

Received: September 17, 1980

## ZUR KENNTNIS VON $[\text{O}_2]_2^{2+}[\text{Ti}_7\text{F}_{30}]^{2-}$

BERND G. MÜLLER

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Justus-Liebig-Universität Gießen, Heinrich-Buff-Ring 58, 6300 Gießen (Bundesrepublik Deutschland)

### ZUSAMMENFASSUNG

$[\text{O}_2]_2^{2+}[\text{Ti}_7\text{F}_{30}]^{2-}$  wurde durch Umsetzung von  $\text{TiO}_2$  mit einem Fluor/Sauerstoffgemisch ( $p_{\text{F}_2/\text{O}_2} \approx 300-3500$  atm.,  $t \approx 300-450^\circ\text{C}$ ) als farbloses Pulver bzw. in Form farbloser, klarer, bisweilen nadelförmiger Kristalle erhalten. Präzessions- und Weissenberg-aufnahmen ergaben die Raumgruppe  $\bar{P}3 - C_{3i}^1$  (Nr. 147) mit  $a = 10.19_2$ ,  $c = 6.50_0$  Å (Vierkreisdiffraktometerdaten [Syntex P 21], Tieftemperaturmessung bei  $t = -120^\circ\text{C}$ )  $Z = 1$ . Die Kristallstruktur wurde mit Hilfe 748 unabhängiger Reflexe [ $F_0 \geq 2\sigma(F_0)$ ] bis zu  $R = 0.086$  [ $R_w = 0.058$ ] verfeinert. Hiernach liegen längs [001] zu isolierten Säulen verknüpfte, teilweise merklich verzerrte  $[\text{TiF}_6]$ -Oktaeder vor (-'Kolumnarstruktur'), die untereinander nur recht lose über offensichtlich relativ bewegliche (fehlgeordnete)  $\text{O}_2^+$ -Ionen verbrückt werden. Die charakteristische  $\text{O}_2^+$ -Streckschwingung wird bei  $\nu_{\text{O}_2^+} = 1857$   $\text{cm}^{-1}$  beobachtet, das magnetische Moment von  $\mu_{\text{eff}} = 2.35$  B.M. (295 K) entspricht annähernd dem für den 'spin-only'-Fall erwarteten Wert von 2.44 B.M.

### SUMMARY

$[\text{O}_2]_2^{2+}[\text{Ti}_7\text{F}_{30}]^{2-}$  has been obtained by reaction of  $\text{TiO}_2$  with a mixture of fluorine and oxygen ( $p_{\text{F}_2/\text{O}_2} \approx 300-3500$  atm.,  $t \approx 300-450^\circ\text{C}$ ) either as colourless powder or in form of colourless, clear needles. From single crystal studies the space-group is  $\bar{P}3 - C_{3i}^1$  (No. 147) with  $a = 10.19_2$ ,  $c = 6.50_0$  Å,

Z = 1. The crystal structure has been refined to  $R = 0.086$  [ $R_w = 0.058$ ] (748 unique reflexions [ $F_o > 2\sigma(F_o)$ ]). From the structure determination  $[O_2]_2^{2+}[Ti_7F_{30}]^{2-}$  has isolated columns of partially distorted  $[TiF_6]$  octahedra ( $\rightarrow$  column structure) which are connected only quite loosely by (disordered)  $O_2^+$  cations.  $\nu_{O_2^+}$  is at  $1857\text{ cm}^{-1}$ , the magnetic moment  $\mu_{\text{eff}} = 2.35\text{ B.M.}$  (295 K) is quite as expected for a 'spin-only' case.

## EINLEITUNG

Nach der Darstellung von  $[O_2]^+[Mn_2F_9]^-$  [1] lag es nahe, analoge Verbindungen anderer vierwertiger Elemente, also z.B. des Titans, Zirkons, Zinns oder auch Bleis darzustellen. Trotz zahlreicher Versuche unter ähnlichen Bedingungen (d.h. hohe Drucke mit  $P_{F_2}/O_2 > 3500\text{ atm.}$ ,  $t \approx 250\text{-}500^\circ\text{C}$ ) wurde bislang lediglich  $[O_2]_2^{2+}[Ti_7F_{30}]^{2-}$  erhalten. Dies ist insofern erstaunlich, als sich, wie zahlreiche Untersuchungen belegen (vgl. z.B. [2],[3],[4]), ternäre Fluoride des Titans, aber auch des Zinns oder Bleis sowohl hinsichtlich ihrer Zusammensetzung als auch ihrem strukturellem Verhalten ( $\rightarrow$  Isotypie) häufig denjenigen des Mangans anschließen.

