

Tabelle 1. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 1–3.

	1	2	3
M-S(1)	2.317(3)	2.256(3)	2.222(2)
M-S(2)	2.446(3)	2.365(3)	2.265(2)
M-S(2a)	2.440(3)	2.366(3)	2.269(2)
S(1)-M-S(2)	123.5(1)	123.6(1)	121.9(1)
S(1)-M-S(2a)	147.8(1)	138.2(1)	134.9(1)
S(2)-M-S(2a)	86.7(1)	92.8(1)	103.2(1)
M-S(1)-C(1)	93.1(3)	96.7(2)	107.2(2)
M-S(2)-M(a)	93.3(1)	87.2(1)	76.8(1)
M-S(2)-C(19)	120.2(3)	118.4(2)	114.1(2)
M(a)-S(2)-C(19)	126.9(3)	125.2(2)	122.3(2)
Σ M	358.0	354.6	360.0
Σ S (verbrückend)	340.0	330.8	313.2
M···M	3.554	3.262	2.818

M-S-Einheiten sind erwartungsgemäß länger als die der terminalen M-S-Gruppen. Der Unterschied wird jedoch von Mn zu Co kleiner und beträgt in 3 nur noch 0.04 Å. Die M-S-Bindungslängen in 1–3 sind etwa 0.03–0.09 Å kürzer als die in vierfach koordinierten Komplexen. Dies stimmt mit der niedrigeren Koordinationszahl der Metallatome in 1–3 überein. Der Abstand M···M nimmt von Mn zu Co stetig ab und beträgt bei 3 nur noch 2.818 Å.

Die Verbindungen 1–3 sind die ersten gut charakterisierten, neutralen, homoleptischen Thiolate von Mn, Fe und Co und auch die ersten dreifach koordinierten Thiolato-Metallkomplexe von Metallen mit nicht vollbesetzter Schale, deren Struktur aufgeklärt werden konnte^[14]. Die kleine Koordinationszahl der Metallatome und der geringe Aggregationsgrad der [M(SAr)₂]_n-Einheiten sind auf die sterische Überfüllung durch die sperrigen Arylgruppen zurückzuführen. Daß der 2,4,6-tBu₃C₆H₂S-Ligand Assoziationen verhindern kann, wurde bereits bei vielen Hauptgruppenverbindungen gezeigt^[20, 21], vor kurzem auch bei einem Cadmiumkomplex^[22]. Die dimeren, verbrückten Strukturen von 1–3 gleichen der des Cadmiumkomplexes und denjenigen der Amide [M{N(SiMe₃)₂}₂]₂ (M = Mn^[23, 24], Fe^[26] oder Co^[24]). Im Gegensatz zu den Amiden dissoziieren die Komplexe 1–3 in Lösung offenbar nicht in ihre Monomere. Vermutlich ist die Dissoziation bei den Amidokomplexen erleichtert, da durch den kürzeren M-N-Abstand und den zusätzlichen Substituenten am Stickstoff die sterische Überfüllung größer ist. Vorläufige Ergebnisse magnetischer Messungen an 1–3 zeigen magnetische Momente, die geringfügig über denen der Komplexe [M{N(SiMe₃)₂}₂]₂^[16] liegen, ein Hinweis auf zwei antiferromagnetisch gekoppelte high-spin-Metallzentren. Dies ist mit der kleinen Koordinationszahl und demzufolge der geringen Gesamtligandenfeldstärke der Liganden in Einklang. Alle Komplexe zersetzen sich oberhalb von 140 °C, wobei eine weiße kristalline Substanz, die bei 199–204 °C schmilzt, (vermutlich SAr₂), entsteht^[26]. Wahrscheinlich bildet sich als weiteres Produkt dieser Zersetzung das Metallsulfid.

