
Protonierte Säuren und Raman – Spektroskopie an
supersauren Lösungen unter hohen Drücken

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

Dissertation

von Dipl.-Chem. Raphael Seelbinder

aus Bochum

Referent: Prof. Dr. Rolf Minkwitz

Korreferent: Prof. Dr. Herbert Jacobs

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Juli 1998 bis Februar 2004 im Lehrbereich Anorganische 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 Mitarbeitern des Arbeitskreises für kollegiale Zusammenarbeit,
- Herrn Dr. Andreas Kornath für fortwährende Anregungen und wissenschaftliche Diskussionen,
- Herrn Prof. Dr. Ralf Ludwig für die Anfertigung der Ab Initio Berechnungen,
- Herrn Dr. Michael Berkei und Thorsten Berends für die Messung der Röntgendaten.
- Frau Wilga Buß für die Berechnung von Kristallstrukturen und die sehr gute Zusammenarbeit
- Den Institutswerkstätten für die prompte Anfertigung und Reparatur von benötigten Apparaturen
- Den von mir betreuten Wahlpraktikanten René Schöbel und Petra Köhling, deren Mitarbeit und Engagement zum Gelingen der Arbeit beigetragen hat,
- Meinen Eltern, und besonders meiner Frau Violetta für deren Geduld.

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

Inhaltsverzeichnis

INHALTSVERZEICHNIS	I
1. EINLEITUNG	1
2. AUFGABENSTELLUNG	5
3. HALOGENMETHYLCARBENIUM IONEN	7
3.1. TRIFLUORMETHYLDIHYDROXYCARBENIUM, $\text{CF}_3\text{C}(\text{OH})_2^+$ -SALZE	8
3.1.1. <i>Bildung und Stabilität</i>	8
3.1.2. <i>Kristallstruktur</i>	8
3.1.3. <i>Schwingungsspektren</i>	13
3.2. DIFLUORMETHYLDIHYDROXYCARBENIUM, $\text{HCF}_2\text{C}(\text{OH})_2^+$ -SALZE	16
3.2.1. <i>Bildung und Stabilität</i>	16
3.2.2. <i>Kristallstruktur</i>	16
3.2.3. <i>Schwingungsspektrum</i>	21
3.3. TRICHLORMETHYLDIHYDROXYCARBENIUM, $\text{CCl}_3\text{C}(\text{OH})_2^+$ -SALZE	24
3.3.1. <i>Bildung und Stabilität</i>	24
3.3.2. <i>Kristallstruktur</i>	24
3.3.3. <i>Schwingungsspektrum</i>	28
4. TRIHYDROXYOXOSULFONIUM HEXAFLUOROANTIMONAT	31
4.1. BILDUNG UND STABILITÄT	32
4.2. KRISTALLSTRUKTUR	33
4.3. SCHWINGUNGSSPEKTREN VON $\text{X}_3\text{SO}_4^+\text{SbF}_6^-$ (X = H, D)	37
5. FLUORDIHYDROXYOXOSULFONIUM HEXAFLUOROANTIMONAT	40
5.1. BILDUNG UND STABILITÄT	40
5.2. KRISTALLSTRUKTUR	41
5.3. SCHWINGUNGSSPEKTREN VON $\text{X}_2\text{SO}_3\text{F}^+\text{SbF}_6^-$ (X = H, D)	46
5.4. AB INITIO BERECHNUNGEN	50

TEIL 2: RAMAN – SPEKTROSKOPIE AN SUPERSAUREN LÖSUNGEN UNTER HOHEN DRÜCKEN	54
6. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG	54
6.1. SCHWEFELDIOXID	55
6.1.1 <i>Fluordihydroxysulfonium Hexafluoroantimonat</i> $H_2SO_2F^+SbF_6^-$	56
6.1.1.1 Bildung und Stabilität	56
6.1.1.2 Kristallstruktur von $H_2SO_2F^+SbF_6^-$.	59
6.2. SAUERSTOFFDIFLUORID	63
6.3. KOHLENMONOXID	65
6.3.1. <i>Umsetzung von Kohlenmonoxid mit HF/SbF₅</i>	65
6.4. KOHLENDIOXID	70
6.4.1. <i>Umsetzung von Kohlendioxid mit HF/SbF₅</i>	71
6.4. ANDERE GASE	73
7. ZUSAMMENFASSUNG	74
8. EXPERIMENTELLES	76
8.1. VAKUUMAPPARATUREN UND REAKTOREN	76
8.2. DRUCKAPPARATUREN UND REAKTOREN	76
8.3. SCHWINGUNGSSPEKTREN	77
8.4. NMR-SPEKTREN	78
8.5. EINKRISTALLRÖNTGENSTRUKTURANALYSEN	78
8.5.1. <i>Trifluormethyldihydroxycarbenium-hexafluoroantimonat</i>	79
8.5.2. <i>Difluormethyldihydroxycarbenium-hexafluoroantimonat</i>	80
8.5.3. <i>Trichlormethyldihydroxycarbenium-hexafluoroantimonat</i>	81
8.5.4. <i>Tri-deuterohydroxy-oxosulfonium-hexafluoroantimonat</i>	82
8.5.5. <i>Fluordihydroxyoxosulfonium Hexafluoroantimonat</i>	83
8.5.6. <i>Fluordihydroxysulfonium-hexafluoroantimonat</i>	84
8.6. DARSTELLUNG UND REINIGUNG DER AUSGANGSVERBINDUNGEN	85
8.7. ARBEITSVORSCHRIFTEN	86
8.7.1. <i>Darstellung von $CF_3C(OH)_2MF_6$ ($M = As, Sb$)</i>	86

8.7.2. Darstellung von $HCF_2C(OH)_2MF_6$ ($M = As, Sb$)	86
8.7.3. Darstellung von $CCl_3C(OH)_2MF_6$ ($M = As, Sb$)	87
8.7.4. Darstellung von $X_3SO_4SbF_6$ ($X = H, D$)	87
8. 7. 5. Darstellung von $X_2SO_3F SbF_6$ ($X = H, D$)	88
8. 7. 6. Darstellung von $X_2SO_3F SbF_6$ ($X = H, D$)	88
8.8. VERWENDETE GERÄTE	89
9. ANHANG	90
9.1 VERZEICHNIS DER ABBILDUNGEN	90
9.2. VERZEICHNIS DER TABELLEN	92
10.LITERATUR	94

Teil 1: Protonierte Säuren

1. Einleitung

Zu den bekanntesten und ältesten Substanzklassen zählen die Säuren und Basen. Sie wurden erstmals im Jahre 1887 von Arrhenius für Wasser als Lösungsmittel definiert.¹ Danach sind Säuren Substanzen, die in Wasser die H^+ -Konzentration erhöhen und Basen erhöhen in Wasser die Hydroxidionen-Konzentration. Nach Arrhenius ist ein reiner Stoff wie z.B. HCl keine Säure, sondern ein ionisiertes oder nicht ionisiertes Lösungsmittel. Die saure Wirkung kommt erst zur Entfaltung, wenn Chlorwasserstoff auf ionisierbares Wasser, Protonen übertragen kann.

1923 wurde das Konzept von Lowry und Brønstedt auf protonenhaltige wasserähnliche Lösungsmittel erweitert, und das Hydroxid-Ion als Charakteristikum für eine Base wurde fallen gelassen. Alle Protonen-Donatoren wurden nach dieser Definition als Säuren und Protonen-Akzeptoren als Basen bezeichnet.^{2,3}

Später übertrugen Jander, Lux und Flood das Konzept auch auf aprotische Lösungsmittel, wie anorganische Salzschnmelzen und Interhalogene, indem Sie definierten, Säuren erhöhen die Lösungsmittelkationenkonzentration und Basen die Lösungsmittelanionenkonzentration.^{4,5,6}

1923 stellte Lewis seine Theorie der Elektronenpaar-Akzeptoren für Säuren und Elektronenpaar-Donatoren für Basen vor.⁷ Sie ermöglicht eine Erklärung auch für Reaktionen, bei denen keine Ionen beteiligt sind und ist deshalb keine Säure-Base-Theorie im klassischen Sinne.

Neben der Einteilung in die verschiedenen Stoffgruppen erfolgt auch eine Klassifizierung in starke, mittelstarke und schwache Säuren bzw. Basen aufgrund ihrer

Säure- bzw. Basenstärke. Eine Normierung der Säurestärke erfolgt in Wasser durch den pH-, bzw. pKs-Wert (Gl. 1, 2):

$$\text{pKs} = -\log K_s = -\log [(a_{\text{H}^+} a_{\text{B}^-})/a_{\text{HA}}] \quad (1)$$

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+} \quad (2)$$

mit K_s = Ionisierungskonstante der Reaktion $\text{HB} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{B}^-$

a = Aktivität, vereinfacht kann auch die Konzentration c eingesetzt werden.

Um auch die Säurestärke in nicht wässrigen Systemen angeben zu können, definierten Deyrup und Hammet 1932 die Hammet-Konstante H_0 (Gl. 3):⁸

$$H_0 = -\log K_{\text{BH}^+} + \log (c_{\text{B}}/c_{\text{BH}^+}) \quad (3)$$

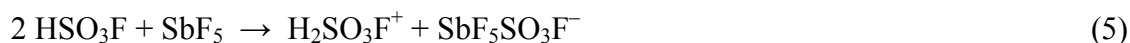
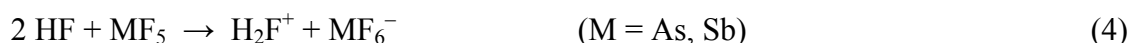
mit K_{BH^+} = Gleichgewichtskonstante der Reaktion $\text{B} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{BH}^+$

c = Konzentration

Hierbei wird der Protonierungsgrad eines Indikators B nach der Reaktion mit Säuren oder Basen gemessen. Damit ist die Bestimmung der Säuren- und Basenstärke universell möglich.

Die stärksten heute bekannten Säuren sind die so genannten Supersäuren. Dieser Begriff wurde erstmals 1927 von Contant und Hall eingeführt, die das Reaktionsverhalten von schwachen Basen wie z.B. Carbonylen in Schwefelsäure und Perchlorsäure/ Eisessig Gemischen untersuchten.⁹ Die heute allgemein gebräuchliche aber willkürliche Definition für Supersäuren stammt von Gillespie aus dem Jahr 1972.^{10,11} Danach sind alle Brønstedtsäuren, deren Säurestärke höher sind als die der 100%igen wasserfreien Schwefelsäure ist, Supersäuren. Somit gehören z.B. Fluorsulfonsäure und Perchlorsäure

zu den Supersäuren. Die Hammett-Konstante der Schwefelsäure ist -12,1 und die der Fluorsulfonsäure -15,1, was bedeutet, dass die Fluorsulfonsäure rund 1000-mal acider ist als die Schwefelsäure. Rund 1 Millionen mal acider als HSO_3F sind Supersäuren, die aus dem Gemisch einer Lewisäure und einer Brønstedtsäure bestehen. So erreichen die Supersäuren $\text{HSO}_3\text{F}/\text{SbF}_5$ und HF/SbF_5 H_0 -Werte von bis zu -21 und sind damit die stärksten heute bekannten Säuren (Gl. 4,5).^{12, 13, 14, 15, 16}



Die erstaunlichen Eigenschaften dieser Supersäuren wurden erstmals von Olah untersucht, dem durch Lösen von tert-Butylfluorid in SbF_5 der erste direkte Nachweis eines stabilen, langlebigen Carbeniumions, dem Trimethylcarbeniumion gelang.¹⁷ Durch die enorm hohe Acidität des H_2F^+ bzw. $\text{H}_2\text{SO}_3\text{F}^+$ Kations und die geringe Nucleophilie der entstehenden Anionen gelang es, sehr schwach basische Substanzen zu protonieren und die bislang in chemischen Reaktionen als kurzlebige Intermediate postulierten Kationen kinetisch zu stabilisieren. Olah wies seit 1966 durch die hauptsächliche Verwendung der „Magischen Säure“ $\text{HSO}_3\text{F}/\text{SbF}_5$ eine große Zahl stabiler und langlebiger Onium-Ionen nach, die er im Wesentlichen durch NMR-Messungen charakterisierte.^{18, 19, 20, 21, 22, 23} NMR-Untersuchungen aber lassen nur bedingt Rückschlüsse auf die Struktur der dargestellten Verbindungen zu. Eine bessere strukturelle Charakterisierung ist möglich, wenn die Substanzen als Salze isoliert vorliegen, weil sie dann durch Schwingungsspektroskopie und Einkristallröntgenstrukturanalysen untersucht werden können. Eine der ersten Arbeiten auf diesem

Gebiet gelang Christie, durch die Isolierung von H_3O^+ - und H_3S^+ -Hexafluorometallatsalzen aus den Supersäuren HF/AsF_5 und HF/SbF_5 .^{24, 25, 26}

Die von Olah verwendete „Magische Säure“ erlaubt keine Isolierung von Verbindungen, da die Fluorsulfonsäure bei Temperaturen abdestilliert werden muss, die weit oberhalb des Zersetzungspunktes der meisten gebildeten Salze liegt. Die im Arbeitskreis Minkwitz gebräuchlichen Supersäuren HF/AsF_5 und HF/SbF_5 dagegen erlauben die Entfernung, des auch als Lösungsmittel verwendeten Fluorwasserstoffs, noch bei -80°C im Hochvakuum. Damit gelang die Isolierung, strukturelle Charakterisierung und der endgültige Beweis einer Vielzahl höchst interessanter Salze.

2. Aufgabenstellung

Reine Stoffe werden unter Umständen in Wasser zu Säuren und liegen nach Protonenübertragung dissoziiert vor (Gl. 6):



Bei Anwesenheit von Metallhydroxiden lassen sich viele einfache Salze darstellen. Dementsprechend sind die meisten Säureanionen A^- seit langem bekannt und ihre chemischen und strukturellen Eigenschaften sehr gut charakterisiert.

Viele Flüssigkeiten liegen mehr oder weniger stark dissoziiert vor (Gl. 7), worauf ihre Eigenleitfähigkeit zurückzuführen ist.



Während die Anionen, wie bereits erwähnt, gut charakterisiert sind, wurde die Existenz der Kationen oder protonierten Säuren nur durch indirekte Methoden wie Kryoskopie und Leitfähigkeitsmessungen bewiesen.

Das ist zunächst verwunderlich, da beispielsweise Essigsäure bereits durch reine Schwefelsäure zu $\text{H}_3\text{CC}(\text{OH})_2^+$ protoniert wird (Gl.8)



Es handelt sich um eine Gleichgewichtsreaktion, dessen Gleichgewicht nicht vollständig auf der Seite des Salzes liegt. In der Reaktionslösung liegen neben den

Ionen noch undissoziierte Schwefelsäure und Essigsäure vor. Eine Isolierung von $\text{H}_3\text{CC}(\text{OH})_2^+\text{HSO}_4^-$ durch eine 1:1-Umsetzung der beiden Säuren gelingt daher nicht. Um das Gleichgewicht vollständig auf die linke Seite zu verschieben, muss daher eine Säure zum Einsatz kommen, deren Protonenübertragungstendenz wesentlich höher ist als die der Schwefelsäure. Supersäuren sind hierbei die geeigneten Reaktanden. Mit den Supersäuren HF/MF_5 ($\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$) gelingt die Darstellung und Isolierung der protonierten Essigsäure in Form von $\text{H}_3\text{CC}(\text{OH})_2^+\text{MF}_6^-$ -Salzen.²⁷ So sind in der Vergangenheit im Arbeitskreis Minkwitz die Brønstedt-Säuren Phosphorsäure, Kohlensäure und Ameisensäure protoniert und in Form ihrer MF_6^- Salze isoliert worden.^{28, 29, 30} Die hier als Beispiele genannten Verbindungen sind jedoch auch in wässrigen Lösungen relativ schwache Säuren. Daher stellt sich die Frage, ob Supersäuren in der Lage sind auch solche Säuren zu protonieren, wie z.B. die Schwefelsäure, die in Wasser starke Säuren sind. Um diese Frage zu klären, soll im Rahmen dieser Arbeit das Verhalten von stärkeren organischen und anorganischen Säuren in Supersäuren untersucht werden.

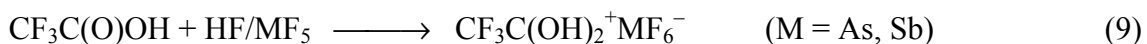
3. Halogenmethylcarbenium Ionen

$\text{H}_3\text{CC}(\text{OH})_2^+\text{MF}_6^-$, Salze methylsubstituierter Dihydroxycarbenium Ionen sind bereits durch unsere Arbeitsgruppe isoliert und charakterisiert worden.²⁷ Bekanntlich sind Methylgruppen durch $n-\pi$ Rückbindung in der Lage positive Ladungen an Kohlenstoffzentren zu stabilisieren. Substituiert man schrittweise die Wasserstoffatome der Methylgruppe durch Fluoratome so nimmt diese Eigenschaft sukzessive ab.^{31, 32} Die Trifluormethylgruppe, als eine der stärksten elektronenziehenden Gruppen, ist nicht mehr in der Lage zur $n-\pi$ Rückbindung und wirkt daher induktiv destabilisierend auf carbokationische Zentren.^{33, 34} Für Olah war $\text{CF}_3\text{C}(\text{OH})_2^+$ ein mögliches Edukt zur Darstellung von CF_3^+ -Kationen durch CC-Bindungsspaltung.³⁵ Die Trifluoressigsäure ist aufgrund des elektronenziehenden Effektes eine der stärksten organischen Säuren und ein Derivat der bislang nicht in freier Form isolierten Fluorameisensäure $\text{FC}(\text{O})\text{OH}$.³⁶ Da die Elektronegativität der Trifluormethylgruppe ähnlich der des Fluoratoms ist, kann durch eine Protonierung der Trifluoressigsäure auf die strukturellen Eigenschaften der protonierten Fluorameisensäure geschlossen werden. Olah hat bereits die Existenz von Trifluor-, Difluor- und Monofluormethylsubstituierten Carboxoniumionen in Lösung NMR-spektroskopisch nachgewiesen, was uns dazu veranlasst hat, Versuche zur Isolierung und strukturellen Charakterisierung zu unternehmen.³⁵

3.1. Trifluormethyldihydroxycarbenium, $\text{CF}_3\text{C}(\text{OH})_2^+$ -Salze

3.1.1. Bildung und Stabilität

Trifluormethyldihydroxycarbenium Hexafluorometallate $\text{CF}_3\text{C}(\text{OH})_2^+ \text{MF}_6^-$ (M = As, Sb) bilden sich quantitativ bei der Reaktion von Trifluoressigsäure mit den Supersäuren HF/AsF₅ und HF/SbF₅ [Gl. (9)].



Der nach Entfernen des als Lösungsmittel verwendeten Fluorwasserstoffs auskristallisierende farblose Feststoff ist im Fall des Antimonat-Salzes bis -25°C und des Arsenat-Salzes bis -30°C stabil. An der Luft hydrolysieren die Kristalle durch Reaktion mit Luftfeuchtigkeit selbst unter Kühlung. Unter Schutzgas kann die Substanz bei -70°C unzersetzt einige Monate gelagert werden.

3.1.2 Kristallstruktur

Trifluormethyldihydroxycarbenium Hexafluoroantimonat $\text{CF}_3\text{C}(\text{OH})_2^+ \text{SbF}_6^-$ kristallisiert triklin in der Raumgruppe P-1 (Nr. 2) mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle mit den Dimensionen $a = 585.2(1)$ pm, $b = 678.1(1)$, $c = 1044.4(1)$ pm, $\alpha = 91.70(1)^\circ$, $\beta = 90.45(1)^\circ$, $\gamma = 100.64(1)^\circ$ und $V = 0,4071(1)$ nm³. Die endgültigen R-Werte [$I > 2\sigma(I)$] betragen $R1 = 0,0357$, $wR2 = 0,0625$. Die Struktur wurde anhand der Patterson-Funktion und nachfolgender Differenz-Fourier-Synthesen gelöst. Verfeinert wurde nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (volle Matrix gegen

F2) mit anisotropen Auslenkungsparametern für alle Nicht-Wasserstoff-Atome. Alle Wasserstoffatome konnten den Differenz-Fourier-Synthesen entnommen werden, wobei die Koordinaten freigegeben, die Auslenkungsparameter aber festgehalten wurden.

Bindungslängen und ausgewählte Bindungswinkel werden in Tabelle 1 aufgelistet und Abbildung 1 zeigt die asymmetrische Einheit des Salzes. Abbildung 2 zeigt die Elementarzelle von $\text{CF}_3\text{C}(\text{OH})_2^+\text{SbF}_6^-$.

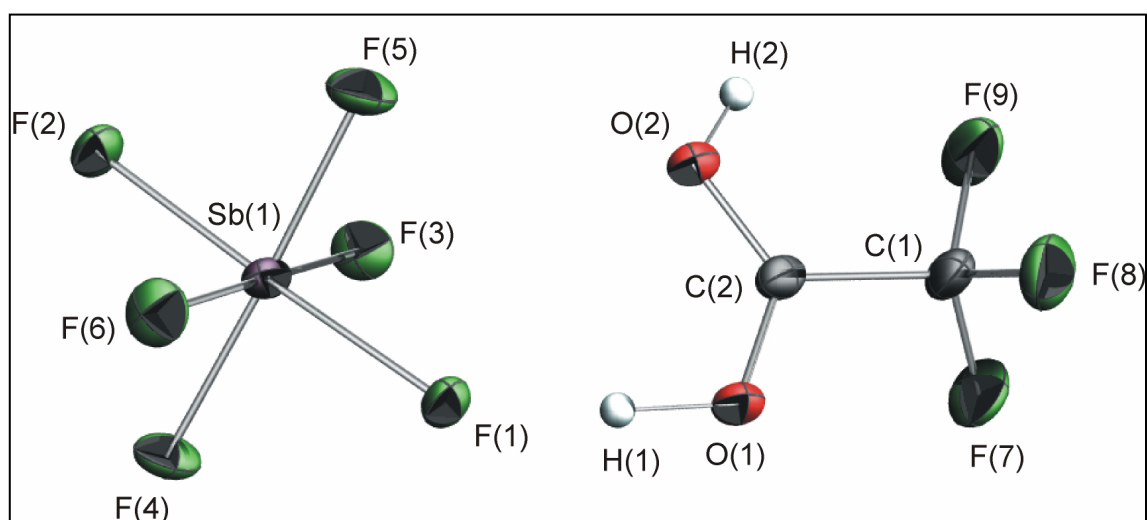


Abbildung 1: Asymmetrische Einheit von $\text{CF}_3\text{C}(\text{OH})_2^+\text{SbF}_6^-$ mit Atombezeichnungen.

Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Die C–F Bindungen der Trifluormethylgruppe von 131,3(4) bis 132,0(4) pm sind 1 – 2 pm kürzer als die der festen Trifluoressigsäure.³⁷ Der C–C Abstand ist dagegen länger und beträgt 154,0(5) pm. Die C–O Bindungen der Carboxonium-Gruppe sind mit 125,1(4) und 125,0(4) pm gleich lang. Dieser Abstand rangiert zwischen dem der C–O Einfachbindung der Trifluoressigsäure von 121,3(4) pm und dem der Doppelbindung mit 130,3(4) pm. Der O–C–O Winkel der freien Säure von 128,1(3)° verkleinert sich zum $\text{CF}_3\text{C}(\text{OH})_2^+$ Kation auf 123,0(3)°. Die C–C–O Winkel werden dagegen auf 114,3(3)° und 122,7(3)° aufgeweitet ($\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$: 111,5(4)°; 120,3(4)°). Die Summe

der Winkel der Carboxonium-Gruppe des Kations ergeben wie bei der Trifluoressigsäure 360° , sodass eine planare Umgebung am Kohlenstoff C(2) vorliegt. Die Trifluormethylgruppe hat mit F–C–F Winkeln von $108,9(3)^\circ$ bis $109,8(3)^\circ$ und C–C–F Winkeln von $109,2(3)^\circ$ bis $110,5(3)^\circ$ eine nahezu ideale tetraedrische Symmetrie.

Tabelle 1: Bindungslängen [pm], ausgewählte Bindungswinkel [$^\circ$] und interionische Kontakte [pm] von $\text{CF}_3\text{C}(\text{OH})_2^+\text{SbF}_6^-$.^{a)}

F(7)-C(1)	131,3(4)	Sb(1)-F(1)	187,6(2)
F(8)-C(1)	132,0(4)	Sb(1)-F(2)	186,9(2)
F(9)-C(1)	132,0(4)	Sb(1)-F(3)	186,5(2)
O(1)-C(2)	125,1(4)	Sb(1)-F(4)	190,5(2)
O(1)-H(1)	100(5)	Sb(1)-F(5)	191,5(2)
O(2)-C(2)	125,0(4)	Sb(1)-F(6)	186,5(2)
O(2)-H(2)	83(5)		
C(1)-C(2)	154,0(4)		
C(2)-O(1)-H(1)	114(3)	F(3)-Sb(1)-F(6)	179.0(1)
C(2)-O(2)-H(2)	112(3)	F(3)-Sb(1)-F(5)	91.6(1)
F(7)-C(1)-F(9)	109,8(3)	F(6)-Sb(1)-F(5)	89.4(1)
F(7)-C(1)-F(8)	108,9(3)	F(3)-Sb(1)-F(4)	90.0(1)
F(7)-C(1)-C(2)	110,5(3)	F(6)-Sb(1)-F(4)	89.0(1)
F(9)-C(1)-C(2)	109,5(3)	F(5)-Sb(1)-F(4)	177.8(1)
F(8)-C(1)-C(2)	109,2(3)	F(3)-Sb(1)-F(1)	89.7(1)
O(2)-C(2)-O(1)	123,0(3)	F(3)-Sb(1)-F(2)	89.2(1)
O(2)-C(2)-C(1)	122,7(3)	F(5)-Sb(1)-F(2)	88.0(1)
O(1)-C(2)-C(1)	114,3(3)	F(1)-Sb(1)-F(2)	177.8(1)
O(1) \cdots F(1)	254,9(3)	H(1) \cdots F(1)	157(5)
O(2) \cdots F(2b)	252,6(3)	H(2) \cdots F(2b)	175(5)

a) Symmetrieoperation: b = -x, -y, -z

Die Protonierung der Trifluoressigsäure führt zur Delokalisierung der positiven Ladung über die CO_2 -Gruppe und damit zur Angleichung der C–O Bindungslängen, sowie zur Schwächung der CC-Bindung.

Die Bindungslängen und –winkel des SbF_6^- Anions liegen mit 186,5(2) bis 191,5(2) pm bzw. 88,0(1)° bis 91,6(1)° im erwarteten Bereich. Zwei der sechs Sb–F Bindungen sind mit 190,5(2), und 191,5(2) pm um 2 – 3 pm länger als die Übrigen, da sie Wasserstoffbrücken mit den Protonen des Kations bilden. Insgesamt hat das Anion eine leicht verzerrte oktaedrische Symmetrie.

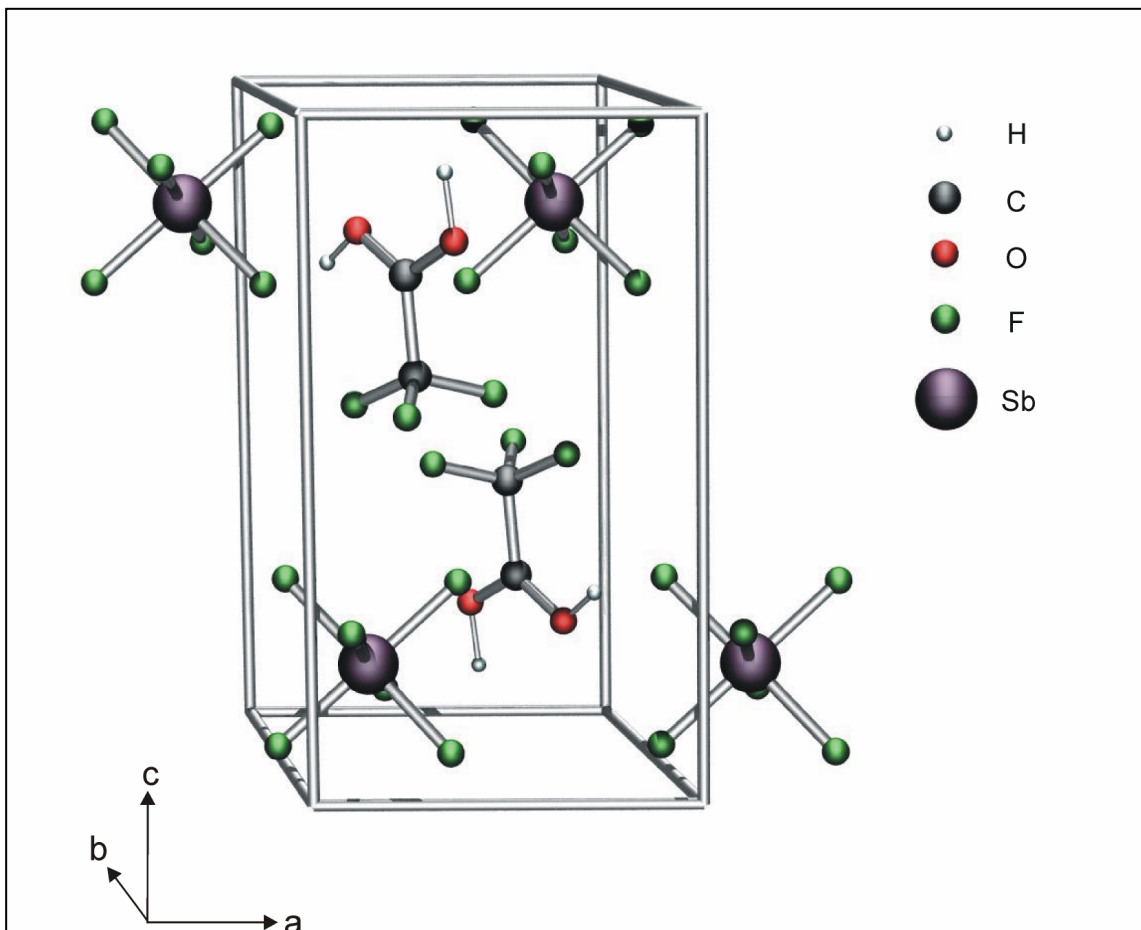


Abbildung 2: Ausschnitt aus der Kristallpackung von $\text{CF}_3\text{C}(\text{OH})_2^+\text{SbF}_6^-$.

Durch die bereits erwähnten Wasserstoffbrücken mit O···F Abständen von 254,9(3) und 252,6(3) pm werden zwei Anionen und zwei Kationen zu 4-gliedrigen Ringen aus 16 Atomen vernetzt, die in Abbildung 3 dargestellt werden.

