

KURT DEHNICKE und JOHANN WEIDLEIN¹⁾

Das Raman-Spektrum des SbFCl_4

Aus dem Laboratorium für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart

(Eingegangen am 7. Oktober 1964)

Die Analyse des Raman-Spektrums von SbFCl_4 beweist für den kristallinen Zustand ionogene Struktur $[\text{SbCl}_4]^{\oplus}\text{F}^{\ominus}$ (Symmetrie T_d). In unpolaren Lösungsmitteln wie CCl_4 und CHCl_3 besitzt SbFCl_4 die Struktur einer trigonalen Bipyramide. Das F-Atom besetzt eine Spitzenposition (Symmetrie C_{3v}). Eine neue Darstellung aus SbCl_5 und ClF wird beschrieben.

Gemischte Fluoridchloride haben sich seit einiger Zeit als vorzügliche Ausgangsstoffe zur Präparierung von Fluoridnitraten und Oxidfluoriden erwiesen^{2,3)}. In diesem Zusammenhang interessieren uns die Strukturen der Fluoridchloride, da aus ihnen in manchen Fällen Rückschlüsse auf die Strukturen der Reaktionsprodukte gezogen werden können.

Für die Verbindung SbFCl_4 wurde vor einiger Zeit von L. KOLDITZ⁴⁾ aus Leitfähigkeitsmessungen in dem polaren Lösungsmittel AsF_3 der Vorschlag einer ionogenen Struktur für den kristallisierten Zustand gemacht, wonach SbCl_4^{\oplus} -Tetraeder und F^{\ominus} -Ionen vorliegen sollen. Für die Schmelze (Schmp. 80°) wurde, ebenfalls konduktometrisch, auf das Vorliegen einer trigonalen Bipyramide geschlossen, wobei die Frage offenbleiben mußte, ob das Fluor eine Spitzen- oder eine Äquatorialposition besetzt⁴⁾. Zur Klärung dieses Sachverhalts haben wir die Raman-Spektren im kristallisierten Zustand und in unpolaren Lösungsmitteln aufgenommen. Dabei sind wir von der Voraussetzung ausgegangen, daß in einem unpolaren Lösungsmittel mit dem Vorliegen der unpolaren Form gerechnet werden kann und die Verhältnisse etwa denen der Schmelze entsprechen. Eine direkte Beobachtung der Schmelze gelang nicht, da die Substanz bereits am Schmelzpunkt Zersetzungerscheinungen zeigte.

SbFCl_4 kann man durch partielle Fluorierung von SbCl_5 mit AsF_3 erhalten⁴⁾. Wir fanden im Rahmen von Untersuchungen über Reaktionen von Verbindungen mit elektropositivem Chlor, daß SbFCl_4 auch durch partielle Fluorierung mit ClF erhältlich ist:



Das Fluoridchlorid entsteht in nahezu quantitativer Ausbeute und in hoher Reinheit, wenn man einen mit Chlor verdünnten ClF -Gasstrom auf gekühltes SbCl_5 (5°) einwirken läßt. Die Eigenschaften des so gewonnenen Präparats stimmen mit denen des nach L. KOLDITZ⁴⁾ dargestellten Produkts überein.

¹⁾ Teil der Dissertat., Techn. Hochschule Stuttgart 1964.

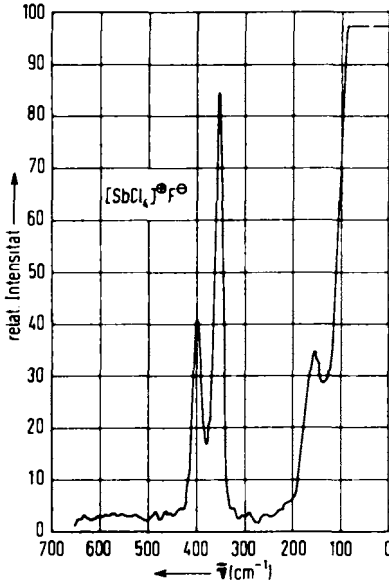
²⁾ K. DEHNICKE, *Angew. Chem.* **74**, 495 [1962]; *Angew. Chem. internat. Edit.* **1**, 495 [1962]; *Chem. Ber.* **98**, 280 [1965].

