

**Beiträge zur Chemie einfacher Phosphor-Halogen-Verbindungen in den
supersauren Systemen XF/MF_5 ($\text{X} = \text{H}, \text{D}$; $\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$)**

Vom Fachbereich Chemie der Universität Dortmund zur Erlangung des
akademischen Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
genehmigte

Dissertation

von

Dipl. Chem. Markus Dzyk

aus Hamm

Referent: Prof. Dr. Rolf Minkwitz

Korreferent: Prof. Dr. Herbert Jacobs

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Dezember 1997 bis November 2000 im Lehrbereich der Anorganischen Chemie, Fachbereich Chemie, an der Universität Dortmund angefertigt.

Mein besonderer Dank gebührt

- Herrn Prof. Dr. Rolf Minkwitz für die interessante Themenstellung und konstruktive Unterstützung dieser Arbeit,
- Herrn Prof. Dr. Herbert Jacobs für die Übernahme des Korreferats,
- den aktiven und ehemaligen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Arbeitskreises für die kollegiale Zusammenarbeit,
- Frau Wilga Buß für die Aufnahme zahlreicher Raman-Spektren, die Berechnung von Kristallstrukturen, sowie ihre stete Unterstützung und Hilfsbereitschaft,
- Herrn Dipl. Chem. Raphael Seelbinder für die Hilfe bei der Aufnahme zahlreicher IR-Spektren, sowie seine stete Hilfsbereitschaft,
- Frau Dr. Claudia Berkei, Herrn Dipl. Chem. Oliver Blecher, Herrn Dipl. Chem. Frank Neumann und Frau Dipl. Chem. Beate Cwynar für die Messung von NMR-Spektren,
- Herrn Dr. Michael Berkei, Herrn Dipl. Chem. Frank Neikes und Herrn Dipl. Chem. Marc Studentkowski für die Durchführung von Einkristallröntgenstrukturanalysen,
- meinen Eltern für ihre stete persönliche und finanzielle Unterstützung.

Hiermit erkläre ich, daß ich alle für die Anfertigung dieser Arbeit benutzten Hilfsmittel und Literaturstellen angegeben habe.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Problemstellung	5
3. Chlorhydroxyphosphoniumsalze	8
3.1. <i>Trichlorhydroxyphosphonium Hexafluorometallate, Cl₃POX⁺MF₆⁻</i>	10
(<i>X = H, D; M = As, Sb</i>)	
3.1.1. Bildung und NMR-Spektren	10
3.1.2. Schwingungsspektren	11
3.1.3. Einkristallstrukturuntersuchung von Cl ₃ POH ⁺ AsF ₆ ⁻	15
3.2. <i>Dichlordihydroxyphosphonium Hexafluorometallate, Cl₂P(OH)₂⁺MF₆⁻</i>	19
(<i>X = H, D; M = As, Sb</i>)	
3.2.1. Bildung und NMR-Spektren	19
3.2.2. Schwingungsspektren	20
3.2.3. Einkristallstrukturuntersuchung von Cl ₂ P(OH) ₂ ⁺ AsF ₆ ⁻	23
3.3. <i>Monochlortrihydroxyphosphonium Hexafluoroarsenate, ClP(OH)₃⁺AsF₆⁻</i>	27
(<i>X = H, D</i>)	
3.2.1. Bildung und NMR-Spektren	27
3.2.2. Schwingungsspektren	29
3.2.3. Einkristallstrukturuntersuchung von ClP(OH) ₃ ⁺ AsF ₆ ⁻	32
4. Tribromhydroxyphosphonium Hexafluorometallate Br₃POX⁺MF₆⁻	36
(X = H, D; M = As, Sb)	
4.1. Bildung und NMR-Spektren	37
4.2. Schwingungsspektren	39
4.3. Einkristallstrukturuntersuchung von Br ₃ POH ⁺ AsF ₆ ⁻	42
5. Trihalogenphosphonium Undecafluorodiarsenate	46
5.1. <i>Trichlorphosphonium Undecafluorodiarsenat Cl₃PH⁺As₂F₁₁⁻</i>	48
5.1.1. Bildung und Stabilität	
5.1.2. Einkristallstrukturuntersuchung von Cl ₃ PH ⁺ As ₂ F ₁₁ ⁻	48

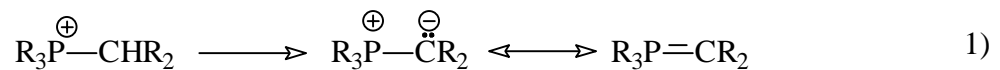
<i>5.1. Tribromphosphonium Undecafluorodiarsenat</i> $\text{Br}_3\text{PH}^+\text{As}_2\text{F}_{11}^-$	54
5.1.1. Bildung und Stabilität	54
5.1.2. Einkristallstrukturuntersuchung von $\text{Br}_3\text{PH}^+\text{As}_2\text{F}_{11}^-$	54
6. Zusammenfassung	58
7. Experimentelles	61
7.1. <i>Apparaturen und Meßmethoden</i>	61
7.1.1. Vakuumapparaturen und Reaktoren	61
7.1.2. Schwingungsspektren	61
7.1.3. NMR-Spektren	61
7.1.4. Einkristallröntgenstrukturanalysen	62
7.1.4.1. Trichlorhydroxyphosphonium Hexafluoroarsenat; $\text{Cl}_3\text{POH}^+\text{AsF}_6^-$	63
7.1.4.2. Dichlordihydroxyphosphonium Hexafluoroarsenat; $\text{Cl}_2\text{P}(\text{OH})_2^+\text{AsF}_6^-$	65
7.1.4.3. Monochlortrihydroxyphosphonium Hexafluoroarsenat; $\text{ClP}(\text{OH})_3^+\text{AsF}_6^-$	67
7.1.4.4. Tribromhydroxyphosphonium Hexafluoroarsenat; $\text{Br}_3\text{POH}^+\text{AsF}_6^-$	69
7.1.4.5. Trichlorphosphonium Undecafluorodiarsenat; $\text{Cl}_3\text{PH}^+\text{As}_2\text{F}_{11}^-$	71
7.1.4.6. Tribromphosphonium Undecafluorodiarsenat; $\text{Br}_3\text{PH}^+\text{As}_2\text{F}_{11}^-$	73
7.2. <i>Darstellung und Reinigung von Ausgangsverbindungen</i>	75
7.3. <i>Arbeitsvorschriften</i>	77
7.3.1. Darstellung von $\text{Cl}_3\text{POX}^+\text{MF}_6^-$ (X = H, D; M = As, Sb)	77
7.3.2. Darstellung von $\text{Cl}_2\text{P}(\text{OX})_2^+\text{MF}_6^-$ (X = H, D; M = As, Sb)	77
7.3.3. Darstellung von $\text{ClP}(\text{OX})_3^+\text{AsF}_6^-$ (X = H, D)	77
7.3.4. Darstellung von $\text{Br}_3\text{POX}^+\text{MF}_6^-$ (X = H, D; M = As, Sb)	77
7.3.5. Darstellung von $\text{Y}_3\text{PH}^+\text{As}_2\text{F}_{11}^-$ (Y = Cl, Br)	78
7.4. <i>Verwendete Geräte</i>	79
8. Literaturverzeichnis	80
Anhang	85

1. Einleitung

In der Chemie der Organophosphorverbindungen spielen die Phosphoniumionen R_4P^+ eine wichtige Rolle. Es sind hauptsächlich zwei Gründe, welche für das Interesse an tetravalenten, tetrakoordinierten Phosphoniumionen ($\lambda^4\sigma^4\text{-P}$) verantwortlich sind:

a.) Die Bedeutung von Phosphoniumionen, die durch Protonierung bzw. Alkylierung von Phosphorsäuren, Phosphaten, Phosphiten und deren Derivaten erhalten werden, sowie ihrer Zerfallsreaktionen, für die Synthese organischer Phosphorverbindungen und für mechanistische Betrachtungen [1-3].

b.) Die Verwendung von Phosphoniumionen als Precursor in der Phosphor-Ylid-Chemie [4]:

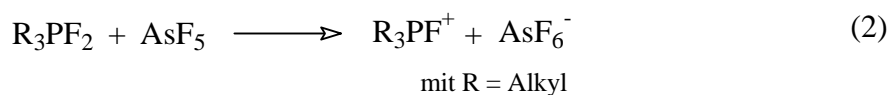


Desweiteren besitzen eine Reihe von Phosphoniumsalzen wirtschaftliche Bedeutung. Die Verwendung von Phosphoniumverbindungen als Biozide [5-7] und von Tetrakis-hydroxymethylphosphoniumsalzen $[(HOCH_2)_4P^+X^-]$; $X = Cl, THPC; X = (SO_4)^{0,5}$, THPS) und deren Derivaten als Vorstufen für Flammschutzmittel [8], sind hier hervorzuheben.

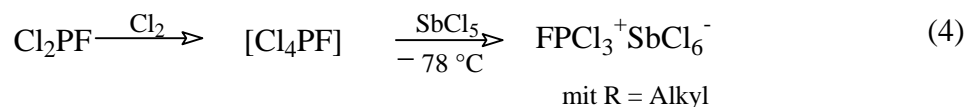
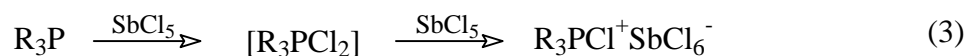
Im Gegensatz zu Phosphoniumverbindungen R_4P^+ mit überwiegend organischen Substituenten R sind die entsprechenden Verbindungen mit überwiegend oder ausschließlich anorganischen Substituenten ($R = H$; Halogen; YH mit $Y = \text{Chalkogen}$) weit weniger systematisch untersucht.

Zur Darstellung von Phosphoniumionen mit anorganischen Substituenten werden hauptsächlich drei Synthesemethoden verwendet:

I.) Für die Synthese der Halophosphoniumionen hat sich die Halogenabstraktion aus den entsprechenden Halogenphosphoranen bewährt. *Seel* und *Bassler* [9] haben zum Beispiel auf diese Weise eine Reihe von stabilen Monofluorphosphoniumsalzen hergestellt, indem sie die entsprechenden Difluorphosphorane mit Lewis-Säuren wie BF_3 und AsF_5 umgesetzt haben (Gl. 2):



Die Halogenabstraktion kann auch aus in situ hergestellten Phosphoranen erfolgen, wobei geeignete Phosphine als Ausgangssubstanzen Verwendung finden. Die Phosphine werden mit Chlor, Brom, Interhalogenverbindungen wie z. B. ICl oder mit SbCl_5 zu den entsprechenden Phosphoranen oxidiert, welche anschließend mit Lewis-Säuren zu den Phosphoniumsalzen weiterreagieren (Gl. 3 und 4) [10, 11]:

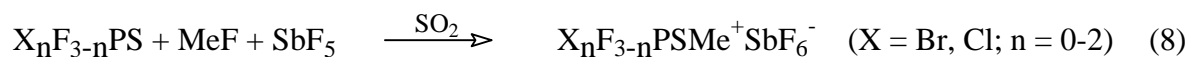


Auf diese Weise sind in unserer Arbeitsgruppe die Phosphoniumverbindungen $\text{Me}_3\text{PCl}^+ \text{SbCl}_6^-$ und $\text{Me}_2\text{PCl}_2^+ \text{I}^-$ hergestellt und durch Einkristallröntgenstrukturuntersuchungen charakterisiert worden [12].

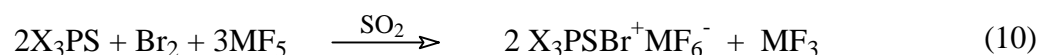
Die Oxidation der Phosphine mit Chlor, Brom oder Oxidationsmitteln wie Nitrosylchlorid, kann auch in verschiedenen protischen Säuren wie zum Beispiel Fluorsulfonsäure oder wasserfreier Schwefelsäure erfolgen (Gl.5-7) [13, 14]:



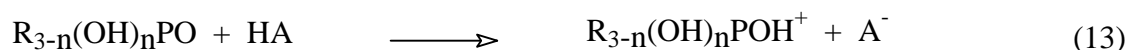
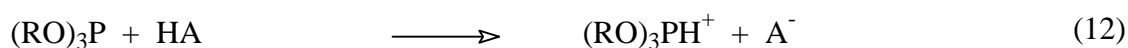
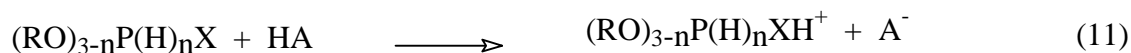
II.) Schwefelhaltige Phosphoniumionen sind durch S-Alkylierung bzw. S-Halogenierung von Phosphinen oder Thiophosphorylverbindungen zugänglich. Bei der S-Alkylierung erfolgt die Umsetzung des Phosphin- bzw. Thiophosphorylprecursors mit $\text{CH}_3\text{SCl}/ \text{SbCl}_5$ oder $\text{CH}_3\text{F}/ \text{MF}_5$ ($\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$) in SO_2 zu den entsprechenden Thiomethylphosphoniumsalzen (Gl. 8 und 9) [15-18]:



Durch S-Bromierung von Thiophosphorylhalogeniden mit Brom und MF_5 ($\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$) in SO_2 wurden im Arbeitskreis Minkwitz eine Reihe von Bromsulfinyl(trihalogeno)phosphoniumionen dargestellt (Gl. 10) [19]:



III.) Durch Protonierung von Phosphaten, Phosphonaten, Phosphinaten, Phosphiten, und deren Schwefelanaloga bzw. durch Protonierung von Phosphinen und Halophosphinen in wasserfreien, aciden Medien, wie flüssigen Halogenwasserstoffen oder Supersäuren, wurden eine Reihe von Hydroxy-, Sulfhydryl- und Hydridophosphoniumionen generiert (Gl. 11-13) [20-24]:



mit R = Alkyl; Aryl und n = 0 -2

HA = HCl; HBr; H₂SO₄; HSO₃Cl; HSO₃F; HSO₃F + SbF₅

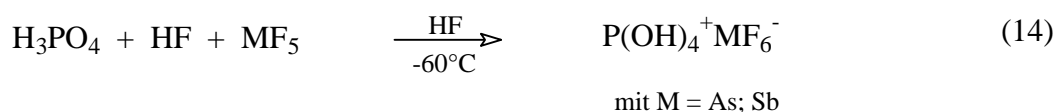
Die Stabilität der durch Protonierung erzeugten Phosphoniumionen nimmt mit zunehmender Größe des organischen Substituenten ab, wobei die Zerfallsgeschwindigkeit der Ionen in den aciden Reaktionsmedien durch die Stabilität der beim Zerfall gebildeten Carbeniumionen bestimmt wird.

2. Problemstellung

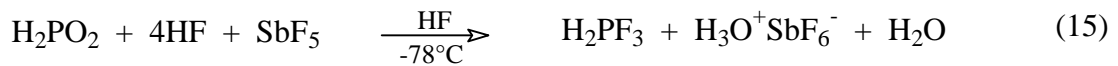
Phosphoniumionen, die durch Protonierung in supersauren Systemen erzeugt wurden, sind selten isoliert worden. Dies liegt hauptsächlich daran, daß supersaure Systeme, wie Schwefelsäure, Perfluoralkylsulfonsäuren und Fluorsulfonsäure, bei Raumtemperatur einen äußerst geringen Dampfdruck besitzen und im Hochvakuum erst oberhalb von 0°C abdestilliert werden können. Da es sich bei den protonierten Spezies größtenteils um thermolabile, hydrolyseempfindliche Substanzen handelt, deren Zersetzungspunkte in der Regel deutlich unter 0°C liegen, ist eine Isolierung der Posphoniumsalze aus den oben genannten Supersäuren meist nicht möglich. Aus diesem Grund wurden die in diesen aciden Medien generierten Phosphoniumionen nur durch NMR-Spektroskopie charakterisiert, welche kaum Aussagen über ihre Struktur und Bindungsverhältnisse erlaubt.

Im Gegensatz zu den oben genannten Säuren sind die supersauren Systeme HF/MF₅ (M = As; Sb) für die Isolierung thermolabiler Salze besonders geeignet, da sie die stärksten bekannten Supersäuren darstellen und auch bei -80°C im Hochvakuum entfernt werden können. Dies erlaubt die Isolierung von protonierten Spezies und deren anschließende schwingungsspektroskopische und röntgenographische Untersuchung [25-58].

Seit 50 Jahren ist bekannt, daß sich beim Lösen von Orthophosphorsäure in starken Säuren, wie HNO₃, HClO₄, H₂SO₄, FSO₃H und dem supersauren System FSO₃H/SbF₅ das Tetrahydroxyphosphoniumion, P(OH)₄⁺, bildet [59-65]. Demgegenüber konnten Salze, welche das P(OH)₄⁺-Ion enthalten, erst kürzlich von der Arbeitsgruppe Minkwitz aus HF/MF₅-Lösungen isoliert werden (Gl. 14) [66]:



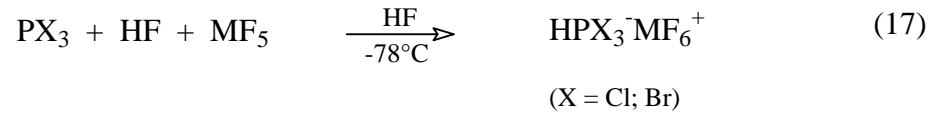
Der Versuch auf dem gleichen Reaktionsweg durch Protonierung von Phosphin- und Phosphonsäure zu Salzen der Zusammensetzung $\text{H}_2\text{P}(\text{OH})_2^+\text{MF}_6^-$ bzw. $\text{HP}(\text{OH})_3^+\text{MF}_5^-$ zu gelangen, war hingegen nicht erfolgreich. Dies ist um so erstaunlicher, da in FSO_3H - und $\text{FSO}_3\text{H}/\text{SbF}_5$ - Lösung die beiden Phosphorsäuren zu $\text{H}_2\text{P}(\text{OH})_2^+$ -bzw. $\text{HP}(\text{OH})_3^+$ -Ionen protoniert werden und NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurden [59]. Phosphin- und Phosphonsäure reagieren in HF/MF_5 schon bei -78°C unter Wasserabspaltung zu den Trifluor- bzw. Tetrafluorphosphoranen (Gl. 15 und 16) [67]:



Die beiden Säuren zeigen in HF/MF_5 -Lösungen somit das gleiche Reaktionsverhalten, wie in reinem, wasserfreiem Fluorwasserstoff [68, 69]. Aus dem unterschiedlichen Verhalten von H_3PO_4 , H_3PO_3 und H_3PO_2 in HF/MF_5 -Lösungen ist ersichtlich, daß kleine Änderungen des Substitutionsmusters am Phosphor zu deutlich anderem Reaktionsverhalten in diesen aciden Medien führen.

Im Rahmen dieser Arbeit soll versucht werden, durch Protonierung geeigneter Precursor, die Phosphoniumionen der Reihe $\text{Cl}_{4-n}\text{P}(\text{OH})_n^+$ ($n = 1-3$) im System HF/MF_5 zu generieren. Hierbei ist von Interesse, ob der Austausch der H_yP -Strukturelemente ($y = 1-2$) gegen Cl_xP ($x = 1-3$) zu einer kinetischen Stabilisierung der erzeugten Phosphoniumionen führt, welches die Isolierung und anschließende spektroskopische und röntgenographische Untersuchung der Salze ermöglichen würde. Im weiteren soll im Falle der Trihalogenhydroxyphosphoniumionen, X_3POH^+ ($\text{X} = \text{F}; \text{Cl}; \text{Br}$), der Einfluß des Halogens auf die Eigenschaften der zu generierenden Ionen untersucht werden.

In unserem Arbeitskreis wurde vor einiger Zeit das Verhalten der Phosphorhalogenide, PX_3 ($X = Cl; Br; I$) im supersauren System HF/MF_5 untersucht [70]. Es gelang hierbei die Isolierung von protoniertem Phosphortrichlorid bzw. -bromid (Gl. 17):



Da keine Einkristalle erhalten werden konnten, erfolgte die Charakterisierung der Salze nur durch NMR- und Schwingungsspektroskopie. Es ist zu klären, ob im Rahmen einer Nachuntersuchung der Reaktionen durch Variation der Reaktionsbedingungen Einkristalle hergestellt werden können, um durch Einkristallröntgenstrukturanalyse die Charakterisierung der beiden Phosphoniumsalze zu vervollständigen.

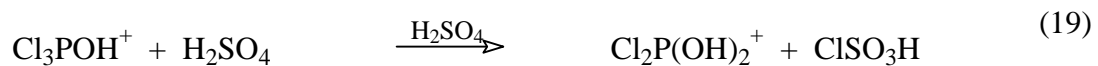
3. Chlorhydroxyphosphoniumsalze

Seit 40 Jahren wird das Verhalten von Phosphorylchlorid, Cl_3PO , in starken Säuren erforscht, wobei bis in die Mitte der 70er Jahre die Untersuchungen durch Konduktometrie bzw. Kryoskopie erfolgten [71-74]. Dabei konnte gezeigt werden, daß das Phosphorylchlorid in diesen aciden Medien keiner Autoionisierung unterliegt, sondern am Sauerstoff protoniert wird. Das Protonierungsgleichgewicht wird hierbei mit steigender Säurestärke auf die Seite der protonierten Spezies verschoben. Versuche von *Peach* und *Waddington* das Trichlorhydroxyphosphoniumion, Cl_3POH^+ , durch Umsetzung von Cl_3PO mit HSO_3Cl bzw. HSO_3CF_3 zu isolieren, waren nicht erfolgreich [75]. In den 80er Jahren führten *Dillon et al.* bzw. *Hibbert* und *Logan* NMR-Studien an Lösungen von Cl_3PO in wasserfreien Säuren durch [76-78]. Die mit zunehmender Säurestärke größer werdende Tieffeldverschiebung des ^{31}P -NMR-Signals erklären sie mit einer zunehmenden Konzentration des Cl_3POH^+ -Ions in den untersuchten Lösungen.

Dillon et al. stellten bei Untersuchungen von Phosphortrichlorid, Cl_3P , in H_2SO_4 -, $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SO}_3$ - und HSO_3Cl -Lösungen fest, daß anstatt der erwarteten Protonierung am Phosphor zum Cl_3PH^+ , Oxidation zum Trichlorhydroxophosphoniumion erfolgt (Gl. 18) [79].



Das bei der Oxidation frei werdende Wasser bedingt eine Herabsetzung der Säurestärke und führt zu einer Kette von Solvolysereaktionen, als deren Endpunkt das $\text{P}(\text{OH})_4^+$ -Ion entsteht (Gl.19-20):

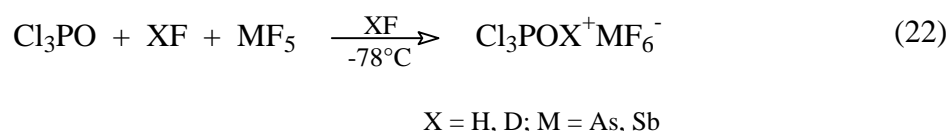


Sowohl das P(OH)_4^+ -Ion, als auch das $\text{Cl}_2\text{P(OH)}_2^+$ -Ion konnten in den Lösungen über ^{31}P -NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Das Monochlorhydroxyphosphoniumion, ClP(OH)_3^+ , war dagegen nur in Chlorsulfonsäure in äußerst geringer Konzentration nachweisbar, wohingegen sein Nachweis in den anderen aciden Lösungen nicht gelang. Auf seine kurzzeitige Existenz konnte nur indirekt aus der Bildung des P(OH)_4^+ -Ions geschlossen werden. Versuche, das ClP(OH)_3^+ - bzw. das $\text{Cl}_2\text{P(OH)}_2^+$ -Ion in Form ihrer Salze zu isolieren, wurden nicht unternommen.

3.1. Trichlorhydroxyphosphonium Hexafluorometallate

3.1.1. Bildung und NMR-Spektren

Durch Protonierung von Phosphorylchlorid, Cl_3PO , mit XF/MF_5 (X = H, D; M = As, Sb) bei -78°C erhält man farblose, kristalline Feststoffe (Gl. 22):



Die hydrolyseempfindlichen Salze zerfallen im Falle der Hexafluoroarsenate bei -30°C und im Fall der Hexafluoroantimonate bei -5°C wieder in die Edukte. Die Salze sind sowohl in Fluorwasserstoff, als auch in Schwefeldioxid schlecht löslich, wobei die Löslichkeit in Fluorwasserstoff etwas größer ist.

Die Ergebnisse der bei -60°C mit Schwefeldioxid als Lösungsmittel aufgenommenen NMR-Spektren sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tab. 1: NMR-Signale [ppm] der Trichlorhydroxyphosphoniumsalze und Literaturdaten für Cl_3PO in verschiedenen aciden Lösungen.

	$\delta(^{31}\text{P})$	$\delta(^1\text{H})$
$\text{Cl}_3\text{POH}^+\text{AsF}_6^-$	55,5 (s)	10,7 (s)
$\text{Cl}_3\text{POH}^+\text{SbF}_6^-$	55,2 (s)	10,8 (s)
Cl_3PO in H_2SO_4 + 65% SO_3 [77, 78]	55,9 (s)	-
Cl_3PO in H_2SO_4 + 25% SO_3 [77, 78]	35,3 (s)	-
Cl_3PO in H_2SO_4 [77, 78]	20,1 (s)	-
Cl_3PO [77]	3,6 (s)	-

(s) = Singulett

Das ^{31}P -NMR-Signal zeigt im Vergleich zum Edukt eine deutliche Tieffeldverschiebung von $\Delta\delta = 51,9$ ppm für das Hexafluoroarsenat bzw. $\Delta\delta = 51,6$ ppm für das Hexafluoroantimonat, als Folge einer starken Entschirmung des Phosphors durch die Protonierung am Sauerstoff. Die ^1H -NMR-Resonanzen bei $\delta = 10,7$ bzw. $\delta = 10,8$ ppm weisen auf ein acides Proton hin. ^2J -Kopplungen zwischen dem Proton und dem Phosphor über den Sauerstoff hinweg, konnten nicht detektiert werden.

3.1.2. Schwingungsspektren

Die registrierten Schwingungsfrequenzen mit ihren Zuordnungsvorschlägen sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Abbildung 1 zeigt exemplarisch das IR- und das Raman-Spektrum von $\text{Cl}_3\text{POD}^+\text{AsF}_6^-$. Die Zuordnung der Frequenzen erfolgt durch Vergleich mit dem Edukt, Methanol und IR-Matrixspektren des isoelektronischen Trichlorhydroxysilans [80-85].

Unter Annahme von C_s -Symmetrie für das Trichlorhydroxyphosphoniumion erhält man 12 Grundschnwingungen, $8\text{A}_1 + 4\text{A}_2$, die alle sowohl IR-, als auch Raman-aktiv sind.

Die Spektren unterliegen Kristallfeldeinflüssen. Anstatt der zu erwartenden 12 Grundschnwingungen werden in den Spektren 15 Schnwingungen beobachtet. Die mit Hilfe der Einkristallröntgenstrukturanalyse nachweisbare Wechselwirkung zwischen einem Chloratom der PCl_3 -Gruppe und einem Fluoratom des Anions vergrößert die Anzahl der Deformationsschnwingungen mit Chlorbeteiligung.

Aufgrund des verwendeten Fenstermaterials (CsBr) sind in den IR-Spektren Schnwingungen im Wellenzahlbereich unter 220 cm^{-1} nicht detektierbar.

Von den 15 detektierbaren Schnwingungen entfallen drei auf die Hydroxylgruppe sowie die PO-Valenzschnwingung, die restlichen resultieren aus Bewegungen, an denen maßgeblich Chloratome beteiligt sind.

Die OH- bzw. OD-Valenzschwingungen werden um 3135 bzw. 2410 cm^{-1} beobachtet. Die entsprechenden POX-Deformationsschwingungen (X = H, D) sind aufgrund ihrer geringen Intensität in den Raman-Spektren nur in den IR-Spektren im Bereich um 1283 cm^{-1} registriert worden.

Ein entscheidendes Charakteristikum für den spektroskopischen Nachweis des Cl_3POH^+ -Ions ist die Lage der PO-Valenzschwingung. Im Vergleich zum Edukt ist die PO-Valenzschwingung um 200 Wellenzahlen zu niedrigeren Werten verschoben, welches auf eine Abnahme des Bindungsgrades der PO-Bindung in Folge der Protonierung zurückzuführen ist.

Die PCl-Valenzschwingungen sind im Bereich von $501 - 667\text{ cm}^{-1}$ beobachtet worden. Sie zeigen einen Frequenzshift von 20 bis 80 cm^{-1} Wellenzahlen in den energiereicheren Bereich.

Den Banden und Linien im Bereich von 193 bis 430 cm^{-1} werden die PCl_3 -Deformationsschwingungen zugeordnet. Aufgrund der Wechselwirkung zwischen einem Chloratom des Kations und einem Fluoratom des Anions werden zwei OPCI-Deformationsschwingungen um 800 cm^{-1} bzw. 1150 cm^{-1} registriert.

Die restlichen Schwingungen entfallen auf Schwingungen des Anions, wobei die Anzahl der Grundschiebungen aufgrund von Kristallfeldeinflüssen erhöht ist.

Tab. 2: Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] der Trichlorhydroxyphosphoniumsalze und von Trichlorhydroxysilan [83, 84] und deren Zuordnungsvorschlägen

$\text{Cl}_3\text{POD}^+\text{AsF}_6^-$		$\text{Cl}_3\text{POD}^+\text{SbF}_6^-$	$\text{Cl}_3\text{POH}^+\text{AsF}_6^-$		$\text{Cl}_3\text{POH}^+\text{SbF}_6^-$		Cl_3SiOH	Zuordnungs-vorschlag
IR -50°C	Raman -78°C	Raman -78°C	IR -50°C	Raman -78°C	IR -50°C	Raman -78°C	IR -253°C	
2427 w	2410 (3)	2407 (2)	3135 vs	n. b.	3120 s	n. b.	3693	$\nu(\text{OH})$, $\nu(\text{OD})$
1283 m	n. b.	n. b.	1289 m	n. b.	1252 w	n. b.	1330	$\delta(\text{POH})$, $\delta(\text{POD})$
1149 m	1150 (3)	n. b.	1158 w	n. b.	1152 w	n. b.		$\delta(\text{OPCl})$
1086 m	1078 (10)	1088 (9)	1020 m	n. b.	1014 m	1026 (10)	960	$\nu(\text{PO})$
813 m	n. b.	n. b.	886 m	n. b.	868 m	n. b.	798	$\delta(\text{OPCl})$
657 vs	635 (32)	646 (10)	667 s	655 (15)	645 vs	660 (55)		$\nu_{\text{as}}(\text{PCl}_3)$
592 m	589 (8)	592 (15)	593 m	593 (15)	585 s	591 (10)	621	$\nu_{\text{as}}(\text{PCl}_3)$
535 m	530 (16)	531 (17)	534 m	529 (29)	532 s	531 (11)		$\delta(\text{POX})$
501 s	502 (83)	502 (100)	504 m	502 (100)	504 m	505 (100)	462	$\nu_{\text{s}}(\text{PCl}_3)$
424 s	n. b.	423 (6)	430 m	428 (7)	427 m	n. b.		$\rho(\text{PCl}_3)$
372 s	365 (10)	376 (38)	367 m	376 (38)	n. b.	378 (10)		$\rho(\text{PCl}_3)$
314 s	319 (13)	314 (24)	317 m	317 (35)	n. b.	324 (12)		$\delta(\text{PCl}_3)$
274 vs	279 (35)	273 (42)	276 s	275 (58)	n. b.	277 (30)		$\delta_{\text{s}}(\text{PCl}_3)$
n. b.	217 (24)	211 (58)	n. b.	212 (68)	n. b.	220 (25)		$\delta_{\text{as}}(\text{PCl}_3)$
n. b.	195 (58)	193 (55)	n. b.	194 (50)	n. b.	197 (40)		$\delta_{\text{as}}(\text{PCl}_3)$
725 vs			723 s					
704 vs			705 s	703 (70)		700 (15)		
		700 (55)				685 (15)		
		673 (61)		673 (83)	661 vs			
	659 (100)	661 (16)		662 (16)	630 s			AsF_6^- SbF_6^-
	645 (84)							
	570 (7)			569 (8)				
463 s	483 (12)		392 s		400 w			
394 vs								
335 m	331 (20)	337 (15)	346 m	347 (6)				
292 m	297 (31)					299 (25)		

n. b. = nicht beobachtet; vs = very strong; s = strong; m = medium; w = weak; X = H, D

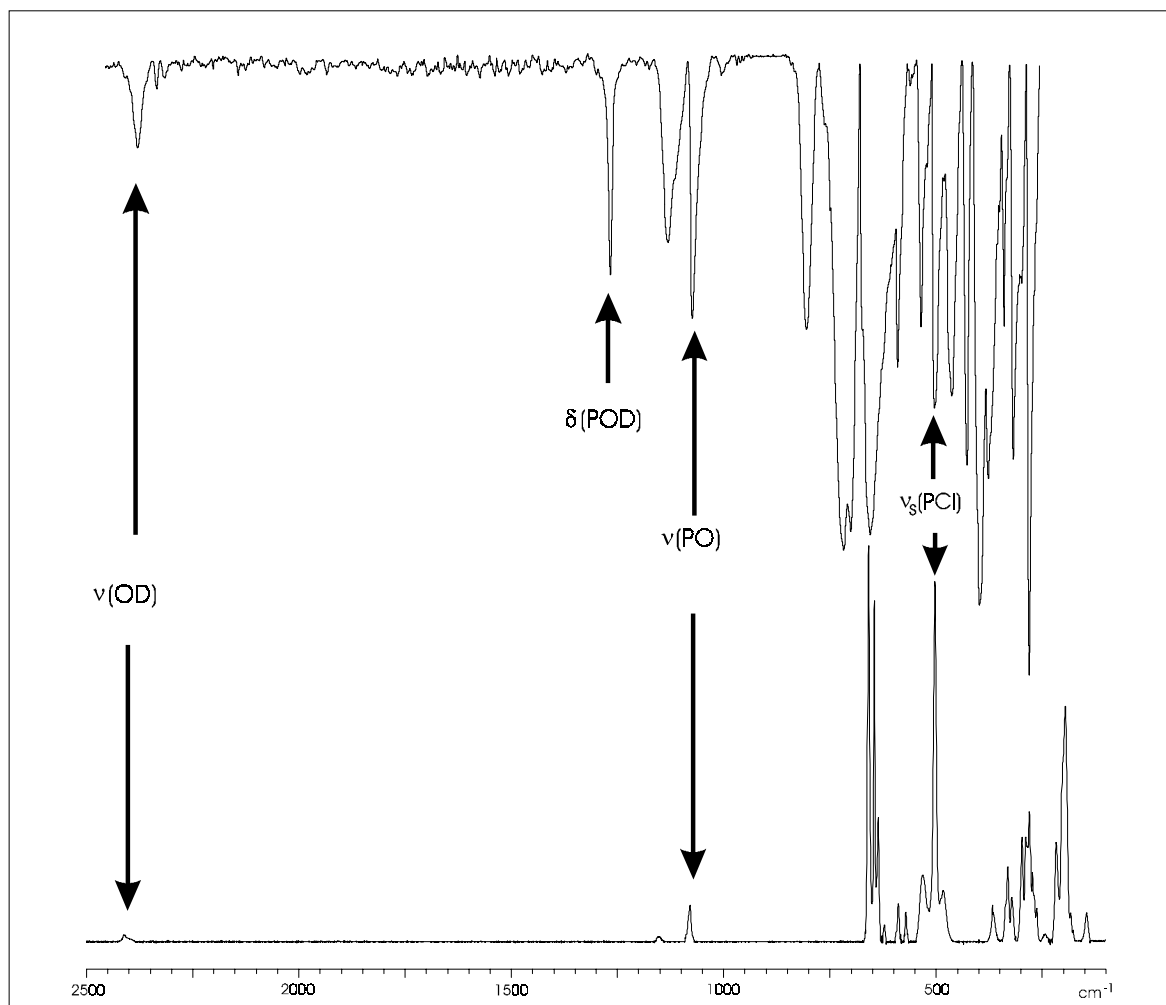


Abb. 1: a) IR-Spektrum von $\text{Cl}_3\text{POD}^+\text{AsF}_6^-$ (ohne Verreibungsmittel auf einer CsBr-Scheibe bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$)

b) Raman-Spektrum von $\text{Cl}_3\text{POD}^+\text{AsF}_6^-$ (bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$)

3.1.3. Einkristallstruktur von $\text{Cl}_3\text{POH}^+\text{AsF}_6^-$

Trichlorhydroxyphosphonium Hexafluoroarsenat kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe Pnma (Nr. 53) mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle mit den Gitterkonstanten $a = 1286,7(1)$ pm, $b = 842,2(1)$ pm, $c = 822,2(1)$ pm, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ und $V = 0,889(2)$ nm³. Die endgültigen R-Werte [$I > 2\sigma(I)$] betragen $R_1 = 0,0626$ und $wR = 0,1492$. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden und nachfolgenden Differenz-Fourier-Synthesen gelöst. Verfeinert wurde nach der Methode der Kleinsten Fehlerquadrate (volle Matrix gegen F^2) mit anisotropen Auslenkungsparametern für alle Nicht-Wasserstoff-Atome. Die Wasserstoff-Atome konnten einer Differenz-Fourier-Synthesen entnommen und unabhängig verfeinert werden. Bindungslängen, ausgewählte Bindungswinkel und interionische Kontakte sind in Tabelle 3 angegeben.

Tab. 3: Bindungslängen [pm], ausgewählte Bindungswinkel [$^\circ$] und interionische Kontakte

[pm] von $\text{Cl}_3\text{POH}^+\text{AsF}_6^-$

P-O	150,6(7)	O-P-Cl(1)	111,9(3)
P-Cl(1)	193,6(4)	O-P-Cl(2)	109,4(2)
P-Cl(2)	193,2(10)	Cl(2)-P-Cl(1)	109,3(1)
As-F(1)	171,6(6)		
As-F(2)	175,7(7)	F(1)-As-F(2)	86,9(3)
As-F(3)	169,2(8)	F(1)-As-F(3)	92,5(4)
As-F(4)	169,6(6)	F(1)-As-F(4)	176,3(3)
As-F(5)	169,6(6)	F(1)-As-F(5)	89,4(2)
F(2)····O	249,4(10)	F(2)-As-F(3)	179,3(4)
Cl(1)····F(1)	294,3(7)	F(2)-As-F(4)	89,4(3)
Cl(1)····F(4)	310,6(7)	F(2)-As-F(5)	89,2(3)
Cl(1)····F(5)	311,6(6)	F(3)-As-F(4)	91,3(4)
Cl(2)····F(1)	306,9(3)		

Abbildung 2 zeigt ein Kation mit Kontakten und Atombezeichnungen, Abbildung 4 einen Ausschnitt aus der Kristallpackung mit den Verknüpfungen über interionische Kontakte zu benachbarten AsF_6^- -Ionen.

Das Kation besitzt C_s -Symmetrie. Der PO-Bindungsabstand ist mit 150,6(7) pm größer, als der des Eduktes (145,6(10) pm) [86], aber kürzer als der PO-Bindungsabstand einer typischen PO-Einfachbindung (z. B. H_3PO_4 : P-OH 154,7(6) bis 155,1(4) pm [87]). Im Vergleich zum Phosphorylchlorid ist der P-Cl-Bindungsabstand im Cl_3POH^+ -Ion kürzer (196,6(10) bis 199,0(10) pm [86] gegenüber 193,6(4) bzw. 193,2(10) pm). Mit Bindungswinkeln zwischen $107,4(2)^\circ$ (Cl(2a)-P-Cl(2)) und $111,9(3)^\circ$ (O-P-Cl(1)) ist der Phosphor leicht verzerrt tetraedrisch umgeben.

Anionen und Kationen sind über mehrere interionische Kontakte miteinander verbunden. Über eine Wasserstoffbrückenbindung von $\text{O}\cdots\text{F}(2) = 249,4(8)$ pm und einen $\text{Cl}(1)\cdots\text{F}(1)$ -Kontakt (294,3(7) pm) entstehen Bänder in der a-b-Ebene (Abbildung 3). Diese Bänder sind über weitere, schwächere Kontakte ($\text{Cl}(1)\cdots\text{F}(4) = 310,6(7)$ pm; $\text{Cl}(1)\cdots\text{F}(5) = 311,6(6)$ pm und $\text{Cl}(2)\cdots\text{F}(1) = 306,9(3)$ pm) dreidimensional miteinander verknüpft. Aufgrund ihrer annähernden Linearität können die Kontakte, entsprechend der Regeln von *Alcock* [86a], als schwach bindend aufgefaßt werden. Das Cl(1)-Atom bildet insgesamt vier Kontakte zu benachbarten Fluor-Atomen aus, so daß das Cl(1)-Atom verzerrt tetraedrisch durch die Fluoratome umgeben ist, wobei die drei stark gewinkelten Kontakte als repulsiv anzusehen sind [86a].

Das Anion ist ein verzerrtes Oktaeder, wobei die As-F-Bindungen, deren Fluoratome an der Ausbildung der Bänder beteiligt sind, verlängert sind (171,6(6) bzw. 175,7(7) pm gegenüber 169,2(8) bis 169,6(6) pm).

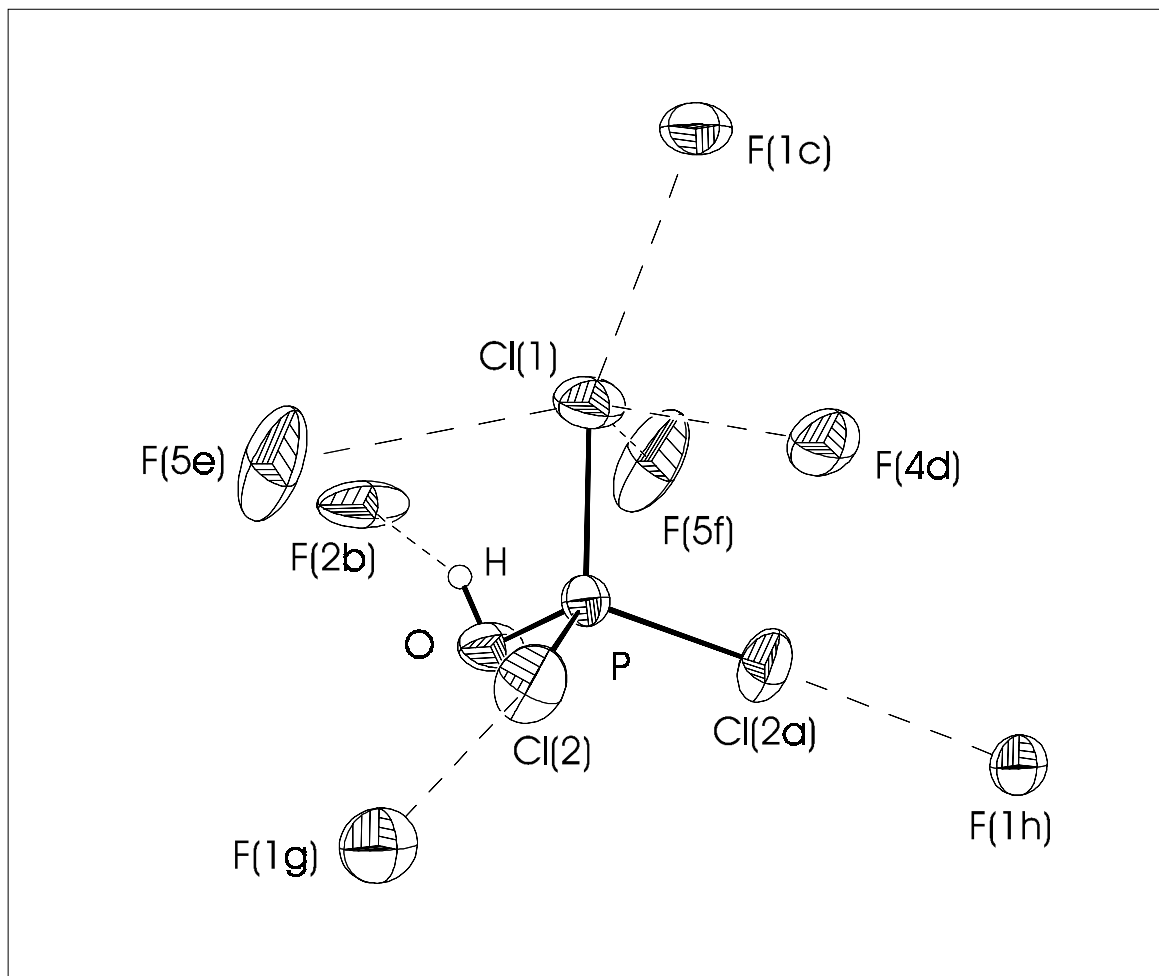


Abb.2: Darstellung des Kations mit Kontakten zu den Fluor-Atomen benachbarter Anionen (50% Schwingungsellipsoide für alle Nicht-Wasserstoff-Atome); Symmetrioperationen: $a = x-0,5-y+1+z$; $b = -0,5+x+y-0,5-z+1$; $c = -0,5+x+y-0,5-z+2$; $d = x+y+z+1$; $e = 0,5-x-y+0,5+z$; $f = 0,5-x+0,5+y+0,5+z$

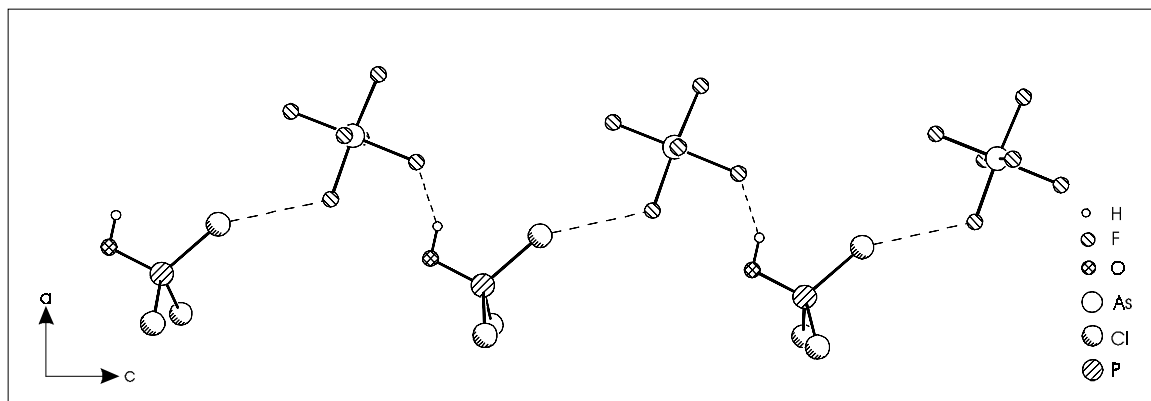


Abb.3: Darstellung der Bänder in $\text{Cl}_3\text{POH}^+\text{AsF}_6^-$

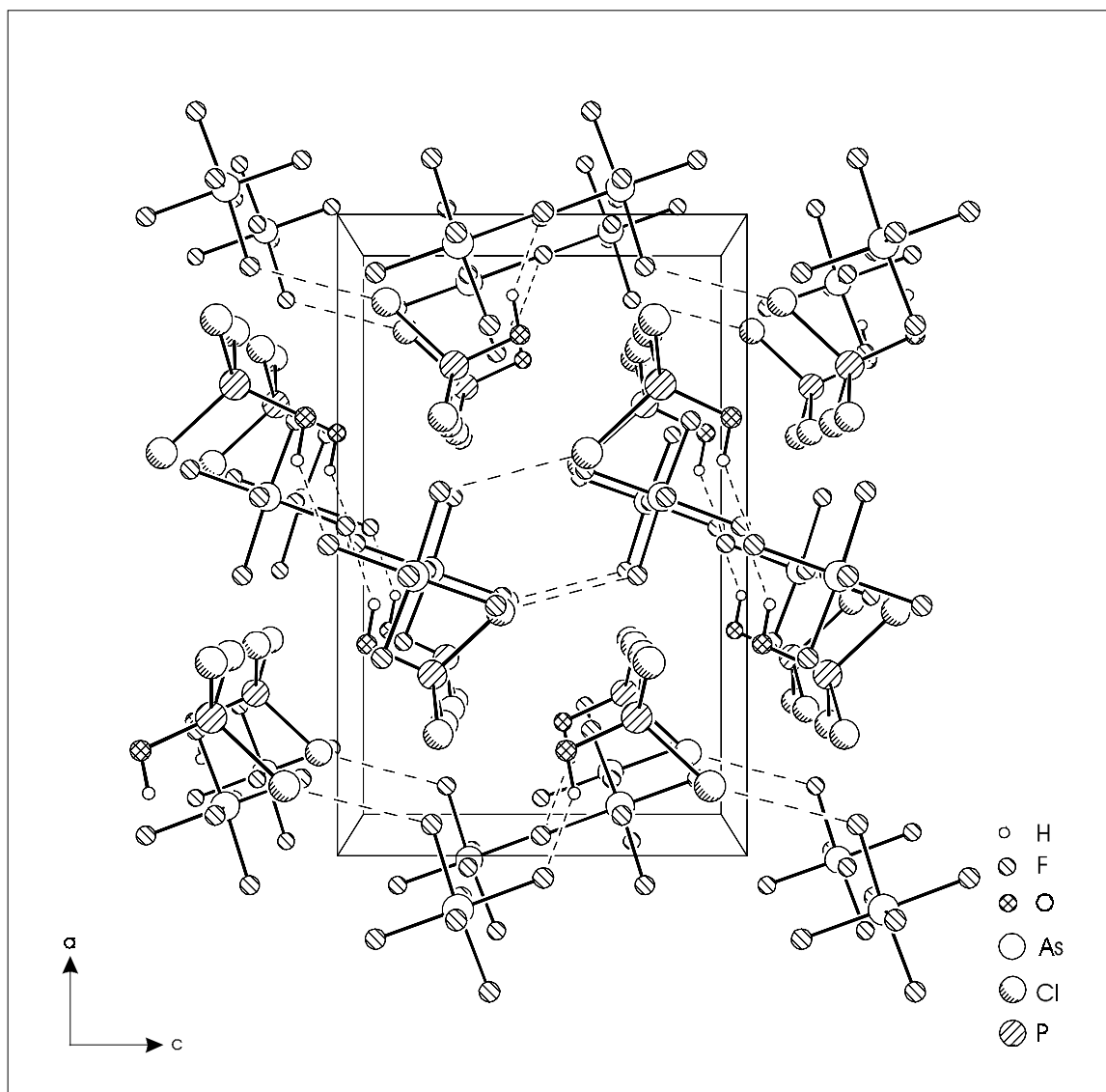
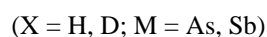
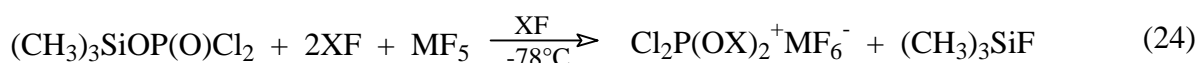
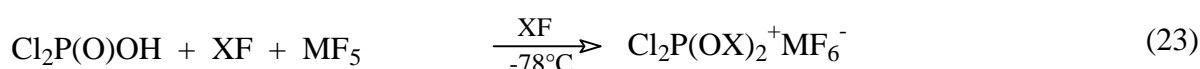


Abb. 4: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Cl}_3\text{POH}^+\text{AsF}_6^-$ mit Elementarzelle und interionischen Kontakten (Wasserstoffbrückenbindung und starker $\text{Cl}^- \cdots \text{F}^-$ -Kontakt)

3.2. Dichlordihydroxyphosphonium Hexafluorometallate

3.2.1. Bildung und NMR-Spektren

Dichlordihydroxyphosphonium Hexafluorometallate sind sowohl durch Protonierung von Dichlorphosphorsäure, $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{POH}$, als auch durch Umsetzung ihres Trimethylsilylesters, $(\text{CH}_3)_3\text{SiOP}(\text{O})\text{Cl}_2$, im System XF/MF_5 (X = H, D; M = As, Sb) zugänglich (Gl. 23 und 24):



Bei der zweiten Darstellungsmethode macht man sich die thermodynamisch stark begünstigte Bildung einer Si-F-Bindung (595 KJ/mol [88]) als treibende Kraft für die Esterspaltung zu nutze.

Die Dichlordihydroxyphosphonium Hexafluorometallate sind farblose, kristalline Feststoffe, die sich im Falle der Arsenate bei 0°C und im Falle der Antimonate bei 5°C zersetzen. Die Salze sind in Fluorwasserstoff und Schwefeldioxid mäßig löslich.

In Tabelle 4 sind die bei -60°C in Schwefeldioxid aufgenommenen NMR-Signale zusammengefaßt.

Tab. 4: NMR-Signale [ppm] der Dichlordihydroxyphosphoniumsalze und Literaturdaten für $\text{Cl}_2\text{P}(\text{OH})_2^+$ in verschiedenen aciden Lösungen.

	$\delta(^{31}\text{P})$	$\delta(^1\text{H})$
$\text{Cl}_2\text{P}(\text{OH})_2^+\text{AsF}_6^-$	40,4 (s)	10,7 (s)
$\text{Cl}_2\text{P}(\text{OH})_2^+\text{SbF}_6^-$	40,7 (s)	10,9 (s)
$\text{Cl}_2\text{P}(\text{OH})_2^+$ in HSO_3Cl [79]	18,0 (s)	-
$\text{Cl}_2\text{P}(\text{OH})_2^+$ in H_2SO_4 [79]	15,0 (s)	-
$\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$	9,0 (s)	12,8 (s)

(s) = Singulett

Im Vergleich zur Dichlorphosphorsäure sind die Resonanzen der Dichlordihydroxyphosphonium Hexafluorometallate in den ^{31}P -NMR-Spektren um $\Delta\delta = 31$ ppm tieffeldverschoben, welches ein Hinweis auf eine Entschirmung des Phosphors infolge der Protonierung am Sauerstoff ist. Die registrierten Resonanzen sind um ungefähr 20 ppm zu tieferem Feld hin verschoben, als die, die von *Dillon et al.* [79] dem $\text{Cl}_2\text{P}(\text{OH})_2^+$ -Ion in ihren Solvolyseexperimenten zugeordnet worden sind, welches auf eine teilweise Deprotonierung des $\text{Cl}_2\text{P}(\text{OH})_2^+$ -Ions in den Versuchen von *Dillon et al* hinweist.

Die ^1H -NMR-Signale bei 10,7 bzw. 10,9 ppm weisen auf ein acides Proton hin. ^2J -Kopplungen zwischen Phosphor und dem Proton sind nicht beobachtet worden.

3.2.2. Schwingungsspektren

Das IR- und Raman-Spektrum von $\text{Cl}_2\text{P}(\text{OD})_2^+\text{AsF}_6^-$ ist in Abbildung 5 übereinander abgebildet.

Die Schwingungsfrequenzen mit den Zuordnungsvorschlägen sind in Tabelle 5 aufgelistet.

Die Zuordnung erfolgt unter Annahme von C_{2v} -Symmetrie für das Kation und Vergleich mit Literaturdaten für das Edukt, $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ [89; 90], und für die Schwefelsäure [91; 92].

Das Kation besitzt 15 Grundschnwingungen, $6\text{A}_1 + 2\text{A}_2 + 4\text{B}_1 + 3\text{B}_2$, davon sind 13 IR- und Raman-aktiv und zwei (A_2) nur Raman-aktiv. Von den 15 Grundschnwingungen konnten 13 in den Spektren nachgewiesen werden, wobei vier auf die Hydroxylgruppen und neun auf das Molekülgerüst entfallen.