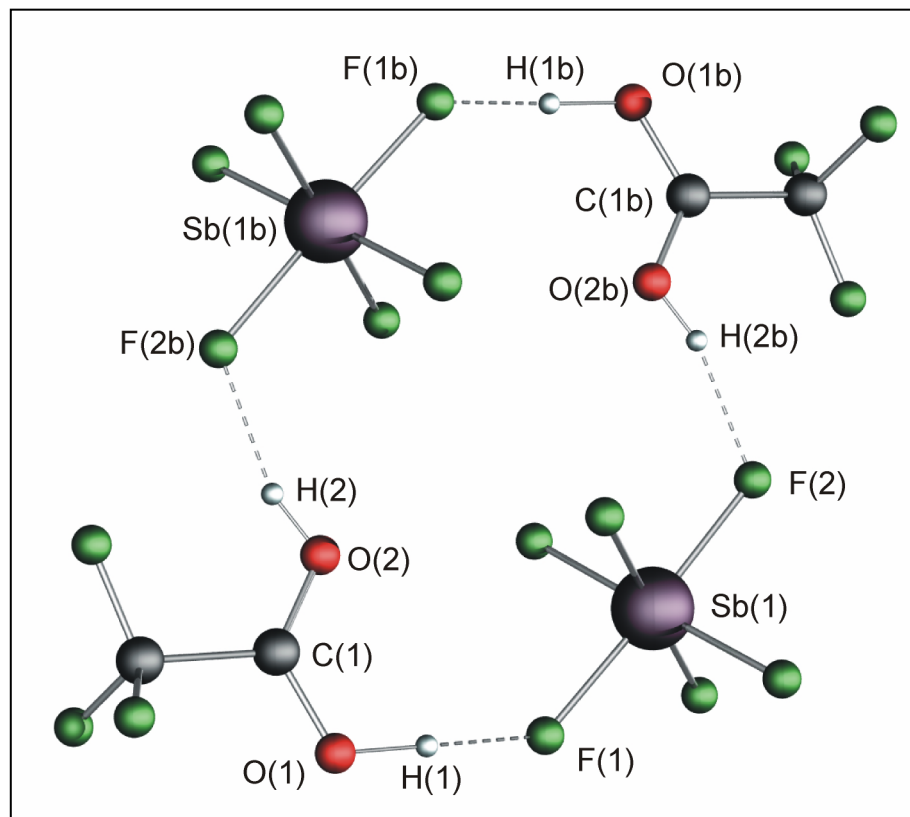


Abbildung 3: Wasserstoffbrücken in $\text{CF}_3\text{C}(\text{OH})_2^+\text{SbF}_6^-$ und Atombezeichnungen. Symmetrieoperationen: $b = -x, 1-y, -z$

3.1.3. Schwingungsspektren

Die Schwingungsfrequenzen der Trifluormethyldihydroxycarbenium-Salze sind in Tabelle 2 aufgelistet und das Schwingungsspektrum von $\text{CF}_3\text{C}(\text{OH})_2^+\text{SbF}_6^-$ wird in Abbildung 4 wiedergegeben.

Tabelle 2: Schwingungsfrequenzen (cm^{-1}) von $\text{CF}_3\text{C}(\text{OH})_2^+\text{MF}_6^-$ (M = As, Sb).^{a)}

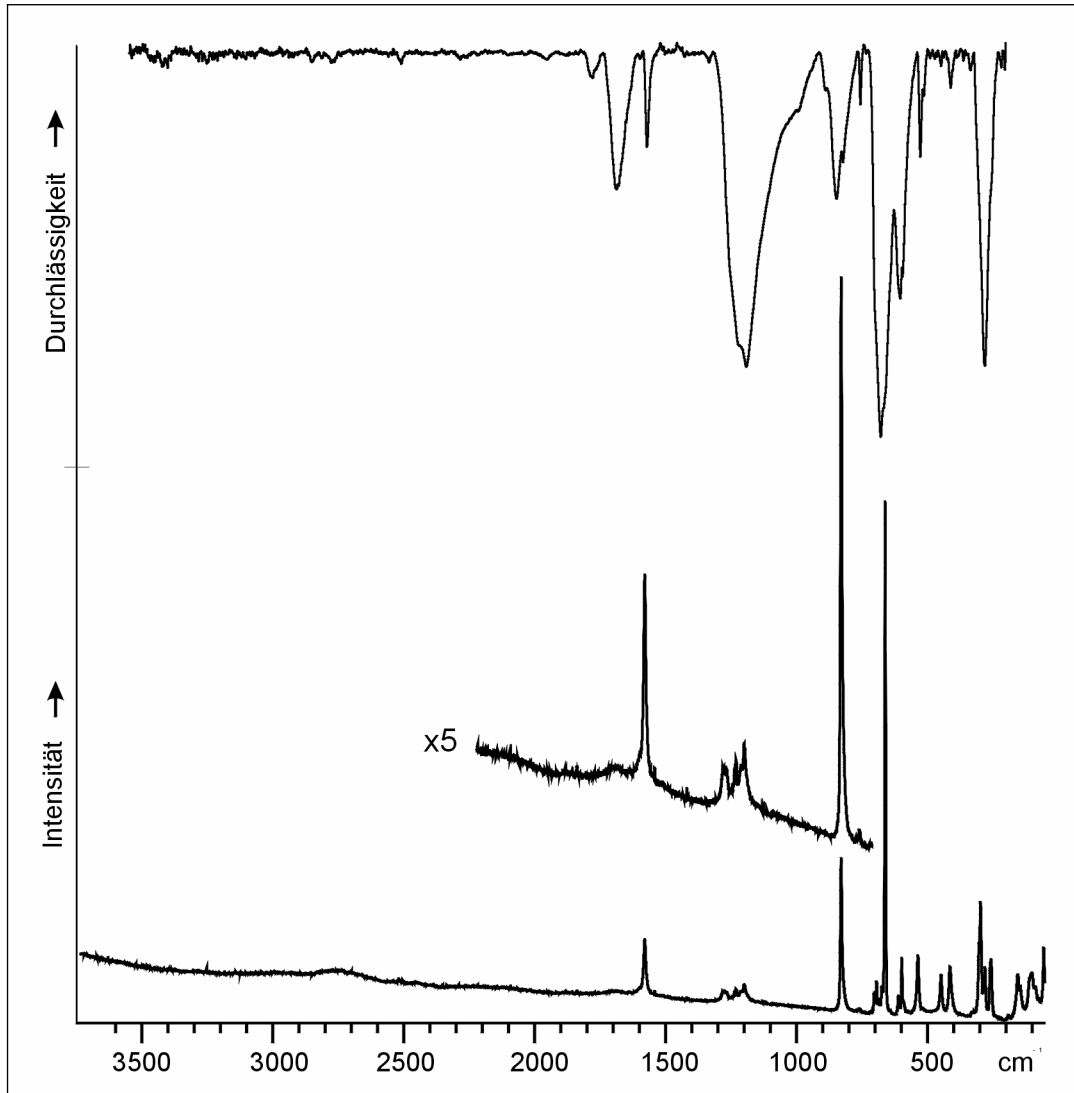
$\text{CF}_3\text{C}(\text{OH})_2^+\text{MF}_6^-$		$\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$		Zuordnungs- vorschlag
M = Sb		M = As		
IR (-70°C)	Ra (-78°C)	IR (-70°C)	^[38]	
3420 (vw)		3291 (vw)		} v(OH)
3399 (vw)		3230 (vw)		
1782 (w)		1785 (w)	1776	v(C=O)
1682 (m)		1685 (m)		v _{as} (CO ₂)
1578 (m)	1579 (17)	1567 (m)	1456	v _s (CO ₂)
	1273 (4)			δ(COH)
1222 (vs,sh)	1230 (2)	1216 (vs,sh)	1234	} v(CF ₃)
	1211 (2)			
1190 (vs)	1199 (4)	1192 (vs)	1162	} v(CC)
845 (m)	829 (34)	839 (s)	962	
756 (w)	759 (2)		675	δ(CO ₂)
	703 (2)		700	δ _s (CF ₃)
605 (s)	609 (2)	600 (s,sh)	598	δ _{as} (CF ₃)
532 (m)	536 (13)	534 (m)	515	
447 (w)	447 (9)	454 (m)		δ(CCO)
	413 (15)	423 (m)		
337 (w)	342 (2)	374 (s)		δ(CCF)
	297 (30)	271 (m)		
	256 (13)			} ρ(CF ₃)
	190 (2)			
	154 (16)			
	102 (18)			
	55 (16)			
	694 (5)	728 (vs,br)		} Gitter- schwingung
	684 (2)	688 (vs)		
678 (vs)	673 (4)	632 (vs,br)		
	660 (100)			
	597 (7)			} MF ₆ ⁻
280(vs)	280 (10)	389 (vs)		

^{a)} In Klammern Intensitäten: Ra in %, IR: vs = very strong, s = strong, m = medium, w = weak,

vw = very weak, br = broad

Das $\text{CF}_3\text{C}(\text{OH})_2^+$ Kation hat theoretisch und im Festkörper C_1 Symmetrie und damit 21 Grundschnwingungen, von denen 19 im Schwingungsspektrum beobachtet werden konnten. Die Zuordnung wurde durch Vergleich mit dem Edukt, anderen Trifluormethyl-substituierten Substanzen und anderen Hydroxycarbenium-Ionen getroffen.^{27, 28, 38, 39, 40} Die OH-Valenzschwingungen wurden nur im IR-Spektrum des Antimonatsalzes bei 3420 und 3399 cm^{-1} detektiert. Die antisymmetrischen CO Streckschwingungen liegen bei 1682 cm^{-1} und die symmetrischen CO bei 1578 cm^{-1} . Sie sind damit im Bereich von anderen Carboxonium-Ionen wie $\text{HO}(\text{O})\text{CC}(\text{OH})_2^+$ und $(\text{HO})\text{C}(\text{OCH}_3)_2^+$.^{41, 42} Die CF_3 -Valenzschwingungen werden zwischen 1190 und 1222 cm^{-1} registriert und sind im Vergleich zu der symmetrischen Streckschwingung des Eduktes um 30 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschoben. Das ist in Übereinstimmung mit der Bindungsverkürzung, die schon bei der Kristallstrukturbestimmung festgestellt wurde. Die Bindungsaufweitung der CC-Bindung spiegelt sich in der Frequenzerniedrigung der CC-Valenzschwingung von 962 cm^{-1} bei der Trifluoressigsäure zu 829 bis 845 cm^{-1} im $\text{CF}_3\text{C}(\text{OH})_2^+$ -Kation wider. Die CF_3 -Deformationsschwingungen werden im Bereich von 532 bis 600 cm^{-1} registriert, und die CCF-Deformationsschwingungen zwischen 271 und 374 cm^{-1} .

Die im Festkörper festgestellte Symmetrierniedrigung des oktaedrischen SbF_6^- -Anions wird auch durch die Schwingungsspektren bestätigt, da mehr als 3 Raman-Linien und 2 IR-Banden beobachtet werden. Die Lage der Schwingungsfrequenzen des Anions liegen jedoch im Erwartungsbereich.

Abbildung 4: Schwingungsspektrum von $\text{CF}_3\text{C}(\text{OH})_2^+\text{SbF}_6^-$

3. 2. Difluormethyldihydroxycarbenium, $\text{HCF}_2\text{C}(\text{OH})_2^+$ -Salze

3.2.1. Bildung und Stabilität

Difluormethyldihydroxycarbenium Hexafluoroantimonat, $\text{HCF}_2\text{C}(\text{OH})_2^+\text{MF}_6^-$ (M = As, Sb) bildet sich quantitativ bei der Reaktion von Difluoressigsäure mit der Supersäure HF/MF₅ (M = As, Sb) und anschließender Entfernung des als Lösungsmittel verwendeten Fluorwasserstoffs (Gl.10):



Die dabei auskristallisierenden farblosen Feststoffe von $\text{HCF}_2\text{C}(\text{OH})_2^+\text{MF}_6^-$ (M =As, Sb) sind bis -10°C stabil und hydrolysieren langsam durch Luftfeuchtigkeit.

3.2.2. Kristallstruktur

Difluormethyldihydroxycarbenium Hexafluoroantimonat $\text{HCF}_2\text{C}(\text{OH})_2^+\text{SbF}_6^-$ kristallisiert triklin in der Raumgruppe P-1 (Nr. 2) mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle mit den Dimensionen $a = 621,7(1)$ pm, $b = 762,6(1)$, $c = 831,2(1)$ pm, $\alpha = 90.79(1)^\circ$, $\beta = 96.05(1)^\circ$, $\gamma = 91,54(1)^\circ$ und $V = 0,3917(1)$ nm³. Die endgültigen R-Werte [$I > 2\sigma(I)$] betragen $R1 = 0,0330$, $wR2 = 0,0623$. Die Struktur wurde anhand der Patterson-Funktion und nachfolgenden Differenz-Fourier-Synthesen gelöst. Verfeinert wurde nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (volle Matrix gegen F2) mit anisotropen Auslenkungsparametern für alle Nicht-Wasserstoff-Atome. Alle Wasserstoffatome konnten den Differenz-Fourier-Synthesen entnommen werden,

wobei die Koordinaten freigegeben, die Auslenkungsparameter aber festgehalten wurden.

Bindungslängen und ausgewählte Bindungswinkel werden in Tabelle 3 aufgelistet und Abbildung 5 zeigt die asymmetrische Einheit des Salzes. Abbildung 6 zeigt die Elementarzelle von $\text{HCF}_2\text{C}(\text{OH})_2^+\text{SbF}_6^-$.

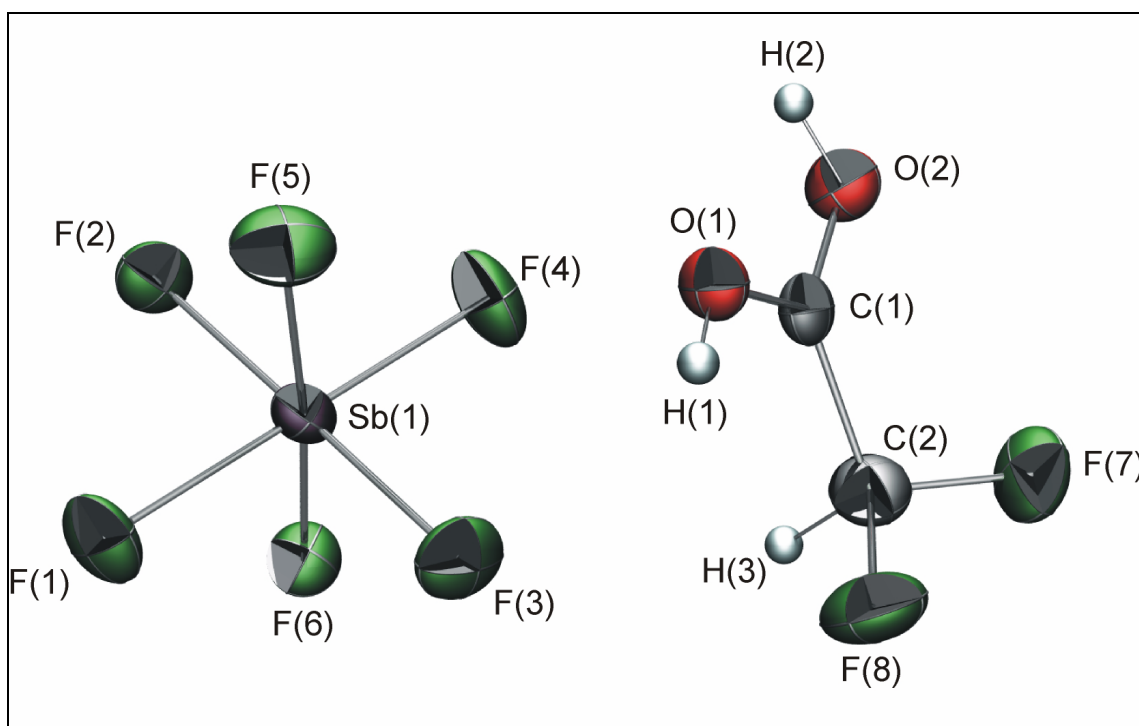


Abbildung 5: Asymmetrische Einheit von $\text{HCF}_2\text{C}(\text{OH})_2^+\text{SbF}_6^-$ mit Atombezeichnungen.

Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Die C–F Abstände der Difluormethylgruppe betragen 132,9(6) und 133,6(6) pm. Die Länge der C–C Bindung beträgt 151,9(7) pm und ist damit 2 pm kürzer als die des $\text{CF}_3\text{C}(\text{OH})_2^+$ Kations. Die Kohlenstoff - Sauerstoff Abstände der Carboxonium-Gruppe von 125,8(5) und 124,9(6) pm liegen zwischen dem einer C–O Einfachbindung mit 121 pm und dem einer Doppelbindung mit 130 pm. Die Bindungslänge der terminalen C–H Bindung beträgt 112(5) pm.

Die FCC Winkel sind $109,4(4)^\circ$ und $107,4(4)^\circ$. Zusammen mit dem H–C–C Winkel von $113(2)^\circ$ ergibt sich für die Difluormethylgruppe eine leicht verzerrte tetraedrische Teilsymmetrie. Die Umgebung des Carbeniumkohlenstoffs C(1) ist trigonal planar, denn die Summe der O–C–O und C–C–O Winkel ergibt 360° .

Tabelle 3: Bindungslängen [pm], ausgewählte Bindungswinkel [$^\circ$] und interionische Kontakte [pm] von $\text{HCF}_2\text{C}(\text{OH})_2^+\text{SbF}_6^-$.^{a)}

F(7)-C(2)	132,9(6)	Sb(1)-F(1)	189,0(3)
F(8)-C(2)	133,6(6)	Sb(1)-F(2)	190,2(3)
H(3)-C(2)	112(5)	Sb(1)-F(3)	186,3(3)
O(1)-C(1)	125,8(5)	Sb(1)-F(4)	185,7(3)
O(1)-H(1)	77(6)	Sb(1)-F(5)	185,0(3)
O(2)-C(1)	124,9(6)	Sb(1)-F(6)	185,8(2)
O(2)-H(2)	74(5)		
C(1)-C(2)	151,9(7)		
C(1)-O(1)-H(1)	121(4)	F(1)–Sb(1)–F(2)	89,0(1)
C(1)-O(2)-H(2)	116(4)	F(1)–Sb(1)–F(3)	90,6(1)
F(7)-C(2)-F(8)	108,7(5)	F(1)–Sb(1)–F(4)	179,4(1)
F(7)-C(2)-H(3)	110(2)	F(1)–Sb(1)–F(5)	89,7(1)
F(7)-C(2)-C(1)	109,4(4)	F(1)–Sb(1)–F(6)	88,1(1)
H(3)-C(2)-C(1)	113(2)	F(2)–Sb(1)–F(3)	179,5(1)
F(8)-C(2)-C(1)	107,4(4)	F(5)–Sb(1)–F(6)	175,0(1)
O(2)-C(1)-O(1)	121,5(5)		
O(2)-C(1)-C(2)	115,4(5)		
O(1)-C(1)-C(2)	123,1(5)		
O(1)⋯F(1c)	256,1(5)	H(1)⋯F(1c)	181(6)
O(2)⋯F(2b)	256,0(4)	H(2)⋯F(2b)	183(5)
C(1)⋯F(4)	299,3(6)		
C(1)⋯F(6d)	271,5(6)		

^{a)} Symmetrieoperationen: a = 1+x, y, z; b = -x, -y, 1-z; c = -x, -y, -z; d = x, -1+y, z

Die Antimon-Fluor Bindungsabstände liegen mit 185,0(3) und 190,2(3) pm und Bindungswinkel von 88,1(1)° bis 90,6(1)° bzw. 175,0(1) bis 179,5(1) im erwarteten Bereich für SbF_6^- Anionen. Eine signifikante Sb–F Bindungsverlängerung tritt bei den Bindungen auf, die an den Wasserstoffbrücken mit den beiden OH Gruppen des Kations beteiligt sind. Die O–F Kontaktabstände sind hierbei 256,1(5) pm und 256,0(4) pm. Ein weiterer Kontakt mit einem $\text{H}\cdots\text{F}$ Abstand von 215(4) pm existiert zwischen Anion und der CH Bindung der Difluormethylgruppe. Weitere Kontakte unterhalb der Summe der Van- der- Waals Radien treten am Carbeniumkohlenstoff auf, sodass dieser insgesamt eine trigonal bipyramidale Koordination aufweist. Abbildung 7 zeigt das Kation mit allen Kontakten.

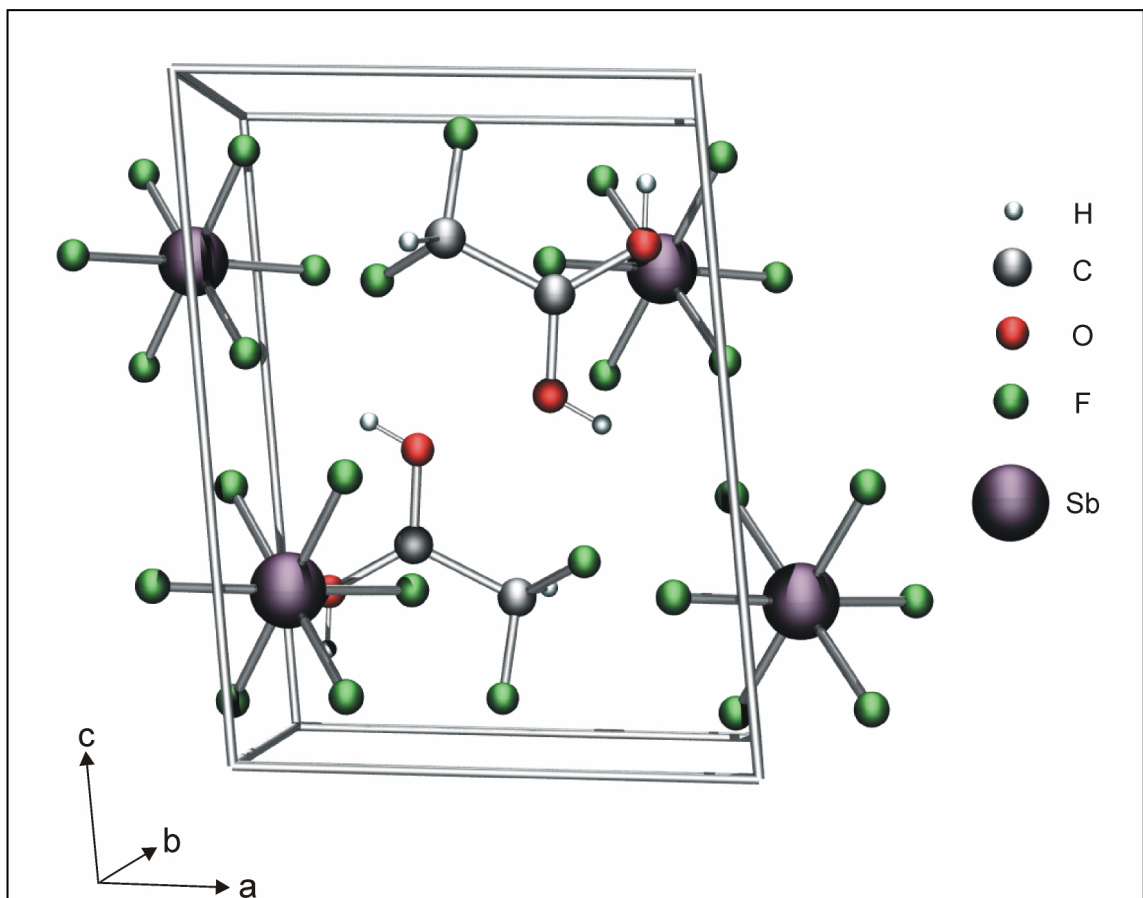


Abbildung 6: Ausschnitt aus der Kristallpackung von $\text{HCF}_2\text{C}(\text{OH})_2^+\text{SbF}_6^-$.

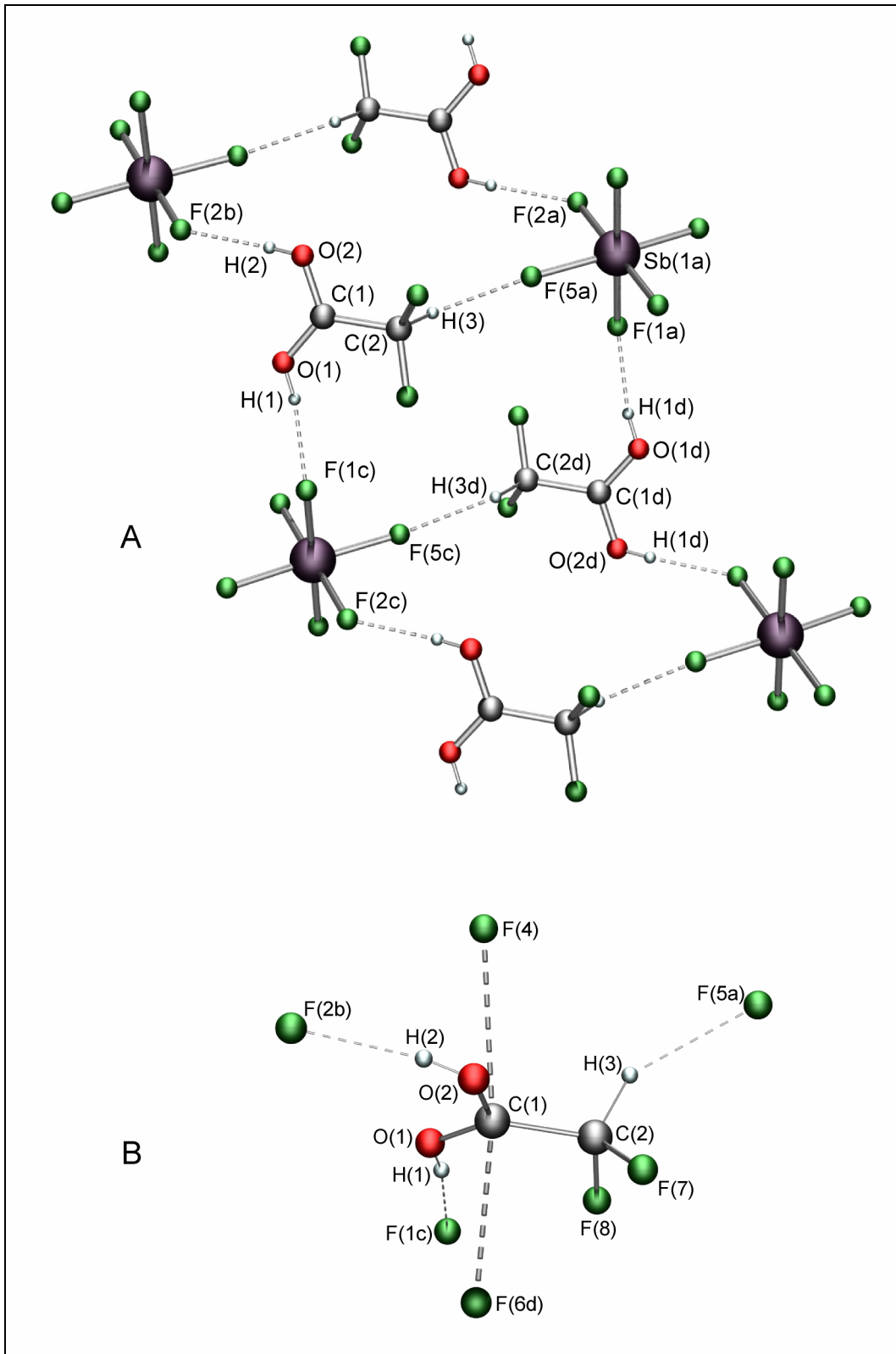


Abbildung 7: Wasserstoffbrücken A) $\text{HCF}_2\text{C}(\text{OH})_2^+\text{SbF}_6^-$ und alle Kontakte B) von $\text{HCF}_2\text{C}(\text{OH})_2^+\text{SbF}_6^-$ mit Atombezeichnungen. Symmetrieoperationen: $a = 1+x, y, z$; $b = -x, -y, 1-z$; $c = -x, -y, -z$; $d = x, -1+y, z$.

3.2.3. Schwingungsspektrum

Die Schwingungsfrequenzen von $\text{HCF}_2\text{C}(\text{OH})_2^+\text{MF}_6^-$ ($\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$) sind in Tabelle 4 aufgelistet und das Schwingungsspektrum in Abbildung 8 wiedergegeben.

Tabelle 4: Schwingungsfrequenzen von $\text{HCF}_2\text{C}(\text{OH})_2^+\text{MF}_6^-$ ($\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$).^{a)}

$\text{HCF}_2\text{C}(\text{OH})_2^+\text{MF}_6^-$		$\text{HCF}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$ <small>[38]</small>	Zuordnungs- vorschlag
M = Sb IR (-60°C)	M = As Ra (-78°C)		
	2994 (58)	2995	v(CH)
2839 (s, br)			v(OH)
2792 (s, br)			
1676 (s)			$\nu_{\text{as}}(\text{CO})$
1628 (w)		1739	
	1563 (20)	1455	$\nu_{\text{s}}(\text{CO})$
1355 (w)	1356 (4)		$\delta(\text{COH})$
1346 (w)	1348 (9)	1346	$\delta(\text{CCH})$
1266 (w)		1255	$\delta(\text{COH})$
1199 (s)	1194 (22)	1217	
1143 (vs)	1140 (16)	1085	$\nu(\text{CF}_3)$
936 (w)	930 (21)	936	$\delta(\text{COH})$
905 (m)			
833 (m)		897	$\nu(\text{CC})$
757 (w)	751 (30)	562	$\delta(\text{CO}_2)$
	575 (38)		$\gamma(\text{CCO}_2)$
541 (m)	541 (14)	574	$\delta(\text{CF}_2)$
492 (vw)		482	$\rho(\text{CF}_2)$
	479 (21)		$\delta(\text{CCO})$
	415 (3)		
350 (m)			} $\delta(\text{CCF})$
329 (s)	332 (12)		
	275 (3)		} Gitter- schwingung
	151 (38)		
	107 (9)		
694 (s)	704 (93)		} Anion
674 (s)	671 (100)		
646 (vs)			
583 (m)			
576 (s)	575 (38)		
285 (vs)	374 (60)		
260 (s)			

a) In Klammern Intensitäten: Ra in %, IR: vs = very strong, s = strong,

m = medium, w = weak, vw = very weak, br = broad

Das $\text{HCF}_2\text{C}(\text{OH})_2^+$ Kation hat C_1 Symmetrie und daher 21 Grundschnwingungen, von denen in den Spektren 20 Schnwingungen beobachtet werden konnten. Die aufgenommenen Spektren kongruieren sehr gut mit den Ergebnissen der Kristallstrukturbestimmung. Die Zuordnung erfolgte mit Hilfe der Literaturdaten des Edukts und im Vergleich mit anderen Difluormethyl- und Hydroxycarbeniumverbindungen.^{38, 43} Die beiden sehr breiten Banden im IR Spektrum bei 2839 und 2792 cm^{-1} lassen sich den O–H Valenzschnwingungen zuordnen, obwohl diese bei ca. 3400 cm^{-1} erwartet werden. Aufgrund der sehr starken Assoziation durch Wasserstoffbrückenbindungen, die in der Kristallstrukturbestimmung festgestellt wurden, wird die Schnwingungsfrequenz erniedrigt und die IR-Banden verbreitert. Die C–H Valenzschnwingung wurde im Raman-Spektrum bei 2994 cm^{-1} beobachtet. Die antisymmetrischen C–O Valenzschnwingungen werden zwischen 1628 und 1676 cm^{-1} im IR registriert und die symmetrischen bei 1563 cm^{-1} im Raman. Im Vergleich dazu wird die C=O Valenzschnwingung der Difluoressigsäure bei 1739 cm^{-1} und die C–O Valenzschnwingung bei 1455 cm^{-1} registriert, was die Angleichung der Bindungslängen wiedergibt. Die Valenzschnwingungen der CF_2 Gruppe werden bei nahezu gleichen Wellenzahlen im Raman- und IR-Spektrum zwischen 1140 und 1199 cm^{-1} registriert und die C–C Streckschnwingung bei 833 cm^{-1} . Die C–C Streckschnwingung von $\text{HCF}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$ wird bei 897 cm^{-1} beobachtet und liegt im Vergleich zum Kation um 65 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen hin verschoben, was für eine Schwächung der C–C Bindung durch die Protonierung spricht.

