_2\text{F}_2^{2-}$ -Ions. Andere Fluorooxoanionen von Tellur(IV) wurden bisher ebenfalls nur wenig untersucht. Das zum wohlbekannten Pentafluorotellurat(IV) isoelektronische Tetrafluorooxotellurat(IV)anion TeOF_4^{2-} liegt laut Milne und Moffett²⁸ in den Verbindungen K_2TeOF_4 und Cs_2TeOF_4 vor. Diese Verbindungen sollen strukturell analog K_2SbF_5 aufgebaut sein, und die Schwingungs-

spektren lassen sich unter der Annahme eines pseudooktaedrischen C_{4v} -symmetrischen Molekülanions erklären. Daneben berichteten Kokunov et al.^{30, 31} über die Verbindung $KTeOF_3$, die sie durch Zugabe einer konzentrierten Lösung von Kaliumfluorid in Wasser zu einer Aufschlammung von Tellurdioxid in 40%iger wässriger Flusssäure auskristallisierten. Laut Einkristallstrukturanalyse soll die Verbindung diskrete, pseudo-trigonal-bipyramidale $TeOF_3^-$ -Ionen enthalten. Da die Strukturlösung jedoch sowohl röntgenografisch als auch strukturell nicht befriedigt, erscheint die Identität der Verbindung unsicher.

Ziel dieser Arbeit ist es, die Kenntnisse über die Fluorooxoanionen von Schwefel(IV) und Tellur(IV) zu erweitern. Besonderes Augenmerk liegt dabei auf der Untersuchung der Alkali-metallfluorosulfite, um mittels Röntgenstrukturanalysen die Abmessungen des Fluorosulfitions zu bestimmen und damit die Kontroverse über die Bindungsverhältnisse in diesem komplexen Anion zu entscheiden. Weiterhin soll versucht werden, das Trifluorosulfitanion in Substanz zu fassen und mittels Röntgenstrukturanalysen die Struktur dieser Spezies zu bestimmen.

Einen zweiten Schwerpunkt bildet die Untersuchung der Fluoridaddukte von Tellurdioxid mit dem Ziel ihrer Strukturaufklärung. Damit soll nicht nur der Vergleich mit den homologen Schwefel- und Selenverbindungen ermöglicht werden, sondern auch das Koordinationsverhalten von Tellur bei Fluoridzugabe zum Tellurdioxidnetzwerk aufgeklärt werden. Die Alkali-metalltetrafluorooxotellurate(IV) sollen einkristallin dargestellt werden, um quantitative Daten zu den Abmessungen dieses Anions zu erhalten. Schließlich soll die Kristallstruktur von $KTeOF_3$ überprüft werden.

II Allgemeiner Teil

1. Arbeiten unter Inertgasatmosphäre

Da die meisten verwendeten Edukte und die dargestellten Substanzen hygroskopisch sind, muss ihre Handhabung unter Inertgas erfolgen.

1.1 Schutzgasanlage, Arbeiten mit Schwefeldioxid

Die Präparation wurde unter Verwendung einer Standardschutzgasanlage aus Duranglas mit teflondichteten Ventilen (Fa. Young, Acton, GB) durchgeführt. Das Feinvakuum (10^{-3} mbar) wurde mit einer zweistufigen Drehschieberölpumpe RV5 (Fa. Edwards, Crawley, GB) erzeugt, die Druckanzeige erfolgte mittels eines Pirani-Druckmessgerätes (Fa. Leybold Vakuum GmbH, Köln). Zwischen Anlage und Pumpe wurde eine mit flüssigem Stickstoff eingekühlte Kühlfalle geschaltet.

Das verwendete Argon (Reinheit ca. 5.0, durch Verdampfung von Flüssigargon) wurde zur Entfernung von Restverunreinigungen über Silicagel, Kaliumhydroxid, Molekularsieb 300 pm und Sicapent sowie abschließend über 700 °C heißen Titanschwamm geleitet.

Schliffverbindungen wurden mit Ramsayfett (mittelviskos, Dampfdruck 10^{-4} mbar bei 20 °C, Fa. Leybold Vakuum GmbH, Köln) bzw. bei Handhabung aggressiver Gase mit perfluoriertem Fett (Kel-®F 90, Fa. Carl Roth GmbH + Co, Karlsruhe) gedichtet.

Arbeiten mit Schwefeldioxid wurden an einer modifizierten Schutzgasanlage durchgeführt, die ein Vorratsgefäß zur Schwefeldioxidlagerung besitzt. Dieses ist über ein Ventil mit dem Schutzgasstrang der Vakuumanlage verbunden. Zur Kontrolle des Drucks ist im Schutzgasstrang ein Federmanometer (Fa. Leybold Vakuum GmbH, Köln) eingebaut. Zur Befüllung des Schwefeldioxidvorratsgefäßes dient ein zweites Ventil, an das über einen mit Sicapent gefüllten Trockenturm die Schwefeldioxiddruckflasche angeschlossen ist. Die Befüllung erfolgt durch Einkühlen auf -78 °C unter ständiger Druckkontrolle. Das Schwefeldioxid wird über Calciumhydrid bei Raumtemperatur unter seinem eigenen Dampfdruck (ca. 4 bar) gelagert. Bei Bedarf kann daraus Schwefeldioxid schnell in ein gekühltes Reaktionsgefäß einkondensiert werden.

Arbeiten wie das Trocknen von Edukten, das Portionieren von Reaktionsprodukten oder Umsetzungen in/mit Schwefeldioxid wurden in Standardschlenkrohren durchgeführt, die über Schliffverbindungen an die entsprechenden Schutzgasanlagen angeschlossen wurden.

1.2 Handschuhkästen

Das gleichzeitige Einwiegen mehrerer hygroskopischer Substanzen, die Suche von Einkristallen und das Erstellen von Presslingen erfolgte in argongefüllten Handschuhkästen (Fa. M. Braun, Garching), deren Atmosphäre durch ständiges Umwälzen über Molekularsieb 400 pm sowie erhitzte Kupferwolle gereinigt wurde. Die Reinheit der Atmosphäre wurde über Wasser- und Sauerstoffsensoren ständig kontrolliert (H_2O : < 0.1 ppm, O_2 : < 1 ppm).

1.3 Festkörperreaktionen in Silbertiegeln

Die Festkörperreaktionen wurden in Silbertiegeln von 7 mm Innendurchmesser statt. Das Eduktgemisch wurde dazu im Handschuhkasten zu Presslingen (Durchmesser 6 mm) verdichtet, in einen Silbertiegel überführt und dieser mit einem konischen Stopfen fest verschlossen. Der verschlossene Tiegel wurde an der Schutzgasanlage unter Argon in ein Duranglasrohr (Durchmesser 16 mm) eingeschmolzen. Die Reaktionen wurden in Röhrenöfen (Fa. HTM Reetz, Berlin) durchgeführt.

Nach Ende der Reaktion wurde der Tiegel im Argongegenstrom geöffnet und der Inhalt zur weiteren Manipulation in ein Schlenkrohr überführt.

2. Röntgenbeugungsuntersuchungen

2.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Röntgenpulveruntersuchungen wurden mit einem automatischen Pulverdiffraktometer StadiP (Fa. STOE & Cie., Darmstadt) durchgeführt. Verwendet wurde an einem gebogenen Germaniumkristall monochromatisierte $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$ -Strahlung. Für Routineuntersuchungen wurde ein gebogener ortsempfindlicher Detektor mit einem erfassten Winkelbereich von ca. 38° verwendet. Präzisionsmessungen wurden mit einem linearen ortsempfindlichen Detektor mit einem erfassten Winkelbereich von ca. 6° durchgeführt, als externer Standard diente Silicium. Die Auswertung der Diffraktogramme erfolgte mit dem Programmpaket WinXPow (Fa. STOE & Cie, Darmstadt).

Zur Durchführung von Röntgenpulveruntersuchungen wurden alle luftempfindlichen Substanzen unter Argon in Glaskapillaren geeigneten Durchmessers eingeschmolzen und im Debye-Scherrer-Modus vermessen. Luftunempfindliche Substanzen wurden mit etwas Siliconfett

(Baysilone, mittelviskos, Fa. Bayer, Leverkusen) in geeigneter Schichtdicke auf Mylarfolie aufgebracht und im Transmissionsmodus vermessen.

Zur Detektion von Phasenumwandlungen unterhalb Raumtemperatur wurden mit einer Guinier-Simon-Tieftemperaturkammer Fahraufnahmen im Bereich von 25 bis -180 °C angefertigt. Als Detektor dienten Image Platten (Fa. Fuji, Japan), welche mit einem Lesegerät BAS-1800 (Fa. Fuji, Japan), angesteuert durch das Programm BASReader (beta-Version 2.13f, Fa. Raytest Isotopenmessgeräte GmbH, Straubenhardt), ausgelesen wurden. Die Bearbeitung der Bilder erfolgte mit dem Programmpaket AIDA (Fa. Raytest Isotopenmessgeräte GmbH, Straubenhardt).

Pulverdiffraktogramme bei konstanter tiefer Temperatur wurden am Pulverdiffraktometer StadiP mit linearem Detektor (s. o.) aufgenommen. Die Kühlung der Kapillaren (bis ca. -120 °C) erfolgte mit einem Oxford Cryostream 597 (Fa. Oxford Cryosystems, Oxford, GB).

Pulverdiffraktogramme bei konstanter hoher Temperatur wurden am Pulverdiffraktometer StadiP mit linearem Detektor (s. o.) aufgenommen. Die Heizung der Probenkapillaren erfolgte mit dem Heizzusatz zum Pulverdiffraktometer (Fa. STOE & Cie., Darmstadt).

2.2 Einkristallmethoden

Einkristalle wurden vor der Aufnahme von Datensätzen auf Präzessionsgoniometern (Fa. Huber, Rimsting) durch Laue- und Schichtaufnahmen auf ihre Qualität hin untersucht.

Die Datensammlungen erfolgten auf verschiedenen automatischen Diffraktometern unter Verwendung der zugehörigen Steuerungssoftware. Folgende Diffraktometer kamen zur Anwendung: Smart CCD und P4 (beide Fa. Bruker AXS, Karlsruhe), CAD4 (Fa. Enraf-Nonius, Delft, Niederlande), Stadi4 und IPDS (beide Fa. STOE & Cie., Darmstadt).

Tieftemperatureinkristallmessungen wurden am Stadi4 im Stickstoffkaltgasstrom (bis -150 °C) sowie am IPDS unter Verwendung einer analogen Kühleinrichtung (bis -180 °C) durchgeführt.

Absorptionskorrekturen wurden teils numerisch, teils (semi)empirisch durchgeführt; die verwendeten Programme sind jeweils in den Tabellen zu den Einkristalluntersuchungen angegeben.

Strukturlösung und -verfeinerung erfolgte mit den Programmen des Pakets SHELX-97³².

3. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Infrarotspektren wurden mit einem FT-IR-Spektrometer IFS113v (Fa. Bruker, Karlsruhe) unter Verwendung eines DTGS-Detektors aufgenommen. Die Proben wurden als KBr-, CsBr- bzw. CsI-Presslinge vermessen.

Raman-Spektren wurden mit einem LABRAM-System (Fa. Jobin Yvon, Edison, New Jersey, USA) aufgenommen (Halbleiterlaser, 784.7 nm, bzw. He/Ne-Laser, 632.8 nm). Die Proben wurden dazu unter Argon in Quarzglaskapillaren (Durchmesser 1 mm) eingeschmolzen.

Die Aufstellung von Erwartungsspektren wurde anhand der bekannten Formeln für die entsprechenden Punktgruppen durchgeführt³³.

4. Thermische Untersuchungen

Gekoppelte Differenzthermoanalyse/Thermogravimetrie-Untersuchungen unter gleichzeitiger massenspektrometrischer Analyse der Gasphase wurden mit einer DTA/TG-Kombination STA 409 (Fa. Netzsch, Selb; Temperaturbereich: 20 bis 800 °C) und einem durch Skimmerkopplung angeschlossenen Quadrupolmassenspektrometer QMS421 (Fa. Balzers, Wetzlar) durchgeführt. Als Probengefäße dienten Korundtiegel mit Deckel.

5. Festkörper-NMR-Spektroskopie

Festkörper-Kernresonanzuntersuchungen wurden mit einem 400 MHz-Spektrometer DSX-400WB (Fa. Bruker, Karlsruhe) durchgeführt. Für die temperaturabhängigen ¹⁹F-Untersuchungen wurde ein 2.5 mm CP-MAS-Probenkopf (x-Kanal: 100 bis 160 MHz, y-Kanal: 400 MHz, getunt auf 360 MHz) verwendet, der Messungen im Temperaturbereich von -120 bis 150 °C erlaubt.

III Spezieller Teil

1. Edukte

Alkalimetallfluoride MF (M = Na, K, Rb, Cs)

Die Alkalimetallfluoride (NaF: p. a., > 99%, Merck, Darmstadt; KF: p. a., > 99%, Merck, Darmstadt; RbF: 99.9 %, Aldrich, Milwaukee, USA; CsF: 99.9 %, Aldrich, Milwaukee, USA) wurden vor Verwendung fein gepulvert und im Feinvakuum 16 h bei 200 °C getrocknet. Die Wasserfreiheit wurde anhand der Infrarotspektren überprüft.

Tetramethylammoniumfluorid NMe₄F

Tetramethylammoniumfluorid wurde in Anlehnung an die Vorschrift von Christe et al.³⁴ durch Umsetzung von Tetramethylammoniumhydroxid und Flusssäure in wässriger Lösung dargestellt:

12 g Tetramethylammoniumhydroxid Pentahydrat (purum, ca. 97 %, Fa. Fluka, Buchs, Schweiz) wurden in einem 250 ml-Teflonkolben in 150 ml bidestilliertem Wasser gelöst. Über ein Glasrohr wurde Argon durch diese Lösung geleitet und eine anhand verschiedener Pufferlösungen kalibrierte pH-Elektrode eingesetzt (pH 13.0 - 13.5). Mit einer Plastikspritze wurde vorsichtig so lange Flusssäure (40 %, Fa. Merck, Darmstadt) zugetropft, bis der pH-Wert um eine Einheit gesunken war. Anschließend wurde mit verd. Flusssäure (ca. 4 %) bis zum Äquivalenzpunkt (pH 8.4) titriert.

Die Lösung wurde am Rotationsverdampfer im Vakuum bis zur Trockne eingedampft, anschließend dreimal mit 50 ml absolutem Isopropanol (puriss., >99.5 %, Fa. Fluka, Buchs, Schweiz) aufgenommen und jeweils wieder zur Trockne eingedampft. Das Rohprodukt, welches noch Wasser und Isopropanol enthielt, wurde in ein Schlenkrohr überführt, im Feinvakuum langsam auf 150 °C erhitzt und bei dieser Temperatur drei Tage getrocknet. Die Trocknung war vollständig, wenn über Nacht keine Substanz mehr in der Kühlfalle ausfror.

Die Aufbewahrung erfolgte eingeschmolzen in Duranglasampullen. Das Pulverdiffraktogramm zeigt keine Reflexe von Verunreinigungen, im Infrarotspektrum sind die HF₂⁻ und NMe₄F · H₂O anzeigenden Banden nur marginal stärker als in dem von Christe et al. angege-

benen. Ob diese geringfügigen Verunreinigungen durch die Präparation der Presslinge in der Glove-Box verursacht wurden oder das Präparat tatsächlich von geringerer Reinheit als das von Christe et al. war, ließ sich nicht entscheiden.

Schwefeldioxid SO_2

Schwefeldioxid (99.98 %, Fa. Messer Griesheim GmbH, Krefeld) wurde über eine mit Sica-pent (Fa. Merck, Darmstadt) gefüllte Trockensäule geleitet und in einem Druckgefäß über Calciumhydrid (ca. 95 %, Fa. Merck, Darmstadt) aufbewahrt.

Acetonitril CH_3CN

Acetonitril (p. a., > 99.5 %, Fa. Merck, Darmstadt) wurde vor Verwendung acht Stunden mit Phosphorpentoxid unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und anschließend in ein Schlenkgefäß abdestilliert. Zur Lagerung wurde Molekularsieb 300 pm hinzugefügt.

Thionylfluorid SOF_2

Thionylfluorid wurde in Anlehnung an die Vorschrift von Kornath und Hartfeld³⁵ durch Fluoridierung von Thionylchlorid mit Natriumfluorid dargestellt.

In einem 250 ml-Dreihalskolben, ausgestattet mit Intensivkühler ($-35\text{ }^\circ\text{C}$, Umlaufkryostat Julabo FP80), Tropftrichter und Stickstoffzuleitung (Stickstoff 5.0, Fa. Westfalen AG, Münster), wurden 40 g Natriumfluorid in 120 ml Acetonitril gelöst. Die Lösung wurde zum Sieden erhitzt, dann wurden unter starkem Rühren aus dem Tropftrichter langsam 20 ml Thionylchlorid (puriss., > 99 %, Fa. Fluka, Buchs, Schweiz) zugetropft. Das entstehende Thionylfluorid entwich über den Intensivkühler. Zur Entfernung von Acetonitril, Thionylchloridfluorid und Schwefeldioxid wurde es durch eine auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlte Kühlfalle geleitet und anschließend bei $-196\text{ }^\circ\text{C}$ ausgefroren. Nach Zugabe des Thionylchlorids wurde noch zwei Stunden erhitzt, dann wurde noch im Acetonitril gelöstes Thionylfluorid durch einen leichten Stickstoffstrom in die Kühlfalle übergetrieben. Das Produkt enthielt noch Schwefeldioxid, dessen Hauptteil durch fraktionierende Destillation im Vakuum von $-112\text{ }^\circ\text{C}$ nach $-196\text{ }^\circ\text{C}$ entfernt wurde.

Restliche Spuren von Schwefeldioxid wurden durch Kondensieren auf Cäsiumfluorid, ein-stündiges Rühren bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Bildung von CsSO_2F) und Zurückkondensieren entfernt. Im Massenspektrum konnten Peaks von Schwefeldioxid und Thionylchloridfluorid nur im Bereich kleiner 1 Prozent nachgewiesen werden.

Tellurdioxid TeO_2

Tellurdioxid wurde in Anlehnung an die Vorschrift von Marshall³⁶ durch Oxidation elementaren Tellurs mit Salpetersäure und thermische Zersetzung des erhaltenen Tellur(IV)oxidhydroxidnitrats $\text{Te}_2\text{O}_3(\text{OH})(\text{NO}_3)$ dargestellt.

10 g Tellur (gepulvert, 99 %, Fa. Merck, Darmstadt) wurden in 50 ml Wasser suspendiert. Die Suspension wurde auf $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und unter ständigem Rühren langsam mit 100 ml Salpetersäure (p. a., 65 %, Fa. Mallinckrodt-Baker, Deventer, Niederlande) versetzt. Anschließend wurde die Suspension mit 45%iger Salpetersäure auf 300 ml aufgefüllt und solange bei $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt, bis eine klare, farblose Lösung entstand. Diese wurde bei $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf 100 ml eingengt. Das ausgefallene Telluroxidhydroxidnitrat wurde über eine Glasfritte G3 abgesaugt und mit wenig eiskalter, 45%iger Salpetersäure gewaschen. Typische Ausbeute dieser 1. Fraktion waren jeweils 11.2 g Telluroxidhydroxidnitrat (ca. 75 %). Das Filtrat der 1. Fraktion wurde noch einmal bei $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ eingengt, bis der Hauptteil des restlichen Tellurs sich als Telluroxidhydroxidnitrat abgeschieden hat. Diese 2. Fraktion wurde analog der 1. Fraktion behandelt (typische Ausbeute: 2.2 g Telluroxidhydroxidnitrat, ca. 15 %). Das Primärprodukt wurde im Vakuumexsiccator über Blaugel getrocknet. Die Reinheit, v. a. die Abwesenheit von Tellurdioxid, wurde anhand des Pulverdiffraktogramms überprüft. Wurden dabei Fremdphasen entdeckt, wurde das Telluroxidhydroxidnitrat noch einmal aus 45%iger Salpetersäure umkristallisiert.

Ca. 10 g des Telluroxidhydroxidnitrats wurden fein gepulvert und in einem Oxidationsrohr im Vakuum langsam auf $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhitzt. Dabei wurde der größte Teil des Wassers und der Salpetersäure abgespalten. Man erhielt ein gelbes Zwischenprodukt, welches innerhalb 0.5 h auf $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhitzt wurde, anschließend wurde der Ofen abgeschaltet. Das Produkt ist schneeweiß, Pulverdiffraktogramm und Infrarotspektrum weisen keine Anzeichen von Verunreinigungen auf. Die Aufbewahrung erfolgte in fest verschlossenen Schraubdeckelröhrchen.

Alkalimetallpentafluorotellurate(IV) $M\text{TeF}_5$ ($M = \text{K, Rb, Cs}$)

Alkalimetallfluorid und Tellurdioxid im molaren Verhältnis 1:1 wurden in einem Platintiegel vorsichtig mit Flusssäure (40%, Fa. Merck, Darmstadt) versetzt. Die Lösung wurde bis zur Trockne eingedampft und das Rohprodukt in ein PE-Fläschchen überführt, in dessen Deckel ein kleines Loch gestochen wurde. Das PE-Fläschchen wurde in ein Aufbewahrungsgefäß gestellt und dieses 16 h dynamisch evakuiert. Anschließend wurde das Produkt in ein Schlenkrohr überführt und weitere 24 h bei 100 °C getrocknet. Die Pulverdiffraktogramme und Infrarotspektren geben keine Hinweise auf Verunreinigungen.

2. Alkalimetallfluorosulfite MSO_2F ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NMe}_4$)

2.1 Problemstellung

Obwohl die Alkalimetallfluorosulfite lange bekannt und gut untersucht sind (s. Kap. I), waren die Bindungsverhältnisse im Fluorosulfitanion noch nicht geklärt. Die bisherigen Vorschläge zur Struktur des SO_2F^- -Anions basierten auf Interpretationen der Schwingungsspektren der Alkalimetallsalze bzw. auf quantenchemischen ab-initio-Rechnungen. Dabei wurden die Schwingungsspektren sowohl unter Annahme einer normalen S–F-Einfachbindung¹¹ als auch anhand einer verlängerten S–F-Bindung mit eventueller interionischer Verbrückung¹⁰ interpretiert. Die theoretischen Arbeiten sagen dagegen unisono eine lange S–F-Bindung sowie kurze S–O-Bindungen mit hohem Doppelbindungscharakter voraus^{13, 14}.

Um die Frage nach den Abmessungen des Fluorosulfitanions zu entscheiden, mussten seine strukturellen Parameter experimentell bestimmt werden. Dazu war es notwendig, Einkristalle der Verbindungen darzustellen und Röntgenstrukturanalysen durchzuführen.

2.2 Darstellung der Fluorosulfite MSO_2F ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$)

Kaliumfluorosulfit KSO_2F und Rubidiumfluorosulfit RbSO_2F wurden durch dreitägiges Rühren von Kalium- bzw. Rubidiumfluorid in flüssigem Schwefeldioxid bei $-15\text{ }^\circ\text{C}$, Abkühlen auf $-60\text{ }^\circ\text{C}$ und Abkondensieren des überschüssigen Schwefeldioxids nach $-78\text{ }^\circ\text{C}$ dargestellt. Entsprechend wurde $\beta\text{-CsSO}_2\text{F}$ durch eintägiges Rühren von Cäsiumfluorid in Schwefeldioxid dargestellt. Einkristalle der drei Verbindungen wurden durch Umkristallisation aus Acetonitril unter SO_2 -Druck im Temperaturgradienten $50 / 25\text{ }^\circ\text{C}$ innerhalb von zehn Tagen erhalten. $\alpha\text{-CsSO}_2\text{F}$ wurde durch eintägiges Tempern von $\beta\text{-CsSO}_2\text{F}$ bei $110\text{ }^\circ\text{C}$ in geschlossenen Duranglasampullen dargestellt. Einkristalle von $\alpha\text{-CsSO}_2\text{F}$ entstanden im Verlauf zweier Wochen an der Phasengrenze flüssig/gasförmig in Druckampullen, die mit Cäsiumfluorid, Schwefeldioxid und Acetonitril gefüllt waren.

Um phasenreine Proben zu erhalten, ist es notwendig, feinst gepulvertes Alkalimetallfluorid einzusetzen, da offensichtlich das oberflächlich gebildete Fluorosulfit den weiteren Angriff von Schwefeldioxid auf das eingesetzte Fluorid behindert. Die Reaktionszeiten sind umso länger, je weniger löslich das entsprechende Fluorosulfit in Schwefeldioxid ist, d. h. je kleiner die Alkalimetallkation ist.

2.3 Röntgenografische Untersuchungen bei Raumtemperatur

2.3.1 Kaliumfluorosulfit KSO_2F und Rubidiumfluorosulfit RbSO_2F

KSO_2F und RbSO_2F sind isotyp und strukturell analog KClO_3 ³⁷ aufgebaut. Die Strukturlösung gelingt problemlos in der Raumgruppe $P2_1/m$ (Nr. 11). Die Parameter der Strukturbestimmung sind in Tab. 2.1 aufgeführt, Lage- und anisotrope Auslenkungsparameter in Tab. 2.2 und 2.3. Vergleiche von gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogrammen sind in Abb. 2.1 und 2.2 dargestellt.

Tab. 2.1: Daten zu den Kristallstrukturanalysen von KSO_2F und RbSO_2F

	KSO_2F	RbSO_2F
Raumgruppe (Nr.)	$P2_1/m$ (11)	$P2_1/m$ (11)
a^a [pm]	696.2(2)	717.1(1)
b^a [pm]	566.3(1)	586.64(9)
c^a [pm]	465.8(1)	483.98(8)
β^a [°]	107.73(2)	107.144(8)
V^a [10^6 pm^3], Z	174.9(1), 2	194.56(9), 2
T [K]	293(2)	293(2)
ρ_x [g cm^{-3}]	2.320	2.877
Diffraktometer	Stadi4	Stadi4
Strahlung, λ [pm]	Mo $K\alpha$, 71.073	Mo $K\alpha$, 71.073
μ [mm^{-1}]	1.942	13.107
Scanmodus	$\omega / 2\theta$	$\omega / 2\theta$
θ_{max} [°]	75	65
gemessene Reflexe	$-11 \leq h \leq 11$ $-9 \leq k \leq 9$ $-7 \leq l \leq 7$	$-10 \leq h \leq 10$ $-8 \leq k \leq 8$ $-7 \leq l \leq 7$
Absorptionskorrektur	keine	empirisch ³⁸
Anzahl Reflexe	3976	1524
Anzahl symmetrieunabh. Reflexe	994	762
Anzahl Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	795	643
R_{int}, R_σ	0.0325, 0.0202	0.0309, 0.0344
Anzahl Parameter	28	28
$R_1 (F_o > 4\sigma(F_o)), R_1$ (alle F_o)	0.0492, 0.0340	0.0432, 0.0561
wR_2 (alle F_o), a, b^b)	0.1038, 0.0496, 0.0568	0.1255, 0.0721, 0.0943
Goodness-of-fit	1.158	1.171
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$	0.41 / $-0.60 \text{ e}^-/10^6 \text{ pm}^3$	1.05 / $-1.12 \text{ e}^-/10^6 \text{ pm}^3$

a) Gitterparameterverfeinerung von Pulverdaten anhand 31 bzw. 27 eindeutig indizierter Reflexe mit $d > 140$ bzw. 179 pm

b) Wichtung: $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = [2F_c^2 + \max(F_o^2, 0)] / 3$

Tab. 2.2: Lage- und isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} [10^4 pm^2] der Atome in KSO_2F und RbSO_2F

	Wyckoff	Lagesym.	x	y	z	U_{eq}
K	2e	m	0.28970(7)	$\frac{1}{4}$	0.1529(1)	0.0302(1)
S	2e	m	0.82862(8)	$\frac{1}{4}$	0.4242(1)	0.0305(1)
O	4f	1	0.6895(2)	0.0364(2)	0.3318(3)	0.0376(3)
F	2e	m	0.8816(3)	$\frac{1}{4}$	0.7819(4)	0.0537(5)
Rb	2e	m	0.28529(8)	$\frac{1}{4}$	0.1537(1)	0.0324(2)
S	2e	m	0.8298(2)	$\frac{1}{4}$	0.4223(4)	0.0358(3)
O	4f	1	0.6958(5)	0.0430(7)	0.3327(6)	0.0419(8)
F	2e	m	0.8750(8)	$\frac{1}{4}$	0.7645(9)	0.059(1)

Tab. 2.3: Anisotrope Auslenkungsparameter [10^4 pm^2] der Atome in KSO_2F und RbSO_2F

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
K	0.0317(2)	0.0308(2)	0.0260(2)	0	0.0057(2)	0
S	0.0287(2)	0.0307(3)	0.0349(3)	0	0.0137(2)	0
O	0.0461(7)	0.0263(5)	0.0389(6)	-0.0030(5)	0.0105(5)	-0.0028(5)
F	0.052(1)	0.0766(2)	0.0282(7)	0	0.0054(7)	0
Rb	0.0343(3)	0.0338(3)	0.0279(3)	0	0.0074(2)	0
S	0.0326(7)	0.0379(8)	0.0398(8)	0	0.0151(6)	0
O	0.053(2)	0.033(2)	0.040(2)	-0.004(1)	0.014(1)	-0.002(1)
F	0.066(3)	0.071(4)	0.033(2)	0	0.003(2)	0

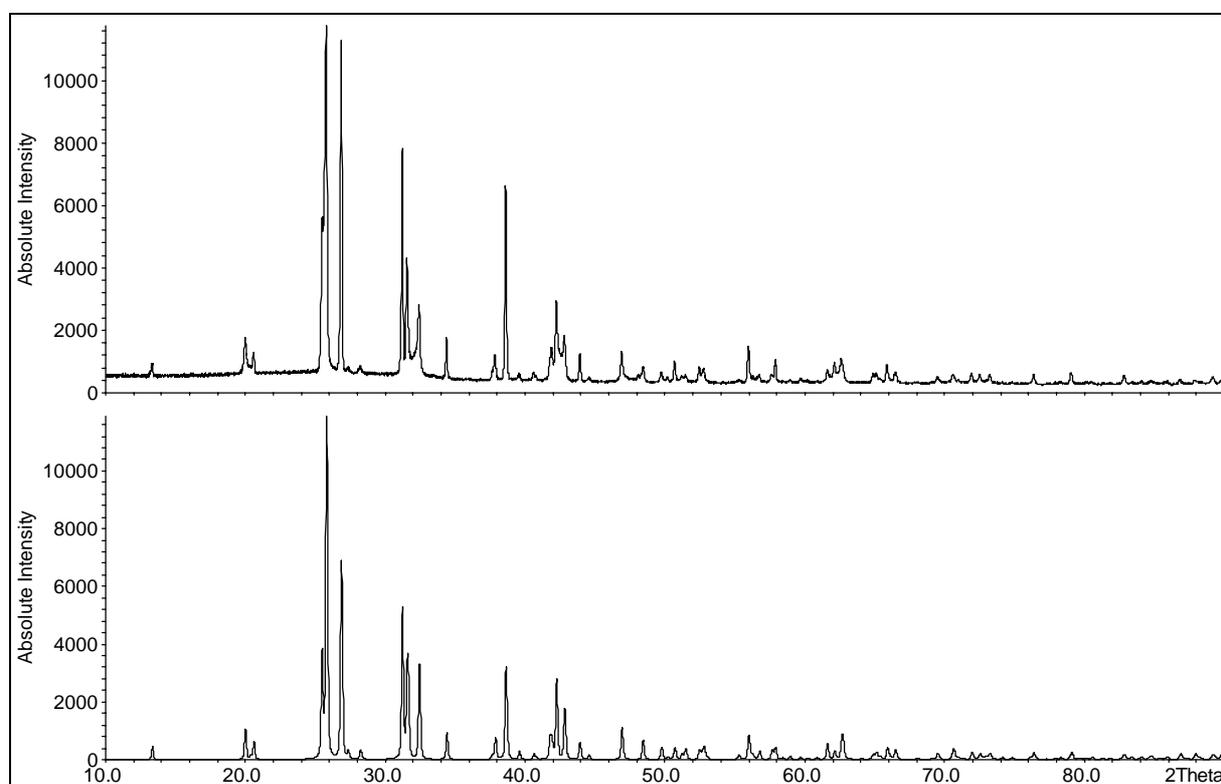


Abb. 2.1: Gemessenes (oben) und berechnetes Pulverdiffraktogramm von KSO_2F

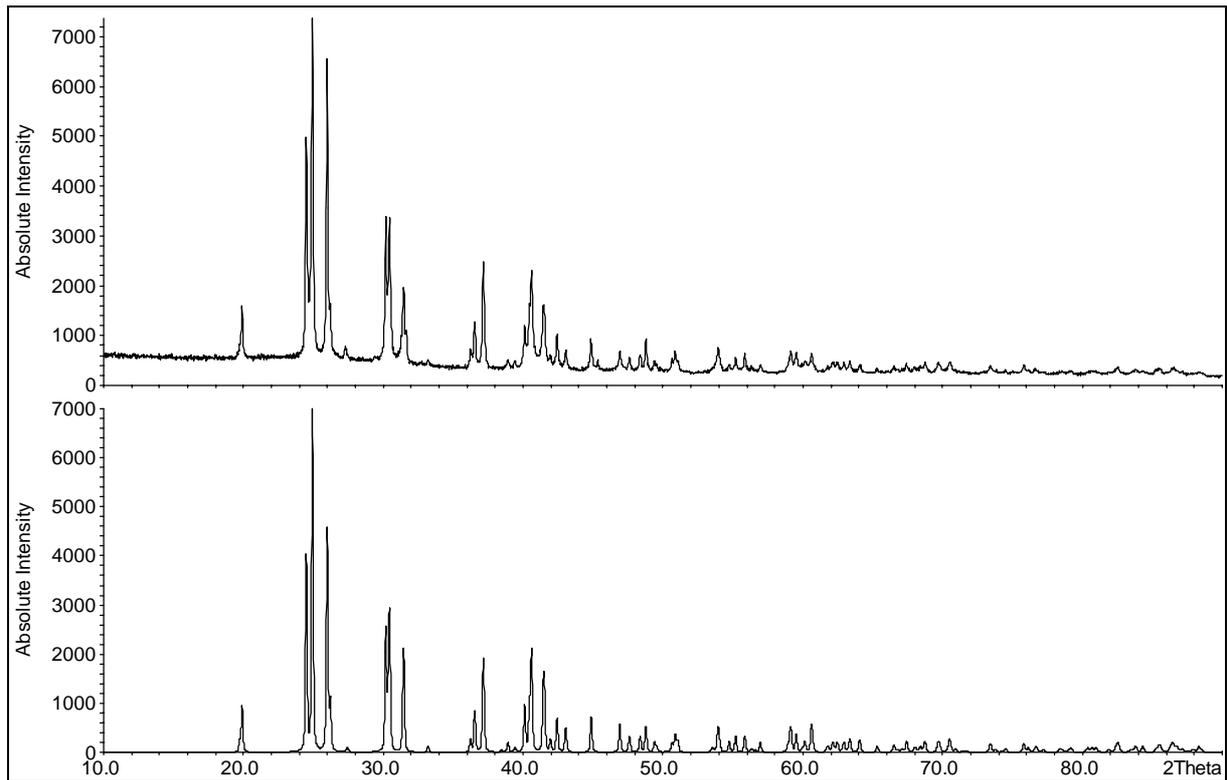


Abb. 2.2: Gemessenes (oben) und berechnetes Pulverdiffraktogramm von RbSO_2F

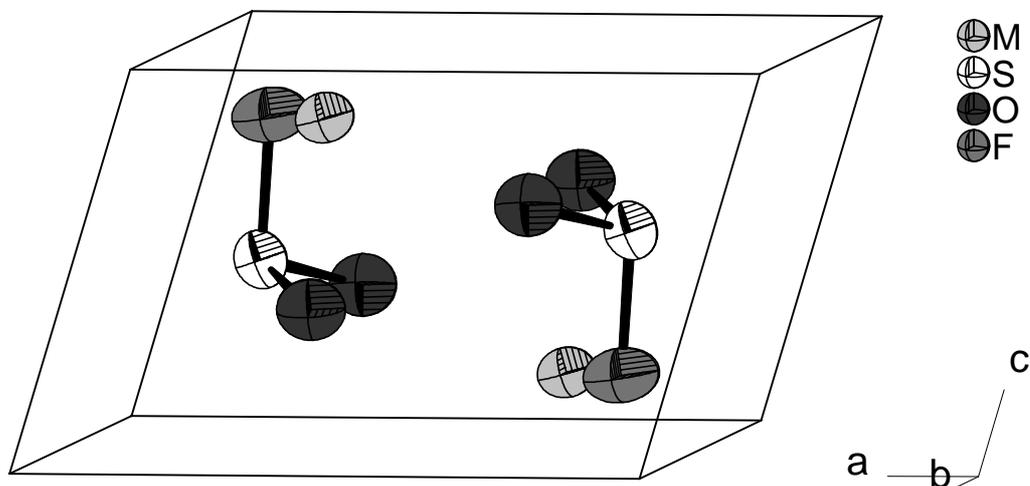


Abb. 2.3: Elementarzelle von KSO_2F (RbSO_2F analog)

Die Kristallstruktur ist aufgebaut aus Kalium- bzw. Rubidiumkationen und isolierten pseudo-tetraedrischen Fluorosulfitanionen, Abb. 2.3 zeigt die Elementarzelle (zur Diskussion der Struktur des Fluorosulfitanions s. Kap. 2.3). Die Alkalimetallkationen und die komplexen Anionen koordinieren sich gegenseitig siebenfach. Dabei wird jedes Kation von sechs

Anionen über Sauerstoff- bzw. Fluoratome koordiniert (3 einzähnig, 3 zweizähnig) sowie vom siebten Anion schwach über das Schwefelatom (s. Abb. 2.4, Tab. 2.4). Entsprechend wird jedes Anion von sieben Kationen umgeben (s. Abb. 2.5).

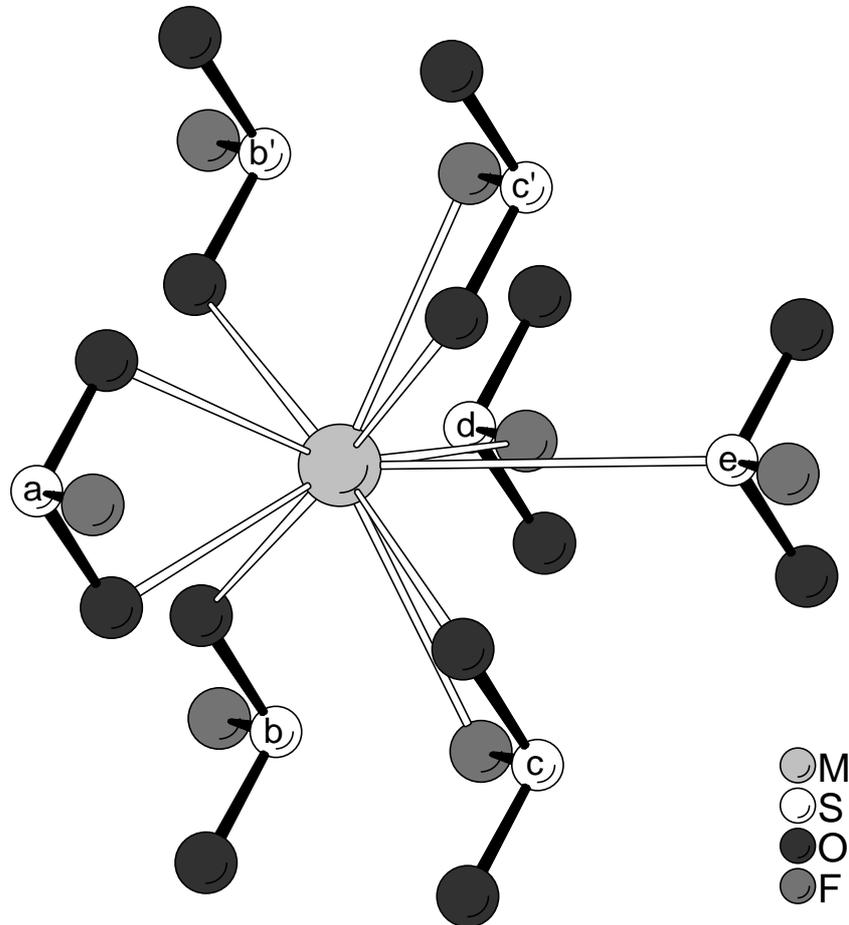


Abb. 2.4: Umgebung des Kations in KSO_2F (RbSO_2F analog)

Tab. 2.4: Ausgewählte interatomare Abstände in KSO_2F und RbSO_2F [pm]

	KSO_2F	RbSO_2F
M–O(b) (2×)	281.8(2)	294.3(6)
M–F(d)	283.8(3)	297.8(9)
M–O(c) (2×)	286.5(2)	299.4(6)
M–O(a) (2×)	291.4(2)	307.7(6)
M–F(c) (2×)	312.3(2)	322.1(4)
M–S(e)	389.5(2)	404.8(3)

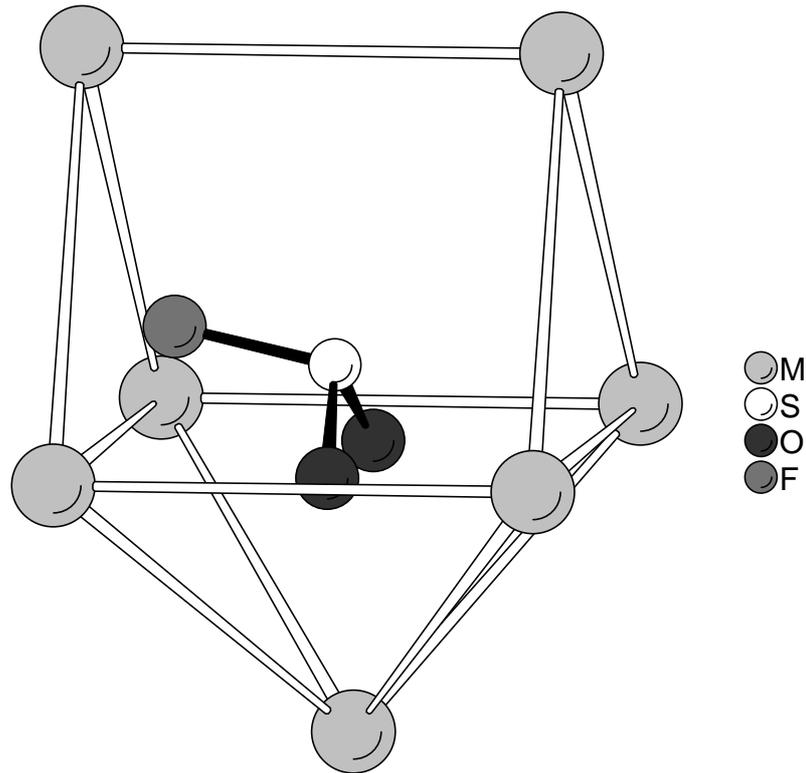


Abb. 2.5: Umgebung des Fluorosulfitanions in MSO_2F ($\text{M} = \text{K}$ bzw. Rb)

Aufgrund dieses 7:7-Koordinationsschemas kann der KSO_2F -Strukturtyp als Bindeglied zwischen NaCl- Typ (6:6) und CsCl-Typ (8:8) angesehen werden. Tatsächlich lässt sich die Struktur sowohl vom Natriumchlorid- wie auch vom Cäsiumchlorid-Typ über Gruppe-Untergruppe-Beziehungen³⁹ ableiten (s. Abb. 2.6), wenn man die Schwefelatome als Zentren der Anionen betrachtet. Dabei erfährt die Elementarzelle im letzten Schritt des Symmetrieabbaus eine erhebliche Verzerrung, bei der der Winkel β von 125.26° auf 107° verringert bzw. von 90° auf 107° aufgeweitet wird. Dies führt im Falle des Abbaus vom Natriumchlorid-Typ aus dazu, dass das siebte, über Schwefel koordinierende Anion in die Koordinationssphäre des Kations eintritt. Im Falle des Abbaus von Cäsiumchlorid aus wird durch diese Verzerrung das achte Anion aus der Koordinationssphäre des Kations entfernt. Das Auftreten dieses „AB“-Strukturtyps scheint an das Vorliegen nicht kugelsymmetrischer Anionen gebunden zu sein. Analoge Strukturen weisen neben KClO_3 ³⁷ auch Molybdomenit (PbSeO_3)⁴⁰, Scotlandit (PbSO_3)⁴¹, BaSeO_3 ⁴², BaTeO_3 ⁴³, CsH_2PO_4 ⁴⁴ und RbGeCl_3 ⁴⁵ auf. Bei den kugelsymmetrischen Anionen echter AB-Verbindungen überwiegt der Gewinn an Gitterenergie durch die höhere Koordinationszahl offenbar den Verlust, der durch größere Kation-Anion-Abstände verursacht wird. In diesem Fall wird dann der Cäsiumchlorid-Typ ausgebildet.

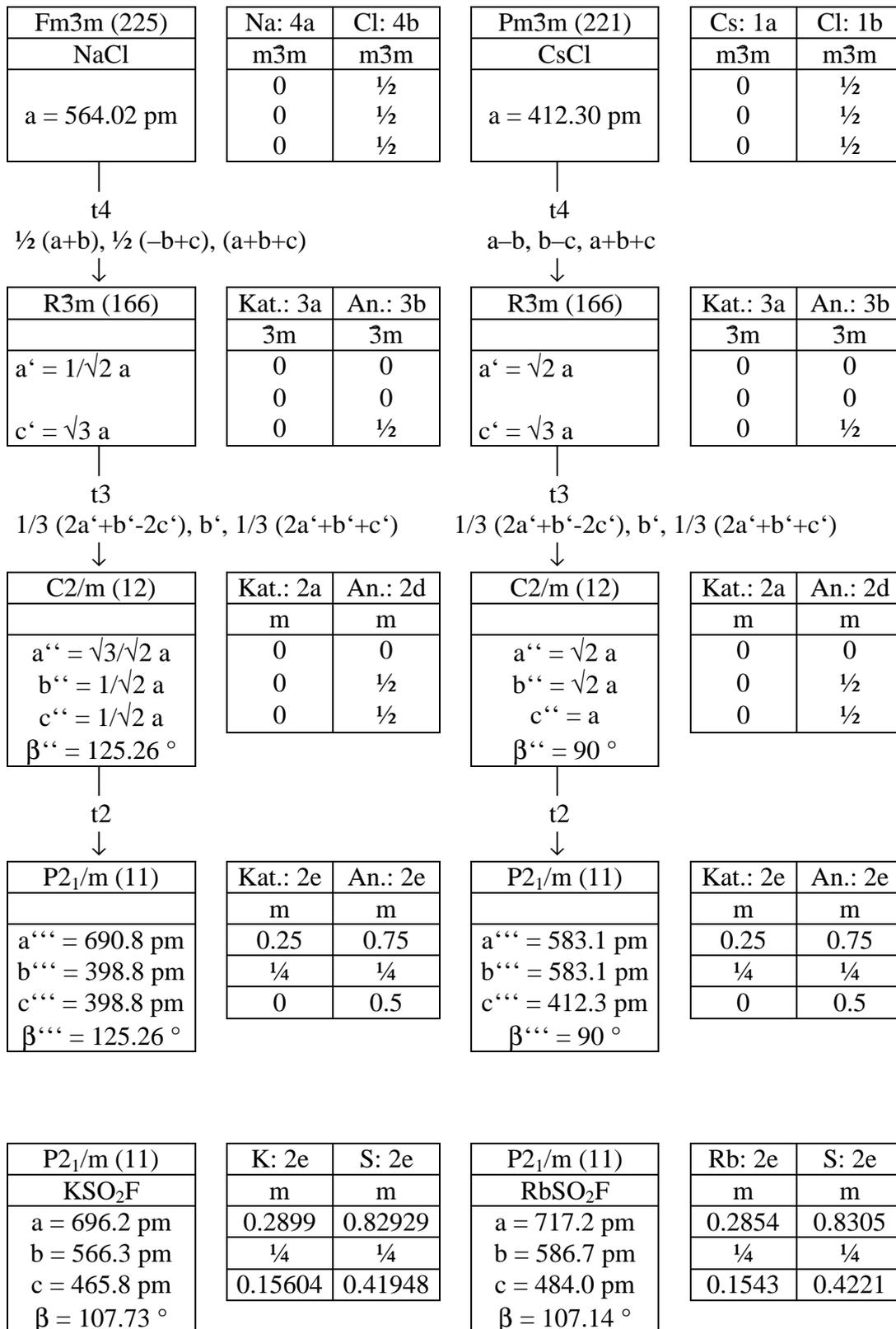


Abb. 2.6: Symmetriestammbaum zur Verwandtschaft des KSO₂F-Typs mit dem NaCl- und dem CsCl-Typ (zum Vergleich die Daten von KSO₂F und RbSO₂F)

Die Strukturbestimmungen an KSO_2F und RbSO_2F bei Raumtemperatur sind trotz der niedrigen Residualwerte und der geringen Restelektronendichten nicht völlig zufriedenstellend. So erscheinen die Auslenkungsparameter der Atome des Anions recht groß. Vor allem sollte der Auslenkungsparameter des fest gebundenen Schwefelatoms deutlich kleiner sein als der des Kations. Auch der Vergleich mit der Strukturbestimmung von KTeO_2F (s. Kap. 6) zeigt, dass dort die Sauerstoff- und Fluoratome weitaus kleinere Auslenkungsparameter aufweisen als in den Fluorosulfiten. Daneben fällt auch die nicht ganz befriedigende Übereinstimmung der Intensitäten von gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogrammen auf. Dies macht sich bei der Kaliumverbindung stärker bemerkbar als bei der Rubidiumverbindung, da bei letzterer der größte Teil der Streukraft vom Kation stammt. Textureffekte lassen sich als Grund hierfür ausschließen, da die Substanzen als feine Pulver anfallen und die Intensitäten reproduzierbar sind.

Diese Unstimmigkeiten deuten darauf hin, dass der anionische Teil der Struktur von KSO_2F und RbSO_2F einer Fehlordnung unterliegt. Erstmals postulierten Kornath et al.⁴⁶ eine solche Fehlordnung, ohne diese jedoch nachzuweisen bzw. zu charakterisieren. Die Ergebnisse der ^{19}F -FK-NMR-spektroskopischen Untersuchungen dieser Fehlordnungsphänomene sind in Kap. 2.4 dargelegt.

2.3.2 α -Cäsiumfluorosulfit und β -Cäsiumfluorosulfit

Die Daten zu den Einkristallstrukturuntersuchungen an α - CsSO_2F und β - CsSO_2F sind in Tab. 2.5 aufgeführt, die Lage- und anisotropen Auslenkungsparameter in Tab. 2.6 bis 2.9. Gemessene und berechnete Pulverdiffraktogramme sind in den Abb. 2.7 und 2.8 dargestellt.

β - CsSO_2F ist strukturell analog CsClO_3 aufgebaut. Allerdings ist die Lagesymmetrie $3m$ des Fluorosulfitanions nicht mit der eigenen C_s -Symmetrie vereinbar, so dass das Anion als auf dieser Lage fehlgeordnet beschrieben werden muß (s. Abb. 2.9). Die Struktur stellt eine Variante des Cäsiumchlorid-Typs dar. Jedes Anion ist würfelförmig von acht Kationen umgeben (s. Abb. 2.9). Umgekehrt ist auch jedes Cäsiumkation von acht Fluorosulfitionen umgeben, von denen eins dreizählig, drei zweizählig und drei einzählig über Fluor- bzw. Sauerstoffatome koordinieren (s. Abb. 2.10). Das achte Anion koordiniert schwach über das freie Elektronenpaar des Schwefelatoms. Gut zu erkennen ist hier der Zusammenhang von CsClO_3 -Typ und Perowskit-Typ.

Tab. 2.5: Daten zu den Einkristallstrukturuntersuchungen an α - und β -CsSO₂F

	α -CsSO ₂ F	β -CsSO ₂ F
Raumgruppe (Nr.)	Pnma (62)	R3m (160)
a [pm] ^{a)}	790.98(8)	659.22(6)
b [pm] ^{a)}	666.07(7)	
c [pm] ^{a)}	798.93(9)	800.50(4)
V [10 ⁶ pm ³] ^{a)} , Z	420.91(8), 4	301.27(4), 3
T [K]	293(2)	293(2)
$\rho_{R\ddot{o}}$ [g cm ⁻³]	3.408	3.571
Kristallgröße [mm ³]	0.18 × 0.13 × 0.06	0.2 × 0.2 × 0.2
Diffraktometer	STOE IPDS	Bruker AXS P4
Strahlung, λ [pm]	Mo K α , 71.073	Mo K α , 71.073
μ [mm ⁻¹]	9.150	9.588
Scantyp	Φ -Oszillation	ω -Scan
2 θ_{\max} [°]	60	70
gemessene Reflexe	-11 ≤ h ≤ 11, -9 ≤ k ≤ 9, -11 ≤ l ≤ 11	-1 ≤ h ≤ 9, -10 ≤ k ≤ 9, -12 ≤ l ≤ 12, nur -h + k + l = 3n
Anzahl Reflexe	5472	1058
Absorptionskorrektur	numerisch ⁴⁷	empirisch (ψ -Scans) ⁴⁸
T _{min} / T _{max}	0.3414 / 0.6075	
Anzahl symmetrieunabh. Reflexe	659	361
Anzahl Reflexe mit F _o > 4 σ (F _o)	581	361
R _{int} , R _{σ}	0.0291, 0.0136	0.0492, 0.0390
Anzahl Parameter / Restraints	28 / 0	19 / 1
R ₁ [F _o > 4 σ (F _o)], R ₁ (alle)	0.0157, 0.0206	0.0271, 0.0271
wR ₂ , a, b ^{b)}	0.0358, 0.0237, 0.0000	0.0671, 0.0375, 0.0000
Goof / restr. Goof	1.008 / 1.008	1.125 / 1.124
Flack-Parameter		-0.07(9)
$\Delta\rho_{\max}$ / $\Delta\rho_{\min}$	0.42 / -0.49	0.54 / -2.20

a) Gitterkonstantenverfeinerung von Pulverdaten anhand 49 bzw. 34 eindeutig indizierter Reflexe mit $d > 150$ pm bzw. $d > 109$ pm

b) Wichtung: $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = [2F_c^2 + \max(F_o^2, 0)] / 3$

 Tab. 2.6: Lage- und äquivalente Auslenkungsparameter [10⁴ pm²] der Atome in α -CsSO₂F

	Wyckoff	Lagesym.	x	y	z	U _{eq}
Cs	4c	m	0.86232(2)	¼	0.39258(2)	0.02964(7)
S	4c	m	0.4266(1)	¼	0.6176(1)	0.0371(2)
O	8d	1	0.4032(3)	0.4320(3)	0.7296(3)	0.0463(5)
F	4c	m	0.2586(4)	¼	0.5076(3)	0.0640(8)

Tab. 2.7: Anisotrope Auslenkungsparameter [10^4 pm^2] der Atome in $\alpha\text{-CsSO}_2\text{F}$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cs	0.0326(1)	0.0281(1)	0.0283(1)	0	-0.00005(8)	0
S	0.0372(4)	0.0352(5)	0.0389(4)	0	0.0088(3)	0
O	0.062(1)	0.0273(9)	0.049(1)	-0.0054(8)	-0.0134(9)	0.0009(8)
F	0.066(2)	0.080(2)	0.047(2)	0	-0.021(1)	0

Tab. 2.8: Lage- und äquivalente Auslenkungsparameter [10^4 pm^2] der Atome in $\beta\text{-CsSO}_2\text{F}$

	Wyckoff	Lagesym.	x	y	z	s. o. f.	U_{eq}
Cs	3a	3m	0	0	0.0993	0.1667	0.0348(2)
S	3a	3m	0	0	0.614(1)	0.1667	0.036(1)
O	9c	m	-0.113(2)	0.113(2)	0.719(3)	0.3333	0.050(4)
F	9c	m	0.260(6)	0.130(3)	0.688(4)	0.1667	0.035(4)

Tab. 2.9: Anisotrope Auslenkungsparameter [10^4 pm^2] der Atome in $\beta\text{-CsSO}_2\text{F}$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cs	0.0330(2)	0.0330(2)	0.0383(3)	0	0	0.01652(8)
S	0.0368(5)	0.0368(5)	0.034(4)	0	0	0.0184(3)
O	0.065(6)	0.065(6)	0.042(1)	0.000(3)	0.000(3)	0.049(6)
F	0.022(8)	0.039(5)	0.04(1)	0.003(3)	0.007(6)	0.011(4)

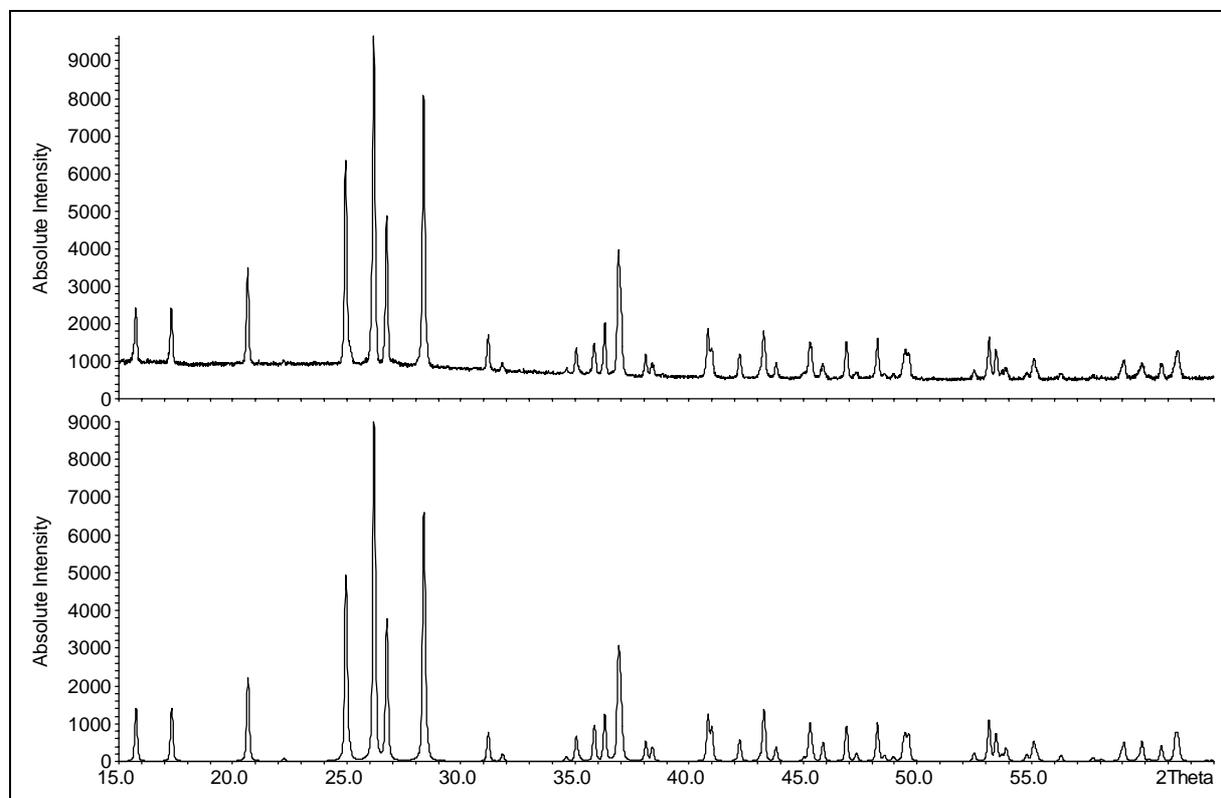


Abb. 2.7: Gemessenes (oben) und berechnetes Pulverdiffraktogramm von $\alpha\text{-CsSO}_2\text{F}$

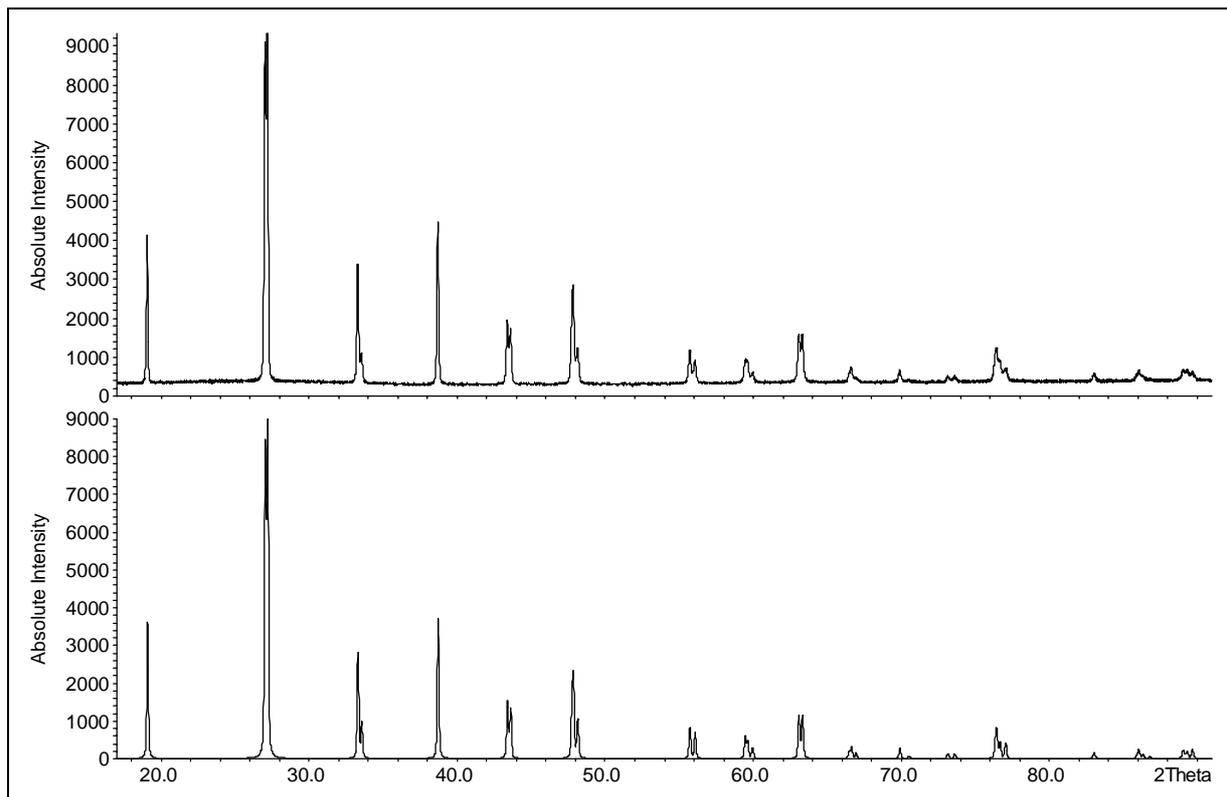


Abb. 2.8: Gemessenes (oben) und berechnetes Pulverdiffraktogramm von β -CsSO₂F

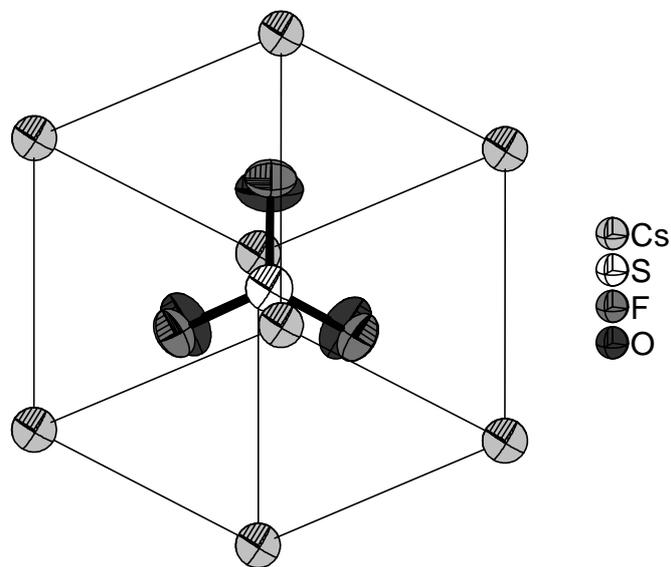


Abb. 2.9: Elementarzelle von β -CsSO₂F (rhomboedrische Aufstellung), Fluorosulfition auf Lage der Symmetrie 3m fehlgeordnet

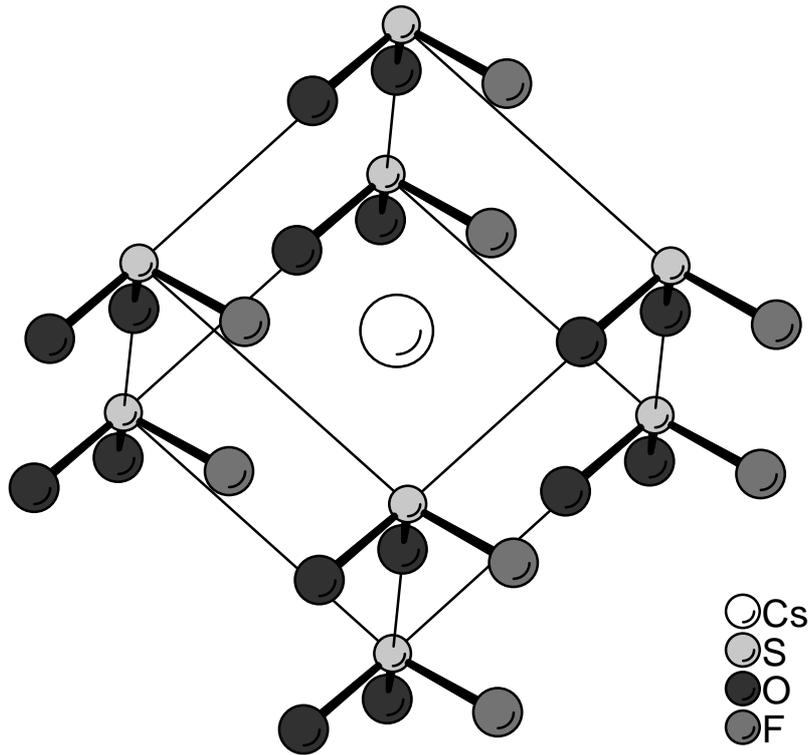


Abb. 2.10: Umgebung des Cäsiumkations durch acht SO_2F^- -Ionen in $\beta\text{-CsSO}_2\text{F}$

$\alpha\text{-CsSO}_2\text{F}$ kristallisiert analog dem Bariumsulfat-Typ. Dabei nimmt das freie Elektronenpaar des Pseudotetraeders eine auf der Spiegelebene liegende Sauerstoffposition des Sulfattetraeders von BaSO_4 ein (s. Abb. 2.11). Die Struktur ist ebenfalls gekennzeichnet durch eine 8:8-Koordination, allerdings mit unregelmäßigen Koordinationspolyedern. Jedes Cäsiumkation wird dabei von vier Anionen einzählig und von drei Anionen zweizählig über Sauerstoff- bzw. Fluoratome koordiniert. Das achte Anion koordiniert über das Schwefelatom (s. Abb. 2.12, Tab. 2.10). Entsprechend wird jedes Anion von acht Kationen umgeben, das Koordinationspolyeder kann am ehesten als ein trigonales Prisma beschrieben werden, bei dem eine Dreiecks- und eine Vierecksfläche überkappt sind (s. Abb. 2.13).

Wie bei KSO_2F und RbSO_2F sind auch bei den beiden Phasen von CsSO_2F die Strukturbestimmungen nicht restlos zufriedenstellend. Zum einen verhindert die aufgrund der Symmetrie notwendige Fehlordnung in $\beta\text{-CsSO}_2\text{F}$ eine sinnvolle Bestimmung der Bindungslängen, zum anderen treten auch bei $\alpha\text{-CsSO}_2\text{F}$ die von KSO_2F und RbSO_2F bekannten Unstimmigkeiten bezüglich der großen Auslenkungsparameter der Atome im komplexen Anion auf. Wie dort erläutert (s. Kap. 2.3.1) deutet dies auf eine Fehlordnung im anionischen Teil der Struktur

hin. In Kapitel 2.4 werden ^{19}F -FK-NMR-Untersuchungen dieser Fehlordnungphänomene beschrieben.

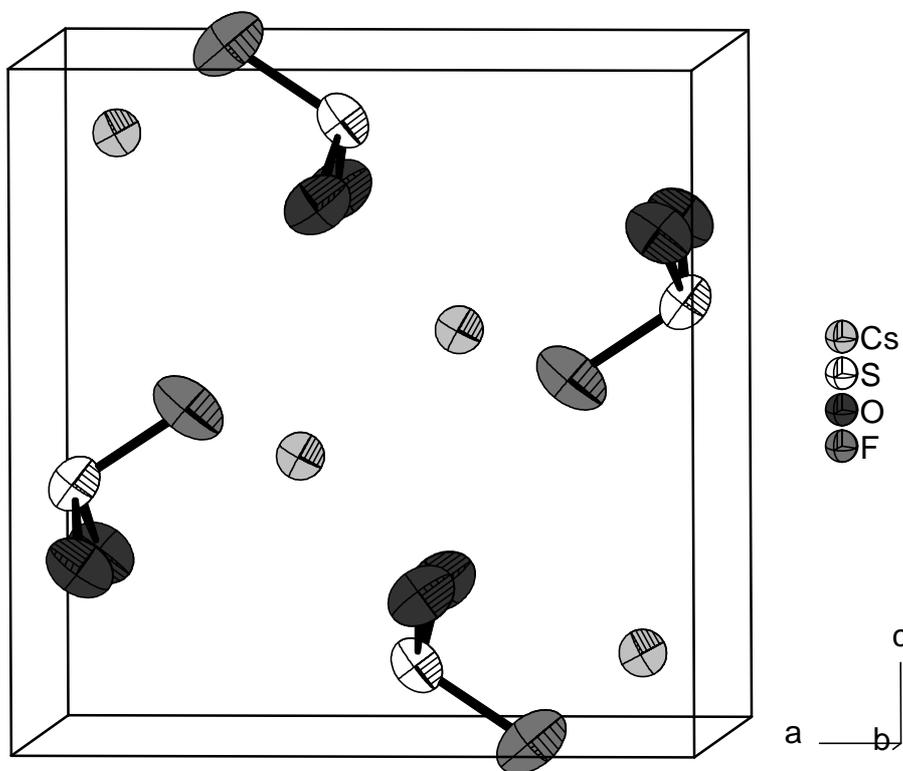


Abb. 2.11: Elementarzelle von $\alpha\text{-CsSO}_2\text{F}$

Tab. 2.10 : Ausgewählte Abstände in $\alpha\text{-CsSO}_2\text{F}$ (vgl. Abb. 2.12)

Cs–O(e) (2×)	309.8	Cs–F(d)	329.8
Cs–O(b) (2×)	314.5	Cs–F(b) (2×)	355.7
Cs–O(c) (2×)	326.4	Cs–S(a)	388.4
Cs–F(f)	327.0		

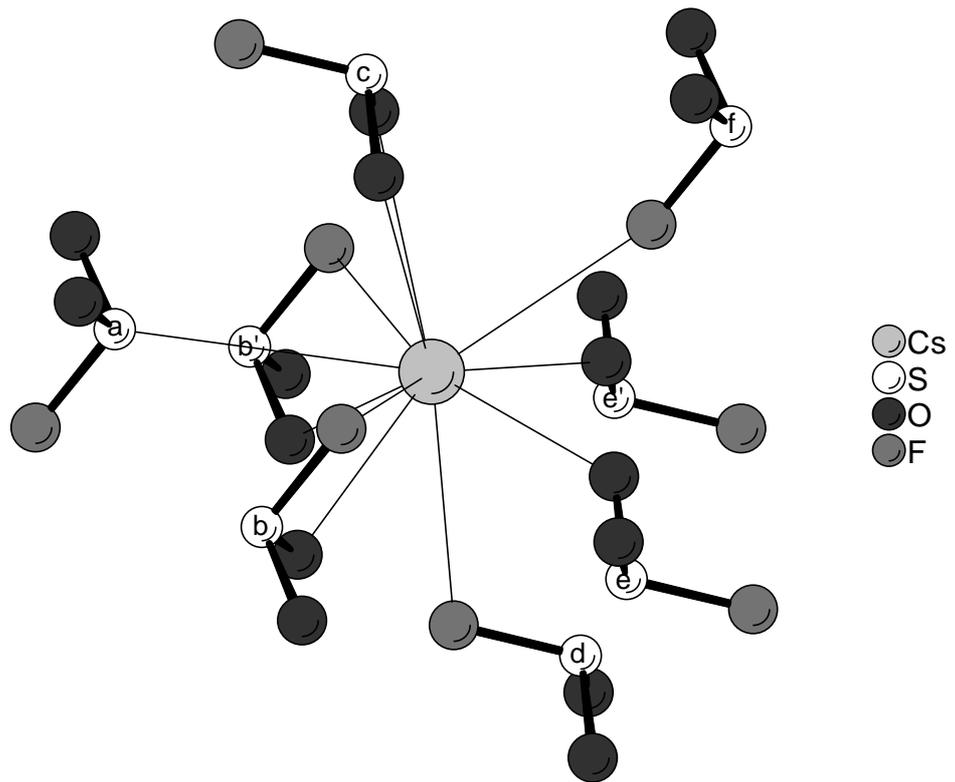


Abb. 2.12: Umgebung des Cäsiumkations durch acht SO_2F^- -Ionen in $\alpha\text{-CsSO}_2\text{F}$

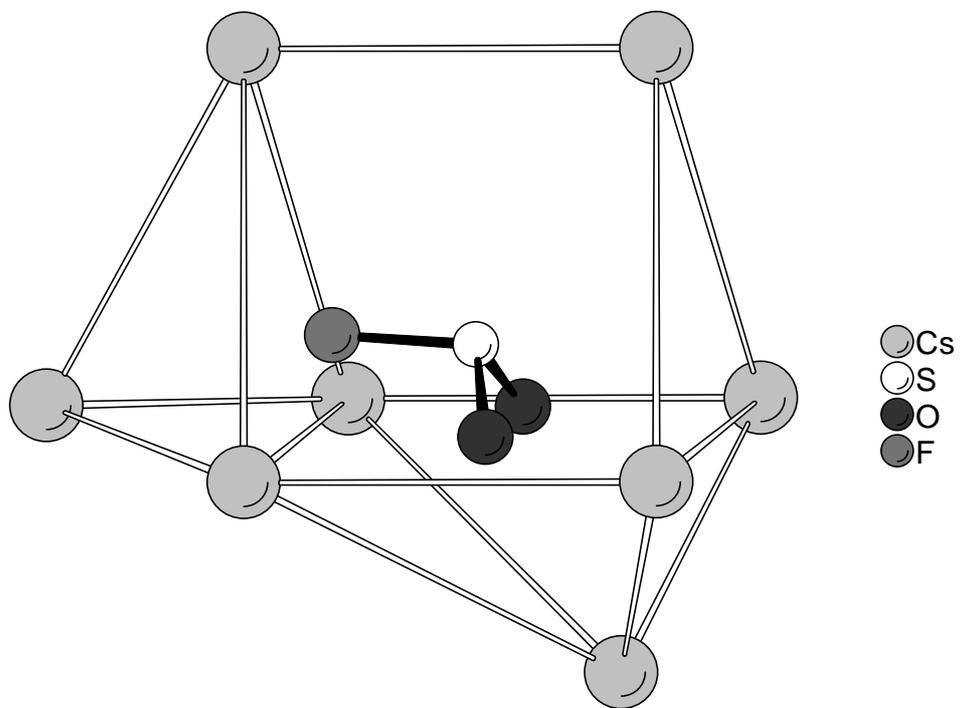


Abb. 2.13: Umgebung des Fluorosulfitanions in $\alpha\text{-CsSO}_2\text{F}$

2.3.3 Die Struktur des Fluorosulfitions

Die Abmessungen des Fluorosulfitions, wie sie aus den Strukturbestimmungen der vier Alkalimetallfluorosulfitphasen erhalten wurden, sind in Tab. 2.11 zusammengestellt. Aufgrund der symmetriebedingten Fehlordnung in β -CsSO₂F sind die Daten wegen starker Korrelation bei der Splitverfeinerung nicht diskutierbar. Die Bindungslängen und -winkel, wie sie durch Verfeinerung der übrigen drei Phasen erhalten werden, sind im Rahmen der Standardabweichungen als identisch anzusehen. Danach entspräche die S–F-Bindung mit ca. 159.5 pm einer Einfachbindung (SOF₂: 158.3 pm⁴⁹, SF₄: 154.2 und 164.3 pm⁵⁰). Die S–O-Bindungslänge betrüge ca. 152.5 pm, entsprechend einer Bindungswalenz^{51, 52} von ca. 1.4 (SO₃²⁻: 151.5 pm in K₂SO₃⁵³). Diese Werte stehen in scharfem Kontrast zu den Ergebnissen der quantenchemischen Berechnungen von Kornath et al.¹⁴, welche eine S–F-Bindungslänge von 169.8 pm und eine S–O-Bindungslänge von 145.8 pm erhielten. Da diese Rechnungen für solche kleinen Systeme von leichten Atomen als zuverlässig angesehen werden, nährte die Diskrepanz von experimentellen und berechneten Werten die Zweifel an der Güte der Strukturbestimmungen.

Zusätzlich existieren jedoch auch chemische Argumente, die die Korrektheit der röntgenografischen Ergebnisse bezweifeln lassen. Obwohl die ermittelten Bindungslängen im Vergleich zu denen der isoelektronischen Spezies SOF₂ und SO₃²⁻ nicht ungewöhnlich sind, erscheint die Verteilung der Bindungswalenzen fragwürdig. So wäre die negative Ladung bei Vorliegen einer S–F-Einfachbindung vollständig an den Sauerstoffatomen lokalisiert, was im Widerspruch zur Erfahrung bei anderen komplexen Fluorooxoanionen (z. B. TeOF₄²⁻, s. Kap. 4) und theoretischen Modellen (z. B. Elektronegativitätsausgleich nach Sanderson⁵⁴) steht. Außerdem deutet die leichte Spaltbarkeit der S–F-Bindung unter Freisetzung von SO₂ (s. Kap. 2.7) auf das Vorliegen einer schwachen (und damit langen) S–F-Bindung hin.