Arbeitsvorschrift

[Fe{(2,4,6-tBu₃C₆H₂S)₂}₂] 2: 1.11 g (4 mmol) 2,4,6-tBu₃C₆H₂SH [18] wurden in ca. 20 mL Pentan gelöst und über einen Feststofftrichter mit Dosiereinrichtung mit 0.753 g (2 mmol) [Fe{N(SiMe₃)₂}₂]₂ [16] versetzt. Die Lösung wurde dabei schlagartig dunkelrot; es bildete sich ein oranger, mikrokristalliner Niederschlag. Nach Beendigung der Zugabe wurde die Lösung eine weitere Stunde gerührt und anschließend filtriert, wobei man 2 in quantitativer Ausbeute erhielt. Um geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse zu erhalten, wurden die Reaktionen in 80 mL Toluol (Mn, Fe) oder Diethylether (Co) durchgeführt. Die Lösungen wurden bis zur Auflösung des Niederschlags erhitzt und ergaben beim langsamen Abkühlen auf Raumtemperatur fast farblose (Mn), dunkelrote (Fe) oder metallisch grüne (Co) Kristalle in mäßiger Ausbeute (40–50%). Die Verbindungen sind in Kohlenwasserstoffen (Hexan, Benzol, Toluol)

sehr schlecht löslich, besser in Donor-Lösungsmitteln. Es ist jedoch noch ungeklärt, ob dies an einer Solvatation der niedrigkoordinierten Metallzentren liegt.

Eingegangen am 6. September 1990 [Z 4170]

- [1] I. G. Dance, *Polyhedron* 5 (1986) 1037.
- [2] P. J. Blower, J. R. Dilworth, *Coord. Chem. Rev.* 76 (1987) 121.
- [3] B. Krebs, G. Henkel in H. Roesky (Hrsg.): *Rings, Clusters and Polymers of Main Group Transition Elements*, Elsevier, Amsterdam 1989, S. 439.
- [4] S. Otsuka, M. Kamata, K. Hirotsu, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 3011; E. Roland, E. C. Walborsky, J. C. Dervan, R. R. Schrock, *ibid.* 107 (1985) 5795.
- [5] P. J. Blower, J. R. Dilworth, J. P. Hutchinson, J. Zubietta, *Transition Met. Chem. Weinheim Ger.* 7 (1982) 353; M. H. Chisholm, J. F. Corning, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 5924.
- [6] W. Gaete, J. Ros, X. Solans, M. Font-Altaba, J. L. Briano, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 39.
- [7] M. Krieger, G. Henkel, *Z. Naturforsch. B* 42 (1987) 1121.
- [8] T. Krüger, B. Krebs, G. Henkel, *Angew. Chem.* 101 (1989) 54; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 61.
- [9] P. Woodward, L. F. Dahl, E. W. Abel, B. C. Cross, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 5251; H. Miyamae, T. Yamamura, *Acta Crystallogr. Sect. C* 44 (1988) 606; T. Yamamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 61 (1988) 1975; B. K. Koo, E. Block, H. Kang, S. Liu, J. Zubietta, *Polyhedron* 7 (1988) 1397.
- [10] R. O. Gould, M. M. Harding, *J. Chem. Soc. A* 1970, 875.
- [11] I. G. Dance, M. L. Scudder, R. Secomb, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 1201.
- [12] R. G. Mayer, F. S. Humieck, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 26 (1964) 807; N. Kun-chur, *Acta Crystallogr. Sect. B* 24 (1968) 1623.
- [13] J. D. Higgins, W. J. Suggins, *Inorg. Chim. Acta* 145 (1988) 247.
- [14] Dreifach koordinierte, anionische Thiolatokomplexe der Zn-Gruppe und von Cu⁺ sind bekannt; in allen Komplexen haben die Metallatome d¹⁰. Konfiguration: E. S. Gruff, S. A. Koch, *J. Am. Chem. Soc.* 11 (1989) 8762; D. Coucovani, C. N. Murphy, S. K. Kanodia, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 2993. Ein zweifach koordiniertes Thiolatocuprat ist beschrieben: S. A. Koch, R. Fikar, M. Millar, T. O'Sullivan, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 122.
- [15] H. Bürger, U. Wannagat, *Monatsh. Chem.* 94 (1963) 1007.
- [16] R. A. Andersen, K. Faegri, J. C. Green, A. Haaland, M. F. Lappert, W.-P. Leung, K. Rypdal, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 1782.
- [17] H. Bürger, U. Wannagat, *Monatsh. Chem.* 95 (1964) 1097.
- [18] W. Rundel, *Chem. Ber.* 101 (1968) 2956.
- [19] Kristalldaten bei 130 K mit Mo_{Kα} ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$): 1, $a = 9.844(3)$, $b = 19.422(5)$, $c = 17.905(8) \text{ \AA}$, $\beta = 91.32(3)^\circ$, monoklin, P_{2_1}/n , $Z = 2$, 2663 unabhängige, beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma I$), $R = 0.077$; 2, $a = 9.816(5)$, $b = 19.447(6)$, $c = 17.901(15) \text{ \AA}$, $\beta = 91.22(6)^\circ$, monoklin, P_{2_1}/n , $Z = 2$, 3136 unabhängige, beobachtete Reflexe, $R = 0.063$; 3, $a = 10.264(4)$, $b = 19.400(3)$, $c = 17.498(7) \text{ \AA}$, $\beta = 91.25(3)^\circ$, monoklin, P_{2_1}/n , $Z = 2$, 3593 unabhängige, beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma I$), $R = 0.077$. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55059, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [20] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, B. J. Samways, E. Weinberg, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 1492.
- [21] G. A. Sigel, P. P. Power, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 2819.
- [22] M. Bochmann, K. Webb, M. Harman, M. B. Hursthouse, *Angew. Chem.* 102 (1990) 703; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 638.
- [23] D. C. Bradley, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, R. Moseler, *Transition Met. Chem. Weinheim Ger.* 3 (1978) 253.
- [24] B. D. Murray, P. P. Power, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 4584.
- [25] P. P. Power, *Comments Inorg. Chem.* 8 (1989) 177.
- [26] Diese Zersetzung tritt auch beim Cd-Komplex ein unter Bildung von CdS und SAr₂ [22] sowie bei Zn(SAr)₂ · Et₂O zu SAr₂ und ZnS. P. P. Power, S. C. Shoner, *Angew. Chem.* 102 (1990) 1484; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 1403.

