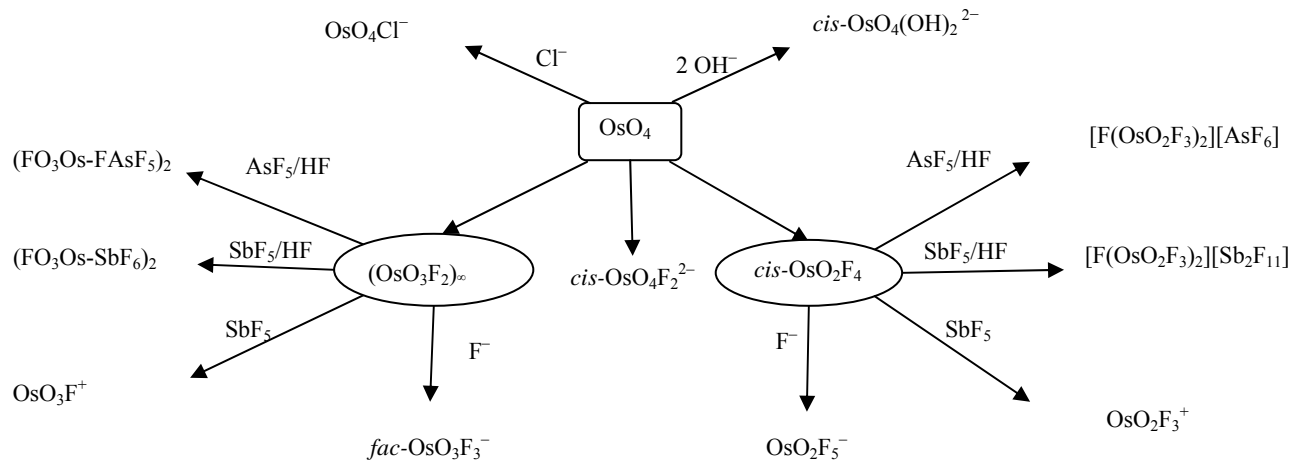


II. Allgemeiner Teil

1. Allgemeines über Struktur und Bindung von Osmium(VIII)- und Ruthenium(VIII)-Verbindungen

Das Übergangsmetall Osmium weist die Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^6 6s^2$ auf. Das Element kann durch Abgabe aller Elektronen aus den 6s- und 5d-Orbitalen die höchste Oxidationsstufe VIII erreichen. Viele Osmium(VIII)-oxid- und -oxidfluorid-Verbindungen wurden untersucht und strukturell charakterisiert. Eine dieser Verbindungen, in denen das Osmium in diesem Oxidationszustand vorliegt, ist das am meisten untersuchte stabile OsO_4 . Es wird durch Erhitzen von metallischem Osmium bei 300°C im Sauerstoffstrom erhalten und in vielen Osmiumoxidfluoridsynthesen als Precursor verwendet (Schema 1).



Schema.1. Überblick über einen Teil der bekannten und vollständig charakterisierten Verbindungen des Os(VIII)

OsO_4 besitzt einen Schmelzpunkt von 40°C sowie einen Siedepunkt von 130°C ^[1] und wird unter anderem als Katalysator in mehreren chemischen Transformationen insbesondere als Sauerstoffquelle (Oxidationsmittel) z.B. für die Oxidation von Olefinen zu *cis*-Diolen verwendet. Die

Verbindung ist vollständig charakterisiert. Zwei neutrale Osmium(VIII)-oxidfluoride OsO_3F_2 ^[15] und *cis*- OsO_2F_4 ^[16] sind bekannt und vollständig charakterisiert (Schema 1). Hierbei haben die Osmiumatome die Koordinationszahl sechs. Dies ist die höchste Koordinationszahl, die die bislang bekannten Osmiumhalogenide und Oxidhalogenide erreichen konnten. Analoge Ru(VIII)-fluoride und -oxidfluoride sind dagegen bisher nicht bekannt.

2. Osmium(VII)-Verbindungen

Aus der Gruppe der Os(VII)-oxide und -oxidfluoride sind weniger Vertreter bekannt, als bei den entsprechenden Osmium(VIII)-Verbindungen. Zwei Osmium(VII)-oxide, ein Osmium(VII)-oxidhydroxid, zwei Osmium(VII)-oxidfluoride und ein Osmium(VII)-fluorid sind in der Literatur beschrieben.

Aus der Gruppe der Osmiumimidokomplexe ist ein siebenwertiges Osmiumdimer, das kationische $[\text{Os}(\text{t-NBu})_3]_2^{2+}$ bekannt. Dieses Kation wird durch die Reduktion von $\text{Os}(\text{t-BuN})_4$ mit $\text{Me}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$ erhalten^[17]. Die Reduktion der Verbindung $\text{Os}(\text{t-BuN})_4$ mit schwachen Reduktionsmitteln wie Jodid als Tetraphenylphosphonimjodid ergibt den gemischtvalenten Os(VII)/Os(VI)-Komplex $\text{Os}_2(\text{NBu}^t)_6^+$ ^[18], der ebenfalls als Kation vorliegt.

2.1. Osmium(VII)-oxide

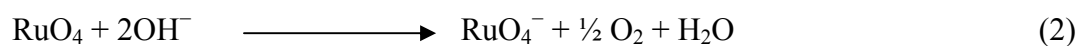
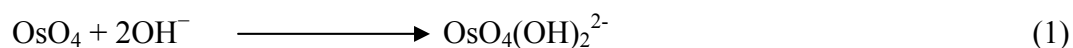
1962 ist es *Sleight, Longo und Ward* gelungen, unter hohem Sauerstoffdruck und bei hohen Temperaturen die Osmium(VII)-oxoanionen OsO_6^{5-} aus Li_2O bzw. Na_2O und metallischem Osmium zu synthetisieren. 1985 konnten die Verbindungen von *Betz und Hoppe* strukturell charakterisiert werden. Erhitzen von Osmium mit K_2O unter Sauerstoffdruck und hohen Temperaturen in einem abgeschlossenen System führte nicht zum Osmium(VII)-oxoanion, sondern zum Osmium(VIII)-oxoanion OsO_5^{2-} ^[22]. Na_3OsO_5 wurde 2006 von *Jansen et al.* durch Reaktion von metallischem Osmium mit Na_2O_2 im Verhältnis 1,5:1 bei 400 °C in einer Sauerstoffatmosphäre dargestellt und strukturell bestimmt^[19,20,21].

Trinatriumdihydroxytetraoxoosmat(VII) $[[\text{Na}_3[\text{OsO}_4(\text{OH})_2]]^{23}$ wurde durch Reaktion von Natriumhydroxid mit Osmiumpuder bei 28 MPa Sauerstoffdruck und 400 °C in einer Goldampulle hergestellt. Die Verbindung wurde mittels Einkristallröntgendiffraktometrie gesichert. Weniger

verlässlich sind die Berichte über die Synthese von OsO_4^- . In zwei Literaturquellen werden lediglich schwingungsspektroskopische Untersuchungen (Raman, IR) beschrieben. Kristallographische Daten liegen nicht vor ^[26]. Dabei wurden die Verbindungen durch den Vergleich der Bandenlage der Os=O-Valenzschwingung des Oxoanions (852 und 834 cm^{-1}) mit der Bandenlage der Valenzschwingung in OsO_4 (958-964 cm^{-1})^[9,10] identifiziert. Die kristallographischen Angaben des Anions sollten u.a. einen Hinweis auf die Ursache der Verschiebung in den literaturbekannten Ramanspektren ermöglichen. Es wird vermutet, dass diese Verschiebung im direkten Zusammenhang mit dem *Jahn-Teller-Effekt* steht. Außerdem wurde es hier als Gelegenheit angesehen, die Verschiebung der Sauerstoffvalenzschwingung und die Strukturdaten dieses Anions im Festkörper zu studieren. Von Interesse ist auch die Stabilität der Oxidationsstufe bzw. die Oxidationsstärke des Anions.

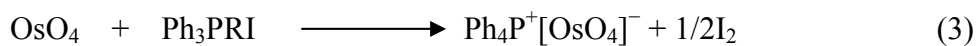
2.1.1. Versuche zur Darstellung von OsO_4^-

Die Reaktion von OsO_4 mit wässrigen Alkalimetallhydroxiden wie NaOH oder KOH, führt zu dem Osmat(VIII) $[\text{OsO}_4(\text{OH})_2]^{2-}$ ^[20] (Gleichung 1). Während die Reaktion von RuO_4 , das weniger stabil als OsO_4 ist, mit gekühlter wässriger KOH-Lösung schnell und glatt zu Ruthenat(VII) RuO_4^- ^[24] (Gleichung 2) führt. RuO_4^- ist stabil und kann käuflich erworben werden. Es wird hauptsächlich als Oxidationsmittel in vielen organischen Reaktionen verwendet.



Die literaturbekannte Synthese von *Dehnike et al.* und *A. C. Dengel et al.*^[9,10] zur Darstellung von Tetraoxoosmat(VII) wurde wiederholt. Sie führte uns zu olivgrünen Kristallen und zu den angegebenen spektroskopischen Daten. Von dieser Verbindung konnte wegen der Fehlordnung im Kristall keine Struktur ermittelt werden. Es wird angenommen, dass das Auftreten der Fehlordnung wahrscheinlich auf die Symmetrie der Kationen AsPh_4^+ oder PPh_4^+ zurückzuführen ist. Deshalb wurden sechs unsymmetrische Kationen, von Methyltriphenylphosphoniumiodid bis Pentyltriphenylphosphoniumiodid und Tolytriphenylphosphoniumiodid hergestellt.

Diese Phosphoniumjodidkomplexe wurden in Anlehnung an die Literatur^[9,10] mit OsO₄ umgesetzt (Gleichung 3).



Die Farbe der Lösungen stimmte in allen sechs Fällen mit der in der Literatur angegebenen Farbe überein. Versuche, Einkristalle aus den sechs dargestellten Verbindungen zu erhalten, blieben bisher ohne Erfolg.

2.2. Osmium(VII)-oxidfluoride

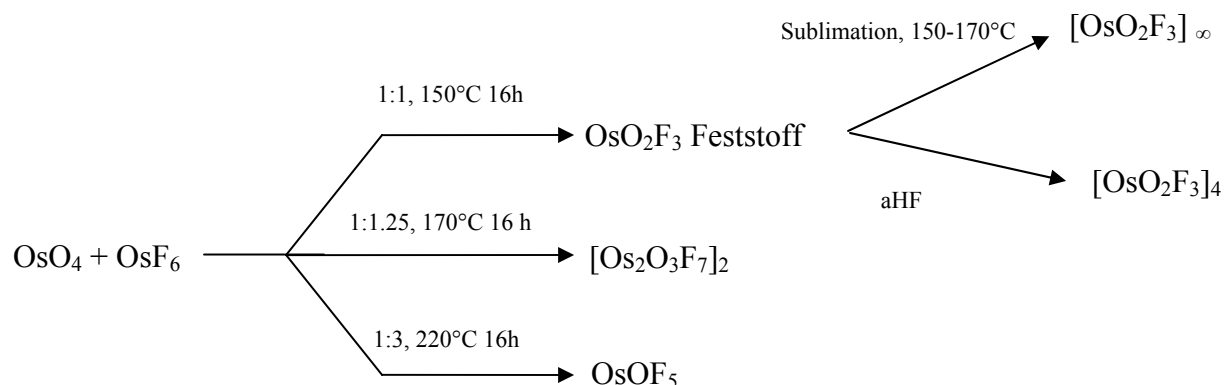
2.2.1. Darstellung von Osmium(VII)-oxidfluoriden

Die 1974 von *Burbank*^[25] publizierte Verbindung OsO₃F wurde zwei Jahre später von Krebs und Hasse als OsO₄^[26] kristallographisch identifiziert. Hier gibt es zwei Strukturmodifikationen, die Monokline (C2/c) und die Kubische (P43n).

Eigene Versuche zur Herstellung der Verbindung blieben leider ohne Erfolg. Zum Beispiel wurde SiO₂ mit OsF₆ in HF umgesetzt oder OsF₆ mit H₂O hydrolysiert. Beide Versuche führten leider immer zu OsO₄ oder OsOF₅. Auch die Umsetzungen von OsO₄ mit milderer Fluorierungsmitteln wie (CH₃)₃SiF oder auch (CH₃)₄NF blieben ohne Erfolg. Hingegen sind die Verbindungen ReO₃F und TcO₃F existent und wurden erst kürzlich vollständig in unserer Arbeitsgruppe charakterisiert^[27,28]. Weitere Verbindungen vom Typ AO₃F sind IO₃F und ClO₃F, die in Substanz dargestellt^[32a] worden sind. Kristallographische Angaben wurden in der Literatur nicht gemacht.

Die Verbindung OsO₂F₃ wurde erstmals im Jahr 1975 von *Falconer und Sander* durch die Umsetzung von OsO₄ mit OsF₆ im Verhältnis 1:1 bei 150°C innerhalb von 16 Stunden dargestellt^[2,3]. Der grüne Feststoff wurde anhand von Ramanspektroskopie, Elementaranalyse und magnetischer Suszeptibilität als OsO₂F₃ charakterisiert. Die Kristallstruktur ist im Gegensatz zu ReO₂F₃ und TcO₂F₃ jedoch bisher nicht aufgeklärt worden^[29]. Die Verbindung wurde erneut hergestellt und kristallographisch charakterisiert. Je nach Kristallisationsbedingungen erhält man

zwei Strukturmodifikationen (Schema 2), zum einen eine unendliche fluorverbrückte Kette (Abb. 1) zum anderen ein ringförmiges, fluorverbrücktes Tetramer (Abb. 2). Beim Kontakt mit feuchter Luft oder nicht getrocknetem HF unterliegen beide Modifikationen einer langsamen Hydrolyse zu Osmium(VIII)-oxid. Die Löslichkeit der Verbindung in HF ist beschränkt und die Anwendung anderer Lösungsmittel wie CH_3CN oder THF führt zur Zersetzung, wobei ein schwarzer Feststoff entsteht. Hierbei handelt es sich vermutlich um Osmiumdioxid oder metallisches Osmium.



Schema 2 Umsetzung von OsO_4 und OsF_6 in verschiedenen Verhältnissen und Temperaturen.

Erhöht man den Anteil an OsF_6 um den Faktor 1.25 und führt die Reaktion bei 170°C durch, entsteht eine neue Verbindung, die durch Röntgenbeugung an Einkristallen als $[\text{Os}_2\text{O}_3\text{F}_7]_2$ ermittelt wurde (Schema 2). Die Verbindung ist olivgrün und bei Raumtemperatur unter Inertatmosphäre für mehrere Wochen stabil. Die Verbindung löst sich nicht in siedendem HF. Beim Kontakt mit feuchter Luft hydrolysiert die Verbindung zu einem schwarzen Pulver. Vermutlich handelt es sich dabei um OsO_2 oder metallisches Osmium. Die Verbindung reagiert mit dem sehr starken Fluorierungsreagenz ClF_3 ^[30] in trockenem HF unter Bildung von $\text{Cl}_2\text{O}_2^+\text{OsF}_6^-$. Mit Phosphorpentafluorid, Bortrifluorid und Iodpentafluorid wurden keine Reaktionen beobachtet.

OsOF_5 besitzt unter den Osmiumoxidfluoriden die höchste Anzahl an Fluoratomen und ist bisher das einzig bekannte bei Raumtemperatur stabile Oxidfluorid mit siebenwertigem Osmium. Literaturangaben zufolge kann OsOF_5 nach verschiedenen Methoden hergestellt werden^[2,3,6,7].

Erstmals wurde es 1962^[31] durch die Reaktionen von metallischem Osmium mit Fluor und Sauerstoff im Verhältnis 2:1 bei höheren Temperaturen (300°C) oder durch Fluorierung des Osmiumdioxids dargestellt. Wir haben den Syntheseweg von *Levason und Ogden*^[6a] bevorzugt, in dem OsO₄ mit OsF₆ im Verhältnis 1:3 bei 230°C innerhalb von 16 Stunden reagiert (Schema 2). Bei der Synthese bildet sich OsOF₄ zu etwa 20% als Nebenprodukt. OsOF₅ besitzt einen niedrigen Schmelzpunkt von 59°C und lässt sich im Hochvakuum von dem bei Raumtemperatur nicht flüchtigen OsOF₄ abtrennen. Osmiumoxidpentafluorid ist ein hochreaktiver und hydrolyseempfindlicher hellgrüner Feststoff. Er reagiert mit BCl₃ zu OsOCl₄, und löst sich gut in HF und CH₃CN. Mit CFCl₃ reagiert es zu der gemischtvalenten Verbindung (OsOCl₄·OsO₄). Mit dem sehr starken Fluorierungsreagens ClF₃ reagiert es zu ClO₂⁺OsF₆⁻. Das ClO₂⁺-Ion ist hierbei identisch mit dem von *Bougon et al.* beschriebenen Kation in ClO₂⁺RuF₆⁻^[32].

Die spektroskopischen Daten, wie IR, Raman und NMR sind bekannt. Im kristallinen Zustand ist OsOF₅ isostrukturell zu ReOF₅, TcOF₅ und IOF₅^[33]. Die vier Verbindungen liegen sowohl in der Gasphase als auch im Festzustand monomolekular vor und besitzen die C_{4v}-Symmetrie eines tetragonal verzerrten Oktaeders (die Metallatome sind *pseudo*-oktaedrisch koordiniert). Obwohl OsOF₅ seit 1962 bekannt ist, konnte bislang die strukturelle Charakterisierung nicht richtig abgeschlossen werden. Die Kristallstruktur wurde erstmals 1967 unter der Annahme der Fehlordnung von Fluor- und Sauerstoffatomen beschrieben. Dabei konnte aufgrund der ähnlichen Bindungslängen nicht zwischen den Fluoratomen und den Sauerstoffatomen unterschieden werden^[6]. Im Rahmen dieser Arbeit soll versucht werden, eine bessere Kristallqualität zu bekommen, um bessere kristallographische Daten zu erhalten. Da OsOF₅ sublimiert, wurde zunächst ein Kristall aus dem Sublimat vermessen. Er stellte sich als Zwillingskristall heraus. Aus HF lässt sich OsOF₅ gut bei -78°C langsam auskristallisieren. Aber auch hier konnte nur Zwillingskristalle erhalten werden, die jedoch von besserer Qualität waren. Die Struktur konnte unter der Annahme einer meroedrischen Verzwilligung besser verfeinert werden. Die Kristalldaten sind damit ähnlich zu den Kristalldaten der schon untersuchten Verbindung TcOF₅^[33].

Die Versuche zur Herstellung von heptakoordiniertem Osmiumfluorid werden im nächsten Kapitel behandelt. Die in der Literatur beschriebenen Synthesemethoden führten bei den eigenen Versuchen stets zu OsF₆^[8].

2.2.1.1. Kristallstrukturen von OsO_2F_3

2.2.1.1.1. Die polymere Modifikation von OsO_2F_3

Die Sublimation des Feststoffs zwischen 150 °C und 170 °C bei 1 bar Argondruck ergibt an der kälteren Stelle des PFA-Rohrs olivgrüne, prismenartige Kristalle. Durch Röntgenbeugung an Einkristallen bei -100 °C konnte die polymere Struktur $[\text{OsO}_2\text{F}_3]_\infty$ ermittelt werden. Die Titelverbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe Pc mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle und einem Volumen von $324.02 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$. Die Gitterkonstanten der Elementarzelle haben die Werte: $a = 540.57 \text{ pm}$, $b = 501.31 \text{ pm}$, $c = 1213.73 \text{ pm}$, $\beta = 99.89^\circ$.

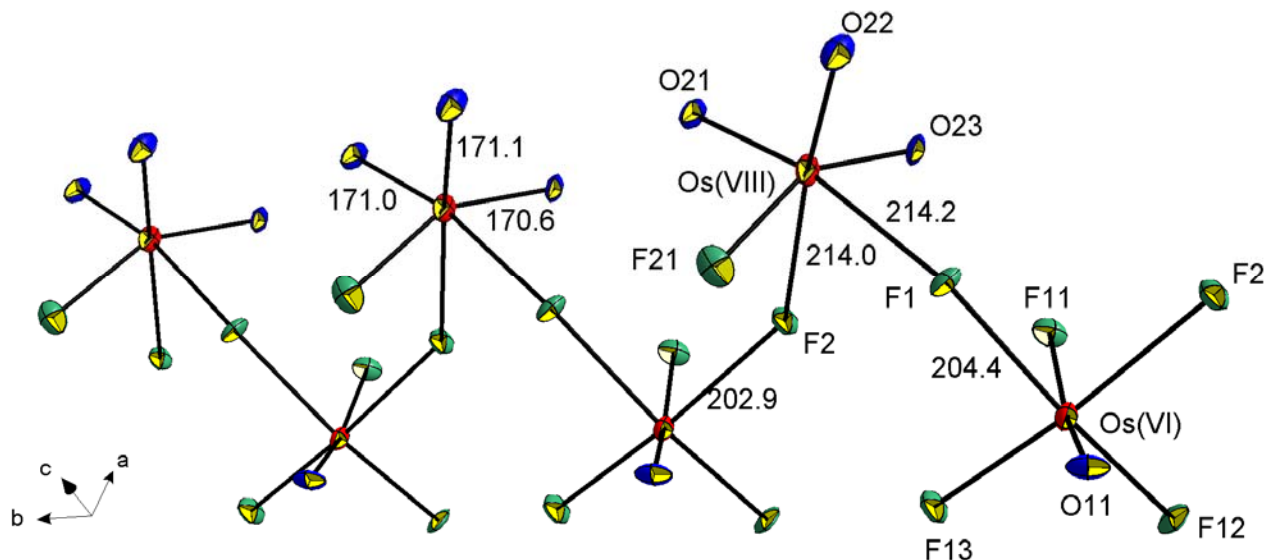


Abb. 1 Ausschnitt der zickzackförmigen Polymerkette von OsO_2F_3 . Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Bindungslängen sind in pm angegeben

Die Struktur enthält Zickzackketten mit zwei unterschiedlichen Osmiumatomen. Je nach Anzahl der Fluor- bzw. Sauerstoffliganden unterscheiden sich die Osmiumatome in ihren Oxidationsstufen. Os2 liegt in der Oxidationsstufe +VIII, Os1 in der Oxidationsstufe +VI vor. Os2 ist von drei Sauerstoffatomen, die *cis* zueinander (faciale Anordnung) stehen und drei Fluoratomen, verzerrt oktaedrisch umgeben. Die Os-O-Doppelbindungen weisen mit 170 pm die

typischen Os-O Bindungsabstände auf. Die starke Aufweitung der O-Os-O Winkel ($100-102^\circ$) vom idealen Oktaederwinkel kann mit dem großen Raumanpruch des freien Elektronenpaares bzw. der Doppelbindungen der Sauerstoffatome begründet werden. Os1 ist von einem Sauerstoffatom und fünf Fluoratomen verzerrt oktaedrisch umgeben. Die terminalen Fluoratome sind vom Sauerstoff weggeneigt und bilden O-Os-F_{terminal} Winkel von 99° , 98° und 165.5° . Der Sauerstoff O11 am Os1 steht *cis* zu den Fluorbrücken und hat eine Bindungslänge von 170 pm. Die O-Os-F_{br} Winkel betragen im Mittel 87.5° . Die Verbindung könnte als $[\text{OsO}_3\text{F}_2 \cdot \text{OsOF}_4]_\infty$ beschrieben werden. Da die Osmiumatome über asymmetrische Fluorbrücken (202 und 213 pm) und (204 und 214 pm) verknüpft sind, kann die Verbindung auch als Kation-Anionkomplex $[\text{OsOF}^+\text{OsOF}_5^-]_\infty$ beschrieben werden. In den meisten polymer aufgebauten Übergangsmetalloxidfluoriden stehen die Sauerstoffatome, wegen des *trans*-Effektes der Doppelbindung, in *trans*-Stellung zu den Fluorbrücken. Dies ist in der vorliegenden Verbindung nicht der Fall. Analoge Strukturdaten werden in der Struktur von OsO_3F_2 vorgefunden^[15]. Auch in der Kettenstruktur des OsO_3F_2 stehen die Sauerstoffatome *cis*-facial zueinander. Diese Anordnung kommt häufig bei den Übergangsmetalloxidfluoriden vor und steht im Widerspruch zu den Postulaten von Gillespie und Nyholm (VSEPR-Theorie). Laut VSEPR-Theorie sollten Sauerstoffatome, wegen des größeren Raumbedarfs der Doppelbindung und der freien Elektronenpaare am Sauerstoff, *trans* zueinander stehen. Die Bevorzugung von *cis*-dioxo bzw. *cis*-trioxo (faciale Anordnung) hat eine elektronische Ursache und wird wie folgt erklärt^[1, 15a]:

▪ *cis-dioxo*

Die starken p- π -Donororbitale der Sauerstoffatome liegen in einer begünstigten Symmetrie zu den drei leeren d_{xy}-, d_{xz}-, und d_{yz}-Orbitalen der Metalle, den t_{2g}-Zuständen (D.h. p π →d π liegen in einer Ebene), was zu einer Erhöhung des π -Bindungsanteils für die *cis*-Stellung und zu einer Energieerniedrigung führt. Bei dem *trans*-Isomer konkurrieren die p-Orbitale der Sauerstoffatome um zwei der drei t_{2g}-Orbitale, die in der Ebene liegen, was eine Energieerhöhung verursacht.

