

0.070, $R_w = 0.049$; min./max. Restelektronendichte – 0.6/0.5 e Å⁻³. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-101110“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [15] S. R. Hall, H. D. Flack, J. M. Stewart, *XTAL3.2 Reference Manual*, Universitäten von West-Australien, Genf und Maryland, Lamb, Perth, 1992.
- [16] Zur Darstellung benutzte Software: Ball & Stick Ver. 2.2, A. Falk, N. Müller, G. Schoppel, L. Webb, Linz (Österreich), Stafford (Großbritannien).
- [17] Alle isolierten neuen Verbindungen ergaben passende spektroskopische Daten (IR, NMR, MS) und korrekte Elementaranalysen oder Hochauflösungs-Massenspektren.

Komplexe Flüssigkeiten der flexiblen, ein-dimensionalen Mineralpolymere [K(MPS₄)]_∞ (M = Ni, Pd): Selbstfragmentierung zum konkaven, cyclischen Thiophosphat (PPh₄)₃[NiPS₄]₃**

Julien Sayettat, Lucy M. Bull, Jean-Christophe P. Gabriel, Stéphane Jobic, Franck Camerel, Anne-Marie Marie, Marc Fourmigué, Patrick Batail,* Raymond Brec* und René-Louis Inglebert

In memoriam Jean Rouxel

Die Entdeckung der lyotropen nematischen Phase, die LiMo₃Se₃ in *N*-Methylformamid bildet^[1] und die ein seltenes Beispiel für einen Flüssigkristall auf mineralischer Basis ist, wurde 70 Jahre nach den wegweisenden Arbeiten des deutschen Physikers H. Zocher gemacht.^[2] Dieses Ereignis, dem bald Untersuchungen des nematischen Verhaltens von V₂O₅-Bändern^[3] und smektischen Tonen^[4] in Wasser folgten, führte schnell zu großem Interesse an der Chemie gelöster, geladener, vollständig anorganischer Verbindungen. Ein Grund hierfür ist die Möglichkeit zur Aufklärung der Chemie an organisch/anorganischen Grenzflächen sowie der Physik bisher unbekannter anisotroper Flüssigkeiten, die aus ein- und zweidimensionalen, geladenen, ausgedehnten Mineralpolymeren bestehen.^[5, 6]

[*] Dr. P. Batail, Prof. R. Brec, Dr. J. Sayettat, Dr. L. M. Bull, Dr. J.-C. P. Gabriel, Dr. S. Jobic, F. Camerel, Dr. A.-M. Marie, Dr. M. Fourmigué
Institut des Matériaux de Nantes
UMR 6502 CNRS-Université de Nantes
BP 32229, F-44322 Nantes (Frankreich)
Fax: (+33) 240-373-995
E-mail: batail@cnrs-imn.fr

Dr. R.-L. Inglebert
GREMI, UFR Faculté des Sciences
rue de Chartres, BP 6759, F-45067 Orléans (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde vom CNRS gefördert. L.M.B. dankt der Région Pays de Loire für ein Postdoktorandenstipendium und dem CNRS für die Förderung seines Aufenthalts als Gastwissenschaftler.

