

**Zur Kristallstruktur von  $O_2^+MF_6^-$  (M = Sb, Ru, Pt, Au)**

O. Graudejus und B. G. Müller\*

Gießen, Institut für Anorganische und Analytische Chemie I der Justus-Liebig-Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 3. November 1995.

**Inhaltsübersicht.** Erneut dargestellt, aber erstmals anhand von Einkristallen röntgenographisch untersucht wurden die Fluoride  $O_2^+MF_6^-$  (M = Sb, Ru, Pt, Au). Farbloses  $O_2^+SbF_6^-$  und die rubinroten Verbindungen  $O_2^+RuF_6^-$  und  $O_2^+PtF_6^-$  kristallisieren isotyp in der Raumgruppe  $Ia\bar{3}-T_h^7$  (Nr. 206) mit  $a =$

1016(1) pm (Sb),  $a = 1002,6(9)$  pm (Ru) und  $a = 1003,6(9)$  pm (Pt),  $Z = 8$ . Gelbes  $O_2^+AuF_6^-$  kristallisiert trigonal-rhomboedrisch in der Raumgruppe  $R\bar{3}-D_3^5$  (Nr. 148) mit  $a = 775,9(3)$  pm,  $c = 711,7(4)$  pm,  $Z = 3$ .

**On the Crystal Structure of  $O_2^+MF_6^-$  (M = Sb, Ru, Pt, Au)**

**Abstract.**  $O_2^+MF_6^-$  (M = Sb, Ru, Pt, Au) were obtained again, but for the first time investigated by X-ray methods. Colourless  $O_2^+SbF_6^-$  and the rubyred compounds  $O_2^+RuF_6^-$  and  $O_2^+PtF_6^-$  crystallize isostructural in space group  $Ia\bar{3}-T_h^7$  (Nr. 206) with  $a = 1016(1)$  pm (Sb),  $a = 1002.6(9)$  pm (Ru) and

$a = 1003.6(9)$  pm (Pt),  $Z = 8$ . Yellow  $O_2^+AuF_6^-$  crystallizes trigonal-rhombohedral in space group  $R\bar{3}-D_3^5$  (Nr. 148) with  $a = 775.9(3)$  pm,  $c = 711.7(4)$  pm,  $Z = 3$ .

**Keywords:** Dioxygenyl compounds; single crystal structure**1 Einleitung**

Dioxygenylverbindungen sind seit mehr als 30 Jahren bekannt [1–4], Einkristalluntersuchungen liegen jedoch lediglich für  $(O_2^+)_2Ti_7F_{30}^{2-}$  [5] und  $O_2^+Mn_2F_9^-$  [6] vor. Im Zusammenhang mit der Synthese binärer Fluoride der Übergangsmetalle in Form von Einkristallen wurden nun auch die Fluoride  $O_2^+MF_6^-$  (M = Sb, Ru, Pt, Au) erstmals einkristallin erhalten und röntgenographisch untersucht. Danach kristallisieren  $O_2^+MF_6^-$  (M = Sb, Ru, Pt) isotyp zu  $NO^+SbF_6^-$  [7],  $O_2^+AuF_6^-$  hingegen isotyp zu  $KOsF_6$  [8].

Von  $O_2^+PtF_6^-$  wurden eine kubische und eine rhomboedrische Modifikation beschrieben [2]. Hier wurde jedoch bei allen, unter verschiedenen Bedingungen durchgeführten Versuchen, stets nur die kubische Form beobachtet.

**2 Darstellung der Proben**

Einkristalle wurden jeweils durch Umsetzung der entsprechenden Metalle (Degussa, 99,9%) mit einem  $O_2/F_2$ -Gemisch (Verhältnis  $O_2/F_2 = 1:3$ ) im Autoklaven ( $T \approx 400^\circ C$ ,  $p \approx 300$  bar) dargestellt. Nach einer Reaktionsdauer von einem Tag kühlte man die Proben schrittweise ab (ca.  $40^\circ C/d$ ) und schaltete bei etwa  $100^\circ C$  den Ofen schließlich ab. Man erhielt so rubinrote Proben von

$O_2^+PtF_6^-$  bzw.  $O_2^+RuF_6^-$  (mit  $MF_5$  (M = Ru, Pt) als Nebenprodukt), farbloses  $O_2^+SbF_6^-$  bzw. zitronengelbes  $O_2^+AuF_6^-$ .