▪ *cis-trioxo (facial-Isomer)*

Das *cis-trioxo-isomer* ist gegenüber dem Meridionalen begünstigt, da im *facialen*-Isomer jedes der drei t_{2g}-Orbitale mit einem der drei p- π -Orbitale der Sauerstoffatome interagiert, die in der gleichen Ebene liegen. Bei den meridionalen Isomeren konkurrieren die drei p- π -Orbitale der Sauerstoffatome um ein t_{2g}-Orbital.

Die genauen Strukturparameter von $[\text{OsO}_3\text{F}_2 \cdot \text{OsOF}_4]_\infty$ und $[\text{OsO}_3\text{F}_2]_\infty$ sind zum Vergleich in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Ausgewählte Strukturparameter von $[\text{OsO}_3\text{F}_2 \cdot \text{OsOF}_4]_\infty$, Bindungslängen in [pm], Winkel in [°]

	$[\text{OsO}_3\text{F}_2 \cdot \text{OsOF}_4]_\infty$	$[\text{OsO}_3\text{F}_2]_\infty$
Os(VIII)=O	170.6	172.7
	171.1	168.8
	171.1	167.8
Os(VIII)-F	183.4	187.9
	214.0	212.6
	214.2	210.8
Os(VI, V)=O	170.7	
Os(VI, V)-F	182.0	
	182.8	
	185.5	
	202.9	
	204.4	
Os-F-Os	135.3	143.9
	142.2	134.9

2.2.1.1.2 Die tetramere Modifikation von OsO_2F_3

Trotz der geringen Löslichkeit von OsO_2F_3 in siedendem Fluorwasserstoff konnten, wenn die Lösung in der Wärme dekantiert und langsam von 40 °C auf -82 °C abkühlt wurde, Einkristalle erhalten werden. Durch Röntgenbeugung (an Einkristallen) bei -100 °C konnte eine zweite Modifikation von OsO_3F_2 identifiziert werden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. In der Elementarzelle befinden sich vier Formeleinheiten mit einem Volumen von $652.13 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$. Die Gitterkonstanten haben die folgenden Werte: $a = 541.8 \text{ pm}$, $b = 993.3 \text{ pm}$, $c = 1229.6 \text{ pm}$, $\beta = 99.77^\circ$.

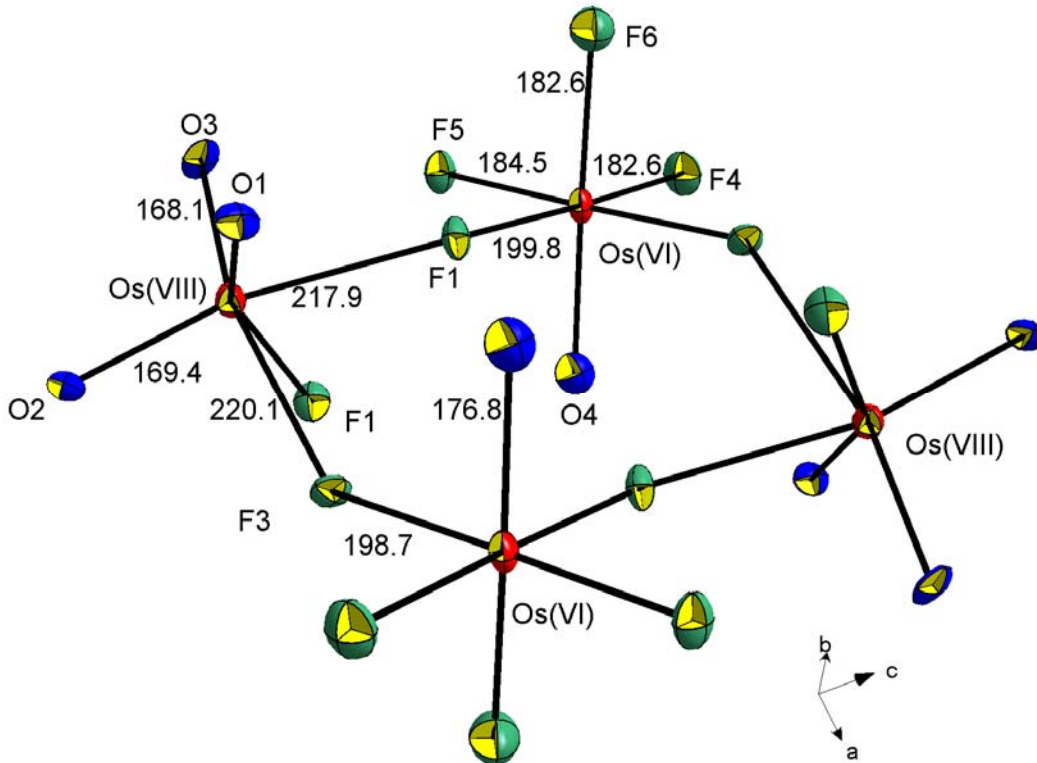


Abb. 2 Struktur des Tetramers OsO_3F_2 im Kristall. Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Werte sind in pm angegeben

Das Volumen von $652.13 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ ist um ca. $4.1 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ größer, als das der polymeren Modifikation mit $648.02 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$. Aufgrund dieser Vergrößerung des Volumens ist anzunehmen, dass die polymere Kristallmodifikation die stabilere ist. Im Kristall befinden sich die Osmiumatome in geringem Abstand von 417 und 418 pm zueinander. Im Gegensatz zu $[\text{ReO}_2\text{F}_3]_4^{[34]}$ treten bei OsO_2F_3 ausschließlich asymmetrische Fluorbrücken (217, 199 und 198, 220 pm) auf. Durch die Asymmetrie der Fluorbrücken zwischen den Osmiumatomen kann die Struktur auch als $[\text{OsO}_3\text{F}]_2^+[\text{OsOF}_5]_2^-$ beschrieben werden. $[\text{OsO}_3\text{F}]_2^+[\text{OsOF}_5]_2^-$ hat einen analogen Aufbau sowie ähnliche Strukturdaten wie $[\text{OsO}_3\text{F}]_2^+[\text{Sb}_n\text{F}_{5n+1}]_2^-^{[35]}$. Beide Kationen haben die Koordinationszahl vier mit einer C_{3v} -Symmetrie (verzerrtes Tetraeder). Im Gegensatz zur Kettenmodifikation, in der die Os-O-Abstände gleich lang sind (170 pm), ist hier ein Os-O-Bindungsabstand um 4 pm länger als die zwei anderen Os-O-Abstände mit 168.1 bzw. 169.4 pm. Die Winkel zwischen den Sauerstoffatomen $\text{O}=\text{Os}=\text{O}$ betragen 102° und 103° . Diese

Winkelaufweitung wird durch den geringeren Raumbedarf der verbrückenden Fluoratome erklärt. Die F_{br} -Os- F_{br} -Winkel weisen nähere Werte von 78° und 85° auf. Im Kristall bildet das Osmiumatom des Kations durch Überbrückung von Fluoratomen eine deformierte oktaedrische Koordinationssphäre um das Metallzentrum aus. Innerhalb des achteckigen Rings liegen die vier Osmiumatome in einer Ebene. Die überbrückenden Fluoratome befinden sich unter- und oberhalb der Ebene mit Winkeln Os1-F6-Os2 von 134° und Os2-F4-Os1 von 140° (Abb. 4). Die genauen Strukturparameter von $[OsO_3F_2 \cdot OsOF_4]_2$ sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle. 2 Ausgewählte Strukturparameter von $[OsO_3F_2 \cdot OsOF_4]_2$, Bindungslängen in [pm], Winkel in [$^\circ$]

	$[OsO_3F_2 \cdot OsOF_4]_2$
Os(VIII)=O	168.0
	169.5
	173.0
Os(VIII)-F	183.2
	217.8
	220.1
Os(VI)=O	176.7
	182.5
Os(VI)-F	182.7
	184.7
	198.8
Os-F-Os	199.8
	136.8
	140.6

2.2.1.2. Die Kristallstruktur von $[Os_2O_3F_7]_2$

Die Struktur von $[Os_2O_3F_7]_2$ wurde durch Röntgenbeugung an Einkristallen bei $-100^\circ C$ ermittelt. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. In der Elementarzelle befinden sich vier Formeleinheiten mit einem Volumen von $650.7 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$. Die Gitterkonstanten haben die folgenden Werte: $a = 544.2 \text{ pm}$, $b = 992.4 \text{ pm}$, $c = 1233.2 \text{ pm}$, $\beta = 99.2^\circ$

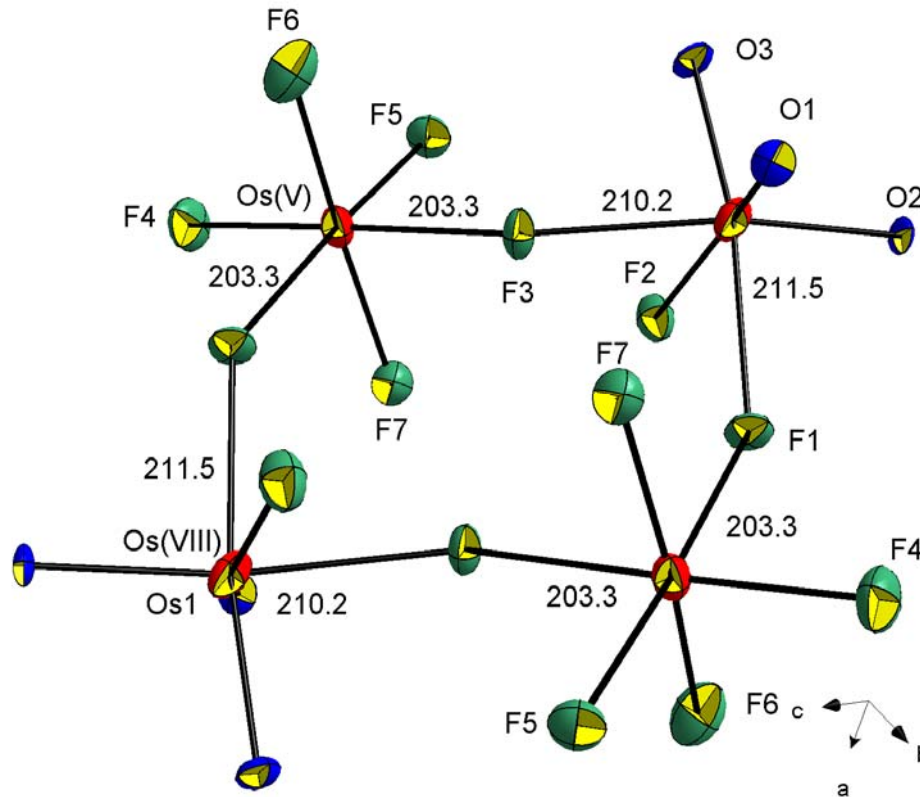


Abb.3. Struktur des tetrameren $[\text{OsO}_3\text{F}_7]_2$ im Kristall, Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Werte sind in pm angegeben.

Im kristallinen Zustand liegt die Verbindung als Tetramer (achtgliedriger Ring) vor. Es wurden ebenfalls zwei unterschiedliche Osmiumzentren, die sich in den Oxidationsstufen unterscheiden, identifiziert. Das Osmiumatom Os1 ist von drei Sauerstoffatomen und zwei Fluoratomen umgeben und besitzt die Oxidationsstufe VIII. Das Osmiumatom Os2 ist von fünf Fluoratomen umgeben und besitzt die Oxidationsstufe V. Die Verbindung kann als $[\text{OsO}_3\text{F}_2 \cdot \text{OsF}_5]$ formuliert werden. Die Koordinationssphäre des Osmiums wird durch die gemeinsamen asymmetrischen Fluorbrücken Os—F—Os mit den Abständen 203.3 und 211.5 pm zum Oktaeder vervollständigt. Entsprechend variieren die $\text{F}_{\text{br}}\text{—Os—F}_{\text{br}}$ Winkel zwischen 83° und 88° . Die Struktur könnte aufgrund der asymmetrischen Fluorbrücken auch als $[\text{OsO}_3\text{F}_2]^+[\text{OsF}_6]_2^-$ beschrieben werden. Die Sauerstoffatome am Os1, wie auch das terminale Fluoratom, neigen sich zum achtgliedrigen Ring hin und bilden in Richtung der Fluorbrücken Winkel, die kleiner als 90° sind. Die Fluorbrücken bilden mit den terminalen *trans*-Atomen Winkel von $171\text{--}178^\circ$. Die Sauerstoffatome bilden

untereinander Winkel von durchschnittlich 100° , wie es auch in der OsO_2F_3 -tetrameren Modifikation der Fall ist. Die leichten Atome bilden um die Osmiumatome, wegen der asymmetrischen Brücken, verzerrte eckenverknüpfte Oktaeder. Eine ähnliche tetramere Struktur wurde bei RhF_5 vorgefunden^[36]. Die Sauerstoffatome im Kristall sind auch hier *facial* zueinander angeordnet und neigen sich zu den überbrückenden Fluoratomen. Die intermolekulare Wechselwirkung $\text{O}\cdots\text{F}$ zu den nächsten Tetrameren sind deutlich größer (286,5 pm) als die Summe der van-der-Waals-Radien $\text{O}\cdots\text{F}$ (282 pm) und können vernachlässigt werden. Die genauen Strukturparameter von $\text{Os}_2\text{O}_3\text{F}_7$ sind in der Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle. 3 Ausgewählte Strukturparameter von $[\text{OsO}_3\text{F}_2\cdot\text{OsF}_5]_2$, Bindungslängen sind in [pm], -winkel in $[\circ]$

	$[\text{OsO}_3\text{F}_2\cdot\text{OsF}_5]_2$
Os(VIII)=O	167.9
	168.5
	171.7
Os(VIII)-F	183.8
	222.3
	225.2
Os(V)=O	183.4
Os(V)-F	185.3
	185.3
	185.6
	195.2
	195.5
Os-F-Os	134.7
	141.3

2.2.1.2.1. Spektroskopische Eigenschaften von $[\text{Os}_2\text{O}_3\text{F}_7]_2$

Aufgrund der Stabilität der Verbindung konnten neben der Röntgenbeugung zur Struktursicherung Raman- und auch IR-Spektren aufgenommen werden. Die zwei Banden der symmetrischen und asymmetrischen Valenzschwingungen der Gruppe OsO_3 treten bei 997.9 und 966 cm^{-1} auf. Die intensive Bande bei 711 cm^{-1} gehört vermutlich zu der OsF_6^- -Valenzschwingung. Die Valenzschwingungen zwischen 694 und 606 cm^{-1} können der Os-F_{br} Bindung zugeordnet werden.

Die Deformationsschwingungen für Os-O und für Os-F liegen im niederfrequenten Bereich zwischen 400 und 200 cm^{-1} .

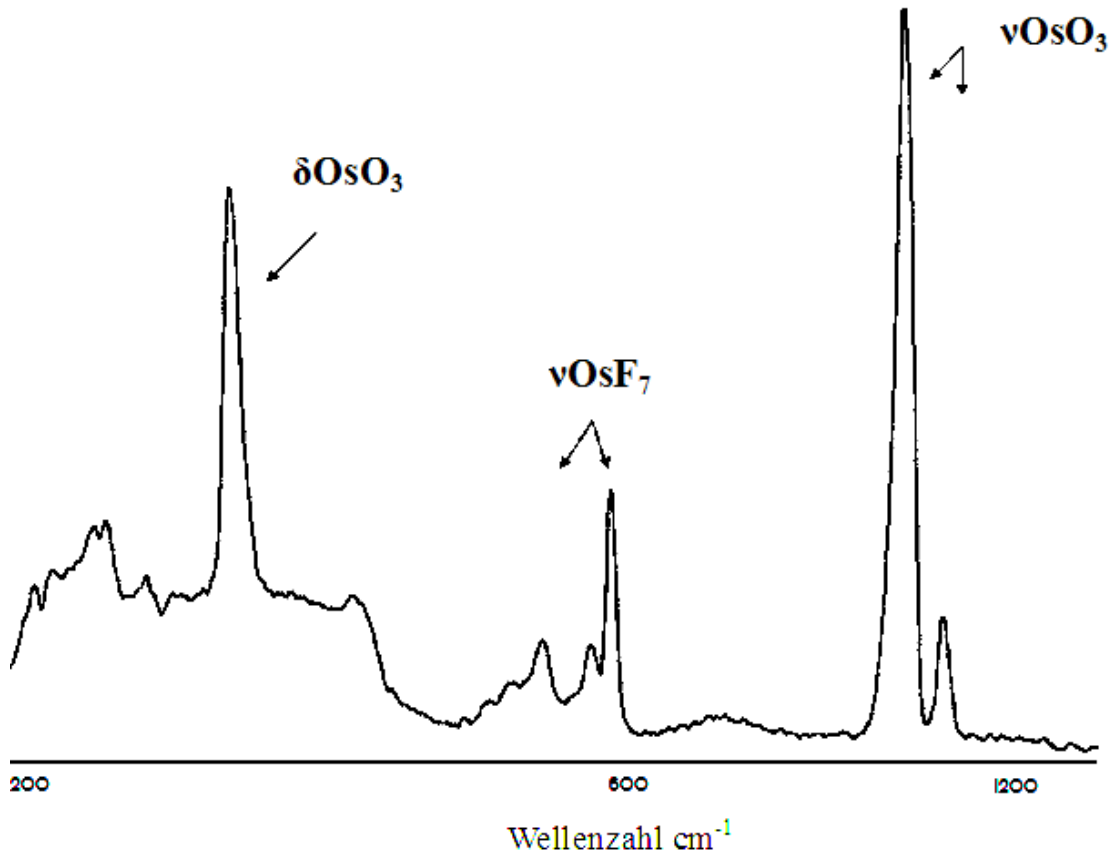


Abb.4. Ramanspektrum von kristallinem $\text{Os}_2\text{O}_3\text{F}_7$, gemessen in einer 4mm Quarzampulle bei Raumtemperatur.

Durch die zahlreichen Überlagerungen der Schwingungsbanden untereinander ist eine eindeutige Zuordnung der Banden unmöglich. Das IR-Spektrum weist ähnliche Bandenlagen auf.

2.2.1.3. Die Kristallstruktur von OsOF_5

Die Verbindung kristallisiert als Zwillings in der orthorhombischen Raumgruppe $\text{Pna}2_1$. Die Elementarzelle mit den Gitterkonstanten $a = 923.4 \text{ pm}$, $b = 492.9 \text{ pm}$, $c = 848.3 \text{ pm}$ enthält vier Formeleinheiten und hat ein Volumen von $386 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$.

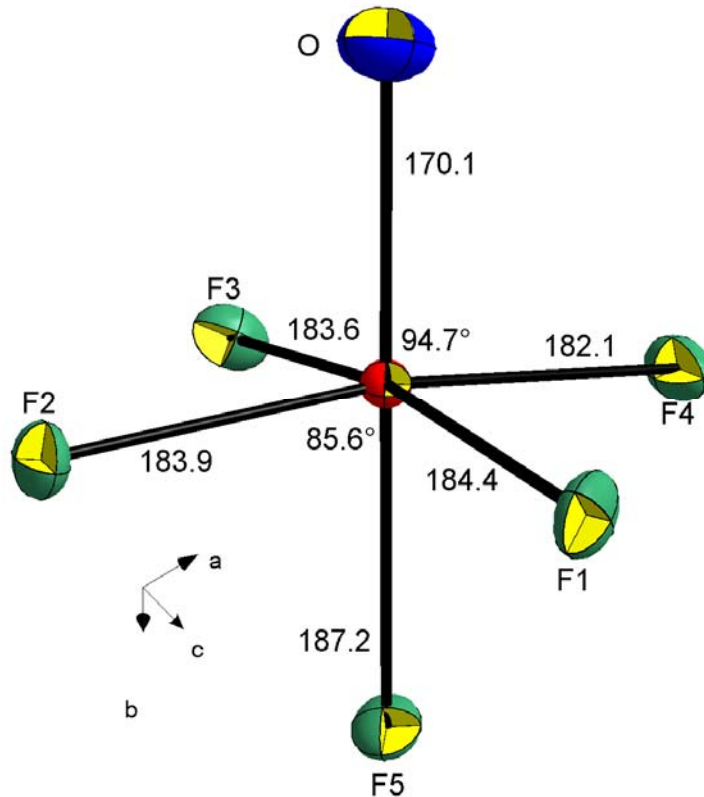


Abb.5. Struktur des OsOF_5 im Kristall, Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Bindungslängen sind in pm angegeben.

