

2 Iod(I)-Verbindungen und Polyiodkationen

2.1 Versuche zur Darstellung von Iodmonofluorid

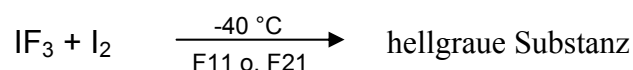
Einschlägigen Lehrbüchern zufolge handelt es sich bei IF um eine entweder farblos-beige [14] oder braun-schwarze Verbindung [15], die sich unterhalb -14 °C in IF_5 und Iod zersetzt. In der Primärliteratur findet man nur einen einzigen Autor [16], der 1951 spektroskopische Untersuchungen dazu veröffentlicht hat. In der Folgezeit wurden zwar neue Synthesewege aufgezeigt, die größere Mengen der fraglichen Substanz zugänglich machen sollen [17], direkte spektroskopische oder sogar röntgenographische Beweise blieben die Autoren jedoch schuldig. So liegen bisher nur indirekte Nachweise vor, die über den Weg der Adduktbildung mit organischen Basen und spektroskopischer Vergleiche verwandter Verbindungen geführt wurden [18]. Auch die Reaktionsprodukte bei Addition an Alkenen in Lösungen von elementarem Fluor bzw. Iodtrifluorid mit Iod deuten auf eine *in situ* Generierung von Iodmonofluorid [19].

IF ist als binäre Interhalogenverbindung mit der größten Elektronegativitätsdifferenz weiterhin von großem theoretischen Interesse. Es kann vermutet werden, dass, insofern IF tatsächlich existiert, es möglicherweise einen polymeren Aufbau hat. Damit wäre auch, wie z.B. beim ICl , eine geringe Löslichkeit erklärlich.

Auch die strittige Frage der Farbe der Verbindung deutet darauf hin, dass ein schlüssiger Beweis für die Existenz von IF fehlt. Betrachtet man die anderen Iodhalogenide, so stellt man fest, dass die Monohalogenide gegenüber den Tri- und Pentahalogeniden eine Farbvertiefung erfahren. IF sollte demzufolge zumindest nicht farblos sein.

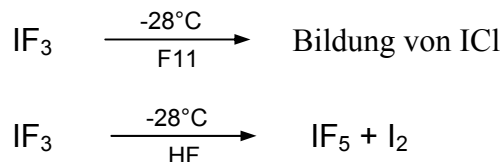
Diese offenen Fragen waren Grund für die im Folgenden beschriebenen Versuche zur Darstellung und Charakterisierung von IF. Die meisten davon wurden bereits von Naumann et al. [17] beschrieben und sollen teilweise mit guten Ergebnissen und Ausbeuten ablaufen.

Bei der Komproportionierung werden IF_3 und I_2 gemäß der folgenden Reaktionsgleichung umgesetzt:

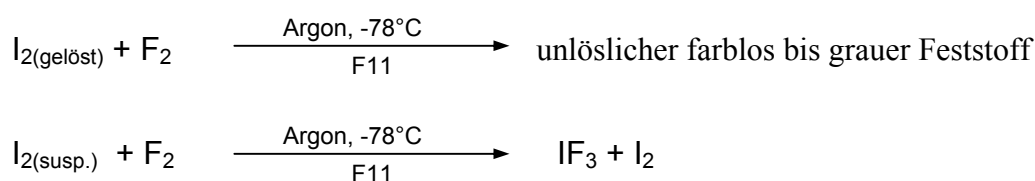


Dabei wird eine hellgraue Substanz erhalten, die aufgrund ihrer Instabilität nicht näher charakterisiert werden konnte.

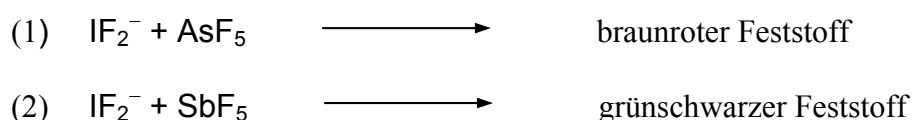
Die Disproportionierung von IF_3 soll zu IF und IF_5 führen. Bei -28 °C kommt es in Frigen 11 (CFCl_3) zur Bildung von ICl , was als Indiz auf eine intermediäre Bildung von IF gedeutet werden kann (Fluor-Chlor-Austausch mit dem Lösemittel F11). Wird die Zersetzung bei der gleichen Temperatur in wasserfreier HF durchgeführt, erhält man ausschließlich IF_5 und I_2 .

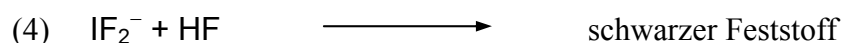
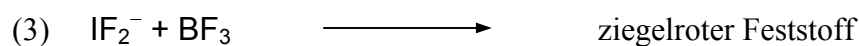


Die Elementfluorierung wird von Naumann als besonders günstig beschrieben. Das Problem hierbei ist, dass der Endpunkt der Reaktion nicht klar zu erkennen ist und leicht bis zum IF_3 weiter fluoriert wird. Die in der Literatur beschriebene „hellrote Färbung“ der Reaktionslösung, die den Endpunkt markieren soll, könnte von Spuren von I_2 herrühren und ist kein sicheres Indiz. Nur bei vollständig feststofffreier Lösung von Iod in Frigen 11 und vorsichtiger Fluorierung konnte der von Naumann beschriebene grauweiße Niederschlag erhalten werden. Das graue Reaktionsprodukt war röntgenamorph und zersetzte sich während der Ramanuntersuchungen auch bei geringen Laserenergien sehr schnell. Spektroskopisch konnten demzufolge grundsätzlich nur I_2 und IF_3 nachgewiesen werden. Ein großes Problem stellte die extrem schlechte Handhabbarkeit des Produktes dar. Geringste Temperaturschwankungen beim Umfüllen führten zur Zersetzung, bei der leichte Verpuffungen unter Bildung eines schwarzen Rückstandes stattfanden. Umsetzungen von Suspensionen, wie in der Literatur beschrieben, führten nicht zum Erfolg, weil die Oberflächen der Partikel zwar fluoriert wurden, die Unlöslichkeit des Produktes aber eine weitere Umsetzung verhinderte. Bei diesen Versuchen konnten nur IF_3 und I_2 nachgewiesen werden.



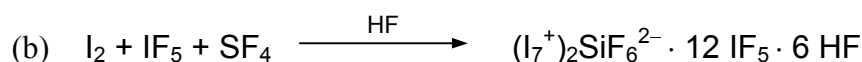
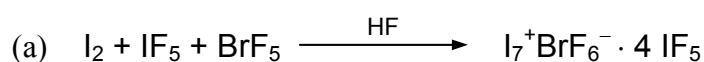
Da sich die bis hierhin beschriebenen „Naumann’schen“ Wege als nicht gangbar erwiesen, wurden umfangreiche Untersuchungen der Säure-Base-Reaktionen von IF_2^- mit AsF_5 , SbF_5 , BF_3 und HF unternommen. Das IF_2^- Anion sollte relativ einfach ein Fluoridion unter Bildung von IF abgeben können.





In allen Fällen fanden bereits bei tiefen Temperaturen (-60 °C bis -80 °C) Umsetzungen statt. Die Feststoffe der Reaktionen (1) und (2) ließen sich spektroskopisch als $\text{I}_4^{2+}(\text{AsF}_6^-)_2$ und $\text{I}_5^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ identifizieren. Es scheint so, als ob hier die Bildung von Iodkationen bevorzugt ist. Der bei der Umsetzung von IF_2^- mit BF_3 entstehende ziegelrote Feststoff ist hochempfindlich und zersetzt sich bei geringfügiger Erwärmung sofort. Bereits niedrigerenergetisches Raman-Laserlicht führt zur Zersetzung und es konnten grundsätzlich nur Iodspektren aufgenommen werden. Die Umsetzungen mit wasserfreiem Fluorwasserstoff führten zu Feststoffen mit einem hohen Anteil an elementarem Iod.

Auch die direkte Umsetzung von elementarem Iod mit Iodpentafluorid führte nicht zu dem gewünschten Ergebnis.



