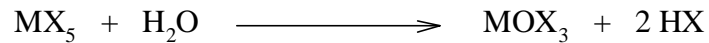


## II. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

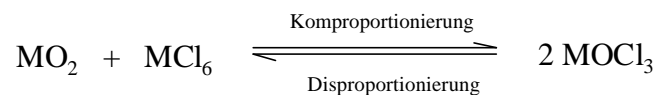
### 1. Oxidhalogenide

Es gibt verschiedene Darstellungsverfahren für Oxidhalogenide, z.B. die partielle Hydrolyse von Halogeniden.



Um die Methode erfolgreich durchzuführen, muß man das Reaktionsprodukt stabilisieren oder entfernen, z.B. durch seine Flüchtigkeit. Durch diese Methode wurde vor 154 Jahren  $\text{POCl}_3$  aus  $\text{PCl}_5$  hergestellt<sup>[3]</sup>.

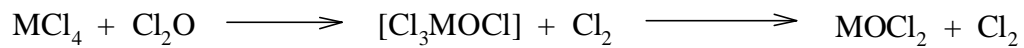
Das bei weitem bedeutendste Verfahren zur Darstellung von Oxidhalogeniden ist das der thermischen Kombination eines Halogenids mit dem entsprechenden Oxid.



Diese Methode führt zu brauchbaren Ergebnissen bei der Darstellung von  $\text{NbOCl}_3$ , welches durch einfache Komproportionierung aus Oxid und Halogenid entsteht<sup>[14]</sup>. Bei Hauptgruppenelementen liegen die Reaktionstemperaturen im allgemeinen etwas niedriger, es handelt sich oft auch um thermisch empfindliche Verbindungen. Niedrige Temperaturen setzen aber reaktionsfreudige Oxide voraus, deshalb entsteht aus  $\text{As}_2\text{O}_3$  kettenförmiges, polymeres  $(\text{AsOCl})_m$ <sup>[15]</sup>.

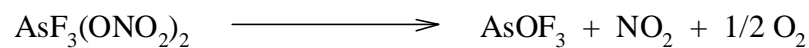
Weiterhin gibt es noch die Möglichkeit, Oxide mit Halogen-Donoren umzusetzen. Als besonders geeignet haben sich dabei Halogenide erwiesen, deren bei der Reaktion auftretende Nebenprodukte leicht flüchtig sind. So kann  $\text{VOCl}_3$  leicht aus  $\text{V}_2\text{O}_5$  durch Umsetzung mit einer stöchiometrischen Menge an Thionylchlorid hergestellt werden<sup>[16]</sup>.

Eine weitere Methode ist die Umsetzung mit Dichlormonoxid. Zur Herstellung von Oxidhalogeniden kann man die Reaktivität des Chlors im Dichlormonoxid ausnutzen.  $\text{Cl}_2\text{O}$  reagiert mit zahlreichen Chloriden unter teilweisem Austausch des Chlors gegen Sauerstoff, wobei als nicht isolierbare Zwischenprodukte Hypochlorite auftreten, die spontan weiteres Halogen abspalten und Oxidchloride liefern.



So gelang die Synthese von  $\text{SbOCl}_3$ <sup>[17]</sup> aus  $\text{SbCl}_5$  und  $\text{Cl}_2\text{O}$  bei Raumtemperatur und die Darstellung von  $\text{SbOF}_3$  aus  $\text{SbF}_3\text{Cl}_2$ <sup>[18]</sup>.

$\text{AsOF}_3$  kann durch thermische Zersetzung des Fluoridnitrats im Vakuum bei 160-170°C hergestellt werden<sup>[19]</sup>.



Eine letzte Methode zur Darstellung von Oxidchloriden ist die Umsetzung von Halogeniden mit Ozon.

Durch diese Methode konnte 1976 von Seppelt  $\text{AsOCl}_3$  dargestellt werden<sup>[9]</sup>.

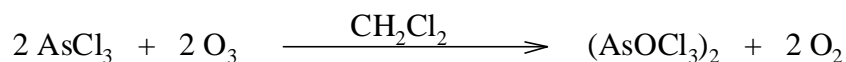
## 1.1. Das Arsenoxidtrichlorid – Dimer

Die Darstellung des Arsenoxidtrichlorids erwies sich als schwierig. Problematisch war es, Arsen in den fünfwertigen Zustand zu oxidieren und die Reduktion zum dreiwertigen Arsen zu verhindern. Versuche,  $\text{AsOCl}_3$  durch gezielte Hydrolyse von  $\text{AsCl}_5$  zu erhalten, schlugen fehl, da entstehendes  $\text{HCl}$  die Zersetzung katalysiert.

Erst 130 Jahre nach der Synthese von  $\text{POCl}_3$  konnte Seppelt 1976  $\text{AsOCl}_3$  darstellen<sup>[9]</sup>. Gleichzeitig und unabhängig gelang Downs der spektroskopische Nachweis von  $\text{AsOCl}_3$  in Edelgasmatrizen<sup>[20]</sup>. Durch Umsatz von  $\text{AsCl}_3$  mit Ozon bei tiefer Temperatur konnte ein farbloser Niederschlag isoliert und spektroskopisch untersucht werden. Dabei wurde  $\text{AsOCl}_3$  eine pyramidale Struktur mit einer  $\text{As}=\text{O}$ -Doppelbindung zugeordnet. Es gab jedoch die Vermutung, daß die  $\text{As}=\text{O}$ -Doppelbindung eher die Neigung zur Polymerisation aufweist, wie im  $\text{AsOF}_3$ , welches polymer vorliegt<sup>[19]</sup>.

### 1.1.1. Darstellung und Kristallstruktur von $(\text{AsOCl}_3)_2$

Arsenoxidtrichlorid  $(\text{AsOCl}_3)_2$  wird durch Ozonolyse von  $\text{AsCl}_3$  in Dichlormethan bei  $-78^\circ\text{C}$  hergestellt<sup>[9]</sup>.



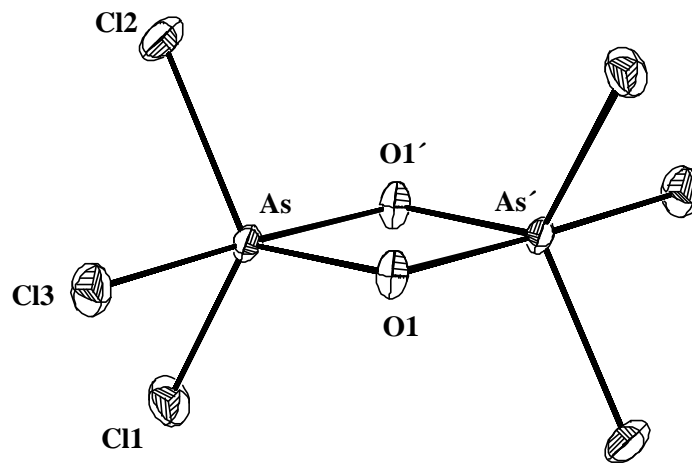
Es bildet sich ein farbloser Feststoff. Nach Kristallisation aus Dichlormethan erhält man farblose Kristalle.

Unter einem kalten Stickstoffstrom wurden geeignete Kristalle ausgewählt und bei  $-120^\circ\text{C}$  vermessen.

Die Röntgenstrukturanalyse ergab, daß  $\text{AsOCl}_3$  unter diesen Bedingungen als Dimer vorliegt.

$\text{AsOCl}_3$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $\text{P}2_1/\text{c}$  mit den Gitterkonstanten  $a = 804.3(2)$  pm,  $b = 613.1(2)$  pm und  $c = 1019.8(2)$  pm und einem monoklinen Winkel von  $\hat{a}=111.99^\circ$ . Die Elementarzelle enthält 4 Moleküle.

Das Dimer hat  $C_i$ -Symmetrie. Es bildet sich eine  $As_2O_2$ -Vierringeinheit mit einer trigonal bipyramidalen Umgebung der Arsenatome (Abb.1).



**Abb.1:** ORTEP - Darstellung von  $(AsOCl_3)_2$ . Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

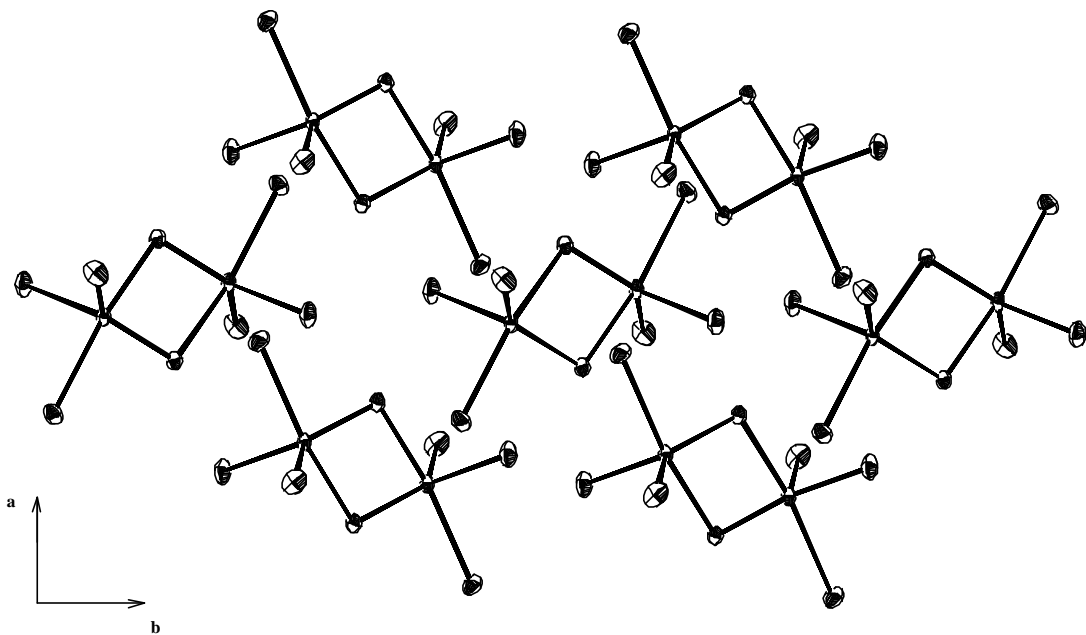
Das  $AsOCl_3$ -Dimer besteht aus zwei kantenverknüpften trigonalen Bipyramiden. Die Arsenatome sind über Sauerstoffbrücken miteinander verbunden. Es treten Unterschiede in den As-Cl-Bindungslängen auf, wobei die äquatorialen Bindungslängen mit 210.7(1) pm und 211.5(1) pm deutlich kürzer sind als die axialen As-Cl-Bindungen von 218.3(1) pm (Tab.1). Die As-O-Bindungslängen sind ebenfalls unterschiedlich, die As-O1-Bindungslänge beträgt 172.4 pm und die As-O1'-Bindungslänge 189.9 pm.

Bindungslängen in [pm]		Bindungswinkel in [°]	
As-O1	172.4(2)	O-As-O'	81.06(10)
As-O1'	189.9(2)	As-O-As'	98.94(10)
As-Cl1	210.71(9)	O-As-Cl1	121.72(8)
As-Cl2	211.53(9)	O-As-Cl2	123.93(8)
As-Cl3	218.27(10)	O-As-Cl3	91.70(7)
As-As'	275.64(8)	O'-As-Cl3	172.67(7)

**Tab.1:** Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von  $AsOCl_3$ .

Charakteristisch für die Verbindung ist die kurze As-As'- Bindungslänge von 275.04(10) pm und der große As-O-As'- Winkel von 98.94(10)°. Soweit bis jetzt bekannt ist, gibt es nur ein Beispiel für solch eine Geometrie mit so kurzer As-As'- Bindungslänge<sup>[21,87]</sup>: das  $(\text{As}_2\text{F}_8\text{O}_2)^{2-}$  - Ion in  $\text{Cs}_2(\text{As}_2\text{F}_8\text{O}_2)$  mit einer As-As'- Bindungslänge von 266.7 pm und einem As-O-As'- Winkel von 96°. Der As-O-As'- Winkel von 98° entspricht einer ( $p_x$ - $p_y$ ) -Überlappung und deutet auf die Abwesenheit von s - Orbitalen in den Bindungen hin.

Die  $\text{AsOCl}_3$  - Dimere zeigen eine abwechselnde Anordnung der Strukturfragmente in der ab - Ebene auf (siehe Abb.2), wobei es untereinander zu Cl - O - Kontaktabständen von 326.7 pm bis 372.8 pm kommt. Der Cl - O - van der Waals - Abstand beträgt 327 pm, d.h. er entspricht dem kürzesten Cl - O - Abstand in den  $\text{AsOCl}_3$  - Dimeren. Es treten also keine signifikanten intermolekularen Wechselwirkungen auf.



**Abb.2:** ORTEP – Darstellung von der Schichtstruktur von  $(\text{AsOCl}_3)_2$ . Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

### 1.1.2. Spektroskopische und theoretische Betrachtungen

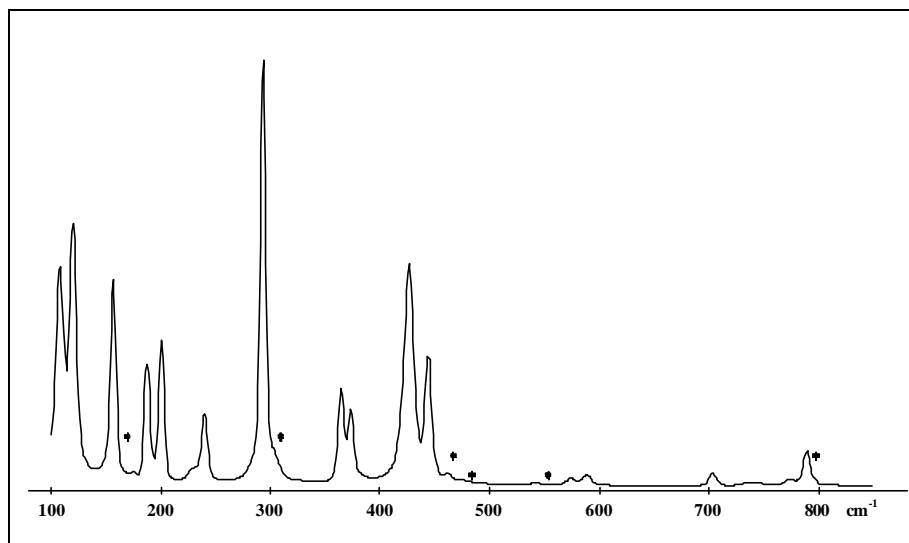
Das Ramanspektrum vom festen  $(\text{AsOCl}_3)_2$  zeigt markante Unterschiede zum  $\text{AsOCl}_3$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  - Lösung<sup>[7]</sup>.

Die Ramandaten für das gelöste Arsenoxidtrichlorid zeigen, daß in Lösung monomere  $\text{AsOCl}_3$  - Moleküle, mit  $\text{C}_{3v}$  - Symmetrie und einer  $\text{As}=\text{O}$  - Doppelbindung vorliegen.

Das Spektrum für die feste Verbindung ist komplexer, da zwei  $\text{As}-\text{O}$  - Schwingungen auftreten. Dies weist auf die dimere Form hin. Es handelt sich wahrscheinlich um ein Gleichgewicht .



Im Ramanspektrum des festen  $\text{AsOCl}_3$  ist für eine  $\text{As}=\text{O}$  - Doppelbindung keine charakteristische Bande bei  $987 \text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Es werden 2 ramanaktive  $\text{As}-\text{O}$  - Schwingungen (siehe Abb.3, Tab.2) gefunden, welche die  $\text{As}_2\text{O}_2$  - Einheit charakterisieren.

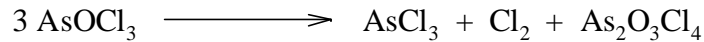


**Abb.3:** Ramanspektrum von  $(\text{AsOCl}_3)_2$  ; \* entspricht dem Zerfallsprodukt  $(\text{As}_2\text{O}_3\text{Cl}_4)_x$ .

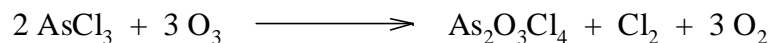
$\text{AsOCl}_3$ in $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] (Intensitäten) <sup>[7]</sup>	$(\text{AsOCl}_3)_2$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] (Intensitäten)
987(13), 441(15), 412(100), 256(20), 201(14), 160(32), 99(20)	789(10), 707(3), 589(4), 574(3), 444(2.5), 426(30), 373(15), 364(20), 293(100), 240(15), 200(36), 187(35), 156(40), 119(50), 107(40)

**Tab.2:** Ramandaten vom gelösten und festen  $\text{AsOCl}_3$

Das  $(\text{AsOCl}_3)_2$  zersetzt sich ab  $-25^\circ\text{C}$  langsam und bei Raumtemperatur schnell in  $[\text{As}_2\text{O}_3\text{Cl}_4]_x$ <sup>[22]</sup>. Die mit einem Sternchen markierten Schwingungsbanden (Abb.3) sind dem Zerfallsprodukt zuzuordnen.



Dieses Oxidchlorid kann auch durch Ozonolyse des  $\text{AsCl}_3$  bei Raumtemperatur erhalten werden.



Es ist bis  $200^\circ\text{C}$  stabil und zerfällt erst dann unter Abspaltung von  $\text{AsCl}_3$  und Chlor zu  $\text{As}_2\text{O}_5$ . Das Zersetzungsprodukt wurde nicht in kristalliner Form erhalten, deshalb können nur theoretische Überlegungen zur Struktur angestellt werden. Es gibt eine analoge Phosphorverbindung  $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$  ( $[\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})-\text{O}-(\text{O})\text{PCl}_2]$ ), die aber nicht die gleiche Struktur besitzt. Das Schwingungsspektrum zeigt keine  $\text{As}=\text{O}$  – Doppelbindungen, und außerdem ist die Verbindung auch nicht flüchtig, sondern zerfällt in  $\text{As}_2\text{O}_5$ <sup>[22]</sup>. Da keine  $\text{As}=\text{O}$  - Doppelbindung zu finden ist, muß der Sauerstoff also verbrückend koordinieren, wobei die Koordinationszahl des Arsens auf mindestens fünf ansteigt. Falls Chlor ebenfalls verbrückend koordiniert, kann die Koordinationszahl auf sechs ansteigen.