Im Gegensatz zu den 1967 durchgeführten Arbeiten, bei denen das Problem als Fehlordnung interpretiert wurde, konnten wir beim OsOF_5 alle Atome eindeutig lokalisieren. Die Fluoratome bilden mit dem Sauerstoffatom um das Osmium eine leicht deformierte oktaedrische Koordinationssphäre aus. Durch den hohen Raumanpruch des doppelt gebundenen Sauerstoffatoms wird die fast quadratisch planere Ebene, die von den vier äquatorialen Fluoratomen mit F1, F2, F3 und F4 aufgespannt wird, weggedrückt, so dass die Winkel $\text{O}=\text{Os}-\text{F}_{\text{äqu1,2,3,4}}$ von 90° auf 94.2° - 94.7° aufgeweitet werden. Dies steht in Übereinstimmung mit der VSEPR-Theorie. Die $\text{Os}=\text{O}$ -Bindungslänge beträgt 170.1 pm und weist nicht auf Fehlordnungen in der Struktur hin. Ähnliche $\text{Os}=\text{O}$ -Bindungslängen werden bei OsO_4 (168.4 pm-171.7 pm) vorgefunden. Die Bindungslängen der äquatorialen Fluoratome 182-184 pm weichen um 2 pm voneinander ab. Entsprechend weichen die Winkel von 94.2° und 94.7° um 0.5° voneinander ab. Die axiale (d.h. *trans* zu Sauerstoff) $\text{Os}-\text{F}_5$ -Bindung ist mit 187.2 pm ist um 2 bis 4 pm länger als die äquatorialen Bindungslängen. Dieser Abstand stimmt mit den theoretischen Berechnungen für

das zum Sauerstoff *trans*-ständige Fluoratom überein. Ähnliche Bindungsverhältnisse werden in den Strukturen von TcOF_5 und ReOF_5 ^[33] beobachtet. Die genauen Strukturparameter von OsOF_5 sind in der Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4 Ausgewählte Strukturparameter von OsOF_5 . Die Bindungslängen sind in [pm] und –winkel in [°]

Bindungslängen [pm]		Winkel[°]	
$\text{Os}=\text{O}$	170.1	$\text{O}=\text{Os}-\text{F}_{\text{eq}}$	94.2-94.8
$\text{Os}-\text{F}_{\text{eq}}$	182.1	$\text{O}=\text{Os}-\text{F}_{\text{ax}}$	179.1
	183.6		
	183.9		
	184.4		
$\text{Os}-\text{F}_{\text{ax}}$	187.2		

2.3. Osmiumheptafluorid OsF_7 und Heptafluoroosmat $[\text{OsF}_7]^-$

Mit der sog. Hochdruckfluorierung ist es möglich, OsF_6 oder auch RuF_6 darzustellen. Anders ist es mit den höher koordinierten Verbindungen des Osmiums und Rutheniums mit mehr als sechs Liganden. Beispielsweise sind OsF_7 , $[\text{OsF}_7]^-$, RuF_7 , RuF_8 und OsF_8 noch unbekannt. Die mögliche Existenz von OsF_7 ^[8] wurde theoretisch von *Riedel und Kaupp* berechnet^[37]. Diese Berechnungen wurden aber bisher experimentell nicht verifiziert. Informationen über das Heptafluoroosmat sind in der Literatur nicht bekannt. Von Interesse sind Strukturen und spektroskopische Daten der Verbindungen. Außerdem wären sie die einzigen Osmiumfluoridverbindungen mit der Koordinationszahl sieben. Die Herstellung der heptakoordinierten Osmiumkomplexe und die Aufklärung ihrer Ramanspektren sowie die Strukturaufklärung gehörten zu den wichtigen Zielen dieser Arbeit. Man erwartet für die heptakoordinierten Fluoridkomplexe zwei mögliche Molekülgeometrien: Die pentagonale Bipyramide (D_{5h} -Symmetrie) wie bei ReF_7 ^[44], $[\text{ReF}_7]^-$ und dem analogen IF_7 bei den Hauptgruppen^[38,45,46] beobachtet. Dies steht in Übereinstimmung mit

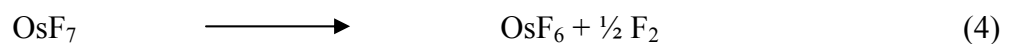
der VSEPR-Theorie. Die Molekülgeometrie gehorcht bei gleichartigen Liganden der Hauptgruppenelemente und der Übergangsmetalle (wenn die d-Elektronen ein sphärisches Potential aufbauen) den VSEPR-Prinzipien. Die zweite Möglichkeit ist das überdachte Oktaeder (C_{3v} -Symmetrie) wie bei $[\text{MoF}_7]^-$ und $[\text{WF}_7]^-$ ^[39]. Dies macht die Untersuchung der Molekülgeometrie von OsF_7 und $[\text{OsF}_7]^-$ sehr interessant. Das zunächst beschriebene neutrale OsOF_6 mit heptakoordiniertem Osmium wurde ein Jahr nach seiner Entdeckung kristallographisch als *cis*- OsO_2F_4 ^[16] identifiziert. Das Osmiumoxidfluorid OsO_2F_5^- (nur ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht) stellt ein überdachtes Oktaeder mit C_{3v} -Symmetrie dar. Analoge Verbindungen aus den Hauptgruppen und Actinoiden sind $\text{IO}_2\text{F}_5^{2-}$ und $\text{UO}_2\text{F}_5^{3-}$. Beide Anionen bilden eine pentagonale Bipyramide^[40,41] (D_{5h} -Symmetrie)

2.3.1. Versuche zur Darstellung von OsF_7

Osmium kann durch die Abgabe aller Elektronen (aus 5d- und 6s-Orbitalen) die höchste Oxidationszahl (+VIII) erreichen. Dadurch sollte Osmium zur Ausbildung hoher Koordinationszahlen eigentlich fähig sein. Die theoretischen Berechnungen von *Riedel* und *Kaupp* belegen, dass diese Betrachtung möglicherweise richtig ist, besonders gilt dies für Osmium(VII)-fluorid^[37]. OsF_7 könnte nach diesen Berechnungen stabil sein.

Im Jahre 1913 haben *Ruff und Tschir*^[42] durch Fluorierung von Osmiumpulver bei 250°C und Normaldruck eine gelbe, flüchtige Osmiumfluorid-Verbindung dargestellt. Sie hielten es für Osmium(VIII)fluorid. 45 Jahre später konnten *Weinstock* und *Malm*^[43] jedoch eindeutig nachweisen, dass es sich nicht um OsF_8 , sondern um OsF_6 handelte.

In der 1966 veröffentlichten Arbeit von *Glemser et al.* wurde behauptet, dass OsF_7 sich aus Osmiumpulver durch Erhitzen bis 500 °C unter elementarem Fluor Druck bei 350 bar darstellen lässt. Es soll als eine blassgelbe, flüchtige Substanz erhalten worden sein, die äußerst hygroskopisch und oberhalb von -100 °C zersetzlich ist. Dieser Zerfall lässt sich gemäß der folgenden Gleichung (6) beschreiben.



Die Verbindung wurde bei $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$ durch IR-Spektroskopie charakterisiert^[8]. Es wurde angenommen, dass das Molekül wahrscheinlich, entsprechend der Auswertung des IR-Spektrums, der Punktgruppe D_{5h} gehorcht.

Aufgrund der äußerst fragwürdigen Existenz des OsF_7 in Substanz wurden die beschriebenen Versuche wiederholt^[49], um ein Ramanspektrum aufzunehmen und die Verbindung näher zu charakterisieren. Durch die in der Literatur beschriebene Methode konnte die Synthese der Verbindung nicht reproduziert werden. Eine Erhöhung von Temperatur und Druck, wobei das Produkt direkt vom Autoklaven bei $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ und 400 bar zu dem auf $-197\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlten Ramanmessrohrchen transferiert und unmittelbar gemessen wurde, führte auch nicht zum Erfolg. Es konnte nur das bekannte OsF_6 beobachtet werden und keine Spuren von OsF_7 . Wir glauben, dass OsF_7 nicht nach dieser Methode herzustellen ist. Die Oxidation von OsF_6 mit starken Oxidationsmitteln wie KrF_2 führte auch nicht zum Ziel.

2.3.2. Versuche zur Darstellung von $[\text{OsF}_7]^-$

Es wurde in dieser Arbeit versucht das Anion $[\text{OsF}_7]^-$ aus OsF_6 und CsF , $(\text{CH}_3)_4\text{NF}$ bzw. NOF in wasserfreiem HF darzustellen. Infolge der Kristallisation konnten bei -78 farblose Kristalle isoliert werden. Die Röntgenbeugungsuntersuchungen am Einkristall haben immer OsF_6 ergeben. Die Versuche ohne HF bei hohen Temperaturen bis 360°C ergaben meistens farbige Pulver, die gut in HF löslich waren. Wir konnten nur $[\text{OsF}_6]^-$ identifizieren. Unter Fluorhochdruck blieb die Reaktion von OsF_6 mit den genannten Reagenzien ohne Erfolg.



2.4. Schlussfolgerung

Die in der Literatur beschriebenen Os(VII)-fluorid- und oxidfluorid-Verbindungen OsOF_5 , OsO_2F_3 wurden erneut dargestellt und untersucht, um die offenen Fragen zur Struktur im Festkörper zu beantworten. (OsF_7 konnte nicht reproduziert werden).

Die Röntgenbeugungsuntersuchungen zeigten, dass das OsOF_5 das einzige bisher existierende Osmium(VII)-oxidfluorid ist. Alle Atome konnten eindeutig lokalisiert werden. Die Verbindung ist monomolekular in allen Aggregatzuständen.

OsO_2F_3 kommt in zwei Modifikationen, als Polymer (durch Sublimation) und als Tetramer (durch Kristallisation aus HF) vor. Durch die Aufklärung der Festkörperstruktur wurde festgestellt, dass die Verbindung zwei alternierende Zentren Osmium(VIII) und Osmium(VI) besitzt. Eine ähnliche Os(VIII)/Os(V)-Verbindung wurde synthetisiert und charakterisiert. Die Verbindung enthält ebenfalls zwei unterschiedliche alternierende Zentren. Die Methode von *Glemser et al.* zur Synthese von OsF_7 konnte nicht nachvollzogen werden. Es konnte jedoch bislang ausschließlich Os(VI)-fluorid synthetisiert und charakterisiert^[47] werden. Versuche zur Herstellung des Osmium(VII)-oxidations OsO_4^- und des Heptafluoridanions $[\text{OsF}_7]^-$ sind gescheitert.

3. Osmiumoxidotetrahalogenide und Rutheniumoxidfluoride

Die Oxidotetrahalogenide der Elemente Osmium und Ruthenium sind in der Vergangenheit sehr intensiv untersucht worden. So sind nur noch wenige Untersuchungen verblieben, die aufgrund verschiedener Schwierigkeiten, wie die Substanzen in reiner Form zu erhalten oder wegen der schnelle Hydrolyse in Anwesenheit von Luftfeuchtigkeit, nicht durchgeführt werden konnten. Es handelt sich dabei um die vier Verbindungen OsOF_4 , OsOCl_4 , RuOF_4 und RuOF_3 . OsOF_4 ist durchaus bekannt und kommt als Nebenprodukt bei der Synthese von OsOF_5 vor. Aufgrund des Fehlens einer effizienten Synthese (die Verbindung in reiner Form und guter Ausbeute zu erhalten) sollte OsOF_4 erneut dargestellt werden. Ziele hierbei waren ein besseres Ramanspektrum und gute Kristallstrukturdaten. Von OsOCl_4 und RuOF_4 war die Kristallstruktur zu ermitteln. Zu RuOF_3 existiert nur eine Publikation, in der die Verbindung lediglich durch ein Ramanspektrum identifiziert worden ist. Hier waren die Lücken durch strukturelle und spektroskopische Untersuchungen zu schließen und wenn möglich neue Rutheniumoxidfluoride darzustellen.

3.1. Osmiumoxidotetrahalogenide

3.1.1. Synthese und Eigenschaften von OsOF_4

Die bisher in der Literatur beschriebenen Synthesen von OsOF_4 wurden im Rahmen dieser Arbeit erneut untersucht. Alle diese Synthesemethoden sind weit entfernt von einer guten Ausbeute. Auch die strittige Frage der Farbe des Produkts deutet darauf hin, dass ein schlüssiger Beweis für die Reinheit der Verbindung fehlt. Unsere Untersuchungen in Anlehnung an die literaturbekannten Synthesemethoden haben immer Produkte ergeben, die sich in der Anordnung und Anzahl der Sauerstoff- und Fluoratome unterscheiden. D.h. man bekommt nur Mischungen aus mehreren Osmiumoxidfluoriden. Nur die Umsetzung von OsO_4 mit OsF_6 im Verhältnis 1:3 über 5 bis 6 Tage bei 170 °C führte zu 80% der erwünschten Verbindung und 20% OsOF_5 als Nebenprodukt. Die Isolierung von OsOF_5 ist sehr einfach, da sich die Verbindung bei Raumtemperatur sublimieren lässt. OsOF_4 ist eine dunkelblaue kristalline, sehr hydrolyseempfindliche Substanz, die sich in siedendem wasserfreiem HF löst.

Die Verbindung kristallisiert in zwei Modifikationen. Die erste Modifikation, ein Zickzackkettenpolymer OsOF_4 -I, wird durch Sublimation bei 100 °C und 1 bar Argon erhalten, während die zweite Modifikation OsOF_4 -II als spiralartiges Kettenpolymer aus HF auskristallisiert.

3.1.1.1. Die Kristallstruktur von OsOF₄-I

Die Verbindung kristallisiert in der orthorombische Raumgruppe $P2_12_12_1$ und besitzt acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Gitterkonstanten betragen $a = 554.6 \text{ pm}$, $b = 955.4 \text{ pm}$, $c = 1278.4 \text{ pm}$, $\beta = 90,0^\circ$ mit einem Volumen von $677.4 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$.

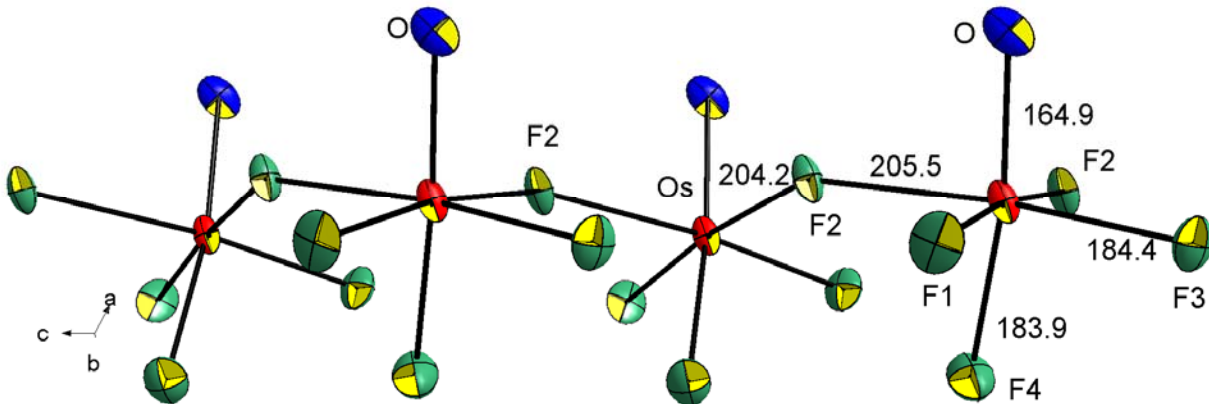


Abb. 7 Ausschnitt der Zickzackkette von OsOF₄-I. Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Bindungslängen sind in pm angegeben.

Die Struktur besteht aus verzerrt-oktaedrischen Einheiten, die über gemeinsame Fluoratome F2 *cis* verbrückt sind. Die Osmiumatome besitzen innerhalb der polymeren Kette eine deformierte oktaederische Koordinationsphäre und sind 408 pm voneinander entfernt. Die Fluor-Brücken sind mit 203-204 pm annähernd symmetrisch. Die Sauerstoffatome sind mit dem für eine Os-O-Doppelbindung typischen Abstand von 164.9 pm vom Osmium entfernt. Die Struktur der OsOF₄-I unterscheidet sich von anderen polymeren Übergangsmetalloxidfluoride dadurch, dass die Sauerstoffatome *cis* zu den verbrückenden Fluoratomen stehen, während beinahe in allen bekannten polymeren Übergangsmetalloxidfluoriden sich die Sauerstoffatome *trans*- zu den verbrückenden Fluoratomen anordnen.

3.1.1.2. Die Kristallstruktur von OsOF₄-II

Die zweite offenkettige OsOF₄-II-Kristallmodifikation wird aus einer gesättigten HF-Lösung gewonnen und kristallisiert im monoklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe P2₁/c.

Die Gitterkonstanten haben die folgende Werte: $a = 537.8$ pm, $b = 1274.8$ pm, $c = 555.2$ pm, $\beta = 117.7^\circ$. Die Elementarzelle hat ein Volumen von $336.9 \cdot 10^6$ pm³ und besitzt, im Gegensatz zu OsOF₄-I mit acht Formeleinheiten nur vier Formeleinheiten.

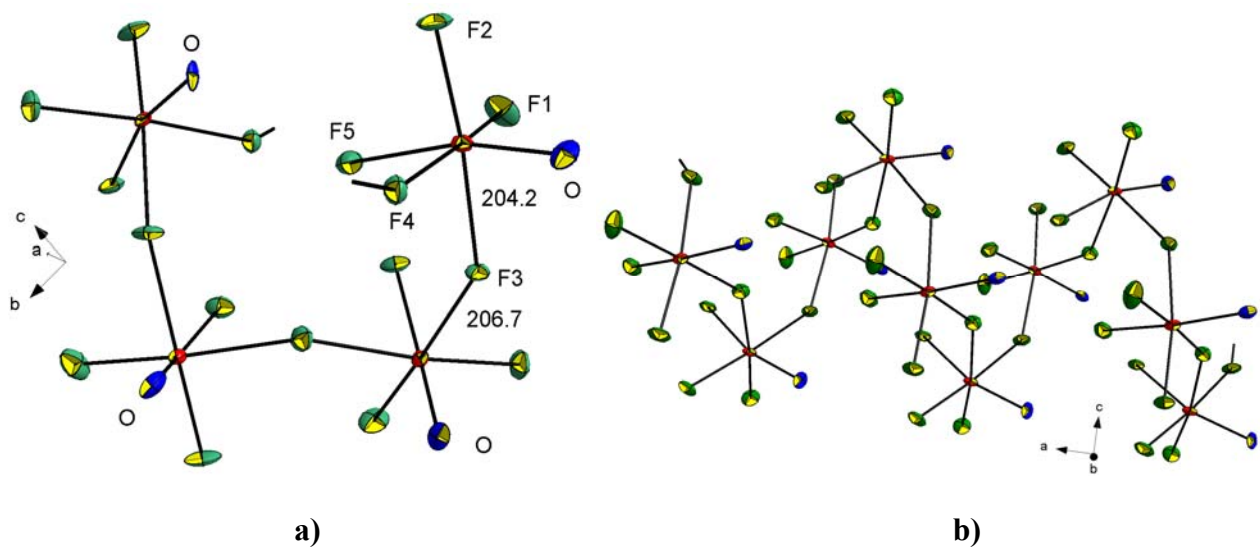


Abb.8. a) Ausschnitt der helixförmigen Kette von OsOF₄-II, b) Seitenansicht der Kette. Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Werte sind in pm angegeben.

OsOF₄-II dürfte aufgrund des kleineren Volumens (unter den gleichen Bedingungen) die thermodynamisch stabilere Verbindung sein. Die beiden Modifikationen unterscheiden sich durch die unterschiedliche Form der Ketten.

Während OsOF₄-II als Helix mit einer kleineren Oberfläche existiert, bildet OsOF₄-I eine zickzackartige Kette (größere Oberfläche). Die Einheiten von OsOF₄-II sind wie in der zuvor beschriebenen Verbindung OsOF₄-I, ebenfalls durch *cis*-ständige Fluorbrücken mit beinahe gleichlangen Bindungslängen von 205-204 pm verbunden. Die Sauerstoffatome stehen *cis* zu den Fluorbrücken.

Experimentell ermittelte und berechnete Bindungslängen und –winkel von OsOF₄ sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Tabelle. 5. Bindungslängen von (OsOF₄)_n-I und (OsOF₄)_n-II in [pm] und -winkel [°]

	experimentelle Werte (OsOF ₄) _n -I	experimentelle Werte (OsOF ₄) _n -II	berechnete Werte ^{a)} (DFT)
M=O	167.6 - 167.9	164.9	165.7/162.5
M-X _{term}	183.2 – 186.1	183.9 – 184.6	187.7/183.5
M-X _{Brücken}	203.2 – 206.8	204.2 – 205.5	-----
O=M-X _{term}	98.6 – 101.0	100.4	108.3
	162.6 – 164.5	164.3	-----
O=M-X _{Brücken}	85.3 – 88.7	85.4 – 88.2	-----

a) Die Berechnung der relativen Kernpotentiale des Osmiums wurde mit dem Basissatz 8s7p6d[6s5p3d] für 60 Elektronen durchgeführt. Für Sauerstoff und Fluor der B3LYP/aug cc-pVTZ-Basissatz verwendet [47a]

3.1.1.3. Spektroskopische Charakterisierung von OsOF₄

Zusätzlich zu der Röntgenbeugungsuntersuchung wurde die Struktur von OsOF₄ durch Raman-Spektroskopie gesichert. Es ist wichtig darauf zu achten, dass das Spektrum mit einem blauen Laser ($\lambda = 488 \text{ nm}$, 2mW) aufgenommen wird. Alle anderen verwendbaren Laser führten zu starker Absorption bzw. Fluoreszenz und schließlich zur Zersetzung der Verbindung. Das Spektrum der Substanz weist eine deutliche Verbesserung der Qualität im Vergleich zu dem von *Falconer et al.* publizierten auf^[11]. Betrachtet man die Struktur von OsOF₄ als eine nicht durch Fluor verbrückte C_{4v}-symmetrische Einheit (6 atomige idealisierte C_{4v}-Modell Molekül), dann sollten 9 Grundschnwingungen (3A₁ + 2B₁ + 1B₂ + 3E) beobachtet werden, die alle Ramanaktiv sind. Die intensive Bande bei 1012 cm⁻¹ wird der symmetrischen Os=O-Valenzschwingung zugeordnet.

