

Abbildung 1. Das D_3SO_4^+ -Ion mit Atombezeichnungen. Interionische Abstände [pm]: O(1)-D(1) \cdots F(1) 259.3(8), O(2)-D(2) \cdots F(2a) 254.5(8), O(3)-D(3) \cdots F(3a) 255.7(8). Symmetrieoperation a: $-x, -y, -z$.

Tabelle 1. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $\text{D}_3\text{SO}_4^+\text{SbF}_6^-$. Vom Anion sind in Abbildung 1 nur drei F-Atome gezeigt.^[a]

Abstände [pm]		Winkel [°]	
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)-S(1)-O(3)	103.6(3)
		O(2)-S(1)-O(3)	103.0(3)
Sb(1)-F(1)	188.9(5)	F(1)-Sb(1)-F(5)	177.3(2)
Sb(1)-F(2)	191.4(5)	F(2)-Sb(1)-F(6)	179.2(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)		

[a] Die Standardabweichung bezieht sich jeweils auf die letzte Stelle des Zahlenwerts.

verknüpft (Abbildung 1). Dadurch werden die Ionen unter Bildung zentrosymmetrischer viergliedriger Ringe aus sechzehn Atomen zu gewellten Bändern parallel zur bc -Ebene vernetzt (Abbildung 2).

Die schwingungsspektroskopische Charakterisierung von $\text{D}_3\text{SO}_4^+\text{SbF}_6^-$ und $\text{H}_3\text{SO}_4^+\text{SbF}_6^-$ erfolgte durch die IR-Spektren, da bei Raman-Untersuchungen eine starke Fluoreszenz auftrat. Die IR-Spektren (Abbildung 3, Tabelle 2) von $\text{X}_3\text{SO}_4^+\text{SbF}_6^-$ ($\text{X}=\text{H}, \text{D}$) bestätigen die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse und ähneln denen der isoelektronischen Phosphorsäure. Lage und Kontur der Banden, sowie deren Aufspaltung sind auf Kristallfeldeinflüsse zurückzuführen. Die breite Bande zwischen 2173 und 2411 cm^{-1} wird den O-D-Valenzschwingungen zugeordnet (D_3PO_4 : 2050–2350 cm^{-1}).^[9] Die S-O-Valenzschwingung der Doppelbindung (1401 cm^{-1}) liegt zwar im Vergleich zur P-O-Valenzschwingung von Phosphorsäure (1165 cm^{-1}) ca. 340 Wellenzahlen höher, aber niedriger als bei dem ebenfalls isoelektronischen Trifluoroxosulfonium-Kation im Hexafluoroantimonat-Salz (1540 cm^{-1}).^[10] Die asymmetrischen SO_3 -Valenzschwingungen werden bei 1051 und 1085 cm^{-1} im Falle der deut-

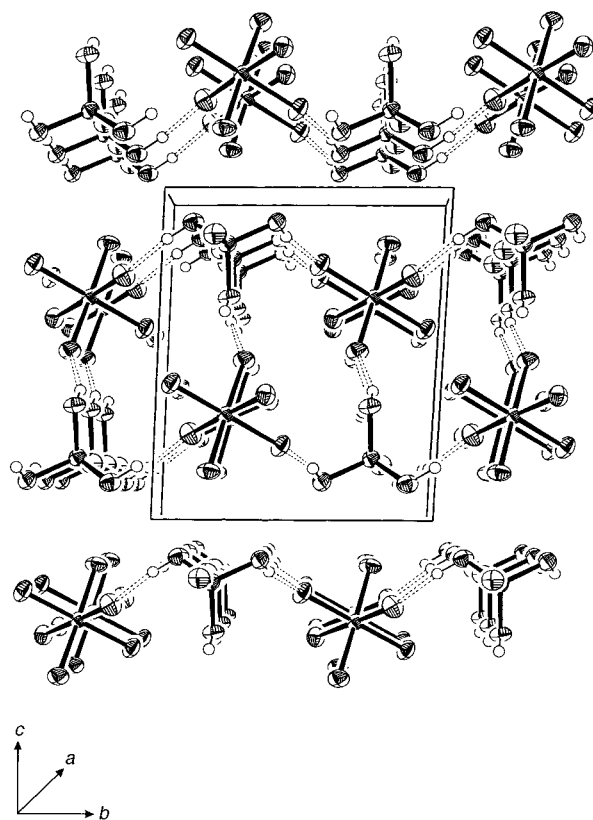


Abbildung 2. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{D}_3\text{SO}_4^+\text{SbF}_6^-$.

