

- [1] E. Bernard, W. Moneta, J. Laugier, S. Chardon-Noblat, A. Deronzier, J.-P. Tuchagues, J.-M. Latour, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 914–917; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 887–889.
- [2] W. Kanda, W. Moneta, M. Bardet, E. Bernard, N. Debaecker, J. Laugier, A. Bousseksou, S. Chardon-Noblat, J.-M. Latour, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 625–628; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 588–590.
- [3] Hmtbpo wurde durch Umsetzung einer wäßrigen, alkalischen Lösung von Iminodiessigsäure zunächst mit Epichlorhydrin und anschließend mit einer alkalischen Sarcosin-Lösung (jeweils in äquimolarer Menge) erhalten. Der Ligand entsteht durch Umsetzung der freien Säure mit 1,2-Phenyldiamin. Der Syntheseweg und die Charakterisierung des Liganden wird an anderer Stelle ausführlich beschrieben [10]. Das N-Methyl-Derivat von Hmtbpo wurde kürzlich auf einem anderen Weg synthetisiert [11].
- [4] Kristallstrukturdaten von 1: Kristallabmessungen 0.25 mm × 0.28 mm × 0.18 mm, triklin,  $P\bar{1}$ ,  $a = 14.184(3)$ ,  $b = 16.381(3)$ ,  $c = 24.054(3)$  Å,  $\alpha = 75.70(3)$ ,  $\beta = 86.54(3)$ ,  $\gamma = 68.56(3)^\circ$ ,  $V = 5038$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.545$  g cm<sup>-3</sup>,  $2\theta_{\text{max.}} = 54^\circ$ , MoK $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073$  Å),  $\omega$ -Scan,  $T = 150$  K, 21685 symmetrieunabhängige Reflexe, davon 11885 mit  $I > 2\sigma(I)$ , 21679 Reflexe gingen in die Verfeinerung ein, keine Absorptionskorrektur durchgeführt ( $\mu = 1.51$  mm<sup>-1</sup>, max./min. Transmission 0.762/0.686). Strukturlösung auf der Patterson-Methode (SHELXS-86, G. M. Sheldrick, 1990), Verfeinerung gegen  $F^2$  (SHELXS-93, G. M. Sheldrick, 1993), 1364 freie Parameter, Berechnung der H-Atome auf idealisierten Positionen,  $R1 = 0.0438$  ( $I > 2\sigma(I)$ ),  $wR2 = 0.1029$  (alle Daten), max. Restelektronendichte 0.82 e Å<sup>-3</sup>. Perchlorat-Ionen und zwei Solvatmoleküle fehlgeordnet. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-688“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: techcd@chemcrs.cam.ac.uk).
- [5] B. Eulering, F. Ahlers, F. Zippel, M. Schmidt, H.-F. Nöting, B. Krebs, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1305–1307.
- [6] A. E. True, R. C. Scarrow, C. R. Randall, R. C. Holz, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4246–4255.
- [7] S. Hünig, H. Balli, H. Conrad, A. Schott, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1964**, 676, 36–51.
- [8] M. F. Zippies, W. A. Lee, T. C. Bruce, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4433–4445.
- [9] Wir danken M. Windhaus, R. Müllmann und Prof. W. Müller-Wurmuth (Institut für Physikalische Chemie, Münster) für ihre Hilfen bei der Aufnahme der Mößbauer-Spektren sowie K. Griesar und Prof. W. Haase (Technische Hochschule, Darmstadt) für die Messung der magnetischen Suszeptibilität.
- [10] D. Volkmer, B. Hommerich, K. Griesar, W. Haase, B. Krebs, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3792–3803.
- [11] J. H. Satcher, Jr., M. W. Droge, T. M. R. Weakley, R. T. Taylor, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3317–3328.

misch stabile Spezies würde eine Reihe Carbonylkationen der Metalle des 5d-Blocks vervollständigen, die vom linearen  $[\text{Au}(\text{CO})_2]^+^{[5]}$  über das quadratisch-planare  $[\text{Pt}(\text{CO})_4]^{2+ [6]}$  bis zum oktaedrischen  $[\text{Ir}(\text{CO})_6]^{3+}$  reicht. Hier berichten wir über die Synthese und die spektroskopische Charakterisierung von  $[\text{Ir}(\text{CO})_6][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_3$  sowie über die Strukturbestimmung von  $[\text{Ir}(\text{CO})_5\text{Cl}][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$ .