**3 Röntgenographische Untersuchungen**

Mehrere Kristalle der jeweiligen Verbindung wurden unter einem Mikroskop mit Polarisationsaufsatz ausgesetzt, als Sperrflüssigkeit diente dabei ein durch mehrfaches Einleiten von Fluor getrocknetes, hochviskoses Perfluoretheröl (Hoechst AG). Die Verwendung dieses hochsiedenden Öles ist notwendig, um zum einen die extrem feuchtigkeitsempfindlichen Kristalle vor Hydrolyse zu schützen, und zum anderen eine Zersetzung der thermisch sehr labilen Verbindungen durch eventuell entstehende heiße Dämpfe bzw. Gase beim Abschmelzen der Markröhrchen zu verhindern. Der nach Weissenberg-Schwenkaufnahmen jeweils beste Kristall wurde zur Datensammlung auf einem Stoe-IPDS bzw. einem Vierkreisdiffraktometer (Siemens AED2) herangezogen.

Aus Präzessionsaufnahmen ( $Mo-K\alpha$ ;  $hk0$ ,  $hk1$  sowie Laueaufnahmen längs [111]) und der Darstellung des Reziproken Gitters aus dem Datensatz [9] erhält man die Auslöschungsbedingungen ( $hkl$ ) nur mit  $h + k + l = 2n$  und ( $0kl$ ) nur mit  $k, l = 2n$  für  $O_2^+MF_6^-$  (M = Sb, Ru, Pt), die auf Raumgruppe  $Ia\bar{3}$  verweisen. Strukturrechnungen führten nur hier zu einem sinnvollen Ergebnis, nicht aber in den niedersymmetrischen Raumgruppen  $I2_3$ ,  $Pa\bar{3}$  oder  $Pa3$ .

Für  $O_2^+AuF_6^-$  folgt aus der Darstellung des Reziproken Gitters die Auslöschungsbedingung (hkl) nur mit  $-h + k + l = 3n$  und damit die Raumgruppe  $R\bar{3}$  bzw.  $R3$ . Strukturrechnungen in  $R3$  (aber auch in  $P3$  bzw.  $P\bar{3}$ ) führten zu ähnlichen (oder schlechteren) Ergebnissen. Zur Beschreibung wurde daher die zentrosymmetrische Raumgruppe  $R\bar{3}$  gewählt. Zur Absicherung der Ergebnisse wurden zwei Kristalle aus zwei unterschiedlichen

Ansätzen vermessen, die beiden Datensätze führten zu übereinstimmenden Resultaten. Die Positionen der Metallatome wurden mit Hilfe der Patterson-Synthese (Shell-X86) [10] bestimmt, die Sauerstoff- und Fluorlagen anschließend durch Differenzfouriersynthesen (Shell-X93) [11].

Die Einkristalldaten stimmen mit den anhand von Guinier-Pulveraufnahmen abgeleiteten Gitterkonstanten gut überein (vgl. Tab. 1–4).

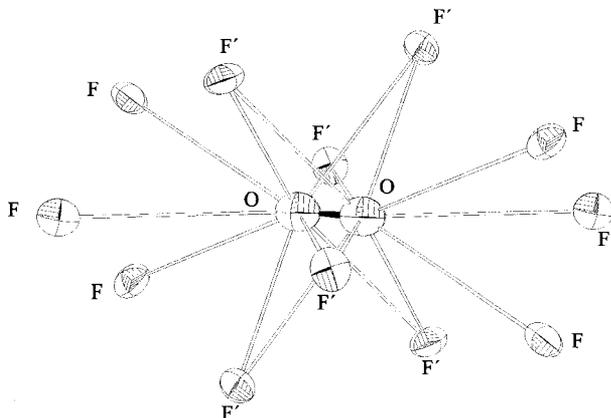
Die von  $O_2^+MF_6^-$  (M = Sb, Au) angefertigten Ramanpektren bzw. magnetischen Messungen bestätigen die Literaturangaben:  $O_2^+SbF_6^-$ :  $\tilde{\nu}(O_2^+) = 1862\text{ cm}^{-1}$  [1];  $O_2^+AuF_6^-$ :  $\tilde{\nu}(O_2^+) = 1834\text{ cm}^{-1}$  [1];  $\mu = 1,73\ \mu_B$ .