Es ist zu vermuten, daß die Verbindung polymer aufgebaut ist. Jeglicher Kristallisationsversuch war vergeblich.

Die durchgeführten ab initio - und Dichtefunktionalrechnungen stehen im Einklang mit den experimentellen röntgenographischen und ramanspektroskopischen Untersuchungen<sup>[23,83-86]</sup>.

Ich möchte hier schon einmal hinweisen auf ein weiteres Ergebnis dieser Dissertation in Abschnitt 2.5. Interessanterweise sind bei der Photochlorierung von  $\text{AsCl}_3$  mit wenig Wasser Kristalle der Form  $[\text{H}_3\text{O}_2^+\text{AsCl}_6^-] \text{AsOCl}_3$  entstanden. Dabei tritt das Arsenoxidtrichlorid als Monomer mit  $\text{As}=\text{O}$ -Doppelbindung auf, im Gegensatz zur dimeren Festkörperstruktur.

## 1.2. Versuche zur Darstellung von $\text{SbOCl}_3$

Antimonoxidtrichlorid konnte 1961 von Dehnicke dargestellt werden<sup>[17]</sup>. Bei der Umsetzung von  $\text{Cl}_2\text{O}$  mit  $\text{SbCl}_5$  in  $\text{CCl}_4$  konnte ein  $\text{SbO}_2\text{Cl}$  - Phosgen - Addukt erhalten werden, welches durch längerandauernde  $\text{CCl}_4$  - Einwirkung zu einer weiteren Chlorierung und schließlich zu  $\text{SbOCl}_3$  führte. Für die Verbindung wird eine polymere Struktur vorhergesagt. Um die Aussage zu überprüfen, wurde versucht Einkristalle davon zu erhalten. Es gelang nicht die Ergebnisse von Dehnicke<sup>[17]</sup> zu reproduzieren.

Daher wurde versucht,  $\text{SbOCl}_3$  auf einen anderen Syntheseweg, z.B. durch Ozonolyse von  $\text{SbCl}_3$  bei sehr tiefen Temperaturen, zu erhalten. Hierbei fällt zuerst ein weißer Niederschlag aus, und die überstehende Lösung färbt sich aufgrund der Ozonsättigung blau. Innerhalb kürzester Zeit kommt es zur exothermen Zersetzung und Niederschlag und Lösung färben sich braun.

Sodann wurde versucht,  $\text{SbCl}_5$  in Methylenchlorid bei  $-78^\circ\text{C}$  zu ozonisieren. Dies schlug ebenfalls fehl. Die Lösung färbte sich blau. Nach Entfernen des Lösungsmittels konnte nur  $\text{SbCl}_5$  zurückgewonnen werden.

Versuche mit anderen Lösungsmitteln führten zur Kristallisation eines  $\text{SbCl}_5$  – Propionitril - Adduktes .

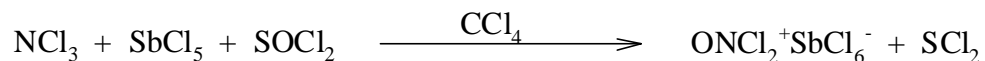
Da Dehnicke  $\text{SbOCl}_3$  bei Raumtemperatur synthetisieren und stabilisieren konnte, wurde die Ozonolyse nochmals bei  $-20^\circ\text{C}$  in Methylenchlorid als Lösungsmittel durchgeführt. Es entstand ein feiner farbloser Niederschlag. Nach vollständiger Reaktion, wie an der Blaufärbung durch gelöstes Ozon ersichtlich war, wurde das Lösungsmittel abgepumpt und die dabei erhaltenen Kristalle isoliert. Diese thermisch sehr instabilen Kristalle schmolzen jedoch bei der Präparation zu einer klebrigen, viskosen Masse.



### 1.3. Das Dichloronitronium - hexachloroantimonat

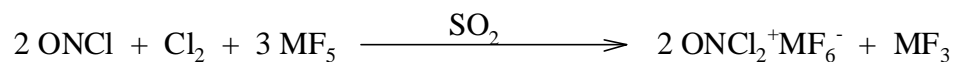
Um  $\text{ONCl}_2^+\text{MX}_6^-$  ( $\text{M} = \text{As}, \text{Sb}; \text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ ) herzustellen, gibt es verschiedene Darstellungsmethoden<sup>[24,28]</sup>.

Die Arbeitsgruppe um Dehnicke war die erste, die  $\text{ONCl}_2^+\text{SbCl}_6^-$  darstellen und röntgenographisch charakterisieren konnte<sup>[24]</sup>. Das Salz wird in ungewöhnlicher Weise durch Oxidation von  $\text{NCl}_3$  mit  $\text{SOCl}_2$  synthetisiert.



Die Kristallstruktur besteht aus nahezu unverzerrten  $\text{SbCl}_6^-$  - Oktaedern und fast planaren  $\text{ONCl}_2^+$  - Ionen. Dieses Salz unterscheidet sich durch seinen hohen Zersetzungspunkt von  $+145^\circ\text{C}$  signifikant von den schon bekannten  $\text{ONF}_2^+$  - Salzen<sup>[25,26]</sup>, welche schon oberhalb von  $-40^\circ\text{C}$  bzw. über  $+25^\circ\text{C}$  zerfallen. Die Zersetzung führt nicht zu einem hypothetischen  $\text{ONCl}_3$ , sondern unter  $\text{Cl}_2$  - Abgabe zu  $\text{NO}^+\text{SbCl}_6^-$ . Die genauere Betrachtung der Bindungslängen und der Schwingungsspektren läßt einige Besonderheiten erkennen. So wurde eine NO - Bindungslänge von 131 pm erhalten, welcher zwischen dem einer NO - Doppelbindung [NO - Gas: 115.1 pm] und einer NO - Einfachbindung [ $\text{H}_2\text{N-OH} = 147 \text{ pm}$ ] liegt. Diese Bindungslänge ist ungewöhnlich groß. Es wurden ab initio Rechnungen durchgeführt<sup>[27]</sup>, wobei NO - Bindungslängen von 113 pm erhalten wurden, welche mit den Werten von  $\text{ONF}_2^+$  und dem isostrukturellen  $\text{COCl}_2$  übereinstimmen.

Minkwitz und Mitarbeiter<sup>[28]</sup> haben durch ein neues Syntheseverfahren ebenfalls  $\text{ONCl}_2^+$  mit verschiedenen Gegenionen erhalten. Die Oxidation von  $\text{Cl}_2/\text{AsF}_5$  bzw.  $\text{Cl}_2/\text{SbF}_5$  in  $\text{SO}_2$  als Lösungsmittel bei tiefen Temperaturen kann erfolgreich zur oxidativen Stickstoff - Chlorierung angewendet werden.



( $\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$ )

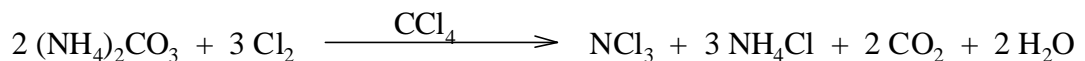
Hier wird ein Produkt erhalten, welches bei  $-196^{\circ}\text{C}$  unbegrenzt haltbar ist, ab  $-78^{\circ}\text{C}$  erfolgt jedoch langsame Zersetzung unter  $\text{Cl}_2$ - Abgabe zum  $\text{NO}^+\text{AsF}_6^-$ . Sowohl die thermische Instabilität, als auch die Ergebnisse der Schwingungsspektroskopie stehen mit den Aussagen von Dehnicke im Widerspruch.

### 1.3.1. Darstellung von 2,4,6,-Trichlor-1-oxa-2-thia-3,5-diazinium-hexachloroantimonat

Um eventuelle Aufklärung der Widersprüche zu erhalten, wurde die Reaktion von Dehnicke wiederholt.

$\text{NCl}_3$  ist im reinen Zustand außerordentlich explosiv, deshalb kann man  $\text{NCl}_3$  nur in Lösung gefahrlos handhaben.

Es wird aus Ammoniumcarbonat und Chlor in Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel hergestellt<sup>[24a]</sup>.



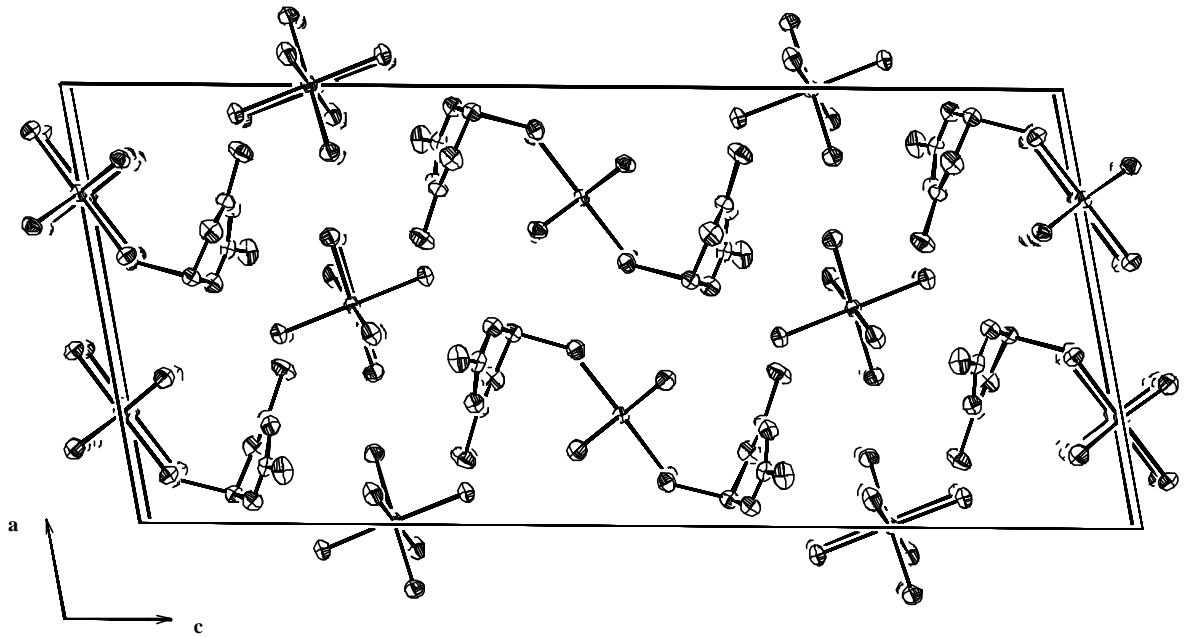
Anschließend werden durch Oxidation von  $\text{NCl}_3$  mit  $\text{SOCl}_2$  hellgelbe plättchenförmige Kristalle erhalten. Diese waren jedoch nicht die erwarteten Kristalle  $\text{NOCl}_2^+\text{SbCl}_6^-$ , die Dehnicke bei seiner Umsetzung erhielt.



### 1.3.2. Kristallstrukturanalyse und theoretische Betrachtungen

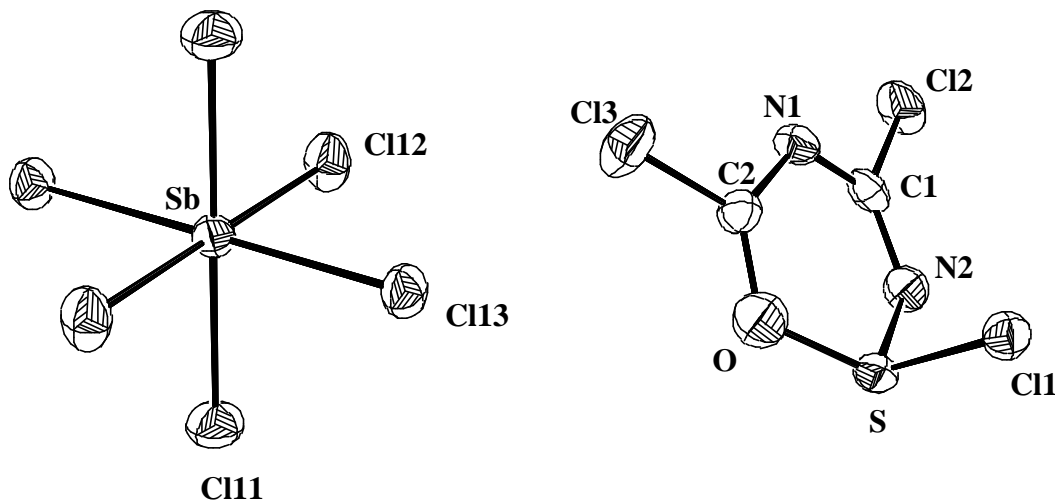
Die Röntgenstrukturanalyse ergab, daß es sich nicht um  $\text{ONCl}_2^+\text{SbCl}_6^-$  handelt, sondern um eine Verbindung mit einem planaren kationischen  $\text{C}_2\text{N}_2\text{SOCl}_3$ -Sechsring und  $\text{SbCl}_6^-$  als Gegenion.

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $\text{C}2/c$  mit den Gitterkonstanten  $a = 3016.29(9)$  pm,  $b = 739.42(2)$  pm und  $c = 1342.04(5)$  pm und einen monoklinen Winkel  $\hat{a}=100.7^{\circ}$ . Die Elementarzelle enthält 8 Moleküle.



**Abb.4:** ORTEP – Darstellung der Elementarzelle von  $\text{Cl}^+\text{S-N=CCl-N=CCl-O SbCl}_6^-$ .

Die Strukturanalyse weist das  $\text{Cl}^+\text{S-N=CCl-N=CCl-O SbCl}_6^-$ -Produkt als 2,4,6-Trichlor-1-oxa-2-thia-3,5-diazinium-hexachloroantimonat aus. Zwei Chloratome sind an den Kohlenstoffatomen und eins am Schwefelatom gebunden.



**Abb.5:** ORTEP – Darstellung von  $\text{Cl}^+\text{S-N=CCl-N=CCl-O SbCl}_6^-$ . Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die Bindungslängen im Sechsring sind recht unterschiedlich (siehe Tab.3).

Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
S-O	164.3(5)	O-S-N(2)	107.5(3)
S-N	165.7(5)	O-S-Cl(1)	101.7(2)
S-Cl(1)	200.5(2)	C(1)-N(1)-C(2)	120.4(5)
N(1)-C(1)	135.5(8)	C(2)-O-S	117.7(4)
N(1)-C(2)	136.7(7)	N(2)-C(1)-N(1)	126.6(5)
O-C(2)	128.4(7)	N(2)-C(1)-Cl(2)	119.3(5)
N(2)-C(1)	127.7(8)	O-C(2)-N(1)	125.5(5)
C(1)-Cl(2)	169.2(6)	N(1)-C(2)-Cl(3)	115.0(4)
C(2)-Cl(3)	167.9(6)		

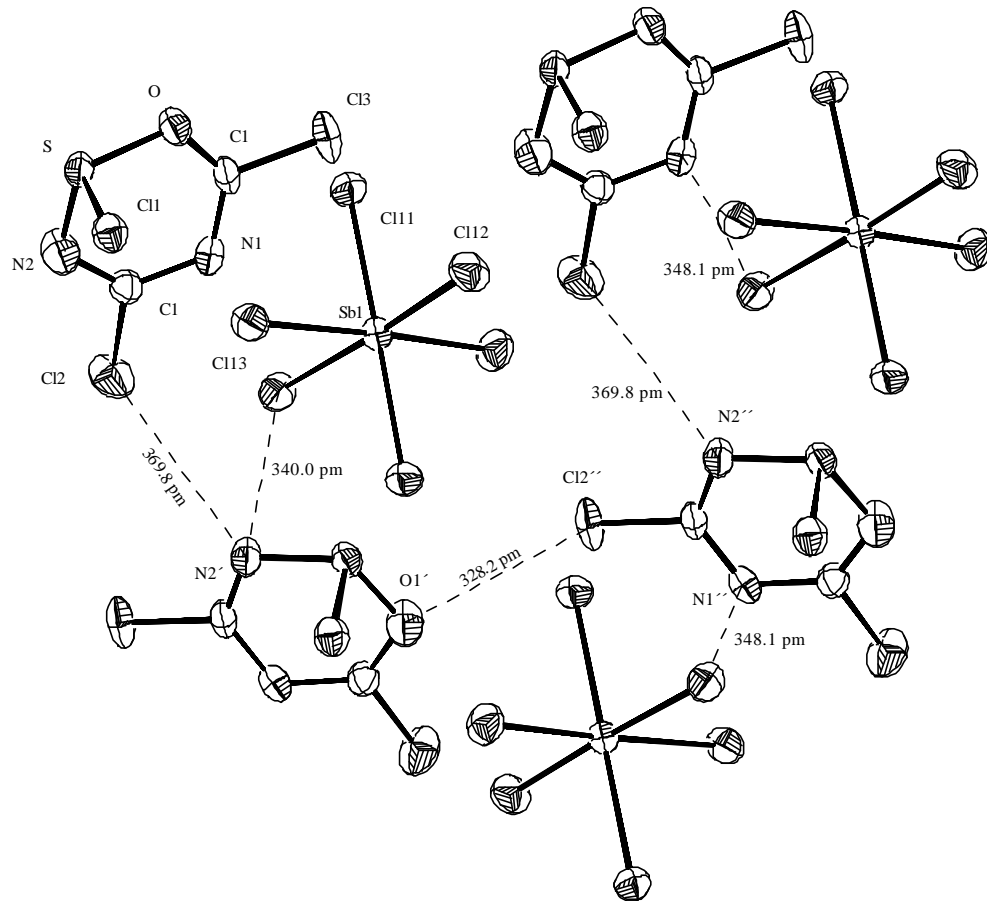
**Tab.3:** Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von  $\text{Cl}^{-}\text{S-N=CCl-N=CCl-O SbCl}_6^{-}$ .

Die Bindungslängen S-O= 164.3 pm und S-N(2)= 165.7 pm sind im Vergleich zu den Bindungslängen N(1)-C(2)= 136.7 pm und N(1)-C(1)= 135.5 pm recht lang. Sehr kurze Bindungslängen treten zwischen Sauerstoff und Kohlenstoff (128.4 pm) und Stickstoff und Kohlenstoff (127.7 pm) auf.

