

Strukturchemie von Fluoriden und Oxidfluoriden der Nichtmetalle

Von Konrad Seppelt^[*]

Das Strukturverhalten der Nichtmetallfluoride und -oxidfluoride ergibt heute ein einheitliches Bild. Das gleiche gilt daher zum Teil auch für die Chemie dieser Verbindungen. Aussagen über das Strukturverhalten sind z.B. aus dem Elektronenpaarabstoßungsmodell (VSEPR-Theorie) leicht abzuleiten. Regelmäßigkeiten der Anzahl von Liganden („Koordinationszahlen“) ermöglichen Strukturvorhersagen für größere Einheiten als isolierte Moleküle oder Ionen, was bei den Verbindungen der schwereren Elemente bedeutsam wird. – Die Verbindungsklasse findet ihre Grenze bei den leichteren Edelgasen, die selbst mit Fluor nur noch schwache oder keine Bindungen mehr eingehen.

1. Einleitung

Die Zahl der Originalarbeiten über die Fluoride und Oxidfluoride der Nichtmetalle geht in die Tausende. Eine vollständige Literaturübersicht kann nicht Gegenstand dieses Aufsatzes sein; dazu sei z. B. auf spezielle Periodica verwiesen^[1–3]. Hier sollen vielmehr die Gemeinsamkeiten der Strukturchemie dieser Verbindungsklasse erörtert werden.

Man kennt heute einfache Regeln, mit denen die Strukturen von Verbindungen vorhergesagt werden können. Beschränkt man sich auf die Nichtmetalle und läßt als Liganden nur Sauerstoff und Fluor zu, so sind fast lückenlose Strukturvorhersagen und damit auch Vorhersagen über die Reaktivität der Verbindungen möglich. Bei monomeren Verbindungen der Art AF_x oder AO_xF_y ergibt sich die Struktur aus dem Elektronenpaarabstoßungsmodell (VSEPR-Theorie; VSEPR = Valence Shell Elektron Pair Repulsion). Obwohl dieses Modell nicht auf bindungstheoretischen Überlegungen beruht (was sogar seine Stärke ist), lassen sich damit alle bekannten Strukturen erklären, und die Vorhersagen sind als richtig erkannt worden. Bei hohen Koordinationszahlen und anderen Liganden, z. B. Chlor, gerät das VSEPR-Modell allerdings zunehmend in Schwierigkeiten (siehe dazu Abschnitt 2). Kationen und Anionen wie SF_3^+ oder IO_2F^- fügen sich jedoch gut in das Schema. Bei solchen Spezies entstehen Komplikationen nur durch das Unvermögen, zwischen molekul-ionischen und verbrückt-polymeren Strukturen zu unterscheiden, weil diese Grenze fließend ist. Strukturen, in denen keine Molekülfragmente mehr zu erkennen sind, also Salze, sind in der hier diskutierten Stoffklasse naturgemäß selten.

Für die erste Periode des Periodensystems der Elemente bleibt die Oktettregel gültig. Eine analoge Duodezettregel für die zweite und eventuell auch die dritte Periode ist allerdings „cum grano salis“ zu nehmen. Die moderne MO-Theorie erklärt auch hier am besten die Eigenheiten der Bindung. Obgleich die physikalische Realität fraglich ist, ist es *anschaulich* – vor allem bei höherwertigen Fluoriden und Oxidfluoriden – die d-Orbitale in die Betrachtung einzubeziehen^[4, 5] (vgl. Abschnitt 4).

Zweifellos liegt nur ein Teil der Nichtmetallfluoride und -oxidfluoride als Monomere vor. Über Dimerisierungs-, Oligomerisierungs- und Polymerisierungstendenzen läßt sich nichts streng Gültiges sagen, doch ist durch Vergleiche vieles erklärbar, und es sind auch Vorhersagen möglich. Ein früher Versuch

war die Aufstellung der „Doppelbindungsregel“ („nur Elemente der ersten Periode bilden Doppelbindungen“), die so einfach nicht beibehalten werden kann.

2. Das Elektronenpaarabstoßungsmodell (VSEPR-Theorie)

Dieses einfache Modell wurde 1939 initiiert^[6, 7] und 1957 verfeinert^[8]. Eine detaillierte Beschreibung findet sich in^[9].

Nach der VSEPR-Theorie wird die Molekülgestalt einer Verbindung AF_x oder AO_xF_y durch die Abstoßung der bindenden und nichtbindenden Valenzelektronenpaare bestimmt. Die Elektronenpaare und damit die Liganden ordnen sich so an, daß sie möglichst weit voneinander entfernt sind. Somit ergeben sich definierte Strukturen wie Dreieck (BF_3 , COF_2), Tetraeder (CF_4 , SO_2F_2 , NF_3), trigonale Bipyramide (PF_5 , SF_4 , ClF_3), Oktaeder (SF_6 , IF_5 , XeF_4) etc. Bei Molekülen mit verschiedenen Liganden werden die Plätze mit kleinstem Raumangebot stets von den am stärksten elektronegativen Liganden eingenommen. Dies hat große Bedeutung vor allem bei der trigonalen Bipyramide. Auch Abweichungen von idealen Bindungswinkeln können in vielen Fällen plausibel erklärt werden. Die Struktureigenschaften der bekannten Nichtmetallfluoride sowie ihrer kationischen und anionischen Derivate fügen sich lückenlos in dieses Schema, besonders wenn die Koordinationszahl 6 nicht überschritten wird. Dieselben Strukturvorhersagen sind auch durch einfache Hückel-Näherungsrechnungen erhältlich^[10]; der Vorteil der VSEPR-Methode liegt allein in der didaktischen Einfachheit.

Die sterische Wirksamkeit der „freien Elektronenpaare“, einer Eigenheit des VSEPR-Modells, nimmt mit zunehmender Größe und Zahl der Liganden ab. Dies wird im Falle von Verbindungen wie XeF_6 , XeF_5^- oder $TeCl_6^-$ deutlich: Anscheinend haben freie Elektronenpaare bei Gegenwart von acht Fluorliganden oder sechs Chlorliganden nur mehr wenig sterische Wirkung. So sind die Ionen $SeCl_6^{2-}$, $TeCl_6^{2-}$, $PoCl_6^{2-}$, $SbCl_6^{3-}$ und $BiCl_6^{3-}$ oktaedrisch gebaut („sterisch inaktives s-Elektronenpaar“). Allerdings machen sich auch Effekte bemerkbar, die als dynamische Verzerrung des Oktaeders ge deutet werden können^[11].

Daß es hier fließende Übergänge gibt, zeigt die Reihe der Tellurchloride: $TeCl_5^+$ ist pyramidal gebaut mit voller sterischer Wirksamkeit des Elektronenpaares (und zusätzlich der drei weiter entfernten Chloratome), das tetramere $TeCl_4$ hat cubanartige Struktur, $TeCl_5^-$ ist polymer. Tellur erreicht in dieser Reihenfolge zunehmend oktaedrische Umgebung durch

[*] Priv.-Doz. Dr. K. Seppelt
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

sechs Chlorliganden^[12–15]. TeCl_6^{2-} ist schließlich fast oder ganz oktaedrisch gebaut^[11]. Ein gleicher Übergang kann bei XeF_5^+ , XeF_6 und XeF_8^{2-} beobachtet werden (siehe Abschnitt 10).

3. Diskontinuitäten bei gruppenhomologen Verbindungen

Nichtmetalle der ersten Periode des Periodensystems haben stets nur vier Orbitale in der Valenzschale zur Verfügung („Oktettregel“). Das heißt: Die Zahl der Liganden und die Zahl der nichtbindenden Valenzelektronenpaare darf vier nicht überschreiten. Ausnahmen von dieser Regel sind nicht bekannt^[16]. So existiert zwar das Ion NF_4^+ , das hypothetische NF_5^- scheint dagegen nur als $\text{NF}_4^+ \text{F}^-$ verwirklicht zu sein. Siebert wies schon 1953 darauf hin und Gillespie wiederholte es 1964, daß Elementen der zweiten und dritten Periode offensichtlich nur das Äquivalent von sechs Einfachbindungen zur Verfügung steht^[17–19]: Die Bindungsgrade der Nichtmetall-Sauerstoff-Bindungen in den Anionen PO_4^{3-} , SO_4^{2-} und ClO_4^- wurden zu etwa 1.41 (P), 1.52 (S) und 1.48 (Cl) berechnet.

Tatsächlich scheint also der Bindungsgrad 1.5 (mal 4=6 Einfachbindungen) die Obergrenze für diese Elemente zu sein: Chlor kann nicht das Äquivalent von sieben Einfachbindungen erreichen. Nimmt man Fluor anstelle von Sauerstoff, so ist die Situation noch eindeutiger: Die Ionen ClF_6^+ und BrF_6^+ existieren, bis jetzt wurden jedoch weder ClF_7 noch BrF_7 erhalten. So ergibt sich die isoelektronische Reihe AlF_6^{3-} , SiF_6^{2-} , PF_6^- , SF_6 und ClF_6^+ .

In der dritten Periode treten erste Ausnahmen auf: BrF_6^- und SeCl_6^{2-} existieren, SeCl_6^{2-} allerdings nicht, sondern nur SeF_5^- . Die Divergenz zwischen SeCl_6^{2-} und SeF_5^- kann mit der VSEPR-Theorie gedeutet werden: Fünf Fluorliganden im SeF_5^- bedingen volle sterische Wirksamkeit des freien Elektronenpaares; somit ist hier die quasi-oktaedrische Anordnung erreicht. Obwohl Chlor größer ist als Fluor, ist wegen des größeren SeCl-Abstandes mehr Platz um das Selenatom, so daß ein SeCl_6^{2-} möglich wird. Das freie Elektronenpaar sei hier sterisch ohnehin wenig wirksam; SeCl_6^{2-} erreicht eine fast oktaedrische Struktur. Zur Problematik der anderen Ausnahme BrF_6^- siehe Abschnitt 9.

In der vierten Periode des Periodensystems wird die Grenze von sechs Liganden endgültig durchbrochen: Es existieren TeF_6^{2-} , IF_7 , IF_8^- und XeF_8^{2-} . Als maximale Zahl von Liganden und nichtbindenden Elektronenpaaren wurde bis jetzt neun gefunden.

Diskontinuitäten wurden nicht nur bei der maximalen Koordinationszahl beobachtet, sondern auch bei der Bindungsenergie. Dies ist die Energie, die aufgebracht werden muß, um eine gasförmige Verbindung vollständig in Atome zu zerlegen. Für binäre Verbindungen läßt sich die Bindungsenergie meistens exakt angeben. Sinnvollerweise wird diese Energie durch die Zahl der Bindungen dividiert. Trägt man die so erhaltenen Werte für einige Fluoride in ein Diagramm ein, so bemerkt man folgende Besonderheiten (siehe Abb. 1): Die Bindungsenergie geht durch zwei Maxima bei Si, P, S und Cl sowie weniger ausgeprägt bei Sn, Te, I und Xe. Diese Diskontinuität in der Bindungsenergie geht mit dem unregelmäßigen Gang der Elektronegativität parallel (z. B. C 2.5, Si 1.7, Ge 2.0, Sn 1.7, Pb 1.8; nach Allred und Rochow).

Weitere Diskontinuitäten lassen sich am Beispiel der Chalcogene beobachten. Für die Hydrolyse-Empfindlichkeit gilt

$\text{SF}_6 \approx \text{SeF}_6 \ll \text{TeF}_6$. Es hat den Anschein, als ob SF_6 und SeF_6 gleichermaßen unempfindlich gegen Hydrolyse sind und

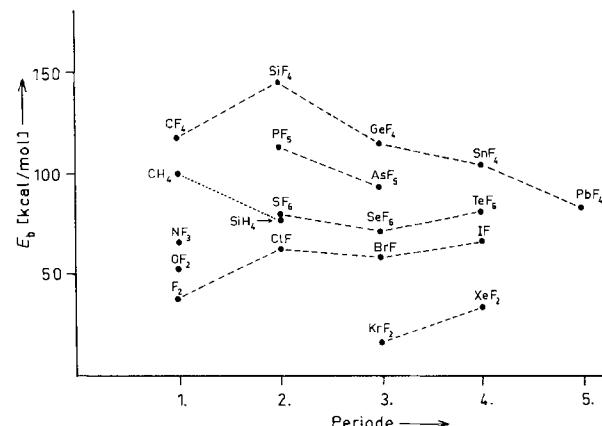


Abb. 1. Mittlere Bindungsenergie E_b einiger Fluoride (und Wasserstoffverbindungen) pro Bindung [20]. Charakteristisch ist die „M“-Form mit Maxima bei den Elementen der zweiten und vierten Periode. Hier überlagern sich Größeneffekte (Übergangsmetallkontraktion, Lanthanoidenkontraktion), Orbitaleffekte und Zunahme an metallischem Charakter (Abnahme der Elektronegativität).

die größere Unbeständigkeit des SeF_6 nur auf leichtere Reduzierbarkeit zurückzuführen ist. So ist SeF_6 gegen konzentriertes Alkali stabil wie SF_6 , jedoch nicht in Gegenwart von I^- ^[21]. Auch die Oxidationskraft der Oxoanionen ist sehr unregelmäßig abgestuft: $\text{SO}_4^{2-} \ll \text{SeO}_4^{2-} > \text{H}_4\text{TeO}_6^{2-}$. Die Instabilität oder gar Nichtexistenz des FOTeF_5 – FOSiF_5 und FOSeF_5 sind seit langem bekannt – könnte ein Effekt der Atomgröße sein; bei der versuchten Synthese zerfällt FOTeF_5 in TeF_6 und $\frac{1}{2}\text{O}_2$ ^[22]. Zum Vergleich: Es existiert ein FOCF_3 , jedoch noch kein FOSiF_5 .

In der Reihe der Oxidfluoride F_5SOSF_5 , $\text{F}_5\text{SeOSeF}_5$ und $\text{F}_5\text{TeOTeF}_5$ zeigt $\text{F}_5\text{TeOTeF}_5$ den größten Bindungswinkel sowie die auffallendste Verkürzung der Chalkogen-Sauerstoff-Bindungen^[23, 24] (siehe Abschnitt 8).

Das Amin $\text{H}_2\text{N—TeF}_5$ ist weniger basisch als $\text{H}_2\text{N—SF}_5$, trotz der geringeren Elektronegativität des Tellurs^[25, 26]. Eine vergleichende Untersuchung der Säurestärke der Verbindungen HOSF_5 , HOSeF_5 und HOTeF_5 scheiterte bisher an der Aggressivität von HOSeF_5 und der Unbeständigkeit von HOSF_5 ^[27, 28].

In diesem Zusammenhang auffallend ist die extreme Lewis-Acidität der Borverbindung $\text{B}(\text{OTeF}_5)_3$ ^[29], verglichen mit derjenigen der Borhalogenide. Leider fehlen hier die analogen Schwefel- und Selenverbindungen.

Für dieses Verhalten bietet sich folgende Erklärung an:

Aufgrund der Übergangsmetall- und der Lanthanoidenkontraktion kommt es zu einem unregelmäßigen Gang der Atomgrößen (siehe Tabelle 1). Die erstmalige Ansiedlung von d-Elektronen vor den Elementen Ga bis Kr und f-Elektronen vor den Elementen Hf bis Rn führt zu einer Kontraktion der Atomvolumina.

So ist schon aus räumlichen Gründen eine Aufweitung der Koordinationssphäre bei den Elementen der dritten und fünften Periode (gegenüber derjenigen bei den Elementen der zweiten und vierten Periode) erschwert. Die erstmalige Auffüllung relativ diffuser 3d- bzw. 4f-Orbitale führt auch zu einer mangelnden Abschirmung der Kernladung, wodurch die Elek-

Tabelle 1. Übergangsmetall- und Lanthanoidekontraktion anhand der Atomvolumina einiger Hauptgruppenelemente bei 0 K. Volumina in $\text{cm}^3/\text{g}\text{-Atom}$ [30].

Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
13.8	9.9	12.0	schwarz violett weiß	11.4 13.2 15.4	15.0	16.3
						23.5
Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
25.6	11.7	13.5	13.0	rot met. 17.2 15.8	19.2	26.5
Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
37.0	15.7	tetr. 16.0 grau 20.5	18.1	20.2	24.5	36.0
Ba	Tl	Pb	Bi	Po		
37.0	16.9	17.9	21.0	22.4		

tronen in den kleineren kugelsymmetrischen 4s- bzw. 6s-Orbitalen besonders stark gebunden werden. Deshalb sind die Oxidationsstufen fünf für Arsen und Bismut, sechs für Selen und sieben für Brom instabiler als bei den gruppenhomologen Elementen. Dieses Phänomen äußerte sich u. a. darin, daß die Herstellung der Perbromate und des Arsenpentachlorids erst vor einigen Jahren gelang^[31–33].

Die vorgenannte Erklärung für Diskontinuitäten bei gruppenhomologen Verbindungen ist physikalisch nachprüfbar. Man kann aber auch umgekehrt die erstmalige Beteiligung von d- und f-Orbitalen dafür verantwortlich machen, daß die Bindungen der voranstehenden Elemente verstärkt sind (und nicht die Bindungen der nachstehenden Elemente geschwächt sind; s. o.). So kommt man zum Bindungsmodell der Schalenaufweitung.

Mit diesem Modell lassen sich die Eigenheiten der Elemente Si bis Cl durch das erstmalige Auftreten von d-Orbitalen erklären, die zu einer Aufweitung der Koordinationsphäre (SiF_6^{2-}) oder einer (p→d)π-Rückbindung (SiF_4) benutzt werden können. So kann man anschaulich zahlreiche Besonderheiten der Si-Chemie gegenüber der C-Chemie erklären wie Unterschiede der Bindungswinkel oder Basizitäten in vergleichbaren Verbindungen. (Der „Wahrheitsgehalt“ der Beteiligung von d-Orbitalen wird in Abschnitt 4 erörtert.)

Will man die sprunghafte Änderung zwischen der dritten und vierten Periode mit dem gleichen Bindungsmodell beschreiben, so müßte man argumentieren, daß jetzt erstmals 4f-Orbitale zur Verfügung stehen. Leider ist der Einfluß der f-Orbitale auf Hauptgruppenelemente noch nie genauer untersucht worden, obwohl für oder gegen ihre Beteiligung alle Argumente dienen können, die auch im Streit um die d-Orbitalbeteiligung benutzt wurden. So ist denkbar, daß in einem Molekül wie TeF_6 aufgrund der hohen Ladung des Tellurs die 4f-Orbitale energetisch günstiger liegen als die 5d-Orbitale. Die sieben f-Orbitale teilt man im oktaedrischen Feld in die Klassen A_{2u} , T_{1u} und T_{2u} ein. In TeF_6 könnte T_{1u} eine σ-Bindung, T_{2u} σ- und π-Bindungen geben, während das A_{2u} -Orbital nur für eine δ-Bindung geeignet wäre. Bindungen in höher koordinierten Verbindungen wie TeF_8^- sind ebenfalls leicht zu erklären.