Tab. 2.11: Abmessungen des SOF₂⁻-Ions gemäß den Routinestrukturbestimmungen der Alkalimetallfluorosulfite

	KSO ₂ F	RbSO ₂ F	α -CsSO ₂ F	β -CsSO ₂ F
S–F [pm]	159.6(2)	159.1(5)	159.4(3)	160(4)
S–O [pm]	153.0(2)	152.9(4)	151.8(2)	154(3)
O–S–F [°]	102.7(1)	102.3(2)	102.9(1)	100.8(8)
O–S–O [°]	104.7(1)	105.0(3)	106.0(2)	93(1)

2.4 ¹⁹F-MAS-Festkörper-NMR-Untersuchungen

Das Auftreten von Fehlordnungsphänomenen in Salzen komplexer Anionen ist wohlbekannt. Die Röntgenstrukturanalyse ist als zeitlich und räumlich mittelndes Verfahren jedoch für die Charakterisierung von Fehlordnungserscheinungen ungeeignet. Allenfalls kann sie bei Auftreten von Unstimmigkeiten Hinweise auf das Vorliegen von Fehlordnungserscheinungen geben. Zum Nachweis und zur Charakterisierung ist jedoch der Einsatz lokaler Sonden notwendig. Besonders geeignet ist dabei die NMR-Spektroskopie.

Aufgrund der Inkonsistenzen, die bei den Strukturbestimmungen der Alkalimetallfluorosulfate, besonders bezüglich der Struktur des SO_2F^- -Ions, auftraten, wurden ¹⁹F-MAS-Festkörper-NMR-Spektren der vier Phasen bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen. Auf diese Weise sollten eventuell vorhandene Fehlordnungserscheinungen erkannt und charakterisiert werden.

2.4.1 Festkörper-NMR-Untersuchungen an KSO_2F und RbSO_2F

¹⁹F-MAS-FK-NMR-Spektren von KSO_2F und RbSO_2F wurden im Temperaturbereich 320 bis 214 K aufgenommen (s. Abb. 2.14). Die bei 300 bzw. 260 K auftretende Koaleszenz zeigt einen dynamischen Prozess an, dessen charakteristische Frequenz bei diesen Temperaturen der Rotationsfrequenz der Probe (hier: 10 bzw. 20 kHz) entspricht. Oberhalb der Koaleszenztemperatur wird jeweils nur ein schmales ¹⁹F-Signal beobachtet, welches im Falle von KSO_2F axialsymmetrisch, im Falle von RbSO_2F nichtaxialsymmetrisch ist. Darunter werden jeweils zwei breite Signale beobachtet, die praktisch identische Linienformen der anisotropen chemischen Verschiebung aufweisen (s. Tab. 2.12). Im Fall der Kaliumverbindung ist allerdings der Unterschied der isotropen chemischen Verschiebungen so gering, dass das Hochfeldsignal nur als Schultern der Linien des isotropen Tieffeldsignals und seiner Rotationsseitenbanden zu erkennen ist. Die Linienbreite der Signale und ihrer Rotationsseitenbanden nimmt jeweils mit sinkender Temperatur ab, was die erwartete weitere Abnahme der charakteristischen Frequenzen der Bewegungsprozesse belegt.

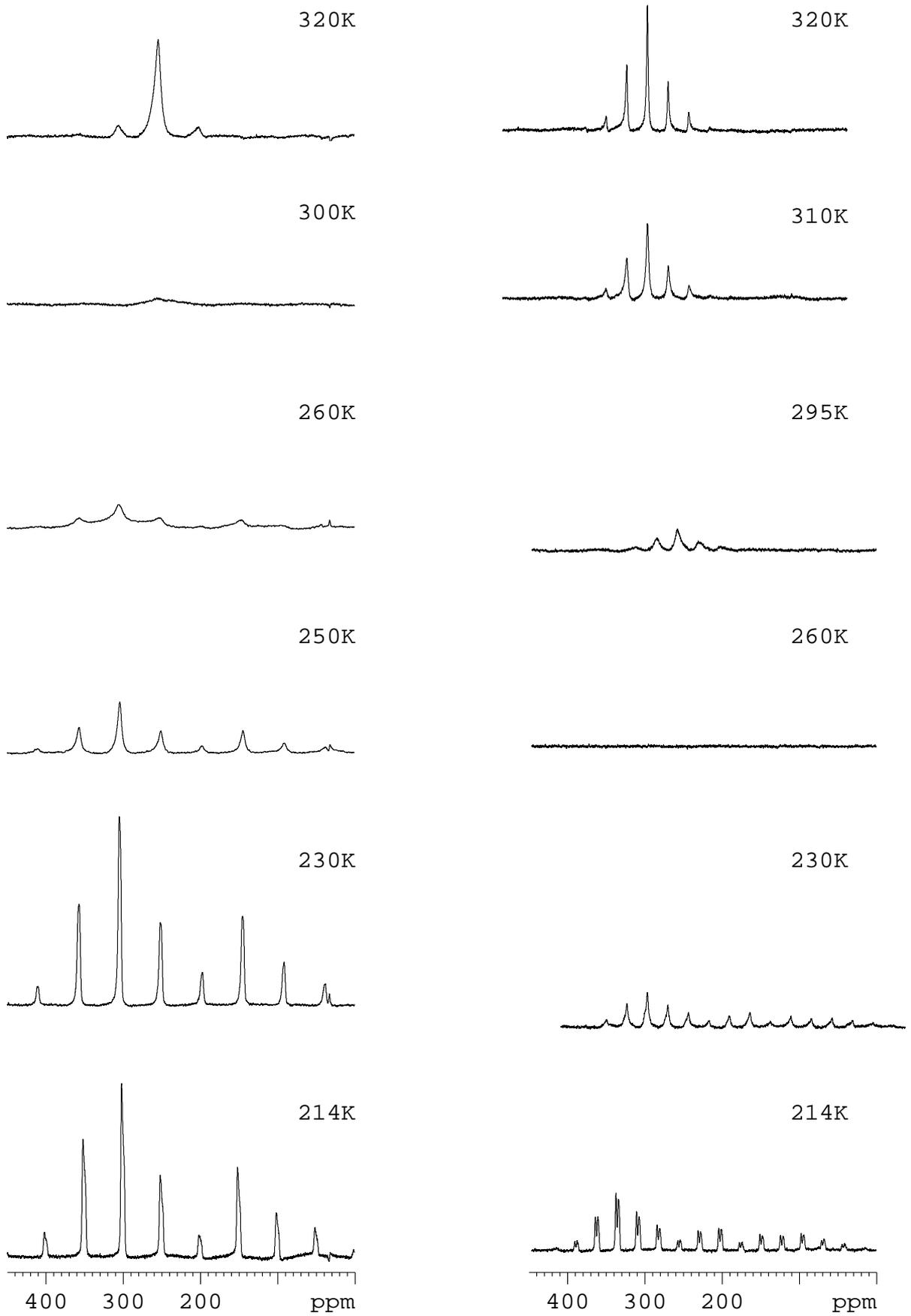


Abb. 2.14: ^{19}F -MAS-FK-NMR-Spektren von KSO_2F (links) und RbSO_2F (Rotation: 10 bzw. 20 kHz)

Tab. 2.12: Daten der Anpassungen der ^{19}F -MAS-FK-NMR-Spektren von KSO_2F und RbSO_2F

	$\delta_{\text{iso}, 1}$ [ppm]	$\delta_{\text{iso}, 2}$ [ppm]	Δ_1 [ppm]	Δ_2 [ppm]	η_1	η_2	Besetzung (200 K)	Besetzung (320 K)
KSO_2F	255	249	-226	-235	0.1	0.0	60 : 20 : 20	33 : 33 : 33
RbSO_2F	257	254	-220	-226	0.15	0.15	44 : 28 : 28	46 : 27 : 27

In Übereinstimmung mit der Pseudo- C_3 -Symmetrie des Fluorosulfitanions kann dieser dynamische Prozess unter der Annahme von 120° -Sprüngen des Anions um die Pseudo- C_3 -Achse modelliert werden. Strukturell bedeutet dies, dass neben der aus der Strukturlösung erhaltenen Lage des Anions, bei der die Spiegelebene von Anion und Kristallstruktur übereinstimmen, noch zwei weitere Ausrichtungen des Anions vorliegen. Bei diesen liegt jeweils eine der S–O-Bindungen ungefähr auf der kristallografischen Spiegelebene. Erstere Ausrichtung wird im Folgenden „kristallografische“ Orientierung genannt, letztere „fehlgeordnete“ Orientierung. Oberhalb der Koaleszenztemperatur ist der Austausch zwischen den Orientierungen schnell, es wird nur ein gemitteltetes ^{19}F -Signal beobachtet. Unterhalb der Koaleszenztemperatur liefern die „kristallografische“ und die „fehlgeordneten“ Orientierungen zwei unterschiedliche Signale bei 255 und 249 ppm (KSO_2F) bzw. 257 und 254 ppm (RbSO_2F) (die beiden „fehlgeordneten“ Orientierungen sind äquivalent). Das Signal bei tieferem Feld wurde wegen der geringeren Bandenbreiten dem „kristallografischen“ Fluoratom zugeordnet. Die fast identischen Linienformen der anisotropen chemischen Verschiebungen der beiden Signale zeigen, dass die unterschiedliche kationische Umgebung nur geringen Einfluss auf die Signalform besitzt. Die Anpassung der Spektren liefert anhand der Intensitätsverhältnisse auch die Besetzung der verschiedenen Orientierungen. Bei 214 K erhält man Verteilungen von 60:20:20 (KSO_2F) und 44:28:28 (RbSO_2F).

Unter der Annahme des 120° -Sprungmodells (s. o.) lassen sich alle Spektren simulieren. Als Parameter der Simulation erhält man die Besetzung der verschiedenen Orientierungen und die Austauschfrequenzen. Für den Fall von RbSO_2F sind die gemessenen und die simulierten Spektren sowie die berechneten Austauschfrequenzen in Abb. 2.15 dargestellt. Trotz des schnellen Austauschs ergibt sich hier bei 320 K eine Bevorzugung der „kristallografischen“ Lage (46:27:27). Bei KSO_2F dagegen sind die drei Orientierungen des Anions bei 320 K gleichmäßig besetzt. Die Simulationen zeigen, dass bei 214 K die Austauschfrequenzen so niedrig ist, dass die Art der Fehlordnung bei dieser Temperatur als statisch angesehen werden muss. Eine Simulation der Spektren unter der Annahme freier Rotation des Anions gelingt nicht.

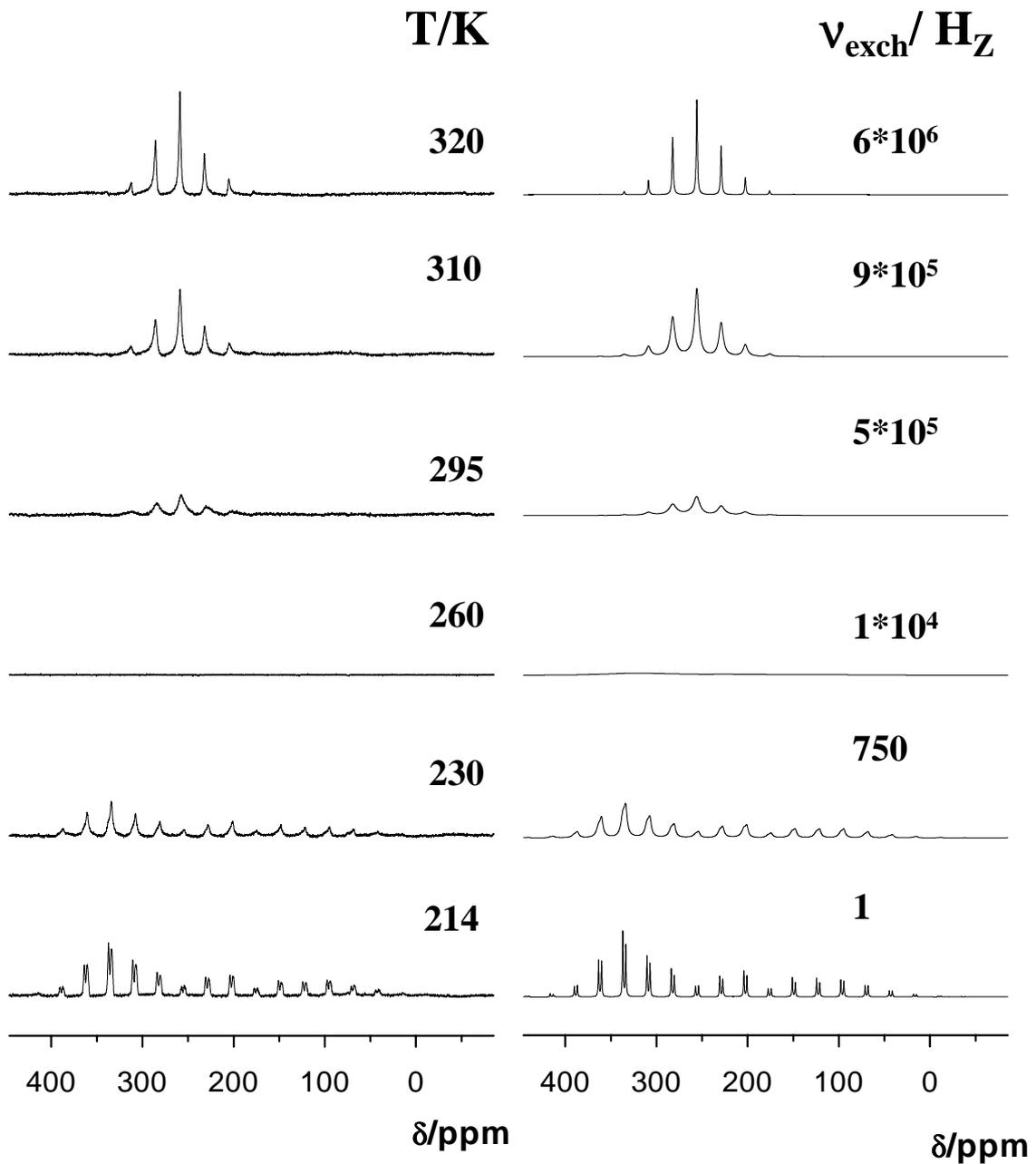


Abb. 2.15: gemessene (links) und simulierte ^{19}F -MAS-FK-NMR-Spektren von RbSO_2F

2.4.2 ^{19}F -FK-NMR-Untersuchungen an $\alpha\text{-CsSO}_2\text{F}$

Die ^{19}F -FK-NMR-Spektren von $\alpha\text{-CsSO}_2\text{F}$ (Abb. 2.16, rechts) zeigen eine ähnliche Temperaturabhängigkeit wie die von RbSO_2F . Oberhalb der Koaleszenztemperatur von 220 K erhält man ein schmales nichtaxialsymmetrisches Signal, welches wie bei RbSO_2F eine Bevorzugung der „kristallografischen“ Orientierung anzeigt. Im Gegensatz zu KSO_2F und RbSO_2F können bei $\alpha\text{-CsSO}_2\text{F}$ unterhalb der Koaleszenztemperatur jedoch die zwei erwarteten ^{19}F -

Signale selbst bei 195 K noch nicht aufgelöst werden. Höchstens die leichte Asymmetrie der Banden weist auf das Vorliegen zweier Signale mit sehr ähnlicher isotroper chemischer Verschiebung hin.

Die Anpassung des bei 195 K aufgenommenen Spektrums unter der Annahme, dass nur ein Signal vorliegt, liefert Werte für die anisotrope chemische Verschiebung, die denen von KSO_2F und RbSO_2F entsprechen. Die Simulation des RT-Spektrums liefert eine Besetzung von 54:23:23 bei einer Austauschfrequenz von 10 MHz. Auch hier gelingt eine Simulation unter der Annahme freier Rotation des Anions nicht.

Tab. 2.13: Daten der Anpassungen der ^{19}F -MAS-FK-NMR-Spektren von α - und β - CsSO_2F

	δ_{iso} [ppm]	Δ [ppm]	η	Besetzung (200K)	Besetzung (295K)
α - CsSO_2F	260	-233	0.1	- ^{a)}	54 : 23 : 23
β - CsSO_2F	261	-218	0.15	33 : 33 : 33	33 : 33 : 33

a) Auflösung nicht ausreichend, s. Text

2.4.3 ^{19}F -FK-NMR-Untersuchungen an β - CsSO_2F

Die im Temperaturbereich von 295 bis 200 K aufgenommenen ^{19}F -FK-NMR-Spektren (s. Abb. 2.16, links) zeigen ein ähnliches Koaleszenzverhalten wie die anderen Fluorosulfite. Die Koaleszenztemperatur liegt mit 280 K höher als bei α - CsSO_2F . Offensichtlich ist hier die Aktivierungsbarriere für den Sprungprozess aufgrund des geringeren Zellvolumens und des damit verbundenen höheren Potentials größer. Unterhalb der Koaleszenztemperatur wird im Gegensatz zu den anderen Fluorosulfiten zweifelsfrei nur ein Signal beobachtet, welches jedoch eine ähnliche Anisotropie der chemischen Verschiebung aufweist wie in den anderen Fluorosulfiten. Aufgrund der Äquivalenz der drei möglichen Orientierungen des Anions in dieser Phase wird bei einer statischen Fehlordnung auch nur ein Signal erwartet. Entsprechend lassen sich alle Spektren mit einer Gleichbesetzung der drei Orientierungen simulieren.

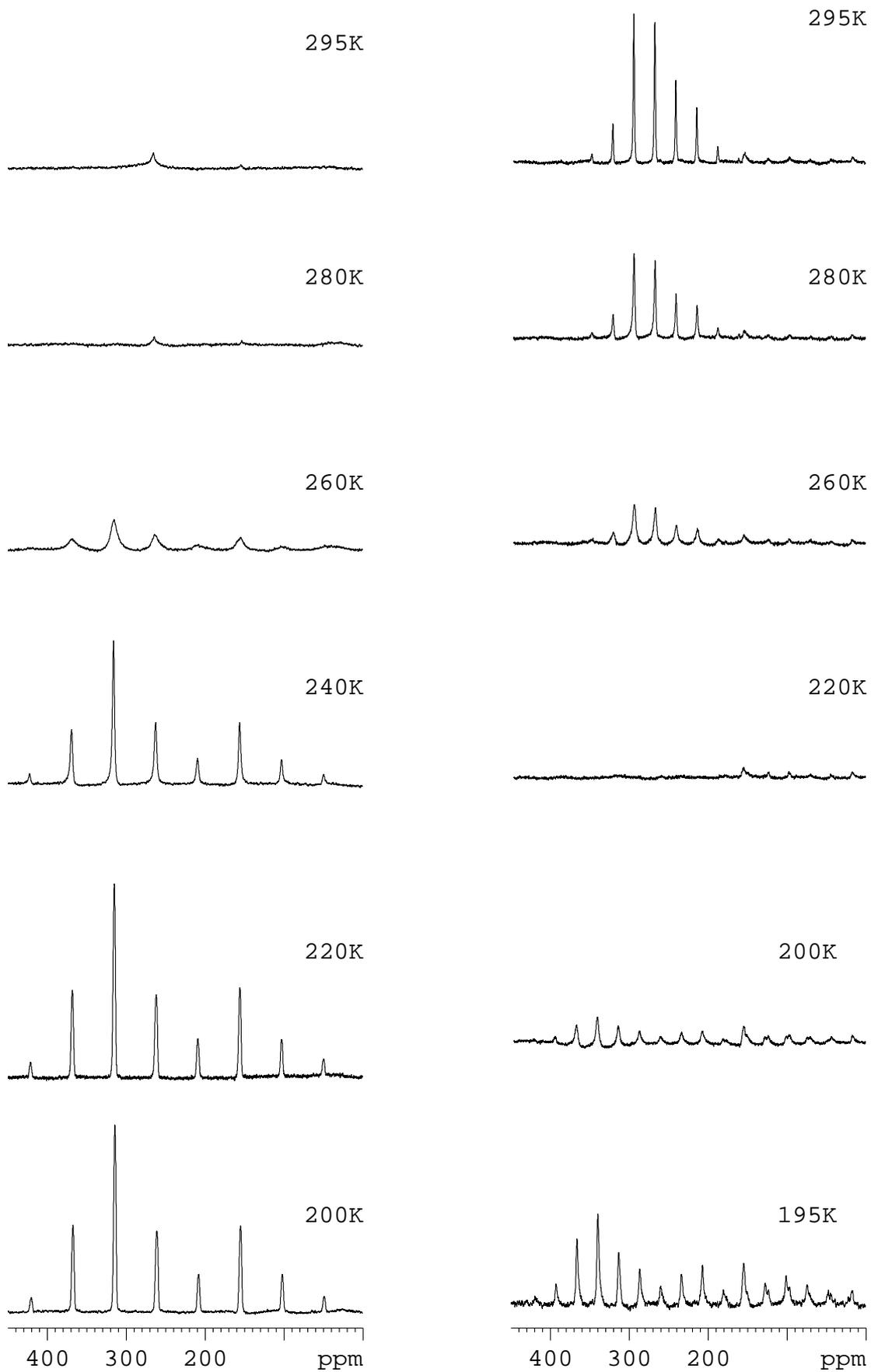


Abb. 2.16: ^{19}F -MAS-FK-NMR-Spektren von β - und α - CsSO_2F (Rotation: 10 bzw. 20 kHz)

2.5 Tieftemperatur-Röntgeneinkristalluntersuchungen und Splitverfeinerungen

Durch die in Kap. 2.4 beschriebenen Festkörper-NMR-Untersuchungen war das Vorliegen von Fehlordnung in den Alkalimetallfluorosulfiten nachgewiesen und darüberhinaus auch die Natur dieser Fehlordnung als 120° -Sprungrotation (bei hohen Temperaturen) bzw. als statische Fehlordnung über die drei verschiedenen Orientierungen (bei tiefen Temperaturen) charakterisiert. Bei diesen Randbedingungen sollte es möglich sein, mittels Tieftemperatureinkristallmessungen an KSO_2F , RbSO_2F und $\alpha\text{-CsSO}_2\text{F}$ die jeweils enthalpisch bevorzugten „kristallografischen“ Lagen durch Verringerung des Entropiefaktors vollständig zu populieren und so anhand der Strukturlösung eines fehlordnungsfreien Kristalls die Struktur des Fluorosulfitanions experimentell zu bestimmen (eine Reduzierung der Fehlordnung in $\beta\text{-CsSO}_2\text{F}$ ist aufgrund der Lagesymmetrie $3m$ des Fluorosulfitanions nicht möglich). Wenigstens sollte jedoch die Zunahme der Population der „kristallografischen“ Lage mit sinkender Temperatur verfolgt werden können.

2.5.1 Splitverfeinerungen von Tieftemperatur-Einkristalldaten von KSO_2F und RbSO_2F

Einkristalldatensätze von KSO_2F und RbSO_2F wurden bei 293, 223, 173 und 123 K aufgenommen und gemäß dem aus den NMR-Daten abgeleiteten Fehlordnungsmodell verfeinert. Dazu wurden drei SO_2F^- -Ionen übereinander gelegt und die Besetzung der „kristallografischen“ Orientierung verfeinert. Die Struktur des Fluorosulfitions wurde dabei über Restraints (S–F: 171.0(1) pm, S–O: 147.0(1) pm, O–S–F: 100.5° , O–S–O: 112.5°) festgehalten. Die bei Splitverfeinerungen allgemein auftretenden Parameterkorrelationen sind hier so stark, dass eine anisotrope Verfeinerung der Atome des Anions nicht sinnvoll ist. Als zusätzliches Problem erwies sich die Tatsache, dass die Positionen der Schwefelatome der „fehlgeordneten“ Orientierungen so nahe an der kristallografischen Spiegelebene liegen, dass sie während der Verfeinerung auch bei starker Dämpfung auf die spezielle Lage rutschen. Dadurch werden die strukturellen Parameter des Anions verfälscht. Die isotropen Auslenkungsparameter der Schwefel-, Fluor- und Sauerstoffatome der drei Orientierungen wurden jeweils als ein Parameter verfeinert. Technische Einzelheiten der Splitverfeinerungen können den in Anhang C aufgeführten SHELX-Eingabedateien entnommen werden.

Die numerischen Resultate dieser Splitverfeinerungen sind in Tab. 2.14 und 2.15 im Vergleich zu entsprechenden Routineverfeinerungen (ohne Berücksichtigung der Fehlordnung) zusammengestellt. Die Residualwerte und Restelektronendichten sind zwar bei den Split-

verfeinerungen ausnahmslos größer als bei den Routineverfeinerungen, dagegen ist jedoch die Anzahl effektiver freier Parameter deutlich geringer.

Tab. 2.14: Ergebnisse der Splitverfeinerungen von KSO_2F im Vergleich zu den entsprechenden Routineverfeinerungen

	Split	Split	Split	Split	Routine	Routine	Routine	Routine
T [K]	293	223	173	123	293	223	173	123
R_{int}	0.0272	0.1045	0.0422	0.0505	0.0272	0.1045	0.0422	0.0505
R_{sigma}	0.0312	0.1015	0.0448	0.0520	0.0312	0.1015	0.0448	0.0520
Parameter	29	29	29	29	28	28	28	28
Restraints	10	10	10	10	0	0	0	0
R_1	0.0463	0.0441	0.0350	0.0360	0.0381	0.0345	0.0294	0.0281
R_1 (all)	0.0675	0.0576	0.0433	0.0433	0.0584	0.0473	0.0378	0.0353
wR_2	0.1115	0.1136	0.0802	0.0832	0.1045	0.0992	0.0748	0.0709
GooF	1.064	1.107	1.113	1.101	1.102	1.156	1.150	1.133
rest. GooF	1.072	1.120	1.135	1.145	1.102	1.156	1.150	1.133
e_{max}	0.84	1.15	1.01	1.04	0.50	0.53	0.73	0.59
e_{min}	-1.15	-1.56	-1.20	-1.42	-0.63	-0.69	-0.79	-0.75
Besetzung	50:25:25	60:20:20	64:18:18	60:20:20				

Tab. 2.15: Ergebnisse der Splitverfeinerungen von RbSO_2F im Vergleich zu den entsprechenden Routineverfeinerungen

	Split	Split	Split	Split	Routine	Routine	Routine	Routine
T [K]	293	223	173	123	293	223	173	123
R_{int}	0.0309	0.0396	0.0587	0.0504	0.0309	0.0396	0.0587	0.0504
R_{sigma}	0.0344	0.0428	0.0604	0.0524	0.0344	0.0428	0.0604	0.0524
Parameter	29	29	29	29	28	28	28	28
Restraints	10	10	10	10	0	0	0	0
R_1	0.0467	0.0497	0.0541	0.0623	0.0432	0.0476	0.0527	0.0580
R_1 (all)	0.0598	0.0621	0.0666	0.0704	0.0561	0.0600	0.0651	0.0660
wR_2	0.1315	0.1452	0.1434	0.1814	0.1255	0.1398	0.1474	0.1709
GooF	1.124	1.098	1.099	1.068	1.171	1.112	1.117	1.080
rest. GooF	1.119	1.092	1.094	1.065	1.171	1.112	1.117	1.080
e_{max}	1.06	1.62	1.81	3.51	1.05	1.58	1.80	3.33
e_{min}	-1.14	-1.52	-2.23	-2.25	-1.12	-1.43	-2.24	-2.27
Besetzung	42:29:29	50:25:25	58:21:21	58:21:21				

Vor allem fällt auf, dass die Verfeinerung der Besetzungsfaktoren die in den NMR-Experimenten bis 214 K nachgewiesene zunehmende Population der „kristallografischen“ Orientierung mit abnehmender Temperatur nicht nur bestätigt, sondern auch das schließliche statistische Einfrieren der Anionen nachweist. Diese Zunahme der Besetzung der „kristallografischen“ Lage macht sich in den Routineverfeinerungen in einer Zunahme der S–F-Bindungslängen und einer Abnahme der S–O-Bindungslängen bemerkbar (s. Tab. 2.16).

Unterhalb 173 K wird bei beiden Verbindungen keine weitere Zunahme der Besetzung der „kristallografischen“ Orientierung beobachtet. Wahrscheinlich reicht hier die thermische Aktivierung nicht mehr für einen Sprungprozess aus, so dass die Anionen statisch fehlgeordnet verharren. Auch wenn diese statische Fehlordnung bei tieferen Temperaturen im Vergleich zu einer geordneten Struktur thermodynamisch instabil sein sollte, ist sie aufgrund der unterbundenen Dynamik unbegrenzt metastabil. Der Erhalt eines fehlordnungsfreien Kristalls von KSO_2F oder RbSO_2F ist daher durch einfaches Abkühlen nicht möglich.

Tab. 2.16: Virtuelle Temperaturabhängigkeit der Bindungslängen [pm] und -winkel [°] im Fluorosulfition (Ergebnisse der Routineverfeinerungen von KSO_2F und RbSO_2F)

T [K]	KSO_2F				RbSO_2F			
	293(2)	223(2)	173(2)	123(2)	293(2)	223(2)	173(2)	123(2)
S–F	159.6(2)	161.3(2)	162.7(1)	162.5(1)	159.1(5)	160.8(4)	163.4(4)	164.4(5)
S–O	153.0(2)	152.7(1)	152.2(1)	152.4(1)	152.9(4)	152.8(4)	152.6(4)	151.3(5)
O–S–F	102.7(1)	102.2(1)	102.0(1)	102.0(1)	102.3(2)	102.3(2)	102.0(2)	101.5(2)
O–S–O	104.7(1)	105.4(1)	105.8(1)	105.7(1)	105.0(3)	105.6(3)	106.6(3)	107.1(3)

2.5.2 Splitverfeinerungen von Tieftemperatur-Einkristalldaten von $\alpha\text{-CsSO}_2\text{F}$

Einkristalldatensätze von $\alpha\text{-CsSO}_2\text{F}$ wurden bei 293, 223, 202, 143 und 93 K aufgenommen und analog dem bei KSO_2F und RbSO_2F angewandten Verfahren verfeinert (s. Kap. 2.5.1). Die numerischen Resultate sind in Tab. 2.17 den Ergebnissen von entsprechenden Routineverfeinerungen gegenübergestellt. Auch hier sind die Residualwerte und Restelektronendichten bei den Splitverfeinerungen größer, die Anzahl der effektiven Parameter jedoch auch kleiner.

Besonders interessant ist die Temperaturabhängigkeit der Besetzung der „kristallografischen“ Orientierung. Während bei KSO_2F und RbSO_2F ein statistisches Einfrieren der Anionen festgestellt werden konnte, nimmt bei $\alpha\text{-CsSO}_2\text{F}$ die Besetzung der „kristallografischen“ Lage bis 93 K hin kontinuierlich auf 82% zu. Entsprechend zeigen die Routineverfeinerungen eine stetige „Zunahme“ der S–F-Bindungslänge (s. Tab. 2.18). Dieses Verhalten ist konsistent mit der Tatsache, dass $\alpha\text{-CsSO}_2\text{F}$ die mit Abstand niedrigste Koaleszenztemperatur in den NMR-Experimenten aufweist. Somit ist hier die Aktivierungsbarriere für die Sprungrotation der Anionen am geringsten.

Tab. 2.17: Ergebnisse der Splitverfeinerungen von α -CsSO₂F im Vergleich zu den entsprechenden Routineverfeinerungen

	Split	Split	Split	Split	Split
T [K]	293(2)	233(2)	202(2)	143(2)	93(2)
R _{int}	0.0289	0.0266	0.0251	0.0254	0.0239
R _{sigma}	0.0135	0.0122	0.0114	0.0108	0.0088
Parameter	29	29	29	29	29
Restraints	10	10	10	10	10
R ₁	0.0193	0.0195	0.0185	0.0173	0.0147
R ₁ (all)	0.0248	0.0233	0.0214	0.0189	0.0157
wR ₂	0.0462	0.0446	0.0410	0.0409	0.0355
GooF	1.042	1.077	1.069	1.094	1.116
rest. GooF	1.039	1.076	1.069	1.095	1.127
e _{max}	0.75	0.74	0.70	0.81	0.85
e _{min}	-0.95	-1.30	-1.14	-1.42	-1.36
Besetzung	48:26:26	50:25:25	56:22:22	66:17:17	82:9:9

	Routine	Routine	Routine	Routine	Routine
T [K]	293(2)	233(2)	202(2)	143(2)	93(2)
R _{int}	0.0289	0.0266	0.0251	0.0254	0.0239
R _{sigma}	0.0135	0.0122	0.0114	0.0108	0.0088
Parameter	28	28	28	28	28
Restraints	0	0	0	0	0
R ₁	0.0156	0.0146	0.0146	0.0137	0.0117
R ₁ (all)	0.0203	0.0185	0.0177	0.0153	0.0126
wR ₂	0.0356	0.0331	0.0322	0.0321	0.0279
GooF	1.013	1.120	1.112	1.169	1.238
rest. GooF	1.013	1.120	1.112	1.169	1.238
e _{max}	0.42	0.43	0.49	0.59	0.61
e _{min}	-0.46	-0.43	-0.44	-0.65	-0.51

Tab. 2.18: Virtuelle Temperaturabhängigkeit der Bindungslängen [pm] und -winkel [°] im Fluorosulfition (Ergebnisse der Routineverfeinerungen von α -CsSO₂F)

T [K]	293(2)	233(2)	202(2)	143(2)	93(2)
S–F	159.4(3)	160.9(3)	162.2(2)	165.3(2)	169.0(2)
S–O	151.8(2)	150.9(2)	150.5(2)	149.4(2)	147.8(1)
O–S–F	102.9(1)	102.5(1)	102.1(1)	101.4(1)	100.5(1)
O–S–O	106.0(2)	106.4(2)	107.0(1)	108.3(1)	109.8(1)

Auch wenn in α -CsSO₂F keine vollständige Ordnung der Anionen erreicht werden konnte und somit keine definitiven Werte für die Abmessungen des Fluorosulfitions gegeben werden können, so ist die Strukturbestimmung bei 93 K zumindest die am wenigsten durch Fehlordnung beeinträchtigte. Die aus der Routineverfeinerung erhaltenen Werte für die S–F- und die S–O-Bindungslängen liegen mit 169.0(2) pm bzw. 147.8(1) pm nahe den quantenchemisch

berechneten Werten. Sie stellen die beste untere bzw. obere Schranke für die tatsächlichen Bindungslängen im Fluorosulfition dar, die bisher experimentell bestimmt werden konnten. Insbesondere ist damit nachgewiesen, dass das Fluorosulfition entsprechend der Voraussage der quantenchemischen Rechnungen^{13, 14} eine lange S–F-Bindung und kurze S–O-Bindungen aufweist.

2.6 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Die Infrarot- und Raman-Spektren der Alkalimetallfluorosulfite, gemessen bei Raumtemperatur, sind in den Abb. 2.17 bis 2.20 dargestellt, die Bandenlagen mit Zuordnung sind in Tab. 2.17 angegeben. Als Matrix musste CsBr verwendet werden, da das üblichere CsI schon beim Verreiben mit den Fluorosulfiten unter Freisetzung von Iod reagierte.

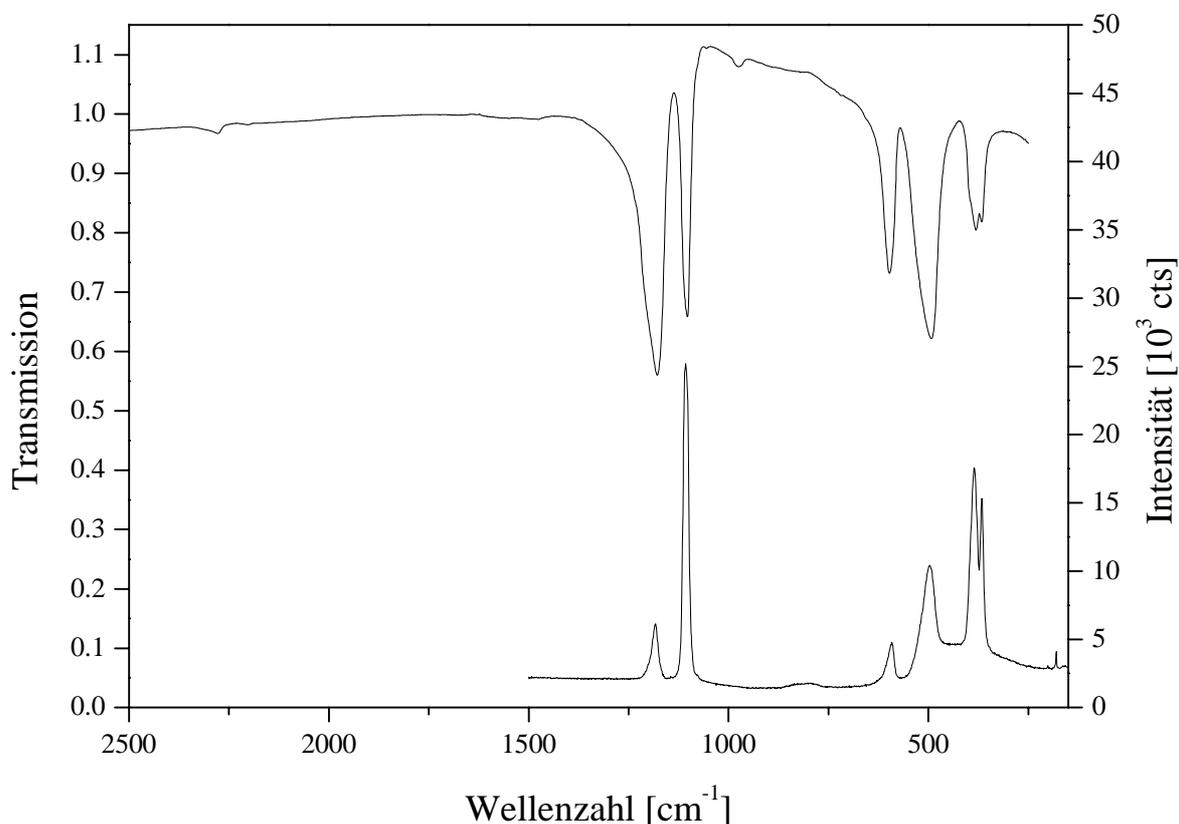


Abb. 2.17: Infrarot- (oben, CsBr-Pressling) und Raman-Spektrum von KSO₂F

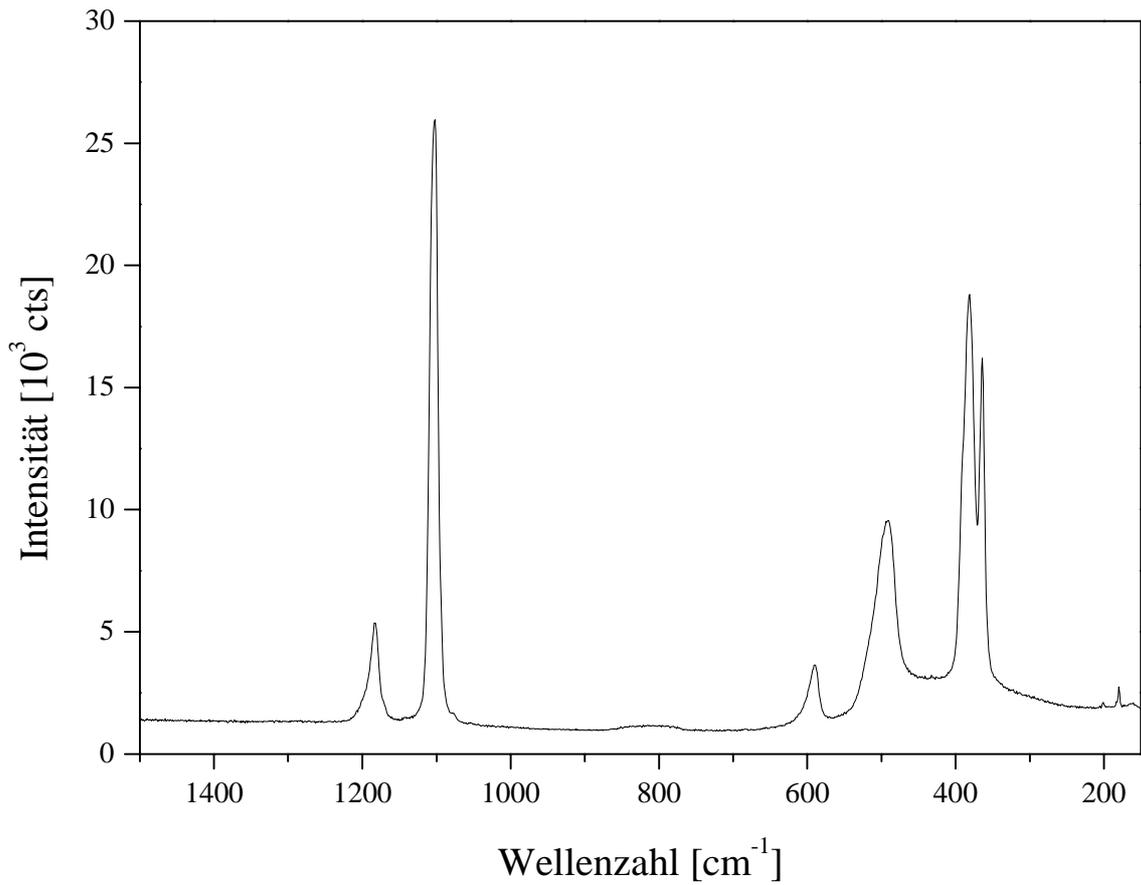


Abb. 2.18: Raman-Spektrum von RbSO₂F

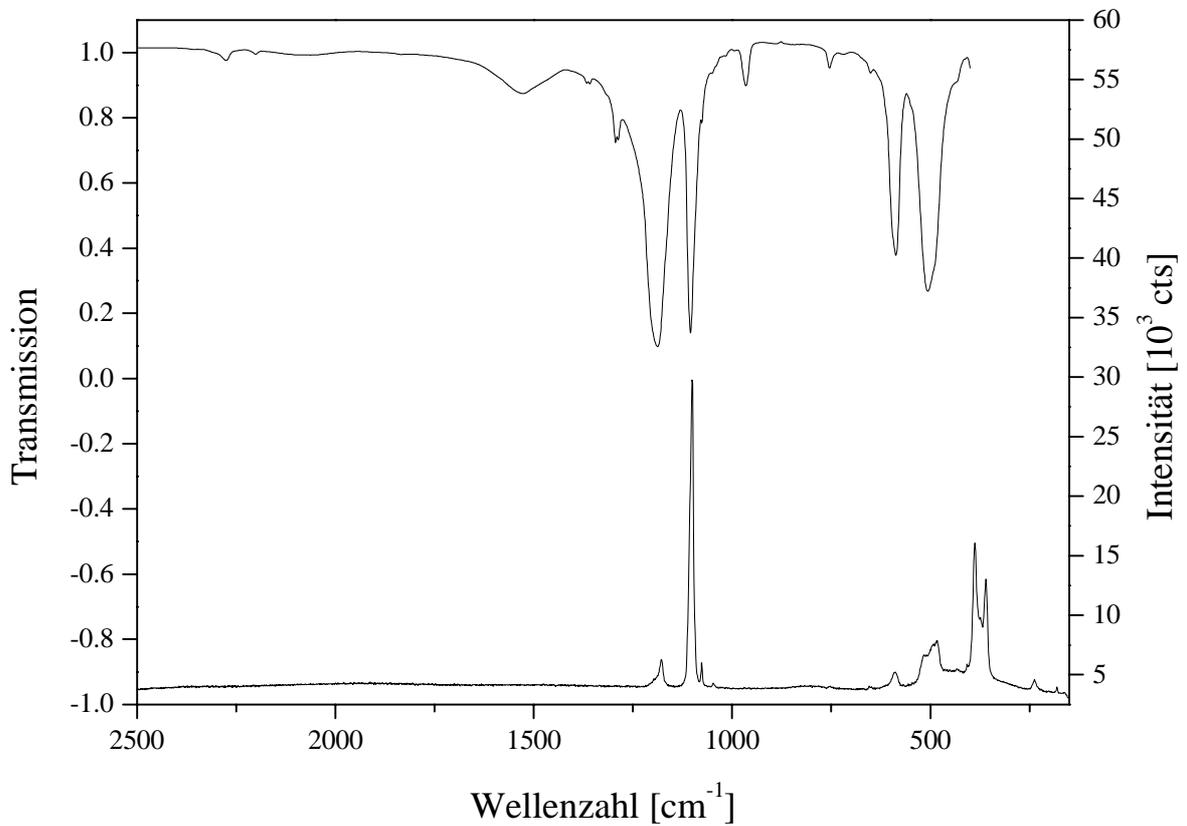


Abb. 2.19: Infrarot- (oben, KBr-Pressling) und Raman-Spektrum von α-CsSO₂F

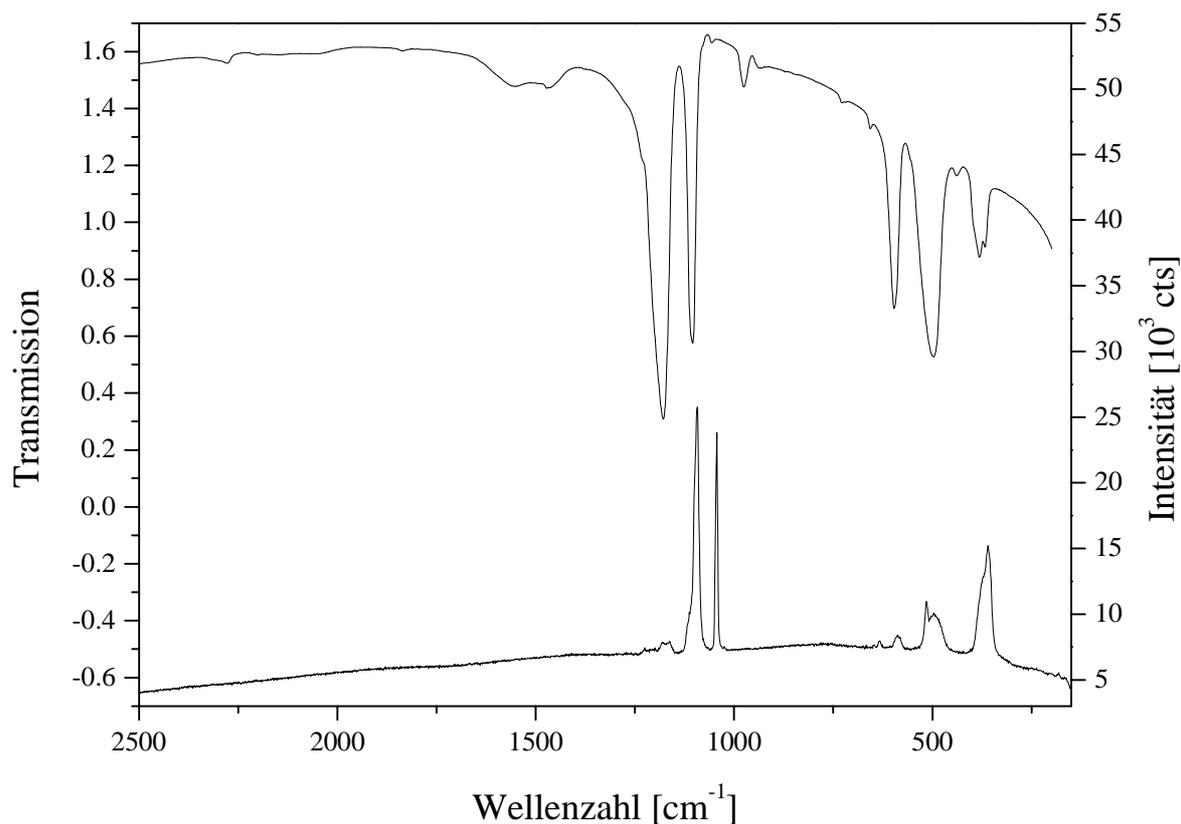


Abb. 2.20: Infrarot- (oben, CsBr-Pressling) und Raman-Spektrum von β -CsSO₂F

Tab. 2.17: Bandenlagen [cm⁻¹] und Zuordnung (nach Kornath, Neumann und Ludwig¹⁴) der Schwingungsspektren der Alkalimetallfluorosulfite

KSO ₂ F		RbSO ₂ F		α -CsSO ₂ F		β -CsSO ₂ F		Zuordn.
IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	
2310 w, sh		2308 w, sh		2307 w, sh		2311 w, sh		$\nu_1 + \nu_5$
2278 m		2279 m		2276 m		2278 m		$\nu_1 + \nu_5$
2202 w		2200 w		2201 w		2201 w		$2\nu_1$
1178 vs, br	1200 w, sh	1182 vs, br	1199 w, sh	1188 vs, br	1197 w, sh	1179 vs, br	1180 w	ν_5
	1183 m		1183 m		1178 m		1163 w	ν_5
1103 vs	1108 vs	1102 vs	1103 vs	1104 vs	1101 vs	1105 vs	1114 m, sh	ν_1
1078 vw, sh	1080 vw	1078 vw, sh	1077 vw	1076 w, sh	1077 m	1078 w, sh	1093 vs, br	$\nu_2 + \nu_3$ (?)
							1043 s	?
975 w		968 m		966 m		975 m		?
598 s	592 m, br	594 s	590	587 s	588 m	597 s	587 m, br	ν_2
				506 s, br	516 m		515 m	ν_3
493 s, br	497 s, br	499 s, br	492 s, br	491 s, sh	488 m, br	498 s, br	495 m, br	ν_3
				433 w		439 w		?
394 m, sh	386 s	386 m, sh	381 s		388 s	395 m, sh		ν_4
381 m		379 m			374 m	381 m	373 s, sh	ν_4
366 m	367 s	366 m	364 s		360 s	367 m	360 s	ν_6
	180		180		238 w			?

Die Zuordnung der Banden entspricht der von Kornath et al.¹⁴ berechneten. Man erkennt bei den IR-Banden von ν_5 (A'' , $\nu_{as}(\text{SO}_2)$), ν_3 (A' , $\delta(\text{OSO})$) und ν_4 (A' , $\delta_s(\text{OSF})$) deutliche Schultern bei höherer Wellenzahl, aber auch die zu ν_1 (A' , $\nu_s(\text{SO})$) und ν_2 (A' , $\nu_s(\text{SF})$) gehörenden Banden scheinen aufgespalten zu sein. Diese Aufspaltung der Banden lässt sich mit dem durch die Fehlordnung bedingten Vorliegen von Fluorosulfitionen in mehreren verschiedenen lokalen Umgebungen erklären.

Das Auftreten der zusätzlichen Banden in den Infrarotspektren, vor allem der Bande bei ca. 970 cm^{-1} , konnte noch nicht restlos geklärt werden. Es könnte sich dabei um Banden von Hydrolyseprodukten (MHF_2 , $\text{M}_2\text{S}_2\text{O}_5$) handeln, wie es schon Pätzold und Aurich¹⁰ beschrieben haben. Die Hydrolyse der Fluorosulfite wurde infrarotspektroskopisch verfolgt, indem nach erfolgter Messung die Presslinge für ca. zwei Stunden Luft ausgesetzt und dann erneut vermessen wurden. Dabei ergaben sich jedoch teilweise signifikante Verschiebungen der Lagen bzw. Veränderungen der Formen oben genannter Banden. Die schwachen Banden bei $2200\text{-}2300\text{ cm}^{-1}$ konnten auf diese Weise allerdings eindeutig als Ober- bzw. Kombinationschwingungen des Fluorosulfitions erkannt werden. Eine weitere Erklärung für das Auftreten der zusätzlichen Banden ist eine mögliche Reaktion mit der KBr- bzw. CsBr-Matrix unter Halogenidaustausch während der Präparation der Presslinge. Da die S-F-Bindung schwach ist, könnte unter den Druckbedingungen in der Presse eine partielle Umwandlung zu einem bisher noch nicht näher charakterisierten SO_2Br^- -Ion erfolgen. Diese Erklärung ist konsistent mit der Tatsache, dass Kornath et al.¹⁴ bei der Aufnahme von Infrarotspektren der reinen Substanz diese Banden nicht beobachteten. Eine Klärung dieses Sachverhalts kann von der spektroskopischen Charakterisierung des SO_2Br^- -Ions erwartet werden.

2.7 Thermische Untersuchungen

Gekoppelte DTA/TG-Untersuchungen mit massenspektroskopischer Analyse der Gasphase zeigen, dass sich KSO_2F bei 70 °C glatt zu KF und SO_2 zersetzt. Dagegen verläuft die bei ca. 120 °C beginnende Zersetzung von RbSO_2F unter partieller Disproportionierung zu elementarem Schwefel und RbSO_3F . Letzteres konnte neben RbF im Tiegelrückstand röntgenpulverdiffraktometrisch nachgewiesen werden.

β - CsSO_2F wandelt sich unter den Versuchsbedingungen ab ca. 105 °C in α - CsSO_2F um. Die Zersetzung ab ca. 190 °C erfolgt auch hier unter teilweiser Disproportionierung. Die DTA/TG-Kurven von α - CsSO_2F zeigen entsprechend nur die Zersetzung ab ca. 190 °C .

Da die Kristallstrukturen von α - und β -CsSO₂F keine Symmetrieverwandtschaft aufweisen, muss die Phasenumwandlung $\beta \rightarrow \alpha$ nach der 1. Ordnung verlaufen. Offensichtlich ist sie kinetisch stark gehemmt. Die Umwandlung von β -CsSO₂F in die weniger dichte Hochtemperaturphase erfolgt nämlich erst oberhalb 100 °C, obwohl Kristalle von α -CsSO₂F schon bei 75 °C entstehen. Um eine vollständige Umwandlung zu erreichen ist mehrtägiges Tempern bei 120 °C notwendig. Die Rückumwandlung von α -CsSO₂F in β -CsSO₂F kann durch Abkühlen gar nicht erreicht werden, wie Tieftemperatur-Guinieraufnahmen bis –150 °C belegen (s. Abb. 2.21). Dagegen erfolgt die Umwandlung unter Druck bei 80 °C. Aufgrund der Darstellungsweise der Kristalle beider Phasen aus Acetonitrillösung kann die thermodynamische Umwandlungstemperatur jedoch auf das Intervall 25 °C bis 75 °C eingeschränkt werden.

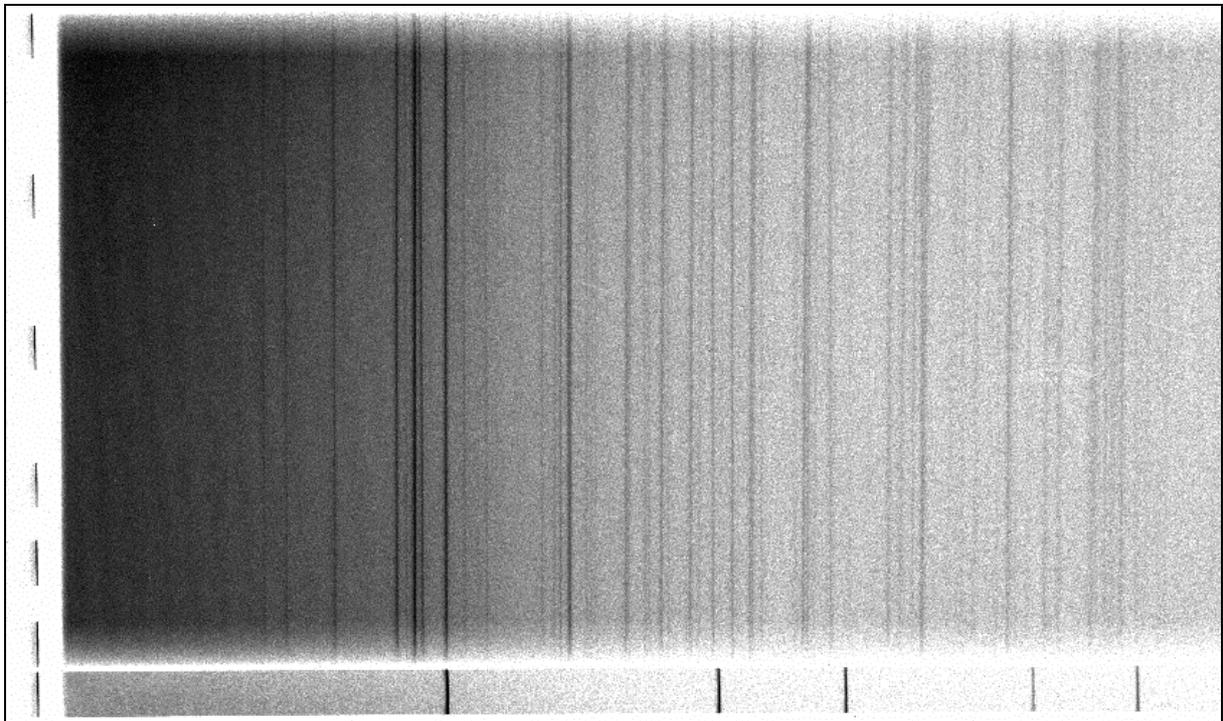


Abb. 2.21: Tieftemperatur-Guinieraufnahme von α -CsSO₂F (20 (unten) bis –150 °C)

2.8 Tetramethylammoniumfluorosulfit $\text{NMe}_4\text{SO}_2\text{F}$

2.8.1 Darstellung

$\text{NMe}_4\text{SO}_2\text{F}$ wurde dargestellt durch Aufkondensieren von Schwefeldioxid auf Tetramethylammoniumfluorid und anschließendes Abziehen des überschüssigen Schwefeldioxids. Blättchenförmige Kristalle konnten aus einem Lösemittelgemisch Acetonitril/Toluol 1:1 im Temperaturgradienten $40\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow 25\text{ }^\circ\text{C}$ gezüchtet werden.

2.8.2 Röntgenografische Untersuchungen an $\alpha\text{-NMe}_4\text{SO}_2\text{F}$

Bei Raumtemperatur kristallisiert $\text{NMe}_4\text{SO}_2\text{F}$ tetragonal im Tetramethylammoniumtetrafluorborat-Typ⁵⁵ ($\alpha\text{-NMe}_4\text{SO}_2\text{F}$). Die Daten zur Einkristallstrukturanalyse sind in Tab. 2.18 bis 2.20 zusammengefasst. Abb.2.22 zeigt das Pulverdiffraktogramm von $\alpha\text{-NMe}_4\text{SO}_2\text{F}$ im Vergleich mit dem aus den Ergebnissen der Einkristallstrukturanalyse berechneten. Es stimmt mit dem von Seel und Riehl⁹ angegeben überein.

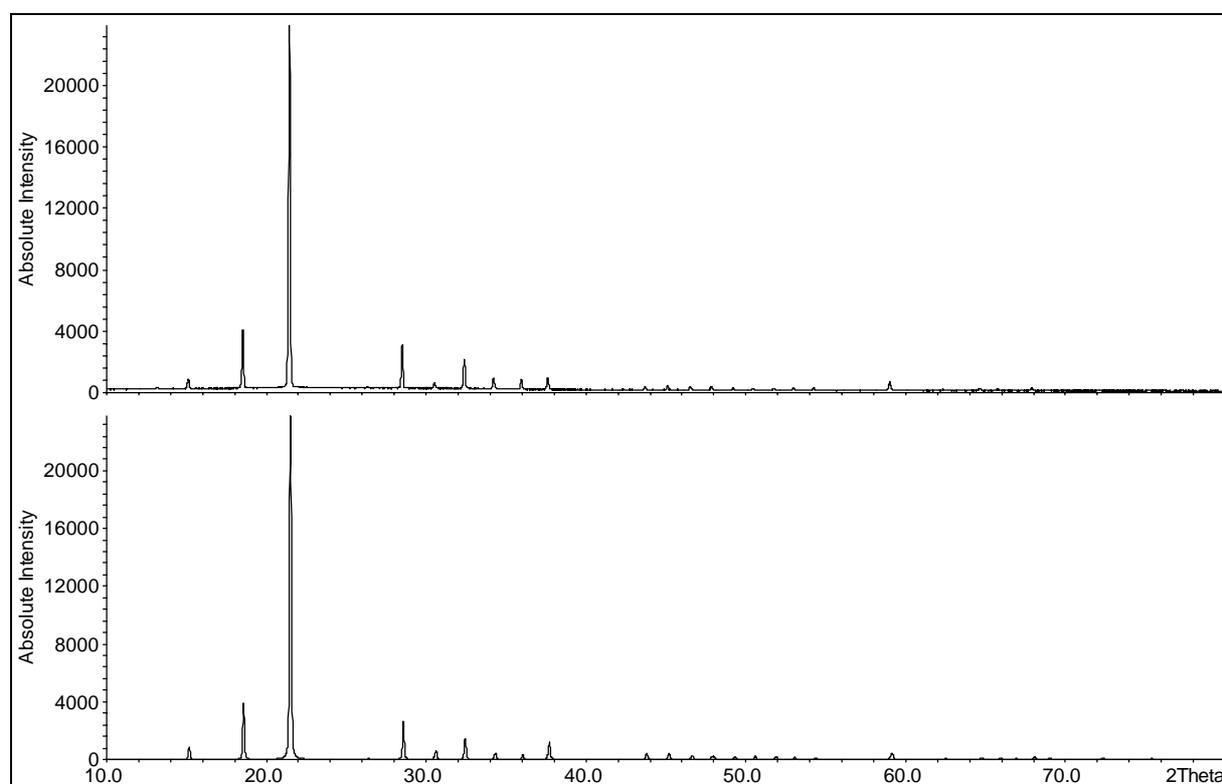


Abb. 2.22: gemessenes (oben) und berechnetes Pulverdiffraktogramm von $\alpha\text{-NMe}_4\text{SO}_2\text{F}$

Tab. 2.18: Daten zur Einkristallstrukturuntersuchung an α -NMe₄SO₂F

Raumgruppe (Nr.)	P4/nmm (129)
a [pm] ^{a)}	827.26(7)
c [pm] ^{a)}	585.63(5)
V [10 ⁶ pm ³] ^{a)} , Z	400.78(7), 2
T [K]	293(2)
ρ_x [g cm ⁻³]	1.303
Diffraktometer	Smart CCD (Bruker AXS)
Strahlung, λ [pm]	Mo K α , 71.073
μ [mm ⁻¹]	0.360
$2\theta_{\max}$ [°]	55
gemessene Reflexe	$-10 \leq h \leq 10, -10 \leq k \leq 10, -7 \leq l \leq 7$
Anzahl Reflexe	4213
Anzahl symm.-unabh. Reflexe	292
Anzahl Reflexe mit $F_o > 4 \sigma(F_o)$	196
$R_{\text{int}}, R_{\sigma}$	0.0610, 0.0208
Anzahl Parameter	16
$R_1 [F_o > 4 \sigma(F_o)], R_1$ (alle)	0.1077, 0.1286
wR_2, a, b ^{b)}	0.3652, 0.2000, 0.00
Goof	1.440
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}$	0.62, -0.45

a) Gitterkonstantenverfeinerung von Pulverdaten anhand 14 eindeutig indizierter Reflexe mit $d > 136$ pm

b) Wichtung: $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = [2F_c^2 + \max(F_o^2, 0)] / 3$

 Tab. 2.19: Lage- und äquivalente bzw. isotrope Auslenkungsparameter [10^4 pm²] der Atome in α -NMe₄SO₂F

Atom	Wyckoff	x	y	z	s. o. f.	$U_{\text{äq}} / U_{\text{iso}}$
N1	2b	-1/4	1/4	1/2	0.125	0.057(3)
C1	8i	-0.1044(8)	1/4	0.647(1)	0.500	0.077(3)
H1a	16k	-0.114	0.333	0.760	0.500	0.12
H1b	16k	-0.010	0.270	0.555	0.500	0.12
H1c	16k	-0.094	0.147	0.721	0.500	0.12
S1	2c	1/4	1/4	0.0559(6)	0.125	0.074(2)
O1	16k	0.3753(8)	0.124(3)	0.099(1)	0.125	0.076(5)
O2	16k	0.2035(8)	0.151(3)	0.259(1)	0.125	0.16(2)
F1	16k	0.2500(9)	0.050(5)	0.100(2)	0.125	0.25(3)

 Tab. 2.20: Anisotrope Auslenkungsparameter [10^4 pm²] der Atome in α -NMe₄SO₂F

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
N1	0.051(3)	0.051(3)	0.069(5)	0	0	0
C1	0.068(4)	0.080(4)	0.084(4)	0	-0.019(4)	0
S1	0.076(2)	0.076(2)	0.070(2)	0	0	0

Kationen und Anionen bilden eine Packung nach Art des Cäsiumchlorid-Typs (s. Abb. 2.23). Die Tetramethylammoniumkationen besetzen Lagen der Symmetrie $4m2$ und bilden ein primitives Gitter, dessen Metrik fast kubisch ist. Die Anionen besetzen die dadurch gebildeten Lücken, welche die Lagesymmetrie $4mm$ aufweisen. Das Anion selbst besitzt jedoch nur C_3 -Symmetrie, so dass es fehlgeordnet vorliegen muss. Dies drückt sich in der Kristallstrukturanalyse dadurch aus, dass zwar die Atome des Kations sowie das zentrale Schwefelatom des Anions problemlos verfeinert werden können, die Sauerstoff- und Fluoratomer aufgrund der Fehlordnung jedoch nicht sinnvoll lokalisiert werden können. Die aus der Verfeinerung erhaltenen Atompositionen beschreiben eine torusförmige, kontinuierliche Elektronendichte (s. Abb. 2.23). Dies deutet auf eine freie Rotation des Anions um die Pseudo- C_3 -Achse hin, im Gegensatz zu der bei den Alkalimetallfluorosulfiten nachgewiesenen Sprungrotation. Der endgültige Nachweis einer freien Rotation steht jedoch noch aus. Das Schwefelatom liegt hierbei eindeutig unterhalb dieses Elektronendichteringes. Damit passt sich die Lage des Fluorosulfitions der Kegelform der Lücke an, die die acht umgebenden Tetramethylammoniumionen bilden. Während nämlich die vier unteren NMe_4^+ -Ionen in Abb. 2.24 mit einer Methylgruppe auf das Anion zeigen, ist von den oberen vier Kationen eine Tetraederfläche zum Anion gewandt.

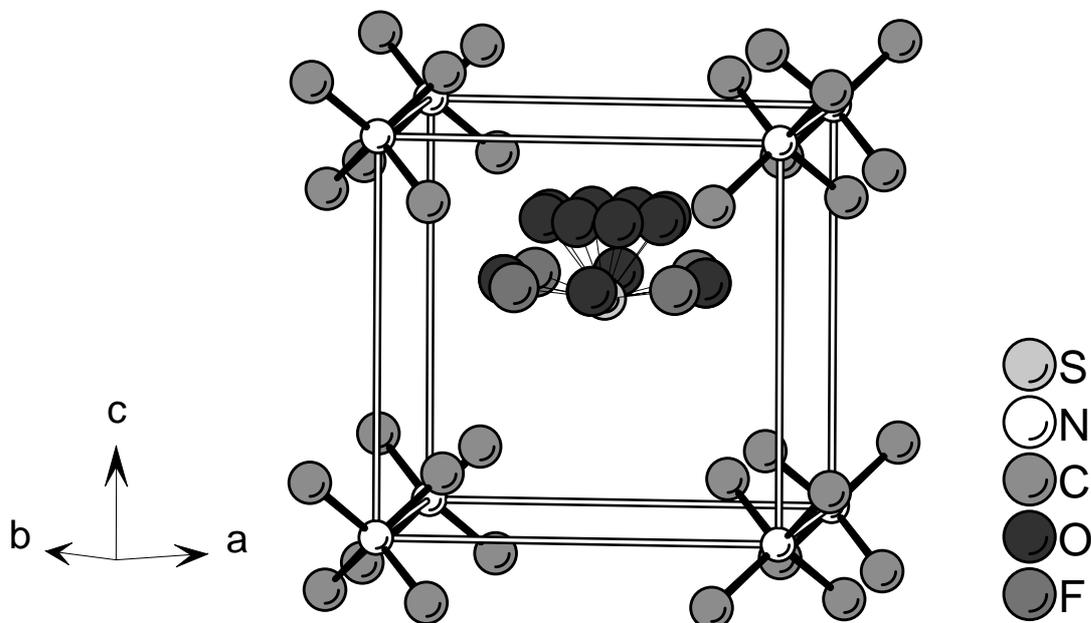


Abb. 2.23: CsCl-analoge Anordnung von Kationen und Anionen in α - NMe_4SO_2F (H-Atome weggelassen)

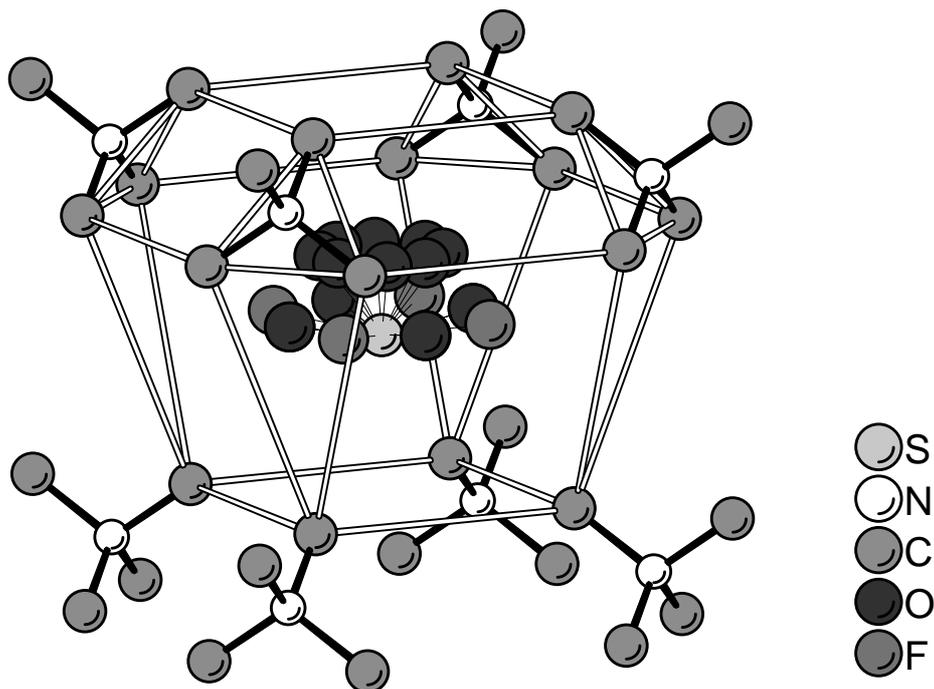


Abb. 2.24: Kegelförmige Lücke zwischen acht NMe_4^+ -Ionen (H-Atome weggelassen)

2.8.3 Röntgenografische Untersuchungen an $\beta\text{-NMe}_4\text{SO}_2\text{F}$

Durch eine Kühlguinieraufnahme im Temperaturbereich von 20 bis $-150\text{ }^\circ\text{C}$ (s. Abb. 2.25) wurde ein Phasenübergang von $\alpha\text{-NMe}_4\text{SO}_2\text{F}$ bei $-30(5)\text{ }^\circ\text{C}$ in eine bisher unbekannte Tieftemperaturphase ($\beta\text{-NMe}_4\text{SO}_2\text{F}$) nachgewiesen. Das bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ am Pulverdiffraktometer aufgenommene Diffraktogramm (s. Abb. 2.26) von $\beta\text{-NMe}_4\text{SO}_2\text{F}$ kann tetragonal indiziert werden mit einem Zellvolumen, das im Vergleich zur α -Phase viermal größer (entsprechend acht Formeleinheiten) ist (s. Tab. 2.21). Dabei unterscheiden sich a- und c-Achse nur wenig, es liegt eine pseudo-kubische Zelle mit dem Achtfachen des Zellvolumens des CsCl-Typs vor.

Zeitgleich mit diesen Untersuchungen erhielten Mews, Christe et al.⁵⁶ Einkristalldaten dieser Phase. Die Symmetrie des Beugungsbildes und die systematischen Auslöschungen des von ihnen untersuchten Kristalls verweisen auf die Raumgruppe Pbca (Nr. 61), wobei sich die Längen von a- und b-Achse nur um 0.13 % unterscheiden. Die Übereinstimmung des gemessenen Pulverdiffraktogramms mit einem aus den Einkristalldaten von Mews, Christe et al. berechneten belegt die Identität der untersuchten Substanzen (s. Abb. 2.26). Das Pulver-

diffraktogramm allein liefert dagegen keine eindeutigen Hinweise (systematische Linienverbreiterungen o. ä.) auf die orthorhombische Metrik (s. Tab. 2.21).

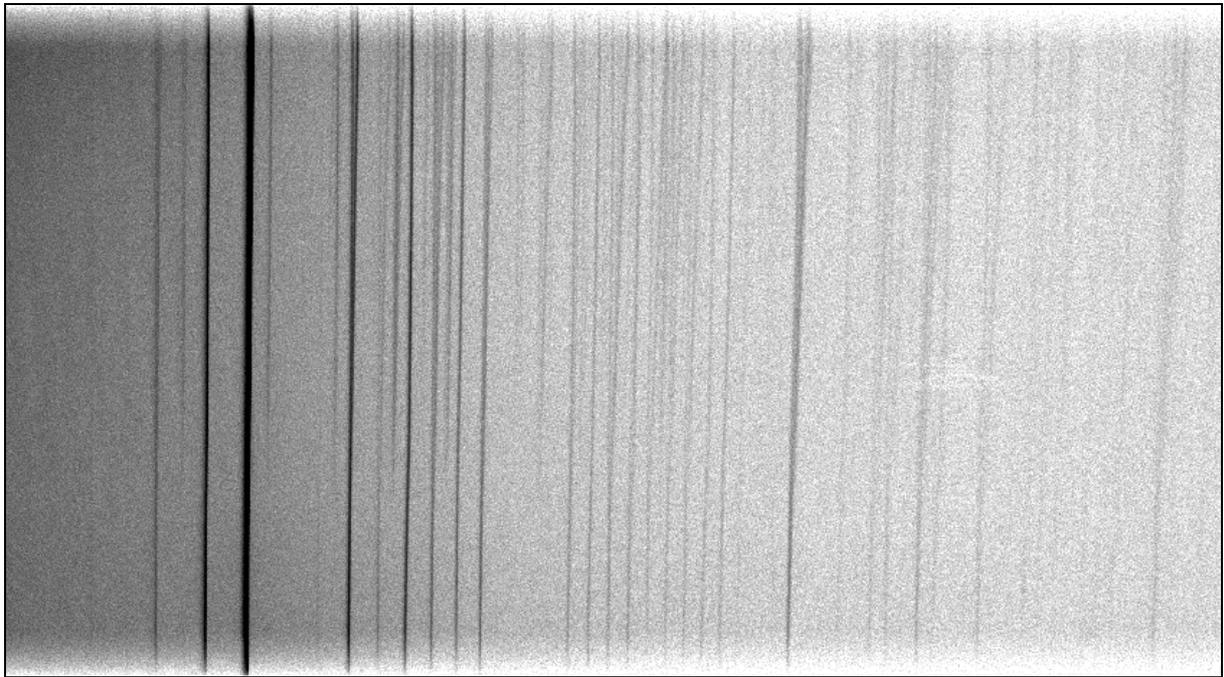


Abb. 2.25: Kühlguinieraufnahme von $\text{NMe}_4\text{SO}_2\text{F}$ im Bereich von 20 (unten) bis $-150\text{ }^\circ\text{C}$

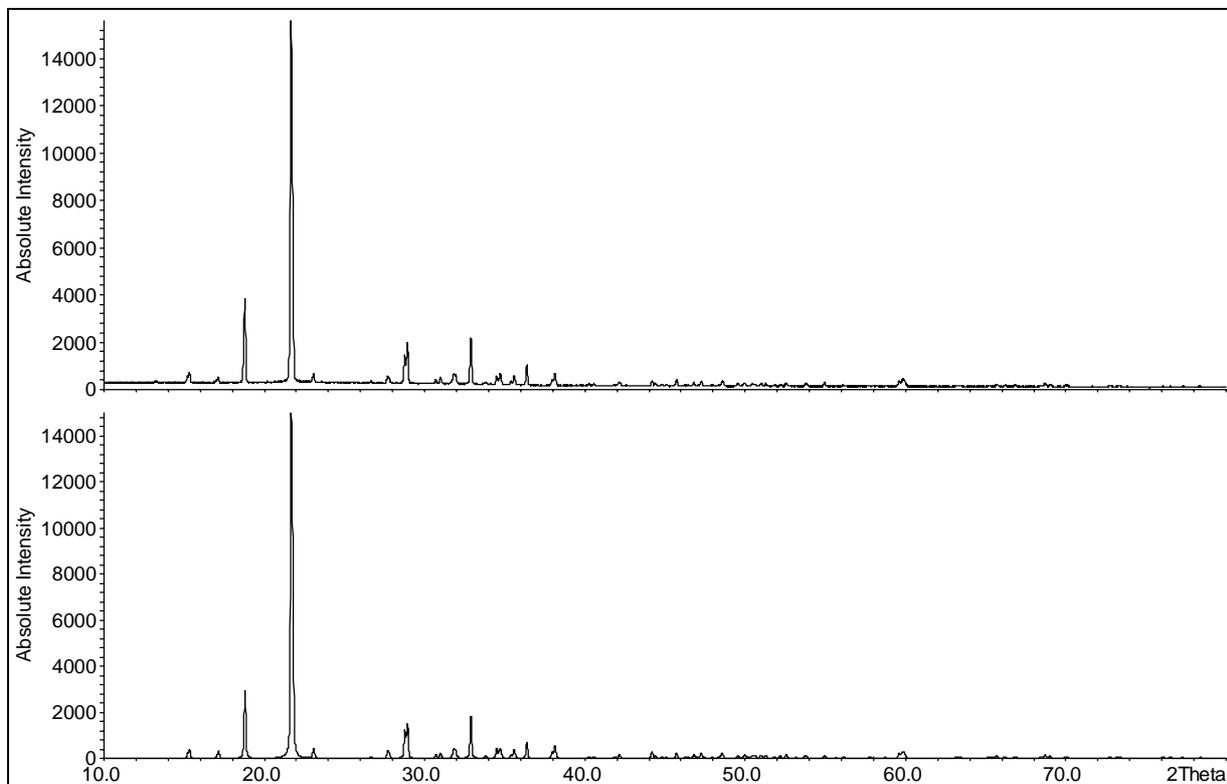


Abb. 2.26: bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gemessenes (oben) und mit den Daten von Mews, Christie et al.⁵⁶ berechnetes Pulverdiffraktogramm von $\beta\text{-NMe}_4\text{SO}_2\text{F}$

Tab. 2.21: Vergleich der Gitterkonstantenverfeinerungen von β -NMe₄SO₂F

	tetragonal	orthorhombisch
Raumgruppe	P4/nmm, P4/n oder P4 ₂ /n	Pbca
a [pm]	1153.5(1)	1154.3(2)
b [pm]	1153.5(1)	1153.1(2)
c [pm]	1163.4(2)	1163.7(2)
V [10 ⁶ pm ³]	1548.1(4)	1548.3(6)
eindeutig ind. Reflexe	64 von 75	36 von 75
Figure of merit F(30)	89.6	102.7
$\Delta_{\text{avg}}(2\theta)$ [°]	0.009	0.006
$\Delta_{\text{max}}(2\theta)$ [°]	0.025 ($I_{\text{rel}} = 1.6$)	0.026 ($I_{\text{rel}} = 0.2$)
nicht ind. Reflexe	3 ($I_{\text{rel}} = 0.4, 0.1$ und 0.2)	0

Der strukturelle Zusammenhang zwischen α - und β -NMe₄SO₂F ergibt sich anhand des in Abb. 2.27 dargestellten Symmetriestammbaums³⁹. Nach der Strukturlösung von Mews, Christe et al. ist das Fluorosulfition allerdings auch in β -NMe₄SO₂F fehlgeordnet. Die Charakterisierung dieser Fehlordnung mittels ¹⁹F-Festkörper-NMR-Spektroskopie sowie Einkristallstrukturanalysen bei verschiedenen (tiefen) Temperaturen stehen noch aus. Da hier jedoch (im Gegensatz zu α -NMe₄SO₂F) drei eindeutige Leichtatompositionen gefunden werden, ist anzunehmen, dass es sich bei dieser Fehlordnung wie in den Alkalimetallfluorosulfiten um eine Sprungrotation bzw. statische Fehlordnung über die drei möglichen Orientierungen des Anions handelt. Die bei der Routineverfeinerung erhaltenen verschiedenen Bindungslängen (147, 151, 155 pm) deuten außerdem an, dass die drei Orientierungen des SO₂F⁻-Ions hier unterschiedlich besetzt sind, wie es anhand der Lagesymmetrie 1 des Ions im Kristall erwartet wird.

