

- [1] D. E. Cox, A. W. Sleight, *Acta Crystallogr. B* 24 (1982) 1968.
[2] R. J. Cava, B. Batlogg, J. J. Krajewski, R. C. Farrow, L. W. Rupp Jr, A. E. White, K. T. Short, W. F. Peck, T. Y. Kometani, *Nature* 332 (1988) 814.
[3] A. W. Sleight, J. L. Gillson, P. E. Bierstedt, *Solid State Commun.* 17 (1975) 27.
[4] H. G. von Schnerring, L. Walz, M. Schwarz, W. Becker, M. Hartweg, T. Popp, B. Hettich, P. Müller, G. Kämpf, *Angew. Chem.* 100 (1988) 604; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 574.
[5] A. Simon, *Chem. Unserer Zeit* 22 (1988) 1; A. Simon, *Angew. Chem.* 99 (1987) 602; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 579.
[6] M. Jansen, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1136; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1098.
[7] Darstellung: Innige Gemenge von Ag_2O (nach [8]) und „ Bi_2O_5 “ (nach [9]) im Verhältnis Ag:Bi 25:3 werden im Edelstahlautoklaven in Silbertiegeln zusammen mit 2mL H_2O bei einem O_2 -Druck von 10 MPa zur Reaktion gebracht. Nach einer Reaktionszeit von 1–2 d bilden sich schwarze Kristalle.
[8] G. Brauer (Hrsg.): *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Enke, Stuttgart 1962, S. 912.
[9] G. Gattow, W. Klippe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 470 (1980) 25.
[10] Das Verhältnis der Metalle wurde an Einkristallen durch energiedispersive Mikroanalyse (EDX PV 9800) bestimmt (ber.: Ag 89.3, Bi 10.7%, gef. Ag 90.1, Bi 9.9%).
[11] Kristalldaten: $\text{Ag}_{25}\text{Bi}_3\text{O}_{18}$ kristallisiert trigonal. Raumgruppe $P\bar{3}$ (Nr. 147) mit $a = 1158.9(1)$, $c = 623.9(1)$ pm (Guinier-Daten, Standard α -Quarz; $a = 491.3$, $c = 540.5$ pm), $Z = 1$, $\mu(\text{Mo}_{K\alpha}) = 344.16 \text{ cm}^{-1}$. Es wurden 8430 Reflexe vermessen (Vierkreisdiffraktometer Enraf-Nonius CAD-4 mit $\text{Mo}_{K\alpha}$ -Graphitmonochromator), $\omega/2\theta$ -Scan, 1409 unabhängige Reflexe ($2\theta_{\max} = 60^\circ$), Absorptions- und Extinktionskorrektur. Die Strukturaufklärung erfolgte mittels Direkter Methoden und anschließender Differenz-Fourier-Synthesen (SHELX-76 und SHELXS-86) [12]. Die anschließende Parameterverfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren (Methode der kleinsten Fehlerquadrate) ergab für 1369 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)R = 0.039$, $R_w = 0.034$ ($w = 3.857/\sigma(F_0)$). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55253, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
[12] G. Sheldrick, *SHELX-76/SHELXS-86-Programmsystem*, Universitäten Cambridge, Großbritannien, bzw. Göttingen.
[13] Die Zersetzung wurde über Simultan-Thermoanalyse (STA429, Tiegel Pt/Rh, Spülgas Ar, Aufheizgeschwindigkeit 5 K min^{-1}) zwischen 20 und 550°C verfolgt.
[14] Die Messung erfolgte an einem Pulverpräßling (Silberkontakte) von 9 mm Durchmesser und 1 mm Höhe im Temperaturbereich von 10–298 K.
[15] M. Bortz, M. Jansen, K. Syassen, H. Wilhelm, unveröffentlicht.