Der Sechsring ist planar mit einem Winkel von  $\text{C(1)N(1)C(2)} = 120^\circ$ . Das am Schwefel gebundene Cl1 – Atom steht in einem Winkel von  $107^\circ$  zur Ringebene. Die S-Cl1 – Bindungslänge mit 200.5 pm ist relativ kurz im Vergleich mit bekannten S-Cl – Verbindungen (S-Cl – Bindungslängen: 201-207 pm)<sup>[24b]</sup>. Die  $\text{SbCl}_6^{-}$  - Einheit ist nahezu perfekt oktaedrisch gebaut (Abb.5).

Bei Betrachtung der Umgebung des Anions und des Kations zeigt sich, daß jeder Sechsring von vier Oktaedern und jedes Oktaeder von vier Sechsringen umgeben ist. Dabei bilden immer ein Sechsring und ein Oktaeder ein Strukturfragment.

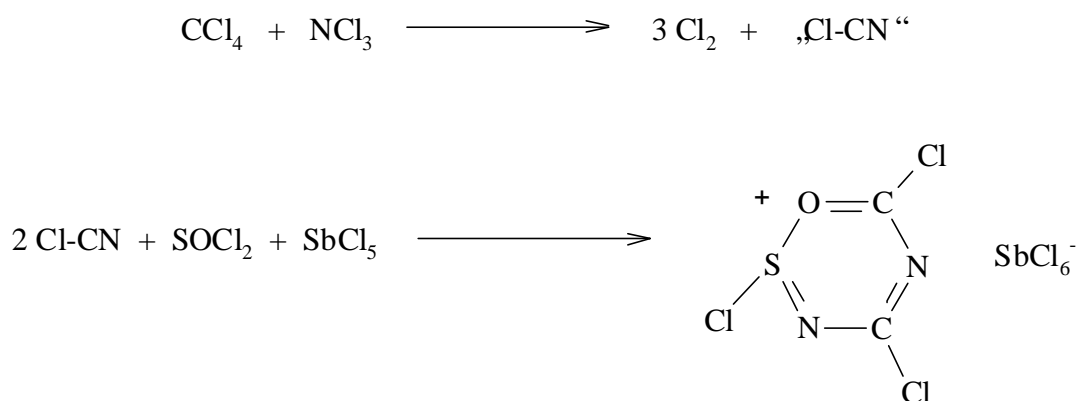
Die kürzesten intermolekularen Kontakte sind Cl-O - Abstände von 328.2 pm und N-Cl - Abstände von 348.1 pm (Abb.6). Ein Vergleich mit den van der Waals - Abständen Cl-O (327 pm) und N-Cl - Abständen (330 pm) zeigt, daß keine nennenswerten intermolekularen Wechselwirkungen bestehen.



**Abb.6:** ORTEP – Darstellung der intermolekularen Abstände von  $\text{Cl}^+\text{S-N=CCl-N=CCl-O SbCl}_6^-$ . Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

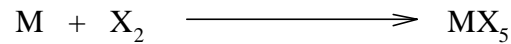
Wie ist diese interessante Verbindung entstanden?

Die Bildung von Chlorcyan aus  $\text{NCl}_3$  und  $\text{CCl}_4$  kann als mögliche Ursache für das Zustandekommen dieser Verbindung gelten. Dieses wird dann in situ mit Thionylchlorid und Antimonpentachlorid umgesetzt.



## 2. Pentahalogenide

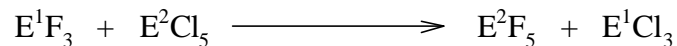
Es gibt verschiedene Möglichkeiten Hauptgruppen- und Nebengruppenpentachloride herzustellen, z.B. durch Halogenierung der Elemente.



So kann der Großteil von Halogeniden der fünften Hauptgruppe leicht aus den Elementen dargestellt werden. Je nach den Reaktionsbedingungen entstehen Tri- oder Pentahalogenide. Oft entstehen aus den Trihalogeniden durch weiteren Halogenzusatz die Pentahalogenverbindungen. Durch diese Methode konnte  $PCl_5$  als erstes Hauptgruppenpentachlorid 1809 dargestellt werden<sup>[1]</sup>. Nur 16 Jahre später wurde  $SbCl_5$  durch Chlorierung von  $SbCl_3$  erhalten<sup>[2]</sup>.

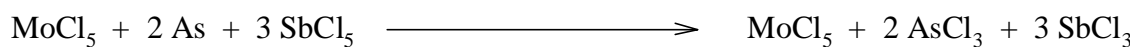
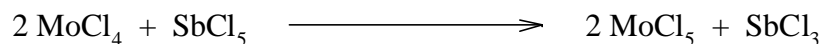
Ebenfalls zu brauchbaren Ergebnissen führt diese Methode z.B. bei der Darstellung von Niob- und Tantalpentahalogeniden<sup>[29,30,31,32]</sup>.

Die Umsetzung mit starken fluorierend wirkenden Oxidationsmitteln stellt ein weit verbreitetes Verfahren zur Darstellung von Pentahalogeniden, im Speziellen -fluoriden, dar.

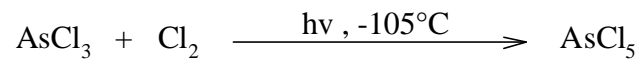


$PF_5$  wird aus  $PCl_5$  durch Fluorierung mittels  $AsF_3$  synthetisiert und  $SbF_5$  kann aus  $SbCl_5$  mit HF erhalten werden<sup>[33,34,35]</sup>.

Bei den Nebengruppenpentahalogeniden führt die Methode ebenfalls zum Erfolg. Z.B. können sowohl  $\tilde{a}$ - als auch  $\ddot{a}$ - $MoCl_5$  mittels  $SbCl_5$  dargestellt werden<sup>[36,37]</sup>.

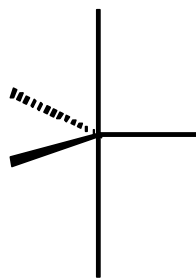


Weiterhin gibt es noch die Möglichkeit, durch Photolyse der Trihalogenide bei tiefen Temperaturen Pentachloride darzustellen<sup>[6,7]</sup>.

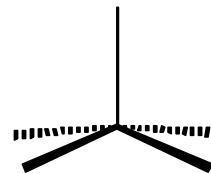


### Verschiedene Koordinationspolyeder der Koordinationszahl 5

Für Verbindungen mit fünffachkoordiniertem Zentralatom kommen zwei Strukturprinzipien in Betracht. Die trigonale Bipyramide ( $D_{3h}$  - Symmetrie) und die quadratische Pyramide ( $C_{4v}$  - Symmetrie)<sup>[38,39]</sup>. Je nach Liganden und Zentralatom bzw. vorhandene freie Elektronenpaare wird die trigonale Bipyramide oder die quadratische Pyramide bevorzugt. Nach VSEPR - Modellrechnungen ist die trigonal - bipyramidale Anordnung geringfügig stabiler als die quadratisch pyramidale Anordnung. Beide Strukturen können schnell ineinander umgewandelt werden (Berry – Pseudo - Rotation oder Turnstile Rotation)<sup>[40,41]</sup>. Durch den schnellen Platzwechsel sind alle Liganden im zeitlichen Mittel gleich an das Zentralatom gebunden.



Trigonale Bipyramide,  $D_{3h}$



Quadratische Pyramide,  $C_{4v}$

**Abb. :** Darstellung der möglichen Anordnungen von 5 Liganden um das Zentralatom

Die Strukturen der Pentahalogenide sind vielfältig. So bilden Fluoride meist Monomere und Polymere aus. Bei den höheren Halogeniden (Cl, Br, I) kommt es häufig zur Bildung von Dimeren. Es liegen dann kantenverknüpfte Oktaeder vor.

<b>Pentahalogenide</b>	<b>Monomer</b> <sup>[33-35,42-45]</sup>	<b>Dimer</b> <sup>[29-32,35,36,46]</sup>	<b>Tetramer</b> <sup>[47-52]</sup>	<b>Polymer</b> <sup>[51-55]</sup>
<b>-fluoride</b>	P, As, Cl, Br, I	Au	Nb, Ta, Mo, W, Re, Os	Sb, Bi, V, U
<b>-chloride</b>	P <sub>gas</sub> , As, Sb	Nb, Ta, Mo, W, Re, Os, U		
<b>-bromide</b>		Nb, Ta, Mo, U		
<b>-iodide</b>		Nb, Ta, Pa		

Häufig umgehen  $ML_5$  - Komplexe die Koordinationszahl 5 durch Dissoziation  $[(NH_4)_2ZnCl_4 + NH_4Cl]$  oder durch „Koordinative Disproportionierung“  $[PCl_4^+ PCl_6^-]$ <sup>[1]</sup>.



## 2.1. Das Antimonpentachlorid

### 2.1.1. Darstellung und Kristallstruktur von $\text{SbCl}_5$

Das  $\text{SbCl}_5$  ist schon seit 1825 bekannt. Die Kristallstruktur konnte Ohlberg 1959 aufklären [2,88]. Um kristallographische Vergleichswerte mit eventuell auftretendem  $\text{AsCl}_5$  zu erhalten und um Antworten auf bestehende Vermutungen bezüglich der Dimerisierung des  $\text{SbCl}_5$  zu bekommen, wurde nochmals die Kristallstruktur des  $\text{SbCl}_5$  vermessen.

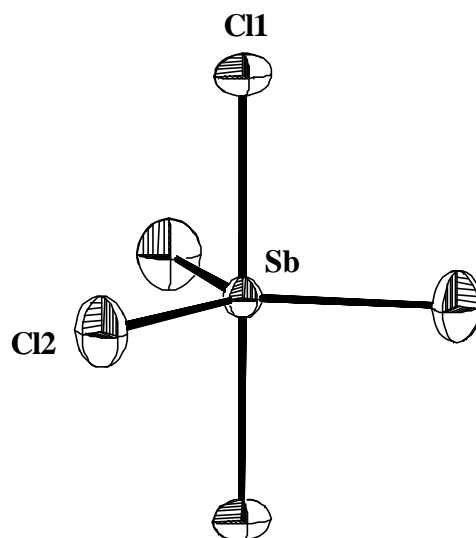
Die Kristalle des Antimonpentachlorids wurden in einer 0.3mm Kapillare bei tiefen Temperaturen durch Zonenschmelzen erhalten.

Es entstehen farblose Nadeln mit einem Schmelzpunkt von  $4.3^\circ\text{C}$ .

Die Röntgenstrukturanalyse ergab, daß Antimonpentachlorid bei  $-30^\circ\text{C}$  als Monomer vorliegt und eine trigonale Bipyramide bildet, wie bereits früher gefunden.

$\text{SbCl}_5$  kristallisiert in der hexagonalen Raumgruppe  $P6_3/mmc$  mit den Gitterkonstanten  $a = 741.4(1)$  pm,  $b = 741.4(1)$  pm und  $c = 794.0(2)$  pm. Die Elementarzelle enthält zwei Moleküle.

Antimonpentachlorid ist isostrukturell mit  $\text{PF}_5$  [33-35].



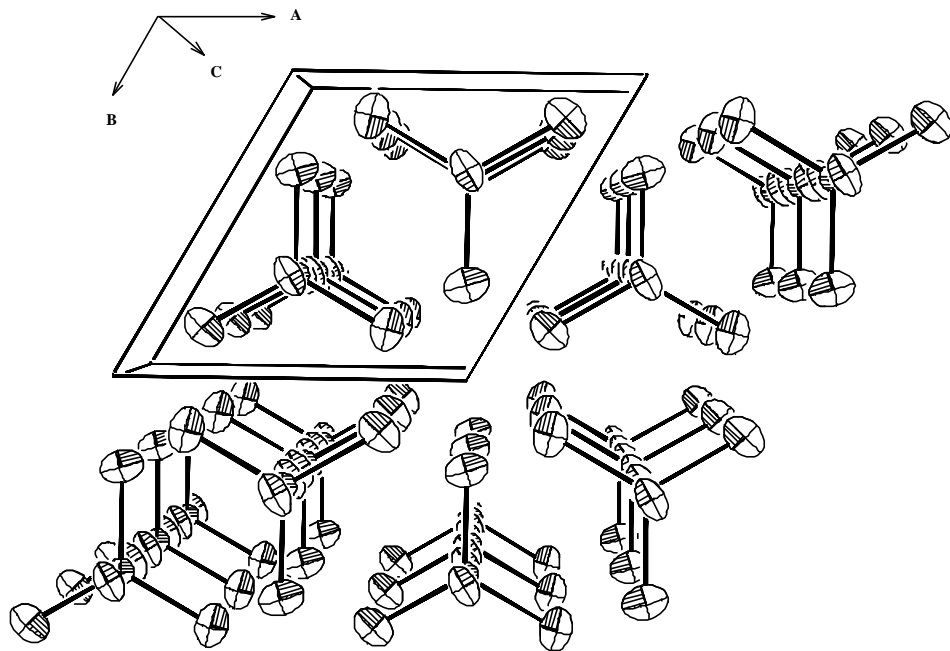
**Abb.7:** ORTEP - Darstellung vom  $\text{SbCl}_5$ -Molekül. Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die Antimonpentachlorid - Moleküle bilden eine trigonale Bipyramide (Abb.7). Die Bindungslänge zwischen Antimon und den drei basalen Chloratomen beträgt 227.0(2) pm. Zwischen Antimon und den apicalen Chloratomen beträgt die Bindungslänge 233.3(2) pm (Tab.4).

Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
Sb – Cl(2)	227.0(2)	Cl(2)#1-Sb-Cl(2)	120.0
Sb – Cl(1)	233.3(2)	Cl(2)-Sb-Cl(1)	90.0
		Cl(1)-Sb-Cl(1)#3	180.0

**Tab.4:** Bindungslängen und –winkel von  $\text{SbCl}_5$ .

Betrachtet man die Antimonpentachlorid – Moleküle als Kugeln, so bilden diese eine hexagonal dichtesten Kugelpackung .

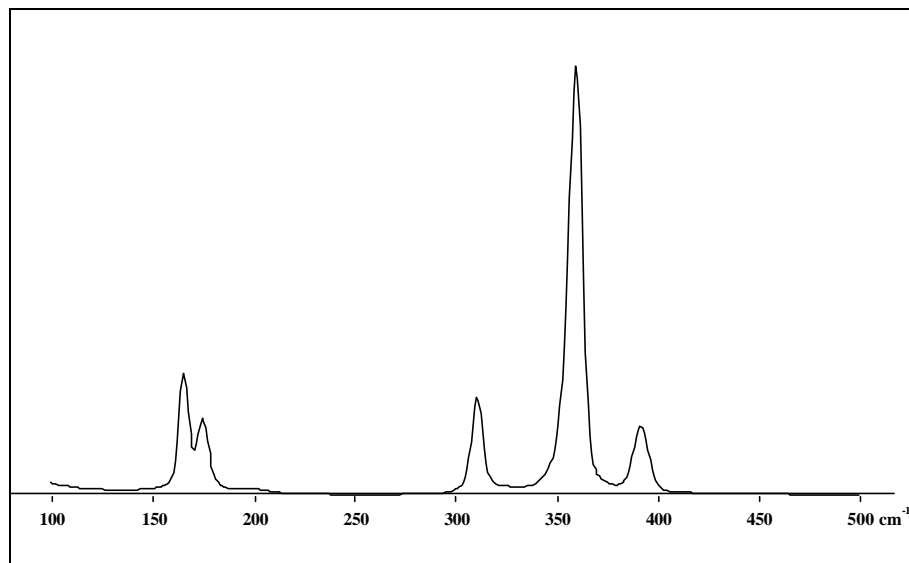


**Abb.8:** ORTEP – Darstellung von der Schichtstruktur von  $\text{SbCl}_5$ . Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

### 2.1.2. Spektroskopische Auswertung

Für ein trigonal bipyramidales  $\text{SbCl}_5$  - Molekül mit der Symmetrie  $D_{3h}$  werden 8 Schwingungen erwartet, wovon 2  $A_1'$ , 3  $E'$  und  $E''$  ramanaktiv sind.

$$\Gamma_{D_{3h}} = 2 A_1' + 2 A_2'' + 3 E' + E''$$



**Abb. 9:** Ramanspektrum von  $\text{SbCl}_5$

$\text{SbCl}_5$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] RT	$\text{SbCl}_5$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] <sup>[13]</sup> RT	$\text{SbCl}_{5\text{Gas}}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] <sup>[56]</sup>	Zuordnung
	67 <i>m</i>	58 <i>w</i>	$\ddot{a} \text{SbCl}_{\text{ax}} (E')$
163 <i>sh</i>	167 <i>sh</i>	120 <i>w</i>	$\ddot{a} \text{SbCl}_{\text{ax}} (E'')$
178 <i>ms</i>	179 <i>ms</i>	173 <i>mw</i>	$\ddot{a} \text{SbCl}_{\text{eq}} (E')$
305 <i>m</i>	305 <i>m</i>	309 <i>w</i>	$\acute{i}_s \text{SbCl}_{\text{ax}} (A_1')$
355 <i>s</i>	355 <i>s</i>	355 <i>s</i>	$\acute{i}_s \text{SbCl}_{\text{eq}} (A_1')$
396 <i>m</i>	399 <i>m</i>	400 <i>w</i>	$\acute{i}_s \text{SbCl}_{\text{eq}} (E')$

**Tab.5:** Ramandaten und deren Zuordnung der eigenen Probe, von <sup>[13]</sup> und die IR – Daten des gasförmigen Zustands <sup>[56]</sup>. *s* = strong, *m* = medium, *w* = weak, *sh* = shoulder

Es werden genau die erwarteten Schwingungen gefunden, wobei die  $A_1'$ -Schwingung bei  $355\text{ cm}^{-1}$  am stärksten ist (Abb.9). Die  $E'$ -Schwingung bei  $67\text{ cm}^{-1}$  ist bei unserer Messung nicht enthalten, da erst ab 100 Wellenzahlen das Spektrum vermessen wurde. Im Vergleich mit den Ramandaten von Ohlberg und den der gasförmigen Probe sind kaum Unterschiede zu erkennen. Die einzige kleine Abweichung betrifft die  $E''$ -Schwingung, im gasförmigen Zustand liegt sie bei  $120\text{ cm}^{-1}$  im Gegensatz zu  $163\text{ cm}^{-1}$  und  $167\text{ cm}^{-1}$  (Tab.5).

### 2.1.3. Spektroskopischer Vergleich von $\text{SbCl}_5$ bei verschiedenen Temperaturen<sup>[13,57]</sup>

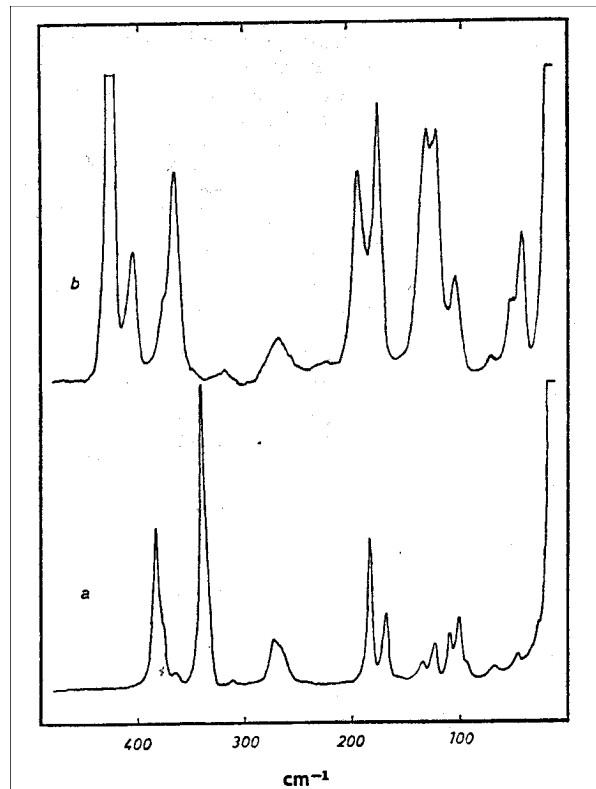
Bues et al<sup>[13,57]</sup> hat Niobpentachlorid - Schmelzen ramanspektroskopisch untersucht. Dabei konnte er ein temperaturabhängiges Gleichgewicht der Art  $\text{Nb}_2\text{Cl}_{10} \rightleftharpoons 2\text{NbCl}_5$  auffinden.

Das Pentachlorid ist im festen und gelösten Zustand dimer, während es im gasförmigen Zustand trigonal bipyramidale  $\text{NbCl}_5$ -Monomere bildet. In diesem Zusammenhang lag es nahe zu prüfen, ob auch  $\text{SbCl}_5$  als Verbindung eines Hauptgruppenelementes befähigt ist, dimere  $\text{Sb}_2\text{Cl}_{10}$ -Einheiten auszubilden.

Dazu wurde ein Vergleich der Ramanspektren des festen Antimonpentachlorids bei verschiedenen Temperaturen vorgenommen. Es zeigte sich, daß bei  $-80^\circ\text{C}$  ein Spektrum erhalten wird, daß in der Anzahl der Banden, in den Frequenzlagen und in den Intensitätsverhältnissen wesentlich von dem bei  $-30^\circ\text{C}$  abweicht.

Das bei  $-80^\circ\text{C}$  gemessene Spektrum zeigt Ähnlichkeiten in der Frequenzfolge mit dem Niobpentachloridspektrum, so daß die Annahme von dimeren  $\text{Sb}_2\text{Cl}_{10}$ -Einheiten gerechtfertigt erscheint (Abb.10)<sup>[13,57]</sup>.

Ein eventuell auftretender ionischer Aufbau des Antimonpentachlorids (wie bei festem Phosphorpentachlorid) kann ausgeschlossen werden, da die charakteristische Frequenz des  $\text{SbCl}_6^-$ -Oktaeders [ $\text{Cs}(\text{SbCl}_6)$ ,  $\nu = 333\text{ cm}^{-1}$ ] nicht beobachtet werden konnte.



**Abb.10:** Gegenüberstellung des Tieftemperatur - Ramanspektrums bei  $-80^{\circ}\text{C}$  des  $\text{SbCl}_5$  (a) mit dem des Niobpentachlorids (b).

Aus den Ramanspektren bei verschiedenen Temperaturen konnte Bues<sup>[13,57]</sup> keine Anzeichen eines Gleichgewichtes der Art  $\text{Sb}_2\text{Cl}_{10} \rightleftharpoons 2\text{SbCl}_5$  wie es bei Niobpentachlorid vorliegt, finden. Das Auftreten unterschiedlicher Ramanspektren bei verschiedenen Temperaturen kann also nur durch eine spontane Umwandlung der Antimonpentachloridstruktur bei tiefen Temperaturen gedeutet werden. Diese Umwandlung ist nach seinen Beobachtungen kinetisch nicht gehemmt und äußert sich mit einer Farbänderung von gelb nach orange.

#### 2.1.4. Theoretische Betrachtungen

Ramanspektroskopisch wird eine Dimerisierung des  $\text{SbCl}_5$  in Betracht gezogen, auch frühere Arbeiten über  $^{121}\text{Sb}$  – Mößbauer - Spektroskopie schließen eine Dimerisierung nicht aus<sup>[58]</sup>. Die Arbeitsgruppe um K. Olie<sup>[59]</sup> hat erstmals 1968 eine differentielle Thermoanalyse durchgeführt, wobei sie einen Umwandlungspunkt bei  $-55^{\circ}\text{C}$  bestimmten.

Anhand ihrer Ergebnisse konnten sie jedoch keine präzisen strukturellen Voraussagen treffen.

Um eventuelle Anhaltspunkte bezüglich der Dimerisierung von  $\text{SbCl}_5$  zu bekommen, wurde eine erneute DSC - Messung durchgeführt.

### **2.1.5. Theorie der Dynamische Differenz – Kalorimetrie<sup>[60]</sup>**

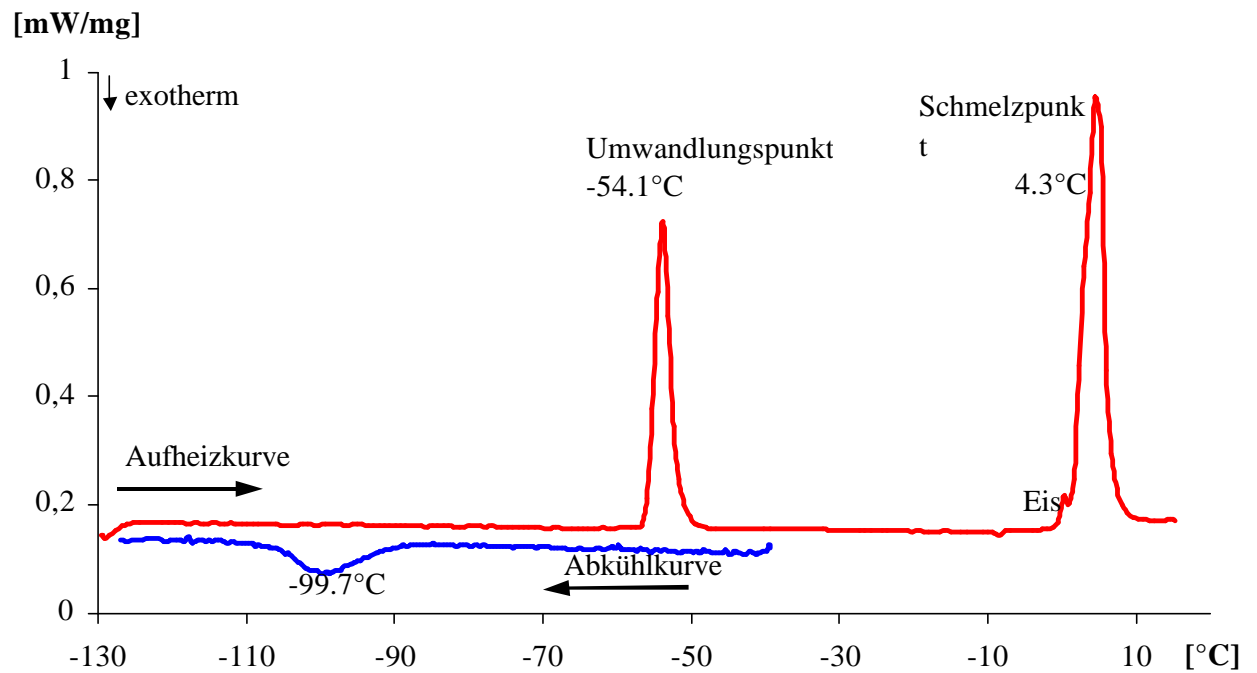
Bei der Dynamischen Differenz - Kalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry DSC) wird die zu untersuchende Probe zusammen mit einer thermisch inerten Substanz in einem Ofen einem Temperaturprogramm unterworfen und die zwischen Probe und Referenz auftretende Wärmestromdifferenz gemessen. Das Temperaturprogramm ist meistens eine zeitlineare Temperaturerhöhung oder - erniedrigung.

Aus der Messkurve eines Wärmestrom - Differenzkalorimeters kann man folgende Informationen entnehmen:

- Die Art der Reaktion (exotherm, endotherm)
- Die charakteristische Temperatur der Reaktion oder von Umwandlungsvorgängen
- Die spezifische Wärmekapazität oder deren Änderung
- Enthalpiedifferenzen, Wärmeströme und damit die Möglichkeit der Aufstellung von Phasendiagrammen

Die Differenz der Wärmeströme (Ofen / Probe und Ofen / Referenzsubstanz) wird als Funktion der Zeit oder Temperatur gemessen. Die von der Probe abgegebene oder aufgenommene Wärme (Reaktionsenthalpie, Umwandlungsenthalpie) ergibt sich durch Integration der Wärmestromdifferenzkurve über die Zeit, sie entspricht dem Integral der Kurve.

Die Aufnahme der Messkurve (Abb.11) zeigt, daß sich das Antimonpentachlorid bei  $-54,1^{\circ}\text{C}$  in das Dimere des Antimonpentachlorids umwandelt, was in guter Übereinstimmung mit der Arbeit von Olie<sup>[59]</sup> steht.



**Abb.11:** DSC Graphik von SbCl<sub>5</sub>

Antimonpentachlorid kommt also wahrscheinlich in zwei Modifikationen vor: oberhalb  $-54,1^{\circ}\text{C}$  ist es trigonal - bipyramidal aufgebaut und unterhalb  $-54,1^{\circ}\text{C}$  lagert es sich um, in ein doppelt chlorverbrücktes Dimer mit dem Ergebnis einer kantenverknüpften doppeloktaedrischen Struktur. Die Dimerisierungsenthalpie beträgt  $-1.8$  kcal/mol.

## 2.2. Das Antimonpentachlorid - Dimer

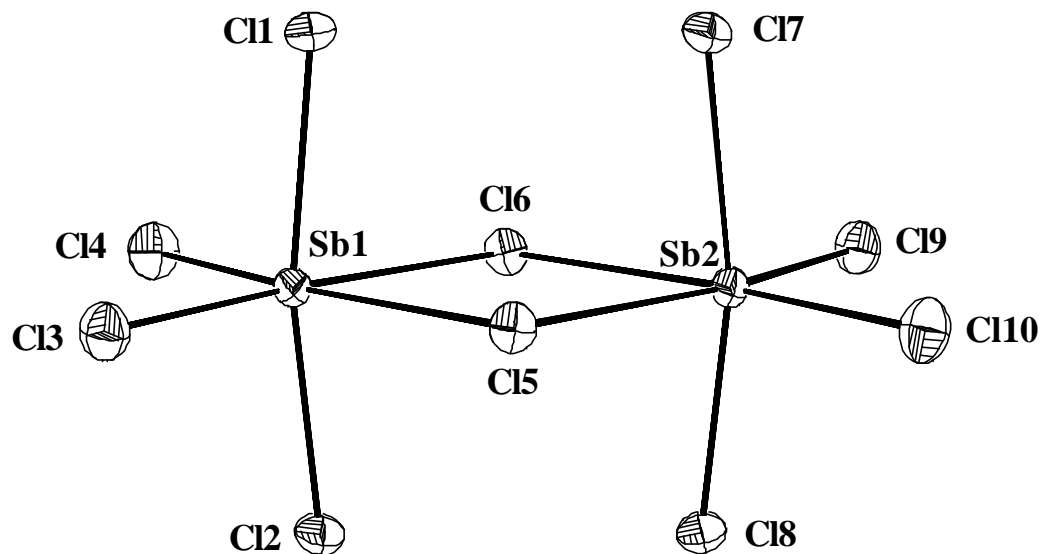
### 2.2.1. Kristallstruktur von $(\text{SbCl}_5)_2$

Antimonpentachlorid wird mit Dichlormethan versetzt und dann bei  $-80^\circ\text{C}$  aufbewahrt. Zuerst entstehen farblose Nadeln, welche sich dann in orange-gelbe Plättchen umwandeln.

Die Aufnahme der Einkristallstrukturdaten wurde bei  $-123^\circ\text{C}$  durchgeführt. Es zeigte sich, daß bei  $-123^\circ\text{C}$  das Antimonpentachlorid nicht monomer, sondern dimer vorliegt.

$(\text{SbCl}_5)_2$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit den Gitterkonstanten  $a = 952.4(1)$  pm,  $b = 1186.9(1)$  pm und  $c = 1219.7(1)$  pm und einem monoklinen Winkel von  $\hat{a} = 108.3^\circ$ . Die Elementarzelle enthält vier Moleküle.

Das dimere Molekül hat keine Symmetrieelemente ( $C_1$ ).



**Abb.12:** ORTEP – Darstellung von  $(\text{SbCl}_5)_2$ . Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.



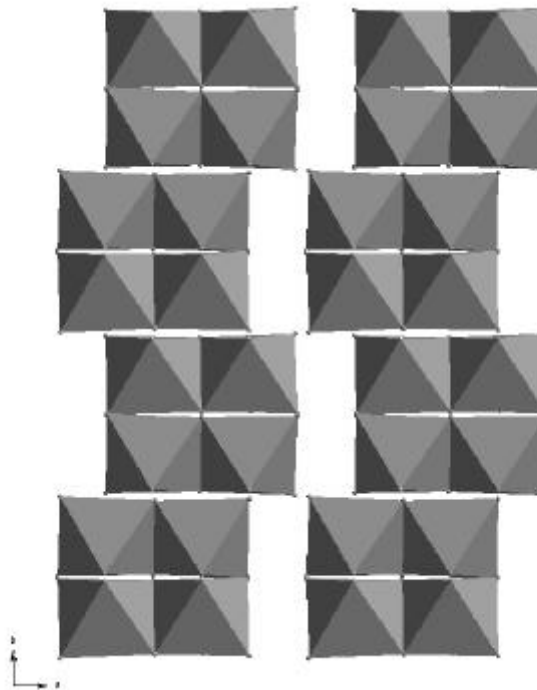
$(\text{SbCl}_5)_2$  bildet zwei über Kanten verknüpfte verzerrte Oktaeder (Abb.12). Die Verzerrung kommt zustande, da bei kleinen Ringen (4-Ring) erzwungene Winkelabweichungen (siehe Tab.6) auftreten.

Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
Sb(1)-Cl(1)	231.17(7)	Cl(2)-Sb(1)-Cl(1)	169.50(3)
Sb(1)-Cl(3)	229.66(7)	Cl(3)-Sb(1)-Cl(4)	100.59(3)
Sb(1)-Cl(5)	261.05(7)	Cl(5)-Sb(1)-Cl(6)	79.98(2)
Sb(1)-Cl(6)	254.95(7)	Cl(5)-Sb(2)-Cl(6)	79.05(2)
Sb(2)-Cl(5)	257.74(7)	Cl(7)-Sb(2)-Cl(8)	168.36(2)
Sb(2)-Cl(6)	263.28(7)	Cl(9)-Sb(2)-Cl(10)	101.42(3)
Sb(2)-Cl(7)	230.57(7)	Sb(1)-Cl(5)-Sb(2)	100.42(2)
Sb(2)-Cl(9)	229.92(7)	Sb(1)-Cl(6)-Sb(2)	100.56(2)

**Tab.6:** Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von  $(\text{SbCl}_5)_2$ .

So ist anzunehmen, daß die Sb(1) Sb(2)-Abstoßungskräfte größer als die zwischen Cl(5) und Cl(6) sind. Die äußeren, equatorialen Cl-Atome rücken nach, so daß sich der Winkel zwischen ihnen von  $90^\circ$  auf  $100.59^\circ$  aufweitet. Wegen dieser Verzerrung sollten die axialen Cl-Atome leicht nach außen geneigt sein; weil aber die Sb-Cl-Bindungen im Ring länger sind und ihre Ladungsschwerpunkte somit weiter entfernt von den Mittelpunkten der Antimonatome liegen, wirken sie weniger abstoßend; die axialen Cl-Atome neigen sich etwas nach innen. Die verlängerten Sb-Cl-Abstände im Ring sind eine Konsequenz der höheren Koordinationszahl (2 statt 1) an den Brücken-Cl-Atomen.

Das Antimonpentachlorid - Dimer ist isostrukturell zu  $\alpha$  -  $\text{MoCl}_5$ <sup>[36,37]</sup>.



**Abb.13:** Polyederrdarstellung von  $(\text{SbCl}_5)_2$

Entlang der  $b$  - Achse werden die Chlor - Schichten gestapelt (Abb.13). Es entsteht eine doppelt hexagonal dichteste Kugelpackung mit der Schichtenfolge  $\text{ABAC}$ <sup>[61]</sup>.

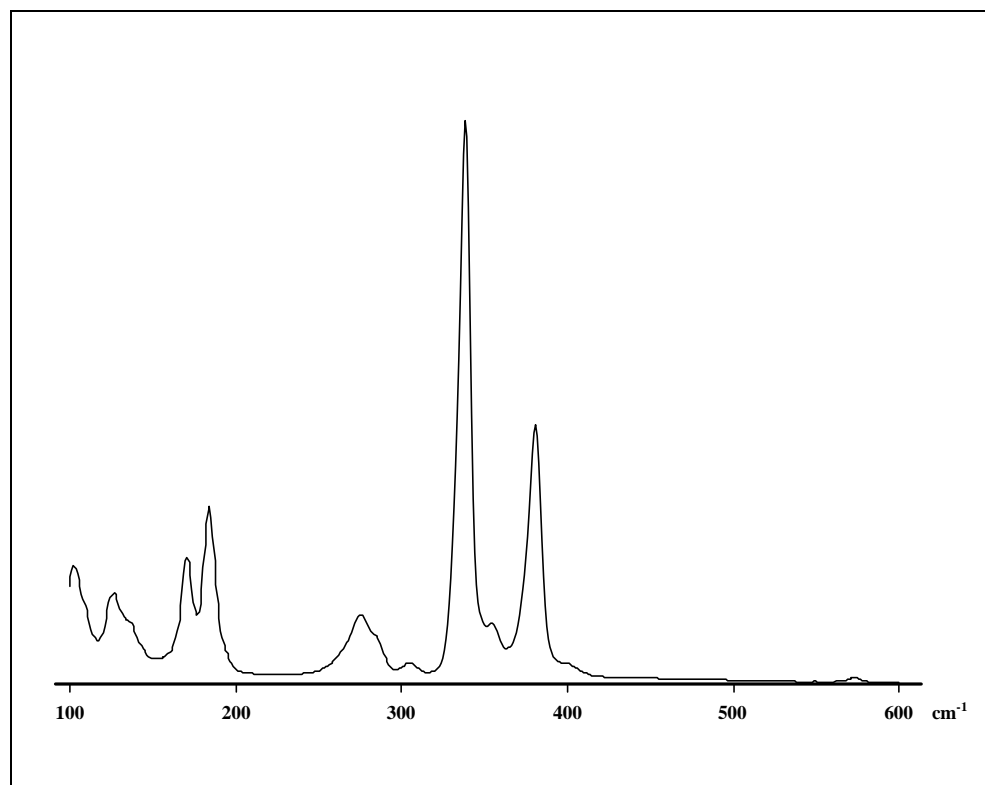
Die doppelt hexagonal dichteste Kugelpackung unterscheidet sich in der Lage des Zellursprungs von der hexagonal dichtesten Kugelpackung. Dort liegt der Zellursprung in der Oktaedermite, hier jedoch fällt er mit der Lage eines  $X$  (Cl - Atoms) - Atoms zusammen. Die  $M$ - $M$  - Vektoren der  $(\text{MX}_5)_2$  - Moleküle müssen senkrecht zur  $c$  - Achse liegen. Ein weiterer Unterschied zur hexagonal dichtesten Kugelpackung liegt in der Neigung der Moleküle bezüglich der  $c$  - Achse (Neigung zur einen Seite +, zur anderen Seite -). In der doppelt hexagonal dichtesten Kugelpackung kommt es zur Stapelfolge  $+++$ -, während im Vergleich die hexagonal dichteste Kugelpackung nur  $+ -$  zulässt.

### 2.2.2. Spektroskopische Auswertung

Theoretisch lässt eine Schwingungsanalyse für  $\text{Sb}_2\text{Cl}_{10}$  - Einheiten, in denen die Chloratome zwei reguläre Oktaeder mit einer gemeinsamen Kante bilden und die Sb - Atome sich in den Oktaederzentren befinden, 15 ramanaktive Frequenzen erwarten:

$$\tilde{\nu}_{D_{2h}} = 6 A_g + 4 B_{1g} + 3 B_{2g} + 2 B_{3g}$$

Diese werden in den drei folgenden Frequenzbereichen aufgeteilt: die Sb-Cl - Schwingungsfrequenzen ( $330\text{-}390\text{ cm}^{-1}$ ), die Sb-Cl-Sb - Brückenschwingungen ( $260\text{-}320\text{ cm}^{-1}$ ) und die Deformationsschwingungen ( $70\text{-}200\text{ cm}^{-1}$ ).



**Abb.14:** Ramanspektrum von  $(\text{SbCl}_5)_2$ .

$\text{SbCl}_5$ (-80°C) [cm <sup>-1</sup> ]	$\text{SbCl}_5$ (-77°C) [cm <sup>-1</sup> ] [62]	$\text{Nb}_2\text{Cl}_{10}$ [cm <sup>-1</sup> ] [63]	$\text{Ta}_2\text{Cl}_{10}$ [cm <sup>-1</sup> ] [63]
	46 <i>w</i>	38	37
	70 <i>w</i>	60	60
	90 <i>w</i>		
102 <i>m</i>	103 <i>m</i>	104	103
126 <i>m</i>	128 <i>m</i>	120	126
135 <i>w</i>	137 <i>w</i>	133	136
170 <i>m</i>	173 <i>m</i>	172	163
184 <i>ms</i>	186 <i>ms</i>	192	171
204 <i>vw</i>	206 <i>vw</i>	230	197
275 <i>m</i>	278 <i>m</i>	264	241
312 <i>w</i>	314 <i>w</i>		274
338 <i>vs</i>	340 <i>vs</i>	359	363
360 <i>w</i>	364 <i>w</i>	369	381
	377 <i>w</i>	397	390
381 <i>s</i>	383 <i>s</i>	416	418

**Tab.7:** Ramandaten von  $(\text{SbCl}_5)_2$  der eigenen Probe, von<sup>[62]</sup>, von  $\text{Nb}_2\text{Cl}_{10}$ <sup>[63]</sup> und  $\text{Ta}_2\text{Cl}_{10}$ <sup>[63]</sup>.

*s* = strong, *m* = medium, *w* = weak, *vs* = very strong

Aus dem Ramanspektrum ist zu erkennen (Abb.14), daß von 15 ramanaktiven Banden 11 eindeutig zugeordnet werden können. Die Deformationsschwingungen unterhalb von 100 cm<sup>-1</sup> konnten nicht erhalten werden, ebenso die sehr schwache Sb-Cl - Valenzschwingung ( $B_{2g}$ ). Im Vergleich mit den Daten von  $\text{Ta}_2\text{Cl}_{10}$  und  $\text{Nb}_2\text{Cl}_{10}$  sind keine extremen Abweichungen zu erkennen (Tab.7).

Die von mehreren Arbeitsgruppen<sup>[13,62,63]</sup> vermutete Dimerisierung des Antimonpentachlorids konnte somit spektroskopisch und kristallographisch eindeutig bewiesen werden.

Das Ergebnis, daß  $\text{SbCl}_5$  sowohl als Monomer als auch als Dimer existiert, ist nicht überraschend, da es schon mehrere spektroskopische Untersuchungen bezüglich der Dimerisierung des  $\text{SbCl}_5$  gab, welche die Ähnlichkeit mit bekannten dimeren Spezies  $\text{Nb}_2\text{Cl}_{10}$  deutlich machten. Der Strukturtyp mit zwei kantenverknüpften Oktaedern ist ebenfalls nicht selten, besonders mit Chlorbrücken gibt es viele Beispiele<sup>[29-32]</sup>.

Mit  $\text{SbCl}_5$  habe ich das erste Hauptgruppenpentachlorid gefunden, welches als Dimer auftritt. Zuvor durchgeführte theoretische Berechnungen ergaben, daß eine Dimerisierung des  $\text{SbCl}_5$  wahrscheinlich ist. Die Dimerisierungsenthalpie beträgt  $-5.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ <sup>[64]</sup>.

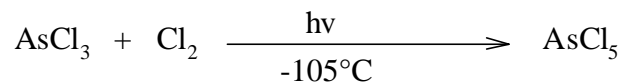
## 2.3. Das Arsenpentachlorid

### 2.3.1. Darstellung und Kristallstruktur von AsCl<sub>5</sub>

Nachdem PCl<sub>5</sub> und SbCl<sub>5</sub> einige Jahre bekannt waren, gab es 1834 den ersten Versuch AsCl<sub>5</sub> zu synthetisieren<sup>[65]</sup>. Nach vielen weiteren vergeblichen Versuchen, wurde 1923 das Zustandsdiagramm von AsCl<sub>3</sub>/Cl<sub>2</sub> untersucht<sup>[66]</sup>. Daraus ging hervor, daß AsCl<sub>3</sub> in flüssigem Chlor bis herab zu -110°C gut löslich ist. Diese Erkenntnis führte 1977 zur Darstellung von AsCl<sub>5</sub><sup>[6,7]</sup>. Seppelt konnte durch Photochlorierung von AsCl<sub>3</sub> in Dichlormethan bei -105°C das sehr instabile Pentachlorid erhalten.

In dieser Arbeit gelang es nun, das Arsenpentachlorid kristallin darzustellen und seine Struktur röntgenographisch zu untersuchen und aufzuklären.

Arsenpentachlorid wird durch Umsetzung von Arsentrichlorid mit Chlor unter Bestrahlung von UV - Licht hoher Intensität hergestellt.

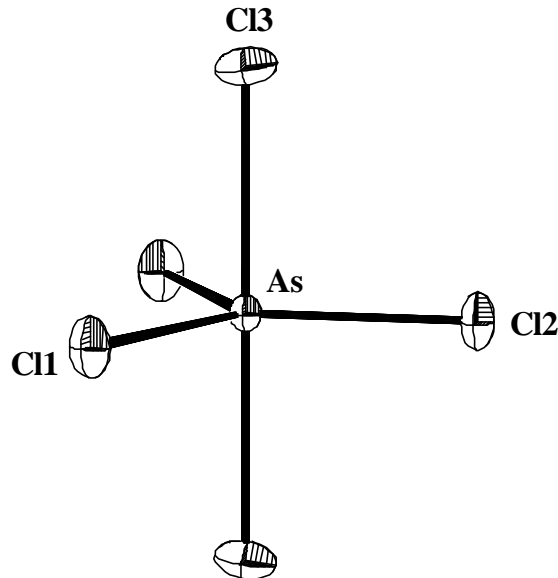


Es konnten farblose Kristalle gezüchtet werden, welche bei -123°C vermessen wurden.

Der Versuch, durch Zugabe von HCl die Reaktionstemperatur weiter senken zu können, - das ternäre System AsCl<sub>3</sub>/Cl<sub>2</sub>/HCl ist selbst bei -120°C noch flüssig - führte nicht zu einer beobachtbaren Reaktion. Bei äußerst genauer Reinigung der Ausgangsverbindungen AsCl<sub>3</sub> und Cl<sub>2</sub> vom HCl zeigte sich, daß sich AsCl<sub>5</sub> in wenigen Minuten in quantitativer Ausbeute bildete. Die katalytische Rolle des HCl bei der AsCl<sub>5</sub> - Zersetzung ist unklar, doch läßt sich vermuten, daß die Anregungsenergie zur Bildung eines AsCl<sub>6</sub><sup>-</sup> Komplexes bereits groß genug ist, um die Chloreliminierung zu bewirken.

AsCl<sub>5</sub> ist je nach Verunreinigung mit HCl unterschiedlich beständig. Bereits Spuren von HCl bedingen langsamen Zerfall bei -78°C. Bei Abwesenheit von HCl ist AsCl<sub>5</sub> in Lösung bei -50°C stundenlang haltbar, während es im festen Zustand bei -50°C innerhalb von Minuten zerfällt.

Arsenpentachlorid kristallisiert als trigonale Bipyramide (Abb.15), in der orthorhombischen Raumgruppe Pmmn mit den Gitterkonstanten  $a = 706.2(1)$  pm,  $b = 760.3(2)$  pm und  $c = 623.3(1)$  pm. Die Elementarzelle enthält 2 Moleküle.



**Abb.15:** ORTEP – Darstellung von  $\text{AsCl}_5$ . Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

In Tabelle 8 sind die Bindungswinkel und -längen aufgeführt. Die Bindungslängen in der trigonalen Bipyramide sind wie erwartet in den axialen Positionen länger (220.66 pm) als in den äquatorialen Positionen (210.62 pm und 211.87 pm). Die Winkel sind mit  $120.9^\circ$  und  $118.21^\circ$ , bzw.  $90^\circ$  und  $89.9^\circ$  nahezu ideal.

Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
As – Cl(2)	210.6(1)	Cl(2)-As-Cl(1)	120.90(3)
As – Cl(1)	211.8(8)	Cl(1)-As-Cl(1)	118.21(5)
As – Cl(3)	220.6(2)	Cl(2)-As-Cl(3)	89.90(3)
		Cl(1)-As-Cl(3)	90.05(1)
		Cl(3)-As-Cl(3)	179.80(6)

**Tab.8:** Bindungslängen und –winkel von  $\text{AsCl}_5$

Die Arsenpentachlorid – Moleküle als Kugeln betrachtet, bilden eine kubisch innenzentrierte Kugelpackung, wobei es sich nicht um die perfekte Struktur handelt. Das mittlere Arsenatom sitzt nicht genau in der Mitte, sondern ist etwas nach oben verschoben. Die Bindungslängen zu den Nachbar - Atomen betragen 562.4 pm und 658.9 pm, so daß hier keine intermolekularen Wechselwirkungen vorliegen (Abb.16).

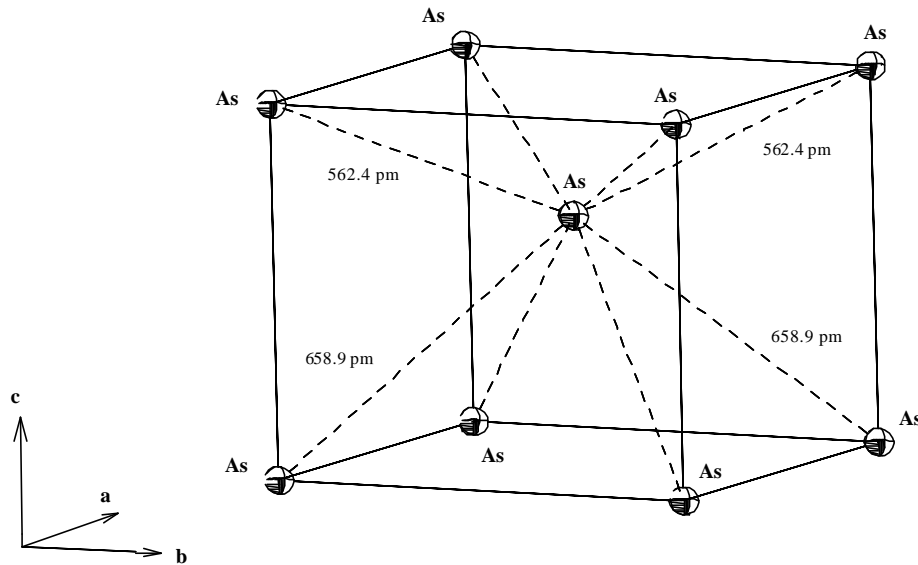


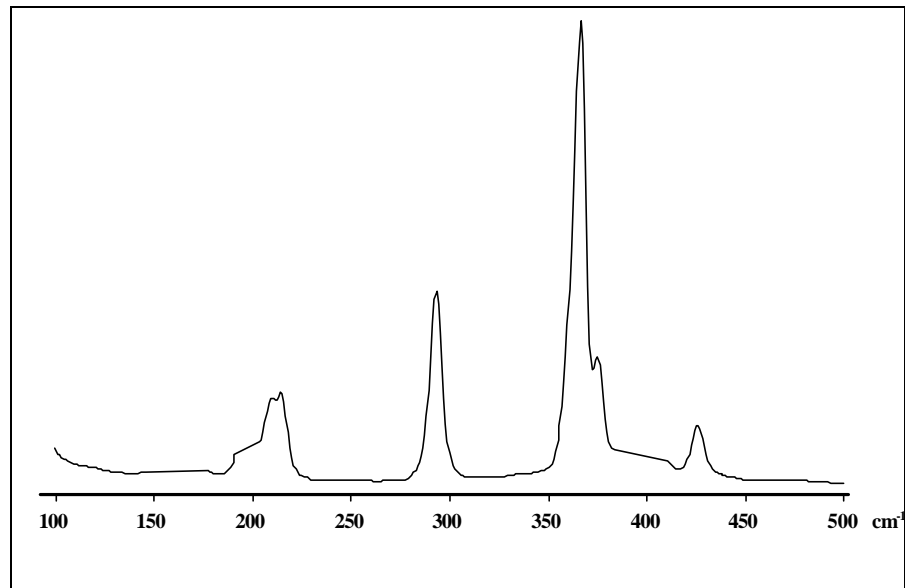
Abb.16: Darstellung der Arsenatome vom  $\text{AsCl}_5$

### 2.3.2. Spektroskopische Auswertung

Im Ramanspektrum ist zu erkennen (Abb.17), daß die Auswahlregeln für eine trigonal-bipyramidale Anordnung erfüllt werden. Es treten fünf Schwingungen auf, wobei die Schwingung bei  $83 \text{ cm}^{-1}$  rein meßtechnisch nicht erhalten werden konnte. Die totalsymmetrische äquatoriale Valenzschwingung hat die stärkste Intensität.

$\text{AsCl}_5$ in Lösung [ $\text{cm}^{-1}$ ] <sup>[7]</sup>	$\text{AsCl}_5$ fest [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Zuordnung
437(12)	429(15)	$\nu_e \text{AsCl}_{\text{eq}} (E^-)$
369(10)	367(100)	$\nu_s \text{AsCl}_{\text{eq}} (A_1^-)$
295(25)	295(45)	$\nu_s \text{AsCl}_{\text{ax}} (A_1^-)$
220(20)	217(19)	$\{\delta_e \text{AsCl}_{\text{eq}} (E^-) - \tau_{\text{eq-ax}} (E^-)\}$
83(4)		$\delta_e \text{AsCl}_{\text{ax}} (E^-)$

Tab.9: Ramandaten von  $\text{AsCl}_5$  (Intensitäten).



**Abb.17:** Ramanspektrum von AsCl<sub>5</sub>.

Anhand der Ramandaten (Tab.9) kann man zeigen, daß das Arsenpentachlorid sowohl in flüssiger als auch in fester Phase die Struktur der trigonalen Bipyramide besitzt.

AsCl<sub>5</sub> ist als Zwischenglied von PCl<sub>5</sub> und SbCl<sub>5</sub> zu bezeichnen, da weder die partielle Koordinationsverringerng (PCl<sub>4</sub><sup>+</sup>) noch die Koordinationsaufweitung (Cl<sub>4</sub>SbCl<sub>2</sub>SbCl<sub>4</sub>) auftritt. In flüssiger Phase treten alle drei Verbindungen als trigonale Bipyramide auf<sup>[89]</sup>.

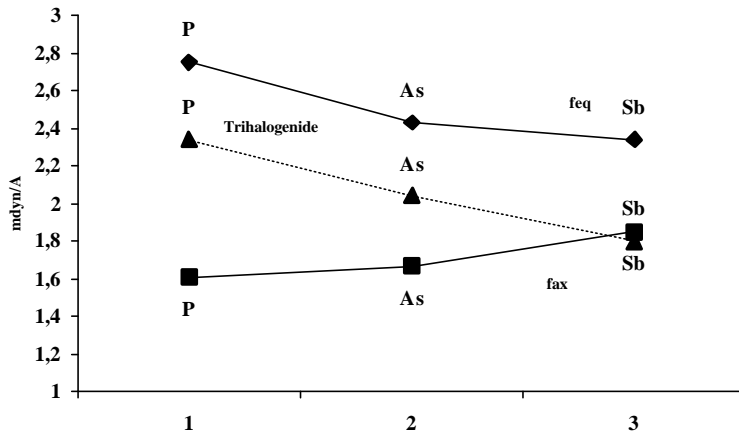
### 2.3.3. Theoretische Betrachtungen

Wie ist die extreme Instabilität des Arsenpentachlorids zu deuten?

Bei Betrachtung des Verlaufs der Kraftkonstanten (Abb.18)<sup>[7]</sup> kann in der Reihenfolge PCl<sub>5</sub> - AsCl<sub>5</sub> - SbCl<sub>5</sub> eine Schwächung der äquatorialen und eine Stärkung der axialen Kraftkonstante beobachtet werden. Dies kann allgemein mit der Abstoßung der Chloratome untereinander erklärt werden. In diesem Zusammenhang kann das VSEPR - Modell von Gillespie und Nyholm<sup>[10]</sup> herangezogen werden, was besagt, daß in der trigonalen Bipyramide die axialen Positionen räumlich stärker behindert sind.



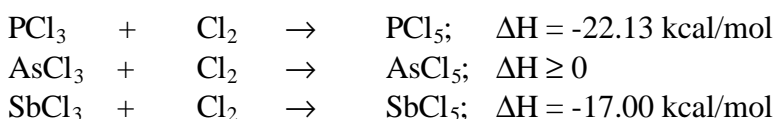
Dieser sterische Faktor nimmt mit der Zunahme des Zentralatomradius ab, so daß der geringer werdende Platzmangel zu einer Bindungsverstärkung der axialen Positionen führt.



**Abb.18:** Der Verlauf der Kraftkonstanten  $f_{eq}$  (obere Linie) und  $f_{ax}$  (untere Linie) von  $PCl_5$ ,  $AsCl_5$  und  $SbCl_5$ . Dazu im Vergleich die Kraftkonstante  $f$  der Trichloride  $PCl_3$ ,  $AsCl_3$  und  $SbCl_3$  (gestrichelte Linie)<sup>[7]</sup>.

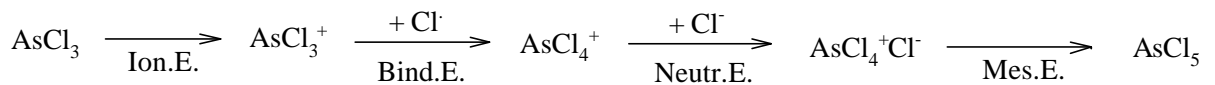
Bindungstheoretisch kann dies mit  $sp^2$ -Hybriden für die äquatorialen Bindungen und mit  $pd$ -Hybriden für die axialen Bindungen erklärt werden. Der  $s$ -Anteil einer Bindung nimmt mit zunehmender Ordnungszahl ab, wobei die äquatoriale Bindung geschwächt wird. Demzufolge wird die axiale Bindung gestärkt, da der  $d$ -Anteil bei zunehmender Ordnungszahl zunimmt. Wie aus Abb.18 zu entnehmen ist, kommt es sowohl zur Bindungsverstärkung bei der axialen As-Cl-Bindung gegenüber  $PCl_5$ , als auch bei der äquatorialen As-Cl-Bindung gegenüber  $SbCl_5$ . Diese Zunahmen sind jedoch sehr gering, wenn man von einer einfachen Intrapolation ausgeht. Anhand der Kraftkonstanten kann man erkennen, daß eine spezifische Schwäche in den Arsen-Chlor-Bindungen zu beobachten ist, was zur Instabilität des  $AsCl_5$  führt.

Betrachtet man die Enthalpiewerte zur Bildung der Pentahalogenide<sup>[7]</sup>, so erkennt man, daß  $PCl_5$  und  $SbCl_5$  aus den Trichloriden exotherm gebildet werden, während die Bildung des  $AsCl_5$  um etwa 20 kcal/mol gegenüber den beiden anderen benachteiligt ist.



Wenn man sich die Bindungsenergien der Trichloride anschaut:  $\text{PCl}_3(\text{g}) = -73.22$ ;  
 $\text{AsCl}_3(\text{g}) = -65.11$  und  $\text{SbCl}_3(\text{g}) = -75.53$  kcal/mol; so nimmt auch hier  $\text{AsCl}_3$  den kleinsten Wert an.

Seppelt<sup>[7]</sup> lieferte einen Versuch zur Erklärung der Instabilität des  $\text{AsCl}_5$  mittels folgender - chemisch nicht unbedingt sinnvollen - Chlorierung von  $\text{AsCl}_3$ :



Zuerst kommt es zur Ionisierung des  $\text{AsCl}_3$  zu  $\text{AsCl}_3^+$  mittels Ionisierungsenergie. Durch Aufbringung von Bindungsenergie kommt es zur Knüpfung der neuen As-Cl - Bindung. Anschließend folgt die Neutralisation mit  $\text{Cl}^-$  zum Ionenpaar  $\text{AsCl}_4^+\text{Cl}^-$  und die Überführung mittels mesomerer Energie in das kovalente Teilchen  $\text{AsCl}_5$ . Außer der Ionisierungsenergie sind alle Energien nur abschätzbar. Diese Energien sollten in der Summe denen des  $\text{PCl}_3$  und  $\text{SbCl}_3$  ähneln, was aus der Kraftkonstantenrechnung erkennbar ist. Die Besonderheit liegt in der Ionisierungsenergie<sup>[67-72]</sup>:  $\text{PCl}_3 = 242.4$  kcal/mol,  $\text{AsCl}_3 = 251.0$  kcal/mol und  $\text{SbCl}_3 = 246.6$  kcal/mol.

$\text{AsCl}_3$  hat im Vergleich die höchste Ionisierungsenergie, d.h. um 0.37 eV höher als  $\text{PCl}_3$ , dies entspricht 9.0 kcal/mol. Einige Arbeitsgruppen<sup>[71,72]</sup> haben durch Photoelektronen-Spektroskopie gezeigt, daß die Ionisierung aus dem nicht bindenden Elektronenpaar heraus erfolgt. Das Elektronenpaar im  $\text{AsCl}_3$  ist also stärker gebunden und schwerer ionisierbar als das seiner Homologen.

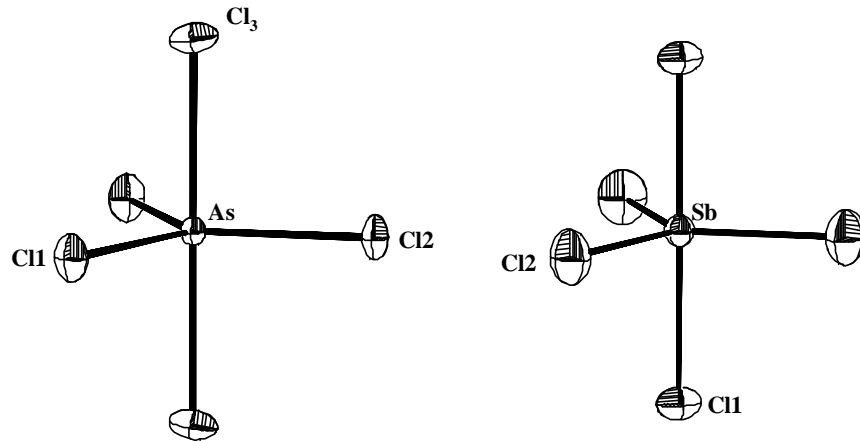
Dies ist eine Folge der Übergangsmetallkontraktion, d.h. die erstmalige Besetzung mit d - Elektronen in den Elementen Sc bis Zn. Es kommt zu einer erhöhten effektiven Kernladung durch die mangelnde Abschirmung durch die d - Elektronen. Dies ist für das nichtbindende Elektronenpaar sehr stark ausgeprägt, da es hohen s- Charakter hat und sich somit dicht am Kern befindet. Die Übergangsmetallkontraktion ist beim Arsen besonders ausgeprägt (Tab.10). Im Vergleich zum Phosphor und Antimon ist Arsen kaum größer als Phosphor, aber um etwa 50% kleiner als Antimon. Die Übergangsmetallkontraktion hat starken Einfluß auf die Elemente der 4. Periode und macht sich besonders bei hohen Wertigkeiten bemerkbar.

Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
13.8	9.9	12.0	11.4	15.0	16.3	23.5
Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
25.6	11.7	13.5	13.0	17.2	19.2	26.5
Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
37.0	15.7	16.0	18.1	20.2	24.5	36.0
Ba	Tl	Pb	Bi	Po		
37.0	16.9	17.9	21.0	22.4		

**Tab.10:** Die Übergangsmetallkontraktion anhand der Atomvolumina bei 0K einiger Hauptgruppenelemente. Volumina in  $\text{cm}^3/\text{g-Atom}^{[7]}$ .

### 2.3.4. Vergleich der Strukturen von Arsenpentachlorid und Antimonpentachlorid

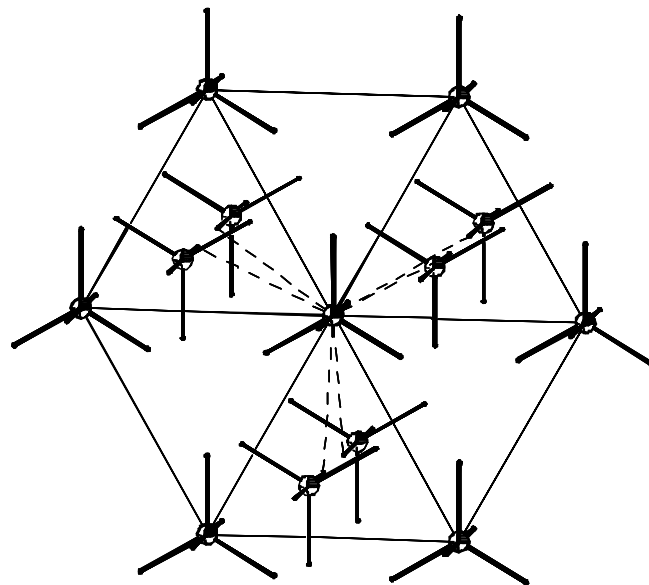
Sowohl  $\text{AsCl}_5$ - als auch  $\text{SbCl}_5$ - Moleküle haben im festen Zustand eine trigonal bipyramidale Geometrie, mit zwei längeren axialen Bindungen und drei kürzeren äquatorialen Bindungen (Abb.19).



**Abb.19:** ORTEP – Darstellung der Molekülstrukturen von  $\text{AsCl}_5$  und  $\text{SbCl}_5$ . Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Wenn man die Schichtstrukturen der beiden Verbindungen vergleicht, so erkennt man doch deutliche Unterschiede.

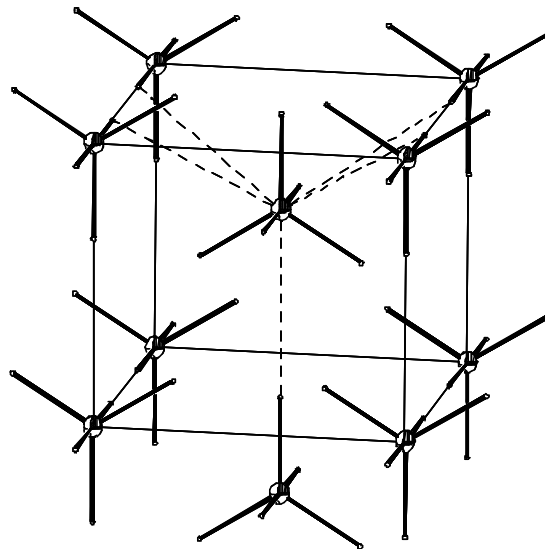
Antimonpentachlorid – Moleküle als Kugeln betrachtet, bilden eine hexagonal dichteste Kugelpackung (Abb.20).



**Abb.20:** ORTEP – Darstellung der Schichtstruktur von  $\text{SbCl}_5$ . Schwingungsellipsoide repräsentieren 5% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Wie in Abb.20 erkennbar, gibt es 6 äquidistante Abstände zwischen Antimon und den axialen Chloratomen von 458.3(1) pm.

Die Arsenpentachlorid - Moleküle kristallisieren in der kubisch-innenzentrierten Struktur, wobei es zu einer Verzerrung kommt, da die mittlere Arsenpentachlorid Bipyramide nicht genau in der Würfelmitte sitzt, sondern etwas nach oben verschoben ist (Abb.21).



**Abb.21:** ORTEP – Darstellung der kubisch-innenzentrierten Struktur von  $\text{AsCl}_5$ . Schwingungsellipsoide repräsentieren 5% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die Raumerfüllung in der kubisch-innenzentrierten Kugelpackung ist etwas geringer als in den dichtesten Kugelpackungen. Gravierender erscheint auf den ersten Blick die Verringerung der Koordinationszahl von 12 auf 8 zu sein. Tatsächlich ist der Unterschied aber nicht so erheblich, denn jedes Molekül hat außer den 8 nächsten Nachbarn noch weitere Nachbarn, die nur wenige Prozent weiter entfernt sind. D.h.  $\text{AsCl}_5$  hat vier  $\text{As-Cl}_{\text{ax}}$ -Kontakte von 443.9(1) pm und einen  $\text{As-Cl}_{\text{eq}}$ -Kontakt von 412.7(1) pm.

Der  $\text{As-Cl}_{\text{eq}}$ -Kontakt von 412.7 pm ist im Vergleich zu den  $\text{As-Cl}_{\text{ax}}$ -Kontakten recht kurz, da die mittlere Bipyramide etwas nach oben verschoben ist. Die Verschiebung hat sterische Gründe, da die äquatorialen Chloratome dann genau in den Lücken sitzen und somit eine Minimierung der Cl-Cl - Abstoßung erreicht wird.

Wieso kommt es zur Ausbildung von zwei verschiedenen Schichtstrukturen?

Antimonpentachlorid bildet eine perfekte trigonale Bipyramide mit Bindungswinkeln von genau  $120^\circ$  und  $90^\circ$ . Arsenpentachlorid hat nahezu perfekte Bindungswinkel, aber erheblich kürzere As-Cl - Bindungslängen im Vergleich zu den Sb-Cl - Bindungslängen.

Das Antimonatom ist viel größer als das Arsenatom, so daß es bei den axialen Bindungen - durch den geringen Platzmangel - zu einer Bindungsverstärkung bekommt. Das Antimonatom kann somit die fünf Chloratome optimal um sich koordinieren mit Bindungslängen von 227.04(15) pm und 233.3(2) pm. Das Arsenatom ist viel kleiner und es kommt zwischen den Chloratomen zu Abstoßungen, wobei die axialen Bindungslängen länger (220.66(9) pm) als die äquatorialen Bindungslängen (210.62(11) pm und 211.87(8) pm) sind. Das sehr kompakte Antimonpentachlorid kann somit eine hexagonal dichteste Kugelpackung bilden, während das Arsenpentachlorid die kubisch innenzentrierte Schichtstruktur bevorzugt, in der sich die Chloratome optimal zueinander anordnen können.

Es wurden ab initio - Rechnungen für  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{AsCl}_5$ ,  $(\text{SbCl}_5)_2$  und  $(\text{AsCl}_5)_2$  durchgeführt<sup>[64]</sup>. Die Daten stimmen mit den experimentellen Strukturdaten und schwingungsspektroskopischen Ergebnissen gut überein. Weiterhin wurden die Dimerisierungsenthalpien berechnet. Für  $\text{SbCl}_5$  beträgt der Wert  $-5.7$  kcal/mol und für  $\text{AsCl}_5$   $+13$  kcal/mol. Dieser Wert ist eine Erklärung dafür, daß kein Dimer vom  $\text{AsCl}_5$  existiert.

## 2.4. Versuche zur Darstellung von $\text{BiCl}_5$

Die Versuche,  $\text{BiCl}_5$  durch Chlorierung von  $\text{BiCl}_3$  zu erhalten, schlugen fehl.

Auch die Reaktion von Bismuttrichlorid mit  $\text{SbCl}_5$  führten zu keinem Ergebnis. Es entsteht eine bräunlich, viskose Verbindung, welche sehr temperaturlabil ist. Wahrscheinlich zersetzt sich die Verbindung sehr schnell.

Bei Betrachtung der Kristallstrukturen der Pentahalogenide der 5. Hauptgruppe liegt die Vermutung nahe, daß ein eventuell existierendes  $\text{BiCl}_5$  eine polymere Struktur haben könnte. Die extreme Instabilität von  $\text{BiCl}_5$  kann auf die Lanthanoidenkontraktion zurückgeführt werden.

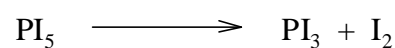
## 2.5. Theoretische Betrachtungen zu Pentabromiden und – iodiden

Die Problematik, Pentabromide und - iodide zu synthetisieren, ist nicht neu. Vom Phosphor gibt es ein  $\text{PBr}_5$ , welches ionisch als  $[\text{PBr}_4^+][\text{Br}^-]$  vorliegt. Ein  $\text{PI}_4^+$ - Ion kann durch große, wenig basische Anionen wie  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$  stabilisiert werden, aber  $\text{PI}_5$  ist zu instabil und zerfällt gleich in  $\text{PI}_3$  und  $\text{I}_2$ <sup>[73]</sup>.

