

Stabilisierung ungewöhnlicher Oxidations- und Koordinationszustände durch die Liganden OSF_5 , OSeF_5 und OTeF_5

Von Konrad Seppelt*

Von den meisten chemischen Elementen sind nunmehr Verbindungen mit den Liganden OSF_5 , OSeF_5 und OTeF_5 bekannt. Die Fähigkeit dieser Liganden, höchste Wertigkeitsstufen der an sie gebundenen Zentralatome zu stabilisieren, wird von keinem anderen mehratomigen Liganden übertroffen. Beispiele dafür sind $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_6$, $\text{Te}(\text{OTeF}_5)_6$, $\text{W}(\text{OTeF}_5)_6$, $\text{U}(\text{OTeF}_5)_6$ sowie $\text{I}(\text{OTeF}_5)_3$ und $\text{Br}(\text{OSeF}_5)_3$. Wegen ihrer Größe und internen Bindungsverhältnisse bilden diese Liganden kaum Brückenbindungen. In dieser Eigenschaft unterscheiden sie sich von Fluor, mit dem sie aber die hohe Elektronegativität gemeinsam haben.

1. Einleitung

Die Hexafluoride SF_6 , SeF_6 und TeF_6 gehören zum Standardrepertoire der Lehrbücher. Struktur, Bindungsverhältnisse und Beständigkeit ließen insbesonders SF_6 zu einem Musterbeispiel perfluorierter Verbindungen werden. Der Versuch, an SF_6 Chemie zu betreiben, scheiterte an der nahezu vollkommenen Inertheit des Moleküls. Die für Schwefel verhältnismäßig große Koordinationszahl 6 schloß von vornherein basischen Angriff aus, der ja vorübergehend zu einer Koordinationserweiterung führen müßte. So ist SF_6 gegen konzentrierte NaOH -Lösung bis zu einigen hundert °C stabil.

Ein Angriff mit Säuren, z. B. H^+ oder AsF_5 , sollte allerdings leichter möglich sein, weil Fluorid-Abstraktion eine Koordinationsverminderung nach sich zöge. Experimentelle Befunde gibt es hierzu kaum. Aber es sollte vermerkt werden, daß substituiertes SF_6 , z. B. $\text{CH}_3\text{—SF}_5$, gegen Basen gleichermaßen inert ist, von AsF_5 aber selbst bei tiefsten Temperaturen sofort angegriffen wird^[1].

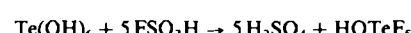
Ausgehend von SF_6 war also eine umfangreiche Chemie nicht zu erarbeiten – dann schon eher von TeF_6 , welches tatsächlich basisch substituierbar ist, weil es seine Koordinationszahl über 6 hinaus vergrößern kann. In Wahrheit ist die Entwicklung bei den obengenannten Liganden aber ganz anders vor sich gegangen:

Vorsichtige Fluorierungen der Elemente sowie der Dioxide ergaben völlig unerwartet Verbindungen wie $\text{FOSF}_5^{[2]}$, $\text{FOSeF}_5^{[3]}$, $\text{F}_5\text{SO}\text{—OSF}_5^{[4]}$, $\text{F}_5\text{SeO}\text{—OSeF}_5^{[3]}$ und $\text{F}_5\text{Te}\text{—O}\text{—TeF}_5^{[5]}$. Erst mit der wohl zufälligen Entdeckung der Pentafluorooxotellur(vi)säure, HOTeF_5 , durch Engelbrecht und Sladky^[7] und der ebenfalls zufälligen Entdeckung des Selen-Analogons HOSeF_5 durch uns^[8] wurde das Potential der Liganden bekannt; später konnte auch die Pentafluorooxoschwefel(vi)säure, HOSF_5 , nachgewiesen werden^[9], die wegen ihrer Instabilität jedoch keine präparative Bedeutung hat.

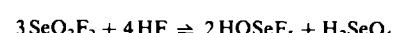
2. Die Säuren HOSF_5 , HOSeF_5 und HOTeF_5

Neue Verbindungsklassen werden meistens durch Zufall entdeckt. Die Reaktion von Bariumtellurat mit Fluoro-

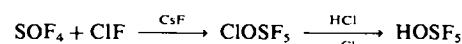
schwefelsäure sollte offenbar das (bis heute) unbekannte TeO_2F_2 ergeben^[7], genauso wie SeO_2F_2 aus BaSeO_4 und FSO_3H in guter Ausbeute entsteht^[11]. Im Tellursystem wurde jedoch hauptsächlich HOTeF_5 erhalten^[6, 7, 10]. Dieser damals überraschende Befund wird heute damit erklärt, daß sechswertiges Tellur immer die Koordinationszahl 6 anstrebt. Diese Tendenz wird noch deutlicher, wenn man die Hydrolyse von $\text{TeF}_6^{[12, 13]}$ oder die Solvolyse von $\text{Te}(\text{OH})_6$ in $\text{HF}^{[13-16]}$ untersucht. Fast alle intermediären Spezies $(\text{HO})_x\text{TeF}_{6-x}$ konnten nachgewiesen werden. HOTeF_5 bildet sich also nach^[7]



Die analoge Selensäure HOSeF_5 entsteht jedoch aus SeO_2F_2 unter Koordinationszahl-Erhöhung^[8, 17, 18]:



Diese Reaktion weist Selen als echtes Zwischenglied zwischen Schwefel und Tellur aus, weil Se-Spezies mit den Koordinationszahlen 4 und 6 nebeneinander existieren. Sulfonylfluorid SO_2F_2 ist dagegen eine auffallend inerte Verbindung ohne jede Tendenz zur Koordinationserweiterung. So nimmt es nicht wunder, daß HOSF_5 instabil gegen HF-Abgabe ist und auf Umwegen hergestellt werden mußte^[9, 19]:



Die drei Verbindungen HOXF_5 sind nicht nur dem Namen nach Säuren. Zum einen ist eine Vielzahl von Salzen bekannt (siehe Abschnitt 3), zum anderen hat sich die Säurestärke von HOTeF_5 in Eisessig direkt messen lassen; sie liegt zwischen der Säurestärke von HCl und $\text{HNO}_3^{[20, 21]}$. Die Säurestärke ist sicherlich ein Ausdruck des induktiven Effektes durch Häufung von Fluoratomen.

Die oktaedrische Struktur der Moleküle ist am leichtesten durch die ^{19}F -NMR-Spektren vom AB_4 -Typ nachweisbar (siehe Abschnitt 9). Dies bedeutet zunächst, daß das Proton in der NMR-Zeitskala frei beweglich ist. Daß trotzdem offenbar eine vierfache Torsionsbarriere des Protons existiert, zeigen Satellitenbanden der OH-Valenz- und Deformationsschwingung in HOSeF_5 und $\text{HOTeF}_5^{[19]}$. Dieses Phänomen wurde allerdings niemals genauer unter-

[*] Prof. Dr. K. Seppelt

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der
Freien Universität
Fabeckstraße 34–36, D-1000 Berlin 33

sucht. Für eine vierfache Torsionsbarriere ist unseres Wissens kein anderes Beispiel bekannt (siehe Fig. 1).

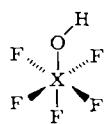
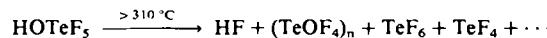
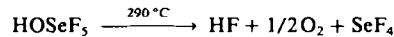
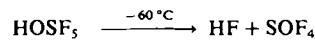


Fig. 1. Molekülmodell von HOXF_5 . Die Ähnlichkeit von OH und F bedingt eine nahezu reguläre Oktaederstruktur. Dies äußert sich in vielen physikalischen Eigenschaften. Der geschätzte intramolekulare H...F-Abstand beträgt: HOSF_5 , 201, HOSeF_5 , 232, HOTeF_5 , 238 pm. In keinem Fall wurde eine intramolekulare H...F-Brücke nachgewiesen.

Formal von den Chalkogenhexafluoriden abgeleitet – durch Ersatz eines Fluoratoms durch eine OH-Gruppe – haben die Pentafluorooxochalkogen(vi)säuren noch nahezu kugelförmige Moleküle und demzufolge einen hohen Schmelzpunkt bei hohem Dampfdruck; der Schmelzpunkt wird durch Verunreinigungen stark erniedrigt. Darüber hinaus entarten besonders bei HOSeF_5 die Schwingungsspektren des Gerüstes OSeF_5 fast zu regulären Oktaederspektren, weil sich OH-Gruppe und F-Atome in der Masse und der Stärke ihrer Bindungen zum Selenatom nicht wesentlich unterscheiden^[22]. Die Schwingungsspektren von HOTeF_5 sind viel bandenreicher^[23].

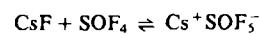
Die thermische Stabilität der drei Säuren unterscheidet sich beträchtlich^[19]:



HOSF_5 ist unterhalb -60°C nur kinetisch stabil gegen Koordinationsverminderung. Die etwas geringere Stabilität der sechswertigen Stufe des Selens begrenzt die Existenz von HOSeF_5 , während HOTeF_5 keine dieser Nachteile hat und somit erst bei 310°C , dann allerdings uncharakteristisch, fraktioniert wird. Die thermische Stabilität bestimmt auch etwa den Anwendungsbereich der Liganzen OSF_5 , OSeF_5 und OTeF_5 . Während OTeF_5 am weitesten verwendet werden kann und OSeF_5 dem nur geringfügig nachsteht, sind OSF_5 -Verbindungen nur in ausgesuchten Fällen erhältlich.

3. Die Anionen XOF_5^- , die Oxofluoride $\text{O}=\text{XF}_4$ und deren Dimere $\text{F}_4\text{XO}_2\text{XF}_4$

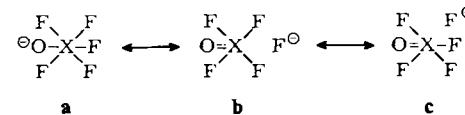
Selbstverständlich ist es ein Leichtes, die starken Säuren HOSeF_5 und HOTeF_5 in Salze umzuwandeln^[24-28]. Im Falle von HOSeF_5 muß man die hohe Oxidationskraft des sechswertigen Selens berücksichtigen; so kann z. B. $\text{K}^+\text{SeOF}_5^-$ nur aus Kaliumfluorid, nicht aber aus Kaliumchlorid hergestellt werden^[26]. Salze von HOSF_5 werden direkt aus SOF_4^- gewonnen^[29,30]:



Diese Reaktion gelingt allerdings nur mit CsF , RbF und KF . Offensichtlich ist bereits die Gitterenergie des Natriumfluorids zu groß und die des hypothetischen $\text{Na}^+\text{SOF}_5^-$

zu klein – ein häufiger Fall bei Natriumsalzen fluorierter Anionen.

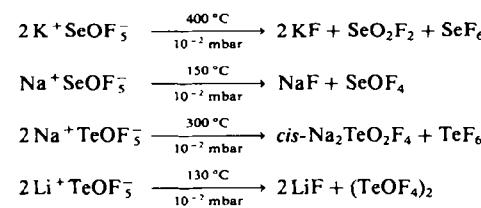
Die Salze enthalten das isolierte Anion XOF_5^- , wie schwingungsspektroskopisch leicht feststellbar ist. Dabei fällt die hochfrequente OX-Valenzschwingung auf, so daß eine Ladungsverteilung



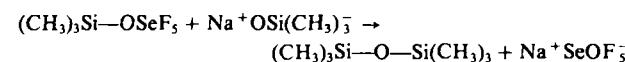
angenommen werden kann^[22, 26, 27, 30]. Aufgrund der niedrigen Frequenz der axialen X—F-Valenzschwingung muß der mesomeren Grenzform b hohes Gewicht zugemessen werden. Die stärkere gegenseitige Beeinflussung transständiger Atome im Oktaedersystem wird mit den gängigen Bindungsmodellen leicht erklärt: Es sind hauptsächlich die T_{1u} -Molekülorbitale (z. B. in SF_6) – und damit die p-Atomorbitale des Zentralatoms – die die Bindung bewirken. trans-ständige Atome sind somit am selben p-Orbital beteiligt. Dieser Transeffekt macht sich auch in den ^{19}F -NMR-Spektren bemerkbar (siehe Abschnitt 9). So sind die Signale der axialen Fluoratome in den XOF_5^- -Salzen beträchtlich gegenüber denen in den freien Säuren verschoben^[26].

Die Alkalimetallsalze lösen sich unzersetzt in Acetonitril. $\text{Ag}^+\text{TeOF}_5^-$ bildet in konzentrierten CH_3CN -Lösungen Ionenpaare^[27]. Genaue Strukturdaten der Salze sind nicht bekannt. Wegen der kubischen Kristallsymmetrie ($\text{Fm}3\text{m}$) der SeOF_5^- -Salze müssen die Anionen statistisch orientiert sein^[22]. In den TeOF_5^- -Salzen sind Fluor- und Sauerstoffatome ebenfalls ununterscheidbar, doch liegt hier rhomboedrische Kristallsymmetrie vor^[28].