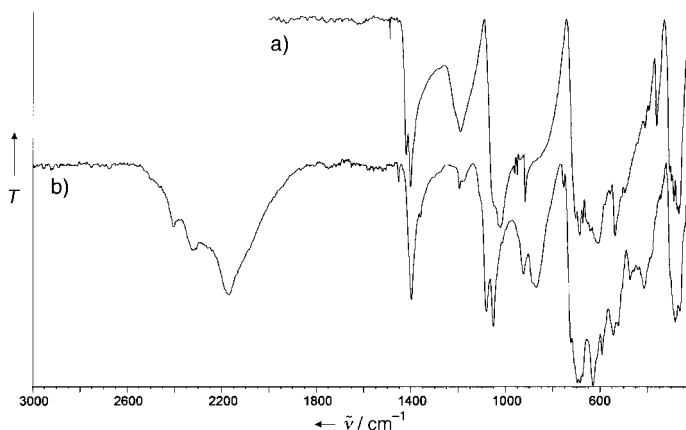


Abbildung 3. IR-Feststoffspektren von $\text{H}_3\text{SO}_4^+\text{SbF}_6^-$ (a) und $\text{D}_3\text{SO}_4^+\text{SbF}_6^-$ (b) bei -40°C .

rierten und bei 1123 cm^{-1} für die protonierte Schwefelsäure detektiert, die symmetrischen bei 930 bzw. 922 cm^{-1} (D_3PO_4 : $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_3)=1012$, $\nu_{\text{s}}(\text{PO}_3)=880$ cm^{-1} ; H_3PO_4 : $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_3)=1066$ –1074, 1007, $\nu_{\text{s}}(\text{PO}_3)=885$ cm^{-1}). Die SO_3 -Deformationsschwingungen von $\text{D}_3\text{SO}_4^+\text{SbF}_6^-$ liegen bei 482 (δ_{as}) und 417 cm^{-1} (δ_{s}). Für $\text{H}_3\text{SO}_4^+\text{SbF}_6^-$ wird nur eine SO_3 -Deformationsschwingung bei 410 cm^{-1} beobachtet.

Für das SbF_6^- -Ion werden zwar zwei Schwingungen erwartet, aber es werden für beide Salze vier gefunden. Das ist auf die Symmetrierniedrigung des Oktaeders zurückzuführen, die aus den bereits in der Kristallstrukturanalyse festgestellten unterschiedlichen Sb-F-Bindungslängen resultiert.

Tabelle 2. IR-Schwingungsfrequenzen^[a] [cm⁻¹] und Zuordnung.

H ₃ SO ₄ ⁺ SbF ₆ ⁻	D ₃ SO ₄ ⁺ SbF ₆ ⁻	Zuordnung
n.b.	2411 (w)	} ν(OH(D))
	2328 (m)	
	2173 (s)	
1401 (s)	1401 (s)	ν(S=O)
1195 (m)		δ _{as} (SOH)
1123 (vs)		} ν _{as} (SO ₃)
	1085 (s)	
	1051 (s)	
954 (s)		δ _i (SOH)
922 (s)	930 (m)	ν _s (SO ₃)
	872 (s)	δ _{as} (SOD)
	546 (s)	} δ(O=SO)
539 (vs)	521 (sh)	
	482 (m)	δ _{as} (SO ₃)
410 (m)	417 (m)	δ _i (SO ₃)
361 (m)		δ _{as} (OSOH)
	280 (s)	δ _{as} (OSOD)
688 (vs)	684 (vs)	} ν(SbF ₆ ⁻)
610 (vs)	630 (vs)	
559 (sh)	588 (s)	
287 (s)	287 (s)	

[a] n.b. = nicht beobachtet; Intensitäten (in Klammern): vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, sh = Schulter.

Experimentelles

(Me₃SiO)₂SO₂ wurde nach Lit. [11] hergestellt. SbF₅ (Fluka) wurde dreimal destilliert; DF wurde aus D₂SO₄ und CaF₂ erhalten und mit F₂ getrocknet.

In einen KEL-F-Reaktor wurden 1.5 mmol SbF₅ in ca. 140 mmol DF oder HF gelöst und auf -196 °C abgekühlt. Unter Schutzgas (N₂) wurden 1.5 mmol (Me₃SiO)₂SO₂ zugegeben. Das Gemisch wurde auf -78 °C aufgetaut und die flüchtigen Reaktionsprodukte sowie überschüssiges DF/HF im dynamischen Vakuum entfernt. Es verblieben D₃SO₄⁺SbF₆⁻ bzw. H₃SO₄⁺SbF₆⁻ als farblose Feststoffe, die sich bei -5 °C zersetzen.

Verwendete Geräte: Raman: Jobin-Yvon T64000, Ar⁺-Laser (λ = 514.5 nm) von Spectra Physics; IR: Bruker-IFS 113v; NMR: Bruker DPX300; Röntgendiffraktometer: Nonius-Kappa-CCD (1152 × 1242 Pixel).

- [1] F. A. Cotton, B. A. Frenz, D. L. Hunter, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1975**, 31, 302–304.
- [2] E. Kemnitz, C. Werner, S. Trojanov, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1996**, 52, 2665–2668.
- [3] C. A. Pommerening, S. M. Bachrach, *J. Phys. Chem.* **1999**, 103, 1214–1220.
- [4] K. Do, T. P. Klein, C. A. Pommerening, S. M. Bachrach, L. S. Sunderlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 6093–6096.
- [5] R. J. Gillespie, E. A. Robinson in *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry, Vol. 1* (Hrsg.: H. J. Emeleus, A. G. Sharpe), Academic Press, New York, **1959**, S. 385.
- [6] R. Minkwitz, S. Schneider, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 749–751; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 714–715.
- [7] R. Minkwitz, C. Hirsch, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1776–1779; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1681–1684.
- [8] a) Kristallstrukturanalyse von H₃SO₄⁺SbF₆⁻ bei 173 K: monoklin, *a* = 979.7(1), *b* = 1416.1(1), *c* = 521.3(1) pm, *α* = *γ* = 90.00, *β* = 99.67(1)°; b) Kristallstrukturanalyse von D₃SO₄⁺SbF₆⁻ bei 173 K: triklin, Raumgruppe *P*1̄ (Nr. 2), *a* = 505.9(1), *b* = 790.7(1) *c* = 963.9(1) pm, *α* = 86.88(1), *β* = 74.98(1), *γ* = 88.89(1)°, *Z* = 2, *V* = 371.8(1) × 10⁶ pm³, *ρ*_{ber.} = 2.991(1) g cm⁻³, Kristallabmessungen 0.15 × 0.12 × 0.12 mm³, 2θ/ω-Scans, 2θ_{max} = 54.92°, *T* = 173(2) K, 2543 gemessene Reflexe, 1639 unabhängige Reflexe, *σ*-Schranke 2.0, *μ*(Mo_{Kα}) = 5.433 mm⁻¹; Strukturlösung: Patterson-Methode, Differenz-Fourier-Synthese; verwendete Programme: SHELXS-86, SHELXL-93, PARST, PLATON, MISSYM, DENZO, SCALEPACK; 112 freie Parameter, Deuteriumatome aus der Differenz-Fourier-Karte bestimmt, *R* = 0.0476, *wR*₂ = 0.1601, *R* = Σ||*F*_o| - |*F*_c||/Σ|*F*_o|, Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate Verfeinerung gegen *F*², min./max. Restelektronendichte -2.61/1.36 e Å⁻³ aus Differenz-Fourier-Synthese. Aus technischen Gründen waren wir nicht in der Lage, eine experimentelle Absorptionskorrektur durchzuführen. Durch die Verwendung der SCALEPACK-Software (Minor und Otwinowski)^[12] wird jedes aufgenommene Bild mit einem bestimmten Skalierungsfaktor multipliziert, der aus dem Vergleich der Intensitäten von symmetrisch verwandten Reflexen resultiert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-412007 angefordert werden.
- [9] A. C. Chapman, L. E. Thirlwell, *Spectrochim. Acta* **1964**, 20, 937–947.
- [10] R. J. Gillespie, E. A. Robinson, *Can. J. Chem.* **1962**, 40, 644–657.
- [11] N. Duffaut, R. Calas, J. Donoguès, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1963**, 512.
- [12] Z. Otwinowski, W. Minor, *Methods Enzymol.* **1997**, 276, 307–326.

Eingegangen am 5. Juli 2001 [Z17431]