Das Modell der f-Orbitalbeteiligung sollte mit großer Vorsicht nur als Erklärungshilfe für das sprunghaft veränderte Bindungsverhalten angesehen werden.

4. Bindungsprobleme

Die Frage nach der d-Orbitalbeteiligung bei Bindungen von Hauptgruppenelementen untereinander hat in den letzten zwanzig Jahren große Aufmerksamkeit gefunden^[34–54, 61, 62]. Ein Teil der Argumente ist in Buchform gesammelt erschienen^[34]. Die Frage lautet präziser: Inwieweit gehen d-Orbitale in Molekülorbitale von Hauptgruppenelementverbindungen ein und wie stark bindend sind diese? Wie realitätsfern diese Fragestellung ist, ergibt sich daraus, daß bereits die Darstellung der Elektronenstruktur einer Verbindung in Form von Molekülorbitalen eine Vereinfachung ist. Wenn auch noch kein abschließendes Urteil gefällt werden kann, so deutet sich doch folgendes Ergebnis an: Die d-Orbitalbeteiligung an Bindungen ist verschwindend klein und wird merklich nur bei Verbindungen, die Hauptgruppenelemente in höchsten Oxidationsstufen enthalten^[4, 5, 55]. Einen Hinweis auf d-Orbitalbeteiligung scheinen die eigentümlichen Strukturen von F_5SOSF_5 und seinen Homologen zu geben^[23, 24, 28] (siehe Abschnitt 8).

Die beste Beschreibung von Bindungseigenschaften gelingt heute unter Verwendung der Molekülorbitale. Das soll am Beispiel der Hexafluoride SF_6 , SeF_6 und TeF_6 gezeigt werden. Die energetische Anordnung der Molekülorbitale ist nach mehreren Methoden berechnet worden. Der Entartungsgrad der Orbitale ergibt sich in jedem Fall aus der Symmetrie des Moleküls. Allerdings ist die MO-Beschreibung nur in einfachen Fällen anschaulich und in jedem Fall auch nur ein Modell. Abbildung 2 zeigt das MO-Schema des SF_6 ^[48]; die relative Lage dicht beieinanderliegender Molekülorbitale schwankt je nach Berechnungsart.

Eine gewisse Kontrolle der Berechnungen ist mit der Photoelektronenspektroskopie möglich, die das MO-Schema für SF_6 , SeF_6 und TeF_6 einigermaßen zu bestätigen scheint^[56, 57], die Gültigkeit des Koopmans-Theorems vorausgesetzt. Abbildung 2 zeigt die „nichtbindenden Elektronenpaare“ an den Fluoratomen ($1e_g$, $1t_{1g}$, $3t_{1u}$, $1t_{2u}$) sowie starke σ-Bindungen, die das Oktaedergerüst bilden ($1a_{1g}$, $1t_{1u}$, $2a_{1g}$, $2t_{1u}$). $1t_{2g}$ und $2e_g$ sind schwach bindend; gerade diese Orbitale enthalten aber Schwefel-3d-Antikäle. Insbesondere bei $2e_g$ wird die d-Orbitalbeteiligung deutlich: Läßt man bei der Rechnung keinen d-Charakter zu, so liegt $2e_g$ oberhalb von $1t_{1g}$ ^[48]. Die Symmetrie erfordert, daß $2e_g$ eine σ-Bindung und $1t_{2g}$ eine π-Bindung bildet („(p→d)π-back donation“). Durch Hereinnahme von d-Orbitalen in die Rechnung wird die Bindung auf alle Fälle weniger polar. Insofern ist der Ausdruck „back donation“ durchaus anschaulich.

Beim Übergang zum SeF_6 fällt auf, daß der Abstand $2a_{1g}$ – $2t_{1u}$ („s-p-Aufspaltung“) wesentlich größer ist als im SF_6 ; die mangelnde Abschirmung der Kernladung durch 3d-Elektronen wird hier sichtbar („Übergangsmetallkontraktion“).

In Abbildung 2 nicht gezeigt sind die antibindenden Orbitale, von denen das unterste wohl $3a_{1g}^*$ ist. Da dieses sich zusammen mit $2a_{1g}$ im Falle von SeF_6 senkt, wird die leichte Reduzierbarkeit dieser Selenverbindung verständlich.

Im TeF_6 hat sich der $2a_{1g}$ – $2t_{1u}$ -Abstand wieder normalisiert. Sämtliche Orbitale fallen jetzt enger zusammen. Die Berücksichtigung der 4f-Orbitale würden diesen Effekt vielleicht noch verstärken. Allerdings sind wegen der Atomgröße des Tellurs die MO-Rechnungen sehr kritisch zu betrachten.

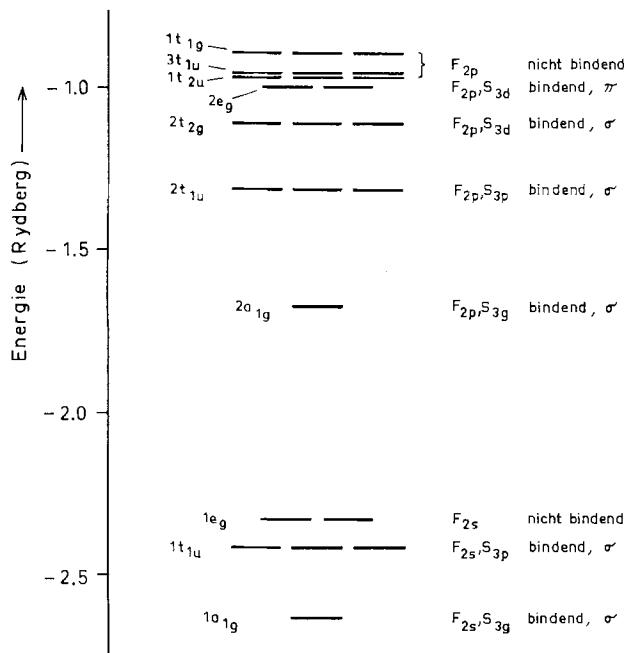
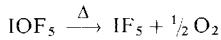


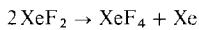
Abb. 2. MO-Schema von SF₆ [48]. Die Abbildung zeigt nur besetzte Orbitale, außerdem wurden innere Schalen (F_{1s}, S_{1s}, S_{2s}, S_{2p}) weggelassen. Die Abstände der Orbitale schwanken je nach Berechnungsmethode; eine ungefähre Zuordnung der oberen Orbitale mit Ionisierungsenergien des SF₆ ist möglich. Die Hauptbeiträge faktiver Atomorbitale zu den Molekülorbitale sind rechts dazugeschrieben. Die Bindung wird hauptsächlich durch 1a_{1g}, 1t_{1u}, 2a_{1g} und 2t_{1u} bewirkt, während 1e_g, 1t_{2u}, 3t_{1u} und 1t_{1g} als nichtbindende Elektronenpaare an den Fluoratomen fungieren. Eine graphische Darstellung aller Orbitale, allerdings basierend auf älteren CNDO-Rechnungen unter Weglassung der S_{3d}-Anteile, findet sich in [50]. - d-Atomorbitale des Schwefels sind nur bei t_{12g} und 2e_g beteiligt, wobei 1t_{2g} aus Symmetriegründen eine π -Bindung [(p \rightarrow d) π -Rückbindung] sein muß, die energetisch tiefer liegt als 2e_g (σ -Bindung mit d-Orbitalbeteiligung).

5. Stabilität der Fluoride und Oxidfluoride

Aus der berechneten mittleren Bindungsenergie läßt sich verallgemeinernd ableiten, daß die Bindungsstärke der Fluoride und Oxidfluoride mit zunehmender Elektronegativität des Zentralatoms abnimmt (siehe Abb. 1). Für die Stabilität einer Verbindung gegen den Zerfall in die Elemente spielen aber noch die Atomisierungsenergien der Elemente eine Rolle. Der Beitrag des Fluors (Dissoziationsenergie 37 kcal/mol) ist für die Fluoride maßgebend. Die hohe Dissoziationsenergie des Sauerstoffs (118 kcal/mol) hingegen erklärt die sichtlich geringere Stabilität der Oxidfluoride und Oxide gegenüber den reinen Fluoriden, was z. B. am Paar XeF₄ (stabil) und XeO₄ (explosiv) zu sehen ist. Ein Beispiel ist auch der Zerfall von IOF₅:



Diese Reaktion zeigt sehr gut die hohe Bildungstendenz des molekularen Sauerstoffs, die sich auswirkt, obwohl die I—O-Bindung stärker ist als die I—F-Bindung. Da die Atomisierungsenergie der Edelgase Null beträgt, sind XeF₂, XeF₄ und XeF₆ nebeneinander haltbar: Reaktionen wie



haben deshalb so geringe Wärmetönungen, weil Xe—F-Bindungen stets etwa gleich stark sind und die Freisetzung des Xenons keine Energie erbringt^[58]. Diese Reaktionen sind so-

mit hauptsächlich entropiedirigiert. Ganz anders ist der Fall bei den Schwefelfluoriden: Das instabile SF₂ zerfällt schnell in Schwefel und SF₄, wobei die treibende Kraft die Polymerisationsenergie des Schwefels ist (8S \rightarrow S₈)^[59]. Dieses Phänomen erklärt die Instabilität vieler Fluoride niederwertiger Elemente wie SF₂, S₂F₂, SeF₂, Se₂F₂, BrF, IF und IF₃.

6. Brückenbildung und Koordinationsprobleme

CF₄ ist monomer, CF₂ ist unter Normalbedingungen polymer; desgleichen gibt es Paare wie IF₇ und (IF₃)_n, SOF₄ und (TeOF₄)₂. Vorhersagen, ob ein Nichtmetallfluorid oder -oxidfluorid monomer, oligomer, polymer oder ionisch aufgebaut ist, sind näherungsweise einfach, exakt dagegen schwer zu treffen. Darüber hinaus existieren Übergänge, die besonders bei monomeren Molekülen mit hohem Dipolmoment beobachtet werden (IF₅). Außerdem gibt es mehrere Arten polymerer Strukturen: F-verbrückte (SbF₅, BrF₃), O-verbrückte (Se₂OF₁₀, I₂O₄F₆) und zentralatom-verbrückte [(CF₂)_n, (SiF₂)_n, B₃F₅]. Von letzteren abgesehen polymerisieren die Fluoride über Fluorbrücken, während bei Oxidfluoriden Sauerstoffbrücken vorherrschen. Bei Oxidfluoriden der Nebengruppenelemente werden jedoch trotz des doppelt gebundenen Sauerstoffs bevorzugt Fluorbrücken gebildet^[60].

Faszinierend sind zunächst die wechselwirkungsschwachen Moleküle, die fast nur unter den Fluoriden und Oxidfluoriden der höchstwertigen Nichtmetalle zu finden sind (siehe Tabelle 2 bzw. 3).

Tabelle 2. Wechselwirkungsschwache Fluoride höchstwertiger Nichtmetalle. Kp in °C.

BF ₃	-100.4	CF ₄	-128.0
AlF ₃	+1272	SiF ₄	-95.0
		GeF ₄	-36.5
		SnF ₄	+705
		PbF ₄	+550
		POF ₃	-39.8
		(AsOF ₃) _n	-52.9
		(SbOF ₃) _n	+150
		(TeOF ₄) _{2,n}	+
		SeF ₆	-63.8
		TeF ₆	-46.6
		BiF ₅	-38.9
		PoF ₆	+4.8

Da der Ersatz zweier Fluoratome durch Sauerstoff die Koordinationszahl vermindert, sind bei den Oxidfluoriden die wechselwirkungsschwachen monomeren Moleküle seltener.

Tabelle 3. Wechselwirkungsschwache Oxidfluoride höchstwertiger Nichtmetalle. Kp in °C.

(BOF) ₃	COF ₂	-83.1	NOF ₃	-90.0
(SiOF ₂) _n			POF ₃	-39.8
			SOF ₄	-48.5
			(AsOF ₃) _n	
			(SeOF ₄) ₂	
			(SbOF ₃) _n	
			(TeOF ₄) _{2,n}	
			IOF ₅	< 4
			XeO ₂ F ₄	

Monomere Verbindungen mit niedrigwertigen Zentralatomen haben oft eine stark herabgesetzte Flüchtigkeit. Häufig sind große Dipolmomente (BrF₅) oder dynamische Fluorbrücken (SeF₄, XeF₆) die Ursache dafür (Tabelle 4 und 5). Der Übergang zum fluorverbrückten Festkörper ist fließend, z. B.

SF₄ (gasförmig) — SeF₄ (flüssig) — TeF₄ (fest).

Ist also ein derartiges Molekül noch unbekannt, so können seine physikalischen Eigenschaften aus denen verwandter Ver-

Tabelle 4. Monomere, aber wechselwirkungsstarke Fluoride niederwertiger Nichtmetalle. Kp in °C.

$(CF_2)_{2,n}$	NF_3 – 129.0
$(SiF_2)_n$	PF_3 – 101.8
GeF_2	SF_4 – 40.3
SnF_2	CIF_5 – 13.1
PbF_2 + 1293	AsF_3 + 63
	SeF_4 + 106
	BrF_5 + 41.3
	SbF_3 + 376
	TcF_4
	IF_5 + 104.5
	XeF_6 + 75.6
	BiF_3

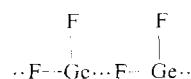
Tabelle 5. Monomere, aber wechselwirkungsstarke Oxidfluoride niederwertiger Nichtmetalle. Kp in °C.

CO – 191.5	NOF – 59.9	SO_2F_2 – 43.7	$ClOF_3$ + 27 bis + 29
(SiO)	(POF)	$SeOF_2$ + 126	$BrOF_3$?
(GeO)	$(AsOF)_x$	$(TeOF_2)$	IOF_3

bindungen abgeschätzt werden; allerdings ist dabei Vorsicht geboten: So sind SF_6 , SOF_4 , SO_2F_2 sowie SeF_6 und auch noch SeO_2F_2 wechselwirkungsschwache Verbindungen, das langgesuchte $SeOF_4$ tritt unter Normalbedingungen dagegen als Dimer auf (siehe Abschnitt 8). Die Fünferkoordination ist also besonders ungünstig. Demnach war die dimere Struktur des $(IO_2F_3)_2$ analog zu verwandten Selen- und Tellurverbindungen und im Gegensatz zum monomeren ClO_2F_3 von vornherein zu erwarten (siehe Abschnitt 9).

In der dritten und vierten Gruppe des Periodensystems sind die Sprünge in den physikalischen Eigenschaften am stärksten ausgeprägt: So siedet BF_3 bei – 100.4 °C und AlF_3 bei 1272 °C. CF_4 ist ein so inertes Gas, daß es als atmosphärisches „Kryptonisotop“ nachgewiesen werden konnte^[61]. SiF_4 und GeF_4 zeigen bereits Tendenzen zur Aufweitung der Koordinationsphäre wie in SiF_6^{2-} und GeF_6^{2-} , sind aber noch Gase, erst SnF_4 hat eine Festkörperstruktur mit quasi-oktaedrischer Fluorumgebung des Zinns, desgleichen PbF_4 ^[62].

Die Disulfide dieser Gruppe zeigen ebenfalls interessante Übergänge. Monomeres CF_2 und SiF_2 sind kurzlebig (SiF_2 : bei 0.2 Torr 150 s)^[63]. Beide Moleküle sind gewinkelt (CF_2 105°, SiF_2 101°)^[64–66] und existieren auch in der isomeren Triplettsform mit zwei ungepaarten Elektronen^[67–69]. Die Polymerisation erfolgt über C—C- und Si—Si-Bindungen zu $(CF_2)_n$ bzw. $(SiF_2)_n$. GeF_2 hingegen ist ein fluorverbrücktes Polymer, das sich näherungsweise als



beschreiben läßt^[70]. Die Bindungswinkel liegen in der Nähe von 90°, und die sterische Wirksamkeit des nichtbindenden Elektronenpaares ist evident (siehe Abb. 3). Ge—Ge-Bindungen sind nicht erkennbar! Im SnF_2 beobachtet man stark verzerrte oktaedrische Umgebung am Sn mit gut erkennbarer sterischer Wirkung des nichtbindenden Elektronenpaares^[71]. PbF_2 existiert bereits als Salz (CaF_2 -Typ), in dessen Ionengitter acht Fluoratome das Bleiatom umgeben.

Die Strukturen von GeF_2 und mehr noch SnF_2 zeigen eine grundsätzliche Schwierigkeit der Interpretation von Kristallstrukturen: Es ist nicht möglich, wie bei Molekülverbindungen und Salzen die Umgebung des Zentralatoms in Form einer Koordinationszahl streng zu definieren. Im Gitter kann das Fluor übergangslos als einfach gebundener Ligand, als Brückenligand und gar als Fluorid-Ion vorkommen. Im Fall

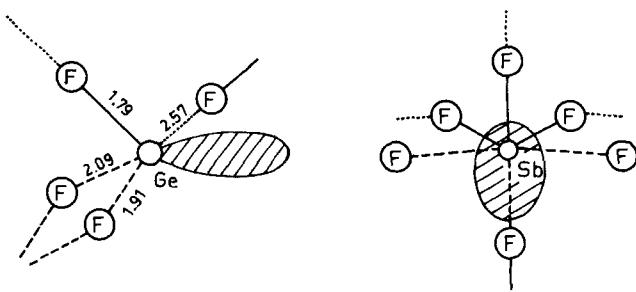


Abb. 3. Festkörper-Strukturen von GeF_2 [71] und SbF_3 [91] als Beispiele für die Schwierigkeiten bei der Definition einer Koordinationszahl. Gezeigt ist lediglich ein Zentralatom mit seiner Koordinationsphäre. In beiden Fällen ist die sterische Wirkung eines nichtbindenden Elektronenpaares erkennbar (schräffiert). Im GeF_2 ist ein Fluoratom eng an das Zentralatom gebunden, gehört aber auch als Brücke zur Sphäre eines anderen Zentralatoms. Am anschaulichsten wird die Umgebung des Germaniums als (verzerrt) trigonal-bipyramidal beschrieben. Die Umgebung des Antimons im SbF_3 ist zunächst pyramidal, wie im PF_3 , doch kommt durch Berücksichtigung von drei weiter entfernten Fluoratomen eine verzerrte oktaedrische Anordnung zustande.

von GeF_2 und SnF_2 läßt sich je nach Ansicht eine Koordinationszahl von vier bis fünf (Ge) bzw. vier bis sieben (Sn) angeben, das sterisch aktive Elektronenpaar jeweils mitgezählt. Mit diesem allgemeinen Problem befaßte sich Hoppe in einer Übersicht^[72]. Die Schwierigkeit, eine Koordinationszahl zu bestimmen, tritt bei den kationischen und anionischen Derivaten fast immer auf, besonders gravierend bei den Derivaten mit schweren Elementen. Dennoch ist allgemein zu beobachten, daß auch die fernere Koordinationsphäre von der Elektronenpaarabstoßung dirigiert wird. Nichtbindende Elektronenpaare machen sich als Lücken in der näheren und der ferneren Koordinationsphäre bemerkbar, ein gut untersuchtes Beispiel ist $XeF_3^+ Sb_2F_{11}^-$ (siehe Abschnitt 10).

