

Neue Derivate der Pentafluororthoselensäure, Halogenderivate der Pentafluororthotellursäure

Konrad Seppelt

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
D-6900 Heidelberg 1, Im Neuenheimer Feld 7

Eingegangen am 26. Februar 1973

Darstellung und Bindungseigenschaften der neuen Verbindungen $\text{Rb}^+[\text{Br}(\text{OSeF}_5)_4]^-$, $\text{NO}_2^+[\text{OSeF}_5]^- \rightleftharpoons \text{NO}_2-\text{OSeF}_5$ und $\text{F}_3\text{SeO}-\text{SeO}-\text{OSeF}_5$, die die OSeF_5 -Gruppe in der Vielfalt ihrer Möglichkeiten zeigen, werden beschrieben. — Anhand der ebenfalls neuen Verbindungen $\text{Br}-\text{OTeF}_5$ und $\text{J}(\text{OTeF}_5)_3$ können die Unterschiede zwischen homologen Selen- und Tellurverbindungen erklärt werden.

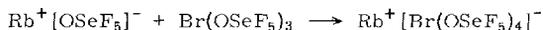
New Derivatives of the Pentafluororthoselenic Acid, Halogene Derivatives of the Pentafluororthotelluric Acid

The new compounds $\text{Rb}^+[\text{Br}(\text{OSeF}_5)_4]^-$, $\text{NO}_2^+[\text{OSeF}_5]^- \rightleftharpoons \text{NO}_2-\text{OSeF}_5$, and $\text{F}_3\text{SeO}-\text{SeO}-\text{OSeF}_5$ show the possibilities of the OSeF_5 group. The new derivatives $\text{Br}-\text{OTeF}_5$ and $\text{J}(\text{OTeF}_5)_3$ are compared with their homologue selenium derivatives, and the differences between selenium and tellurium compounds are explained.

Die OSeF_5 -Gruppe hat sich schon bisher als ein Ligand erwiesen, der mit zahlreichen Elementen Verbindungen eingehen kann¹⁻⁷⁾; dank der offensichtlich hohen Elektronegativität der Gruppe ist Verbindungsbildung mit fast allen Elementen möglich. In der vorliegenden Arbeit sind Verbindungen herausgegriffen, bei denen die Bindungsart zwischen der gebundenen und der OSeF_5 -Gruppe von besonderem Interesse ist.

$\text{Rb}^+[\text{Br}(\text{OSeF}_5)_4]^-$

Bereits bei der Darstellung von Brom-tris(pentafluororthoselenat) fiel dessen hohe Viskosität auf⁷⁾. Versuchsweise wurde dieses Phänomen mit der Neigung zur Brückenbildung erklärt, die von der niedrigen Koordinationszahl 3 am Zentralatom Brom herrühren kann. Der Vergleich mit dem ebenfalls hochviskosen Antimon-pentafluorid legt nahe, daß $\text{Br}(\text{OSeF}_5)_3$ auch eine starke Lewisäure ist. Tatsächlich löst sich Rubidium-pentafluororthoselenat in $\text{Br}(\text{OSeF}_5)_3$ vollständig auf; aus der Lösung kann ein Kristallkörper gewonnen werden, dem die Komplexformel **1** zukommt.



1

¹⁾ G. Mitra und G. H. Cady, J. Am. Chem. Soc. **81**, 2646 (1959).

²⁾ J. E. Smith und G. H. Cady, Inorg. Chem. **9**, 1442 (1970).

³⁾ K. Seppelt, Angew. Chem. **84**, 212 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 630 (1972).

⁴⁾ K. Seppelt, Chem. Ber. **105**, 2431 (1972).

⁵⁾ K. Seppelt, Angew. Chem. **84**, 715 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 723 (1972).

⁶⁾ K. Seppelt, Chem. Ber. **105**, 3131 (1972).

⁷⁾ K. Seppelt, Chem. Ber. **106**, 157 (1973).