Die OH- bzw. OD-Valenzschwingungen wurde um 3110 bzw. 2241 cm^{-1} registriert. Sie zeigen einen Frequenzshift von 250 Wellenzahlen in den energiereicheren Bereich im Vergleich zu den entsprechenden Schwingungen der Dichlorphosphorsäure. Im Bereich zwischen 1012 cm^{-1} und 1642 cm^{-1} wurden die POX-Deformationsschwingungen (X = H, D) beobachtet.

Entscheidend für den schwingungsspektroskopischen Nachweis des $\text{Cl}_2\text{P}(\text{OH})_2^+$ -Ions ist das Fehlen der P=O-Valenzschwingung bei 1270 cm^{-1} . Die P-O-Valenzschwingungen wurden zwischen 774 und 1006 cm^{-1} Wellenzahlen detektiert.

Die P-Cl-Valenzschwingungen wurden um 550 cm^{-1} ($\nu_s(\text{PCl}_2)$) bzw. 575 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}(\text{PCl}_2)$) registriert. Sie liegen somit im selben Bereich wie bei der Dichlorphosphorsäure.

Den Banden und Linien im Bereich von 220 bis 500 cm^{-1} werden Deformationsschwingungen des Molekülgerüsts zugeordnet.

Die restlichen Schwingungen entsprechen den Anionenschwingungen.

Tab. 5: Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] und deren Zuordnungsvorschläge der Dichlordihydroxyphosphonium-Hexafluorometallate

$\text{Cl}_2\text{P}(\text{OD})_2^+\text{AsF}_6^-$		$\text{Cl}_2\text{P}(\text{OD})_2^+\text{SbF}_6^-$		$\text{Cl}_2\text{P}(\text{OH})_2^+\text{AsF}_6^-$		$\text{Cl}_2\text{P}(\text{OH})_2^+\text{SbF}_6^-$		Zuordnungs- vorschlag
IR -50°C	Raman -78°C	IR -50°C	Raman -78°C	IR -50°C	Raman -78°C	IR -50°C		
2241 m	n. b.	2226 m	n. b.	3126 s	n. b.	3116 vs		$\nu(\text{OX})$
1129 m	1123 (12)	1136 m	1130 (11)	1640 w	n. b.	1642 vw		$\delta_{\text{as}}(\text{POX})$
1028s	1036 (35)	1012 s	1026 (20)	1178 w	n. b.	1248 w		$\delta_{\text{s}}(\text{POX})$
946 m	n.b.	952 m	n. b.	1006 m	n. b.	976 m		$\nu_{\text{s}}(\text{PO})$
780 m	n. b.	774 s	n. b.	909 m	n.b.	852 m		$\nu_{\text{as}}(\text{PO})$
572 m	581 (8)	573 s	569 (18)	565 s	574 (49)	582 sh, m		$\nu_{\text{as}}(\text{PCl}_2)$
545 m	555 (52)	544 s	555 (60)	550 m	552 (60)	552 w		$\nu_{\text{s}}(\text{PCl}_2)$
472 w	487 (8)	470 w	n. b.	467 w	465 (9)	493 vw		$\gamma_{\text{as}}(\text{OX})$
428 sh, m	417 (25)	410 vw	421 (5)	424 m	428 (22)	419 vw		$\tau(\text{PCl}_2(\text{OH})_2)$
378 s	377 (50)	385 m	387 (22)	374 m	376 (65)	373 w		$\delta_{\text{s}}(\text{P}(\text{OH})_2)$
333 m	328 (10)	336 m	323 (10)	335 m	337 (18)	336 w		$\rho(\text{PCl}_2(\text{OH})_2)$
268 w	258 (11)	279 s	280 (45)	264 m	267 (32)	278 s		$\omega(\text{P}(\text{OH})_2)$
n. b.	221 (80)	n.b.	207 (50)	223 m	223 (71)			$\delta_{\text{s}}(\text{PCl}_2)$
712 vs	715 (60)			722 vs	716 (90)			
670 s	667 (100)	661 vs	670 (100)	675 vs	672 (100)	662 vs		
649 s		642 vs	638 (70)					
563 m	569 (70)					618 s		AsF_6^- SbF_6^-
388 s	346 (30)	400 m		390 ws		402 vw		
		303 m	306 (9)		372 (65)			

n.b. = nicht beobachtet; vs = very strong; s = strong; m = medium; w = weak; sh = shoulder; X = H, D

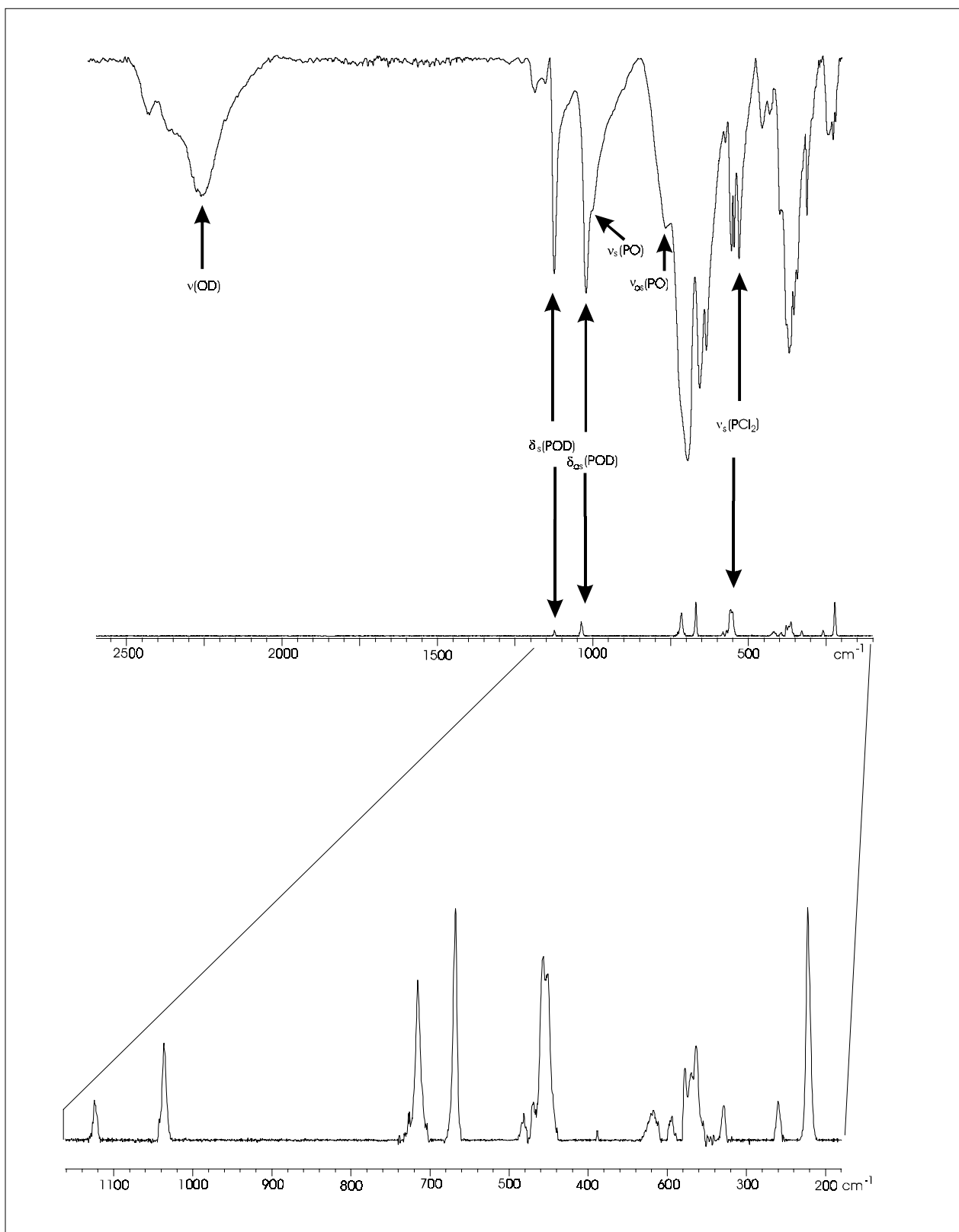


Abb. 5: a) IR-Spektrum von $\text{Cl}_2\text{P}(\text{OD})_2^+\text{AsF}_6^-$ (ohne Verreibungsmittel auf einer CsBr-Scheibe bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$)

b) Raman-Spektrum von $\text{Cl}_2\text{P}(\text{OD})_2^+\text{AsF}_6^-$ (bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$)

3.2.3. Einkristallstruktur von $\text{Cl}_2\text{P}(\text{OH})_2^+\text{AsF}_6^-$

Das Salz kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{n}$ (Nr. 14) mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle mit den Abmessungen $a = 830,2(1)$ pm, $b = 1147,3(1)$ pm, $c = 896,4(1)$ pm, $\beta = 100,84(10)^\circ$ und $V = 0,8386(2)$ nm³. Die endgültigen R-Werte [$I > 2\sigma(I)$] betragen $R_1 = 0,0467$ und $wR_2 = 0,1111$. Die Kristallstruktur wurde anhand der Patterson-Funktion und nachfolgender Differenz-Fourier-Synthesen aufgeklärt. Verfeinert wurde mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (volle Matrix gegen F^2) mit anisotropen Auslenkungsparametern für alle Nicht-Wasserstoff-Atome. Die Positionen der Wasserstoff-Atome wurden einer Differenz-Fourier-Synthese entnommen und unabhängig isotrop verfeinert.

In Tabelle 6 sind ausgewählte Bindungsabstände, -winkel und interionische Kontakte aufgeführt.

Tab. 6: Bindungslängen [pm], ausgewählte Bindungswinkel [$^\circ$] und interionische Kontakte [pm] von $\text{Cl}_2\text{P}(\text{OH})_2^+\text{AsF}_6^-$

P-O(1)	151,0(4)	O(2)-P-O(1)	105,1(2)
P-O(2)	152,8(4)	O(2)-P-Cl(1)	110,5(2)
P-Cl(1)	194,4(2)	O(1)-P-Cl(1)	111,2(2)
P-Cl(2)	194,6(2)	O(2)-P-Cl(2)	111,7(2)
As-F(1)	174,7(3)	O(1)-P-Cl(2)	111,4(2)
As-F(2)	175,1(3)	Cl(1)-P-Cl(2)	107,1(9)
As-F(3)	169,4(3)		
As-F(4)	170,0(3)	F(6)-As-F(5)	90,8(2)
As-F(5)	169,2(3)	F(6)-As-F(1)	87,9(2)
As-F(6)	170,9(3)	F(1)-As-F(4)	89,1(2)
F(1)...O(1)	259,4(5)	F(4)-As-F(5)	92,1(2)
F(2)...O(2)	258,0(5)	F(2)-As-F(3)	177,1(2)
Cl(1)...F(2)	311,5(4)		
Cl(2)...F(4)	309,8(3)		

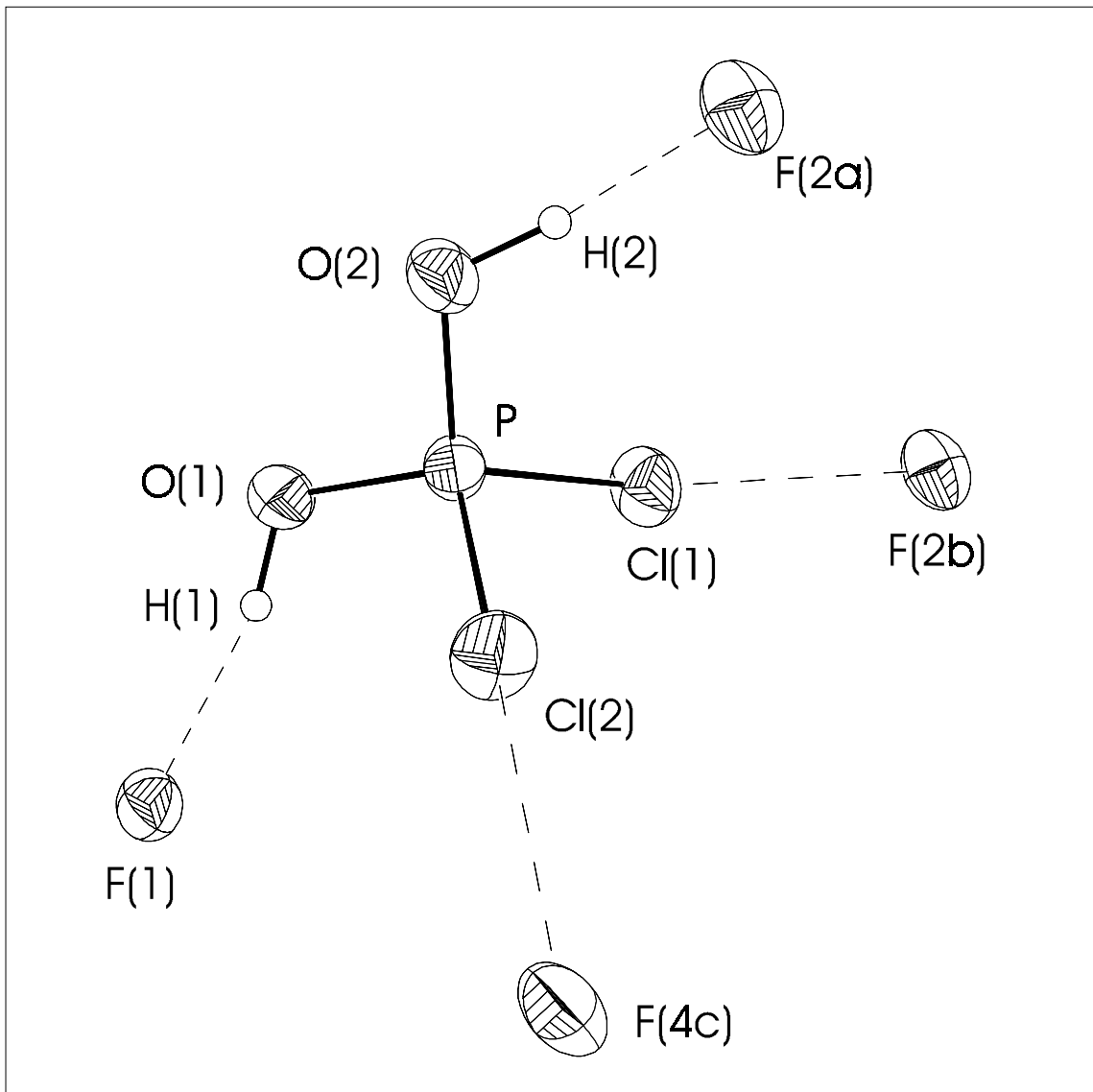


Abb.6: Darstellung des Kations mit Kontakten zu den Fluor-Atomen benachbarter Anionen (50% Schwingungsellipsoide für alle Nicht-Wasserstoff-Atome);

Symmetrioperationen: $a = -0,5-x-0,5+y+0,5-z$; $b = -0,5+x+0,5-y+0,5+z$;

$c = 0,5-x-1,5+y+0,5-z$

Abbildung 6 zeigt das Kation mit interionischen Kontakten zu benachbarten Fluor-Atomen, Abbildung 8 einen Ausschnitt aus der Kristallstruktur.

Das Kation besitzt annähernd C_{2v} -Symmetrie. Die beiden P-O-Abstände sind mit $\text{P-O}(1) = 151,0(4)$ pm und $\text{P-O}(2) = 152,8(4)$ pm ungleich lang, wobei der kürzere im Bereich

der P-O-Bindungslänge des Cl_3POH^+ -Ions (P-O = 150,6(7) pm) und der längere des $\text{P}(\text{OH})_4^+$ -Kations (152,9(2)-153,6(2) pm) im $\text{P}(\text{OH})_4^+\text{SbF}_6^-$ -Salz liegt.

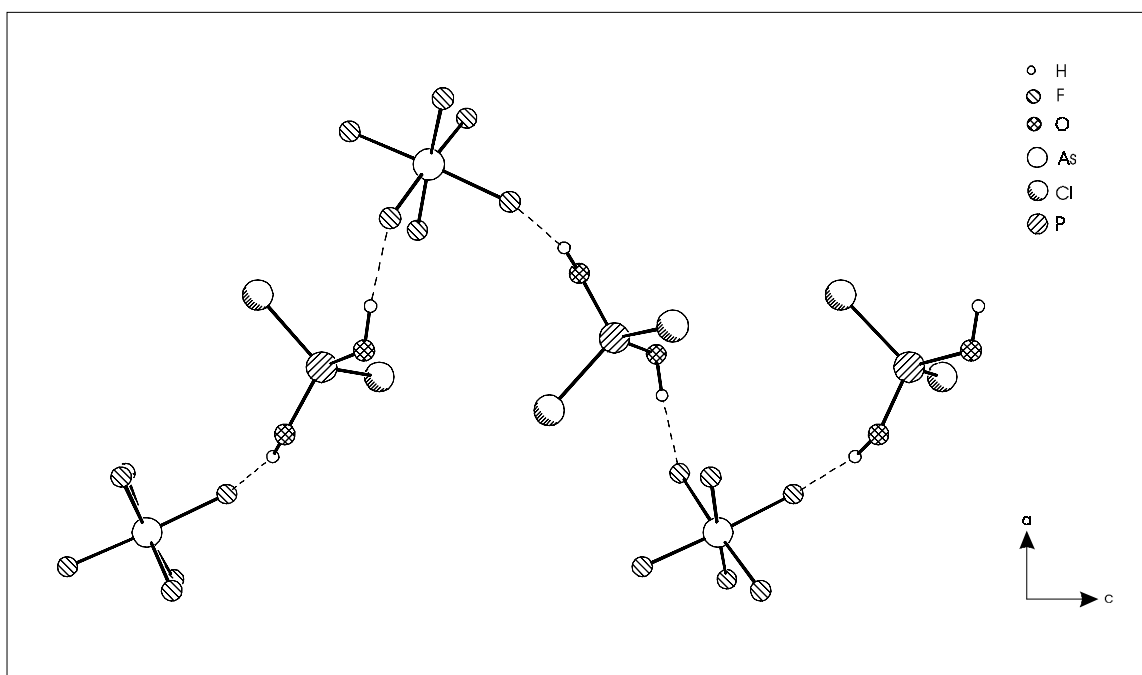


Abb. 7: Darstellung der Bänder in $\text{Cl}_2\text{P}(\text{OH})_2^+\text{AsF}_6^-$

Die P-Cl-Abstände sind mit 194,4(2) bzw. 194,6(2) pm gleich lang und im Vergleich zum Cl_3POH^+ -Kation leicht aufgeweitet (Cl_3POH^+ : P-Cl = 193,2(2)-193,6(4) pm).

Mit Bindungswinkeln zwischen 105,1(2) bis 111,7(2)° ist der Phosphor in $\text{Cl}_2\text{P}(\text{OH})_2^+$ -Ion leicht verzerrt tetraedrisch umgeben.

Das Dichlordihydroxyphosphoniumion bildet zwei Arten von interionischen Kontakten zu den Anionen aus. Über die Hydroxylgruppen werden zwei Wasserstoffbrückenbindungen von $\text{O}(1)\cdots\text{F}(1) = 259,4(5)$ pm bzw. $\text{O}(2)\cdots\text{F}(2) = 258,0(5)$ pm Länge zu den Anionen ausgebildet, welches zur Bildung von Bandstrukturen in der a-c-Ebene führt (Abbildung 7). Die Bänder sind über zwei schwache Cl \cdots F-Kontakte (Cl(1) \cdots F(2) 311,5(4) pm und Cl(2) \cdots F(4) 309,8(3) pm) dreidimensional miteinander verknüpft.

Das Anion bildet ein leicht gestörtes Oktaeder mit Winkelabweichungen bis 2,9° und As-F-Bindungslängen von 169,2(3) bis 175,1(3) pm.

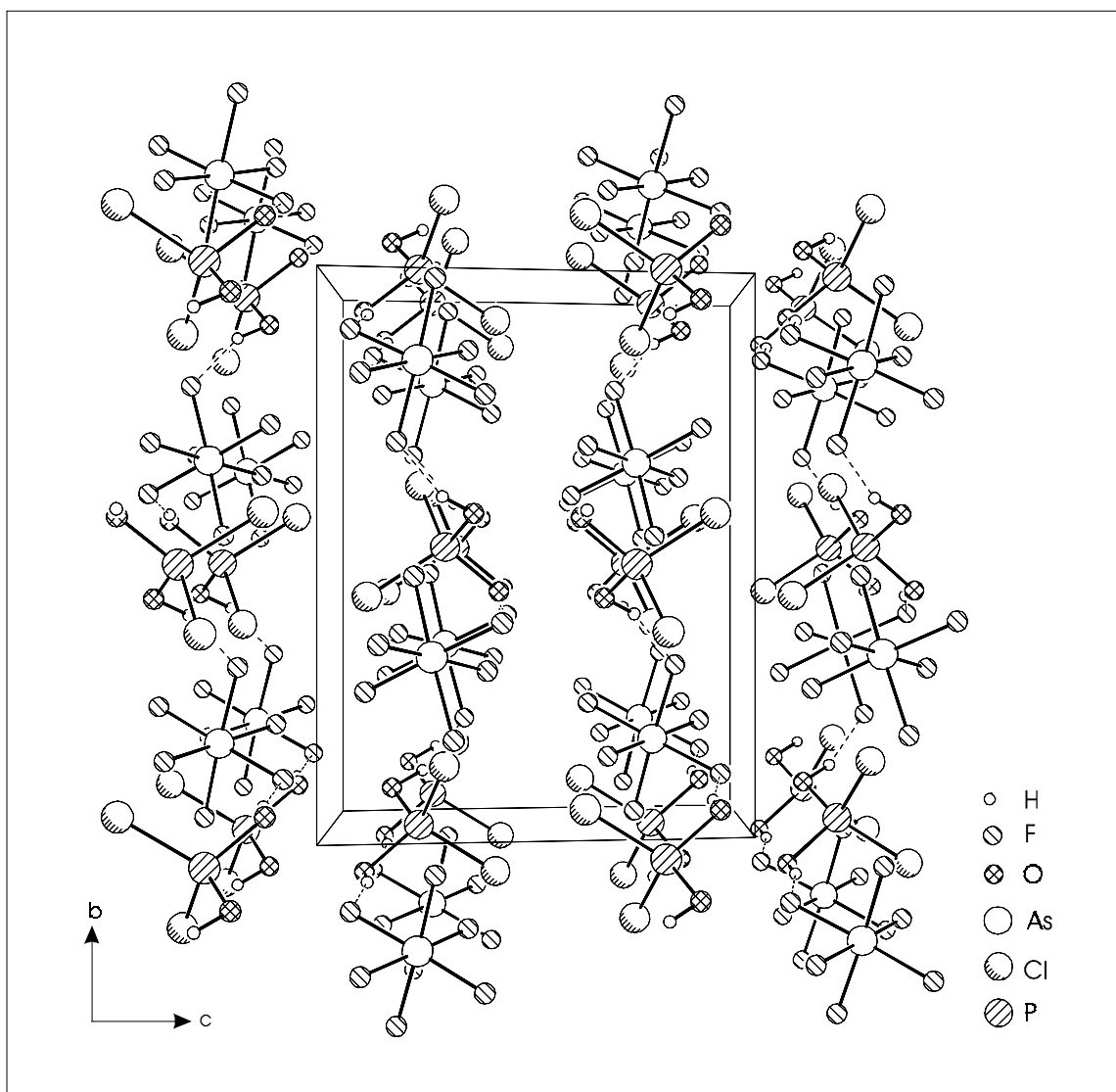


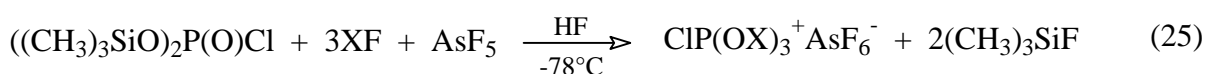
Abb. 8: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Cl}_2\text{P}(\text{OH})_2^+\text{AsF}_6^-$ mit Darstellung der Wasserstoffbrückenbindungen

3.3. Monochlortrihydroxyphosphonium Hexafluoroarsenat

3.3.1. Bildung und NMR-Spektren

Durch Protonierung von Monochlorphosphorsäure, $\text{ClP}(\text{O})(\text{OH})_2$, ist das Monochlortrihydroxyphosphoniumion nicht zugänglich, da die freie Monochlorphosphorsäure bisher nicht dargestellt werden konnte. Alle Versuche Monochlorphosphorsäure durch partielle Hydrolyse von Phosphor-Chlor-Verbindungen wie z. B. PCl_3 , PCl_5 , POCl_3 usw. herzustellen führten, zu Gemischen von Phosphorsäure mit Phosphoroxychloriden [93-102]. Die Monochlorphosphorsäure als solche konnte dabei nicht einmal spektroskopisch nachgewiesen werden. Kinetische Untersuchungen dieser Hydrolysereaktionen von *Hudson und Moss* [103] haben gezeigt, daß die Reaktivität der wahrscheinlich intermediär gebildeten Monochlorphosphorsäure weit größer ist, als die der anderen im System vorhandenen Komponenten, so daß Monochlorphosphorsäure nicht faßbar war.

Im System XF/AsF_5 (X = H, D) konnte die Monochlorphosphorsäure intermediär aus ihrem Bis(trimethylsilyl)-Ester gebildet und durch Protonierung kinetisch stabilisiert werden (Gl. 25):



Der Fluorwasserstoff muß hierbei innerhalb von 6-12 h aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden, da ein längeres Verbleiben des $\text{Cl}_2\text{P}(\text{OH})_3^+$ -Ions im System HF/AsF_5 zu dessen Zerfall führt. Versuche, das Monochlortrihydroxyphosphoniumion aus dem System HF/SbF_5 zu isolieren, waren nicht erfolgreich. Es bildet sich eine hochviskose, bräunliche und fluorwasserstoffhaltige Flüssigkeit, welche sich auch nach mehrwöchigem Trocknen im Hochvakuum nicht verfestigt.

Das Monochlortrihydroxyphosphonium Hexafluoroarsenat ist ein farbloser, hydrolyseempfindlicher Feststoff, der sich schon bei -55°C zersetzt.

Das Salz ist sowohl in Schwefeldioxid, als auch Fluorwasserstoff gut löslich.

Die NMR-Spektren wurden bei -60°C in SO_2 aufgenommen und die Ergebnisse in Tabelle 7 zusammengefaßt.

Tab. 7: NMR-Signale [ppm] der Monochlortrihydroxyphosphonium Hexafluoroarsenat und Literaturdaten für $\text{CIP}(\text{OH})_3^+$ in verschiedenen aciden Lösungen.

	$\delta(^{31}\text{P})$	$\delta(^1\text{H})$
$\text{CIP}(\text{OH})_3^+\text{AsF}_6^-$	20,5 (s)	10,6 (s)
$\text{CIP}(\text{OH})_3^+$ in HSO_3Cl [79]	4,0 (s)	-
$\text{CIP}(\text{OH})_3^+$ in $\text{H}_2\text{SO}_4+65\% \text{SO}_3$ [79]	10,0 (s)	-

(s) = Singulett

Im ^1H -NMR-Spektrum wurde eine Resonanz bei 10,6 ppm detektiert, wie man es für acide Protonen erwartet.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei 20,5 ppm. Der Wert ist um 10 ppm zu tieferem Feld verschoben als der Wert, den *Dillon et al.* [79] bei der Solvolyse von PCl_3 in Chlorsulfonsäure für das $\text{CIP}(\text{OH})_3^+$ -Ion gefunden haben.

Eine ^2J -Kopplung zwischen den Protonen und dem Phosphor wurde nicht beobachtet.

3.3.2. Schwingungsspektren

Unter Voraussetzung von C_s -Symmetrie für das Monochlortrihydroxyphosphoniumion erhält man 18 Grundschnwingungen, $11A_1 + 7A_2$, die sowohl IR- als auch Raman-aktiv sind.

