

KURT DEHNICKE

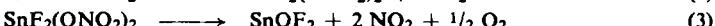
Darstellung und Eigenschaften von SnF_2Cl_2 , $\text{SnF}_2(\text{ONO}_2)_2$ und SnOF_2

Aus dem Laboratorium für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart

(Eingegangen am 14. Juli 1964)

SnCl_4 und ClF reagieren bei 80° in guter Ausbeute zu SnF_2Cl_2 , einem farblosen, hygroskopischen, kristallinen Pulver. Mit überschüssigem Chlornitrat bildet sich daraus quantitativ Zinndifluoriddinitrat, $\text{SnF}_2(\text{ONO}_2)_2$. Beide Verbindungen besitzen nach dem IR-Spektrum Tetraedersymmetrie (C_{2v}). Die ONO_2 -Gruppen sind weitgehend homöopolar gebunden und gegeneinander verdrillt. Durch thermischen Abbau von $\text{SnF}_2(\text{ONO}_2)_2$ erhält man bei 250° kubisch kristallisierendes, polymeres SnOF_2 ($a = 8.89 \text{ \AA}$, $Z = 12$). Das IR-Spektrum des SnOF_2 läßt sich in erster Näherung nach der Symmetrie O_h mit sechsfach koordiniertem Zinn zuordnen.

Gemischte Fluoridchloride von Metallen haben Interesse, weil sie sich für die Präparierung von Oxidfluoriden nützlich erwiesen haben^{1, 2)}. Im Rahmen von Untersuchungen über Reaktionen von Verbindungen mit elektropositivem Chlor war gezeigt worden, daß Chlorfluorid mit einigen Metallchloriden unter Bildung definierter Fluoridchloride reagiert³⁻⁵⁾. In der vorliegenden Arbeit soll über Darstellung und Eigenschaften des bisher unbekannten SnF_2Cl_2 berichtet werden, das nach Gleichung (1) entsteht. Ferner wird über das daraus durch Reaktion mit überschüssigem Chlornitrat entstehende Zinndifluoriddinitrat berichtet (Gl. 2), und schließlich sollen die



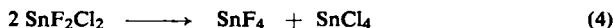
chemischen und physikalischen Eigenschaften des daraus nach Gleichung (3) erhaltenen SnOF_2 beschrieben werden.

Darstellung und Eigenschaften von SnF_2Cl_2

Beim Einleiten eines mit Chlor verdünnten ClF_3 -Gasstromes in Zinntetrachlorid, das sich in einem Quarzgefäß befindet, entsteht in exothermer Reaktion nach (1) farbloses, schwerlösliches Zinndifluoriddichlorid, SnF_2Cl_2 . Dabei ist es zweckmäßig, die Temperatur auf etwa 80° zu steigern, da diese Umsetzung im Vergleich zu der des

- 1) K. DEHNICKE, Angew. Chem. **74**, 495 [1962]; Angew. Chem. internat. Edit. 1, 512 [1962]; **76**, 385 [1964]; Angew. Chem. internat. Edit. 3, 449 [1964].
- 2) K. DEHNICKE, J. WEIDLEIN und K. KROGMANN, Angew. Chem. **75**, 1110 [1963]; Angew. Chem. internat. Edit. 3, 142 [1964].
- 3) J. WEIDLEIN, Dissertat. Techn. Hochschule Stuttgart 1964.
- 4) K. DEHNICKE und J. WEIDLEIN, Vortrag XIX. IUPAC-Kongreß Nr. B 1-26, London 1963.
- 5) K. DEHNICKE, Chem. Ber., in Vorbereitung.

TiCl₄⁵⁾ deutlich langsamer verläuft. Dies führt dazu, daß sich ein großer Teil des SnCl₄ erst in der Dampfphase umsetzt, dort allerdings zu einem sehr reinen, gut kristallisierenden Präparat führt. Das Vermischen des ClF₃ mit Chlor dient der Bildung von ClF. Dies hat sich als zweckmäßig erwiesen, da sonst höher fluorierte Produkte auftreten. Aus demselben Grund muß SnCl₄ stets im Überschuß vorhanden sein. SnF₂Cl₂ ist außerordentlich hygroskopisch und läßt sich ähnlich wie TiF₂Cl₂ nicht unzersetzt sublimieren. An feuchter Luft raucht die Verbindung, mit Wasser und Alkoholen tritt heftige Solvolyse ein. Die thermische Zersetzung bei 153° unter Normaldruck liefert unter Dismutierung SnF₄ und SnCl₄ (Gl. 4). Man kann diese Zersetzung als bequeme Darstellungsmethode für SnF₄ benutzen.