Für die Komplexstruktur spricht, daß im Ramanspektrum die für das Ion OSeF_5^- charakteristische Bande bei etwa 920 cm^{-1} verschwindet⁸⁾; gleichzeitig tritt eine sehr starke Bande bei 499 cm^{-1} auf, die der symmetrischen Valenzschwingung der BrO_4^- -Gruppierung zugeschrieben wird. Ob der Komplex tatsächlich eben gebaut ist, läßt sich aus dem Festkörperspektrum nicht entnehmen. Ein geeignetes Lösungsmittel für Polarisationsaufnahmen wurde nicht gefunden, selbst ein aussagekräftiges IR-Spektrum war wegen der Aggressivität der Verbindung nicht zu erhalten. Die Lösung des Komplexes in überschüssigem $\text{Br}(\text{OSeF}_5)_3$ zeigt ein einziges AB_4 -Spektrum in der Kernresonanz (s. Tab. 1), es findet Ligandenaustausch statt.

Tab. 1. ^{19}F -NMR-Spektren der OSeF_5^- - und OTeF_5^- -Verbindungen (56.4 MHz, CFCl_3 als Standard)

	δ_A (ppm)	δ_B (ppm)	J_{AB} (Hz)	$J_{77\text{Se-A}; 125\text{Te-A}}$	$J_{77\text{Se-B}; 125\text{Te-B}}$
$\text{Rb}^+[\text{Br}(\text{OSeF}_5)_4]^-$ (1) in $\text{Br}(\text{OSeF}_5)_3$	-81.8	-71.2	223	1282	1333
$\text{NO}_2^+[\text{OSeF}_5]^-$ (2) in CH_3-CN	-108.9	-72.1	224	1060	1203
$\text{F}_5\text{SeO}-\text{SeO}-\text{OSeF}_5$ (3) in CFCl_3	-73.3	-79.5	223	1364	1381
$\text{Br}-\text{OTeF}_5$ (4) in CFCl_3	+48.3	+52.9	183	3445	3770
$\text{J}(\text{OTeF}_5)_3$ (5) in CFCl_3	+43.7	+42.3	181	3500	3700

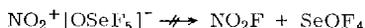
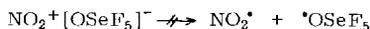
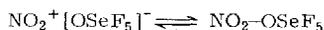
1 ist die erste Verbindung, in der die OSeF_5^- -Gruppe als Komplexligand auftritt.

$\text{NO}_2^+[\text{OSeF}_5]^- \rightleftharpoons \text{NO}_2-\text{OSeF}_5$

Die Fähigkeit der OSeF_5^- -Gruppe, auch stabile Bindungen mit stark elektro-negativen Partnern einzugehen, führte zu der Frage, ob Stickstoffderivate existieren. Ein solches (2) ließ sich herstellen aus Quecksilber-bis(pentafluororthoselenat)⁴⁾ und Nitrylchlorid.



2



Diese Stickstoffverbindung ist leicht flüchtig, schmilzt jedoch nicht und löst sich nur im stark polaren Acetonitril. Die physikalischen Daten beweisen, daß die Verbindung im festen und gelösten Zustand als Nitronium-pentafluororthoselenat (2) angesehen werden muß. So werden die charakteristischen Schwingungsfrequenzen

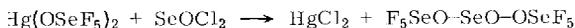
⁸⁾ K. Seppelt, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.

2377 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}\text{NO}_2^+$, IR), 1399 cm^{-1} ($\nu_{\text{s}}\text{NO}_2^+$, Ra, p) und 908 cm^{-1} (νSeO^- , Ra, p) beobachtet, auch die niedrige Lage des axialen Fluoratoms im Kernresonanzspektrum ist ein Beweis⁹⁾ (s. Tab. 1).

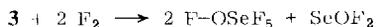
Die Flüchtigkeit der Substanz kann mehrere Ursachen haben: Entweder ist die Verbindung im Gaszustand kovalent: Pentafluororthoselenäure-nitrat, oder es tritt reversibler Zerfall, sei es radikalisch, sei es ionisch, ein. Mittels des IR-Gasspektrums kann der reversible Zerfall ausgeschlossen und die Existenz des kovalenten Säureanhydrids bewiesen werden: 1762 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}-\text{NO}_2$), 1288 cm^{-1} ($\nu_{\text{s}}-\text{NO}_2$). Leider ist die Substanz im Gaszustand zu aggressiv und zersetzlich, als daß im Massenspektrum der Molpeak nachgewiesen werden kann.