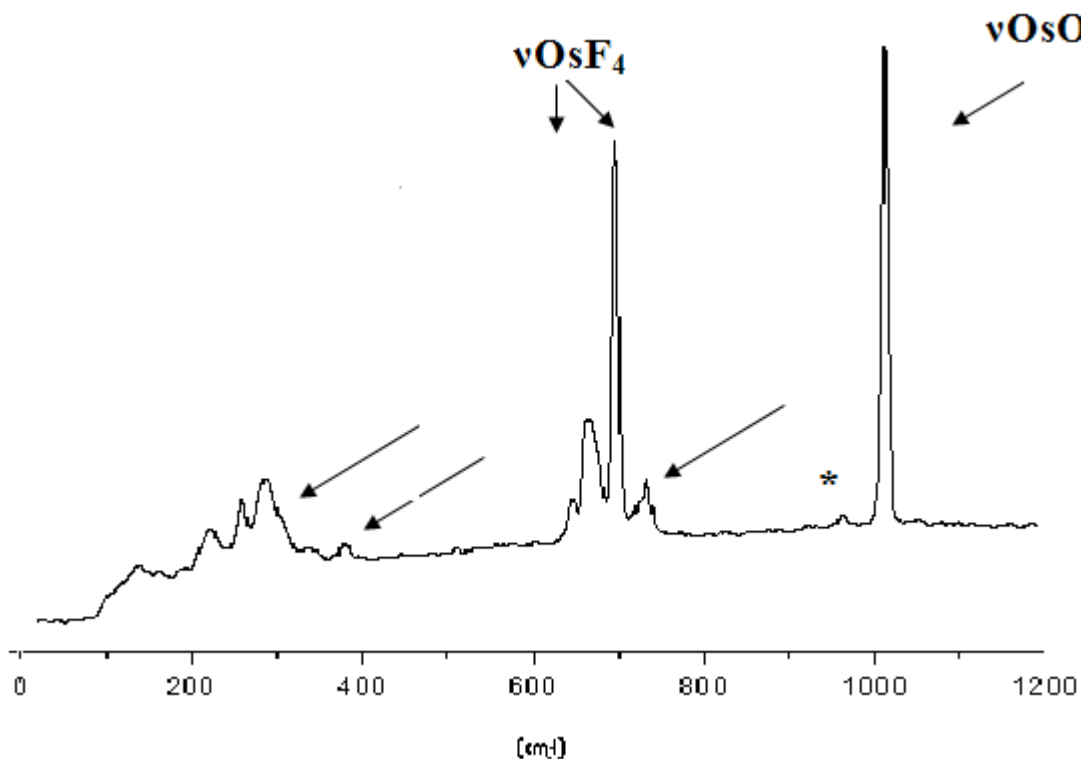


Abb 4. Ramanspektrum von OsOF_4 . Pfeile zeigen die Raman-Linie des PFA-Röhrchens (Polyperfluoro-ethylen-vinylether-copolymer). Der Stern zeigt die Os^{18}O -Valenzschwingung.

Die Banden zwischen 600 und 700 cm^{-1} werden den Os-F-Valenzschwingungen zugeschrieben. Die vier Deformationsschwingungen werden im tiefen Bereich von 150 cm^{-1} bis 230 cm^{-1} des Spektrums erwartet. Eine genaue Zuordnung konnte nicht vorgenommen werden.

3.1.2. Synthese und Eigenschaften von OsOCl_4

Viele Verbindungen vom Typ MOCl_4 sind seit langem bekannt und werden in den Lehrbüchern als quadratisch-pyramidale C_{4v} -Moleküle beschrieben. Die Verbindungen Molybdän-, Rhenium-, Technetium- und Wolframoxidtetrachlorid wurden vollständig charakterisiert^[48, 49, 50]. OsOCl_4 ist bereits seit 1957 bekannt. Erst 1986 konnten *Rice et al.* anhand der Elektronenbeugungsuntersuchungen die Struktur in der Gasphase bestimmen^[51]. Die Strukturaufklärung des Festkörpers blieb bis jetzt offen. Die Verbindung wurde zuerst aus den Elementen, später mit wesentlich besseren Ausbeuten durch die Reaktion von OsO_4 mit BCl_3 bei Raumtemperatur dargestellt^[52]. Ein großer Vorteil dieser Reaktion liegt in ihrem homogenen Verlauf. Die kristalline Form der Verbindung kann direkt aus dem im Überschuss vorhandenen

BCl_3 durch langsames Abkühlen von Raumtemperatur auf $-82\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden. In allen Fällen muss aufgrund der großen Hydrolyseempfindlichkeit der Verbindung ein vollkommener Feuchtigkeitsausschluss gewährleistet werden. In reinem Zustand ist OsOCl_4 ein dunkelrotbrauner Feststoff, der sich bei Raumtemperatur langsam zersetzt.



OsOCl_4 reagiert mit XeF_2 in HF unter Verlust des Sauerstoffs und bildet dabei das zyklische Dimer $\text{Os}_2\text{F}_4\text{Cl}_6$, das über Chloratome verbrückt ist. Die Struktur besitzt ein Inversionszentrum, das in der Mitte der Os1-Cl11-Cl12-Os2 Ebene liegt. Mit Donorlösungsmitteln, wie THF oder DMF, reagiert OsOCl_4 mit dem Verlust des Sauerstoffatoms unter Bildung von $\text{OsCl}_4 \cdot 2\text{THF}$ oder $\text{OsCl}_4 \cdot 2\text{DMF}$. Die Verbindungen wurden kristallographisch sichergestellt (und nicht weiter charakterisiert).

3.1.2.1. Kristallstruktur von Osmiumoxidotetrachlorid

Osmiumoxidotetrachlorid kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten in der $590.6 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ großen Elementarzelle. Die Gitterkonstanten haben folgende Werte: $a = 938.9 \text{ pm}$, $b = 561.3 \text{ pm}$, $c = 1192.0 \text{ pm}$ $\beta = 109.9^\circ$.

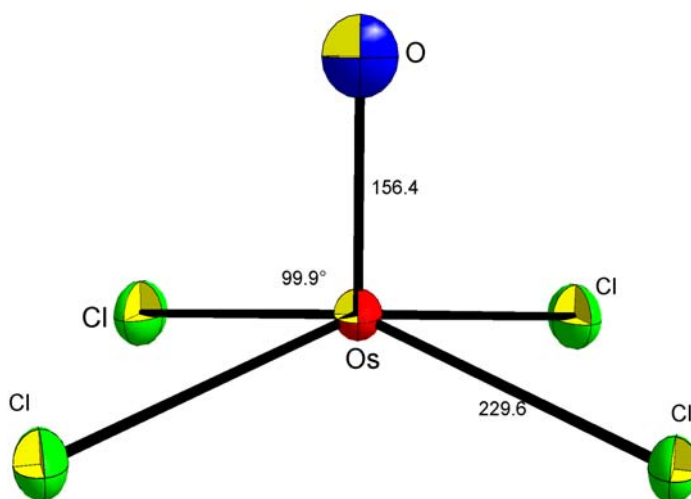


Abb.9. Molekülstruktur von OsOCl_4 . Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Bindungslängen sind in pm angegeben.

OsOCl_4 kommt im kristallinen Zustand molekular vor, mit einer fast idealen quadratisch-pyramidalen Struktur. Das Sauerstoffatom sitzt mittig über der Ebene, die von den vier Chloratomen aufgespannt wird. Die Strukturparameter der kristallinen Verbindung stimmen mit den durch Elektronenbeugung in der Gasphase ermittelten Parametern überein. Die Bindungsverhältnisse innerhalb des OsOCl_4 -Moleküls stehen mit den von uns berechneten Werten im Einklang. Die mittleren Bindungsabstände Os-O und Os-Cl betragen 160.5 pm und 224.9 pm. Die mittleren O-Os-Cl-Bindungswinkel betragen 99.9° . Os-Cl-Bindungen sind deutlich länger (um 30-40 pm) als Os-F-Bindungen. Ein Grund hierfür ist die Größe der Leichtatome und der Unterschied in der Elektronegativität. Die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den OsOCl_4 -Einheiten, die über Chloratome zustande kommen, sind mit 550 pm sehr schwach. Sie sind größer als die Summe der Van-der-Waals-Radien ($r_{\text{Os}\cdots\text{Cl}} = 384.4$ pm) und können bei der Betrachtung der Struktur vernachlässigt werden. Die ermittelten und die theoretisch berechneten Strukturparameter der Verbindung sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

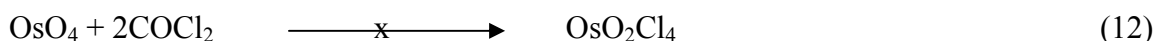
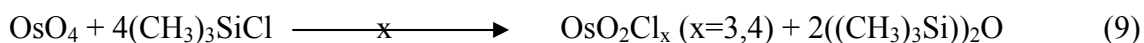
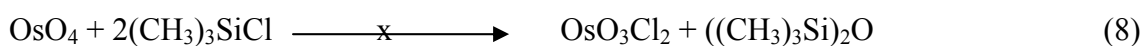
Tabelle.6. Ausgewählte Strukturparameter von OsOCl_4 [pm] und [$^\circ$] mit Gegenüberstellung der berechneten Parameter

	experimentelle Werte	berechnete Werte
Os=O	164.5	165.8/166.4
Os-Cl _{term}	224.9 – 226.1	229.4/225.8
Os-Cl _{brücken}	384.4	-----
O=Os-Cl _{term}	107.1 – 108.3	108.3/108.3
O=Os-Cl _{brücken}	173.0	-----

3.1.3. Versuche zur Darstellung von OsO_2Cl_3 , OsO_2Cl_4 , OsO_3Cl_2 und OsOCl_5

In Verbindungen mit den elektronegativsten Elementen des Periodensystems Fluor und Sauerstoff kann Osmium die höchste Oxidationsstufe VIII erreichen (Schema 1). Im Gegensatz dazu erreicht Osmium in den ternären Chlor-Oxo-Verbindungen höchstens die Oxidationsstufe VI, wie in OsOCl_4 und OsO_2Cl_2 ^[53] sowie die Oxidationsstufe V in der binären Chlor-Verbindung OsCl_5 . Die genannten Verbindungen wurden aus den Elementen dargestellt. Die Versuche zur Darstellung von OsCl_6 , OsO_2Cl_3 , OsO_3Cl_2 und von OsO_2Cl_4 blieben bisher ohne Erfolg.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde versucht, OsO_4 partiell unter Anwendung verschiedener Chlorierungsmittel wie Chlorsulfonsäure, Galliumtrichlorid, Phosgen, Trimethylchlorsilan und Bortrichlorid zu chlorieren (Gleichungen 7-12)



Die Umsetzung von OsO_4 mit Chlorsulfonsäure (HSO_3Cl) im Verhältnis von 1:2 in Chloroform führte zu $\text{OsOCl}_4 \cdot \text{OsO}_4$ und im Verhältnis 1:4 zu $\text{OsOCl}_4 \cdot 0.5\text{OsO}_4$. Ein Überschuss an Chlorsulfonsäure führte wieder zu dem Addukt $\text{OsOCl}_4 \cdot 0.5\text{OsO}_4$. Die Reaktionen von OsO_4 mit GaCl_3 in COCl_2 gaben nach zwei Tagen bei Raumtemperatur das Addukt $\text{OsOCl}_4 \cdot \text{OsO}_4$. Mit BCl_3 reagiert OsO_4 bei -10°C zu einer gelben Lösung. Beim Abkühlen dieser Lösung bis -82°C fallen zwei Arten von Kristallen aus. Die braunen Kristalle konnten als OsOCl_4 und die gelben als OsO_4 identifiziert werden. Das liegt höchst wahrscheinlich daran, dass das gebildete Intermediat OsO_3Cl_2 reaktiver ist als das Eddukt selbst und reagiert weiter zu OsO_2Cl_3 . Das intermediär gebildete OsO_2Cl_3 reagiert so schnell zu OsOCl_4 , dass man es nicht fassen kann. Anschließend wurde versucht, durch Substitution der Fluoratome von OsO_3F_2 und OsOF_5 mit den genannten Chlorierungsmitteln die Verbindungen OsO_3Cl_2 und OsOCl_5 zu synthetisieren. Die Reaktionen führten bei Temperaturen zwischen -78 und -30 immer zu OsOCl_4 . Die Umsetzung von OsO_3F_2 mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ in CFCl_3 bei -10° führt zu $\text{OsOCl}_4 \cdot \text{OsO}_4$. Die Substanz ist bei Raumtemperatur unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit stabil. Sie ist löslich in CHCl_3 , CH_2Cl_2 und CFCl_3 . Die Strukturanalyse der beiden Verbindungen $\text{OsOCl}_4 \cdot 0.5\text{OsO}_4$ und $\text{OsOCl}_4 \cdot \text{OsO}_4$ wird kurz besprochen.

3.1.3.1. Kristallstruktur von $\text{OsOCl}_4 \cdot 0.5\text{OsO}_4$

$\text{OsOCl}_4 \cdot 0.5 \text{OsO}_4$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pnma$. In der Elementarzelle mit dem Volumen von $1492.0 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ sind acht Formeleinheiten enthalten. Die Gitterkonstanten der Elementarzelle haben folgende Werte: $a = 117.9 \text{ pm}$, $b = 229.8 \text{ pm}$, $c = 55.0 \text{ pm}$. Im Kristall sind die Moleküle in getrennten Einheiten $\text{OsO}_4 \cdot \text{OsOCl}_4 \cdot \text{OsOCl}_4 \cdot \text{OsO}_4$ angeordnet. Die Einheiten bilden (aus gleichartigen Molekülen) entlang der a -Achse eine Reihe (Abb. 10). Dabei sitzen die OsO_4 -Tetraedereinheiten in den Lücken zwischen je zwei Reihen aus OsOCl_4 -tetragonalen Pyramide-Einheiten. Die intermolekularen $\text{Cl} \cdots \text{Cl}$ Kontakte in den OsOCl_4 -Reihen sind mit 370- und 380- pm deutlich größer als die Summe der van-der-Waals-Radien (350 pm).

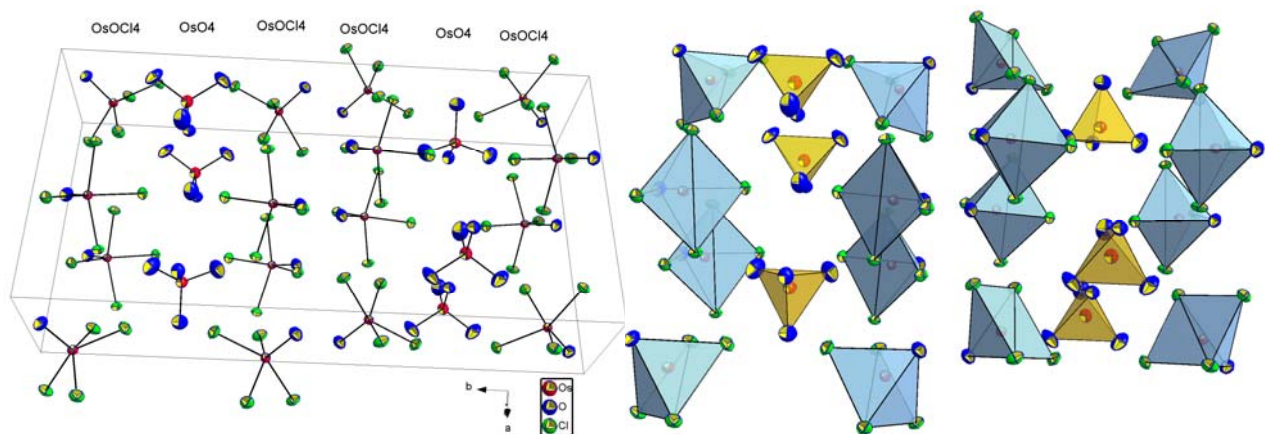


Abb. 10. Darstellung der Elementarzelle von $\text{OsOCl}_4 \cdot 0.5\text{OsO}_4$ im Kristall. Schwingungsellipsoid repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die kürzesten intermolekularen Kontakte zwischen den beiden Reihen OsOCl_4 und OsO_4 betragen 420 pm und sind damit deutlich größer als die Summe der Van-der-Waals-Radien ($r_{\text{Os} \cdots \text{O}} = 350$). Sie werden von Sauerstoff und dem Osmium gebildet $\text{O}_3\text{Os}-\text{O} \cdots \text{OsOCl}_4$.

Der durch Cl gebildete Kontakt der beiden Reihen $\text{OCl}_3\text{Os}-\text{Cl}-\text{OsO}_4$ beträgt 400 pm. Die $\text{O} \cdots \text{O}$ Kontakte sind um 60 pm länger als die Summe der van-der-Waals-Radien (300 pm) und können vernachlässigt werden. Es wird kein Unterschied in den Bindungsverhältnissen der einzelnen Moleküle OsOCl_4 und OsO_4 beobachtet, wenn sie alleine im Kristall oder als Mischkristall $\text{OsOCl}_4 \cdot \text{OsO}_4$ vorliegen (Tab. 7). Es sind keine Kristallpackungseffekte zu verzeichnen, d.h. die Strukturen der einzelnen Einheiten beeinflussen sich nicht gegenseitig.

3.1.3.3. OsOCl₄·OsO₄

Die Verbindung OsOCl₄·OsO₄ kristallisiert, wie OsOCl₄·0.5OsO₄, in der orthorhombischen Raumgruppe Pna21. In der Elementarzelle sind vier Formeleinheiten mit einem Volumen von 897.7·10⁶ pm³. Die Gitterkonstanten haben die Werte: a = 163.5 pm, b = 100,4 pm, c = 54.6 pm.

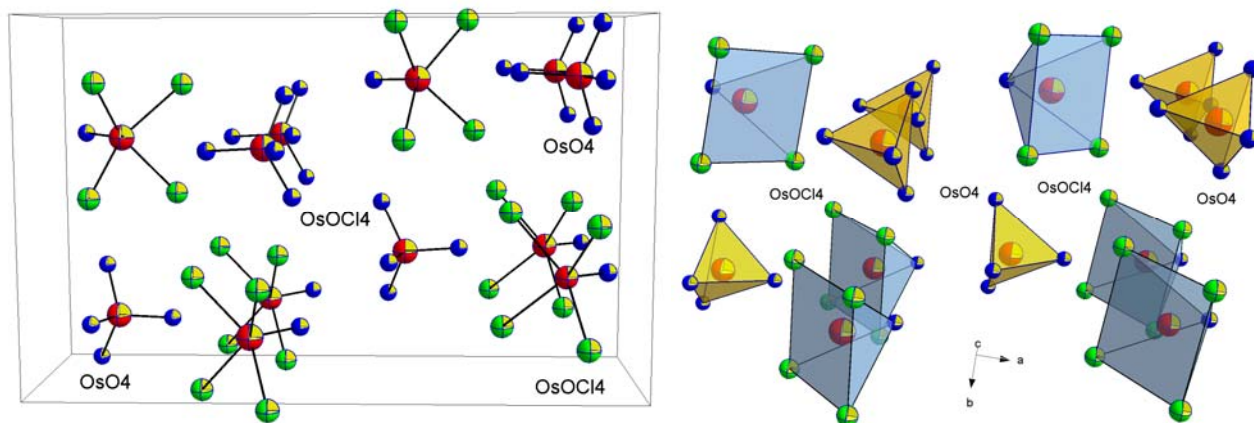


Abb 11 Molekül- und Polyeder-Darstellung der Elementarzelle von OsOCl₄·OsO₄ im Kristall. Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Beide Strukturen unterscheiden sich nur in der Reihenfolge der Einheiten. Während die Struktur OsOCl₄·0.5OsO₄ die Reihenfolge der Einheiten OsO₄ OsOCl₄ OsOCl₄ OsO₄ besitzt, bildet die Struktur OsOCl₄·OsO₄ diese Reihenfolge der Einheiten OsO₄ OsOCl₄ OsO₄ OsOCl₄. Die Moleküle sind alternierend angeordnet. Die Strukturdaten beider Strukturen stimmen ansonsten miteinander überein. Die Strukturparameter von OsO₄·OsOCl₄ im Vergleich mit den Strukturparametern von OsOCl₄ und OsO₄ sind in Tabelle 7 gezeigt.

Tabelle.7 Ausgewählte Strukturparameter von OsO₄·OsOCl₄ im Vergleich zu OsOCl₄ und OsO₄. Die Bindungslängen sind [pm] und –winkel in [°]

	OsO ₄ ·OsOCl ₄	OsOCl ₄	OsO ₄
Os=O	163.7, 165.6,	164.5	165.6-170.0
Os-Cl	226.3, 225.4		

O=Os=O	107.5°, 108.0°	224.9-226.1	107°-108°
O=Os-Cl	106.8°, 106.0°	107.1-108.3	
Cl-Os-Cl	85°, 87°	88.3°	

3.2. Rutheniumoxid und Rutheniumoxidfluoride.

3.2.1. Synthese und Eigenschaften von Ru(VIII)oxid

Ruthenium(VIII)-oxid konnte in dieser Arbeit synthetisiert und kristallographisch charakterisiert werden. Es ist erst bei Temperaturen unter -20°C für mehrere Wochen stabil, bei 25°C schmilzt es und fängt an sich zu zersetzen. Es siedet bei 100°C . Kristallographisch kommt es in zwei unterschiedlichen Modifikationen vor, einer kubischen und einer monoklinen Modifikation. Die Struktur wurde publiziert^[54]. Unsere Strukturdaten sind den publizierten sehr ähnlich, so dass die Strukturanalyse der Verbindung hier nicht mehr besprochen wird. RuO_4 wurde durch einen langsamen Strom eines trockenen Ozon-Stickstoff-Gemisches über gleichmäßiges verteiltes Rutheniumpulver in einem 10-12 mm weiten und 30 cm langen Glasrohr bei Raumtemperatur dargestellt. Das entstehende RuO_4 wird durch den Stickstoffstrom abtransportiert und in eine Kühlfalle bei -78°C in Form goldgelber Kristalle aufgefangen. Kristalldaten sind in Literatur^[54] angegeben.

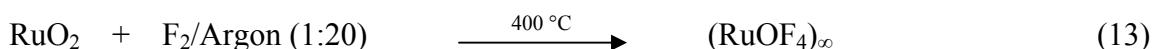
3.2.2. Rutheniumoxidfluoride

Es sind zwei Rutheniumoxidfluoride, RuOF_4 und RuOF_3 , in der Literatur beschrieben worden. RuOF_4 wurde schwingungsspektroskopisch und elementaranalytisch untersucht^[55,56,57], die kristallographische Analyse der Verbindung blieb offen. Eine kristallographische Strukturaufklärung würde diese Wissenslücke schließen. RuOF_3 wurde nur Raman-spektroskopisch untersucht. Versuche zur Darstellung von RuO_2F_4 ^[58] mit der Oxidationsstufe VIII blieben ohne Erfolg. Die Reaktion von RuO_4 mit KrF_2 führt zu RuOF_4 ^[59]. Obwohl der beschriebene Syntheseweg effektiv in Bezug auf die Ausbeute ist, unterliegt die Benutzung von KrF_2 jedoch einigen Einschränkungen, wie der leichten Zersetzung im Verlauf der Reaktion. Wir bevorzugten die Fluorierung von RuO_2 mit Argon verdünntem Fluor bei hohen Temperaturen. Das

Ar/F₂-Gemisch (20:1) wurde durch ein Monelrohr bei 400 °C, in welchem sich das RuO₂ befindet, durchgeleitet.

Die leicht flüchtigen, gelbgrünlich glänzenden Kristalle werden durch den Argonstrom transportiert und in einem U-Rohr aus PFA (12mm Durchmesser) bei -78 °C aufgefangen. Dieser Feststoff zersetzt sich sehr leicht bei Raumtemperatur unter Verlust von Sauerstoff und geht in einen dunkelolivgrünen viskosen Stoff (höchst wahrscheinlich RuF₄) über. Die Handhabung der Verbindung in reinem Zustand ist durch ihre sehr große Reaktivität und Empfindlichkeit gegenüber Hydrolyse erschwert. Die Substanz kann für 5 bis 8 Tagen unter Schutzgasatmosphäre im Dunkeln bei -35°C aufbewahrt werden.

In den binären Rutheniumfluoridverbindungen erreicht Ruthenium ebenfalls maximal die Oxidationsstufe VI, wie im RuF₆. Die Verbindungen RuF₇ und RuF₈ sind entsprechend den gegenwärtigen Kenntnissen nicht existent, dagegen sind RuF₆, RuF₅ und RuF₄ vollständig charakterisiert^[60].



3.2.2.1. Kristallstrukturen von RuOF₄

3.2.2.1.1. Die helixartige Modifikation von RuOF₄-I

Die durch Sublimation erhaltene gelbgrüne Kristallmodifikation von RuOF₄ mit einem Zellvolumen von 636.9·10⁶ pm³ und acht Formeleinheiten in der Elementarzelle kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe P2₁2₁2₁. Die Gitterkonstanten haben die folgenden Werte: a = 547.7 pm, b = 928.5 pm, c = 1252.4 pm.

Die infolge der Röntgenbeugungsuntersuchung ermittelten und die theoretisch berechneten (DFT-Berechnungen) Strukturparameter von RuOF₄ zeigen analoge Werte zu OsOF₄-II. Die einzelnen RuOF₄-Moleküle sind über zwei asymmetrische, 200 pm und 204 pm lange Fluorbrücken miteinander verbunden.

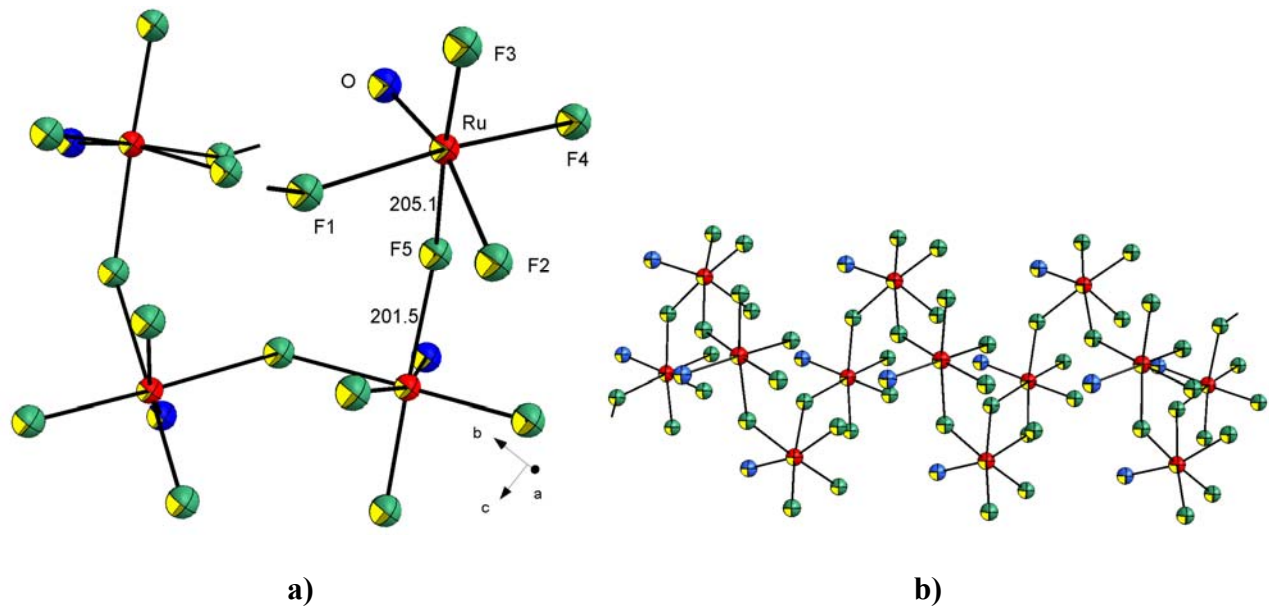


Abb. 12. a) Ausschnitt der helixförmigen Kette von $\text{RuOF}_4\text{-I}$, b) Seitenansicht der Kette. Schwingungsellipsoiderepräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Werte sind in pm angegeben.

Diese Fluorbrücken sind für die Ausbildung der verzerrt-oktaedrischen Koordinationsphäre des Metallatoms verantwortlich. Der Sauerstoff steht auch hier *cis* zu den Fluorbrücken. Diese Anordnung wird ebenfalls im OsOF_4 vorgefunden. Das Sauerstoffatom ist mit dem typischen Abstand 161 pm für Ruthenium-O-Doppelbindung vom Ruthenium entfernt.

3.2.2.1.2. Synthese und Kristallstruktur von $\text{RuOF}_4\text{-II}$ (Dimer)

Im Jahre 1989 stellten Rakov und Dzhalavyan durch Erhitzen von Rutheniumdioxid bei 300°C im Fluorstrom eine gelbe, feste Substanz dar, die sie für RuOF_3 ^[14] hielten. Die Versuche wurden in dieser Arbeit wiederholt. Die Synthese wurde in einem Monelrohr durchgeführt, das von einer Seite mit einem Fluorzylinder über einen Dosierventil und von der anderen Seite mit einem bis -78°C gekühlten U-Rohr aus PFA als Kühlfalle verbunden war. Nach 45 min ist die Reaktion zu Ende. Das U-Rohr wurde von beiden Seiten unter dynamischem Vakuum abgeschmolzen. Durch unsere Strukturanalyse konnte nachgewiesen werden, dass das postulierte RuOF_3 in Wahrheit die zweite Modifikation von RuOF_4 ist. Bei Raumtemperatur verliert das Produkt schnell Sauerstoff und färbt sich dunkelgrün und wird viskos. Es wird vermutet, dass es sich um RuF_4 handelt. Bei -78°C bleibt RuOF_4 stabil. Die Ausbeute ist erheblich geringer als bei der Reaktion mit KrF_2 und bei der

Reaktion mit Argon verdünntem Fluor.



Die auch durch Sublimation entstandene leichtgelbe Substanz kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle und einem Volumen von $317.2 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$. Die Gitterkonstanten haben folgende Werte: $a = 606.0 \text{ pm}$, $b = 836.1 \text{ pm}$, $c = 626.3 \text{ pm}$, $\beta = 91.6^\circ$

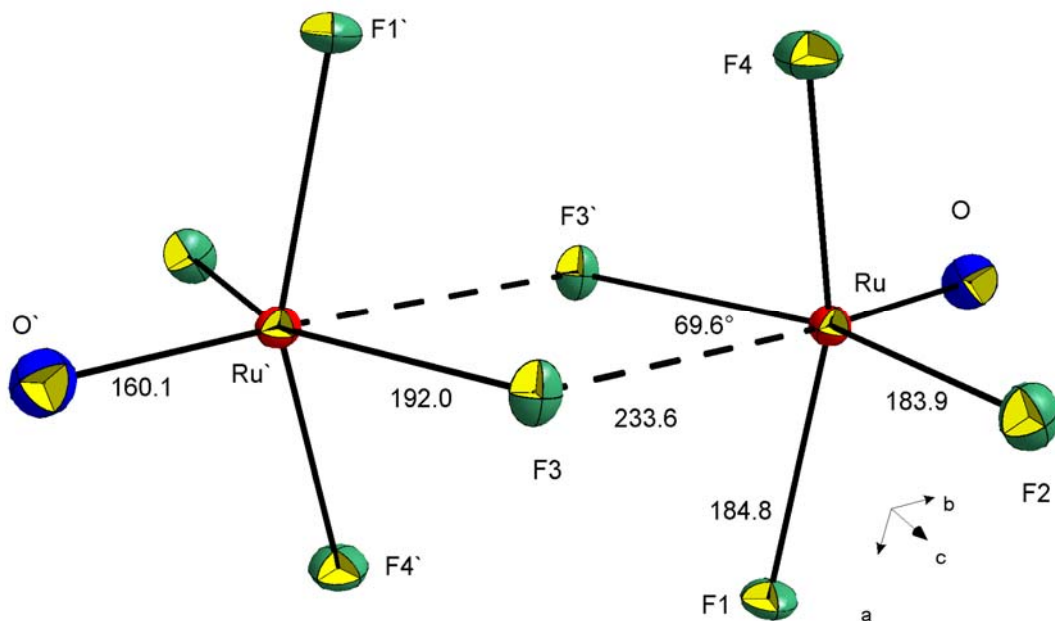


Abb.13. Struktur des RuOF_4 -Dimers im Kristall, Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Werte sind in pm angegeben.

Der Abstand zwischen den zwei RuOF_4 -Moleküleinheiten beträgt 233.6 pm und ist um 14 pm kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien der einzelnen Atome (247 pm)^[61]. Die Struktur wird als ein über Fluor verbrücktes, zyklisches Dimer betrachtet. In der Mitte der aufgespannten Fläche des Dimers $\text{Ru-F}_3\text{-F}_3'\text{-Ru'}$ liegt ein Inversionszentrum. Die äquivalenten Atome können

durch eine zweizählige Drehspiegelachse ineinander überführt werden. Das Molekül besitzt dann D_{2h} -Symmetrie. Die Koordinationssphäre der Rutheniumatome wird durch die Kontakte von F3' bzw. F3 vervollständigt.

Die einzelnen $RuOF_4$ -Moleküle sind über zwei asymmetrische, 192 und 233 pm lange Fluorbrücken miteinander verbunden. Durch die Ausbildung der Fluorbrücken über F3 und F3' zwischen den $RuOF_4$ -Einheiten wird die Koordinationszahl auf sechs erweitert, so dass eine verzerrt-oktaedrische Koordinationsgeometrie um das Ruthenium-Zentrum geschaffen wird. Die Oktaeder sind über F3 und F3' kantenverknüpft.

Der Winkel O-Ru-F_{äqu} beträgt 102° und weicht um 12° vom idealen Oktaederwinkel ab. Entsprechend neigen sich die äquatorialen Fluoratome mit Winkeln zwischen 70° und 81° in Richtung zur Ebene. Innerhalb des Dimers liegen die Metallatome 425 pm voneinander entfernt. Die axialen Sauerstoffatome stehen mit einem Abstand von 160 pm *trans* zu den Fluorbrücken. Im Gegensatz hierzu stehen die Sauerstoffatome im $RuOF_4$ -Polymer *cis* zu den Fluorbrücken. Die durch Röntgenbeugungsuntersuchungen bestimmten Strukturparameter stimmen annähernd mit theoretisch berechneten Werten überein und sind in Tabelle 8 zusammengestellt.

Tabelle.8 Ausgewählte Strukturparameter von $RuOF_4$ [pm] und [$^\circ$] mit Gegenüberstellung der berechneten Parameter

	experimentelle Werte ($RuOF_4$) $^\infty$	experimentelle Werte ($RuOF_4$) ₂	berechnete Werte ^{a)} $RuOF_4$ (DFT)
Ru=O	161.9	160.1	161.6
Ru-F _{terminal}	182.3-184.0	183.9-192	185.3
M-F _{Brücke}	200.1-205.0	233.6	-----
O=Ru-F _{terminal}	99.3°-101.6°	102.9-106.6	110.5
	1613-162.8		
O=Ru-X _{Brücke}	82.9°-88.3°	172.6	-----
F1-Ru-F4	151.7°	173°	-----
F _{terminal} -Ru-F _{Brücke}	75°-87°	91°	-----
F _{terminal} -Ru-F _{terminal}	152°	88°	

a) Die Berechnung der relativen Kernpotentiale des Rutheniums wurde mit dem Basissatz 8s7p6d[6s5p3d] für 28 Elektronen durchgeführt. Für Sauerstoff und Fluor der B3LYP/aug cc-pVTZ-Basissatz verwendet [47a]

3.3. Schlussfolgerung

Die drei Oxotetrahalogenid-Komplexe OsOF_4 , OsOCl_4 und RuOF_4 konnten in reiner Form synthetisiert und kristallographisch untersucht werden.

Durch die Röntgenbeugungsuntersuchungen an Einkristallen wurden für OsOF_4 zwei polymere Modifikationen und für OsOCl_4 eine monomere Struktur identifiziert.

Für RuOF_4 wurde eine polymere Modifikation, wie in der Literatur vermutet wurde, gefunden. Die Existenz von RuOF_3 konnte hier nicht bestätigt werden. Mit der beschriebenen Herstellungsmethode konnte zwar die beschriebene Substanz erhalten werden. Aber der Strukturanalyse zufolge ist die spektroskopisch untersuchte gelbe Substanz eine zweite Modifikation von RuOF_4 . Die Struktur ist ein zyklisches Dimer mit einem Inversions Zentrum.

Sämtliche durchgeführten Versuche zur Darstellung von OsO_2Cl_3 , OsO_3Cl_2 und OsOCl_5 schlugen fehl. Die Synthese und die Charakterisierung dieser Verbindungen stellen eine interessante Aufgabe für zukünftige Untersuchungen dar.

4. Fluoride und Oxidfluoride von Elementen der VI. Nebengruppe

4.1. Molybdänoxidfluorid

Nachdem die Struktur von CrO_2F_2 im Festkörper aufgeklärt werden konnte^[62], schien die Erforschung von MoO_2F_2 und WO_2F_2 durchaus interessant zu sein. Während die beiden Verbindungen MoO_2F_2 und WO_2F_2 bei Raumtemperatur als Feststoffe vorliegen, ist CrO_2F_2 bei Raumtemperatur gasförmig. Aufgrund der unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften der beiden Verbindungen konnte die Struktur von CrO_2F_2 keine Hilfe zur Aufklärung von MoO_2F_2 darstellen. CrO_2F_2 existiert im Festkörper bei -38°C als Dimer.

In Anlehnung an die Literaturangaben wurde versucht, MoO_2F_2 erneut herzustellen^[63]. Die bekannten Präparationsmethoden wie die Reaktion von MoO_2Cl_2 mit XeF_2 oder MoO_2Cl_2 mit HF bei 300°C führten nicht zu MoO_2F_2 sondern zu $\text{Mo}_2\text{O}_2\text{F}_9^-$ oder MoOF_5^- . In einer Reihe von Versuchen konnte im Rahmen dieser Arbeit ein alternativer, effizienter Weg erarbeitet werden. Eine erfolgreiche Möglichkeit zur Herstellung von MoO_2F_2 ist die Pyrolyse von $\text{Na}_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ bei 400 bis 450°C im Hochvakuum (10^{-4} bar). Die Synthese von $\text{Na}_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ wurde ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit entwickelt.

4.1.1. Synthese und Eigenschaften von $\text{Na}_2\text{MoO}_2\text{F}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Na_2MoO_4 reagiert mit 13.3% HF bei Raumtemperatur unter Wärmeentwicklung zu einer klaren farblosen Lösung. Die Isolierung von reinem $\text{Na}_2\text{MoO}_2\text{F}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ erfolgt durch das Abziehen von HF im Hochvakuum bei Raumtemperatur. Eine sorgfältige Durchführung der Reaktion liefert eine 100% Ausbeute.



Die Synthese von $\text{Na}_2\text{MoO}_2\text{F}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ist von dem Stoffmengenverhältnis von Na_2MoO_4 und Flußsäure abhängig. Eine Abweichung von der in der Reaktionsgleichung (15) angegebenen Stöchiometrie verschiebt das Gleichgewicht in Richtung des Nebenprodukts NaHF_2 .

Die Reaktionsdauer beträgt in der Regel 4-6 Stunden. $\text{Na}_2\text{MoO}_2\text{F}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ löst sich in H_2O unter Bildung einer gelben Lösung. Vermutet wird H_2MoO_4 . Lösungsmittel wie CH_3CN , DMF und THF

koordinieren an das Zentralatom unter Bildung von $\text{MoF}_4 \cdot 2\text{L}$ ($\text{L} = \text{Lösungsmittel}$). Das $\text{MoO}_2\text{F}_4^{2-}$ -Anion ist strukturell als $\text{A}_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ ($\text{A} = \text{Rb}, \text{K}$) vollständig charakterisiert worden^[64].

4.1.1.1. Kristallstruktur von $\text{Na}_2\text{MoO}_2\text{F}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

$\text{Na}_2\text{MoO}_2\text{F}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $\text{P}2_12_12_1$. In der Elementarzelle mit den Gitterkonstanten $a = 543.6 \text{ pm}$, $b = 575.4 \text{ pm}$, $c = 1914.3 \text{ pm}$ und dem Volumen $598.9 \cdot 10^{-3} \text{ pm}^3$ sind vier Formeleinheiten enthalten.

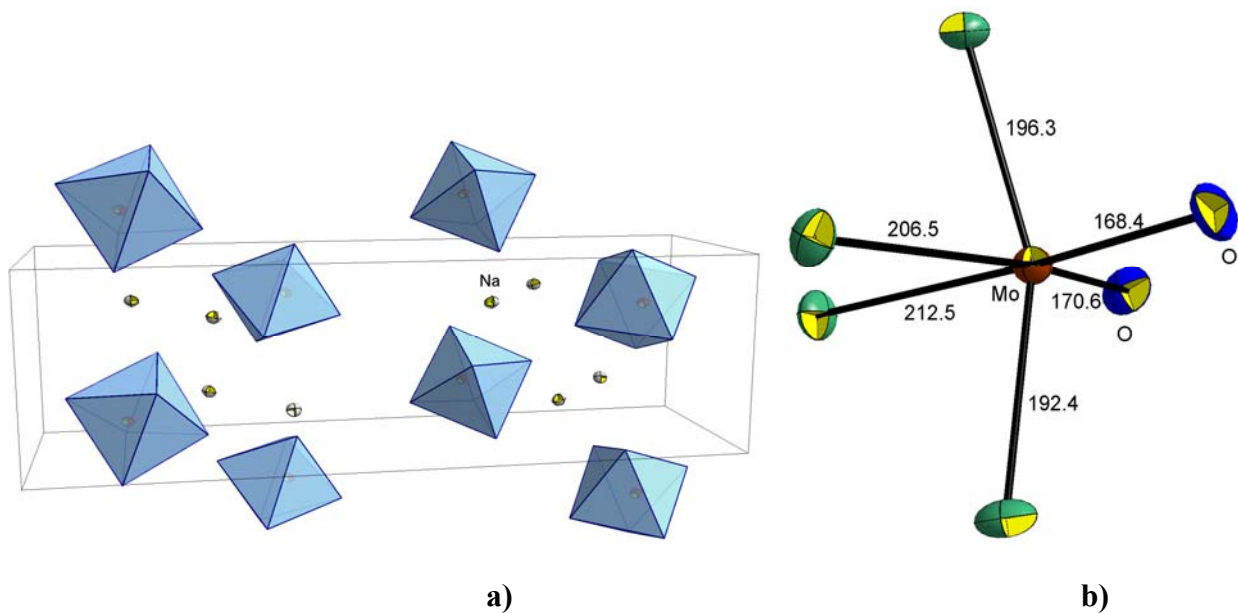


Abb 14. a) Ausschnitt von $\text{Na}_2\text{MoO}_2\text{F}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird auf die Darstellung auf der Wassermoleküle und der Na-Kontakte verzichtet. b) Molekülstruktur des $\text{MoO}_2\text{F}_4^{2-}$ -Anions. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Bindungslängen sind in pm angegeben

Im Kristall bilden Fluor- und Sauerstoffatome deformierte isolierte $[\text{MoO}_2\text{F}_4]^{2-}$ Oktaeder um das Molybdänatom und deformierte Oktaeder um das Natriumion. Eine Ursache dieser Deformation ist die *cis*-Anordnung der Sauerstoffatome in $[\text{MoO}_2\text{F}_4]^{2-}$ -Anion, die aufgrund der starken Abstoßung der freien Elektronenpaare und dem Raumanpruch der Doppelbindung die axialen Fluoratome in Richtung der äquatorialen Fluoratome hindrücken (Abb. 14b). Die F-Mo-O-Winkeln sind um 8° bis 9° größer als 90° . Der Bindungswinkel zwischen den beiden Sauerstoffatomen beträgt 102° , entsprechend sind die Bindungswinkel zwischen den terminalen Fluoratomen um 8° bis 12°

verkleinert. Die kurzen Mo-O-Bindungsabstände von 168.4 pm und 170.6 pm sind typisch für Doppelbindungen wie sie bei Übergangsmetall-Sauerstoff-Verbindungen vorkommen. Die Mo-F Bindungsabstände von 195 pm bis 220 pm entsprechen Einfachbindungen. $\text{Na}_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ weist einen analogen Aufbau und analoge Strukturdaten wie $\text{Na}_2\text{WO}_2\text{F}_4$ und $\text{K}_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ auf^[65,66]. Die Strukturdaten von $\text{Na}_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ sind in der Tabelle 9 zusammengestellt.

Tabelle.9. Bindungsabstände [pm] und –winkel [°] des $\text{MoO}_2\text{F}_4^{2-}$ -Anions

Bindung	Bindungsabstände	Winkel	Winkelgröße
Mo-F	192.8	F-Mo-F	81.5
	196.3		82.18
	212.6		158.0
	206.5		
Mo=O	170.6	F-Mo=O	96.6°
	168.4		169.4°

4.1.1.2. Spektroskopische Eigenschaften von Natriumdioxotetrafluoromolybdat.

Zusätzlich zu der Röntgenbeugungsuntersuchung wurde die Struktur raman- und IR-spektroskopisch gesichert. Auf der Basis einer annähernden C_{2v} -Symmetrie für das Anion-Grundgerüst $[\text{MoO}_2\text{F}_4]^{2-}$ sind 15 Ramanschwingungen zu erwarten. Von diesen können die drei Mo=O-Schwingungen ($2A_1 + B_2$) im Erwartungsbereich eindeutig zugeordnet werden. Die beobachteten Frequenzen mit den Werten $\nu_s(\text{MoO}_2)$ 971 cm^{-1} , $\nu_{as}(\text{MoO}_2)$ 922 cm^{-1} und $\delta(\text{MoO}_2)$ 380 cm^{-1} für die MoO_2 -Valenz- und Deformationsschwingung im $\text{Na}_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ liegen genau im Erwartungsbereich dieser Ionen. In den entsprechenden Salzen $A_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ (K, Cs, Rb) und $A_2\text{MoO}_2\text{F}_3$ (A = K, Cs, Rb)^[66] sind diese Schwingungen leicht zu höheren Frequenzen verschoben als im Edukt Na_2MoO_4 (895 cm^{-1} , 842 cm^{-1} , 833 cm^{-1} , 807 cm^{-1}).

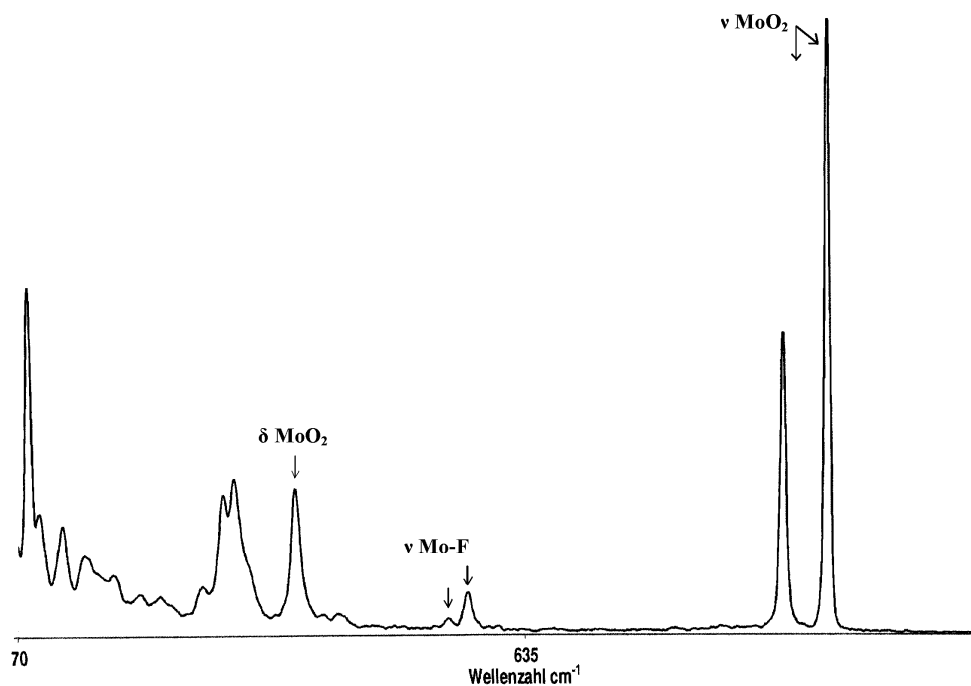


Abb. 15 Ramanspektrum von $\text{Na}_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ im Feststoff bei Raumtemperatur

Mit einer geringeren Intensität werden die axialen und äquatorialen Mo-F-Valenzschwingungen bei 571 cm^{-1} und 549 cm^{-1} registriert. Die Banden bei 311 cm^{-1} und 299 cm^{-1} können höchstwahrscheinlich den $\delta(\text{Mo-F})$ -Deformationsschwingungen zugeordnet werden. Im Bereich von 92 cm^{-1} bis 276 cm^{-1} ist keine genaue Zuordnung möglich.

Die im Ramanspektrum gefundenen Frequenzen finden sich auch im IR-Spektrum wieder.

4.1.2. Synthese und Eigenschaften von MoO_2F_2

Die farblose, unter Vakuum getrocknete Substanz $\text{Na}_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ kann bei 400 °C in einer Quarzampulle unter Hochvakuum pyrolysiert werden. Dabei bilden sich an der kalten Stelle des Rohrs hellgelbe Plättchen. Diese gelben Plättchen sind röntgenamorph. Beim Kontakt mit feuchter Luft färben sie sich bald grünblau und zersetzt sich schließlich zu Molybdänsäure. Die Verbindung ist bis 300 °C stabil. Oberhalb 300 °C tritt eine Farbänderung nach grünblau auf, was auf eine Zersetzung der Verbindung hinweist. In Wasser löst sich das MoO_2F_2 , wobei ein Farbwechsel von schwachblau nach farblos stattfindet. In apolaren Lösungsmitteln ist die Substanz unlöslich. Lösungsmittel wie DMF, THF und CH_3CN koordinieren an das Molybdänatom und bilden

Komplexe der Art $\text{MoO}_2\text{F}_2 \cdot 2\text{L}$ (L = Lösungsmittel). Eine dieser Verbindung wird hier kurz beschrieben. Angaben zu den Bindungslängen und –winkeln der beiden Verbindungen MoO_2F_2 und $\text{MoO}_2\text{F}_2 \cdot 2\text{DMF}$ sind in Tab.10 zusammengestellt.

Die Kristallisationsversuche von MoO_2F_2 stellten für uns ein unüberwindliches Problem dar. Für die Untersuchung wurde die amorphe Substanz in einer Sauerstoffatmosphäre (ca. 0.75 bar) angefangen bei 300 °C bis 240 °C getempert. Dieser Prozess wird fünf bis sechs Mal wiederholt. Dabei wandelt sich die gelbe Substanz in farblose sehr feine Nadeln um. Für eine Einkristallstrukturuntersuchung waren die Nadeln jedoch viel zu fein. Von einer dieser Proben konnte aber eine Röntgenpulverstrukturanalyse angefertigt werden.

4.1.2.1. Pulverstrukturanalyse von MoO_2F_2

Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe Pnma mit vier Einheiten in der Elementarzelle und einem Volumen von $865.58 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$. Die Gitterkonstanten betragen $a = 1605.1 \text{ pm}$, $b = 386.4 \text{ pm}$, $c = 1395.3 \text{ pm}$.

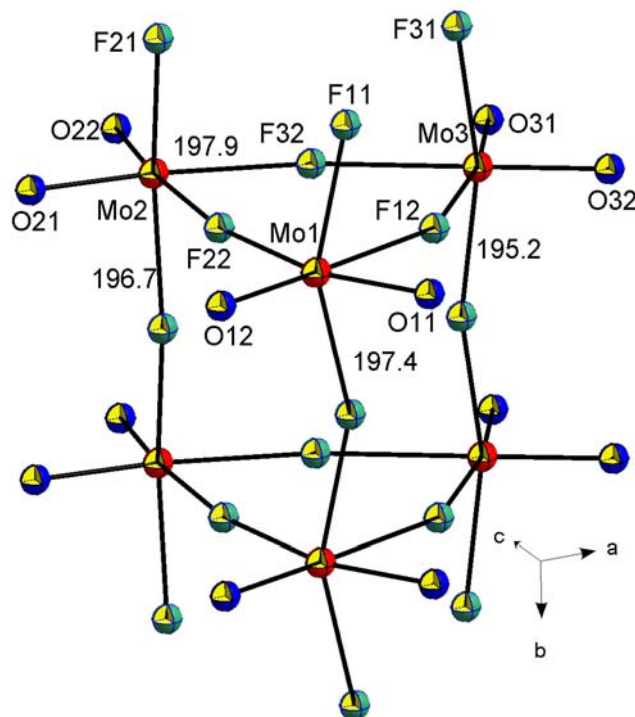


Abb. 16. Darstellung aus $[\text{MoO}_2\text{F}_2]_3$ -Ringen aufgebaute Struktur. Die Säulen sind längs $[010]$. Schwingungsellipsoide stehen für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

In der Struktur gibt es drei kristallographisch unabhängige Molybdänzentren, die jeweils oktaedrisch von zwei Sauerstoff- und vier Fluoratomen umgeben sind. Jedes dieser drei verzerrten Oktaeder ist über die cis-ständigen, äquatorialen Fluoratome F12, F22, und F32 (Ecken verknüpfte Oktaeder) miteinander verbunden, so dass ein dreieckiger sechsgliedriger Ring gebildet wird. Außerdem ist jedes der MoO_2F_4 -Oktaeder *trans*-ständig über F11, F21 und F31 mit je zwei weiteren Oktaedern der eigenen Sorte verknüpft (Ketten anordnung), wodurch isolierte Säulen, bestehend aus drei Ketten längs $[010]$, gebildet werden (Abb. 16).

Die Molybdänatome sind allerdings deutlich aus dem Zentrum des Oktaeders in Richtung der Sauerstoffatome ausgelenkt. Die Säulen sind nach dem Motiv einer hexagonalen dichtesten Packung angeordnet (Abb. 17).

Die Metallatome befinden sich innerhalb des Trimers (sechsgliedriger Ring) in den Abständen 409.6 pm, 427.4 pm und 409.6 pm zueinander.

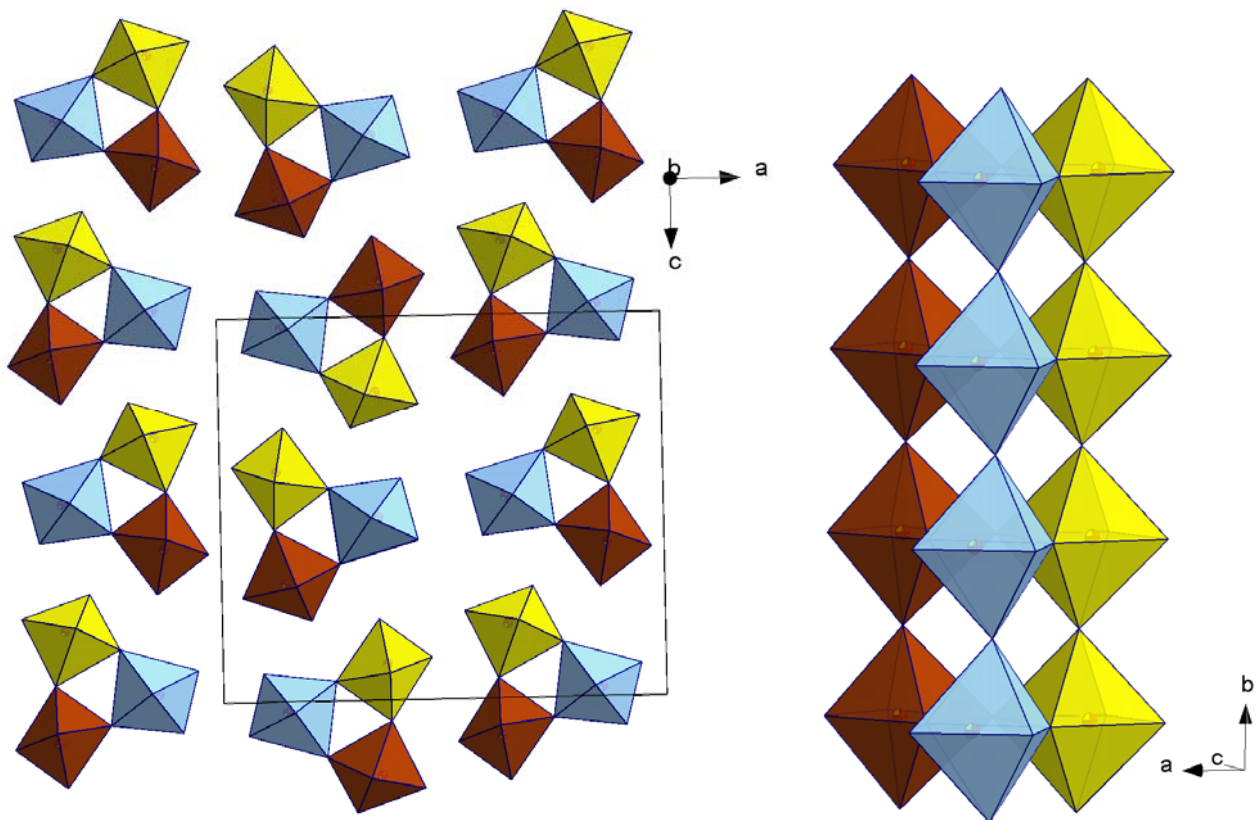


Abb.17. Eine Darstellung der Säulenordnung im $\text{Mo}_3\text{O}_6\text{F}_9$ in Projektion entlang $[010]$.

Die Sauerstoffatome mit den Abständen 164.9 pm und 164.2 pm, welche typischen Metall-Sauerstoff-Doppelbindungen entsprechen, stehen *cis* zueinander bzw. *trans* zu den Fluorbrücken. Dabei liegen die Molybdänatome mit den Fluorbrücken und den Sauerstoffatomen annähernd in einer Ebene. Die Struktur von MoO₂F₂ weist Ähnlichkeiten mit der Struktur von TiF₄ auf. Im Gegensatz zu MoO₂F₂ besitzt TiF₄ annähernd reguläre Oktaeder^[67].

Tabelle.10. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] von MoO₂F₂ und MoO₂F₂·2DMF

	MoO ₂ F ₂	MoO ₂ F ₂ ·2DMF
Mo-F _{Terminal} (1, 2, 3)	197.4, 196.7, 195.2	188.7, 191.1
Mo-F _{Brücke} (1, 2, 3)	218.0-208.8, 197.9-208.9, 200.7-209.4	
Mo=O (1, 2, 3)	162.2-163.1, 164.9-161.6, 164.2-163.5	170.0, 168.6
F-Mo-F _{Brücke} (1, 2, 3)	81.6°, 74.7°, 80.8°	
O=Mo-F _{Terminale} (1, 2, 3)	81.0°-99.8°, 89.0°-100.6°, 94.8°-96.4°	
O=Mo-F _{Brücken} (1, 2, 3)	178.0°-156.5°, 173.4°-168.9°, 179.4°-170.1°	
Mo=O _{Brücken}		222.4-224.6
F-Mo=O		99.2°-100.4°, 80.2°
O=Mo=O		89.7°, 78.4°, 88.3°

4.1.2.2. Synthese und Kristallstrukturanalyse von MoO₂F₂·2DMF

Die Umsetzung des MoO₂F₂-Sublimats mit gut solvatisierenden Lösungsmitteln wie DMF, CH₃CN oder auch THF bei Raumtemperatur führt jeweils zu einer klaren farblosen Lösung. Werden die Lösungen langsam auf -78 °C abgekühlt, bilden sich farblose, luftstabile prismenartige Kristalle des Typs MoO₂F₂·2L(CH₃CN, THF, DMF). In unpolaren Lösungsmitteln ist MoO₂F₂ unlöslich. Bei tiefen Temperaturen bis -40 °C löst die Substanz sich in HF unter Bildung von Mo₂O₂F₉⁻. Bei Raumtemperatur löst sich die Substanz in HF unter Bildung von MoOF₅⁻. Die zwei Verbindungen wurden kristallographisch gesichert und nicht weiter charakterisiert, da sie bekannt sind.

$\text{MoO}_2\text{F}_2 \cdot 2\text{DMF}$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe Cc mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle und den Gitterkonstanten $a = 1253.8 \text{ pm}$, $b = 782.3 \text{ pm}$, $c = 1157.0 \text{ pm}$, $\beta = 98.98^\circ$. Im Kristall ist die Koordinationssphäre am Molybdän durch zwei äquivalente DMF-Moleküle über deren Sauerstoffatome zu einem stark verzerrten (4+2)-Oktaeder erweitert. Die Oxoliganden sind wie in allen anderen Dioxoverbindungen in *cis*-Stellung zueinander angeordnet. In Tabelle 10 sind ausgewählte Strukturparameter zusammengestellt.

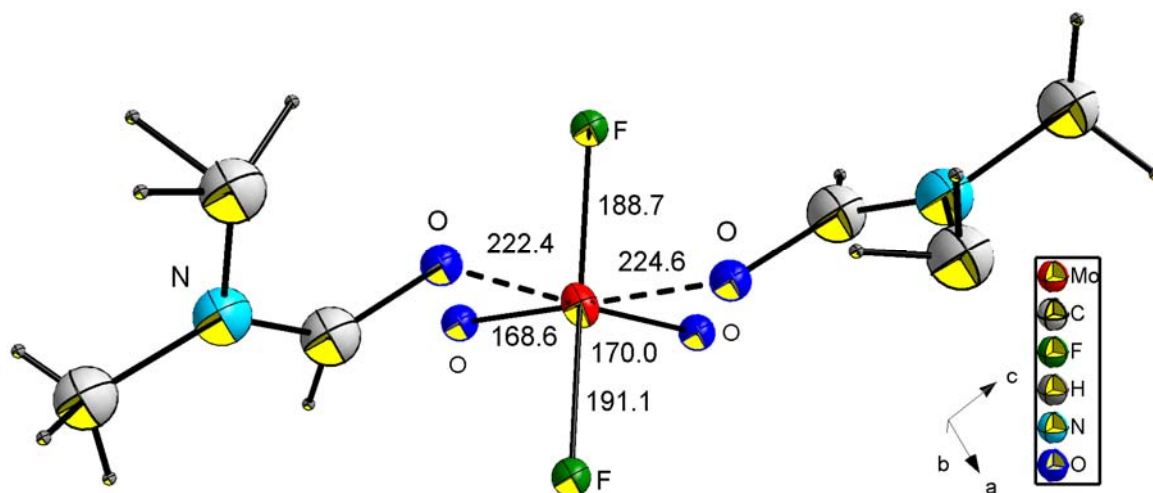


Abb. 18 Ansicht der Struktur $[\text{MoO}_2\text{F}_2 \cdot 2\text{DMF}]$. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Werte sind in pm angegeben.

Die kurzen Abstände der Oxoliganden liegen im Einklang mit den typischen Metall-Sauerstoff-Doppelbindungen zwischen 168 pm und 170 pm. Erwartungsgemäß haben die in *trans*-Stellung zu den Oxoliganden angeordneten Sauerstoffe der DMF-Moleküle längere Bindungen von 222.4 pm und 224.6 pm, was einer schwachen Bindung entspricht. Die Kristallstrukturdaten zeigen sehr große Ähnlichkeiten mit den 1996 von *Dehnicke et al.* beschriebenen Strukturdaten von $[\text{MoO}_2\text{F}_2 \cdot 2\text{THF}]$. Letztere Verbindung wurde in ungeklärter Weise als Ergebnis der langsamen Hydrolyse von $[\text{MoF}_4(\text{NCl})(\text{THF})]$ präsentiert^[68].

4.2. Chromfluoride

4.2.1. Synthese und Eigenschaften von CrF₅

CrF₅ wurde erstmals 1941 von Wartenberg erwähnt (Gleichung 16)^[69]. Die Synthese durch Reaktion von metallischem Chrom mit elementarem Fluor wurde 1963 beschrieben^[70]. Das feuerrote Material besitzt einen niedrigen Dampfdruck bei Raumtemperatur und ist bei 60 °C sublimierbar.

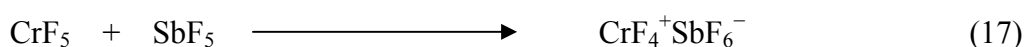


CrF₅ ist eine reaktive Verbindung, die beim Kontakt mit feuchter Luft der unverzüglichen Zersetzung zu CrF₃ unterliegt. Sie reagiert mit vielen Lösungsmitteln unter Reduktion, d.h. Abspaltung von F₂, zu dem niedervalenten CrF₃, was die Handhabung dieser Verbindung erschwert. Dies ist einer der Gründe, warum wenige Informationen über CrF₅ in der Literatur zu finden sind. In HF löst sich Chrompentafluorid nur ganz schwer. Eine gesättigte Lösung zur Züchtung von Einkristallen erhält man nur beim Erhitzen der Verbindung in HF. In der Gasphase ist CrF₅ monomer und besitzt eine verzerrt-trigonal-pyramidale (C_{2v}-Symmetrie) Struktur^[71]. Die Verzerrung des Moleküls von der idealen D_{3h}-zur C_{2v}-Symmetry wurde mittels Elektronenbeugung in der Gasphase und spektroskopisch in einer Argon matrix mittels hochaufgelöste IR-Spektroskopie ermittelt. Diese Untersuchungen wurden von einer DFT-Berechnung unterstützt^[72]. Informationen über die Aufklärung der Struktur im Festkörper sind nicht bekannt. Die vorgefundenen Gitterkonstanten einer Pulveraufnahme^[70] stimmten nicht mit den von uns gemessenen Gitterkonstanten überein. Es handelt sich wahrscheinlich um eine andere Modifikation von CrF₅. CrF₅ zeigt gegenüber Fluoriddonoren wie NO₂F, CsF und NOF eine große Fluoridionenaffinität und reagiert zu CrF₆⁻.

Als starkes Oxidationsmittel oxidiert Chrompentafluorid Xe zu XeF₂ und weiter zu XeF₄, O₂ wird zu O₂⁺ oxidiert^[73]. Eine ähnliche Oxidationskraft besitzen nur die drei Hexafluoride PtF₆, RuF₆ und RhF₆. Bei der Zugabe der Lewissäuren SbF₅ oder AsF₅ sollte nach Literaturangaben die Oxidationskraft des Chrompentafluorides weiter zunehmen^[72,73,74]. Diese Zusammensetzung wurde 1976 in einer Arbeit von *Brown et al.* in der die Umsetzung von SbF₅ mit CrF₅ beschrieben wird, erwähnt. Die dabei entstehende dunkelbraune Flüssigkeit wurde anhand von Raman- und IR-

Spektren charakterisiert, und es wurde vermutet, dass es sich um $\text{CrF}_4^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ bzw. $\text{CrF}_4^+\text{As}_2\text{F}_{11}^-$ handelt. Versuche zur Züchtung von Einkristallen wurden aber in der Literatur bisher nicht beschrieben. Einkristalle dieser braunen Verbindung wurden aus SbF_5 bei Raumtemperatur nach ca. 5 Tagen oder nach dem Abpumpen von überschüssigem SbF_5 aus wasserfreiem HF bei langsamem Abkühlen auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten.

Die orangefarbenen Kristalle konnten durch Kristallstrukturanalyse charakterisiert werden. Es handelt sich dabei nicht um das vermutete $\text{CrF}_4^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$, sondern um $\text{CrF}_4^+\text{SbF}_6^-$, das ein unendliches kettenförmiges Polymer bildet (Gleichung 17).



Von besonderem Interesse sind dabei die Sb-F-Cr-Brücken, da sie Informationen über die Stärke der Fluoridionenaffinität des Chrompentafluorids liefern könnten.

Solche Verbindungen sollten, in Anlehnung an die Literatur^[73], in der Lage sein, Hexafluorobenzol zu einem stabilen $\text{C}_6\text{F}_6^+(\text{CrF}_4\text{Sb}_2\text{F}_{11})$ zu oxidieren. Kristallographische Angaben über die drei Verbindungen CrF_5 , $\text{CrF}_4^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ und C_6F_6^+ wurden in der Literatur bisher nicht beschrieben. Die drei Verbindungen wurden erneut in Substanz dargestellt, um eine Röntgenbeugung an Einkristallen durchzuführen.

4.2.1.1. Kristallstruktur von Chrompentafluorid

Chrompentafluorid kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe Pbcm mit den Gitterkonstanten $a = 782.9\text{ pm}$, $b = 753.4\text{ pm}$, $c = 551.8\text{ pm}$. In der Elementarzelle befinden sich vier Formeleinheiten mit einem Volumen von 325.5 pm^3 . Die Struktur konnte aufgrund des guten Datensatzes bis $R_1 = 1.6\%$ verfeinert werden. Nach der Röntgenstrukturanalyse gehört CrF_5 offensichtlich nicht zu der tetrameren Pentafluoridreihe NbF_5 , TaF_5 , MoF_5 , WF_5 , ReF_5 , OsF_5 , RhF_5 , IrF_5 , PtF_5 wie in der Literatur^[75,76] beschrieben, sondern zu der polymeren Pentafluoridreihe BiF_5 , VF_5 , $\alpha\text{-UF}_5$, $\beta\text{-UF}_5$ ^[78].

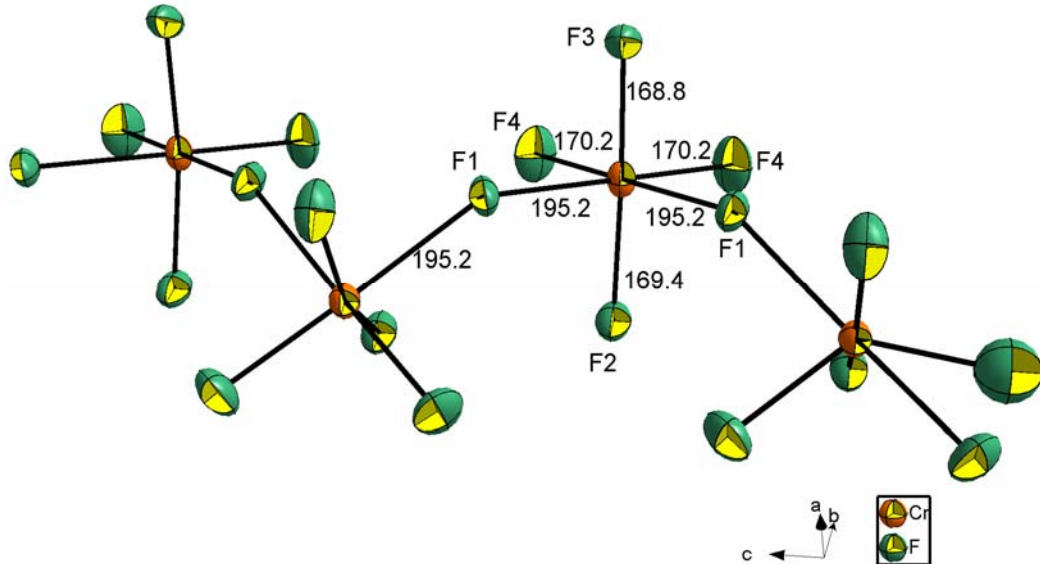


Abb.19. Ausschnitt der Kette von CrF_5 . Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50%Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Bindungslängen sind in pm angegeben.

In der Struktur sind die Chromatome über symmetrische *cis*-Fluorbrücken mit einem Abstand von 390.4 pm miteinander zu einer polymeren Kette verknüpft (Abb.19). Die Cr-F-Bindungslängen der terminalen Fluoratome die *trans* zu den Fluorbrücken stehen, sind um ca 2 pm kürzer als die *cis*-ständigen. Die Cr-F-Brückenbindungen sind ca. 26 pm länger. Entsprechend weichen die Winkel F3-Cr-F4 (97°) und F3-Cr-F1 (81°) um ca. 10 % vom regulären Oktaeder ab. Es bildet sich eine eckenverknüpfte, leicht deformierte oktaedrische Koordinationsphäre um das Chromatom. Ähnliche Strukturdaten werden bei VF_5 gefunden. Die CrF_5 Struktur zeigt einen signifikanten Unterschied zu den *cis* verknüpften Polymeren $\alpha\text{-UF}_5$, $\beta\text{-UF}_5$ und BiF_5 . Die Einheiten dieser drei genannten Verbindungen bilden lineare Ketten, wogegen CrF_5 als eine Zickzackkette existiert (Abb. 19).

4.2.2. Kristallstruktur von $\text{CrF}_4^+ \cdot \text{SbF}_6^-$

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{c}$ mit den Gitterkonstanten $a = 555.2$ pm, $b = 1026.5$ pm, $c = 1198.6$ pm, $\beta = 99.47^\circ$ und vier Formeleinheiten in der Elementarzelle mit einem Volumen von 673.78 pm³.

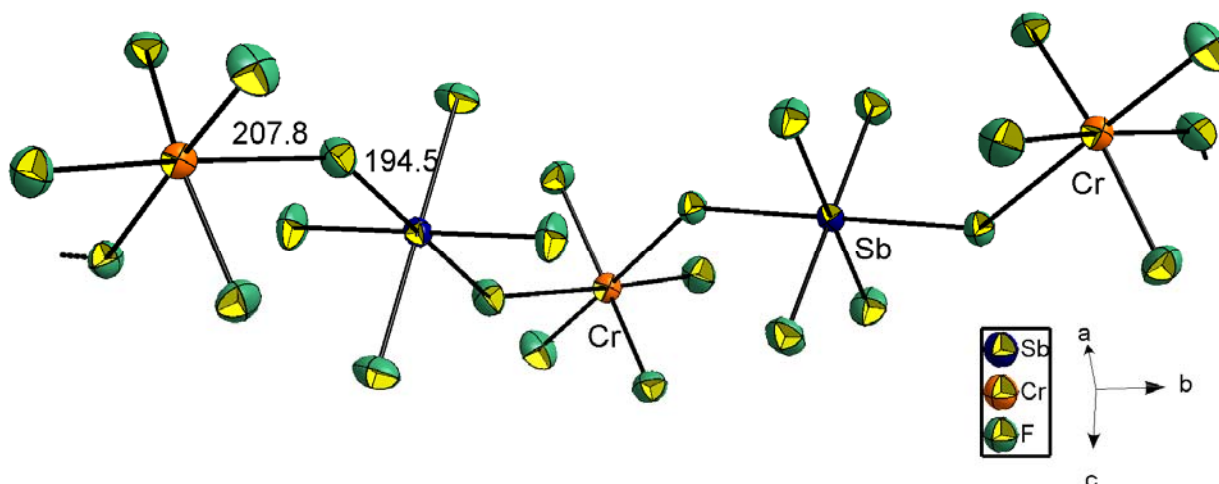


Abb.20. Ausschnitt aus $\text{CrF}_4^+\text{SbF}_6^-$. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Bindungslängen sind in pm angegeben.

Da die Bindungsabstände der Fluorbrücken Cr-F- in $\text{CrF}_4^+\text{SbF}_6^-$ mit 206.5 pm länger sind als die von Sb-F- mit 195.1 pm, könnte die Verbindung in erster Näherung auch aus diskreten CrF_4^+ und SbF_6^- Ionen aufgebaut betrachtet werden. Beachtlich ist hier der Einfluss der Lewisäure auf das koordinierte CrF_5 , der sich in der Verlängerung der $\text{F}_4\text{Cr--F--Sb}$ -Brückenbindung um 11.5 pm gegenüber der in $\text{F}_4\text{Cr--F--CrF}_4$ (195.2 pm) (Abb. 19) bemerkbar macht. Dies zeigt klar die Stärke der Fluoridionenaffinität der Lewisäure SbF_5 . Die oktaedrische Koordinationssphäre um das Chromatom wird durch zwei Fluorbrücken zu SbF_6^- -Einheiten, die *cis* mit den CrF_4^+ Einheiten gebunden sind, gebildet, wohingegen die CrF_4^+ Einheiten *trans* mit den SbF_6^- Einheiten verknüpft sind (Abb. 20). Die durch Röntgenbeugungsuntersuchungen bestimmten Strukturparameter von CrF_5 und $\text{CrF}_4^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ sind in der Tabelle 11 zusammen gestellt.

Tabelle.11. Ausgewählte Strukturparameter für CrF_5 und $\text{CrF}_4^+\text{SbF}_6^-$. b = Brücken, t = terminal. Die Bindungslängen [pm] und –winkel [°]

	CrF_5	CrF_5SbF_5		
Cr-F _t	168.8	166.9	Sb-F _t	184.6
	169.6	167.7		185.1
	170.2	167.8		
	170.2	168.0		
Cr-F _b	195.15	206.5	Sb-F _b	194.5

	195.15	207.8		195.1
F _t -Cr-F _t	92.68	95.47		
	96.78	100.04		
	96.78			
	97.36			
	97.36	176.48		
	159.45			
F _b -Cr-F _b	89.97	88.02	F _b -Cr-F _b	180.0
				180.0
Cr-F _b -Cr	143.30		Cr-F _b -Sb	138.92

5. Kationen mit Hexafluoroosmat und Hexafluoroantimonat

5.1. Versuche zur Darstellung von $\text{Cl}_2^+\text{OsF}_6^-$

Die homonuklearen Dihalogen-Kationen X_2^+ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) sind in der Vergangenheit sehr intensiv untersucht worden, weil sie zum einen die kleinsten Bausteine der Halogen-Kationen darstellen, zum anderen eine große Elektronenaffinität besitzen, die vom I_2^+ (9.22 eV) über das Br_2^+ (10.51 eV) zum Cl_2^+ (11.51 eV) zunimmt^[79,80,81]. Die Darstellung von Cl_2^+ -Ionen schlug bisher fehl.

Die Versuche, Cl_2 mit $\text{O}_2^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ zu oxidieren, führten zu dem trapezförmigen Kation Cl_2O_2^+ mit dem Gegenion $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ ^[82]. Im Jahre 2000 versuchte *Seidel et al.* das Kation Cl_2^+ unter Anwendung von sauerstofffreien Oxidationsmitteln herzustellen. Dabei wurde IrF_6 verwendet. Die Untersuchung des tiefblauen Kristalls hat ergeben, dass hierbei das Kation Cl_4^+ gebildet wird. Das Kation Cl_4^+ wurde damit erstmals beschrieben^[83].

Führt man die Umsetzung mit einem schwächeren sauerstofffreien Oxidationsmittel wie OsF_6 durch, erfolgt keine Reaktion. Dies liegt wahrscheinlich daran, dass OsF_6 eine niedrigere Elektronenaffinität ($\text{EA} = 5,93 \text{ eV}$) besitzt als IrF_6 ($\text{EA} = 6.5 \text{ eV}$)^[84].

Bei einem Zusatz von Lewisäuren wie AsF_5 oder SbF_5 bildet sich zunächst eine tiefblaue Farbe, die bei -78°C sehr schnell in eine grünblaue Farbe übergeht. Eine Kristallstrukturuntersuchung an einem geeigneten Einkristall des blaugrünen Feststoffs hat ergeben, dass es sich um $\text{Cl}_3^+[\text{OsF}_6\text{As}_2\text{F}_{10}]^-$ und nicht um Cl_2^+ handelte. Das Kation Cl_3^+ ist bekannt und gut charakterisiert^[85]. Die Reaktion mit einem stärkeren Oxidationsmittel wie CrF_5SbF_5 in Cl_2 führt auch zu $\text{Cl}_3^+[\text{CrF}_4\text{Sb}_2\text{F}_{12}]^-$.

5.2. Das Hexafluorobenzolradikalkation $\text{C}_6\text{F}_6^{+\bullet}$

5.2.1. $\text{C}_6\text{F}_6^{+\bullet}$ Kation

Das neutrale Perfluorbenzol besitzt die π -Elektronenkonfiguration $(a_{2u})^2 (e_{1g})^4$. Der Verlust eines Elektrons aus den entarteten e_{1g} -Orbitalen ergibt die Konfiguration $(a_{2u})^2 (e_{1g})^3$. Diese leichte Änderung in der Elektronenkonfiguration verursacht einen *Jahn-Teller-Effekt* (die Entartung wird aufgehoben). Dabei unterliegt das Molekül einer Strukturdeformation. Die Änderung der Symmetrie und die damit verbundene Strukturdeformation wurden schon in vielen Arbeiten theoretisch

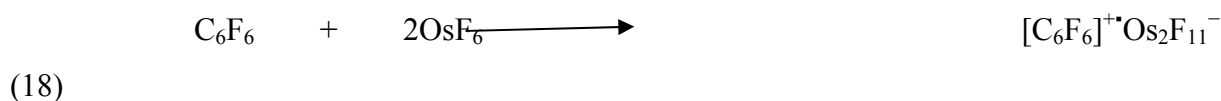
berechnet^[86]. Die vorliegende Arbeit soll die Strukturdeformation und die Veränderung der Symmetrie an der Kristallstruktur zeigen und verifizieren. Als Oxidationsmittel wurden OsF₆ und das O₂⁺Sb₂F₁₁⁻ gewählt. Mit milderer Oxidationsmitteln wie MoF₆, WF₆ oder ReF₆ findet keine Oxidation statt. Die extrem starken Oxidationsmittel IrF₆, RhF₆ oder PtF₆ zerstören das Molekül C₆F₆.

5.2.1.1. Darstellung von C₆F₆⁺Os₂F₁₁⁻

Im Jahre 1965 konnte *Jha* in seiner Doktorarbeit bei einer Umsetzung von C₆F₆ mit PtF₆ bei tiefen Temperaturen einen orangegelben Feststoff erhalten. Es wurde vermutet, dass es sich um C₆F₆PtF₆ handelt. Die Verbindung konnte aufgrund der Instabilität nicht näher charakterisiert werden. Drei Jahre später wurde das erste perfluorierte aromatische Radikalkationderivat (Perfluornaphtalin) von *Bazhin et al.* in SbF₅ mittels ESR-Spektroskopie eindeutig nachgewiesen^[87].

Der Gruppe von *Richardson* gelang 1974 die Darstellung von C₆F₆⁺IrF₆⁻ durch die Reaktion von C₆F₆ und IrF₆ in WF₆. Es wurde ein orangegelber Feststoff erhalten, der sich sehr schnell zersetzte und nicht untersucht werden konnte. Es wurde vermutet, dass es sich um das C₆F₆⁺IrF₆⁻ handelt. Im gleichen Jahr ist es *Bartlett et al.* gelungen, bei Raumtemperatur das stabile Kation C₆F₆⁺ als AsF₆⁻-Salz zu synthetisieren. Der gelbe Feststoff wurde aus O₂⁺AsF₆⁻ und C₆F₆ dargestellt. Die Verbindung wurde nur elementaranalytisch untersucht^[88]. Zwei Jahre später wurde angenommen, dass C₆F₆⁺(CrF₄Sb₂F₁₁) aus C₆F₆ und CrF₄Sb₂F₁₁⁻ hergestellt werden konnte. Die Verbindung wurde lediglich IR-spektroskopisch untersucht^[85]. Trotz aller genannten Versuche konnten bisher keine Kristallstrukturdaten erhalten werden.

Bei eigenen Versuchen zur Darstellung von C₆F₆⁺ konnten in dieser Arbeit durch die Umsetzung von C₆F₆ (IP = 10 eV)^[88] mit OsF₆ (EA = 5,9 eV) in Anwesenheit von AsF₅ oder SbF₅ braune Nadeln bei Raumtemperatur erhalten werden. Die durchgeführte Kristallstrukturanalyse zeigte die unerwartete Bildung der Verbindung [C₆F₆]⁺Os₂F₁₁⁻ (Gleichung 18).



Dieser Komplex repräsentiert das erste im festen Zustand stabile aromatische Radikalkation $C_6F_6^+$, so dass nun über die Veränderungen in den Bindungslängen und -winkeln des $C_6F_6^+$ Auskunft gegeben werden kann. Das zweikernige Osmium(V)-Anion wird hier zum ersten Mal präsentiert. Außerdem wird in dieser Arbeit die Verbindung $C_6F_6^+Sb_2F_{11}^-$ vorgestellt und strukturell sowie ESR-spektroskopisch diskutiert.

5.2.1.1.1. Kristallstrukturanalyse von $C_6F_6^+Os_2F_{11}^-$

$C_6F_6^+Os_2F_{11}^-$ kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe $P 3_1 21$ mit den Gitterkonstanten $a = 898.58$ pm, $b = 898.58$ pm, $c = 28.738$ pm. Die Elementarzelle mit einem Volumen von $2009.61 \cdot 10^6$ pm³ enthält sechs Formeleinheiten. Die Struktur konnte bis $R_1 = 2.5\%$ verfeinert werden.

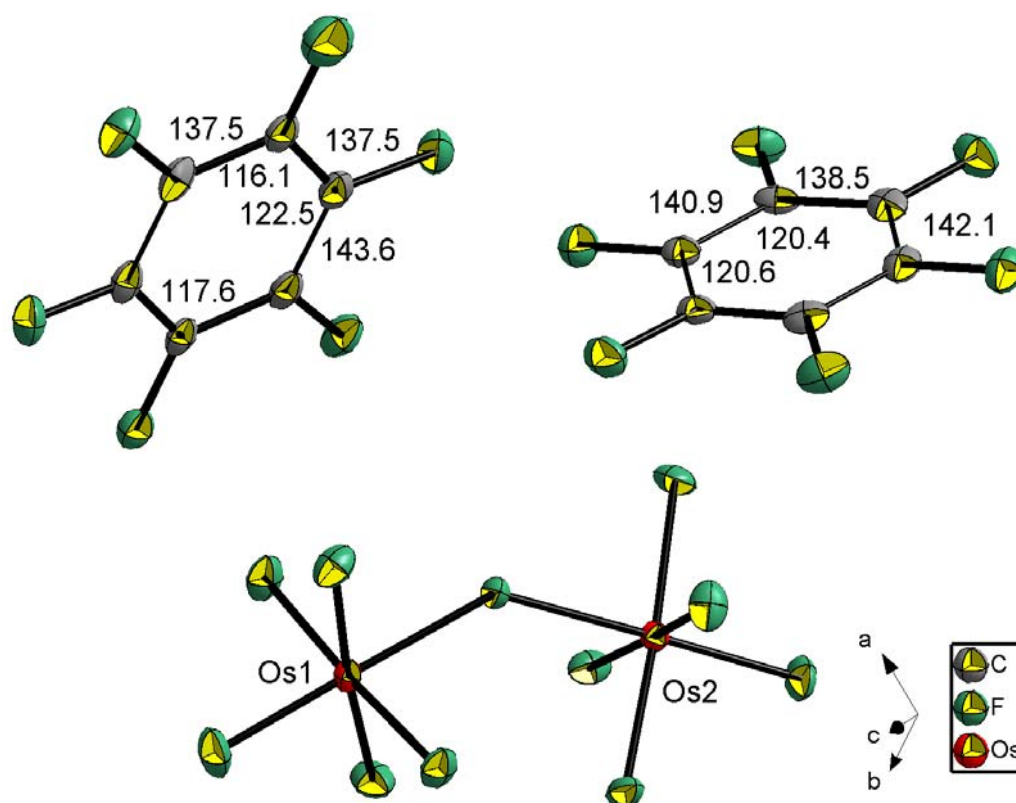


Abb.21. Darstellung der verschiedenen Moleküleinheiten von $C_6F_6^+Os_2F_{11}^-$ Moleküls. Schwingungsellipsoide repräsentiert 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Werte sind in pm angegeben

Die kürzesten Kontakte des Anions zu den Fluoratomen der beiden Hexafluorobenzolringe sind deutlich länger (290.1 und 282.5 pm) als die Summe der van-der-Waals-Radius (270 pm) der Fluoratome und können vernachlässigt werden. Die kürzesten Kontakte der Fluoratome des Anions zu den Kohlenstoffatomen der Ringe bzw. die Kontakte zwischen den beiden Ringen betragen über 400 pm, weshalb hier die Radikalringe isoliert betrachtet werden können.

Im Kristall gibt es zwei kristallographisch unterschiedliche $C_6F_6^{+\cdot}$ Radikalkationen, die sich deutlich in der Struktur unterscheiden. Das Interessante an den beiden Kationen ist, dass die Strukturen, (die C_6F_6 besitzt hexagonale D_{6h} -Symmetrie) durch unterschiedliche Bindungslängen stark verzerrt sind (Abb. 21). Diese Verzerrung wird durch das Fehlen eines Elektrons im π -System der Ringe verursacht.

Nach der Verzerrung besitzen die Ringe die niedrigere Symmetrie D_{2h} . Kation I ist ein elongierter sechsgliedriger Ring und kann als bisallylisch angesehen werden (Abb. 21). Dabei besitzt der elongierte Ring zwei Bindungen, die um 4 pm länger sind als im neutralen Ring.

Kation II ist komprimiert und besitzt vier Bindungen, die um 5 pm länger sind als im C_6F_6 und wird als gestauchter sechsgliedriger Ring bezeichnet. Die Geometrie der beiden Ringe kann durch Lewis-strukturen repräsentiert werden (Abb. 22, 23). Die Winkel C-C-C, sowohl im gestauchten als auch im elongierten Ring, sind nur wenig von der Verzerrung beeinflusst. Dieses Phänomen kann als Bindungslängenisomerie beschrieben werden. Die zuvor als Bindungslängenisomerie beschriebene Verbindung *mer*-(Pr₃)₃MoCl₂O, in der sich nur die Bindungslängen Mo=O und die Farben unterscheiden hat sich als falsch herausgestellt^[89,90] In Abbildung 22 sind die beiden höchsten besetzten π -Orbitale der beiden isomeren Strukturen gezeigt.

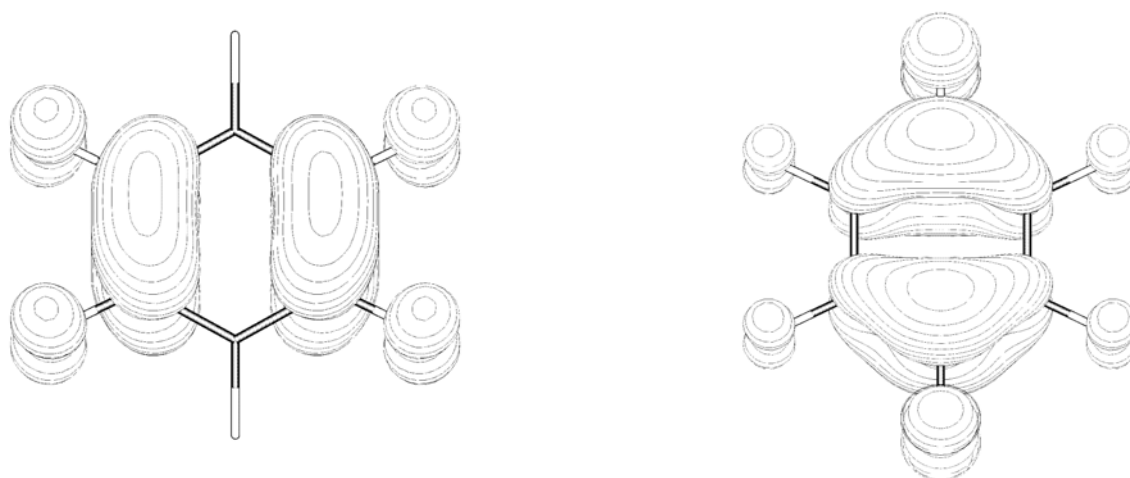


Abb.22. Darstellung der jeweils zwei energetisch höchsten, doppelt besetzten π -Orbitale. Rechts: das Bisallyl-Radikalkation I, links: das Chinoid-Radikalkation II.

Die doppelt besetzten π -Orbitale der isomeren Strukturen sind in der jeweils anderen isomeren Struktur lediglich einfach besetzt. D.h. die beiden isomeren Strukturen unterscheiden sich nur durch den Wechsel der Position der beiden doppelt besetzten π -Orbitale. Zur Veranschaulichung sind die Ortswechsel der Doppelbindungen und die Positionen des ungeparten Elektrons in der Lewisstruktur (Abb.23) wiedergegeben.

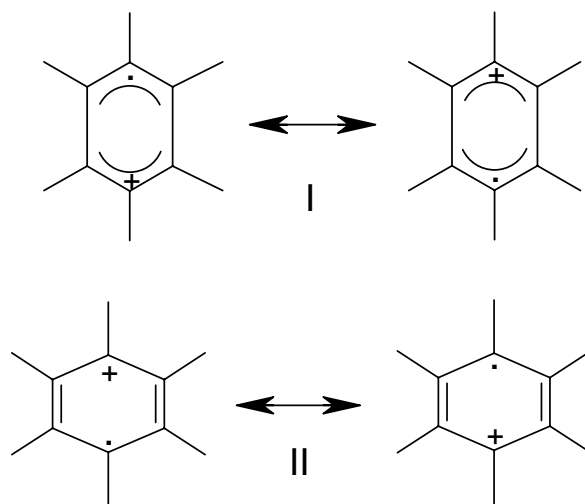


Abb.23. Die mesomeren Grenzstrukturen des C_6F_6 -Radikalkations.

Ergänzend zu den Ergebnissen der Kristallstruktur bezüglich der Bindungslängen bzw. der Verzerrung und der daraus resultierenden Symmetrierniedrigung von D_{6h} zu D_{2h} des Rings wurden Geometrieoptimierungen mit den Methoden ROHF, BP, B3LYP^[90a] und UHF durchgeführt. Für die beiden Geometrien resultieren fast gleiche Energien, d.h. beide Geometrien sind energetisch fast entartet, dennoch ergaben die unterschiedlichen Rechenmethoden, dass das Chinoid um 0.1 Kcal/mol stabiler ist. Dieser Wert von 0.1 Kcal/mol liegt jedoch im Fehlerbereich der Rechnung, d.h. die Frage, welches der Isomere das stabilere ist, bleibt offen. Um den Übergang der beiden Zustände analysieren zu können, wurde eine zweidimensionale Oberflächen-Potentialenergie-Rechnung für die beiden Arten der C-C-Bindungen in der D_{2h} -Symmetrie durchgeführt (Abb. 24). Wir fanden heraus, dass die Energiebarriere zwischen den beiden Zuständen ca. 3 Kcal/mol. beträgt. Beim Übergang zwischen den beiden isomeren Strukturen durchläuft das Molekül einen Übergangszustand, in dem es als unverzerrtes Kation (D_{6h} -Symmetrie) vorliegt (Abb. 24b). Dieses Ergebnis stimmt gut mit dem experimentell in der Gasphase bestimmten Wert von 2.3 Kcal/mol^[90b] überein.

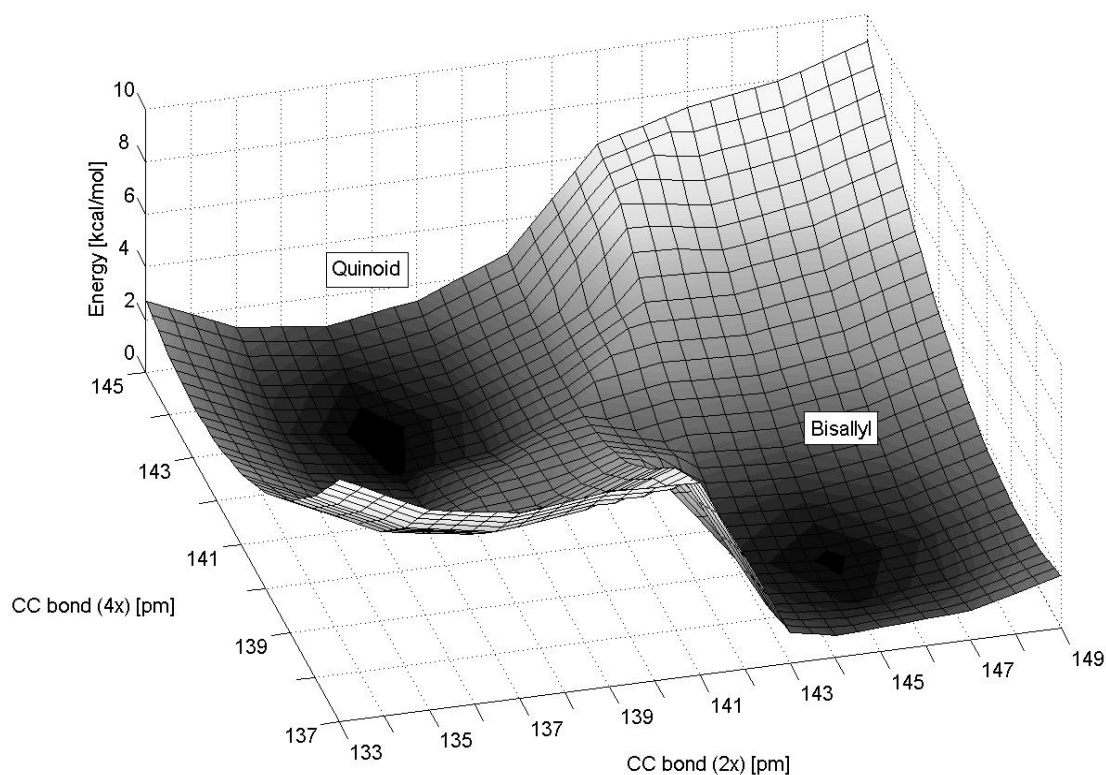


Abb.24a Zwei Dimensionale Darstellung der Berechnung der potentiellen Oberflächenenergie mit B3LYP-Methode von $C_6F_6^+$ in Bezug auf die zwei Arten der C-C-Bindungslängen in der D_{2h} -Symmetrie.

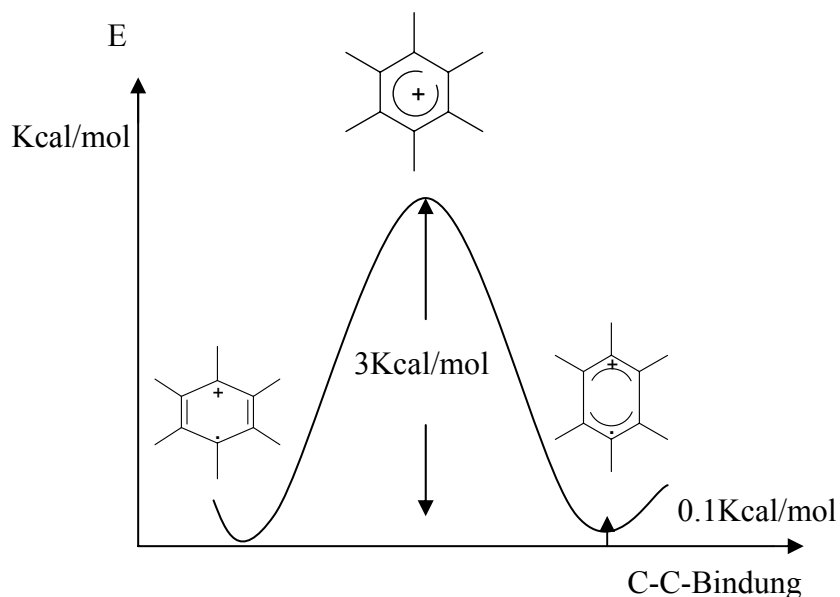


Abb.24b Die Durchlaufkurve der Übergangszustand von Chinoid- (D_{2h} -Symmetrie) über das Planare- (D_{6h} -Symmetrie) zum Bisallyl-Ring (D_{2h} -Symmetrie). Die Experimentell bestimmten Bindungsverhältnisse innerhalb jedes $C_6F_6^+$ -Kations und den von uns und anderen^[91] berechneten Werten stehen im Einklang. Sie sind in der Tabelle 13 zusammengestellt.

Tabelle.13. Experimentelle und die berechnete Strukturparameter des $C_6F_6^{2+}$ -Kations. Die Bindungslängen sind in [pm] und die Bindungswinkel in [°] angegeben.

$C_6F_6^+$ (D_{2h})	$C_6F_6^+$ elongiert		$C_6F_6^+$ gestaucht		C_6F_6 (D_{6h}) experimentell
	experimentell	berechnet	experimentell	berechnet	
4x C-C	138.0, 137.3	138.9	140.9, 141.1	142.7	137.8
2x C-C	143.5	144.9	136.9	137.1	138.1
4x C-F	130.5	129.3	130.4	130.3	133.5
2x C-F	131.1	130.9	131.3	128.8	133.8
2x C-C-C	117.3, 117.2	117.7	120.6, 120.8	122.4	120.3
4x C-C-C	121.3, 121.7	121.2	119.9, 119.5	118.8	119.8
relative Energie	0.0 Kcal/mol		+0.1 Kcal/mol		-----

Das Anion $Os_2F_{11}^-$ besteht aus zwei OsF_5 -Gruppen, die über ein F^- -Ion verbrückt sind. Diese haben ein F-Atom gemeinsam als Fluorbrücke und bilden zwei eckenverknüpfte Oktaeder. Da das Anion $Os_2F_{11}^-$ strukturell sehr ähnlich mit dem bekannten und sehr verbreiteten Anion $Sb_2F_{11}^-$ ist, wird für das Osmium die Oxidationstufe fünf vorgeschlagen. Die Tabelle 12 soll Ähnlichkeiten zwischen den zwei Anionen zeigen.

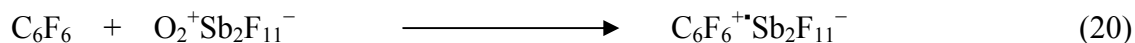
Tab.12. Ausgewählte Strukturparameter des Anions $Os_2F_{11}^-$ im Vergleich mit denen von $Sb_2F_{11}^-$ -Anion. Die Bindungslängen in [pm], -winkel [°]

$Os_2F_{11}^-$	Abstand [pm]	$Sb_2F_{11}^-$	Abstand [pm]
Os-F-Os	201.9-200.6	Sb-F-Sb	202.8-204.8
Os-F	183.2-187	Sb-F	184.9-185.5

5.2.1.2. Darstellung und spektroskopische Untersuchung von $C_6F_6^+Sb_2F_{11}^-$

Richardson und Bartlett beschrieben 1986 die Reaktion von C_6F_6 mit $O_2^+Sb_2F_{11}^-$ und identifizierten den dabei entstehenden gelben Feststoff anhand seines ESR-Spektrums. Zur Kristallstruktur wurden keine Daten gefunden. Dies liegt wahrscheinlich einerseits an der

Instabilität, andererseits an der schwierigen Handhabung der Verbindung bei Raumtemperatur. Die Umsetzung des C_6F_6 mit $O_2^+Sb_2F_{11}^-$ ohne Lösungsmittel bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$ führte tatsächlich zur Bildung von $C_6F_6^+Sb_2F_{11}^-$ als gelbem Feststoff (Gleichung 20).



Die Substanz ist für kurze Zeit in Inertatmosphäre bei Raumtemperatur stabil. In Lösungsmitteln zersetzt sie sich bei Raumtemperatur schnell in die Edukte C_6F_6 und SbF_5 . Um Kristalle züchten zu können, wurde der gelbe Feststoff in wasserfreiem HF bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gelöst und langsam bis $-82\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Die Struktur konnte aufgrund der guten Datensätze des Kristalls und wegen der schwächeren Absorption des Antimons im Vergleich zum Osmium bis $R1 = 1.5\%$ verfeinert werden. Die Struktur des Anions $Sb_2F_{11}^-$ ist sehr ähnlich zu der des Anions $Os_2F_{11}^-$, wodurch man im Nachhinein annehmen kann, dass es sich bei dem Osmium-Anion um Osmium (V) handelt. Der erhaltene gelbe Feststoff von $C_6F_6^+Sb_2F_{11}^-$ kann unterhalb von $-40\text{ }^\circ\text{C}$ unter Ausschluss von Feuchtigkeit für mehrere Wochen gelagert werden.

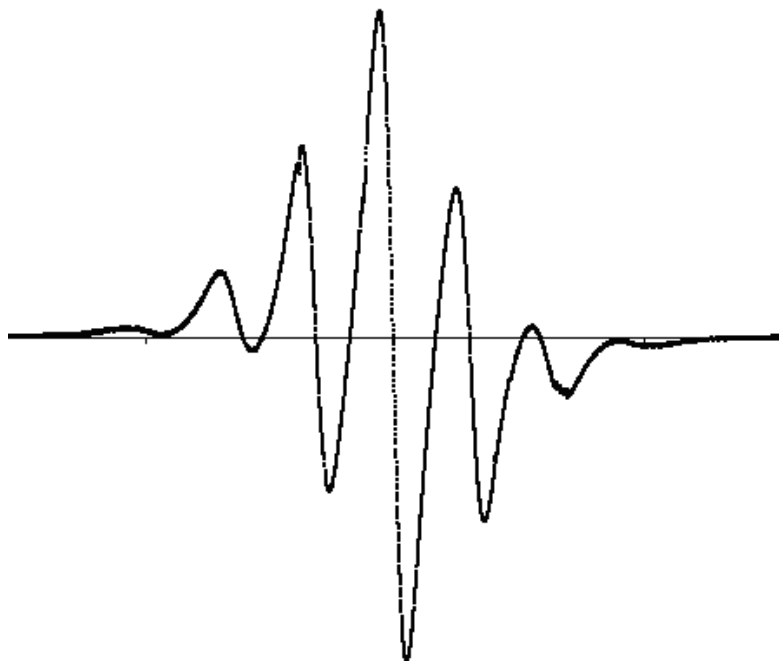


Abb.25. ESR-Spektrum von $C_6F_6^+ Sb_2F_{11}^-$ bei Raumtemperatur, gemessen bei der Frequenz 9.49 GHz

Das ESR-Spektrum in SO_2FCl zeigt bei Raumtemperatur ein symmetrisches Septet (Abb.25). Das ungepaarte Elektron ist, wie man aus dem Hyperfeinaufspaltungsbild des ESR-Spektrums entnehmen kann, gleichmäßig über den Benzolring verteilt. Die Hyperfein-Wechselwirkung (d.h. die magnetische Wechselwirkung zwischen dem Elektronenspin und den Kernspins der sechs Fluoratome führt zu sieben Linien (n+1) mit der Intensitätsverteilung 1:6:15:20:15:6:1. Dies zeigt, dass alle sechs Fluoratome an dem Ring äquivalent sein müssen. Der g-Faktor des freien Elektrons beträgt $g = 2.0023$. Die Hyperfeinaufspaltung beträgt $a_F = 13.65 \text{ G}$. Die Linienbreite beträgt 7 G . Bei der Messung bei tieferen Temperaturen verlieren die Signale an Intensität. Bei $-120 \text{ }^\circ\text{C}$ verbleibt nur noch die mittlere Bande mit schwacher Intensität.

5.2.1.2.1. Kristallstruktur von $\text{C}_6\text{F}_6^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$

$\text{C}_6\text{F}_6^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ kristallisiert wie $\text{C}_6\text{F}_6^+\text{Os}_2\text{F}_{11}^-$ im trigonalen Kristallsystem $P32/2_1$. In der Elementarzelle mit dem Volumen $2066.23 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ und den Winkeln $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ sind sechs Formeleinheiten enthalten. Die Gitterkonstanten der Elementarzelle haben folgende Werte: $a = 905.80 \text{ pm}$, $b = 905.80 \text{ pm}$, $c = 2907.9 \text{ pm}$.

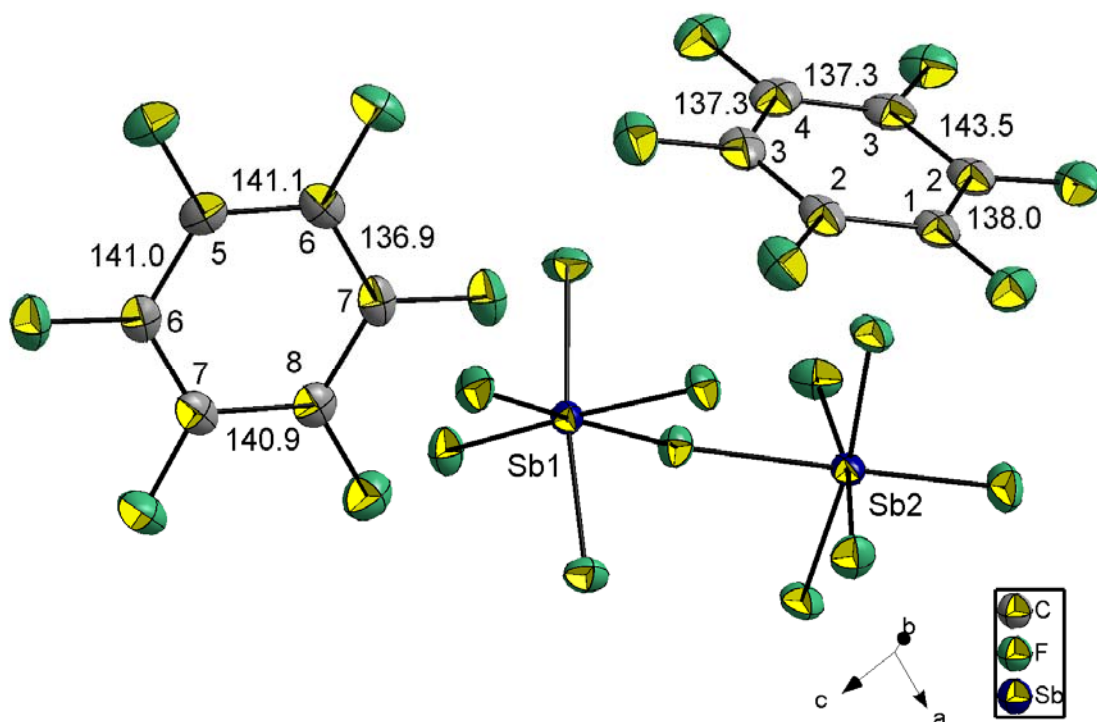


Abb.26. Darstellung der Moleküleinheiten von $\text{C}_6\text{F}_6^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Bindungslängen sind in pm angegeben.

Die Struktur des $\text{C}_6\text{F}_6^{++}$ -Kations ist jedoch mit dem im $\text{C}_6\text{F}_6^+\text{Os}_2\text{F}_{11}^-$ sehr ähnlich, nur dass hier die Strukturanalyse mit höherer Genauigkeit gelang.

5.2.1.3. Kristallstruktur von C_6F_6

Als Vergleich wurde die Kristallstruktur des C_6F_6 bestimmt (Abb. 26). Es kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/n$ mit den Gitterkonstanten $a = 590.42 \text{ pm}$, $b = 911.74 \text{ pm}$, $c = 167.74$, $\beta = 94.0^\circ$ und einem Volumen von $900.78 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$. Die Elementarzelle enthält 6 Einheiten.

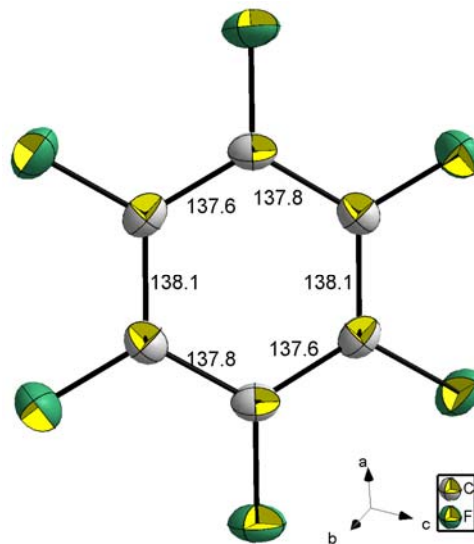


Abb.26. Molekülstruktur von C_6F_6 . Die Schwingungsellipsoide repräsentiert 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Bindungslängen sind in pm

Die Bindungslängen differenzieren nur um 0.3 pm. Dieser geringe Wert liegt im Fehlerbereich, daher sind alle Bindungslängen als gleich anzusehen. Die Struktur ist wie erwartet planar und besitzt annähernd eine D_{6h} -Symmetrie. Die Fluorkontakte zu den nächsten Ringen sind mit 390 pm. länger als der van-der-Waals-Radius (270 pm) und können vernachlässigt werden.

5.3. Schlussfolgerung.

Es ist nicht gelungen, Cl_2 durch OsF_6 zu Cl_2^+ zu oxidieren, jedoch C_6F_6 mit OsF_6 oder $\text{O}_2^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}$ zu $\text{C}_6\text{F}_6^{+\bullet}$. Dabei konnte festgestellt werden, dass im Festkörper zwei isomere $\text{C}_6\text{F}_6^{+\bullet}$ nebeneinander existieren. Eines ist elongiert, das andere ist gestaucht. Beide unterscheiden sich vom C_6F_6 und untereinander in den Bindungslängen aber wenig in den Bindungswinkeln. Die berechneten und experimentell bestimmten Bindungslängen und -winkel sind sehr ähnlich. Das Osmiumanion in der Struktur $\text{C}_6\text{F}_6^{+\bullet}\text{Os}_2\text{F}_{11}^-$ liegt als Dimer und wird hier zum ersten Mal vorgestellt. Die Komplexe konnten in reiner Form und guter Ausbeute synthetisiert werden.