Durch die Anwesenheit der typischen Verunreinigungen BrF_5 (Gleichung (a)) und SiF_4 (Gleichung (b)) im IF_5 konnten verschiedene Produkte erhalten werden, die durch partielle Oxidation des Iods entstanden. Sie sind, da sie erstmals I_7^+ -Kationen enthalten, von großem Interesse und werden in einem späteren Kapitel ausführlich besprochen. Werden vor der Umsetzung (c) die beiden unerwünschten Beimengungen entfernt, erhält man ein Produkt, dessen Ramanpektrum ähnlich denen der beiden anderen Verbindungen ist. Es könnte sich dabei um $\text{I}_7^+\text{IF}_6^-$ (= 6 IF_5 + I_2) handeln, das stöchiometrisch dem IF_5 nahe kommen würde. Eine eindeutige Charakterisierung mittels Röntgenstrukturanalyse war jedoch nicht möglich, da sich das Produkt nicht auskristallisieren ließ.

2.1.1 Heptaiod-Kationen I_7^+

Von den homonuklearen Iodkationen I_n^+ in der Reihe von $n = 2$ bis 9 sind bisher nur die niederen mit $n = 2, 3$ gut untersucht und strukturell mehrfach gesichert. Für das I_5^+ -Kationen gibt es bisher nur ein Beispiel, während über I_7^+ und I_9^+ kaum etwas bekannt ist. Der einzige Hinweis auf die Existenz von I_7^+ wurde vor 30 Jahren von Chung et al. [20] gefunden. Sie haben

im Phasendiagramm des Systems $I_2/S_2O_6F_2$ neben den bekannten Verbindungen I_3SO_3F , ISO_3F und $I(SO_3F)_3$ eine schwarze Verbindung der Zusammensetzung I_7SO_3F mit einem lokalen Schmelzpunktmaximum bei $90\text{ }^\circ\text{C}$ festgestellt. Die Struktur konnte jedoch nicht gesichert werden.

Versuche anderer Gruppen, z.B. durch Umsetzung von Iod mit Arsenpentafluorid in Schwefeldioxid, führten nicht zum gewünschten Erfolg. Berechnungen der Bindungsenthalpien von I_7^+ und I_9^+ weisen darauf hin, dass die Disproportionierungsreaktion unter Bildung von I_2 und I_5^+ etwas bevorzugt ist, was als Erklärung für die Nichtexistenz dieser Kationen herangezogen wurde [21].

Bei eigenen Versuchen zur Darstellung von IF konnten bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ braun-schwarze Nadeln erhalten werden, die sich nach einer durchgeführten Kristallstrukturanalyse als $(I_7^+)_2SiF_6^{2-} \cdot 12 IF_5 \cdot 6 HF$ bzw. $I_7^+BrF_6^- \cdot 4 IF_5$ erwiesen.

Erstmals kann nun über die Struktur des I_7^+ -Kations Auskunft gegeben werden.

2.1.1.1 Kristallstruktur von $(I_7^+)_2SiF_6^{2-} \cdot 12 IF_5 \cdot 6 HF$

Die Titelverbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle. Die Gitterkonstanten betragen $a = 989,9\text{ pm}$, $b = 1281,7\text{ pm}$, $c = 1743,9\text{ pm}$, $\alpha = 68,56^\circ$, $\beta = 77,07^\circ$ und $\gamma = 84,71^\circ$.

Das I_7^+ -Kation hat eine w-förmige, planare Struktur (Abb. 4). Sein Aufbau kann auch als z-förmige Penta-Iod-Einheit (I7 bis I11) beschrieben werden, die über einen längeren Abstand von $324,5\text{ pm}$ zwischen I11-I12 mit einer gestauchten I_2 -Einheit ($d(I12-I13) = 264,7\text{ pm}$) verbunden ist (Tab. 1).

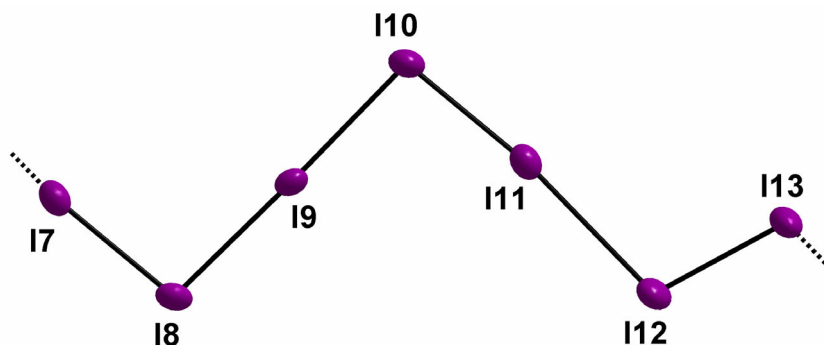


Abb. 4 Struktur des I_7^+ -Kations in $(I_7^+)_2SiF_6^{2-} \cdot 12 IF_5 \cdot 6 HF$. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Letztere zeigt einen geringfügig kürzeren Bindungsabstand als ein freies I₂-Molekül. Die Penta-Iod-Einheit im I₇⁺ unterscheidet sich ihrerseits von der im I₅⁺ (s. Kap. 2.2.1) dadurch, dass die endständigen Bindungsabstände mit d(I7-I8) = 272,6 pm bzw. d(I10-I11) = 272,9 pm um etwa 2% aufgeweitet sind, während die Bindungsabstände der linearen I8-I9-I10-Einheit nahezu gleich bleiben.

Tab. 1 Ausgewählte Strukturparameter für das I₇⁺-Kation im (I₇⁺)₂SiF₆²⁻·12 IF₅·6 HF.

	Abstand [pm]		Winkel [°]
I7–I8	272,6	I7–I8–I9	95,82
I8–I9	290,3	I8–I9–I10	178,49
I9–I10	293,2	I9–I10–I11	94,57
I10–I11	272,9	I10–I11–I12	173,76
I11–I12	324,9	I11–I12–I13	105,56
I12–I3	264,7	I12–I13...I7a	105,44
I13...I7a	331,2	I13...I7a–I8a	173,72
I10...F65	324,5		
I12...F33	327,4		
I12...F51	327,0		
I13...F14	325,4		
I13...F61	308,3		

Die Hepta-Iod-Kationen liegen nicht isoliert vor, sondern sind über bindende I...I-Kontakte mit einem Abstand von d(I13-I7a) = 331,2 pm miteinander verknüpft. Dieser Abstand liegt weit unterhalb der üblichen van der Waals-Schranke für Iod von 430 pm. Es bilden sich unendliche Kationenketten entlang [1-1 0].

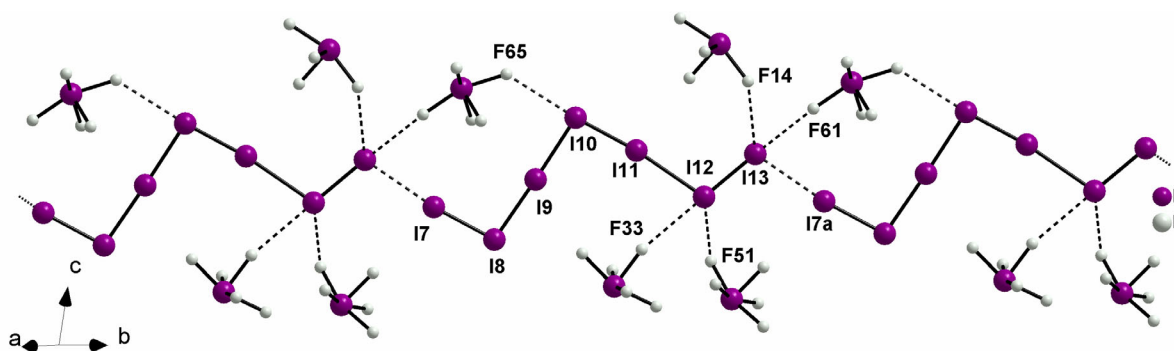


Abb. 5 Ausschnitt aus einer Iod-Kette von (I₇⁺)₂SiF₆²⁻·12 IF₅·6 HF mit Angabe von I...F-Kontakten zu IF₅-Einheiten.

Diese Ketten sind über I...F-Kontakte von 308 pm bis 327 pm mit IF_5 -Einheiten assoziiert (Abb. 5), wodurch sich achtgliedrige Ringe bilden. Der Umstand, dass die Iodatome I12 und I13 jeweils zwei Kontakte aufweisen, während die anderen nur einen (I10) bzw. keinen Kontakt (I7 bis I9) aufweisen, spricht für eine ungleichmäßige Ladungsverteilung im I_7^+ -Kation. Es scheint, als ob die größte positive Partialladung auf diese beiden Iodatome konzentriert ist.

