

Übergangsmetall-pentafluororthochalcogenate

Konrad Seppelt

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
D-6900 Heidelberg 1, Im Neuenheimer Feld 270

Eingegangen am 26. September 1974

Darstellung und Eigenschaften einiger Übergangsmetall-pentafluororthoselenate und -tellurate (1–4) werden beschrieben. Die Übergangsmetalle liegen stets in den höchsten Wertigkeiten vor: Ti^{IV} , V^V , Cr^{VI} , W^{VI} . Erstmals gelingt die Einführung von fünf Pentafluororthochalcogen-Gruppen an ein Zentralatom in der Verbindung $WCl(OTeF_5)_5$.

Transition Metal Pentafluororthochalcogenates

Preparation and properties of some transition metal pentafluororthoselenates and -tellurates (1–4) are described. The transition metals always have their highest valency state: Ti^{IV} , V^V , Cr^{VI} , W^{VI} . For the first time a molecule containing five pentafluororthochalcogene groups attached to a central atom was made: $WCl(OTeF_5)_5$.

Die $OSeF_5^-$ - und die $OTeF_5^-$ -Gruppe sind zwei der elektronegativsten Liganden überhaupt. Derivate sind inzwischen von fast allen Hauptgruppenelementen bekannt, vom Lithium^{1,2)} bis zum Xenon^{3,4)}. Allgemein gilt, daß stabile Pentafluororthochalcogenate an Elemente in ihren höheren oder höchsten Wertigkeiten gebunden sind. Diese Verbindungen zeichnen sich durch überraschende Stabilität und hohe Flüchtigkeit aus. Nur die rein ionisch gebauten Salze sind nicht flüchtig, deren flüchtige Zersetzungsprodukte sind aber wiederum interessante Verbindungen: $SeOF_4$, $Se_2O_2F_8$ und $Te_2O_2F_8$ ²⁾. In vielen ihrer Eigenschaften gleichen die Hauptgruppen-pentafluororthochalcogenate den entsprechenden Fluoriden, vgl. hierzu insbesondere die Xenon- und Halogenverbindungen^{3–6)}.

Nebengruppenderivate sind bis jetzt fast nicht untersucht worden. Lediglich die Salze $Hg(OSeF_5)_2$ ¹⁾ und $Hg(OTeF_5)_2$ ⁷⁾ neben einem nicht näher charakterisierten Silbersalz $Ag^+OTeF_5^-$ ⁸⁾ sind bekannt. Die Quecksilbersalze zeigen eine interessante Isomerie: Ihre Sublimationsfähigkeit deutet auf eine kovalente Struktur hin, desgleichen das Kernresonanzspektrum in Methylenchlorid, während in Acetonitrillösung die Salze offensichtlich solvatisiert und somit ionisch gelöst sind^{1,7)}. Hier werden einige Nebengruppenderivate vorgestellt, aus denen sich Ähnlichkeiten und Unterschiede der $OSeF_5^-$ - und $OTeF_5^-$ -Gruppe gut ableiten lassen. Die Herstellung erfolgte stets über die bereits erwähnten Quecksilbersalze, aus denen schon andere zahlreiche Derivate entwickelt wurden.

¹⁾ K. Seppelt, Chem. Ber. 105, 2431 (1972).

²⁾ K. Seppelt, Z. Anorg. Allg. Chem. 404, 287 (1974).

³⁾ K. Seppelt, Angew. Chem. 84, 715 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 11, 723 (1972).

⁴⁾ F. Sladky, Monatsh. Chem. 101, 1559 (1970).

⁵⁾ K. Seppelt, Chem. Ber. 106, 157 (1973).

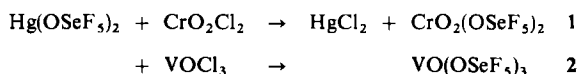
⁶⁾ K. Seppelt, Chem. Ber. 106, 1920 (1973).

⁷⁾ K. Seppelt und D. Nöthe, Inorg. Chem. 12, 2727 (1973).

⁸⁾ F. Sladky und H. Kropshofer, J. C. S. Chem. Commun. 1973, 600.