Da sich  $[\text{Au}(\text{CO})_2][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^{[15]}$  und  $[\text{Pt}(\text{CO})_4][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2^{[16]}$  aus den Vorläufern  $[\text{Au}(\text{CO})\text{SO}_3\text{F}]^{[17]}$  und *cis*- $[\text{Pt}(\text{CO})_2(\text{SO}_3\text{F})_2]^{[18]}$  durch Solvolyse in  $\text{SbF}_5$  bei 1 atm CO herstellen lassen, erschien das kürzlich beschriebene  $[\text{Ir}(\text{CO})_3(\text{SO}_3\text{F})_3]^{[19]}$  eine vielversprechende Ausgangsverbindung zur Synthese von  $[\text{Ir}(\text{CO})_6][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_3$  zu sein. Zudem zeigt unser jüngster Bericht über die Verbindungen  $[\text{M}(\text{CO})_6][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$ ,  $\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}^{[10]}$ , daß neben den lange bekannten, nur einfach geladenen Kationen  $[\text{M}(\text{CO})_6]^+$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Tc}$  und  $\text{Re}$ )<sup>[11]</sup> homoleptische zweifach geladene oktaedrische Carbonylkationen durchaus existieren und thermisch unerwartet stabil sind. Die Struktur von  $[\text{Hg}(\text{CO})_2][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2^{[12]}$  weist auf die besondere Rolle des Anions  $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$  hin, das über sekundäre  $\text{SbF}-\text{CO}$ -Wechselwirkungen das lineare Kation  $[\text{Hg}(\text{CO})_2]^{2+}$  stabilisiert. Über die Verwendung von Antimonpentafluorid als Reaktionsmedium für (reduktive) Carbonylierungen wurde bereits ausführlich berichtet<sup>[13]</sup>.

Während die Synthese von  $[\text{Ir}(\text{CO})_3(\text{SO}_3\text{F})_3]^{[9]}$  glatt verläuft, gestaltet sich die Darstellung der Ausgangsverbindung  $[\text{Ir}(\text{SO}_3\text{F})_3]$  durch Oxidation des Metalls mit  $\text{S}_2\text{O}_6\text{F}_2$  in  $\text{HSO}_3\text{F}$  bei  $120-140^\circ\text{C}^{[14]}$  deutlich schwieriger. Daher standen nur geringe Mengen (250 mg)  $[\text{Ir}(\text{SO}_3\text{F})_3]$  für die nachfolgende Carbonylierung zu  $[\text{Ir}(\text{CO})_3(\text{SO}_3\text{F})_3]$  zur Verfügung. Die Solvolyse von  $[\text{Ir}(\text{CO})_3(\text{SO}_3\text{F})_3]$  in  $\text{SbF}_5$  im Überschuß unter CO-Atmosphäre bei  $60^\circ\text{C}$  führt zu einem nicht trennbaren Gemisch aus  $[\text{Ir}(\text{CO})_6][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_3$  und zumindest einer weiteren Spezies. Dies läßt sich aus den vielen Banden im Bereich der CO-Streckschwingungen schließen. Wird kristallines *mer*- $[\text{Ir}(\text{CO})_3(\text{SO}_3\text{F})_3]^{[9]}$  in magischer Säure (65 Mol-%  $\text{SbF}_5$  in  $\text{HSO}_3\text{F}$ ) gelöst, so bilden sich bei  $25^\circ\text{C}$  unter 0.5 atm CO nach etwa neun Wochen wenige blaßgelbe Kristalle, die durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse als  $[\text{Ir}(\text{CO})_5\text{Cl}][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2^{[15]}$  identifiziert wurden (Abb. 1). Das Chlorid stammt höchstwahrscheinlich aus dem als Dichtmittel benutzten Fluorchlorcarbonfett.