**Tabelle 1** Kristallographische Daten von  $O_2^+SbF_6^-$

Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	$Ia\bar{3}$ ; $T_h$ (Nr. 206)
Gitterkonstanten	
1) Guinier Simon Daten	$a = 1012,08(6)\text{ pm}$
2) IPDS	$a = 1016(1)\text{ pm}$
Röntgenographische Dichte ( $g/cm^3$ )	3,387
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	8
F (000)	968
Molares Volumen (röntgenographisch)	$79,053\text{ cm}^3/mol$
Kristallform, -farbe	unregelmäßig, farblos
Diffraktometer	IPDS
Linearer Absorptionskoeffizient $\mu$ (Mo— $K\bar{\alpha}$ )	$53,3\text{ cm}^{-1}$
Strahlung	Mo— $K\bar{\alpha}$ ; $\lambda = 71,073\text{ pm}$
Korrektur der Intensitäten	Polarisations- und Lorentz-korrektur
Meßbereich	$9,5^\circ \leq 2\theta \leq 56,3^\circ$
Anzahl der gemessenen $I_o(hkl)$	2497, hieraus durch Mittelung
Anzahl der symmetrie-unabhängigen $I_o(hkl)$	209
$R_m$	10,05%
Lösungsverfahren	Patterson- und Differenz-fouriersynthese
Nicht berücksichtigte $I_o(hkl)$	keine
Anzahl der freien Parameter	15
Absorptionskorrektur	keine
Gütefaktor	$wR(F^2) = 18,84\%$ $R( F ) = 6,34\%$ ( $F_o > 4\sigma(F_o) = 5,41\%$ )
Max. und min. Restelektronendichte [ $e^-/\text{\AA}^3$ ]	0,92/–1,03

**Tabelle 2** Kristallographische Daten von  $O_2^+RuF_6^-$

Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	$Ia\bar{3}$ ; $T_h$ (Nr. 206)
Gitterkonstanten	
1) Guinier Simon Daten	$a = 1000,01(6)\text{ pm}$
2) IPDS	$a = 1002,6(9)\text{ pm}$
Röntgenographische Dichte ( $g/cm^3$ )	3,257
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	8
F (000)	912
Molares Volumen (röntgenographisch)	$75,876\text{ cm}^3/mol$
Kristallform, -farbe	unregelmäßig, rubinrot
Diffraktometer	IPDS
Linearer Absorptionskoeffizient $\mu$ (Mo— $K\bar{\alpha}$ )	$31,9\text{ cm}^{-1}$
Strahlung	Mo— $K\bar{\alpha}$ ; $\lambda = 71,073\text{ pm}$
Korrektur der Intensitäten	Polarisations- und Lorentz-korrektur
Meßbereich	$9,5^\circ \leq 2\theta \leq 56,3^\circ$
Anzahl der gemessenen $I_o(hkl)$	4404, hieraus durch Mittelung
Anzahl der symmetrie-unabhängigen $I_o(hkl)$	205
$R_m$	8,19%
Lösungsverfahren	Patterson- und Differenz-fouriersynthese
Nicht berücksichtigte $I_o(hkl)$	keine
Anzahl der freien Parameter	15
Absorptionskorrektur	keine
Gütefaktor	$wR(F^2) = 14,00\%$ $R( F ) = 5,86\%$ ( $F_o > 4\sigma(F_o) = 4,28\%$ )
Max. und min. Restelektronendichte [ $e^-/\text{\AA}^3$ ]	0,62/–1,06



**Abb. 1**  $O_2^+SbF_6^-$ , Anordnung der  $F^-$  um das  $O_2^+$ -Kation

## 4 Strukturbeschreibung

### 4.1 $O_2^+SbF_6^-$ , $O_2^+RuF_6^-$ und $O_2^+PtF_6^-$

#### Primärstruktur

In allen drei Fällen sind die Metallatome praktisch regulär oktaedrisch von sechs  $F^-$  umgeben. Die Abstände