Während im COF_2 eine sehr starke Doppelbindung vorliegt, gibt es unter normalen Bedingungen kein monomeres $SiOF_2$, so wie ganz allgemein Doppelbindungen des Siliciums bisher nur in kurzlebigen Zwischenprodukten nachgewiesen werden konnten. Dies scheint hauptsächlich ein Problem der Koordinationsphäre zu sein: Während sich im POF_3 und SO_2F_2 formale Doppelbindungen mühelos bilden, weil die Koordinationszahl vier gewahrt bleibt, ist dies mit Silicium aus *arithmetischen* Gründen nicht möglich: Tetraedrische Konfiguration bedingt entweder vier Fluorliganden (SiF_4) oder Bildung von Sauerstoffbrücken (–F₂Si—O—SiF₂—O—). Orbitaltheoretische Gründe müssen also für das Ausbleiben von Doppelbindungen am Silicium nicht bemüht werden. Daß dasselbe Phänomen beim Tellur (im Gegensatz zum Schwefel und Selen) mit dem Verbot einer Doppelbindung zur Aufrechterhaltung der Koordinationszahl sechs auftritt (siehe Abschnitt 8), ist ein Hinweis für die Richtigkeit der Argumentation.

7. Fluoride und Oxidfluoride von Elementen der 5. Hauptgruppe

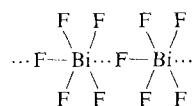
NF_5 scheint nicht zu existieren; dieser Befund bestätigt die Oktettregel. Bindungstheoretisch wäre ein kovalentes NF_5 -Molekül denkbar, wenn man Elektronenmangelbindungen zuläßt. Eine instabile Verbindung $NF_4^+ F^-$ ^[73] ist – Bestätigung vorausgesetzt – ein Salz des Kations NF_4^+ ^[74].

Erst PF_5 ist wohlbekannt; es hat, wie auch AsF_5 , trigonal-bipyramide Struktur^[75, 76]. Axiale und äquatoriale Bindungen sind fast gleich lang. Der axial-äquatoriale Ligandenaustausch

verläuft allgemein um so schneller, je ähnlicher die Bindungslängen sind; dieser Ligandenaustausch wird durch Kernresonanz bewiesen^[77, 78]. Ein Einfrieren dieses Fluoraustausches ist bei PF_5 und AsF_5 noch nicht gelungen. Vom PF_5 leiten sich Ionen wie PF_4^+ und PF_6^- ab, während von AsF_5 nur AsF_6^- bekannt ist.

AsF_5 ist als starke Lewis-Säure bei zugleich hoher Flüchtigkeit ein wertvolles Reagens in der Fluorchemie. SbF_5 , die wohl stärkste Lewis-Säure, ist eine hochsiedende viskose Flüssigkeit; NMR-Untersuchungen haben gezeigt, daß SbF_5 in Lösung als *cis*-verbrücktes Polymer vorliegt^[79–81]. Selbst im Gaszustand ist SbF_5 noch teilweise polymer. Festes SbF_5 hat wie die Ionen $\text{Sb}_3\text{F}_{16}^-$ und $\text{Sb}_4\text{F}_{21}^-$ in Lösung eine *cis*-verbrückte Struktur^[81, 86], während das Salz $\text{Br}_2^+\text{Sb}_3\text{F}_{16}^-$ ein *trans*- $\text{Sb}_3\text{F}_{16}^-$ -Ion enthält^[87]. Die Winkel am Brückenfluoratom schwanken zwischen 141 und 173°^[86–88]. Eine Diskussion der Bindungswinkel von Fluorbrücken ist nicht ergiebig^[82–85].

BiF_5 schließlich ist ein Festkörper, der sich aus Ketten vom Typ



zusammensetzt^[89, 90]. Die genaue Kenntnis der Struktur dieses Fluorids (wie auch des PbF_4) ist von Bedeutung für die Voraussage der Eigenschaften der schwer zugänglichen Fluoride des Poloniums, Astats und Radons (siehe Abschnitt 11).

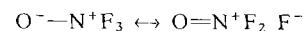
Die schon mehrfach beschriebene Periodizität tritt bei den Trifluoriden ebenso gut hervor: NF_3 und PF_3 sind Gase; AsF_3 ist eine monomere Flüssigkeit, deren Dipolkräfte bereits zur Assoziation ausreichen, wie so oft, wenn nichtbindende Elektronenpaare vorhanden sind; SbF_3 , ein Feststoff, hat im Kristall noch den pyramidalen Aufbau, allerdings schon mit zusätzlich drei weiter entfernt koordinierten Fluoratomen^[91] (siehe Abb. 3). In BiF_3 ist das Bi-Atom von acht F-Atomen umgeben, eine Leerstelle für das nichtbindende Elektronenpaar ist erkennbar^[92–94]. Auch von diesen Trifluoriden leiten sich zahlreiche Ionen ab. So hat das Ion Sb_2F_7^- die Gestalt von zwei axial verknüpften trigonalen Bipyramiden^[95], während das Ion $\text{Sb}_2\text{F}_9^{3-}$ aus zwei eckenverknüpften Oktaedern besteht^[96] (die nichtbindenden Elektronenpaare jeweils mitgezählt).

Niedere molekulare Fluoride sind besonders beim Stickstoff bekannt^[97]: N_2F_4 liegt sowohl in *trans*- als auch in *gauche*-Form vor^[98–101]; es steht schon bei Raumtemperatur im Gleichgewicht mit $\cdot\text{NF}_2$, einem der wenigen stabilen Fluorelementradikale. Das Fluorazid N_3F zerfällt unter N_2 -Abgabe zu N_2F_2 . Letzteres existiert in *cis*- und *trans*-Form. Interessanterweise ist die *cis*-Form die reaktivere, aber auch die thermodynamisch stabilere Form^[102, 103]. Ein $\text{N}=\text{NF}_2$ ist ebenfalls denkbar^[104], aber noch nicht nachgewiesen worden. Phosphor bildet das P_2F_4 ^[105, 106], das im Gegensatz zum N_2F_4 nur in der *trans*-Form vorkommt^[105, 107], vermutlich, weil sich die Fluoratome wegen des kleinen P—P—F-Winkels in jeder *cis*- oder *gauche*-Form behindern würden.

Sechs Oxidfluoride des Stickstoffs sind gesichert: FNO , FNO_2 , FONO_2 , NOF_3 , ONNF_2 und O_2NNF_2 ; einige andere sind noch denkbar^[108, 109]. NOF ist (wie AsF_5 als Lewis-Säure) von großem Wert als starke, gasförmige Lewis-Base. Die

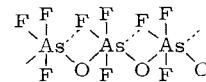
Tatsache, daß das gebundene Fluor leicht als F^- abgegeben wird, deutet sich schon in der Struktur des NOF an: Mit 1.51 Å ist die N—F-Bindung extrem lang (NF_3 1.36 Å), während die N—O-Bindung mit 1.13 Å außerordentlich kurz ist^[109, 110].

Von theoretischer Bedeutung ist das NOF_3 . Es wurde erst relativ spät entdeckt; die Struktur kann formal als $\text{O}^-\text{N}^+\text{F}_3$ geschrieben werden. Es muß jedoch betont werden, daß das Molekül nach den Schwingungsspektren eine sehr starke NO-Bindung hat, so daß hier eine Hyperkonjugation als Erklärung dienen muß:

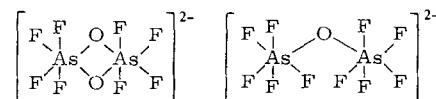


In der Tat sind die N—F-Bindungen schwächer als in NF_3 ^[111–113]. Solche Probleme treten beim POF_3 nicht auf; die Bindung zum Sauerstoff kann als echte Doppelbindung angesehen werden. Hiermit im Einklang ist auch, daß die PF-Bindungen im POF_3 (1.52 Å) sogar etwas kürzer sind als im PF_3 (1.57 Å)^[114, 115]. Es ist also nicht erforderlich, für POF_3 eine Ionen-Kovalenz-Mesomerie zu fordern wie im NOF_3 – formal ein Hinweis für die Beteiligung von mehr als vier Orbitalen an den Bindungen. Über ein niederes Phosphoroxidfluorid mit Sauerstoffbrücke, $\text{F}_2\text{P}=\text{O}-\text{PF}_4$, wurde berichtet^[105].

Die Synthese eines monomeren AsOF_3 ^[116] konnte nicht bestätigt werden. Es ist jedoch gelungen, polymeres $(\text{AsOF}_3)_n$ zu erhalten, dessen Struktur in Einzelheiten noch unbekannt ist^[117]. Insbesondere im Hinblick auf die Strukturen von $(\text{SeOF}_4)_2$ und $(\text{TeOF}_4)_2$ ist auch hier Verbrückung zu einer oktaedrischen Umgebung am Arsen zu erwarten:



Dies wird noch klarer, wenn man sich die Strukturen der Anionen $(\text{AsOF}_4)_2^{2-}$ und $\text{F}_5\text{AsOAsF}_5^{2-}$ vergegenwärtigt^[118–120]:



Zur Lösung des Problems ist eine Röntgen-Strukturanalyse des festen $(\text{AsOF}_3)_n$ erforderlich. Unter Berücksichtigung der marginalen Existenz des monomeren SeOF_4 sollte es vielleicht doch gelingen, monomeres AsOF_3 abzufangen, das wie SeOF_4 leicht polymerisieren dürfte. Zugunsten eines monomeren AsOF_3 spricht die stabilere Tetraederkonfiguration gegenüber der trigonal-bipyramidalen Struktur von SeOF_4 , zuungunsten jedoch, daß Arsen größer ist als Selen, die polymere Hexakoordination also noch mehr favorisiert ist.

Für monomeres SbOF_3 steht die Prognose schlecht; ein polymeres SbOF_3 wurde erhalten^[117]. Die Strukturproblematik ist dieselbe wie bei der Arsenverbindung – ein Hinweis darauf, daß bei den Oxidfluoriden Ähnlichkeiten zwischen der dritten und vierten Periode ausgeprägter sind als zwischen der zweiten und dritten Periode. Das Anion $(\text{SbOF}_4)_3^{3-}$ ist trimer mit Ringstruktur und oktaedrischer Umgebung am Sb^[121]. Man kann erklären, warum $(\text{AsOF}_4)_2^{2-}$ dimer und $(\text{SbOF}_4)_3^{3-}$ trimer ist. Anscheinend konkurrieren zwei Kräfte: Abstoßungs Kräfte im Vierring sowie Deformationskräfte im oktaedrischen As bzw. Sb. Da Antimon aufgrund seiner Größe

die oktaedrischen Bindungswinkel stärker als Arsen deformieren kann – wie für eine Trimerisierung nötig – bildet sich ein Sechsring. Das kleine Arsen muß jedoch den Vierring und die Winkeldeformation am Sauerstoff in Kauf nehmen^[121].

Das Anion $\text{F}_5\text{SbOSbF}_5^-$ hat denselben Bau wie das Arsen-Analogon^[121]. Über die Struktur des BiOF_3 ist nichts bekannt^[122]. Es gibt noch mehr Oxidfluoride des Phosphors ($\text{F}_2\text{PO}-\text{O}-\text{POF}_2$, $(\text{PO}_2\text{F})_n$), die alle tetraedrisch gebaut sind^[123].

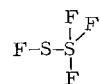
8. Fluoride und Oxidfluoride von Elementen der 6. Hauptgruppe

Die Vielfalt der Fluoride und noch mehr der Oxidfluoride erreicht in der 6. Hauptgruppe einen Höhepunkt. Relativ einfache Fluoride bildet der Sauerstoff: Gesichert sind OF_2 und O_2F_2 sowie die Radikale OF und O_2F . Die Verbindung O_3F_2 wurde angezweifelt^[124, 125], während einiges für die Existenz von O_4F_2 spricht, des dimeren O_2F -Radikals. O_5F_2 und O_6F_2 ^[126], O_3F und O_4F ^[127] sind noch weniger gesichert; die Verbindungen sollen Sauerstoffketten enthalten. Synthese und Eigenschaften der Sauerstofffluoride sind schon öfter zusammengefaßt worden^[128–130]. Die bisher höchste formale Oxidationsstufe des Sauerstoffs, +2, wurde im OF_2 gefunden. Die Existenz z. B. eines $\text{OF}_3^+\text{SbF}_6^-$ scheint nicht völlig ausgeschlossen; die formale Oxidationsstufe wäre +4.

Schwefelfluoride sind noch zahlreicher: SF_2 , SSF_2 , FSSF , FSSSF , FSSSF , FS-SF_3 , SF_6 und S_2F_{10} ^[131]. Die generelle Instabilität der niederen Schwefelfluoride ist schon erklärt worden (siehe Abschnitt 5).

SSF_2 ist das Schwefel-Analogon des Sulfinylfluorids. Die Existenz zweier Isomere FSSF/S=SF_2 hat keine Parallel bei ClSSCl , HSSH und ClSSF . Dieser Sachverhalt ließ sich auch mit CNDO-Rechnungen nachvollziehen^[132].

SF_2 ist monomer gebaut, der Winkel am Schwefelatom ($98^\circ 16'$)^[133] ist verständlicherweise etwas kleiner als im OF_2 ($103^\circ 4'$)^[134]. S_2F_4 ist nicht etwa dimeres SF_2 , sondern FS-SF_3 , ein Derivat des SF_4 mit der Struktur



wie die Kernresonanzspektren ergaben^[135, 136]. Gehinderte Rotation um die S—S-Achse ist nötig, um die Nichtäquivalenz der beiden axialen Fluoratome zu erklären. Eine denkbare tetragonale Anordnung bleibt vermutlich dem Übergangszustand nach dem Berry-Mechanismus vorbehalten; FS-SF_3 reagiert spontan mit Sauerstoff zu SOF_2 ^[135].

SF_4 hat den erwarteten trigonal-bipyramidalen Aufbau mit dem freien Elektronenpaar in der Basis. Der intramolekulare Fluoraustausch läßt sich schon bei -20°C einfrieren, wenn letzte Spuren HF entfernt werden^[137]. Der Ligandenaustausch erfolgt streng nach dem Berry-Mechanismus^[138]. Die Penta Koordination des SF_4 bestimmt auch seine Chemie: Es überführt viele Sauerstoffverbindungen ohne Änderung der Wertigkeit in Fluoride; treibende Kraft ist die Bildungstendenz des Sulfinylfluorids SOF_2 (mit formaler Tetraederkonfiguration). Eine andere Variante der Koordinationsänderung ist die Abstraktion von F^- zum SF_3^+ (pyramidal) oder die Anlagerung von F^- zum SF_5^- (mit IF_5 -Struktur).

Die kinetische Stabilität von SF_6 kann auf vollständige Abschirmung des Schwefels durch die Fluoratome zurückzuführen sein. Ein interessantes Derivat ist auch $\text{F}_5\text{S}-\text{SF}_5$ mit einer Schwefel-Schwefel-Bindung, das noch kein Selen- oder Tellur-Analogen hat.

Die Oxidfluoride des Schwefels sind sehr zahlreich (siehe Tabelle 6). Das führt daher, daß Sauerstoff doppelt oder als Brücke gebunden werden kann und daß die tetraedrische und die oktaedrische Anordnung besonders stabil sind. SOF_4 bildet die einzige Ausnahme mit der Koordinationszahl fünf. Es hat trigonal-bipyramidale Struktur mit dem Sauerstoff in äquatorialer Position. Der gegenseitige Austausch der verschiedenen gebundenen Fluoratome konnte noch nicht eingefroren werden. Derivate wie $\text{SOF}_3^+\text{SbF}_5^-$ und $\text{Cs}^+\text{OSF}_5^-$ sind bekannt. Das Anion OSF_5^- enthält wie die Homologen OSeF_5^- und OTeF_5^- eine starke Sauerstoff-Schwefel-Bindung, die am besten durch Ionen-Kovalenz-Mesomerie erklärt wird (Hyperkonjugation)^[140–142]. Hyperkonjugation scheint aber nur dann als Erklärung möglich zu sein, wenn eine Doppelbindung beteiligt ist.

Es fällt auf, daß das axiale Fluoratom, besonders bei OSF_5^- und OSeF_5^- , weniger bei OTeF_5^- , den Hauptteil der negativen Ladung aufnimmt, die mittlere mesomere Form also besonders bedeutsam ist: *trans-Effekt im Oktaeder*.

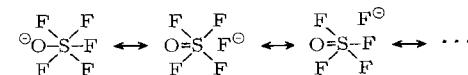


Tabelle 6. Oxidfluoride des sechswertigen Schwefels [139]. KZ = Koordinationszahl.