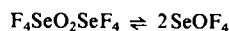
Wegen der Ladungsverteilung in den Anionen scheinen die Oxofluoride $\text{O}=\text{XF}_4$ in den Salzen strukturell vorgestellt zu sein. Im Fall des Schwefels handelt es sich um ein echtes Gleichgewicht^[29]. Aus den Kalium-, Rubidium- und Caesiumsalzen von SeOF_5^- und TeOF_5^- sind die Oxofluoride jedoch nicht in Freiheit zu setzen. Dies gelingt erst mit $\text{Na}^+\text{SeOF}_5^-$ und $\text{Li}^+\text{TeOF}_5^-$, weil deren Gitterenergie geringer ist^[31-33].



Die Salze der leichten Alkalimetalle müssen auf umständlichem Wege hergestellt werden, z. B.^[33]:



SeOF_4 ist wie SOF_4 aufgebaut; trigonal-bipyramidal mit dem doppelt gebundenen Sauerstoffatom in der Basisebene; es dimerisiert oberhalb -100°C spontan zu $\text{F}_4\text{SeO}_2\text{SeF}_4$ und entgeht damit der ungünstigen Koordinationszahl 5^[33, 34]. Das Gleichgewicht



scheint sich erst bei höherer Temperatur einzustellen^[35]. Monomeres TeOF_4 tritt überhaupt nicht auf, sondern stets das dimere $\text{F}_4\text{TeO}_2\text{TeF}_4$ ^[32, 33] oder das polymere $(\text{TeOF}_4)_n$ ^[36, 37].

Das Dimer entsteht übrigens aus $\text{B}(\text{OTeF}_5)_3$ durch Vakuumpyrolyse nahezu quantitativ^[38]. Die Struktur der Dimeren wurde mit mehreren Methoden genau untersucht^[33, 38, 39]. Auffallend ist der geringe Abstand der Chalkogenatome; eine Bindung kann aber nicht angenommen werden (siehe Fig. 2).

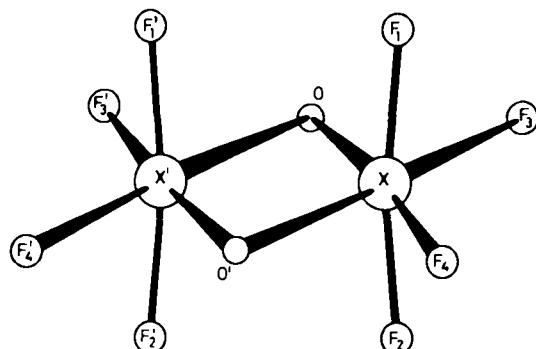


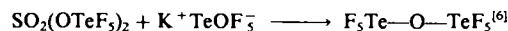
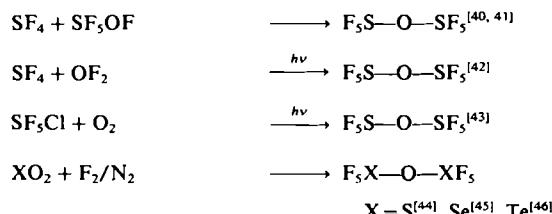
Fig. 2. Molekülmodell von $(\text{SeOF}_4)_2$ und $(\text{TeOF}_4)_2$ nach Elektronenbeugungsmessungen. Trotz der großen Nähe von Se bzw. Te (267 bzw. 293 ppm) wird keine bindende Wechselwirkung angenommen (aus [38]).

Während SOF_4 direktes oder indirektes Ausgangsmaterial vieler OSF_5 -Verbindungen ist, wurden SeOF_4 und $(\text{TeOF}_4)_2$ unter diesem Aspekt noch nicht untersucht. Nahezu alle OSeF_5 - und OTeF_5 -Verbindungen werden vielmehr direkt oder indirekt aus HOSeF_5 bzw. HOTeF_5 hergestellt.

4. Die Oxide $\text{F}_5\text{X}-\text{O}-\text{XF}_5$, die Peroxide $\text{F}_5\text{XO}-\text{OXF}_5$ und das Trioxid $\text{F}_5\text{SO}-\text{O}-\text{OSF}_5$

Formal sind die Oxide $\text{F}_5\text{X}-\text{O}-\text{XF}_5$ die Anhydride der Säuren HOXF_5 , doch ist keine Reaktion bekannt, in der eine gegenseitige Umwandlung auch nur annähernd so glatt verläuft, wie der Name „Anhydrid“ suggeriert. Nach einer anderen Tradition werden einzähnige, elektronegative (siehe Abschnitt 5) Liganden als Pseudothalogenide bezeichnet; die Peroxide $\text{F}_5\text{XO}-\text{OXF}_5$ wären somit Pseudothalogene. Auch diese Bezeichnung hat nur formalen Wert. Beide Verbindungsklassen haben jedoch für sich strukturelle Bedeutung. Die Oxide $\text{F}_5\text{X}-\text{O}-\text{XF}_5$ sind außerdem die Anfangsglieder zahlreicher anderer Verbindungsreihen. Schließlich gehören $\text{F}_5\text{S}-\text{O}-\text{SF}_5$, $\text{F}_5\text{SO}-\text{OSF}_5$ und $\text{F}_5\text{SeO}-\text{OSeF}_5$ zu den ersten Verbindungen mit OXF_5 -Gruppen überhaupt (siehe Abschnitt 1).

Zur Herstellung dieser Verbindungen gibt es mehrere Wege:



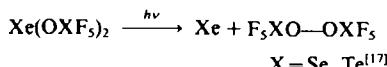
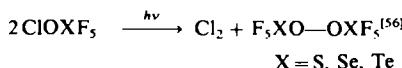
Die Oxide $\text{F}_5\text{X}-\text{O}-\text{XF}_5$ erreichen fast die kinetische Stabilität der entsprechenden Hexafluoride.

Über die physiologische Wirkung von $\text{F}_5\text{S}-\text{O}-\text{SF}_5$ ist wenig bekannt^[49]. Dies scheint bemerkenswert, weil $\text{F}_5\text{S}-\text{SF}_5$ als extrem giftig gilt.

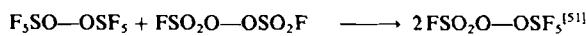
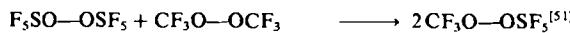
Die Struktur dieser Oxidfluoride wurde aus Elektronenbeugungsmessungen abgeleitet^[42, 50]; Kristallstrukturanalysen konnten wegen der niedrigen Schmelzpunkte noch nicht angefertigt werden. Der Bindungswinkel am Sauerstoffatom ($140-145^\circ$) ist wohl als Folge der Abstoßung der Fluoratome relativ groß. Die verdeckte („eclipsed“) Anordnung der Fluoratome, die zu erhöhter Abstoßung beiträgt, ist im Sinne des $(\text{pd})_n$ -Bindungsmodells interpretiert worden^[42, 50].

Diese Oxidfluoride sind nur die einfachsten Glieder von Verbindungsreihen wie z. B. *cis*- $\text{F}_5\text{SO}-\text{SF}_4-\text{OSF}_5$ ^[40, 51], *cis*- und *trans*- $\text{F}_5\text{TeO}-\text{TeF}_4-\text{OTeF}_5$ ^[52, 53], *cis*- und *trans*- $\text{F}_5\text{Te}(\text{OTeF}_5)_4$ ^[54, 55], $\text{FTe}(\text{OTeF}_5)_5$ ^[52, 53], $\text{Te}(\text{OTeF}_5)_6$ ^[52, 53] und $(\text{TeOF}_4)_n$ ^[36]. Alle diese Verbindungen haben Sauerstoffbrücken zwischen den Chalkogenatomen, und die restlichen Wertigkeiten sind durch Fluoratome abgesättigt. Als einzige Verbindung dieser Art mit verschiedenen Chalkogenatomen kennt man bisher $\text{F}_5\text{S}-\text{O}-\text{SeF}_5$ ^[48].

Die Peroxide $\text{F}_5\text{XO}-\text{OXF}_5$ sind naturgemäß wesentlich reaktiver als die Oxide. Interessanterweise stehen für sie einige gezielte Synthesen zur Verfügung:



$\text{F}_5\text{SO}-\text{OSF}_5$ und $\text{F}_5\text{SeO}-\text{OSeF}_5$ wurden erstmals durch Fluorierung von SO_2 bzw. SeO_2 in kleiner Menge hergestellt. Die Strukturen der Peroxide sind nicht so eingehend untersucht worden wie die der Oxide^[57]. Es ist auffallend, daß der OOX -Winkel viel kleiner ($102-110^\circ$) als der XOX -Winkel in den Verbindungen $\text{F}_5\text{X}-\text{O}-\text{XF}_5$ ist ($140-145^\circ$). Die Peroxidbindung kann wegen des Elektronenzuges der XF_5 -Gruppen als ungewöhnlich stark angesehen werden ($\text{S} < \text{Se} < \text{Te}$), wie sich aus der Lage der Peroxid-Valenzschwingung in den Raman-Spektren ergibt^[22, 58]. Trotzdem fungieren die Peroxide in einigen Fällen als Übertragungsreagentien für die OXF_5 -Gruppen:



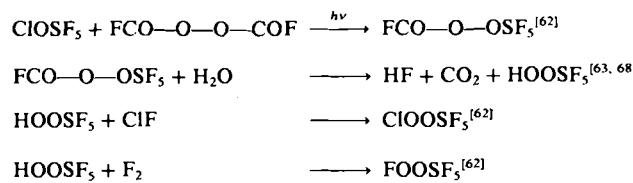
Es ist kaum zweifelhaft, daß die meisten dieser Reaktionen radikalische Spaltung der Peroxidbindung erfordern. Viele finden unter UV-Bestrahlung statt.

Das ESR-Signal der Radikale $\cdot\text{OSeF}_5$ und $\cdot\text{OTeF}_5$ konnte im Detail beobachtet werden^[17].

Bei der Reaktion von FOSF_5 mit SF_4 in Gegenwart von Sauerstoff^[40] ließen sich sogar $\text{F}_5\text{SO}-\text{SF}_4-\text{O}-\text{OSF}_5$ und $\text{F}_5\text{SO}-\text{SF}_4-\text{O}-\text{O}-\text{SF}_4-\text{OSF}_5$ nachweisen.

Das Potential der SF_5 -Gruppe zur Stabilisierung ungewöhnlicher Bindungen wird durch die Herstellung des Trioxids $\text{F}_5\text{SO}-\text{O}-\text{OSF}_5$ demonstriert, welches aus SF_5OOH und F_2 ^[62] oder SF_5Cl und O_2 ^[63] erzeugt werden konnte. Kinetische Untersuchungen an $\text{F}_5\text{SO}-\text{O}-\text{OSF}_5$ ermöglichen die Optimierung der Herstellungsbedingungen^[63-67].

Die Synthese der Peroxosäure SF_5OOH und ihrer Halogen-Derivate gelingt auf sehr unkonventionellen Wegen:



Die letztgenannten Verbindungen sind fast einzigartige, wenn auch chemisch relativ empfindliche Systeme. Nur die Analoga mit CF_3 anstelle von SF_5 existieren ebenfalls. Selbstverständlich sind SF_5OOCl und SF_5OOF hochreaktive Verbindungen, die zahlreiche Umsetzungen unter Erhaltung der SF_5OO -Gruppe eingehen können^[68-70].

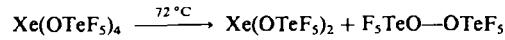
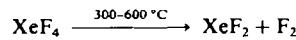
5. Elektronegativität der Liganden OSF_5 , OSeF_5 und OTeF_5 ; Stabilität ihrer Verbindungen

Spätestens die außerordentliche Stabilität der Xenon-Derivate (siehe Abschnitt 7) hat die Frage nach der Gruppenelektronegativität aufgeworfen. Nun ist Elektronegativität ein vieldeutiger Begriff, zumal wenn er auf eine Gruppe bezogen werden soll.

Mehrere Möglichkeiten zur Bestimmung der Elektronegativität der Gruppen sind bisher diskutiert worden: Die chemische Verschiebung der Methylprotonen von $\text{CH}_3-\text{OSeF}_5$ im Vergleich mit denen von CH_3F , CH_3Cl , CH_3Br und CH_3I ^[71], die Differenz der chemischen Verschiebung der Methyl- und Methylenprotonen von $\text{C}_2\text{H}_5-\text{OTeF}_5$ ^[72]; die Bevorzugung äquatorialer Positionen bei der Substitution von IF_5 in den Verbindungen $\text{IF}_x(\text{OTeF}_5)_{5-x}$ und $\text{IF}_x(\text{OSeF}_5)_{5-x}$ ^[73, 74] sowie Mößbauer-Daten und ^{125}Te - und ^{129}Xe -NMR-Daten^[75]. In allen Fällen wird eine sehr hohe Elektronegativität gefunden, nach zwei Methoden sogar eine höhere als für Fluor^[71, 73, 74]. Es ist durchaus möglich, daß die Akkumulation von fünf Fluoratomen am Chalkogenatom dort einen extremen Elektronenmangel bewirkt, der sich bis zum Sauerstoffatom und darüber hinaus bemerkbar macht. Die Elektronegativität dieses Sauerstoffatoms übertrifft dann die Elektronegativität des Fluoratoms nur deshalb, weil Fluor trotz sei-

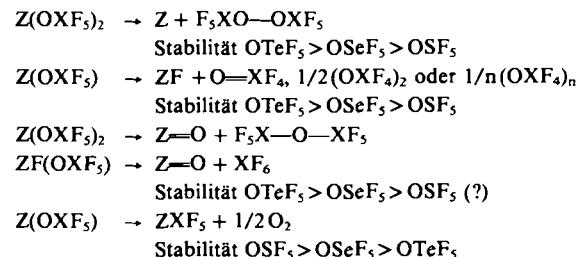
nes Elektronenzuges imstande ist, Elektronendichte über π -Bindungen zurückzugeben. Dieses scheint beim Sauerstoff in $\text{O}-\text{XF}_5$ -Verbindungen viel weniger möglich zu sein. So fällt auch auf, daß die Lewis-Acidität von $\text{B}(\text{OTeF}_5)_3$ größer als die von BF_3 oder $\text{B}(\text{OR})_3$, jedoch etwa ebenso groß wie die von BCl_3 ist^[36].

Es kann durchaus sein, daß die Gruppen OXF_5 stärker elektronegativ als Fluor sind. Die Stabilität korrespondierender Fluorverbindungen wird jedoch nicht übertroffen (siehe Abschnitt 7):



In erster Näherung kann angenommen werden, daß die $\text{Xe}-\text{F}$ - und $\text{Xe}-\text{O}$ -Bindungsstärken in XeF_4 , XeF_2 , $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_4$ und $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_2$ ähnlich sind. Der Stabilitätsunterschied kommt also daher, daß sich das Peroxid $\text{F}_5\text{TeO}-\text{OTeF}_5$ viel leichter bildet als F_2 . Tatsächlich ist die Peroxidbindung außerordentlich stark (siehe Abschnitt 4).

OXF_5 -Verbindungen können auf verschiedenen Wegen zerfallen. Der Austritt des ganzen Liganden unter Bildung der Peroxide findet immer dann statt, wenn die Bindung zwischen Zentralatom Z und Liganden schwach ist. Hier gilt, daß die Tellurverbindungen geringfügig stabiler als die anderen sind:

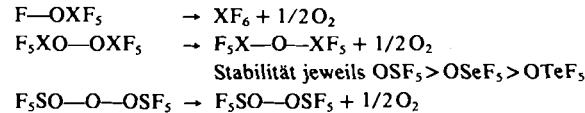


Die Eliminierung von $\text{O}-\text{XF}_4$ unter Zurücklassung eines Fluoratoms wird besonders bei koordinativ unterbesetzten oder stark elektropositiven Zentralatomen beobachtet: $\text{B}(\text{OTeF}_5)_3$, $\text{Ti}(\text{OSeF}_5)_4$, K^+SOF_5^- . Diese Zerfallsreaktion ist die Schwäche vieler OSF_5 -Verbindungen, weil $\text{O}-\text{SF}_4$ besonders leicht eliminiert wird.

Koordinativ hochgesättigte Verbindungen wie $\text{I}(\text{OTeF}_5)_5$ sowie die hypothetischen Verbindungen $\text{Os}(\text{OTeF}_5)_6$, $\text{Re}(\text{OTeF}_5)_7$ und andere eliminieren TeF_6 und $\text{F}_5\text{TeOTeF}_5$ unter Bildung von Oxoderivaten wie $\text{O}=\text{I}(\text{OTeF}_5)_3$, $\text{O}=\text{Os}(\text{OTeF}_5)_4$ bzw. $\text{O}_2\text{Re}(\text{OTeF}_5)_3$.

Unterschiede in der Stabilität zwischen OTeF_5 -, OSeF_5 - und OSF_5 -Derivaten sind hier deshalb nicht genau bekannt, weil die OSF_5 - und die OSeF_5 -Verbindungen fast gänzlich fehlen.

Die Eliminierung von Sauerstoff ist selten und praktisch nur auf $\text{F}-\text{OXF}_5$, $\text{F}_5\text{XO}-\text{OXF}_5$ und $\text{F}_5\text{SO}-\text{O}-\text{OSF}_5$ beschränkt:



Hier ist allerdings der OSF_5 -Ligand der stabilste: So sind $\text{F}_5\text{SeO}=\text{O}-\text{OSeF}_5$ und $\text{F}_5\text{TeO}=\text{O}-\text{OTeF}_5$ bis heute unbekannt.

Insgesamt gesehen erweisen sich die OTeF_5 -Verbindungen meist als beständige, gefolgt von den OSeF_5 - und erst im Abstand von den OSF_5 -Verbindungen.

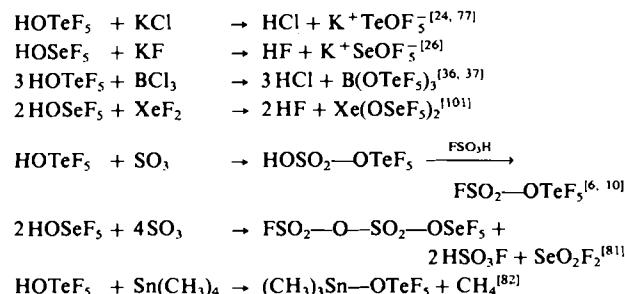
Umgekehrt ist das Arbeiten mit flüchtigen OTeF_5 -Verbindungen physiologisch am unangenehmsten. Der menschliche Körper begegnet der Inkorporierung von Tellur durch das Ausatmen von extrem nach Knoblauch riechendem $\text{Te}(\text{CH}_3)_2$ ^[76]. Dieser Vorgang kann Monate anhalten. Für inkorporiertes Selen gibt es offenbar einen natürlichen Metabolismus, weil das Ausatmen von $\text{Se}(\text{CH}_3)_2$ schon nach wenigen Tagen aufhört. Probleme solcher Art bestehen bei OSF_5 -Verbindungen nicht.

6. Hauptgruppenelement-Derivate

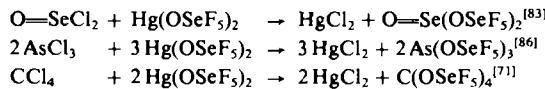
Außer den Alkalimetallsalzen, die das Anion XOF_5^- enthalten, gibt es eine Fülle von OXF_5 -Verbindungen, die vollständig in Tabelle 1 aufgeführt sind. Nahezu alle entstehen formal durch Ersatz von F durch OXF_5 . Fast alle sind auffallend flüchtig, einige erstaunlich hydrolysestabil. Hier kommt zum Ausdruck, daß die OXF_5 -Gruppen außerordentlich wechselwirkungsschwach sind. Während das kleine Fluoratom oder -anion notorisch Fluorbrücken anstrebt (nur in hochfluorierten Verbindungen wird dies nicht beobachtet), kann der Ligand OXF_5 , fast niemals Brücken bilden. Insbesondere Verbindungen mit mehreren OXF_5 -Gruppen haben wegen ihrer Kugelgestalt und der sehr schwachen intermolekularen Kräfte eine ausgeprägte Neigung zur Sublimation, d. h. einen unverhältnismäßig hohen Schmelzpunkt bei zugleich hoher Flüchtigkeit. Dieses Verhalten kulminiert in den fast kugelförmigen Verbindungen HOXF_5 , $\text{C}(\text{OSeF}_5)_4$, $\text{Si}(\text{OTeF}_5)_4$, $\text{Te}(\text{OTeF}_5)_6$, $\text{W}(\text{OTeF}_5)_6$, $\text{U}(\text{OTeF}_5)_6$. So ist $\text{Te}(\text{OTeF}_5)_6$ bereits bei 110 °C sublimierbar und schmilzt bei 242 °C, und dabei ist es eine reine Molekülverbindung mit einem Molekulargewicht von 1567^[52, 53]!

Die beiden einzigen Hauptgruppen-Verbindungen, bei denen OXF_5 -Gruppen vielleicht auch Brücken bilden, sind $\text{Br}(\text{OSeF}_5)_3$ ^[74] ($\text{Fp}=19$ °C) und $\text{I}(\text{OTeF}_5)_3$ ^[83] ($\text{Fp}=44$ °C). Beide Verbindungen sind oberhalb ihrer Schmelzpunkte hochviskose Flüssigkeiten. In den Fluor-Analoga BrF_3 bzw. IF_3 ist die Verbrückung gesichert bzw. wird vermutet.

Für die Herstellung von OXF_5 -Verbindungen gibt es vielfältige Möglichkeiten. Obwohl die Säuren HOXF_5 sicher nicht immer die zweckdienlichsten Edukte sind, seien doch einige derartige Beispiele angeführt.

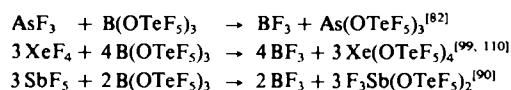


Das hohe Oxidationspotential des sechswertigen Selens schränkt die Verwendungsfähigkeit von HOSeF_5 ein, weil es bereits Chloride oxidativ zersetzt, so daß mit ihm nur Fluoride und Oxide umgesetzt werden können. Das weniger oxidationskräftige HOTeF_5 ist hier im Vorteil. Diese Schwierigkeit konnte teilweise durch Verwendung von $\text{Hg}(\text{OSeF}_5)_2$ umgangen werden, das aus HgF_2 und HOSeF_5 hergestellt wird. Dieses reagiert sanft mit Chloriden in inertnen Lösungsmitteln:

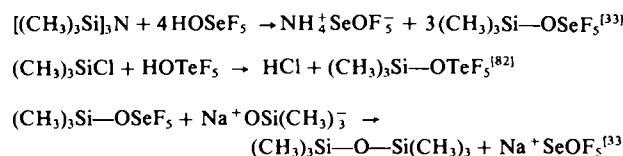


Diese Methode ist wegen der schwierigen Präparierung von $\text{Hg}(\text{OSeF}_5)_2$ wie auch von $\text{Hg}(\text{OTeF}_5)_2$ mühsam.

Einen besonders eleganten Zugang zu OTeF_5 -Verbindungen ermöglicht die Borverbindung $\text{B}(\text{OTeF}_5)_3$ ^[36, 37]. Leider fehlen hier die Analoga von Selen und Schwefel. Einige Beispiele von vielen:



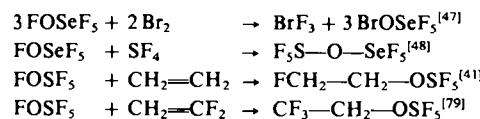
Der Vorteil dieser Methode besteht darin, daß leicht flüchtiges und nicht korrosives BF_3 mühelos aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden kann. Die Verwendung von Silyl- anstelle der Borverbindungen bietet einen gewissen Ersatz bei der Einführung der OSeF_5 -Gruppe:



Um Cl durch OSeF_5 zu ersetzen, geht man am besten von ClOSeF_5 aus:



Da kein HCl auftritt, besteht auch nicht die Gefahr einer Reduktion des sechswertigen Selens. In ähnlicher Weise wurde gelegentlich FOSeF_5 verwendet. FOSF_5 ist eine der wichtigsten Ausgangsverbindungen zur Einführung der OSF_5 -Gruppe, hauptsächlich in Ermangelung einer besseren.



Als Quelle der OSF_5 -Gruppe dient auch das Peroxid $\text{F}_5\text{SO}-\text{OSF}_5$:

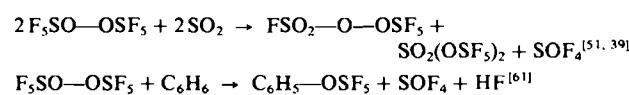
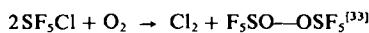


Tabelle 1. OSF₅-, OSeF₅- und OTeF₅-Verbindungen der Hauptgruppenelemente.

Gruppe 1 [a]	X	Gruppe 5	X	Gruppe 7	X
$\text{Li}^+\text{O}\text{F}_5^-$ [26, 33, 77]	Se, Te	$\text{NO}_2-\text{OSeF}_5$ [83]		FOOF_5 [3, 40, 41, 48, 94–96]	$\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$
$\text{Na}^+\text{O}\text{F}_5^-$ [26, 33, 77]	Se, Te	$\text{P}(\text{OTeF}_5)_3$ [84]		ClOOF_5 [17, 47, 94, 95, 97]	$\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$
$\text{K}^+\text{O}\text{F}_5^-$ [7, 24, 26, 77]	$\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$	$\text{O}=\text{P}(\text{OTeF}_5)_3$ [85]		BrOOF_5 [47, 83]	Se, Te
$\text{Rb}^+\text{O}\text{F}_5^-$ [26, 26, 77]	Se, Te	$\text{POF}_2-\text{O}\text{F}_5$ [74, 86]	Se, Te	$\text{Br}(\text{OSeF}_5)_3$ [47]	
$\text{Cs}^+\text{O}\text{F}_5^-$ [24, 26, 27, 29, 30, 77]	$\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$	$\text{As}(\text{O}\text{F}_5)_3$ [76, 79]	Se, Te	$\text{RbBr}(\text{OSeF}_5)_4$ [83]	
<hr/>					
Gruppe 3					
$\text{B}(\text{OTeF}_5)_3$ [36, 37]					
$\text{CsB}(\text{OTeF}_5)_4$ [37]					
<hr/>					
Gruppe 4					
$\text{C}(\text{OSeF}_5)_4$ [71]		HOOSF_5 [62, 68, 69]		$\text{Kr}(\text{OTeF}_5)_2$ [98, 99]	
$\text{CH}_x(\text{O}\text{F}_5)_4-x$ [24, 25, 71, 78]	Se, Te	FOOSF_5 [62]		$\text{Xe}(\text{O}\text{F}_5)_2$ [47, 100–104]	Se, Te
CF_2-OSF_5 [40]		ClOOSF_5 [62]		$\text{FXe}-\text{O}\text{F}_5$ [101, 104–106]	Se, Te
$\text{C}_2\text{H}_5-\text{OTeF}_5$ [25]		$\text{O}(\text{OSF}_5)_2$ [45, 62–64]		$\text{Xe}-\text{OTeF}_5^{\pm}\text{AsF}_6^-$ [107–109]	
$\text{FCCH}_2\text{CH}_2-\text{OSF}_5$ [41]		$(\text{O}\text{F}_5)_2$ [3, 4, 17, 47, 56–58, 92]	$\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$	$\text{F}_2\text{SeO}-\text{Xe}-\text{OTeF}_5$ [17, 104]	
$\text{FC}(\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OSF}_5$ [41]		$\text{AlkylO}-\text{OSF}_5$ [70, 91]		$\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_4$ [99, 110]	
$\text{CF}_2\text{H}-\text{CH}_2-\text{OSF}_5$ [80]		$\text{CF}_3\text{O}-\text{OSF}_5$ [51]		$\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_6$ [98, 99]	
$\text{CF}_3-\text{CH}_2-\text{OSF}_5$ [79]		$\text{FSO}_2-\text{O}-\text{OSF}_5$ [51]		$\text{O}-\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_4$ [75, 98, 99]	
$\text{C}_2\text{F}_5-\text{OSF}_5$ [41]		$\text{FCO}-\text{O}-\text{OSF}_5$ [63, 80]		$\text{O}-\text{XeF}_x(\text{OTeF}_5)_{4-x}$ [98, 99]	
$\text{CFCl}_2-\text{CCl}_2-\text{OSF}_5$ [41]		$\text{OC}(\text{OOSF}_5)_2$ [69, 91]			
$\text{cC}_2\text{F}_9-\text{O}\text{F}_5$ [41, 48]		$\text{FSO}_2-\text{O}\text{F}_5$ [6, 10, 40, 43–45, 51, 60]	$\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$		
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{OTeF}_5$ [25]	S, Se	$\text{FSO}_2-\text{O}-\text{SO}_2-\text{OSeF}_5$ [81]			
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{OSF}_5$ [61]		$\text{CISO}_2-\text{OTeF}_5$ [6]			
$p\text{-RC}_6\text{H}_4-\text{OSF}_5$ [61]		$\text{HOSO}_2-\text{OTeF}_5$ [6, 10]			
$\text{FCO}-\text{O}\text{F}_5$ [48, 80]	S, Se	$\text{SO}_2(\text{O}\text{F}_5)_2$ [6, 10, 51, 59]	S, Te		
$\text{CF}_3\text{CO}-\text{OSF}_5$ [81]		$\text{SF}_5-\text{O}\text{F}_5$ [40–44, 48, 50, 59]	S, Se		
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}\text{F}_5$ [33, 82]	Se, Te	$cis\text{-BrCH}_2-\text{SF}_4-\text{OSeF}_5$ [93]			
$\text{Si}(\text{OTeF}_5)_4$ [82]		$cis\text{-SF}_4(\text{OSF}_5)_2$ [40]			
$(\text{CH}_3)_3\text{Ge}-\text{OTeF}_5$ [82]		$\text{SF}_5\text{O}-\text{SF}_4-\text{O}-\text{OSF}_5$ [40]			
$(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-\text{OTeF}_5$ [82]		$\text{F}_2\text{SO}-\text{SF}_4-\text{O}-\text{SO}_2-\text{OSF}_5$ [59]			
<hr/>					
Gruppe 6					
HOOSF_5 [62, 68, 69]					
FOOSF_5 [62]					
ClOOSF_5 [62]					
$\text{O}(\text{OSF}_5)_2$ [45, 62–64]					
$(\text{O}\text{F}_5)_2$ [3, 4, 17, 47, 56–58, 92]					
$\text{AlkylO}-\text{OSF}_5$ [70, 91]					
$\text{CF}_3\text{O}-\text{OSF}_5$ [51]					
$\text{FSO}_2-\text{O}-\text{OSF}_5$ [51]					
$\text{FCO}-\text{O}-\text{OSF}_5$ [63, 80]					
$\text{OC}(\text{OOSF}_5)_2$ [69, 91]					
$\text{FSO}_2-\text{O}\text{F}_5$ [6, 10, 40, 43–45, 51, 60]					
$\text{FSO}_2-\text{O}-\text{SO}_2-\text{OSeF}_5$ [81]					
$\text{CISO}_2-\text{OTeF}_5$ [6]					
$\text{HOSO}_2-\text{OTeF}_5$ [6, 10]					
$\text{SO}_2(\text{O}\text{F}_5)_2$ [6, 10, 51, 59]					
$\text{SF}_5-\text{O}\text{F}_5$ [40–44, 48, 50, 59]					
$cis\text{-BrCH}_2-\text{SF}_4-\text{OSeF}_5$ [93]					
$cis\text{-SF}_4(\text{OSF}_5)_2$ [40]					
$\text{SF}_5\text{O}-\text{SF}_4-\text{O}-\text{OSF}_5$ [40]					
$\text{F}_2\text{SO}-\text{SF}_4-\text{O}-\text{SO}_2-\text{OSF}_5$ [59]					
$\text{CF}_3\text{O}-\text{SF}_4-\text{OSF}_5$ [40]					
$\text{CF}_3\text{O}-\text{SF}_4-\text{O}-\text{OSF}_5$ [40]					
$\text{O}-\text{Se}(\text{OSeF}_5)_2$ [83]					
$\text{SeF}_5-\text{O}-\text{SeF}_5$ [42, 45, 47, 48, 50]					
$cis\text{-SeF}_4(\text{OSeF}_5)_2$ [88]					
$\text{Te}(\text{OTeF}_5)_4$ [52, 53, 75]					
$\text{Te}(\text{OTeF}_5)_5$ [52, 53, 75]					
$\text{F}_2\text{Te}-\text{O}-\text{TeF}_5$ [6, 23, 37, 43, 46, 50]					
$\text{F}_2\text{Te}(\text{OTeF}_5)_{6-x}$ [52–55, 86]					
<hr/>					
Gruppe 8					
$\text{Kr}(\text{OTeF}_5)_2$ [98, 99]					
$\text{Xe}(\text{O}\text{F}_5)_2$ [47, 100–104]					
$\text{FXe}-\text{O}\text{F}_5$ [101, 104–106]					
$\text{Xe}-\text{OTeF}_5^{\pm}\text{AsF}_6^-$ [107–109]					
$\text{F}_2\text{SeO}-\text{Xe}-\text{OTeF}_5$ [17, 104]					
$\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_4$ [99, 110]					
$\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_6$ [98, 99]					
$\text{O}-\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_4$ [75, 98, 99]					
$\text{O}-\text{XeF}_x(\text{OTeF}_5)_{4-x}$ [98, 99]					

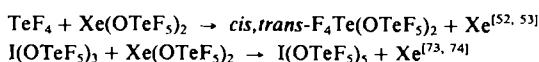
[a] Hier einzuordnen sind die Salze $\text{NH}_4^+\text{OSeF}_5^-$ [26] und $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+\text{OTeF}_5^-$ [24, 77].

Ansonsten bereitet die Einführung der OSF₅-Gruppe die größten Schwierigkeiten. Oft wird dazu sogar SF₅Cl verwendet:



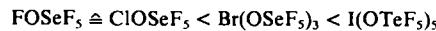
Die Synthesen der höchstempfindlichen Verbindungen mit der OOSF₅-Gruppe verdienen besondere Beachtung (siehe Abschnitt 4).

Bei den meisten der vorgenannten Synthesen handelt es sich um überschaubare Substitutionsreaktionen. Die Umsetzungen mit FOX_5 sind jedoch auch Oxidationsreaktionen. Mit den Xenon-Derivaten lässt sich die OXF_5 -Gruppe ebenfalls oxidativ einführen:



Die Derivate der OxF_5 -Verbindungen bringen die typischen Eigenschaften der Elemente oft sehr prägnant.

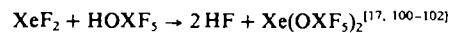
zum Ausdruck, so die Lewis-Acidität von $B(OTeF_5)_3$ und die kinetische Stabilität von $C(OSeF_5)_4$. Festes NO_2-OSeF_5 enthält Ionen ($NO_2^+ SeOF_5^-$), gasförmiges dagegen kovalente Bindungen (NO_2-OSeF_5). $F_3SO-O-OSF_5$ ist neben $CF_3O-O-OCF_3$ das einzige bekannte Trioxid. Die höchste Wertigkeit bei den Halogen-Derivaten nimmt wie folgt zu:



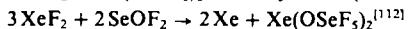
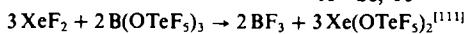
7. Edelgas-Derivate

In den Verbindungen der Edelgase kommt die Sonderstellung der OXF_5 -Liganden am stärksten zum Ausdruck, sind doch die entsprechenden Verbindungen die stabilsten kovalenten Derivate von XeF_2 und die bisher einzigen kovalenten Derivate von XeF_4 , XeOF_4 und XeF_6 .

Die stabilen zweiwertigen Derivate können auf mehreren Wegen hergestellt werden:

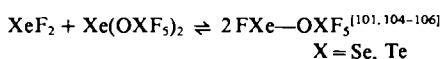


X = Se, Te

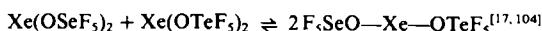


Von besonderem Interesse ist die Herstellung von $\text{Xe}(\text{OSeF}_5)_2$ aus SeOF_2 und XeF_2 , weil hierbei die umständliche Präparation von HOSeF_5 umgangen werden kann.

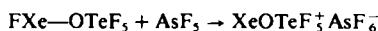
$\text{Xe}(\text{OSeF}_5)_2$ und $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_2$ sind bis 100 °C stabile, leicht sublimierbare, zartgelbe Festkörper. Die halbsubstituierten Derivate, die in einer Gleichgewichtsreaktion entstehen, sind gelbe Flüssigkeiten.



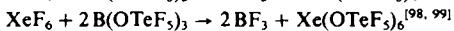
X = Se, Te



Es nimmt nicht wunder, daß sich auch $\text{F}_3\text{SeO}\text{XeOTeF}_5$ bildet. Zum Nachweis diente die ^{129}Xe -NMR-Spektroskopie. Mit dieser Methode konnte auch festgestellt werden, daß $\text{FXe}—\text{OTeF}_5$ mit Lewis-Säuren das Fluoratom und nicht die OTeF_5 -Gruppe abgibt^[109]:



Die Verbindungen des vier- und sechswertigen Xenons sind noch die einzigen ihrer Art. Sie wurden aus XeF_4 , XeF_6 und XeOF_4 jeweils mit $\text{B}(\text{OTeF}_5)_3$ hergestellt und geben Einblicke in das Strukturverhalten des höherwertigen Xenons:



Das rote kristalline $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_6$ erweist sich strukturell als Derivat des monomeren, gasförmigen, zitronengelben XeF_6 und nicht des tetrameren oder hexameren festen XeF_6 - bekanntlich haben die OTeF_5 -Liganden wenig Neigung zur Brückenbildung.

Da $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_6$ mit rhomboedrischem $\text{Te}(\text{OTeF}_5)_6$ isomorph ist, läßt sich sogar etwas über die Verzerrung der oktaedrischen Umgebung des Xenonatoms sagen: Diese muß eine C_{3v} - oder D_{3d} -Verzerrung sein, wie für gasförmiges XeF_6 postuliert^[99].

Das farblose $\text{O}=\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_4$ übertrifft das gelbe $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_4$ hinsichtlich der thermischen Stabilität, während XeF_4 als stabiler gilt als XeOF_4 ; diese Phänomene bedürfen noch der Erklärung.

Zwischen $\text{O}=\text{XeF}_4$ und $\text{O}=\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_4$ sind alle Zwischenlieder $\text{O}=\text{XeF}_x(\text{OTeF}_5)_{4-x}$ durch ^{129}Xe -NMR-

Spektroskopie nachweisbar^[99]. Dies ist für die Systeme $\text{XeF}_6 - \text{Xe}(\text{OTeF}_5)_6$ und $\text{XeF}_4 - \text{Xe}(\text{OTeF}_5)_4$ bisher nicht gelungen.

OTeF_5 wäre auch der beste Kandidat für die Knüpfung einer Krypton-Sauerstoff-Bindung. Zwar läßt sich selbst bei -196 °C in Cokondensationsversuchen mit KrF_2 und $\text{B}(\text{OTeF}_5)_3$ sofort eine Reaktion nachweisen, doch findet man immer nur Kr , BF_3 und $\text{F}_5\text{TeO}—\text{OTeF}_5$ ^[99]. Die stöchiometrische Bildung von $\text{F}_5\text{TeO}—\text{OTeF}_5$ ermöglicht immerhin den Schluß, daß eine Kryptonverbindung wenigstens intermediär entstanden ist, denn eine unkontrollierte Fluorierungsreaktion, zu der Kryptonfluorid normalerweise führen würde, sollte wenigstens geringe Anteile TeF_6 ergeben.

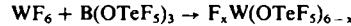
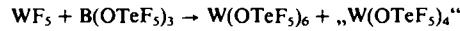
8. Nebengruppenelement-Derivate

In Tabelle 2 sind alle bekannten OXF_5 -Derivate der Nebengruppenelemente zusammengestellt. Es fällt auf, daß keine OSF_5 -Derivate bekannt sind. Offensichtlich ist die Fluorid-Abstraktion vom Liganden unter Bildung von SOF_4 hier zu leicht möglich. Die gleiche Zersetzungreaktion wird auch bei vielen OSeF_5 -Verbindungen beobachtet, z. B. im System $\text{F}_x\text{Ti}(\text{OSeF}_5)_{4-x}$ und $\text{F}_x\text{W}(\text{OSeF}_5)_{6-x}$ ^[113]. So kommt es, daß die meisten Derivate sich von der OTeF_5 -Gruppe ableiten. Ligandübertragungsreagens ist hier fast immer $\text{B}(\text{OTeF}_5)_3$.

Die Elemente der ersten Übergangsperiode neigen zur Bildung von Spezies mit der Koordinationszahl 4, auch dann, wenn Fluoride wie VF_5 und CrF_5 direkt substituiert werden.



$\text{Ti}(\text{OTeF}_5)_4$ ist eines der seltenen Beispiele für tetraedrische Sauerstoffkoordination am Titan. Allerdings wird Koordinationserweiterung bei $\text{Cs}_2\text{Ti}(\text{OTeF}_5)_6$ beobachtet^[114]. Die größeren Zentralatome Wolfram und Uran ermöglichen relativ einfach die Bildung der schweren Moleküle $\text{W}(\text{OTeF}_5)_6$ und $\text{U}(\text{OTeF}_5)_6$, doch muß man im Falle der Wolframverbindung WF_5 ausgehen^[115, 118, 119].



Ancheinend disproportioniert das intermediäre $\text{W}(\text{OTeF}_5)_5$ leicht, wie es auch für WF_5 bekannt ist, während WF_6 nur bis zum $\text{FW}(\text{OTeF}_5)_5$ substituiert werden kann^[115, 117].

Tabelle 2. OSeF_5 - und OTeF_5 -Verbindungen von Übergangsmetallen.

Gruppe 1 + 2	4	5	6	7 + 8
Ag^+OTeF_5 [27, 72]	$\text{Ti}(\text{OTeF}_5)_4$ [113, 114]	$\text{O}=\text{V}(\text{OSeF}_5)_3$ [113, 115]	$\text{O}_2\text{Cr}(\text{OSeF}_5)_2$ [113, 115]	$\text{O}_3\text{Re}—\text{OTeF}_5$ [120]
$\text{Au}(\text{OTeF}_5)_3$ [120]	$\text{Cl}_x\text{Ti}(\text{OTeF}_5)_{4-x}$ [114]	$\text{O}=\text{V}(\text{OTeF}_5)_3$ [113, 115]	$\text{O}_2\text{Cr}(\text{OTeF}_5)_2$ [113, 115]	$\text{O}_2\text{Re}(\text{OTeF}_5)_3$ [115]
$\text{Hg}(\text{OSeF}_5)_2$ [17, 26, 77]	$\text{Cs}_2\text{Ti}(\text{OTeF}_5)_6$ [114]	$\text{Nb}(\text{OTeF}_5)_5$ [115]	$\text{O}=\text{Mo}(\text{OTeF}_5)_4$ [115]	$\text{O}=\text{Os}(\text{OTeF}_5)_4$ [115]
$\text{Hg}(\text{OTeF}_5)_2$ [17, 26, 77]		$\text{Ta}(\text{OTeF}_5)_5$ [115]	$\text{O}=\text{MoF}_5—\text{OTeF}_5$ [116]	
$\text{CH}_3\text{Hg}—\text{OTeF}_5$ [77]			$\text{W}(\text{OTeF}_5)_6$ [115]	$\text{U}(\text{OTeF}_5)_6$ [118, 119]
			$\text{F}_x\text{W}(\text{OTeF}_5)_{6-x}$ [115-117]	$\text{F}_x\text{U}(\text{OTeF}_5)_{6-x}$ [118]
			$\text{Cl}_x\text{W}(\text{OTeF}_5)_5$ [113]	

Es überrascht, daß Molybdän die Koordinationszahl 5 bevorzugt. Als Endprodukt ist ausschließlich $O=Mo(OTeF_5)_4$ nachzuweisen^[115]. Diese Eigentümlichkeit hat es mit Rhenium gemeinsam, welches als einziges stabiles Substitutionsprodukt $O_2Re(OTeF_5)_3$ ergibt, eine gelbe Flüssigkeit mit noch unbekannter Geometrie am Rhenium^[115]. $O_2Re(OTeF_5)_3$ und $O_3Re(OTeF_5)$ sind die einzigen OXF_5 -Verbindungen eines siebenwertigen Zentralatoms. Als Zwischenstufen nachgewiesene Osmium(viii)-Verbindungen neigen zum Zerfall in OsO_4 , während Fluoride bzw. Oxidfluoride des sieben- und sechs-wertigen Osmiums alle $O=Os(OTeF_5)_4$ ergeben, ein kristallines Produkt, welches in vielen Farben auftritt (schwarz, amethyst, blau, grün)^[115]. Die Strukturanalyse eines einheitlich grünen Kristalls ergab die Zusammensetzung $O=Os(OTeF_5)_4 \cdot 3TeF_4$ (siehe Abschnitt 12). Bei den Systemen $F_xOs^{VI}(OTeF_5)_y$ und $F_xOs^{VII}(OTeF_5)_y$ wurden auch rote und grüne Zwischenprodukte gefunden, konnten aber nicht rein isoliert werden.

Wie auch sonst in der Chemie dieser Elemente, reißt die Serie der höchstwertigen Verbindungen beim Iridium plötzlich ab, und es sind erst wieder die relativ „normalen“ Derivate von Silber(I), Quecksilber(II) und Gold(III) bekannt. $Au(OTeF_5)_3$ ist einer der seltenen Fälle mit trigonal-planarer Sauerstoffkoordination am Gold; die Röntgen-Strukturanalyse steht allerdings noch aus.

$Hg(OSeF_5)_2$ und $Hg(OTeF_5)_2$ lösen sich in unpolaren Lösungsmitteln offensichtlich molekular, in polaren Lösungsmitteln dagegen ionisch, wie durch ^{19}F -NMR-Spektroskopie nachgewiesen wurde^[28, 27] (siehe Abschnitt 9). Von den Actinoiden sind nur $U(OTeF_5)_6$ und seine Derivate $F_xU(OTeF_5)_{6-x}$ bekannt (vgl. Fig. 7).

9. NMR-Spektroskopie

Von den analytischen Routineverfahren hat die ^{19}F -NMR-Spektroskopie bei den OXF_5 -Verbindungen die größte Bedeutung, da der ^{19}F -Kern hohe Sensibilität, 100% natürliche Häufigkeit und einen weiten Verschiebungsbe-reich hat. Die Liganden OXF_5 geben stets Anlaß zu AB_4 -Spektren (Fig. 3). Diese erkennt man an zwei starken Liniengruppen (B_4 -Teil) und einer weiter verstreuten schwächeren Liniengruppe (A-Teil). Bei $OSeF_5$ -Verbindungen werden zusätzlich stets noch ^{77}Se -Satelliten mit einer Kopplungskonstante von ca. 1100 Hz beobachtet, bei $OTeF_5$ -Verbindungen stets ^{125}Te -Satelliten (J ca. 3600 Hz) und sehr schwache ^{123}Te -Satelliten (J ca. 3300 Hz).

Die Spektren sind fast immer hochaufgelöst, d. h. es sind alle einzelnen Übergänge zu erkennen. Auch bei größtem Abstand zwischen A- und B_4 -Teil entarten die Systeme nie zum trivialen Doublett-Quintett-Bild eines einfachen AB_4 -Spektrums.

Die Kopplungskonstante $J(AB_4)$ variiert nur in engen Grenzen, für OSF_5 ca. 150–160 Hz^[121–124], für $OSeF_5$ ca. 215–230 Hz^[125], für $OTeF_5$ ca. 175–196 Hz^[72, 125, 126]. Sie kann nach einem einfachen Verfahren aus jedem hochaufgelösten Spektrum entnommen werden^[125]. Einer Computersimulation bedarf es eigentlich nicht, wenn diese auch numerisch etwas genauere Werte liefert. OSF_5 - und $OSeF_5$ -Signale sind stets bei niedrigem Feld (relativ zu $CFCl_3$) zu finden. Spektren homologer Verbindungen (z. B. $ClOSF_5$,

$ClOSeF_5$) wären einander zum Verwechseln ähnlich, wenn nicht im Falle der Selenverbindungen die ^{77}Se -Satelli-ten auftreten. $OTeF_5$ -Signale treten stets bei höherem Feld (relativ zu $CFCl_3$) auf.

Die chemische Verschiebung der äquatorialen Fluoratome (B_4 -Teil) aller drei Gruppen reagiert auf Substitution von Sauerstoff auffallend schwach, während die Verschiebung des axialen Fluoratoms sehr empfindlich reagiert (siehe Fig. 3)^[125]. Für sehr einfache Verbindungen

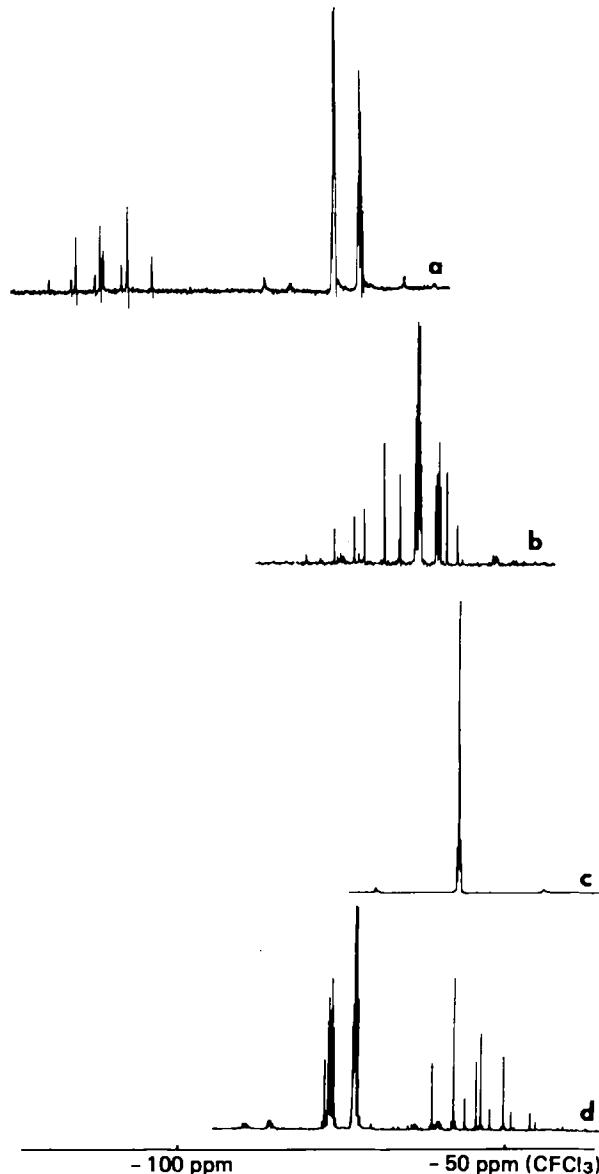


Fig. 3. Typische AB_4 -Spektren von OXF_5 -Verbindungen: a) $NO_2^+OSeF_5^-$ (in Acetonitril); b) $HOSeF_5$ (in $CFCl_3$); c) $F_5SeO-OSeF_5$ (reine Flüssigkeit); d) $CF_3CO-OSeF_5$ (reine Flüssigkeit, C—F-Resonanzen bei $\delta = +76$ sind weggelassen). – In a) sind A- und B_4 -Teil getrennt; b) zeigt ein Spektrum, welches noch gut als AB_4 -System zu erkennen ist. In c) fallen A- und B_4 -Teil praktisch zusammen. In d) tritt der A-Teil schließlich rechts vom B_4 -Teil auf. In allen Spektren sind die ^{77}Se -Satelliten deutlich zu sehen.

$Z-OXF_5$ lässt sich die chemische Verschiebung des axialen Fluoratoms gut mit der Elektronegativität von Z korrelieren^[125]. In den Spektren dieser einfachen Derivate befindet sich der A-Teil stets bei niedrigerem Feld als der B_4 -Teil. Bei komplizierteren Verbindungen wie $B(OTeF_5)_3$ und vielen anderen ist es oft umgekehrt. In einigen Grenzfällen [$F_5XO-OXF_5$, $Br(OSeF_5)_3$, $CrO_2(OSeF_5)_2$ usw.] fal-

len A- und B₄-Teil fast genau zusammen (siehe Fig. 3). Hier entartet das Spektrum fast oder ganz zu einer Linie. Da sich die Kopplungskonstanten der ⁷⁷Se- und ¹²⁵Te-Satelliten unterscheiden, sind diese kleinen Teilspektren manchmal aussagekräftiger als das Hauptspektrum.

Kopplungen zu Kernen außerhalb der OXF₅-Gruppe werden ebenfalls beobachtet. Die Kopplung mit äquatorialen Fluoratomen ist dabei stets viel größer als mit axialen Fluoratomen; letztere wird oft gar nicht beobachtet. Die Fülle der OXF₅-Verbindungen gab auch Anlaß zu NMR-Untersuchungen an anderen Kernen wie ³¹P^[86], ¹²⁹Xe^[75, 99, 104, 109] und ¹²⁵Te^[16, 75, 109]. Wegen der Bedeutung der OXF₅-Gruppe für die Xenon-Chemie war die Entwicklung der ¹²⁹Xe-NMR-Spektroskopie mit der präparativen OSeF₅- und OTeF₅-Chemie eng verknüpft (siehe Fig. 4).

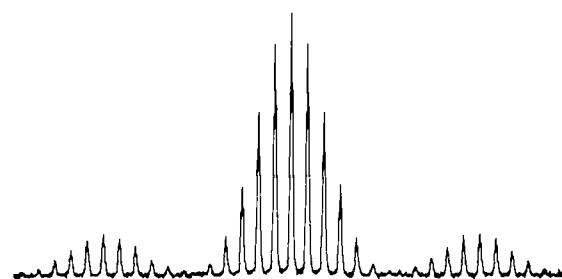


Fig. 4. ¹²⁹Xe-NMR-Spektrum von O=Xe(OTeF₅)₄. Der Kern ¹²⁹Xe koppelt mit 16 äquatorialen Fluoratomen, 4 axialen Fluoratomen und 4 Telluratomen (des Isotops ¹²⁵Te: Satellitenspektrum) (aus [115]).

10. Massenspektroskopie

Aus den Massenspektren dieser meistens flüchtigen Verbindungen läßt sich oft die Zusammensetzung der Moleküle ableiten. Experimentell ist auf kurze Wege in der Probenzuführung zu achten. Wenn es außerdem gelingt, die Substanz hydrolysefrei einzuführen, wird der Aufwand mit sehr informativen Massenspektren belohnt (siehe Fig. 5). Fast immer beobachtet man eine schwache Linie für das Molekülion, während die Abspaltung einer ganzen OXF₅-Gruppe zu einer starken Linie für das entsprechende Fragment führt.

Als nächstes wird meistens O=XF₄ abgespalten, so daß z. B. die Fragmente U(OTeF₅)₅⁺ und FU(OTeF₅)₄⁺ aus U(OTeF₅)₆ entstehen^[118]. Es fällt auf, daß z. B. ReO₂(OTeF₅)₃ und OsO(OTeF₅)₄ eine andere Fragmentierung bevorzugen: Hier wird fortlaufend TeF₅ abgespalten unter Erhaltung der Re—O- bzw. Os—O-Bindungen – vielleicht ein Hinweis auf die besondere Stabilität dieser Bindungen auch unter massenspektroskopischen Bedingungen^[115].

Die Isotopenverteilung von bis zu sechs Telluratomen und bis zu vier Selenatomen, zuzüglich der Isotopenverteilung von anderen Elementen, führt zu extrem komplizierten, sich oft überlagernden Signalgruppen (siehe Fig. 5^[118])^[113, 116]. Die Simulierung dieser Isotopenverteilung erfordert zwar Computerhilfe, hat aber hohe Aussagekraft. Massenspektroskopische Hochauflösung ist jedoch ziemlich wertlos, weil fast jedes der Teilsignale von einer Vielzahl von Isotopenkombinationen herröhrt.

Der summierte Massendefekt vieler Schweratome erschwert die genaue Abzählung der Signale, weil diese oft mehrere Zehntel Masseneinheiten zu tief liegen; darüber

hinaus sind Vergleichsspektren für Spezies mit *m/z* > 1000 nicht eben Routine.

Die massenspektroskopische Untersuchung nicht flüchtiger Verbindungen ergibt Hinweise auf flüchtige Zersetzungsprodukte: So wurde erstmals die Existenz des Oxo-fluorids SeOF₄ und die Nichtexistenz von TeOF₄ unter entsprechenden Bedingungen nachgewiesen^[31–33].

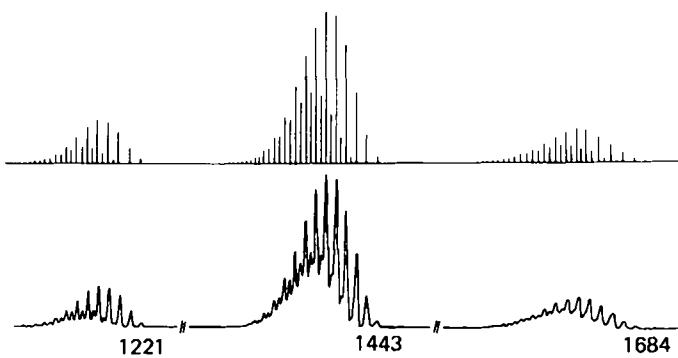


Fig. 5. Massenspektrum von U(OTeF₅)₆ (unten). Der Ausschnitt oberhalb *m/z* 1200 zeigt die Ionen FU(OTeF₅)₄⁺ (1221), U(OTeF₅)₅⁺ (1443) und U(OTeF₅)₆⁺ (1684). Die Isotopenverteilung in Spezies mit vier, fünf und sechs Telluratomen erstreckt sich theoretisch über 50–70 Masseneinheiten und kann nur mit dem Computer berechnet werden (oben) (nach [118]).

11. Andere Analysenverfahren

Die Massenspektren können oft die *Elementaranalyse* zum Teil ersetzen. Diese leidet unter der Flüchtigkeit und Hydrolyseempfindlichkeit der Substanzen und der Schwierigkeit, Selen und Tellur neben Fluor und anderen Schwermetallen exakt zu bestimmen.

Mit der *Schwingungsspektroskopie* lassen sich OXF₅-Verbindungen leicht nachweisen, wenn sie nicht für IR-Küvettenmaterial zu aggressiv oder gegen das Laserlicht bei der Aufnahme von Raman-Spektren zu empfindlich sind, wie z. B. Xe(OTeF₅)₆. Allgemein sind die Raman-Spektren oft leichter erhältlich, weil die Substanzen im Vakuum in Glaskrüppchen eingeschmolzen werden können. Die Selektion der typischen OXF₅-Banden unter Zugrundelegung lokaler C_{4v}-Symmetrie ermöglicht dann die Zuordnung seltener Valenzfrequenzen, z. B. von Xe—O, Br—O, U—O oder Au—O.

12. Kristallstrukturanalysen

Die Molekülstruktur der OXF₅-Verbindungen kann oft schon mit den vorgenannten physikalischen Methoden bestimmt werden. Dennoch wurden einige Kristallstrukturanalysen unternommen, und zwar von Xe(OSeF₅)₂^[103], trans-F₂Te(OTeF₅)₄^[54, 55], Te(OTeF₅)₆^[52, 53], U(OTeF₅)₆^[119], O=Mo(OTeF₅)₄ und O=Os(OTeF₅)₄·F[−]·TeF₃⁺·2TeF₄^[115]. Hydrolyseempfindliche Einkristalle werden am besten durch Vakuumsublimation hergestellt. Schon dieses Verfahren führt notorisch zu Fehlordnungen, die ohnehin durch die Kugelform des Liganden begünstigt werden. Diese Fehlordnungen sind manchmal systematischer Art wie in Xe(OSeF₅)₂ (siehe Fig. 6). Hier erkennt man die Überlagerung von drei Molekülen, von denen ein einzelnes herausgenommen wurde. Ist die Fehlordnung unübersichtlicher, scheitert oft die Analyse, so bei den SeOF₅[−]-Salzen

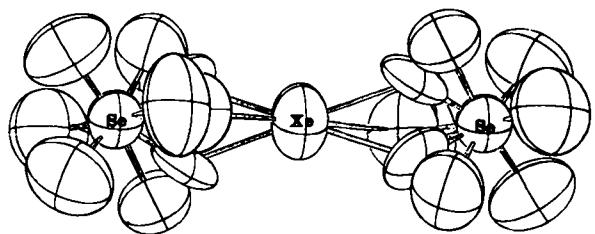


Fig. 6. Struktur von $\text{Xe}(\text{OSeF}_5)_2$ im Kristall. Gezeigt ist oben die Superposition dreier Moleküle, wie sie statistisch angeordnet im Kristall vorliegen, darunter ein einzelnes Molekül. Die Zuordnung der Fluoratome zu den Molekulanordnungen ist willkürlich, ergibt sich aber aus der fast regelmäßigen Oktaedergestalt des OSeF_5 -Teils (nach [103]).

mit den Kationen K^+ , Rb^+ , Cs^+ und NH_4^{+} ^[22]. Die kubische Symmetrie $\text{Fm}3\text{m}$ erfordert völlige Fehlordnung des Anions. Bei $\text{NO}_2^+\text{SeOF}_5^-$ (ebenfalls $\text{Fm}3\text{m}$) sind Kation und Anion fehlgeordnet^[127]. Auch ohne systematische Fehlordnung erscheinen die peripheren Fluoratome mit sehr großen Schwingungsparametern (siehe Fig. 7). Dabei handelt es sich sicherlich um eine Kombination von Molekülschwingungen und Fehlordnung.

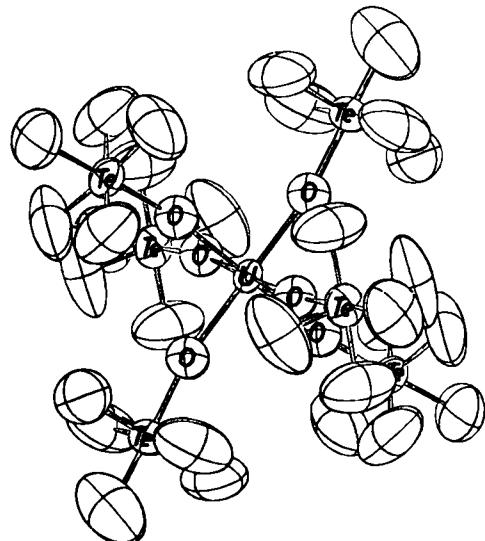


Fig. 7. Struktur von $\text{U}(\text{OTeF}_5)_6$ im Kristall. Die peripheren Fluoratome führen offenbar starke thermische Bewegungen aus, wie die großen Schwingungsellipsoide andeuten. Die Brücke $\text{U}-\text{O}-\text{Te}$ ist mit ca. 170° fast linear (nach [119]).

Ein weiteres Problem bei den Kristallstrukturanalysen ist die Absorption durch Schweratome, das durch die Anwendung der üblichen Absorptionskorrekturen nur gemildert wird. Der Wert der Kristallstrukturanalysen ist dennoch unbestreitbar. So liegen z. B. zwei genaue Strukturanalysen zweier Modifikationen von $\text{Te}(\text{OTeF}_5)_6$ vor^[52, 53]. Da sich $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_6$ als isomorph zur rhomboedrischen

Form von $\text{Te}(\text{OTeF}_5)_6$ erwies, waren wertvolle Schlüsse über die Molekülstruktur möglich, wobei aber nur Pulverbeugungsdaten von $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_6$ zur Verfügung standen^[99].

Auch von $\text{U}(\text{OTeF}_5)_6$ liegt eine Kristallstrukturanalyse vor (Fig. 7). Es fällt auf, daß der Bindungswinkel $\text{U}-\text{O}-\text{Te}$ (ca. 170°) viel größer ist als der entsprechende $\text{Te}-\text{O}-\text{Te}$ -Winkel (ca. 139°) in beiden kristallographischen Modifikationen von $\text{Te}(\text{OTeF}_5)_6$. Dieser Unterschied muß die verschiedenen Bindungsverhältnisse widerspiegeln [(p-f) π -Bindung?]. Leider ist von $\text{W}(\text{OTeF}_5)_6$ bisher keine Kristallstrukturanalyse möglich, weil sich die Kristalle fast plastisch verhalten.

$\text{U}(\text{OTeF}_5)_6$ und die beiden Modifikationen von $\text{Te}(\text{OTeF}_5)_6$ haben verschiedene Kristallsymmetrien, obwohl die Molekülgestalten ähnlich, ja fast gleich sind (Fig. 8). Das Packungsverhalten dieser Riesenkugelmoleküle wird anscheinend von geringfügigen Abweichungen der Kugelgestalt dirigiert. Alle Packungen lassen sich jedoch von der hexagonal dichtesten Kugelpackung durch sehr kleine Verschiebungen ableiten^[53].

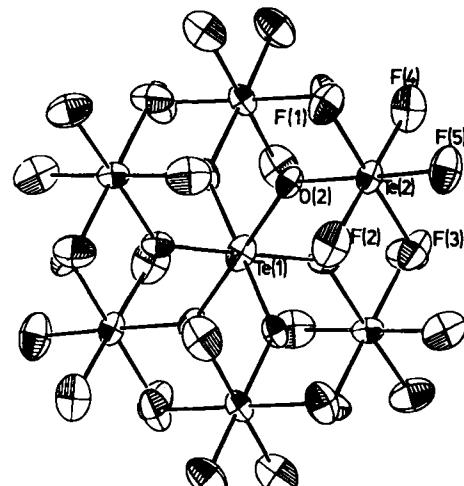


Fig. 8. Struktur von $\text{Te}(\text{OTeF}_5)_6$, rhomboedrische Modifikation, im Kristall. Die vollständige Umhüllung der zentralen $\text{Te}(\text{OTeF}_5)_6$ -Gruppe durch periphere Fluoratome bedingt die Stabilität dieser Verbindung gegen Hydrolyse. Der Winkel $\text{Te}-\text{O}-\text{Te}$ (ca. 140°) ist auffallend klein (vgl. Fig. 7) (nach [53]).

13. Zusammenfassung und Ausblick

OSeF_5 und OTeF_5 sind äußerst bemerkenswerte einwertige Liganden, die ungewöhnliche Oxidationsstufen und Koordinationszahlen ihrer Bindungspartner stabilisieren. Der Ligand OSF_5 ist eingeschränkt anwendbar und kann gut mit der OCF_3 -Gruppe verglichen werden, wie die Instabilität von HOSF_5 und HOCF_3 ^[128, 129], aber auch die Existenz von $\text{SF}_5\text{O}-\text{O}-\text{OSF}_5$ und $\text{CF}_3\text{O}-\text{O}-\text{OCF}_3$ ^[130, 131] zeigen.

Bisher hat sich das Interesse an diesen Liganden hauptsächlich auf „binäre“ Verbindungen vom Typ $\text{Z}(\text{OXF}_5)_n$ konzentriert. Die besonderen Eigenschaften der Liganden wurden bisher noch kaum für spezielle Zwecke genutzt. Für die Zukunft ist zu erwarten, daß kompliziertere Systeme Einblicke in ungewöhnliches Strukturverhalten geben. Als Zufallsergebnis sei die Struktur von $\text{O}=\text{Os}(\text{OTeF}_5)_4 \cdot \text{F}^- \cdot \text{TeF}_3^+ \cdot 2\text{TeF}_4$ angeführt (Fig. 9). Diese Verbindung entsteht als Nebenprodukt bei der Her-

stellung von $O=Os(OTeF_5)_4$ und wurde wegen relativ guter Kristalleigenschaften genau untersucht^[115]. An der polymeren $TeF_3^-(TeF_4)_2$ -Kette sind die Moleküle $O=Os(OTeF_5)_4$ über F^- -Brücken wie Laternen an einer Schnur aufgehängt.

- [4] R. B. Harvey, S. H. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.* 76 (1954) 859.
- [5] D. M. Yost, W. H. Claussen, *J. Am. Chem. Soc.* 55 (1933) 885; P. Campbell, P. L. Robinson, *J. Chem. Soc.* 1956, 3454. – 1968 wurde erstmals erkannt, daß es sich hier um $F_3Te-O-TeF_5$ und nicht um $F_3Te-TeF_5$ handelt [6].
- [6] A. Engelbrecht, W. Loreck, W. Nehoda, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 360 (1968) 88.

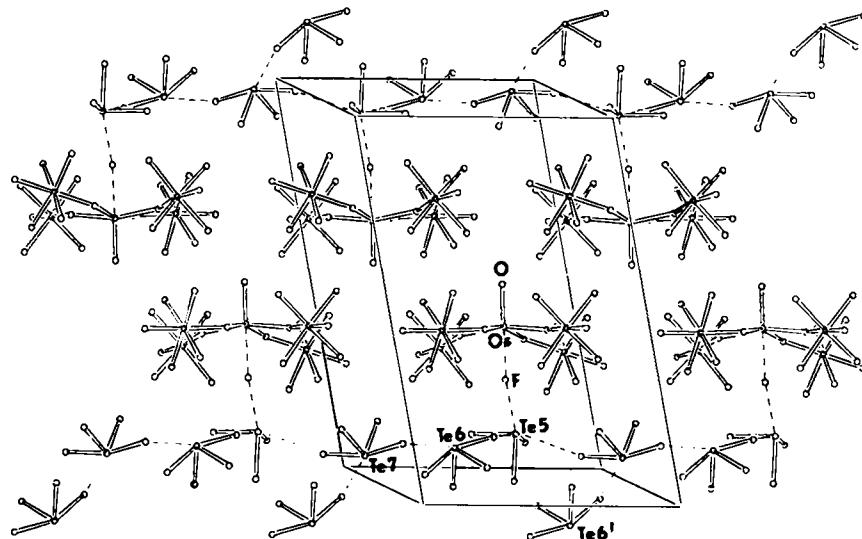


Fig. 9. Struktur von $O=Os(OTeF_5)_4 \cdot F^- \cdot TeF_3^- \cdot 2TeF_4$ im Kristall. Die Verbindung entsteht als Nebenprodukt bei der Herstellung von $O=Os(OTeF_5)_4$ [115]. Die TeF_3^- - und TeF_4^- -Einheiten bilden eine Kette, ähnlich der Anordnung in reinem TeF_4 , jedoch mit anderer Brückengeometrie [138]. An diese Kette sind über Fluoridbrücken die tetragonal-pyramidalen $O=Os(OTeF_5)_4$ -Moleküle gebunden. Das zentrale Osmiumatom wird durch die großen $OTeF_5$ -Liganden abgeschirmt; das Brückenfluoratom nimmt die einzige erreichbare Koordinationsstelle ein (nach [115]).

Das Prinzip der elektronegativen Liganden kann nun mehr auf mehrzähnige Liganden erweitert werden. Kürzlich wurde über *cis*- und *trans*- $(HO)_2TeF_4$ berichtet^[115, 132]; erste Derivate, inclusive einer Xenon-Verbindung, sind bekannt. Schon 1970 wurde *trans*- $(FO)_2SeF_4$ ^[133] beschrieben; *sym*- $(HO)_3TeF_3$ könnte gar einen dreizähnigen Liganden bilden^[16].

Auch der Ersatz von Sauerstoff durch Stickstoff, wie in H_2N-SF_5 ^[134] und H_2N-TeF_5 ^[135], eröffnet neue Ausblicke, insbesondere für doppelgebundene Systeme $Z=N-XF_5$. Ein allerdings explosiver, zweizähniger Stickstoffligand ist *cis*- $[(CH_3)_3SiNH_2]_2TeF_4$ ^[136]. Treibt man die Analogie weiter, gelangt man zu CH_3SF_5 ^[137]. Hier fehlen noch das Selen- und Tellur-Analogon. Die vielversprechende Chemie aller dieser Verbindungen steckt noch sehr in den Anfängen.

An dieser Stelle möchte ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für Unterstützung dieser Arbeit danken. Die Firmen Bayer AG, Leverkusen, Hoechst AG, Frankfurt am Main-Höchst und Kali-Chemie, Hannover, haben die Arbeiten durch Überlassung von speziellen Chemikalien erleichtert. Meinen Mitarbeitern Dr. D. Lentz und Dipl.-Chem. P. Huppmann gebührt der Dank für die mühsame Ausführung vieler Experimente.

Eingegangen am 11. Juni 1982 [A 433]

- [1] G. Kleemann, K. Seppelt, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1096; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 1037.
- [2] F. B. Dudley, G. H. Cady, D. F. Eggers, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 78 (1956) 1553.
- [3] G. Mitra, G. H. Cady, *J. Am. Chem. Soc.* 81 (1959) 2646.
- [7] A. Engelbrecht, F. Sladky, *Angew. Chem.* 76 (1964) 379; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 3 (1964) 383.
- [8] K. Seppelt, *Angew. Chem.* 84 (1972) 212; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11 (1972) 630.
- [9] K. Seppelt, *Angew. Chem.* 88 (1976) 56; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 44.
- [10] A. Engelbrecht, F. Sladky, *Monatsh. Chem.* 96 (1956) 159.
- [11] A. Engelbrecht, B. Stoll, *J. Anorg. Allg. Chem.* 292 (1957) 20.
- [12] G. W. Fraser, G. D. Meikle, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 625.
- [13] U. Elgad, H. Selig, *Inorg. Chem.* 14 (1975) 140.
- [14] L. Kolditz, I. Fritz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 349 (1967) 175.
- [15] W. Trötsch, F. Sladky, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 927.
- [16] W. Trötsch, P. Peringer, F. Sladky, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 841.
- [17] K. Seppelt, D. Nöthe, *Inorg. Chem.* 12 (1973) 2727.
- [18] K. Seppelt, *Inorg. Synth.* 20 (1980) 38.
- [19] K. Seppelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 428 (1977) 35.
- [20] W. Porcham, A. Engelbrecht, *Monatsh. Chem.* 102 (1971) 333.
- [21] W. Porcham, A. Engelbrecht, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* 248 (1971) 177.
- [22] K. Seppelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 399 (1973) 87.
- [23] H. Bürger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 360 (1968) 97.
- [24] A. Engelbrecht, F. Sladky, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 1 (1965) 15.
- [25] F. Sladky, H. Kropshofer, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 8 (1972) 195.
- [26] K. Seppelt, *Chem. Ber.* 105 (1972) 2431.
- [27] E. Mayer, F. Sladky, *Inorg. Chem.* 14 (1975) 589.
- [28] F. Sladky, H. Kropshofer, O. Leitzke, P. Peringer, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, H. H. Hyman Memorial Issue 1976, 69.
- [29] M. Lustig, J. K. Ruff, *Inorg. Chem.* 6 (1967) 2115.
- [30] K. O. Christe, C. J. Schack, D. Pilipovich, E. C. Curtis, W. Sowodny, *Inorg. Chem.* 12 (1973) 620.
- [31] K. Seppelt, *Angew. Chem.* 86 (1974) 103; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 91.
- [32] K. Seppelt, *Angew. Chem.* 86 (1974) 104; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 92.
- [33] K. Seppelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 406 (1974) 287.
- [34] M. Willert-Porada, H. Willner, K. Seppelt, *Spectrochim. Acta* 37A (1981) 911.
- [35] M. J. Vasile, F. A. Stevie, K. Seppelt, *J. Fluorine Chem.* 13 (1979) 487.
- [36] F. Sladky, H. Kropshofer, O. Leitzke, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 134.
- [37] H. Kropshofer, O. Leitzke, P. Peringer, F. Sladky, *Chem. Ber.* 114 (1981) 2644.
- [38] H. Oberhammer, K. Seppelt, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 2226.

- [39] I. Beattie, R. Crocome, A. German, P. Jones, C. Marsden, G. V. Schalkwyk, A. Bukowsky, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1976, 1980.
- [40] G. Pass, H. C. Roberts, *Inorg. Chem.* 2 (1963) 1016.
- [41] S. W. Williamson, G. H. Cady, *Inorg. Chem.* 1 (1962) 673.
- [42] H. Oberhammer, K. Seppelt, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 1435.
- [43] H. L. Roberts, *J. Chem. Soc.* 1960, 2774.
- [44] B. Cohen, A. G. McDiarmid, *Inorg. Chem.* 1 (1962) 754.
- [45] W. L. Reichert, G. H. Cady, *Inorg. Chem.* 12 (1973) 769.
- [46] R. Campbell, P. C. Robinson, *J. Chem. Soc.* 1956, 3454; das hier beschriebene $\text{F}_5\text{Te}-\text{TeF}_5$ ist in Wahrheit $\text{F}_5\text{Te}-\text{O}-\text{TeF}_5$; [6, 17, 23].
- [47] K. Seppelt, *Chem. Ber.* 106 (1978) 157.
- [48] J. E. Smith, G. H. Cady, *Inorg. Chem.* 9 (1970) 1442.
- [49] J. C. Gage, *Br. J. Ind. Med.* 27 (1970) 1.
- [50] H. Oberhammer, K. Seppelt, *Angew. Chem.* 90 (1978) 66; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 69.
- [51] C. I. Merrill, G. H. Cady, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1962) 909.
- [52] D. Lentz, H. Pritzkow, K. Seppelt, *Angew. Chem.* 89 (1977) 741; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 729.
- [53] D. Lentz, H. Pritzkow, K. Seppelt, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 1926.
- [54] H. Pritzkow, K. Seppelt, *Angew. Chem.* 88 (1976) 846; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 771.
- [55] H. Pritzkow, K. Seppelt, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 2685.
- [56] K. Seppelt, unveröffentlicht. Die Ausbeute an Peroxiden ist quantitativ, wenn flüssiges ClO_2F_2 mit einer Quecksilberhochdrucklampe bestrahlt wird und man die Bestrahlung des Gasraums vermeidet.
- [57] $\text{F}_5\text{S}-\text{O}-\text{O}-\text{SF}_5$; R. B. Harvey, S. H. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.* 76 (1954) 859. – $\text{F}_5\text{SeO}-\text{OSeF}_5$ und $\text{F}_5\text{TeO}-\text{OTeF}_5$; H. Oberhammer, K. Seppelt, unveröffentlicht.
- [58] H. A. Carter, J. M. Shreeve, *Spectrochim. Acta* 29A (1973) 1321.
- [59] G. Pass, *J. Chem. Soc.* 1963, 6047.
- [60] H. J. Emeléus, K. J. Packer, *J. Chem. Soc.* 1962, 771.
- [61] J. R. Case, R. Price, N. H. Rice, H. L. Roberts, J. Wright, *J. Chem. Soc.* 1962, 2107.
- [62] D. D. DesMarteau, R. M. Haumaker, *Isr. J. Chem.* 17 (1978) 103.
- [63] J. Czarnowski, E. Castellano, H. J. Schumacher, *Rev. Latinoam. Quím.* 8 (1977) 143.
- [64] J. Czarnowski, H. J. Schumacher, *J. Fluorine Chem.* 12 (1978) 497.
- [65] J. Czarnowski, H. J. Schumacher, *Int. J. Chem. Kinet.* 11 (1979) 613.
- [66] J. Czarnowski, H. J. Schumacher, *Int. J. Chem. Kinet.* 11 (1979) 1096.
- [67] J. Czarnowski, H. J. Schumacher, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main)* 123 (1980) 91.
- [68] D. D. DesMarteau, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 8933.
- [69] M. J. Hopkinson, D. D. DesMarteau, *J. Fluorine Chem.* 7 (1976) 501.
- [70] M. J. Hopkinson, N. S. Walker, D. D. DesMarteau, *J. Org. Chem.* 41 (1976) 1407.
- [71] P. Huppmann, D. Lentz, K. Seppelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 472 (1981) 26.
- [72] A. Engelbrecht, F. Sladky, *Int. Rev. Sci. Inorg. Chem. Ser. Two* 3 (1975) 170.
- [73] D. Lentz, K. Seppelt, *Angew. Chem.* 90 (1978) 390; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 355.
- [74] D. Lentz, K. Seppelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 460 (1980) 5.
- [75] T. Birchall, R. D. Myers, H. de Waard, G. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 1068.
- [76] Dieses Geruchsphenomen kann durch Einnehmen von 1-2 g Vitamin C täglich weitgehend unterdrückt werden.
- [77] F. Sladky, H. Kropshofer, O. Leitzke, P. Peringer, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, H. H. Hyman Memorial Issue 1976, 69.
- [78] A. Clouston, R. D. Peacock, G. W. Fraser, *Chem. Commun.* 1970, 1197.
- [79] S. M. Williamson, *Inorg. Chem.* 2 (1963) 421.
- [80] R. Czerepinski, G. H. Cady, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 3954.
- [81] K. Seppelt, *Chem. Ber.* 105 (1972) 3131.
- [82] F. Sladky, H. Kropshofer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 600.
- [83] K. Seppelt, *Chem. Ber.* 106 (1973) 1920.
- [84] $\text{P}(\text{OTeF}_5)_3$ entsteht aus PCl_3 und $\text{Hg}(\text{OTeF}_5)_2$ in *cyclo-C₄F₈* bei 20 °C. Farblose hydrolyseempfindliche Flüssigkeit, sehr flüchtig bei 10^{-2} mbar. Zersetzt sich langsam unter Tellurausscheidung. Identifiziert durch MS (M^+) und $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta_A = 48.9$, $\delta_B = 77.4$, $J(\text{AB}) = 185$, $J(^3\text{P}-^{19}\text{F}_A) = 3.3$, $J(^3\text{P}-^{19}\text{F}_B) = 12.5$ Hz; D. Lentz, K. Seppelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [85] $\text{O}=\text{P}(\text{OTeF}_5)_3$ entsteht aus PCl_3 und ClOTeF_5 , bei Raumtemperatur oder aus $\text{P}(\text{OTeF}_5)_3$ und $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_2$ in C_6F_{14} bei Raumtemperatur. Farblose, hydrolyseempfindliche Flüssigkeit, flüchtig bei 10^{-2} mbar. Identifiziert durch MS (M^+) und $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta_A = 52.8$, $\delta_B = 41.6$, $J(\text{AB}) = 181$ Hz; D. Lentz, K. Seppelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [86] K. Seppelt, *Chem. Ber.* 110 (1977) 1470.
- [87] $\text{As}(\text{OTeF}_5)_3$ entsteht als farbloser Feststoff nach $\text{As}(\text{OTeF}_5)_3 + \text{Xe}(\text{OTeF}_5)_2 \rightarrow \text{As}(\text{OTeF}_5)_5 + \text{Xe}$. D. Lentz, K. Seppelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [88] *cis*- $\text{SeF}_4(\text{OSeF}_5)_2$ entsteht beim Zerfall des instabilen $\text{B}(\text{OSeF}_5)_3$; D. Lentz, K. Seppelt, unveröffentlicht.
- [89] $\text{Sb}(\text{OTeF}_5)_3$ wird nach $\text{SbF}_3 + \text{B}(\text{OTeF}_5)_3 \rightarrow \text{Sb}(\text{OTeF}_5)_5 + \text{BF}_3$ ohne Lösungsmittel hergestellt. Farbloser, hydrolyseempfindlicher Feststoff, $F_p = 39$ °C, $K_p = 67$ °C/0.1 mbar. Identifiziert durch MS (M^+), Raman-Spektren, F-Analyse und $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta_A = 41.6$, $\delta_B = 35.8$, $J(\text{AB}) = 186$ Hz. $\text{Sb}(\text{OTeF}_5)_5$, ursprünglich als $\text{Sb}(\text{OTeF}_5)_3$ analysiert [86], entsteht nach $\text{SbF}_3 + 5/3 \text{B}(\text{OTeF}_5)_3 \rightarrow \text{Sb}(\text{OTeF}_5)_5 + 5/3 \text{BF}_3$.
- [90] D. Lentz, K. Seppelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [91] O. Leitzke, F. Sladky, *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 268.
- [92] M. J. Hopkinson, D. D. DesMarteau, *J. Org. Chem.* 41 (1976) 1407.
- [93] C. I. Merrill, G. H. Cady, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 298.
- [94] C. I. Merrill, G. H. Cady, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 2907.
- [95] D. E. Gould, C. R. Anderson, D. E. Young, W. B. Fox, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 1310.
- [96] K. O. Christe, *Inorg. Chem.*, im Druck.
- [97] K. O. Christe, *J. Fluorine Chem.*, im Druck.
- [98] D. Lentz, K. Seppelt, *Angew. Chem.* 91 (1979) 68; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 66.
- [99] E. Jacob, D. Lentz, K. Seppelt, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 472 (1981) 7.
- [100] F. Sladky, *Angew. Chem.* 81 (1969) 536; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7 (1969) 523.
- [101] K. Seppelt, *Angew. Chem.* 84 (1972) 715; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11 (1972) 723.
- [102] F. Sladky, *Monatsh. Chem.* 101 (1970) 1571.
- [103] L. K. Templeton, D. H. Templeton, K. Seppelt, N. Bartlett, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 2718.
- [104] K. Seppelt, H. H. Rupp, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 409 (1974) 338.
- [105] F. Sladky, *Angew. Chem.* 81 (1969) 330; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8 (1969) 373.
- [106] F. Sladky, *Monatsh. Chem.* 101 (1970) 1559.
- [107] F. Sladky, *Angew. Chem.* 82 (1970) 357; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9 (1970) 775.
- [108] F. Sladky, *Monatsh. Chem. Engl.* 101 (1970) 1578.
- [109] N. Kelber, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 2118.
- [110] D. Lentz, K. Seppelt, *Angew. Chem.* 90 (1978) 391; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 356.
- [111] Die Umsetzung von XeF_2 mit $\text{B}(\text{OTeF}_5)_3$ zur Herstellung von $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_2$ ist der Umsetzung mit HOTeF_5 überlegen, weil das Produkt sofort frei von $\text{FXe}-\text{OTeF}_5$ entsteht. Reaktionsbedingungen: Raumtemperatur, CFCl_3 als Lösungsmittel; exotherme Reaktion.
- [112] G. Klöter, K. Seppelt, noch unveröffentlicht.
- [113] K. Seppelt, *Chem. Ber.* 108 (1975) 1823.
- [114] K. Schröder, F. Sladky, *Chem. Ber.* 113 (1980) 1414.
- [115] P. Huppmann, H. Labischinski, D. Lentz, H. Pritzkow, K. Seppelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 487 (1982) 7.
- [116] K. Schröder, F. Sladky, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 477 (1981) 95.
- [117] O. Leitzke, F. Sladky, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 480 (1981) 7.
- [118] K. Seppelt, *Chem. Ber.* 109 (1976) 1046.
- [119] L. K. Templeton, D. H. Templeton, N. Bartlett, K. Seppelt, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 2720.
- [120] P. Huppmann, K. Seppelt, noch unveröffentlicht.
- [121] R. K. Harris, K. J. Packer, *J. Chem. Soc.* 1961, 4736.
- [122] C. I. Merrill, S. M. Williamson, G. H. Cady, D. F. Eggers, Jr., *Inorg. Chem.* 1 (1962) 215.
- [123] G. H. Cady, C. I. Merrill, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 2260.
- [124] S. M. Williamson, *Prog. Inorg. Chem.* 7 (1966) 39.
- [125] K. Seppelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 399 (1973) 65.
- [126] P. Bladen, D. H. Brown, K. D. Crosbie, D. W. A. Sharp, *Spectrochim. Acta* 26A (1970) 2221.
- [127] K. Seppelt, unveröffentlicht.
- [128] K. Seppelt, *Angew. Chem.* 89 (1977) 325; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 322.
- [129] G. Klöter, K. Seppelt, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 347.
- [130] L. R. Anderson, W. B. Fox, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 4313.
- [131] P. G. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 4316.
- [132] B. Pötter, D. Lentz, H. Pritzkow, K. Seppelt, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1095; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 1036.
- [133] J. E. Smith, G. H. Cady, *Inorg. Chem.* 9 (1970) 1293.
- [134] A. F. Clifford, L. C. Duncan, *Inorg. Chem.* 5 (1966) 692.
- [135] K. Seppelt, *Inorg. Chem.* 12 (1973) 2837.
- [136] D. Lentz, K. Seppelt, noch unveröffentlicht.
- [137] G. Kleemann, K. Seppelt, *Chem. Ber.* 112 (1979) 1140.
- [138] A. J. Edwards, F. J. Hawaidy, *J. Chem. Soc. A* 1968, 2977.