In unpolaren Lösungsmitteln wie Benzol oder CCl₄ ist SnF₂Cl₂ praktisch unlöslich; dagegen löst es sich sehr gut mit schwacher Wärmetönung in POCl₃. Beim längeren Stehenlassen solcher Lösungen setzen allerdings langsam Fluorierungen ein (Gl. 5).

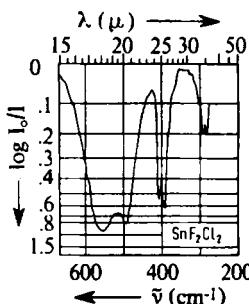
Nach R. HOPPE⁶⁾ kann man SnF₂Cl₂ auch in allerdings präparativ nicht ganz einfacher Reaktion durch vorsichtige Chlorierung von SnF₂ darstellen.

IR- und Raman-Spektrum von SnF₂Cl₂

Die Aufnahme des Schwingungsspektrums des SnF₂Cl₂ diente einerseits zur Klärung der Frage, ob es sich überhaupt um ein definiertes Produkt handelt. Andererseits war es interessant, durch die Zuordnung der Banden etwas über die Struktur und die Koordinationsverhältnisse des gemischten Fluoridchlorids zu erfahren. Während SnCl₄ im flüssigen Zustand streng tetraedrisch aufgebaut ist⁷⁾, kristallisiert SnF₄ tetragonal mit der Koordinationszahl 6 für das Zinn. Dabei existieren zwei verschiedene Sn—F-Abstände, so daß eine verzerrt oktaedrische Umgebung der Zinnatome resultiert⁸⁾.

In der Abbild. ist das IR-Spektrum von SnF₂Cl₂ im festen Zustand wiedergegeben; die Tab. 1 zeigt die spektroskopischen Daten und die Zuordnungen.

IR-Spektrum von SnF₂Cl₂ (in Nujol),
mit CsBr-Optik aufgenommen,
Perkin-Elmer-Modell 21



⁶⁾ Privatmitteil. 1962.

⁷⁾ Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1951.

⁸⁾ R. HOPPE und W. DÄHNE, Naturwissenschaften 49, 254 [1962].

Tab. 1. Schwingungsspektrum und Zuordnungen von SnF_2Cl_2 , Symmetrie C_{2v}

Klasse	Schwingungstyp	IR (cm^{-1})	RE (cm^{-1})
A_1	δ_s SnCl_2	—	148 (s)
B_1	δ SnCl_2	—	170 (m)
A_1	δ_s SnF_2	283 (s)	—
B_2	δ_1 SnF_2	292 (s)	—
A_1	ν_s SnCl_2	405 (m)	403 (st)
B_1	ν_{as} SnCl_2	392 (st)	370 (m)
A_1	ν_s SnF_2	491 (st)	500 (m)
B_2	ν_{as} SnF_2	555 (sst)	568 (s)

Die beim Vergleich der Frequenzwerte von IR- und Raman-Spektrum zu beobachtenden geringfügigen Differenzen können darauf zurückgeführt werden, daß das IR-Spektrum in Nujol aufgenommen wurde, während das Raman-Spektrum ohne Einbettungsmittel in einem Kegelrohr vermessen wurde. Dadurch ergeben sich häufig Abweichungen in dieser Größenordnung.

Man erkennt, daß sich die Zuordnung der Frequenzen zwanglos mit der Symmetrie C_{2v} , d. h. mit einer tetraedrischen Umgebung des Zinns verträgt. Vier intensive Valenzschwingungen können unter Zugrundelegung dieser Symmetrie und wegen ihrer deutlichen Gruppenlage als antisymmetrische und symmetrische SnF_2 - bzw. SnCl_2 -Valenzschwingungen erkannt werden. Infolge der beträchtlichen Polarität der Zinn-Halogenbindungen sind die im Raman-Spektrum beobachteten Linien durchweg von geringer Intensität. Es fällt auf, daß die symmetrische SnCl_2 -Valenzschwingung etwas frequenzhöher liegt als die asymmetrische. Wegen der geringeren Intensität dieser Bande im IR-Spektrum gegenüber der Absorption bei 392/cm und der gerade umgekehrten Intensitätsverhältnisse im Raman-Spektrum ist diese Zuordnung gerechtfertigt. Gegenüber SnCl_4 , in dem die symmetrische Valenzschwingung der Klasse A_1 bei 368/cm liegt⁷⁾, ist die damit vergleichbare symmetrische Valenzschwingung des SnF_2Cl_2 der Klasse A_1 auf 405/cm kräftig erhöht, während die asymmetrische Bewegung praktisch unverändert wiedergefunden wird. Dieser Sachverhalt deckt sich mit Beobachtungen an anderen gemischten Fluoridchloriden, bei denen ebenfalls die Metall-Chlor-Bindungen verstärkt werden, während die Metall-Fluorbindungen allgemein geschwächt werden und damit Anlaß zu verhältnismäßig tief liegenden Schwingungszahlen geben^{3,4)}. Hierin äußern sich deutlich die häufig zu beobachtenden guten Fluorierungseigenschaften gemischter Fluoridchloride. Die richtige Zuordnung der SnCl_2 -Valenzschwingungen geht auch daraus hervor, daß diese Frequenzen beim Ersatz der Chloratome durch Nitratgruppen verschwinden.