KZ

4	SO_2F_2 , $\text{FSO}_2\text{OSO}_2\text{F}$, $\text{FSO}_2(\text{OSO}_2)_n\text{OSO}_2\text{F}$, FOSO_2F
5	SOF_4
6	FOSF_5 , F_5SOSF_5 , F_5SOOSF_5 , $\text{F}_5\text{SO}-\text{SF}_4-\text{OSF}_5$ (<i>cis</i>), $\text{SF}_5\text{O}-\text{SF}_4-\text{OOSF}_5$, $\text{SF}_5\text{O}-\text{SF}_4-\text{OO}-\text{SF}_4-\text{OSF}_5$
4+6	FSO_2OSF_5 , $\text{F}_5\text{SOSO}_2\text{OSF}_5$, $\text{FSO}_2-\text{OSF}_4-\text{OSO}_2\text{F}$ (<i>cis</i>)

Die Gruppierung $-\text{O}-\text{SF}_4-\text{O}-$ oder allgemein $\text{X}-\text{SF}_4-\text{X}$ kann in *cis*- oder *trans*-Anordnung auftreten. Eine Systematik ist noch nicht erkennbar, obwohl es viele Beispiele gibt^[143–147]. Erklärungsversuche müßten sowohl die thermodynamischen Stabilitäten als auch kinetisch kontrollierte Bildungsweisen berücksichtigen. So fällt auf, daß bei radikalischer Bildungsweise vorwiegend *cis*-Systeme entstehen^[148]. Das intermediaire Radikal $\text{X}-\text{O}-\text{SF}_4$ existiert und reagiert nur in der *cis*-Form (siehe Abschnitt 12). Die meisten Systeme mit Schwefel als Zentralatom verhalten sich entsprechend. Beispielsweise entsteht *cis*- $\text{F}_5\text{SO}-\text{SF}_4-\text{OSF}_5$ radikalisch^[139], während die Bildungsweise des homologen *cis*- $\text{F}_5\text{SeO}-\text{SeF}_4-\text{OSeF}_5$ noch ungeklärt, vermutlich aber nicht radikalisch ist^[149]. Die *trans*-Isomere der beiden Moleküle sind unbekannt, während die isomeren Tellurverbindungen *cis*- und *trans*- $\text{F}_5\text{TeO}-\text{TeF}_4-\text{OTeF}_5$ radikalisch nebeneinander produziert werden. Diese lagern sich auch bei erhöhter Temperatur nicht um^[150, 151]. Aber bei der nucleophilen Substitution am TeF_5X zu $\text{TeF}_4\text{XX}'$ wurde eine bevorzugte *cis*-Orientierung festgestellt^[152–154].

Niedere Selen- oder Tellurfluoride kennt man noch nicht^[*]. Auch Fluor-Analoga der Subchloride, -bromide und -iodide des Tellurs^[155, 156] sind noch nicht gefunden worden.

[*] Anmerkung bei der Korrektur: A. Haas berichtet über die Matrixisolierung von SeF_2 , Se_2F_2 und FSeSeF ; Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.

SeF_4 ist im Gegensatz zum SF_4 eine hochsiedende Flüssigkeit; Fluorbrücken existieren mit Sicherheit. Dennoch konnte der Fluoraustausch bei -140°C eingefroren und das SeF_4 in verdünnter Lösung als Monomer nachgewiesen werden. So ließ sich die SF_4 -ähnliche Struktur eindeutig beweisen^[157, 158]. SeF_4 bildet SeF_3^+ und SeF_5^- ; Salze dieses Anions sind deutlich stabiler als SF_5^- -Salze.

Die Oxidfluoride des Selens zeigen einige Besonderheiten: Ein SeOF_4 existiert als Monomer; seine Struktur dürfte die gleiche wie die des SOF_4 sein^[159, 160]. Oberhalb -100°C dimerisiert SeOF_4 zu $\text{F}_4\text{SeO}_2\text{SeF}_4$, die Struktur leitet sich vom SeF_6 durch Kantenverknüpfung zweier Oktaeder ab (siehe Abb. 4)^[160–162], so wie $\text{F}_5\text{SeOSeF}_5$ formal durch Eckenverknüpfung zweier Oktaeder entsteht^[163, 164].

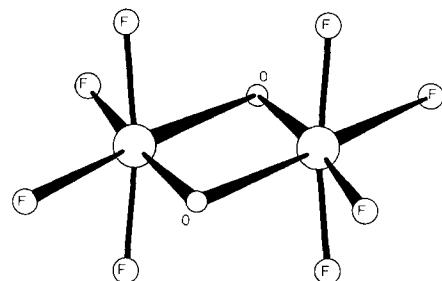


Abb. 4. Molekülstruktur von $\text{F}_4\text{SeO}_2\text{SeF}_4$ (und $\text{F}_4\text{TeO}_2\text{TeF}_4$), nach Elektronenbeugungsmessungen [162]. Trotz der Nähe der beiden Chalcogenatome zueinander ist eine transannulare Bindung wenig wahrscheinlich.

Das Dimer $\text{Se}_2\text{O}_2\text{F}_8$ wurde bald Modellsubstanz für andere Oxidfluoride wie $\text{Te}_2\text{O}_2\text{F}_8$ und $(\text{IO}_2\text{F}_3)_2$; ferner war das Anion $\text{As}_2\text{O}_2\text{F}_8^-$ schon bekannt, das dieselbe Struktur hat. Vierringeinheiten dieser Art scheinen öfter vorzukommen als allgemein vermutet. Das „uralte“ Salz $\text{K}_3\text{Se}_2\text{O}_6\text{H}_3\text{F}_2$ hat vielleicht auch solchen Aufbau^[165]. In fluorfreien Systemen ist dieses Bauprinzip in den Anionen $[\text{Te}_2\text{O}_8(\text{OH})_2]^{6-}$ und $[\text{I}_2\text{O}_8(\text{OH})_2]^{4-}$ realisiert^[166, 167].

SeO_2F_2 hat den gleichen tetraedrischen Bau wie SO_2F_2 , nicht jedoch dessen chemische Resistenz. Bereits mit HF wird die Koordinationssphäre zu HOSeF_5 aufgeweitet^[168].

Das andere Oxidfluorid des Selens mit formal tetraedrischem Bau ist SeOF_2 . Starke Dipolkräfte und Fluoraustausch erhöhen den Siedepunkt auf 125°C (SOF_2 : -40°C).

Weitere Oxidfluoride des Selens mit oktaedrischem Bau sind $\text{F}_5\text{SeOOSeF}_5$, $cis\text{-F}_5\text{Se}-\text{OSeF}_4-\text{OSeF}_5$, FOSeF_5 und $\text{F}_5\text{SeO}-\text{SeO}-\text{OSeF}_5$ ^[149, 161, 162, 169–171].

Bei den Tellurverbindungen dominiert die oktaedrische Struktur. TeF_4 besteht nach der Kristallstrukturanalyse aus kettenförmig verknüpften TeF_4 -Einheiten mit sterischer Wirkung des freien Elektronenpaares und hat somit eine quasi-oktaedrische Struktur^[172]. Monomeres TeF_4 mit SF_4 -Struktur konnte nur in Matrix nachgewiesen werden^[173]. Sterische Wirksamkeit des nichtbindenden Elektronenpaares liegt auch im Anion TeF_5^- vor, welches im übrigen ein schönes Beispiel für die Orientierung auch der ferneren Koordinationssphäre nach dem Elektronenpaarabstoßungsmodell ist^[174, 175].

TeF_6 ist ein relativ inertes Gas, aber bei weitem nicht so stabil gegen Hydrolyse wie SF_6 und SeF_6 . Die Hydrolyse erfolgt stufenweise^[152, 176]. TeF_6 hat die Möglichkeit, seine Koordinationssphäre aufzuweiten und TeF_7 sowie TeF_8^{2-} zu bilden. Diese Ionen haben wahrscheinlich pentagonal-bipyramide bzw. quadratisch-antiprismatische Struktur^[177, 178].

Ein Te_2F_{10} (mit der Struktur des S_2F_{10}) existiert bis heute nicht; die Fraktion, die durch Fluorierung von Te/TeO_2 entsteht, hat sich als $\text{F}_5\text{TeOTeF}_5$ mit Anteilen an $\text{F}_5\text{TeOOTeF}_5$ erwiesen^[22, 179, 180]. Alle Oxidfluoride des Tellurs leiten sich von der oktaedrischen Struktur ab (siehe Tabelle 7 und Abb. 4 und 5).

Tabelle 7. Oxidfluoride des Tellurs [151].

$\text{F}_5\text{TeOTeF}_5$	$\text{FTe}(\text{OTeF}_5)_5$
$\text{F}_5\text{TeOOTeF}_5$	$\text{Te}(\text{OTeF}_5)_6$
$\text{F}_4\text{TeO}_2\text{TeF}_4$	$(\text{TeOF}_4)_n$
	$\text{Te}_6\text{O}_5\text{F}_{26}$
	$\text{Te}(\text{OTeF}_5)_4$
<i>trans</i> - $\text{F}_5\text{Te}-\text{OTeF}_4-\text{OTeF}_5$	
<i>cis</i> - $\text{F}_4\text{Te}(\text{OTeF}_5)_2$	
<i>trans</i> - $\text{F}_2\text{Te}(\text{OTeF}_5)_4$	
<i>cis</i> - $\text{F}_2\text{Te}(\text{OTeF}_5)_4$	

Doppelt gebundener Sauerstoff wurde bei den Oxidfluoriden des sechswertigen Tellurs nie beobachtet. Sechswertigkeit und Hexakoordination allein bedingen die Vielfalt der Chemie der rein kovalenten Tellurverbindungen.

Der Sauerstoffbrückenwinkel in Oxidfluoriden des sechswertigen Tellurs – vom $\text{F}_4\text{TeO}_2\text{TeF}_4$ abgesehen (vgl. Abb. 4) – ist sehr konstant und groß – z. B. im $\text{F}_5\text{TeOTeF}_5$ 145.5° ^[23, 24] –, aber nur wenig größer als im $\text{F}_5\text{SeOSeF}_5$ und F_5SOSF_5 ($142\text{--}143^\circ$). Da benachbarte Fluoratome an verschiedenen Chalcogenatomen trotz sterischer Probleme auf Dekkung stehen und die Chalcogen-Sauerstoff-Bindungen verkürzt erscheinen, bietet sich als Erklärung eine $(p \rightarrow d)\pi$ -Rückbindung an, die im Falle des $\text{F}_5\text{TeOTeF}_5$ am stärksten ist.

Auch in $\text{trans}\text{-F}_2\text{Te}(\text{OTeF}_5)_4$ und $\text{Te}(\text{OTeF}_5)_6$ ^[151, 181, 182] beträgt der Winkel am Sauerstoffatom $139^\circ \pm 1$. Dieser große Winkel wird wie im $\text{F}_5\text{TeOTeF}_5$ nicht durch sterische Probleme verursacht.

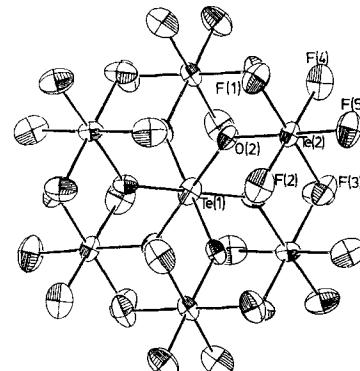
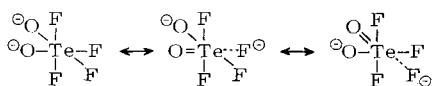


Abb. 5. Kristallstruktur von $\text{Te}(\text{OTeF}_5)_6$ [151]. Die oktaedrische Umgebung des zentralen Telluratoms und der äußeren Telluratome führt zu einer vollständig abgeschirmten Struktur. Dadurch wird dieses Oxidfluorid chemisch ähnlich inert wie TeF_6 .

Monomeres TeOF_4 (mit doppelt gebundenem Sauerstoff) scheint es nicht zu geben, es wird nur das Dimer $\text{F}_4\text{TeO}_2\text{TeF}_4$ oder ein Polymer $(\text{TeOF}_4)_n$ beobachtet^[29, 160, 183]. Doch ist es nützlich, in Anionen wie TeOF_5^- und $\text{TeO}_2\text{F}_4^{2-}$ formal doppelt gebundenen Sauerstoff (Hyperkonjugation) anzunehmen. Die *cis*-Anordnung der Sauerstoffatome im $\text{TeO}_2\text{F}_4^{2-}$ erklärt man am besten dadurch, daß die Übernahme der negativen Ladung durch *trans*-ständige Fluoratome nur im *cis*-Anion möglich ist^[152, 160, 184]. (Die Elektronenpaarabstoßungstheorie sagt für das Anion $\text{TeO}_2\text{F}_4^{2-}$ die *trans*-Anordnung voraus.) Dagegen hat TeOF_4^{2-} wieder die erwartete XeOF_4 -ähnliche Struktur^[185].

Das Verbot einer echten Doppelbindung des sechswertigen Tellurs ist analog zum Verbot einer Doppelbindung des Siliciums zu sehen: Eine Doppelbindung führt zu einer Verkleinerung der Koordinationssphäre (fünf Liganden im Fall des „ TeOF_4 “, drei Liganden im Fall des „ SiOF_2 “), und genau

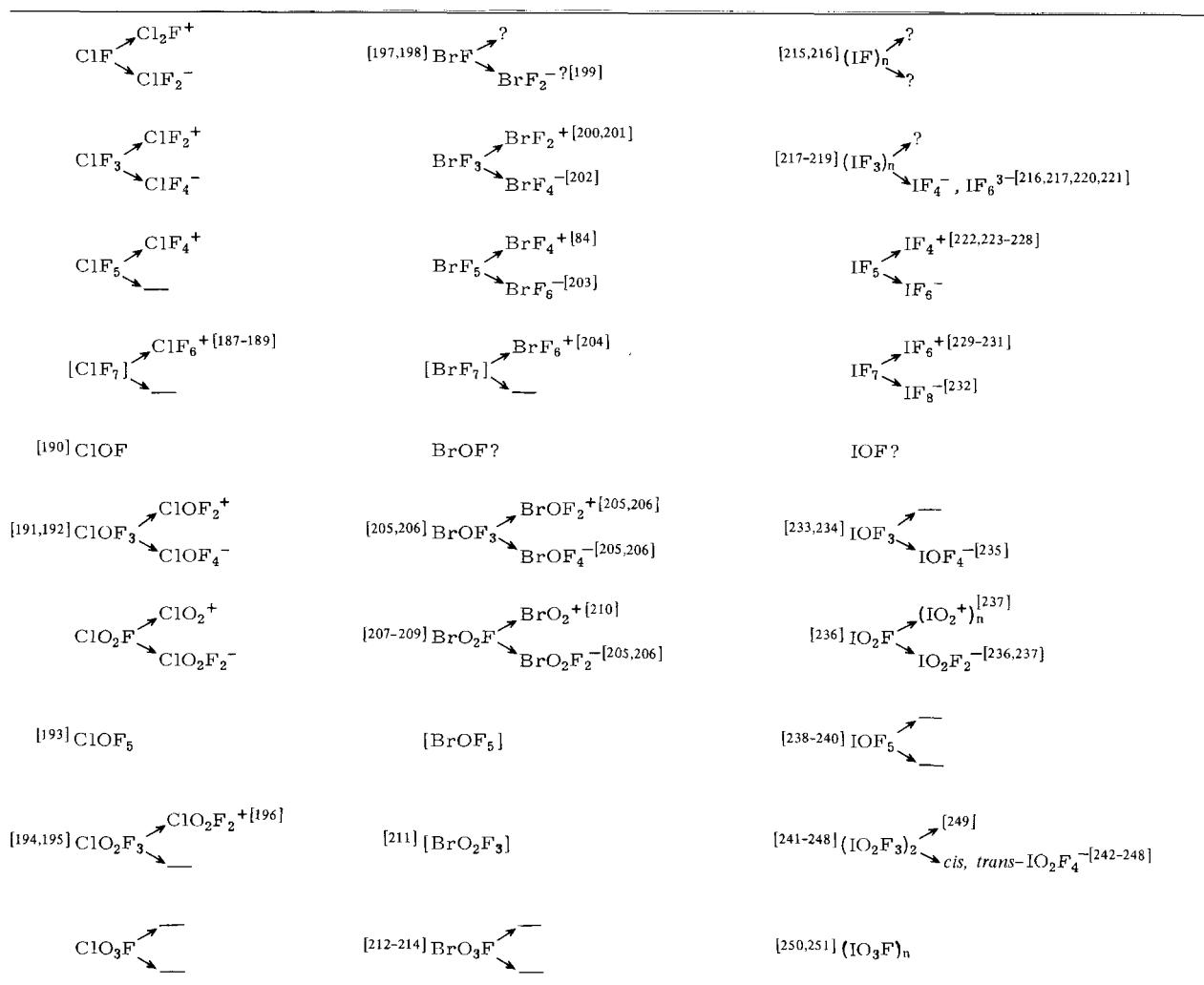


das scheint schwierig oder unmöglich zu sein. Echte Doppelbindungen treten auf, wenn die günstige Koordinationszahl sechs gewahrt bleibt (IOF_5 , XeO_2F_4).

9. Fluoride und Oxidfluoride von Elementen der 7. Hauptgruppe

Bei den Halogenfluoriden und -oxidfluoriden nimmt der strukturelle Reichtum ab. Insbesondere kommen Verbindungen mit Sauerstoffbrücken nur noch selten vor (Ausnahmen $\text{O}_3\text{ClOClO}_3$, $(\text{IO}_2\text{F}_3)_2$). Andererseits stehen jetzt Oxidationsstufen von 1 bis 7 zur Verfügung, so daß man wieder auf eine große Zahl von Verbindungen kommt (siehe Tabelle 8). Alle Verbindungen gehorchen in ihrem strukturellen Verhalten der VSEPR-Theorie – ein erstaunlicher Erfolg dieser Methode. Von den meisten der Verbindungen sind kationische oder anionische Derivate bekannt (siehe Tabelle 8).

Tabelle 8. Fluoride und Oxidfluoride der Halogene [186].



Chlor, Brom und Iod bilden Fluoride des Typs XF , XF_3 und XF_5 , Iod zusätzlich ein IF_7 . ClF ist der beste Lieferant für partial positives Chlor und gewinnt deshalb zunehmend an präparativer Bedeutung. Reines Cl^+ tritt allerdings nicht auf. So reagiert ClF mit Fluoridacceptoren nicht zu $\text{Cl}^+\text{SbF}_6^-$, sondern zu $\text{Cl}_2\text{F}^+\text{SbF}_6^-$ ^[252, 253]. Das Kation Cl_2F^+ ist unsymmetrisch und gewinkelt:



ClF_5 , erst 1963 entdeckt^[254], scheint koordinativ gesättigt zu sein, wie schon der tiefe Siedepunkt zeigt^[255]. Es gibt zwar ein Fluorid-Ion ab zu ClF_4^+ ^[256, 257], bildet aber im Gegensatz zum BrF_5 und IF_5 kein ClF_6^- . ClF_7 existiert ebenfalls nicht. Dieses – wie auch das hypothetische BrF_7^- – wäre anders als IF_7 möglicherweise nicht pentagonal-bipyramidal aufgebaut^[258]. Das oktaedrische Kation ClF_6^+ ist bekannt^[187-189].

Die Oxidfluoride des Chlors sind recht gut, aber noch nicht abschließend untersucht worden. ClOF existiert wohl nur als instabile Spezies^[190], während ClO_2F das erste faßbare Hydrolyseprodukt der Chlorfluoride ist^[259]. ClOF_3 wurde wie ClF_5 vor nicht allzulanger Zeit entdeckt^[191, 192]. Die Kontroverse über seine Struktur konnte zugunsten der erwarteten quasi-trigonal-bipyramidalen Struktur mit einem Fluoratom, dem Sauerstoffatom und dem freien Elektronenpaar in der Basis entschieden werden^[260].

Unerwartet sind die chemischen Eigenschaften von ClO_3F . Es ist kinetisch weitgehend stabil gegen Hydrolyse; der Ersatz des Fluoratoms ist aber schon gelungen. Über ClOF_5 ist schon berichtet worden^[193], wenn auch ein strenger Existenzbeweis noch aussteht^[186]. Das Kernresonanzspektrum des ClOF_5 ist nicht mit Sicherheit vorhersagbar. Wegen der fast oktaedrischen Struktur des Moleküls ist eine erhebliche Linienerweiterung durch Quadrupolrelaxation, wie im ClO_3F , denkbar. Eine Reindarstellung des ClOF_5 wäre wünschenswert, denn es steht in ähnlicher Relation zum bekannten IOF_5 wie NOF_3 zu POF_3 (siehe Abschnitt 7). Die Chlor-Sauerstoff-Bindung dürfte sich auf Kosten der axialen Fluor-Chlor-Bindung verstärken.

ClO_2F_3 und sein Kation ClO_2F_2^+ sind gut untersucht^[194–196]. Das Anion ClO_2F_4^- scheint nicht stabil zu sein^[195–196]. Zur Herstellung des ClO_2F_3 oder seines Kations muß ClO_2F mit PtF_6 fluoriert werden.

Die Natur der instabilen blauen, violetten und grünen Reaktionsprodukte von O_2F_2 mit ClF (oder BrF_3 oder SF_4) ist noch unklar. Vermutlich handelt es sich um radikalische Sauerstoff-Fluor-Verbindungen^[261–264].

Die Bromfluoride sind thermodynamisch stabiler als die Chlorfluoride, dennoch ist BrF nicht rein faßbar, weil es in Brom und Bromtrifluorid disproportioniert^[197, 198].

BrF_3 , eine hochsiedende, gelbe Flüssigkeit, ist auch im flüssigen Zustand stark verbrückt. Es ist noch nicht gelungen, den Fluoraustausch wie beim ClF_3 und SeF_4 durch geeignete Wahl des Lösungsmittels einzufrieren; man findet stets nur ein ^{19}F -NMR-Signal. Der Fluoraustausch („Eigendiffussoziation“) macht BrF_3 andererseits zu einem guten Lösungsmittel, das im weiteren Sinn zu den „wasserähnlichen Lösungsmitteln“ zu zählen ist; das gleiche gilt für IF_5 , SeF_4 und XeF_6 . BrF_5 gibt als quasi-oktaedrisches Molekül mit Mühe ein Fluorid-Ion unter Bildung von $\text{BrF}_4^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ ab; andere Fluoridacceptoren als SbF_5 sind nicht stark genug. Das freie Elektronenpaar im Kation BrF_4^+ macht sich trotz der Existenz zweier Fluorbrücken durch Winkeldeformation bemerkbar^[88]. Es ist insofern überraschend, daß BrF_5 im Gegensatz zu ClF_5 auch F^- akzeptiert und BrF_6^- ^[203] bildet. Leider ist über die Struktur dieses Anions wenig bekannt, außer daß es nicht oktaedrisch gebaut ist. Wenn BrF_6^- tatsächlich als isoliertes Anion mit einem freien Elektronenpaar existiert, so wäre dies unter den hier besprochenen Derivaten das einzige, bei dem ein Element der dritten Periode eine höhere Koordinationszahl als sechs hat. Möglicherweise handelt es sich aber auch um ein Addukt $\text{BrF}_5 \cdot \text{F}^-$. Das BrF_6^- -Ion ist isoelektronisch mit XeF_6 , das im festen Zustand auch als $(\text{XeF}_5^+ \text{F}^-)_n$ angesehen werden kann. – In jedem Fall wäre eine vollständige kristallographische Untersuchung des $\text{Cs}^+ \text{BrF}_6^-$ von großem Interesse.

BrF_5 hat als starkes Fluorierungsmittel Bedeutung, das wegen seines niedrigen Siedepunktes noch leicht gehandhabt werden kann. Dennoch kann es mit KrF^+ (oder Kr_2F_3^+) sogar noch zum Kation BrF_6^+ fluoriert werden^[204]. Diese Fluorierung gelingt nicht mehr mit PtF_6 (das ClF_5 zu ClF_6^+ fluoriert), was einmal mehr zeigt, wie schwer die siebenwertige Stufe des Broms zu erreichen ist. BrF_6^+ ist streng oktaedrisch gebaut. Die Synthese von BrF_7 aus BrF_6^+ gelang bis heute nicht; die Meldung einer direkten Fluorierung des BrF_5 zu BrF_7 ist wohl irrtümlich^[265].

Die Oxidfluoride des Broms sind erst lückenhaft untersucht, sie scheinen denen des Chlors zu gleichen. Die geringere Hy-

droysebeständigkeit von BrO_3F kann ein koordinativer Effekt des etwas größeren Broms sein. Es gibt bereits massenspektroskopische Hinweise auf BrO_2F_3 ^[211]. Da es ein Homologes von $(\text{IO}_2\text{F}_3)_2$ und $(\text{SeOF}_4)_2$ ist, könnte es sowohl monomer (wie ClO_2F_3) als auch dimer mit zwei Sauerstoffbrücken (wie $(\text{IO}_2\text{F}_3)_2$) vorliegen.

Unter den Iodfluoriden sind IF und IF_3 erst in den letzten Jahren genauer untersucht worden^[215–219]. Beide sind über Fluorbrücken polymerisiert. Interessant ist außerdem, daß das gelbe IF_3 zuerst zu IF_5 und IF disproportioniert, das seinerseits in I_2 und IF_5 übergeht. Vom IF_3 leitet sich nicht nur ein IF_4^- , sondern auch ein IF_3^- ab^[220], von dessen Struktur man bis jetzt leider nur weiß, daß sie nicht oktaedrisch ist.

Erst IF_5 – das am wenigsten aggressive Halogenfluorid überhaupt – ist eine Molekülverbindung. Dipolkräfte erhöhen den Siedepunkt auf 104.5°C. IF_5 bildet leicht IF_4^+ , IF_6^- und I_3F_6^- (siehe Tabelle 8). IF_6^- ist ebenfalls nicht oktaedrisch und sicher weniger symmetrisch gebaut als BrF_6^- . IF_5 hat die bekannte tetragonal-pyramidal Struktur wie BrF_5 und ClF_5 , wobei die sterische Wirksamkeit des freien Elektronenpaares so groß ist, daß es die vier Fluoratome in der Basis beträchtlich zum axialen Fluoratom abdrängt^[266, 267]; axiale und äquatoriale Bindungen sind fast gleich lang!

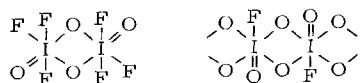
IF_7 ist eine völlig unverbrückte Verbindung. Seine Struktur war wegen einer Fehlmessung des IR-Spektrums und der geringen Aussagekraft des ^{19}F -NMR-Spektrums lange umstritten. Heute steht fest, daß es pentagonal-bipyramidale Struktur besitzt^[231, 268, 269]. Die axialen und äquatorialen Fluoratome tauschen schnell aus, selbst bei tiefsten Temperaturen. Das ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt deshalb auch keine Feinaufspaltung. Das sehr breite Resonanzsignal ist auf den Kernspin des Iods (5/2) zurückzuführen, der wegen der Quadrupolrelaxation des fast sphärischen IF_7 -Moleküls nur eine Verbreiterung mit schwacher Struktur hervorruft. Die Kontur dieses Signals ähnelt denen von ClO_3F und MnO_3F ^[270]. IF_7 bildet ein stabiles Kation IF_6^+ , das im ^{19}F -NMR-Spektrum erwartungsgemäß ein deutliches $^{129}\text{I}-^{19}\text{F}$ -Kopplungs-Sextett zeigt^[229–231]. 1974 gelang auch die Herstellung des IF_8^- ; seine Struktur ist noch unbekannt, könnte aber durchaus ein tetragonales Antiprisma sein^[232]. Die Festkörperstruktur des IF_7 sollte noch einmal vermessen werden. Es wäre interessant zu wissen, wie sich das Molekül im Kristall anordnet; wahrscheinlich zerfällt es nicht in $\text{IF}_6^+ \text{F}^-$ ^[271] (XeF_6 zerfällt).

Die ^{19}F -Kernresonanzspektren der Iodfluoride IF_5 , IOF_5 , IF_7 und IF_6^+ zeigen einen schönen Übergang von schneller zu langsamer Quadrupolrelaxation für den ^{127}I -Kern:

- IF_5 : Asymmetrisch gebaut → schnelle Relaxation → scharfe Linien ohne $^{19}\text{F}-^{127}\text{I}$ -Kopplung, aber wegen starker Struktur $\text{F}_{\text{ax}}-\text{F}_{\text{eq}}$ -Kopplung mit entsprechender Feinstruktur.
- IOF_5 : Fast oktaedrisch → langsamere Relaxation → Linienverbreiterung, $^{19}\text{F}_{\text{ax}}-\text{F}_{\text{eq}}$ -Kopplung noch sichtbar^[238–240, 272].
- IF_7 : Nichtstarres Molekül, im zeitlichen Mittel praktisch sphärisch umhüllter Iodkern → langsame Relaxation → angedeutete $^{19}\text{F}-^{127}\text{I}$ -Auflösung, wegen des Austauschs keine $\text{F}_{\text{ax}}-\text{F}_{\text{eq}}$ -Kopplung^[272].
- IF_6^+ : Streng oktaedrisch → sehr langsame Relaxation → scharfe Linien mit klarer $^{19}\text{F}-^{127}\text{I}$ -Kopplung.

Mit Ausnahme des IOF_5 sind alle Iodoxidfluoride verbrückt. Die Kristallstruktur des IOF_3 ^[233, 234] zeigt wohl noch molekulare IOF_3 -Einheiten, doch sind zugleich Fluorbrücken zu beobachten, so daß eine Koordinationszahl zwischen fünf und acht angenommen werden kann.

Nach der Kristallstrukturanalyse ist IO_2F_3 dimer^[241], das gleiche gilt für den Gaszustand^[244].

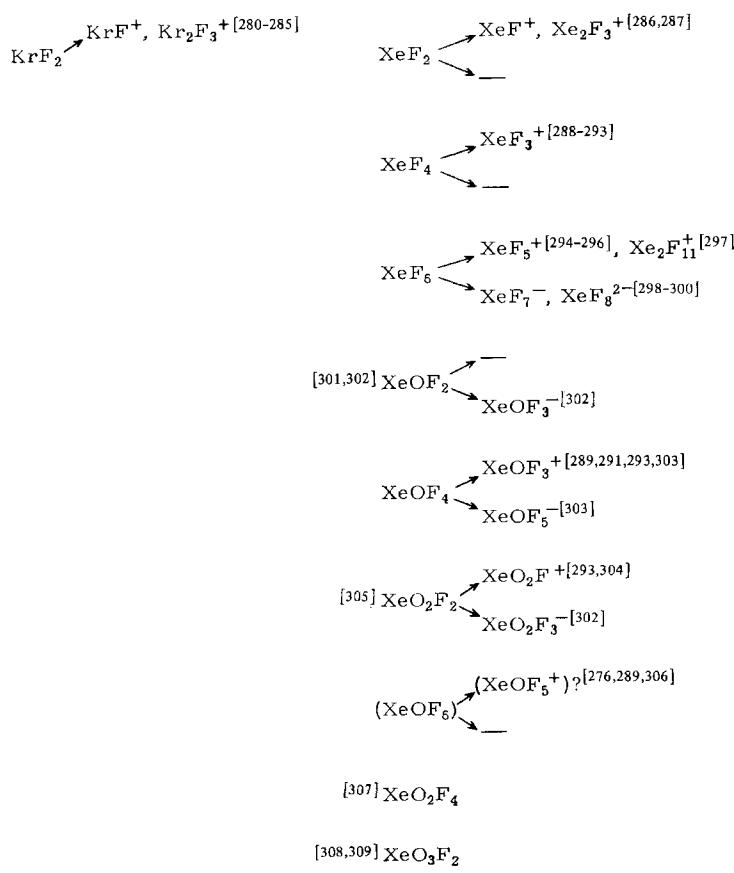


Die Struktur des $(\text{IO}_2\text{F}_3)_2$ hat viel Diskussion hervorgerufen, weil die Verbindung zunächst für monomer gehalten wurde^[242, 243], während die Kernresonanzen auf ein Trimer schließen ließen^[245]. IO_3F ^[238, 239] hat vielleicht ebenfalls eine Vierringstruktur, wie sie für die *meta*-Periodsäure vorgeschlagen wurde^[273].

10. Fluoride und Oxidfluoride der Edelgase

Die Fluoride und Oxidfluoride der Edelgase sind in ihrem strukturellen und chemischen Verhalten den entsprechenden Halogenverbindungen auffallend ähnlich, doch konnte die Chemie bisher fast nur an Xenonverbindungen studiert werden. Wohl das einzige zugängliche Argonfluorid wäre das Kation ArF^+ (vielleicht mit SbF_6^- als Anion)^[274]. ArF_2 selbst dürfte sehr instabil sein. KrF_2 wird heute leicht durch eine Photolysereaktion hergestellt^[275]. KrF_2 und mehr noch sein Kation KrF^+ sind die stärksten bekannten Fluorierungsmittel.

Tabelle 9. Edelgasfluoride und -oxidfluoride.



Thermodynamisch wirkt KrF_2 um ca. 13 kcal/mol stärker fluorierend als Fluor. Mit KrF_2 konnten BrF_6^+ und AuF_5 erstmals hergestellt werden^[204, 276]. Der Bericht über den Nachweis von KrF_4 ^[277] erwies sich als Fehlmeldung^[278]. Krypton-Sauerstoff-Verbindungen existieren bisher ebenfalls nicht; ihre vermeintliche Beobachtung ist offenbar auf eine Xenonverunreinigung zurückzuführen^[279].

Beim XeF_2 und XeF_4 fällt auf, daß keine Anionen gebildet werden. Das hypothetische XeF_3^- wäre wahrscheinlich T-förmig gebaut^[310]. An den Kristallstrukturen vieler Xenon-Fluor-Kationen (siehe Tabelle 9) ist erneut sehr schön das Problem der Koordinationszahl im Festkörper zu erkennen^[72]. Für Verbindungen des Typs $\text{XeF}_2 \cdot \text{AF}_5$ gibt es alle Übergänge zwischen $\text{F}-\text{Xe}^+ \dots \text{F}-\text{AF}_5$ (Ion), $\text{F}-\overset{\delta^+}{\text{Xe}} \dots \text{F}-\overset{\delta^-}{\text{AF}}_5$ (Brücke) und $\text{F}-\text{Xe}-\text{F}-\text{AF}_5$ (Addukt). Die Koordinationszahl (einschließlich der drei nichtbindenden Elektronenpaare am Xenon) schwankt also zwischen vier und fünf. In den Kationen XeF_3^+ und XeF_5^+ kann man die sterische Wirksamkeit der freien Elektronenpaare daran zeigen, daß dort, wo sie vermutet werden, auch in größerer Entfernung kein F-Atom koordiniert ist^[290, 292].

Die Chemie des vierwertigen Xenons ist am wenigsten untersucht. XeF_4 kann durch Bestrahlung von XeF_6 rein und quantitativ hergestellt werden^[311]. Das Oxidfluorid XeOF_2 ist sehr instabil; es scheint keine Doppelbindungen zu enthalten, sondern über den Sauerstoff verbrückt zu sein^[301, 302].

Die Struktur des XeF_6 hat viele Kontroversen hervorgerufen. Die Struktur des gasförmigen (monomeren) XeF_6 -Moleküls ist mit Sicherheit nicht oktaedrisch (siehe Abb. 6a). Am wahrscheinlichsten ist eine Struktur, bei der sich das nichtbindende Elektronenpaar über einer Oktaederfläche oder Oktaederkante befindet und die oktaedrische Anordnung entsprechend verzerrt: C_{3v} - und C_{2v} -Symmetrie. Diese Anordnungen wandeln sich schnell über sehr niedrige Potentialschwellen ineinander um. Wegen dieser nichtstarren Anordnung ist das Xenon im Mittel fast sphärisch umhüllt. Mit diesem Strukturmodell sind alle physikalischen Eigenschaften in Einklang^[312]. Die andere Erklärung der Struktur, daß XeF_6 zwei oder drei elektronische Isomere bildet^[313], die sich in Minutenzeiträumen ineinander umwandeln, kann als widerlegt gelten. Im flüssigen Zustand ist XeF_6 fluorverbrückt; sicher treten intermedial auch XeF_5^+ - und XeF_7^- -Ionen auf^[314]. In verdünnter Lösung von Fluorchlorkohlenwasserstoffen oder ähnlichen Solventien beobachtet man ein tetrameres Xe_4F_{24} mit äquivalenten Xenon- und Fluoratomen^[311, 315, 316] (Abb. 6b). Dieser Befund ist ^{19}F - und ^{129}Xe -NMR-spektroskopisch belegt und durch Messungen am angereicherten $^{129}\text{XeF}_6$ bewiesen worden^[316]. Die Struktur des Tetramers ist wahrscheinlich tetraedrisch; die magnetische Äquivalenz von 24 (!) Fluoratomen wird durch eine schnelle Umlagerung aller Fluoratome nach Art eines Zahnradmechanismus erklärt. Der Zusammenhalt des Tetramers beruht einerseits auf flexiblen Fluorbrücken, andererseits vielleicht auch auf Xenon-Xenon-Wechselwirkungen. So kann man Elektronenmangelbindungen auf den Tetraederflächen wie im B_4Cl_4 annehmen oder das Problem nach einem einfachen MO-Modell^[317] für Vieratompolyeder behandeln. Die Struktur im flüssigen Zustand hat in der Kristallstruktur gewisse Entsprechungen (Abb. 6c)^[318-320]. Vier kristalline Modifikationen sind bekannt, von denen die kubische kristallographisch am genauesten untersucht ist^[320]. Man beobachtet $(\text{XeF}_5^+\text{F}_-)_{4-}$ und $(\text{XeF}_5^+\text{F}_-)_{6-}$ -Einheiten, in

denen die Xenonatome die Ecken eines Tetraeders bzw. Oktaeders besetzen. Die anderen drei Modifikationen scheinen nur aus Tetraedereinheiten aufgebaut zu sein. Diese häufige tetraedrische Einheit kann als eingefrorener Cluster der dynamischen Flüssigkeitsstruktur Xe_4F_{24} gelten. Die Struktur des XeF_6 hat in ihrer Kompliziertheit unter allen hier vorgestellten Strukturen keine Analoga. Die sterische Wirksamkeit des freien Elektronenpaares, im XeF_5^+ dominierend, im XeF_6 noch erkennbar, verschwindet jedoch im XeF_8^{2-} fast vollständig^[299].

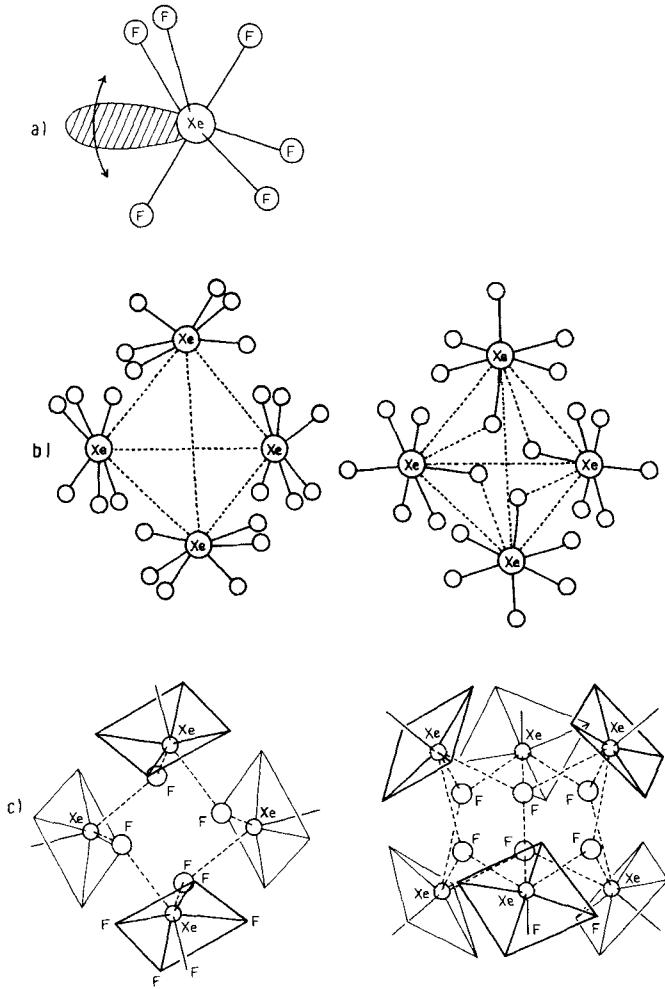


Abb. 6. Struktur des XeF_6 . a) Im Gaszustand bewegt sich das gerichtete freie Elektronenpaar hauptsächlich zwischen einer Position über einer Fläche und über einer Kante des somit dynamisch verzerrten Oktaeders [312]. b) In nichtverbrückenden Lösungsmitteln (CF_2Cl_2 , CF_3Cl , SO_2ClF , F_5SOSF_5) findet Tetramerisierung statt. Während die Xenonatome vermutlich ein Tetraeder bilden, ist über die Lage der Fluoratome nur bekannt, daß sie magnetisch äquivalent sind. Daraus folgt, daß alle 24 Fluoratome an einer Umlagerung teilnehmen, die Sphäre des Tetraeders jedoch nicht verlassen. Der Zusammenschnitt des Xe_4F_{24} -Clusters ist nicht nur auf dynamische Fluorbrücken, sondern vielleicht auch auf (schwache) Xenon-Xenon-Wechselwirkungen zurückzuführen [311, 315, 316]. Eine vergleichbare dynamische Struktur hat die Hochtemperaturform des $\text{Rb}_4(\text{CO})_{12}$ (F. A. Cotton, C. Kruczynski, B. C. Shapiro, J. Am. Chem. Soc. 94, 6191 (1972); J. Evans, B. F. G. Johnson, J. Lewis, J. R. Norton, F. A. Cotton, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1973, 807). c) Kristallstruktur des XeF_6 . Hier sind die tetrameren Xe_4F_{24} -Einheiten eingefroren und werden am besten als $(\text{XeF}_5^+\text{F}^-)_4$ beschrieben. In der kubischen Modifikation treten auch hexamere Einheiten $(\text{XeF}_5^+\text{F}^-)_6$ auf [318–320].

Ein XeF_8 , einmal beschrieben^[321], scheint nicht zu existieren^[322]; man kann abschätzen, daß es unter Abgabe von zwei Fluoratomen zu XeF_6 zerfallen dürfte.

Auch die Oxidfluoride des achtwertigen Xenons sind sehr instabil; durch Reaktion von XeO_4 mit XeF_6 erhält man sowohl XeO_3F_2 ^[308, 309] als auch XeO_2F_4 ^[307]; letzteres ist

nur massenspektroskopisch nachgewiesen worden. Das als Derivat des hypothetischen XeOF_6 beschriebene Kation $\text{XeOF}_5^+ \cdot \text{XeOF}_4^{2-}$ ^[276, 306]. Die achtwertige Stufe des Xenons ist also außer in den stabilen Perxenaten schlecht zugänglich.

11. Fluoride und Oxidfluoride von Polonium, Astat und Radon

An das Bismut schließen sich drei radioaktive Elemente an, die wegen ihrer kurzen Halbwertszeiten nur wenig untersucht sind. Analog zum Tellur sollte Polonium ein Tetrafluorid und vielleicht auch ein Hexafluorid bilden. Während für das Tetrafluorid eine weitgehend ionische Struktur erwartet werden kann, könnte das Hexafluorid, wenn überhaupt existent, sowohl monomer als auch über Fluorbrücken dimerisiert oder polymerisiert vorliegen.

Wegen der hohen α -Aktivität aller längerlebigen Poloniumisotope kann es auch zu Selbstzersetzungen (wie im Plutoniumhexafluorid) kommen^[323].

Das im Reaktor leicht zugängliche ^{210}Po ($t_{1/2} = 138$ d) konnte nicht zu PoF_6 fluoriert werden^[324]. Dagegen scheint es gelungen zu sein, ^{208}Po ($t_{1/2} = 2.9$ a) zu einem flüchtigen Fluorid, also einem Hexafluorid, zu fluorieren^[325]. Da ein relativ stabiles ^{209}Po ($t_{1/2} = 103$ a) im Cyclotron aus Bismut erzeugt werden kann^[326], könnte sich unser Wissensstand hier verbessern.

Dasselbe gilt wohl nicht für das Astat. Das längstlebige Isotop ^{210}At hat nur eine Halbwertszeit von 8.3 h. Wird ^{211}At ($t_{1/2} = 7.2$ h) mit ClF_3 behandelt, bildet sich offenbar ein nicht-flüchtiges Fluorid, also kein AtF_7 ^[327]. Die Stabilität der höchsten Wertigkeitsstufen nimmt in der untersten Reihe des Periodensystems anscheinend stark ab: $\text{TiF}_3 > \text{PbF}_4 > \text{BiF}_5 > \text{PoF}_6$, als Folge der mangelnden Abschirmung durch die volle 4f-Schale (Lanthanoidenkontraktion). Insofern kann ein RnF_8 nicht mehr erwartet werden. Wird ^{222}Rn ($t_{1/2} = 3.8$ d) unter verschiedenen Bedingungen fluoriert, so scheint sich immer dasselbe Fluorid zu bilden^[328], wahrscheinlich RnF_2 . So reagiert es analog zu XeF_2 mit Wasser zurück zu Rn , bildet keine Oxoanionen und fällt stets mit XeF_2 als Kopräzipitat aus^[329]. Die $\text{Rn}-\text{F}$ -Bindung ist fraglos wesentlich stärker ionisch als die $\text{Xe}-\text{F}$ -Bindung. Damit wird auch erklärt, warum vermutlich nicht einmal ein RnF_4 gebildet wird, weil es kinetisch nicht möglich ist, ein weitgehend ionisches RnF_2 zu fluorieren^[330]. Die Anwendung relativistischer Quantenmechanik auf das Bindungsproblem der Radonfluoride bestätigt den hohen ionischen Charakter des Radonfluorids^[331, 332]. Ob allerdings einwertige ionische Fluoride Rn^+F^- oder $^{118}\text{E}^+\text{F}^-$ vorkommen können, wie in dieser theoretischen Arbeit diskutiert, sei dahingestellt. Die radikalischen Fluoride KrF und XeF sind sehr instabil, sie sind allerdings auch nicht ionisch aufgebaut^[333, 334]. Wenn das Radonfluorid tatsächlich einwertiges Radon enthält, könnte dieses leicht durch ESR-Spektroskopie nachgewiesen werden.

Es hat schon Überlegungen gegeben, ob Caesium oder Francium in höheren Wertigkeiten als 1 vorkommen könnten. Dazu scheint Francium weniger geeignet als Caesium, wenn man die Chemie des Xenons mit der des Radons vergleicht. Aber auch ein CsF_3 sollte spontan in CsF und F_2 zerfallen^[335]. Bisher konnte man lediglich ein Cs^+F_3^- in Matrix nachweisen^[336].

12. Radikale

Die Hypothese über $\text{Rn}^+ \text{F}^-$ bringt in Erinnerung, daß auch radikalische Fluoride existieren. Stabile Radikale sind nur wenige bekannt: $\text{NF}_2^{[197]}$, $\text{SO}_3\text{F}^{[337-339]}$ und vielleicht auch $\text{PF}_2^{[105]}$ sowie $\text{O}_2\text{F}^{[340]}$. Diese stehen im Gleichgewicht mit den Dimeren N_2F_4 , $\text{FSO}_2-\text{O}-\text{O}-\text{SO}_2\text{F}$, P_2F_4 und O_4F_2 . Das O_2F -Radikal, von dem sich das stabile Radikal-Kation O_2^+ ableitet^[341, 342], ist vielleicht sogar bei Raumtemperatur beständig^[343]. Das Radikal PO_2F_2 ist noch nicht gesichert^[344]; das angegebene UV-Spektrum ist mit dem des ClO_2 identisch.

Die meisten anderen Radikale sind nur in Matrix nachgewiesen worden. Ein guter Überblick über diese Technik und die Ergebnisse findet sich in^[345]. Die instabilen Radikale werden zumeist in Matrix durch γ - oder UV-Strahlung erzeugt und durch ESR-, IR- oder Raman-Spektroskopie nachgewiesen. Die Diskussion soll sich auf wenige Beispiele beschränken. Bei der Photolyse einer $\text{ClF}/\text{F}_2/\text{Ar}$ -, $\text{ClF}/\text{F}_2/\text{N}_2$ - oder ClF_3/Ar -Matrix bei 15 K läßt sich ClF_2 nachweisen^[346]. Aufgrund der Isotopenaufspaltung im IR-Spektrum kann man einen Bindungswinkel von ca. 136° annehmen. Der Bindungswinkel liegt zwischen dem in ClF_2^{\pm} (ca. 100°) und ClF_2 (180°)^[347-349].

Es hat also den Anschein, daß hier die VSEPR-Theorie noch gilt, daß also auch das einsame Elektron sterisch wirksam ist, jedoch nicht so stark wie ein freies Elektronenpaar. Nichtplanare Struktur (ähnlich wie beim SF_4) wäre dann auch für ClF_4 zu erwarten, wenn auch die Abweichung von der Planarität geringer sein sollte als die von der Linearität im ClF_2 , weil der Platzbedarf der vier Fluoratome in einer flachen Struktur besser befriedigt werden kann. ClF_4 wurde nachgewiesen^[350]; die ESR-Daten sind aber mit einer planaren Struktur vereinbart worden.

Das Radikal $\text{ClF}_6^{[351, 352]}$, ebenso wie die Radikale BrF_6 und $\text{IF}_6^{[352]}$, dürfte fast oder ganz oktaedrisch gebaut sein. Dynamische Effekte wie bei XeF_6 und TeCl_6^{2-} sind mit der ESR-Methode naturgemäß schwer zu erfassen.

In den genannten Fällen wie auch bei den isoelektronischen Spezies SF_6^- , SeF_6^- und $\text{TeF}_6^{[353]}$ läßt sich durch die Hyperfeinstruktur im ESR-Spektrum zeigen, daß das ungepaarte Elektron mit dem Zentralatom und den Fluorliganden in Wechselwirkung steht, während es in den verwandten, immerhin bis -30°C stabilen Radikalen SeOF_5 und TeOF_5 hauptsächlich am Zentralatom und am Sauerstoff lokalisiert ist^[22].

Wie anzunehmen, ist das Radikal SF_5 quadratisch-pyramidal gebaut, und für $\text{CF}_3-\text{O}-\text{SF}_4$ ergibt sich dieselbe Anordnung, wobei der Ligand O-CF₃ eine äquatoriale Position einnimmt. Daraus folgt, daß dieses Radikal zu cis-Isomeren $\text{CF}_3\text{O}-\text{SF}_4-\text{X}$ reagiert^[354] (siehe Abschnitt 8).

Als Regel hat sich bisher immer wieder bestätigt, daß freie Radikale qualitativ die gleichen Strukturen haben wie die um ein Elektron reicheren Neutralmoleküle oder Anionen^[345], vgl. z. B. die Paare $\text{ClF}_2/\text{ClF}_2^-$, $\text{NO}_2/\text{NO}_2^-$, $\text{SF}_5/\text{SF}_5^-$. Eine genaue Untersuchung dieser These wäre wünschenswert.

13. Ausblick

Das Gebiet der Fluoride und Oxidfluoride ist – wie diese Übersicht zeigen mag – bereits gut untersucht worden, ein Gesamtbild der Strukturproblematik zeichnet sich ab. Lücken in diesem Bild sind zum Beispiel Verbindungen des siebenwertigen Broms wie BrO_2F_3 und BrOF_5 , für die Existenz von

BrF_7 und ClF_7 ist die Prognose ungünstig. Es ist auch noch nicht einzusehen, warum die Chemie des Radons so unterentwickelt bleiben muß (im Vergleich zu der des Xenons), obgleich achtwertige Verbindungen des Radons nicht zu erwarten sind. Auch wäre die Herstellung einer Argonverbindung ein großer synthetischer Erfolg. Die Lösung aller dieser Probleme erscheint jedoch experimentell extrem schwierig, für jeden Einzelfall müßte wohl eine eigene, raffiniertere Arbeitstechnik entwickelt werden.

Viele der hier beschriebenen Fluoride und Oxidfluoride sind Ausgangsverbindungen für eine umfangreiche Chemie, als Beispiel seien nur die Liganden $-\text{OSO}_2\text{F}$, $-\text{OTeF}_5$, $-\text{OSeF}_5$, $-\text{OPOF}_2$ und $-\text{ClO}_3$ genannt. Die Verwendung von PF_5 , AsF_5 und SbF_5 als Fluoridionenacceptoren ist schon zu einem Standardverfahren geworden.

Von Ausnahmen abgesehen, ist also in Zukunft nicht so sehr von der Herstellung einzelner Verbindungen dieser Substanzklasse, sondern vielmehr von deren chemischer Anwendung Neues zu erwarten.

Zu danken habe ich zahlreichen Kollegen für richtungsweisende Diskussionen. Die hier zitierten eigenen Arbeiten wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie großzügig unterstützt.

Eingegangen am 1. Februar 1978.
ergänzt am 16. August 1978 [A 260]

- [1] Advances in Fluorine Chemistry, Butterworths, London.
- [2] Fluorine Chemistry Reviews, Marcel Dekker, New York.
- [3] Fluorine Chemistry, Academic Press, New York.
- [4] D. P. Craig, E. A. Magnusson, Disc. Faraday Soc. 26, 116 (1958).
- [5] D. W. J. Cruickshank, B. C. Webster, D. F. Mayer, J. Chem. Phys. 40, 3733 (1964).
- [6] R. Tsuchida, Rev. Phys. Chem. Jpn. 13, 31, 61 (1939).
- [7] R. Tsuchida, Bull. Chem. Soc. Jpn. 14, 101 (1939).
- [8] R. J. Gillespie, R. S. Nyholm, Q. Rev. Chem. Soc. 11, 339 (1957).
- [9] R. J. Gillespie, Angew. Chem. 79, 885 (1967); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 6, 819 (1967).
- [10] L. S. Bartell, Inorg. Chem. 5, 1635 (1966); M. B. Hall, ibid. 17, 2261 (1978).
- [11] Kleine Übersicht über die Struktur der Hexachloroanionen: D. J. Stukens, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 89, 1185 (1970).
- [12] B. Krebs, B. Buss, W. Wagner, Z. Anorg. Allg. Chem. 397, 1 (1973).
- [13] B. Buss, B. Krebs, Angew. Chem. 82, 446 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 9, 463 (1970).
- [14] B. Buss, B. Krebs, Inorg. Chem. 10, 2795 (1971).
- [15] P. H. Collins, M. Webster, Acta Crystallogr. B 28, 1260 (1972).
- [16] In den Borancen und Carbaboranen sind Bor und Kohlenstoff an fünf oder sechs andere Atome gebunden; die Zahl der bindenden Elektronenpaare beträgt dennoch nur vier.
- [17] H. Siebert, Z. Anorg. Allg. Chem. 274, 35 (1953).
- [18] H. Siebert, Z. Anorg. Allg. Chem. 275, 221, 225 (1954).
- [19] R. J. Gillespie, E. A. Robinson, Can. J. Chem. 42, 2496 (1964).
- [20] A. J. Downs, C. J. Adams in: Comprehensive Inorganic Chemistry. Vol. 2, Pergamon Press, Oxford 1973, S. 1259.
- [21] A. A. Banks, A. J. Rudge, Nature 171, 390 (1953).
- [22] K. Seppelt, D. Nöthe, Inorg. Chem. 12, 2727 (1973).
- [23] H. Oberhammer, K. Seppelt, Angew. Chem. 90, 66 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 69 (1978).
- [24] H. Oberhammer, K. Seppelt, Inorg. Chem. 17, 1435 (1978).
- [25] A. F. Clifford, I. C. Duncan, Inorg. Chem. 5, 692 (1966).
- [26] K. Seppelt, Inorg. Chem. 12, 2837 (1973).
- [27] W. Porcham, A. Engelbrecht, Monatsh. Chem. 102, 333 (1971).
- [28] K. Seppelt, Z. Anorg. Allg. Chem. 428, 35 (1977).
- [29] F. Sladky, H. Kropshofer, O. Leitzke, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1973, 134.
- [30] Landolt-Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik. Springer, Berlin 1955, Band 1, Teil 4, S. 519.
- [31] E. H. Appelman, J. Am. Chem. Soc. 90, 1900 (1968).
- [32] K. Seppelt, Angew. Chem. 88, 806 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 771 (1976).
- [33] K. Seppelt, Z. Anorg. Allg. Chem. 434, 5 (1977).
- [34] H. Kwart, K. G. King: d-Orbitals in the Chemistry of Silicon, Phosphorus and Sulfur. Springer, Berlin 1977.

- [35] D. W. J. Cruickshank, *J. Chem. Soc.* 1961, 5486.
- [36] R. E. Rundle, *Rec. Chem. Prog.* 23, 195 (1962).
- [37] R. E. Rundle, *Surv. Prog. Chem.* 1, 81 (1963).
- [38] R. E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.* 85, 112 (1963).
- [39] C. S. Bartell, *Inorg. Chem.* 5, 1635 (1966).
- [40] J. J. Musher, *Angew. Chem.* 81, 68 (1969); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8, 54 (1969).
- [41] C. A. Coulson, *Nature* 221, 1106 (1969).
- [42] R. S. Berry, M. Taneres, C. J. Ballhausen, H. Johansen, *Acta Chem. Scand.* 22, 231 (1968).
- [43] B. M. Deb, C. A. Coulson, *J. Chem. Soc. A* 1971, 958.
- [44] J. J. Musher, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 1370 (1972).
- [45] A. L. Companion, *Theor. Chim. Acta* 25, 268 (1972).
- [46] V. B. Konecky, J. J. Musher, *Theor. Chim. Acta* 33, 227 (1973).
- [47] H. Nakatsji, J. J. Musher, *Chem. Phys. Lett.* 14, 77 (1974).
- [48] N. Rösch, V. H. Smith, M. H. Wangbo, *Inorg. Chem.* 15, 1768 (1976); *J. Am. Chem. Soc.* 96, 5984 (1974). Frühere MO-Berechnungen des SF₆ sind hier ausführlich diskutiert.
- [49] F. J. Marsh, M. S. Gordon, *J. Mol. Struct.* 31, 345 (1976).
- [50] K. Siegbahn, C. Nordling, G. Johansson, J. Hedman, P. F. Heden, K. Hamrin, U. Gelius, T. Bergmark, L. O. Werne, R. Manne, Y. Baer; *ESCA Applied to Free Molecules*. North Holland, Amsterdam 1969.
- [51] W. L. Jolly, W. B. Parry, *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom.* 4, 219 (1974).
- [52] C. K. Jørgensen, *Struct. Bonding* 6, 94 (1969).
- [53] R. S. Mulliken, B. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 6738 (1971).
- [54] In [52] und [53] wird das Problem der d-Orbitalbeteiligung ausführlich diskutiert.
- [55] U. Gelius, B. Roos, P. Siegbahn, *Chem. Phys. Lett.* 4, 471 (1970).
- [56] J. C. Delmer, *J. Chem. Phys.* 56, 4496 (1972).
- [57] A. W. Potts, H. J. Lemka, D. G. Streets, W. C. Price, *Philos. Trans. R. Soc. London* 268, 59 (1970).
- [58] B. Weinstock, E. E. Weaver, C. P. Knop, *Inorg. Chem.* 5, 2189 (1966).
- [59] F. Seel, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 16, 297 (1974).
- [60] Als Beispiel seien nur die Strukturen der Oxidfluoride WOF₄, MoOF₄, ReOF₄ und TeOF₄ erwähnt: A. J. Edwards, G. R. Jones, B. R. Stevenson, *Chem. Commun.* 1967, 462.
- [61] M. Gaßmann, *Naturwissenschaften* 61, 127 (1974).
- [62] R. Hoppe, W. Dähne, *Naturwissenschaften* 49, 254 (1962).
- [63] J. L. Margrave, K. G. Sharp, P. W. Wilson, *Fortschr. Chem. Forsch.* 26, 1 (1972).
- [64] C. W. Matthews, *J. Chem. Phys.* 45, 1068 (1966).
- [65] F. X. Powell, D. R. Lide, Jr., *J. Chem. Phys.* 45, 1067 (1966).
- [66] V. M. Rao, R. F. Curl, Jr., P. L. Timms, J. L. Margrave, *J. Chem. Phys.* 43, 2557 (1965).
- [67] O. F. Zeck, Y.-Y. Su, Y.-N. Tang, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1975, 156.
- [68] N. Cohen, J. Heicklen, *J. Chem. Phys.* 70, 3082 (1966).
- [69] N. Cohen, V. Knight, *J. Chem. Phys.* 70, 3893 (1966).
- [70] J. Trotter, M. Akhtar, N. Bartlett, *J. Chem. Soc. A* 1966, 30.
- [71] R. C. McDonald, H. Ho-Kuen Hau, K. Eriks, *Inorg. Chem.* 15, 762 (1976).
- [72] R. Hoppe, *Angew. Chem.* 82, 7 (1970); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9, 25 (1970).
- [73] C. T. Goetschel, V. A. Campanile, R. M. Curtis, K. R. Loos, C. D. Wagner, J. N. Wilson, *Inorg. Chem.* 11, 1696 (1972).
- [74] Kleiner Überblick über das NF₄-Kation: K. O. Christe, R. D. Wilson, A. E. Axworthy, *Inorg. Chem.* 12, 2478 (1972); siehe auch W. E. Tollberg, R. T. Rewick, S. S. Stringham, M. E. Hill, *ibid.* 6, 1156 (1967); K. O. Christe, J. P. Guertin, A. E. Pavlath, W. Sawodny, *ibid.* 6, 533 (1967); J. P. Guertin, K. O. Christe, H. Pavlath, *ibid.* 5, 1921 (1966); K. O. Christe, *ibid.* 16, 2238 (1977).
- [75] K. W. Hansen, L. S. Bartell, *Inorg. Chem.* 4, 1775 (1965).
- [76] L. S. Bartell, V. Plato, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 3097 (1973).
- [77] Zur Frage der Umlagerungsreaktionen am fünffach koordinierten Phosphor siehe R. S. Berry, *J. Chem. Phys.* 32, 933 (1960) sowie [78].
- [78] P. Gillespie, P. Hoffmann, H. Klusaak, D. Marquarding, S. Pfohl, F. Ramirez, E. A. Tsolis, I. Ugi, *Angew. Chem.* 83, 691 (1971); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10, 687 (1971).
- [79] C. J. Hoffmann, B. E. Holder, J. W. Jolly, *J. Phys. Chem.* 62, 364 (1958).
- [80] J. Bacon, P. A. W. Dean, R. J. Gillespie, *Can. J. Chem.* 48, 3413 (1970).
- [81] T. K. Davies, K. C. Mors, *J. Chem. Soc. A* 1970, 1054.
- [82] A. Müller, H. W. Roesky, D. Böhler, *Z. Chem.* 7, 469 (1967).
- [83] E. W. Lawless, *Inorg. Chem.* 10, 2084 (1971).
- [84] M. J. Vasile, G. R. Jones, W. E. Falconer, *Chem. Commun.* 1971, 1355.
- [85] M. J. Vasile, W. E. Falconer, *Inorg. Chem.* 11, 2282 (1972).
- [86] A. J. Edwards, P. Taylor, *Chem. Commun.* 1971, 1376.
- [87] A. J. Edwards, G. R. Jones, *J. Chem. Soc. A* 1971, 2318.
- [88] M. D. Lind, K. O. Christe, *Inorg. Chem.* 11, 608 (1972).
- [89] C. Hebecker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 384, 111 (1971).
- [90] J. Fischer, E. Rudskis, *J. Am. Chem. Soc.* 81, 6375 (1959).
- [91] A. J. Edwards, *J. Chem. Soc. A* 1970, 2751.
- [92] F. Hund, B. Fricke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 258, 198 (1949); B. Aurivillius, *Acta Chem. Scand.* 9, 1206 (1955).
- [93] A. Zalkin, D. H. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.* 75, 2453 (1953).
- [94] A. K. Cheetham, N. Norman, *Acta Chem. Scand. A* 28, 55 (1974).
- [95] R. R. Ryan, S. H. Mastin, A. C. Larson, *Inorg. Chem.* 10, 2793 (1971).
- [96] D. R. Schroeder, R. A. Jacobson, *Inorg. Chem.* 12, 515 (1973).
- [97] Übersicht über die Stickstofffluoride: C. B. Colburn, *Adv. Fluorine Chem.* 3, 92 (1963).
- [98] C. B. Colburn, F. A. Johnson, C. Haney, *J. Chem. Phys.* 43, 4526 (1965).
- [99] M. J. Cardillo, S. H. Bauer, *Inorg. Chem.* 8, 2086 (1969).
- [100] M. M. Gilbert, G. Gundersen, K. Hedberg, *J. Chem. Phys.* 56, 1691 (1972).
- [101] Z. Slanina, *J. Fluorine Chem.* 6, 465 (1975).
- [102] C. T. Armstrong, S. Marantz, *J. Chem. Phys.* 38, 169 (1963).
- [103] R. K. Bahn, S. H. Bauer, *Inorg. Chem.* 6, 309 (1967).
- [104] R. H. Sanborn, *J. Chem. Phys.* 33, 1855 (1960).
- [105] R. W. Rudolph, R. C. Taylor, R. W. Parry, *J. Am. Chem. Soc.* 88, 3729 (1966).
- [106] M. Lustig, J. K. Ruff, C. B. Colburn, *J. Am. Chem. Soc.* 88, 3875 (1973).
- [107] H. L. Hodges, L. S. Su, L. S. Bartell, *Inorg. Chem.* 14, 599 (1975).
- [108] P. S. Ganguli, A. H. McGee, *Inorg. Chem.* 11, 3071 (1972).
- [109] D. W. J. Magnuson, *J. Chem. Phys.* 19, 1071 (1951).
- [110] W. Sawodny, A. Fadini, K. Ballein, *Spectrochim. Acta* 21, 995 (1965).
- [111] N. Bartlett, J. Passmore, E. G. Wells, *Chem. Commun.* 1966, 214.
- [112] W. B. Fox, J. S. MacKenzie, N. Vanderkooij, B. Sukornick, C. A. Wanzer, J. R. Holmes, R. E. Eibeck, B. B. Steward, *J. Am. Chem. Soc.* 88, 2604 (1966).
- [113] E. C. Curtis, D. Pilipovich, W. H. Moberly, *J. Chem. Phys.* 46, 2904 (1967).
- [114] Y. Morino, K. Kuchitzu, T. Moritani, *Inorg. Chem.* 8, 867 (1969).
- [115] K. Kuchitzu, T. Moritani, Y. Morino, *Inorg. Chem.* 10, 344 (1971).
- [116] G. Mitra, *J. Am. Chem. Soc.* 80, 5639 (1958).
- [117] K. Dehnicke, J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 342, 225 (1966).
- [118] W. Haase, *Chem. Ber.* 106, 734 (1973).
- [119] W. Haase, *Chem. Ber.* 107, 1009 (1974).
- [120] W. Haase, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 397, 258 (1973).
- [121] W. Haase, *Acta Crystallogr. B* 30, 2465, 2508 (1974).
- [122] V. Gutmann, H. J. Emeléus, *J. Chem. Soc.* 1950, 1046.
- [123] Übersicht über Phosphorfluorid- und -oxidfluoridderivate siehe R. Schnitzler, *Adv. Fluorine Chem.* 5, 31 (1965).
- [124] I. J. Solomon, J. K. Raney, A. J. Kacmarek, R. G. Maguire, G. A. Noble, *J. Am. Chem. Soc.* 89, 2015 (1967).
- [125] I. J. Solomon, J. N. Keith, A. J. Kacmarek, J. K. Raney, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 5408 (1968).
- [126] A. G. Streng, A. V. Grosse, *J. Am. Chem. Soc.* 88, 169 (1966).
- [127] A. Arkell, *J. Am. Chem. Soc.* 87, 4057 (1965).
- [128] A. G. Streng, *Chem. Rev.* 63, 607 (1963).
- [129] E. W. Lawless, I. C. Smith: *Inorganic High-Energy Oxidizers*. Arnold and Dekker, New York 1968.
- [130] E. A. V. Ebsworth, J. A. Como, J. J. Turner in: *Comprehensive Inorganic Chemistry*. Vol. 2. Pergamon Press, Oxford 1973, S. 747.
- [131] Zusammenfassungen: siehe [59].
- [132] B. Solonki, H. Bock, *Inorg. Chem.* 16, 665 (1977).
- [133] D. R. Johnson, F. X. Powell, *Science* 164, 950 (1969).
- [134] Y. Morino, S. Saito, *J. Mol. Spectrosc.* 19, 439 (1966).
- [135] F. Seel, R. Budenz, W. Gombler, *Chem. Ber.* 97, 3374 (1974).
- [136] F. Seel, R. Budenz, J. Fluorine Chem. 1, 117 (1971/72).
- [137] J. A. Gibson, D. G. Ibott, A. F. Janzen, *Can. J. Chem.* 51, 3203 (1973); F. Seel, W. Gombler, *J. Fluorine Chem.* 4, 327 (1974).
- [138] W. G. Klemperer, J. K. Krieger, M. D. McCreary, E. C. Muettterties, D. D. Traficante, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 7023 (1975).
- [139] Übersicht: S. M. Williamson, *Progr. Inorg. Chem.* 7, 39 (1966).
- [140] K. Seppelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 399, 87 (1973).
- [141] K. O. Christe, C. J. Schack, D. Pilipovich, E. C. Curtis, W. Sawodny, *Inorg. Chem.* 12, 620 (1973).
- [142] E. Mayer, F. Sladky, *Inorg. Chem.* 14, 589 (1975).
- [143] R. Höfler, O. Glensner, *Angew. Chem.* 85, 1105 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12, 1000 (1973).
- [144] L. C. Duncan, G. H. Cady, *Inorg. Chem.* 3, 850 (1964).
- [145] L. C. Duncan, G. H. Cady, *Inorg. Chem.* 3, 1045 (1964).
- [146] A. L. Logothetis, G. N. Sanzen, R. J. Schatzka, *Inorg. Chem.* 2, 173 (1963).
- [147] T. Abe, J. M. Shreeve, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 9, 465 (1973).
- [148] J. R. Morton, K. F. Preston, *Chem. Phys. Lett.* 18, 98 (1973).
- [149] D. Lenz, K. Seppelt, unveröffentlicht.
- [150] D. Lenz, H. Pritzkow, K. Seppelt, *Angew. Chem.* 89, 741 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 729 (1977).
- [151] D. Lenz, H. Pritzkow, K. Seppelt, *Inorg. Chem.* 17, 1926 (1978). Übersicht über das System Te—O—F.
- [152] G. W. Fraser, G. Meikle, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 625.
- [153] G. W. Fraser, J. B. Millar, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1974, 2029.