Die COH Deformationsschnwingungen werden zwischen 905 und 936 cm^{-1} , 1266 cm^{-1} und 1355 cm^{-1} registriert und die $\delta(\text{CCH})$ bei 1346 cm^{-1} . Der Schnwingung bei 757 bzw. 751 cm^{-1} wird der Deformationsschnwingung der CO_2 Gruppe zugeordnet. Die out-of-plane Schnwingung der planaren CCO_2 Gruppe erscheint als intensive Linie im Raman-

Spektrum bei 575 cm^{-1} . Deformationsschwingungen der CF_2 Gruppe werden bei 541 und 492 cm^{-1} beobachtet. Die CCO und CCF Deformationen werden im Bereich zwischen 275 und 479 cm^{-1} registriert.

Die in der Kristallstruktur festgestellte Verzerrung der idealen Oktaedersymmetrie des SbF_6^- Anions wird in den Spektren bestätigt, denn es werden mehr als 3 Raman-aktive Linien und 2 IR-aktive Banden beobachtet. Die Frequenzen der Schwingungen liegen im literaturbekannten Bereich.

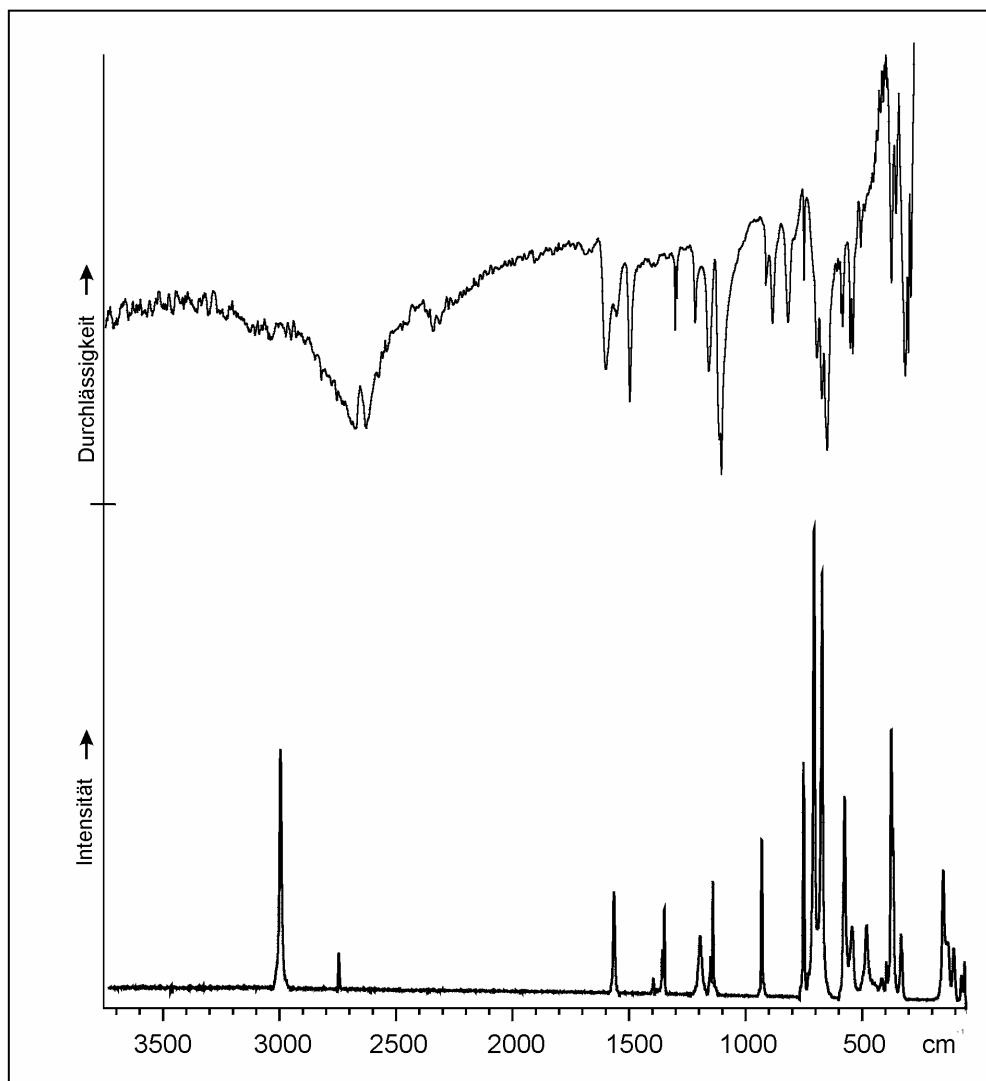
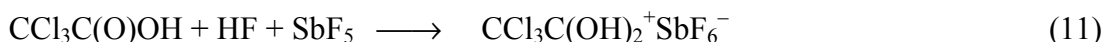


Abbildung 8: IR-Spektrum von $\text{HCF}_2\text{C}(\text{OH})_2^+\text{SbF}_6^-$, Raman-Spektrum von $\text{HCF}_2\text{C}(\text{OH})_2^+\text{AsF}_6^-$

3.3. Trichlormethyldihydroxycarbenium, $\text{CCl}_3\text{C}(\text{OH})_2^+$ -Salze

3.3.1. Bildung und Stabilität

Die Reaktion von Trichloressigsäure mit der Supersäure HF/SbF₅ führt quantitativ zur Bildung von $\text{Cl}_3\text{CC}(\text{OH})_2^+\text{SbF}_6^-$ (Gl. 11):



Der nach Entfernen des überschüssigen Fluorwasserstoffs auskristallisierte farblose Feststoff ist bis 0°C unter Schutzgas beständig. An Raumluft hydrolysiert er langsam auch unter Kühlung.

3.3.2. Kristallstruktur

Trichlormethyldihydroxycarbenium Hexafluoroantimonat $\text{Cl}_3\text{CC}(\text{OH})_2^+\text{SbF}_6^-$ kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe Pca_2_1 (Nr. 29) mit 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle mit den Dimensionen $a = 1165,3(1)$, $b = 718,4(1)$ und $c = 1198,4(1)$ pm und $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

Die endgültigen R-Werte [$I > 2\sigma(I)$] betragen $R_1 = 0,0301$ und $wR_2 = 0,0622$. Die Struktur wurde anhand der Patterson-Funktion und nachfolgenden Differenz-Fourier-Synthesen gelöst. Verfeinert wurde nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (volle Matrix gegen F2) mit anisotropen Auslenkungsparametern für alle Nicht-Wasserstoff-Atome. Alle Wasserstoffatome konnten den Differenz-Fourier-Synthesen entnommen werden, wobei die Koordinaten und die Auslenkungsparameter freigegeben wurden.

Abbildung 9 zeigt die asymmetrische Einheit, Abbildung 10 die Elementarzelle von $\text{Cl}_3\text{CC}(\text{OH})_2^+\text{SbF}_6^-$. Bindungslängen, -winkel und interionische Kontakte sind in Tabelle 5 angegeben.

Das $\text{Cl}_3\text{CC}(\text{OH})_2^+$ Kation hat C_1 Symmetrie mit einer nahezu idealen Tetraedersymmetrie der Cl_3CC -Gruppe. Die C–Cl Bindungsabstände betragen 173,8(5) bis 176,8(5) pm und der C–C Abstand ist 153,2(7) pm. Die beiden C–O Bindungen sind mit 125,5(6) und 126,7(6) pm nahezu identisch und liegen zwischen den Abständen einer CO-Doppel- und einer CO-Einfachbindung. Die O–H Bindungen werden zu 90(1) und 60(1) pm bestimmt, wovon die Zweite als zu kurz angesehen werden kann. Die Cl–C–Cl Winkel messen 109,5(2) bis 110,9(3)°. Die C–C–Cl Winkel betragen 109,7(3)°, 110,8(3)° und 104,5(3)°. Der O–C–O Winkel der Carboxoniumgruppe ist 119,2(4)° und die C–C–O Winkel sind 117,7(4)° und 122,9(4)°. Aus der Summe der Winkel von 360° ergibt sich eine planare Umgebung des Carboxonium-Kohlenstoffs C(2).

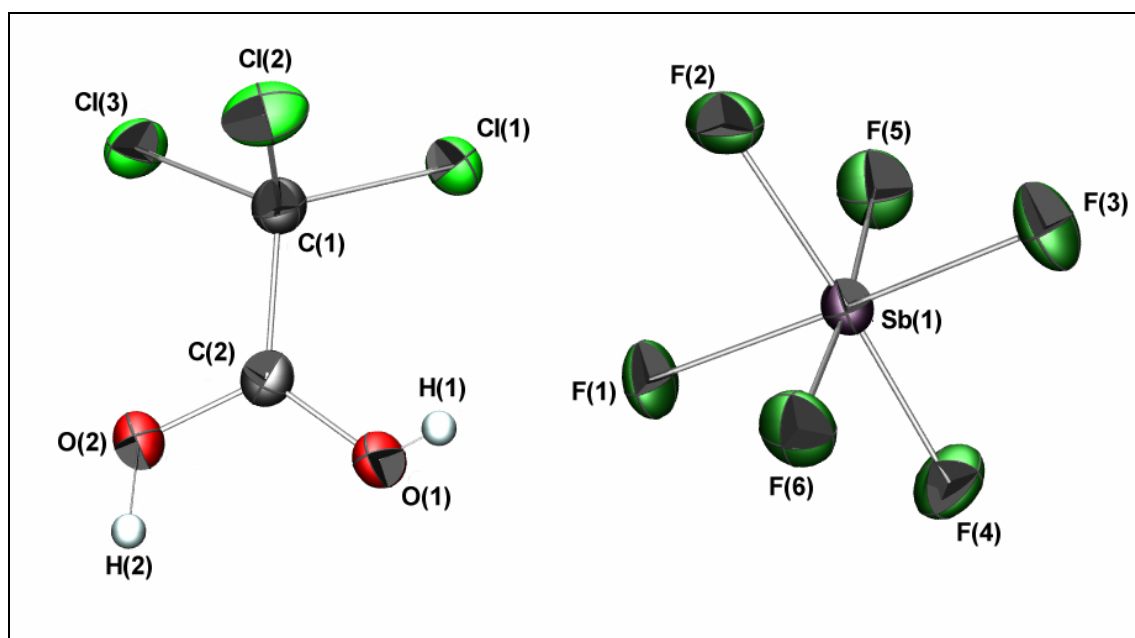


Abbildung 9: Assymmetrische Einheit von $\text{Cl}_3\text{CC}(\text{OH})_2^+\text{SbF}_6^-$ mit Atombezeichnungen.

Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 5: Bindungslängen [pm], ausgewählte Bindungswinkel [°] und interionische Kontakte [pm] von $\text{CCl}_3\text{C}(\text{OH})_2^+\text{SbF}_6^-$.^{a)}

Cl(1)-C(2)	176,4(5)	Sb(1)-F(1)	190,2(3)
Cl(2)-C(2)	176,8(5)	Sb(1)-F(2)	191,2(3)
Cl(3)-C(2)	173,8(5)	Sb(1)-F(3)	186,1(3)
O(1)-C(1)	126,7(6)	Sb(1)-F(4)	185,8(4)
O(1)-H(1)	60(5)	Sb(1)-F(5)	184,9(3)
O(2)-C(1)	125,5(5)	Sb(1)-F(6)	185,6(3)
O(2)-H(2)	90(5)		
C(1)-C(2)	153,2(7)		
C(1)-O(1)-H(1)	119(7)	F(3)-Sb(1)-F(1)	177,7(2)
C(1)-O(2)-H(2)	112(4)	F(3)-Sb(1)-F(5)	92,1(1)
Cl(1)-C(2)-Cl(3)	110,9(3)	F(6)-Sb(1)-F(5)	175,0(1)
Cl(1)-C(2)-Cl(2)	109,5(2)	F(3)-Sb(1)-F(4)	92,7(2)
Cl(1)-C(2)-C(1)	109,7(3)	F(6)-Sb(1)-F(4)	91,9(1)
Cl(3)-C(2)-C(1)	110,8(3)	F(5)-Sb(1)-F(4)	92,0(2)
Cl(2)-C(2)-C(1)	104,5(3)	F(2)-Sb(1)-F(4)	176,3(2)
O(2)-C(1)-O(1)	119,2(4)	F(3)-Sb(1)-F(2)	91,0(2)
O(2)-C(1)-C(2)	117,7(4)	F(5)-Sb(1)-F(2)	87,5(2)
O(1)-C(1)-C(2)	122,9(4)	F(1)-Sb(1)-F(2)	86,9(1)
O(1) ⋯ F(1)	248,0(4)	H(1) ⋯ F(1)	189(7)
O(2) ⋯ F(2a)	255,1(4)	H(2) ⋯ F(2a)	159(7)

^{a)} Symmetrieoperation: a = x, y+1, z

Das SbF_6^- Anion hat eine verzerrte Oktaedersymmetrie, mit Sb–F Bindungslängen zwischen 184,9(3) und 191,2(3) pm, wobei die Sb–F Bindungen, die an Wasserstoffbrücken teilhaben, signifikant länger sind als die übrigen Antimon–Fluor

Bindungen. Die F–Sb–F Winkel betragen zwischen $87,5(2)^\circ$ und $92,1(2)^\circ$ bzw. $175,0(1)^\circ$ und $177,7(2)^\circ$.

Zwei Wasserstoffbrückenbindungen, deren O···F Abstände $248,0(4)$ und $255,1(4)$ pm betragen (H···F Abstände: $189,7(7)$ pm, $159(7)$ pm) verbinden Anionen und Kationen zu 2-dimensionalen Strängen.

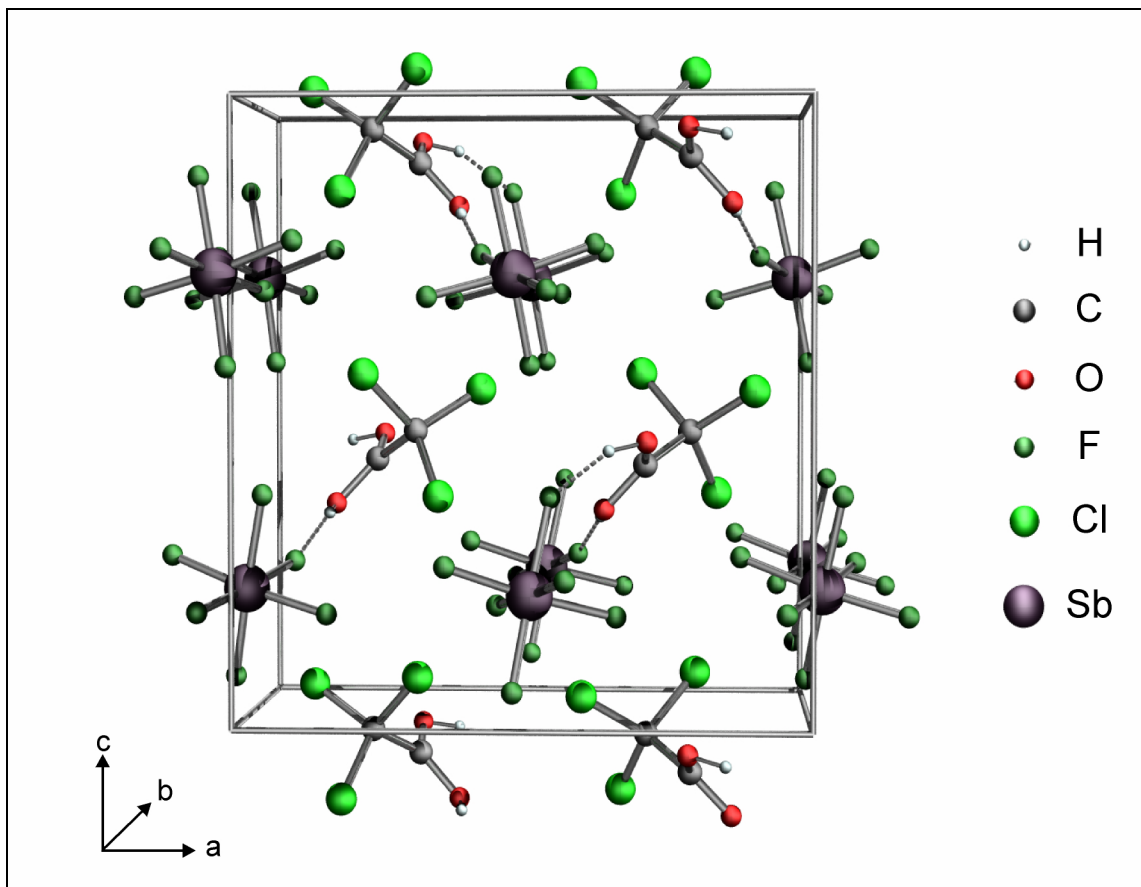


Abbildung 10: Ausschnitt aus der Kristallpackung von $\text{Cl}_3\text{CC}(\text{OH})_2^+\text{SbF}_6^-$

3.3.3. Schwingungsspektrum

Das Schwingungsspektrum von $\text{Cl}_3\text{CC}(\text{OH})_2^+\text{SbF}_6^-$ ist in Abbildung 11 gezeigt und die Schwingungsfrequenzen sind in Tabelle 6 zusammengefasst. Die Schwingungen haben im IR-Spektrum eine hohe Halbwertsbreite und sind aufgespalten, sodass eine eindeutige Zuordnung ohne weitere Informationen schwierig ist. Zudem trat bei den Raman-Messungen starke Fluoreszenz auf, sodass hier nur ein Teil der Linien detektiert worden ist.

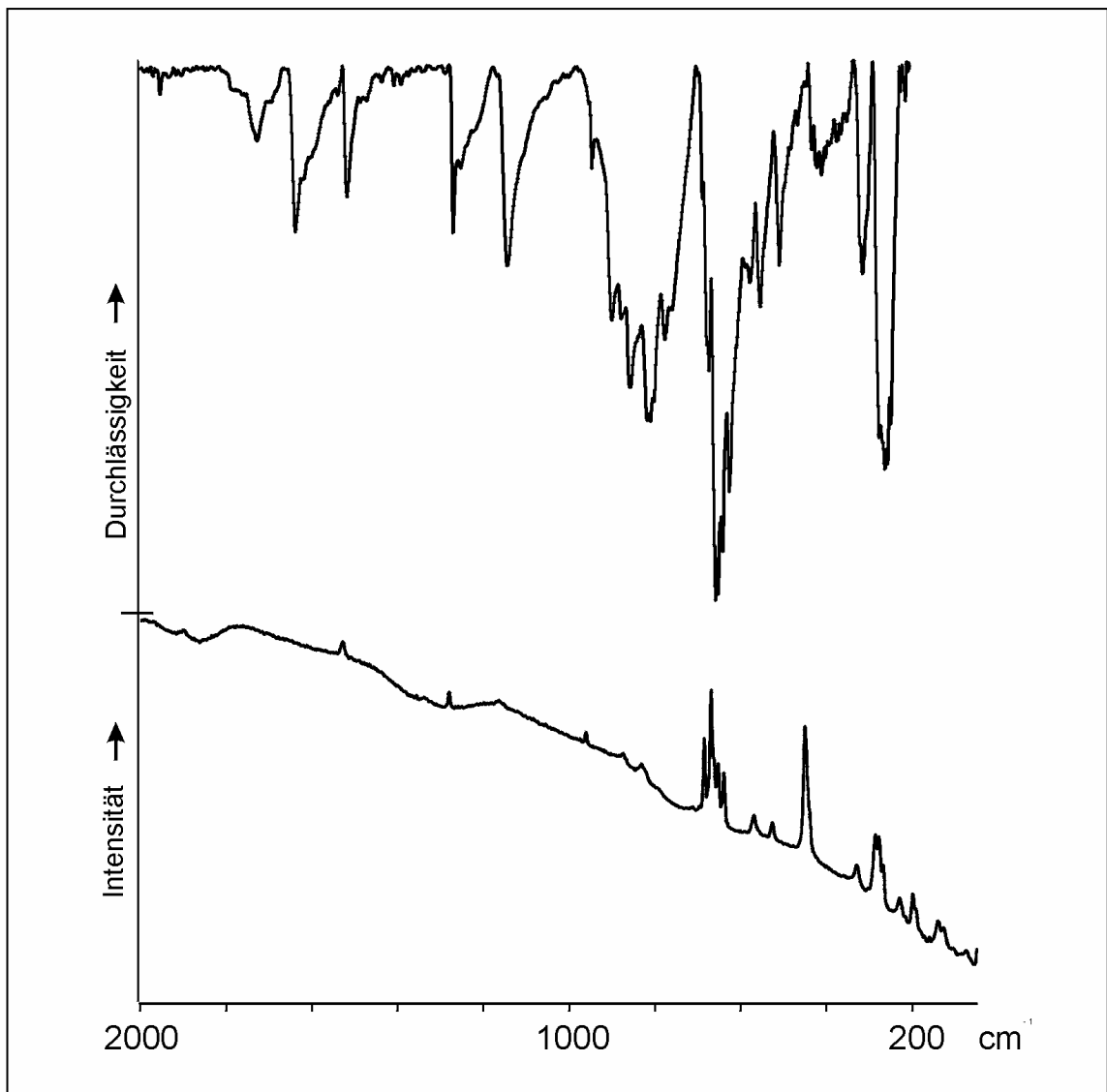


Abbildung 11: Schwingungsspektrum von $\text{Cl}_3\text{CC}(\text{OH})_2^+\text{SbF}_6^-$

O–H Valenzschwingungen konnten weder im Raman- noch im Infrarot-Spektrum detektiert werden. Die Spektren in der Abbildung wurden daher bereits bei 2000 cm^{-1} abgeschnitten.

Aufgrund des Auftretens einer C=O Valenzschwingung bei 1748 cm^{-1} und einer C–O Valenz bei 981 cm^{-1} , die auch in den Spektren der Trichloressigsäure auftreten, muss von einer partiellen Zersetzung der Substanz während der IR-Messung ausgegangen werden. Das führte zu weiteren Aufspaltungen und Bandenverbreiterungen im Spektrum. Die Schwingungen bei 1653 und 1532 cm^{-1} können den CO-Valenzschwingungen des Kations zugeordnet werden. Die OH-Deformationsschwingungen treten zwischen 1159 und 1285 cm^{-1} auf. Die Signale im Bereich zwischen 775 und 918 cm^{-1} werden den asymmetrischen CCl_3 -Streckschwingungen zugeordnet. Die symmetrische Valenzschwingung erscheint im Raman-Spektrum als charakteristische intensive Linie bei 450 cm^{-1} . Die Frequenzlage der Schwingung ist zwar niedrig aber nicht ungewöhnlich. Im Fall von CCl_4 wird die symmetrische Valenzschwingung bei 459 cm^{-1} gemessen.⁴⁴ Die Schwingungen im Bereich von 199 bis 330 cm^{-1} lassen sich den CCl_3 - Deformationsbewegungen zuordnen.

Im Bereich der Anionenschwingungen werden zahlreiche Signale detektiert, was auf die in der Kristallstrukturbestimmung festgestellte Symmetrierniedrigung des SbF_6^- Oktaeders und auf die partielle Zersetzung der Substanz während der Messung zurückzuführen ist.

Tabelle 6: Schwingungsfrequenzen (cm^{-1}) von $\text{Cl}_3\text{CC}(\text{OH})_2^+\text{SbF}_6^-$.^{a)}

$\text{Cl}_3\text{CC}(\text{OH})_2^+\text{SbF}_6^-$		Zuordnungsvorschlag
Ra -78°C	IR -40°C	
	1748 (w)	$\nu(\text{C}=\text{O})$
	1653 (m)	$\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$
1531 (9)	1532 (w)	$\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2)$
1282 (6)	1285 (m)	$\delta(\text{COH})$
1165 (9)	1159 (m)	$\delta(\text{COH})$
962 (4)	961 (w,sh)	$\nu(\text{CO})$
	918 (m,sh)	} $\nu_{\text{as}}(\text{CCl}_3)$
876 (8)	874 (s)	
832 (12)	833 (s)	
	826 (s)	
793 (1)	791 (m,)	
	775 (m,sh)	} $\nu_{\text{s}}(\text{CCl}_3)$
450 (100)	449 (w)	
	426 (w)	
	415 (w)	
	390 (w)	} $\delta_{\text{s}}(\text{CCl}_3)$
330 (13)	331 (m)	
229 (14)	230 (vw)	} $\delta_{\text{as}}(\text{CCl}_3)$
199 (23)		
140 (18)		} Gitter- Schwingung
127 (14)		
103 (2)		
74 (7)		} SbF_6^-
686 (30)	688 (m,sh)	
640 (21)	641 (s)	
670 (77)	673 (vs)	
	667 (vs)	
654 (26)	656 (vs,sh)	
	594 (m)	
570 (14)	570 (m)	
527 (13)	525 (m)	
286 (37)	291 (s,sh)	
276 (34)	278	
269 (15)	272 (s,sh)	

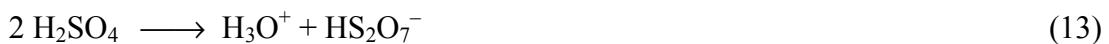
a) Intensitäten in Klammern: Ra in %, IR: vs = very strong, s = strong, m = medium, w = weak, vw = very weak, br = broad

4. Trihydroxyoxosulfonium Hexafluoroantimonat

Nach allgemeiner Lehrmeinung werden 100%ige Schwefelsäure und alle noch stärkeren Säuren als Supersäuren bezeichnet. Von den bei der Autoprotolyse der Schwefelsäure gemäß Gleichung (12) entstehenden Ionen ist nur die Struktur des Hydrogensulfat-Anions in Salzen als Festkörper und die der Schwefelsäure selbst bekannt.^{45, 46}



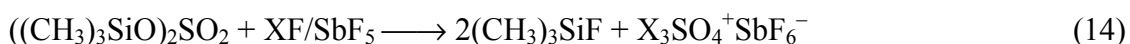
Die Existenz des Trihydroxyoxosulfonium-Kations konnte z.B. durch Kryoskopie, Leitfähigkeitsmessungen und Massenspektroskopie bewiesen werden und die Strukturparameter wurden theoretisch berechnet.^{47, 48} Eine vollständige Protonierung der Schwefelsäure zu H_3SO_4^+ gelingt nur mit Säuren deren Protonenaktivität die von H_2SO_4 um ca. sechs Zehnerpotenzen übertrifft. Theoretisch sollte sich Schwefelsäure, die einen H_0 -Wert von -12 hat, durch die Supersäure HF/SbF_5 mit einem H_0 -Wert von bis zu -21 zum H_3SO_4^+ -Kation protonieren lassen. Jedoch wurde von Gillespie gezeigt, dass die Schwefelsäure zu ca. 0,1% auch einer ionischen Autohydrolyse gemäß Gleichung (13) unterliegt.⁴⁹



Die gebildeten Oxonium-Ionen haben einen stark nivellierenden Effekt auf die Supersäure, welches einer vollständigen Protonierung entgegensteht.¹⁶

4.1. Bildung und Stabilität

Um die Autohydrolyse unter Bildung von Oxonium-Ionen zu umgehen, wurde der Bistrimethylsilylester der Schwefelsäure als Edukt verwendet, der nach Gleichung (14) reagiert:



(X = H,D)

Diese Reaktionsführung hatte sich schon bei der Darstellung von Salzen der protonierten Kohlensäure und von protoniertem Wasserstoffperoxid bestens bewährt.^{28,}

⁵⁰ Die Bildung von Trimethylfluorsilan ist thermodynamisch durch die hohe Bildungsenthalpie der SiF-Bindung begünstigt und präparativ von Vorteil, weil sich das $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ bei -78°C im Hochvakuum problemlos entfernen lässt. In der Reaktionslösung wurde $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch kein Hinweis auf die Bildung von H_3O^+ -Ionen und damit auf die Autohydrolyse gefunden, sondern nur ein Singulett bei 12,1 ppm für $\text{H}_3\text{SO}_4^+\text{SbF}_6^-$. Der nach Entfernen der HF zurückbleibende farblose Feststoff ist bis -10°C stabil und lässt sich unter N_2 -Atmosphäre bei -70°C unzersetzt lagern. Er zersetzt sich jedoch mit Luftfeuchtigkeit leicht, auch bei niedrigen Temperaturen, zu $\text{H}_3\text{O}^+\text{SbF}_6^-$ und H_2SO_4 .

Bemühungen, die Verbindung auch als Hexafluoroarsenat-Salze mittels der Supersäure XF/AsF_5 (X = H/D) zu erhalten, schlugen fehl und führten zu einer hochviskosen Flüssigkeit. Offenbar reicht die Säurestärke dieses Systems nicht aus, Schwefelsäure vollständig zu protonieren.⁵¹

4.2. Kristallstruktur

$D_3SO_4^+SbF_6^-$ kristallisiert triklin in der Raumgruppe P-1 (Nr. 2) mit 2 Formeleinheiten pro Elementarzelle mit den Dimensionen $a = 505,9(1)$, $b = 790,7(1)$ $c = 963,9(1)$ pm, $\alpha = 86,88(1)$, $\beta = 74,98(1)$, $\gamma = 88,89(1)^\circ$ und $V = 371,8(1) \times 10^6$ pm³.⁵² Die endgültigen R-Werte [$I > 2\sigma(I)$] betragen $R1 = 0,0476$ und $wR2 = 0,1601$. Die Struktur wurde mit Hilfe der Patterson-Funktion und nachfolgenden Differenz-Fourier-Synthesen gelöst. Verfeinert wurde nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (volle Matrix gegen F2) mit anisotropen Auslenkungsparametern für alle Nicht-Wasserstoff-Atome. Alle Wasserstoffatome konnten den Differenz-Fourier-Synthesen entnommen werden, wobei die Koordinaten freigegeben, die Auslenkungsparameter aber festgehalten wurden. Abbildung 12 zeigt die asymmetrische Einheit, Abbildung 13 die Elementarzelle von $D_3SO_4^+SbF_6^-$. Bindungslängen, -winkel und interionische Kontakte sind in Tabelle 7 angegeben.

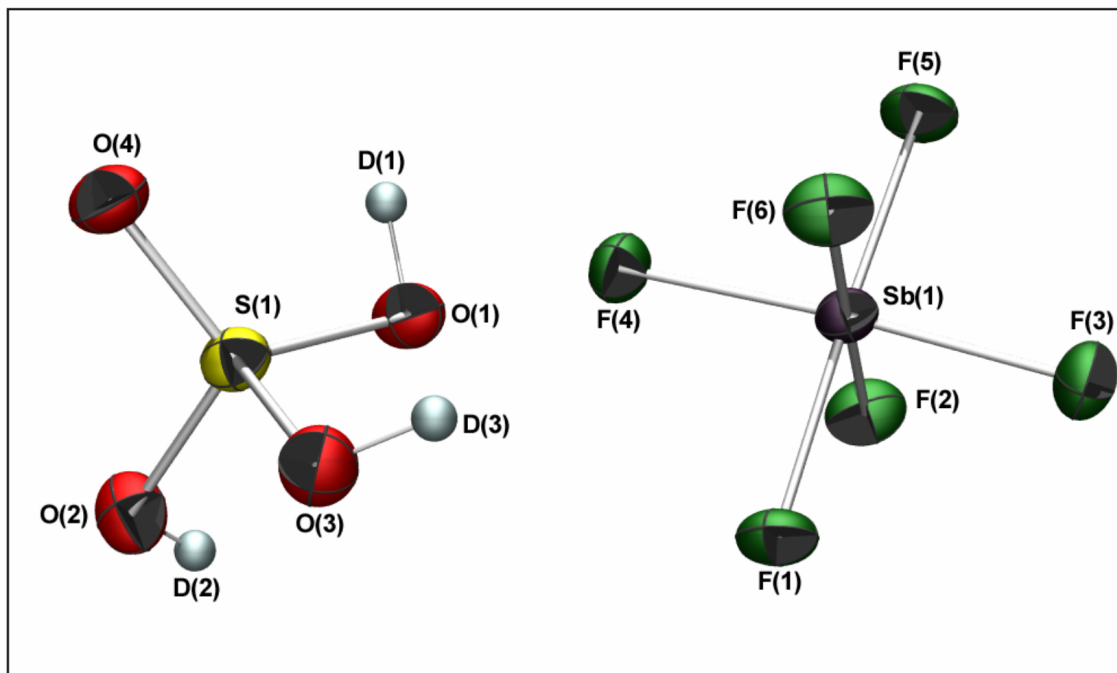


Abbildung 12: Asymmetrische Einheit von $\text{D}_3\text{SO}_4^+\text{SbF}_6^-$ mit Atombezeichnungen.

Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Die Kristallstrukturbestimmung von $\text{D}_3\text{SO}_4^+\text{SbF}_6^-$ zeigt, dass im Rahmen der Messgenauigkeit, drei der vier SO-Bindungen mit 149,9(6) bis 151,2(6) pm gleich lang sind. Sie sind kürzer als die SO-Einfachbindungen der Schwefelsäure (153,7(1) pm) und länger als ihre SO-Doppelbindung, was auf eine Delokalisierung der positiven Ladung über das SO_3 -Gerüst schließen lässt. Die verbleibende SO-Doppelbindung mit einem Atomabstand von 141,3(6) pm ist vergleichbar mit der Bindungslänge in der festen Schwefelsäure (142,6(1) pm).⁴⁵ Die SbF-Abstände (Sb(1) - F(1) 188,9(5) pm, Sb(1)-F(2) 191,4(5) pm, Sb(1)-F(3) 190,4(5) pm) der an den Wasserstoffbrückenbindungen beteiligten Fluoratome des Anions sind signifikant länger als die übrigen SbF-Bindungslängen (185,8(5)-187,1(5) pm), so dass das Anion einen verzerrten Oktaeder bildet.

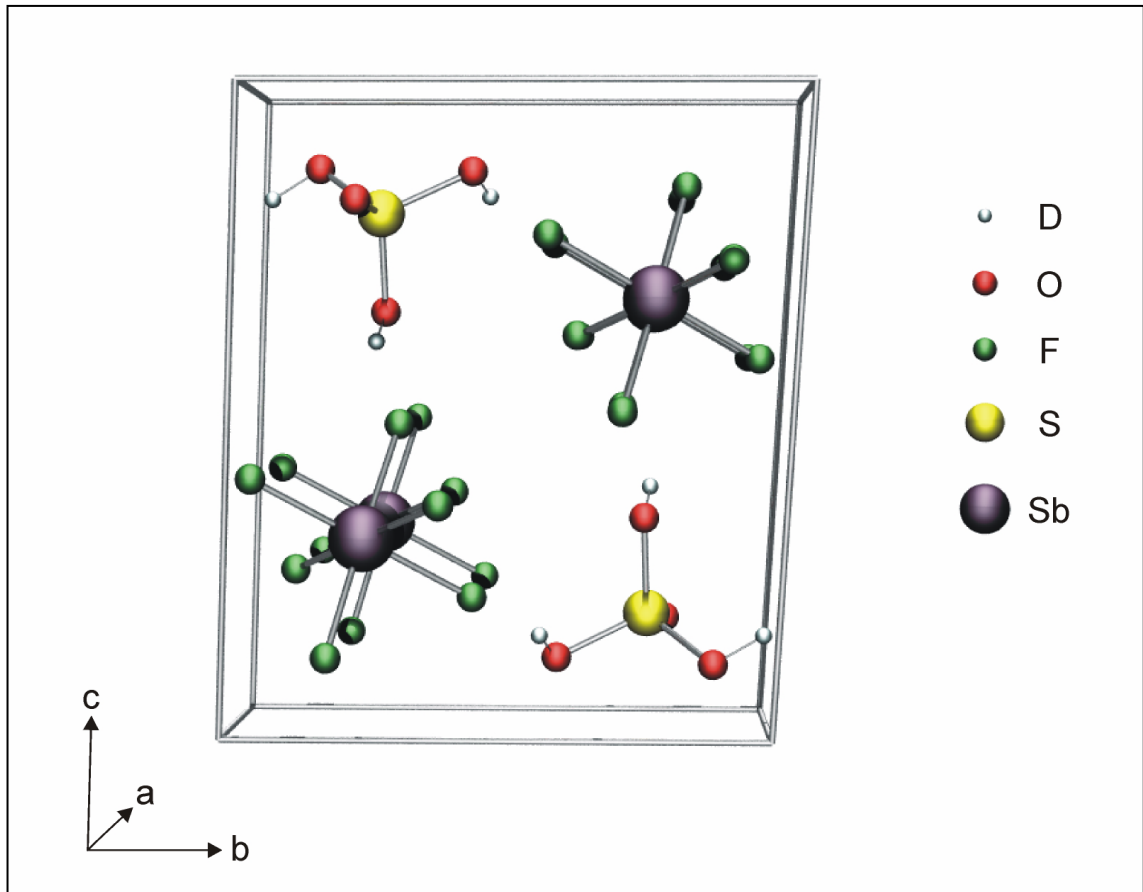
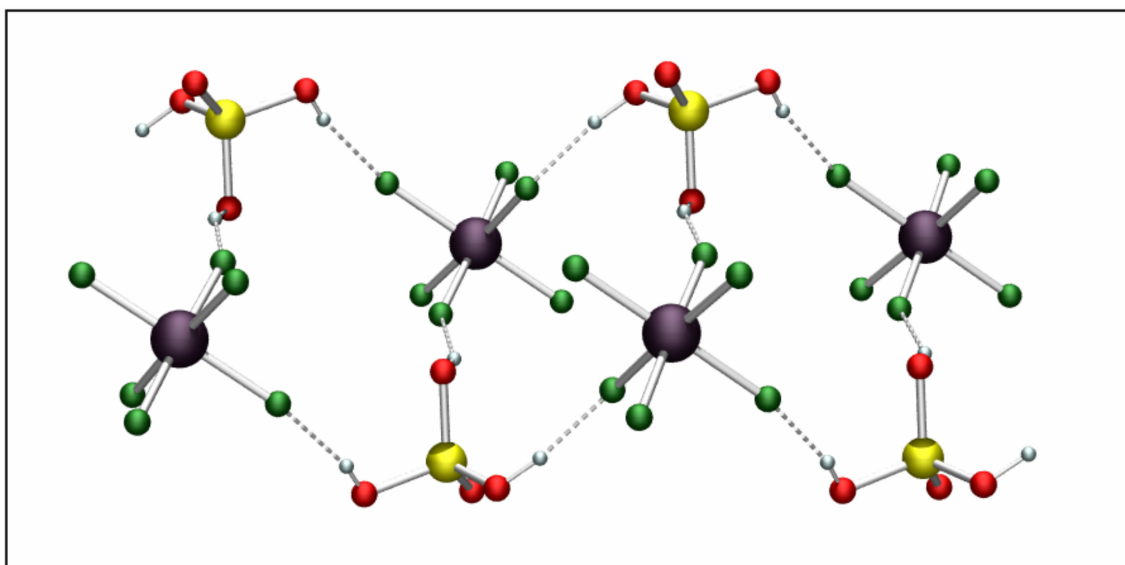
Tabelle 7: Bindungslängen [pm], ausgewählte Bindungswinkel [°] und interionische Kontakte [pm] von $D_3SO_4^+SbF_6^-$.^{a)}

S(1)-O(1)	151,1(5)	O(4)-S(1)-O(1)	115,6(3)
S(1)-O(2)	149,8(6)	O(4)-S(1)-O(2)	110,5(4)
S(1)-O(3)	150,6(6)	O(4)-S(1)-O(3)	115,7(3)
S(1)-O(4)	141,0(6)	O(1)-S(1)-O(2)	107,3(3)
O(1)-D(1)	86,4(6)	O(1)-S(1)-O(3)	103,6(3)
O(2)-D(2)	65,1(6)	O(2)-S(1)-O(3)	103,0(3)
O(3)-D(3)	87,9(6)	S(1)-O(1)-D(1)	100,5(4)
		S(2)-O(2)-D(2)	105,4(6)
		S(3)-O(3)-D(3)	117,6(5)
Sb(1)-F(1)	188,9(5)	F(1)-Sb(1)-F(6)	177,3(2)
Sb(1)-F(2)	191,4(5)	F(2)-Sb(1)-F(5)	98,4(2)
Sb(1)-F(3)	190,4(5)	F(2)-Sb(1)-F(3)	88,0(2)
Sb(1)-F(4)	187,1(5)	F(3)-Sb(1)-F(4)	176,0(2)
Sb(1)-F(5)	185,8(5)		
Sb(1)-F(6)	186,9(5)		
O(1) ⋯ F(1)	259,3(8)	D(1) ⋯ F(1)	177,4
O(2) ⋯ F(2a)	254,5(8)	D(2) ⋯ F(2a)	190,7
O(3) ⋯ F(3a)	255,7(8)	D(3) ⋯ F(3a)	168,5

^{a)} Symmetrieoperation: a = -x, -y, -z.

Anionen und Kationen sind im Kristall über drei Wasserstoffbrücken verknüpft. Dadurch werden die Ionen unter Bildung zentrosymmetrischer viergliedriger Ringe aus sechzehn Atomen zu gewellten Bändern parallel zur bc-Ebene vernetzt (Abb. 14).

Bei der Röntgenstrukturlösung wurde für $H_3SO_4^+SbF_6^-$, im Gegensatz zu $D_3SO_4^+SbF_6^-$, keine gesicherte Struktur gefunden, da das Kation in allen Kristallen einer Fehlordnung unterlag, die nicht geklärt werden konnte.

Abbildung 13: Ausschnitt aus der Kristallpackung von $\text{D}_3\text{SO}_4^+\text{SbF}_6^-$ Abbildung 14: Wasserstoffbrückennetzwerk von $\text{D}_3\text{SO}_4^+\text{SbF}_6^-$

4.3. Schwingungsspektren von $X_3SO_4^+SbF_6^-$ (X = H, D)

Die schwingungsspektroskopische Charakterisierung von $D_3SO_4^+SbF_6^-$ und $H_3SO_4^+SbF_6^-$ erfolgt durch die IR-Spektren, da starke Fluoreszenz bei den Raman-Untersuchungen auftrat.⁵¹ Die resultierenden IR-Spektren (Abbildung 15, Tabelle 8) von $X_3SO_4^+SbF_6^-$ (X = H, D) bestätigen die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse und sind vergleichbar mit Spektren der isoelektronischen Phosphorsäure.⁵³ Lage und Kontur der Banden, sowie deren Aufspaltung sind auf Kristallfeldeinflüsse zurück zu führen. Die breite Bande zwischen 2173 und 2411 cm^{-1} wird den OD-Valenzschwingungen zugeordnet (D_3PO_4 : 2050- 2350 cm^{-1}). Die SO-Valenzschwingung der Doppelbindung (1401 cm^{-1}) liegt zwar im Vergleich zur PO-Valenzschwingung der Phosphorsäure (1200 cm^{-1}) ca. 200 Wellenzahlen höher, aber niedriger als bei dem ebenfalls isoelektronischen Trifluorschwefel(VI)oxid-Kation im Hexafluoroantimonat-Salz (1540 cm^{-1}).⁵⁴ Die asymmetrischen SO_3 -Valenzschwingungen werden bei 1051 und 1085 cm^{-1} im Falle der deuterierten und bei 1123 cm^{-1} für die protonierte Schwefelsäure detektiert, während die symmetrische bei 930 bzw. 922 cm^{-1} gefunden wird (H_3PO_4 : $\nu_{as}(PO_3)$: 1002 cm^{-1} , $\nu_s(PO_3)$: 895 cm^{-1}). Die SO_3 -Deformationsschwingungen werden bei $D_3SO_4^+SbF_6^-$ für δ_{as} bei 482 cm^{-1} und für δ_s bei 417 cm^{-1} detektiert. Im Fall von $H_3SO_4^+SbF_6^-$ wird nur eine SO_3 -Deformationsschwingung bei 410 cm^{-1} beobachtet.

Für das SbF_6^- Anion werden zwar zwei Schwingungen erwartet, aber es werden in beiden Salzen 4 gefunden. Das ist auf die Symmetrierniedrigung des Oktaeders zurückzuführen, die aus den bereits in der Kristallstruktur gefundenen verschiedenen Sb-F Bindungslängen resultiert.

Tabelle 8: IR-Schwingungsfrequenzen (cm^{-1}) von $\text{X}_3\text{SO}_4^+\text{SbF}_6^-$ ($\text{X} = \text{H}, \text{D}$).^{a)}

$\text{H}_3\text{SO}_4^+\text{SbF}_6^-$	$\text{D}_3\text{SO}_4^+\text{SbF}_6^-$	Zuordnung
	2411 (w)	} $\nu(\text{OH(D)})$
	2328 (m)	
	2173 (s)	
1401(s)	1401 (s)	$\nu(\text{S=O})$
1195 (m)		$\delta_{\text{as}}(\text{SOH})$
1123 (vs)		} $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3)$
	1085 (s)	
	1051 (s)	
954 (s)		$\delta_{\text{s}}(\text{SOH})$
922 (s)	930 (m)	$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_3)$
	872 (s)	$\delta_{\text{as}}(\text{SOD})$
	546 (s)	} $\delta(\text{O=SO})$
539 (vs)	521 (sh)	
	482 (m)	$\delta_{\text{as}}(\text{SO}_3)$
410 (m)	417 (m)	$\delta_{\text{s}}(\text{SO}_3)$
361 (m)		$\delta_{\text{as}}(\text{OSOH})$
	280 (s)	$\delta_{\text{as}}(\text{OSOD})$
688 (vs)	684 (vs)	} SbF_6^-
610 (vs)	630 (vs)	
559 (sh)	588 (s)	
287 (s)	287 (s)	

a) Intensitäten: vs = sehr stark, s = stark, m = medium,
w = schwach, sh = Schulter.

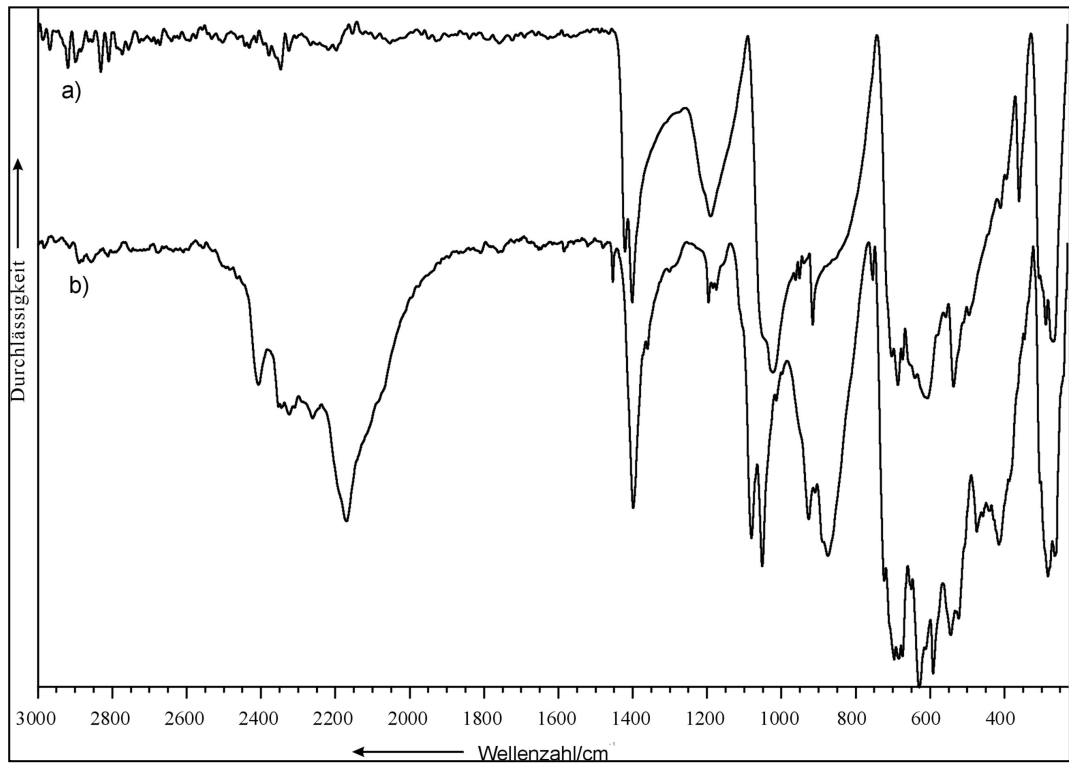


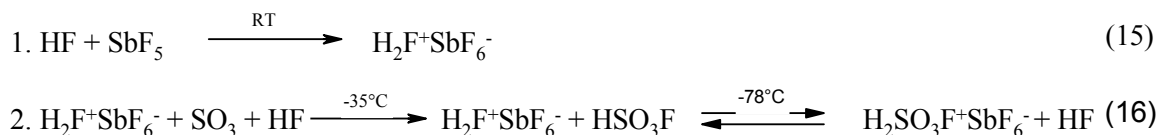
Abbildung 15: IR-Spektren von $X_3SO_4^+SbF_6^-$ ($X = H, D$), a) $H_3SO_4^+$, b) $D_3SO_4^+$

5. Fluordihydroxyoxosulfonium Hexafluoroantimonat

Es ist allgemein bekannt, dass reine Fluorsulfonsäure unter Selbstionisierung zu SO_3F^- Anionen und $\text{H}_2\text{SO}_3\text{F}^+$ Kationen mit Konzentrationen von $2 \times 10^{-4} \text{ mol kg}^{-1}$ reagiert.⁵⁵ Die spektroskopischen und strukturellen Eigenschaften der reinen Säure und des SO_3F^- Anions sind sehr gut charakterisiert.^{16, 56, 57, 58} Die Existenz des $\text{H}_2\text{SO}_3\text{F}^+$ Kations aber wurde nur aufgrund von kryoskopischen und elektrischen Leitfähigkeitsmessungen angenommen. ^1H und ^{19}F NMR Untersuchungen an Supersäuren und an der „Magischen Säure“ $\text{HSO}_3\text{F}/\text{SbF}_5$ wurden ebenfalls durchgeführt. Obwohl die Konzentration des Kations in diesen Lösungen höher ist, als in der reinen Säure, wurde das $\text{H}_2\text{SO}_3\text{F}^+$ Kation als ununterscheidbar von HSO_3F gefunden, was auf den schnellen Protonenaustausch in den Lösungen zurückzuführen ist.^{15,16} Eine Isolierung des Salzes wurde nicht versucht, so dass bislang kein direkter Beweis für die Existenz des Kations bekannt ist, und somit auch keine strukturellen Ergebnisse vorliegen.

5.1. Bildung und Stabilität

$\text{H}_2\text{SO}_3\text{F}^+\text{SbF}_6^-$ wurde mit quantitativer Ausbeute in einer zweistufigen Synthese nach Gleichung 15, 16 dargestellt:



Der erste Schritt der Reaktion ist die Bildung der Supersäure HF/SbF₅, um die höchste mögliche Konzentration an H₂F⁺SbF₆⁻ in HF Lösung zu erreichen. Dann wurde Schwefeltrioxid SO₃ zu der Lösung zugegeben und während der Erwärmung auf -35°C bildet sich die Fluorsulfonsäure, die sofort protoniert wird. Bei geringeren Temperaturen wurde keine Reaktion beobachtet. Nachdem das Lösungsmittel bei -78°C entfernt wurde, blieb H₂SO₃F⁺SbF₆⁻ als farbloser kristalliner Feststoff zurück, der sich leicht bereits bei -65°C zersetzt. Die Verbindung ist sehr hygroskopisch und hydrolysiert bereits bei niedrigen Temperaturen durch Luftfeuchtigkeit zu H₃O⁺SbF₆⁻ und HSO₃F. Unter trockenem Schutzgas kann die Substanz jedoch für eine Woche bei -70°C gelagert werden.

Obwohl die beiden Supersäuren HF/SbF₅ und HSO₃F/SbF₅ die gleichen maximalen Säurestärken haben (H₀ = -21) bleibt bei dieser Versuchsführung das Salz der protonierten Fluorsulfonsäure zurück. Das kann damit erklärt werden, dass durch Entfernen der HF das in Gl. 16 gezeigte Gleichgewicht auf die Seite des Produktes verschoben wird.

5.2. Kristallstruktur

Fluordihydroxyoxosulfonium Hexafluoroantimonat kristallisiert monoklin in der Raumgruppe P2₁/n (Nr. 14) mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle mit den Dimensionen a = 665,8(1), b = 1343,8(1), c = 817,00(1) pm, dem Winkel β = 91,939(1)° und V = 730,6(2) x 10⁶ pm³. Die endgültigen R-Werte [I>2σ(I)] betragen R₁ = 0,0179 und wR₂ = 0,0408 Die Struktur wurde anhand der Patterson-Funktion und nachfolgenden Differenz-Fourier-Synthesen gelöst. Verfeinert wurde nach der Methode

der kleinsten Fehlerquadrate (volle Matrix gegen F2) mit anisotropen Auslenkungsparametern für alle Nicht-Wasserstoff-Atome. Alle Wasserstoffatome konnten den Differenz-Fourier-Synthesen entnommen werden, wobei die Koordinaten freigegeben und die Auslenkungsparameter festgehalten wurden.

Abbildung 16 zeigt die asymmetrische Einheit, Abbildung 17 die Elementarzelle von $\text{H}_2\text{SO}_3\text{F}^+\text{SbF}_6^-$. Bindungslängen, -winkel und interionische Kontakte sind in Tabelle 9 angegeben.

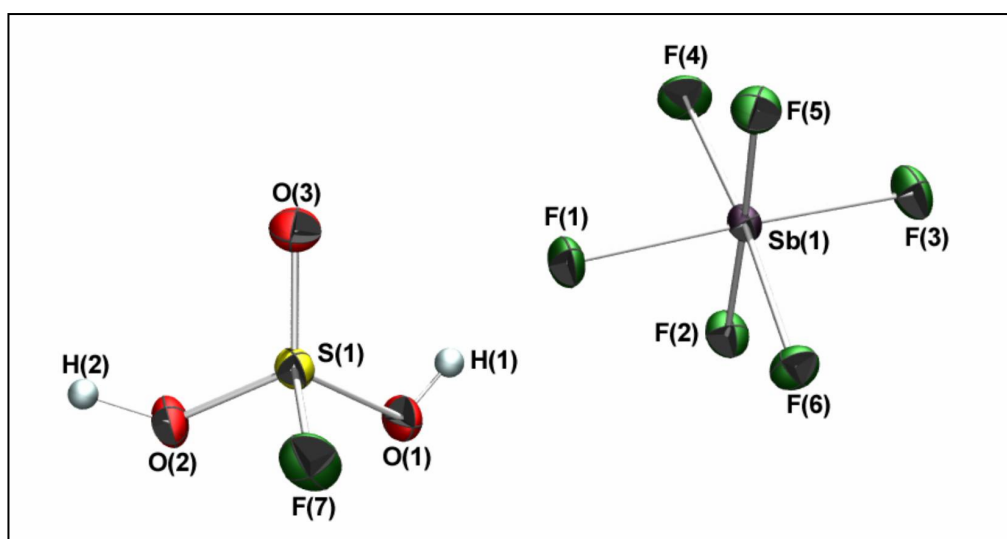


Abbildung 16: asymmetrische Einheit von $\text{H}_2\text{SO}_3\text{F}^+\text{SbF}_6^-$ mit Atombezeichnungen.

Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 9: Bindungslängen [pm], ausgewählte Bindungswinkel [°]

und interionische Kontakte [pm] von $\text{H}_2\text{SO}_3\text{F}^+\text{SbF}_6^-$.^{a)}

S(1)-O(3)	139,5(3)	O(3)-S(1)-O(1)	119,1(2)
S(1)-O(1)	147,5(3)	O(3)-S(1)-O(2)	117,6(2)
S(1)-O(2)	148,5(3)	O(1)-S(1)-O(2)	103,3(1)
S(1)-F(7)	150,9(2)	O(3)-S(1)-F(7)	110,0(2)
O(1)-H(1)	75,6(3)	O(1)-S(1)-F(7)	101,8(2)
O(2)-H(2)	93,1(2)	O(2)-S(1)-F(7)	102,7(1)
		S(1)-O(1)-H(1)	109,6(2)
Sb(1)-F(1)	192,6(2)	S(1)-O(2)-H(2)	120,6(2)
Sb(1)-F(2)	191,6(2)		
Sb(1)-F(3)	185,7(2)	F(3)-Sb(1)-F(1)	176,6(1)
Sb(1)-F(4)	184,8(2)	F(2)-Sb(1)-F(1)	87,4(1)
Sb(1)-F(5)	186,1(2)		
Sb(1)-F(6)	186,2(2)		
O(1) ⋯ F(1)	244,8(3)	H(1) ⋯ F(1)	170,2
O(2) ⋯ F(2a)	248,7(3)	H(2) ⋯ F(2a)	161,1

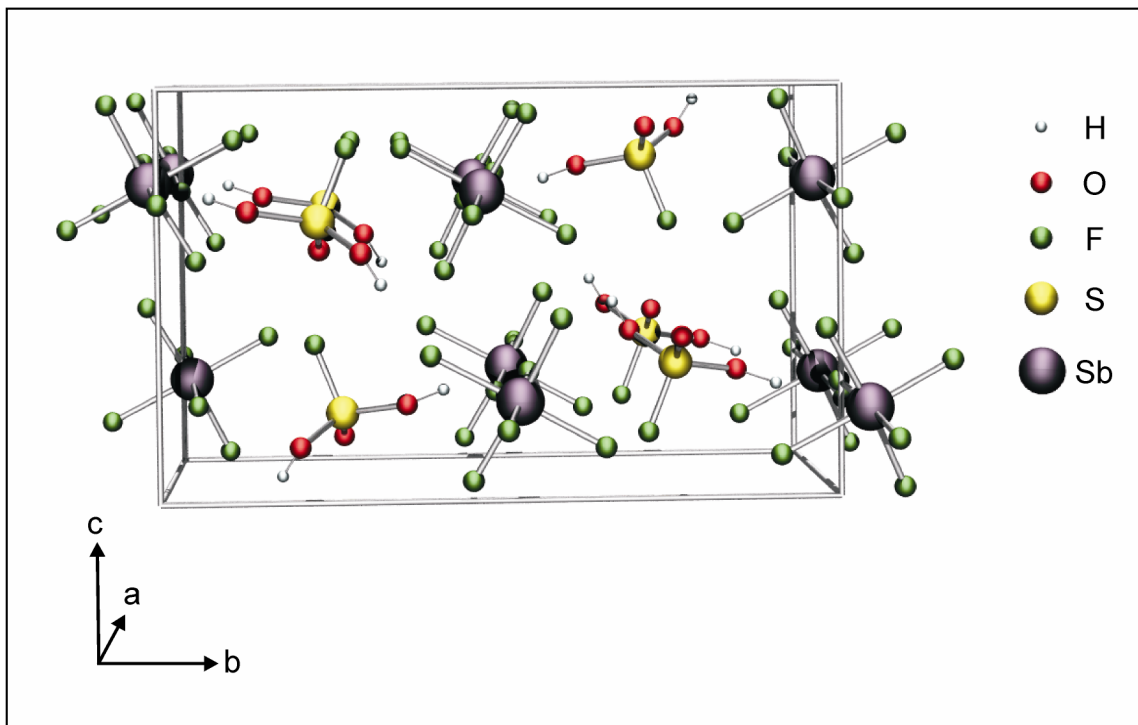
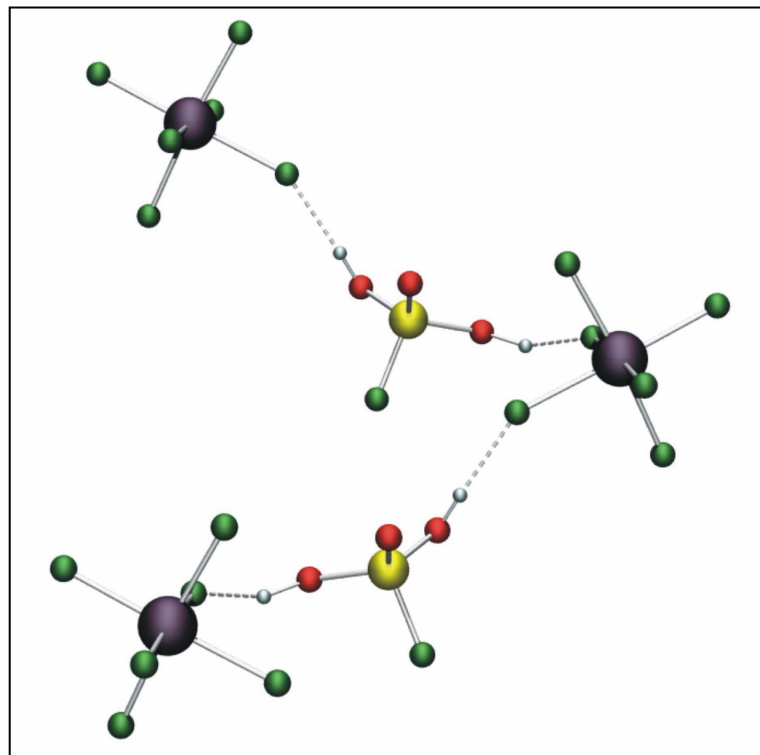
a) Symmetrieoperation: $a = -\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$

Der S=O Abstand beträgt 139,5(3) pm und die S-O Bindungslängen 147,5(1) und 148,5(1) pm. Die Länge der S-F Bindung ist 150,9(2) pm. Wie für das Kation erwartet, sind die vergleichbaren S=O und S-F Bindungslängen 3 pm kürzer als die des HSO_3F Moleküls und 4 – 6 pm kürzer als die des SO_3F^- Anions. Die Werte für die S-O Bindungslängen liegen zwischen einer regulären Einfach- und Doppelbindung. Die O-H Abstände sind 75,6(3) und 93,1(2) pm. Zwei starke Wasserstoffbrückenbindungen mit $\text{O} \cdots \text{F}$ Abständen von 244,8(3) und 248,7(3) pm und 54,2 bzw. 50,3 pm unterhalb der Summe der Van-der-Waals Abstände verbinden das Kation mit zwei SbF_6^- Anionen ($\text{H} \cdots \text{F}$ Abstände: 170,2; 161,1 pm) (Abb. 3). Die Sb-F Bindungen, die an den

Wasserstoffbrücken beteiligt sind, sind mit 191,6(2) und 192,6(2) pm signifikant länger als die übrigen Sb-F Abstände mit 184,8(2) bis zu 186,2(2) pm. Verglichen mit anderen SbF_6^- Salzen liegen alle Sb-F Bindungslängen im erwarteten Bereich.

Das $\text{H}_2\text{SO}_3\text{F}^+$ Kation bildet einen verzerrten Tetraeder. Die O=S-O Bindungswinkel betragen $119,1(2)^\circ$ und $117,6(2)^\circ$ und der O=S-F Winkel $110,0(2)^\circ$. Der sterische Anspruch der freien Elektronenpaare des doppelt gebundenen Sauerstoffs zusammen mit dem kurzen S=O Abstand erzwingt den engen O-S-O Winkel von $103,3(1)^\circ$ und O-S-F Winkel von $101,8(2)$ und $102,7(1)^\circ$.

Das SbF_6^- Anion bildet einen verzerrten Oktaeder in dem alle Winkel von den idealen 90° und 180° abweichen. Der Winkel zwischen dem Antimon und den Fluoratomen, die an den Wasserstoffbrücken beteiligt sind, beträgt $87,4(1)^\circ$. Die stärkste Abweichung von der idealen Geometrie wird bei dem F(4)-Sb(1)-F(6) Winkel von $174,3(1)^\circ$ gefunden, was zusammen mit den relativ kurzen F(6)⋯O(2) (298,3(3) pm) und F(6)⋯O(1) (283,7(4) pm) Kontakten auf weitere schwächere Wasserstoffbrücken hinweist.

Abbildung 17: Ausschnitt aus der Kristallpackung von $\text{H}_2\text{SO}_3\text{F}^+\text{SbF}_6^-$ Abbildung 18: Wasserstoffbrücken zwischen $\text{H}_2\text{SO}_3\text{F}^+$ Kationen und SbF_6^- Anionen

5. 3. Schwingungsspektren von $X_2SO_3F^+SbF_6^-$ (X = H, D)

Die registrierten Schwingungsfrequenzen, die berechneten Frequenzen der $[H_2SO_3F(HF)_2]^+$ Einheit und die Zuordnungen sind in Tabelle 10 zusammengefasst. Die Zuordnung erfolgt durch Vergleich mit Ab Initio Berechnungen und den Spektren des Edukts.⁵³ Wie in der Kristallstruktur gezeigt, hat das Kation C_1 Symmetrie, sodass alle 15 Grundschnwingungen sowohl im Raman- als auch im IR-Spektrum sichtbar sein sollten.

Die O–D Valenzschwingungen des Kations werden als breite Bande bei 2356 cm^{-1} im IR und zwei sehr breite wenig intensive Linien bei $2447\text{ (}v_{as}(OD)\text{)}$ und $2395\text{ (}v_s(OD)\text{)}$ cm^{-1} im Raman-Spektrum detektiert.

Auf Basis der Teller-Redlich Regel sollten die OH Valenzschwingungen bei $3461\text{ (}v_{as}(OH)\text{)}$ und $3387\text{ (}v_s(OH)\text{)}$ cm^{-1} zu registrieren sein. Bei 3250 cm^{-1} findet man jedoch breite Banden von Wasser aus Luftfeuchtigkeit, das während der Messung auf die IR-Scheiben kondensiert ist und damit die OH-Schwingungen des Kations verdecken könnte. Zwei Schwingungen, die man den OH Valenzschwingungen zuordnen könnte, werden bei 3347 und 3330 cm^{-1} als Schultern der Wasserbanden detektiert. Von Ab initio Berechnungen (folgendes Kapitel) einer $[H_2SO_3F(HF)_2]^+$ -Einheit werden die Schwingungen bei 3321 und 3282 Wellenzahlen vorhergesagt. Die Frequenzen werden für das unkoordinierte Kation von den Ab Initio Methoden bei 3535 bis 3677 cm^{-1} bestimmt, die Koordination durch HF erniedrigt die berechneten Frequenzen auf die genannten Werte. Die Zuordnung der OH Streckschwingungen bleibt aufgrund der Wasserbande ungewiss. Die SOX Deformationsschwingungen werden bei 1219 cm^{-1} für $\delta(SOH)$ und 856 (Ra) bzw. $859\text{ cm}^{-1}(\text{IR})$ für $\delta(SOD)$ registriert.

Die S=O Streckschwingungen werden bei nahezu konstanten Wellenzahlen zwischen 1423 und 1428 cm^{-1} für $\text{H}_2\text{SO}_3\text{F}^+$ and $\text{D}_2\text{SO}_3\text{F}^+$ gemessen. Die symmetrischen Valenzschwingungen beider Kationen werden zwischen 1022 und 1029 cm^{-1} detektiert. Die antisymmetrischen Streckschwingungen der S–O Bindungen werden im Fall der deuterierten Spezies bei 1150 und 1156 cm^{-1} detektiert. Im Fall der protonierten Verbindung wird die antisymmetrische SO_2 -Valenzschwingung bei 1080 cm^{-1} gemessen. Beide SO_2 -Valenzschwingungen werden bei höheren Wellenzahlen detektiert, als die S–O Streckschwingung der Fluorsulfonsäure, was die Bindungsverkürzung der S–O Bindung verdeutlicht. Die Verkürzung der S–F Bindung geht einher mit einer Erhöhung der S–F Schwingungsfrequenz von 850 cm^{-1} nach 879 bis 886 cm^{-1} . Die Deformationsschwingungen des SO_3F -Gerüsts werden in der Region von 545 bis 371 cm^{-1} registriert. Die out of plane Deformationsschwingungen der SOX Gruppe (X = H, D) werden zwischen 541 und 551 cm^{-1} im Fall der protonierten und bei 400 cm^{-1} im Fall der deuterierten Spezies gemessen.

Für das SbF_6^- Anion sollte unter Annahme oktaedrischer Symmetrie zwei Schwingungen im IR und drei im Raman-Spektrum beobachtbar sein. Für Beide, sowohl für das protonierte als auch das deuterierte Salz, werden mehr Schwingungen gemessen. Das ist auf interionische Wechselwirkungen zurückzuführen, die die Symmetrie des SbF_6^- -Oktaeders erniedrigen, was eine Kristallfeldaufspaltung nach sich zieht

Tabelle 10: Berechnete und gemessene Schwingungsfrequenzen von $\text{H}_2\text{SO}_3\text{F}^+\text{SbF}_6^-$ (cm^{-1}).

$\text{H}_2\text{SO}_3\text{F}^+\text{SbF}_6^-$		$[\text{H}_2\text{SO}_3\text{F}(\text{HF})_2]^+$		$\text{D}_2\text{SO}_3\text{F}^+\text{SbF}_6^-$		$[\text{D}_2\text{SO}_3\text{F}(\text{DF})_2]^+$		Zuordnung
IR -80°C	Ra -78°C	Calc.	IR -80°C	Ra -78°C	Calc.	IR -80°C	Ra -78°C	
3374		3321 (130/120.0)		2447 (13, br)	2428 (68/57.7)			ν_s (OX)
3330		3282 (2750/7.6)		2395 (10, br)	2390 (1484/4.1)			ν_{as} (OX)
1428 (s)	1425 (6)	1423 (353/4.9)	1427 (s)	1423 (17)	1422 (323/4.9)			ν (S=O)
1219 (m)		1192 (30/1.4)						δ_s (SOH)
		1150 (224/0.5)						δ_{as} (SOH)
1080 (s)	1079 (3)	998 (383/0.2)	1150 (s)	1156 (4)	1085 (277/1.0)			ν_{as} (SO ₂)
1029 (s)	1027 (15)	999 (281/5.7)	1028 (s)	1022 (30)	996 (286/5.6)			ν_s (SO ₂), ν_{breath}
886 (vs)	879 (33)	886 (114/14.2)	883 (m)	882 (42)	887 (111/12.7)			ν (SF), ν_{breath}
			859 (m)	856 (31)	850 (93/2.7)			δ_s (SOD)
					827 (71/0.2)			δ_{as} (SOD)
551 (m)	549 (1)	548 (321/0.3)						δ_{as} (SOH), $\delta_{\text{out of plane}}$
	541 (6)	531 (2/1.0)						δ_{as} (SOH), $\delta_{\text{out of plane}}$
		528 (33/1.9)						δ (O=SF), δ
525 (s)	530 (6)	511 (114/3.1)	545 (sh)	545 (5)	524 (88/2.1)			δ_s (O=SO ₂)
485 (s)	499 (5)	508 (0/1.8)	496 (sh)	489 (8)	490 (115/3.3)			δ_{as} (O=SO ₂)
			400 (vw)	399 (10)	417 (36/0.3)			δ (SOD), $\delta_{\text{out of plane}}$
411 (m)	410 (9)	397 (61/1.5)	371 (w)	378 (13)	375 (65/1.0)			δ (SO ₂), δ (O=SF)
386 (s)	393 (8)	356 (0/1.7)	345 (w)		322 (1/1.4)			τ (FSO ₃), δ_{sciss}
678 (vs)	675 (100)		667 (vs)	670 (100)				
640 (vs)	641 (16)			638 (29)				SbF_6^-
561 (m)	562 (9)		570 (m)	556 (18)				
273 (s)	275 (8)		280 (s)	274 (30)				

Berechnungen mit 6-311+*G⁺⁺ Basissatz. Intensitäten in Klammern (Ra %; IR: vw: very weak, v: weak, m: medium, s: strong, vs: very strong,

br: broad). Intensitäten für Berechnungen: IR-Intensität (km/mol) / Raman-Aktivität (Å⁴/μ). Skalierungsfaktor: 0.9308.

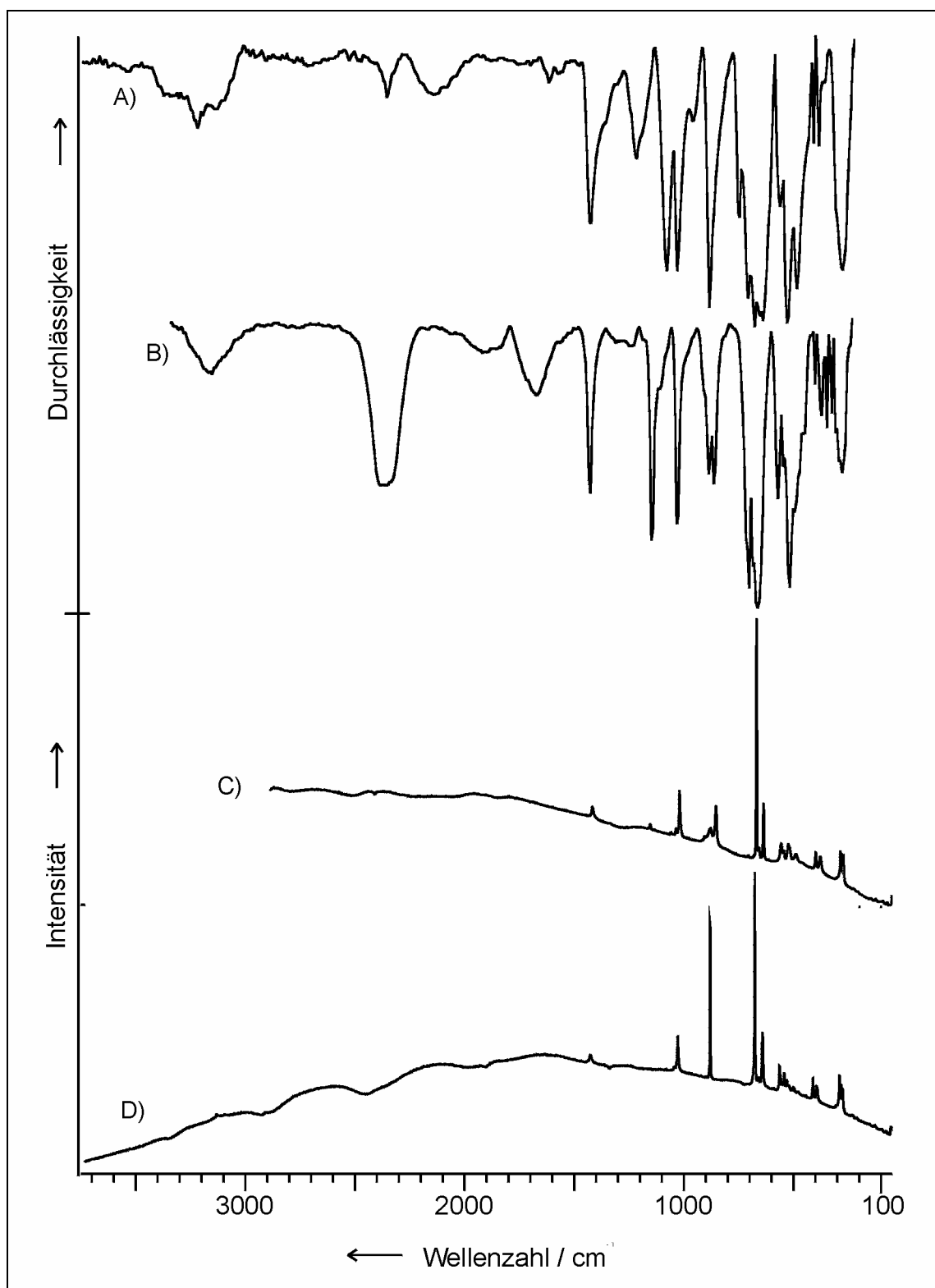


Abbildung 19: Schwingungsspektren von $X_2SO_3F^+SbF_6^-$; A) IR-Spektrum von $H_2SO_3F^+SbF_6^-$,
B) IR-Spektrum von $D_2SO_3F^+SbF_6^-$; C) Raman-Spektrum von $D_2SO_3F^+SbF_6^-$, D) Raman-Spektrum von $H_2SO_3F^+SbF_6^-$

5. 4. Ab Initio Berechnungen

Das isolierte $\text{H}_2\text{SO}_3\text{F}^+$ Kation wurde mit RHF, MP2 und B3LYB Methoden unter Verwendung des 6-311**G⁺⁺ Basissatzes berechnet.^{59, 60, 61, 62, 63} Zusätzlich wurde eine $[\text{H}_2\text{SO}_3\text{F}(\text{HF})_2]^-$ Einheit berechnet, um Wasserstoffbrücken um das Kation zu generieren und damit die Bindungsverhältnisse des Kations besser simulieren zu können. Die Kalkulationen für die Einheit wurden mit der RHF Methode durchgeführt. Die berechneten Strukturparameter werden in Abbildung 20 gezeigt und in Tabelle 11 zusammengefasst.

Insgesamt geben alle Berechnungen die gemessenen Strukturparameter sehr gut wieder. Die größten Abweichungen ergeben sich bei der SO-Bindung der protonierten Sauerstoffatome die von den MP2 und B3LYB Methoden um 5 - 6 pm zu lang und der SF-Bindung die um 4 – 5 pm zu lang berechnet wurden. Die übrigen Abweichungen liegen im Bereich von 1 – 2 pm in den Bindungsabständen bzw. 1 – 2 ° in den Bindungswinkeln. Die Bindungsabstände und -winkel der OH-Gruppen wurden hierbei außer Acht gelassen, da sie in der Kristallstruktur nur ungenau wiedergegeben werden. Die berechnete $[\text{H}_2\text{SO}_3\text{F}(\text{HF})_2]^+$ Einheit zeigt die beste Übereinstimmung mit dem Experiment, da im Mittel alle Bindungslängen und -winkel mit den geringsten Abweichungen wieder gegeben werden.

Für die Zuordnung der Schwingungsfrequenzen wurde eine C_s Symmetrie des Kations angenommen, um die Schwingungsbewegungen besser verdeutlichen zu können. Tabelle 12 gibt die berechneten Schwingungsfrequenzen und die Zuordnung an. Die Frequenzen wurden mit Skalierungsfaktoren auf die S=O Valenzschwingung bei 1426 cm⁻¹ normiert. Alle Methoden zeigen die gleichen Tendenzen bei der Lage der Schwingungsfrequenzen. Überbestimmungen von Bindungslängen führen dazu, dass die

Frequenzen zu niedrig berechnet werden. Die deutlichsten Unterschiede sind hier bei den Valenzschwingungen der SO_2 Gruppe zu bemerken, die durch die MP2- und B3LYB-Methoden um bis zu 80 Wellenzahlen im Fall der symmetrischen Valenzschwingung und bis zu 150 cm^{-1} im Fall der antisymmetrischen Streckschwingungen zu niedrig berechnet wurden. Auch die S–F Schwingungsfrequenz wurde von den genannten Methoden um 70 cm^{-1} zu niedrig berechnet. Im Mittel lieferte auch bei der Berechnung der Schwingungsfrequenzen die $[\text{H}_2\text{SO}_3\text{F}(\text{HF})_2]^+$ Einheit die beste Übereinstimmung mit dem Experiment.

Tabelle 11: Vergleich der Geometrie der $[\text{H}_2\text{SO}_3\text{F}(\text{HF})_2]^+$ Einheit und des freien $\text{H}_2\text{SO}_3\text{F}^+$ Kations (berechnet) mit dem $\text{H}_2\text{SO}_3\text{F}^+\text{SbF}_6^-$ Salz (Kristallstruktur).

	$\text{H}_2\text{SO}_3\text{F}^+\text{SbF}_6^-$	$[\text{H}_2\text{SO}_3\text{F}(\text{HF})_2]^+$	$\text{H}_2\text{SO}_3\text{F}^+$		
	exp	RHF	RHF	MP2	B3LYB
			6-311**G ⁺⁺		
r(S=O)	139.5(2)	137.6	137.5	141.1	141.4
r(S—O)	147.5(3) / 148.5(3)	148.8	149.5	153.2	154.2
r(S—F)	150.9(2)	150.6	149.6	154.8	156.0
r(O—H)	75.6(3) / 93.1(2)	97.1	96.0	97.9	98.1
$\angle(\text{O}=\text{S}-\text{F})$	110.0(2)	110.5	111.3	111.1	111.1
$\angle(\text{O}=\text{S}-\text{O})$	119.1(2) / 117.6(2)	118.4	118.5	119.8	119.7
$\angle(\text{O}-\text{S}-\text{O})$	103.3(1)	100.9	100.1	97.4	97.5
$\angle(\text{O}-\text{S}-\text{F})$	101.8(2) / 102.7(1)	103.3	103.0	103.0	103.0
$\angle(\text{S}-\text{O}-\text{H})$	109.6(2) / 120.6(2)	118.5	117.7	114.2	115.1

r(X–X): pm, $\angle(\text{X}-\text{X}-\text{X})$: deg

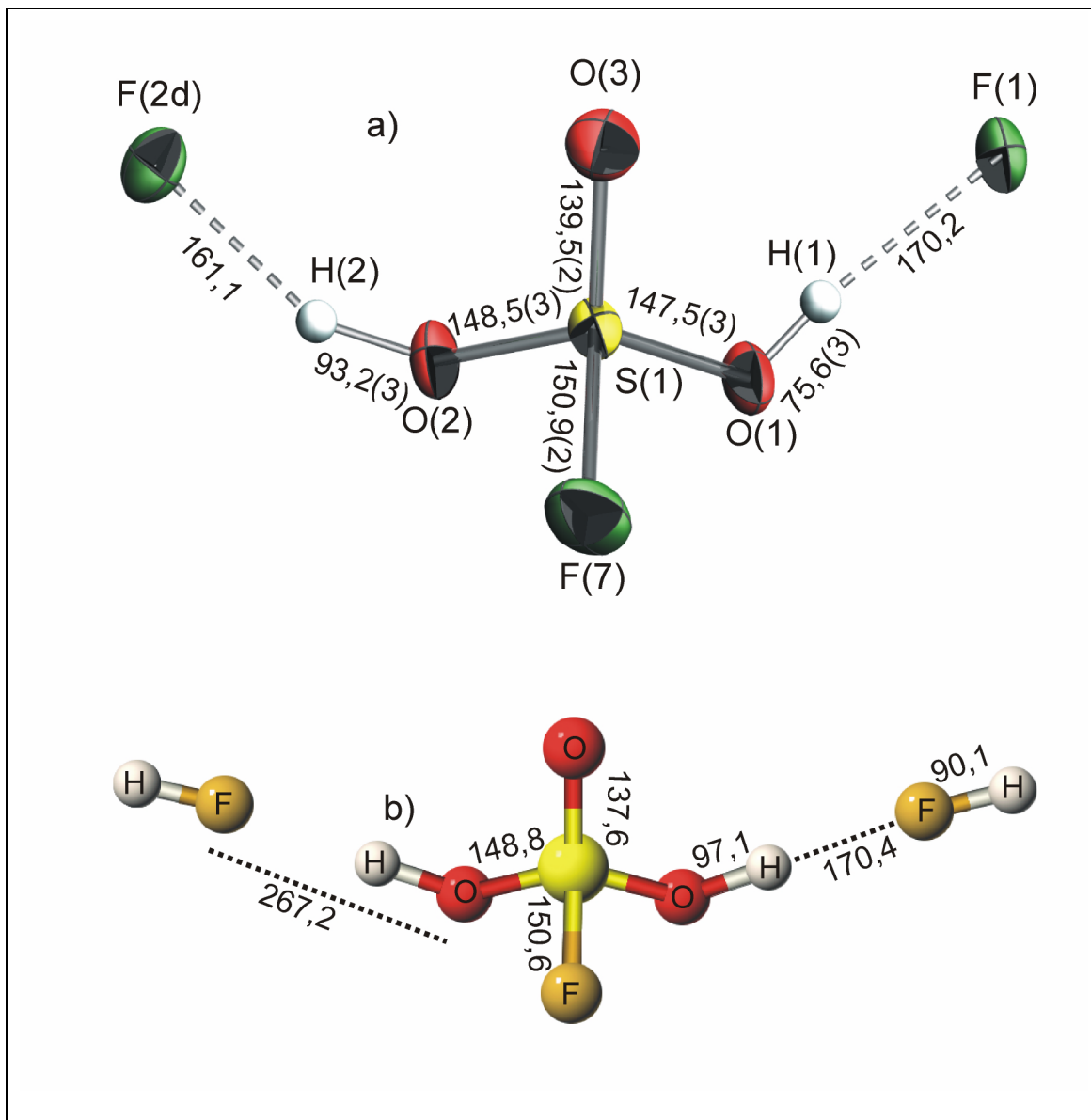


Abbildung 20: Bindungslängen von a) $\text{H}_2\text{SO}_3\text{F}^+\text{SbF}_6^-$ im Festkörper und b) der berechneten

$[\text{H}_2\text{SO}_3\text{F}(\text{HF})_2]^+$ Einheit in pm

Tabelle 12: Berechnete Schwingungsfrequenzen von $\text{H}_2\text{SO}_3\text{F}^+$ (cm^{-1})

		$\text{H}_2\text{SO}_3\text{F}^+$			$[\text{H}_2\text{SO}_3\text{F}(\text{HF})_2]^+$		Zuordnung
		MP2	B3LYP	RHF	RHF		
A'	ν_1	3566 (11)	3677 (15)	3548 (49;67)	3321 (130; 120.2)		$\nu_s(\text{OH})$
	ν_2	1426 (213)	1426 (223)	1426 (341; 5)	1423 (353; 4.9)		$\nu(\text{S}=\text{O})$
	ν_3	1068 (161)	1114 (156)	1054 (168; 2)	1150 (224; 0.5)		$\delta_s(\text{SOH})$
	ν_4	939 (237)	940 (247)	986 (360; 4)	999 (78; 11)		$\nu_s(\text{SO}_2), \nu_{\text{breath}}$
	ν_5	814 (108)	812 (81)	882 (68; 15)	886 (114; 14.2)		$\nu(\text{SF}), \nu_{\text{breath}}$
	ν_9				584 (321; 0.3)		$\delta_s(\text{SOH}) \delta_{\text{out of plane}}$
	ν_6	497 (4)	501 (3)	516 (21; 2)	528 (33; 1.9)		$\delta(\text{O}=\text{SF}), \delta(\text{SO}_2)$
	ν_7	478 (25)	476 (16)	498 (40; 1)	508 (0; 1.8)		$\delta_s(\text{O}=\text{SO}_2)$
	ν_8	394 (107)	402 (124)	405 (99; 1)	397 (61; 1.5)		$\delta(\text{SO}_2), \delta(\text{O}=\text{SF}),$ $\delta_s(\text{SOH}) \delta_{\text{out of plane}}$
	ν_9	310 (213)	304 (200)	257 (267; 1)			
A''	ν_{10}	3558 (816)	3667 (811)	3535 (978; 4)	3282 (2750; 7.6)		$\nu_{\text{as}}(\text{OH})$
	ν_{11}	1111 (21)	1155 (8)	1136 (61; 2)	1192 (30; 1.4)		$\delta_{\text{as}}(\text{SOH})$
	ν_{12}	906 (340)	906 (319)	916 (326; 0)	998 (383; 0.2)		$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$
	ν_{15}				531 (2; 1.0)		$\delta_{\text{as}}(\text{SOH}) \delta_{\text{out of plane}}$
	ν_{13}	465 (93)	470 (84)	498 (132; 4)	511 (114; 3.0)		$\delta_{\text{as}}(\text{O}=\text{SO}_2)$
	ν_{14}	346 (0)	344 (0)	363 (0; 1)	356 (0; 1.7)		$\tau(\text{FSO}_3) \delta_{\text{sciss}}$
	ν_{15}	132 (5)	150 (7)	150 (17; 2)			$\delta_{\text{as}}(\text{SOH}) \delta_{\text{out of plane}}$
Faktoren		0.9868	1.0135	0.9042	0.9075		

Alle Berechnungen mit 6-311**G⁺⁺ Basissatz. Für RHF: IR-Intensitäten (km/mol) / Raman-

Aktivität ($\text{\AA}^4/\mu$). Für MP2 and B3LYB: Ir-intensity (km/mol).

Teil 2: Raman – Spektroskopie an supersauren Lösungen unter hohen Drücken

6. Einleitung und Problemstellung

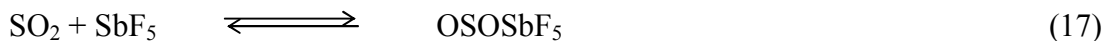
Reaktive Spezies in supersauren Lösungen werden als Zwischenstufen in zahlreichen Reaktionsmechanismen vermutet. Bisherige Untersuchungen vor allem durch NMR-Experimente haben wichtige Beiträge zum Nachweis solcher Intermediate geliefert. Ein endgültiger Beweis ist jedoch in vielen Fällen ausgeblieben. Zu den problematischen Fällen werden z. B. die einfachsten Kohlenstoffbasen CO und CO₂ gezählt. Es wurde schon früher vermutet, dass diese Kohlenstoffbasen reaktive Intermediate in supersauren Lösungen bilden, aber ein Nachweis mittels NMR-Spektroskopie gelingt nicht, da sie einem schnellen Protonenaustausch unterliegen, der die erwarteten Signalmultiplizitäten vermissen lässt. Zum Anderen handelt es sich um heterogene Gas-Flüssig-Gemische, bei denen die Löslichkeit der Gase in der Supersäure sehr gering ist und damit die auch die Konzentration etwaiger protonierter Spezies.^{64, 65}

Um die Konzentration der Gase in Lösung steigern zu können, muss der Druck erhöht werden. Saphirrohrreaktoren bieten die Vorteile von Druckbeständigkeit, von Transparenz, sodass Raman-Spektroskopie damit betrieben werden kann, und einer ausgezeichneten chemischen Beständigkeit gegenüber Supersäuren. Die inzwischen auch kommerziell erhältlichen Hochdruck-NMR-Meßröhrchen aus Saphir können nicht bei tiefen Temperaturen eingesetzt werden, da das Saphirohr mit dem Ventil verklebt ist und kein Klebstoff Temperaturen von bis zu -196°C standhält.^{66, 67, 68} Deshalb wurde ein Saphirrohrreaktor entwickelt, der auch tiefen Temperaturen standhält.^{69, 70} Mit

diesem Reaktor wurden die Eigenschaften verschiedener Gase in supersauren Lösungen untersucht.

6.1. Schwefeldioxid

Reaktionen von Schwefeldioxid in den Supersäuren $\text{HSO}_3\text{F}/\text{SbF}_5$ und HF/SbF_5 wurden eingehend NMR- und Schwingungsspektroskopisch untersucht.¹⁶ Dabei wurde im Fall der Supersäure $\text{HSO}_3\text{F}/\text{SbF}_5$ NMR- und Raman-spektroskopisch die Bildung des 1:1 Aduktes $\text{SO}_2 \cdot \text{SbF}_5$ beobachtet (Gl. 17).



Wenn stärkere Basen als Schwefeldioxid in der Lösung anwesend sind wird nur die protonierte Spezies der Base und SO_2 beobachtet. Im Fall der Supersäure HF/SbF_5 wurde wurden nur marginale Unterschiede in der Protonenübertragungstendenz bzw. den $-\text{H}_0$ Werten bei Anwesenheit von SO_2 als Lösungsmittel beobachtet.⁷¹ Schwefeldioxid als Lösungsmittel für Reaktionen in Supersäuren hat also keinen Effekt auf die Darstellung protonierter Spezies. Das führte dazu, das SO_2 als Lösungsmittel für Reaktionen in Supersäuren und für von aus diesen Medien isolierte Salze verwendet wurde.^{28, 29, 30} Die vermeintliche Reaktionsträgheit von Schwefeldioxid bei der enormen Protonenübertragungstendenz von supersauren Lösungen ist verwunderlich, da SO_2 nicht als inert bezeichnet werden kann. Als Lewissäure reagiert es mit Fluoridendonatoren zum Fluorosulfitanion und sogar mit $\text{Me}_4\text{N}^+\text{CN}^-$ zu $\text{Me}_4\text{N}^+\text{SO}_2\text{CN}^-$.^{72, 73} Es reagiert leicht, wie bereits erwähnt, zu $\text{SO}_2 \cdot \text{SbF}_5$ und mit einer Lösung von CH_3F und MF_5 (M = Sb, As) zu beständigen $\text{CH}_3\text{SO}_2^+\text{MF}_6^-$ -Salzen (M = As, Sb), die als Methylierungs-

reagenzien Verwendung finden.^{74, 75, 76, 77} Besonders diese Reaktion hat uns zweifeln lassen, ob SO₂ in Supersäuren nicht protoniert wird. Aus diesem Grund haben wir die Lösung von SO₂ in HF/SbF₅ eingehend Raman-spektroskopisch untersucht. Nach den vorhergegangenen Erfolgen bei der Reaktion von SO₃ in Supersäuren, sollte die Lösung von SO₂ in den Supersäuren HF/MF₅ erneut untersucht werden. Die Reaktion wurde in einem Saphirrohrreaktor durchgeführt, in dem man die Reaktion in Lösung leicht bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen Raman-spektroskopisch untersuchen kann.

6.1.1 Fluordihydroxysulfonium Hexafluoroantimonat $H_2SO_2F^+SbF_6^-$

6.1.1.1 Bildung und Stabilität

Die Raman-spektroskopischen Beobachtungen der Reaktionslösung von Schwefeldioxid in HF/SbF₅ wurden in einem Konzentrationsbereich von 1 – 20 mol% SbF₅ und der äquivalenten Menge SO₂ in HF und einem Temperaturbereich von –90° bis 0°C durchgeführt. Es wurde beobachtet, dass sich zusätzliche, nicht dem SO₂ zuzuordnende Linien in sehr stark aciden supersauren Lösungen von 15 - 20 mol% SbF₅ in HF und einer Temperatur von –70°C messen lassen, wenn die Lösung kurzfristig auf –25°C erwärmt wurde. Die neuen Raman-Linien lieferten Hinweise für eine S–F Bindung bei 880 cm⁻¹, stark geschwächte S=O Bindungen bei 1053 bzw. 1170 Wellenzahlen und eine OH-Valenzschwingung bei 3128 cm⁻¹. Zusätzlich wurden Schwingungen des literaturbekannten SO₂*SbF₅ beobachtet. Abbildung 21 zeigt die Raman-Spektren nach der Reaktion von SO₂ mit XF/SbF₅ (X = H, D). Ab –80°C

beginnt ein farbloser Feststoff aus der Reaktionslösung auszukristallisieren. Diese Versuchsdurchführung erfolgte später in herkömmlichen KelF-Reaktoren, um eine größere Menge der Substanz herstellen zu können. Das führte zu einem sehr hygroskopischen, nur bis -73°C stabilen, farblosen inhomogenen Feststoff. Die Substanz besteht aus einem Gemenge aus kristallinem und amorphem Material. Einige für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erwiesen sich als $\text{H}_2\text{SO}_2\text{F}^+\text{SbF}_6^-$.

Die Reaktion kann durch das Gleichgewicht nach Gleichung 19 erklärt werden:



$\text{H}_2\text{SO}_2\text{F}^+\text{SbF}_6^-$ ist das Salz der protonierten Fluorsulfinsäure. Die freie Säure HSO_2F wurde bislang nicht in Substanz dargestellt. Salze des SO_2F^- Anions sind bekannt, und bereits durch Umsetzung von Alkalimetallfluoriden mit SO_2 zugänglich.⁷³

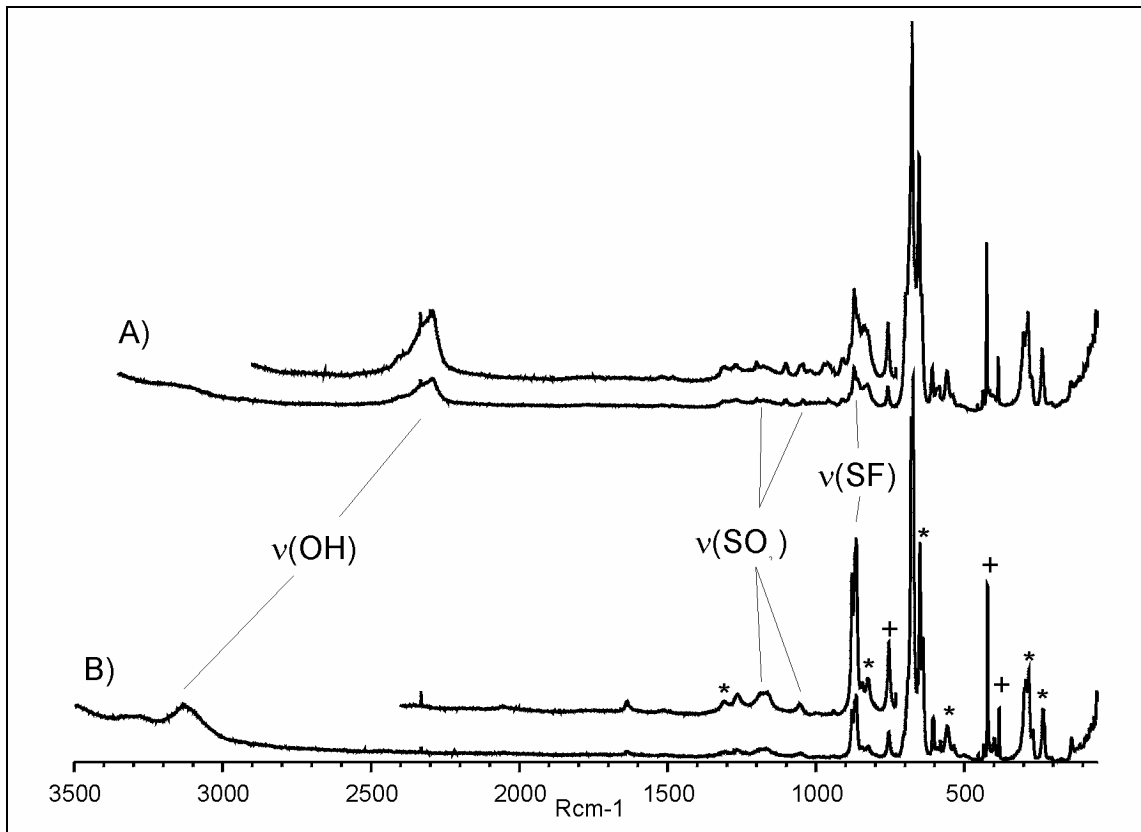


Abbildung 21: Raman-Spektren nach der Reaktion von SO_2 mit XF/SbF_5 .

A) $\text{SO}_2 + \text{DF/SbF}_5$ und Teilvergrößerung, B) $\text{SO}_2 + \text{HF/SbF}_5$ und Teilvergrößerung.

* = OSOSbF_5 , + = Saphir

6.1.1.2 Kristallstruktur von $\text{H}_2\text{SO}_2\text{F}^+\text{SbF}_6^-$.

Fluordihydroxysulfonium Hexafluoroantimonat kristallisiert monoklin in der Raumgruppe P21/c (Nr. 14) mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle mit den Dimensionen $a = 523,1(1)$, $b = 820,3(1)$, $c = 1621,6(1)$ pm, dem Winkel $\beta = 91,73(3)^\circ$ und $V = 695,5(3) \times 10^6$ pm³. Die endgültigen R-Werte [$I > 2\sigma(I)$] betragen $R1 = 0,0563$ und $wR2 = 0,1387$. Die Struktur wurde anhand der Patterson-Funktion und nachfolgenden Differenz-Fourier-Synthesen gelöst. Verfeinert wurde nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (volle Matrix gegen F2) mit anisotropen Auslenkungsparametern für alle Nicht-Wasserstoff-Atome. Die Wasserstoffatome konnten den Differenz-Fourier-Synthesen nicht entnommen werden.

Abbildung 21 zeigt die asymmetrische Einheit, Abbildung 22 die Elementarzelle von $\text{H}_2\text{SO}_2\text{F}^+\text{SbF}_6^-$. Bindungslängen, -winkel und interionische Kontakte sind in Tabelle 11 angegeben.

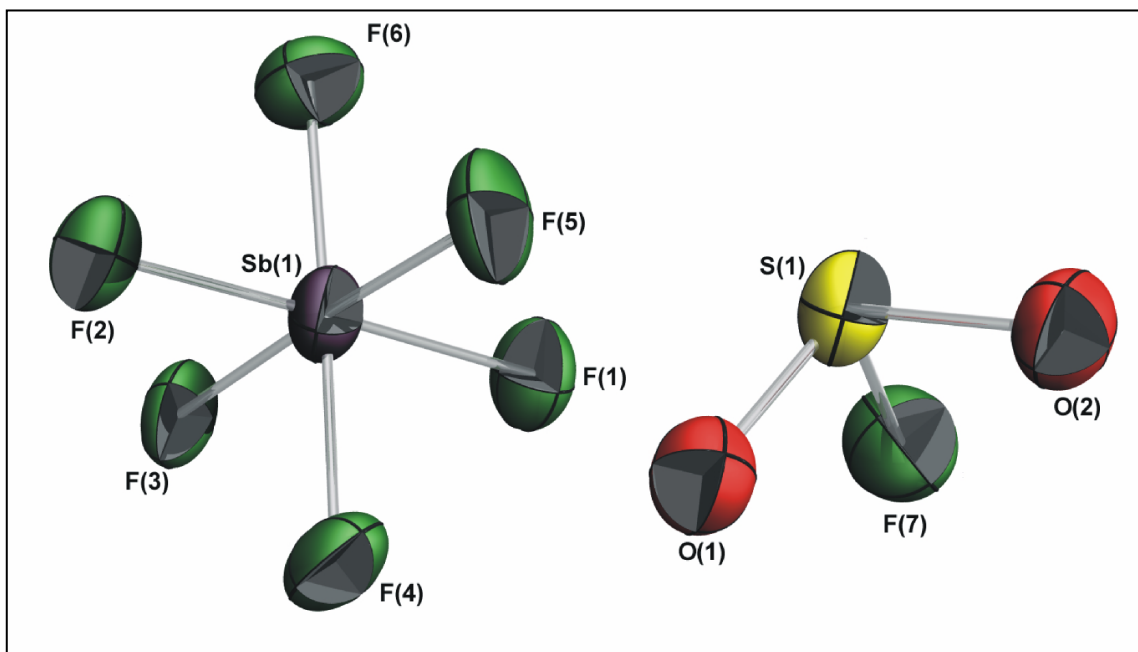


Abbildung 22: Asymmetrische Einheit von $\text{H}_2\text{SO}_2\text{F}^+\text{SbF}_6^-$ mit Atombezeichnungen.

Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Tabelle 13: Bindungslängen [pm], ausgewählte Bindungswinkel [°] und interionische Kontakte [pm] von $\text{H}_2\text{SO}_2\text{F}^+\text{SbF}_6^-$.^{a)}

S(1)-O(1)	152,16(3)	O(1)-S(1)-O(2)	98,56(1)
S(1)-O(2)	153,75(3)	O(1)-S(1)-F(7)	99,02(1)
S(1)-F(7)	154,69(3)	O(2)-S(1)-F(7)	100,15(1)
Sb(1)-F(1)	188,3(1)	F(1)-Sb(1)-F(2)	178,65(5)
Sb(1)-F(2)	189,5(1)	F(1)-Sb(1)-F(3)	88,50(3)
Sb(1)-F(3)	186,3(1)	F(1)-Sb(1)-F(4)	90,08(3)
Sb(1)-F(4)	186,8(1)	F(1)-Sb(1)-F(5)	91,02(3)
Sb(1)-F(5)	186,7(1)	F(3)-Sb(1)-F(5)	177,07(4)
Sb(1)-F(6)	185,2(1)		
O(1)⋯F(1)	252,9(1)	S(1)⋯F(3b)	272,6(1)
O(2)⋯F(2d)	257,9(1)	S(1)⋯F(4b)	280,8(1)
		S(1)⋯F(5)	280,6(1)

^{a)} Symmetrietransformation: b = -x, y+1/2, -z+1/2; d = x, -y+1/2, z-1/2.

Die Kristallstrukturbestimmung von $\text{H}_2\text{SO}_2\text{F}^+\text{SbF}_6^-$ zeigt, dass die beiden S–O Bindungen des Kations mit 153,7(1) und 152,2(1) pm nahezu gleich lang sind und im Bereich einer S–O Einfachbindung liegen. Der S–F Abstand liegt mit 154,7(1)pm im erwarteten Bereich einer S–F Bindung. Zwar sind auch die S–F und die S–O Bindung nahezu gleich lang, sodass die Vermutung einer Fehlordnung vorliegt, wie sie in SO_2F^- -Salzen oft zu finden ist.⁷⁸ Während der Berechnung der Kristallstruktur wurden die Positionen der Sauerstoff- und Fluoratome reihum vertauscht und bei der hier vorgestellten Struktur das Minimum an Restelektronendichte gefunden. Die Umgebung der Liganden zeigt, dass die nächsten Fluoratome zum Sauerstoff nur 253 – 258 pm entfernt sind, während der kleinste Abstand zum Fluoratom des Kations 281(1) pm beträgt. Durch das sterisch anspruchsvolle freie Elektronenpaar am Schwefel werden

die F–S–O Winkel auf 100,15(1) bzw. 99,02(1)° und der O–S–O Winkel auf 98,56° aus der idealen Tetraederanordnung von 109° gestaucht.

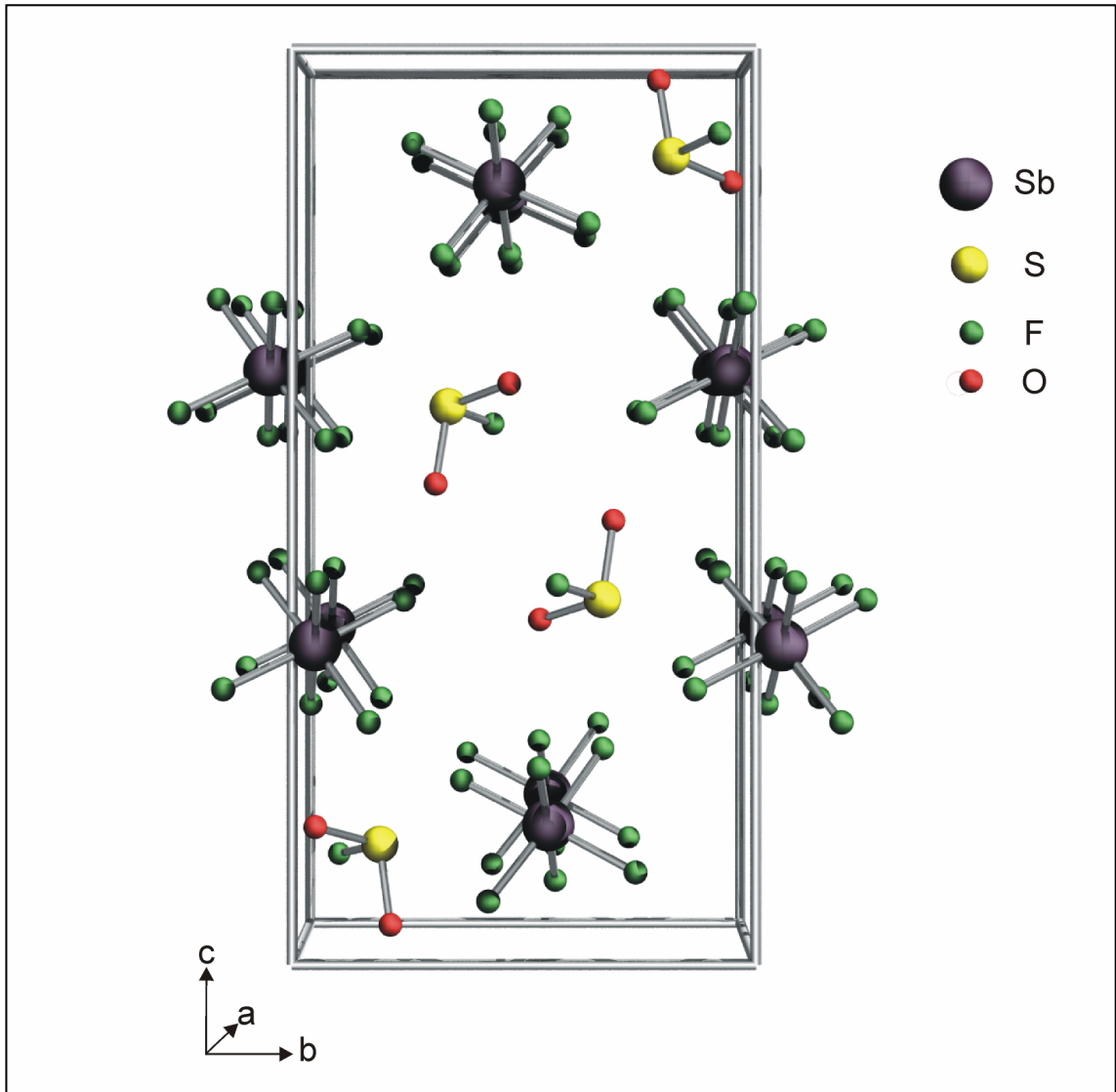


Abbildung 23: Ausschnitt aus der Kristallpackung von $\text{H}_2\text{SO}_2\text{F}^+\text{SbF}_6^-$.

Das SbF_6^- Anion bildet mit Sb–F Bindungsabständen zwischen 185,2(1) und 189,5(1) pm und F–Sb–F Winkeln zwischen 88,32(3) und 91,36(3)° bzw. 177,07(3) und 178,65(3)° einen verzerrten Oktaeder. Zwei der 6 Fluoratome des Anions mit 188,3(1) und 189,5(1) pm sind an Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt, drei bilden bindende

Wechselwirkungen zum Schwefelatom des Kations aus und erreichen Bindungslängen von 186,3(1) bis 186,8(1) pm.

Durch die drei Kontakte zwischen dem Schwefelatom des Kations und der Fluoratome des Anions erreicht der Schwefel eine verzerrt oktaedrische Umgebung, die typisch ist für Sulfonium-Salze.^{79, 80} Abbildung 24 zeigt ein $\text{H}_2\text{SO}_2\text{F}^+$ Kation mit allen Kontakten.

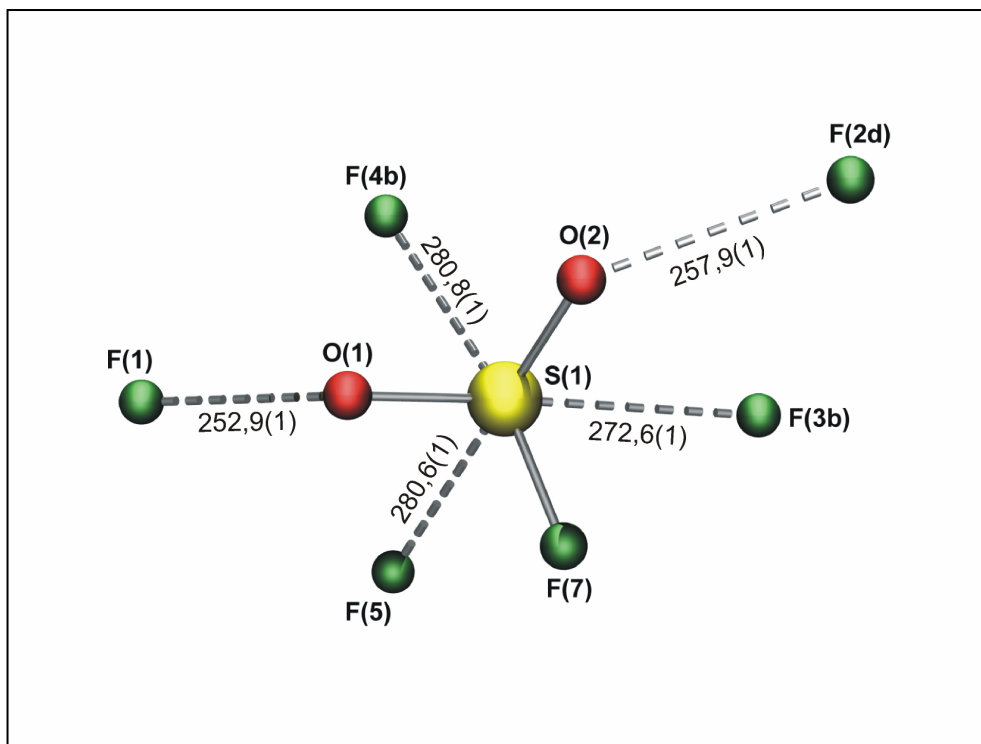


Abbildung 24: Interionische Kontakte von $\text{H}_2\text{SO}_2\text{F}^+\text{SbF}_6^-$ (Abstände in pm).

Symmetrieoperationen: $b = -x, y+1/2, -z+1/2$; $d = x, -y+1/2, z-1/2$

Möglicherweise wurde $\text{FS}(\text{OH})_2^+\text{SbF}_6^-$ bereits bei früheren Raman-spektroskopischen Untersuchungen von SO_2 in $\text{HSO}_3\text{F}/\text{SbF}_5$ Lösungen detektiert, aber nicht als solches erkannt.¹⁶ Es wurde eine Raman-Linie bei 830 cm^{-1} als SF-Schwingung von Fluorsulfonsäure zugeordnet und ihre ungewöhnliche Lage durch Lösungsmittelleffekte erklärt. Diese Schwingung kann jedoch auch dem $\text{FS}(\text{OH})_2^+$ -Kation zugeordnet werden, dessen übrige Schwingungen von denen der Fluorsulfonsäure überdeckt werden.

6.2. Sauerstoffdifluorid

HOF_2^+ , die protonierte Form von Sauerstoffdifluorid, ist isoelektronisch zu Difluoramin HNF_2 einem hoch explosiven Molekül. Die Frage ist, ob HOF_2^+ ähnlich instabil ist, oder ob sich das Kation durch die geringe Nucleophilie der Supersäure HF/SbF_5 stabilisieren lässt. Dagegen spricht, dass OF_2 mit SbF_5 zu Dioxygenyl Hexafluoroantimonat $\text{O}_2^+\text{SbF}_6^-$ reagiert.^{81, 82, 83}

6.2.1. Umsetzung von Sauerstoffdifluorid mit HF/SbF_5

In einem Saphirreaktor wurde bei 5 bar OF_2 –Druck und einer SbF_5 -Konzentration von 5 mol% in HF das heterogene Gas-Flüssig-Gemisch bei -80°C Raman-spektroskopisch vermessen.

Nach ca. 15 min im Raman Laserlicht färbte sich die Lösung blau.

Abbildung 25 zeigt die zeitabhängig aufgenommenen Raman-Spektren während der Reaktion. Die Spektren zeigen eindeutig, das OF_2 nicht protoniert wird, sondern sich mit SbF_5 , wie schon bekannt, zum Dioxygenyl-Kation umsetzt. Dieses ist auf die Energie der Laserbestrahlung zurückzuführen. Wenn man den Anfangspunkt der Raman-Messung betrachtet, an dem sich OF_2 schon mit HF/SbF_5 umgesetzt hatte, konnte kein Hinweis auf O_2^+ gefunden werden, genauso wenig wie auf HOF_2^+ . Wie man im Anfangsstadium der Messung auch sehen kann, hat sich das OF_2 katalysiert durch die Supersäure teilweise zu O_2 und F_2 zersetzt, was die Bildung von O_2^+ weiter vorangetrieben hat. Am Ende der Reaktion (nach ca. 15 min) wird kein OF_2 mehr detektiert.

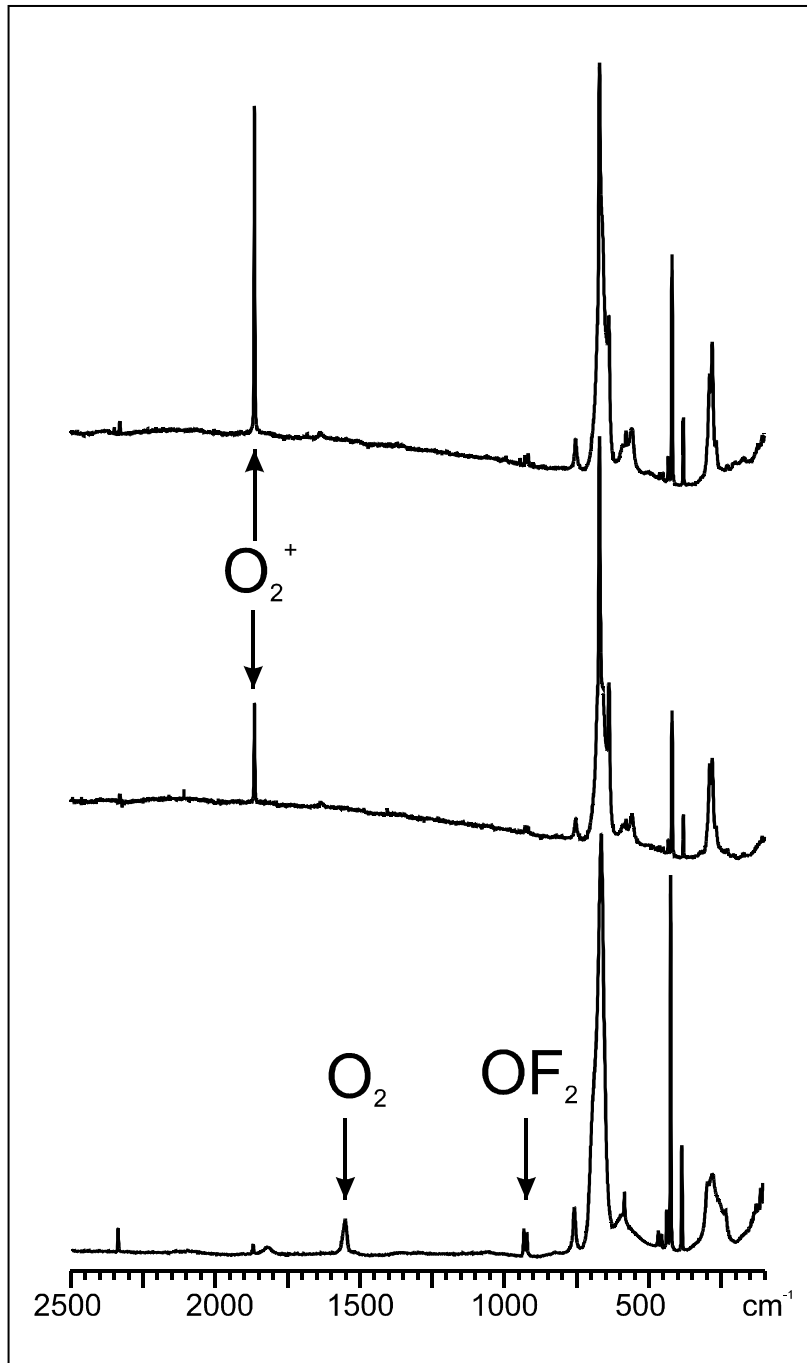


Abbildung 25: Zeitabhängiges Ramanspektrum der Reaktion von OF_2 mit HF/SbF_5 im Laserlicht, nach 5, 10, 15 min

6.3. Kohlenmonoxid

Die Existenz von protoniertem Kohlenmonoxid wurde durch Mikrowellen-, IR- und Massenspektroskopie in der Gasphase nachgewiesen.^{84, 85, 86} In Lösung wird es als Intermediat bei der Gattermann-Koch-Formylierung vermutet.^{87, 88} Versuche, das Kation direkt in supersauren Lösungen nachzuweisen, blieben lange erfolglos.^{89, 90} Erst im System HF/SbF₅ gelang es de Rege, Hinweise für das Formylkation zu finden.⁶⁵ Die Ergebnisse sind aber nicht gänzlich überzeugend, da in den untersuchten Lösungen H₃O⁺ nachgewiesen wurde, das einen nivellierenden Effekt auf die Säurestärke der Supersäure ausübt.

6.3.1. Umsetzung von Kohlenmonoxid mit HF/SbF₅

Das heterogene Gas-Flüssig-System CO/HF/SbF₅ wurde in einem Druckbereich von 5 – 40 bar und einem Temperaturbereich von –90°C bis Raumtemperatur Raman-spektroskopisch untersucht. Der untersuchte Konzentrationsbereich der HF/SbF₅ Lösung erstreckte sich von 5 – 20 mol% SbF₅ in HF. Dabei wurde festgestellt, dass die Konzentration an CO bei niedrigen Konzentrationen mit steigendem Druck erwartungsgemäß immer mehr zunimmt. Eine Reaktion wurde nicht beobachtet. Bei hohen Konzentrationen an Antimonpentafluorid von 15 – 20 mol%, einem CO-Druck von 40 bar, nach Erwärmung der Reaktionslösung auf Raumtemperatur und anschließender Abkühlung auf –70°C treten zusätzliche Linien auf, die auf eine Reaktion hindeuten. Ab –80°C fällt ein farbloser Niederschlag in kleinen Schuppen aus. Bei –90°C bis –100°C verfestigt sich die gesamte Lösung. Die Raman-Spektren der Lösung nach der Reaktion und die des Niederschlages (durch die Lösung im Saphirohr) sind in Abbildung 26 und 27 gezeigt.

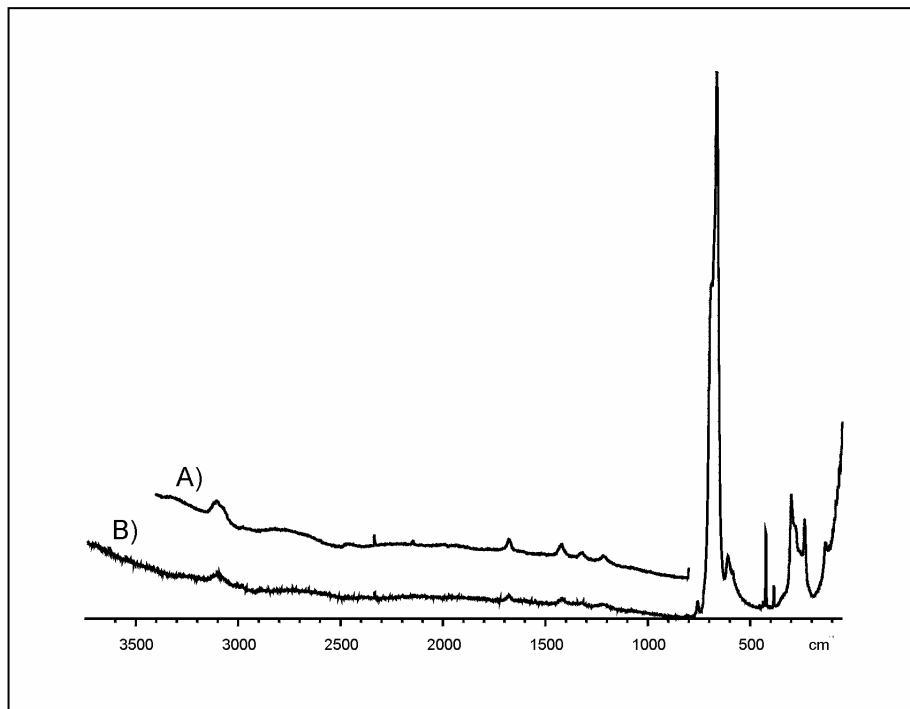


Abbildung 26: Raman-Spektrum nach der Reaktion $\text{CO} + \text{HF}/\text{SbF}_5$

Lösung. B) komplettes Spektrum, A) Teilspektrum vergrößert

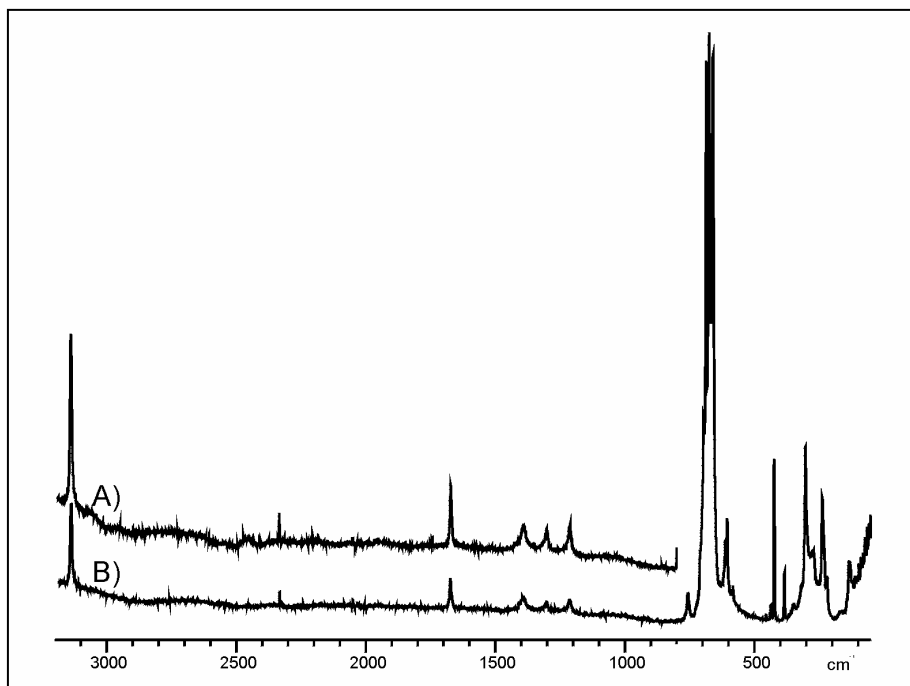


Abbildung 27: Raman-Spektrum nach der Reaktion $\text{CO} + \text{HF}/\text{SbF}_5$

Feststoff durch Lösung. B) komplettes Spektrum, A) Teilspektrum vergrößert.

Die für eine Reaktion von CO mit HF/SbF₅ durchgeführten Versuche wurden mit der Supersäure DF/SbF₅ und ¹³CO Gas wiederholt. Die gemessenen Schwingungsfrequenzen werden in Tabelle 14 zusammengefasst und ab Initio Berechnungen von freiem HCF(OH)⁺ gegenüber gestellt. Die ab Initio Berechnungen wurden auf 6-31*G⁺ Niveau mittels B3LYB-Methode durchgeführt.

Tabelle 14: Raman-Frequenzen (cm⁻¹) nach der Reaktion XO + YF/SbF₅ (X = C, ¹³C; Y = H, D) im Saphirrohr.^{a)}

XO + YF/SbF ₅ (X = C, ¹³ C; Y = H, D)				HCF(OH) ⁺	Zuordnung
X = C		X = ¹³ C		B3LYB/ 6-31*G ⁺	
Y = H	Y = D	Y = H	Y = D		
	2504		2484	3563	v(OY)
3138	2363	3131	2337	3191	v(CY)
1672	1652	1632	1606	1701	v(CO)
1389	1256	1376	1235	1423	v(CF)
1302	1055	1298	997	1340	δ(FCY)
1211	966	1202	860	1113	δ(COY)
				1072	γ(FCYO)
				744	τ(XOY)
				643	δ(FCO)
695	694	691	692		} Anion
684	685	685	683		
674	675	677	672		
658	662	658	661		
612	611	612	610		
605	603	603	602		
581	584				
302	301	306	308		
271	271	269	270		
236	237	233	234		
220	218				

^{a)} Schwingungsfrequenzen des Saphirrohrs wurden nicht aufgelistet.

In Abbildung 28 wird ein teilvergrößertes Raman-Spektrum nach der Reaktion von CO in DF/SbF₅ abgebildet. Das Spektrum zeigt die sehr breite Linie bei 2504 cm⁻¹, die der Valenzschwingung der OD – Gruppe zuzuordnen ist. In den Spektren der Reaktionen mit HF konnten die OH-Valenzschwingungen nicht detektiert werden.

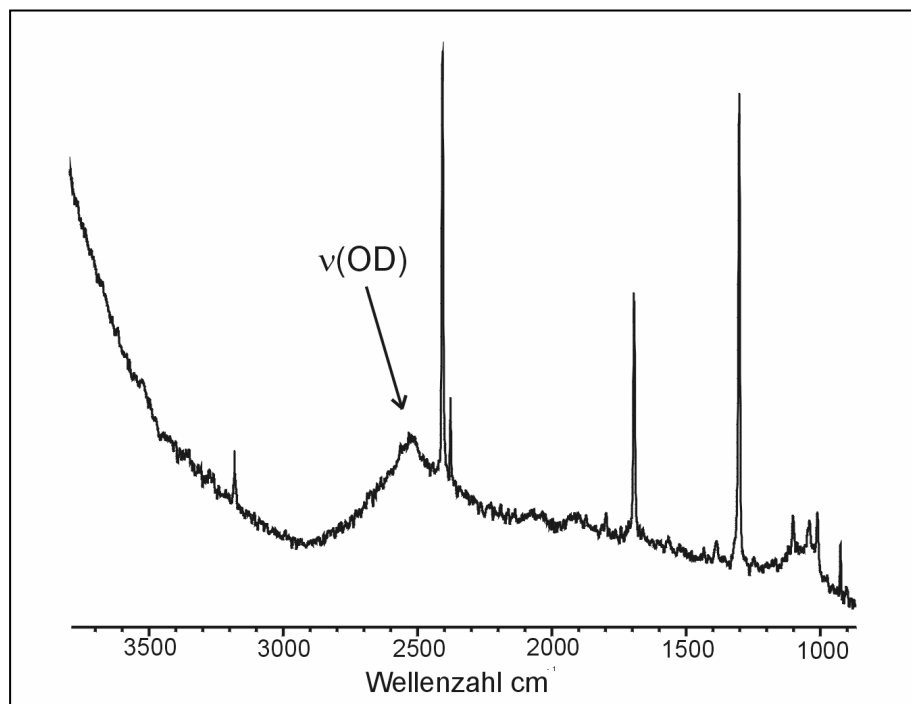


Abbildung 28: Spektrum nach Reaktion von CO mit DF/SbF₅

Die Zuordnung der Spektren nach der Reaktion von Kohlenmonoxid mit HF/SbF₅ wurde durch den Vergleich mit den ab Initio Berechnung getroffen. Die anderen Spektren lassen sich dadurch zwanglos zuordnen. In allen Spektren ist die CH-Valenzschwingung bei 3138 cm⁻¹ (3131 cm⁻¹) für die protonierte Spezies bzw. 2363 (2337) cm⁻¹ für die deuterierte Spezies zu beobachten. Die CO-Valenzschwingung liegt mit 1606 bis 1672 cm⁻¹ zu niedrig für eine CO Doppelbindung, so dass hier von einer

Protonierung am Sauerstoff ausgegangen werden kann. Die Schwingung bei 1389 cm^{-1} , die der CF-Valenzschwingung zugeordnet wurde, schwankt sehr stark in Abhängigkeit der Massen des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs ($^{13}\text{C}/\text{H}:1376$; $\text{C}/\text{D}:1256$, $^{13}\text{C}/\text{D}: 1235\text{ cm}^{-1}$). Das kann nach den ab Initio Berechnungen damit erklärt werden, dass es sich bei dieser Schwingung nicht um eine reine CF-Valenzschwingung handelt, sondern um eine gekoppelte Schwingung aus COH Deformationsschwingung und CF Valenzschwingung. Die FCH-Deformation wird der Schwingung bei 1302 cm^{-1} zugeordnet. Diese verschiebt sich durch Deuterierung um 250 Wellenzahlen zu niedrigeren Frequenzen. Der gleiche Effekt ist bei der COH Deformationsschwingung bei 1211 cm^{-1} zu beobachten, bei der sich durch die Deuterierung die Frequenz um 250 cm^{-1} erniedrigt.

Durch die hohe Konzentration an SbF_5 kann ein $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ als Gegenanion in Betracht gezogen werden. Die Intensitätsverteilung und die Linienbreite der einzelnen Raman-Linien im Bereich der Anionenschwingungen haben sich im Laufe der verschiedenen Ansätze nicht geändert, so dass auch höhere Anionen wie $\text{Sb}_3\text{F}_{16}^-$ in Betracht kommen können.

Insgesamt muss davon ausgegangen werden, dass Kohlenmonoxid in der Supersäure HF/SbF_5 zum protonierten Formylfluorid reagiert (Gl.20):



Ein Hinweis für die Existenz von HCO^+ wurde nicht gefunden.

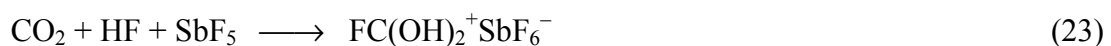
Der ausfallende Feststoff konnte nicht isoliert werden. Bei jedem Versuch, die flüchtigen Reaktionsgase bei -80°C zu entfernen, löste sich der Feststoff auf.

Die Erkenntnisse können die Ergebnisse von de Rege nur zum Teil bestätigen. Formylfluorid wird zwar in der supersauren Lösung gebildet, wird dann aber weiter zum $\text{HCF}(\text{OH})^+$ Kation protoniert.⁹¹

6.4. Kohlendioxid

Kohlendioxid weist in der Gasphase eine kleinere Protonenaffinität auf als CO und gehört damit zu den schwächsten Basen.⁹² Protonenaffinitäten in der Gasphase können jedoch nicht ohne weiteres auf die Verhältnisse in kondensierte Materie übertragen werden. Ein indirekter Hinweis auf die Basizität von CO_2 in kondensierter Materie ist der gehemmte H-D-Austausch im System $\text{D}_2 - \text{HF} - \text{SbF}_5$.⁹³

Die Reaktion von CO_2 in HF/SbF_5 kann zu verschiedenen Produkten führen (Gl. 21–23):



Nach den bisherigen Erkenntnissen über CO und SO_2 ist eine Reaktion nach Gleichung 23, d.h. eine HF-Addition und Reaktion zur protonierten Fluorameisensäure am wahrscheinlichsten. Von der bislang in Substanz unbekanntem Fluorameisensäure $\text{FC}(\text{O})\text{OH}$ ist es gelungen, das FCO_2^- Anion und das Fluorameisensäureanhydrid $\text{FC}(\text{O})\text{O}(\text{O})\text{CF}$ darzustellen.^{94, 95} Olah war in der Lage die protonierte Fluorameisensäure in supersaurer Lösung ausgehend von tert-Butylformiat nachzuweisen.⁹³

6.4.1. Umsetzung von Kohlendioxid mit HF/SbF₅

Das heterogene Gas-Flüssig-System CO₂/HF/SbF₅ wurde in einem Druckbereich von 5 – 40 bar und einem Temperaturbereich von –78°C bis Raumtemperatur Raman-spektroskopisch untersucht. Der untersuchte Konzentrationsbereich der HF/SbF₅ Lösung erstreckte sich von 5 – 20 mol% SbF₅ in HF. Dabei wurde festgestellt, dass die Konzentration an CO₂ mit steigendem Druck erwartungsgemäß immer mehr zunimmt. Eine Reaktion wurde bei keiner Konzentration von SbF₅ und keinem Druck beobachtet. Auch Aufwärmungs- und Abkühlungszyklen, wie bei den Reaktionen mit Kohlenmonoxid praktiziert, führten zu keiner Reaktion. Abbildung 27 zeigt die Raman-Spektren des Gemisches bei verschiedenen Drücken

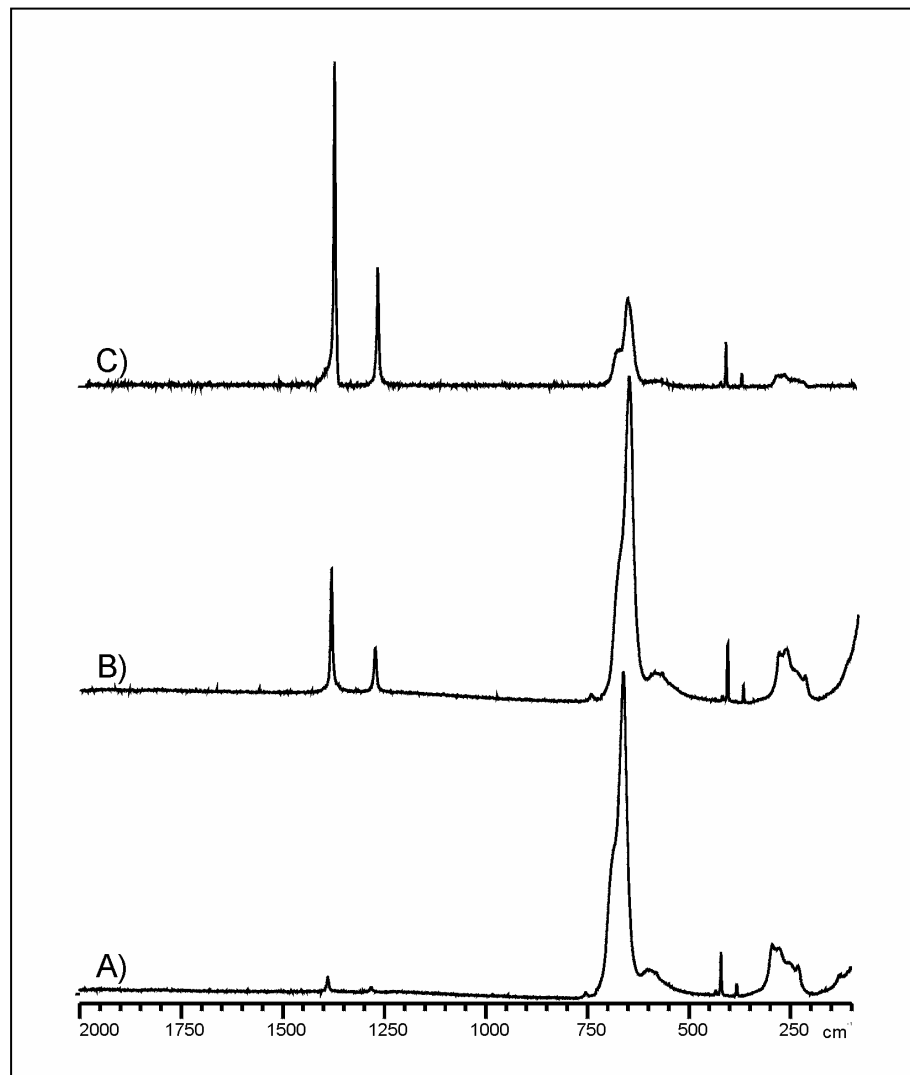


Abbildung 29: Raman-Spektren nach der Umsetzung von CO₂ mit HF/SbF₅ bei A) 1 bar, B) 10 bar, C) 30 bar).

6.4. Andere Gase

Die für das CO_2 exemplarisch beschriebene Versuchsdurchführung wurde auch mit Lachgas N_2O und NF_3 , durchgeführt. Die Konzentration der Gase in der Supersäure steigt mit steigendem Druck und damit auch die Konzentration etwaiger protonierter Spezies, aber in keinem der Fälle konnte eine Reaktion beobachtet werden. Die Protonenaffinität der Substanzen ist in kondensierter Materie so klein, dass sogar die stärksten bekannten Säuren diese nicht protonieren können oder die Konzentration der protonierten Spezies ist so klein, dass Raman-Messungen zu unempfindlich sind.

7. Zusammenfassung

Auf dem Gebiet der Dihydroxycarbenium Ionen gelang die Darstellung von Trifluor-, Trichlor- und Difluormethyldihydroxycarbenium Ionen. Besonders $\text{CF}_3\text{C}(\text{OH})_2^+$ ist hier hervorzuheben, da die kationische Ladung nicht durch $n-\pi$ Rückbindung stabilisiert werden kann. Alle Substanzen wurden isoliert, durch ihre Schwingungsspektren charakterisiert und es gelang zusätzlich eine Aufklärung der Struktur durch röntgenographische Methoden.

Auf dem Gebiet der anorganischen Säuren gelang die Darstellung von H_3SO_4^+ , der protonierten Schwefelsäure, und $\text{H}_2\text{SO}_3\text{F}^+$, der protonierten Fluorsulfonsäure. Beide Kationen konnten in Form ihrer Hexafluoroantimonat-Salze isoliert und schwingungsspektroskopisch charakterisiert werden. Weiterhin konnte die Struktur der Kationen durch Einkristallröntgenstrukturanalysen aufgeklärt werden, womit erstmalig die Isolierung von Salzen protonierter Supersäuren und deren Strukturaufklärung gelang. Die Synthese von $\text{H}_2\text{SO}_2\text{F}^+$ aus SO_2 , ist ein weiterer Beitrag zu den anorganischen Säuren. Die Fluorsulfinsäure, eine in Substanz bislang nicht dargestellte Säure, konnte in ihrer protonierten Form stabilisiert, als Hexafluoroantimonat-Salz isoliert und sowohl Raman-spektroskopisch als auch strukturell durch Röntgenbeugung charakterisiert werden. Das Gleichgewicht zwischen OSOSbF_5 und $\text{H}_2\text{SO}_2\text{F}^+\text{SbF}_6^-$, den Reaktionsprodukten von Schwefeldioxid in supersauren Lösungen konnte aufgeklärt werden.

Um die Protonenübertragungstendenz der Supersäure HF/SbF_5 noch weitergehend zu erforschen, wurde die Umsetzung mit CO , eine der schwächsten Basen, zum protonierten Formylfluorid $\text{HCF}(\text{OH})^+$ dokumentiert. Eine Isolierung des Kations in Form seines Hexafluoroantimonatsalzes gelingt nicht, da es sich bei Druckentlastung

zersetzt. Das Salz kann wahrscheinlich nur von Polyanionen wie $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ unter Druck oder bei ausreichend tiefer Temperatur stabilisiert werden. Gleichzeitig hat sich der Saphirohrreaktor als hervorragendes Reaktionsgefäß herausgestellt. Der Reaktor hat sehr geringe Leckraten, sowohl bei hohen Drücken (getestet bis 100 bar), als auch im Hochvakuum. Er ist äußerst beständig gegen hochkorrosive Chemikalien und hat eine für Raman-Messungen hervorragend geeignete Transparenz.

Versuche, Reaktionen der noch schwächer basischen Substanzen CO_2 , NF_3 und N_2O mit HF/SbF_5 zu beobachten, schlugen fehl. Augenscheinlich ist die Protonenaffinität dieser Gase in kondensierter Phase zu gering, um mit Supersäuren eine Protonierung zu erreichen. Eine weitere Erklärung ist, dass die Konzentration der etwaigen protonierten Spezies zu gering ist, um mittels Raman-Spektroskopie detektiert zu werden.

8. Experimentelles

8.1. Vakuumapparaturen und Reaktoren

Kondensierbare, Glas nicht angreifende Substanzen wurden in Hochvakuumapparaturen und Gefäßen aus Duranglas mit fettfreien Hähnen (Young) gehandhabt. Bei mit Glas reagierenden Stoffen wurden mit Stopfbuchs-Edelstahlventilen (Hoke, Swagelok) ausgerüstete Edelstahlapparaturen verwendet. Die drucklosen Reaktionen in HF und DF wurden in KEL-F-Reaktoren mit KEL-F-Ventilen durchgeführt.⁹⁶ Die Handhabung hydrolyse- und sauerstoffempfindlicher Verbindungen erfolgte unter Schutzgas mittels Schlencktechnik.

8.2. Druckapparaturen und Reaktoren

Gase wurden in einer aus Edelstahl gefertigten Hochdruckapparatur mit Edelstahl-Membranventilen und Edelstahl-Stopfbuchsventilen (Hoke, Swagelok) gehandhabt. Die Reaktionen wurden in Saphirrohrreaktoren mit Edelstahlverschraubungen (Swagelok) und Edelstahl-Stopfbuchsventil (Swagelok) durchgeführt. Der Aufbau der Reaktoren wird in Abbildung 29 dargestellt. Der Reaktor in der Version A) wurde für Drücke bis zu 100 bar benutzt und in der Version B) für geringere Drücke bis 20 bar. Das Saphirrohr in Reaktor A) wird mit Klemmrings, die sich in eine passgenau gefräste Kerbe im Saphirrohr verformen und als Dichtringe fungieren, mit dem Ventilkörper verschraubt. Das Saphirrohr B) wird mittels einer VCO-Verschraubung (Swagelok) durch einen VitonTM-O-Ring gegen die Atmosphäre abgedichtet.

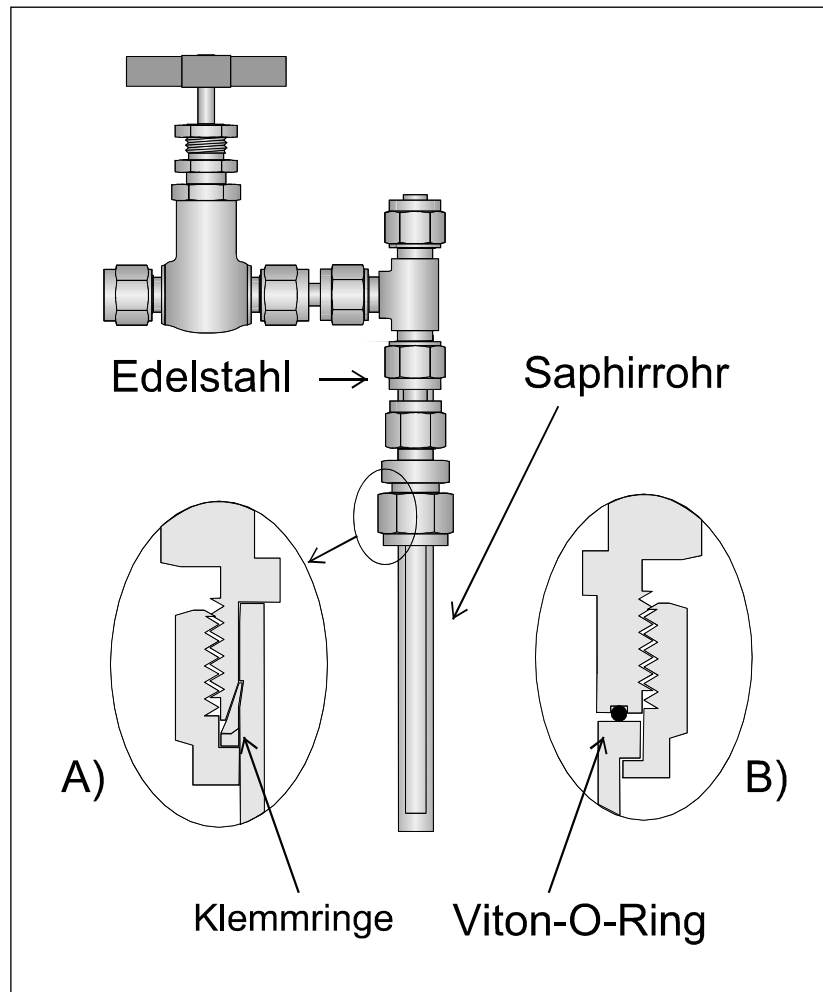


Abbildung 30: Saphirrohrreaktoren: A) Klemmringverschraubung B) VCO-Verschraubung

8.3. Schwingungsspektren

Gasförmige Substanzen wurden in einer IR-Gaszelle aus Edelstahl mit polierten Si- oder KBr-Scheiben als Fenstermaterial vermessen. Das zu untersuchende Gas wurde in die Zelle expandiert oder kondensiert. Die Tieftemperatur-IR-Spektren wurden in mit flüssigem Stickstoff kühlbaren und Schutzgas spülbaren IR-Zellen aufgenommen.⁹⁷ Feststoffe wurden auf Si-, CsI-, KBr- oder CsBr-Scheiben ohne Verreibungsmittel aufgetragen.

Die Aufnahme der Raman-Spektren erfolgte je nach Substanz in abgeschmolzenen Duranglas-Röhrchen gekühlt durch flüssigen Stickstoff oder bei RT bzw. in kühlbaren Tieftemperaturküvetten aus Duranglas. Tieftemperatur-Ramanspektren im Saphirrohr wurden durch ein mit Stickstoff gekühltes Dewar-Gefäß aufgenommen.

8.4. NMR-Spektren

Die NMR-Spektren der Substanzen wurden in entsprechenden Lösungsmitteln in abgeschmolzenen Glasampullen ($\varnothing = 4$ oder 8mm), die mit einem Aussenrohr ($\varnothing = 5$ oder 10 mm) mit d_6 -Aceton als Locksubstanz versehen sind, aufgenommen. Als externer Standard dient, TMS für ^1H , ^{13}C , und CFCl_3 , F11 für ^{19}F .

8.5. Einkristallröntgenstrukturanalysen

Die Einkristalle wurden unter Schutzgas und Kühlung in Glaskapillaren überführt. Die röntgenographische Untersuchung erfolgte an einem Nonius Kappa CCD-(1152 x 1242 Pixel) Diffraktometer. Angaben zur Datensammlung und zu den gelösten Einkristallröntgenstrukturanalysen sind im folgenden zusammengestellt.

8.5.1. *Trifluormethyldihydroxycarbenium-hexafluoroantimonat*Tabelle 15: Angaben zur Einkristallröntgenstrukturanalyse von $\text{CF}_3\text{CC}(\text{OH})_2^+\text{SbF}_6^{-98}$

Raumgruppe	P-1
a, pm	585,2(1)
b, pm	678,1(1)
c, pm	1044,4(1)
α , °	91,70(1)
β , °	90,45(1)
γ , °	100,64(1)
Zellvolumen, nm ³	0,4071(1)
Kristallsystem	triklin
Dichte (berechnet), g cm ⁻³	2,862
Z	2
Kristallgröße, mm	0,2 x 0,1 x 0,1
Molmasse, g mol ⁻¹	350,79
Absorptionskoeffizient, mm ⁻¹	3,524
Temperatur, K	173(2)
F(000)	324
Wellenlänge, pm	71,069
gemessener Θ -Bereich, °	$3,06 \leq \theta \leq 34,31$
Indexbereich	$-5 \leq h \leq 9, -6 \leq k \leq 10, -11 \leq l \leq 12$
Reflexe bob. / unabhängig	2416 / 1762 [R(int) = 0,0173]
varierte Parameter	135
Goodness-of-fit an F2	1,090
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0266, wR2 = 0,0602
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0,0357, wR2 = 0,0626
Extinktionskoeffizient	
Maximum und Minimum, e nm ⁻³	525 und -1239
Strukturverfeinerung	volle Matrix, Kleinste Fehlerquadrate
Programme	SHELXS-86, SHELXL-93, PARST, MISSYM, PLATON ^{99, 100, 101, 102, 103, 104, 105}
Diffraktometer	NONIUS Kappa CCD
Atomstreu Faktoren	aus ¹⁰⁶

8.5.2. *Difluormethyldihydroxycarbenium-hexafluoroantimonat*Tabelle 16: Angaben zur Einkristallröntgenstrukturanalyse von $\text{HCF}_2\text{C}(\text{OH})_2^+\text{SbF}_6^-$.⁹⁸

Raumgruppe	P-1
a, pm	621,7(1)
b, pm	762,6(1)
c, pm	831,2(1)
α , °	90,798(1)
β , °	96,05(1)
γ , °	91,54(1)
Zellvolumen, nm ³	0,3917(1)
Kristallsystem	triklin
Dichte (berechnet), g cm ⁻³	2,822
Z	2
Kristallgröße, mm	0,2 x 0,2 x 0,3
Molmasse, g mol ⁻¹	332,78
Absorptionskoeffizient, mm ⁻¹	3,637
Temperatur, K	173(2)
F(000)	308
Wellenlänge, pm	71,069
gemessener Θ -Bereich, °	$2,46 \leq \theta \leq 29,1$
Indexbereich	$-8 \leq h \leq 8, -10 \leq k \leq 10, -11 \leq l \leq 11$
Reflexe bob. / unabhängig	2416 / 1762 [R(int) = 0,0173]
varierte Parameter	131
Goodness-of-fit an F ²	0,877
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0330, wR2 = 0,0623
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0,0514, wR2 = 0,0688
Extinktionskoeffizient	
Maximum und Minimum, e nm ⁻³	1033 und -1140
Strukturverfeinerung	volle Matrix, Kleinste Fehlerquadrate
Programme	SHELXS-86, SHELXL-93, PARST, MISSYM, PLATON ⁹⁹⁻¹⁰⁵
Diffraktometer	NONIUS Kappa CCD
Atomstreu Faktoren	aus ¹⁰⁶

8.5.3. *Trichlormethyldihydroxycarbenium-hexafluoroantimonat*Tabelle 17: Angaben zur Einkristallröntgenstrukturanalyse von $\text{CCl}_3\text{CC}(\text{OH})_2^+\text{SbF}_6^-$.¹⁰⁷

Raumgruppe	Pca2 ₁
a, pm	1065,3(1)
b, pm	718,4(1)
c, pm	1198,4(1)
Zellvolumen, nm ³	1,0032(2)
Kristallsystem	orthorhombisch
Dichte (berechnet), g cm ⁻³	2,649
Z	4
Kristallgröße, mm	0,1 x 0,2 x 0,1
Molmasse, g mol ⁻¹	400,14
Absorptionskoeffizient, mm ⁻¹	3,609
Temperatur, K	173(2)
F(000)	744
Wellenlänge, pm	71,069
gemessener Θ -Bereich, °	2,84 ≤ θ ≤ 30,72
Indexbereich	-16 ≤ h ≤ 11, -10 ≤ k ≤ 9, -14 ≤ l ≤ 14
Reflexe bob. / unabhängig variierte Parameter	5897 / 2415 [R(int) = 0,0417] 136
Goodness-of-fit an F ²	0,992
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0301, wR2 = 0,0622
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0,0448, wR2 = 0,0657
Extinktionskoeffizient	0,0215(8)
Maximum und Minimum, e nm ⁻³	1315 und -1205
Strukturverfeinerung	volle Matrix, Kleinste Fehlerquadrate
Programme	SHELXS-86, SHELXL-93, PARST, MISSYM, PLATON ⁹⁹⁻¹⁰⁵
Diffraktometer	NONIUS Kappa CCD
Atomstreu faktoren	aus ¹⁰⁶

8.5.4 Tri-deuterohydroxy-oxosulfonium-hexafluoroantimonat

Tabelle 18: Angaben zur Einkristallröntgenstrukturanalyse von $D_3SO_4^+SbF_6^-$.⁵¹

Raumgruppe	P-1
a, pm	505,9(1)
b, pm	790,7(1)
c, pm	963,9(1)
α , °	86,88(1)
β , °	74,98(1)
γ , °	88,89(1)
Zellvolumen, nm ³	0,3718(1)
Kristallsystem	triklin
Dichte (berechnet), g cm ⁻³	2,991
Z	2
Kristallgröße, mm	0,1 x 0,3 x 0,2
Molmasse, g mol ⁻¹	334,83
Absorptionskoeffizient, mm ⁻¹	4,084
Temperatur, K	173(2)
F(000)	312
Wellenlänge, pm	71,069
gemessener Θ -Bereich, °	$2,19 \leq \theta \leq 27,46$
Indexbereich	$-6 \leq h \leq 6, -10 \leq k \leq 10, -12 \leq l \leq 12$
Reflexe bob. / unabhängig	2543 / 1639 [R(int) = 0,0712]
variierte Parameter	112
Goodness-of-fit an F2	1,170
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0476, wR2 = 0,1271
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0,0570, wR2 = 0,1601
Extinktionskoeffizient	
Maximum und Minimum, e nm ⁻³	1355 und -2610
Strukturverfeinerung	volle Matrix, Kleinste Fehlerquadrate
Programme	SHELXS-86, SHELXL-93, PARST, MISSYM, PLATON ⁹⁹⁻¹⁰⁵
Diffraktometer	NONIUS Kappa CCD
Atomstreu Faktoren	aus ¹⁰⁶

8.5.5. *Fluordihydroxyoxosulfonium Hexafluoroantimonat*Tabelle 19: Angaben zur Einkristallröntgenstrukturanalyse von $\text{H}_2\text{SO}_3\text{F}^+\text{SbF}_6^-$.¹⁰⁸

Raumgruppe	P2(1)/n
a, pm	665,8(1)
b, pm	1343,8(1)
c, pm	817,0(1)
β , °	91,939(1)
Zellvolumen, nm ³	0,7306(2)
Kristallsystem	monoklin
Dichte (berechnet), g cm ⁻³	3,062
Z	4
Kristallgröße, mm	0,1 x 0,3 x 0,2
Molmasse, g mol ⁻¹	336,82
Absorptionskoeffizient, mm ⁻¹	4,167
Temperatur, K	173(2)
F(000)	624
Wellenlänge, pm	71,073
gemessener Θ -Bereich, °	$3,92 \leq \theta \leq 26,5$
Indexbereich	$-9 \leq h \leq 7, -16 \leq k \leq 18, -10 \leq l \leq 11$
Reflexe bob. / unabhängig variierte Parameter	4011 / 1494 [R(int) = 0,0269] 112
Goodness-of-fit an F2	1,160
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0179, wR2 = 0,0408
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0,0240, wR2 = 0,1275
Extinktionskoeffizient	0.0308(9)
Maximum und Minimum, e nm ⁻³	457 und -713
Strukturverfeinerung	volle Matrix, Kleinste Fehlerquadrate
Programme	SHELXS-86, SHELXL-93, PARST, MISSYM, PLATON ⁹⁹⁻¹⁰⁵
Diffraktometer	NONIUS Kappa CCD
Atomstreu faktoren	aus ¹⁰⁶

8.5.6. Fluordihydroxysulfonium-hexafluoroantimonat

Tabelle 20: Angaben zur Einkristallröntgenstrukturanalyse von $\text{H}_2\text{SO}_2\text{F}^+\text{SbF}_6^-$.^{109,110}

Raumgruppe	P21/c
a, pm	523,1(1)
b, pm	820,3(1)
c, pm	1621,6(1)
β , °	91,73(3)
Zellvolumen, nm ³	0,6955(3)
Kristallsystem	monoklin
Dichte (berechnet), g cm ⁻³	3,064
Z	4
Molmasse, g mol ⁻¹	320,83
Absorptionskoeffizient, mm ⁻¹	4,359
Temperatur, K	173(2)
F(000)	592
Wellenlänge, pm	
gemessener Θ -Bereich, °	$3,92 \leq \theta \leq 26,5$
Indexbereich	$-7 \leq h \leq 6, -11 \leq k \leq 7, -22 \leq l \leq 22$
Reflexe bob. / unabhängig	3160 / 1335 [R(int) = 0,0940]
variierte Parameter	101
Goodness-of-fit an F2	0,949
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0563, wR2 = 0,1387
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0,0776, wR2 = 0,1440
Extinktionskoeffizient	0,0022(15)
Maximum und Minimum, e nm ⁻³	1496 und -1366
Strukturverfeinerung	volle Matrix, Kleinste Fehlerquadrate
Programme	SHELXS-86, SHELXL-93, PARST, MISSYM, PLATON ⁹⁹⁻¹⁰⁵
Diffraktometer	NONIUS Kappa CCD
Atomstrefaktoren	aus ¹⁰⁶

8.6. Darstellung und Reinigung der Ausgangsverbindungen

In Tabelle 19 sind die Darstellungs- und Reinigungsverfahren der benötigten Edukte aufgelistet. Die Reinigung und Trocknung organischer Lösungsmittel erfolgte nach Standardmethoden.

Tabelle 21. Darstellung und Reinigung der Ausgangsverbindungen.

HF	(BayerAg) Trocknung mit F ₂	
DF	Aus CaF und D ₂ SO ₄ , Trocknung mit F ₂	111
AsF ₅	Aus den Elementen, Reinigung durch fraktionierte Kondensation	108
SbF ₅	(Merck) Reinigung durch 3-fache Destillation	
D ₂ O	(Deutero) 99.95%	
D ₂ SO ₄	Aus SO ₃ und D ₂ O	108
F ₂	von Prof. Dr. Dr. mult. hc. A. Haas, Universität Bochum zur Verfügung gestellt.	
SO ₂	(Hoechst) Trocknung über CaH	
CF ₃ C(O)OH	(Solvay) Reinigung durch Umkondensieren	
HCF ₂ C(O)OH	(ABCR) Reinigung durch Umkondensieren	
SO ₄ (SiMe ₃) ₂	Aus SO ₃ und (Me ₃ Si) ₂ O	112
SO ₃	Aus H ₂ SO ₄ /65% SO ₃ (Merck), durch Abdestillieren	
CO ₂	(Messer Griesheim) 99%	
CO	(Messer Griesheim) 99,99%	
¹³ CO	(Deutero) 98%	
OF ₂	(Mattheson) 95%	
NF ₃	(Mattheson) 99%	

8.7. Arbeitsvorschriften

Für die in den Abschnitten 8.7.1 bis 8.7.6 beschriebenen Reaktionen wurden KEL-F Reaktoren bestehend aus unten geschlossenem KEL-F Rohr und KEL-F Ventil mit Volumina von $V = 20 - 30$ ml verwendet.

8.7.1. Darstellung von $CF_3C(OH)_2MF_6$ ($M = As, Sb$)

In einem KEL-F-Reaktor werden 1,5 mmol MF_5 ($M = As, Sb$) in 2 ml HF gelöst und die Lösung auf $196^\circ C$ abgekühlt. Dann werden 1,5 mmol Trifluoressigsäure dazu kondensiert und das Gemisch auf $-78^\circ C$ erwärmen lassen. Nach einer Reaktionszeit von 1h wird die überschüssige HF bei $-78^\circ C$ innerhalb von 2 Tagen im dynamischen Vakuum entfernt. Man erhält farblose, hydrolyseempfindliche und temperaturlabile Kristalle, aus denen für Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle isoliert werden können.

8.7.2. Darstellung von $HCF_2C(OH)_2MF_6$ ($M = As, Sb$)

In einem KEL-F-Reaktor werden 1,5 mmol MF_5 ($M = As, Sb$) in 2 ml HF gelöst und die Lösung auf $196^\circ C$ abgekühlt. Dann werden 1,5 mmol Difluoressigsäure dazu kondensiert und das Gemisch auf $-78^\circ C$ erwärmen lassen. Nach einer Reaktionszeit von 1h wird die überschüssige HF bei $-78^\circ C$ innerhalb von 2 Tagen im dynamischen Vakuum entfernt. Man erhält farblose, hydrolyseempfindliche und temperaturlabile Kristalle, aus denen für Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle isoliert werden können.

8.7.3. Darstellung von $CCl_3C(OH)_2MF_6$ ($M = As, Sb$)

In einem KEL-F-Reaktor werden 1,5 mmol MF_5 ($M = As, Sb$) in 2 ml HF gelöst und die Lösung auf $196^\circ C$ abgekühlt. Dann werden 1,5 mmol Trichloressigsäure dazu kondensiert und das Gemisch auf $-78^\circ C$ erwärmen lassen. Nach einer Reaktionszeit von 1h wird die überschüssige HF bei $-78^\circ C$ innerhalb von 2 Tagen im dynamischen Vakuum entfernt. Man erhält farblose, hydrolyseempfindliche Kristalle aus denen für Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle isoliert werden können.

8.7.4. Darstellung von $X_3SO_4SbF_6$ ($X = H, D$)

In einem KEL-F-Reaktor werden 1,5 mmol SbF_5 in 2 ml XF ($X = H, D$) gelöst und die Lösung auf $196^\circ C$ abgekühlt. Dann werden 1,5 mmol Schwefelsäurebistrimethylsilylester dazu kondensiert und das Gemisch auf $-78^\circ C$ erwärmen lassen. Nach einer Reaktionszeit von 1h werden die leichtflüchtigen Reaktionskomponenten bei $-78^\circ C$ innerhalb von 2 Tagen im dynamischen Vakuum entfernt. Man erhält im Falle des $D_3SO_4SbF_6$ farblose, hydrolyseempfindliche und temperaturlabile Kristalle aus denen für Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle isoliert werden können.

8. 7. 5. Darstellung von $X_2SO_3F SbF_6$ ($X = H, D$)

In einem KEL-F-Reaktor werden 1,5 mmol SbF_5 in 2 ml XF ($X = H, D$) gelöst und die Lösung auf $196^\circ C$ abgekühlt. Dann werden 1,5 mmol Schwefeltrioxid dazu kondensiert und das Gemisch auf $-35^\circ C$ erwärmen lassen. Nach einer Reaktionszeit von 2 min wird die Lösung wieder auf $-78^\circ C$ abgekühlt und die leichtflüchtigen Reaktionskomponenten bei $-78^\circ C$ innerhalb von 2 Tagen im dynamischen Vakuum entfernt. Man erhält farblose, hydrolyseempfindliche und temperaturlabile Kristalle aus denen für Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle isoliert werden können.

8. 7. 6. Darstellung von $X_2SO_3F SbF_6$ ($X = H, D$)

In einem KEL-F-Reaktor werden 1,5 mmol SbF_5 in 2 ml XF ($X = H, D$) gelöst und die Lösung auf $196^\circ C$ abgekühlt. Dann werden 1,5 mmol Schwefeldioxid dazu kondensiert und das Gemisch auf $-25^\circ C$ erwärmen lassen. Nach einer Reaktionszeit von 2 min wird die Lösung wieder auf $-78^\circ C$ abgekühlt und die leichtflüchtigen Reaktionskomponenten bei $-78^\circ C$ innerhalb von einem Tag im dynamischen Vakuum entfernt. Man erhält einen farblosen, sehr hydrolyseempfindlichen und temperaturlabilen Feststoff mit amorphen und kristallinen Anteilen aus denen für Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle isoliert werden können.

8.8. Verwendete Geräte

FT-IR-Spektrometer	Bruker IFS-113v
Raman-Spektrometer	Isa Jobin-Yvon T64000 mit CCD-Detektor (EEV CCD115-11) Spectra Physics Ar+-Laser ($\lambda = 514,5\text{nm}$) Kr+-Laser ($\lambda = 647,1\text{nm}$)
NMR-Gerät	Bruker DPX 300
Röntgendiffraktometer	Nonius Kappa CCD-(1152x1242 Pixel)

9. Anhang

9.1 Verzeichnis der Abbildungen

Abbildung 1: Asymmetrische Einheit von $\text{CF}_3\text{C}(\text{OH})_2^+\text{SbF}_6^-$ mit Atombezeichnungen.	9
Abbildung 2: Ausschnitt aus der Kristallpackung von $\text{CF}_3\text{C}(\text{OH})_2^+\text{SbF}_6^-$	11
Abbildung 3: Wasserstoffbrücken in $\text{CF}_3\text{C}(\text{OH})_2^+\text{SbF}_6^-$ und	12
Abbildung 4: Schwingungsspektrum von $\text{CF}_3\text{C}(\text{OH})_2^+\text{SbF}_6^-$	15
Abbildung 5: Asymmetrische Einheit von $\text{HCF}_2\text{C}(\text{OH})_2^+\text{SbF}_6^-$ mit Atombezeichnungen.	17
Abbildung 6: Ausschnitt aus der Kristallpackung von $\text{HCF}_2\text{C}(\text{OH})_2^+\text{SbF}_6^-$	19
Abbildung 7: A) Wasserstoffbrücken von $\text{HCF}_2\text{C}(\text{OH})_2^+\text{SbF}_6^-$ und B) alle Kontakte von $\text{HCF}_2\text{C}(\text{OH})_2^+\text{SbF}_6^-$ mit Atombezeichnungen.	20
Abbildung 8: IR-Spektrum von $\text{HCF}_2\text{C}(\text{OH})_2^+\text{SbF}_6^-$, Raman-Spektrum von $\text{HCF}_2\text{C}(\text{OH})_2^+\text{AsF}_6^-$	23
Abbildung 9: Assymmetrische Einheit von $\text{Cl}_3\text{CC}(\text{OH})_2^+\text{SbF}_6^-$ mit Atombezeichnungen.	25
Abbildung 10: Ausschnitt aus der Kristallpackung von $\text{Cl}_3\text{CC}(\text{OH})_2^+\text{SbF}_6^-$	27
Abbildung 11: Schwingungsspektrum von $\text{Cl}_3\text{CC}(\text{OH})_2^+\text{SbF}_6^-$	28
Abbildung 12: Asymmetrische Einheit von $\text{D}_3\text{SO}_4^+\text{SbF}_6^-$ mit Atombezeichnungen.	34
Abbildung 13: Ausschnitt aus der Kristallpackung von $\text{D}_3\text{SO}_4^+\text{SbF}_6^-$	36
Abbildung 14: Wasserstoffbrückennetzwerk von $\text{D}_3\text{SO}_4^+\text{SbF}_6^-$	36
Abbildung 15: IR-Spektren von $\text{X}_3\text{SO}_4^+\text{SbF}_6^-$ (X = H, D), a) H_3SO_4^+ , b) D_3SO_4^+	39
Abbildung 16: asymmetrische Einheit von $\text{H}_2\text{SO}_3\text{F}^+\text{SbF}_6^-$ mit Atombezeichnungen.	42
Abbildung 17: Ausschnitt aus der Kristallpackung von $\text{H}_2\text{SO}_3\text{F}^+\text{SbF}_6^-$	45
Abbildung 18: Wasserstoffbrücken zwischen $\text{H}_2\text{SO}_3\text{F}^+$ Kationen und SbF_6^- Anionen.....	45
Abbildung 19: Schwingungsspektren von $\text{X}_2\text{SO}_3\text{F}^+\text{SbF}_6^-$; A) IR-Spektrum von $\text{H}_2\text{SO}_3\text{F}^+\text{SbF}_6^-$, B) IR- Spektrum von $\text{D}_2\text{SO}_3\text{F}^+\text{SbF}_6^-$; C) Raman-Spektrum von $\text{D}_2\text{SO}_3\text{F}^+\text{SbF}_6^-$, D) Raman-Spektrum von $\text{H}_2\text{SO}_3\text{F}^+\text{SbF}_6^-$	49
Abbildung 20: Bindungslängen von a) $\text{H}_2\text{SO}_3\text{F}^+\text{SbF}_6^-$ im Festkörper und b) der berechneten $[\text{H}_2\text{SO}_3\text{F}(\text{HF})_2]^+$ Einheit in pm	52
Abbildung 21: Raman-Spektren nach der Reaktion von SO_2 mit XF/SbF_5	58
Abbildung 22: Asymmetrische Einheit von $\text{H}_2\text{SO}_2\text{F}^+\text{SbF}_6^-$ mit Atombezeichnungen.	59
Abbildung 23: Ausschnitt aus der Kristallpackung von $\text{H}_2\text{SO}_2\text{F}^+\text{SbF}_6^-$	61

Abbildung 24: Interionische Kontakte von $\text{H}_2\text{SO}_2\text{F}^+\text{SbF}_6^-$ (Abstände in pm).	62
Abbildung 25: Zeitabhängiges Ramanspektrum der Reaktion von.....	64
Abbildung 26: Raman-Spektrum nach der Reaktion $\text{CO} + \text{HF}/\text{SbF}_5$	66
Abbildung 27: Raman-Spektrum nach der Reaktion $\text{CO} + \text{HF}/\text{SbF}_5$	66
Abbildung 28: Spektrum nach Reaktion von CO mit DF/SbF_5	68
Abbildung 29: Raman-Spektren nach der Umsetzung von CO_2 mit HF/SbF_5	72
Abbildung 30: Saphirrohrreaktoren: A) Klemmringverschraubung B) VCO-Verschraubung.....	77

9.2. Verzeichnis der Tabellen

Tabelle 1: Bindungslängen [pm], ausgewählte Bindungswinkel [°] und interionische Kontakte [pm] von $\text{CF}_3\text{C}(\text{OH})_2^+\text{SbF}_6^-$	10
Tabelle 2: Schwingungsfrequenzen (cm^{-1}) von $\text{CF}_3\text{C}(\text{OH})_2^+\text{MF}_6^-$ (M = As, Sb). ^{a)}	13
Tabelle 3: Bindungslängen [pm], ausgewählte Bindungswinkel [°] und interionische Kontakte [pm] von $\text{HCF}_2\text{C}(\text{OH})_2^+\text{SbF}_6^-$. ^{a)}	18
Tabelle 4: Schwingungsfrequenzen von $\text{HCF}_2\text{C}(\text{OH})_2^+\text{MF}_6^-$ (M = As, Sb). ^{a)}	21
Tabelle 5: Bindungslängen [pm], ausgewählte Bindungswinkel [°] und interionische Kontakte [pm] von $\text{CCl}_3\text{C}(\text{OH})_2^+\text{SbF}_6^-$. ^{a)}	26
Tabelle 6: Schwingungsfrequenzen (cm^{-1}) von $\text{Cl}_3\text{CC}(\text{OH})_2^+\text{SbF}_6^-$. ^{a)}	30
Tabelle 7: Bindungslängen [pm], ausgewählte Bindungswinkel [°] und interionische Kontakte [pm] von $\text{D}_3\text{SO}_4^+\text{SbF}_6^-$. ^{a)}	35
Tabelle 8: IR-Schwingungsfrequenzen (cm^{-1}) von $\text{X}_3\text{SO}_4^+\text{SbF}_6^-$ (X = H, D). ^{a)}	38
Tabelle 9: Bindungslängen [pm], ausgewählte Bindungswinkel [°]	43
Tabelle 10: Berechnete und gemessene Schwingungsfrequenzen von $\text{H}_2\text{SO}_3\text{F}^+\text{SbF}_6^-$ (cm^{-1}).	48
Tabelle 11: Vergleich der Geometrie der $[\text{H}_2\text{SO}_3\text{F}(\text{HF})_2]^+$ Einheit und des freien $\text{H}_2\text{SO}_3\text{F}^+$ Kations (berechnet) mit dem $\text{H}_2\text{SO}_3\text{F}^+\text{SbF}_6^-$ Salz (Kristallstruktur).....	51
Tabelle 12: Berechnete Schwingungsfrequenzen von $\text{H}_2\text{SO}_3\text{F}^+$ (cm^{-1})	53
Tabelle 13: Bindungslängen [pm], ausgewählte Bindungswinkel [°] und interionische Kontakte [pm] von $\text{H}_2\text{SO}_2\text{F}^+\text{SbF}_6^-$. ^{a)}	60
Tabelle 14: Raman-Frequenzen (cm^{-1}) nach der Reaktion $\text{XO} + \text{YF}/\text{SbF}_5$ (X = C, ^{13}C ; Y = H, D) im Saphirrohr. ^{a)}	67
Tabelle 15: Angaben zur Einkristallröntgenstrukturanalyse von $\text{CF}_3\text{CC}(\text{OH})_2^+\text{SbF}_6^-$	79
Tabelle 16: Angaben zur Einkristallröntgenstrukturanalyse von $\text{HCF}_2\text{C}(\text{OH})_2^+\text{SbF}_6^-$. ⁹⁸⁾	80
Tabelle 17: Angaben zur Einkristallröntgenstrukturanalyse von $\text{CCl}_3\text{CC}(\text{OH})_2^+\text{SbF}_6^-$	81
Tabelle 18: Angaben zur Einkristallröntgenstrukturanalyse von $\text{D}_3\text{SO}_4^+\text{SbF}_6^-$. ⁵¹⁾	82
Tabelle 19: Angaben zur Einkristallröntgenstrukturanalyse von $\text{H}_2\text{SO}_3\text{F}^+\text{SbF}_6^-$	83
Tabelle 20: Angaben zur Einkristallröntgenstrukturanalyse von $\text{H}_2\text{SO}_2\text{F}^+\text{SbF}_6^-$	84
Tabelle 21. Darstellung und Reinigung der Ausgangsverbindungen.	85

Lebenslauf

Geburtsdatum	08. März 1970
Geburtsort	Nordkirchen/ Lüdinghausen
Schulbildung	1976 – 1980 Kirchschole Höntrop in Bochum- Wattenscheid 1980 – 1989 Hellweg Gymnasium in Bochum Wattenscheid. 27. Mai 1989 Allgemeine Hochschulreife
Wehrdienst	1989 – 1990 Luftwaffe
Studium	1990 – 1998 Studium der Chemie an der Universität Dortmund 15. Juli 1998 Abschluss des Studiums mit Diplom 1998 – 2004 Anfertigung der Dissertation an der Universität Dortmund

10.Literatur

- ¹ S. Arrhenius, *Z. phys. Chem.* **1887**, *1*, 631.
- ² J. N. Broenstedt, *Rec. Trav. Chim. Pay-Bas* **1923**, *42*, 718.
- ³ T. M. Lowry, *Chem. Ind.* **1923**, *42*, 43.
- ⁴ H. Lux, *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* **1939**, *45*, 303
- ⁵ H. Flood, T. Förland, *Acta Chem. Scand.* **1947**, *1*, 592.
- ⁶ H. Flood, T. Förland, *Acta Chem. Scand.* **1947**, *1*, 781.
- ⁷ G. N. Lewis, *Valence and the Structure of Molecules*, The chemical catalogue Co. New York, **1923**.
- ⁸ L. P. Hammett, A. J. Deyrup, *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54*, 2721.
- ⁹ N. F. Hall, J. B. Conant, *J. Am. Chem. Soc.* **1927**, *49*, 3047.
- ¹⁰ R. J. Gillespie, T. E. Peel, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1972**, *9*, 1.
- ¹¹ R. J. Gillespie, T. E. Peel, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5173.
- ¹² R. J. Gillespie, T. E. Peel, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 5083
- ¹³ R. J. Gillespie, *Acc. Chem. Res.* **1968**, *1*, 202.
- ¹⁴ G. J. Gillespie, J. Liang, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6037.
- ¹⁵ R. C. Thompson, J. Barr, G. J. Gillespie, J. B. Milne, R. A. Rothenbury, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 1641.
- ¹⁶ A. Commeyras, G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 2929.
- ¹⁷ G. A. Olah, E. B. Baker, J. C. Evans, W. S. Tolgyesi, J. S. McIntyre, I. J. Bastien, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *86*, 1360.
- ¹⁸ G. A. Olah, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 800.
- ¹⁹ T. A. O'Donnel, *Superacids and acidic melts as inorganic chemical media*, VCH, New York, 1993.

-
- ²⁰ G. A. Olah, G. K. S. Prakash, J. Sommer, *Superacids*, Wiley-Interscience, New York, **1985**.
- ²¹ G. A. Olah, K. K. Laali, Q. Wang, G. K. S. Prakash. *Onium Ions*, John Wiley & Sons, New York, 1998.
- ²² G. A. Olah, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 805.
- ²³ G. A. Olah, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1519.
- ²⁴ K. O. Christe, C. J. Shack, R. D. Wilson, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 2224.
- ²⁵ K. O. Christe, P. Charpin, E. Soulie, R. Bougon, J. Fawcett, D. R. Russel, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3756.
- ²⁶ K. O. Christe, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 2230.
- ²⁷ R. Minkwitz, T. Hertel, *Z. Naturforsch.* **1997**, *52b*, 1283.
- ²⁸ R. Minkwitz, S. Schneider, *Angew. Chem.*, **1999**, *111*, 749, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, *38*, 714.
- ²⁹ R. Minkwitz, S. Schneider, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1998**, *624 (12)*, 1989.
- ³⁰ R. Minkwitz, S. Schneider, *Angew. Chem* **1999**, *111 (1/2)*, 229, *Angew. Chem. int. Ed.*, **1999**, *38 (1/2)*, 210.
- ³¹ G. A. Olah, J. M. Bollinger, Y. K. Mo, J. M. Brinich, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 1164.
- ³² G. A. Olah, J. M. Bollinger, J. M. Brinich, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 4025.
- ³³ P. G. Gassman, T. T. Tidwell, *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 279.
- ³⁴ X. Creary, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1625.
- ³⁵ G. A. Olah, A. Germain, H. C. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, *97 (19)*, 5481.
- ³⁶ G. A. Olah, A. Burrichter, T. Mathews, Y. D. Vankar, G. Rasul, G. K. S. Surya Prakash, *Angew. Chemie*, **1997**, *109 (17)*, 1958.

-
- ³⁷ I. Nahrngbauer, J. O. Lundgren, E. K. Andersen, *Acta Crystallogr.* **1979**, *B35*, 508.
- ³⁸ J. R. Barceló, C. Otero, *Spectrochim. Acta*, **1962**, *18*, 1247.
- ³⁹ J. C. Kuo, D. D. DesMarteau, W. G. Flateley, R. M. Hammaker, C. J. Marsden, J. D. Witt, *J. Raman Spec.* **1980**, *9 (4)*, 230.
- ⁴⁰ M. Berkei, Dissertation, Universität Dortmund, **2000**.
- ⁴¹ C. Hirsch, Dissertation, Universität Dortmund, **1999**.
- ⁴² F. Neikes, Dissertation, Universität Dortmund, **2000**.
- ⁴³ S. Radice, M. Causa, G. Marchionni, *J. Fluorine Chem.* **1998**, *88*, 127.
- ⁴⁴ H. Siebert, *Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie*, **1966**, Springer-Verlag, Berlin – Heidelberg - New York.
- ⁴⁵ F. A. Cotton, B. A. Frenz, D.L. Hunter, *Acta Crystallogr.* **1975**, *B31*, 302.
- ⁴⁶ E. Kemnitz, C. Werner, S. Trojanov, *Acta Crystallogr.* **1996**, *C52*, 2665.
- ⁴⁷ C. A. Pommerening, S. M. Bachrach, *J. Phys. Chem.* **1999**, *103*, 1214.
- ⁴⁸ K. Do, T. P. Klein, C. A. Pommerening, S. M. Bachrach, L. S. Sunderlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6093.
- ⁴⁹ R.J. Gillespie, E.A. Robinson in *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, Vol. 1, H. J. Emeleus, A. G. Sharpe, eds. Academic Press, **1959**, 385.
- ⁵⁰ R. Minkwitz, C. Hirsch, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1776, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1681-1684.
- ⁵¹ Minkwitz, R.; Seelbinder, R.; Schöbel, R., *Angew. Chem.*, **2002**, *114 (1)*, 119 – 121; *Angew. Chem. int. Ed.*, **2002**, *41 (1)*, 111 – 114.
- ⁵² Weitere Informationen zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+40)7247-

808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungs-nummer CSD-412007 angefordert werden.

⁵³ A. C. Chapman, L. E. Thirlwell, *Spectrochim. Acta* **1964**, 20, 937.

⁵⁴ R. J. Gillespie, E. A. Robinson, *Can. J. Chem.* **1962**, 40, 644.

⁵⁵ R. C. Thompson, *Inorganic Sulphur Chemistry*, **1968**, Elsevier, Amsterdam, 587.

⁵⁶ D. Zhang, S. J. Rettig, J. Trotter, F. Aubke, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 6113.

⁵⁷ K. Bartmann, D. Mootz, *Acta Crystallogr.* **1990**, C46, 319.

⁵⁸ D. Zhang, M. Heubes, G. Hägele, F. Aubke, *Can. J. Chem.* **1999**, 77, 1869.

⁵⁹ W. G. Hehre, L. Radom, P. V. Schleyer, J. A. Pople, *Ab initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, **1986**.

⁶⁰ C. Møeller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **1934**, 46, 618.

⁶¹ M. Head-Gordon, J. A. Pople, M. J. Frisch, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, 153, 503.

⁶² A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1996**, 104, 1040.

⁶³ Gaussian 98, Revision A.7,

M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.

⁶⁴ T. S. Sorensen, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 623.

⁶⁵ P. J. F. de Rege, J. A. Gladysz, I. T. Horvath, *Science* **1997**, 276, 776.

-
- ⁶⁶ B.T. Heaton, J. Jonas, T. Eguchi, G. A. Hoffmann, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**,331.
- ⁶⁷ D. C. Roe, *J. Magn. Res.* **1985**, 63, 388.
- ⁶⁸ I. T. Horvath, E. C. Ponce, *Rev. Sci. Instrum.* **1991**, 62, 1104.
- ⁶⁹ M. Constapel, Diplomarbeit, Universität Dortmund,1998.
- ⁷⁰ R. Seelbinder, Diplomarbeit, Universität Dortmund,1998.
- ⁷¹ J. Sommer, P. Canivet, S. Schwartz, P. Rimmelin, *Nouv. J. Chim.*, **1981**, 5, 45.
- ⁷² A. Kornath, O. Blecher, R. Ludwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 4019.
- ⁷³ A. Kornath, F. Neumann, R. Ludwig, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 5570.
- ⁷⁴ R. Minkwitz, D. Bernstein, H. Preut, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1991**, 606, 157.
- ⁷⁵ G. A. Olah, J. R. De Member, Y. K. MO, J. J. Svoboda, P. Schilling, J. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, 884.
- ⁷⁶ R. Minkwitz, D. Bernstein, P. Sartori, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1991**, 595, 183.
- ⁷⁷ R. Minkwitz, V. Gerhard, *Z. Naturforsch.*, **1991**, 46b, 265.
- ⁷⁸ U. Kessler, L. van Wullen, M. Jansen, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 7040.
- ⁷⁹ R. Minkwitz, A. Kornath, H. Preut, *Z. Naturforsch.* **1992**, 47b, 594.
- ⁸⁰ N. W. Alcock, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1973**, 15, 1.
- ⁸¹ K. O. Christe, C. J. Schack, R.D. Wilson, *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 1275.
- ⁸² J. B. Beal jr., C. Pucó, W. E. White, *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 828.
- ⁸³ M. J. Crawford, T. M. Klapötke, *J. Fluorine Chem.* 1999, 99, 151.
- ⁸⁴ R. C. Woods, T. A. Dixon, R. A. Saykelly, P. G. Szanto, *Phys. rev. Lett.* **1975**, 35, 1269.
- ⁸⁵ H. Prichard, A. G. Harrison, *J. Chem. Phys.* **1982**, 48, 2827.
- ⁸⁶ A. J. Illies, M. F. Jarrold, M. T. Bowerd, *J. Chem. Phys.* **1968**, 48, 2827.

-
- ⁸⁷ J. M. Delderick, A. Kwantes, *GB Pat. 1*, **1968**, 123, 966.
- ⁸⁸ S. Fujijama, M. Takagawa, S. Kajiyama, *GB Pat 2*, **1974**, 425591.
- ⁸⁹ G. A. Olah, K. Laali, O. Farooq, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 1483.
- ⁹⁰ G. A. Olah, K. Dunne, Y. K. Mo, P. Szagilagyi, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4200.
- ⁹¹ R. Minkwitz, R. Seelbinder, R. Ludwig, Publikation in Vorbereitung.
- ⁹² J. E. DelBene, , M. J. Frisch, *Int. J. Quantum. Chem. Quantum Chem. Symp.* **1989**, *23*, 371.
- ⁹³ G. A. Olah, J. Shen, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 3582.
- ⁹⁴ X. Zhang, U. Groß, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2019.
- ⁹⁵ H. Pernice, H. Willner, K. Bierbrauer, M. Burgos Paci, G. A. Argüello, *Angew. Chem.*, **2002**, *114 (20)*, 3987.
- ⁹⁶ A. Werner, Dissertation, Universität Dortmund, **1988**.
- ⁹⁷ Bayersdorfer, L.; Minkwitz, R.; Jander, J. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **1972**, *392*, 137.
- ⁹⁸ R. Minkwitz, R. Seelbinder, P. Köhling, zur Publikation eingereicht.
- ⁹⁹ Otwinowsky, Z.; Minor, W. *Method. Enzymol.*, **1997**, *276*, 307 – 326.
- ¹⁰⁰ Sheldrick, G. M. *SHELXL 93*, Universität Göttingen, **1993**.
- ¹⁰¹ Sheldrick, G. M. *SHELXL 86*, Universität Göttingen, **1986**.
- ¹⁰² Sheldrick, G. M. *SHELXTL Plus Vers. 3.4*, An integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data, Universität Göttingen, 1993.
- ¹⁰³ Bondi, A. *J. Phys. Chem.* **1964**, *68 (3)*, 441.
- ¹⁰⁴ M. Nardelli, *Comput. Chem.* **1983**, *7*, 95.
- ¹⁰⁵ Y. LePage. *J. Appl. Crystallogr.* **1987**, *20*, 264.
- ¹⁰⁶ International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham, **1974**.

¹⁰⁷ R. Minkwitz, R. Seelbinder, Publikation in Vorbereitung.

¹⁰⁸ R. Minkwitz, R. Seelbinder, R. Ludwig, *J. Am. Chem. Soc.*, zur Publikation eingereicht.

¹⁰⁹ A.Kornath, R. Seelbinder, R. Minkwitz, *Angew. Chem.*, im Druck.

¹¹⁰ Weitere Informationen zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+40)7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-414424 angefordert werden.

¹¹¹ G. Brauer, *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, 2. Aufl., F. Enke, Stuttgart, **1975**.

¹¹² N. Duffeaut, R. Calas, J. Donoguès, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1963**, 512.