P4/nmm (129) α -NMe ₄ SO ₂ F a = 828 pm b = 828 pm c = 586 pm	N: 2a 4m2 0 0 0	C: 8i .m. 0 0.145 0.154	S: 2c 4mm 0 ½ 0.560			
t2 a - b, a + b, c ↓						
Cmma (67) a = 1171 pm b = 1171 pm c = 586 pm	N: 4a 222 ¼ 0 0	C: 16o 1 0.178 0.072 0.154	S: 4g mm2 0 ¼ 0.560			
k2 a, b, 2c ↓						
Cmca (64) a = 1171 pm b = 1171 pm c = 1172 pm	N: 8d 2.. 0.250 0 0	C1: 16g 1 0.178 0.072 0.077	C2: 16g 1 0.178 0.072 0.577	S: 8f m.. 0 0.25 0.28		
k2 ↓						
Pbca (61) a = 1171 pm b = 1171 pm c = 1172 pm	N: 8c 1 0.250 0.000 0.000	C1a: 8c 1 0.178 0.072 0.077	C1b: 8c 1 0.678 0.572 0.077	C2a: 8c 1 0.178 0.072 0.577	C2b: 8c 1 0.678 0.572 0.577	S: 8c 1 0.000 0.250 0.280
Pbca (61) β -NMe ₄ SO ₂ F a = 1152 pm b = 1151 pm c = 1163 pm	N: 8c 1 0.2468 0.0063 0.0097	C2: 8c 1 0.1632 0.0798 0.0760	C4: 8c 1 0.6809 0.5800 0.0615	C1: 8c 1 0.1750 0.0545 0.5922	C3: 8c 1 0.6831 0.5804 0.5698	S: 8c 1 -0.0039 0.2525 0.2757

Abb. 2.27: Symmetriestammbaum von NMe₄SO₂F (unterste Box: Einkristalldaten von β -NMe₄SO₂F nach Mews, Christe et al.⁵⁶, 173 K)

2.9 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen an $\alpha\text{-NMe}_4\text{SO}_2\text{F}$

Das Infrarotspektrum von $\alpha\text{-NMe}_4\text{SO}_2\text{F}$ ist in Abb. 2.28 dargestellt, die Bandenlagen sind in Tab. 2.22 aufgelistet. Dabei sind die bekannten Banden des Tetramethylammoniumions mit N gekennzeichnet. Die Banden des Fluorosulfitions sind im Vergleich zu den Alkalimetallsalzen praktisch nicht verschoben.

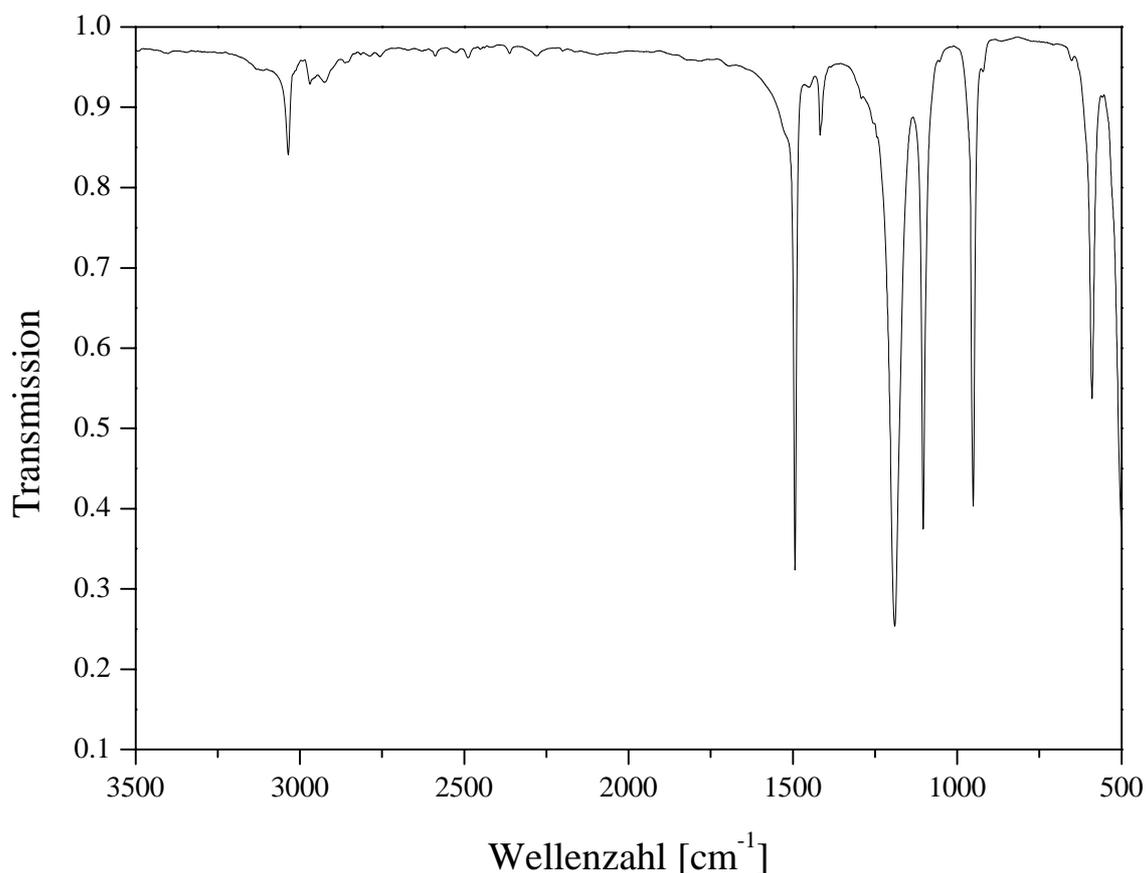


Abb. 2.28: Infrarotspektrum (KBr-Pressling) von $\alpha\text{-NMe}_4\text{SO}_2\text{F}$

Tab.: 2.22: Bandenlagen [cm^{-1}] des Infrarotspektrums von $\alpha\text{-NMe}_4\text{SO}_2\text{F}$ (Zuordnung gemäß den Alkalimetallfluorosulfiten; Schwingungen des Kations sind mit N gekennzeichnet)

Infrarot	Zuordnung	Infrarot	Zuordnung
3119 w	N	1494 vs	N
3036 m	N	1416 m	N
2969 w	N	1190 vs, br	ν_5
2925 w	N	1103 vs	ν_1
2362 w	?	951 vs	N
2305 w, sh	$\nu_5 + \nu_1$	921 w	?
2280 m	$\nu_5 + \nu_1$	589 s	ν_2
2200 w	$2 \nu_1$	ca. 500 vs	ν_3
1523 m, sh	N		

2.10 Zusammenfassung

Die Strukturen und Phasenumwandlungen der Fluorosulfite MSO_2F ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NMe}_4$) wurden aufgeklärt. Die Fehlordnungphänomene bei den Alkalimetallfluorosulfiten wurden mittels ^{19}F -MAS-Festkörper-NMR-Spektroskopie untersucht und charakterisiert. Bei Raumtemperatur führen die Fluorosulfitionen 120° -Sprünge um ihre Pseudo- C_3 -Achse aus. Mit sinkender Temperatur nimmt die Frequenz des Austauschs ab bis statische Fehlordnung eintritt. Gleichzeitig wird die „kristallografische“ Lage zunehmend besetzt. Die NMR-Ergebnisse stehen in Einklang mit den Resultaten von Splitverfeinerungen temperaturabhängiger Einkristallmessungen.

Die Diskussion um die Struktur des Fluorosulfitanions ist aufgrund der erhaltenen Ergebnisse eindeutig entschieden, die Voraussagen aufgrund quantenchemischer Berechnungen wurden bestätigt. Das SO_2F^- -Ion weist eine lange S–F-Bindung und kurze S–O-Bindungen auf. Anhand der nur wenig fehlgeordneten Struktur von $\alpha\text{-CsSO}_2\text{F}$ bei -180°C lassen sich als beste experimentell bestimmte untere bzw. obere Schranke für die Bindungslängen im Fluorosulfition $169.0(2)$ pm bzw. $147.8(1)$ pm angeben. Die Korrelationsprobleme bei den Splitverfeinerungen lassen es fraglich erscheinen, ob anhand einer fehlgeordneten Struktur die Abmessungen des Fluorosulfitions zuverlässig bestimmt werden können.

3. Tetramethylammoniumtrifluorosulfit NMe_4SOF_3

3.1 Problemstellung

Im Gegensatz zu Schwefeldioxid, das als Anhydrid der schwefligen Säure mit einer Reihe von Basen zu stabilen Säure-Base-Addukten umgesetzt werden kann, ist das Fluorid der schwefligen Säure, Thionylfluorid SOF_2 , nur eine äußerst schwache Lewissäure. Dies äußert sich beispielsweise in der geringen Hydrolysegeschwindigkeit von SOF_2 in Wasser.

Zu Beginn dieser Arbeit war noch keine Verbindung, die das Trifluorosulfition enthält, dargestellt worden, obwohl es einige Hinweise auf die prinzipielle Darstellbarkeit dieses Anions gab. Um die Existenzfähigkeit des Trifluorosulfitions nachzuweisen, sollte Thionylfluorid mit dem extrem basischen Tetramethylammoniumfluorid umgesetzt werden und, wenn möglich, die Struktur des SOF_3^- -Ions durch Röntgenstrukturanalyse experimentell bestimmt werden.

Kurz vor dem Abschluss unserer Untersuchungen an NMe_4SOF_3 veröffentlichten Kornath, und Ludwig⁵⁷ schwingungsspektroskopische sowie ^{19}F -NMR-spektroskopische Untersuchungen an dieser Verbindung. Ihre Daten bestätigten die erwartete C_s -Symmetrie des Trifluorosulfitanions. Die Struktur des SOF_3^- -Anions wurde, unterstützt durch Rechnungen auf RHF-Niveau, mit langen axialen S–F-Bindungen und kurzen äquatorialen S–F- bzw. S–O-Bindungen beschrieben. Ähnliche Verhältnisse liegen in SF_4 vor. Experimentelle Daten zu den Abmessungen des Trifluorosulfitions wurden jedoch nicht vorgelegt.

3.2 Darstellung von NMe_4SOF_3

Tetramethylammoniumtrifluorosulfit wurde durch Rühren von Tetramethylammoniumfluorid in Thionylfluorid bei -78°C mit anschließendem Abziehen des überschüssigen Thionylfluorids dargestellt. Es fällt dabei als ein farbloses, feinkristallines, extrem hygroskopisches Pulver an.

3.3 $\alpha\text{-NMe}_4\text{SOF}_3$

$\alpha\text{-NMe}_4\text{SOF}_3$ kristallisiert bei Raumtemperatur wie $\alpha\text{-NMe}_4\text{SO}_2\text{F}$ tetragonal im Tetramethylammoniumchlorat-Typ, entsprechend ist auch hier das Anion fehlgeordnet. Das gemessene sowie ein mit den Atompositionen von $\text{NMe}_4\text{SO}_2\text{F}$ berechnetes Pulverdiffraktogramm (nur N, C, S und H berücksichtigt) von $\alpha\text{-NMe}_4\text{SOF}_3$ zeigt Abb. 3.1, in Tab. 3.1 sind die Ergebnisse

der Gitterkonstantenverfeinerung angegeben. Wegen der Fehlordnung des komplexen Anions konnten die Positionen der Sauerstoff- und Fluoratome in dieser Phase nicht bestimmt werden. Das in Abb. 3.1 dargestellte berechnete Pulverdiffraktogramm weicht daher noch beträchtlich vom gemessenen ab, da nur knapp zwei Drittel der vorhandenen Elektronendichte berücksichtigt sind.

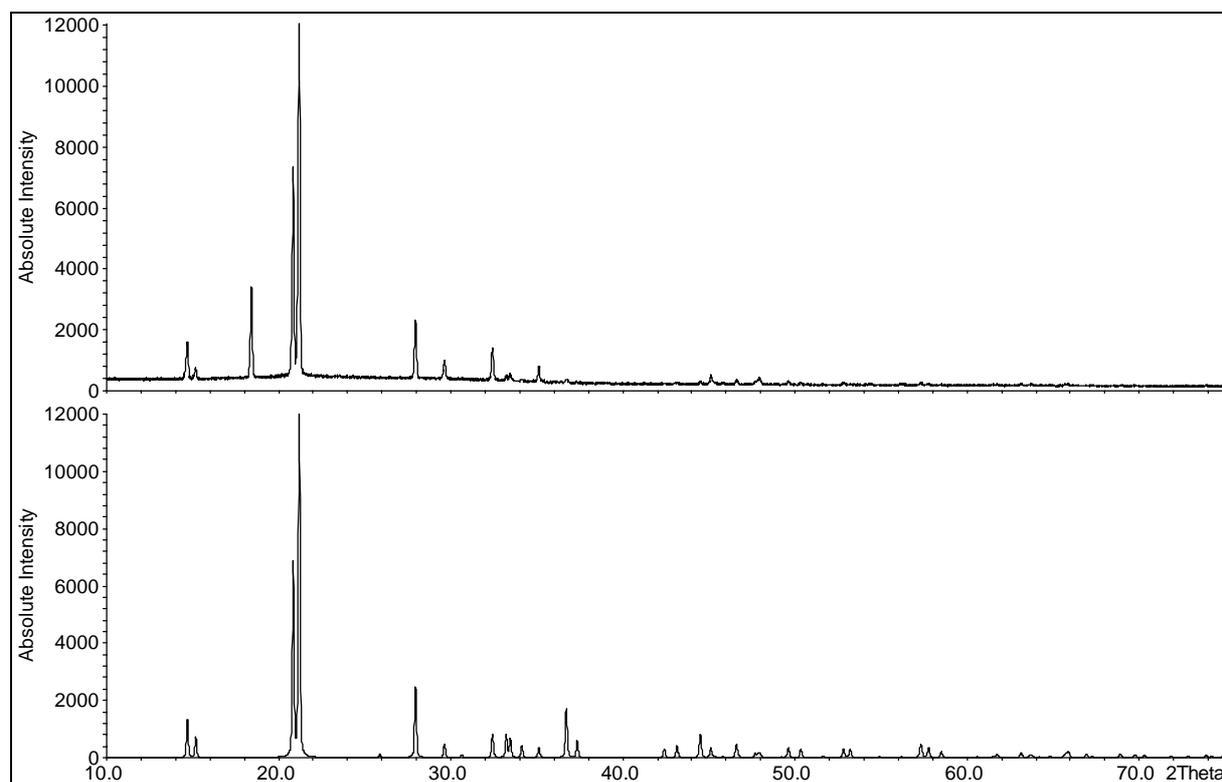


Abb. 3.1: Gemessenes (oben) und berechnetes (s. Text) Pulverdiffraktogramm von α -NMe₄SOF₃

Tab. 3.1: Ergebnisse der Gitterparameterverfeinerungen an α -, β - und γ -NMe₄SOF₃

	α -NMe ₄ SOF ₃	β - NMe ₄ SOF ₃	γ - NMe ₄ SOF ₃
Raumgruppe	P4/nmm (Nr.129)	P2 ₁ /c (Nr. 14)	C2/m, C2 oder Cm
a [pm]	852.0(2)	556.9(2)	10.922(2)
b [pm]		864.2(2)	13.516(2)
c [pm]	583.2(2)	1719.6(4)	5.484(1)
b [°]		91.91(1)	92.13(1)
V [10 ⁶ pm ³]	423.4(2)	827.0(5)	808.9(3)
T [K]	293(2)	233(2)	163(2)
Z	2	4	4
eindeutig ind. Reflexe	26	41	29
FOM	67.8	93.0	110.8
d _{min} [pm]	160.6	201.3	195.5

Die Schwingungsspektren von $\alpha\text{-NMe}_4\text{SOF}_3$ (s. Abb. 3.2) stimmen mit den von Kornath et al.⁵⁷ angegebenen überein. In Tab. 3.2 sind die Banden des Tetramethylammoniumkations mit einem N gekennzeichnet. Die Zuordnung der Banden des Anions erfolgte nach den Angaben von Kornath et al.⁵⁷ Wie bei den Fluorosulfiten zeigt sich auch hier, dass die Präparation von Presslingen für die Infrarotspektroskopie bei diesen Verbindungen problematisch ist. Neben den Hydrolyse anzeigenden Banden des SO_2F^- -Ions treten weitere Banden auf, deren Ursprung nicht geklärt ist. Denkbar wäre auch hier eine Reaktion mit der CsBr-Matrix. Das an der reinen Substanz aufgenommene Infrarotspektrum von Kornath et al.⁵⁷ ist jedenfalls deutlich bandenärmer.

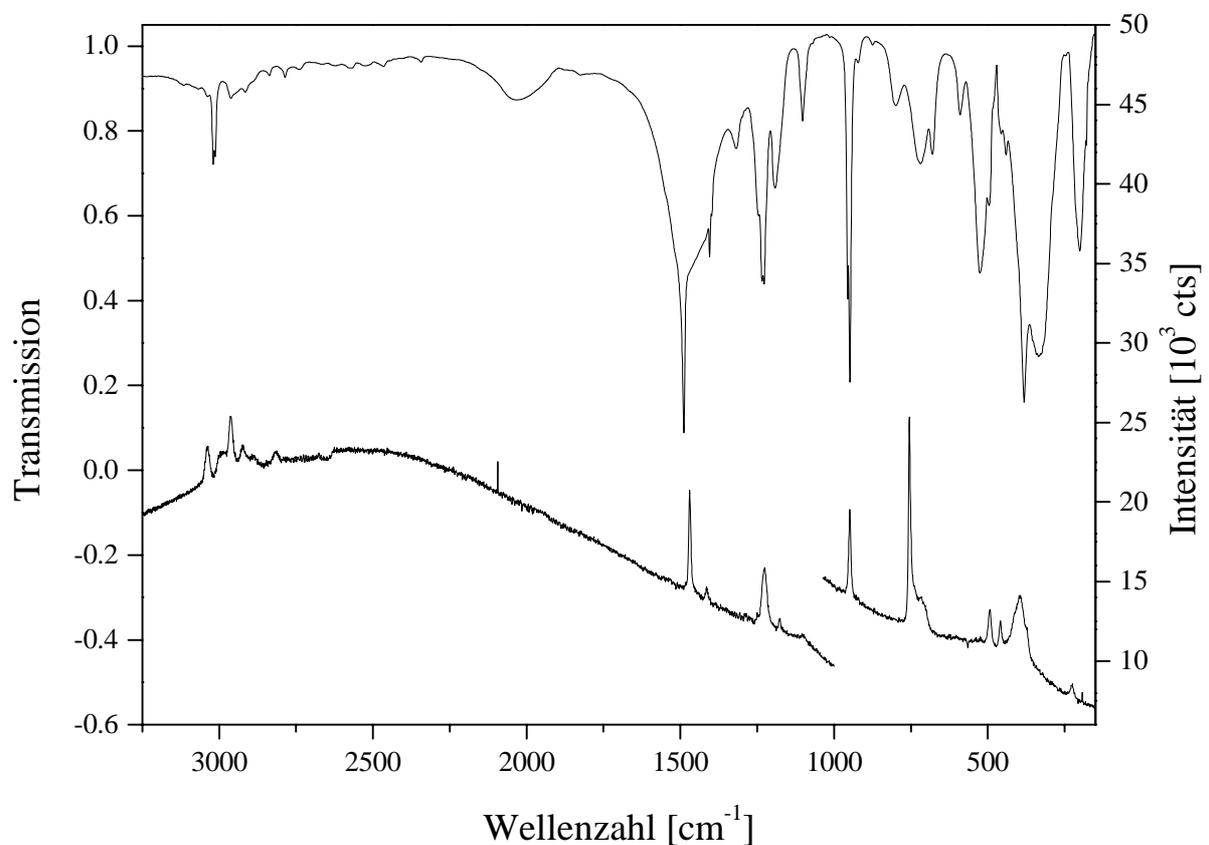


Abb. 3.2: Infrarot- (oben, CsBr-Pressling) und Ramanspektrum von $\alpha\text{-NMe}_4\text{SOF}_3$

Tab. 3.2: Bandenlagen [cm^{-1}] der Schwingungsspektren von $\alpha\text{-NMe}_4\text{SOF}_3$ (Zuordnung nach Kornath et al.⁵⁷)

IR	Raman	IR ⁵⁷	Raman ⁵⁷	Zuordnung ⁵⁷
3038 w	3037 s	3039 w	3040 (100)	N
3019 m, br				N
3013 m				N
	2987 m, br		2991 (30)	N
2962 w	2963 s		2964 (70)	N
2915 w	2924 m		2925(24)	N
2885 w	2887 m			N
	2815 m		3817 (9)	N
		1939 vw		N
1488 vs		1492 s		N
	1470 s		1470 (46)	N
1405 s				?
	1415 w	1428 w	1417 (7)	N
1318 m				?
			1288 (3)	N
1245 s, sh		1268 s		N
1234 s				?
1227 s	1227 m		1229 (15)	N
1191 s	1178 w	1189 s	1180 (5)	$\nu(\text{SO})$, $[\nu_5(\text{SO}_2\text{F}^-)]$
1102 m	1103 vw	1105 m	1104 (1)	$[\nu_1(\text{SO}_2\text{F}^-)]$
956 vs				?
948 vs	949 m	949 vs	949 (39)	N
924 m				?
	755 s	758 w	756 (40)	N
	737 m, sh			?
720 m	717 m, sh	725 w	725 (6)	$\nu(\text{SF}_{\text{aq}})$
	703 m, sh			?
680 m		652 w		?
590 m		593 w		$[\nu_2(\text{SO}_2\text{F}^-)]$
525 s		504 vs	526 (0.2)	$\nu_{\text{as}}(\text{SF}_{\text{ax}})$
496 m	493 m		496 (5)	$\nu_{\text{s}}(\text{SF}_{\text{ax}})$, $[\nu_3(\text{SO}_2\text{F}^-)]$
457 w	459 (m)	462 s	463 (6)	N
	413 (m, sh)	403 s	400 (13)	$\delta_{\text{sciss}}(\text{OSF}_{\text{aq}})$
	397 m		394 (12)	N
382 vs	375 m, sh	383 s	380 (11)	$\delta_{\text{rock}}(\text{OSF}_{\text{aq}})$
335 vs,br				?
			273 (0.1)	$\delta_{\text{wag}}(\text{OSF}_{\text{aq}})$
	227 w		229 (1)	$\delta_{\text{s}}(\text{SF}_{\text{ax}})$

3.4 $\beta\text{-NMe}_4\text{SOF}_3$

Die Kühlguinieraufnahme von NMe_4SOF_3 (s. Abb. 3.3) zeigt, dass sich die α -Phase beim Abkühlen ab ca. 12 °C in eine weitaus linienreichere β -Phase umwandelt. Das

Pulverdiffraktogramm von β -NMe₄SOF₃ (s. Abb. 3.4) lässt sich problemlos monoklin indizieren (s. Tab. 3.1), die Reflexionsbedingungen (0k0: k = 2n, h0l: l = 2n) verweisen auf die Raumgruppe P2₁/c (Nr. 14).

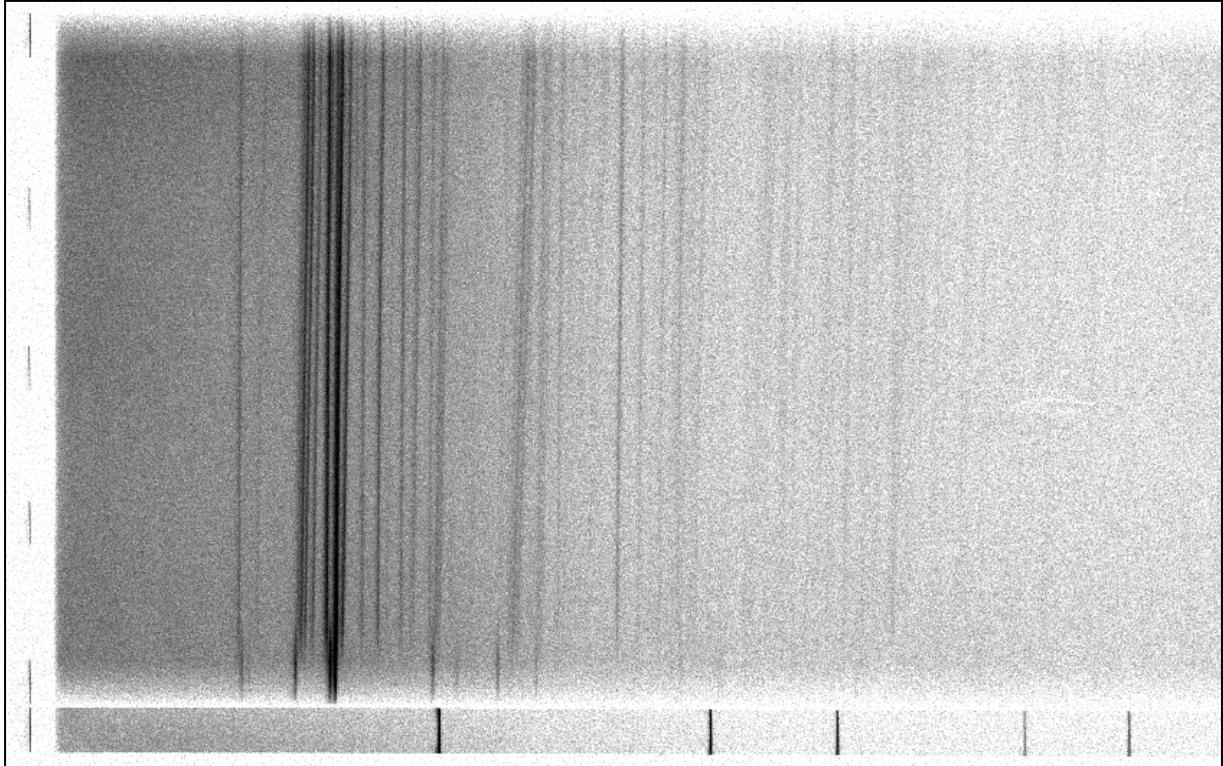


Abb. 3.3: Kühlguinieraufnahme von NMe₄SOF₃ (20 bis –150 °C)

Die Kristallstruktur von β -NMe₄SOF₃ lässt sich (bis auf die Positionen der Sauerstoff- und Fluoratome) von der Struktur der α -Form mittels Gruppe-Untergruppe-Beziehungen ableiten (s. Abb. 3.4). Der Versuch, die Positionen der Ligandenatome mittels Differenzfouriersynthesen (GSAS) oder unter Verwendung von Rigid Bodies (Abmessungen gemäß der von Kornath et al.⁵⁷ berechneten Struktur, Generierung von Teststrukturen mit einer entsprechend angepassten Version des Programms GenAlg, s. Anhang A) zu bestimmen, führte allerdings zu keiner sinnvollen Strukturverfeinerung. Aufgrund der Erfahrungen mit den Alkalimetallfluorosulfiten sowie Rietveldverfeinerungen an geordneten Strukturen (z. B. Na₄SeO₅⁵⁸) scheint daher die Annahme gerechtfertigt, dass die Fehlordnung des Trifluorosulfitions in β -NMe₄SOF₃ noch nicht vollständig aufgehoben ist. Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass das Tetramethylammoniumkation viermal soviel Raum einnimmt wie das Cäsiumion, das Trifluorosulfition jedoch nur um ca. ein Drittel größer als das Fluorosulfition ist, ist dieses

Verhalten zu erwarten. Die weitere Umwandlung nach γ -NMe₄SO₃F₃ (s. Kap. 3.5) unterstützt ebenfalls diese Annahme.

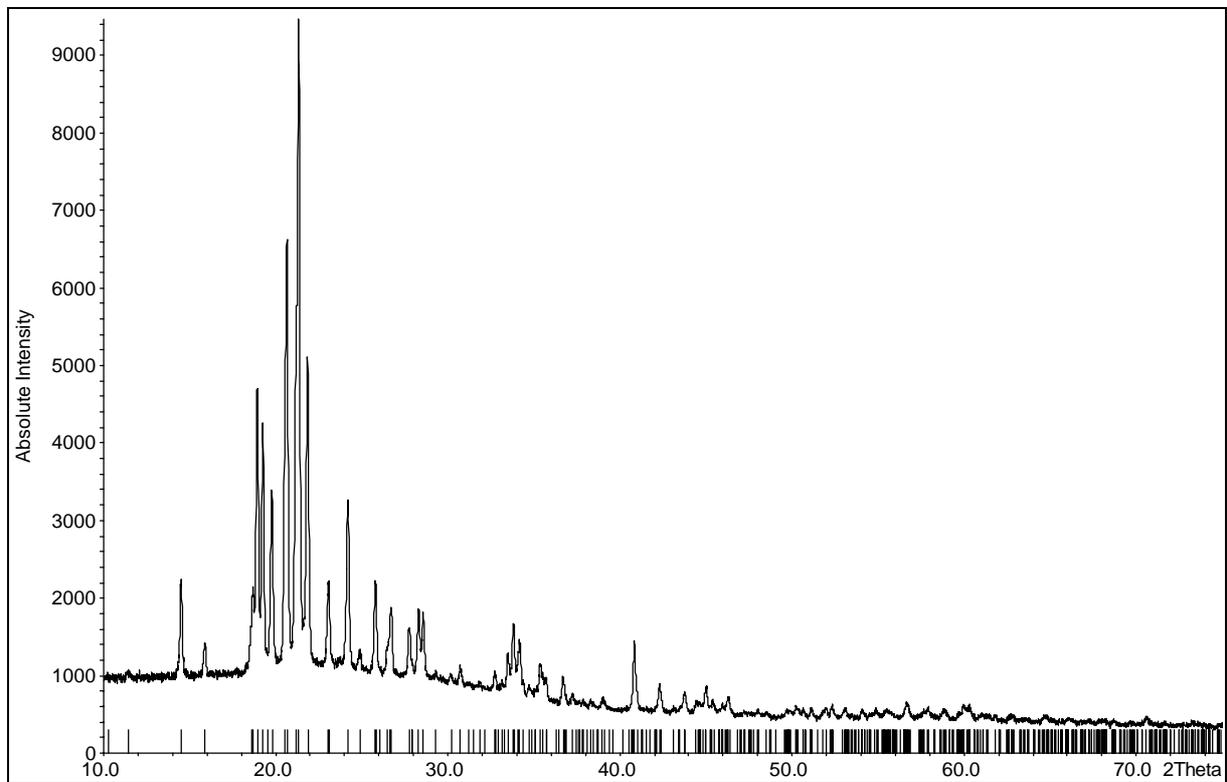


Abb. 3.4: Pulverdiffraktogramm von β -NMe₄SO₃F₃ (233(2) K), Reflexmarker entsprechen der Indizierung nach Tab. 3.1, Raumgruppe P2₁/c

P4/nmm	N: 2a	C: 8i		S: 2c		
	4m2	.m.		4mm		
a = 8.6	0	0 (0.145)		0		
b = 8.6	0	0.145 (0)		½		
c = 5.5	0	0.154 (-0.154)		0.560		
 t2 ↓						
Pmnm	N: 2a	C1: 4e	C2: 4f	S: 2b		
	mm2	m..	.m.	mm2		
a = 8.6	0	0 (0)	0.145	0		
b = 8.6	0	0.145 (-0.145)	0	½		
c = 5.5	0.000	0.154 (0.154)	-0.154	0.560		
 t2 c, a, b ↓						
P2 ₁ /m	N: 2e	C1a: 2e	C1b: 2e	C2: 4f	S: 2e	
	m	m	m	1	m	
a = 5.5	0.000	0.154	0.154	-0.154	0.560	
b = 8.6	¼	¼	¼	0.395	¼	
c = 8.6	0.250	0.395	0.105	0.250	0.750	
 k2 a, b, 2c ↓						
P2 ₁ /c	N: 4e	C1a: 4e	C1b: 4e	C2a: 4e	C2b: 4e	S: 4e
	1	1	1	1	1	1
a = 5.5	0.000	0.154	0.154	-0.154	-0.154	0.560
b = 8.6	0.250	0.250	0.250	0.395	0.395	0.250
c = 17.2	0.375	0.448	0.303	0.375	0.875	0.625

Abb. 3.4: Symmetriestammbaum zur Ableitung von β -NMe₄SOF₃ aus α -NMe₄SOF₃

3.5 γ -NMe₄SOF₃

Beim weiteren Abkühlen von β -NMe₄SOF₃ unter -110 °C findet man eine weitere Phasenumwandlung zu einer γ -Phase, die ein linienärmeres Diffraktogramm als die β -Phase liefert (s. Abb. 3.5). Warum diese Phasenumwandlung bei der Kühlguinieraufnahme nicht detektiert wurde, ist unklar. Hierbei könnte es sich um ein kinetisches Problem handeln. Die Geschwindigkeit der Umwandlung $\beta \rightarrow \gamma$ ist nämlich so langsam, dass es bisher nicht gelang, ein von

Reflexen der β -Phase freies Diffraktogramm der γ -Phase aufzunehmen. Die zu γ -NMe₄SO₃ gehörigen Reflexe lassen sich monoklin indizieren (s. Tab. 3.1), die Auslöschungsbedingungen verweisen auf die Raumgruppe C2/m (oder eine Untergruppe davon). Die Struktur lässt sich ebenfalls von α -NMe₄SO₃ ableiten (s. Abb. 3.6), jedoch nicht von β -NMe₄SO₃. Letzteres erklärt auch die langsame Umwandlung der β -Phase in die γ -Phase, die aufgrund der fehlenden Symmetriebeziehung nach der 1. Ordnung verlaufen muss.

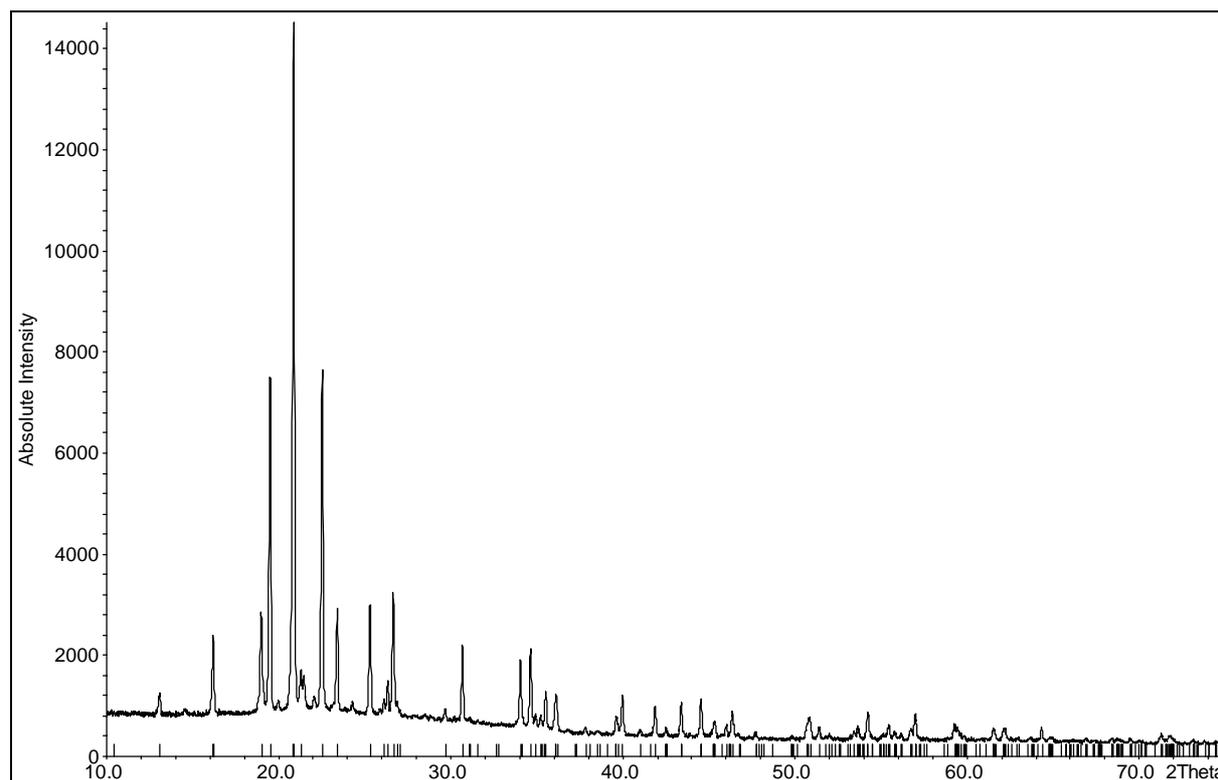


Abb. 3.5: Pulverdiffraktogramm von γ -NMe₄SO₃ (verunreinigt mit β -NMe₄SO₃), Reflexmarker entsprechend Tab. 3.1, Raumgruppe C2/m

Mit den aus dem Symmetrieabbau erhaltenen Atomparametern wurden unter Berücksichtigung der von Kornath, und Ludwig berechneten Strukturparameter des SO₃⁻-Ions Atomlagen für die fehlenden Fluor- und Sauerstoffatome konstruiert. Danach besetzen die axialen Fluoratome eine Position der Lage 8j, die beiden äquatorialen Atome Positionen der Lage 4i. Letztere liegen wie das zentrale Schwefelatom auf der Spiegelebene. Durch zyklisches Freigeben der Atome unter der Bedingung, die Lagesymmetrie beizubehalten, wurden die Atome des Anions mit dem Programm Endeavour unter Verwendung extrahierter Reflexintensitäten verfeinert. Eine Rietveldverfeinerung des so erhaltenen Strukturmodells in den möglichen Raumgruppen C2/m, Cm und C2 lieferte jedoch keine sinnvolle Strukturlösung, da die Bin-

Abstände und -winkel im Trifluorsulfidion jeweils völlig unplausibel waren (z. B. S–O: 120 pm). Der Grund hierfür dürfte in der Verunreinigung durch die β -Phase liegen, deren Reflexreichtum viele Intensitäten der γ -Phase verfälscht. Da die Struktur der β -Phase nicht bekannt ist, konnte eine Zweiphasenverfeinerung nicht durchgeführt werden.

P4/nmm	N: 2a	C: 8i	S: 2c	
	$\bar{4}m2$.m.	4mm	
a = 8.6 b = 8.6 c = 5.5	0	0 (0.145)	0	
	0	0.145 (0)	$\frac{1}{2}$	
	0	0.154 (-0.154)	0.560	
 t2 a-b, a+b, c ↓				
Cmma	N: 4a	C: 16o	S: 4g	
	222	1	mm2	
a = 12.2 b = 12.2 c = 5.5	$\frac{1}{4}$	0.178 (-0.178)	0	
	0	0.073 (0.073)	$\frac{1}{4}$	
	0	0.154 (0.154)	0.560	
 t2 ↓				
C2/m	N: 4g	C1: 8j	C2: 8j	S: 4i
	2	1	1	m
a = 12.2 b = 12.2 c = 5.5	0	0.428	0.072	0.250
	0.250	0.323	0.323	0
	0	0.154	0.154	0.440

Abb. 3.6: Symmetriestammbaum zur Ableitung von γ -NMe₄SOF₃ aus α -NMe₄SOF₃

3.6 Zusammenfassung

Mit der Darstellung von Tetramethylammoniumtrifluorosulfit gelang die Synthese eines Salzes des Trifluorosulfitanions. Es stellt das erste bekannte vierfach koordinierte Schwefel(IV)-Anion dar. Neben SF₄ ist das SOF₃⁻-Ion erst die zweite Schwefel(IV)-Spezies mit Koordinationszahl 4.

Bei Raumtemperatur kristallisiert die Verbindung wie α -NMe₄SO₂F im Tetramethylammoniumtetrafluoroborat-Typ mit fehlgeordnetem Anion. Unterhalb Raumtemperatur wandelt sich die Verbindung in eine monokline Modifikation (P2₁/c) um, in der das Trifluorosulfition wahrscheinlich noch nicht vollständig geordnet ist. Bei ca. -110 °C findet eine weitere, kinetisch stark gehemmte Phasenumwandlung zu γ -NMe₄SOF₃ statt, welches ebenfalls monoklin (C2/m, Cm oder C2) ist.

4. Alkalimetalltetrafluorooxotellurate(IV) M_2TeOF_4 ($M = K, Rb, Cs$)

4.1 Literaturstand und Problemstellung

Fluorooxoanionen von Tellur(IV) wurden bisher wenig untersucht. Nach frühen Arbeiten von Metzner⁵⁹ 1898 und dann Prideaux und Millott⁶⁰ 1926 wurden sie erst 1973 von Milne und Moffett²⁸ wieder untersucht. Sie schlossen aus der großen Ähnlichkeit der Pulverdiffraktogramme, dass K_2TeOF_4 und Cs_2TeOF_4 strukturell wie K_2SbF_5 bzw. Cs_2SbF_5 aufgebaut sind und in ihnen somit diskrete pseudooktaedrische $TeOF_4$ -Dianionen vorliegen. Diese Annahme wurde durch die zwanglose Interpretation der Schwingungsspektren im Sinne eines C_{4v} -symmetrischen Molekülions weiter unterstützt. Danach wurde Cs_2TeOF_4 nur noch einmal 1976 von Dobud und Jones⁶¹ mittels ^{125}Te -Mössbauer-Spektroskopie untersucht. Sie konnten anhand der Analyse der Isomerieverschiebungen und der Quadrupolkopplung die stereochemische Aktivität des freien Elektronenpaares nachweisen. Dieses sollte einen höheren p-Orbital-Charakter haben als im TeF_5^- -Ion. Quantitative Strukturinformationen zum Tetrafluorooxotellurat(IV)-Dianion standen mangels Röntgenstrukturanalysen noch aus.

4.2 Cäsiumtetrafluorooxotellurat(IV) Cs_2TeOF_4

4.2.1 Darstellung

Cs_2TeOF_4 wurde durch Festkörperreaktion von Cäsiumfluorid, Cäsiumpentafluorotellurit und Tellurdioxid im molaren Verhältnis 3:1:1 dargestellt. Die Edukte wurden unter Argon innig verrieben und das Gemenge im Handschuhkasten zu Tabletten gepresst. Diese wurden in verschlossenen Silbertiegeln, eingeschmolzen in Duranglasampullen, bei 490 °C 100 h getempert und mit 10°C/h auf RT abgekühlt. Die Substanz fällt dabei in Form von farblosen Kristallen von tafelförmigem Habitus an.

4.2.2 Röntgenographische Untersuchungen und Strukturbeschreibung

Die Daten der Einkristallstrukturanalyse sind in Tab. 4.1 aufgeführt, die Lage- und Auslenkungsparameter der Atome in Tab. 4.2 und 4.3. Gemessenes und berechnetes Pulverdiffraktogramm sind in Abb. 4. 1 gegenübergestellt.

Tab. 4.1: Daten zur Einkristallstrukturanalyse von Cs₂TeOF₄

Raumgruppe (Nr.)	Cmcm (63)
a [pm] ^{a)}	669.5(1)
b [pm] ^{a)}	1464.0(2)
c [pm] ^{a)}	717.09(7)
V [10 ⁶ pm ³] ^{a)} , Z	702.9(2), 4
T [K]	293(2)
ρ _X [g cm ⁻³]	4.587
Kristallgröße [mm ³]	0.1 × 0.4 × 0.4
Diffraktometer	STOE Stadi4
Strahlung, λ [pm]	Mo K _α , 71.073
μ [mm ⁻¹]	14.431
Scantyp	ω/2θ
2θ _{max} [°]	65
gemessene Reflexe	-10 ≤ h ≤ 10, -22 ≤ k ≤ 22, -10 ≤ l ≤ 10
Absorptionskorrektur	numerisch ⁴⁷
min. / max. Transmission	0.1373 / 0.1804
Anzahl Reflexe	3004
Anzahl symmetrieunabh. Reflexe	730
Anzahl Reflexe mit F _o > 4 σ(F _o)	463
R _{int} , R _σ	0.0338, 0.0425
Anzahl Parameter	26
R ₁ [F _o > 4 σ(F _o)], R ₁ (alle)	0.0415, 0.0876
wR ₂ (a, b ^{b)})	0.0891 (0.0270, 10.0321)
Goodness of fit	1.083
Δρ _{max} / Δρ _{min}	1.77 / -2.08

a) Gitterkonstantenverfeinerung aus Pulverdaten anhand von 36 eindeutig indizierten Reflexen mit I_{rel} > 0.01, d > 113 pm

b) Wichtung: w = 1 / [σ²(F_o²) + (aP)² + bP] mit P = [2F_c² + max(F_o², 0)] / 3

 Tab. 4.2: Lage- und äquivalente Auslenkungsparameter [10⁴ pm²] der Atome in Cs₂TeOF₄

	Wyckoff	Lagesym.	x	y	z	U _{eq}
Cs1	4c	m2m	0	0.24244(8)	¼	0.0337(4)
Cs2	4c	m2m	0	0.56461(8)	¼	0.0262(3)
Te	4c	m2m	0	-0.10594(7)	¼	0.0201(3)
O	4c	m2m	0	-0.2271(7)	¼	0.032(3)
F	16h	1	0.222(1)	-0.1083(4)	0.052(1)	0.054(2)

 Tab. 4.3: Anisotrope Auslenkungsparameter [10⁴ pm²] der Atome in Cs₂TeOF₄

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Cs1	0.0304(8)	0.0306(6)	0.0401(8)	0	0	0
Cs2	0.0259(7)	0.0321(5)	0.0205(6)	0	0	0
Te	0.0179(6)	0.0219(4)	0.0205(6)	0	0	0
O	0.037(8)	0.015(5)	0.044(8)	0	0	0
F	0.054(5)	0.056(3)	0.052(4)	0.003(3)	0.033(4)	-0.002(3)

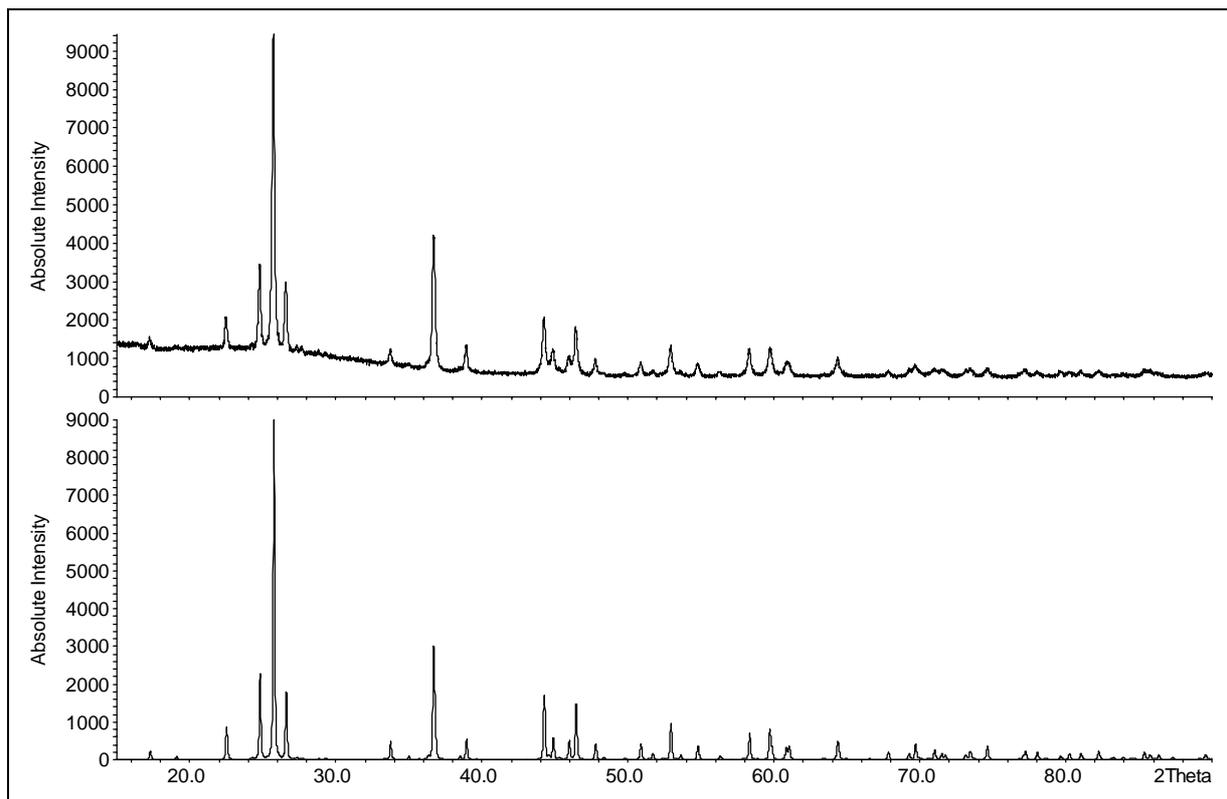


Abb. 4.1: Gemessenes (oben) und berechnetes Pulverdiffraktogramm von Cs_2TeOF_4

Die Strukturanalyse bestätigt die kristallchemische Analogie von Cs_2TeOF_4 zu K_2SbF_5 , wie sie schon von Milne und Moffett²⁸ erkannt wurde (s. Abb. 4.2). Hauptmerkmal ist das Vorliegen von diskreten, pseudooktedrischen Tetrafluorooxotellurat(IV)-Anionen, wobei das Sauerstoffatom die Position gegenüber dem freien Elektronenpaar einnimmt. Das Anion liegt auf einer Lage der Symmetrie $m2m$, die Abweichung von der idealen C_{4v} -Symmetrie macht sich daher nur in den unterschiedlichen Winkeln $F_{\text{aq}}\text{-Te-F}_{\text{aq}}$ bemerkbar (zur Diskussion von Geometrie und Abmessungen des TeOF_4 -Dianions s. Kap. 4.2.3).

Jedes Anion ist von elf Cäsiumkationen in Form eines unregelmäßigen Polyeders umgeben, das als aus zwei unterschiedlichen „Halbschalen“ zusammengesetzt verstanden werden kann (s. Abb. 4.3). Dabei wird die „Sauerstoffseite“ des Anions von einer quadratischen Pyramide aus fünf Cäsiumatomen koordiniert, die „Fluorseite“ von sechs Cäsiumatomen in Form eines aufgeklappten trigonalen Prismas.

Neben dem komplexen Anion liegen auch die zwei kristallografisch unabhängigen Cäsiumkationen auf Lagen der Symmetrie $m2m$, werden jedoch auf sehr verschiedene Weise koordiniert. Das Cs1 -Kation ist tetraedrisch von vier Anionen umgeben, die jeweils mit zwei Fluoratom und dem Sauerstoffatom dreizählig koordinieren. Das Koordinationspolyeder aus

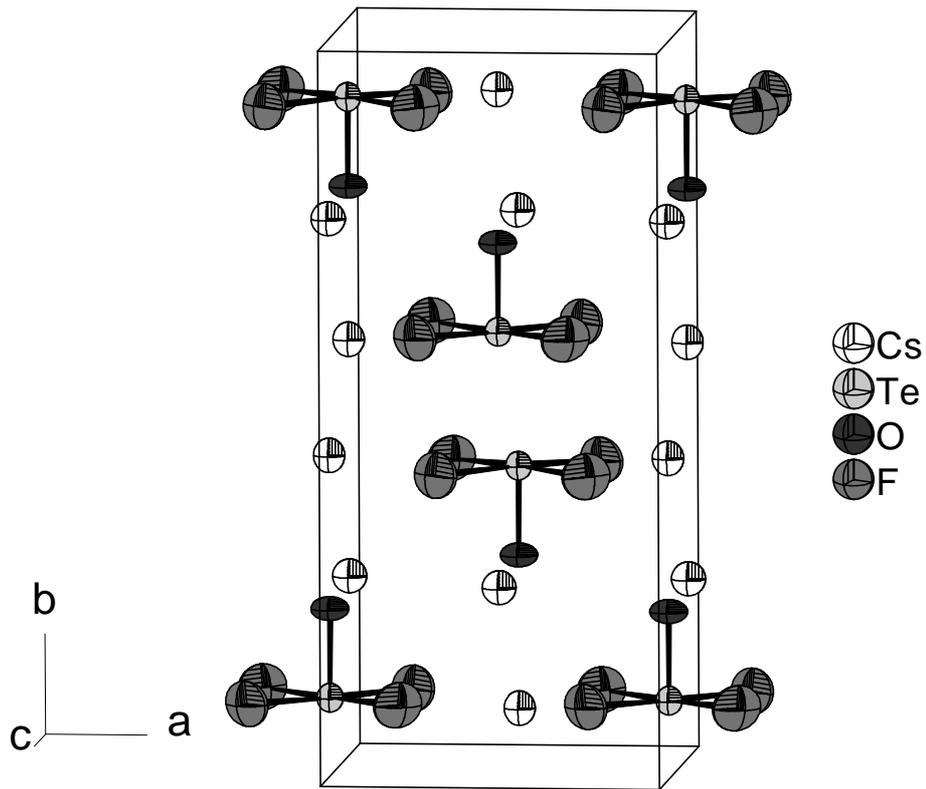


Abb. 4.2: Elementarzelle von Cs_2TeOF_4

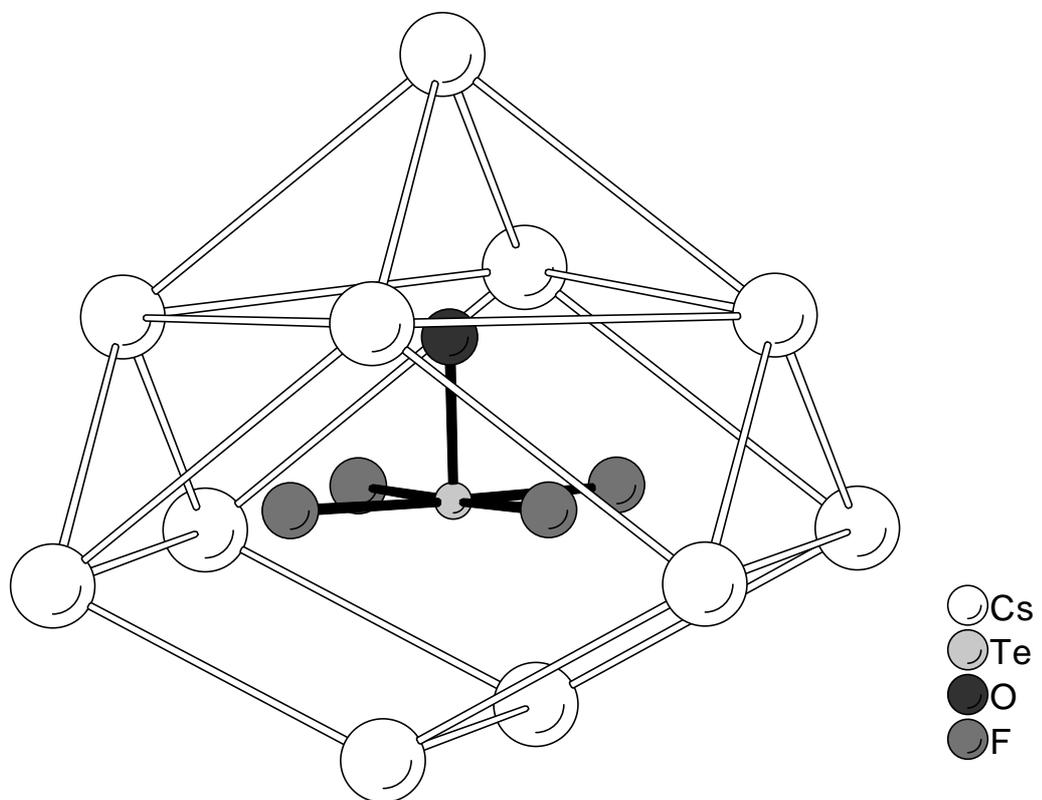


Abb. 4.3: Koordination des TeOF_4^{2-} -Anions in Cs_2TeOF_4

Fluor- und Sauerstoffatomen entspricht einem verzerrten Kuboktaeder (s. Abb. 4.4, Tab. 4.4). Dagegen wird das Cs²-Kation von sieben Anionen umgeben, von denen vier einzähnig mit einem Fluoratom, zwei zweizähnig mit zwei Fluoratomen und eines einzähnig mit dem Sauerstoffatom koordinieren. Das durch die koordinierenden Atome aufgespannte Polyeder kann als einfach überkappter Würfel aufgefasst werden (s. Abb. 4.5, Tab. 4.4). Die nach dem einfachen Bindungswertmodell^{51, 52} berechneten Valenzsummen der Cäsiumatome betragen 0.92 bzw. 1.18. Die gefundenen Abweichungen vom erwarteten Wert 1 stellen ein bekanntes Phänomen bei niedrig geladenen Ionen dar. Das Kation Cs¹ ist offensichtlich schwächer gebunden als Cs², was sich auch im deutlich größeren äquivalenten Auslenkungsparameter (s. Tab. 4.2) widerspiegelt. Die Verschiedenartigkeit der beiden symmetrieunabhängigen Kationen dürfte eine Folge der strukturbestimmenden Wirkung des Tetrafluorooxotellurat(IV)-anions sein, dessen Struktur aufgrund der gerichteten kovalenten Bindungen starr ist.

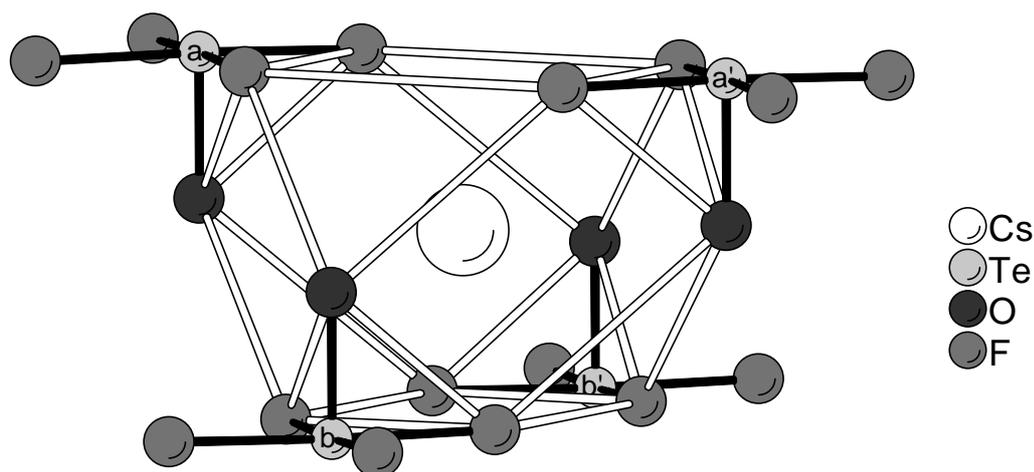


Abb. 4.4: Koordination von Cs¹ durch vier TeOF₄²⁻-Anionen in Cs₂TeOF₄

Tab. 4.4: Ausgewählte Abstände [pm] und Valenzsummenberechnung der Cäsiumkationen in Cs₂TeOF₄

Cs1–F(b)	4 × 320.2(7)	4 × 0.095	Cs2–F(b)	4 × 292.5(7)	4 × 0.200
Cs1–F(a)	4 × 328.0(7)	4 × 0.076	Cs2–O(a)	305(1)	0.183
Cs1–O(b)	2 × 337.7(1)	2 × 0.075	Cs2–F(c)	4 × 344.8(7)	4 × 0.049
Cs1–O(a)	2 × 359.25(7)	2 × 0.042			
		Σ		Σ	1.179
					0.920

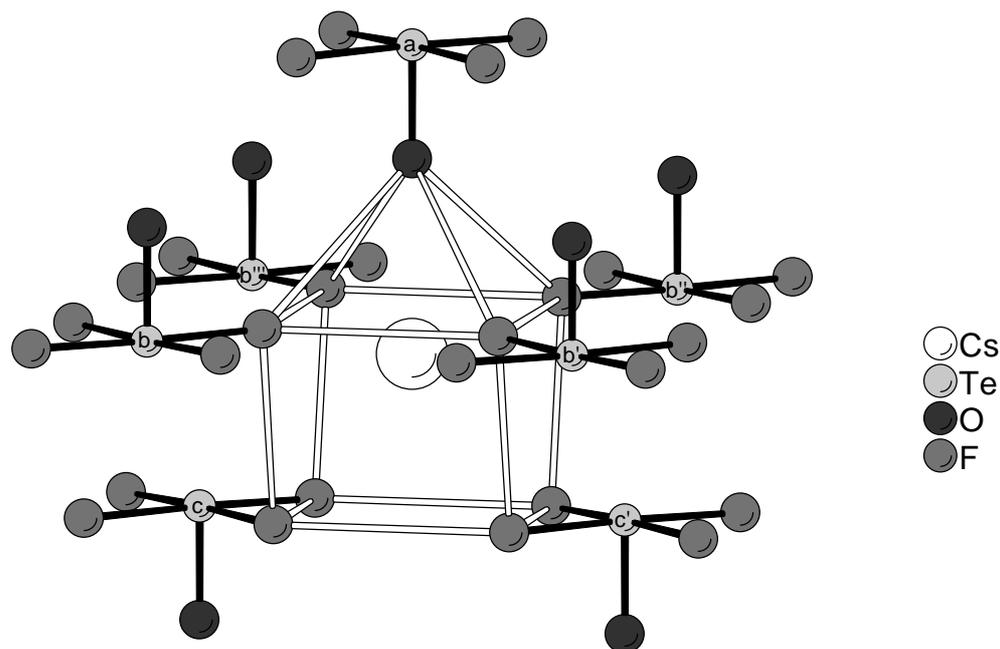


Abb. 4.5: Koordination von Cs₂ durch vier TeOF₄²⁻-Anionen in Cs₂TeOF₄

4.2.3 Diskussion der Abmessungen des Tetrafluoroxotellurat(IV)-Anions

Mit der Strukturbestimmung von Cs₂TeOF₄ konnten erstmals die Abmessungen des Tetrafluoroxotellurat(IV)-Dianions (s. Abb. 4.6) quantitativ bestimmt werden.

Das Vorliegen pseudooktaedrischer Geometrie des komplexen Anions ist auf der Basis des VSEPR-Modells⁶² gut verständlich. Bei einer Spezies mit sechs Valenzelektronenpaaren ordnen sich diese oktaedrisch um das Zentralatom an. Den größten Raumwinkel beanspruchen im vorliegenden Fall das freie Elektronenpaar und die Elektronen der Te–O-Bindung (aufgrund ihres hohen Doppelbindungsanteils), welche daher transständige Positionen einnehmen.

Der Te–O-Abstand im Anion ist mit 177.4(10) pm (librationskorrigiert⁶³: 177.5 pm) weitaus kürzer als der einer Te(IV)–O-Einfachbindung (α -TeO₂²²: Te–O_{äq}: 187.8(1) pm, Te–O_{ax}: 212.2(1) pm) und auch kürzer als der einer Te(IV)–O-Bindung der formalen Ordnung 1.33 (K₂TeO₃: 183.6(6) pm). Dagegen sind die Te–F-Abstände mit 205.8(7) pm (librationskorrigiert: 207.2 pm) deutlich länger als für Te(IV)–F-Einfachbindungen bekannt (CsTeF₅⁶⁴: Te–F_{ax}: 181(2) pm, Te–F_{äq}: 191(1) und 195(1) pm). Eine einfache Valenzsummenrechnung^{51, 52} liefert für das TeOF₄²⁻-Ion Bindungsordnungen von 1.73 (Te–O) bzw. 0.58 (Te–F). Für die Valenzsumme des Telluratoms ergibt sich damit der Wert 4.05 in guter Übereinstimmung mit der Erwartung für vierwertiges Tellur.

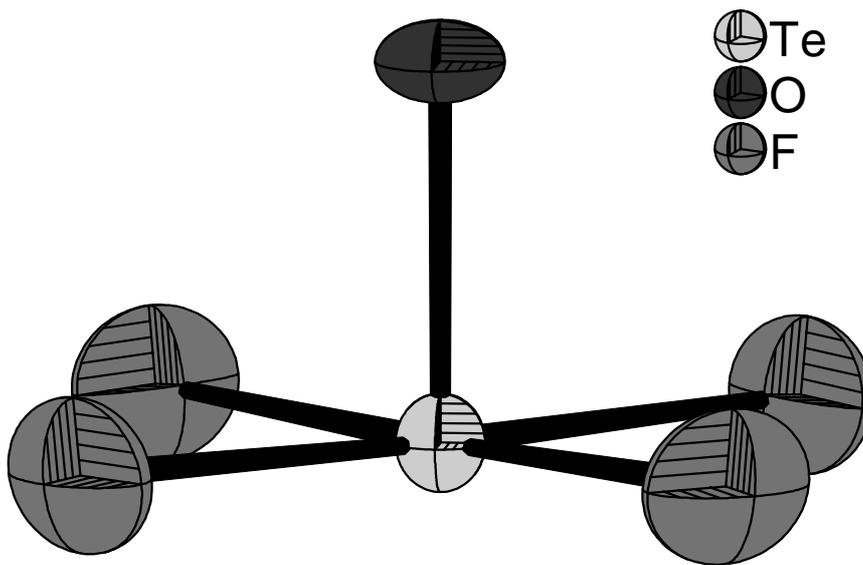


Abb. 4.6: Das Tetrafluorooxotellurat(IV)ion in Cs_2TeOF_4 (Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

Die Winkel $\text{O}_{\text{ax}}\text{-Te-F}_{\text{äq}}$ weichen mit $89.0(2)^\circ$ geringfügig vom rechten Winkel ab, das Telluratom liegt mit 3.6 pm nur wenig unterhalb der von den vier Fluoratomen aufgespannten Ebene. Offensichtlich ist also der Platzbedarf der Te-O -Bindung nur wenig kleiner als der des freien Elektronenpaares. Die Winkel $\text{F}_{\text{äq}}\text{-Te-F}_{\text{äq}}$ sind nicht wie bei idealer C_{4v} -Symmetrie gleich, sondern betragen $87.3(5)$ bzw. $92.6(5)^\circ$. Der geringe Unterschied dürfte auf die von der C_{4v} -Symmetrie abweichende Umgebung des TeOF_4^{2-} -Ions zurückzuführen sein (vgl. Abb. 4.3).

Die pseudooktaedrische Geometrie des TeOF_4^{2-} -Ions lässt sich nicht nur anhand des VSEPR-Modells vorhersagen, sondern auch durch den Vergleich mit isoelektronischen Spezies, welche ausnahmslos diese Geometrie aufweisen. Besonders interessant ist dabei der Vergleich der Abmessungen beim (formalen) Austausch des axialen Sauerstoffatoms durch ein Fluoratom bzw. beim (formalen) Austausch des Zentralatoms durch ein Atom mit höherer Kernladung. In Tab. 4.5 sind die Abmessungen des TeOF_4^{2-} -Ions und die der isoelektronischen Spezies IOF_4^- und XeOF_4 sowie SbF_5^{2-} , TeF_5^- , IF_5 sowie XeF_5^+ zusammengestellt.

Sowohl innerhalb der Tetrafluorooxo- wie auch der Pentafluororeihe sind die Winkel $\text{O}_{\text{ax}}\text{-E-F}_{\text{äq}}$ bzw. $\text{F}_{\text{ax}}\text{-E-F}_{\text{äq}}$ mit 89° bzw. 79° jeweils nahezu konstant. Offensichtlich sind die Auswirkungen der unterschiedlichen Zentralatomladung auf den Platzbedarf des freien Elektronenpaares und den der gegenüberliegenden axialen Bindung jeweils gleich. Der drastische Un-

terschied ist aufgrund des Doppelbindungsanteils der E–O_{ax}-Bindung und des damit verbundenen größeren Raumbedarfs einsichtig.

Die Bindungslängen nehmen erwartungsgemäß mit zunehmender Oxidationsstufe des Zentralatoms ab. Das Verhältnis der Bindungslängen E–F_{äq} / E–X_{ax} nimmt mit zunehmender Zentralatomladung in beiden Reihen leicht ab. Dieser Trend könnte darauf zurückzuführen sein, dass eine Bindungsverstärkung der stärker gebundenen axialen Liganden mit einer geringeren Bindungsverkürzung einhergeht als bei den äquatorialen. Ganz allgemein kann dies als Ausdruck der Tatsache angesehen werden, dass die Bindungsstärke nicht linear mit dem Bindungsabstand zusammenhängt. Eine weitergehendere Interpretation erscheint jedoch wegen der teilweise mangelnden Qualität der Vergleichsdaten nicht sinnvoll.

Tab. 4.5: Abstände und Winkel in den EXF₄-Spezies TeOF₄²⁻, IOF₄⁻, XeOF₄, SbF₅²⁻, TeF₅⁻, IF₅ und XeF₅⁺

	E–X _{ax} [pm]	E–F _{äq} [pm]	X _{ax} –E–F _{äq} [°]	E–F _{äq} / E–X _{ax}
TeOF ₄ ^{2- a)}	177.5(10)	207.2(7)	89.0(2)	1.17
IOF ₄ ^{- b)}	172(1)	197(2)	89.0(5)	1.15
XeOF ₄ ^{c)}	170(5)	191(4)	89.0(4)	1.13
SbF ₅ ^{2- d)}	192.6(4)	206.7(3)	78.9(1)	1.07
TeF ₅ ^{- e)}	181(2)	193(1)	79.7(3)	1.07
IF ₅ ^{f)}	186(1)	189.2(5)	80.9(2)	1.02
XeF ₅ ^{+ g)}	182.9(8)	186.2(8)	79.0(5)	1.02

a) Cs₂TeOF₄, Bindungslängen librationskorrigiert

b) CsIOF₄⁶⁵, I–F und O–I–F gemittelte Werte

c) CsF · 3 XeOF₄⁶⁶, Xe–F und O–Xe–F gemittelte Werte

d) K₂SbF₅⁶⁷, anisotrope Auslenkungsparameter deuten auf Überstruktur ähnlich K₂TeOF₄ hin

e) CsTeF₅⁶⁴, Te–F_{äq} und F_{ax}–Te–F_{äq} gemittelte Werte

f) XeF₂ · IF₅⁶⁸, Bindungslängen librationskorrigiert

g) XeF₅RuF₆⁶⁹, Xe–F_{äq} und F_{ax}–Xe–F_{äq} gemittelte Werte, Bindungslängen librationskorrigiert

4.2.4 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Die Infrarot- und Ramanspektren von Cs₂TeOF₄ entsprechen den von Milne und Moffett²⁸ mitgeteilten (s. Abb. 4.7, Tab. 4.6). Für das C_{4v}-symmetrische Molekülion werden neun Normalschwingungen erwartet (3 A₁, 2 B₁, 1 B₂, 3 E), von denen alle ramanaktiv, jedoch nur die sechs Schwingungen der A₁- und E-Symmetrierassen infrarotaktiv sind. Aufgrund der niedrigeren Lagesymmetrie C_{2v} ist zu erwarten, dass die Entartung der Schwingungen der E-Rasse aufgehoben ist und die entsprechenden Banden aufspalten. Diese Aufspaltung wird im Ramanspektrum bei der Schwingung ν₈ tatsächlich beobachtet.

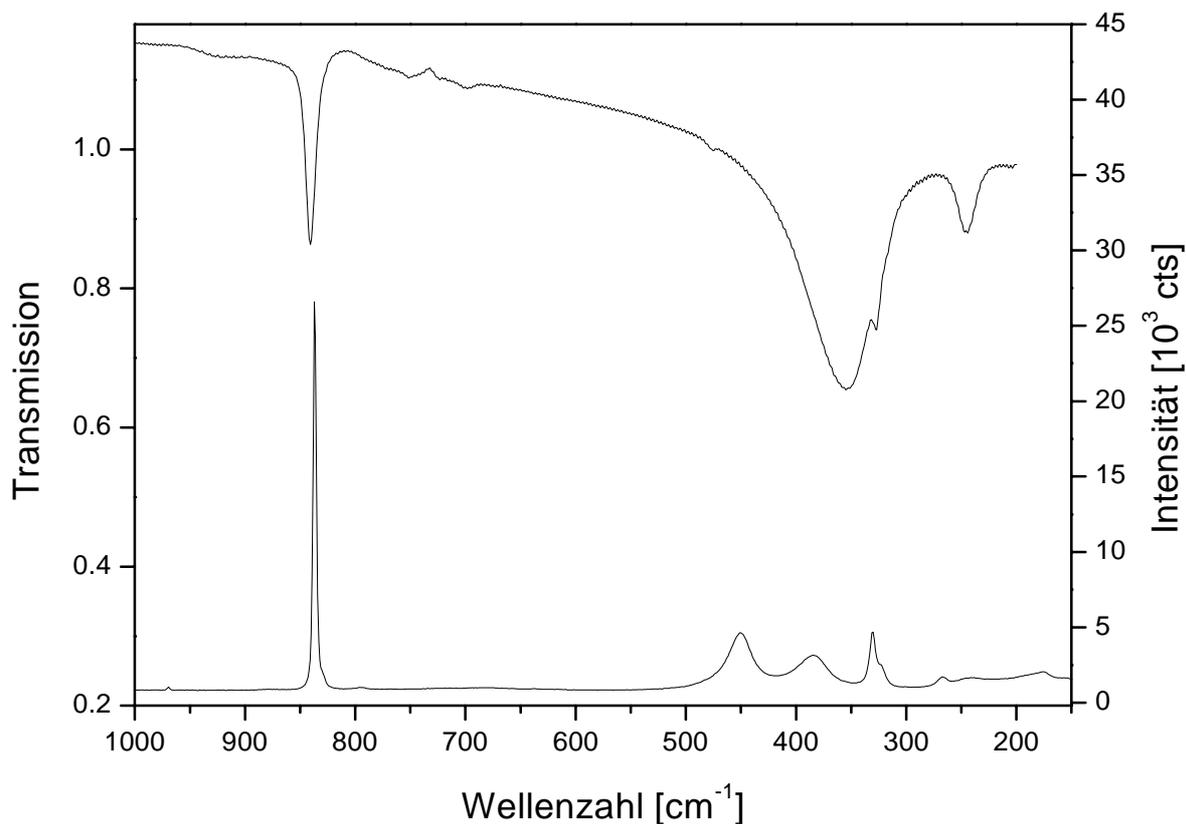


Abb. 4.7: Schwingungsspektren von Cs_2TeOF_4 (IR oben, CsI-Pressling; Raman: Erregerwellenlänge: 784.7 nm)

Tab. 4.6: Bandenlagen [cm^{-1}] der Infrarot- und Ramanspektren von Cs_2TeOF_4 mit Zuordnung nach Milne und Moffett²⁸

Cs_2TeOF_4		Cs_2TeOF_4 ²⁸		Zuordnung
IR	Raman	IR	Raman	
841 s	837 vs	840 s	837 vs	ν_1 (A_1)
	796 vw			?
477 w				?
	450 m, br	480 s, sh	461 m	ν_2 (A_1)
	384 m, br		390 m	ν_4 (B_1)
355vs, br		330-360 vs, br		ν_7 (E)
327 m	330 m		335 m	ν_8 (E)
	323 m			ν_8 (E)
	267 w	265		?
245 m	240 w			ν_3 (A_1)
	176 w		190 w	ν_6 (B_2)
			129 w	ν_9 (E)

4.3 Kaliumtetrafluorooxotellurat(IV) K_2TeOF_4 und Rubidiumtetrafluorooxotellurat(IV) Rb_2TeOF_4

4.3.1 Darstellung

K_2TeOF_4 und Rb_2TeOF_4 wurden analog Cs_2TeOF_4 aus Kaliumfluorid, Kaliumpentafluorotellurit (bzw. den entsprechenden Rubidiumverbindungen) und Tellurdioxid im molaren Verhältnis 3:1:1 dargestellt. Presslinge der Edukte wurden in geschlossenen Silbertiegeln, eingeschmolzen in Duranglasampullen, bei 490 °C 100 h getempert und mit 10°C/h abgekühlt.

4.3.2 Röntgenographische Untersuchungen

K_2TeOF_4 und Rb_2TeOF_4 kristallisieren isotyp in der Raumgruppe Pbc_a. Die Daten der Einkristallstrukturanalysen sind in Tab. 4.7 aufgeführt, die Lage- und Auslenkungsparameter in Tab. 4.8 bis 4.11.

Die Verbindungen kristallisieren in einer Überstruktur des Cs_2TeOF_4 -Typs. Dabei ist die a-Achse des Cs_2TeOF_4 -Typs versechsfacht. In Richtung dieser Achse ist die Ausrichtung der $TeOF_4^{2-}$ -Anionen kommensurabel moduliert, die Auslenkungen von der „Idealposition“ im Cs_2TeOF_4 -Aristotyp lassen sich durch eine sinusförmige Schwingung beschreiben (s. Abb. 4.8). Die gruppentheoretische Ableitung³⁹ des K_2TeOF_4 -Typs vom Cs_2TeOF_4 -Typ ist in Abb. 4.9 angegeben. Anhand der Pulverdiffraktogramme (s. Abb. 4.10 und 4.11) ist es nicht möglich, diese Überstrukturen sicher zu erkennen. Bei der Berechnung der Pulverdiffraktogramme wurden die Subzellen mit den Atomkoordinaten von Cs_2TeOF_4 zugrunde gelegt.