- [154] D. R. Armstrong, G. W. Fraser, G. D. Meikle, Inorg. Chim. Acta 15, 39 (1975).
- [155] R. Kniep, D. Mootz, A. Rabenau, Angew. Chem. 85, 504 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 499 (1973).
- [156] A. Rabenau, H. Rau, Z. Anorg. Allg. Chem. 395, 273 (1973).
- [157] V. E. Ewing, C. E. Sutton, Trans. Faraday Soc. 49, 1241 (1963).
- [158] K. Seppelt, Z. Anorg. Allg. Chem. 416, 12 (1975).
- [159] K. Seppelt, Angew. Chem. 86, 103 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 91 (1974).
- [160] K. Seppelt, Z. Anorg. Allg. Chem. 406, 287 (1974); M. J. Vasile, F. A. Stevie, K. Seppelt, J. Fluorine Chem., im Druck.
- [161] K. Seppelt, Angew. Chem. 86, 104 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 92 (1974).
- [162] H. Oberhammer, K. Seppelt, Inorg. Chem., im Druck.
- [163] K. Seppelt, Chem. Ber. 106, 157 (1973).
- [164] W. C. Reichert, G. H. Cady, Inorg. Chem. 12, 749 (1973).
- [165] R. F. Einland, J. Alfa, Z. Anorg. Allg. Chem. 21, 43 (1899).
- [166] O. Lindquist, Acta Chem. Scand. 23, 3062 (1969).
- [167] H. Siebert, H. Wegener, Angew. Chem. 77, 507 (1965); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 4, 523 (1965).
- [168] K. Seppelt, Z. Anorg. Allg. Chem. 428, 35 (1977).
- [169] G. Mitra, G. H. Cady, J. Am. Chem. Soc. 81, 2646 (1959).
- [170] J. E. Smith, G. H. Cady, Inorg. Chem. 9, 1442 (1970).
- [171] K. Seppelt, Chem. Ber. 106, 1920 (1973).
- [172] A. J. Edwards, F. J. Hewaidy, J. Chem. Soc. A 1968, 2977.
- [173] C. J. Adams, A. J. Downs, Spectrochim. Acta 28, 1841 (1972).
- [174] S. H. Mastin, R. R. Ryan, C. B. Asprey, Inorg. Chem. 9, 2100 (1970).
- [175] A. J. Edwards, M. A. Monty, J. Chem. Soc. A 1969, 703.
- [176] U. Elgad, H. Selig, Inorg. Chem. 14, 140 (1975).
- [177] E. C. Muetterties, J. Am. Chem. Soc. 79, 1004 (1957).
- [178] H. Selig, S. Sarig, S. Abramowitz, Inorg. Chem. 13, 1508 (1974).
- [179] A. Engelbrecht, W. Loreck, W. Nehoda, Z. Anorg. Allg. Chem. 360, 88 (1968).
- [180] H. Bürger, Z. Anorg. Allg. Chem. 368, 97 (1968).
- [181] H. Pritzkow, K. Seppelt, Angew. Chem. 88, 846 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 771 (1976).
- [182] H. Pritzkow, K. Seppelt, Inorg. Chem. 16, 2685 (1977).
- [183] J. Beattie, R. Crocombe, A. German, P. Jons, C. Marsden, G. van Schalkwyk, A. Bukowsky, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1975, 1659.
- [184] A. Clouston, R. D. Peacock, G. R. Fraser, Chem. Commun. 1970, 1197.
- [185] J. B. Milne, D. Moffett, Inorg. Chem. 12, 2240 (1973).
- [186] Aufstellung der kationischen und anionischen Derivate der Chlorfluoride und -oxidfluoride mit ausführlicher Zitatsammlung siehe K. O. Christe, C. J. Schack, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 18, 319 (1976); K. O. Christe, C. J. Schack, D. Pilipovich, Inorg. Chem. 11, 2205 (1972); K. O. Christe, J. F. Hon, D. Pilipovich, ibid. 12, 84 (1973).
- [187] K. O. Christe, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 8, 741 (1972).
- [188] F. Q. Roberto, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 8, 737 (1972).
- [189] K. O. Christe, Inorg. Chem. 12, 1580 (1973).
- [190] L. Andrews, F. K. Chi, A. Arkell, J. Am. Chem. Soc. 96, 1997 (1974).
- [191] R. Bougon, J. Isabey, P. Plurien, C. R. Acad. Sci. C 271, 1366 (1970).
- [192] D. Pilipovich, C. B. Lindahl, C. J. Schack, R. D. Wilson, K. O. Christe, Inorg. Chem. 11, 2189 (1972).
- [193] K. Züchner, O. Glemser, Angew. Chem. 84, 1147 (1972); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11, 1094 (1972).
- [194] K. O. Christe, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 8, 457 (1972).
- [195] K. O. Christe, R. D. Wilson, Inorg. Chem. 12, 1356 (1973).
- [196] K. O. Christe, R. D. Wilson, E. C. Curtis, Inorg. Chem. 12, 1358 (1973).
- [197] L. Stein: Halogen Chemistry. Vol. 1. Academic Press, London 1967.
- [198] D. Naumann, E. Lehmann, J. Fluorine Chem. 5, 307 (1975).
- [199] T. Surles, L. A. Quarterman, H. H. Hyman, J. Inorg. Nucl. Chem. 35, 668 (1973).
- [200] A. J. Edwards, G. R. Jones, Chem. Commun. 1967, 1304.
- [201] A. J. Edwards, G. R. Jones, J. Chem. Soc. A 1969, 1467.
- [202] A. J. Edwards, G. R. Jones, J. Chem. Soc. A 1969, 1936.
- [203] R. Bougon, P. Charpin, J. Soziano, C. R. Acad. Sci. C 272, 565 (1971), zit. Lit.
- [204] R. J. Gillespie, G. J. Schrobilgen, Inorg. Chem. 13, 1230 (1974).
- [205] R. J. Gillespie, P. Spekkens, 6. Europäisches Fluorsymposium, Dortmund 1977.
- [206] M. Adelhelm, E. Jacob, 6. Europäisches Fluorsymposium, Dortmund 1977.
- [207] M. Schmeisser, E. Paumer, Angew. Chem. 69, 781 (1957).
- [208] R. J. Gillespie, P. Spekkens, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1975, 314.
- [209] E. Jacob, Z. Anorg. Allg. Chem. 433, 255 (1977).
- [210] E. Jacob, Angew. Chem. 88, 189 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 158 (1976).
- [211] E. N. Sloth, C. Stein, C. W. Williams, J. Phys. Chem. 73, 278 (1969).
- [212] E. H. Appelman, M. H. Studier, J. Am. Chem. Soc. 91, 4561 (1969).
- [213] E. J. Baran, P. J. Aymonino, Z. Naturforsch. 27c, 1568 (1972).
- [214] N. H. Claassen, E. H. Appelman, Inorg. Chem. 9, 622 (1970).
- [215] M. Schmeisser, P. Sartori, D. Naumann, Chem. Ber. 103, 590 (1970).
- [216] M. Schmeisser, P. Sartori, D. Naumann, Chem. Ber. 103, 880 (1970).
- [217] M. Schmeisser, W. Ludowieci, D. Naumann, P. Sartori, E. Scharf, Chem. Ber. 101, 4214 (1968).
- [218] M. Schmeisser, D. Naumann, E. Lehmann, J. Fluorine Chem. 3, 441 (1973/74).
- [219] E. Lehmann, D. Naumann, M. Schmeisser, J. Fluorine Chem. 7, 33 (1976).
- [220] K. O. Christe, D. Naumann, Inorg. Chem. 12, 59 (1973).
- [221] G. B. Hargreaves, R. D. Peacock, J. Chem. Soc. 1960, 2373.
- [222] A. J. Edwards, P. Taylor, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1975, 2174.
- [223] K. O. Christe, Inorg. Chem. 11, 1215 (1972).
- [224] K. O. Christe, J. P. Guertin, W. Sawodny, Inorg. Chem. 7, 626 (1968).
- [225] S. P. Beaton, D. W. A. Sharp, A. J. Perkins, I. Sheft, H. H. Hyman, K. O. Christe, Inorg. Chem. 7, 2174 (1968).
- [226] H. Klamm, H. Meinert, P. Reich, K. Wittke, Z. Chem. 8, 393 (1968).
- [227] H. Klamm, H. Meinert, P. Reich, K. Wittke, Z. Chem. 8, 469 (1968).
- [228] S. Bukshpan, J. Soriano, J. Shamir, Chem. Phys. Lett. 4, 241 (1969).
- [229] F. Seel, O. Dettmer, Z. Anorg. Allg. Chem. 301, 113 (1959).
- [230] F. A. Hohorst, L. Stein, F. Gebert, Inorg. Chem. 14, 2233 (1975).
- [231] M. Brownstein, H. Selig, Inorg. Chem. 11, 656 (1972).
- [232] C. J. Adams, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 10, 831 (1974).
- [233] J. W. Viers, H. W. Baisch, Chem. Commun. 1967, 1093.
- [234] A. J. Edwards, P. Taylor, J. Fluorine Chem. 4, 173 (1974).
- [235] R. R. Ryan, L. B. Asprey, Acta Crystallogr. B 28, 979 (1972).
- [236] C. Helmholz, M. Rogers, J. Am. Chem. Soc. 62, 1537 (1940).
- [237] H. A. Carter, F. Aubke, Inorg. Chem. 10, 2296 (1971).
- [238] R. J. Gillespie, J. W. Quail, Proc. Chem. Soc. London 1963, 278.
- [239] L. G. Alexakos, C. D. Cornwell, S. B. Pierce, Proc. Chem. Soc. London 1963, 341.
- [240] N. Bartlett, L. F. Levchuck, Proc. Chem. Soc. London 1963, 342.
- [241] L. E. Smart, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977, 519.
- [242] A. Engelbrecht, P. Peterfy, Angew. Chem. 81, 753 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 768 (1969).
- [243] A. Engelbrecht, P. Peterfy, E. Schandara, Z. Anorg. Allg. Chem. 384, 202 (1971).
- [244] M. J. Vasile, W. E. Falconer, F. A. Stevie, J. R. Beattie, J. Chem. Phys., im Druck.
- [245] R. J. Gillespie, J. P. Krasznai, Inorg. Chem. 15, 1251 (1976).
- [246] J. R. Beattie, G. J. von Schalkwyk, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 10, 343 (1974).
- [247] A. Engelbrecht, O. Mayer, G. Ziller, E. Schandara, Monatsh. Chem. 105, 796 (1974).
- [248] H. A. Carter, N. J. Ruddick, J. R. Sanes, F. Aubke, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 11, 29 (1975).
- [249] R. J. Gillespie, J. P. Krasznai, Inorg. Chem. 16, 1384 (1977).
- [250] M. Schmeisser, K. Lang, Angew. Chem. 67, 156 (1955).
- [251] M. Schmeisser, K. Brändle, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 5, 41 (1963).
- [252] K. O. Christe, W. Sawodny, Inorg. Chem. 8, 212 (1969).
- [253] R. J. Gillespie, M. J. Morton, Inorg. Chem. 9, 811 (1970).
- [254] D. F. Smith, Science 141, 1039 (1963).
- [255] D. Pilipovich, W. Maya, E. A. Lawton, H. F. Bauer, D. F. Shekan, N. N. Grimoldi, R. D. Wilson, F. C. Gunderloy, V. E. Bedwell, Inorg. Chem. 6, 1918 (1967).
- [256] K. O. Christe, D. Pilipovich, Inorg. Chem. 8, 391 (1969).
- [257] K. O. Christe, W. Sawodny, Inorg. Chem. 12, 2879 (1973).
- [258] B. M. Deb, C. A. Coulson, J. Chem. Soc. A 1971, 958.
- [259] K. O. Christe, Inorg. Chem. 11, 1220 (1972).
- [260] K. O. Christe, E. Curtis, Inorg. Chem. 11, 2196 (1972).
- [261] A. G. Streng, Chem. Rev. 63, 607 (1963).
- [262] A. G. Streng, J. Am. Chem. Soc. 85, 1380 (1963).
- [263] D. J. Gardiner, J. Fluorine Chem. 3, 226 (1973/74).
- [264] K. O. Christe, R. D. Wilson, I. B. Goldberg, J. Fluorine Chem. 7, 543 (1976).
- [265] C. E. Fogh, R. T. Rewick, US-Pat. 3615206 (1971).
- [266] A. G. Robiette, R. H. Bradley, P. N. Brier, Chem. Commun. 1971, 1567.
- [267] R. D. Burbank, G. R. Jones, Inorg. Chem. 13, 1071 (1974).
- [268] H. H. Claussen, E. C. Gasner, H. Selig, J. Chem. Phys. 49, 1803 (1969).
- [269] H. H. Eysel, K. Seppelt, J. Chem. Phys. 56, 5081 (1972).
- [270] J. Bacon, R. J. Gillespie, J. W. Quail, Can. J. Chem. 41, 3063 (1963).
- [271] R. D. Burbank, F. N. Bensey, Jr., J. Chem. Phys. 27, 981 (1957).
- [272] N. Bartlett, S. Beaton, L. W. Reeves, E. J. Wells, Can. J. Chem. 42, 2531 (1964).
- [273] H. Siebert, U. Woerner, Z. Anorg. Allg. Chem. 429, 34 (1977); R. C. Paul, K. K. Paul, K. C. Malhotra, Indian J. Chem. 8, 1030 (1970).
- [274] J. F. Liebmann, C. C. Allen, Chem. Commun. 1969, 1335.
- [275] J. Slivnik, A. Smalc, K. Lutar, B. Zemva, B. Frlec, J. Fluorine Chem. 5, 273 (1975).
- [276] J. H. Holloway, G. J. Schrobilgen, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1975, 623.
- [277] A. V. Grosse, H. D. Kirschenbaum, A. G. Streng, L. V. Streng, Science 139, 1047 (1963).
- [278] F. Schreiner, J. G. Malm, J. C. Hindman, J. Am. Chem. Soc. 87, 25 (1965).

- [279] A. G. Streng, A. V. Grasse, *Science* 143, 242 (1964).
- [280] H. Selig, R. D. Peacock, *J. Am. Chem. Soc.* 86, 3895 (1964).
- [281] D. E. McKee, C. J. Adams, A. Zalkin, N. Bartlett, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 26.
- [282] R. J. Gillespie, G. J. Schrobilgen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 90.
- [283] B. Frlec, J. H. Holloway, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 89.
- [284] R. J. Gillespie, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* 15, 22 (1976).
- [285] B. Frlec, J. H. Holloway, *Inorg. Chem.* 15, 1263 (1976).
- [286] V. M. McRae, R. D. Peacock, D. R. Russell, *Chem. Commun.* 1969, 62.
- [287] N. Bartlett, B. G. De Boer, F. J. Hollander, F. O. Sladky, D. H. Templeton, A. Zalkin, *Inorg. Chem.* 13, 780 (1974).
- [288] R. J. Gillespie, B. Landa, G. J. Schrobilgen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1971, 1543.
- [289] D. E. McKee, C. J. Adams, A. Zalkin, N. Bartlett, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 26.
- [290] D. E. McKee, A. Zalkin, N. Bartlett, *Inorg. Chem.* 12, 1713 (1973).
- [291] D. E. McKee, C. J. Adams, N. Bartlett, *Inorg. Chem.* 12, 1722 (1973).
- [292] P. Boldrin, R. J. Gillespie, P. R. Ireland, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* 13, 1690 (1974).
- [293] R. J. Gillespie, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* 13, 2370 (1974).
- [294] K. Leary, D. H. Templeton, A. Zalkin, N. Bartlett, *Inorg. Chem.* 12, 1726 (1973).
- [295] N. Bartlett, M. Gennis, D. D. Gibler, B. K. Morrell, A. Zalkin, *Inorg. Chem.* 12, 1717 (1973).
- [296] N. Bartlett, B. De Boer, F. J. Hollander, F. O. Sladky, D. H. Templeton, A. Zalkin, *Inorg. Chem.* 13, 780 (1974).
- [297] K. Leary, A. Zalkin, N. Bartlett, *Inorg. Chem.* 13, 775 (1974).
- [298] R. D. Peacock, H. Selig, J. Sheft, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 28, 2561 (1966).
- [299] S. W. Peterson, J. H. Holloway, B. A. Coyle, J. M. Williams, *Science* 173, 1238 (1971).
- [300] G. J. Moody, H. Selig, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 2, 319 (1966).
- [301] E. Jacob, R. Opferkuch, *Angew. Chem.* 88, 190 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 158 (1976).
- [302] R. J. Gillespie, G. J. Schrobilgen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 595.
- [303] H. Selig, *Inorg. Chem.* 5, 183 (1966).
- [304] R. J. Gillespie, B. Landa, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* 15, 1256 (1976).
- [305] J. L. Huston, *J. Phys. Chem.* 71, 333 (1967).
- [306] N. Bartlett, K. Seppelt, unveröffentlicht.
- [307] J. L. Huston, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 5255 (1971).
- [308] J. L. Huston, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 4, 29 (1968).
- [309] H. H. Claassen, J. L. Huston, *J. Chem. Phys.* 55, 1505 (1971).
- [310] J. F. Liebman, *J. Fluorine Chem.* 7, 531 (1976).
- [311] K. Seppelt, H. H. Rupp, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 409, 331 (1974); K. Seppelt, *Inorg. Synth.*, im Druck.
- [312] Ausführliche Diskussionen und Literaturübersichten über das Problem des gasförmigen XeF_6 , siehe S. Y. Wang, C. C. Lohr, Jr., *J. Chem. Phys.* 60, 3901 (1974); W. H. E. Schwarz, *Angew. Chem.* 86, 505 (1974); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13, 454 (1974); S. Y. Wang, C. C. Lohr, Jr., *J. Chem. Phys.* 61, 4110 (1974); K. S. Pitzer, C. S. Bernstein, *ibid.* 63, 3849 (1975); W. E. Falconer, M. J. Vasile, F. A. Stevie, *ibid.* 66, 5335 (1977).
- [313] G. L. Goodman, *J. Chem. Phys.* 56, 5038 (1972).
- [314] H. Selig, A. Moortz, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 3, 147 (1967).
- [315] H. H. Rupp, K. Seppelt, *Angew. Chem.* 86, 669 (1974); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13, 613 (1974).
- [316] K. Seppelt, N. Bartlett, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck; G. J. Schrobilgen, J. H. Holloway, P. Granger, *C. Brevard, Inorg. Chem.* 17, 980 (1978).
- [317] C. Glidewell, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 11, 761 (1975).
- [318] P. A. Agron, C. K. Johnson, H. A. Levy, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 1, 145 (1965).
- [319] G. R. Jones, R. D. Burbank, W. E. Falconer, *J. Chem. Phys.* 52, 6450 (1970).
- [320] R. D. Burbank, G. R. Jones, *Science* 171, 485 (1971); 168, 248 (1970); *J. Am. Chem. Soc.* 96, 43 (1974).
- [321] J. Slivnik, B. Volavcek, J. Marsel, V. Vrscaj, A. Smalec, B. Frlec, B. Zemva, *Croat. Chim. Acta* 35, 81 (1963).
- [322] B. Weinstock, E. E. Weaver, C. P. Knop, *Inorg. Chem.* 5, 2189 (1966).
- [323] B. Weinstock, J. G. Malm, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 2, 380 (1956).
- [324] H. J. Emeleus, A. G. Maddock, G. C. Miles, A. G. Sharpe, *J. Chem. Soc.* 1948, 1991.
- [325] B. Weinstock, C. C. Cernick, *J. Am. Chem. Soc.* 82, 4116 (1960).
- [326] W. J. Ramler, J. Wing, D. J. Henderson, J. R. Huizenga, *Phys. Rev.* 114, 154 (1959).
- [327] E. H. Appelman, E. N. Sloth, M. H. Studier, *Inorg. Chem.* 5, 766 (1966).
- [328] C. Stein, *Science* 168, 362 (1970); *J. Inorg. Nucl. Chem.* 35, 39 (1973).
- [329] V. D. Nefedov, M. A. Topova, V. V. Avronin, B. N. Dudkin, *Radiokhimiya* 14, 930 (1972); V. V. Avronin, V. D. Nefedov, M. A. Topova, *ibid.* 16, 261 (1974).
- [330] J. F. Liebman, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 11, 683 (1975).
- [331] K. S. Pitzer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1975, 760.
- [332] K. S. Pitzer, *J. Chem. Phys.* 63, 1032 (1975).
- [333] W. E. Falconer, J. R. Morton, A. G. Streng, *J. Chem. Phys.* 41, 902 (1964).
- [334] J. R. Morton, W. E. Falconer, *J. Chem. Phys.* 39, 427 (1963).
- [335] R. Hoppe, *Fortschr. Chem. Forsch.* 5, 213 (1965).
- [336] B. S. Ault, L. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 1591 (1976).
- [337] F. B. Dudley, G. H. Cady, *J. Am. Chem. Soc.* 85, 3375 (1963).
- [338] P. M. Nutzkowitz, G. Vinow, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 5956 (1969).
- [339] R. A. Steward, S. Furiwara, F. Aubke, *J. Chem. Phys.* 48, 5524 (1968).
- [340] F. Neumayer, V. Vanderkoj, Jr., *Inorg. Chem.* 4, 1234 (1965).
- [341] N. Bartlett, D. H. Lohmann, *Proc. Chem. Soc. London* 1962, 115.
- [342] A. J. Edwards, W. E. Falconer, J. E. Griffiths, W. A. Sunder, M. J. Vasile, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1974, 1129.
- [343] N. Bartlett, unveröffentlicht.
- [344] M. Eisenberg, D. D. DesMarteau, *Inorg. Chem.* 11, 1901 (1972).
- [345] J. R. Morton, K. F. Preston: *Fluorine Containing Free Radicals. ACS Symposium Series Band 66* (1978), S. 386.
- [346] G. Mamantov, E. J. Vasini, M. C. Moulton, D. C. Vichroy, T. Maekawa, *J. Chem. Phys.* 54, 3419 (1971).
- [347] A. J. Edwards, R. J. C. Sills, *J. Chem. Soc. A* 1970, 2697.
- [348] H. Lynton, J. Passmore, *Can. J. Chem.* 49, 2539 (1971).
- [349] K. O. Christe, W. Sawodny, J. P. Guertin, *Inorg. Chem.* 6, 7159 (1967).
- [350] J. R. Morton, K. F. Preston, *J. Chem. Phys.* 58, 3112 (1973).
- [351] K. Nishikida, F. Williams, G. Mamantov, N. Smyrl, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 3526 (1975).
- [352] A. R. Boate, J. R. Morton, K. F. Preston, *Inorg. Chem.* 14, 3127 (1975).
- [353] J. R. Morton, K. F. Preston, J. C. Tait, *J. Chem. Phys.* 62, 2029 (1975).
- [354] A. R. Gregory, S. E. Karavelas, J. R. Morton, K. F. Preston, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 2206 (1975).