

Fluor ($F_2:N_2 = 1:10$) bei $-20^\circ C$ umgesetzt. Das entstandene Produktgemisch wurde bei $-183^\circ C$ aus dem Gasstrom ausgefroren und mitkondensiertes Lösemittel im Vakuum durch fraktionierende Kondensation bei $-120^\circ C$ entfernt. Das so vorgetrennte Gemisch aus ca. 10% SF_5CN , 3% SF_6 , 30% SF_4 , 40% SOF_2 , 8% NSF_3 , 4% $(FCN)_3$ und 5% CF_3NSF_2 wurde auf wässrige 2 M KOH-Lösung kondensiert und bei Raumtemperatur einige Minuten geschüttelt. Das von SF_4 , SOF_2 und $(FCN)_3$ befreite, über $Mg(ClO_4)_2$ getrocknete Gemisch ließ sich durch wiederholte fraktionierende Kondensation im Vakuum in einer Kühlfallenserien von $-127^\circ C$, $-140^\circ C$ und $-196^\circ C$ vollständig auftrennen. Nach den IR-, Raman-, UV- und ^{19}F -NMR-Spektren bestand die Mittelfaktion aus SF_5CN mit weniger als 1% Verunreinigungen (CF_3NSF_2 , NSF_3). Bezogen auf umgesetztes $(SCN)_2$ betrug die Ausbeute etwa 5%.

Schwefelcyanid-pentafluorid ist ein bei Raumtemperatur stabiles, farbloses Gas mit einem Siedepunkt von $-25^\circ C$ und einem Tripelpunkt von $-107^\circ C$. Im Bereich von -100 bis $-30^\circ C$ lässt sich seine Dampfdruckkurve durch die Gleichung

$$\log_{10}(p/1013) = -(A/T) + B$$

mit $A = 1244$ K und $B = 5.017$ beschreiben (p in mbar, T in K). Bemerkenswert ist, daß SF_5CN nicht spontan zu CF_3NSF_2 isomerisiert, wie bislang vermutet wurde. Selbst die Pyrolyse in einem Korundrohr bei $350^\circ C$, ca. 10^{-4} mbar und einer Verweilzeit von ca. 10^{-3} s übersteht die Verbindung unzersetzt. Unter gleichen Bedingungen zerfallen ca. 50% S_2F_{10} zu SF_4 und SF_6 und >90% SF_5Br zu SF_4 und BrF , wie Matrixisolationsexperimente zeigten. Die Molmasenbestimmung nach *Regnault* ergab einen Wert von 154 ± 2 g mol $^{-1}$, der sehr gut mit der berechneten Molmasse von 153.1 g mol $^{-1}$ übereinstimmt.

Das IR-Spektrum der gasförmigen Substanz (Abb. 1) zeigt bei 2235 cm^{-1} die charakteristische CN-Valenzschwin-

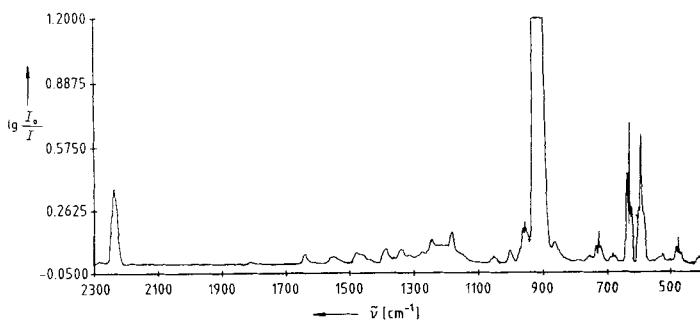


Abb. 1. IR-Spektrum von SF_5CN in der Gasphase, $p = 7$ mbar, optische Weglänge = 20 cm.

gung; die entsprechende Bande des Isocyanids liegt bei 2080 cm^{-1} ^[10]. Diese Werte sind vergleichbar mit denen von CF_3CN ($\nu_{CN} = 2278\text{ cm}^{-1}$ ^[11]) und CF_3NC ($\nu_{NC} = 2133\text{ cm}^{-1}$ ^[12]), die wegen der stärkeren Kopplung mit der XC- bzw. XN-Valenzschwingung etwas größer sind. Daß in der neuen Verbindung tatsächlich eine Nitrilgruppe mit SF_5 -C-Verknüpfung vorliegt, läßt sich durch Vergleich der gemessenen Frequenzverschiebungen der CN-Valenzschwingung von ^{13}C - und ^{15}N -haltigen Isotopomeren mit Werten aus Modellrechnungen beweisen [Tabelle 1; die gemessenen Frequenzverschiebungen stammen von matrixisoliertem SF_5CN (Ar-Marix, 14 K) mit natürlichem Gehalt an ^{13}C und ^{15}N]. Analoge Rechnungen wurden an Me_3SiN und Me_3SiNC durchgeführt^[13].

Tabelle 1. Berechnete Isotopenverschiebungen der CN-Valenzschwingung.

		$\bar{\nu} [\text{cm}^{-1}]$	Verschiebungen $\Delta\bar{\nu} [\text{cm}^{-1}]$	[a]
		^{13}C	^{15}N	
SF_5CN	$(SF_5)-C$	630	52 (51.1)	30 (29.5)
	$C \equiv N$	2235		
SF_5NC	$(SF_5)-N$	630	42.5	38
	$N \equiv C$	2235		

[a] Gemessene Werte in Klammern.

Im ^{19}F -NMR-Spektrum (188.5 MHz, CD_2Cl_2 , CCl_3F int.) der neuen Verbindung, gemessen bei $-40^\circ C$, zeigten sich das typische AB_4 -Spinsystem einer SF_5 -Gruppe mit insgesamt neun Linien des axialen Fluoratoms (A) und zwei Multiplets der vier äquatorialen Fluoratome (B). Mit den Parametern $\delta_A = -61.4$, $\delta_B = -80.1$; $J_{AB} = 163$, $J_{BB} = 0$ und $J_{BB'} = 2$ Hz ließ sich das Spektrum simulieren – Werte, die für SF_5 -Verbindungen typisch sind. An einigen Linien sind an der niederfrequenten Seite die Signale des ^{34}S -Isotopomers zu erkennen, womit das Vorliegen einer SF_5 -Verbindung eindeutig belegt ist.

Eine Strukturbestimmung durch Mikrowellenspektroskopie und Elektronenbeugung ist in Arbeit.

Eingegangen am 19. Januar 1989 [Z 3131]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] H. L. Roberts, N. H. Ray, *J. Chem. Soc.* 1960, 665.
- [2] A. Senning (Hrsg.): *Sulfur in Organic and Inorganic Chemistry*, Vol. 4, Dekker, New York 1982.
- [3] *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Schwefel, Ergänzungsband 2*, Springer, Berlin 1978.
- [4] *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Schwefel-Stickstoff-Verbindungen, Band 32, Teil 1*, Springer, Berlin 1977.
- [5] J. A. Attaway, R. H. Groth, L. A. Bigelow, *J. Am. Chem. Soc.* 81 (1959) 3599.
- [6] W. C. Smith, C. W. Tullock, R. D. Smith, V. A. Engelhardt, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 551.
- [7] J. E. Griffiths, D. F. Sturman, *Spectrochim. Acta A* 25 (1969) 1355.
- [8] B. Cohen, A. G. MacDiarmid, *Inorg. Chem.* 4 (1965) 1782.
- [9] M. D. Vorob'ev, A. S. Filatov, M. A. Englin, *Zh. Obshch. Khim.* 43 (1973) 1653.
- [10] J. S. Thrasher, K. V. Madappat, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1284; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) Nr. 9.
- [11] J. A. Faniran, H. F. Shurvell, *Spectrochim. Acta A* 26 (1970) 1459.
- [12] D. Lenz. *J. Fluorine Chem.* 24 (1984) 523.
- [13] H. R. Linton, E. R. Nicon, *J. Chem. Phys.* 58 (1958) 990.

Schwefelpentafluorid-isocyanid, SF_5NC **

Von Joseph S. Thrasher* und Krishnan V. Madappat

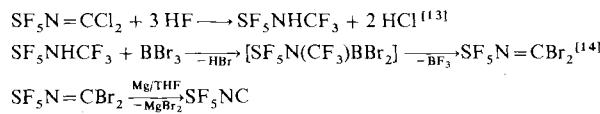
Von den sechs denkbaren Chalkogenpentafluorid-cyanaten und -isocyanaten sind vier bekannt: $SF_5N=C=O$, $SeF_5O-C \equiv N$, $TeF_5N=C=O$ sowie $SF_5O-C \equiv N$, das erst kürzlich beschrieben wurde^[11]. Demgegenüber existiert kein einziger einwandfreier Bericht über Chalkogenpentafluorid-cyanide oder -isocyanide. Bekannt sind fehlerhafte und erfolglose Versuche, SF_5CN zu synthetisieren^[2-7]. Viele andere Arbeitsgruppen interessierten sich ebenfalls für die-

[*] Prof. J. S. Thrasher, K. V. Madappat
Department of Chemistry, University of Alabama
Tuscaloosa, AL 35487 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom Staat Alabama und vom Petroleum Research Fund, verwaltet von der American Chemical Society, gefördert. Wir danken Dr. Matthew Clark für seine Mitwirkung bei den AM1-Berechnungen, Dr. Jon B. Nielsen für die technische Unterstützung und Prof. Dr. Helge Willner für die Mitteilung unveröffentlichter Ergebnisse.

se Verbindung, weil allgemein angenommen wurde, daß SF_5CN ein besseres Elektroneneinfang-Agent als SF_6 ^[8], aber auch ein nützlicher Synthesebaustein sein sollte. Kürzlich gelang uns die Synthese des ersten Chalkogenpentafluorid-isocyanids, SF_5NC ^[9] (SF_5CN siehe vorstehende Zuschrift^[10]).

Mit einer Reaktionsfolge, die von Lenz zur Herstellung von CF_3NC in hohen Ausbeuten und hoher Reinheit entwickelt worden war^[11], gelang uns die Synthese von SF_5NC (Schema 1). Folgende Unterschiede sind jedoch erwähnenswert: Erstens reagiert $\text{SF}_5\text{N}=\text{CCl}_2$ im Gegensatz zu $\text{CF}_3\text{N}=\text{CCl}_2$ ^[11] nicht mit Magnesium in THF^[12], zweitens ist die Ausbeute von SF_5NC mit < 5% keinesfalls mit der von CF_3NC (65–90%) vergleichbar^[11]. Wir haben daraufhin $\text{SF}_5\text{N}=\text{CBr}_2$ mit Lithiumreagentien wie $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$, $\text{sec}\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$, $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$ und CH_3Li umgesetzt, aber in keinem Fall eine Ausbeute an Isocyanid von > 5% erhalten. Bei der Reaktion von $\text{SF}_5\text{N}=\text{CCl}_2$ mit diesen Lithiumverbindungen entstand SF_5NC sogar nur in Spuren.



Schema 1.

Das neue Isocyanid SF_5NC ist ein farbloses Gas, das durch IR-, ^{19}F -NMR und Massenspektren sowie durch Gasdichte-Molekulargewichtsbestimmung (gefunden: 154 ± 4 ; berechnet: 153.1) charakterisiert wurde. In der Gasphase isomerisiert SF_5NC wider Erwarten selbst bei Raumtemperatur und niedrigem Druck (< 50 Torr) zum Cyanid (vollständige Isomerisierung nach ca. einer Woche). Führt man die Synthese bei ca. -45°C statt bei tieferen Temperaturen durch, so sind sowohl SF_5NC als auch SF_5CN in den Produktgemischen nachweisbar. Somit steht die Stabilität von SF_5NC in bezug auf die Isomerisierung in starkem Gegensatz zu der von CF_3NC : Obwohl CF_3NC sogar bei -78°C in kondensierter Phase sowie bei Drücken > 150 Torr polymerisiert^[11], sind Temperaturen von fast 500°C für die Isomerisierung zu CF_3CN in der Gasphase im Vakuum erforderlich^[15]. Wegen der geringen Ausbeute und der Instabilität von SF_5NC konnten wir bisher keine zuverlässigen Daten für eine Dampfdruckkurve erhalten. Aus der Tatsache, daß SF_5CN in einem Kältebad von -135°C kondensiert, während SF_5NC dieses passiert und erst in einem Kältebad von -155°C kondensiert (10^{-4} Torr), kann jedoch geschlossen werden, daß SF_5NC einen niedrigeren Siedepunkt hat als SF_5CN . Die gleiche relative Flüchtigkeit wird für CF_3NC und CF_3CN beobachtet.

Das Auftreten der NC-Valenzschwingung bei 2080 cm^{-1} im IR-Spektrum von SF_5NC macht deutlich, daß es sich um ein Isocyanid und nicht um ein Cyanid handelt. Ein Vergleich der Lage dieser Valenzschwingung mit der in CF_3NC (2133 cm^{-1} ^[11]) scheint interessant: Zwar erniedrigen bei Isocyaniden elektronenziehende Substituenten die Wellenzahl der Valenzschwingung^[16], damit allein kann die große Differenz von 53 cm^{-1} jedoch nicht erklärt werden. Da es sich bei der NC-Valenzschwingung um eine gekoppelte Schwingung handelt, ist der Unterschied größtenteils auf die unterschiedlichen Massen der Nachbargruppen SF_5 und CF_3 sowie auf die verschiedenen Stärken der S–N- und C–N-Bindungen zurückzuführen^[16].

Die Valenzschwingungswellenzahlen von Schwefel(vi)-cyaniden sind deutlich größer als die von SF_5NC : $\text{CF}_3\text{SF}_2(\text{CN})_2\text{Cl}$, 2210 cm^{-1} ^[17]; FSO_2CN , 2213 cm^{-1} ; $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{CN}$, 2195 cm^{-1} ^[18] und SF_5CN , 2235 cm^{-1} ^[10]. Wir haben außerdem die Wellenzahlen für die NC- bzw. CN-

Normalschwingungen in SF_5NC , SF_5CN , CF_3NC und CF_3CN mit der AM1-Methode^[19] berechnet: SF_5NC , 2239 cm^{-1} (berechnet/beobachtet 1.08); SF_5CN , 2489 cm^{-1} (1.11); CF_3NC , 2338 cm^{-1} (1.10); CF_3CN , 2566 cm^{-1} (1.13). Obgleich diese theoretischen Verfahren durchweg Werte liefern, die um ca. 10–15% höher liegen als die experimentell ermittelten^[20], unterstreichen auch diese Ergebnisse, daß die Identifizierung unseres Produktes als Isocyanid SF_5NC richtig ist.

Aufgrund der diamagnetischen Anisotropie der Isocyanidgruppe ist im ^{19}F -NMR-Spektrum das Resonanzsignal für die axialen Fluoratome von SF_5NC (59.1 ppm) gegenüber dem der äquatorialen Fluoratome (77.3 ppm, $J_{\text{AB}} = 158.8\text{ Hz}$) hochfeldverschoben (vergl.^[21]) Eine verdünnte Lösung des Isocyanids in THF, bei Raumtemperatur aufbewahrt, zeigt über mehrere Monate ein unverändertes Spektrum. Das Massenspektrum von SF_5NC weist das zu erwartende Fragmentierungsmuster auf [m/z 153 (M^\oplus , 3%), 134 ($\text{SF}_4\text{NC}^\oplus$, 19), 127 (SF_5^\oplus , 100), 108 (SF_4^\oplus , 10), 89 (SF_3^\oplus , 53), 70 (SF_2^\oplus , 9), 51 (SF^\oplus , 3)].

Ausgehend von $\text{TeF}_5\text{N}=\text{CCl}_2$ ^[22] sollte es möglich sein, auch TeF_5NC auf dem in Schema 1 gezeigten Weg darzustellen. Vor kurzem haben wir in der Tat $\text{TeF}_5\text{N}=\text{CBr}_2$ synthetisiert^[23]. Wir rechnen jedoch mit größeren Schwierigkeiten beim Isolieren des Tellurisocyanids (vergl.^[24]), da TeF_5 -substituierte Verbindungen im allgemeinen um $25\text{--}40^\circ\text{C}$ höher sieden als ihre SF_5 -Analoga^[22].

Experimentelles

In einer typischen Reaktion wurden 2.54 g (8.12 mmol) $\text{SF}_5\text{N}=\text{CBr}_2$ bei -196°C in einen 250 mL-Kolben mit 10.0 mmol CH_3Li in 25 mL wasserfreiem Diethylether/THF einkondensiert, der mit mehreren hintereinandergeschalteten Kühlfallen (-196°C) verbunden war. Die gesamte Apparatur wurde mit etwa 200 Torr wasserfreiem Stickstoff gefüllt, die Reaktionsmischung auf -78°C erwärmt, 4 h gerührt und anschließend langsam auf Raumtemperatur gebracht. Nach Entfernen nichtkondensierbarer Gase wurden die flüchtigen Produkte durch eine Kühlfallenserie von -135°C , -155°C und -196°C destilliert. Wiederholte Destillation lieferte in der auf -155°C gekühlten Falle 0.06 g (5%) SF_5NC .

Eingegangen am 13. Januar,
veränderte Fassung am 12. Mai 1989 [Z 3121]

- [1] A. Schmuck, K. Seppelt, *Angew. Chem.* 99 (1987) 138; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 134.
- [2] J. A. Attaway, R. H. Groth, L. A. Bigelow, *J. Am. Chem. Soc.* 81 (1959) 3599.
- [3] a) B. Cohen, A. G. MacDiarmid, *Chem. Ind. (London)* 1962, 1866; b) *Inorg. Chem.* 4 (1965) 1782.
- [4] M. D. Vorob'ev, A. S. Filatov, M. A. Englin, *Zh. Obshch. Khim.* 43 (1973) 2386.
- [5] a) W. C. Smith, C. W. Tullock, R. D. Smith, V. A. Engelhardt, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 551; b) J. E. Griffiths, D. F. Sturman, *Spectrochim. Acta A* 25 (1969) 1355; c) A. Haas in *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Fluorine: Perfluorohalogenoorgano Compounds of Main Group Elements, Part 9*, Springer, New York 1981, S. 13.
- [6] M. D. Vorob'ev, A. S. Filatov, M. A. Englin, *Zh. Obshch. Khim.* 43 (1973) 1653.
- [7] H. Schachner, W. Sundermeyer, *J. Fluorine Chem.* 18 (1981) 259.
- [8] R. E. Eibeck, W. Mears, *Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol.* 3rd Ed. 10 (1980) 799.
- [9] J. S. Thrasher, *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.* 134th (1987) FLUO 13.
- [10] O. Lösking, H. Willner, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1283; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) Nr. 9.
- [11] D. Lenz, *J. Fluorine Chem.* 24 (1984) 523.
- [12] D. Lenz, persönliche Mitteilung.
- [13] C. W. Tullock, D. D. Coffman, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 357.
- [14] $\text{SF}_5\text{N}=\text{CBr}_2$: blaßgelbe Flüssigkeit, $\text{Fp} = -27$ bis -28°C , Ausbeute: 53%. IR (Gas): $\tilde{\nu} = 1738\text{ (wsh)}, 1677\text{ (s)}, 1611\text{ (s)}, 910\text{ (vs)}, 865\text{ (vs)}, 820\text{ (m)}, 602\text{ (ss)}\text{ cm}^{-1}$; EI-MS (70 eV, ^{79}Br): m/z 292 (M^\oplus – F, 2%), 232 (M^\oplus – Br, 100), 127 (SF_5^\oplus , 23); CI-MS (Methan, ^{79}Br): m/z 312 (M^\oplus + H, 90%), 292 (M^\oplus – F, 100), 232 (M^\oplus – Br, 84), 127 (SF_5^\oplus , 48); ^{19}F -NMR (CCl_4F): $\Delta\delta$: $\delta_{\text{A}} = 70.4$, $\delta_{\text{B}} = 62.4$, $J_{\text{AB}} = 157.0\text{ Hz}$; korrekte Elementaranalyse.

- [15] H. Bock, R. Dammel, D. Lentz, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 1535.
 [16] L. J. Bellamy (Hrsg.): *The Infrared Spectra of Complex Molecules, Vol. 2*, Chapman and Hall, New York 1980, Kap. 3.
 [17] R. C. Kumar, J. M. Shreeve, *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 1407.
 [18] D. D. DesMarteau, M. I. Cook, S. P. Kotun, W. Navarini, C. W. Baughn, Jr., *Abstr. 8th Winter Fluorine Conf. Fluorine Div. Am. Chem. Soc., St. Petersburg, FL*; Am. Chem. Soc., Washington, DC, Jan. 1987, Nr. 25.
 [19] a) M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 3902; b) Dewar Research Group, J. J. P. Stewart, *QCPE Bull.* 6 (1986) 24; c) *QCPE* 506.
 [20] W. J. Hehre, L. Radom, P. von R. Schleyer, J. A. Pople: *An Initio Molecular Orbital Theory*, John Wiley & Sons, New York 1986, Kap. 6, zit. Lit.
 [21] J. M. Canich, M. M. Ludvig, W. W. Paudler, G. L. Gard, J. M. Shreeve, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 3668.
 [22] a) J. S. Thrasher, K. Seppelt, *Angew. Chem.* 95 (1983) 813; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 789; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1106; b) *Inorg. Chem.* 24 (1985) 4171.
 [23] $\text{TeF}_3\text{N}=\text{CBr}_2$; gelbe Flüssigkeit, Ausbeute: 30%. IR (Gas): $\tilde{\nu} = 1641(\text{s}), 1570(\text{s}), 804(\text{s}), 701(\text{s}) \text{ cm}^{-1}$; EI-MS (70 eV, $^{130}\text{Te}, ^{79}\text{Br}$): m/z 330 (M^+ – Br, 100%), 288 (TeBr_2^+ , 17), 255 (TeF_3^+ , 28), 187 (TeF_3^+ , 39), 105 (NCBr^+ , 47), 79 (Br^+ , 26); CI-MS (Methan, $^{130}\text{Te}, ^{79}\text{Br}$): m/z 410 ($M^+ + \text{H}$, 46%), 390 ($M^+ - \text{F}$, 11), 330 ($M^+ - \text{Br}$, 26), 184 (NCBr^+ , 38), 106 (HNCBr^+ , 100); ^{19}F -NMR (CCl_3F): AB_4 -X-Spektrum, $\delta_A = 42.2$, $\delta_B = 47.5$, $J_{AB} = 172.4 \text{ Hz}$, $J(^{125}\text{Te}-\text{A}) = 3406$, $J(^{125}\text{Te}-\text{B}) = 3989 \text{ Hz}$.
 [24] D. Lentz, K. Graske, D. Preugschat, *Chem. Ber.* 121 (1988) 1445.

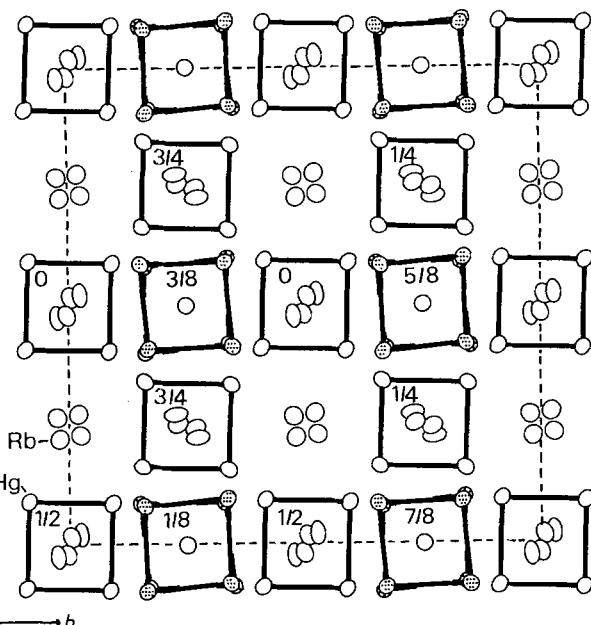


Abb. 1. Projektion der Kristallstruktur von $\text{Rb}_{15}\text{Hg}_{16}$ längs [001]: Punktierte Hg-Atome bilden Hg_8 -Würfel, nicht punktierte Hg_4 -Quadrat; die Zahlen geben die ungefähre Schwerpunktlage des jeweiligen Quadrates oder Würfels in z an. Die Rb-Atome sind nicht verknüpft dargestellt.

Hg₈-Cluster („Mercuban“) in Rb₁₅Hg₁₆

Von Hans-Jörg Deiseroth* und Axel Strunck

RbHg ist die bisher einzige Verbindung unter den Alkalimetallamalgamen mit der einfachen Zusammensetzung MHg (M = Alkalimetall), deren Existenzbedingungen ungeklärt sind. Bei Versuchen, RbHg mit einer Methode zu synthetisieren, die im Falle anderer Amalgame bereits mehrfach zum Erfolg führte^[1], erhielten wir jetzt unerwartet, jedoch reproduzierbar, goldfarbene, metallisch glänzende Einkristalle der Zusammensetzung $\text{Rb}_{15}\text{Hg}_{16}$, die extrem luftempfindlich sind. Die Verbindung enthält isolierte, nahezu ideal würzelförmige Hg₈-Cluster („Mercuban“), wie sie bisher noch in keinem anderen Amalgam nachgewiesen wurden. Daneben findet man auch quadratische Hg₄-Cluster wie in den Amalgame CsHg, KHg und Na₃Hg₂^[2-5].

Das tetragonal kristallisierende $\text{Rb}_{15}\text{Hg}_{16}$ ^[6, 7] ist in seiner bisher nur bei dieser Verbindung gefundenen Kristallstruktur eine Defektvariante des CsCl-Typs. Sein Aufbau und seine Gitterkonstanten^[7] lassen sich auf der Basis einer Einheit verstehen, die $4 \times 4 \times 4 = 64$ CsCl-Zellen umfaßt (jeweils $a \approx 410 \text{ pm}$, $\text{Rb}_{64}\text{Hg}_{64}$). Diese große kubische Zelle wird in einer Richtung etwas elongiert, so daß sie der realen c -Achse der tetragonalen Elementarzelle von $\text{Rb}_{15}\text{Hg}_{16}$ entspricht. Die 64 kubisch primitiv angeordneten Hg-Atome $d(\text{Hg-Hg}) = 410 \text{ pm}$ der idealisierten Zelle „relaxieren“ nun zur Realstruktur derart, daß acht Hg₄-Quadrat (32 Hg-Atome) und vier Hg₈-Würfel (32 Hg-Atome) mit Hg-Hg-Abständen von ca. 300 pm (Abb. 1) entstehen. Die in der Idealstruktur mit Rubidiumatomen besetzten Würfelzentren sind, bedingt durch den verkleinerten Hg-Hg-Abstand, in der Realstruktur nicht mehr besetzt, so daß sich die Zusammensetzung $\text{Rb}_{60}\text{H}_{64} = \text{Rb}_{15}\text{Hg}_{16} = \text{RbHg}_{1.067}$, also nahezu zu RbHg ergibt.

Abstände innerhalb der Quecksilber-Cluster ($d \approx 300 \text{ pm}$) und zwischen ihnen ($d > 500 \text{ pm}$) sind in der hier beschriebenen Verbindung deutlich differenziert. Die kürzesten Abstände zwischen den Clustern (Würfel-Würfel, Würfel-Quadrat usw.) betragen 539.6 pm (Hg1-Hg4); die Abstände innerhalb der Cluster sind in Abbildung 2 angegeben.

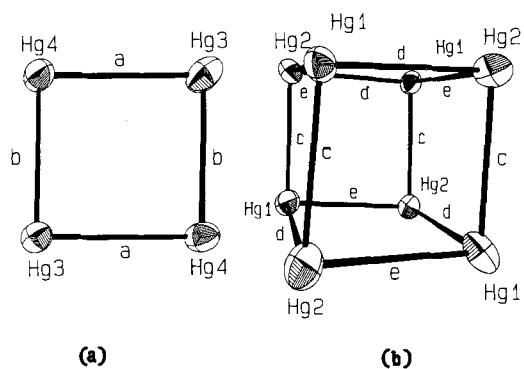


Abb. 2. Hg₄-Quadrat (a) und Hg₈-Würfel (b) in $\text{Rb}_{15}\text{Hg}_{16}$; Abstände [pm] a = 295.6(3), b = 304.2(3), c = 295.5(3), d = 297.9(3), e = 293.9(3), Interatomare Winkel [$^{\circ}$] an Hg1: 85.66(7), 86.38(7), 86.16(7); an Hg2: 94.26(7), 93.44(8), 93.69(7); an Hg3: 90.32(7); an Hg4: 89.68(8).

Die Bevorzugung von Hg-Hg-Hg-Winkeln von ca. 90° nicht nur in $\text{Rb}_{15}\text{Hg}_{16}$, sondern auch in KHg, CsHg und Na₃Hg₂ ist ein deutlicher Hinweis auf das Vorliegen von σ_p -Bindungen (6p) zwischen den Hg-Atomen. Die hierzu notwendigen Bindungsselektronen werden vom Rubidium geliefert, das selbst als Rb^+ -Ion vorliegt (kürzeste Rb-Rb-Abstände in $\text{Rb}_{15}\text{Hg}_{16}$ 378.9 pm, in $\gamma\text{-Rb}_2\text{O}$ 338 pm, in Rb-Metall 488 pm). Dieses vereinfachte Bild der chemischen Bindung wird auch durch die Ergebnisse relativistischer Bandstrukturrechnungen für NaHg, einer anderen CsCl-Variante, gestützt^[8]. Danach werden die elektronischen Zustände in der Nähe der Fermi-Kante im wesentlichen durch Hg(6p) dominiert (geringe Anteile von Na(3s) und Hg(6s)).

Die quasimolekularen Einheiten Hg₈ und Hg₄ in den Amalgame der schweren Alkalimetalle gehören zu einer bisher nicht erkannten Klasse von Quecksilber-Clustern. Diese unterscheiden sich von den schon klassischen linearen Polykationen Hg_n^{2+} z. B. dadurch, daß in ihnen σ_p -Bindungen dominieren^[10]. Die chemische Bindung in den Polykationen hat dagegen σ_s -Charakter. Letztere wird primär durch Entfernung von Elektronen aus antibindenden 6s-Zuständen bewirkt, während im ersten Falle zusätzliche Elek-

* Prof. Dr. H.-J. Deiseroth, Dr. A. Strunck

Fachbereich 8 – Anorganische Chemie der Universität-GH
Postfach 101240, D-5900 Siegen