In der Festkörperchemie der Übergangsmetallchalcogenide^[7] kommen niederdimensionale Strukturmotive sehr häufig vor, etwa das von Mo_3Se_3^- . Deren Dimensionalitäten sind die Folge eines Gleichgewichts zwischen dem starken kovalenten Charakter der Übergangsmetall-Chalkogen-Bindungen innerhalb der negativ geladenen Ketten und Platten und der effizienten Ladungskompensation durch Alkalimetallkationen.^[8, 9] Zu den neueren Beispielen gehören Übergangsmetallchalcogenidphosphate KMPS₄ (M = Ni, Pd) mit unendlich ausgedehnten Anionenketten des Typs $\text{[MPS}_4\text{]}^-$.^[10] Wir zeigen hier, 1) daß KMPS₄-Verbindungen in polaren organischen Lösungsmitteln wie Dimethylformamid (DMF) und Dimethylsulfoxid (DMSO) löslich sind und komplexe Flüssigkeiten bilden, die aus flexiblen anorganischen Polymeren bestehen; 2) daß $[(\text{NiPS}_4)_3]^{3-}$ – ein beispielloses, konkav, dreikerniges molekulares Thiophosphat-Trianion mit Pseudo-C_{3v}-Symmetrie – bei Raumtemperatur in DMF durch Selbstfragmentierung und Umlagerung von $\text{[NiPS}_4\text{]}^-$ entsteht; 3) daß man die Auflösung und die Selbstfragmentierung massenspektrometrisch, durch ³¹P-NMR-Spektroskopie in Lösung und durch Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) verfolgen kann. So ließen sich das gegensätzliche Verhalten und die Stabilitäten der Ni- und der Pd-Phase aufklären.

In Übereinstimmung mit der stark anisotropen Bindungsweise sind KNiPS₄ und KPdPS₄ in polaren organischen Lösungsmitteln wie DMF und DMSO löslich und bilden in hohen Konzentrationen schnell hochviskose gelartige Lösungen ($[\text{KMPS}_4] > 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$).^[11] Die Stabilitäten der Lösungen sind allerdings deutlich verschieden. Die KPdPS₄-Lösung ist sehr lange und bis zu Temperaturen von 323 K stabil, wohingegen die KNiPS₄-Lösung sich von Dunkelbraun nach Orangebraun verfärbt und fortschreitend dünnflüssiger wird; bei 323 K ist die Lösung nach wenigen Stunden so dünnflüssig wie das Lösungsmittel.

Unterschiede zwischen den KNiPS₄- und KPdPS₄-Lösungen lassen sich auch unter dem Lichtmikroskop bei Verwendung polarisierten Lichts erkennen. Kristalle der festen Verbindungen wurden zwischen einem Objektträger und einem Deckgläschen eingeklemmt und reines DMF so zugegeben, daß es zwischen die beiden Glasplatten diffundierte. Die Kristalle beider Verbindungen schwollen beim Kontakt mit dem Lösungsmittel an und lösten sich schnell auf. Die Doppelbrechung der die Kristalle umgebenden Lösung nahm mit zunehmendem Abstand von den Kristallen ab.^[12] Waren die Kristalle vollständig gelöst, ging die Doppelbrechung ebenfalls langsam zurück, und bei Raumtemperatur erschienen die Lösungen nach einigen Minuten isotrop. Scherte man die Lösungen dann, etwa durch Druckausübung auf das Deckglas, wurde sofort eine starke, transiente Doppelbrechung erkennbar (Abb. 1).^[13] Ließ man die KNiPS₄-Lösung altern und damit dünnflüssiger werden, nahm die Intensität dieser transienten Doppelbrechung auf null ab. Dies steht in Gegensatz zur bei Raumtemperatur unbegrenzt reproduzierbaren transienten Doppelbrechung von KPdPS₄. Derartige Fluß-Doppelbrechungen treten normalerweise bei Lösungen lyotroper Mesphasen bei Konzentrationen auf, die kleiner sind als die Konzentration beim Übergang zwischen isotropem und anisotropem Zustand. Daher ist diese Doppelbre-



Abb. 1. Lichtmikroskopische Aufnahme der transienten Doppelbrechung eines gescherteren konzentrierten KPdPS₄-Gels in DMF (die an nematisch aufgefächelte Texturen erinnert) in polarisiertem Licht (die Polarisationsfilter sind gekreuzt).

chung ein Beleg für eine transiente Anisotropie der Flüssigkeit.^[14] Diese Eigenschaft kann entweder durch eine durch die Flußrichtung der Lösung ausgelöste Vorzugsorientierung anisotroper starrer Moleküle sein (ähnlich wie in einem Fluß parallel schwimmende Baumstämme), sie kann aber auch durch das Strecken der miteinander verflochtenen, gefalteten, flexiblen Polymere bedingt werden (ähnlich wie Spaghetti, die man auseinanderzieht). Beide Modelle legen das Vorhandensein von $\infty^1[MPS_4]^-$ -Ketten in Lösung nahe.

