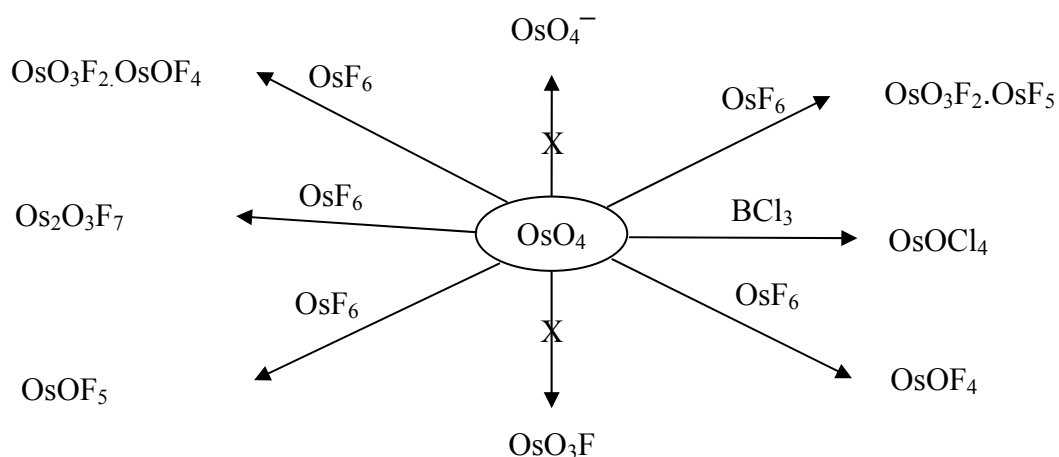


IV. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde versucht, die literaturbekannten Osmium(VI,VII) oxid-, oxidfluorid- und Fluoridverbindungen (Schema), die nicht vollständig charakterisiert sind, noch einmal in Substanz darzustellen und zu untersuchen. Dabei waren die Strukturen und die Stabilität des Oxidationszustands des Osmiums(VII) von besonderem Interesse. Des Weiteren gelang es das Radikalkation $C_6F_6^{+\bullet}$ zu isolieren und durch Kristallstrukturanalyse und ESR-spektroskopisch zu charakterisieren. Ergänzend zu der elementaranalytische Untersuchung von Osmium(VI)- und Ruthenium(V,VI)-oxidhalogenid-Verbindungen wurden die Strukturen mittels Röntgenstrukturanalyse Verfahren geklärt. Außerdem werden die Strukturen von MoO_2F_2 , CrF_5 und CrF_5SbF_5 vorgestellt.

Es sind fünf Osmium(VII) Verbindungen OsO_4^- , OsO_3F , OsO_2F_3 , $OsOF_5$, OsF_7 , zwei Osmiumoxidtetrahalogenide $OsOF_4$, $OsOCl_4$ und zwei Ruthenium(V,VI)-oxidtri- und tetrafluoride $RuOF_4$, $RuOF_3$ in der Literatur, die nicht vollständig charakterisiert sind. Für die Synthesen der Osmiumverbindungen wurde zumeist OsO_4 als precursor verwendet (Schema)



Die Synthese von OsO_4^- als Tetraphenylphosphoniumtetraoxosmat gelingt wie in der Literatur beschrieben. Wegen der Fehlordnung des Anions im Kristall konnte die Struktur leider nicht genau charakterisiert werden.

OsO₃F

Die Verbindung besitzt die höchste Zahl an Sauerstoffatomen in der Osmiumoxidfluorid Reihe. Es gibt nur einen Bericht über die mögliche Existenz der Verbindung. Die farblosen Kristalle wurden bei der Reaktion von OsF₆ mit Glas erhalten. Als später OsO₄ kristallographisch untersucht wurde, wurde festgestellt, dass die kristallographischen Daten von OsO₄ mit dem von OsO₃F übereinstimmen. Es ist nicht gelungen die Verbindung auch mit anderen Methoden herzustellen. Wir haben entweder OsO₄, OsOF₅ oder OsOF₄, je nach den Reaktionsbedingungen, erhalten

OsO₂F₃

Es wurden zwei grüne Modifikationen erhalten, die eine ist ein fluorverbrücktes Polymer aus der Sublimation, die andere ist ein fluorverbrücktes Tetramer kristallisiert aus HF. Die polymere Modifikation bildet eine Zickzackkette und besteht aus OsO₃F₂ und OsOF₄-Einheiten. Die tetramere Modifikation enthält achtgliedrige-Ringe und besteht ebenfalls aus OsO₃F₂- und OsOF₄ Einheiten. In den beiden Modifikationen sind zwei unterschiedliche Osmiumatome. Eines besitzt die Oxidationsstufe VI das andere die Oxidationsstufe VIII. Die Verbindung kann entweder als OsO₃F₂·OsOF₄, oder da die Fluorbrücken asymmetrisch sind, als OsO₃F⁺·OsOF₅⁻ beschrieben werden.

Os₂O₃F₇

Die neue Osmiumverbindung Os₂O₃F₇ ist grün. und besitzt eine ähnliche Struktur wie das tetramere OsO₃F₂. Die Verbindung enthält ebenfalls zwei unterschiedliche Osmiumatome mit den Oxidationsstufen V und VIII. Die Verbindung kann als OsO₃F₂·OsF₅ oder, da die Fluorbrücken asymmetrisch sind, als OsO₃F⁺OsF₆⁻ beschrieben werden.

OsOF₅

OsOF₅ liegt, im Gegensatz zu den oben genannten Verbindungen, in allen Aggregatzuständen monomolekular vor. Im Gegensatz zu den Berichten in der Literatur, bei der ein Problem der Fehlordnung von Sauerstoff- und Fluoratomen auftritt, konnte das einzige bisher bekannte Osmium(VII)oxyfluorid mit höherer Genauigkeit bestimmt werden.

OsF₇

Es wurde versucht die Verbindung aus OsF₆ und elementarem Fluor unter hohen Druck (400bar) und hohen Temperaturen (600 °C) zu synthetisieren. Es gelang nicht, OsF₇ zu synthetisieren. Die Versuche führten immer zu den bekannten und gut charakterisierten OsF₆

OsOF₄

Mehrere Wege wurden in der Literatur zur Herstellung von OsOF₄ vorgestellt. Die physikalischen Eigenschaften der Verbindung sind in Literatur unterschiedlich angegeben. Wir fanden, dass nur die Reaktion von OsO₄ mit OsF₆ im Verhältnis 1:3 bei 180 °C zu reinem OsOF₄ in guter Ausbeute führt. Die gewonnene dunkelblaue Verbindung kommt in zwei Modifikationen vor. Eine enthält einen durch Sublimation blattförmigepolymer, die andere ist ein helixförmiges Polymer kristallisiert aus HF.

OsOCl₄

OsOCl₄ liegt im Festkörper als monomer vor. Das Molekül ist quadratisch pyramidal aufgebaut mit dem Sauerstoff in apikaler Position.

RuOF₄

RuOF₄ kommt in zwei Modifikationen vor. Einmal als Dimer mit einem Inversionszentrum und zweites als Helix und ähnelt in der Struktur der OsOF₄-Helix

MoO₂F₂

Nach der Kristallstrukturbestimmung von CrO₂F₂ ist die Bestimmung der Kristallstrukturen von MoO₂F₂ und WO₂F₂ eine Notwendigkeit geworden. Es ist gelungen MoO₂F₂, durch die Pyrolyse von Na₂MoO₂F₄ zu erhalten. Die Verbindung liegt im Festkörper als cyclisches Trimer vor. Die Molybdänatome ergänzen die oktaedrische Koordinationsphäre durch die Kontakte zu den unteren und oberen Trimeren mit einem Abstand von 195.2 pm. Es ist leider bisher nicht gelungen, WO₂F₂ zu synthetisieren.

CrF₅ und CrF₄SbF₆

Mit Chrompentafluorid sollte, da es zu den starken Oxidationsreagenzien gehalten wird, versucht werden Cl₂ zu Cl₂⁺ zu oxidieren. Aber die Oxidationskraft des CrF₅ reichte nicht, um das Chlor zu oxidieren. Durch die Zugabe von Antimonpentafluorid wurde die Oxidationskraft des CrF₅ erhöht. Die Mischung oxidierte das Chlor zu dem bekannten Kation Cl₃⁺ als Cl₃⁺CrF₄SbF₆⁻. Für die beiden Verbindungen CrF₅ und CrF₄SbF₆ konnte die Kristallstruktur aufgeklärt und erstmals schlüssig interpretiert werden. Sie treten im Festkörper als Zickzackkettenpolymere auf. Die Kette des CrF₅ besteht aus CrF₆ Einheiten (Eckenverknüpfte Oktaeder). CrF₅SbF₅ besteht aus CrF₆ und SbF₆ (alternierenden Eckenverknüpfte Oktaedern aus CrF₆ und SbF₆).

Cl₃⁺·OsF₆As₂F₁₁⁻

Es wurde versucht, das Chlor mit OsF₆ zu oxidieren, aber die Oxidationskraft des OsF₆ ist nicht stark genug. Durch Zugabe von AsF₅ wurde die Oxidationskraft des OsF₆ gesteigert. Erhalten wurde das bekannte Kation Cl₃⁺OsF₆As₂F₁₁⁻.

Die zwei Kristallstrukturen des Hexafluorobenzol-Radikalkation

Erstmals konnte die Struktur des Radikalkations C₆F₆^{•+} schlüssig aufgeklärt werden. Die Kristallstrukturuntersuchungen ergaben, dass das Radikalkation C₆F₆^{•+} im Kristall in zwei unterschiedlich verzerrten Ringen vorkommt. Ein Ring ist elongiert, der andere ist gestaucht. Beide Ringe haben die gleiche Symmetrie D_{2h}. In Lösung von SO₂ClF zeigt das ESR-Spektrum ein symmetrisches Septett. Die Kenntnis der Struktur war essentiell für die Interpretation der literaturbekannten *Jahn-Teller* Verzerrung für C₆F₆^{•+}.