Molekülspektroskopische Untersuchungen an den festen Additionsverbindungen $\text{PCl}_5 \cdot \text{SnCl}_4$ und $2 \text{PCl}_5 \cdot \text{SnCl}_4$

P. REICH und W. WIEKER

Arbeitsbereich Physikalische Methoden der Analytischen Chemie am Institut für Physikalische Chemie und Institut für Anorganische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin

(Z. Naturforsch. 23 b, 739 [1968]; eingegangen am 1. Dezember 1967)

Vor kurzem wurde durch ^{31}P -Kernresonanz-Untersuchungen nachgewiesen, daß in den beiden Additionsverbindungen $\text{PCl}_5 \cdot \text{SnCl}_4$ und $2 \text{PCl}_5 \cdot \text{SnCl}_4$ im festen Zustand PCl_4^+ -Kationen vorliegen¹.

Um Hinweise über die Struktur der zugehörigen Anionen zu erhalten, haben wir auch die Raman- und Infrarot-Spektren der festen Substanzen untersucht.

In den Spektren beider Verbindungen (Tab. 1) findet man in Übereinstimmung mit den Kernresonanzmessungen die charakteristischen Frequenzen für das PCl_4^+ -Tetraeder².

T_d	$\text{PCl}_5 \cdot \text{SnCl}_4$		$2 \text{PCl}_5 \cdot \text{SnCl}_4$	
	RE	PCl_4^+ [cm ⁻¹] IR	RE	PCl_4^+ [cm ⁻¹] IR
A_1	454 (9)	ia	456 (10)	ia
E	—	ia	178 (3)	ia
F_2	—	645 sst 654 sst	656 (2)	648 sst 657 sst
F_2	250 (7)	251 st	248 (6)	252 st

Tab. 1. Frequenzzuordnung für PCl_4^+ .

Beim $\text{PCl}_5 \cdot \text{SnCl}_4$ kann das Anion entweder dimer mit 6-fach koordiniertem Zinn als

D_{3h}	SnCl_5^-			SbCl_5^4		
	RE	BEATTIE ³ [cm ⁻¹] IR	RE	REICH u. WIEKER [cm ⁻¹] IR	RE	[cm ⁻¹] IR
A_1'	335 sst	ia	337 (10)	ia	357 (10)	ia
A_1'	258 s	ia	250 (7)	ia	307 (4)	ia (306 s)
A_2''	v	323 sst	v	{ 318 st 333 sch	v	371 sst
A_2''	v	—	v	167 m	v	154 m
E'	—	359 sst	—	347 st	397 (2)	395 sst
E'	164 sch	157 st	—	150 sch	177 (4)	172 st
E'	92 sch	—	90 (0)	—	67 (2)*	—
E''	—	ia	—	ia	165 (2)	ia (165 m)

Tab. 2. Frequenzzuordnung für SnCl_5^- . * Eigene Messung.

oder monomer mit 5-fach koordiniertem Zinn als SnCl_5^- mit trigonal-bipyramidaler Struktur vorliegen.

Die gemessenen Spektren wurden mit denen verglichen, die BEATTIE et al.³ von der Verbindung $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}[\text{SnCl}_5]$ erhalten hatten und nach denen in der genannten Substanz $[\text{SnCl}_5]^-$ -Anionen mit der Molekülsymmetrie D_{3h} vorliegen. Aus der Tab. 2 kann man ablesen, daß die beim $\text{PCl}_5 \cdot \text{SnCl}_4$ gefundenen Frequenzen recht gut mit den von BEATTIE³ am $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}[\text{SnCl}_5]$ gefundenen übereinstimmen. Da außerdem die Schwingungsfrequenzen des SbCl_5 , wenn man die Massenverhältnisse berücksichtigt, den von uns gefundenen sehr ähnlich sind, erscheint uns das Vorliegen von $[\text{SnCl}_5]^-$ (D_{3h})-Anionen sehr wahrscheinlich (s. Tab. 2). Die Verbindung $\text{PCl}_5 \cdot \text{SnCl}_5$ wäre demnach als $[\text{PCl}_4]^+[\text{SnCl}_5]^-$ zu formulieren.

Beim $\text{SnCl}_4 \cdot 2 \text{PCl}_5$ findet man neben den Frequenzen des PCl_4^+ -Tetraeders (s. Tab. 1) die des SnCl_6^{2-} -Oktaeders⁵ (s. Tab. 3), so daß der Verbindung in Übereinstimmung mit den ^{31}P -Kernresonanzmessungen¹ eindeutig die Struktur $(\text{PCl}_4^+)_2(\text{SnCl}_6^{2-})$ zugeordnet werden kann.

O_h	$(\text{PCl}_4^+)_2\text{SnCl}_6^{2-}$		$(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6^5$	
	RE	[cm ⁻¹] IR	RE	[cm ⁻¹] IR
A_{1g}	303 (7)	ia	314	
E_g	229 (0)	ia	235	
F_{1u}	v	287 st (br) 314 st (br)	313	
F_{1u}	v	—	—	
F_{2g}	161 (3)	ia	157	

Tab. 3. Frequenzzuordnung für SnCl_6^{2-} .

Für die Messung der IR-Spektren am IR-11 und IR-10 danken wir Herrn Dr. M. ADELHELM vom Laboratorium für anorganische Chemie der TH Stuttgart sehr herzlich.

⁴ G. L. CARLSON, Spectrochim. Acta [London] 19, 1291 [1963].

¹ W. WIEKER u. A.-R. GRIMMER, Z. Naturforsch. 22b, 1220 [1967].

² P. REICH u. H. PREISS, Z. Chem. 7, 115 [1967].

³ I. R. BEATTIE, T. GILSON, K. LIVINGSTON, V. FAWCETT u. G. A. OZIN, J. chem. Soc. [London] 1967, A, 712.

⁵ J. HIRASHI, I. NAKAGAWA u. T. SHIMANOCHI, Spectrochim. Acta [London] 20, 819 [1964].