Von lösungsmittelfreien KPdPS₄-Proben erhaltene TEM-Aufnahmen weisen darauf hin, daß die Ketten in Lösung intakt sind (Abb. 2).^[15] Die in Abbildung 2 durch Pfeile

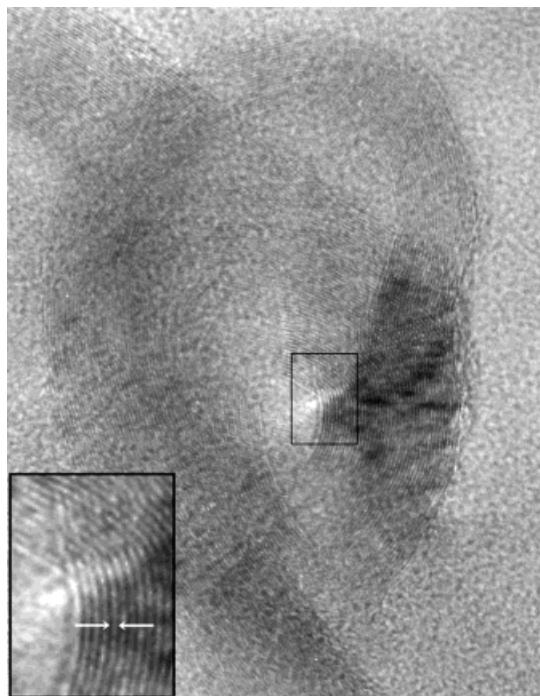


Abb. 2. TEM-Aufnahme der Ketten in KPdPS₄. Die Probe wurde durch direktes Aufbringen eines Tropfens der Lösung ($[KPdPS_4] = 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ in DMF) auf ein Kohlenstoffnetz hergestellt, das man 14 h trocknen ließ. Der Abstand zwischen den Pfeilspitzen beträgt $3.5(1) \text{ \AA}$, was auf eine hexagonale Stapelung der Ketten hinweist.

kenntlich gemachten Kettenabstände betragen $3.5(1) \text{ \AA}$, was mit hexagonal gepackten Ketten übereinstimmt, die 7.0 \AA voneinander entfernt sind. Dieser Abstand gleicht nahezu dem berechneten van-der-Waals-Radius einer quadratisch-planaren PdS₄-Einheit und ist etwas größer als ein PS₄-Tetraeder. Weiterhin fällt auf, daß die Ketten sehr flexibel zu sein scheinen: Es wurde ein Krümmungsradius von nur 50 \AA bestimmt, der das Spaghetti-Modell stützt. Röntgenbeugungsexperimente zur Bestimmung der Kohärenzlänge der Ketten werden derzeit durchgeführt.

Es war nicht möglich, die KMPS₄-Verbindungen aus den ursprünglichen Lösungen unter Verwendung verschiedener Bedingungen umzukristallisieren; es wurden nur amorphe Produkte erhalten. Aber auch dabei wiesen gealterte und frisch hergestellte KNiPS₄-Lösungen in DMF einen Unterschied auf: Eine kristalline Verbindung konnte aus der gealterten Lösung erhalten werden, indem die K⁺-Ionen in einer Metathesereaktion durch PPh₄⁺-Ionen ersetzt wurden. Die Struktur der gebildeten Phase (PPh₄)₃[Ni₃P₃S₁₂]^[16] enthält überraschend den anorganischen, anionischen Ring [Ni₃P₃S₁₂]³⁻ (Abb. 3). Diese Ergebnisse ermöglichen es, das

