

## I. EINLEITUNG

Die Elemente der fünften Hauptgruppe bilden mit Halogenen drei - bzw. fünfwertige Verbindungen. In den Oxidationsstufen drei und fünf bilden die Elemente ebenso Oxidhalogenverbindungen.

Das Interesse an diesen Verbindungsklassen stieg seit der Entdeckung von  $\text{PCl}_5$  im Jahre 1809 und dem 16 Jahre später synthetisierten  $\text{SbCl}_5$  stetig<sup>[1,2]</sup>. Aufgrund ihres starken Reaktionsvermögens können diese Verbindungen als Fluorierungs- und Chlorierungsmittel eingesetzt werden.

Ein Anstoß zur weiteren Untersuchung von Halogenverbindungen der fünften Hauptgruppe war die Entdeckung von gemischt halogenierten Antimonverbindungen (z.B.  $\text{SbF}_3\text{Cl}_2$ ) durch Swarts 1895<sup>[3]</sup>. Diese Verbindungen katalysieren den Austausch von Chlor gegen Fluor in chlorierten aliphatischen Kohlenwasserstoffen<sup>[4,5]</sup>.

Trotz der anfänglichen Euphorie konnte erst knapp 170 Jahre nach der Entdeckung von  $\text{PCl}_5$  Arsenpentachlorid von Seppelt dargestellt werden<sup>[6]</sup>. Es erwies sich als außerordentlich schwierig, den fünfwertigen Zustand des Arsens zu stabilisieren. Dies kann u.a. auf die erstmalige Besetzung mit d - Elektronen, d.h. auf die Übergangsmetallkontraktion, zurückgeführt werden<sup>[7]</sup>. Die Pentabromide und -iodide der Elemente Arsen, Antimon und Bismut sind bis heute noch nicht bekannt. Dies kann zum einen auf die starke Oxidationskraft der Zentralatome und zum anderen auf die Auswirkungen der Lanthanoidenkontraktion zurückgeführt werden.

Bei der Darstellung der Oxidchloride ergaben sich ähnliche Schwierigkeiten wie bei den Pentachloriden. 1847 wurde  $\text{POCl}_3$  synthetisiert<sup>[8]</sup>, aber erst 130 Jahre später konnte Seppelt  $\text{AsOCl}_3$  darstellen<sup>[9]</sup>.

Bei Betrachtung der Kristallstrukturen der Halogenverbindungen der fünften Hauptgruppe gibt es einige interessante Unterschiede zu erkennen. Laut VSEPR - Theorie<sup>[10]</sup> gibt es für eine Pentahalogenverbindung zwei mögliche Koordinationspolyeder: die trigonale Bipyramide und die quadratische Pyramide.

In den letzten 30-40 Jahren konnten die Kristallstrukturen der Pentahalogenide und Oxidhalogenide aufgeklärt werden, wobei auffällt, daß innerhalb der fünften Hauptgruppe von oben nach unten die Neigung zur Polymerisation zunimmt.

Während  $\text{PCl}_5$  im festen Zustand ein Ionenpaar bildet  $[\text{PCl}_4^+][\text{PCl}_6^-]$ <sup>[11]</sup>, ist  $\text{SbCl}_5$  im festen Zustand trigonal bipyramidal aufgebaut<sup>[12]</sup>. Ramanspektroskopische Befunde für  $\text{SbCl}_5$  sprechen für eine dimere Struktur bei tiefen Temperaturen<sup>[13]</sup>. Die Kristallstruktur des dazwischenliegenden  $\text{AsCl}_5$  ist noch nicht bekannt, wird aber aufgrund spektroskopischer Aussagen als trigonal bipyramidal vorhergesagt<sup>[6,7]</sup>.

Besondere Aufmerksamkeit dieser Dissertation galt den Pentachloriden der fünften Hauptgruppe.

Ein Ziel war es, Arsenpentachlorid zu synthetisieren und kristallographisch zu charakterisieren, um die Vermutung der trigonal bipyramidalen Struktur zu bestätigen.

Die strukturanalytische Untersuchung der Tieftemperaturmodifikation vom Antimonpentachlorid sollte Klarheit über deren Struktur schaffen.

Die Oxidchloride bildeten einen weiteren Schwerpunkt dieser Arbeit, wobei die Darstellung von  $\text{AsOCl}_3$  und dessen kristallographische Charakterisierung und die Aufklärung der seit langem diskutierten  $\text{NOCl}_2^+$  - Struktur im Vordergrund standen.