Ein neuartiges Oligomer aus kondensierten Metallatomclustern in $\text{Y}_4\text{Ru}_4\text{I}_5$ **

Von Martin W. Payne, Masahiro Ebihara und John D. Corbett*

Professor Hans Georg von Schnerring zum 60. Geburtstag gewidmet

Metallhalogenidcluster des Typs M_6X_{12} , in die Heterometallatome eingeschlossen sind, kennt man noch nicht lange. In den ersten Beispielen $[\text{Zr}_6(\text{Z})\text{I}_{12}]$, $[\text{Zr}_6(\text{Z})\text{I}_{12}]_2$ ^[1] und $[\text{Zr}_6(\text{Z})\text{Cl}_{12}]\text{Cl}_3$ ^[2, 3] war Z ein 3d-Element. Der Ein schluss von Übergangsmetallen in Seltenerdmittel(RE)-iodidcluster, $[\text{RE}_6(\text{Z})\text{I}_{10}]$ und $\text{RE}[\text{RE}_6(\text{Z})\text{I}_{12}]$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Pr}, \text{Gd}$), gelang dann mit wesentlich mehr Heteroatomen Z, nämlich mit $\text{Z} = \text{Mn–Cu}, \text{Ru–Pd}$ und Re–Au ^[4, 5]. Solche Cluster können über gemeinsame Metallatomkanten (und

[*] Prof. J. D. Corbett, Dr. M. W. Payne, Dr. M. Ebihara
Department of Chemistry, Iowa State University
Ames, IA 50011 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation, Solid State Chemistry (Projekt DMR-8902954) gefördert und in Einrichtungen des Ames Laboratory, DOE, durchgeführt.

Halogenatome) zu unendlichen Ketten kondensieren; derartige Ketten wurden erstmals bei Verbindungen mit eingeschlossenen Nichtmetallelementen, z. B. $[\text{Sc}_7(\text{C}_2)\text{Cl}_{10}]^{[6]}$ und $[\text{Y}_4(\text{C})\text{I}_5]^{[7]}$ entdeckt und konnten kürzlich auch als Einzelketten in $[\text{La}_4(\text{Ru})\text{I}_5]$ und $[\text{Pr}_4(\text{Z})\text{I}_5]$ mit $\text{Z} = \text{Co}, \text{Ru}, \text{Os}$ ^[8] und als Doppelketten in $[\text{Pr}_6(\text{Ru}_2)\text{I}_6]$, $[\text{Y}_6(\text{Ir}_2)\text{I}_6]$ etc. identifiziert werden^[9]. Unabhängig vom Einlagerungstyp enthielten bisher alle Strukturen isolierte oder zu unendlichen Ketten oder Schichten kondensierte Cluster (einige dimere Cluster wie $[\text{Gd}_{10}\text{C}_4\text{Cl}_{18}]^{[10]}$ sind Ausnahmen). Wir berichten hier über einen außergewöhnlichen oligomeren Metallhalogenidcluster, der dieselbe Zusammensetzung wie Einzelkettenverbindungen anderer RE-Elemente, z. B. $[\text{La}_4(\text{Ru})\text{I}_5]$, aufweist.

Das Metallgerüst der bemerkenswerten Verbindung $[\text{Y}_{16}\text{Ru}_4\text{I}_{20}]$ besteht aus einem Friauf-Polyeder aus 16 Yttriumatomen mit einem Ru-Tetraeder im Zentrum^[11]. Abbildung 1 A zeigt, daß man zu diesem Polyeder gelangt, indem man ein größeres Tetraeder (leere Kreise) kappt und dann die etwa hexagonalen Flächen der resultierenden Y_{12} -Einheit mit einem Y-Tetraeder (dargestellt durch die inneren Dreifachlinien) überdacht. Y1 und Y3 (Abb. 1 B) sind die Ecken des Y_{12} -Polyeders, Y2 die des überdachenden Y-Tetraeders. Die Y_{16} -Einheit schließlich bildet einen Käfig um

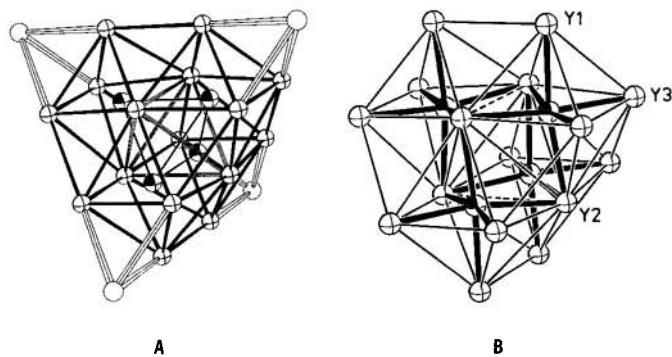


Abb. 1. Y_{16}Ru_4 -Cluster in $\text{Y}_{16}\text{Ru}_4\text{I}_{20}$ ($42m(D_{2d})$ -Symmetrie, Hauptachse senkrecht). A) Bildung eines Y_{16} -Clusters durch aufeinanderfolgendes Kappen eines größeren Tetraeders (leere Kugeln), Anbringen eines Tetraeders aus Y_2 -Atomen über den hexagonalen Flächen (innere Dreifachlinien) und Einkapselung des Ru-Tetraeders (schattierte Kugeln). B) Derselbe Cluster, entstanden durch paarweise Kondensation von vier zentrierten Y_6Ru_4 -Clustern (gemeinsame Kanten der Dimere gestrichelt) mit Numerierung der Yttriumatome.

vier perfekt tetraedrisch (innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen, $d = 3.572(3)$ Å) angeordnete Ru-Atome, die als verkleinertes Abbild des Ausgangstetraeders angesehen werden können. Der Polycluster $[\text{Y}_{16}\text{Ru}_4]$ hat $42m(D_{2d})$ -Symmetrie und ist von benachbarten gleichartigen Clustern vollständig durch Iodbrücken getrennt (siehe Abb. 2). In Laves-Phasen kennt man Polyeder wie das hier mit Yttrium besprochene, die mit anderen Polyedern kondensiert und für gewöhnlich durch ein einziges Atom zentriert sind^[13]. Doch auch das Ausgangspolyeder der Abbildung 1 A wurde – ohne Zwischengitteratome – kürzlich in $[\text{Os}_{20}\text{CO}_{40}]^{2\ominus}$ ^[14] gefunden.

Man kann den neuen Cluster auch einfach (ohne spezielle „Brillen“^[15]) als das Produkt der Kondensation von vier Clustern des Typs $[\text{Y}_6(\text{Ru})\text{I}_{12}]$ ansehen (Abb. 1 B), indem man Clusterpaare, entsprechend dem Vorgang bei der Bildung unendlicher Ketten, über gemeinsame $\text{Y}_2\text{–Y}_2$ -Kanten (gestrichelte Linien) verbindet. Die Ru-Atome im Oligomer sind etwas aufeinander zu verschoben: die *trans*-Winkel in den Y_6Ru -Oktaedern betragen 168.5 ($2 \times$) und $169.6(1)^\circ$. Die Ru-Ru-Abstände sprechen aber weiterhin für eine zu vernachlässigende Bindung (Pauling-Bindungsordnung ca.

0.02). Die im Y_{16}Ru_4 -Cluster und im ansonsten von der Geometrie her analogen, cubanartigen $[\text{Cl}_{16}\text{Te}_4]^{[16]}$ entgegengesetzten Verschiebungen spiegeln die sehr unterschiedliche Art der Wechselwirkungen zwischen Y-Y und Cl \cdots Cl wider. Die Verzerrungen in $[\text{Y}_{16}(\text{Ru}_4)\text{I}_{20}]$ scheinen in erster Linie von den verschiedenartigen Umgebungen der drei Sorten Yttriumatome durch andere Metallatome und durch Iodatome herzuröhren: Y1 ist von 5 Y-, 1 Ru- und 4 + 1 (exo) I-Atomen, Y2 von 6 Y-, 3 Ru- und 3 I-Atomen und Y3 von 5 Y-, 1 Ru- sowie 4 + 1 I-Atomen umgeben. Die Y-Y- und Y-Ru-Abstände liegen in den Bereichen 3.581(2) bis 3.920(3) \AA bzw. 2.684(3) bis 2.837(3) \AA . Die bisher nicht berücksichtigten langen gemeinsamen Y2-Y2-Kanten haben Werte von 4.284(2) \AA in den Dimeren (gestrichelt) und von 4.337(3) \AA (2 \times) zwischen Paaren kondensierter Oktaeder mit einer vertikalen Komponente des Abstands (nicht eingezeichnet).

