

## **JO<sub>2</sub>F<sub>3</sub>, seine Struktur und F-Ionen-Akzeptor-Eigenschaften**

Von

**A. Engelbrecht, O. Mayr, G. Ziller und E. Schandara\***

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
der Universität Innsbruck, Österreich

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 10. Mai 1974)

### *Structure and F Ion Acceptor Properties of IO<sub>2</sub>F<sub>3</sub>*

IO<sub>2</sub>F<sub>3</sub>, originally assumed to have a trigonal bipyramidal structure, is polymeric. Mass spectra confirm the existence of molecules with molecular weights up to three times the formula weight. Chemically, IO<sub>2</sub>F<sub>3</sub> is a strong Lewis acid and fluorine ion acceptor, thus forming the anion IO<sub>2</sub>F<sub>4</sub><sup>-</sup>. With SbF<sub>5</sub> it forms a further polymeric compound (IO<sub>2</sub>F<sub>3</sub> · SbF<sub>5</sub>)<sub>n</sub>. <sup>19</sup>F-NMR, mass, IR and Raman spectra confirm the proposed structures.

### Allgemeines

Joddioxid-trifluorid wurde ursprünglich als in zwei nebeneinander vorliegenden, isomeren Formen beschrieben<sup>1</sup>, wobei — unter Annahme einer trigonal-bipyramidalen Grundstruktur — das <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum dahingehend gedeutet wurde, daß es die Multipletts sowohl des C<sub>2v</sub>- als auch C<sub>s</sub>-Isomeren zeigt. Wie sich jedoch später erwies, war jener Teil des Spektrums, der als C<sub>s</sub>-Isomeres angesprochen wurde, auf eine Verunreinigung mit Tetrafluoro-orthoperjodsäure zurückzuführen, welche als solche nicht erkannt wurde, weil das bei niederer Feldstärke liegende Triplet des A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-Spinsystems in überschüssigem IO<sub>2</sub>F<sub>3</sub> bei beträchtlich niedrigerem Feld liegt als in reiner HOJOF<sub>4</sub><sup>2</sup>. Synthetisch erzeugte Gemische der beiden Verbindungen bestätigten diesen großen Lösungsmittelleffekt im Spektrum von HOJOF<sub>4</sub>, der auch sehr deutlich in Lösungen von HOJOF<sub>4</sub> in Gemischen von HSO<sub>3</sub>F + CH<sub>3</sub>COOH auftritt. So wird das bei niedrigerem Feld liegende Triplet des A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-Spinsystems in reinem Eisessig um fast 20 ppm gegenüber reiner HSO<sub>3</sub>F-Lösung verschoben, auf das Doppelte des Unterschiedes in der chemischen Verschiebung gegenüber dem Triplet bei höherem Feld, das

\* Herrn Prof. Dr. E. Hayek zum 70. Geburtstag gewidmet.

praktisch keinen Lösungsmittelleffekt zeigt<sup>3</sup>. Interessanterweise ist die Richtung dieses Effektes genau umgekehrt, wie man von einem Übergang von  $\text{HO} \cdot \text{JOF}_4$  (in  $\text{HSO}_3\text{F}$ ) zu  $\text{OJOF}_4^{(-)}$  (in Eisessig als Protonenakzeptor) erwarten würde<sup>4</sup>.

Nachdem es uns durch fraktionierte Destillation einer größeren Menge  $\text{JO}_2\text{F}_3$  gelungen war, die Substanz in hohem Reinheitsgrad herzustellen, sollte versucht werden, mit Hilfe der Schwingungsspektroskopie eine Entscheidung über die genaue Struktur zu fällen.

Grundsätzlich sind von einer *monomeren* Verbindung der allgemeinen Formel  $ML_2L_3'$  sechs isomere Formen denkbar, wobei sich je drei von der trigonalen Bipyramide ( $D_{3h}$ ,  $C_{2v}$ ,  $C_s$ ) bzw. tetragonalen Pyramide ( $C_{2v}$ , 2mal  $C_s$ ) ableiten lassen. Von diesen wird für das  $\text{JO}_2\text{F}_4$  durch das  $^{19}\text{F}$ -Resonanzspektrum, das ein  $AB_2$ -Spinsystem zeigt, nur die  $D_{3h}$ -Form ausgeschlossen. Andererseits zeigt dieses Spektrum, daß bei Zimmertemperatur kein inter- bzw. intramolekularer Ligandenaustausch stattfindet, wie das bei sehr vielen anderen fünffach-kordinierten Verbindungen der Fall ist<sup>5</sup>.

Die IR- und Raman-Spektren von  $\text{JO}_2\text{F}_3$  ergaben jedoch die zunächst nicht erwartete Situation, daß in allen Spektren, auch bei optimaler Auflösung ( $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ ), nur *eine* Jod—Sauerstoff-Schwingung im Doppelbindungsbereich gefunden wurde, obwohl für eine monomere Form des  $\text{JO}_2\text{F}_3$  sowohl eine symmetrische als auch unsymmetrische Valenzschwingung  $\text{O}=\text{J}=\text{O}$  zu erwarten gewesen wären. Nachdem trotz eingehender Suche keine zwei Banden gefunden werden konnten, welche im geforderten Frequenzbereich lagen, blieb nur die Erklärung, daß  $\text{JO}_2\text{F}_3$  nicht monomer, sondern dimer (oder noch höher polymer) vorliegt.

Eine Neuaufnahme des Massenspektrums bei möglichst niedriger Anregungsenergie (25 eV) bestätigte dann auch diese Vermutung, da Ionenmassen bis zum Dreifachen des Formelgewichtes auftraten, wodurch die, zumindest teilweise, polymere Struktur von  $\text{JO}_2\text{F}_3$  sichergestellt war (Tab. 1).

Die Resultate der Schwingungsspektroskopie, zusammen mit den  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren, beschränken jedoch die Verknüpfungsmöglichkeiten auf *cis*-ständige Sauerstoffbrücken, wie sie übrigens auch in einer soeben erschienenen Arbeit einer englischen Forschergruppe auf Grund von Gasdichtemessungen und Analyse eines hochauflösenden  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrums für  $\text{JO}_2\text{F}_3$  postuliert wird<sup>6</sup>.

Dieses Resultat ist deshalb besonders interessant, weil  $\text{JO}_2\text{F}_3$ , im Gegensatz zum isoelektronischen  $\text{SbF}_5$ , dessen polymere Struktur ja schon länger bekannt war<sup>7</sup>, einen sehr scharfen Schmelzpunkt zeigt ( $+ 42,5^\circ$ ), im geschmolzenen Zustand relativ geringe Viskosität und auch bei Raumtemperatur einen beträchtlichen Dampfdruck aufweist.

Die gegenüber  $\text{SbF}_5$  sehr geringe Viskosität von flüssigem  $(\text{JO}_2\text{F}_3)_n$  muß wohl auf einen relativ geringen Polymerisationsgrad ( $n \leq 4$ ) bzw. sehr kleine Dipolmomente der vorliegenden Moleküle zurückgeführt werden.

Das ebenfalls mit  $\text{JO}_2\text{F}_3$  und  $\text{SbF}_5$  isoelektronische „ $\text{OTeF}_4$ “ ist entweder polymer unter Ausbildung längerer Ketten<sup>8</sup>, oder, wie vor kurzem gezeigt wurde, dimer, mit „cis“ stehenden Sauerstoffbrücken<sup>9</sup>.

Tabelle 1. *Massenspektrum  $(\text{JO}_2\text{F}_3)_n$  (oberer Bereich), Anregungsenergie 25 eV, etwa 0 °C*

| <i>m/e</i> | Zuordnung ( $M = \text{JO}_2\text{F}_3$ ) | relat. Intensität ( $M_2 = 100$ ) |
|------------|---|-----------------------------------|
| 632        | $M_3\text{—O}$                            | 1                                 |
| 629        | $M_3\text{—F}$                            | 7                                 |
| 613        | $M_3\text{—OF}$                           | 40                                |
| 610        | $M_3\text{—2 F}$                          | 7                                 |
| 432        | $M_2$                                     | 100                               |
| 416        | $M_2\text{—O}$                            | 5                                 |
| 413        | $M_2\text{—F}$                            | 25                                |
| 397        | $M_2\text{—OF}$                           | 30                                |
| 394        | $M_2\text{—2 F}$                          | 7                                 |
| 381        | $M_2\text{—O}_2\text{F}$                  | 100                               |
| 362        | $M_2\text{—O}_2\text{F}_2$                | 5                                 |
| 359        | $M_2\text{—OF}_3$                         | 2                                 |
| 236        | $\text{HOJOF}_4$                          | 15                                |
| 235        | $\text{JO}_2\text{F}_4$                   | 30                                |
| 222        | $\text{JF}_5$                             | 15                                |
| 219        | $\text{JOF}_4$                            | 20                                |
| 216        | $\text{JO}_2\text{F}_3$                   | 100                               |
| 203        | $\text{JF}_4$                             | 40                                |
| 200        | $\text{JOF}_3$                            | 100                               |

### $\text{JO}_2\text{F}_3$ als Fluorionen-Akzeptor

#### $\text{JO}_2\text{F}_3 + \text{HF} (\text{MF})$

Wie bereits berichtet wurde<sup>1</sup>, reagiert  $\text{JO}_2\text{F}_3$  mit Fluorwasserstoff zu  $\text{HOJOF}_4$ . Diese Reaktion ist relativ langsam (Grammengen von  $\text{JO}_2\text{F}_3$  in überschüss. HF verlangen zur vollständigen Reaktion bei Raumtemp. mehrere Stunden), was sicher auf die nun erwiesene polymere Struktur des  $\text{JO}_2\text{F}_3$  zurückzuführen ist.

Bringt man Alkalifluoride, in HF gelöst, zur Reaktion, entstehen die entsprechenden Salze der Tetrafluor-orthoperjodsäure. Cäsiumfluorid, einmal direkt mit  $\text{JO}_2\text{F}_3$  in der Trockenbox verrieben, reagierte allerdings explosionsartig, größtenteils unter Zersetzung der Jodverbindung<sup>10</sup>.

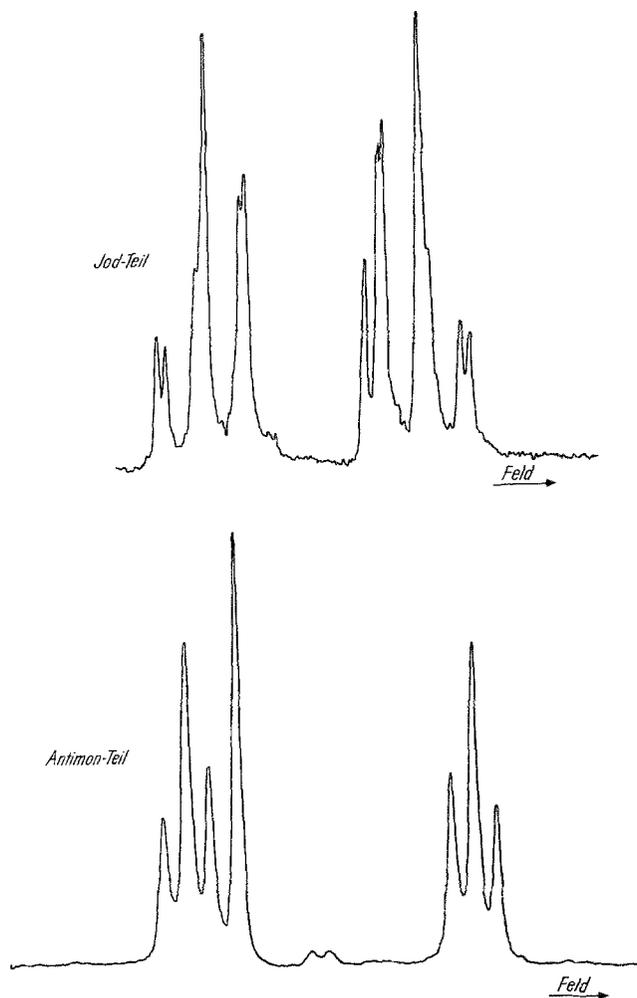
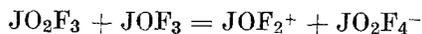


Abb. 1. <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum (JO<sub>2</sub>F<sub>3</sub> · SbF<sub>5</sub>)<sub>n</sub>

### JO<sub>2</sub>F<sub>3</sub> + JOF<sub>3</sub>

Bei der photochemischen Zersetzung von JO<sub>2</sub>F<sub>3</sub> entsteht das bereits bekannte JOF<sub>3</sub><sup>11</sup>, dessen Verhalten gegenüber überschüssigem JO<sub>2</sub>F<sub>3</sub> zeigt, daß es als Fluorionen-Donor wirkt:



Das <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum zeigt eindeutig die vom Anion JO<sub>2</sub>F<sub>4</sub><sup>-</sup> bekannten Multipletts sowie das dem JOF<sub>2</sub><sup>+</sup> zuzuordnende Singlett mit

Tabelle 2. *Massenspektrum*  $(\text{JO}_2\text{F}_3 \cdot \text{SbF}_5)_n$ , *Anregungsenergie* 50 eV, 40 °C

| <i>m/e</i> | Zuordnung  | relat. Intensität<br>( $M_{432} = 100$ ) |
|------------|--|--|
| 849        | $(\text{JO}_2\text{F}_3 \cdot {}^{123}\text{SbF}_5)_2\text{—F}$                      | 1  |
| 847        | $(\text{JO}_2\text{F}_3)_2 {}^{123}\text{SbF}_5 \cdot {}^{121}\text{SbF}_5\text{—F}$ | 3  |
| 845        | $(\text{JO}_2\text{F}_3 \cdot {}^{121}\text{SbF}_5)_2\text{—F}$                      | 2  |
| 650}       | $(\text{JO}_2\text{F}_3)_2 \cdot \text{SbF}_5$                                       | 24                                       |
| 648}       |  | 33                                       |
| 633        | $(\text{JO}_2\text{F}_3 \cdot \text{SbF}_5) + \text{SbF}_4$                          | 50                                       |
| 631}       | $(\text{JO}_2\text{F}_3 \cdot \text{SbF}_5) + \text{JO}_2\text{F}_2$                 | 100                                      |
| 629}       |  | 100                                      |
| 434        | $\text{JO}_2\text{F}_3 \cdot {}^{123}\text{SbF}_5$                                   | 72                                       |
| 432        | $\text{JO}_2\text{F}_3 \cdot {}^{121}\text{SbF}_5$                                   | 100                                      |

| <i>m/e</i> | Zuordnung   | relat. Intensität<br>${}^{123}\text{SbF}_4$ ( $m/e = 199$ )<br>= 100 |
|------------|---|--|
| 415        | $(\text{JO}_2\text{F}_3 \cdot \text{SbF}_5)\text{—F}$   | 100  |
| 413        |   | 100  |
| 377        | $(\text{JO}_2\text{F}_3 \cdot \text{SbF}_5)\text{—3 F}$ | 3  |
| 375        |   | 4  |
| 358        | $(\text{JO}_2\text{F}_3 \cdot \text{SbF}_5)\text{—4 F}$ | 2  |
| 356        |   | 3  |
| 254        | $\text{J}_2^+$  | 100  |
| 238        | $\text{JOF}_5$  | 3  |
| 237        | ${}^{123}\text{SbF}_6$                                  | 1  |
| 236        | $\text{HOJOF}_4$  | 30   |
| 235        | ${}^{121}\text{SbF}_6, \text{JO}_2\text{F}_4$           | 5  |
| 219        | $\text{JOF}_4$  | 19   |
| 216        | $\text{JO}_2\text{F}_3$                                 | 100  |
| 215        | ${}^{123}\text{SbOF}_4$                                 | 4  |
| 213        | ${}^{121}\text{SbOF}_4$                                 | 5  |

| <i>m/e</i> | Zuordnung                              | relat. Intensität<br>${}^{123}\text{SbF}_4$ ( $m/e = 199$ )<br>= 100 |
|------------|--|--|
| 203        | $\text{JF}_4$                          | 100  |
| 200        | $\text{JOF}_3$                         | 100  |
| 199}       | $\text{SbF}_4$ $\text{JO}_2\text{F}_2$ | 100  |
| 197}       |  | 100  |
| 196}       | $\text{SbOF}_3$                        | 3  |
| 194}       |  | 8  |
| 184        | $\text{JF}_3$                          | 80   |
| 181        | $\text{JOF}_2$                         | 100  |
| 180}       | $\text{SbF}_3$ $\text{JO}_2\text{F}$   | 12   |
| 178}       |  | 80   |

Tabelle 2 (Fortsetzung)

| <i>m/e</i> | Zuordnung                        | rel. Intensität<br><sup>123</sup> SbF <sub>4</sub> ( <i>m/e</i> = 199)<br>= 100 |
|------------|----------------------------------|---|
| 165        | JF <sub>2</sub>                  | 100   |
| 162        | JOF                              | 100   |
| 161}       | SbF <sub>2</sub> JO <sub>2</sub> | 22  |
| 159}       |                                  | 100   |
| 146        | JF                               | 100   |
| 143        | JO                               | 80  |
| 127        | J                                | 100   |
| 123        | <sup>123</sup> Sb                | 1   |
| 121        | <sup>121</sup> Sb                | 2   |

einer chemischen Verschiebung, wie sie für das an 5wertiges Jod gebundene Fluor zu erwarten ist<sup>12</sup> (Tab. 4).

### JO<sub>2</sub>F<sub>3</sub> + SbF<sub>5</sub>

Die Frage, wie sich JO<sub>2</sub>F<sub>3</sub> gegenüber SbF<sub>5</sub>, dem stärksten bekannten Fluorionen-Akzeptor, verhält, schien uns untersuchenswert. Kondensiert man die beiden Substanzen miteinander, entsteht bei Überschuß SbF<sub>5</sub> eine farblose, bei Überschuß JO<sub>2</sub>F<sub>3</sub> eine gelbliche Lösung, aus der beim Absublimieren der Überschußverbindung eine weiße Festsubstanz der Zusammensetzung JO<sub>2</sub>F<sub>3</sub> · SbF<sub>5</sub> kristallisiert. Die Verbindung schmilzt bei etwa 102° und neigt sehr stark zur Bildung unterkühlter Schmelzen. Das <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum dieser Schmelzen zeigt sowohl im Jod- als auch Antimon-Teil ein A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-Spinsystem neben einem Singlett (Abb. 1, Tab. 2). Das Massenspektrum beweist auch für diese Verbindung eine polymere Struktur, wobei die schwersten Bruchstücke auf Molekülgrößen von zumindest (JO<sub>2</sub>F<sub>3</sub> · SbF<sub>5</sub>)<sub>2</sub> hinweisen.

Diese Befunde sind zu verstehen, wenn man annimmt, daß —OJF<sub>4</sub>- mit —OSbF<sub>4</sub>-Einheiten zu Ketten oder Ringen verbunden sind, wobei beide Elemente die für sie günstigste sechsfach-Koordination erreichen. Eine weitere Bestätigung dieser Interpretation liefert die Ähnlichkeit der Kopplungskonstante J<sub>FF</sub> der *cis*-OSbF<sub>4</sub>-Einheiten (124 Hz) mit denen von SbF<sub>4</sub>OSO<sub>2</sub>F (128 Hz)<sup>13</sup> und SbF<sub>5</sub> (130 Hz)<sup>14</sup>, Verbindungen, für die ebenfalls polymere Struktur angenommen wird. Auch die relative chemische Verschiebung zwischen den nicht äquivalenten Fluoratomen an *cis*-OSbF<sub>4</sub>-Einheiten von 27,5 ppm liegt nahe den entsprechenden Werten für SbF<sub>4</sub>OSO<sub>2</sub>F (30,3 ppm) und SbF<sub>5</sub> (26,0 ppm).

## Infrarot-Spektren

Es wurden sowohl Gas-Spektren als auch Spektren von festem  $\text{JO}_2\text{F}_3$  in Substanz sowie in einer Xenon-Matrix aufgenommen. Die große chemische Reaktivität der Substanz erzwang die Verwendung von

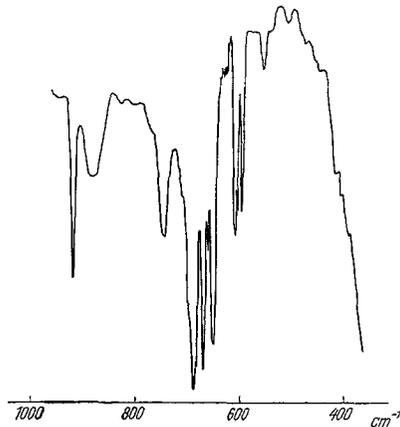


Abb. 2. IR-Spektrum von  $\text{JO}_2\text{F}_3$  (Xenon-Matrix, 1 : 2000, —  $198^\circ$ )

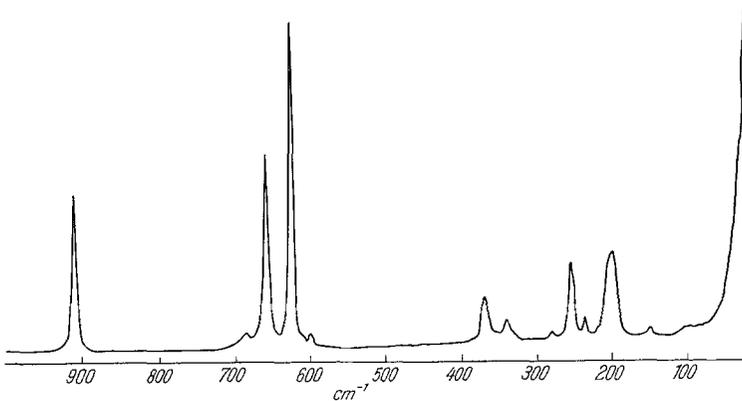


Abb. 3. Raman-Spektrum von  $\text{JO}_2\text{F}_3$  (flüssig,  $52^\circ$ )

$\text{AgCl}$ -Fenster-Material, wodurch der langwellige Bereich unter  $370\text{ cm}^{-1}$  nicht beobachtet werden konnte. Die Lichtempfindlichkeit des  $\text{JO}_2\text{F}_3$ , besonders in der Gasphase, verlangte hierbei weitgehende Manipulation im Dunkeln. Xenon wurde als Matrix-Substanz gewählt, weil es die einzige bei den von uns erreichbaren Temperaturen (fester Stickstoff, —  $210^\circ\text{C}$ ) genügend inerte Substanz war. Das Verhältnis  $\text{JO}_2\text{F}_3$  : Xenon wurde zwischen 1 : 500 und 1 : 5000 variiert, jedoch ohne nennenswerte

Unterschiede in den Spektren zu ergeben. Die Aufnahmen wurden mit einem Perkin-Elmer-Spektrometer, Modell 457, aufgenommen. Alle Apparateile im Kontakt mit JO<sub>2</sub>F<sub>3</sub> waren fest verschmolzen. Es wurden nur Glashähne mit Teflonküken ohne Hahnfett verwendet.

Gas-Spektren von JO<sub>2</sub>F<sub>3</sub> wurden in derselben Zelle, jedoch ohne den Mittelteil mit Kühlfinger aufgenommen. Die Zelle wurde mehrmals mit JO<sub>2</sub>F<sub>3</sub> konditioniert, um gute Spektren zu ergeben (Abb. 2).

### Ramanspektren

Die Aufnahmen wurden mit einem photoelektrischen Spektrometer Coderg PHO aufgenommen. Als Erregerlinie dienten die Linien bei 568 nm und 647 nm eines Ar/Kr-Modell 52-Lasers von Coherent Radiation Laboratories.

Es wurden Spektren von flüssigem JO<sub>2</sub>F<sub>3</sub>, festem JO<sub>2</sub>F<sub>3</sub> bei 25 °C und festem JO<sub>2</sub>F<sub>3</sub> bei — 196° aufgenommen (Abb. 3). Ein Gasspektrum konnte wegen des geringen Dampfdruckes von JO<sub>2</sub>F<sub>3</sub> nicht erhalten werden.

Das Ramanspektrum von flüssigem JO<sub>2</sub>F<sub>3</sub> wurde in der mit einem Föhn beheizten Vorratsampulle bzw. NMR-Röhrchen aufgenommen. Für die Spektren in fester Phase wurde JO<sub>2</sub>F<sub>3</sub> in eine Schmelzpunktskapillare einkondensiert. Zur Aufnahme des Spektrums bei — 196 °C wurde die serienmäßige Tieftemperatureinheit der Fa. Coderg verwendet.

Je nach Menge der untersuchten Substanz konnte eine spektrale Spaltbreite von bis zu besser als 1 cm<sup>-1</sup> verwendet werden. Die Ramanfrequenzen dürften auf ± 0,5 cm<sup>-1</sup> genau sein. Die Polarisationsmessungen wurden mit einem Analysator vor dem Eingangsspalt durchgeführt. Maximales Depolarisationsverhältnis ist dann 0,75. Die Depolarisationsverhältnisse sind auf ± 5% genau und wurden an der Bande von 762/791 cm<sup>-1</sup> von CCl<sub>4</sub> verifiziert. In allen Messungen wurde 90°-Geometrie verwendet. Durch Öffnen der Spaltbreite war es möglich, Ramanbanden bis zu einer Intensität von 0,001 der Intensität der stärksten Bande aufzunehmen.

Eine Unterscheidung zwischen den von *Beattie* und *Van Schalkwyk*<sup>6</sup> vorgeschlagenen Basiseinheiten mit dem doppeltgebundenen Sauerstoff *in* bzw. *senkrecht zur* Brückenbindungsebene konnte auf Grund dieser Spektren nicht eindeutig gefällt werden. Tab. 3 enthält die Resultate dieser spektroskopischen Untersuchung.

Von den beobachteten Frequenzen kann mit Sicherheit nur die J=O-Schwingung zugeordnet werden, welche je nach Zustand der Probe zwischen 912 und 916 cm<sup>-1</sup> beobachtet wird. Im OJF<sub>5</sub> liegt<sup>15</sup> diese Schwingung bei 927 cm<sup>-1</sup>. Eine sichere Zuordnung der anderen Frequenzen scheint uns nun nicht mehr möglich, vor allem deshalb, weil die

Tabelle 3. *Schwingungsspektren des  $(\text{JO}_2\text{F}_3)_n$ .*

Intensitäten: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach,  
p = polarisiert, dp = depolarisiert

| Gas      | Infrarot                  |                             | Raman            |                  |                      |
|----------|---------------------------|-----------------------------|------------------|------------------|----------------------|
|          | Fest ( $\sim$ — 200°)     |                             | Fest             |                  | flüssig              |
|          | Matrix                    | rein                        | — 196°           | 20 °C            |                      |
| 915      | 912 w sh                  | 914                         | 913 s<br>911 wsh | 916 s<br>911 wsh | 916 sp               |
| 890 m    | 875 m br                  | 885 w sh<br>869 w<br>840 vw |                  |                  | 811 vw               |
|          | 820 vw<br>800 vw<br>742 m | 815 m<br>790 w sh<br>740 w  |                  |                  |                      |
| 730 w    | 710 w sh                  | 694 sh                      |                  |                  |                      |
| 695 vs   | 689 vs<br>685 s sh        | 686 vs                      | 686 w            | 688 w            | 690 wp               |
| 676 s    | 670 vs                    | 672 vs<br>666 vs            |                  |                  | 671 vwdp             |
|          | 663 m                     | 663 vs<br>657 s sh          | 660 s            | 661 s            | 663 sp               |
| 658 vs   | 652 vs                    | 653 vs<br>648 vs            |                  |                  |                      |
|          | 630 w sh                  | 628 w sh                    | 627 vs           | 629 vs           | 630 vsp              |
| 612 m    | 612 s                     | 610 s                       | 624 sh           |                  |                      |
| 605 m sh | 600 s                     | 600 s sh                    |                  |                  | 608 wp               |
|          |                           | 582 w                       |                  |                  |                      |
| 570 w    | 560 m                     | 560 m<br>553 m              |                  |                  | 572 vw               |
|          | 545 w sh<br>516 w         | 541 m                       |                  |                  |                      |
| 480 wsh  | 482 w                     | 480 w sh                    |                  |                  |                      |
|          | 458 w                     | 455 w sh                    |                  |                  |                      |
| 425 w sh | 428 w                     | 430 m                       |                  |                  |                      |
|          | 418 sh<br>400 sh          | 420 s                       |                  |                  |                      |
|          |                           | 390 vw sh<br>380 m          | 376 m            | 377 m            | 376 msh p<br>374 m p |
|          |                           | 368 w sh                    | 368 m            | 369 m<br>355 wp  | 369 m dp<br>355 wp   |
|          |                           |                             | 339 m            | 340 m            | 345 mdp              |
|          |                           |                             | 332 w            | 336 w            |                      |
|          |                           |                             | 278 w            | 281 w            | 285 wdp              |
|          |                           |                             | 269 vw           |                  |                      |
|          |                           |                             | 264 w            | 264 sh           |                      |
|          |                           |                             | 259 m            | 260              | 261 mp               |
|          |                           |                             | 254 w            | 254 wsh          |                      |

Tabelle 3 (Fortsetzung)

| Infrarot |                  | Raman |        |         |
|----------|------------------|-------|--------|---------|
| Gas      | Fest ( ~ — 200°) | Fest  |        | flüssig |
|          | Matrix           | rein  | — 196° | 20 °C   |
|          |                  |       | 205 s  | 205 s   |
|          |                  |       | 194 w  | 194 w   |
|          |                  |       |        | 242 wp  |
|          |                  |       |        | 205 mp  |
|          |                  |       |        | 161 wdp |
|          |                  |       |        | 155 wp  |
|          |                  |       | 111    |         |
|          |                  |       | 105    |         |
|          |                  |       | 100    | 103     |
|          |                  |       | 93     |         |
|          |                  |       | 90     |         |
|          |                  |       | 84     |         |
|          |                  |       | 77     |         |

Tabelle 4. <sup>19</sup>F-NMR-Spektren (56,4 MHz)

| Substanz   | Spin-System                   | Chem. Verschiebung<br>(relativ zu FSO <sub>3</sub> H extern) |         |        | Kopplgsk.<br>(J <sub>FF</sub> , Hz) | R     |
|--|-------------------------------|--|---------|--------|-------------------------------------|-------|
|  |                               | A  | B       | δ      |                                     |       |
| (JO <sub>2</sub> F <sub>3</sub> ) <sub>n</sub><br>(25°)                    | AB <sub>2</sub>               | — 27,5   | — 66,6  | — 39,1 | 175                                 | 0,079 |
| HOJOF <sub>4</sub> *<br>(— 48°)  | A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> | — 46,7   | — 25,7  | 21     | 212                                 | 0,178 |
|  | A <sub>4</sub>                | — 26,6   |         |        |                                     |       |
| (JO <sub>2</sub> F <sub>3</sub> · SbF <sub>5</sub> ) <sub>n</sub><br>(25°) |                               |  |         |        |                                     |       |
| Jodteil  | A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> | — 52,7   | — 32,5  | 20,2   | 228                                 | 0,20  |
|  | A <sub>4</sub>                | — 37,5   |         |        |                                     |       |
| Antimonteil  | A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> | + 128,1  | + 155,6 | 27,5   | 124                                 | 0,080 |
|  | A <sub>4</sub>                | + 133  |         |        |                                     |       |
| JO <sub>2</sub> F <sub>3</sub> · JOF <sub>3</sub> *<br>(25°)               |                               |  |         |        |                                     |       |
| J <sup>V</sup>   | A <sub>2</sub>                | + 15   |         |        |                                     |       |
| J <sup>VII</sup>   | A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> | — 51,7   | — 29,5  | 22,2   | 214                                 | 0,171 |
|  | A <sub>4</sub>                | — 30   |         |        |                                     |       |

\* Gelöst in FSO<sub>3</sub>H = int. St.

Temperaturabhängigkeit der Gasdichten, wie sie *Beattie et al.*<sup>6</sup> festgestellt haben, als direkte Bestätigung gewertet werden muß, daß ein dynamisches Gleichgewicht zwischen monomeren und polymeren Formen existiert.

## Kernresonanzspektren

Tab. 4 enthält eine Zusammenstellung der chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten der diskutierten Verbindungen. Alle Spektren wurden mit einem 60 MHz-Gerät der Fa. Jeol durchgeführt.

Infrarot-, Raman- und Massenspektrometer sowie auch das NMR-Gerät stehen uns vom Fonds zur Förderung der Wissenschaftlichen Forschung zur Verfügung, wofür der Dank ausgesprochen wird.

## Literatur

- <sup>1</sup> A. Engelbrecht und P. Peterfy, *Angew. Chem.* **81**, 753 (1969); *Angew. Chem., Internat. Edit.* **8**, 768 (1969); A. Engelbrecht, P. Peterfy und E. Schandara, *Z. anorg. allg. Chem.* **384**, 202 (1971).
- <sup>2</sup> A. Engelbrecht, 7. Internat. Symposium on Fluorine Chemistry, Santa Cruz, USA, Juli 1973.
- <sup>3</sup> A. Engelbrecht und E. Schandara, unveröffentlicht.
- <sup>4</sup> B. M. Rode, A. Engelbrecht und J. Schantl, *Z. phys. Chemie [Leipzig]* **253**, 17 (1973); W. Porcham und A. Engelbrecht, *Mh. Chem.* **102**, 1279 (1971).
- <sup>5</sup> P. Gillespie, P. Hoffman, H. Klusacek, D. Marquarding, S. Pfohl, F. Ramirez, E. A. Tsolis und I. Ugi, *Angew. Chem., Internat. Edit.* **10**, 687 (1971); R. Schmutzler, *Angew. Chem.* **77**, 530 (1965); E. L. Muetterties, W. Mahler, K. J. Packer und R. Schmutzler, *Inorg. Chem.* **3**, 1298 (1964); E. L. Muetterties, W. Mahler und R. Schmutzler, *Inorg. Chem.* **2**, 613 (1963).
- <sup>6</sup> I. R. Beattie und G. J. Van Schalkwyk, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **10**, 343 (1974).
- <sup>7</sup> Ch. J. Hoffman, B. E. Holder und W. L. Jolly, *Physic. Chem.* **62**, 364 (1958).
- <sup>8</sup> F. Sladky, H. Kropshofer und O. Leitzke, *Chem. Comm.* **1973**, 134.
- <sup>9</sup> K. Seppelt, *Angew. Chem.* **86**, 104 (1974).
- <sup>10</sup> A. Engelbrecht und F. Sladky, unveröffentlicht.
- <sup>11</sup> J. W. Viers und H. W. Baird, *Chem. Comm.* **1967**, 1093.
- <sup>12</sup> N. Bartlett, S. Beaton, L. W. Reeves und E. J. Wells, *Canad. J. Chem.* **42**, 2531 (1964).
- <sup>13</sup> R. J. Gillespie und R. A. Rothenbury, *Canad. J. Chem.* **42**, 416 (1964).
- <sup>14</sup> C. J. Hoffman, B. E. Holder und W. L. Jolly, *J. Phys. Chem.* **62**, 364 (1958).
- <sup>15</sup> D. F. Smith und G. M. Begun, *J. Chem. Phys.* **43**, 6 (1965).

Prof. Dr. A. Engelbrecht  
Institut für Anorganische und  
Analytische Chemie  
Universität Innsbruck  
Innrain 52a  
A-6020 Innsbruck  
Österreich