**Kationische Carbonyliridium(III)-Komplexe:**  
 $[\text{Ir}(\text{CO})_6]^{3+}$  und  $[\text{Ir}(\text{CO})_5\text{Cl}]^{2+}$  \*\*

Christian Bach, Helge Willner\*, Changqing Wang,  
Steven J. Rettig, James Trotter und Friedhelm Aubke\*

Neutrale homoleptische Carbonylkomplexe von Iridium, wie der vierkernige Cluster  $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ , sind seit langem bekannt<sup>[1-3]</sup>. Nachdem kürzlich über das hochreduzierte Carbonylmetailat  $[\text{Ir}(\text{CO})_3]^{3-}$  berichtet wurde<sup>[4]</sup>, ergab sich als weitere Herausforderung die Darstellung des kationischen homoleptischen Carbonylkomplexes  $[\text{Ir}(\text{CO})_6]^{3+}$ . Seine Existenz als ther-

**[\*] Prof. Dr. H. Willner, Dipl.-Chem. C. Bach**  
 Institut für Anorganische Chemie der Universität  
 Callinstr. 9, D-30167 Hannover  
 Telefax: Int. + 511/762-3006  
 E-mail: willner@mbbox.acc.uni-hannover.de

Prof. Dr. F. Aubke, Dr. C. Wang, Dr. S. J. Rettig, Prof. Dr. J. Trotter  
Department of Chemistry, The University of British Columbia  
Vancouver, BC V6T 1Z1 (Canada)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom kanadischen National Science and Engineering Research Council (J. T. und F. A.), der Deutschen Forschungsgemeinschaft (H. W.), der NATO (H. W. und F. A.) sowie von der Alexander-von-Humboldt-Stiftung (F. A.) unterstützt. Der Degussa AG danken wir für Iridiumpulver.

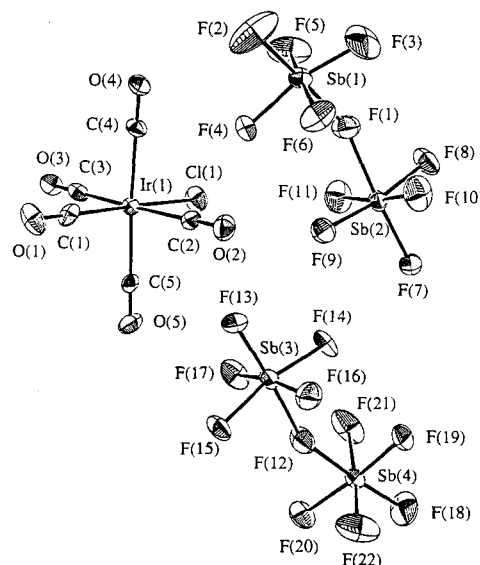
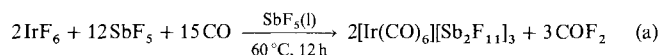


Abb. 1. Molekülstruktur von  $[\text{Ir}(\text{CO})_5\text{Cl}][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$  im Kristall. Baugruppen mit thermischen Ellipsoiden (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Im Vergleich zu den isoelektronischen Komplexen  $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}]^{1-31}$  und  $[\text{Fe}(\text{CO})_5\text{Cl}]^{1161}$  ist das Kation  $[\text{Ir}(\text{CO})_5\text{Cl}]^{2+}$  einzigartig in der Carbonylkomplexchemie. Die Ir-C-Abstände von 202(2) pm sind sehr lang im Vergleich zum  $q_u$ -Wert von 189.8 pm, der anhand von 148 Beispielen berechnet wurde<sup>[17a]</sup>. Die mit 108(2) pm erwartungsgemäß kurzen C-O-Abstände erlauben aufgrund der großen Standardabweichung keine aussagekräftige Interpretation. Beide Werte sind mit denen in *mer*- $[\text{Ir}(\text{CO})_3(\text{SO}_3\text{F})_3]^{191}$  und  $[\text{Ir}(\text{CO})_3\text{F}_3]^{17b}$  (aus EXAFS-Daten) vergleichbar. Wie in *mer*- $[\text{Ir}(\text{CO})_3(\text{SO}_3\text{F})_3]^{191}$  und  $[\text{Hg}(\text{CO})_2][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2^{122}$  bestehen signifikante interionische SbF-CO-Kontakte (um 280 pm, zwei je C-Atom), die kürzer als die Summe der entsprechenden van-der-Waals-Radien von 317 pm sind<sup>[18]</sup>.

Diese interionischen Wechselwirkungen sind zwar in der Stärke, nicht jedoch in ihrer Anzahl mit denen in  $[\text{Hg}(\text{CO})_2][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$  vergleichbar. Im linearen Kation  $[\text{Hg}(\text{CO})_2]^{2+}$  scheinen die C-Atome weniger sterisch gehindert zu sein, so daß vier interionische SbF-CO-Kontakte beobachtbar sind<sup>[12]</sup>. Folglich ist der Sb-F-Sb-Winkel im Anion  $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$  der Hg-Verbindung mit 147.6(3)° deutlich kleiner als im  $[\text{Ir}(\text{CO})_5\text{Cl}][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$  (153.2(6)° bzw. 156.2(6)°). Die geringeren sekundären interionischen Wechselwirkungen innerhalb der Iridiumverbindung spiegeln sich auch in den Sb-F-Abständen wider, die von 178 bis 188 pm reichen. Die entsprechenden Bindungslängen in  $[\text{Hg}(\text{CO})_2][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$  liegen zwischen 185 und 189 pm<sup>[12]</sup>.

Aufgrund der beschriebenen Schwierigkeiten bei der Darstellung von  $[\text{Ir}(\text{SO}_3\text{F})_3]^{19,141}$  und der Tatsache, daß  $\text{IrCl}_3$  in  $\text{SbF}_5$  nicht mit CO reagiert, wurde eine neue Synthese für  $[\text{Ir}(\text{CO})_6][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_3$  entwickelt: die reduktive Carbonylierung von  $\text{IrF}_6$  in  $\text{SbF}_5$  [Gl. (a)].



$\text{IrF}_6$  wurde aus den Elementen bei 250 °C dargestellt<sup>[19]</sup>. Das weiße, extrem hydrolyseempfindliche  $[\text{Ir}(\text{CO})_6][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_3$  verblieb nach Entfernen der flüchtigen Reaktionsprodukte im Vakuum. Das Isotopomer  $[\text{Ir}^{13}\text{CO}]_6[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_3$  wurde entsprechend unter Verwendung von  $^{13}\text{C}$ CO synthetisiert. Die Identifizierung des Produkts gelang durch Aufstellung der Massenbilanz der Reaktion sowie durch Schwingungs- und  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Spektroskopie<sup>[20]</sup>.

Die Schwingungsspektren von  $[\text{Ir}(\text{CO})_6][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_3$  und des  $^{13}\text{C}$ -Isotopomers beweisen eindeutig die oktaedrische Koordination im  $[\text{Ir}(\text{CO})_6]^{3+}$ -Kation. In Übereinstimmung damit findet sich im  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Spektrum nur eine Resonanzlinie bei  $\delta = 121$ . Kopplung ist weder zu  $^{191}\text{Ir}$  noch zu  $^{193}\text{Ir}$  (Kernspin jeweils 3/2) beobachtbar. Unter Einbeziehung der beiden Carbonylate  $[\text{Hf}(\text{CO})_6]^{2-141}$  und  $[\text{Ta}(\text{CO})_6]^{2-121}$  ist jetzt ein Vergleich der spektroskopischen Eigenschaften von sechs okta-

edrischen Hexacarbonylspezies – von  $[\text{Hf}(\text{CO})_6]^{2-}$  bis zu  $[\text{Ir}(\text{CO})_6]^{3+}$  – möglich. Zusätzlich zu den  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen sind in Tabelle 1 nur die Frequenzen der asymmetrischen CO-Streckschwingungen  $\tilde{\nu}_{\text{CO}}(f_{1u})$  vollständig zu finden, da bisher keine Raman-Spektren der beiden Carbonylate publiziert sind. Für die Carbonylkomplexe von  $[\text{W}(\text{CO})_6]$  bis  $[\text{Ir}(\text{CO})_6]^{3+}$  sind komplette schwingungsspektroskopische Daten verfügbar<sup>[10, 20–23]</sup>.

