

1. Einleitung

Mit der Chemie von Metallen wird in der Regel die Ausbildung von Kationen und mit der von Nichtmetallen die Bildung von Anionen verknüpft. BARTLETT und LOHMANN konnten 1962 mit der Synthese und Charakterisierung des $\text{O}_2^+\text{PtF}_6^{-[1]}$ zeigen, dass auch die elektronegativen Hauptgruppenelemente Kationen bilden können.

Die in den 60er Jahren einsetzende Entwicklung auf dem Gebiet der nichtwässrigen Lösungsmittel, insbesondere der Supersäuren, hat es ermöglicht, diese ungewöhnlichen Kationen in Lösung zu erhalten. Somit konnten Dioxygenyl-Salze als Oxidationsmittel in Lösung eingesetzt werden. Dies führte schließlich zur Entwicklung einer chemischen Synthese von Ozon, das aus der Reaktion von O_2^+ -Salzen mit Wasser in HF bei -78°C gebildet wird.^[2]

Als Supersäuren bezeichnet man Säuren, deren Stärke gleich oder größer der von reiner, wasserfreier Schwefelsäure ist. Es kann sich dabei sowohl um eine starke Brønsted-Säure als auch um eine starke Lewis-Säure oder eine Mischung aus beiden handeln. Die stärkste bekannte Supersäure ist eine Lösung von Antimon(V)-fluorid in wasserfreiem HF.^[3]

In diesen äußerst schwach nukleophilen Systemen war nun die Isolierung von Verbindungen der Halogen-Kationen möglich. Sie sind aufgrund ihrer großen Elektrophilie nur in Salzen mit schwach basischen Anionen (zum Beispiel $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$) oder in Supersäuren gelöst stabil. In vielen Fällen gelang es, Verbindungen der Halogen-Kationen vollständig zu charakterisieren, wobei anhand der bisher untersuchten Kristallstrukturen nur die Ausbildung polyatomarer Kationen nachgewiesen werden konnte.^[4] Die Reaktion dieser Kationen mit Basen, wie zum Beispiel Wasser, führt in der Regel zur Disproportionierung in stabilere Oxidationszustände.^[5]

Von besonderem Interesse sind die Dihalogen-Kationen X_2^+ (mit $\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$), da sie zum einen den kleinsten Baustein der Halogen-Kationen darstellen und zum anderen aufgrund ihrer großen Elektronenaffinität, die vom I_2^+ (9.22 eV) über das Br_2^+ (10.51 eV) zum Cl_2^+ (11.51 eV) zunimmt,^[6] schwer zu erhalten sind. Die Zunahme der Elektrophilie dieser Ionen spiegelt sich auch in den unterschiedlichen Stabilitäten wieder. So bildet sich das I_2^+ -Ion schon in 100%iger H_2SO_4 ,^[7] wohingegen das Br_2^+ -Ion erst in dem stärker sauren $\text{HSO}_3\text{F}/\text{SbF}_5$ -System stabilisiert werden kann.^[8] Die Herstellung eines Cl_2^+ -Ions schlug im chemischen System bisher fehl.

Als ein Hinweis für die Möglichkeit der Stabilisierung eines Cl_2^+ -Ions kann das von SEPPELT und Mitarbeitern synthetisierte und charakterisierte Cl_2O_2^+ -Ion gesehen werden.^[9]

Die supersauren Systeme ermöglichten neben der Synthese der Kationen von Elementen der 16. und 17. Gruppe sogar die Isolierung eines homopolyatomaren Kations des Xenons. Mit der Kristallstrukturanalyse des $\text{Xe}_2^+\text{Sb}_4\text{F}_{21}^-$, gelang es erstmals eine Xe–Xe-Bindung im Feststoff nachzuweisen.^[10]

Die Chemie in Supersäuren ist aber nicht nur auf Nichtmetalle beschränkt, es können auch Metalle in niedrigen Oxidationsstufen stabilisiert werden.^[11] Eine Regel, wonach Lösungen, deren Säurestärke durch den Zusatz von starken Fluorid-Akzeptoren erhöht wird, befähigt sind, niedrige Oxidationsstufen zu stabilisieren,^[12] fand ihre Bestätigung unter anderem durch die Nachweise von selten auftretenden Gold(II)-Verbindungen in supersauren Systemen.^[12,13]

Ziel der Dissertation ist es, Verbindungen des Cl_2^+ -Ions und weiterer Halogen-Kationen zu synthetisieren und röntgenkristallographisch zu charakterisieren.

Des weiteren soll, basierend auf den Kenntnissen über die Stabilisierung des Golds in der Oxidationsstufe +1,^[14] eine Möglichkeit zur Synthese eines Au^+ -Ions bzw. des noch nicht in Substanz erhaltenen Gold(I)-fluorids erarbeitet werden.