³⁾ K. DEHNICKE, J. WEIDLEIN und K. KROGMANN, *Angew. Chem.* **75**, 1110 [1963]; *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 142 [1964].

⁴⁾ *Z. anorg. allg. Chem.* **289**, 128 [1957].

Raman-Spektrum des kristallisierten SbFCl₄

Abbild. 1 zeigt das Raman-Spektrum des SbFCl₄ in festem Zustand, in Tab. 1 sind die genauen Frequenzlagen, die geschätzten relativen Intensitäten sowie die Zuordnungen angegeben.



Abbild. 1
Raman-Spektrum
des
kristallisierten SbFCl₄

Auffälligstes Kennzeichen ist zweifellos das Fehlen einer Sb—F-Valenzschwingung, da die frequenzhöchste Schwingung bei 399/cm liegt und damit nur mit einer Sb—Cl-Valenzschwingung zu vereinbaren ist. Eine Sb—F-Valenzschwingung müßte auf jeden Fall oberhalb von 500/cm zu suchen sein. Damit bietet sich als Strukturmodell ein regulärer SbCl₄⁺-Tetraeder an (Symmetrie T_d). Dafür sind im Raman-Spektrum insgesamt 4 Schwingungen zu erwarten, davon je zwei Valenz- und Deformationsschwingungen.

Tab. 1. Raman-Spektrum und Zuordnungen des SbCl₄⁺F⁻ (Symmetrie T_d)
im Vergleich mit SnCl₄

Klasse	Schwingungstyp	SbCl ₄ ⁺		SnCl ₄ ⁵⁾	
		cm ⁻¹	Intens.	cm ⁻¹	Intens.
A ₁	ν _s	353	sst	366	sst
E	δ _s	143	Sch ss	104	m—s
F ₂	ν _{as}	399	m	403	s
F ₂	δ _{as}	153	m—s	134	st

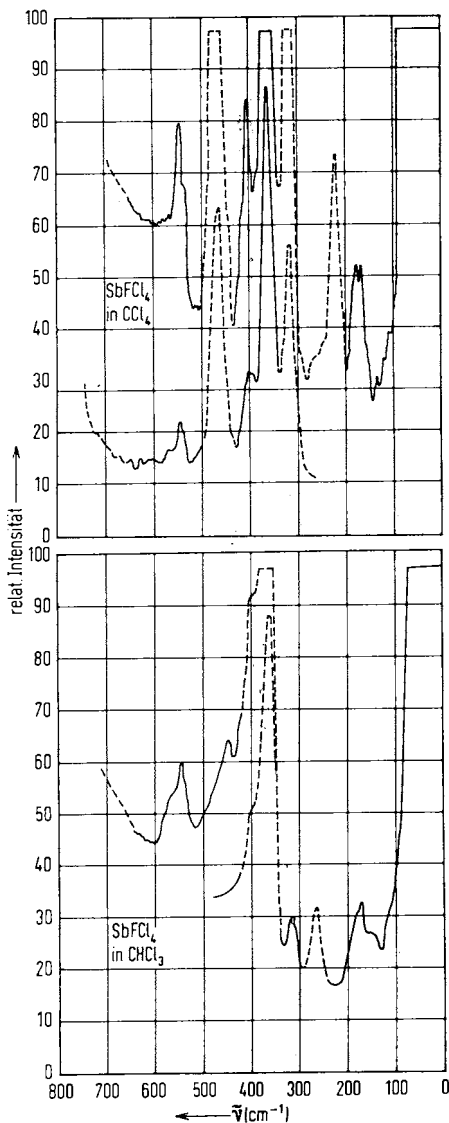
Tab. 1 ist zu entnehmen, daß diese Bedingung erfüllt ist, wenn auch die zweifach entartete Deformationsschwingung nur als Schulter zu beobachten ist. Beim Vergleich mit dem isoelektronischen SnCl₄ fällt auf, daß die Valenzschwingungen des SbCl₄⁺ nur wenig frequenztiefer, die Deformationsschwingungen dagegen merklich frequenzhöher liegen. Dies äußert sich auch im Wert der Kraftkonstanten, die bei SbCl₄⁺ mit 2,49 mdyn/Å etwas höher liegt als bei SnCl₄ mit 2,46 mdyn/Å⁵⁾. Ein solches