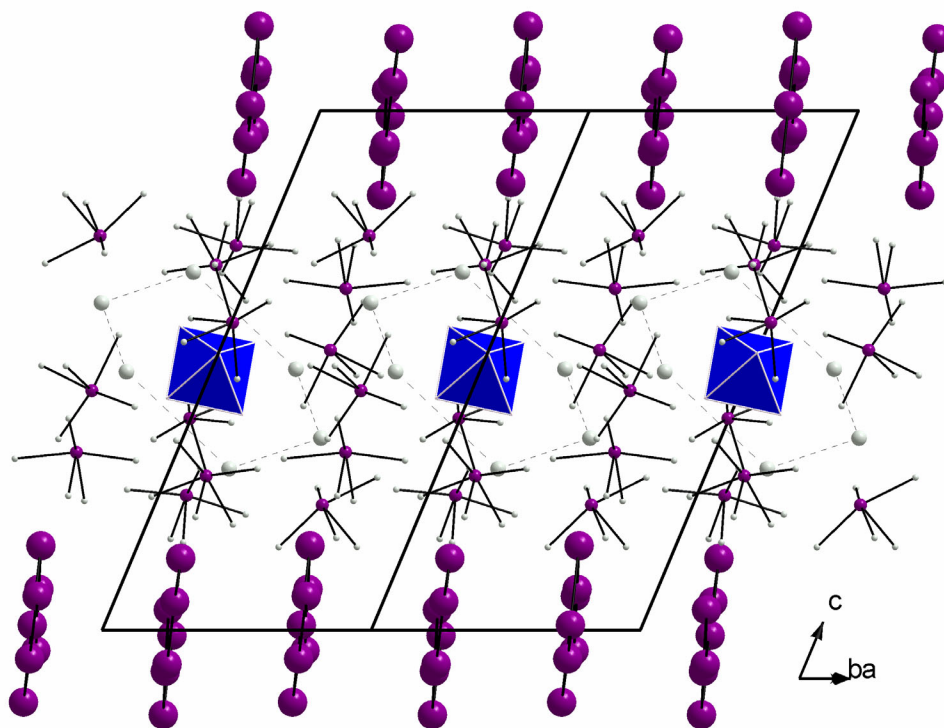


Abb. 6 Projektion der Kristallstruktur von $(\text{I}_7^+)_2\text{SiF}_6^{2-} \cdot 12 \text{IF}_5 \cdot 6 \text{HF}$ auf $[1-1 0]$. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung der I...F-Kontakte verzichtet und die Ringe aus HF-Einheiten um die SiF_6^{2-} -Oktaeder mit gestrichelten Linien angedeutet.

Die Iod-Ketten ordnen sich in der ab -Ebene zu Schichten um $c = 0$ und 1 an. Die von IF_5 und HF umgebenen SiF_6^{2-} -Anionen und die IF_5 - und HF-Moleküle füllen den dazwischen liegenden Raum aus und bilden ebenfalls Schichten. Die SiF_6^{2-} -Oktaeder befinden sich auf speziellen Lagen mit der Eigensymmetrie $\bar{1}$ und werden von Ringen aus jeweils sechs HF-Molekülen umgeben (Abb. 6). Die entsprechenden F...F-Abstände von etwa 252 pm (gemittelt) weisen auf mäßig starke Wasserstoffbrückenbindungen hin. Die IF_5 -Einheiten sind schalenförmig um das SiF_6^{2-} -Anionen angeordnet und stellen den Kontakt zwischen den Anionen und den Kationenketten her.

2.1.1.2 Kristallstruktur von $I_7^+BrF_6^- \cdot 4 IF_5$

Die isolierten $I_7^+BrF_6^- \cdot 4 IF_5$ -Kristalle waren stets verwachsen. Die Struktur konnte daher nur in der recht seltenen azentrischen, triklinen Raumgruppe P1 sinnvoll verfeinert werden. In der Elementarzelle mit den Gitterkonstanten $a = 922,3 \text{ pm}$, $b = 1276,1 \text{ pm}$, $c = 1468,4 \text{ pm}$ und den Winkeln $\alpha = 111,83^\circ$, $\beta = 92,17^\circ$, $\gamma = 95,48^\circ$ befinden sich zwei kristallographisch unabhängige Formeleinheiten, die sich nur wenig voneinander unterscheiden.

Die I_7^+ -Kationen sind wie in der vorhergehend beschriebenen Verbindung $(I_7^+)_2SiF_6^{2-} \cdot 12IF_5 \cdot 6HF$ ebenfalls w-förmig aufgebaut und zeigen vergleichbare Bindungslängen bzw. -winkel. Durch die Verknüpfung der I_7^+ -Kationen über I...I-Kontakte mit einem mittleren Abstand von 328 pm ergeben sich unendliche Ketten, die sich entlang der Diagonalen [110] ausbreiten. Hierdurch sind die I_7 -Einheiten jedoch kaum differenziert und der polymere Charakter tritt noch deutlicher hervor.

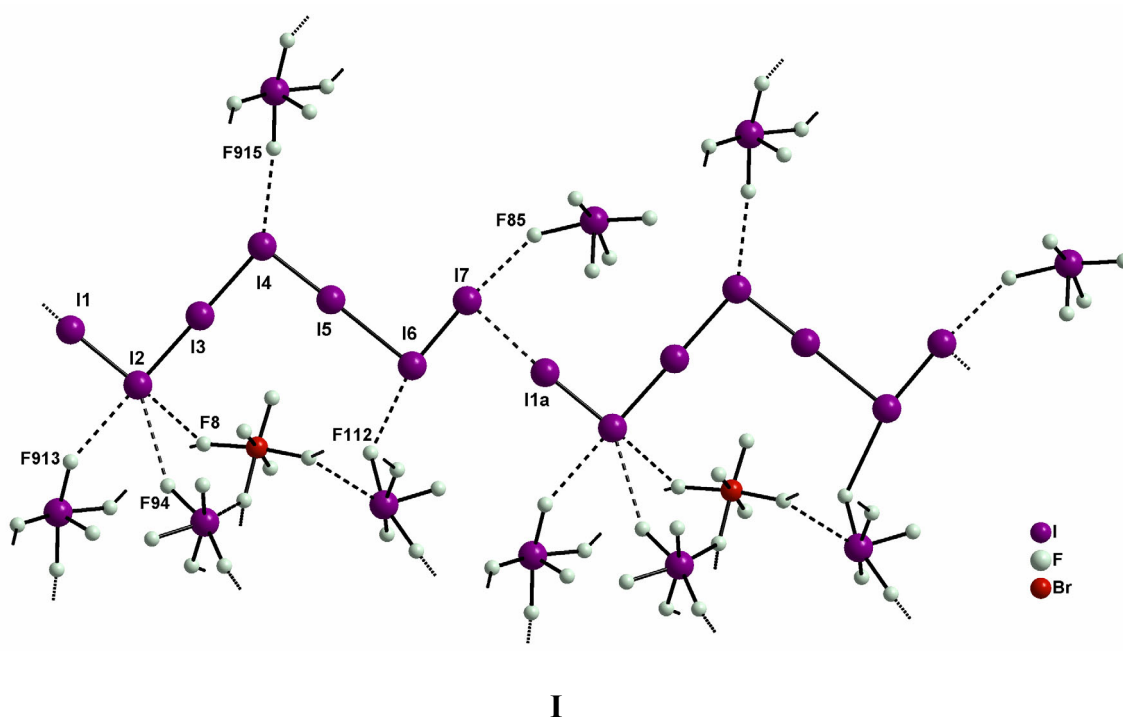


Abb. 7a Darstellung eines der beiden kristallographisch unabhängigen polymeren I_7^+ -Kationen **I** in $I_7^+BrF_6^- \cdot 4 IF_5$ mit seiner Koordinationssphäre.

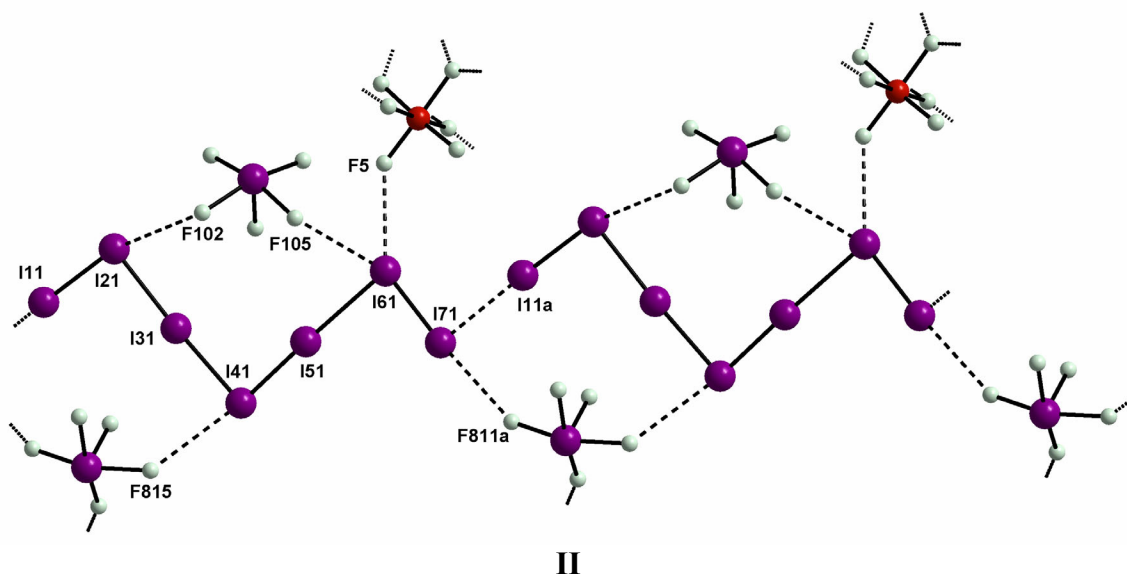


Abb. 7b Darstellung des zweiten polymeren I_7^+ -Kations **II** in $I_7^+BrF_6^- \cdot 4 IF_5$ mit seiner Koordinationssphäre.

Die Ketten beider kristallographisch unabhängigen Individuen unterscheiden sich durch die unterschiedliche Anionen- bzw. IF_5 -Umgebung (Abb. 7). Während die I_7^+ -Kationen im Individuum **II** durch IF_5 -Einheiten sowohl untereinander als auch in sich selbst unter Bildung von Achtringen verbrückt sind, treten bei **I** vorwiegend endständige Kontakte auf. Die Verbrückung von **II** könnte dafür verantwortlich sein, dass der längste Abstand im Kation von 323,1 pm und die Kontakte zwischen den Kationen von 324,2 pm fast identisch sind.

Tab. 2 Strukturparameter für die I_7^+ -Kationen im $I_7^+BrF_6^- \cdot 4 IF_5$.

		Abstand [pm]		Winkel [°]
Individuum I	I1–I2	270,8	I1–I2–I3	93,65
	I2–I3	289,6	I2–I3–I4	179,53
	I3–I4	291,1	I3–I4–I5	95,02
	I4–I5	271,5	I4–I5–I6	178,08
	I5–I6	327,5	I5–I6–I7	92,76
	I6–I7	265,7	I6–I7...I1a	88,88
	I7...I1a	331,0	I7...I1a–I2a	176,28
Individuum II	I11–I21	272,5	I11–I12–I13	95,08
	I21–I31	293,8	I12–I13–I14	176,95
	I31–I41	289,5	I13–I14–I15	92,11
	I41–I51	273,5	I14–I15–I16	177,66
	I51–I61	323,1	I15–I16–I17	91,25
	I61–I71	266,7	I16–I17...I11a	93,56
	I71...I11a	324,2	I17...I11a–I12a	177,53

Die Iod-Ketten ordnen sich in der ab-Ebene zu Schichten um $c = 0$ und 1 an. Die Bereiche zwischen den Schichten sind durch die BrF_6^- -Oktaeder und die IF_5 -Einheiten ausgefüllt (Abb. 8).

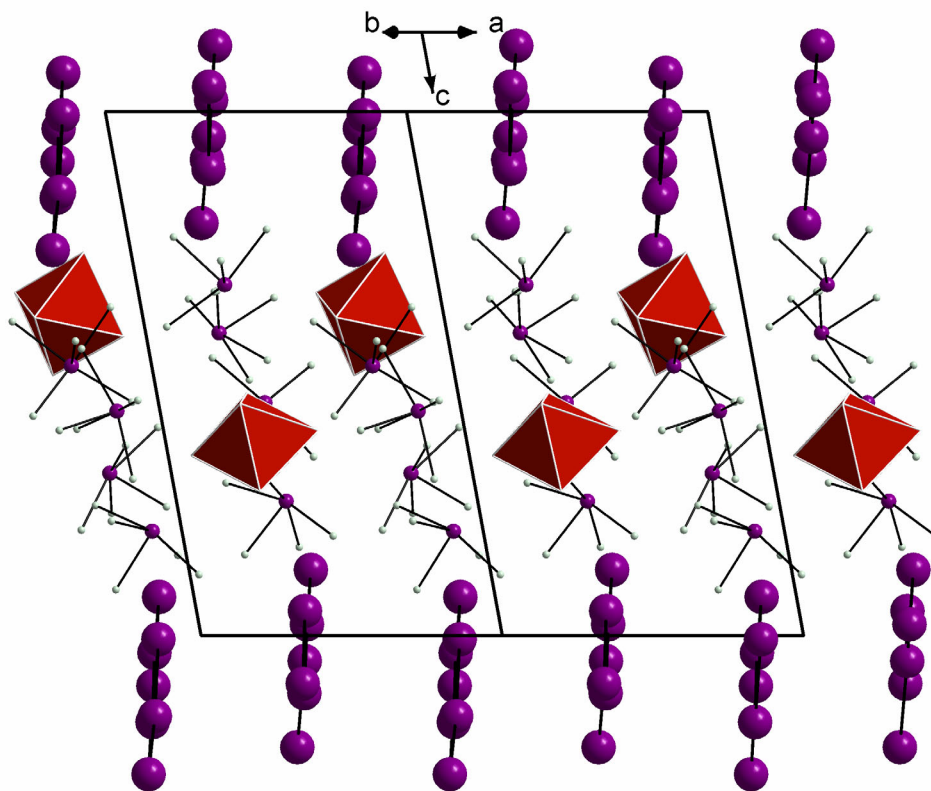


Abb. 8 Projektion der Kristallstruktur von $\text{I}_7^+\text{BrF}_6^- \cdot 4 \text{IF}_5$ auf $[110]$. Die BrF_6^- -Einheiten sind als Oktaeder dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die $\text{I} \cdots \text{F}$ -Kontakte verzichtet.

2.1.1.3 Vergleich $(\text{I}_7^+)_2\text{SiF}_6^{2-} \cdot 12 \text{IF}_5 \cdot 6 \text{HF}$ und $\text{I}_7^+\text{BrF}_6^- \cdot 4 \text{IF}_5$

Vergleicht man die beiden Verbindungen $(\text{I}_7^+)_2\text{SiF}_6^{2-} \cdot 12 \text{IF}_5 \cdot 6 \text{HF}$ und $\text{I}_7^+\text{BrF}_6^- \cdot 4 \text{IF}_5$, so fällt die starke Ähnlichkeit des Bauprinzips der Festkörperstruktur auf. Es bilden sich in beiden Fällen $\infty [\text{I}_7]$ -Ketten, die zu Schichten angeordnet sind. Zwischen diesen Schichten sind die ein- bzw. zweiwertigen ZF_6 -Anionen eingelagert. Die Flexibilität gegenüber den verschiedenen geladenen Anionen wird durch eine variable Anzahl von IF_5 -Molekülen erreicht, die untereinander, wie auch mit den Kationen und den Anionen, eine Vielzahl von Kontakten aufbauen können. Im Falle der Siliziumverbindung werden sogar noch zusätzlich HF -Moleküle aus dem Lösemittel in verbleibende Hohlräume der Struktur eingebaut. Sie vergrößern den Ab-

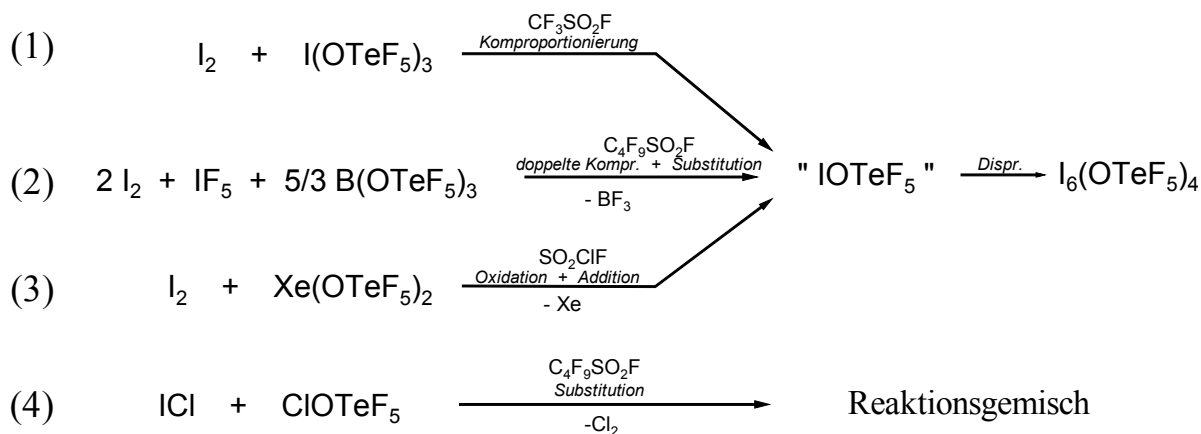
stand des höher geladenen Ions zu seiner IF_5 -Umgebung und könnten so der besseren Verteilung der Ladung dienen.

2.2 Versuche zur Darstellung von IOTeF_5

Da alle Versuche zur Darstellung von IF ohne Erfolg blieben, besteht weiterhin eine Lücke in der Systematik der binären Interhalogenverbindungen. Die OTeF_5 -Gruppe, die neben Fluor die höchste Elektronegativität aufweist, hat höchstwahrscheinlich einen anderen Einfluss auf die Stabilität von Iodkationen und sollte somit ein aussichtsreicher Kandidat für die Bildung einer binären Pseudointerhalogenverbindung mit hoher Elektronegativitätsdifferenz sein.

Es gibt mehrere Methoden, OTeF_5 -Gruppen einzuführen. Die meisten beruhen auf einer Ligandensubstitution an Elementchloriden bzw. -fluoriden. Als Ligandenüberträger haben sich dabei HOTeF_5 , ClOTeF_5 , $\text{Hg}(\text{OTeF}_5)_2$ und $\text{B}(\text{OTeF}_5)_3$ bewährt. Die oxidative Addition mit Hilfe von $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_2$ ist ebenfalls eine häufig mit Erfolg eingesetzte Methode.

Zur Darstellung von Iod-mono-pentafluororthotellurat wurden verschiedene Versuche unternommen, die im folgenden Schema wiedergegeben sind:



Bei dem in Gleichung (1) dargestellten Reaktionsweg handelt es sich um eine Komproportionsreaktion von $\text{I}(\text{OTeF}_5)_3$ mit der äquivalenten Menge fein verteilten Iods in $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$ analog zur Reaktion IF_3 mit I_2 zu „IF“. $\text{I}(\text{OTeF}_5)_3$, das in Kapitel 3.2 ff ausführlich beschrieben wird, wurde aus ICl_3 und ClOTeF_5 synthetisiert.

Die „Eintopfsynthese“ gemäß Gleichung (2) verläuft vermutlich über eine doppelte Komproportionierung unter intermediärer Bildung von „IF“, das mit dem Ligandenüberträger $\text{B}(\text{OTeF}_5)_3$ reagiert. Die treibende Kraft sollte die Bildung des flüchtigen BF_3 sein, das dem

Reaktionsgleichgewicht sofort entzogen wird. Diese Methode hat sich bei entsprechendem Eduktverhältnis auch zur Synthese von $\text{I}(\text{OTeF}_5)_3$ bewährt.

Die in Gleichung (3) aufgeführte oxidative Addition am Iod muss in Gegenwart eines Lösemittels und bei tiefen Temperaturen durchgeführt werden, da ohne Lösemittel ein spontaner und unkontrollierter Ablauf beobachtet wird.

Bei allen drei Umsetzungen werden dunkelbraune Feststoffe erhalten, die in Form sehr feiner brauner Nadeln auskristallisieren. Durch Raman- und NMR-Spektren kann nachgewiesen werden, dass es sich dabei um $\text{I}_5^+\text{I}(\text{OTeF}_5)_4^-$ handelt, die sich nach der Kristallstrukturanalyse, die im folgenden Kapitel beschrieben wird, als $\text{I}_5^+\text{I}(\text{OTeF}_5)_4^-$ erweist.

Für den Reaktionsverlauf kann vermutet werden, dass sich intermediär IOTeF_5 bildet, welches schnell zu $\text{I}_5^+\text{I}(\text{OTeF}_5)_4^-$ disproportioniert. Aus stöchiometrischer Sicht kommt die Verbindung dem gewünschten Produkt bereits zwar sehr nahe ($4 \text{IOTeF}_5 + \text{I}_2$), wie bei den Versuchen zur Darstellung von IF scheint jedoch auch hier die Bildung von Polyiodkationen bevorzugt zu sein.

Bei der Umsetzung von ICl mit ClOTeF_5 nach Gleichung (4) erhält man ein Reaktionsgemisch, das unter anderem aus nicht umgesetztem ICl , $\text{I}(\text{OTeF}_5)_3$, ICl_3 und $\text{I}_5^+\text{I}(\text{OTeF}_5)_4^-$ besteht. Offenbar macht sich hier der oxidierende Einfluss des freiwerdenden Chlors ungünstig bemerkbar.

2.2.1 Die Kristallstruktur von $\text{I}_5^+\text{I}(\text{OTeF}_5)_4^-$

$\text{I}_5^+\text{I}(\text{OTeF}_5)_4^-$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ mit den Gitterkonstanten $a = 1138,3 \text{ pm}$, $b = 1910,7 \text{ pm}$, $c = 2219,4 \text{ pm}$, den Winkeln $\alpha = 67,49^\circ$, $\beta = 89,63^\circ$, $\gamma = 77,26^\circ$ und $Z = 6$. Die Elementarzelle enthält drei kristallographisch unabhängige Formeleinheiten, die sich nicht signifikant voneinander unterscheiden.

Die Titelverbindung besteht in erster Näherung aus diskreten I_5^+ -Kationen und $\text{I}(\text{OTeF}_5)_4^-$ -Anionen. Das I_5^+ -Kation hat, wie schon im $\text{I}_5^+\text{AsF}_6^-$ beobachtet [22], eine z-förmige Struktur mit zwei kurzen Abständen zwischen den äußeren Iodatomen und zwei längeren zum zentralen Iodatome.

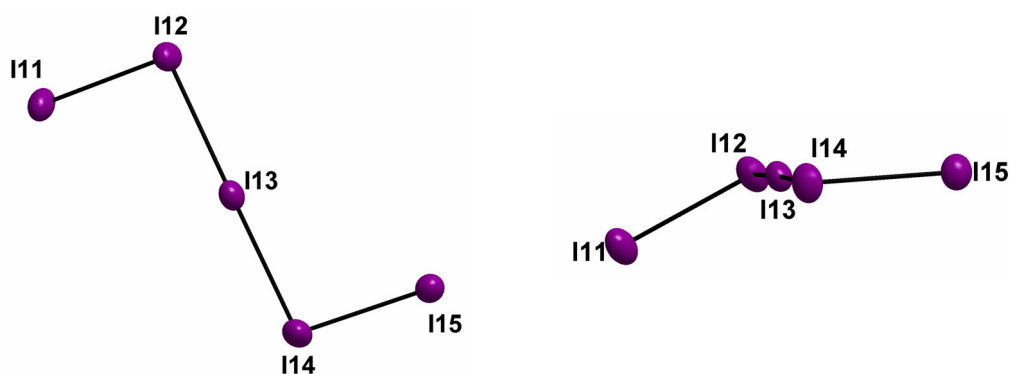
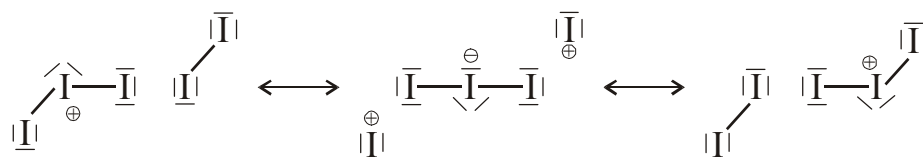


Abb. 9 Struktur des I_5^+ -Kations in $I_5^+(OTeF_5)_4^-$. Es ist nur eines der drei kristallographisch unabhängigen Kationen abgebildet. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die kurzen gemittelten I-I-Bindungslängen zwischen jeweils dem terminalen und dem Eck-Iodatome (hier in Abb. 9 zwischen I11 und I12 bzw. I15 und I14) sind mit 267,6 pm geringfügig kürzer als in kristallinem Iod (272 pm) und nahezu identisch mit den Bindungslängen im molekularen Iod (266,6 pm). Dagegen sind die längeren gemittelten Iodabstände mit 291 pm um ca. 9% verlängert und damit vergleichbar mit denen in linearem anionischen I_3^- , bei dem eine 3c-4e-Bindung (293 pm) angenommen wird. Die strukturellen Besonderheiten des I_5^+ -Kations lassen sich mit einfachen Valence-Bond-Betrachtungen erklären. Die im Folgenden aufgestellten Resonanzstrukturen (Schema 1) werden durch neuere Berechnungen der Bindungsordnung und Ladungsverteilung von Passmore et al. [21b] gestützt:



Schema 1 Resonanzstrukturen des I_5^+ -Kations.

Für die terminalen Iodatome werden Punktladungen von jeweils +0,15, für die Eck-Iodatome jeweils +0,34 und nur +0,02 für das zentrale Iodatome berechnet. Diese Ladungsverteilung soll durch $5p^2 \rightarrow 5\sigma^*$ Wechselwirkungen zustande kommen.

Das Kation weicht von der *trans*-planaren Anordnung (Abb. 9), die in den Verbindungen $I_5^+AsF_6^-$ [22], $Br_5^+MF_6^-$ (M = As, Sb) [23] beobachtet wird, ab. Es tritt ein Torsionswinkel von ca. 156° auf. *Ab initio*-Rechnungen (STO-3G) [22] haben gezeigt, dass die *trans*-planare Anordnung die elektrostatische Abstoßung zwischen den zwei partiell positiv geladenen terminalen Iodatomen minimiert und damit gegenüber allen anderen Rotameren energetisch be-

vorzugt ist. Die berechneten Energieunterschiede sind allerdings so gering, dass Abweichungen von dieser Anordnung in Gegenwart eines geeigneten Gegenions erwartet werden.

Tab. 3 Ausgewählte Strukturparameter von $I_5^+I(OTeF_5)_4^-$ (Werte gemittelt über die drei kristallographisch unabhängigen Einheiten, $x = 1, 2, 3$) im Vergleich mit $I_5^+AsF_6^-$ bzw. $(C_4H_9)_4N^+I(OTeF_5)_4^-$ (Abstände in [pm], Winkel in [°]).

		$I_5^+I(OTeF_5)_4^-$	$I_5^+AsF_6^-$ $(C_4H_9)_4N^+I(OTeF_5)_4^-$
I_5^+	Ix1–Ix2	267,6	264,5
	Ix2–Ix3	288,6	289,5
	Ix3–Ix4	293,2	289,5
	Ix4–Ix5	267,5	264,5
	Ix1–Ix2–Ix3	96,2	97
	Ix2–Ix3–Ix4	178	
	Ix3–Ix4–Ix5	96,7	97
	Ix1–Ix2–Ix4–Ix5	156	180
$I(OTeF_5)_4^-$	I–O	202,6 – 221,4	207,4 – 211,9
	Te–O	182,8 – 185,0	182 – 183
	Te–F	173,8 – 184,1	180,5 – 184,7
	O–I–O	88,1 – 94,2; 169,2; 170,3	88,4 – 92,4; 178,4; 179,1
	I–O–Te	126,8 – 128,9	127,6 – 131,3
	Kontakte innerhalb des Bandes	I...O	276,5; 288,5
I...F		311,3; 315,0	
Kontakte zwischen den Bändern	I...F	326 – 340	

Das $I(OTeF_5)_4^-$ -Anion wurde bisher nur im $(C_4H_9)_4N^+I(OTeF_5)_4^-$ [24] nachgewiesen. Mit $I_5^+I(OTeF_5)_4^-$ liegt nun die zweite Verbindung mit diesem Anion vor. Das Anion ist in beiden Verbindungen quadratisch-planar aufgebaut (Abb. 10), wobei die Anwesenheit des I_5^+ -Kations und damit die Möglichkeit zur Bildung von I...O- bzw. I...F-Kontakten zu einer massiven Abweichung von der idealen Geometrie führt. Die Gegenüberstellung der Daten in Tabelle 3 zeigt den Einfluss der I_5^+ -Kationen. Der Einfluss macht sich auch dahingehend bemerkbar, dass die an den Kontakten beteiligten *cis*-ständigen I-O-Bindungen mit 219,5 pm (gemittelt) deutlich verlängert sind, während die gegenüberliegenden I-O-Bindungen mit

203,2 pm (gemittelt) entsprechend verkürzt sind. Auch das Ergebnis der Berechnung der besten Ebene für das Anion der Titelverbindung spiegelt die stärkere Deformation wider: die Sauerstoffatome weichen um ca. 18 pm von der besten O_4 -Ebene ab, wohingegen sie im $(C_4H_9)_4N^+I(OTeF_5)_4^-$ nur um 3 pm abweichen. Die Anordnung der sperrigen $OTeF_5$ -Gruppierungen kann im Gegensatz zum Tetrabutylammoniumsalz als gestaffelt beschrieben werden.

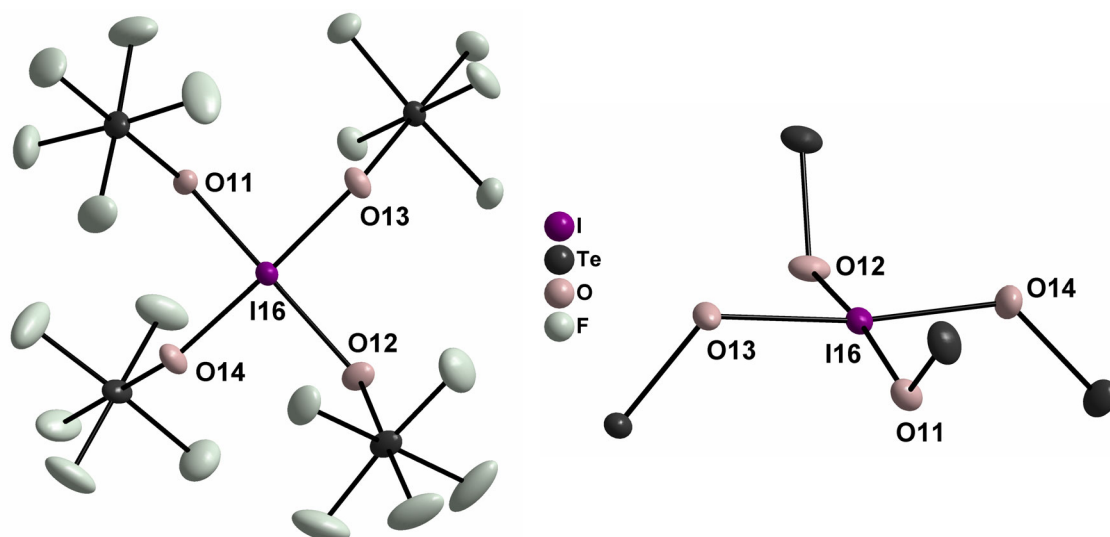


Abb. 10 Struktur des $I(OTeF_5)_4^-$ -Anions in $I_5^+I(OTeF_5)_4^-$. Es ist nur eines der drei unabhängigen Anionen abgebildet. Zur besseren Übersicht sind die Fluoratome der $OTeF_5$ -Gruppe in der Seitenansicht weggelassen. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Wie in Abbildung 11 zu sehen ist, bilden die z-förmigen Kationen durch Kontakte ihrer terminalen Iodatome mit den beiden *cis*-ständigen Sauerstoffatome der $I(OTeF_5)_4^-$ -Anionen unendliche mäanderförmige Ketten entlang der *a*-Achse. Die $I \cdots O$ -Kontakte betragen im Durchschnitt 282,5 pm und sind somit deutlich kürzer als die Summe der entsprechenden van der Waals-Radien mit 350 pm. Zusätzlich werden $I \cdots F$ -Kontakte von 313,2 pm (gemittelt) zwischen den Fluoratomen der verbrückenden $OTeF_5$ -Gruppen und den Eck-Iodatomen des Kations beobachtet, so dass sich das Bild einer Bandstruktur ergibt (Abb. 12), die aus neungliedrigen Ringen aufgebaut ist. Diese Bänder sind weiterhin über schwächere $I \cdots F$ -Kontakte von 326 pm bis 340 pm (die Summe der entsprechenden van der Waals-Radien beträgt 345 pm) zu einer Raumnetzstruktur assoziiert.

Die Art der Verknüpfung und die Tatsache, dass das zentrale Iodatome im Gegensatz zu den terminalen Iodatomen (jeweils ein Kontakt) und den Eck-Iodatomen (jeweils zwei Kontakte) keine Kontakte aufweist, sprechen für die oben beschriebene Ladungsverteilung.

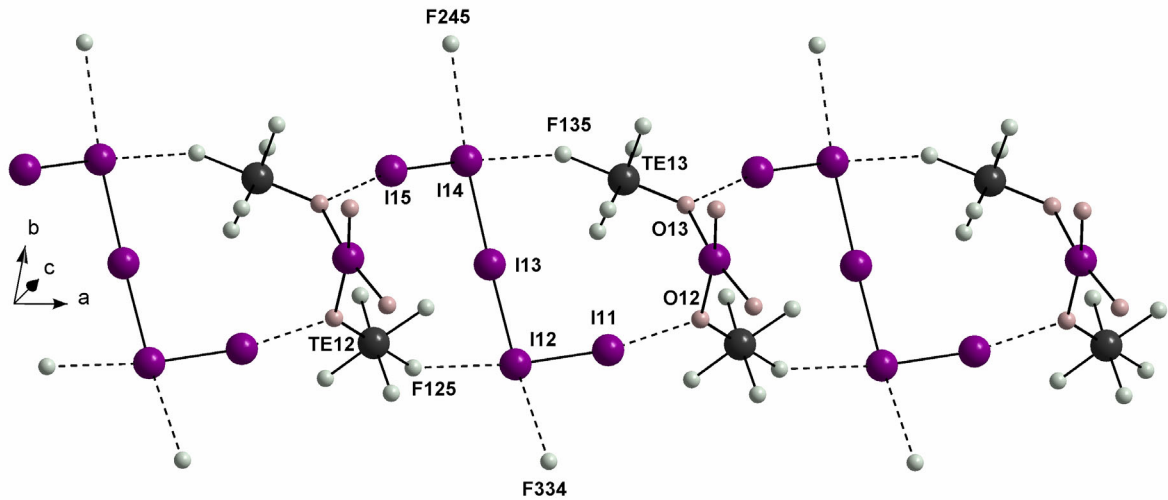


Abb. 11 Ausschnitt aus der Bandstruktur von $I_5^+I(OTeF_5)_4^-$: Die I...F- und die I...O-Kontakte sind gestrichelt dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung der TeF_5 -Gruppen, die an den Kontakten nicht beteiligt sind, verzichtet.

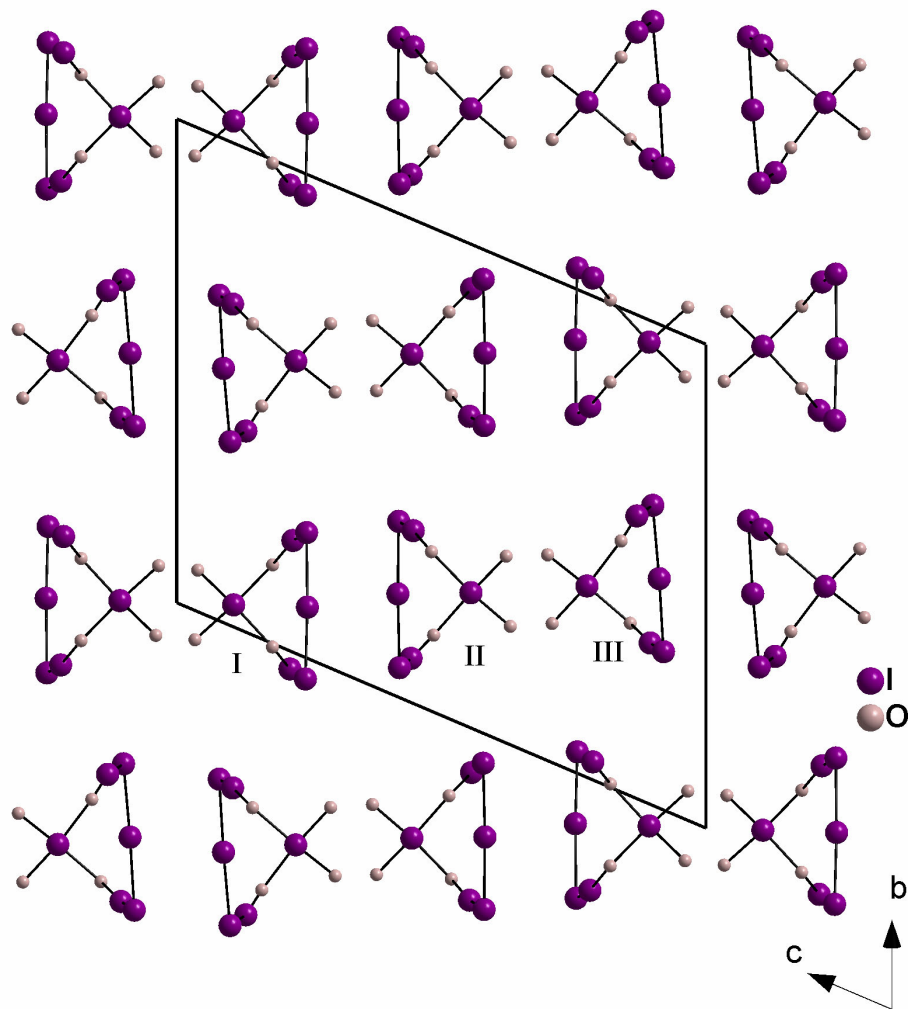
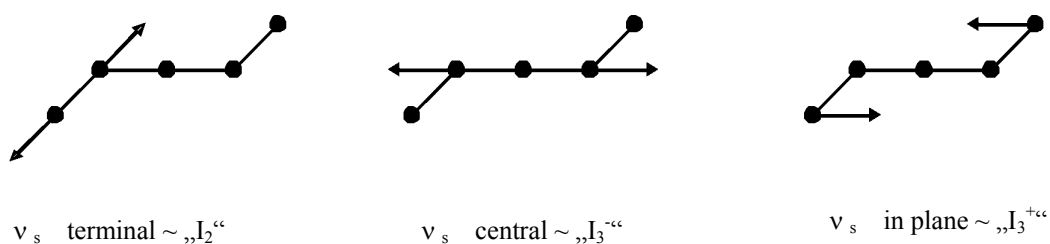


Abb. 12 Anordnung der Bänder in $I_5^+I(OTeF_5)_4^-$ in Blickrichtung [100]. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird auf die Darstellung der TeF_5 -Gruppen und der Kontakte zwischen den Bändern verzichtet. Die kristallographisch unabhängigen Formeleinheiten sind mit **I**, **II** und **III** gekennzeichnet.

2.2.2 Spektroskopische Untersuchung des I_5^+ -Kations

Obwohl die Struktur des I_5^+ -Kations bereits seit über 10 Jahren durch kristallographische Untersuchungen bekannt ist, lagen bisher keine spektroskopischen Daten vor. Auf dem Sektor der Hal_5^+ -Kationen sind nur Messungen zum Br_5^+ veröffentlicht worden [25], so dass kaum Vergleichsmöglichkeiten vorhanden sind, die die Zuordnung der Ramandaten des I_5^+ -Kations erleichtern könnten. Ausgehend davon, dass I_5^+ in $I_5^+I(OTeF_5)_4^-$ annähernd C_{2h} -symmetrisch ist, werden 9 Grundschnwingungen ($3 A_g + 2 A_u + 4 B_u$) erwartet, von denen nur die drei A_g -Schwingungen (Schema 2) ramanaktiv sind.



Schema 2 Darstellung der drei A_g -Schwingungen des I_5^+ -Kations.

Lässt man die Schwingungen des Anions [24] außer acht, bleiben zwei intensive Banden bei 199 cm^{-1} und 114 cm^{-1} , wobei letztere bei genauerer Betrachtung eine Schulter (* in Abb. 13) aufweist.

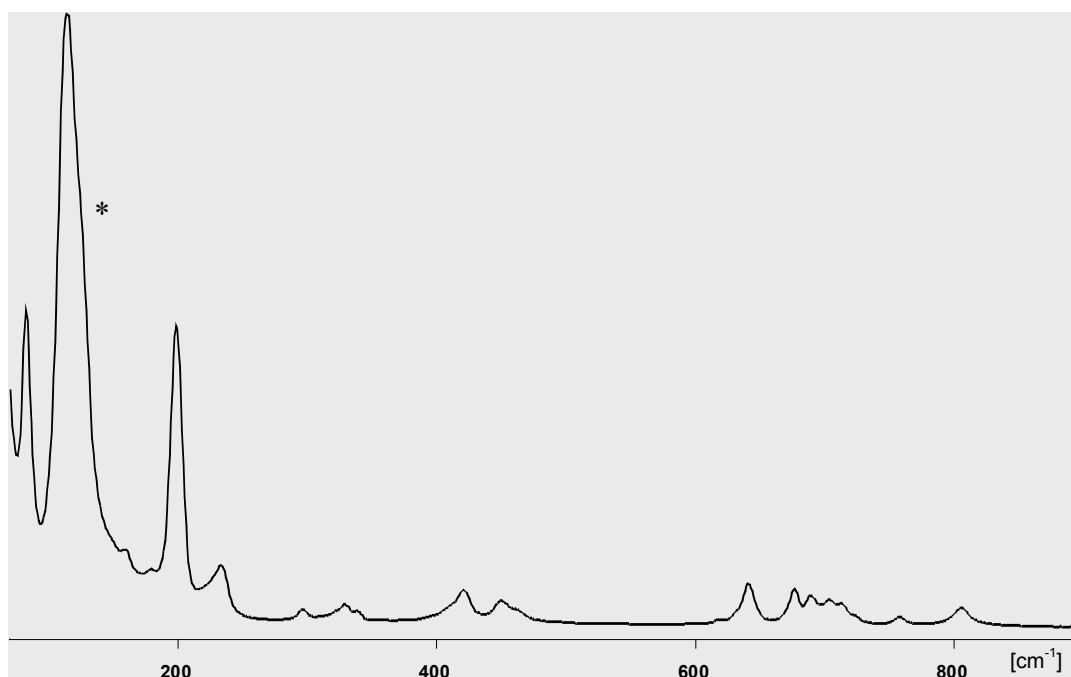


Abb. 13 Ramanspektrum des $I_5^+I(OTeF_5)_4^-$.

Die symmetrische Streckschwingung der terminalen Iodatome wird der Bande bei 199 cm^{-1} zugeordnet. Dies kann damit begründet werden, dass die endständigen Iodatome mit ihrem Bindungsabstand von $267,6\text{ pm}$ dem freien Iodmolekül sehr ähnlich sind. Die entsprechende Streckschwingung im gasförmigen I_2 ($266,6\text{ pm}$) wird bei 213 cm^{-1} beobachtet.

Tab. 4 Ramandaten des I_5^+ -Kations in $\text{I}_5^+\text{I}(\text{OTeF}_5)_4^-$.

Frequenz [cm^{-1}]	Zuordnung
199	$\nu_{\text{s-term}} A_g$
114	$\nu_{\text{s-central}} A_g$
ca. 116	$\delta_{\text{s-in plane}} A_g$

Betrachtet man die Bindungsverhältnisse der zentralen I_3 -Einheit, fällt die Verwandtschaft mit dem I_3^- -Anion auf. Für beide kann eine $3c-4e$ -Bindung angenommen werden, die deutlich schwächer ist als eine klassische I_2 -Bindung. Die Schwingung bei 114 cm^{-1} entspricht annähernd dem Wert von 109 cm^{-1} , der beim Tetrabutylammoniumtriiodid [26] beobachtet wird. Diese Resonanz bei etwas höheren Wellenzahlen wird daher der symmetrischen zentralen Valenzschwingung zugeordnet. Die weitere Schwingung, die als Schulter beobachtet wird und nicht zur OTeF_5 -Gruppe gehört, wird der symmetrischen Deformationsschwingung zugeordnet. Sie weist Ähnlichkeit mit der Deformationsschwingung im I_3^+ -Kation auf. Dort werden Ramananregungen bei 110 cm^{-1} [25] bzw. 114 cm^{-1} [27] gefunden, die mit dem für die vorliegende Verbindung gefundenen Wert von ca. 116 cm^{-1} gut übereinstimmen.

2.3 Iod(I)-Verbindungen - eine zusammenfassende Betrachtung

Die mit erheblichem präparativen Aufwand durchgeführten Versuche zur Darstellung von Iod(I)-Verbindungen mit stark elektronegativen Liganden, wie Fluor und $-\text{OTeF}_5$, blieben ohne Erfolg. Es gibt weiterhin nur Indizien für deren Existenz *in situ*. So könnte die Entstehung von ICl bei der Disproportionierungsreaktion von IF_3 durch eine Chlor-Fluorsubstitution an Frigen 11 ein Hinweis darauf sein, dass IF als reaktives Zwischenprodukt entsteht und sofort abreagiert.

Die Methode von Naumann et al. [17] zur Synthese großer Mengen von IF konnte nicht nachvollzogen werden. Auch sein indirekter Nachweis durch Umsetzung des auf diese Weise erhaltenen „ IF “ mit Fluoridionen ($\text{Et}_4\text{N}^+\text{F}^-$) unter Bildung von IF_2^- [28] ist seit den Untersu-

chungen von Seppelt [29] (Röntgenstrukturanalyse, ^{19}F -NMR- und Ramandaten von $\text{pip}^+\text{IF}_2^-$) und Christe [30] (^{19}F -NMR-, IR- und Ramandaten (exp./ber.) von $\text{Me}_4\text{N}^+\text{IF}_2^-$) zweifelhaft. In Tabelle 5 sind alle veröffentlichten Daten für das IF_2^- Anion gegenübergestellt.

Tab. 5 Vergleich der veröffentlichten Daten für IF_2^- in $\text{Et}_4\text{N}^+\text{IF}_2^-$, $\text{pip}^+\text{IF}_2^-$, $\text{Me}_4\text{N}^+\text{IF}_2^-$.

	IF_2^- [28] (exp.)	IF_2^- [29] (exp.)	IF_2^- [30] (exp./ber.)
^{19}F -NMR [ppm]	-126	-282	-286 / -316
Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}]			
ν_{sym}	445	447,5	446 / 427
ν_{asym}	462	–	397 / 403

Bei den in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Versuchen kam es interessanterweise zur Bildung der Polykationen I_5^+ und I_7^+ . Letzteres konnte zum ersten Mal gesichert nachgewiesen werden. Die Verbindungen entstehen relativ leicht und kommen stöchiometrisch den gesuchten Verbindungen IF und IOTeF_5 nahe.

Da weder bei den eigenen Untersuchungen noch in der Literatur Iod(I)-Spezies mit stark elektronegativen Partnern beobachtet wurden, stellt sich die Frage, ob sie überhaupt beständig sind. Die einzige Verbindung „ IOSO_2F “, die Anlass zur Hoffnung hätte geben können, erwies sich bereits 1990 [31] als gemischte Iod(+III)/Iod(-I)-Verbindung $\text{I}(\text{OSO}_2\text{F})_2\text{I}$ mit T-förmiger Struktur.

Eigene Versuche zur Darstellung von BrF , die in der vorliegenden Arbeit nicht ausgeführt wurden, verlaufen ebenfalls unter schneller Disproportionierung, es entstehen Br_2 und BrF_3 . Im Gegensatz zum IF ist die Existenz von BrF zumindest in einer Argonmatrix (8 K) gesichert [32].