

## Die Schwingungsspektren des Bis(tetrachloroantimon(V))-oxalats

Rolf-Armin Laber<sup>1)</sup> und Armin Schmidt\*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart,  
D-7000 Stuttgart, Pfaffenwaldring 55

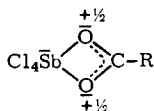
Eingegangen am 26. September 1974

Das Bis(tetrachloroantimon(V))-oxalat (1), dessen Schwingungsspektren zugeordnet wurden, liegt auf Grund der Spektren in einer planaren Doppelfünfringstruktur vor.

### The Vibrational Spectra of Bis(tetrachloroantimony(V)) Oxalate

The discussion of the vibrational spectra of bis(tetrachloroantimony(V)) oxalate (1) shows that this compound has a planar double five-ring structure.

In vorangegangenen Arbeiten<sup>2)</sup> berichteten wir über Tetrachloroantimon(V)-carboxylate, die, vom wahrscheinlich polymeren Formiat, R = H, abgesehen, folgende Vierringstruktur besitzen:



Umsetzungen von Dicarbonsäurederivaten analog Gl. (1) bzw. (2) dürften bezüglich der Eigenschaften und Struktur der resultierenden Verbindungen keine neuen Ergebnisse bringen. Auch hier dürfte das bei den Tetrachloroantimon(V)-monocarboxylaten auftretende Strukturelement des  $\text{SbO}_2\text{C}$ -Vierringes ausgebildet werden.

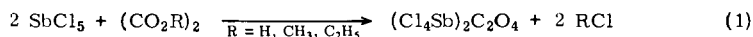
Lediglich für das erste Glied dieser Reihe, dem nach Gl. (1) bereits dargestellten Bis(tetrachloroantimon(V))-oxalat (1)<sup>3)</sup>, schien eine Untersuchung von Interesse. Für diese Substanz ist als Alternative zur Vierringstruktur A die weitgehend ringspannungsfreie Doppelfünfringstruktur B neben Dimeren und Polymeren denkbar.

Wir haben diese Substanz nach Gl. (2) gewonnen, wobei 1 aus der Lösung sofort analysenrein anfällt. Kryoskopische Mol.-Masse-Bestimmungen in Tetrachlorkohlenstoff ergaben monomere Einheiten. Die praktisch übereinstimmenden Raman-Spektren von Festkörper und Lösung beweisen auch für den festen Zustand Monomere.

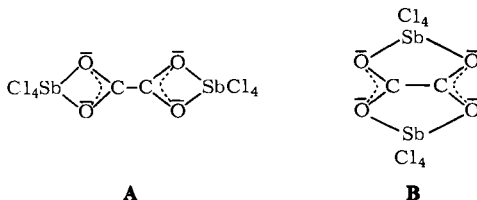
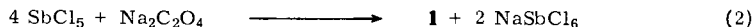
<sup>1)</sup> R.-A. Laber, Dissertation, Univ. Stuttgart 1974.

<sup>2)</sup> R.-A. Laber und A. Schmidt, Z. Anorg. Allg. Chem. **407**, 237 (1974); Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck; Spectrochim. Acta Part A, im Druck.

<sup>3)</sup> A. Rosenheim und W. Loewenstamm, Ber. Deut. Chem. Ges. **35**, 1115 (1902); R. Anschütz und N. P. Evans, Liebigs Ann. Chem. **239**, 285 (1887).



1



Eine Unterscheidung zwischen den Strukturen **A** und **B** ist, da sie gleichen Punktgruppen angehören können, mit Hilfe der Schwingungsspektroskopie nicht möglich. Da sich einerseits die Spektren von **1** und dem Oxalat-Anion<sup>4)</sup> wenig unterscheiden und andererseits sowohl Bis(alkylmetall)-oxalate von Metallen der dritten Hauptgruppe<sup>5)</sup> als auch das Tetrachloroantimon(V)-*N,N'*-dimethyloxamid<sup>6)</sup> in einer Fünfringstruktur vorliegen, nehmen wir an, daß für **1** ebenfalls das spannungsfreie System bevorzugt wird.

Für **1** sind neben einer planaren auch gewellte Formen möglich. In Abb. 1 sind diese und die zugehörigen Punktgruppen wiedergegeben.

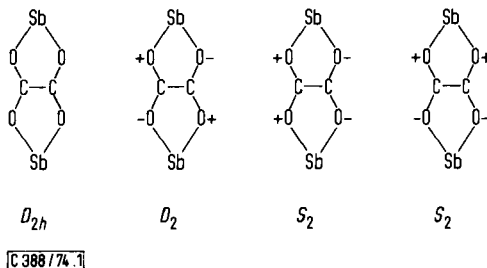


Abb. 1. Verschiedene mögliche sterische Anordnungen des Doppelfünfringsystems im Bis(tetrachloroantimon(V))-oxalat (**1**)

Zwischen  $D_{2h}$  und  $D_2$  kann am sichersten über die  $\text{CO}_2$ -Valenzschwingungen entschieden werden. Im Falle des Vorliegens von  $D_{2h}$ -Symmetrie dürfen von den zu erwartenden Gleich- und Gegentaktschwingungen die Gleichtaktbewegungen nur im Raman-Spektrum, die Gegentaktschwingungen nur im IR-Spektrum Anlaß zu Absorptionen geben. Für die Punktgruppe  $D_2$  beobachtet man die beiden antisymmetrischen  $\text{CO}_2$ -Valenzschwingungen im RE und im IR. Für die symmetrischen Bewegungen herrscht dagegen Alternativverbot.

<sup>4)</sup> J. De. Villespin und A. Novale, Spectrochim. Acta **27 A**, 1259 (1971), dort weitere Literatur.

<sup>5)</sup> H. U. Schwering, H. D. Hausen und J. Weidlein, Z. Anorg. Allg. Chem. **391**, 97 (1972).

<sup>6)</sup> W. Klein, D. Krauss und H. P. Latscha, Z. Anorg. Allg. Chem. **401**, 85 (1973); B. Kruss und M. L. Ziegler, ebenda **401**, 89 (1973).

Wie aus den Schwingungsspektren (Tab.) hervorgeht, herrscht für die  $\text{CO}_2$ -Valenzschwingungen mit großer Sicherheit Alternativverbot, so daß wir die Form mit  $D_2$ -Symmetrie ausscheiden.

Tab. Zuordnung der Schwingungsspektren des Bis(tetrachloroantimon(V))-oxalats (1)

Zuordnung	IR fest	Ra fest		Ra in $\text{CH}_2\text{Cl}_2$	
$\nu_{\text{as}}\text{CO}_2$ Gl. T. ( $\nu_4$ )	—	1651 1643	(5) (4)	1650	(3) dp?
$\nu_{\text{as}}\text{CO}_2$ Geg. T. ( $\nu_6$ )	1662 sst <sup>a)</sup> 1626 st <sup>a)</sup>	—	—	—	—
$\nu_s\text{CO}_2$ Gl. T. ( $\nu_1$ )	—	1474 <sup>b)</sup> 1443 <sup>b)</sup>	(28) (42)	1475 <sup>b)</sup> 1443 <sup>b)</sup>	(39) p (32) p
$\nu_s\text{CO}_2$ Geg. T. ( $\nu_8$ )	1341 m	—	—	—	—
$\nu\text{C}-\text{C}$ ( $\nu_2$ )	—	913	(7)	912	(9) p
$\rho\text{CO}_2$ Gl. T. ( $\nu_3$ )	—	895	(5)	896	(12) dp
$\rho\text{CO}_2$ Geg. T. ( $\nu_7$ )	819 mst	—	—	—	—
$\gamma\text{CO}_2$ Gl. T.	—	618	(7)	621	(5) dp
$\delta\text{CO}_2$ Gl. T. ( $\nu_3$ )	—	547	(146)	547	(178) p
$\gamma\text{CO}_2$ Geg. T.	464 sm	—	—	—	—
$\delta\text{CO}_2$ Geg. T. ( $\nu_9$ )	448 m	—	—	—	—
$\nu_{\text{as}}\text{SbCl}_4$	390 st	400 390	(175) sch	400 393	sch dp sch dp
$\nu_{\text{as}}\text{SbCl}_4$	374 mst	?	?	?	?
$\nu_s\text{SbCl}_4$ Gl. T.	?	384	(890)	385	(1000) p
$\nu_s\text{SbCl}_4$ Geg. T.	330 sch	335	(1000)	336	(860) p
	345 m	347	sch	347	sch?
	303 ss	304	(10)	(Lsm.)	
	272 m	?	?	?	
$\Delta$ Gerüst und $\delta\text{SbCl}_4$	↑	204 196 172 152 144 140 123 106	(240) (317) (394) (35) (263) (380) (320)	207 197 170 152 140 118 106	sch dp (300) tp (140) dp (10) ? (50) dp (100) dp (185) p
		CsBr			

<sup>a)</sup> Fermi-Resonanz  $2 \times 819$ .

<sup>b)</sup> Fermi-Resonanz  $913 + 547$ .

Eine schwingungsspektroskopische Unterscheidung zwischen der  $D_{2h}$ - und den beiden  $S_2$ -Formen ist über das Raman-Spektrum möglich. Für  $S_2$ -Symmetrie sind alle im Raman-Effekt zu erwartenden Linien polarisiert, während das Auftreten depolarisierter Linien, wie das in der Praxis beobachtet wird, nur für die Punktgruppe  $D_{2h}$  zulässig ist. Wir haben deshalb die Spektren unter Zugrundelegung einer  $D_{2h}$ -Symmetrie zugeordnet.

In Abb. 2 sind die Schwingungsbilder des Doppelfünfringsystems von 1 dargestellt, die sich aus den neun ebenen Schwingungen des Oxalat-Anions ableiten lassen. Die Bewegungen des extrem schweren Antimonatoms wurden nicht mit eingezeichnet, da es an der Gesamtbewegung nur mit sehr kleiner Amplitude beteiligt sein dürfte. Die einzelnen

Schwingungen, von denen die vornehmlichen Bewegungen unterstrichen sind, wurden den verschiedenen Schwingungsrasen der Punktgruppe  $D_{2h}$  zugeordnet. Bei den weiteren möglichen, in Abb. 2 jedoch nicht aufgeführten Ringschwingungen handelt es sich außer den beiden  $\gamma\text{CO}_2$ -Schwingungen um relativ langwellig absorbierende Gerüstdeformationen, die schwierig zuzuordnen sind und deshalb summarisch mit  $\Delta$  Gerüst bezeichnet wurden. Die  $\text{SbO}_2$ -Valenzschwingungen sind weitgehend in den Ringbewegungen  $\nu_3$  und  $\nu_9$  enthalten.

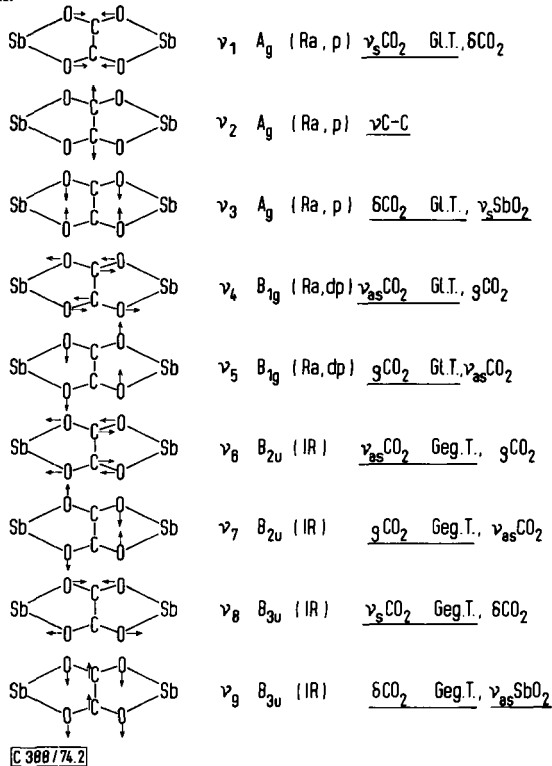


Abb. 2. Ringschwingungen des Doppelfünfringsystems des Bis(tetrachloroantimon(V))-oxalats (1), die sich von den ebenen Schwingungen des Oxalat-Anions ableiten lassen. Die vornehmlichen Schwingungsbewegungen sind unterstrichen

In den Festkörperspektren von 1 beobachtet man für die antisymmetrischen  $\text{CO}_2$ -Valenzschwingungen im IR und RE je zwei Banden, deren Lagen jedoch deutlich voneinander abweichen. Da in Lösung nur noch eine Raman-Linie auftritt, nehmen wir an, daß die Aufspaltung nicht durch das Vorliegen einer  $D_2$ -Symmetrie, sondern durch einen Gittereffekt bedingt wird. Die Verdoppelung der beiden Raman-Linien um  $1450\text{ cm}^{-1}$  im Festkörper wie im Lösungsspektrum ist sicher durch Fermi-Resonanz bedingt.

Die beiden antisymmetrischen  $\text{CO}_2$ -Valenzschwingungen absorbieren sehr eng beieinander. Dagegen beobachtet man für die beiden symmetrischen mit ca.  $100\text{ cm}^{-1}$  einen großen Frequenzunterschied, was gut durch Kopplung der Gleich- und Gegentaktbewegung über die wie ein Stab schwingende CC-Bindung hinweg zu erklären ist.

Die CC-Valenzschwingung, die in allen Oxalaten ziemlich lagekonstant um  $900\text{ cm}^{-1}$  absorbiert, muß von den beiden zur Verfügung stehenden Raman-Linien bei  $896$  und  $912\text{ cm}^{-1}$  der kurzwelligeren, die polarisiert ist, zugeschrieben werden.

Die Deformationsbewegungen der  $\text{CO}_2$ -Gruppierungen lassen sich durch Vergleich von IR- und Raman-Spektren sicher den entsprechenden Gleich- und Gegentaktbewegungen zuordnen.

Da für die  $\text{SbCl}_4$ -Schwingungen im Vergleich zu den bisher untersuchten Tetrachloroantimon(V)-carboxylaten keine eindeutig erkennbaren Verdopplungen auftreten, nehmen wir an, daß die beiden  $\text{SbCl}_4$ -Gruppierungen über das Doppelringssystem hinweg nicht miteinander koppeln. Die  $\text{SbCl}_4$ -Schwingungen ordnen wir deshalb unter Zugrundelegung eines  $\text{C}_{2v}$ -Modells in Anlehnung an die Tetrachloroantimon(V)-carboxylate zu.

Dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart danken wir für die Überlassung von Chemikalien und Geräten. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für finanzielle Unterstützung zu Dank verpflichtet.

## Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit in absoluten Lösungsmitteln durchgeführt.

Die IR-Spektren wurden im Bereich von  $4000$  bis  $1320\text{ cm}^{-1}$  als Verreibungen in Hostaflonöl und zwischen  $1320$  und  $250\text{ cm}^{-1}$  in Nujol mit einem linear in Wellenzahlen registrierenden IR-Spektrophotometer PE 457 (Perkin-Elmer) aufgenommen. Die Raman-Spektren wurden mit einem Coderg Laser-Raman-Gerät PH O registriert.

*Bis(tetrachloroantimon(V))-oxalat (I)*:  $3.35\text{ g}$  ( $25.0\text{ mmol}$ ) fein gepulvertes und i. Vak. getrocknetes Natriumoxalat wurden in ca.  $100\text{ ml}$  Dichlormethan suspendiert. Nach langsamer Zugabe einer Lösung von  $30.0\text{ g}$  ( $0.10\text{ mol}$ ) Antimon(V)-chlorid in  $50\text{ ml}$   $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $-78^\circ\text{C}$  wurde unter Rühren auf Raumtemp. angewärmt und weitere  $48\text{ h}$  gerührt. Nach Abfiltrieren vom gebildeten, unlöslichen Natriumhexachloroantimonat(V) wurde das Filtrat i. Vak. eingeengt. Das erhaltene I wurde bei  $10^{-3}$  Torr sublimiert. Farblose, feuchtigkeitsempfindliche Substanz. Ausb.  $14.1\text{ g}$  ( $92\%$ ); Schmp.  $159^\circ\text{C}$  (Lit.<sup>3)</sup>  $148^\circ\text{C}$ .

$\text{C}_2\text{O}_4(\text{SbCl}_4)_2$  (615.1) Ber. C 3.91 Cl 46.11 Sb 39.58

Gef. C 3.97 Cl 46.16 Sb 39.57 Mol.-Masse 600 (kryoskop. in  $\text{CCl}_4$ )

[388/74]