Die Strukturverfeinerungen sind problematisch, es ergeben sich hohe Residualwerte, die Auslenkungsparameter der Leichtatome sind nicht frei verfeinerbar. Hauptursache ist die geringe Intensität der Überstrukturreflexe. So werden die Überstrukturreflexe in den Pulverdiffraktogrammen nicht vom Untergrund getrennt. Die Gitterkonstantenverfeinerung erfolgte daher in der Obergruppe Cmc_m mit anschließender Versechsfachung der Gitterkonstante a. Die geringe Intensität der Überstrukturreflexe folgt vor allem aus den nahezu unveränderten Lagen der Schweratome im Vergleich zum Cs_2TeOF_4 -Typ, sie wird daher nur durch die Auslenkungen der schwachen Streuer Sauerstoff und Fluor bewirkt. Zusätzlich zum Problem der ungenauen Intensitätsbestimmung der schwachen Überstrukturreflexe werden vor allem die Reflexe ($6n \pm 1$ k l), also die neben den Reflexen der Subzelle liegenden Reflexe, systematisch zu stark

bestimmt, wenn der entsprechende Reflex (6n k l) stark ist. Dieser Effekt tritt vor allem bei Messungen mit dem Bruker AXS Smart CCD auf. Offensichtlich ist bei den gewählten Messparametern die Winkelauflösung des Gerätes nicht ausreichend, um zwei Reflexe (h k l) und (h+1 k l) sauber zu trennen. Ausdruck dieser Probleme bei der Intensitätsbestimmung sind die hohen internen R-Werte der Datensätze. Mit den aufgenommenen Datensätzen gelang dennoch eine Verfeinerung, wenn auch unter Verwendung von Restraints. Vor allem war es nötig, die Bindungslängen der kristallografisch unabhängigen Te–O- und Te–F-Bindungen jeweils auf die aus der Strukturbestimmung von Cs₂TeOF₄ erhaltenen Werte zu fixieren. Zusätzlich wurden die Leichtatome nur isotrop verfeinert, und die Auslenkungsparameter der drei Sauerstoffatome und der zwölf Fluoratome wurden jeweils gleichgesetzt. Datensätze größerer Genauigkeit vor allem der Überstrukturreflexe dürften unter Verwendung von Synchro-

Tab. 4.7: Daten der Einkristallstrukturanalysen von K₂TeOF₄ und Rb₂TeOF₄

	K ₂ TeOF ₄	Rb ₂ TeOF ₄
Raumgruppe (Nr.)	Pbca (61)	Pbca (61)
a [pm] ^{a)}	3777.1(6)	3881.5(3)
b [pm] ^{a)}	1398.1(2)	1424.0(1)
c [pm] ^{a)}	650.95(9)	681.55(7)
V [10 ⁶ pm ³] ^{a)} , Z	3437.6(8), 24	3767.1(6), 24
ρ _{Rö} [g cm ⁻³]	3.452	4.132
Diffraktometer	STOE IPDS	Bruker AXS Smart CCD
Strahlung, λ [pm]	Mo K _α , 71.073	Mo K _α , 71.073
μ [mm ⁻¹]	6.632	20.131
Scantyp	φ-Oszillation	
gemessene Reflexe	-55 ≤ h ≤ 55, -20 ≤ k ≤ 20, -9 ≤ l ≤ 9	-64 ≤ h ≤ 64, -23 ≤ k ≤ 23, -10 ≤ l ≤ 11
2 θ _{max} [°]	63.3	72.2
Absorptionskorrektur	numerisch (XSHAPE)	semiempirisch (SADABS)
Anzahl Reflexe	53017	63734
Anzahl symmetrieunabh. Reflexe	5759	8861
Anzahl Reflexe mit F _o > 4 σ(F _o)	1207	1586
R _{int} , R _σ	0.1120, 0.0471	0.3607, 0.1507
Anzahl Parameter / Restraints	129 / 15	129 / 15
R ₁ [F _o > 4 σ(F _o)], R ₁ (alle)	0.0903, 0.2255	0.2597, 0.4082
wR ₂ (a, b) ^{b)}	0.3636 (0.1410, 0.0000)	0.6338 (0.2000, 0.0000)
Goof, restrained Goof	1.019, 1.020	1.104, 1.103
Δρ _{max} / Δρ _{min}	3.24 / -1.72	6.78, -4.032

a) Gitterkonstantenverfeinerung aus Pulverdaten anhand von bzw. eindeutig indizierten Reflexen mit I_{rel} > 0.01, d > 113 pm bzw.

b) Wichtung: $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = [2F_c^2 + \max(F_o^2, 0)] / 3$

tronstrahlung erreichbar sein. Trotzdem können die Strukturen von K_2TeOF_4 und Rb_2TeOF_4 als gelöst angesehen werden, da das charakteristische Merkmal, die sinusförmige Modulation des Cs_2TeOF_4 -Typs, zweifelsfrei belegt wurde. Die Ausbildung kommensurabel oder inkommensurabel modulierter Strukturen in Salzen komplexer Anionen ist ein wohlbekanntes Phänomen⁷⁰. Als Ursachen werden meist konkurrierende energetische Faktoren wie z. B. Nah- und Fernordnung angeführt. Einen Hinweis auf den Grund der Überstrukturbildung in

Tab. 4.8: Lage- und äquivalente Auslenkungsparameter der Atome in K_2TeOF_4

	Wyckoff	Lagesym.	x	y	z	U_{eq}
K1	8c	1	0.1251(2)	0.8628(5)	0.243(1)	0.033(2)
K2	8c	1	0.2915(2)	0.8278(4)	0.252(1)	0.034(1)
K3	8c	1	-0.0419(2)	0.8261(4)	0.2425(7)	0.033(1)
K4	8c	1	-0.0413(2)	0.5029(4)	0.2256(9)	0.041(1)
K5	8c	1	0.1248(2)	0.5026(5)	0.231(1)	0.044(2)
K6	8c	1	0.2918(2)	0.5029(4)	0.257(2)	0.047(2)
Te1	8c	1	0.20841(5)	0.64735(9)	0.2532(4)	0.0256(4)
O1	8c	1	0.2084(7)	0.5213(7)	0.221(4)	0.051(2)
F1	8c	1	0.2367(5)	0.631(1)	0.520(2)	0.070(1)
F2	8c	1	0.1780(5)	0.650(1)	-0.009(2)	0.070(1)
F3	8c	1	0.1631(4)	0.639(1)	0.427(3)	0.070(1)
F4	8c	1	0.2562(4)	0.656(1)	0.099(3)	0.070(1)
Te2	8c	1	0.12521(4)	0.1469(1)	0.2416(3)	0.0249(4)
O2	8c	1	0.1264(7)	0.0234(8)	0.304(4)	0.051(2)
F5	8c	1	0.1595(5)	0.117(1)	0.007(3)	0.070(1)
F6	8c	1	0.1724(4)	0.164(2)	0.401(3)	0.070(1)
F7	8c	1	0.0874(4)	0.159(1)	0.469(2)	0.070(1)
F8	8c	1	0.0865(4)	0.120(1)	0.031(3)	0.070(1)
Te3	8c	1	0.04174(5)	0.64616(9)	0.2614(2)	0.0246(3)
O3	8c	1	0.0413(9)	0.5227(7)	0.194(3)	0.051(2)
F9	8c	1	0.0043(5)	0.619(1)	0.479(3)	0.070(1)
F10	8c	1	-0.0028(4)	0.668(1)	0.082(3)	0.070(1)
F11	8c	1	0.0756(5)	0.617(1)	0.498(3)	0.070(1)
F12	8c	1	0.0826(4)	0.660(1)	0.052(3)	0.070(1)

Tab. 4.9: Anisotrope Auslenkungsparameter [10^4 pm^2] der Schweratome in K_2TeOF_4

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
K1	0.029(3)	0.039(3)	0.030(4)	0.007(3)	0.000(3)	0.000(2)
K2	0.031(2)	0.039(2)	0.033(3)	0.001(3)	-0.002(2)	0.003(3)
K3	0.026(2)	0.044(3)	0.029(2)	-0.002(2)	-0.002(3)	-0.003(3)
K4	0.046(3)	0.038(2)	0.038(3)	-0.004(2)	0.000(4)	-0.004(3)
K5	0.041(4)	0.048(4)	0.041(5)	0.003(3)	0.002(3)	0.000(3)
K6	0.045(3)	0.037(3)	0.061(4)	0.006(4)	-0.009(3)	-0.004(4)
Te1	0.0220(6)	0.0274(7)	0.0274(8)	-0.0013(9)	0.0000(4)	0.0003(7)
Te2	0.0227(8)	0.0257(8)	0.026(1)	0.0002(7)	-0.0020(6)	-0.0008(6)
Te3	0.0217(6)	0.0271(6)	0.0249(7)	-0.0022(5)	0.0010(8)	-0.0004(7)

K_2TeOF_4 (und Rb_2TeOF_4) gibt die Berechnung der Valenzsummen der Kaliumatome in der hypothetischen, nichtmodulierten Cs_2TeOF_4 -Grundstruktur. Die Berechnung erfolgte mit den Strukturparametern aus Tab. 4.12. Dabei wurden die Atompositionen der Sauerstoff- und Fluoratome gegenüber den Werten von Cs_2TeOF_4 derartig korrigiert, dass die Struktur des Anions erhalten bleibt. Für die zwei symmetrieunabhängigen Kaliumatome erhält man Valenzsummen von 0.72 und 1.17 (s. Tab. 4.13; Cs_2TeOF_4 : 0.92, 1.18). Die Struktur reagiert auf

Tab. 4.10: Lage- und äquivalente Auslenkungsparameter der Atome in Rb_2TeOF_4

	Wyckoff	Lagesym.	x	y	z	U_{eq}
Rb1	8c	1	0.12489(9)	0.8195(4)	0.2476(5)	0.033(1)
Rb2	8c	1	0.29138(9)	0.8192(3)	0.2511(6)	0.034(1)
Rb3	8c	1	-0.04202(9)	0.8190(3)	0.2448(5)	0.034(1)
Rb4	8c	1	-0.0421(1)	0.4966(3)	0.2389(6)	0.041(1)
Rb5	8c	1	0.1248(1)	0.4968(4)	0.2424(7)	0.042(1)
Rb6	8c	1	0.2916(1)	0.4965(4)	0.2526(7)	0.045(1)
Te1	8c	1	0.20831(6)	0.6456(2)	0.2509(3)	0.0239(6)
O1	8c	1	0.2087(7)	0.5213(7)	0.243(4)	0.056(3)
F1	8c	1	0.2461(6)	0.643(2)	0.463(3)	0.086(3)
F2	8c	1	0.1718(6)	0.646(2)	0.033(3)	0.086(3)
F3	8c	1	0.1679(5)	0.641(2)	0.446(3)	0.086(3)
F4	8c	1	0.2476(6)	0.643(2)	0.048(3)	0.086(3)
Te2	8c	1	0.12513(5)	0.1456(2)	0.2483(3)	0.0249(7)
O2	8c	1	0.1255(6)	0.0214(7)	0.266(4)	0.056(3)
F5	8c	1	0.1616(6)	0.137(2)	0.032(3)	0.086(3)
F6	8c	1	0.1655(5)	0.147(2)	0.445(3)	0.086(3)
F7	8c	1	0.0869(6)	0.147(2)	0.459(3)	0.086(3)
F8	8c	1	0.0867(6)	0.138(2)	0.042(3)	0.086(3)
Te3	8c	1	0.04169(6)	0.6456(2)	0.2532(3)	0.0248(6)
O3	8c	1	0.0415(7)	0.5215(7)	0.228(4)	0.056(3)
F9	8c	1	0.0025(6)	0.636(2)	0.455(3)	0.086(3)
F10	8c	1	0.0028(6)	0.650(2)	0.048(3)	0.086(3)
F11	8c	1	0.0789(6)	0.633(2)	0.466(3)	0.086(3)
F12	8c	1	0.0807(6)	0.649(2)	0.047(3)	0.086(3)

Tab. 4.11: Anisotrope Auslenkungsparameter [10^4 pm^2] der Schweratome in Rb_2TeOF_4

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Rb1	0.027(2)	0.044(3)	0.028(2)	0.004(2)	-0.011(2)	-0.003(2)
Rb2	0.021(2)	0.051(3)	0.030(2)	0.002(2)	0.004(2)	-0.002(2)
Rb3	0.029(2)	0.044(2)	0.030(2)	-0.006(2)	-0.016(2)	0.000(2)
Rb4	0.039(2)	0.038(3)	0.047(3)	-0.004(2)	-0.020(2)	-0.004(2)
Rb5	0.034(3)	0.044(3)	0.049(3)	0.004(2)	-0.016(2)	0.000(2)
Rb6	0.027(2)	0.047(3)	0.061(3)	0.007(2)	0.004(2)	0.000(2)
Te1	0.0127(8)	0.032(1)	0.027(1)	-0.0010(9)	-0.0038(8)	-0.002(1)
Te2	0.015(1)	0.031(1)	0.029(2)	0.0001(9)	-0.0123(8)	0.0005(9)
Te3	0.022(1)	0.030(1)	0.023(1)	-0.0021(8)	0.0146(9)	0.000(1)

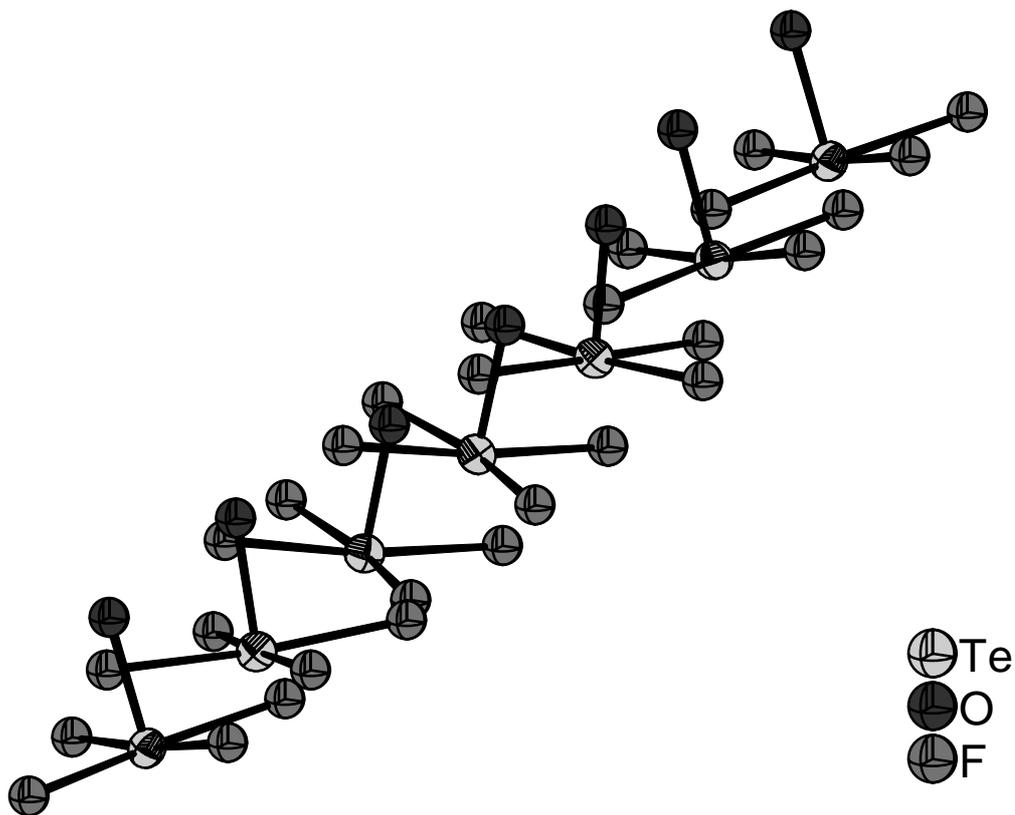


Abb. 4.8: Überstruktur in K_2TeOF_4 durch sinusförmige Auslenkung der TeOF_4^{2-} -Ionen

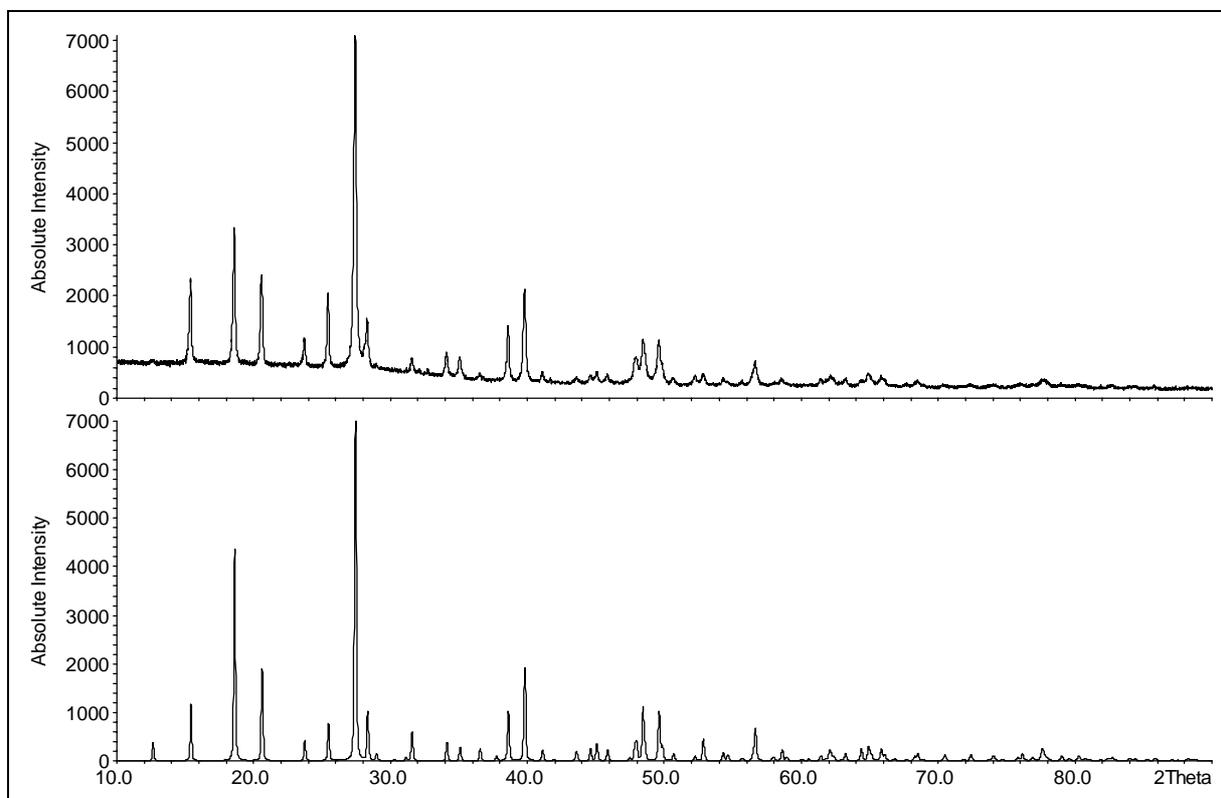


Abb. 4.10: Gemessenes (oben) und mit den Atomkoordinaten von Cs_2TeOF_4 berechnetes Pulverdiffraktogramm von K_2TeOF_4

<table border="1"> <tr><td>Cmcm (63)</td></tr> <tr><td>Cs₂TeOF₄</td></tr> <tr><td>a = 670 pm</td></tr> <tr><td>b = 1464 pm</td></tr> <tr><td>c = 717 pm</td></tr> </table>	Cmcm (63)	Cs ₂ TeOF ₄	a = 670 pm	b = 1464 pm	c = 717 pm	<table border="1"> <tr><td>Cs1: 4c</td></tr> <tr><td>m2m</td></tr> <tr><td>0</td></tr> <tr><td>0.242</td></tr> <tr><td>¼</td></tr> </table>	Cs1: 4c	m2m	0	0.242	¼	<table border="1"> <tr><td>Cs2: 4c</td></tr> <tr><td>m2m</td></tr> <tr><td>0</td></tr> <tr><td>0.565</td></tr> <tr><td>¼</td></tr> </table>	Cs2: 4c	m2m	0	0.565	¼	<table border="1"> <tr><td>Te: 4c</td></tr> <tr><td>m2m</td></tr> <tr><td>0</td></tr> <tr><td>-0.106</td></tr> <tr><td>¼</td></tr> </table>	Te: 4c	m2m	0	-0.106	¼	<table border="1"> <tr><td>O: 4c</td></tr> <tr><td>m2m</td></tr> <tr><td>0</td></tr> <tr><td>-0.227</td></tr> <tr><td>¼</td></tr> </table>	O: 4c	m2m	0	-0.227	¼																																																
Cmcm (63)																																																																													
Cs ₂ TeOF ₄																																																																													
a = 670 pm																																																																													
b = 1464 pm																																																																													
c = 717 pm																																																																													
Cs1: 4c																																																																													
m2m																																																																													
0																																																																													
0.242																																																																													
¼																																																																													
Cs2: 4c																																																																													
m2m																																																																													
0																																																																													
0.565																																																																													
¼																																																																													
Te: 4c																																																																													
m2m																																																																													
0																																																																													
-0.106																																																																													
¼																																																																													
O: 4c																																																																													
m2m																																																																													
0																																																																													
-0.227																																																																													
¼																																																																													
i3 (3a, b, c) ↓																																																																													
<table border="1"> <tr><td>Cmcm (63)</td></tr> <tr><td>a = 2010 pm</td></tr> <tr><td>b = 1464 pm</td></tr> <tr><td>c = 717 pm</td></tr> </table>	Cmcm (63)	a = 2010 pm	b = 1464 pm	c = 717 pm	<table border="1"> <tr><td>M1a: 4c</td></tr> <tr><td>m2m</td></tr> <tr><td>0</td></tr> <tr><td>0.242</td></tr> <tr><td>¼</td></tr> </table>	M1a: 4c	m2m	0	0.242	¼	<table border="1"> <tr><td>M1b: 8g</td></tr> <tr><td>0.333</td></tr> <tr><td>0.242</td></tr> <tr><td>¼</td></tr> </table>	M1b: 8g	0.333	0.242	¼	<table border="1"> <tr><td>M2a: 4c</td></tr> <tr><td>m2m</td></tr> <tr><td>0</td></tr> <tr><td>0.565</td></tr> <tr><td>¼</td></tr> </table>	M2a: 4c	m2m	0	0.565	¼	<table border="1"> <tr><td>M2b: 8g</td></tr> <tr><td>0.333</td></tr> <tr><td>0.565</td></tr> <tr><td>¼</td></tr> </table>	M2b: 8g	0.333	0.565	¼	<table border="1"> <tr><td>Te1: 4c</td></tr> <tr><td>m2m</td></tr> <tr><td>0</td></tr> <tr><td>-0.106</td></tr> <tr><td>¼</td></tr> </table>	Te1: 4c	m2m	0	-0.106	¼	<table border="1"> <tr><td>Te2: 8g</td></tr> <tr><td>0.333</td></tr> <tr><td>-0.106</td></tr> <tr><td>¼</td></tr> </table>	Te2: 8g	0.333	-0.106	¼	<table border="1"> <tr><td>O1: 4c</td></tr> <tr><td>m2m</td></tr> <tr><td>0</td></tr> <tr><td>-0.227</td></tr> <tr><td>¼</td></tr> </table>	O1: 4c	m2m	0	-0.227	¼	<table border="1"> <tr><td>O2: 8g</td></tr> <tr><td>0.333</td></tr> <tr><td>-0.227</td></tr> <tr><td>¼</td></tr> </table>	O2: 8g	0.333	-0.227	¼																													
Cmcm (63)																																																																													
a = 2010 pm																																																																													
b = 1464 pm																																																																													
c = 717 pm																																																																													
M1a: 4c																																																																													
m2m																																																																													
0																																																																													
0.242																																																																													
¼																																																																													
M1b: 8g																																																																													
0.333																																																																													
0.242																																																																													
¼																																																																													
M2a: 4c																																																																													
m2m																																																																													
0																																																																													
0.565																																																																													
¼																																																																													
M2b: 8g																																																																													
0.333																																																																													
0.565																																																																													
¼																																																																													
Te1: 4c																																																																													
m2m																																																																													
0																																																																													
-0.106																																																																													
¼																																																																													
Te2: 8g																																																																													
0.333																																																																													
-0.106																																																																													
¼																																																																													
O1: 4c																																																																													
m2m																																																																													
0																																																																													
-0.227																																																																													
¼																																																																													
O2: 8g																																																																													
0.333																																																																													
-0.227																																																																													
¼																																																																													
k2 ↓																																																																													
<table border="1"> <tr><td>Pbcm (57)</td></tr> <tr><td>a = 2010 pm</td></tr> <tr><td>b = 1464 pm</td></tr> <tr><td>c = 717 pm</td></tr> </table>	Pbcm (57)	a = 2010 pm	b = 1464 pm	c = 717 pm	<table border="1"> <tr><td>M1a: 4d</td></tr> <tr><td>0.250</td></tr> <tr><td>0.492</td></tr> <tr><td>¼</td></tr> </table>	M1a: 4d	0.250	0.492	¼	<table border="1"> <tr><td>M1b: 4d</td></tr> <tr><td>0.583</td></tr> <tr><td>0.492</td></tr> <tr><td>¼</td></tr> </table>	M1b: 4d	0.583	0.492	¼	<table border="1"> <tr><td>M1c: 4d</td></tr> <tr><td>0.083</td></tr> <tr><td>0.992</td></tr> <tr><td>¼</td></tr> </table>	M1c: 4d	0.083	0.992	¼	<table border="1"> <tr><td>Te1: 4d</td></tr> <tr><td>0.250</td></tr> <tr><td>0.144</td></tr> <tr><td>¼</td></tr> </table>	Te1: 4d	0.250	0.144	¼	<table border="1"> <tr><td>Te2a: 4d</td></tr> <tr><td>0.583</td></tr> <tr><td>0.144</td></tr> <tr><td>¼</td></tr> </table>	Te2a: 4d	0.583	0.144	¼	<table border="1"> <tr><td>Te2b: 4d</td></tr> <tr><td>0.083</td></tr> <tr><td>0.644</td></tr> <tr><td>¼</td></tr> </table>	Te2b: 4d	0.083	0.644	¼	<table border="1"> <tr><td>M2a: 4d</td></tr> <tr><td>0.250</td></tr> <tr><td>0.815</td></tr> <tr><td>¼</td></tr> </table>	M2a: 4d	0.250	0.815	¼	<table border="1"> <tr><td>M2b: 4d</td></tr> <tr><td>0.583</td></tr> <tr><td>0.815</td></tr> <tr><td>¼</td></tr> </table>	M2b: 4d	0.583	0.815	¼	<table border="1"> <tr><td>M2c: 4d</td></tr> <tr><td>0.083</td></tr> <tr><td>0.315</td></tr> <tr><td>¼</td></tr> </table>	M2c: 4d	0.083	0.315	¼	<table border="1"> <tr><td>O1: 4d</td></tr> <tr><td>0.250</td></tr> <tr><td>0.023</td></tr> <tr><td>¼</td></tr> </table>	O1: 4d	0.250	0.023	¼	<table border="1"> <tr><td>O2a: 4d</td></tr> <tr><td>0.583</td></tr> <tr><td>0.023</td></tr> <tr><td>¼</td></tr> </table>	O2a: 4d	0.583	0.023	¼	<table border="1"> <tr><td>O2b: 4d</td></tr> <tr><td>0.083</td></tr> <tr><td>0.523</td></tr> <tr><td>¼</td></tr> </table>	O2b: 4d	0.083	0.523	¼													
Pbcm (57)																																																																													
a = 2010 pm																																																																													
b = 1464 pm																																																																													
c = 717 pm																																																																													
M1a: 4d																																																																													
0.250																																																																													
0.492																																																																													
¼																																																																													
M1b: 4d																																																																													
0.583																																																																													
0.492																																																																													
¼																																																																													
M1c: 4d																																																																													
0.083																																																																													
0.992																																																																													
¼																																																																													
Te1: 4d																																																																													
0.250																																																																													
0.144																																																																													
¼																																																																													
Te2a: 4d																																																																													
0.583																																																																													
0.144																																																																													
¼																																																																													
Te2b: 4d																																																																													
0.083																																																																													
0.644																																																																													
¼																																																																													
M2a: 4d																																																																													
0.250																																																																													
0.815																																																																													
¼																																																																													
M2b: 4d																																																																													
0.583																																																																													
0.815																																																																													
¼																																																																													
M2c: 4d																																																																													
0.083																																																																													
0.315																																																																													
¼																																																																													
O1: 4d																																																																													
0.250																																																																													
0.023																																																																													
¼																																																																													
O2a: 4d																																																																													
0.583																																																																													
0.023																																																																													
¼																																																																													
O2b: 4d																																																																													
0.083																																																																													
0.523																																																																													
¼																																																																													
k2 (2a, b, c) ↓																																																																													
<table border="1"> <tr><td>Pbca (61)</td></tr> <tr><td>a = 4020 pm</td></tr> <tr><td>b = 1464 pm</td></tr> <tr><td>c = 717 pm</td></tr> </table>	Pbca (61)	a = 4020 pm	b = 1464 pm	c = 717 pm	<table border="1"> <tr><td>M1a: 8c</td></tr> <tr><td>1</td></tr> <tr><td>0.125</td></tr> <tr><td>0.492</td></tr> <tr><td>0.250</td></tr> </table>	M1a: 8c	1	0.125	0.492	0.250	<table border="1"> <tr><td>M1b: 8c</td></tr> <tr><td>1</td></tr> <tr><td>0.292</td></tr> <tr><td>0.492</td></tr> <tr><td>0.250</td></tr> </table>	M1b: 8c	1	0.292	0.492	0.250	<table border="1"> <tr><td>M1c: 8c</td></tr> <tr><td>1</td></tr> <tr><td>0.042</td></tr> <tr><td>0.992</td></tr> <tr><td>0.250</td></tr> </table>	M1c: 8c	1	0.042	0.992	0.250	<table border="1"> <tr><td>Te1: 8c</td></tr> <tr><td>1</td></tr> <tr><td>0.125</td></tr> <tr><td>0.144</td></tr> <tr><td>0.250</td></tr> </table>	Te1: 8c	1	0.125	0.144	0.250	<table border="1"> <tr><td>Te2a: 8c</td></tr> <tr><td>1</td></tr> <tr><td>0.292</td></tr> <tr><td>0.144</td></tr> <tr><td>0.250</td></tr> </table>	Te2a: 8c	1	0.292	0.144	0.250	<table border="1"> <tr><td>Te2b: 8c</td></tr> <tr><td>1</td></tr> <tr><td>0.042</td></tr> <tr><td>0.644</td></tr> <tr><td>0.250</td></tr> </table>	Te2b: 8c	1	0.042	0.644	0.250	<table border="1"> <tr><td>M2a: 8c</td></tr> <tr><td>1</td></tr> <tr><td>0.125</td></tr> <tr><td>0.815</td></tr> <tr><td>0.250</td></tr> </table>	M2a: 8c	1	0.125	0.815	0.250	<table border="1"> <tr><td>M2b: 8c</td></tr> <tr><td>1</td></tr> <tr><td>0.292</td></tr> <tr><td>0.815</td></tr> <tr><td>0.250</td></tr> </table>	M2b: 8c	1	0.292	0.815	0.250	<table border="1"> <tr><td>M2c: 8c</td></tr> <tr><td>1</td></tr> <tr><td>0.042</td></tr> <tr><td>0.315</td></tr> <tr><td>0.250</td></tr> </table>	M2c: 8c	1	0.042	0.315	0.250	<table border="1"> <tr><td>O1: 8c</td></tr> <tr><td>1</td></tr> <tr><td>0.125</td></tr> <tr><td>0.023</td></tr> <tr><td>0.250</td></tr> </table>	O1: 8c	1	0.125	0.023	0.250	<table border="1"> <tr><td>O2a: 8c</td></tr> <tr><td>1</td></tr> <tr><td>0.292</td></tr> <tr><td>0.023</td></tr> <tr><td>0.250</td></tr> </table>	O2a: 8c	1	0.292	0.023	0.250	<table border="1"> <tr><td>O2b: 8c</td></tr> <tr><td>1</td></tr> <tr><td>0.042</td></tr> <tr><td>0.523</td></tr> <tr><td>0.250</td></tr> </table>	O2b: 8c	1	0.042	0.523	0.250	
Pbca (61)																																																																													
a = 4020 pm																																																																													
b = 1464 pm																																																																													
c = 717 pm																																																																													
M1a: 8c																																																																													
1																																																																													
0.125																																																																													
0.492																																																																													
0.250																																																																													
M1b: 8c																																																																													
1																																																																													
0.292																																																																													
0.492																																																																													
0.250																																																																													
M1c: 8c																																																																													
1																																																																													
0.042																																																																													
0.992																																																																													
0.250																																																																													
Te1: 8c																																																																													
1																																																																													
0.125																																																																													
0.144																																																																													
0.250																																																																													
Te2a: 8c																																																																													
1																																																																													
0.292																																																																													
0.144																																																																													
0.250																																																																													
Te2b: 8c																																																																													
1																																																																													
0.042																																																																													
0.644																																																																													
0.250																																																																													
M2a: 8c																																																																													
1																																																																													
0.125																																																																													
0.815																																																																													
0.250																																																																													
M2b: 8c																																																																													
1																																																																													
0.292																																																																													
0.815																																																																													
0.250																																																																													
M2c: 8c																																																																													
1																																																																													
0.042																																																																													
0.315																																																																													
0.250																																																																													
O1: 8c																																																																													
1																																																																													
0.125																																																																													
0.023																																																																													
0.250																																																																													
O2a: 8c																																																																													
1																																																																													
0.292																																																																													
0.023																																																																													
0.250																																																																													
O2b: 8c																																																																													
1																																																																													
0.042																																																																													
0.523																																																																													
0.250																																																																													
<table border="1"> <tr><td>Pbca (61)</td></tr> <tr><td>K₂TeOF₄</td></tr> <tr><td>a = 3777 pm</td></tr> <tr><td>b = 1398 pm</td></tr> <tr><td>c = 651 pm</td></tr> </table>	Pbca (61)	K ₂ TeOF ₄	a = 3777 pm	b = 1398 pm	c = 651 pm	<table border="1"> <tr><td>K5: 8c</td></tr> <tr><td>1</td></tr> <tr><td>0.1249</td></tr> <tr><td>0.5029</td></tr> <tr><td>0.2309</td></tr> </table>	K5: 8c	1	0.1249	0.5029	0.2309	<table border="1"> <tr><td>K6: 8c</td></tr> <tr><td>1</td></tr> <tr><td>0.2918</td></tr> <tr><td>0.5028</td></tr> <tr><td>0.2576</td></tr> </table>	K6: 8c	1	0.2918	0.5028	0.2576	<table border="1"> <tr><td>K4: 8c</td></tr> <tr><td>1</td></tr> <tr><td>0.0411</td></tr> <tr><td>0.5028</td></tr> <tr><td>0.2743</td></tr> </table>	K4: 8c	1	0.0411	0.5028	0.2743	<table border="1"> <tr><td>Te2: 8c</td></tr> <tr><td>1</td></tr> <tr><td>0.12519</td></tr> <tr><td>0.14688</td></tr> <tr><td>0.2414</td></tr> </table>	Te2: 8c	1	0.12519	0.14688	0.2414	<table border="1"> <tr><td>Te1: 8c</td></tr> <tr><td>1</td></tr> <tr><td>0.29159</td></tr> <tr><td>0.14738</td></tr> <tr><td>0.2529</td></tr> </table>	Te1: 8c	1	0.29159	0.14738	0.2529	<table border="1"> <tr><td>Te3: 8c</td></tr> <tr><td>1</td></tr> <tr><td>0.04177</td></tr> <tr><td>0.64618</td></tr> <tr><td>0.2613</td></tr> </table>	Te3: 8c	1	0.04177	0.64618	0.2613	<table border="1"> <tr><td>K1: 8c</td></tr> <tr><td>1</td></tr> <tr><td>0.1250</td></tr> <tr><td>0.8270</td></tr> <tr><td>0.2440</td></tr> </table>	K1: 8c	1	0.1250	0.8270	0.2440	<table border="1"> <tr><td>K2: 8c</td></tr> <tr><td>1</td></tr> <tr><td>0.2915</td></tr> <tr><td>0.8277</td></tr> <tr><td>0.2539</td></tr> </table>	K2: 8c	1	0.2915	0.8277	0.2539	<table border="1"> <tr><td>K3: 8c</td></tr> <tr><td>1</td></tr> <tr><td>0.0419</td></tr> <tr><td>0.3261</td></tr> <tr><td>0.2579</td></tr> </table>	K3: 8c	1	0.0419	0.3261	0.2579	<table border="1"> <tr><td>O2: 8c</td></tr> <tr><td>1</td></tr> <tr><td>0.1263</td></tr> <tr><td>0.0231</td></tr> <tr><td>0.301</td></tr> </table>	O2: 8c	1	0.1263	0.0231	0.301	<table border="1"> <tr><td>O1: 8c</td></tr> <tr><td>1</td></tr> <tr><td>0.2916</td></tr> <tr><td>0.0214</td></tr> <tr><td>0.218</td></tr> </table>	O1: 8c	1	0.2916	0.0214	0.218	<table border="1"> <tr><td>O3: 8c</td></tr> <tr><td>1</td></tr> <tr><td>0.0417</td></tr> <tr><td>0.5229</td></tr> <tr><td>0.193</td></tr> </table>	O3: 8c	1	0.0417	0.5229	0.193
Pbca (61)																																																																													
K ₂ TeOF ₄																																																																													
a = 3777 pm																																																																													
b = 1398 pm																																																																													
c = 651 pm																																																																													
K5: 8c																																																																													
1																																																																													
0.1249																																																																													
0.5029																																																																													
0.2309																																																																													
K6: 8c																																																																													
1																																																																													
0.2918																																																																													
0.5028																																																																													
0.2576																																																																													
K4: 8c																																																																													
1																																																																													
0.0411																																																																													
0.5028																																																																													
0.2743																																																																													
Te2: 8c																																																																													
1																																																																													
0.12519																																																																													
0.14688																																																																													
0.2414																																																																													
Te1: 8c																																																																													
1																																																																													
0.29159																																																																													
0.14738																																																																													
0.2529																																																																													
Te3: 8c																																																																													
1																																																																													
0.04177																																																																													
0.64618																																																																													
0.2613																																																																													
K1: 8c																																																																													
1																																																																													
0.1250																																																																													
0.8270																																																																													
0.2440																																																																													
K2: 8c																																																																													
1																																																																													
0.2915																																																																													
0.8277																																																																													
0.2539																																																																													
K3: 8c																																																																													
1																																																																													
0.0419																																																																													
0.3261																																																																													
0.2579																																																																													
O2: 8c																																																																													
1																																																																													
0.1263																																																																													
0.0231																																																																													
0.301																																																																													
O1: 8c																																																																													
1																																																																													
0.2916																																																																													
0.0214																																																																													
0.218																																																																													
O3: 8c																																																																													
1																																																																													
0.0417																																																																													
0.5229																																																																													
0.193																																																																													

Abb. 4.9a: Symmetriestammbaum zur Ableitung des K₂TeOF₄-Typs vom Cs₂TeOF₄-Typ, Cäsium-, Tellur- und Sauerstoffatome; zum Vergleich Einkristalldaten von K₂TeOF₄

Cmcm (63)							F: 16h
a = 670 pm b = 1464 pm c = 717 pm							1
							0.222
							-0.108
							0.052
i3 (3a, b, c)							
Cmcm (63)	F1: 16h	F2: 16h		F3: 16h			
a = 2010 pm b = 1464 pm c = 717 pm	1	1		1			
	0.074	0.407		0.740			
	-0.108	-0.108		-0.108			
	0.052	0.052		0.052			
k2							
Pbcm (57)	F1a: 8e	F1b: 8e	F2a: 8e	F2b: 8e	F3a: 8e	F3b: 8e	
a = 2010 pm b = 1464 pm c = 717 pm	1	1	1	1	1	1	
	0.324	0.824	0.657	0.157	0.990	0.490	
	0.142	0.642	0.142	0.642	0.142	0.642	
	0.052	0.052	0.052	0.052	0.052	0.052	
k2 (2a, b, c)							
Pbca (61)	F1a: 8c	F1a': 8c	F2a: 8c	F2a': 8c	F3a: 8c	F3a': 8c	
a = 4020 pm b = 1464 pm c = 717 pm	1	1	1	1	1	1	
	0.162	0.662	0.328	0.828	0.495	0.995	
	0.142	0.142	0.142	0.142	0.142	0.142	
	0.052	0.052	0.052	0.052	0.052	0.052	
	F1b: 8c	F1b': 8c	F2b: 8c	F2b': 8c	F3b: 8c	F3b': 8c	
	1	1	1	1	1	1	
	0.412	0.912	0.069	0.569	0.245	0.745	
	0.642	0.642	0.642	0.642	0.642	0.642	
	0.052	0.052	0.052	0.052	0.052	0.052	
Pbca (61)	F5: 8c	F6: 8c	F2: 8c	F3: 8c	F10: 8c	F9: 8c	
K_2TeOF_4	1	1	1	1	1	1	
a = 3777 pm	0.1594	0.6725	0.322	0.837	0.5028	0.9958	
b = 1398 pm	0.117	0.164	0.150	0.138	0.169	0.118	
c = 651 pm	0.006	0.100	-0.011	0.074	0.082	0.021	
	F8: 8c	F7: 8c	F12: 8c	F11: 8c	F4: 8c	F1: 8c	
	1	1	1	1	1	1	
	0.4135	0.9127	0.0827	0.5758	0.2563	0.7369	
	0.620	0.659	0.660	0.617	0.656	0.631	
	0.028	0.030	0.052	0.002	0.098	-0.020	

Abb. 4.9b: Symmetriestammbaum zur Ableitung des K_2TeOF_4 -Typs vom Cs_2TeOF_4 -Typ, Fluoratom; zum Vergleich Einkristalldaten von K_2TeOF_4

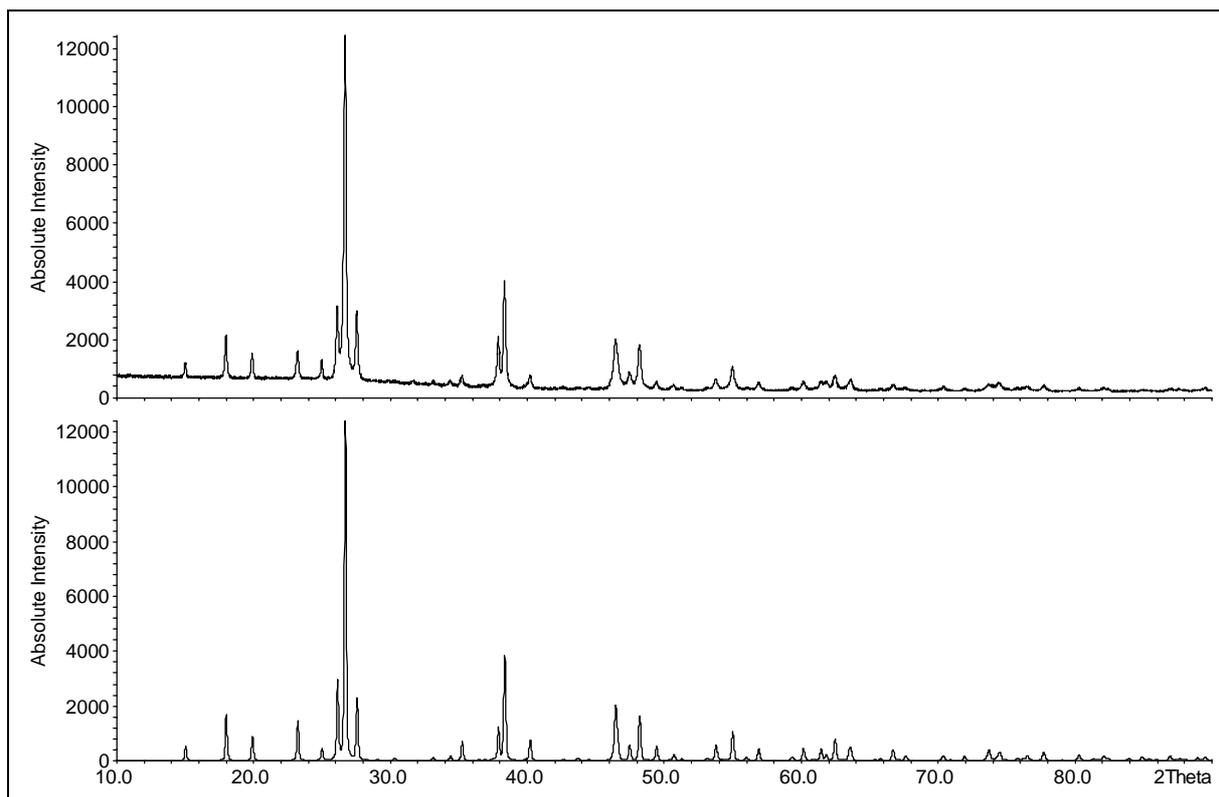


Abb. 4.11: Gemessenes (oben) und mit den Atomkoordinaten von Cs_2TeOF_4 berechnetes Pulverdiffraktogramm von Rb_2TeOF_4

dieses im Vergleich zur Cäsiumverbindung erheblich stärkere Ungleichgewicht durch ein periodisches Verkappen der Anionen unter Verkürzung der Abstände zum Kation M1. Im Einklang damit ist der Effekt beim kleineren Kaliumion ausgeprägter als beim Rubidiumion. Eine quantitative Analyse dieses Phänomens ist jedoch ohne genauere Strukturbestimmungen nicht sinnvoll. Wie die äquivalenten Auslenkungsparameter der Kalium- bzw. Rubidiumionen zeigen, gelingt durch die Modulation kein vollständiger Ausgleich der Koordinationsstärke der Kationen. Die vom schwächer koordinierten Kation Cs1 im Cs_2TeOF_4 -Typ abgeleiteten Kaliumpositionen K4, K5 und K6 besitzen deutlich größere Auslenkungsparameter als die von Cs2 abgeleiteten Positionen K1, K2 und K3.

Tab. 4.12: Strukturparameter für eine hypothetische, zu Cs_2TeOF_4 isotype Cmcm -Phase von K_2TeOF_4

Raumgr. (Nr.)	Cmcm (63)		x	y	z
		K1	0	0.24244	$\frac{1}{4}$
a [pm]	629.53	K2	0	0.56461	$\frac{1}{4}$
b [pm]	1398.13	Te	0	-0.10594	$\frac{1}{4}$
c [pm]	650.96	O	0	-0.23282	$\frac{1}{4}$
		F	0.23653	-0.10851	0.03172

Tab. 4.13: K–O- und K–F-Abstände [pm] sowie deren Bindungswalenzen in hypothetischem Cmc_m-K₂TeOF₄ (Bezeichnung a/b/c gemäß Abb. 4.4 und 4.5)

K1–F(a)	4 × 301.4	4 × 0.063	K2–F(b)	4 × 254.8	4 × 0.221
K1–F(b)	4 × 301.9	4 × 0.062	K2–O(a)	283.2	0.150
K1–O(b)	2 × 316.7	2 × 0.061	K2–F(c)	4 × 326.0	4 × 0.033
K1–O(a)	2 × 325.8	2 × 0.047			
	Σ	0.716		Σ	1.166

Wie leicht eine solche Überstruktur zu übersehen ist, zeigt der Vergleich mit den Strukturdaten des isoelektronischen K₂SbF₅⁶⁷. Bei guten Residualwerten gibt dort nur die Form der anisotropen Auslenkungsparameter der äquatorialen Fluoratome Anlass zu Bedenken. Anstatt der beobachteten „brotcheibenförmigen“ Ellipsoide werden für eine saubere Strukturbestimmung „tellerförmige“ Ellipsoide erwartet, wie sie in Cs₂TeOF₄ gefunden werden (s. Abb. 4.10). Die Strukturverfeinerung von K₂TeOF₄ in der Cs₂TeOF₄-Subzelle weist ähnlich geformte Auslenkungsparameter der Fluoratome auf (s. Abb. 4.10, rechts). Es muss daher davon ausgegangen werden, dass auch K₂SbF₅ eine ähnliche Überstruktur aufweist, wenn auch die Amplitude der Auslenkungen nicht so groß ist wie in K₂TeOF₄.

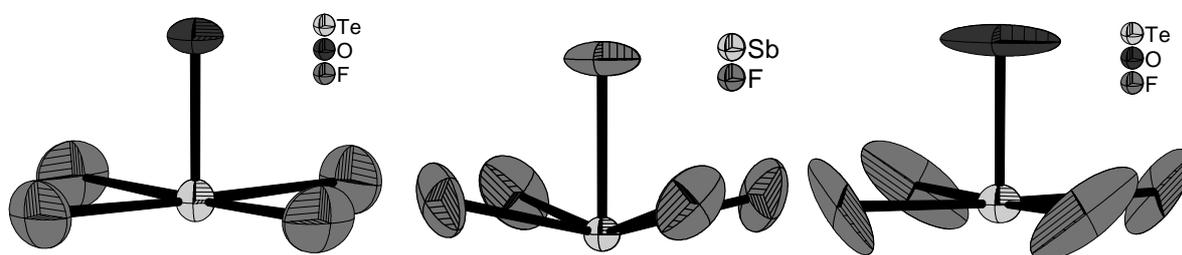


Abb. 4.10: SbF₅²⁻-Ion (Mitte) nach der Strukturbestimmung von K₂SbF₅ in Cmc_m; zum Vergleich TeOF₄²⁻-Ion in Cs₂TeOF₄ (links) und nach der Strukturverfeinerung von K₂TeOF₄ in der Cmc_m-Subzelle

Aufgrund der großen Standardabweichungen von Abständen und Winkeln und der verwendeten Restraints eignen sich die Strukturbestimmungen an K₂TeOF₄ und Rb₂TeOF₄ nicht für eine Diskussion der Abmessungen des Tetrafluorooxotellurat(IV)-Dianions.

4.3.3 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen an K_2TeOF_4 und Rb_2TeOF_4

Die Infrarot- und Ramanspektren sind in Abb. 4.11 und 4.12 dargestellt, die Bandenlagen und ihre Zuordnung nach Milne und Moffett sind in Tab. 4.14 angegeben. Aufgrund des Auftretens verschiedener symmetrieunabhängiger Anionen wird eine Aufspaltung von Banden erwartet. Tatsächlich können Aufspaltungen jedoch nur im Falle von K_2TeOF_4 beobachtet werden, wobei vor allem im Infrarotspektrum die breite Bande bei 354 cm^{-1} mit einer deutlichen Schulter bei 408 cm^{-1} und die schwache Doppelbande bei $483/489\text{ cm}^{-1}$ auffallen. Die entsprechenden Banden im Ramanspektrum scheinen im Vergleich zum Spektrum von Cs_2TeOF_4 breiter zu sein. Bei Rb_2TeOF_4 , wo die Auslenkungen der verschiedenen Anionen geringer ist als in der Kaliumverbindung, deutet sich die Aufspaltung der breiten Bande bei 357 cm^{-1} höchstens in einer Verbreiterung an, eine Schulter ist hier nicht erkennbar.

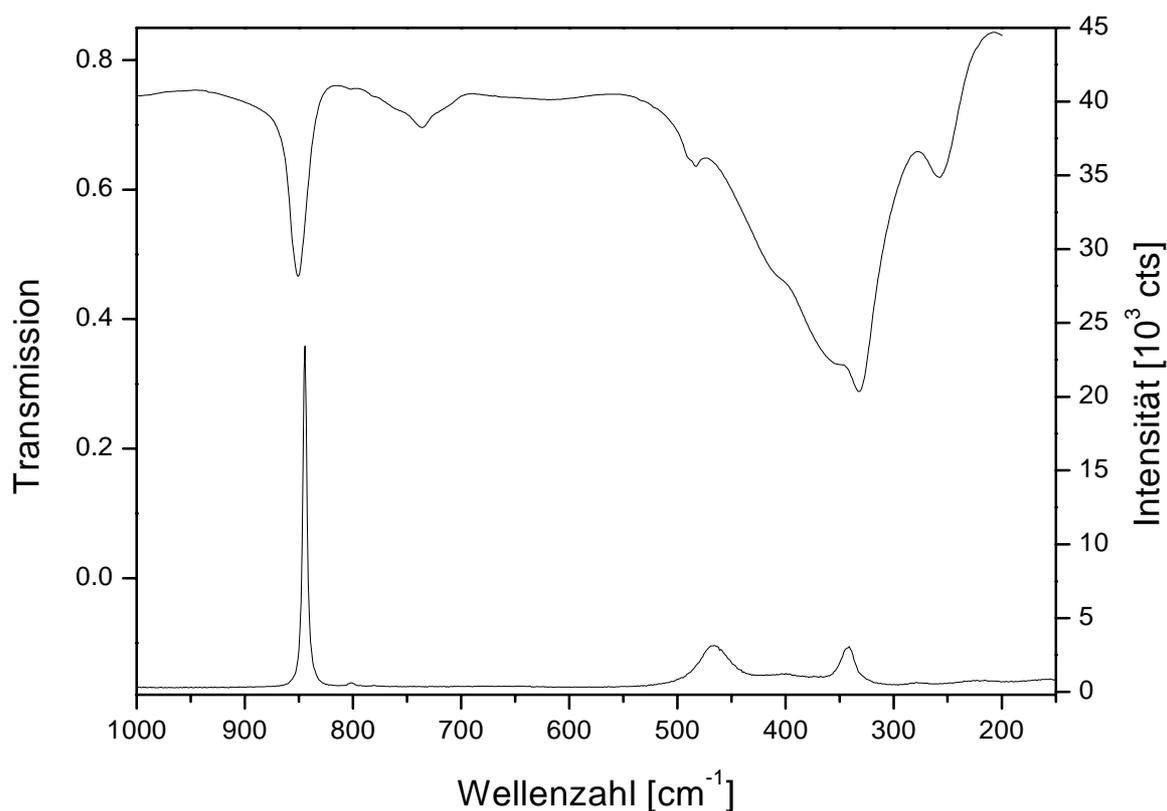


Abb. 4.11: Schwingungsspektren von K_2TeOF_4 (Infrarotspektrum oben, CsI-Pressling; Raman-Spektrum unten, Erregerwellenlänge: 784.7 nm)

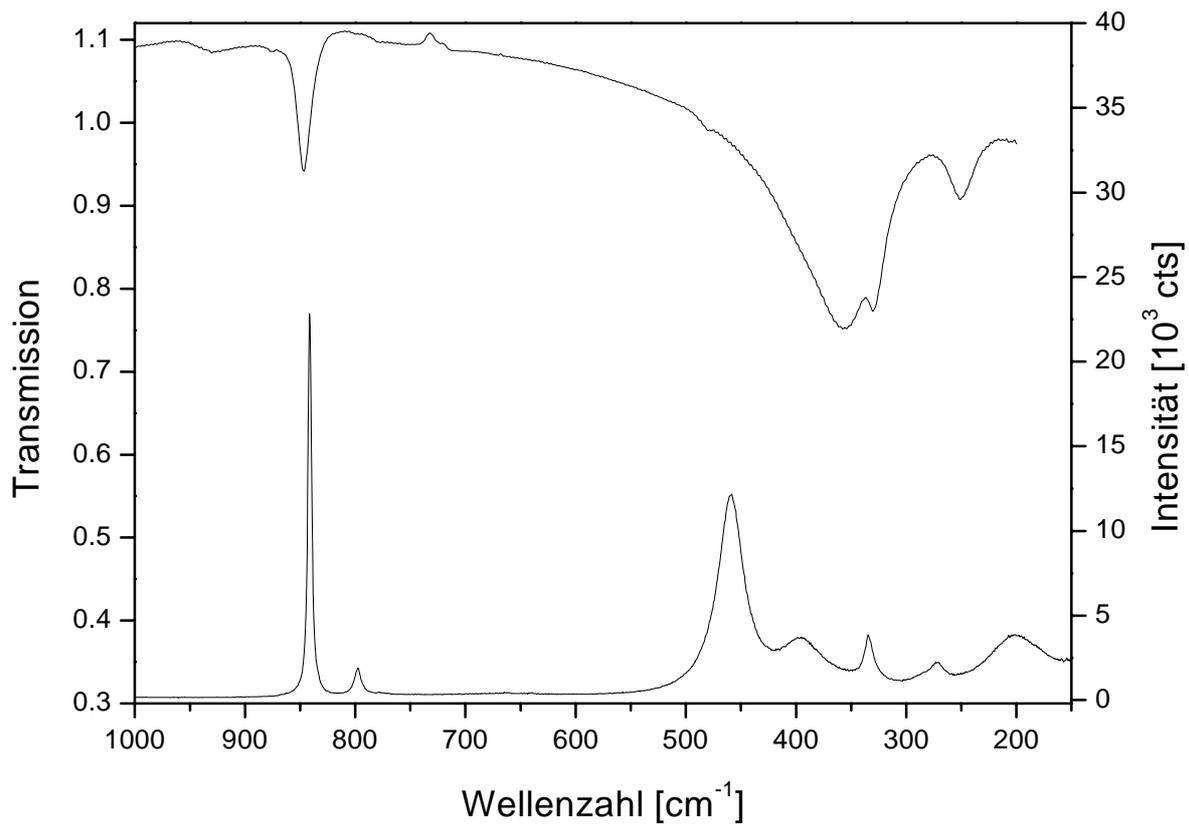


Abb. 4.12: Schwingungsspektren von Rb_2TeOF_4 (IR oben, CsI-Pressling; Raman: Erregerwellenlänge: 784.7 nm)

Tab. 4.14: Bandenlagen [cm^{-1}] der Schwingungsspektren von K_2TeOF_4 und Rb_2TeOF_4 , Zuordnung nach Milne und Moffett²⁸

K_2TeOF_4		Rb_2TeOF_4		K_2TeOF_4 ²⁸		Zuordnung
IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	
850 s	845 vs 801 vw	848 s	841 vs 797 w	847 s	850 vs	ν_1 (A_1)
				777 w		?
489 w						?
483 w		481 w		475 s, sh		?
	466 m 396 br		459 s 395 m, br		470 m	ν_2 (A_1)
						ν_4 (B_1)
408 s, sh						ν_7 (E)
354 vs, br		357 vs, br		305-340		ν_7 (E)
332 vs	342 m 278 vw	330 vs		vs, br	344 m	ν_8 (E)
			271 w			?
258 m		251 m		275 br		ν_3 (A_1)
			201 m, br			?

5. Alkalimetaldifluorodioxotellurate(IV) $M_2TeO_2F_2$ (M = Rb, Cs)

5.1 Literaturstand

Alkalimetaldifluorodioxotellurate wurden bisher erst einmal 1973 von Milne und Moffett²⁸ erwähnt. Sie stellten die Rubidium- und die Cäsiumverbindung durch Zusammenschmelzen des entsprechenden Alkalimetallfluorids mit Tellurdioxid im molaren Verhältnis 2:1 dar. Ihre Untersuchungen beschränkten sich auf die Anfertigung von Elementaranalysen, die die Einwaage bestätigten, die Aufnahme von Röntgenpulverdiffraktogrammen, die die Abwesenheit der Edukte belegten, sowie von Schwingungsspektren. Diese konnten sie unter der Annahme, dass in den Produkten C_{2v} -symmetrische TeO_2F_2 -Dianionen vorliegen, zwanglos interpretieren.

5.2 Darstellung von Rubidium- und Cäsiumdifluorodioxotellurat(IV)

$Rb_2TeO_2F_2$ und $Cs_2TeO_2F_2$ wurden durch Festkörperreaktion des entsprechenden Alkalimetallfluorids und Tellurdioxid im molaren Verhältnis 2:1 dargestellt. Die Edukte wurden unter Argon innig verrieben, im Handschuhkasten zu Tabletten gepresst und in verschlossenen Silbertiegeln, eingeschmolzen in Duranglas, bei 490 bzw. 500 °C 14 Tage getempert. Anschließend wurde mit 10 °C/h abgekühlt. Die Verbindungen fallen dabei als farblose, kristalline Substanzen an.

5.3 Polymorphie von $Rb_2TeO_2F_2$ und $Cs_2TeO_2F_2$

DTA-Untersuchungen an $Rb_2TeO_2F_2$ und $Cs_2TeO_2F_2$ (Abb. 5.1 u. 5.2) zeigen, dass beide Verbindungen im Temperaturbereich von 25 °C bis zum jeweiligen Schmelzpunkt (524(5) bzw. 544(5) °C) einer Phasenumwandlung $\beta \rightarrow \alpha$ unterliegen (bei 188(2) °C bzw. 157(2) °C). Diese Phasenumwandlung lässt sich auch röntgenpulverdiffraktometrisch nachweisen (s. Kap. 5.6).

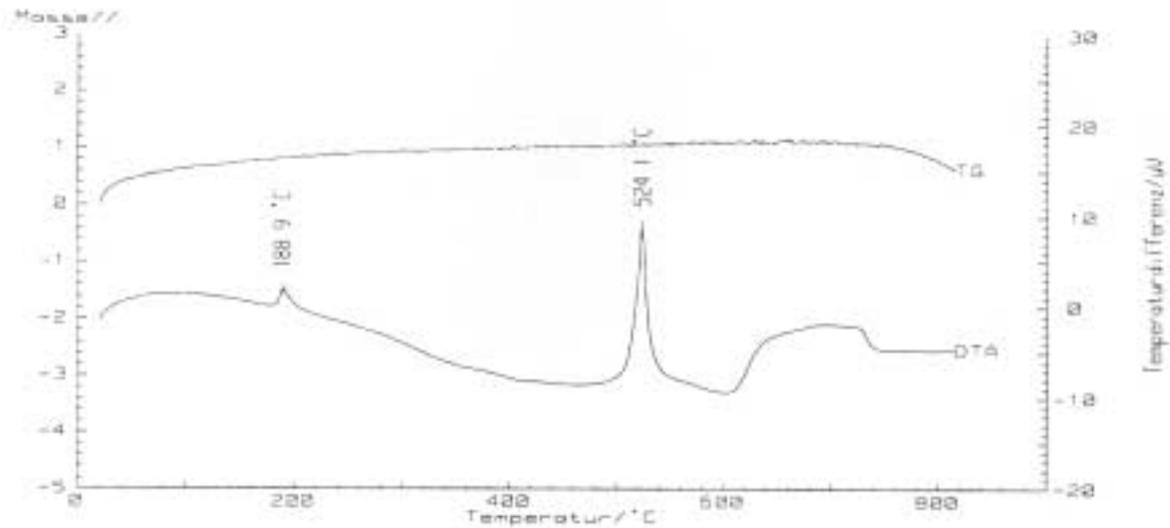


Abb. 5.1: Differenzthermoanalyse und Thermogravimetrie an $\text{Rb}_2\text{TeO}_2\text{F}_2$, Korund-Tiegel

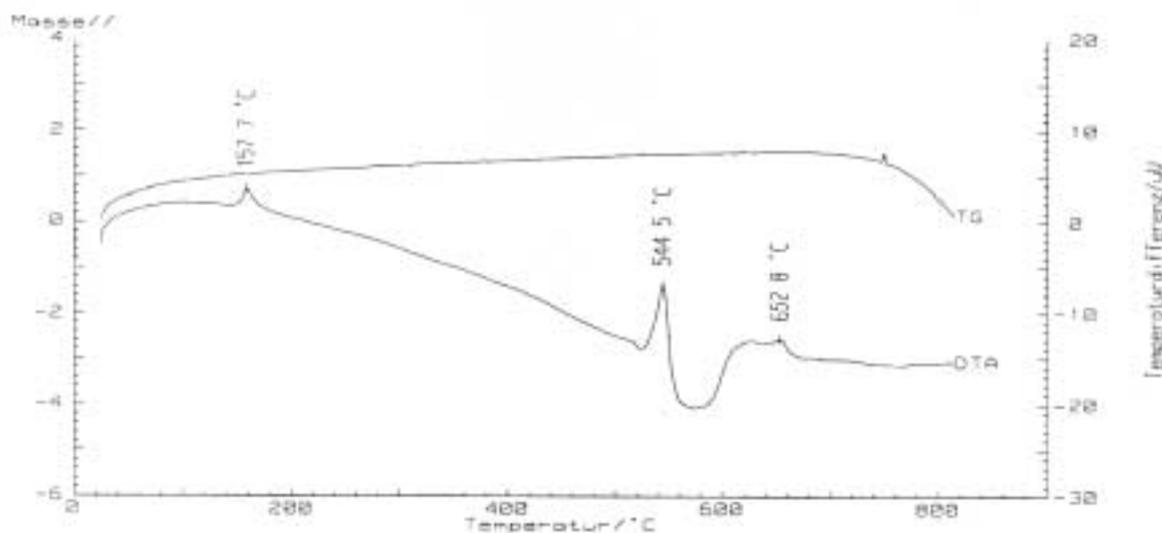


Abb. 5.2: Differenzthermoanalyse und Thermogravimetrie an $\text{Cs}_2\text{TeO}_2\text{F}_2$, Korund-Tiegel

5.4 Röntgenpulveruntersuchungen an $\beta\text{-Rb}_2\text{TeO}_2\text{F}_2$ und $\beta\text{-Cs}_2\text{TeO}_2\text{F}_2$

Das Pulverdiffraktogramm der bei Raumtemperatur stabilen Phase $\beta\text{-Rb}_2\text{TeO}_2\text{F}_2$ (Abb. 5.4) weist eine Vielzahl von Reflexen auf. Mit Hilfe des Indizierungsprogramms Dicvol91⁷¹ konnten alle Reflexe monoklin indiziert werden, wobei das Zellvolumen mit geringer Abweichung dem zwölffachen des mit dem Biltz'schen Rauminkrementesystem⁷² berechneten Formelvolumens entspricht (s. Tab. 5.1). Die Reflexionsbedingungen $k = 2n$ für $0k0$ und $l = 2n$ für $h0l$ verweisen auf die Raumgruppe $P2_1/c$. Die aufgrund der starken Ähnlichkeit der Pulverdiffraktogramme von $\beta\text{-Rb}_2\text{TeO}_2\text{F}_2$ und $\beta\text{-Cs}_2\text{TeO}_2\text{F}_2$ vermutete Isotypie wird bestätigt durch die

analoge Indizierung des Diffraktogramms der Cäsiumverbindung (s. Tab. 5.1). Jedoch war diese erst durch Zuweisung entsprechender Indextripel nach gelungener Indizierung der Rubidiumverbindung möglich, da $\text{Cs}_2\text{TeO}_2\text{F}_2$ deutlich weniger (starke) Reflexe aufweist, wahrscheinlich eine Folge der fast gleichen Streukraft von Cäsium und Tellur. Wegen der geringen Anzahl eindeutig indizierter Reflexe und des starken Überlapps sind die Gitterparameter hier weniger genau bestimmt als bei der Rubidiumverbindung.

Tab. 5.1: Indizierung der Pulverdiffraktogramme von $\beta\text{-Rb}_2\text{TeO}_2\text{F}_2$ und $\beta\text{-Cs}_2\text{TeO}_2\text{F}_2$

	$\beta\text{-Rb}_2\text{TeO}_2\text{F}_2$	$\beta\text{-Cs}_2\text{TeO}_2\text{F}_2$
a [pm]	803.0(2)	827.9(4)
b [pm]	1892.3(4)	1980.9(8)
c [pm]	1149.0(3)	1194.3(7)
β [°]	93.34(1)	93.43(3)
V [10^6 pm ³]	1743.0(9)	1955(2)
T [K]	293(2)	293(2)
Formelvolumen nach Biltz [10^6 pm ³]	142.8	162.7
Formelvolumen für Z = 12 [10^6 pm ³]	145.3	162.9
Figure of merit F(30)	38.1	6.4
eindeutig indizierte Reflexe	45	12
d_{\min} [pm]	153	143

5.5 Strukturlösung von $\beta\text{-Rb}_2\text{TeO}_2\text{F}_2$

Die Phasenumwandlungen unterhalb 200 °C verhindern sowohl bei der Rubidium- als auch bei der Cäsiumverbindung die Darstellung von für eine Strukturanalyse geeigneten Einkristallen. Bei der Phasenumwandlung erhält man Mehrlinge, die Reflexe der Individuen können wegen der großen Elementarzellen nicht sauber getrennt werden. Daher ist man bei der Strukturaufklärung auf Pulvermethoden angewiesen. Da $\beta\text{-Rb}_2\text{TeO}_2\text{F}_2$ deutlich mehr Reflexe als $\beta\text{-Cs}_2\text{TeO}_2\text{F}_2$ aufweist, schien es sinnvoll, zunächst die Rubidiumverbindung zu untersuchen.

Durch unterschiedliche Methoden wurden zwei Modelle für die Schweratomteilstruktur ermittelt. Zuerst wurden durch Intensitätsextraktion und Anwendung der Patterson-Methode (SHELXS-97³²) in der Raumgruppe $P2_1/c$ drei Tellur- und sechs Rubidiumpositionen (alle auf allgemeiner Lage) erhalten. Eine Rietveldanpassung unter alleiniger Berücksichtigung dieser Schweratompositionen (wRp: 0.0886, Rp: 0.0618, RF^2 : 0.1291) liefert die in Tab. 5.2 aufgeführten Atomkoordinaten der Schweratome. Die damit erzielte bereits gute Übereinstimmung von gemessenem und berechnetem Diffraktogramm (s. Abb. 5.3) deutet darauf hin, dass das Ergebnis der SHELXS-Strukturlösung einen geeigneten Startpunkt für die vollständige Strukturlösung darstellen könnte.

Tab. 5.2: Schweratomlagen von β -Rb₂TeO₂F₂, „SHELXS-Modell“ (Verfeinerung des Röntgendiffraktogramms, nur Schweratome)

	x	y	z
Te1	0.45009	0.16884	0.34889
Te2	0.42600	0.48236	0.32935
Te3	0.38319	0.83852	0.32708
Rb1	0.26998	0.16930	0.02128
Rb2	0.17861	0.48277	-0.01857
Rb3	0.17304	0.81709	-0.00162
Rb4	0.08443	-0.01107	0.18354
Rb5	0.14943	0.32404	0.19540
Rb6	0.07531	0.66870	0.14745

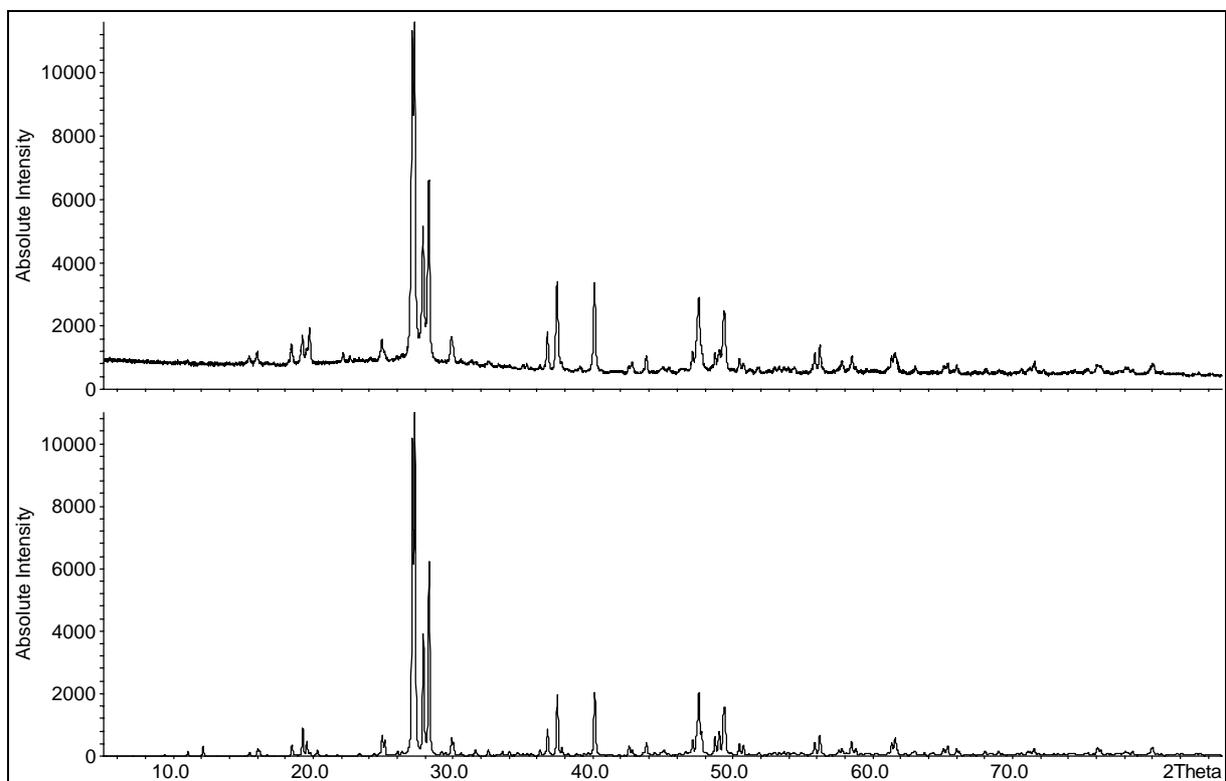


Abb. 5.3: Gemessenes (oben) und mit den Schweratomlagen der SHELXS-Lösung berechnetes Pulverdiffraktogramm von β -Rb₂TeO₂F₂

Außerdem zeigt die Analyse der gefundenen Schweratomlagen, dass es sich hierbei um eine dreifache Überstruktur handelt. Die drei Tellurlagen sowie je drei Rubidiumlagen unterscheiden sich nämlich in der y-Komponente um jeweils ein Drittel. Ein entsprechender Aristotyp könnte dabei durch isomorphen Übergang unter Verdreifachung der b-Achse zum β -Rb₂TeO₂F₂-Typ führen. Die Datenbankrecherche in der ICSD⁷³ lieferte jedoch keine in P2₁/c kristallisierende Verbindung, die aufgrund von Zusammensetzung, Zellinhalt und Gitterpara-

metern als Aristotyp in Frage käme. Eine erweiterte Suche auch in den Obergruppen von $P2_1/c$ zeigte, dass sowohl $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-II}^{74}$ als auch $\text{Ca}_2\text{SiO}_4^{75}$ den geforderten Kriterien genügen (s. Tab. 5.3). Die Verfeinerung des Röntgenpulverdiffraktogramms mit den über Symmetrieabbau³⁹ (s. Abb. 5.4) von $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-II}$ erhaltenen Lagen für die Rubidium- und Telluratome gelingt bis zu Gütewerten der Anpassung von 0.0861 (wRp), 0.0624 (Rp) und 0.1368 (RF^2) (s. Tab. 5.4, Abb. 5.5) und ist damit genauso gut wie die Verfeinerung mit den über Pattersonmethoden ermittelten Startpositionen („SHELXS-Modell“). Dagegen schlägt eine Verfeinerung der aus den Atompositionen von Ca_2SiO_4 berechneten Schweratomlagen fehl.

Tab. 5.3: Kristallografische Daten von $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-II}^{74}$ und $\text{Ca}_2\text{SiO}_4^{75}$ (mögliche Aristotypen von $\beta\text{-Rb}_2\text{TeO}_2\text{F}_2$)

	$\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-II}$	Ca_2SiO_4
Raumgruppe (Nr.)	Pmca (62)	Pmca (62)
a [pm]	714.36(3)	676.0(3)
b [pm]	530.99(2)	507.8(2)
c [pm]	946.93(4)	1122.5(2)
V [10^6 pm^3]	359.2	385.3
Z	4	4
T [K]	493	293

Tab. 5.4: Schweratomlagen von $\beta\text{-Rb}_2\text{TeO}_2\text{F}_2$, „ Na_2SO_4 -Modell“ (Verfeinerung des Röntgendiffraktogramms, nur Schweratome)

	x	y	z
Te1	0.19658	0.01171	0.82999
Te2	0.20404	0.33511	0.84377
Te3	0.15112	0.67333	0.81144
Rb1	0	0	$\frac{1}{2}$
Rb2	0.03976	0.33373	0.48774
Rb3	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$
Rb4	0.54691	0.34030	0.53110
Rb5	0.31058	-0.02304	0.15947
Rb6	0.42802	0.35339	0.18797
Rb7	0.30159	0.66507	0.14133

Pmcn Na ₂ SO ₄ -II a = 714 pm b = 531 pm c = 947 pm	Na1: 4b 1 0 0 ½	Na2: 4c m.. ¼ -0.023 0.154	S: 4c m.. ¼ 0.016 0.827
↓ t2			
P12 ₁ /c1 a = 714 pm b = 531 pm c = 947 pm β = 90 °	Na1a: 2c 1 0 0 ½	Na1b: 2d 1 ½ 0 ½	Na2: 4e 1 ¼ -0.023 0.154
↓ i3 a, 3b, c			
P12 ₁ /c1 a = 714 pm b = 1593 pm c = 947 pm β = 90 °	Na1a': 2c 1 0 0 ½	Na1a'': 4e 1 0.000 0.333 0.500	Na1b': 2d 1 ½ 0 ½
			Na1b'': 4e 1 0.500 0.333 0.500
	Na2': 4e 1 0.250 -0.008 0.154	Na2'': 4e 1 0.250 0.325 0.154	Na2''': 4e 1 0.250 0.658 0.154
			S': 4e 1 0.250 0.005 0.827
			S'': 4e 1 0.250 0.338 0.827
			S''': 4e 1 0.250 0.671 0.827
P12 ₁ /c1 β-Rb ₂ TeO ₂ F ₂ a = 803 pm b = 1892 pm c = 1149 pm β = 93.34 °	Rb1: 2c 1 0 0 ½	Rb2: 4e 1 0.040 0.334 0.488	Rb3: 2d 1 ½ 0 ½
			Rb4: 4e 1 0.547 0.340 0.531
	Rb5: 4e 1 0.311 -0.023 0.159	Rb6: 4e 1 0.428 0.353 0.188	Rb7: 4e 1 0.302 0.665 0.141
			Te1: 4e 1 0.197 0.012 0.830
			Te2: 4e 1 0.204 0.335 0.844
			Te3: 4e 1 0.151 0.673 0.811

Abb. 5.4: Stammbaum zur Ableitung möglicher Schweratompositionen von β -Rb₂TeO₂F₂ aus den Atomlagen von Na₂SO₄-II (zum Vergleich die damit erhaltenen Positionen gemäß Tab. 5.4)

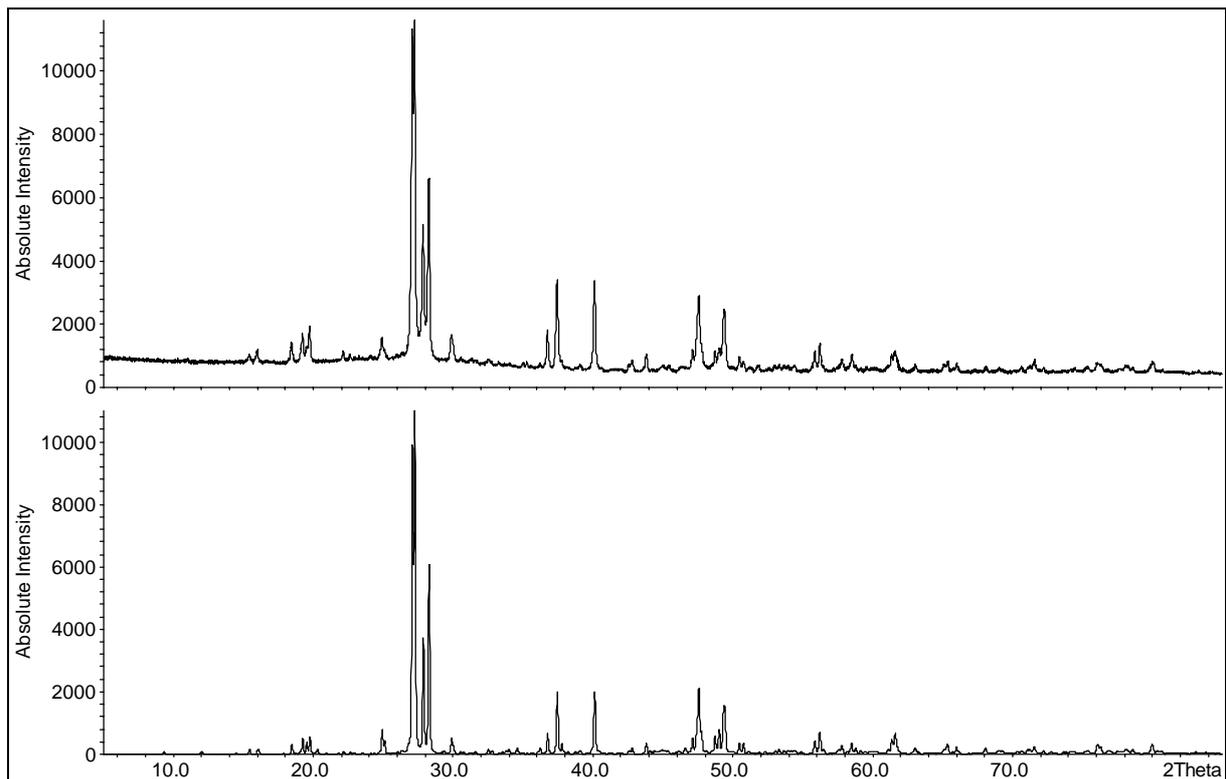


Abb. 5.5: Gemessenes (oben) und mit den Schweratomlagen des „Na₂SO₄-Modells“ berechnetes Pulverdiffraktogramm von β -Rb₂TeO₂F₂

Im Unterschied zum „SHELXS-Modell“ liegen bei diesem „Na₂SO₄-Modell“ zwei Rubidiumatome auf Symmetriezentren (2c und 2d). Eine Analyse der Koordinationen und Atomabstände zeigt, dass die Topologie der beiden Strukturmodelle recht ähnlich sind. Die Telluratome sind jeweils von elf Rubidium- und drei Telluratomen umgeben. In beiden Fällen kann die Schweratomstruktur als Variante der kubisch-innenzentrierten Packung aufgefasst werden. Im Na₂SO₄-Modell liegt eine kubisch primitive Anordnung von Rubidiumatomen vor, deren Kuben zur Hälfte von Telluratomen, zur Hälfte von Rubidiumatomen gefüllt sind. Im SHELXS-Modell besetzen dagegen die Telluratome in beiden Untergittern je ein Drittel der Positionen. Während im „Na₂SO₄-Modell“ die drei umgebenden Telluratome zum Oktaeder der zweiten Sphäre der 8+6-Koordination gehören, liegen sie im „SHELXS-Modell“ auf den näheren Positionen des primären Kubus. Die nächsten Te–Te-Abstände sind dementsprechend im „SHELXS-Modell“ mit 360 bis 425 pm deutlich kürzer als beim „Na₂SO₄-Modell“ (435 bis 520). Ohne Berücksichtigung der Atomsorte sind diese beiden Strukturmodelle gleich, der Zusammenhang ist gegeben durch eine Verschiebung der Atompositionen um $(\frac{1}{4}, 0, 0)$ beim Übergang vom „SHELXS-Modell“ zum „Na₂SO₄-Modell“. Dabei werden neun der zwölf Tellurpositionen in der Elementarzelle wieder auf Tellurpositionen geschoben, drei dagegen

auf Rubidiumpositionen. Dadurch erklärt sich die unterschiedliche Verteilung der Tellur- und Rubidiumatome auf die beiden primitiven Untergitter.