Von Arsen, Antimon und Bismut gibt es keine fünfwertigen Bromide und Iodide. Dies kann beim Arsen und Bismut u.a. auf die Übergangsmetall- und Lanthanoidenkontraktion zurückgeführt werden.

Zum Anderen ist es auf die Elektronegativitätsunterschiede zurückzuführen. Brom und Iod sind nicht so elektronegativ wie Fluor und Chlor. Deshalb ist natürlich auch die Bindung zwischen den Elementen Arsen, Antimon und Bismut und den Halogenen nicht so stark.

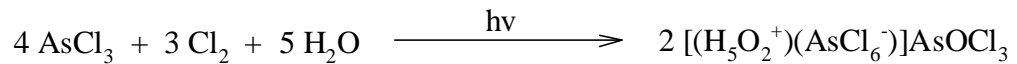
Aus dem Vergleich der beiden Pentahalogenide  $\text{PF}_5$  und dem nicht bekannten  $\text{PI}_5$  ist zu entnehmen, daß das entstehende  $\text{I}_2$  eine sehr starke Bindung hat und somit kein  $\text{PI}_5$  erhalten werden kann. Im Gegensatz dazu ist die F-F-Bindung nicht so stark, so daß die Reaktion zugunsten von  $\text{PF}_5$  abläuft.



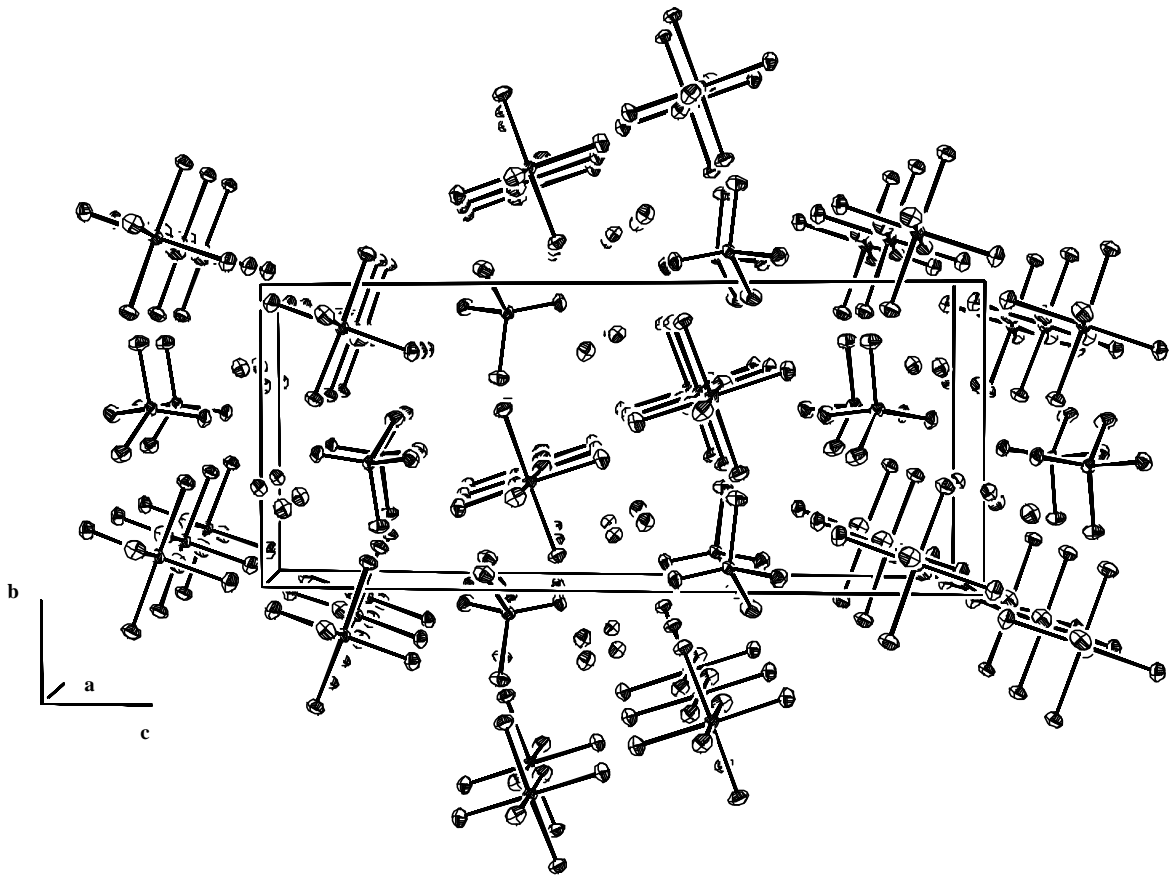
## 2.6. Das Oxoniumhydrat - hexachloroarsenat - arsenoxidtrichlorid

### 2.6.1. Darstellung und Kristallstruktur von $[(\text{H}_5\text{O}_2^+)(\text{AsCl}_6^-)]\text{AsOCl}_3$

Die orangefarbenen Kristalle wurden erhalten bei der Photolyse von Arsen-trichlorid mit Chlor und etwas Wasser.



Oxoniumhydrat – hexachloroarsenat - arsenoxidtrichlorid kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit den Gitterkonstanten  $a = 771.6(3)$  pm,  $b = 904.5(3)$  pm und  $c = 2140.7(7)$  pm und einem monoklinen Winkel von  $\hat{a} = 100.2^\circ$ . Die Elementarzelle enthält 4 Formeleinheiten.



**Abb.22:** ORTEP – Darstellung der Elementarzelle von  $[(\text{H}_5\text{O}_2^+)(\text{AsCl}_6^-)]\text{AsOCl}_3$ . H – Atome konnten nicht lokalisiert werden. Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.



Bei der kristallographischen Analyse wurden acht Arsenatome, zwölf Sauerstoffatome und sechsunddreißig Chloratome in der Elementarzelle gefunden (Abb.22).

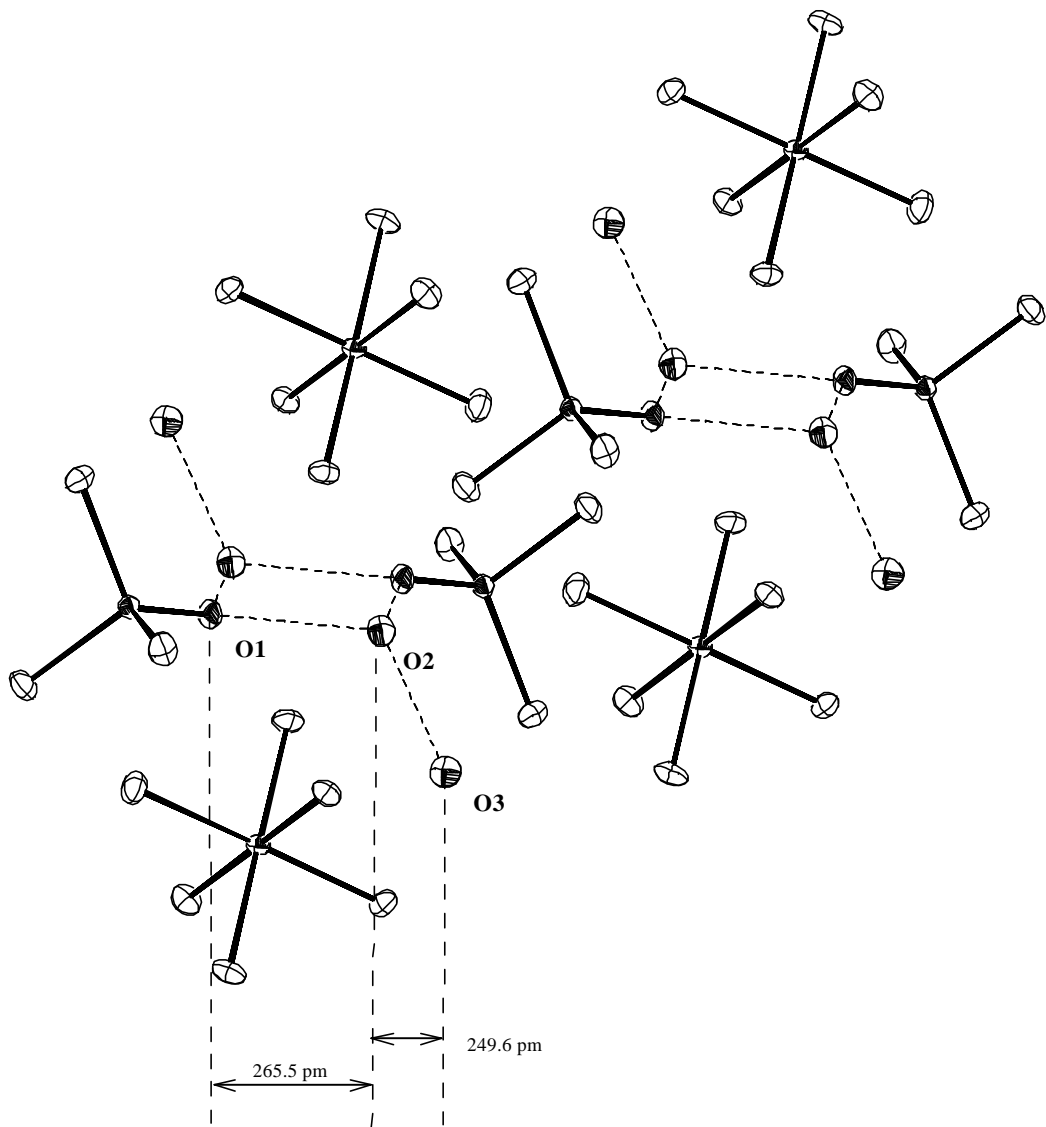
Man beobachtet oktaedrische  $[\text{AsCl}_6]^-$ -Einheiten, isolierte Sauerstoffatome und tetraedrische  $[\text{AsOCl}_3]$ -Einheiten. Verbindungen mit dem  $\text{AsCl}_6^-$ -Ion sind bekannt<sup>[90]</sup>.

Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
As – Cl1	223.04(14)	Cl1-As1-Cl4	89.92(5)
As1 – Cl3	226.13(15)	Cl1-As1-Cl5	178.69(6)
As2 – O1	163.2(3)	O1-As2-Cl9	112.43(13)
As2 – Cl9	208.08(14)	O1-As2-Cl7	113.68(13)
As2 – Cl7	209.01(14)	Cl9-As2-Cl7	106.86(6)
		O1-As2-Cl8	111.05(13)
		Cl9-As2-Cl8	106.78(6)
		Cl7-As2-Cl8	105.56(6)

**Tab.11:** Ausgewählte Bindungslängen und – winkel von  $[(\text{H}_5\text{O}_2^+)(\text{AsCl}_6^-)]\text{AsOCl}_3$

In der in Abb.22 dargestellten Struktur tritt eine Ladungsdifferenz von 5 auf, welche durch fünf Protonen ausgeglichen wird. Durch genaue Betrachtung der O - O - Bindungslängen in der Struktur kann die Lage der Protonen zugeordnet werden.

Die Bindungslängen zwischen O1 und O2 (265.5 pm) bzw. O2 und O3 (249.6 pm) sind deutlich kleiner als die Summe der van-der-Waals-Radien (280-304pm) der Sauerstoffatome (siehe Abb.23).

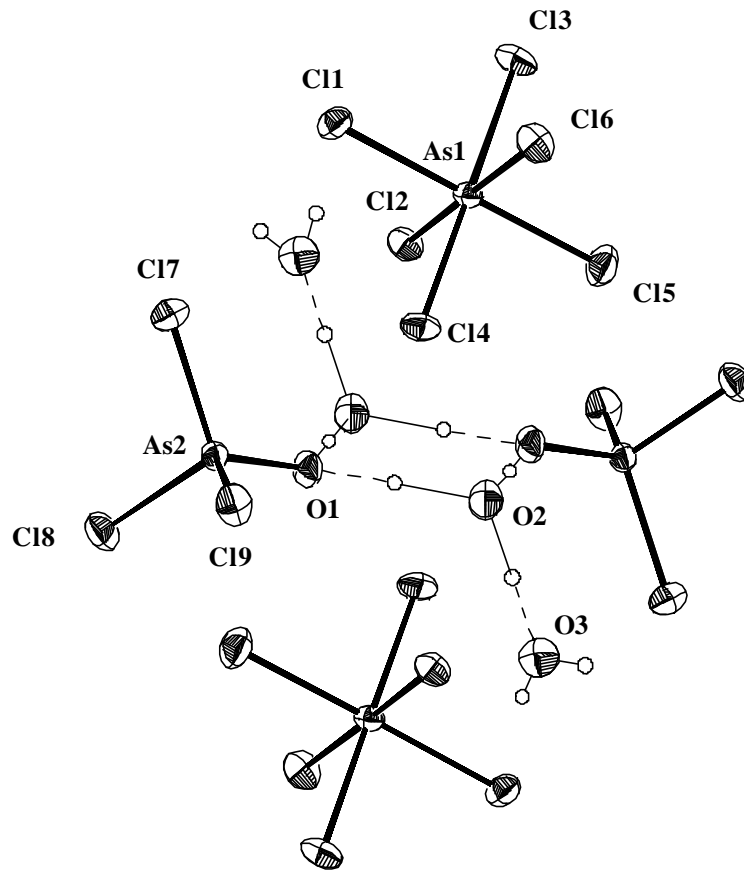


**Abb.23:** Darstellung der Sauerstoffabstände in der Kristallstruktur von  $[(\text{H}_5\text{O}_2^+)(\text{AsCl}_6^-)]\text{AsOCl}_3$ . Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Vier Sauerstoffatome (je zweimal O2 und O3) bilden je eine  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ -Einheit, welche über Wasserstoffbrücken mit dem Sauerstoffatom der  $\text{AsOCl}_3$ -Einheit verbunden ist. Das  $\text{AsOCl}_3$ -Monomer ist vom  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ -Ion solvatisiert.

In dieser Struktur tritt das  $\text{AsOCl}_3$  als Monomer mit einer Arsen – Sauerstoffdoppelbindung, im Gegensatz zur dimeren Festkörperstruktur, auf.

In Abb.24 ist zu erkennen, daß je zwei  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ - Ionen unter Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwei  $\text{AsOCl}_3$ - Moleküle verbrücken, so bildet sich eine planare Sauerstoff - Vierringeinheit. Mehrere dieser Fragmente bilden eine Netzstruktur.

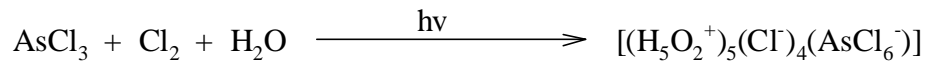


**Abb.24:** Vorstellung der Wasserstoffbrückenbindungen in der Kristallstruktur von  $[(\text{H}_5\text{O}_2^+)(\text{AsCl}_6^-)]\text{AsOCl}_3$ . Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H- Atome sind als kleine Kugeln dargestellt.

## 2.7. Das Pentakis – oxoniumhydrat - tetrachlorid - hexachloroarsenat

### 2.7.1. Darstellung und Kristallstruktur von $[(\text{H}_5\text{O}_2^+)_5(\text{Cl}^-)_4](\text{AsCl}_6^-)$

Bei der gleichen Synthese wie in 2.6. entstanden gelbe Kristalle bei der Photolyse von Arsenrichlorid mit Chlor. Die Kristalle entstanden erst nach längerandauernder Einwirkung von Feuchtigkeit.



Pentakis – oxoniumhydrat - tetrachlorid - hexachloroarsenat kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  mit den Gitterkonstanten  $a = 1416.9(2)$  pm,  $b = 1316.6(3)$  pm und  $c = 1215.30(19)$  pm und einem monoklinen Winkel von  $\beta = 94.9^\circ$ .

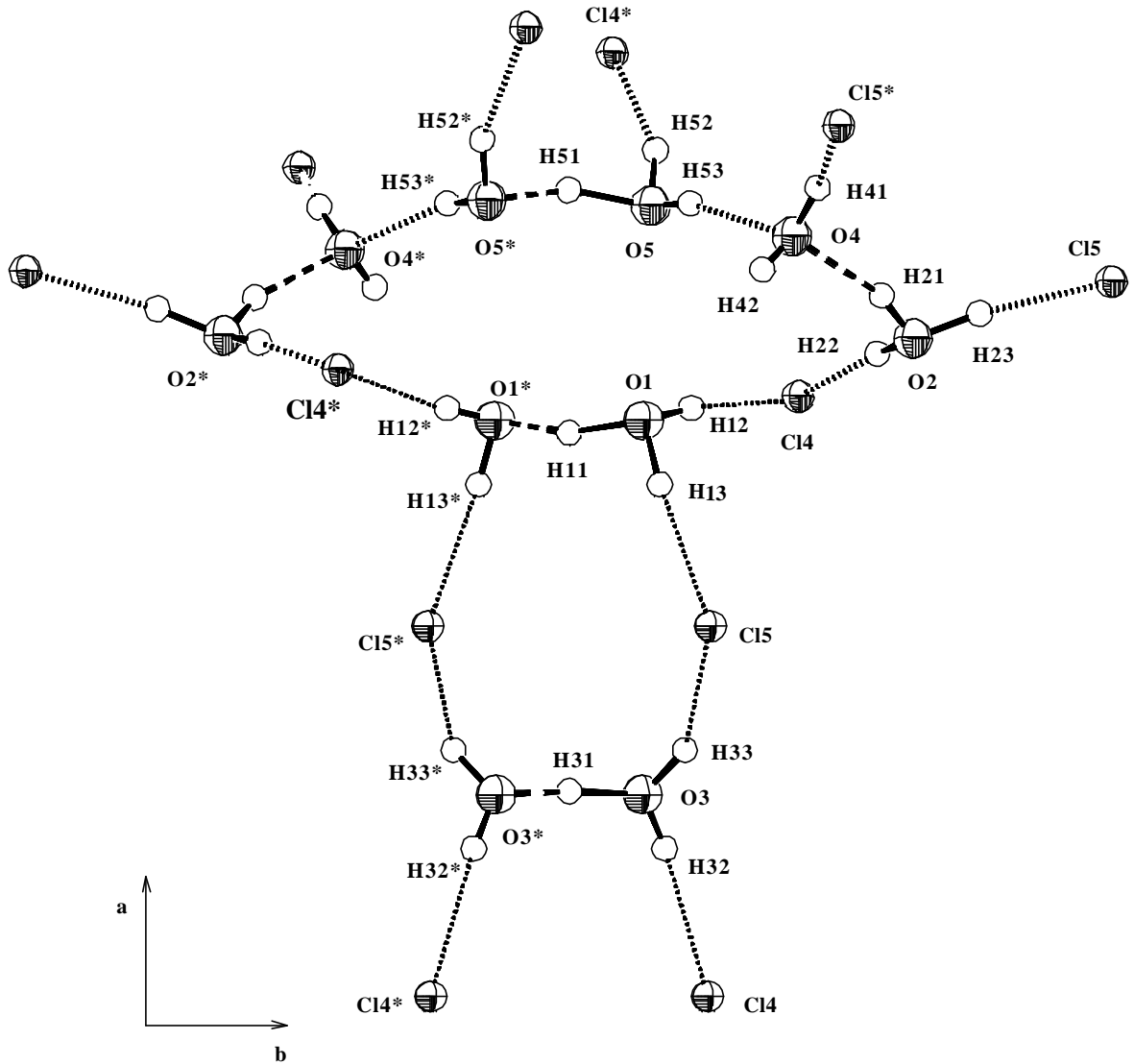
Die Elementarzelle enthält 4 Formeleinheiten pro Zelle. D.h. neben vier  $\text{AsCl}_6^-$  - Einheiten werden zwanzig  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  - Ionen in der Elementarzelle gefunden. Die sechzehn  $\text{Cl}^-$  - Ionen sind über Wasserstoffbrücken an die  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  - Einheiten gebunden.

Die O - O - Abstände in den  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  - Einheiten betragen  $242.(1)$  pm. Diese Werte sind deutlich kleiner als die Summe der van-der-Waals-Radien (304 pm) der Sauerstoffatome. Die Bindungslängen und –winkel sind in Tab.12 dargestellt.

Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
As1 – Cl1	222.95(4)	Cl1-As1-Cl1	180.0(2)
As1 – Cl3	225.24(5)	Cl1-As1-Cl3	90.0(1)
O1 – H11	122.7(5)	H11-O1-H12	116.0(1)
O1 – H12	77.0(2)	H11-O1-H13	101.0(2)
O1 – H13	97.0(2)	H12-O1-H13	100.0(2)
O2 – H21	81.0(2)	H31-O3-H32	120.0(2)
O2 – H22	99.0(3)	H31-O3-H33	102.0(2)
O2 – H23	110.0(3)	H51-O5-H52	99.0(1)
O3 – H31	121.0(3)	H51-O5-H53	116.0(2)
O3 – H32	78.0(2)	H52-O5-H53	110.0(2)
O3 – H33	99.0(3)		

**Tab.12:** Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von  $[(\text{H}_5\text{O}_2^+)_5(\text{Cl}^-)_4](\text{AsCl}_6^-)$

Die Verbindung bildet ein Netzwerk aus den  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  Einheiten, welche über Wasserstoffbrückenbindungen mit den Chloratomen verbunden sind (Abb.25). Alle Wasserstoffatome konnten durch Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert und verfeinert werden.

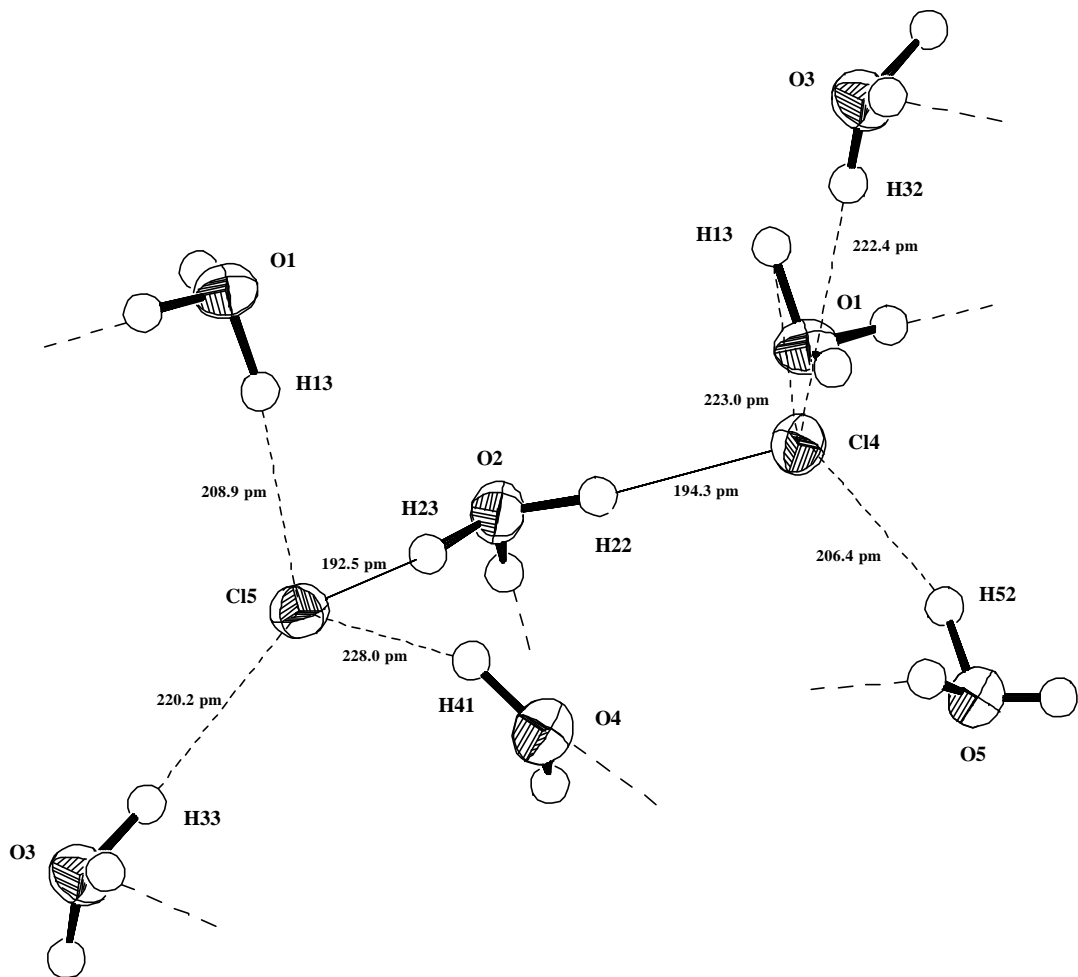


**Abb.25:** ORTEP-Darstellung der Netzstruktur von  $[(\text{H}_5\text{O}_2^+)_5(\text{Cl}^-)_4](\text{AsCl}_6^-)$  ohne die  $\text{AsCl}_6^-$ -Einheiten. Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Vier dieser Einheiten sind in der Elementarzelle vorhanden. In den Lücken zwischen diesen Einheiten sitzen die  $\text{AsCl}_6^-$ -Ionen, welche perfekte Oktaeder bilden.

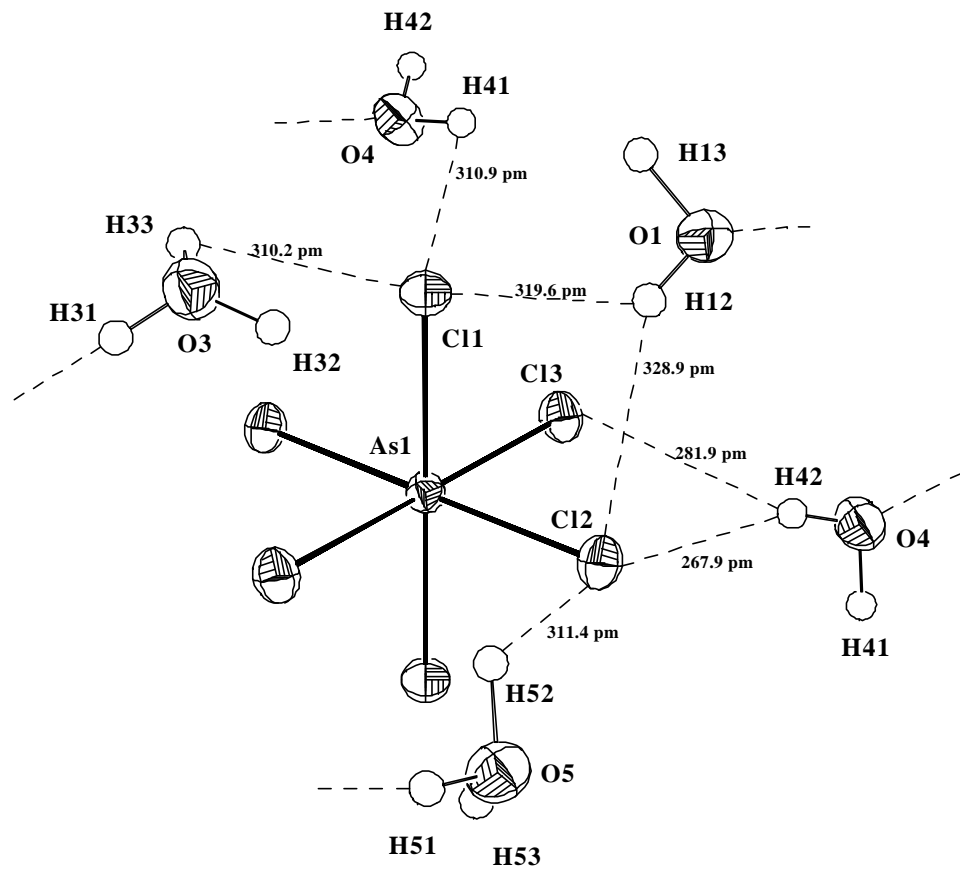
Die einzelnen  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ -Einheiten bilden Wasserstoffbrücken zu den  $\text{Cl}^-$ -Ionen. Dabei kommt es zu Kontaktabständen zwischen den Wasserstoffatomen und den  $\text{Cl}^-$ -Ionen von 206.4 pm bis 236.5 pm, welche deutlich kürzer sind als die (H - Cl) van der Waals - Abstände von 295 pm.

Die einzelnen Umgebungen der Chloratome sind in Abb.26 dargestellt.



**Abb.26:** ORTEP-Darstellung der Cl4 – und Cl5 – Umgebungen der Verbindung  $[(H_5O_2^+)_5(Cl^-)_4](AsCl_6)^-$ . Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

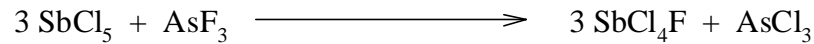
Zwischen den  $AsCl_6^-$ -Oktaedern und den umgebenden  $H_5O_2^+$ -Einheiten gibt es kaum nennenswerte intermolekulare Wechselwirkungen. Die van-der-Waals-(H-Cl)-Abstände liegen bei 295 pm, so daß es nur zwischen Cl2 bzw. Cl3 und H42 zu Wechselwirkungen kommt (Abb.27).



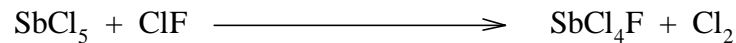
**Abb.25:** ORTEP – Darstellung von der  $\text{AsCl}_6^-$ - Umgebung der Verbindung  $[(\text{H}_5\text{O}_2^+)_5(\text{Cl}^-)_4](\text{AsCl}_6)$ . Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

## 2.8. Das Antimontetrachloridfluorid

Erstmals konnte Kolditz<sup>[75]</sup> durch Fluorieren von Antimonpentachlorid mit Arsentrifluorid Antimontetrachloridfluorid herstellen.

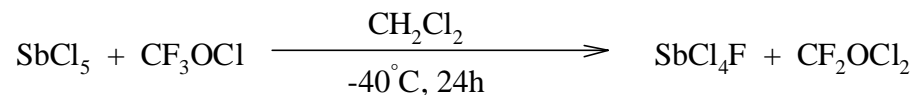


Kurze Zeit später erhielten Dehnicke und Weidlein diese Verbindung durch partielle Fluorierung von Antimonpentachlorid mit Chlormonofluorid<sup>[76]</sup>.



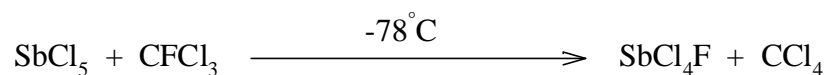
Beide sagten für die Verbindung eine ionische Struktur  $[\text{SbCl}_4^+][\text{F}^-]$  voraus.

Preiss<sup>[77]</sup> konnte die Struktur der Verbindung aufklären und Minkwitz<sup>[78]</sup> konnte die Einkristallstrukturanalyse weiter verfeinern.



### 2.8.1. Darstellung von $\text{SbCl}_4\text{F}$

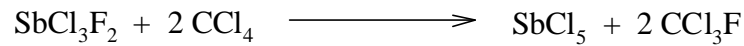
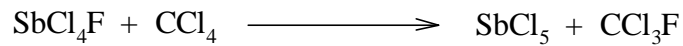
Die Synthese von  $\text{SbCl}_4\text{F}$  gelang durch einen Fluor - Chloraustausch mit  $\text{CFCl}_3$ .



Es entstanden farblose, nadelförmige Kristalle, welche bei  $-50^\circ\text{C}$  vermessen wurden.

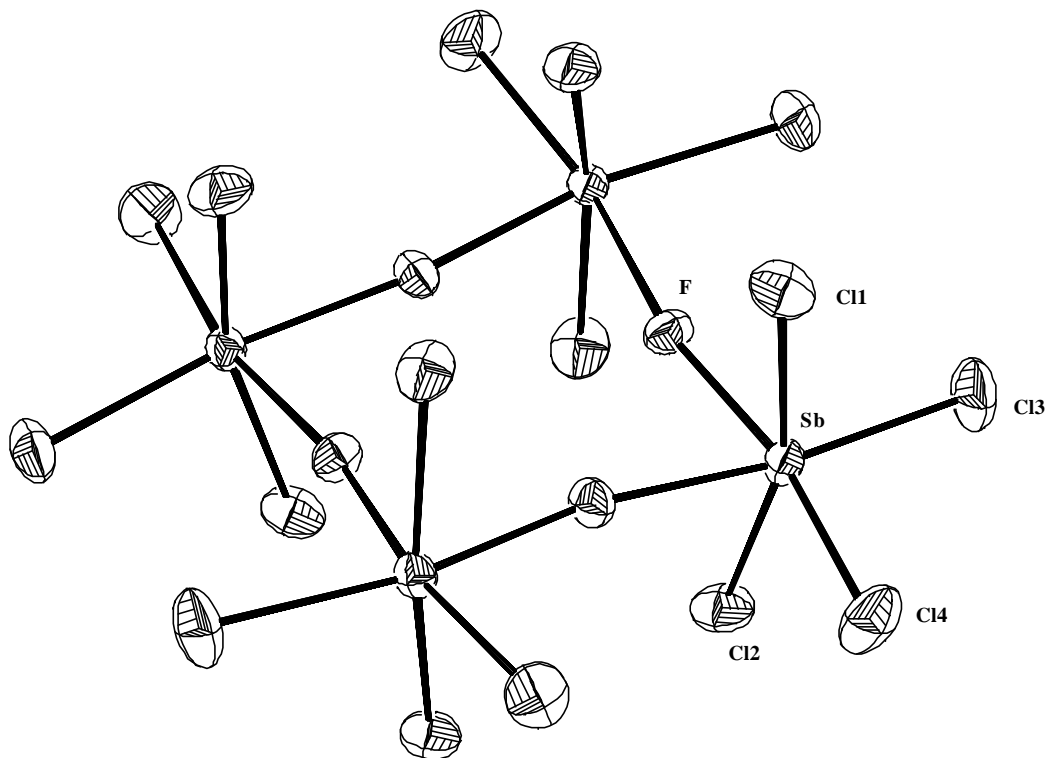


Dieses Ergebnis ist die Umkehrreaktion der Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoff-Synthese<sup>[3,79]</sup>.



### 2.8.2. Kristallstruktur von $\text{SbCl}_4\text{F}$ <sup>[77,78]</sup>

$\text{SbCl}_4\text{F}$  kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe I4 mit den Gitterkonstanten  $a = 1289.42(6)$  pm,  $b = 1289.42(6)$  pm und  $c = 784.31(5)$  pm. Die Elementarzelle enthält 8 Moleküle. Diese Daten stimmen mit den von Preiss und Minkwitz gefundenen überein<sup>[77,78]</sup>.



**Abb.28:** ORTEP - Darstellung der Tetramerstruktur von  $\text{SbCl}_4\text{F}$ . Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Atome ohne Bezeichnung werden durch eine 4 zählige Achse erzeugt.

Es entsteht eine tetramere Moleküleinheit, welche über cis - F - Brücken der vier Oktaeder zustande kommt. Es existiert eine Sechsfachkoordination am zentralen Antimonatom und es kommt zur Bildung eines gewellten Achtringes (Abb.28).

Sowohl die Bindungslängen als auch die Bindungswinkel sind etwas größer im Vergleich mit den Werten von Minkwitz (Tab.13).

	<b>SbCl<sub>4</sub>F [pm]</b>	<b>SbCl<sub>4</sub>F[pm]<sup>[78]</sup></b>
<b>Sb – F1</b>	209.83(16)	209.0(2)
<b>Sb – F1#</b>	210.78(16)	208.4(2)
<b>Sb – C11</b>	229.48(8)	226.5(2)
<b>Sb – C12</b>	229.41(7)	227.5(1)
<b>Sb – C13</b>	228.89(7)	228.0(1)
<b>Sb-F1-Sb#</b>	169.16(9)	169.22(12)
<b>C11-Sb-F1</b>	83.45(6)	91.70(7)
<b>C11-Sb-C12</b>	95.22(4)	95.09(5)

**Tab.13:** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von der eigenen SbCl<sub>4</sub>F - Probe und von SbCl<sub>4</sub>F<sup>[78]</sup>.

Bei den Abwinkelungen, an denen verbrückende Fluoratome beteiligt sind, treten Abweichungen von über 8 ° auf.