$\text{CrO}_2(\text{OSeF}_5)_2$ (1)

Chromylverbindungen haben als wenig stabil zu gelten. Chromylchlorid ist lichtempfindlich, Chromylfluorid polymerisiert. Chromylpentafluorooorthoselenat (1) ist aus Chromylchlorid zu erhalten:



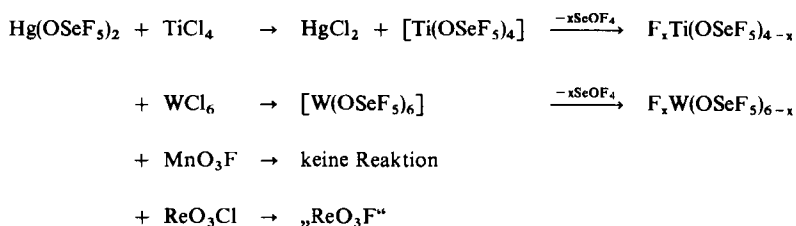
Es ist eine rote, stabile Flüssigkeit, nicht lichtempfindlich, und kann im Vakuum unzerstört destilliert werden. Am Siedepunkt unter Normaldruck erfolgt langsame Zersetzung. Es liegt monomer vor, wie aus dem Schwingungsspektrum zu entnehmen ist: Es werden die zwei Chrom-Sauerstoff-Valenzschwingungen im Doppelbindungsbereich aufgefunden sowie die typischen Schwingungen der OSeF_5 -Gruppe⁹⁾, siehe exp. Teil.

$\text{VO}(\text{OSeF}_5)_3$ (2)

Entsprechend entsteht das Vanadyl-tris(pentafluorooorthoselenat) (2). Es ist eine farblose Flüssigkeit, im Vakuum destillierbar, wird bei Hydrolyse gelb und raucht rot an der Luft. Das Vorhandensein einer Vanadin-Sauerstoff-Schwingung im Doppelbindungsbereich beweist wiederum, daß diese Verbindung monomer ist. In der Kernresonanz beobachtet man wie auch für die Chromylverbindung ein typisches AB_4 -Fluorspektrum mit ⁷⁷Se-Isotopenlinien¹⁰⁾.

Versuche zur Darstellung von Derivaten des Titans, Wolframs, Mangans und Rheniums

Die Umsetzung des Quecksilber-bis(pentafluorooorthoselenats) mit Titanetetrachlorid ergibt kein $\text{Ti}(\text{OSeF}_5)_4$. Es findet zwar Reaktion statt, das gebildete Produkt zersetzt sich aber unter Bildung von $\text{Se}_2\text{O}_2\text{F}_8$ ²⁾. Dieses läßt auf die Eliminierung von SeOF_4 schließen, welches zur Vierringverbindung $\text{Se}_2\text{O}_2\text{F}_8$ dimerisiert. Die titanhaltigen Endprodukte sind offensichtlich Verbindungen der Art $\text{F}_x\text{Ti}(\text{OSeF}_5)_{4-x}$.



Diese sind wie der Grundkörper Titanetrafluorid schwerflüchtig und schwerlöslich, eine Reindarstellung wurde deshalb nicht versucht. Die hohe sterische Beanspruchung in der Umgebung des kleinen Titans begünstigt sicher diese eigentlich schwer ablaufende Eliminierung von SeOF_4 ²⁾. Während der Reaktion beobachtet man auch immer etwas Chlorentwicklung. Offensichtlich wirkt das sechswertige Selen auf diese Chloride fluorierend, selbst wenn die Reaktionstemperatur auf -40°C gesenkt wird.

⁹⁾ K. Seppelt, Z. Anorg. Allg. Chem. **399**, 87 (1973).

¹⁰⁾ K. Seppelt, Z. Anorg. Allg. Chem. **399**, 65 (1973).

