

## 4. Experimenteller Teil

### 4.1 Allgemeines

#### 4.1.1 Arbeitsmethoden und Geräte

Luft- und hydrolyseempfindliche Substanzen wurden, sofern bei Raumtemperatur stabil, in einem Handschuhkasten der Firma Braun GmbH, Garching, Typ MB 150 B-G-I gehandhabt. Eine automatische Gasreinigung (Molekularsieb und Kupferkatalysator), garantiert einen Wasser- und Sauerstoffgehalt des verwendeten Schutzgases Argon von unter 1 ppm.

Alle Experimente wurden im Vakuum oder unter Argon, welches zur Entfernung von Wasserspuren über Phosphorpentoxid geleitet wurde, durchgeführt. Die Glasgeräte wurden vor jeder Benutzung im Hochvakuum mit dem Brenner ausgeheizt.

Ein Teil der Reaktionen wurden in Polyperfluorethen-perfluorvinylether-Copolymerisat (PFA) Schläuchen der Firma IFK-ISOFUOR Kunststoffverarbeitungs GmbH, Neuss, durchgeführt. Die Schläuche mit einem Innendurchmesser von 12 mm (1.5 mm Wandstärke), 6.5 mm (1 mm Wandstärke) und 3 mm (0.5 mm Wandstärke) wurden mit demineralisiertem Wasser gewaschen, zur besseren Trocknung mit Ethanol und Aceton gespült und bei 120°C im Trockenschrank aufbewahrt. Die Schläuche wurden an einem Ende verschmolzen und mit dem anderen Ende auf einen Metallkern geschoben, der mit einem Ventil der Fa. Hoke verbunden ist. Somit konnten die Schläuche an eine Stahl- oder Glas-Hochvakuum-Apparatur angeschlossen werden.

Die Aufnahmen der NMR-Spektren erfolgte an einem 400 MHz-Spektrometer der Firma Jeol, Japan, Typ FX 400. Die chemischen Verschiebungen beziehen sich bei den  $^{19}\text{F}$ -NMR-Messungen auf  $\text{CFCl}_3$ , bei den  $^{125}\text{Te}$ -Messungen auf  $\text{Te}(\text{OH})_6$ . Nach IUPAC Regeln werden die chemischen Verschiebungen nach tieferen Feld, bezogen auf  $\text{CFCl}_3$ , mit positivem Vorzeichen angegeben.

Die Ramanspektren wurden in Glasröhrchen von 4 mm Durchmesser mit einem FT-Ramanspektrometer der Firma Bruker, Typ RFS 100 mit Tiefkühleinrichtung gemessen. Die Anregung erfolgte mit einem Nd-YAG-Laser der Wellenlänge 1064 nm und der Leistung von 10-550 mW.

Mit Hilfe einer speziellen Apparatur<sup>[71]</sup> werden die Kristalle unter Stickstoffkühlung auf einen Glasfaden montiert und auf einem Bruker-SMART-CCD-1000-TM-Diffraktometer vermessen. Die Messung erfolgte mit MoK $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 71.069$  pm) mit Graphitmonochromator. Die Scanbreite betrug  $0-3^\circ$   $\omega$  und die Belichtungszeit betrug 10 s pro Aufnahme. Die Daten wurden zu Intensitäten reduziert und nach semiempirischer Absorptionskorrektur durch Angleichung symmetriegleicher Reflexe (SADABS)<sup>[72]</sup>, wurde die Lösung und Verfeinerung der Strukturen mit den SHELX-Programmen<sup>[73]</sup> durchgeführt.

Verwendete Lösungsmittel wurden zuvor über Natrium/Benzophenon (Diethylether, Pentan, THF) bzw. Phosphorpentoxid (CFCl<sub>3</sub>, Methylenchlorid) getrocknet, unter Argon abdestilliert und über Molekularsieb 0.4 nm aufbewahrt. Propionitril und Acetonitril wurden nach Literatur<sup>[74]</sup> nacheinander über Aluminiumtrichlorid, Kaliumpermanganat und Calciumhydrid gekocht und anschließend über Phosphorpentoxid getrocknet. Beide Lösungsmittel werden unter Argon abdestilliert und über Molekularsieb 0.4 nm aufbewahrt. Die Synthese und Reinigung des Sulfurylchloridfluorid erfolgte gemäß der Literatur<sup>[75]</sup>.

TeF<sub>6</sub> und AsF<sub>5</sub> wurden hergestellt, indem Fluor über Metallpulver in einem Kupferreaktionsrohr geleitet wird. Das resultierende Gasgemisch wird zur Vorkühlung durch eine 0°C Kühlfalle geleitet. In der folgenden -183°C kalten (fl. Sauerstoff) Kühlfalle wird das Produkt von Fluor getrennt. Die letzte Kühlfalle (-78°C) dient dem Feuchtigkeitsausschluss.

Wasserfreies FeCl<sub>3</sub> wurde durch Reaktion aus den Elementen und Sublimation in einem schwer-schmelzbarem Reaktionsrohr frisch hergestellt.

Ozon wurde mit einem Siemens'schen Ozonisor hergestellt. Als UV-Lichtquelle dient eine 500 Watt Osram-Quecksilberhochdrucklampe, deren Licht mit Hilfe zweier Quarzlinsen (5 cm Durchmesser) fokussierbar ist.

#### 4.1.2 Ausgangssubstanzen

TiCl <sub>3</sub>	stand im Arbeitskreis zur Verfügung, wasserfrei
B(OTeF <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	stand im Arbeitskreis zur Verfügung
ClF	stand im Arbeitskreis zur Verfügung
XeF <sub>2</sub>	stand im Arbeitskreis zur Verfügung
Xe	Fa. Linde
AuF <sub>3</sub>	stand im Arbeitskreis zur Verfügung
PtCl <sub>2</sub>	stand im Arbeitskreis zur Verfügung
IrCl <sub>3</sub>	Fa. Aldrich, wasserfrei
Fe-Pulver	stand im Arbeitskreis zur Verfügung
Cl <sub>2</sub>	Fa. Aldrich
SO <sub>2</sub>	stand im Arbeitskreis zur Verfügung
O <sub>2</sub>	Fa. Linde
Te-Pulver	Fa. ChemPur, 99.9 %
F <sub>2</sub>	Fa. Solvay
((CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> NH	stand im Arbeitskreis zur Verfügung
As-Pulver	stand im Arbeitskreis zur Verfügung, 99.9 %
HF	Spende der Fa. Bayer, gereinigt durch fraktionierte Destillation im Hochvakuum
Na[N(Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	stand im Arbeitskreis zur Verfügung
AsF <sub>3</sub>	stand im Arbeitskreis zur Verfügung
SbF <sub>5</sub>	Fa. Aldrich, gereinigt durch fraktionierte Destillation im Hochvakuum
BiCl <sub>3</sub>	stand im Arbeitskreis zur Verfügung
TeCl <sub>4</sub>	stand im Arbeitskreis zur Verfügung
IF <sub>5</sub>	stand im Arbeitskreis zur Verfügung

## 4.2 Synthesen und Kristallstrukturanalysen

### 4.2.1 Thalliumtris(pentafluorotellurat(VI))

#### 4.2.1.1 Synthese von $\text{Tl}(\text{OTeF}_5)_3$

a. durch Umsetzung von  $\text{TlCl}_3$  mit  $\text{ClOTeF}_5$

$\text{ClOTeF}_5$ <sup>[28]</sup> wurde nach bekannter Methode aus  $\text{B}(\text{OTeF}_5)_3$  und  $\text{ClF}$  im Autoklaven bei Raumtemperatur hergestellt und durch fraktionierte Destillation gereinigt.

$^{19}\text{F}$ -NMR (Raumtemperatur):  $\text{AB}_4$ -Spektrum,  $\delta_{\text{A}} = -52.79$  ppm,  $\delta_{\text{B}} = -56.29$  ppm,  $J_{\text{AB}} = 172.4$  Hz,  $J_{\text{TeB}}^{125} = 3831.1$  Hz

In eine 10 ml Glasampulle werden im Handschuhkasten 100 mg (0.33 mmol) wasserfreies  $\text{TlCl}_3$  eingefüllt. Die Ampulle wird auf  $-196^\circ\text{C}$  abgekühlt, an der Vakuumapparatur werden nacheinander 5 ml  $\text{SO}_2\text{ClF}$  und ein kleiner Überschuss an  $\text{ClOTeF}_5$  280 mg (1 mmol) aufkondensiert. Nach Verschließen der Ampulle lässt man diese auf Raumtemperatur erwärmen. Es setzt sofort eine Reaktion ein und das  $\text{TlCl}_3$  geht unter Gasentwicklung in Lösung. Nach Beenden der Reaktion wird alles Flüchtige abgepumpt, es bleibt ein trockener farbloser Feststoff zurück. An der Vakuumapparatur wird auf den Festkörper, bei  $-196^\circ\text{C}$ ,  $\text{SO}_2\text{ClF}$  aufkondensiert und die Glasampulle abgeschmolzen. Durch langsames Abkühlen auf  $-78^\circ\text{C}$  erhält man farblose plättchenförmige Kristalle.

b. durch Umsetzung von  $\text{TlCl}_3$  mit  $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_2$

$\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_2$ <sup>[26]</sup> wurde nach bekannter Methode aus frisch hergestelltem  $\text{HOTeF}_5$ <sup>[1]</sup> und  $\text{XeF}_2$  hergestellt und durch Sublimation gereinigt.

$^{19}\text{F}$ -NMR (Raumtemperatur):  $\text{AB}_4$ -Spektrum,  $\delta_{\text{A}} = 4.81$  ppm,  $\delta_{\text{B}} = 43.35$  ppm,  $J_{\text{AB}} = 183.2$  Hz,  $J_{\text{TeB}}^{125} = 3602$  Hz

In eine 10 ml Glasampulle werden im Handschuhkasten 100 mg (0.33 mmol) wasserfreies  $\text{TlCl}_3$  eingefüllt. Nach Abkühlen der Probe auf  $-196^\circ\text{C}$ , werden an der Vakuumpapparat 5 ml  $\text{SO}_2\text{ClF}$  einkondensiert. In die auf  $-78^\circ\text{C}$  erwärmte Lösung wurden 293 mg (0.50 mmol)  $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_2$  gegeben. Nach Verschließen der Ampulle erwärmt man diese langsam auf Raumtemperatur, die Reaktionslösung beginnt bereits bei  $-50^\circ\text{C}$  zu gasen. Nach Beenden der Gasentwicklung wird alles Flüchtige abgepumpt, bis ein trockener elfenbeinfarbiger Feststoff erhalten wird. An der Vakuumpapparat wird auf den Festkörper bei  $-196^\circ\text{C}$   $\text{SO}_2\text{ClF}$  aufkondensiert.

Schmelzpunkt der Kristalle:  $-35^\circ\text{C}$

Ramandaten (Festkörper,  $-80^\circ\text{C}$ , 200 mW):  $\tilde{\nu} = 1431$  (8), 1204 (23), 849 (9), 830 (6.5), 794 (7.5), 761 (11), 718 (55), 702 (89), 685 (28), 654 (100), 640 (50.5), 573 (3), 511 (20.5), 500 (24), 469 (94), 451 (32), 436 (86), 401 (13), 383 (11), 348 (20.5), 327 (47), 311 (34), 300 (61), 242 (13), 231 (48.5), 165 (6), 137 (65), 128 (53)  $\text{cm}^{-1}$

$^{19}\text{F}$ -NMR (Raumtemperatur,  $\text{SO}_2\text{ClF}$ ):  $\text{AB}_4$ -Spektrum,  $\delta_{\text{A}} = -53.08$  ppm,  $\delta_{\text{B}} = -57.45$  ppm,  $J_{\text{AB}} = 170.7$  Hz,  $J_{\text{TeB}}^{125} = 3858.8$  Hz

#### 4.2.1.2 Strukturaufklärung der Verbindung $[\text{Tl}(\text{OTeF}_5)_3 \cdot 2 \text{SO}_2\text{ClF}]_2$

---

Farbe	farblos
Summenformel	$\text{Cl}_4\text{F}_{34}\text{O}_{14}\text{S}_4\text{Te}_6\text{Tl}_2$
Molmasse	2314.38 g/mol
Messtemperatur	173(2) K
Wellenlänge	71.073 pm
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$\text{P}\bar{1}$
Gitterkonstanten	$a = 958.9(6)$ pm $\alpha = 109.80(3)^\circ$ $b = 1016.1(4)$ pm $\beta = 102.31(5)^\circ$ $c = 1225.4(7)$ pm $\gamma = 97.18(4)^\circ$
Volumen	$1071.9(10) \cdot 10^6$ pm <sup>3</sup>

---

Formeleinheiten pro Zelle	1
Dichte (berechnet)	3.585 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	12.147 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1024
Kristalldimension	0.2 x 0.2 x 0.1 mm <sup>3</sup>
Theta-Bereich der Datensammlung	1.84 to 30.70°
hkl-Bereich der Indizes	-13<=h<=13, -14<=k<=14, -17<=l<=17
Gemessene Reflexe	12993
Unabhängige Reflexe	6446 [R(int) = 0.0241]
Vollständigkeit zu Theta = 30.70°	96.5%
Methode der Strukturverfeinerung	Vollmatrix-Kleinste-Fehlerquadrate
Reflexe/ davon unterdrückt /Parameter	6446 / 0 / 433
Gütefaktor (gegen F <sup>2</sup> )	0.962<41
Endgültiger Fehler R [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0294, wR2 = 0.0630
R (alle Daten)	R1 = 0.0427, wR2 = 0.0667
Extinktionskoeffizient	0.0004(2)
Größte und kleinste Restelektronendichte	1.924 und -2.713 · 10 <sup>6</sup> e.pm <sup>-3</sup>

Atomkoordinaten(x 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren (pm<sup>2</sup> x 10<sup>-1</sup>) für

[Tl(OTeF<sub>5</sub>)<sub>3</sub>·2 SO<sub>2</sub>ClF]<sub>2</sub>.

	x	y	z	U(eq)
Tl	890(1)	6323(1)	1548(1)	21(1)
Te(1)	-1821(1)	8363(1)	1286(1)	35(1)
O(1)	-155(6)	7947(5)	1980(4)	60(2)
F(11)	-911(5)	10238(4)	1908(5)	71(1)
F(12)	-1332(5)	8093(5)	-134(4)	69(1)
F(13)	-2842(4)	6520(3)	639(3)	49(1)
F(14)	-2414(6)	8676(6)	2635(5)	92(2)
F(15)	-3435(5)	8869(4)	617(5)	80(2)
Te(2)	4034(1)	5307(1)	2906(1)	37(1)

---

O(2)	2414(4)	5157(4)	1744(3)	34(1)
F(21)	4436(4)	3726(5)	1875(4)	58(1)
F(22)	3779(4)	6896(5)	4056(3)	60(1)
F(23)	3026(5)	4181(6)	3485(4)	72(1)
F(24)	5197(4)	6465(5)	2460(4)	59(1)
F(25)	5655(4)	5391(6)	4044(4)	74(2)
Te(3)	1977(1)	6771(1)	-1056(1)	21(1)
O(3)	839(4)	5745(3)	-453(3)	20(1)
F(31)	1796(4)	8482(3)	5(3)	37(1)
F(32)	3640(3)	6843(4)	37(3)	38(1)
F(33)	2224(4)	5141(3)	-2162(3)	34(1)
F(34)	393(3)	6771(3)	-2196(3)	34(1)
F(35)	3089(4)	7794(4)	-1649(3)	41(1)
O(4)	695(5)	6469(5)	3618(4)	41(1)
S(11)	840(20)	7400(50)	4760(30)	72(11)
S(12)	730(20)	7010(30)	4822(19)	58(5)
S(13)	590(20)	7511(16)	4734(16)	39(3)
Cl(11)	-1030(40)	7480(50)	5080(30)	135(13)
Cl(12)	-1130(30)	7360(30)	4970(30)	75(7)
Cl(13)	-1130(20)	6860(20)	5081(17)	62(4)
F(122)	1890(30)	7130(60)	5770(40)	82(18)
F(112)	1310(50)	6190(50)	5450(30)	138(17)
F(131)	840(40)	8990(30)	4870(30)	105(13)
O(111)	1740(40)	8340(50)	5490(40)	120(20)
O(121)	1400(30)	8780(30)	5040(30)	57(9)
O(132)	1530(40)	7410(50)	5750(30)	58(9)
O(6)	2980(6)	8512(5)	2474(5)	61(1)
S(21)	3204 (12)	10016(13)	2977(10)	27(1)
S(22)	3680(20)	9820(16)	3253(17)	41(3)
S(23)	3540(40)	10000(40)	3230(30)	106(10)
Cl(21)	4911(14)	10769(15)	2516(19)	74(3)
Cl(22)	3870(30)	11066(13)	2412 (14)	196(12)
Cl(23)	4820(30)	10640(30)	2660(40)	190(16)

---

---

F(211)	2070(30)	10660(30)	2285(19)	56(5)
F(221)	5313(13)	9872(16)	3723(16)	74(4)
F(231)	2390(40)	10830(30)	2580(40)	190(20)
O(212)	3940(70)	10550(70)	4360(40)	260(40)
O(222)	3160(40)	10370(30)	4300(40)	92(13)
O(232)	3410(30)	10870(30)	4190(30)	53(6)

---

Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für  $[\text{Tl}(\text{OTeF}_5)_3 \cdot 2 \text{SO}_2\text{ClF}]_2$

---

Tl-O(1)	201.4(4)
Tl-O(2)	201.8(4)
Tl-O(3) #1	228.9(3)
Tl-O(3)	230.7(3)
Tl-O(4)	254.0(4)
Tl-O(6)	254.1(5)
Tl-Tl#1	370.3(3)
Te(1)-O(1)	181.1(5)
Te(1)-F(11)	181.4(4)
Te(1)-F(12)	183.9(4)
Te(1)-F(13)	181.6(4)
Te(1)-F(14)	180.1(5)
Te(1)-F(15)	181.0(4)
Te(2)-O(2)	182.1(4)
Te(2)-F(21)	182.0(4)
Te(2)-F(22)	183.3(4)
Te(2)-F(23)	182.0(4)
Te(2)-F(24)	181.5(4)
Te(2)-F(25)	182.4(4)
Te(3)-O(3)	184.5(3)
Te(3)-F(31)	184.0(3)
Te(3)-F(32)	182.6(3)

---



---

Te(3)-F(33)	183.0(3)
Te(3)-F(34)	183.1(3)
Te(3)-F(35)	181.9(3)
O(3)-Tl#1	228.9(3)
O(1)-Tl-O(2)	158.38(17)
O(1)-Tl-O(3)#1	107.78(18)
O(2)-Tl-O(3)#1	89.77(15)
O(1)-Tl-O(3)	106.54(18)
O(2)-Tl-O(3)	90.44(14)
O(3) #1-Tl-O(3)	72.65(13)
O(1)-Tl-O(4)	79.33(19)
O(2)-Tl-O(4)	86.24(15)
O(3)#1-Tl-O(4)	96.95(13)
O(3)-Tl-O(4)	169.12(12)
O(1)-Tl-O(6)	77.5(2)
O(2)-Tl-O(6)	86.94(18)
O(3) #1-Tl-O(6)	170.80(14)
O(3)-Tl-O(6)	98.77(15)
O(4)-Tl-O(6)	91.40(16)
O(1)-Tl-Tl#1	111.48(14)
O(2)-Tl-Tl#1	90.14(11)
O(3) #1-Tl-Tl #1	36.50(8)
O(3)-Tl-Tl#1	36.15(8)
O(4)-Tl-Tl#1	133.37(10)
O(6)-Tl-Tl#1	134.84(13)
Te(3)-O(3)-Tl#1	126.45(16)
Tl#1 -O(3)-Tl	107.35(13)
Te(1)-O(1)-Tl	136.1(3)
Te(2)-O(2)-Tl	136.6(2)
Te(3)-O(3)-Tl	126.20(16)
F(14)-Te(1)-F(15)	89.4(3)
F(14)-Te(1)-O(1)	90.8(3)
F(15)-Te(1)-O(1)	177.2(2)

---

F(11)-Te(1)-O(1)	89.2(2)
F(14)-Te(1)-F(11)	88.2(2)
F(15)-Te(1)-F(11)	88.0(2)
F(14)-Te(1)-F(13)	91.0(2)
F(14)-Te(1)-F(12)	175.8(3)
F(25)-Te(2)-O(2)	178.0(2)
F(21)-Te(2)-O(2)	90.03(18)
F(24)-Te(2)-F(21)	90.9(2)
F(21)-Te(2)-F(23)	89.9(2)
F(25)-Te(2)-F(22)	86.3(2)
F(24)-Te(2)-F(23)	174.15(19)
F(35)-Te(3)-O(3)	179.49(15)
F(31)-Te(3)-O(3)	91.59(14)

Verwendete Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1 -x, -y+1, -z

Anisotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für  $[\text{Tl}(\text{OTeF}_5)_3 \cdot 2 \text{SO}_2\text{ClF}]_2$

Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form:  $-2 \pi^2 [ h^2 a^2 U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Tl	24(1)	19(1)	18(1)	6(1)	5(1)	2(1)
Te(1)	40(1)	23(1)	45(1)	13(1)	15(1)	13(1)
O(1)	67(3)	39(2)	50(3)	-4(2)	-7(2)	33(2)
F(11)	57(3)	27(2)	113(4)	24(2)	-3(3)	1(2)
F(12)	58(3)	106(4)	47(2)	43(2)	14(2)	-2(3)
F(13)	70(3)	26(2)	48(2)	12(2)	17(2)	4(2)
F(14)	114(4)	76(3)	70(3)	-7(3)	62(3)	0(3)
F(15)	48(3)	44(2)	135(5)	27(3)	6(3)	22(2)
Te(2)	20(1)	64(1)	29(1)	23(1)	3(1)	7(1)
O(2)	26(2)	45(2)	24(2)	7(2)	-3(2)	16(2)
F(21)	45(2)	73(3)	66(3)	30(2)	13(2)	35(2)

---

F(22)	37(2)	84(3)	33(2)	-2(2)	1(2)	1(2)
F(23)	46(2)	120(4)	66(3)	67(3)	8(2)	0(2)
F(24)	38(2)	78(3)	70(3)	39(2)	20(2)	6(2)
F(25)	28(2)	139(5)	59(3)	55(3)	-7(2)	14(2)
Te(3)	22(1)	21(1)	23(1)	11(1)	8(1)	1(1)
O(3)	22(2)	19(1)	20(2)	9(1)	7(1)	0(1)
F(31)	45(2)	23(1)	41(2)	7(1)	16(2)	3(1)
F(32)	22(2)	47(2)	43(2)	22(2)	1(1)	-1(1)
F(33)	40(2)	34(2)	32(2)	10(1)	19(2)	11(1)
F(34)	30(2)	40(2)	37(2)	25(1)	6(1)	7(1)
F(35)	40(2)	41(2)	55(2)	31(2)	24(2)	0(2)
O(4)	38(2)	59(3)	24(2)	12(2)	13(2)	5(2)
S(11)	21(6)	120(20)	31(7)	-3(8)	13(5)	22(8)
S(12)	75(11)	78(9)	22(4)	12(5)	15(4)	33(7)
S(13)	33(7)	50(6)	22(4)	3(4)	4(4)	-11(5)
Cl(12)	52(8)	98(13)	66(12)	11(8)	34(7)	-4(8)
Cl(11)	80(15)	190(30)	84(14)	-20(14)	41(12)	67(16)
Cl(13)	35(5)	115(12)	33(4)	19(6)	23(3)	4(7)
F(122)	29(12)	220(40)	43(11)	61(18)	7(9)	78(16)
F(112)	310(50)	250(40)	110(30)	140(30)	130(30)	180(40)
F(131)	180(40)	53(11)	56(13)	2(8)	10(20)	29(19)
O(111)	42(15)	140(40)	90(40)	-40(20)	-20(20)	-10(20)
O(121)	50(20)	33(14)	60(20)	-10(12)	-3(15)	-9(12)
O(132)	25(14)	140(30)	15(8)	23(13)	-1(9)	56(17)
O(6)	63(3)	38(2)	62(3)	12(2)	4(3)	-22(2)
S(21)	21(3)	20(3)	35(3)	3(3)	12(3)	-2(2)
S(22)	45(6)	25(3)	46(6)	5(4)	19(6)	-4(4)
S(23)	112(19)	67(13)	80(15)	-8(10)	2(14)	-41(11)
Cl(21)	56(4)	47(4)	163(10)	63(6)	79(6)	14(4)
Cl(22)	350(30)	44(5)	128(11)	55(7)	-61(16)	-36(12)
Cl(23)	161(15)	89(12)	300(40)	11(14)	170(20)	-44(10)
F(211)	40(9)	56(11)	56(8)	10(7)	5(7)	-1(7)
F(221)	29(6)	63(9)	90(12)	2(8)	-10(7)	-10(6)

---

F(231)	100(20)	36(12)	340(50)	-18(18)	0(20)	33(15)
O(212)	320(80)	210(50)	80(30)	0(30)	-40(40)	-210(50)
O(222)	110(20)	48(14)	100(20)	-17(13)	89(19)	-17(14)
O(232)	48(12)	41(11)	61(15)	-3(11)	41(12)	-4(10)

Torsionswinkel [°] für  $[\text{Tl}(\text{OTeF}_5)_3 \cdot 2 \text{SO}_2\text{ClF}]_2$

O(2)-Tl-O(1)-Te(1)	-175.3(3)
O(3) #1-Tl-O(1)-Te(1)	-32.4(5)
O(3)-Tl-O(1)-Te(1)	44.2(5)
O(4)-Tl-O(1)-Te(1)	-126.4(5)
O(6)-Tl-O(1)-Te(1)	139.8(5)
Tl#1-Tl-O(1)-Te(1)	6.2(5)
O(1)-Tl-O(2)-Te(2)	-0.2(8)
O(3) #1-Tl-O(2)-Te(2)	-145.2(3)
O(3)-Tl-O(2)-Te(2)	142.2(3)
O(4)-Tl-O(2)-Te(2)	-48.2(3)
O(6)-Tl-O(2)-Te(2)	43.4(3)
Tl#1-Tl-O(2)-Te(2)	178.3(3)
O(1)-Tl-O(3)-Te(3)	75.7(3)
O(2)-Tl-O(3)-Te(3)	-90.7(2)
O(3) #1-Tl-O(3)-Te(3)	179.6(3)
O(4)-Tl-O(3)-Te(3)	-162.9(6)
O(6)-Tl-O(3)-Te(3)	-3.8(2)
Tl#1-Tl-O(3)-Te(3)	179.6(3)
O(1)-Tl-O(3)-Tl#1	-103.9(2)
O(2)-Tl-O(3)-Tl#1	89.62(17)
O(3) #1-Tl-O(3)-Tl#1	0.001(2)
O(4)-Tl-O(3)-Tl#1	17.5(7)
O(6)-Tl-O(3)-Tl#1	176.59(16)

Verwendete Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1 -x, -y+1, -z

#### 4.2.1.3 Umsetzung von $\text{Tl}(\text{OTeF}_5)_3$ mit Xenon

In eine 8 ml Glasampulle werden im Handschuhkasten 100 mg ( 0.33 mmol) wasserfreies  $\text{TlCl}_3$  eingefüllt und 5 ml  $\text{SO}_2\text{ClF}$  bei  $-196^\circ\text{C}$  an der Vakuumapparatur aufkondensiert. In die auf  $-78^\circ\text{C}$  erwärmte Lösung wird 293 mg (0.50 mmol)  $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_2$  gegeben. Nach Verschließen der Ampulle lässt man diese langsam auf Raumtemperatur erwärmen, die Reaktionslösung beginnt bereits bei  $-50^\circ\text{C}$  zu gasen. Nach Beenden der Reaktion wird alles Flüchtige abgepumpt bis ein trockener farbloser Feststoff erhalten wird. An der Vakuumapparatur wird auf den Festkörper bei  $-196^\circ\text{C}$  2 g (9 mmol) Xenon aufkondensiert und die Ampulle abgeschmolzen. Die Lösung wird langsam auf  $0^\circ\text{C}$  erwärmt und anschließend wieder auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlt. Ein Teil des farblosen Feststoffes löst sich beim Erwärmen auf, beim anschließenden Abkühlen konnten einige farblose Kristalle erhalten werden.

Alternativ wird die Reaktion zwischen 50 mg ( 0.17 mmol) wasserfreiem  $\text{TlCl}_3$  und 147 mg (0.25 mmol)  $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_2$  direkt in Xenon durchgeführt. Beide Reaktionspartner wurden bei  $-78^\circ\text{C}$  in einer 8 ml Glasampulle gemischt und auf  $-196^\circ\text{C}$  abgekühlt. Nach Aufkondensieren von Xenon wird der Reaktionsansatz langsam auf  $-50^\circ\text{C}$  erwärmt. Diese Temperatur wird 1h gehalten und anschließend auf  $0^\circ\text{C}$  angehoben. Beim anschließenden langsamen Abkühlen konnten farblose Kristalle erhalten werden.

Während der Präparation der plättchenförmigen Kristalle für die kristallographische Untersuchung, wurde eine Gasentwicklung beobachtet. Die Kristallstrukturanalyse des stark fehlgeordneten Kristalls ergab, dass ein  $[\text{Tl}(\text{OTeF}_5)_3]_2$  Dimer vorlag, aber ohne Lösungsmittel.

Ramandaten (Festkörper,  $-80^\circ\text{C}$ , 55 mW):  $\tilde{\nu} = 827$  (5), 790 (3), 761 (7), 735 (13), 725 (32), 714 (61), 694 (21), 685 (24), 657 (52), 640 (42), 599 (29.5), 513 (13), 476 (100), 378 (8.5), 347 (8), 335 (8), 321 (36), 298 (36), 233 (38), 219 (7), 198 (6), 165 (6), 141 (48), 129 (63), 116 (31)  $\text{cm}^{-1}$

### 4.2.3 Umsetzung von Goldtrispentafluorotellurat(VI) in Xenon

$\text{Au}(\text{OTeF}_5)_3$  wird nach Literatur<sup>[16]</sup> durch Reaktion von  $\text{AuF}_3$  mit  $\text{B}(\text{OTeF}_5)_3$  über 6 Tage bei  $60^\circ\text{C}$  hergestellt.

$^{19}\text{F}$ -NMR (Raumtemperatur,  $n\text{-C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{F}$ ):  $\text{AB}_4$ -Spektrum  $\delta_{\text{A}} = -44.63$  ppm,  $\delta_{\text{B}} = -49.22$  ppm,  
 $J_{\text{AB}} = 186$  Hz

In eine 8 ml Glasampulle wurden im Handschuhkasten 10 mg  $\text{Au}(\text{OTeF}_5)_3$  eingefüllt, an der Vakuumapparatur wird auf den Festkörper bei  $-196^\circ\text{C}$  2 g (9 mmol) Xenon aufkondensiert. Die Ampulle wurde abgeschmolzen und langsam auf  $0^\circ\text{C}$  erwärmt, anschließend wieder auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlt. Es konnte keine Lösung der Goldverbindung beobachtet werden.

### 4.2.4 1-Pentafluorotellurat(VI)ethylenimin und 1-Pentafluorotellurat(VI)propylenimin

#### 4.2.4.1 Synthese von $\text{CH}_3\text{C}(\text{NH})\text{OTeF}_5$ und $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{NH})\text{OTeF}_5$

In eine 10 ml Glasampulle wurden im Handschuhkasten 100 mg (0.38 mmol)  $\text{PtCl}_2$  eingefüllt und an der Vakuumapparatur nacheinander 5 ml  $\text{CH}_3\text{CN}$  und ein kleiner Überschuss an  $\text{ClOTeF}_5$  206 mg (0.76 mmol) einkondensiert. Nach Verschließen der Ampulle erwärmt man diese auf Raumtemperatur, weder eine Gasbildung noch eine farbliche Veränderung der Probe ist zu beobachten. Daher wurde die Glasampulle auf  $40^\circ\text{C}$  erwärmt und diese Temperatur für 3h gehalten, es entsteht eine gelbe Lösung über einem schwarzen Niederschlag. Diese gelbe Lösung wird abdekantiert und das Lösungsmittel abgezogen. Der gelbe Rückstand der Lösung wird in  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$  aufgenommen und durch langsames Abkühlen auf  $-78^\circ\text{C}$  erhält man farblose Nadeln.

Ramandaten (Festkörper,  $-80^\circ\text{C}$ , 200 mW):  $\tilde{\nu} = 2988$  (2), 2937 (8), 2350 (1), 1704 (2), 1673 (8.5), 1436 (2), 999 (3), 958 (13), 803 (2), 767 (8.5), 690 (65), 642 (100), 573 (26), 543 (3), 419 (3), 382 (8), 355 (10), 335 (13), 324 (12), 302 (31), 266 (8.5), 255 (9), 224 (2), 200 (2), 161 (2), 139 (4), 126 (24)  $\text{cm}^{-1}$

$^{19}\text{F}$ -NMR (Raumtemperatur,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\text{AB}_4$ -Spektrum  $\delta_{\text{A}} = -32.76$  ppm,  $\delta_{\text{B}} = -43.15$  ppm,  $J_{\text{AB}} = 177.1$  Hz

4.2.4.2 Strukturaufklärung des Cokristallisat von  $\text{CH}_3\text{C}(\text{NH})\text{OTeF}_5$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{NH})\text{OTeF}_5$ 


---

Farbe	farblos
Summenformel	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{F}_{10}\text{N}_2\text{O}_2\text{Te}_2$
Molmasse	575.3 g/mol
Messtemperatur	173(2) K
Wellenlänge	71.073 $\mu\text{m}$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P1 2/c
Gitterkonstanten	a = 1529.4(4) $\mu\text{m}$ $\alpha = 90^\circ$ b = 524.66(8) $\mu\text{m}$ $\beta = 97.25(1)^\circ$ c = 1765.7(3) $\mu\text{m}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	1405.5(5) $\cdot 10^6 \mu\text{m}^3$
Formeleinheit pro Zelle	4
Dichte (berechnet)	2.709 $\text{g}/\text{cm}^3$
Absorptionskoeffizient	14.170 $\text{mm}^{-1}$
F(000)	1328
Kristalldimensionen	0.2 x 0.1 x 0.1 $\text{mm}^3$
Theta-Bereich der Datensammlung	1.34 bis 30.54°
hkl-Bereich der Indizes	-21 <= h <= 2, -7 <= k <= 7, -20 <= l <= 20
Gemessene Reflexe	5468
Unabhängige Reflexe	3715 [R(int) = 0.0243]
Vollständigkeit zu Theta = 30.51°	86.0 %
Strukturverfeinerung (gegen F <sup>2</sup> )	Vollmatrix – Kleinste - Fehlerquadrate
Reflexe / davon unterdrückt / Parameter	3715 / 0 / 190
Gütefaktor (gegen F <sup>2</sup> )	1.034 < 41
Endgültiger Fehler R [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0845, wR2 = 0.2520
R (alle Daten)	R1 = 0.1064, wR2 = 0.2763
Extinktionskoeffizient	0.00008(9)
Größte und kleinste Restelektronendichte	6.604 und -3.846 $\cdot 10^{-6} \text{e} \cdot \mu\text{m}^{-3}$

---

Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für  $\text{CH}_3\text{C}(\text{NH})\text{OTeF}_5$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{NH})\text{OTeF}_5$ .  $U(\text{eq})$  ist definiert als 1/3 des orthogonalisierten  $U_{ij}$  Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Te(1)	979(1)	4146(1)	1340(1)	34(1)
O(1)	2108(5)	2506(18)	1466(6)	17(2)
F(11)	1382(6)	7055(15)	916(6)	31(2)
F(12)	635(5)	2823(18)	404(5)	25(2)
F(13)	486(5)	1492(15)	1796(6)	22(2)
F(14)	1218(6)	5600(20)	2296(5)	33(2)
F(15)	-89(6)	5687(17)	1276(6)	30(2)
N(1)	2470(6)	3270(20)	298(7)	15(2)
C(1)	2620(7)	2170(20)	896(7)	11(2)
C(2)	3400(8)	390(30)	1081(9)	24(3)
Te(2)	4076(1)	6284(1)	3655(1)	33(1)
O(2)	2974(5)	7685(18)	3889(6)	18(2)
F(21)	3608(6)	4972(17)	2734(5)	27(2)
F(22)	4453(5)	9114(13)	3174(5)	19(2)
F(23)	4644(5)	7441(16)	4570(5)	21(2)
F(24)	3820(5)	3322(14)	4127(5)	22(2)
F(25)	5130(6)	4830(17)	3513(6)	34(2)
N(2)	2622(6)	9710(20)	2773(6)	17(2)
C(3)	2437(7)	9300(20)	3392(8)	15(3)
C(4)	1648(9)	10230(30)	3687(10)	33(4)
C(5)	1777(12)	12080(40)	4313(16)	60(6)



Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für CH<sub>3</sub>C(NH)OTeF<sub>5</sub> und C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>C(NH)OTeF<sub>5</sub>

---

Te(1)-F(11)	184.0(8)
Te(1)-F(12)	180.9(8)
Te(1)-F(13)	182.0(8)
Te(1)-F(14)	184.7(9)
Te(1)-F(15)	181.4(8)
Te(1)-O(1)	191.6(8)
O(1)-C(1)	136.2(13)
N(1)-C(1)	119.9(16)
C(1)-C(2)	151.9(17)
Te(2)-F(21)	182.7(8)
Te(2)-F(22)	183.9(7)
Te(2)-F(23)	183.8(8)
Te(2)-F(24)	182.9(7)
Te(2)-F(25)	183.0(7)
Te(2)-O(2)	193.0(8)
O(2)-C(3)	140.7(15)
N(2)-C(3)	118.2(17)
C(3)-C(4)	145.9(18)
C(4)-C(5)	147(3)
F(12)-Te(1)-F(15)	87.6(4)
F(12)-Te(1)-F(13)	91.2(4)
F(15)-Te(1)-F(13)	87.0(4)
F(12)-Te(1)-F(11)	91.1(4)
F(15)-Te(1)-F(11)	87.1(4)
F(13)-Te(1)-F(11)	173.6(4)
F(12)-Te(1)-F(14)	174.4(4)
F(15)-Te(1)-F(14)	86.9(4)
F(13)-Te(1)-F(14)	87.5(5)
F(11)-Te(1)-F(14)	89.6(5)
F(12)-Te(1)-O(1)	95.1(4)

---

---

F(15)-Te(1)-O(1)	176.9(4)
F(13)-Te(1)-O(1)	91.3(4)
F(11)-Te(1)-O(1)	94.4(4)
F(14)-Te(1)-O(1)	90.5(4)
C(1)-O(1)-Te(1)	124.4(8)
O(1)-C(1)-C(2)	115.4(11)
N(1)-C(1)-O(1)	121.8(11)
N(1)-C(1)-C(2)	122.8(11)
F(21)-Te(2)-F(22)	90.2(4)
F(21)-Te(2)-F(23)	174.6(4)
F(21)-Te(2)-F(25)	88.5(4)
F(23)-Te(2)-F(22)	89.9(4)
F(24)-Te(2)-F(21)	90.2(4)
F(24)-Te(2)-F(22)	173.7(3)
F(24)-Te(2)-F(23)	89.1(4)
F(24)-Te(2)-F(25)	87.2(4)
F(25)-Te(2)-F(22)	86.6(4)
F(25)-Te(2)-F(23)	86.1(4)
F(24)-Te(2)-O(2)	89.1(4)
F(21)-Te(2)-O(2)	94.5(4)
F(25)-Te(2)-O(2)	175.2(4)
F(23)-Te(2)-O(2)	90.9(4)
F(22)-Te(2)-O(2)	97.1(4)
C(3)-O(3)-Te(2)	123.5(8)
N(2)-C(3)-O(2)	119.8(11)
N(2)-C(3)-C(4)	125.1(12)
O(2)-C(3)-C(4)	114.9(12)
C(5)-C(4)-C(3)	116.9(14)

---

Anisotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für  $\text{CH}_3\text{C}(\text{NH})\text{OTeF}_5$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{NH})\text{OTeF}_5$ .

Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form:  $-2\pi^2 [ h^2 a^{*2}U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Te(1)	38(1)	33(1)	32(1)	-1(1)	10(1)	4(1)
F(11)	46(5)	7(3)	47(7)	8(4)	29(4)	-1(3)
F(12)	34(4)	42(5)	0(4)	-5(3)	0(3)	9(4)
F(13)	16(3)	21(4)	30(6)	9(3)	11(3)	-3(3)
F(14)	41(5)	51(6)	11(5)	-23(4)	12(4)	1(4)
F(15)	35(5)	30(5)	28(6)	10(4)	16(4)	22(4)
O(1)	16(4)	22(4)	12(6)	-3(4)	3(3)	7(3)
N(1)	24(5)	24(5)	10(4)	12(4)	0(6)	4(4)
C(1)	18(5)	18(5)	0(7)	-7(4)	11(4)	0(4)
C(2)	17(5)	27(7)	28(9)	4(6)	10(5)	11(5)
Te(2)	37(1)	31(1)	33(1)	-1(1)	10(1)	1(1)
F(21)	54(5)	27(4)	0(5)	-13(3)	12(3)	-8(4)
F(22)	24(4)	11(3)	24(5)	7(3)	16(3)	-3(3)
F(23)	25(4)	25(4)	11(5)	1(3)	-6(3)	1(3)
F(24)	36(4)	4(3)	27(5)	4(3)	12(3)	2(3)
F(25)	28(4)	23(4)	56(7)	1(4)	20(4)	16(3)
O(2)	17(4)	22(5)	15(6)	-2(4)	5(3)	4(3)
N(2)	12(4)	38(6)	0(6)	13(4)	-1(3)	2(4)
C(3)	8(4)	23(6)	15(8)	7(5)	0(4)	-1(4)
C(4)	18(6)	37(9)	44(12)	17(8)	10(6)	13(6)
C(5)	28(8)	56(13)	100(20)	12(13)	6(9)	-2(8)

Torsionswinkel [°] für  $\text{CH}_3\text{C}(\text{NH})\text{OTeF}_5$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{NH})\text{OTeF}_5$

F(11)-Te1-O(1)-C(1)	-53.3(10)
F(12)-Te1-O(1)-C(1)	38.2(10)
F(13)-Te1-O(1)-C(1)	129.6(10)

---

F(14)-Te1-O(1)-C(1)	-142.9(10)
F(15)-Te1-O(1)-C(1)	-173(8)
Te1-O(1)-C(1)-N(1)	12.9(17)
Te1-O(1)-C(1)-C(2)	-168.6(9)
F(24)-Te2-O(2)-C(3)	-142.8(10)
F(21)-Te2-O(2)-C(3)	-52.7(10)
F(25)-Te2-O(2)-C(3)	178(5)
F(23)-Te2-O(2)-C(3)	128.1(9)
F(22)-Te2-O(2)-C(3)	38.0(10)
Te2-O(2)-C(3)-C(4)	-177.8(10)
N(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-113.4(19)
O(2)-C(3)-C(4)-C(5)	70.3(19)

---

#### 4.2.5 Versuche zur Darstellung von Iridiumtris(pentafluorotellurat(VI))

##### a. Umsetzung von $\text{IrCl}_3$ mit $\text{ClOTeF}_5$

Im Handschuhkasten wurden 100 mg (0.34 mmol)  $\text{IrCl}_3$  in einem PFA Schlauch (Innendurchmesser 8 mm) eingewogen und mit einem Metallkern mit Ventil verschlossen. Das so verschlossene Reaktionsrohr wird evakuiert und auf  $-196^\circ\text{C}$  abgekühlt. 275 mg (1 mmol)  $\text{ClOTeF}_5$  wurden aufkondensiert, das Reaktionsrohr abgeschmolzen und auf Raumtemperatur gebracht. Die Reaktion läuft unter heftiger Gasentwicklung und Trübung der Lösung ab, das Produkt ist ein unlöslicher, tiefgrün gefärbter Feststoff.

##### b. Umsetzung von $\text{IrF}_6$ mit $\text{B}(\text{OTeF}_5)_3$

Im Handschuhkasten werden 1.4 g (2 mmol)  $\text{B}(\text{OTeF}_5)_3$  in einem PFA Schlauch (Innendurchmesser 8 mm) eingewogen und mit einem Metallkern mit Ventil verschlossen. Das so verschlossene Reaktionsrohr wird evakuiert und auf  $-196^\circ\text{C}$  abgekühlt, 300 mg (1 mmol)  $\text{IrF}_6$  wird aufkondensiert, das Reaktionsrohr abgeschmolzen und auf Raumtemperatur gebracht. Das Resultat der heftigen Reaktion ist ein braun gefärbter Feststoff.

Die Untersuchung der entstandenen Feststoffe ergab keinen Aufschluss über die Art der Produkte.

#### 4.2.6 Eisentrispentafluorotellurat(VI)

##### 4.2.6.1 Synthese von $[\text{Fe}(\text{OTeF}_5)_3 \cdot 3 \text{SO}_2]$

In eine 10 ml Glasampulle werden im Handschuhkasten 100 mg (0.61 mmol) wasserfreies  $\text{FeCl}_3$  eingefüllt. Dann werden an der Vakuumapparatur nacheinander 4 ml  $\text{SO}_2\text{ClF}$  und ein kleiner Überschuss an  $\text{ClOTeF}_5$  0.6 g (2.2 mmol) einkondensiert. Nach Verschließen der Ampulle lässt man diese auf Raumtemperatur erwärmen. Es setzt sofort eine Reaktion ein, das  $\text{FeCl}_3$  geht unter Gasentwicklung in Lösung. Nach Beenden der Reaktion wird alles Flüchtige abgepumpt, bis ein trockener farbloser Feststoff erhalten wird. An der Vakuumapparatur wird auf den Festkörper bei  $-196^\circ\text{C}$   $\text{SO}_2$  aufkondensiert. Die Glasampulle wird abgeschmolzen und langsam auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt.  $[\text{Fe}(\text{OTeF}_5)_3 \cdot 3 \text{SO}_2]$  kristallisiert in feinen, rosafarbenen Nadel aus.

Ramandaten (Festkörper,  $-78^\circ\text{C}$ , 100 mW):  $\tilde{\nu} = 1335$  (11), 1324 (18), 1145 (90), 1132 (36), 1123 (40), 888 (10), 848 (31), 832 (54), 697 (51), 683 (100), 636 (6, Schulter), 630 (65), 594 (3), 531 (11), 518 (7.5), 429 (38), 356 (9.5), 336 (66), 313 (27), 299 (25.5), 258 (12), 234 (18), 210 (16.5), 180 (23), 155 (7)  $\text{cm}^{-1}$

$^{19}\text{F}$ -NMR (Raumtemperatur,  $\text{SO}_2$ ): breites Signal bei  $\delta = -41.13$  ppm

##### 4.2.6.2 Strukturaufklärung der Verbindung $[\text{Fe}(\text{OTeF}_5)_3 \cdot 3 \text{SO}_2]$

---

Farbe	zartrosa	
Summenformel	$\text{F}_{15}\text{FeO}_9\text{S}_3\text{Te}_3$	
Molmasse	963.82 g/mol	
Messtemperatur	213(2) K	
Wellenlänge	71.073 pm	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2/n	
Gitterkonstanten	$a = 1629.6(4)\text{pm}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 1528.4(4)\text{pm}$	$\beta = 106.13(2)^\circ$
	$c = 1632.9(3)\text{pm}$	$\gamma = 90^\circ$

---

Volumen	3906.9(16)·10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>
Formeleinheit pro Zelle	8
Dichte (berechnet)	0.328 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	1.503 mm <sup>-1</sup>
F(000)	899
Kristalldimensionen	0.2 x 0.2 x 0.1 mm <sup>3</sup>
Theta-Bereich der Datensammlung	2.15 bis 30.51°
hkl-Bereich der Indizes	-23<=h<=23, -21<=k<=21, -23<=l<=23
Gemessene Reflexe	62257
Unabhängige Reflexe	11936 [R(int) = 0.0427]
Vollständigkeit zu Theta = 30.51°	99.8%
Strukturverfeinerung (gegen F <sup>2</sup> )	Vollmatrix – Kleinste - Fehlerquadrate
Reflexe / davon unterdrückt / Parameter	11936 / 0 / 618
Gütefaktor (gegen F <sup>2</sup> )	1.081<41
Endgültiger Fehler R [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0511, wR2 = 0.1191
R (alle Daten)	R1 = 0.0888, wR2 = 0.1383
Extinktionskoeffizient	0.000066(11)
Größte und kleinste Restelektronendichte	1.860 und -1.872·10 <sup>-6</sup> e.pm <sup>-3</sup>

Atomkoordinaten (x 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren (pm<sup>2</sup> x 10<sup>-1</sup>) für Fe(OTeF<sub>5</sub>)<sub>3</sub> · 3 SO<sub>2</sub>. U(eq) ist definiert als 1/3 des orthogonalisierten U<sub>ij</sub> Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Fe	-5(1)	7498(1)	-1276(1)	14(1)
Te(1)	1264(1)	7541(1)	810(1)	21(1)
O(1)	717(3)	7091(3)	-236(3)	22(1)
F(12)	1584(3)	8546(3)	373(3)	34(1)
F(11)	317(3)	8085(3)	964(3)	36(1)
F(13)	2280(3)	7020(3)	836(3)	37(1)
F(14)	1002(4)	6603(3)	1390(3)	41(1)
F(15)	1817(3)	7987(3)	1860(3)	41(1)

Te(2)	-1399(1)	9041(1)	-884(1)	23(1)
O(2)	-400(3)	8556(3)	-919(3)	23(1)
F(21)	-1678(3)	8149(3)	-266(3)	33(1)
F(22)	-2401(3)	9568(3)	-859(4)	45(1)
F(23)	-1240(4)	9992(3)	-1496(3)	49(2)
F(24)	-2019(3)	8517(3)	-1866(3)	40(1)
F(25)	-894(4)	9633(3)	119(3)	42(1)
Te(3)	-1346(1)	5853(1)	-939(1)	19(1)
O(3)	-973(3)	6777(3)	-1416(3)	20(1)
F(31)	-2365(3)	6386(3)	-993(3)	34(1)
F(32)	-1842(3)	5341(3)	-1970(3)	31(1)
F(33)	-378(3)	5223(3)	-862(3)	32(1)
F(34)	-900(3)	6264(3)	167(3)	35(1)
F(35)	-1740(4)	4914(3)	-466(3)	42(1)
S(1)	1171(2)	9169(2)	-1769(2)	44(1)
O(11)	1026(4)	8296(4)	-1506(3)	32(1)
O(12)	460(6)	9707(4)	-2097(5)	62(2)
S(2)	-1138(1)	7517(2)	-3366(1)	31(1)
O(21)	-567(3)	7876(3)	-2602(3)	26(1)
O(22)	-1353(5)	6626(5)	-3342(4)	61(2)
S(3)	1184(2)	5854(2)	-1907(2)	45(1)
O(31)	623(4)	6557(4)	-1884(4)	36(1)
O(32)	1222(11)	5092(11)	-1412(14)	75(8)

Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für  $\text{Fe}(\text{OTeF}_5)_3 \cdot 3 \text{SO}_2$

Fe-O(1)	188.2(5)
Fe-O(3)	188.5(4)
Fe-O(2)	189.1(5)
Fe-O(11)	219.2(5)
Fe-O(21)	218.3(5)

---

Fe-O(31)	216.0(5)
Te(1)-O(1)	182.8(5)
Te(1)-F(11)	183.1(5)
Te(1)-F(12)	183.0(4)
Te(1)-F(13)	182.8(4)
Te(1)-F(14)	183.2(4)
Te(1)-F(15)	183.2(4)
Te(2)-O(2)	180.3(5)
Te(2)-F(21)	182.8(4)
Te(2)-F(22)	183.2(5)
Te(2)-F(23)	182.3(4)
Te(2)-F(24)	182.5(5)
Te(2)-F(25)	185.2(5)
Te(3)-O(3)	179.8(4)
Te(3)-F(31)	183.0(4)
Te(3)-F(32)	182.8(4)
Te(3)-F(33)	182.2(4)
Te(3)-F(34)	186.0(4)
Te(3)-F(35)	183.0(4)
S(1)-O(11)	144.0(6)
S(1)-O(12)	140.1(9)
S(2)-O(21)	144.1(5)
S(2)-O(22)	140.9(8)
S(3)-O(31)	141.9(6)
S(3)-O(32)	141.1(2)
O(1)-Fe-O(3)	102.1(2)
O(1)-Fe-O(2)	100.7(2)
O(3)-Fe-O(2)	101.1(2)
O(1)-Fe-O(11)	91.3(2)
O(2)-Fe-O(11)	85.4(2)
O(3)-Fe-O(11)	163.7(2)
O(1)-Fe-O(21)	165.3(2)
O(3)-Fe-O(21)	85.86(2)

---



---

O(2)-Fe-O(21)	89.7(2)
O(1)-Fe-O(31)	86.5(2)
O(2)-Fe-O(31)	162.9(2)
O(3)-Fe-O(31)	92.4(2)
O(31)-Fe-O(11)	78.9(2)
O(31)-Fe-O(21)	80.8(2)
O(21)-Fe-O(11)	79.2(2)
S(1)-O(11)-Fe	139.8(4)
S(2)-O(21)-Fe	138.6(3)
S(3)-O(31)-Fe	155.2(4)
O(1)-Te(1)-F(15)	179.6(2)
O(2)-Te(2)-F(25)	178.1(2)
O(3)-Te(3)-F(35)	179.1(2)

---

Anisotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für  $\text{Fe}(\text{OTeF}_5)_3 \cdot 3 \text{SO}_2$ . Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form:  $-2\pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$

---

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Fe	15(1)	14(1)	14(1)	0(1)	3(1)	-2(1)
Te(1)	25(1)	19(1)	16(1)	-1(1)	3(1)	1(1)
O(1)	24(2)	22(2)	15(2)	-2(2)	1(2)	1(2)
F(11)	39(3)	44(3)	30(2)	-3(2)	15(2)	10(2)
F(12)	46(3)	24(2)	30(2)	0(2)	9(2)	-9(2)
F(13)	25(2)	40(3)	40(3)	-6(2)	0(2)	10(2)
F(14)	65(3)	35(2)	23(2)	9(2)	14(2)	-6(2)
F(15)	49(3)	43(3)	21(2)	-11(2)	-6(2)	6(2)
Te(2)	31(1)	17(1)	20(1)	2(1)	8(1)	6(1)
O(2)	26(3)	18(2)	27(2)	-4(2)	10(2)	-1(2)
F(21)	44(3)	31(2)	27(2)	6(2)	18(2)	-2(2)
F(22)	40(3)	41(3)	55(3)	2(2)	19(3)	17(2)
F(23)	89(4)	24(2)	46(3)	18(2)	37(3)	13(2)

---

F(24)	34(3)	53(3)	25(2)	-4(2)	-5(2)	14(2)
F(25)	56(3)	35(2)	39(3)	-13(2)	20(3)	2(2)
Te(3)	21(1)	15(1)	20(1)	1(1)	6(1)	-4(1)
O(3)	17(2)	22(2)	17(2)	5(2)	0(2)	-7(2)
F(31)	21(2)	31(2)	56(3)	-4(2)	19(2)	-3(2)
F(32)	30(2)	28(2)	28(2)	-10(2)	-2(2)	-13(2)
F(33)	27(2)	27(2)	40(3)	3(2)	6(2)	10(2)
F(34)	55(3)	35(2)	17(2)	-3(2)	12(2)	-3(2)
F(35)	65(3)	24(2)	49(3)	6(2)	33(3)	-15(2)
S(1)	46(1)	44(1)	40(1)	4(1)	12(1)	-29(1)
O(11)	34(3)	34(3)	29(3)	-2(2)	11(2)	-13(2)
O(12)	89(6)	34(3)	82(6)	6(3)	54(5)	-3(4)
S(2)	25(1)	52(1)	14(1)	6(1)	1(1)	7(1)
O(21)	34(3)	26(2)	18(2)	6(2)	7(2)	1(2)
O(22)	67(5)	84(5)	30(3)	-1(3)	9(3)	-44(4)
S(3)	52(1)	42(1)	48(1)	-8(1)	27(1)	2(1)
O(31)	34(3)	46(3)	32(3)	-18(2)	15(2)	2(3)
O(32)	40(9)	62(10)	127(18)	84(12)	28(10)	37(9)

#### 4.2.6.3 Umsetzungen von $\text{Fe}(\text{OTeF}_5)_3$

##### a. mit Xenon

In einer 8 ml Glasampulle wird, wie oben beschrieben, eine Lösung von  $\text{Fe}(\text{OTeF}_5)_3$  in  $\text{SO}_2\text{ClF}$  hergestellt. Nach Beenden der Reaktion wird alles Flüchtige abgepumpt bis ein trockener farbloser Feststoff erhalten wird. An der Vakuumapparatur wird auf den Festkörper bei  $-196^\circ\text{C}$  2 g ( 9 mmol) Xe aufkondensiert. Die Glasampulle wird abgeschmolzen und langsam auf  $-10^\circ\text{C}$  erwärmt. Eine Lösung von  $\text{Fe}(\text{OTeF}_5)_3$  in Xe wird nicht beobachtet.

Die gleiche Reaktion wird durchgeführt, der isolierte Feststoff wird mit  $\text{SO}_2\text{ClF}$  und Xe bei  $-196^\circ\text{C}$  versetzt. Nach Abschmelzen der Glasampulle, durch Erwärmen auf  $-10^\circ\text{C}$  und Abkühlen auf  $-78^\circ\text{C}$  erhält man kleine weiße, aber extrem feine Kristalle.

## b. mit Ozon

In eine 10 ml Glasampulle wird chlorfreie Lösung von  $\text{Fe}(\text{OTeF}_5)_3$  in  $\text{SO}_2$  oder  $\text{SO}_2\text{ClF}$  gefüllt. Bei  $-78^\circ\text{C}$  wird durch die Lösung Ozon geleitet, welches mit einem Siemens'schen Ozonisator produziert wird. Das Ozon wird zur Trocknung vorher bei  $-78^\circ\text{C}$  durch Glaswolle geleitet und solange in die Lösung eingeleitet bis die überstehende Lösung blau ist. Es kam zu keiner Reaktion.

Die gleiche Reaktion wird durchgeführt, jedoch wird während der Ozoneinleitung der Fokus einer UV-Lampe auf das Reaktionsröhrchen gerichtet. Nach Beendigung der Reaktion ist die gesamte Lösung orange gefärbt. Die Untersuchung der Lösung ergab keinen Aufschluss über die Natur der Produktes.

## c. mit CO

In eine konzentrierte, chlorfreie Lösung von  $\text{Fe}(\text{OTeF}_5)_3$  in  $\text{SO}_2$  oder  $\text{SO}_2\text{ClF}$  wird bei  $-50^\circ\text{C}$  langsam nach Literatur<sup>[75]</sup> hergestelltes und getrocknetes CO eingeleitet. Im Lauf der Reaktion bildet sich ein orangebrauner Niederschlag. Die Untersuchung des entstandenen Niederschlages ergab keinen Aufschluss über die Zusammensetzung.

d. mit  $\text{CO}_2$ 

In eine chlorfreie Lösung von  $\text{Fe}(\text{OTeF}_5)_3$  in  $\text{SO}_2$  oder  $\text{SO}_2\text{ClF}$  wird langsam frisch hergestelltes und getrocknetes  $\text{CO}_2$  bei  $-60^\circ\text{C}$  eingeleitet. Im Lauf der Reaktion bildet sich ein gelb-brauner Niederschlag. Die Untersuchung des Niederschlages ergab ebenfalls keinen genauen Aufschluss über die Art des Produktes bzw. Produktgemisches.

#### 4.2.7 Arsen(V)aminotellurpentafluoridtetrafluorid

Die Synthese des  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHTeF}_5$  erfolgt gemäß der Literatur<sup>[3]</sup>. In eine 70 ml Glasampulle, die mit einem Magnetkern ausgestattet ist, wird nacheinander bei  $-196^\circ\text{C}$  2.02 g (12.5 mmol) frisch destilliertes  $((\text{CH}_3)_3\text{Si})_2\text{NH}$  und 6.04 g (25 mmol)  $\text{TeF}_6$  einkondensiert. Die Ampulle wird zugeschmolzen und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wird die Lösung 24h gerührt, wobei ein Farbumschlag von farblos zu gelb zu beobachten ist. Nach Öffnen der Ampulle wird der Inhalt einer fraktionierten Destillation (Raumtemperatur,  $-30^\circ\text{C}$  und  $-196^\circ\text{C}$ ) unterworfen, die  $-30^\circ\text{C}$  Kühlfalle enthält das farblose Produkt  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHTeF}_5$ .

$^{19}\text{F}$ -NMR (Raumtemperatur):  $\text{AB}_4$ -Spektrum,  $\delta_{\text{A}} = -31.1$  ppm,  $\delta_{\text{B}} = -37.0$  ppm,  $J_{\text{AB}} = 173$  Hz,

$J_{\text{TeA}}^{125} = 3245$  Hz,  $J_{\text{TeB}}^{125} = 3375$  Hz

$^{125}\text{Te}$ -NMR (Raumtemperatur):  $\delta = 662.8$  ppm

$^1\text{H}$ -NMR (Raumtemperatur):  $\delta_{\text{NH}} = 3.66$  ppm,  $\delta_{\text{CH}} = 0.03$  ppm

Im Handschuhkasten wird in einen mit Magnetkern ausgestatteten 50 ml Einhalskolben 1.6 g (5.7 mmol)  $(\text{CH}_3)_3\text{SiHNTeF}_5$  eingewogen. Nach kurzem Evakuieren wird der Kolben auf  $-196^\circ\text{C}$  abgekühlt. Nacheinander werden 6 g  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und 0.96 g (5.7 mmol)  $\text{AsF}_5$  aufkondensiert und die Lösung wird 1h bei  $-78^\circ\text{C}$  gerührt.

$^{19}\text{F}$ -NMR (Raumtemperatur,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\text{AB}_4\text{C}$ -Spektrum,  $\delta_{\text{A}} = -34.6$  ppm,  $\delta_{\text{B}} = -41.9$  ppm,

$\delta_{\text{C}} = -36.5$  ppm,  $J_{\text{AB}} = 169.2$  Hz,  $J_{\text{TeB}}^{125} = 3549$  Hz,  $J_{\text{TeA}}^{125} = 3188$  Hz,  $J_{\text{CD}} = 139.1$  Hz

$^{125}\text{Te}$ -NMR (Raumtemperatur,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 663.9$  ppm

$^1\text{H}$ -NMR (Raumtemperatur,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta_{\text{NH}} = 3.5$  ppm

#### 4.2.8 Arsen(V)di(aminotellurpentafluorid)trifluorid

##### 4.2.8.1 Synthesen von $\text{As}(\text{NHTeF}_5)_2\text{F}_3$

a. durch Umsetzung von  $(\text{CH}_3)_3\text{SiHNTeF}_5$  mit  $\text{AsF}_5$

In einen 50 ml Einhalskolben, ausgestattet mit einem Magnetkern, werden im Handschuhkasten 1.6 g (5.70 mmol)  $(\text{CH}_3)_3\text{SiHNTeF}_5$  eingewogen. Nach kurzem Evakuieren und Abkühlen auf  $-196^\circ\text{C}$  werden nacheinander 6 g  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und 0.48 g (2,85 mmol)  $\text{AsF}_5$  aufkondensiert. Die Lösung wird 3h bei  $-78^\circ\text{C}$  gerührt. Aus der klaren Lösung fällt ein elfenbeinfarbener Niederschlag aus. Der Rückstand wird, nach Abzug des Lösungsmittels und der flüchtigen Nebenprodukte, im statischen Vakuum sublimiert.

b. durch Sublimation von  $\text{AsF}_5 \cdot \text{H}_2\text{NTeF}_5$

$\text{H}_2\text{NTeF}_5$  wird nach Literatur<sup>[3]</sup> hergestellt. Im Handschuhkasten wird 3 g (10.7 mmol)  $(\text{CH}_3)_3\text{SiHNTeF}_5$  in eine Quarzglas-Kühlfalle eingewogen, evakuiert und auf  $-10^\circ\text{C}$  abgekühlt. Eine äquimolare Menge wasserfreie HF wird in kleinen Portionen aufkondensiert, sofort setzt eine exotherme Reaktion ein. Nach Abkühlen auf  $-40^\circ\text{C}$  wird  $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$  abgepumpt, das Produkt wird im dynamischen Vakuum auf einen  $-30^\circ\text{C}$  kalten Kühlfinger sublimiert.

In einem 50 ml Kolben wird 1 g (419 mmol)  $\text{H}_2\text{NTeF}_5$  bei Raumtemperatur in 8 g  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst, bei  $-196^\circ\text{C}$  werden 0.71 g (419 mmol)  $\text{AsF}_5$  aufkondensiert. Die klare Lösung wird 2h bei  $-78^\circ\text{C}$  gerührt, es entsteht ein weißer Niederschlag. Nach Abzug des Lösungsmittels bei Raumtemperatur erhält man einen weißen Festkörper, dieser wird im statischen Vakuum sublimiert.

Schmelzpunkt/Zersetzungspunkt:  $131^\circ\text{C}$

Ramandaten (Kristall, Raumtemperatur, 200 mV):  $\tilde{\nu} = 119(1), 202(1), 276(13), 310(30), 321(16), 355(\text{Schulter},4), 370(13), 376(13), 566(21), 584(13), 671(\text{Schulter},23), 682(100), 729(13), 741(4), 751(4), 1404(1), 3095(1) \text{ cm}^{-1}$

$^{19}\text{F}$ -NMR (Raumtemperatur,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ ):  $\text{AB}_4\text{CD}_2$ -Spektrum,  $\delta_{\text{A}} = -34.62 \text{ ppm}$ ,  $\delta_{\text{B}} = -41.97 \text{ ppm}$ ,

$\delta_{\text{C}} = -36.49 \text{ ppm}$ ,  $\delta_{\text{D}} = -36.86 \text{ ppm}$ ,  $J_{\text{AB}} = 169.2 \text{ Hz}$ ,  $J_{\text{Te-B}}^{125} = 3549 \text{ Hz}$ ,  $J_{\text{Te-A}}^{125} = 3188 \text{ Hz}$ ,  $J_{\text{CD}} = 139.1 \text{ Hz}$

$^1\text{H-NMR}$  (Raumtemperatur,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta_{\text{NH}} = 3.5$  ppm

### 3.2.8.2 Strukturaufklärung der Verbindung $\text{As}(\text{NHTeF}_5)_2\text{F}_3$

Farbe	farblos	
Summenformel	$\text{H}_2\text{AsF}_{13}\text{N}_2\text{Te}_2$	
Molmasse	607.16 g/mol	
Messtemperatur	173(2) K	
Wellenlänge	71.073 pm	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Gitterkonstanten	$a = 966.75(18)$ pm	$\alpha = 90^\circ$
	$c = 2080.7(3)$ pm	$\gamma = 90^\circ$
	$b = 522.33(8)$ pm	$\beta = 95.33(1)^\circ$
Volumen	$1046.1(3) \cdot 10^6 \text{pm}^3$	
Formeleinheit pro Zelle	4	
Dichte (berechnet)	$3.855 \text{g/cm}^3$	
Absorptionskoeffizient	$8.890 \text{mm}^{-1}$	
F(000)	1080	
Kristalldimensionen	$0.2 \times 0.2 \times 0.3 \text{mm}^3$	
Theta-Bereich der Datensammlung	1.97 bis $30.59^\circ$	
hkl-Bereich der Indizes	$-13 \leq h \leq 13, -7 \leq k \leq 7, -29 \leq l \leq 29$	
Gemessene Reflexe	6007	
Unabhängige Reflexe	1600 [R(int) = 0.0456]	
Vollständigkeit zu Theta = $30.59^\circ$	99.8%	
Strukturverfeinerung (gegen $F^2$ )	Vollmatrix – Kleinste - Fehlerquadrate	
Reflexe / davon unterdrückt / Parameter	1600 / 0 / 88	
Gütefaktor (gegen $F^2$ )	$1.169 < 41$	
Endgültiger Fehler R [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0368, wR2 = 0.0900	
R (alle Daten)	R1 = 0.0385, wR2 = 0.0910	
Extinktionskoeffizient	0.00091(18)	
Größte und kleinste Restelektronendichte	2.361 und $-1.655 \cdot 10^{-6} \text{e} \cdot \text{pm}^{-3}$	

Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für  $\text{As}(\text{NHTeF}_5)_2\text{F}_3$ .  
 $U(\text{eq})$  ist definiert als  $1/3$  des orthogonalisierten  $U_{ij}$  Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Te	416(1)	2448(1)	3977(1)	16(1)
As	0	5314(1)	2500	16(1)
N	-552(4)	3789(8)	3189(2)	20(1)
F(1)	-598(3)	-529(6)	3868(1)	25(1)
F(2)	1474(3)	5320(6)	4128(1)	24(1)
F(3)	1789(3)	979(6)	3545(1)	24(1)
F(4)	-922(3)	3781(6)	4444(1)	25(1)
F(5)	1262(3)	1087(7)	4718(1)	28(1)
F(6)	1721(3)	5410(6)	2831(1)	24(1)
F(7)	0	8563(8)	2500	31(1)

Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für  $\text{As}(\text{NHTeF}_5)_2\text{F}_3$

As-F(6)	174.1(3)
As-F(6)#1	174.1(3)
As-F(7)	169.7(4)
As-N	176.5(4)
As-N#1	176.5(4)
N-H	74.(8)
Te-N	194.3(4)
Te-F(1)	184.1(3)
Te-F(2)	182.6(3)
Te-F(3)	183.8(3)
Te-F(4)	182.6(3)
Te-F(5)	182.1(3)
F(7)-As-N	116.83(14)

---

F(6)-As-N	92.43(16)
N-As-N#1	126.3(3)
F(7)-As-N#1	116.83(14)
F(6)#1-As-N	89.07(16)
F(6)-As-N#1	89.07(16)
F(6)#1-As-N#1	92.43(16)
F(7)-As-F(6) #1	88.34(10)
F(7)-As-F(6)	88.34(11)
F(6)#1-As-F(6)	176.7(2)
As-N-Te	133.6(2)
As-N-H	115(6)
Te-N-H	112(6)
F(1)-Te-N	89.48(15)
F(2)-Te-N	93.84(15)
F(3)-Te-N	92.89(15)
F(4)-Te-N	90.12(15)
F(5)-Te-N	177.46(15)
F(2)-Te-F(1)	176.68(12)
F(2)-Te-F(3)	90.52(14)
F(2)-Te-F(4)	90.46(14)
F(3)-Te-F(1)	89.30(14)
F(4)-Te-F(1)	89.54(14)
F(4)-Te-F(3)	176.76(13)
F(5)-Te-F(1)	88.12(14)
F(5)-Te-F(2)	88.56(14)
F(5)-Te-F(4)	89.03(14)

---

Verwendete Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1 -x, y, -z +1/2



Anisotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für  $\text{As}(\text{NHTeF}_5)_2\text{F}_3$ . Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form:  $-2\pi^2 [ h^2 a^{*2}U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Te	16(1)	19(1)	14(1)	1(1)	1(1)	1(1)
As	17(1)	17(1)	13(1)	0	1(1)	0
N	15(2)	28(2)	16(2)	3(1)	1(1)	1(1)
F(1)	25(1)	23(1)	26(1)	3(1)	1(1)	-5(1)
F(2)	26(1)	24(1)	22(1)	-2(1)	-1(1)	-5(1)
F(3)	17(1)	31(2)	26(1)	0(1)	5(1)	6(1)
F(4)	22(1)	34(2)	20(1)	-1(1)	7(1)	7(1)
F(5)	26(1)	38(2)	18(1)	8(1)	-4(1)	2(1)
F(6)	23(1)	33(2)	16(1)	0(1)	0(1)	-7(1)
F(7)	49(3)	14(2)	31(2)	0	3(2)	0

Wasserstoffkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für  $\text{As}(\text{NHTeF}_5)_2\text{F}_3$

	x	y	z	U(eq)
H	-1310(80)	3620(150)	3180(30)	32(18)

Torsionswinkel [ $^\circ$ ] für  $\text{As}(\text{NHTeF}_5)_2\text{F}_3$

F(7)-As-N-Te	-94.4(3)
F(6) #1-As-N-Te	178.0(3)
F(6)-As-N-Te	-5.0(3)
N#1-As-N-Te	85.6(3)
F(5)-Te-N-As	-151(3)
F(2)-Te-N-As	47.9(3)

---

F(4)-Te-N-As	138.4(3)
F(3)-Te-N-As	-42.8(3)
F(1)-Te-N-As	-132.1(3)

---

Verwendete Symmetrietransformation zur Generierung äquivalenter Atome: #1 -x, y, -z+1/2

#### 4.2.9 Versuche zur Darstellung von Arsen(V)tri(aminotellurpentafluorid)difluorid

In einen 50 ml Einhalskolben, ausgestattet mit einem Magnetkern, werden im Handschuhkasten 100 mg (0.16 mmol)  $\text{As}(\text{NHTeF}_5)_2\text{F}_3$  eingewogen. Nach kurzem evakuieren, wird der Kolben auf  $-196^\circ\text{C}$  abgekühlt und nacheinander 6 g  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$  und 60 mg (0.16 mmol)  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHTeF}_5$  aufkondensiert. Die Lösung wird 3h bei  $-78^\circ\text{C}$  gerührt. Ein  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum zeigt, dass keine Reaktion stattgefunden hat. Die Lösung wird langsam auf Raumtemperatur gebracht, anschließend 3h bei  $50^\circ\text{C}$  gerührt. Ein erneutes  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum zeigt, dass wieder keine Reaktion erfolgte.

$^{19}\text{F}$ -NMR (Raumtemperatur,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\text{As}(\text{NHTeF}_5)_2\text{F}_3$ ,  $\delta_{\text{A}} = -34.62$  ppm,  $\delta_{\text{B}} = -41.97$  ppm,  
 $\delta_{\text{C}} = -36.49$  ppm,  $\delta_{\text{D}} = -36.86$  ppm,  $J_{\text{AB}} = 169.2$  Hz,  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHTeF}_5$   $\delta_{\text{A}} = -32.38$  ppm,  $\delta_{\text{B}} = -38.76$  ppm

#### 4.2.10 Versuche zur Knüpfung einer Bindung zwischen einem Amin, Arsen(V) und Silicium

##### a. $\text{AsF}_5$ mit $((\text{CH}_3)_3\text{Si})_2\text{NH}$

1.89 g (11,71 mmol)  $((\text{CH}_3)_3\text{Si})_2\text{HN}$  werden mit 5 g  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$  gemischt, die Lösung auf  $-196^\circ\text{C}$  abgekühlt und in kleinen Portionen 1 g (5.89 mmol)  $\text{AsF}_5$  aufkondensiert. Anschließend wird 2h bei  $-78^\circ\text{C}$  gerührt. Nach Abzug von  $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$  und des Lösungsmittels zuerst bei einer Temperatur von  $-40^\circ\text{C}$ , danach bei Raumtemperatur erhält man einen weißen Festkörper. In dem so gewonnenen Festkörper ist es unmöglich durch  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum Verbindungen vom Typ  $\text{As}(\text{NHSi}(\text{CH}_3)_3)_x\text{F}_{(5-x)}$  nachzuweisen.

b. AsF<sub>5</sub> mit Na[N[Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>]

In ein 100 ml Schlenkrohr, ausgestattet mit einem Magnetkern, werden im Handschuhkasten 2.16 g (12 mmol) Na[N[Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>] eingefüllt. In das auf -196°C abgekühlte Schlenkrohr wird Diethylether einkondensiert und auf Raumtemperatur erwärmt. In ein zweites auf -196°C abgekühltes 100 ml Schlenkrohr werden nacheinander 1 g (6 mmol) AsF<sub>5</sub> und Diethylether einkondensiert und auf -50°C erwärmt. Die auf -50°C abgekühlte Lösung von Na[N[Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>] wird über 2h über einen Teflonschlauch, durch Argon-Überdruck, zu der Lösung mit AsF<sub>5</sub> gegeben. Die Lösung wird 6h bei -50°C gerührt, nach Beenden der Reaktion wird der entstandene Niederschlag von der Lösung abgetrennt. (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiF und <sup>2</sup>/<sub>3</sub> des Lösemittels werden abgezogen, anschließend ein <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum der öligen Restsubstanz aufgenommen. Der eingeeengte Reaktionsansatz wird langsam von 0°C auf -78°C abgekühlt. Aus der Lösung sublimieren Kristalle heraus, die bei der Präparation für die röntgographische Untersuchung geschmolzen sind.

<sup>19</sup>F-NMR (Raumtemperatur, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = -23.00 ppm (t), -33.27 ppm (q), -36.01 ppm (t), -45.13 ppm (q), -50.88 ppm (m), -54.38 ppm (s, breit), -65.91 ppm (s, breit; im Verhältnis 1:2 zum vorhergehenden Singulett)

<sup>1</sup>H-NMR (Raumtemperatur, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ(CH<sub>3</sub>) = 0.06 ppm

#### 4.2.11 Antimon(V)di(aminotellurpentafluorid)trifluorid

Im Handschuhkasten werden 100 mg (0,46 mmol) SbF<sub>5</sub> in einen PFA-Schlauch (Innendurchmesser 12 mm) gefüllt, auf das bei -196°C gekühlte SbF<sub>5</sub> werden 2 g SO<sub>2</sub>ClF kondensiert und langsam 384 mg (1,38 mmol) (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiHNTeF<sub>5</sub> kondensiert. Die Reaktionsmischung wird erst bei -78°C gerührt, langsam auf -25°C erwärmt und anschließend bei dieser Temperatur 12h gerührt. Es entsteht ein weißer Niederschlag. Nach Abzug von (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiF und des Lösungsmittels bei -25°C und anschließend bei Raumtemperatur erhält man einen elfenbeinfarbenen Festkörper.

Schmelzpunkt/Zersetzungspunkt: 139°C

Raman Daten (Festkörper, Raumtemperatur, 200 mV):  $\tilde{\nu} = 126(1), 182(5), 218(1), 232(2), 278(13), 291(7), 315(30), 353(4), 409(13), 543(21), 587(13), 652(\text{Schulter}, 26), 660(35), 672(34), 682(100), 710(15), 738(13) \text{ cm}^{-1}$

$^{19}\text{F}$ -NMR (Raumtemperatur,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\text{AB}_4\text{CD}_2$  Spektrum,  $\delta_{\text{A}} = -58.17 \text{ ppm}$ ,  $\delta_{\text{B}} = -65.38 \text{ ppm}$ ,  
 $\delta_{\text{C}} = -53.10 \text{ ppm}$ ,  $\delta_{\text{D}} = -53.49 \text{ ppm}$ ,  $J_{\text{AB}} = 167.69 \text{ Hz}$ ,  $J_{^{125}\text{TcB}} = 3211 \text{ Hz}$ ,  $J_{\text{CD}} = 146.64 \text{ Hz}$

$^1\text{H}$ -NMR (Raumtemperatur,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\delta_{\text{NH}} = 3.6 \text{ ppm}$

#### 4.2.12 Versuche zur Darstellung einer Iod(V)aminotellurpentafluorid-Verbindung

In einem typischen Ansatz werden im Handschuhkasten in ein PFA-NMR-Reaktionsrohr (4 mm Durchmesser) 50 mg (0.22 mmol)  $\text{IF}_5$  und 70 mg (0.22 mmol)  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHTeF}_5$  eingewogen und mit einem Metallkern und Ventil verschlossen. Das so verschlossene Reaktionsrohr wird evakuiert, auf  $-196^\circ\text{C}$  abgekühlt und etwas Propionitril aufkondensiert. Die Probe wird abgeschmolzen und auf Raumtemperatur erwärmt.

$^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ ):  $\text{AB}_4\text{C}$ -Spektrum,  $\delta_{\text{A}} = -36.69 \text{ ppm}$ ,  $\delta_{\text{B}} = -43.95 \text{ ppm}$ ,  $J_{\text{AB}} = 171.08 \text{ Hz}$ ;  
 $\delta_{\text{C}} = -45.98 \text{ ppm}$ ;  $(\text{CH}_3)_3\text{SiF} \delta = -159.31 \text{ ppm}$

#### 4.2.13 Aminotellurpentafluoridifluoridarsoran

Im Handschuhkasten werden in einen 50 ml Einhalskolben ausgestattet, mit einem Magnetkern 100 mg (0.75 mmol)  $\text{AsF}_3$  und 236 mg (0.75 mmol)  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHTeF}_5$  vorgelegt. Auf diese Mischung wird bei  $-196^\circ\text{C}$  an der Vakuumapparatur Diethyläther aufkondensiert und anschließend 1h bei Raumtemperatur gerührt.

$^{19}\text{F}$ -NMR (Raumtemperatur,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ):  $\text{AB}_4\text{C}_2$  Spektrum,  $\delta_{\text{A}} = -34.96$  ppm,  $\delta_{\text{B}} = -41.97$  ppm,

$\delta_{\text{C}} = -44.70$  ppm,  $J_{\text{AB}} = 170.70$  Hz,  $J_{^{125}\text{Te}-\text{B}} = 3550$  Hz,  $J_{^{125}\text{Te}-\text{A}} = 3389$  Hz

$^{125}\text{Te}$ -NMR (Raumtemperatur,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ):  $\delta = 633$  ppm

$^1\text{H}$ -NMR (Raumtemperatur,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ):  $\delta_{\text{NH}} = 4.14$  ppm

#### 4.2.14 Di(aminotellurpentafluorid)fluoridarsoran

In einen 50 ml Einhalskolben, ausgestattet mit einem Magnetkern, werden im Handschuhkasten 100 mg (0.75 mmol)  $\text{AsF}_3$  und 471 mg (1.5 mmol)  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHTeF}_5$  eingewogen. Auf diese Mischung werden bei  $-196^\circ\text{C}$  an der Vakuumapparatur Diethyläther aufkondensiert. Der Reaktionsansatz wird 1h bei Raumtemperatur gerührt.

$^{19}\text{F}$ -NMR (Raumtemperatur,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ):  $\text{AB}_4\text{C}$  Spektrum,  $\delta_{\text{A}} = -34.87$  ppm,  $\delta_{\text{B}} = -41.92$  ppm,

$\delta_{\text{C}} = -67.91$  ppm,  $J_{\text{AB}} = 170.60$  Hz,  $J_{^{125}\text{Te}-\text{B}} = 3555$  Hz,  $J_{^{125}\text{Te}-\text{A}} = 3391$  Hz

$^{125}\text{Te}$ -NMR (Raumtemperatur,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ):  $\delta = 633.4$  ppm

$^1\text{H}$ -NMR (Raumtemperatur,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ):  $\delta_{\text{NH}} = 4.20$  ppm

#### 4.2.15 Tri(aminotellurpentafluorid)arsoran

Im Handschuhkasten werden in einen 50 ml Einhalskolben, ausgestattet mit einem Magnetkern, 100 mg (0.75 mmol)  $\text{AsF}_3$  und 770 mg (2.25 mmol)  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHTeF}_5$  eingewogen. Auf diese Mischung werden bei  $-196^\circ\text{C}$  an der Vakuumapparatur Diethyläther aufkondensiert. Der Reaktionsansatz wird 1h bei Raumtemperatur gerührt.

Ramandaten (Raumtemperatur, 200 mV):  $\tilde{\nu} = 119(50), 194(55), 289(62), 310(30), 328(19), 628(95), 680(100), 3303(1) \text{ cm}^{-1}$

$^{19}\text{F}$ -NMR (Raumtemperatur,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ):  $\text{AB}_4$  Spektrum,  $\delta_{\text{A}} = -34.93 \text{ ppm}$ ,  $\delta_{\text{B}} = -42.08 \text{ ppm}$ ,  $J_{\text{AB}} = 167.69 \text{ Hz}$ ,  $J_{\text{Te-B}}^{125} = 3549 \text{ Hz}$ ,  $J_{\text{Te-A}}^{125} = 3188 \text{ Hz}$ ,  $J_{\text{CD}} = 139.1 \text{ Hz}$

$^{125}\text{Te}$ -NMR (Raumtemperatur,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ):  $\delta = 633 \text{ ppm}$

$^1\text{H}$ -NMR (Raumtemperatur,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ):  $\delta_{\text{NH}} = 4.16 \text{ ppm}$

#### 4.2.16 Umsetzung von Antimontrichlorid mit N-Trimethylsilylaminotellurpentafluorid

In ein 5 mm NMR-Röhrchen werden 50 mg (0.22 mmol)  $\text{SbCl}_3$  und 204 mg (0.66 mmol)  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHTeF}_5$  im Handschuhkasten eingewogen. Das NMR-Rohr wird evakuiert, abgeschmolzen und langsam auf Raumtemperatur gebracht. Nach Durchmischen des Reaktionsansatzes wird die Probe 24h bei  $50^\circ\text{C}$  erwärmt, anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Ein  $^{19}\text{F}$ -NMR Spektrum zeigt, dass keine Reaktion stattgefunden hat, nur die Signale für  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHTeF}_5$  wurden registriert. Auch nach Erwärmen auf  $100^\circ\text{C}$  konnte keine Reaktion beobachtet werden.

#### 4.2.17 Umsetzung von Bismuttrichlorid mit N-Trimethylsilylaminotellurpentafluorid

315 mg (1 mmol)  $\text{BiCl}_3$  und 310 mg (1 mmol)  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHTeF}_5$  werden im Handschuhkasten in ein PFA-Reaktionsrohr (Innendurchmesser 12 mm), mit Magnetkern ausgestattet, gefüllt. Das mit einem Metallkern und Ventil verschlossene Reaktionsrohr wird evakuiert, auf  $-196^\circ\text{C}$  abgekühlt und THF aufkondensiert. Die Mischung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 6h gerührt. Die anschließend im Handschuhkasten entnommenen  $^{19}\text{F}$ -NMR-Probe zeigt, dass keine Reaktion stattgefunden hat.

Die Probe wird erneut mit einem Metallkern und Ventil verschlossen, auf  $-196^\circ\text{C}$  abgekühlt und evakuiert. Der Ansatz wird 6h auf  $50^\circ\text{C}$  erwärmt, wobei ein Farbumschlag von farblos nach gelb zu beobachten ist. Eine im Handschuhkasten entnommenen  $^{19}\text{F}$ -NMR-Probe zeigt, dass ebenfalls keine Reaktion stattgefunden hat.

#### 4.2.18 Synthese von Tellur(IV)di(aminotellurpentafluorid)difluorid

Nach Literatur<sup>[76]</sup> hergestelltes  $\text{TeF}_4$  0.3 g (1.47 mmol) werden im Handschuhkasten in ein PFA-Reaktionsrohr (6.5 mm Innendurchmesser), ausgestattet mit einem Magnetkern, eingewogen. Das Reaktionsrohr wird mit einem Metallkern mit Ventil verschlossen, an der Vakuumpumpe werden nacheinander  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$  und 0.93 g (2.94 mmol)  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHTeF}_5$  aufkondensiert und 24h bei  $-78^\circ\text{C}$  gerührt. Die anfänglich farblose Lösung verfärbt sich zartgelb. Um die flüchtigen Nebenprodukte zu entfernen wird das PFA-Reaktionsrohr auf  $-20^\circ\text{C}$  erwärmt und langsam im Hochvakuum nacheinander durch eine  $-78^\circ\text{C}$  und eine  $-196^\circ\text{C}$  kalte Kühlfalle destilliert. Die Kühlfalle bei  $-20^\circ\text{C}$  enthält hauptsächlich  $\text{H}_2\text{NHTeF}_5$ , die Kühlfalle bei  $-78^\circ\text{C}$  ein Produktgemisch und die Kühlfalle bei  $-196^\circ\text{C}$   $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ . Um das Produkt möglichst sauber zu erhalten, wird der Inhalt der  $-78^\circ\text{C}$ -Kühlfalle mindestens zweimal dieser Destillation unterworfen. Wie das Tieftemperatur  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum zeigt, ist ein reines Produkt nicht zu isolieren. Der Inhalt der  $-78^\circ\text{C}$  Kühlfalle ist zartgelb gefärbt, sehr hygroskopisch und vollständig in Propionitril löslich.

$^{19}\text{F}$ -NMR ( $-78^\circ\text{C}$ , in  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ ):  $\text{AB}_4\text{C}_2$  Spektrum,  $\delta_{\text{A}} = -34.98$  ppm,  $\delta_{\text{B}} = -42.15$  ppm,  $\delta_{\text{C}} = -31.98$  ppm,  $J_{\text{AB}} = 168$  Hz,  $J_{\text{Te-B}}^{125} = 3556$  Hz

#### 4.2.19 Strukturaufklärung der Verbindung Aminotellurpentafluorid

Eine Probe, hergestellt wie bei dem Versuch der Synthese von  $\text{Te}(\text{NHTeF}_5)_2\text{F}_2$  beschrieben, wurde mit Propionitril versetzt und langsam auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlt, es konnten farblose nadelförmige Kristalle gewonnen werden.

---

Farbe	farblos
Summenformel	$\text{H}_2\text{F}_5\text{NTe}$
Molmasse	238.63 g/mol
Messtemperatur	173(2) K
Wellenlänge	71.073 pm
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P21/n

---

Gitterkonstanten	a = 580.96(14) pm $\alpha = 90^\circ$ b = 908.7(2) pm $\beta = 91.195(5)^\circ$ c = 865.6(2) pm $\gamma = 90^\circ$
Volumen	456.87(19) · 10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>
Formeleinheit pro Zelle	4
Dichte (berechnet)	3.469 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	6.513 mm <sup>-1</sup>
F(000)	424
Kristalldimensionen	0.1 x 0.1 x 0.2 mm <sup>3</sup>
Theta-Bereich der Datensammlung	3.25 bis 30.55°
hkl-Bereich der Indizes	-8<=h<=8, -13<=k<=12, -12<=l<=12
Gemessene Reflexe	5494
Unabhängige Reflexe	1391 [R(int) = 0.0410]
Vollständigkeit zu Theta = 30.55°	99.9%
Strukturverfeinerung (gegen F <sup>2</sup> )	Vollmatrix – Kleinste - Fehlerquadrate
Reflexe / davon unterdrückt / Parameter	1391 / 0 / 73
Gütefaktor (gegen F <sup>2</sup> )	1.077<41
Endgültiger Fehler R [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0231, wR2 = 0.0680
R (alle Daten)	R1 = 0.0251, wR2 = 0.0717
Extinktionskoeffizient	0.191(6)
Größte und kleinste Restelektronendichte	0.904 und -1.232 · 10 <sup>-6</sup> e.p.m <sup>-3</sup>

Atomkoordinaten (x 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren (pm<sup>2</sup> x 10<sup>-1</sup>) für H<sub>2</sub>NTeF<sub>5</sub>.

U(eq) ist definiert als 1/3 des orthogonalisierten U<sub>ij</sub> Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Te	1116(1)	7472(1)	-1355(1)	19(1)
F(1)	1211(5)	7403(1)	774(3)	29(1)
F(2)	3502(3)	8803(2)	-1293(3)	32(1)
F(3)	-975(4)	5947(2)	-1397(3)	38(1)
F(4)	1299(5)	7383(1)	-3482(3)	39(1)
F(5)	3357(4)	6058(3)	-1281(3)	40(1)
N	-1157(5)	9003(3)	-1380(3)	27(1)



Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für H<sub>2</sub>NTeF<sub>5</sub>

---

Te-F(1)	184.3(3)
Te-F(2)	183.97(19)
Te-F(3)	184.3(2)
Te-F(4)	184.8(3)
Te-F(5)	182.9(2)
Te-N	191.8(3)
N-H(1)	70.(4)
N-H(2)	70.(5)
F(5)-Te-F(2)	85.73(14)
F(5)-Te-F(3)	86.61(14)
F(2)-Te-F(3)	172.34(7)
F(5)-Te-F(1)	86.27(10)
F(2)-Te-F(1)	89.22(10)
F(3)-Te-F(1)	90.01(10)
F(5)-Te-F(4)	87.07(11)
F(2)-Te-F(4)	89.93(11)
F(3)-Te-F(4)	89.96(10)
F(1)-Te-F(4)	173.33(8)
F(5)-Te-N	177.70(8)
F(2)-Te-N	92.37(14)
F(3)-Te-N	95.27(15)
F(1)-Te-N	92.40(11)
F(4)-Te-N	94.25(11)
Te-N-H(1)	116(3)
Te-N-H(2)	113(3)
H(1)-N-H(2)	109(4)

---

Anisotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für  $\text{H}_2\text{NTeF}_5$ . Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form:  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Te	18(1)	23(1)	7(1)	-1(1)	-1(1)	0(1)
F(1)	30(1)	36(1)	19(1)	4(1)	-3(1)	1(1)
F(2)	23(1)	38(1)	35(1)	5(1)	-5(1)	-10(1)
F(3)	41(1)	29(1)	45(1)	0(1)	-8(1)	-14(1)
F(4)	32(1)	66(1)	18(1)	-7(1)	1(1)	3(1)
F(5)	36(1)	40(1)	45(1)	-7(1)	-8(1)	18(1)
N	27(1)	26(1)	26(1)	1(1)	-4(1)	6(1)

Wasserstoffkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für  $\text{H}_2\text{NTeF}_5$

	x	y	z	U(eq)
H(1)	-1500(60)	9270(40)	2100(40)	102(13)
H(2)	-2140(80)	8820(40)	-960(50)	142(17)

#### 4.2.20 Versuche zur Darstellung von Dichlortelluriminotellurpentafluorid

##### a. $\text{TeCl}_4$ mit $\text{H}_2\text{NTeF}_5$

Im Handschuhkasten werden in ein PFA-Reaktionsrohr (6.5 mm Innendurchmesser), ausgestattet mit einem Magnetkern, 275 mg (1.02 mmol)  $\text{TeCl}_4$  und 244 mg (1.02 mmol)  $\text{H}_2\text{NTeF}_5$  eingewogen und mit einem Metallkern mit Ventil verschlossen. Auf diese Mischung werden bei  $-196^\circ\text{C}$  an der Vakuumapparatur 3 g  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufkondensiert. Der Reaktionsansatz wird eine Woche bei  $50^\circ\text{C}$  gerührt. Die anfänglich farblose Lösung verfärbt sich zartgelb. Alternativ wurde  $\text{POCl}_3$  als Lösungsmittel

verwendet und der Reaktionsansatz bei 100°C gerührt. Ständig entnommene  $^{19}\text{F}$ -NMR Proben beider Ansätze zeigten neben dem typischen  $\text{AB}_4$ -Spektrum für  $\text{H}_2\text{NHTeF}_5$  keine weiteren Signale.

#### b. $\text{TeCl}_4$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHTeF}_5$

Im Handschuhkasten werden in ein PFA-Reaktionsrohr (6,5 mm Innendurchmesser), ausgestattet mit einem Magnetkern, 250 mg (0.93 mmol)  $\text{TeCl}_4$  und 294 mg (0.93 mmol)  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHTeF}_5$  ohne ein weiteres Lösungsmittel eingewogen und mit einem Metallkern mit Ventil verschlossen. Das so verschlossene Reaktionsrohr wird evakuiert und 24h bei Raumtemperatur bzw. bei 50°C gerührt. Die anfänglich farblose Lösung verfärbt sich zartgelb.  $^{19}\text{F}$ -NMR-Proben zeigten neben dem typischen  $\text{AB}_4$ -Spektrum für  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHTeF}_5$  keine weiteren Signale.

### 4.2.21 Tellur(IV)dichloridfluorid

#### 4.2.21.1 Synthese von $\text{TeCl}_2\text{F}_2 \cdot 2 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$

In ein PFA-Reaktionsrohr (6.5 mm Innendurchmesser), ausgestattet mit einem Magnetkern, werden im Handschuhkasten 250 mg (0.93 mmol)  $\text{TeCl}_4$  und 294 mg (0.93 mmol)  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHTeF}_5$  eingewogen und mit einem Metallkern mit Ventil verschlossen. Das so verschlossene Reaktionsrohr wird evakuiert und 24h bei 50°C gerührt. Die anfänglich farblose Lösung verfärbt sich zitronengelb. Auf diese Mischung werden bei -196°C an der Hochvakuumapparatur ein Gemisch aus Tetrahydrofuran und Pentan (5:1) kondensiert. Das Rohr wird verschmolzen und langsam auf -78°C abgekühlt, aus der gelben Lösung scheiden sich farblose Kristalle ab.

Schmelzpunkt: -28°C

$^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ ): breites Signal  $\delta = -55.4$  ppm

Ramandaten (Festkörper, Raumtemperatur, 100 mW):  $\text{TeF}_4$   $\tilde{\nu} = 672$  (100), 601 (75), 370 (91)  $\text{cm}^{-1}$

4.2.21.2 Strukturaufklärung der Verbindung  $\text{TeCl}_2\text{F}_2 \cdot 2 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ 


---

Farbe	farblos
Summenformel	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{F}_2\text{O}_2\text{Te}$
Molmasse	380.71 g/mol
Messtemperatur	173(2) K
Wellenlänge	71.073 pm
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten	$a = 6.543(2) \text{ pm}$ $\alpha = 97.075(6)^\circ$ $b = 7.732(3) \text{ pm}$ $\beta = 97.721(7)^\circ$ $c = 145.09(5) \text{ pm}$ $\gamma = 110.490(6)^\circ$
Volumen	$669.9(4) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Formeleinheit pro Zelle	2
Dichte (berechnet)	$1.887 \text{ g/cm}^3$
Absorptionskoeffizient	$2.623 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	368
Kristalldimensionen	$0.3 \times 0.3 \times 0.2 \text{ mm}^3$
Theta-Bereich der Datensammlung	2.86 bis $30.55^\circ$
hkl-Bereich der Indizes	$-9 \leq h \leq 9, -11 \leq k \leq 11, -20 \leq l \leq 20$
Gemessene Reflexe	8265
Unabhängige Reflexe	4052 [R(int) = 0.0141]
Vollständigkeit zu Theta = $30.55^\circ$	98.6%
Strukturverfeinerung (gegen $F^2$ )	Vollmatrix – Kleinste - Fehlerquadrate
Reflexe / davon unterdrückt / Parameter	4052 / 0 / 186
Gütefaktor (gegen $F^2$ )	$1.035 < 41$
Endgültiger Fehler R [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0186, wR_2 = 0.0479$
R (alle Daten)	$R_1 = 0.0200, wR_2 = 0.0485$
Extinktionskoeffizient	$0.0052(6)$
Größte und kleinste Restelektronendichte	$0.911$ und $-0.613 \cdot 10^{-6} \text{ e. pm}^{-3}$

---

Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für  $\text{TeCl}_2\text{F}_2 \cdot 2 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ .  $U(\text{eq})$  ist definiert als  $1/3$  des orthogonalisierten  $U_{ij}$  Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Te	3673(1)	2065(1)	2619(1)	26(1)
Cl(1)	5307(1)	1164(1)	3987(1)	48(1)
Cl(2)	1409(1)	2877(1)	1371(1)	53(1)
F(1)	2405(2)	3234(2)	3460(1)	40(1)
F(2)	1125(2)	-101(2)	2532(1)	42(1)
O(1)	6467(2)	5258(2)	3140(1)	31(1)
C(11)	8625(3)	5441(3)	2906(1)	37(1)
C(12)	10296(3)	6373(3)	3808(2)	42(1)
C(13)	9250(3)	7600(3)	4307(1)	40(1)
C(14)	6826(3)	6395(3)	4078(1)	40(1)
O(2)	4223(2)	9541(2)	1473(1)	43(1)
C(21)	2471(4)	8150(4)	774(2)	66(1)
C(22)	3583(4)	7135(3)	199(2)	49(1)
C(23)	5693(5)	7371(4)	868(2)	56(1)
C(24)	5835(6)	8759(5)	1705(2)	76(1)

Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für  $\text{TeCl}_2\text{F}_2 \cdot 2 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$

Te-F(1)	187.59(11)
Te-F(2)	188.03(12)
Te-Cl(1)	242.02(7)
Te-O(1)	245.35(13)
Te-Cl(2)	246.57(7)
O(1)-C(11)	145.9(2)
O(1)-C(14)	146.9(2)
C(11)-C(12)	150.3(3)

---

C(12)-C(13)	152.1(3)
C(13)-C(14)	149.7(3)
O(2)-C(24)	141.2(3)
O(2)-C(21)	143.4(3)
C(21)-C(22)	149.7(3)
C(22)-C(23)	151.8(3)
C(23)-C(24)	148.8(3)
F(1)-Te-F(2)	85.44(6)
F(1)-Te-Cl(1)	86.32(5)
F(2)-Te-Cl(1)	87.32(4)
F(1)-Te-O(1)	76.12(5)
F(2)-Te-O(1)	161.37(5)
Cl(1)-Te-O(1)	88.84(4)
F(1)-Te-Cl(2)	85.20(5)
F(2)-Te-Cl(2)	85.66(4)
Cl(1)-Te-Cl(2)	169.39(2)
O(1)-Te-Cl(2)	95.29(4)
C(11)-O(1)-Te	112.92(9)
C(14)-O(1)-Te	123.87(11)
C(11)-O(1)-C(14)	108.67(13)
O(1)-C(11)-C(12)	105.88(14)
O(1)-C(14)-C(13)	105.50(14)
C(11)-C(12)-C(13)	102.38(16)
C(14)-C(13)-C(12)	102.91(15)
C(24)-O(2)-C(21)	106.69(19)
O(2)-C(24)-C(23)	107.97(19)
O(2)-C(21)-C(22)	105.60(19)
C(21)-C(22)-C(23)	104.16(18)
C(24)-C(23)-C(22)	105.04(18)

---

Anisotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für  $\text{TeCl}_2\text{F}_2 \cdot 2 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ . Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form:  $-2\pi^2 [ h^2 a^{*2}U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Te	24(1)	26(1)	25(1)	2(1)	4(1)	8(1)
Cl(1)	54(1)	47(1)	39(1)	12(1)	-5(1)	18(1)
Cl(2)	55(1)	69(1)	42(1)	16(1)	-1(1)	31(1)
F(1)	37(1)	45(1)	38(1)	1(1)	14(1)	17(1)
F(2)	32(1)	37(1)	47(1)	6(1)	6(1)	2(1)
O(1)	29(1)	29(1)	31(1)	-3(1)	6(1)	8(1)
C(11)	33(1)	35(1)	39(1)	-2(1)	13(1)	8(1)
C(12)	32(1)	42(1)	49(1)	0(1)	3(1)	14(1)
C(13)	39(1)	31(1)	39(1)	-5(1)	3(1)	7(1)
C(14)	38(1)	39(1)	36(1)	-9(1)	10(1)	11(1)
O(2)	38(1)	38(1)	48(1)	-10(1)	-6(1)	19(1)
C(21)	44(1)	73(2)	66(2)	-36(1)	-14(1)	29(1)
C(22)	60(1)	49(1)	40(1)	-3(1)	6(1)	26(1)
C(23)	56(1)	65(2)	57(1)	-2(1)	10(1)	38(1)
C(24)	76(2)	105(2)	57(1)	-27(2)	-22(1)	70(2)

Wasserstoffkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für  $\text{TeCl}_2\text{F}_2 \cdot 2 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$

	x	y	z	U(eq)
H(11A)	8850(50)	6240(40)	2390(20)	69(2)
H(11B)	8630(50)	4240(40)	2700(20)	69(2)
H(12A)	11700(50)	7050(50)	3670(20)	69(2)
H(12B)	10330(50)	5480(50)	4130(20)	69(2)
H(13A)	9870(50)	8030(40)	4970(20)	69(2)
H(13B)	9450(50)	8780(50)	4070(20)	69(2)
H(14A)	6270(50)	5440(50)	4490(20)	69(2)

H(14B)	5900(60)	7000(50)	4040(20)	69(2)
H(21A)	1540(60)	8720(50)	480(20)	69(2)
H(21B)	1650(60)	7530(50)	1050(20)	69(2)
H(22A)	3750(50)	7560(50)	-330(20)	69(2)
H(22B)	2730(50)	5880(50)	-90(20)	69(2)
H(23A)	5660(50)	6110(40)	1010(20)	69(2)
H(23B)	6910(60)	7710(50)	630(20)	69(2)
H(24A)	5030(50)	7880(40)	2290(20)	69(2)
H(24B)	6840(50)	9270(40)	2140(20)	69(2)

Torsionswinkel [°] für  $\text{TeCl}_2\text{F}_2 \cdot 2 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$

F(1)-Te-O(1)-C(11)	165.66(12)
F(2)-Te-O(1)-C(11)	157.24(15)
Cl(1)-Te-O(1)-C(11)	79.16(11)
Cl(2)-Te-O(1)-C(11)	-110.63(11)
F(1)-Te-O(1)-C(14)	31.03(13)
F(2)-Te-O(1)-C(14)	22.6(2)
Cl(1)-Te-O(1)-C(14)	-55.47(13)
Cl(2)-Te-O(1)-C(14)	114.74(13)
C(14)-O(1)-C(11)-C(12)	12.1(2)
Te-O(1)-C(11)-C(12)	-129.29(13)
O(1)-C(11)-C(12)-C(13)	-31.1(2)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	38.2(2)
C(11)-O(1)-C(14)-C(13)	12.3(2)
Te-O(1)-C(14)-C(13)	148.57(12)
C(12)-C(13)-C(14)-O(1)	-31.4(2)
C(24)-O(2)-C(21)-C(22)	-33.7(3)
O(2)-C(21)-C(22)-C(23)	26.1(3)
C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	-9.5(3)
C(21)-O(2)-C(24)-C(23)	27.7(4)
C(22)-C(23)-C(24)-O(2)	-10.6(4)



4.2.21.3 Strukturaufklärung der Verbindung  $\text{TeF}_4 \cdot 2 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ 

Farbe	farblos	
Summenformel	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{F}_4\text{O}_2\text{Te}$	
Molmasse	347.81 g/mol	
Messtemperatur	103(2) K	
Wellenlänge	71.073 pm	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	1	
Gitterkonstanten	a = 677.84(10) pm	$\alpha = 108.749(3)^\circ$
	b = 926.83(14) pm	$\beta = 101.186(3)^\circ$
	c = 1042.31(16) pm	$\gamma = 101.586(4)^\circ$
Volumen	$583.37(15) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$	
Formeleinheit pro Zelle	2	
Dichte (berechnet)	1.980 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	2.523 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	336	
Kristalldimensionen	0.3 x 0.3 x 0.2 mm <sup>3</sup>	
Theta-Bereich der Datensammlung	2.15 bis 30.51°	
hkl-Bereich der Indizes	-9 ≤ h ≤ 5, -9 ≤ k ≤ 12, -12 ≤ l ≤ 14	
Gemessene Reflexe	2683	
Unabhängige Reflexe	2525 [R(int) = 0.0402]	
Vollständigkeit zu Theta = 30.51°	70.9 %	
Strukturverfeinerung (gegen F <sup>2</sup> )	Vollmatrix – Kleinste - Fehlerquadrate	
Reflexe / davon unterdrückt / Parameter	2525 / 0 / 186	
Gütefaktor (gegen F <sup>2</sup> )	1.035 < 41	
Endgültiger Fehler R [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0227, wR2 = 0.0570	
R (alle Daten)	R1 = 0.0251, wR2 = 0.0570	
Extinktionskoeffizient	0.0003(9)	
Größte und kleinste Restelektronendichte	1.100 und -1.186 10 <sup>-6</sup> e.pm <sup>-3</sup>	

Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für  $\text{TeF}_4 \cdot 2 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ .  $U(\text{eq})$  ist definiert als  $1/3$  des orthogonalisierten  $U_{ij}$  Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Te	485(1)	6183(1)	8602(1)	15(1)
F(1)	-294(3)	7078(2)	7197(2)	26(1)
F(2)	2778(3)	7983(2)	9325(2)	23(1)
F(3)	2020(3)	5194(2)	7452(2)	26(1)
F(4)	2181(3)	5668(3)	10065(2)	31(1)
O(1)	-2342(3)	3582(3)	6567(2)	20(1)
C(11)	-4416(5)	3787(4)	6503(3)	23(1)
C(12)	-5841(5)	2429(5)	5181(3)	27(1)
C(13)	-2232(5)	3111(5)	5128(3)	34(1)
C(14)	-4403(6)	2107(5)	4217(3)	31(1)
O(2)	-503(3)	8205(3)	10303(2)	29(1)
C(21)	699(5)	9076(5)	11769(3)	24(1)
C(22)	-877(6)	8893(5)	12603(3)	30(1)
C(23)	-2897(5)	8855(5)	11636(3)	25(1)
C(24)	-2741(5)	7954(5)	10171(3)	28(1)

Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für  $\text{TeF}_4 \cdot 2 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$

Te-F(1)	194.13(16)
Te-F(2)	186.1(2)
Te-F(3)	187.66(15)
Te-F(4)	197.07(16)
Te-O(1)	269.5(2)
O(1)-C(11)	144.8(3)
O(1)-C(14)	144.3(3)
C(11)-C(12)	151.6(5)

---

C(12)-C(13)	153.4(4)
C(13)-C(14)	150.7(5)
Te-O(2)	243.6(2)
O(2)-C(24)	146.0(4)
O(2)-C(21)	145.3(4)
C(21)-C(22)	151.9(5)
C(22)-C(23)	152.1(4)
C(23)-C(24)	152.2(4)
F(2)-Te-F(3)	86.77(8)
F(2)-Te-F(1)	82.34(8)
F(3)-Te-F(1)	86.28(7)
F(2)-Te-F(4)	81.01(8)
F(3)-Te-F(4)	84.71(8)
F(1)-Te-F(4)	161.46(9)
F(2)-Te-O(2)	74.38(8)
F(3)-Te-O(2)	161.09(9)
F(1)-Te-O(2)	89.69(8)
F(4)-Te-O(2)	93.61(8)
C(14)-O(1)-C(11)	105.0(2)
O(1)-C(11)-C(12)	104.8(2)
C(11)-C(12)-C(13)	103.4(3)
O(1)-C(14)-C(13)	106.3(3)
C(14)-C(13)-C(12)	105.3(2)
C(21)-O(2)-C(24)	110.1(2)
C(21)-O(2)-Te	124.70(16)
C(24)-O(2)-Te	116.66(19)
O(2)-C(21)-C(22)	104.7(3)
C(21)-C(22)-C(23)	102.9(2)
C(22)-C(23)-C(24)	103.0(2)
O(2)-C(24)-C(24)	105.8(2)

---

Anisotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für  $\text{TeF}_4 \cdot 2 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ . Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form:  $-2\pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Te	14(1)	16(1)	16(1)	7(1)	6(1)	3(1)
F(1)	31(1)	29(1)	24(1)	16(1)	8(1)	11(1)
F(2)	17(1)	21(1)	30(1)	9(1)	6(1)	0(1)
F(3)	25(1)	28(1)	29(1)	9(1)	15(1)	11(1)
F(4)	22(1)	42(2)	37(1)	28(1)	6(1)	5(1)
O(1)	18(1)	25(2)	15(1)	4(1)	6(1)	4(1)
C(11)	19(1)	27(2)	21(1)	7(1)	7(1)	6(2)
C(12)	20(1)	30(3)	24(1)	8(1)	2(1)	1(2)
C(13)	32(2)	35(3)	19(1)	-2(1)	5(1)	7(2)
C(14)	26(2)	45(3)	19(1)	-1(1)	9(1)	5(2)
O(2)	17(1)	35(2)	24(1)	-3(1)	4(1)	8(1)
C(21)	21(1)	18(2)	21(1)	-2(1)	3(1)	-1(2)
C(22)	31(2)	33(3)	22(1)	9(1)	7(1)	6(2)
C(23)	24(2)	26(2)	26(1)	10(1)	12(1)	6(2)
C(24)	17(1)	31(2)	27(1)	1(1)	6(1)	5(2)

#### 4.2.22 Versuche zur Darstellung einer Xenon-Aminotellurpentafluorid Verbindung

##### a. Umsetzung von XeF<sub>2</sub> mit (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiNHTeF<sub>5</sub>

Im Handschuhkasten werden in ein PFA-NMR-Reaktionsrohr (3 mm Innendurchmesser) 473 mg (2.36 mmol) (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiNHTeF<sub>5</sub> eingewogen und mit Propionitril versetzt. Das PFA-Reaktionsrohr wird zweifach gebogen und fixiert, 100 mg (0.59 mmol) XeF<sub>2</sub> oberhalb der Abschnürung eingewogen und mit einem Metallkern mit Ventil verschlossen. Das so verschlossene Reaktionsrohr wird evakuiert, auf -78°C abgekühlt und die Fixierung gelöst. Sobald die beiden Komponenten gemischt werden, fängt die farblose Lösung an zu gasen. Nach 5 min wird die Lösung bei -78°C evakuiert, das Reaktionsrohr wird abgeschmolzen und ein <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum aufgenommen.

<sup>19</sup>F-NMR (TT, in CH<sub>3</sub>CN): AB<sub>4</sub>-Spektrum, H<sub>2</sub>NTeF<sub>5</sub> δ<sub>A</sub> = -36.69 ppm, δ<sub>B</sub> = -43.95 ppm, J<sub>AB</sub> = 171.08 Hz; TeF<sub>6</sub> δ = -57.7 ppm; (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiF δ = -159.31 ppm

Anschließend werden alle flüchtigen Anteile bei Raumtemperatur abgezogen, man erhält ein farbloses Pulver. Durch Ramanspektroskopie wird dieser Rückstand als TeF<sub>4</sub> identifiziert.

Ramandaten (Festkörper, Raumtemperatur, 100 mW): TeF<sub>4</sub>  $\tilde{\nu}$  = 670, 602, 566, 312 cm<sup>-1</sup>

##### b. Umsetzung von XeF<sub>2</sub> mit (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiNCITeF<sub>5</sub>

Die Synthese des (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiNCITeF<sub>5</sub> erfolgt gemäß der Literatur<sup>[7]</sup>. In einen 50 ml Zweihalskolben, ausgestattet mit einem Magneten, Gaseinleitungsrohr und einem gegen Feuchtigkeit geschützten Gasauslass, werden 6.20 g (40 mmol) (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiNHTeF<sub>5</sub> mit 20 ml CFCl<sub>3</sub> gemischt. Durch die auf -78°C gekühlte Lösung werden 1.10 g (20 mmol) ClF geleitet. Durch eine anschließende fraktionierte Destillation (-40°C, -78°C und -196°C) wird bei -78°C flüssiges, gelb-oranges Cl<sub>2</sub>NTeF<sub>5</sub> isoliert.

<sup>19</sup>F-NMR: AB<sub>4</sub>-Spektrum, Cl<sub>2</sub>NTeF<sub>5</sub> δ<sub>A</sub> = -50.51 ppm, δ<sub>B</sub> = -59.60 ppm, J<sub>AB</sub> = 163.6 Hz

In einen 50 ml Zweihalskolben, ausgestattet mit einem Magnetkern, Tropftrichter und einem gegen Feuchtigkeit geschützten Gasauslass, werden 3.70 g (12 mmol)  $\text{Cl}_2\text{NTeF}_5$  mit 20 ml  $\text{CFCl}_3$  gemischt. Nach Zutropfen von 2 g (13 mmol)  $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$ , verfärbt sich die anfänglich gelb orange Lösung braun. Die Lösung wird 2h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend einer fraktionierten Kondensation ( $-30^\circ\text{C}$ ,  $-78^\circ\text{C}$  und  $-196^\circ\text{C}$ ) unterworfen. Das Produkt  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNCITeF}_5$  wird als gelbe Flüssigkeit bei  $-30^\circ\text{C}$  erhalten.

$^{19}\text{F}$ -NMR ( $-30^\circ\text{C}$ ):  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNCITeF}_5$   $\text{AB}_4$ -Spektrum  $\delta_{\text{A}} = -35.55$  ppm,  $\delta_{\text{B}} = -41.01$  ppm,  $J_{\text{AB}} = 172$  Hz

Im Handschuhkasten werden in ein NMR-PFA-Reaktionsrohr (3 mm Innendurchmesser) 50 mg (0.30 mmol)  $\text{XeF}_2$  eingewogen und mit einem Metallkern mit Ventil verschlossen. Das so verschlossene Reaktionsrohr wird evakuiert und auf  $-196^\circ\text{C}$  abgekühlt. Nacheinander werden  $\text{CFCl}_3$  und 1.02 g (0.30 mmol)  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNCITeF}_5$  aufkondensiert. Das Rohr wird abgeschmolzen und die Komponenten bei  $-78^\circ\text{C}$  gemischt, die Lösung fängt an zu gasen.

$^{19}\text{F}$ -NMR ( $-78^\circ\text{C}$ , in  $\text{CFCl}_3$ ):  $\text{TeF}_6$   $\delta = -57.1$  ppm;  $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$   $\delta = -159.25$  ppm