$\text{F}_5\text{SeO}-\text{SeO}-\text{OSeF}_5$

Das Seleninyl-bis(pentafluororthoselenat) (3) konnte ebenfalls aus dem Quecksilbersalz erhalten werden. Es ist eine kovalente Verbindung mit den erwarteten Eigenschaften.



3



Diese neue Seleninylverbindung sollte Ausgangsstoff weiterer Se—O—F-Verbindungen sein, wie sie in der Schwefel-¹⁰⁾ und Tellurreihe¹¹⁾ bereits existieren. Doch der Versuch, das zentrale Selenatom in den sechswertigen Zustand aufzufluorieren, scheiterte. Stattdessen wurde eine vollständige Spaltung der Verbindung beobachtet, wobei aber das zentrale Selenatom seine Wertigkeit nicht änderte.

Halogenderivate der Pentafluororthotellursäure

Die Pentafluororthotellur-Gruppe weist trotz vieler Ähnlichkeiten zur Pentafluororthoselen-Gruppe einige andere Eigenschaften auf; die Unterschiede können an den Halogenderivaten gut gezeigt werden.

In der Selenreihe existieren hier die Verbindungen $\text{F}-\text{OSeF}_5$, $\text{Cl}-\text{OSeF}_5$, $\text{Br}-\text{OSeF}_5$ und $\text{Br}(\text{OSeF}_5)_3$ ^{1, 7)}. Die beiden Jodverbindungen $\text{J}-\text{OSeF}_5$ und $\text{J}(\text{OSeF}_5)_3$ sind zu instabil, um ausreichend charakterisiert werden zu können. Die zu hohe Oxidationskraft des sechswertigen Selen führt zu einer Auto-Redoxreaktion⁷⁾.

In der Tellurreihe scheint bereits das (Fluoroxy)tellurpentafluorid, $\text{F}-\text{OTeF}_5$, nicht existent zu sein, weil eine Selbstfluorierung über die zusätzlichen freien d-Orbitale des Tellurs möglich ist¹²⁾. Dagegen entsteht Chlor-pentafluororthotellurat in gleicher Weise wie sein Selenanaloges, beide sind sich sehr ähnlich¹²⁾. Die größere Anfälligkeit der Pentafluororthotellur-Gruppe gegen starke Fluorierungsmittel äußert sich auch darin, daß Brom-tris(pentafluororthotellurat) aus der Säure und Bromtrifluorid offensichtlich nicht darstellbar ist, die Fluorierungskraft des Bromtrifluorids ist zu groß. Aber es gelingt immerhin die Darstellung des einwertigen

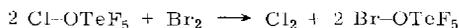
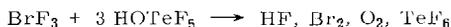
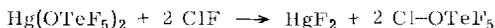
⁹⁾ K. Seppelt, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.

¹⁰⁾ C. I. Merrill und G. H. Cady, J. Am. Chem. Soc. **85**, 909 (1963).

¹¹⁾ R. Campbell und P. L. Robinson, J. Chem. Soc. **1956**, 3454.

¹²⁾ K. Seppelt und D. Nöthe, Inorg. Chem., im Druck.

Derivats $\text{Br}-\text{OTeF}_5$ aus der Chlorverbindung und Brom; Brom-pentafluororthotellurat (4) ist wiederum der entsprechenden Selenverbindung sehr ähnlich, beides sind rubinrote Flüssigkeiten.