$\text{Se}_2\text{O}_2\text{F}_8$ und Chlor werden auch im Fall der versuchten Herstellung von $\text{W}(\text{OSeF}_5)_6$ beobachtet. Im Unterschied zum Titan sind die entstehenden Wolframderivate $\text{F}_x\text{W}(\text{OSeF}_5)_{6-x}$ flüchtig, wie auch das zugrunde liegende Wolframhexafluorid. Im Massenspektrum konnte immerhin ein $\text{WF}(\text{OSeF}_5)_4^+$ beobachtet werden. Eine destillative Trennung der sieben möglichen Verbindungen $\text{F}_x\text{W}(\text{OSeF}_5)_{6-x}$ (für $x = 0-6$) erschien aussichtslos.

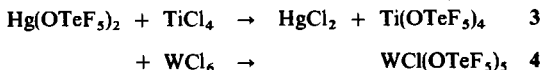
Es findet keine Reaktion mit Permanganylfluorid statt. Es ist schon oft beobachtet worden, daß Fluoride mit dem Quecksilbersalz nicht zur Reaktion gebracht werden können, Ausnahmen sind HF, ClF und F_2 ^{5, 6}.

Mit Perrhenylchlorid dagegen findet Reaktion statt, als Produkt erhält man lediglich eine viskose Flüssigkeit, irgend ein Zersetzungsprodukt. Es sei daran erinnert, daß auch ReO_3F oberhalb seines Schmelzpunktes eine viskose Flüssigkeit ist¹¹.

Wie schon früher herausgestellt wurde⁶), unterscheiden sich die OSeF_5 - und die OTeF_5 -Gruppe leicht in ihren Eigenschaften. Eine Eliminierung des hypothetischen TeOF_4 wird mit Sicherheit weniger leicht stattfinden, auch wirkt die Pentafluororthotellur-Gruppe viel weniger stark oxidierend bzw. fluorierend. Daß die OTeF_5 -Gruppe selbst andererseits empfindlicher gegen Fluorierung ist, spielt bei den hier beschriebenen Umsetzungen keine Rolle. Es war also zu erwarten, daß man mit der tellurhaltigen Gruppe als Ligand weiter kommt als mit der OSeF_5 -Gruppe, wenn auch das Arbeiten mit flüchtigen Tellurverbindungen physiologisch besonders unangenehme Seiten hat. Auf die Darstellung von $\text{CrO}_2(\text{OTeF}_5)_2$ und $\text{VO}(\text{OTeF}_5)_3$ wurde verzichtet, weil diese Verbindungen in der Selenreihe schon existieren und keine grundsätzlichen anderen Resultate zu erwarten sind.

$\text{Ti}(\text{OTeF}_5)_4$ (3)

Es gelang auf Anhieb, ein Titan-tetrakis(pentafluororthotellurat) zu erhalten. Weder Eliminierung von $\text{Te}_2\text{O}_2\text{F}_8$ ²⁾ noch Chlorentwicklung wurde beobachtet. $\text{Ti}(\text{OTeF}_5)_4$ ist ein kristalliner Festkörper mit hoher Flüchtigkeit, wie für ein so sehr abgeschirmtes Molekül zu erwarten. Dieses Molekül hat aber immerhin schon eine Molekülmasse von 1002.3. Zusammen mit der Leichtlöslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln beweist die Flüchtigkeit und das Massenspektrum, daß die Verbindung monomer ist, für eine Titan-Sauerstoff-Verbindung ein seltener Fall. Titan-tetranitrat scheint auch monomer zu sein¹²). Obwohl also die OTeF_5 -Gruppe noch größer sein muß als die OSeF_5 -Gruppe, ist auf Grund der besonderen chemischen Eigenschaften die Titanverbindung stabil.



$\text{ClW}(\text{OTeF}_5)_5$ (4)

Zweifellos ist das Titanatom im $\text{Ti}(\text{OTeF}_5)_4$ sterisch stark beansprucht, warum sollte es dann kein $\text{W}(\text{OTeF}_5)_6$ geben? Die Reaktion mit Wolframhexachlorid führte aber zu einem Gemisch mehrerer Substanzen, aus denen 4 herausgetrennt werden konnte: Eine orange-gelbe viskose Flüssigkeit, die destillierbar ist. Die Farbe ist offensichtlich auf das

¹¹⁾ A. Engelbrecht und A. V. Grosse, J. Amer. Chem. Soc. 76, 2042 (1954).

