

III. EXPERIMENTELLER TEIL

3.1. Allgemeines

3.1.1. Arbeitsmethoden und Geräte

Die Handhabung hydrolyseempfindlicher Substanzen erfolgt in einem Handschuhkasten der Firma Braun GmbH, Garching, Typ MB 150 B/G oder Typ MB 200 mit automatischer Gasreinigung (Molekularsieb und Kupferkatalysator). Diese garantieren einen Wasser- und Sauerstoffgehalt des verwendeten Schutzgases Argon von 0.1 bis 1ppm.

Alle Experimente wurden im Vakuum oder unter Argon, welches zur Entfernung von O₂ – Spuren über Phosphorpentoxid geleitet wurde, durchgeführt. Die Glasgeräte wurden vor jeder Benutzung im Vakuum ausgeheizt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden vorher absolutiert und dann über Molekularsieb der Porengröße 0.4 nm gelagert.

Die Ramanspektren werden in Glasröhrchen von 4mm Durchmesser mit einem Gerät der Firma Bruker, Typ RFS 100, aufgenommen. Das FT- Ramanspektrometer arbeitet mit einem Nd- YAG- Laser der Wellenlänge 1064nm und Leistungen von 10-550mW.

Die unter Verwendung einer speziellen Apparatur^[80] auf einen Glasfaden montierten Kristalle werden unter Stickstoffkühlung auf dem Bruker–SMART–CCD–1000-TM-Diffraktometer mit MoK α - Strahlung ($\lambda = 0.71069\text{\AA}$) und Graphitmonochromator, vermessen.

Die Scanbreite betrug 0-3 ω und die Belichtungszeit betrug 10s pro Aufnahme. Die Daten wurden zu Intensitäten reduziert und nach semiempirischer Absorptionskorrektur durch Angleichung symmetriegleicher Reflexe (SADABS) wurden die Lösung und Verfeinerung der Strukturen mit den SHELX- Programmen ^[81,82] durchgeführt.

Die DSC - Messung (Differential- Scanning- Calorimetrie) werden mit einem Gerät der Firma Netzsch DSC 200 durchgeführt und mit der zugehörigen Software ausgewertet.

Als UV- Lichtquelle dient eine 500 Watt Osram Quecksilberhochdrucklampe, deren Licht mit Hilfe zweier Quarzlinen, 5 cm Durchmesser, fokussierbar ist.

Ozon wurde mit einem Siemensschen Ozonisator hergestellt.

3.1.2. Ausgangssubstanzen

SbCl_5	Fa. Aldrich
AsCl_3	Fa. MERCK – Schuchart (gereinigt durch fraktionierte Kondensation)
HCl_{gas}	Fa. Linde
Frigen 12	Fa. Linde
Frigen 11	stand im Ak zur Verfügung
Chlor	Fa. Aldrich (gereinigt durch Destillation und P_2O_5)
Methylenchlorid	Fa. MERCK- Schuchart
Sauerstoff	Fa. Linde
Thionylchlorid	Fa. MERCK – Schuchart (destilliert über Leinöl)
AsF_5	stand im AK zur Verfügung
Nitrosylchlorid	stand im AK zur Verfügung
CCl_4	stand im AK zur Verfügung
SO_2	stand im AK zur Verfügung
Propionitril	stand im AK zur Verfügung
SbCl_3	Fa. Aldrich
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	stand im AK zur Verfügung
BiCl_3	stand im AK zur Verfügung

4. Synthesen und Kristallstrukturanalysen

4.1. Arsenoxidtrichlorid

4.1.1. Synthese von AsOCl_3

Im Handschuhkasten werden 0.5 g (2.76 mmol) AsCl_3 abgewogen und anschließend einer fraktionierten Kondensation unterworfen, um eventuell vorhandenes HCl zu entfernen. Das gereinigte AsCl_3 wird in ein 10 mm Röhrchen einkondensiert und dazu 3 ml Dichlormethan kondensiert. Bei -78°C wird nun durch die farblose Lösung Ozon geleitet, welches mit einem Siemensschen Ozonisator produziert wird. Das Ozon wird zur Trocknung vorher bei -78°C durch Glaswolle geleitet. Es entstehen farblose Kristalle am Boden des Glasröhrchens. Die Reaktion ist beendet, wenn die Lösung blau ist. Nun wird das überschüssige Ozon abgezogen und das Röhrchen abgeschmolzen. Die zurückbleibende Lösung wird auf -40°C erwärmt, sodaß das AsOCl_3 in Lösung geht und dann für die Kristallisation langsam wieder auf -78°C abgekühlt. Es entstehen farblose Kristalle von AsOCl_3 .

Ramandaten: (Kristall, -80°C , 250 mW)

$$\nu = 789(10), 737(3), 589(4), 574(3), 444(2,5), 426(\text{br},50), 373(15), \\ 364(20), 293(100), 240(15), 200(36), 187(35), 156(40), 119(50), 107(40) \text{ cm}^{-1}$$

4.1.2. Strukturaufklärung der Verbindung AsOCl_3

Kristall - und Strukturdaten von AsOCl_3

Farbe	farblos
Summenformel	$\text{As}_2\text{Cl}_6\text{O}_2$
Molmasse	394.54 g/mol
Meßtemperatur	-120°C
Wellenlänge	71.069 pm
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$\text{P}2_1/\text{c}$

Gitterkonstanten	a = 804.3(2) pm	$\alpha = 90.^\circ$
	b = 613.1(2) pm	$\beta = 111.9^\circ$
	c = 1019.7(2) pm	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	466.2(2) · 10 ⁶ pm ³	
Formeleinheiten pro Zelle	2	
F(000)	368	
Dichte (berechnet)	2.810 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	8.825 mm ⁻¹	
Kristalldimensionen	0.2mm x 0.2mm x 0.2mm	
Theta-Bereich der Datensammlung	3.96 bis 27.97°.	
hkl - Bereich der Indizes	-9<=h<=10, -8<=k<=6, -13<=l<=0	
Gemessene Reflexe	2134	
Unabhängige Reflexe	1121 [R(int) = 0.0316]	
Vollständigkeit zu Theta = 27.97°	99.7 %	
Reflexe verwendet >2sigma(I)°	999	
Strukturverfeinerung (gegen F ²)	Vollmatrix – Kleinste - Fehlerquadrate	
Reflexe / davon unterdrückt / Parameter	1121 / 0 / 47	
Gütefaktor (gegen F ²)	1.074	
Endgültiger Fehler R [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0255, wR2 = 0.0586	
R (alle Daten)	R1 = 0.0313, wR2 = 0.0610	
Extinktionskoeffizient	0.0069(10)	
Größe und kleinste Restelektronendichte	0.728 und -0.862 10 ⁻⁶ e.pm ⁻³	

Atomkoordinaten (x 10⁴) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren (pm² x 10⁻¹) für AsOCl₃. U(eq) ist definiert als 1/3 des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)
As	6597(1)	593(1)	-5108(1)	11(1)
Cl(1)	6580(1)	-378(1)	-7095(1)	22(1)

Cl(2)	8773(1)	-706(1)	-3388(1)	23(1)
Cl(3)	7943(1)	3693(1)	-5084(1)	20(1)
O	4788(3)	1895(3)	-4937(2)	15(1)

Bindungslängen [pm] und Winkel [°] für AsOCl₃.

As-O	172.4(2)
As-O#1	189.9(2)
As-Cl(1)	210.71(9)
As-Cl(2)	211.53(9)
As-Cl(3)	218.27(1)
As-As#1	275.64(8)
Cl(1)-O#1	284.1(2)
Cl(1)-O#2	326.7(2)
Cl(2)-O#1	282.6(2)
Cl(3)-O	282.2(2)
O-As#1	189.9(2)
O-O#1	235.8(4)
O-Cl(2)#1	282.6(2)
O-Cl(1)#1	284.1(2)
O-As-O#1	81.06(1)
O-As-Cl(1)	121.72(8)
O#1-As-Cl(1)	90.18(7)
O-As-Cl(2)	123.93(8)
O#1-As-Cl(2)	89.33(7)
Cl(1)-As-Cl(2)	113.34(4)
O-As-Cl(3)	91.70(7)
O#1-As-Cl(3)	172.66(7)
Cl(1)-As-Cl(3)	94.67(4)
Cl(2)-As-Cl(3)	93.77(4)
O-As-As#1	42.89(7)

O#1-As-As#1	38.17(6)
Cl(1)-As-As#1	109.34(3)
Cl(2)-As-As#1	109.95(3)
Cl(3)-As-As#1	134.58(3)
As-Cl(1)-O#1	41.95(5)
As-Cl(1)-O#2	156.11(5)
O#1-Cl(1)-O#2	114.85(5)
As-Cl(2)-O#1	42.22(5)
As-Cl(3)-O	37.65(4)
As-O-As#1	98.94(1)
As-O-O#1	52.70(8)
As#1-O-O#1	46.24(7)
As-O-Cl(3)	50.65(6)
As#1-O-Cl(3)	149.57(1)
O#1-O-Cl(3)	103.34(2)
As-O-Cl(2)#1	121.48(1)
As#1-O-Cl(2)#1	48.45(5)
O#1-O-Cl(2)#1	81.24(11)
Cl(3)-O-Cl(2)#1	142.81(9)
As-O-Cl(1)#1	119.59(1)
As#1-O-Cl(1)#1	47.87(5)
O#1-O-Cl(1)#1	79.68(4)
Cl(3)-O-Cl(1)#1	140.16(9)
Cl(2)#1-O-Cl(1)#1	77.00(6)

Verwendete Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome:

#1 $-x+1, -y, -z-1$ #2 $-x+1, y-1/2, -z-3/2$

Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für AsOCl_3

Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
As	7(1)	16(1)	12(1)	-1(1)	3(1)	-1(1)
Cl(1)	21(1)	31(1)	17(1)	-7(1)	11(1)	-6(1)
Cl(2)	11(1)	29(1)	23(1)	7(1)	-1(1)	0(1)
Cl(3)	16(1)	19(1)	25(1)	-1(1)	8(1)	-6(1)
O	10(1)	16(1)	21(1)	-1(1)	8(1)	-1(1)

4.2. Versuche zur Darstellung von Antimonoxidtrichlorid

a) 0.5 g Antimontrichlorid werden in einen Handschuhkasten in ein 10 mm Glasröhrchen eingewogen und in Methylenchlorid aufgelöst. Anschließend wird bei -78°C ozonisiert. Nach kurzer Zeit fällt ein weißer Niederschlag aus. Es wird weiter ozonisiert, bis die überstehende Lösung blau ist. Nach Beendigung der Reaktion wird die gesamte Lösung und Niederschlag braun. Die Untersuchung des Zersetzungsproduktes ergab keinen Aufschluß über die Natur des Produktes.

b) In der Handschuhbox werden 0.5 g SbCl_5 in ein 10 mm Glasröhrchen eingewogen. Dazu wird Methylenchlorid kondensiert und bei -78°C ozonisiert. Es kam zu keiner Reaktion.

Die gleiche Reaktion wird durchgeführt, jedoch bei -30°C , wobei ein farbloser Niederschlag entsteht. Nach Beendigung der Reaktion wird etwas Lösungsmittel abgezogen. Es entstehen farblose plättchenförmige, welche extrem instabil sind und bei dem Versuch der Präparation geschmolzen sind.

4.3. 2,4,6-Trichlor-1-oxa-2-thia-3,5-diazinium-hexachloroantimonat

4.3.1. Synthese von $\text{Cl}^+\text{S-N=CCl-N=CCl-O SbCl}_6^-$

In ein 8 mm Glasröhrchen werden 1ml $\text{NCl}_3/\text{CCl}_4$ gegeben. Unter Argon werden mit einer Spritze 180 μl HCl freies SbCl_5 , aus dem Handschuhkasten, eingespritzt. Dann gibt man noch 100 μl frisch destilliertes SOCl_2 zu. Es entsteht sofort ein schwach gelber Feststoff, welcher durch vorsichtiges Auflösen und anschließendem Abkühlen zur Kristallisation gebracht werden konnte.

4.3.2. Strukturaufklärung der Verbindung $\text{Cl}^+\text{S-N=CCl-N=CCl-O SbCl}_6^-$

Kristall- und Strukturdaten von $\text{Cl}^+\text{S-N=CCl-N=CCl-O SbCl}_6^-$

Farbe	hellgelb	
Summenformel	$\text{C}_2\text{Cl}_9\text{N}_2\text{OSSb}$	
Molmasse	540.90 g/mol	
Meßtemperatur	293(2) K	
Wellenlänge	71.073 pm	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Gitterkonstanten	$a = 3016.29(9)$ pm	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 739.42(2)$ pm	$\beta = 100.6(2)^\circ$.
	$c = 1342.04(5)$ pm	$\gamma = 90^\circ$.
Volumen	$2941.29(1) \cdot 10^6$ pm ³	
Formeleinheiten pro Zelle	8	
Dichte (berechnet)	2.443 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	3.631 mm ⁻¹	
F(000)	2032	
Kristalldimensionen	0.2 x 0.2 x 0.2 mm ³	
Theta-Bereich der Datensammlung	1.37 bis 30.52°.	
hkl - Bereich der Indizes	$-42 \leq h \leq 40, -10 \leq k \leq 9, -16 \leq l \leq 19$	
Gemessene Reflexe	16716	
Unabhängige Reflexe	4410 [R(int) = 0.0709]	
Vollständigkeit zu Theta = 30.52°	98.1 %	

Reflexe verwendet $>2\sigma(I)^\circ$	2986
Methode der Strukturverfeinerung	Vollmatrix – Kleinste - Fehlerquadrate
Reflexe / davon unterdrückt / Parameter	4410 / 0 / 147
Gütefaktor (gegen F^2)	0.976
Endgültiger Fehler R [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0491, wR2 = 0.1189
R (alle Daten)	R1 = 0.0829, wR2 = 0.1364
Größe und kleinste Restelektronendichte	3.342 und -1.168 10^{-6} e.p.m ⁻³

Atomkoordinaten (10^4) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $\text{Cl}^-\text{S-N=CCl-N=CCl-O SbCl}_6^-$. $U(\text{eq})$ ist definiert als 1/3 des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Sb(1)	5000	6379(1)	2500	24(1)
Cl(11)	4640(1)	6390(2)	3914(1)	32(1)
Cl(12)	4489(1)	4195(2)	1687(1)	38(1)
Cl(13)	5499(1)	8722(2)	3259(1)	34(1)
Sb(2)	7500	7500	5000	24(1)
Cl(21)	6715(1)	7072(2)	4326(1)	31(1)
Cl(22)	7653(1)	4664(2)	4349(1)	38(1)
Cl(23)	7588(1)	8855(2)	3455(1)	40(1)
S(1)	5934(1)	8160(2)	5608(1)	28(1)
Cl(1)	5334(1)	8668(2)	5992(1)	32(1)
Cl(2)	6507(1)	3180(2)	6198(2)	42(1)
Cl(3)	6660(1)	2307(3)	3491(1)	49(1)
N(1)	6444(2)	10285(7)	7212(4)	30(1)
O(1)	6222(2)	7333(6)	6670(4)	45(1)
N(2)	6122(2)	10236(7)	5476(4)	32(1)
C(1)	6330(2)	11021(7)	6275(5)	27(1)
C(2)	6411(2)	8460(8)	7346(4)	29(1)

Bindungslängen [pm] und Winkel [°] für $\text{Cl}^+\text{S-N=CCl-N=CCl-O SbCl}_6^-$

Sb(1)-Cl(11)#1	235.55(1)
Sb(1)-Cl(11)	235.56(1)
Sb(1)-Cl(12)	235.59(1)
Sb(1)-Cl(12)#1	235.59(5)
Sb(1)-Cl(13)#1	239.48(3)
Sb(1)-Cl(13)	239.48(2)
Sb(2)-Cl(22)	235.00(2)
Sb(2)-Cl(22)#2	235.01(1)
Sb(2)-Cl(23)	236.16(1)
Sb(2)-Cl(23)#2	236.16(3)
Sb(2)-Cl(21)	239.43(4)
Sb(2)-Cl(21)#2	239.44(4)
S(1)-O(1)	164.3(5)
S(1)-N(2)	165.7(5)
S(1)-Cl(1)	200.5(2)
Cl(2)-C(1)#3	169.2(6)
Cl(3)-C(2)#4	167.9(6)
N(1)-C(1)	135.5(8)
N(1)-C(2)	136.7(7)
O(1)-C(2)	128.4(7)
N(2)-C(1)	127.7(8)
C(1)-Cl(2)#5	169.2(6)
C(2)-Cl(3)#6	167.9(6)
Cl(11)#1-Sb(1)-Cl(11)	179.60(8)
Cl(11)#1-Sb(1)-Cl(12)	89.40(5)
Cl(11)-Sb(1)-Cl(12)	90.88(5)
Cl(11)#1-Sb(1)-Cl(12)#1	90.88(5)
Cl(11)-Sb(1)-Cl(12)#1	89.39(5)
Cl(12)-Sb(1)-Cl(12)#1	93.46(9)
Cl(11)#1-Sb(1)-Cl(13)#1	90.12(5)
Cl(11)-Sb(1)-Cl(13)#1	89.58(5)

Cl(12)-Sb(1)-Cl(13)#1	89.61(6)
Cl(12)#1-Sb(1)-Cl(13)#1	176.78(6)
Cl(11)#1-Sb(1)-Cl(13)	89.59(5)
Cl(11)-Sb(1)-Cl(13)	90.12(5)
Cl(12)-Sb(1)-Cl(13)	176.78(6)
Cl(12)#1-Sb(1)-Cl(13)	89.61(6)
Cl(13)#1-Sb(1)-Cl(13)	87.33(8)
Cl(22)-Sb(2)-Cl(22)#2	179.998(1)
Cl(22)-Sb(2)-Cl(23)	89.45(6)
Cl(22)#2-Sb(2)-Cl(23)	90.55(6)
Cl(22)-Sb(2)-Cl(23)#2	90.55(6)
Cl(22)#2-Sb(2)-Cl(23)#2	89.45(6)
Cl(23)-Sb(2)-Cl(23)#2	180.0
Cl(22)-Sb(2)-Cl(21)	89.43(5)
Cl(22)#2-Sb(2)-Cl(21)	90.57(5)
Cl(23)-Sb(2)-Cl(21)	89.31(5)
Cl(23)#2-Sb(2)-Cl(21)	90.69(5)
Cl(22)-Sb(2)-Cl(21)#2	90.57(5)
Cl(22)#2-Sb(2)-Cl(21)#2	89.43(5)
Cl(23)-Sb(2)-Cl(21)#2	90.69(5)
Cl(23)#2-Sb(2)-Cl(21)#2	89.31(5)
Cl(21)-Sb(2)-Cl(21)#2	180.0
O(1)-S(1)-N(2)	107.5(3)
O(1)-S(1)-Cl(1)	101.7(2)
N(2)-S(1)-Cl(1)	101.4(2)
C(1)-N(1)-C(2)	120.4(5)
C(2)-O(1)-S(1)	117.7(4)
C(1)-N(2)-S(1)	117.1(4)
N(2)-C(1)-N(1)	126.6(5)
N(2)-C(1)-Cl(2)#5	119.3(5)
N(1)-C(1)-Cl(2)#5	114.0(4)
O(1)-C(2)-N(1)	125.5(5)
O(1)-C(2)-Cl(3)#6	119.4(5)

N(1)-C(2)-Cl(3)#6 115.0(4)

Verwendete Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome:

#1 -x+1,y,-z+1/2 #2 -x+3/2,-y+3/2,-z+1 #3 x,y-1,z

#4 x,-y+1,z-1/2 #5 x,y+1,z #6 x,-y+1,z+1/2

Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $\text{Cl}^+\text{S-N=CCl-N=CCl-O SbCl}_6^-$

Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sb(1)	24(1)	22(1)	25(1)	0	4(1)	0
Cl(11)	36(1)	32(1)	31(1)	-2(1)	13(1)	-1(1)
Cl(12)	39(1)	35(1)	40(1)	-10(1)	9(1)	-12(1)
Cl(13)	35(1)	33(1)	29(1)	1(1)	-1(1)	-9(1)
Sb(2)	22(1)	22(1)	27(1)	0(1)	3(1)	1(1)
Cl(21)	22(1)	32(1)	37(1)	-1(1)	2(1)	-1(1)
Cl(22)	32(1)	28(1)	50(1)	-11(1)	0(1)	4(1)
Cl(23)	38(1)	48(1)	34(1)	12(1)	7(1)	-4(1)
S(1)	32(1)	21(1)	29(1)	-3(1)	3(1)	0(1)
Cl(1)	30(1)	29(1)	36(1)	0(1)	3(1)	-2(1)
Cl(2)	40(1)	17(1)	70(1)	1(1)	9(1)	-3(1)
Cl(3)	50(1)	48(1)	40(1)	-11(1)	-12(1)	6(1)
N(1)	32(3)	23(2)	35(3)	-6(2)	4(2)	0(2)
O(1)	48(3)	34(3)	50(3)	3(2)	2(2)	-2(2)
N(2)	37(3)	23(2)	35(3)	4(2)	4(2)	0(2)
C(1)	26(3)	16(2)	41(3)	0(2)	12(2)	0(2)
C(2)	31(3)	26(3)	27(3)	2(2)	1(2)	0(2)

Torsionswinkel [°] für $\text{Cl}^+\text{S-N=CCl-N=CCl-O SbCl}_6^-$

N(2)-S(1)-O(1)-C(2)	22.3(6)
Cl(1)-S(1)-O(1)-C(2)	-83.8(5)
O(1)-S(1)-N(2)-C(1)	-20.6(5)
Cl(1)-S(1)-N(2)-C(1)	85.7(5)
S(1)-N(2)-C(1)-N(1)	5.4(8)
S(1)-N(2)-C(1)-Cl(2)#5	-177.0(3)
C(2)-N(1)-C(1)-N(2)	11.8(9)
C(2)-N(1)-C(1)-Cl(2)#5	-166.0(4)
S(1)-O(1)-C(2)-N(1)	-9.0(9)
S(1)-O(1)-C(2)-Cl(3)#6	173.3(3)
C(1)-N(1)-C(2)-O(1)	-9.7(10)
C(1)-N(1)-C(2)-Cl(3)#6	168.1(4)

Verwendete Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome:

#1 $-x+1, y, -z+1/2$ #2 $-x+3/2, -y+3/2, -z+1$ #3 $x, y-1, z$

#4 $x, -y+1, z-1/2$ #5 $x, y+1, z$ #6 $x, -y+1, z+1/2$

4.4. Antimonpentachlorid

4.4.1. Synthese von SbCl_5

In einer 0.3 mm Kapillare, gefüllt mit SbCl_5 , werden am Diffraktometer bei -30°C Kristalle gezogen vom SbCl_5 - Monomer.

Ramandaten: (Kristall, RT und -30°C , 300 mW)

Raumtemperatur : $\nu = 163 (\text{E}''), 178 (\text{E}'), 305 (\text{A}_1'), 355 (\text{A}_1'), 396 (\text{E}') \text{ cm}^{-1}$

-30°C : $\nu = 165 (\text{E}''), 175 (\text{E}'), 311 (\text{A}_1'), 360 (\text{A}_1'), 392 (\text{E}') \text{ cm}^{-1}$

4.4.2. Strukturaufklärung der Verbindung SbCl_5

Kristall- und Strukturdaten von SbCl_5

Farbe	farblos	
Summenformel	Cl_5Sb	
Molmasse	299.00 g/mol	
Meßtemperatur	243(2) K	
Wellenlänge	71.073 pm	
Kristallsystem	hexagonal	
Raumgruppe	$\text{P6}_3/\text{mmc}$	
Gitterkonstanten	$a = 741.4(1) \text{ pm}$	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 741.4(1) \text{ pm}$	$\beta = 90^\circ$.
	$c = 794.0(6) \text{ pm}$	$\gamma = 120^\circ$.
Volumen	$378.0(1) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$	
Formeleinheiten pro Zelle	2	
Dichte (berechnet)	2.627 Mg/m^3	
Absorptionskoeffizient	5.296 mm^{-1}	
F(000)	272	
Kristalldimensionen	$0.2 \times 0.4 \times 0.3 \text{ mm}^3$	
Theta-Bereich der Datensammlung	3.17 bis 30.49° .	

hkl - Bereich der Indizes	-10<=h<=9, -8<=k<=10, -10<=l<=11
Gemessene Reflexe	3385
Unabhängige Reflexe	252 [R(int) = 0.0533]
Vollständigkeit zu Theta = 30.49°	100.0 %
Reflexe verwendet >2sigma(I)°	246
Methode der Strukturverfeinerung	Vollmatrix – Kleinste - Fehlerquadrate
Reflexe / davon unterdrückt / Parameter	252 / 0 / 11
Gütefaktor (gegen F ²)	1.201
Endgültiger Fehler R [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0238, wR2 = 0.0654
R (alle Daten)	R1 = 0.0245, wR2 = 0.0668
Extinktionskoeffizient	0.004(2)
Größe und kleinste Restelektronendichte	0.545 und -0.719 10 ⁻⁶ e.pm ⁻³

Atomkoordinaten (x 10⁴) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren (pm²x 10⁻¹) für SbCl₅. U(eq) ist definiert als 1/3 des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Sb	6667	3333	7500	35(1)
Cl(1)	6667	3333	4561(3)	87(1)
Cl(2)	8435(1)	6869(2)	7500	78(1)

Bindungslängen [pm] und Winkel [°] für SbCl₅

Sb-Cl(2)#1	227.0(2)
Sb-Cl(2)	227.0(2)
Sb-Cl(2)#2	227.0(1)
Sb-Cl(1)	233.3(2)
Sb-Cl(1)#3	233.3(2)

Cl(2)#1-Sb-Cl(2)	120.0
Cl(2)#1-Sb-Cl(2)#2	120.0
Cl(2)-Sb-Cl(2)#2	120.0
Cl(2)#1-Sb-Cl(1)	90.0
Cl(2)-Sb-Cl(1)	90.0
Cl(2)#2-Sb-Cl(1)	90.0
Cl(2)#1-Sb-Cl(1)#3	90.0
Cl(2)-Sb-Cl(1)#3	90.0
Cl(2)#2-Sb-Cl(1)#3	90.0
Cl(1)-Sb-Cl(1)#3	180.0

Verwendete Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome:

#1 -y+1,x-y,z #2 -x+y+1,-x+1,z #3 x,y,-z+3/2

Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für SbCl_5 . Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sb	34(1)	34(1)	38(1)	0	0	17(1)
Cl(1)	110(1)	110(1)	40(1)	0	0	55(1)
Cl(2)	71(1)	34(1)	117(2)	0	0	17(1)

4.5. Antimonpentachlorid – Dimer

4.5.1. Synthese von $(\text{SbCl}_5)_2$

0.5 g (1.00 mmol) SbCl_5 werden in der Handschuhbox in ein 10 mm Glasröhrchen eingewogen und dann an der Vakuumapparatur mit CH_2Cl_2 versetzt. Die Probe wird bei -80°C kaltgestellt. Bei der Kristallisation entstehen zuerst farblose Nadeln, welche sich in orange-gelbe Plättchen umwandeln.

Ramandaten: (Kristall, -80°C , 250 mW)

-80°C : $\nu = 102 (\text{A}_g), 126 (\text{A}_g), 170 (\text{B}_{2g}), 184 (\text{A}_g), 275 (\text{A}_g), 305 (\text{B}_{2g}),$
 $338(\text{A}_g), 354 (\text{B}_{1g}), 381 (\text{A}_g) \text{ cm}^{-1}$

Literatur [1]: $\nu = 103, 128, 173, 186, 278, 314, 340, 364, 383 \text{ cm}^{-1}$

4.5.2. Strukturaufklärung der Verbindung $(\text{SbCl}_5)_2$

Kristall- und Strukturdaten von $(\text{SbCl}_5)_2$

Farbe	orange	
Summenformel	$\text{Cl}_{10}\text{Sb}_2$	
Molmasse	598.00 g/mol	
Meßtemperatur	173(2) K	
Wellenlänge	71.073 pm	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$\text{P}2_1/\text{c}$	
Gitterkonstanten	$a = 952.36(8) \text{ pm}$	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 1186.88(1) \text{ pm}$	$\beta = 108.2(4)^\circ$.
	$c = 1219.67(1) \text{ pm}$	$\gamma = 90^\circ$.
Volumen	$1309.1(2) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$	
Formeleinheiten pro Zelle	4	
Dichte (berechnet)	3.034 Mg/m^3	
Absorptionskoeffizient	6.117 mm^{-1}	

F(000)	1088
Kristalldimensionen	0.2 x 0.3 x 0.4 mm ³
Theta-Bereich der Datensammlung	2.25 bis 30.54°.
hkl - Bereich der Indizes	-13<=h<=13, -16<=k<=16, -17<=l<=17
Gemessene Reflexe	15656
Unabhängige Reflexe	4010 [R(int) = 0.0233]
Vollständigkeit zu Theta = 30.54°	99.9 %
Reflexe verwendet >2sigma(I)°	3693
Methode der Strukturverfeinerung	Vollmatrix – Kleinste - Fehlerquadrate
Reflexe / davon unterdrückt / Parameter	4010 / 0 / 109
Gütefaktor (gegen F ²)	1.372
Endgültiger Fehler R [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0306, wR2 = 0.0748
R (alle Daten)	R1 = 0.0335, wR2 = 0.0759
Größe und kleinste Restelektronendichte	0.840 und -3.972 10 ⁻⁶ e.pm ⁻³

Atomkoordinaten (x10⁴) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren (pm² x 10⁻¹) für (SbCl₅)₂. U(eq) ist definiert als 1/3 des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Sb(1)	3758(1)	8713(1)	1860(1)	15(1)
Sb(2)	8165(1)	8717(1)	2983(1)	16(1)
Cl(1)	3956(1)	9819(1)	3462(1)	20(1)
Cl(2)	4025(1)	7583(1)	396(1)	22(1)
Cl(3)	2156(1)	7477(1)	2297(1)	21(1)
Cl(4)	2115(1)	9908(1)	613(1)	25(1)
Cl(5)	5973(1)	7573(1)	3209(1)	16(1)
Cl(6)	5914(1)	9855(1)	1626(1)	17(1)
Cl(7)	7869(1)	9823(1)	4449(1)	21(1)
Cl(8)	7944(1)	7606(1)	1386(1)	22(1)
Cl(9)	9720(1)	9982(1)	2521(1)	23(1)
Cl(10)	9825(1)	7526(1)	4214(1)	25(1)

Bindungslängen [pm] und Winkel [°] für $(\text{SbCl}_5)_2$

Sb(1)-Cl(3)	229.66(7)
Sb(1)-Cl(4)	229.74(7)
Sb(1)-Cl(2)	231.00(7)
Sb(1)-Cl(1)	231.17(7)
Sb(1)-Cl(6)	254.95(7)
Sb(1)-Cl(5)	261.05(7)
Sb(2)-Cl(10)	229.43(7)
Sb(2)-Cl(9)	229.92(7)
Sb(2)-Cl(7)	230.57(7)
Sb(2)-Cl(8)	230.64(7)
Sb(2)-Cl(5)	257.74(7)
Sb(2)-Cl(6)	263.28(7)
Cl(3)-Sb(1)-Cl(4)	100.59(3)
Cl(3)-Sb(1)-Cl(2)	92.91(3)
Cl(4)-Sb(1)-Cl(2)	93.68(3)
Cl(3)-Sb(1)-Cl(1)	92.88(3)
Cl(4)-Sb(1)-Cl(1)	93.85(3)
Cl(2)-Sb(1)-Cl(1)	169.50(3)
Cl(3)-Sb(1)-Cl(6)	169.20(2)
Cl(4)-Sb(1)-Cl(6)	90.20(3)
Cl(2)-Sb(1)-Cl(6)	86.25(2)
Cl(1)-Sb(1)-Cl(6)	86.42(2)
Cl(3)-Sb(1)-Cl(5)	89.23(2)
Cl(4)-Sb(1)-Cl(5)	170.18(2)
Cl(2)-Sb(1)-Cl(5)	85.57(2)
Cl(1)-Sb(1)-Cl(5)	85.75(2)
Cl(6)-Sb(1)-Cl(5)	79.98(2)
Cl(10)-Sb(2)-Cl(9)	101.42(3)
Cl(10)-Sb(2)-Cl(7)	94.01(3)
Cl(9)-Sb(2)-Cl(7)	93.62(3)
Cl(10)-Sb(2)-Cl(8)	93.56(3)
Cl(9)-Sb(2)-Cl(8)	93.53(3)

Cl(7)-Sb(2)-Cl(8)	168.36(2)
Cl(10)-Sb(2)-Cl(5)	91.16(2)
Cl(9)-Sb(2)-Cl(5)	167.42(2)
Cl(7)-Sb(2)-Cl(5)	85.23(2)
Cl(8)-Sb(2)-Cl(5)	85.79(2)
Cl(10)-Sb(2)-Cl(6)	170.21(2)
Cl(9)-Sb(2)-Cl(6)	88.37(2)
Cl(7)-Sb(2)-Cl(6)	85.53(2)
Cl(8)-Sb(2)-Cl(6)	85.51(2)
Cl(5)-Sb(2)-Cl(6)	79.05(2)
Sb(2)-Cl(5)-Sb(1)	100.42(2)
Sb(1)-Cl(6)-Sb(2)	100.56(2)

Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $(\text{SbCl}_5)_2$. Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sb(1)	12(1)	19(1)	15(1)	-4(1)	4(1)	-1(1)
Sb(2)	12(1)	20(1)	15(1)	-4(1)	4(1)	0(1)
Cl(1)	21(1)	22(1)	19(1)	-6(1)	8(1)	0(1)
Cl(2)	22(1)	26(1)	17(1)	-8(1)	6(1)	-2(1)
Cl(3)	20(1)	21(1)	24(1)	2(1)	8(1)	-2(1)
Cl(4)	24(1)	25(1)	24(1)	7(1)	5(1)	3(1)
Cl(5)	17(1)	15(1)	17(1)	4(1)	5(1)	1(1)
Cl(6)	18(1)	16(1)	18(1)	4(1)	6(1)	-2(1)
Cl(7)	20(1)	25(1)	17(1)	-7(1)	6(1)	-2(1)
Cl(8)	22(1)	25(1)	19(1)	-7(1)	9(1)	1(1)
Cl(9)	20(1)	24(1)	26(1)	3(1)	9(1)	-2(1)
Cl(10)	21(1)	28(1)	25(1)	6(1)	5(1)	4(1)

Torsionswinkel [°] für $(\text{SbCl}_5)_2$.

Cl(10)-Sb(2)-Cl(5)-Sb(1)	-179.72(2)
Cl(9)-Sb(2)-Cl(5)-Sb(1)	1.09(2)
Cl(7)-Sb(2)-Cl(5)-Sb(1)	86.35(3)
Cl(8)-Sb(2)-Cl(5)-Sb(1)	-86.24(3)
Cl(6)-Sb(2)-Cl(5)-Sb(1)	-0.01(2)
Cl(3)-Sb(1)-Cl(5)-Sb(2)	179.95(2)
Cl(4)-Sb(1)-Cl(5)-Sb(2)	0.94(5)
Cl(2)-Sb(1)-Cl(5)-Sb(2)	86.97(3)
Cl(1)-Sb(1)-Cl(5)-Sb(2)	-87.11(3)
Cl(6)-Sb(1)-Cl(5)-Sb(2)	0.01(2)
Cl(3)-Sb(1)-Cl(6)-Sb(2)	-0.31(4)
Cl(4)-Sb(1)-Cl(6)-Sb(2)	-179.85(2)
Cl(2)-Sb(1)-Cl(6)-Sb(2)	-86.17(3)
Cl(1)-Sb(1)-Cl(6)-Sb(2)	86.31(3)
Cl(5)-Sb(1)-Cl(6)-Sb(2)	-0.01(2)
Cl(10)-Sb(2)-Cl(6)-Sb(1)	1.66(1)
Cl(9)-Sb(2)-Cl(6)-Sb(1)	-179.75(3)
Cl(7)-Sb(2)-Cl(6)-Sb(1)	-85.99(3)
Cl(8)-Sb(2)-Cl(6)-Sb(1)	86.57(3)
Cl(5)-Sb(2)-Cl(6)-Sb(1)	0.01(2)

4.6. Arsenpentachlorid

4.6.1. Synthese von AsCl_5

0.5 g (2.76 mmol) Arsentrichlorid aus der Handschuhbox werden in ein getrocknetes und ausgeheiztes 10 mm Glasröhrchen kondensiert. Im Vakuum werden dazu 0.3 g (4.23 mmol) Chlor (gereinigt durch Destillation und über P_2O_5 aufbewahrt) und 1 ml CF_2Cl_2 kondensiert. Erwärmung auf -50°C führt zu einer gelben Lösung. In einem teilweise unverspiegelten Dewar von 1l Inhalt, gefüllt mit Petrolether und gekühlt, mittels flüssigen Stickstoff, auf -105°C wird das Röhrchen an der Innenwand befestigt. AsCl_3 kristallisiert bei dieser Temperatur in langen Nadeln wieder aus. Richtet man nun den Fokus der UV – Lampe auf den Röhrcheninhalt, gehen die Kristalle innerhalb von Minuten schnell in Lösung. Nachdem sich alles aufgelöst hat wird bei -100°C das gesamte Lösungsmittel und überschüssiges Chlor wieder im Vakuum abgezogen. Die Kristallisation erfolgt in CHFC_2 beim Abkühlen auf -125°C .

Ramandaten: (Kristall, -110°C , 100 mW)

$$\nu = 429, 367, 295, 217 \text{ cm}^{-1}$$

4.6.2. Strukturaufklärung der Verbindung AsCl_5

Kristall- und Strukturdaten von AsCl_5

Farbe	gelb
Summenformel	AsCl_5
Molmasse	252.17 g/mol
Meßtemperatur	150(2) K
Wellenlänge	71.073 pm
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pmmn

Gitterkonstanten	a = 706.25(1) pm	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 760.29(1) pm	$\beta = 90^\circ$.
	c = 623.27(2) pm	$\gamma = 90^\circ$.
Volumen	334.67(1) · 10 ⁶ pm ³	
Formeleinheiten pro Zelle	2	
Dichte (berechnet)	2.502 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	6.938 mm ⁻¹	
F(000)	236	
Kristalldimensionen	0.2 x 0.2 x 0.2 mm ³	
Theta-Bereich der Datensammlung	3.27 bis 30.52°.	
hkl - Bereich der Indizes	-10 ≤ h ≤ 10, -10 ≤ k ≤ 10, -8 ≤ l ≤ 8	
Gemessene Reflexe	3830	
Unabhängige Reflexe	583 [R(int) = 0.0237]	
Vollständigkeit zu Theta = 30.52°	100.0 %	
Reflexe verwendet >2σ(I)°	522	
Methode der Strukturverfeinerung	Vollmatrix – Kleinste - Fehlerquadrate	
Reflexe / davon unterdrückt / Parameter	583 / 0 / 22	
Gütefaktor (gegen F ²)	1.057	
Endgültiger Fehler R [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0206, wR2 = 0.0492	
R (alle Daten)	R1 = 0.0239, wR2 = 0.0500	
Extinktionskoeffizient	0.0018(18)	
Größe und kleinste Restelektronendichte	0.712 und -0.474 · 10 ⁻⁶ e · pm ⁻³	

Atomkoordinaten (x10⁴) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren (pm² x 10⁻¹) für AsCl₅.
U(eq) ist definiert als 1/3 des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)
As	7500	2500	1742(1)	23(1)
Cl(1)	4926(1)	2500	3487(1)	48(1)

Cl(2)	7500	2500	-1638(2)	47(1)
Cl(3)	7500	-402(1)	1735(2)	56(1)

Bindungslängen [pm] und Winkel [°] für AsCl₅

As-Cl(2)	210.62(1)
As-Cl(1)	211.87(8)
As-Cl(1)#1	211.88(8)
As-Cl(3)	220.66(9)
As-Cl(3)#1	220.67(9)
Cl(2)-As-Cl(1)	120.90(3)
Cl(2)-As-Cl(1)#1	120.90(3)
Cl(1)-As-Cl(1)#1	118.21(5)
Cl(2)-As-Cl(3)	89.90(3)
Cl(1)-As-Cl(3)	90.051(1)
Cl(1)#1-As-Cl(3)	90.051(1)
Cl(2)-As-Cl(3)#1	89.90(3)
Cl(1)-As-Cl(3)#1	90.051(1)
Cl(1)#1-As-Cl(3)#1	90.050(1)
Cl(3)-As-Cl(3)#1	179.80(6)

Verwendete Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome:

#1 -x+3/2,-y+1/2,z

Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für AsCl₅. Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
As	19(1)	27(1)	22(1)	0	0	0

Cl(1)	24(1)	80(1)	40(1)	0	9(1)	0
Cl(2)	48(1)	70(1)	23(1)	0	0	0
Cl(3)	58(1)	29(1)	82(1)	8(1)	0	0

4.7. Oxoniumhydrat – hexachloroarsenat - arsenoxidtrichlorid

4.7.1. Synthese von $[(\text{H}_5\text{O}_2^+)(\text{AsCl}_6^-)]\text{AsOCl}_3$

0.5 g (2.76 mmol) Arsentrichlorid aus der Handschuhbox werden in ein getrocknetes und ausgeheiztes 10mm Glasröhrchen kondensiert. Im Vakuum werden dazu 0.3 g (4.23 mmol) Chlor und 1 ml CF_2Cl_2 kondensiert. Erwärmung auf -50°C führt zu einer gelben Lösung. In einem teilweise unverspiegelten Dewar von 1l Inhalt, gefüllt mit Petrolether und gekühlt, mittels flüssigen Stickstoff, auf -105°C wird das Röhrchen an der Innenwand befestigt. AsCl_3 kristallisiert bei dieser Temperatur in langen Nadeln wieder aus. Richtet man nun den Fokus der UV – Lampe auf dem Röhrcheninhalt, gehen die Kristalle innerhalb von Minuten in Lösung. Wenn sich alles aufgelöst hat, wird bei -100°C das gesamte Lösungsmittel und überschüssiges Chlor wieder im Vakuum abgezogen. Die Kristallisation erfolgt in Frigen 21 beim Abkühlen auf -125°C . Bei Anwesenheit von wenig Wasser kristallisiert das AsCl_6^- - Salz und nicht AsCl_5 .

4.7.2. Strukturaufklärung der Verbindung $[(\text{H}_5\text{O}_2^+)(\text{AsCl}_6^-)]\text{AsOCl}_3$

Kristall- und Strukturdaten von $[(\text{H}_5\text{O}_2^+)(\text{AsCl}_6^-)]\text{AsOCl}_3$

Farbe	orange
Summenformel	$\text{As}_2\text{Cl}_9\text{O}_3$
Molmasse	516.89 g/mol
Meßtemperatur	123(2) K
Wellenlänge	71.073 pm

Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /n	
Gitterkonstanten	a = 771.6(3) pm	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 904.5(3) pm	$\beta = 100.2(1)^\circ$.
	c = 2140.7(7) pm	$\gamma = 90^\circ$.
Volumen	1470.4(8) · 10 ⁶ pm ³	
Formeleinheiten pro Zelle	4	
Dichte (berechnet)	2.335 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	6.159 mm ⁻¹	
F(000)	972	
Kristalldimensionen	0.2 x 0.2 x 0.2 mm ³	
Theta-Bereich der Datensammlung	1.93 bis 30.47°.	
hkl - Bereich der Indizes	-10 ≤ h ≤ 11, -12 ≤ k ≤ 12, -30 ≤ l ≤ 30	
Gemessene Reflexe	17782	
Unabhängige Reflexe	4443 [R(int) = 0.1013]	
Vollständigkeit zu Theta = 30.47°	99.7 %	
Reflexe verwendet >2sigma(I)°	2872	
Methode der Strukturverfeinerung	Vollmatrix – Kleinste - Fehlerquadrate	
Reflexe / davon unterdrückt / Parameter	4443 / 0 / 128	
Gütefaktor (gegen F ²)	0.988	
Endgültiger Fehler R [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0472, wR2 = 0.0916	
R (alle Daten)	R1 = 0.0874, wR2 = 0.1072	
Extinktionskoeffizient	0.0002(2)	
Größe und kleinste Restelektronendichte	1.214 und -1.919 · 10 ⁻⁶ e · pm ⁻³	

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $[(\text{H}_5\text{O}_2^+)(\text{AsCl}_6^-)]\text{AsOCl}_3$. $U(\text{eq})$ ist definiert als 1/3 des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)
As(1)	7070(1)	3595(1)	3800(1)	16(1)
As(2)	2808(1)	-935(1)	3490(1)	17(1)
Cl(1)	7200(2)	2787(1)	2825(1)	24(1)
Cl(2)	7542(2)	1270(1)	4181(1)	23(1)
Cl(3)	10015(2)	3962(1)	3971(1)	27(1)
Cl(4)	4160(2)	3248(1)	3615(1)	26(1)
Cl(5)	6996(2)	4375(2)	4785(1)	32(1)
Cl(6)	6691(2)	5948(1)	3445(1)	27(1)
Cl(7)	4603(2)	-739(1)	2870(1)	26(1)
Cl(8)	1828(2)	-3090(1)	3372(1)	30(1)
Cl(9)	719(2)	476(2)	3157(1)	30(1)
O(1)	3667(4)	-615(4)	4231(2)	24(1)
O(2)	8513(5)	3343(4)	5(2)	27(1)
O(3)	5753(5)	2784(4)	416(2)	31(1)

Bindungslängen [pm] und Winkel [°] für $[(\text{H}_5\text{O}_2^+)(\text{AsCl}_6^-)]\text{AsOCl}_3$

As(1)-Cl(1)	223.04(1)
As(1)-Cl(4)	223.25(1)
As(1)-Cl(5)	223.43(2)
As(1)-Cl(3)	226.13(2)
As(1)-Cl(6)	226.15(1)
As(1)-Cl(2)	226.21(2)
As(2)-O(1)	163.2(3)
As(2)-Cl(9)	208.08(5)
As(2)-Cl(7)	209.01(6)
As(2)-Cl(8)	209.04(3)

Cl(1)-As(1)-Cl(4)	89.92(5)
Cl(1)-As(1)-Cl(5)	178.69(6)
Cl(4)-As(1)-Cl(5)	91.07(5)
Cl(1)-As(1)-Cl(3)	89.37(5)
Cl(4)-As(1)-Cl(3)	179.04(5)
Cl(5)-As(1)-Cl(3)	89.66(6)
Cl(1)-As(1)-Cl(6)	91.08(5)
Cl(4)-As(1)-Cl(6)	90.37(5)
Cl(5)-As(1)-Cl(6)	89.78(6)
Cl(3)-As(1)-Cl(6)	89.00(5)
Cl(1)-As(1)-Cl(2)	90.11(5)
Cl(4)-As(1)-Cl(2)	91.48(5)
Cl(5)-As(1)-Cl(2)	88.99(5)
Cl(3)-As(1)-Cl(2)	89.16(5)
Cl(6)-As(1)-Cl(2)	177.80(5)
O(1)-As(2)-Cl(9)	112.43(3)
O(1)-As(2)-Cl(7)	113.68(1)
Cl(9)-As(2)-Cl(7)	106.86(6)
O(1)-As(2)-Cl(8)	111.05(1)
Cl(9)-As(2)-Cl(8)	106.78(6)
Cl(7)-As(2)-Cl(8)	105.56(6)

Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $[(\text{H}_5\text{O}_2^+)(\text{AsCl}_6^-)]\text{AsOCl}_3$. Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
As(1)	15(1)	18(1)	17(1)	2(1)	3(1)	-2(1)
As(2)	17(1)	17(1)	17(1)	-2(1)	2(1)	-1(1)
Cl(1)	24(1)	30(1)	19(1)	0(1)	6(1)	2(1)

Cl(2)	25(1)	18(1)	26(1)	6(1)	2(1)	-2(1)
Cl(3)	17(1)	30(1)	32(1)	7(1)	0(1)	-7(1)
Cl(4)	15(1)	29(1)	34(1)	3(1)	6(1)	1(1)
Cl(5)	44(1)	31(1)	21(1)	-4(1)	9(1)	-1(1)
Cl(6)	31(1)	19(1)	31(1)	7(1)	2(1)	0(1)
Cl(7)	28(1)	28(1)	25(1)	3(1)	11(1)	3(1)
Cl(8)	32(1)	20(1)	37(1)	-3(1)	5(1)	-7(1)
Cl(9)	22(1)	25(1)	39(1)	-4(1)	-1(1)	8(1)
O(1)	28(2)	27(2)	14(2)	-3(1)	-1(1)	-3(2)
O(2)	37(2)	23(2)	21(2)	-3(2)	4(2)	1(2)
O(3)	32(2)	32(2)	27(2)	-4(2)	3(2)	-1(2)

4.8. Pentakis – oxoniumhydrat – tetrachlorid - hexachloroarsenat

4.8.1. Synthese von $[(\text{H}_5\text{O}_2^+)_5(\text{Cl}^-)_4](\text{AsCl}_6^-)$

0.5 g (2.76 mmol) Arsentrichlorid aus der Handschuhbox werden in ein getrocknetes und ausgeheiztes 10mm Glasröhrchen kondensiert. Im Vakuum werden dazu 0.3 g (4.23 mmol) Chlor und 1 ml CF_2Cl_2 kondensiert. Erwärmung auf -50°C führt zu einer gelben Lösung. In einem teilweise unverspiegelten Dewar von 1l Inhalt, gefüllt mit Petrolether und gekühlt, mittels flüssigen Stickstoff, auf -105°C wird das Röhrchen an der Innenwand befestigt. AsCl_3 kristallisiert bei dieser Temperatur in langen Nadeln. Richtet man nun den Fokus der UV - Lampe auf den Röhrcheninhalt, gehen die Kristalle innerhalb von Minuten in Lösung. Wenn sich alles aufgelöst hat, wird bei -100°C das gesamte Lösungsmittel und überschüssiges Chlor wieder im Vakuum abgezogen. Die Kristallisation erfolgt in Frigen 21 beim Abkühlen auf -125°C . Bei Anwesenheit von wenig Wasser kristallisiert bevorzugt das AsCl_6^- - Salz und nicht AsCl_5 .

4.7.2. Strukturaufklärung der Verbindung $[(\text{H}_5\text{O}_2^+)_5 (\text{Cl}^-)_4] \text{AsCl}_6^-$

Kristall- und Strukturdaten von $[(\text{H}_5\text{O}_2^+)_5 (\text{Cl}^-)_4] \text{AsCl}_6^-$

Farbe	gelb	
Summenformel	$\text{H}_{25}\text{As}_1\text{Cl}_{10}\text{O}_{10}$	
Molmasse	307.31 g/mol	
Meßtemperatur	173(2) K	
Wellenlänge	71.073 pm	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Gitterkonstanten	$a = 1416.9(2) \text{ pm}$	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 1316.6(3) \text{ pm}$	$\beta = 94.9(1)^\circ$.
	$c = 1215.30(1) \text{ pm}$	$\gamma = 90^\circ$.
Volumen	$2258.6(7) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$	
Formeleinheiten pro Zelle	4	
Dichte (berechnet)	1.807 Mg/m^3	
Absorptionskoeffizient	2.717 mm^{-1}	
F(000)	1232	
Kristalldimensionen	$0.2 \times 0.2 \times 0.2 \text{ mm}^3$	
Theta-Bereich der Datensammlung	2.12 bis 30.55° .	
hkl - Bereich der Indizes	$-20 \leq h \leq 20, -18 \leq k \leq 18, -17 \leq l \leq 17$	
Gemessene Reflexe	13867	
Unabhängige Reflexe	3456 [R(int) = 0.0234]	
Vollständigkeit zu $\Theta = 30.55^\circ$	99.9 %	
Reflexe verwendet $>2\sigma(I)^\circ$	2962	
Methode der Strukturverfeinerung	Vollmatrix – Kleinste - Fehlerquadrate	
Reflexe / davon unterdrückt / Parameter	3456 / 0 / 149	
Gütefaktor (gegen F^2)	1.089	
Endgültiger Fehler R [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0207, wR2 = 0.0483	
R (alle Daten)	R1 = 0.0268, wR2 = 0.0497	
Extinktionskoeffizient	0.00142(11)	
Größe und kleinste Restelektronendichte	0.333 und $-0.271 \cdot 10^{-6} \text{ e} \cdot \text{pm}^{-3}$	

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $[(\text{H}_5\text{O}_2^+)_5 (\text{Cl}^-)_4] \text{AsCl}_6^-$.

	x	y	z	U(eq)
As(1)	2500	2500	0	18(1)
Cl(1)	1294(1)	1510(1)	-624(1)	26(1)
Cl(2)	3364(1)	1108(1)	500(1)	25(1)
Cl(3)	3061(1)	2449(1)	-1678(1)	26(1)
Cl(4)	4300(1)	-1770(1)	607(1)	29(1)
Cl(5)	1115(1)	669(1)	-3687(1)	28(1)
O(1)	643(1)	2837(1)	-3099(1)	29(1)
O(2)	2380(1)	-1296(1)	9682(1)	30(1)
O(3)	-282(1)	-1104(1)	-3466(1)	31(1)
O(4)	2673(1)	-325(1)	7922(1)	32(1)
O(5)	4566(1)	87(1)	8312(1)	32(1)

Bindungslängen [pm] und Winkel [$^\circ$] für $[(\text{H}_5\text{O}_2^+)_5 (\text{Cl}^-)_4] \text{AsCl}_6^-$

As(1)-Cl(1)	222.95(4)
As(1)-Cl(1)#1	222.96(4)
As(1)-Cl(3)#1	225.23(5)
As(1)-Cl(3)	225.24(5)
As(1)-Cl(2)#1	225.71(5)
As(1)-Cl(2)	225.71(5)
O(1)-H(11)	122.7(5)
O(1)-H(12)	77.(2)
O(1)-H(13)	97.(2)
O(2)-H(21)	81.(2)
O(2)-H(22)	99.(3)
O(2)-H(23)	110.(3)
O(3)-H(31)	121.0(3)
O(3)-H(32)	78.(2)

O(3)-H(33)	99.(3)
O(4)-H(41)	95.(3)
O(4)-H(42)	76.(2)
O(5)-H(51)	122.1(5)
O(5)-H(52)	95.(2)
O(5)-H(53)	73.(2)
Cl(1)-As(1)-Cl(1)#1	180.0(1)
Cl(1)-As(1)-Cl(3)#1	90.3(7)
Cl(1)#1-As(1)-Cl(3)#1	89.7(1)
Cl(1)-As(1)-Cl(3)	89.7(1)
Cl(1)#1-As(1)-Cl(3)	90.2(6)
Cl(3)#1-As(1)-Cl(3)	179.9(6)
Cl(1)-As(1)-Cl(2)#1	90.08(2)
Cl(1)#1-As(1)-Cl(2)#1	89.92(2)
Cl(3)#1-As(1)-Cl(2)#1	89.6(4)
Cl(3)-As(1)-Cl(2)#1	90.3(1)
Cl(1)-As(1)-Cl(2)	89.92(2)
Cl(1)#1-As(1)-Cl(2)	90.08(2)
Cl(3)#1-As(1)-Cl(2)	90.3(4)
Cl(3)-As(1)-Cl(2)	89.6(1)
Cl(2)#1-As(1)-Cl(2)	180.0(2)
H(11)-O(1)-H(12)	115.4(1)
H(11)-O(1)-H(13)	101(2)
H(12)-O(1)-H(13)	100(2)
H(21)-O(2)-H(22)	108(2)
H(21)-O(2)-H(23)	109(2)
H(22)-O(2)-H(23)	113(2)
H(31)-O(3)-H(32)	120(2)
H(31)-O(3)-H(33)	102.0(1)
H(32)-O(3)-H(33)	117(2)
H(41)-O(4)-H(42)	108(2)
H(51)-O(5)-H(52)	98.7(1)

H(51)-O(5)-H(53)	116.0(1)
H(52)-O(5)-H(53)	110(2)

Verwendete Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome:

#1 -x+1/2,-y+1/2,-z

Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $[(\text{H}_5\text{O}_2^+)_5 (\text{Cl}^-)_4] \text{AsCl}_6^-$

Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
As(1)	17(1)	19(1)	18(1)	2(1)	1(1)	-1(1)
Cl(1)	22(1)	26(1)	28(1)	0(1)	-2(1)	-6(1)
Cl(2)	24(1)	23(1)	27(1)	4(1)	2(1)	5(1)
Cl(3)	28(1)	31(1)	20(1)	2(1)	6(1)	1(1)
Cl(4)	25(1)	30(1)	30(1)	-2(1)	-1(1)	-1(1)
Cl(5)	30(1)	24(1)	30(1)	-1(1)	5(1)	1(1)
O(1)	35(1)	25(1)	26(1)	2(1)	1(1)	2(1)
O(2)	25(1)	32(1)	32(1)	2(1)	2(1)	-2(1)
O(3)	34(1)	30(1)	29(1)	-1(1)	0(1)	-3(1)
O(4)	32(1)	36(1)	26(1)	-3(1)	0(1)	4(1)
O(5)	26(1)	30(1)	38(1)	-1(1)	2(1)	-3(1)

Wasserstoffkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$)
für $[(\text{H}_5\text{O}_2^+)_5 (\text{Cl}^-)_4] \text{AsCl}_6^-$

	x	y	z	U(eq)
H(11)	0	2700(30)	-2500	92(13)

H(12)	484(15)	2969(17)	-3710(20)	53(7)
H(13)	861(17)	2143(19)	-3190(20)	81(8)
H(21)	2422(15)	-886(17)	9190(20)	55(7)
H(22)	3026(18)	-1430(20)	10030(20)	86(8)
H(23)	1900(20)	-1000(20)	10260(30)	125(12)
H(31)	0	-1040(30)	-2500	113(15)
H(32)	-354(17)	-1638(19)	-3740(20)	66(8)
H(33)	140(18)	-623(19)	-3810(20)	82(8)
H(41)	2207(18)	160(20)	7670(20)	94(10)
H(42)	2718(16)	-712(18)	7470(20)	62(8)
H(51)	5000	230(30)	7500	77(11)
H(52)	4765(15)	676(17)	8720(20)	65(7)
H(53)	4051(15)	83(15)	8216(18)	45(6)

4.9. Antimontetrachloridfluorid

4.9.1. Synthese von $(\text{SbCl}_4\text{F})_4$

In einem ausgeheizten 8 mm Röhrchen werden im Handschuhkasten 0.5 g SbCl_5 eingewogen. Anschließend wird an der Vakuumapparatur CFCl_3 einkondensiert. Das SbCl_5 löst sich darin gut und wird nun bei -78°C zur Kristallisation gebracht. Es entstehen nach einigen Stunden farblose Kristalle.

4.9.2. Strukturaufklärung der Verbindung $(\text{SbCl}_4\text{F})_4$

Kristall- und Strukturdaten von $(\text{SbCl}_4\text{F})_4$

Farbe	farblos
Summenformel	$\text{Cl}_8\text{F}_2\text{Sb}_2$
Molmasse	565.10 g/mol
Meßtemperatur	223(2) K
Wellenlänge	71.073 pm
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	I4

Gitterkonstanten	a = 1289.42(6) pm	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 1289.42(6) pm	$\beta = 90^\circ$.
	c = 784.31(5) pm	$\gamma = 90^\circ$.
Volumen	1304.0 · 10 ⁶ pm ³	
Formeleinheiten pro Zelle	4	
Dichte (berechnet)	2.878 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	5.757 mm ⁻¹	
F(000)	1024	
Kristalldimensionen	0.4 x 0.2 x 0.2 mm ³	
Theta-Bereich der Datensammlung	2.23 bis 30.54°.	
hkl - Bereich der Indizes	-18 ≤ h ≤ 18, -18 ≤ k ≤ 18, -11 ≤ l ≤ 11	
Gemessene Reflexe	7907	
Unabhängige Reflexe	1999 [R(int) = 0.0354]	
Vollständigkeit zu Theta = 30.54°	99.4 %	
Reflexe verwendet >2σ(I)°	1972	
Methode der Strukturverfeinerung	Vollmatrix – Kleinste - Fehlerquadrate	
Reflexe / davon unterdrückt / Parameter	1999 / 0 / 56	
Gütefaktor (gegen F ²)	0.615	
Endgültiger Fehler R [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0161, wR2 = 0.0558	
R (alle Daten)	R1 = 0.0164, wR2 = 0.0564	
Extinktionskoeffizient	0.0397(9)	
Größe und kleinste Restelektronendichte	0.358 und -0.853 · 10 ⁻⁶ e · pm ⁻³	

Atomkoordinaten (x10⁴) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren (pm² x 10⁻¹) für (SbCl₄F)₄. U(eq) ist definiert als 1/3 des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Sb	2765(1)	4519(1)	253(1)	21(1)
F	3768(1)	5796(1)	62(2)	25(1)
Cl(1)	2787(1)	4599(1)	-2670(1)	36(1)

Cl(2)	1350(1)	5579(1)	570(2)	42(1)
Cl(3)	1988(1)	2925(1)	391(2)	44(1)
Cl(4)	3254(1)	4586(1)	3067(1)	34(1)

Bindungslängen [pm] und Winkel [°] für (SbCl₄F)₄

Sb-F	209.83(1)
Sb-F#1	210.78(1)
Sb-Cl(3)	228.89(7)
Sb-Cl(2)	229.41(7)
Sb-Cl(1)	229.48(8)
Sb-Cl(4)	229.72(8)
F-Sb#2	210.77(2)
F-Sb-F#1	79.05(9)
F-Sb-Cl(3)	167.80(6)
F#1-Sb-Cl(3)	88.75(5)
F-Sb-Cl(2)	91.72(5)
F#1-Sb-Cl(2)	170.78(6)
Cl(3)-Sb-Cl(2)	100.48(3)
F-Sb-Cl(1)	83.45(6)
F#1-Sb-Cl(1)	83.87(5)
Cl(3)-Sb-Cl(1)	95.36(4)
Cl(2)-Sb-Cl(1)	95.22(4)
F-Sb-Cl(4)	82.52(5)
F#1-Sb-Cl(4)	83.57(6)
Cl(3)-Sb-Cl(4)	96.22(4)
Cl(2)-Sb-Cl(4)	95.27(4)
Cl(1)-Sb-Cl(4)	162.70(4)
Sb-F-Sb#2	169.16(9)

Verwendete Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome:

#1 -y+1,x,-z #2 y,-x+1,-z

Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $(\text{SbCl}_4\text{F})_4$

Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sb	17(1)	19(1)	25(1)	-1(1)	2(1)	-1(1)
F	25(1)	23(1)	25(1)	2(1)	1(1)	-5(1)
Cl(1)	45(1)	39(1)	24(1)	-3(1)	-10(1)	0(1)
Cl(2)	24(1)	40(1)	61(1)	-7(1)	3(1)	9(1)
Cl(3)	39(1)	28(1)	64(1)	-5(1)	12(1)	-14(1)
Cl(4)	46(1)	34(1)	21(1)	2(1)	6(1)	3(1)

Torsionswinkel [$^\circ$] für $(\text{SbCl}_4\text{F})_4$

F#1-Sb-F-Sb#2	159.4(6)
Cl(3)-Sb-F-Sb#2	159.4(4)
Cl(2)-Sb-F-Sb#2	-20.7(5)
Cl(1)-Sb-F-Sb#2	74.4(5)
Cl(4)-Sb-F-Sb#2	-115.8(5)

Verwendete Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome:

#1 $-y+1, x, -z$ #2 $y, -x+1, -z$