Eine mit zunehmender positiver Ladung am Metall einhergehende Verstärkung der CO-Bindung kann qualitativ an den  $f_{1u}$ -Schwingungen und quantitativ an den CO-Kraftkonstanten  $f_{\text{CO}}$  erkannt werden (Tabelle 1). Der Wert der Kraftkonstante in  $[\text{Ir}(\text{CO})_6]^{3+}$  liegt mit  $20.8 \times 10^2 \text{ Nm}^{-1}$  nur knapp unter denen in  $[\text{Hg}(\text{CO})_2]^{2+}$  mit  $21.0 \times 10^2 \text{ Nm}^{-1(12)}$  und in  $\text{HCO}^+$  mit  $21.3 \times 10^2 \text{ Nm}^{-1(15)}$ . Die  $^{13}\text{C}$ -chemische Verschiebung von  $\delta = 121$  ist die niedrigste, die bisher bei Carbonylkomplexen gemessen wurde. Anhand dieser sechs isosteren ( $d^6$ )-Verbindungen des Typs  $[\text{M}(\text{CO})_6]$  zeigt sich, daß mit steigender Ladung am Metallzentrum von  $-2$  bis  $+3$  der  $\pi$ -Rückbindungsanteil geringer wird, während die  $\sigma$ -Hinbindung zunehmend an Bedeutung gewinnt. In  $[\text{Ir}(\text{CO})_6]^{3+}$  trägt die  $\pi$ -Rückbindung nur einen geringen, unwesentlichen Beitrag zur Ir-CO-Bindung bei. Eine ähnliche Korrelation kann für die verschiedenen Carbonylderivate des Iridiums getroffen werden: Hier reicht  $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$  für terminale CO-Gruppen von  $1642 \text{ cm}^{-1}$  in  $[\text{Ir}(\text{CO})_3]^{3-141}$  bis  $2295 \text{ cm}^{-1}$  für  $\tilde{\nu}_{\text{CO}}(a_{1g})$  in  $[\text{Ir}(\text{CO})_6]^{3+}$ . Diese Trends verdeutlichen sehr anschaulich die große Vielseitigkeit des Liganden CO, der unter Bildung stabiler Carbonylkomplexe Metallzentren mit formaler Ladung von  $-3$  bis  $+3$  zu koordinieren vermag.

Je mehr kationische Carbonylkomplexe wie  $[\text{M}(\text{CO})_6]^{2+}$  ( $\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$ )<sup>[10]</sup>,  $[\text{Ir}(\text{CO})_5\text{Cl}]^{2+}$  und  $[\text{Ir}(\text{CO})_6]^{3+}$  bekannt werden, desto besser wird es möglich sein, durch schwingungsspektroskopische und Strukturdaten weitergehende Korrelationen zwischen formaler Ladung am Metallatom und den Bindungsverhältnissen im Carbonylliganden zu erkennen. Darüber hinaus zeigt sich immer deutlicher, daß die vor einiger Zeit für die thermisch instabilen  $[\text{Ag}(\text{CO})_n]^+$ -Spezies ( $n = 1, 2$ )<sup>[24]</sup> getroffene, willkürliche und vage Unterteilung in „klassische“ und „nicht-klassische (nur  $\sigma$ -gebundene)“ Carbonylkomplexe nicht nur überflüssig, sondern auch unpassend und irreführend ist. Dieser Einteilung zufolge wäre die erste Metallcarbonylverbindung überhaupt – das  $[\text{Pt}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^{25}$  aus dem Jahre 1868, dessen mittlerer  $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ -Wert von  $2175 \text{ cm}^{-1}$  über dem von freiem CO ( $2143 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>[26]</sup> liegt – in die Kategorie der „nicht-klassischen“ Carbonylkomplexe einzuordnen, was aus unserer Sicht absurd ist.

Eingegangen am 17. April 1996 [Z 9046]

**Stichworte:** Carbonylkomplexe · Iridiumverbindungen · Schwingungsspektroskopie · Strukturaufklärung

Tabelle 1. Schwingungsspektroskopische Daten ( $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ -Region), Kraftkonstanten  $f_{\text{CO}}$  und  $^{13}\text{C}$ -chemische Verschiebungen für die homoleptischen, isoelektronischen und oktaedrischen  $[\text{M}(\text{CO})_6]$ -Spezies der 5d-Metalle.

	$[\text{Hf}(\text{CO})_6]^{2-}$	$[\text{Ta}(\text{CO})_6]^{-}$	$[\text{W}(\text{CO})_6]$	$[\text{Re}(\text{CO})_6]^{+}$	$[\text{Os}(\text{CO})_6]^{2+}$	$[\text{Ir}(\text{CO})_6]^{3+}$
$\tilde{\nu}(a_{1g})/\text{cm}^{-1}$			2115 [e]	2197 [g]	2259 [i]	2295
$\tilde{\nu}(e_g)/\text{cm}^{-1}$			1998 [e]	2122 [g]	2218 [i]	2276
$\tilde{\nu}(f_{1u})/\text{cm}^{-1}$	1757 [a]	1850 [c]	1977 [e]	2085 [g]	2190 [i]	2254
$f_{\text{CO}}/\times 10^2 \text{ Nm}^{-1}$			17.0 [f]	18.1 [f]	19.8 [f]	20.8 [f]
$\delta(^{13}\text{C})$	244 [b]	211 [d]	192 [d]	171 [h]	147 [i]	121

[a] J. E. Ellis, K. M. Chi, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6022–6025. [b] Lit. [4]. [c] H. Siebert, *Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie*, Springer, Berlin, **1966**. [d] B. E. Mann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 2012–2015. [e] Lit. [22]. [f] Berechnet nach der Cotton-Kraihanzel-Methode: F. A. Cotton, C. S. Kraihanzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 4432–4438. [g] Lit. [23]. [h] Diese Arbeit, gemessen als  $[\text{Re}(\text{CO})_6][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_3$ . [i] Lit. [10].

- [1] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th ed., Wiley & Sons, New York, 1988, S. 58, 1035.
- [2] F. P. Pruchnik, *Organometallic Chemistry of Transition Elements*, Plenum Press, New York, 1990, S. 23.
- [3] H. Werner, *Angew. Chem.* 1990, 102, 1109–1121; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1990, 29, 1077–1089.
- [4] J. E. Ellis, *Adv. Organomet. Chem.* 1990, 31, 1–51.
- [5] H. Willner, J. Schaebis, G. Hwang, F. Mistry, R. Jones, J. Trotter, F. Aubke, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 8972–8980.
- [6] G. Hwang, C. Wang, F. Aubke, M. Bodenbinder, H. Willner, *Can. J. Chem.* 1993, 71, 532–536.
- [7] H. Willner, F. Aubke, *Inorg. Chem.* 1990, 29, 2195–2200.
- [8] G. Hwang, C. Wang, M. Bodenbinder, H. Willner, F. Aubke, *J. Fluorine Chem.* 1994, 66, 159–166.
- [9] C. Wang, A. R. Lewis, R. J. Batchelor, F. W. B. Einstein, H. Willner, F. Aubke, *Inorg. Chem.* 1996, 35, 1279–1285.
- [10] C. Wang, B. Bley, G. Balzer-Jöllenbeck, A. R. Lewis, S. C. Siu, H. Willner, F. Aubke, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1995, 2071–2072.
- [11] a) E. W. Abel, S. P. Tyfield, *Adv. Organomet. Chem.* 1970, 8, 117–165; b) W. Beck, K. Sünkel, *Chem. Rev.* 1988, 88, 1405–1421.
- [12] M. Bodenbinder, G. Balzer-Jöllenbeck, H. Willner, R. J. Batchelor, F. W. B. Einstein, C. Wang, F. Aubke, *Inorg. Chem.* 1996, 35, 82–92.
- [13] C. Wang, G. Hwang, S. C. Siu, B. Bley, M. Bodenbinder, C. Bach, H. Willner, F. Aubke, *Eur. J. Inorg. Solid State Chem.*, im Druck.
- [14] K. C. Lee, F. Aubke, *J. Fluorine Chem.* 1982, 19, 501–516.
- [15] Farblos, unregelmäßiger Kristall,  $0.20 \times 0.40 \times 0.45$  mm, monoklin,  $P2_1$  (Nr. 4),  $a = 9.868(2)$ ,  $b = 12.585(2)$ ,  $c = 10.499(2)$  Å,  $\beta = 106.59(2)^\circ$ ,  $V = 1226.5(4)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 3.446$  g cm<sup>-3</sup>,  $2\theta = 65^\circ$ ,  $\text{MoK}\alpha$  ( $\lambda = 0.71069$  Å), Messung im  $\omega$ - $2\theta$ -Modus bei 21 °C, 4829 gemessene Reflexe, davon 4604 unabhängige und bei der Verfeinerung berücksichtigte Reflexe,  $L_p$ -Korrektur, lineare Abweichung (12.3%), Absorption ( $\mu = 100.6$  cm<sup>-1</sup>,  $\Psi$ -Scans, relativer Transmissionskoeffizient: 0.314–1.000) und sekundäre Extinktion (Zacharias-Typ, isotrop, Koeffizient =  $1.05(3) \times 10^{-6}$ ), Patterson-Synthese, verfeinert durch die Methode der kleinsten Fehlerquadrate (auf  $F$ , alle Atome anisotrop),  $R = 0.032$  und  $wR = 0.031$  (343 Parameter, 3218 Reflexe mit  $I \geq 3\sigma(I)$ ). Restelektronendichte an Ir:  $-1.16$  bis  $+1.12$  e Å<sup>-3</sup>. Alle Berechnungen wurden mit *teXsan* (Molecular Structure Corporation, The Woodlands, TX, USA, 1995) durchgeführt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-405106 angefordert werden.
- [16] I. Iqbal, T. C. Waddington, *J. Chem. Soc. (A)* 1968, 2958–2961.
- [17] a) A. G. Orpen, L. Brammer, F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1989, S1–S83; b) S. A. Brewer, A. K. Brisdon, J. H. Holloway, E. G. Hope, L. A. Peck, P. G. Watson, *ibid.* 1995, 2945–2948.
- [18] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* 1964, 4, 441–451.
- [19] O. Ruff, J. Fischer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1929, 179, 161–185.
- [20] Charakterisierung von  $[\text{Ir}(\text{CO})_2][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_3$ : weißer, hydrolyseempfindlicher Feststoff, Zersetzungstemperatur  $> 120^\circ\text{C}$ ; erwartete Molekülmasse:  $1717.7$  g mol<sup>-1</sup>, beobachtete Molekülmasse:  $1632.5$  g mol<sup>-1</sup>; Bandenpositionen in den Schwingungsspektren [cm<sup>-1</sup>], Daten von  $[\text{Ir}(\text{CO})_2][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_3$  in Klammern: Raman: 2295 s (2241), 2276 s (2222), 729 w (728), 699 m (699), 668 vs (668), 641 vs (640), 604 s (604), 581 m (580), 555 m (555), 428 w (422), 289 m (289), 232 w (232), 138 m-w (136); IR: 2254 s (2203), 689 vs (689), 663 vs (664), 636 vs (635), 573 m-w (572), 531 s (513), 480 w; <sup>13</sup>C-MAS-NMR:  $\delta = 121$ .
- [21] F. Calderazzo, U. Englert, G. Pampaloni, G. Pelliziana, R. Zamboni, *Inorg. Chem.* 1983, 22, 1865–1870.
- [22] L. H. Jones, R. S. McDowell, M. Goldblatt, *Inorg. Chem.* 1969, 8, 2349–2363.
- [23] E. W. Abel, R. A. N. McLean, S. P. Tyfield, P. S. Braterman, A. P. Walker, P. J. Hendra, *J. Mol. Spectrosc.* 1969, 30, 29–50.
- [24] P. K. Hurlburt, J. I. Rack, J. S. Luck, S. F. Dec, J. D. Webb, O. P. Andersen, S. H. Strauss, *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 10003–10014.
- [25] P. Schützenberger, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1868, 10, 188–192.
- [26] J. Browning, P. L. Goggin, R. J. Goodfellow, M. J. Morton, A. J. M. Rattray, B. F. Taylor, J. Mink, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1977, 2061–2067.

## Herstellung stabiler, inverser Wasser-in-Fluorkohlenstoff-Emulsionen\*\*

Veronique M. Sadtler, Marie Pierre Krafft und Jean G. Riess\*

Makroemulsionen sind thermodynamisch instabile Systeme, die beim Altern zu einer irreversiblen Phasentrennung neigen. Ihre kinetische Stabilität kann aber erhöht werden, indem man den Prozessen entgegenwirkt, die zu ihrem Zusammenbruch führen; dazu gehören z. B. das Verschmelzen der Flüssigkeitströpfchen und die molekulare Diffusion (Ostwald-Reifung)<sup>[1]</sup>. Die Herstellung stabiler inverser Wasser-in-Fluorkohlenstoff-Emulsionen ist sowohl vom Standpunkt der Grundlagenforschung aus als auch von dem der Anwendung her eine Herausforderung.

Wegen der Ausnahmestellung von Fluor im Periodensystem sind Fluorkohlenstoffe einzigartige Substanzen<sup>[2]</sup>. Flüssige Fluorkohlenstoffe zeigen nur sehr schwache intermolekulare (van der Waals) Wechselwirkungen, was zur niedrigstmöglichen Assoziation führt<sup>[3]</sup>. Wasser-in-Fluorkohlenstoff-Emulsionen sind somit eine hochgradig unnatürliche Kombination zwischen den am wenigsten assoziierten Flüssigkeiten und einer der am stärksten assoziierten Flüssigkeit. Ihre Bildung und Stabilisierung ist nur denkbar, wenn die sehr hohen Grenzflächenspannungen kompensiert werden können.

Der Hauptgrund für die Vergrößerung der Teilchen in direkten Fluorkohlenstoff-in-Wasser-Emulsionen ist die molekulare Diffusion<sup>[4]</sup>. Wir fanden nun, daß derselbe Mechanismus auch bei Wasser-in-Fluorkohlenstoff-Emulsionen bestimmend ist. Gemäß der diesen Mechanismus beschreibenden Lifshitz-Slyozov-Gleichung<sup>[5]</sup> [Gl. (a)] ist die Geschwindigkeit des Volumen-

$$v = d(\bar{a}^3)/dt = 8 \gamma_i C D V_m / 9 RT \quad (\text{a})$$

zuwachsen der Partikel durch molekulare Diffusion proportional zum molaren Volumen  $V_m$  der dispergierten Phase, zur Grenzflächenspannung  $\gamma_i$  und zu den Löslichkeits- und Diffusionskoeffizienten  $C$  bzw.  $D$  der dispergierten Phase in der kontinuierlichen Phase ( $\bar{a}$  = mittlerer Radius der Partikel).

In einer inversen Wasser-in-Fluorkohlenstoff-Emulsion läuft die molekulare Diffusion des Wassers durch die kontinuierliche Fluorkohlenstoffphase wahrscheinlich aus zwei Gründen schneller ab als die desselben Fluorkohlenstoffs durch Wasser: 1) Auch wenn keine Daten über die gegenseitigen Löslichkeiten von Wasser und Fluorkohlenstoffen vorhanden zu sein scheinen, sollte Wasser im Fluorkohlenstoff besser löslich sein als umgekehrt, weil es ein kleineres molares Volumen hat und weil es in der nur schwach assoziierten Fluorkohlenstoffphase leichter sein sollte, die zur Aufnahme von Wassermolekülen notwendigen Hohlräume zu schaffen. Nach Hildebrands Theorie ist die Löslichkeit exponentiell vom molaren Volumen abhängig<sup>[6]</sup>; dann ist sogar zu erwarten, daß die Löslichkeit des Wassers in einem Fluorkohlenstoff um mehrere Größenordnungen höher ist als die desselben Fluorkohlenstoffs in Wasser. 2) Auch die Diffusionsfähigkeit des Wassers im Fluorkohlenstoff sollte größer sein als die des Fluorkohlenstoffs in Wasser, wie dies aus

[\*] Prof. J. G. Riess, V. M. Sadtler, Dr. M. P. Krafft  
Unité de Chimie Moléculaire, associée au CNRS  
Université de Nice-Sophia Antipolis  
Faculté des Sciences, F-06108 Nice Cedex 2 (Frankreich)  
Telefax: Int. +9207 61 44  
E-mail: mpk@naxos.unice.fr

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Alliance Pharmaceutical Corp. und von ATTA (Applications et Transferts de Technologies Avancées) gefördert. Wir danken Dr. L. Zarif und Dr. R. Follana (Centre de Transfusion Sanguine des Alpes Maritimes) für die Toxizitätstests und Dr. A. Kabalnow (Alliance) für hilfreiche Diskussionen.