¹²⁾ M. Schmeisser, Angew. Chem. 67, 493 (1955).

Vorhandensein des einen Chloratoms zurückzuführen. Wolframhexachlorid ist tief-schwarz, und löst sich im Trichlorfluormethan geringfügig mit violettbrauner Farbe, während der Reaktion mit dem Quecksilbersalz hellt sich die Farbe merklich, aber nicht vollständig auf. Das Wolframchlorid-pentakis(pentafluororthotellurat) (4) ist offensichtlich nicht ganz rein, eine sehr schwache Absorption in der Kernresonanz bei $\delta = -174$ ppm weist auf das Vorhandensein von geringen Mengen Fluor hin, das direkt an das Wolfram gebunden ist¹³), vermutlich liegt die Verbindung $\text{FW}(\text{OTeF}_5)_5$ ebenfalls vor. Geringste Mengen eines weißen Sublimats könnten dem $\text{W}(\text{OTeF}_5)_6$ zugeschrieben werden, der Beweis dafür steht jedoch aus.

Das Massenspektrum von $\text{ClW}(\text{OTeF}_5)_5$ ist von besonderem Interesse (s. Abb.). Als höchste Peaks werden die Gruppen $\text{W}(\text{OTeF}_5)_5^+$, $m/e = 1357 - 1391$, und $\text{ClW}(\text{OTeF}_5)_4^+$, $m/e = 1153 - 1185$ beobachtet. Die Massenzahlen konnten allerdings nur durch Extrapolation bestimmt werden und nicht wie üblich durch Vergleich mit naheliegenden Ionen bekannter Masse (PFK-Methode). Deshalb kann der Massenbestimmung durchaus ein Fehler anhaften. Als Bestätigung der Zuordnung kann jedoch die weitgehende Übereinstimmung von berechneter und gefundener Isotopenverteilung angesehen werden, s. Abbildung.

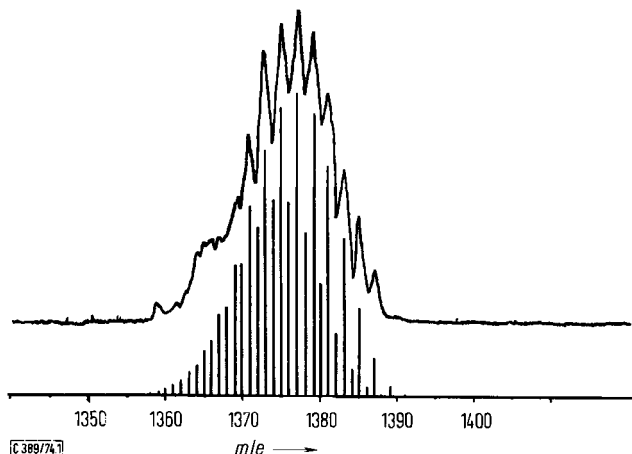


Abb. Das Ion $\text{W}(\text{OTeF}_5)_5^+$ im Massenspektrum von $\text{WCl}(\text{OTeF}_5)_5$ (4). Deutlich sichtbar sind im oberen Massenbereich die charakteristischen Zweierabstände, während im unteren Massenbereich die Linien ineinander verschwimmen. Das Strichspektrum zeigt die erwartete Isotopenverteilung

Diese hohen Massenzahlen stellen die Leistungsgrenze der üblichen Massenspektrometer dar, über die Aufnahmetechnik siehe im experimentellen Teil.

Zur Berechnung der Isotopenverteilung war die Hilfe eines Computers unerlässlich. Theoretisch ist die Peakgruppe 56 Massenzahlen breit, wobei 30 Masseneinheiten Häufigkeitswerte über 1% (bezogen auf den größten Peak $m/e = 1377$) haben.

