

IV. ZUSAMMENFASSUNG

Die Pentahalogene der 5. Hauptgruppe zeigen einen interessanten strukturellen Verlauf.

Das seit knapp 200 Jahren bekannte PCl_5 liegt im festen Zustand als Ionenpaar vor $[\text{PCl}_4^+][\text{PCl}_6^-]$.

Für SbCl_5 wurde zusätzlich zu der bekannten monomeren trigonal bipyramidalen Kristallstruktur, eine dimere Anordnung vorhergesagt. Dieses konnte bestätigt werden. Antimonpentachlorid wandelt sich ab -55°C in die dimere Form um. Antimon ist das erste Element der fünften Hauptgruppe, bei dem die dimere Struktur des Pentahalogenids durch Kristallstrukturanalyse nachgewiesen werden konnte.

Die Frage, ob das AsCl_5 das Zwischenglied von ionischer zur dimerer Struktur bildet, konnte ebenfalls beantwortet werden. Obwohl es ab -30°C zur Zersetzung von AsCl_5 in AsCl_3 und Cl_2 kommt, gelang es, Einkristalle zu erhalten und die Struktur der Verbindung durch Röntgenbeugung bei tiefen Temperaturen aufzuklären. AsCl_5 bildet eine trigonale Bipyramide, mit drei kürzeren äquatorialen und zwei längeren axialen Bindungen.

Ein Vergleich der Schichtstrukturen von Antimonpentachlorid und Arsenpentachlorid zeigt, daß die SbCl_5 - Moleküle eine hexagonal dichteste Kugelpackung bilden, während die AsCl_5 - Moleküle kubisch innenzentriert kristallisieren.

Es wurden zwei Verbindungen erhalten, welche durch Hydrolyse von AsCl_5 entstanden sind. Dies sind Salze, die das oktaedrische AsCl_6^- - Ion enthalten. Bei der einen Verbindung tritt AsOCl_3 als Monomer auf mit As-O - Doppelbindung und ist solvatisiert von $\text{H}_5\text{O}_2^+\text{AsCl}_6^-$. Die andere Verbindung bildet H_5O_2^+ - Einheiten, welche über Wasserstoffbrücken mit Cl^- - Ionen verbunden sind.

Das BiCl_5 konnte nicht erhalten werden. Die Synthese stellt weiterhin eine Herausforderung dar.

Das schon bekannte SbCl_4F wurde nochmals kristallisiert, jedoch auf einem anderen Reaktionsweg. Dieser war recht überraschend, da es zu einem Fluor - Chlor - Austausch mit CFCl_3 kam.

Bei den Oxidchloriden sind bisher das monomere POCl_3 und das polymere SbOCl_3 bekannt. Ramanspektroskopisch wurde für AsOCl_3 eine monomere Form erwartet. Dies konnte jedoch nicht bestätigt werden. AsOCl_3 bildet ein doppelt sauerstoffüberbrückendes Dimer mit trigonal bipyramidaler Arsenumgebung, welches durch Kristallstrukturanalyse nachgewiesen werden konnte.

Keine Aufklärung konnte es in der seit langem diskutierten Frage der NOCl_2^+ - Struktur geben.

Statt dessen konnten auf dem selben Reaktionsweg Kristalle von $\text{Cl}^+\text{S}=\text{N}=\text{CCl}-\text{N}=\text{CCl}-\text{O}^-$ erhalten werden, die auf ungewöhnliche Weise entstanden sind. Das neue Kation ist aus einem $\text{C}_2\text{N}_2\text{SO}$ -Sechring aufgebaut.