Die Struktur von IF₆[⊖] **

Von Ali Reza Mahjoub und Konrad Seppelt *

Das BrF₆[⊖]-Ion hat in Lösung^[1] und im Kristall^[2] eine oktaedrische Struktur. Dieser Befund widerspricht dem

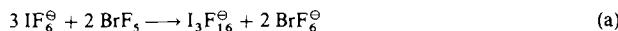
[*] Prof. Dr. K. Seppelt, Dipl.-Chem. A. R. Mahjoub
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität
Fabeckstraße 34–36, W-1000 Berlin 33

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Elektronenpaarabstoßungsmodell und auch der viel diskutierten Tatsache, daß die Struktur von Xenonhexafluorid im gasförmigen^[3], gelösten^[4] und kristallinen Zustand^[5] stark von der Oktaedersymmetrie abweicht. Als für das sehr instabile ClF_6^\ominus -Ion in Lösung ebenfalls Oktaedersymmetrie vorgeschlagen wurde^[6], wurde die unbekannte Struktur des IF_6^\ominus -Ions besonders interessant.

Bisherige Strukturinformationen über das IF_6^\ominus -Ion sind fragwürdig, seit 1971 festgestellt wurde, daß $\text{I}_3\text{F}_{16}^\ominus$ das Primärprodukt der Reaktion von F^\ominus mit IF_5 ist. Aus $\text{I}_3\text{F}_{16}^\ominus$, dessen Struktur nunmehr bekannt ist^[2], entsteht erst bei langerem Vakumpumpen das reine IF_6^\ominus ^[7]. Ältere Untersuchungen (z.B. Schwingungs-^[8] oder ^{129}I -Mößbauer-Spektroskopie^[9]) sind wahrscheinlich an Proben unklarer Zusammensetzung durchgeführt worden, aber auch Schwingungsspektren und Röntgenpulveraufnahmen reiner IF_6^\ominus -Salze ließen keine eindeutigen Rückschlüsse auf die Struktur zu^[7].

Züchtungen von reinen $(\text{CH}_3)_4\text{N}^\oplus\text{IF}_6^\ominus$ -Einkristallen aus BrF_5 oder CH_3CN scheiterten. Entweder ist das Lösungsmittel nicht völlig HF-frei, was zu interessanten Cokristallisationen wie $\text{IF}_5 \cdot \text{HF}_2^\ominus$, $2\text{IF}_5 \cdot \text{HF}_2^\ominus$ und $3\text{IF}_5 \cdot \text{H}_3\text{F}_4^\ominus$ führt^[10] oder es wirkt solvolyserend [Gl. (a)].



Erst die Herstellung von $(\text{CH}_3)_4\text{N}^\oplus\text{IF}_6^\ominus$ und dessen Umkristallisieren aus CH_3CN ergab Kristalle eines IF_6^\ominus -Salzes, deren Qualität für eine Strukturanalyse ausreichte. Bei Raumtemperatur sind die Kristalle scheinbar monoklin, eine Strukturanalyse ist aber nur unter Annahme einer Fehlordnung oder eines meroedrischen Zwillings und dann auch nur mit sehr ungenauen Positionen der Fluoratome möglich. Bei Temperaturerniedrigung sind die Kristalle stets verzwilligt und triklin ($a' = -a$, $b' = -c$, $c' = -b$). Die Extrapolation der Reflexaufspaltung gegen die Temperatur ergibt, daß bei ca. 60°C $b = c$ sowie $\beta = \gamma$ wird, in der Differentialthermalyse wird übereinstimmend ein Phasenübergang 1. Ordnung bei $51 \pm 2^\circ\text{C}$ gefunden. Die Röntgendiffraktionsdaten wurden bei der niedrigsten Temperatur, die bei uns erreichbar ist (-163°C), gesammelt, da sich dann die Reflexe am wenigsten überlagern. Die Struktur des IF_6^\ominus -Ions kann als verzerrtes Oktaeder mit angänherter C_{3v} -Symmetrie beschrieben werden (Abb. 1). Drei kürzer ans Iod gebundene Fluoratome (F1, F2, F3) stehen in Winkeln $< 90^\circ$ zueinander, drei länger gebundene haben dagegen Winkel $> 90^\circ$, und gegenüberliegende Fluoratome bilden Winkel von ca. $150-160^\circ$. Nach gängiger Vorstellung wird als Aufenthaltsraum für das sterisch wirksame Elektronenpaar der Kegel zwischen den

Fluoratomen F4, F5 und F6 angenommen. Dieses Ergebnis bestätigt die neueste theoretische Vorhersage für das „freie“ IF_6^\ominus -Ion, wonach die C_{3v} -Symmetrie 23 kcal mol^{-1} günstiger ist als die O_h -Symmetrie^[11].

Das Fluoratom F6' nimmt mit 281.5 pm Abstand eine siebte Koordinationsstelle ein und liegt in Richtung des nichtbindenden Elektronenpaares. Insgesamt resultiert so ein locker gebundenes Dimer mit Symmetriezentrum. In diesem Sinne ist auch eine Beschreibung des IF_6^\ominus -Ions als Addukt aus zwei IF_5 -Einheiten und zwei F^\ominus -Ionen möglich, wobei die F^\ominus -Ionen ungefähr den apikalen Positionen der quadratischen IF_5 -Pyramiden gegenüberliegen.

Das Zusammenwachsen der Zwillinge zu meroedrischen Zwillingen oder einem fehlgeordneten Einkristall bei Temperaturerhöhung entspricht dem paarweisen Austausch von F_6 und F'_6 zwischen den beiden Iodatomen des Dimers, wobei sich die Positionen dieser Fluoratome nur um 110 pm verändern. Die übrigen Fluoratome folgen dieser Bewegung. Deshalb haben die Fluoratome in der bei Raumtemperatur gemessenen Kristallstruktur (pseudo-monokline Symmetrie) extrem große Schwingungsamplituden. Die Kationen nehmen an dieser Bewegung jedoch nicht meßbar teil. In Lösung hingegen findet ein schneller Austausch aller Fluoratome statt (^{19}F -NMR (0°C , CH_3CN , CFCl_3 ext.): Singulett bei $\delta = -19$).

Die Analogie der IF_6^\ominus -Teilstruktur zur Kristallstruktur von XeF_6 wird deutlicher, wenn man ein Salz mit einem kleineren Gegenion untersucht: $\text{NO}^\oplus\text{IF}_6^\ominus$ kristallisiert im Gegensatz zu $(\text{CH}_3)_4\text{N}^\oplus\text{IF}_6^\ominus$ als Tetramer (Abb. 2) mit qua-

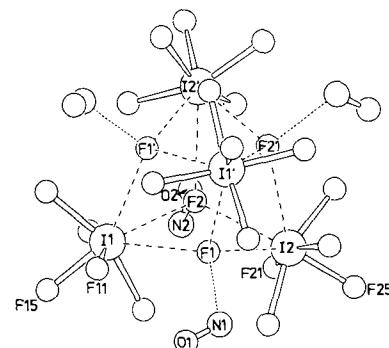


Abb. 2. Die tetramere Struktureinheit in kristallinem $\text{NO}^\oplus\text{IF}_6^\ominus$. Ein beinahe regelmäßiger $(\text{IF}_5)_4$ -Tetraeder wird durch dreifach verbrückende Fluorid-Ionen zusammengehalten, so daß insgesamt ein Cuban entsteht. Die verbrückenden Fluoratome stammen von NOF (Synthese des Salzes aus NOF + IF_5) $\text{N}(1) \cdots \text{F}(1) = 197.2(9)$, $\text{N}(2) \cdots \text{F}(2) = 208.3(8)$ pm. Die IF_5 -Einheiten haben ähnliche Abstände und Winkel wie im freien IF_5 ^[12]. Die F-Abstände des Cuban-Gerüsts liegen zwischen 260.9(4) und 276.9(6) pm.

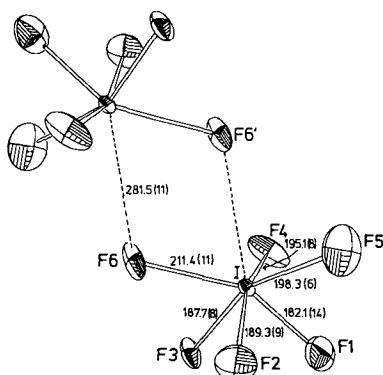


Abb. 1. Die Struktur des IF_6^\ominus -Ions in Kristallen von $(\text{CH}_3)_4\text{N}^\oplus\text{IF}_6^\ominus$. (ORTEP, 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei -163°C). Winkel [$^\circ$]: F1-I-F2 81.0(4), F1-I-F3 80.6(5), F2-I-F3 85.0(3), F4-I-F5 99.6(4), F4-I-F6 111.1(4), F5-I-F6 123.8(5), F1-I-F6 152.0(3), F2-I-F5 156.6(5), F3-I-F4 158.9(6).

litativ gleicher Struktur wie die tetramere Einheit $(\text{XeF}_5^\oplus\text{F}^\ominus)_4$ in kristallinem XeF_6 ^[5]. Ein kleiner Unterschied besteht nur in der höhersymmetrischen Verbrückung durch die Fluoratome F1 und F2 beim Iod-Tetramer. Diese haben drei fast gleich lange Kontakte zu Iodatomen (260.9, 267.9, 274.9 bzw. 262.3, 265.1, 276.9 pm), während in $(\text{XeF}_5^\oplus\text{F}^\ominus)_4$ ein kürzerer und zwei längere Kontakte (223, 260, 283 pm) bestehen.

Zur völligen Analogie von XeF_6 und IF_6^\ominus fehlt für das Iodsysteem noch ein oktaedrisches Hexamer wie $(\text{XeF}_5^\oplus\text{F}^\ominus)_6$ im kristallinen Zustand^[5] sowie ein nichtstarres Analogon zu Xe_4F_{24} in Lösung^[4].

Experimentelles

$(\text{CH}_3)_4\text{N}^\oplus\text{IF}_6^\ominus$: IF_5 und $(\text{CH}_3)_4\text{N}^\oplus\text{F}^\ominus$ werden in einem FEP-Rohr mit Ventil (FEP = Copolymerisat aus Tetrafluorethylen und Hexafluorpropylen) unter Feuchtigkeitsausschluß zusammengegeben [13]. Nach der Reaktion wird abge-

pumpt. CH_3CN aufkondensiert und das Produkt gelöst. Durch Abkühlen auf 0 °C werden große, farblose Kristalle erhalten. Die Röntgenstrukturanalyse bei Raumtemperatur ergibt: $a = 1126.6(5)$, $b = 1359.7(7)$, $c = 649.0(3)$ pm, $\beta = 93.73(3)$, $C2/m$ (Nr. 12). Die primitive Zelle hat die Maße $a = 649.0$, $b = c = 883.0$ pm, $\alpha = 100.72$, $\beta = \gamma = 92.38$; beim Abkühlen entsteht ein trikliner Zwilling mit ($T = -163$ °C): $a = 656.2(1)$, $b = 838.9(1)$, $c = 873.5(1)$ pm, $\alpha = 100.1(1)$, $\beta = 93.5(1)$, $\gamma = 91.8(1)$, verzwillingt nach (-100), ($00-1$), ($0-10$). $P\bar{1}$. Mit dem Programm Gemini[14] wurde gezeigt, daß von 2882 gemessenen Reflexen 1468 nicht überlagern. Davon sind 1384 unabhängige Reflexe und 1273 Reflexe mit $l \geq 3 \sigma(l)$ bei $2 \leq \theta \leq 30$ °, ω -20-Scan. Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, $\text{Mo}_{\text{x}}\text{-Strahlung}$, $\mu = 34.28 \text{ cm}^{-1}$, volle Matrix, SHELLXTL plus, $R = 0.066$, $R_w = 0.056$.

$\text{NO}^{\oplus}\text{IF}_6^{\ominus}$: In ein FEP-Rohr werden an einer Metallvakuumapparatur äquimolare Mengen IF_4 und NOF einkondensiert und das Rohr im Vakuum abgeschmolzen. Bei -20 °C entstehen durch Sublimation spontan millimetergroße, farblose Kristalle. Große Sorgfalt ist auf die Abwesenheit von HF zu verwenden, weil sonst $\text{NO}^{\oplus}\text{HF}_2^{\ominus}\text{IF}_5$ (Kristallstruktur bekannt [10]) entsteht. Bei -157 °C wird gefunden: $a = 1752.9(6)$, $b = 814.6(2)$, $c = 1588.1(6)$ pm, $\beta = 116.83(3)$, $C2/c$, (Nr. 15), $Z = 8$, $R = 0.045$, $R_w = 0.041$.

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55031, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Eingegangen am 13. August 1990,
ergänzte Fassung am 22. Oktober 1990 [Z 4130]

CAS-Registry-Nummern:

$(\text{CH}_3)_4\text{N}^{\oplus}\text{IF}_6^{\ominus}$, 20916-99-8; IF_4 , 7783-66-6; NOF , 7789-25-5; $(\text{CH}_3)_4\text{N}^{\oplus}\text{F}^{\ominus}$, 373-68-2; $\text{NO}^{\oplus}\text{IF}_6^{\ominus}$, 65449-73-2.

- [1] K. O. Christe, W. W. Wilson, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 3275; W. W. Wilson, K. O. Christe, *ibid.* 28 (1989) 4172.
- [2] A. R. Mahjoub, A. Hoser, J. Fuchs, K. Seppelt, *Angew. Chem. Int. Ed.* 101 (1989) 1528; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1526.
- [3] R. M. Gavin, L. S. Bartell, *J. Chem. Phys.* 48 (1968) 2460; L. S. Bartell, R. M. Gavin, *ibid.* 48 (1968) 2466.
- [4] H. H. Rupp, K. Seppelt, *Angew. Chem.* 86 (1974) 669; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 612; K. Seppelt, H. H. Rupp, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 409 (1974) 331; G. J. Schrobilgen, J. H. Holloway, P. Granger, C. Brevard, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 980.
- [5] R. D. Burbank, G. R. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 43.
- [6] K. O. Christe, R. V. Chirakal, J. C. P. Sanders, G. J. Schrobilgen, W. W. Wilson, *Inorg. Chem.* 29 (1990) 3506.
- [7] K. O. Christe, *Inorg. Chem.* 11 (1972) 1215.
- [8] S. P. Beaton, D. W. A. Sharp, J. A. Perkins, I. Sheft, H. H. Hyman, K. O. Christe, *Inorg. Chem.* 7 (1968) 2174; K. O. Christe, J. P. Guertin, W. Sawodny, *ibid.* 7 (1968) 626; H. Klamm, H. Meinert, P. Reich, K. Wittke, *Z. Chem.* 8 (1968) 393, 469.
- [9] S. Bukshpan, J. Soriano, J. Shamir, *Chem. Phys. Lett.* 4 (1969) 241.
- [10] A. R. Mahjoub, D. Leopold, K. Seppelt, *Europ. J. Solid State Inorg. Chem.*, im Druck.
- [11] M. Klobukowski, S. Huzinaga, L. Seijo, Z. Barandiaran, *Theor. Chim. Acta* 71 (1987) 237.
- [12] A. G. Robiette, R. H. Bradley, P. N. Brier, *Chem. Commun.* 1971, 1567.
- [13] Diese Herstellungsmethode ist einfacher als eine ältere, die auf der Umsetzung von AgIF_6 und $(\text{CH}_3)_4\text{N}^{\oplus}\text{Cl}^{\ominus}$ beruht: H. Meinert, H. Klamm, *Z. Chem.* 8 (1968) 195.
- [14] A. Parlow (Freie Universität Berlin), persönliche Mitteilung 1988.

Synthese und Kristallstruktur von $\text{Br}_5^{\oplus}\text{MF}_6^{\ominus}$ ($\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$)**

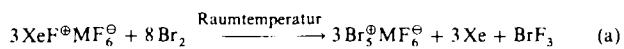
Von Hans Hartl*, Joachim Nowicki und Rolf Minkwitz

Homonukleare Iod-Kationen I_n^{\oplus} ($n = 2, 3, 5, 7$)^[11] sind gut untersucht. Über analoge Brom-Ionen ist dagegen wenig be-

- [*] Prof. Dr. H. Hartl
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität
Fabbeckstraße 34 - 36, W-1000 Berlin 33
- Dipl.-Chem. J. Nowicki, Prof. Dr. R. Minkwitz
Institut für Anorganische Chemie der Universität Dortmund
- [**] Diese Arbeit wurde vom Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

kannt. Lediglich die Kristallstruktur von $\text{Br}_2^{\oplus}\text{Sb}_3\text{F}_{16}^{\ominus}$ ^[2] und die Darstellung von $\text{Br}_3^{\oplus}\text{X}^{\ominus}$ ($\text{X}^{\ominus} = \text{AsF}_6^{\ominus}$ ^[3], $\text{SO}_3\text{F}^{\ominus}$ ^[4], $[\text{Au}(\text{SO}_3\text{F})_4]^{\ominus}$ ^[5]) und $\text{Br}_5^{\oplus}[\text{Au}(\text{SO}_3\text{F})_4]^{\ominus}$ ^[5] sind beschrieben.

Mit dem äußerst milden und selektiven Fluorierungsmittel $\text{XeF}^{\oplus}\text{MF}_6^{\ominus}$ ($\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$) setzt sich flüssiges Brom bei Raumtemperatur in einer komplexen Reaktionsfolge zu $\text{Br}_5^{\oplus}\text{MF}_6^{\ominus}$ um [Gl. (a)].



Bei dieser Reaktion können Br_3^{\oplus} schwingungsspektroskopisch^[6] als Intermediat und BrF_3 , ^{19}F -NMR-spektroskopisch^[7] als Nebenprodukt nachgewiesen werden. Im Raman-Spektrum von $\text{Br}_5^{\oplus}\text{AsF}_6^{\ominus}$ werden, übereinstimmend mit der Eigensymmetrie C_{2h} des Br_5^{\oplus} -Ions, nur drei Linien (272, 220, 170 cm⁻¹) beobachtet, im IR-Spektrum sind von den zu erwartenden sechs Banden drei eindeutig (290, 275, 185 cm⁻¹) zuzuordnen.

In den anionischen Pentahalogeniden I_5^{\ominus} , $[\text{I}_2\text{Cl}_3]^{\ominus}$, $[\text{I}_2\text{Br}_3]^{\ominus}$ ^[8] sind die Halogenatome V-förmig angeordnet, während das zentrosymmetrische Pentabrom(+1)-Ion Br_5^{\oplus} analog zu den Kationen I_5^{\oplus} , $[\text{I}_3\text{Cl}_2]^{\oplus}$ und $[\text{I}_3\text{Br}_2]^{\oplus}$ ^[1a, 9] eine Z-förmige Struktur hat (Abb. 1). In allen Ionen treten jeweils

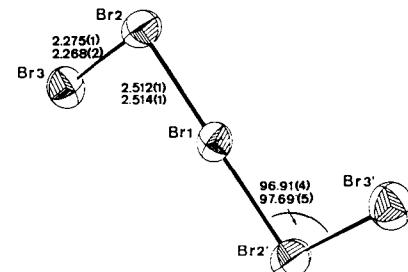


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung des Br_5^{\oplus} -Ions [13]. Winkel-[°] und Bindungslängenangaben [\AA]: Die oberen Zahlen beziehen sich auf $\text{Br}_5^{\oplus}\text{AsF}_6^{\ominus}$, die unteren auf $\text{Br}_5^{\oplus}\text{SbF}_6^{\ominus}$.

zwei kurze Abstände zwischen den äußeren Halogenatomen und zwei längere zum zentralen Halogenatom auf. Man kann die Halogenatom-Anordnung somit formal als Addukt zweier Halogen- oder Interhalogenmoleküle an ein zentrales Halogenid- bzw. Halonium-Ion beschreiben. Gemäß dem Elektronenpaarabstoßungsmodell (VSEPR)^[10] hat das zentrale Halogenatom im Pentahalogenid(-1) eine AX_2E_2 -Koordination mit gewinkeltem Struktur, während jenes im Pentahalogen(+1)-Ion unter Bildung einer linearen 3z-4e-Bindung eine AX_2E_3 -Koordination aufweist. Die Abstände $\text{Br} 2 - \text{Br} 3$ sind mit 2.275(1) in $\text{Br}_5^{\oplus}\text{AsF}_6^{\ominus}$ bzw. 2.268(2) Å in $\text{Br}_5^{\oplus}\text{SbF}_6^{\ominus}$ etwas kürzer als in kristallinem Brom (2.289(3) Å bei -100 °C^[11]). Die Bindungslängen zum zentralen $\text{Br} 1$ sind dagegen (2.514(1) bzw. 2.512(1) Å) um 11% vergrößert und damit vergleichbar mit denen in linearem, anionischen Br_3^{\oplus} mit 3z-4e-Bindung (z.B. $[\text{Cs}(\text{AuBr}_4)_2]\text{Br}_3$ mit 2.540(2) und 2.562(1) Å^[12]).

Am stabilsten für X_5^{\oplus} -Kationen scheint die planare *trans*-Anordnung, wie sie bei I_5^{\oplus} und Br_5^{\oplus} gefunden wurde, zu sein, da STO-3G-Rechnungen übereinstimmend zeigen, daß alle anderen Rotamere energetisch ungünstiger sind^[1a]. In Analogie zu $[\text{I}_3\text{Cl}_2]^{\oplus}$ sind die Energieunterschiede auch hier so gering, daß in Gegenwart eines geeigneten Gegenions^[9] Abweichungen von der planaren Anordnung erwartet werden.

In $\text{Br}_5^{\oplus}\text{AsF}_6^{\ominus}$ und $\text{Br}_5^{\oplus}\text{SbF}_6^{\ominus}$ sind die Ionen durch jeweils vier Fluoratome der MF_6^{\ominus} -Oktaeder zu Schichten verknüpft (Abb. 2). Die $\text{Br}-\text{Br} \cdots \text{F}$ -Gruppierungen sind annähernd li-