**Tabelle 3** Kristallographische Daten von  $\text{O}_2^+\text{PtF}_6^-$ 

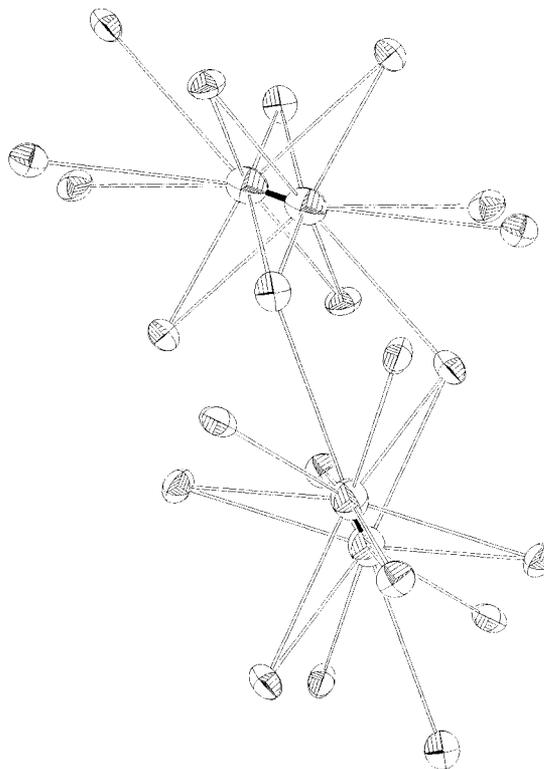
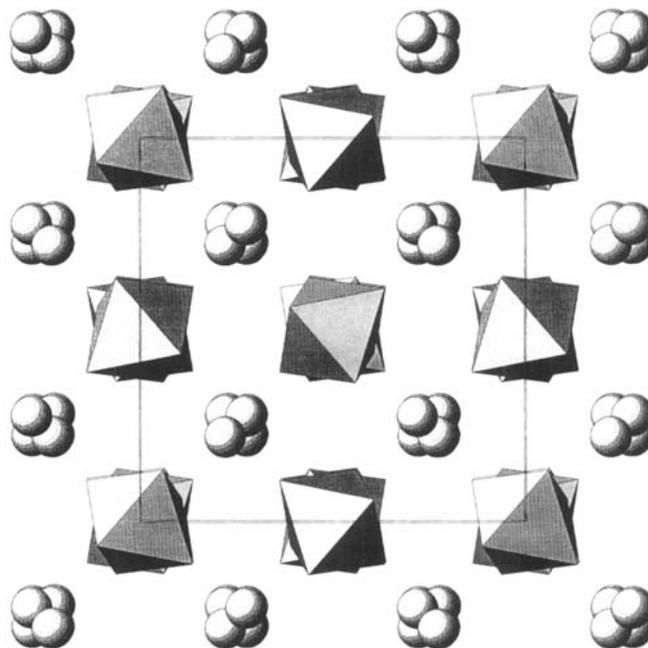
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	$\text{Ia}\bar{3}$ ; $T_h^7$ (Nr. 206)
Gitterkonstanten	
1) Guinier Simon Daten	$a = 1002,88(7)$ pm
2) Vierkreisdiffraktometer	$a = 1003,6(9)$ pm
Röntgenographische Dichte ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	4,483
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	8
F (000)	1184
Molares Volumen (röntgenographisch)	$76,104 \text{ cm}^3/\text{mol}$
Kristallform, -farbe	unregelmäßig, rubinrot
Diffraktometer	Vierkreis (Siemens AED 2)
Linearer Absorptionskoeffizient $\mu$ ( $\text{Mo}-\text{K}\alpha$ )	$278,9 \text{ cm}^{-1}$
Strahlung	$\text{Mo}-\text{K}\alpha$ ; $\lambda = 71,073$ pm
Korrektur der Intensitäten	Polarisations- und Lorentz-korrektur
Meßbereich	$3^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$
Anzahl der gemessenen $I_o(\text{hkl})$	5887, hieraus durch Mittelung
Anzahl der symmetrie-unabhängigen $I_o(\text{hkl})$	249
$R_m$	17,9%
Lösungsverfahren	Patterson- und Differenz-fouriersynthese
Nicht berücksichtigte $I_o(\text{hkl})$	keine
Anzahl der freien Parameter	15
Absorptionskorrektur	empirisch; $\Psi$ -Scans
Gütefaktor	$wR(F^2) = 5,29\%$ $R( F ) = 7,23\%$ $(F_o > 4\sigma(F_o)) = 2,05\%$
Max. und min. Restelektronendichte [ $e^-/\text{\AA}^3$ ]	0,30/−0,46

$d(\text{M}^{5+}-\text{F}^-)$  betragen  $188,2$  pm für  $\text{O}_2^+\text{SbF}_6^-$ ,  $184,6$  pm für  $\text{O}_2^+\text{RuF}_6^-$  und  $187,6$  pm für  $\text{O}_2^+\text{PtF}_6^-$ .

Beide Komponenten der  $\text{O}_2^+$ -Hantel sind von  $9\text{F}^-$  umgeben – dabei sind 6 jeweils beiden, die restlichen 3 lediglich einer zugeordnet, insgesamt umgeben also  $12\text{F}^-$  das  $\text{O}_2^+$ -Kation. Die sechs gemeinsamen  $\text{F}^-$  (in der Abb. 1 willkürlich als  $\text{F}'$  bezeichnet) sind dabei so koordiniert, daß sie alternierend in Richtung des einen bzw. anderen O-Atoms ausgelenkt sind (Abb. 1).

### Sekundärstruktur

Die Anionen  $[\text{MF}_6]^-$  sind voneinander isoliert und lediglich über  $\text{O}_2^+$ -Hanteln miteinander verknüpft. Die Verknüpfung der Kationen erfolgt jeweils über zwei  $\text{F}^-$ . Auf diese Weise ist jede  $\text{O}_2^+$ -Hantel mit sechs weiteren verbunden, jedes  $\text{F}^-$  ist dabei gleichzeitig „terminal“ bezüglich der einen  $\text{O}_2^+$ -Hantel (d. h. nur einem Sauerstoff in einer  $\text{O}_2^+$ -Einheit zugeordnet) und intern verbrückend bezüglich einer benachbarten (Abb. 2).

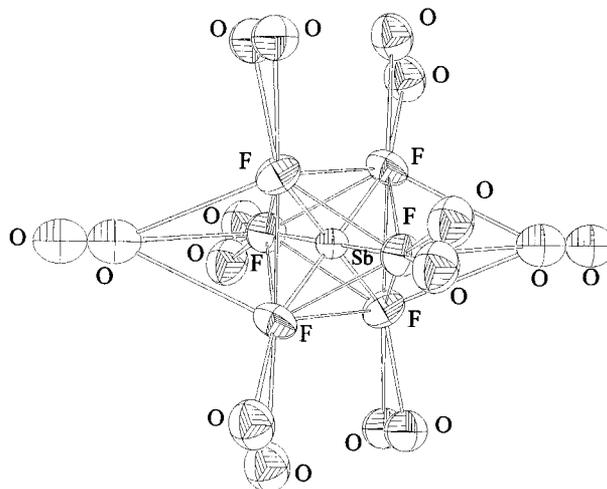
**Abb. 2**  $\text{O}_2^+\text{SbF}_6^-$ , Verknüpfung der  $\text{O}_2^+$ -Kationen**Abb. 3**  $\text{O}_2^+\text{SbF}_6^-$ , Blick entlang [100]

### Tertiärstruktur

Man findet in der Struktur alternierende Schichten von  $[\text{MF}_6]$ -Oktaedern und  $\text{O}_2^+$ -Kationen, in denen sowohl die Oktaeder als auch die  $\text{O}_2^+$ -Hanteln gegeneinander verkippt sind (bezüglich  $[100]$ ; Abb. 3). Die Oktaeder-

**Tabelle 4** Kristallographische Daten von  $O_2^+AuF_6^-$ 

Kristallsystem	trigonal-rhomboedrisch
Raumgruppe	$R\bar{3}-C_3^2$ (Nr. 148)
Gitterkonstanten	
1) Guinier Simon Daten	$a = 774,2(1)$ pm $c = 708,9(2)$ pm
2) Vierkreisdiffraktometer	$a = 775,9(3)$ pm $c = 711,7(4)$ pm
Röntgenographische Dichte ( $g/cm^3$ )	4,605
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	3
F (000)	447
Molares Volumen (röntgenographisch)	$74,356$ cm <sup>3</sup> /mol
Kristallform, -farbe	unregelmäßig, zitronengelb
Diffraktometer	Vierkreis (Siemens AED2)
Linearer Absorptionskoeffizient $\mu$ (Mo— $K\alpha$ )	$298,1$ cm <sup>-1</sup>
Strahlung	Mo— $K\alpha$ ; $\lambda = 71,073$ pm
Korrektur der Intensitäten	Polarisations- und Lorentz-korrektur
Meßbereich	$8,3^\circ \leq 2\theta \leq 60,0^\circ$
Anzahl der gemessenen $I_o(hkl)$	1434, hieraus durch Mittelung
Anzahl der symmetrie-unabhängigen $I_o(hkl)$	241
$R_m$	7,4%
Lösungsverfahren	Patterson- und Differenz-fouriersynthese
Nicht berücksichtigte $I_o(hkl)$	keine
Anzahl der freien Parameter	21
Absorptionskorrektur	numerisch; Beschreibung der Kristallgestalt mit Hilfe des Programms HABITUS [13]
Gütefaktor	$wR( F^2 ) = 4,50\%$ $R(F) = 2,21\%$ $(F_o > 4\sigma(F_o)) = 2,21\%$
Max. und min. Restelektronendichte [ $e^-/\text{Å}^3$ ]	0,81/−1,74

**Abb. 4**  $O_2^+SbF_6^-$ , Verknüpfung der  $[SbF_6]$ -Oktaeder mit den  $O_2^+$ -Kation

schichten verlaufen parallel der a,b-Ebene in  $z = 0$  und  $z = 0,5$ , die Schichten von  $O_2^+$ -Ionen befinden sich zwischen den Oktaederschichten in  $z \approx 0,25$  bzw.  $z \approx 0,75$ .

Zu jedem  $[MF_6]$ -Oktaeder gehören jeweils acht  $O_2^+$ -Kationen: Zwei davon sind senkrecht (bezüglich der Bindungsachse Sauerstoff—Sauerstoff) über zwei gegenüberliegenden Dreiecksflächen des Oktaeders angeordnet. Die restlichen sechs  $O_2^+$ -Ionen liegen jeweils in gleichen Abständen so über einem  $F^-$  des betreffenden Oktaeders, daß sie sich nahezu in der gleichen Ebene wie die beiden Oktaederflächen befinden (wiederum bezogen auf die Bindungsachse O—O). Das bedeutet umgekehrt, daß alle  $F^-$  des Oktaeders über der Bindungsachse der jeweiligen  $O_2^+$ -Hantel liegen (Abb. 4). Die auf diese Weise dreifach verknüpften  $O_2^+$ -Kationen bilden mit den Oktaedern lineare Stränge entlang [111] (Abb. 5).

**Tabelle 5** Lageparameter und ‚anisotrope Temperaturfaktoren‘ ( $\text{Å}^2$ ) von  $O_2^+SbF_6^-$ ; Standardabweichungen zweite Zeile

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
O	16c	0,277	0,277	0,277	0,075	0,075	0,075	0,009	0,009	0,009
		0,002	0,002	0,002	0,007	0,007	0,007	0,008	0,008	0,008
Sb	8a	0	0	0	0,0342	0,0342	0,0342	0,0018	0,0018	0,0018
					0,0008	0,0008	0,0008	0,0004	0,0004	0,0004
F	48c	0,9390	0,1092	0,1366	0,069	0,054	0,048	−0,009	0,012	0,008
		0,0009	0,0008	0,0008	0,006	0,005	0,004	0,004	0,004	0,004

Der ‚anisotrope Temperaturfaktor‘ hat die Form:  $T_{\text{anis}} = \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + \dots + 2U_{12}hka^*b^*)]$

**Tabelle 6** Lageparameter und ,anisotrope Temperaturfaktoren' ( $\text{\AA}^2$ ) von  $\text{O}_2^+\text{RuF}_6^-$ ; Standardabweichungen zweite Zeile

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
O	16c	0,2788	0,2788	0,2788	0,065	0,065	0,065	-0,003	-0,003	-0,003
		0,0008	0,0008	0,0008	0,003	0,003	0,003	0,004	0,004	0,004
Ru	8a	0	0	0	0,0290	0,0290	0,0290	0,0032	0,0032	0,0032
					0,0006	0,0006	0,0006	0,0003	0,0003	0,0003
F	48e	0,9410	0,1072	0,1376	0,062	0,046	0,043	-0,007	0,010	0,008
		0,0005	0,0004	0,0004	0,003	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002

Der ,anisotrope Temperaturfaktor' hat die Form:  $T_{\text{anis}} = \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + \dots + 2U_{12}hka^*b^*)]$

**Tabelle 7** Lageparameter und ,anisotrope Temperaturfaktoren' ( $\text{\AA}^2$ ) von  $\text{O}_2^+\text{PtF}_6^-$ ; Standardabweichungen zweite Zeile

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
O	16c	0,2777	0,2777	0,2777	0,071	0,071	0,071	-0,003	-0,003	-0,003
		0,0008	0,0008	0,0008	0,007	0,007	0,007	0,005	0,005	0,005
Pt	8a	0	0	0	0,0276	0,0276	0,0276	0,0028	0,0028	0,0028
					0,0002	0,0002	0,0002	0,0004	0,0004	0,0004
F	48c	0,9417	0,1072	0,1416	0,0063	0,051	0,040	-0,011	-0,008	-0,014
		0,0008	0,0007	0,0006	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004

Der ,anisotrope Temperaturfaktor' hat die Form:  $T_{\text{anis}} = \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + \dots + 2U_{12}hka^*b^*)]$

**Tabelle 8** Lageparameter und ,anisotrope Temperaturfaktoren' ( $\text{\AA}^2$ ) von  $\text{O}_2^+\text{AuF}_6^-$ ; Standardabweichungen zweite Zeile

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
O	18f	0,06	0,98	0,493	0,06097	0,04292	0,04612	-0,00503	0,00954	0,02931
		0,03	0,03	0,004	0,04596	0,01297	0,00547	0,00459	0,00742	0,02550
Au	3a	0	0	0	0,0418	0,0418	0,0270	0	0	0,0209
					0,0003	0,0003	0,0003			0,0002
F	18f	0,8457	0,7809	0,8409	0,065	0,054	0,052	-0,015	-0,012	0,025
		0,0008	0,0007	0,0006	0,003	0,003	0,002	0,002	0,002	0,002

Der ,anisotrope Temperaturfaktor' hat die Form:  $T_{\text{anis}} = \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + \dots + 2U_{12}hka^*b^*)]$

**Tabelle 9**  $\text{O}_2^+[\text{SbF}_6]^-$ , Motive der gegenseitigen Zuordnung, ECoN und MEFIR (pm), Koordinationszahlen (C.N.) und Abstände innerhalb der Koordinationspolyeder

	F	C.N.	ECoN		MEFIR	
			a)	b)	a)	b)
O	9/3 3×253; 3×286; 3×323	9	6,0	1,0	130,8	47,8
Sb	6/1 188,2	6	6,0	6,0	54,8	54,0
C.N.	4					
a)	3,0	a) nur gegenseitig geladene Nachbarn werden berücksichtigt				
ECoN		b) alle Nachbarn werden berücksichtigt				
b)	7,8	Als Startwert diente: $r_{\text{F}} = 133$ pm				
a)	134,7					
MEFIR						
b)	138,6					

**Tabelle 10**  $\text{O}_2^+[\text{RuF}_6]^-$ , Motive der gegenseitigen Zuordnung, ECoN und MEFIR (pm), Koordinationszahlen (C.N.) und Abstände innerhalb der Koordinationspolyeder

	F	C.N.	ECoN		MEFIR	
			a)	b)	a)	b)
O	9/3 3×251; 3×286; 3×315	9	6,3	1,1	130,0	50,3
Ru	6/1 184,6	6	6,0	6,0	51,2	50,9
C.N.	4					
a)	3,1	a) nur gegenseitig geladene Nachbarn werden berücksichtigt				
ECoN		b) alle Nachbarn werden berücksichtigt				
b)	7,7	Als Startwert diente: $r_{\text{F}} = 133$ pm				
a)	135,0					
MEFIR						
b)	136,2					

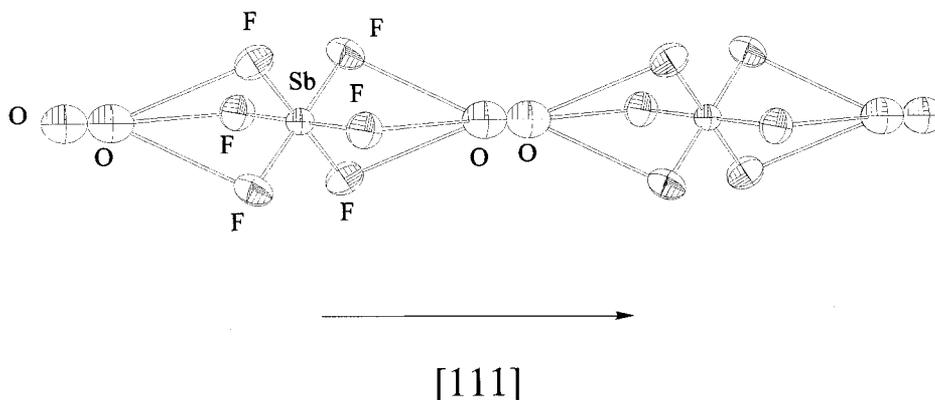


Abb. 5  $O_2^+SbF_6^-$ , lineare Stränge von  $[SbF_6]$ -Oktaedern und  $O_2^+$ -Kationen

**Tabelle 11**  $O_2^+[PtF_6]^-$ , Motive der gegenseitigen Zuordnung, ECoN und MEFIR (pm), Koordinationszahlen (C.N.) und Abstände innerhalb der Koordinationspolyeder

	F	C.N.	ECoN		MEFIR	
			a)	b)	a)	b)
O	9/3 3×251; 3×284; 3×315	9	6,3	1,1	129,5	48,5
Pt	6/1 187,6	6	6,0	6,0	54,1	53,3
C.N.	4	a) nur gegenseitig geladene Nachbarn werden berücksichtigt				
a)	3,1	b) alle Nachbarn werden berücksichtigt				
ECoN	8,3	Als Startwert diente: $r_F = 133$ pm				
a)	134,9					
MEFIR						
b)	138,6					

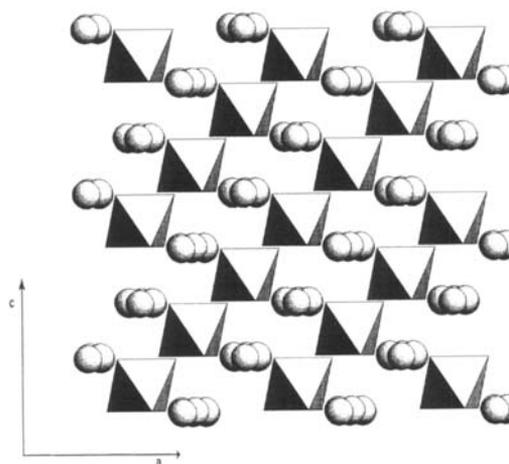


Abb. 6  $O_2^+AuF_6^-$ , Blick entlang  $[010]$

#### 4.2 $O_2^+AuF_6^-$

Im Gegensatz zu den oben beschriebenen Verbindungen – dort liegen die  $O_2^+$ -Hanteln geordnet als Bestandteil des „Kationenteilgitters“ vor – sind sie in  $O_2^+AuF_6^-$  in das „Anionenteilgitter“ eingebaut. So ersetzen sie einzelne  $F^-$  innerhalb einer „dichtesten Packung“ von Fluoridionen, die Koordinationszahl ist daher 12. Die genauen Positionen der Sauerstoff-Atome bzw. die Orientierung der  $O_2^+$ -Hantel sind jedoch nicht lokalisierbar, da diese innerhalb einer solchen Schicht fehlgeordnet sind. Weitere Informationen hierzu könnten allerdings die in Vorbereitung befindlichen Tieftemperaturmessungen liefern.

Analog zu  $O_2^+SbF_6^-$  sind auch die nahezu regulären  $[AuF_6]^-$ -Oktaeder ( $d(Au^{5+}-F^-) = 189,0$  pm) voneinander isoliert und man findet Schichten von Oktaedern und solche von  $O_2^+$ -Kationen. Hier jedoch sind einerseits die Oktaeder alle in einer Richtung orientiert, also nicht gegeneinander verkippt, und andererseits sind diese Oktaeder bzw.  $O_2^+$ -Schichten nicht parallel zu den Kanten der Elementarzelle angeordnet (Abb. 6).

#### 5 Schlußbemerkung

Neben den hier beschriebenen, z. T. seit längerem bekannten Verbindungen  $O_2^+[MF_6]^-$  (M = Sb, Ru, Pt, Au), wurde als Nebenprodukt bei der Synthese von  $O_2^+[PtF_6]^-$  neben  $PtF_5$  mit rubinrotem  $O_2^+[Pt_2F_{11}]^-$  eine weitere, bislang unbekannte Dioxygenylverbindung des Platins erhalten (vgl. auch [12]). Diese Verbindung kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe  $Pccn-D_{2h}^{10}$  (Nr. 56) mit  $a = 948,1$  pm,  $b = 845,5$  pm,  $c = 1004,9$  pm,  $Z = 4$ . Im Gegensatz zu  $O_2^+[MF_6]^-$  liegen hier keine isolierten  $[MF_6]$ -Oktaeder vor, sondern über Ecken verknüpfte  $[Pt_2F_{11}]^-$ -Oktaederdoppel. Über Einzelheiten wird nach Abschluß der laufenden Untersuchungen berichtet.

Herrn G. Koch danken wir für die freundliche Unterstützung bei der Datensammlung am Vierkreisdiffraktometer und am IPDS, der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für Sach- und Personalmittel.

**Literatur**

- [1] *A. J. Edwards, W. E. Falconer, J. E. Griffiths, W. A. Sunder, M. J. Vasile*, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1974**, 1129
- [2] *N. Bartlett, D. H. Lohmann*, J. Chem. Soc. **1962**, 5253
- [3] *J. A. Ibers, W. C. Hamilton*, J. Chem. Phys. **44** (1966) 1748
- [4] *N. Bartlett, K. Leary*, Rev. Chim. Min. **13** (1976) 82
- [5] *B. G. Müller*, J. Fluorine Chem. **17** (1981) 489
- [6] *B. G. Müller*, J. Fluorine Chem. **17** (1981) 409
- [7] *JR. J. B. Beal, Ch. Pupp, N. E. White*, Inorg. Chem. **8** (1969) 828
- [8] *M. A. Hepworth, K. H. Jack, G. J. Westland*, J. Inorg. Nucl. Chem. **2** (1956) 79
- [9] *F. Schrötter, M. Serafin*, Programm zur Darstellung des Reziproken Gitters anhand des Datensatzes, Gießen 1991
- [10] *G. M. Sheldrick*, SHEL-X86, Program for Crystal Structure Determination, Göttingen 1986
- [11] *G. M. Sheldrick*, SHEL-X93, Program for Crystal Structure Refinement, Göttingen 1993
- [12] *B. G. Müller, M. Serafin*, J. Fluorine Chem. **29** (1992) 625
- [13] *W. Herrendorf*, HABITUS, Programm zur Optimierung der Kristallgestalt für die numerische Absorptionskorrektur, Dissertation Karlsruhe 1993

Anschr. d. Verf.:

Prof. Dr. B. G. Müller  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
Heinrich-Buff-Ring 58  
D-35392 Gießen