Daß der Molekülpeak nicht beobachtet wird, überrascht nicht. Wie auch in einfachen Halogeniden, findet der Austritt des ersten Liganden sehr leicht statt: Beim $\text{Ti}(\text{OTeF}_5)_4$ wird im Massenspektrum als höchster Peak auch nur das $\text{Ti}(\text{OTeF}_5)_3^+$ gefunden.

¹³) Wolframhexafluorid hat ein Signal bei $\delta = -163$ ppm, E. L. Muettterties und W. D. Phillips, J. Amer. Chem. Soc. 84, 2935 (1962).

Das Fluor-Kernresonanzspektrum der fünffach substituierten Wolframverbindung ist erwartungsgemäß sehr kompliziert; liegen doch zwei verschiedene OTeF_5 -Gruppen vor, eine zum Chloratom axial-ständige und vier äquatoriale. Darüber hinaus scheint Kopplung zwischen diesen beiden Gruppen aufzutreten. Eine vollständige Analyse des Kernresonanzspektrums ist erst dann sinnvoll, wenn die Reinheit der Substanz gewährleistet ist, da alle OTeF_5 -Linien in der Kernresonanz erfahrungsgemäß in einen engen Bereich fallen¹⁰⁾.

Wolframchlorid-pentakis(pentafluororthotellurat) (4) ist die erste Verbindung, in der fünf Pentafluororthochalcogen-Gruppen an einem Zentralatom gebunden sind. Bisher gelang erst die Einführung von vier solcher Gruppen: $\text{Br}(\text{OSeF}_5)_4$ ⁶⁾ und $\text{Si}(\text{OTeF}_5)_4$ ⁸⁾.

Mein Dank gilt Herrn Dr. W. Sundermeyer für die Unterstützung dieser Arbeit, Herrn Dr. R. Geist für die Aufnahme der Massenspektren und Herrn Dr. R. W. Olsen, Space Science Lab. California, für die Berechnung der Isotopenverteilung von $\text{W}(\text{OTeF}_5)_5^+$.

Experimenteller Teil

¹⁹F-NMR-Spektren: Gerät C 60 HL der Fa. Japan Electron Optics Lab. Co., Ltd. — Raman: Coderc PH 1. — Massenspektren: Gerät CH 7 der Fa. Varian. Die Aufnahme der Massenspektren solcher hochfluorierter, hydrolyseempfindlicher Stoffe erfordert große Erfahrung. Auf Grund der größeren Stabilität liefern die tellurhaltigen Verbindungen etwas bessere Resultate im Massenspektrum als die selenhaltigen. Zur Massenbestimmung der Massen über 1000 wurde das Spektrometer zunächst im Bereich unter 1000 geeicht, sodann die Beschleunigungsspannung auf $\frac{2}{3}$ des normalen Wertes erniedrigt. Die Masse 900 erscheint bei 600, die Masse 1500 bei 1000. Die Massenbestimmung über 1000 basiert auf der Voraussetzung, daß die Eichung bis 1000 Masseneinheiten auf 1500 Einheiten extrapolierbar ist.

Auf die Aufnahme von IR-Spektren wurde zunächst verzichtet. Zum einen sind die Raman-spektren viel leichter zu erhalten und genauso aussagekräftig, zum anderen stellen die Aggressivität und Hydrolyseempfindlichkeit dieser Verbindungen hinsichtlich des Küvettenmaterials große Probleme dar.

Titantetrachlorid stand zur Verfügung, Vanadylchlorid, Chromylchlorid und Wolframhexachlorid wurden nach Brauer-Vorschrift erhalten¹⁴⁾. Permanganylfluorid und Perrhenylchlorid wurden aus Kaliumpermanganat und Fluorsulfonsäure¹¹⁾ bzw. aus Rheniumtrioxid und Chlor¹⁵⁾ erhalten. Die beiden Quecksilbersalze $\text{Hg}(\text{OSeF}_5)_2$ ¹⁾ und $\text{Hg}(\text{OTeF}_5)_2$ ⁷⁾ wurden aus Quecksilberdifluorid und den Säuren HOSeF_5 und HOTeF_5 erhalten, sie wurden vor Gebrauch stets frisch sublimiert. Die Herstellung der Säuren erfolgte nach Lit.⁷⁾.

