

Die Strukturen von XeF_7^- und $\text{Xe}_2\text{F}_{13}^{2-}$ **

Arkady Ellern, Ali-Reza Mahjoub und Konrad Seppelt*

XeF_6 ist ein amphoterer Lösungsmittel, das allerdings als solches wegen seiner extremen Fluorierungskraft, der Schwierigkeit, es rein herzustellen, sowie der außerordentlichen Explosivität seines letztendlichen Hydrolyseproduktes XeO_3 bisher kaum untersucht wurde. Seine Leitfähigkeit von $1.45 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ deutet auf eine Eigendissoziation zu Fluoroxenon-Kationen und -Anionen hin^[1]. Immerhin gelang die erstmalige Herstellung von Au^{V} als $\text{Xe}_2\text{F}_{11}^+\text{AuF}_6^-$ in XeF_6 ^[2]. Mit den Ionen XeF_5^+ und $\text{Xe}_2\text{F}_{11}^+$ ist die Chemie der Fluoroxenon-Kationen von XeF_6 im Ansatz schon entwickelt. In Lösung und in der Schmelze existieren das Monomer und das Tetramer nebeneinander^[3], bei tiefen Temperaturen in Lösung nur das Tetramer^[4]. Im festen Zustand liegen Tetramere und (seltener) Hexamere vor^[5]. Wegen des amphoterer Charakters von XeF_6 sind Fluoro-Anionen zu erwarten, von denen XeF_7^- und XeF_8^{2-} beschrieben sind^[6]. Doch nur über die Struktur von XeF_8^{2-} besteht mittlerweile Klarheit: Es hat die Struktur eines quadratischen Antiprismas, wobei die sterische Wirkung des nichtbindenden Elektronenpaars nicht mehr nachweisbar ist^[7].

Über die Struktur von XeF_7^- ist wenig bekannt. Es bildet sich z.B. aus CsF und XeF_6 als gelber Feststoff, gibt aber leicht XeF_6 wieder ab, so daß farbloses Cs_2XeF_8 resultiert. Mit NOF ist ebenfalls XeF_8^{2-} das Endprodukt^[6]. Mit dem schwächeren Fluoridendonator NO_2F im Überschuß wird nur kristallines, sublimierbares $\text{NO}_2^+\text{XeF}_7^-$ gebildet, das wegen systematischer vielfacher Verzwilligung einer Einkristall-Strukturanalyse nicht zugänglich ist.

Dabei ist gerade XeF_7^- ein interessantes Strukturproblem, da es sieben gleiche Liganden nebst einem nichtbindenden Elektronenpaar enthält, wofür es bis jetzt in der Hauptgruppenchemie kein zweites Beispiel gibt.

Frisch aus CsF und XeF_6 hergestelltes CsXeF_7 löst sich in BrF_3 mit zitronengelber Farbe und kristallisiert bei 4 °C in Form gelber Kristalle. Das Anion hat nach den Ergebnissen der Einkristall-Strukturanalyse die Struktur eines überdachten Oktaeders, die wegen der Symmetrie des kubischen Kristallsystems genau eingehalten wird (Abb. 1).

Im Verlauf der letzten Jahre wurde gezeigt, daß bei Hauptgruppenverbindungen mit der Koordinationszahl sieben bei Abwesenheit nichtbindender Elektronenpaare stets die pentagonale Bipyramide das Strukturprinzip ist (IF_7 , TeF_7^- , IOF_6^- , ROTeF_6^- , $(\text{RO})_2\text{TeF}_5^{2-}$), möglicherweise weil nur diese Struktur im Unterschied zu ihren Alternativen wegen des hohen p-Charakters der Bindungen eine lineare Ligandanordnung aufweist^[8]. Verwandte Nebengruppenverbindungen liegen als überdachte Oktaeder vor (MOF_7^- , WF_7^-)^[9]; zu den Ausnahmen zählen ReF_7 und TaF_7^{2-} ^[10–12]. Der Vergleich des überdachten Oktaeders von XeF_7^- in $\text{Cs}^+\text{XeF}_7^-$ mit denen von MoF_7^- und WF_7^- macht aber einen wichtigen Unterschied deutlich: Die

- [1] a) Monographien: F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, Teubner, Stuttgart, 1989; F. Diederich, *Cyclophanes*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1994; J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, 1995; Beispiele: b) B. R. Peterson, P. Wallimann, D. R. Carcanages, F. Diederich, *Tetrahedron* 1995, 51, 401–421; B. R. Peterson, F. Diederich, *Angew. Chem.* 1994, 106, 1688–1690; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994, 33, 1625–1628; c) G. Das, A. D. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 11139–11140; d) J. Rebek, Jr., *Acc. Chem. Res.* 1990, 23, 399–404; M. M. Conn, G. Deslongchamps, J. de Mendoza, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 3548–3557; e) S. S. Yoon, W. C. Still, *ibid.* 1993, 115, 823–834; f) D. M. Perreault, X. H. Chen, E. V. Anslyn, *Tetrahedron* 1995, 51, 353–362; C. Y. Huang, L. A. Cabell, E. V. Anslyn, *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 2778–2792; g) R. P. Bonarlaw, J. K. M. Sanders, *ibid.* 1995, 117, 259–271; h) G. A. Jeffrey, W. Saenger, *Hydrogen Bonding in Biological Structures*, 2. Aufl., Springer, Berlin, 1994; i) T. H. Webb, C. S. Wilcox, *Chem. Soc. Rev.* 1993, 22, 383–395.
- [2] a) E. G. Cox, D. W. J. Cruikshank, J. A. C. Smith, *Proc. R. Soc. London A* 1958, 247, 1–21; K. C. Janda, J. C. Hemminger, J. S. Winn, S. Novick, S. J. Harris, W. Klemperer, *J. Chem. Phys.* 1975, 63, 1419; C. Krieger, F. Diederich, *Chem. Ber.* 1985, 118, 3620–3631; b) S. K. Burley, G. A. Petsko, *Science* 1985, 229, 23–28; *J. Am. Chem. Soc.* 1986, 108, 7995–8001; c) J. Singh, J. M. Thornton, *FEBS Lett.* 1985, 191, 1–6; *J. Mol. Biol.* 1990, 211, 595–614; d) I. Peterson, T. Liljefors, *J. Comput. Chem.* 1987, 8, 1139–1145; N. L. Allinger, J.-H. Li, *ibid.* 1987, 8, 1146–1153; C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 5525–5534; C. A. Hunter, *Chem. Soc. Rev.* 1994, 101–109; e) W. L. Jorgensen, D. L. J. Serverance, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 4768–4774; f) G. Karlström, P. Linse, A. Wallquist, B. Jönsson, *ibid.* 1983, 105, 3777–3782; P. Hobza, H. L. Selzle, E. W. Schlag, *ibid.* 1994, 116, 3500–3506; g) L. F. Newcomb, T. S. Haque, S. H. Gellmann, *ibid.* 1995, 117, 6509–6519; h) S. Paliwal, S. Geib, C. S. Wilcox, *ibid.* 1994, 116, 4497–4498.
- [3] Der Begriff der molekularen Pinzetten („molecular tweezer“) wurde geprägt von C. W. Chen, H. Whitlock, *J. Am. Chem. Soc.* 1978, 100, 4921–4922. Weitere Beispiele: S. H. Zimmerman, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 1993, 90, 1190–1193 (Übersicht); M. Harmata, C. L. Barnes, S. R. Karra, S. Elahmad, *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 8392–8393; C. Valdés, U. P. Spitz, L. M. Toledo, S. W. Kubik, J. Rebek, Jr., *ibid.* 1995, 117, 12733–12745.
- [4] Ähnliche repetitive Diels-Alder Reaktionen wurden zur Herstellung von oxo- und methylenverbrückten Makrocyclen und Bandstrukturen verwendet: a) F. H. Kohnke, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* 1987, 99, 941–943; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1987, 26, 892–894; P. R. Ashton, G. R. Brown, N. S. Isaacs, D. Giuffrida, F. H. Kohnke, J. P. Mathias, A. M. Z. Slawin, D. R. Smith, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 6330–6353; J. P. Mathias, J. F. Stoddart, *Chem. Soc. Rev.* 1992, 21, 215–225; P. R. Ashton, U. Girreser, D. Giuffrida, F. H. Kohnke, J. P. Mathias, F. M. Raymo, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 5422–5429; P. R. Ashton, J. P. Mathias, J. F. Stoddart, *Synthesis* 1993, 221–224; b) J. Benkhoff, R. Boese, F.-G. Klärner, A. E. Wigger, *Tetrahedron Lett.* 1994, 35, 73–76.
- [5] Eine Übersicht und Diskussion der *exo*- und *endo*-Addition von Norbornen- und Norbornadienderivaten findet man bei a) R. Gleiter, M. C. Böhm, *Pure Appl. Chem.* 1983, 55, 237–244; b) F. K. Brown, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 1971–1978; c) C. G. Wipff, K. Morokuma, *Tetrahedron Lett.* 1980, 21, 4445–4449; d) K. N. Houk, M. N. Paddon-Row, P. Caramella, N. G. J. Rondau, *J. Am. Chem. Soc.* 1981, 103, 2436–2440.
- [6] O. Pilet, P. Vogel, *Helv. Chim. Acta* 1981, 64, 2563–2570.
- [7] 10 wurde in vier Stufen aus Inden hergestellt nach einer vereinfachten Vorschrift von D. N. Butler, R. A. Snow, *Can. J. Chem.* 1975, 53, 256–262.
- [8] A. E. Wigger, U. Burkert, F.-G. Klärner, unveröffentlicht.
- [9] D. Hochstrate, F.-G. Klärner, *Liebigs Ann. Chem.* 1995, 745–754.
- [10] J. Benkhoff, Dissertation, Universität-Gesamthochschule Essen, 1994. Das Adduktverhältnis wurde nach der oxidativen DDQ-Dehydrierung des zentralen Cyclohexenrings zum Benzolring ermittelt.
- [11] Ein wesentlich größerer Effekt auf die chemische Verschiebung von Terephthalsäuredinitril ($c = 0.003 \text{ M}$) wird bei seiner Komplexbildung mit dem Tetranatriumsalz der Carbonsäure aus 2 ($c = 0.01 \text{ M}$) in H_2O ($\delta = 7.93 \rightarrow 6.20$, $\Delta\delta = 1.73$) beobachtet. Mit ^1H -NMR-Titrationen, bei denen die Wirkkonzentration variiert wird, ermitteln wir momentan die Assoziationskonstanten [8].
- [12] MacroModel V5.0: F. Mohamadi, N. G. I. Richards, W. C. Guida, R. Liskamp, M. Lipton, G. Chang, T. Hendrikson, W. C. Still, *J. Comput. Chem.* 1990, 11, 440–467. Nach der Berechnung für das Vakuum ist der Komplex aus 1a und Cyclohexan um rund 10 kcal mol^{-1} stabiler als die getrennten Komponenten mit optimierten Geometrien.
- [13] Bei der mit $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ als Lösungsmittel erreichbaren minimalen Temperatur von -85°C beobachteten wir nur eine spezifische Verbreiterung, aber noch keine Koaleszenz oder Aufspaltung der CH_3 - und CH_2 -Signale im ^1H -NMR-Spektrum von 1c.
- [14] Beispiele für Komplexe mit kleinen aliphatischen Gästen wie Methan, Chlorfluorkohlenwasserstoffen oder Dichlormethan findet man bei L. Garel, J.-P. Dutasta, A. Collet, *Angew. Chem.* 1993, 105, 1249–1251, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993, 32, 1169–1171.
- [15] M. Nishio, Y. Umezawa, M. Hirota, Y. Takeuchi, *Tetrahedron* 1995, 51, 8665–8699.

[*] Prof. Dr. K. Seppelt

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität
Fabeckstraße 34–36, D-14195 Berlin
Telefax: Int. + 30/838-2424
E-mail: seppelt@blume.chemie.fu-berlin.de

Dr. A. Ellern
Chemistry Department, Ben-Gurion University of the Negev
Beer-Sheva (Israel)

Dr. A.-R. Mahjoub
Department of Chemistry, Tarbiat Modarres University, Teheran (Iran)

[**] Wir danken der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Stipendium für A. E. sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

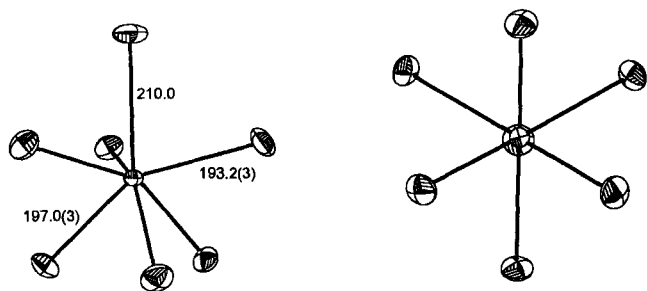


Abb. 1. Struktur des XeF_7^- -Ions im Kristall von $\text{Cs}^+\text{XeF}_7^-$ (ORTEP-Darstellung, 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Abstände [pm]: Xe-F1 193.2(3), Xe-F2 210.0(6), Xe-F3 197.0(3), Cs \cdots F1 321.7(3), 344.2(4), Cs \cdots F2 $3 \times 326.5(2)$, Cs \cdots F3 310.3(3), 341.5(4); Winkel [°]: F2-Xe-F1 132.2(1), F2-Xe-F3 75.91(1).

Xe-F-Bindung zum überdachenden Fluoratom ist in XeF_7^- mit 210 pm auffallend lang, weshalb man in dieser Raumrichtung den allerdings nur noch schwachen Einfluß des nichtbindenden Elektronenpaares vermuten darf. Die Fluoratome des verzerrten Oktaeders wechselwirken mit zwei, das überdachende Fluoratom hingegen mit drei Cäsium-Ionen. Auch damit kann die Länge der Bindung zwischen dem Xenon- und dem überdachenden Fluoratom erklärt werden.

Diese C_{3v} -Struktur ist aber offensichtlich nicht die einzige Strukturvariante für das XeF_7^- -Ion. Bei der Reaktion von NO_2F mit XeF_6 im Überschuß erhält man $\text{NO}_2^+\text{Xe}_2\text{F}_{13}^-$ in Form farbloser, sublimierbarer Kristalle. (Bislang nicht reproduzierbar wurde einmal auch $\text{NO}^+\text{Xe}_2\text{F}_{13}^-$ mit nahezu gleicher Anionenstruktur erhalten^[13].) Das zweikernige Anion (Abb. 2) ist mit

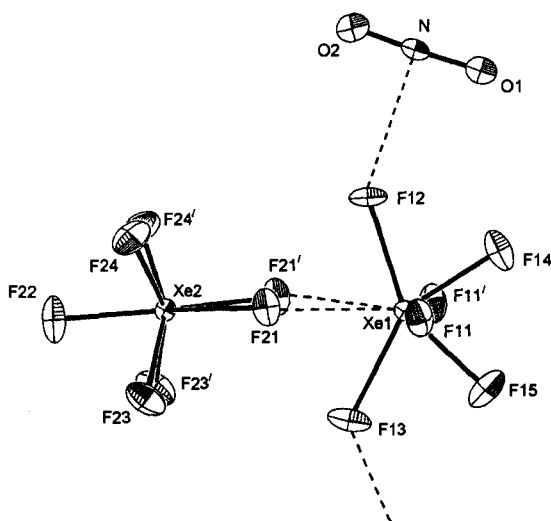


Abb. 2. Struktur einer Einheit $\text{NO}_2^+\text{Xe}_2\text{F}_{13}^-$ im Kristall (ORTEP-Darstellung, 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die kristallographische Spiegelebene ist geringfügig gegen die Zeichenebene gedreht, um symmetriäquivalente Fluoratome sichtbar zu machen. Abstände [pm]: N \cdots F12 252.2(3), N \cdots F13 247.6(3), Xe1 \cdots F21 255.8(3).

XeF_7^- offensichtlich Glied einer Reihe, die mit $\text{Xe}_3\text{F}_{19}^-$ und $\text{Xe}_4\text{F}_{25}^-$ fortgesetzt würde. Der Isolierung dieser mehrkernigen Anionen stehen allerdings experimentelle Schwierigkeiten im Wege.

Strukturchemisch läßt sich $\text{Xe}_2\text{F}_{13}^-$ in einen XeF_7^- - und einen XeF_6 -Teil aufteilen, wenn man die Abstände zwischen F(21) und Xe(1) von ca. 255 pm Länge vernachlässigt, was in Anbetracht der oben diskutierten langen Xe-F-Bindung von 210 pm

eine grobe Vereinfachung ist. Die XeF_7^- -Teilstruktur hat kristallsymmetriebedingt die C_{2v} -Struktur eines idealen überkappten trigonalen Prismas (Abb. 3). Die Bindung zwischen dem überdachenden Fluoratom und dem Xenonatom ist hier die kürzeste. Die Länge der beiden Xe-F-Bindungen auf der der Überkappung gegenüberliegenden Seite läßt als Aufenthaltsort für das nichtbindende Elektronenpaar den Raum entlang der F21-Xe2-F21'-Winkelhalbierenden vermuten. Die Struktur kann aber auch als ein quadratisch-planares XeF_5 -Teilchen mit zwei dem freien Elektronenpaar ausweichenden längeren Xe-F-Bindungen beschrieben werden. Die Struktur von XeF_7^- wird also wesentlich auch von der Kristallsymmetrie bestimmt, offenbar weil die Energieunterschiede zwischen den möglichen Geometrien des freien Anions sehr gering sind.

Das $\text{Xe}_2\text{F}_{13}^-$ -Ion enthält überraschenderweise – die Xe(1)-F(21)-Wechselwirkung wiederum außer Betracht lassend – ein XeF_6 -Molekül in kristalliner Phase. Im Einklang mit den physikalischen Daten ist anzunehmen, daß XeF_6 im Gaszustand die C_{3v} -Struktur eines durch das freie Elektronenpaar verzerrten Oktaeders hat, die sich durch geringfügige Winkeländerungen in eine energetisch kaum ungünstigere C_{2v} -Struktur umwandeln kann, wobei wohl auch die Energiebarriere zwischen diesen beiden Strukturen sehr klein ist^[14]. Im Kristall weist die XeF_6 -Einheit eine C_{2v} -Struktur mit zwei kürzeren, zwei mittellangen und zwei längeren Bindungen auf (Abb. 4a). Aus einer etwas anderen Blickrichtung auf das Molekül kann die verzerrte C_{3v} -Struktur erkannt werden (Abb. 4b). Nimmt man die durchschnitt-

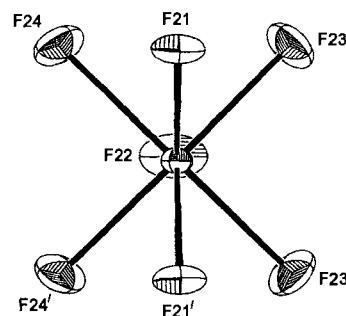


Abb. 3. Die überkappt trigonal-prismatische Struktureinheit XeF_7^- in $\text{Xe}_2\text{F}_{13}^-$. Abstände [pm]: Xe2-F21 218.9(2), Xe2-F22 184.2(4), Xe2-F23 190.1(3), Xe2-F24 187.8(3).

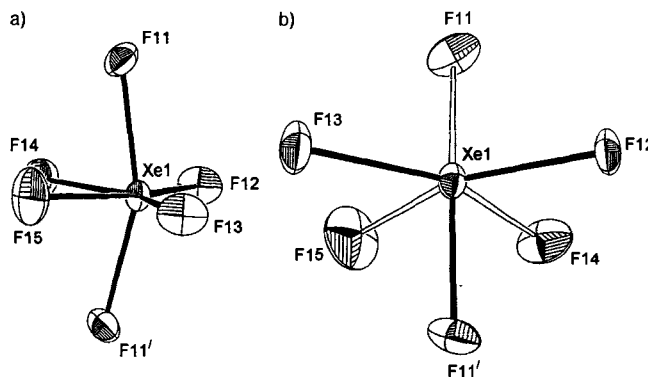


Abb. 4. a) Die C_{2v} -symmetrische XeF_6 -Moleküleinheit in $\text{Xe}_2\text{F}_{13}^-$. b) Dieselbe Moleküleinheit aus einer anderen Sicht zur Veranschaulichung der verzerrten C_{3v} -Struktur. Abstände [pm]: Xe1-F11 188.5(3), Xe1-F12 197.2, Xe1-F13 202.1, Xe1-F14 185.5, Xe1-F15 185.6, Winkel [°]: F11-Xe1-F11' 157.9(2), F12-Xe1-F13 135.2(2), F14-Xe1-F15 76.3(2).

lichen Winkel zwischen den Bindungen zu gegenüberliegenden Fluoratomen als Maß für die Abweichung von der oktaedrischen Idealstruktur, so ist mit 153° die Struktur von XeF_6 sehr weit von der Oktaedersymmetrie entfernt (zum Vergleich: IF_6^- 164°, SeF_6^{2-} 172°, BrF_6^- 180°^[15–17]).

Experimentelles

$\text{Cs}^+\text{XeF}_7^-$: Reines XeF_6 [18] wird im Überschuß im Vakuum (Edelstahlvakuum-apparatur) in ein Polyperfluorethen-propen (Teflon-FEP)-Rohr auf vorher erschmolzenes und unter Feuchtigkeitsausschluß pulverisiertes CsF kondensiert. Nach Erwärmen auf 40° wird das XeF_6 abgepumpt, das Kristallpulver durch kräftiges Schütteln zerkleinert, erneut XeF_6 im Überschuß einkondensiert und die gesamte Prozedur wiederholt. Zügiges Abpumpen von überschüssigem XeF_6 liefert gelbes CsXeF_7 -Pulver; Elementaranalyse: gef.: Xe 34.49, F 34.0%, ber.: Xe 33.46, F 33.48%; Raman (fest): $\tilde{\nu} = 627.5(10)$, $555.5(100)$, $504.5(10)$, $485(3)$, $459.5(15)$, $342(3)$, $275(3)$, $207(3) \text{ cm}^{-1}$.

50 mg CsXeF_7 werden in ein FEP-Rohr gegeben und ca. 3 mL farbloses (Br_2 - und BrF_3 -freies) BrF_3 einkondensiert. Nach dem Abschmelzen und kurzem Schütteln bei Raumtemperatur erhält man eine klare, gelbe Lösung. Unter Entfärbung der Lösung entsteht Cs_2XeF_8 . Beim Abkühlen auf 4°C fällt CsXeF_7 in ca. 12 h in Form großer, gelber Kristalle an. Kristallstrukturanalyse: Ein geeigneter Kristall ($0.2 \times 0.2 \times 0.2 \text{ mm}^3$) wird unter Kühlung und Schutzgas auf ein Enraf-Nonius-CAD-Vierkreisdiffraktometer montiert und bei -143°C vermessen. $a = 846.05(7) \text{ pm}$, $V = 605.7(1) \times 10^6 \text{ pm}^3$, Raumgruppe $P2_13$ (Nr. 198), $Z = 4$, $2\theta_{\text{max}} = 70^\circ$, $\text{MoK}\alpha$, 71.069 pm , ω -Scan, 522 gemessene, 522 unabhängige, 518 benutzte Reflexe, Lorentz-Polarisations-Korrekturen, Ψ -Scan-Absorptionskorrektur, $\mu = 11.68 \text{ mm}^{-1}$, min./max. Korrektur 0.85/1.12, Strukturlösung mit dem Programm SHELXS 86 [19], Strukturverfeinerung mit SHELXS 93 [20], 29 Parameter, $R_1 = 0.035$, $wR_2 = 0.111$, Extinktionskoeffizient $0.007(2)$ [23].

$\text{NO}_2^+\text{Xe}_2\text{F}_{13}^-$: Reines NO_2F [21] und XeF_6 werden in ein Teflon-FEP-Rohr im Molverhältnis 1:2 kondensiert. Nach dem Abschmelzen im Vakuum wird die Probe bei Raumtemperatur gelagert. Durch Sublimation kommt es zur Bildung von farblosen Kristallen, die sich unter dem Polarisationsmikroskop von denen des XeF_6 und $\text{NO}_2^+\text{XeF}_7^-$ unterscheiden: XeF_6 ist optisch isotrop, $\text{NO}_2^+\text{XeF}_7^-$ erscheint in Form quadratischer, dünner Plättchen, die aus vielen kleinen, stark irisierenden Einkristallen bestehen, während $\text{NO}_2^+\text{Xe}_2\text{F}_{13}^-$ -Einkristalle die Ebene des polarisierten Lichtes einheitlich drehen. Ein $0.3 \times 0.3 \times 0.2 \text{ mm}^3$ großer Einkristall wird, wie für CsXeF_7 beschrieben, bei -143° montiert und vermessen. $a = 1592.5(3)$, $b = 754.5(2)$, $c = 864.9(1) \text{ pm}$, $\beta = 94.77(1)^\circ$, $V = 1035.7(4) \times 10^6 \text{ pm}^3$, Raumgruppe C_2/m (Nr. 12), $Z = 8$, $2\theta_{\text{max}} = 61^\circ$, 1732 gemessene, 1671 unabhängige, 1474 benutzte Reflexe, Difabs-Absorptionskorrektur [22], $\mu = 6.73 \text{ mm}^{-1}$, min./max. Korrektur 0.92/1.12, 97 Parameter, $R_1 = 0.025$, $R_2 = 0.068$ [23].

Eingegangen am 21. Dezember 1995 [Z 8672]

Stichworte: Fluorverbindungen · Strukturaufklärung · Xenonverbindungen

- [1] H. Selig, A. Mootz, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1967**, 3, 147–148.
- [2] N. Bartlett, K. M. Leary, *Rev. Chim. Miner.* **1976**, 13, 82–97; K. Leary, A. Zalkin, N. Bartlett, *Inorg. Chem.* **1974**, 13, 775–779.
- [3] C. J. Adams, N. Bartlett, *Isr. J. Chem.* **1978**, 17, 114–125; F. Schreiner, D. W. Osborne, J. G. Malm, G. N. McDonald, *J. Chem. Phys.* **1969**, 51, 4834–4851.
- [4] H. H. Rupp, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1974**, 86, 669–670; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, 13, 612–613; K. Seppelt, H. H. Rupp, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, 409, 331–337; K. Seppelt, N. Bartlett, *ibid.* **1977**, 436, 122–126; G. J. Schrobilgen, J. H. Holloway, P. Granger, C. Brevard, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 980–987.
- [5] P. A. Agron, C. H. Johnson, H. A. Levi, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1965**, 1, 145–148; R. D. Burbank, G. R. Jones, *Science* **1971**, 171, 485–487; *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 43–48.
- [6] R. D. Peacock, H. Selig, I. Shelft, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1966**, 28, 2561–2567; J. H. Holloway, H. Selig, U. El-Gad, *ibid.* **1973**, 35, 3624–3625; G. J. Moody, H. Selig, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1966**, 2, 319–321; K. O. Christe, W. W. Wilson, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 4111–4118.
- [7] S. W. Peterson, J. H. Holloway, B. A. Coyle, J. M. Williams, *Science* **1971**, 173, 1238–1239; A. Ellern, S. Adam, K. Seppelt, *Chem. Eur. J.* **1996**, 4, 398–402.
- [8] K. O. Christe, E. C. Curtis, D. A. Dixon, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1520–1562; T. Vogt, A. N. Fitch, J. K. Cockcroft, *J. Solid State Chem.* **1993**, 103, 275–279; R. Marx, A.-R. Mahjoub, K. Seppelt, R. M. Ibbeson, *J. Chem. Phys.* **1994**, 101, 585–593; A. R. Mahjoub, T. Drews, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1047–1050; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1036–1039; K. O. Christe, J. C. P. Sanders, G. J. Schrobilgen, W. W. Wilson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 837–840; A. R. Mahjoub, K. Seppelt, *ibid.* **1991**, 840–841; K. O. Christe, D. A. Dixon, A. R. Mahjoub, H. P. A. Mercier, J. C. P. Sanders, K. Seppelt, G. J. Schrobilgen, W. W. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2696–2706.
- [9] S. Giese, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 473–475; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 461–463.
- [10] T. Vogt, A. N. Fitch, J. K. Cockcroft, *Science* **1994**, 263, 1265–1267.
- [11] J. L. Hoard, *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, 61, 1252–1259.
- [12] G. Brown, L. A. Walker, *Acta Crystallogr.* **1966**, 20, 220–229.
- [13] $\text{NO}^+\text{Xe}_2\text{F}_{13}^-$: Farbloser Kristall, hergestellt aus NOF und XeF_6 ; $a = 766.6(1)$, $b = 773.3(1)$, $c = 1600.8(2) \text{ pm}$, $\beta = 91.81(3)^\circ$, $Z = 4$, Raumgruppe $P2_1/n$.

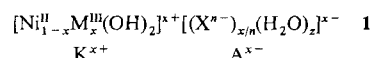
- [14] Eine kurze Zusammenfassung zur Struktur von XeF_6 im gasförmigen Zustand: K. Seppelt, D. Lentz, *Progr. Inorg. Chem.* **1982**, 29, 167–202.
- [15] A. R. Mahjoub, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 309–311; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 323–324.
- [16] A. R. Mahjoub, X. Zhang, K. Seppelt, *Chem. Eur. J.* **1995**, 1, 261–265.
- [17] A. R. Mahjoub, A. Hoser, J. Fuchs, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1989**, 102, 1528–1529; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1526–1527.
- [18] C. L. Cherrick, J. G. Malm, S. M. Williamson, *Inorg. Synth.* **1966**, 8, 258–260; N. Bartlett, F. O. Sladky in *Comprehensive Inorganic Chemistry, The Chemistry of Krypton, Xenon, and Radon*, Vol. 1 (Hrsg.: J. C. Bailar, H. J. Eñeaus, R. Nyholm, A. F. Trotman-Dickenson), Pergamon, Oxford, **1973**, S. 294.
- [19] G. M. Sheldrick, Program for Crystal Structure Solution, Universität Göttingen, **1986**.
- [20] G. M. Sheldrick, SHELX 93, Universität Göttingen, **1993**.
- [21] P. J. Bruna, J. E. Sicre, H. J. Shumasher, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1970**, 1542–1544.
- [22] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, 39, 158–166.
- [23] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter den Hinterlegungsnummern CSD-404986 (CsXeF_7) und CSD-404987 ($\text{NO}_2^+\text{Xe}_2\text{F}_{13}^-$) angefordert werden.

Bildung von Fe^{IV} und Ni^{IV} bei der elektrochemischen und chemischen Oxidation eines eisensubstituierten Nickel(II)-hydroxids: über den direkten Zwei-Elektronen-Schritt $\text{Ni}^{\text{II}} \rightarrow \text{Ni}^{\text{IV}} + 2 \text{e}^-$

Peter Axmann, Christina Freire Erdbrügger, Dieter H. Buss und Oskar Glemser*

Professor Herbert W. Roesky zum 60. Geburtstag gewidmet

Nickel(II)-hydroxid kristallisiert in der Schichtstruktur des Brucits. Substituiert man partiell Nickel(II)-Ionen durch geeignete Metall(III)-Ionen, dann bilden sich nach Allmann^[1] Doppelschichtstrukturen vom Pyroaurittyp mit der allgemeinen Formel **I** ($0.2 \leq x \leq 0.4$, Phasenbreite des Pyroaurittyps) mit



den brucitartigen Kationenschichten K^{x+} und den dazwischenliegenden ungeordneten Anionenschichten A^{x-} (X = Anionen der verwendeten Metallsalze); die Kationen sind in K^{x+} statistisch verteilt^[2].

Durch Substitution mit Al^{III} [3–5], Co^{III} [4], Mn^{III} [5] und besonders Fe^{III} -Ionen^[6] sowie durch Variation der Anionen der Metallsalze, z.B. NO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} und $\text{SO}_4^{2-} + \text{PO}_4^{3-}$ [4, 6c, 7], konnten wir die elektrochemischen Eigenschaften von Nickelhydroxid im Hinblick auf die Verwendung als positive Elektrode für Sekundärzellen in alkalischen Elektrolyten verbessern^[3–7]. Dabei erwies sich das Molverhältnis $\text{Ni}^{\text{II}}:\text{M}^{\text{III}} = 4:1$ ($x = 0.2$) als optimal^[3, 8]. Auch die Substitution mit mehreren unterschiedlichen M^{III} -Ionen führte zum Erfolg^[5b].

[*] Prof. Dr. Ing. O. Glemser, Dr. P. Axmann, Dr. D. H. Buss
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, D-37077 Göttingen
Telefax: Int. + 551/39-3373

Dr. C. Freire Erdbrügger, Ammoniak-Labor, BASF AG, Ludwigshafen

[**] Die eisensubstituierte Nickelhydroxidelektrode, 4. Mitteilung. – Prof. Dr. P. Güthlich und Dr. J. Ensling, Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie der Johannes-Gutenberg-Universität, Mainz, danken wir für die Messung der Mößbauer-Spektren und deren Interpretation. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Fa. H. C. Starck, Goslar, danken wir für Unterstützung. – 1.–3. Mitteilung: Lit. [6a–c].