

## KURT DEHNICKE

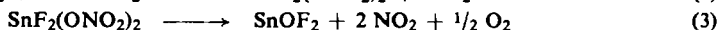
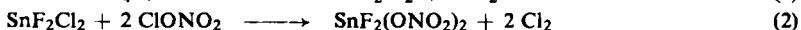
**Darstellung und Eigenschaften von  $\text{SnF}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{SnF}_2(\text{ONO}_2)_2$  und  $\text{SnOF}_2$** 

Aus dem Laboratorium für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart

(Eingegangen am 14. Juli 1964)

$\text{SnCl}_4$  und  $\text{ClF}$  reagieren bei  $80^\circ$  in guter Ausbeute zu  $\text{SnF}_2\text{Cl}_2$ , 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  $\text{ONO}_2$ -Gruppen sind weitgehend homöopolar gebunden und gegeneinander verdrillt. Durch thermischen Abbau von  $\text{SnF}_2(\text{ONO}_2)_2$  erhält man bei  $250^\circ$  kubisch kristallisierendes, polymeres  $\text{SnOF}_2$  ( $a = 8.89 \text{ \AA}$ ,  $Z = 12$ ). Das IR-Spektrum des  $\text{SnOF}_2$  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<sup>1, 2)</sup>. Im Rahmen von Untersuchungen über Reaktionen von Verbindungen mit elektropositivem Chlor war gezeigt worden, daß Chlorfluorid mit einigen Metallchloriden unter Bildung definierter Fluoridchloride reagiert<sup>3-5)</sup>. In der vorliegenden Arbeit soll über Darstellung und Eigenschaften des bisher unbekannten  $\text{SnF}_2\text{Cl}_2$  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  $\text{SnOF}_2$  beschrieben werden.

*Darstellung und Eigenschaften von  $\text{SnF}_2\text{Cl}_2$* 

Beim Einleiten eines mit Chlor verdünnten  $\text{ClF}_3$ -Gasstromes in Zinntetrachlorid, das sich in einem Quarzgefäß befindet, entsteht in exothermer Reaktion nach (1) farbloses, schwerlösliches Zinndifluoriddichlorid,  $\text{SnF}_2\text{Cl}_2$ . Dabei ist es zweckmäßig, die Temperatur auf etwa  $80^\circ$  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].

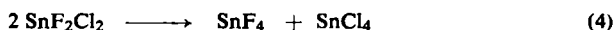
2) K. DEHNICKE, J. WEIDLEIN und K. KROGMANN, Angew. Chem. **75**, 1110 [1963]; Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 142 [1964].

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.

TiCl<sub>4</sub><sup>5)</sup> deutlich langsamer verläuft. Dies führt dazu, daß sich ein großer Teil des SnCl<sub>4</sub> erst in der Dampfphase umsetzt, dort allerdings zu einem sehr reinen, gut kristallisierenden Präparat führt. Das Vermischen des ClF<sub>3</sub> mit Chlor dient der Bildung von ClF. Dies hat sich als zweckmäßig erwiesen, da sonst höher fluoridierte Produkte auftreten. Aus demselben Grund muß SnCl<sub>4</sub> stets im Überschuß vorhanden sein. SnF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ist außerordentlich hygroskopisch und läßt sich ähnlich wie TiF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 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 SnF<sub>4</sub> und SnCl<sub>4</sub> (Gl. 4). Man kann diese Zersetzung als bequeme Darstellungsmethode für SnF<sub>4</sub> benutzen.



In unpolaren Lösungsmitteln wie Benzol oder CCl<sub>4</sub> ist SnF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> praktisch unlöslich; dagegen löst es sich sehr gut mit schwacher Wärmetönung in POCl<sub>3</sub>. Beim längeren Stehenlassen solcher Lösungen setzen allerdings langsam Fluorierungen ein (Gl. 5).

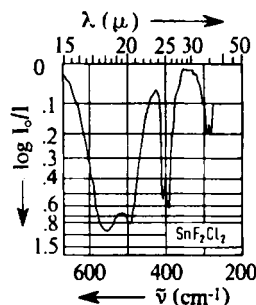
Nach R. HOPPE<sup>6)</sup> kann man SnF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> auch in allerdings präparativ nicht ganz einfacher Reaktion durch vorsichtige Chlorierung von SnF<sub>2</sub> darstellen.

#### IR- und Raman-Spektrum von SnF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Die Aufnahme des Schwingungsspektrums des SnF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> diene 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 SnCl<sub>4</sub> im flüssigen Zustand streng tetraedrisch aufgebaut ist<sup>7)</sup>, kristallisiert SnF<sub>4</sub> tetragonal mit der Koordinationszahl 6 für das Zinn. Dabei existieren zwei verschiedene Sn—F-Abstände, so daß eine verzerrt oktaedrische Umgebung der Zinnatome resultiert<sup>8)</sup>.

In der Abbild. ist das IR-Spektrum von SnF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> im festen Zustand wiedergegeben; die Tab. 1 zeigt die spektroskopischen Daten und die Zuordnungen.

IR-Spektrum von SnF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (in Nujol),  
mit CsBr-Optik aufgenommen,  
Perkin-Elmer-Modell 21



<sup>6)</sup> Privatmittel. 1962.

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

<sup>8)</sup> R. HOPPE und W. DÄHNE, Naturwissenschaften 49, 254 [1962].

Tab. 1. Schwingungsspektrum und Zuordnungen von  $\text{SnF}_2\text{Cl}_2$ , Symmetrie  $C_{2v}$ 

| Klasse | Schwingungstyp               | IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) | RE ( $\text{cm}^{-1}$ ) |
|--------|------------------------------|-------------------------|-------------------------|
| $A_1$  | $\delta_s \text{ SnCl}_2$    | —                       | 148 (s)                 |
| $B_1$  | $\delta \text{ SnCl}_2$      | —                       | 170 (m)                 |
| $A_1$  | $\delta_s \text{ SnF}_2$     | 283 (s)                 | —                       |
| $B_2$  | $\delta_\perp \text{ SnF}_2$ | 292 (s)                 | —                       |
| $A_1$  | $\nu_s \text{ SnCl}_2$       | 405 (m)                 | 403 (st)                |
| $B_1$  | $\nu_{as} \text{ SnCl}_2$    | 392 (st)                | 370 (m)                 |
| $A_1$  | $\nu_s \text{ SnF}_2$        | 491 (st)                | 500 (m)                 |
| $B_2$  | $\nu_{as} \text{ SnF}_2$     | 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  $\text{SnF}_2$ - bzw.  $\text{SnCl}_2$ -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  $\text{SnCl}_2$ -Valenzschwingung etwas frequenzhöher liegt als die asymmetrische. Wegen der geringeren Intensität dieser Bande im IR-Spektrum gegenüber der Absorption bei  $392/\text{cm}$  und der gerade umgekehrten Intensitätsverhältnisse im Raman-Spektrum ist diese Zuordnung gerechtfertigt. Gegenüber  $\text{SnCl}_4$ , in dem die symmetrische Valenzschwingung der Klasse  $A_1$  bei  $368/\text{cm}$  liegt<sup>7)</sup>, ist die damit vergleichbare symmetrische Valenzschwingung des  $\text{SnF}_2\text{Cl}_2$  der Klasse  $A_1$  auf  $405/\text{cm}$  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<sup>3,4)</sup>. Hierin äußern sich deutlich die häufig zu beobachtenden guten Fluorierungseigenschaften gemischter Fluoridchloride. Die richtige Zuordnung der  $\text{SnCl}_2$ -Valenzschwingungen geht auch daraus hervor, daß diese Frequenzen beim Ersatz der Chloratome durch Nitratgruppen verschwinden.

Interessant ist ein Vergleich der  $\text{Sn}-\text{F}$ -Valenzschwingungen von  $\text{SnF}_2\text{Cl}_2$  mit denen der Fluoridchloride des Antimons. In Tab. 2 sind die betreffenden Frequenzen zusammengestellt. Die Frequenzlage der  $\text{Sn}-\text{F}$ -Valenzschwingungen stimmt nur mit der von  $\text{SbFCl}_4$  überein. Hier besetzt das F-Atom eine Spitze der trigonalen Bipyramide (Symmetrie  $C_{3v}$ )<sup>3)</sup>. Im festen Zustand kristallisiert  $\text{SbFCl}_4$  dagegen ionogen unter Abspaltung eines Fluoridions:  $[\text{SbCl}_4]^+\text{F}^-$ , wie Raman-spektroskopische Untersuchungen eindeutig zeigen<sup>4)</sup>. Auf diese Strukturisomerie hat zuerst L. KOLDITZ<sup>9)</sup>

<sup>9)</sup> Z. anorg. allg. Chem. **289**, 128 [1957].

nach Leitfähigkeitsmessungen aufmerksam gemacht. Man kann danach auch für die SbFCl<sub>4</sub>-Molekel mit einem stark polaren Bindungsanteil der Sb—F-Bindung rechnen. Für SnF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ist aus den Löslichkeitsverhältnissen und seiner Schwerflüchtigkeit ebenfalls mit stark polaren Sn—F-Bindungen zu rechnen. Demgegenüber besteht die Frage, warum nicht auch SbF<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> über ähnlich stark polare Bindungsanteile der Sb—F-Bindungen verfügt. Da hier die Fluoratome die Ebene der trigonalen Bipyramide besetzen<sup>10)</sup>, 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 <sup>-1</sup> ) | Klasse          | Schwingungstyp  |
|---|--------------------------|-----------------|-----------------|
| SbF <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> <sup>10)</sup> | 655                      | E'              | v               |
|   | 610                      | A' <sub>1</sub> | v <sub>s</sub>  |
| SbFCl <sub>4</sub> <sup>3)</sup>                | 542                      | A <sub>1</sub>  | v <sub>s</sub>  |
| SnF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>                | 555                      | B <sub>2</sub>  | v <sub>as</sub> |
|   | 491                      | A <sub>1</sub>  | v <sub>s</sub>  |

zwischen Basis und Spitze nahe. Ein solch ungleiches Angebot von d-Bahnen ist jedoch bei einem Tetraeder, wie er bei SnF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> vorliegt, weniger wahrscheinlich. Der stark polare Charakter der Sn—F-Bindungen im SnF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> läßt die Prognose zu, daß es sich möglicherweise um ein vorzügliches Fluorierungsmittel handelt.

#### *Darstellung und Eigenschaften von SnF<sub>2</sub>(ONO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>*

Versucht man, entsprechend Gleichung (6) SnF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit überschüssigem Cl<sub>2</sub>O zu SnOF<sub>2</sub> umzusetzen, so beobachtet man im Gegensatz zu TiF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub><sup>5)</sup> oder SbF<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub><sup>10)</sup> eine unerwartete Reaktionsträgheit. Offenbar ist die Polarität der Sn—Cl-Bindungen



zu gering, um mit dem weitgehend unpolaren Cl<sub>2</sub>O zu reagieren, wie dies auch früher bei Versuchen mit SiCl<sub>4</sub> und GeCl<sub>4</sub> beobachtet worden war<sup>11)</sup>.

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

Zinndifluoriddinitrat ist ein farbloser, sehr hygroskopischer, kristalliner Festkörper, der in unpolaren Lösungsmitteln, wie Benzol oder CCl<sub>4</sub> praktisch unlöslich ist. Bei langsamem Erwärmen zersetzt sich SnF<sub>2</sub>(ONO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> bei etwa 100° irreversibel nach (3) unter Abspaltung von NO<sub>2</sub> und Sauerstoff. Diese Zersetzung findet auch im Vakuum statt, wobei die Nichtflüchtigkeit des Produkts auffällt, wenn man sie mit dem leicht flüchtigen Zinntetranitrat vergleicht<sup>12)</sup>. Vermutlich spielt neben der gerin-

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

<sup>11)</sup> K. DEHNICKE, unveröffentlicht.

<sup>12)</sup> M. SCHMEISSER und K. BRÄNDLE, Angew. Chem. **73**, 390 [1961].

<sup>13)</sup> M. SCHMEISSER, K. BRÄNDLE und W. LÜTTKE, Chem. Ber. **93**, 2300 [1960].

geren Symmetrie — Zinn-tetranitrat 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  $\text{SnF}_2\text{Cl}_2$  mit Hilfe des IR-Spektrums belegen. Als Diskussionsgrundlage kann man für die direkte Umgebung des Zinns die Symmetrie  $C_{2v}$  annehmen ( $\text{SnF}_2\text{O}_2$ ) und dafür dieselbe Zahl von Grundschrwingungen 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 (Grundschrwingungen der Gruppierung  $\text{SnF}_2\text{O}_2$ , Symmetrie  $C_{2v}$ ) sowie Schwingungsspektrum von  $\text{Sn}(\text{ONO}_2)_4^{3)}$  (Grundschrwingungen der Gruppierung  $\text{SnO}_4$ , Symmetrie  $T_d$ )

| Klasse                        | Schwingungstyp                               | $\text{SnF}_2(\text{ONO}_2)_2$<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\text{Sn}(\text{ONO}_2)_4$<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) |
|-------------------------------|--|--|---|
| E                             | $\delta_s \text{ SnO}_4$                     |  | 148 (RE) (s)  |
| F <sub>2</sub>                | $\delta \text{ SnO}_4$                       |  | 238 (RE) (s)  |
| A <sub>1</sub>                | $\delta_s \text{ SnF}_2$                     | —  |   |
| B <sub>2</sub>                | $\delta_l \text{ SnF}_2$                     | 293 (s)  |   |
| A <sub>1</sub> A <sub>1</sub> | $\nu_s \text{ SnO}_2$ $\nu_s \text{ SnO}_4$  | 308 (m)  | 300 (RE) (st)                                       |
| B <sub>1</sub> F <sub>2</sub> | $\nu_{as} \text{ SnO}_2$ $\nu \text{ SnO}_4$ | 330 (m)  | 306 (RE) Sch<br>319 (IR) (m)                        |
| A <sub>1</sub>                | $\nu_s \text{ SnF}_2$                        | 578 (st)   |   |
| B <sub>2</sub>                | $\nu_{as} \text{ SnF}_2$                     | 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  $\text{ONO}_2$ ; Symmetrie  $C_{2v}$ )

| Klasse         | Schwingungstyp             | $\text{SnF}_2(\text{ONO}_2)_2$<br>( $\text{cm}^{-1}$ )   | $\text{Sn}(\text{ONO}_2)_4$<br>( $\text{cm}^{-1}$ )                                     |
|----------------|----------------------------|--|---|
| B <sub>1</sub> | $\delta_{as} \text{ NO}_2$ | 676 (ss)   | 693 (ss)  |
| A <sub>1</sub> | $\delta_s \text{ NO}_2$    | 760 (m)  | 737 (s—m)   |
| B <sub>2</sub> | $\gamma \text{ ONO}_2$     | 787 (st)   | $\left\{ \begin{array}{l} 777 \\ 793 \end{array} \right.$ (m—st)                        |
|                | ?                          | 888 (ss)   |   |
| A <sub>1</sub> | $\nu \text{ N—O}$          | 990 (st)   | 968 (st)  |
| A <sub>1</sub> | $\nu_s \text{ NO}_2$       | $\left\{ \begin{array}{l} 1250 \text{ (m)} \\ 1305 \text{ (sst)} \\ 1363 \text{ (st)} \end{array} \right.$   | $\left\{ \begin{array}{l} 1287 \text{ (sst)} \\ 1359 \text{ (sst)} \end{array} \right.$ |
| B <sub>1</sub> | $\nu_{as} \text{ NO}_2$    | $\left\{ \begin{array}{l} 1572 \text{ (sst)} \\ 1610 \text{ (sst)} \\ 1673 \text{ (st)} \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} 1614 \text{ (st)} \\ 1661 \text{ (st)} \end{array} \right.$   |

Die Berechtigung für die Zuordnung der Verbindung SnF<sub>2</sub>(ONO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> zur Symmetrie C<sub>2v</sub> ergibt sich aus dem Fehlen von Nitrationen, deren charakteristische Absorptionsbanden<sup>14)</sup> nicht auftreten. Damit entfallen Strukturen wie [SnF<sub>2</sub>ONO<sub>2</sub>]<sup>+</sup>NO<sub>3</sub><sup>−</sup>. Zudem ist es zweckmäßig, zur Zuordnung der Sn—O-Schwingungen sowie der ONO<sub>2</sub>-Gruppen das Schwingungsspektrum des Zinntetranitrats Sn(ONO<sub>2</sub>)<sub>4</sub><sup>3)</sup> heranzuziehen (Tabb. 3 und 4).

Auffällig ist die verhältnismäßig tiefe Lage der SnO<sub>2</sub>-Valenzschwingungen (308 bzw. 330/cm). Demgegenüber erscheinen die Werte für die beiden SnF<sub>2</sub>-Valenzschwingungen (578 bzw. 630/cm) überraschend hoch, auch wenn man sie mit den entsprechenden Frequenzen von SnF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 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 zentralsymmetrischen SnO<sub>4</sub>-Valenzschwingung in der Klasse A<sub>1</sub> zuzuordnen. Zudem findet sich weder im IR- noch im Raman-Spektrum des Sn(ONO<sub>2</sub>)<sub>4</sub> bis 693/cm eine weitere Bande, die man einer solchen Schwingung zuordnen könnte. Die Tatsache, daß die dreifach entartete SnO<sub>4</sub>-Valenzschwingung nur andeutungsweise als Schulter beobachtet wird, spricht nicht gegen die Zuordnung nach der Symmetrie T<sub>d</sub>, da im IR-Spektrum eine Absorption mittlerer Intensität bei 319/cm auftritt, die unzweifelhaft der Klasse F<sub>2</sub> zugeordnet werden muß.

Die Lage der Frequenzen der ONO<sub>2</sub>-Gruppen (Tab. 4) kennzeichnet sie in beiden Verbindungen als Übergangsglieder zwischen Nitrationen und homöopolaren —ONO<sub>2</sub>-Gruppen. Dafür besonders charakteristisch ist die Bande bei 990/cm, die als symmetrische NO-Valenzschwingung im NO<sub>3</sub><sup>−</sup>-Ion bei 1050/cm liegen würde (Klasse A<sub>1</sub>; diese ist allerdings nur im Raman-Effekt erlaubt). Die entsprechende Bande in homöopolaren ONO<sub>2</sub>-Gruppen liegt dagegen bei 854/cm<sup>15)</sup>. Auf das Charakteristikum der Lage dieser Bande als Maß an ionogener Bindung der NO<sub>3</sub>-Gruppen haben zuerst R. S. NYHOLM und Mitarbb.<sup>16)</sup> aufmerksam gemacht.

Ein besonders auffälliges Kennzeichen im IR-Spektrum des SnF<sub>2</sub>(ONO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> ist das mehrfache Auftreten der NO<sub>2</sub>-Schwingungen, während die Grundschwingungen der Gruppierung SnF<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nur einfach zu beobachten sind. Daraus kann man den Schluß ziehen, daß die NO<sub>2</sub>-Gruppen in bestimmter Weise gegeneinander verdrillt sind. Dies setzt eine Behinderung der freien Drehbarkeit der NO<sub>2</sub>-Gruppen im festen Zustand voraus, eine Erscheinung, die angesichts der großen Raumerfüllung der starren NO<sub>2</sub>-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 NO<sub>2</sub>-Gruppe in der Verbindung SnF<sub>3</sub>ONO<sub>2</sub><sup>3)</sup> nur einfach auftreten, entsprechend der Erwartung, da in einer solchen Verbindung keine innermolekulare Verdrillung auftreten kann.

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

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

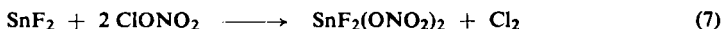
<sup>16)</sup> B. M. GATEHOUSE, S. E. LIVINGSTONE und R. S. NYHOLM, *J. chem. Soc. [London]* **1957**, 4222.

Das Vorliegen einer chelatartig gebundenen Gruppe des Typs  $\text{--}\overset{\text{O}}{\text{N}}\text{=O}$ , wie er in der komplexen Kobaltverbindung  $\text{NO}^\oplus[\text{Co}(\text{O}_2\text{NO})_3]^\ominus$  wahrscheinlich gemacht werden konnte<sup>17)</sup>, ist aus dem Fehlen einer  $\text{N=O}$ -Valenzschwingung, die etwa im Bereich von 1800/cm zu erwarten wäre, zu verneinen.

#### *Darstellung und Eigenschaften von $\text{SnOF}_2$*

Erhitzt man  $\text{SnF}_2(\text{ONO}_2)_2$  im Vakuum langsam auf 200°, so entsteht nach Gleichung (3) zunächst röntgenamorphes, polymeres  $\text{SnOF}_2$ . Mit dieser Zersetzungsreaktion wird eine neue Synthese für Oxidfluoride vorgestellt, die inzwischen auch in einigen anderen Fällen<sup>3)</sup> zum Erfolg geführt hat. Präparativ geht man dabei zweckmäßig so vor, daß man auf vorgelegtes Zinn difluoridchlorid bei  $-78^\circ$  nacheinander  $\text{N}_2\text{O}_5$  und  $\text{Cl}_2\text{O}$  aufkondensiert. Beim Stehenlassen über Nacht bildet sich dabei langsam Chlornitrat<sup>18)</sup>, 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 werden<sup>2)</sup>. Am Beispiel des  $\text{SnF}_2$  ist dies in Gleichung (7) formuliert:



Infolge der Reaktionsträgheit des  $\text{SnF}_2$  und der heterogenen Versuchsführung fest/flüssig muß man das  $\text{SnF}_2$  allerdings mindestens zweimal mit Chlornitrat behandeln. Dabei empfiehlt es sich, nach der ersten Umsetzung mit Chlornitrat das Gemisch aus unumgesetztem  $\text{SnF}_2$  und Zinnfluoridnitrat gemeinsam kurze Zeit im Vakuum auf 200° zu erhitzen. Die Methode ist daher zwar zur Präparierung von  $\text{SnOF}_2$  geeignet, nicht aber zur Darstellung des Fluoridnitrats.

Das röntgenamorphe  $\text{SnOF}_2$  kann man durch mehrtägiges Tempern bei 250° gut kristallisieren.  $\text{SnOF}_2$  liefert dann ein scharfes Pulverdiagramm, dessen Reflexe sich kubisch indizieren lassen (Tab. 5). Die pyknometrisch bestimmte Dichte beträgt 4.77 g/cm<sup>3</sup>, die röntgenographisch errechnete 4.90 g/cm<sup>3</sup>. 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  $\text{SnOF}_2$  in  $\text{SnO}_2$  und  $\text{SnF}_4$ . Damit zeigt das Oxidfluorid in der Reihe der Oxidhalogenide des Zinns  $\text{SnOF}_2 - \text{SnOCl}_2^{19)} - \text{SnOBr}_2^{20)} - \text{SnOI}_2^{21)}$  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-

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

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

<sup>19)</sup> K. DEHNICKE, Z. anorg. allg. Chem. 308, 72 [1961].

<sup>20)</sup> K. DEHNICKE, Chem. Ber. 98, 290 [1965], nachstehend.

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

Tab. 5. Debye-Scherrer-Diagramm und Indizierungen von SnOF<sub>2</sub>

| <i>h</i> | <i>k</i> | <i>l</i> | Θ [°] | Inten-<br>sität | Θ [°] | Inten-<br>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. SnOF<sub>2</sub> bildet weder mit POCl<sub>3</sub> noch mit Pyridin Additionsverbindungen. Die Verbindung nimmt damit in der Reihe der Oxidhalogenide SnOX<sub>2</sub> 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 SnOF<sub>2</sub>

Das IR-Spektrum läßt zwei breite Absorptionsbereiche erkennen (540 und 317/cm), deren Zuordnung nach der Symmetrie O<sub>h</sub> mit oktaedrischer Umgebung für das Zinn vorgenommen werden kann. Die Berechtigung hierfür ergibt sich aus folgenden Argumenten. Das IR-Spektrum des SnOF<sub>2</sub> ähnelt sehr stark dem des TiOF<sub>2</sub><sup>5)</sup>, das ebenfalls zwei relativ breite Absorptionsbanden aufweist. Nach der Kristallstruktur des TiOF<sub>2</sub><sup>22)</sup> hat dieses Oxidfluorid ReO<sub>3</sub>-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 MeX<sub>6</sub>-Gruppierung mit der Symmetrie O<sub>h</sub> behandeln. Wegen der großen Ähnlichkeit der physikalischen und chemischen Eigenschaften sowie der IR-Spektren von TiOF<sub>2</sub> und SnOF<sub>2</sub> gelten die gleichen Argumente auch für SnOF<sub>2</sub>, wobei es unwesentlich ist, daß es sich möglicherweise bei SnOF<sub>2</sub> nicht um eine statistische O/F-Verteilung handelt. Die nach der Theorie für die Symmetrie O<sub>h</sub> zu erwartenden zwei Absorptionsbanden in der Klasse F<sub>1u</sub> 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 Absorptionsbanden sind sowohl auf Kristallfeldeffekte zurückzuführen wie auch auf die Tatsache, daß es sich um die etwas

<sup>22)</sup> 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  $\text{SnOBr}_2$ , eine Verbindung, bei der aus anderen Gründen eine Sn—O-Einfachbindung abgeleitet worden war<sup>20)</sup>. Die entsprechende Frequenz des  $\text{SnOBr}_2$  liegt bei 549/cm. Für die entartete SnF-Valenzschwingung lassen sich andere Vergleichssubstanzen heranziehen. Im  $\text{SnF}_6^{2-}$ -Ion wird sie von H. KRIEGSMANN und G. KESSLER<sup>23)</sup> bei 564/cm als starke Bande gefunden. Im  $\text{SnF}_2\text{Cl}_2$  liegt sie bei 555/cm (Klasse B<sub>2</sub>), 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  $\text{SnOF}_2$  mit Sechsfachkoordination drückt sich auch in der Schwerlöslichkeit des  $\text{SnOF}_2$  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)  $\text{SnF}_2\text{Cl}_2$ : In einem mit weitem Gaseinleitungs- und -ableitungsrohr versehenen Quarzgefäß legt man durch Destillation sorgfältig gereinigtes  $\text{SnCl}_4$  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  $\text{ClF}_3$ -Gasstrom<sup>24)</sup> ein. Zuvor hat man auf 80° erwärmt. Die Hauptmenge des  $\text{SnF}_2\text{Cl}_2$  schlägt sich im Ableitungsrohr nieder. Schließlich isoliert man das farblose Pulver unter Feuchtigkeitsausschluß, wäscht mit reinstem  $\text{CCl}_4$  und trocknet i. Vak.

Analysen: Zinn gravimetrisch als  $\text{SnO}_2$ , Chlorid potentiometrisch, Fluorid konduktometrisch mit Thoriumnitratlösung.

$\text{SnF}_2\text{Cl}_2$  (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  $\text{POCl}_3$ )

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

2)  $\text{SnF}_2(\text{ONO}_2)_2$ : In einem von Feuchtigkeit befreiten, mit 2 Schläffen versehenen Reaktionsgefäß, dessen einer Schliff mit einem  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Rohr verschlossen ist, werden auf 1 g  $\text{SnF}_2\text{Cl}_2$  zunächst etwa 2–3 g  $\text{N}_2\text{O}_5$  aufkondensiert. Anschließend kondensiert man bei  $-78^\circ$  noch etwa 2 g  $\text{Cl}_2\text{O}$  auf und läßt bei dieser Temperatur über Nacht stehen. Dann entfernt man das

<sup>23)</sup> Z. anorg. allg. Chem. **318**, 277 [1962].

<sup>24)</sup> Eine  $\text{ClF}_3$ -Stahlflasche wurde uns freundlicherweise von den Bayer-Werken, Leverkusen, überlassen. Den Herren Dr. JONAS und Dr. VOGT möchte ich dafür herzlich danken.

Trockeneis/CCl<sub>4</sub>/CHCl<sub>3</sub>-Kältebad und läßt entstandenes Chlor und überschüss. Chlornitrat entweichen. Den farblosen, hygroskopischen Festkörper erwärmt man langsam i. Vak. auf höchstens 100°. Ausb. nahezu 100%.

SnF<sub>2</sub>(ONO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (280.7) Ber. Sn 42.28 F 11.79 Gef. Sn 41.1 F 11.6

3) SnOF<sub>2</sub> aus SnF<sub>2</sub>(ONO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>: 1 g SnF<sub>2</sub>(ONO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> erwärmt man vorsichtig mit einer zwischengeschalteten 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 NO<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> entwickelt. Ausb. nahezu 100%.

SnOF<sub>2</sub> (172.7) Ber. Sn 68.73 F 22.00 Gef. Sn 67.9 F 21.1

4) SnOF<sub>2</sub> aus SnF<sub>2</sub>: 1 g nach E. L. MUETTERIES<sup>25)</sup> aus Sn und HF hergestelltes SnF<sub>2</sub> 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

---

<sup>25)</sup> Inorg. Chem. 1, 342 [1963].