

III EXPERIMENTELLER TEIL

4 ALLGEMEINE EXPERIMENTELLE BEDINGUNGEN

Die Reaktionen wurden unter vollständigem Luft- und Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt. Als Schutzgas diente Argon, das über Phosphorpentoxid getrocknet wurde. Alle Arbeiten wurden mittels Schlenktechnik oder im Vakuum (Glas- bzw. Metall-Hochvakuumapparatur der Firma HOOKE) durchgeführt. Die verwendeten Chemikalien, sofern sie bei Raumtemperatur stabil sind, wurden in einem Handschuhkasten der Firma Braun, Typ MB 150 B/G mit automatischer Trocknungseinrichtung, mit H₂O- und O₂-Gehalt unterhalb 1 ppm gehandhabt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet.

Die Arbeit mit F₂ und fluorhaltigen Reagenzien wurde in PFA (Polyperfluorethen-perfluorvinylether Copolymerisat)-Schläuchen, mit einem Innendurchmesser von 8 und 12 mm (Wandstärke 1.5 mm), die vor dem Einsatz mit F₂ passiviert wurden, durchgeführt. Für NMR-Spektren wurden PFA-Schläuche von 4 mm Durchmesser verwendet.

Die Arbeit mit verflüssigten Gasen erfolgte unter den erforderlichen Schutzmaßnahmen. Besondere Sicherheitsmaßnahmen wurden für die Synthesen mit ClF₃, AsF₅ und BCl₃ getroffen. Alle Arbeiten mit ⁹⁹Tc und ^{99m}Tc fanden in einem Labor für radioaktive Isotope statt. Die Sicherheitsmaßnahmen entsprachen den Richtlinien der Strahlenschutzverordnung 2001.

4.1 ARBEITSMETHODEN UND CHARAKTERISIERUNG DER VERBINDUNGEN

Die Einzelkristall-Strukturanalyse erfolgte unter Stickstoffkühlung an einem Bruker Smart CCD 1000 TU Diffraktometer, mit MoK α = 0.71073 Å, Graphitmonochromator, Scanbreite 0 – 3 ° in ω und Messzeit 20 s pro Schicht. Die Montierung der Kristalle an einem Glasfaden erfolgte unter Schutzgas (N₂) und Kühlung in einer speziellen Apparatur^[95]. Lösen und Verfeinerung der Kristalldaten erfolgte mittels von SHELX-Programmen^[96]. Zur Visualisierung der Kristallstrukturen wurde das Programm ORTEP-3 (Version 1.076) verwendet.

NMR-Spektren wurden mit einem 400 MHz Multikern-Spektrometer, JEOL NMR-LA 400 (¹H bei 399.65 MHz, ¹³C bei 100.4 MHz, ¹⁹F bei 376.00 MHz) durchgeführt. Die chemischen Verschiebungen beziehen sich auf TMS (¹H) bzw. auf CFCl₃ (¹⁹F) als externer Standard, wobei negative Werte niederfrequenter Verschiebung (Hochfeldverschiebung) entsprechen.

Raman-Spektren wurden mit einem Bruker RFS 100 FT-Raman-Spektrometer durchgeführt. Die Anregung erfolgte mit einem Nd-YAG-Laser der Wellenlänge 1064 nm und Leistungen von 5 – 550 mW. Die Raman-Messungen wurden je nach Substanzeigenschaften in abgeschmolzenen Glasampullen bzw. in PFA-Röhrchen durchgeführt.

Massenspektren wurden mit einem Varian MAT 711-Massenspektrometer durchgeführt.

Die Elementaranalysen von C und H wurden im mikroanalytischen Laboratorium des Instituts durchgeführt. Die Chlorid-Bestimmung erfolgte in eigenständiger Arbeit nach der Methode nach Fajans.

4. 2 VERWENDETE REAGENZIEN

Re A. Fa. C. Stark Co.

Re₂O₇ Fa. A. C. Stark Co.

ReO₃ Fa. Merck

ReCl₅ präpariert nach Lit. [97]

ReF₇ präpariert nach Lit. [13]

NH₄ReO₄ präpariert nach Lit. [98]

KReO₄ präpariert nach Lit. [99]

Tc hergestellt von Dr. A. Hagenbach, stand zur Verfügung

KTcO₄ hergestellt durch Umsalzen von NH₄TcO₄ mittels KCl von Prof. Dr. U. Abram

NH₄TcO₄ Fa. Oakridge NEI Laboratories

HF Fa. Bayer AG Leverkusen, getrocknet mit BiF₅

F₂ Fa. Solvay

AsF₅ hergestellt durch Elementfluorierung von As

SbF₅ Fa. Aldrich

BiF₅ hergestellt von T. Drews, stand zur Verfügung

XeF₂ präpariert nach Lit. [100]

HSO₃F Fa. Bayer

Cl₂ Fa. Linde; gereinigt durch Tieftemperaturdestillation

GaCl₃ präpariert nach Lit. [101]

BCl₃ stand zur Verfügung

SbCl₅ gereinigt durch fraktionierte Destillation

NOCl stand zur Verfügung, gereinigt durch fraktionierte Destillation

AlCl₃ gereinigt durch Vakuumsublimation

(C₂H₅)₄PCl gereinigt durch Umkristallisieren aus CH₂Cl₂

(C₂H₅)₄NCl gereinigt durch Umkristallisieren aus CH₂Cl₂

Cl₂O präpariert nach Lit. [102]

4.3 MODIFIZIERTE PRÄPARATIONSVERFAHREN

I. ReCl_5

Synthese gemäß Literatur [98]

10 g (53.7 mmol) Re-Metall werden in einem Porzellanschiffchen in einem Glasrohr unter Vakuum 12 h lang bei Raumtemperatur vorgetrocknet. Die Reaktionsapparatur wird mit Chlorgas überflutet und schnell auf 500 °C erhitzt. Oberhalb 400 °C entweicht ReCl_5 im Chlorgasstrom in der Form von dunkelbraunen Dämpfen. Gegen Ende der Chlorierung wird die Temperatur auf 550 °C erhöht. Dabei sublimiert das Rohprodukt im Gasstrom heraus und kann in Glasampullen bei Raumtemperatur abgefangen werden. Anschließend werden die gebildeten Nebenprodukte ReOCl_4 und ReO_3Cl im Hochvakuum (10^{-5} bar) 12 h lang in eine auf -196 °C gekühlte Vorlage überkondensiert. ReCl_5 als schwarzer, mikrokristalliner Feststoff kann im Handschuhkasten gehandhabt werden.

Raman-Spektrum: ν [cm^{-1}] = 798 (w), 404 (st), 361 (m), 269 (vw), 200 (w), 171 (m), 139 (w)

II. IF_5

10 g von einem aus I_2 / IF_3 / IF_5 bestehenden Gemisch werden in einem Kelf- bzw. Teflon - Topf unter Kühlung auf -78 °C unter geringen F_2 -Überdruck (500 – 1000 mbar) gestellt. Das Erwärmen auf Raumtemperatur erfolgt sehr langsam, zeitweise unter spontanem Entzünden des Reaktionsgemisches. Unter Gewährleistung des Überdrucks an Fluor wird die Reaktionsmischung ca. 24 h lang geschüttelt. Der Endpunkt der Fluorierung ist an der vollständigen Entfärbung der Reaktionsmischung zu erkennen. Das Produkt ist längere Zeit unter einer Schutzatmosphäre und einer Kühlung auf -30 °C haltbar.

III. ReF₇

Synthese gemäß Literatur [13]

10 g (53.7 mmol) Re-Metall werden in einem Monel-Autoklav mit 6 l (270 mmol) F₂ durch Erwärmen mit Bunsenbrennerflamme vorfluoriert. Anschließend werden 3.6 l (120 mmol) elementares Fluor in den Autoklav kondensiert. Nach 24 h Reaktionsdauer der Hochdruckreaktion (200 bar) bei 400 °C wird das überschüssige Fluor bei -78 °C im Hochvakuum entfernt und das flüchtige, gelbe Produkt in einen Stahlzylinder kondensiert. Die Ausbeute ist quantitativ in Bezug zum eingesetzten metallischen Rhenium.

IV. ReF₆

Zu 0.5 g (2.7 mmol) in einem Monel-Autoklav vorgelegten trockenen Re-Metall werden 7 g (16.7 mmol) ReF₇ kondensiert. Die vollständige Synproportionierung erfolgt nach 12 h bei 250 °C. Das leichtflüchtige, gelbe ReF₆ wird an einer Metall-Vakuumpapparat in einen auf -196 °C gekühlten Stahlzylinder überführt. Unter absolutem Feuchtigkeitsschluss kann die Verbindung bei Raumtemperatur aufbewahrt werden.

Raman-Spektrum: ν [cm⁻¹] = 754 (st), 732 (w), 587(m), 384 (w), 245(m)

V. XeF₂

Synthese gemäß Literatur [101]

Ein spezieller Behälter aus Pyrex-Glas, mit einem Volumen von 3 l, wird mit Xe- und anschließend mit F₂-Gas im Stoffmengenverhältnis 1:2 gefüllt. Das Gasgemisch wird mit UV-Licht (Hochdruck-Quecksilber-Lampe) bestrahlt. Nach einer Woche Bestrahlungsdauer wird das Gefäß durch kurzes Evakuieren an einer Metall-Vakuumpapparat von den Resten der Gase befreit und in den Handschuhkasten befördert. Die groben, farblosen Kristalle von XeF₂ können manuell herausgelöst und im Handschuhkasten bei Raumtemperatur aufbewahrt werden.

5 SYNTHESEVORSCHRIFTEN UND KRISTALLSTRUKTURDATEN

5.1 FLUOROTRIOXORHENIUM, ReO_3F

5.1.1 Synthese und spektroskopische Daten von ReO_3F

I. In einem Quarzrohr mit 12 mm Außendurchmesser wird 1 g (4.3 mmol) ReO_3 platziert und mit trockenem Argongas überflutet. Bei 90 °C wird das Inertgas durch ein F_2/Ar -Gasgemisch im Verhältnis 1:7 verdrängt. Die Reaktionstemperatur wird langsam auf 150 °C erhöht. Nach 30 Minuten setzt sich langsam ein gelbes, glasiges Sublimat in den kälteren Teilen des Quarzrohres ab. Nach 6 stündiger Fluorierung wird das Quarzrohr 3 Stunden lang an einer Metall-Vakuumapparatur evakuiert. Im Handschuhkasten wird das Rohprodukt manuell. Durch Sublimation im Hochvakuum, bei 140 °C, werden bis zu 200 g (18 %) von reinen ReO_3F erhalten.

II. Synthese gemäß Literatur [24]

In ein 8 mm PFA-Röhrchen werden 600 mg (2.2 mmol) ReO_3Cl und 1 g (50 mmol) HF bei -196 °C kondensiert. Die Probe wird langsam auf 0 °C gebracht, wobei eine intensive Gasentwicklung (HCl) stattfindet. Beim weiteren Erwärmen auf Raumtemperatur fällt aus der gelben Lösung ein zartgelber Niederschlag aus, der bei 30 °C wieder vollständig aufgelöst werden kann. Die Reaktionslösung wird erneut auf 0 °C gekühlt und das HF im Hochvakuum entfernt. Der verbliebene Rückstand wird einer Sublimation bei 140 °C unterzogen. Das bei 0 °C gelb gefärbte Sublimat unterliegt innerhalb kurzer Zeit einer Zersetzung unter Blaufärbung.

III. Synthese gemäß Literatur [14]

In einer Quarzampulle mit 7 mm Außendurchmesser werden im Handschuhkasten 300 mg (0.6 mmol) Re_2O_7 vorgelegt. Dazu werden an einer Metall-Vakuumapparatur 65 mg (0.2 mmol) ReF_7 kondensiert. Die geschlossene Ampulle wird 20 h lang auf 150 °C erwärmt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur erstarrt das Reaktionsgemisch zu einem hellgrün gefärbten Feststoff. Das Rohprodukt wird im Handschuhkasten in ein 8 mm PFA-Röhrchen umgefüllt und im Ölpumpenvakuum bei 100 – 140 °C einer Sublimation unterzogen. Man erhält 50 mg (35 %) von reinem, gelben ReO_3F .

IV. Synthese gemäß Literatur [27]

In einen 8 mm PFA-Röhrchen wird 1 g (3.5 mmol) KReO_4 vorgelegt. 4.5 g (20.3 mmol) IF_5 werden dazupipettiert. Die Suspension wird unter Argon-Schutzatmosphäre auf 96 °C gebracht und 6 h lang bei dieser Temperatur gehalten. Unter andauerndem Schütteln löst sich der Feststoff in siedendem IF_5 vollständig auf. Die kolloidale, leichtgelb gefärbte Lösung wird auf Raumtemperatur gebracht. Sämtliche bei 25 °C flüchtigen Nebenprodukte und das überschüssige IF_5 werden im Hochvakuum (10^{-3} bar) 12 h lang abgezogen. Der gelbe Rückstand wird anschließend unter Hochvakuum bei 140 °C einer Sublimation unterzogen. Das reine Produkt scheidet sich in Form von einem glasartigen, gelben Film in einer auf 0 °C gekühlten PFA-Vorlage ab. Nach zwei Tagen Sublimation sind 350 mg (40 %) der reinen Substanz erhältlich. Eine Erhöhung der Ausbeute wird bei länger andauerndem Isolierungsprozess nicht beobachtet, die Substanz unterliegt eher einer Hydrolyse.

Zwecks Kristallisation werden im Handschuhkasten etwa 20 mg amorphes ReO_3F in ein 4 mm Quarzröhrchen eingeschlossen. Die Probe wird auf 140 °C erwärmt und anschließend in Schritten von 0.1 °C pro Minute auf 60 °C abgekühlt. Die zartgelb gefärbten, nadelförmigen Kristalle wachsen auf Tröpfchen einer braunen, glasartigen Substanz.

Schmp.: 120 °C

Raman-Spektrum (amorph, 25 °C): ν [cm^{-1}] = 1002 (st), 977 (m), 918 (w), 823 (w), 661 (w),
596 (vw), 395 (m), 350 (vw), 320 (vw),
277 (vw)

Raman-Spektrum (kristallin, -100 °C): ν [cm^{-1}] = 1008 (st), 984 (m), 810(vw), 790 (vw),
608(vw), 594(vw), 393(w), 377(vw),
327(vw), 275(vw), 233(w), 210(w),
180(w), 169(w), 144(vw)

IR-Spektrum (fest, AgCl): ν [cm^{-1}] = 1009, 980, 807, 789, 592, 418

MS (70 eV, EI): m/z = 252/254 ($^{185/187}\text{ReO}_3\text{F}$ 100 %), 236/238 (ReO_2F 40 %),
233/235 (ReO_3 30 %), 220/222 (ReOF 10 %), 217/219 (ReO_2 25 %),
201/203(ReO 15 %), 185/187 (Re 15 %)

5. 1. 2 Kristall- und Strukturdaten von ReO_3F Tabelle 1. Kristall- und Strukturdaten von ReO_3F .

Bezeichnung	reo3f	
Summenformel	F O3 Re	
Farbe und Kristallform	zartgelbe Nadeln	
Formelgewicht, g mol^{-1}	379.80	
Temperatur, K	173(2)	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2/c	
Gitterkonstanten	a = 670.9(2) pm	$\alpha = 90^\circ$
	b = 596.6(2) pm	$\beta = 90.057(7)^\circ$
	c = 1030.6 (4) pm	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen, 10^6 pm^3	417.5(3)	
Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	Z = 4	
Dichte (berechnet), mg m^{-3}	6.042	
Linearer Absorptionskoeffizient, mm^{-1}	43.471	
F(000)	648	
Kristallgröße, mm^3	0.2 x 0.05 x 0.05	
Messbereich	$3.00^\circ < \theta < 30.60^\circ$	
Bereich des Indizes	$-9 \leq h \leq 9, -8 \leq k \leq 8, -14 \leq l \leq 14$	
Anzahl der gemessenen Reflexe	8195	
symmetrieunabhängige Reflexe	8195 [R(int) = 0.0000]	
Vollständigkeit zu $2\theta = 60.94^\circ$	92.2 %	
Methode der Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate F^2	
Reflexe / restrains / Parameter	8195 / 0 / 41	
Goodness-of-fit gegen F^2	1.092	
Entgeltiger Fehler R [$I > 2 \text{ sigma}(I)$]	R1 = 0.0495, wR2 = 0.1206	
R (alle Daten)	R1 = 0.0621, wR2 = 0.1242	
max. / min. Restelektronendichte, $\text{e} \cdot \text{Å}^{-3}$	3.081 und -3.499	

Tabelle 2. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für ReO_3F .
 U (eq) ist definiert als $\frac{1}{3}$ des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

Atom	x	y	z	U(eq)
Re(1)	0	10501(1)	2500(0)	7(1)
Re(2)	3344(1)	7185(1)	1372(1)	7(1)
O(1)	-1491(13)	12287(10)	1641(6)	7(2)
O(2)	1682(11)	9631(11)	1106(6)	13(1)
O(3)	1925(11)	5043(12)	918(6)	17(2)
F(1)	-1671(14)	7648(6)	1888(6)	10(1)
O(4)	4846(18)	7571(7)	90(8)	10(2)

O(5)	5000(0)	5490(20)	2500(0)	4(2)
F(2)	5000(0)	9535(17)	2500(0)	5(2)

Tabelle 3. Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von ReO₃F.

Re(1)-O(1)#1	171.5(8)	O(1)#1-Re(1)-O(1)	103.2(5)
Re(1)-O(1)#1	171.5(8)	O(1)#1-Re(1)-O(2)#1	97.7(3)
Re(1)-O(1)	171.5(8)	O(1)-Re(1)-O(2)#1	101.8(3)
Re(1)-O(2)#1	190.8(7)	O(1)#1-Re(1)-O(2)	101.8(3)
Re(1)-O(2)	190.8(7)	O(1)-Re(1)-O(2)	97.7(3)
Re(1)-F(1)	214.0(6)	O(2)#1-Re(1)-O(2)	148.4(4)
Re(1)-F(1)#1	214.0(6)	O(1)#1-Re(1)-F(1)	163.4(3)
Re(1)-Re(2)#1	322.94(8)	O(1)-Re(1)-F(1)	91.7(3)
Re(1)-Re(2)	322.94(8)	O(2)#1-Re(1)-F(1)	71.8(3)
		O(2)-Re(1)-F(1)	83.1(3)
		O(1)#1-Re(1)-F(1)#1	91.7(3)
		O(1)-Re(1)-F(1)#1	163.4(3)
		O(2)#1-Re(1)-F(1)#1	83.1(3)
		O(2)-Re(1)-F(1)#1	71.8(3)
		F(1)-Re(1)-F(1)#1	74.6(4)
		O(1)#1-Re(1)-Re(2)#1	127.6(2)
		O(1)-Re(1)-Re(2)#1	98.7(3)
		O(2)#1-Re(1)-Re(2)#1	30.8(2)
		O(2)-Re(1)-Re(2)#1	121.7(2)
		F(1)-Re(1)-Re(2)#1	41.08(19)
		F(1)#1-Re(1)-Re(2)#1	77.2(2)
		O(1)#1-Re(1)-Re(2)	98.7(3)
		O(1)-Re(1)-Re(2)	127.6(2)
		O(2)#1-Re(1)-Re(2)	121.7(2)
		O(2)-Re(1)-Re(2)	30.75(19)
		F(1)-Re(1)-Re(2)	77.2(2)
		F(1)#1-Re(1)-Re(2)	41.08(19)
		Re(2)#1-Re(1)-Re(2)	104.4(3)
Re(2)-O(3)	166.7(7)	O(3)-Re(2)-O(4)	103.6(3)
Re(2)-O(4)	168.5(9)	O(3)-Re(2)-O(2)	102.1(4)
Re(2)-O(2)	186.5(7)	O(4)-Re(2)-O(2)	98.3(3)
Re(2)-O(5)	190.7(7)	O(3)-Re(2)-O(5)	96.0(4)
Re(2)-F(2)	214.0(7)	O(4)-Re(2)-O(5)	101.1(3)
Re(2)-F(1)#1	214.2(7)	O(2)-Re(2)-O(5)	149.4(3)
Re(2)-Re(2)#2	323.4(11)	O(3)-Re(2)-F(2)	163.3(2)
F(2)-Re(2)#2	214.0(7)	O(4)-Re(2)-F(2)	91.0(3)
F(1)-Re(2)#1	214.2(7)	O(2)-Re(2)-F(2)	83.4(3)
O(5)-Re(2)#2	190.7(6)	O(5)-Re(2)-F(2)	73.0(5)
		O(3)-Re(2)-F(1)#1	91.5(3)
		O(4)-Re(2)-F(1)#1	163.8(2)
		O(2)-Re(2)-F(1)#1	72.6(3)
		O(5)-Re(2)-F(1)#1	82.6(2)

F(2)-Re(2)-F(1)#1	74.9(2)
O(3)-Re(2)-Re(1)	99.5(3)
O(4)-Re(2)-Re(1)	128.7(2)
O(2)-Re(2)-Re(1)	31.5(2)
O(5)-Re(2)-Re(1)	121.3(15)
F(2)-Re(2)-Re(1)	76.82(13)
F(1)#1-Re(2)-Re(1)	41.04(16)
O(3)-Re(2)-Re(2)#2	127.1(2)
O(4)-Re(2)-Re(2)#2	98.2(4)
O(2)-Re(2)-Re(2)#2	121.7(2)
O(5)-Re(2)-Re(2)#2	32.0(3)
F(2)-Re(2)-Re(2)#2	40.9(2)
F(1)#1-Re(2)-Re(2)#2	76.5(2)
Re(1)-Re(2)-Re(2)#2	103.3(2)
Re(2)-O(2)-Re(1)	117.7(3)
Re(2)-F(2)-Re(2)#2	98.1(4)
Re(1)-F(1)-Re(2)#1	97.9(2)
Re(2)#2-O(5)-Re(2)	116.0(6)

Verwendete Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome:

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

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

Tabelle 4. Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für ReO_3F . Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$.

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Re(1)	5(1)	12(1)	4(1)	0	0(1)	0
Re(2)	5(1)	11(1)	5(1)	-1(1)	0(1)	0(1)

5. 1. 3 $\text{ReO}_3\text{F} \cdot 2\text{L}$

5. 1. 3. 1 Kristall- und Strukturdaten von $[\text{ReO}_3\text{F} \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{O}]$

50 – 100 mg (0.2 – 0.4 mmol) amorphes ReO_3F werden im Handschuhkasten in einem 8 mm PFA-Röhrchen vorgelegt. An einer Glas-Vakuumapparatur wird 1 ml absolutes $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ dazukondensiert. Die Suspension wird vorsichtig auf $-15\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt, wobei sich eine leichtgelb gefärbte Lösung bildet. Oberhalb $-15\text{ }^\circ\text{C}$ erfolgt unter dunkelbrauner Färbung der Lösung die Zersetzung von ReO_3F . Die Kristalle entstehen beim langsamen Abkühlen der Lösung auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$.

Tabelle 1. Kristall- und Strukturdaten von $[\text{ReO}_3\text{F} \cdot 2 (\text{CH}_3)_2\text{O}]$.

Bezeichnung	reo3fmet	
Farbe	farblos	
Formel	C4 H12 F O5 Re	
Formelgewicht, g mol ⁻¹	345.34	
Temperatur, K	203(2)	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P-1	
Gitterkonstanten	a = 618.7(8) pm	$\alpha = 78.79(3)^\circ$
	b = 662.5(11) pm	$\beta = 81.90(4)^\circ$
	c = 1237.9(20) pm	$\gamma = 64.08(3)^\circ$
Zellvolumen, 10 ⁶ pm ³	446.8(12)	
Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	Z = 2	
Dichte (berechnet), mg m ⁻³	2.567	
Linearer Absorptionskoeffizient, mm ⁻¹	13.595	
F(000)	320	
Kristallgröße, mm ³	0.1 x 0.08 x 0.05	
Messbereich	1.68° < θ < 30.08°	
Bereich des Indizes	-8 ≤ h ≤ 7, -9 ≤ k ≤ 9, -15 ≤ l ≤ 17	
Anzahl der gemessenen Reflexe	2733	
symmetrieunabhängige Reflexe	2192 [R(int) = 0.0252]	
Vollständigkeit zu $2\theta = 60.16^\circ$	83.3 %	
Methode der Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate F ²	
Reflexe / restrains / Parameter	2192 / 0 / 105	
Goodness-of-fit gegen F ²	1.078	
Entgeltiger Fehler R [I > 2 sigma (I)]	R1 = 0.0697, wR2 = 0.1820	
R (alle Daten)	R1 = 0.0842, wR2 = 0.1890	
max. / min. Restelektronendichte, e.A ⁻³	4.699 und -3.334	

Tabelle 2. Atomkoordinaten (x 10⁴) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren (pm² x 10⁻¹) für $[\text{ReO}_3\text{F} \cdot 2 (\text{CH}_3)_2\text{O}]$.

U (eq) ist definiert als 1/3 des orthogonalisierten Uij Tensors.

Atom	x	y	z	U(eq)
Re	3493(1)	3994(1)	2725(1)	29(1)
F	6461(17)	2525(18)	3325(9)	41(2)
O(1)	3690(20)	2073(18)	1984(9)	30(2)
O(2)	1350(20)	6460(20)	1938(10)	33(2)
O(3)	1730(20)	3680(20)	3860(10)	35(3)
O(4)	3754(19)	6740(20)	3439(11)	37(3)
O(5)	5960(20)	4910(20)	1333(10)	39(3)
C(1)	5870(40)	6780(30)	3726(15)	41(5)
C(2)	1540(30)	8540(30)	3816(17)	40(4)
C(4)	5700(50)	7140(40)	903(16)	53(6)

C(3)	8200(40)	3230(40)	1014(18)	49(5)
------	----------	----------	----------	-------

Tabelle 3. Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von [ReO₃F · 2 (CH₃)₂O].

Re-O(1)	166.3(11)	O(1)-Re-O(3)	104.5(6)
Re-O(3)	169.3(12)	O(1)-Re-O(2)	98.0(5)
Re-O(2)	179.7(12)	O(1)-Re-O(2)	98.0(5)
Re-F	184.7(9)	O(3)-Re-O(2)	100.3(6)
Re-O(4)	224.7(12)	O(1)-Re-F	99.9(5)
Re-O(5)	230.9(12)	O(3)-Re-F	99.4(6)
		O(2)-Re-F	149.1(5)
		O(1)-Re-O(4)	167.9(5)
		O(3)-Re-O(4)	87.5(5)
		O(2)-Re-O(4)	79.9(5)
		F-Re-O(4)	77.3(5)
		O(1)-Re-O(5)	86.1(5)
		O(3)-Re-O(5)	169.4(5)
		O(2)-Re-O(5)	78.4(5)
		F-Re-O(5)	77.9(5)
		O(4)-Re-O(5)	81.9(5)
O(4)-C(1)	141.8(17)	C(1)-O(4)-C(2)	113.8(14)
O(4)-C(2)	146.0(2)	C(1)-O(4)-Re	127.0(12)
O(5)-C(3)	141.0(2)	C(2)-O(4)-Re	118.5(9)
O(5)-C(4)	141.0(2)	C(3)-O(5)-C(4)	112.9(17)
		C(3)-O(5)-Re	120.5(12)
		C(4)-O(5)-Re	125.2(13)

Tabelle 4. Anisotrope Temperaturfaktoren (pm² x 10⁻¹) für [ReO₃F · 2 (CH₃)₂O]. Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$.

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Re	36(1)	34(1)	25(1)	-5(1)	2(1)	-24(1)
F	26(4)	40(5)	45(6)	-11(5)	-11(4)	1(4)
O(1)	44(6)	24(5)	25(5)	7(4)	-1(5)	-23(5)
O(2)	26(5)	46(7)	35(6)	4(5)	-13(4)	-23(5)
O(3)	31(5)	45(7)	31(6)	-12(5)	11(5)	-18(5)
O(4)	19(5)	53(7)	48(7)	-25(6)	5(5)	-20(5)
O(5)	38(6)	47(7)	34(6)	-1(5)	10(5)	-26(6)
C(1)	56(11)	52(10)	35(8)	19(8)	-27(8)	-45(9)
C(2)	37(8)	30(8)	55(11)	-18(8)	10(8)	-15(7)
C(4)	93(17)	62(13)	34(9)	2(9)	-6(9)	-63(13)
C(3)	37(9)	69(14)	43(11)	-21(10)	6(8)	-20(9)

Tabelle 5. Torsionswinkel [°] für $[\text{ReO}_3\text{F} \cdot 2 (\text{CH}_3)_2\text{O}]$.

O(1)-Re-O(4)-C(1)	-59.0(3)
O(3)-Re-O(4)-C(1)	119.2(14)
O(2)-Re-O(4)-C(1)	-139.9(14)
F-Re-O(4)-C(1)	19.0(13)
O(5)-Re-O(4)-C(1)	-60.3(13)
O(1)-Re-O(4)-C(2)	131.0(2)
O(3)-Re-O(4)-C(2)	-50.6(13)
O(2)-Re-O(4)-C(2)	50.3(13)
F-Re-O(4)-C(2)	-150.8(13)
O(5)-Re-O(4)-C(2)	129.9(13)
O(1)-Re-O(5)-C(3)	-55.5(13)
O(3)-Re-O(5)-C(3)	122.0(3)
O(2)-Re-O(5)-C(3)	-154.5(14)
F-Re-O(5)-C(3)	45.5(13)
O(4)-Re-O(5)-C(3)	124.1(13)
O(1)-Re-O(5)-C(4)	139.4(14)
O(3)-Re-O(5)-C(4)	-43.0(3)
O(2)-Re-O(5)-C(4)	40.4(14)
F-Re-O(5)-C(4)	-119.5(14)
O(4)-Re-O(5)-C(4)	-40.9(14)

5. 1. 3. 2 Kristall- und Strukturdaten von $[\text{ReO}_3\text{F} \cdot 2 (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}]$

50 – 100 mg (0.2 – 0.4 mmol) ReO_3F werden mit 1 ml $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ bei -196 °C versetzt und langsam bis auf höchstens -20 °C erwärmt. Bei -20 °C unterliegt die Substanz partiell einer Zersetzung. Geringe Mengen der solvatisierten Substanz können durch Abkühlen der hellbraun gefärbten Lösung auf -78 °C gewonnen werden.

Tabelle 1. Kristall- und Strukturdaten von $[\text{ReO}_3\text{F} \cdot 2 (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}]$.

Bezeichnung	reeth	
Farbe	zartgelb	
Formel	$\text{C}_8 \text{H}_{20} \text{F O}_5 \text{Re}$	
Formelgewicht, g mol^{-1}	401.44	
Temperatur, K	173(2)	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$\text{P}2_1/\text{n}$	
Gitterkonstanten	$a = 823.4(2)\text{ pm}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 1237.3(4)\text{ pm}$	$\beta = 101.343(7)^\circ$
	$c = 1281.3(4)\text{ pm}$	$\gamma = 90^\circ$

Zellvolumen, 10^6 m^3	1279.9(6)
Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	$Z = 4$
Dichte (berechnet), mg m^{-3}	2.083
Linearer Absorptionskoeffizient, mm^{-1}	9.506
F(000)	768
Kristallgröße, mm^3	$0.1 \times 0.1 \times 0.01$
Messbereich	$2.31^\circ < \theta < 30.53^\circ$
Bereich des Indizes	$-11 \leq h \leq 11, -17 \leq k \leq 17, -18 \leq l \leq 18$
Anzahl der gemessenen Reflexe	15519
symmetrieunabhängige Reflexe	3900 [R(int) = 0.0352]
Vollständigkeit zu $2\theta = 61.6^\circ$	99.4 %
Methode der Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate F^2
Reflexe / restrains / Parameter	3900 / 0 / 197
Goodness-of-fit gegen F^2	1.023
Endgültiger Fehler R [$I > 2 \text{ sigma}(I)$]	$R1 = 0.0247, wR2 = 0.0521$
R (alle Daten)	$R1 = 0.0384, wR2 = 0.0586$
max. / min. Restelektronendichte, $\text{e} \cdot \text{A}^{-3}$	2.264 und -1.601

Tabelle 2. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $[\text{ReO}_3\text{F} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}]$.
U (eq) ist definiert als $\frac{1}{3}$ des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

Atom	x	y	z	U(eq)
Re	212(1)	7215(1)	2115(1)	24(1)
O(1)	2221(4)	6972(2)	2024(2)	32(1)
O(2)	-723(4)	5987(2)	1883(2)	33(1)
F	480(3)	7207(2)	3590(2)	32(1)
O(3)	-534(3)	7882(2)	885(2)	20(1)
O(4)	-2236(3)	7942(2)	2378(2)	23(1)
O(5)	1026(3)	8940(2)	2619(2)	24(1)
C(1)	-3713(5)	7896(4)	1536(4)	31(1)
C(2)	-4086(6)	8972(4)	992(4)	37(1)
C(3)	-2553(5)	8334(3)	3388(3)	26(1)
C(4)	-3232(7)	7450(4)	3996(4)	38(1)
C(5)	557(5)	9884(3)	1955(3)	23(1)
C(6)	1628(6)	10049(4)	1145(4)	31(1)
C(7)	2483(5)	9105(4)	3453(4)	33(1)
C(8)	2072(7)	9675(4)	4399(4)	43(1)

Tabelle 3. Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$] von $[\text{ReO}_3\text{F} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}]$.

Re-O(2)	170.3(3)	O(2)-Re-O(1)	103.98(14)
Re-O(1)	170.8(3)	O(2)-Re-O(3)	101.18(13)

Re-O(3)	177.9(2)	O(1)-Re-O(3)	101.02(13)
Re-F	185.8(2)	O(2)-Re-F	97.57(13)
Re-O(4)	229.1(3)	O(1)-Re-F	98.36(13)
Re-O(5)	229.2(3)	O(3)-Re-F	148.77(11)
		O(2)-Re-O(4)	89.73(12)
		O(1)-Re-O(4)	166.15(12)
		O(3)-Re-O(4)	77.75(10)
		F-Re-O(4)	77.60(10)
		O(2)-Re-O(5)	167.81(12)
		O(1)-Re-O(5)	87.10(12)
		O(3)-Re-O(5)	81.29(10)
		F-Re-O(5)	75.47(10)
		O(4)-Re-O(5)	79.07(9)
O(4)-C(3)	145.3(4)	C(3)-O(4)-C(1)	113.7(3)
O(4)-C(1)	145.9(5)	C(3)-O(4)-Re	125.4(2)
O(5)-C(5)	145.1(4)	C(1)-O(4)-Re	120.4(2)
O(5)-C(7)	145.6(5)	C(5)-O(5)-C(7)	113.8(3)
C(1)-C(2)	150.6(7)	C(5)-O(5)-Re	123.7(2)
C(1)-H(1A)	97.0(6)	C(7)-O(5)-Re	119.4(2)
C(1)-H(1B)	100.0(5)	O(4)-C(1)-C(2)	111.9(3)
C(2)-H(2A)	102.0(5)	O(4)-C(1)-H(1A)	105.0(3)
C(2)-H(2B)	92.0(5)	C(2)-C(1)-H(1A)	113(3)
C(2)-H(2C)	96.0(5)	C(2)-C(1)-H(1A)	113(3)
C(3)-C(4)	151.3(6)	O(4)-C(1)-H(1B)	103(3)
C(3)-H(3A)	93.0(5)	C(2)-C(1)-H(1B)	113(3)
C(3)-H(3B)	90.0(5)	H(1A)-C(1)-H(1B)	110(4)
C(4)-H(4A)	95.0(6)	C(1)-C(2)-H(2A)	109(3)
C(4)-H(4B)	96.0(5)	C(1)-C(2)-H(2B)	113(3)
C(4)-H(4C)	97.0(5)	H(2A)-C(2)-H(2B)	110(4)
C(5)-C(6)	150.3(6)	C(1)-C(2)-H(2C)	110(3)
C(5)-H(5A)	99.0(5)	H(2A)-C(2)-H(2C)	109(4)
C(5)-H(5B)	91.0(5)	H(2B)-C(2)-H(2C)	106(4)
C(6)-H(6A)	94.0(5)	O(4)-C(3)-C(4)	111.5(3)
C(6)-H(6B)	99.0(5)	O(4)-C(3)-H(3A)	109(3)
C(6)-H(6C)	98.0(5)	C(4)-C(3)-H(3A)	113(3)
C(7)-C(8)	149.7(7)	O(4)-C(3)-H(3B)	109(3)
C(7)-H(7A)	97.0(5)	C(4)-C(3)-H(3B)	108(3)
C(7)-H(7B)	88.0(5)	H(3A)-C(3)-H(3B)	106(4)
C(8)-H(8A)	99.0(5)	C(3)-C(4)-H(4A)	112(3)
C(8)-H(8B)	97.0(5)	C(3)-C(4)-H(4B)	111(3)
C(8)-H(8C)	93.0(5)	C(3)-C(4)-H(4B)	111(3)
		H(4A)-C(4)-H(4B)	103(4)
		C(3)-C(4)-H(4C)	112(3)
		H(4A)-C(4)-H(4C)	107(4)
		H(4B)-C(4)-H(4C)	112(4)
		O(5)-C(5)-C(6)	112.9(3)
		O(5)-C(5)-H(5A)	107(3)
		C(6)-C(5)-H(5A)	111(3)
		O(5)-C(5)-H(5B)	104(3)
		C(6)-C(5)-H(5B)	111(3)
		H(5A)-C(5)-H(5B)	111(4)

C(5)-C(6)-H(6A)	109(3)
C(5)-C(6)-H(6B)	107(3)
H(6A)-C(6)-H(6B)	106(4)
C(5)-C(6)-H(6C)	113(3)
H(6A)-C(6)-H(6C)	107(4)
H(6B)-C(6)-H(6C)	114(4)
O(5)-C(7)-C(8)	112(4)
O(5)-C(7)-H(7A)	107(3)
C(8)-C(7)-H(7A)	112(3)
O(5)-C(7)-H(7B)	104(3)
C(8)-C(7)-H(7B)	112(3)
H(7A)-C(7)-H(7B)	110(4)
C(7)-C(8)-H(8A)	114(3)
C(7)-C(8)-H(8B)	110(3)
H(8A)-C(8)-H(8B)	106(4)
C(7)-C(8)-H(8C)	110(3)
H(8A)-C(8)-H(8C)	107(4)
H(8B)-C(8)-H(8C)	109(4)

Tabelle 4. Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $[\text{ReO}_3\text{F} \cdot 2 (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}]$. Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U11 + \dots + 2 h k a^* b^* U12]$.

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Re	24(1)	16(1)	35(1)	-1(1)	11(1)	2(1)
O(1)	28(1)	29(1)	41(2)	2(1)	12(1)	9(1)
O(2)	42(2)	17(1)	43(2)	-1(1)	15(1)	0(1)
F	35(1)	33(1)	27(1)	9(1)	5(1)	3(1)
O(3)	23(1)	22(1)	16(1)	2(1)	6(1)	2(1)
O(4)	21(1)	29(1)	20(1)	-2(1)	6(1)	1(1)
O(5)	23(1)	20(1)	26(1)	2(1)	0(1)	-2(1)
C(1)	21(2)	39(2)	32(2)	-9(2)	2(2)	-4(2)
C(2)	30(2)	49(3)	28(2)	2(2)	-1(2)	11(2)
C(3)	29(2)	26(2)	25(2)	-5(2)	11(2)	1(2)
C(4)	43(3)	40(2)	39(3)	5(2)	25(2)	-1(2)
C(5)	25(2)	18(2)	25(2)	2(1)	4(1)	2(1)
C(6)	36(2)	30(2)	30(2)	0(2)	13(2)	-6(2)
C(7)	25(2)	38(2)	32(2)	0(2)	-4(2)	-6(2)
C(8)	60(3)	41(3)	24(2)	-3(2)	-3(2)	-8(2)

Tabelle 5. Torsionswinkel $[\text{°}]$ für $[\text{ReO}_3\text{F} \cdot 2 (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}]$.

O(2)-Re-O(4)-C(3)	111.7(3)
O(1)-Re-O(4)-C(3)	-60.4(6)

O(3)-Re-O(4)-C(3)	-146.8(3)
F-Re-O(4)-C(3)	13.9(3)
O(5)-Re-O(4)-C(3)	-63.4(3)
O(2)-Re-O(4)-C(1)	-59.1(3)
O(1)-Re-O(4)-C(1)	128.8(5)
O(3)-Re-O(4)-C(1)	42.4(3)
F-Re-O(4)-C(1)	-156.9(3)
O(5)-Re-O(4)-C(1)	125.8(3)
O(2)-Re-O(5)-C(5)	-94.7(6)
O(1)-Re-O(5)-C(5)	109.6(3)
O(3)-Re-O(5)-C(5)	8.0(3)
F-Re-O(5)-C(5)	-150.9(3)
O(4)-Re-O(5)-C(5)	-71.1(3)
O(2)-Re-O(5)-C(7)	106.6(6)
O(1)-Re-O(5)-C(7)	-49.1(3)
O(3)-Re-O(5)-C(7)	-150.7(3)
F-Re-O(5)-C(7)	50.3(3)
O(4)-Re-O(5)-C(7)	130.2(3)
C(3)-O(4)-C(1)-C(2)	84.0(4)
Re-O(4)-C(1)-C(2)	-104.2(3)
C(1)-O(4)-C(3)-C(4)	81.0(4)
Re-O(4)-C(3)-C(4)	-90.4(4)
C(7)-O(5)-C(5)-C(6)	77.7(4)
Re-O(5)-C(5)-C(6)	-82.1(4)
C(5)-O(5)-C(7)-C(8)	81.0(4)
Re-O(5)-C(7)-C(8)	-118.2(4)

5. 1. 3. 3 Kristall- und Strukturdaten von [ReO₃F · 2 THF]

50 – 100 mg (0.2 – 0.4 mmol) ReO₃F werden mit 1 ml THF versetzt. Die vollständige Auflösung der Substanz erfolgt durch Erwärmen auf 60 °C. Die Kristallisation erfolgt durch Abkühlen der farblosen Lösung auf 0 °C.

Tabelle 1. Kristall- und Strukturdaten von [ReO₃F · 2 THF].

Bezeichnung	reo3fthf	
Farbe	farblos	
Formel	C8 H16 F O5 Re	
Formelgewicht, g mol ⁻¹	397.41	
Temperatur, K	173(2)	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /n	
Gitterkonstanten	a = 631.92(13) pm	α = 90°
	b = 1115.4(2) pm	β = 94.460(5)°
	c = 9446.0(5) pm	γ = 90°

Zellvolumen, 10 ⁶ pm ³	1115.0(4)
Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	Z = 4
Dichte (berechnet), mg m ⁻³	2.367
Linearer Absorptionskoeffizient, mm ⁻¹	10.911
F(000)	752
Kristallgröße, mm ³	0.1 x 0.1 x 0.1
Messbereich	2.23° < θ < 30.52°
Bereich des Indizes	-8 ≤ h ≤ 9, -15 ≤ k ≤ 15, -19 ≤ l ≤ 22
Anzahl der gemessenen Reflexe	13609
symmetrieunabhängige Reflexe	3383 [R(int) = 0.0183]
Vollständigkeit zu 2θ = 61.04°	99.6%
Methode der Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate F ²
Reflexe / restrains / Parameter	3383 / 0 / 184
Goodness-of-fit gegen F ²	1.060
Entgeltiger Fehler R [I > 2 sigma (I)]	R1 = 0.0153, wR2 = 0.0288
R (alle Daten)	R1 = 0.0207, wR2 = 0.0300
Extinktionskoeffizient	0.00038(6)
max. / min. Restelektronendichte, e.A ⁻³	0.740 und -0.726

Tabelle 2. Atomkoordinaten (x 10⁴) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren (pm² x 10⁻¹) für [ReO₃F · 2 THF].
U (eq) ist definiert als 1/3 des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

Atom	x	y	z	U(eq)
Re(1)	681(1)	6644(1)	3314(1)	24(1)
O(11)	3134(9)	6461(5)	2838(3)	23(1)
F(1)	3099(8)	6295(4)	2766(3)	25(1)
O(21)	-1686(9)	6096(5)	3732(4)	22(1)
F(2)	-1894(8)	6058(4)	3612(3)	27(1)
O(1)	1723(3)	7278(2)	4229(1)	36(1)
O(2)	-275(3)	7836(1)	2733(1)	34(1)
O(3)	1606(2)	4817(1)	3795(1)	27(1)
C(1)	152(4)	3855(2)	3996(2)	29(1)
C(2)	1550(4)	2750(2)	4095(2)	30(1)
C(3)	3696(4)	3254(2)	4400(2)	31(1)
C(4)	3791(4)	4416(2)	3918(2)	27(1)
O(4)	-495(2)	5470(1)	2206(1)	27(1)
C(5)	759(4)	4770(2)	1658(2)	32(1)
C(6)	-833(4)	4081(2)	1098(2)	35(1)
C(7)	-2712(4)	4929(3)	1003(2)	34(1)
C(8)	-2684(4)	5534(2)	1857(2)	32(1)

Tabelle 3. Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von [ReO₃F · 2 THF].

Re(1)-O(2)	170.09(16)	O(2)-Re(1)-O(1)	103.58(9)
Re(1)-O(1)	170.19(17)	O(2)-Re(1)-O(11)	98.27(19)
Re(1)-O(11)	178.7(6)	O(1)-Re(1)-O(11)	96.71(19)
Re(1)-O(21)	179.1(6)	O(2)-Re(1)-O(21)	101.30(19)
Re(1)-F(2)	184.9(5)	O(1)-Re(1)-O(21)	95.98(19)
Re(1)-F(1)	185.7(5)	O(11)-Re(1)-O(21)	153.40(2)
Re(1)-O(3)	223.80(15)	O(2)-Re(1)-F(2)	97.61(16)
Re(1)-O(4)	227.07(16)	O(1)-Re(1)-F(2)	102.63(16)
		O(11)-Re(1)-F(2)	151.30(2)
		O(21)-Re(1)-F(2)	6.90(3)
		O(2)-Re(1)-F(1)	100.41(16)
		O(1)-Re(1)-F(1)	102.05(16)
		O(11)-Re(1)-F(1)	6.50(3)
		O(21)-Re(1)-F(1)	147.50(2)
		F(2)-Re(1)-F(1)	144.90(2)
		O(2)-Re(1)-O(3)	165.60(7)
		O(1)-Re(1)-O(3)	90.82(7)
		O(11)-Re(1)-O(3)	80.09(18)
		O(21)-Re(1)-O(3)	76.48(18)
		F(2)-Re(1)-O(3)	78.60(15)
		F(1)-Re(1)-O(3)	76.48(15)
		O(2)-Re(1)-O(4)	87.17(7)
		O(1)-Re(1)-O(4)	169.25(7)
		O(11)-Re(1)-O(4)	81.36(18)
		O(21)-Re(1)-O(4)	81.83(18)
		F(2)-Re(1)-O(4)	75.67(15)
		F(1)-Re(1)-O(4)	75.43(15)
		O(3)-Re(1)-O(4)	78.44(6)
O(3)-C(4)	145.0(3)	C(4)-O(3)-C(1)	110.60(17)
O(3)-C(1)	146.3(3)	C(4)-O(3)-Re(1)	123.20(12)
C(1)-C(2)	151.8(3)	C(1)-O(3)-Re(1)	126.17(14)
C(1)-H(1A)	93.0(3)	O(3)-C(1)-C(2)	104.37(19)
C(1)-H(1B)	100.0(3)	O(3)-C(1)-H(1A)	109.30(19)
C(2)-C(3)	151.3(4)	C(2)-C(1)-H(1A)	112.50(19)
C(2)-H(2A)	94.0(3)	O(3)-C(1)-H(1B)	108.30(17)
C(2)-H(2B)	92.0(3)	C(2)-C(1)-H(1B)	112.20(17)
C(3)-C(4)	150.8(3)	H(1A)-C(1)-H(1B)	110.00(2)
C(3)-H(3A)	96.0(3)	C(3)-C(2)-C(1)	103.34(19)
C(3)-H(3B)	95.0(3)	C(3)-C(2)-H(2A)	112.40(18)
C(4)-H(4A)	96.0(3)	C(1)-C(2)-H(2A)	111.20(18)
C(4)-H(4B)	96.0(3)	C(3)-C(2)-H(2B)	110.40(19)
O(4)-C(5)	144.9(3)	C(1)-C(2)-H(2B)	109.10(18)
O(4)-C(8)	145.1(3)	H(2A)-C(2)-H(2B)	110.00(3)
C(5)-C(6)	150.1(4)	C(4)-C(3)-C(2)	103.13(19)
C(5)-H(5A)	93.0(3)	C(4)-C(3)-H(3A)	111.30(18)
C(5)-H(5B)	104.0(3)	C(2)-C(3)-H(3A)	114.00(18)
C(6)-C(7)	151.7(4)	C(4)-C(3)-H(3B)	109.30(17)
C(6)-H(6A)	95.0(3)	C(2)-C(3)-H(3B)	109.80(18)

C(6)-H(6B)	89.0(3)	H(3A)-C(3)-H(3B)	109.00(2)
C(7)-C(8)	151.3(4)	O(3)-C(4)-C(3)	104.98(19)
C(7)-H(7A)	89.0(3)	O(3)-C(4)-H(4A)	107.00(17)
C(7)-H(7B)	97.0(3)	C(3)-C(4)-H(4A)	115.30(17)
C(8)-H(8A)	90.0(3)	C(3)-C(4)-H(4A)	115.30(17)
C(8)-H(8B)	98.0(3)	O(3)-C(4)-H(4B)	106.00(17)
		C(3)-C(4)-H(4B)	112.70(17)
		H(4A)-C(4)-H(4B)	110.00(2)
		C(5)-O(4)-C(8)	110.33(17)
		C(5)-O(4)-Re(1)	127.88(14)
		C(8)-O(4)-Re(1)	120.76(13)
		O(4)-C(5)-C(6)	105.00(2)
		O(4)-C(5)-H(5A)	107.90(18)
		C(6)-C(5)-H(5A)	112.20(18)
		O(4)-C(5)-H(5B)	109.60(16)
		C(6)-C(5)-H(5B)	109.80(16)
		H(5A)-C(5)-H(5B)	112.00(2)
		C(5)-C(6)-C(7)	102.90(2)
		C(5)-C(6)-H(6A)	109.50(19)
		C(7)-C(6)-H(6A)	109.50(18)
		C(5)-C(6)-H(6B)	107.00(2)
		C(7)-C(6)-H(6B)	113.30(19)
		H(6A)-C(6)-H(6B)	114.00(3)
		C(8)-C(7)-C(6)	103.60(2)
		C(8)-C(7)-H(7A)	108.90(19)
		C(6)-C(7)-H(7A)	111.80(19)
		C(8)-C(7)-H(7B)	111.50(17)
		C(6)-C(7)-H(7B)	111.40(17)
		H(7A)-C(7)-H(7B)	109.00(2)
		O(4)-C(8)-C(7)	105.29(19)
		O(4)-C(8)-H(8A)	105.20(19)
		C(7)-C(8)-H(8A)	114.40(19)
		O(4)-C(8)-H(8B)	105.50(16)
		C(7)-C(8)-H(8B)	113.20(17)
		H(8A)-C(8)-H(8B)	112.00(3)

Tabelle 4. Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $[\text{ReO}_3\text{F} \cdot 2 \text{THF}]$. Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U11 + \dots + 2 h k a^* b^* U12]$.

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Re(1)	32(1)	19(1)	22(1)	0(1)	3(1)	1(1)
O(1)	44(1)	36(1)	28(1)	-5(1)	5(1)	-10(1)
O(2)	43(1)	24(1)	37(1)	6(1)	9(1)	5(1)
O(3)	22(1)	22(1)	38(1)	9(1)	6(1)	-2(1)
C(1)	28(1)	24(1)	36(1)	6(1)	7(1)	-6(1)
C(2)	39(2)	22(1)	29(1)	0(1)	4(1)	-3(1)

C(3)	37(1)	27(1)	29(1)	4(1)	-3(1)	3(1)
C(4)	26(1)	27(1)	27(1)	3(1)	0(1)	1(1)
O(4)	20(1)	34(1)	28(1)	-9(1)	1(1)	7(1)
C(5)	27(1)	33(1)	36(1)	-12(1)	6(1)	5(1)
C(6)	34(1)	36(1)	36(1)	-13(1)	7(1)	-2(1)
C(7)	30(1)	43(1)	30(1)	-1(1)	-2(1)	-3(1)
C(8)	22(1)	35(1)	37(1)	-6(1)	-1(1)	5(1)

Tabelle 5. Torsionswinkel [°] für [ReO₃F · 2 THF].

O(2)-Re(1)-O(3)-C(4)	112.0(3)
O(1)-Re(1)-O(3)-C(4)	-69.25(17)
O(11)-Re(1)-O(3)-C(4)	27.4(2)
O(21)-Re(1)-O(3)-C(4)	-165.2(2)
F(2)-Re(1)-O(3)-C(4)	-172.0(2)
F(1)-Re(1)-O(3)-C(4)	32.9(2)
O(4)-Re(1)-O(3)-C(4)	110.5(17)
O(2)-Re(1)-O(3)-C(1)	-65.5(4)
O(1)-Re(1)-O(3)-C(1)	113.19(18)
O(11)-Re(1)-O(3)-C(1)	-150.1(3)
O(21)-Re(1)-O(3)-C(1)	17.2(2)
F(2)-Re(1)-O(3)-C(1)	10.5(2)
F(1)-Re(1)-O(3)-C(1)	-144.6(2)
O(4)-Re(1)-O(3)-C(1)	-67.02(18)
C(4)-O(3)-C(1)-C(2)	-10.4(3)
Re(1)-O(3)-C(1)-C(2)	167.41(14)
O(3)-C(1)-C(2)-C(3)	29.3(2)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-36.9(2)
C(1)-O(3)-C(4)-C(3)	-12.8(3)
Re(1)-O(3)-C(4)-C(3)	169.26(14)
C(2)-C(3)-C(4)-O(3)	30.8(2)
O(2)-Re(1)-O(4)-C(5)	113.46(19)
O(1)-Re(1)-O(4)-C(5)	-65.8(5)
O(11)-Re(1)-O(4)-C(5)	14.6(3)
O(21)-Re(1)-O(4)-C(5)	-144.7(3)
F(2)-Re(1)-O(4)-C(5)	-148.0(2)
F(1)-Re(1)-O(4)-C(5)	11.9(2)
O(3)-Re(1)-O(4)-C(5)	-66.92(19)
O(2)-Re(1)-O(4)-C(8)	-53.77(18)
O(1)-Re(1)-O(4)-C(8)	127.0(4)
O(11)-Re(1)-O(4)-C(8)	-152.6(2)
O(21)-Re(1)-O(4)-C(8)	48.1(2)
F(2)-Re(1)-O(4)-C(8)	44.8(2)
F(1)-Re(1)-O(4)-C(8)	-155.3(2)
O(3)-Re(1)-O(4)-C(8)	125.86(18)
C(8)-O(4)-C(5)-C(6)	-17.2(3)
Re(1)-O(4)-C(5)-C(6)	174.46(16)
O(4)-C(5)-C(6)-C(7)	32.5(3)

C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-35.5(3)
C(5)-O(4)-C(8)-C(7)	-5.4(3)
Re(1)-O(4)-C(8)-C(7)	163.89(16)
C(6)-C(7)-C(8)-O(4)	25.5(3)

5. 2 TRIFLUORODIOXORHENIUM, ReO_2F_3

5. 2. 1 Synthese und spektroskopische Daten

165 mg (1 mmol) XeF_2 werden in einem 8 mm PFA-Röhrchen in dem Handschuhkasten vorgelegt und mit 2 ml absolutem CFCl_3 versetzt. 300 mg (1.3 mmol) frisch hergestelltes ReO_3Cl werden bei $-196\text{ }^\circ\text{C}$ dazukondensiert. Infolge eines langsamen Erwärmens auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ entsteht unter einer sehr intensiven Gasentwicklung (Cl_2) eine klare, gelb gefärbte Lösung. Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemperatur gebracht, wobei sich nach 30 Minuten ein zartgelb gefärbter Feststoff abscheidet. Sämtliche flüchtigen Komponenten werden anschließend bei Raumtemperatur im Hochvakuum entfernt. Die Ausbeute ist quantitativ in Bezug zum eingesetzten ReO_3Cl .

In Abhängigkeit von den Kristallisationsbedingungen können vier unterschiedliche Strukturmodifikationen von ReO_2F_3 erhalten werden:

- Modifikationen I und II entstehen infolge des langsamen Abkühlens einer $90\text{ }^\circ\text{C}$ warmen HF-Lösung auf $0\text{ }^\circ\text{C}$.
- Modifikationen III und IV entstehen beim Abkühlen einer CFCl_3 - bzw. SO_2FCl -Lösung auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$.

Schmp.: $65\text{ }^\circ\text{C}$

Raman-Spektrum (kristallin; $-100\text{ }^\circ\text{C}$): $\nu\text{ [cm}^{-1}\text{]} = 1025\text{ (st), } 995\text{ (m), } 699\text{ (m), } 678\text{ (m), } 411\text{ (vw), } 348\text{ (vw), } 321\text{ (vw), } 271\text{ (vw), } 254\text{ (vw), } 233\text{ (vw), } 159\text{ (vw), } 135\text{ (vw), } 119\text{ (vw)}$

^{19}F NMR (in CH_3CN): $\delta\text{ [ppm]} = -24.85\text{ (d), } -31.6\text{ (t)}$

5. 2. 1. 1 Kristall- und Strukturdaten von $[\text{ReO}_2\text{F}_3]_\infty$ Tabelle 1. Kristall- und Strukturdaten von $\text{ReO}_2\text{F}_3 - \text{I}$.

Bezeichnung	reo2f32	
Farbe	farblos	
Formel	F12 O8 Re4	
Formelgewicht, g mol^{-1}	1100.80	
Temperatur, K	173(2)	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$	
Gitterkonstanten	$a = 1539.7(3) \text{ pm}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 999.6(3) \text{ pm}$	$\beta = 95.252(14)^\circ$
	$c = 924.43(17) \text{ pm}$	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen, 10^6 pm^3	1416.8(5)	
Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	$Z = 4$	
Dichte (berechnet), mg m^{-3}	5.161	
Linearer Absorptionskoeffizient, mm^{-1}	34.239	
F(000)	1888	
Kristallgröße, mm^3	0.1 x 0.02 x 0.02	
Messbereich	$1.33^\circ < \theta < 30.66^\circ$	
Vermessener hkl-Bereich	$-19 \leq h \leq 22, -14 \leq k \leq 14, -13 \leq l \leq 12$	
Anzahl der gemessenen Reflexe	15791	
symmetrieunabhängige Reflexe	4315 [R(int) = 0.0508]	
Vollständigkeit zu $2\theta = 61.32^\circ$	98.2 %	
Methode der Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate F^2	
Reflexe / restrains / Parameter	4315 / 0 / 218	
Goodness-of-fit gegen F^2	1.192	
Entgültiger Fehler R [$I > 2 \text{ sigma}(I)$]	$R1 = 0.0403, wR2 = 0.1115$	
R (alle Daten)	$R1 = 0.0455, wR2 = 0.1134$	
Extinktionskoeffizient	0.00213(10)	
max. / min. Restelektronendichte, $\text{e} \cdot \text{Å}^{-3}$	3.867 und -3.430	

Tabelle 2. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $\text{ReO}_2\text{F}_3 - \text{I}$.
 $U(\text{eq})$ ist definiert als $\frac{1}{3}$ des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

Atom	x	y	z	U(eq)
Re(1)	4563(1)	3369(1)	3018(1)	11(1)
O(11)	5102(6)	3164(11)	1539(10)	28(2)
O(12)	5372(6)	3779(10)	4268(10)	23(2)
F(11)	4136(5)	5054(7)	2621(9)	26(2)
F(12)	4478(6)	1603(7)	3500(10)	26(2)
F(13)	3378(4)	2923(7)	1845(7)	16(1)

Re(2)	2487(1)	1823(1)	447(1)	8(1)
O(21)	1697(5)	2333(8)	1445(10)	17(2)
O(22)	1940(6)	905(8)	-851(9)	17(2)
F(21)	2592(5)	3352(6)	-641(7)	15(1)
F(22)	2924(4)	444(6)	1605(7)	16(1)
F(23)	3678(5)	3530(7)	4583(8)	18(1)
Re(3)	7441(1)	3229(1)	-508(1)	9(1)
O(31)	6833(6)	2612(9)	-1943(9)	18(2)
O(32)	6704(5)	4019(8)	399(9)	16(2)
F(31)	7522(5)	1676(6)	558(8)	22(2)
F(32)	7886(5)	4686(7)	-1379(8)	19(1)
F(33)	8553(5)	2400(7)	-1310(8)	21(1)
Re(4)	9534(1)	1640(1)	-2469(1)	12(1)
O(41)	10159(6)	911(10)	-3625(11)	29(2)
O(42)	10270(6)	2137(11)	-1129(11)	29(2)
F(42)	9151(5)	98(8)	-1654(9)	26(2)
F(43)	8432(4)	1256(7)	-3876(7)	17(1)
F(41)	9390(6)	3273(7)	-3355(10)	28(2)

Tabelle 3. Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von $\text{ReO}_2\text{F}_3 - \text{I}$.

Re(1)-O(12)	167.0(8)	O(12)-Re(1)-O(11)	101.6(5)
Re(1)-O(11)	167.6(9)	O(12)-Re(1)-F(12)	97.7(4)
Re(1)-F(12)	182.8(8)	O(11)-Re(1)-F(12)	97.6(5)
Re(1)-F(11)	183.3(7)	O(12)-Re(1)-F(11)	98.3(4)
Re(1)-F(23)	208.2(7)	O(11)-Re(1)-F(11)	98.3(5)
Re(1)-F(13)	208.3(6)	F(12)-Re(1)-F(11)	154.6(4)
F(13)-Re(2)	210.7(6)	O(12)-Re(1)-F(23)	89.7(4)
Re(2)-O(21)	167.1(8)	O(11)-Re(1)-F(23)	168.7(4)
Re(2)-O(22)	167.5(8)	F(12)-Re(1)-F(23)	80.7(3)
Re(2)-F(22)	183.5(6)	F(11)-Re(1)-F(23)	79.8(3)
Re(2)-F(21)	1.84.5(6)	O(12)-Re(1)-F(13)	167.0(4)
Re(2)-F(23)#1	209.6(7)	O(11)-Re(1)-F(13)	91.4(4)
F(23)-Re(2)#2	209.6(7)	F(12)-Re(1)-F(13)	80.9(3)
Re(3)-O(31)	167.0(8)	F(11)-Re(1)-F(13)	79.1(3)
Re(3)-O(32)	167.0(8)	F(23)-Re(1)-F(13)	77.3(3)
Re(3)-F(32)	182.8(7)	Re(1)-F(13)-Re(2)	157.1(4)
Re(3)-F(31)	183.6(6)	O(21)-Re(2)-O(22)	102.6(4)
Re(3)-F(33)	209.7(7)	O(21)-Re(2)-F(22)	98.9(4)
Re(3)-F(43)#2	210.9(6)	O(22)-Re(2)-F(22)	98.1(3)
F(33)-Re(4)	207.5(7)	O(21)-Re(2)-F(21)	98.7(4)
Re(4)-O(41)	167.0(9)	O(22)-Re(2)-F(21)	97.3(4)
Re(4)-O(42)	167.6(9)	F(22)-Re(2)-F(21)	153.5(3)
Re(4)-F(41)	183.0(8)	O(21)-Re(2)-F(23)#1	165.3(3)
Re(4)-F(42)	183.6(8)	O(22)-Re(2)-F(23)#1	92.0(4)
Re(4)-F(43)	207.7(6)	F(22)-Re(2)-F(23)#1	79.0(3)
F(43)-Re(3)#1	210.9(6)	F(21)-Re(2)-F(23)#1	79.0(3)
		O(21)-Re(2)-F(13)	88.2(3)

O(22)-Re(2)-F(13)	169.1(4)
F(22)-Re(2)-F(13)	81.4(3)
F(21)-Re(2)-F(13)	79.5(3)
F(23)#1-Re(2)-F(13)	77.2(3)
Re(1)-F(23)-Re(2)#2	154.5(4)
O(31)-Re(3)-O(32)	102.5(4)
O(31)-Re(3)-F(32)	98.6(4)
O(32)-Re(3)-F(32)	98.2(4)
O(31)-Re(3)-F(31)	96.9(4)
O(32)-Re(3)-F(31)	98.4(4)
F(32)-Re(3)-F(31)	154.2(4)
O(31)-Re(3)-F(33)	89.4(4)
O(32)-Re(3)-F(33)	168.1(4)
F(32)-Re(3)-F(33)	79.0(3)
F(31)-Re(3)-F(33)	80.7(3)
O(31)-Re(3)-F(43)#2	167.1(4)
O(32)-Re(3)-F(43)#2	90.3(4)
F(32)-Re(3)-F(43)#2	81.1(3)
F(31)-Re(3)-F(43)#2	79.2(3)
F(33)-Re(3)-F(43)#2	77.8(3)
Re(4)-F(33)-Re(3)	169.7(4)
O(41)-Re(4)-O(42)	102.2(5)
O(41)-Re(4)-F(41)	99.0(5)
O(42)-Re(4)-F(41)	96.4(5)
O(41)-Re(4)-F(42)	97.0(5)
O(42)-Re(4)-F(42)	99.6(5)
F(41)-Re(4)-F(42)	154.4(4)
O(41)-Re(4)-F(33)	168.5(4)
O(42)-Re(4)-F(33)	89.1(4)
F(41)-Re(4)-F(33)	80.8(4)
F(42)-Re(4)-F(33)	79.6(3)
O(41)-Re(4)-F(43)	90.2(4)
O(42)-Re(4)-F(43)	167.4(4)
F(41)-Re(4)-F(43)	80.0(3)
F(42)-Re(4)-F(43)	80.1(3)
F(33)-Re(4)-F(43)	78.4(3)
Re(4)-F(43)-Re(3)#1	154.0(4)

Verwendete Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome:

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

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

Tabelle 4. Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $\text{ReO}_2\text{F}_3 - \text{I}$. Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$.

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Re(1)	8(1)	15(1)	11(1)	-2(1)	1(1)	-2(1)
O(11)	17(4)	53(7)	15(4)	-10(4)	9(3)	-10(4)

O(12)	19(4)	28(5)	20(4)	-3(4)	-5(3)	-2(3)
F(11)	26(4)	15(3)	34(4)	12(3)	-8(3)	-4(3)
F(12)	27(4)	16(3)	35(5)	-1(3)	-5(3)	6(3)
F(13)	10(3)	19(3)	17(3)	-4(3)	-3(2)	-5(2)
Re(2)	8(1)	5(1)	10(1)	-1(1)	0(1)	0(1)
O(21)	13(4)	15(4)	25(4)	-7(3)	7(3)	-4(3)
O(22)	22(4)	10(3)	17(4)	-5(3)	-3(3)	2(3)
F(21)	24(3)	9(3)	11(3)	4(2)	-2(3)	0(2)
F(22)	20(3)	10(3)	17(3)	4(2)	5(2)	1(2)
F(23)	18(3)	20(3)	16(3)	-1(3)	8(3)	-8(3)
Re(3)	10(1)	6(1)	11(1)	1(1)	1(1)	2(1)
O(31)	18(4)	23(4)	14(4)	1(3)	0(3)	3(3)
O(32)	16(4)	15(4)	19(4)	3(3)	7(3)	7(3)
F(31)	41(5)	5(3)	17(4)	6(2)	-3(3)	-1(3)
F(32)	22(3)	15(3)	20(3)	5(3)	7(3)	-7(3)
F(33)	18(3)	21(3)	24(4)	-7(3)	2(3)	4(3)
Re(4)	9(1)	13(1)	14(1)	-2(1)	2(1)	1(1)
O(41)	25(5)	31(5)	31(5)	-15(4)	13(4)	-1(4)
O(42)	17(4)	43(6)	26(5)	-7(4)	-11(4)	3(4)
F(42)	25(4)	17(3)	35(4)	12(3)	3(3)	5(3)
F(43)	16(3)	19(3)	15(3)	1(3)	-6(2)	-4(2)
F(41)	39(5)	16(4)	29(4)	6(3)	-1(4)	-14(3)

Tabelle 5. Torsionswinkel [°] für ReO₂F₃ – I.

O(12)-Re(1)-F(13)-Re(2)	-130.9(17)
O(11)-Re(1)-F(13)-Re(2)	51.3(10)
F(12)-Re(1)-F(13)-Re(2)	-46.2(10)
F(11)-Re(1)-F(13)-Re(2)	149.5(10)
F(23)-Re(1)-F(13)-Re(2)	-128.7(10)
Re(1)-F(13)-Re(2)-O(21)	146.2(10)
Re(1)-F(13)-Re(2)-O(22)	-41.0(2)
Re(1)-F(13)-Re(2)-F(22)	46.9(10)
Re(1)-F(13)-Re(2)-F(21)	-114.6(10)
Re(1)-F(13)-Re(2)-F(23)#1	-33.6(9)
O(12)-Re(1)-F(23)-Re(2)#2	-160.6(10)
O(11)-Re(1)-F(23)-Re(2)#2	20.0(3)
F(12)-Re(1)-F(23)-Re(2)#2	-62.7(9)
F(11)-Re(1)-F(23)-Re(2)#2	100.9(9)
F(13)-Re(1)-F(23)-Re(2)#2	19.9(9)
O(31)-Re(3)-F(33)-Re(4)	31.0(2)
O(32)-Re(3)-F(33)-Re(4)	-145.0(2)
F(32)-Re(3)-F(33)-Re(4)	-68.0(2)
F(31)-Re(3)-F(33)-Re(4)	128.0(2)
F(43)#2-Re(3)-F(33)-Re(4)	-151.0(2)
Re(3)-F(33)-Re(4)-O(41)	-37.0(4)
Re(3)-F(33)-Re(4)-O(42)	150.0(2)
Re(3)-F(33)-Re(4)-F(41)	53.0(2)

Re(3)-F(33)-Re(4)-F(42)	-110.0(2)
Re(3)-F(33)-Re(4)-F(43)	-28.0(2)
O(41)-Re(4)-F(43)-Re(3)#1	-98.7(10)
O(42)-Re(4)-F(43)-Re(3)#1	75.0(2)
F(41)-Re(4)-F(43)-Re(3)#1	0.3(9)
F(42)-Re(4)-F(43)-Re(3)#1	164.2(9)
F(33)-Re(4)-F(43)-Re(3)#1	82.9(9)

Verwendete Symmetrieeoperationen zur Generierung äquivalenter Atome:

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

Tabelle 6. Kristall- und Strukturdaten von ReO_2F_3 – II.

Bezeichnung	reo2f31	
Farbe	farblos	
Formel	F3 O2 Re	
Formelgewicht, g mol^{-1}	275.20	
Temperatur, K	173(2)	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$	
Gitterkonstanten	$a = 544.88(11) \text{ pm}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 494.21(11) \text{ pm}$	$\beta = 98.543(7)^\circ$
	$c = 1253.7(2) \text{ pm}$	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen, 10^6 pm^3	333.85(12)	
Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	$Z = 4$	
Dichte (berechnet), mg m^{-3}	5.475	
Linearer Absorptionskoeffizient, mm^{-1}	36.327	
F(000)	472	
Kristallgröße, mm^3	0.2 x 0.05 x 0.01	
Messbereich	$3.29^\circ < \theta < 30.52^\circ$	
Bereich des Indizes	$-7 \leq h \leq 7, -7 \leq k \leq 7, -17 \leq l \leq 12$	
Anzahl der gemessenen Reflexe	3197	
symmetrieunabhängige Reflexe	1013 [R(int) = 0.0385]	
Vollständigkeit zu $2\theta = 61.04^\circ$	99.6 %	
Methode der Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate F^2	
Reflexe / restrains / Parameter	1013 / 0 / 56	
Goodness-of-fit gegen F^2	1.120	
Entgeltiger Fehler R [$I > 2 \text{ sigma (I)}$]	R1 = 0.0426, wR2 = 0.1033	
R (alle Daten)	R1 = 0.0441, wR2 = 0.1046	
Extinktionskoeffizient	0.035(2)	
max. / min. Restelektronendichte, $\text{e} \cdot \text{Å}^{-3}$	5.154 und -7.723	

Tabelle 7. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $\text{ReO}_2\text{F}_3 - \text{II}$.
U (eq) ist definiert als $\frac{1}{3}$ des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

Atom	x	y	z	U(eq)
Re(1)	6793(1)	2079(1)	3643(1)	5(1)
F(1)	8966(10)	3502(13)	2810(4)	12(1)
F(2)	5422(9)	198(11)	2163(4)	8(1)
F(3)	3715(10)	982(11)	3924(4)	12(1)
O(4)	7462(13)	4073(13)	4736(5)	12(1)
O(5)	8388(11)	-761(12)	4030(5)	9(1)

Tabelle 8. Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$] von $\text{ReO}_2\text{F}_3 - \text{II}$.

Re(1)-O(4)	168.3(6)	O(4)-Re(1)-O(5)	102.3(3)
Re(1)-O(5)	168.3(6)	O(4)-Re(1)-F(1)	99.2(3)
Re(1)-F(1)	183.2(5)	O(5)-Re(1)-F(1)	97.7(3)
Re(1)-F(3)	184.6(6)	O(4)-Re(1)-F(3)	96.3(3)
Re(1)-F(2)	211.0(5)	O(5)-Re(1)-F(3)	98.3(3)
Re(1)-F(2)#1	211.9(5)	F(1)-Re(1)-F(3)	154.7(2)
F(2)-Re(1)#2	211.9(5)	O(4)-Re(1)-F(2)	168.3(3)
		O(5)-Re(1)-F(2)	89.2(2)
		F(1)-Re(1)-F(2)	80.9(2)
		F(3)-Re(1)-F(2)	79.9(2)
		O(4)-Re(1)-F(2)#1	90.1(3)
		O(5)-Re(1)-F(2)#1	167.6(2)
		F(1)-Re(1)-F(2)#1	79.6(2)
		F(3)-Re(1)-F(2)#1	80.5(2)
		F(2)-Re(1)-F(2)#1	78.4(9)
		Re(1)-F(2)-Re(1)#2	147.3(3)

Verwendete Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome:

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

Tabelle 9. Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $\text{ReO}_2\text{F}_3 - \text{II}$. Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$.

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Re(1)	10(1)	4(1)	0(1)	1(1)	-2(1)	-1(1)
F(1)	11(2)	14(2)	9(2)	8(2)	1(2)	-2(2)
F(2)	15(2)	8(2)	0(2)	-1(2)	-4(2)	-2(2)

F(3)	18(2)	15(3)	2(2)	1(2)	-1(2)	-3(2)
O(4)	20(3)	9(3)	4(3)	1(2)	-2(2)	-1(2)
O(5)	16(3)	7(3)	3(2)	3(2)	-4(2)	3(2)

Tabelle 10. Torsionswinkel [°] für ReO₂F₃ – II.

O(4)-Re(1)-F(2)-Re(1)#2	-105.3(13)
O(5)-Re(1)-F(2)-Re(1)#2	65.4(5)
F(1)-Re(1)-F(2)-Re(1)#2	163.4(5)
F(3)-Re(1)-F(2)-Re(1)#2	-33.2(5)
F(2)#1-Re(1)-F(2)-Re(1)#2	-115.5(6)

Verwendete Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome:

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

5. 2. 1. 2 Kristall- und Strukturdaten von [ReO₂F₃]₃

Tabelle 1. Kristall- und Strukturdaten von [ReO₂F₃]₃.

Bezeichnung	reo2f33	
Farbe	farblos	
Formel	F3 O2 Re	
Formelgewicht, g mol ⁻¹	275.20	
Temperatur, K	173(2)	
Kristallsystem	trigonal	
Raumgruppe	P6 ₃	
Gitterkonstanten	a = 882.4(4) pm	α = 90°
	b = 882.4(4) pm	β = 90°
	c = 822.1(6) pm	γ = 120°
Zellvolumen, 10 ⁶ pm ³	554.3(6)	
Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	Z = 6	
Dichte (berechnet), mg m ⁻³	4.946	
Linearer Absorptionskoeffizient, mm ⁻¹	32.818	
F(000)	708	
Kristallgröße, mm ³	0.3 x 0.3 x 0.1	
Messbereich	2.67° < θ < 30.48°	
Bereich des Indizes	-8 ≤ h ≤ 8, -7 ≤ k ≤ 12, -11 ≤ l ≤ 11	
Anzahl der gemessenen Reflexe	2237	
symmetrieunabhängige Reflexe	1122 [R(int) = 0.0447]	
Vollständigkeit zu 2θ = 60.96°	99.8 %	
Methode der Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate F ²	
Reflexe / restrains / Parameter	1122 / 1 / 57	
Goodness-of-fit gegen F ²	1.067	
Entgeltiger Fehler R [I > 2 sigma (I)]	R1 = 0.0637, wR2 = 0.1569	
R (alle Daten)	R1 = 0.0836, wR2 = 0.1777	

Absolute Strukturparameter	0.49(6)
Extinktionskoeffizient	0.0127(19)
max. / min. Restelektronendichte, e.A ⁻³	3.470 und -4.032

Tabelle 2. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $[\text{ReO}_2\text{F}_3]_3$.
U (eq) ist definiert als $\frac{1}{3}$ des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

Atom	x	y	z	U(eq)
Re	862(1)	3846(1)	7713(0)	52(1)
O(2)	-1346(15)	3050(20)	7910(30)	82(8)
F(3)	1150(20)	3910(30)	9510(20)	67(5)
F(1)	1514(14)	6371(14)	7420(18)	43(4)
F(2)	1350(20)	4600(30)	5312(16)	73(6)
O(1)	860(30)	1980(20)	7030(20)	88(7)

Tabelle 3. Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von $[\text{ReO}_2\text{F}_3]_3$.

Re-F(3)	149.5(18)	F(3)-Re-O(2)	93.4(10)
Re-O(2)	171.7(13)	F(3)-Re-O(1)	105.6(11)
Re-O(1)	173.9(17)	O(2)-Re-O(1)	100.2(11)
Re-F(1)	201.7(11)	F(3)-Re-F(1)	97.5(9)
Re-F(2)	205.9(14)	O(2)-Re-F(1)	95.9(8)
Re-F(1)#1	212.9(11)	O(1)-Re-F(1)	150.8(8)
F(1)-Re#2	212.9(11)	F(3)-Re-F(2)	158.6(9)
		O(2)-Re-F(2)	103.5(9)
		O(1)-Re-F(2)	84.3(8)
		F(1)-Re-F(2)	68.2(7)
		F(3)-Re-F(1)#1	87.9(7)
		O(2)-Re-F(1)#1	172.9(8)
		O(1)-Re-F(1)#1	86.1(9)
		F(1)-Re-F(1)#1	77.0(6)
		F(2)-Re-F(1)#1	73.8(6)
		Re-F(1)-Re#2	157.9(6)

Verwendete Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome:

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

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

Tabelle 4. Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $[\text{ReO}_2\text{F}_3]_3$. Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U11 + \dots + 2 h k a^* b^* U12]$

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Re	28(1)	21(1)	92(1)	-5(1)	-1(1)	1(1)
O(2)	14(5)	93(13)	108(16)	-87(14)	-29(8)	2(6)
F(3)	35(7)	100(14)	34(7)	10(7)	0(5)	9(7)
F(1)	24(4)	31(5)	71(12)	6(5)	3(5)	13(3)
F(2)	56(9)	123(17)	18(5)	12(7)	21(5)	27(9)
O(1)	109(17)	12(7)	117(16)	5(7)	28(12)	11(8)

Tabelle 5. Torsionswinkel [$^\circ$] für $[\text{ReO}_2\text{F}_3]_3$.

F(3)-Re-F(1)-Re#2	44(2)
O(2)-Re-F(1)-Re#2	138(2)
O(1)-Re-F(1)-Re#2	-98(3)
F(2)-Re-F(1)-Re#2	-119(2)
F(1)#1-Re-F(1)-Re#2	-42(2)

Verwendete Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome:

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

5. 2. 1. 3 Kristall- und Strukturdaten von $[\text{ReO}_2\text{F}_3]_4$

Tabelle 1. Kristall- und Strukturdaten von $[\text{ReO}_2\text{F}_3]_4$.

Bezeichnung	reo2f34	
Farbe	farblos	
Formel	F3 O2 Re	
Formelgewicht, g mol^{-1}	275.20	
Temperatur, K	173(2)	
Kristallsystem	orthorombisch	
Raumgruppe	Cmca	
Gitterkonstanten	a = 1107.8(2) pm	$\alpha = 90^\circ$
	b = 999.4(2) pm	$\beta = 90^\circ$
	c = 1347.9(3) pm	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen, 10^6 pm^3	1492.3(6)	
Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	Z = 16	
Dichte (berechnet), mg m^{-3}	4.900	
Linearer Absorptionskoeffizient, mm^{-1}	32.508	
F(000)	1888	
Kristallgröße, mm^3	0.2 x 0.02 x 0.02	
Messbereich	$3.02^\circ < \theta < 30.61^\circ$	

Bereich des Indizes	$-12 \leq h \leq 15, -13 \leq k \leq 13, -19 \leq l \leq 19$
Anzahl der gemessenen Reflexe	13245
symmetrieunabhängige Reflexe	1174 [R(int) = 0.0402]
Vollständigkeit zu $2\theta = 61.22^\circ$	97.5 %
Methode der Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate F^2
Reflexe / restrains / Parameter	1174 / 0 / 61
Goodness-of-fit gegen F^2	1.085
Entgeltiger Fehler R [$I > 2 \sigma(I)$]	R1 = 0.0187, wR2 = 0.0424
R (alle Daten)	R1 = 0.0266, wR2 = 0.0450
Extinktionskoeffizient	0.000092(19)
max. / min. Restelektronendichte, $e \cdot \text{Å}^{-3}$	1.712 und -2.027

Tabelle 2. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $(\text{ReO}_2\text{F}_3)_4$.
U (eq) ist definiert als $\frac{1}{3}$ des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

Atom	x	y	z	U(eq)
Re(1)	5000	1707(1)	6776(1)	12(1)
O(1)	3830(4)	2342(5)	7396(3)	30(1)
F(1)	5000	25(5)	7349(4)	28(1)
F(2)	5000	2914(5)	5736(3)	24(1)
Re(2)	2362(1)	0	5000	12(1)
O(2)	1413(4)	704(4)	5810(3)	27(1)
F(3)	2732(3)	1495(3)	4256(2)	24(1)
F(4)	3834(3)	730(4)	5800(3)	28(1)

Tabelle 3. Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$] von $[\text{ReO}_2\text{F}_3]_4$.

Re(1)-O(1)#1	166.8(4)	O(1)#1-Re(1)-O(1)	102.00(3)
Re(1)-O(1)	166.8(4)	O(1)#1-Re(1)-F(2)	97.59(19)
Re(1)-F(2)	184.9(5)	O(1)-Re(1)-F(2)	97.59(19)
Re(1)-F(1)	185.1(5)	O(1)#1-Re(1)-F(1)	97.82(18)
Re(1)-F(4)	208.6(3)	O(1)-Re(1)-F(1)	97.82(18)
Re(1)-F(4)#1	208.6(3)	F(2)-Re(1)-F(1)	155.40(2)
Re(2)-O(2)#2	167.2(4)	O(1)#1-Re(1)-F(4)	167.20(2)
Re(2)-O(2)	167.2(4)	O(1)-Re(1)-F(4)	90.70(2)
Re(2)-F(3)#2	184.6(3)	F(2)-Re(1)-F(4)	80.08(16)
Re(2)-F(3)	184.6(3)	F(1)-Re(1)-F(4)	80.66(16)
Re(2)-F(4)	208.6(3)	O(1)#1-Re(1)-F(4)#1	90.70(2)
Re(2)-F(4)#2	208.6(3)	O(1)-Re(1)-F(4)#1	167.20(2)
		F(2)-Re(1)-F(4)#1	80.08(16)
		F(1)-Re(1)-F(4)#1	80.66(16)
		F(4)-Re(1)-F(4)#1	76.50(2)

O(2)#2-Re(2)-O(2)	102.00(3)
O(2)#2-Re(2)-F(3)#2	98.86(18)
O(2)-Re(2)-F(3)#2	97.20(19)
O(2)#2-Re(2)-F(3)	97.20(19)
O(2)-Re(2)-F(3)	98.86(18)
F(3)#2-Re(2)-F(3)	154.40(2)
O(2)#2-Re(2)-F(4)	167.57(18)
O(2)-Re(2)-F(4)	90.40(19)
F(3)#2-Re(2)-F(4)	80.14(15)
F(3)-Re(2)-F(4)	79.88(15)
O(2)#2-Re(2)-F(4)#2	90.40(19)
O(2)-Re(2)-F(4)#2	167.57(18)
F(3)#2-Re(2)-F(4)#2	79.88(15)
F(3)-Re(2)-F(4)#2	80.14(15)
F(4)-Re(2)-F(4)#2	77.20(2)
Re(1)-F(4)-Re(2)	166.70(2)

Verwendete Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome:

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

Tabelle 4. Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $[\text{ReO}_2\text{F}_3]_4$. Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U11 + \dots + 2 h k a^* b^* U12]$

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Re(1)	12(1)	11(1)	12(1)	-1(1)	0	0
O(1)	30(2)	29(2)	31(2)	-2(2)	11(2)	11(2)
F(1)	40(3)	18(3)	26(2)	7(2)	0	0
F(2)	25(2)	24(2)	21(2)	7(2)	0	0
Re(2)	9(1)	13(1)	13(1)	0(1)	0	0
O(2)	22(2)	30(2)	28(2)	1(2)	9(2)	4(2)
F(3)	27(2)	19(2)	27(2)	9(1)	7(1)	2(2)
F(4)	23(2)	29(2)	30(2)	-5(2)	-10(1)	-8(2)

Tabelle 5. Torsionswinkel $[\circ]$ für $[\text{ReO}_2\text{F}_3]_4$.

O(1)#1-Re(1)-F(4)-Re(2)	-171.5(8)
O(1)-Re(1)-F(4)-Re(2)	6.6(9)
F(2)-Re(1)-F(4)-Re(2)	-91.0(9)
F(1)-Re(1)-F(4)-Re(2)	104.4(9)
F(4)#1-Re(1)-F(4)-Re(2)	-173.1(8)
O(2)#2-Re(2)-F(4)-Re(1)	166.6(8)
O(2)-Re(2)-F(4)-Re(1)	-9.7(9)
F(3)#2-Re(2)-F(4)-Re(1)	-107.0(9)
F(3)-Re(2)-F(4)-Re(1)	89.2(9)

F(4)#2-Re(2)-F(4)-Re(1)

171.3(10)

Verwendete Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome:#1 $-x+1, y, z$ #2 $x, -y, -z+1$

5. 3 PENTAFLUOROMONOOXORHENIUM, ReOF_5

5. 3. 1 Synthese und spektroskopische Daten

I. Synthese gemäß Literatur [13]

Zu 500 mg (1 mmol) in einem 8 mm Quarzröhrchen vorgelegten Re_2O_7 werden 1.65 g (5 mmol) ReF_7 kondensiert. Die Probe wird geschlossen und 12 h lang auf 100 °C und anschließend 12 h auf 120 °C erwärmt. Die gelbe Reaktionsmischung wird bei 120 °C flüssig. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur entsteht neben einer flüssigen Phase ein zartgelb gefärbter Feststoff. Im Handschuhkasten wird die Ampulle geöffnet, das Rohprodukt in ein PFA-Röhrchen umgefüllt und anschließend einer Sublimation im Hochvakuum bei Raumtemperatur unterzogen. Es werden 300 mg reiner, in HF sehr gut löslicher Substanz erhalten. Die Kristallisation erfolgt durch das Abkühlen der Lösung auf -78 °C. Die plättchenförmigen Kristalle sind farblos.

II. Synthese gemäß Literatur [38]

In ein 12 mm PFA Röhrchen mit 2.5 g trockenem Quarzsand werden 350 mg (1 mmol) ReF_7 kondensiert. Der Reaktionsfortschritt lässt sich an der zunehmenden Entfärbung des gelben ReF_7 beobachten. Nach 3 d bei 25 °C wird die Reaktionsmischung unter Schütteln einer Vakuumsublimation unterzogen. Die Ausbeute wird durch die Bildung von ReF_6 als Beiprodukt erheblich vermindert. Als Ergebnis des Abkühlens einer HF Lösung auf -78 °C, kristallisieren ReOF_5 als farblose und ReF_6 als tiefgelb gefärbte plättchenförmige Kristalle nebeneinander aus. Die Verbindungen können, aufgrund der sehr ähnlichen physikalischen Eigenschaften, nur durch Auslesen der Kristalle getrennt werden.

III. Synthese gemäß Literatur [39]

In ein 12 mm PFA-Röhrchen wird zu einer Suspension aus 500 mg (1 mmol) Re_2O_7 und 3 ml HF an der Metall-Vakuumapparatur 1 g (10 mmol) ClF_3 dazukondensiert. Die Reaktionsmischung wird mit äußerster Vorsicht auf -78 °C gebracht. Bei Temperatur oberhalb -100 °C lässt sich eine sehr intensive Gasentwicklung beobachten. Nach ca. 30 Minuten klingt die

Gasentwicklung ab. Unter Schütteln wird die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur gebracht, wobei sich eine klare, gelb gefärbte Lösung bildet. Für die vollständige Reaktion wird eine Reaktionsdauer von 24 Stunden benötigt. Eine kürzere Reaktionszeit (3 Stunden) erbringt ReO_2F_3 als Hauptprodukt. Die Aufarbeitung der Probe erfolgt indem man alle flüchtigen Komponenten im Hochvakuum bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ abzieht und den verbliebenen farblosen Rückstand einer Sublimation bei Raumtemperatur unterzieht. Das reine ReOF_5 kondensiert in einer auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten Vorlage. Die Ausbeute ist beinahe quantitativ im Bezug zum eingesetzten Re_2O_7 .

Raman-Spektrum: ν [cm^{-1}] = 995 (st), 754 (m), 652 (m), 612 (w), 439 (st), 333 (m), 227 (w)

^{19}F NMR (in HF): δ [ppm] = -21.5 ppm (s), -48.85 bis -49.6 ppm (m)

5. 3. 2 Kristall- und Strukturdaten

Tabelle 1. Kristall- und Strukturdaten von ReOF_5 .

Bezeichnung	reof5	
Farbe	farblos	
Formel	F5 O Re	
Formelgewicht, g mol^{-1}	297.20	
Temperatur, K	133(2)	
Kristallsystem	orthorombisch	
Raumgruppe	Pna2 ₁	
Gitterkonstanten	a = 933.31(15) pm	$\alpha = 90^\circ$
	b = 856.31(13) pm	$\beta = 90^\circ$
	c = 494.81(8) pm	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen, 10^6 pm^3	392.80	
Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	Z = 4	
Dichte (berechnet), mg m^{-3}	4.992	
Linearer Absorptionskoeffizient, mm^{-1}	30.739	
F(000)	512	
Kristallgröße, mm^3	0.05 x 0.1 x 0.1	
Messbereich	$4.37^\circ < \theta < 43.16^\circ$	
Bereich des Indizes	$-17 \leq h \leq 17, -16 \leq k \leq 16, -9 \leq l \leq 6$	
Anzahl der gemessenen Reflexe	14972	
symmetrieunabhängige Reflexe	1509 [R(int) = 0.0871]	
Vollständigkeit zu $2\theta = 86.32^\circ$	97.8 %	
Methode der Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate F^2	
Reflexe / restrains / Parameter	1509 / 0 / 38	
Goodness-of-fit gegen F^2	1.008	
Entgültiger Fehler R [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0374, wR2 = 0.0782	

R (alle Daten)	R1 = 0.0701, wR2 = 0.0877
Extinktionskoeffizient	0.0006(4)
max. / min. Restelektronendichte, e.A ⁻³	5.304 und -4.781

Tabelle 2. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für ReOF_5 .
U (eq) ist definiert als $\frac{1}{3}$ des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

Atom	x	y	z	U(eq)
Re	1240(1)	2500	770(1)	11(1)
O	72(5)	2500	-2026(11)	15(1)
F(1)	2388(5)	2500	3842(10)	19(1)
F(2)	2364(4)	4004(5)	-633(6)	21(1)
F(3)	157(3)	4003(4)	2458(6)	19(1)

Tabelle 3. Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von ReOF_5 .

Re-O	176.2(5)	O-Re-F(2)	93.31(16)
Re-F(2)	180.0(4)	O-Re-F(2)#1	93.30(16)
Re-F(2)#1	180.0(4)	F(2)-Re-F(2)#1	91.40(3)
Re-F(3)	183.8(3)	O-Re-F(3)	90.93(15)
Re-F(3)#1	183.8(3)	F(2)-Re-F(3)	89.71(15)
Re-F(1)	186.0(5)	F(2)#1-Re-F(3)	175.56(15)
		O-Re-F(3)#1	90.93(15)
		F(2)-Re-F(3)#1	175.56(15)
		F(2)#1-Re-F(3)#1	89.70(15)
		F(3)-Re-F(3)#1	88.9(2)
		O-Re-F(1)	176.9(2)
		F(2)-Re-F(1)	88.85(16)
		F(2)#1-Re-F(1)	88.85(16)
		F(3)-Re-F(1)	86.87(15)
		F(3)#1-Re-F(1)	86.87(15)

Verwendete Symmetrioperationen zur Generierung äquivalenter Atome:
#1 x.-y+1/2.z

Tabelle 4. Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für ReOF_5 . Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Re	10(1)	10(1)	12(1)	0	0(1)	0
O	10(2)	21(2)	14(2)	0	-4(2)	0
F(1)	15(2)	22(2)	20(2)	0	-6(2)	0
F(2)	22(2)	19(2)	24(2)	4(1)	3(1)	-5(1)
F(3)	19(2)	16(2)	22(2)	-2(1)	3(1)	4(1)

5. 4 $\text{A}^+\text{Tc}_3\text{O}_9\text{F}_4^- \cdot 1,5 \text{TcO}_3\text{F}$ ($\text{A}^+ = \text{NH}_4^+, \text{K}^+$)

5. 4. 1 Synthese

Zu 3 ml in einem 8 mm-Außendurchmesser PFA-Röhrchen vorgelegten aHF werden, unter Kühlung auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$, 30 mg (0.166 mmol) NH_4TcO_4 gegeben. Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemperatur gebracht und je nach Ansatz, 15 Minuten bis 1 Stunde lang geschüttelt. Es entsteht eine klare, gelbe Lösung. Das Entfernen des Lösungsmittels erfolgt anfangs im statischen und anschließend im dynamischen Ölpumpenvakuum. Dabei kondensiert das Nebenprodukt NH_4F , in eine auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlte Vorlage. Im Reaktionsröhrchen bleibt ein hellbeige gefärbter Rückstand zurück. Die Ausbeute ist quantitativ zum eingesetzten TcO_4^- -Salz. Auf den Feststoff werden erneut 1.5 ml HF kondensiert. Bei Raumtemperatur ist die Lösung hellbraun. Eine langsame Abkühlung auf $-60\text{ }^\circ\text{C}$ führt zur Bildung von dunkelgelben, groben Kristallen. Um den Schmelzpunkt der Substanz zu bestimmen, werden einige Kristalle in einem 4 mm PFA-Röhrchen auf $40\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Bis zu dieser Temperatur findet keine Veränderung des physikalischen Zustandes statt. Auf weitergehende Erwärmung muss wegen der Kontaminationsgefahr verzichtet werden. Die alternative Umsetzung mit KTcO_4 verläuft analog, die aus der HF-Lösung erhaltenen Kristalle sind aber von deutlich besserer Qualität.

5. 4. 2 Kristall- und Strukturdaten

Tabelle 1. Kristall- und Strukturdaten von $K^+[Tc_3O_9F_4]^- \cdot TcO_3F$.

Bezeichnung	tc3	
Farbe	gelb	
Formel	F11 K2 O27 Tc9	
Formelgewicht, g mol ⁻¹	1601.20	
Temperatur, K	173	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Gitterkonstanten	a = 827.2(10) pm	$\alpha = 90^\circ$
	b = 1414.8(11) pm	$\beta = 92.72(10)^\circ$
	c = 2474.9(3) pm	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen, 10 ⁶ pm ³	2893.1(5)	
Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	Z = 4	
Dichte (berechnet), mg m ⁻³	3.676	
Linearer Absorptionskoeffizient, mm ⁻¹	4.621	
F(000)	2960	
Kristalldimension	0.15 x 0.02 x 0.03	
Messbereich	2.19° < θ < 30.51°	
Bereich des Indizes	-9 ≤ h ≤ 11, -19 ≤ k ≤ 17, -34 ≤ l ≤ 18	
Anzahl der gemessenen reflexe	17244	
symmetrieunabhängige Reflexe	8261 [R(int) = 0.0306]	
Vollständigkeit zu 2 θ = 61.02°	97.6 %	
Methode der Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate F ²	
Reflexe / restraints / Parameter	8261 / 0 / 442	
Goodness-of-fit gegen F ² (gegen F ²)	1.029	
Endgültiger Fehler R [I > 2 sigma (I)]	R1 = 0.0360, wR2 = 0.0676	
R (alle Daten)	R1 = 0.0628, wR2 = 0.0770	
Extinktionskoeffizient	0.00038(11)	
max. / min. Restelektronendichte, e.A ⁻³	1.275 und -1.181	

Tabelle 2. Atomkoordinaten (x 10⁴) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren (pm² x 10⁻¹) für $K^+[Tc_3O_9F_4]^- \cdot TcO_3F$.
U (eq) ist definiert als 1/3 des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

Atom	x	y	z	U(eq)
Tc(1)	339(1)	8349(1)	1906(1)	13(1)
Tc(2)	4519(1)	8231(1)	1686(1)	13(1)
Tc(3)	1833(1)	9062(1)	643(1)	18(1)
O(11)	888(4)	7358(3)	2245(2)	19(1)
O(12)	-528(4)	9042(3)	2359(2)	19(1)
O(13)	-1177(4)	7995(3)	1476(2)	21(1)

O(21)	5985(5)	8867(3)	2007(2)	22(1)
O(22)	4260(4)	7275(3)	2077(2)	18(1)
O(23)	5346(4)	7783(3)	1131(2)	20(1)
O(31)	3221(5)	8477(3)	290(2)	28(1)
O(32)	65(5)	8573(3)	424(2)	25(1)
O(33)	1807(5)	10161(3)	389(2)	29(1)
F(1)	670(3)	9472(2)	1347(1)	16(1)
F(2)	2665(3)	8884(2)	2099(1)	15(1)
F(3)	3747(3)	9395(2)	1205(1)	16(1)
F(10)	2096(3)	7941(2)	1271(1)	15(1)
Tc(4)	4235(1)	8565(1)	3611(1)	14(1)
Tc(5)	66(1)	8416(1)	3852(1)	14(1)
Tc(6)	1945(1)	10657(1)	3773(1)	14(1)
O(41)	3731(5)	7599(3)	3247(2)	22(1)
O(42)	5116(4)	9279(3)	3167(2)	21(1)
O(43)	5745(4)	8209(3)	4048(2)	20(1)
O(51)	-750(4)	7931(3)	4397(2)	18(1)
O(52)	301(4)	7511(3)	3420(2)	20(1)
O(53)	-1434(4)	9061(3)	3548(2)	20(1)
O(61)	82(4)	10866(3)	3492(2)	20(1)
O(62)	2189(5)	11433(3)	4281(2)	21(1)
O(63)	3181(5)	11026(3)	3295(2)	23(1)
F(4)	3831(3)	9794(2)	4086(1)	16(1)
F(5)	2451(3)	8149(2)	4146(1)	15(1)
F(6)	811(3)	9654(2)	4260(1)	14(1)
F(11)	1860(3)	9230(2)	3373(1)	15(1)
Tc(7)	-2950(1)	10876(1)	4524(1)	17(1)
O(71)	-3321(5)	10902(3)	3831(2)	21(1)
O(72)	-1225(5)	11481(3)	4675(2)	27(1)
O(73)	-2722(5)	9734(3)	4735(2)	26(1)
F(7)	-4550(5)	11421(3)	4842(2)	40(1)
Tc(8)	-2796(1)	10614(1)	962(1)	20(1)
O(81)	-4525(5)	11252(3)	778(2)	30(1)
O(82)	-1173(5)	11128(3)	696(2)	25(1)
O(83)	-3007(5)	9509(3)	703(2)	33(1)
F(8)	-2467(5)	10576(3)	1670(2)	45(1)
Tc(9)	-7381(1)	11343(1)	2009(1)	19(1)
O(91)	-7573(5)	11392(3)	1325(2)	30(1)
O(92)	-7229(4)	12456(3)	2249(2)	26(1)
O(93)	-9066(4)	10801(3)	2281(2)	19(1)
F(9)	-5588(5)	10724(3)	2189(2)	39(1)
K(1)	-2545(1)	10510(1)	2757(1)	19(1)
K(2)	-3160(2)	7888(1)	12(1)	24(1)

Tabelle 3. Bindungslängen [pm] und Winkel [°] von $K^+[Tc_3O_9F_4]^- \cdot TcO_3F$.

Tc(1)-O(12)	167.7(4)	O(12)-Tc(1)-O(13)	105.55(19)
Tc(1)-O(13)	168.2(4)	O(12)-Tc(1)-O(11)	105.42(19)
Tc(1)-O(11)	168.5(4)	O(13)-Tc(1)-O(11)	104.10(2)
Tc(1)-F(2)	210.2(3)	O(12)-Tc(1)-F(2)	93.02(15)
Tc(1)-F(1)	213.2(3)	O(13)-Tc(1)-F(2)	153.95(16)
Tc(1)-F(10)	226.6(3)	O(11)-Tc(1)-F(2)	87.93(15)
		O(12)-Tc(1)-F(1)	94.06(16)
		O(13)-Tc(1)-F(1)	85.80(16)
		O(11)-Tc(1)-F(1)	154.55(15)
		F(2)-Tc(1)-F(1)	74.62(12)
		O(12)-Tc(1)-F(10)	157.25(15)
		O(13)-Tc(1)-F(10)	88.22(15)
		O(11)-Tc(1)-F(10)	88.13(15)
		F(2)-Tc(1)-F(10)	68.86(11)
		F(1)-Tc(1)-F(10)	68.51(11)
Tc(2)-O(21)	168.0(4)	O(21)-Tc(2)-O(22)	105.50(19)
Tc(2)-O(22)	168.3(4)	O(21)-Tc(2)-O(23)	105.93(19)
Tc(2)-O(23)	168.7(4)	O(22)-Tc(2)-O(23)	103.61(19)
Tc(2)-F(2)	209.8(3)	O(21)-Tc(2)-F(2)	93.52(16)
Tc(2)-F(3)	211.3(3)	O(22)-Tc(2)-F(2)	87.55(15)
Tc(2)-F(10)	224.6(3)	O(23)-Tc(2)-F(2)	153.71(16)
		O(21)-Tc(2)-F(3)	92.30(16)
		O(22)-Tc(2)-F(3)	155.12(15)
		O(23)-Tc(2)-F(3)	87.55(16)
		F(2)-Tc(2)-F(3)	73.90(12)
		O(21)-Tc(2)-F(10)	157.31(16)
		O(22)-Tc(2)-F(10)	88.97(15)
		O(23)-Tc(2)-F(10)	86.93(15)
		F(2)-Tc(2)-F(10)	69.30(11)
		F(3)-Tc(2)-F(10)	69.22(11)
Tc(3)-O(33)	167.7(4)	O(33)-Tc(3)-O(32)	105.30(2)
Tc(3)-O(32)	168.5(4)	O(33)-Tc(3)-O(31)	104.90(2)
Tc(3)-O(31)	169.1(4)	O(32)-Tc(3)-O(31)	103.50(2)
Tc(3)-F(3)	211.0(3)	O(33)-Tc(3)-F(3)	92.08(17)
Tc(3)-F(1)	211.2(3)	O(32)-Tc(3)-F(3)	156.46(16)
Tc(3)-F(10)	222.3(3)	O(31)-Tc(3)-F(3)	86.72(17)
		O(33)-Tc(3)-F(1)	93.23(17)
		O(32)-Tc(3)-F(1)	87.49(16)
		O(31)-Tc(3)-F(1)	155.16(16)
		F(3)-Tc(3)-F(1)	75.63(12)
		O(33)-Tc(3)-F(10)	157.28(17)
		O(32)-Tc(3)-F(10)	89.22(16)
		O(31)-Tc(3)-F(10)	88.01(17)
		F(3)-Tc(3)-F(10)	69.71(11)
		F(1)-Tc(3)-F(10)	69.66(11)
		Tc(3)-F(1)-Tc(1)	114.08(14)
		Tc(2)-F(2)-Tc(1)	114.36(13)
		Tc(3)-F(3)-Tc(2)	113.23(14)

		Tc(3)-F(10)-Tc(2)	104.19(12)
		Tc(3)-F(10)-Tc(1)	104.98(12)
		Tc(2)-F(10)-Tc(1)	102.95(12)
O(11)-K(1)#1	295.3(4)	Tc(1)-O(11)-K(1)#1	148.2(2)
O(12)-K(1)	286.7(4)	Tc(1)-O(12)-K(1)	158.0(2)
O(21)-K(1)#2	318.0(4)	Tc(2)-O(21)-K(1)#2	156.3(2)
O(22)-K(1)#1	291.1(4)	Tc(2)-O(22)-K(1)#1	147.8(2)
O(23)-K(2)#2	309.0(4)	Tc(2)-O(23)-K(2)#2	155.1(2)
O(31)-K(2)#2	321.4(4)	Tc(3)-O(31)-K(2)#2	154.2(2)
O(32)-K(2)	297.3(4)	Tc(3)-O(32)-K(2)	174.7(2)
O(33)-K(2)#3	315.6(5)	Tc(3)-O(33)-K(2)#3	158.5(2)
Tc(4)-O(41)	167.9(4)	O(41)-Tc(4)-O(42)	103.99(19)
Tc(4)-O(42)	168.4(4)	O(41)-Tc(4)-O(43)	105.0(2)
Tc(4)-O(43)	168.9(4)	O(42)-Tc(4)-O(43)	105.49(19)
Tc(4)-F(5)	211.2(3)	O(41)-Tc(4)-F(5)	86.92(16)
Tc(4)-F(4)	213.5(3)	O(42)-Tc(4)-F(5)	155.93(16)
Tc(4)-F(11)	223.2(3)	O(43)-Tc(4)-F(5)	91.90(15)
		O(41)-Tc(4)-F(4)	156.56(15)
		O(42)-Tc(4)-F(4)	87.40(16)
		O(43)-Tc(4)-F(4)	91.22(16)
		F(5)-Tc(4)-F(4)	75.51(12)
		O(41)-Tc(4)-F(11)	90.44(16)
		O(42)-Tc(4)-F(11)	88.68(15)
		O(43)-Tc(4)-F(11)	155.45(15)
		F(5)-Tc(4)-F(11)	69.57(11)
		F(4)-Tc(4)-F(11)	69.10(11)
Tc(5)-O(51)	168.3(4)	O(51)-Tc(5)-O(52)	105.14(19)
Tc(5)-O(52)	168.6(4)	O(51)-Tc(5)-O(53)	105.36(18)
Tc(5)-O(53)	168.9(4)	O(52)-Tc(5)-O(53)	103.40(19)
Tc(5)-F(6)	209.8(3)	O(51)-Tc(5)-F(6)	94.32(16)
Tc(5)-F(5)	210.5(3)	O(52)-Tc(5)-F(6)	153.96(15)
Tc(5)-F(11)	225.9(3)	O(53)-Tc(5)-F(6)	87.51(16)
		O(51)-Tc(5)-F(5)	93.14(15)
		O(52)-Tc(5)-F(5)	87.00(15)
		O(53)-Tc(5)-F(5)	155.26(15)
		F(6)-Tc(5)-F(5)	74.62(12)
		O(51)-Tc(5)-F(11)	158.01(15)
		O(52)-Tc(5)-F(11)	87.42(15)
		O(53)-Tc(5)-F(11)	88.68(15)
		F(6)-Tc(5)-F(11)	69.01(11)
		F(5)-Tc(5)-F(11)	69.17(11)
Tc(6)-O(62)	167.3(4)	O(62)-Tc(6)-O(63)	105.60(2)
Tc(6)-O(63)	168.4(4)	O(62)-Tc(6)-O(61)	105.70(19)
Tc(6)-O(61)	168.7(4)	O(63)-Tc(6)-O(61)	103.21(19)
Tc(6)-F(4)	209.9(3)	O(62)-Tc(6)-F(4)	92.53(16)
Tc(6)-F(6)	211.0(3)	O(63)-Tc(6)-F(4)	88.52(16)
Tc(6)-F(11)	225.0(3)	O(61)-Tc(6)-F(4)	154.44(16)
		O(62)-Tc(6)-F(6)	93.13(16)
		O(63)-Tc(6)-F(6)	155.65(17)

		O(61)-Tc(6)-F(6)	86.05(15)
		F(4)-Tc(6)-F(6)	74.99(11)
		O(62)-Tc(6)-F(11)	156.96(16)
		O(63)-Tc(6)-F(11)	88.60(16)
		O(61)-Tc(6)-F(11)	88.04(16)
		F(4)-Tc(6)-F(11)	69.37(11)
		F(6)-Tc(6)-F(11)	69.01(11)
O(42)-K(1)#2	282.7(4)	Tc(4)-O(42)-K(1)#2	158.2(2)
O(43)-K(2)#4	295.1(4)	Tc(4)-O(43)-K(2)#4	149.7(2)
O(51)-K(2)#5	281.3(4)	Tc(5)-O(51)-K(2)#5	157.3(2)
O(53)-K(1)	295.0(4)	Tc(5)-O(53)-K(1)	150.57(19)
O(61)-K(1)	281.2(4)	Tc(6)-O(61)-K(1)	154.0(2)
O(62)-K(2)#6	279.5(4)	Tc(6)-O(62)-K(2)#6	167.0(2)
		Tc(6)-F(4)-Tc(4)	113.83(13)
		Tc(5)-F(5)-Tc(4)	113.90(13)
		Tc(5)-F(6)-Tc(6)	114.59(13)
		Tc(4)-F(11)-Tc(6)	104.65(12)
		Tc(4)-F(11)-Tc(5)	103.79(12)
		Tc(6)-F(11)-Tc(5)	103.49(12)
Tc(7)-O(72)	169.0(4)	O(72)-Tc(7)-O(73)	109.4(2)
Tc(7)-O(73)	170.5(4)	O(72)-Tc(7)-O(71)	108.45(19)
Tc(7)-O(71)	172.9(4)	O(73)-Tc(7)-O(71)	109.6(2)
Tc(7)-F(7)	175.1(4)	O(72)-Tc(7)-F(7)	109.0(2)
		O(73)-Tc(7)-F(7)	110.8(2)
		O(71)-Tc(7)-F(7)	109.53(19)
		Tc(7)-O(71)-K(1)	153.4(2)
		Tc(7)-F(7)-K(2)#7	154.3(2)
Tc(8)-O(82)	168.7(4)	O(82)-Tc(8)-O(83)	108.6(2)
Tc(8)-O(83)	169.6(5)	O(82)-Tc(8)-O(81)	109.6(2)
Tc(8)-O(81)	173.3(4)	O(83)-Tc(8)-O(81)	108.2(2)
Tc(8)-F(8)	176.1(4)	O(82)-Tc(8)-F(8)	108.2(2)
		O(83)-Tc(8)-F(8)	110.9(2)
		O(81)-Tc(8)-F(8)	111.3(2)
		Tc(8)-O(81)-K(2)#8	153.5(2)
		Tc(8)-O(83)-K(2)	165.1(2)
		Tc(8)-F(8)-K(1)	169.7(2)
Tc(9)-O(92)	168.5(4)	O(92)-Tc(9)-O(91)	108.4(2)
Tc(9)-O(91)	169.4(5)	O(92)-Tc(9)-O(93)	108.76(19)
Tc(9)-O(93)	175.2(4)	O(91)-Tc(9)-O(93)	111.3(2)
Tc(9)-F(9)	176.1(4)	O(92)-Tc(9)-F(9)	109.13(18)
		O(91)-Tc(9)-F(9)	108.1(2)
		O(93)-Tc(9)-F(9)	111.17(19)
		Tc(9)-O(93)-K(1)#9	161.2(2)
		Tc(9)-F(9)-K(1)	153.4(2)
O(71)-K(1)	281.9(4)	F(8)-K(1)-O(61)	125.77(13)
F(7)-K(2)#7	284.4(4)	F(8)-K(1)-O(71)	162.08(13)
O(81)-K(2)#8	293.5(5)	O(61)-K(1)-O(71)	63.81(11)
O(83)-K(2)	286.1(5)	F(8)-K(1)-O(42)#9	115.40(13)

F(8)-K(1)	269.7(4)	O(61)-K(1)-O(42)#9	113.54(12)
O(93)-K(1)#9	318.8(4)	O(71)-K(1)-O(42)#9	65.96(12)
F(9)-K(1)	284.0(4)	F(8)-K(1)-F(9)	64.21(13)
K(1)-O(42)#9	282.7(4)	O(61)-K(1)-F(9)	160.13(12)
K(1)-O(22)#6	291.1(4)	O(71)-K(1)-F(9)	102.11(12)
K(1)-O(11)#6	295.3(4)	O(42)#9-K(1)-F(9)	68.77(12)
K(1)-O(21)#9	318.0(4)	F(8)-K(1)-O(12)	68.95(12)
K(1)-O(93)#2	318.8(4)	O(61)-K(1)-O(12)	84.67(12)
K(2)-O(62)#1	279.5(4)	O(71)-K(1)-O(12)	128.93(12)
K(2)-O(51)#10	281.3(4)	O(42)#9-K(1)-O(12)	95.53(12)
K(2)-F(7)#11	284.4(4)	F(9)-K(1)-O(12)	115.07(12)
K(2)-O(81)#8	293.5(5)	F(8)-K(1)-O(22)#6	98.36(12)
K(2)-O(43)#12	295.1(4)	O(61)-K(1)-O(22)#6	97.01(11)
K(2)-O(23)#9	309.0(4)	O(71)-K(1)-O(22)#6	64.17(11)
K(2)-O(33)#3	315.6(5)	O(42)#9-K(1)-O(22)#6	97.57(11)
K(2)-O(31)#9	321.4(4)	F(9)-K(1)-O(22)#6	63.38(11)
		O(12)-K(1)-O(22)#6	164.83(12)
		F(8)-K(1)-O(53)	131.66(13)
		O(61)-K(1)-O(53)	59.24(11)
		O(71)-K(1)-O(53)	65.73(12)
		O(42)#9-K(1)-O(53)	62.04(11)
		F(9)-K(1)-O(53)	130.05(12)
		O(12)-K(1)-O(53)	63.66(11)
		O(22)#6-K(1)-O(53)	129.89(12)
		F(8)-K(1)-O(11)#6	86.23(13)
		O(61)-K(1)-O(11)#6	59.86(11)
		O(71)-K(1)-O(11)#6	87.35(12)
		O(42)#9-K(1)-O(11)#6	150.68(12)
		F(9)-K(1)-O(11)#6	107.77(12)
		O(12)-K(1)-O(11)#6	111.29(11)
		O(22)#6-K(1)-O(11)#6	57.96(10)
		O(53)-K(1)-O(11)#6	119.09(11)
		F(8)-K(1)-O(21)#9	57.95(12)
		O(61)-K(1)-O(21)#9	140.43(12)
		O(71)-K(1)-O(21)#9	126.63(12)
		O(42)#9-K(1)-O(21)#9	60.68(11)
		F(9)-K(1)-O(21)#9	58.91(11)
		O(12)-K(1)-O(21)#9	58.86(11)
		O(22)#6-K(1)-O(21)#9	122.27(11)
		O(53)-K(1)-O(21)#9	88.76(11)
		O(11)#6-K(1)-O(21)#9	144.18(11)
		F(8)-K(1)-O(93)#2	64.01(12)
		O(61)-K(1)-O(93)#2	62.10(11)
		O(71)-K(1)-O(93)#2	124.95(11)
		O(42)#9-K(1)-O(93)#2	149.04(12)
		F(9)-K(1)-O(93)#2	126.70(12)
		O(12)-K(1)-O(93)#2	54.30(10)
		O(22)#6-K(1)-O(93)#2	113.30(11)
		O(53)-K(1)-O(93)#2	94.38(11)
		O(11)#6-K(1)-O(93)#2	57.15(10)
		O(21)#9-K(1)-O(93)#2	101.86(10)

O(62)#1-K(2)-O(51)#10	81.13(12)
O(62)#1-K(2)-F(7)#11	63.69(12)
O(51)#10-K(2)-F(7)#11	105.18(12)
O(62)#1-K(2)-O(83)	102.24(13)
O(51)#10-K(2)-O(83)	129.84(13)
F(7)#11-K(2)-O(83)	121.32(12)
O(62)#1-K(2)-O(81)#8	151.84(13)
O(51)#10-K(2)-O(81)#8	105.54(12)
F(7)#11-K(2)-O(81)#8	88.26(12)
O(83)-K(2)-O(81)#8	94.28(14)
O(62)#1-K(2)-O(43)#12	100.82(12)
O(51)#10-K(2)-O(43)#12	62.96(11)
F(7)#11-K(2)-O(43)#12	62.52(11)
O(83)-K(2)-O(43)#12	155.21(14)
O(81)#8-K(2)-O(43)#12	60.94(12)
O(62)#1-K(2)-O(32)	78.37(12)
O(51)#10-K(2)-O(32)	70.85(11)
F(7)#11-K(2)-O(32)	141.86(13)
O(83)-K(2)-O(32)	61.30(12)
O(81)#8-K(2)-O(32)	129.78(13)
O(43)#12-K(2)-O(32)	133.21(11)
O(62)#1-K(2)-O(23)#9	61.20(11)
O(51)#10-K(2)-O(23)#9	142.06(12)
F(7)#11-K(2)-O(23)#9	63.51(11)
O(83)-K(2)-O(23)#9	60.69(12)
O(81)#8-K(2)-O(23)#9	109.90(11)
O(43)#12-K(2)-O(23)#9	125.36(11)
O(32)-K(2)-O(23)#9	95.67(11)
O(62)#1-K(2)-O(33)#3	138.16(12)
O(51)#10-K(2)-O(33)#3	85.37(12)
F(7)#11-K(2)-O(33)#3	157.86(13)
O(83)-K(2)-O(33)#3	58.68(12)
O(81)#8-K(2)-O(33)#3	70.00(12)
O(43)#12-K(2)-O(33)#3	107.81(12)
O(32)-K(2)-O(33)#3	59.79(12)
O(23)#9-K(2)-O(33)#3	119.09(12)
O(62)#1-K(2)-O(31)#9	107.42(12)
O(51)#10-K(2)-O(31)#9	156.09(12)
F(7)#11-K(2)-O(31)#9	61.92(12)
O(83)-K(2)-O(31)#9	71.26(12)
O(81)#8-K(2)-O(31)#9	56.65(11)
O(43)#12-K(2)-O(31)#9	93.24(11)
O(32)-K(2)-O(31)#9	132.18(12)
O(23)#9-K(2)-O(31)#9	53.38(10)
O(33)#3-K(2)-O(31)#9	100.84(12)

Verwendete Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome:

#1 $-x, y-1/2, -z+1/2$	#2 $x+1, y, z$	#3 $-x, -y+2, -z$
#4 $x+1, -y+3/2, z+1/2$	#5 $x, -y+3/2, z+1/2$	#6 $-x, y+1/2, -z+1/2$
#7 $-x-1, y+1/2, -z+1/2$	#8 $-x-1, -y+2, -z$	#9 $x-1, y, z$
#10 $x, -y+3/2, z-1/2$	#11 $-x-1, y-1/2, -z+1/2$	#12 $x-1, -y+3/2, z-1/2$

Tabelle 4. Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $\text{K}^+[\text{Tc}_3\text{O}_9\text{F}_4]^- \cdot \text{TcO}_3\text{F}$. Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U11 + \dots + 2 h k a^* b^* U12]$.

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Tc(1)	10(1)	15(1)	15(1)	-1(1)	2(1)	-1(1)
Tc(2)	9(1)	14(1)	15(1)	0(1)	0(1)	2(1)
Tc(3)	16(1)	25(1)	12(1)	2(1)	1(1)	6(1)
O(11)	16(2)	18(2)	23(2)	2(2)	1(2)	1(2)
O(12)	19(2)	17(2)	22(2)	-4(2)	8(2)	-1(2)
O(13)	15(2)	23(2)	25(2)	-5(2)	-4(2)	-4(2)
O(21)	19(2)	19(2)	27(2)	-4(2)	-2(2)	-4(2)
O(22)	14(2)	18(2)	23(2)	1(2)	1(2)	2(2)
O(23)	20(2)	18(2)	21(2)	-2(2)	5(2)	6(2)
O(31)	25(2)	42(3)	17(2)	-4(2)	6(2)	8(2)
O(32)	20(2)	36(3)	19(2)	-2(2)	-3(2)	7(2)
O(33)	33(2)	28(3)	24(2)	9(2)	2(2)	5(2)
F(1)	16(1)	17(2)	15(2)	0(1)	1(1)	3(1)
F(2)	13(1)	16(2)	16(2)	-5(1)	-1(1)	-2(1)
F(3)	15(1)	14(2)	17(2)	2(1)	0(1)	-2(1)
F(10)	11(1)	16(2)	19(2)	0(1)	1(1)	2(1)
Tc(4)	10(1)	17(1)	16(1)	0(1)	2(1)	-1(1)
Tc(5)	9(1)	16(1)	16(1)	1(1)	0(1)	-2(1)
Tc(6)	11(1)	14(1)	18(1)	3(1)	-1(1)	-1(1)
O(41)	21(2)	22(2)	22(2)	-4(2)	1(2)	-4(2)
O(42)	16(2)	23(2)	23(2)	3(2)	5(2)	0(2)
O(43)	16(2)	21(2)	24(2)	4(2)	0(2)	2(2)
O(51)	17(2)	20(2)	18(2)	3(2)	4(2)	-4(2)
O(52)	17(2)	20(2)	23(2)	-4(2)	-2(2)	-4(2)
O(53)	13(2)	22(2)	23(2)	6(2)	-5(2)	-2(2)
O(61)	13(2)	18(2)	28(2)	7(2)	-2(2)	2(2)
O(62)	23(2)	12(2)	26(2)	-1(2)	-1(2)	0(2)
O(63)	19(2)	24(2)	25(2)	6(2)	-1(2)	-5(2)
F(4)	15(1)	16(2)	16(2)	-1(1)	-1(1)	0(1)
F(5)	13(1)	18(2)	15(2)	5(1)	0(1)	0(1)
F(6)	12(1)	17(2)	15(2)	-1(1)	2(1)	-2(1)
F(11)	11(1)	17(2)	16(2)	2(1)	-1(1)	0(1)
Tc(7)	16(1)	21(1)	15(1)	0(1)	2(1)	-1(1)
O(71)	21(2)	23(2)	19(2)	1(2)	5(2)	-2(2)
O(72)	19(2)	37(3)	25(2)	-1(2)	1(2)	-6(2)
O(73)	30(2)	22(2)	27(2)	3(2)	-3(2)	2(2)
F(7)	38(2)	51(3)	32(2)	-4(2)	4(2)	2(2)
Tc(8)	23(1)	21(1)	18(1)	0(1)	6(1)	2(1)
O(81)	26(2)	30(3)	36(3)	1(2)	7(2)	1(2)
O(82)	25(2)	30(3)	21(2)	0(2)	-1(2)	1(2)
O(83)	31(2)	27(3)	43(3)	-7(2)	15(2)	-4(2)
F(8)	57(3)	42(3)	38(2)	9(2)	17(2)	7(2)
Tc(9)	13(1)	16(1)	29(1)	-4(1)	0(1)	0(1)
O(91)	26(2)	28(3)	37(3)	-1(2)	7(2)	6(2)

O(92)	15(2)	19(2)	42(3)	-7(2)	-7(2)	0(2)
O(93)	17(2)	14(2)	25(2)	-3(2)	3(2)	-2(2)
F(9)	32(2)	35(2)	51(3)	-6(2)	2(2)	-1(2)
K(1)	19(1)	21(1)	17(1)	-1(1)	0(1)	2(1)
K(2)	23(1)	24(1)	26(1)	-2(1)	1(1)	1(1)

Tabelle 5. Torsionswinkel [°] für $K^+[Tc_3O_9F_4]^- \cdot TcO_3F$.

O(12)-Tc(1)-O(11)-K(1)#1	-174.9(3)
O(13)-Tc(1)-O(11)-K(1)#1	74.2(4)
F(2)-Tc(1)-O(11)-K(1)#1	-82.4(4)
F(1)-Tc(1)-O(11)-K(1)#1	-36.3(6)
F(10)-Tc(1)-O(11)-K(1)#1	-13.5(4)
O(13)-Tc(1)-O(12)-K(1)	-47.3(6)
O(11)-Tc(1)-O(12)-K(1)	-157.1(5)
F(2)-Tc(1)-O(12)-K(1)	114.2(5)
F(1)-Tc(1)-O(12)-K(1)	39.4(5)
F(10)-Tc(1)-O(12)-K(1)	78.1(7)
O(22)-Tc(2)-O(21)-K(1)#2	-99.1(5)
O(23)-Tc(2)-O(21)-K(1)#2	151.4(5)
F(2)-Tc(2)-O(21)-K(1)#2	-10.7(5)
F(3)-Tc(2)-O(21)-K(1)#2	63.3(5)
F(10)-Tc(2)-O(21)-K(1)#2	28.9(8)
O(21)-Tc(2)-O(22)-K(1)#1	-179.9(3)
O(23)-Tc(2)-O(22)-K(1)#1	-68.7(4)
F(2)-Tc(2)-O(22)-K(1)#1	87.2(3)
F(3)-Tc(2)-O(22)-K(1)#1	45.9(6)
F(10)-Tc(2)-O(22)-K(1)#1	17.8(3)
O(21)-Tc(2)-O(23)-K(2)#2	-66.5(5)
O(22)-Tc(2)-O(23)-K(2)#2	-177.3(4)
F(2)-Tc(2)-O(23)-K(2)#2	69.7(6)
F(3)-Tc(2)-O(23)-K(2)#2	25.2(5)
F(10)-Tc(2)-O(23)-K(2)#2	94.6(5)
O(33)-Tc(3)-O(31)-K(2)#2	79.6(5)
O(32)-Tc(3)-O(31)-K(2)#2	-170.2(5)
F(3)-Tc(3)-O(31)-K(2)#2	-11.6(5)
F(1)-Tc(3)-O(31)-K(2)#2	-56.0(8)
F(10)-Tc(3)-O(31)-K(2)#2	-81.4(5)
O(33)-Tc(3)-O(32)-K(2)	-16(2)
O(31)-Tc(3)-O(32)-K(2)	-125(2)
F(3)-Tc(3)-O(32)-K(2)	121(2)
F(1)-Tc(3)-O(32)-K(2)	77(2)
F(10)-Tc(3)-O(32)-K(2)	147(2)
O(32)-Tc(3)-O(33)-K(2)#3	-157.8(6)
O(31)-Tc(3)-O(33)-K(2)#3	-48.9(6)
F(3)-Tc(3)-O(33)-K(2)#3	38.3(6)
F(1)-Tc(3)-O(33)-K(2)#3	114.0(6)
F(10)-Tc(3)-O(33)-K(2)#3	74.0(8)

O(33)-Tc(3)-F(1)-Tc(1)	-178.45(19)
O(32)-Tc(3)-F(1)-Tc(1)	76.31(19)
O(31)-Tc(3)-F(1)-Tc(1)	-41.10(5)
F(3)-Tc(3)-F(1)-Tc(1)	-87.13(15)
F(10)-Tc(3)-F(1)-Tc(1)	-13.79(13)
O(12)-Tc(1)-F(1)-Tc(3)	178.57(18)
O(13)-Tc(1)-F(1)-Tc(3)	-76.11(18)
O(11)-Tc(1)-F(1)-Tc(3)	38.20(4)
F(2)-Tc(1)-F(1)-Tc(3)	86.55(15)
F(10)-Tc(1)-F(1)-Tc(3)	13.63(12)
O(21)-Tc(2)-F(2)-Tc(1)	-177.43(19)
O(22)-Tc(2)-F(2)-Tc(1)	-72.04(18)
O(23)-Tc(2)-F(2)-Tc(1)	44.40(4)
F(3)-Tc(2)-F(2)-Tc(1)	91.19(16)
F(10)-Tc(2)-F(2)-Tc(1)	17.78(13)
O(12)-Tc(1)-F(2)-Tc(2)	176.45(19)
O(13)-Tc(1)-F(2)-Tc(2)	-47.60(4)
O(11)-Tc(1)-F(2)-Tc(2)	71.11(18)
F(1)-Tc(1)-F(2)-Tc(2)	-90.16(16)
F(10)-Tc(1)-F(2)-Tc(2)	-17.68(13)
O(33)-Tc(3)-F(3)-Tc(2)	-178.20(18)
O(32)-Tc(3)-F(3)-Tc(2)	43.50(5)
O(31)-Tc(3)-F(3)-Tc(2)	-73.37(19)
F(1)-Tc(3)-F(3)-Tc(2)	89.00(15)
F(10)-Tc(3)-F(3)-Tc(2)	15.73(12)
O(21)-Tc(2)-F(3)-Tc(3)	177.89(18)
O(22)-Tc(2)-F(3)-Tc(3)	-45.80(4)
O(23)-Tc(2)-F(3)-Tc(3)	72.04(18)
F(2)-Tc(2)-F(3)-Tc(3)	-89.11(15)
F(10)-Tc(2)-F(3)-Tc(3)	-15.61(12)
O(33)-Tc(3)-F(10)-Tc(2)	-52.50(4)
O(32)-Tc(3)-F(10)-Tc(2)	176.76(17)
O(31)-Tc(3)-F(10)-Tc(2)	73.26(18)
F(3)-Tc(3)-F(10)-Tc(2)	-13.98(11)
F(1)-Tc(3)-F(10)-Tc(2)	-95.64(14)
O(33)-Tc(3)-F(10)-Tc(1)	55.40(4)
O(32)-Tc(3)-F(10)-Tc(1)	-75.37(17)
O(31)-Tc(3)-F(10)-Tc(1)	-178.87(18)
F(3)-Tc(3)-F(10)-Tc(1)	93.89(14)
F(1)-Tc(3)-F(10)-Tc(1)	12.24(11)
O(21)-Tc(2)-F(10)-Tc(3)	51.20(4)
O(22)-Tc(2)-F(10)-Tc(3)	-178.22(16)
O(23)-Tc(2)-F(10)-Tc(3)	-74.53(17)
F(2)-Tc(2)-F(10)-Tc(3)	94.01(14)
F(3)-Tc(2)-F(10)-Tc(3)	14.01(11)
O(21)-Tc(2)-F(10)-Tc(1)	-58.10(4)
O(22)-Tc(2)-F(10)-Tc(1)	72.41(16)
O(23)-Tc(2)-F(10)-Tc(1)	176.10(17)
F(2)-Tc(2)-F(10)-Tc(1)	-15.36(11)
F(3)-Tc(2)-F(10)-Tc(1)	-95.36(14)
O(12)-Tc(1)-F(10)-Tc(3)	-54.30(4)

O(13)-Tc(1)-F(10)-Tc(3)	73.97(17)
O(11)-Tc(1)-F(10)-Tc(3)	178.10(17)
F(2)-Tc(1)-F(10)-Tc(3)	-93.40(14)
F(1)-Tc(1)-F(10)-Tc(3)	-12.21(11)
O(12)-Tc(1)-F(10)-Tc(2)	54.50(4)
O(13)-Tc(1)-F(10)-Tc(2)	-177.26(17)
O(11)-Tc(1)-F(10)-Tc(2)	-73.13(16)
F(2)-Tc(1)-F(10)-Tc(2)	15.38(11)
F(1)-Tc(1)-F(10)-Tc(2)	96.56(14)
O(41)-Tc(4)-O(42)-K(1)#2	-132.0(6)
O(43)-Tc(4)-O(42)-K(1)#2	-21.8(6)
F(5)-Tc(4)-O(42)-K(1)#2	113.1(5)
F(4)-Tc(4)-O(42)-K(1)#2	68.8(6)
F(11)-Tc(4)-O(42)-K(1)#2	137.9(6)
O(41)-Tc(4)-O(43)-K(2)#4	-71.1(4)
O(42)-Tc(4)-O(43)-K(2)#4	179.4(4)
F(5)-Tc(4)-O(43)-K(2)#4	16.2(4)
F(4)-Tc(4)-O(43)-K(2)#4	91.7(4)
F(11)-Tc(4)-O(43)-K(2)#4	56.0(6)
O(52)-Tc(5)-O(51)-K(2)#5	-73.7(6)
O(53)-Tc(5)-O(51)-K(2)#5	35.1(6)
F(6)-Tc(5)-O(51)-K(2)#5	123.7(5)
F(5)-Tc(5)-O(51)-K(2)#5	-161.5(5)
F(11)-Tc(5)-O(51)-K(2)#5	163.2(3)
O(51)-Tc(5)-O(53)-K(1)	166.3(4)
O(52)-Tc(5)-O(53)-K(1)	-83.6(4)
F(6)-Tc(5)-O(53)-K(1)	72.5(4)
F(5)-Tc(5)-O(53)-K(1)	29.2(7)
F(11)-Tc(5)-O(53)-K(1)	3.4(4)
O(62)-Tc(6)-O(61)-K(1)	-176.8(4)
O(63)-Tc(6)-O(61)-K(1)	72.5(5)
F(4)-Tc(6)-O(61)-K(1)	-42.9(7)
F(6)-Tc(6)-O(61)-K(1)	-84.6(5)
F(11)-Tc(6)-O(61)-K(1)	-15.6(4)
O(63)-Tc(6)-O(62)-K(2)#6	-7.5(10)
O(61)-Tc(6)-O(62)-K(2)#6	-116.4(9)
F(4)-Tc(6)-O(62)-K(2)#6	81.7(10)
F(6)-Tc(6)-O(62)-K(2)#6	156.8(9)
F(11)-Tc(6)-O(62)-K(2)#6	118.8(9)
O(62)-Tc(6)-F(4)-Tc(4)	179.70(18)
O(63)-Tc(6)-F(4)-Tc(4)	-74.75(19)
O(61)-Tc(6)-F(4)-Tc(4)	43.70(4)
F(6)-Tc(6)-F(4)-Tc(4)	87.13(15)
F(11)-Tc(6)-F(4)-Tc(4)	14.31(12)
O(41)-Tc(4)-F(4)-Tc(6)	-45.10(5)
O(42)-Tc(4)-F(4)-Tc(6)	75.13(18)
O(43)-Tc(4)-F(4)-Tc(6)	-179.41(18)
F(5)-Tc(4)-F(4)-Tc(6)	-87.76(15)
F(11)-Tc(4)-F(4)-Tc(6)	-14.45(12)
O(51)-Tc(5)-F(5)-Tc(4)	177.84(19)
O(52)-Tc(5)-F(5)-Tc(4)	72.82(19)

O(53)-Tc(5)-F(5)-Tc(4)	-43.30(4)
F(6)-Tc(5)-F(5)-Tc(4)	-88.54(16)
F(11)-Tc(5)-F(5)-Tc(4)	-15.56(13)
O(41)-Tc(4)-F(5)-Tc(5)	-75.90(19)
O(42)-Tc(4)-F(5)-Tc(5)	42.30(4)
O(43)-Tc(4)-F(5)-Tc(5)	179.20(19)
F(4)-Tc(4)-F(5)-Tc(5)	88.44(16)
F(11)-Tc(4)-F(5)-Tc(5)	15.71(13)
O(51)-Tc(5)-F(6)-Tc(6)	-178.37(17)
O(52)-Tc(5)-F(6)-Tc(6)	42.90(4)
O(53)-Tc(5)-F(6)-Tc(6)	-73.15(18)
F(5)-Tc(5)-F(6)-Tc(6)	89.56(15)
F(11)-Tc(5)-F(6)-Tc(6)	16.39(12)
O(62)-Tc(6)-F(6)-Tc(5)	178.49(18)
O(63)-Tc(6)-F(6)-Tc(5)	-40.80(4)
O(61)-Tc(6)-F(6)-Tc(5)	72.95(19)
F(4)-Tc(6)-F(6)-Tc(5)	-89.73(15)
F(11)-Tc(6)-F(6)-Tc(5)	-16.47(12)
O(41)-Tc(4)-F(11)-Tc(6)	-178.98(16)
O(42)-Tc(4)-F(11)-Tc(6)	-75.00(17)
O(43)-Tc(4)-F(11)-Tc(6)	51.40(4)
F(5)-Tc(4)-F(11)-Tc(6)	94.47(14)
F(4)-Tc(4)-F(11)-Tc(6)	12.72(11)
O(41)-Tc(4)-F(11)-Tc(5)	72.81(17)
O(42)-Tc(4)-F(11)-Tc(5)	176.80(17)
O(43)-Tc(4)-F(11)-Tc(5)	-56.90(4)
F(5)-Tc(4)-F(11)-Tc(5)	-13.74(11)
F(4)-Tc(4)-F(11)-Tc(5)	-95.49(13)
O(62)-Tc(6)-F(11)-Tc(4)	-53.00(4)
O(63)-Tc(6)-F(11)-Tc(4)	76.03(16)
O(61)-Tc(6)-F(11)-Tc(4)	179.30(16)
F(4)-Tc(6)-F(11)-Tc(4)	-12.91(11)
F(6)-Tc(6)-F(11)-Tc(4)	-94.18(13)
O(62)-Tc(6)-F(11)-Tc(5)	55.40(4)
O(63)-Tc(6)-F(11)-Tc(5)	-175.55(16)
O(61)-Tc(6)-F(11)-Tc(5)	-72.27(16)
F(4)-Tc(6)-F(11)-Tc(5)	95.51(13)
F(6)-Tc(6)-F(11)-Tc(5)	14.25(11)
O(51)-Tc(5)-F(11)-Tc(4)	52.0(5)
O(52)-Tc(5)-F(11)-Tc(4)	-73.94(17)
O(53)-Tc(5)-F(11)-Tc(4)	-177.42(17)
F(6)-Tc(5)-F(11)-Tc(4)	94.74(14)
F(5)-Tc(5)-F(11)-Tc(4)	13.83(11)
O(51)-Tc(5)-F(11)-Tc(6)	-57.10(4)
O(52)-Tc(5)-F(11)-Tc(6)	176.99(16)
O(53)-Tc(5)-F(11)-Tc(6)	73.51(17)
F(6)-Tc(5)-F(11)-Tc(6)	-14.33(11)
F(5)-Tc(5)-F(11)-Tc(6)	-95.25(13)
O(72)-Tc(7)-O(71)-K(1)	61.6(5)
O(73)-Tc(7)-O(71)-K(1)	-57.8(5)
F(7)-Tc(7)-O(71)-K(1)	-179.6(4)

O(72)-Tc(7)-F(7)-K(2)#7	71.4(5)
O(73)-Tc(7)-F(7)-K(2)#7	-168.2(4)
O(71)-Tc(7)-F(7)-K(2)#7	-47.1(5)
O(82)-Tc(8)-O(81)-K(2)#8	56.5(6)
O(83)-Tc(8)-O(81)-K(2)#8	-61.7(5)
F(8)-Tc(8)-O(81)-K(2)#8	176.2(5)
O(82)-Tc(8)-O(83)-K(2)	-41.6(10)
O(81)-Tc(8)-O(83)-K(2)	77.3(10)
F(8)-Tc(8)-O(83)-K(2)	-160.4(9)
O(82)-Tc(8)-F(8)-K(1)	155.2(13)
O(83)-Tc(8)-F(8)-K(1)	-85.8(13)
O(81)-Tc(8)-F(8)-K(1)	34.7(14)
O(92)-Tc(9)-O(93)-K(1)#9	31.7(6)
O(91)-Tc(9)-O(93)-K(1)#9	-87.7(6)
F(9)-Tc(9)-O(93)-K(1)#9	151.8(6)
O(92)-Tc(9)-F(9)-K(1)	10.0(5)
O(91)-Tc(9)-F(9)-K(1)	127.7(5)
O(93)-Tc(9)-F(9)-K(1)	-109.9(5)
Tc(8)-F(8)-K(1)-O(61)	-167.0(12)
Tc(8)-F(8)-K(1)-O(71)	-49.6(16)
Tc(8)-F(8)-K(1)-O(42)#9	40.5(13)
Tc(8)-F(8)-K(1)-F(9)	-7.0(13)
Tc(8)-F(8)-K(1)-O(12)	126.6(13)
Tc(8)-F(8)-K(1)-O(22)#6	-62.0(13)
Tc(8)-F(8)-K(1)-O(53)	114.7(13)
Tc(8)-F(8)-K(1)-O(11)#6	-118.8(13)
Tc(8)-F(8)-K(1)-O(21)#9	61.0(13)
Tc(8)-F(8)-K(1)-O(93)#2	-173.9(13)
Tc(6)-O(61)-K(1)-F(8)	-61.2(5)
Tc(6)-O(61)-K(1)-O(71)	136.6(5)
Tc(6)-O(61)-K(1)-O(42)#9	91.8(5)
Tc(6)-O(61)-K(1)-F(9)	-175.7(4)
Tc(6)-O(61)-K(1)-O(12)	-2.0(5)
Tc(6)-O(61)-K(1)-O(22)#6	-166.8(5)
Tc(6)-O(61)-K(1)-O(53)	60.5(4)
Tc(6)-O(61)-K(1)-O(11)#6	-120.4(5)
Tc(6)-O(61)-K(1)-O(21)#9	19.9(6)
Tc(6)-O(61)-K(1)-O(93)#2	-54.1(4)
Tc(7)-O(71)-K(1)-F(8)	-159.3(4)
Tc(7)-O(71)-K(1)-O(61)	-32.7(4)
Tc(7)-O(71)-K(1)-O(42)#9	102.3(5)
Tc(7)-O(71)-K(1)-F(9)	162.2(4)
Tc(7)-O(71)-K(1)-O(12)	25.3(5)
Tc(7)-O(71)-K(1)-O(22)#6	-145.6(5)
Tc(7)-O(71)-K(1)-O(53)	33.5(4)
Tc(7)-O(71)-K(1)-O(11)#6	-90.2(5)
Tc(7)-O(71)-K(1)-O(21)#9	102.1(5)
Tc(7)-O(71)-K(1)-O(93)#2	-44.2(5)
Tc(9)-F(9)-K(1)-F(8)	-116.4(5)
Tc(9)-F(9)-K(1)-O(61)	8.5(8)
Tc(9)-F(9)-K(1)-O(71)	51.3(5)

Tc(9)-F(9)-K(1)-O(42)#9	109.3(5)
Tc(9)-F(9)-K(1)-O(12)	-164.6(4)
Tc(9)-F(9)-K(1)-O(22)#6	-1.4(4)
Tc(9)-F(9)-K(1)-O(53)	119.6(5)
Tc(9)-F(9)-K(1)-O(11)#6	-39.8(5)
Tc(9)-F(9)-K(1)-O(21)#9	177.0(5)
Tc(9)-F(9)-K(1)-O(93)#2	-101.7(5)
Tc(1)-O(12)-K(1)-F(8)	-7.5(5)
Tc(1)-O(12)-K(1)-O(61)	-139.2(5)
Tc(1)-O(12)-K(1)-O(71)	171.0(5)
Tc(1)-O(12)-K(1)-O(42)#9	107.6(5)
Tc(1)-O(12)-K(1)-F(9)	38.5(6)
Tc(1)-O(12)-K(1)-O(22)#6	-42.0(8)
Tc(1)-O(12)-K(1)-O(53)	162.6(6)
Tc(1)-O(12)-K(1)-O(11)#6	-84.5(5)
Tc(1)-O(12)-K(1)-O(21)#9	56.9(5)
Tc(1)-O(12)-K(1)-O(93)#2	-79.9(5)
Tc(5)-O(53)-K(1)-F(8)	63.1(5)
Tc(5)-O(53)-K(1)-O(61)	-49.3(4)
Tc(5)-O(53)-K(1)-O(71)	-122.1(4)
Tc(5)-O(53)-K(1)-O(42)#9	163.3(5)
Tc(5)-O(53)-K(1)-F(9)	152.4(4)
Tc(5)-O(53)-K(1)-O(12)	50.7(4)
Tc(5)-O(53)-K(1)-O(22)#6	-121.1(4)
Tc(5)-O(53)-K(1)-O(11)#6	-50.1(5)
Tc(5)-O(53)-K(1)-O(21)#9	106.2(4)
Tc(5)-O(53)-K(1)-O(93)#2	4.4(4)
Tc(8)-O(83)-K(2)-O(62)#1	148.9(10)
Tc(8)-O(83)-K(2)-O(51)#10	60.3(10)
Tc(8)-O(83)-K(2)-F(7)#11	-144.6(9)
Tc(8)-O(83)-K(2)-O(81)#8	-54.0(10)
Tc(8)-O(83)-K(2)-O(43)#12	-52.9(11)
Tc(8)-O(83)-K(2)-O(32)	79.6(10)
Tc(8)-O(83)-K(2)-O(23)#9	-164.5(10)
Tc(8)-O(83)-K(2)-O(33)#3	9.4(9)
Tc(8)-O(83)-K(2)-O(31)#9	-106.6(10)
Tc(3)-O(32)-K(2)-O(62)#1	-156(2)
Tc(3)-O(32)-K(2)-O(51)#10	120(2)
Tc(3)-O(32)-K(2)-F(7)#11	-150(2)
Tc(3)-O(32)-K(2)-O(83)	-45(2)
Tc(3)-O(32)-K(2)-O(81)#8	25(2)
Tc(3)-O(32)-K(2)-O(43)#12	110(2)
Tc(3)-O(32)-K(2)-O(23)#9	-97(2)
Tc(3)-O(32)-K(2)-O(33)#3	24(2)
Tc(3)-O(32)-K(2)-O(31)#9	-53(2)

Verwendete Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome:

#1 $-x, y-1/2, -z+1/2$	#2 $x+1, y, z$	#3 $-x, -y+2, -z$
#4 $x+1, -y+3/2, z+1/2$	#5 $x, -y+3/2, z+1/2$	#6 $-x, y+1/2, -z+1/2$
#7 $-x-1, y+1/2, -z+1/2$	#8 $-x-1, -y+2, -z$	#9 $x-1, y, z$
#10 $x, -y+3/2, z-1/2$	#11 $-x-1, y-1/2, -z+1/2$	#12 $x-1, -y+3/2, z-1/2$

5. 5 FLUOROTRIOXOTECHNETIUM, TcO₃F

5. 5. 1 Synthese und spektroskopische Daten

Zu einer aus 91 mg (0.3 mmol) BiF₅ in 3 ml aHF bestehenden Suspension werden unter Inertgasatmosphäre und Kühlung auf -78 °C 30 mg (0,15 mmol) KTcO₄ gegeben. Unter Schütteln wird die Reaktionsmischung auf -30 °C erwärmt. Innerhalb von 30 Minuten nehmen Lösung und Bodenkörper eine hellgelbe Färbung an. Um die vollständige Umsetzung zu garantieren, wird die Reaktionslösung für wenige Minuten auf Raumtemperatur gebracht. Die flüchtigen Komponenten werden bei 25 °C anfangs im statischen und anschließend im dynamischen Ölpumpenvakuum in zwei auf -78 und -196°C gekühlten PFA-Vorlagen kondensiert. Das Produkt verbleibt in Form von gelbem Niederschlag bei -78 °C, das HF bei -196 °C. 1 ml HF wird in die TcO₃F enthaltende Vorlage zurückkondensiert. Bei Raumtemperatur ist die Lösung klar und zartgelb gefärbt. Das Abkühlen der Lösung auf -78 °C innerhalb von drei Tagen führt zur Bildung von einem mikrokristallinen Feststoff. Für die Strukturuntersuchung geeignete zartgelbe, plättchenförmige Kristalle werden durch sehr langsames Abkühlen der Lösung über zehn Tage auf -78 °C erhalten.

Schmp.: 18.5 ± 1 °C

Raman-Spektrum (-100 °C): ν [cm⁻¹] = 943 (st), 933 (st), 915 (m), 466 (vw), 383 (m),
366 (m), 293 (w), 228 (w), 186 (m), 139 (w), 105 (m)

⁹⁹Tc NMR (in SO₂FCl): δ [ppm] = 35.9 (-100 °C); 48.9 (25 °C);
(in HF): δ [ppm] = 43.2 (-80 °C); 45.1 (25 °C)

5. 5. 2 Kristall- und Strukturdaten

Tabelle 1. Kristall- und Strukturdaten von TcO₃F

Bezeichnung	tco3f
Farbe	gelb
Formel	F O3 Tc
Formelgewicht, g mol ⁻¹	165.00

Temperatur, K	158(2)	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Gitterkonstanten	a = 568.9(3) pm	$\alpha = 90^\circ$
	b = 506.9(3) pm	$\beta = 93.21(13)^\circ$
	c = 930.5(5) pm	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen, 10 ⁶ pm ³	267.93(2)	
Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	Z = 4	
Dichte (berechnet), mg m ⁻³	4.090	
Linearer Absorptionskoeffizient, mm ⁻¹	5.179	
F(000)	304	
Kristallgröße, mm ³	0.2 x 0.2 x 0.03	
Messbereich	4.39° < θ < 28.92°	
Bereich des Indizes	-7 ≤ h ≤ 4, -6 ≤ k ≤ 6, -12 ≤ l ≤ 11	
Anzahl der gemessenen Reflexe	1876	
symmetrieunabhängige Reflexe	660 [R(int) = 0.0476]	
Vollständigkeit zu $2\theta = 57.84^\circ$	93.2 %	
Methode der Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate F ²	
Reflexe / restrains / Parameter	660 / 0 / 47	
Goodness-of-fit gegen F ² (gegen F ²)	1.084	
Endgültiger Fehler R [I > 2 sigma (I)]	R1 = 0.0613, wR2 = 0.1514	
R (alle Daten)	R1 = 0.0747, wR2 = 0.1578	
Extinktionskoeffizient	0.003(4)	
max. / min. Restelektronendichte, e.A ⁻³	3.930 und -3.067	

Tabelle 2. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für TcO₃F.
U (eq) ist definiert als 1/3 des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

Atom	x	y	z	U(eq)
Tc	6741(2)	798(2)	3619(1)	7(1)
F	3434(13)	1374(14)	4546(8)	7(1)
O(1)	9037(17)	-930(20)	3081(11)	13(2)
O(2)	5445(15)	2189(17)	2062(9)	7(2)
O(3)	7938(17)	3402(18)	4496(11)	11(2)

Tabelle 3. Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von TcO₃F.

Tc-O(1)	167.4(10)	O(1)-Tc-O(3)	104.8(5)
Tc-O(3)	167.7(10)	O(1)-Tc-O(2)	105.4(5)
Tc-O(2)	173.8(9)	O(3)-Tc-O(2)	103.2(4)
Tc-F#1	203.9(7)	O(1)-Tc-F#1	92.5(4)
Tc-F	213.3(7)	O(3)-Tc-F#1	93.1(4)

Tc-O(2)#2	228.2(9)	O(2)-Tc-F#1	151.5(4)
F-Tc#1	203.9(7)	O(1)-Tc-F	156.0(4)
O(2)-Tc#3	228.2(9)	O(3)-Tc-F	92.2(4)
		O(2)-Tc-F	86.5(3)
		F#1-Tc-F	69.5(3)
		O(1)-Tc-O(2)#2	85.3(4)
		O(3)-Tc-O(2)#2	165.2(4)
		O(2)-Tc-O(2)#2	84.0(2)
		F#1-Tc-O(2)#2	75.4(3)
		F-Tc-O(2)#2	75.1(3)
		Tc#1-F-Tc	110.5(3)
		Tc-O(2)-Tc#3	139.1(5)

Verwendete Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome:

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

Tabelle 4. Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für TcO_3F . Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$.

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Tc	8(1)	4(1)	9(1)	-1(1)	0(1)	0(1)
F	10(3)	7(3)	2(3)	2(2)	-1(3)	4(3)
O(1)	12(4)	9(4)	18(5)	-1(4)	-4(3)	5(4)
O(2)	9(4)	4(4)	7(4)	2(3)	2(3)	0(3)
O(3)	11(4)	6(4)	17(5)	2(3)	2(4)	2(3)

Tabelle 5. Torsionswinkel [$^\circ$] für TcO_3F

O(1)-Tc-F-Tc#1	43.3(11)
O(3)-Tc-F-Tc#1	-92.5(4)
O(2)-Tc-F-Tc#1	164.4(4)
F#1-Tc-F-Tc#1	0.0
O(2)#2-Tc-F-Tc#1	79.7(4)
O(1)-Tc-O(2)-Tc#3	-152.4(7)
O(3)-Tc-O(2)-Tc#3	-42.7(8)
F#1-Tc-O(2)-Tc#3	80.7(10)
F-Tc-O(2)-Tc#3	48.8(7)
O(2)#2-Tc-O(2)-Tc#3	124.2(9)

Verwendete Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome:

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

5. 6 DIFLUORDIOXOCHROM, CrO₂F₂

5. 6. 1 Synthese und spektroskopische Daten

Zu 2 mg (12 mmol) in einem 12 mm PFA-Röhrchen vorgelegten K₂Cr₂O₇ werden 7 ml aHF kondensiert. Sofort nach der Zugabe von aHF, bei -196 °C, färbt sich der Feststoff braun. Die Reaktionsmischung wird sehr vorsichtig auf 0 °C erwärmt. Zwischen -150 und -120 °C findet ein schlagartiger Druckanstieg statt. Eine kontinuierliche Druckverminderung wird durch Anschluß an die Glas-Vakuumpumpe erreicht. Bei 0 °C und -500 mbar wird das Produkt in Form von rotbraunen Dämpfen aus der Reaktionslösung freigesetzt. Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemperatur gebracht, wobei eine Zunahme der Konzentration von CrO₂F₂ im Gasraum beobachtet wird. Unter dynamischem Ölpumpenvakuum kondensiert CrO₂F₂ in Form von rotbraunen, mit einem orange farbigen Belag bedeckten Kristallen in einer auf -30 °C gekühlten, U-förmigen PFA-Vorlage. Das Umkristallisieren der Verbindung erfolgt durch Resublimation. Dabei wird das anfangs HF-haltige Rohprodukt 3 Stunden lang bei -78 °C an der Metall-Vakuumpumpe getrocknet. Der Rückstand wird anschließend auf Raumtemperatur gebracht, wobei das CrO₂F₂ vollständig in die Gasphase übergeht. Im statischen Vakuum kondensiert die reine Substanz in Form von rotbraunen, rhombischen Kristallen an den Wänden des auf -30 °C gekühlten PFA-Schlauches.

¹⁹F NMR (in SO₂FCl, -70 °C): δ [ppm] = 109.6 (s)

5. 6. 2 Kristall- und Strukturdaten

Tabelle 1. Kristall- und Strukturdaten von CrO₂F₂.

Bezeichnung	cro2f2	
Farbe	braun	
Formel	Cr1 F2 O2	
Formelgewicht, g mol ⁻¹	122.0	
Temperatur, K	153(2)	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Gitterkonstanten	a = 565.5(3) pm	α = 90°
	b = 485.3(17) pm	β = 92.95(5)°
	c = 911.6(3) pm	γ = 90°

Zellvolumen, 10^6 pm^3	249.85(17)
Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	$Z = 4$
Dichte (berechnet), mg m^{-3}	3.243
Linearer Absorptionskoeffizient, mm^{-1}	4.399
F(000)	232
Kristallgröße, mm^3	$0.3 \times 0.3 \times 0.1$
Messbereich	$3.61^\circ < \theta < 40.92^\circ$
Bereich des Indizes	$-10 \leq h \leq 10. -7 \leq k \leq 8. -15 \leq l \leq 16$
Anzahl der gemessenen Reflexe	8383
symmetrieunabhängige Reflexe	1612 [R(int) = 0.0196]
Vollständigkeit zu $2\theta = 81.84^\circ$	98.4 %
Methode der Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate F^2
Reflexe / restrains / Parameter	1612 / 0 / 46
Goodness-of-fit gegen F^2 (gegen F^2)	1.105
Endgültiger Fehler R [$I > 2 \text{ sigma}(I)$]	$R1 = 0.0230, wR2 = 0.0586$
R (alle Daten)	$R1 = 0.0282, wR2 = 0.0604$
max. / min. Restelektronendichte, e.A^{-3}	1.064 und -0.697

Tabelle 2. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für CrO_2F_2 .
U (eq) ist definiert als $\frac{1}{3}$ des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

Atom	x	y	z	U(eq)
Cr	6770(1)	555(1)	3731(1)	6(1)
F(1)	5494(1)	2028(1)	2037(1)	9(1)
F(2)	6562(1)	-1416(1)	5478(1)	8(1)
O(1)	8893(1)	-1129(2)	3125(1)	0(1)
O(2)	7979(2)	3224(2)	4403(1)	11(1)

Tabelle 3. Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$] von CrO_2F_2 .

Cr-O(2)	157.42(9)	O(2)-Cr-O(1)	103.87(5)
Cr-O(1)	157.58(10)	O(2)-Cr-F(1)	98.78(5)
Cr-F(1)	181.67(9)	O(1)-Cr-F(1)	100.52(5)
Cr-F(2)	186.67(8)	O(2)-Cr-F(2)	97.72(5)
Cr-F(2)#1	209.38(12)	O(1)-Cr-F(2)	96.66(5)
Cr-F(1)#2	222.87(9)	F(1)-Cr-F(2)	152.51(3)
F(1)-Cr#3	222.87(9)	O(2)-Cr-F(2)#1	94.72(4)
F(2)-Cr#1	209.38(12)	O(1)-Cr-F(2)#1	159.99(4)
		F(1)-Cr-F(2)#1	83.64(5)
		F(2)-Cr-F(2)#1	73.21(5)
		O(2)-Cr-F(1)#2	170.16(3)
		O(1)-Cr-F(1)#2	85.84(5)

F(1)-Cr-F(1)#2	80.72(4)
F(2)-Cr-F(1)#2	79.30(4)
F(2)#1-Cr-F(1)#2	75.45(3)
Cr-F(1)-Cr#3	139.98(4)
Cr-F(2)-Cr#1	106.79(5)

Verwendete Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome:

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

Tabelle 4. Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für CrO_2F_2 . Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$.

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cr	7(1)	7(1)	5(1)	0(1)	0(1)	0(1)
F(1)	12(1)	9(1)	6(1)	2(1)	0(1)	1(1)
F(2)	10(1)	9(1)	5(1)	1(1)	0(1)	1(1)
O(1)	11(1)	12(1)	9(1)	0(1)	2(1)	2(1)
O(2)	14(1)	9(1)	10(1)	-1(1)	-1(1)	-2(1)

Tabelle 5. Torsionswinkel [$^\circ$] für CrO_2F_2 .

O(2)-Cr-F(1)-Cr#3	-51.53(7)
O(1)-Cr-F(1)-Cr#3	-157.51(6)
F(2)-Cr-F(1)-Cr#3	74.73(9)
F(2)#1-Cr-F(1)-Cr#3	42.29(5)
F(1)#2-Cr-F(1)-Cr#3	118.53(7)
O(2)-Cr-F(2)-Cr#1	92.62(5)
O(1)-Cr-F(2)-Cr#1	-162.35(4)
F(1)-Cr-F(2)-Cr#1	-33.84(8)
F(2)#1-Cr-F(2)-Cr#1	0.0
F(1)#2-Cr-F(2)-Cr#1	-77.88(4)

Verwendete Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome:

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

5. 7 TcO₂F₃ · TcO₃F

5. 7. 1 Synthese

Zu einer aus 115 mg (0.375 mmol) BiF₅ in 3 ml aHF bestehenden Suspension werden unter Inertgas-Atmosphäre und Kühlung auf -78 °C 30 mg (0.15 mmol) KTcO₄ gegeben. Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemperatur gebracht und 1 Stunde lang geschüttelt. Das Isolieren der Substanz erfolgt analog zu TcO₃F (Abschnitt 5. 5. 1) durch Kondensation der flüchtigen Verbindungen im Ölpumpenvakuum. Das erhaltene Rohprodukt ist zitronengelb. Das Umkristallisieren aus aHF ergibt gelbe, plättchenförmige, verwachsene Kristalle. Die groben Kristalle der Mischverbindung lassen sich durch Auslesen von den fahlgelben Plättchen des TcO₃F abtrennen. Eine weiterreichende Untersuchung der Verbindung war wegen Kontaminationsgefahr und der Instabilität der Verbindung in Bezug auf Hydrolyse nicht möglich.

5. 7. 2 Kristall- und Strukturdaten

Tabelle 1. Kristall- und Strukturdaten von TcO₃F · TcO₂F₃

Bezeichnung	tco3ftco2f3	
Farbe	gelb	
Formel	F4 O5 Tc2	
Formelgewicht, g mol ⁻¹	352.00	
Temperatur, K	133(2)	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Gitterkonstanten	a = 820.1(2) pm	α = 90°
	b = 1458.3(4) pm	β = 90.13(11)°
	c = 530.5(16) pm	γ = 90°
Zellvolumen, 10 ⁶ pm ³	634.47(3)	
Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	Z = 4	
Dichte (berechnet), mg m ⁻³	3.685	
Linearer Absorptionskoeffizient, mm ⁻¹	4.418	
F(000)	648	
Kristallgröße, mm ³	0.1 x 0.02 x 0.02	
Messbereich	1.40° < θ < 32.90°	
Bereich des Indizes	-10 ≤ h ≤ 9, -12 ≤ k ≤ 22, -7 ≤ l ≤ 7	
Anzahl der gemessenen Reflexe	6137	
symmetrieunabhängige Reflexe	1817 [R(int) = 0.0327]	
Vollständigkeit zu 2θ = 65.80°	76.5 %	
Methode der Stukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate F ²	
Reflexe / restrains / Parameter	1817 / 0 / 101	

Goodness-of-fit gegen F^2 (gegen F^2)	1.202
Endgültiger Fehler R [$I > 2 \sigma(I)$]	R1 = 0.0453, wR2 = 0.0941
R (alle Daten)	R1 = 0.0502, wR2 = 0.0957
max. / min. Restelektronendichte, $e \cdot \text{\AA}^{-3}$	2.516 und -1.413

Tabelle 2. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $\text{TcO}_3\text{F} \cdot \text{TcO}_2\text{F}_3$.
U (eq) ist definiert als $\frac{1}{3}$ des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

Atom	x	y	z	U(eq)
Tc(1)	8723(1)	1444(1)	9826(1)	8(1)
F(11)	8538(8)	2311(3)	12957(8)	14(1)
F(12)	6503(8)	1593(3)	9935(10)	19(1)
F(13)	10863(6)	1834(4)	10059(11)	18(1)
O(11)	8897(10)	573(3)	11813(10)	19(1)
O(12)	8828(10)	919(3)	7084(9)	17(1)
Tc(2)	3741(1)	1258(1)	13229(1)	11(1)
F(21)	3807(9)	2450(3)	12231(9)	18(1)
O(21)	5465(10)	969(4)	14849(13)	23(2)
O(22)	3592(10)	569(4)	10705(10)	17(1)
O(23)	2117(9)	1043(4)	15059(13)	18(1)

Tabelle 3. Bindungslängen [pm] und Winkel [$^\circ$] von $\text{TcO}_3\text{F} \cdot \text{TcO}_2\text{F}_3$.

Tc(1)-O(12)	164.6(5)	O(12)-Tc(1)-O(11)	101.6(3)
Tc(1)-O(11)	165.6(5)	O(12)-Tc(1)-F(12)	97.8(3)
Tc(1)-F(12)	183.5(6)	O(11)-Tc(1)-F(12)	98.9(3)
Tc(1)-F(13)	184.8(5)	O(12)-Tc(1)-F(13)	98.7(3)
Tc(1)-F(11)#1	207.4(4)	O(11)-Tc(1)-F(13)	96.5(3)
Tc(1)-F(11)	209.3(4)	F(12)-Tc(1)-F(13)	154.6(2)
F(11)-Tc(1)#2	207.4(4)	O(12)-Tc(1)-F(11)#1	89.3(2)
Tc(2)-O(22)	167.8(5)	O(11)-Tc(1)-F(11)#1	168.9(2)
Tc(2)-O(23)	167.9(7)	F(12)-Tc(1)-F(11)#1	80.8(2)
Tc(2)-O(21)	170.6(7)	F(13)-Tc(1)-F(11)#1	80.3(2)
Tc(2)-F(21)	181.7(5)	O(12)-Tc(1)-F(11)	170.4(2)
		O(11)-Tc(1)-F(11)	87.9(2)
		F(12)-Tc(1)-F(11)	80.2(2)
		F(13)-Tc(1)-F(11)	80.3(3)
		F(11)#1-Tc(1)-F(11)	81.09(6)
		Tc(1)#2-F(11)-Tc(1)	154.5(2)
		O(22)-Tc(2)-O(23)	107.0(3)
		O(22)-Tc(2)-O(21)	108.2(3)
		O(23)-Tc(2)-O(21)	108.7(3)

O(22)-Tc(2)-F(21)	110.0(2)
O(23)-Tc(2)-F(21)	111.8(3)
O(21)-Tc(2)-F(21)	111.0(3)

Verwendete Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome:

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

Tabelle 4. Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $\text{TcO}_3\text{F} \cdot \text{TcO}_2\text{F}_3$. Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U11 + \dots + 2 h k a^* b^* U12]$.

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Tc(1)	10(1)	9(1)	5(1)	0(1)	0(1)	1(1)
F(11)	23(4)	12(2)	6(2)	-3(1)	-1(2)	0(2)
F(12)	13(4)	30(2)	13(2)	-2(2)	-5(3)	-4(2)
F(13)	5(4)	33(3)	15(2)	0(2)	-2(2)	-1(2)
O(11)	29(5)	10(2)	17(2)	5(2)	-11(3)	1(2)
O(12)	24(4)	13(2)	13(2)	-7(2)	-2(3)	2(3)
Tc(2)	11(1)	12(1)	11(1)	1(1)	-1(1)	-2(1)
F(21)	21(3)	19(2)	13(2)	0(1)	-2(3)	-2(3)
O(21)	35(5)	17(3)	17(3)	2(2)	-11(3)	1(3)
O(22)	16(4)	18(2)	17(2)	-3(2)	6(3)	-1(3)
O(23)	9(4)	29(3)	15(3)	0(3)	10(3)	-4(2)

Tabelle 5. Torsionswinkel [°] für $\text{TcO}_3\text{F} \cdot \text{TcO}_2\text{F}_3$

O(12)-Tc(1)-F(11)-Tc(1)#2	-26.0(3)
O(11)-Tc(1)-F(11)-Tc(1)#2	156.0(8)
F(12)-Tc(1)-F(11)-Tc(1)#2	-104.6(8)
F(13)-Tc(1)-F(11)-Tc(1)#2	59.1(8)
F(11)#1-Tc(1)-F(11)-Tc(1)#2	-22.5(9)

Verwendete Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome:

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

5. 8 [TcO₂F₂]⁺[AsF₆]⁻ · 2 HF

5. 8. 1 Synthese

In einem 8 mm PFA-Röhrchen wird eine, direkt vor dem Umsatz dargestellte, TcO₃F/aHF-Suspension vorgelegt. Unter Kühlung auf -196 °C werden an einer Metall-Vakuumapparatur 50 mg (0.3 mmol) AsF₅ dazukondensiert. Die offene Probe wird wegen des sehr hohen Dampfdrucks von AsF₅ äußerst langsam auf -10 °C erwärmt. Es bildet sich eine klare, gelbe Lösung. Die Probe wird erneut auf -196 °C gekühlt und geschlossen. Die Reaktionsmischung wird bis auf Raumtemperatur erwärmt. Innerhalb von 15 Minuten findet ein Farbumschlag nach hellgrün statt. Die Lösung wird sofort auf 0 °C und anschließend langsam auf -78 °C gekühlt. Dabei bilden sich feine, nadelförmige, farblose Kristalle. Eine weiterreichende Charakterisierung der Verbindung war, trotz zahlreicher Versuche, aufgrund seiner Instabilität nicht möglich.

5. 8. 2 Kristall- und Strukturdaten

Tabelle 1. Kristall- und Strukturdaten von [TcO₂F₂]⁺[AsF₆]⁻ · 2HF.

Bezeichnung	tco2f2+as	
Farbe	gelb	
Formel	H2 As F10 O2 Tc	
Formelgewicht, g mol ⁻¹	396.94	
Temperatur, K	173(2)	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /n	
Gitterkonstanten	a = 512.6(3) pm	α = 90°
	b = 810.3(7) pm	β = 95.57(3)°
	c = 1969.1(13) pm	γ = 90°
Zellvolumen, 10 ⁶ pm ³	813.9(10)	
Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	Z = 4	
Dichte (berechnet), mg m ⁻³	3.239	
Linearer Absorptionskoeffizient, mm ⁻¹	5.957	
F(000)	736	
Kristallgröße, mm ³	0.1 x 0.03 x 0.02	
Messbereich	2.08° < θ < 30.08°	
Bereich des Indizes	-6 ≤ h ≤ 7, -9 ≤ k ≤ 11, -27 ≤ l ≤ 27	
Anzahl der gemessenen Reflexe	9828	
symmetrieunabhängige Reflexe	2377 [R(int) = 0.0700]	
Vollständigkeit zu 2θ = 60.16°	99.5 %	
Methode der Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate F ²	

Reflexe / restrains / Parameter	2377 / 0 / 135
Goodness-of-fit gegen F^2 (gegen F^2)	1.035
Endgültiger Fehler R [$I > 2 \sigma(I)$]	$R1 = 0.0381$, $wR2 = 0.0757$
R (alle Daten)	$R1 = 0.0822$, $wR2 = 0.0945$
max. / min. Restelektronendichte, $e \cdot \text{Å}^{-3}$	1.258 und -0.863

Tabelle 2. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $[\text{TcO}_2\text{F}_2]^+[\text{AsF}_6]^- \cdot 2\text{HF}$.
U (eq) ist definiert als $\frac{1}{3}$ des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

Atom	x	y	z	U(eq)
Tc	4054(1)	4084(1)	1472(1)	18(1)
O(1)	2991(9)	2219(6)	1615(2)	30(1)
O(2)	3248(8)	5114(6)	2141(2)	26(1)
F(1)	7548(7)	3785(4)	1695(2)	26(1)
F(2)	1530(7)	4766(5)	823(2)	27(1)
F(3)	9356(8)	1703(5)	307(2)	32(1)
F(4)	5388(9)	3204(5)	488(2)	31(1)
As	6895(1)	8368(1)	1393(1)	17(1)
F(11)	4325(7)	8472(4)	1872(2)	27(1)
F(12)	5090(7)	9201(4)	711(2)	28(1)
F(13)	5683(7)	6378(4)	1082(2)	23(1)
F(14)	8702(7)	7339(5)	2030(2)	27(1)
F(15)	9426(7)	8068(5)	885(2)	28(1)
F(16)	8081(7)	10233(5)	1664(2)	30(1)

Tabelle 3. Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$] von $[\text{TcO}_2\text{F}_2]^+[\text{AsF}_6]^- \cdot 2\text{HF}$.

Tc-O(1)	163.9(5)	O(1)-Tc-O(2)	102.5(2)
Tc-O(2)	164.5(4)	O(1)-Tc-F(2)	100.1(2)
Tc-F(2)	181.5(4)	O(2)-Tc-F(2)	101.1(2)
Tc-F(1)	181.8(4)	O(1)-Tc-F(1)	99.9(2)
Tc-F(13)	220.6(3)	O(2)-Tc-F(1)	101.12(19)
Tc-F(4)	223.3(4)	O(1)-Tc-F(13)	168.34(18)
		O(2)-Tc-F(13)	89.10(18)
		F(2)-Tc-F(13)	76.46(16)
		F(1)-Tc-F(13)	78.41(15)
		O(1)-Tc-F(4)	89.4(2)
		O(2)-Tc-F(4)	168.01(19)
		F(2)-Tc-F(4)	75.12(17)
		F(1)-Tc-F(4)	77.83(17)
		F(13)-Tc-F(4)	78.98(15)

As-F(16)	169.5(4)	F(16)-As-F(11)	93.13(18)
As-F(11)	169.5(3)	F(16)-As-F(12)	92.62(18)
As-F(12)	169.6(4)	F(11)-As-F(12)	91.55(19)
As-F(14)	170.3(3)	F(16)-As-F(14)	92.98(19)
As-F(15)	173.0(3)	F(11)-As-F(14)	90.62(18)
As-F(13)	181.3(3)	F(12)-As-F(14)	173.87(18)
		F(16)-As-F(15)	92.37(18)
		F(11)-As-F(15)	174.46(17)
		F(12)-As-F(15)	88.85(18)
		F(14)-As-F(15)	88.44(18)
		F(16)-As-F(13)	178.33(17)
		F(11)-As-F(13)	88.45(16)
		F(12)-As-F(13)	86.78(17)
		F(14)-As-F(13)	87.55(17)
		(15)-As-F(13)	86.06(17)
		As-F(13)-Tc	139.52(18)

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

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Tc	16(1)	18(1)	20(1)	2(1)	5(1)	0(1)
O(1)	22(2)	20(2)	47(3)	2(2)	3(2)	-4(2)
O(2)	27(2)	26(2)	26(2)	2(2)	9(2)	2(2)
F(1)	17(2)	30(2)	32(2)	5(2)	5(1)	0(1)
F(2)	22(2)	27(2)	33(2)	4(2)	0(2)	5(2)
F(3)	33(2)	40(2)	25(2)	-5(2)	10(2)	2(2)
F(4)	36(2)	33(2)	25(2)	-7(2)	8(2)	3(2)
As	17(1)	15(1)	19(1)	-1(1)	4(1)	0(1)
F(11)	24(2)	28(2)	30(2)	-6(2)	11(2)	-2(2)
F(12)	28(2)	24(2)	29(2)	5(2)	-3(2)	2(2)
F(13)	32(2)	13(2)	23(2)	-1(1)	7(1)	-7(1)
F(14)	28(2)	31(2)	21(2)	3(2)	-5(1)	1(2)
F(15)	22(2)	32(2)	32(2)	2(2)	15(2)	-1(2)
F(16)	33(2)	19(2)	39(2)	-7(2)	3(2)	-8(2)

Tabelle 5. Torsionswinkel [$^\circ$] für $[\text{TcO}_2\text{F}_2]^+[\text{AsF}_6]^- \cdot 2\text{HF}$.

F(16)-As-F(13)-Tc	156.0(6)
F(11)-As-F(13)-Tc	-43.3(3)
F(12)-As-F(13)-Tc	-135.0(3)
F(14)-As-F(13)-Tc	47.3(3)
F(15)-As-F(13)-Tc	135.9(3)

O(1)-Tc-F(13)-As	-163.1(8)
O(2)-Tc-F(13)-As	21.2(3)
F(2)-Tc-F(13)-As	122.9(3)
F(1)-Tc-F(13)-As	-80.3(3)
F(4)-Tc-F(13)-As	-160.0(3)

5. 9 [TcO₂F₂]⁺[SbF₆]⁻ · 2 HF

5. 9. 1 Synthese und spektroskopische Daten

In einer PFA-Destillationsvorlage werden 100 mg (0.46 mmol) SbF₅ vorgelegt. Direkt vor dem Umsatz synthetisiertes TcO₃F wird zusammen mit HF in die auf -78 °C gekühlte Vorlage kondensiert. Das überschüssige Lösungsmittel wird in eine weitere auf -196 °C gekühlte Vorlage überführt. Das Reaktionsgemisch wird langsam erwärmt bis sich bei 0 °C eine homogene Phase bildet. Erneutes Einleiten von 1 ml aHF und anschließendes, langsames Abkühlen auf -78 °C führen zur Bildung von gelben, plättchenförmigen Kristallen der Zusammensetzung [TcO₂F₂]⁺[SbF₆]⁻ · 2HF. Zum Zweck der Bestimmung des Schmelzpunktes werden einige Kristalle der Verbindung aufgesammelt und bis auf 40 °C erwärmt. Bei dieser Temperatur erfolgt die Abspaltung von HF und eine Zunahme der Porosität der Kristalle. Ein homogener Schmelzpunkt wird nicht beobachtet. Auf weiteres Erwärmen wird aufgrund der Kontaminationsgefahr verzichtet.

Raman-Spektrum (-100 °C): ν [cm⁻¹] = 993 (st), 982 (m), 732 (w), 710, 691, 669 (st), 642 (m),
586, 518, 407 (m), 381, 322 (m), 312 (m), 285 (m),
264, 240, 232 (w), 201, 188, 176, 157, 122

Raman-Spektrum von [TcO₂F₂]⁺[SbF₆]⁻ (25 °C): ν [cm⁻¹] = 992 (st), 980 (m), 748, 732, 720,
680 (m), 666 (st), 612 (w), 550, 533,
410 (m), 385, 327 (m), 311 (m), 290,
269, 246 (m), 240, 207, 176, 130, 120

5. 9. 2 Kristall- und Strukturdaten

Tabelle 1. Kristall- und Strukturdaten von $[\text{TcO}_2\text{F}_2]^+[\text{SbF}_6]^- \cdot 2\text{HF}$.

Bezeichnung	tco2f2+sb	
Farbe	gelb	
Formel	H2 F10 O2 Sb Tc	
Formelgewicht, g mol ⁻¹	443.77	
Temperatur, K	173(2)	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Gitterkonstanten	a = 852.9(2) pm	$\alpha = 90^\circ$
	b = 903.8(2) pm	$\beta = 108.14(11)^\circ$
	c = 1134.3(2) pm	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen, 10 ⁶ pm ³	831.0(3)	
Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	Z = 4	
Dichte (berechnet), mg m ⁻³	3.547	
Linearer Absorptionskoeffizient, mm ⁻¹	5.065	
F(000)	808	
Kristallgröße, mm ³	0.3 x 0.2 x 0.2	
Messbereich	2.51° < θ < 30.57°	
Bereich des Indizes	-12 ≤ h ≤ 12, -12 ≤ k ≤ 12, -12 ≤ l ≤ 16	
Anzahl der gemessenen Reflexe	9953	
symmetrieunabhängige Reflexe	2544 [R(int) = 0.0214]	
Vollständigkeit zu 2 θ = 61.14°	99.6 %	
Methode der Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate F ²	
Reflexe / restrains / Parameter	2544 / 0 / 136	
Goodness-of-fit gegen F ² (gegen F ²)	1.137	
Endgültiger Fehler R [I > 2 sigma (I)]	R1 = 0.0132, wR2 = 0.0294	
R (alle Daten)	R1 = 0.0143, wR2 = 0.0296	
Extinktionskoeffizient	0.0082(2)	
max. / min. Restelektronendichte, e.A ⁻³	0.508 und -0.618	

Tabelle 2. Atomkoordinaten (x 10⁴) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren (pm² x 10⁻¹) für $[\text{TcO}_2\text{F}_2]^+[\text{SbF}_6]^- \cdot 2\text{HF}$.
U (eq) ist definiert als 1/3 des orthogonalisierten U_{ij} Tensors

Atom	x	y	z	U(eq)
Tc	11500(1)	9064(1)	3614(1)	12(1)
F(1)	11072(1)	7998(1)	2191(1)	18(1)
F(2)	11056(1)	10732(1)	4358(1)	17(1)
O(1)	13526(2)	9204(1)	3998(1)	20(1)
O(2)	11234(1)	7788(1)	4572(1)	18(1)

F(3)	11208(1)	10811(1)	2183(1)	20(1)
F(4)	11361(1)	10872(1)	93(1)	21(1)
Sb	6381(1)	9346(1)	2209(1)	12(1)
F(11)	6449(1)	10627(1)	3507(1)	21(1)
F(12)	6392(1)	7727(1)	3222(1)	22(1)
F(13)	4091(1)	9350(1)	1602(1)	22(1)
F(14)	6570(1)	8086(1)	933(1)	21(1)
F(15)	6584(1)	10935(1)	1224(1)	22(1)
F(16)	8791(1)	9275(1)	2832(1)	21(1)

Tabelle 3. Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von $[\text{TcO}_2\text{F}_2]^+[\text{SbF}_6]^- \cdot 2\text{HF}$.

Tc-O(2)	164.84(11)	O(2)-Tc-O(1)	103.16(6)
Tc-O(1)	165.03(13)	O(2)-Tc-F(1)	100.59(5)
Tc-F(1)	181.72(9)	O(1)-Tc-F(1)	100.31(5)
Tc-F(2)	182.37(9)	O(2)-Tc-F(2)	100.53(5)
Tc-F(16)	221.01(11)	O(1)-Tc-F(2)	99.56(5)
Tc-F(3)	222.24(10)	F(1)-Tc-F(2)	146.73(4)
F(3)-H(3)	84.0(3)	O(2)-Tc-F(16)	89.06(5)
F(4)-H(4)	78.0(3)	O(1)-Tc-F(16)	167.73(5)
		F(1)-Tc-F(16)	78.07(4)
		F(2)-Tc-F(16)	76.87(4)
		O(2)-Tc-F(3)	166.35(5)
		O(1)-Tc-F(3)	90.46(5)
		F(1)-Tc-F(3)	77.39(4)
		F(2)-Tc-F(3)	76.03(4)
		F(16)-Tc-F(3)	77.30(4)
		Tc-F(3)-H(3)	135.00(2)
Sb-F(13)	185.77(11)	F(13)-Sb-F(12)	91.88(5)
Sb-F(12)	185.83(10)	F(13)-Sb-F(11)	93.57(5)
Sb-F(11)	185.93(10)	F(12)-Sb-F(11)	90.49(5)
Sb-F(15)	186.05(10)	F(13)-Sb-F(15)	93.43(5)
Sb-F(14)	188.83(9)	F(12)-Sb-F(15)	174.52(5)
Sb-F(16)	195.58(10)	F(11)-Sb-F(15)	90.52(5)
		F(13)-Sb-F(14)	92.75(4)
		F(12)-Sb-F(14)	90.76(5)
		F(11)-Sb-F(14)	173.52(4)
		F(15)-Sb-F(14)	87.65(5)
		F(13)-Sb-F(16)	178.13(4)
		F(12)-Sb-F(16)	87.06(4)
		F(11)-Sb-F(16)	87.99(4)
		F(15)-Sb-F(16)	87.59(5)
		F(14)-Sb-F(16)	85.73(4)
		Sb-F(16)-Tc	176.08(5)

Tabelle 4. Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $[\text{TcO}_2\text{F}_2]^+[\text{SbF}_6]^- \cdot 2\text{HF}$. Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U11 + \dots + 2 h k a^* b^* U12]$.

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Tc	9(1)	14(1)	11(1)	-1(1)	3(1)	0(1)
F(1)	21(1)	19(1)	14(1)	-5(1)	5(1)	0(1)
F(2)	20(1)	17(1)	17(1)	-3(1)	8(1)	0(1)
O(1)	13(1)	30(1)	18(1)	-3(1)	5(1)	-2(1)
O(2)	20(1)	18(1)	17(1)	1(1)	7(1)	0(1)
F(3)	26(1)	19(1)	16(1)	3(1)	11(1)	1(1)
F(4)	16(1)	32(1)	17(1)	1(1)	6(1)	-2(1)
Sb	8(1)	15(1)	11(1)	0(1)	3(1)	0(1)
F(11)	22(1)	24(1)	16(1)	-5(1)	5(1)	2(1)
F(12)	23(1)	21(1)	24(1)	7(1)	10(1)	1(1)
F(13)	9(1)	32(1)	22(1)	-2(1)	2(1)	1(1)
F(14)	21(1)	25(1)	19(1)	-6(1)	8(1)	1(1)
F(15)	27(1)	22(1)	19(1)	6(1)	9(1)	-1(1)
F(16)	9(1)	31(1)	22(1)	0(1)	3(1)	0(1)

Tabelle 5. Torsionswinkel [$^\circ$] für $[\text{TcO}_2\text{F}_2]^+[\text{SbF}_6]^- \cdot 2\text{HF}$.

F(13)-Sb-F(16)-Tc	-56.2(16)
F(12)-Sb-F(16)-Tc	-0.8(8)
F(11)-Sb-F(16)-Tc	89.8(8)
F(15)-Sb-F(16)-Tc	-180.0(10)
F(14)-Sb-F(16)-Tc	-91.8(8)
O(2)-Tc-F(16)-Sb	-6.2(8)
O(1)-Tc-F(16)-Sb	178.4(7)
F(1)-Tc-F(16)-Sb	94.8(8)
F(2)-Tc-F(16)-Sb	-107.3(8)
F(3)-Tc-F(16)-Sb	174.3(8)

5. 10 $\text{TcO}_3^+\text{SO}_3\text{F}^-$

5. 10. 1 Synthese und spektroskopische Daten

In einem 8 mm PFA-Röhrchen wird im Handschuhkasten 1g (10 mmol) HSO_3F vorgelegt. Unter Kühlung auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ und Schutzgasatmosphäre werden dazu 50 mg (0.27 mmol) NH_4TcO_4 gegeben. Die Reaktionsmischung wird bei Raumtemperatur so lange geschüttelt, bis sich der Feststoff vollständig auflöst und eine klare, gelb gefärbte Lösung entsteht. Nach einer Reaktionsdauer von 3 Stunden wird das Lösungsmittel vollständig im Ölpumpenvakuum entfernt. Anschließend wird der blaßgelb gefärbte Rückstand bei $100 - 150\text{ }^\circ\text{C}$ im dynamischen Vakuum sublimiert. In einem auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühltem Bereich des PFA-Schlauches bilden sich neben dem farblosen NH_4F in geringer Menge gelb gefärbte nadelförmige Kristalle von $\text{TcO}_3^+\text{SO}_3\text{F}^-$.

^{99}Tc NMR (in HSO_3F , $25\text{ }^\circ\text{C}$): δ [ppm] = 227.6

5. 10. 2 Kristall- und Strukturdaten

Tabelle 1. Kristall- und Strukturdaten von $\text{TcO}_3^+\text{SO}_3\text{F}^-$.

Bezeichnung	tco3so3f	
Farbe	farblos	
Formel	F O6 S Tc	
Formelgewicht, g mol^{-1}	245.06	
Temperatur, K	173(2)	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$	
Gitterkonstanten	$a = 695.4(11)\text{ pm}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 808.6(13)\text{ pm}$	$\beta = 97.36(8)^\circ$
	$c = 893.3(13)\text{ pm}$	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen, 10^6 pm^3	498.1(13)	
Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	$Z = 4$	
Dichte (berechnet), mg m^{-3}	3.268	
Linearer Absorptionskoeffizient, mm^{-1}	3.291	
F(000)	464	
Kristallgröße, mm^3	0.2 x 0.2 x 0.5	
Messbereich	$2.95^\circ < \theta < 30.50^\circ$	
Bereich des Indizes	$-8 \leq h \leq 9, -11 \leq k \leq 10, -12 \leq l \leq 12$	
Anzahl der gemessenen Reflexe	4678	
symmetrieunabhängige Reflexe	1508 [R(int) = 0.0360]	

Vollständigkeit zu $2\theta = 61.00^\circ$	99.5 %
Methode der Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate F^2
Reflexe / restrains / Parameter	1508 / 0 / 82
Goodness-of-fit gegen F^2 (gegen F^2)	1.051
Endgültiger Fehler R [$I > 2$ sigma (I)]	R1 = 0.0529, wR2 = 0.1241
R (alle Daten)	R1 = 0.0715, wR2 = 0.1384
max. / min. Restelektronendichte, $e.A^{-3}$	3.870 und -3.606

Tabelle 2. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $\text{TcO}_3^+\text{SO}_3\text{F}^-$.
U (eq) ist definiert als $\frac{1}{3}$ des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

Atom	x	y	z	U(eq)
Tc	7409(1)	1545(1)	6549(1)	15(1)
O(1)	7471(8)	3611(7)	6652(6)	23(1)
O(2)	5729(8)	972(7)	7650(6)	23(1)
O(3)	6433(8)	1128(7)	4757(6)	23(1)
O(4)	8488(8)	-1088(7)	6726(5)	18(1)
S	10926(3)	2299(2)	4316(2)	15(1)
O(5)	10350(8)	1617(6)	5686(5)	17(1)
O(6)	9638(8)	1460(7)	8591(5)	18(1)
F	12781(7)	3257(6)	4877(5)	22(1)

Tabelle 3. Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$] von $\text{TcO}_3^+\text{SO}_3\text{F}^-$.

Tc-O(1)	167.3(6)	O(1)-Tc-O(2)	104.9(3)
Tc-O(2)	168.6(6)	O(1)-Tc-O(3)	104.8(3)
Tc-O(3)	169.1(6)	O(2)-Tc-O(3)	105.9(3)
Tc-O(6)	223.8(6)	O(1)-Tc-O(6)	88.6(2)
Tc-O(4)	225.6(6)	O(2)-Tc-O(6)	88.6(3)
Tc-O(5)	227.6(6)	O(3)-Tc-O(6)	156.6(2)
O(4)-S#1	144.6(5)	O(1)-Tc-O(4)	158.8(2)
S-O(6)#2	144.2(6)	O(2)-Tc-O(4)	87.1(3)
S-O(5)	144.5(5)	O(3)-Tc-O(4)	88.2(2)
S-O(4)#1	144.6(5)	O(6)-Tc-O(4)	74.02(19)
S-F	153.3(5)	O(1)-Tc-O(5)	88.6(2)
O(6)-S#3	144.2(6)	O(2)-Tc-O(5)	157.6(2)
		O(3)-Tc-O(5)	87.3(2)
		O(6)-Tc-O(5)	73.6(2)
		O(4)-Tc-O(5)	75.1(19)
		S#1-O(4)-Tc	135.5(3)
		O(6)#2-S-O(5)	115.0(3)
		O(6)#2-S-O(4)#1	113.1(3)
		O(5)-S-O(4)#1	114.7(3)
		O(6)#2-S-F	104.1(3)

O(5)-S-F	103.2(3)
O(4)#1-S-F	104.9(3)
S-O(5)-Tc	130.9(3)
S#3-O(6)-Tc	132.1(3)

Verwendete Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome:

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

Tabelle 4. Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $\text{TcO}_3^+\text{SO}_3\text{F}^-$. Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U11 + \dots + 2 h k a^* b^* U12]$.

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Tc	23(1)	16(1)	7(1)	0(1)	2(1)	0(1)
O(1)	28(3)	22(3)	19(2)	1(2)	4(2)	-1(2)
O(2)	30(3)	25(3)	16(2)	-2(2)	10(2)	0(2)
O(3)	32(3)	22(3)	13(2)	2(2)	3(2)	-1(2)
O(4)	33(3)	17(2)	6(2)	0(2)	6(2)	2(2)
S	24(1)	15(1)	5(1)	0(1)	2(1)	-1(1)
O(5)	27(3)	18(2)	6(2)	3(2)	3(2)	1(2)
O(6)	29(3)	17(2)	7(2)	-1(2)	1(2)	-2(2)
F	26(2)	21(2)	18(2)	1(2)	0(2)	-4(2)

Tabelle 5. Torsionswinkel [$^\circ$] für $\text{TcO}_3^+\text{SO}_3\text{F}^-$

O(1)-Tc-O(4)-S#1	-99.0(7)
O(2)-Tc-O(4)-S#1	135.5(5)
O(3)-Tc-O(4)-S#1	29.5(5)
O(6)-Tc-O(4)-S#1	-135.1(5)
O(5)-Tc-O(4)-S#1	-58.2(5)
O(6)#2-S-O(5)-Tc	20.9(5)
O(4)#1-S-O(5)-Tc	-112.8(4)
F-S-O(5)-Tc	133.6(4)
O(1)-Tc-O(5)-S	-64.4(4)
O(2)-Tc-O(5)-S	167.7(5)
O(3)-Tc-O(5)-S	40.5(4)
O(6)-Tc-O(5)-S	-153.4(4)
O(4)-Tc-O(5)-S	129.3(4)
O(1)-Tc-O(6)-S#3	-16.1(4)
O(2)-Tc-O(6)-S#3	-121.1(4)
O(3)-Tc-O(6)-S#3	109.8(7)
O(4)-Tc-O(6)-S#3	151.6(5)
O(5)-Tc-O(6)-S#3	72.8(4)

Verwendete Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome:

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

5. 11 $[\text{Re}_2\text{O}_5\text{F}_2]^{2+}[\text{SO}_3\text{F}^-]_2$

5. 11. 1 Synthese und spektroskopische Daten

I. Zu 125 mg (0.5 mmol) in einem 8 mm PFA-Röhrchen vorgelegtem ReO_3F werden im Handschuhkasten 2 g (20 mmol) HSO_3F gegeben. Die Reaktionsmischung wird 1 Stunde bei Raumtemperatur geschüttelt. Es entsteht eine klare, gelbe, zähe Lösung. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum abgetrennt. Der verbliebene blaßgelbe Rückstand wird bei 100 °C im Hochvakuum sublimiert. Während der Sublimation scheidet sich die kristalline Substanz an den Wänden des auf -78 °C gekühlten Bereiches des PFA-Schlauches ab.

II. In einem 8 mm PFA-Röhrchen werden im Handschuhkasten 120 mg (0.25 mmol) Re_2O_7 vorgelegt. Unter Inertgasatmosphäre und Kühlung auf -78 °C werden dazu 2 g (20 mmol) HSO_3F und 42 mg (0.25 mmol) XeF_2 gegeben. Während der Erwärmung der Probe auf 0 °C, löst sich unter einer sehr intensiven Gasentwicklung Re_2O_7 vollständig auf. Der Gasdruck muss andauernd reduziert werden. Unter Hochvakuum wird das Lösungsmittel abgetrennt und anschließend der gelbe Rückstand einer Sublimation bei 100 °C unterzogen. Dabei scheiden sich zartgelbe, nadelförmige Kristalle auf den Wänden des auf -78 °C gekühlten Bereiches vom PFA-Schlauch ab.

5. 11. 2 Kristall- und Strukturdaten

Tabelle 1. Kristall- und Strukturdaten von $[\text{Re}_2\text{O}_5\text{F}_2]^{2+} [\text{SO}_3\text{F}^-]_2$.

Bezeichnung	reso3f	
Farbe	farblos	
Formel	$\text{F}_2 \text{O}_5.50 \text{Re S}$	
Formelgewicht, g mol^{-1}	344.26	
Temperatur, K	173(2)	
Kristallsystem	orthorombisch	
Raumgruppe	Pbcn	
Gitterkonstanten	a = 1420.4(6) pm	$\alpha = 90^\circ$
	b = 529.8(2) pm	$\beta = 90^\circ$
	c = 1395.8(5) pm	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen, 10^6 pm^3	1050.4(7)	
Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	Z = 8	
Dichte (berechnet), mg m^{-3}	4.354	
Linearer Absorptionskoeffizient, mm^{-1}	23.544	
F(000)	1224	

Kristallgröße, mm ³	0.5 x 0.2 x 0.1
Messbereich	2.87° < θ < 30.52°
Bereich des Indizes	-20 ≤ h ≤ 20, -7 ≤ k ≤ 7, -17 ≤ l ≤ 19
Anzahl der gemessenen Reflexe	11341
symmetrieunabhängige Reflexe	1608 [R(int) = 0.0524]
Vollständigkeit zu 2 θ = 61.04°	99.7 %
Methode der Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate F ²
Reflexe / restrains / Parameter	1608 / 0 / 88
Goodness-of-fit gegen F ²	1.060
Endgültiger Fehler R [I > 2 sigma (I)]	R1 = 0.0292, wR2 = 0.0698
R (alle Daten)	R1 = 0.0373, wR2 = 0.0747
Extinktionskoeffizient	0.00045(13)
max. / min. Restelektronendichte, e.A ⁻³	2.731 und -3.084

Tabelle 2. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $[\text{Re}_2\text{O}_5\text{F}_2]^{2+} [\text{SO}_3\text{F}^-]_2$.
U (eq) ist definiert als $\frac{1}{3}$ des orthogonalisierten Uij Tensors.

Atom	x	y	z	U(eq)
Re	1015(1)	1472(1)	6688(1)	13(1)
O(1)	0	642(10)	7500(0)	14(1)
F(1)	1746(2)	3687(6)	5984(2)	21(1)
O(2)	849(3)	-733(9)	5839(3)	23(1)
O(3)	1878(2)	201(8)	7352(3)	21(1)
S	922(1)	5098(3)	8666(1)	15(1)
O(4)	1058(2)	4832(8)	7624(3)	16(1)
O(5)	1066(3)	7570(10)	9011(3)	23(1)
O(6)	51(3)	3885(7)	8977(3)	19(1)
F(2)	1694(2)	3400(7)	9104(3)	27(1)

Tabelle 3. Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von $[\text{Re}_2\text{O}_5\text{F}_2]^{2+} [\text{SO}_3\text{F}^-]_2$.

Re-O(3)	167.8(4)	O(3)-Re-O(2)	102.30(2)
Re-O(2)	168.1(4)	O(3)-Re-F(1)	97.91(17)
Re-F(1)	185.1(3)	O(2)-Re-F(1)	98.32(18)
Re-O(1)	188.50(13)	O(3)-Re-O(1)	97.63(15)
Re-O(6)#1	218.8(4)	O(2)-Re-O(1)	98.91(18)
Re-O(4)	220.9(4)	F(1)-Re-O(1)	153.72(18)
O(1)-Re#1	188.50(13)	O(3)-Re-O(6)#1	166.97(18)
		O(2)-Re-O(6)#1	90.58(19)
		F(1)-Re-O(6)#1	78.03(15)
		O(1)-Re-O(6)#1	82.10(14)
		O(3)-Re-O(4)	88.63(17)

		O(2)-Re-O(4)	168.85(19)
		F(1)-Re-O(4)	77.72(14)
		O(1)-Re-O(4)	81.61(16)
		O(6)#1-Re-O(4)	78.43(14)
		Re-O(1)-Re#1	153.0(3)
S-O(5)	141.0(5)	O(5)-S-O(6)	115.5(2)
S-O(6)	146.0(4)	O(5)-S-O(4)	114.0(3)
S-O(4)	147.4(4)	O(6)-S-O(4)	111.3(2)
S-F(2)	154.5(4)	O(5)-S-F(2)	107.6(2)
O(6)-Re#1	218.8(4)	O(6)-S-F(2)	103.2(2)
		O(4)-S-F(2)	104.0(2)
		S-O(4)-Re	131.1(2)
		S-O(6)-Re#1	135.8(2)

Verwendete Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome:
 #1 $-x, y, -z+3/2$

Tabelle 4. Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $[\text{Re}_2\text{O}_5\text{F}_2]^{2+} [\text{SO}_3\text{F}^-]_2$. Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$.

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Re	12(1)	18(1)	10(1)	-1(1)	2(1)	0(1)
O(1)	15(2)	15(3)	12(2)	0	2(2)	0
F(1)	20(2)	30(2)	12(2)	2(1)	3(1)	-6(1)
O(2)	25(2)	24(2)	19(2)	-7(2)	7(2)	-4(2)
O(3)	15(2)	28(2)	19(2)	4(2)	3(1)	5(2)
S	16(1)	21(1)	10(1)	1(1)	-1(1)	-1(1)
O(4)	22(2)	20(2)	6(2)	-2(1)	1(1)	-5(1)
O(5)	30(2)	22(2)	16(2)	-3(2)	0(1)	-5(2)
O(6)	21(2)	26(2)	10(2)	-2(1)	2(1)	-4(2)
F(2)	24(2)	37(2)	19(2)	5(1)	-5(1)	5(1)

Tabelle 5. Torsionswinkel $[\circ]$ für $[\text{Re}_2\text{O}_5\text{F}_2]^{2+} [\text{SO}_3\text{F}^-]_2$.

O(3)-Re-O(1)-Re#1	116.6(15)
O(2)-Re-O(1)-Re#1	-139.5(17)
F(1)-Re-O(1)-Re#1	-9.1(2)
O(6)#1-Re-O(1)-Re#1	-50.2(10)
O(4)-Re-O(1)-Re#1	29.2(10)
O(5)-S-O(4)-Re	176.2(2)
O(6)-S-O(4)-Re	-51.1(3)
F(2)-S-O(4)-Re	59.3(3)
O(3)-Re-O(4)-S	-58.4(3)

O(2)-Re-O(4)-S	133.0(8)
F(1)-Re-O(4)-S	-156.8(3)
O(1)-Re-O(4)-S	39.5(2)
O(6)#1-Re-O(4)-S	123.1(3)
O(5)-S-O(6)-Re#1	139.6(3)
O(4)-S-O(6)-Re#1	7.7(4)
F(2)-S-O(6)-Re#1	-103.2(3)

Verwendete Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome:
 #1 $-x, y, -z+3/2$

5. 12 CHLORTRIOXORHENIUM, ReO_3Cl

5. 12. 1 Synthese und spektroskopische Daten

Synthese gemäß Literatur [65]

I. Zu 3 g (8.25 mmol) frisch sublimiertem, in einem Glas U-Rohr vorgelegtem ReCl_5 werden 75 ml absolutes CFCl_3 kondensiert. Die dunkelgrün gefärbte Suspension wird während der Reaktion bei einer Temperatur von 10 °C gehalten. Cl_2O wird *in situ* aus HCl-freiem Cl_2 und HgO hergestellt, über P_2O_5 getrocknet und langsam in die Reaktionsmischung eingeleitet. Nach ca. 6 Stunden Reaktionsdauer findet ein Farbumschlag von dunkelgrün nach dunkelrot statt. Der Endpunkt der Reaktion ist an der vollständigen Entfärbung der Lösung zu erkennen. Das Produkt lässt sich im Ölpumpenvakuum bei -60 °C isolieren. Bei Raumtemperatur ist es eine farblose, lichtbrechende und lichtempfindliche Flüssigkeit. Die Ausbeute liegt bei 90 % (2 g) in Bezug auf das eingesetzte ReCl_5 . Bei einem unvollständigen Feuchtigkeitsausschluss zersetzt sich die Lösung unter Blaufärbung.

Zwecks Kristallisation werden 200 mg der Substanz in eine 8 mm Glasampulle kondensiert und in 1 ml absolutem CFCl_3 gelöst. Eine langsame Abkühlung auf -78 °C ergibt farblose, nadelartige Kristalle.

II. 1 g (2.9 mmol) ReOCl_4 werden in einer CFCl_3 Lösung bei 10 °C mit Cl_2O zur Reaktion gebracht. Nach ca. 2 h Reaktionsdauer ist eine vollständige Entfärbung der dunkelroten Lösung zu beobachten. Die Ausbeute ist quantitativ in Bezug auf das eingesetzte ReOCl_4 .

Anmerkung: Die o. g. Reaktionen können ohne Lösungsmittel durchgeführt werden. Ein vollkommener Feuchtigkeitsausschluss muss dabei gewährleistet werden.

Schmp.: 4.5 ± 0.5 °C

Sdp.: 128 ± 1 °C

Raman-Spektrum: ν [cm^{-1}] = 1000 (st), 960 (m), 434 (m), 344 (m), 299 (w), 196 (m)

5. 12. 2 Kristall- und Strukturdaten

Tabelle 1. Kristall- und Strukturdaten von ReO_3Cl .

Bezeichnung	reo3cl	
Farbe	farblos	
Summenformel	Cl O3 Re	
Formelmass, g mol^{-1}	269.65	
Messtemperatur, K	173(2)	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/n$	
Gitterkonstanten	$a = 562.3(2)$ pm	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 896.4(4)$ pm	$\beta = 94.68(2)^\circ$
	$c = 764.4(2)$ pm	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen, 10^6 pm^3	383.9(2)	
Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	$Z = 4$	
Dichte (berechnet), mg m^{-3}	4.665	
Linearer Absorptionskoeffizient, mm^{-1}	32.167	
F(000)	464	
Kristalldimensionen, mm^3	0.2 x 0.05 x 0.01	
Messbereich	$4.29^\circ < \theta < 30.51^\circ$	
Bereich des Indizes	$-8 \leq h \leq 8, -12 \leq k \leq 12, -10 \leq l \leq 10$	
Anzahl der gemessenen Reflexe	4504	
unabhängige Reflexe	1163 [R(int) = 0.0753]	
Vollständigkeit zu $2\theta = 61.021^\circ$	99.8 %	
Methode der Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate F^2	
Reflexe / restrains / Parameter	1163 / 0 / 47	
Goodness-of-fit gegen F^2	1.027	
Endgültiger Fehler R [$I > 2 \text{ sigma}(I)$]	R1 = 0.0415, wR2 = 0.1024	
R (alle Daten)	R1 = 0.0463, wR2 = 0.1054	
Extinktionskoeffizient	0.0067(10)	
max. / min. Restelektronendichte, $\text{e} \cdot \text{Å}^{-3}$	4.627 und -3.510	

Tabelle 2. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für ReO_3Cl .
 $U(\text{eq})$ ist definiert als $\frac{1}{3}$ des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

Atom	x	y	z	$U(\text{eq})$
Re	1921(1)	2773(1)	2732(1)	17(1)
Cl	-1182(4)	4300(2)	2320(3)	26(1)
O(1)	1046(11)	1002(7)	3144(7)	24(1)
O(2)	3582(12)	2736(7)	974(9)	25(1)
O(3)	3699(11)	3363(8)	4516(7)	27(1)

Tabelle 3. Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$] von ReO_3Cl .

Re-O(2)	169.9(7)	O(2)-Re-O(1)	108.4(3)
Re-O(1)	169.9(6)	O(2)-Re-O(3)	108.3(3)
Re-O(3)	170.7(5)	O(1)-Re-O(3)	107.5(3)
Re-Cl	221.9(2)	O(2)-Re-Cl	112.1(2)
		O(1)-Re-Cl	111.5(2)
		O(3)-Re-Cl	108.9(2)

Tabelle 4. Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für ReO_3Cl . Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Re	18(1)	17(1)	16(1)	0(1)	2(1)	1(1)
Cl	22(1)	23(1)	32(1)	1(1)	0(1)	5(1)
O(1)	35(3)	20(3)	19(2)	1(2)	9(2)	-1(2)
O(2)	26(3)	30(4)	20(3)	-4(2)	8(3)	-2(2)
O(3)	31(3)	27(3)	21(3)	-1(3)	-7(2)	-1(3)

5. 13 DICHLORDIOXOCHROM, CrO₂Cl₂

5. 13. 1 Synthese und spektroskopische Daten

Synthese gemäß Literatur [102]

In einem 100 ml 2-Hals-Glaskolben werden 8 g (27 mmol) K₂Cr₂O₇ und 5 g (4.3 mmol) NaCl vorgelegt und gründlich vermischt. Unter intensivem Rühren werden in die Vorlage sehr langsam 15 ml rauchende H₂SO₄ zugetropft. In einer stark exothermen Reaktion bildet sich CrO₂Cl₂ in Form von roten Dämpfen. Die gasförmige Substanz wird sofort nach dem Entstehen in eine vom Licht abgeschirmte und auf -196 °C gekühlte Vorlage kondensiert. Durch mehrfaches Umkondensieren im dynamischen Hochvakuum wird das Rohprodukt vollständig von der mitgeführten HCl befreit.

Die zur Strukturbestimmung verwendeten Kristalle wurden aus der Schmelze in 2.5 mm Glaskapillaren direkt am Diffraktometer gebildet.

Schmp.: -100 ± 5°C

Raman-Spektrum (-80 °C): ν [cm⁻¹] = 995 (m), 983 (m), 490 (vw), 464 (st), 356 (m), 259 (w),
226 (m), 212 (w), 140 (m)

5. 13. 2 Kristall- und Strukturdaten

Tabelle 1. Kristall- und Strukturdaten von CrO₂Cl₂.

Bezeichnung	cro2cl2	
Farbe	rot	
Summenformel	Cl2 Cr O2	
Formelmasse, g mol ⁻¹	154.90	
Messtemperatur, K	123(2)	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁	
Gitterkonstanten	a = 644.5(3) pm	$\alpha = 90^\circ$
	b = 497.1(3) pm	$\beta = 106.478(13)^\circ$
	c = 717.5(4) pm	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen, 10 ⁶ pm ³	220.40(19)	
Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	Z = 2	
Dichte (berechnet), mg m ⁻³	2.334	
Linearer Absorptionskoeffizient, mm ⁻¹	3.631	
F(000)	148	
Kristalldimensionen, mm ³	0.2 x 0.2 x 0.1	
Messbereich	2.96° < θ < 30.54°	

Bereich des Indizes	-5 ≤ h ≤ 9, -7 ≤ k ≤ 5, -7 ≤ l ≤ 8
Anzahl der gemessenen Reflexe	886
symmetrieunabhängige Reflexe	841 [R(int) = 0.0079]
Vollständigkeit zu 2θ = 61.08°	82.3 %
Methode der Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate F ²
Reflexe / restrains / Parameter	841 / 1 / 48
Goodness-of-fit gegen F ²	1.138
Entgeltiger Fehler R [I > 2 sigma (I)]	R1 = 0.0499, wR2 = 0.1541
R (alle Daten)	R1 = 0.0500, wR2 = 0.1543
Absol. Strukturparameter	0.49(7)
Extinktionskoeffizient	0.03(2)
max. / min. Restelektronendichte, e.A ⁻³	0.984 und -1.859

Tabelle 2. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für CrO₂Cl₂.
U (eq) ist definiert als 1/3 des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

Atom	x	y	z	U(eq)
Cr	3368(1)	1759(2)	7249(1)	24(1)
Cl(1)	1421(2)	471(3)	9012(2)	37(1)
Cl(2)	2148(2)	554(4)	4315(3)	41(1)
O(1)	5721(6)	586(10)	8075(8)	37(1)
O(2)	3507(7)	4919(13)	7343(8)	45(2)

Tabelle 3. Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von CrO₂Cl₂.

Cr-O(2)	157,3(7)	O(2)-Cr-O(1)	108.5(2)
Cr-O(1)	157,5(4)	O(2)-Cr-Cl(2)	109.0(2)
Cr-Cl(2)	211,4(2)	O(1)-Cr-Cl(2)	108.5(2)
Cr-Cl(1)	211,82(18)	O(2)-Cr-Cl(1)	108.2(2)
		O(1)-Cr-Cl(1)	109.5(2)
		Cl(2)-Cr-Cl(1)	113.14(8)

Tabelle 4. Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für CrO_2Cl_2 . Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cr	23(1)	17(1)	33(1)	1(1)	11(1)	0(1)
Cl(1)	41(1)	38(1)	38(1)	1(1)	24(1)	-2(1)
Cl(2)	38(1)	56(1)	32(1)	-1(1)	14(1)	2(1)
O(1)	26(1)	33(2)	51(3)	3(2)	7(2)	4(2)
O(2)	42(2)	21(2)	77(5)	3(2)	25(3)	0(1)

5. 14 $\text{ReO}_3\text{Cl} \cdot \text{ReOCl}_4$

5. 14. 1 Synthese und Eigenschaften

I. Zu 342 mg (1 mmol) in einer Glasampulle vorgelegtem WOCl_4 werden 270 mg (1 mmol) ReO_3Cl kondensiert. Die Probe wird unter Vakuum bei $-196\text{ }^\circ\text{C}$ geschlossen und anschließend 12 Stunden lang auf $160\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Es entsteht ein dunkelbraun gefärbter Feststoff. Das Rohprodukt wird im Handschuhkasten in eine neue Ampulle umgefüllt und bei Raumtemperatur unter Hochvakuum sublimiert. Dabei scheidet sich eine geringe Menge der Verbindung in Form von braunen, stäbchenförmigen Kristallen an den Wänden der Ampulle ab.

II. Die Verbindung entsteht als Beiprodukt bei der Synthese von ReO_2Cl_3 .

5. 14. 2 Kristall- und Strukturdaten

Tabelle 1. Kristall- und Strukturdaten von $\text{ReO}_3\text{Cl} \cdot \text{ReOCl}_4$.

Bezeichnung	reo3clreocl42	
Farbe	rotschwarz	
Summenformel	$\text{Cl}_5 \text{O}_4 \text{Re}_2$	
Formelmasse, g mol^{-1}	613.65	
Messtemperatur, K	173(2)	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P-1	
Gitterkonstanten	$a = 551.20(7) \text{ pm}$	$\alpha = 67.774(4)^\circ$
	$b = 876.98(12) \text{ pm}$	$\beta = 81.311(4)^\circ$
	$c = 1100.15(14) \text{ pm}$	$\gamma = 79.973(5)^\circ$
Zellvolumen, 10^6 pm^3	482.65(11)	

Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	Z = 2
Dichte (berechnet), mg m ⁻³	4.223
Linearer Absorptionskoeffizient, mm ⁻¹	26.404
F(000)	534
Kristalldimensionen, mm ³	0.4 x 0.3 x 0.05
Messbereich	2.01° < θ < 30.49°
Bereich des Indizes	-7 ≤ h ≤ 6, -12 ≤ k ≤ 12, -15 ≤ l ≤ 15
Anzahl der gemessenen Reflexe	6031
symmetrieunabhängige Reflexe	2879 [R(int) = 0.0194]
Vollständigkeit zu 2 θ = 60.98°	97.8 %
Methode der Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate F ²
Reflexe / restrains / Parameter	2879 / 0 / 101
Goodness-of-fit gegen F ²	1.063
Entgültiger Fehler R [I > 2 sigma (I)]	R1 = 0.0223, wR2 = 0.0522
R (alle Daten)	R1 = 0.0271, wR2 = 0.0538
Extinktionskoeffizient	0.0090(3)
max. / min. Restelektronendichte, e.A ⁻³	1.889 und -2.714

Tabelle 2. Atomkoordinaten (x 10⁴) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren (pm² x 10⁻¹) für ReO₃Cl · ReOCl₄.
U (eq) ist definiert als 1/3 des orthogonalisierten Uij Tensors.

Atom	x	y	z	U(eq)
Re(1)	3544(1)	8946(1)	8098(1)	14(1)
Re(2)	7852(1)	6001(1)	6475(1)	17(1)
O(1)	1124(7)	9891(5)	8741(4)	23(1)
Cl(1)	5802(3)	11098(2)	7018(1)	24(1)
Cl(2)	2232(2)	9324(2)	6123(1)	22(1)
Cl(3)	2469(3)	6308(2)	8859(1)	24(1)
Cl(4)	6124(3)	8035(2)	9736(1)	24(1)
O(2)	7057(7)	7515(5)	7156(4)	21(1)
O(3)	9838(9)	6673(5)	5117(4)	35(1)
O(4)	5301(9)	5602(6)	6043(5)	37(1)
Cl(5)	9576(3)	3691(2)	7884(2)	35(1)

Tabelle 3. Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von ReO₃Cl · ReOCl₄.

Re(1)-O(1)	165.6(4)	O(1)-Re(1)-Cl(2)	100.87(15)
Re(1)-Cl(2)	227.94(13)	O(1)-Re(1)-Cl(1)	100.55(15)
Re(1)-Cl(1)	227.99(13)	Cl(2)-Re(1)-Cl(1)	88.21(5)
Re(1)-Cl(4)	228.06(13)	O(1)-Re(1)-Cl(4)	101.49(15)
Re(1)-Cl(3)	229.47(13)	Cl(2)-Re(1)-Cl(4)	157.63(5)
Re(1)-O(2)	243.5(4)	Cl(1)-Re(1)-Cl(4)	88.38(5)

Re(2)-O(4)	168.1(4)	O(1)-Re(1)-Cl(3)	100.17(15)
Re(2)-O(3)	168.6(4)	Cl(2)-Re(1)-Cl(3)	87.73(5)
Re(2)-O(2)	172.3(4)	Cl(1)-Re(1)-Cl(3)	159.29(5)
Re(2)-Cl(5)	219.32(16)	Cl(1)-Re(1)-Cl(3)	159.29(5)
		Cl(4)-Re(1)-Cl(3)	87.68(5)
		O(1)-Re(1)-O(2)	178.92(16)
		Cl(2)-Re(1)-O(2)	78.76(10)
		Cl(1)-Re(1)-O(2)	80.47(10)
		Cl(4)-Re(1)-O(2)	78.88(10)
		Cl(3)-Re(1)-O(2)	78.82(10)
		O(4)-Re(2)-O(3)	108.9(3)
		O(4)-Re(2)-O(2)	109.5(2)
		O(3)-Re(2)-O(2)	109.5(2)
		O(4)-Re(2)-Cl(5)	108.42(19)
		O(3)-Re(2)-Cl(5)	109.36(17)
		O(2)-Re(2)-Cl(5)	111.12(14)
		Re(2)-O(2)-Re(1)	142.7(2)

Tabelle 4. Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $\text{ReO}_3\text{Cl} \cdot \text{ReOCl}_4$. Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U11 + \dots + 2 h k a^* b^* U12]$

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Re(1)	17(1)	11(1)	14(1)	-6(1)	-2(1)	-2(1)
Re(2)	22(1)	15(1)	16(1)	-9(1)	-3(1)	-1(1)
O(1)	22(2)	22(2)	27(2)	-13(2)	0(2)	4(2)
Cl(1)	32(1)	18(1)	24(1)	-7(1)	1(1)	-11(1)
Cl(2)	25(1)	25(1)	18(1)	-7(1)	-7(1)	-2(1)
Cl(3)	32(1)	16(1)	25(1)	-6(1)	-3(1)	-9(1)
Cl(4)	31(1)	22(1)	20(1)	-9(1)	-11(1)	-1(1)
O(2)	21(2)	22(2)	26(2)	-14(2)	-4(2)	1(2)
O(3)	53(3)	22(2)	26(2)	-11(2)	11(2)	-6(2)
O(4)	34(2)	45(3)	49(3)	-31(2)	-20(2)	-1(2)
Cl(5)	58(1)	19(1)	29(1)	-7(1)	-18(1)	3(1)

Tabelle 5. Torsionswinkel [$^\circ$] für $\text{ReO}_3\text{Cl} \cdot \text{ReOCl}_4$.

O(4)-Re(2)-O(2)-Re(1)	16.0(4)
O(3)-Re(2)-O(2)-Re(1)	135.3(4)
Cl(5)-Re(2)-O(2)-Re(1)	-103.8(3)
O(1)-Re(1)-O(2)-Re(2)	17.0(9)
Cl(2)-Re(1)-O(2)-Re(2)	-53.5(3)
Cl(1)-Re(1)-O(2)-Re(2)	-143.6(4)
Cl(4)-Re(1)-O(2)-Re(2)	126.2(4)

Cl(3)-Re(1)-O(2)-Re(2)

36.4(3)

5. 15 ReO₃Cl · SbCl₅**5. 15. 1 Synthese und spektroskopische Daten**

In eine Glasampulle mit 270 mg (1 mmol) ReO₃Cl werden unter einer Inertgas-Atmosphäre 300 mg (1 mmol) SbCl₅ langsam zugetropft. Die Bildung von einem gelben, feinkörnigen Niederschlag erfolgt augenblicklich. Im Folgeschritt werden 2 ml C₆F₁₄ in die Ampulle kondensiert und die Suspension auf 50 °C erwärmt. Unter vollständigem Auflösen des Feststoffes entsteht eine gelbe Lösung. Infolge des langsamen Abkühlens auf -30 °C bilden sich gelbe, stäbchenförmige Kristalle. Das Umkristallisieren erfolgt ohne Lösungsmittelbeteiligung bei Raumtemperatur. Die unter Vakuum eingeschlossene Substanz bildet als Resultat einer Sublimation bei Raumtemperatur große, gelbe Kristalle an den Wänden der Ampulle. Die Ausbeute ist quantitativ in Bezug auf das eingesetzte ReO₃Cl.

Schmp.: 35,5 ± 0.5°C

Raman-Spektrum: ν [cm⁻¹] = 1009 (m), 980(w), 892 (w), 451 (w), 377 (m), 336 (st), 297 (m),
225 (w), 206 (w), 186 (w), 168 (w), 139 (m)

5. 15. 2 Kristall- und Strukturdaten**Tabelle 1.** Kristall- und Strukturdaten von ReO₃Cl · SbCl₅.

Bezeichnung	reo3sbcl62	
Farbe	gelb	
Summenformel	Cl6 O3 Re Sb	
Formelmasse, g mol ⁻¹	568.65	
Messtemperatur, K	173(2)	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /n	
Gitterkonstanten	a = 801.35(19) pm	$\alpha = 90^\circ$
	b = 1550.1(4)pm	$\beta = 90.822(8)^\circ$
	c = 861.63(18) pm	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen, 10 ⁶ pm ³	1070.2(4)	

Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	Z = 4
Dichte (berechnet), mg m ⁻³	3.529
Linearer Absorptionskoeffizient, mm ⁻¹	15.281
F(000)	1008
Kristallgröße, mm ³	0,1 x 0,1 x 0,1
Messbereich	2.63° < θ < 30.56°
Bereich des Indizes	-11 ≤ h ≤ 11, -20 ≤ k ≤ 21, -12 ≤ l ≤ 10
Anzahl der gemessenen Reflexe	13027
symmetrieunabhängige Reflexe	3264 [R(int) = 0.0445]
Vollständigkeit zu 2 θ = 61.12°	99.3 %
Methode der Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate F ²
Reflexe / restrains / Parameter	3264 / 0 / 100
Goodness-of-fit gegen F ²	1.053
Entgeltiger Fehler R [I > 2 sigma (I)]	R1 = 0.0468, wR2 = 0.1177
R (alle Daten)	R1 = 0.0618, wR2 = 0.1262
max. / min. Restelektronendichte, e.A ⁻³	7.028 und -2.436

Tabelle 2. Atomkoordinaten (x 10⁴) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren (pm² x 10⁻¹) für ReO₃Cl · SbCl₅.
U (eq) ist definiert als 1/3 des orthogonalisierten Uij Tensors.

Atom	x	y	z	U(eq)
Re	7302(1)	623(1)	3155(1)	20(1)
O(1)	7518(9)	550(5)	1154(8)	27(2)
O(2)	5677(9)	1255(5)	3703(11)	36(2)
O(3)	6961(11)	-379(6)	3847(9)	37(2)
Cl(1)	9604(3)	1123(2)	4217(3)	33(1)
Sb	7389(1)	1447(1)	-936(1)	15(1)
Cl(2)	4517(3)	1384(2)	-563(3)	28(1)
Cl(3)	7197(3)	161(2)	-2368(3)	27(1)
Cl(4)	7615(3)	2515(2)	973(3)	28(1)
Cl(5)	10276(3)	1267(2)	-842(4)	34(1)
Cl(6)	7293(3)	2378(2)	-2996(3)	33(1)

Tabelle 3. Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von ReO₃Cl · SbCl₅.

Re-O(3)	168,7(8)	O(3)-Re-O(2)	107.7(4)
Re-O(2)	170,1(7)	O(3)-Re-O(1)	108.0(4)
Re-O(1)	174,0(7)	O(2)-Re-O(1)	113.6(4)
Re-Cl(1)	218,9(2)	O(3)-Re-Cl(1)	108.5(3)
O(1)-Sb	227,7(7)	O(2)-Re-Cl(1)	108.9(3)
Sb-Cl(6)	228,8(3)	O(1)-Re-Cl(1)	110.0(3)
Sb-Cl(5)	233,0(2)	Re-O(1)-Sb	137.8(4)
Sb-Cl(2)	233,1(2)	O(1)-Sb-Cl(6)	178.4(2)

Sb-Cl(4)	234,0(2)	O(1)-Sb-Cl(5)	82.3(2)
Sb-Cl(3)	234,7(2)	Cl(6)-Sb-Cl(5)	97.18(11)
		O(1)-Sb-Cl(2)	84.2(2)
		Cl(6)-Sb-Cl(2)	96.39(10)
		Cl(5)-Sb-Cl(2)	166.40(10)
		O(1)-Sb-Cl(4)	82.7(2)
		Cl(6)-Sb-Cl(4)	95.76(10)
		Cl(5)-Sb-Cl(4)	89.61(10)
		Cl(2)-Sb-Cl(4)	89.96(9)
		O(1)-Sb-Cl(3)	84.2(2)
		Cl(6)-Sb-Cl(3)	97.30(10)
		Cl(5)-Sb-Cl(3)	88.54(9)
		Cl(2)-Sb-Cl(3)	88.82(9)
		Cl(4)-Sb-Cl(3)	166.94(9)

Tabelle 4. Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $\text{ReO}_3\text{Cl} \cdot \text{SbCl}_5$. Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Re	26(1)	19(1)	15(1)	-1(1)	0(1)	-2(1)
O(1)	38(4)	29(4)	15(3)	1(3)	5(3)	4(3)
O(2)	28(3)	32(4)	49(5)	-17(4)	5(3)	0(3)
O(3)	54(5)	32(4)	24(4)	4(3)	-1(3)	-5(4)
Cl(1)	28(1)	36(1)	33(1)	-2(1)	-3(1)	-5(1)
Sb	16(1)	15(1)	14(1)	-1(1)	1(1)	0(1)
Cl(2)	18(1)	33(1)	32(1)	-4(1)	4(1)	-1(1)
Cl(3)	36(1)	23(1)	22(1)	-8(1)	4(1)	-2(1)
Cl(4)	36(1)	17(1)	29(1)	-10(1)	-5(1)	1(1)
Cl(5)	18(1)	37(1)	48(2)	-3(1)	0(1)	4(1)
Cl(6)	44(1)	29(1)	24(1)	11(1)	7(1)	5(1)

Tabelle 5. Torsionswinkel [$^\circ$] für $\text{ReO}_3\text{Cl} \cdot \text{SbCl}_5$.

O(3)-Re-O(1)-Sb	161.8(6)
O(2)-Re-O(1)-Sb	42.4(7)
Cl(1)-Re-O(1)-Sb	-79.9(6)
Re-O(1)-Sb-Cl(6)	36.0(8)
Re-O(1)-Sb-Cl(5)	106.2(6)
Re-O(1)-Sb-Cl(2)	-75.1(6)
Re-O(1)-Sb-Cl(4)	15.6(6)
Re-O(1)-Sb-Cl(3)	-164.5(6)

5. 16 TRICHLORDIOXORHENIUM, ReO_2Cl_3

5. 16. 1 Synthese und spektroskopische Daten

I. Zu 200 mg (0.4 mmol) in einer 8 mm Glasampulle vorgelegtem Re_2O_7 werden unter Kühlung auf $-196\text{ }^\circ\text{C}$ und absolutem Feuchtigkeitsausschluss 3 g (25.6 mmol) HCl-freies BCl_3 kondensiert. Die Reaktionsmischung wird erst auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ und anschließend vorsichtig auf Raumtemperatur erwärmt. Die exotherme Reaktion verläuft unter einer sehr intensiven Gasentwicklung. Unter Schütteln der Reaktionsmischung entsteht nach 30 Minuten eine rot gefärbte, klare Lösung. Durch langsames Abkühlen auf $-60\text{ }^\circ\text{C}$ bilden sich als Ergebnis der Kristallisation große, orange gefärbte Stäbchen- bzw. würfelförmige Kristalle. Die Umsetzung ist beinahe quantitativ in Bezug auf das eingesetzte Re_2O_7 .

II. In eine 8 mm Glasampulle werden erst 150 mg (0.55 mmol) ReO_3Cl und anschließend 3 g (256 mmol) HCl-freies BCl_3 kondensiert. Die Ampulle wird unter Vakuum bei $-196\text{ }^\circ\text{C}$ geschlossen und schnell auf Raumtemperatur gebracht. Unter intensivem Schütteln entsteht eine klare, rot gefärbte Lösung. Die Kristalle bilden sich beim Abkühlen der Lösung auf $-60\text{ }^\circ\text{C}$. Die Ausbeute liegt bei 90 % in Bezug auf das eingesetzte ReO_3Cl . Eine längere Reaktionsdauer als 1 Stunde und die Gegenwart von HCl führen im verstärkten Maß zur Bildung von ReOCl_4 und dem $\text{ReO}_2\text{Cl}_3 \cdot \text{ReOCl}_4$ -Addukt.

III. Auf 1.3 – 2 g in einem 50 ml Reaktionskolben vorgelegtes, frisch sublimiertes AlCl_3 werden 270 mg (1 mmol) ReO_3Cl kondensiert. Die Bildung eines orange gefärbten Stoffes erfolgt direkt nach dem Vermischen der Komponenten. Nach 30 Minuten Rühren bei Raumtemperatur werden sämtliche flüchtigen Verbindungen im dynamischen Vakuum in eine auf $-196\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlte Vorlage übergeführt. 3 ml CFCl_3 werden aufkondensiert. Durch langsames Abkühlen der Lösung auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ erhält man ca. 100 mg (31 %) ReO_2Cl_3 . Die großen orangefarbenen ReO_2Cl_3 -Kristalle lassen sich nur durch Auslesen von den als Beiprodukt gebildeten roten Plättchen von $\text{ReO}_2\text{Cl}_3 \cdot \text{ReOCl}_4$, den orange gefärbten Plättchen von $\text{ReO}_3\text{Cl} \cdot \text{ReOCl}_4$ und den roten Nadeln von ReOCl_4 abtrennen.

d) 500 mg (1 mmol) Re_2O_7 werden mit AlCl_3 in einem Stoffmengenverhältnis 1:15 gemischt und bei Raumtemperatur 15 Minuten lang geschüttelt. Die Aufarbeitung erfolgt wie oben, Ausbeute und Reinheitsgrad sind jedoch schlechter.

Schmp.: 35 – 38 °C

Oberhalb 38 °C zersetzt sich die Substanz ohne zu kochen.

Elementaranalyse: Cl⁻ - Gehalt in [%]: gef. 32.95 %; ber. 32.74 %

Raman-Spektrum (-100 °C) ν [cm⁻¹] = 979 (st), 948 (m), 385 (st), 357 (m), 283 (m), 261 (st),
255 (vw), 180 (vw), 164 (m), 123 (m), 105 (w)

Raman-Spektrum (ber.): ν [cm⁻¹] = 1016.5, 981.9, 366.3, 356.1, 348.7, 266, 246.6, 245.6,
175.1, 149.4, 122.7, 107.2, 90.5, 46.9

Raman-Spektrum (Cl₂ - Lösung): ν [cm⁻¹] = 1000, 950, 546 (Cl₂), 539 (Cl₂), 400, 338, 309,
264, 215, 195, 158

Raman-Spektrum (ber.): ν [cm⁻¹] = 1016.7, 982.2, 381.8, 354.4, 321.1, 292.5, 272.7, 263.9,
213.2, 191, 145.7, 36.5

IR-Spektrum (Festkörper; NaCl, Polyethylen): ν [cm⁻¹] = 964.1, 934.9, 371

IR-Spektrum (ber.): ν [cm⁻¹] = 1013.6, 993.3, 371.5, 365.1, 348.7,
sowie acht weitere Absorptionen im Bereich 278-76

Massenspektrum: massenstärkstes Fragment bei m/z 308, [¹⁸⁷Re³⁵Cl₃O]⁺, neben Isotopomeren
von ^{185/187}Re und ^{35/37}Cl

5. 16. 2 Kristall- und Strukturdaten

Tabelle 1. Kristall- und Strukturdaten von ReO₂Cl₃.

Bezeichnung	reo2cl3
Farbe	orange
Formel	Cl3 O2 Re
Formelmass, g mol ⁻¹	324.54
Messtemperatur, K	173(2)
Kristallsystem	orthorombisch
Raumgruppe	Pnmm

Gitterkonstanten	a = 797.28(12) pm	$\alpha = 90^\circ$
	b = 813.17(12) pm	$\beta = 90^\circ$
	c = 774.09(12) pm	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen, 10^6 pm^3	501.86(13)	
Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	Z = 8	
Dichte (berechnet), mg m^{-3}	4.295	
Linearer Absorptionskoeffizient, mm^{-1}	25.664	
F(000)	568	
Kristalldimensionen, mm^3	1 x 0.5 x 0.5	
Messbereich	$3.58^\circ < \theta < 30.60^\circ$	
Bereich des Indizes	$-11 \leq h \leq 10, -11 \leq k \leq 11, -9 \leq l \leq 11$	
Anzahl der gemessenen Reflexe	7871	
symmetrieunabhängige Reflexe	822 [R(int) = 0.0275]	
Vollständigkeit zu $2\theta = 61.20^\circ$	99.9 %	
Methode der Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate F^2	
Reflexe / restrains / Parameter	822 / 0 / 34	
Goodness-of-fit gegen F^2	1.106	
Entgeltiger Fehler R [$I > 2 \text{ sigma}(I)$]	R1 = 0.0137, wR2 = 0.0322	
R (alle Daten)	R1 = 0.0161, wR2 = 0.0328	
Extinktionskoeffizient	0.00262(16)	
max. / min. Restelektronendichte, $\text{e} \cdot \text{Å}^{-3}$	1.412 und -0.988	

Tabelle 2. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für ReO_2Cl_3 .
U (eq) ist definiert als $\frac{1}{3}$ des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

Atom	x	y	z	U(eq)
Re	5713(1)	2603(1)	0	11(1)
Cl(1)	2875(1)	2259(1)	0	15(1)
Cl(2)	5000	5000	2076(1)	14(1)
Cl(3)	8300(1)	3772(1)	0	18(1)
O	6052(3)	1383(2)	1728(3)	19(1)

Tabelle 3. Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$] von ReO_2Cl_3 .

Re-O#1	168.7(2)	O#1-Re-O	104.92(15)
Re-O	168.7(2)	O#1-Re-Cl(3)	95.76(7)
Re-Cl(3)	227.14(10)	O-Re-Cl(3)	95.76(7)
Re-Cl(1)	227.99(11)	O#1-Re-Cl(1)	95.00(8)
Re-Cl(2)	258.95(7)	O-Re-Cl(1)	95.00(8)
Re-Cl(2)#2	258.95(7)	Cl(3)-Re-Cl(1)	162.30(3)
Cl(2)-Re#2	258.95(7)	O#1-Re-Cl(2)	165.88(8)
		O-Re-Cl(2)	89.18(8)

Cl(3)-Re-Cl(2)	83.35(2)
Cl(1)-Re-Cl(2)	82.791(19)
O#1-Re-Cl(2)#2	89.18(8)
O-Re-Cl(2)#2	165.88(8)
Cl(3)-Re-Cl(2)#2	83.35(2)
Cl(1)-Re-Cl(2)#2	82.79(19)
Cl(2)-Re-Cl(2)#2	76.71(4)
Re-Cl(2)-Re#2	103.29(4)

Verwendete Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome:

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

Tabelle 4. Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für ReO_2Cl_3 . Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U11 + \dots + 2 h k a^* b^* U12]$

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Re	12(1)	7(1)	13(1)	0	0	-1(1)
Cl(1)	12(1)	14(1)	20(1)	0	0	-3(1)
Cl(2)	18(1)	11(1)	12(1)	0	0	0(1)
Cl(3)	13(1)	15(1)	27(1)	0	0	-3(1)
O	21(1)	14(1)	21(1)	3(1)	-3(1)	-2(1)

Tabelle 5. Torsionswinkel [$^\circ$] für ReO_2Cl_3 .

O#1-Re-Cl(2)-Re#2	-2.50(3)
O-Re-Cl(2)-Re#2	-179.40(7)
Cl(3)-Re-Cl(2)-Re#2	84.71 (16)
Cl(1)-Re-Cl(2)-Re#2	-84.25(15)
Cl(2)#2-Re-Cl(2)-Re#2	0.00

Verwendete Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome:

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

5. 17 Das $\text{ReO}_2\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

5. 17. 1 Synthese und spektroskopische Daten

I. Ein aus 500 mg (1 mmol) Re_2O_7 und 2 g (15 mmol) AlCl_3 bestehendes Reaktionsgemisch wird 3 Stunden lang im Ultraschallbad zur Reaktion gebracht. Nach 1 Stunde Reaktionsdauer nimmt der Feststoff eine braune Färbung an. Die Farbintensität nimmt im Verlauf der Reakti-

on zu. Die Isolierung des Produktes im Ölpumpenvakuum bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ergibt dunkel braun gefärbte Kristalle.

II. Die Verbindung kann durch ein sehr kurzes der Luftfeuchtigkeit Aussetzen des ReO_2Cl_3 und erneutes Umkristallisieren aus CFCl_3 erhalten werden.

Schmp.: $7\text{ }^{\circ}\text{C}$

Zersetzungspunkt: $15\text{ }^{\circ}\text{C}$

Raman-Spektrum ($-100\text{ }^{\circ}\text{C}$) $\nu\text{ [cm}^{-1}\text{]} = 997\text{ (w)}, 986\text{ (st)}, 951\text{ (w)}, 944\text{ (m)}, 409\text{ (w)}, 379\text{ (w)}, 351\text{ (w)}, 268\text{ (m)}, 250\text{ (m)}, 231\text{ (m)}, 218\text{ (vw)}, 206\text{ (vw)}, 187\text{ (w)}, 171\text{ (vw)}, 162\text{ (vw)}, 150\text{ (w)}, 133\text{ (w)}$

5. 17. 2 Kristall- und Strukturdaten

Tabelle 1. Kristall- und Strukturdaten von $\text{ReO}_2\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Bezeichnung	reo2cl3h2o	
Farbe	braun	
Formel	$\text{Cl}_3\text{O}_3\text{Re}$	
Formelmass, g mol^{-1}	340,55	
Messtemperatur, K	133(2)	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P-1	
Gitterkonstanten	$a = 543.44(16)\text{ pm}$	$\alpha = 93,42^{\circ}$
	$b = 616.89(18)\text{ pm}$	$\beta = 104,39^{\circ}$
	$c = 944.50(3)\text{ pm}$	$\gamma = 98,59^{\circ}$
Zellvolumen, 10^6 pm^3	301.71(16)	
Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	$Z = 2$	
Dichte (berechnet), mg m^{-3}	3.749	
Linearer Absorptionskoeffizient, mm^{-1}	21.366	
F(000)	300	
Kristalldimensionen, mm^3	0.2 x 0.5 x 0.05	
Messbereich	$2.24^{\circ} < \theta < 30.52^{\circ}$	
Bereich des Indizes	$-7 \leq h \leq 7, -8 \leq k \leq 7, -11 \leq l \leq 12$	
Anzahl der gemessenen Reflexe	3459	
symmetrieunabhängige Reflexe	1657 [R(int) = 0.0244]	
Vollständigkeit zu $2\theta = 61.20^{\circ}$	99.9 %	
Methode der Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate F^2	
Reflexe / restrains / Parameter	822 / 0 / 34	
Goodness-of-fit gegen F^2	1.100	
Entgeltiger Fehler R [$I > 2\text{ sigma}(I)$]	R1 = 0.0665, wR2 = 0.1641	
R (alle Daten)	R1 = 0.0698, wR2 = 0.1661	

max. / min. Restelektronendichte, e.A⁻³ 8.311 und -11.418

Tabelle 2. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $\text{ReO}_2\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

U (eq) ist definiert als $\frac{1}{3}$ des orthogonalisierten Uij Tensors.

Atom	x	y	z	U(eq)
Re	4409(1)	2934(1)	1911(1)	11(1)
Cl(1)	1817(6)	-294(5)	2000(4)	16(1)
Cl(2)	6825(6)	6368(5)	2725(4)	17(1)
Cl(3)	7265(6)	1875(5)	4183(4)	14(1)
O(1)	2080(20)	3916(17)	634(13)	21(2)
O(2)	6240(20)	2020(18)	895(12)	19(2)
O(3)	2440(20)	4015(19)	3582(15)	24(2)

Tabelle 3. Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von $\text{ReO}_2\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Re(1)-O(2)	1.674(11)	O(2)-Re(1)-O(1)	103.0(6)
Re(1)-O(1)	1.726(10)	O(2)-Re(1)-O(3)	170.6(5)
Re(1)-O(3)	2.238(12)	O(1)-Re(1)-O(3)	86.4(5)
Re(1)-Cl(1)	2.280(3)	O(2)-Re(1)-Cl(1)	99.8(4)
Re(1)-Cl(2)	2.296(3)	O(1)-Re(1)-Cl(1)	94.6(4)
Re(1)-Cl(3)	2.501(3)	O(3)-Re(1)-Cl(1)	79.9(3)
		O(2)-Re(1)-Cl(2)	98.4(4)
		O(1)-Re(1)-Cl(2)	93.8(4)
		O(3)-Re(1)-Cl(2)	80.0(3)
		Cl(1)-Re(1)-Cl(2)	157.66(15)
		O(2)-Re(1)-Cl(3)	90.6(4)
		O(1)-Re(1)-Cl(3)	166.4(4)
		O(3)-Re(1)-Cl(3)	80.0(3)
		Cl(1)-Re(1)-Cl(3)	83.99(11)
		Cl(2)-Re(1)-Cl(3)	82.96(11)

Tabelle 4. Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $\text{ReO}_2\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U11 + \dots + 2 h k a^* b^* U12]$

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Re(1)	6(1)	12(1)	14(1)	-1(1)	4(1)	-1(1)
Cl(3)	12(1)	12(1)	17(2)	2(1)	3(1)	-1(1)
Cl(2)	12(1)	13(1)	26(2)	2(1)	4(1)	-3(1)
Cl(1)	9(1)	16(1)	22(2)	-1(1)	3(1)	-4(1)
O(1)	16(4)	19(5)	22(6)	7(4)	-3(4)	0(4)
O(2)	20(5)	21(5)	14(6)	-6(4)	4(4)	-2(4)
O(3)	12(4)	25(5)	37(7)	-8(5)	15(4)	-1(4)

5. 18 $\text{ReOCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

5. 18. 1 Kristall- und Strukturdaten

Tabelle 1. Kristall- und Strukturdaten von $\text{ReOCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Bezeichnung	reocl4h2o	
Farbe	rotschwarz	
Summenformel	H0 Cl 00.50 Re0.25	
Formelmass, g mol^{-1}	90.00	
Messtemperatur, K	173(2)	
Kristallsystem	orthorombisch	
Raumgruppe	Cmca	
Gitterkonstanten	a = 1102.4(6) pm	$\alpha = 90^\circ$
	b = 562.6(3) pm	$\beta = 90^\circ$
	c = 1069.7(5) pm	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen, 10^6 pm^3	663.4(6)	
Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	Z = 16	
Dichte (berechnet), mg m^{-3}	3.605	
Linearer Absorptionskoeffizient, mm^{-1}	19.825	
F(000)	636	
Kristalldimensionen, mm^3	0.4 x 0.4 x 0.05	
Messbereich	$3.70^\circ < \theta < 30.47^\circ$	
Bereich des Indizes	$-15 \leq h \leq 15, -7 \leq k \leq 8, -15 \leq l \leq 14$	
Anzahl der gemessenen Reflexe	4931	
symmetrieunabhängige Reflexe	529 [R(int) = 0.0297]	
Vollständigkeit zu $2\theta = 60.94^\circ$	100.0 %	
Methode der Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate F^2	
Reflexe / restrains / parameter	529 / 0 / 22	
Goodnes-of-fit gegen F^2	1.047	

Entgültiger Fehler R [$I > 2 \text{ sigma}(I)$]	R1 = 0.0228, wR2 = 0.0582
R (alle Daten)	R1 = 0.0283, wR2 = 0.0615
max. / min. Restelektronendichte, e.A ⁻³	2.696 und -0.527

Tabelle 2. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $\text{ReOCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.
U (eq) ist definiert als $\frac{1}{3}$ des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

Atom	x	y	z	U(eq)
Re	5000	557(1)	5184(1)	14(1)
Cl(1)	3546(1)	1522(2)	3719(1)	25(1)
O	5000	-3026(7)	4030(4)	28(1)

Tabelle 3. Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von $\text{ReOCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Re-Re#1	73.97(7)	Re#1-Re-O#1	179.08(17)
Re-O#1	162.4(4)	Re#1-Re-Cl(1)#2	80.86(5)
Re-Cl(1)#2	230.53(11)	O#1-Re-Cl(1)#2	99.79(11)
Re-Cl(1)#1	230.53(11)	Re#1-Re-Cl(1)#1	80.86(5)
Re-Cl(1)	230.65(12)	O#1-Re-Cl(1)#1	99.79(11)
Re-Cl(1)#3	230.65(12)	Cl(1)#2-Re-Cl(1)#1	88.12(6)
Re-O	236.3(4)	Re#1-Re-Cl(1)	80.68(5)
Cl(1)-Re#1	230.53(11)	O#1-Re-Cl(1)	98.67(11)
O-Re#1	162.4(4)	Cl(1)#2-Re-Cl(1)	88.96(6)
		Cl(1)#1-Re-Cl(1)	161.541(19)
		Re#1-Re-Cl(1)#3	80.68(5)
		O#1-Re-Cl(1)#3	98.67(11)
		Cl(1)#2-Re-Cl(1)#3	161.541(19)
		Cl(1)#1-Re-Cl(1)#3	88.96(6)
		Cl(1)-Re-Cl(1)#3	88.06(6)
		Re#1-Re-O	0.63(11)
		O#1-Re-O	179.71(5)
		Cl(1)#2-Re-O	80.41(8)
		Cl(1)#1-Re-O	80.41(8)
		Cl(1)-Re-O	81.13(8)
		Cl(1)#3-Re-O	81.13(8)
		Re#1-Cl(1)-Re	18.459(19)
		Re#1-O-Re	0.29(5)

Verwendete Symmetrieeoperationen zur Generierung äquivalenter Atome:

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

#2 x,-y,-z+1

#3 -x+1,y,z

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

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Re	17(1)	14(1)	12(1)	0(1)	0	0
Cl(1)	20(1)	33(1)	22(1)	8(1)	-4(1)	2(1)
O	42(2)	19(2)	22(2)	-4(1)	0	0

Tabelle 5. Torsionswinkel [$^\circ$] für $\text{ReOCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

O#1-Re-Cl(1)-Re#1	179.35(12)
Cl(1)#2-Re-Cl(1)-Re#1	-80.91(5)
Cl(1)#1-Re-Cl(1)-Re#1	0.00
Cl(1)#3-Re-Cl(1)-Re#1	80.87(5)
O-Re-Cl(1)-Re#1	-0.45(8)
O#1-Re-O-Re#1	0.00(6)
Cl(1)#2-Re-O-Re#1	135.15(9)
Cl(1)#1-Re-O-Re#1	-135.15(9)
Cl(1)-Re-O-Re#1	44.71(9)
Cl(1)#3-Re-O-Re#1	-44.71(9)

Verwendete Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome:

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

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

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

5. 19 $\text{ReO}_2\text{Cl}_3 \cdot \text{POCl}_3$

5. 19. 1 Synthese

In eine Glasampulle mit 210 mg (1 mmol) trockenem PCl_5 werden 160 mg (0.5 mmol) ReO_2Cl_3 gegeben. Bei Raumtemperatur entsteht unter einer mäßigen Gasentwicklung eine dunkelrot gefärbte Suspension. Nach 3 Stunden Reaktionsdauer wird in die Reaktionsmischung 1 ml CFCl_3 kondensiert. Die klare, rote Lösung wird von dem farblosen Bodenkörper durch Dekantieren abgetrennt und bei $-196\text{ }^\circ\text{C}$ unter Vakuum geschlossen. Infolge des Abkühlens der Lösung von Raumtemperatur auf $-60\text{ }^\circ\text{C}$ entstehen dunkelorange gefärbte Kristalle.

5. 19. 2 Kristall- und Strukturdaten

Tabelle 1. Kristall- und Strukturdaten von $\text{ReO}_2\text{Cl}_3 \cdot \text{POCl}_3$.

Bezeichnung	reocl4pocl3	
Farbe	orange	
Strukturformel	$\text{Cl}_6 \text{O}_3 \text{P Re}$	
Formelmasse, g mol^{-1}	477.87	
Messtemperatur, K	173(2)	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$\text{P2}_1/\text{c}$	
Gitterkonstanten	a = 622.97(10) pm	$\alpha = 90^\circ$
	b = 1232.6(2) pm	$\beta = 99.813(4)^\circ$
	c = 1348.6(2) pm	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen, 10^6 pm^3	1020.4(3)	
Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	Z = 4	
Dichte (berechnet), mg m^{-3}	3.111	
Linearer Absorptionskoeffizient, mm^{-1}	13.593	
F(000)	864	
Kristalldimensionen, mm^3	0.05 x 0.05 x 0.05	
Messbereich	$2.25^\circ < \theta < 30.5^\circ$	
Bereich des Indizes	$-8 \leq h \leq 7, -17 \leq k \leq 17, -19 \leq l \leq 18$	
Anzahl der gessenen Reflexe	12466	
symmetrieunabhängige Reflexe	3080 [R(int) = 0.0296]	
Vollständigkeit zu $2\theta = 61.04^\circ$	98.9 %	
Methode der Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate F^2	
Reflexe / restrains / Parameter	3080 / 0 / 101	
Goodnes-of-fit gegen F^2	0.525	
Entgültiger Fehler R [$I > 2 \text{ sigma}(I)$]	R1 = 0.0206, wR2 = 0.0493	
R (alle Daten)	R1 = 0.0290, wR2 = 0.0592	
Extinktionskoeffizient	0.00272(16)	
max. / min. Restelektronendichte, $\text{e} \cdot \text{Å}^{-3}$	1.942 und -1.143	

Tabelle 2. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $\text{ReO}_2\text{Cl}_3 \cdot \text{POCl}_3$.
U (eq) ist definiert als $\frac{1}{3}$ des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

Atom	x	y	z	U(eq)
Re	3831(1)	7078(1)	-14(1)	21(1)
Cl(1)	4588(2)	6847(1)	-1661(1)	32(1)
Cl(2)	710(2)	6139(1)	-594(1)	40(1)
Cl(3)	6569(2)	8360(1)	118(1)	40(1)
O(1)	5351(6)	6036(3)	506(3)	37(1)
O(2)	2869(7)	7618(3)	978(2)	38(1)

P(5)	907(2)	5988(1)	3259(1)	19(1)
O(3)	1830(5)	8488(2)	-788(2)	22(1)
Cl(11)	-840(2)	6958(1)	2286(1)	35(1)
Cl(12)	3117(2)	5350(1)	2555(1)	35(1)
Cl(13)	-1016(2)	4782(1)	3477(1)	33(1)

Tabelle 3. Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von $\text{ReO}_2\text{Cl}_3 \cdot \text{POCl}_3$.

Re-O(1)	167.7(3)	O(1)-Re-O(2)	102.81(18)
Re-O(2)	169.3(3)	O(1)-Re-Cl(2)	98.17(14)
Re-Cl(2)	228.33(13)	O(2)-Re-Cl(2)	94.30(16)
Re-O(3)	228.5(3)	O(1)-Re-O(3)	177.34(16)
Re-Cl(3)	231.02(13)	O(2)-Re-O(3)	79.79(14)
Re-Cl(1)	236.53(12)	Cl(2)-Re-O(3)	82.12(9)
		O(1)-Re-Cl(3)	97.76(14)
		O(2)-Re-Cl(3)	91.49(15)
		Cl(2)-Re-Cl(3)	161.40(5)
		O(3)-Re-Cl(3)	81.53(9)
		O(1)-Re-Cl(1)	96.40(14)
		O(2)-Re-Cl(1)	160.68(13)
		Cl(2)-Re-Cl(1)	84.93(5)
		O(3)-Re-Cl(1)	80.98(8)
		Cl(3)-Re-Cl(1)	83.80(5)
P(5)-O(3)#1	146.6(3)	O(3)#1-P(5)-Cl(11)	114.08(14)
P(5)-Cl(11)	196.18(15)	O(3)#1-P(5)-Cl(13)	111.17(14)
P(5)-Cl(13)	196.25(15)	Cl(11)-P(5)-Cl(13)	106.19(7)
P(5)-Cl(12)	196.52(15)	O(3)#1-P(5)-Cl(12)	113.41(14)
O(3)-P(5)#2	146.6(3)	Cl(11)-P(5)-Cl(12)	105.94(8)
		Cl(13)-P(5)-Cl(12)	105.38(7)
		P(5)#2-O(3)-Re	146.92(19)

Verwendete Symmetrioperationen zur Generierung äquivalenter Atome:

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

Tabelle 4. Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $\text{ReO}_2\text{Cl}_3 \cdot \text{POCl}_3$. Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U11 + \dots + 2 h k a^* b^* U12]$

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Re	27(1)	17(1)	17(1)	1(1)	0(1)	3(1)
Cl(1)	35(1)	37(1)	25(1)	-7(1)	9(1)	7(1)
Cl(2)	34(1)	29(1)	54(1)	9(1)	3(1)	-11(1)
Cl(3)	34(1)	34(1)	46(1)	-2(1)	-10(1)	-10(1)
O(1)	45(2)	24(2)	37(2)	2(1)	-6(2)	10(2)
O(2)	63(3)	36(2)	17(1)	5(1)	12(2)	11(2)

Experimenteller Teil

P(5)	18(1)	19(1)	19(1)	-2(1)	1(1)	1(1)
O(3)	27(2)	19(1)	20(1)	2(1)	3(1)	5(1)
Cl(11)	32(1)	37(1)	31(1)	7(1)	-6(1)	7(1)
Cl(12)	32(1)	39(1)	33(1)	-9(1)	10(1)	8(1)
Cl(13)	29(1)	26(1)	44(1)	-3(1)	3(1)	-9(1)

Tabelle 5. Torsionswinkel [°] für $\text{ReO}_2\text{Cl}_3 \cdot \text{POCl}_3$.

O(1)-Re-O(3)-P(5)#2	22.0(4)
O(2)-Re-O(3)-P(5)#2	-170.1(4)
Cl(2)-Re-O(3)-P(5)#2	-74.3(4)
Cl(3)-Re-O(3)-P(5)#2	96.8(4)
Cl(1)-Re-O(3)-P(5)#2	11.8(3)

Verwendete Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome:

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

5. 20 $\text{ReOCl}_4 \cdot \text{POCl}_3$

5. 20. 1 Synthese

I. In eine 8 mm Glasampulle mit 315 mg (1.5 mmol) trockenem PCl_5 werden 162 mg (0.5 mmol) ReOCl_4 gegeben. 3 ml CFCl_3 werden in die Reaktionsmischung bei -196°C kondensiert und die geschlossene Probe 1 h lang auf 60°C erwärmt. Währenddessen entsteht über dem farblosen Bodenkörper eine klare, dunkelrot gefärbte Lösung. Das Abkühlen der Lösung auf -78°C ergibt dunkelorange gefärbte Kristalle.

II. Die Verbindung wird in geringer Menge als Beiprodukt der $\text{ReO}_2\text{Cl}_3 \cdot \text{POCl}_3$ - Darstellung gebildet. Die Kristalle können durch Auslesen isoliert werden.

5. 20. 2 Kristall- und Strukturdaten

Tabelle 1. Kristall- und Strukturdaten von $\text{ReOCl}_4 \cdot \text{POCl}_3$.

Bezeichnung	reocl4pocl3
Farbe	braun
Summenformel	Cl7 O2 P Re
Formelmass, g mol^{-1}	497.32
Messtemperatur, K	173(2)

Kristallsystem	orthorombisch
Raumgruppe	Pbca
Gitterkonstanten	a = 1141.2(2) pm $\alpha = 90^\circ$ b = 1194.2(2) pm $\beta = 90^\circ$ c = 1524.6(3) pm $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen, 10^6 pm^3	2077.7(6)
Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	Z = 8
Dichte (berechnet), mg m^{-3}	3.180
Linearer Absorptionskoeffizient, mm^{-1}	13.600
F(000)	1800
Kristalldimensionen, mm^3	0.4 x 0.3 x 0.05
Messbereich	$2.67^\circ < \theta < 30.55^\circ$
Bereich des Indizes	$-16 \leq h \leq 15, -16 \leq k \leq 16, -21 \leq l \leq 21$
Gesamtheit gemessener Reflexe	24237
davon symmetrieunabhängige Reflexe	3165 [R(int) = 0.0361]
Vollständigkeit zu $2\theta = 30.55^\circ$	99.4 %
Methode der Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate F^2
Reflexe / restrains / Parameter	3165 / 0 / 100
Goodnes-of-fit gegen F^2	1.022
Endgültiger FehlerR [$I > 2 \text{ sigma}(I)$]	R1 = 0.0331, wR2 = 0.0816
R (alle Daten)	R1 = 0.0523, wR2 = 0.0946
max. / min. Restelektronendichte, $\text{e} \cdot \text{A}^{-3}$	2.189 und -2.613

Tabelle 2. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $\text{ReOCl}_4 \cdot \text{POCl}_3$.
U (eq) ist definiert als $\frac{1}{3}$ des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

Atom	x	y	z	U(eq)
Re	5957(1)	1510(1)	5748(1)	25(1)
Cl(1)	5586(2)	1783(2)	4314(1)	42(1)
Cl(2)	6347(2)	1804(2)	7229(1)	34(1)
Cl(3)	4211(3)	1066(3)	6084(2)	80(1)
Cl(4)	7619(2)	2600(2)	5524(1)	38(1)
O(1)	6581(5)	257(4)	5680(3)	36(1)
P	4701(1)	4145(1)	6407(1)	24(1)
Cl(11)	3665(2)	5154(2)	5760(1)	42(1)
Cl(12)	3803(2)	3635(2)	7423(1)	46(1)
Cl(13)	5966(2)	5070(2)	6862(2)	57(1)
O(2)	5139(5)	3241(4)	5846(3)	34(1)

Tabelle 3. Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von $\text{ReOCl}_4 \cdot \text{POCl}_3$.

Re-O(1)	166.1(5)	O(1)-Re-Cl(3)	101.1(2)
Re-Cl(3)	212.5(4)	O(1)-Re-Cl(1)	98.63(18)
Re-Cl(1)	225.13(19)	Cl(3)-Re-Cl(1)	95.38(10)
Re-O(2)	227.2(5)	O(1)-Re-O(2)	178.9(2)
Re-Cl(4)	232.48(17)	Cl(3)-Re-O(2)	79.95(16)
Re-Cl(2)	232.78(17)	Cl(1)-Re-O(2)	81.65(13)
P-O(2)	146.5(5)	O(1)-Re-Cl(4)	98.3(2)
P-Cl(13)	194.6(3)	Cl(3)-Re-Cl(4)	160.07(10)
P-Cl(12)	195.5(2)	Cl(1)-Re-Cl(4)	85.95(8)
P-Cl(11)	195.5(2)	O(2)-Re-Cl(4)	80.57(15)
		O(1)-Re-Cl(2)	96.60(18)
		Cl(3)-Re-Cl(2)	89.05(10)
		Cl(1)-Re-Cl(2)	163.00(7)
		O(2)-Re-Cl(2)	82.98(13)
		Cl(4)-Re-Cl(2)	84.41(7)
		O(2)-P-Cl(13)	111.9(2)
		O(2)-P-Cl(12)	114.3(2)
		Cl(13)-P-Cl(12)	106.41(14)
		O(2)-P-Cl(11)	111.5(2)
		Cl(13)-P-Cl(11)	106.18(13)
		Cl(12)-P-Cl(11)	105.94(12)
		P-O(2)-Re	148.1(3)

Tabelle 4. Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $\text{ReOCl}_4 \cdot \text{POCl}_3$. Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Re	29(1)	19(1)	27(1)	1(1)	2(1)	2(1)
Cl(1)	51(1)	40(1)	35(1)	0(1)	-4(1)	2(1)
Cl(2)	40(1)	33(1)	27(1)	2(1)	-5(1)	-5(1)
Cl(3)	103(2)	63(2)	75(2)	-3(2)	-32(2)	-4(2)
Cl(4)	33(1)	33(1)	49(1)	3(1)	6(1)	-10(1)
O(1)	42(3)	25(2)	40(3)	-3(2)	-3(2)	7(2)
P	26(1)	23(1)	24(1)	1(1)	4(1)	2(1)
Cl(11)	54(1)	35(1)	37(1)	3(1)	-2(1)	19(1)
Cl(12)	51(1)	47(1)	41(1)	14(1)	22(1)	10(1)
Cl(13)	30(1)	58(1)	83(2)	-33(1)	4(1)	-5(1)
O(2)	45(3)	25(2)	31(2)	2(2)	7(2)	10(2)

Tabelle 5. Torsionswinkel [°] für $\text{ReOCl}_4 \cdot \text{POCl}_3$.

Cl(13)-P-O(2)-Re	80.3(6)
Cl(12)-P-O(2)-Re	-40.8(7)
Cl(11)-P-O(2)-Re	-160.9(5)
O(1)-Re-O(2)-P	-83(11)
Cl(3)-Re-O(2)-P	75.7(6)
Cl(1)-Re-O(2)-P	172.7(7)
Cl(4)-Re-O(2)-P	-100.0(7)
Cl(2)-Re-O(2)-P	-14.6(6)

5. 21 $\text{ReO}_2\text{Cl}_3 \cdot \text{ReOCl}_4$

5. 21. 1 Synthese

I. Auf 162 mg (0.5 mmol) in einer 8 mm Glasampulle vorgelegtes ReO_2Cl_3 werden 2 ml Cl_2 kondensiert. Die Probe wird bei $-196\text{ }^\circ\text{C}$ unter Vakuum geschlossen und auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt, wobei sich eine klare, gelb gefärbte Lösung bildet. Unter Bestrahlung mit UV-Licht wird die Probe auf Raumtemperatur gebracht und anschließend bei $25\text{ }^\circ\text{C}$ 6 Stunden lang weiter bestrahlt. Dabei nimmt die Lösung eine rote Färbung an. Infolge des Abkühlens auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ entstehen im quantitativen Maß schwarz gefärbte, nadelförmige Kristalle der Mischverbindung.

II. Die Verbindung kann als Beiprodukt bei der ReO_2Cl_3 Synthese ausgehend von ReO_3Cl bzw. Re_2O_7 und AlCl_3 erhalten werden. Die Bildung der Mischverbindung wird durch längere Reaktionszeit bei erhöhter Temperatur ($40\text{ }^\circ\text{C}$) im Ultraschallbad unterstützt. Nach der Kristallisation aus CFCl_3 kann $\text{ReO}_2\text{Cl}_3 \cdot \text{ReOCl}_4$ durch Auslesen von ReO_2Cl_3 isoliert werden.

5. 21. 2 Kristall- und Strukturdaten

Tabelle 1. Kristall- und Strukturdaten von $\text{ReO}_2\text{Cl}_3 \cdot \text{ReOCl}_4$.

Bezeichnung	reo2cl3reocl4
Farbe	schwarz
Summenformel	$\text{Cl}_7\text{O}_3\text{Re}_2$
Formelmass, g mol^{-1}	668.55
Messtemperatur, K	133(2)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$\text{P2}_1/\text{n}$

Gitterkonstanten	a = 615.71(8) pm	$\alpha = 90^\circ$
	b = 1087.75(14) pm	$\beta = 94.939(4)^\circ$
	c = 1617.0(2) pm	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen, 10^6 pm^3	1079.0(2)	
Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	Z = 4	
Dichte (berechnet), mg m^{-3}	4.116	
Linearer Absorptionskoeffizient, mm^{-1}	24.113	
F(000)	1172	
Kristalldimensionen, mm^3	0.2 x 0.5 x 0.5	
Messbereich	$2.26^\circ < \theta < 41.79^\circ$	
Bereich des Indizes	$-11 \leq h \leq 11, -15 \leq k \leq 20, -27 \leq l \leq 30$	
Anzahl der gemessenen Reflexe	28861	
symmetrieunabhängige Reflexe	7210 [R(int) = 0.0655]	
Vollständigkeit zu $2\theta = 83.58^\circ$	96.6 %	
Methode der Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate F^2	
Reflexe / restrains / Parameter	7210 / 0 / 109	
Goodnes-of-fit gegen F^2	0.952	
Endgültiger Fehler R [$I > 2 \text{ sigma}(I)$]	R1 = 0.0476, wR2 = 0.0852	
R (alle Daten)	R1 = 0.0931, wR2 = 0.0973	
max. / min. Restelektronendichte, $\text{e} \cdot \text{Å}^{-3}$	6.144 und -3.303	

Tabelle 2. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $\text{ReO}_2\text{Cl}_3 \cdot \text{ReOCl}_4$.
U (eq) ist definiert als $\frac{1}{3}$ des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

Atom	x	y	z	U(eq)
Re(1)	-3644(1)	1605(1)	-319(1)	8(1)
O(1)	-4967(7)	2633(4)	-981(3)	15(1)
O(2)	-1199(7)	2232(4)	-50(3)	16(1)
Cl(1)	-2743(2)	-256(1)	543(1)	9(1)
Cl(2)	-2643(2)	382(1)	-1350(1)	12(1)
Cl(3)	-5269(2)	2232(1)	803(1)	14(1)
Re(2)	3289(1)	4171(1)	-1916(1)	8(1)
O(3)	2136(7)	5233(4)	-2531(3)	16(1)
Cl(4)	6621(2)	5035(1)	-1575(1)	14(1)
Cl(5)	600(2)	2731(1)	-1944(1)	16(1)
Cl(6)	4939(2)	2938(1)	-2822(1)	14(1)
Cl(7)	2299(2)	4765(2)	-651(1)	16(1)

Tabelle 3. Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$] von $\text{ReO}_2\text{Cl}_3 \cdot \text{ReOCl}_4$.

Re(1)-O(2)	167.6(4)	O(2)-Re(1)-O(1)	105.4(2)
Re(1)-O(1)	170.6(4)	O(2)-Re(1)-Cl(3)	96.84(16)

Re(1)-Cl(3)	225.13(15)	O(1)-Re(1)-Cl(3)	94.88(15)
Re(1)-Cl(2)	225.94(14)	O(2)-Re(1)-Cl(2)	97.75(17)
Re(1)-Cl(1)	249.22(13)	O(1)-Re(1)-Cl(2)	93.96(15)
Re(1)-Cl(1)#1	266.34(13)	Cl(3)-Re(1)-Cl(2)	160.28(5)
O(1)-Re(2)#2	244.1(4)	O(2)-Re(1)-Cl(1)	91.94(16)
Cl(1)-Re(1)#1	266.34(13)	O(1)-Re(1)-Cl(1)	162.66(16)
Re(2)-O(3)	164.4(4)	Cl(3)-Re(1)-Cl(1)	83.61(5)
Re(2)-Cl(5)	227.73(14)	Cl(2)-Re(1)-Cl(1)	82.71(5)
Re(2)-Cl(7)	227.89(15)	O(2)-Re(1)-Cl(1)#1	168.74(16)
Re(2)-Cl(4)	228.07(14)	O(1)-Re(1)-Cl(1)#1	85.88(15)
Re(2)-Cl(6)	228.68(15)	Cl(3)-Re(1)-Cl(1)#1	81.53(5)
Re(2)-O(1)#3	244.1(4)	Cl(2)-Re(1)-Cl(1)#1	81.57(5)
		Cl(1)-Re(1)-Cl(1)#1	76.81(4)
		Re(1)-O(1)-Re(2)#2	177.3(3)
		Re(1)-Cl(1)-Re(1)#1	103.19(4)
		O(3)-Re(2)-Cl(5)	101.31(17)
		O(3)-Re(2)-Cl(7)	102.04(17)
		Cl(5)-Re(2)-Cl(7)	87.83(6)
		O(3)-Re(2)-Cl(4)	100.91(17)
		Cl(5)-Re(2)-Cl(4)	157.76(5)
		Cl(7)-Re(2)-Cl(4)	88.31(5)
		O(3)-Re(2)-Cl(6)	102.57(17)
		Cl(5)-Re(2)-Cl(6)	86.92(5)
		Cl(7)-Re(2)-Cl(6)	155.39(5)
		Cl(4)-Re(2)-Cl(6)	87.53(5)
		O(3)-Re(2)-O(1)#3	178.64(19)
		Cl(5)-Re(2)-O(1)#3	79.67(11)
		Cl(7)-Re(2)-O(1)#3	77.01(11)
		Cl(4)-Re(2)-O(1)#3	78.13(11)
		Cl(6)-Re(2)-O(1)#3	78.39(11)

Verwendete Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome:

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

Tabelle 4. Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $\text{ReO}_2\text{Cl}_3 \cdot \text{ReOCl}_4$. Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U11 + \dots + 2 h k a^* b^* U12]$

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Re(1)	10(1)	5(1)	9(1)	1(1)	3(1)	0(1)
O(1)	20(2)	12(2)	14(2)	4(2)	7(2)	4(2)
O(2)	16(2)	14(2)	19(2)	-2(2)	5(2)	-5(2)
Cl(1)	9(1)	9(1)	10(1)	2(1)	1(1)	2(1)
Cl(2)	13(1)	13(1)	11(1)	-1(1)	5(1)	0(1)
Cl(3)	21(1)	9(1)	14(1)	-4(1)	8(1)	-1(1)
Re(2)	10(1)	5(1)	7(1)	1(1)	2(1)	0(1)
O(3)	20(2)	13(2)	14(2)	5(2)	-2(2)	4(2)
Cl(4)	13(1)	11(1)	17(1)	-2(1)	4(1)	-3(1)

Cl(5)	14(1)	14(1)	20(1)	-2(1)	5(1)	-4(1)
Cl(6)	18(1)	12(1)	14(1)	-4(1)	7(1)	-1(1)
Cl(7)	18(1)	19(1)	13(1)	-5(1)	7(1)	0(1)

Tabelle 5. Torsionswinkel [°] für $\text{ReO}_2\text{Cl}_3 \cdot \text{ReOCl}_4$.

O(2)-Re(1)-O(1)-Re(2)#2	-3.0(5)
Cl(3)-Re(1)-O(1)-Re(2)#2	95.0(5)
Cl(2)-Re(1)-O(1)-Re(2)#2	-103.0(5)
Cl(1)-Re(1)-O(1)-Re(2)#2	179.0(100)
Cl(1)#1-Re(1)-O(1)-Re(2)#2	176.0(5)
O(2)-Re(1)-Cl(1)-Re(1)#1	179.43(17)
O(1)-Re(1)-Cl(1)-Re(1)#1	-3.1(5)
Cl(3)-Re(1)-Cl(1)-Re(1)#1	82.77(5)
Cl(2)-Re(1)-Cl(1)-Re(1)#1	-83.00(5)
Cl(1)#1-Re(1)-Cl(1)-Re(1)#1	0.0

Verwendete Symmetrioperationen zur Generierung äquivalenter Atome:

#1 -x-1,-y,-z

#2 x-1,y,z

#3 x+1,y,z

5. 22 Das $[\text{ReO}_2\text{Cl}_2]^+[\text{GaCl}_4]^-$

5. 22. 1 Synthese und spektroskopische Daten

GaCl_3 wird vor dem Umsatz durch Elementchlorierung vom elementaren Gallium bei 200 – 250 °C und anschließende Sublimation im Ölpumpenvakuum bei 80 °C dargestellt.

I. In eine Glasampulle mit 105 mg (0.6 mmol) im Handschuhkasten vorgelegtem GaCl_3 werden unter Inertgas-Atmosphäre 130 mg (0.4 mmol) ReO_2Cl_3 gegeben. Auf das Reaktionsgemisch werden 3 ml CFCl_3 (alternativ: CCl_4) kondensiert. Die Reaktionsmischung wird auf -10 °C erwärmt. Nach 30 Minuten Reaktionsdauer fällt aus der Lösung ein zartgelb gefärbter, feinkörniger Niederschlag aus. Bei Raumtemperatur liegt eine klare, gelbe Lösung vor. Infolge eines langsamen Abkühlens der Lösung von 25 auf -78 °C werden orange gefärbte, nadel-förmige Kristalle gebildet. Das reine Produkt lässt sich durch Abtrennen vom Lösungsmittel und Sublimation im dynamischen Hochvakuum bei 60 °C gewinnen.

II. In eine 8 mm Glasampulle mit 195 mg (1.1 mmol) im Handschuhkasten vorgelegtem GaCl_3 werden 150 mg (0.55 mmol) ReO_3Cl kondensiert. Innerhalb von 30 Minuten löst sich

das GaCl₃ in dem bei Raumtemperatur flüssigen ReO₃Cl auf und es entsteht eine trübe, gelbe Suspension. 2 ml CFC₃ (CCl₄) werden dazukondensiert. Beim Auftauen der Reaktionsmischung, oberhalb von -20 °C erfolgt eine sehr intensive Gasentwicklung. Bis zum Abklingen der Gasentwicklung wird die Probe unter kontinuierlicher Verminderung des Druckes an der Glas-Vakuuapparatur bei Raumtemperatur geschüttelt. Die Probe wird bei -196 °C unter Vakuum geschlossen und auf Raumtemperatur gebracht. Die Kristallisation erfolgt durch langsames Abkühlen der klaren, gelben Lösung auf -78 °C. Das Umkristallisieren der Substanz erfolgt durch Sublimation im Hochvakuum bei 60 °C.

Die Ausbeute der beiden Umsätze ist quantitativ in Bezug auf die eingesetzte Rhenium-Verbindung.

Schmp.: 51 ± 1 °C unter Zersetzung

Elementaranalyse: Cl⁻-Gehalt: gef. 41,34 %; ber. 42,5 %

Raman-Spektrum (-100 °C): ν [cm⁻¹] = 989 (st), 966 (m), 435 (w), 385 (m), 361 (m), 331 (m),
274 (st), 250 (m), 222 (w), 189 (w), 160 (m), 154 (m),
140 (m), 110 (m)

Raman-Spektrum (ber.): ν [cm⁻¹] = 991 (st), 965 (m), 427 (m), 373 (m), 359 (w), 357 (st),
342 (st), 299 (st), 277 (w), 268 (st), 241 (st), 213 (w),
206 (w), 178 (w), 148 (w), 147 (w), 142 (w), 130 (m),
99, 86, 77, 76, 61, 14

IR-Spektrum (Festkörper; AgCl): ν [cm⁻¹] = 1033.6, 984

5. 22. 2 Kristall- und Strukturdaten

Tabelle 1. Kristall- und Strukturdaten von [ReO₂Cl₂]⁺[GaCl₄]⁻.

Bezeichnung	regacl4
Farbe	orange
Summenformel	Cl ₆ Ga O ₂ Re
Formelmasse, g mol ⁻¹	500.62
Messtemperatur, K	173(2)
Kristallsystem	monoklin

Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Gitterkonstanten	a = 1184.0(3) pm	$\alpha = 90^\circ$
	b = 829.17(18) pm	$\beta = 112.983(5)^\circ$
	c = 1100.8(2) pm	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen, 10 ⁶ pm ³	994.9(4)	
Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	Z = 4	
Dichte (berechnet), mg m ⁻³	3.342	
Linearer Absorptionskoeffizient, mm ⁻¹	16.417	
F(000)	896	
Kristalldimensionen, mm ³	0.2 x 0.2 x 0.4	
Messbereich	3.09° < θ < 30.51°	
Bereich des Indizes	-16 ≤ h ≤ 16, -11 ≤ k ≤ 11, -15 ≤ l ≤ 15	
Anzahl der gemessenen Reflexe	15793	
symmetrieunabhängige Reflexe	3035 [R(int) = 0.0352]	
Vollständigkeit zu 2 θ = 61.02°	99.9 %	
Methode der Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate F ²	
Reflexe / restrains / Parameter	3035 / 0 / 92	
Goodnes-of-fit gegen F ²	1.082	
Endgültiger Fehler R [I > 2 sigma (I)]	R1 = 0.0162, wR2 = 0.0366	
R (alle Daten)	R1 = 0.0208, wR2 = 0.0386	
Extinktionskoeffizient	0.00027(6)	
max. / min. Restelektronendichte, e.A ⁻³	0.750 und -1.084	

Tabelle 2. Atomkoordinaten (x 10⁴) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren (pm² x 10⁻¹) für [ReO₂Cl₂]⁺[GaCl₄]⁻.
U (eq) ist definiert als 1/3 des orthogonalisierten Uij Tensors.

Atom	x	y	z	U(eq)
Re	7426(1)	12810(1)	8745(1)	21(1)
Cl(1)	5885(1)	12028(1)	9343(1)	32(1)
Cl(2)	9020(1)	12454(1)	8127(1)	32(1)
O(1)	8139(2)	14045(2)	10029(2)	30(1)
O(2)	6593(2)	14038(2)	7499(2)	32(1)
Ga	7542(1)	8487(1)	8736(1)	20(1)
Cl(3)	8515(1)	10340(1)	10281(1)	23(1)
Cl(4)	6592(1)	10298(1)	7140(1)	27(1)
Cl(5)	6259(1)	7235(1)	9303(1)	31(1)
Cl(6)	8785(1)	7064(1)	8225(1)	30(1)

Tabelle 3. Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von [ReO₂Cl₂]⁺[GaCl₄]⁻.

Re-O(1)	168.06(18)	O(1)-Re-O(2)	104.99(10)
Re-O(2)	168.31(18)	O(1)-Re-Cl(2)	97.39(7)

Re-Cl(2)	226.11(8)	O(2)-Re-Cl(2)	97.26(7)
Re-Cl(1)	226.37(8)	O(1)-Re-Cl(1)	97.31(7)
Re-Cl(3)	264.86(7)	O(2)-Re-Cl(1)	97.34(7)
Re-Cl(4)	265.98(7)	Cl(2)-Re-Cl(1)	155.83(3)
Ga-Cl(5)	212.46(7)	O(1)-Re-Cl(3)	88.58(7)
Ga-Cl(6)	212.62(7)	O(2)-Re-Cl(3)	166.43(6)
Ga-Cl(3)	224.74(7)	Cl(2)-Re-Cl(3)	80.54(2)
Ga-Cl(4)	224.98(7)	Cl(1)-Re-Cl(3)	80.76(3)
		O(1)-Re-Cl(4)	165.88(6)
		O(2)-Re-Cl(4)	89.13(7)
		Cl(2)-Re-Cl(4)	80.49(3)
		Cl(1)-Re-Cl(4)	80.57(2)
		Cl(3)-Re-Cl(4)	77.30(2)
		Cl(5)-Ga-Cl(6)	117.05(3)
		Cl(5)-Ga-Cl(3)	109.01(3)
		Cl(6)-Ga-Cl(3)	112.09(3)
		Cl(5)-Ga-Cl(4)	111.03(3)
		Cl(6)-Ga-Cl(4)	110.50(3)
		Cl(3)-Ga-Cl(4)	94.99(3)
		Ga-Cl(3)-Re	93.88(3)
		Ga-Cl(4)-Re	93.52(3)

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

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Re	27(1)	16(1)	20(1)	1(1)	10(1)	3(1)
Cl(1)	30(1)	40(1)	31(1)	-2(1)	18(1)	3(1)
Cl(2)	34(1)	37(1)	31(1)	7(1)	20(1)	4(1)
O(1)	39(1)	23(1)	28(1)	-4(1)	12(1)	2(1)
O(2)	42(1)	24(1)	26(1)	4(1)	11(1)	7(1)
Ga	21(1)	16(1)	24(1)	-1(1)	11(1)	0(1)
Cl(3)	29(1)	18(1)	18(1)	1(1)	6(1)	1(1)
Cl(4)	36(1)	22(1)	19(1)	-1(1)	6(1)	4(1)
Cl(5)	28(1)	30(1)	40(1)	2(1)	18(1)	-4(1)
Cl(6)	29(1)	25(1)	43(1)	-7(1)	20(1)	1(1)

Tabelle 5. Torsionswinkel $[\text{°}]$ für $[\text{ReO}_2\text{Cl}_2]^+[\text{GaCl}_4]^-$.

Cl(5)-Ga-Cl(3)-Re	-109.69(3)
Cl(6)-Ga-Cl(3)-Re	119.09(3)
Cl(4)-Ga-Cl(3)-Re	4.58(2)
O(1)-Re-Cl(3)-Ga	176.03(7)

O(2)-Re-Cl(3)-Ga	-4.60(3)
Cl(2)-Re-Cl(3)-Ga	-86.24(3)
Cl(1)-Re-Cl(3)-Ga	78.38(3)
Cl(4)-Re-Cl(3)-Ga	-3.95(19)
Cl(5)-Ga-Cl(4)-Re	108.02(3)
Cl(6)-Ga-Cl(4)-Re	-120.39(3)
Cl(3)-Ga-Cl(4)-Re	-4.56(2)
O(1)-Re-Cl(4)-Ga	3.90(3)
O(2)-Re-Cl(4)-Ga	-176.20(7)
Cl(2)-Re-Cl(4)-Ga	86.30(3)
Cl(1)-Re-Cl(4)-Ga	-78.61(3)
Cl(3)-Re-Cl(4)-Ga	3.94(19)

5. 23 Das $[(C_2H_5)_4P]^+[cis-ReO_2Cl_4]^-$

5. 23. 1 Synthese und spektroskopische Daten

250 mg (0.77 mmol) ReO_2Cl_3 werden in einer 8 mm Glasampulle bei Raumtemperatur mit zwifachem Überschuß an trockenem $P(C_2H_5)_4Cl$ versetzt. Unter langsamem Erwärmen auf 60 °C bildet sich eine rote Suspension. Nach der Zugabe von 4 ml absolutem CH_2Cl_2 entsteht über dem farblosen Bodenkörper eine klare, dunkelrot gefärbte Lösung. Durch Zentrifugieren werden die Phasen getrennt und die klare Lösung wird in eine weitere 8 mm Glasampulle überführt. Unter Hochvakuum wird die Lösung auf 50 % eingengt. Die Probe wird bei -196 °C geschlossen und auf Raumtemperatur gebracht. Infolge langsamen Abkühlens auf -78 °C entstehen rubinrote, stäbchenförmige Kristalle. Die Verbindung weist eine relativ große Stabilität gegenüber Hydrolyse auf, zersetzt sich jedoch unter Vakuum.

Schmp.: nicht definierbar

Zersetzungspunkt: 172 °C

Elementaranalyse: gef. Cl⁻ 28.86 % (ber. Cl⁻ 28.00 %). gef. C 18.96 % (ber. C 18.90 %).

gef. H 4.04 % (ber. H 3.97 %)

Raman-Spektrum: $\nu [cm^{-1}] = 2983 (w). 2942 (m). 2910 (m). 2880 (vw). 1453 (w). 1409 (vw). 1059 (w). 996 (w). 960 (m). 941 (st). 913 (m). 791 (m). 693 (w). 644 (vw). 588 (m). 535 (vw). 504 (vw). 430 (vw). 366 (st). 354 (st). 316 (w). 293 (w). 262 (w). 225 (st). 184 (m). 132 (m)$

Raman-Spektrum von $[cis\text{-ReO}_2\text{Cl}_4]^-$ (ber.): ν [cm^{-1}] = 942. 915. 345. 314. 305. 272. 248.
225. 214. 183. 174. 160. 118. 115. 77

IR-Spektrum (AgCl): ν [cm^{-1}] = 2980.4. 2943.5. 2911.6. 2882.0. 1461.2. 1449.5. 1407.2.
1387.8. 1266.8. 1246.3. 1047.3. 967.0. 939.0. 919.2. 776.8.
747.8. 704.0

5. 23. 2 Kristall- und Strukturdaten

Tabelle 1. Kristall- und Strukturdaten von $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}]^+ [cis\text{-ReO}_2\text{Cl}_4]^-$.

Bezeichnung	reo2cl4m	
Farbe	rot	
Strukturformel	C8 H0 Cl4 O2 P Re	
Formelmasse, g mol^{-1}	487.05	
Messtemperatur, K	173(2)	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/n$	
Gitterkonstanten	$a = 1257.01(18) \text{ pm}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 1026.83(15) \text{ pm}$	$\beta = 106.659(3)^\circ$
	$c = 1277.85(18) \text{ pm}$	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen, 10^6 pm^3	1580.1(4)	
Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	$Z = 4$	
Dichte (berechnet), mg m^{-3}	2.047	
Linearer Absorptionskoeffizient, mm^{-1}	8.450	
F(000)	888	
Kristalldimensionen, mm^3	0.4 x 0.3 x 0.05	
Messbereich	$2.00^\circ < \theta < 30.54^\circ$	
Bereich des Indizes	$-17 \leq h \leq 14, -14 \leq k \leq 14, -18 \leq l \leq 15$	
Anzahl der gemessenen Reflexe	12884	
symmetrieunabhängige Reflexe	4766 [R(int) = 0.0240]	
Vollständigkeit zu $2\theta = 61.08^\circ$	98.5 %	
Methode der Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate F^2	
Reflexe / restrains / Parameter	4766 / 0 / 90	
Goodnes-of-fit gegen F^2	1.120	
Endgültiger Fehler R [$I > 2 \text{ sigma}(I)$]	R1 = 0.0358, wR2 = 0.1250	
R (alle Daten)	R1 = 0.0386, wR2 = 0.1304	
max. / min. Restelektronendichte, $\text{e}\cdot\text{A}^{-3}$	2.514 und -3.679	

Tabelle 2. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}]^+[\text{cis-ReO}_2\text{Cl}_4]^-$.
 $U(\text{eq})$ ist definiert als $\frac{1}{3}$ des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

Atom	x	y	z	U(eq)
Re	8398(1)	7898(1)	526(1)	18(1)
Cl(1)	6768(1)	8383(1)	-1005(1)	27(1)
Cl(2)	7089(1)	6469(1)	1057(1)	24(1)
Cl(3)	8667(1)	6133(1)	-513(1)	27(1)
Cl(4)	7753(1)	9504(1)	1468(1)	33(1)
O(1)	9394(3)	7388(3)	1646(3)	27(1)
O(2)	9112(3)	8952(3)	-69(3)	33(1)
P	4144(1)	7445(1)	1393(1)	15(1)
C(1)	5242(4)	7932(3)	2572(4)	22(1)
C(2)	2851(4)	8009(4)	1568(4)	22(1)
C(3)	4374(4)	8153(4)	187(4)	23(1)
C(4)	4155(4)	5693(4)	1313(4)	23(1)
C(5)	5408(4)	9411(5)	2690(4)	30(1)
C(6)	1828(5)	7690(6)	626(5)	38(1)
C(7)	3837(5)	7406(6)	-869(5)	36(1)
C(8)	4000(4)	5025(5)	2337(4)	33(1)

Tabelle 3. Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}]^+[\text{cis-ReO}_2\text{Cl}_4]^-$.

Re-O(1)	169.1(3)	O(1)-Re-O(2)	102.46(17)
Re-O(2)	171.8(4)	O(1)-Re-Cl(4)	93.72(12)
Re-Cl(4)	232.05(12)	O(2)-Re-Cl(4)	94.97(12)
Re-Cl(3)	232.78(10)	O(1)-Re-Cl(3)	92.77(12)
Re-Cl(2)	244.11(10)	O(2)-Re-Cl(3)	93.31(12)
Re-Cl(1)	244.46(10)	Cl(4)-Re-Cl(3)	168.13(4)
		O(1)-Re-Cl(2)	88.47(12)
		O(2)-Re-Cl(2)	169.00(13)
		Cl(4)-Re-Cl(2)	85.37(4)
		Cl(3)-Re-Cl(2)	84.89(4)
		O(1)-Re-Cl(1)	170.86(12)
		O(2)-Re-Cl(1)	86.64(13)
		Cl(4)-Re-Cl(1)	86.15(4)
		Cl(3)-Re-Cl(1)	85.86(4)
		Cl(2)-Re-Cl(1)	82.41(4)
P-C(4)	180.1(4)	C(4)-P-C(3)	110.4(2)
P-C(3)	180.1(5)	C(4)-P-C(2)	110.54(19)
P-C(2)	179.8(5)	C(3)-P-C(2)	110.4(2)
P-C(1)	179.7(5)	C(4)-P-C(1)	107.99(19)
C(1)-C(5)	153.5(6)	C(3)-P-C(1)	109.4(2)
C(2)-C(6)	152.3(8)	C(2)-P-C(1)	108.1(2)

C(3)-C(7)	153.1(7)	C(5)-C(1)-P	114.1(3)
C(4)-C(8)	153.8(7)	C(6)-C(2)-P	114.9(4)
		C(7)-C(3)-P	114.5(3)
		C(8)-C(4)-P	113.1(3)

Tabelle 4. Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}]^+[\text{cis-ReO}_2\text{Cl}_4]^-$. Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Re	16(1)	19(1)	17(1)	2(1)	4(1)	1(1)
Cl(1)	24(1)	29(1)	23(1)	6(1)	0(1)	7(1)
Cl(2)	23(1)	25(1)	26(1)	5(1)	11(1)	1(1)
Cl(3)	32(1)	29(1)	23(1)	-1(1)	11(1)	7(1)
P	15(1)	15(1)	14(1)	-1(1)	3(1)	1(1)

Tabelle 5. Torsionswinkel $[\text{^\circ}]$ für $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}]^+[\text{cis-ReO}_2\text{Cl}_4]^-$.

C(4)-P-C(1)-C(5)	174.6(3)
C(3)-P-C(1)-C(5)	54.4(4)
C(2)-P-C(1)-C(5)	-65.8(4)
C(4)-P-C(2)-C(6)	-62.8(4)
C(3)-P-C(2)-C(6)	59.7(4)
C(1)-P-C(2)-C(6)	179.2(3)
C(4)-P-C(3)-C(7)	36.5(4)
C(2)-P-C(3)-C(7)	-86.0(4)
C(1)-P-C(3)-C(7)	155.2(3)
C(3)-P-C(4)-C(8)	178.2(3)
C(2)-P-C(4)-C(8)	-59.4(4)
C(1)-P-C(4)-C(8)	58.7(4)

5. 24 Das $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]^+[\text{cis-ReO}_2\text{Cl}_4]^-$

5. 24. 1 Synthese und spektroskopische Daten

Zu 200 mg (0.62mmol) vorgelegtem ReO_2Cl_3 werden 205 mg (1.2 mmol) trockenes $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Cl}$ gegeben und bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Nach 30 Minuten Reaktionsdauer nimmt das Reaktionsgemisch eine dunkelorange Färbung an. Nach der Zugabe von 4 ml CH_2Cl_2 bildet sich eine klare, rote Lösung. Durch langsames Abkühlen auf $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ erfolgt die Bildung von orange gefärbten, plättchenartigen Kristallen.

Bei einem 1:1 Stoffmengenverhältnis der Reaktanden entsteht als Beiprodukt die Mischverbindung $[(C_2H_5)_4N]^+[Re_2O_4Cl_7]^-$.

Eine Raman-spektroskopische Untersuchung der Substanz ist aufgrund sehr starker Fluoreszenz nicht möglich.

5. 24. 2 Kristall- und Strukturdaten

Tabelle 1. Kristall- und Strukturdaten von $[(C_2H_5)_2N]^+[cis-Re_2O_4Cl_7]^-$.

Bezeichnung	r4nreo2cl4	
Farbe	braun	
Summenformel	C8 H20 Cl7 N O4 Re2	
Formelmasse, g mol ⁻¹	814.80	
Messtemperatur, K	173(2)	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /n	
Gitterkonstanten	a = 1046.75(16) pm	α = 90°
	b = 1615.8(2) pm	β = 101.878(3)°
	c = 1253.68(18) pm	γ = 90°
Zellvolumen, 10 ⁶ pm ³	2075.1(5)	
Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	Z = 4	
Dichte (berechnet), mg m ⁻³	2.608	
Linearer Absorptionskoeffizient, mm ⁻¹	12.568	
F(000)	1504	
Kristalldimensionen, mm ³	0.4 x 0.4 x 0.3	
Messbereich	2.08° < θ < 30.52°	
Bereich des Indizes	-14 ≤ h ≤ 14, -18 ≤ k ≤ 23, -12 ≤ l ≤ 17	
Gesamtheit gemessener Reflexe	25402	
davon symmetrieunabhängige Reflexe	6326 [R(int) = 0.0365]	
Vollständigkeit zu 2θ = 61.04°	99.7 %	
Methode der Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate F ²	
Reflexe / restrains / Parameter	6326 / 0 / 205	
Goodnes-of-fit gegen gegen F ²	1.065	
Endgültiger Fehler R [I > 2 sigma (I)]	R1 = 0.0273, wR2 = 0.0530	
R (alle Daten)	R1 = 0.0417, wR2 = 0.0576	
Extinktionskoeffizient	0.00020(3)	
max. / min. Restelektronendichte, e.A ⁻³	2.914 und -1.289	

Tabelle 2. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]^+[\text{cis-Re}_2\text{O}_4\text{Cl}_7]^-$.
 $U(\text{eq})$ ist definiert als $\frac{1}{3}$ des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

Atom	x	y	z	U(eq)
Re(1)	4462(1)	1709(1)	7650(1)	17(1)
Re(2)	4410(1)	4607(1)	7800(1)	20(1)
Cl(1)	6135(1)	1754(1)	9165(1)	35(1)
Cl(2)	6161(1)	1368(1)	6714(1)	25(1)
Cl(3)	3193(1)	1888(1)	5937(1)	30(1)
Cl(4)	5358(1)	3166(1)	7310(1)	28(1)
Cl(5)	5813(1)	5030(1)	6647(1)	38(1)
Cl(6)	2919(1)	4337(1)	6214(1)	33(1)
Cl(7)	6284(1)	4629(1)	9144(1)	40(1)
O(1)	4062(3)	712(2)	7791(3)	33(1)
O(2)	3400(3)	2228(2)	8262(2)	26(1)
O(3)	3622(3)	4015(2)	8579(2)	29(1)
O(4)	3874(3)	5566(2)	7980(3)	34(1)
N	4608(3)	1909(2)	2489(3)	19(1)
C(1)	4082(4)	2455(3)	3296(4)	30(1)
C(2)	5122(5)	2891(3)	4131(4)	36(1)
C(3)	5263(4)	2422(3)	1747(3)	25(1)
C(4)	4361(4)	2999(3)	964(4)	32(1)
C(5)	3441(4)	1445(3)	1841(4)	29(1)
C(6)	3742(5)	892(3)	947(4)	37(1)
C(7)	5632(4)	1316(3)	3073(4)	28(1)
C(8)	5182(5)	733(3)	3875(4)	34(1)

Tabelle 3. Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]^+[\text{cis-Re}_2\text{O}_4\text{Cl}_7]^-$.

Re(1)-O(1)	168.4(3)	O(1)-Re(1)-O(2)	103.05(15)
Re(1)-O(2)	169.6(3)	O(1)-Re(1)-Cl(3)	96.30(12)
Re(1)-Cl(3)	229.86(11)	O(2)-Re(1)-Cl(3)	93.10(10)
Re(1)-Cl(1)	230.43(11)	O(1)-Re(1)-Cl(1)	96.14(11)
Re(1)-Cl(2)	238.87(10)	O(2)-Re(1)-Cl(1)	94.01(10)
Re(1)-Cl(4)	260.19(11)	Cl(3)-Re(1)-Cl(1)	163.89(4)
Re(2)-O(4)	167.8(3)	O(1)-Re(1)-Cl(2)	93.22(11)
Re(2)-O(3)	169.7(3)	O(2)-Re(1)-Cl(2)	163.72(11)
Re(2)-Cl(6)	230.26(11)	Cl(3)-Re(1)-Cl(2)	85.13(4)
Re(2)-Cl(7)	230.88(11)	Cl(1)-Re(1)-Cl(2)	83.99(4)
Re(2)-Cl(5)	236.35(12)	O(1)-Re(1)-Cl(4)	171.57(11)
Re(2)-Cl(4)	265.19(11)	O(2)-Re(1)-Cl(4)	85.36(11)
		Cl(3)-Re(1)-Cl(4)	83.77(4)
		Cl(1)-Re(1)-Cl(4)	82.43(4)
		Cl(2)-Re(1)-Cl(4)	78.37(4)

		O(4)-Re(2)-O(3)	103.12(16)
		O(4)-Re(2)-Cl(6)	96.04(11)
		O(3)-Re(2)-Cl(6)	93.81(10)
		O(4)-Re(2)-Cl(7)	98.33(11)
		O(3)-Re(2)-Cl(7)	91.70(10)
		Cl(6)-Re(2)-Cl(7)	163.02(4)
		O(4)-Re(2)-Cl(5)	94.74(12)
		O(3)-Re(2)-Cl(5)	162.08(11)
		Cl(6)-Re(2)-Cl(5)	85.58(5)
		Cl(7)-Re(2)-Cl(5)	84.27(5)
		O(4)-Re(2)-Cl(4)	173.06(13)
		O(3)-Re(2)-Cl(4)	83.58(11)
		Cl(6)-Re(2)-Cl(4)	81.56(4)
		Cl(7)-Re(2)-Cl(4)	83.12(4)
		Cl(5)-Re(2)-Cl(4)	78.61(4)
		Re(1)-Cl(4)-Re(2)	126.26(4)
N-C(7)	151.0(5)	C(7)-N-C(3)	106.3(3)
N-C(3)	151.1(5)	C(7)-N-C(5)	111.0(3)
N-C(5)	151.9(5)	C(3)-N-C(5)	111.0(3)
N-C(1)	152.7(5)	C(7)-N-C(1)	111.2(3)
C(1)-C(2)	151.9(6)	C(3)-N-C(1)	111.3(3)
C(1)-H(1A)	99.00	C(5)-N-C(1)	106.2(3)
C(1)-H(1B)	99.00	C(2)-C(1)-N	114.8(3)
C(2)-H(2A)	98.00	C(2)-C(1)-H(1A)	108.6
C(2)-H(2B)	98.00	N-C(1)-H(1A)	108.6
C(2)-H(2C)	98.00	C(2)-C(1)-H(1B)	108.6
C(3)-C(4)	153.0(6)	N-C(1)-H(1B)	108.6
C(3)-H(3A)	99.00	H(1A)-C(1)-H(1B)	107.5
C(3)-H(3B)	99.00	C(1)-C(2)-H(2A)	109.5
C(4)-H(4A)	98.00	C(1)-C(2)-H(2B)	109.5
C(4)-H(4B)	98.00	H(2A)-C(2)-H(2B)	109.5
C(4)-H(4C)	98.00	C(1)-C(2)-H(2C)	109.5
C(5)-C(6)	151.7(6)	H(2A)-C(2)-H(2C)	109.5
C(5)-H(5A)	99.00	H(2A)-C(2)-H(2C)	109.5
C(5)-H(5B)	99.00	H(2B)-C(2)-H(2C)	109.5
C(6)-H(6A)	98.00	H(2B)-C(2)-H(2C)	109.5
C(6)-H(6B)	98.00	N-C(3)-C(4)	115.5(3)
C(6)-H(6C)	98.00	N-C(3)-H(3A)	108.4
C(7)-C(8)	1.52.1(6)	C(4)-C(3)-H(3A)	108.4
C(7)-H(7A)	99.00	N-C(3)-H(3B)	108.4
C(7)-H(7B)	99.00	C(4)-C(3)-H(3B)	108.4
C(8)-H(8A)	98.00	C(4)-C(3)-H(3B)	108.4
C(8)-H(8B)	98.00	H(3A)-C(3)-H(3B)	107.5
C(8)-H(8C)	98.00	C(3)-C(4)-H(4A)	109.5
		C(3)-C(4)-H(4B)	109.5
		H(4A)-C(4)-H(4B)	109.5
		C(3)-C(4)-H(4C)	109.5
		H(4A)-C(4)-H(4C)	109.5
		H(4B)-C(4)-H(4C)	109.5
		C(6)-C(5)-N	114.9(3)
		C(6)-C(5)-H(5A)	108.6

N-C(5)-H(5A)	108.6
C(6)-C(5)-H(5B)	108.6
N-C(5)-H(5B)	108.6
H(5A)-C(5)-H(5B)	107.5
C(5)-C(6)-H(6A)	109.5
C(5)-C(6)-H(6B)	109.5
H(6A)-C(6)-H(6B)	109.5
C(5)-C(6)-H(6C)	109.5
H(6A)-C(6)-H(6C)	109.5
H(6B)-C(6)-H(6C)	109.5
N-C(7)-C(8)	115.3(3)
N-C(7)-H(7A)	108.4
C(8)-C(7)-H(7A)	108.4
N-C(7)-H(7B)	108.4
C(8)-C(7)-H(7B)	108.4
H(7A)-C(7)-H(7B)	107.5
C(7)-C(8)-H(8A)	109.5
C(7)-C(8)-H(8B)	109.5
H(8A)-C(8)-H(8B)	109.5
C(7)-C(8)-H(8C)	109.5
H(8A)-C(8)-H(8C)	109.5
H(8B)-C(8)-H(8C)	109.5

Tabelle 4. Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]^+[\text{cis-Re}_2\text{O}_4\text{Cl}_7]^-$. Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form: $-2\pi^2[h^2 a^* U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Re(1)	16(1)	17(1)	17(1)	1(1)	3(1)	-1(1)
Re(2)	18(1)	17(1)	24(1)	-3(1)	1(1)	1(1)
Cl(1)	25(1)	58(1)	18(1)	5(1)	-2(1)	0(1)
Cl(2)	22(1)	24(1)	30(1)	-7(1)	8(1)	0(1)
Cl(3)	21(1)	48(1)	20(1)	-1(1)	-1(1)	0(1)
Cl(4)	27(1)	15(1)	47(1)	0(1)	18(1)	-1(1)
Cl(5)	35(1)	26(1)	56(1)	13(1)	21(1)	2(1)
Cl(6)	29(1)	41(1)	24(1)	-2(1)	-5(1)	2(1)
Cl(7)	29(1)	42(1)	40(1)	-6(1)	-11(1)	1(1)
O(1)	31(2)	23(2)	46(2)	4(2)	10(1)	-3(1)
O(2)	20(1)	32(2)	28(2)	-3(1)	8(1)	-1(1)
O(3)	28(1)	30(2)	27(2)	-4(1)	6(1)	-1(1)
O(4)	29(2)	22(2)	49(2)	-6(2)	2(1)	2(1)
N	20(1)	20(2)	17(2)	1(1)	5(1)	3(1)
C(1)	32(2)	36(3)	24(2)	-2(2)	13(2)	10(2)
C(2)	60(3)	22(3)	24(2)	-2(2)	7(2)	4(2)
C(3)	26(2)	28(3)	21(2)	-1(2)	7(2)	-7(2)
C(4)	39(2)	30(3)	25(2)	3(2)	4(2)	-2(2)

C(5)	21(2)	40(3)	28(2)	-1(2)	7(2)	-10(2)
C(6)	42(2)	38(3)	31(3)	-9(2)	8(2)	-15(2)
C(7)	25(2)	22(2)	35(3)	2(2)	4(2)	6(2)
C(8)	56(3)	21(3)	25(2)	5(2)	9(2)	5(2)

Tabelle 5. Torsionswinkel [°] für $(C_2H_5)_2N^+[cis-Re_2O_4Cl_7]^-$.

O(1)-Re(1)-Cl(4)-Re(2)	-179.1(8)
O(2)-Re(1)-Cl(4)-Re(2)	-3.73(11)
Cl(3)-Re(1)-Cl(4)-Re(2)	89.91(6)
Cl(1)-Re(1)-Cl(4)-Re(2)	-98.42(6)
Cl(2)-Re(1)-Cl(4)-Re(2)	176.20(6)
O(4)-Re(2)-Cl(4)-Re(1)	-149.6(9)
O(3)-Re(2)-Cl(4)-Re(1)	15.39(11)
Cl(6)-Re(2)-Cl(4)-Re(1)	-79.44(6)
Cl(7)-Re(2)-Cl(4)-Re(1)	107.89(6)
Cl(5)-Re(2)-Cl(4)-Re(1)	-166.60(7)
C(7)-N-C(1)-C(2)	51.5(5)
C(3)-N-C(1)-C(2)	-66.8(5)
C(5)-N-C(1)-C(2)	172.3(4)
C(7)-N-C(3)-C(4)	172.8(4)
C(5)-N-C(3)-C(4)	52.1(5)
C(1)-N-C(3)-C(4)	-66.0(5)
C(7)-N-C(5)-C(6)	-61.8(5)
C(3)-N-C(5)-C(6)	56.1(5)
C(1)-N-C(5)-C(6)	177.2(4)
C(3)-N-C(7)-C(8)	179.9(4)
C(5)-N-C(7)-C(8)	-59.3(5)
C(1)-N-C(7)-C(8)	58.7(5)

5. 25 Das $NO^+ [cis-ReO_2Cl_4]^-$

5. 25. 1 Synthese und spektroskopische Daten

Zu 135 mg (0.415 mmol) in einer 8 mm Glasampulle vorgelegtem ReO_2Cl_3 wird ein zweifacher Überschuss an frisch destilliertem $NOCl$ kondensiert. Die Reaktionsmischung wird vorsichtig auf Raumtemperatur gebracht. Nach 1 Stunde Reaktionsdauer wird die dunkelorange gefärbte Suspension in 5 ml $CFCl_3$ aufgenommen. Einige nicht aufgelöste, gelartige Partikel wurden durch Zentrifugieren abgetrennt. Durch langsames Abkühlen auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ entstehen

dunkelorange bis rot gefärbte plättchenförmige Kristalle. Das Ölpumpenvakuum bewirkt schon bei -78 °C die Zersetzung der Substanz unter NOCl Abspaltung.

Schmp.: 48 ± 1 °C unter Zersetzung

Raman-Spektrum der kristallinen Substanz ist wegen sehr starker Fluoreszenz nicht möglich.

Raman-Spektrum (Cl₂-Lösung): ν [cm⁻¹] = 1000 (m). 545 (Cl₂). 538 (Cl₂). 400 (m). 338 (w).
311 (st). 263 (m). 195 (w). 157 (w)

Elementaranalyse: gef. Cl 37.14 % (ber. 36.36 %)

5. 25. 2 Kristall- und Strukturdaten

Tabelle 1. Kristall- und Strukturdaten von NO⁺[*cis*-ReO₂Cl₄]⁻.

Bezeichnung	noro2cl4	
Farbe	rot	
Summenformel	Cl ₈ N ₂ O ₆ Re ₂	
Formelmass, g mol ⁻¹	780.02	
Messtemperatur, K	173(2)	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Gitterkonstanten	a = 93.42(2) pm	$\alpha = 90^\circ$
	b = 106.54(3) pm	$\beta = 95.307(5)^\circ$
	c = 147.61(4) pm	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen, 10 ⁶ pm ³	1462.8(6)	
Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	Z = 4	
Dichte (berechnet), mg m ⁻³	3.542	
Linearer Absorptionskoeffizient, mm ⁻¹	18.009	
F(000)	1392	
Kristalldimensionen, mm ³	0.1 x 0.1 x 0.1	
Messbereich	2.19° < θ < 30.50°	
Bereich des Indizes	-13 ≤ h ≤ 12. -15 ≤ k ≤ 12. -21 ≤ l ≤ 21	
Gesamtheit gemessener Reflexe	17216	
symmetrieunabhängige Reflexe	4447 [R(int) = 0.0335]	
Vollständigkeit zu 2 θ = 61.00	99.7 %	
Methode der Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate F ²	
Reflexe / restrains / Parameter	4447 / 0 / 163	
Goodnes-of-fit gegen F ²	1.235	
Endgültiger Fehler R [I > 2 sigma (I)]	R1 = 0.0489. wR2 = 0.0884	
R (alle Daten)	R1 = 0.0579. wR2 = 0.0908	

max. / min. Restelektronendichte, e.A⁻³ 5.637 und -4.604

Tabelle 2. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $\text{NO}^+[\text{cis-ReO}_2\text{Cl}_4]^-$.
U (eq) ist definiert als $\frac{1}{3}$ des orthogonalisierten Uij Tensors.

Atom	x	y	z	U(eq)
Re(1)	7860(1)	7735(1)	317(1)	13(1)
O(11)	7266(7)	9027(7)	-271(4)	20(1)
O(12)	6326(7)	6957(7)	524(4)	22(1)
Cl(11)	9253(2)	5927(2)	1079(1)	18(1)
Cl(12)	10370(2)	8469(2)	223(1)	17(1)
Cl(13)	8123(2)	8635(2)	1733(1)	20(1)
Cl(14)	8255(2)	6620(2)	-974(1)	17(1)
Re(2)	14065(1)	7212(1)	2820(1)	18(1)
O(21)	15805(7)	6831(7)	2780(5)	21(1)
O(22)	13107(6)	5964(5)	2134(4)	11(1)
Cl(21)	11477(2)	7953(2)	2982(2)	18(1)
Cl(22)	14572(2)	9102(2)	3666(2)	20(1)
Cl(23)	13918(3)	8562(2)	1571(2)	23(1)
Cl(24)	13821(2)	6277(2)	4193(1)	19(1)
N(1)	1531(9)	6317(8)	-151(6)	23(2)
O(1)	2606(8)	6237(7)	165(5)	26(2)
N(2)	1741(10)	185(9)	2325(6)	29(2)
O(2)	907(9)	430(8)	1807(5)	31(2)

Tabelle 3. Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von $\text{NO}^+[\text{cis-ReO}_2\text{Cl}_4]^-$.

Re(1)-O(11)	169.4(7)	O(11)-Re(1)-O(12)	104.2(3)
Re(1)-O(12)	170.7(7)	O(11)-Re(1)-Cl(13)	97.4(2)
Re(1)-Cl(13)	229.1(2)	O(12)-Re(1)-Cl(13)	93.5(2)
Re(1)-Cl(14)	230.4(2)	O(11)-Re(1)-Cl(14)	93.7(2)
Re(1)-Cl(12)	248.8(2)	O(12)-Re(1)-Cl(14)	95.7(2)
Re(1)-Cl(11)	252.9(2)	Cl(13)-Re(1)-Cl(14)	163.36(8)
Re(2)-O(21)	168.2(6)	O(11)-Re(1)-Cl(12)	88.9(2)
Re(2)-O(22)	185.1(6)	O(12)-Re(1)-Cl(12)	166.8(2)
Re(2)-Cl(24)	228.9(2)	Cl(13)-Re(1)-Cl(12)	84.09(8)
Re(2)-Cl(23)	233.3(2)	Cl(14)-Re(1)-Cl(12)	83.82(7)
Re(2)-Cl(22)	239.4(2)	O(11)-Re(1)-Cl(11)	167.9(2)
Re(2)-Cl(21)	257.6(2)	O(12)-Re(1)-Cl(11)	87.5(3)
N(1)-O(1)	107.0(11)	Cl(13)-Re(1)-Cl(11)	84.62(8)
N(2)-O(2)	107.2(12)	Cl(14)-Re(1)-Cl(11)	81.95(8)
		Cl(12)-Re(1)-Cl(11)	79.36(7)

O(21)-Re(2)-O(22)	103.1(3)
O(21)-Re(2)-Cl(24)	95.9(2)
O(22)-Re(2)-Cl(24)	95.13(19)
O(21)-Re(2)-Cl(23)	96.2(2)
O(22)-Re(2)-Cl(23)	91.17(19)
Cl(24)-Re(2)-Cl(23)	164.79(9)
O(21)-Re(2)-Cl(22)	94.3(3)
O(22)-Re(2)-Cl(22)	162.19(18)
Cl(24)-Re(2)-Cl(22)	86.29(8)
Cl(23)-Re(2)-Cl(22)	83.55(9)
O(21)-Re(2)-Cl(21)	174.8(3)
O(22)-Re(2)-Cl(21)	82.01(18)
Cl(24)-Re(2)-Cl(21)	83.10(8)
Cl(23)-Re(2)-Cl(21)	84.09(8)
Cl(22)-Re(2)-Cl(21)	80.54(7)

Tabelle 4. Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $\text{NO}^+[\text{cis-ReO}_2\text{Cl}_4]^-$. Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U11 + \dots + 2 h k a^* b^* U12]$

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Re(1)	14(1)	15(1)	11(1)	1(1)	0(1)	3(1)
O(11)	21(3)	20(3)	16(3)	1(3)	-5(2)	8(3)
O(12)	21(3)	28(4)	17(3)	0(3)	2(2)	-4(3)
Cl(11)	23(1)	15(1)	16(1)	4(1)	-1(1)	3(1)
Cl(12)	16(1)	16(1)	18(1)	-1(1)	1(1)	0(1)
Cl(13)	22(1)	25(1)	13(1)	-4(1)	0(1)	5(1)
Cl(14)	18(1)	21(1)	10(1)	-4(1)	-1(1)	1(1)
Re(2)	13(1)	26(1)	14(1)	4(1)	1(1)	2(1)
O(21)	13(3)	23(4)	26(3)	4(3)	3(2)	2(3)
O(22)	20(3)	6(3)	9(2)	0(2)	7(2)	7(2)
Cl(21)	13(1)	22(1)	20(1)	-2(1)	1(1)	4(1)
Cl(22)	18(1)	20(1)	22(1)	0(1)	0(1)	-3(1)
Cl(23)	25(1)	30(1)	14(1)	7(1)	3(1)	3(1)
Cl(24)	22(1)	19(1)	14(1)	3(1)	0(1)	-2(1)
N(1)	27(4)	19(4)	24(4)	1(3)	2(3)	-1(3)
O(1)	26(4)	24(4)	26(4)	-4(3)	-1(3)	3(3)
N(2)	33(5)	30(5)	25(4)	0(4)	8(4)	-7(4)
O(2)	46(5)	28(4)	17(3)	0(3)	-1(3)	5(4)

5. 26 Versuche der Darstellung von ReOCl_5

I. Zu 200 mg (0.67 mmol) in einer 8 mm Glasampulle vorgelegtem ReOF_5 werden bei $-196\text{ }^\circ\text{C}$ 3 ml BCl_3 kondensiert. Die Reaktionsmischung wird vorsichtig auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Unter einer mäßigen Gasentwicklung bildet sich eine dunkelgrün gefärbte Lösung. Das Abkühlen auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ bringt neben einem braunen Niederschlag dunkelbraune, nadelförmige Kristalle zum Vorschein. Durch eine Kristallstruktur-Untersuchung konnten diese als ReOCl_4 identifiziert werden.

Das Erwärmen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur führt zu einer weitergehenden Reduktion der Rhenium-Verbindung.

II. In einer Hochdruck-Glasampulle werden zu 35 mg (0.1 mmol) vorgelegtem ReOCl_4 2 ml Cl_2 kondensiert. Bei Raumtemperatur entsteht eine dunkelgrün gefärbte Lösung. Im Verlauf des Erwärmens auf $100\text{ }^\circ\text{C}$ über 3 Tage bildet sich im zunehmenden Maß ein schwarzer Feststoff. Durch Raman-Spektroskopie konnte es als ReCl_5 identifiziert werden.