

Die Röntgenstrukturanalyse<sup>[8]</sup> zeigt, daß bei **2b** die beiden Fünfringe sowie die P<sub>4</sub>-Einheit eben und parallel angeordnet sind (Abb. 1). Während der P1-P2-Abstand

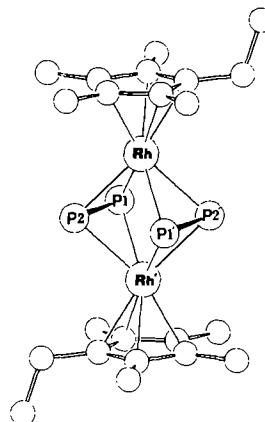
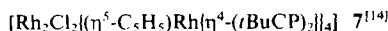
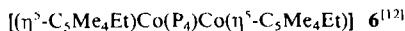


Abb. 1. Struktur von **2b** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Rh ··· Rh' 3.324(1), Rh-P1 2.418(1), Rh-P2 2.413(1), Rh-P1' 2.416(1), Rh-P2' 2.418(1), Rh-C 2.198(4)–2.220(4), P1-P2 2.052(2), P1 ··· P2' 2.845(2), C<sub>(tr)</sub>-C<sub>(tr)</sub> 1.414(6)–1.438(6), C<sub>(tr)</sub>-C<sub>(1)</sub> 1.493(7)–1.513(6), Rh-L<sub>(centr.)</sub> 1.851, Rh-P4<sub>(centr.)</sub> 1.662; P1-P2-P1' 90.0(1), P2-P1-P2' 90.0(1), Rh-P1-Rh' 86.9(1), Rh-P2-Rh' 86.9(1), P1-Rh-P2 50.3(1), P1-P2-Rh 65.0(1), P2-P1-Rh 64.8(1). (tr) = Ring, (t) = terminal, L =  $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et}$ .

(2.052(2) Å) der kurzen Seite des P<sub>4</sub>-Rechtecks im typischen Bereich<sup>[4]</sup> für  $\mu,\eta^2\text{-P}_2$ -Einheiten liegt, findet man für dessen lange Seite (P1 ··· P2' 2.845(2) Å) einen Abstand, der mit dem der „kurzen“ P ··· P-Seite (2.849(5) Å) des P<sub>4</sub>-Trapez von **5**<sup>[9]</sup> nahezu übereinstimmt; dieser Wert ist gerade noch dem Bereich von „langen“ P-P-Abständen (2.4–2.8 Å) bei Metallphosphiden<sup>[10]</sup> zuzuordnen. Das RhP<sub>4</sub>Rh-Gerüst von **2** läßt sich als molekulares Pendant zum dreidimensional verknüpften NbP<sub>4</sub>Nb-Fragment der NbPS-Festkörperstruktur betrachten<sup>[11]</sup>. Während **2b** als zweikerriger Sandwichkomplex mit zwei 4e-Donor- $\mu,\eta^2\text{-P}_2$ -Liganden (d.h. 18 Valenzelektronen (VE) pro Rh-Atom) angesehen werden muß, sind beim Cobalt-Analogon **6**<sup>[12]</sup> die Bindungsverhältnisse komplizierter. Röntgenstrukturanaly-



tisch findet man zwei unabhängige Moleküle in der Elementarzelle<sup>[12]</sup>, deren Co-Co-Abstand jeweils ca. 3.1 Å beträgt. Der P<sub>4</sub>-Brückenligand bildet hier ein „langes“ (ähnlich dem von **2b**) und ein „kurzes“ (32 VE-Tripeldecker mit cyclo-P<sub>4</sub>?) Rechteck, deren P-P-Mittelwerte nahezu exakt dem Abstand von 2.38 Å in der kubischen (metallischen) Modifikation<sup>[13]</sup> des schwarzen Phosphors entsprechen ( $\bar{d}(\text{P-P})$  bei **2b** = 2.45 Å). Der Rh-Rh'-Abstand von **2b** (3.324(1) Å) ist deutlich länger als  $d(\text{M-M})$  bei Tripeldeckern (2.63–2.73 Å) mit cyclo-P<sub>5(6)</sub>-Mitteldeck und Metall-Metall-Wechselwirkung<sup>[2,3]</sup>; der Rh-P-Mittelwert in **2b** (2.416 Å) ist größer als in **7** (2.335 Å)<sup>[14]</sup>.

#### Arbeitsvorschrift

**2a, b:** 650 mg (2.2 mmol) **1a** [15a] [600 mg (1.95 mmol) **1b** [15b]] und 547 mg (4.4 mmol) [483 mg (3.9 mmol)] P<sub>4</sub> werden in ca. 30 mL Xylol 8 h unter Rückfluß gerührt. Die Reaktionslösung (sie enthält geringe Mengen an unlöslichen Anteilen) wird im Ölumpenvakuum auf 10 mL eingeengt, mit 3 g

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (basisch, Aktivitätsstufe II) versetzt und im Ölumpenvakuum bis zur Rieselfähigkeit getrocknet. Bei der Chromatographie (Säule: 25 × 2.5 cm) eluiert man mit Pentan überschüssiges P<sub>4</sub> als gelbbraune Fraktion. Pentan-Toluol (1 : 1) eluiert **2a,b** als orangefarbene Fraktion. Nach dem Entfernen der Lösungsmittel im Ölumpenvakuum fallen **2a,b** als spektroskopisch reine, orange Pulver an. Umkristallisiert aus Pentan (ca. –18 °C) bildet **2a** nadelförmige, **2b** quaderförmige, orangefarbene Kristalle. Ausbeute **2a**: 207 mg (31%); **2b**: 190 mg (31%).

Eingegangen am 4. November 1987 [Z. 2492]

CAS-Registry-Nummern:

**1a**: 32627-01-3 / **1b**: 113035-21-5 / **2a**: 113035-19-1 / **2b**: 113035-20-4.

- [1] Übersicht: M. Di Vaira, L. Sacconi, *Angew. Chem.* 94 (1982) 338; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 330.
- [2] O. J. Scherer, J. Schwab, G. Wolmershäuser, W. Kaim, R. Gross, *Angew. Chem.* 98 (1986) 349; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 363.
- [3] O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* 97 (1985) 358; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 351; O. J. Scherer, J. Schwab, H. Swarowsky, G. Wolmershäuser, W. Kaim, R. Gross, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [4] a) O. J. Scherer, *Comments Inorg. Chem.* 6 (1987) 1; b) M. Di Vaira, P. Stoppioni, M. Peruzzini, *Polyhedron* 6 (1987) 351.
- [5] <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS int.): **2a**: δ = 1.71 (sext., <sup>3</sup>J(RhH) = <sup>4</sup>J(PH) = 0.55 Hz); **2b**: δ = 1.70 (s, 24 H), 2.27 (q, 4 H), 0.79 (t, 6 H). <sup>31</sup>P(<sup>1</sup>H)-NMR (80.82 MHz, [D<sub>6</sub>]Toluol, 85proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ext.): **2a**: δ = –37.5 (t, <sup>1</sup>J(RhP) = 27.4 Hz); **2b**: δ = –40.4 (t, <sup>1</sup>J(RhP) = 27.0 Hz). EI-MS: **2a** (70 eV): m/z 600 (M<sup>+</sup>, 100%), P<sub>2</sub><sup>0</sup> (8.3%), P<sub>2</sub><sup>0</sup> (4.2) sowie weitere Linien; **2b** (18 eV): m/z 628 (M<sup>+</sup>, 100%), P<sub>4</sub><sup>0</sup> (15.4), P<sub>2</sub><sup>0</sup> (14.7) sowie weitere Linien.
- [6] M. Di Vaira, L. Sacconi, P. Stoppioni, *J. Organomet. Chem.* 250 (1983) 183.
- [7] P. B. Hitchcock, M. Jamil Maah, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 737; siehe auch: P. Binger, R. Milczarek, R. Mynott, M. Regitz, W. Rösch, *Angew. Chem.* 98 (1986) 645; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 644.
- [8] **2b**: monoklin,  $P_{2_1}/n$ ,  $a = 7.9175(9)$ ,  $b = 8.2345(6)$ ,  $c = 19.4581(15)$  Å,  $\beta = 96.47(1)$ °,  $Z = 2$ ,  $V = 1260.5(2)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{rec}} = 1.655$  g cm<sup>–3</sup>, 1693 von 2074 unabhängigen Reflexen beobachtet ( $\text{MoK}_{\alpha}$ ,  $F_0^2 \geq 2.0\sigma(F_0)$ ,  $2\theta \leq 50$ ). 180 verfeinerte Parameter,  $R = 0.027$ ,  $R_w = 0.032$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52788, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* 309 (1986) 77.
- [10] D. E. C. Corbridge: *The Structural Chemistry of Phosphorus*. Elsevier, New York 1974.
- [11] Ausführliche theoretische Untersuchungen: D. A. Keszler, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 118 und dort zitierte Literatur über verwandte Festkörperstrukturen (vgl. dazu auch [10] für MP- und MP<sub>2</sub>-Strukturen).
- [12] O. J. Scherer, M. Swarowsky, G. Wolmershäuser, noch unveröffentlicht; siehe auch O. J. Scherer, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 35 (1987) 1140.
- [13] J. C. B. MacLean, *Science* 139 (1963) 1291.
- [14] P. B. Hitchcock, M. Jamil Maah, J. F. Nixon, C. Woodward, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 844.
- [15] a) J. W. Kang, P. M. Maitlis, *J. Organomet. Chem.* 26 (1971) 393; b) O. J. Scherer, M. Swarowsky, unveröffentlicht.

#### Die Fluoronium-Ionen H<sub>2</sub>F<sup>⊕</sup> und H<sub>3</sub>F<sub>2</sub><sup>⊕</sup>: Charakterisierung durch Kristallstrukturanalyse\*\*

Von Dietrich Mootz\* und Clemens Bartmann

Oxonium-Ionen wie das H<sub>3</sub>O<sup>⊕</sup>- und das H<sub>5</sub>O<sub>2</sub><sup>⊕</sup>-Ion, aber auch wasserreichere Spezies, sind bezüglich ihrer Existenz, Struktur und Wasserstoffbrückenbindung in Festkörpern, vor allem in Hydraten starker Säuren, durch Kristallstrukturbestimmung recht gut erforscht<sup>[1]</sup>. Eine entsprechende

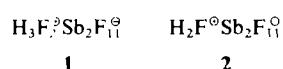
[\*] Prof. Dr. D. Mootz, Dipl.-Chem. K. Bartmann

Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie der Universität  
Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf

[\*\*] Fluoride und Fluorosäuren, 19. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. – 18. Mitteilung: D. Boenigk, D. Mootz, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.

Charakterisierung von Fluoronium-Ionen, insbesondere der Ionen  $H_2F^\ominus$  und  $H_3F_2^\ominus$ , fehlte demgegenüber bisher gänzlich. Sie gelang jetzt erstmalig, und zwar an kristallinen Assoziaten im System Fluorwasserstoff-Antimonpentfluorid.

In diesem System als der stärksten bekannten flüssigen Supersäure<sup>[2]</sup> ist nach einer IR-spektroskopischen Arbeit<sup>[3]</sup> bei Konzentrationen bis zu 40 Mol-%  $SbF_5$  das  $H_3F_2^\ominus$ -Ion die vorherrschende kationische Spezies, während bei höherem  $SbF_5$ -Gehalt das  $H_2F^\ominus$ -Ion beobachtet wird. Zur Bildung fester Assoziate des Systems liegen in zwei Arbeiten<sup>[4]</sup> weitgehend widersprüchliche Angaben vor. In ersten eigenen Untersuchungen konnten zwischen -20 und -30°C zwei Phasen mit 40 und 50 Mol-%  $SbF_5$ , also mit den Summenformeln  $3HF \cdot 2SbF_5$  und  $HF \cdot SbF_5$ , in Form von Einkristallen präpariert und durch Röntgenstrukturanalyse als Fluoronium-Salze **1** bzw. **2** charakterisiert werden<sup>[5]</sup>.



Das  $H_3F_2^\ominus$ -Ion von **1** (Abb. 1) liegt auf einem Symmetrienzentrum der Raumgruppe und hat damit *trans*-Konformation. Seine innere Wasserstoffbrücke ist mit einem F...F-Abstand von 2.30(1) Å nur wenig schwächer als die stärksten bekannten Wasserstoffbrücken überhaupt (F...F bis herunter zu 2.26 Å) in einer Reihe von Hydrogendifluoriden<sup>[6]</sup> und Polyhydrogenfluoriden<sup>[7]</sup>. Durch längere Wasserstoffbrücken von 2.41(1) Å sind die Kationen mit den Anionen zu unendlichen Ketten verknüpft. Das dioktaedrische  $Sb_2F_{11}^\oplus$ -Ion ist ebenfalls zentrosymmetrisch; seine zentrale Fluorbrücke ist somit linear.

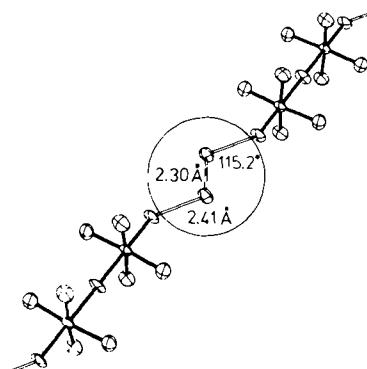


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. Im Kreis das Fluoronium-Ion  $H_3F_2^\ominus$  mit seinen Wasserstoffbrücken, jedoch ohne die bei der Strukturanalyse nicht lokализierten Wasserstoffatome. Thermische Schwingungsellipsoide mit 50proz. Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

In der Struktur von **2** besetzen die Ionen allgemeine Lagen. Das  $H_2F^\ominus$ -Ion zeigt mit sehr viel längeren und weniger abgestuften F...F-Abständen zu den Anionen (sechs Abstände zwischen 2.64 und 2.78 Å) Orientierungsfehlordnung. Der Brückenwinkel im Anion beträgt 144.2(3)°.

Eingegangen am 4. September 1987 [Z 2424]

CAS-Registry-Nummern:

$H_2F^\ominus$ : 12206-67-6 /  $H_3F_2^\ominus$ : 112482-61-8 /  $H_3F_2^\ominus Sb_2F_{11}^\oplus$ : 112482-63-0 /  $H_2F^\ominus Sb_2F_{11}^\oplus$ : 112482-64-1.

[1] a) C. J. Ratcliffe, D. E. Irish in F. Franks (Hrsg.): *Water Science Reviews, An Annual Journal*, Vol. 2, Cambridge University Press, Cambridge 1986;  
b) I. Taesler, *Acta Univ. Upsal. Absir. Uppsala Diss. Fac. Sci.* 591 (1981) 1;  
c) J.-O. Lundgren, I. Olovsson in P. Schuster, G. Zundel, C. Sandorfy

(Hrsg.): *The Hydrogen Bond. Vol. II*, North-Holland, Amsterdam 1976, S. 471.

- [2] G. A. Olah, G. K. S. Prakash, J. Sommer: *Superacids*, Wiley-Interscience, New York 1985, S. 48.
- [3] B. Bonnet, G. Mascherpa, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 785.
- [4] a) B. Bonnet, C. Belin, J. Potier, G. Mascherpa, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci. Ser. C* 281 (1975) 1011; b) V. K. Ezhev, *Russ. J. Inorg. Chem.* 17 (1972) 345.
- [5] Kristallzucht und Strukturbestimmung: Miniatur-Zonenschmelzen mit fokussierter Wärmestrahlung (D. Brodalla, D. Mootz, R. Boese, W. Osswald, *J. Appl. Crystallogr.* 18 (1985) 316) in abgeschmolzenen Kapillaren aus Teflon-PFA; Syntex-P2,-Diffaktometer mit Tieftemperaturzusatz; Mo $K\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator,  $\omega$ -Scan. **1** bei -20°C: Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $Z=1$ ;  $a=5.268(4)$ ,  $b=6.653(4)$ ,  $c=7.479(5)$  Å,  $\alpha=115.90(5)$ ,  $\beta=93.65(6)$ ,  $\gamma=94.93(6)$ °;  $2\theta_{max}=65^\circ$ , 1465 unabhängige beobachtete Reflexe,  $R=0.049$ , keine Vorteile bei Verfeinerung in **PI**. **2** bei -155°C:  $P_{2,1,2,1}$ ,  $Z=4$ ;  $a=7.241(4)$ ,  $b=9.704(3)$ ,  $c=12.956(3)$  Å;  $2\theta_{max}=70^\circ$ , 2159 unabhängige beobachtete Reflexe,  $R=0.047$ . Bedingt durch die stark streuenden Sb-Atome konnten in beiden Strukturen die zum Teil auch noch als fehlgeordnet anzunehmenden H-Atome nicht eindeutig lokalisiert werden. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52728, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] J. Emsley, *Chem. Soc. Rev.* 9 (1980) 91.
- [7] a) D. Mootz, D. Boenigk, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 544 (1987) 159; b) *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 6634.

## Die Kristallstruktur der unterfluorigen Säure: Kettenbildung durch O-H...O-Brücken\*\*

Von Wolfgang Poll, Gottfried Pawelke, Dietrich Mootz\* und Evan H. Appelman

Unterfluorige Säure,  $HOF$ , kann nur bei sehr tiefer Temperatur als Zwischenprodukt der bekannten Reaktion von Fluor mit Wasser zu Fluorwasserstoff und Sauerstoff isoliert werden<sup>[1]</sup>. Sie ist die einzige bisher in kondensierter Phase rein erhaltene unterhalogenige Säure. Erste IR- und Raman-spektroskopische Untersuchungen zur Festkörperstruktur von  $HOF$ <sup>[2]</sup> führten zur Annahme einer Verknüpfung der Moleküle zu planaren Zickzack-Ketten durch Wasserstoffbrücken O-H...F. Im Gegensatz hierzu machte eine neuere Interpretation der Daten, gestützt auch durch theoretische Modellrechnungen, Wasserstoffbrücken des Typs O-H...O wahrscheinlich<sup>[3]</sup>. Die jetzt durchgeführte Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestätigt, daß die Moleküle durch Wasserstoffbrücken O-H...O zu gewinkelten unendlichen Ketten verknüpft werden.

Die Probenbereitung war wegen des leichten und oft explosionsartigen Zerfalls der Substanz auch bei recht niedrigen Temperaturen schwierig. Ein Schlauch aus Teflon-PFA, dessen Mittelteil zu einer ca. 60 cm langen Kapillare ausgezogen war, wurde mit beiden Enden an ein Vakuum-System angeschlossen, evakuiert und in flüssigen Stickstoff getaucht. In die eine Verengungsstelle wurde eine ca. einem Tropfen entsprechende Menge der im Kreislaufverfahren (nach<sup>[4]</sup>) präparierten Verbindung aus einer Kühl-

[\*] Prof. Dr. D. Mootz, Dr. W. Poll  
Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie der Universität  
Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf

Dr. G. Pawelke  
Anorganische Chemie, FB 9, Universität - Gesamthochschule  
Postfach 100127, D-5600 Wuppertal 1

Dr. E. H. Appelman  
Chemistry Division, Argonne National Laboratory  
9700 South Cass Avenue, Argonne, IL 60439 (USA)

[\*\*] Fluoride und Fluorosäuren, 20. Mitteilung. Diese Arbeit wurde durch ein „NATO Research Grant“, vom Fonds der Chemischen Industrie und vom Office of Basic Energy Sciences, Division of Chemical Sciences, U. S. Department of Energy (E. H. A.) gefördert. 19. Mitteilung: D. Mootz, K. Bartmann, *Angew. Chem.* 100 (1988) 424; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) Nr. 3.