## ERGEBNISSE

### Darstellung der Eigenschaften von $[O_2]_2^{2+}[Ti_7F_{30}]^{2-}$ .

Die Darstellungsbedingungen von  $[O_2]_2^{2+}[Ti_7F_{30}]^{2-}$  sind im wesentlichen die gleichen wie für  $[O_2]^+[Mn_2F_9]^-$ :  $TiO_2$  (99.8%ig) wird mit einem  $F_2/O_2$ -Gemisch umgesetzt, und zwar erfolgt

1. die Darstellung pulverförmiger Proben durch Sublimation von  $[O_2]_2^{2+}[Ti_7F_{30}]^{2-}$  bei relativ niedrigen Drucken ( $P_{F_2}/O_2 \approx 50\text{-}300\text{ atm.}$ ) und verhältnismäßig hohen Temperaturen ( $t \approx 400\text{-}450^\circ\text{C}$ ),
2. die Darstellung von zur Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristallen dagegen durch zwei- bis dreiwöchiges Tempern bei hohen Drucken ( $P_{F_2}/O_2 > 3500\text{ atm.}$ ) sowie relativ niedrigen Temperaturen ( $t \approx 300\text{-}320^\circ\text{C}$ ) und anschließendem, langsamen Abkühlen auf Raumtemperatur.

Analysen: Ti gef. 35,60 %      F gef. 58,41 %  
           Ti ber. 35,77 %      F ber. 58,80 %

$[\text{O}_2]_2^{2+}[\text{Ti}_7\text{F}_{30}]^{2-}$  ist ähnlich reaktiv wie  $[\text{O}_2]^+[\text{Mn}_2\text{F}_9]^-$ : An feuchter Luft zerfließt es sofort, mit Wasser oder Säuren erfolgt stürmische Reaktion unter Bildung weißer Nebel.

### Strukturaufklärung

In Tab. 1 sind zunächst die Meßdaten bzw. Ergebnisse der Tieftemperaturmessung zusammengefaßt:

TABELLE 1

$[\text{O}_2]_2^{2+}[\text{Ti}_7\text{F}_{30}]^{2-}$  : Messdaten und -ergebnisse

Gerät	Syntex P 21	Scangeschwindigkeit	0.5 - 29.3°/min
Strahlung	MoK $\alpha$	Scanbreite	1.0°
Messtemperatur	-120°C	$\mu$	23.23 cm $^{-1}$
$\theta$ -Bereich	4° < $\theta$ < 30°	N (Zahl unabhängiger Reflexe)	882
Scan	$\omega$	N [ $F_o \geq 2\sigma(F_o)$ ]	748
<u>Gitterkonstanten</u>	<u>Vierkreisdiffraktometer-</u>		<u>Film (Präz.) daten</u>
	$t = 20^\circ\text{C}$	$t = -120^\circ\text{C}$	
$a$ [Å]	10.24 <sub>5</sub>	10.19 <sub>2</sub>	10.25 <sub>0</sub>
$c$ [Å]	6.50 <sub>8</sub>	6.50 <sub>0</sub>	6.51 <sub>8</sub>
<u>Raumgruppe</u>	$P\bar{3} - C_{3i}^1$ (Nr. 147)		$Z = 1$
<u>Punktlagen</u>			
Ti (1)	0, 0, 1/2		
Ti (2) (6g)	$x, y, z; \bar{y}, x-y, z; y-x, \bar{x}, z$ $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; y, y-x, \bar{z}; x-y, x, \bar{z}$		
F (1) (6g)			
F (2) (6g)			
F (3) (6g)			
	$\left. \begin{array}{l} 0(1) (6g) \\ F(4) (6g) \\ F(5) (6g) \end{array} \right\}$		

Auf die Wiedergabe der Raumtemperaturmessung bzw. deren Resultate wird im vorliegenden Fall verzichtet, da hier (abgesehen von merklich schlechterem R-Wert sowie teilweise deutlich höheren B-Werten, vor allem für Sauerstoff) kein wesentlicher

Unterschied zu den Ergebnissen der Tieftemperaturmessung besteht. Die Strukturaufklärung erfolgt mit Hilfe dreidimensionaler Patterson- und Differenzfouriersynthesen nach der Schweratommethode. Die Ergebnisse, also Lage- und Temperaturparameter, Winkel und Abstände sind in den drei folgenden Tabellen zusammengefaßt.

TABELLE 2

Tieftemperaturmessung:  $[O_2]_2^{2+}[Ti_7F_{30}]^{2-}$ ; Lageparameter

[R.G. 147 (P3-C<sub>3</sub><sup>i</sup>), 882 symmetrieunabhängige Reflexe,

R = 0.103; R<sub>w</sub> = 0.062 (w = K/σ<sup>2</sup>(F<sub>o</sub>); K = 1.2152)

[für N = 748 (F<sub>o</sub> ≥ 2σ(F<sub>o</sub>)) ist R = 0.086; R<sub>w</sub> = 0.058 (K = 2.9924)]

Atom	Pkt.lage	x	y	z	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Ti(1)	(1b)	0.0	0.0	0.5	89(24)	89(24)	62(17)	0.0	0.0	21(47)
Ti(2)	(6g)	0.2549(2)	0.3615(2)	0.1601(3)	95(8)	68(8)	79(7)	-7(6)	-12(6)	26(7)
O(1) J*	(6g)	0.3865(20)	0.7218(15)	0.6376(19)	730(48)	340(44)	182(39)	-134(36)	-43(41)	363(35)
F(3)	(6g)	0.1615(8)	0.6562(8)	0.9705(10)	227(28)	288(30)	254(28)	-91(24)	-134(24)	170(24)
F(4)	(6g)	0.0283(7)	0.4108(8)	0.6981(10)	154(27)	278(30)	253(28)	-41(25)	42(23)	60(24)
F(5)	(6g)	0.2006(8)	0.4596(7)	0.3296(10)	280(29)	163(27)	227(27)	-49(23)	45(24)	106(23)
F(1)	(6g)	0.1254(7)	0.1664(7)	0.3347(9)	233(27)	178(26)	145(24)	89(21)	108(22)	105(22)
F(2)	(6g)	0.0576(8)	0.2743(7)	0.0207(10)	261(29)	137(26)	244(27)	-5(22)	94(24)	100(23)

J\* K (Besetzungsfaktor) = 0.6137(51)

Der anisotrope Temperaturfaktor  $T_{hkl} (Å^2 \cdot 10^4)$  (Standardabweichungen in Klammern) lautet:

$$T_{hkl} = \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{23}klb^{*c^{*}} + 2U_{13}hla^{*c^{*}} + 2U_{12}hka^{*b^{*}})]$$

TABELLE 3

Tieftemperaturmessung:  $[O_2]_2^{2+}[Ti_7F_{30}]^{2-}$ ; Winkel F-Ti-F, Ti-F-Ti

Zentralteilchen: Ti(1)

Ti(1)	F <sub>2</sub> (1)	F <sub>3</sub> (1)	F <sub>4</sub> (1)	F <sub>5</sub> (1)	F <sub>6</sub> (1)
F <sub>1</sub> (1)	180.00	89.58	90.42	90.42	89.58
F <sub>2</sub> (1)		90.42	89.58	89.58	90.42
F <sub>3</sub> (1)			90.42	180.00	89.58
F <sub>4</sub> (1)				89.58	180.00
F <sub>5</sub> (1)					90.42

Ti(1) - F(1) - Ti(2)	173.87
----------------------	--------

Zentralteilchen: Ti(2)

Ti(2)	F(3)	F(5)	F <sub>1</sub> (2)	F <sub>2</sub> (2)	F(1)
F(4)	100.38	95.48	165.25	90.90	87.97
F(3)		97.97	92.31	90.38	168.81
F(5)			90.11	168.39	88.55
F <sub>1</sub> (2)				81.46	78.52
F <sub>2</sub> (2)					81.98

Ti(2) - F(2) - Ti(2)	160.81
----------------------	--------



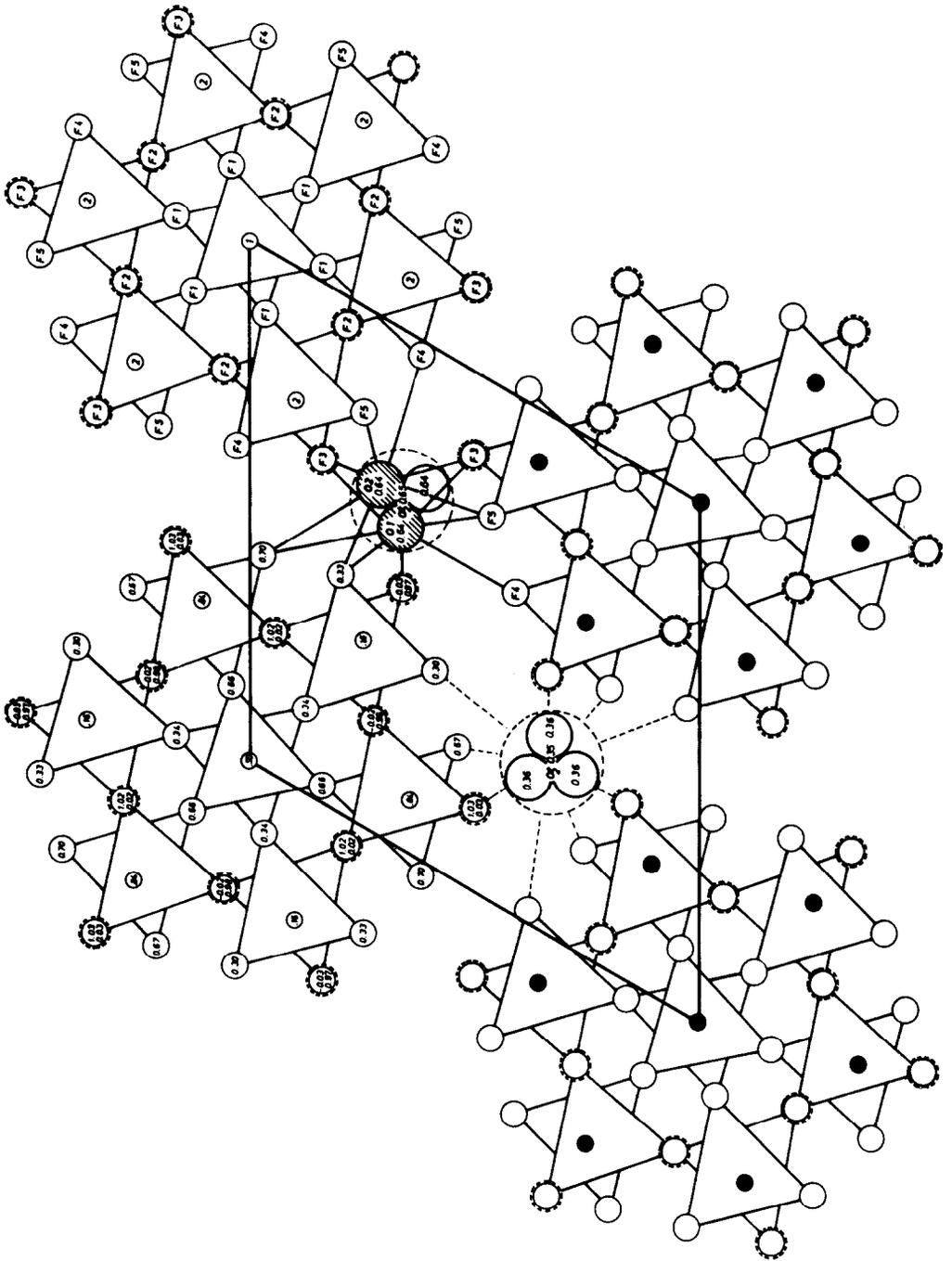
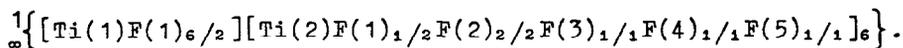


Abb. 2. Anordnung der Säulen in einer Kolumnastruktur mit hexagonalen Elemente

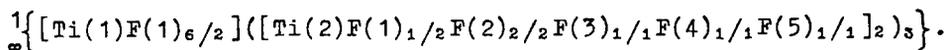
Innerhalb dieser Säulen, die nur locker über die selbst bei tiefen Temperaturen ( $t = -120^{\circ}\text{C}$ ) offenbar noch relativ beweglicher  $\text{O}_2^+$ -Ionen (hohe B-Werte!) verknüpft werden, findet man zwei sich in auffallender Weise voneinander unterscheidende  $[\text{TiF}_6]$ -Oktaeder, und zwar:

1. Diejenigen mit Ti(1) in (1b) als Zentralteilchen, ( $[\text{Ti}(1)\text{F}_6/2]$ ), die exakt regulär-oktaedrisch aufgebaut sind (mit Abständen  $d_{\text{Ti}(1)-\text{F}(2)} = 6 \times 1.87_1 \text{ \AA}$  und Winkeln  $\text{F}(1)\text{-Ti}(1)\text{-F}(1)$  von  $180^{\circ}$  bzw.  $\approx 90^{\circ}$ , vgl. auch Tab. 4) und
2. solche mit Ti(2) in (6g) als Zentralatom, ( $[\text{Ti}(2)\text{F}_6/2]$ ), die merklich verzerrt sind und bei denen das Titan deutlich aus dem Zentrum des Oktaeders (mit Abständen  $d_{\text{Ti}(2)-\text{F}} = 1.73_7\text{-}2.09_8 \text{ \AA}$  und Winkeln z.B.  $\text{F}(3)\text{-Ti}(2)\text{-F}(4)$  von  $\approx 101^{\circ}$  bzw.  $\text{F}_1(1)\text{-Ti}(2)\text{-F}_4$  von  $\approx 163^{\circ}$ ) herausgerückt ist.

Die Ursache hierfür liegt offensichtlich in der unterschiedlichen Umgebung der jeweiligen  $[\text{TiF}_6]$ -Oktaeder bzw. genauer in der der entsprechenden Fluor-Brückenatome. So wird zunächst das zentrale  $[\text{Ti}(1)\text{F}_6]$ -Oktaeder (vergleichbar einem komplexen Zentralion) über Fluoratom F(1) mit sechs weiteren Oktaedern der Sorte  $[\text{Ti}(2)\text{F}_6]$  entsprechend  $[\text{Ti}(1)\text{F}(1)_{6/2}][\text{Ti}(2)\text{F}(1)_{1/2}\text{F}_x]_6$  ( $x = 4.5$ ) verknüpft. In ähnlicher Weise wie F(1) verknüpft auch F(2) ausschließlich  $[\text{TiF}_6]$ -Oktaeder miteinander, allerdings lediglich solche der Sorte  $[\text{Ti}(2)\text{F}_6]$ . Damit läßt sich die aus  $[\text{TiF}_6]$ -Einheiten aufgebaute Teilstruktur (also die der Säulen) in der Formulierung nach R. Hoppe [5], welche die Koordinationssphäre der einzelnen Teilchen und deren Verknüpfungsprinzip wiedergibt, folgendermaßen beschreiben:



Will man die Anordnung bzw. Lage jeweils dreier  $[\text{Ti}(2)\text{F}_6]$ -Oktaeder über bzw. unter einer Dreiecksfläche des zentralen  $[\text{Ti}(1)\text{F}_6]$ -Oktaeders, d.h. also die Stapelfolge der einzelnen Oktaeder längs  $[001]$  hervorheben, so kann man auch schreiben:



Die vollständige Umgebung der restlichen Fluoratomatome  $[\text{F}(3), \text{F}(4), \text{F}(5)]$  und damit auch die Verknüpfung der einzelnen Säulen über einzelne Sauerstoffatome bzw.  $\text{O}_2^+$ -Hanteln ist nicht einfach zu beschreiben. Die  $\text{O}_2^+$ -Gruppe besetzt nicht (wie zunächst nahe-

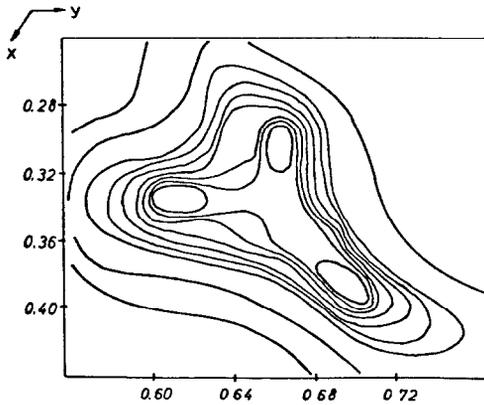


Abb. 3. T.T. Messung: Fouriersynthese, Schnitt durch;  $z = 0.64$

Es wird nur der Ausschnitt um die Splitposition gezeigt

liegend) 'geordnet' Punktlage 2d (d.h. ausgerichtet parallel der Säulen), sondern überraschenderweise wird vielmehr die allgemeine Punktlage (6g) statistisch zu 2/3 ('splitposition') belegt. Abb. 3 gibt die mittels Fouriersynthese bestimmte Elektronendichte (Schnitt durch  $Z = 0.64$ ) wieder. Möglicherweise ist dieser Befund (neben den auch bei  $t = -120^\circ\text{C}$  noch relativ hohen B-Werten sowie der merklichen Verlängerung

der a-Achse bei Raumtemperatur) ein Hinweis für eine bei erhöhter Temperatur einsetzende Rotation der  $\text{O}_2^+$ -Hantel, welche beim langsamen Abkühlen statistisch in jeweils eine der drei energetisch offenbar begünstigten Orientierung 'einrastet'. Sieben der in Frage kommenden, terminalen Fluoratome [F(3), F(4), F(5)] haben, je nach Lage der  $\text{O}_2^+$ -Hantel (Beispiel: schraffiert gezeichnete Atome in Abb. 1) immer jeweils beide Sauerstoffatome - allerdings mit dementsprechend variierenden Abständen - als weitere Nachbarn (im Beispiel (Abb. 1): F(4) und F(5) sind ohne zweites Sauerstoffatom). Der Sauerstoff selbst kann nun in dreifacher Weise als verbrückendes Element wirken, und zwar können:

1.  $[\text{TiF}_6]$ -Oktaeder innerhalb der gleichen Säule über ein einzelnes Sauerstoffatom einer  $\text{O}_2^+$ -Hantel gemäß:  
 $\text{F}(\text{A})-\text{O}(1)-\text{F}(\text{B})$  oder  $\text{F}(\text{A}')-\text{O}(2)-\text{F}(\text{B}')$  mit  $(\text{A}, \text{A}') \neq (\text{B}, \text{B}') = 3, 4, 5$ ,
2. jeweils zwei verschiedene Säulen über ebenfalls ein einzelnes Sauerstoffatom entsprechend:  $\text{F}(\text{A})-\text{O}(1)-\text{F}(\text{B}')$  oder  $\text{F}(\text{A}')-\text{O}(2)-\text{F}(\text{B}'')$  mit  $(\text{A}, \text{A}', \text{B}, \text{B}'') = 3, 4, 5$  und schließlich

3. jeweils drei verschiedene Säulen über beide Sauerstoffatome des  $O_2^{2-}$ -Ions gleichzeitig (ähnlich einer Peroxogruppe) entsprechend:  $F(A)-O(1)-O(2)-F(B')$  oder  $F(A)-O(1)-O(2)-F(B'')$  mit  $(A, B', B'') = 3, 4, 5$  verknüpft werden.

Insgesamt erhält man für jedes Sauerstoffatom damit eine Koordinationszahl von  $C.N. = 2+5$ , eine Umgebung also, wie man sie ähnlich auch bei  $[O_2]^+[Mn_2F_9]^-$  ( $C.N. (O) = 2+7$ ) findet.

### Ramanspektren

$[O_2]_2^{2+}[Ti_7F_{30}]^{2-}$  ist farblos, daher tritt im sichtbaren Bereich praktisch keine Absorption auf. Das in Abb. 4 wiedergegebene Ramanspektrum eines Einkristalls zeigt die für Dioxygenylverbindungen charakteristische  $O_2^{2-}$ -Streckschwingung. Diese liegt mit  $\nu_{O_2} = 1857 \text{ cm}^{-1}$  bei relativ hohen Wellenzahlen.

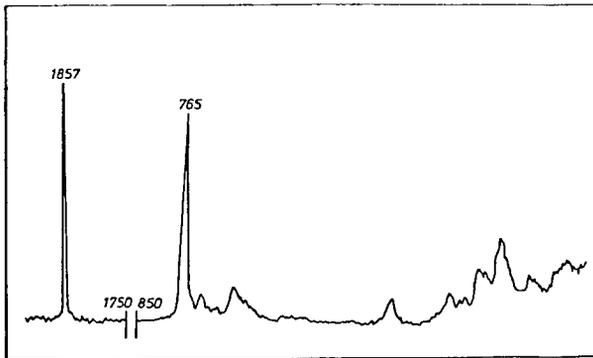
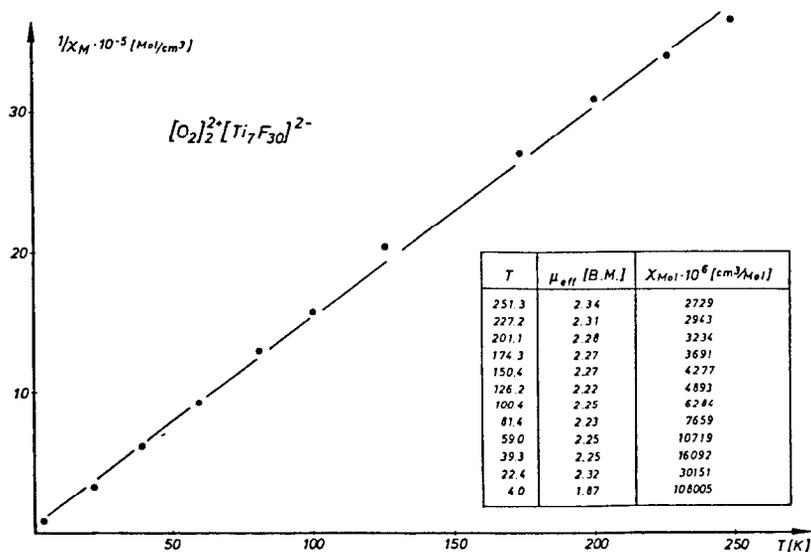


Abb. 4. Ramanspektrum eines  $[O_2]_2^{2+}[Ti_7F_{30}]^{2-}$  - Einkristalls.

Eine weitergehende Interpretation des Spektrums - gegebenenfalls im Anschluß an Tieftemperaturmessung - ist geplant.

### Magnetische Messungen

Abb. 5 gibt die Ergebnisse der magnetischen Messung wieder. Wie der Kurvenverlauf von  $1/\chi_M$  gegen  $T$  zeigt, wird das Curie-Gesetz bis zur tiefsten, gemessenen Temperatur (4 K) befolgt, der Wert von  $\mu_{\text{eff}} = 2.34$  (251 K) liegt in der für den 'spin-only' Fall erwarteten Größenordnung.

Abb. 5. Beziehung zwischen  $\chi$  - Werte und Temperatur

## SCHLUSSBEMERKUNGEN

$[\text{O}_2]_2^+ [\text{Ti}_7\text{F}_{30}]^{2-}$  ist die einzige Dioxygenylverbindung des Titans, die bislang erhalten werden konnte. Versuche  $[\text{O}_2]^+ [\text{Ti}_2\text{F}_9]^-$  (entsprechend  $[\text{O}_2]^+ [\text{Mn}_2\text{F}_9]^-$ ) oder Mischkristalle im System  $\text{O}_2^+/\text{Mn}$ ,  $\text{Ti}/\text{F}^-$  darzustellen, blieben erfolglos. Die Ursache für das hier so unterschiedliche Verhalten von Titan und Mangan ist noch unbekannt. Weitere Versuche unter variierenden Versuchsbedingungen können hierüber möglicherweise Aufschluß geben.

## DANKSAGUNG

Herrn Prof. Dr. R. Hoppe danke ich für die Bereitstellung von Sach- und Personalmittel sowie sein stets förderndes Interesse, desgleichen der Deutschen Forschungsgemeinschaft für Sach- und Personalmittel. Ferner möchte ich Herrn Dr. H.J. Deiseroth (MPI Stuttgart) für die Durchführung der Tieftemperaturmessung, sowie den Herren H. Happel und G. Klinnert für ihre wertvolle Hilfe bei Hochdruckversuchen danken.

## LITERATURNACHWEIS

- 1 Bernd G. Müller, J. Fluorine Chem., im Druck
- 2 R. Hoppe, G. Siebert, Z. Anorg. Allg. Chem. 376, 261-267 (1970)
- 3 R.H. Odenthal, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. 384, 104 (1971)
- 4 R. Hoppe, V. Wilhelm, B. Müller, Z. Anorg. Allg. Chem. 392, 1-96 (1972)
- 5 R. Hoppe, Angew. Chem. 92, 106 (1980)