Da wegen der guten Anpassung des Pulverdiffraktogramms bei Vernachlässigung der Leichtatome nicht mit einer vollständigen Strukturlösung gerechnet werden konnte, wurden von β - $\text{Rb}_2\text{TeO}_2\text{F}_2$ Neutronenbeugungsdiffraktogramme an der ISIS-Spallationsquelle aufgenommen (Time-of-flight-Daten, ROTAX-Diffraktometer). Da die Streulängen der beteiligten Atomsorten ungefähr gleich sind, liefern hier die Schweratome nur ungefähr die Hälfte der Streukraft (im Röntgenexperiment ca. vier Fünftel). Bei einer Simultanverfeinerung sollten die Schweratome durch die Röntgendaten festgehalten werden, die Leichtatome jedoch über die Neutronendaten gefunden bzw. verfeinert werden können.

Mit beiden Schweratomstrukturmodellen wurden verschiedene Strategien zur Lokalisierung der Leichtatome verfolgt. Der analytische Weg über die Berechnung von Differenzdichtekarten führte zu keinem Ergebnis. Wahrscheinlich ist der Grund hierfür die geringe Auflösung der Neutronendaten, die eine Intensitätsaufteilung praktisch unmöglich macht. Unter der Annahme, dass in β - $\text{Rb}_2\text{TeO}_2\text{F}_2$ tatsächlich diskrete $\text{TeO}_2\text{F}_2^{2-}$ -Ionen vorliegen, wurde mit Methoden, die im Realraum operieren, versucht, die Leichtatome zu lokalisieren. Dabei führte aber weder der Versuch, die Leichtatome strukturell sinnvoll an die Telluratome zu konstruieren, noch das Absuchen des Konfigurationsraumes der möglichen Anordnungen der Anionen (Programm GenAlg, s. Anhang A) zu einem geeigneten Startmodell für eine abschließende Rietveldverfeinerung. Schließlich scheiterte im Fall des „ Na_2SO_4 -Modells“ auch der Versuch, die Leichtatome durch Verfeinerung der aus dem Symmetrieabbau erhaltenen Positionen zu lokalisieren.

Aufgrund der bisherigen Daten ist eine sichere Entscheidung, welches Strukturmodell richtig ist, nicht zu treffen. Dabei hilft auch die offensichtliche Isotypie von Rubidium- und Cäsiumverbindung nicht weiter. Berechnet man mit den Schweratomlagen der beiden Modelle das Diffraktogramm von β - $\text{Cs}_2\text{TeO}_2\text{F}_2$, so ist die Übereinstimmung mit dem gemessenen Diffraktogramm in beiden Fällen ähnlich gut (s. Abb. 5.6 u. 5.7). Dies kann wenigstens als Indiz für die Richtigkeit eines der beiden Modelle angesehen werden, da die Topologie der Schweratomstrukturen jeweils gleich ist. Die geringere Anzahl der Reflexe im Diffraktogramm von β - $\text{Cs}_2\text{TeO}_2\text{F}_2$ im Vergleich zu dem der Rubidiumverbindung ist durch die quasi-innenzentrierte Packung der Schweratome wegen der fast gleichen Streukraft von Cäsium und Tellur plausibel.

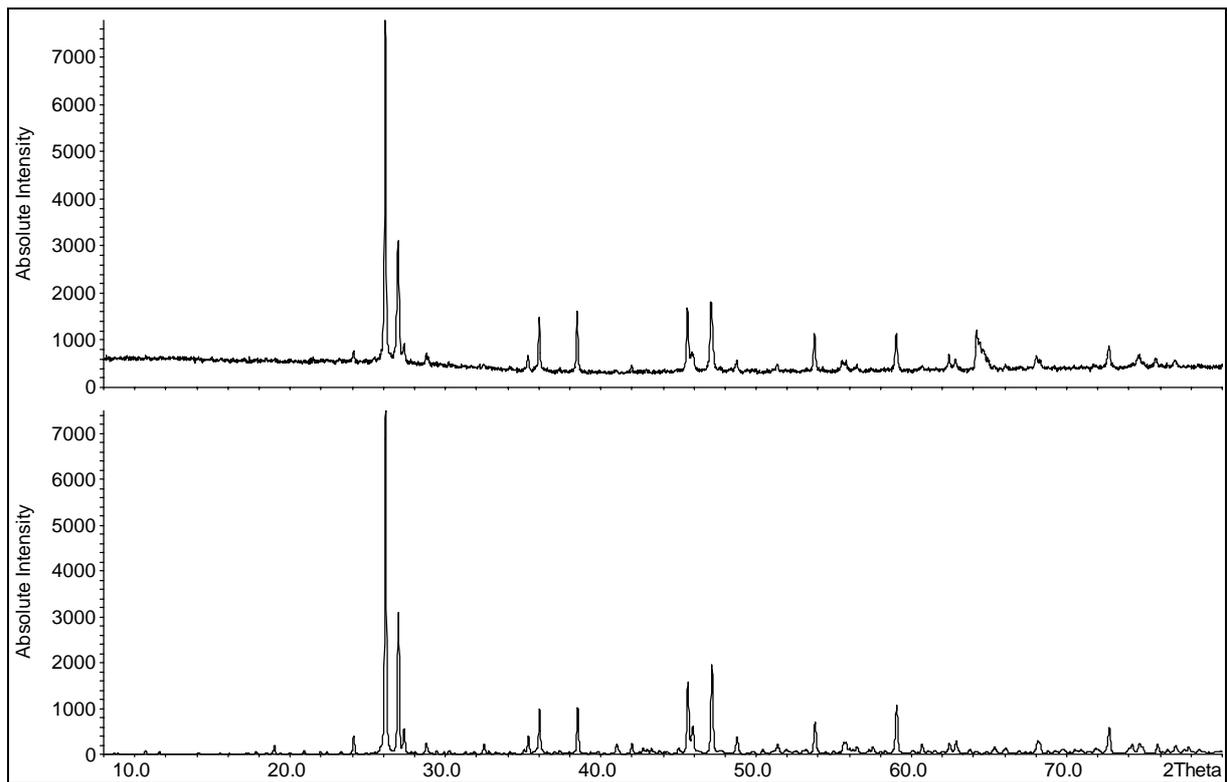


Abb. 5.6: Gemessenes (oben) und mit den Schweratomlagen des „SHELXS-Modells“
berechnetes Diffraktogramm von $\beta\text{-Cs}_2\text{TeO}_2\text{F}_2$

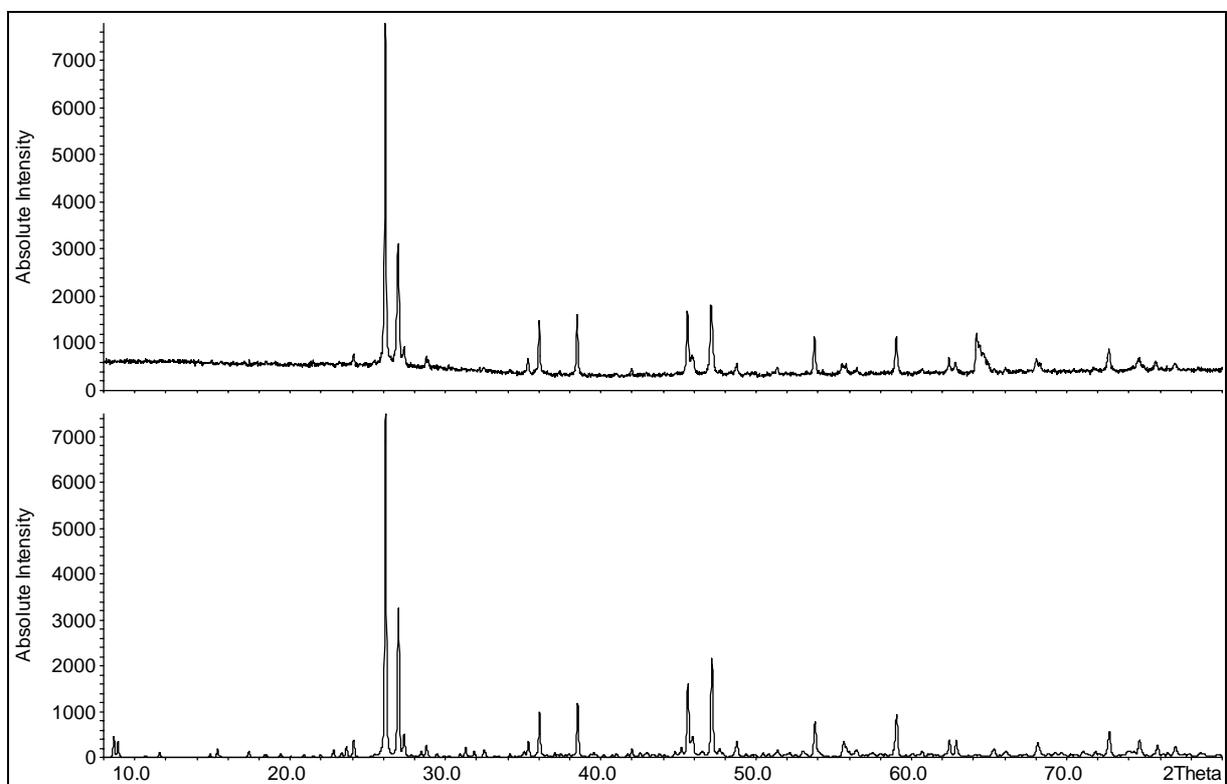


Abb. 5.7: Gemessenes (oben) und mit den Schweratomlagen des „Na₂SO₄-Modells“
berechnetes Diffraktogramm von $\beta\text{-Cs}_2\text{TeO}_2\text{F}_2$

Eine vollständige Strukturlösung wird von Synchrotronröntgenstrahlung erwartet. Wegen der ungünstigen Absorptionskanten von Rubidium und Tellur sollte dabei eine kurze Wellenlänge (< 50 pm) verwendet werden. Ein entsprechender Antrag auf Messzeit am ESRF (mögliche Wellenlänge: < 45 pm) ist eingereicht.

5.6 Röntgenpulveruntersuchungen an α -Rb₂TeO₂F₂

Das Auftreten der Hochtemperaturphase α -Rb₂TeO₂F₂ wurde durch eine Aufnahme am Pulverdiffraktometer bei 225(2) °C (s. Abb. 5.8) röntgenografisch nachgewiesen. Das bei 225 °C aufgenommene Diffraktogramm kann hexagonal indiziert werden ($a = 656.63(4)$, $b = 810.24(4)$ pm, $V = 302.54(3) \cdot 10^6$ pm³; Gitterkonstantenverfeinerung anhand 22 eindeutig indizierter Reflexe mit $d > 124$ pm). Das Zellvolumen entspricht zwei Formeleinheiten, das Formelvolumen ist mit $151.27 \cdot 10^6$ pm³ wie erwartet etwas größer als in der β -Phase. Der metrische Zusammenhang zur Elementarzelle der β -Phase ist gegeben durch den Übergang zur orthohexagonalen Zelle ($a = 656$, $b = 1137$, $c = 810$ pm) und anschließende Verdreifachung der a -Achse ($a = 1970$, $b = 1137$, $c = 810$ pm; β -Rb₂TeO₂F₂: $b = 1892.3(4)$, $c = 1149.0(3)$, $a = 803.0(2)$ pm, $\beta = 93.34(1)^\circ$). Die Abweichungen erklären sich durch die monokline Verzerrung der Tieftemperaturphase und die thermische Ausdehnung.

Die Reflexionsbedingungen (0 0 l nur mit $l = 2n$) verweisen auf die möglichen Raumgruppen P6₃ (173), P6₃/m (176) bzw. P6₃22 (182). Wegen des unzweifelhaften Auftretens der Reflexe 0 0 2, 1 0 0 und 1 1 0 können die Symmetrieelemente 6_1 , 6_2 und c (senkrecht zu [110] bzw. zu [100]) ausgeschlossen werden.

Die Erstellung eines Strukturmodells für α -Rb₂TeO₂F₂ steht noch aus. Die metrischen Zusammenhänge suggerieren, dass zwischen α - und β -Phase eine Symmetrieverwandtschaft besteht. Allerdings ist von den oben angeführten möglichen Raumgruppen der α -Phase kein direkter Übergang nach P2₁/c möglich. Der Zusammenhang müsste daher über eine gemeinsame Obergruppe hergestellt werden. Vor einer Diskussion ist es jedoch notwendig, bessere Daten der α -Phase zu erhalten, um zumindest ein Modell der Schweratompositionen gewinnen zu können.

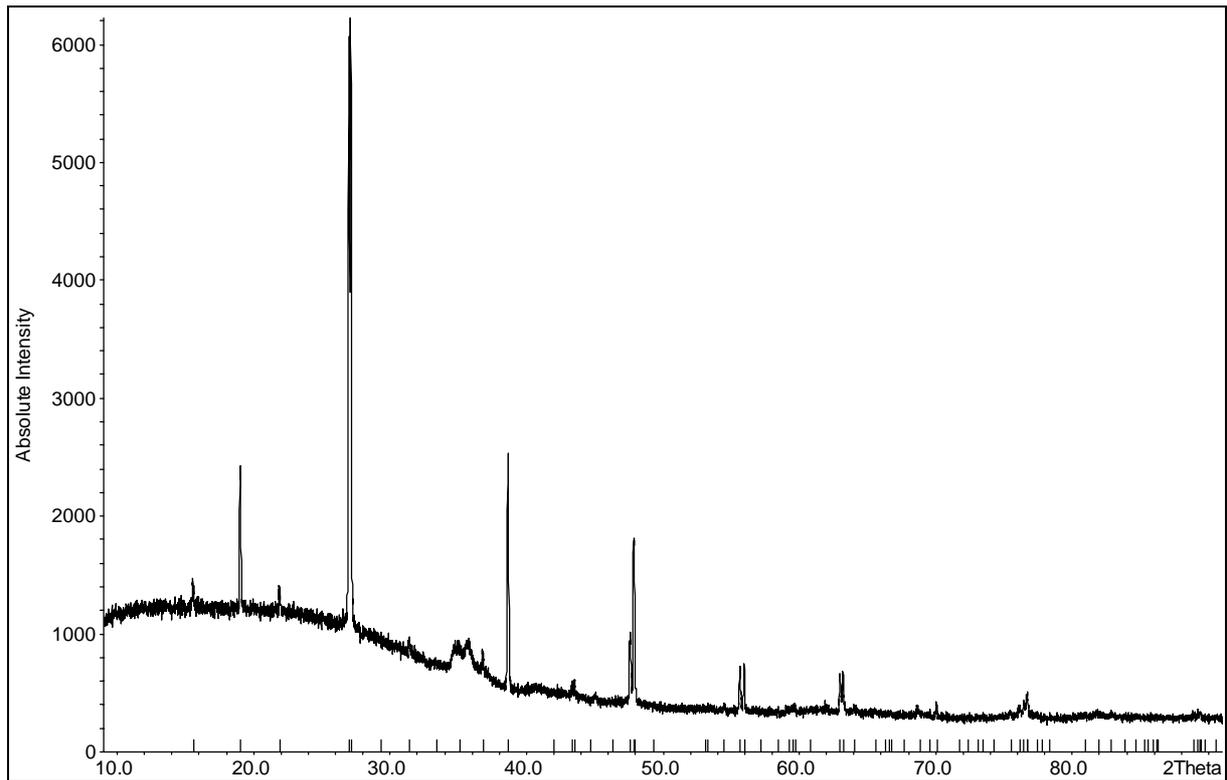


Abb. 5.8: Pulverdiffraktogramm von $\alpha\text{-Rb}_2\text{TeO}_2\text{F}_2$, aufgenommen bei 225(2) °C (die Reflexionsmarker sind für die Raumgruppe $P6_3/m$ berechnet)

6. Kaliumfluorodioxotellurat(IV) KTeO_2F

6.1 Literaturstand

Nach den ersten Untersuchungen an KSO_2F ^{8, 9} Mitte der 50er Jahre und an KSeO_2F ¹⁰ Mitte der 60er Jahre wurde das homologe KTeO_2F nur einmal 1978 von Milne²⁹ erwähnt. Er stellte die Verbindung durch Zusammenschmelzen äquimolarer Mengen an Kaliumfluorid und Tellurdioxid her. Seine Analysen beschränkten sich auf die Schwingungsspektren und das Pulverdiffraktogramm, für die Struktur vermutete er eine Verbrückung der Anionen über die Fluoratome.

6.2 Darstellung von Kaliummonofluorodioxotellurat(IV)

Kaliummonofluorodioxotellurat(IV) wurde durch Festkörperreaktion stöchiometrischer Mengen von Kaliumfluorid und Tellurdioxid dargestellt. Die Edukte wurden unter Argon innig verrieben, im Handschuhkasten zu Tabletten gepresst und in verschlossenen Silbertiegeln eingeschmolzen in Duranglasampullen bei 350 °C getempert. Einphasige Pulverproben wurden durch zweiwöchiges Tempern, grobkristalline Proben durch dreimonatiges Tempern erhalten.

6.3 Röntgenografische Untersuchungen

KTeO_2F kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{n}$ mit zwölf Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Daten der Einkristallstrukturanalyse sind in Tab. 6.1 aufgeführt, die Lage- und Auslenkungsparameter der Atome in Tab. 6.2 und 6.3. Gemessenes und berechnetes Pulverdiffraktogramm sind in Abb. 6.1 gegenübergestellt. Abb. 6.2 zeigt eine Darstellung der Elementarzelle von KTeO_2F .

Charakteristisch für die Struktur von KTeO_2F sind neuartige, trimere Anionen $\text{Te}_3\text{O}_6\text{F}_3^{3-}$, in denen die drei Telluratome über Sauerstoffbrücken verknüpft sind (s. Abb. 6.3). Die Telluratome werden pseudo-trigonal-bipyramidal von drei Sauerstoffatomen und einem Fluoratom koordiniert, wobei die zwei verbrückenden Liganden eine äquatoriale und eine axiale Position einnehmen. Das endständige Sauerstoffatom nimmt jeweils die zweite äquatoriale, das Fluoratom die zweite axiale Position ein. Ausgewählte Abstände und Winkel sind in Tab. 6.4 aufgeführt. Wie nach dem VSEPR-Modell⁶² und einfachen Überlegungen zur Hybridisierung am Zentralatom (Bent's Regel)^{76, 77} erwartet, sind die axialen Bindungen deutlich länger als die äquatorialen. Das Verknüpfungsmotiv $\text{Te}_{\text{-ax}}\text{O}_{\text{äq}}\text{-Te}$ der pseudo-trigonal-bipyramidalen TeX_4 -

Einheiten (X = O, F) ist das gleiche wie in Tellurdioxid und vielen Oxotelluraten (z. B. $\text{K}_2\text{Te}_2\text{O}_5^{25}$). Die mit dieser Verknüpfung mögliche C_3 -Symmetrie des $\text{Te}_3\text{O}_6\text{F}_3^{3-}$ -Ions wird allerdings nicht ausgebildet.

Tab. 6.1: Daten zur Strukturbestimmung von KTeO_2F

Raumgruppe (Nr.)	$P2_1/n$ (14)
a^a [pm]	1177.8(2)
b^a [pm]	1499.0(3)
c^a [pm]	619.5(2)
β^a [°]	94.11(2)
V^a [10^6 pm^3], Z	1090.9(5), 12
ρ_X [g cm^{-3}]	3.976
T [K]	293(2)
Kristallgröße [mm^3]	$0.1 \times 0.05 \times 0.2$
Diffraktometer	Smart CCD
Strahlung, λ [pm]	Mo K_α , 71.073
Monochromator	Graphit
μ [mm^{-1}]	9.16
Detektorabstand [mm]	30
Rotation range [°]	3×180
Rotation step width [°]	0.3
$2\theta_{\text{max}}$ [°]	75
gemessene Reflexe	$-20 \leq h \leq 20, -25 \leq k \leq 25, -10 \leq l \leq 10$
Absorptionskorrektur	semiempirisch (SADABS ⁷⁸)
min. / max. Transmission	0.151 / 0.276
Anzahl Reflexe	22026
Vollständigkeit	99.2 %
Anzahl symmetrieunabh. Refl.	5726
Anzahl Reflexe mit $F_o > 4 \sigma(F_o)$	4748
R_{int}, R_σ	0.0511, 0.0364
Anzahl Parameter	136
$R_1 (F_o > 4\sigma(F_o)), R_1$ (alle)	0.0266, 0.0362
$wR_2 (a, b^b)$	0.0604 (0.0292, 0.0000)
Goodness of fit	0.960
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ [$10^{-6} \text{ e pm}^{-3}$]	0.98, -1.87

a) Gitterparameterverfeinerung aus Pulverdaten anhand von 85 eindeutig indizierten Reflexen mit $d > 167 \text{ pm}$

b) Wichtung: $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = [2F_c^2 + \max(F_o^2, 0)] / 3$

Tab. 6.2: Lage- und isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} [10^4 pm^2] der Atome in KTeO_2F

Atom	Wyckoff	Lagesym.	x	y	z	U_{eq}
K1	4e	1	0.51389(5)	0.18363(4)	0.7207(1)	0.0219(2)
K2	4e	1	0.13302(6)	-0.18564(4)	0.2871(1)	0.0257(1)
K3	4e	1	0.10035(6)	0.42897(5)	0.7630(1)	0.0297(2)
Te1	4e	1	0.27906(1)	0.05224(1)	1.20051(3)	0.01536(4)
Te2	4e	1	0.19758(1)	0.18344(1)	0.76495(3)	0.01644(4)
Te3	4e	1	0.08912(1)	-0.03911(1)	0.77278(3)	0.01747(4)
O1	4e	1	0.3970(2)	-0.0241(2)	1.2440(4)	0.0277(5)
O2	4e	1	0.1782(2)	0.2540(2)	0.9947(4)	0.0277(5)
O3	4e	1	0.1808(3)	-0.0315(2)	0.5500(4)	0.0302(5)
O4	4e	1	0.3195(2)	0.1057(2)	0.9353(4)	0.0201(4)
O5	4e	1	0.1950(2)	-0.0474(2)	1.0148(4)	0.0252(4)
O6	4e	1	0.0823(2)	0.0979(2)	0.8145(4)	0.0252(4)
F1	4e	1	0.3855(2)	0.1472(2)	1.3647(3)	0.0297(4)
F2	4e	1	0.0673(2)	0.2562(2)	0.5985(4)	0.0336(4)
F3	4e	1	0.1116(2)	-0.1769(2)	0.7723(4)	0.0338(5)

 Tab. 6.3: Anisotrope Auslenkungsparameter [10^4 pm^2] der Atome in KTeO_2F

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
K1	0.0235(3)	0.0201(3)	0.0218(3)	-0.0017(2)	0.0003(2)	0.0033(2)
K2	0.0260(3)	0.0198(3)	0.0307(3)	0.0020(2)	-0.0019(3)	0.0008(2)
K3	0.0257(3)	0.0281(4)	0.0354(4)	0.0021(3)	0.0029(3)	-0.0009(3)
Te1	0.01653(7)	0.01363(6)	0.01567(7)	0.00043(5)	-0.00061(5)	0.00086(5)
Te2	0.01779(7)	0.01554(7)	0.01605(7)	0.00105(5)	0.00160(5)	0.00124(5)
Te3	0.01818(7)	0.01518(7)	0.01873(7)	0.00020(5)	-0.00104(5)	-0.00243(5)
O1	0.021(1)	0.0205(9)	0.040(2)	0.0043(9)	-0.0056(9)	0.0065(8)
O2	0.025(1)	0.029(1)	0.029(1)	-0.0116(9)	0.0035(8)	-0.0002(8)
O3	0.041(2)	0.030(1)	0.021(1)	0.0014(8)	0.0081(9)	-0.005(1)
O4	0.0181(8)	0.0215(9)	0.0208(9)	0.0061(7)	0.0022(7)	0.0028(7)
O5	0.033(2)	0.0174(8)	0.023(1)	0.0013(8)	-0.0084(8)	-0.0053(8)
O6	0.0192(9)	0.0167(9)	0.040(2)	0.0025(8)	0.0013(8)	-0.0004(7)
F1	0.033(1)	0.0233(9)	0.031(1)	-0.0052(8)	-0.0090(8)	-0.0048(7)
F2	0.030(1)	0.035(1)	0.035(1)	0.0136(8)	-0.0046(8)	0.0078(8)
F3	0.037(1)	0.0164(8)	0.048(1)	-0.0007(8)	-0.0026(9)	-0.0047(7)

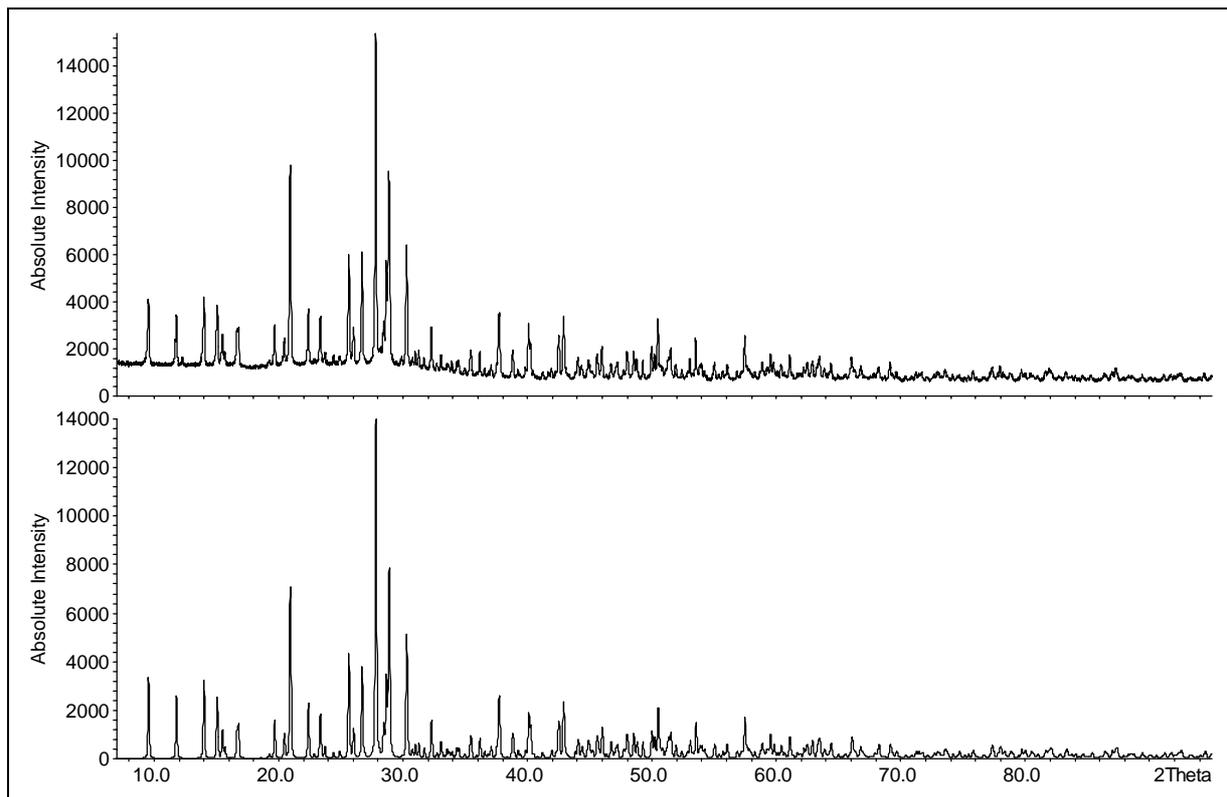


Abb. 6.1: Gemessenes (oben) und berechnetes Pulverdiffraktogramm von KTeO_2F

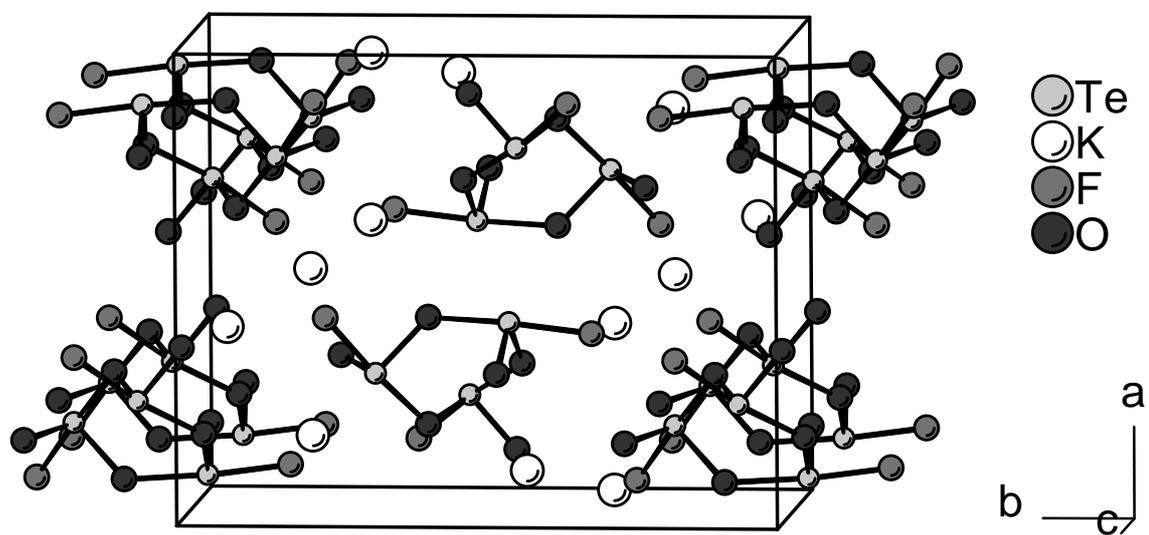


Abb. 6.2: Elementarzelle von KTeO_2F (trimere Anionen vervollständigt)

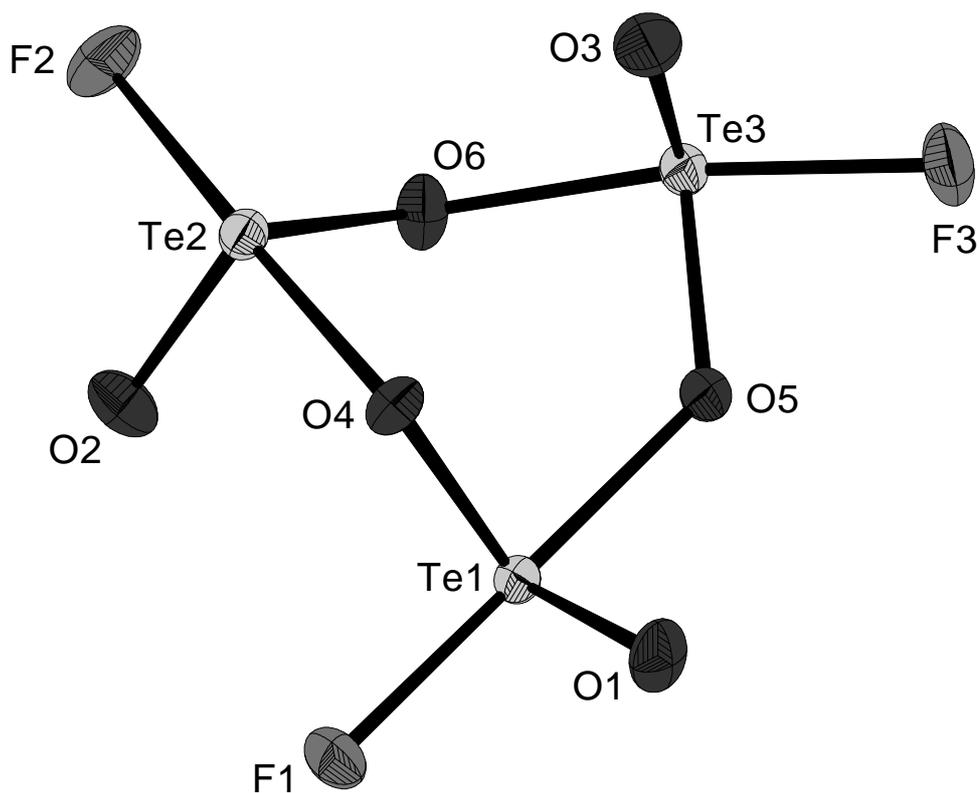


Abb. 6.3: $\text{Te}_3\text{O}_6\text{F}_3$ -Trianion in KTeO_2F , Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Zusätzlich zu den starken intramolekularen Bindungen innerhalb der Trimere sind diese Anionen durch weitere interionische Wechselwirkungen in der bc -Ebene verbrückt (s. Abb. 6.4). Interionische $\text{Te1-O3}'$ -Bindungen (282.2(3) pm) verknüpfen die trimeren Einheiten entlang 001. Diese Ketten werden durch weitere $\text{Te2-F3}'$ -Kontakte (309.2(3) pm) entlang 010 zu Schichten verbunden. Diese zusätzliche Verbrückung ergänzt an den Telluratomen Te1 und Te2 das Koordinationspolyeder zu einem Pseudooktaeder. Diese zusätzliche Koordination $\text{Te1-O3}' / \text{Te2-F3}'$ macht sich auch innerhalb des Molekülanions bemerkbar. Die Bindungen am nur vierfach koordinierten Te3 sind etwas kürzer als die entsprechenden Bindungen an Te1 und Te2 (Ausnahme: die Bindung zum endständigen Sauerstoffatom O3 ist länger, da O3 zusätzlich intermolekular an Te1 koordiniert). Valenzsummenberechnungen ergeben ohne Berücksichtigung der interionischen Wechselwirkungen einen höheren Wert für Te3 . Bei Einbeziehung der sekundären Bindungen erhält man im Rahmen der Genauigkeit der Bindungswalenzrechnungen für alle drei Telluratome die gleiche Valenzsumme (s. Tab. 6.4).

Tab. 6.4: Ausgewählte Abstände d [pm], Bindungswerte s und Winkel [°] im trimeren Anion von KTeO_2F

d		s	∠	
Te1–O1	180.6(3)	1.56	O1–Te1–O4	99.0(1)
Te1–O4	191.9(2)	1.15	O1–Te1–O5	87.6(1)
Te1–O5	209.1(3)	0.72	O1–Te1–F1	86.09(9)
Te1–F1	211.0(2)	0.53	O4–Te1–O5	87.90(9)
Te1–O3'	282.2(3)	0.10	O4–Te1–F1	87.47(8)
	Σ	4.06	O5–Te1–F1	171.51(9)
<hr/>				
Te2–O2	180.1(2)	1.58	O2–Te2–O6	97.8(1)
Te2–O6	190.9(2)	1.18	O2–Te2–O4	92.9(1)
Te2–O4	207.8(2)	0.74	O2–Te2–F2	87.3(1)
Te2–F2	209.3(2)	0.56	O6–Te2–O4	90.88(8)
Te2–F3'	309.2(3)	0.04	O6–Te2–F2	85.65(9)
	Σ	4.10	O4–Te2–F2	176.52(8)
<hr/>				
Te3–O3	181.5(3)	1.52	O3–Te3–O5	102.3(1)
Te3–O5	188.4(2)	1.26	O3–Te3–O6	93.6(1)
Te3–O6	207.2(2)	0.76	O3–Te3–F3	88.8(1)
Te3–F3	208.2(2)	0.58	O5–Te3–O6	89.73(9)
	Σ	4.12	O5–Te3–F3	81.91(9)
			O6–Te3–F3	171.62(9)

Die Kaliumionen besetzen Lücken zwischen den trimeren Anionen und werden von Sauerstoff- und Fluoratomen koordiniert (s. Abb. 6.5 bis 6.7, Tab. 6.5). Dabei wird K1 verzerrt-oktaedrisch von drei Fluor- und drei Sauerstoffatomen, K2 unregelmäßig von vier Fluor- und vier Sauerstoffatomen und K3 unregelmäßig von sieben Sauerstoff- und zwei Fluoratomen koordiniert. Die Koordinationspolyeder von K2 und K3 können als mit einer Hantel überkapptes trigonales Prisma bzw. als stark verzerrtes, einfach überkapptes quadratisches Antiprisma angesehen werden. Die Valenzsummenberechnung ergibt hier Werte von 0.87 bis 1.23 für die unterschiedlichen Kaliumatome (s. Tab. 6.5). Dies lässt sich wie bei Cs_2TeOF_4 (s. Kap. 4.2) als Ausdruck der Tatsache ansehen, dass die Anionen mit ihren starken gerichteten Bindungen strukturbestimmend sind. Die Kaliumionen haben auch aufgrund ihrer geringen Ladung nur wenig strukturbestimmenden Einfluss und besetzen die durch die Packung der Anionen gebildeten unterschiedlichen Lücken. Diese können offensichtlich die Kationen nur sehr unterschiedlich akkomodieren. Die unterschiedlichen Valenzsummen der Kaliumionen drücken sich auch hier in den Auslenkungsparametern aus (s. Tab. 6.2 und 6.3), die umso größer sind, je schwächer das entsprechende Kation gebunden ist.

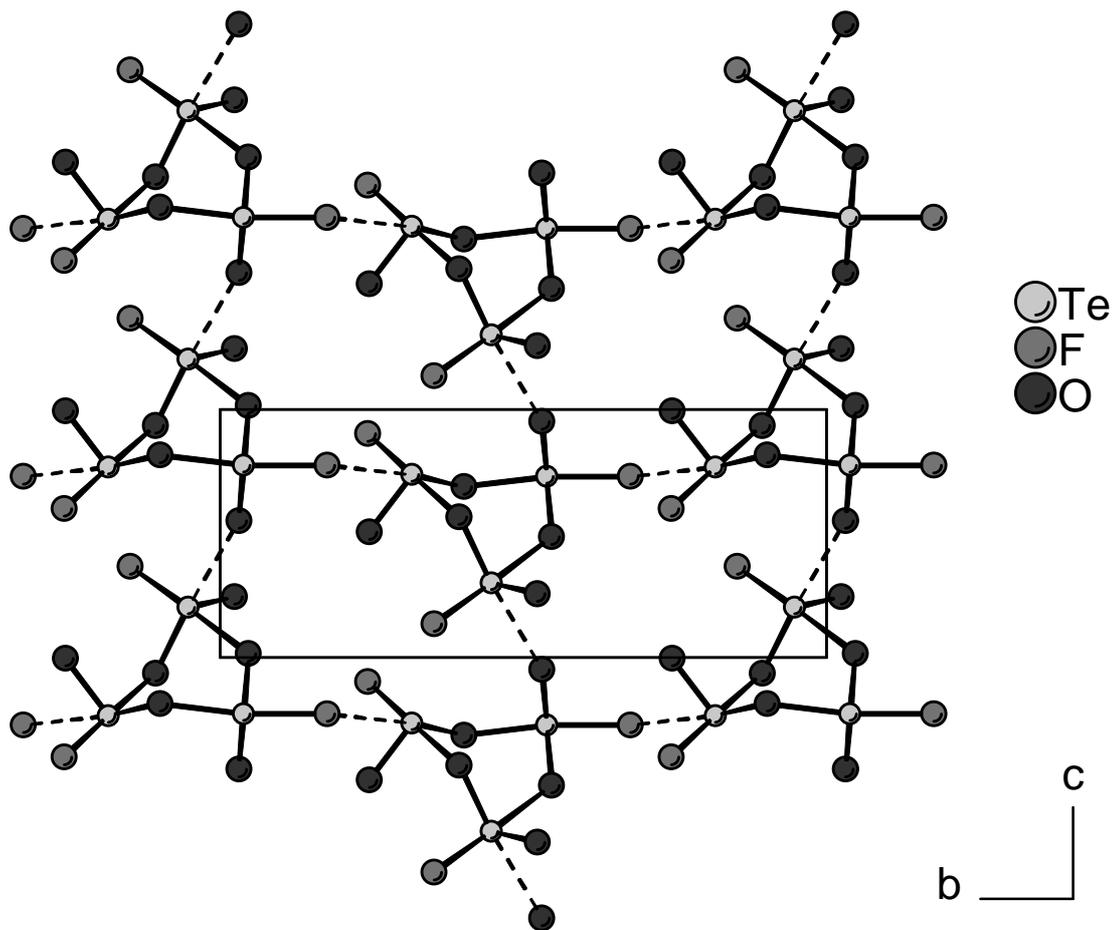


Abb. 6.4: Sekundäre Bindungen zwischen trimeren Anionen in der bc-Ebene

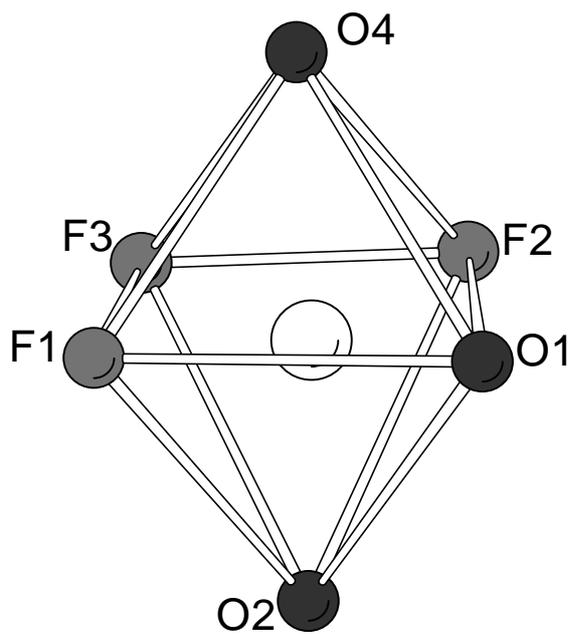


Abb. 6.5: Verzerrt-oktaedrische Umgebung des Kations K1

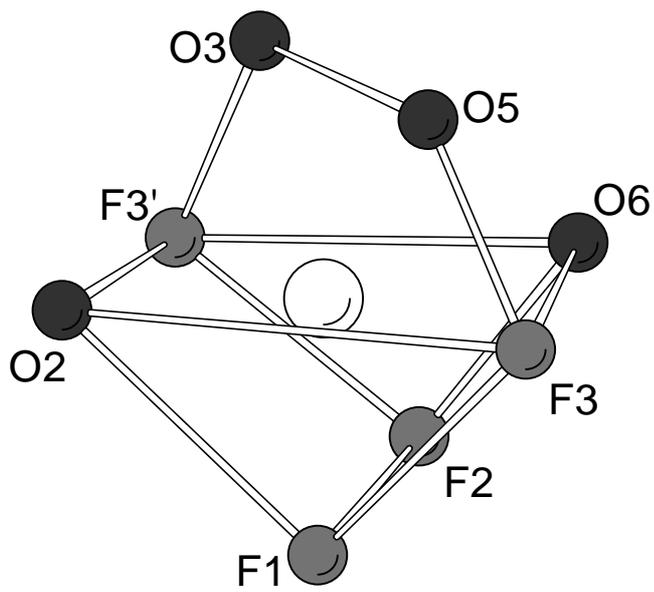


Abb. 6.6: Umgebung des Kations K2

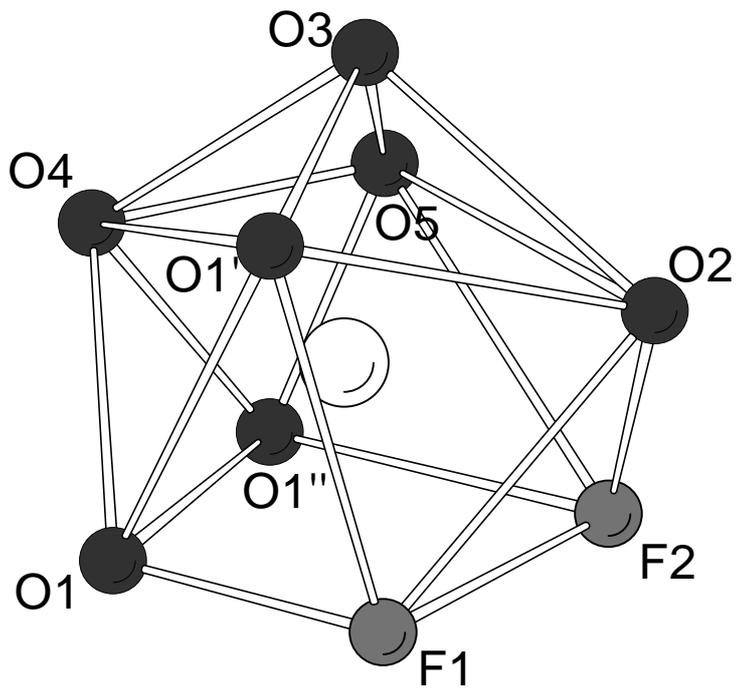


Abb. 6.7: Umgebung des Kations K3

Tab. 6.5: Ausgewählte K–O- und K–F-Abstände d [pm] und deren Bindungswerten s

d	s	d	s	d	s			
K1–F2	254.5(2)	0.22	K2–O2	267.6(3)	0.23	K3–O1	278.3(3)	0.17
K1–F3	256.3(2)	0.21	K2–F1	267.9(2)	0.15	K3–F2	280.0(3)	0.11
K1–O1	261.4(2)	0.27	K2–F2	272.5(3)	0.14	K3–O3	281.3(3)	0.16
K1–O2	264.0(2)	0.25	K2–O5	280.3(3)	0.16	K3–F1	288.8(3)	0.09
K1–F1	264.1(2)	0.17	K2–O3	285.9(3)	0.14	K3–O5	308.1(3)	0.08
K1–O4	296.8(2)	0.11	K2–O6	288.6(2)	0.13	K3–O4	309.5(2)	0.07
			K2–F3	303.7(3)	0.06	K3–O2	309.7(3)	0.07
			K2–F3'	318.5(3)	0.04	K3–O1'	313.2(3)	0.07
						K3–O1''	322.1(3)	0.05
	Σ	1.23		Σ	1.05		Σ	0.87

6.4 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Milnes Schlussfolgerung, dass KTeO_2F fluorverbrückte polymere Anionen enthalte, waren vor allem aus der Breite der Banden in den Schwingungsspektren abgeleitet. Im Gegensatz dazu sind die Spektren der hier untersuchten Verbindung zwar bandenreich, die einzelnen Banden sind jedoch gut aufgelöst (s. Tab. 6.6). Für das C_1 -Symmetrie aufweisende Trimer werden 30 Normalschwingungen erwartet, welche alle infrarot- und ramanaktiv sein sollten. Davon werden im Infrarotspektrum 24, im Ramanspektrum 28 tatsächlich beobachtet. Eine Zuordnung zu bestimmten Normalschwingungen ist aufgrund der Vielzahl der Banden und der geringen Symmetrie nicht ohne weiteres möglich. Die Verbrückung der Trimere legt außerdem die Vermutung nahe, dass die Aufspaltung einiger Banden erst durch eine Faktorgruppenanalyse aufgeklärt werden kann.

 Tab. 6.6: Bandenlagen [cm^{-1}]Schwingungsspektren von KTeO_2F

IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman
817 vs	817 vs	460 s	453 m	291 m, sh	294 w, sh
793 vs	795 vs	439 m, sh	440 w, sh		285 w
	767 w		412 w	263 w	269 w
752 w		393 m		232 m	225 w
736 w	737 w	368 s	375 w	210 m	209 m
	709 m		360 w	194 w	199 m
692 vs	690 m	343 vs	341 vw, sh	175 vw, sh	173 m
682 vs		330 vs	332 w	157 w	162 w, sh
662 vs	660 w	317 s	322 w, sh		151 w
610 w	609 w, sh		312 w		
587 m	586 s	300 m, sh	304 m		

6.5 Thermische Untersuchungen

KTeO₂F schmilzt laut DTA/TG-Untersuchung bei 376(2) °C ohne Massenverlust. Weitere Phasenumwandlungen werden im Bereich von 25 °C bis zum Schmelzpunkt nicht beobachtet.

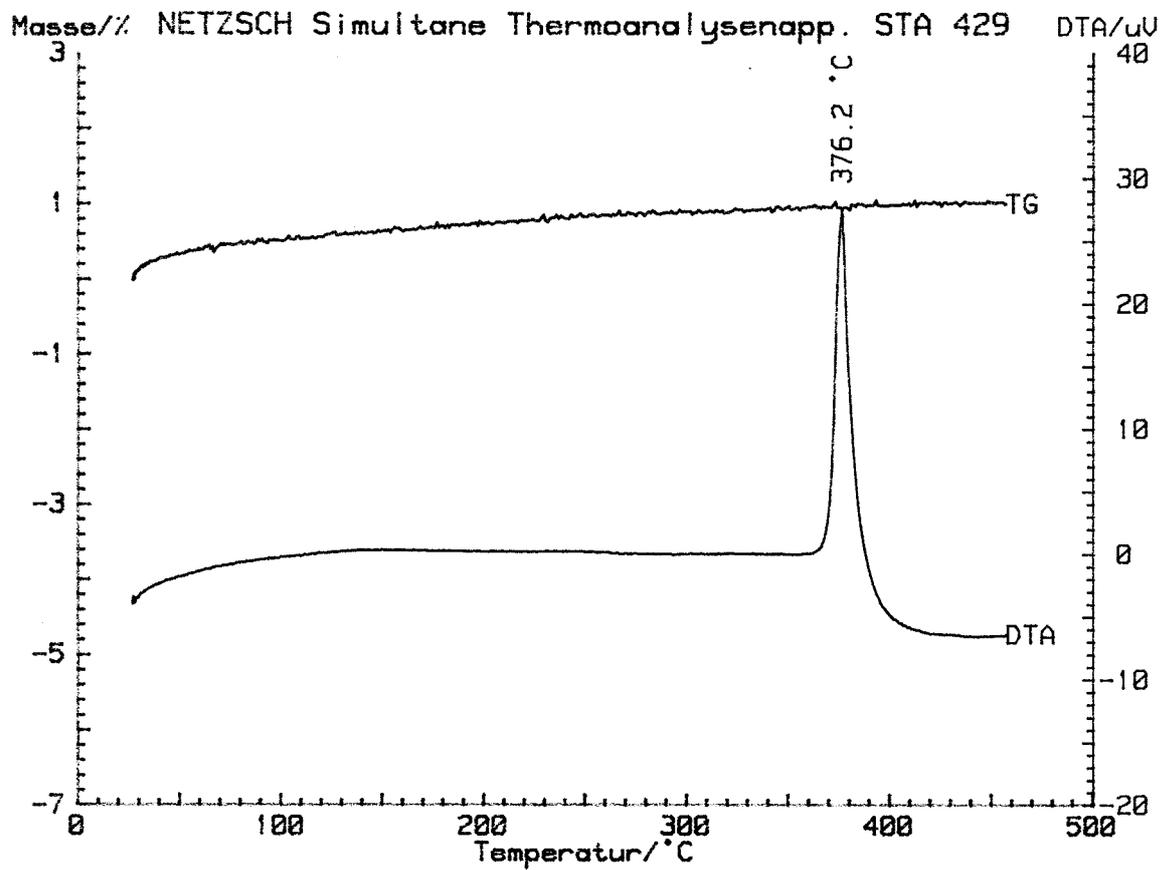


Abb. 6.8: DTA/TG-Untersuchung von KTeO₂F

7. Alkalimetalltrifluorooxotellurate(IV) MTeOF_3 ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}$)

7.1 Literaturstand und Problemstellung

Eine Verbindung der Formel KTeOF_3 , die formal als Monofluoridaddukt des bisher unbekanntes TeOF_2 angesehen werden kann, wurde bisher erst einmal in der Literatur beschrieben. Buslaev et al.³⁰ gaben an, die Verbindung aus wässriger Lösung erhalten zu haben. Die von ihnen vorgelegte Strukturanalyse³¹ zeigt ein diskretes TeOF_3^- -Anion, welches wie nach dem VSEPR-Modell zu erwarten einen pseudo-trigonal-bipyramidalen Bau aufweist. Die Strukturbestimmung weist jedoch einige Schwachpunkte auf. So ist das Formelvolumen um fast 30 % größer als die Summe der Biltz'schen Rauminkremente⁷². Nach den Erfahrungen mit den anderen Fluorooxotelluraten(IV) ist diese Berechnungsmethode jedoch sehr zuverlässig (s. Tab. 7.1). Außerdem ergibt die Berechnung der Valenzsumme des Telluratoms einen von 4.00 deutlich abweichenden Wert von nur 3.69. Für die bekannten und gut charakterisierten Tellur(IV)fluoride, -oxide und -fluoridoxide werden jedoch ausnahmslos Werte im Bereich von 3.9 bis 4.15 (s. Tab. 7.1) erhalten. Möglicherweise enthält die von Buslaev et al. untersuchte Verbindung Hydroxylgruppen, Kristallwasser oder Flusssäure. Aus dem angegebenen Infrarotspektrum lassen sich jedoch keine Hinweise auf wasserstoffhaltige Spezies entnehmen.

Um die Identität der von Buslaev et al. beschriebenen Verbindung zu überprüfen, wurde die Verbindung durch Festkörpersynthese erneut dargestellt und mittels Röntgeneinkristallstrukturanalyse charakterisiert. Die homologe Rubidiumverbindung wurde ebenfalls untersucht.

Tab. 7.1: Experimentelle und nach Biltz⁷² berechnete Formelvolumina [10^6 pm^3] sowie Valenzsummen von Tellur(IV) von Verbindungen im System Alkalimetall/Tellur(IV)/Sauerstoff/Fluor

Formel	V_{exp}	V_{ber}	$V_{\text{exp}}/V_{\text{ber}}$	Valenzs.
$\alpha\text{-TeO}_2$ ²²	44.03	44.82	0.982	4.07
$\beta\text{-TeO}_2$ ⁷⁹	46.09	44.82	1.028	3.93
TeF_4 ⁸⁰	76.44	71.38	1.071	4.01
$\text{Te}_2\text{O}_3\text{F}_2$ ⁸¹	102.18	102.92	0.993	3.92, 3.97
K_2TeO_3 ²¹	120.65	116.20	1.038	4.04
$\text{K}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ ²⁵	158.91	161.02	0.987	3.99, 3.93
$\text{K}_2\text{Te}_4\text{O}_9$ ²⁵	250.27	250.66	0.998	4.19, 3.95, 3.92, 3.88
Rb_2TeO_3 ⁸²	136.35	129.48	1.053	3.97
Cs_2TeO_3 ⁸³	159.15	149.40	1.065	4.26
$\text{Cs}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ ⁸³	196.83	194.22	1.013	3.99, 4.03
$\text{Cs}_2\text{Te}_4\text{O}_9$ ⁸³	299.35	283.86	1.055	3.98, 4.00
NaTeF_5 ⁸⁴	108.08			4.14
KTeF_5 ²³	121.45	113.71	1.068	4.30 ^{b)}
KTe_2F_9 ⁸⁵	195.75	185.09	1.058	4.04, 4.15
RbTeF_5 ⁸⁶	124.04	120.35	1.031	4.27 ^{b)} , 4.06
CsTeF_5 ⁸⁷	141.57	130.31	1.086	4.67 ^{b)}
K_2TeOF_4 ^{a)}	143.24	142.76	1.004	c)
Rb_2TeOF_4 ^{a)}	156.97	156.04	1.006	c)
Cs_2TeOF_4 ^{a)}	175.72	175.96	0.999	4.06 ^{d)}
KTeO_2F ^{a)}	90.91	87.15	1.043	4.12, 4.17, 4.17
KTeOF_3 ³¹	129.29	100.43	1.287	3.69

a) diese Arbeit

b) die starken Abweichungen lassen sich auf die ungenügende Genauigkeit der Strukturbestimmungen und die fehlende, bei isolierten Anionen notwendige Librationskorrektur zurückführen

c) Strukturbestimmung zu ungenau (s. Kap. 4.3)

d) librationskorrigierte Bindungslängen verwendet

7.2 Kaliumtrifluorooxotellurat(IV) KTeOF_3

7.2.1 Darstellung von KTeOF_3

Kaliumtrifluorooxotellurat(IV) KTeOF_3 wurde dargestellt aus äquimolaren Mengen Kaliumfluorid, Kaliumpentafluorotellurit und Tellurdioxid. Die Edukte wurden unter Argon innig verrieben und das Gemenge im Handschuhkasten zu Tabletten gepresst. Diese wurden in verschlossenen Silbertiegeln, eingeschmolzen in Duranglasampullen, bei 325 °C 22 Tage lang getempert und mit 10°C/h auf RT abgekühlt. Die Substanz fällt dabei in Form von farblosen, unregelmäßig geformten Kristallen an.

7.2.2 Röntgenografische Untersuchungen

KTeOF₃ kristallisiert tetragonal in der Raumgruppe P4₂/n, die Daten zur Kristallstrukturbestimmung sind in Tab. 7.2 bis 7.4 zusammengefasst, gemessenes und berechnetes Pulverdiffraktogramm sind in Abb. 7.1 dargestellt.

Tab. 7.2: Daten zur Kristallstrukturbestimmung von KTeOF₃

Raumgruppe (Nr.)	P4 ₂ /n (86)
a [pm] ^{a)}	1007.96(3)
c [pm] ^{a)}	789.58(3)
V [10 ⁶ pm ³] ^{a)} , Z	802.20(5), 8
T [K]	293(2)
ρ _x [g cm ⁻³]	3.969
Kristallgröße [mm ³]	0.09 × 0.08 × 0.04
Diffraktometer	Bruker AXS P4
Strahlung, λ [pm]	Mo K _α , 71.069
μ [mm ⁻¹]	8.374
Scanmodus	ω-Scan
2θ _{max} [°]	65
gemessene Reflexe	-15 ≤ h ≤ 15, -15 ≤ k ≤ 15, -11 ≤ l ≤ 11
Absorptionskorrektur	empirisch (ψ-Scans) ⁴⁸
min. / max. Transmission	0.070 / 0.110
Anzahl Reflexe	11235
Anzahl symmetrieunabh. Reflexe	1454
Anzahl Reflexe mit F _o > 4 σ(F _o)	1062
R _{int} , R _σ	0.0694, 0.0326
Anzahl Parameter	56
R ₁ [F _o > 4 σ(F _o)], R ₁ (alle)	0.0311, 0.0567
wR ₂ (a, b ^{b)})	0.0512 (0.0196, 0.0000)
Goodness of fit	1.085
Δρ _{max} / Δρ _{min}	0.69 / -1.011

a) Gitterkonstantenverfeinerung von Pulverdaten anhand 108 eindeutig indizierter Reflexe mit d > 118.0 pm

b) Wichtung: $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = [2F_c^2 + \max(F_o^2, 0)] / 3$

Tab. 7.3: Lage- und isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} [10^4 pm^2] der Atome in KTeOF_3

Atom	Wyckoff	Lagesym.	x	y	z	U_{eq}
K1	2a	$\bar{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0.0505(6)
K2	2b	$\bar{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	0.0264(4)
K3	4c	1	0	0	0	0.0262(3)
Te	8g	1	0.38194(2)	0.59436(2)	0.46123(3)	0.02011(6)
O	8g	1	0.4963(3)	0.4719(3)	0.3492(3)	0.0230(6)
F1	8g	1	0.5109(3)	0.7349(3)	0.3960(4)	0.0366(6)
F2	8g	1	0.3114(3)	0.6094(3)	0.2251(4)	0.0417(7)
F3	8g	1	0.2565(2)	0.4342(3)	0.4865(4)	0.0301(5)

Tab. 7.4: Anisotrope Auslenkungsparameter [10^4 pm^2] der Atome in KTeOF_3

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
K1	0.061(1)	0.061(1)	0.029(1)	0	0	0
K2	0.0268(5)	0.0268(5)	0.0256(8)	0	0	0
K3	0.0289(6)	0.0241(6)	0.0256(6)	-0.0002(4)	-0.0008(4)	-0.0018(5)
Te	0.0182(1)	0.0202(1)	0.0219(1)	-0.0004(1)	0.0002(1)	0.0011(1)
O	0.024(1)	0.025(2)	0.020(1)	-0.004(1)	0.000(1)	0.005(1)
F1	0.036(2)	0.024(1)	0.050(2)	0.002(1)	0.014(1)	-0.005(1)
F2	0.044(2)	0.051(2)	0.031(2)	0.003(1)	-0.012(1)	0.011(1)
F3	0.022(1)	0.029(1)	0.039(2)	0.002(1)	-0.001(1)	-0.0054(9)

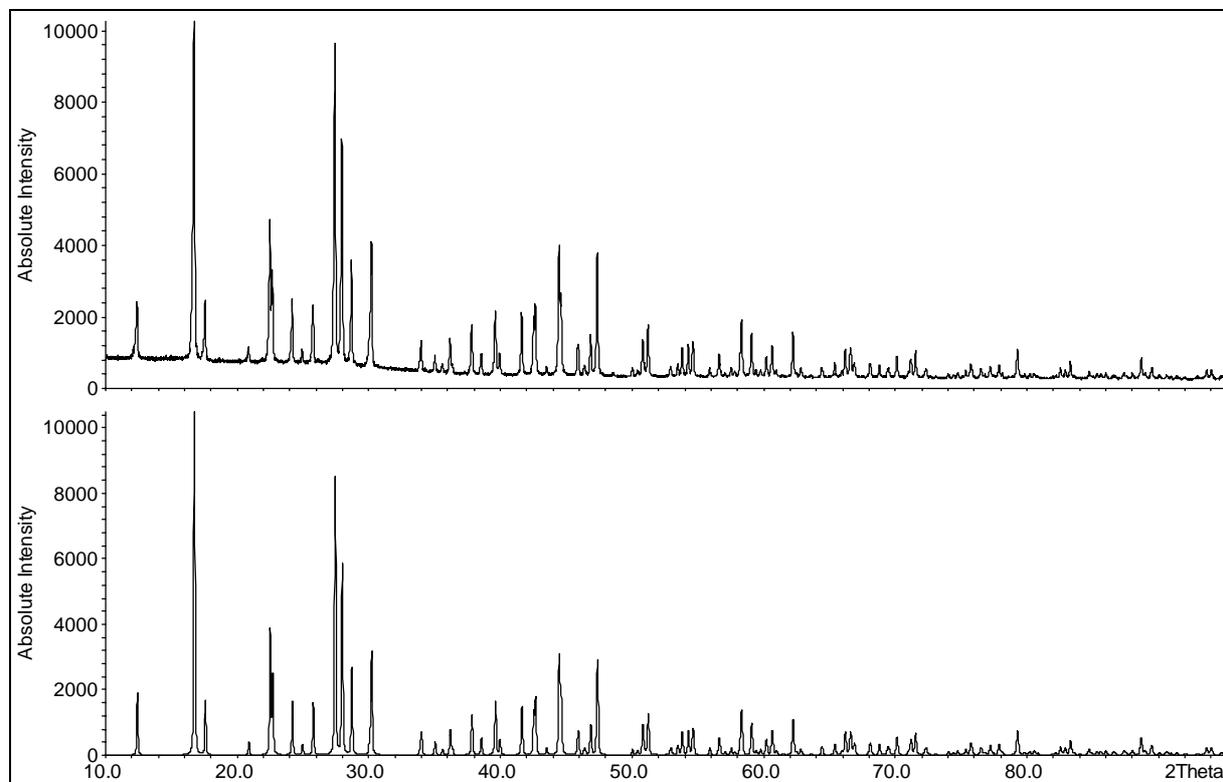


Abb. 7.1: Gemessenes (oben) und berechnetes Pulverdiffraktogramm von KTeOF_3

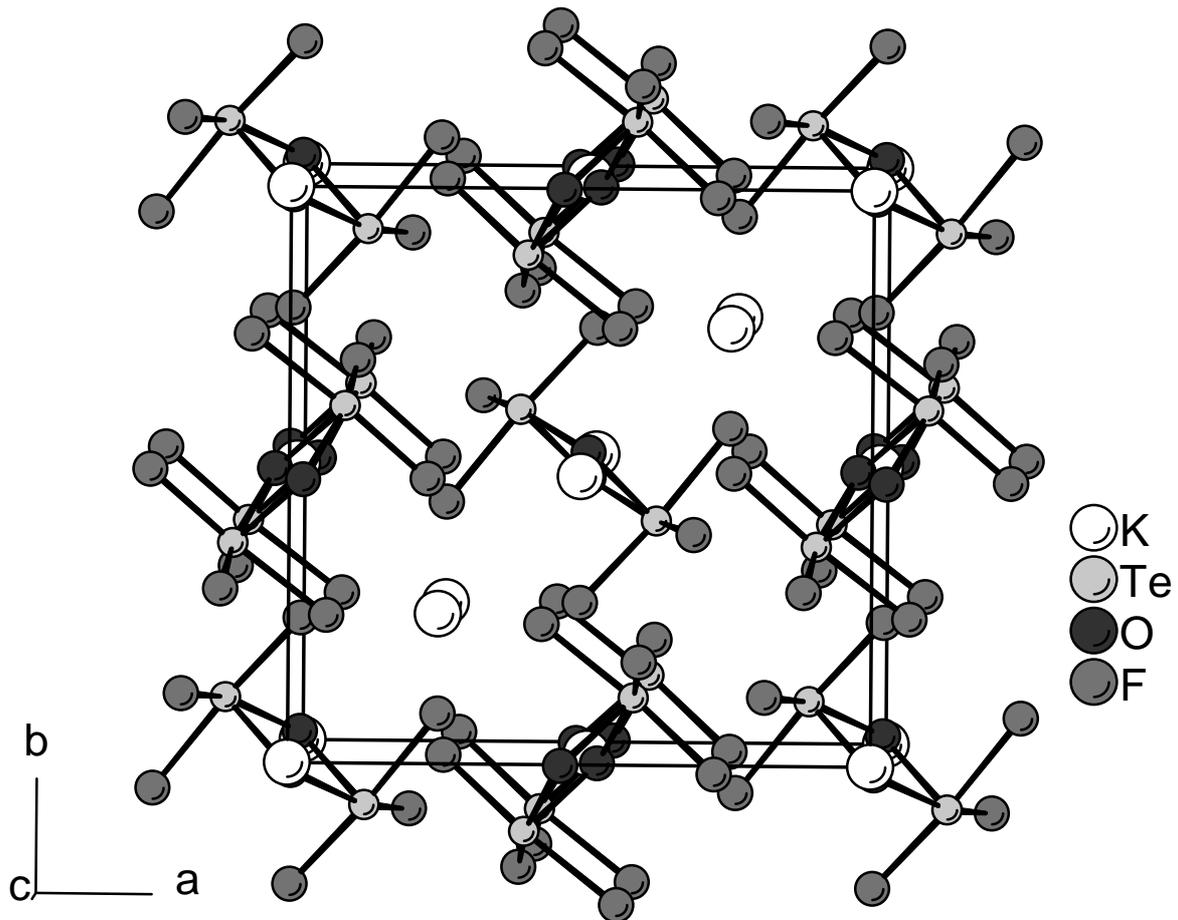


Abb. 7.2: Elementarzelle von KTeOF_3 , Blickrichtung $[001]$. Gut zu erkennen sind die Schraubenachsen 4_2 auf $\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, z$ und $\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, z$ sowie die Drehinversionsachsen $\bar{4}$ auf $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, z$ und $\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, z$

Die Struktur von KTeOF_3 (s. Abb. 7.2) enthält neben drei symmetrieunabhängigen Kaliumionen auf speziellen Lagen bisher unbekannte dimere $\text{Te}_2\text{O}_2\text{F}_6^{2-}$ -Ionen, deren zwei Hälften wegen der Lage auf einem Inversionszentrum symmetrieäquivalent sind. Die Telluratome dieses Anions sind jeweils pseudooktaedrisch koordiniert, die zwei Pseudooktaeder sind über eine gemeinsame Kante verknüpft (Abb. 7.3). Als verbrückende Teilchen fungieren wie in KTeO_2F die Sauerstoffatome, so dass jedes Sauerstoffatom im einen Pseudooktaeder trans-, im anderen cis-ständig zum freien Elektronenpaar ist.

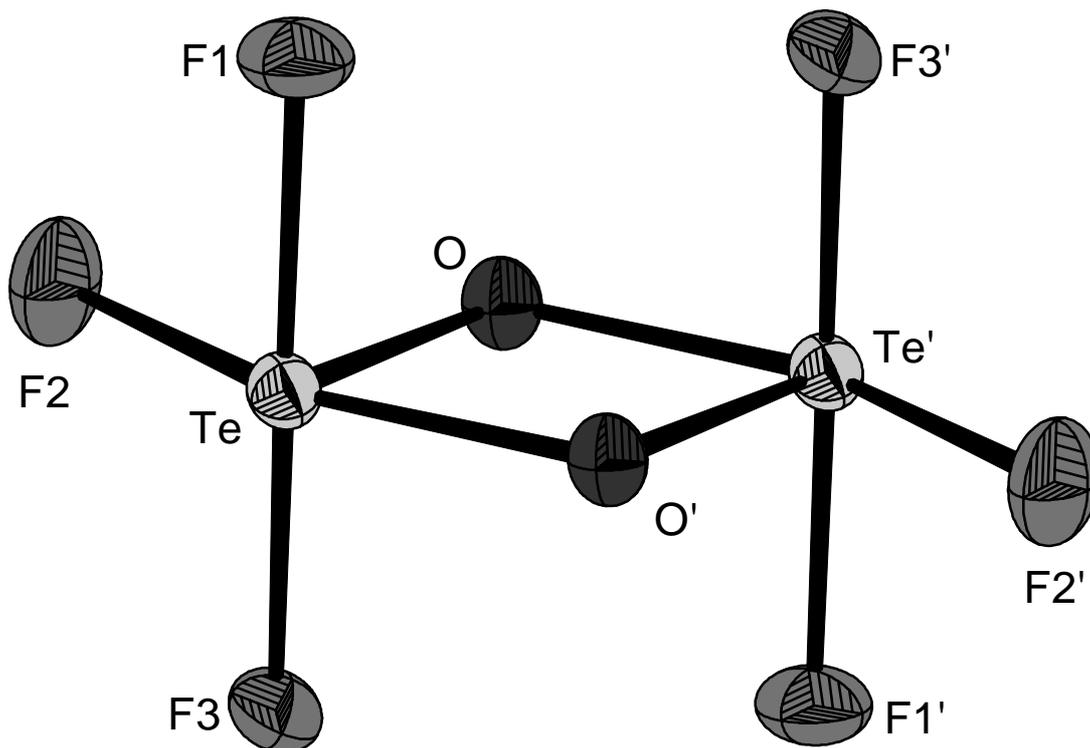


Abb. 7.3: $\text{Te}_2\text{O}_2\text{F}_6$ -Dianion in KTeOF_3 , Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Die Bindungslängen und -winkel entsprechen der Erwartung nach den Regeln des VSEPR-Modells⁶² (s. Tab. 7.5). Insbesondere ist die zum freien Elektronenpaar transständige Te–O-Bindung deutlich kürzer als die cis-ständige (vgl. mit TeF_5^- und TeOF_4^{2-} , Kap. 4.2). Jedoch wird die für das freie Ion erwartete C_{2h} -Symmetrie im Kristall deutlich durchbrochen, da die Abstände Te–F1 und Te–F3 signifikant unterschiedlich sind (199.0(3) pm, 206.1(2) pm). Die Ursache hierfür ist in der unterschiedlichen Koordination der Fluoratome an die Kaliumkationen zu sehen.

Der zentrale Te_2O_2 -Vierring im $\text{Te}_2\text{O}_2\text{F}_6$ -Dianion ist ein Strukturelement, das in der Strukturchemie von Tellur(IV) recht geläufig ist. Es kommt unter anderem vor in $\beta\text{-TeO}_2$, in $\text{K}_2\text{Te}_4\text{O}_9$, $\text{Na}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ und in $\text{Te}_2\text{O}_3\text{F}_2$. Auch in diesen Verbindungen sind die Te–O-Bindungen alternierend kurz und lang. Während jedoch die kurzen Te–O-Bindungen ausnahmslos im Bereich von 190 pm liegen, sind die langen Te–O-Bindungen weitaus länger als in KTeOF_3 (s. Tab. 7.6). Der Vierring in KTeOF_3 stellt somit den „kompaktesten“ Te_2O_2 -Ring dar, der bisher gefunden wurde. Die vergleichsweise kurzen Te–O-Bindungen erklären sich aus der Tatsache, dass KTeOF_3 die einzige Verbindung ist, in der der Te_2O_2 -Vierring Teil eines diskreten

Anions ist. In den Verbindungen β -TeO₂, K₂Te₄O₉, Na₂Te₂O₅ und Te₂O₃F₂ ist er dagegen Teil eines Netzwerks, in dem die Sauerstoffatome zusätzlich zu den Brückenbindungen im Vier-ring auch sekundäre Bindungen zu weiteren Telluratomen ausbilden (vgl. KTeO₂F, Kap. 6).

Tab. 7.5: Bindungslängen [pm], -valenzen und -winkel [°] des Te₂O₂F₆²⁻-Ions in KTeOF₃

d		Val.	∠	
Te–O _{trans}	190.6(3)	1.19	O _{trans} –Te–F1	86.9(1)
Te–O _{cis}	204.8(3)	0.74	O _{trans} –Te–F2	80.3(1)
Te–F1	199.0(3)	0.71	O _{trans} –Te–F3	84.8(1)
Te–F2	200.1(3)	0.81	O _{cis} –Te–F1	91.7(1)
Te–F3	206.1(2)	0.61	O _{cis} –Te–F2	156.7(1)
	Σ	4.06	O _{cis} –Te–F3	92.4(1)
			F1–Te–F2	86.4(1)
			F1–Te–F3	169.6(1)
Te–Te'	310.76(5)		F2–Te–F3	86.1(1)
			O _{trans} –Te–O _{cis}	76.4(1)
			Te–O–Te	103.6(1)

Tab. 7.6: Abmessungen von Te₂O₂-Vierringen in Tellur(IV)oxiden und -oxidfluoriden

	Te–O [pm]	Te–O [pm]	Te–Te [pm]	O–Te–O [°]	Te–O–Te [°]
β-TeO ₂	187.7(1)	219.6(1)	316.9(1)	78.12(1)	101.88(1)
K ₂ Te ₄ O ₉	185(1)	248.9(7)	348.1(7)	74.1(3)	105.9(3)
Na ₂ Te ₂ O ₅	191(1)	219(2)	318.8(8)	78.1(4)	101.9(4)
	189(1)	247(1)	343(1)	76.3(4)	103.1(4)
Te ₂ O ₃ F ₂	191(1)	212.7(9)	319(1)	75.7(2)	104.3(2)
	187(2)	218(1)	319(2)	76.2(2)	103.8(2)
KTeOF ₃	190.6(3)	204.8(3)	310.76(5)	76.4(1)	103.6(1)

Im Gegensatz zu KTeO₂F existieren in KTeOF₃ keine interionischen sekundären Bindungen zwischen den anionischen Einheiten. Der Zusammenhalt erfolgt rein über elektrostatische Wechselwirkungen mit den Kaliumkationen. Die Ionen K1 und K2 liegen auf den Wyckoff-Lagen 2a und 2b (Lagesymmetrie 4), K3 liegt auf der Lage 4c (Lagesymmetrie 1). K1 und K2 sind tetraedrisch von jeweils vier Te₂O₂F₆²⁻-Anionen umgeben, die zweizählig koordinieren (Abb. 7.4 und 7.5). Dabei wird K1 primär von vier Fluoratomen koordiniert, die vier koordinierenden Sauerstoffatome weisen deutlich größere Abstände zum Kaliumion auf (s. Tab. 7.7). Das Koordinationspolyeder erinnert an den Realgarkäfig. K2 wird von acht Fluoratomen in Form eines verzerrten Würfels koordiniert. Das Ion K3 ist oktaedrisch von sechs Dianionen umgeben, von denen vier einzählig über Fluoratome und zwei zweizählig über je ein Fluor-

und ein Sauerstoffatom koordinieren, das Koordinationspolyeder ist auch hier ein verzerrter Würfel (Abb. 7.6). Somit sind alle Kaliumionen achtfach koordiniert.

Bei der Analyse der Strukturdaten fällt auf, dass das Kation K1 ungewöhnlich große Auslenkungsparameter aufweist. Die Erklärung hierfür scheint wie bei Cs_2TeOF_4 (s. Kap. 4) und KTeO_2F (s. Kap. 6) in der schwachen Koordination dieses Kaliumions zu liegen. Seine Valenzsumme berechnet sich zu nur 0.82. Im Gegensatz dazu liegen die Valenzsummen der beiden anderen Kaliumionen bei ca. 1.10 (s. Tab. 7.8). Auch hier bestimmt der anionische Teil mit den gerichteten kovalenten Te–O- und Te–F-Bindungen die Struktur. Die Valenzsummen sowohl des Tellur- als auch des Sauerstoffatoms und der drei unterschiedlichen Fluoratome entsprechen der Erwartung (s. Tab. 7.8). Durch die Packung der Anionen werden keine Lücken erzeugt, in denen alle Kaliumionen gleich stark koordiniert werden können.

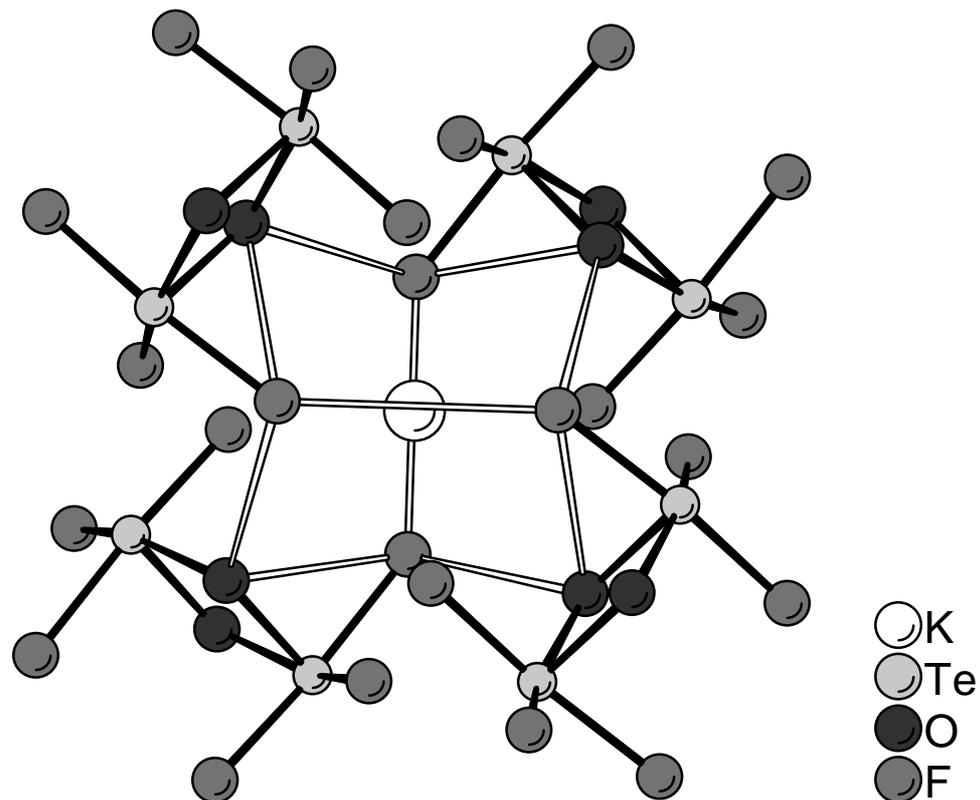


Abb. 7.4: Umgebung des Kations K1 durch 4 Dianionen

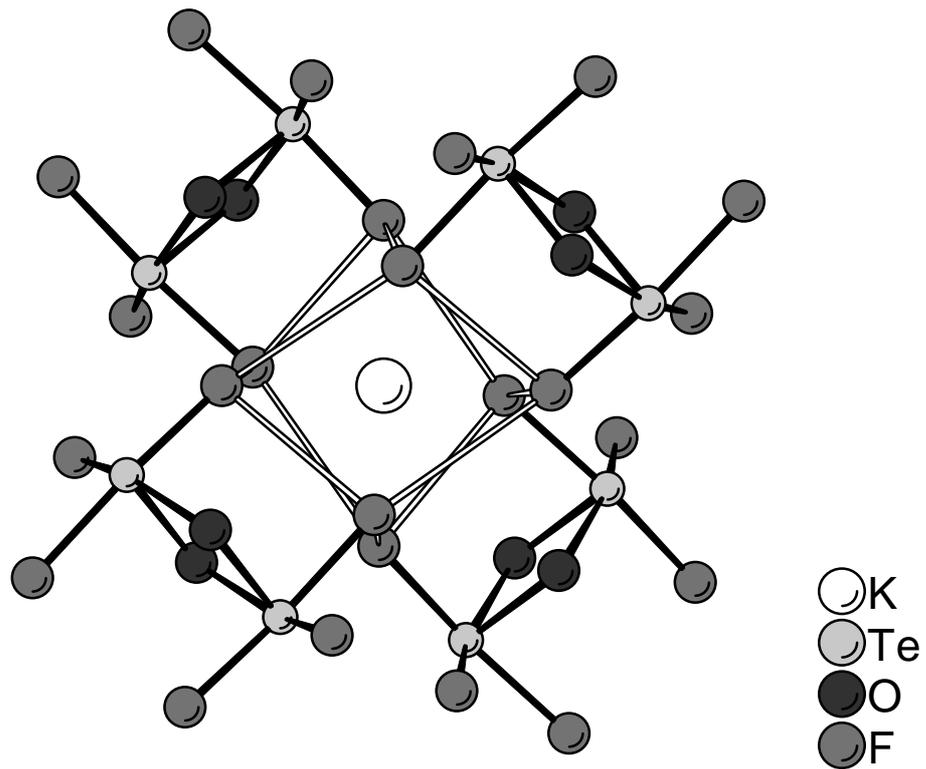


Abb. 7.5: Umgebung des Kations K2 durch vier Dianionen

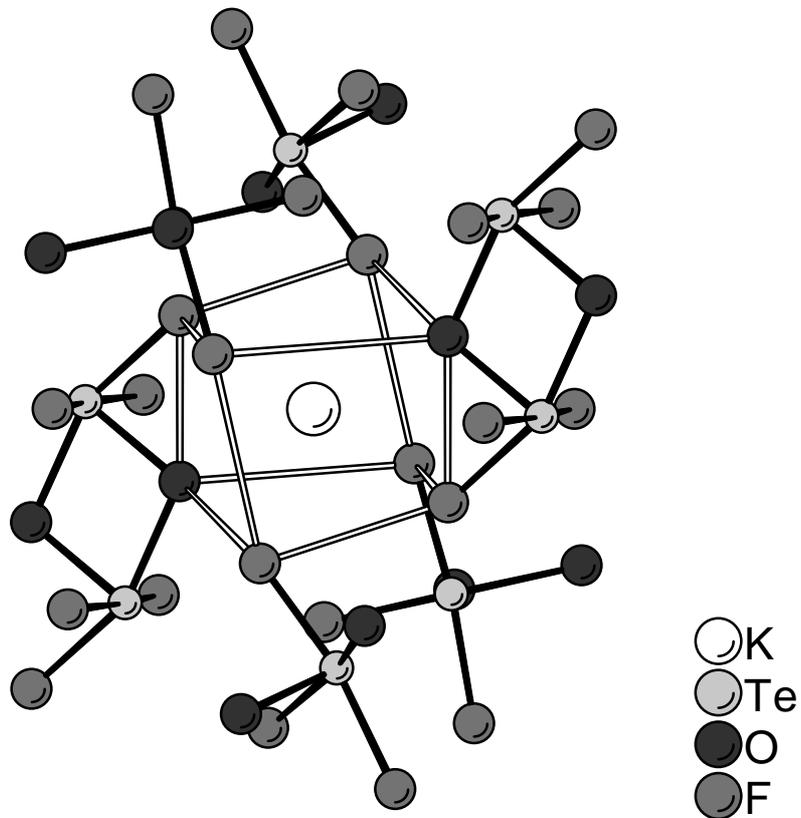


Abb. 7.6: Umgebung des Kations K3 durch sechs Dianionen (einzählige Anionen nur halb dargestellt)

Tab. 7.7: Ausgewählte Abstände [pm] und deren Bindungswinkel

K1–F3	263.4(3) (4×)	0.175	K3–F3	267.1(3) (2×)	0.159
K1–O	343.2(3) (4×)	0.030	K3–O	277.2(3) (2×)	0.176
K2–F1	267.6(3) (4×)	0.157	K3–F1	279.8(3) (2×)	0.113
K2–F3	278.9(3) (4×)	0.115	K3–F2	282.6(3) (2×)	0.104

Tab. 7.8: Valenzsummen der Atome in KTeOF_3 (berechnet aus den Bindungswinkeln von Tab. 7.5 und 7.7)

K1	0.820	O	2.132
K2	1.088	F1	0.985
K3	1.104	F2	0.914
Te	4.059	F3	1.164

7.2.3 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Für ein C_{2h} -symmetrisches $\text{Te}_2\text{O}_2\text{F}_6$ -Dianion werden 24 Grundschnwingungen erwartet, von denen zwölf infrarotaktiv ($5 A_u + 7 B_u$) und zwölf ramanaktiv ($8 A_g + 4 B_g$) sind. Die Lage-symmetrie des Anions ist im Kristall auf C_i erniedrigt, wodurch sich jedoch keine Aufspaltungen ergeben. Tatsächlich werden im Infrarotspektrum elf Banden, im Ramanspektrum 14 Banden beobachtet (s. Abb. 7.8, Tab. 7.9). Aufgrund des Alternativverbots ist jede Schwingung entweder infrarotaktiv oder ramanaktiv. Die starke Bande bei der höchsten Energie (693 cm^{-1}) im Ramanspektrum wird der totalsymmetrischen Atmungsschwingung des Ions zuzuordnen sein. Entsprechend sollte die Infrarotbande bei 692 cm^{-1} zur entsprechenden asymmetrischen Streck-schwingung gehören. Eine weitergehende Zuordnung der Banden kann jedoch ohne quantenchemische Berechnungen sowie Normalkoordinatenanalyse nicht angegeben werden. Berechnungen des freien Ions scheiterten, da das Dimer in der Gasphase kein stabiles Minimum darstellt (Dissoziation in zwei TeOF_3^- -Monomere).

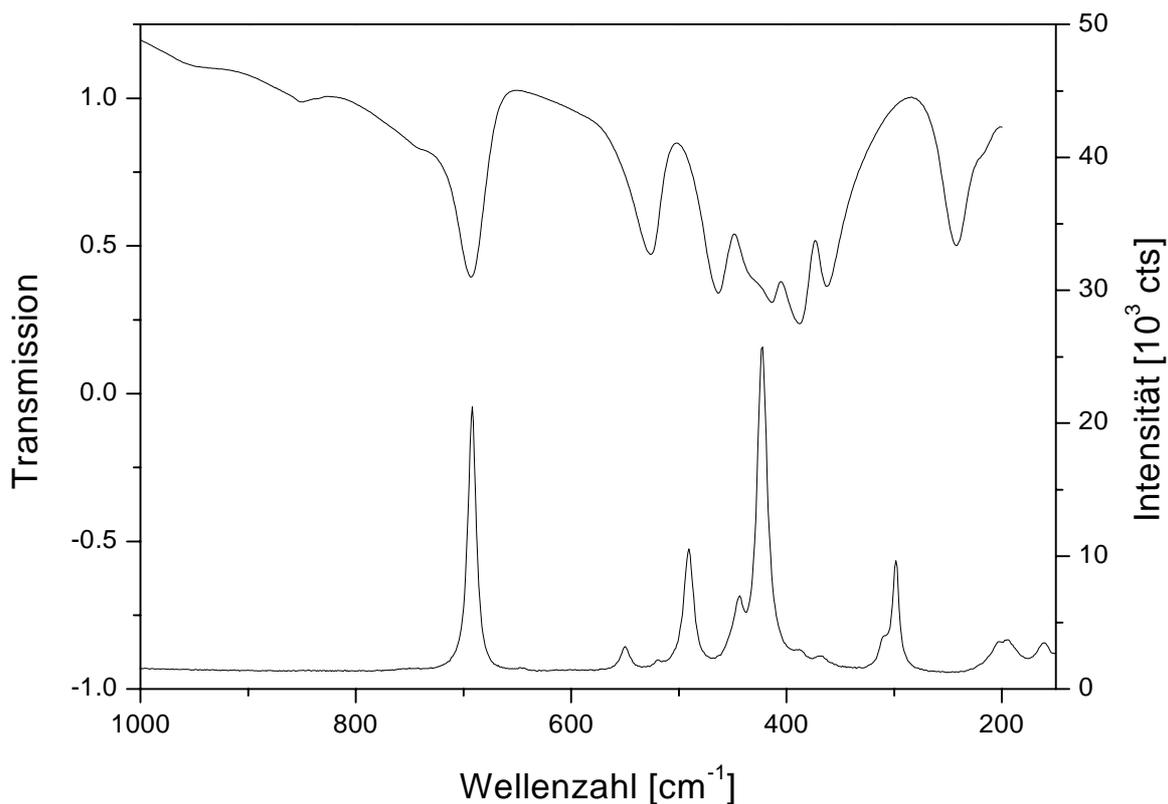


Abb. 7.8: Infrarot- und Ramanspektrum von KTeOF_3 (IR oben, CsI-Pressling; Raman: Erregerwellenlänge: 632.8 nm)

Tab. 7.9: Infrarot- und Ramanspektrum von KTeOF_3

IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman
850 w		463 s			309 m
738 m, sh			444 m		299 s
693 s	692 vs	431 m, sh		242 s	
	644 vw		423 vs	219 m, sh	
	550 m	414 s			202 m
527 s	520 w	388 vs	388 w		195 m
	491 s	362 s	369 w		161 m

7.2.4 Vergleich der isoelektronischen Verbindungen KSbF_4 , KTeOF_3 und KIO_2F_2

Die Verbindungen KSbF_4 , KTeOF_3 und KIO_2F_2 unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Strukturen deutlicher als man aufgrund ihrer isoelektronischen Eigenschaften erwarten würde. KSbF_4 ⁸⁸ enthält tetramere $\text{Sb}_4\text{F}_{16}^{4-}$ -Ionen, in denen pseudooktaedrische SbF_5 -Einheiten jeweils über zwei cis-ständige äquatoriale Fluoratome eckenverknüpft sind. In KTeOF_3 liegen dimere $\text{Te}_2\text{O}_2\text{F}_6^{2-}$ -Ionen vor, die aus zwei kantenverknüpften Pseudooktaedern aufgebaut sind

(s. o). Die IO_2F_2^- -Ionen in KIO_2F_2 ⁸⁹ schließlich sind pseudo-trigonal-bipyramidale, monomere Einheiten.

Für diese frappierenden Unterschiede lassen sich vor allem zwei Gründe anführen. Erstens steigt die Ladung des Zentralatoms von der Antimon- zur Iodverbindung, so dass deren Größe entsprechend abnimmt. Die Koordinationszahl von Iod ist daher folgerichtig geringer als die von Antimon bzw. Tellur. Zweitens zeigt sich hier der Einfluss der Ligandenart. Je mehr Fluoratome pro Zentralatom vorhanden sind, desto weiter ist die Spezies kondensiert. Dies zeigt sich auch bei den entsprechenden Tellur(IV)-Spezies selbst. TeF_4 weist wie KSbF_4 über Ecken verknüpfte Pseudooktaeder auf, die in diesem Fall eindimensionale Ketten bilden. Dagegen weisen die bisherigen Ergebnisse an $\text{Rb}_2\text{TeO}_2\text{F}_2$ darauf hin, dass das $\text{TeO}_2\text{F}_2^{2-}$ -Ion wie das IO_2F_2^- -Ion als diskretes einkerniges Anion vorliegt (s. Kap. 5).

7.3 Rubidiumtrifluorooxotellurat(IV) RbTeOF_3

7.3.1 Darstellung von RbTeOF_3

RbTeOF_3 wurde analog KTeOF_3 aus äquimolaren Mengen Rubidiumfluorid, Rubidiumpentafluorotellurat(IV) und Tellurdioxid dargestellt. Die Edukte wurden innig verrieben und das Gemenge im Handschuhkasten zu Tabletten gepresst. Diese wurden in verschlossenen Silbertiegeln, eingeschmolzen in Duranglasampullen, bei 350 °C 22 Tage lang getempert und mit 10°C/h auf RT abgekühlt. Die Substanz fällt dabei als farbloses kristallines Pulver an.

7.3.2 Röntgenographische Untersuchungen

Das Pulverdiffraktogramm einer Probe von RbTeOF_3 ist in Abb. 7.9 dargestellt. Die große Ähnlichkeit mit dem Pulverdiffraktogramm von KTeOF_3 lässt auf Isotypie der homologen Verbindungen schließen. Neben den RbTeOF_3 zuzuordnenden Reflexen werden jedoch noch weitere Reflexe beobachtet. Der größte Teil dieser Fremdphasenreflexe stammt von Rb_2TeOF_4 (s. Kap. 4.).

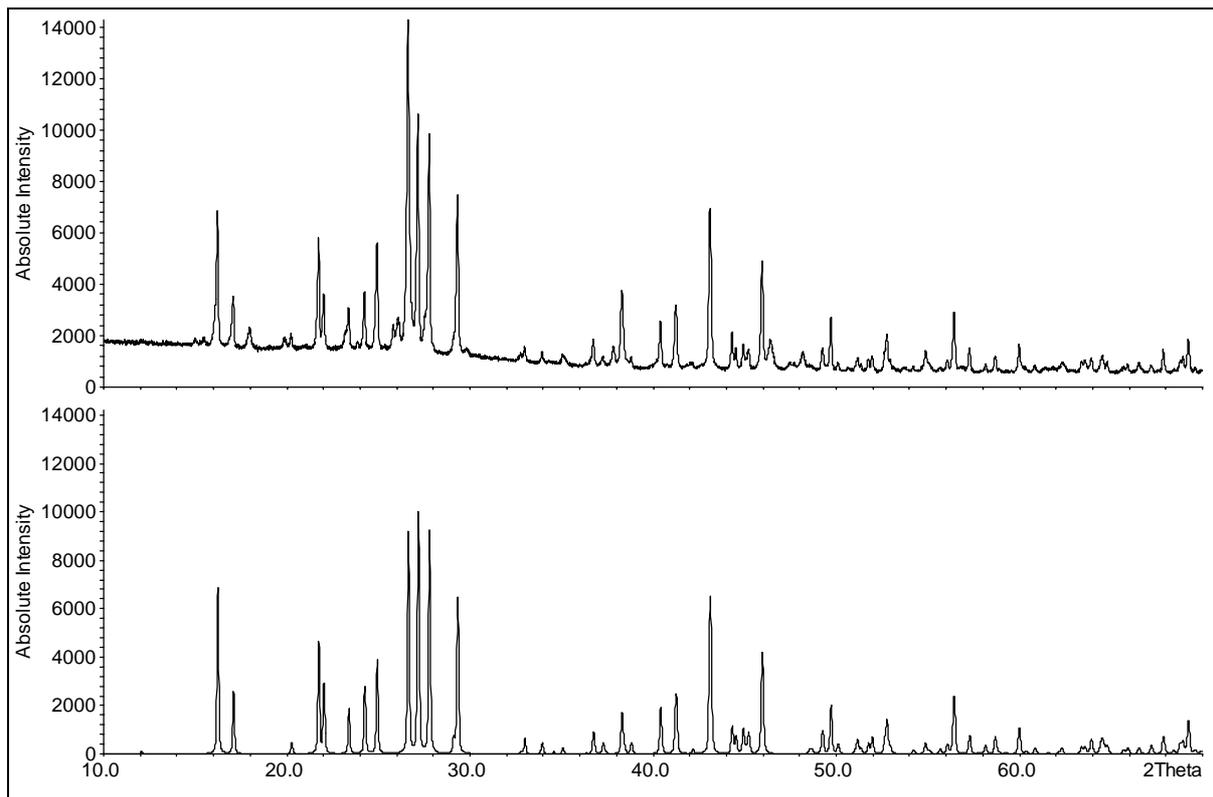


Abb. 7.9: gemessenes (oben) und berechnetes Pulverdiffraktogramm von RbTeOF_3 ; die Fremdreﬂexe gehören fast ausschließlich zu Rb_2TeOF_4 (s. Text)

Die Ergebnisse der Gitterkonstantenerfeinerung von RbTeOF_3 sind in Tab. 7.10 angegeben. In Abb. 7.9 (unten) ist das mit den Lageparametern von KTeOF_3 (s. Kap. 7.3) berechnete Pulverdiffraktogramm dargestellt (die Lageparameter der Atome des Anions wurden dabei um die Gitterkonstantenzunahme korrigiert). Die sehr gute Übereinstimmung bestätigt die Isotypie von KTeOF_3 und RbTeOF_3 (der Reflex bei 26.6° fällt mit dem stärksten Reflex von Rb_2TeOF_4 zusammen und wird daher zu stark gemessen).

Tab. 7.10: Gitterkonstantenverfeinerung von RbTeOF_3

Raumgruppe (Nr.)	$P4_2/n$ (86)
a [pm]	1036.6(1)
c [pm]	816.8(1)
V [10^6 pm^3]	877.7(3)
T [K]	293
eindeutig ind. Reflexe	38
d_{\min} [pm]	172
Figure-of-merit F(30)	105.4

Das Auftreten von Rb_2TeOF_4 in diesem Produktgemisch kann durch ein Absublimieren von TeF_4 , der flüchtigsten Komponente im System, gemäß folgender Bruttogleichung erklärt

werden: $2 \text{RbF} + 2 \text{RbTeF}_5 + 2 \text{TeO}_2 \rightarrow 2 \text{Rb}_2\text{TeOF}_4 + \text{TeF}_4\uparrow + \text{TeO}_2$. Allerdings konnte überschüssiges Tellurdioxid nicht in entsprechender Menge nachgewiesen werden. Dementsprechend erhält man Rb_2TeOF_4 -freie Proben, wenn man die Reaktion bei $300 \text{ }^\circ\text{C}$ durchführt. Allerdings enthalten die Proben dann deutlich mehr der nicht identifizierten weiteren Phase(n) neben beträchtlichen Mengen an TeO_2 .

IV Diskussion

1. Strukturen und Fehlordnung von Fluorooxosulfiten

Die anhand der bei 93 K wenig fehlgeordneten Verbindung α -CsSO₂F bestimmte Struktur des Fluorosulfitions weist entsprechend den Voraussagen durch quantenchemische Berechnungen eine lange S–F-Bindung und vergleichsweise kurze S–O-Bindungen auf. Somit entspricht die Struktur dieses Anions der auf Konzepten wie dem VSEPR-Modell⁶² und dem Elektronegativitätsausgleich⁵⁴ basierenden Erwartung.

Mit der Synthese und Charakterisierung des Tetramethylammoniumtrifluorosulfits ist die Existenz des Fluoridaddukts von Thionylfluorid gesichert. Nach den Erfahrungen mit den quantenchemischen Berechnungen zur Struktur des SO₂F[–]-Ions erscheint es unwahrscheinlich, dass die tatsächliche Struktur des Trifluorosulfitions von der berechneten abweicht. Eine experimentelle Strukturbestimmung steht noch aus. Aufgrund der Trimorphie von NMe₄SOF₃ und in Anbetracht der Fehlordnungsphänomene in NMe₄SO₂F dürfte am ehesten in der γ -Phase eine Ordnung des SOF₃[–]-Ions eintreten. Es erscheint daher lohnenswert, weitere Untersuchungen im Bereich < -100 °C folgen zu lassen, um zum einen γ -NMe₄SOF₃ phasenrein zu erhalten, und zum anderen die Möglichkeit weiterer Phasenumwandlungen bei tiefen Temperaturen zu erkunden.

Die nachgewiesenen Fehlordnungsphänomene scheinen geradezu charakteristisch für die untersuchte Substanzklasse zu sein. Vor allem überraschend erscheint die Tatsache, dass das vergleichsweise unsymmetrisch gebaute SO₂F[–]-Ion bis zu Temperaturen von -180 °C beweglich bleiben kann, so dass die Aktivierungsbarriere für eine Sprungrotation nur sehr gering sein dürfte. Diese Beobachtung weist über die Fluorosulfite hinaus auf das mögliche Auftreten bisher wenig beachteter Dynamik in Salzen komplexer Anionen hin. So legt die enge strukturelle Verwandtschaft der isoelektronischen Verbindungen KSO₂F und KClO₃ (isopunktuelle Strukturen) die Vermutung nahe, dass auch das Chloration in KClO₃ einer entsprechenden Sprungrotation unterliegen sollte. Gleiches gilt auch für CsClO₃ (isopunktuell zu β -CsSO₂F) sowie KBF₄ (BaSO₄-Typ, strukturverwandt mit α -CsSO₂F). Bei symmetrischen Anionen wie dem Chloration oder dem Tetrafluoroboration ist eine Sprungrotation, wie sie in den Fluorosulfiten auftritt, röntgenografisch „unsichtbar“, da alle Orientierungen des Anions äquivalent sind. Insofern wäre ein bisheriges Übersehen solcher Fehlordnungsphänomene in diesen Salzen plausibel. Für die Strukturbestimmungen von Salzen unsymmetrisch gebauter Anionen könnte eine Sprungrotationsfehlordnung jedoch ernste Konsequenzen haben. Wie im

Fall des Fluorosulfitions würden durch eine Routineverfeinerung signifikant falsche Strukturparameter bestimmt. Es erscheint daher empfehlenswert, in diesen Fällen die Festkörper-NMR-Spektroskopie als lokale Sonde zur Absicherung der röntgenografischen Ergebnisse einzusetzen.

2. Strukturchemische Aspekte der Tellurate(IV)

Die im Rahmen dieser Arbeit geleistete Charakterisierung der Fluorooxotellurat(IV)anionen TeOF_4^{2-} , $\text{TeO}_2\text{F}_2^{2-}$, $\text{Te}_3\text{O}_6\text{F}_3^{3-}$ und $\text{Te}_2\text{O}_2\text{F}_6^{2-}$ vervollständigt im Bereich zwischen Oxo- und Fluorotelluraten(IV) das Wissen über das Koordinationsverhalten von Tellur(IV) in Verbindungen mit kleinen, harten Liganden. Die Vielzahl der nunmehr gut charakterisierten Verbindungen in den Systemen Alkalimetall/Tellur(IV)/Sauerstoff/Fluor erlaubt es, das Material zu ordnen und einige Strukturprinzipien dieser Verbindungsklasse herauszuarbeiten.

2.1 Stereochemische Aktivität des freien Elektronenpaares

In allen Verbindungen der Systeme M/Te(IV)/O/F (M = Li, Na, K, Rb, Cs) ist das freie Elektronenpaar stereochemisch aktiv. Die dabei ausgebildeten Koordinationsmuster umfassen pseudotetraedrische, pseudo-trigonal-bipyramidale, pseudooktaedrische und pseudo-pentagonal-bipyramidale Umgebungen am Tellur(IV). Im Gegensatz dazu werden mit den schwereren Halogenen auch regelmäßige Polyeder ausgebildet. Die TeX_6^{2-} -Ionen (X = Cl, Br, I)^{90, 91, 92} zum Beispiel sind oktaedrisch gebaut, das freie Elektronenpaar übt dort keinen stereochemischen Einfluss aus. Die energetischen Faktoren, die die stereochemische Aktivität des freien Elektronenpaares beeinflussen, können im Rahmen der Valence-Bond-Theorie verstanden werden⁹³.

Das doppelt besetzte s-Orbital ist das energetisch tieflegendste Valenzorbital des Zentralatoms. Bei der Bindungsbildung kann dieses Elektronenpaar entweder im kugelsymmetrischen s-Orbital verharren und damit stereochemisch inaktiv bleiben oder in ein stereochemisch aktives Hybridorbital übergehen. Die im letzteren Fall zur Hybridisierung aufzuwendende Promotionsenergie wird dabei durch zwei Faktoren überkompensiert. Zum einen erfolgt die Bindungsbildung aufgrund des effektiveren Überlapps der Hybridorbitale mit den Valenzorbitalen der Liganden unter größerem Energiegewinn. Zum anderen ist sowohl die elektrostatische wie auch die Pauli-Abstoßung der Valenzelektronenpaare wegen der größeren Winkel zwischen den gebildeten Hybridorbitalen geringer. Im Fall der Tellur(IV)halogeno-

anionen können die Beiträge, die eine energetische Bevorzugung eines TeX_5^- -Ions oder eines TeX_6^{2-} -Ions bewirken, mit einer einfachen VB-Betrachtung (unter Vernachlässigung etwaiger d-Orbital-Beteiligungen) verständlich gemacht werden. In einem (pseudooktaedrischen) TeX_5^- -Ion sollte danach das Telluratom sp-hybridisiert vorliegen. Das freie Elektronenpaar besetzt ein sp-Hybridorbital, das andere wird zur Bildung der axialen Te–X-Bindung gebraucht. Die zwei verbleibenden p-Orbitale bilden mit jeweils zwei Ligandenorbitalen zwei Vierelektronen-Dreizentrenbindungen aus. Dies entspricht der Beobachtung, dass die axiale Te-F-Bindung im TeF_5^- -Ion deutlich kürzer als die äquatorialen Te-F-Bindungen sind. Bei der Bindungsbildung steht der aufgewendeten Promotionsenergie somit der Energiegewinn durch Bildung einer Zweielektronenzweizentrenbindung und zweier Vierelektronendreizentrenbindungen gegenüber.

In einem (oktaedrischen) TeX_6^{2-} -Ion bleibt das s-Orbital unverändert, die drei p-Orbitale bilden mit den Ligandenorbitalen drei Vierelektronendreizentrenbindungen aus. Auch dies steht im Einklang mit der Beobachtung von langen Te–Cl-Bindungen im TeCl_6^{2-} -Ion. Der Energiegewinn bei der Bindungsbildung entspricht dem dreier Vierelektronendreizentrenbindungen. Zusammengefasst besteht der Unterschied also im Energiegewinn einer Zweielektronenzweizentrenbindung abzüglich der Promotionsenergie einerseits und dem Energiegewinn einer Vierelektronendreizentrenbindung andererseits.

Als Ursache für die unterschiedlichen Energiebilanzen müssen vor allem zwei Gründe diskutiert werden, nämlich die Größe und die Härte der Liganden. Zum einen ist ein Fluoratom deutlich kleiner als ein Chloratom. Damit gewinnt der Aspekt des effektiveren Überlapps bei der Bindungsbildung mit einem Tellurhybridorbital an Gewicht. Die größeren, diffuseren Valenzorbitale von Chlor verhindern dagegen von vorneherein einen Energiegewinn, der die aufzuwendende Promotionsenergie ausreichend übersteigt. Zum anderen verhindert die Härte des Fluoratoms die Bildung eines Dianions, wie sich aus einer Betrachtung nach dem Modell des Elektronegativitätsausgleichs nach Sanderson ergibt. Danach wird in einem Molekül soviel Ladung vom elektropositiveren zum elektronegativeren Atom transferiert, dass die dann teilweise geladenen Atome die gleiche Elektronegativität aufweisen. Da die Elektronegativität von Fluor mit zunehmender negativer Ladung schneller abnimmt als bei Chlor (entsprechend der größeren Härte), kann ein Fluoratom auch weniger negative Ladung aufnehmen als ein Chloratom. Diese Tatsache findet auch in der anomal niedrigen Elektronenaffinität von Fluor im Vergleich zu den höheren Halogenen ihren Ausdruck. Für die Ausbildung eines TeX_6^{2-} -Ions bedeutet dies, dass nur Chlor die zusätzliche negative Ladung pro Ligandatome aufnehmen kann. Der Widerspruch, der sich durch die Existenz des SnF_6^{2-} -Ions ergibt, ist nur

scheinbar. Dort ist nämlich das s-Orbital des Zinnatoms an der Bindungsbildung beteiligt, was einen höheren Kovalenzanteil der Sn–F-Bindungen bedingt. Tatsächlich ist die einzige bekannte oktaedrische MF₆-14-Elektronenspezies das BrF₆[–]-Ion, in dem die geringe Anionenladung durch die Fluoratome hinreichend akkomodiert werden kann.

Zusammenfassend bleibt festzustellen, dass die energetische Bevorzugung von Zweielektronenzweizentrenbindungen in Tellur(IV)verbindungen mit kleinen, harten Liganden (Fluor, Sauerstoff) stets zu stereochemischer Aktivität des freien Elektronenpaars führt. Die diskutierten Extreme stellen jedoch nur die Grenzfälle dar, in denen das freie Elektronenpaar minimalen bzw. maximalen s-Charakter besitzt. Da die bestimmenden energetischen Faktoren meist eng beieinander liegen, werden auch eine Reihe intermediärer Fälle realisiert. Bei den Fluorooxotelluraten macht sich ein erhöhter s-Orbitalanteil des freien Elektronenpaars durch die Ausbildung sekundärer Bindungen (s. u.) bemerkbar, bei den Tellur(IV)-Chloriden ein erhöhter p-Orbitalanteil durch den erheblichen Längenunterschied terminaler und verbrückender Te–Cl-Bindungen (z. B. (TeCl₄)₄⁹⁴, Te₃Cl₁₃^{2–95}; tatsächlich zeigen schwingungsspektroskopische Untersuchungen an den Hexahalogenotelluraten(IV)⁹⁶, dass die TeX₆^{2–}-Ionen entweder keine O_h-Symmetrie aufweisen oder sehr leicht deformierbar sind).

2.2 Primäre und sekundäre Bindungen

Die Flexibilität von Tellur(IV) bezüglich der Ausbildung verschiedener Koordinationsmuster spiegelt sich auch in der Schwierigkeit wider, die erste Koordinationssphäre abzugrenzen. Betrachtet man die Te–O-Abstände bis 300 pm in Verbindungen der Systeme Alkalimetall/Tellur(IV)/O/F (M = Li, Na, K, Rb, Cs) (s. Tab. IV.1), so zeigt sich, dass über den Bereich eindeutig kovalenter Bindungen hinaus (bis ca. 220 pm) fast lückenlos Abstände gefunden werden, denen nicht nur aufgrund ihrer Beiträge zu den Valenzsummen der Telluratome sondern auch wegen der sich ergebenden „Bindungswinkel“ bindender Charakter zugeschrieben werden muss. Selbst durch die längsten der aufgeführten Te–O-Abstände werden die jeweiligen Koordinationspolyeder stets auf sinnvolle Weise ergänzt. So erweitern in α-TeO₂ zwei Te–O-Abstände von 286.6(2) pm die pseudo-trigonale TeO₄-Bipyramide zu einer pseudo-pentagonalen Bipyramide (man könnte auch von einem verzerrten Oktaeder sprechen, bei dem das freie Elektronenpaar auf einer Kante liegt). In K₂Te₂O₅ wird die pseudo-tetraedrische TeO₃-Einheit durch eine sekundäre Bindung von 290.6(2) pm zu einer pseudo-trigonalen Bipyramide, die pseudo-trigonal-bipyramidale TeO₄-Einheit durch eine weitere Bindung von 294.2(2) pm zu einem Pseudooktaeder ergänzt. Diese Koordinationserweiterung belegt nicht

nur den bindenden Charakter dieser sekundären Te–O-Wechselwirkungen, sondern weist wegen der strengen Ausrichtung auch auf einen gewissen kovalenten Charakter dieser sekundären Bindungen hin. Das Auftreten solcher Koordinationserweiterungen unter Ausbildung sinnvoller Bindungswinkel ist von anderen „lone-pair-Verbindungen“ wie z. B. den Alkali-metallbismutaten(III) MBiO_2 ($M = \text{Li}^{97}, \text{Na}^{98}, \text{K}^{99}, \text{Rb}^{99}, \text{Cs}^{100}$) und $\text{K}_4\text{Bi}_2\text{O}_5$ ¹⁰¹ bekannt. Es entspricht der Beobachtung von Brown, dass gegenüber von starken Bindungen in Sauerstoff- und Fluorkomplexen von Zinn(II), Antimon(III), Tellur(IV), Iod(V) und Xenon(VI) oft zusätzliche schwache Bindungen ausgebildet werden¹⁰².

Analysiert man die Abstandsstatistik Tab. IV.1, so zeigt sich, dass die erste „Lücke“ bei 233 bis 240 pm auftritt. In diesem Bereich sinkt auch die Bindungswalenz unter den Wert 0.33, so dass diese Lücke als Begrenzung der ersten Koordinationssphäre angesehen werden kann. Die in Kap. 2.3 verwendeten „primären“ Koordinationszahlen beziehen sich jeweils auf diesen Wert. Diese Grenze wurde auch in einer früheren Untersuchung der Koordinationsschemata in Oxotelluraten(IV)²⁵ gezogen.

Sekundäre Te–F-Bindungen werden selten beobachtet. Dies liegt vor allem an der geringen Anzahl fluorreicher Verbindungen. Nimmt man auch hier den Wert von 233 pm als Begrenzung der ersten Koordinationssphäre an, so liegen nur in KTe_2F_9 sekundäre Te–F-Bindungen (252.2(5) und 264.5(5) pm) vor.

2.3 Koordination und Summenformel

Ziel einer Struktursystematik ist es unter Anderem, Summenformel und Struktur so in Relation zu setzen, dass bei Kenntnis der Summenformel eine Vorhersage der Struktur möglich wird. In der organischen Chemie gelingt dies insofern, als die Anzahl der möglichen Isomere für eine gegebene Summenformel aufgrund der bekannten Bindigkeiten der beteiligten Atome berechnet werden kann. So existieren fünf Isomere des Alkans C_6H_{14} (Hexan), wie man bei diesem einfachen Beispiel noch durch Aufschreiben zeigen kann.

Das bekannteste Beispiel einer Struktursystematik in der anorganischen (Festkörper-)Chemie dürften die (Normaldruck-)Silicate sein. Bei ihnen ist es im Allgemeinen möglich, anhand der Summenformel auf die Struktur der anionischen Komponente zu schließen. K_4SiO_4 ¹⁰³ enthält diskrete SiO_4^{4-} -Tetraeder ($\text{SiO}_{4/1}$), $\text{K}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ ¹⁰⁴ diskrete Disilicationen $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ ($\text{SiO}_{3/1}\text{O}_{1/2}$) und K_2SiO_3 ¹⁰⁵ Ringanionen $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$ ($\text{SiO}_{2/1}\text{O}_{2/2}$; hier wären auch Ringe anderer Größe oder unendliche Ketten möglich). In α - und β - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ^{106, 107} werden Schichtanionen realisiert ($\text{SiO}_{3/2}\text{O}_{1/1}$: Verknüpfung in α - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ wie in schwarzem Phosphor, in β - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ wie in

Tab. IV.1: Te–O-Bindungslängen d [pm] und deren Bindungsvalenzen^{51, 52} s in Verbindungen der Systeme M/Te(IV)/O/F (M = Li, Na, K, Rb, Cs; binäre und ternäre Te(IV)-Phasen eingeschlossen)

d	s	Verbindung	d	s	Verbindung	d	s	Verbindung
177(1)	1.75	Cs ₂ TeOF ₄ ^{a)}	188.7(9)	1.28	Na ₂ Te ₂ O ₅ ¹⁰⁹	207.3(9)	0.77	Na ₂ Te ₂ O ₅ ¹⁰⁹
180.1(3)	1.61	KTeO ₂ F ^{b)}	188.9(2)	1.27	K ₂ Te ₄ O ₉ ²⁵	207.8(3)	0.76	KTeO ₂ F ^{b)}
180.6(3)	1.59	KTeO ₂ F ^{b)}	188.9(7)	1.27	Na ₂ Te ₄ O ₉ ¹⁰⁸	209.1(3)	0.73	KTeO ₂ F ^{b)}
181.5(3)	1.55	KTeO ₂ F ^{b)}	189.9(7)	1.23	Na ₂ Te ₄ O ₉ ¹⁰⁸	210.0(5)	0.72	K ₂ Te ₄ O ₉ ²⁵
181.6(5)	1.55	K ₂ Te ₄ O ₉ ²⁵	190.2(7)	1.22	Na ₂ Te ₄ O ₉ ¹⁰⁸	211.2(7)	0.69	Na ₂ Te ₄ O ₉ ¹⁰⁸
182.2(7)	1.52	Na ₂ Te ₄ O ₉ ¹⁰⁸	190.2(7)	1.22	K ₂ Te ₄ O ₉ ²⁵	211.3(4)	0.69	K ₂ Te ₂ O ₅ ²⁵
182.3(7)	1.52	Na ₂ Te ₄ O ₉ ¹⁰⁸	190.5(7)	1.21	Na ₂ Te ₄ O ₉ ¹⁰⁸	212.2(1)	0.68	α-TeO ₂ ²²
183(1)	1.49	Na ₂ Te ₂ O ₅ ¹⁰⁹	190.6(3)	1.21	KTeOF ₃ ^{c)}	212.2(7)	0.68	Na ₂ Te ₄ O ₉ ¹⁰⁸
183(1)	1.49	Cs ₂ Te ₂ O ₅ ⁸³	190.9(3)	1.20	KTeO ₂ F ^{b)}	212.4(5)	0.67	Te ₂ O ₃ F ₂ ⁸¹
183(1)	1.49	Cs ₂ Te ₂ O ₅ ⁸³	191(1)	1.20	β-Li ₂ Te ₂ O ₅ ¹¹⁰	212.2(6)	0.68	K ₂ Te ₄ O ₉ ²⁵
183.4(2)	1.47	K ₂ Te ₂ O ₅ ²⁵	191.2(5)	1.19	Te ₂ O ₃ F ₂ ⁸¹	214.6(7)	0.63	Na ₂ Te ₄ O ₉ ¹⁰⁸
183.6(6)	1.46	K ₂ TeO ₃ ²¹	191.2(9)	1.19	Na ₂ Te ₂ O ₅ ¹⁰⁹	217.5(5)	0.59	Te ₂ O ₃ F ₂ ⁸¹
184.0(6)	1.45	α-Li ₂ Te ₂ O ₅ ¹¹⁰	191.4(3)	1.19	K ₂ Te ₂ O ₅ ²⁵	218.0(4)	0.58	K ₂ Te ₂ O ₅ ²⁵
184(1)	1.45	Cs ₂ Te ₂ O ₅ ⁸³	191.5(2)	1.18	K ₂ Te ₂ O ₅ ²⁵	218.6(9)	0.57	Na ₂ Te ₂ O ₅
184(1)	1.45	Cs ₂ Te ₂ O ₅ ⁸³	191.9(3)	1.17	KTeO ₂ F ^{b)}	219.6(1)	0.56	β-TeO ₂ ⁷⁹
184(2)	1.45	Cs ₂ TeO ₃ ⁸³	192.0(7)	1.17	Na ₂ Te ₄ O ₉ ¹⁰⁸	223.8(7)	0.49	Na ₂ Te ₄ O ₉ ¹⁰⁸
184(2)	1.45	Cs ₂ Te ₄ O ₉ ⁸³	192.5(3)	1.15	K ₂ Te ₄ O ₉ ²⁵	225.0(5)	0.48	α-Li ₂ Te ₂ O ₅ ¹¹⁰
184.2(6)	1.44	K ₂ Te ₄ O ₉ ²⁵	192.7(1)	1.14	β-TeO ₂ ⁷⁹	226.0(5)	0.47	K ₂ Te ₄ O ₉ ²⁵
184.6(5)	1.42	K ₂ Te ₄ O ₉ ²⁵	193(2)	1.14	Li ₂ TeO ₃ ¹¹¹	229(1)	0.43	β-Li ₂ Te ₂ O ₅ ¹¹⁰
184.7(2)	1.42	K ₂ Te ₂ O ₅ ²⁵	193.0(7)	1.14	K ₂ Te ₄ O ₉ ²⁵	231(1)	0.41	Cs ₂ Te ₄ O ₉ ⁸³
1.849(5)	1.41	α-Li ₂ Te ₂ O ₅ ¹¹⁰	193.4(7)	1.12	Na ₂ Te ₄ O ₉ ¹⁰⁸	232.0(7)	0.40	Na ₂ Te ₄ O ₉ ¹⁰⁸
185(1)	1.41	β-Li ₂ Te ₂ O ₅ ¹¹⁰	195.8(3)	1.05	K ₂ Te ₄ O ₉ ²⁵	232.7(6)	0.39	α-Li ₂ Te ₂ O ₅ ¹¹⁰
185(1)	1.41	Na ₂ Te ₂ O ₅ ¹⁰⁹	196(1)	1.05	Cs ₂ Te ₄ O ₉ ⁸³			
185(2)	1.41	Li ₂ TeO ₃ ¹¹¹	196(2)	1.05	β-Li ₂ Te ₂ O ₅ ¹¹⁰	240(1)	0.32	Cs ₂ Te ₄ O ₉ ⁸³
185(2)	1.41	α-Li ₂ Te ₂ O ₅ ¹¹⁰	196.4(7)	1.04	Na ₂ Te ₄ O ₉ ¹⁰⁸	242(1)	0.30	β-Li ₂ Te ₂ O ₅ ¹¹⁰
185.3(4)	1.40	K ₂ Te ₄ O ₉ ²⁵	197(1)	1.02	Cs ₂ Te ₂ O ₅ ⁸³	242.6(5)	0.30	K ₂ Te ₄ O ₉ ²⁵
185.8(5)	1.38	K ₂ Te ₂ O ₅ ²⁵	197(2)	1.02	β-Li ₂ Te ₂ O ₅ ¹¹⁰	243.3(3)	0.29	K ₂ Te ₄ O ₉ ²⁵
186(1)	1.37	Cs ₂ Te ₄ O ₉ ⁸³	197.1(6)	1.02	α-Li ₂ Te ₂ O ₅ ¹¹⁰	245.0(7)	0.28	Na ₂ Te ₄ O ₉ ¹⁰⁸
186(2)	1.37	β-Li ₂ Te ₂ O ₅ ¹¹⁰	197.5(9)	1.01	Na ₂ Te ₂ O ₅ ¹⁰⁹	246.7(9)	0.27	Na ₂ Te ₂ O ₅ ¹⁰⁹
186.9(5)	1.34	Na ₂ TeO ₃ ¹¹²	198(1)	0.99	Cs ₂ Te ₄ O ₉ ⁸³	248.9(4)	0.25	K ₂ Te ₄ O ₉ ²⁵
186.9(6)	1.34	α-Li ₂ Te ₂ O ₅ ¹¹⁰	198(1)	0.99	Cs ₂ Te ₂ O ₅ ⁸³	250.6(5)	0.24	Te ₂ O ₃ F ₂ ⁸¹
187.1(5)	1.33	Te ₂ O ₃ F ₂ ⁸¹	199.3(6)	0.96	α-Li ₂ Te ₂ O ₅ ¹¹⁰	251(1)	0.24	Cs ₂ Te ₄ O ₉ ⁸³
187(1)	1.34	Cs ₂ Te ₄ O ₉ ⁸³	200.8(5)	0.92	K ₂ Te ₄ O ₉ ²⁵	264.0(1)	0.17	β-TeO ₂ ⁷⁹
187(2)	1.34	Li ₂ TeO ₃ ¹¹¹	201.4(6)	0.90	Na ₂ Te ₄ O ₉ ²⁵	268(1)	0.15	Cs ₂ Te ₂ O ₅ ⁸³
187.4(4)	1.32	Na ₂ TeO ₃ ¹¹²	201.5(5)	0.90	Te ₂ O ₃ F ₂ ⁸¹	270(1)	0.14	Cs ₂ Te ₂ O ₅ ⁸³
187.7(1)	1.31	β-TeO ₂ ⁷⁹	202(1)	0.89	Cs ₂ Te ₄ O ₉ ⁸³	282.2(3)	0.10	KTeO ₂ F ^{b)}
187.8(1)	1.31	α-TeO ₂ ²²	204.8(3)	0.83	KTeOF ₃ ^{c)}	284.4(4)	0.10	Te ₂ O ₃ F ₂ ⁸¹
187.8(5)	1.31	Na ₂ TeO ₃ ¹¹²	205.5(7)	0.81	Na ₂ Te ₄ O ₉ ¹⁰⁸	286.6(2)	0.09	α-TeO ₂ ²²
188.2(5)	1.29	Te ₂ O ₃ F ₂ ⁸¹	206.8(6)	0.78	K ₂ Te ₄ O ₉ ²⁵	290.6(2)	0.08	K ₂ Te ₂ O ₅ ²⁵
188.2(6)	1.29	α-Li ₂ Te ₂ O ₅ ¹¹⁰	207.0(1)	0.78	β-TeO ₂ ⁷⁹	294.2(2)	0.07	K ₂ Te ₂ O ₅ ²⁵
188.4(3)	1.29	KTeO ₂ F ^{b)}	207.2(3)	0.77	KTeO ₂ F ^{b)}	296.9(6)	0.07	α-Li ₂ Te ₂ O ₅ ¹¹⁰

a) s. Kap. 4 b) s. Kap. 6 c) s. Kap. 7

grauem Arsen). Durch das Auftreten dreibindiger SiO_4 -Tetraeder steigt die Anzahl der Verknüpfungsmöglichkeiten stark an, es können Bandanionen, Schichtanionen oder dreidimensional vernetzte Anionen ausgebildet werden. Eine Voraussage der Anionenstrukturen ist dann nicht mehr ohne weiteres möglich (z. B. wären für $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ auch andere phosphoranaloge Strukturen denkbar), die Voraussage von lokalen Umgebungen mittels entsprechender Niggli-Formeln ist aber weiterhin möglich.

Der einfache Zusammenhang zwischen Summenformel und Struktur basiert im Fall der Silicate auf der Existenz eines einzigen Strukturelements und eines einzigen Verknüpfungsmusters. Alle Silicate enthalten SiO_4 -Tetraeder, die ausschließlich über Eckenverknüpfung aggregiert werden. Dabei teilen nie drei SiO_4 -Tetraeder eine gemeinsame Ecke, die Sauerstoffatome verknüpfen also immer nur zwei Tetraeder. Wegen dieses einfachen Baukastenprinzips ist es bei einer gegebenen Zusammensetzung nur begrenzt möglich, unterschiedliche Strukturen auszubilden.

Die strukturelle Vielfalt bei den Fluorooxotelluraten(IV) verhindert eine einfache Systematik nach Art der Silicate. Trotzdem ergeben sich aus der Untersuchung des Zusammenhangs von Summenformel und Struktur interessante Aspekte. Eine erste Untersuchung bezüglich auftretender Strukturelemente und Verknüpfungen in Oxotelluraten(IV)²⁵ wird hier ergänzt und bezüglich ihrer Vorhersagekraft untersucht.

Trägt man die charakterisierten Verbindungen im System K/Te(IV)/O/F (inkl. Randphasen) nach den Verhältnissen $\Sigma(\text{O} + \text{F})/\text{Te}$ und M/Te (beide Größen ergeben sich aus der Summenformel) in ein Diagramm ein (Abb. IV.1), so fallen die Verbindungen mit gleicher (primärer) Koordinationszahl am Tellur(IV) in schräg verlaufenden Feldern zusammen. Dabei liegen die fluorreichen Verbindungen erwartungsgemäß im Bereich hoher Koordinationszahlen, Koordinationszahlen kleiner als vier werden nur in reinen Oxoverbindungen realisiert. Neben dem Anstieg der Koordinationszahl von links oben nach rechts unten wird auch eine Zunahme des Auftretens sekundärer Bindungen von rechts oben nach links unten beobachtet. Hauptursache hierfür dürfte die Abnahme des M/Te -Verhältnisses sein, womit die „Verdünnung“ des anionischen Strukturteils reduziert wird. Bei zweifach negativen Anionen verhindern elektrostatische Abstoßung und die erhöhte Anzahl von umgebenden Kationen eine ausreichende Annäherung der Tellurspezies. Trotz dieser einsichtigen Trends scheinen Vorhersagen allein aufgrund dieses Strukturfelddiagramms schwierig zu sein. Zum einen ist die Anzahl der Datenpunkte immer noch recht begrenzt, zum anderen ist der Zusammenhang von Summenformel und Koordinationsmuster auch von der Möglichkeit einer entsprechenden Verknüpfung abhängig.

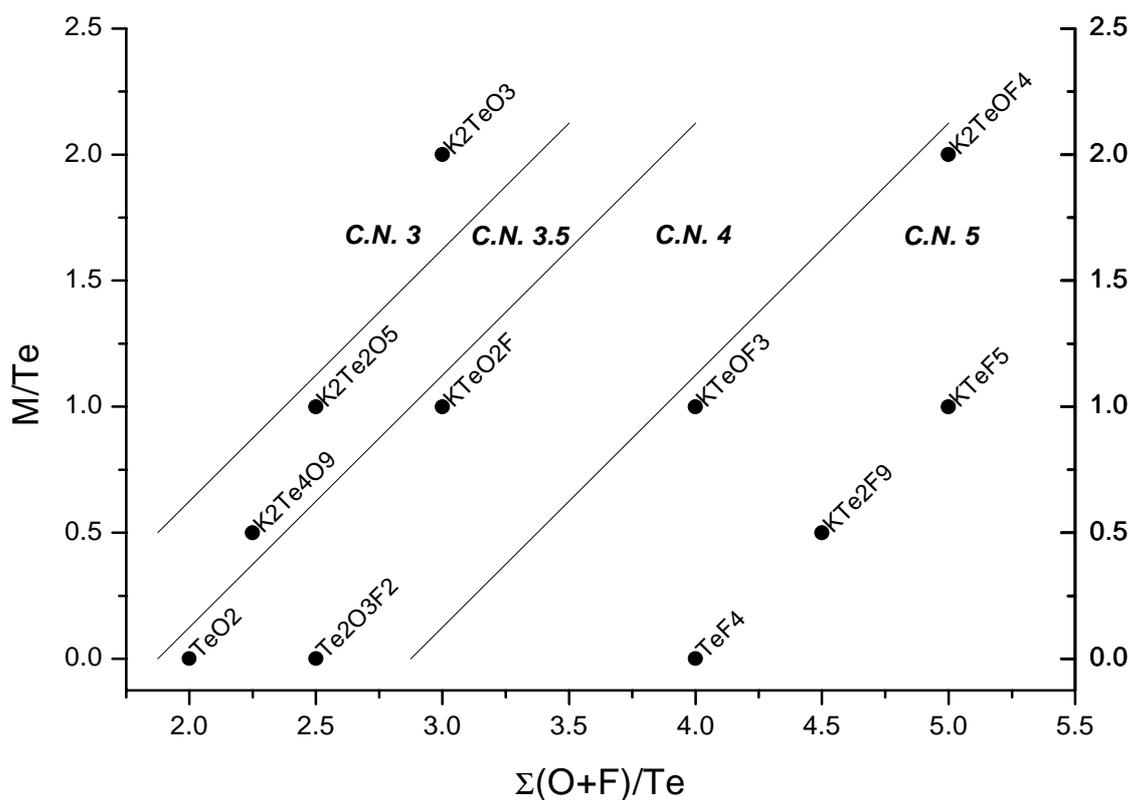


Abb. IV.1: Strukturfelddiagramm des Systems K/Te(IV)/O/F (inkl. Randphasen)

In Tab. IV.2 sind die bisher in den Fluorooxotelluraten(IV) gefundenen (primären) Koordinationspolyeder mit ihren Verknüpfungsschemata aufgeführt. Als Grundregel für die Verknüpfung über Te–O–Te-Brücken ergibt sich, dass diese außer bei der Verknüpfung von/mit TeO₃-Einheiten unsymmetrisch sind. Es kommen sowohl Ecken- als auch Kantenverknüpfung vor. Kantenverknüpfung wird jedoch nur zwischen gleichartigen Polyedern beobachtet (tatsächlich sogar nur zwischen symmetrieäquivalenten Polyedern, jeweils Symmetriezentrum in der Mitte des Te₂O₂-Rings). Eine Verknüpfung dreier Telluratome über ein Sauerstoffatom wird nur unter Beteiligung sekundärer Bindungen beobachtet. Te–F-Bindungen sind in der Regel terminal, kurze Te–F-Bindungen und Te–F–Te-Brücken treten ausschließlich in reinen Fluorverbindungen auf.

Tab. IV.2: Koordinationsmuster und Verknüpfungsschemata in Fluorooxotelluraten(IV) (inkl. Randphasen)

Polyeder	Niggli-Formel	Bemerkung	realisiert in
Pseudo-Tetraeder	$\text{TeO}_{3/1}^{2-}$		M_2TeO_3 (M = Li, Na, K, Rb, Cs) ^{111, 112, 53, 82, 83}
	$\text{TeO}_{1/2}\text{O}_{2/1}^-$		$\text{M}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ (M = Li(β), Na, K, Cs) ^{110, 109, 25, 83}
	$\text{TeO}_{2/2}\text{O}_{1/1}$		$\text{M}_2\text{Te}_4\text{O}_9$ (M = K, Cs) ^{25, 83}
	$\text{TeO}_{3/2}^+$	Ergänzung durch sek. Bdg.	$\text{Na}_2\text{Te}_4\text{O}_9$ ¹⁰⁸
pseudo-trigonale Bipyramide	$\text{TeO}_{4/2}$		TeO_2 (α u. β) ^{22, 79}
	$\text{TeO}_{3/2}\text{O}_{1/1}^-$	term. Te–O-Bdg. immer äquatorial	$\text{M}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ (M = Li(α u. β), Na, K) ^{110, 109, 25} , $\text{M}_2\text{Te}_4\text{O}_9$ (M = Na, K, Cs) ^{108, 25, 83}
	$\text{TeO}_{3/2}\text{F}_{1/1}$	Te–F-Bdg. axial bevorzugt; äquatorial nur mit ergänzender sek. Bdg.	$\text{Te}_2\text{O}_3\text{F}_2$ ⁸¹
	$\text{TeO}_{2/2}\text{O}_{1/1}\text{F}_{1/1}^-$ $\text{TeO}_{2/1}\text{F}_{2/1}^{2-}$	Te–F-Bdg. axial quant. Daten zur Struktur noch ausstehend	KTeO_2F ^{a)} $\text{M}_2\text{TeO}_2\text{F}_2$ (M = Rb, Cs) ^{b)}
	TeF_4	Ergänzung durch zwei sek. Bdg.	KTe_2F_9 ⁸⁵
Pseudo-Oktaeder	$\text{TeO}_{5/2}^-$		$\text{Na}_2\text{Te}_4\text{O}_9$ ¹⁰⁸
	$\text{TeO}_{2/2}\text{F}_{3/1}^-$	Te– _{ax} O _{äq} –Te	KTeOF_3 ^{c)}
	TeOF_4^{2-}	Te–O _{ax}	M_2TeOF_4 (M = K, Rb, Cs) ^{d)}
	$\text{TeF}_{3/1}\text{F}_{2/2}$ $\text{TeF}_{5/1}^-$	Te– _{äq} F _{äq} –Te	TeF_4 ⁸⁰ MTeF_5 (M = Na, K, Rb, Cs) ^{84, 23, 86, 86}

Im Vergleich zu den Silicaten besitzt also der Strukturelementebaukasten der Fluorooxotellurate(IV) sowohl in Bezug auf die Anzahl der Bausteine wie auf die Möglichkeiten des Zusammenbaus eine deutlich größere Vielfalt. Das häufige Vorkommen von dreibindigen Einheiten weist daneben auf die mögliche Komplexität der Strukturen hin (vgl. die Bemerkung über phosphoranaloge Strukturen bei $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, S. 124/125).

Eine Betrachtung der Strukturen unter dem Gesichtspunkt des Baukastenprinzips hilft, Strukturmerkmale plausibel zu machen. So treten in $\text{Te}_2\text{O}_3\text{F}_2$ zwei verschiedene pseudo-trigonal-bipyramidale TeO_3F -Einheiten auf. Während die eine den „normalen“ Bau mit axialer Te–F-Bindung (wie in KTeO_2F) aufweist, besitzt die zweite eine äquatoriale Te–F-Bindung. Aufgrund der Restriktionen durch die gegebene Summenformel ist dies bei einem Aufbau nur aus

TeO₃F-Einheiten unausweichlich. Die Konfiguration mit äquatorialer Te–F-Bindung ist jedoch ungünstig, der elektronegravere Ligand besetzt bevorzugt die axiale Position (Bent's Regel). In diesem Fall wird dieses Manko durch eine zusätzliche sekundäre Te–O-Bindung in „trans“-Stellung zur Te–F-Bindung gemindert. Dadurch wird das Polyeder zu einem TeO₄F-Pseudooktaeder erweitert, in dem die Te–F-Bindung in Übereinstimmung mit Bent's Regel äquatorial steht.

Versuche zur Strukturvorhersage wie bei den Silicaten müssen wegen der Vielzahl von möglichen Koordinationspolyedern und Verknüpfungsmuster als spekulativ angesehen werden. Dies zeigt das Beispiel der Verbindungen M₂Te₄O₉ (M = Na¹⁰⁸, K²⁵, Cs⁸³), die drei verschiedene Anionenstrukturen ausbilden. Daneben kann auch nicht ausgeschlossen werden, dass in noch unbekanntem Verbindungen dieser Systeme weitere Strukturelemente auftreten.

2.4 Die Netzwerkwandler Oxid und Fluorid in den System M/Te(IV)/O/F (M = Alkalimetall)

Die Umsetzung von Tellurdioxid mit basischen Oxiden oder Fluoriden kann als Reaktion eines Netzwerkbildners mit Netzwerkwandlern verstanden werden. Dies steht im Einklang mit der Glasbildungstendenz von Tellurdioxidschmelzen. Wie in der Einleitung ausgeführt, wird bei der Reaktion von TeO₂ mit K₂O die Koordinationszahl am Telluratom verringert. Die Addition von Fluorid verläuft dagegen unter Erhalt der Koordinationszahl. Beides ist in Anbetracht der Felder gleicher Koordinationszahl in Abb. IV.1 verständlich. Die Addition von einem Mol Fluorid entspricht im Diagramm einem Vektor (1, 1). Damit liegen Substrat und Produkt im gleichen Feld, z. B. TeO₂ und KTeO₂F im Feld der Koordinationszahl vier. Die Addition von einem Mol Oxid entspricht einem Vektor (1, 2). Je nach Ausgangspunkt können dadurch die Grenzen von Feldern unterschiedlicher Koordinationszahl überschritten werden, z. B. bei der Reaktion von TeO₂ mit K₂O.

Die Koordinationszahlabnahme bei der Oxidaddition ist insofern ungewöhnlich, als dabei eine Einfachbindung aufgegeben wird zugunsten von Doppelbindungsanteilen in den verbleibenden drei Te–O-Bindungen. Dies widerspricht der Erfahrung, nach der mit zunehmender Periode Doppelbindungen energetisch ungünstiger werden. Diese Regel wird durch die Strukturen der homologen Dioxide SO₂, SeO₂ und TeO₂ beispielhaft illustriert. Phänomenologisch kann als Grund für das Auftreten von Doppelbindungsanteilen in den Oxotelluraten(IV) die Instabilität der zu TeO_{3/1}²⁻ alternativen polymeren Struktur TeO_{2/2}O_{2/1}²⁻ angegeben werden. Dieses Strukturelement wird in den bekannten Telluraten(IV) nicht realisiert (s. Tab. IV.2).

Wahrscheinlich ist dort die bei der Verknüpfung $\text{Te}-\text{O}_{\text{äq}}-\text{Te}$ notwendige terminale $\text{Te}-\text{O}_{\text{ax}}$ -Bindung so ungünstig, dass die Struktur zu diskreten TeO_3^{2-} -Ionen kollabiert.

In diesem Zusammenhang stellt sich vor allem die Frage nach Orthosalzen von Tellur(IV), die formal durch Oxid- oder auch Fluoridaddition an das TeO_3^{2-} -Ion erhalten werden. Im Strukturfelddiagramm Abb. IV.1 sollten entsprechende Verbindungen M_4TeO_4 bzw. $\text{M}_3\text{TeO}_3\text{F}$ im Bereich der Koordinationszahl drei liegen, was durch eine Formulierung als Oxidtellurat(IV) M_4OTeO_3 bzw. als Fluoridtellurat(IV) M_3FTeO_3 zum Ausdruck gebracht werden kann. Bei einem angenommenen pseudo-trigonal-bipyramidalen Bau der hypothetischen Ionen TeO_4^{4-} bzw. $\text{TeO}_3\text{F}^{3-}$ müssten ebenfalls ungünstige terminale $\text{Te}-\text{O}_{\text{ax}}$ -Bindungen ausgebildet werden. Daneben wäre aber vor allem im Falle des reinen Oxoanions auch ein pseudo-quadratisch-pyramidaler Bau denkbar. Allerdings ist das Auftreten von quadratisch-pyramidalen Einheiten bei Nichtmetallverbindungen äußerst selten. Die Erfahrung bei den Orthoselenaten(VI)^{113, 58} zeigt, dass eine Synthese am ehesten bei den Lithiumverbindungen und/oder unter Druck möglich ist.

2.5 Der Einfluss des Alkalimetallkations

Mit Blick auf die Verschiedenheit der Strukturen in den homologen Reihen $\text{M}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ und $\text{M}_2\text{Te}_4\text{O}_9$ kann festgestellt werden, dass die Wahl des Alkalimetallions die ausgebildeten Anionenstrukturen sowohl hinsichtlich der auftretenden Polyeder wie auch der Verknüpfungen stark beeinflusst. Darüberhinaus scheint vor allem bei den Fluoroxotelluraten(IV) sogar die Darstellbarkeit eines Anions vom Kation abzuhängen. So konnte z. B. von den MTeO_2F bisher nur die Kaliumverbindung charakterisiert werden.

Im Allgemeinen fördern größere Kationen eine zunehmende Separation der Anionen, die „Verdünnung“ des anionischen Strukturteils wächst mit steigendem Kationenradius. Dies wird zum Beispiel bei den zu entsprechenden MTeOF_3 isotypen Verbindungen MSbF_4 deutlich. NaSbF_4 ¹¹⁴ weist eine Schichtstruktur auf, in der das Antimonatom eine 4+2-Koordination besitzt. KSbF_4 ⁸⁸ und CsSbF_4 ¹¹⁵ enthalten tetramere $\text{Sb}_4\text{F}_{16}^{4-}$ -Ionen bzw. kettenförmige $[\text{SbF}_4^-]$ -Ionen mit pseudooktaedrischen, cis-eckenverknüpften SbF_5 -Einheiten. In den Verbindungen großer organischer Kationen wie NMe_4^+ treten dagegen diskrete SbF_4^- -Ionen auf¹¹⁶.

Bei den nichtisotypen Tellur(IV)verbindungen gleicher Zusammensetzung wie zum Beispiel bei $\text{M}_2\text{Te}_4\text{O}_9$ entsprechen die Unterschiede der Strukturen nicht immer dieser Erwartung. $\text{Na}_2\text{Te}_4\text{O}_9$ ¹⁰⁸ und $\text{K}_2\text{Te}_4\text{O}_9$ ²⁵ weisen zweidimensional vernetzte Anionengitter auf, während $\text{Cs}_2\text{Te}_4\text{O}_9$ ⁸³ ein dreidimensionales Netzwerk besitzt. Der Verknüpfungsgrad nimmt hier also

mit steigendem Kationenradius zu. Dagegen verhält sich die Reihe der $M_2Te_2O_5$ -Verbindungen „normal“. In α - und β - $Li_2Te_2O_5$ ¹¹⁰ treten Schichtanionen auf, in $Na_2Te_2O_5$ ¹⁰⁹ und $K_2Te_2O_5$ ²⁵ Kettenanionen und in $Cs_2Te_2O_5$ ⁸³ im wesentlichen $Te_2O_5^{2-}$ -Ionen, welche jedoch über sekundäre Bindungen (268(1), 270(1) pm) zu Schichten verknüpft sind.

Trotz dieses starken Einflusses sind in jeder einzelnen Verbindung die Alkalimetallionen nur in zweiter Linie strukturbestimmend. Erst nach Valenzabsättigung am Telluratom werden die Ansprüche der Kationen befriedigt. Dies führt teilweise zu stark unterschiedlich koordinierten Alkalimetallkationen wie in Cs_2TeOF_4 (s. Kap. 4), $KTeO_2F$ (s. Kap. 6) oder $KTeOF_3$ (s. Kap. 7). Damit kann der starke Kationeneinfluss wiederum als Ausdruck der Flexibilität von Tellur(IV) bezüglich seiner Koordination angesehen werden.

2.6 Zusammenfassung

Die Alkalimetalltellurate(IV) weisen eine enorme Strukturvielfalt auf, die scheinbar keine allgemein zugängliche Systematik erkennen lässt. Bei der Analyse der Kristallstrukturen zeigt sich, dass offensichtlich viele Faktoren mit teilweise gegensätzlichem Einfluss zusammenwirken. Eine Vorhersage von Strukturmerkmalen gestaltet sich daher schwierig. Sie ist für die primäre Koordinationszahl des Telluratoms anhand des Strukturfelddiagramms Abb. IV.2 für das System K/Te(IV)/O/F begrenzt möglich. Anhand der auftretenden Koordinationspolyeder und Verknüpfungsmuster können einige Strukturprinzipien (ohne Anspruch auf Vollständigkeit) abgeleitet werden.

Als Ursache sowohl für die Strukturvielfalt als auch für die Schwierigkeiten bei der Klassifizierung muss das allen Verbindungen gemeinsame stereochemisch aktive freie Elektronenpaar angesehen werden. Die Stabilität einer Vielzahl verschiedener Koordinationsmuster deutet darauf hin, dass die Energieunterschiede zwischen ihnen nur gering sind. Kleine Änderungen der konkurrierenden energetischen Faktoren können daher starken Einfluss auf die ausgebildete Koordination am Telluratom haben.

V Bewertung und Ausblick

Mit der experimentellen Charakterisierung des Fluorosulfitanions in der nur wenig fehlgeordneten Phase α -CsSO₂F bei 93 K konnte der 30 Jahre währende Disput um die Struktur dieses Anions entschieden werden. Die Voraussagen aufgrund quantenchemischer Rechnungen wurden bestätigt, das SO₂F⁻-Ion weist eine lange S–F-Bindung und vergleichsweise kurze S–O-Bindungen auf.

Die Aufklärung der Fehlordnungserscheinungen in den Alkalimetallfluorosulfiten wirft die Frage nach dem Auftreten entsprechender Phänomene in analogen Salzen auf. Festkörper-NMR-Untersuchungen (in Verbindung mit temperaturabhängigen Röntgeneinkristallstrukturanalysen) an Salzen sowohl symmetrischer Anionen (ClO₃⁻, BF₄⁻) wie auch unsymmetrischer Anionen (COF₃⁻, PO₂F₂⁻) erscheinen lohnenswert. Während eine Sprungrotation bei ersteren keinen merklichen Effekt auf die Röntgenstrukturbestimmungen haben sollte, muss bei letzteren entsprechend den Resultaten bei den Fluorosulfiten eine massive Falschbestimmung von Bindungslängen und -winkeln bei Routineverfeinerungen fehlgeordneter Strukturen erwartet werden.

Die anhand der Gasphasenfluoridaffinität von Thionylfluorid erwartete Darstellbarkeit des Trifluorosulfitions wurde mit der Darstellung des Tetramethylammoniumsalzes belegt. Die Fehlordnungsphänomene in dieser Verbindung in Kombination mit der vorhandenen Trimorphie gestatteten bisher keine Strukturlösung, so dass die experimentelle Bestimmung der Struktur des SOF₃⁻-Ions noch aussteht. Diese dürfte am ehesten bei der γ -Phase von NMe₄SOF₃ möglich sein, da die Erfahrungen mit den Fehlordnungsphänomenen in den Fluorosulfiten ein „Einrasten“ des Anions in der β -Phase unwahrscheinlich machen. Die erfolgreiche Voraussage der Struktur des SO₂F⁻-Ions durch quantenchemische Rechnungen lässt erwarten, dass dem Trifluorosulfition die von Kornath et al.⁵⁷ berechnete Struktur (ähnlich SF₄) zukommt.

Mit der strukturellen Charakterisierung der im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Alkalimetallfluorooxotellurate(IV) wurde deren strukturelle Vielfalt belegt. Dabei wurden ein-, zwei- und dreikernige Anionen gefunden. Im Gegensatz zu den Oxotelluraten(IV) werden in den Fluorooxotelluraten(IV) keine polymeren Strukturen beobachtet. Daneben tritt hier auch die Koordinationszahl drei nicht auf.

Auf der Basis von Literaturdaten und der hier charakterisierten Verbindungen wurde eine (vorläufige) Struktursystematik erstellt. Typische Baugruppen und Verknüpfungsmuster wurden identifiziert. Wegen der Vielfalt der Koordinationsmöglichkeiten, vor allem auch in Anbetracht der häufig vorkommenden sekundären Bindungen, scheint diese Struktursystematik jedoch nur von begrenztem Vorhersagepotential. Die Möglichkeit, dass in neuen Verbindungen weitere Baugruppen und Verknüpfungsmuster gefunden werden, kann keineswegs ausgeschlossen werden.

Die Existenz weiterer Verbindungen in den Systemen Alkalimetall/Te(IV)/O/F ist nicht nur möglich, sondern wegen der Vielzahl noch nicht realisierter Kombinationen von Baugruppen und Verknüpfungen sogar wahrscheinlich. Daneben sind auch die bekannten Kombinationen noch nicht ausgeschöpft. So wäre z. B. an ein C_3 -symmetrisches $Te_3O_6F_3^{3-}$ -Ion zu denken, welches die gleiche lokale Verknüpfung wie das C_1 -symmetrische $Te_3O_6F_3^{3-}$ -Ion in $KTeO_2F$ aufwiese. Genauso könnte dieses Verknüpfungsmotiv zu anderen Ringgrößen oder unendlichen $[TeO_2F^-]_\infty$ -Ketten führen. Vielversprechend erscheint dabei der Versuch, Alkalimetalle gemischt einzusetzen, um damit die Bildung der anionischen Struktur zu steuern.

VI Literaturverzeichnis

- ¹ A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin/New York 1995, S. 568 ff.
- ² N. N. Greenwood, G. Earnshaw, *Anorganische Chemie*, VCH, Weinheim, 1988, S. ff.
- ³ R. Kniep, L. Korte, D. Mootz, *Z. Naturforsch. B* **1984**, 39, 305-309.
- ⁴ A. L. Allred, E. G. Rochow, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1958**, 5, 264.
- ⁵ D. Mootz, L. Korte, *Z. Naturforsch. B* 1984, **39**, 1295-1299.
- ⁶ J. Bittner, J. Fuchs, K. Seppelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, 557, 182-190.
- ⁷ F. Seel, H. Meier, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1953**, 274, 196.
- ⁸ F. Seel, H. Jonas, L. Riehl, J. Langer, *Angew. Chem.* **1955**, 67, 32-33.
- ⁹ F. Seel, L. Riehl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1955**, 282, 293-306.
- ¹⁰ R. Paetzold, K. Aurich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1965**, 335, 281-288.
- ¹¹ F. Seel, J. Boudier, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1966**, 342, 173-176.
- ¹² E. A. Robinsin, D. S. Lavery, S. Weller, *Spectrochim. Acta* **1968**, 25A, 151-156.
- ¹³ A. H. Maulitz, R. Boese, N. Kuhn, *J. Mol. Structure (Theochem)* **1995**, 333, 227-232.
- ¹⁴ A. Kornath, F. Neumann, R. Ludwig, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 5570-5573.
- ¹⁵ S.-Z. Zhu, Q.-C. Huang, K. Wu, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 4584-4585.
- ¹⁶ N. Kuhn, H. Bohnen, J. Fahl, D. Bläser, R. Boese, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 1579-1586.
- ¹⁷ J. Arlt, M. Jansen, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 321-327.
- ¹⁸ W. B. Farnham, B. E. Smart, W. J. Middleton, J. C. Calabrese, D. A. Dixon, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 4565-4567.
- ¹⁹ K. O. Christe, D. A. Dixon, H. P. A. Mercier, J. C. P. Sanders, G. J. Schrobilgen, W. W. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 2850-2858.
- ²⁰ D. A. Dixon, W. B. Farnham, W. Heilemann, R. Mews, M. Noltemeyer, *Heteroatom Chem.* **1993**, 4, 287.
- ²¹ L. Andersen, V. Langer, A. Strömberg, D. Strömberg, *Acta Cryst. B* **1989**, 45, 344-348.
- ²² P. A. Thomas, *J. Phys. C* **1988**, 21, 4611-4627.
- ²³ S. H. Mastin, R. R. Ryan, L. B. Asprey, *Inorg. Chem.* **1970**, 9, 2100-2103.
- ²⁴ M. Webster, P. H. Collins, *J. Chem. Soc. Dalton* **1973**, 588-594.
- ²⁵ C. R. Becker, S. L. Tagg, J. C. Huffman, J. W. Zwanziger, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 5559-5564.
- ²⁶ M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, 441, 5-12.

-
- ²⁷ M. Jansen, *Z. Naturforsch. B* **1979**, *34*, 10-13.
- ²⁸ J. B. Milne, D. Moffett, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 2240-2244.
- ²⁹ J. Milne, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 3592-3596.
- ³⁰ Y. V. Kokunov, Y. Chubar, M. P. Gustyakova, Y. A. Buslaev, *Koord. Khim.* **1980**, *6*, 1838.
- ³¹ Y. E. Gorbunova, S. A. Linde, V. I. Pakhomov, Y. V. Kokunov, Y. A. Buslaev, *Koord. Khim.* **1982**, *8*, 389.
- ³² G. Sheldrick, SHELX-97, *Programs for Crystal Structure Solution and Refinement*, Universität Göttingen, 1997.
- ³³ J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie, Eine Einführung*, G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1982.
- ³⁴ K. O. Christe, W. W. Wilson, R. D. Wilson, R. Bau, J. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7619-7625.
- ³⁵ A. Kornath, N. Hartfeld, *J. Mol. Spectroscopy* **1997**, *183*, 336-340.
- ³⁶ H. Marshall, *Inorg. Synth.* **1950**, *3*, 143.
- ³⁷ J. Danielsen, A. Hazell, F. K. Larsen, *Acta Crystallogr. B* **1981**, *37*, 913-915.
- ³⁸ XRED 1.17, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, 1999.
- ³⁹ H. Bärnighausen, U. Müller, Symmetriebeziehungen zwischen den Raumgruppen als Hilfsmittel zur straffen Darstellung von Strukturzusammenhängen in der Kristallchemie, 1996.
- ⁴⁰ M. Koskenlinna, J. Valkonen, *Crystal Structure Comm.* **1977**, *6*, 813-816.
- ⁴¹ F. Pertlik, J. Zemmann, *Tscher. Miner. Petrog.* **1985**, *34*, 289-295.
- ⁴² G. Giester, C. L. Lengauer, *Monatshefte für Chemie* **1998**, *129*, 445-454.
- ⁴³ M. Kocak, C. Platte, M. Troemel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, *453*, 93-97.
- ⁴⁴ A. Preisinger, K. Mereiter, W. Bronowska, *Materials Science Forum* **1994**, *166*, 511-516.
- ⁴⁵ D. Messer, *Z. Naturforsch. B* **1978**, *33*, 366-369.
- ⁴⁶ A. Kornath, O. Blecher, R. Ludwig, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 731-735.
- ⁴⁷ XSHAPE 1.03, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, 1998.
- ⁴⁸ XEMP 4.2, Bruker AXS, Karlsruhe, 1990.
- ⁴⁹ I. Hargittai, F. C. Mijlhoff, *J. Mol. Struct.* **1973**, *16*, 69.
- ⁵⁰ K. Kimura, S. H. Bauer, *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 3172.
- ⁵¹ I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallogr. B* **1985**, *41*, 244-247.
- ⁵² N. E. Brese, M. O'Keefe, *Acta Crystallogr. B* **1991**, *47*, 192-197.
- ⁵³ L. Andersen, D. Strömberg, *Acta Chem. Scand. A* **1986**, *40*, 479-480.

-
- ⁵⁴ R. T. Sanderson, *J. Chem. Educ.* **1954**, *31*, 2-7.
- ⁵⁵ G. Giusepetti, F. Mazzi, C. Tadini, P. Feerloni, S. Torre, *Z. Kristallogr.* **1992**, *202*, 81.
- ⁵⁶ E. Lork, R. Mews, D. Viets, P. G. Watson, T. Borrmann, A. Vij, J. A. Boatz, K. O. Christe, *Inorg. Chem.* **2001**, *39*, im Druck.
- ⁵⁷ A. Kornath, D. Kadzimirsz, R. Ludwig, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3066.
- ⁵⁸ H. Haas, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 755-759.
- ⁵⁹ R. Metzner, *Ann. Chim. Phys.* **1898**, *15*, 203-288.
- ⁶⁰ E. B. R. Prideaux, J. O. Millott, *J. Chem. Soc.* (1926) 520.
- ⁶¹ P. Dobud, C. H. W. Jones, *J. Solid State Chem.* **16** (1976) 201-208.
- ⁶² R. J. Gillespie, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 885-896; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1967**, *79*, 819-830.
- ⁶³ P. Roberts, G. Sheldrick, *Xanadu, Program for Crystallographic Calculations*, Cambridge, 1975.
- ⁶⁴ J. C. Jumas, M. Maurin, E. Philippot, *J. Fluorine Chem.* **1977**, *10*, 219-230.
- ⁶⁵ R. R. Ryan, L. B. Asprey, *Acta Crystallogr. B* **1972**, *28*, 979-981.
- ⁶⁶ J. H. Holloway, V. Kaucic, D. Martin-Rovet, D. R. Russell, G. J. Schrobilgen, H. Selig, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 678-683.
- ⁶⁷ A. A. Udovenko, M. F. Eiberman, R. L. Davidovich, *Kristallografiya* **1992**, *37*, 735-752; *Sov. Phys. Crystallogr.* **1992**, *37*, 388-397.
- ⁶⁸ G. R. Jones, R. D. Burbank, N. Bartlett, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 2264-2268.
- ⁶⁹ N. Bartlett, M. Gennis, d. D. Gibler, B. K. Morrell, A. Zalkin, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 1717-1721.
- ⁷⁰ H. Z. Cummins, *Phys. Rep.* **1990**, *185*, 211-409.
- ⁷¹ A. Boultif, D. Louer, *J. Appl. Cryst.* **1991**, *24*, 987-993.
- ⁷² W. Biltz, *Raumchemie der festen Stoffe*, Leopold Voss Verlag, Leipzig, 1934.
- ⁷³ *Inorganic Crystal Structure Data Base*, FIZ Karlsruhe, Version 2000/1.
- ⁷⁴ S. E. Rasmussen, J.-E. Jørgensen, B. Lundtoft, *J. Appl. Cryst.* **1996**, *29*, 42-47.
- ⁷⁵ R. Czaya, *Acta Crystallogr. B* **1971**, *27*, 848-849.
- ⁷⁶ H. A. Bent, *J. Chem. Educ.* **1960**, *37*, 616-624.
- ⁷⁷ H. A. Bent, *Chem. Rev.* **1961**, *61*, 275-311.
- ⁷⁸ G. M. Sheldrick, *SADABS, Programm zur semiempirischen Absorptionskorrektur anhand symmetrieäquivalenter Reflexe*, Bruker AXS, Karlsruhe, 1998.
- ⁷⁹ H. Beyer, *Z. Kristallogr., Kristallgeom, Kristallphys., Kristallchem.* **1967**, *124*, 228-237.

-
- ⁸⁰ R. Kniep, L. Korte, R. Krysch, W. Poll, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 351-352.
- ⁸¹ A. Ider, J. P. Laval, B. Frit, J. Carré, J. P. Bastide, *J. Solid State Chem.* **1996**, *123*, 68-72.
- ⁸² H. J. Thümmel, R. Hoppe, *Z. Naturforsch. B* **1975**, *29*, 28-31.
- ⁸³ B. O. Loopstra, K. Goubitz, *Acta Cryst. C* **1986**, *42*, 520-523.
- ⁸⁴ A. du Bois, W. Abriel, *Mat. Res. Bull.* **1989**, *24*, 633-638.
- ⁸⁵ L. Guillet, J. P. Laval, B. Frit, *J. Fluorine Chem.* **1997**, *85*, 177-181.
- ⁸⁶ W. Abriel, *Mat. Res. Bull.* **1989**, *24*, 1515-1519.
- ⁸⁷ J. C. Jumas, M. Maurin, E. Philippot, *J. Fluorine Chem.* **1977**, *10*, 219-230.
- ⁸⁸ N. Habibi, B. Ducourant, B. Bonnet, R. Fourcade, *J. Fluorine Chem.* **1978**, *12*, 63-72.
- ⁸⁹ S. C. Abrahams, J. L. Bernstein, *J. Chem. Phys.* **1976**, *64*, 3254-3260.
- ⁹⁰ G. Engel, *Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys. Kristallchem.* **1935**, *90*, 341-373.
- ⁹¹ S. C. Abrahams, J. Ihringer, P. Marsh, *Acta Crystallogr. B* **1989**, *45*, 26-34.
- ⁹² S. Syoyama, K. Osaki, S. Kusanagi, *Inorg. and Nuclear Chem. Letters* **1972**, *8*, 181-184.
- ⁹³ J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Inorganic Chemistry*, 4th edition, HarperCollins College Publishers, New York, 1993. 213ff.
- ⁹⁴ B. Buss, B. Krebs, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 2795-2800.
- ⁹⁵ B. Krebs, V. Paulat, *Z. Naturforsch. B* **1979**, *34*, 900.
- ⁹⁶ C. J. Adams, A. J. Downs, *Chem. Commun.* **1970**, 1699.
- ⁹⁷ B. Schwedes, R. Hoppe, *Rev. Chim. Miner.* **1971**, *8*, 583-590.
- ⁹⁸ B. Schwedes, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1972**, *391*, 313-322.
- ⁹⁹ N. Zoche, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 205-208.
- ¹⁰⁰ N. Zoche, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 832-836.
- ¹⁰¹ N. Zoche, R. Sievers, M. Jansen, *J. Solid State Chem.* **1998**, *139*, 342-346.
- ¹⁰² I. D. Brown, *J. Solid State Chem.* **1974**, *11*, 214-233.
- ¹⁰³ K. Bernet, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *589*, 129-138.
- ¹⁰⁴ M. Jansen, *Z. Kristallogr.* **1982**, *160*, 127-133.
- ¹⁰⁵ R. Werthmann, R. Hoppe, *Rev. Chim. Min.* **1981**, *18*, 593-607.
- ¹⁰⁶ A. K. Pant, D. W. J. Cruickshank, *Acta Crystallogr. B* **1968**, *24*, 13-19.
- ¹⁰⁷ A. K. Pant, *Acta Crystallogr. B* **1968**, *24*, 1077-1083.
- ¹⁰⁸ S. L. Tagg, J. C. Huffman, J. W. Zwanziger, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1884-1889.
- ¹⁰⁹ S. L. Tagg, J. C. Huffman, J. W. Zwanziger, *Acta Chem. Scand.* **1997**, *51*, 118-121.
- ¹¹⁰ D. Cachau-Herreillat, A. Norbert, M. Maurin, E. Philippot, *J. Solid State Chem.* **1981**, *37*, 352-361.

-
- ¹¹¹ F. Folger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, *411*, 103-110.
- ¹¹² R. Masse, J. C. Guitel, I. Tordjman, *Mat. Res. Bull.* **1980**, *15*, 431-436.
- ¹¹³ H. Haas, M. Jansen, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2033-2035; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 1910-1911.
- ¹¹⁴ N. Habibi, B. Bonnet, B. Ducourant, *J. Fluorine Chem.* **1978**, *12*, 237-247.
- ¹¹⁵ V. E. Ovchinnikov, A. A. Udovenko, L. P. Solov'eva, L. M. Volkova, R. L. Davidovich, *Coord. Chem.* **1982**, *8*, 1539-1541.
- ¹¹⁶ S. Chitsaz, K. Dehnicke, G. Frenzen, A. Pilz, U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 2016.

Anhang A

Das Programm GenAlg zur Strukturlösung von β -Rb₂TeO₂F₂

1. Allgemeines

Die Strukturbestimmung aus Pulverdaten benötigt im Allgemeinen ein Strukturmodell, welches der tatsächlichen Struktur schon sehr nahe kommt, damit die abschließende Rietveldverfeinerung in das richtige (also das globale) Minimum läuft. Die Erstellung dieses Strukturmodells ist neben der richtigen Indizierung meistens das Hauptproblem bei der Strukturbestimmung aus Pulverdaten.

Bei β -Rb₂TeO₂F₂ konnten mögliche Lagen der Schweratome durch Pattersonmethoden anhand der Röntgenpulverdaten bzw. über Gruppe-Untergruppe-Beziehungen aus den Atompositionen von Na₂SO₄-II bestimmt werden (s. Kap. 5.5). Die Bestimmung der Lagen der Leichtatome gelang jedoch auch unter Zuhilfenahme von Neutronenpulverdaten durch Differenzfouriersynthesen nicht. Der Grund hierfür dürfte im durch die große Elementarzelle bedingten starken Überlapp der Reflexe schon bei niedrigen Beugungswinkeln sowie in der geringen Auflösung der Neutronendaten liegen.

Um ein Strukturmodell mit genügender Nähe zur wahren Struktur zu entwickeln, wurde das Programm GenAlg geschrieben, welches eine Adaption des genetischen Algorithmus zur Lösung globaler Optimierungsprobleme darstellt. Grundlage dieses Ansatzes war die Annahme, dass die Positionen der Schweratome über das Röntgenpulverdiffraktogramm genügend fixiert und die Telluratome die Zentren isolierter, C_{2v}-symmetrischer TeO₂F₂²⁻-Ionen sind, deren Struktur sich hinreichend genau beschreiben lässt. Das globale Optimierungsproblem besteht dann darin, die räumliche Orientierung der drei symmetrieunabhängigen Anionen zu finden.

2. Die Adaption des genetischen Algorithmus im Programm GenAlg (Version 1.0b)

Der genetische Algorithmus^a basiert auf der Annahme, dass die zu minimierende Größe eine Funktion einer geeigneten Parametrisierung des Problems ist. Im vorliegenden Fall besteht die Parametrisierung darin, die Ausrichtung der drei symmetrieunabhängigen Anionen durch jeweils ein Winkeltripel auszudrücken. Dabei werden die Anionen als Rigid Bodies behandelt. Die strukturellen Parameter der Anionen wurden aus den Daten von KTeO_2F (s. Kap. 6) abgeschätzt ($\text{Te-O}_{\text{äq}}$: 181 pm, Te-F_{ax} : 209 pm, O-Te-O : 108° , F-Te-F : 170°). Gesucht ist der Satz von neun Winkeln, der die beste Anpassung von Röntgen- und Neutronendiffraktogramm liefert. Das damit gegebene Strukturmodell sollte ein geeignetes Startmodell für eine abschließende Rietveldverfeinerung sein.

Die Entwicklung des genetischen Algorithmus erfolgte in Anlehnung an die Idee der Evolution in der Biologie. Spezies mit vorteilhaften Genen pflanzen sich bevorzugt fort, die Kreuzung solcher Spezies liefert Nachkommen, die noch weiter bevorteilt sind. Die verwendeten Begriffe sind daher die gleichen wie in der Biologie und damit selbsterklärend. Im Folgenden wird das Verfahren des genetischen Algorithmus am konkreten Beispiel $\beta\text{-Rb}_2\text{TeO}_2\text{F}_2$ dargestellt.

Jede untersuchte Teststruktur ist charakterisiert durch ihr Chromosom, welches die Ausrichtung der drei symmetrieunabhängigen Anionen bestimmt. Jedes Chromosom besitzt neun Gene, die den sukzessiven Rotationen der drei Rigid Bodies um x-, y- und z-Achse (gemäß der Definition im Programmpaket GSAS^b) entsprechen. Um jede mögliche Ausrichtung eines Anions zu berücksichtigen, genügt es wegen der angenommenen C_{2v} -Symmetrie des $\text{TeO}_2\text{F}_2^{2-}$ -Ions bei den Rotationen um die x- und die y-Achse nur Winkel von 0 bis 180° zu betrachten. Dabei wurden die erlaubten Werte für die Winkel auf Vielfache von fünf begrenzt (x/y-Rot.: 0, 5, 10, ..., 175° ; z-Rot.: 0, 5, 10, ..., 355°). Dadurch ist gewährleistet, dass die beste erzielbare Ausrichtung maximal 2.5° in jeder Rotationsrichtung von der wahren Struktur abweicht, ohne dass zu viele ähnliche Strukturen auftreten können. Der Konfigurationsraum enthält damit $36^6 \cdot 72^3 (> 8.1 \cdot 10^{14})$ Teststrukturen mit verschiedenen Chromosomen.

Der schematische Ablauf des genetischen Algorithmus, wie er im Programm GenAlg implementiert ist, ist in Abb. A.1 dargestellt. Die Anfangspopulation P_0 von 100 Teststrukturen wird zufällig erzeugt. Als absolutes Maß der Güte einer Teststruktur wird ihr gewichteter R_{wp} -

^a K. D. M. Harris, R. L. Johnston, B. M. Kariuki, *Acta Cryst A* **1998**, *54*, 632-645.

^b R. B. Von Dreele, A. C. Larson, Program for Rietveld Refinement, University of California, 1995.

Wert berechnet (hier: $R_{wp}(\text{Röntgen}):R_{wp}(\text{Neutronen}) = 1:5$). Die R_{wp} -Berechnung erfolgt im Programmpaket GSAS mit jeweils fünf Least-Squares-Cylen, in denen die Positionen der Rubidiumatome und der Anionenzentren freigegeben sind, während die Ausrichtungen der Rigid Bodies entsprechend dem Chromosom der Teststruktur fixiert sind. Als relatives Maß der Güte einer Teststruktur innerhalb einer Population P_i wird ihre Fitness als Funktion seines R_{wp} -Werts sowie des minimalen und maximalen R_{wp} -Werts ($R_{wp, \min}$, $R_{wp, \max}$) innerhalb der Population berechnet:

$$\text{Fitness} = 1 - \rho^2 \quad \text{mit } \rho = (R_{wp} - R_{wp, \min}) / (R_{wp, \max} - R_{wp, \min})$$

Auf diese Weise besitzt die beste Teststruktur einer Population P_i immer eine Fitness von eins, die schlechteste eine Fitness von null.

Die Erzeugung der Generation P_{i+1} aus der Generation P_i erfolgt über „Kreuzungen“ und „Mutationen“. Im Sinne einer natürlichen Auslese geben die Teststrukturen hoher Fitness beim Kreuzen ihre Gene bevorzugt weiter. Hier ist die Kreuzung so implementiert, dass aus zwei „Eltern“ zwei „Nachkommen“ erzeugt werden, indem ein zufällig ausgewähltes Winkeltripel in den Elternchromosomen ausgetauscht wird. Es werden pro Generation zwölf Kreuzungen vorgenommen, wodurch 24 Nachkommen generiert werden. Die Auswahl der Eltern erfolgt fitnessabhängig, indem eine Teststruktur aus P_i zufällig ausgewählt wird und ihre Fitness mit einer Zufallszahl zwischen null und eins verglichen wird. Ist die Fitness größer als die Zufallszahl, wird die Teststruktur als Elternteil verwendet, ansonsten wird eine neue Teststruktur zufällig ausgewählt und gegen eine neue Zufallszahl getestet. Die 24 Nachkommen werden auf doppeltes Vorkommen getestet, anschließend wird ihr R_{wp} berechnet. Zusammen mit den 100 Teststrukturen der Generation P_i ergeben diese eine Zwischenpopulation Z_i von maximal 124 Teststrukturen.

Anschließend werden 26 Teststrukturen aus Z_i zufällig ausgewählt, die einer Mutation unterworfen werden. Dazu wird in jedem Winkeltripel ein Winkel zufällig ausgewählt und auf einen zufälligen neuen Wert gesetzt. Auch diese Mutanten werden auf doppeltes Vorkommen getestet, anschließend wird ihr R_{wp} berechnet. Als Nachfolgegeneration P_{i+1} werden die maximal 26 Mutanten mit den besten Teststrukturen der Zwischenpopulation Z_i vereinigt, so dass P_{i+1} wieder 100 Teststrukturen enthält. Anschließend wird anhand der neuen Werte $R_{wp, \min}$ und $R_{wp, \max}$ die Fitness der Teststrukturen in P_{i+1} neu berechnet. Dieser Cyclus wird 100 mal durchlaufen. Am Ende sollte die beste Teststruktur von P_{100} ein geeignetes Startmodell für eine Rietveldverfeinerung darstellen.

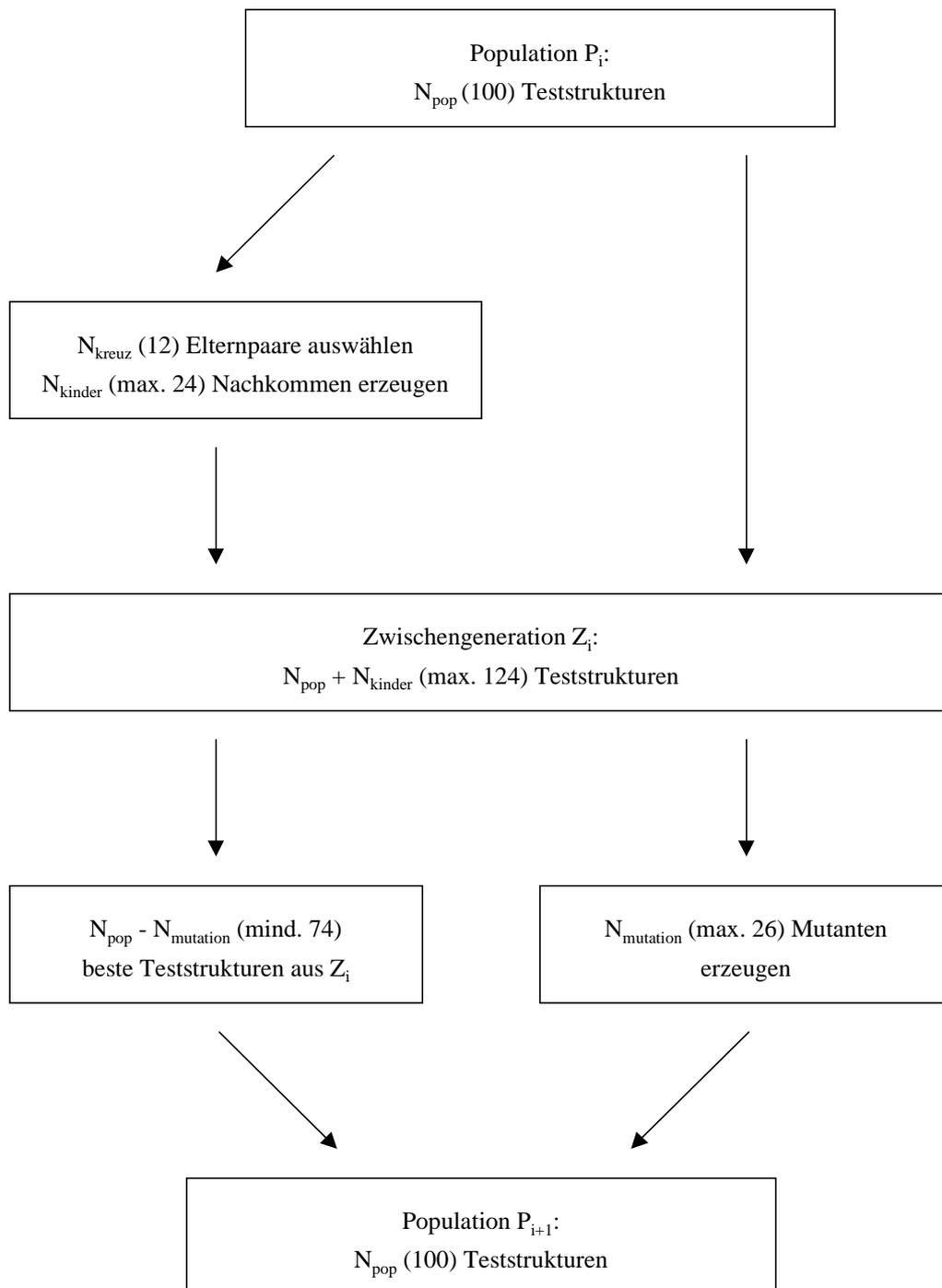


Abb. A.1: Schematischer Ablauf des genetischen Algorithmus (in Klammern: benutzte Werte im Programm GenAlg)

Der genetische Algorithmus besitzt im Vergleich zu anderen Verfahren der globalen Optimierung den Vorteil, den Konfigurationsraum parallel an verschiedenen Stellen zu untersuchen. Durch das Einbeziehen der Mutanten in die neue Population P_{i+1} gelangen immer wieder neue Gene in den Vererbungsprozess, so dass ein Feststecken in einem falschen Minimum weitge-

hend vermieden wird. Der Konvergenzprozess wird dadurch beschleunigt. Auf der anderen Seite kann es passieren, dass ein sehr gutes Chromosom über den Kreuzungsprozess sehr viele ähnliche Nachkommen erzeugt, so dass die Verschiedenartigkeit innerhalb einer Population gering wird. Auf diese Weise wird die Konvergenz zum besten Chromosom stark behindert. Durch eine geschickte Wahl der Populationsgröße, teilweise auch des Kreuzungsverfahrens, kann dies jedoch meist verhindert werden.

Die Voraussetzung für eine erfolgreiche Anwendung des genetischen Algorithmus ist, dass es einen Zusammenhang zwischen „guten“ und „schlechten“ Genen einerseits und hoher bzw. niedriger Fitness andererseits gibt. Nur dann führt die Kreuzung von Teststrukturen mit guten Genen auch zu Nachkommen mit hoher Fitness.

Wie in Kap. 5.5 dargelegt führte die Verwendung des Programms GenAlg bei beiden verwendeten Schweratommodellen nicht zu einem für eine abschließende Rietveldverfeinerung geeigneten Startmodell. Als mögliche Gründe hierfür kommen sowohl Fehlerhaftigkeit der vorausgesetzten Annahmen (Schweratommodelle, Strukturparameter des $\text{TeO}_2\text{F}_2^{2-}$ -Ions), schlechte Problemanpassung des genetischen Algorithmus (z. B. zu große Winkelschrittweite), ungenügende Datenqualität der Diffraktogramme wie auch fehlende Eignung des Problems für die Anwendung des genetischen Algorithmus (fehlender Zusammenhang Gene / Fitness) in Betracht. Eine endgültige Beurteilung dürfte erst nach erfolgter Strukturlösung von $\beta\text{-Rb}_2\text{TeO}_2\text{F}_2$ möglich sein.

3. Listing des Programms GenAlg Version 1.0b (C++)

```
// Strukturlösung aus Pulverdaten mit genetischem Algorithmus
```

```
// V1.0b erste Version zur Lösung von b-Rb2TeO2F2 aus
```

```
// Röntgen- und Neutronendaten
```

```
// in dieser Version: Elternauswahl von Fitness abhängig
```

```
// Fitness nur noch mit 1-rho2 (vorher 1-rho3), stärkere Diskriminierung guter und schlechter
```

```
// Teststrukturen
```

```
// Generation 0 kann aus File eingelesen werden
```

```

#include <fstream.h>
#include <stdlib.h>
#include <string.h>
#include <time.h>

typedef unsigned short int ushort;

class Chromosom
{
private:

    ushort itsRot [9];
    float itsRwp;
    float itsFitness;

public:

    Chromosom();
    ~Chromosom();
    void SetGenes(ushort * pRot);
    void GetGenes(ushort * pRot) const;
    float GetRwp() const;
    void SetRwp(float neuerRwp);
    float GetFitness() const;
    void SetFitness(float neueFitness);
    void Kreuzung2(Chromosom * pMutter2, Chromosom * pKind1) const;
    void Mutation(Chromosom * pMutant) const;
    void printRot();
    int TestGleichheit(Chromosom * pVgl);
};

ushort randint(ushort rmax);
int readGeneration(Chromosom * pListe, ushort Nliste);
void genRot(ushort * pRot);

```

```

int writeMakro(char * pMakroname,char * pExpname,ushort * pRot);
int writeList(char * pListname,Chromosom * pPop, ushort Anzahl,ushort generation);
float getRwpFromExp(char filenameExp[]);
float rwpBerechnung(ushort * pRot);
float fitnessBerechnung(float rwp, float rwpMax, float rwpMin);

const ushort Npop=100,Nkreuz=12,NkindProKreuz=2,Nmutation=26,Ngen=100;
char input = 'n';
char filenameExp[13]="UK5";
char filenameMakro[13]="UK5.mac";
char filenameList[13]="GenAlg.lst";

int main()
{
    ushort rot[9];
    ushort g=0,i=0,j=0; // Zählvariablen
    ushort Nkinder=0,Nmutanten=0;
    float rwp=0.4, rwpMax=0.001, rwpMin=1.000;

    Chromosom * Population = new Chromosom[Npop]; // Array von Npop Chromosomen
auf heap erzeugen
    Chromosom * Nachkommen = new Chromosom[Nkreuz*NkindProKreuz];
    Chromosom * Mutanten = new Chromosom[Nmutation];

    Chromosom * pChromosom;
    pChromosom = new Chromosom;

    ofstream fout("UK5.bat"); //Batchdatei zum GSAS-Aufruf schreiben
    fout << "expedt < UK5.mac\n";
    fout << "genles UK5\n";
    fout.close();

```

```

cout << "Wollen Sie die 0. Generation aus einem File einlesen? (j/n) ";
cin >> input;
if ((input == 'j') || (input == 'J'))
    readGeneration(Population, Npop); // 0.Generation einlesen
else
{
    for (i=0;i<Npop;i++) // Zufallsgenerierung der Npop Anfangschromosomen, getestet,
okay
    {
        genRot(rot);
        pChromosom->SetGenes(rot);
        Population[i] = *pChromosom;
        rwp = rwpBerechnung(rot);
        Population[i].SetRwp(rwp);
        Population[i].SetFitness(0);
    }
}

writeList(filenameList,Population,Npop,g); // Testzwecke

float tempRwp;

for (i=1;i<Npop;i++) // Population ordnen (nach Rwp) (straight insertion), getestet, okay
{
    *pChromosom = Population[i];
    tempRwp = pChromosom->GetRwp();

    j=i;

    while ( (j>0) && (tempRwp < Population[j-1].GetRwp()) )
    {
        Population[j] = Population[j-1];
        j--;
    }
}

```

```

    }
    Population[j] = *pChromosom;
}

rwpMin = Population[0].GetRwp();
rwpMax = Population[99].GetRwp();

writeList(filenameList,Population,Npop,g); // Testzwecke

for (g=0;g<Ngen;g++) // Hauptschleife: sukzessiv Ngen Generationen durchlaufen
{

    srand((unsigned) time(NULL));
    ushort M1,M2;

    for (i=0;i<Nkreuz;i++) //Nachkommen erzeugen, Nkreuz mal, getestet, okay
    {
        do
        {
            M1=randint(Npop); // zufällig zwei Mütter auswählen
        }
        while (rand() > (Population[M1].GetFitness()*32767));
        do
        {
            M2=randint(Npop);
        }
        while ( (M2==M1) || (rand() > (Population[M2].GetFitness()*32767)) );
        (Population+M1)-
>Kreuzung2((Population+M2),(Nachkommen+i*NkindProKreuz));
    }

    Nkinder=Nkreuz*NkindProKreuz;

```

```
writeList(filenameList,Nachkommen,Nkinder,g); //Testzwecke
```

```
for (i=0;i<Npop;i++) //doppelte mit Population aus Nachkommenschaft löschen,  
getestet, okay
```

```
{
```

```
for (j=0;j<Nkinder;j++)
```

```
{
```

```
if ((Population+i)->TestGleichheit(Nachkommen+j)) //vgl. Chromosom
```

```
Population+i mit Nachkommen+j
```

```
{
```

```
*(Nachkommen+j)= *(Nachkommen+Nkinder-1); // doppelten überschreiben
```

```
mit letztem
```

```
Nkinder--;
```

```
j--;
```

```
}
```

```
}
```

```
}
```

```
for (i=0;i<Nkinder-1;i++) //doppelte innerhalb Nachkommenschaft löschen, getestet,  
okay
```

```
{
```

```
for (j=i+1;j<Nkinder;j++)
```

```
{
```

```
if ((Nachkommen+i)->TestGleichheit(Nachkommen+j)) //vgl. Chromosom
```

```
Population+i mit Nachkommen+j
```

```
{
```

```
*(Nachkommen+j)= *(Nachkommen+Nkinder-1); //doppelten überschreiben
```

```
mit letztem
```

```
Nkinder--;
```

```
j--;
```

```
}
```

```
}
```

```
}
```

```

for (i=0;i<Nkinder;i++) // Rwp-Berechnung für übrige Nachkommen
{
    Nachkommen[i].GetGenes(rot);
    rwp=rwpBerechnung(rot);
    Nachkommen[i].SetRwp(rwp);
}

```

```

for (i=0;i<Nmutation;i++) //Mutanten erzeugen aus Zwischenpopulation, getestet,
okay
{
    M1=randint(Npop+Nkinder);
    if (M1<Npop)
    {
        Population[M1].Mutation(Mutanten+i);
    }
    else
    {
        Nachkommen[M1-Npop].Mutation(Mutanten+i);
    }
}

```

```

Nmutanten=Nmutation;

```

```

writeList(filenameList,Mutanten,Nmutanten,g); // Testzwecke

```

```

for (i=0;i<Npop;i++) //doppelte mit Population aus Mutanten löschen, getestet, okay
{
    for (j=0;j<Nmutanten;j++)
    {
        if (Population[i].TestGleichheit(Mutanten+j))
        {

```

```

        Mutanten[j]=Mutanten[Nmutanten-1];
        Nmutanten--;
        j--;
    }
}
}

for (i=0;i<Nmutanten-1;i++) //doppelte innerhalb Mutanten löschen, getestet, okay
{
    for (j=i+1;j<Nmutanten;j++)
    {
        if (Mutanten[i].TestGleichheit(Mutanten+j)) //vgl. Chromosom Population+i mit
Nachkommen+j
        {
            Mutanten[j]=Mutanten[Nkinder-1]; //doppelten überschreiben mit letztem
            Nmutanten--;
            j--;
        }
    }
}

for (i=0;i<Nmutanten;i++) // Rwp-Berechnung für übrige Mutanten
{
    Mutanten[i].GetGenes(rot);
    rwp=rwpBerechnung(rot);
    Mutanten[i].SetRwp(rwp);
}

for (i=0;i<Nkinder;i++) //rwpMin und rwpMax neu bestimmen
{
    tempRwp = (Nachkommen+i)->GetRwp();
    if (tempRwp < rwpMin)
    {

```

```

        rwpMin = tempRwp;
        continue;
    }
    if (tempRwp > rwpMax)
        rwpMax = tempRwp;
}
for (i=0;i<Nmutanten;i++)
{
    tempRwp = (Mutanten+i)->GetRwp();
    if (tempRwp < rwpMin)
    {
        rwpMin = tempRwp;
        continue;
    }
    if (tempRwp > rwpMax)
        rwpMax = tempRwp;
}

float tempFitness;

for (i=0;i<Npop;i++) //Fitness berechnen für alle
{
    tempRwp=Population[i].GetRwp();
    tempFitness=fitnessBerechnung(tempRwp,rwpMin,rwpMax);
    Population[i].SetFitness(tempFitness);
}
for (i=0;i<Nkinder;i++)
{
    tempRwp=Nachkommen[i].GetRwp();
    tempFitness=fitnessBerechnung(tempRwp,rwpMin,rwpMax);
    Nachkommen[i].SetFitness(tempFitness);
}
for (i=0;i<Nmutanten;i++)
{

```

```

tempRwp=Mutanten[i].GetRwp());
tempFitness=fitnessBerechnung(tempRwp,rwpMin,rwpMax);
Mutanten[i].SetFitness(tempFitness);
}

writeList(filenameList,Nachkommen,Nkinder,g);
writeList(filenameList,Mutanten,Nmutanten,g);

for (i=0;i<Nkinder;i++) //restliche Nachkommen in Population einordnen nach
Fitness
{
j=Npop-1;
tempFitness=Nachkommen[i].GetFitness();
if (tempFitness < Population[j].GetFitness()) // wenn Nachkomme unfitter als
schlechtester der Elterngeneration: weiter
continue;
while ((j>0) && (tempFitness >= Population[j-1].GetFitness()))
{
Population[j]=Population[j-1];
j--;
}
Population[j]=Nachkommen[i];
}

for (i=0;i<Nmutanten;i++) //die übrigen Mutanten einordnen
{
j=Npop-Nmutanten+i; //Zähler über Population wird beim Einordnen größer
tempFitness=Mutanten[i].GetFitness();
while ((j>0) && (tempFitness >= Population[j-1].GetFitness()))
{
Population[j]=Population[j-1];
j--;
}
}

```

```

        Population[j]=Mutanten[i];
    }

    writeList(filenameList,Population,Npop,g); //Ausgabe in Listfile, nach jedem Zyklus
neue Population anhängen

} // Ende Hauptschleife

return 0; // Ende Hauptprogramm
}

ushort randint(ushort rmax)
{
    float r1=0;
    r1=rand();
    r1=r1*rmax/32768;
    return r1;
}

int readGeneration(Chromosom * pListe, ushort Nliste)
{
    ushort i=0,j=0;
    ushort r[9];
    float rwp=1,fitness=0;

    ifstream finPop0("Gen0.lst");
    if (!finPop0)
    {
        cout << "Gen0.lst konnte nicht geöffnet werden.\n";
        return 0;
    }

```

```

}

for (i=0;i<Nliste;i++)
{
    finPop0.ignore(8,' ');
    for (j=0;j<9;j++)
    {
        finPop0 >> r[j];
    }
    (pListe+i)->SetGenes(r);
    finPop0 >> rwp;
    (pListe+i)->SetRwp(rwp);
    finPop0 >> fitness;
    (pListe+i)->SetFitness(fitness);
    finPop0.ignore(80,'\n');
}
finPop0.close();
return(1);
}

```

```

void genRot(ushort * pRot) // "Zufalls"generierung eines Satzes Rotationswinkel, getestet,
okay
{
    ushort j=0;
    for (j=1;j<10;j++)
    {
        if (j%3==0)
            *pRot = randint(72)*5;
        else
            *pRot = randint(36)*5;
        pRot++;
    }
}

```

```
}
```

```
float rwpBerechnung(ushort * pRot)
```

```
{
```

```
    float rwpGsas=0.5;
```

```
    int fehler;
```

```
    fehler=writeMakro(filenameMakro,filenameExp,pRot); //Makrofile schreiben für Expedt
```

```
    fehler=system("UK5.bat"); //Batchfile aufrufen, Expedt und Genles durchlaufen
```

```
lassen
```

```
    rwpGsas=getRwpFromExp("UK5.exp"); //Rwp aus Exp-File extrahieren
```

```
    return rwpGsas;
```

```
}
```

```
int writeMakro(char * pMakroname,char * pExpname,ushort * pRot)
```

```
{
```

```
    ofstream fout(pMakroname);
```

```
    fout << pExpname << "\n"; //filename Exp-File
```

```
    fout << "Y\n";
```

```
    fout <<"L B\n\n";
```

```
    for (int i=0;i<3;i++)
```

```
    {
```

```
        fout << "C 1 " << i+1 << "\n";
```

```
        fout << "C\nN\nY\n";
```

```
        fout << "X " << *(pRot+3*i) << "\n";
```

```
        fout << "Y " << *(pRot+3*i+1) << "\n";
```

```
        fout << "Z " << *(pRot+3*i+2) << "\n";
```

```
        fout << "\n\n\nX\nL\n\n\n";
```

```
    }
```

```
    fout << "X\nX\nX\n\n";
```

```
    fout.close();
```

```
    return 0;
```

```
}
```

```
int writeList(char * pListname, Chromosom * pPop, ushort Anzahl, ushort generation)
```

```
{
```

```
    ushort i=0,j=0;
```

```
    ushort rot[9];
```

```
    ofstream flistout(pListname, ios::app);
```

```
    flistout << "Generation " << generation << endl;
```

```
    for (i=0;i<Anzahl;i++)
```

```
    {
```

```
        flistout << "Pop" << i+1 << ": ";
```

```
        (pPop+i)->GetGenes(rot);
```

```
        for (j=0;j<9;j++)
```

```
        {
```

```
            flistout << rot[j] << " ";
```

```
        }
```

```
        flistout << (pPop+i)->GetRwp() << " ";
```

```
        flistout << (pPop+i)->GetFitness() << endl;
```

```
    }
```

```
    flistout.close();
```

```
    return 0;
```

```
}
```

```
float getRwpFromExp(char filenameExp[])
```

```
{
```

```
    char buffer[81];
```

```
    float rwp1=1,rwp4=1;
```

```
    ifstream fin(filenameExp);
```

```
    if (!fin)
```

```

{
    cout << "uk5.exp konnte nicht geöffnet werden.\n";
    return 0;
}

while (!fin.eof())
{
    fin.get(buffer,13);
    if (strstr(buffer,"HST 1 RPOWD")!=0)
    {
        fin >> rwp1;
    }
    if (strstr(buffer,"HST 4 RPOWD")!=0)
    {
        fin >> rwp4;
        break;
    }
    fin.ignore(81,'\n');
}
fin.close();

return ((rwp1+5*rwp4)/6);
}

float fitnessBerechnung(float rwp, float rwpMin, float rwpMax)
{
    float rho=(rwp-rwpMin)/(rwpMax-rwpMin);
    return (1-rho*rho); // Potenzfunktion
}

Chromosom::Chromosom() // Constructor
{

```

```
}
```

```
Chromosom::~Chromosom() // Destructor
```

```
{
```

```
}
```

```
void Chromosom::GetGenes(ushort * pRot) const
```

```
{
```

```
    ushort r=0;
```

```
    for(r=0;r<9;r++)
```

```
    {
```

```
        *(pRot+r)=itsRot[r];
```

```
    }
```

```
}
```

```
void Chromosom::SetGenes(ushort * pRot)
```

```
{
```

```
    ushort r=0;
```

```
    for (r=0;r<9;r++)
```

```
    {
```

```
        itsRot[r]=*pRot;
```

```
        pRot++;
```

```
    }
```

```
}
```

```
float Chromosom::GetRwp() const
```

```
{
```

```
    return itsRwp;
```

```
}
```

```
void Chromosom::SetRwp(float neuerRwp)
```

```
{
```

```

    itsRwp = neuerRwp;
}

float Chromosom::GetFitness() const
{
    return itsFitness;
}

void Chromosom::SetFitness(float neueFitness)
{
    itsFitness = neueFitness;
}

void Chromosom::Kreuzung2(Chromosom * pMutter2, Chromosom * pKind) const
{
    ushort m = randint(3);
    ushort tempRot = 0;
    *pKind = *this;
    *(pKind+1) = *pMutter2;

    for (ushort i=3*m;i<3*m+3;i++)
    {
        tempRot = pKind->itsRot[i];
        pKind->itsRot[i] = (pKind+1)->itsRot[i];
        (pKind+1)->itsRot[i] = tempRot;
    }
}

void Chromosom::Mutation(Chromosom * pMutant) const // getestet, okay
{
    ushort i=0,p=0;
    *pMutant=*this;

```

```

for (i=0;i<3;i++)
{
    p = 3*i + randint(3);
    if ((p+1)%3 == 0)
        pMutant->itsRot[p]=5*randint(72);
    else
        pMutant->itsRot[p]=5*randint(36);
}
}

int Chromosom::TestGleichheit(Chromosom * pVgl)
{
    ushort i=0;
    for (i=0;i<9;i++)
    {
        if (itsRot[i] != pVgl->itsRot[i])
            return 0;
    }
    return 1;
}

void Chromosom::printRot()
{
    ushort i=0;
    for (i=0;i<9;i++)
    {
        cout << itsRot[i] << "\t";
    }
}

```

Anhang B

Gitterparameterverfeinerung von KSO_2F

Raumgruppe: $P2_1/m$ (11)

$a = 696.2(2)$ pm

2θ -Nullpunkt: $-0.017(9)^\circ$

$b = 566.3(3)$ pm

eindeutig indizierte Reflexe: 31

$c = 465.8$ (1) pm

$\Delta_{\text{avg}}(2\theta)$: 0.012°

$\beta = 107.73(2)^\circ$

$\Delta_{\text{max}}(2\theta)$: 0.039°

$V = 174.9(1) 10^6$ pm³

Figure of merit $F(31)$: 32.0

$T = 293(2)$ K

Auswertung des Pulverdiffraktogramms bis $2\theta = 66^\circ$ ($d > 140$ pm)

N	$2\theta(\text{obs})$	h	k	l	$2\theta(\text{calc})$	obs-calc	Int.	d(obs)	d(calc)
1	13.332	1	0	0	13.341	-0.009	3.5	6.6360	6.6314
2	19.997	0	0	1	19.999	-0.002	9.4	4.4363	4.4363
3	20.592	1	1	0	20.609	-0.017	4.8	4.3097	4.3063
4	25.484	0	1	1	25.486	-0.002	35.0	3.4924	3.4922
5	25.802	1	1	-1	25.805	-0.004	100.0	3.4502	3.4497
6	26.870	2	0	0	26.867	0.003	68.8	3.3153	3.3157
7	28.261	2	0	-1	28.248	0.013	2.6	3.1552	3.1567
8	31.243	2	1	0	31.235	0.008	44.3	2.8606	2.8613
9	31.602	0	2	0	31.574	0.028	31.9	2.8289	2.8313
10	32.450	2	1	-1	32.446	0.003	26.9	2.7569	2.7572
11	34.413	1	2	0	34.414	-0.001	8.6	2.6040	2.6039
12	37.879	1	2	-1	37.885	-0.006	7.0	2.3733	2.3730
13	38.651	1	0	-2	38.651	0.003	28.9	2.3276	2.3276
14	39.579	3	0	-1	39.597	-0.018	2.3	2.2752	2.2742
15	42.257	1	2	1	42.260	-0.003	25.3	2.1370	2.1368
16	42.853	2	2	-1	42.873	-0.019	15.3	2.1086	2.1077
17	43.947	3	1	0	43.936	0.011	4.5	2.0587	2.0591
18	46.935	1	0	2	46.947	-0.013	9.9	1.9343	1.9338
19	48.473	3	0	-2	48.442	0.031	4.7	1.8765	1.8776
20	49.778	1	1	2	49.785	-0.006	3.3	1.8303	1.8301
21	50.719	1	2	-2	50.734	-0.014	3.3	1.7985	1.7980
22	51.498	3	2	-1	51.500	-0.002	2.4	1.7731	1.7731
23	52.516	3	2	0	52.476	0.040	3.4	1.7411	1.7424
24	52.812	1	3	-1	52.829	-0.016	4.1	1.7321	1.7316
25	56.046	2	3	0	56.015	0.030	6.0	1.6395	1.6404
26	57.895	4	1	0	57.912	-0.017	3.8	1.5915	1.5911
27	61.645	3	2	1	61.636	0.009	3.6	1.5034	1.5036
28	62.172	1	1	-3	62.158	0.014	2.6	1.4919	1.4922
29	62.701	4	2	-1	62.730	-0.029	7.2	1.4806	1.4800
30	65.921	0	4	0	65.930	-0.010	3.2	1.4158	1.4157
31	66.507	3	1	-3	66.510	-0.003	2.4	1.4048	1.4047

Gitterparameterverfeinerung von RbSO_2F

Raumgruppe: $P2_1/m$ (11)

$a = 717.1(1)$ pm

2θ -Nullpunkt: $-0.002(6)^\circ$

$b = 586.64(9)$ pm

eindeutig indizierte Reflexe: 27

$c = 483.98(8)$ pm

$\Delta_{\text{avg}}(2\theta)$: 0.006°

$\beta = 107.144(8)^\circ$

$\Delta_{\text{max}}(2\theta)$: 0.014°

$V = 194.56(9)$ 10^6 pm³

Figure of Merit $F(27)$: 116.6

$T = 293(2)$ K

Auswertung des Pulverdiffraktogramms bis $2\theta = 51^\circ$ ($d > 179$ pm)

N	$2\theta(\text{obs})$	h	k	l	$2\theta(\text{calc})$	obs-calc	Int.	d(obs)	d(calc)
1	19.720	-1	0	1	19.726	-0.006	3.2	4.4983	4.4970
2	19.901	1	1	0	19.907	-0.006	15.1	4.4577	4.4565
3	24.500	0	1	1	24.490	0.010	62.7	3.6304	3.6319
4	24.919	-1	1	1	24.928	-0.010	100.0	3.5704	3.5690
5	25.981	2	0	0	25.984	-0.003	75.6	3.4267	3.4264
6	26.222	1	0	1	26.212	0.001	10.1	3.3959	3.3971
7	30.183	2	1	0	30.182	0.001	36.5	2.9586	2.9587
8	30.393	1	1	1	30.381	0.012	8.4	2.9386	2.9398
9	30.449	0	2	0	30.451	-0.002	34.9	2.9333	2.9332
10	31.437	-2	1	1	31.450	-0.013	21.9	2.8434	2.8422
11	36.251	0	2	1	36.237	0.014	4.9	2.4761	2.4770
12	36.542	-1	2	1	36.545	-0.004	12.7	2.4570	2.4568
13	37.160	-1	0	2	37.161	-0.001	29.7	2.4176	2.4175
14	40.115	2	1	1	40.111	0.004	9.5	2.2460	2.2462
15	40.445	2	2	0	40.449	-0.004	7.4	2.2285	2.2282
16	40.606	1	2	1	40.603	0.003	23.4	2.2200	2.2201
17	41.444	-2	2	1	41.440	0.004	14.6	2.1770	2.1772
18	41.512	-3	1	1	41.512	0.000	4.7	2.1736	2.1736
19	42.433	3	1	0	42.432	0.001	7.8	2.1285	2.1286
20	43.051	-2	1	2	43.047	0.004	4.0	2.0994	2.0996
21	44.867	1	0	2	44.876	-0.009	8.3	2.0186	2.0182
22	46.925	-3	0	2	46.916	0.009	5.7	1.9347	1.9351
23	47.601	1	1	2	47.612	-0.011	3.1	1.9088	1.9084
24	48.365	1	3	0	48.365	0.000	4.6	1.8804	1.8804
25	48.779	-1	2	2	48.776	0.003	8.2	1.8654	1.8655
26	50.643	0	3	1	50.642	0.001	2.7	1.8010	1.8011
27	50.872	-1	3	1	50.878	-0.006	5.0	1.7935	1.7933

Gitterparameterverfeinerung von α -CsSO₂F

Raumgruppe: Pnma (62)

a = 798.93(9) pm

2 θ -Nullpunkt: 0.014(4) °

b = 790.98(8) pm

eindeutig indizierte Reflexe: 49

c = 666.07(7) pm

$\Delta_{\text{avg}}(2\theta)$: 0.006 °

V = 420.9(1) 10⁶ pm³

$\Delta_{\text{max}}(2\theta)$: 0.023 °

T = 293(2) K

Figure of Merit F(30): 141.7

Auswertung des Pulverdiffraktogramms bis 2 θ = 62° (d > 150 pm)

N	2 θ (obs)	h	k	l	2 θ (calc)	obs-calc	Int.	d(obs)	d(calc)
1	15.753	1	1	0	15.753	0.000	15.4	5.6211	5.6209
2	17.318	1	0	1	17.320	-0.002	15.7	5.1164	5.1159
3	20.660	1	1	1	20.660	-0.001	26.5	4.2958	4.2957
4	24.951	2	1	0	24.952	-0.001	58.3	3.5659	3.5657
5	26.185	0	2	1	26.184	0.000	100	3.4006	3.4006
6	26.746	0	0	2	26.747	-0.001	41.9	3.3305	3.3303
7	28.366	2	1	1	28.368	-0.002	77.4	3.1439	3.1436
8	28.508	1	2	1	28.504	0.004	3.1	3.1285	3.1289
9	31.190	1	1	2	31.191	-0.002	9.3	2.8653	2.8652
10	31.811	2	2	0	31.815	-0.004	1.9	2.8108	2.8105
11	34.625	2	2	1	34.613	0.013	1.5	2.5885	2.5894
12	35.056	2	0	2	35.052	0.004	7.8	2.5577	2.5580
13	35.836	1	3	0	35.836	0.000	9.3	2.5038	2.5038
14	36.299	3	0	1	36.301	-0.002	14.2	2.4729	2.4728
15	36.904	2	1	2	36.902	0.002	32.3	2.4337	2.4339
16	37.012	1	2	2	37.009	0.002	16.8	2.4269	2.4270
17	38.097	3	1	1	38.098	-0.001	6.1	2.3602	2.3601
18	38.379	1	3	1	38.377	0.003	4.0	2.3435	2.3437
19	40.819	3	2	0	40.817	0.001	14.2	2.2089	2.2090
20	40.986	2	3	0	40.982	0.005	8.1	2.2003	2.2005
21	42.214	1	0	3	42.212	0.002	6.9	2.1391	2.1392
22	43.275	2	3	1	43.267	0.009	13.1	2.0890	2.0894
23	43.811	1	1	3	43.805	0.005	4.4	2.0647	2.0650
24	45.025	3	1	2	45.033	-0.008	1.5	2.0118	2.0115
25	45.265	1	3	2	45.276	-0.011	7.3	2.0017	2.0013
26	45.350	4	0	0	45.370	-0.021	6.4	1.9982	1.9973
27	45.855	0	4	0	45.852	0.003	4.3	1.9773	1.9774
28	46.893	4	1	0	46.878	0.015	9.9	1.9359	1.9365
		0	2	3	46.891	0.002			1.9360
29	47.326	1	4	0	47.319	0.008	1.8	1.9192	1.9195
30	48.250	2	1	3	48.247	0.003	11.5	1.8846	1.8847
31	48.553	3	3	0	48.551	0.003	1.3	1.8736	1.8736
32	48.945	4	1	1	48.943	0.002	1.2	1.8595	1.8595
33	49.353	1	4	1	49.370	-0.017	2.6	1.8450	1.8445
34	49.470	3	2	2	49.474	-0.003	7.5	1.8409	1.8408
35	49.620	2	3	2	49.615	0.005	6.9	1.8357	1.8359
36	52.491	2	2	3	52.482	0.009	2.6	1.7419	1.7422

N	2 θ (obs)	h	k	l	2 θ (calc)	obs-calc	Int.	d(obs)	d(calc)
37	53.137	4	2	1	53.137	0.000	11.4	1.7222	1.7222
38	53.448	4	0	2	53.450	-0.002	7.9	1.7129	1.7129
		2	4	1	53.459	-0.012			1.7126
39	53.709	3	0	3	53.706	0.002	1.6	1.7052	1.7053
40	53.886	0	4	2	53.877	0.009	3.0	1.7000	1.7003
41	54.791	4	1	2	54.791	0.000	1.7	1.6741	1.6741
42	55.092	0	0	4	55.109	-0.017	5.8	1.6656	1.6652
43	55.230	1	3	3	55.253	-0.023	1.9	1.6618	1.6612
44	56.285	3	3	2	56.292	-0.007	1.7	1.6331	1.6330
45	57.704	1	1	4	57.693	0.010	1.0	1.5963	1.5966
46	58.926	5	1	0	58.921	0.005	2.2	1.5661	1.5662
		3	2	3	58.932	-0.006			1.5659
47	59.058	2	3	3	59.058	0.001	4.9	1.5629	1.5629
48	59.682	4	3	1	59.665	0.017	1.6	1.5481	1.5485
49	59.848	3	4	1	59.839	0.009	4.6	1.5441	1.5444
50	60.693	5	1	1	60.694	-0.001	4.2	1.5247	1.5246
51	61.270	1	5	1	61.285	-0.015	3.5	1.5117	1.5113
52	61.412	2	1	4	61.401	0.010	7.6	1.5085	1.5088

Gitterparameterverfeinerung von α -CsSO₂F

Raumgruppe: R3m (160)

a = 659.22(9) pm

2 θ -Nullpunkt: -0.007(4) °

c = 800.50(4) pm

eindeutig indizierte Reflexe: 34

V = 301.27(5) 10⁶ pm³

$\Delta_{\text{avg}}(2\theta)$: 0.005 °

T = 293(2) K

$\Delta_{\text{max}}(2\theta)$: 0.026 °

Figure of Merit F(30): 101.5

Auswertung des Pulverdiffraktogramms bis 2 θ = 90° (d > 109 pm)

N	2 θ (obs)	h	k	l	2 θ (calc)	obs-calc	Int.	d(obs)	d(calc)
1	19.078	1	0	1	19.079	-0.001	42.1	4.6482	4.6481
2	27.033	1	1	0	27.030	0.003	93.7	3.2957	3.2961
3	27.185	1	0	2	27.188	-0.003	100.0	3.2776	3.2773
4	33.298	2	0	1	33.297	0.001	34.8	2.6886	2.6887
5	33.555	0	0	3	33.558	-0.003	9.1	2.6686	2.6683
6	38.713	2	0	2	38.714	-0.001	43.6	2.3241	2.3240
7	43.400	2	1	1	43.397	0.003	17.6	2.0833	2.0835
8	43.605	1	1	3	43.606	-0.001	14.9	2.0740	2.0739
9	47.757	3	0	0	47.754	0.003	12.6	1.9029	1.9030
10	47.857	2	1	2	47.852	0.005	22.1	1.8992	1.8994
11	48.142	1	0	4	48.143	-0.001	10.9	1.8886	1.8886
12	55.733	2	2	0	55.731	0.002	9.4	1.6480	1.6481
13	56.075	2	0	4	56.079	-0.004	7.0	1.6388	1.6387
14	59.457	3	1	1	59.459	-0.002	5.8	1.5534	1.5533
15	59.632	3	0	3	59.627	0.005	5.3	1.5492	1.5494
16	59.963	1	0	5	59.960	0.003	2.8	1.5415	1.5415
17	63.091	3	1	2	63.090	0.001	12.3	1.4724	1.4724
18	63.328	2	1	4	63.332	-0.004	12.5	1.4674	1.4673
19	66.482	4	0	1	66.489	-0.007	1.4	1.4052	1.4051
20	66.639	2	2	3	66.646	-0.007	3.6	1.4023	1.4022
21	66.963	2	0	5	66.960	0.003	1.3	1.3963	1.3964
22	69.916	4	0	2	69.918	-0.002	3.1	1.3444	1.3443
23	70.522	0	0	6	70.531	-0.009	0.6	1.3343	1.3342
24	73.173	3	2	1	73.161	0.012	1.4	1.2924	1.2926
25	73.612	2	1	5	73.612	0.000	1.4	1.2857	1.2857
26	76.416	4	1	0	76.386	0.030	9.4	1.2454	1.2458
		2	3	2	76.460	-0.044			1.2448
27	76.682	3	1	4	76.682	0.000	5.3	1.2417	1.2417
28	77.058	1	1	6	77.052	0.006	3.8	1.2366	1.2367
29	83.047	4	0	4	83.043	0.004	1.8	1.1620	1.1620
30	86.037	4	1	3	86.060	-0.023	2.7	1.1291	1.1288
31	86.337	3	1	5	86.349	-0.012	1.2	1.1259	1.1258
32	86.782	1	0	7	86.782	0.000	0.4	1.1213	1.1213
33	89.055	3	3	0	89.030	0.025	2.4	1.0985	1.0987
34	89.335	3	2	4	89.318	0.017	2.3	1.0957	1.0959
35	89.689	3	0	6	89.679	0.010	2.2	1.0923	1.0924

Gitterparameterverfeinerung von α -NMe₄SO₂F

Raumgruppe: P4/nmm (129)

a = 827.26(7) pm

2 θ -Nullpunkt: -0.023(3) °

c = 585.63(5) pm

eindeutig indizierte Reflexe: 14

V = 400.78(7) 10⁶ pm³

$\Delta_{\text{avg}}(2\theta)$: 0.006 °

T = 293(2) K

$\Delta_{\text{max}}(2\theta)$: 0.028 °

Figure of Merit F(30): 62.5

Auswertung des Pulverdiffraktogramms bis 2 θ = 78° (d > 123 pm)

N	2 θ (obs)	h	k	l	2 θ (calc)	obs-calc	Int.	d(obs)	d(calc)
1	15.126	0	0	1	15.116	0.009	2.6	5.8527	5.8563
		1	1	0	15.134	-0.008			5.8496
2	18.545	1	0	1	18.548	-0.003	16.1	4.7806	4.7798
3	21.456	1	1	1	21.453	0.003	100.0	4.1381	4.1387
		2	0	0	21.466	-0.009			4.1363
4	26.360	2	0	1	26.358	0.002	0.5	3.3783	3.3786
5	28.515	2	1	1	28.515	0.000	12.0	3.1277	3.1278
6	30.537	2	2	0	30.540	-0.003	1.5	2.9251	2.9248
7	32.407	1	0	2	32.408	-0.002	8.1	2.7605	2.7603
8	34.238	1	1	2	34.217	0.020	3.1	2.6169	2.6184
		2	2	1	34.241	-0.004			2.6166
		3	1	0	34.250	-0.012			2.6160
9	35.971	3	0	1	35.969	0.002	2.7	2.4947	2.4948
10	37.622	2	0	2	37.606	0.016	3.3	2.3889	2.3899
		3	1	1	37.628	-0.006			2.3886
11	43.716	2	2	2	43.708	0.008	1.0	2.0690	2.0693
		4	0	0	43.734	-0.018			2.0682
12	45.129	3	0	2	45.128	0.001	1.2	2.0075	2.0075
		4	1	0	45.153	-0.025			2.0064
13	46.533	3	1	2	46.513	0.020	1.0	1.9501	1.9509
		4	0	1	46.532	0.001			1.9501
		3	3	0	46.538	-0.005			1.9499
14	47.860	1	0	3	47.837	0.023	0.9	1.8991	1.8999
		4	1	1	47.886	-0.026			1.8981
15	49.215	3	3	1	49.212	0.004	0.4	1.8499	1.8500
		4	2	0	49.218	-0.002			1.8498
16	50.494	3	2	2	50.494	0.000	0.5	1.8060	1.8060
17	51.783	4	2	1	51.787	-0.004	0.4	1.7640	1.7639
18	52.995	2	1	3	52.995	0.000	0.7	1.7265	1.7265
19	54.263	4	0	2	54.258	0.005	0.7	1.6891	1.6893
20	55.468	4	1	2	55.472	-0.005	0.2	1.6553	1.6551
		5	0	0	55.494	-0.027			1.6545
21	59.019	3	1	3	58.991	0.028	2.1	1.5638	1.5645
		4	2	2	59.017	0.002			1.5639
		5	1	1	59.033	-0.014			1.5635
22	62.419	3	2	3	62.409	0.009	0.2	1.4866	1.4868
23	64.626	5	0	2	64.654	-0.028	0.4	1.4410	1.4405

N	2 θ (obs)	h	k	l	2 θ (calc)	obs-calc	Int.	d(obs)	d(calc)
24	65.769	5	1	2	65.749	0.021	0.3	1.4187	1.4191
		4	4	1	65.764	0.006			1.4188
		5	3	0	65.769	0.001			1.4187
25	66.808	4	1	3	66.809	-0.002	0.1	1.3992	1.3991
26	67.913	3	3	3	67.886	0.027	0.6	1.3791	1.3796
		5	3	1	67.925	-0.013			1.3789
		6	0	0	67.930	-0.017			1.3788
27	68.931	2	1	4	68.920	0.010	0.3	1.3612	1.3614
28	72.147	4	4	2	72.140	0.007	0.3	1.3082	1.3083
		6	2	0	72.159	-0.012			1.3080
29	75.246	5	0	3	75.222	0.024	0.1	1.2618	1.2622
		5	4	1	75.260	-0.014			1.2616
30	76.243	5	1	3	76.248	-0.005	0.1	1.2478	1.2477
		6	0	2	76.271	-0.028			1.2474
31	77.289	6	1	2	77.291	-0.002	0.1	1.2335	1.2335
		6	3	0	77.310	-0.021			1.2332

Gitterparameterverfeinerung von β -NMe₄SO₂F

Raumgruppe: Pbc_a (61)

a = 1154.3(2) pm

2 θ -Nullpunkt: 0.013(5) °

b = 1153.1(2) pm

eindeutig indizierte Reflexe: 36

c = 1163.7(2) pm

$\Delta_{\text{avg}}(2\theta)$: 0.006 °

V = 1548.8(5) 10⁶ pm³

$\Delta_{\text{max}}(2\theta)$: 0.026 °

T = 293(2) K

Figure of Merit F(30): 102.7

Auswertung des Pulverdiffraktogramms bis 2 θ = 60° (d > 154 pm)

N	2 θ (obs)	h	k	l	2 θ (calc)	obs-calc	Int.	d(obs)	d(calc)
1	13.256	1	1	1	13.244	0.012	0.5	6.6738	6.6798
2	15.210	2	0	0	15.216	-0.006	1.5	5.8206	5.8182
3	15.345	0	2	0	15.340	0.005	3.2	5.7696	5.7716
		0	0	2	15.356	-0.012			5.7653
4	17.043	2	1	0	17.052	-0.010	0.6	5.1985	5.1956
5	17.153	1	0	2	17.151	0.003	1.6	5.1652	5.1660
		0	2	1	17.167	-0.014			5.1611
6	18.795	1	2	1	18.794	0.001	25.5	4.7176	4.7179
		1	1	2	18.804	-0.009			4.7153
7	21.677	2	2	0	21.671	0.005	100.0	4.0965	4.0975
		2	0	2	21.683	-0.007			4.0953
8	21.772	0	2	2	21.771	0.000	47.1	4.0788	4.0789
9	23.070	1	2	2	23.087	-0.018	2.8	3.8522	3.8493
10	26.673	2	2	2	26.669	0.004	0.3	3.3394	3.3399
11	27.695	3	0	2	27.697	-0.002	1.5	3.2185	3.2183
12	27.777	2	3	0	27.775	0.003	1.1	3.2091	3.2094
13	27.859	0	2	3	27.866	-0.007	0.2	3.1999	3.1991
14	28.767	3	2	1	28.768	-0.001	8.2	3.1009	3.1008
		3	1	2	28.775	-0.008			3.1000
15	28.921	1	3	2	28.910	0.011	11.6	3.0847	3.0858
		1	2	3	28.922	-0.001			3.0846
16	30.709	4	0	0	30.709	0.000	1.0	2.9091	2.9091
17	30.994	0	0	4	30.998	-0.003	1.8	2.8830	2.8827
18	31.700	4	1	0	31.694	0.006	0.7	2.8204	2.8209
19	31.824	3	2	2	31.811	0.014	3.0	2.8096	2.8108
20	31.950	0	4	1	31.943	0.007	2.5	2.7988	2.7995
		1	0	4	31.959	-0.009			2.7981
21	32.875	1	4	1	32.880	-0.005	9.9	2.7222	2.7218
22	32.906	1	1	4	32.911	-0.005			2.7193
23	33.695	3	3	1	33.691	0.004	0.2	2.6578	2.6581
		3	1	3	33.707	-0.013			2.6569
24	33.827	1	3	3	33.824	0.002	0.7	2.6478	2.6479
25	34.501	4	2	0	34.498	0.003	2.3	2.5975	2.5978
		4	0	2	34.505	-0.005			2.5972
26	34.669	2	4	0	34.670	-0.001	1.4	2.5854	2.5853
27	34.743	0	4	2	34.735	0.008	2.6	2.5800	2.5806
		0	2	4	34.758	-0.015			2.5789

N	2θ(obs)	h	k	l	2θ(calc)	obs-calc	Int.	d(obs)	d(calc)
28	35.391	4	2	1	35.390	0.001	1.0	2.5342	2.5343
		4	1	2	35.396	-0.005			2.5339
29	35.599	2	1	4	35.588	0.011	2.8	2.5199	2.5207
		1	4	2	35.607	-0.008			2.5194
30	36.376	3	3	2	36.364	0.012	5.8	2.4678	2.4686
		3	2	3	36.374	0.003			2.4680
31	37.962	4	2	2	37.959	0.002	1.7	2.3683	2.3685
32	38.135	2	4	2	38.118	0.017	3.7	2.3579	2.3590
		2	2	4	38.140	-0.005			2.3577
33	40.262	5	1	1	40.265	-0.003	0.5	2.2382	2.2380
34	40.572	1	5	1	40.566	0.006	0.6	2.2218	2.2221
35	41.827	5	0	2	41.824	0.003	0.4	2.1579	2.1581
36	42.015	3	4	2	42.019	-0.004	0.3	2.1487	2.1485
		3	2	4	42.039	-0.024			2.1476
37	42.158	0	2	5	42.164	-0.005	1.3	2.1418	2.1415
38	42.583	5	2	1	42.579	0.004	0.2	2.1214	2.1216
		5	1	2	42.584	-0.001			2.1213
39	42.904	1	2	5	42.906	-0.002	0.1	2.1062	2.1061
40	44.181	4	4	0	44.170	0.011	1.6	2.0483	2.0488
		4	0	4	44.196	-0.015			2.0476
41	44.389	0	4	4	44.382	0.006	0.7	2.0392	2.0395
42	44.807	5	2	2	44.800	0.007	0.5	2.0211	2.0214
43	45.084	2	2	5	45.075	0.008	0.5	2.0094	2.0097
		1	4	4	45.096	-0.012			2.0088
44	45.715	3	4	3	45.710	0.005	1.7	1.9830	1.9833
		3	3	4	45.721	-0.006			1.9828
45	46.244	5	3	1	46.226	0.018	0.3	1.9616	1.9623
		5	1	3	46.238	0.005			1.9618
46	46.419	3	5	1	46.406	0.012	0.2	1.9546	1.9551
		3	1	5	46.443	-0.025			1.9536
47	46.799	6	0	0	46.804	-0.005	1.0	1.9396	1.9394
48	47.068	4	2	4	47.052	0.017	0.2	1.9291	1.9298
49	47.259	0	0	6	47.260	-0.001	1.6	1.9218	1.9218
50	47.490	6	1	0	47.500	-0.010	0.1	1.9130	1.9126
51	47.958	1	0	6	47.940	0.019	0.4	1.8954	1.8961
52	48.316	5	3	2	48.315	0.001	0.3	1.8822	1.8822
		5	2	3	48.322	-0.007			1.8820
53	48.514	3	5	2	48.489	0.025	0.6	1.8750	1.8759
		3	2	5	48.520	-0.007			1.8748
54	48.590	1	6	1	48.572	0.019	1.3	1.8722	1.8729
		2	3	5	48.575	0.016			1.8728
55	49.549	6	2	0	49.544	0.006	0.7	1.8382	1.8384
		6	0	2	49.550	0.000			1.8382
56	49.881	2	6	0	49.885	-0.005	0.1	1.8268	1.8266
57	49.973	0	2	6	49.980	-0.007	0.9	1.8236	1.8234
58	50.202	6	2	1	50.212	-0.010	0.2	1.8158	1.8155
		6	1	2	50.217	-0.015			1.8153
59	50.450	4	5	0	50.423	0.027	0.8	1.8075	1.8084
		4	4	3	50.436	0.014			1.8080
		4	3	4	50.446	0.004			1.8076
60	50.608	1	6	2	50.587	0.021	0.6	1.8022	1.8029
		2	1	6	50.601	0.007			1.8024
		0	4	5	50.628	-0.020			1.8015
		1	2	6	50.633	-0.025			1.8014

N	2 θ (obs)	h	k	l	2 θ (calc)	obs-calc	Int.	d(obs)	d(calc)
61	51.000	5	4	1	50.989	0.011	0.7	1.7893	1.7896
		5	1	4	51.010	-0.011			1.7889
62	51.285	1	5	4	51.261	0.023	0.8	1.7800	1.7808
		1	4	5	51.274	0.010			1.7803
63	51.841	3	5	3	51.820	0.021	0.4	1.7622	1.7629
		3	3	5	51.843	-0.002			1.7621
64	52.183	6	2	2	52.181	0.002	0.6	1.7514	1.7515
65	52.555	2	2	6	52.555	-0.001	1.0	1.7399	1.7399
66	53.170	3	0	6	53.145	0.026	0.1	1.7212	1.7220
		2	5	4	53.168	0.003			1.7213
		2	4	5	53.180	-0.010			1.7209
		0	6	3	53.199	-0.028			1.7204
67	53.740	3	6	1	53.731	0.009	0.5	1.7043	1.7046
68	53.826	1	6	3	53.823	0.003	0.5	1.7018	1.7019
69	54.951	4	4	4	54.938	0.013	1.2	1.6696	1.6700
70	55.680	3	2	6	55.655	0.025	0.1	1.6494	1.6501
		2	6	3	55.668	0.012			1.6498
		2	3	6	55.704	-0.024			1.6488
71	56.070	5	4	3	56.078	-0.007	0.3	1.6389	1.6387
		5	3	4	56.087	-0.017			1.6384
72	56.218	3	5	4	56.244	-0.026	0.2	1.6349	1.6342
73	59.598	6	4	2	59.583	0.015	1.8	1.5500	1.5504
		6	2	4	59.598	-0.001			1.5500
74	59.799	4	6	2	59.772	0.027	1.9	1.5453	1.5459
		4	2	6	59.813	-0.014			1.5450
75	59.929	2	6	4	59.900	0.029	1.8	1.5423	1.5429
		2	4	6	59.926	0.003			1.5423

Gitterparameterverfeinerung von α -NMe₄SOF₃

Raumgruppe: P4/nmm (129)

a = 852.0(2) pm

2 θ -Nullpunkt: -0.005(6) °

c = 583.2(1) pm

eindeutig indizierte Reflexe: 26

V = 423.4(2) 10⁶ pm³

$\Delta_{\text{avg}}(2\theta)$: 0.008 °

T = 293(2) K

$\Delta_{\text{max}}(2\theta)$: 0.029 °

Figure of Merit F(26): 67.8

Auswertung des Pulverdiffraktogramms bis 2 θ = 58° (d > 160 pm)

N	2 θ (obs)	h	k	l	2 θ (calc)	obs-calc	Int.	d(obs)	d(calc)
1	14.692	1	1	0	14.691	0.001	10.5	6.0244	6.0248
2	15.178	0	0	1	15.179	-0.001	3.2	5.8325	5.8324
3	18.420	1	0	1	18.420	0.001	28.8	4.8127	4.8128
4	20.836	2	0	0	20.834	0.001	64.8	4.2599	4.2602
5	21.184	1	1	1	21.185	-0.001	100.0	4.1907	4.1905
6	27.945	2	1	1	27.947	-0.002	14.4	3.1902	3.1900
7	29.629	2	2	0	29.631	-0.003	3.6	3.0127	3.0124
8	30.636	0	0	2	30.633	0.004	0.3	2.9159	2.9162
9	32.425	1	0	2	32.424	0.001	7.9	2.7589	2.7591
10	33.222	3	1	0	33.224	-0.002	1.2	2.6946	2.6944
11	33.453	2	2	1	33.453	0.000	1.3	2.6765	2.6765
12	34.119	1	1	2	34.131	-0.012	0.4	2.6258	2.6249
13	35.116	3	0	1	35.116	0.001	4.3	2.5534	2.5535
14	36.703	3	1	1	36.712	-0.010	0.8	2.4466	2.4460
15	37.362	2	0	2	37.339	0.023	0.3	2.4050	2.4064
16	38.863	2	1	2	38.857	0.006	0.2	2.3155	2.3158
17	44.501	3	0	2	44.493	0.007	0.8	2.0343	2.0346
18	45.138	3	3	0	45.109	0.029	1.6	2.0071	2.0083
19	45.797	3	1	2	45.814	-0.018	0.3	1.9797	1.9790
20	46.585	4	1	1	46.590	-0.004	0.7	1.9480	1.9478
21	47.711	4	2	0	47.696	0.015	0.8	1.9046	1.9052
22	47.945	1	0	3	47.958	-0.013	1.4	1.8959	1.8954
23	49.628	3	2	2	49.613	0.015	0.8	1.8355	1.8360
24	50.331	4	2	1	50.344	-0.012	0.5	1.8115	1.8110
25	52.826	2	1	3	52.823	0.004	0.7	1.7316	1.7317
26	57.337	5	1	1	57.310	0.027	0.5	1.6057	1.6064

Gitterparameterverfeinerung von β -NMe₄SOF₃

Raumgruppe: P2₁/c (14)

a = 556.9(2) pm

2 θ -Nullpunkt: 0.008(6) °

b = 864.2(2) pm

eindeutig indizierte Reflexe: 41

c = 1719.6(4) pm

$\Delta_{\text{avg}}(2\theta)$: 0.008 °

b = 91.91(1) °

$\Delta_{\text{max}}(2\theta)$: 0.030 °

V = 827.0(5) 10⁶ pm³

Figure of Merit F(30): 93.0

T = 233(2) K

Auswertung des Pulverdiffraktogramms bis 2 θ = 47° (d > 195 pm)

N	2 θ (obs)	h	k	l	2 θ (calc)	obs-calc	Int.	d(obs)	d(calc)
1	11.477	0	1	1	11.452	0.025	1.2	7.7039	7.7206
2	14.526	0	1	2	14.525	0.001	16.4	6.0928	6.0933
3	15.901	1	0	0	15.911	-0.010	4.9	5.5689	5.5654
4	18.566	0	1	3	18.568	-0.002	2.9	4.7753	4.7748
5	18.686	1	0	-2	18.690	-0.004	11.3	4.7448	4.7438
6	18.948	1	1	0	18.951	-0.003	44.5	4.6798	4.6791
7	19.272	1	0	2	19.271	0.000	37.8	4.6020	4.6020
8	19.788	1	1	1	19.788	0.000	28.8	4.4831	4.4831
9	20.539	0	2	0	20.539	0.000	21.4	4.3208	4.3209
10	20.658	0	0	4	20.656	0.002	63.1	4.2961	4.2965
11	21.188	0	2	1	21.185	0.003	39.5	4.1898	4.1905
12	21.348	1	1	-2	21.350	-0.002	100.0	4.1587	4.1584
13	21.861	1	1	2	21.863	-0.002	52.0	4.0623	4.0619
14	23.081	0	1	4	23.100	-0.019	16.4	3.8503	3.8472
15	24.199	1	1	-3	24.201	-0.003	28.5	3.6750	3.6745
16	24.885	1	1	3	24.884	0.001	3.8	3.5751	3.5753
17	25.804	0	2	3	25.806	-0.002	14.7	3.4498	3.4496
18	26.509	1	2	-1	26.501	0.008	3.8	3.3597	3.3607
19	26.705	1	2	1	26.712	-0.006	10.5	3.3354	3.3347
20	27.775	1	1	-4	27.772	0.003	7.7	3.2094	3.2097
21	27.932	1	2	-2	27.908	0.024	0.8	3.1916	3.1944
		0	1	5	27.913	0.020			3.1938
22	28.310	1	2	2	28.309	0.001	10.8	3.1499	3.1500
23	28.579	1	1	4	28.573	0.006	9.5	3.1209	3.1215
24	29.314	0	2	4	29.291	0.024	1.2	3.0442	3.0467
25	30.187	1	2	-3	30.182	0.006	1.2	2.9582	2.9587
26	30.742	1	2	3	30.741	0.001	2.4	2.9060	2.9061
27	31.854	1	1	-5	31.846	0.008	0.5	2.8071	2.8078
28	32.751	1	1	5	32.730	0.020	2.2	2.7323	2.7339
		0	3	2	32.764	-0.013			2.7312
29	33.159	1	2	-4	33.161	-0.002	0.9	2.6995	2.6994
30	33.502	2	0	-2	33.491	0.011	5.1	2.6727	2.6735
31	33.821	2	1	0	33.813	0.008	10.3	2.6482	2.6488
		1	2	4	33.846	-0.025			2.6463
32	34.165	2	0	2	34.170	-0.005	8.0	2.6223	2.6219

N	2 θ (obs)	h	k	l	2 θ (calc)	obs-calc	Int.	d(obs)	d(calc)
33	34.381	2	1	1	34.392	-0.011	0.7	2.6063	2.6055
34	34.761	1	0	-6	34.715	0.046	1.1	2.5787	2.5820
		0	3	3	34.833	-0.072			
35	35.372	1	3	-1	35.366	0.007			2.5360
36	35.517	1	3	1	35.529	-0.011	1.6	2.5255	2.5247
37	35.688	1	0	6	35.699	-0.011	2.5	2.5138	2.5131
38	36.716	1	2	-5	36.698	0.019	3.5	2.4457	2.4469
39	37.261	1	1	6	37.231	0.030	0.9	2.4112	2.4131
40	37.857	2	1	3	37.838	0.019	0.3	2.3746	2.3758
41	38.334	1	3	-3	38.281	0.053	0.5	2.3461	2.3493
42	39.021	2	2	1	38.966	0.055	1.3	2.3064	2.3095
43	40.852	0	3	5	40.840	0.012	10.4	2.2072	2.2078
44	42.317	0	2	7	42.306	0.011	4.6	2.1341	2.1346
45	43.125	0	4	2	43.141	-0.016	1.2	2.0960	2.0952
46	43.485	2	2	-4	43.490	-0.005	1.0	2.0794	2.0792
		1	3	-5	43.751	0.015			
47	43.767	2	1	5	43.767	0.000			2.0667
		1	3	5	44.431	-0.004	1.8	2.0375	2.0373
49	44.650	1	0	-8	44.672	-0.022	1.8	2.0279	2.0269
50	45.008	1	2	-7	45.007	0.001	4.5	2.0125	2.0126
51	45.409	1	4	1	45.365	0.044	2.2	1.9957	1.9975
52	45.938	1	2	7	45.935	0.003	1.6	1.9740	1.9741
		1	1	-8	45.953	-0.015			1.9733
53	46.295	2	2	-5	46.292	0.004	2.7	1.9595	1.9597
		2	3	-2	46.294	0.001			1.9596

Gitterparameterverfeinerung von β -NMe₄SOF₃

Raumgruppe: P2₁/c (14)

a = 1092.2(2) pm

2 θ -Nullpunkt: -0.011(4) °

b = 1351.6(2) pm

eindeutig indizierte Reflexe: 29

c = 548.38(9) pm

$\Delta_{\text{avg}}(2\theta)$: 0.005 °

β = 92.133(8) °

$\Delta_{\text{max}}(2\theta)$: 0.022 °

V = 808.9(3) 10⁶ pm³

Figure of Merit F(30): 110.8

T = 163(2) K

Auswertung des Pulverdiffraktogramms bis 2 θ = 47° (d > 195 pm)

N	2 θ (obs)	h	k	l	2 θ (calc)	obs-calc	Int.	d(obs)	d(calc)
1	13.101	0	2	0	13.090	0.011	3.3	6.7521	6.7581
2	16.154	0	0	1	16.161	-0.007	2.4	5.4825	5.4800
3	16.229	2	0	0	16.230	-0.001	11.7	5.4572	5.4570
4	19.007	-1	1	1	19.003	0.004	15	4.6654	4.6664
5	19.522	1	1	1	19.516	0.006	52.4	4.5434	4.5448
6	20.836	0	2	1	20.853	-0.017	24.3	4.2599	4.2565
7	20.905	2	2	0	20.906	-0.001	100.0	4.2459	4.2457
8	21.311	1	3	0	21.319	-0.008	5.7	4.1659	4.1645
9	22.548	-2	0	1	22.544	0.004	53.8	3.9401	3.9408
10	23.420	2	0	1	23.411	0.009	15.9	3.7954	3.7968
11	25.334	3	1	0	25.333	0.001	17.1	3.5128	3.5130
12	26.157	-2	2	1	26.156	0.001	2.1	3.4041	3.4043
13	26.358	0	4	0	26.355	0.003	4.8	3.3786	3.3790
14	26.680	-1	3	1	26.679	0.001	19.0	3.3386	3.3386
15	26.908	2	2	1	26.913	-0.005	2.1	3.3108	3.3102
16	29.689	-3	1	1	29.686	0.003	1.5	3.0067	3.0070
17	30.695	3	1	1	30.696	-0.001	11.8	2.9104	2.9103
18	34.065	-1	1	2	34.063	0.002	10.1	2.6298	2.6300
19	34.662	1	1	2	34.662	0.000	12.7	2.5858	2.5858
20	34.945	-2	4	1	34.950	-0.005	2.0	2.5656	2.5652
21	35.233	-3	3	1	35.236	-0.003	1.9	2.5452	2.5450
22	36.098	-2	0	2	36.100	-0.002	4.6	2.4862	2.4860
		3	3	1	36.106	-0.008			2.4856
23	36.190	-4	0	1	36.198	-0.008	3.3	2.4801	2.4796
24	37.851	-1	5	1	37.852	-0.001	1.2	2.3750	2.3749
25	39.629	2	2	2	39.629	-0.000	2.8	2.2724	2.2724
26	39.994	0	6	0	39.991	0.003	6.3	2.2526	2.2527
27	41.891	5	1	0	41.89	0.001	4.3	2.1548	2.1549
28	42.523	3	1	2	42.531	-0.008	1.1	2.1243	2.1238
		4	4	0	42.552	-0.029			2.1228
29	43.402	0	6	1	43.396	0.006	5.1	2.0832	2.0835
		2	6	0	43.423	-0.021			2.0822
30	44.555	-3	5	1	44.533	0.022	5.8	2.0320	2.0329
		-5	1	1	44.578	-0.023			2.031
31	45.323	-4	4	1	45.328	-0.005	1.6	1.9993	1.9991
32	46.029	-4	0	2	46.025	0.004	1.8	1.9702	1.9704
33	46.395	-2	6	1	46.391	0.004	3.5	1.9556	1.9557

Gitterparameterverfeinerung von Cs₂TeOF₄

Raumgruppe: Cmc₂m (63)

a = 669.5(1) pm

Anzahl eindeutig indizierter Reflexe: 36

b = 1464.0(2) pm

2 θ -Nullpunkt: -0.037(5) °

c = 717.09(7) pm

$\Delta_{\text{avg}}(2\theta) = 0.011$ °

V = 702.9(2)10⁶ pm³

$\Delta_{\text{max}}(2\theta) = 0.030$ °

T = 293(2) K

Figure of Merit F(30) = 27.5

Auswertung des Pulverdiffraktogramms von Cs₂TeOF₄ bis 2 θ = 86 ° (CuK α ₁, d > 113 pm)

N	2 θ (obs)	h	k	l	2 θ (calc)	obs-calc	Int.	d(obs)	d(calc)
1	17.277	0	2	1	17.297	-0.020	2.5	5.1285	5.1226
2	22.517	1	3	0	22.528	-0.010	9.7	3.9454	3.9436
3	24.814	0	0	2	24.812	0.002	26.1	3.5852	3.5854
4	25.755	1	3	1	25.761	-0.006	100.0	3.4564	3.4556
5	26.606	2	0	0	26.607	-0.002	20.4	3.3477	3.3475
6	27.350	0	4	1	27.335	0.015	1.6	3.2583	3.2600
7	27.684	0	2	2	27.682	0.002	1.8	3.2197	3.2199
8	28.850	1	1	2	28.875	-0.025	1.0	3.0922	3.0895
9	33.765	1	3	2	33.759	0.006	4.4	2.6525	2.6529
10	36.731	2	0	2	36.699	0.032	38.9	2.4448	2.4468
11	36.825	0	6	0	36.805	0.020	5.9	2.4388	2.4401
12	38.520	2	4	1	38.516	0.004	1.2	2.3353	2.3355
13	38.962	0	6	1	38.958	0.004	8.3	2.3098	2.3100
14	44.283	1	3	3	44.276	0.008	16.8	2.0438	2.0441
15	44.607	3	3	0	44.611	-0.005	2.0	2.0297	2.0295
16	44.905	0	6	2	44.898	0.008	6.9	2.0169	2.0172
17	46.000	2	6	0	45.990	0.009	5.3	1.9714	1.9718
18	46.471	3	3	1	46.464	0.007	14.3	1.9525	1.9528
19	47.809	2	6	1	47.802	0.008	4.4	1.9010	1.9013
20	50.910	0	0	4	50.895	0.016	3.8	1.7922	1.7927
21	51.726	3	3	2	51.715	0.011	1.5	1.7658	1.7662
22	52.960	2	6	2	52.953	0.007	8.6	1.7276	1.7278
23	53.619	0	6	3	53.631	-0.012	1.0	1.7079	1.7075
24	54.819	4	0	0	54.803	0.016	3.5	1.6733	1.6737
25	56.307	1	3	4	56.328	-0.021	1.3	1.6326	1.6320
26	58.347	1	9	0	58.328	0.019	7.8	1.5802	1.5807
		2	0	4	58.342	0.005			1.5804
27	59.756	3	3	3	59.723	0.033	8.0	1.5463	1.5471
28	60.866	2	6	3	60.852	0.014	2.8	1.5207	1.5211
29	61.069	4	0	2	61.048	0.021	2.8	1.5162	1.5166
30	64.388	1	9	2	64.358	0.030	5.3	1.4458	1.4464
31	67.864	4	6	0	67.848	0.017	1.3	1.3799	1.3802
32	69.293	0	10	2	69.266	0.027	1.5	1.3549	1.3554
		4	6	1	69.268	0.025			1.3554
33	69.715	1	3	5	69.712	0.003	3.0	1.3478	1.3478
		4	2	3	69.724	-0.009			1.3476
34	71.013	2	6	4	71.003	0.010	2.3	1.3263	1.3265

N	2 θ (obs)	h	k	l	2 θ (calc)	obs-calc	Int.	d(obs)	d(calc)
35	71.511	2	10	1	71.497	0.014	1.6	1.3183	1.3185
			1	9	3	71.497			0.014
36	73.124	3	9	1	73.132	-0.007	1.2	1.2931	1.2930
37	73.456	4	6	2	73.456	0.000	2.0	1.2881	1.2881
38	74.635	5	3	1	74.621	0.013	2.7	1.2706	1.2708
39	77.226	3	9	2	77.236	-0.009	1.9	1.2343	1.2342
40	78.074	4	0	4	78.046	0.028	1.2	1.2230	1.2234
				1	12	1			79.651
41	79.665	3	1	5	79.675	-0.011			1.2024
				1	9	4			81.036
42	81.035	1	9	4	81.036	-0.001	1.1	1.1857	1.1856
43	82.286	3	3	5	82.245	0.041	1.3	1.1708	1.1713
44	85.377	0	4	6	85.377	-0.001	1.3	1.1361	1.1361
				5	3	3			85.379
45	85.779	2	12	1	85.771	0.009	1.4	1.1318	1.1319

Gitterparameterverfeinerung von K_2TeOF_4 (Cs_2TeOF_4 -Subzelle)

Raumgruppe: Cmcm (63)

a = 629.5(1) pm

Anzahl eindeutig indizierter Reflexe: 44

b = 1398.1(2) pm

Anzahl nicht ind. Refl. (* * *): 21 ($I_{\max} = 4.5$)

c = 650.95(9) pm

2θ -Nullpunkt: $-0.008(6)^\circ$

V = 572.9(2) 10^6 pm³

$\Delta_{\text{avg}}(2\theta) = 0.009^\circ$

T = 293(2) K

$\Delta_{\text{max}}(2\theta) = 0.026^\circ$

Figure of Merit F(30) = 74.4

Auswertung des Pulverdiffraktogramms von K_2TeOF_4 bis $2\theta = 69^\circ$ ($CuK\alpha_1$, $d > 136$ pm)

N	$2\theta(\text{obs})$	h	k	l	$2\theta(\text{calc})$	obs-calc	Int.	d(obs)	d(calc)
1	12.677	0	2	0	12.653	0.024	0.9	6.9774	6.9906
2	15.424	1	1	0	15.424	-0.001	25.3	5.7403	5.7402
3	18.615	0	2	1	18.611	0.005	38.3	4.7627	4.7639
4	20.611	1	1	1	20.613	-0.002	25.0	4.3057	4.3053
5	23.735	1	3	0	23.735	0.000	7.5	3.7456	3.7457
6	25.459	0	4	0	25.463	-0.004	17.3	3.4958	3.4953
7	27.443	1	3	1	27.451	-0.008	100.0	3.2474	3.2466
8	28.117	*	*	*			2.9	3.1711	
9	28.322	2	0	0	28.331	-0.009	12.9	3.1486	3.1476
10	28.982	0	4	1	28.972	0.010	0.8	3.0784	3.0794
11	31.584	1	1	2	31.575	0.010	3.9	2.8304	2.8313
12	32.156	*	*	*			0.7	2.7814	
13	32.752	*	*	*			0.9	2.7322	
14	34.110	2	2	1	34.113	-0.003	6.7	2.6264	2.6262
15	34.393	*	*	*			0.4	2.6054	
16	35.080	1	5	0	35.087	-0.007	6.0	2.5560	2.5555
17	35.297	*	*	*			0.8	2.5407	
18	36.519	1	3	2	36.545	-0.026	1.9	2.4585	2.4568
19	36.764	*	*	*			0.5	2.4427	
20	37.200	*	*	*			0.2	2.4151	
21	37.775	1	5	1	37.789	-0.014	0.6	2.3796	2.3787
22	38.598	0	6	0	38.607	-0.009	14.4	2.3307	2.3302
23	39.806	2	0	2	39.808	-0.003	25.4	2.2628	2.2626
24	41.109	0	6	1	41.111	-0.002	3.0	2.1940	2.1939
25	41.672	*	*	*			0.8	2.1656	
26	42.156	*	*	*			0.5	2.1419	
27	43.581	3	1	0	43.579	0.001	1.6	2.0751	2.0752
28	43.848	*	*	*			0.5	2.0630	
29	44.617	1	1	3	44.608	0.009	2.3	2.0293	2.0297
30	45.069	1	5	2	45.069	0.000	3.1	2.0100	2.0100
31	45.836	3	1	1	45.860	-0.024	2.4	1.9781	1.9771
32	46.168	*	*	*			0.4	1.9646	
33	46.594	*	*	*			0.5	1.9477	
34	47.503	3	3	0	47.480	0.024	0.7	1.9125	1.9134
35	47.854	2	4	2	47.851	0.002	4.9	1.8993	1.8994

N	2 θ (obs)	h	k	l	2 θ (calc)	obs-calc	Int.	d(obs)	d(calc)
36	48.014	*	*	*			4.5	1.8933	
37	48.440	1	3	3	48.444	-0.004	10.4	1.8777	1.8775
38	48.599	2	6	0	48.573	0.026	4.9	1.8719	1.8728
39	48.943	*	*	*			0.8	1.8595	
40	49.329	*	*	*			1.2	1.8459	
41	49.611	3	3	1	49.621	-0.010	11.5	1.8361	1.8357
42	49.871	1	7	1	49.867	0.005	3.5	1.8271	1.8272
43	50.663	2	6	1	50.680	-0.016	1.6	1.8004	1.7998
44	52.258	3	1	2	52.237	0.021	2.7	1.7491	1.7498
45	52.849	2	2	3	52.852	-0.003	3.0	1.7309	1.7308
46	54.314	0	8	1	54.306	0.008	1.7	1.6877	1.6879
47	54.642	3	5	0	54.640	0.003	0.6	1.6783	1.6784
48	55.664	3	3	2	55.679	-0.015	0.7	1.6499	1.6495
49	56.451	*	*	*			1.5	1.6287	
50	56.656	2	6	2	56.658	-0.002	6.0	1.6233	1.6233
51	58.047	0	6	3	58.036	0.011	0.7	1.5877	1.5880
52	58.562	*	*	*			1.7	1.5750	
53	58.900	*	*	*			0.5	1.5667	
54	61.426	1	9	0	61.425	0.000	1.5	1.5082	1.5082
55	61.824	3	1	3	61.812	0.012	0.7	1.4995	1.4997
56	62.121	1	3	4	62.140	-0.019	2.1	1.4930	1.4926
57	62.341	*	*	*			1.3	1.4883	
58	62.903	*	*	*			0.4	1.4763	
59	63.232	1	9	1	63.237	-0.005	1.7	1.4694	1.4693
60	64.403	2	0	4	64.398	0.005	1.3	1.4455	1.4456
61	64.904	3	3	3	64.926	-0.021	3.1	1.4355	1.4351
		4	4	0	64.929	-0.025			1.4350
62	65.147	1	7	3	65.133	0.014	1.2	1.4308	1.4310
63	65.823	2	6	3	65.820	0.003	2.1	1.4177	1.4178
64	66.068	*	*	*			1.3	1.4130	
65	67.688	2	8	2	67.688	0.000	0.7	1.3831	1.3831
66	68.504	1	9	2	68.514	-0.009	1.8	1.3686	1.3684

Gitterparameterverfeinerung von Rb_2TeOF_4 (Cs_2TeOF_4 -Subzelle)

Raumgruppe: Cmcm (63)

a = 646.91(5) pm

Anzahl eindeutig indizierter Reflexe: 27

b = 1424.0(1) pm

Anzahl nicht ind. Refl. (* * *): 4 ($I_{\text{max}} = 4.3$)

c = 681.55(7) pm

2θ -Nullpunkt: $-0.006(3)^\circ$

V = 627.9(1) 10^6 pm^3

$\Delta_{\text{avg}}(2\theta) = 0.005^\circ$

T = 293(2) K

$\Delta_{\text{max}}(2\theta) = 0.017^\circ$

Figure of Merit F(28) = 69.1

Auswertung des Pulverdiffraktogramms von Rb_2TeOF_4 bis $2\theta = 69^\circ$ ($\text{CuK}\alpha_1$, $d > 136 \text{ pm}$)

N	$2\theta(\text{obs})$	h	k	l	$2\theta(\text{calc})$	obs-calc	Int.	d(obs)	d(calc)
1	15.035	1	1	0	15.030	0.005	3.6	5.8879	5.8898
2	18.007	0	2	1	18.002	0.005	11.0	4.9222	4.9234
3	19.910	1	1	1	19.908	0.002	6.2	4.4558	4.4563
4	23.225	1	3	0	23.223	0.002	7.9	3.8268	3.8270
5	24.992	0	4	0	24.992	0.000	4.9	3.5601	3.5601
6	26.129	0	0	2	26.129	0.001	19.2	3.4076	3.4077
7	26.693	1	3	1	26.693	0.000	100.0	3.3369	3.3369
8	27.550	2	0	0	27.554	-0.005	19.3	3.2351	3.2345
9	31.661	*	*	*			1.0	2.8238	
10	33.112	2	2	1	33.111	0.001	1.2	2.7033	2.7033
11	34.370	1	5	0	34.377	-0.007	1.5	2.6072	2.6066
12	35.232	1	3	2	35.236	-0.004	3.0	2.5453	2.5450
13	37.871	0	6	0	37.878	-0.006	11.7	2.3738	2.3734
14	38.340	2	0	2	38.337	0.004	26.7	2.3458	2.3460
15	40.201	0	6	1	40.202	-0.001	3.5	2.2414	2.2414
16	46.296	2	4	2	46.311	-0.014	3.5	1.9595	1.9589
17	46.463	1	3	3	46.446	0.017	12.1	1.9529	1.9535
18	46.661	*	*	*			4.3	1.9450	
19	47.472	2	6	0	47.476	-0.004	5.1	1.9137	1.9135
20	48.199	3	3	1	48.197	0.002	12.8	1.8865	1.8866
21	49.431	2	6	1	49.432	-0.001	2.0	1.8423	1.8423
22	50.703	2	2	3	50.711	-0.008	1.2	1.7990	1.7988
23	53.806	*	*	*		2.600	2.6	1.7024	
24	54.992	2	6	2	54.991	0.001	6.4	1.6685	1.6685
25	56.895	4	0	0	56.887	0.007	2.2	1.6171	1.6173
26	60.180	4	2	1	60.177	0.003	2.5	1.5364	1.5365
27	61.451	2	0	4	61.458	-0.007	2.1	1.5077	1.5075
28	61.834	1	9	1	61.831	0.003	1.9	1.4992	1.4993
29	62.473	3	3	3	62.472	0.001	3.7	1.4854	1.4854
30	63.592	*	*	*			2.9	1.4619	
31	66.718	0	8	3	66.701	0.017	1.5	1.4008	1.4012
		1	9	2	66.707	0.011			1.4010
32	70.385	4	6	0	70.390	-0.005	1.2	1.3366	1.3365

Gitterparameterverfeinerung von β -Rb₂TeO₂F₂

Raumgruppe: P2₁/c (14)

a = 803.0(2) pm

Anzahl eindeutig indizierter Reflexe: 45

b = 1892.6(4) pm

Anzahl nicht ind. Refl. (* * *): 8 (I_{max} = 1.6)

c = 1148.9(3) pm

2 θ -Nullpunkt: -0.002(6) °

b = 93.33(1)

$\Delta_{\text{avg}}(2\theta) = 0.010$ °

V = 1743.0(9) 10⁶ pm³

$\Delta_{\text{max}}(2\theta) = 0.029$ °

T = 293(2) K

Figure of Merit F(30) = 38.0

Auswertung des Pulverdiffraktogramms von β -Rb₂TeO₂F₂ bis 2 θ = 64 ° (CuK α ₁, d > 147 pm)

N	2 θ (obs)	h	k	l	2 θ (calc)	obs-calc	Int.	d(obs)	d(calc)
1	11.014	1	0	0	11.028	-0.014	0.7	8.0265	8.0162
2	15.448	0	0	2	15.439	0.009	2.6	5.7315	5.7346
3	16.011	0	3	1	16.021	-0.010	4.1	5.5310	5.5277
4	16.723	1	2	1	16.713	0.011	0.4	5.2970	5.3003
5	18.475	1	0	-2	18.478	-0.003	6.5	4.7986	4.7979
6	19.234	1	3	-1	19.232	0.002	8.7	4.6109	4.6114
7	19.517	1	0	2	19.534	-0.017	2.7	4.5447	4.5408
8	19.744	1	3	1	19.747	-0.003	11.1	4.4929	4.4922
9	22.157	2	0	0	22.161	-0.004	3.2	4.0088	4.0081
10	22.652	2	1	0	22.659	-0.007	2.2	3.9223	3.9211
11	23.044	2	0	-1	23.058	-0.014	1.1	3.8564	3.8541
12	23.292	1	3	-2	23.273	0.019	1.0	3.8159	3.8189
13	23.551	2	1	-1	23.538	0.013	0.9	3.7745	3.7766
14	24.116	2	2	0	24.094	0.023	1.7	3.6873	3.6907
		1	3	2	24.129	-0.013			3.6854
15	24.418	*	*	*			0.9	3.6424	
16	24.921	2	2	-1	24.925	-0.004	7.3	3.5700	3.5694
17	25.116	0	2	3	25.102	0.014	3.2	3.5428	3.5447
18	25.493	*	*	*			0.4	3.4912	
19	25.668	1	1	-3	25.640	0.027	0.7	3.4679	3.4715
20	26.006	1	5	0	26.011	-0.005	1.5	3.4235	3.4228
21	26.358	2	0	-2	26.357	0.001	1.5	3.3786	3.3787
		1	0	3	26.384	-0.026			3.3753
22	27.088	2	3	-1	27.090	-0.002	86.8	3.2892	3.2889
23	27.253	0	3	3	27.254	-0.001	100.0	3.2697	3.2696
24	27.867	2	0	2	27.866	0.001	46.5	3.1990	3.1991
25	28.271	0	6	0	28.269	0.002	63.6	3.1542	3.1544
		2	1	2	28.270	0.001			3.1543
26	29.879	2	4	-1	29.877	0.002	7.4	2.9880	2.9882
27	30.011	1	3	3	30.001	0.011	4.8	2.9751	2.9761
		0	4	3	30.026	-0.015			2.9737
28	30.556	2	4	1	30.560	-0.004	1.2	2.9233	2.9229
29	30.730	1	5	2	30.726	0.004	0.5	2.9072	2.9075
30	31.328	2	3	2	31.326	0.003	1.5	2.8530	2.8532
		2	0	-3	31.357	-0.029			2.8504

N	2 θ (obs)	h	k	l	2 θ (calc)	obs-calc	Int.	d(obs)	d(calc)
31	31.624	1	6	1	31.598	0.025	0.9	2.8270	2.8292
32	32.384	0	6	2	32.366	0.018	0.4	2.7623	2.7638
33	32.547	1	0	-4	32.521	0.025	1.6	2.7489	2.7510
		2	4	-2	32.538	0.009			2.7496
		1	4	3	32.560	-0.013			2.7478
34	32.721	*	*	*			0.5	2.7347	
35	33.291	0	5	3	33.282	0.009	0.8	2.6891	2.6898
		2	0	3	33.287	0.004			2.6894
36	33.698	*	*	*			0.4	2.6576	
37	34.019	0	7	1	34.041	-0.021	0.7	2.6332	2.6316
38	35.028	*	*	*			1.2	2.5597	
39	35.296	3	2	-1	35.312	-0.015	1.2	2.5408	2.5397
40	36.212	3	2	1	36.195	0.018	1.1	2.4786	2.4798
		2	6	0	36.210	0.002			2.4788
		3	0	-2	36.224	-0.012			2.4778
41	36.765	1	3	4	36.739	0.026	12.3	2.4426	2.4443
		2	5	2	36.754	0.011			2.4433
		2	4	-3	36.781	-0.016			2.4416
		2	6	-1	36.790	-0.025			2.4410
42	37.446	2	0	-4	37.459	-0.013	30.4	2.3997	2.3989
43	37.785	2	1	-4	37.770	0.015	1.7	2.3790	2.3799
		3	3	1	37.772	0.013			2.3798
		1	4	-4	37.797	-0.013			2.3782
44	38.159	1	7	-2	38.177	-0.017	0.6	2.3565	2.3555
45	38.848	0	8	1	38.836	0.012	0.6	2.3163	2.3170
46	39.094	3	4	-1	39.080	0.014	1.9	2.3023	2.3031
47	40.124	2	6	2	40.113	0.011	28.7	2.2455	2.2461
48	40.652	1	8	1	40.626	0.026	0.5	2.2176	2.2189
		3	3	2	40.634	0.018			2.2185
49	41.313	3	5	0	41.326	-0.013	0.7	2.1836	2.1830
50	41.672	*	*	*			0.8	2.1656	
51	42.027	1	7	-3	42.055	-0.028	0.7	2.1481	2.1468
52	42.577	1	8	-2	42.573	0.004	1.8	2.1217	2.1218
		0	6	4	42.575	0.002			2.1217
		3	3	-3	42.584	-0.007			2.1213
53	42.799	2	7	-2	42.802	-0.003	3.6	2.1112	2.1110
		1	3	-5	42.804	-0.005			2.1109
		1	7	3	42.819	-0.020			2.1102
54	43.816	2	7	2	43.805	0.012	5.6	2.0645	2.0650
		0	4	5	43.825	-0.009			2.0641
55	44.310	2	0	-5	44.308	0.002	0.6	2.0426	2.0427
56	44.880	*	*	*			1.6	2.0180	
57	45.079	3	5	2	45.100	-0.021	1.9	2.0096	2.0087
58	45.419	2	8	1	45.406	0.012	2.0	1.9953	1.9958
59	46.254	0	5	5	46.240	0.014	1.4	1.9612	1.9617
		2	7	-3	46.243	0.011			1.9616
		4	7	0	46.270	-0.016			1.9606
60	46.453	*	*	*			0.9	1.9532	
61	46.660	4	1	1	46.671	-0.011	1.0	1.9451	1.9446
		3	4	3	46.679	-0.019			1.9443
62	47.121	1	5	-5	47.104	0.017	5.8	1.9271	1.9278
		4	0	-2	47.122	-0.001			1.9271
		1	9	-2	47.149	-0.028			1.9260
63	47.448	4	2	1	47.449	-0.002	9.4	1.9146	1.9145

N	2θ(obs)	h	k	l	2θ(calc)	obs-calc	Int.	d(obs)	d(calc)
64	47.579	4	3	0	47.569	0.010	22.0	1.9096	1.9100
		2	6	-4	47.583	-0.004			1.9095
65	47.787	2	8	2	47.778	0.009	6.1	1.9018	1.9021
		0	1	6	47.785	0.002			1.9019
		4	3	-1	47.803	-0.016			1.9012
66	48.473	2	4	-5	48.502	-0.029	1.1	1.8765	1.8754
67	48.742	4	3	1	48.725	0.017	5.9	1.8668	1.8674
		0	10	1	48.725	0.017			1.8674
68	49.046	2	3	5	49.022	0.024	6.2	1.8559	1.8567
		0	6	5	49.066	-0.020			1.8552
69	49.324	2	9	-1	49.326	-0.002	9.3	1.8461	1.8460
		4	4	0	49.344	-0.020			1.8454
70	49.424	4	3	-2	49.412	0.012	15.9	1.8426	1.8430
		2	6	4	49.420	0.004			1.8427
		0	9	3	49.424	-0.001			1.8426
		1	10	0	49.441	-0.017			1.8420
71	50.007	1	10	-1	50.006	0.001	0.7	1.8224	1.8225
72	50.490	4	4	1	50.470	0.020	3.8	1.8061	1.8068
		1	9	-3	50.470	0.020			1.8068
		1	3	-6	50.510	-0.020			1.8055
73	50.775	0	10	2	50.757	0.018	2.8	1.7967	1.7973
		2	4	5	50.759	0.016			1.7972
74	51.236	3	7	2	51.218	0.019	1.0	1.7816	1.7822
75	51.839	1	3	6	51.834	0.005	2.0	1.7622	1.7624
		3	2	-5	51.865	-0.026			1.7614
76	53.003	4	1	3	52.986	0.017	1.5	1.7263	1.7268
77	53.312	4	5	-2	53.301	0.011	1.7	1.7170	1.7173
78	53.678	0	5	6	53.673	0.006	1.5	1.7061	1.7063
		4	2	3	53.696	-0.018			1.7056
79	53.955	2	10	-1	53.928	0.027	1.3	1.6980	1.6988
		3	5	4	53.941	0.014			1.6984
		4	4	-3	53.962	-0.007			1.6978
		3	6	-4	53.972	-0.017			1.6976
80	54.386	3	1	5	54.378	0.008	1.6	1.6856	1.6858
		4	6	-1	54.392	-0.006			1.6854
81	55.859	4	6	-2	55.863	-0.004	5.2	1.6446	1.6445
		3	9	-1	55.881	-0.022			1.6440
82	56.238	0	6	6	56.223	0.014	7.8	1.6344	1.6348
		3	3	5	56.225	0.012			1.6347
83	57.563	5	0	-1	57.534	0.029	1.1	1.5999	1.6006
		1	2	-7	57.539	0.024			1.6005
		2	5	-6	57.552	0.011			1.6002
		1	8	5	57.557	0.006			1.6000
		4	0	4	57.577	-0.014			1.5995
		3	0	-6	57.586	-0.023			1.5993
84	57.819	4	1	4	57.802	0.017	3.9	1.5934	1.5938
		3	4	5	57.809	0.010			1.5937
		3	1	-6	57.811	0.008			1.5936
85	58.506	3	2	-6	58.481	0.025	5.5	1.5763	1.5769
		2	10	-3	58.491	0.015			1.5767
		4	5	3	58.500	0.006			1.5765
		4	6	-3	58.529	-0.023			1.5758
86	58.808	4	7	-2	58.795	0.013	1.3	1.5690	1.5693
		0	11	3	58.806	0.002			1.5690

N	2 θ (obs)	h	k	l	2 θ (calc)	obs-calc	Int.	d(obs)	d(calc)
87	59.580	4	3	4	59.579	0.001	1.1	1.5505	1.5505
		3	3	-6	59.588	-0.008			1.5503
		0	9	5	59.595	-0.015			1.5501
88	59.949	2	5	6	59.965	-0.016	0.7	1.5418	1.5414
89	60.230	1	12	-1	60.203	0.028	0.9	1.5353	1.5359
90	61.082	5	1	2	61.059	0.023	1.3	1.5159	1.5164
		5	4	-1	61.067	0.015			1.5162
		2	11	2	61.108	-0.026			1.5153
		4	4	4	61.108	-0.026			1.5153
91	61.368	5	0	-3	61.339	0.030	4.4	1.5095	1.5101
		4	3	-5	61.368	0.000			1.5095
		4	7	-3	61.380	-0.012			1.5092
92	61.625	3	10	-2	61.614	0.011	7.0	1.5038	1.5041
		2	3	-7	61.623	0.002			1.5039
		0	5	7	61.633	-0.007			1.5036
93	63.060	4	5	4	63.042	0.018	1.9	1.4730	1.4734
		3	5	-6	63.051	0.009			1.4732
		2	11	-3	63.060	0.000			1.4730

Gitterparameterverfeinerung von α -Rb₂TeO₂F₂

Raumgruppe: P6₃/m (176)

a = 656.63(3) pm

Anzahl eindeutig indizierter Reflexe: 22

c = 810.24(4) pm

Anzahl nicht ind. Refl. (* * *): 3 (I_{max} = 1.2)

V = 302.54(3) 10⁶ pm³

2 θ -Nullpunkt: -0.026(2) °

T = 493(2) K

$\Delta_{\text{avg}}(2\theta) = 0.002$ °

$\Delta_{\text{max}}(2\theta) = 0.008$ °

Figure of Merit F(22) = 169.0

Auswertung des Pulverdiffraktogramms von α -Rb₂TeO₂F₂ bis 2 θ = 77 ° (CuK α ₁, d > 124 pm)

N	2 θ (obs)	h	k	l	2 θ (calc)	obs-calc	Int.	d(obs)	d(calc)
1	15.564	1	0	0	15.570	-0.006	4.3	5.6887	5.6866
2	19.051	1	0	1	19.052	0.000	23.9	4.6546	4.6546
3	21.918	0	0	2	21.922	-0.004	3.2	4.0519	4.0512
4	27.002	1	0	2	27.001	0.000	100.0	3.2995	3.2995
5	27.139	1	1	0	27.139	0.001	96.5	3.2831	3.2832
6	31.432	2	0	0	31.438	-0.006	1.7	2.8438	2.8433
7	36.816	1	0	3	36.812	0.004	5.4	2.4394	2.4396
8	38.660	2	0	2	38.657	0.003	38.9	2.3271	2.3273
9	43.349	1	1	3	43.347	0.003	2.7	2.0856	2.0858
10	43.536	2	1	1	43.528	0.008	3.1	2.0771	2.0775
11	47.617	1	0	4	47.618	0.000	12.2	1.9082	1.9082
12	47.875	2	1	2	47.871	0.005	24.0	1.8985	1.8987
13	47.957	3	0	0	47.955	0.002	12.1	1.8955	1.8955
14	54.520	2	1	3	54.520	0.000	1.0	1.6818	1.6818
15	55.668	2	0	4	55.669	0.000	6.8	1.6498	1.6498
16	55.970	2	2	0	55.970	0.000	7.3	1.6416	1.6416
17	59.502	*	*	*			0.8	1.5523	
18	59.679	3	1	1	59.679	0.000	1.1	1.5481	1.5481
19	63.007	2	1	4	63.007	0.000	5.9	1.4741	1.4741
20	63.218	3	1	2	63.217	0.002	6.3	1.4697	1.4697
21	68.675	*	*	*			1.2	1.3656	
22	70.086	4	0	2	70.091	-0.006	1.4	1.3415	1.3414
23	75.454	*	*	*			0.9	1.2589	
24	76.163	1	1	6	76.164	-0.001	1.9	1.2489	1.2489
25	76.483	3	1	4	76.485	-0.003	2.8	1.2445	1.2444
26	76.707	3	2	2	76.678	0.029	4.4	1.2414	1.2418
		4	1	0	76.742	-0.035			1.2409

Gitterparameterverfeinerung von β -Cs₂TeO₂F₂

Raumgruppe: P2₁/c (14)

a = 827.9(4) pm

Anzahl eindeutig indizierter Reflexe: 12

b = 1980.9(8) pm

Anzahl nicht ind. Refl (* * *): 2 (I_{max} = 5.9)

c = 1194.3(7) pm

2 θ -Nullpunkt: 0.01(2) °

β = 93.43(3) °

$\Delta_{\text{avg}}(2\theta) = 0.009$ °

V = 1955(2) 10⁶ pm³

$\Delta_{\text{max}}(2\theta) = 0.049$ °

T = 293(2) K

Figure of Merit F(30) = 6.4

Auswertung des Pulverdiffraktogramms von β -Cs₂TeO₂F₂ bis 2 θ = 86 ° (CuK α ₁, d > 113 pm)

N	2 θ (obs)	h	k	l	2 θ (calc)	obs-calc	Int.	d(obs)	d(calc)
1	23.189	2	0	1	23.182	0.008	0.9	3.8326	3.8339
		1	3	2	23.201	-0.012			3.8307
2	24.094	2	2	-1	24.088	0.006	2.9	3.6907	3.6917
3	26.135	0	3	3	26.150	-0.015	100.0	3.4069	3.4049
4	26.931	2	0	2	26.958	-0.028	29.8	3.3080	3.3047
5	27.009	0	6	0	26.984	0.025	18.0	3.2986	3.3016
		1	2	3	26.993	0.017			3.3006
		0	5	2	27.001	0.008			3.2996
		2	2	-2	27.032	-0.023			3.2959
6	27.338	2	1	2	27.338	0.000	5.1	3.2597	3.2597
7	28.770	2	4	-1	28.761	0.008	3.0	3.1006	3.1015
8	28.892	1	3	3	28.843	0.049	1.5	3.0878	3.0929
9	30.218	2	3	2	30.218	0.001	1.3	2.9552	2.9553
		2	0	-3	30.233	-0.015			2.9538
		1	6	1	30.235	-0.017			2.9536
10	32.479	2	1	3	32.468	0.011	1.2	2.7545	2.7554
		2	5	1	32.472	0.008			2.7551
		3	0	0	32.477	0.002			2.7546
		0	7	1	32.492	-0.013			2.7534
11	34.160	1	3	-4	34.149	0.011	0.6	2.6227	2.6235
		1	5	3	34.151	0.009			2.6233
		1	7	-1	34.154	0.006			2.6231
		3	2	-1	34.160	0.000			2.6227
		2	5	-2	34.183	-0.023			2.6210
12	35.320	2	6	-1	35.299	0.022	4.2	2.5391	2.5406
		1	3	4	35.307	0.013			2.5400
		0	6	3	35.315	0.006			2.5395
		3	1	-2	35.332	-0.011			2.5383
		2	5	2	35.340	-0.020			2.5378
13	36.051	2	0	-4	36.058	-0.007	15.3	2.4893	2.4888
14	38.492	2	6	2	38.513	-0.021	16.6	2.3369	2.3357

N	2θ(obs)	h	k	l	2θ(calc)	obs-calc	Int.	d(obs)	d(calc)
15	40.976	3	5	1	40.946	0.030	0.5	2.2008	2.2023
		2	6	-3	40.965	0.011			2.2014
		0	9	0	40.971	0.005			2.2010
		1	7	3	40.977	-0.001			2.2008
		2	7	-2	41.004	-0.028			2.1994
16	41.976	3	2	3	41.977	-0.001	1.6	2.1506	2.1506
		3	5	-2	41.992	-0.016			2.1499
		2	7	2	41.999	-0.023			2.1495
17	45.588	4	0	-2	45.567	0.022	19.1	1.9883	1.9892
		3	3	-4	45.567	0.021			1.9891
		2	6	-4	45.609	-0.021			1.9874
18	45.837	4	1	-2	45.809	0.029	3.6	1.9780	1.9792
		0	1	6	45.860	-0.023			1.9771
19	45.968	3	7	0	45.939	0.029	4.1	1.9727	1.9739
		2	2	5	45.951	0.017			1.9734
		1	7	4	45.965	0.003			1.9728
		4	3	0	45.993	-0.025			1.9717
20	47.096	3	2	4	47.106	-0.010	19.5	1.9281	1.9277
		4	3	1	47.107	-0.010			1.9277
21	47.197	*	*	*			5.9	1.9242	
22	47.696	1	0	6	47.669	0.027	0.8	1.9052	1.9062
		1	10	-1	47.678	0.018			1.9059
		0	8	4	47.711	-0.015			1.9046
		4	3	-2	47.712	-0.016			1.9046
23	48.403	0	10	2	48.380	0.023	0.7	1.8790	1.8799
		4	0	-3	48.387	0.016			1.8796
24	48.757	4	4	1	48.741	0.016	3.4	1.8662	1.8668
		2	4	5	48.778	-0.021			1.8655
25	49.749	2	9	2	49.731	0.018	0.7	1.8313	1.8319
		4	5	0	49.733	0.016			1.8319
		1	3	6	49.744	0.005			1.8315
		3	8	-1	49.758	-0.009			1.8310
26	51.077	4	4	2	51.048	0.029	0.5	1.7867	1.7877
		2	10	0	51.092	-0.015			1.7863
27	51.360	4	5	-2	51.356	0.004	2.2	1.7776	1.7777
28	53.760	4	6	-2	53.757	0.002	10.5	1.7037	1.7038
		0	0	7	53.780	-0.020			1.7032
29	55.534	3	1	-6	55.534	0.000	2.9	1.6534	1.6534
		5	0	0	55.559	-0.025			1.6528
30	55.777	5	1	0	55.768	0.008	2.6	1.6468	1.6470
		4	1	4	55.783	-0.007			1.6466
31	56.470	1	10	-4	56.470	0.000	1.5	1.6282	1.6282
		5	2	-1	56.474	-0.004			1.6281
32	57.420	2	1	-7	57.418	0.002	0.7	1.6035	1.6036
		5	3	0	57.429	-0.009			1.6033
		2	6	-6	57.430	-0.011			1.6033
		4	3	4	57.444	-0.024			1.6029
33	59.018	1	4	7	58.999	0.019	11.0	1.5639	1.5643
		4	3	-5	59.016	0.002			1.5639
		5	1	2	59.019	-0.001			1.5638
		2	3	-7	59.048	-0.030			1.5631
34	60.663	5	5	0	60.662	0.001	1.6	1.5253	1.5254
		3	3	6	60.665	-0.003			1.5253
		4	5	4	60.676	-0.014			1.5250
		2	12	-1	60.690	-0.027			1.5247

N	2 θ (obs)	h	k	l	2 θ (calc)	obs-calc	Int.	d(obs)	d(calc)
35	62.403	5	4	-3	62.379	0.025	4.3	1.4869	1.4874
		4	7	-4	62.405	-0.002			1.4869
		3	8	-5	62.424	-0.021			1.4865
		4	9	1	62.426	-0.022			1.4864
36	62.813	4	3	5	62.792	0.021	3.4	1.4782	1.4787
		1	1	-8	62.821	-0.008			1.4780
		5	2	3	62.823	-0.011			1.4780
		5	6	0	62.826	-0.013			1.4779
		4	6	4	62.840	-0.027			1.4776
37	64.208	1	7	-7	64.189	0.019	10.9	1.4494	1.4498
		1	13	2	64.198	0.010			1.4496
38	64.413	4	9	2	64.400	0.013	7.1	1.4453	1.4456
39	64.634	4	3	-6	64.614	0.021	5.4	1.4409	1.4413
		2	12	-3	64.627	0.007			1.4410
		1	9	6	64.630	0.004			1.4410
40	64.892	1	2	8	64.870	0.022	3.0	1.4358	1.4362
41	65.317	4	8	-4	65.301	0.017	0.9	1.4275	1.4278
		5	7	0	65.331	-0.014			1.4272
		0	4	8	65.338	-0.020			1.4271
		4	7	4	65.345	-0.027			1.4269
42	66.049	*	*	*			1.0		1.4134
43	66.993	5	2	4	66.977	0.016	0.5	1.3958	1.3960
44	68.022	6	0	-1	67.994	0.028	3.2	1.3771	1.3776
		4	10	2	67.998	0.024			1.3775
		6	0	0	68.012	0.010			1.3773
		0	14	2	68.046	-0.024			1.3767
		1	10	6	68.223	0.017			2.0
45	68.239	5	8	-1	68.231	0.008	2.0	1.3733	1.3734
		2	4	-8	68.236	0.004			1.3733
		6	3	-3	72.665	0.020			6.1
46	72.684	2	5	8	72.692	-0.007	6.1	1.2998	1.2997
		2	13	-4	72.703	-0.018			1.2996
		3	1	8	74.235	0.021			0.7
47	74.256	1	15	-2	74.237	0.019	0.7	1.2762	1.2765
		2	14	-3	74.262	-0.006			1.2761
		3	8	-7	74.266	-0.010			1.2760
		2	7	-8	74.277	-0.021			1.2759
		1	4	-9	74.281	-0.026			1.2758
		6	6	-1	74.584	0.027			3.6
48	74.611	6	6	0	74.601	0.010	3.6	1.2710	1.2711
		6	2	3	74.855	0.012			1.3
49	74.866	1	10	7	74.869	-0.003	1.3	1.2673	1.2672
		3	11	5	75.679	0.028			2.6
50	75.707	3	14	-1	75.710	-0.003	2.6	1.2553	1.2552
		2	11	6	75.716	-0.010			1.2552
		3	14	-2	76.932	0.026			2.2
51	76.958	0	16	0	76.950	0.008	2.2	1.2380	1.2381
		2	8	-8	76.960	-0.002			1.2379
		2	1	9	76.981	-0.023			1.2377
		6	5	4	82.491	0.006			0.9
52	82.497	3	5	-9	82.497	0.001	0.9	1.1683	1.1683
		1	1	10	82.513	-0.016			1.1681
		6	8	2	82.519	-0.022			1.1681
		0	8	9	82.520	-0.023			1.1680
		5	12	0	82.526	-0.028			1.1680
		7	0	1	82.526	-0.029			1.1680

N	2 θ (obs)	h	k	l	2 θ (calc)	obs-calc	Int.	d(obs)	d(calc)
53	82.791	0	17	0	82.761	0.030	1.8	1.1649	1.1653
		1	8	-9	82.776	0.015			1.1651
		6	0	-6	82.781	0.010			1.1650
		3	1	9	82.794	-0.003			1.1649
		6	7	3	82.809	-0.018			1.1647
		54	85.414	6	9	-3			85.399
2	7	9	85.405	0.009	1.1358				
3	4	9	85.407	0.007	1.1358				
6	8	3	85.422	-0.009	1.1356				
0	13	7	85.423	-0.009	1.1356				

Gitterparameterverfeinerung von KTeO_2F

Raumgruppe: $P2_1/n$ (14)

$a = 1177.8(2)$ pm

Anzahl eindeutig indizierter Reflexe: 85

$b = 1499.0(3)$ pm

2θ -Nullpunkt: $-0.021(5)^\circ$

$c = 619.5(1)$ pm

$\Delta_{\text{avg}}(2\theta) = 0.011^\circ$

$\beta = 94.11(1)^\circ$

$\Delta_{\text{max}}(2\theta) = 0.040^\circ$

$V = 1090.9(5) 10^6 \text{ pm}^3$

Figure of Merit $F(30) = 91.5$

Auswertung des Pulverdiffraktogramms von KTeO_2F bis $2\theta = 56^\circ$ ($\text{CuK}\alpha_1$, $d > 164$ pm)

N	$2\theta(\text{obs})$	h	k	l	$2\theta(\text{calc})$	obs-calc	Int.	d(obs)	d(calc)
1	9.565	1	1	0	9.557	0.008	19.7	9.2393	9.2466
2	11.803	0	2	0	11.798	0.005	15.0	7.4917	7.4950
3	14.012	1	2	0	14.005	0.007	20.6	6.3155	6.3186
4	15.077	2	0	0	15.071	0.006	18.8	5.8717	5.8740
5	15.493	0	1	1	15.499	-0.006	9.6	5.7150	5.7126
6	15.709	-1	0	1	15.707	0.002	4.2	5.6369	5.6375
7	16.186	2	1	0	16.194	-0.008	1.1	5.4718	5.4691
8	16.664	1	0	1	16.669	-0.005	8.6	5.3158	5.3141
9	16.784	-1	1	1	16.788	-0.004	10.7	5.2780	5.2767
10	18.624	0	2	1	18.596	0.028	0.4	4.7605	4.7676
11	19.196	2	2	0	19.182	0.015	0.7	4.6198	4.6233
12	19.301	1	3	0	19.288	0.013	1.6	4.5950	4.5981
13	19.684	-1	2	1	19.689	-0.005	12.5	4.5065	4.5053
14	20.469	1	2	1	20.471	-0.002	7.4	4.3354	4.3350
15	20.942	-2	1	1	20.945	-0.003	59.3	4.2386	4.2379
16	22.395	2	1	1	22.398	-0.004	16.4	3.9668	3.9661
17	22.857	0	3	1	22.871	-0.014	1.3	3.8876	3.8853
18	23.359	-2	2	1	23.353	0.006	14.3	3.8052	3.8061
		2	3	0	23.354	0.005			3.8059
19	23.727	0	4	0	23.723	0.004	3.5	3.7470	3.7475
20	24.427	1	3	1	24.433	-0.007	2.1	3.6412	3.6402
21	24.918	1	4	0	24.920	-0.002	2.2	3.5705	3.5703
22	25.649	3	2	0	25.646	0.004	32.7	3.4703	3.4708
23	26.024	-3	0	1	26.031	-0.007	10.6	3.4212	3.4203
24	26.708	-3	1	1	26.712	-0.005	32.6	3.3351	3.3346
25	26.942	-2	3	1	26.916	0.026	0.4	3.3067	3.3098
26	27.813	3	0	1	27.809	0.003	100.0	3.2051	3.2055
		0	4	1	27.820	-0.008			3.2042
27	28.117	2	3	1	28.078	0.039	1.8	3.1711	3.1754
28	28.232	2	4	0	28.224	0.008	3.3	3.1585	3.1593
29	28.439	3	1	1	28.451	-0.012	11.1	3.1359	3.1346
30	28.662	-3	2	1	28.666	-0.005	27.7	3.1121	3.1116
31	28.853	0	0	2	28.876	-0.023	51.3	3.0919	3.0894
32	28.941	3	3	0	28.945	-0.005	18.8	3.0827	3.0822
33	29.141	1	4	1	29.135	0.006	0.5	3.0620	3.0626
34	30.296	3	2	1	30.302	-0.006	36.5	2.9478	2.9473
35	30.419	4	0	0	30.410	0.009	0.5	2.9362	2.9370

N	2θ(obs)	h	k	l	2θ(calc)	obs-calc	Int.	d(obs)	d(calc)
36	30.755	1	5	0	30.754	0.000	2.1	2.9049	2.9049
37	30.991	4	1	0	31.003	-0.012	4.1	2.8833	2.8822
		1	1	2	31.007	-0.016			2.8818
38	31.262	-2	4	1	31.273	-0.011	4.8	2.8589	2.8579
		0	2	2	31.291	-0.029			2.8563
39	31.698	-3	3	1	31.677	0.021	3.2	2.8205	2.8224
		-2	0	2	31.719	-0.021			2.8187
		-1	2	2	31.720	-0.022			2.8186
40	32.286	-2	1	2	32.290	-0.003	12.4	2.7705	2.7702
		2	4	1	32.292	-0.006			2.7700
41	32.712	4	2	0	32.723	-0.011	1.5	2.7354	2.7345
		1	2	2	32.727	-0.015			2.7342
42	33.061	3	4	0	33.059	0.003	4.6	2.7073	2.7075
43	33.328	-4	1	1	33.340	-0.012	0.6	2.6863	2.6853
44	33.530	2	5	0	33.533	-0.003	2.3	2.6705	2.6703
45	33.686	2	0	2	33.705	-0.019	1.7	2.6585	2.6570
46	33.923	-2	2	2	33.951	-0.028	2.8	2.6405	2.6383
47	34.313	1	5	1	34.316	-0.003	2.8	2.6114	2.6111
48	34.468	-1	3	2	34.491	-0.023	3.4	2.5999	2.5983
49	34.954	-4	2	1	34.957	-0.003	1.6	2.5649	2.5647
50	35.412	4	3	0	35.423	-0.011	5.3	2.5328	2.5320
		1	3	2	35.427	-0.015			2.5317
51	35.486	-3	4	1	35.506	-0.020	3.5	2.5276	2.5263
52	35.916	0	6	0	35.917	0.000	0.6	2.4984	2.4983
53	36.168	-2	5	1	36.179	-0.012	7.1	2.4815	2.4808
		-3	1	2	36.191	-0.024			2.4800
54	36.551	-2	3	2	36.572	-0.021	2.2	2.4564	2.4550
55	36.861	3	4	1	36.870	-0.008	1.0	2.4364	2.4359
56	37.073	2	5	1	37.079	-0.006	3.6	2.4230	2.4226
57	37.510	-4	3	1	37.517	-0.007	3.0	2.3958	2.3954
58	37.678	-3	2	2	37.702	-0.024	13.8	2.3855	2.3840
		0	4	2	37.705	-0.028			2.3838
59	37.754	3	5	0	37.760	-0.006	11.3	2.3809	2.3805
60	38.073	-1	4	2	38.071	0.003	0.5	2.3616	2.3618
61	38.299	2	3	2	38.337	-0.038	0.5	2.3482	2.3460
62	38.772	5	1	0	38.762	0.010	4.6	2.3207	2.3213
63	38.844	3	1	2	38.835	0.008	6.0	2.3165	2.3170
		0	6	1	38.850	-0.007			2.3162
64	39.234	4	3	1	39.246	-0.011	2.6	2.2944	2.2937
65	39.410	-1	6	1	39.418	-0.008	1.0	2.2846	2.2841
66	39.828	1	6	1	39.839	-0.012	2.6	2.2616	2.2609
67	39.951	-3	5	1	39.958	-0.006	1.0	2.2548	2.2545
68	40.089	-3	3	2	40.111	-0.022	15.3	2.2474	2.2462
69	40.240	3	2	2	40.261	-0.021	9.5	2.2393	2.2382
70	40.486	-5	1	1	40.502	-0.017	1.8	2.2263	2.2254
71	40.820	-4	0	2	40.815	0.005	0.7	2.2088	2.2091
72	41.193	3	5	1	41.195	-0.002	1.7	2.1897	2.1896
73	41.283	-4	1	2	41.276	0.008	0.8	2.1851	2.1855
74	41.930	0	5	2	41.958	-0.029	3.1	2.1529	2.1515
75	42.275	-1	5	2	42.293	-0.017	2.0	2.1361	2.1353
		2	6	1	42.293	-0.018			2.1352
76	42.506	5	3	0	42.481	0.025	13.8	2.1250	2.1262
		4	4	1	42.483	0.023			2.1261
		5	1	1	42.526	-0.021			2.1241

N	2 θ (obs)	h	k	l	2 θ (calc)	obs-calc	Int.	d(obs)	d(calc)
77	42.900	1	7	0	42.894	0.006	18.5	2.1065	2.1067
		3	6	0	42.905	-0.005			2.1062
78	43.085	4	5	0	43.081	0.004	2.2	2.0978	2.0980
		1	5	2	43.084	0.000			2.0979
79	43.279	-3	4	2	43.295	-0.016	1.0	2.0888	2.0881
80	43.851	5	2	1	43.853	-0.002	1.9	2.0629	2.0628
81	44.055	-1	0	3	44.055	0.000	6.6	2.0539	2.0539
		-2	5	2	44.061	-0.006			2.0536
82	44.414	4	1	2	44.432	-0.018	1.9	2.0381	2.0373
83	44.760	0	7	1	44.755	0.006	0.9	2.0231	2.0234
84	44.879	-4	5	1	44.873	0.006	5.2	2.0180	2.0183
		-3	6	1	44.893	-0.014			2.0174
85	45.022	2	7	0	45.023	-0.001	3.3	2.0120	2.0119
86	45.161	1	0	3	45.201	-0.040	1.1	2.0061	2.0044
87	45.241	-1	7	1	45.261	-0.020	1.1	2.0027	2.0019
88	45.582	2	5	2	45.583	-0.001	6.8	1.9885	1.9885
		3	4	2	45.595	-0.013			1.9880
89	45.706	4	2	2	45.715	-0.009	2.8	1.9834	1.9831
90	45.977	5	3	1	45.996	-0.019	9.8	1.9724	1.9716
		-2	1	3	46.003	-0.026			1.9713
91	46.333	6	0	0	46.334	-0.001	0.9	1.9580	1.9580
92	46.713	0	6	2	46.722	-0.009	3.4	1.9430	1.9426
		6	1	0	46.751	-0.038			1.9415
93	46.762	0	6	2	46.722	0.040	1.5	1.9411	1.9426
		6	1	0	46.751	0.011		1.9415	1.9415
94	47.005	-1	6	2	47.029	-0.025	0.9	1.9316	1.9306
95	47.109	-2	7	1	47.124	-0.015	2.3	1.9276	1.9270
		-3	5	2	47.133	-0.025			1.9266
96	47.222	-5	1	2	47.247	-0.026	4.0	1.9232	1.9223
		-2	2	3	47.252	-0.030			1.9221
97	47.721	0	3	3	47.723	-0.002	2.4	1.9043	1.9042
		-4	4	2	47.754	-0.033			1.9030
		4	6	0	47.756	-0.035			1.9030
		1	6	2	47.759	-0.038			1.9029
98	47.981	6	2	0	47.985	-0.003	6.0	1.8945	1.8944
99	48.066	-6	1	1	48.076	-0.010	4.0	1.8914	1.8910
100	48.538	0	8	0	48.548	-0.010	7.3	1.8741	1.8737
101	48.767	-3	1	3	48.803	-0.035	5.7	1.8658	1.8646
102	49.273	-2	3	3	49.279	-0.006	4.8	1.8479	1.8476
		-6	2	1	49.285	-0.012			1.8474
		3	5	2	49.293	-0.020			1.8472
103	49.967	6	3	0	49.990	-0.023	9.0	1.8238	1.8230
		-3	2	3	49.998	-0.031			1.8227
104	50.212	6	1	1	50.205	0.006	6.2	1.8155	1.8157
		-3	7	1	50.225	-0.014			1.8150
105	50.474	-5	3	2	50.462	0.012	17.6	1.8067	1.8071
106	50.667	-1	4	3	50.641	0.026	2.5	1.8002	1.8011
		-5	5	1	50.682	-0.015			1.7998
107	50.765	5	1	2	50.802	-0.037	1.4	1.7970	1.7958
108	50.868	0	8	1	50.883	-0.014	2.1	1.7936	1.7931
109	51.101	2	8	0	51.127	-0.026	2.3	1.7860	1.7851
110	51.257	-6	3	1	51.253	0.005	3.7	1.7809	1.7810
		3	7	1	51.265	-0.008			1.7806

N	2 θ (obs)	h	k	l	2 θ (calc)	obs-calc	Int.	d(obs)	d(calc)
111	51.367	-4	5	2	51.333	0.034	4.5	1.7773	1.7784
		-1	8	1	51.343	0.024			1.7781
		2	3	3	51.371	-0.004			1.7772
		6	2	1	51.377	-0.010			1.7770
112	51.501	-3	6	2	51.523	-0.022	8.1	1.7730	1.7723
113	51.916	0	7	2	51.911	0.004	4.6	1.7598	1.7600
		3	1	3	51.938	-0.023			1.7591
		-3	3	3	51.946	-0.030			1.7589
114	52.400	5	5	1	52.395	0.005	2.6	1.7447	1.7449
115	52.703	6	4	0	52.703	0.000	0.7	1.7354	1.7354
		-4	1	3	52.736	-0.033			1.7344
116	53.704	-2	7	2	53.711	-0.007	0.3	1.7054	1.7052
		2	8	1	53.713	-0.009			1.7051
117	53.844	5	3	2	53.860	-0.017	3.7	1.7013	1.7008
		-4	2	3	53.868	-0.024			1.7006
118	54.390	-4	7	1	54.414	-0.024	0.7	1.6855	1.6848
119	54.887	-5	6	1	54.863	0.024	0.7	1.6714	1.6721
120	55.878	6	4	1	55.888	-0.009	1.1	1.6441	1.6438
		-3	8	1	55.906	-0.028			1.6433

Gitterparameterverfeinerung von KTeOF_3

Raumgruppe: P42/n (86)

$a = 1007.96(3)$ pm

Anzahl eindeutig indizierter Reflexe: 108

$c = 789.58(3)$ pm

2θ -Nullpunkt: $-0.004(2)^\circ$

$V = 802.19(6)$ 10^6 pm³

$\Delta_{\text{avg}}(2\theta) = 0.004^\circ$

$T = 293(2)$ K

$\Delta_{\text{max}}(2\theta) = 0.024^\circ$

Figure of Merit $F(30) = 299.6$

Auswertung des Pulverdiffraktogramms von KTeOF_3 bis $2\theta = 81^\circ$ ($\text{CuK}\alpha_1$, $d > 118$ pm)

N	$2\theta(\text{obs})$	h	k	l	$2\theta(\text{calc})$	obs-calc	Int.	d(obs)	d(calc)
1	12.406	1	1	0	12.409	-0.003	16.1	7.1289	7.1273
2	16.743	1	1	1	16.744	-0.001	100.0	5.2910	5.2906
3	17.582	2	0	0	17.584	-0.001	17.1	5.0402	5.0398
4	20.890	2	0	1	20.894	-0.004	4.6	4.2489	4.2482
5	22.502	0	0	2	22.503	-0.001	38.3	3.9480	3.9479
6	22.696	2	1	1	22.697	-0.001	24.7	3.9148	3.9147
7	24.191	1	0	2	24.192	-0.001	17.8	3.6762	3.6760
8	24.965	2	2	0	24.966	-0.002	3.3	3.5639	3.5637
9	25.775	1	1	2	25.776	-0.002	16.5	3.4537	3.4535
10	27.435	2	2	1	27.437	-0.002	91.8	3.2484	3.2481
11	27.967	3	1	0	27.970	-0.003	64.5	3.1878	3.1874
12	28.700	2	0	2	28.701	-0.001	30.1	3.1079	3.1079
13	30.063	2	1	2	30.065	-0.002	5.8	2.9701	2.9699
14	30.211	3	1	1	30.213	-0.003	35.3	2.9559	2.9557
15	33.863	2	2	2	33.859	0.005	1.4	2.6450	2.6453
16	33.991	3	2	1	33.992	-0.001	8.0	2.6353	2.6353
17	35.043	3	0	2	35.042	0.001	4.5	2.5586	2.5587
18	35.598	4	0	0	35.599	-0.001	2.0	2.5199	2.5199
19	36.191	3	1	2	36.191	0.000	8.9	2.4800	2.4800
20	36.358	1	1	3	36.359	-0.001	1.8	2.4690	2.4690
21	37.837	3	3	0	37.838	-0.001	13.7	2.3759	2.3758
22	38.554	2	0	3	38.560	-0.006	5.8	2.3333	2.3330
23	39.486	3	2	2	39.465	0.021	0.9	2.2803	2.2815
24	39.623	2	1	3	39.621	0.002	18.4	2.2728	2.2729
25	39.966	4	2	0	39.969	-0.003	5.6	2.2540	2.2539
26	41.637	4	2	1	41.638	-0.001	17.9	2.1674	2.1673
27	42.529	4	0	2	42.526	0.002	15.0	2.1240	2.1241
28	42.676	2	2	3	42.673	0.003	19.2	2.1170	2.1171
29	43.512	4	1	2	43.507	0.004	2.5	2.0782	2.0784
30	44.471	3	3	2	44.471	0.000	35.6	2.0356	2.0356
31	44.615	3	1	3	44.612	0.003	20.1	2.0294	2.0295
32	45.865	5	1	0	45.869	-0.004	5.1	1.9769	1.9768
33	45.942	0	0	4	45.938	0.004	6.7	1.9738	1.9739
34	46.356	4	2	2	46.350	0.006	1.9	1.9571	1.9573
35	46.455	5	0	1	46.453	0.002	2.3	1.9532	1.9533
36	46.866	1	0	4	46.862	0.003	11.5	1.9370	1.9371
37	47.370	5	1	1	47.369	0.001	36.2	1.9175	1.9176

N	2 θ (obs)	h	k	l	2 θ (calc)	obs-calc	Int.	d(obs)	d(calc)
38	47.778	1	1	4	47.773	0.005	0.6	1.9021	1.9023
39	50.041	5	2	1	50.042	-0.001	2.3	1.8213	1.8213
40	50.430	2	1	4	50.429	0.001	1.7	1.8081	1.8082
41	50.814	5	0	2	50.814	0.000	10.4	1.7954	1.7954
42	50.950	4	1	3	50.942	0.008	2.0	1.7909	1.7912
43	51.226	4	4	0	51.228	-0.002	14.6	1.7819	1.7818
44	51.795	3	3	3	51.798	-0.004	0.3	1.7637	1.7635
45	52.612	4	4	1	52.614	-0.002	0.2	1.7382	1.7381
46	52.924	5	3	0	52.925	-0.001	2.0	1.7287	1.7286
47	52.968	2	2	4	52.987	-0.020	1.0	1.7273	1.7267
48	53.484	4	2	3	53.482	0.002	3.4	1.7119	1.7119
49	53.825	3	0	4	53.821	0.003	8.1	1.7018	1.7019
50	54.280	5	3	1	54.280	0.000	8.9	1.6886	1.6886
51	54.588	6	0	0	54.585	0.003	2.9	1.6798	1.6799
52	54.645	3	1	4	54.646	-0.001	7.9	1.6782	1.6782
53	55.914	6	0	1	55.912	0.002	2.2	1.6431	1.6431
54	56.631	4	4	2	56.628	0.003	6.0	1.6240	1.6241
55	56.715	6	1	1	56.717	-0.002	0.7	1.6218	1.6217
56	57.073	3	2	4	57.072	0.001	0.8	1.6125	1.6125
57	57.542	5	0	3	57.543	-0.001	2.4	1.6004	1.6004
58	57.812	6	2	0	57.807	0.006	0.9	1.5936	1.5937
59	58.218	5	3	2	58.216	0.002	2.8	1.5834	1.5835
60	58.336	5	1	3	58.333	0.003	15.4	1.5805	1.5806
61	59.086	6	2	1	59.087	0.000	11.7	1.5622	1.5622
62	59.437	4	0	4	59.433	0.004	1.3	1.5538	1.5539
63	59.786	6	0	2	59.778	0.008	1.8	1.5456	1.5458
64	60.211	4	1	4	60.207	0.004	5.6	1.5357	1.5358
65	60.541	6	1	2	60.549	-0.008	0.8	1.5281	1.5279
66	60.664	5	2	3	60.663	0.001	8.4	1.5253	1.5253
67	60.969	3	3	4	60.976	-0.007	1.4	1.5184	1.5183
68	61.468	2	0	5	61.485	-0.016	0.4	1.5073	1.5069
69	62.246	2	1	5	62.244	0.003	12.4	1.4903	1.4903
70	62.507	4	2	4	62.495	0.012	0.9	1.4847	1.4849
71	62.832	6	2	2	62.830	0.002	2.2	1.4778	1.4778
72	62.911	6	3	1	62.913	-0.003	0.3	1.4761	1.4761
73	63.575	5	4	2	63.580	-0.005	0.5	1.4623	1.4622
74	64.433	5	3	3	64.435	-0.002	2.8	1.4449	1.4449
75	64.514	2	2	5	64.490	0.024	0.5	1.4433	1.4438
76	65.420	7	1	0	65.420	0.000	4.4	1.4255	1.4255
77	65.958	3	1	5	65.964	-0.006	1.5	1.4151	1.4150
78	66.209	5	0	4	66.208	0.002	8.1	1.4104	1.4104
79	66.532	6	3	2	66.532	0.000	2.0	1.4043	1.4043
80	66.626	7	1	1	66.613	0.012	7.8	1.4026	1.4028
		6	1	3	66.641	-0.015			1.4023
81	66.893	6	4	0	66.883	0.010	4.5	1.3976	1.3978
82	68.055	6	4	1	68.064	-0.009	3.0	1.3765	1.3764
83	68.143	3	2	5	68.144	-0.001	2.7	1.3750	1.3750
84	68.808	7	2	1	68.784	0.025	3.8	1.3633	1.3637
		6	2	3	68.810	-0.002			1.3633
85	69.086	5	2	4	69.103	-0.016	0.4	1.3585	1.3582
86	69.413	7	0	2	69.420	-0.007	2.0	1.3529	1.3528
87	69.526	5	4	3	69.526	-0.001	2.3	1.3510	1.3510
88	70.132	7	1	2	70.134	-0.002	6.4	1.3408	1.3407
89	71.006	4	1	5	71.001	0.005	1.3	1.3264	1.3265
90	71.200	7	3	0	71.184	0.015	5.8	1.3233	1.3235

N	2 θ (obs)	h	k	l	2 θ (calc)	obs-calc	Int.	d(obs)	d(calc)
91	71.550	6	4	2	71.551	-0.001	7.7	1.3176	1.3176
92	72.240	7	2	2	72.255	-0.015	0.9	1.3068	1.3065
93	72.353	7	3	1	72.333	0.020	2.3	1.3050	1.3053
		6	3	3	72.359	-0.006			1.3049
		1	0	6	72.359	-0.006			1.3049
94	73.093	4	2	5	73.112	-0.019	0.3	1.2936	1.2933
95	74.043	6	0	4	74.042	0.001	0.9	1.2793	1.2793
96	74.452	6	5	1	74.428	0.023	0.7	1.2733	1.2737
		2	0	6	74.454	-0.003			1.2733
97	74.747	6	1	4	74.737	0.010	1.4	1.2690	1.2692
98	75.373	8	0	0	75.378	-0.005	2.1	1.2600	1.2599
99	75.738	7	3	2	75.736	0.002	3.5	1.2548	1.2549
100	75.845	7	1	3	75.839	0.006	1.0	1.2533	1.2534
101	76.509	8	0	1	76.502	0.007	1.8	1.2441	1.2442
102	76.572	5	0	5	76.579	-0.007	1.2	1.2432	1.2431
103	76.808	6	2	4	76.808	0.000	0.5	1.2400	1.2400
104	77.237	6	4	3	77.215	0.022	3.2	1.2342	1.2345
		2	2	6	77.216	0.022			1.2345
		5	1	5	77.266	-0.029			1.2338
105	77.491	5	4	4	77.495	-0.004	0.4	1.2308	1.2307
106	77.896	7	2	3	77.901	-0.005	3.5	1.2254	1.2253
		3	0	6	77.901	-0.005			1.2253
107	78.123	8	2	0	78.129	-0.005	1.0	1.2224	1.2223
108	79.239	8	2	1	79.241	-0.002	3.5	1.2080	1.2079
109	79.317	5	2	5	79.317	0.000	6.2	1.2070	1.2070
110	79.844	8	0	2	79.846	-0.002	1.0	1.2003	1.2003
111	80.226	6	3	4	80.223	0.003	1.1	1.1956	1.1956
112	80.532	8	1	2	80.525	0.007	1.1	1.1918	1.1919
113	80.630	3	2	6	80.626	0.004	0.7	1.1906	1.1906
114	80.848	6	6	0	80.851	-0.003	0.6	1.1879	1.1879

Gitterparameterverfeinerung von RbTeOF₃

Raumgruppe: P4₂/n (86)

a = 1036.6(1) pm

Anzahl eindeutig indizierter Reflexe: 38

c = 816.8(1) pm

2 θ -Nullpunkt: -0.002(4) °

V = 877.7(3) 10⁶ pm³

$\Delta_{\text{avg}}(2\theta) = 0.007^\circ$

T = 293(2) K

$\Delta_{\text{max}}(2\theta) = 0.023^\circ$

Figure of Merit F(30) = 105.4

Auswertung des Pulverdiffraktogramms von RbTeOF₃ bis 2 θ = 53 ° (CuK α ₁, d > 172 pm)

N	2 θ (obs)	h	k	l	2 θ (calc)	obs-calc	Int.	d(obs)	d(calc)
1	16.239	1	1	1	16.235	0.004	49.3	5.4538	5.4553
2	17.094	2	0	0	17.094	0.000	19.4	5.1829	5.1829
3	20.271	2	0	1	20.276	-0.005	5.4	4.3772	4.3762
4	21.750	0	0	2	21.744	0.007	36.6	4.0828	4.0840
5	22.035	2	1	1	22.030	0.005	18.6	4.0307	4.0317
6	23.394	1	0	2	23.393	0.001	14.9	3.7995	3.7997
7	24.270	2	2	0	24.266	0.003	19.2	3.6644	3.6648
8	24.944	1	1	2	24.938	0.005	38.3	3.5669	3.5676
9	26.632	2	2	1	26.638	-0.006	100.0	3.3445	3.3437
10	27.181	3	1	0	27.183	-0.002	82.5	3.2781	3.2779
11	27.793	2	0	2	27.789	0.004	75.8	3.2073	3.2078
12	29.110	2	1	2	29.117	-0.007	2.6	3.0651	3.0644
13	29.338	3	1	1	29.335	0.003	54.6	3.0418	3.0421
14	32.793	2	2	2	32.808	-0.015	2.7	2.7288	2.7276
15	33.009	3	2	1	33.004	0.005	5.2	2.7114	2.7119
16	33.967	3	0	2	33.958	0.009	4.0	2.6372	2.6378
17	35.082	3	1	2	35.075	0.008	3.4	2.5558	2.5564
18	36.757	3	3	0	36.755	0.002	9.3	2.4431	2.4432
19	37.256	2	0	3	37.275	-0.020	3.6	2.4116	2.4103
20	37.399	4	1	1	37.396	0.002	1.4	2.4027	2.4028
21	38.819	4	2	0	38.821	-0.002	3.5	2.3180	2.3179
22	40.419	4	2	1	40.419	0.000	16.2	2.2298	2.2298
23	41.258	2	2	3	41.275	-0.016	25.2	2.1864	2.1856
24	43.132	3	3	2	43.110	0.023	60.8	2.0956	2.0967
		3	1	3	43.158	-0.026			2.0944
25	44.331	0	0	4	44.324	0.007	11.1	2.0417	2.0420
26	44.535	5	1	0	44.533	0.001	5.7	2.0328	2.0329
27	44.938	4	2	2	44.931	0.007	7.4	2.0155	2.0158
28	45.060	5	0	1	45.082	-0.022	1.2	2.0104	2.0094
29	45.223	1	0	4	45.222	0.000	6.2	2.0035	2.0035
30	45.968	5	1	1	45.968	-0.001	36.4	1.9727	1.9727
31	49.268	5	0	2	49.252	0.016	7.3	1.8480	1.8486
		4	1	3	49.296	-0.028			1.8471
32	49.714	4	4	0	49.716	-0.003	16.7	1.8325	1.8324
33	50.116	3	3	3	50.125	-0.009	2.3	1.8187	1.8184
34	51.165	2	2	4	51.168	-0.003	5.0	1.7839	1.7838
35	51.358	5	3	0	51.356	0.002	2.2	1.7776	1.7777

N	2 θ (obs)	h	k	l	2 θ (calc)	obs-calc	Int.	d(obs)	d(calc)
36	51.759	4	2	3	51.755	0.003	3.9	1.7648	1.7649
37	51.986	3	0	4	51.975	0.011	5.0	1.7576	1.7580
38	52.647	5	3	1	52.649	-0.002	4.5	1.7371	1.7370
39	52.779	3	1	4	52.774	0.005	12.0	1.7331	1.7332
40	52.973	6	0	0	52.958	0.015	3.4	1.7272	1.7276

Anhang C

SHELXL-Inputfile zur Splitverfeinerung von KSO₂F

```
TITL KSO2F
CELL 0.71073 6.9725 5.6713 4.6653 90 107.702 90
ZERR 2 .0004 .0003 .0003 .0 .005 0
LATT 1
SYMM -X, 0.5+Y, -Z
SFAC K S O F
UNIT 2 2 4 2
L.S. 10
CONN 16 2.5 K1
BOND
DAMP 20
FMAP
PLAN 5
EQIV $1 x, 0.5-y, z
DFIX 1.710 0.001 S1 F1 S2 F2
DFIX 1.470 0.001 S1 O1 S2 O2 S2 O3
DFIX 2.450 0.01 O1 F1 O2 F2 O3 F2
DFIX 2.452 0.01 O1 O1_$1 O2 O3
EADP O1 O2 O3
EADP F1 F2
EADP S1 S2
WGHT 0.033500 0.287400
FVAR 1.77130 0.49945
K1 1 0.289703 0.250000 0.152906 10.50000 0.02999
0.03003 =
0.02510 0.00000 0.00532 0.00000
S1 2 0.821196 0.250000 0.404254 20.50000 0.02635
S2 2 0.836353 0.250000 0.444711 -20.50000 0.02635
O1 3 0.698051 0.463749 0.315018 21.00000 0.02952
O2 3 0.901286 0.205072 0.770753 -20.50000 0.02952
O3 3 0.708065 0.460876 0.368521 -20.50000 0.02952
F1 4 0.867894 0.250000 0.785991 20.50000 0.02892
F2 4 0.658107 0.034108 0.332125 -20.50000 0.02892
HKL 4 1 0 0 1 0 -1 0 1 0 0
END
```

SHELXL-Inputfile zur Splitverfeinerung von RbSO₂F

```

TITL RbSO2F, Temp.: RT
CELL 0.71073 7.1745 5.8592 4.8416 90 107.179 90
ZERR 2 .0014 .0010 .0006 .0 .014 0
LATT 1
SYMM -X, 0.5+Y, -Z
SFAC Rb S O F
UNIT 2 2 4 2
L.S. 20
CONN 16 2.5 Rb1
BOND
FMAP
PLAN 5
DAMP 20
EQIV $1 x, 0.5-y, z
DFIX 1.710 0.001 S1 F1 S2 F2
DFIX 1.470 0.001 S1 O1 S2 O2 S2 O3
DFIX 2.450 0.01 O1 F1 O2 F2 O3 F2
DFIX 2.452 0.01 O1 O1_$1 O2 O3
EADP O1 O2 O3
EADP F1 F2
EADP S1 S2
WGHT 0.067600 0.519000
FVAR 1.20452 0.41674
RB1 1 0.285264 0.250000 0.153872 10.50000 0.03450
0.03351 =
0.02798 0.00000 0.00749 0.00000
S1 2 0.821050 0.250000 0.402622 20.50000 0.03333
S2 2 0.836609 0.250000 0.437372 -20.50000 0.03333
O1 3 0.705041 0.459181 0.318819 21.00000 0.03594
O2 3 0.896849 0.213372 0.751858 -20.50000 0.03594
O3 3 0.715974 0.455893 0.354156 -20.50000 0.03594
F1 4 0.855684 0.250000 0.767615 20.50000 0.03228
F2 4 0.663789 0.041130 0.331074 -20.50000 0.03228
HKLF 4 1 0 0 1 0 -1 0 1 0 0
END

```

SHELXL-Inputfile zur Splitverfeinerung von α -CsSO₂F

```
TITL ukcs2a in Pnma, split
CELL 0.71073 7.9098 6.6607 7.9893 90.000 90.000 90.000
ZERR 4.00 0.0008 0.0007 0.0009 0.000 0.000 0.000
LATT 1
SYMM 0.5+X, 0.5-Y, 0.5-Z
SYMM -X, 0.5+Y, -Z
SYMM 0.5-X, -Y, 0.5+Z
SFAC CS S O F
UNIT 4 4 8 4
OMIT -2 60
EQUIV $1 x, 0.5-y, z
DFIX 1.710 0.0001 S1 F1 S2 F2
DFIX 1.470 0.0001 S1 O1 S2 O2 S2 O3
DFIX 2.450 0.01 F1 O1 F2 O2 F2 O3
DFIX 2.452 0.01 O2 O3 O1 O1_$1
EADP O1 O2 O3
EADP F1 F2
EADP S1 S2
DAMP 20
WGHT 0.025300 0.617700
FVAR 0.64153 0.47155
CS 1 0.862288 0.250000 0.392619 10.50000 0.03271
0.02816 =
0.02838 0.00000 -0.00002 0.00000
S1 2 0.435617 0.250000 0.628231 20.50000 0.03288
S2 2 0.418271 0.250000 0.607781 -20.50000 0.03288
F1 4 0.247978 0.250000 0.521926 20.50000 0.03548
F2 4 0.376183 0.431687 0.753146 -20.50000 0.03548
O1 3 0.421377 0.434742 0.727897 21.00000 0.03468
O2 3 0.277154 0.284453 0.491547 -20.50000 0.03468
O3 3 0.396420 0.068784 0.710549 -20.50000 0.03468
L.S. 20
BOND
PLAN 5
FMAP 2
HKLF 4
END
```

Publikationsliste

1. U. Keßler, M. Jansen, Kristallstrukturen der Monofluorosulfite MSO_2F ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}$), *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1999**, 625, 385-388.
2. U. Keßler, M. Jansen, Trimeric Anions in KTeO_2F , *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, 1767-1770.
3. U. Keßler, M. Jansen, Kristallstruktur von Caesiumtetrafluorooxotellurat(IV) Cs_2TeOF_4 , *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2001**, 627, 151-154.
4. U. Keßler, M. Jansen, Synthese und Kristallstruktur von KTeOF_3 , *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2001**, 627, 1782-1786.
5. U. Keßler, L. van Wüllen, M. Jansen, Structure of the Fluorosulfite Anion: Rotational Disorder of SO_2F^- in the Alkali Metal Fluorosulfites and Crystal Structures of α - and β - CsSO_2F , *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 7040-7046.