Die Analysen wurden von der Fa. Beller, Göttingen, ausgeführt. Fluorbestimmungen sind generell nur auf etwa 1% genau, Hydrolyseempfindlichkeit und Flüchtigkeit dieser Verbindungen sind weitere Schwierigkeiten bei der Analyse.

Chromyl-bis(pentafluororthoselenat) (1): 1.55 g (10 mmol) Chromylchlorid in 10 ml trockenem Trichlorfluormethan werden in eine auf -20°C gekühlte Suspension von 6 g (10.5 mmol) Quecksilber-bis(pentafluororthoselenat) in 50 ml CFCl_3 getropft (Quarzkolben). Feuchtigkeit muß strikt ausgeschlossen werden. Es setzt eine leicht exotherme Reaktion ein. Man läßt langsam auf Raumtemp. erwärmen, um die Reaktion zu vervollständigen. Die rote Lösung wird vom ausgefallenen Quecksilberchlorid abzentrifugiert, der Niederschlag mindestens einmal mit CFCl_3 gewaschen. Die vereinigten Zentrifugate werden langsam eingeeengt. Wenn das CFCl_3 weitgehend

¹⁴⁾ G. Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, Enke Verlag, Stuttgart 1960.

¹⁵⁾ C. J. Wolf, A. F. Clifford und W. H. Johnston, J. Amer. Chem. Soc. 79, 4257 (1957).

entfernt ist, wird das Produkt an der Vakuumapparatur in eine auf -40°C gekühlte Falle destilliert. Vorzugsweise verwende man auch hier Quarzgeräte für die Teile, die mit **1** in Berührung kommen. Man erhält **1** als dunkelrote Flüssigkeit, Schmp. -42.5°C , Sdp. 105°C (Zers.). Ausb. 2.5 g (54%). Achtet man auf peinlichen Feuchtigkeitsausschluß und wäscht man das Quecksilbersalz mehrfach, so läßt sich die Ausbeute noch steigern.

Raman (fl.): 1008 schw, dp ($\nu_{\text{as}}\text{CrO}_2$), 999 ss, p ($\nu\text{,CrO}_2$), 827 schw, dp, 757 schw, p, 747 schw, dp, 730 m, p, 653 ss, p ($\nu\text{,SeF}_4$), 279 schw, dp, 214 s, p, 209 m, dp, 100 m, p, cm^{-1} . — ^{19}F -NMR (gegen CFCl_3 als internen Standard): AB_4 -Spektrum, $\delta_{\text{A}} = -70.5$, $\delta_{\text{B}} = -67.1$ ppm, $J_{\text{AB}} = 230$, $J_{77\text{Se}-\text{F}_{\text{A}}} = 1330$, $J_{77\text{Se}-\text{F}_{\text{B}}} = 3120$ Hz. — Massenspektrum (70 eV): $\text{FCrO}_2\text{-OSeF}_3^+$ $m/e = 294$ (5%), $\text{CrO}_2\text{-OSeF}_3^+$ 275 (16), SeF_3^+ 175 (56), SeOF_2^+ 172 (100) sowie SeOF_3^+ , SeF_3^+ , SeOF_2^+ , SeF_2^+ und SeOF^+ , die mit unterschiedlicher Intensität in allen OSeF_3 -Verbindungen auftreten.

$\text{CrF}_{10}\text{O}_4\text{Se}_2$ (463.9) Ber. Cr 11.2 F 40.9 Gef. Cr 11.6 F 39.8

Vanadyl-tris(pentafluororthoselenat) (**2**): 1.73 g (10 mmol) Vanadylchlorid werden, wie unter **1** beschrieben, mit 10 g (17 mmol) $\text{Hg}(\text{OSeF}_3)_2$ umgesetzt, die Aufarbeitung ist ebenfalls dieselbe. **2** kann aus CFCl_3 umkristallisiert werden, wenn man auf -78°C abkühlt. Ausb. 4.5 g (62%), farblose Flüssigkeit, Hydrolyse bewirkt Gelbfärbung. **2** raucht rot an der Luft, Schmp. 13°C , und ist i. Vak. destillierbar.

Raman (fl.): 1058 s, p ($\nu_{\text{V=O}}$), 842 schw, dp, 756 schw, dp, 725 m, p, 663 ss, p ($\nu\text{,SeF}_4$), 645 schw, dp, 534 s, p, 455 schw, dp, 423 m, dp, 402 schw, dp, 330 m, p, 304 schw, dp, 221 schw, dp, 207 s, p, 140 s, p, 110 m, dp cm^{-1} . — ^{19}F -NMR: AB_4 -Spektrum, $\delta_{\text{A}} = -68.1$, $\delta_{\text{B}} = -66.0$ ppm, $J_{\text{AB}} = 234$, $J_{77\text{Se}-\text{F}_{\text{A}}} = 1355$ Hz. — MS: VOSeF_3^+ 223 (3.5%), VOSeF_3 204 (4), SeF_3 175 (12), SeOF_4 172 (35), SeOF_3 153 (100) sowie SeF_3^+ , SeOF_2^+ , SeOF^+ .

$\text{VF}_{15}\text{O}_4\text{Se}_3$ (637.8) Ber. V 8.0 F 44.7 Se 37.2 Gef. V 7.5 F 42.1 Se 35.9

Reaktion mit Titanetrachlorid: TiCl_4 wird mit der doppelt molaren Menge an $\text{Hg}(\text{OSeF}_3)_2$ umgesetzt. Unter Gelbfärbung ist sofort Reaktion zu beobachten. Nach Filtration und Einengen erhält man eine ölige, viskose Flüssigkeit, die in allen gängigen Lösungsmitteln unlöslich ist. Die flüchtigen Anteile bestehen neben dem Lösungsmittel aus Chlor und Diselendioxydoctafluorid, welches NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden kann. Das Massenspektrum der öligen Flüssigkeit zeigt nur selenhaltige Bruchstücke, keine Titanverbindungen, obwohl das gesamte Titan in dem nichtflüchtigen Teil verblieben ist.

Reaktion mit Wolframhexachlorid: WCl_6 wird mit der dreifach molaren Menge $\text{Hg}(\text{OSeF}_3)_2$ bei -40°C umgesetzt. Das schwarze WCl_6 geht langsam in Lösung, gleichzeitig tritt eine intensiv gelbe Farbe auf. Die destillative Aufarbeitung ergibt Chlor, Lösungsmittel, $\text{Se}_2\text{O}_2\text{F}_8$ sowie ein Gemisch wolframhaltiger Verbindungen. Diese sind zum Teil leicht flüchtig. Von der schwerstflüchtigen Fraktion wurde ein Massenspektrum aufgenommen: $\text{FW}(\text{OSeF}_3)_4^+$ $m/e = 967$, $\text{F}_2\text{W}(\text{OSeF}_3)_3^+$ 795, $\text{F}_3\text{W}(\text{OSeF}_3)_2^+$ 623, $\text{F}_4\text{WOSeF}_3^+$ 451 sowie weitere wolframhaltige Ionen wie WOF_3^+ 257 und selenhaltige Ionen wie SeF_3^+ 175.

Reaktion mit Permanganylfluorid: Eine gekühlte Lösung von MnO_3F in CFCl_3 wird mit einer Suspension von $\text{Hg}(\text{OSeF}_3)_2$ in CFCl_3 zusammengegeben. Selbst bei Raumtemp. findet keine Reaktion statt, wie mit der Kernresonanz nachgewiesen werden kann.

Reaktion mit Perrhenylchlorid: ReO_3Cl , gelöst in CFCl_3 , wird mit der halben molaren Menge $\text{Hg}(\text{OSeF}_3)_2$, suspendiert in CFCl_3 , zusammengegeben. Es findet bereits bei -20°C Reaktion statt. Die Aufarbeitung ergibt ein milchiges viskoses Öl, das das gesamte Rhenium enthält. Die Substanz ist nicht einheitlich.