Tabelle 8 zeigt die registrierten Schwingungsfrequenzen und deren Zuordnung. In Abbildung 9 ist das IR-Spektrum von $\text{CIP}(\text{OD})_3^+\text{AsF}_6^-$ gezeigt. Aufgrund starker Fluoreszenz war die Messung des entsprechenden Raman-Spektrums nicht möglich.

Tab. 8: Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] und deren Zuordnungsvorschläge der Monochlortrihydroxyphosphonium-Hexafluoroarsenate

$\text{CIP}(\text{OD})_3^+\text{AsF}_6^-$	$\text{CIP}(\text{OH})_3^+\text{AsF}_6^-$		Zuordnungsvorschlag
IR -50 °C	IR -50 °C	Raman -78 °C	
2336 m	n. b.	n. b.	$\nu(\text{OX})$
1459 w	1622 w	n. b.	$\delta_{\text{as}}(\text{POX})$
1189 m	1167 m	1168 (8)	$\delta_{\text{as}}(\text{POX})$
1120 s, sh	1137 m	1139 (9)	$\delta_{\text{s}}(\text{POX})$
1099 s	1009 s, sh	n. b.	$\nu_{\text{s}}(\text{PO})$
952 s	953 s	961 (25)	$\nu_{\text{as}}(\text{PO})$
767 m, sh	829 m, sh	n. b.	$\delta(\text{CIPO})$
611 s	619 s	613 (100)	$\nu(\text{PCI})$
555 s	564 m	562 (15)	$\delta_{\text{s}}(\text{PO}_3)$
509 m	517 w	n. b.	} $\delta(\text{PO}_3);$ $\delta(\text{POX})$
446 m	439 w	443 (30)	
430 m	n. b.	427 (35)	
363 m	368 m	369 (28)	
296 w	303 w	305 (24)	
233 w	235 w	250 (8)	
716 vs	722 vs	719 (25)	} AsF_6^-
663 vs	673 s	662 (32)	
589 s	594 s		
388 vs	474 w		
352 m	390 s		
345 m		275 (16)	

vs = very strong; s = strong; m = medium; w = weak; sh = shoulder; X = H; D

Von den 18 Grundschnwingungen konnten 14 in den Spektren nachgewiesen werden.

Die $\nu(\text{OD})$ -Schwingung konnte bei 2363 cm^{-1} beobachtet werden.

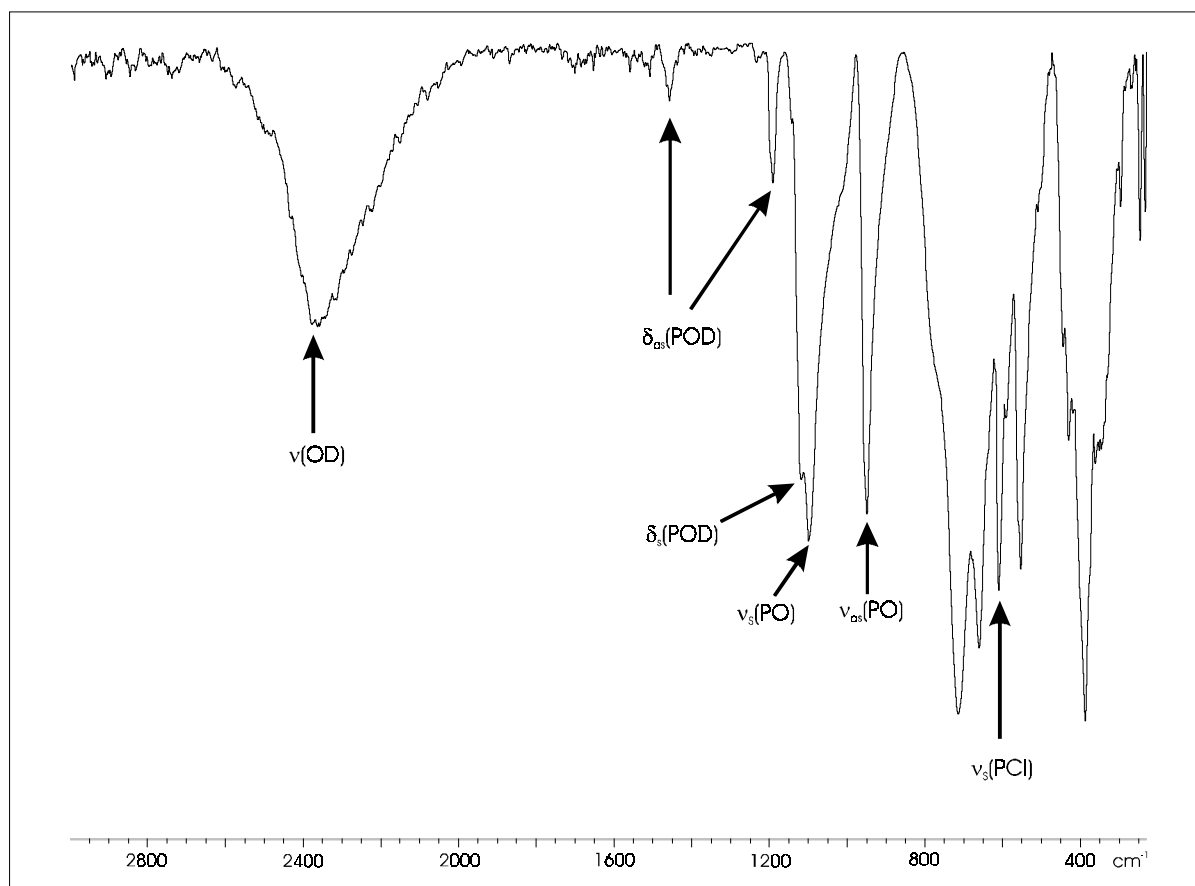


Abb. 9: IR-Spektrum von $\text{ClP}(\text{OD})_3^+\text{AsF}_6^-$ (ohne Verreibungsmittel auf einer CsBr-Scheibe bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$)

Im Bereich von $1120 - 1459\text{ cm}^{-1}$ sind die $\delta_s(\text{POH})$ - bzw. $\delta_{as}(\text{POH})$ -Schwingungen detektiert worden.

Die symmetrische und die asymmetrische P-O-Valenzschwingungen wurden zwischen 952 und 1099 Wellenzahlen beobachtet. Sie sind im Vergleich zum Dichlordihydroxyphosphoniumion zu höheren Wellenzahlen hin verschoben, welches eine Folge von Kristallfeldeinflüssen ist.

Mit $611 - 619\text{ cm}^{-1}$ ist die P-Cl-Valenzschwingung im Vergleich zum $\text{Cl}_2\text{P}(\text{OH})_2^+$ -Kation in den energiereicheren Bereich verschoben. Das $\text{ClP}(\text{OH})_3^+$ -Ion besitzt die P-Cl-Valenzschwingung mit der höchsten Wellenzahl in der Reihe der hier vorgestellten Chlorhydroxyphosphoniumionen. Dies ist mit einer Zunahme des kovalenten Anteils der

P-Cl-Bindung infolge einer stärkeren Delokalisierung der positiven Ladung über die Hydroxylgruppen im Monochlortrihydroxyphosphoniumion zu erklären.

Im Wellenzahlbereich von $233 - 564 \text{ cm}^{-1}$ können Deformationsschwingungen des PO_3^- bzw. $\text{P}(\text{OH})_3$ -Gerüsts beobachtet werden.

Die restlichen Schwingungen entsprechen denen des Anions.

3.3.3 Einkristallstruktur von $\text{ClP}(\text{OH})_3^+\text{AsF}_6^-$

Das Salz kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $\text{P}2_1/c$ (Nr. 14) mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle mit den Elementarzellabmessungen $a = 875,7(1)$, $b = 545,3(1)$, $c = 1664,7(1)$ pm, $\beta = 104,06(1)^\circ$ und $V = 0,7711(2)$ nm³. Die endgültigen R-Werte [$I > 2\sigma(I)$] betragen $R1 = 0,0339$ und $wR2 = 0,0820$. Die Kristallstruktur wurde anhand der Patterson-Funktion und nachfolgender Differenz-Fourier-Synthesen aufgeklärt. Verfeinert wurde mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (volle Matrix gegen F^2) mit anisotropen Auslenkungsparametern für alle Nicht-Wasserstoff-Atome. Die Positionen der Wasserstoff-Atome wurden einer Differenz-Fourier-Synthese entnommen. Ihre Koordinaten wurde bei der Verfeinerung festgehalten und ein gemeinsamer isotroper Auslenkungsparameter festgesetzt.

In Abbildung 10 und 11 sind das Kation mit interionischen Kontakten bzw. ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 9 zusammengefaßt.

Tab. 9: Bindungslängen [pm], ausgewählte Bindungswinkel [$^\circ$] und

interionische Kontakte [pm] von $\text{ClP}(\text{OH})_3^+\text{AsF}_6^-$

P-O(1)	151,6(2)	O(1)-P-O(2)	109,6(2)
P-O(2)	152,3(3)	O(1)-P-O(3)	103,1(2)
P-O(3)	152,5(2)	O(2)-P-O(3)	112,6(2)
P-Cl	194,5(2)	O(1)-P-Cl	111,5(1)
		O(2)-P-Cl	108,7(1)
As-F(1)	173,3(2)	O(3)-P-Cl	111,2(2)
As-F(2)	174,2(2)		
As-F(3)	170,0(2)	F(2)-As-F(3)	88,6(1)
As-F(5)	170,1(2)	F(3)-As-F(5)	89,2(1)
As-f(6)	170,6(2)	F(5)-As-F(4)	92,3(1)
		F(4)-As-F(2)	89,8(1)
F(1)····O(1)	262,7(3)	F(1)-As-F(6)	177,2(2)
F(2)····O(2)	268,5(3)		
F(3)····O(3)	269,2(2)		
F(5)····Cl	312,9(2)		

Das Kation besitzt annähernd C_3 -Symmetrie. Ähnlich dem $\text{Cl}_2\text{P}(\text{OH})_2^+$ -Ion besitzt das Monochlortrihydroxyphosphoniumion ungleich lange P-O-Bindungen. Zwei der P-O-Bindungen sind im Rahmen der Meßgenauigkeit gleich lang (P-O(2) = 152,3(3) pm und P-O(3) = 152,5(2) pm), wohingegen die dritte etwas kürzer ist (P-O(1) = 151,6(2)). Die Bindungslängen entsprechen unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen denen des Dichlordihydroxyphosphoniumions.

Für den P-Cl-Abstand konnte mit 194,5(2) pm ebenfalls ein dem $\text{Cl}_2\text{P}(\text{OH})_2^+$ -Ion entsprechender Wert festgestellt werden.

Mit Bindungswinkeln zwischen $103,1(2)^\circ$ und $112,6(2)^\circ$ ist der Phosphor verzerrt tetraedrisch umgeben.

Die vom Kation ausgebildeten interionischen Kontakte zu den Anionen sind deutlich schwächer als im $\text{Cl}_3\text{POH}^+\text{AsF}_6^-$ - bzw. $\text{Cl}_2\text{P}(\text{OH})_2^+\text{AsF}_6^-$ -Salz. Es werden über die Hydroxylgruppen drei Wasserstoffbrückenbindungen von $\text{F}\cdots\text{O} = 262,7(3)$ bis $\text{F}\cdots\text{O} = 269,2(3)$ pm ausgebildet. Dies führt zur Bildung von in der a-b-Ebene liegenden unendlichen Doppelschichten (Abbildung 11). Diese Doppelschichten sind über schwache F-Cl-Kontakte von 312,9(2) pm Länge untereinander verbunden sind.

Mit Winkelabweichungen von bis zu $2,8^\circ$ und Bindungslängen von 170,1(2) bis 174,2(2) pm bildet das Anion ein leicht verzerrtes Oktaeder.

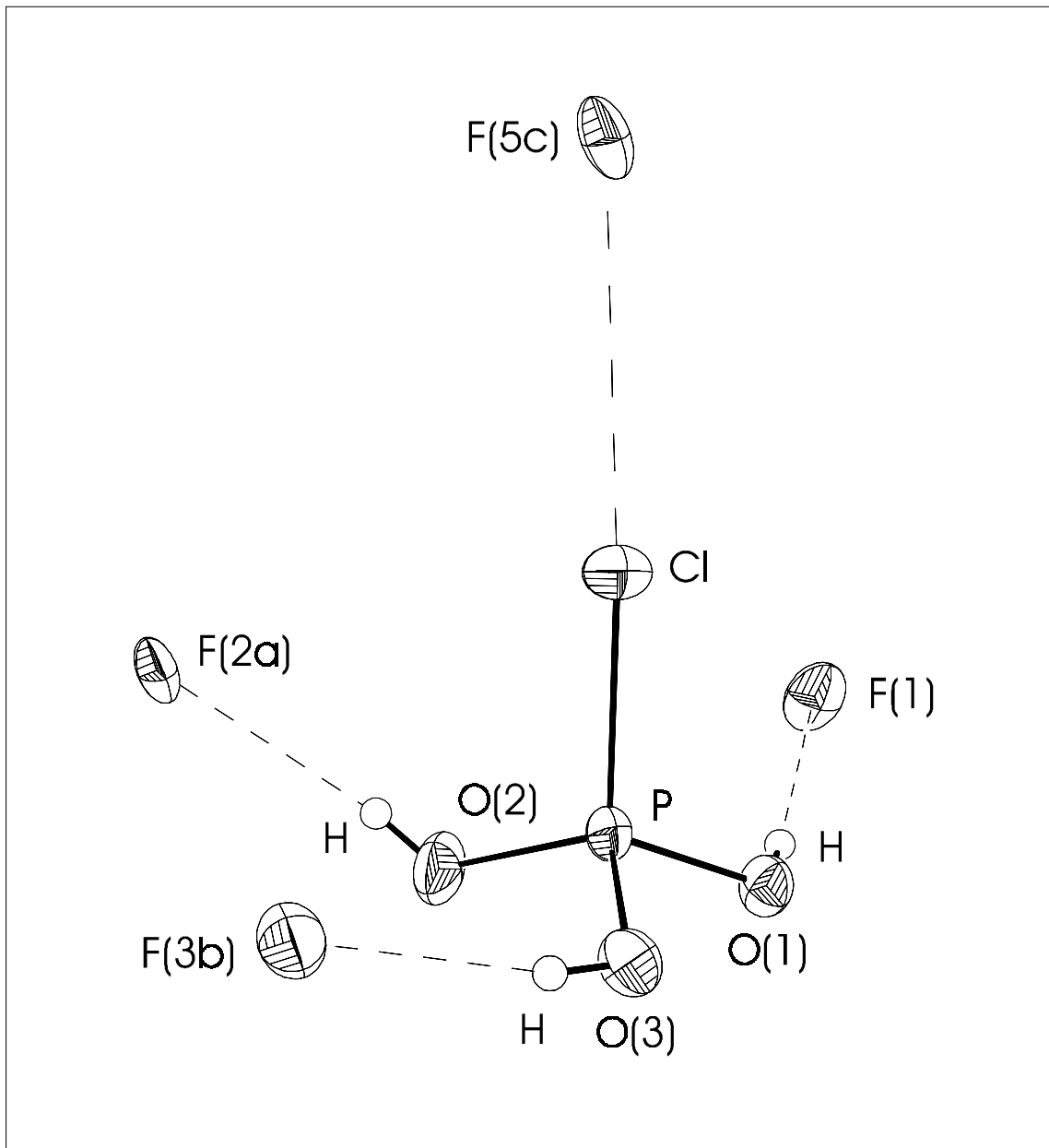


Abb. 10: Darstellung des Kations mit Kontakten zu den Fluor-Atomen benachbarter Anionen (50% Schwingungsellipsoide für alle Nicht-Wasserstoff-Atome);
 Symmetrioperationen: $a = 1+x-y-z$; $b = 1+x+y+z$; $c = 1-x-0,5+y+0,5-z$

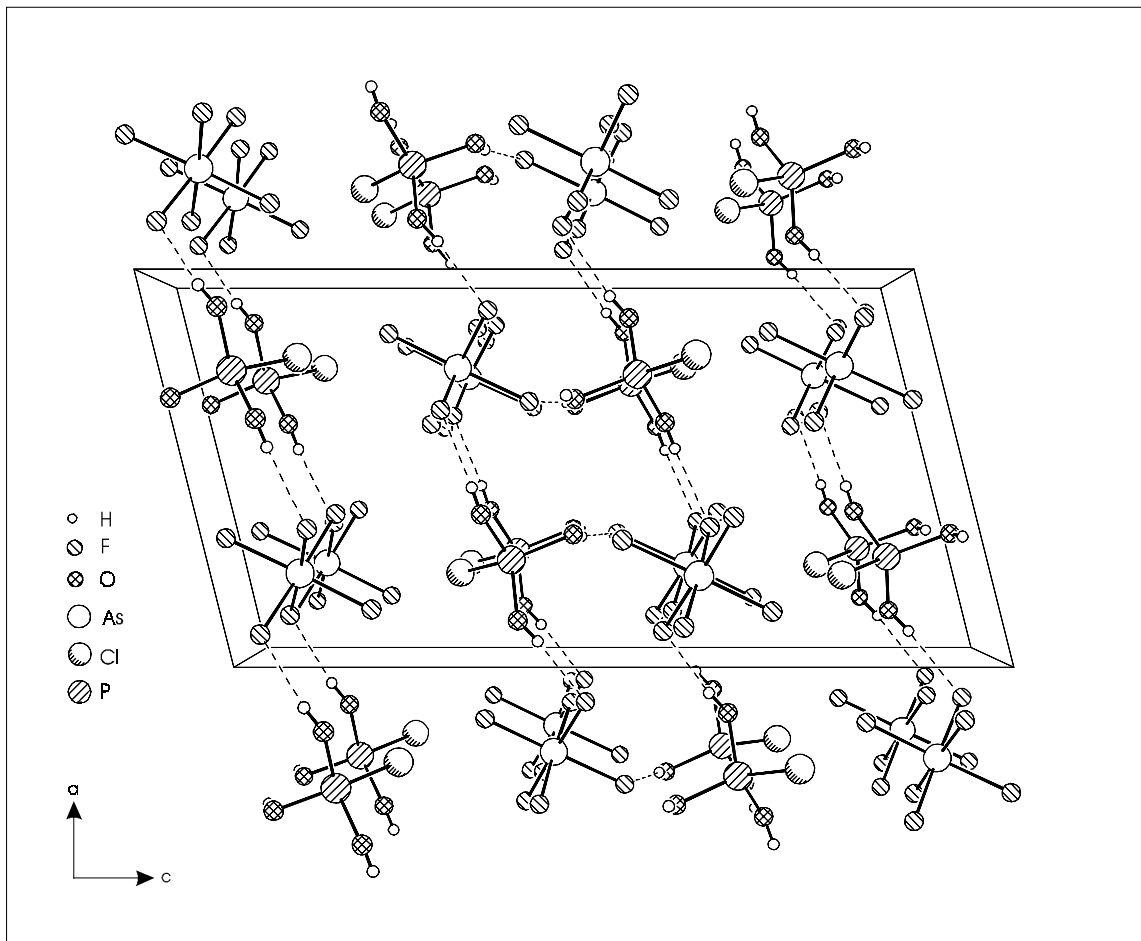


Abb. 11: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{ClP}(\text{OH})_2^+\text{AsF}_6^-$ mit Darstellung der Wasserstoffbrücken

4. Tribromhydroxyphosphonium Hexafluorometallate

Ein weitere interessante Fragestellung ist, welchen Einfluß ein Austausch des Halogens Chlor gegen Fluor bzw. Brom auf die Eigenschaften der zu generierenden Phosphoniumionen X_3POH^+ ($\text{X} = \text{F}, \text{Br}$) im Vergleich zum Cl_3POH^+ -Ion hat.

In der Reihe F_3PO , Cl_3PO und Br_3PO sollte die Basizität vom Phosphorylfluorid zum -bromid zunehmen, so daß zur Protonierung von F_3PO höhere Säurestärken notwendig sein sollten, als beim Cl_3PO und Br_3PO .

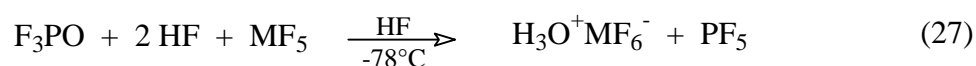
Olah und *McFarland* haben das Verhalten von Phosphorylfluorid in Fluorsulfonsäure und $\text{HSO}_3\text{F}/\text{SbF}_5$ -Lösungen untersucht [105]. Sie stellten bei ihren ^{31}P -NMR-Messungen einen Tieffeldshift von 1-2 ppm in den Lösungen gegenüber dem reinen F_3PO fest. Dies wurde mit einer teilweisen Protonierung des F_3PO zum Trifluorhydroxyphosphoniumion, F_3POH^+ , erklärt, wobei aber ein reiner Lösungsmittelleffekt nicht ausgeschlossen wurde.

Das Tribromhydroxyphosphoniumion, Br_3POH^+ , konnte sowohl konduktometrisch, als auch mittels NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Es kann durch Protonierung von Br_3PO in stark aciden Lösungen wie H_2SO_4 , Oleum, $\text{H}_2\text{SO}_3\text{Cl}$ usw. generiert werden. Das Br_3POH^+ -Kation ist in diesen Lösungen nicht stabil und unterliegt Solvolysereaktionen, an deren Ende das $\text{P}(\text{OH})_4^+$ -Ion als Endprodukt steht [77, 78, 107]. Bei der Solvolyse von Phosphortribromid, PBr_3 , oder Phosphorpentabromid, PBr_5 , in den gleichen Systemen ist das Tribromhydroxyphosphoniumion ebenfalls als Zwischenprodukt nachgewiesen worden [79, 106]. Da das Br_3POH^+ -Ion in beiden Fällen nur ein Intermediat in einer Abfolge von komplexen Solvolysereaktionen ist, wurden keine Versuche unternommen, es in Form eines Salzes zu isolieren.

4. 1. Bildung und NMR-Spektren

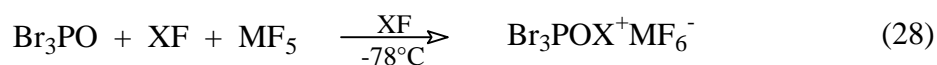
Durch Reaktion von Phosphorylfluorid in den supersauren Systemen HF/MF_5 ($\text{M} = \text{As, Sb}$) konnten Trifluorhydroxyphosphonium-Salze nicht erhalten werden (Gleichung 26).

Nach entfernen des Fluorwasserstoffs aus der Reaktionslösung waren $\text{H}_3\text{O}^+\text{MF}_6^-$ -Salze der einzige Rückstand im Reaktionsgefäß, wobei die Menge an $\text{H}_3\text{O}^+\text{MF}_6^-$ derjenigen entsprach, welche sich bei einer vollständigen Reaktion nach Gleichung 27 bilden würde.



Da PF_5 einen Siedepunkt von $-84,5^\circ\text{C}$ [108] hat, wird es beim Abdestillieren des Fluorwasserstoffs ebenfalls entfernt.

Tribromhydroxyphosphonium Hexafluorometallate lassen sich durch Reaktion von Br_3PO in XF/MF_5 ($\text{X} = \text{H, D}$; $\text{M} = \text{As, Sb}$) generieren (Gl. 28):



Bei den $\text{Br}_3\text{POX}^+\text{MF}_6^-$ -Salzen handelt es sich um farblose, hydrolyseempfindliche Feststoffe, welche sich bei -30°C (Hexafluoroarsenat) bzw. -25°C (Hexafluoroantimonat) zersetzen.

Die NMR-Spektren wurden bei -60°C in Schwefeldioxid als Lösungsmittel aufgenommen und die Ergebnisse in Tabelle 10 zusammengefaßt.

Tab. 10: NMR-Signale [pm] der Tribromhydroxyphosphoniumsalze und Literaturdaten für Phosphorylbromid in verschiedenen aciden Lösungen

	$\delta(^{31}\text{P})$	$\delta(^1\text{H})$
$\text{Br}_3\text{POH}^+\text{AsF}_6^-$	-52,7 (s)	10,5 (s)
$\text{Br}_3\text{POH}^+\text{SbF}_6^-$	-52,2 (s)	10,3 (s)
Br_3PO in H_2SO_4 + 65% SO_3 [77, 78]	-57,9 (s)	-
Br_3PO in HSO_3Cl [77, 78]	-76,1 (s)	-
Br_3PO in H_2SO_4 [77, 78]	-80,4 (s)	-
Br_3PO [77]	-103,4 (s)	-

s = Singulett

Im ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt das Signal im Vergleich zum Edukt eine deutliche Tieffeldverschiebung von $\Delta\delta = 50,7$ ppm für das Hexafluoroarsenat bzw. $\Delta\delta = 51,2$ ppm für das Hexafluoroantimonat, welches eine Folge der Entschirmung des Phosphors durch die Protonierung am Sauerstoff ist.

Die ^1H -Resonanzen weisen mit Werten von 10,5 bzw. 10,3 ppm auf ein stark acides Proton hin.

Es konnten keine ^2J -Kopplungen zwischen dem Proton und dem Phosphor beobachtet werden.

4.2. Schwingungsspektren

In Tabelle 11 sind die detektierten Schwingungsfrequenzen und deren Zuordnungsvorschlägen zusammengefasst. Abbildung 12 zeigt exemplarisch das IR- und Raman-Spektrum von $\text{Br}_3\text{POD}^+\text{AsF}_6^-$. Die Zuordnung erfolgt durch Vergleich mit den Spektren der $\text{Cl}_3\text{POX}^+\text{MF}_6^-$ -Salze ($X = \text{H, D; M} = \text{As, Sb}$) und denen des Eduktes [80].

Tab. 11: Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] der Tribromhydroxyphosphonium-Hexafluorometallate und deren Zuordnungsvorschläge

$\text{Br}_3\text{POD}^+\text{AsF}_6^-$		$\text{Br}_3\text{POD}^+\text{SbF}_6^-$		$\text{Br}_3\text{POH}^+\text{AsF}_6^-$		$\text{Br}_3\text{POH}^+\text{SbF}_6^-$		Zuordnungs- vorschlag
IR -50 °C	Raman -78 °C	IR -50 °C	Raman -78 °C	IR -50 °C	Raman -78 °C	IR -50 °C	Raman -78 °C	
2052 w	n. b.	2030 w	n. b.					$\nu(\text{OD})$
1213 w		1206 w				1302 w		} $\delta(\text{POX})$
1039 m	1039 (6)	1037 m	n. b.	1118 m	n. b.	1157 w	n. b.	
						1063 w		
1002 m						1012 m		
809 s		818 m	n. b.	863 m	n. b.	880 m	n. b.	$\nu(\text{PO})$
592 m	589 (8)	591 m	572 (10)	597 w	591 (12)	595 w	580 (5)	$\delta(\text{POX})$
553 m								$\nu_{\text{as}}(\text{PBr})$
524 s	520 (7)	525 vs	529 (15)	524 vs	523 (10)	528 vs	510 (5)	
			512 (18)					} $\nu(\text{PBr})$
445 m	405 (8)	446 m	484 (11)	452 w	445 (45)	n. b.	475 (3)	
				390 vs	382 (48)			
345 s	342 (100)	353 s	332 (16)	353 vs	346 (100)	355 s	349 (100)	$\nu_{\text{s}}(\text{PBr})$
295 m	294 (13)	280 vs	289 (15)	312 w	n. b.	280 vs	281 (25)	$\delta(\text{OPBr})$
247 m	249 (19)	265 m	280 (16)	n. b.	251 (71)	249 m	262 (18)	$\rho(\text{PBr}_3)$
n. b.	226 (21)	n. b.	215 (5)	n. b.	223 (76)	n. b.	199 (95)	$\rho(\text{PBr}_3)$
n. b.	187 (81)	n. b.	202 (31)	n. b.	189 (96)	n. b.	186 (12)	$\delta_{\text{s}}(\text{PBr}_3)$
n. b.	168 (16)	n. b.	n. b.	n. b.	162 (22)	n. b.	144 (40)	$\delta_{\text{as}}(\text{PBr}_3)$
					150 (18)			$\delta(\text{PBr}_3)$
n. b.	139 (43)	n. b.	146 (8)	n. b.	137 (75)	n. b.	136 (15)	$\delta_{\text{as}}(\text{PBr}_3)$
n. b.	125 (62)	n. b.	110 (9)	n. b.	125 (69)	n. b.	125 (50)	$\delta(\text{PBr}_3)$
	720 (9)			729 s				} AsF_6^- SbF_6^-
717 vs								
702 vs					701 (75)			
	698 (22)	680 vs		699 s		678 s	672 (10)	
668 s	671 (21)	660 vs		661 m	673 (89)	661 s	648 (31)	
		636 s	646 (100)			636 s	641 (12)	
538 s	540 (7)	555 m		547 s		553 m		
392 s	405 (8)			406 s	410 (43)	394 w		
372 m	377 (14)	385 w		379 s	378 (50)			
			300 (11)			321 m	310 (3)	
		246 w						

Unter Annahme von C_s -Symmetrie ergeben sich $8\text{A}_1 + 4\text{A}_2 = 12$ Grundschnwingungen für das Kation, welche alle sowohl im Raman- als auch im Infrarotspektrum aktiv sind.

In den Spektren werden, insbesondere im Bereich der POX- bzw. PBr_3 -Deformationsschnwingungen und bei den Anionenschnwingungen, mehr Schnwingungen beobachtet, als erwartet. Dies kann auf Kristallfeldeinflüsse zurückgeführt werden.

Die OD-Valenzschnwingungen werden bei 2052 bzw. 2030 cm^{-1} registriert.

Im Wellenzahlbereich von 1302 bis 1002 cm^{-1} werden die POX-Deformationsschnwingungen registriert. Um 550 cm^{-1} wird eine weitere POX-Deformationsschnwingungen (A_2) beobachtet.

Die $\nu(\text{PO})$ -Valenzschnwingung wird im Bereich von 809 - 880 cm^{-1} detektiert und ist somit zum Vergleich zum Trichlorhydroxyphosphonium um ungefähr 200 Wellenzahlen in den energieärmeren Bereich verschoben. Dies korreliert mit einem größeren PO-Bindungsabstand im Br_3POH^+ -Ion gegenüber dem Cl_3POH^+ -Kation.

Der Bereich der P-Br-Valenzschnwingungen liegt beim Br_3POH^+ -Kation zwischen 332 und 529 cm^{-1} . Während die symmetrische P-Br-Valenzschnwingung lagekonstant ist, ist die asymmetrische Valenzschnwingung um ca. 60 cm^{-1} gegenüber dem Edukt in den energiereicheren Bereich verschoben.

Zwischen 110 cm^{-1} und 312 cm^{-1} wurden die OPBr- bzw. PBr_3 -Deformationsschnwingungen registriert. Sie sind im Vergleich zum Edukt leicht (10 -20 cm^{-1}) in den energiereicheren Bereich verschoben.

Die restlichen beobachteten Schnwingungen entsprechen Anionenschnwingungen.

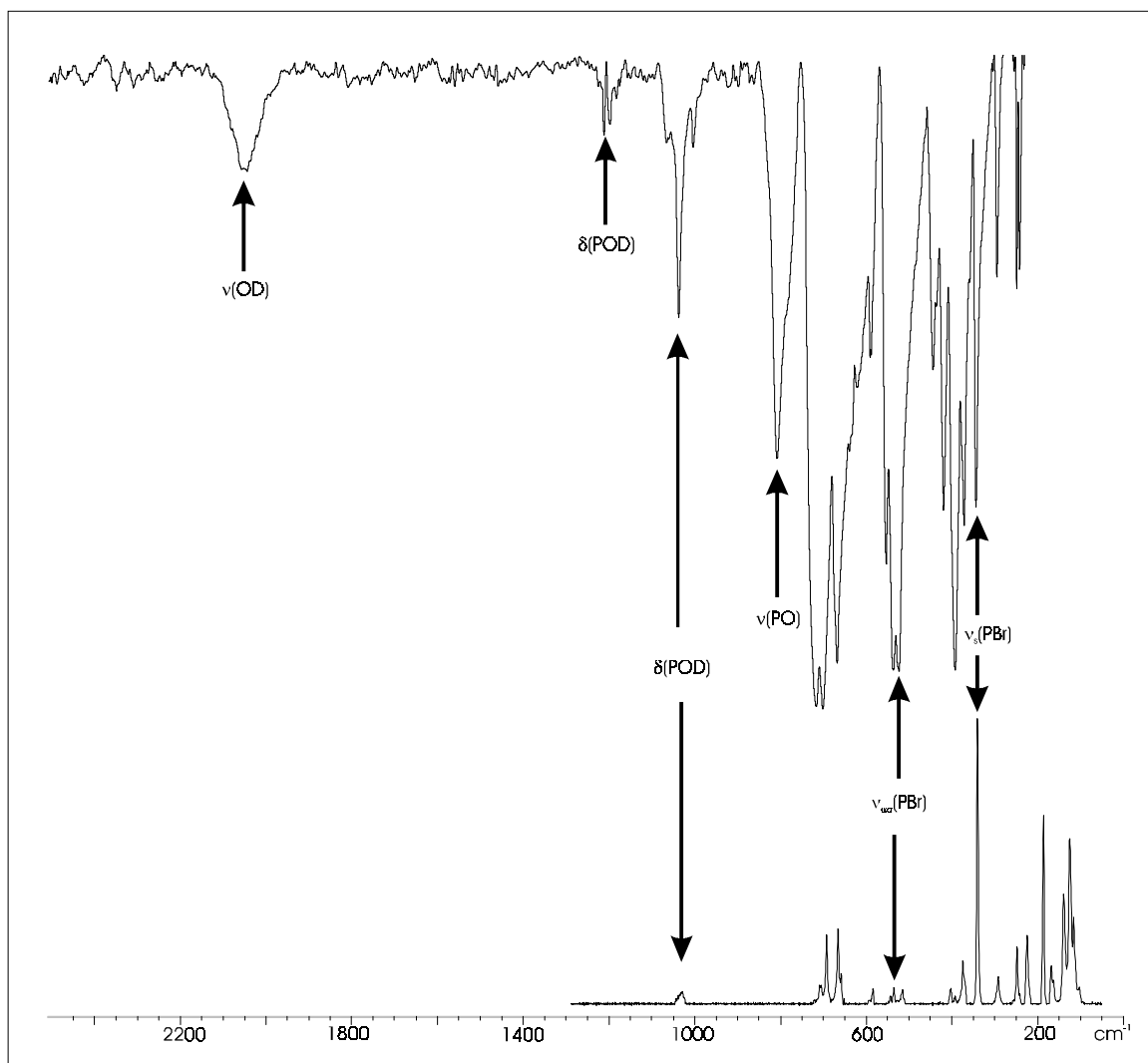


Abb. 12: a) IR-Spektrum von $\text{Br}_3\text{POD}^+\text{AsF}_6^-$ (ohne Verreibungsmittel auf einer CsBr-Scheibe bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$)

b) Raman-Spektrum von $\text{Br}_3\text{POD}^+\text{AsF}_6^-$ (bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$)

4.3. Einkristallstruktur von $\text{Br}_3\text{POH}^+\text{AsF}_6^-$

Tribromhydroxyphosphonium Hexafluoroarsenat kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe Pnma (Nr. 53) mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle mit den Gitterkonstanten $a = 1292,5(1)$ pm, $b = 871,6(1)$ pm, $c = 845,0(1)$ pm und $V = 0,9559(2)$ nm³. Die endgültigen R-Werte [$I > 2\sigma(I)$] betragen $R1 = 0,0322$ und $wR2 = 0,0646$.

Die Kristallstruktur wurde anhand der Patterson-Funktion und nachfolgender Differenz-Fourier-Synthesen aufgeklärt. Verfeinert wurde nach der Methode der Kleinsten-Fehlerquadrate (volle Matrix gegen F^2) mit anisotropen Auslenkungsparametern für alle Nicht-Wasserstoff-Atome. Die Positionen der Wasserstoff-Atome wurden einer Differenz-Fourier-Synthese entnommen. Ihre Koordinaten wurde bei der Verfeinerung festgehalten und ein gemeinsamer isotroper Auslenkungsparameter festgesetzt. In Tabelle 12 sind ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel aufgeführt.

Tab. 12: Bindungslängen [pm], ausgewählte Bindungswinkel [$^\circ$] und interionische

Kontakte [pm] von $\text{Br}_3\text{POH}^+\text{AsF}_6^-$

P-O	153,2(6)	O-P-Br(1)	111,7(3)
P-Br(1)	211,5(3)	O-P-Br(2)	108,5(2)
P-Br(2)	211,2(2)	Br(2)-P-Br(1)	109,6(7)
As-F(1)	174,8(4)		
As-F(2)	169,0(5)	F(5)-As-F(5a)	176,4(3)
As-F(3)	172,3(5)	F(1)-As-F(2)	89,5(2)
As-F(4)	168,7(5)	F(2)-As-F(4)	92,6(2)
As-F(5)	168,7(4)	F(4)-As-F(3)	90,6(3)
O \cdots F(1)	249,5(9)	F(3)-As-F(1)	87,3(2)
Br(1) \cdots F(3)	303,8(4)		
Br(2) \cdots F(3)	305,8(3)		

Symmetrieoperation: $a = x+0,5-y+z$

Das Kation besitzt annähernd C_s -Symmetrie (Abbildung 12). Der P-O-Bindungsabstand ist mit 153,2(6) pm sowohl gegenüber dem Edukt ($\text{P}=\text{O} = 147,0(3)$ pm) [109, 110], als auch dem Cl_3POH^+ -Kation ($\text{P}-\text{O} = 150,6(7)$ pm) deutlich verlängert, welches für einen im Vergleich zum Cl_3POH^+ -Ion höheren Einfachbindungsanteil in der P-O-Bindung im Br_3POH^+ -Kation spricht.

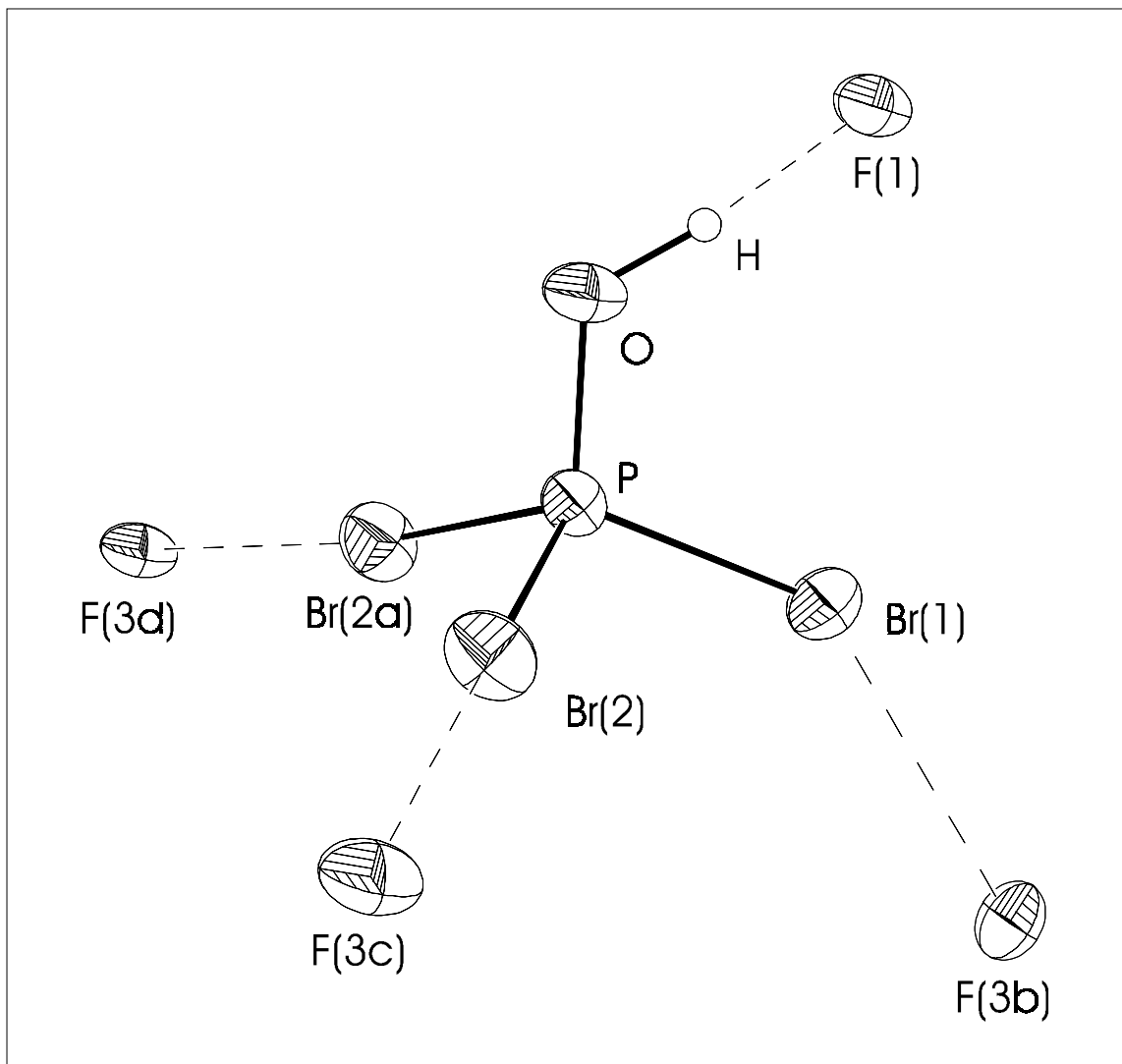


Abb. 13: Darstellung des Kations mit Kontakten zu den Fluor-Atomen benachbarter Anionen (50% Schwingungsellipsoide für alle Nicht-Wasserstoff-Atome);
Symmetrioperationen: $a = x+0,5-y+z$; $b = x+y+1+z$; $c = -x+0,5+1-y+0,5+z$;
 $d = -x+0,5-y+0,5+z$

Die P-Br-Bindungslängen sind mit P-Br(1) = 211,5(3) und P-Br(2) = 211,2(2) pm im Rahmen der Meßgenauigkeit gleich lang und im Vergleich zum Phosphorylbromid (P-Br(1) = 213,1(6) pm, P-Br(2) = 214,7(1) pm) verkürzt.

Mit Bindungswinkeln zwischen $108,9^\circ$ und $111,7(3)^\circ$ ist der Phosphor leicht verzerrt tetraedrisch umgeben, wobei mit einer maximalen Winkelabweichung vom idealen Tetraederwinkel von $2,2^\circ$ die Verzerrung weniger ausgeprägt ist, als bei Phosphorylbromid (maximale Winkelabweichung: $5,5^\circ$)

Das Kation bildet zwei Arten von interionischen Kontakten zu den Anionen aus. Zum einen wird eine Wasserstoffbrückenbindung von $\text{O}\cdots\text{F}(1) = 249,5(9)$ pm Länge ausgebildet. Zum anderen werden vom Phosphoniumion zwei annähernd gleich starke Kontakte über die Bromatome ($\text{Br}(1)\cdots\text{F}(3) = 303,8(4)$ pm; $\text{Br}(2) = \text{Br}(2a)\cdots\text{F}(3) = 305,8(3)$ pm) zu den Anionen hergestellt. Die Kontakte können entsprechend der Arbeiten von *Alcock* als schwache sekundäre Bindungen aufgefaßt werden [86a]. Insgesamt ergibt sich somit eine dreidimensionale Vernetzung der Anionen mit den Kationen

(Abbildung 13).

Das Anion ist ein verzerrtes Oktaeder mit Winkelabweichungen bis $3,6^\circ$.

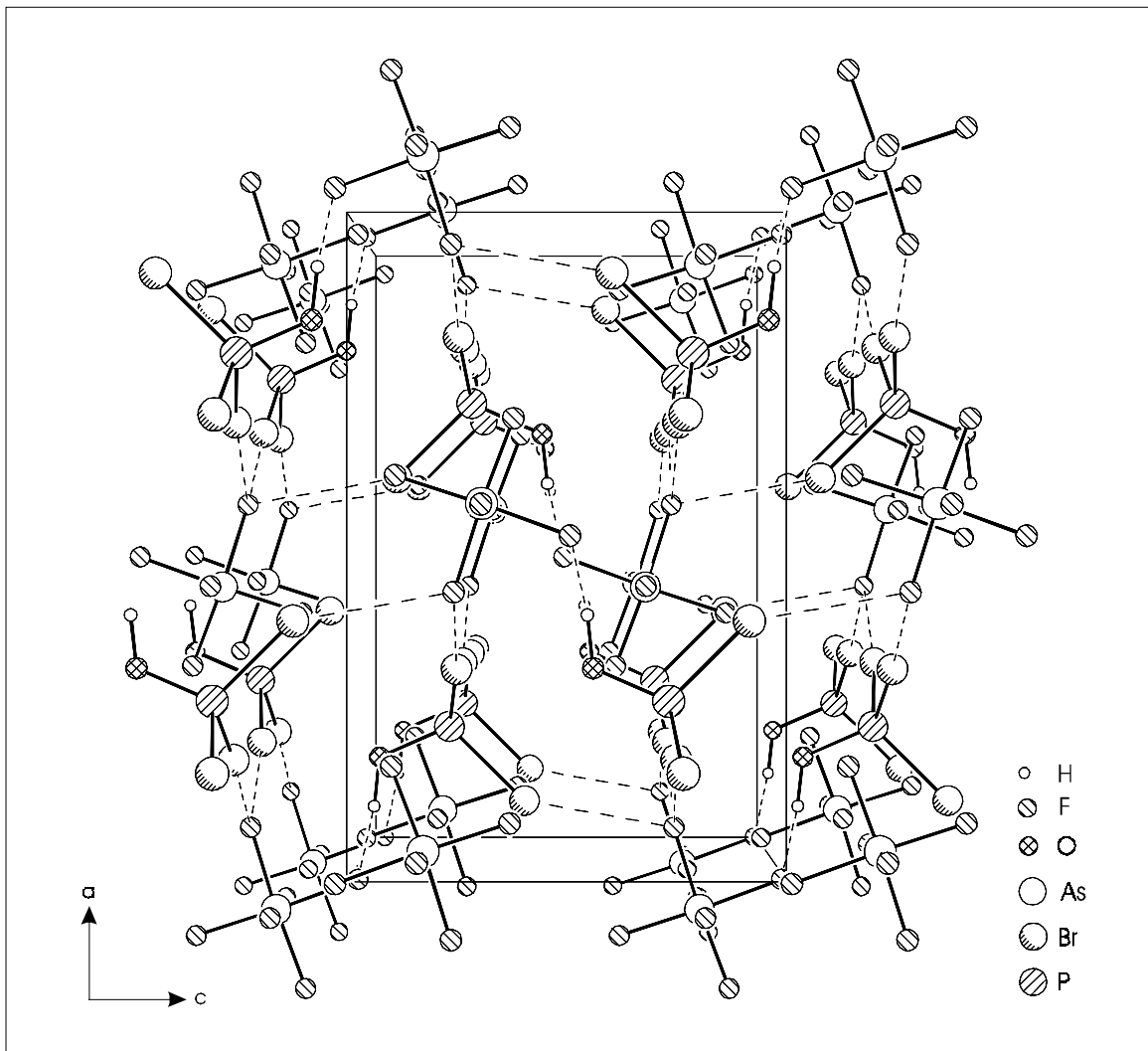
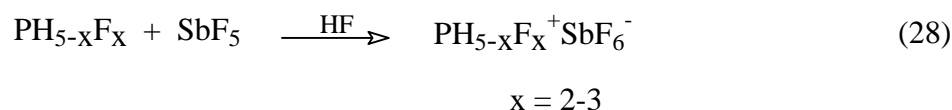


Abb. 14: Ausschnitt aus der Kristallstruktur mit Elementarzelle und interionischen Kontakten

5. Trihalogenphosphonium Undecafluorodiarsenate

Von den Halogenphosphoniumsalzen der Reihe $\text{PH}_{4-n}\text{X}_n^+\text{Y}^-$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; $\text{Y} = \text{Anion}$; $n = 1-4$) konnten nur die Verbindungen mit Fluor-Substituenten in ihrer Gesamtheit hergestellt und spektroskopisch charakterisiert werden [42, 111-114]. Im Gegensatz zu Organophosphoniumkationen, welche durch Protonierung geeigneter Organophosphane in stark aciden Medien dargestellt werden können, sind Fluorphosphoniumionen auf diese Weise nicht zugänglich, da geeignete Fluorphosphane nicht zur Verfügung stehen. Da entsprechende Trimethylsilylfluorphosphane nicht existieren und somit eine in situ Freisetzung der Fluorphosphane in den aciden Medien als Reaktionsweg nicht beschreibbar ist, erfolgt ihre Darstellung durch Fluoridionenabstraktion aus Fluorphosphoranen (Gl. 28):



In der Arbeitsgruppe Minkwitz gelang auf diese Weise die Darstellung und spektroskopische Charakterisierung des $\text{PF}_3\text{H}^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ -Salzes, von welchem aufgrund seiner geringen Löslichkeit in Schwefeldioxid keine Einkristalle erhalten werden konnten [42].

Erst kürzlich gelang es *Seppelt et al.*, das PF_3H^+ -Ion durch Protonierung von PF_3 in HF/SbF_5 zu generieren und das $\text{PF}_3\text{H}^+\text{SbF}_6^-$ -Salz durch Einkristallröntgenstrukturanalyse zu charakterisieren [115], obwohl andere Autoren berichtet hatten, daß PF_3 im supersauren System $\text{HSO}_3\text{F}/\text{SbF}_5$ keiner Protonierung unterliegt [105, 116] und im System HF/MF_5 ($\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$) eine Redoxreaktion zu PF_4^+ und MF_3 zu beobachten ist [113].

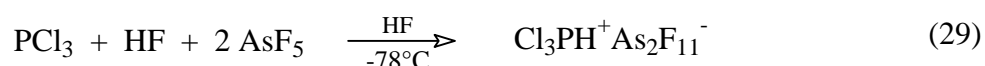
In unserer Arbeitsgruppe gelang es vor einiger Zeit, durch Protonierung von Phosphortrichlorid und -bromid in HF/MF_5 -Lösungen $\text{Cl}_3\text{PH}^+\text{MF}_6^-$ -bzw. $\text{Br}_3\text{PH}^+\text{MF}_6^-$ -Salze herzustellen und sowohl NMR- als auch schwingungsspektroskopisch zu charakterisieren

. Aufgrund der geringen Löslichkeit der Salze in Fluorwasserstoff gelang es damals nicht, Einkristalle für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse zu erhalten [117].

5.1. Trichlorphosphonium Undecafluorodiarsenat

5.1.1. Bildung und Stabilität

Bei der Protonierung von Phosphortrichlorid mit HF/AsF₅ bei -78°C erhält man farblose, hydrolyseempfindliche Feststoffe (Gl. 29):



Das Salz zersetzt sich bei -25°C in die Ausgangsstoffe, wohingegen es bei -70°C einige Monate ohne Zersetzung gelagert werden kann.

In Fluorwasserstoff ist das Trichlorphosphonium Undecafluorodiarsenat ausgesprochen schlecht löslich, während in Schwefeldioxid bei -60°C in weniger als 5 Minuten Zersetzung in die Edukte erfolgt.

5.1.2. Einkristallstruktur von $\text{Cl}_3\text{PH}^+\text{As}_2\text{F}_{11}^-$

Trichlorphosphonium Undecafluorodiarsenat kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe Pnma (Nr. 53) mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle mit den Abmessungen $a = 2350,6(1)$ pm, $b = 837,7(1)$ pm, $c = 1179,9(1)$ pm und $V = 2,3233(4)$ nm³. Die endgültigen R-Werte [$I > 2\sigma(I)$] betragen $R1 = 0,0316$ und $wR2 = 0,0587$.

Die Kristallstruktur wurde anhand der Patterson-Funktion und nachfolgender Differenz-Fourier-Synthesen aufgeklärt. Verfeinert wurde nach der Methode der Kleinsten-Fehlerquadrate (volle Matrix gegen F^2) mit anisotropen Auslenkungsparametern für alle Nicht-

Wasserstoff-Atome. Die Positionen der Wasserstoff-Atome wurden einer Differenz-Fourier-Synthese entnommen. Ihre Koordinaten wurde bei der Verfeinerung festgehalten und ein gemeinsamer isotroper Auslenkungsparameter festgesetzt. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 13 aufgeführt.

Tab. 13: Bindungslängen [pm], ausgewählte Bindungswinkel [$^\circ$] und interionische Kontakte

[pm] von $\text{Cl}_3\text{PH}^+\text{As}_2\text{F}_{11}^-$

P(1)-Cl(11)	192,9(1)	Cl(11)-P(1)-Cl(12)	109,9(3)
P(1)-Cl(12)	193,6(2)	Cl(11a)-P(1)-Cl(12)	109,9(5)
P(2)-Cl(21)	193,6(1)	Cl(22)-P(2)-Cl(21)	110,1(5)
P(2)-Cl(22)	193,1(2)	Cl(21)-P(2)-Cl(21a)	109,5(1)
As(1)-F(11)	168,4(3)		
As(1)-F(12)	169,6(2)	As(1)-F(14)-As(2)	145,6(2)
As(1)-F(13)	167,7(2)	F(14)-As(1)-F(11)	178,1(4)
As(1)-F(14)	193,7(3)	F(12)-As(1)-F(13)	89,7(1)
As(2)-F(21)	168,4(3)		
As(2)-F(22)	169,2(3)	As(3)-F(32)-As(4)	148,3(2)
As(2)-F(23)	169,5(2)	F(32)-As(3)-F(34)	177,9(1)
As(2)-F(24)	170,2(3)	F(35)-As(3)-F(33)	89,2(7)
As(2)-F(14)	190,2(3)		
As(3)-F(31)	169,4(3)	Cl(21)····F(13)	302,0(2)
As(3)-F(32)	182,3(2)	Cl(22)····F(11)	280,4(3)
As(3)-F(33)	171,8(3)	P(2)····F(33)	300,4(2)
As(3)-F(34)	169,9(2)		
As(3)-F(35)	170,5(2)	Cl(11)····F(31)	308,7(2)
As(4)-F(41)	168,1(3)	Cl(12)····F(41)	312,5(3)
As(4)-F(42)	165,8(2)	P(1)····F(23)	321,9(2)
As(4)-F(43)	166,2(2)		
As(4)-F(32)	205,9(2)		

Symmetrieoperation: $a = x - y + 0,5 + z$

Die orthorhombische Elementarzelle enthält zwei kristallographisch unabhängige Kationen und Anionen.

Die P-Cl-Abstände im Kation sind mit 192,9(1) bis 193,6(1) pm im Vergleich zum Phosphortrichlorid um ungefähr 10 pm kürzer (PCl_3 : P-Cl = 203,9(1) pm [118]). Dies ist mit einer Erhöhung des ionischen Anteils der P-Cl-Bindung zu erklären.

Beim Phosphortrichlorid wurden für Cl-P-Cl-Bindungswinkel Werte zwischen $100,07(7)^\circ$ und $100,19(7)^\circ$ bestimmt [118]. Im Trichlorphosphonium Undecafluorodiarsenat sind die Cl-P-Cl-Bindungswinkel des Cl_3PH^+ -Kations im Gegensatz dazu auf $109,5(1)^\circ$ bis $110,1(5)^\circ$ aufgeweitet, so daß der Phosphor verzerrt tetraedrisch umgeben ist. Die Winkelaufweitung

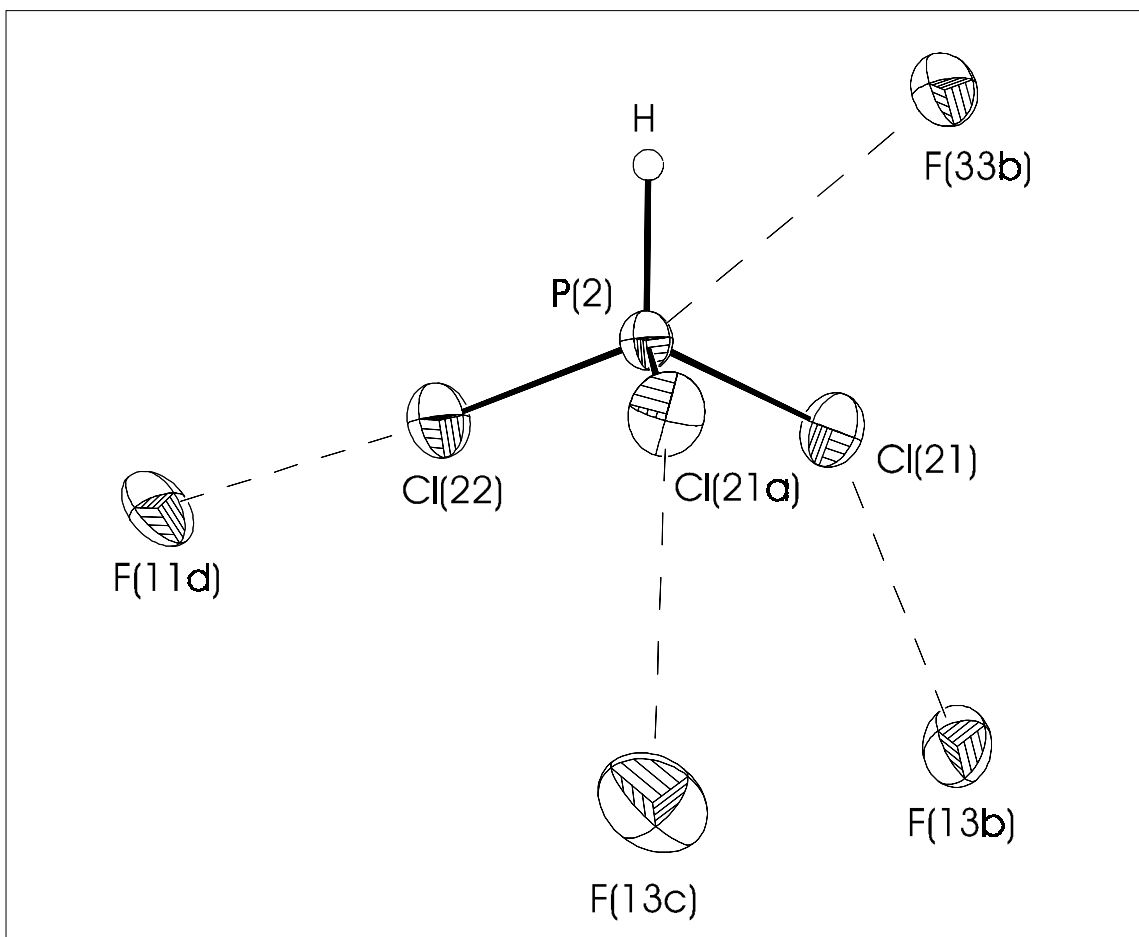


Abb. 15: Cl_3PH^+ -Kation der kristallographisch unabhängigen Formeleinheit 2 mit interionischen Kontakten zu den Anionen (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit für alle Nicht-Wasserstoff-Atome); Symmetrioperationen: $a = x+0,5-y+z$; $b = 0,5-x-y-0,5+z$; $c = 0,5-x+0,5+y-0,5+z$; $d = -0,5+x+y+2,5+z$

ist die Folge des kleineren Raumbedarfs den das gebundene Proton im Vergleich zum freien Elektronenpaar des Phosphortrichlorids hat.

Die Kationen sind über interionische Fluor-Chlor-Kontakte mit den Anionen dreidimensional verknüpft, wobei das Kation 2 deutlich stärkere Kontakte ausbildet, als das Kation 1 (z. B. $\text{Cl}(22) \cdots \text{F}(11) = 280,4(3)$ pm gegenüber $\text{Cl}(12) \cdots \text{F}(41) = 312,5(3)$ pm). Während die Fluor-Chlor-Kontakte entsprechend der Alcock-Regeln als bindend eingestuft werden können, handelt es sich bei den Fluor-Phosphor-Kontakten eher um repulsive Wechselwirkungen zwischen Anion und Kation infolge der Kristallpackung.

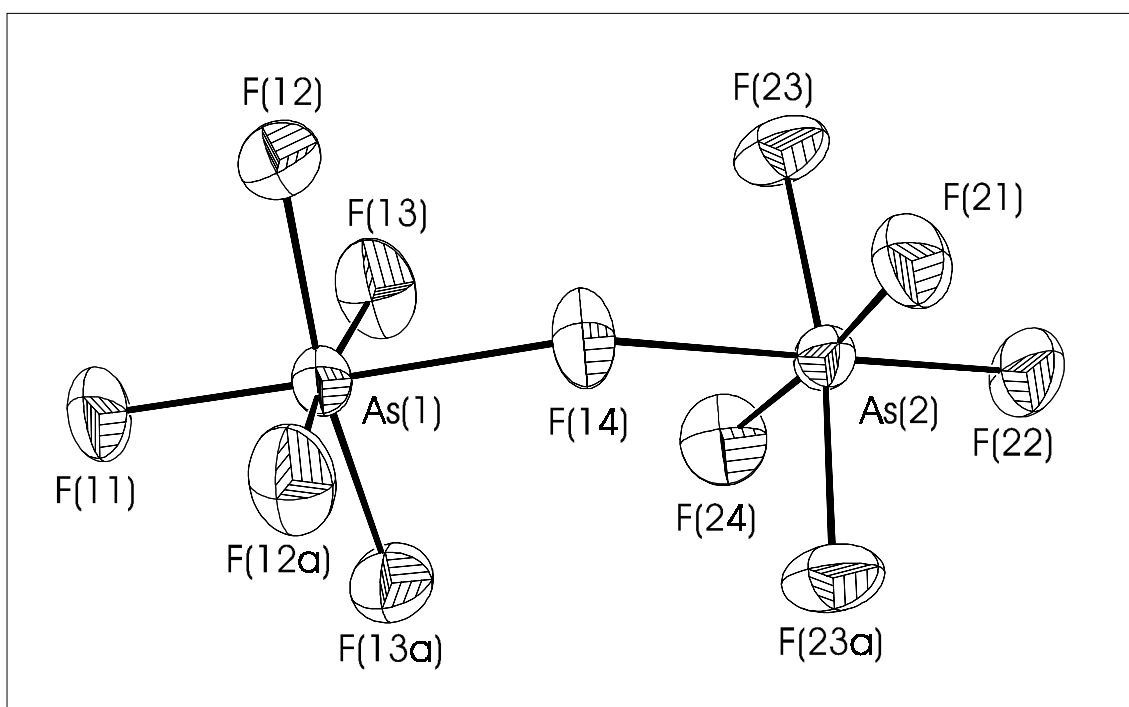


Abb. 16: Darstellung des Undecafluorodiarsenat-Anions (50% Schwingungsellipsoide);

Symmetrieoperation: $a = x+0,5-y+z$

Die Arsen-Fluor-Bindungslängen in den Undecafluorodiarsenat-Ionen sind deutlich unterschiedlich. Die Brücken-Fluor-Atome sind mit Bindungen von 190,2(3) bis 205,9(2) pm Länge mit den Arsen-Atomen verbunden, welche somit signifikant länger als die übrigen Fluor-

Arsen-Abstände sind. Diese liegen mit 166,2(2) bis 171,8(3) pm im Bereich der Bindungslängen von Hexafluoroarsenat-Anionen [66; 119].

In Abbildung 17 ist eines der beiden kristallographisch unabhängigen Anionen in einer Projektion entlang der As-F-As-Verbindungsachse abgebildet. Man erkennt deutlich die gauche Anordnung der beiden oktaedrischen AsF_5 -Einheiten. Die F-As-F-As-F-Torsionswinkel der beiden Anionen liegen bei $45,27^\circ$ bzw. $45,64^\circ$ und somit in der gleichen Größenordnung wie beim $(\text{CH}_3)_3\text{AsH}^+\text{As}_2\text{F}_{11}^-$ bzw. $(\text{CH}_3\text{S})_2\text{C}(\text{CH})^+\text{As}_2\text{F}_{11}^-$ [120, 121].

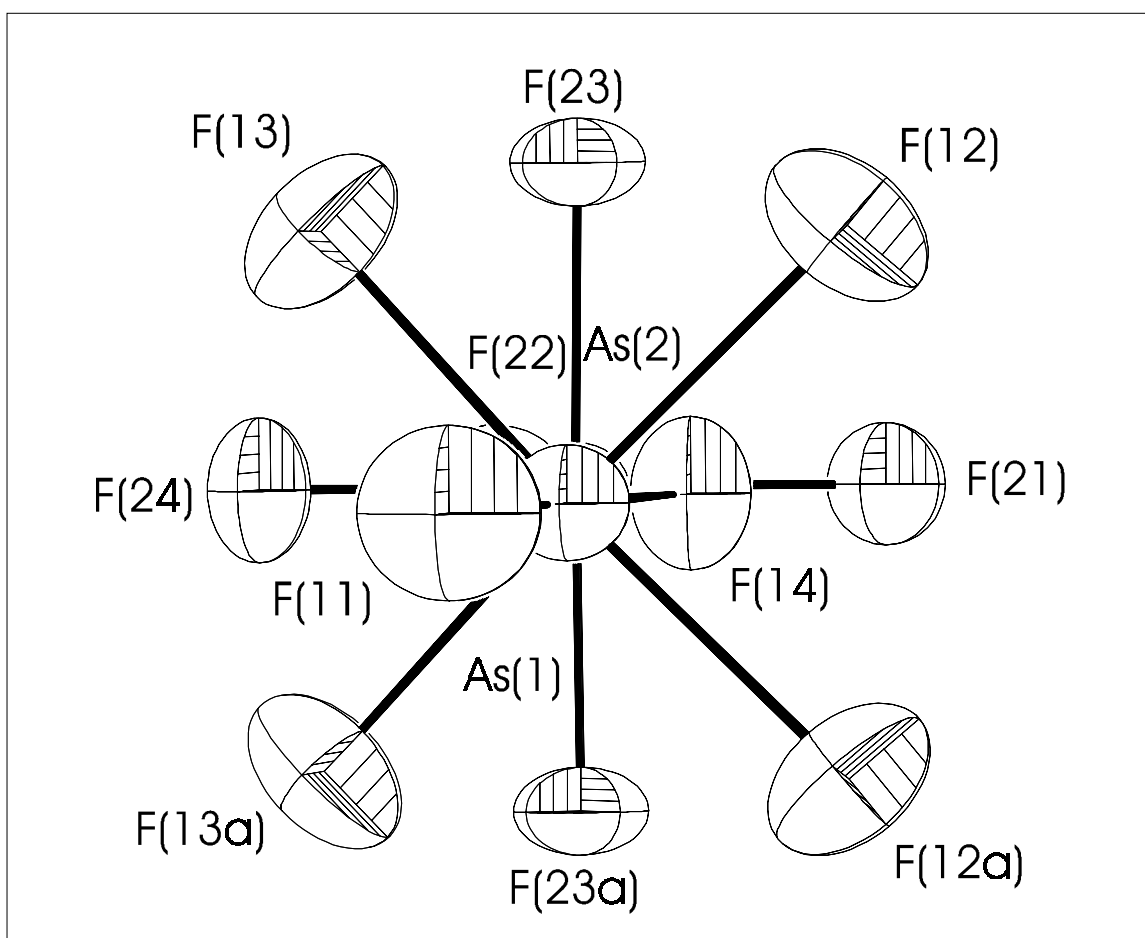


Abb. 17: Darstellung eines $\text{As}_2\text{F}_{11}^-$ -Anions, Projektion entlang $\text{As}(1)$ und $\text{As}(2)$ (50% Schwingungsellipsoide); Symmetrieoperation: $a = x+0,5-y+z$

Mit Werten von $145,6(2)^\circ$ bzw. $148,(3)^\circ$ sind die As-F-As-Brückenwinkel mit dem entsprechenden Winkel im $(\text{CH}_3)_3\text{AsH}^+\text{As}_2\text{F}_{11}^-$ vergleichbar.

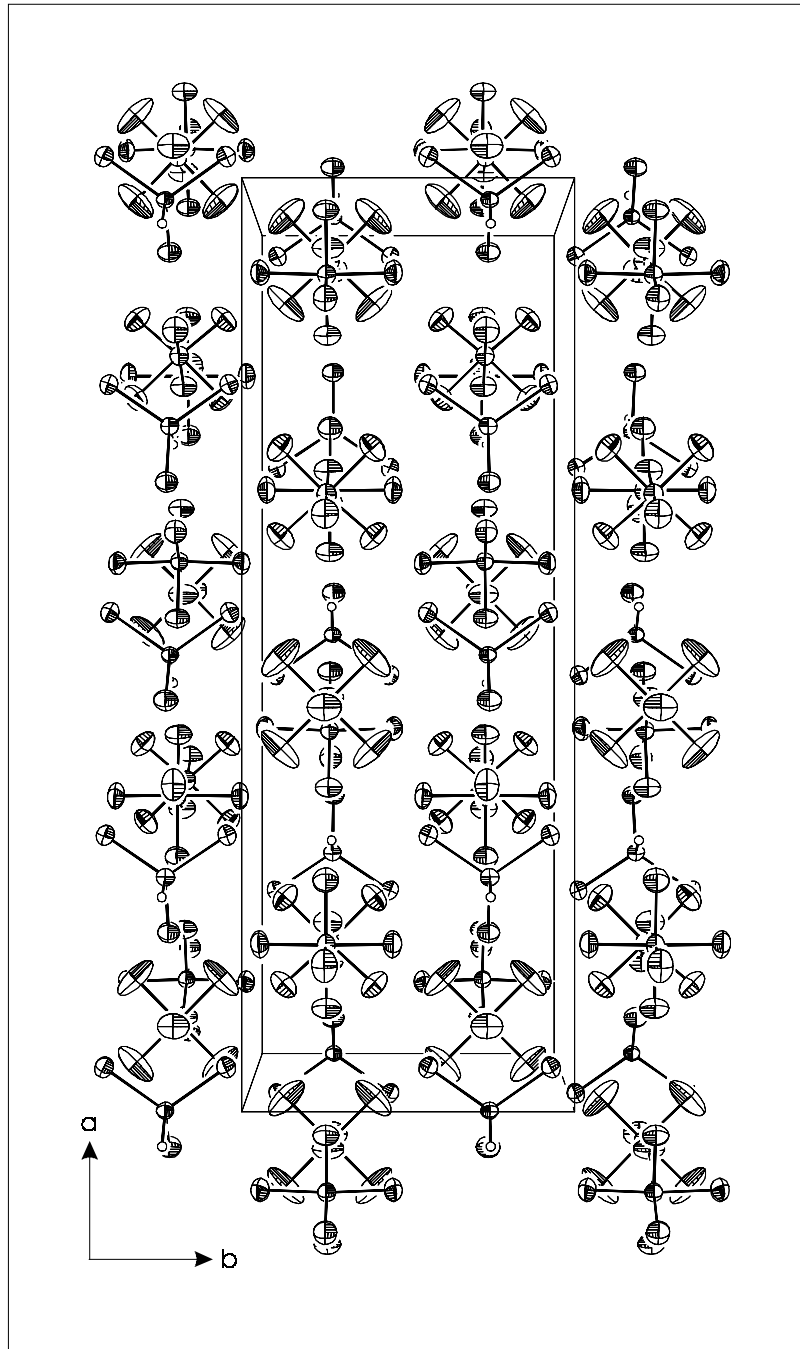


Abb. 18: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Cl}_3\text{PH}^+\text{As}_2\text{F}_{11}^-$
(50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Nicht-Wasserstoffatome)

5.2. Tribromphosphonium Undecafluorodiarsenat

5.2.1. Bildung und Stabilität

Das Tribromphosphonium Undecafluorodiarsenat ist durch Protonierung von Phosphortribromid in einer HF/AsF₅-Lösung bei -78°C zugänglich (Gl. 30):



Das Tribromphosphonium-Salz ist unter Schutzgas mehrere Monate bei -70°C unzersetzt lagerbar, wohingegen oberhalb -45°C schnelle Zersetzung unter Abspaltung von Brom eintritt. Die Verbindung ist in Fluorwasserstoff fast unlöslich und in Schwefeldioxid nur unter Zersetzung löslich.

5.2.2. Einkristallstruktur von $\text{Br}_3\text{PH}^+\text{As}_2\text{F}_{11}^-$

Das Tribromphosphonium Undecafluorodiarsenat kristallisiert monoklin in der Raumgruppe P2₁/m (Nr. 14) mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle mit den Elementarzellabmessungen a = 617,7(1) pm, b = 872,4(2) pm, c = 1182,5(2) pm, β = 94,68(3)° und V = 0,6351(2) nm³. Die endgültigen R-Werte [I > 2σ(I)] betragen R1 = 0,0504 und wR2 = 0,1160.

Die Kristallstruktur wurde anhand der Patterson-Funktion und nachfolgender Differenz-Fourier-Synthesen aufgeklärt. Verfeinert wurde nach der Methode der Kleinsten-Fehlerquadrate (volle Matrix gegen F²) mit anisotropen Auslenkungsparametern für alle Nicht-Wasserstoff-Atome. Die Positionen der Wasserstoff-Atome wurden einer Differenz-Fourier-Synthese

entnommen. Ihre Koordinaten wurde bei der Verfeinerung festgehalten und ein gemeinsamer isotroper Auslenkungsparameter festgesetzt. In Tabelle 14 sind ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel aufgeführt.

Tab. 14: Bindungslängen [pm], ausgewählte Bindungswinkel [$^\circ$] und interionische Kontakte [pm] von $\text{Br}_3\text{PH}^+\text{As}_2\text{F}_{11}^-$

Br(1)-P	211,1(2)	Br(1)-P-Br(2)	110,8(1)
Br(2)-P	211,1(4)	Br(1a)-P-Br(1)	110,3(2)
As(1)-F(11)	170,1(5)		
As(1)-F(12)	170,0(7)	As(1)-F(15)-As(2)	145,9(4)
As(1)-F(13)	171,0(6)	F(11)-As(1)-F(13)	89,8(2)
As(1)-F(14)	172,9(6)	F(13)-As(1)-F(14)	174,9(4)
As(1)-F(15)	183,6(6)		
As(2)-F(21)	168,5(5)	Br(1) \cdots F(13)	306,1(3)
As(2)-F(22)	168,5(7)	Br(1) \cdots F(21)	325,1(2)
As(2)-F(23)	167,8(6)	Br(2) \cdots F(22)	300,8(7)
As(2)-F(15)	202,0(6)		
Symmetrieeoperation: a = x+y-1,5+z			

In Abbildung 19 ist ein Br_3PH^+ -Kation mit interionischen Kontakten dargestellt, während Abbildung 20 einen Ausschnitt aus der Kristallstruktur zeigt.

Im Br_3PH^+ -Ion sind die P-Br-Bindungsabstände gleich lang und im Vergleich zum unprotoniertem Phosphortribromid von 221,2(3) pm [122] auf 211,1(2) pm verkürzt. Die Bindungsverkürzung infolge der Protonierung ist ähnlich wie beim Trichlorphosphonium-Ion auf eine Erhöhung des ionischen Anteils der P-Br-Bindung zurückzuführen.

Im Vergleich zum PBr_3 sind die Br-P-Br-Bindungswinkel im Br_3PH^+ -Kation auf 110,8(1) $^\circ$ bzw. 110,2(2) $^\circ$ aufgeweitet (PBr_3 : Br-P-Br = 99,0(2) $^\circ$ bis 101,3(2) $^\circ$). Die Begründung hierfür

ist wie beim Cl_3PH^+ -Ion in einem deutlich geringeren Raumbedarf des gebundenen Protons im Vergleich zum freien Elektronenpaar des Eduktes zu sehen.

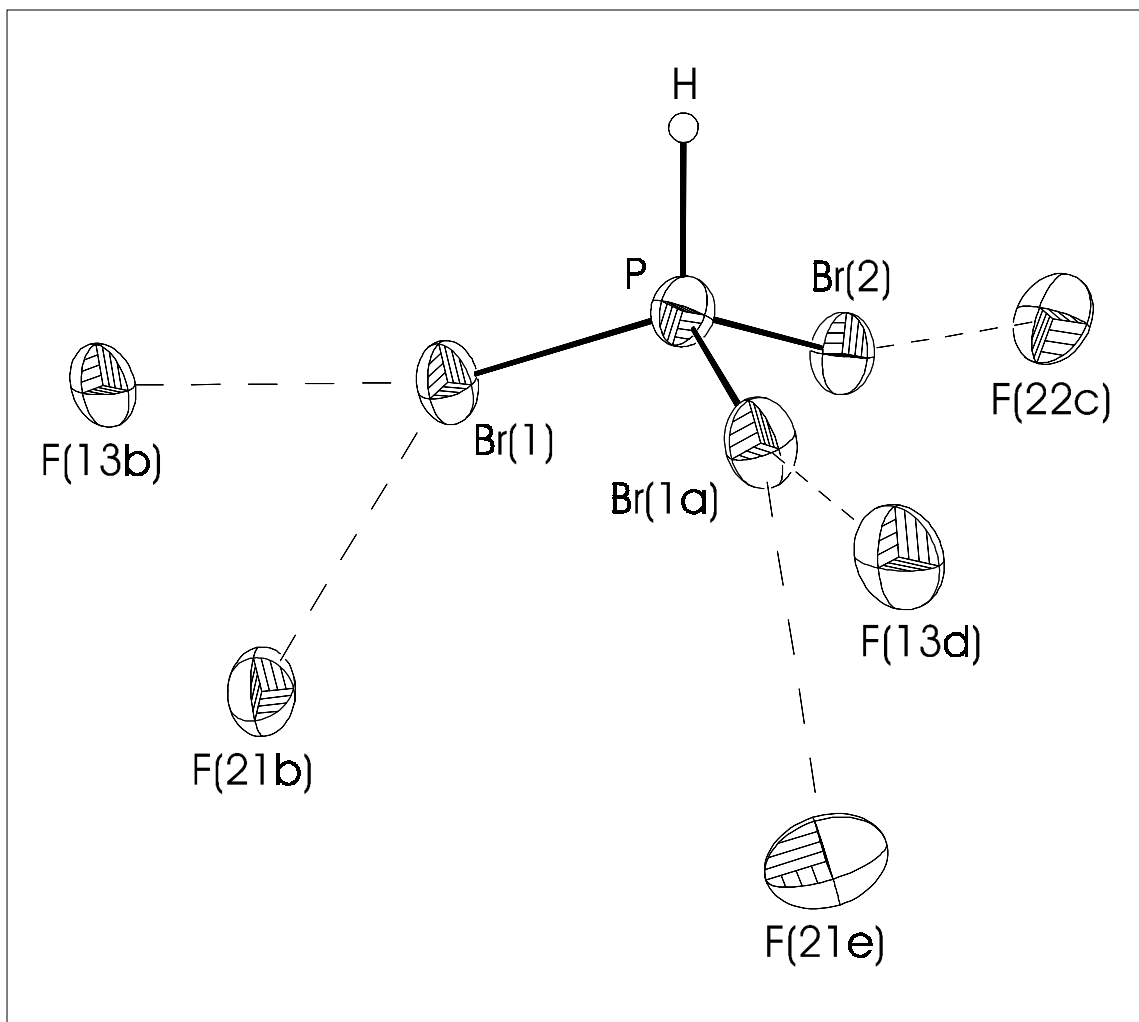


Abb. 19: Br_3PH^+ -Ion mit interionischen Kontakten über die Brom-Atome (50% Schwingungsellipsoide für alle Nicht-Wasserstoff-Atome); Symmetrieeoperation: $a = x+1,5-y+z$

Das Kation bildet über die Brom-Atome drei unterschiedlich starke interionische Kontakte zu den Anionen aus ($\text{Br}\cdots\text{F}$ 300,8(7) bis 325,1(2)). Dies führt zur Ausbildung von in der a-b-Ebene liegenden unendlichen Doppelschichten (Abbildung 20). Die schwachen P-F-Kontakte zwischen den Doppelschichten sind repulsiver Natur [86a].

Im Anion entsprechen die As-F-Abstände mit 167,8(6) bis 172,9(6) pm für die AsF_5 -Einheiten und 183,6(6) und 202,0(6) annähernd denen des $\text{Cl}_3\text{PH}^+\text{As}_2\text{F}_{11}^-$.

Das Undecafluorodiarsenat-Ion hat die gleiche Konformation wie das Anion im $\text{Cl}_3\text{PH}^+\text{As}_2\text{F}_{11}^-$ -Salz. Der Torsionswinkel der in gauche-Konformation angeordneten AsF_5 -Einheiten ist mit $44,8(5)^\circ$ nur geringfügig anders, als im $\text{Cl}_3\text{PH}^+\text{As}_2\text{F}_{11}^-$ -Salz ($45,27^\circ$ bzw. $45,64^\circ$). Gleiches gilt für den As-F-As-Brückenwinkel ($\text{Br}_3\text{PH}^+\text{As}_2\text{F}_{11}^-$: $145,9(4)^\circ$; $\text{Cl}_3\text{PH}^+\text{As}_2\text{F}_{11}^-$: $145,6(2)$ bzw. $148,3(2)$).

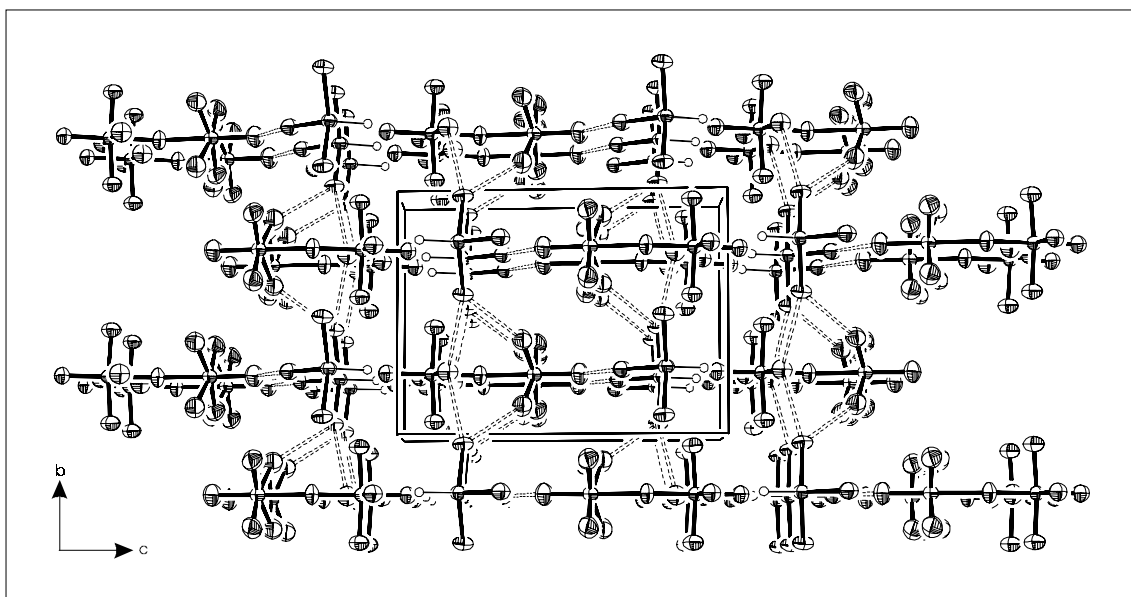


Abb. 20: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Br}_3\text{PH}^+\text{As}_2\text{F}_{11}^-$ mit Elementarzelle und interionischen Br-F-Kontakten (50% Schwingungsellipsoide für alle Nicht-Wasserstoff-Atome).

6. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit konnten die Chlorhydroxyphosphoniumionen der Reihe $\text{Cl}_{4-n}\text{P}(\text{OH})_n^+$ ($n = 1-3$) im System HF/MF_5 ($M = \text{As}, \text{Sb}$) generiert und in Form ihrer Hexafluoroarsenate bzw. -antimonate isoliert werden.

Es konnte somit gezeigt werden, daß ein Austausch des Wasserstoff-Atoms im $\text{HP}(\text{OH})_3^+$ - und im $\text{H}_2\text{P}(\text{OH})_2^+$ -Ion zu deren kinetischer Stabilisierung führt, so daß die entsprechenden Chlorhydroxyphosphonium Hexafluorometallate im Gegensatz zu den Di- bzw. Trihydroxyphosphonium Hexafluorometallate aus dem System HF/MF_5 isolierbar sind.

Ein Vergleich der NMR-Daten der Phosphonium-Ionen der Reihe $\text{Cl}_{4-n}\text{P}(\text{OH})_n^+$ ($n = 0-4$) zeigt eine mit abnehmenden Chlorgehalt des Kations stärkere Hochfeldverschiebung des ^{31}P -NMR-Signals (Tabelle 15), welches mit einer zunehmenden Delokalisierung der positiven Ladung über die Hydroxygruppen zu erklären ist.

Tab. 15: NMR-Daten [pm] der Phosphonium-Ionen der Reihe $\text{Cl}_{4-n}\text{P}(\text{OH})_n^+$ ($n = 0-4$)

	$\text{PCl}_4^+\text{SbCl}_6^-$	$\text{Cl}_3\text{POH}^+\text{AsF}_6^-$	$\text{Cl}_2\text{P}(\text{OH})_2^+\text{AsF}_6^-$	$\text{ClP}(\text{OH})_3^+\text{AsF}_6^-$	$\text{P}(\text{OH})_4^+\text{AsF}_6^-$
	[123]				[59]
^{31}P	87,5	55,5	40,4	20,5	2,4
^1H	--	10,7	10,7	10,6	7,1

Eine Betrachtung der IR-Spektren bzw. der Ergebnisse der Einkristallröntgenstrukturuntersuchungen zeigt einen zunehmenden Einfachbindungscharakter der P-O-Bindung, welches aus einer Abnahme der Wellenzahlen der P-O-Valenzschwingung und einer Zunahme des P-O-Bindungsabstandes in Richtung des $\text{P}(\text{OH})_4^+$ -Ions ersichtlich ist (Tabellen 16 und 17).

Für die P-Cl-Bindung läßt sich in Richtung auf das ClP(OH)_3^+ -Kation ein abnehmender ionischer Anteil an der Bindung feststellen. Dies korreliert mit einer Verschiebung der $\nu_s(\text{P-Cl})$ -Schwingung um ca. 160 Wellenzahlen vom PCl_4^+ - zum ClP(OH)_3^+ -Ion in den energiereicheren Bereich und einer Zunahme der Bindungslänge der P-Cl-Bindung in gleicher Richtung.

Tab. 16: IR-Daten [cm^{-1}] der Phosphonium-Ionen der Reihe $\text{Cl}_{4-n}\text{P(OH)}_n^+$ ($n = 0-4$)

	$\text{PCl}_4^+\text{PCl}_6^-$ [124]	$\text{Cl}_3\text{POH}^+\text{AsF}_6^-$	$\text{Cl}_2\text{P(OH)}_2^+\text{AsF}_6^-$	$\text{ClP(OH)}_3^+\text{AsF}_6^-$	$\text{P(OH)}_4^+\text{AsF}_6^-$ [59]
$\nu_s(\text{P-O})$	---	1086	976	1005	887
$\nu_s(\text{P-Cl})$	451	502	545	613	--

Tab. 17: Ausgewählte Bindungslängen [μm] der Phosphonium-Ionen der Reihe $\text{Cl}_{4-n}\text{P(OH)}_n^+$ ($n = 0-4$)

	$\text{PCl}_4^+\text{FeCl}_6^-$ [125]	$\text{Cl}_3\text{POH}^+\text{AsF}_6^-$	$\text{Cl}_2\text{P(OH)}_2^+\text{AsF}_6^-$	$\text{ClP(OH)}_3^+\text{AsF}_6^-$	$\text{P(OH)}_4^+\text{AsF}_6^-$ [59]
P-O	---	150,6(7)	151,0(4)-152,8(4)	151,6(2)-152,5(2)	153,6(2)
P-Cl	190,2(1)-191,2(1)	193,6(4)	194,4(2)	194,5(2)	--

Das F_3POH^+ -Phosphoniumion konnte aus dem System HF/MF_5 ($\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$) nicht isoliert werden, da Phosphorylfluorid in diesem System einem Sauerstoff-Fluor-Austausch unterlag, wohingegen die $\text{Br}_3\text{POH}^+\text{MF}_6^-$ -Salze durch Protonierung von Phosphorylbromid zugänglich sind.

Vergleicht man das Cl_3POH^+ -Ion mit dem Tribromhydroxyphosphoniumion, so stellt man einen höheren Einfachbindungscharakter der P-O-Bindung beim Brom-Derivat fest, welches an der längeren P-O-Bindung und der Verschiebung der P-O-Valenzschwingung zu niedrigeren Wellenzahlen (Cl_3POH^+ : $\nu(\text{P-O}) = 1020 \text{ cm}^{-1}$; Br_3POH^+ : $\nu(\text{P-O}) = 864 \text{ cm}^{-1}$) abzulesen ist. Die Ursache hierfür ist in der niedrigeren Elektronegativität des Broms im Vergleich zum Chlor zu sehen.

Im Fall der Trihalogenphosphoniumionen des Chlors bzw. Broms gelang es im Rahmen dieser Arbeit, durch Variation der Reaktionsbedingungen Einkristalle zu erhalten und röntgenographisch zu untersuchen. Damit konnte die Charakterisierung der X_3PH^+ -Ionen ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), die bislang nur spektroskopisch erfolgt war, durch Einkristallröntgenstrukturuntersuchungen vervollständigt werden. Es zeigte sich dabei, daß die Phosphoniumionen nicht wie erwartet als Hexafluoroarsenate, sondern als Undecafluorodiasenate kristallisieren. Der Grund hierfür ist darin zu sehen, daß die X_3PH^+ -Ionen ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) keine Wasserstoffbrückenbindungen analog den Trihalogenhydroxyphosphonium-Ionen ausbilden können, sondern nur relativ schwache P-F- bzw. X-F-Kontakte. Dies begünstigt die Bildung der Undecafluorodiasenate, bei denen der Ladungsaustausch des Anions analog dem Undecafluorodiantimonats über eine As-F-As-Brücke erfolgt.

Undecafluorodiasenate sind zwar bereits 1969 von *Brownstein* bei der Reaktion von Hexafluoroarsenat-Salzen mit AsF_5 entdeckt und spektroskopisch untersucht worden [126], ihre strukturelle Analyse gelang aber erst vor kurzem in der Arbeitsgruppe Minkwitz [120]. Im Gegensatz zu den Undecafluorodiantimonaten sind strukturelle Analysen bei den Undecafluorodiasenaten selten.

6. Experimentelles

6.1. Apparaturen und Meßmethoden

6.1.1. Vakuumapparaturen und Reaktoren

Glas nicht angreifende, kondensierbare Verbindungen werden in Hochvakuumapparaturen und Gefäßen aus Duranglas mit fettfreien Hähnen (Firma Young) gehandhabt. Bei mit Glas reagierenden Substanzen (HF , AsF_5) werden Edelstahlapparaturen, ausgerüstet mit Stopfbuchs-Edelstahlventilen (Hoke, Nupro), verwendet. Die Reaktionen in HF und DF werden in KEL-F-Reaktoren mit KEL-F-Ventilen durchgeführt [127]. Die Handhabung von hydrolyseempfindlichen Substanzen erfolgt unter Schutzgas (N_2) mittels Schlenktechnik.

6.1.2. Schwingungsspektren

Die FT-IR-Tieftemperaturspektren werden unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff, in mit Schutzgas (N_2) spülbaren, IR-Zellen registriert. Die Substanzen werden auf plangeschliffenen CsBr-Scheiben als Fenstermaterial aufgetragen [128].

Die Aufnahme der Raman-Spektren erfolgt, je nach Substanz, in abgeschmolzenen Glaskapillaren ($d = 0.1\text{-}0.2\text{ mm}$), oder in mit flüssigem Stickstoff bzw. Trockeneis gekühlten Tieftemperaturküvetten [127].

6.1.3. NMR-Spektren

Die NMR-Spektren der Substanzen werden in abgeschmolzenen Glasampullen ($d = 4$ oder 8 mm), die mit einem Außenrohr ($d = 5$ oder 10 mm) mit d_6 -Aceton als Lockmittel versehen sind, aufgenommen. Als Lösungsmittel wird Schwefeldioxid verwendet. Als externer Standard dienen TMS für ^1H , 85%ige wäßrige Phosphorsäure für ^{31}P , 20%ige KAsF_6 -Lösung für ^{75}As , sowie CFCl_3 für ^{19}F .

6.1.4. Einkristallröntgenstrukturanalysen

Die Einkristalle werden unter Schutzgas und Kühlung in Glaskapillaren überführt. Die röntgenographische Untersuchung erfolgte an einem Nonius Kappa CCD-(1152 x 1242 Pixel)-Diffraktometer.

Im folgenden sind Angaben zur Datensammlung und den gelösten Einkristallröntgenstrukturen angegeben.

6.1.4.1. Trichlormonohydroxyphosphonium Hexafluoroarsenat $Cl_3POH^+AsF_6^-$ Tabelle 18: Angaben zur Einkristallröntgenstrukturanalyse von $Cl_3POH^+AsF_6^-$

Raumgruppe	Pnma
a, pm	1286,7(3)
b, pm	841,2(2)
c, pm	822,2(2)
Zellvolumen, nm ³	0,8899(4)
Kristallsystem	orthorhombisch
Dichte (berechnet), g cm ⁻³	2,562
Z	4
Kristallgröße, mm	0,2 x 0,1 x 0,1
Molmasse, g mol ⁻¹	343,2
Absorptionskoeffizient, mm ⁻¹	4,947
Temperatur, K	173
F(000)	648
Wellenlänge, pm	71,069
gemessener θ -Bereich, °	$2,94 \leq \theta \leq 30,53$
Indexbereich	$-18 \leq h \leq 18; -11 \leq k \leq 11; -11 \leq l \leq 11$
Reflexe beob./ unabhängig	7937 / 1430 [R(int) = 0,0496]
variierte Parameter	71
Goodness-of-fit an F ²	1,167
endgültige R-Werte [I > 2 σ (I)]	R1 = 0,0626; wR2 = 0,1492
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0,0743; wR2 = 0,1527
Extinktionskoeffizient	0,0067(1)
Größtes Maximum und Minimum, e nm ³	1145 und -1077
Strukturverfeinerung	Volle Matrix, Kleinste Fehlerquadrate
Programme	SHELXS-86, SHELXS-93, SHELXTL-Plus, PARST, MISSYM, PLATON ^[129-133]
Diffraktometer	Nonius Kappa CCD-(1152 x 1242 Pixel)
Atomstreu Faktoren	aus [134]

Tab. 19: Atomkoordinaten ($x \cdot 10^4$) und äquivalente isotrope thermische Auslenkungsparameter U_{eq} (10^{-17} m^2) von $\text{Cl}_3\text{POH}^+\text{AsF}_6^-$

	x	y	z	U_{eq}
Cl(1)	1234(2)	2500	8942(3)	43(1)
Cl(2)	3139(2)	649(2)	7441(3)	45(1)
As	4382(1)	2500	1977(1)	23(1)
P	2261(2)	2500	7222(3)	25(1)
F(1)	5656(5)	2500	2594(8)	40(2)
F(2)	4956(5)	2500	-28(9)	67(3)
F(3)	3939(7)	2500	3914(10)	82(3)
F(4)	3151(5)	2500	1239(9)	43(2)
F(5)	401(4)	504(6)	1957(11)	86(3)
O	1765(6)	2500	5563(9)	59(2)

6.1.4.2. Dichlordihydroxyphosphonium Hexafluoroarsenat $Cl_2P(OH)_2^+AsF_6^-$ Tabelle 20: Angaben zur Einkristallröntgenstrukturanalyse von $Cl_2P(OH)_2^+AsF_6^-$

Raumgruppe	P2(1)/n
a, pm	830,2(1)
b, pm	1147,3(1)
c, pm	896.4(1)
β , °	100,8(1)
Zellvolumen, nm ³	0,8366(2)
Kristallsystem	monoklin
Dichte (berechnet), g cm ⁻³	2,573
Z	4
Kristallgröße, mm	0,2 x 0,1 x 0,1
Molmasse, g mol ⁻¹	324,8
Absorptionskoeffizient, mm ⁻¹	4,942
Temperatur, K	173
F(000)	616
Wellenlänge, pm	71,069
gemessener θ -Bereich, °	$2,92 \leq \theta \leq 29,50$
Indexbereich	$0 \leq h \leq 11; -14 \leq k \leq 14; -8 \leq l \leq 8$
Reflexe beob./ unabhängig varierte Parameter	3364 / 1734 [R(int) = 0,0575] 111
Goodness-of-fit an F ²	1,065
endgültige R-Werte [I > 2 σ (I)]	R1 = 0,0467; wR2 = 0,1112
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0,0707; wR2 = 0,1251
Größtes Maximum und Minimum, e nm ³	785 und -1042
Strukturverfeinerung Programme	Volle Matrix, Kleinste Fehlerquadrate SHELXS-86, SHELXS-93, SHELXTL-Plus, PARST, MISSYM, PLATON ^[129-133]
Diffraktometer	Nonius Kappa CCD-(1152 x 1242 Pixel)
Atomstreu Faktoren	aus [134]

Tab. 21: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope thermische Auslenkungsparameter U_{eq} (10^{-17} m^2) von $Cl_2P(OH)_2^+As_2F_{11}^-$

	x	y	z	U_{eq}
As	1933(1)	1695(1)	2326(1)	23(1)
Cl(1)	-3116(2)	732(1)	3973(2)	31(1)
Cl(2)	-1106(2)	-1277(1)	2828(2)	24(1)
P	-2852(2)	-152(1)	2185(2)	33(1)
F(1)	566(4)	1113(3)	784(3)	33(1)
F(2)	1020(4)	3050(3)	1828(4)	38(1)
F(3)	2745(5)	352(3)	2739(4)	46(1)
F(4)	3273(4)	1971(3)	1150(4)	39(1)
F(5)	3192(4)	2307(3)	3826(4)	51(1)
F(6)	473(4)	1455(3)	3406(4)	35(1)
O(1)	-2455(4)	650(3)	941(4)	31(1)
O(2)	-4441(4)	-742(3)	1489(4)	34(1)

6.1.4.3. Monochlortrihydroxyphosphonium Hexafluoroarsenat $ClP(OH)_3^+AsF_6^-$ Tabelle 22: Angaben zur Einkristallröntgenstrukturanalyse von $ClP(OH)_3^+AsF_6^-$

Raumgruppe	P2 ₁ /c
a, pm	875,7(1)
b, pm	545,3(1)
c, pm	1664.7(1)
β , °	104,06(1)
Zellvolumen, nm ³	0,7711(2)
Kristallsystem	monoklin
Dichte (berechnet), g cm ⁻³	2,639
Z	4
Kristallgröße, mm	0,1 x 0,1 x 0,1
Molmasse, g mol ⁻¹	324,8
Absorptionskoeffizient, mm ⁻¹	5,040
Temperatur, K	120
F(000)	584
Wellenlänge, pm	71,069
gemessener θ -Bereich, °	$3,03 \leq \theta \leq 28,25$
Indexbereich	$-11 \leq h \leq 11; -5 \leq k \leq 7; -21 \leq l \leq 21$
Reflexe beob./ unabhängig varierte Parameter	2831 / 1894 [R(int) = 0,0388] 121
Goodness-of-fit an F ²	1,042
endgültige R-Werte [I > 2 σ (I)]	R1 = 0,0339; wR2 = 0,0816
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0,0432; wR2 = 0,0816
Größtes Maximum und Minimum, e nm ³	785 und -1042
Strukturverfeinerung Programme	Volle Matrix, Kleinste Fehlerquadrate SHELXS-86, SHELXS-93, SHELXTL-Plus, PARST, MISSYM, PLATON ^[129-133]
Diffraktometer	Nonius Kappa CCD-(1152 x 1242 Pixel)
Atomstreu Faktoren	aus [134]

Tab. 23: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope thermische Auslenkungsparameter U_{eq} (10^{-17} m^2) von $ClP(OH)_3^+AsF_6^-$

	x	y	z	U_{eq}
As	2396(1)	1482(1)	1212(1)	16(1)
F(1)	3528(2)	4067(4)	1539(1)	29(1)
F(2)	3261(2)	1247(3)	377(1)	31(1)
F(3)	974(2)	3396(3)	612(1)	25(1)
F(4)	3839(2)	-323(4)	1785(1)	29(1)
F(5)	1514(2)	1814(4)	2010(1)	26(1)
F(6)	1265(3)	-1011(4)	843(1)	36(1)
P	7329(1)	4248(2)	1108(1)	17(1)
Cl(1)	7730(1)	1457(1)	1858(1)	26(1)
O(1)	6151(3)	6003(4)	1328(2)	21(1)
O(2)	6698(4)	3311(4)	228(2)	28(1)
O(3)	8797(3)	5828(5)	1198(2)	24(1)

6.1.4.4. Tribrommonohydroxyphosphonium Hexafluoroarsenat $Br_3POH^+AsF_6^-$ Tabelle 24: Angaben zur Einkristallröntgenstrukturanalyse von $Br_3POH^+AsF_6^-$

Raumgruppe	Pnma
a, pm	1292,5(1)
b, pm	871,6(1)
c, pm	848,5(1)
Zellvolumen, nm ³	0,9559(2)
Kristallsystem	orthorhombisch
Dichte (berechnet), g cm ⁻³	2,562
Z	4
Kristallgröße, mm	0,2 x 0,1 x 0,1
Molmasse, g mol ⁻¹	476,63
Absorptionskoeffizient, mm ⁻¹	16,309
Temperatur, K	173(2)
F(000)	864
Wellenlänge, pm	71,073
gemessener θ -Bereich, °	$2,87 \leq \theta \leq 27,53$
Indexbereich	$-14 \leq h \leq 15; -10 \leq k \leq 10; -10 \leq l \leq 10$
Reflexe beob./ unabhängig	1300 / 907 [R(int) = 0,0374]
variierte Parameter	68
Goodness-of-fit an F ²	0,970
endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0322; wR2 = 0,0646
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0,0509; wR2 = 0,0799
Extinktionskoeffizient	0,0021(4)
Größtes Maximum und Minimum, e nm ³	555 und -710
Strukturverfeinerung	Volle Matrix, Kleinste Fehlerquadrate
Programme	SHELXS-86, SHELXS-93, SHELXTL-Plus, PARST, MISSYM, PLATON ^[129-133]
Diffraktometer	Nonius Kappa CCD-(1152 x 1242 Pixel)
Atomstreu Faktoren	aus [134]

Tab. 25: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope thermische Auslenkungsparameter U_{eq} (10^{-17} m^2) von $\text{Br}_3\text{POH}^+\text{AsF}_6^-$

	x	y	z	U_{eq}
Br(1)	3934(1)	2500	9006(1)	33(1)
Br(2)	1843(1)	4469(1)	7469(1)	36(1)
As	5622(1)	2500	3138(1)	25(1)
P	2782(2)	7500	7236(2)	25(1)
F(1)	5157(47)	2500	5072(5)	39(1)
F(2)	6846(4)	2500	3838(5)	36(2)
F(3)	4349(4)	2500	2531(5)	38(2)
F(4)	6025(5)	2500	1247(5)	56(2)
F(5)	5592(3)	566(4)	3183(5)	51(1)
O	3256(5)	2500	5581(6)	36(2)

6.1.4.5. Trichlorphosphonium Undecafluorodiarsenat $Cl_3PH^+As_2F_{11}^-$ Tabelle 26: Angaben zur Einkristallröntgenstrukturanalyse von Trichlorphosphonium Undecafluorodiarsenat $Cl_3PH^+As_2F_{11}^-$

Raumgruppe	Pnma
a, pm	2350,6(1)
b, pm	837,7(1)
c, pm	1179,9(1)
Zellvolumen, nm ³	2,3233(4)
Kristallsystem	orthorhombisch
Dichte (berechnet), g cm ⁻³	2,843
Z	8
Kristallgröße, mm	0,2 x 0,1 x 0,1
Molmasse, g mol ⁻¹	497,15
Absorptionskoeffizient, mm ⁻¹	6,698
Temperatur, K	173
F(000)	1856
Wellenlänge, pm	71,069
gemessener θ -Bereich, °	$1,73 \leq \theta \leq 28,78$
Indexbereich	$-31 \leq h \leq 31; -10 \leq k \leq 10; -15 \leq l \leq 15$
Reflexe beob./ unabhängig	16177 / 2949 [R(int) = 0,0615]
variierte Parameter	187
Goodness-of-fit an F ²	0,977
endgültige R-Werte [I > 2 σ (I)]	R1 = 0,0314; wR2 = 0,0572
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0,0650; wR2 = 0,0622
Größtes Maximum und Minimum, e nm ³	704 und -495
Strukturverfeinerung	Volle Matrix, Kleinste Fehlerquadrate
Programme	SHELXS-86, SHELXS-93, SHELXTL-Plus, PARST, MISSYM, PLATON ^[129-133]
Diffraktometer	Nonius Kappa CCD-(1152 x 1242 Pixel)
Atomstreu Faktoren	aus [134]

Tab. 27: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope thermische Auslenkungsparameter U_{eq} (10^{-17} m^2) von $\text{Cl}_3\text{PH}^+\text{As}_2\text{F}_{11}^-$

	x	y	z	U_{eq}
As(1)	3365(1)	2500	8786(1)	26(1)
As(2)	3252(1)	2500	5687(1)	25(1)
As(3)	4030(1)	-2500	3771(1)	23(1)
As(4)	4355(1)	-2500	672(1)	25(1)
Cl(11)	2897(1)	614(1)	2092(1)	33(1)
Cl(12)	1793(1)	2500	2842(1)	36(1)
Cl(21)	361(1)	612(1)	1792(1)	31(1)
Cl(22)	-616(1)	2500	3072(1)	34(1)
P(1)	2444(1)	2500	1836(1)	24(1)
P(2)	-115(1)	2500	1776(1)	20(1)
F(11)	3602(1)	2500	10132(2)	42(1)
F(12)	2863(1)	1091(2)	9044(2)	44(1)
F(13)	3812(1)	1072(2)	8344(2)	46(1)
F(14)	3066(1)	2500	7255(2)	38(1)
F(21)	2541(1)	2500	5504(2)	40(1)
F(22)	3407(1)	2500	4287(2)	47(1)
F(23)	3247(1)	483(2)	5805(2)	42(1)
F(32)	4402(1)	-2500	2415(2)	39(1)
F(31)	3402(1)	-2500	3067(2)	40(1)
F(41)	4334(1)	-2500	-752(2)	47(1)
F(33)	4696(1)	-2500	4369(2)	34(1)
F(34)	3706(1)	-2500	5058(2)	35(1)
F(35)	4053(1)	-467(2)	3712(2)	40(1)
F(24)	3952(1)	2500	6053(3)	45(1)
F(42)	3865(1)	-1100(3)	858(2)	80(1)
F(43)	4858(1)	-1119(3)	817(2)	79(1)

6.1.4.6. Tribromphosphonium Undecafluorodiarsenat $Br_3PH^+As_2F_{11}^-$ Tabelle 28: Angaben zur Einkristallröntgenstrukturanalyse von Tribromphosphonium Undecafluoroarsenat $Br_3PH^+As_2F_{11}^-$

Raumgruppe	P2(1)/m
a, pm	6177,0(1)
b, pm	872,4(2)
c, pm	1182,5(2)
β , °	94,68(3)
Zellvolumen, nm ³	0,6351(2)
Kristallsystem	monoklin
Dichte (berechnet), g cm ⁻³	3,297
Z	2
Kristallgröße, mm	0,2 x 0,1 x 0,1
Molmasse, g mol ⁻¹	630,49
Absorptionskoeffizient, mm ⁻¹	14,932
Temperatur, K	173
F(000)	572
Wellenlänge, pm	71,069
gemessener θ -Bereich, °	$2,90 \leq \theta \leq 25,56$
Indexbereich	$-4 \leq h \leq 6$; $-10 \leq k \leq 10$; $-14 \leq l \leq 8$
Reflexe beob./ unabhängig	1490 / 998 [R(int) = 0,0751]
variierte Parameter	94
Goodness-of-fit an F ²	1,013
endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0504; wR2 = 0,1160
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0,0611; wR2 = 0,1199
Größtes Maximum und Minimum, e nm ³	897 und -1596
Strukturverfeinerung	Volle Matrix, Kleinste Fehlerquadrate
Programme	SHELXS-86, SHELXS-93, SHELXTL-Plus, PARST, MISSYM, PLATON ^[129-133]
Diffraktometer	Nonius Kappa CCD-(1152 x 1242 Pixel)
Atomstreu Faktoren	aus [134]

Tab. 29: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope thermische Auslenkungsparameter U_{eq} (10^{-17} m^2) von $\text{Br}_3\text{PH}^+\text{As}_2\text{F}_{11}^-$

	x	y	z	U_{eq}
Br(1)	6569(1)	9486(1)	2053(1)	38(1)
Br(2)	2386(2)	7500	3201(1)	39(1)
As(1)	1343(2)	2500	1030(1)	28(1)
As(2)	2065(2)	2500	4155(1)	33(1)
P	4611(5)	7500	1937(3)	31(1)
F(11)	1400(7)	553(6)	1107(5)	43(1)
F(12)	219(11)	2500	-331(6)	44(2)
F(13)	-1156(10)	2500	1555(6)	43(2)
F(14)	3968(10)	2500	622(6)	37(2)
F(15)	2595(10)	2500	2492(5)	37(2)
F(21)	194(9)	1145(7)	3790(5)	59(2)
F(22)	1662(12)	2500	5548(6)	58(2)
F(23)	3986(9)	1135(7)	4234(5)	58(2)

6.5. Darstellung und Reinigung von Ausgangsverbindungen

In Tabelle 30 sind die Darstellungs- und Reinigungsverfahren der benötigten Edukte aufgeführt. Reinigung und Trocknung organischer Lösungsmittel erfolgte nach Standardmethoden.