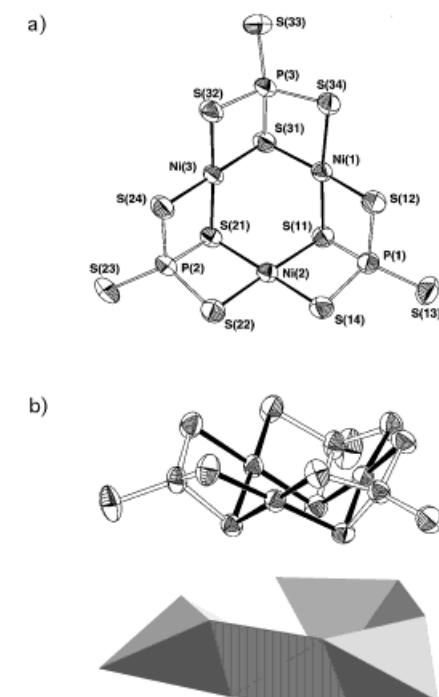


Abb. 3. Ansichten des konkaven, cyclischen $[(NiPS_4)_3]^{3-}$ -Ions. a) ORTEP-Darstellung, die die Pseudo- C_{3v} -Symmetrie zeigt, die das Ion im Kristall einnimmt. b) ORTEP- (oben) sowie Polyederdarstellung (unten), die die schalenförmige Anordnung verdeutlichen. Die Ni-S-Bindungen sind etwa gleich lang ($\bar{d} = 2.217 \text{ \AA}$). Es gibt drei P-S-Bindungslängen: P-(μ_3 -S) 2.112(5), P-(μ_2 -S) 2.046(8), P-(μ_1 -S) 1.949(7) \AA . Eine auf der Basis von Extended-Hückel-Rechnungen durchgeführte Mulliken-Analyse weist darauf hin, daß die negative Ladung im wesentlichen an den μ_1 -S-Liganden an der Peripherie des Anions lokalisiert ist.

Verschwinden der transienten Doppelbrechung in gealterten DMF-Lösungen von KNiPS₄ als Selbsfragmentierung der $\infty^1[MPS_4]^-$ -Ketten zu verstehen, wobei sich $[Ni_3P_3S_{12}]^{3-}$ -Ringe bilden. Dies würde auch erklären, warum es nicht möglich ist,

aus frisch hergestellten Lösungen wieder Kristalle zu erhalten, da in den Lösungen vorwiegend verwickelte Ketten vorliegen, die nicht in eine für die Kristallisation nötige geordnete Anordnung überführt werden können. Ähnliche Eigenschaften weisen auch organische Polymere auf.

Wir verfolgten die Vorgänge in diesen Lösungen ^{31}P -NMR-spektroskopisch sowie massenspektrometrisch. Das Massenspektrum von in DMF gelöstem KPdPS₄ enthält ein breites und darübergelagert einige scharfe Signale. Das extrem breite Hintergrundsignal ist für Moleküle mit polydispersen verteilten Kettenlängen in Lösung typisch. Die Signale mit geringer Intensität können in geringen Konzentrationen vorhandenen [Pd₃P₃S₁₂]³⁻-Ionen mit unterschiedlichen ladungskompensierenden Kationen in verschiedenen Mengen (H⁺ oder K⁺) und/oder mit Solvensmolekülen zugeschrieben werden. Auch mehrmonatisches Erhitzen von KPdPS₄-Lösungen auf 323 K führt ^{31}P -NMR-Spektren zufolge nicht zu Veränderungen: Bei $\delta = 146.4$ ist ein einzelnes Signal vorhanden, das wir nach Vergleich mit dem ^{31}P -NMR-Festkörperspektrum von KPdPS₄ den Phosphoratomen der $_{\infty}^1[\text{PdPS}_4]$ -Kette zuordnen. Da es für eine Fragmentierung der Palladiumketten bei dieser Temperatur keinen Beleg gibt (die Verbindung zerstellt sich oberhalb von 368 K), vermuten wir, daß sich die in geringer Konzentration massenspektrometrisch nachgewiesenen [Pd₃P₃S₁₂]³⁻, [(Pd₄P₄S₁₆)K₃]⁻ und [PdPS₄]⁻-Ionen beim Verdampfen der Probe im Spektrometer *in situ* bilden. Dagegen enthält das Massenspektrum gealterter DMF-Lösungen von KNiPS₄ nur eine Serie scharfer Signale, von denen die drei intensivsten dem [Ni₃P₃S₁₂]³⁻-Ion mit unterschiedlichen Kationen in unterschiedlichen Mengen zugeordnet werden können. Diese Formel ist entspricht der des oben beschriebenen cyclischen Anions. Die anderen Signale ordnen wir vorläufig anderen in kleinen Mengen entstehenden größeren Anionen des Typs [NiPS₄]ⁿ⁻ ($n = 4-6$) sowie kleineren Anionen zu. Auch hier entstehen die kleineren Anionen wahrscheinlich *in situ* beim Verdampfen der Probe, da es für ihr Vorhandensein dem ^{31}P -NMR-Spektrum zufolge keine Belege gibt. In Abbildung 4 sind Ausschnitte aus ^{31}P -NMR-Spektren gezeigt, die von in [D₇]DMF gelöstem KNiPS₄ bei 300 K erhalten wurden, das zuvor unter starkem Rühren bei 263 K gelöst

wurde, um Fragmentierungen zu vermeiden, und die die stattfindenden Veränderungen belegen. Anfangs wurde ein Signal bei $\delta = 122$ festgestellt,^[17] dessen Intensität im Lauf der Zeit abnimmt, während ein Signal bei $\delta = 114$ auftritt, das an Intensität zunimmt. Nach 63 Stunden ist das höherfrequente Signal vollständig verschwunden, und die Intensität des anderen bleibt konstant. Auf ^{31}P -NMR-Festkörperspektren von KNiPS₄ und (PPh₃)₃[Ni₃P₃S₁₂] basierend, ordnen wir die Signale bei $\delta = 122$ und 114 der $_{\infty}^1[\text{NiPS}_4]$ -Kette bzw. dem cyclischen Anion [Ni₃P₃S₁₂]³⁻ zu. Diese Daten belegen, daß zunächst $_{\infty}^1[\text{NiPS}_4]$ in der Lösung vorliegt und daß das unendlich ausgedehnte Mineralpolymer einer Selbstfragmentierung zum cyclischen Anion unterliegt. Die Fragmentierungsgeschwindigkeit von KNiPS₄ in DMF hängt stark von der Temperatur ab. Erhöht man die Temperatur um nur 20 Grad auf 320 K ist die Umwandlung der Kette in das cyclische Anion bereits nach 12 Stunden abgeschlossen.

Interessant ist die Frage, warum das [Ni₃P₃S₁₂]³⁻-Ion gegenüber anderen bevorzugt entsteht. Unseres Wissens gibt es keine Berichte darüber, daß sich derartige Anionen bei Feststoffreaktionen bilden. Darüber hinaus scheint die bemerkenswerte Sequenz aus Dispersion, Selbstfragmentierung und Umlagerung, die wir hier vorgestellt haben, das Konzept des bloßen Abtrennen monomerer Molekülmotive aus niederrdimensionalen anorganischen Feststoffen zu erweitern.^[18]

Experimentelles

KNiPS₄^[10] (2.00 g) wurde in DMF (50 mL, 1.56×10^{-1} mol L⁻¹) gelöst. Der Feststoff war nach mehrstündigem Rühren vollständig gelöst. Durch Zugabe von Ph₃PBr (2.00 g, 4.77 mmol, ca. 20 % Überschuß) zu einer 2 d bei Raumtemperatur gealterten DMF-Lösung von KNiPS₄ wurde das Kation ausgetauscht. Die Mischung wurde 30 min gerührt, und dann wurde langsam Diethylether (500 mL) zugegeben. Es entstand ein brauner Niederschlag, der abfiltriert und aus der kleinstmöglichen Menge Acetonitril umkristallisiert wurde (Ausbeute 75 %). Elementaranalyse: ber. für C₂₄H₂₀P₂NiS₄ (gef.): C 47.64 (47.95), H 3.33 (3.71).

Die Massenspektren wurden mit einem VG-BioTech-Spektrometer aufgenommen, das mit einem Quattro-II-Triple-Quadrupol-Detektor ausgestattet war. Die DMF-Lösungen von KNiPS₄ und KPdPS₄ wurden vor der Analyse 5 d auf 323 K erhitzt.

Die Lösungs- ^{31}P -NMR-Spektren wurden aufgenommen, nachdem die Verbindungen in [D₇]DMF bei 263 K 18 h kräftig gerührt worden waren. Die Spektren wurden auf einem Bruker-AM200-Spektrometer bei einer Frequenz von 81 MHz und unter Verwendung eines 20°-Pulses, einer Pulslänge von 2 μ s und einer Wiederholungszeit von 3–5 s aufgenommen. Es wurde keine Protonenentkopplung verwendet, daher sind die relativen Signalintensitäten quantitativ auswertbar. Als Standard wurde Phosphorsäure verwendet ($\delta = 0$). Die Daten wurden mit der PC-Version des WINNMR-Programmpakets (Bruker) bearbeitet.

Eingegangen am 12. März 1998 [Z11580]

Stichwörter: Flüssigkristalle • Metathese • Nickel • Palladium • Polymere • Thiophosphate

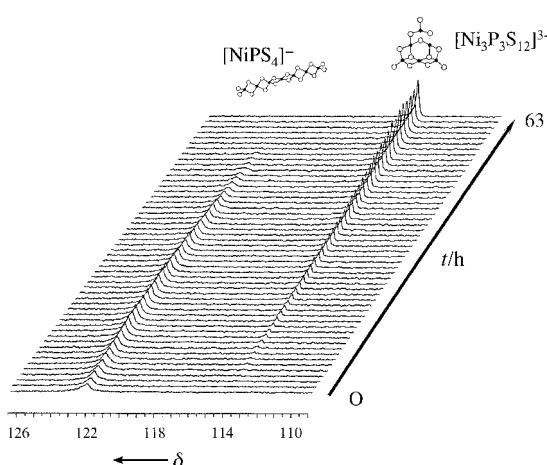


Abb. 4. ^{31}P -NMR-Spektren von [D₇]DMF-Lösungen von KNiPS₄ bei 300 K nach unterschiedlichen Reaktionszeiten t . Die Kette unterliegt Selbstfragmentierungen und Umlagerungen zu den cyclischen Anionen.

[1] P. Davidson, J.-C. Gabriel, A.-M. Levelut, P. Batail, *Europhys. Lett.* **1993**, *21*, 317–322.

[2] H. Zocher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1925**, *147*, 91–114.

[3] a) P. Davidson, A. Garreau, J. Livage, *Liq. Cryst.* **1994**, *16*, 905–910;
b) X. Commeinhes, P. Davidson, C. Bourgaux, J. Livage, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 900–903.

- [4] J.-C. P. Gabriel, C. Sanchez, P. Davidson, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 11139–11143.
- [5] P. Davidson, J.-C. Gabriel, A.-M. Levelut, P. Batail, *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 665–668.
- [6] Übersichtsartikel: P. Davidson, P. Batail, J.-C. P. Gabriel, J. Livage, C. Sanchez, C. Bourgaux, *Prog. Polym. Sci.* **1997**, *22*, 913–936.
- [7] A. Meerschaut, J. Rouxel in *Crystal Chemistry and Properties of Materials with Quasi-One-Dimensional Structures* (Hrsg.: J. Rouxel), Reidel, Hingham, MA, **1986**, S. 205–279.
- [8] W. Bronger, P. Müller, *J. Less-Common Met.* **1984**, *100*, 241–247.
- [9] Y.-J. Lu, J. A. Ibers, *Comments Inorg. Chem.* **1993**, *14*, 229–243.
- [10] a) S. H. Elder, A. van der Lee, R. Brec, E. Canadell, *J. Solid State Chem.* **1995**, *116*, 107–112; b) S. H. Elder, A. van der Lee, R. Brec, E. Canadell, *J. Solid State Chem.* **1995**, *117*, 432; c) K. Chondroudis, M. G. Kanatzidis, J. Sayettat, S. Jobic, R. Brec, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5859–5868.
- [11] KMPS₄-Verbindungen sind in DMF in allen Konzentrationen löslich. Hochviskose Gele, deren Viskosität an die von Modellierten erinnert, wurden bei Konzentrationen von 2.2 mol L⁻¹ (KMPS₄·6DMF) erhalten.
- [12] Der Unterschied zwischen dem Kristall und der Lösung kann leicht dadurch festgestellt werden, daß die Polarisationsfilter parallel gestellt werden. Man erkennt einen Kristall, der von einer partikelfreien Phase umgeben ist, die fließt, wenn sie zusammengedrückt wird. Dies bestätigt, das eine Flüssigkeit vorliegt.
- [13] Die Relaxationszeiten liegen in der Größenordnung von 1 s bei 10⁻² mol L⁻¹ und von 15 min bei 1.2 mol L⁻¹ (KMPS₄·11 DMF).
- [14] a) G. Champetier, L. Monnerie, *Introduction à la chimie macromoléculaire*, Masson, Paris, **1969**, S. 351–365; b) S. Chandrasekhar, *Liquid Crystals*, Cambridge University Press, Cambridge, **1992**, S. 69–71.
- [15] Elektronenmikroskopische Aufnahmen wurden an einem CM30T-Philips-Mikroskop (LaB₆-Kathode) erhalten, das bei 300 kV betrieben wurden. Die sphärische Abberation betrug 2 mm und die Punktauflösung 2.3 Å.
- [16] Kristallstrukturanalyse von (PPh₄)₃[Ni₃P₃S₁₂]: monoklin, Raumgruppe P2₁/c, *a* = 15.828(2), *b* = 10.099(1), *c* = 47.112(6) Å, β = 91.11(1) $^\circ$, 6862 unabhängige Reflexe mit $I \geq 3\sigma(I)$, $R(F) = 0.0624$, $R_w(F) = 0.0848$, min./max. Restelektronendichte –0.61/0.76 e Å⁻³, $S = 1.88$. Die Daten wurden an einem Siemens-CCD-Einzeldiffraktometer mit automatisiertem Drei-Achsen-Goniometer erhalten. Es wurde Mo_{K,L2,3}-Strahlung verwendet. Die bei Raumtemperatur aufgenommenen Daten wurden auf Nettointensitäten reduziert, und die geschätzten Standardabweichungen wurden anhand von Zählstatistiken berechnet. Es wurden Lorentz- und Polarisationskorrekturen verwendet, und die Intensitäten symmetrieequivalenter Reflexe wurden gemittelt. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELXTL; G. M. Sheldrick, SHELXTL-Version 5, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc. Madison, WI) und mit JANA 98 verfeinert (V. Petříček, M. Dušek, JANA 98, Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturdaten, Institut für Physik der Akademie der Wissenschaften der Tschechischen Republik, Prag, **1998**). Abschließende Verfeinerungen wurden gegen F_o mit anisotropen Versetzungsparametern für Ni-, P- und S- sowie mit isotropen für C-Atome durchgeführt. Die H-Atome wurden auf idealisierten Lagen eingeführt und nach einem Reitermodell mit denselben isotropen Versetzungsparametern in die Sturkturfaktorrechnung einbezogen wie die an sie gebundenen C-Atome. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-101227“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [17] Da für die Kette nur ein Signal vorhanden war, nehmen wir an, daß entweder die chemischen Verschiebungen der Phosphoratome in der Mitte und an den Enden der Kette nicht verschieden sind oder daß die Ketten so lang sind, daß die Intensitäten der Signale der Phosphoratome an den Enden relativ zu denen der Mitte vernachlässigbar gering sind. Diese Möglichkeit ist den elektronenmikroskopischen Ergebnissen zufolge wahrscheinlicher. Außer den Phosphorsignalen der Kette und der cyclischen Struktur wurden bei den In-situ-NMR-

Untersuchungen keine weiteren Signale beobachtet. Wenn man annimmt, daß die chemischen Verschiebungen von Atomen an den Enden und von solchen in der Mitte der Kette verschieden voneinander sind, so muß das Brechen der Ketten der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Cyclisierung sein. Daher liegen die Kettenfragmente nie in einer für den Nachweis ausreichend hohen Konzentration vor.

- [18] S. C. Lee, R. H. Holm, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 868–884; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 840–856.

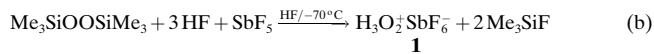
Die Kristallstrukturen von Peroxoniumhexafluoroantimonat H₃O₂SbF₆ und Bis(dihydrogenperoxy)hydrogenhexafluoroantimonat H₅O₄SbF₆

Rolf Minkwitz,* Claudia Hirsch und Hans Hartl

Die Herstellung von Peroxoniumsalzen durch direkte Protonierung von Wasserstoffperoxid ist bereits 1979 von Christe et al.^[1] nach Gleichung (a) durchgeführt worden. Die Verbindungen wurden IR-, Raman- und NMR-spektroskopisch charakterisiert. Auffallend ist, daß im IR-Spektrum des Peroxoniumhexafluoroantimonates zwei O-O-Valenzschwingungen bei 876 und 915 cm⁻¹ und im Raman-Spektrum eine bei 879 cm⁻¹ vorhanden sind, wobei die weniger intensive IR-Bande bei 915 cm⁻¹ bisher nicht zugeordnet werden konnte (Tabelle 1). Dies veranlaßte uns, weitere Untersuchungen mit diesem Salz durchzuführen.



Um die Explosionsgefahr beim Umgang mit hochkonzentriertem Wasserstoffperoxid zu vermeiden und gleichzeitig die Bildung von H₃O⁺SbF₆⁻ durch Wasserreste auszuschließen, wurde zur Herstellung Bis(trimethylsilyl)peroxid verwendet [Gl. (b)]. Dabei wurde ein kristallines Reaktionsprodukt erhalten, dessen IR- und Raman-Spektren Schwingungsbanden bei 875 und 914 cm⁻¹ bzw. 877 und 911 cm⁻¹ aufweisen (Tabelle 1).



Eine sorgfältige Überprüfung des Produktes unter dem Mikroskop im kalten Stickstoffstrom ergab, daß neben Kristallen^[2] des erwarteten **1** noch einige mit geringfügig anderem Habitus vorhanden waren. Nachdem durch eine Strukturaufklärung dieser Kristalle^[3] die Zusammensetzung H₅O₄⁺SbF₆⁻ **2** bestimmt worden war, konnte diese Verbindung durch die Umsetzung gemäß Gleichung (c) mit der gegenüber

[*] Prof. Dr. R. Minkwitz, Dipl.-Chem. C. Hirsch
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Otto-Hahn-Straße 6, D-44221 Dortmund
Fax: (+49) 231-755-3797

Prof. Dr. H. Hartl
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert