

### III Experimenteller Teil

#### 6. Allgemeines

##### 6.1. Arbeitsmethoden und Geräte

Die Reaktionen wurden unter vollständigem Luft- und Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt. Die Reaktionsgefäße, Glas-Röhrchen oder PFA Schläuchen (Polyperfluorethen-perfluorvinylether-Copolymerisat) wurden unter Argon mittels Schlenktechnik oder im Vakuum verwendet. Die PFA-Schläuche mit Innendurchmessern von 10 mm, 8 mm und 4 mm wurden zuvor mit demineralisiertem Wasser gewaschen, dann mit Aceton gespült und im Trockenschrank bei 150 °C aufbewahrt. Die Schläuche wurden an einem Ende verschmolzen und mit dem anderen Ende auf einen Metallkern geschoben, der mit einem Ventil der Firma Hooke verbunden wird. Somit konnten die Schläuche an eine Stahl-Hochvakuum-Apparatur angeschlossen werden. Autoklaven und PFAs wurden vor der Benutzung mit Fluor passiviert. Luft- und hydrolyseempfindliche Substanzen wurden, sofern sie bei Raumtemperatur stabil sind, in einem Handschuhkasten der Firma Braun GmbH, Garching, Typ MB 150 B/G gehandhabt. Eine automatische Trocknungseinrichtung garantiert einen Wassergehalt des verwendeten Schutzgases Argon von unter 1 ppm.

Die Ramanspektren wurden je nach Substanz in einem abgeschmolzenen Glas- (4mm) oder PFA- Röhrchen (4 mm) bei Raum- oder Tieftemperatur mit einem FT-Ramanspektrometer der Firma Bruker, Typ RFS 100 durchgeführt. Die Anregung erfolgte mit einem Nd-YAG-Laser der Wellenlängen 1064 nm und Leistungen von 10-550 mW.

Die NMR-Spektren wurden je nach Substanz bei Raumtemperatur oder unter Kühlung mit einem 400 MHz- Multikern-Spektrometer der Firma Jeol, Typ Lambda 400 aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen für  $^{19}\text{F}$  beziehen sich auf Trichlorfluormethan als Standard, wobei negative Werte entsprechend der IUPAC-Übereinkunft niederfrequenten Verschiebungen entsprechen.

Die Einkristallmessungen wurden unter Stickstoffkühlung auf einem Bruker-SMART-CCD-1000-TM-Diffraktometer durchgeführt. Die Messungen erfolgten mit  $\text{Mo-K}_\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ , Graphitmonochromator. Die Kristalle wurden zur Messung unter Schutzgas ( $\text{N}_2$ ) und Kühlung in einer speziellen Apparatur <sup>[95]</sup> auf einen Glasfaden montiert. Die Daten wurden zu Intensitäten reduziert und nach empirischer Absorptionskorrektur durch Angleichung symmetriergleicher Reflexe ( $\Psi$ -Scan bzw. SADABS)<sup>[96]</sup> erfolgte die Strukturlösung und Verfeinerung mit Hilfe der Programme SHELXS und SHELX (Version

93 und 97)<sup>[97]</sup>. Zur Visualisierung der Kristallstrukturen wurde das Programm DIMONT verwendet<sup>[98]</sup>.

Das ESR-Spektrum wurde an einem Gerät der Firma Bruker, Typ ER 200D-SRC, aufgenommen.

## 6.2. Ausgangssubstanzen

OsO <sub>4</sub>	Fa. ChemPur
Os	Fa. ChemPur
OsF <sub>6</sub>	dargestellt nach Lit. [70]
F <sub>2</sub>	Fa. Solvay
Cl <sub>2</sub>	Fa. Linde, über P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> destilliert
Frigen 11, CFCl <sub>3</sub>	stand im Arbeitskreis zur Verfügung
HF	Spende der Fa. Bayer AG
BCl <sub>3</sub>	stand im Arbeitskreis zur Verfügung
BF <sub>3</sub>	stand im Arbeitskreis zur Verfügung
PF <sub>5</sub>	stand im Arbeitskreis zur Verfügung
SbF <sub>5</sub>	Fa. Aldrich
AsF <sub>5</sub>	stand im Arbeitskreis zur Verfügung
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Fa. Merck
SO <sub>2</sub> FCl	stand im Arbeitskreis zur Verfügung
DMF	stand im Arbeitskreis zur Verfügung
THF	stand im Arbeitskreis zur Verfügung
XeF <sub>2</sub>	dargestellt nach Lit. [92]
Xe	Fa. Linde
CH <sub>3</sub> CN	Fa. Merck
ClF <sub>3</sub>	stand im Arbeitskreis zur Verfügung
ClF <sub>5</sub>	stand im Arbeitskreis zur Verfügung
BrF <sub>3</sub>	stand im Arbeitskreis zur Verfügung
BrF <sub>5</sub>	stand im Arbeitskreis zur Verfügung
IF <sub>5</sub>	stand im Arbeitskreis zur Verfügung
IF <sub>3</sub>	stand im Arbeitskreis zur Verfügung
O <sub>2</sub>	Fa. Linde
MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Fa. Aldrich
Li <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	Fa. Aldrich
Li <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	Fa. Aldrich
Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	Fa. Merck
Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	Fa. Merck
40% HF	Fa. Merck
HSO <sub>3</sub> Cl	Fa. Bayer

## Experimenteller Teil

---

$C_6F_6$	Fa. Aldrich
$C_6F_3H_3$	Fa. Aldrich
$C_9H_3F_9$	Fa. Aldrich
$O_2^+Sb_2F_{11}$	dargestellt nach Lit [93]
P- $C_7H_9I$	Fa. Merck

## 7. Synthesevorschriften und Kristallstrukturanalysen

### 7.1. Synthese von $\text{OsF}_6$

Synthese gemäß Literatur [94].

5 g Osmiumpulver werden in einen, zuvor mit Fluor passivierten, 80 ml Monelautoklaven gefüllt. Der Autoklav wird an den Metallvakuumapparatur angebracht und evakuiert. Dann wird bei  $-196\text{ °C}$  1.5 l bis 2 l  $\text{F}_2$  aufkondensiert. Nach 3-4 Stunden Reaktionsdauer bei  $350\text{ °C}$  wird das überschüssige Fluor bei  $-78$  im Hochvakuum entfernt. Das flüchtige gelbe  $\text{OsF}_6$  wird bei Raumtemperatur in einen Stahlzylinder kondensiert. Die Ausbeute ist quantitativ in Bezug auf das eingesetzte Osmiumpulver.

### 7.2. Synthese von $\text{XeF}_2$

Synthese gemäß Literatur [92].

In einen speziellen 4 l Glasbehälter werden Xenon und Fluor im Stoffmengenverhältnisse 1:2 bei Raumtemperatur gefüllt. Die Mischung wird ca 5-7 Tage mit einer Hochdruck-Quecksilber-Lampe bestrahlt. Dann wird das Gefäß kurz an der Metallvakuumapparatur von den Resten der Gase befreit. Die farblosen Kristalle von  $\text{XeF}_2$  können manuell im Handschuhkasten herausgelöst und in PFA-Behältern aufbewahrt werden.

### 7.3. Synthese von $\text{OsO}_2\text{F}_3$

Synthese gemäß Literatur [2,6].

140 mg (0.59 mmol)  $\text{OsO}_4$  werden in einen Stahlautoklaven mit einem Volumen von 80 ml gefüllt. Dazu werden an einer Metallvakuumapparatur 169.5 mg (0.56 mmol)  $\text{OsF}_6$  kondensiert. Der Autoklav wird 16-20 Stunden lang auf  $150\text{ °C}$  erwärmt. Nach dem Abkühlen auf  $-78\text{ °C}$  werden die flüchtigen Reste an einer Metallvakuumapparatur entfernt. Das olivgrüne Rohprodukt am kälteren Teil des Autoklavens wird im Handschuhkasten in ein PFA-Röhrchen umgefüllt. Die Ausbeute beträgt 80%.

• Kristallisation der Verbindung:

Durch Sublimation des Stoffs zwischen  $150\text{ °C}$  und  $180\text{ °C}$  und einem bar Argon bilden sich prismenartige Kristalle an den kalten Stellen des PFA-Rohrs.

Aus wasserfreiem HF bilden sich nadelförmige Kristalle. Die Nadeln besitzen eine zweite Modifikation der  $\text{OsO}_2\text{F}_3$ -Verbindung.

### 7.3.1. Kristall- und Strukturdaten für OsO<sub>2</sub>F<sub>3</sub>-Polymer

**Tab.1.** Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung OsO<sub>2</sub>F<sub>3</sub>

Summenformel	F <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Os	
Farbe	olivgrün	
Molmasse [g / mol]	279.20	
Messtemperatur	173(2) K	
Wellenlängen	71.073 pm	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	Pc	
Gitterkonstanten	a = 540.57(5) pm	α = 90°.
	b = 501.31(5) pm	β = 99.896(3)°.
	c = 1213.73(12) pm	γ = 90°.
Zellvolumen	0.32402(5) nm <sup>3</sup>	
Formeleinheit pro Zelle	4	
Dichte (berechnet)	5.723 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	39.281 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	476	
Kristallabmessungen	0.1 x 0.2 x 0.05 mm <sup>3</sup>	
Theta- Bereich der Datensammlung	3.41 bis 41.00°.	
Indexbereich	-9 ≤ h ≤ 9, -8 ≤ k ≤ 9, -19 ≤ l ≤ 22	
Anzahl gemessene Reflexe	10247	
unabhängige Reflexe	3322 [R(int) = 0.0344]	
Vollständigkeit zu theta = 41.00°	97.5 %	
Methode der Strukturverfeinerung	Vollmatrix-kleinste Fehlerquadrate gegen F <sup>2</sup>	
Reflexe / restraints / Parameter	3322 / 2 / 111	
Goodness-of-fit gegen F <sup>2</sup>	1.072	
R mit [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0368, wR2 = 0.0832	
R (alle Daten)	R1 = 0.0440, wR2 = 0.0868	
Absolute Strukturparameter	0.49(4)	
Extinktionskoeffizient	0.0061(5)	
Restelektronendichte max./ min.	7.925 / -7.076 e/Å <sup>-3</sup>	

**Tab.2.** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren

( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für  $\text{OsO}_2\text{F}_3$ .  $U(\text{eq})$  ist definiert als  $1/3$  orthogonalisiert  $U_{ij}$ -Tensor.

	x	y	z	U(eq)
Os(1)	8178(1)	4814(1)	4437(1)	9(1)
F(1)	9466(16)	2936(14)	5920(7)	12(1)
F(2)	10340(16)	7985(14)	5026(7)	12(1)
F(11)	11225(18)	3623(15)	4117(7)	14(1)
F(12)	7480(20)	6450(15)	3081(8)	15(2)
F(13)	6604(15)	1726(15)	3911(9)	15(1)
O(11)	5830(20)	6118(18)	5050(10)	13(2)
Os(2)	11780(1)	-316(1)	6625(1)	12(1)
F(21)	8621(18)	-1372(15)	6799(8)	18(2)
O(21)	13200(20)	-3297(14)	7023(9)	14(2)
O(22)	12430(20)	1387(17)	7863(9)	16(2)
O(23)	13840(19)	1124(16)	5886(9)	12(2)

**Tab.3.** Bindungslängen [pm] und -winkel [ $^\circ$ ] für  $\text{OsO}_2\text{F}_3$

Os(1)-O(11)	170.7(10)	Os(1)-F(2)-Os(2)#1	136.8(4)
Os(1)-F(12)	182.0(9)	O(23)-Os(2)-O(21)	102.5(5)
Os(1)-F(13)	182.8(89)	O(23)-Os(2)-O(22)	101.3(5)
Os(1)-F(11)	185.5(9)	O(21)-Os(2)-O(22)	100.0(5)
Os(1)-F(2)	202.9(7)	O(23)-Os(2)-F(21)	152.6(5)
Os(1)-F(1)	204.4(8)	O(21)-Os(2)-F(21)	95.5(4)
F(1)-Os(2)	214.2(7)	O(22)-Os(2)-F(21)	95.6(5)
F(2)-Os(2)#1	214.0(8)	O(23)-Os(2)-F(2)#2	82.0(4)
Os(2)-O(23)	170.6(9)	O(21)-Os(2)-F(2)#2	89.0(4)
Os(2)-O(21)	171.0(8)	O(22)-Os(2)-F(2)#2	169.4(4)
Os(2)-O(22)	171.1(11)	F(21)-Os(2)-F(2)#2	77.8(3)
Os(2)-F(21)	183.4(9)	O(23)-Os(2)-F(1)	81.8(4)
Os(2)-F(2)#2	214.0(8)	O(21)-Os(2)-F(1)	168.6(5)
F(11)-Os(1)-F(1)	81.7(3)	O(22)-Os(2)-F(1)	89.4(4)
F(2)-Os(1)-F(1)	87.8(4)	F(21)-Os(2)-F(1)	77.0(3)
Os(1)-F(1)-Os(2)	142.2(4)	F(2)#2-Os(2)-F(1)	81.0(4)

Verwendete Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalente Atome:

#1  $x, y+1, z$  #2  $x, y-1, z$

**Tab.4.** Anisotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für  $\text{OsO}_2\text{F}_3$ . Der anisotrope

Temperaturfaktor hat die Form:  $-2\pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Os(1)	12(1)	7(1)	9(1)	2(1)	1(1)	1(1)
F(1)	15(4)	12(3)	8(3)	3(2)	0(2)	5(2)
F(2)	15(4)	10(2)	11(3)	-3(2)	1(3)	-4(2)
F(11)	13(3)	14(3)	14(3)	-5(2)	2(2)	1(2)
F(12)	21(4)	14(3)	8(3)	7(2)	-3(3)	1(3)
F(13)	14(3)	8(2)	21(3)	-3(2)	0(3)	-3(2)
O(11)	5(3)	20(3)	14(3)	-1(3)	0(3)	2(2)
Os(2)	18(1)	6(1)	11(1)	-1(1)	2(1)	0(1)
F(21)	19(4)	18(3)	19(3)	-4(2)	8(3)	-3(2)
O(21)	21(4)	7(2)	13(3)	0(3)	-2(3)	3(3)
O(22)	21(5)	13(3)	12(3)	1(3)	3(3)	4(3)
O(23)	13(4)	7(3)	15(3)	5(2)	2(3)	1(2)

### 7.3.2. Kristall- und Strukturdaten für $\text{OsO}_2\text{F}_3$ -Tetramer

**Tab.1.** Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung.

Summenformel	$\text{F}_3\text{O}_2 \text{Os}$	
Farbe	olivgrün	
Molmasse [g / mol]	558.40	
Messtemperatur	173(2) K	
Wellenlängen	71.073 pm	
Kristallsystem	$\text{P}2_1/\text{c}$	
Raumgruppe	monoklinen	
Gitterkonstanten	$a = 541.81(10) \text{ pm}$	$\alpha = 90^\circ$ .
	$b = 993.32(18) \text{ pm}$	$\beta = 99.776(4)^\circ$ .
	$c = 1229.6(2) \text{ pm}$	$\gamma = 90^\circ$ .
Zellvolumen	$0.6521(2) \text{ nm}^3$	
Formeleinheiten pro Zelle	4	
Dichte (berechnet)	$5.687 \text{ Mg/m}^3$	
Absorptionskoeffizient	$39.034 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	952	
Kristallabmessung	$0.4 \times 0.1 \times 0.05 \text{ mm}^3$	
Theta- Bereich der Datensammlung	2.65 to $30.55^\circ$ .	
Indexbereich	$-7 \leq h \leq 7, -12 \leq k \leq 14, -17 \leq l \leq 17$	



Anzahl gemessene Reflexe	10551
unabhängige Reflexe	1989 [R(int) = 0.0435]
Vollständigkeit zu theta = 30.55°	99.5 %
Methode der Strukturverfeinerung	Volmatrix-kleinste Fehlerquadrate gegen F <sup>2</sup>
Reflexe / restraints / Parameter	1989 / 0 / 110
Goodness-of- gegen F <sup>2</sup>	1.070
R mit [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0289, wR2 = 0.0600
R (alle Daten)	R1 = 0.0400, wR2 = 0.0631
Extinktionskoeffizient	0.00072(8)
Restelektronendichte max./ min.	3.523 and -2.990 e/Å <sup>-3</sup>

**Tab.2.** Atomkoordinaten ( x 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren

(pm<sup>2</sup>x 10<sup>-1</sup>) für OsO<sub>2</sub>F<sub>3</sub>U(eq) ist definiert als 1/3 orthogonalisiert U<sub>ij</sub> Tensor.

	x	y	z	U(eq)
Os(1)	3403(1)	9897(1)	2187(1)	11(1)
O(1)	5422(10)	10631(6)	1411(4)	12(1)
O(2)	4001(10)	10768(5)	3389(5)	14(1)
O(3)	4811(10)	8410(6)	2515(5)	14(1)
F(1)	1949(8)	9079(5)	561(4)	13(1)
Os(2)	142(1)	12515(1)	-8(1)	11(1)
O(4)	2704(9)	11708(5)	-451(4)	9(1)
F(2)	205(8)	9390(5)	2299(4)	16(1)
F(3)	1066(8)	11573(4)	1429(4)	13(1)
F(4)	1958(9)	13987(5)	541(4)	19(1)
F(5)	-905(9)	13354(5)	-1348(4)	16(1)
F(6)	-2607(9)	13086(5)	538(4)	22(1)

**Tab.3.** Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für OsO<sub>2</sub>F<sub>3</sub>

Os(1)-O(3)	168.0(5)	O(3)-Os(1)-F(3)	166.4(2)
Os(1)-O(2)	169.5(6)	O(2)-Os(1)-F(3)	89.6(2)
Os(1)-O(1)	173.0(5)	O(1)-Os(1)-F(3)	79.6(2)
Os(1)-F(2)	183.2(4)	F(2)-Os(1)-F(3)	75.88(19)
Os(1)-F(1)	217.8(5)	F(1)-Os(1)-F(3)	78.52(17)
Os(1)-F(3)	220.1(4)	Os(2)#1-F(1)-Os(1)	134.7(2)
F(1)-Os(2)#1	199.8(4)	O(4)-Os(2)-F(6)	170.8(2)

Os(2)-O(4)	176.7(5)	O(4)-Os(2)-F(4)	94.3(2)
Os(2)-F(6)	182.5(5)	F(6)-Os(2)-F(4)	92.1(2)
Os(2)-F(4)	182.7(5)	O(4)-Os(2)-F(5)	93.9(2)
Os(2)-F(5)	184.7(5)	F(6)-Os(2)-F(5)	92.4(2)
Os(2)-F(3)	198.8(5)	F(4)-Os(2)-F(5)	91.9(2)
Os(2)-F(1)#1	199.8(4)	O(4)-Os(2)-F(3)	88.2(2)
O(3)-Os(1)-O(2)	103.2(3)	F(6)-Os(2)-F(3)	85.3(2)
O(3)-Os(1)-O(1)	101.5(3)	F(4)-Os(2)-F(3)	90.5(2)
O(2)-Os(1)-O(1)	102.7(3)	F(5)-Os(2)-F(3)	176.67(18)
O(3)-Os(1)-F(2)	97.9(2)	O(4)-Os(2)-F(1)#1	88.0(2)
O(2)-Os(1)-F(2)	96.8(2)	F(6)-Os(2)-F(1)#1	85.4(2)
O(1)-Os(1)-F(2)	148.4(2)	F(4)-Os(2)-F(1)#1	177.41(18)
O(3)-Os(1)-F(1)	88.3(2)	F(5)-Os(2)-F(1)#1	89.04(19)
O(2)-Os(1)-F(1)	167.5(2)	F(3)-Os(2)-F(1)#1	88.42(18)
O(1)-Os(1)-F(1)	79.3(2)	Os(2)-F(3)-Os(1)	140.6(2)
F(2)-Os(1)-F(1)	76.54(18)		

Verwendete Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalente Atome:

#1 -x,-y+2,-z

**Tab.4.** Anisotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für  $\text{OsO}_2\text{F}_3$ . Der anisotrope

Temperaturfaktor hat die form:  $-2\pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Os(1)	14(1)	9(1)	10(1)	-1(1)	-1(1)	1(1)
O(1)	14(2)	14(3)	11(3)	2(2)	6(2)	1(2)
O(2)	15(3)	12(3)	14(3)	-3(2)	1(2)	3(2)
O(3)	16(3)	9(3)	15(3)	5(2)	-3(2)	4(2)
F(1)	14(2)	16(2)	7(2)	0(2)	1(2)	-2(2)
Os(2)	13(1)	10(1)	7(1)	0(1)	-1(1)	-2(1)
O(4)	9(2)	9(3)	9(3)	-3(2)	-1(2)	0(2)
F(2)	14(2)	19(3)	14(2)	0(2)	3(2)	-3(2)
F(3)	16(2)	10(2)	13(2)	2(2)	2(2)	5(2)
F(4)	24(2)	14(2)	20(3)	-2(2)	1(2)	-4(2)
F(5)	20(2)	15(2)	11(2)	3(2)	0(2)	-2(2)
F(6)	19(2)	27(3)	21(3)	-2(2)	4(2)	0(2)

#### 7.4. Synthese von Os<sub>2</sub>O<sub>3</sub>F<sub>7</sub>

Im Handschuhkasten werden in einem Stahlautoklaven 600 mg OsO<sub>4</sub> (2 mmol) vorgelegt. Danach werden bei -196 °C an der Vakuumapparatur 900 mg (2.5 mmol) OsF<sub>6</sub> einkondensiert. Die Mischung wird 16-20 Stunden auf 170 °C erhitzt. Die olivgrünen Kristalle werden dann aus dem kühlen Teil des Autoklaven gesammelt. Das Produkt ist in den üblichen Lösungsmitteln nicht löslich. Ausbeute ist über 90 %.

