

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

Rolf-Armin Laber¹⁾ und Armin Schmidt*

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

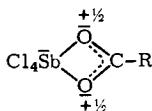
Eingegangen am 26. September 1974

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 Arbeiten²⁾ 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 SbO_2C -Vierringes ausgebildet werden.

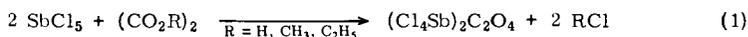
Lediglich für das erste Glied dieser Reihe, dem nach Gl. (1) bereits dargestellten Bis(tetrachloroantimon(V))-oxalat (1)³⁾, schien eine Untersuchung von Interesse. Für diese Substanz ist als Alternative zur Vierringstruktur A die weitgehend ringspannungsfreie Doppelfünfringstruktur B neben Dimeren und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

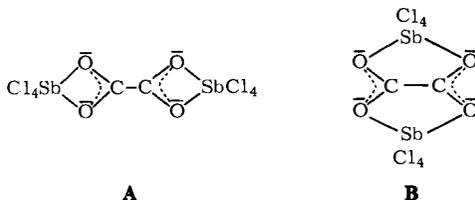
¹⁾ R.-A. Laber, Dissertation, Univ. Stuttgart 1974.

²⁾ 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.

³⁾ 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



A

B

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-Anion⁴⁾ wenig unterscheiden und andererseits sowohl Bis(alkylmetall)-oxalate von Metallen der dritten Hauptgruppe⁵⁾ als auch das Tetrachloroantimon(V)-*N,N'*-dimethyloxamid⁶⁾ 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.

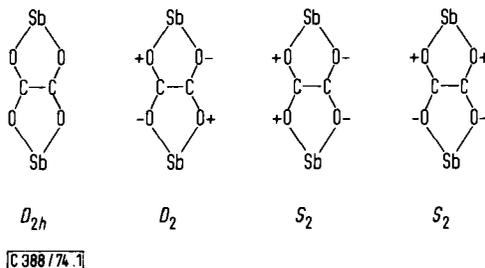


Abb. 1. Verschiedene mögliche sterische Anordnungen des Doppelfünfringsystems im Bis(tetrachloroantimon(V))-oxalat (**1**)

Zwischen D_{2h} und D_2 kann am sichersten über die 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 CO_2 -Valenzschwingungen im RE und im IR. Für die symmetrischen Bewegungen herrscht dagegen Alternativverbot.

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

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

⁶⁾ 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 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 CH_2Cl_2	
$\nu_{\text{as}}\text{CO}_2$ Gl. T. (ν_4)	—	1651 (5)		1650 (3) dp?	
		1643 (4)			
$\nu_{\text{as}}\text{CO}_2$ Geg. T. (ν_6)	1662 sst ^{a)} 1626 st ^{a)}	—		—	
$\nu_s\text{CO}_2$ Gl. T. (ν_1)	—	1474 ^{b)} (28)		1475 ^{b)} (39) p	
		1443 ^{b)} (42)		1443 ^{b)} (32) p	
$\nu_s\text{CO}_2$ Geg. T. (ν_8)	1341 m	—		—	
$\nu\text{C}-\text{C}$ (ν_2)	—	913 (7)		912 (9) p	
ρCO_2 Gl. T. (ν_5)	—	895 (5)		896 (12) dp	
ρCO_2 Geg. T. (ν_7)	819 mst	—		—	
γCO_2 Gl. T.	—	618 (7)		621 (5) dp	
δCO_2 Gl. T. (ν_3)	—	547 (146)		547 (178) p	
γCO_2 Geg. T.	464 sm	—		—	
δCO_2 Geg. T. (ν_9)	448 m	—		—	
$\nu_{\text{as}}\text{SbCl}_4$	390 st	400 (175)		400 sch dp	
		390 sch		393 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	?		?	
Δ Gerüst und δSbCl_4	↑	204 (240)		207 sch dp	
		196 (317)		197 (300) tp	
		172 (394)		170 (140) dp	
		152 (35)		152 (10) ?	
		144			
		140 (263)		140 (50) dp	
		123 (380)		118 (100) dp	
		106 (320)		106 (185) p	

^{a)} Fermi-Resonanz 2×819 .

^{b)} 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 γCO_2 -Schwingungen um relativ langwellig absorbierende Gerüstdeformationen, die schwierig zuzuordnen sind und deshalb summarisch mit Δ Gerüst bezeichnet wurden. Die SbO_2 -Valenzschwingungen sind weitgehend in den Ringbewegungen ν_3 und ν_9 enthalten.

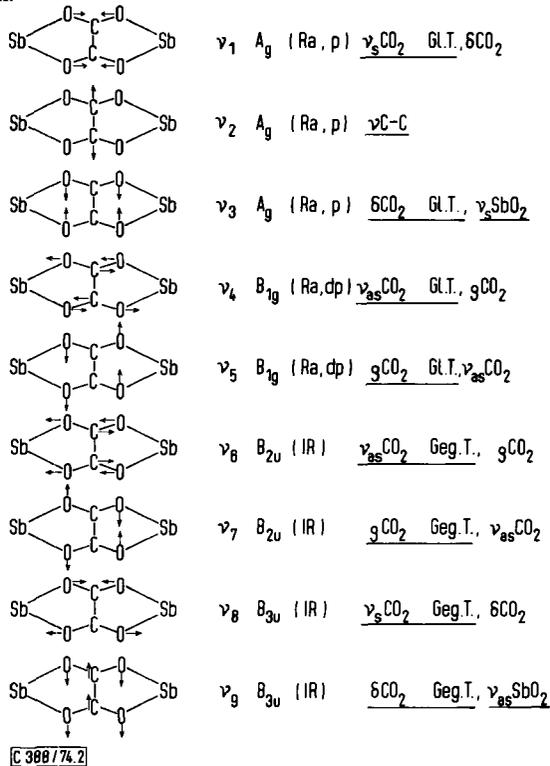


Abb. 2. Ringschwingungen des Doppelfünfringsystems des Bis(tetrachloroantimon(V))-oxalats (1), die sich von den ebenen Schwingungen des Oxalat-Anions ableiten lassen. Die vornehmlichen Schwingungsbewegungen sind unterstrichen

In den Festkörperspektren von 1 beobachtet man für die antisymmetrischen 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 cm^{-1} im Festkörper wie im Lösungsspektrum ist sicher durch Fermi-Resonanz bedingt.

Die beiden antisymmetrischen CO_2 -Valenzschwingungen absorbieren sehr eng beieinander. Dagegen beobachtet man für die beiden symmetrischen mit ca. 100 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 cm^{-1} absorbiert, muß von den beiden zur Verfügung stehenden Raman-Linien bei 896 und 912 cm^{-1} der kurzwelligeren, die polarisiert ist, zugeschrieben werden.

Die Deformationsbewegungen der CO_2 -Gruppierungen lassen sich durch Vergleich von IR- und Raman-Spektren sicher den entsprechenden Gleich- und Gegentaktbewegungen zuordnen.

Da für die SbCl_4 -Schwingungen im Vergleich zu den bisher untersuchten Tetrachloroantimon(V)-carboxylaten keine eindeutig erkennbaren Verdopplungen auftreten, nehmen wir an, daß die beiden SbCl_4 -Gruppierungen über das Doppelringssystem hinweg nicht miteinander koppeln. Die SbCl_4 -Schwingungen ordnen wir deshalb unter Zugrundelegung eines 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 cm^{-1} als Verreibungen in Hostaflonöl und zwischen 1320 und 250 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 (1): 3.35 g (25.0 mmol) fein gepulvertes und i. Vak. getrocknetes Natriumoxalat wurden in ca. 100 ml Dichlormethan suspendiert. Nach langsamer Zugabe einer Lösung von 30.0 g (0.10 mol) Antimon(V)-chlorid in 50 ml CH_2Cl_2 bei -78°C wurde unter Rühren auf Raumtemp. angewärmt und weitere 48 h gerührt. Nach Abfiltrieren vom gebildeten, unlöslichen Natriumhexachloroantimonat(V) wurde das Filtrat i. Vak. eingengt. Das erhaltene **1** wurde bei 10^{-3} Torr sublimiert. Farblose, feuchtigkeitsempfindliche Substanz. Ausb. 14.1 g (92%); Schmp. 159°C (Lit.³⁾ 148°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 CCl_4)

[388/74]