Interessant ist ein Vergleich der Sn—F-Valenzschwingungen von SnF_2Cl_2 mit denen der Fluoridchloride des Antimons. In Tab. 2 sind die betreffenden Frequenzen zusammengestellt. Die Frequenzlage der Sn—F-Valenzschwingungen stimmt nur mit der von SbFCl_4 überein. Hier besetzt das F-Atom eine Spitze der trigonalen Bipyramide (Symmetrie C_{3v})³⁾. Im festen Zustand kristallisiert SbFCl_4 dagegen ionogen unter Abspaltung eines Fluoridions: $[\text{SbCl}_4]^{+}\text{F}^{-}$, wie Raman-spektroskopische Untersuchungen eindeutig zeigen⁴⁾. Auf diese Strukturisomerie hat zuerst L. KOLDITZ⁹⁾

⁹⁾ Z. anorg. allg. Chem. 289, 128 [1957].

nach Leitfähigkeitsmessungen aufmerksam gemacht. Man kann danach auch für die SbFCl₄-Moleköl mit einem stark polaren Bindungsanteil der Sb—F-Bindung rechnen. Für SnF₂Cl₂ ist aus den Löslichkeitsverhältnissen und seiner Schwerflüchtigkeit ebenfalls mit stark polaren Sn—F-Bindungen zu rechnen. Demgegenüber besteht die Frage, warum nicht auch SbF₃Cl₂ über ähnlich stark polare Bindungsanteile der Sb—F-Bindungen verfügt. Da hier die Fluoratome die Ebene der trigonalen Bipyramide besetzen¹⁰⁾, legt dies den Gedanken an eine ungleiche Verteilung von d-Bahnen

Tab. 2. Gegenüberstellung einiger Sn—F- und Sb—F-Valenzschwingungen gemischter Fluoridchloride

	Me—F (cm ⁻¹)	Klasse	Schwingungstyp
SbF ₃ Cl ₂ ¹⁰⁾	655	E'	ν
	610	A' ₁	ν_s
SbFCl ₄ ³⁾	542	A ₁	ν_s
SnF ₂ Cl ₂	555	B ₂	ν_{as}
	491	A ₁	ν_s

zwischen Basis und Spitze nahe. Ein solch ungleiches Angebot von d-Bahnen ist jedoch bei einem Tetraeder, wie er bei SnF₂Cl₂ vorliegt, weniger wahrscheinlich. Der stark polare Charakter der Sn—F-Bindungen im SnF₂Cl₂ lässt die Prognose zu, daß es sich möglicherweise um ein vorzügliches Fluorierungsmittel handelt.

Darstellung und Eigenschaften von SnF₂(ONO₂)₂

Versucht man, entsprechend Gleichung (6) SnF₂Cl₂ mit überschüssigem Cl₂O zu SnOF₂ umzusetzen, so beobachtet man im Gegensatz zu TiF₂Cl₂⁵⁾ oder SbF₃Cl₂¹⁰⁾ eine unerwartete Reaktionsträgheit. Offenbar ist die Polarität der Sn—Cl-Bindungen



zu gering, um mit dem weitgehend unpolaren Cl₂O zu reagieren, wie dies auch früher bei Versuchen mit SiCl₄ und GeCl₄ beobachtet worden war¹¹⁾.

Dagegen reagiert SnF₂Cl₂ mit überschüssigem Chlornitrat bei Raumtemperatur nach Gleichung (2) glatt unter Bildung von Zinndifluoriddinitrat SnF₂(ONO₂)₂. Nach M. SCHMEISSER und Mitarbb.^{12, 13)} kann man den Antrieb der Reaktion von Chloriden mit Cl—ONO₂ in der starken positiven Polarisierung des Chlors erkennen, die durch eine teilweise erhalten gebliebene Resonanz der —ONO₂-Gruppe zustande kommt.

Zinndifluoriddinitrat ist ein farbloser, sehr hygroskopischer, kristalliner Festkörper, der in unpolaren Lösungsmitteln, wie Benzol oder CCl₄ praktisch unlöslich ist. Bei langsamem Erwärmen zersetzt sich SnF₂(ONO₂)₂ bei etwa 100° irreversibel nach (3) unter Abspaltung von NO₂ und Sauerstoff. Diese Zersetzung findet auch im Vakuum statt, wobei die Nichtflüchtigkeit des Produkts auffällt, wenn man sie mit dem leicht flüchtigen Zinntetranitrat vergleicht¹²⁾. Vermutlich spielt neben der gerin-

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

¹¹⁾ K. DEHNICKE, unveröffentlicht.

¹²⁾ M. SCHMEISSER und K. BRÄNDLE, Angew. Chem. 73, 390 [1961].

¹³⁾ M. SCHMEISSER, K. BRÄNDLE und W. LÜTTKE, Chem. Ber. 93, 2300 [1960].

geren Symmetrie — Zinntetranitrat besitzt nach dem Schwingungsspektrum die Symmetrie $T_d^{3)}$ — auch die größere Polarität der Sn—F-Bindungen eine maßgebliche Rolle. Mit Wasser und Alkoholen reagiert Zinnfluoridnitrat heftig unter Solvolyse.

IR-Spektrum von $\text{SnF}_2(\text{ONO}_2)_2$

Die Identität des Präparats kann man wieder wie beim Ausgangsprodukt SnF_2Cl_2 mit Hilfe des IR-Spektrums belegen. Als Diskussionsgrundlage kann man für die direkte Umgebung des Zinns die Symmetrie C_{2v} annehmen (SnF_2O_2) und dafür die selbe Zahl von Grundschatzungen erwarten wie im Ausgangsprodukt. Man kann weiterhin erwarten, daß die Lage der Sn—F-Valenzschwingungen in beiden Verbindungen nicht wesentlich voneinander abweichen wird, was die Zuordnung erleichtert. In den Tab. 3 und 4 sind die spektroskopischen Daten wiedergegeben.

Tab. 3. IR-Spektrum von $\text{SnF}_2(\text{ONO}_2)_2$ und Zuordnungen (Grundschatzungen der Gruppierung SnF_2O_2 , Symmetrie C_{2v}) sowie Schwingungsspektrum von $\text{Sn}(\text{ONO}_2)_4^{3)}$ (Grundschatzungen der Gruppierung SnO_4 , Symmetrie T_d)

Klasse	Schwingungstyp	$\text{SnF}_2(\text{ONO}_2)_2$ (cm^{-1})	$\text{Sn}(\text{ONO}_2)_4$ (cm^{-1})
E	δ_s SnO_4		148 (RE) (s)
F_2	δ SnO_4		238 (RE) (s)
A_1	δ_s SnF_2	—	
B_2	δ_{\perp} SnF_2	293 (s)	
A_1	ν_s SnO_2	308 (m)	300 (RE) (st)
B_1	ν_{as} SnO_2	330 (m)	306 (RE) Sch
	ν SnO_4		319 (IR) (m)
A_1	ν_s SnF_2	578 (st)	
B_2	ν_{as} SnF_2	630 (sst)	

Tab. 4. IR-Spektren von $\text{SnF}_2(\text{ONO}_2)_2$ und $\text{Sn}(\text{ONO}_2)_4^{3)}$ sowie die Zuordnungen (Schwingungen der Gruppierung ONO_2 ; Symmetrie C_{2v})

Klasse	Schwingungstyp	$\text{SnF}_2(\text{ONO}_2)_2$ (cm^{-1})	$\text{Sn}(\text{ONO}_2)_4$ (cm^{-1})
B_1	δ_{as} NO_2	676 (ss)	693 (ss)
A_1	δ_s NO_2	760 (m)	737 (s—m)
B_2	γ ONO_2	787 (st)	{ 777 (m—st)
	?	888 (ss)	793
A_1	ν N—O	990 (st)	968 (st)
A_1	ν_s NO_2	{ 1250 (m) 1305 (sst) 1363 (st)	{ 1287 (sst) 1359 (sst)
B_1	ν_{as} NO_2	{ 1572 (sst) 1610 (sst) 1673 (st)	{ 1614 (st) 1661 (st)

Die Berechtigung für die Zuordnung der Verbindung SnF₂(ONO₂)₂ zur Symmetrie C_{2v} ergibt sich aus dem Fehlen von Nitrationen, deren charakteristische Absorptionsbanden¹⁴⁾ nicht auftreten. Damit entfallen Strukturen wie [SnF₂ONO₂]⁰NO₃⁰. Zudem ist es zweckmäßig, zur Zuordnung der Sn—O-Schwingungen sowie der ONO₂-Gruppen das Schwingungsspektrum des Zinntetranitrats Sn(ONO₂)₄³⁾ heranzuziehen (Tabb. 3 und 4).

Auffällig ist die verhältnismäßig tiefe Lage der SnO₂-Valenzschwingungen (308 bzw. 330/cm). Demgegenüber erscheinen die Werte für die beiden SnF₂-Valenzschwingungen (578 bzw. 630/cm) überraschend hoch, auch wenn man sie mit den entsprechenden Frequenzen von SnF₂Cl₂ vergleicht. Die Zuordnung kann man indessen als sicher bezeichnen; so ist im Raman-Spektrum des Zinntetranitrats die intensivste Bande bei 300/cm zu finden und damit unzweifelhaft der zentrale symmetrischen SnO₄-Valenzschwingung in der Klasse A₁ zuzuordnen. Zudem findet sich weder im IR- noch im Raman-Spektrum des Sn(ONO₂)₄ bis 693/cm eine weitere Bande, die man einer solchen Schwingung zuordnen könnte. Die Tatsache, daß die dreifach entartete SnO₄-Valenzschwingung nur andeutungsweise als Schulter beobachtet wird, spricht nicht gegen die Zuordnung nach der Symmetrie T_d, da im IR-Spektrum eine Absorption mittlerer Intensität bei 319/cm auftritt, die unzweifelhaft der Klasse F₂ zugeordnet werden muß.

Die Lage der Frequenzen der ONO₂-Gruppen (Tab. 4) kennzeichnet sie in beiden Verbindungen als Übergangsglieder zwischen Nitrationen und homöopolaren —ONO₂-Gruppen. Dafür besonders charakteristisch ist die Bande bei 990/cm, die als symmetrische NO-Valenzschwingung im NO₃⁰-Ion bei 1050/cm liegen würde (Klasse A₁; diese ist allerdings nur im Raman-Effekt erlaubt). Die entsprechende Bande in homöopolaren ONO₂-Gruppen liegt dagegen bei 854/cm¹⁵⁾. Auf das Charakteristikum der Lage dieser Bande als Maß an ionogener Bindung der NO₃-Gruppen haben zuerst R. S. NYHOLM und Mitarbb.¹⁶⁾ aufmerksam gemacht.

Ein besonders auffälliges Kennzeichen im IR-Spektrum des SnF₂(ONO₂)₂ ist das mehrfache Auftreten der NO₂-Schwingungen, während die Grundschatzungen der Gruppierung SnF₂O₂ nur einfach zu beobachten sind. Daraus kann man den Schluß ziehen, daß die NO₂-Gruppen in bestimmter Weise gegeneinander verdrillt sind. Dies setzt eine Behinderung der freien Drehbarkeit der NO₂-Gruppen im festen Zustand voraus, eine Erscheinung, die angesichts der großen Raumerfüllung der starren NO₂-Gruppe durchaus denkbar ist. Dieser Effekt ist auch im IR-Spektrum des Zinntetranitrats vorhanden; er wird hier in eindrucksvoller Weise im Raman-Spektrum bestätigt. Als weitere Bestätigung dieses Verdrillungseffektes kann man die Tatsache ansehen, daß die Absorptionsbanden der NO₂-Gruppe in der Verbindung SnF₃ONO₂³⁾ nur einfach auftreten, entsprechend der Erwartung, da in einer solchen Verbindung keine innermolekulare Verdrillung auftreten kann.

¹⁴⁾ G. HERZBERG, Molecular Spectra and Molecular Structure, 5th Printing, D. van Nostrand Co. Inc., New York 1951.

¹⁵⁾ J. C. D. BRAND und T. M. CAWTHON, J. Amer. chem. Soc. 77, 319 [1955].

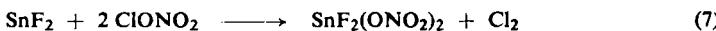
¹⁶⁾ B. M. GATEHOUSE, S. E. LIVINGSTONE und R. S. NYHOLM, J. chem. Soc. [London] 1957, 4222.

Das Vorliegen einer chelatartig gebundenen Gruppe des Typs $\text{--O} \text{---} \text{N}=\text{O}$, wie er in der komplexen Kobaltverbindung $\text{NO}^{\oplus}[\text{Co}(\text{O}_2\text{NO})_3]^{\ominus}$ wahrscheinlich gemacht werden konnte¹⁷⁾, ist aus dem Fehlen einer $\text{N}=\text{O}$ -Valenzschwingung, die etwa im Bereich von $1800/\text{cm}$ zu erwarten wäre, zu verneinen.

Darstellung und Eigenschaften von SnOF_2

Erhitzt man $\text{SnF}_2(\text{ONO}_2)_2$ im Vakuum langsam auf 200° , so entsteht nach Gleichung (3) zunächst röntgenamorphes, polymeres SnOF_2 . Mit dieser Zersetzungreaktion wird eine neue Synthese für Oxidfluoride vorgestellt, die inzwischen auch in einigen anderen Fällen³⁾ zum Erfolg geführt hat. Präparativ geht man dabei zweckmäßig so vor, daß man auf vorgelegtes Zinndifluoriddichlorid bei -78° nacheinander N_2O_5 und Cl_2O aufkondensiert. Beim Stehenlassen über Nacht bildet sich dabei langsam Chlornitrat¹⁸⁾, das dann im Sinne von Gl. (2) beim langsamen Aufwärmen reagiert.

Ein Nachteil der Methode ist, daß definierte Fluoridchloride als Ausgangsprodukte eingesetzt werden, von denen bis heute nur wenige bekannt sind. Es ist deshalb die Beobachtung von besonderem Interesse, daß man in vielen anderen Fällen von einfachen, niederwertigen Fluoriden ausgehen kann, die durch die stark oxydierende Wirkung des Chlornitrats zu höherwertigen Fluoridnitraten oxydiert werden²⁾. Am Beispiel des SnF_2 ist dies in Gleichung (7) formuliert:



Infolge der Reaktionsträgheit des SnF_2 und der heterogenen Versuchsführung fest/flüssig muß man das SnF_2 allerdings mindestens zweimal mit Chlornitrat behandeln. Dabei empfiehlt es sich, nach der ersten Umsetzung mit Chlornitrat das Gemisch aus unumgesetztem SnF_2 und Zinnfluoridnitrat gemeinsam kurze Zeit im Vakuum auf 200° zu erhitzen. Die Methode ist daher zwar zur Präparierung von SnOF_2 geeignet, nicht aber zur Darstellung des Fluoridnitrats.

Das röntgenamorphe SnOF_2 kann man durch mehrtägiges Tempern bei 250° gut kristallisieren. SnOF_2 liefert dann ein scharfes Pulverdiagramm, dessen Reflexe sich kubisch indizieren lassen (Tab. 5). Die pyknometrisch bestimmte Dichte beträgt 4.77 g/cm^3 , die röntgenographisch errechnete 4.90 g/cm^3 . Die Elementarzelle enthält danach 12 Formeleinheiten bei einer Kantenlänge von $a = 8.89 \text{ \AA}$. In Tab. 5 ist auf eine Indizierung der Reflexe bei großen Winkeln verzichtet worden, da diese nur bei Kenntnis der Raumgruppe sinnvoll erscheint.

Beim Erhitzen auf 350° dismutiert SnOF_2 in SnO_2 und SnF_4 . Damit zeigt das Oxidfluorid in der Reihe der Oxidhalogenide des Zinns SnOF_2 — SnOCl_2 ¹⁹⁾— SnOBr_2 ²⁰⁾— SnOJ_2 ²¹⁾ die größte thermische Beständigkeit. Dieser Sachverhalt entspricht damit dem allgemeinen Trend thermischer Beständigkeit bei Oxidhalogeniden, ein Effekt, der sowohl auf den geringen Elektronegativitätsunterschied zwischen Sauerstoff und Fluor als auch auf den annähernd gleich großen Ionenradius der beiden Ionen zu-

¹⁷⁾ K. DEHNICKE und J. STRÄHLE, Chem. Ber. 97, 1502 [1964].

¹⁸⁾ M. SCHMEISSER, W. FINK und K. BRÄNDLE, Angew. Chem. 69, 780 [1957].

¹⁹⁾ K. DEHNICKE, Z. anorg. allg. Chem. 308, 72 [1961].

²⁰⁾ K. DEHNICKE, Chem. Ber. 98, 290 [1965], nachstehend.

²¹⁾ K. DEHNICKE, Angew. Chem. 76, 578 [1964]; Angew. Chem. internat. Edit. 3, 646 [1964].

Tab. 5. Debye-Scherrer-Diagramm und Indizierungen von SnOF₂

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	Θ [°]	Inten-sität	Θ [°]	Inten-sität
1	1	1	8.50	m	36.20	ss
2	1	0	11.40	s	39.50	st
2	1	1	12.20	s	40.50	ss
2	2	0	13.90	st	42.40	m
2	2	1	15.20	ss	43.80	ss
2	2	2	17.60	st	45.45	sst
3	2	1	19.30	ss	46.60	ss
4	1	1, 3 3 0	22.20	ss	49.00	ss
4	2	2	24.65	ss	55.00	m
3	3	3, 5 1 1	26.45	ss	57.80	sst
5	2	0, 4 3 2	27.65	m	61.00	m
4	4	0	29.80	s	65.00	st
5	3	1	31.25	m	69.90	m
6	2	0	33.40	sst	73.35	m

rückgeführt werden kann. SnOF₂ bildet weder mit POCl₃ noch mit Pyridin Additionsverbindungen. Die Verbindung nimmt damit in der Reihe der Oxidhalogenide SnOX₂ eine Ausnahmestellung ein. Daraus kann man den Schluß ziehen, daß das Zinn im Oxidfluorid innerhalb des Gitters die Koordinationszahl 6 betätigt. Diese Vorstellung wird durch das IR-Spektrum bestätigt.

IR-Spektrum des SnOF₂

Das IR-Spektrum läßt zwei breite Absorptionsbereiche erkennen (540 und 317/cm), deren Zuordnung nach der Symmetrie O_h mit oktaedrischer Umgebung für das Zinn vorgenommen werden kann. Die Berechtigung hierfür ergibt sich aus folgenden Argumenten. Das IR-Spektrum des SnOF₂ ähnelt sehr stark dem des TiOF₂⁵⁾, das ebenfalls zwei relativ breite Absorptionsbänder aufweist. Nach der Kristallstruktur des TiOF₂²²⁾ hat dieses Oxidfluorid ReO₃-Struktur, wobei Fluor und Sauerstoff statistisch auf Oktaederplätze verteilt sind. Da die Massen von F und O sowie deren Bindungsgrade Me—F und Me—O—Me in einer oktaedrischen Umgebung nur unwesentlich voneinander abweichen werden, kann man in erster Näherung hier F = O setzen und das System wie eine MeX₆-Gruppierung mit der Symmetrie O_h behandeln. Wegen der großen Ähnlichkeit der physikalischen und chemischen Eigenschaften sowie der IR-Spektren von TiOF₂ und SnOF₂ gelten die gleichen Argumente auch für SnOF₂, wobei es unwesentlich ist, daß es sich möglicherweise bei SnOF₂ nicht um eine statistische O/F-Verteilung handelt. Die nach der Theorie für die Symmetrie O_h zu erwartenden zwei Absorptionsbänder in der Klasse F_{1u} werden gefunden. Ihre Zuordnung zur entarteten Valenzschwingung bei 540/cm und der entarteten Deformationsschwingung bei 317/cm ist damit unschwer vorzunehmen. Die verhältnismäßig breit ausgebildeten Absorptionsbänder sind sowohl auf Kristallfeldeffekte zurückzuführen wie auch auf die Tatsache, daß es sich um die etwas

²²⁾ K. S. VORRES und J. DONOHUE, Acta crystallogr. [Copenhagen] 8, 25 [1955].

verschiedenen Liganden Sauerstoff und Fluor handelt. Die Betätigung der Koordinationszahl 6 am Zinn verlangt für die Sn—O-Bindungen strengen Einfachbindungscharakter. Eine Vergleichsmöglichkeit für den dafür in Betracht kommenden Frequenzbereich bietet die Sn—O-Valenzschwingung des SnOBr_2 , eine Verbindung, bei der aus anderen Gründen eine Sn—O-Einfachbindung abgeleitet worden war²⁰⁾. Die entsprechende Frequenz des SnOBr_2 liegt bei 549/cm. Für die entartete SnF_6^{2-} -Valenzschwingung lassen sich andere Vergleichssubstanzen heranziehen. Im SnF_6^{2-} -Ion wird sie von H. KRIEGSMANN und G. KESSLER²³⁾ bei 564/cm als starke Bande gefunden. Im SnF_2Cl_2 liegt sie bei 555/cm (Klasse B₂), während sie im Fluoridnitrat etwas höher bei 630/cm zu beobachten ist. Dabei muß man allerdings die unterschiedlichen Koordinationsverhältnisse berücksichtigen. Der gegenüber Zinnverbindungen mit Vierfachkoordination verlorengegangene Molekülcharakter des SnOF_2 mit Sechsfachkoordination drückt sich auch in der Schwerlöslichkeit des SnOF_2 selbst in polaren Lösungsmitteln aus.

Herrn Prof. Dr. J. GOUBEAU danke ich für die großzügige Förderung dieser Arbeit.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT bin ich für die Bereitstellung von Gerät zu Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit einem Perkin-Elmer-Gerät, Modell 21. Die Proben wurden unter Feuchtigkeitsausschluß in Nujol verrieben.

Das Raman-Spektrum wurde mit einem selbstregistrierenden Spektrographen, Modell Cary 81 aufgenommen.

1) SnF_2Cl_2 : In einem mit weitem Gaseinleitungs- und -ableitungsrohr versehenen Quarzgefäß legt man durch Destillation sorgfältig gereinigtes SnCl_4 vor. Das Gasableitungsrohr ist so konstruiert, daß es die Hauptmenge des Fluoridchlorids als Sublimat aufnehmen kann. Anschließend leitet man in die völlig wasserfreie Anlage einen mit *Chlor* verdünnten ClF_3 -Gasstrom²⁴⁾ ein. Zuvor hat man auf 80° erwärmt. Die Hauptmenge des SnF_2Cl_2 schlägt sich im Ableitungsrohr nieder. Schließlich isoliert man das farblose Pulver unter Feuchtigkeitsausschluß, wäscht mit reinstem CCl_4 und trocknet i. Vak.

Analysen: Zinn gravimetrisch als SnO_2 , Chlorid potentiometrisch, Fluorid konduktometrisch mit Thoriumnitratlösung.

SnF_2Cl_2 (227.6) Ber. Sn 52.15 Cl 31.15 F 16.70

Gef. Sn 51.0 Cl 30.0 F 17.0 Mol.-Gew. 241 (kryoskop. in POCl_3)

Debye-Scherrer-Diagramm (Cu-K α -Strahlung): $\Theta = 9.1^\circ$ (ss), 10.5° (ss), 12.5° (sst), 15.2° (s), 24.7° (m), 28.4° (m), 31.9° (s), 37.1° (s).

2) $\text{SnF}_2(\text{ONO}_2)_2$: In einem von Feuchtigkeit befreiten, mit 2 Schlitzen versehenen Reaktionsgefäß, dessen einer Schliff mit einem P_2O_5 -Rohr verschlossen ist, werden auf 1 g SnF_2Cl_2 zunächst etwa 2–3 g N_2O_5 aufkondensiert. Anschließend kondensiert man bei -78° noch etwa 2 g Cl_2O auf und läßt bei dieser Temperatur über Nacht stehen. Dann entfernt man das

²³⁾ Z. anorg. allg. Chem. 318, 277 [1962].

²⁴⁾ Eine ClF_3 -Stahlflasche wurde uns freundlicherweise von den Bayer-Werken, Leverkusen, überlassen. Den Herren Dr. JONAS und Dr. VOGT möchte ich dafür herzlich danken.

Trockeneis/CCl₄/CHCl₃-Kältebad und lässt entstandenes Chlor und überschüss. Chlornitrat entweichen. Den farblosen, hygroskopischen Festkörper erwärmt man langsam i. Vak. auf höchstens 100°. Ausb. nahezu 100%.

SnF₂(ONO₂)₂ (280.7) Ber. Sn 42.28 F 11.79 Gef. Sn 41.1 F 11.6

3) *SnOF₂ aus SnF₂(ONO₂)₂*: 1 g *SnF₂(ONO₂)₂* erwärmt man vorsichtig mit einer zwischen geschalteten Glasfritte (um Zerstäuben zu vermeiden) i. Vak. langsam bis auf 200°. Die Gasentwicklung beginnt bei etwa 100° und kommt nach 2 Stdn. zum Stillstand. Das röntgenamorphe Produkt führt man in ein trockenes, dickwandiges Glasrohr über, das man zuschmilzt. Dann tempert man 6–8 Tage bei 250°. Während dieser Zeit werden noch Spuren NO₂ und O₂ entwickelt. Ausb. nahezu 100%.

SnOF₂ (172.7) Ber. Sn 68.73 F 22.00 Gef. Sn 67.9 F 21.1

4) *SnOF₂ aus SnF₂*: 1 g nach E. L. MUETTERIES²⁵⁾ aus Sn und HF hergestelltes *SnF₂* wird unter sorgfältig trockenen Bedingungen 2–3 mal mit überschüss. *Chlornitrat* behandelt (wie unter 2)). Nach jeder Chlornitratbehandlung wird kurze Zeit i. Vak. auf 200° erhitzt. Ausb. 95%.

Gef. Sn 68.8 F 21.1

25) Inorg. Chem. 1, 342 [1963].