⁵⁾ H. SIEBERT, Z. anorg. allg. Chem. 274, 34 [1953].

Anwachsen der Kraftkonstanten war auch bei den isoelektronischen Chloriden $\text{SiCl}_4 - \text{PCl}_4^{(6)}$ und $\text{GeCl}_4 - \text{AsCl}_4^{(7)}$ beobachtet worden und im wesentlichen auf die Elektronegativitätsverhältnisse⁸⁾ zurückgeführt worden⁷⁾.

Raman-Spektrum von SbFCl_4 in CHCl_3 und CCl_4

Abbild. 2 zeigt die Raman-Spektren von SbFCl_4 in Chloroform und in Tetrachlorkohlenstoff in etwa 10-gewichtsproz. Lösungen. Die Wahl der Lösungsmittel CHCl_3



Abbild. 2
Raman-Spektrum
von SbFCl_4 in CCl_4 (oben)
und in CHCl_3 (unten).
Lösungsmittel
gestrichelt gezeichnet

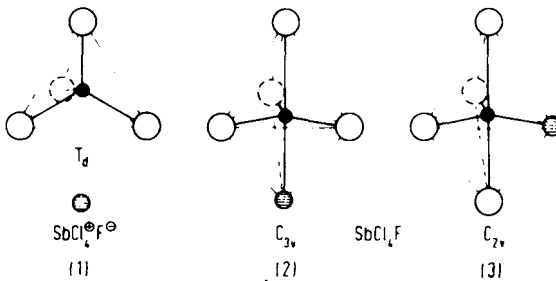
6) R. BAUMGÄRTNER, Dissertat., Techn. Hochschule Stuttgart 1963.

7) J. WEIDLEIN und K. DEHNICKE, Z. anorg. allg. Chem. (im Druck).

8) J. GOUBEAU, Angew. Chem. 69, 77 [1957].

und CCl_4 erlaubt die Beobachtung des gesamten Spektrums, da zwischen diesen keine Koinzidenzen auftreten. Man sieht auch, daß Frequenzen des SbFCl_4 , die in beiden Lösungsmitteln zu beobachten sind, keine Abweichungen voneinander haben, so daß man das gesamte Spektrum ohne Fehler zusammenstellen kann.

Für die Struktur einer trigonalen Bipyramide kommen zwei Modelle in Betracht (Abbild. 3). Besetzt das Fluoratom eine Äquatorialposition (Symmetrie C_{2v}), so sind im Raman-Effekt insgesamt 12 Schwingungen zu erwarten, besetzt das Fluor dagegen eine Spitzenposition, so müssen 8 Frequenzen auftreten (Symmetrie C_{3v}), weil 4 dieser Frequenzen zweifach entartet sind.



Abbild. 3. Strukturmodelle für SbCl_4F

Aus Abbild. 2 kann man entnehmen, daß die Zahl der im Raman-Effekt beobachteten Frequenzen (8) mit Modell 2 (Symmetrie C_{3v}) übereinstimmt, in dem das Fluoratom eine Spitzenposition besetzt. Die Zuordnung der einzelnen Frequenzen ist in Tab. 2 vorgenommen, um die Zuordnungen der $\text{Sb}-\text{Cl}$ -Schwingungen abzusichern, wurde zum Vergleich SbCl_5 mit aufgenommen.

Tab. 2. Raman-Spektrum von SbFCl_4 in CHCl_3 - bzw. CCl_4 -Lösung (Symmetrie C_{3v}). Zum Vergleich SbCl_5 ⁹⁾ (Symmetrie D_{3h})

Klasse	Schwingungs- typ	SbFCl_4				SbCl_5			
		CHCl_3 - Lösung cm^{-1}	Intens.	CCl_4 - Lösung cm^{-1}	Intens.	cm^{-1}	Intens.		
A_1	νSbF	545	m	542	m	A''_2	$\nu_{as}\text{SbCl}_2$	—	(v)
A_1	$\nu\text{SbCl}'$	306	m			A'_1	$\nu_s\text{SbCl}'_2$	307	m-s
A_1	$\nu_s\text{SbCl}_3$			363	sst	A'_1	$\nu_s\text{SbCl}_3$	356	sst
A_1	ρSbCl_3	137	ss	133	ss	A''_2	γSbCl_3	—	(v)
E	$\nu_{as}\text{SbCl}_3$	400	Sch	402	s	E'	$\nu_{as}\text{SbCl}_3$	399	m
E	$\delta_s\text{SbCl}_3$	177	m	180	m	E''	$\delta_s\text{SbCl}_3$	182	m
E	$\delta\text{Cl}'-\text{Sb}-\text{F}$	445 (br)	s			E'	$\delta\text{SbCl}'_2$	74	m-st
E	τSbCl_3	166	m	169	m	E''	γSbCl_3	166	m-s

Die frequenzhöchste im Raman-Spektrum der Lösung bei 542–545/cm auftretende Bande mittlerer Intensität kann nur der in der unpolaren Form des SbFCl_4 möglichen $\text{Sb}-\text{F}$ -Valenzschwingung in der Klasse A_1 angehören. Zum Vergleich sei die symmetrische SbF_3 -Valenzschwingung des SbF_3Cl_2 (Klasse A'_1) angeführt, die bei 610/cm

⁹⁾ H. SIEBERT, Z. anorg. allg. Chem. 265, 303 [1951].

liegt¹⁰⁾. Die besonders frequenztiefe Lage der $\text{Sb}-\text{F}$ -Valenzschwingung des SbFCl_4 deutet auf einen relativ großen Bindungsabstand, der einerseits durch die Spitzenposition des Fluors in der trigonalen Bipyramide bedingt ist. Andererseits ist dies ein Effekt, in dem man den physikalischen Ausdruck der vorzüglichen Fluorierungseigenschaften gemischter Fluoridchloride erkennen kann und auf den schon mehrfach hingewiesen wurde^{10,11)}. Die stärkste der verbleibenden 7 Frequenzen bei 363/cm gehört mit Sicherheit der symmetrischen Valenzbewegung der Basis-Chloratome in der Klasse A_1 an. Zum Vergleich kann man die ebenfalls stärkste Raman-Bande des SbCl_5 heranziehen, die nur unwesentlich tiefer bei 356/cm liegt. Für die asymmetrische Valenzschwingung läßt sich der Vergleich mit der entsprechenden Schwingung des SbCl_5 wiederholen. Sie liegt im Antimonpentachlorid bei 399/cm und besitzt mittlere Intensität. Eine Bande vergleichbarer Intensität und Frequenzlage findet sich bei 402/cm, die wir der asymmetrischen Valenzschwingung der SbCl_3 -Basis in der Klasse E zuordnen. Ebenfalls nahezu unverändert ist die Lage der $\text{Sb}-\text{Cl}$ -Valenzschwingung des Spitzen-Cl-Atoms (306/cm) im Vergleich zu SbCl_5 (307/cm)⁹⁾. Man kann in dieser sehr deutlichen Übereinstimmung der $\text{Sb}-\text{Cl}$ -Valenzfrequenzen von SbFCl_4 und SbCl_5 eine gute Stütze für die trigonale Bipyramide des SbFCl_4 erkennen. Die in diesem Frequenzbereich noch übrig gebliebene Schwingung bei 445/cm ordnen wir der Deformation $\text{Cl}-\text{Sb}-\text{F}$ (Klasse E) zu, deren überraschend hohe Lage erklärbar ist, wenn man bedenkt, daß die Deformationsschwingung im wesentlichen vom Fluoratom ausgeführt wird. Immerhin liegt auch die ebene SbF_3 -Deformation des SbF_3Cl_2 (Klasse E') bei 442/cm¹⁰⁾. Die restlichen Schwingungen werden nur durch das SbCl_3 -Gerüst der Basis bedingt und, da die Basis-Cl-Atome im SbCl_5 äquivalente Positionen besetzen, nach Intensität und Lage wie im Pentachlorid zugeordnet.