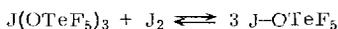
4

Die größere Stabilität des sechswertigen Tellurs ermöglicht die Bildung stabiler Jodderivate. Tatsächlich ist Jod-tris(pentafluororthotellurat) (5) aus Chlor-pentafluororthotellurat und Jodtrichlorid erhältlich. Die Reaktion findet statt, weil Chlor mit gegensätzlicher Partialladung vorgegeben wird; entsprechend wurde früher schon das zersetzliche Jodtrinitrat synthetisiert¹³⁾, $\text{J}(\text{OTeF}_5)_3$ ist dagegen eine bis 180°C stabile Substanz. Die Verbindung zeigt im Ramanspektrum beträchtliche Änderungen beim Übergang vom festen zum flüssigen Zustand, eine Koordinationsänderung am Jodatome ist nicht ausgeschlossen.

Zur Herstellung von Jod-pentafluororthotellurat (6) wurden mehrere Versuche unternommen. Es ist offenbar ein dunkelbrauner Festkörper, der leicht in die dreiwertige Jodverbindung und elementares Jod zerfällt und deshalb nicht näher charakterisiert wurde.



5



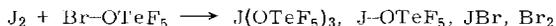
5

6



5

6



5

6

Die Halogenverbindungen der beiden Pentafluororthochalkogensäuren sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Tab. 2. Halogenderivate der Pentafluororthoselen- und -tellursäure, Siedepunkte und Farbe

$\text{F}-\text{OSeF}_5$	-30°C , farblos	?	
$\text{Cl}-\text{OSeF}_5$	31.5°C , gelb	$\text{Cl}-\text{OTeF}_5$	38.1°C , gelb
$\text{Br}-\text{OSeF}_5$	67°C , rot	$\text{Br}-\text{OTeF}_5$	76.5°C , rot
$\text{J}-\text{OSeF}_5$	Zers., braun	$\text{J}-\text{OTeF}_5$	Zers., braun
$\text{Br}(\text{OSeF}_5)_3$	$43^\circ\text{C}/0.2$ Torr, gelb	?	
$\text{J}(\text{OSeF}_5)_3$	Zers., orangerot	$\text{J}(\text{OTeF}_5)_3$	$55^\circ\text{C}/0.02$ Torr, orange

¹³⁾ M. Schmeißer und K. Brändle, *Angew. Chem.* **69**, 781 (1957).

Es scheint möglich, daß die Verbindung $\text{Br}(\text{OTeF}_5)_3$ auf anderem Wege zugänglich wird, auch fünfwertige Jodverbindungen könnten stabil sein.

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. W. Sundermeyer für die Unterstützung dieser Arbeit, auch Herrn Dr. R. Geist für die Aufnahme der Massenspektren sowie Herrn Dr. H.-H. Eysel für die Aufnahme der Ramanspektren.

Experimenteller Teil

Die ^{19}F -NMR-Spektren wurden mit dem Gerät C-60 HL der Fa. Japan Elektron Optics Lab. Co., Ltd. gemessen, als Raman-Meßgerät diente ein Coderc PH 1, als IR-Meßgerät ein Perkin-Elmer 457. Die Massenspektren wurden mit einem CH 7 der Fa. Varian aufgenommen.

Brom-tris(pentafluororthoselenat)⁷⁾, Rubidium-pentafluororthoselenat⁴⁾, Quecksilber-bis(pentafluororthoselenat)⁴⁾ und -tellurat¹²⁾, Nitrylchlorid, Seleninylchlorid und Bromtrifluorid standen zur Verfügung.

Rubidium-tetrakis(pentafluororthoselenato)bromat(III) (**1**): 3.6 g (13 mmol) Rubidium-pentafluororthoselenat werden in 11.5 g (17.6 mmol) Brom-tris(pentafluororthoselenat) eingegeben. Als Reaktionsgefäß dient ein 20-ml-Quarzkölbchen, das über eine Schliffverbindung mit einer Glaskapillare verbunden ist. Die Kapillare dient zum Druckausgleich und soll außerdem Feuchtigkeitszutritt verhindern; wegen der Reaktionsfähigkeit des $\text{Br}(\text{OSeF}_5)_3$ mit allen herkömmlichen Trockenmitteln schien dies noch die beste Methode. Das Gemisch wird unter Rühren auf etwa 50°C erwärmt. Nach mehreren Stunden ist das feste Rubidiumsalz in Lösung gegangen, es ist eine hochviskose Schmelze entstanden. Beim Abkühlen fällt farbloses **1** aus, der Überschuß $\text{Br}(\text{OSeF}_5)_3$ wird durch mehrtägiges Trockenpumpen i. Vak. (besser als 10^{-3} Torr), Waschen mit trockenem CFCl_3 und erneutes Trockenpumpen entfernt. Man erhält **1** als farbloses, feinkristallines Pulver, das sich bei Feuchtigkeitszutritt sofort deutlich gelb färbt. Die Gewichtszunahme beträgt 8.5 g, entspr. 100%. Die Substanz schmilzt langsam zwischen 60 und 80°C zu einer gelben, trüben Schmelze.

Raman (krist.): 825 (21, νSeO), 785 (1), 771 (3), 759 (18), 728 (4), 701 (5), 685 (33), 675 (6), 651 (100, $\nu_2\text{SeF}_4$), 623 (7), 587 (7), 561 (26), 541 (3), 499 (72, $\nu_2\text{BrO}_4$), 478 (3), 436 (10), 413 (30), 392 (5), 322 (55), 309 (9), 266 (10), 240 (31), 218 (20), 195 (45), 170 (30), 150 cm^{-1} (4).

$\text{Rb}[\text{BrF}_{20}\text{O}_4\text{Se}_4]$ (925.1) Ber. Rb 9.25 Br 8.63 F 41.06 Se 34.08
Gef. Rb 9.41 Br 8.90 F 39.9 Se 33.99

Nitronium-pentafluororthoselenat (**2**), *Pentafluororthoselensäure-nitrat*: Zu 51 g (88 mmol) sublimiertem Quecksilber-bis(pentafluororthoselenat) werden in einem 100-ml-V4A-Stahlautoklaven 30.3 g (372 mmol) Nitrylchlorid einkondensiert. Anschließend wird bei Raumtemp. 24 h geschüttelt. Im Vak. wird alles Flüchtige abgezogen, was wegen der großen Oberfläche des gebildeten Quecksilberchlorids mehrere Stunden in Anspruch nimmt. Aus der Menge des Quecksilberchlorids (28.1 g, ber. 23.8 g) kann man auf weitgehenden Umsatz schließen. Bei -78°C wird vom flüchtigen Anteil der Überschuß an Nitrylchlorid abgezogen, der Rest in einer Glassublimationsapparatur i. Vak. sublimiert, wobei der Kühlfinger auf -70°C gehalten wird. Man erhält 29 g **2** (71%) als weißes Sublimat. Die Substanz zersetzt sich im Glasröhrchen unter starkem Angriff der Glasoberfläche, insbesondere bei erhöhter Temperatur.

IR (in CH_3CN , NaCl, FEP-Beschichtung): 2377 m ($\nu_{\text{as}}\text{NO}_2^+$), 918 m (νSeO^-), 660 bis 640 cm^{-1} , s, b, (SeF). — IR (gasf.): 3495 sschw, 3035 schw, 2564 schw, 1874 m, 1762 ss ($\nu_{\text{as}} - \text{NO}_2$), 1288 s ($\nu_2 - \text{NO}_2$), 903 m, 750 ss, 720 s, 680 m, 640 s, 585 cm^{-1} s. — Ra (krist.): 1398 (33), 908 (26), 800–900 (5, b), 685 (4), 659 (100), 642 (18), 564 (10), 553 (18), 468 (5), 431 (Sch), 424 (41), 333 (19), 259 cm^{-1} (4). — Ra (CH_3CN): 1394 (32, p, $\nu_2\text{NO}_2^+$), 913 (p,

Lsm?), 800–900 (b, p), 665 (Sch, p), 646 (100, p), 560 (17, p), 531 (Sch, dp), 446 (Sch, dp), 420 (32, dp), 340 (5, dp), 259 cm^{-1} (6, p). — MS (70 eV): SeF_5^+ m/e 175 (4%), SeOF_4^+ 172 (9%), SeOF_3^+ 153 (100%), SeF_3^+ 137 (70%), SeOF_2^+ 134 (52%), SeF_2 118 (13%), SeOF_4^+ 115 (27%), SeF^+ 99 (14%), SeO^+ 96 (12%), Se^+ 80 (2%), NO_2^+ 46 (6%). Die Massenzahlen sind auf das Isotop ^{80}Se bezogen, die Intensitäten schließen alle Isotope ein.

$\text{F}_5\text{O}_3\text{NSe}$ (236.0) Ber. F 40.2 N 5.92 Se 33.4 Gef. F 39.9 N 5.67 Se 33.2

Seleninyl-bis(pentafluororthoselenat) (3): Zu der auf 0°C gekühlten Lösung von 72.5 g (124 mmol) $\text{Hg}(\text{OSeF}_5)_2$ in 50 ml Methylenchlorid werden unter Feuchtigkeitsausschluß und Rühren 17 g (102 mmol) Seleninylchlorid in 20 ml Methylenchlorid getropft. Es fällt sofort Quecksilberchlorid aus. Unter Kühlung wird abfiltriert und das Methylenchlorid i. Vak. bei -78°C langsam abgezogen. Destillation des Rückstands in einer Glasapparatur ergibt eine farblose, schwere Flüssigkeit, die langsam erstarrt. Sdp. 39°C/1 Torr, Schmp. $27 \pm 1^\circ\text{C}$. Ausb. 28.5 g (49%). Die Reinheit des Produkts ist durch das Kernresonanzspektrum gut kontrollierbar: Verunreinigungen wie SeOF_2 und evtl. $\text{F}_5\text{SeOSeOF}$ geben Anlaß zu Peaks im Bereich -40 bis -50 ppm (CFCl_3).

IR (CsJ, Polyäthylenbeschichtung): 1013 s ($\text{Se}=\text{O}$), 765 ss, 700 s, 625 s, 582 s, 445 m, Sch, 420 ss, 340 schw, 320 m, 305 cm^{-1} schw. — Ra (fl.): 1012 (40, p), 780 (3, p), 745 (sch, dp?), 721 (48, p), 651 (100, p), 632 (Sch, dp), 579 (37, dp), 568 (Sch, dp), 531 (14, p), 452 (4, p), 420 (9, dp), 389 (9, dp), 340 (2, p), 324 (20, p), 313 (Sch, dp), 252 (6, dp), 214 (95, p), 193 (39, dp), 131 (6, dp), 104 cm^{-1} (19, p). — MS: $\text{Se}_3\text{O}_3\text{F}_{10}^+$ m/e 478 (0.5%), SeF_5^+ 175 (0.4%), SeOF_4^+ 172 (0.3%), SeOF_3^+ 153 (2%), SeO_2F_2 150 (2.5%), SeOF_2^+ 134 (6%), SeOF^+ 115 (6%), SeO_2^+ 112 (100%), SeO^+ 96 (49%), Se^+ 80 (20%).

$\text{F}_{10}\text{O}_3\text{Se}_3$ (478.9) Ber. Se 49.9 F 40.0 Gef. Se 49.1 F 40.2

Fluorierung des Seleninyl-bis(pentafluororthoselenats) (3): Zu 23 g (48 mmol) 3 werden in einem 250-ml-V4A-Stahlautoklaven bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs 5 g (132 mmol) Fluor einkondensiert. Bei Raumtemp. wird anschließend 24 h gerührt. Der gesamte Autoklaveninhalt ist i. Vak. flüchtig. Mittels der ^{19}F -Kernresonanz können nachgewiesen werden: Spuren SeF_6 , F- OSeF_5 (zusammen etwa 20 g), Spuren $\text{F}_5\text{SeOSeF}_5$ und etwa 6 g SeOF_2 .

Brom-pentafluororthotellurat (4): In einen 100-ml-V4A-Stahlautoklaven werden nacheinander 16.4 g (60 mmol) Chlor-pentafluororthotellurat und 4.8 g (30 mmol) Brom einkondensiert. Nach 24stdg. Rühren bei Raumtemp. wird der gesamte Inhalt in eine gekühlte Falle gezogen. Bei -78°C kann der Hauptteil des Chlors abgezogen werden, anschließend wird in einer Mikroglassapparatur destilliert. Man erhält nach einem längeren Vorlauf 14.4 g (Ausb. 76%) 4 als rubinrote Flüssigkeit. Sdp. 76.5°C, Schmp. -75°C.

IR (NaCl, Polyäthylen): 774 s, 745 s, 720 ss, b, 518 m, 329 ss, 290 cm^{-1} , schw. — Ra (fl.): 768 (4, p), 755 (Sch, dp), 722 (Sch, dp), 703 (32, p), 655 (95, p), 649 (Sch, dp), 517 (100, p), 434 (6, p), 335 (Sch, dp?), 315 (21, p), 307 (Sch, dp), 289 (3, dp), 256 (28, p), 253 (Sch, dp), 181 (58, p), 121 cm^{-1} (7, p). — MS: BrOTeF_5^+ m/e 320 (11%), BrOTeF_4^+ 301 (9%), TeF_5^+ 225 (85%), TeOF_3^+ 203 (63%), TeF_3^+ 187 (100%), TeOF^+ 165 (48%), Br_2 158 (96%). Die Massenzahlen sind bezogen auf ^{130}Te und ^{79}Br .

BrF_5OTe (318.5) Ber. Br 25.05 F 29.80 Gef. Br 25.36 F 29.10

Die Te-Analysen schwanken in Gegenwart von höherwertigem Halogen sehr stark, sie können deshalb nicht als Reinheitskriterium herangezogen werden.

Versuch zur Darstellung von Brom-tris(pentafluororthotellurat): Zu 13.7 g (0.1 mol) Bromtrifluorid in einem auf -78°C gekühlten 50-ml-Teflonkölbchen werden ca. 100 g (0.42 mol) Pentafluororthotellursäure¹²⁾ zugegeben. Das Teflonkölbchen wird an die schon beschrie-

bene Ganz-Teflon-Destillationsapparatur⁴⁾ angeschlossen, den Inhalt läßt man langsam erwärmen. Es findet eine heftige Reaktion statt, die nur durch intensives Kühlen unter Kontrolle zu halten ist; dabei entweicht ein Gasgemisch, vermutlich Sauerstoff und Tellurhexafluorid. Nach beendeter Reaktion erhält man eine rotgefärbte Lösung, in der neben Tellurhexafluorid (mittels IR) auch Fluorwasserstoff (IR), Überschuß HOTeF_5 ($^{19}\text{F-NMR}$) und Brom (Ra) nachgewiesen werden kann. Die Bildung von Br-OTeF_5 in kleinen Mengen kann nicht ausgeschlossen werden.

Versuche zur Darstellung von Jod-pentafluoroorthotellurat (6)

a) 3.4 g (4 mmol) $\text{J}(\text{OTeF}_5)_3$ (5), gelöst in 10 ml Trichlorfluormethan, werden zu einer gerührten Suspension von 1 g (4.1 mmol) Jod in 20 ml CFCl_3 getropft. Das Jod geht unter Reaktion in Lösung, es bildet sich eine dunkelbraun bis schwarze, klare Lösung, aus der beim langsamen Abkühlen ein schwarzer Festkörper auskristallisiert, der bei Raumtemp. unter teilweiser Zers. schmilzt.

b) Bei gleicher Versuchsanordnung werden 2 g (12.3 mmol) Jodchlorid mit 3.4 g (12.3 mmol) Cl-OTeF_5 zur Reaktion gebracht. Wieder erhält man die tieffarbige Lösung, die aber unter anderem auch Jodtrichlorid enthält. Fraktionierte Kristallisation ergibt ein heterogenes Kristallgemisch.

c) In der gleichen Versuchsanordnung werden 12.8 g (40 mmol) Br-OTeF_5 mit 5.1 g (21 mmol) Jod in CFCl_3 zur Reaktion gebracht. Fraktionierte Kristallisation zeigt das Vorhandensein von Jodbromid, dem schwarzen Festkörper ($\text{J-OTeF}_5?$) und $\text{J}(\text{OTeF}_5)_3$ (5). Ein Destillationsversuch ergab, daß das gesamte Gemisch bei $20-40^\circ\text{C}/0.05$ Torr destillierte, also weit über dem zu erwartenden Siedepunkt für J-OTeF_5 .

Jod-tris(pentafluoroorthotellurat) (5): 2.3 g (9.8 mmol) Jodtrichlorid werden in einem 50-ml-Zweihalskolben mit magnetischer Innenrührung, Tropftrichter und Rückflußkühler (gekühlt mit 0°C -Methanol) in 20 ml CFCl_3 soweit wie möglich gelöst. Dann werden 8.2 g (30.0 mmol) Cl-OTeF_5 in 10 ml CFCl_3 langsam eingetropft. Es setzt eine schwach exotherme Reaktion ein, Chlor entweicht und das Jodtrichlorid geht vollständig in Lösung. Nach vollendeter Zugabe wird 4 h unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen der Lösung auf -92°C fällt ein orangefarbener, kristalliner Festkörper aus; das Lösungsmittel wird dekantiert und verworfen, der Kristallbrei i. Hochvak. bei langsam steigender Temperatur von -92 bis -10°C trockengesaugt. Das Produkt ist bereits sehr rein. Erhalten werden 7.5 g (89%) 5, Sdp. $55^\circ\text{C}/0.05$ Torr, Schmp. $43-45^\circ\text{C}$. An der Luft tritt infolge Hydrolyse sofort Braunfärbung auf. Die Substanz ist so aggressiv, daß Tetrachlorkohlenstoff angegriffen wird.

IR (CsJ, Polyäthylenbeschichtung, sehr schlechte Qualität wegen der Aggressivität der Substanz): 775 s, 740 ss, b, 625 m, 434 m, 428 m, Sch, 330 s, 315 cm^{-1} ss. — Ra (krist.): 807 (12), 757 (11), 738 (8), 717 (25), 704 (15), 690 (23), 665 (100), 651 (Sch), 640 (15), 598 (25), 479 (30), 461 (60), 444 (27), 426 (Sch), 387 (6), 342 (Sch), 324 (15), 300 (7), 253 (33), 232 (51), 189 (19), 167 cm^{-1} (Sch). — Ra (in CFCl_3): 793 (3, p), 737 (Sch, dp), 717 (10, p), 701 (30, p), 673 (Sch, p), 661 (45, p), 632 (41, p), 607 (2, p), 464 (18, p), 438 (11, p), 385 (45, p), 337 (3, dp), 304 (2, dp), 213 (1, dp), 174 (16, p), 134 (100, p), 100 cm^{-1} (Sch, p). — MS: $\text{J}(\text{OTeF}_5)_3^+$ m/e 850 (2.5%), $\text{J}(\text{OTeF}_5)_2\text{OTeF}_4^+$ 831 (4.0%), $\text{J}(\text{OTeF}_5)_2^+$ 625 (8.5%), $\text{J}(\text{OTeF}_5)^+$ 609 (100%), $\text{JOF}(\text{OTeF}_5)^+$ 403 (27%), $\text{JF}(\text{OTeF}_5)^+$ 387 (80%), JOTeF_5^+ 368 (60%), TeF_5^+ 225 (39%), TeOF_3^+ 203 (25%), TeF_3^+ 187 (50%), JOF_2^+ 181 (23%), JF_2^+ 165 (13%), JOF^+ 162 (27%), JF^+ 146 (8%), JO^+ 143 (35%), J^+ 127 (30%). — Ein metastabiler Peak $m = 246.5^*$ (ber. 245.9) belegt den Zerfall: $\text{J}(\text{OTeF}_5)_2^+$ (609) \rightarrow $\text{JF}(\text{OTeF}_5)^+$ (387) + TeOF_4 (222)

$\text{F}_{15}\text{J}_3\text{O}_3\text{Te}_3$ (842.8) Ber. J 15.0 F 33.8 Gef. J 15.1 F 33.5