

Tetramethylphosphoniumfluorid wurde NMR- und schwingungs-spektroskopisch charakterisiert. $(\text{CH}_3)_4\text{PF}$ ist ein farbloser, hygroskopischer Feststoff der in Wasser, Methanol, MeCN und in wenig polaren Lösungsmitteln wie Diethylether oder Benzol löslich ist. Tetramethylphosphoniumfluorid weist bei Raumtemperatur einen Dampfdruck von 1.6 hPa auf. Die ionogene Aufbau konnte in Form einer Einkristallstruktur des wasserfreien Salzes und des Tetrahydrates nachgewiesen werden. Die Bestimmung der Gas-Phasen-Struktur ergab einen trigonalbipyramidalen Aufbau des gasförmigen $(\text{CH}_3)_4\text{PF}$, der durch die schwingungsspektroskopischen Ergebnisse untermauert wurde. Die axialen Bindungen P–F und P–C sind bemerkenswert schwach und mit 175.3 pm liegt im $(\text{CH}_3)_4\text{PF}$ die größte bekannte P–F-Abstand eines Phosphoranes vor. Zur Quantifizierung der „Nacktheit“ einer Fluoridionenquelle wurden ^{19}F -NMR-spektroskopische Untersuchungen der Festkörper und Lösungen der Fluoride durchgeführt. Die Ergebnisse zeigten jedoch, dass die chemische Verschiebung des Fluoridanions als Maß für die Reaktivität nicht herangezogen werden kann. Die Reaktionen von $(\text{CH}_3)_4\text{PF}$ mit SO_2 , CH_3CN , $(\text{CH}_3)_2\text{PF}_3$ und $\text{CH}_3\text{PF}_3\text{H}$ führten zur Bildung der entsprechenden Anionen, die in allen Fällen nahezu quantitativ gebildet wurden. Die Produkte wurden ausnahmslos schwingungs- und NMR-spektroskopisch charakterisiert.

$(\text{CH}_3)_4\text{AsF}$ wurde erstmals dargestellt und Raman-spektroskopisch charakterisiert.. Es handelt sich um einen farbloser, hygroskopischer Feststoff mit ionogen Aufbau, der mit SO_2 und HF unter Bildung der entsprechenden Anionen reagiert.

Die Methylfluorophosphate $\text{M}[\text{CH}_3\text{PF}_5]$, $\text{M}[\text{CH}_3\text{PF}_4\text{H}]$ und $\text{M}[(\text{CH}_3)_2\text{PF}_4]$ ($\text{M} = \text{Cs}$, $(\text{CH}_3)_4\text{N}$) wurden isoliert und NMR- und schwingungsspektroskopisch charakterisiert. Für die Anionen wurden quantenmechanische Berechnungen (B3LYP/6-31+G^{*}; RHF/6-31+G^{*}) durchgeführt und die erhaltenen Strukturvorhersagen konnten im Fall des *trans*-Dimethyltetrafluorosphats durch eine Einkristallstrukturuntersuchung experimentell bestätigt werden. Für $[\text{CH}_3\text{PF}_4\text{H}]^-$ und $[(\text{CH}_3)_2\text{PF}_4]^-$ wurden ausschließlich die *trans*-Isomere beobachtet.