Der genetische Zusammenhang zwischen der Struktur des kristallisierten SbFCl_4 mit einem SbCl_4^\ominus -Tetraeder und der in unpolaren Lösungsmitteln vorliegenden trigonalen Bipyramide (die wahrscheinlich auch in der Schmelze vorliegt) geht anschaulich aus den Modellen 1 und 2 der Abbild. 3 hervor. Zur Bildung der polaren Struktur $\text{SbCl}_4^\ominus\text{F}^\ominus$ bedarf es lediglich geringfügiger Platzänderungen von Sb und F. Aus diesem Grunde ist hier eine Strukturisomerie¹²⁾ plausibel, nicht dagegen bei SbF_3Cl_2 , einer Verbindung, bei der es zur Bildung einer polaren Struktur $\text{SbCl}_4^\ominus\text{SbF}_6^\ominus$ umständlicher Ligandenwanderung bedarf und die deshalb in beiden Aggregatzuständen als trigonale Bipyramide vorliegt¹⁰⁾.

Herrn Prof. Dr. J. GOUBEAU danken wir für sein reges Interesse sowie für die großzügige Förderung dieser Arbeit. Dem BUNDESFORSCHUNGSMINISTERIUM danken wir für die Ermöglichung, den Raman-Spektrographen zu benutzen.

¹⁰⁾ K. DEHNICKE und J. WEIDLEIN, Z. anorg. allg. Chem. **323**, 267 [1963].

¹¹⁾ K. DEHNICKE, Chem. Ber. **98**, 280 [1965].

¹²⁾ Eine zusammenfassende Übersicht über anorganische Strukturisomere gibt L. KOLDITZ, Z. Chem. **2**, 291 [1963].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

SbFCl₄: In frisch dest. *Antimonpentachlorid*, das sich in einem mit weitem Einleitungsrohr versehenen Quarzgefäß befindet, leitet man bei 5° einen mit überschüss. Chlor verdünnten *ClF₃*-Gasstrom¹³⁾ (*ClF*-Bildung!) ein. Die entstandenen Kristalle werden abfiltriert, mit sehr wenig gekühltem, reinem *CCl₄* gewaschen und zweimal i. Hochvak. bei 40° sublimiert. Die Kristalle sind in dünner Schicht farblos, in dicker Schicht grünlich. Reinausb. etwa 75%, bez. auf *SbCl₅*.

Analysen: Antimon jodometrisch, Fluorid konduktometrisch, Chlorid potentiometrisch nach alkalischer Hydrolyse.

SbFCl₄ (282.9) Ber. Sb 43.08 Cl 50.18 F 6.73 Gef. Sb 42.9 Cl 50.1 F 7.4

Die *Raman-Spektren* wurden mit einem selbstregistrierenden Gerät, Modell Cary 81, ausgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel *CHCl₃* und *CCl₄* wurden sorgfältig gereinigt. Besonderer Wert wurde auf die Befreiung von Alkohol gelegt. Beide Lösungsmittel wurden zuletzt über *P₂O₅* destilliert.

¹³⁾ Für die Bereitstellung einer *ClF₃*-Stahlflasche danken wir den Herrn Dr. JONAS und Dr. VOGT, Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen.