

- 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 $[\text{Y}_4\text{RuI}_5]$ zwischen 310 und ca. 60 K und bei tieferen Temperaturen vermutlich einen Curie-Verlauf. Erstes könnte echtes van-Vleck-Verhalten (feldinduziert) darstellen.

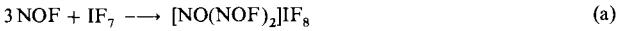
Die Struktur von $\text{IF}_8^{\ominus}**$

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-pyramidalen Umgebung mit apicalem Sauerstoffatom und vier Fluoratomen in der Basis haben.

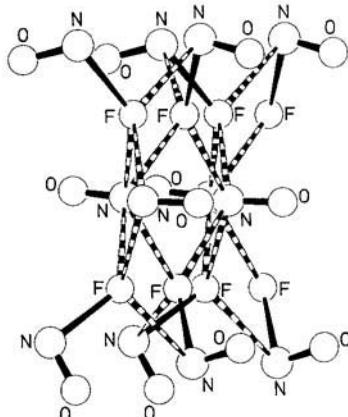


Abb. 1. Ausschnitt aus der Kationenteilstruktur von **1**, Schakal-Plot. Die Struktur besteht aus einer Schicht quadratisch-pyramidal umgebener Stickstoffatome (N-O 105.2–106.4(8), N-F 228.0–241.1 pm) und einer Doppelschicht pyramidaler NX_3 -Einheiten (N-O 102.3–107.5(8), N-F 184.2–203.0(8), N-F 241.0–260.5(8) 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 F-I-F zwischen zwei benachbarten Fluoratomen innerhalb einer Hemisphäre; er beträgt 73.3° (Mittel aus 16 Werten, Abb. 2b). Dieser Winkel be-

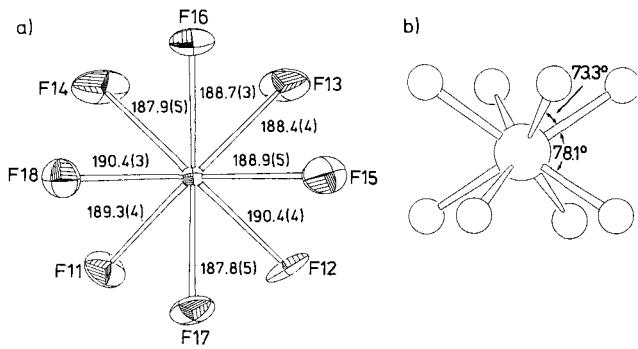


Abb. 2. a) Das Anion IF_8^{\ominus} in **1**, ORTEP, Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Das kristallographisch verschiedene Anion (II) ist nahezu identisch. b) Seitenansicht des IF_8^{\ominus} -Ions (I), Schakal-Plot. Die Winkel F-I-F zwischen benachbarten Fluoratomen 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.

Auch in der Verbindung $[(\text{CH}_3)_4\text{N}] \text{IF}_8$ **2** liegt IF_8^{\ominus} als quadratisches Antiprisma vor. Allerdings ist diese Strukturbestimmung wegen einer vierfachen Fehlordnung oder Verzwilligung, die nur das Anion betrifft (Abb. 3), in dessen Bindungslängen und -winkeln recht ungenau.

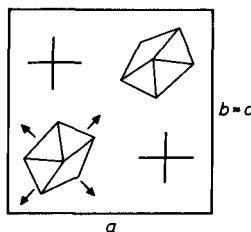


Abb. 3. Struktur von **2** im Kristall, Projektion in Richtung [001] der pseudotetragonalen Zelle $a \approx b$. Das quadratische Antiprisma steht schräg zu [001]. Wie durch die vier Pfeile gezeigt, hat das Anion vier Ausrichtungsmöglichkeiten, die von der vierfachen Fehlordnung oder - wahrscheinlicher - von der Verzwilligung herrühren. Die Kreuze stehen für die Kationen.

Das um ein nichtbindendes Elektronenpaar reichere Anion $\text{XeF}_8^{2\ominus}$ in der Verbindung $(\text{NO}^{\oplus})_2\text{XeF}_8^{2\ominus}$ ^[3] zeigt als Bauprinzip ebenfalls das quadratische Antiprisma. Die wie in Abbildung 2b definierten Winkel sind denen von IF_8^{\ominus} außerordentlich ähnlich ($73.1 - 75.8^\circ$ innerhalb der Hemisphären, $76.2 - 77.7^\circ$ zwischen den Hemisphären). Nur die Bindungslängen der vier Fluoratome einer Hemisphäre sind etwas größer. Ein offensichtlicher Aufenthaltsraum für das nichtbindende Elektronenpaar wird durch diese kleine Abweichung von der Idealgestalt jedoch nicht erzeugt. Vielmehr werden die Abweichungen auf unterschiedliche Kontakte zu den Kationen zurückgeführt^[3]. Man kann davon ausgehen, daß das kleine NO^{\oplus} -Ion viel stärkere elektrostatische Wirkungen zeigt als die größeren Kationen in **1** und **2**.

Mit dem Paar $\text{IF}_8^{\ominus}/\text{XeF}_8^{2\ominus}$ liegt ein zweites Beispiel dafür vor, daß ein Strukturprinzip sich beim Zufügen eines nichtbindenden Elektronenpaares nicht ändert, sondern daß nur die Bindungslängen insgesamt größer werden. Das erste Beispiel ist das Paar $\text{BrF}_6^{\oplus}/\text{BrF}_6^{\ominus}$ ^[4]. Die naheliegende Erklärung für das Versagen des Elektronenpaarabstößungsmodells^[5] ist, daß das Bromatom mit sechs Fluoratomen und das Iod- oder Xenonatom mit acht Fluoratomen als Liganden sterisch bereits so überladen sind, daß sich das nichtbindende Elektronenpaar in einem zentrosymmetrischen Orbital aufzuhalten muß, was aber zu einer Bindungsverlängerung führt.

Experimentelles

1: An einer Metallvakuumapparatur werden NOF und IF , im Molverhältnis 3:1 in ein Teflon-FEP-Rohr einkondensiert und dieses abgeschmolzen. Lagerung bei -20°C ergibt farblose Kristalle. Ein geeigneter Kristall ($0.6 < 0.6 < 0.2\text{ m}^3$) wurde mit einer speziellen Apparatur^[6] auf ein CAD-4-Diffraktometer gebracht (MoK_α , -163°C , ω - θ -Scan). $a = 618.92(7)$, $b = 1039.43(17)$, $c = 2842.14(15)$ pm, $P2_12_12_1$ (Nr. 19). 4475 gemessene Reflexe im Bereich $2^\circ < \theta < 35^\circ$, $+h$, $+k$, $+l$, 4445 unabhängige, 4070 Reflexe mit $I \geq 3\sigma(I)$, $\mu = 19.5\text{ cm}^{-1}$, volle Matrix. SHELXTL-plus, alle Atome anisotrop, $R = 0.038$, $R_w = 0.032$.

2: Wasserfreies $(\text{CH}_3)_4\text{N}^{\oplus}\text{F}^{\ominus}$ ^[7] wird in einem Teflon-FEP-Rohr in CH_3CN aufgeschlämmt; anschließend wird IF , in leichtem Überschuß einkondensiert. Dabei löst sich das Fluorid. Beim Abkühlen fällt das Produkt in nadelförmigen Kristallen aus. Photographische Aufnahmen zeigen, daß alle Reflexe leicht aufgespalten sind. $a = 866.9(3)$, $b = 866.9(2)$, $c = 683.6(3)$ pm, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ (-153°C). 927 gemessene Reflexe im Bereich $2^\circ < \theta < 30^\circ$, $\pm h$, $+k$, $+l$, 460 unabhängige, 431 Reflexe mit $I \geq 3\sigma(I)$, $\mu = 31.8\text{ cm}^{-1}$, volle Matrix. Die Berechnung erfolgte mit SHELXTL-plus in $P4/nmm$ (Nr. 129); C, N und I anisotrop, H in berechneten Positionen isotrop festgehalten, F vierfach fehlgeordnet, isotrop: $R = 0.049$, $R_w = 0.043$. Berechnung mit dem Programm SFLS^[8] in der Raumgruppe $Pmmn$ (Nr. 59) nach dem Zwillingsgesetz (010) (-100) (001) ergibt $R = 0.051$, $R_w = 0.045$ für C, N, I anisotrop, F isotrop, zweifach fehlgeordnet, ohne H. Einem nicht fehlgeordneten Anion würde die Raumgruppe $P2_1mn$ (Nr. 31) genügen. Verfeinerung in dieser Raumgruppe erzeugt jedoch wieder vier Positionen für jedes Fluoratom.

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der

Hinterlegungsnummer CSD-55274, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Eingegangen am 30. Januar 1991 [Z.4410]

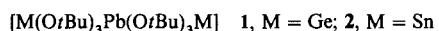
- [1] C. J. Adams, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 10 (1974) 831.
- [2] W. J. Adams, H. B. Thompson, L. S. Bartell, *J. Chem. Phys.* 53 (1970) 4040.
- [3] S. W. Peterson, J. H. Holloway, B. A. Coyle, J. M. Williams, *Science* 173 (1971) 1238.
- [4] A. R. Mahjoub, A. Hoser, J. Fuchs, K. Seppelt, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1528; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1526; K. O. Christe, W. W. Wilson, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 3275; W. W. Wilson, K. O. Christe, *ibid.* 28 (1989) 4172. Die Anionen des Typs $[\text{TeX}_6]^{2\ominus}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) und $[\text{SeX}_6]^{2\ominus}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) wie auch die Anionen $\text{SbX}_6^{3\ominus}$ und $\text{BiX}_6^{3\ominus}$ stellen in diesem Sinn keine Ausnahmen vom Elektronenpaarabstößungsmodell dar. Hohe Kristallsymmetrie (minimal das Vorliegen eines Symmetriezentrums für das Zentralatom) erzeugt eine dynamisch verzerrte Struktur. Bei niedrigerer Symmetrie ist die Struktur sogar statisch verzerrt: W. Abriel, C. Friedrich, *Z. Naturforsch. B* 40 (1985) 1691; W. Abriel, *ibid.* B42 (1987) 415; W. Abriel, E.-J. Zehnder, *ibid.* B42 (1987) 1273; *Acta Crystallogr. Sect. B* 42 (1986) 449; W. Abriel, H. Ehrhardt, *Angew. Chem.* 96 (1984) 965; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 963.
- [5] R. J. Gillespie, R. S. Nyholm, *Q. Rev. Chem. Soc.* 11 (1957) 339; R. J. Gillespie, *Angew. Chem.* 79 (1967) 885; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 6 (1967) 819.
- [6] M. Veith, H. Bärnighausen, *Acta Crystallogr. Sect. B* 30 (1974) 1806; H. Schumann, W. Genthe, E. Hahn, M. B. Hossein, D. von der Helm, *J. Organomet. Chem.* 299 (1986) 67.
- [7] W. W. Wilson, K. O. Christe, J. Feng, R. Bau, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 7621.
- [8] Programm zur Berechnung verzwilligter Kristalle: H. Bärnighausen, *Z. Kristallogr.* 170 (1985) 5; M. Eitel, *Dissertation*, Universität Karlsruhe 1985.

Unterschiedliches Reaktionsverhalten von Bleibis(*tri-tert*-butoxygermanat) und -stannat) gegenüber Nonacarbonyldieisen**

Von Michael Veith* und Johannes Hans

Professor Hans Georg von Schnering zum 60. Geburtstag gewidmet

Bei Untersuchungen von Molekülverbindungen der Elemente der 4. Hauptgruppe in ihrer niedrigen Oxidationsstufe II^{1-3} haben wir zur Klärung der stereochemischen Aktivität des freien Elektronenpaares am metallischen Element Bleibis(*tri-tert*-butoxygermanat) **1** und das entsprechende Stannat **2** jeweils mit Nonacarbonyldieisen umgesetzt. Währ-



rend **1** bei Raumtemperatur eine lineare Anordnung der metallischen Elemente enthält (Ge, Pb und Ge sind jeweils über drei *tert*-Butoxygruppen verklammert, wobei das Bleiatom das Zentrum der $\overline{3}(S_6)$ -symmetrischen Anordnung bildet und damit kein stereochemisch wirksames Elektronenpaar besitzt), ist die $\text{Sn} \cdots \text{Pb} \cdots \text{Sn}$ -Anordnung in **2** gewinkelt^[3]. Wir hatten erwartet, daß durch Anlagerung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -Einheiten an die Lewis-basischen Germanium- und Zinnatome in **1** bzw. **2** und durch den damit verbundenen Abzug von Elektronendichte die Koordinationssphäre des zentralen Bleiatoms zu beeinflussen sei. Wie aus den Gleichungen (a)

[*] Prof. Dr. M. Veith, Dr. J. Hans

Institut für Anorganische Chemie der Universität
Im Stadtwald 1, W-6600 Saarbrücken

[**] Chemie von Alkoxystannaten, 7. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 6. Mitteilung: M. Veith, K. Kunze, *Angew. Chem.* 103 (1991) 92; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991) 95.