Titan-tetrakis(pentafluororthotellurat) (**3**): 1.9 g (10 mmol) Titanetrachlorid werden unter Kühlung mit 14 g (21 mmol) $\text{Hg}(\text{OTeF}_5)_2$ wie beschrieben zur Reaktion gebracht. Reaktionstemp. -30°C . Nach Abzentrifugieren des Quecksilberchlorids wird die Lösung bei -20°C bis zur

Trockene eingeengt. Der verbleibende kristalline Rückstand wird bei 10^{-2} Torr und 40°C an einen auf 0°C gekühlten Finger sublimiert. Das Produkt ist sofort sehr rein. Ausb. 7.0 g (70%) weißes kristallines und hygroskopisches Sublimat, Schmp. 84°C .

Raman (fest): 855 m, 718 s, 674 ss ($\nu_3\text{TeF}_4$), 662 schw, 506 schw, 316 s, 218 schw, 176 st cm^{-1} . — ^{19}F -NMR: AB_4 -Spektrum, $\delta_{\text{A}} = 47$, $\delta_{\text{B}} = 45.3$ ppm, $J_{\text{AB}} = 186$, $J_{123\text{Te}-\text{FB}} = 3600$ Hz. — MS: $\text{Ti}(\text{OTeF}_3)_3^+$ $m/e = 771$, $\text{Ti}(\text{OTeF}_3)_2\text{F}^+$ 549, $\text{Ti}(\text{OTeF}_3)\text{F}_2^+$ 327 sowie zahlreiche tellurhaltige Bruchstücke wie OTeF_3^+ 241, TeF_3^+ 225.

$\text{TiF}_{20}\text{O}_4\text{Te}_4$ (1002.3) Ber. Ti 4.8 F 37.9 Gef. Ti 4.9 F 38.6

Wolframchlorid-pentakis(pentafluorooorthotellurat) (4): 4 g (10 mmol) Wolframhexachlorid werden mit 23 g (34 mmol) frisch sublimiertem $\text{Hg}(\text{OTeF}_5)_2$ in CFCl_3 zur Reaktion gebracht. Reaktionstemp. etwa -20°C , langsam steigend innerhalb 24 h auf Raumtemperatur. Das schwarze Wolframhexachlorid ist bald verschwunden, die Lösung färbt sich orange. Nach Zentrifugieren wird i. Vak. vorsichtig destilliert. Der bei Raumtemp. nichtflüchtige Anteil kann in einer Mikrodestillationsapparatur destilliert werden, Sdp. $69^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr. Erhalten werden 4.0 g (28%) orangefarbenes, viskoses Öl. Die Substanz erstarrt ohne Kristallisation bei etwa -40°C .

Raman (fl.): 1050 schw, p, 937 schw, p, 827 schw, dp, 750 schw, dp, 721 s, p, 679 ss, p ($\nu_3\text{TeF}_4$), 663 schw, dp, 401 m br, p, 312 m, dp, 263 schw, dp, 245 m, p, 176 schw, dp, 134 s, p, cm^{-1} . — ^{19}F -NMR: In erster Näherung ein AB_4 -Spektrum, wobei der B_4 -Teil stark gestört ist: $\delta_{\text{A}} = 46.8$, $\delta_{\text{B}} = 44.0$ ppm, $J_{\text{AB}} = 185$, $J_{123\text{Te}-\text{FB}} = 3670$ Hz. — MS: $\text{W}(\text{OTeF}_3)_3^+$ $m/e = 1389$, $\text{WCl}(\text{OTeF}_3)_4^+$ 1183, $\text{W}(\text{OTeF}_3)_3\text{F}_2^+$ 945, $\text{W}(\text{OTeF}_3)_2\text{F}_3^+$ 723, $\text{W}(\text{OTeF}_3)\text{F}_4^+$ 601 sowie weitere Bruchstücke, die entweder Tellur oder Wolfram enthalten.

$\text{WClF}_{25}\text{O}_5\text{Fe}_5$ (1412.4) Ber. W 13.0 Cl 2.5 F 33.6 Gef. W 12.1 Cl 2.2 F 34.2

[389/74]