Vier Arten der Koordination durch Iod vervollständigen die Struktur durch Überbrücken von Dreiecksflächen und Kanten des Yttriumpolyeders sowie durch Verknüpfung der Cluster mit jeweils acht anderen zu einem dreidimensionalen Netzwerk. Jeweils ein Beispiel enthält Abbildung 2. Die Ver-

D_{2d} nur gering ist, kann zur Vereinfachung die T_d -Klassifizierung verwendet werden. Bindende Y(d)-I(5p) – sowie nicht-bindende Iod-5p-Niveaus liegen unter -10.8 eV , während ein schmales Band von zehn MOs zwischen -8.5 und -9.0 eV in erster Linie Y-Ru-Bindungen zukommt, von denen die vier energetisch niedrigsten Ru-s- und Ru- t_{2g} -artig sind. Die darüber befindlichen drei MOs ($t_2 + a_1 + e$ (HOMO)) zwischen -7.9 und -7.5 eV sind hauptsächlich Y-Y-Bindungen. Die Energieverteilung der gerade beschriebenen drei Bindungstypen ähnelt der für die Kettenverbindung $[\text{Pr}_4(\text{Ru})\text{I}_5]^{[8]}$ berechneten und spiegelt damit im Prinzip wesentliche Merkmale zentrierter $[\text{RE}_6(\text{Ru})\text{I}_{12}]$ -Cluster wider. Die sechs energetisch niedrigsten nichtbindenden MOs mit einem t_1 -LUMO liegen zwischen -7.2 und -6.6 eV und sind mit Ausnahme des zweitniedrigsten (a_1), das den a_{2u} -Orbitalen in vielen $[\text{M}_6(\text{Z})\text{X}_{12}]$ -Clustern^[11] gleicht, vom Y-Ru-„ t_{2g} “-Typ. Die Bindungen innerhalb der Cluster werden von Y-Ru-Wechselwirkungen dominiert, deren Überlappungspopulationen 1.7- bis 2.8mal größer als die der Mehrzahl der Y-Y-Bindungen sind. Die bereits erwähnten unberücksichtigten langen Y2-Y2-Abstände sind natürlich nur etwa halb so groß. Auffällender sind die geringen Y3-Y3-Überlappungspopulationen zwischen den Dimeren (3.920\AA) und die Y1-Y1-Abstände (3.870\AA). Diese Werte entsprechen nur 25–30% der dominierenden Y-Y-Wechselwirkungen.

Die Entdeckung dieses überraschenden Makroclusters aus zentrierten oktaedrischen Clustern läßt auf viel neuartige Chemie und viele neue Strukturen hoffen. Eine genaue Be- trachtung von Struktur und Bindungsverhältnissen legt nahe, daß die kleineren Seltenerdmetalle für solche Aggregate noch besser geeignet sein könnten.

Arbeitsvorschrift

Die Reinheitskriterien der Chemikalien, die Techniken zur Herstellung und Sublimation von YI_3 und die Versuchsanordnung unter Verwendung von geschweißten Nb-Rohren sind bereits beschrieben worden [5,6]. Auf der Suche nach den kondensierten Clustersystemen wurden Umsetzungen mit Y:Ru:I-Verhältnissen von 4:1:5 bis 1:1:1 bei 800 bis 975°C und drei bis vier Wochen Reaktionsdauer durchgeführt. Als Hauptprodukte entstanden nur $[\text{Y}_{16}(\text{Ru}_4)\text{I}_{20}]$ und die Doppelkette $[\text{Y}_6(\text{Ru}_2)\text{I}_6]$ [9] ohne klare Abgrenzung voneinander. Bei einem Y:I-Verhältnis unter 4:5 wurden nur die bekannten Verbindungen $[\text{Y}_6(\text{Ru})\text{I}_{12}]$ und $[\text{Y}_6(\text{Ru})\text{I}_{10}]$ [4,5] sowie bei Y:Ru:I = 1: $<1:1$ $[\text{Y}_6(\text{Ru}_2)\text{I}_6]$ erhalten. Das schwarze $[\text{Y}_{16}(\text{Ru}_4)\text{I}_{20}]$ kristallisierte in Form kleiner, über Kristallflächen und -kanten verbundener Würfel und Oktaeder. Bei Reaktionstemperaturen zwischen 950 – 975°C entstand bevorzugt $[\text{Y}_6(\text{Ru}_2)\text{I}_6]$, während bei niedrigeren Temperaturen die Ausbeute an $[\text{Y}_{16}(\text{Ru}_4)\text{I}_{20}]$ 90–100% betrug. Analoge Reaktionen mit Pr und Gd ergaben nur Endloskettenpolymorphe wie $[\text{Pr}_4(\text{Ru})\text{I}_5]$ [8] und andere oben beschriebene Phasentypen. Extended-Hückel-Berechnungen wurden für einen isolierten Cluster mit den experimentellen Abständen und der Zusammensetzung von $[(\text{Y}_{16}(\text{Ru}_4)\text{I}_{20})]_{16}]^{1/6}$ durchgeführt; die zusätzlichen Iod-Atome repräsentieren die mit Intercluster-Brückenfunktion. Dabei wurden für $[\text{Y}_6(\text{Ru})\text{I}_{10}]$ [4] abgeleitete Ladungs-selbstkonsistente Valenzenergien verwendet.

Eingegangen am 30. Januar 1991 [Z 4415]

CAS-Registry-Nummern:

$[\text{Y}_{16}(\text{Ru}_4)\text{I}_{20}]$, 133070-92-5; $[\text{Y}_6(\text{Ru}_2)\text{I}_6]$, 134131-21-8.

- [1] T. Hughbanks, G. Rosenthal, J.D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 1511.
- [2] F. Rogel, J. Zhang, M.W. Payne, J.D. Corbett, *Adv. Chem. Ser.* **226** (1990) 369.
- [3] J. Zhang, J.D. Corbett, *Inorg. Chem.* **30** (1991) 431.
- [4] T. Hughbanks, J.D. Corbett, *Inorg. Chem.* **28** (1989) 631.
- [5] M.W. Payne, J.D. Corbett, *Inorg. Chem.* **29** (1990) 2246.
- [6] S.-J. Hwu, J.D. Corbett, K.R. Poepelmeier, *J. Solid State Chem.* **57** (1985) 43.
- [7] S.M. Kauzlarich, T. Hughbanks, J.D. Corbett, P. Klavins, R.N. Shelton, *Inorg. Chem.* **27** (1988) 1791.
- [8] M.W. Payne, P.K. Dorhout, J.D. Corbett, *Inorg. Chem.* **30** (1991) 1467.
- [9] M.W. Payne, J.D. Corbett, unveröffentlicht.
- [10] E. Warkentin, R. Maase, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **491** (1982) 323.
- [11] Die Struktur wurde bei 25°C mit einem CAD4-Diffraktometer nach Direkten Methoden bestimmt; Mo $K\alpha$ -Strahlung ($\mu = 497.3\text{ cm}^{-1}$), Kristallgröße $0.32 \times 0.32 \times 0.34\text{ mm}^3$, zwei Datenoktanten mit einem 2Φ -Limit

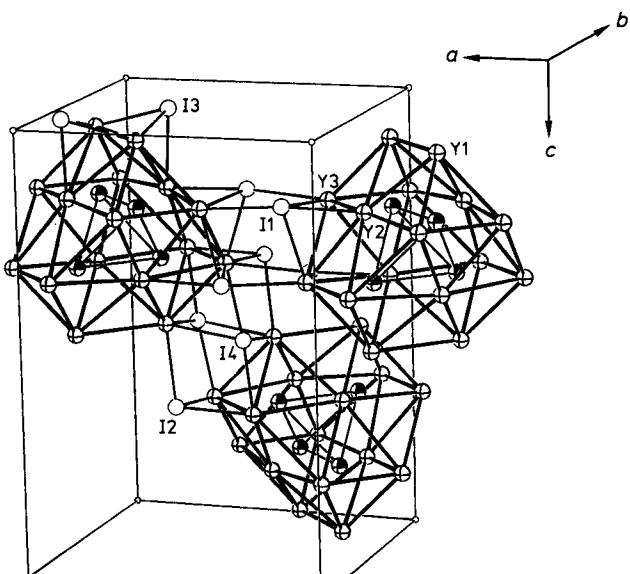


Abb. 2. Die zwei Möglichkeiten der Interclusterbindung über gemeinsame Iodatome (leere Kugeln); siehe Text.

knüpfung zweier Cluster durch I2 und I4 führt zu vier pseudotetraedrischen Anordnungen wie dies für das bei $3/4$, $1/4$, $1/4$ und $1/4$, $3/4$, $3/4$ zentrierte Paar gezeigt ist; die I4 $^{i-i}$ -Anordnung erinnert dabei an die in $[\text{Y}_6(\text{Ru})\text{I}_{10}]^{[4]}$. Eine zweite Gruppe von vier Clustern ist entlang $\pm a$ und $\pm b$ jedes Clusters angeordnet. Sie sind über I1-Atome verknüpft, die Y3-Y3-Y2-Flächen überdachen und zudem exo-ständig zu den Y3-Atomen in einem angrenzenden Cluster sind. Eine solche Verknüpfung ist in Abbildung 2 oben Mitte dargestellt. Die I3-Atome, zwei davon sind oben links abgebildet, überdachen Y1-Y2-Y1-Flächen und sind an der Verknüpfung der Cluster nicht beteiligt. Die Struktur kann auch als kubisch-dichteste Packung von I- und Ru-Schichten, die parallel zu (223) liegen und in denen die Yttriumatome in Oktaederlücken um die Rutheniumplätze herum gruppiert sind, beschrieben werden.

Extended-Hückel-Rechnungen ergaben, daß der 60e-Cluster $[\text{Y}_{16}(\text{Ru}_4)\text{I}_{20}]$ eine abgeschlossene Schale und eine berechnete Bandlücke von ca. 0.3 eV aufweist^[17]. Da die Orbitalaufspaltung bei der Symmetrieein niedrigung von T_d nach

- von 65° . Tetragonale Struktur, $P4_2/nm$ (Nr. 134), $Z = 8$ (basiert auf Y_4RuI_5), $a = 12.1650(4)$, $c = 18.085(1)$ Å (Guinier-Daten), $R(R_w) = 0.033$ (0.043); empirische Absorptionskorrektur [12]. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerforschung können von einem der Autoren (J.D.C.) und beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55256, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [12] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr. Sect. A* 17 (1983) 192.
 [13] B. G. Hyde, S. Andersson: *Inorganic Crystal Structures*, Wiley, New York 1989, S. 375.
 [14] A. J. Amoroso, L. H. Gade, B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, W.-T. Wong, *Angew. Chem.* 103 (1991) 102; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991) 107.
 [15] H.-G. von Schnerring, *Angew. Chem.* 93 (1981) 44; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 50.
 [16] B. Buss, B. Krebs, *Inorg. Chem.* 10 (1971) 2795.
 [17] Die Verbindung zeigt einen geringen temperaturunabhängigen Paramagnetismus von 4.9×10^{-4} emu pro mol [Y_4RuI_5] zwischen 310 und ca. 60 K und bei tieferen Temperaturen vermutlich einen Curie-Verlauf. Erstes könnte echtes van-Vleck-Verhalten (feldinduziert) darstellen.

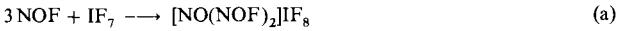
Die Struktur von $\text{IF}_8^{\ominus}**$

Von Ali-Reza Mahjoub und Konrad Seppelt*

Professor Hans Georg von Schnerring
zum 60. Geburtstag gewidmet

Das einzige bekannte Hauptgruppenelementheptafluorid, IF_7 , bildet mit NOF ein Addukt, dem die Formel $\text{NO}^{\oplus}\text{IF}_8^{\ominus}$ zugeschrieben wurde^[1]. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen ermöglichen keine eindeutigen Schlüsse auf die Struktur des Addukts. Dabei sind Koordinationszahlen größer als sechs von Interesse, weil zumeist mehrere Strukturen dafür denkbar sind und wir mit unseren gängigen Modellvorstellungen nicht immer die Zutreffende vorhersagen können. So steht als Struktur von IF_7 die pentagonale Bipyramide fest, aber über Abweichungen von der idealen Gestalt und über intramolekulare Umlagerungen (Pseudorotation) ist nichts Genaues bekannt^[2]. Für die Koordinationszahl acht werden im allgemeinen zwei Strukturen in Betracht gezogen, das Archimedische quadratische Antiprisma und das Dodekaeder. Die Aufklärung der Struktur von Salzen mit dem Anion IF_8^{\ominus} hat somit grundsätzliche Bedeutung, weil in ihm acht gleiche Liganden vorliegen und nichtbindende Elektronenpaare oder eine d-Orbitalbeteiligung (wie bei Nebengruppenelementen) nicht in Betracht gezogen zu werden brauchen.

Anders als früher beschrieben^[1] erfolgt die Reaktion von NOF und IF_7 im Verhältnis 3:1 [Gl. (a)]. Bei -20°C kann **1** durch Sublimation in großen, farblosen Kristallen erhalten werden. Diese haben jedoch selbst bei -100°C noch einen messbaren Dampfdruck, so daß die Röntgenbeugung bei der tiefsten uns zugänglichen Temperatur (-163°C) durchgeführt werden mußte.



1

Kationen- und Anionenteilstruktur sind deutlich getrennt. Die kürzesten Abstände vom Iodatom zu Sauerstoffatomen der Kationen betragen 380, 384, 394 und 398 pm. Die Katio-

nenteilstruktur ist ein Polymer aus NO^{\oplus} und NOF , in dem die Fluoratome verbrückend wirken (Abb. 1). Beachtenswert ist, daß die ladungstragenden Stickstoffatome eine quadratisch-pyramidal Umgebung mit apicalem Sauerstoffatom und vier Fluoratomen in der Basis haben.

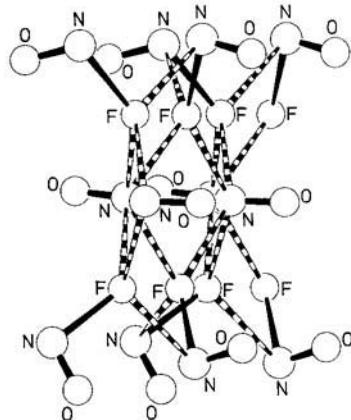


Abb. 1. Ausschnitt aus der Kationenteilstruktur von **1**, Schakal-Plot. Die Struktur besteht aus einer Schicht quadratisch-pyramidal umgebener Stickstoffatome ($\text{N}-\text{O} 105.2-106.4(8)$, $\text{N} \cdots \text{F} 228.0-241.1$ pm) und einer Doppelschicht pyramidaler NX_3 -Einheiten ($\text{N}-\text{O} 102.3-107.5(8)$, $\text{N}-\text{F} 184.2-203.0(8)$, $\text{N} \cdots \text{F} 241.0-260.5(8)$ pm).

Als Strukturen der beiden kristallographisch unabhängigen IF_8^{\ominus} -Ionen ergeben sich quadratische Antiprismen (Abb. 2a), deren Bindungslängen und -winkel sich nur ganz geringfügig unterscheiden. Es liegt offenbar ein regelmäßiges Antiprisma vor, d. h. alle Abstände und alle vergleichbaren Winkel sind nahezu gleich groß. Ein regelmäßiges Antiprisma wird außer durch einen Abstand nur durch einen Winkel beschrieben, der die Elongation oder die Abplattung des Antiprismas beschreibt. Der Winkel, der sich hier als maßgebend anbietet, ist der Winkel $\text{F}-\text{I}-\text{F}$ zwischen zwei benachbarten Fluoratomen innerhalb einer Hemisphäre; er beträgt 73.3° (Mittel aus 16 Werten, Abb. 2b). Dieser Winkel be-

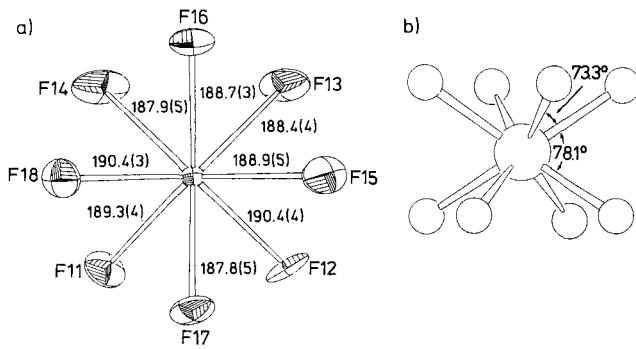


Abb. 2. a) Das Anion IF_8^{\ominus} in **1**, ORTEP, Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% Aufenthalts wahrscheinlichkeit. Das kristallographisch verschiedene Anion (II) ist nahezu identisch. b) Seitenansicht des IF_8^{\ominus} -Ions (I), Schakal-Plot. Die Winkel $\text{F}-\text{I}-\text{F}$ zwischen benachbarten Fluoratomen innerhalb einer Hemisphäre ($73.1, 73.5, 73.7, 74.7, 73.0, 73.1, 73.3, 72.0(2)^\circ$) sind nur wenig kleiner als die zwischen benachbarten Fluoratomen in den beiden Hemisphären ($77.0, 78.6, 78.2, 77.8, 76.2, 76.3, 78.5, 77.5(2-3)^\circ$).

dingt einen Winkel zwischen benachbarten Fluoratomen in den beiden Hemisphären von 78.1° (Mittel aus 16 Werten). Die Ähnlichkeit beider Winkel ist so zu interpretieren, daß das quadratische IF_8^{\ominus} -Antiprisma entlang der S_8 -Achse wieder nennenswert elongiert noch abgeplattet ist.

[*] 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.