Tabelle 30: Darstellung und Reinigung der Ausgangsverbindungen

HF	(Bayer AG) Trocknung mit F ₂	
DF	aus CaF ₂ und D ₂ SO ₄ , Trocknung mit F ₂	[135]
AsF ₅	aus den Elementen; Reinigung durch fraktionierte Kondensation	[135]
SbF ₅	(Merck) Reinigung durch mehrfache Destillation	
D ₂ SO ₄	aus SO ₃ und D ₂ O	[135]
D ₂ O	(Merck) 99,95%	
F ₂	von Prof. Dr. Dr. H. c. mult. A. Haas, Universität Bochum zur Verfügung gestellt	
SO ₂	(Fluka); Trocknung über CaH ₂	
POCl ₃	Merck (> 99%)	
POBr ₃	aus PBr ₃ , Br ₂ und P ₂ O ₅ ; Reinigung durch mehrfache Kondensation	[135]
Cl ₂ P(O)OH	aus Cl ₂ P(O)OP(O)Cl ₂ und H ₂ O;	[136]
Cl ₂ P(O)OP(O)Cl ₂	aus POCl ₃ und P ₂ O ₅ ; Reinigung durch mehrfache Kondensation	[137]
P ₂ O ₅	(Merck)	
Cl ₂ P(O)OSi(CH ₃) ₃	aus Cl ₂ P(O)OP(O)Cl ₂ und (Si(CH ₃) ₃) ₂ O; Reinigung durch mehrfache Kondensation	[138]
(Si(CH ₃) ₃) ₂ O	(Fluka), 99%	
PCl ₃	(Riedel de Haen)	
PBr ₃	aus P _{rot} und Br ₂ ; Reinigung durch mehrfache Kondensation	[139]
P _{rot}	(Fluka)	

Br_2	(Riedel de Haen)	
$\text{ClP(O)(OSi(CH}_3)_3)_2$	aus $\text{ClP(O)(OCH}_3)_2$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$; Reinigung durch mehrfache Kondensation	[140]
$\text{ClP(O)(OCH}_3)$	aus PCl_3 ; CH_3OH und SO_2Cl_2 ; Reinigung durch Kondensation	[141]
$(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$	(Fluka), 99%	
SO_2Cl_2	(Riedel de Haen)	

6.6. Arbeitsvorschriften

6.6.1. Darstellung von $\text{Cl}_3\text{POX}^+\text{MF}_6^-$ (M = As; Sb / X = H; D)

In einem 30 ml-KEL-F-Reaktor werden 0,2 mmol MF_6 (M = As, Sb) in 2-5 g XF (X = H, D) gelöst. Nach dem Aufkondensieren von 0,2 mmol Phosphorylchlorid bei -196°C wird das Reaktionsgemisch langsam auf -78°C erwärmt. Das überschüssige XF wird anschließend im dynamischen Vakuum innerhalb von 5-7 Tagen entfernt. Die Phosphoniumsalze fallen als farblose, kristalline Feststoffe an.

6.6.2. Darstellung von $\text{Cl}_2\text{P(OX)}_2^+\text{MF}_6^-$ (M = As; Sb / X = H; D)

0,2 mmol MF_6 (M = As, Sb) werden in 2-5 g XF (X = H, D) gelöst und anschließend 0,2 mmol Dichlorphosphorsäuretrimethylsilylester oder Dichlorphosphorsäure bei -196°C aufkondensiert bzw. hinzupipettiert. Hiernach wird das Reaktionsgemisch langsam auf -78°C erwärmt. Das überschüssige XF und, im Falle des Dichlorphosphorsäuretrimethylsilylester als Edukt, das entstehende Trimethylfluorsilan werden innerhalb von 5 Tagen im dynamischen Vakuum entfernt. Die Dichlordihydroxyphosphonium Hexafluorometallate fallen als farblose, kristalline Feststoffe an.

6.6.3. Darstellung von $\text{ClP(OX)}_3^+\text{AsF}_6^-$ (X = H; D)

5mmol AsF_5 werden in 1g XF (X = H, D) gelöst. Im Anschluß daran werden 1,4mmol Monochlorphosphorsäurebistrimethylsilylester bei -196°C hinzukondensiert. Nach dem Erwärmen des Reaktionsgemisches auf -78°C wird das überschüssige XF und AsF_5 innerhalb von 6-12 h im dynamischen Vakuum entfernt. Die hochviskose und XF-haltige Flüssigkeit wird anschließend 7 Tage im Hochvakuum getrocknet. Die Phosphoniumsalze fallen als farblose Feststoffe an.

6.6.5. Darstellung von $\text{Br}_3\text{POX}^+\text{MF}_6^-$ (M = As; Sb / X = H; D)

In einem 30 ml-KEL-F-Reaktor werden 0,1 mmol MF_6 (M = As, Sb) in 2-5 g XF (X = H, D) gelöst. Nach dem Hinzugeben von 0,2 mmol Phosphorylbromid bei -196°C wird das Reaktionsgemisch langsam auf -78°C erwärmt. Das überschüssige XF wird anschließend im

dynamischen Vakuum innerhalb von 5-7 Tagen entfernt. Die Phosphoniumsalze fallen als farblose, kristalline Feststoffe an.

6.6.5. Darstellung von $Y_3PX^+As_2F_{11}^-$ (Y = Cl; Br / X = H; D)

In einem 30 ml-KEL-F-Reaktor werden 0,4 mmol AsF_5 in 1-5 g XF (X = H, D) gelöst. Nach dem Aufkondensieren von 0,04 mmol des entsprechenden Phosphortrihalogenids bei $-196^\circ C$ wird das Reaktionsgemisch auf $-78^\circ C$ erwärmt und anschließend das überschüssige XF und AsF_5 innerhalb von 5 Tagen im dynamischen Vakuum entfernt. Die Phosphonium Undecafluoroarsenatnate werden als farblose und kristalline Feststoffe erhalten.

6.7. Verwendete Geräte

FT-IR-Spektrometer

Bruker IFS 113v

Raman-Spektrometer

ISA Jobin-Yvon T64000 mit CCD-Detektor
(EEV CCD115-11)

Spektra Physics Ar⁺-Laser ($\lambda = 514.5\text{nm}$)

NMR-Gerät

Bruker DPX 300; Bruker DRX 400

Röntgendiffraktometer

Nonius Kappa CCD-(1152 x 1242 Pixel)

7. Literaturverzeichnis

- [1] K. Sasse, in *Houben-Weyl Methoden der Organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart **1963**, Vol. 12/I
- [2] D. J. H. Smith, in *Comprehensive Organic Chemistry*, J. O. Sutherland; Ed., Pergamon Press, Oxford, **1979**, Vol. 2, Part 10
- [3] K. Jödden, in *Houben-Weyl Methoden der Organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1983**, Vol. E1
- [4] A. W. Johnson, in *Ylides and Imines of Phosphorus*, Wiley Interscience, New York, **1993**
- [5] I.V. Megara, V.L. Vlad, I. I. Sidorchuk, *Zh. Obshch. Khim.*, **1982**, 52, 2252
- [6] I.V. Megara, O.B. Smolii, V.K. Patratii, N. G. Prodanchuk, I. I. Sidorchuk, *Khim. Farm. Zh.*, **1982**, 97, 791
- [7] R. Fink, D. Van Der Helm, K.D. Berlin, *Phosphorus Sulfur*, **1980**, 8, 325
- [8] J. E. Stephenson, J. R. Jackson, *Dangerous Prop. Ind. Mat. Rep.*, **1987**, 7, 2
- [9] F. Seel, H. J. Bassler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1975**, 418, 263
- [10] A. H. Cowley, M. C. Cushner, M. Lattman, M. L. McKee, J. S. Szobota, J. C. Wilburn, *Pure Appl. Chem.*, **1980**, 52, 789
- [11] J. K. Ruff, *Inorg. Chem.*, **1963**, 2, 813
- [12] R. Minkwitz, G. Medger, H. Preut, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1992**, 614, 102
- [13] R. C. Paul, K. K. Paul, K. C. Malhotra, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1972**, 34, 2535
- [14] M. F. Ali, G. S. Harris, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1980**, 1545
- [15] H. Stoll, J. Goubeau, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1992**, 614, 1653
- [16] R. Minkwitz, G. Medger, R. Greter, H. Preut, *Z. Naturforsch.*, **1992**, 47b, 1653
- [17] R. Minkwitz, P. Garzarek, G. Medger, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1992**, 612, 40
- [18] R. Minkwitz, G. Medger, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1991**, 604, 105
- [19] R. Minkwitz, T. Hertel, G. Medger, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1992**, 615, 114
- [20] G. A. Olah, C. W. McFarland, *J. Org. Chem.*, **1971**, 36, 1374
- [21] K. B. Dillon, T. C. Waddington, *J. Chem. Soc. A*, **1970**, 1146
- [22] K. B. Dillon, T. C. Waddington, D. Younger, *J. inorg. nucl. Chem.*, **1981**, 43, 2665
- [23] K. B. Dillon, M. P. Nisbet, T. C. Waddington, *J. Chem. Soc. Dalton*, **1980**, 212
- [24] K. B. Dillon, M. P. Nisbet, T. C. Waddington, *J. Chem. Soc. Dalton*, **1981**, 1982
- [25] K. O. Christe, C. J. Schlack, R. D. Wilson, *Inorg. Chem.*, **1975**, 14, 2224

- [26] K. O. Christe, P. Charüin, E. Soulie, R. Bougon, J. Fawcett, D. R. Russel, *Inorg. Chem.*, **1984**, *23*, 3756
- [27] K. O. Christe, *Inorg. Chem.*, **1975**, *14*, 2230
- [28] R. Minkwitz, A. Kornath, W. Sawodny, *Angew. Chem.*, **1992**, *104*, 648
- [29] R. Minkwitz, A. Kornath, W. Sawodny, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1994**, *620*, 753
- [30] K. O. Christe, W. W. Wilson, E. C. Curtis, *Inorg. Chem.*, **1979**, *18*, 2578
- [31] R. Minkwitz, V. Medger, *Z. Naturforsch.*, **1989**, *44b*, 364
- [32] R. Minkwitz, A. Liedke, *Inorg. Chem.*, **1989**, *28*, 4238
- [33] R. Minkwitz, A. Kornath, H. Preut, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1994**, *620*, 638
- [34] R. Minkwitz, A. Kornath, W. Sawodny, J. Hahn, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 3622
- [35] K. O. Christe, *Inorg. Chem.*, **1975**, *14*, 2821
- [36] R. Minkwitz, A. Liedke, R. Naß, *J. Fluorine Chem.*, **1987**, *35*, 307
- [37] R. Minkwitz, R. Kerbachi, R. Naß, D. Bernstein, H. Preut, *J. Fluorine Chem.*, **1987**, *37*, 259
- [38] R. Minkwitz, A. Liedke, *Z. Naturforsch.*, **1988**, *43b*, 1263
- [39] E. M. Larson, K. D. Abney, A. C. Larson, P. G. Eller, *Acta Crystallogr.*, **1991**, *B47*, 206
- [40] K. O. Christe, W. W. Wilson, D. A. Dixon, S. I. Khan, R. Bau, T. Metzenthin, R. Lu, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 1836
- [41] D. Zhang, S. J. Rettig, J. Trotter, F. Aubke, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 6113
- [42] R. Minkwitz, A. Liedke, *Z. Naturforsch.*, **1989**, *44b*, 679
- [43] R. Minkwitz, V. Gerhard, T. Norkat, *Z. Naturforsch.*, **1989**, *44b*, 1337
- [44] R. Minkwitz, V. Gerhard, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1991**, *603*, 95
- [45] R. Minkwitz, G. Medger, H. Preut, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1992**, *614*, 102
- [46] R. Minkwitz, W. Meckstroth, H. Preut, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1992**, *617*, 136
- [47] R. Minkwitz, W. Meckstroth, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1992**, *617*, 143
- [48] R. Minkwitz, D. Lennhoff, W. Savodny, H. Härtner, *Z. Naturforsch.*, **1992**, *47b*, 1661
- [49] R. Minkwitz, W. Meckstroth, H. Preut, *Z. Naturforsch.*, **1993**, *48b*, 19
- [50] R. Minkwitz, M. Seifert, H. Preut, D. Lamek, *Z. Naturforsch.*, **1993**, *48b*, 1241
- [51] R. Minkwitz, B. Bäck, *Z. Naturforsch.*, **1994**, *49b*, 221
- [52] R. Minkwitz, D. Lamek, J. Jakob, H. Preut, H. G. Mack, H. Oberhammer, *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 1817
- [53] R. Minkwitz, A. Kornath, D. Lennhoff, H. Preut, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1994**, *620*, 509
- [54] R. Minkwitz, D. Konokowski, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1995**, *621*, 2055

- [55] R. Minkwitz, U. Lohmann, H. Preut, *Z. Naturforsch.*, **1996**, 51b, 277
- [56] R. Minkwitz, P. Garzarek, H. Preut, *Z. Naturforsch.*, **1997**, 52b, 88
- [57] R. Minkwitz, J. Jakob, *Z. Naturforsch.*, **1997**, 52b, 958
- [58] R. Minkwitz, T. Hertel, U. Zachwieja, *Z. Naturforsch.*, **1997**, 52b, 1185
- [59] G. A. Olah, C. W. McFarland, *J. Org. Chem.*, **1971**, 36, 1374
- [60] A. Hantzsch, *Cem. Ber.*, **1925**, 58, 941
- [61] D. R. Goddard, E. D. Hughes, C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.*, **1950**, 2559
- [62] C. C. Addison, J. W. Bailey, S. H. Bruce, M. F. A. Dove, R. C. Hibbert, N. Logan, *Polyhedron*, **1983**, 2, 651
- [63] R. C. Hibbert, N. Logan, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1985**, 865
- [64] R. J. Gillespie, R. Kapoor, E. A. Robinson, *Canad. J. Chem.*, **1966**, 44, 1203
- [65] K. B. Dillon, T. C. Waddington, *J. Chem. Soc.*, **1970**, A, 1146
- [66] R. Minkwitz, S. Schneider, *Angew. Chem.*, **1999**, 111, 229
- [67] R. Minkwitz, S. Schneider, A. Kornath, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 1345
- [68] R. Schmutzler in *Advances in Fluorine Chemistry, Fluorides of Phosphorus* (Hrsg.: Butterworth & Co Ltd.), London, **1965**, 134-140
- [69] R. R. Holmes, R. N. Storey, *Inorg. Chem.*, **1966**, 5, 2146
- [70] R. Minkwitz, B. Bäck, *Z. Naturforsch.*, **1994**, 49b, 221
- [71] G. Jander, H. Wendt, *Z. anorg. Chem.*, **1949**, 258, 1
- [72] S. A. A. Zaidi, Z. A. Siddiqi, *Acta Chim. Acad. Scient. Hung.*, **1977**, 92, 57
- [73] R. J. Gillespie, R. Kapoor, *Can. J. Chem.*, **1966**, 44, 1203
- [74] R. C. Paul, V. P. Kapila, K. C. Malhotra, *J. Chem. Soc.*, **1969**, A, 2267
- [75] M. E. Peach, T. C. Waddington, *J. Chem. Soc.*, **1962**, A, 2680
- [76] K. B. Dillon, T. C. Waddington, D. Younger, *J. inorg. nucl. Chem.*, **1981**, 43, 2665
- [77] K. B. Dillon, M. P. Nisbet, T. C. Waddington, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1978**, 1455
- [78] R. C. Hibbert, N. Logan, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1985**, 865
- [79] K. B. Dillon, M. P. Nisbet, T. C. Waddington, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1979**, 883
- [80] R. A. Nyquist, *App. Spec.*, **1987**, 41, 272
- [81] A. J. Barnes, H. E. Hallam, *Trans. Faraday Soc.*, **1970**, 66, 1920
- [82] P. D. Mallinson, D. C. McKean, *Spectrochim. Acta*, **1974**, A 30, 1133
- [84] H. Niki, P. D. Maker, C. M. Savage, L. P. Breitenbach, M. D. Hurley, *J. Phys. Chem.*, **1985**, 89, 3725
- [85] A. E. Shirk, J. S. Shirk, *J. Mol. Spectrosc.*, **1982**, 92, 218

- [86] K. Olie, *Acta Crystallogr.*, **1971**, B27, 1459
- [86a] N. W. Alcock, *Adv. Inorg. Radiochem.*, **1972**, 15, 1
- [87] R. H. Blessing, *Acta Crystallogr.*, **1988**, B44, 334
- [88] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 101. Aufl., de Gruyter, Berlin, **1995**, S. 141
- [89] J. Goubeau, P. Schulze, *Z. physik. Chem.*, **1958**, 14, 4
- [90] E. Payen, M. Migeon, *Can. J. Spec.*, **1975**, 6, 150
- [91] K. Stopperka, *Z. anorg. allg. Chem.*, **1966**, 344, 263
- [92] P. Giguere, R. Savoie, *Can. J. Chem.*, **1960**, 38, 2467
- [93] H. Grunze, *Z. anorg. allg. Chem.*, **1961**, 313, 316
- [94] H. Meerwein, K. Bodendorf, *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, **1929**, 62, 1652
- [95] J. Goubeau, P. Schulz, *Z. anorg. allg. Chem.*, **1958**, 294, 224
- [96] H. Grunze, *Z. anorg. allg. Chem.*, **1959**, 298, 152
- [97] H. Grunze, E. Thilo, *Angew. Chem.*, **1958**, 70, 73
- [98] B. Blaser, *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, **1935**, 68, 1670
- [99] E. Thilo, D. Heinz, *Z. anorg. allg. Chem.*, **1955**, 281, 303
- [100] D. Voigt, *C. R. hebd. Seances Acad. Sci.*, **1951**, 232, 2442
- [101] M. Halmann, L. Kugel, *J. chem. Soc.*, **1964**, 3733
- [102] R. F. Hudson, G. Moss, *J. chem. Soc.*, **1962**, 3599
- [103] A. C. Chapman, L. E. Thirlwell, *Spectrochim. Acta*, **1964**, 20, 937
- [104] H. Remy, H. Falius, *Z. anal. Chem.*, **1959**, 92, 2199
- [105] G. Olah, C. McFarland, *Inorg. Chem.*, **1972**, 11, 845
- [106] R. C. Paul, D. S. Dhillon, D. Konwner, J. K. Puri, *Indian J. Chem.*, **1980**, 19 A, 473
- [107] R. C. Paul, D. Konwner, J. K. Puri, *Indian J. Chem.*, **1979**, 18 A, 443
- [108] Th. Klapötke, I. Tornieporth-Oetting, *Nichtmetallchemie*, **1994**, Verlag Chemie, Weinheim
- [109] L. Templeton, D. Templeton, *Acta Crystallogr.*, **1971**, B27, 1678
- [110] K. Olie, F. C. Mijlhoff, *Acta Crystallogr.*, **1969**, B25, 974
- [111] R. Minkwitz, D. Lennhoff, W. Sawodny, H. Härtner, **1992**, 47b, 1661
- [112] H. W. Roesky, K.-L. Weber, J. Schimkowiak, *Angew. Chem.*, **1981**, 93, 1017
- [113] G. S. H. Chen, J. Passmore, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1973**, 559
- [114] J. F. Brazier, D. Hovalla, M. Loenig, R. Wolf, *Top. Phosphorous Chem.*, **1976**, 8, 99
- [115] R. Küster, T. Drews, K. Seppelt, *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 2784

- [116] W. E. Tolberg, R. T. Rewik, R. S. Stringham, M. E. Hill, *Inorg. Nucl. Chem Lett.*, **1966**, 2, 79
- [117] R. Minkwitz, B. Bäck, *Z. Naturforsch.* **1994**, 49b, 221
- [118] H. Hartl, M. Rama, *Z. Naturforsch.* **1979**, 34b, 1035
- [119] R. Minkwitz, S. Schneider, M. Seifert, H. Hartl, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1996**, 622, 1404
- [120] R. Minkwitz, F. Neikes, *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 1432
- [121] R. Minkwitz, C. Hirsch, T. Berends, *Europ. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 2, 321
- [122] P. R. Enjalbert, J. Galy; *Acta Crystallogr.*, **1979**, B35, 546
- [123] S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski, *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart **1993**
- [124] G. L. Carlson, *Spectrochim. Acta*, **1963**, 19, 1291
- [125] T. J. Kistenmacher, G. D. Stucky, *Inorg. Chem.*, **1968**, 7, 2150
- [126] S. Brownstein, *Can J. Chem.*, **1969**, 47, 605
- [127] A. Werner, *Dissertation*, **1988**, Universität Dortmund
- [128] L. Bayersdorfer, R. Minkwitz, J. Jander, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1972**, 392, 137
- [129] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.*, **1990**, A46, 467
- [130] G. M. Sheldrick, SHELX-93, Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen, **1993**
- [131] A. L. Spek, The EUCLID Package, in: *Computational Crystallography*, ed by D. Sayre, Clarendon Press, Oxford, **1982**, 528
- [132] Y. Le Page, *J. Appl. Crystallogr.*, **1987**, 20, 264
- [133] M. Nardelli, *Comput. Chem.*, **1993**, 7, 95
- [134] *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham, **1974**
- [135] G. Brauer (Hrsg.), *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, 2. Aufl., F. Enke, Stuttgart **1975**
- [136] H. Grunze, E. Thilo, *Angew. Chem.*, **1958**, 70, 73
- [137] H. Grunze, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1958**, 296, 63
- [138] M. Becke-Goehring, G. Wunsch, *Chem. Ber.*, **1969**, 91, 327
- [139] A. C. Christomanos, *Z. anorg. Chem.*, **1904**, 41, 277
- [140] J. Symes, T. A. Modro, *Can. J. Chem.*, **1986**, 64, 1702
- [141] J. Chojnowski, M. Cypryk, J. Michalski, *Synthesis*, **1978**, 777

Anhang A: Verzeichnung der Abbildungen

Abb.	Beschreibung	Seite
1	IR- und Raman-Spektrum von $\text{Cl}_3\text{POD}^+\text{AsF}_6^-$	14
2	Darstellung des Cl_3POH^+ -Kations	17
3	Darstellung von Bändern in $\text{Cl}_3\text{POH}^+\text{AsF}_6^-$	17
4	Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Cl}_3\text{POH}^+\text{AsF}_6^-$	18
5	IR- und Raman-Spektrum von $\text{Cl}_2\text{P}(\text{OD})_2^+\text{AsF}_6^-$	22
6	Darstellung des $\text{Cl}_2\text{P}(\text{OH})_2^+$ -Kations	24
7	Darstellung von Bändern in $\text{Cl}_2\text{P}(\text{OH})_2^+\text{AsF}_6^-$	25
8	Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Cl}_2\text{P}(\text{OH})_2^+\text{AsF}_6^-$	26
9	IR-Spektrum von $\text{ClP}(\text{OD})_3^+\text{AsF}_6^-$	30
10	Darstellung des $\text{ClP}(\text{OH})_3^+$ -Kations	34
11	Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{ClP}(\text{OH})_3^+\text{AsF}_6^-$	35
12	IR- und Raman-Spektrum von $\text{Br}_3\text{POD}^+\text{AsF}_6^-$	41
13	Darstellung des Br_3POH^+ -Kations	43
14	Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Br}_3\text{POH}^+\text{AsF}_6^-$	45
15	Darstellung des Cl_3PH^+ -Kations	50
16	Darstellung des $\text{As}_2\text{F}_{11}^-$ -Anions	51
17	Darstellung des $\text{As}_2\text{F}_{11}^-$ -Anions; Blickrichtung entlang der As(1)-As(2)-Verbindungsachse	52
18	Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Cl}_3\text{PH}^+\text{As}_2\text{F}_{11}^-$	53
19	Darstellung des Br_3PH^+ -Kations	56
20	Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Br}_3\text{PH}^+\text{As}_2\text{F}_{11}^-$	57

Anhang B: Verzeichnung der Tabellen

Tab.	Beschreibung	Seite
1	NMR-Signale von Trichlorhydroxyphosphoniumsalzen	10
2	Schwingungsfrequenzen und Zuordnungsvorschläge von Trichlorhydroxyphosphoniumsalzen	13
3	Bindungslängen, ausgewählte Bindungswinkel und interionische Kontakte von $\text{Cl}_3\text{POH}^+\text{AsF}_6^-$	15
4	NMR-Signale von Dichlordihydroxyphosphoniumsalzen	19
5	Schwingungsfrequenzen und Zuordnungsvorschläge von Dichlorhydroxyphosphoniumsalzen	21
6	Bindungslängen, ausgewählte Bindungswinkel und interionische Kontakte von $\text{Cl}_2\text{P}(\text{OH})_2^+\text{AsF}_6^-$	23
7	NMR-Signale von Monochlortrihydroxyphosphonium Hexafluoroarsenat	28
8	Schwingungsfrequenzen und Zuordnungsvorschläge von Monochlortrihydroxyphosphoniumsalzen	29
9	Bindungslängen, ausgewählte Bindungswinkel und interionische Kontakte von $\text{ClP}(\text{OH})_3^+\text{AsF}_6^-$	32
10	NMR-Signale von Tribromhydroxyphosphoniumsalze	38
11	Schwingungsfrequenzen und Zuordnungsvorschläge von Tribromhydroxyphosphoniumsalzen	39
12	Bindungslängen, ausgewählte Bindungswinkel und interionische Kontakte von $\text{Br}_3\text{POH}^+\text{AsF}_6^-$	42

13	Bindungslängen, ausgewählte Bindungswinkel und interionische Kontakte von $\text{Cl}_3\text{PH}^+\text{As}_2\text{F}_{11}^-$	49
14	Bindungslängen, ausgewählte Bindungswinkel und interionische Kontakte von $\text{Br}_3\text{PH}^+\text{As}_2\text{F}_{11}^-$	55
15	NMR-Daten der Phosponium-Ionen der Reihe $\text{Cl}_{4-n}\text{P}(\text{OH})_n^+$ ($n = 0-4$)	58
16	IR-Daten der Phosponium-Ionen der Reihe $\text{Cl}_{4-n}\text{P}(\text{OH})_n^+$ ($n = 0-4$)	59
17	Ausgewählte Bindungslängen der Phosponium-Ionen der Reihe $\text{Cl}_{4-n}\text{P}(\text{OH})_n^+$ ($n = 0-4$)	59
18	Angaben zur Einkristallröntgenstrukturanalyse von $\text{Cl}_3\text{POH}^+\text{AsF}_6^-$	63
19	Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren von $\text{Cl}_3\text{POH}^+\text{AsF}_6^-$	64
20	Angaben zur Einkristallröntgenstrukturanalyse von $\text{Cl}_2\text{P}(\text{OH})_2^+\text{AsF}_6^-$	65
21	Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren von $\text{Cl}_2\text{P}(\text{OH})_2^+\text{AsF}_6^-$	66
22	Angaben zur Einkristallröntgenstrukturanalyse von $\text{ClP}(\text{OH})_3^+\text{AsF}_6^-$	67
23	Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren von $\text{ClP}(\text{OH})_3^+\text{AsF}_6^-$	68
24	Angaben zur Einkristallröntgenstrukturanalyse von $\text{Br}_3\text{POH}^+\text{AsF}_6^-$	69
25	Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren von $\text{Br}_3\text{POH}^+\text{AsF}_6^-$	70
26	Angaben zur Einkristallröntgenstrukturanalyse von $\text{Cl}_3\text{POH}^+\text{As}_2\text{F}_{11}^-$	71
27	Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren von $\text{Cl}_3\text{POH}^+\text{As}_2\text{F}_{11}^-$	72
28	Angaben zur Einkristallröntgenstrukturanalyse von $\text{Br}_3\text{POH}^+\text{As}_2\text{F}_{11}^-$	73
29	Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren von $\text{Br}_3\text{POH}^+\text{As}_2\text{F}_{11}^-$	74
30	Darstellung und Reinigung der Ausgangsverbindungen	75

Anhang C: Lebenslauf

25. 09. 1968	geboren in Hamm als Sohn des Dachdeckers Gerd Udo Dzyk und seiner Ehefrau Ursula, geb. Pälmeke
1975-1979	Besuch der Wilhelm-Busch-Grundschule in Hamm
1979-1988	Besuch des Märkischen Gymnasiums in Hamm
1988-1989	Grundwehrdienst
1989-1997	Studium der Chemie an der Universität Dortmund
30. 11. 1997	Abschluß des Studiums mit dem Diplom
	Thema der Abschlußarbeit: „Darstellung des N-Trimethylsilyl-dichlorphosphin-imins und des N-Trimethylsilyl-dibromphosphin-imins“
01. 12. 1997-Nov.2000	Anfertigung der Doktorarbeit an der Universität Dortmund
06.-12. 1997	studentische Hilfskraft am Fachbereich Chemie
01.-06. 1999	wissenschaftliche Hilfskraft am Fachbereich Chemie
ab 07. 1999	wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fachbereich Chemie