##### 7.4.1. Kristall- und Strukturdaten Os<sub>2</sub>O<sub>3</sub>F<sub>7</sub>

**Tab.1.** Kristalldaten- und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung.

Summenformel	F7 O3 Os2
Farbe	grün
Molmasse [g / mol]	492.95
Messtemperatur	173(2) K
Wellenlängen	71.073 pm
Kristallsystem	monoklinen
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c
Gitterkonstanten	a = 544.23(9) pm    α = 90°. b = 992.45(17) pm    β = 100.135(4)°. c = 1233.3(2) pm    γ = 90°.
Zellvolumen	0.65573(19) nm <sup>3</sup>
Formeleinheiten pro Zelle	4
Dichte (berechnet)	4.993 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	23.594 mm <sup>-1</sup>
F(000)	856
Kristallabmessung	0.2 x 0.1 x 0.05 mm <sup>3</sup>
Theta- Bereich der Datensammlung	2.65 to 30.52°.
Indexbereich	-6<=h<=7, -14<=k<=14, -17<=l<=16
Anzahl gemessene Reflexe	7934
unabhängige Reflexe	1994 [R(int) = 0.0360]
Vollständigkeit zu theta = 30.52°	99.5 %
Methode der Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Reflexe / restraints / Rparameter	1994 / 0 / 110
Goodness-fit gegen F <sup>2</sup>	1.016
R mit [I>2sigma(I)]	0.0311, wR2 = 0.0715
R (alle Daten)	0.0546, wR2 = 0.0814
Extinktionskoeffizient	0.00116(12)

Restelektronendichte max./ min.

2.434 and -2.130 e/Å<sup>-3</sup>

**Tab. 2.** Atomkoordinaten ( x 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren

(pm<sup>2</sup>x 10<sup>-1</sup>) für Os<sub>2</sub>O<sub>3</sub>F<sub>7</sub> U(eq) ist definiert als 1/3 orthogonalisiert U<sub>ij</sub> Tensor

	x	y	z	U(eq)
Os(1)	3322(1)	-44(1)	2117(1)	18(1)
O(1)	5470(12)	660(6)	1425(5)	14(1)
O(2)	4014(12)	822(6)	3373(5)	14(1)
O(3)	4823(12)	-1565(6)	2532(5)	15(1)
Os(2)	79(1)	2570(1)	-22(1)	16(1)
F(1)	1112(11)	1608(5)	1442(4)	17(1)
F(2)	229(11)	-588(6)	2318(5)	21(1)
F(3)	1971(10)	-917(5)	574(4)	16(1)
F(5)	-895(11)	3343(6)	-1379(5)	21(1)
F(4)	1958(12)	4020(6)	493(5)	26(1)
F(6)	-2616(13)	3064(6)	509(5)	30(1)
F(7)	2611(11)	1687(6)	-439(5)	24(1)

**Tab.3.** Bindungslängen [pm] und –winkel[°] für Os<sub>2</sub>O<sub>3</sub>F<sub>7</sub>

Os(1)-O(1)	171.3(6)	F(2)-Os(1)-F(3)	79.5(2)
Os(1)-O(3)	174.9(6)	O(1)-Os(1)-F(1)	83.0(3)
Os(1)-O(2)	175.4(6)	O(3)-Os(1)-F(1)	171.0(3)
Os(1)-F(2)	182.6(6)	O(2)-Os(1)-F(1)	89.2(3)
Os(1)-F(3)	210.2(5)	F(2)-Os(1)-F(1)	79.0(2)
Os(1)-F(1)	211.5(5)	F(3)-Os(1)-F(1)	83.1(2)
Os(2)-F(6)	177.7(6)	F(6)-Os(2)-F(7)	166.3(3)
Os(2)-F(7)	178.3(6)	F(6)-Os(2)-F(4)	95.9(3)
Os(2)-F(4)	181.4(6)	F(7)-Os(2)-F(4)	94.3(3)
Os(2)-F(5)	183.3(6)	F(6)-Os(2)-F(5)	95.5(3)
Os(2)-F(3)#1	203.3(5)	F(7)-Os(2)-F(5)	93.3(3)
Os(2)-F(1)	203.3(5)	F(4)-Os(2)-F(5)	92.4(3)
F(3)-Os(2)#1	203.3(5)	F(6)-Os(2)-F(3)#1	84.6(3)
O(1)-Os(1)-O(3)	100.0(3)	F(7)-Os(2)-F(3)#1	85.0(2)
O(1)-Os(1)-O(2)	100.4(3)	F(4)-Os(2)-F(3)#1	178.6(3)
O(3)-Os(1)-O(2)	98.5(3)	F(5)-Os(2)-F(3)#1	88.8(2)

O(1)-Os(1)-F(2)	156.2(3)	F(6)-Os(2)-F(1)	85.4(3)
O(3)-Os(1)-F(2)	95.7(3)	F(7)-Os(2)-F(1)	85.3(2)
O(2)-Os(1)-F(2)	94.8(3)	F(4)-Os(2)-F(1)	90.6(3)
O(1)-Os(1)-F(3)	83.0(3)	F(5)-Os(2)-F(1)	176.7(2)
O(3)-Os(1)-F(3)	88.9(3)	F(3)#1-Os(2)-F(1)	88.2(2)
O(2)-Os(1)-F(3)	171.2(3)	Os(2)-F(1)-Os(1)	139.7(3)
		Os(2)#1-F(3)-Os(1)	136.0(3)

Verwendete Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalente Atome:

#1 -x,-y,-z

**Tab.4.** Anisotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für  $\text{Os}_2\text{O}_3\text{F}_7$ . Der anisotrope

Temperaturfaktor hat die Form:  $-2\pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Os(1)	21(1)	12(1)	22(1)	-5(1)	5(1)	-1(1)
O(1)	16(3)	15(3)	12(3)	1(2)	5(3)	-1(2)
O(2)	19(3)	14(3)	7(3)	-6(2)	-3(2)	2(2)
O(3)	22(4)	9(3)	13(3)	2(2)	2(3)	6(2)
Os(2)	19(1)	14(1)	12(1)	0(1)	-1(1)	-2(1)
F(1)	22(3)	14(2)	14(3)	5(2)	2(2)	5(2)
F(2)	19(3)	27(3)	17(3)	-5(2)	4(2)	-3(2)
F(3)	23(3)	12(2)	12(2)	-1(2)	1(2)	-5(2)
F(5)	26(3)	18(3)	19(3)	5(2)	0(2)	2(2)
F(4)	28(3)	18(3)	31(3)	-5(2)	-1(3)	-8(2)
F(6)	39(4)	25(3)	28(3)	-4(3)	14(3)	-1(3)
F(7)	25(3)	23(3)	22(3)	-4(2)	1(3)	2(3)

## 7.5. Synthese von $\text{OsOF}_5$

Synthese gemäß Literatur [2-7].

500 mg  $\text{OsO}_4$  (2 mmol) wurden in einen 80 ml Autoklaven gefüllt. Darauf werden im statischen Vakuum bei  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  1200 mg  $\text{OsF}_6$  (6 mmol) kondensiert. Die Mischung wird langsam auf  $230\text{ }^\circ\text{C}$  für 16 Stunden erhitzt. Nach beendeter Reaktion werden alle flüchtigen Bestandteile bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  abgepumpt. Anschließend wird der gelbgrüne Feststoff bei

Raumtemperatur im dynamischen Vakuum in ein PFA-Rohr kondensiert. Das Produkt ist in wasserfreiem HF gut löslich.

### 7.5.1. Kristall- und Strukturdaten OsOF<sub>5</sub>

**Tab.1.** Kristalldaten- und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung.

Summenformel	F5 O Os
Farbe	gelbgrünlich
Molmasse [g / mol]	301.20
Messtemperatur	173(2) K
Wellenlängen	71.073 pm
Kristallsystem	orthorhombisc
Raumgruppe	Pna2 <sub>1</sub>
Gitterkonstanten	a = 928.0(3) pm      α = 90°. b = 493.79(10) pm    β = 90°. c = 850.4(3) pm      γ = 90°.
Zellvolumen	0.3897(2) nm <sup>3</sup>
Formeleinheiten pro Zelle	4
Dichte (berechnet)	5.134 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	32.734 mm <sup>-1</sup>
F(000)	516
Kristallabmessung	0.3 x 0.05 x 0.05mm <sup>3</sup>
Theta- Bereich der Datensammlung	4.68 to 30.52°.
Indexbereich	-10<=h<=13, -7<=k<=6, -12<=l<=12
Anzahl gemessene Reflexe	69221180 [R(int) = 0.0325]
unabhängige Reflexe	99.7 %
Vollständigkeit zu theta = 41.00°	Vollmatrix-kleinste Fehlerquadrate gegen F <sup>2</sup>
Methode der Strukturverfeinerung	1180 / 1 / 66
Reflexe / restraints / Parameter	1.155
Goodness-of-fit gegen F <sup>2</sup>	R1 = 0.0181, wR2 = 0.0398
R mit [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0243, wR2 = 0.0415
R (alle Daten)	0.48(4)
Extinktionskoeffizient	0.0118(5)
Restelektronendichte max./ min.	1.352 and -1.523 e/Å <sup>-3</sup>

**Tab.2.** Atomkoordinaten ( x 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren

(pm<sup>2</sup>x 10<sup>-1</sup>) für OsOF<sub>5</sub>. U(eq) ist definiert als 1/3 orthogonalisiert U<sub>ij</sub> Tensor

	x	y	z	U(eq)
Os	3735(1)	818(1)	2725(4)	13(1)
F(1)	2666(4)	3978(7)	2884(9)	17(1)
F(2)	2750(8)	-608(18)	4358(8)	20(2)
O	2612(11)	-560(20)	1336(9)	19(2)
F(4)	4995(3)	-2028(6)	2775(11)	23(1)
F(5)	4828(9)	2587(13)	1357(6)	26(2)
F(6)	4939(7)	2352(14)	4300(5)	16(1)

**Tab.3.** Bindungslängen [pm] und –winkel[°] für OsOF<sub>5</sub>

Os-O	171.6(10)	F(2)-Os-F(4)	90.3(4)
Os-F(5)	177.3(7)	O-Os-F(1)	93.4(4)
Os-F(2)	180.6(8)	F(5)-Os-F(1)	86.5(3)
Os-F(4)	182.8(3)	F(2)-Os-F(1)	90.1(4)
Os-F(1)	185.4(3)	F(4)-Os-F(1)	170.8(3)
Os-F(6)	190.2(6)	O-Os-F(6)	178.5(4)
O-Os-F(5)	95.3(4)	F(5)-Os-F(6)	85.96(17)
O-Os-F(2)	93.9(2)	F(2)-Os-F(6)	84.9(3)
F(5)-Os-F(2)	170.5(4)	F(4)-Os-F(6)	85.1(3)
O-Os-F(4)	95.7(4)	F(1)-Os-F(6)	85.9(3)
F(5)-Os-F(4)	91.6(3)		

Verwendete Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalente Atome:

#1 -x,-y,-z

**Tab.4.** Anisotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für OsOF<sub>5</sub>. Der anisotrope

Temperaturfaktor hat die Form:  $-2\pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Os	15(1)	14(1)	10(1)	-1(1)	0(1)	0(1)
F(1)	21(1)	19(1)	11(3)	-3(2)	1(2)	5(1)
F(2)	19(3)	25(3)	14(2)	5(2)	-8(2)	-7(2)
O	20(3)	26(4)	11(3)	0(2)	3(2)	1(3)
F(4)	22(2)	19(2)	28(2)	10(4)	-9(4)	6(1)
F(5)	37(4)	24(3)	15(2)	4(2)	12(2)	3(3)
F(6)	11(2)	22(3)	14(2)	-2(2)	-13(2)	5(2)

## 7.6. Synthese von $\text{OsF}_7$

Synthese gemäß Literatur [8].

In einen 80 ml Monelautoklaven wird 1 g Osmiumpulver gefüllt. Der Autoklav wird auf  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt und es werden 10 l Fluor einkondensiert. Anschließend wird der Autoklav auf  $600\text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt. Ein PFA-Röhrchen (3.5 mm Innendurchmesser) wird direkt einem Ende an den Autoklaven und am anderen Ende an eine Vakuumpumpe angeschlossen und evakuiert. Nach dem Evakuieren und Trocknen wird das PFA-Röhrchen auf  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Das Produkt wird unmittelbar von  $600\text{ }^\circ\text{C}$  auf  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  abgezogen. Das überschüssige Fluor wird von der Vakuumpumpe weiter abgezogen, da Fluor bei  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  einen Dampfdruck von 0,5 bar besitzt. Das Röhrchen wird von beiden Seiten unter dynamischem Vakuum abgeschmolzen. Unmittelbar danach wurde das Raman-Spektrum bei  $-130\text{ }^\circ\text{C}$  aufgenommen. Beobachtet wurde nur  $\text{OsF}_6$ .

• Druckmessung im Autoklav:

Ein geeignetes Manometer für hohe Fluordrücke im Autoklaven bei  $600\text{ }^\circ\text{C}$  stand nicht zur Verfügung. Der Versuch wurde wiederholt, wobei die gleiche Menge an Argon anstatt Fluor, da Argon sehr ähnliche physikalische Eigenschaften wie Fluor besitzt, in denselben Autoklaven kondensiert wurde. Der Autoklav wurde dann ebenfalls auf  $600\text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt. Der gemessene Druck von 400 bar stimmte mit dem davor für Fluor berechneten überein.

## 8. Osmiumoxiddetrahalogeniden und Rutheniumoxiddetrafluorid

### 8. 1. Synthese von $\text{OsOF}_4$

Im Handschuhkasten werden in einem Stahlautoklaven mit einem Volumen von 80 ml 200 mg (0.8 mmol)  $\text{OsO}_4$  vorgelegt. Darauf werden bei  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  an der Metallvakuumapparatur im statischen Vakuum 1g (3.2 mmol)  $\text{OsF}_6$  kondensiert. Der Autoklav wird dann 6 Tage bei  $180\text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt. Sämtliche flüchtige Bestandteile werden bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  entfernt. Als Nebenprodukt bildet sich zu 20%  $\text{OsOF}_5$ , das bei Raumtemperatur im dynamischen Vakuum in ein PFA-Rohr kondensiert werden kann. Anschließend wird der Autoklav im Handschuhkasten geöffnet. Das dunkelblaue  $\text{OsOF}_4$  kann dann in ein PFA-Röhrchen umgefüllt werden. Bei der Sublimation bei  $100\text{ }^\circ\text{C}$  und einem bar Argon bilden sich an den kalten Stellen der PFA-Wandung prismenartige dunkelblaue Kristalle des  $\text{OsOF}_4$ -I aus. Aus wasserfreiem HF kristallisiert die Verbindung nadelförmig. Es hat sich erwiesen, dass die nadelförmigen Kristalle eine zweite Modifikation  $\text{OsOF}_4$ -II darstellen.



### 8.1.1. Kristall- und Strukturdaten von OsOF<sub>4</sub>-I

**Tab.1.** Kristalldaten- und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung.

Summenformel	F <sub>8</sub> O <sub>2</sub> Os <sub>2</sub>
Farbe	blau
Molmasse [g / mol]	564.40
Messtemperatur	173(2) K
Wellenlängen	71.073 pm
Kristallsystem	ortorhombisch
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
Gitterkonsten	a = 554.59(10) pm $\alpha = 90^\circ$ . b = 955.4(2) pm $\beta = 90^\circ$ . c = 1278.4(2) pm $\gamma = 90^\circ$ .
Zellvolumen	0.6774(2) nm <sup>3</sup>
Formeleinheiten pro Zelle	4
Dichte (berechnet)	5.534 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	37.603 mm <sup>-1</sup>
F(000)	960
Kristalldimensionen	0.2 x 0.05 x 0.05 mm <sup>3</sup>
Theta- Bereich der Datensammlung	2.66 to 30.52°.
Indexbereich	-7 ≤ h ≤ 6, -11 ≤ k ≤ 13, -17 ≤ l ≤ 17
Anzahl gemessene Reflexe	5091
unabhängige Reflexe	2025 [R(int) = 0.0485]
Vollständigkeit zu theta = 30.52°	98.0 %
Methode der Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Reflexe / restraints / parameter	2025 / 0 / 110
Goodness-gegen F <sup>2</sup>	0.994
R mit [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0390, wR2 = 0.0910
R (alle Daten)	R1 = 0.0439, wR2 = 0.0934
Extinktionskoeffizient	0.59(4)
Restelektronendichte max./ min.	5.602 and -3.244 e/Å <sup>-3</sup>

**Tab.2.** Atomkoordinaten ( x 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren (pm<sup>2</sup>x 10<sup>-1</sup>) für OsOF<sub>4</sub>-I. U(eq) ist definiert als 1/3 orthogonalisiert U<sub>ij</sub> Tensor

	x	y	z	U(eq)
Os(1)	1437(1)	5122(1)	5152(1)	10(1)
Os(2)	-1078(1)	2703(1)	2963(1)	10(1)

O(1)	4041(19)	5781(11)	4698(8)	17(2)
O(2)	1471(18)	1841(9)	2678(8)	13(2)
F(1)	-753(16)	6405(10)	4627(9)	25(2)
F(2)	1265(18)	5990(10)	6427(7)	22(2)
F(3)	1132(17)	4076(8)	3765(7)	16(2)
F(4)	3548(17)	3528(8)	5751(7)	15(2)
F(5)	-985(18)	3897(9)	5528(8)	20(2)
F(6)	-1080(17)	3957(9)	1850(7)	19(2)
F(7)	-3473(17)	3719(9)	3619(7)	17(2)
F(8)	-3267(17)	1591(10)	2276(7)	22(2)

**Tab.3.** Bindungslängen [pm] und –winkel[°] für OsOF<sub>4</sub>-I

Os(1)-O(1)	167.9(11)	O(1)-Os(1)-F(4)	85.3(4)
Os(1)-F(2)	183.2(9)	F(2)-Os(1)-F(4)	91.9(4)
Os(1)-F(5)	184.5(9)	F(5)-Os(1)-F(4)	81.3(4)
Os(1)-F(1)	185.1(9)	F(1)-Os(1)-F(4)	173.3(4)
Os(1)-F(3)	204.2(8)	F(3)-Os(1)-F(4)	90.5(4)
Os(1)-F(4)	206.7(8)	O(2)-Os(2)-F(8)	99.8(5)
Os(2)-O(2)	167.6(10)	O(2)-Os(2)-F(7)	164.5(4)
Os(2)-F(8)	183.7(9)	F(8)-Os(2)-F(7)	92.6(5)
Os(2)-F(7)	184.7(9)	O(2)-Os(2)-F(6)	98.6(4)
Os(2)-F(6)	186.1(8)	F(8)-Os(2)-F(6)	90.3(4)
Os(2)-F(4)#1	203.2(8)	F(7)-Os(2)-F(6)	90.5(4)
Os(2)-F(3)	206.7(8)	O(2)-Os(2)-F(4)#1	88.7(4)
F(4)-Os(2)#2	203.2(8)	F(8)-Os(2)-F(4)#1	89.1(4)
O(1)-Os(1)-F(2)	100.5(5)	F(7)-Os(2)-F(4)#1	82.2(4)
O(1)-Os(1)-F(5)	162.6(4)	F(6)-Os(2)-F(4)#1	172.6(4)
F(2)-Os(1)-F(5)	91.0(4)	O(2)-Os(2)-F(3)	85.4(4)
O(1)-Os(1)-F(1)	101.0(5)	F(8)-Os(2)-F(3)	174.8(4)
F(2)-Os(1)-F(1)	89.3(5)	F(7)-Os(2)-F(3)	82.4(4)
F(5)-Os(1)-F(1)	92.1(5)	F(6)-Os(2)-F(3)	88.3(4)
O(1)-Os(1)-F(3)	87.4(4)	F(4)#1-Os(2)-F(3)	91.5(3)
F(2)-Os(1)-F(3)	171.9(4)	Os(1)-F(3)-Os(2)	142.2(5)
F(5)-Os(1)-F(3)	81.7(4)	Os(2)#2-F(4)-Os(1)	141.6(5)
F(1)-Os(1)-F(3)	87.4(4)		

Verwendete Symmetrieeoperationen zur Generierung äquivalente Atome:

#1  $x-1/2, -y+1/2, -z+1$  #2  $x+1/2, -y+1/2, -z+1$

**Tab.4.** Anisotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für OsOF<sub>4</sub>-I. Der anisotrope

Temperaturfaktor hat die Form:  $-2\pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Os(1)	13(1)	9(1)	7(1)	-1(1)	-2(1)	1(1)
Os(2)	14(1)	10(1)	5(1)	0(1)	-1(1)	-2(1)
O(1)	15(5)	25(5)	9(5)	1(4)	-3(4)	-1(4)
O(2)	10(4)	15(4)	14(5)	8(4)	0(4)	7(4)
F(1)	18(4)	18(4)	40(6)	-2(4)	-3(4)	6(4)
F(2)	24(5)	28(4)	14(5)	-14(4)	2(4)	-5(5)
F(3)	20(4)	17(4)	13(4)	-9(3)	4(4)	-9(4)
F(4)	17(4)	14(3)	14(4)	3(3)	0(4)	-2(4)
F(5)	21(4)	20(4)	18(5)	-5(4)	4(4)	-2(4)
F(6)	22(4)	18(4)	17(5)	8(3)	1(4)	1(4)
F(7)	20(4)	21(4)	10(4)	-7(3)	-2(4)	2(4)
F(8)	23(5)	30(5)	14(5)	-8(4)	-5(4)	-7(4)

### 8.1.2. Kristall- und Strukturdaten

**Tab. 1.** Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung.

Summenformel	OsOF <sub>4</sub>
Farbe	blau
Molmasse [g / mol]	282.20
Messtemperatur	173(2) K
Wellenlängen	71.073 pm
Kristallsystem	P2 <sub>1</sub> /c
Raumgruppe	monokinen
Gitterkonstanten	a = 537.75(18) pm $\alpha = 90^\circ$ . b = 1274.8(4) pm $\beta = 117.716(6)^\circ$ . c = 555.15(18) pm $\gamma = 90^\circ$ .
Zellvolumen	0.33691(19) nm <sup>3</sup>
Formeleinheiten	4
Dichte (berechnet)	5.564 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	37.801 mm <sup>-1</sup>
F(000)	480
Kristalldimensionen	0.4 x 0.06 x 0.05 mm <sup>3</sup>
Theta- Bereich der Datensammlung	3.20 to 30.51°.

Indexbereich	-7<=h<=7, -18<=k<=18, -6<=l<=7
Anzahl gemessene Reflexe	3169
unabhängige Reflexe	1013 [R(int) = 0.0372]
Vollständigkeit zu theta = 41.00°	99.0 %
Methode der Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Reflexe / restraints / parameter	1013 / 0 / 56
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.041
R mit [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0417, wR2 = 0.1003
R (alle Daten)	R1 = 0.0524, wR2 = 0.1049
Extinktionskoeffizient	0.0017(7)
Restelektronendichte max./ min.	4.453 and -3.774 e/Å <sup>-3</sup>

**Tab.2.** Atomkoordinaten ( x 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren

(pm<sup>2</sup>x 10<sup>-1</sup>) für OsOF<sub>4</sub>-II. U(eq) ist definiert als 1/3 orthogonalisiert U<sub>ij</sub> Tensor

	x	y	z	U(eq)
Os	3783(1)	3545(1)	6685(1)	11(1)
F(1)	2533(17)	4727(6)	7713(16)	21(2)
F(2)	4550(16)	2838(5)	10292(15)	16(2)
F(3)	2710(17)	4160(6)	3340(15)	20(2)
F(4)	304(17)	2942(6)	5516(17)	23(2)
O	7190(20)	3774(7)	8160(20)	19(2)

**Tab.3.** Bindungslängen [pm] und –winkel[°] für OsOF<sub>4</sub>-II

Os-O	164.9(10)	F(3)-Os-F(1)	88.6(4)
Os-F(4)	183.9(8)	O-Os-F(2)#1	88.2(4)
Os-F(3)	184.4(7)	F(4)-Os-F(2)#1	81.8(3)
Os-F(1)	184.6(7)	F(3)-Os-F(2)#1	90.6(3)
Os-F(2)#1	204.2(7)	F(1)-Os-F(2)#1	171.4(3)
Os-F(2)	205.5(7)	O-Os-F(2)	85.4(4)
F(2)-Os#2	204.2(7)	F(4)-Os-F(2)	82.6(3)
O-Os-F(4)	164.3(4)	F(3)-Os-F(2)	174.2(3)
O-Os-F(3)	100.4(4)	F(1)-Os-F(2)	89.6(3)
F(4)-Os-F(3)	91.8(4)	F(2)#1-Os-F(2)	90.36(14)
O-Os-F(1)	100.4(4)	Os#2-F(2)-Os	139.7(4)
F(4)-Os-F(1)	89.6(4)		

Verwendete Symmetrieeoperationen zur Generierung äquivalente Atome:

#1  $x, -y+1/2, z-1/2$  #2  $x, -y+1/2, z+1/2$

**Tab.4.** Anisotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für OsOF<sub>4</sub>-II. Der anisotrope

Temperaturfaktor hat die form:  $-2\pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + . 2 h k a^* b^* U_{12} ]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Os	20(1)	5(1)	15(1)	0(1)	13(1)	0(1)
F(1)	30(4)	9(3)	24(4)	-2(3)	14(3)	11(3)
F(2)	28(4)	9(3)	19(4)	-2(3)	17(3)	-4(3)
F(3)	27(4)	15(4)	17(4)	6(3)	10(3)	5(3)
F(4)	26(4)	21(4)	25(4)	-5(3)	13(3)	-9(3)
O	25(5)	7(4)	31(5)	-2(3)	18(4)	-1(3)

## 8.2. Synthese von OsOCl<sub>4</sub>

Synthese gemäß Literatur [12].

Im Handschuhkasten werden in eine Glasampulle 60 mg (0.2mmol) OsO<sub>4</sub> gefüllt. Hinzu werden bei Stickstofftemperatur (-196 °C) im statischen Vakuum 2 g BCl<sub>3</sub> kondensiert. Die Ampulle wird bei -196 °C im dynamischen Vakuum verschmolzen. Man lässt die Mischung bei Raumtemperatur für 6 h stehen, um das OsO<sub>4</sub> vollständig reagieren zu lassen. Es entsteht eine braune Lösung. Für das Züchten von Kristallen wird die Mischung langsam gekühlt. Dabei scheiden sich große prismenartige braune Kristalle ab. Die Ausbeute ist quantitativ bezogen auf die Menge des OsO<sub>4</sub>.

### 8.2.1. Kristall- und Angaben zur Strukturdaten von OsOCl<sub>4</sub>

**Tab.1.** Kristalldaten- und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung

Summenformel	Cl <sub>4</sub> O Os
Farbe	braun
Molmasse [g / mol]	348.00
Messtemperatur	173(2) K
Wellenlängen	71.073 pm
Kristallsystem	monoklinen
Raumgruppe	P121/C <sub>1</sub>

Gitterkonsten	a = 938.94(16) pm $\alpha = 90^\circ$ . b = 561.26(10) pm $\beta = 109.924(4)^\circ$ . c = 1192.0(2) pm $\gamma = 90^\circ$ .
Zellvolumen	0.59056(18) nm <sup>3</sup>
Formelunit	4
Dichte (berechnet)	914 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	23.262 mm <sup>-1</sup>
F(000)	608
Kristallabmessung	0.5 x 0.6 x 0.5 mm <sup>3</sup>
Theta- Bereich der Datensammlung	2.31 to 30.54°.
Indexbereich	-13 ≤ h ≤ 11, -7 ≤ k ≤ 8, -16 ≤ l ≤ 17
Anzahl gemessene Reflexe	7042
unabhängige Reflexe	1785 [R(int) = 0.0236]
Vollständigkeit zu theta = 41.00°	98.9 %
Methode der Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Reflexe / restraints / parameter	1785 / 0 / 56
Goodness-gegen F <sup>2</sup>	1.042
R mit [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0182, wR2 = 0.0407
R (alle Daten)	R1 = 0.0221, wR2 = 0.0421
Extinktionskoeffizient	0.0041(2)
Restelektronendichte max./ min.	1.489 and -0.926 e/Å <sup>-3</sup>

**Tab.2.** Atomkoordinaten ( x 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren (pm<sup>2</sup>x 10<sup>-1</sup>) für OsOCl<sub>4</sub>. U(eq) ist definiert als 1/3 orthogonalisiert U<sub>ij</sub> Tensor

	x	y	z	U(eq)
Os	2290(1)	1097(1)	4700(1)	18(1)
O	999(3)	2919(5)	4864(3)	33(1)
Cl(1)	4554(1)	2522(2)	5878(1)	28(1)
Cl(2)	2970(1)	2483(2)	3185(1)	30(1)
Cl(3)	1051(1)	-1754(2)	3391(1)	32(1)
Cl(4)	2700(1)	-1819(2)	6078(1)	29(1)

**Tab.3.** Bindungslängen [pm] und –winkel[°] für OsOCl<sub>4</sub>

Os-O	164.7(3)	O-Os-Cl(1)	106.34(12)
Os-Cl(2)	224.93(10)	Cl(2)-Os-Cl(1)	84.96(4)
Os-Cl(4)	225.66(9)	Cl(4)-Os-Cl(1)	85.01(4)

Os-Cl(1)	225.78(10)	O-Os-Cl(3)	107.16(12)
Os-Cl(3)	226.09(10)	Cl(2)-Os-Cl(3)	84.88(4)
O-Os-Cl(2)	107.59(12)	Cl(4)-Os-Cl(3)	84.76(4)
O-Os-Cl(4)	108.31(12)	Cl(1)-Os-Cl(3)	146.50(4)
Cl(2)-Os-Cl(4)	144.09(4)		

**Tab. 4.** Anisotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für  $\text{OsOCl}_4$ . Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form:  $-2\pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Os	18(1)	17(1)	19(1)	0(1)	7(1)	0(1)
O	27(2)	29(2)	45(2)	-2(1)	17(1)	7(1)
Cl(1)	24(1)	29(1)	27(1)	-5(1)	5(1)	-6(1)
Cl(2)	30(1)	37(1)	24(1)	9(1)	11(1)	-2(1)
Cl(3)	37(1)	30(1)	23(1)	-5(1)	4(1)	-10(1)
Cl(4)	39(1)	24(1)	22(1)	4(1)	8(1)	-4(1)

## 8.2.2. Versuche zur Darstellung von $\text{OsO}_3\text{Cl}_2$ und $\text{OsO}_4\text{Cl}_4$ oder $\text{OsO}_3\text{Cl}_2$

### 8.2.2.1. Synthese von $\text{OsOCl}_4 \cdot 0.5\text{OsO}_4$ und $\text{OsOCl}_4 \cdot \text{OsO}_4$

50 mg bzw. 100 mg (0.2 mmol, 0.4 mmol)  $\text{OsO}_4$  werden in eine Glasampulle gefüllt. 1 g  $\text{HCCl}_3$  werden darauf kondensiert. Dazu werden 78 ml  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  (1.2 mmol) unter Argon-Atmosphäre gegeben. Es bilden sich zwei Phasen. Nach 24 h wird die dickflüssige Phase (dunkelbraun) von der oberen flüssigen Phase (hellbraun) getrennt. Durch das langsame Abkühlen der hellbraunen Flüssigkeit bis  $-45^\circ\text{C}$  entstehen blättchenförmige braungelbe Kristalle. Die Ausbeute beträgt 80% der eingesetzten Menge an  $\text{OsO}_4$ .

#### 8.2.2.1.1. Kristall- und Angaben zur Strukturdaten von $\text{OsOCl}_4 \cdot 0.5\text{OsO}_4$

**Tab. 1.** Kristalldaten- und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung

Summenformel	Cl4 O3 Os1.50
Farbe	gelbbraun
Molmasse [g / mol]	475.10
Messtemperatur	173(2) K
Wellenlängen	71.073 pm
Kristallsystem	orthorhombisch

Raumgruppe	pnma
Gitterkonsten	a = 1179.5(2) pm $\alpha = 90^\circ$ . b = 2298.4(4) pm $\beta = 90^\circ$ . c = 550.37(12) pm $\gamma = 90^\circ$ .
Zellvolumen	1.4921(5) nm <sup>3</sup>
Formelleinheiten	8
Dichte (berechnet)	4.230 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	26.921 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1648
Kristallabmessung	0.2 x 0.05 x 0.05 mm <sup>3</sup>
Theta- Bereich der Datensammlung	1.77 to 30.57°.
Indexbereich	-16<=h<=16, -25<=k<=32, -7<=l<=7
Anzahl gemessene Reflexe	23099
unabhängige Reflexe	2334 [R(int) = 0.0650]
Vollständigkeit zu theta = 30.57 °	99.9 %
Methode der Strukturverfeinerung	Methode der kleinste Fehlerquadrate F <sup>2</sup>
Reflexe / restraints / Parameter	2334 / 0 / 83
Goodness-gegen F <sup>2</sup>	1.055
R mit [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0287, wR2 = 0.0542
R (alle Daten)	R1 = 0.0483, wR2 = 0.0600
Extinktionskoeffizient	0.00034(4)
Restelektronendichte max./ min	1.913 und -1.553 e/Å <sup>-3</sup>

**Tab.2.** Atomkoordinaten ( x 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren

(pm<sup>2</sup>x 10<sup>-1</sup>) für OsOCl<sub>4</sub>·0.5OsO<sub>4</sub>. U(eq) ist definiert als 1/3 orthogonalisiert U<sub>ij</sub> Tensor

	x	y	z	U(eq)
Os(1)	5927(1)	5893(1)	892(1)	16(1)
O	5419(5)	5409(2)	2799(10)	31(1)
Cl(1)	6865(2)	5392(1)	-1998(3)	26(1)
Cl(2)	4597(2)	6030(1)	-1999(3)	27(1)
Cl(3)	7660(1)	6145(1)	2222(3)	27(1)
Cl(4)	5369(2)	6767(1)	2306(4)	28(1)



Experimenteller Teil

Os(2)	7716(1)	7500	6808(1)	26(1)
O(1)	7957(7)	7500	3798(14)	33(2)
O(2)	8969(8)	7500	8318(19)	53(3)
O(3)	6972(6)	6895(3)	7533(11)	49(2)

**Tab.3.** Bindungslängen [pm] und –winkel[°] für OsOCl<sub>4</sub>·0.5OsO<sub>4</sub>

Os(1)-O	164.2(5)	Cl(3)-Os(1)-Cl(1)	85.10(7)
Os(1)-Cl(3)	224.82(17)	Cl(4)-Os(1)-Cl(1)	147.41(7)
Os(1)-Cl(4)	225.34(17)	O-Os(1)-Cl(2)	107.0(2)
Os(1)-Cl(1)	225.46(17)	Cl(3)-Os(1)-Cl(2)	145.64(7)
Os(1)-Cl(2)	225.66(17)	Cl(4)-Os(1)-Cl(2)	85.15(7)
Os(2)-O(1)	168.1(8)	Cl(1)-Os(1)-Cl(2)	85.15(7)
Os(2)-O(3)#1	169.2(6)	O(1)-Os(2)-O(3)#1	108.7(3)
Os(2)-O(3)	169.2(6)	O(1)-Os(2)-O(3)	108.7(3)
Os(2)-O(2)	169.6(10)	O(3)#1-Os(2)-O(3)	110.6(5)
O-Os(1)-Cl(3)	107.4(2)	O(1)-Os(2)-O(2)	109.6(5)
O-Os(1)-Cl(4)	106.1(2)	O(3)#1-Os(2)-O(2)	109.6(3)
Cl(3)-Os(1)-Cl(4)	85.57(7)	O(3)-Os(2)-O(2)	109.6(3)
O-Os(1)-Cl(1)	106.5(2)		

Verwendete Symmetrioperationen zur Generierung äquivalente Atome:

#1 x,-y+3/2,z

**Tab.4.** Anisotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für OsOCl<sub>4</sub>·0.5OsO<sub>4</sub>. Der anisotrope

Temperaturfaktor hat die Form:  $-2\pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Os(1)	15(1)	17(1)	16(1)	-1(1)	-1(1)	0(1)
O	34(3)	30(3)	28(3)	3(2)	3(2)	-5(2)
Cl(1)	23(1)	30(1)	26(1)	-8(1)	0(1)	6(1)
Cl(2)	21(1)	37(1)	24(1)	-4(1)	-7(1)	6(1)
Cl(3)	19(1)	29(1)	32(1)	-6(1)	-8(1)	0(1)
Cl(4)	26(1)	23(1)	34(1)	-9(1)	-2(1)	5(1)
Os(2)	29(1)	26(1)	22(1)	0	-2(1)	0
O(1)	38(5)	32(4)	28(4)	0	5(3)	0

O(2)	56(6)	48(6)	54(6)	0	-18(5)	0
O(3)	64(4)	51(4)	30(3)	10(3)	8(3)	-20(3)

### 8.2.2.1.2. Kristall- und Angaben zur Strukturdaten von OsOCl<sub>4</sub>OsO<sub>4</sub>

**Tab.1.** Kristalldaten- und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung

Summenformel	Cl <sub>4</sub> O <sub>5</sub> Os <sub>2</sub>
Farbe	hellbraun
Molmasse [g / mol]	364.00
Messtemperatur	173(2) K
Wellenlängen	71.073 pm
Kristallsystem	orthrhombisch
Raumgruppe	Pna21
Gitterkonstanten	a = 1635.6(6) pm    α = 90°. b = 1004.6(4) pm    β = 90°. c = 546.4(2) pm    γ = 90°.
Zellvolumen	0.8977(6) nm <sup>3</sup>
Formeleinheiten	4
Dichte (berechnet)	2.693 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	15.317 mm <sup>-1</sup>
F(000)	640
Kristallabmessung	0.2 x 0.05 x 0.04 mm <sup>3</sup>
Theta- Bereich der Datensammlung	2.38 to 26.07°.
Indexbereich	-20 ≤ h ≤ 18, -12 ≤ k ≤ 12, -6 ≤ l ≤ 5
Anzahl gemessene Reflexe	7418
unabhängige Reflexe	1698 [R(int) = 0.1176]
Vollständigkeit zu theta = 41.00°	99.9 %
Methode der Strukturverfeinerung	1698 / 1 / 101
Reflexe / restraints / parameter	1.049
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	R1 = 0.0864, wR2 = 0.2163
R mit [I > 2σ(I)]	R1 = 0.1145, wR2 = 0.2417
R (alle Daten)	-0.01(6)
Extinktionskoeffizient	0.0026(7)
Restelektronendichte max./ min	6.911 and -6.261 e/Å <sup>-3</sup>

**Tab.2.** Atomkoordinaten ( x 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren

(pm<sup>2</sup> x 10<sup>-1</sup>) für OsOCl<sub>4</sub>·OsO<sub>4</sub>. U(eq) ist definiert als 1/3 orthogonalisiert U<sub>ij</sub> Tensor

	x	y	z	U(eq)
Os(1)	3663(1)	8299(1)	381(3)	23(1)
O(1)	4410(30)	8250(50)	2380(50)	73(18)
Cl(1)	3900(7)	6763(10)	-2560(20)	33(3)
Cl(2)	2694(6)	6860(8)	1710(20)	24(2)
Cl(3)	2816(6)	9892(9)	1780(30)	37(3)
Cl(4)	4028(7)	9816(9)	-2450(20)	29(2)
Os(2)	3866(1)	3431(2)	1739(4)	30(1)
O(2)	2940(40)	3520(30)	1890(80)	79(19)
O(3)	4160(30)	2100(30)	3220(70)	58(13)
O(4)	4140(30)	3370(40)	-1260(70)	70(16)
O(5)	4280(20)	4780(40)	2930(90)	66(14)

**Tab.3.** Bindungslängen [pm] und –winkel[°] für OsOCl<sub>4</sub>·OsO<sub>4</sub>

Os(1)-O(1)	163(4)	Cl(3)-Os(1)-Cl(1)	146.3(5)
Os(1)-Cl(3)	225.1(9)	Cl(4)-Os(1)-Cl(1)	85.9(4)
Os(1)-Cl(4)	225.4(9)	O(1)-Os(1)-Cl(2)	106.8(13)
Os(1)-Cl(1)	226.0(11)	Cl(3)-Os(1)-Cl(2)	85.1(4)
Os(1)-Cl(2)	226.5(10)	Cl(4)-Os(1)-Cl(2)	146.9(4)
Os(2)-O(2)	152(6)	Cl(1)-Os(1)-Cl(2)	85.0(4)
Os(2)-O(3)	164(3)	O(2)-Os(2)-O(3)	109(2)
Os(2)-O(5)	165(4)	O(2)-Os(2)-O(5)	109.9(18)
Os(2)-O(4)	170(3)	O(3)-Os(2)-O(5)	111(2)
O(1)-Os(1)-Cl(3)	104.6(19)	O(2)-Os(2)-O(4)	108(2)
O(1)-Os(1)-Cl(4)	106.2(13)	O(3)-Os(2)-O(4)	112(2)
Cl(3)-Os(1)-Cl(4)	85.1(5)	O(5)-Os(2)-O(4)	108(2)
O(1)-Os(1)-Cl(1)	109.1(19)		

Verwendete Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalente Atome:

#1 x,-y+3/2,z

**Tab.4.** Anisotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für OsOCl<sub>4</sub>·OsO<sub>4</sub> Der anisotrope

Temperaturfaktor hat die Form:  $-2\pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Os(1)	38(1)	4(1)	27(1)	-1(1)	1(1)	-1(1)
O(1)	80(30)	140(50)	0(17)	5(19)	-4(16)	-70(30)
Cl(1)	43(6)	13(5)	42(8)	-11(4)	8(5)	0(4)
Cl(2)	43(6)	1(4)	30(5)	-1(5)	7(5)	-2(3)

Cl(3)	46(6)	6(4)	57(7)	-18(6)	22(7)	7(4)
Cl(4)	53(6)	7(4)	28(6)	16(4)	2(5)	-13(4)
Os(2)	42(1)	9(1)	39(1)	-2(1)	-2(1)	0(1)
O(2)	200(50)	0(13)	40(30)	-17(16)	-80(30)	10(20)
O(3)	140(40)	0(14)	30(20)	20(15)	20(20)	-1(19)
O(4)	120(40)	70(30)	20(20)	-10(20)	40(20)	40(30)
O(5)	40(20)	50(20)	110(40)	-10(30)	-40(20)	-30(18)

### 8.3. Synthese von RuOF<sub>4</sub>

Synthese gemäß Literatur [13].

In der Mitte eines 60 cm Monelrohrs mit 2 cm Durchmesser werden, in einer Nickel Schale, 500 mg RuO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O platziert. Das Monelrohr wird von einer Seite mit einem Dreiwegehahn verbunden. Der Dreiwegehahn wird an den Metallvakuumrechen und am dritten Ausgang an die Argon/Fluor 20/1 Mischpumpe angeschlossen. Die andere Seite des Monelrohrs wird mit einem U-förmigen PFA-Rohr verbunden. Dieses ist wiederum am anderen Ende über einen Natronkalk gefüllten Turm an einen Blasenähler angeschlossen. RuO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O wird bei 500 °C im Vakuum vom H<sub>2</sub>O befreit. Danach wird die Temperatur auf 150 °C herabgesetzt. Die Mischung Argon/Fluor wird langsam zugeleitet und das U-förmige Rohr wird gleichzeitig mit Trockeneis gekühlt. Die Temperatur wird schnell auf 400 °C erhöht. Bei 400 °C sammeln sich gelbgrüne Kristalle in dem U-förmigen Rohr. Nach 40 min ist die Reaktion beendet. Die Ausbeute beträgt 45% bezogen auf die Ausgangssubstanz.

Führt man die Reaktion gemäß Literatur [14] mit unverdünntem Fluor durch, bilden sich gelbe Kristalle. Die Ausbeute ist erheblich niedriger (20% der Ausgangssubstanz RuO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O). Bei der Untersuchung wiesen die gelben Kristalle eine zweite Modifikation der RuOF<sub>4</sub>-II Verbindung auf.

#### 8.3.1. Kristall- und Strukturdaten von RuOF<sub>4</sub>-I Polymer

**Tab.1.** Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung

Summenformel	F4 O Ru
Farbe	gelbgrün
Molmasse [g / mol]	193.07
Messtemperatur	133(2) K
Wellenlängen	71.073 pm
Kristallsystem	orthorhombisch

Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
Gitterkonsten	a = 547.71(19) pm $\alpha = 90^\circ$ . b = 928.5(3) pm $\beta = 90^\circ$ . c = 1252.4(3) pm $\gamma = 90^\circ$ .
Zellvolume	0.6369(4) nm <sup>3</sup>
Formelleinheiten	4
Dichte (berechnet)	2.014 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	2.436 mm <sup>-1</sup>
F(000)	352
Kristallabmessung	0.1 x 0.1 x 0.5 mm <sup>3</sup>
Theta- Bereich der Datensammlung	2.73 to 30.54°.
Indexbereich	-7 ≤ h ≤ 4, -13 ≤ k ≤ 9, -9 ≤ l ≤ 13
Anzahl gemessene Reflexe	2382
unabhängige Reflexe	1587 [R(int) = 0.0647]
Vollständigkeit zu theta = 41.00°	83.9 %
Methode der Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Reflexe / restraints / parameter	1587 / 0 / 109
Goodness-gegen F <sup>2</sup>	0.980
R mit [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0611, wR2 = 0.1472
R (alle Daten)	R1 = 0.0721, wR2 = 0.1515
Extinktionskoeffizient	0.26(19)
Restelektronendichte max./ min.	3.800 and -3.769 e.Å <sup>-3</sup>

**Tab.2.** Atomkoordinaten ( x 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren (pm<sup>2</sup>x 10<sup>-1</sup>) für [RuOF4]<sub>n</sub>. U(eq) ist definiert als 1/3 orthogonalisiert U<sub>ij</sub> Tensor

	x	y	z	U(eq)
Ru(1)	1066(2)	2316(1)	7946(1)	5(1)
Ru(2)	3535(2)	5160(1)	9860(1)	6(1)
O(1)	-1457(19)	3173(9)	7654(8)	7(2)
O(2)	921(18)	5785(10)	10314(9)	8(2)
F(1)	1373(17)	3577(8)	9239(8)	11(2)
F(2)	3376(17)	1253(9)	8663(8)	11(2)
F(3)	3316(16)	3444(9)	7262(8)	12(2)
F(4)	1171(17)	1052(8)	6832(8)	12(2)
F(5)	-1176(17)	916(9)	8749(8)	11(2)
F(6)	3691(16)	6117(9)	8571(7)	9(2)
F(7)	5902(16)	3916(9)	9447(8)	12(2)

F(8)	5688(15)	6471(9)	10396(8)	12(2)
------	----------	---------	----------	-------

**Tab.3.** Bindungslängen [pm] und –winkel[°] für RuOF<sub>4</sub> Polymer

Ru(1)-O(1)	163.5(10)	F(2)-Ru(1)-F(1)	82.0(4)
Ru(1)-F(4)	182.3(9)	O(1)-Ru(1)-F(5)	85.0(4)
Ru(1)-F(3)	183.1(9)	F(4)-Ru(1)-F(5)	89.2(4)
Ru(1)-F(2)	183.9(9)	F(3)-Ru(1)-F(5)	174.3(4)
Ru(1)-F(1)	200.6(9)	F(2)-Ru(1)-F(5)	80.3(4)
Ru(1)-F(5)	205.2(9)	F(1)-Ru(1)-F(5)	91.4(4)
Ru(2)-O(2)	164.6(10)	O(2)-Ru(2)-F(7)	161.0(4)
Ru(2)-F(7)	181.2(9)	O(2)-Ru(2)-F(8)	101.5(5)
Ru(2)-F(8)	182.3(8)	F(7)-Ru(2)-F(8)	93.9(4)
Ru(2)-F(6)	184.4(8)	O(2)-Ru(2)-F(6)	100.0(5)
Ru(2)-F(5)#1	201.4(9)	F(7)-Ru(2)-F(6)	91.4(4)
Ru(2)-F(1)	204.1(9)	F(8)-Ru(2)-F(6)	88.3(4)
F(5)-Ru(2)#2	201.4(9)	O(2)-Ru(2)-F(5)#1	86.8(5)
O(1)-Ru(1)-F(4)	99.7(5)	F(7)-Ru(2)-F(5)#1	82.8(4)
O(1)-Ru(1)-F(3)	100.7(5)	F(8)-Ru(2)-F(5)#1	87.8(4)
F(4)-Ru(1)-F(3)	89.4(4)	F(6)-Ru(2)-F(5)#1	172.8(4)
O(1)-Ru(1)-F(2)	162.1(5)	O(2)-Ru(2)-F(1)	83.2(4)
F(4)-Ru(1)-F(2)	90.3(4)	F(7)-Ru(2)-F(1)	81.2(4)
F(3)-Ru(1)-F(2)	94.1(5)	F(8)-Ru(2)-F(1)	175.1(4)
O(1)-Ru(1)-F(1)	88.1(4)	F(6)-Ru(2)-F(1)	92.3(4)
F(4)-Ru(1)-F(1)	172.1(4)	F(5)#1-Ru(2)-F(1)	91.0(4)
F(3)-Ru(1)-F(1)	89.3(4)	Ru(1)-F(1)-Ru(2)	141.0(5)
		Ru(2)#2-F(5)-Ru(1)	141.8(5)

Verwendete Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalente Atome:

#1  $x+1/2, -y+1/2, -z+2$  #2  $x-1/2, -y+1/2, -z+2$

**Tab.4.** Anisotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für [RuOF<sub>4</sub>]<sub>n</sub>. Der anisotrope

Temperaturfaktor hat die Form:  $-2\pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + .2 h k a^* b^* U_{12} ]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ru(1)	2(1)	11(1)	1(1)	0(1)	0(1)	0(1)
Ru(2)	3(1)	11(1)	3(1)	1(1)	0(1)	-1(1)
O(1)	9(4)	13(4)	0(6)	5(4)	3(4)	7(4)
O(2)	5(4)	18(4)	0(6)	-2(4)	-6(4)	2(4)

F(1)	10(4)	15(3)	8(6)	-6(3)	1(4)	-1(4)
F(2)	8(4)	18(4)	7(6)	4(3)	-4(4)	3(4)
F(3)	5(4)	18(4)	13(6)	4(4)	6(4)	4(3)
F(4)	10(4)	15(3)	10(6)	-2(3)	-3(4)	2(4)
F(5)	6(4)	15(4)	10(6)	0(3)	0(4)	-4(4)
F(6)	8(4)	17(4)	2(5)	10(3)	3(4)	4(4)
F(7)	6(4)	19(4)	11(6)	-4(3)	2(4)	3(3)
F(8)	8(4)	20(4)	8(6)	-5(4)	0(4)	-5(3)

### 8.3.2. Kristall- und Strukturdaten von RuOF<sub>4</sub>-II

**Tab. 1.** Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung

Summenformel	F4 O Ru
Farbe	gelb
Molmasse [g / mol]	193.07
Messtemperatur	133(2) K
Wellenlängen	71.073 pm
Kristallsystem	monoklinen
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n
Gitterkonsten	a = 606.02(5) pm    α = 90°. b = 836.14(8) pm    β = 91.638(3)°. c = 626.31(6) pm    γ = 90°.
Zellvolumen	0.31723(5) nm <sup>3</sup>
Formelleinheiten	4
Dichte (berechnet)	4.042 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	4.890 mm <sup>-1</sup>
F(000)	352
Kristallabmessung	0.1 x 0.1 x 0.03mm <sup>3</sup>
Theta- Bereich der Datensammlung	4.07 bis 42.41°.
Indexbereich	-11 ≤ h ≤ 8, -13 ≤ k ≤ 15, -11 ≤ l ≤ 8
Anzahl gemessene Reflexe	2081 [R(int) = 0.0323]
unabhängige Reflexe	91.7 %
Vollständigkeit zu theta = 42,41°	42.41°
Methode der Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Reflexe / restraints / Parameter	2081 / 0 / 55
Goodness-gegen F <sup>2</sup>	1.070
	R1 = 0.0342, wR2 = 0.0705

R mit [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0551, wR2 = 0.0763
R (alle Daten)	3.643 und -1.627 e/Å <sup>-3</sup>
Restelektronendichte max./ min.	

**Tab.2.** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für RuOF<sub>4</sub>. U(eq) ist definiert als 1/3 orthogonalisiert U<sub>ij</sub> Tensor

	x	y	z	U(eq)
Ru	465(1)	1718(1)	8481(1)	8(1)
F(1)	-2314(3)	1146(2)	7457(3)	13(1)
F(2)	1426(3)	1244(2)	5795(3)	14(1)
F(3)	-451(3)	1068(2)	11259(3)	11(1)
F(4)	3316(3)	1217(2)	9386(3)	14(1)
O	363(4)	3630(3)	8613(3)	15(1)

**Tab.2.** Bindungslängen [pm] und –winkel[°] für RuOF<sub>4</sub>

Ru-O	160.1(2)	F(1)-Ru-F(4)	151.75(9)
Ru-F(2)	183.91(17)	O-Ru-F(3)	102.90(10)
Ru-F(1)	184.85(16)	F(2)-Ru-F(3)	151.07(8)
Ru-F(4)	185.07(16)	F(1)-Ru-F(3)	87.53(8)
Ru-F(3)	191.99(17)	F(4)-Ru-F(3)	87.13(8)
Ru-F(3)#1	233.60(18)	O-Ru-F(3)#1	172.57(9)
F(3)-Ru#1	233.60(18)	F(2)-Ru-F(3)#1	81.41(7)
O-Ru-F(2)	106.02(10)	F(1)-Ru-F(3)#1	76.14(7)
O-Ru-F(1)	103.90(10)	F(4)-Ru-F(3)#1	75.98(8)
F(2)-Ru-F(1)	86.32(8)	F(3)-Ru-F(3)#1	69.67(8)
O-Ru-F(4)	104.34(10)	Ru-F(3)-Ru#1	110.33(8)
F(2)-Ru-F(4)	85.06(9)		

Verwendete Symmetrieeoperationen zur Generierung äquivalente Atome:

#1 -x,-y,-z+2

**Tab.3.** Anisotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für RuOF<sub>4</sub>. Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form:  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ru	8(1)	9(1)	8(1)	0(1)	0(1)	0(1)
F(1)	8(1)	15(1)	16(1)	1(1)	-3(1)	-1(1)



F(2)	17(1)	14(1)	10(1)	-2(1)	3(1)	-2(1)
F(3)	15(1)	10(1)	9(1)	-1(1)	3(1)	1(1)
F(4)	9(1)	15(1)	18(1)	0(1)	-2(1)	1(1)
O	16(1)	13(1)	16(1)	-1(1)	0(1)	2(1)

---

## 9. Versuche zur Darstellung von Molybdän- und Wolframdioxodifluorid, MoO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> und WO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>

### 9.1. Synthese von Na<sub>2</sub>MoO<sub>2</sub>F<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O

In ein PFA-Rohr wird 1g Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O gefüllt. Dazu werden 3 ml 13.3% HF gegeben. Nach 30 min wird die Lösung bei Raumtemperatur im Vakuum abgezogen. Ausbeute ist quantitativ. Schmp.: über 500 °C.

Raman-Spektrum (Kristallin, 25 °C):  $\nu$  [cm<sup>-1</sup>] = 971 (100), 922 (50), 571(0.5), 380(20), 311(30), 299(25), 121(15),

IR-Spektrum (KBr),  $\nu$  [cm<sup>-1</sup>] = 975.6, 930.6, 580.9, 552.2, 444,6

<sup>19</sup>F NMR (in D<sub>2</sub>O):  $\delta$  [ppm] = -86.39(s)

### 9.1.2. Kristall- und Strukturdaten von Na<sub>2</sub>MoO<sub>2</sub>F<sub>4</sub>

**Tab. 1.** Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung

Summenformel	H2 F4 Mo Na2 O3
Farbe	farblos
Molmasse [g / mol]	267.94
Messtemperatur	173(2) K
Wellenlängen	71.073 pm
Kristall system	orthorhombisch
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
Gitterkonstanten	a = 543.63(11) pm $\alpha$ = 90°. b = 575.46(12) pm $\beta$ = 90°. c = 1914.3(4) pm $\gamma$ = 90°.
Zellvolumen	0.5989(2) nm <sup>3</sup>
Formelleinheit	4
Dichte (berechnet)	2.972 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	2.362 mm <sup>-1</sup>
F(000)	504
Kristallabmessung	0.5 x 0.04 x 0.05 mm <sup>3</sup>
Theta- Bereich der Datensammlung	2.13 to 30.51°.

---

Indexbereich	-7<=h<=7, -8<=k<=8, -23<=l<=27
Anzahl gemessene Reflexe	7304
unabhängige Reflexe	1822 [R(int) = 0.0308]
Vollständigkeit zu theta = 30.51°	99.0 %
Methode der Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate F <sup>2</sup>
Reflexe / restraints / Parameter	1822 / 0 / 101
Goodness-gegen F <sup>2</sup>	1.254
R mit [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0470, wR2 = 0.1176
R (alle Daten)	R1 = 0.0506, wR2 = 0.1188
Extinktionskoeffizient	0.04(13)
Absolute Strukturparameter	0.0021(9)
Restelektronendichte max./ min	2.074 und -1.720 e/Å <sup>-3</sup>

**Tab.2.** Atomkoordinaten ( x 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren (pm<sup>2</sup>x 10<sup>-1</sup>) für Na<sub>2</sub>MoO<sub>2</sub>F<sub>4</sub>. U(eq) ist definiert als 1/3 orthogonalisiert U<sub>ij</sub> Tensor

	x	y	z	U(eq)
Mo	2367(1)	7591(1)	1352(1)	10(1)
Na(1)	7408(5)	2634(5)	1407(1)	13(1)
Na(2)	2642(7)	3169(5)	2479(2)	15(1)
O(1)	3599(10)	7717(12)	545(3)	16(1)
O(2)	-305(11)	9114(10)	1258(4)	16(1)
F(1)	1401(9)	7076(8)	2416(2)	14(1)
F(2)	1017(9)	4503(8)	1282(3)	16(1)
F(3)	5272(9)	5724(8)	1762(3)	12(1)
F(4)	4243(9)	10191(8)	1748(3)	13(1)
O	6486(16)	3213(14)	223(4)	25(2)

**Tab.3.** Bindungslängen [pm] und –winkel[°] für Na<sub>2</sub>MoO<sub>2</sub>F<sub>4</sub>

Mo-O(1)	168.4(5)	F(1)#5-Na(1)-Na(2)#1	65.49(14)
Mo-O(2)	170.5(6)	O(2)#6-Na(1)-Na(2)#1	140.62(19)
Mo-F(2)	192.8(5)	Na(2)-Na(1)-Na(2)#1	64.75(9)
Mo-F(4)	196.3(5)	Na(2)#5-Na(1)-Na(2)#1	1106.51(11)
Mo-F(3)	206.5(5)	Na(2)#3-Na(1)-Na(2)#1	66.98(9)
Mo-F(1)	212.6(4)	F(3)-Na(1)-H(1)	96(3)
Mo-Na(2)	334.1(3)	F(2)#3-Na(1)-H(1)	103(3)

Mo-Na(2)#1	353.3(3)	F(4)#4-Na(1)-H(1)	89(3)
Mo-Na(2)#2	354.0(4)	O-Na(1)-H(1)	13(3)
Na(1)-F(3)	223.0(5)	F(1)#5-Na(1)-H(1)	170(3)
Na(1)-F(2)#3	225.0(6)	O(2)#6-Na(1)-H(1)	94(3)
Na(1)-F(4)#4	231.6(6)	Na(2)-Na(1)-H(1)	107(2)
Na(1)-O	234.5(8)	Na(2)#5-Na(1)-H(1)	126(3)
Na(1)-F(1)#5	236.6(5)	Na(2)#3-Na(1)-H(1)	147(2)
Na(1)-O(2)#6	239.4(6)	Na(2)#1-Na(1)-H(1)	122(3)
Na(1)-Na(2)	332.0(5)	F(3)-Na(1)-H(2)	112(10)
Na(1)-Na(2)#5	333.9(4)	F(2)#3-Na(1)-H(2)	57(9)
Na(1)-Na(2)#3	352.2(4)	F(4)#4-Na(1)-H(2)	132(9)
Na(1)-Na(2)#1	383.3(4)	O-Na(1)-H(2)	38(9)
Na(1)-H(1)	259(11)	F(1)#5-Na(1)-H(2)	138(9)
Na(1)-H(2)	140(20)	O(2)#6-Na(1)-H(2)	79(9)
Na(2)-F(1)#7	229.5(6)	Na(2)-Na(1)-H(2)	151(9)
Na(2)-F(3)#5	231.9(6)	Na(2)#5-Na(1)-H(2)	134(10)
Na(2)-F(1)	235.0(5)	Na(2)#3-Na(1)-H(2)	99(9)
Na(2)-F(4)#4	237.8(6)	Na(2)#1-Na(1)-H(2)	111(10)
Na(2)-F(3)	246.8(6)	H(1)-Na(1)-H(2)	49(9)
Na(2)-F(4)#5	253.2(6)	F(1)#7-Na(2)-F(3)#5	104.3(2)
Na(2)-F(2)	257.4(6)	F(1)#7-Na(2)-F(1)	89.52(16)
Na(2)-O(2)#7	278.4(7)	F(3)#5-Na(2)-F(1)	138.8(2)
Na(2)-Na(1)#1	333.9(4)	F(1)#7-Na(2)-F(4)#4	101.8(2)
Na(2)-Na(1)#8	352.2(4)	F(3)#5-Na(2)-F(4)#4	75.68(18)
O(2)-Na(1)#9	239.4(6)	F(1)-Na(2)-F(4)#4	139.8(2)
O(2)-Na(2)#2	278.4(7)	F(1)#7-Na(2)-F(3)	140.0(2)
F(1)-Na(2)#2	229.5(6)	F(3)#5-Na(2)-F(3)	115.28(17)
F(1)-Na(1)#1	236.6(5)	F(1)-Na(2)-F(3)	64.41(17)
F(2)-Na(1)#8	225.0(6)	F(4)#4-Na(2)-F(3)	83.66(18)
F(3)-Na(2)#1	231.9(6)	F(1)#7-Na(2)-F(4)#5	135.7(2)
F(4)-Na(1)#10	231.6(6)	F(3)#5-Na(2)-F(4)#5	65.52(17)
F(4)-Na(2)#10	237.8(6)	F(1)-Na(2)-F(4)#5	77.43(18)
F(4)-Na(2)#1	253.2(6)	F(4)#4-Na(2)-F(4)#5	115.50(17)
O-H(1)	60(12)	F(3)-Na(2)-F(4)#5	70.37(17)
O-H(2)	150(20)	F(1)#7-Na(2)-F(2)	80.24(19)
O(1)-Mo-O(2)	102.8(3)	F(3)#5-Na(2)-F(2)	155.1(2)
O(1)-Mo-F(2)	97.3(3)	F(1)-Na(2)-F(2)	64.57(17)
O(2)-Mo-F(2)	98.2(3)	F(4)#4-Na(2)-F(2)	79.40(18)
O(1)-Mo-F(4)	96.6(3)	F(3)-Na(2)-F(2)	61.67(17)

O(2)-Mo-F(4)	95.2(3)	F(4)#5-Na(2)-F(2)	127.80(19)
F(2)-Mo-F(4)	158.0(2)	F(1)#7-Na(2)-O(2)#7	62.67(18)
O(1)-Mo-F(3)	93.8(3)	F(3)#5-Na(2)-O(2)#7	78.3(2)
O(2)-Mo-F(3)	163.4(3)	F(1)-Na(2)-O(2)#7	74.14(18)
F(2)-Mo-F(3)	80.6(2)	F(4)#4-Na(2)-O(2)#7	145.0(2)
F(4)-Mo-F(3)	81.5(2)	F(3)-Na(2)-O(2)#7	129.1(2)
O(1)-Mo-F(1)	169.4(2)	F(4)#5-Na(2)-O(2)#7	73.05(18)
O(2)-Mo-F(1)	87.8(3)	F(2)-Na(2)-O(2)#7	123.9(2)
F(2)-Mo-F(1)	81.0(2)	F(1)#7-Na(2)-Na(1)	140.88(17)
F(4)-Mo-F(1)	82.2(2)	F(3)#5-Na(2)-Na(1)	87.11(17)
F(3)-Mo-F(1)	75.63(19)	F(1)-Na(2)-Na(1)	106.32(16)
O(1)-Mo-Na(2)	127.4(2)	F(4)#4-Na(2)-Na(1)	44.24(14)
O(2)-Mo-Na(2)	119.8(2)	F(3)-Na(2)-Na(1)	42.19(12)
F(2)-Mo-Na(2)	50.16(17)	F(4)#5-Na(2)-Na(1)	83.21(16)
F(4)-Mo-Na(2)	107.91(16)	F(2)-Na(2)-Na(1)	75.21(14)
F(3)-Mo-Na(2)	47.45(15)	O(2)#7-Na(2)-Na(1)	155.66(18)
F(1)-Mo-Na(2)	44.36(14)	F(1)#7-Na(2)-Na(1)#1	98.49(16)
O(1)-Mo-Na(2)#1	105.7(2)	F(3)#5-Na(2)-Na(1)#1	94.06(16)
O(2)-Mo-Na(2)#1	132.2(2)	F(1)-Na(2)-Na(1)#1	45.11(13)
F(2)-Mo-Na(2)#1	115.02(16)	F(4)#4-Na(2)-Na(1)#1	159.00(19)
F(4)-Mo-Na(2)#1	44.32(15)	F(3)-Na(2)-Na(1)#1	84.37(15)
F(3)-Mo-Na(2)#1	38.82(14)	F(4)#5-Na(2)-Na(1)#1	43.84(13)
F(1)-Mo-Na(2)#1	66.13(14)	F(2)-Na(2)-Na(1)#1	109.66(15)
Na(2)-Mo-Na(2)#1	68.15(7)	O(2)#7-Na(2)-Na(1)#1	44.90(13)
O(1)-Mo-Na(2)#2	151.8(2)	Na(1)-Na(2)-Na(1)#1	118.20(12)
O(2)-Mo-Na(2)#2	50.4(2)	F(1)#7-Na(2)-Mo	102.84(16)
F(2)-Mo-Na(2)#2	80.66(16)	F(3)#5-Na(2)-Mo	152.76(19)
F(4)-Mo-Na(2)#2	94.80(16)	F(1)-Na(2)-Mo	39.22(12)
F(3)-Mo-Na(2)#2	113.38(15)	F(4)#4-Na(2)-Mo	100.66(16)
F(1)-Mo-Na(2)#2	38.46(14)	F(3)-Na(2)-Mo	38.05(11)
Na(2)-Mo-Na(2)#2	72.39(7)	F(4)#5-Na(2)-Mo	93.29(14)
Na(2)#1-Mo-Na(2)#2	100.45(8)	F(2)-Na(2)-Mo	35.10(11)
F(3)-Na(1)-F(2)#3	96.1(2)	O(2)#7-Na(2)-Mo	113.06(15)
F(3)-Na(1)-F(4)#4	90.6(2)	Na(1)-Na(2)-Mo	72.90(8)
F(2)#3-Na(1)-F(4)#4	165.5(2)	Na(1)#1-Na(2)-Mo	79.98(8)
F(3)-Na(1)-O	94.0(2)	F(1)#7-Na(2)-Na(1)#8	41.67(13)
F(2)#3-Na(1)-O	90.9(3)	F(3)#5-Na(2)-Na(1)#8	135.01(17)
F(4)#4-Na(1)-O	101.5(3)	F(1)-Na(2)-Na(1)#8	79.74(15)
F(3)-Na(1)-F(1)#5	87.8(2)	F(4)#4-Na(2)-Na(1)#8	83.65(16)

## Experimenteller Teil

F(2)#3-Na(1)-F(1)#5	85.8(2)	F(3)-Na(2)-Na(1)#8	101.28(15)
F(4)#4-Na(1)-F(1)#5	81.52(19)	F(4)#5-Na(2)-Na(1)#8	157.08(16)
O-Na(1)-F(1)#5	176.4(3)	F(2)-Na(2)-Na(1)#8	39.62(13)
F(3)-Na(1)-O(2)#6	169.0(2)	O(2)#7-Na(2)-Na(1)#8	98.87(16)
F(2)#3-Na(1)-O(2)#6	86.5(2)	Na(1)-Na(2)-Na(1)#8	105.19(11)
F(4)#4-Na(1)-O(2)#6	84.6(2)	Na(1)#1-Na(2)-Na(1)#8	115.65(11)
O-Na(1)-O(2)#6	96.7(3)	Mo-Na(2)-Na(1)#8	69.74(8)
F(1)#5-Na(1)-O(2)#6	81.7(2)	Mo-O(2)-Na(1)#9	149.8(3)
F(3)-Na(1)-Na(2)	48.03(15)	Mo-O(2)-Na(2)#2	101.4(3)
F(2)#3-Na(1)-Na(2)	134.59(18)	Na(1)#9-O(2)-Na(2)#2	79.9(2)
F(4)#4-Na(1)-Na(2)	45.74(14)	Mo-F(1)-Na(2)#2	106.4(2)
O-Na(1)-Na(2)	114.7(2)	Mo-F(1)-Na(2)	96.41(19)
F(1)#5-Na(1)-Na(2)	68.74(14)	Na(2)#2-F(1)-Na(2)	122.2(2)
O(2)#6-Na(1)-Na(2)	123.87(19)	Mo-F(1)-Na(1)#1	145.7(2)
F(3)-Na(1)-Na(2)#5	114.52(17)	Na(2)#2-F(1)-Na(1)#1	98.17(19)
F(2)#3-Na(1)-Na(2)#5	116.29(18)	Na(2)-F(1)-Na(1)#1	90.14(19)
F(4)#4-Na(1)-Na(2)#5	49.22(15)	Mo-F(2)-Na(1)#8	139.9(3)
O-Na(1)-Na(2)#5	136.5(2)	Mo-F(2)-Na(2)	94.7(2)
F(1)#5-Na(1)-Na(2)#5	44.75(13)	Na(1)#8-F(2)-Na(2)	93.5(2)
O(2)#6-Na(1)-Na(2)#5	55.17(18)	Mo-F(3)-Na(1)	134.2(3)
Na(2)-Na(1)-Na(2)#5	70.74(9)	Mo-F(3)-Na(2)#1	107.2(2)
F(3)-Na(1)-Na(2)#3	100.00(16)	Na(1)-F(3)-Na(2)#1	114.8(2)
F(2)#3-Na(1)-Na(2)#3	46.83(16)	Mo-F(3)-Na(2)	94.5(2)
F(4)#4-Na(1)-Na(2)#3	119.28(16)	Na(1)-F(3)-Na(2)	89.78(19)
O-Na(1)-Na(2)#3	136.3(2)	Na(2)#1-F(3)-Na(2)	107.2(2)
F(1)#5-Na(1)-Na(2)#3	40.16(13)	Mo-F(4)-Na(1)#10	137.7(3)
O(2)#6-Na(1)-Na(2)#3	73.95(17)	Mo-F(4)-Na(2)#10	125.9(3)
Na(2)-Na(1)-Na(2)#3	105.19(11)	Na(1)#10-F(4)-Na(2)#10	90.02(19)
Na(2)#5-Na(1)-Na(2)#3	72.64(9)	Mo-F(4)-Na(2)#1	102.9(2)
F(3)-Na(1)-Na(2)#1	33.30(14)	Na(1)#10-F(4)-Na(2)#1	86.94(19)
F(2)#3-Na(1)-Na(2)#1	70.63(15)	Na(2)#10-F(4)-Na(2)#1	103.4(2)
F(4)#4-Na(1)-Na(2)#1	110.02(16)	Na(1)-O-H(1)	107(10)
O-Na(1)-Na(2)#1	114.7(2)	Na(1)-O-H(2)	34(8)
		H(1)-O-H(2)	

Verwendete Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalente Atome:

#1  $-x+1, y+1/2, -z+1/2$  #2  $-x, y+1/2, -z+1/2$  #3  $x+1, y, z$

#4  $x, y-1, z$  #5  $-x+1, y-1/2, -z+1/2$  #6  $x+1, y-1, z$

#7  $-x, y-1/2, -z+1/2$  #8  $x-1, y, z$  #9  $x-1, y+1, z$  #10  $x, y+1, z$

**Tab.4.** Anisotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für  $\text{Na}_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ . Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form:  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Mo	9(1)	8(1)	12(1)	0(1)	-1(1)	1(1)
Na(1)	12(1)	11(1)	16(1)	1(1)	0(1)	2(2)
Na(2)	11(1)	16(1)	17(1)	1(1)	-1(1)	0(1)
O(1)	16(2)	21(3)	11(2)	4(2)	4(2)	-2(3)
O(2)	11(3)	17(3)	22(3)	-1(2)	-4(2)	5(2)
F(1)	16(2)	19(2)	9(2)	1(2)	3(2)	1(2)
F(2)	14(2)	12(2)	22(3)	-4(2)	-1(2)	-4(2)
F(3)	9(2)	14(2)	14(2)	0(2)	-2(2)	5(2)
F(4)	11(2)	12(2)	16(2)	-1(2)	1(2)	-3(2)
O	32(4)	27(4)	15(3)	0(3)	-3(3)	4(3)

### 9.2. Synthese von $\text{MoO}_2\text{F}_2$

Das Pyrolysieren von  $\text{Na}_2\text{MoO}_2\text{F}_4$  bei 400 °C in Quarzampullen führt zu  $\text{MoO}_2\text{F}_2$  als glasartige, amorphe Verbindung. Die Ausbeute ist 30% der Ausgangssubstanz  $\text{Na}_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ .  $\text{MoO}_2\text{F}_2$  ist nur in koordinativen Lösungsmitteln unter Bildung von Komplexen löslich. Beispielsweise löst es sich in DMF oder THF unter Bildung von  $\text{MoO}_2\text{F}_2 \cdot 2\text{DMF}$  oder auch  $\text{MoO}_2\text{F}_2 \cdot 2\text{THF}$ . In unpolaren fluorhaltigen Lösungsmitteln wie Hexafluorobenzol ist es unlöslich.

Raman-Spektrum (Kristallin, 25 °C):  $\nu [\text{cm}^{-1}] = 1014 \text{ s}, 943 \text{ m}, 912 \text{ m}, 830 \text{ s}, 581 \text{ sch}$

### 9.3. Synthese von $\text{Na}_2\text{WO}_2\text{F}_4$

1 g  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  wurden in ein PFA-Rohr (6.5 mm Innendurchmesser) gefüllt und dazu werden 3 ml 20% HF gegeben. Die Lösung wird gekocht bis das  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  vollständig in Lösung geht. Das Produkt fällt bei Raumtemperatur als farblose Kristalle aus der Lösung. Nach dem Dekantieren kann der Feststoff am Hochvakuum an der Metallvakuumapparatur getrocknet.

Raman-Spektrum (kristallin, 25 °C):  $\nu [\text{cm}^{-1}] = 971, 896, 597, 388, 341, 298, 242$ .

IR-Spektrum (KBr),  $\nu [\text{cm}^{-1}] = 964.9, 901, 583.7, 548.5, 473, 435.8$

$^{19}\text{F}$  NMR (in  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta [\text{ppm}] = -140$

## 9.4. Chrompentafluorid- und Antimonpentafluorid

### 9.4.1. Synthese von CrF<sub>5</sub>

5g Chrompulver werden in einen, zuvor mit Fluor passivierten, 80 ml Monelautoklaven gefüllt. Der Autoklav wird am Metallvakuumrechen angebracht und evakuiert. Dann wird bei -196 °C 3 l F<sub>2</sub> kondensiert. Nach drei Stunden Reaktionsdauer bei 300 °C wird dann zwei Tage bei 260 °C weiter erhitzt. Das überschüssige Fluor wird bei -78 im Hochvakuum entfernt. Das flüchtige rote CrF<sub>5</sub> wird im statischen Vakuum zwischen 60 und 100 °C in ein PFA-Röhrchen einkondensiert. Die Ausbeute ist 95 % in Bezug auf das eingesetzte Chrompulver. Lediglich in siedendem aHF löst sich CrF<sub>5</sub> zum Teil.

#### 9.4.1.1. Kristall- und Strukturdaten von CrF<sub>5</sub>

**Tab. 1.** Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung

Summenformel	Cr F <sub>5</sub>
Farbe	Feuerrot
Molmasse [g / mol]	147.00
Messtemperatur	173(2) K
Wellenlängen	710.73 pm
Kristallsystem	orthorhobisch
Raumgruppe	Pbcm
Gitterkonstanten	a = 782.99(19) pm $\alpha = 90^\circ$ . b = 753.4(2)pm $\beta = 90^\circ$ . c = 551.81(14) pm $\gamma = 90^\circ$ .
Zellvolumen	0.32551(14) nm <sup>3</sup>
Formelleinheiten	4
Dichte (berechnet)	3.000 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	3.487 mm <sup>-1</sup>
F(000)	276
Kristallabmessung	0.4 x 0.4 x 0.4 mm <sup>3</sup>
Theta- Bereich der Datensammlung	2.60 to 30.52°.
Indexbereich	-11<=h<=11, -10<=k<=10, -7<=l<=7
Anzahl gemessene Reflexe	4933
unabhängige Reflexe	546 [R(int) = 0.0139]
Vollständigkeit zu theta = 30.52°	
Methode der Strukturverfeinerung	100.0 %
Reflexe / restraints / parameter	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>

Goodness-gegen $F^2$	546 / 0 / 43
R mit [ $I > 2\sigma(I)$ ]	1.299
R (alle Daten)	R1 = 0.0213, wR2 = 0.0527
Extinktionskoeffizient	R1 = 0.0218, wR2 = 0.0529
Restelektronendichte max./ min.	0.052(4)
	0.655 und -0.329 e/Å <sup>-3</sup>

**Tab.2.** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für CrF<sub>5</sub>. U(eq) ist definiert als 1/3 orthogonalisiert U<sub>ij</sub> Tensor

	x	y	z	U(eq)
Cr	2577(1)	5860(1)	2500	17(1)
F(1)	3361(2)	7500	0	20(1)
F(2)	814(2)	7164(2)	2500	26(1)
F(3)	4659(2)	5281(2)	2500	27(1)
F(4)	1924(2)	4454(1)	269(2)	36(1)
F(5)	2403(10)	5890(50)	4340(170)	970(30)

**Tab.3.** Bindungslängen [pm] und –winkel[°] für CrF<sub>5</sub>

Cr-F(5)#1	102(9)	F(4)-Cr-F(4)#1	92.64(8)
Cr-F(5)	102(9)	F(5)#1-Cr-F(1)#1	137(2)
Cr-F(3)	168.74(14)	F(5)-Cr-F(1)#1	47.8(19)
Cr-F(2)	169.42(14)	F(3)-Cr-F(1)#1	81.93(5)
Cr-F(4)	170.26(11)	F(2)-Cr-F(1)#1	83.63(5)
Cr-F(4)#1	170.26(11)	F(4)-Cr-F(1)#1	178.59(5)
Cr-F(1)#1	195.13(5)	F(4)#1-Cr-F(1)#1	88.69(5)
Cr-F(1)	195.13(5)	F(5)#1-Cr-F(1)	47.8(19)
F(1)-F(5)#1	147(4)	F(5)-Cr-F(1)	137(2)
F(1)-F(5)#2	147(4)	F(3)-Cr-F(1)	81.93(5)
F(1)-Cr#2	195.13(5)	F(2)-Cr-F(1)	83.63(5)
F(4)-F(5)#1	116(4)	F(4)-Cr-F(1)	88.69(5)
F(5)-F(4)#1	116(4)	F(4)#1-Cr-F(1)	178.59(5)
F(5)-F(1)#1	147(4)	F(1)#1-Cr-F(1)	89.98(3)
F(5)#1-Cr-F(5)	164.6(18)	F(5)#1-F(1)-F(5)#2	119(2)
F(5)#1-Cr-F(3)	97.7(10)	F(5)#1-F(1)-Cr	31(4)
F(5)-Cr-F(3)	97.7(10)	F(5)#2-F(1)-Cr	122(3)
F(5)#1-Cr-F(2)	83.1(15)	F(5)#1-F(1)-Cr#2	122(3)



F(5)-Cr-F(2)	83.1(15)	F(5)#2-F(1)-Cr#2	31(4)
F(3)-Cr-F(2)	159.52(7)	Cr-F(1)-Cr#2	143.31(7)
F(5)#1-Cr-F(4)	42(2)	F(5)#1-F(4)-Cr	36(5)
F(5)-Cr-F(4)	133.6(19)	F(4)#1-F(5)-F(1)#1	152(7)
F(3)-Cr-F(4)	97.44(6)	F(4)#1-F(5)-Cr	102(5)
F(2)-Cr-F(4)	96.66(6)	F(1)#1-F(5)-Cr	101(4)

Verwendete Symmetrioperationen zur Generierung äquivalente Atome:

#1 x,y,-z+1/2 #2 x,-y+3/2,z-1/2

**Tab.4.** Anisotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für  $\text{CrF}_5$ . Der anisotrope

Temperaturfaktor hat die form:  $-2\pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cr	22(1)	16(1)	13(1)	0	0	-2(1)
F(1)	21(1)	25(1)	14(1)	5(1)	0	0
F(2)	18(1)	40(1)	19(1)	0	0	2(1)
F(3)	31(1)	32(1)	20(1)	0	0	15(1)
F(4)	51(1)	29(1)	28(1)	-10(1)	-4(1)	-11(1)
F(5)	690(40)	1380(50)	830(80)	60(90)	20(20)	36(18)

#### 9.4.2. Synthese von $\text{CrF}_5 \cdot \text{SbF}_5$

Synthese gemäß Literatur [84,85].

In einem PFA-Rohr werden 500 mg  $\text{CrF}_5$  in 1 g  $\text{SbF}_5$  gelöst. Es bildet sich eine dunkelbraune viskose Lösung. Beim Stehenlassen der viskosen Lösung für 8 bis 10 Tage bei Raumtemperatur bilden sich an der Kante des PFA-Rohrs rotbraune prismenförmige Kristalle. Die Kristallisation erfolgt auch, wenn man das überschüssige  $\text{SbF}_5$  im Vakuum abpumpt, dann 2 ml aHF aufkondensiert und anschließend langsam auf -78 abkühlt. Als Nebenprodukte fallen in geringen Mengen nadelförmige braune Kristalle. Die Strukturanalyse ergab, dass es sich beim Nebenprodukt um  $\text{CrOF}_4$  handelte.

##### 9.4.2.2. Kristall- und Strukturdaten von $\text{CrF}_5 \cdot \text{SbF}_5$

**Tab.1.** Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung

Summenformel	Cr F10 Sb
Farbe	rotbraun
Molmasse [g / mol]	363.75
Messtemperatur	
Wellenlängen	293(2) K
Kristallsystem	71.073 pm
Raumgruppe	monoklinen
Gitterkonstanten	P121/c1
	a = 555.20(19) pm $\alpha = 90^\circ$ .
	b = 1026.5(3) pm $\beta = 99.475(7)^\circ$ .
	c = 1198.6(4) pm $\gamma = 90^\circ$ .
Zellvolumen	
Formelleinheiten	0.6738(4) nm <sup>3</sup>
Dichte (berechnet)	4
Absorptionskoeffizient	3.586 Mg/m <sup>3</sup>
F(000)	5.767 mm <sup>-1</sup>
Kristalldimensionen	660
Theta- Bereich der Datensammlung	0.1 x 0.1 x 0.03 mm <sup>3</sup>
Indexbereich	2.63 bis 30.56°.
Anzahl gemessene Reflexe	-7<=h<=7, -14<=k<=14, -17<=l<=16
unabhängige Reflexe	10835
Vollständigkeit zu theta = 41.00°	2053 [R(int) = 0.0273]
Methode der Strukturverfeinerung	99.5 %
Reflexe / restraints / Parameter	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Goodness-gegen F <sup>2</sup>	2053 / 0 / 113
R mit [I>2sigma(I)]	1.090
R (alle Daten)	R1 = 0.0202, wR2 = 0.0420
Extinktionskoeffizient	R1 = 0.0310, wR2 = 0.0455
Restelektronendichte max./ min.	0.0032(2)
	0.396 and -0.843 e/Å <sup>-3</sup>

**Tab.2.** Atomkoordinaten ( x 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren

(pm<sup>2</sup>x 10<sup>-1</sup>) für CrF<sub>5</sub>·SbF<sub>5</sub> U(eq) ist definiert als 1/3 orthogonalisiert U<sub>ij</sub> Tensor

	x	y	z	U(eq)
Sb(1)	0	0	0	13(1)
Sb(2)	0	5000	0	14(1)
Cr	3308(1)	2445(1)	2035(1)	15(1)
F(1)	-2710(3)	791(2)	412(1)	25(1)

F(8)	4802(3)	1067(2)	2473(1)	25(1)
F(7)	502(3)	2064(2)	2278(1)	22(1)
F(10)	5267(3)	3022(2)	1239(1)	24(1)
F(9)	4262(3)	3283(2)	3227(1)	27(1)
F(2)	719(3)	-725(2)	1430(1)	25(1)
F(3)	1998(3)	1510(1)	532(1)	19(1)
F(6)	1418(3)	4096(2)	1379(1)	22(1)
F(4)	-2547(3)	5552(2)	700(1)	27(1)
F(5)	1715(3)	6487(2)	500(1)	26(1)

**Tab.3.** Bindungslängen [pm] und –winkel[°] für CrF<sub>5</sub>·SbF<sub>5</sub>

Sb(1)-F(1)#1	184.68(15)	F(5)#2-Sb(2)-F(5)	180.00(11)
Sb(1)-F(1)	184.68(15)	F(5)#2-Sb(2)-F(4)	90.48(8)
Sb(1)-F(2)	185.10(15)	F(5)-Sb(2)-F(4)	89.52(8)
Sb(1)-F(2)#1	185.10(15)	F(5)#2-Sb(2)-F(4)#2	89.52(8)
Sb(1)-F(3)	195.14(14)	F(5)-Sb(2)-F(4)#2	90.48(8)
Sb(1)-F(3)#1	195.14(14)	F(4)-Sb(2)-F(4)#2	180.00(8)
Sb(2)-F(5)#2	184.60(16)	F(5)#2-Sb(2)-F(6)	89.80(7)
Sb(2)-F(5)	184.60(16)	F(5)-Sb(2)-F(6)	90.20(7)
Sb(2)-F(4)	184.80(16)	F(4)-Sb(2)-F(6)	89.63(7)
Sb(2)-F(4)#2	184.80(16)	F(4)#2-Sb(2)-F(6)	90.37(7)
Sb(2)-F(6)	194.53(15)	F(5)#2-Sb(2)-F(6)#2	90.20(7)
Sb(2)-F(6)#2	194.53(15)	F(5)-Sb(2)-F(6)#2	89.80(7)
Cr-F(10)	166.92(16)	F(4)-Sb(2)-F(6)#2	90.37(7)
Cr-F(9)	167.71(16)	F(4)#2-Sb(2)-F(6)#2	89.63(7)
Cr-F(7)	167.76(16)	F(6)-Sb(2)-F(6)#2	180.0
Cr-F(8)	167.98(16)	F(10)-Cr-F(9)	99.25(8)
Cr-F(3)	206.49(15)	F(10)-Cr-F(7)	153.30(8)
Cr-F(6)	207.83(16)	F(9)-Cr-F(7)	98.27(8)
F(1)#1-Sb(1)-F(1)	180.00(13)	F(10)-Cr-F(8)	98.17(8)
F(1)#1-Sb(1)-F(2)	90.55(7)	F(9)-Cr-F(8)	95.47(8)
F(1)-Sb(1)-F(2)	89.45(7)	F(7)-Cr-F(8)	100.04(8)
F(1)#1-Sb(1)-F(2)#1	89.45(7)	F(10)-Cr-F(3)	80.50(7)
F(1)-Sb(1)-F(2)#1	90.55(7)	F(9)-Cr-F(3)	176.48(7)
F(2)-Sb(1)-F(2)#1	180.00(13)	F(7)-Cr-F(3)	80.77(7)
F(1)#1-Sb(1)-F(3)	89.56(7)	F(8)-Cr-F(3)	88.04(7)
F(1)-Sb(1)-F(3)	90.44(7)	F(10)-Cr-F(6)	80.23(7)
F(2)-Sb(1)-F(3)	89.55(7)	F(9)-Cr-F(6)	88.48(7)

F(2)#1-Sb(1)-F(3)	90.45(7)	F(7)-Cr-F(6)	80.26(7)
F(1)#1-Sb(1)-F(3)#1	90.44(7)	F(8)-Cr-F(6)	175.94(7)
F(1)-Sb(1)-F(3)#1	89.56(7)	F(3)-Cr-F(6)	88.02(6)
F(2)-Sb(1)-F(3)#1	90.45(7)	Sb(1)-F(3)-Cr	138.92(8)
F(2)#1-Sb(1)-F(3)#1	89.55(7)	Sb(2)-F(6)-Cr	144.99(8)
F(3)-Sb(1)-F(3)#1	180.00(12)		

Verwendete Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalente Atome:

#1 -x,-y,-z #2 -x,-y+1,-z

**Tab.4.** Anisotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für  $\text{CrF}_5 \cdot \text{SbF}_5$  Der anisotrope

Temperaturfaktor hat die form:  $-2\pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Sb(1)	14(1)	13(1)	13(1)	-1(1)	2(1)	0(1)
Sb(2)	16(1)	13(1)	14(1)	0(1)	2(1)	1(1)
Cr	14(1)	16(1)	14(1)	0(1)	1(1)	0(1)
F(1)	19(1)	25(1)	32(1)	-6(1)	7(1)	2(1)
F(8)	27(1)	23(1)	25(1)	5(1)	2(1)	7(1)
F(7)	19(1)	24(1)	23(1)	0(1)	6(1)	-1(1)
F(10)	20(1)	24(1)	31(1)	1(1)	8(1)	-4(1)
F(9)	29(1)	30(1)	19(1)	-7(1)	-5(1)	0(1)
F(2)	31(1)	25(1)	17(1)	4(1)	0(1)	-3(1)
F(3)	21(1)	17(1)	18(1)	-2(1)	3(1)	-4(1)
F(6)	29(1)	19(1)	16(1)	1(1)	1(1)	6(1)
F(4)	26(1)	34(1)	24(1)	-1(1)	10(1)	8(1)
F(5)	32(1)	18(1)	28(1)	-1(1)	-2(1)	-7(1)

#### 9.4.3. Synthese von $[\text{CrF}_4 \cdot \text{Sb}_2\text{F}_{12}]^- \text{IF}_6^+$

Im Handschuhkasten werden in einem PFA-Reaktionsrohr 500 mg  $\text{CrF}_5$  und 1 g  $\text{SbF}_5$  vorgelegt. Auf diese Mischung werden bei  $-196^\circ\text{C}$  an der Metallvakuumapparatur 0.5 ml aHF und 0.5 ml  $\text{IF}_3$  kondensiert. Das PFA-Rohr wurde verschmolzen und langsam auf  $0^\circ\text{C}$  erwärmt. Es entsteht eine rotgelbe Lösung, in der sich beim langsamen Abkühlen auf  $-78^\circ\text{C}$  gelbe prismenförmige Kristalle bilden.

##### 9.4.3.1. Kristall- und Strukturdaten von $\text{CrF}_5 \cdot \text{SbF}_5 \cdot \text{IF}_6$

**Tab.1.** Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung

Summenformel	Cr F <sub>21</sub> I Sb <sub>2</sub>
Farbe	braun
Molmasse [g / mol]	420.20
Messtemperatur	173(2) K
Wellenlängen	71.073 pm
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P1
Gitterkonstanten	a = 605.7(2) pm    α = 86.776(8)°. b = 813.2(3) pm    β = 85.070(7)°. c = 820.8(3) pm    γ = 87.869(8)°.
Zellvolumen	0.4019(3) nm <sup>3</sup>
Formelleinheiten	2
Dichte (berechnet)	3.472 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	6.142 mm <sup>-1</sup>
F(000)	377
Kristalldimensionen	0.4 x 0.3 x 0.5 mm <sup>3</sup>
Theta- Bereich der Datensammlung	2.49 to 30.60°.
Indexbereich	-8 ≤ h ≤ 8, -7 ≤ k ≤ 11, -11 ≤ l ≤ 11
Anzahl gemessene Reflexe	6486
unabhängige Reflexe	3326 [R(int) = 0.0301]
Vollständigkeit zu theta = 30.60°	7 %
Methode der Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Reflexe / restraints / Parameter	3326 / 3 / 236
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.028
R mit [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0451, wR2 = 0.1290
R (alle Daten)	R1 = 0.0462, wR2 = 0.1304
Extinktionskoeffizient	-0.01(5)
Restelektronendichte max./ min.	6.986 and -2.000 e/Å <sup>-3</sup>

**Tab.2.** Atomkoordinaten ( x 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren

(pm<sup>2</sup> x 10<sup>-1</sup>) für CrF<sub>5</sub>·SbF<sub>5</sub>·IF<sub>6</sub> U(eq) ist definiert als 1/3 orthogonalisiert U<sub>ij</sub> Tensor

	x	y	z	U(eq)
I	5050(2)	5047(1)	12(1)	16(1)
F(1)	2141(17)	5510(15)	365(13)	21(2)
F(2)	5205(16)	6501(11)	-1689(10)	25(2)
F(3)	4497(16)	3449(11)	-1283(9)	23(2)

F(4)	5635(17)	6645(11)	1301(10)	25(2)
F(5)	7931(17)	4570(14)	-333(12)	27(2)
F(6)	4894(15)	3629(11)	1714(10)	23(2)
Sb(1)	-1(2)	2(2)	9963(2)	19(1)
Sb(2)	-50(2)	4961(2)	5020(1)	18(1)
Cr	2263(4)	480(3)	5475(2)	24(1)
F(7)	1060(20)	1888(13)	10732(13)	34(2)
F(8)	2780(19)	-1013(13)	9948(14)	37(2)
F(9)	-2720(20)	1016(16)	9740(20)	61(4)
F(10)	-980(20)	-1828(13)	8946(14)	41(3)
F(11)	-840(30)	-912(17)	12010(15)	59(4)
F(12)	878(19)	969(11)	7771(10)	34(2)
F(13)	-1550(20)	6957(13)	5310(13)	42(2)
F(14)	-2281(19)	3789(13)	6193(12)	38(2)
F(15)	1376(19)	5100(13)	6932(11)	39(2)
F(16)	2360(18)	5905(12)	3786(11)	34(2)
F(17)	-1251(18)	4556(14)	3064(11)	39(2)
F(18)	1620(20)	2856(12)	4719(13)	42(2)
F(19)	-426(14)	308(12)	5152(12)	42(2)
F(20)	4416(15)	1348(11)	6190(11)	42(2)
F(21)	3370(19)	171(12)	3575(11)	47(2)
F(22)	2840(20)	-1472(11)	6133(11)	46(2)

**Tab.3.** Bindungslängen [pm] und –winkel[°] für CrF<sub>5</sub>·SbF<sub>5</sub>·IF<sub>6</sub>

I-F(6)	175.9(8)	F(11)-Sb(1)-F(7)	94.6(5)
I-F(5)	177.6(11)	F(8)-Sb(1)-F(7)	90.9(5)
I-F(2)	177.7(7)	F(9)-Sb(1)-F(10)	88.7(6)
I-F(3)	178.4(9)	F(11)-Sb(1)-F(10)	91.7(6)
I-F(4)	178.5(8)	F(8)-Sb(1)-F(10)	88.6(5)
I-F(1)	179.0(12)	F(7)-Sb(1)-F(10)	173.7(6)
Sb(1)-F(9)	183.2(13)	F(9)-Sb(1)-F(12)	86.3(6)
Sb(1)-F(11)	183.7(11)	F(11)-Sb(1)-F(12)	179.5(6)
Sb(1)-F(8)	184.7(10)	F(8)-Sb(1)-F(12)	88.0(5)
Sb(1)-F(7)	184.9(9)	F(7)-Sb(1)-F(12)	85.8(4)
Sb(1)-F(10)	188.5(10)	F(10)-Sb(1)-F(12)	87.9(5)
Sb(1)-F(12)	196.1(8)	F(13)-Sb(2)-F(14)	92.8(5)
Sb(2)-F(13)	184.8(11)	F(13)-Sb(2)-F(15)	92.3(5)
Sb(2)-F(14)	185.2(10)	F(14)-Sb(2)-F(15)	89.8(5)

Sb(2)-F(15)	186.6(8)	F(13)-Sb(2)-F(16)	93.9(5)
Sb(2)-F(16)	186.7(10)	F(14)-Sb(2)-F(16)	173.3(6)
Sb(2)-F(17)	186.9(8)	F(15)-Sb(2)-F(16)	90.5(5)
Sb(2)-F(18)	197.2(10)	F(13)-Sb(2)-F(17)	95.5(5)
Cr-F(20)	167.0(9)	F(14)-Sb(2)-F(17)	90.2(5)
Cr-F(21)	167.2(9)	F(15)-Sb(2)-F(17)	172.2(6)
Cr-F(22)	168.2(8)	F(16)-Sb(2)-F(17)	88.6(4)
Cr-F(19)	168.5(9)	F(13)-Sb(2)-F(18)	178.6(7)
Cr-F(18)	203.0(9)	F(14)-Sb(2)-F(18)	88.3(5)
Cr-F(12)	204.9(9)	F(15)-Sb(2)-F(18)	86.8(5)
F(6)-I-F(5)	89.8(5)	F(16)-Sb(2)-F(18)	85.1(5)
F(6)-I-F(2)	179.3(5)	F(17)-Sb(2)-F(18)	85.4(5)
F(5)-I-F(2)	90.4(5)	F(20)-Cr-F(21)	98.7(5)
F(6)-I-F(3)	90.0(4)	F(20)-Cr-F(22)	97.5(5)
F(5)-I-F(3)	89.4(5)	F(21)-Cr-F(22)	92.8(5)
F(2)-I-F(3)	90.7(4)	F(20)-Cr-F(19)	155.3(5)
F(6)-I-F(4)	90.1(4)	F(21)-Cr-F(19)	98.4(5)
F(5)-I-F(4)	90.0(5)	F(22)-Cr-F(19)	99.4(5)
F(2)-I-F(4)	89.1(4)	F(20)-Cr-F(18)	81.1(5)
F(3)-I-F(4)	179.4(6)	F(21)-Cr-F(18)	87.8(5)
F(6)-I-F(1)	89.9(5)	F(22)-Cr-F(18)	178.5(5)
F(5)-I-F(1)	179.5(7)	F(19)-Cr-F(18)	81.8(5)
F(2)-I-F(1)	90.0(5)	F(20)-Cr-F(12)	80.8(5)
F(3)-I-F(1)	90.3(5)	F(21)-Cr-F(12)	177.4(4)
F(4)-I-F(1)	90.3(5)	F(22)-Cr-F(12)	89.8(4)
F(9)-Sb(1)-F(11)	93.4(8)	F(19)-Cr-F(12)	81.2(5)
F(9)-Sb(1)-F(8)	173.8(8)	F(18)-Cr-F(12)	89.6(4)
F(11)-Sb(1)-F(8)	92.2(7)	Sb(1)-F(12)-Cr	144.7(5)
F(9)-Sb(1)-F(7)	91.3(5)	Sb(2)-F(18)-Cr	149.9(6)

**Tab.4.** Anisotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für  $\text{CrF}_5 \cdot \text{SbF}_5 \cdot \text{IF}_6$  Der anisotrope

Temperaturfaktor hat die form:  $-2\pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
I	11(1)	20(1)	16(1)	-3(1)	1(1)	-2(1)
F(1)	11(3)	25(4)	26(4)	0(3)	-1(3)	0(3)
F(2)	30(4)	22(4)	23(4)	15(3)	-6(3)	-9(3)
F(3)	26(4)	25(4)	17(3)	-4(3)	1(3)	-3(3)

F(4)	28(5)	21(4)	29(4)	-10(3)	-8(4)	-2(3)
F(5)	15(4)	37(5)	30(4)	-14(4)	3(3)	1(4)
F(6)	26(4)	22(4)	24(4)	-7(3)	-5(3)	-9(3)
Sb(1)	20(1)	18(1)	19(1)	-3(1)	0(1)	-2(1)
Sb(2)	19(1)	20(1)	14(1)	-2(1)	2(1)	-3(1)
Cr	34(1)	18(1)	19(1)	-4(1)	-4(1)	-2(1)
F(7)	40(5)	25(4)	38(5)	-14(3)	-5(4)	-8(4)
F(8)	35(5)	24(4)	51(5)	-1(4)	-4(4)	14(4)
F(9)	50(7)	42(6)	96(10)	-7(6)	-38(7)	-7(5)
F(10)	61(7)	23(4)	42(5)	-8(4)	-14(5)	-13(4)
F(11)	88(10)	54(7)	35(5)	16(5)	-6(5)	-35(7)
F(12)	63(6)	26(4)	13(3)	1(3)	3(3)	0(4)
F(13)	53(6)	32(5)	39(5)	1(4)	-3(4)	11(4)
F(14)	42(5)	36(5)	34(4)	3(4)	10(4)	-20(4)
F(15)	51(6)	48(5)	20(3)	4(3)	-15(4)	-8(4)
F(16)	39(5)	33(4)	29(4)	2(3)	8(3)	-18(4)
F(17)	38(5)	60(6)	24(4)	-15(4)	-7(3)	-4(4)
F(18)	67(7)	20(4)	33(4)	10(3)	12(4)	9(4)
F(19)	36(5)	43(5)	49(4)	-7(4)	-10(4)	-9(4)
F(20)	39(5)	43(5)	46(4)	-14(4)	-7(4)	-7(4)
F(21)	67(6)	40(5)	32(4)	-4(3)	5(4)	9(4)
F(22)	81(7)	20(4)	38(4)	1(3)	-13(4)	6(4)

---

## 10. Versuche zur Darstellung von $\text{Cl}_2\text{OsF}_6 \cdot \text{Pn}$ ( $\text{Pn} = \text{AsF}_5, \text{SbF}_5$ )

### 10.1. Synthese von $\text{Cl}_3\text{OsF}_6\text{As}_2\text{F}_{10}$

In ein auf  $-196\text{ °C}$  gekühltes PFA-Reaktionsrohr werden an der Metallvakuumapparatur 150 mg  $\text{OsF}_6$ , 2 ml  $\text{AsF}_5$  und 4 ml  $\text{Cl}_2$  kondensiert. Es bildet sich sehr schnell eine dunkelblaue Lösung, deren Farbe bei  $-78$  in blaugrün übergeht. Das PFA-Rohr wird verschmolzen und langsam auf  $-90\text{ °C}$  gekühlt, wobei sich blaugüne Kristalle abscheiden.

#### 10.1.1. Kristall- und Strukturdaten von $\text{Cl}_3\text{OsF}_6\text{As}_2\text{F}_{10}$

**Tab.1.** Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung

Summenformel	$\text{As}_2 \text{Cl}_3 \text{F}_8 \text{Os}$
Farbe	günblaulich
Molmasse [g / mol]	598.39

---



Messtemperatur	173(2) K
Wellenlängen	71.073 pm
Kristall system	monoklinen
Raumgruppe	C12/c1
Gitterkonstanten	a = 1096.2(2) pm $\alpha = 90^\circ$ . b = 1153.4(2) pm $\beta = 90.110(4)^\circ$ . c = 1117.6(2) pm $\gamma = 90^\circ$ .
Zellvolumen	1.4131(5) nm <sup>3</sup>
Formelleinheiten	8
Dichte (berechnet)	5.625 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	28.581 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2120
Kristalldimensionen	0.2 x 0.05 x 0.05 mm <sup>3</sup>
Theta- Bereich der Datensammlung	2.56 bis 30.51°.
Indexbereich	-15<=h<=15, -15<=k<=16, -12<=l<=15
Anzahl gemessene Reflexe	11182
unabhängige Reflexe	2161 [R(int) = 0.0441]
Vollständigkeit zu theta = 41.00°	99.7 %
Methode der Strukturverfeinerung	vollmatrix least-squares on F <sup>2</sup>
Reflexe / restraints / Parameter	2161 / 0 / 101
Goodness-gegen F <sup>2</sup>	0.975
R mit [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0269, wR2 = 0.0645
R (alle Daten)	R1 = 0.0436, wR2 = 0.0733
Restelektronendichte max./ min	1.557 und -1.318 e/Å <sup>-3</sup>

**Tab.2.** Atomkoordinaten ( x 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren

(pm<sup>2</sup>x 10<sup>-1</sup>) für OsF<sub>6</sub>·AsF<sub>10</sub>·Cl<sub>3</sub> U(eq) ist definiert als 1/3 orthogonalisiert U<sub>ij</sub> Tensor

	x	y	z	U(eq)
As	2052(1)	4574(1)	840(1)	21(1)
Cl(1)	5000	7734(2)	7500	32(1)
Cl(2)	4296(1)	6698(1)	8723(1)	32(1)
F(1)	606(3)	1431(3)	1479(3)	49(1)
F(2)	1439(3)	2583(3)	3356(3)	37(1)
F(3)	587(3)	3773(3)	1450(3)	42(1)
F(4)	1575(3)	4082(3)	-497(3)	41(1)
F(5)	1101(3)	5728(3)	700(3)	47(1)
F(6)	2300(3)	4956(3)	2281(3)	50(1)

F(7)	2790(3)	3309(3)	1105(3)	37(1)
F(8)	3309(3)	5267(3)	307(3)	49(1)
Os	0	2521(1)	2500	24(1)

**Tab.3.** Bindungslängen [pm] und –winkel[°] für OsF<sub>6</sub>·As<sub>2</sub>F<sub>10</sub>·Cl<sub>3</sub>

As-F(4)	168.1(3)	F(4)-As-F(8)	95.60(17)
As-F(6)	169.0(3)	F(6)-As-F(8)	94.73(18)
As-F(7)	169.4(3)	F(7)-As-F(8)	94.54(17)
As-F(5)	169.8(3)	F(5)-As-F(8)	95.54(18)
As-F(8)	170.1(3)	F(5)-As-F(3)	84.21(16)
As-F(3)	197.5(3)	F(8)-As-F(3)	179.62(16)
Cl(1)-Cl(2)#1	197.42(16)	Cl(2)#1-Cl(1)-Cl(2)	105.48(11)
Cl(1)-Cl(2)	197.42(16)	Os-F(3)-As	144.61(17)
F(1)-Os	182.4(3)	F(1)-Os-F(1)#2	92.9(3)
F(2)-Os	184.5(3)	F(1)-Os-F(2)	92.24(15)
F(3)-Os	197.0(3)	F(1)#2-Os-F(2)	90.85(15)
Os-F(1)#2	182.4(3)	F(1)-Os-F(2)#2	90.85(15)
Os-F(2)#2	184.5(3)	F(1)#2-Os-F(2)#2	92.24(15)
Os-F(3)#2	197.0(3)	F(2)-Os-F(2)#2	175.53(19)
F(4)-As-F(6)	169.66(17)	F(1)-Os-F(3)#2	176.25(15)
F(4)-As-F(7)	90.69(16)	F(1)#2-Os-F(3)#2	90.74(18)
F(6)-As-F(7)	88.99(17)	F(2)-Os-F(3)#2	86.71(14)
F(4)-As-F(5)	89.57(17)	F(2)#2-Os-F(3)#2	90.01(13)
F(6)-As-F(5)	88.94(18)	F(1)-Os-F(3)	90.74(18)
F(7)-As-F(5)	169.84(17)	F(1)#2-Os-F(3)	176.25(15)
F(4)-As-F(3)	84.12(15)	F(2)-Os-F(3)	90.01(13)
F(6)-As-F(3)	85.55(17)	F(2)#2-Os-F(3)	86.71(14)
F(7)-As-F(3)	85.72(15)	F(3)#2-Os-F(3)	85.7(2)

Verwendete Symmetrioperationen zur Generierung äquivalente Atome:

#1 -x+1,y,-z+3/2 #2 -x,y,-z+1/2

**Tab.4.** Anisotrope Temperaturfaktoren (pm<sup>2</sup>x 10<sup>-1</sup>) für OsF<sub>6</sub>·As<sub>2</sub>F<sub>10</sub>·Cl<sub>3</sub>. Der anisotrope

Temperaturfaktor hat die form:  $-2\pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$

U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------

As	26(1)	18(1)	20(1)	-1(1)	4(1)	1(1)
Cl(1)	44(1)	23(1)	27(1)	0	2(1)	0
Cl(2)	32(1)	33(1)	32(1)	4(1)	4(1)	-1(1)
F(1)	48(2)	48(2)	51(2)	-18(2)	0(2)	15(2)
F(2)	27(1)	46(2)	37(2)	9(1)	-5(1)	-3(1)
F(3)	27(1)	53(2)	46(2)	25(2)	3(1)	-1(1)
F(4)	50(2)	47(2)	26(2)	-4(1)	-1(1)	-3(2)
F(5)	54(2)	30(2)	57(2)	3(2)	-1(2)	15(2)
F(6)	58(2)	59(2)	31(2)	-18(2)	-4(2)	4(2)
F(7)	34(2)	31(2)	46(2)	1(1)	0(1)	6(1)
F(8)	46(2)	44(2)	56(2)	6(2)	11(2)	-17(2)
Os	22(1)	28(1)	23(1)	0	2(1)	0

## 10.2. Darstellung von $C_6F_6^+ Os_2F_{11}^-$

300 mg  $C_6F_6$  und 30-50 mg  $SbF_5$  (kat.) werden im Handschuhkasten in ein PFA-Reaktionsrohr (6.5 mm Innendurchmesser) eingewogen. Bei  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  werden 3 ml wasserfreie HF und 300 mg  $OsF_6$  einkondensiert. Das Reaktionsgemisch wird dann auf Raumtemperatur erwärmt, wobei eine klare braune Lösung entsteht. Aus dieser Lösung scheiden sich durch langsames Abkühlen auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  braune Kristalle ab. Bei Raumtemperatur sind die Kristalle stabil, sie sind jedoch hydrolyse- und luftempfindlich.

Der Feststoff zersetzt sich während des Versuchs ein Raman-Spektrum aufzunehmen.

### 10.2.1. Kristall- und Strukturdaten von $C_6F_6^+ Os_2F_{11}^-$

**Tab. 1.** Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung

Summenformel	$C_6 F_{17} Os_2$
Farbe	braun
Molmasse [g / mol]	775.46
Messtemperatur	293(2) K
Wellenlängen	71.073 pm
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	P 3121
Gitterkonstanten	$a = 898.58(4)\text{ pm}$ $\alpha = 90^\circ$ . $b = 898.58(4)\text{ pm}$ $\beta = 90^\circ$ . $c = 2873.88(18)\text{ pm}$ $\gamma = 120^\circ$ .
Zellvolumen	$2.00961(18)\text{ nm}^3$

Formelleinheiten	6
Dichte (berechnet)	3.845 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	19.151 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2046
Kristalldimensionen	0.3 x 0.3 x 0.2 mm <sup>3</sup>
Theta- Bereich der Datensammlung	2.13 bis 46.52°.
Indexbereich	-16<=h<=16, -16<=k<=17, -52<=l<=58
Anzahl gemessene Reflexe	112946
unabhängige Reflexe	11890 [R(int) = 0.0390]
Vollständigkeit zu theta = 46.52°	99.5 %
Methode der Strukturverfeinerung	Vollmatrix- kleinste-Fehlerquadrate gegen F <sup>2</sup>
Reflexe / restraints / Parameter	11890 / 0 / 230
Goodness-gegen F <sup>2</sup>	1.161
R mit [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0251, wR2 = 0.0487
R (alle Daten)	R1 = 0.0284, wR2 = 0.0493
Restelektronendichte max./ min	2.528 and -2.127 e/Å <sup>-3</sup>

**Tab.2.** Atomkoordinaten ( x 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren (pm<sup>2</sup>x 10<sup>-1</sup>) für C<sub>6</sub>F<sub>6</sub>Os<sub>2</sub>F<sub>11</sub> U(eq) ist definiert als 1/3 orthogonalisiert U<sub>ij</sub> Tensor

	x	y	z	U(e)
C(1)	10000	9877(5)	1667	18(1)
C(2)	9220(4)	8690(5)	1313(1)	20(1)
C(3)	9205(4)	7085(5)	1322(1)	22(1)
C(4)	10000	6673(5)	1667	21(1)
C(5)	2247(5)	2247(5)	0	20(1)
C(6)	2801(4)	3233(5)	416(1)	20(1)
C(7)	4349(4)	4766(4)	411(1)	19(1)
C(8)	5335(5)	5335(5)	0	19(1)
F(1)	6691(3)	12872(3)	1717(1)	27(1)
F(2)	7904(3)	12225(3)	949(1)	23(1)
F(3)	6443(3)	9811(3)	1585(1)	23(1)
F(4)	3687(3)	10083(3)	1560(1)	21(1)
F(5)	5122(3)	12482(3)	904(1)	23(1)
F(6)	4840(2)	9391(3)	766(1)	16(1)
F(7)	3789(3)	10278(3)	-19(1)	19(1)
F(8)	1786(3)	9332(3)	713(1)	19(1)

F(9)	1868(3)	6446(3)	753(1)	23(1)
F(10)	847(3)	7318(3)	-20(1)	23(1)
F(11)	3863(3)	7368(3)	13(1)	22(1)
F(21)	10000	11337(4)	1667	24(1)
F(22)	8479(3)	8980(3)	968(1)	26(1)
F(23)	8433(3)	6028(3)	976(1)	29(1)
F(24)	10000	5221(6)	1667	45(1)
F(25)	808(4)	808(4)	0	26(1)
F(26)	1854(3)	2706(4)	783(1)	28(1)
F(27)	4918(3)	5721(3)	784(1)	28(1)
F(28)	6770(4)	6770(4)	0	28(1)
Os(1)	5827(1)	11218(1)	1264(1)	13(1)
Os(2)	2769(1)	8309(1)	350(1)	12(1)

**Tab.3.** Bindungslängen [pm] und –winkel[°] für C<sub>6</sub>F<sub>6</sub>Os<sub>2</sub>F<sub>11</sub>

C(1)-F(21)	131.2(6)	F(25)-C(5)-C(6)	119.2(2)
C(1)-C(2)#1	138.4(4)	C(6)#2-C(5)-C(6)	121.7(4)
C(1)-C(2)	138.4(4)	F(26)-C(6)-C(7)	121.7(3)
C(2)-F(22)	129.1(4)	F(26)-C(6)-C(5)	119.9(3)
C(2)-C(3)	143.6(5)	C(7)-C(6)-C(5)	118.4(3)
C(3)-F(23)	131.0(4)	F(27)-C(7)-C(6)	120.8(3)
C(3)-C(4)	137.5(5)	F(27)-C(7)-C(8)	118.7(3)
C(4)-F(24)	130.5(7)	C(6)-C(7)-C(8)	120.4(3)
C(4)-C(3)#1	137.5(5)	F(28)-C(8)-C(7)#2	119.7(2)
C(5)-F(25)	129.3(6)	F(28)-C(8)-C(7)	119.7(2)
C(5)-C(6)#2	142.1(4)	C(7)#2-C(8)-C(7)	120.6(4)
C(5)-C(6)	142.1(4)	Os(2)-F(6)-Os(1)	137.78(10)
C(6)-F(26)	128.9(4)	F(1)-Os(1)-F(2)	92.08(11)
C(6)-C(7)	138.5(5)	F(1)-Os(1)-F(3)	92.84(12)
C(7)-F(27)	130.8(4)	F(2)-Os(1)-F(3)	90.31(10)
C(7)-C(8)	140.9(4)	F(1)-Os(1)-F(5)	92.00(11)
C(8)-F(28)	129.0(6)	F(2)-Os(1)-F(5)	89.85(10)
C(8)-C(7)#2	140.9(4)	F(3)-Os(1)-F(5)	175.15(11)
F(1)-Os(1)	183.2(2)	F(1)-Os(1)-F(4)	91.28(10)
F(2)-Os(1)	185.29(19)	F(2)-Os(1)-F(4)	176.55(10)
F(3)-Os(1)	185.8(2)	F(3)-Os(1)-F(4)	88.76(10)
F(4)-Os(1)	187.04(19)	F(5)-Os(1)-F(4)	90.80(10)

F(5)-Os(1)	186.6(2)	F(1)-Os(1)-F(6)	179.12(10)
F(6)-Os(2)	200.63(18)	F(2)-Os(1)-F(6)	88.66(9)
F(6)-Os(1)	201.86(18)	F(3)-Os(1)-F(6)	87.63(9)
F(7)-Os(2)	186.38(18)	F(5)-Os(1)-F(6)	87.53(9)
F(8)-Os(2)	187.67(18)	F(4)-Os(1)-F(6)	87.98(9)
F(9)-Os(2)	185.6(2)	F(10)-Os(2)-F(9)	92.47(11)
F(10)-Os(2)	183.49(19)	F(10)-Os(2)-F(11)	93.49(10)
F(11)-Os(2)	185.7(2)	F(9)-Os(2)-F(11)	90.35(11)
F(21)-C(1)-C(2)#1	121.2(2)	F(10)-Os(2)-F(7)	91.61(10)
F(21)-C(1)-C(2)	121.2(2)	F(9)-Os(2)-F(7)	175.68(10)
C(2)#1-C(1)-C(2)	117.7(4)	F(11)-Os(2)-F(7)	90.83(9)
F(22)-C(2)-C(1)	121.4(3)	F(10)-Os(2)-F(8)	90.01(10)
F(22)-C(2)-C(3)	118.1(3)	F(9)-Os(2)-F(8)	89.74(10)
C(1)-C(2)-C(3)	120.5(3)	F(11)-Os(2)-F(8)	176.49(10)
F(23)-C(3)-C(4)	120.7(4)	F(7)-Os(2)-F(8)	88.84(10)
F(23)-C(3)-C(2)	116.7(3)	F(10)-Os(2)-F(6)	178.79(9)
C(4)-C(3)-C(2)	122.6(3)	F(9)-Os(2)-F(6)	86.92(9)
F(24)-C(4)-C(3)#1	121.9(2)	F(11)-Os(2)-F(6)	87.56(9)
F(24)-C(4)-C(3)	121.9(2)	F(7)-Os(2)-F(6)	88.98(9)
C(3)#1-C(4)-C(3)	116.2(5)	F(8)-Os(2)-F(6)	88.95(8)
F(25)-C(5)-C(6)#2	119.2(2)		

Verwendete Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalente Atome:

#1 -x+2,-x+y+1,-z+1/3 #2 y,x,-z

**Tab.4.** Anisotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für  $\text{C}_6\text{F}_6 \text{Os}_2\text{F}_{11}$ . Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form:  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

U11	U22	U33	U23	U13	U12	
C(1)	9(1)	21(1)	20(2)	1(1)	3(1)	5(1)
C(2)	12(1)	26(1)	18(1)	0(1)	2(1)	8(1)
C(3)	13(1)	28(2)	23(1)	-5(1)	2(1)	8(1)
C(4)	11(1)	21(1)	29(2)	1(1)	3(1)	5(1)
C(5)	19(1)	19(1)	23(2)	4(1)	-4(1)	12(1)
C(6)	24(1)	26(1)	16(1)	6(1)	0(1)	18(1)
C(7)	22(1)	25(1)	17(1)	-3(1)	-3(1)	18(1)
C(8)	19(1)	19(1)	23(2)	1(1)	-1(1)	13(2)
F(1)	26(1)	25(1)	20(1)	-10(1)	-3(1)	6(1)
F(2)	15(1)	25(1)	20(1)	2(1)	5(1)	4(1)

F(3)	20(1)	27(1)	23(1)	7(1)	-1(1)	12(1)
F(4)	13(1)	25(1)	21(1)	1(1)	5(1)	6(1)
F(5)	30(1)	21(1)	24(1)	2(1)	-3(1)	16(1)
F(6)	14(1)	17(1)	18(1)	-5(1)	-3(1)	8(1)
F(7)	20(1)	19(1)	22(1)	7(1)	5(1)	12(1)
F(8)	17(1)	27(1)	18(1)	-4(1)	0(1)	14(1)
F(9)	24(1)	20(1)	20(1)	7(1)	-2(1)	6(1)
F(10)	20(1)	24(1)	21(1)	-5(1)	-10(1)	9(1)
F(11)	30(1)	23(1)	20(1)	-5(1)	-1(1)	19(1)
F(21)	16(1)	24(1)	31(1)	0(1)	0(1)	8(1)
F(22)	21(1)	37(1)	21(1)	-1(1)	-4(1)	16(1)
F(23)	21(1)	32(1)	30(1)	-10(1)	-4(1)	10(1)
F(24)	30(2)	38(2)	64(3)	2(1)	4(2)	15(1)
F(25)	22(1)	22(1)	30(2)	4(1)	-4(1)	10(1)
F(26)	30(1)	39(1)	20(1)	8(1)	7(1)	21(1)
F(27)	33(1)	33(1)	22(1)	-9(1)	-6(1)	21(1)
F(28)	22(1)	22(1)	37(2)	0(1)	0(1)	9(1)
Os(1)	11(1)	14(1)	12(1)	0(1)	0(1)	5(1)
Os(2)	13(1)	12(1)	11(1)	-1(1)	-1(1)	7(1)

---

### 10.3. Kristallisation von C<sub>6</sub>F<sub>6</sub>

Im Handschuhkasten werden in ein PFA-Reaktionsrohr 0.3 ml C<sub>6</sub>F<sub>6</sub> und ca. 30 mg SbF<sub>5</sub> gefüllt. Auf diese Mischung werden bei -196 °C an der Vakuumapparatur 3 ml aHF kondensiert. Das Rohr wird verschmolzen und auf Raumtemperatur erwärmt. Eine hellgelbe bis farblose Lösung entsteht, in der sich beim langsamen Abkühlen auf -78 °C farblose Kristalle bilden.

#### 10.3.1. Kristall- und Strukturdaten von C<sub>6</sub>F<sub>6</sub>

**Tab. 1.** Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung.

Summenformel	C <sub>6</sub> F <sub>6</sub>
Farbe	Farblos
Molmasse [g / mol]	279.09
Messtemperatur	143(2) K
Wellenlängen	71.073 pm
Kristallsystem	P2/n
Raumgruppe	Monoklin

---

Gitterkonstanten	a = 590.42(10) pm $\alpha = 90^\circ$ . b = 911.74(16) pm $\beta = 94.016(4)^\circ$ . c = 1677.5(3) pm $\gamma = 90^\circ$ .
Zellvolumen	0.9008(3) nm <sup>3</sup>
Formelleinheiten	4
Dichte (berechnet)	2.058 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.252 mm <sup>-1</sup>
F(000)	F540
Kristalldimensionen	0.3 x 0.3 x 0.2 mm <sup>3</sup>
Theta- Bereich der Datensammlung	2.43 to 30.58°.
Indexbereich	-8<=h<=8, -13<=k<=13, -23<=l<=23
Anzahl gemessene Reflexe	14587
unabhängige Reflexe	2757 [R(int) = 0.0303]
Vollständigkeit zu theta = 30.60°	99.6 %
Methode der Strukturverfeinerung	None
Reflexe / restraints / Parameter	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Goodness-of-fit gegen F <sup>2</sup>	2757 / 0 / 163
R mit [I>2sigma(I)]	1.019
R (alle Daten)	R1 = 0.0402, wR2 = 0.0991
Extinktionskoeffizient	R1 = 0.0655, wR2 = 0.1147
Restelektronendichte max./ min.	0.451 and -0.229 e/Å <sup>-3</sup>

**Tab.2.** Atomkoordinaten ( x 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren

(pm<sup>2</sup>x 10<sup>-1</sup>) für C<sub>6</sub>F<sub>6</sub> U(eq) ist definiert als 1/3 orthogonalisiert U<sub>ij</sub> Tensor

	x	y	z	U(eq)
C(1)	1285(3)	4642(2)	8997(1)	29(1)
C(2)	-808(3)	4098(2)	8723(1)	27(1)
C(3)	-1719(3)	4479(2)	7973(1)	25(1)
C(4)	-562(3)	5403(2)	7497(1)	25(1)
C(5)	1539(3)	5944(2)	7771(1)	28(1)
C(6)	2452(3)	5561(2)	8521(1)	29(1)
F(1)	2156(2)	4272(1)	9724(1)	43(1)
F(2)	-1947(2)	3217(1)	9190(1)	41(1)
F(3)	-3748(2)	3961(1)	7708(1)	35(1)
F(4)	-1464(2)	5771(1)	6777(1)	37(1)
F(5)	2682(2)	6830(1)	7310(1)	43(1)
F(6)	4472(2)	6086(1)	8789(1)	44(1)



Experimenteller Teil

C(7)	9151(3)	8907(2)	-506(1)	24(1)
C(8)	7972(2)	9324(2)	138(1)	23(1)
C(9)	8815(3)	10419(2)	639(1)	24(1)
F(7)	8335(2)	7860(1)	-1001(1)	34(1)
F(8)	6010(2)	8672(1)	271(1)	33(1)
F(9)	7668(2)	10844(1)	1260(1)	35(1)

**Tab.3.** Bindungslängen [pm] und –winkel[°] für C<sub>6</sub>F<sub>6</sub>

C(1)-F(1)	133.4(2)	F(2)-C(2)-C(1)	119.75(16)
C(1)-C(6)	137.5(3)	C(3)-C(2)-C(1)	119.78(16)
C(1)-C(2)	138.0(2)	F(3)-C(3)-C(4)	119.61(15)
C(2)-F(2)	133.6(2)	F(3)-C(3)-C(2)	119.96(15)
C(2)-C(3)	137.7(2)	C(4)-C(3)-C(2)	120.42(15)
C(3)-F(3)	133.45(18)	F(4)-C(4)-C(3)	119.91(14)
C(3)-C(4)	137.5(2)	F(4)-C(4)-C(5)	120.33(15)
C(4)-F(4)	132.93(19)	C(3)-C(4)-C(5)	119.76(15)
C(4)-C(5)	138.3(2)	F(5)-C(5)-C(6)	120.05(15)
C(5)-F(5)	133.4(2)	F(5)-C(5)-C(4)	120.13(16)
C(5)-C(6)	137.9(3)	C(6)-C(5)-C(4)	119.83(15)
C(6)-F(6)	133.28(18)	F(6)-C(6)-C(1)	119.78(16)
C(7)-F(7)	133.34(18)	F(6)-C(6)-C(5)	120.00(16)
C(7)-C(8)	137.9(2)	C(1)-C(6)-C(5)	120.22(15)
C(7)-C(9)#1	138.1(2)	F(7)-C(7)-C(8)	120.34(14)
C(8)-F(8)	133.46(17)	F(7)-C(7)-C(9)#1	119.88(14)
C(8)-C(9)	137.6(2)	C(8)-C(7)-C(9)#1	119.78(14)
C(9)-F(9)	133.85(19)	F(8)-C(8)-C(9)	120.10(14)
C(9)-C(7)#1	138.1(2)	F(8)-C(8)-C(7)	120.03(14)
F(1)-C(1)-C(6)	120.51(16)	C(9)-C(8)-C(7)	119.87(14)
F(1)-C(1)-C(2)	119.50(16)	F(9)-C(9)-C(8)	120.31(14)
C(6)-C(1)-C(2)	119.98(16)	F(9)-C(9)-C(7)#1	119.34(14)
F(2)-C(2)-C(3)	120.46(15)	C(8)-C(9)-C(7)#1	120.35(15)

Verwendete Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalente Atome:

#1 -x+2,-x+y+1,-z+1/3 #2 y,x,-z

**Tab.4.** Anisotrope Temperaturfaktoren (pm<sup>2</sup>x 10<sup>-1</sup>) für C<sub>6</sub>F<sub>6</sub> Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form:  $-2\pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$

U11	U22	U33	U23	U13	U12
-----	-----	-----	-----	-----	-----

C(1)	32(1)	27(1)	26(1)	-4(1)	-5(1)	7(1)
C(2)	32(1)	23(1)	27(1)	-2(1)	5(1)	0(1)
C(3)	21(1)	25(1)	28(1)	-5(1)	2(1)	0(1)
C(4)	28(1)	25(1)	22(1)	-2(1)	1(1)	2(1)
C(5)	26(1)	25(1)	33(1)	-3(1)	10(1)	-2(1)
C(6)	20(1)	29(1)	38(1)	-10(1)	-2(1)	2(1)
F(1)	56(1)	42(1)	30(1)	-2(1)	-14(1)	10(1)
F(2)	56(1)	35(1)	33(1)	3(1)	10(1)	-11(1)
F(3)	24(1)	40(1)	40(1)	-7(1)	-1(1)	-7(1)
F(4)	46(1)	38(1)	26(1)	5(1)	-4(1)	2(1)
F(5)	44(1)	38(1)	48(1)	1(1)	19(1)	-13(1)
F(6)	24(1)	48(1)	60(1)	-17(1)	-6(1)	-4(1)
C(7)	24(1)	23(1)	24(1)	0(1)	-1(1)	0(1)
C(8)	19(1)	23(1)	29(1)	4(1)	2(1)	0(1)
C(9)	25(1)	24(1)	24(1)	1(1)	6(1)	3(1)
F(7)	38(1)	32(1)	33(1)	-8(1)	2(1)	-9(1)
F(8)	22(1)	31(1)	47(1)	1(1)	9(1)	-5(1)
F(9)	39(1)	35(1)	33(1)	-5(1)	17(1)	-1(1)

#### 10.4. Darstellung von $C_6F_6^+ Sb_2F_{11}^-$

Synthese gemäß Literatur [88].

Im Handschuhkasten werden in einem, zuvor auf  $-30\text{ °C}$  gekühltem, PFA-Reaktionsrohr (6.5 Innendurchmesser) 100 mg  $C_6F_6$  (0.53 mmol) und 300 mg  $O_2Sb_2F_{11}$  bei  $-30\text{ °C}$  vorgelegt. Auf diese Mischung werden bei  $-196\text{ °C}$  3 ml aHF kondensiert. Die Mischung wird auf  $-30\text{ °C}$  aufgewärmt. Es entsteht eine gelbe Lösung, aus der sich beim langsamen Abkühlen von  $-30\text{ °C}$  auf  $-78\text{ °C}$  gelbe Kristalle abscheiden. Im Raman zersetzt sich das Produkt. Daher konnte kein Raman-Spektrum aufgenommen werden. Das Produkt ist temperaturempfindlich und zersetzt sich bei Raumtemperatur.

##### 10.4.1. Kristall- und Strukturdaten von $C_6F_6^+ Sb_2F_{11}^-$

**Tab.1.** Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung

Summenformel	c6f6sb3
Farbe	gelb
Molmasse [g / mol]	638.56
Messtemperatur	133(2)

Wellenlängen	71.073
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	P 3221
Gitterkonstanten	a = 905.80(7) pm $\alpha = 90^\circ$ . b = 905.80(7) pm $\beta = 90^\circ$ . c = 2907.9(4) pm $\gamma = 120^\circ$ .
Zellvolumen	2.0662(4) nm <sup>3</sup>
Formeleinheiten	6
Dichte (berechnet)	3.079 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	4.119 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1746
Kristalldimensionen	0.1 x 0.1 x 0.05 mm <sup>3</sup>
Theta- Bereich der Datensammlung	2.10 to 30.54°.
Indexbereich	-12 ≤ h ≤ 12, -12 ≤ k ≤ 12, -33 ≤ l ≤ 41
Anzahl gemessene Reflexe	34136
unabhängige Reflexe	4208 [R(int) = 0.0230]
Vollständigkeit zu theta = 46.52°	30.54° 100.0 %
Methode der Strukturverfeinerung	Vollmatrix-kleinste Fehlerquadrate gegen F <sup>2</sup>
Reflexe / restraints / Parameter	4208 / 0 / 230
Goodness-gegen F <sup>2</sup>	1.114
R mit [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0152, wR2 = 0.0334
R (alle Daten)	R1 = 0.0160, wR2 = 0.0336
Extinktionskoeffizient	-0.016(15)
Restelektronendichte Max./Min.	0.622/ -0.347 e/Å <sup>-3</sup>

**Tab.2.** Atomkoordinaten ( x 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren

(pm<sup>2</sup>x 10<sup>-1</sup>) für C<sub>6</sub>F<sub>6</sub>Sb<sub>2</sub>F<sub>11</sub> U(eq) ist definiert als 1/3 orthogonalisierten U<sub>ij</sub> Tensors

	x	y	z	U(eq)
C(1)	9857(4)	9857(4)	0	25(1)
C(2)	8680(4)	9449(4)	348(1)	28(1)
C(3)	7093(4)	7870(4)	344(1)	29(1)
C(4)	6692(5)	6692(5)	0	30(1)
C(5)	2316(4)	0	1667	24(1)
C(6)	3295(4)	419(3)	1261(1)	24(1)
C(7)	4798(3)	405(3)	1260(1)	25(1)
C(8)	5366(4)	0	1667	24(1)
F(1)	11307(3)	11307(3)	0	32(1)

F(2)	8972(2)	10477(2)	693(1)	34(1)
F(3)	6039(2)	7599(2)	683(1)	35(1)
F(4)	5251(3)	5251(3)	0	36(1)
F(5)	888(3)	0	1667	33(1)
F(6)	2756(2)	834(2)	893(1)	35(1)
F(7)	5748(2)	781(2)	891(1)	33(1)
F(8)	6802(3)	0	1667	35(1)
F(10)	12867(2)	6181(2)	-59(1)	32(1)
F(11)	9432(2)	4704(2)	904(1)	21(1)
F(12)	7383(2)	3534(2)	1632(1)	26(1)
F(13)	6503(2)	4640(2)	908(1)	28(1)
F(14)	9331(2)	7569(2)	961(1)	24(1)
F(15)	10257(2)	6496(2)	1675(1)	23(1)
F(16)	7278(2)	6532(2)	1690(1)	26(1)
F(17)	10058(2)	6389(2)	118(1)	25(1)
F(18)	9750(2)	3377(2)	122(1)	29(1)
F(19)	12164(2)	4370(2)	738(1)	26(1)
F(20)	12445(2)	7394(2)	755(1)	27(1)
Sb(1)	8279(1)	5604(1)	1326(1)	16(1)
Sb(2)	11238(1)	5436(1)	399(1)	17(1)

**Tab.3.** Bindungslängen [pm] und –winkel[°] für C<sub>6</sub>F<sub>6</sub>Sb<sub>2</sub>F<sub>11</sub>

C(1)-F(1)	131.3(5)	F(5)-C(5)-C(6)#2	119.63(17)
C(1)-C(2)#1	138.0(3)	F(5)-C(5)-C(6)	119.63(17)
C(1)-C(2)	138.0(3)	C(6)#2-C(5)-C(6)	120.7(3)
C(2)-F(2)	130.2(3)	F(6)-C(6)-C(7)	121.3(2)
C(2)-C(3)	143.4(4)	F(6)-C(6)-C(5)	119.2(3)
C(3)-F(3)	130.6(3)	C(7)-C(6)-C(5)	119.5(2)
C(3)-C(4)	137.4(4)	F(7)-C(7)-C(6)	121.7(2)
C(4)-F(4)	130.5(5)	F(7)-C(7)-C(8)	118.5(3)
C(4)-C(3)#1	137.4(4)	C(6)-C(7)-C(8)	119.8(3)
C(5)-F(5)	129.4(4)	F(8)-C(8)-C(7)#2	119.71(18)
C(5)-C(6)#2	141.0(3)	F(8)-C(8)-C(7)	119.71(18)
C(5)-C(6)	141.0(3)	C(7)#2-C(8)-C(7)	120.6(4)
C(6)-F(6)	130.6(3)	Sb(1)-F(11)-Sb(2)	142.47(8)
C(6)-C(7)	136.8(4)	F(16)-Sb(1)-F(13)	94.74(7)
C(7)-F(7)	131.2(3)	F(16)-Sb(1)-F(15)	94.28(6)
C(7)-C(8)	140.9(3)	F(13)-Sb(1)-F(15)	170.72(7)

C(8)-F(8)	130.1(5)	F(16)-Sb(1)-F(12)	96.79(7)
C(8)-C(7)#2	140.9(3)	F(13)-Sb(1)-F(12)	90.05(7)
F(10)-Sb(2)	184.58(15)	F(15)-Sb(1)-F(12)	91.02(6)
F(11)-Sb(1)	202.82(14)	F(16)-Sb(1)-F(14)	91.45(7)
F(11)-Sb(2)	204.71(14)	F(13)-Sb(1)-F(14)	89.07(7)
F(12)-Sb(1)	185.54(14)	F(15)-Sb(1)-F(14)	88.55(7)
F(13)-Sb(1)	185.18(14)	F(12)-Sb(1)-F(14)	171.76(7)
F(14)-Sb(1)	187.37(13)	F(16)-Sb(1)-F(11)	176.78(7)
F(15)-Sb(1)	185.54(14)	F(13)-Sb(1)-F(11)	85.01(6)
F(16)-Sb(1)	184.80(14)	F(15)-Sb(1)-F(11)	85.86(6)
F(17)-Sb(2)	186.39(14)	F(12)-Sb(1)-F(11)	86.42(6)
F(18)-Sb(2)	185.14(16)	F(14)-Sb(1)-F(11)	85.33(6)
F(19)-Sb(2)	184.96(14)	F(10)-Sb(2)-F(19)	95.00(7)
F(20)-Sb(2)	186.35(15)	F(10)-Sb(2)-F(18)	95.85(8)
F(1)-C(1)-C(2)#1	121.34(19)	F(19)-Sb(2)-F(18)	89.87(7)
F(1)-C(1)-C(2)	121.34(19)	F(10)-Sb(2)-F(17)	93.10(6)
C(2)#1-C(1)-C(2)	117.3(4)	F(19)-Sb(2)-F(17)	171.88(7)
F(2)-C(2)-C(1)	121.3(3)	F(18)-Sb(2)-F(17)	88.81(7)
F(2)-C(2)-C(3)	117.6(3)	F(10)-Sb(2)-F(20)	94.09(8)
C(1)-C(2)-C(3)	121.1(3)	F(19)-Sb(2)-F(20)	89.81(7)
F(3)-C(3)-C(4)	121.2(3)	F(18)-Sb(2)-F(20)	170.05(7)
F(3)-C(3)-C(2)	117.1(3)	F(17)-Sb(2)-F(20)	90.11(7)
C(4)-C(3)-C(2)	121.7(3)	F(10)-Sb(2)-F(11)	177.62(7)
F(4)-C(4)-C(3)#1	121.40(19)	F(19)-Sb(2)-F(11)	86.87(6)
F(4)-C(4)-C(3)	121.40(19)	F(18)-Sb(2)-F(11)	85.61(6)
C(3)#1-C(4)-C(3)	117.2(4)	F(17)-Sb(2)-F(11)	85.04(6)
		F(20)-Sb(2)-F(11)	84.44(7)

Verwendete Symmetrioperationen zur Generierung äquivalente Atome:

#1 y,x,-z #2 x-y,-y,-z+1/3

**Tab.4.** Anisotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für  $\text{C}_6\text{F}_6 \text{Sb}_2\text{F}_{11}$ . Der anisotrope Temperaturfaktor hat die form:  $-2\pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + 2 h k a^* b^* U_{12}$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	31(2)	31(2)	24(2)	2(1)	-2(1)	24(2)
C(2)	39(1)	35(1)	24(1)	2(1)	0(1)	29(1)
C(3)	34(1)	34(1)	30(1)	8(1)	2(1)	27(1)

## Experimenteller Teil

---

C(4)	30(2)	30(2)	38(2)	4(1)	-4(1)	22(2)
C(5)	24(1)	16(2)	30(2)	-8(1)	-4(1)	8(1)
C(6)	33(1)	15(1)	23(1)	-3(1)	-4(1)	10(1)
C(7)	32(1)	14(1)	23(1)	0(1)	4(1)	8(1)
C(8)	26(1)	14(1)	28(2)	-3(1)	-1(1)	7(1)
F(1)	30(1)	30(1)	39(1)	1(1)	-1(1)	17(1)
F(2)	48(1)	35(1)	28(1)	-1(1)	2(1)	29(1)
F(3)	42(1)	41(1)	35(1)	9(1)	10(1)	29(1)
F(4)	32(1)	32(1)	50(2)	2(1)	-2(1)	21(1)
F(5)	28(1)	30(1)	41(1)	-10(1)	-5(1)	15(1)
F(6)	47(1)	33(1)	26(1)	-1(1)	-9(1)	21(1)
F(7)	40(1)	32(1)	25(1)	2(1)	9(1)	16(1)
F(8)	30(1)	31(1)	43(1)	3(1)	1(1)	15(1)
F(10)	34(1)	46(1)	26(1)	10(1)	12(1)	28(1)
F(11)	22(1)	20(1)	23(1)	2(1)	4(1)	12(1)
F(12)	27(1)	19(1)	25(1)	3(1)	5(1)	7(1)
F(13)	25(1)	38(1)	24(1)	-9(1)	-8(1)	18(1)
F(14)	31(1)	22(1)	21(1)	5(1)	5(1)	16(1)
F(15)	22(1)	21(1)	25(1)	-3(1)	-6(1)	9(1)
F(16)	28(1)	32(1)	22(1)	-3(1)	5(1)	17(1)
F(17)	30(1)	33(1)	23(1)	4(1)	0(1)	23(1)
F(18)	33(1)	28(1)	29(1)	-10(1)	-8(1)	18(1)
F(19)	29(1)	35(1)	24(1)	6(1)	-1(1)	23(1)
F(20)	26(1)	23(1)	28(1)	-4(1)	-2(1)	8(1)
Sb(1)	17(1)	17(1)	15(1)	0(1)	1(1)	8(1)
Sb(2)	19(1)	21(1)	15(1)	0(1)	0(1)	13(1)

---