

## 4 Experimenteller Teil

### 4.1 Gemischte Zinnhalogenide (SnFX, X = Cl, Br, I)

#### 4.1.1 Überblick

Erstmals wurden gemischte Zinnhalogenide im Jahre 1926 von Karantassis [84, 85] in der Literatur erwähnt, der die naßchemische Präparation der fluoridfreien Vertreter SnClI, SnBrI und SnClBr beschreibt. Die beiden ersten entstehen durch Umsetzung des entsprechenden Sn(II)-halogenids mit Iod und das SnClBr durch Reaktion der beiden binären Randverbindungen SnCl<sub>2</sub> und SnBr<sub>2</sub>. Er wies auch auf die Problematik der Stöchiometrie der Verbindungen und die Oxidation des Zinn(II)-ions im wäßrigen Medium hin. Die Synthese von SnFCl aus Zinn(II)-chlorid-Dihydrat und Flußsäure wurde von Nebergall 1954 beschrieben [86], der die Verbindung erstmals pulverdiffraktometrisch charakterisiert. Die Verbindungen SnFBr und SnFI wurden erstmals von Donaldson [87] erwähnt. Die Synthese erfolgt ebenfalls naßchemisch aus den entsprechenden Zinn(II)-halogeniden und Flußsäure, die Diffraktogramme konnten aber nicht indiziert werden. 1971 beschrieben Batsanov et al. [88,89] ein neues Verfahren zur Synthese von SnClI und SnBrI, indem sie Zinnmetall mit den entsprechenden Interhalogenverbindungen direkt umsetzten. Ab Mitte der siebziger Jahre untersuchten Thévet et al. systematisch alle Phasendiagramme der sechs verschiedenen Kombinationen binärer Zinn(II)-halogenide (SnBr<sub>2</sub>-SnI<sub>2</sub> [90], SnCl<sub>2</sub>-SnI<sub>2</sub> [94], SnCl<sub>2</sub>-SnBr<sub>2</sub> [95], SnF<sub>2</sub>-SnI<sub>2</sub> [96], SnF<sub>2</sub>-SnCl<sub>2</sub> [98], SnF<sub>2</sub>-SnBr<sub>2</sub> [99]). In dieser Zeit wurden auch die Kristallstrukturen von SnFCl [92] und SnClI [97] sowie die einer Hoch- und einer Tieftemperaturmodifikation von SnClBr [131] durch Einkristalluntersuchungen bestimmt. Sie kristallisieren alle im PbCl<sub>2</sub>-Strukturtyp. Für die Strukturen von SnFBr und SnFI wurde ebenfalls dieser Strukturtyp postuliert [91], die Verbindungen konnten jedoch bislang nicht eindeutig charakterisiert werden. Bei der Verbindung SnFBr gibt es zudem eine gewisse Konfusion. Geneys et al. [93] beschrieben eine Verbindung Sn<sub>5</sub>Br<sub>4</sub>F<sub>6</sub>, die eine Überstruktur des PbCl<sub>2</sub>-Typs besitzt. Thévet et al. [99] fanden jedoch bei der Untersuchung des Phasendiagramms SnF<sub>2</sub>-SnBr<sub>2</sub> keine Verbindung mit der Stöchiometrie SnFBr, sondern

nur die Verbindungen  $\text{Sn}_5\text{Br}_6\text{F}_4$ , die nicht weiter charakterisiert wird, und die  $\text{Sn}_5\text{Br}_4\text{F}_6$ . In Tabelle 4.1 und 4.2 werden noch einmal alle bislang bekannten Strukturdaten über die gemischten Zinnhalogenide (1:1-Verbindungen) zusammengefaßt.

Verbindung	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Strukturtyp	Literatur
SnClBr (TT)	8,202	4,238	9,861	PbCl <sub>2</sub>	[131]
SnClBr (HT)	7,920	4,531	9,360	PbCl <sub>2</sub>	[95]
	7,891	4,525	9,325	”	[131]
SnClI	8,45	4,87	10,07	PbCl <sub>2</sub>	[88]
	8,432	4,445	10,074	”	[94]
	8,420	4,425	10,040	”	[97]
SnBrI	8,74	4,32	10,75	PbCl <sub>2</sub>	[90]
SnFCl	6,126	4,365	10,136	PbCl <sub>2</sub>	[92]
	6,154	4,375	10,168	”	[98]
SnFBr	?	?	?	?	
SnFI	?	?	?	?	

Tab. 4.1 : Strukturdaten der bekannten gemischten Zinnhalogenide

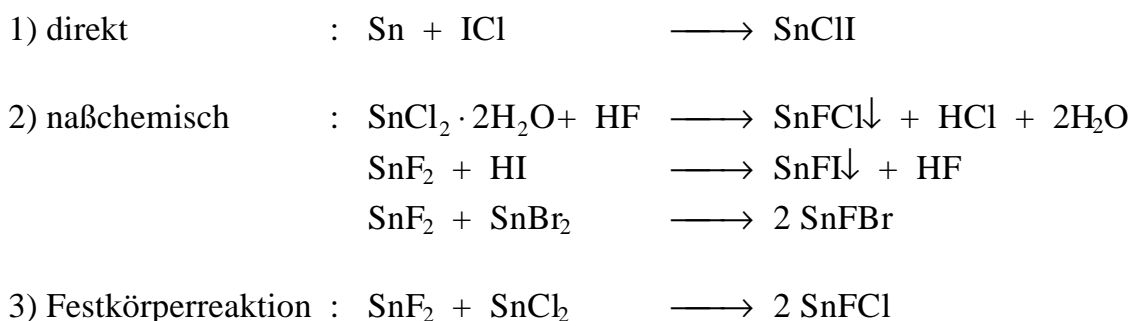
Im Rahmen dieser Arbeit wurden wegen der vorhandenen Widersprüche in der Literatur die drei Fluoridhalogenide SnFCl, SnFBr und SnFI noch einmal genauer untersucht. Die Synthesen erfolgten sowohl naßchemisch als auch durch Festkörperreaktion mit nachfolgender pulverdiffraktometrischer Charakterisierung (Kap. 4.1.2).

Verbindung	Sn		X		Y		Literatur
	x	z	x	z	x	z	

Tab. 4.2 : Atomlagen von gemischten Zinnhalogeniden im PbCl<sub>2</sub> Typ, Raumgruppe Pnma, alle Atome auf der Lage (4c) x, 1/4, z

### 4.1.2 Synthese und Charakterisierung

Zur Synthese von Zinnfluoridhalogeniden bieten sich prinzipiell drei verschiedenen Verfahren an :



Die direkte Synthese aus Zinnmetall und den entsprechenden Interhalogenverbindungen [88,89] klingt zwar sehr elegant, das Problem liegt hier in der Verfügbarkeit und Stabilität der sehr reaktiven Interhalogene. Die Fluorverbindungen sind reaktiver als Fluor und nur bei sehr tiefen Temperaturen gegen eine Disproportionierung oder Zersetzung in die Elemente stabil. Diese Syntheseweg wurde daher nicht weiter verfolgt.

Die naßchemische Varianten durch Vereinigung von Lösungen [86,87,91] sind zwar am einfachsten durchführbar, sie haben jedoch einige gravierende Nachteile. Zum einen ist die genaue Stöchiometrie nur schwer zu erreichen, da die als Ausgangssubstanzen verwendeten Zinn(II)-halogenide hygroskopisch sind und auch die genaue Konzentration der Halogenwasserstoffsäuren nur schwer bestimmbar ist. Außerdem unterscheiden sich die Löslichkeitsprodukte von Edukten und Produkten oft nur wenig, so daß es zu Mitfällungen der binären Verbindungen kommen kann. Beim Arbeiten mit Flußsäure können darüber hinaus keine Glasgeräte verwendet werden. Ein weiteres Problem ist die leichte Oxidation von Zinn(II)-Lösungen durch den Luftsauerstoff, so daß unter Schutzgasbedingungen gearbeitet werden muß. Es kommt außerdem zum Einbau von OH<sup>-</sup>-Ionen und Wasser in die Kristalle, wodurch sehr unreine Produkte entstehen. Die Ausbeute ist wegen der Bildung löslicher Zinnhydroxoverbindungen oftmals sehr gering. In anderen Lösungsmitteln wie THF oder Alkoholen ist die Löslichkeit der Zinn(II)-Salze wegen ihrer hohen Ionizität zu gering, so daß auf diesem Wege keine Fällungen möglich sind. Fast alle beschriebenen Umsetzungen wurden jedoch auf diesem Wege durchgeführt.

Neben der naßchemischen Variante wurde auch die Synthese mittels Festkörperreaktionen versucht. Da sich die Verbindungen schon bei relativ niedrigen Temperaturen peritektisch zersetzen, werden die binären Randverbindungen über die peritektische Temperatur erhitzt, abgeschreckt und bei Temperaturen unterhalb des Zersetzungspunktes getempert. Wegen der niedrigen Temperaturen sind die Temperzeiten in der Regel sehr lange. Auf diesem Wege konnte sehr reines SnFCl (Kap. 4.1.2.1) und auch SnFI (Kap. 4.1.2.3), jedoch kein SnFBr (Kap. 4.1.2.2) erhalten werden.

Die für die Festkörperreaktionen erforderlichen binären Ausgangsverbindungen SnF<sub>2</sub>, SnCl<sub>2</sub>, SnBr<sub>2</sub> und SnI<sub>2</sub> wurden folgendermaßen hergestellt :

Zinn(II)-fluorid (Aldrigh) wurde vor der Umsetzung im Trockenschrank getrocknet. Die Reinheit wurde pulverdiffraktometrisch überprüft.

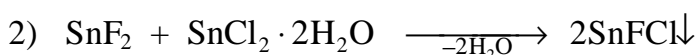
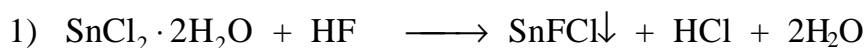
Zur Herstellung von wasserfreiem Zinn(II)-chlorid wird das Dihydrat mit Acetanhydrid versetzt und ausgeschüttelt. Das abfiltrierte Produkt wird mehrere Tage im Vakuum auf 110°C erhitzt und zur Reinigung in einer Stufenampulle sublimiert.

Zinn(II)-bromid und Zinn(II)-iodid wurden auf ähnliche Art dargestellt. Dazu wird Zinnmetall mit der entsprechenden Menge an Halogenwasserstoffsäure umgesetzt. Der Niederschlag wird abgesaugt, aus Ethanol umkristallisiert und dann zwei Tage bei 150°C im Vakuum gehalten, um Wasserspuren zu entfernen. Zur Reinigung wird in einer Stufenampulle sublimiert.

Da alle Verbindungen hygroskopisch und oxidationsempfindlich sind, wurden sie bis zur weiteren Umsetzung in einer Handschuhbox aufbewahrt.

#### **4.1.2.1 SnFCl**

Durch die Vereinigung verschiedener Lösungen wurden die folgenden in der Literatur beschriebenen Umsetzungen durchgeführt [86,91].



Bei Variante 1 wird das Dihydrat in einem Polyethylen-Becherglas in heißem Wasser gelöst. Nach der Zugabe der äquimolaren Menge Flußsäure fällt ein farbloser Niederschlag aus. Das erhaltene Produkt ist jedoch stark verunreinigt mit Edukten und Zinn(IV)-Verbindungen. Bei Variante 2 wird Zinn(II)-fluorid in heißem Wasser gelöst und dann Zinn(II)-chlorid-Dihydrat zugesetzt. Man erhält ebenfalls stark verunreinigtes Produkt, das nicht weiter charakterisiert wurde.

Auf naßchemischem Wege konnte auch bei Arbeiten unter  $N_2$ -Schutzgas kein reines  $SnFCl$  erhalten werden. Das Produkt war immer mehr oder weniger stark mit Edukten und  $Sn(IV)$ -Verbindungen verunreinigt. Die Ausbeute blieb wegen der relativ guten Wasserlöslichkeit von  $SnFCl$  gering.

Die Festkörperreaktion wurde folgendermaßen durchgeführt :

Zinn(II)-fluorid und Zinn(II)-chlorid werden im stöchiometrischen Verhältnis in eine Quarzampulle eingeschmolzen. Die Ampulle wird 10 Minuten auf  $250^\circ C$  erwärmt, im Wasserbad abgeschreckt, und dann einen Monat in einem Röhrenofen bei  $160^\circ C$  getempert. Man erhält ein farbloses Pulver, das mit einem Vierkreisdiffraktometer röntgenographisch charakterisiert wird. Die Strukturdaten lassen sich mit Hilfe der Rietveld-Methode [161] sehr gut im  $PbCl_2$ -Strukturtyp verfeinern (vgl. Abb. 4.1, Tab. 4.3). Es handelt sich hier um die erste Strukturverfeinerung von  $SnFCl$ , das über eine Festkörperreaktion dargestellt wurde (Indizierung vgl. Anhang 9.11). Die Verbindung zersetzt sich oberhalb von  $200^\circ C$  peritektisch.



Abb. 4.1 : Rietveld-Verfeinerung von  $SnFCl$

<b>Datenpunkte</b>	:	4001			
<b>2<math>\theta</math>-Bereich (°)</b>	:	5,0 - 85,0			
<b>Schrittweite</b>	:	0,02			
<b>Wellenlänge (Å)</b>	:	1,54056			
<b>Raumgruppe</b>	:	Pnma			
<b><u>Gitterkonstanten (Å)</u></b>					
a		6,1350 ± 0,0001			
b		4,3671 ± 0,0001			
c		10,1380 ± 0,0002			
<b><u>Ortsparameter</u></b>					
<b>Atom</b>	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>		
Sn	0,2126 ± 0,0002	0,25	0,0863 ± 0,0001		
F	0,4064 ± 0,0018	0,25	0,5225 ± 0,0009		
Cl	0,3917 ± 0,0007	0,25	0,8650 ± 0,0005		
<b><u>Temperaturfaktoren</u></b>					
<b>Atom</b>	<b>B11</b>	<b>B22</b>	<b>B33</b>	<b>B13</b>	
Sn	0,0150 ± 0,0006	0,0347 ± 0,0011	0,0081 ± 0,0002	-0,0012 ± 0,0005	
F	0,0588 ± 0,0070	0,0043 ± 0,0089	0,0165 ± 0,0021	-0,0081 ± 0,0024	
Cl	0,0249 ± 0,0023	0,0284 ± 0,0042	0,0068 ± 0,0009	-0,0029 ± 0,0010	
<b>Asymmetriekorrektur P</b>	:	0,50272			
<b>Parameter von FWHM</b>	:	U = 0,10416, V = -0,03270, W = 0,01892			
<b>Pearson VII-Exponent</b>	:	NA = 2,086, NB = -19,140, NC = 0,0			
<b>Derived Bragg R-Faktor</b>	:	4,23			
<b>R-WP</b>	:	3,96			
<b>Dichte</b>	:	4,21 g/cm <sup>3</sup>			

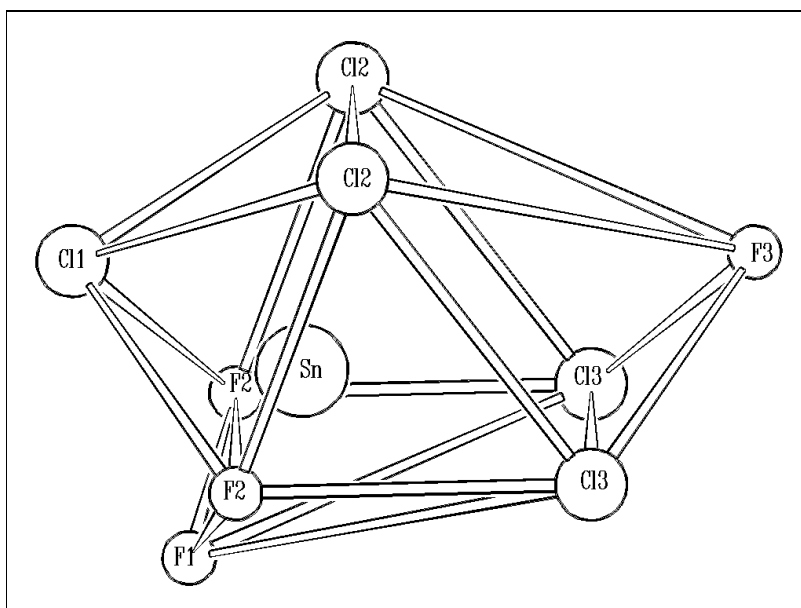
Tab. 4.3 : Parameter der Rietveld-Verfeinerung von SnFCl

Ein Vergleich der bestimmten Gitterparameter mit den Literaturdaten zeigt eine gute Übereinstimmung mit denen, die an Präparaten bestimmt wurden, die auf naßchemischem Weg hergestellt wurden (Tab. 4.4). Die Werte der Gitterkonstanten liegen näher an den von Geneys [92] an Einkristallen bestimmten Parametern als an den Pulverdaten von Thévet [98]. Vergleichsdaten für die Atomlagen von auf festkörperchemischem Wege hergestellten SnFCl liegen nicht vor.

diese Arbeit	Geneys [92]	Thévet [98]
a = 6,1350 ± 0,001 Å	6,126 Å	6,154 Å
b = 4,3671 ± 0,001 Å	4,365 Å	4,375 Å
c = 10,1380 ± 0,002 Å	10,136 Å	10,168 Å

Tab. 4.4 : Vergleich verschiedener Strukturbestimmungen von SnFCl

Das Koordinationspolyeder im PbCl<sub>2</sub>-Typ wird üblicherweise als dreifach überkapptes trigonales Prisma beschrieben. Untersucht man die Bindungslängen im Koordinationspolyeder des Sn<sup>2+</sup>-Ions, so stellt man eine sehr große Bandbreite in den Abständen fest (Abb. 4.2, vgl. auch Abb. 5.16). Dieses breite Bindungslängenspektrum ist charakteristisch für den PbCl<sub>2</sub>-Strukturtyp, die Verbindung SnFCl ist jedoch ein extremes Beispiel hierfür. Die starke Deformation des Koordinationspolyeders ist hier auf die sehr starke Exzentrizität des lone-pairs am Sn<sup>2+</sup>-Kation zurückzuführen, was durch ELF-Berechnungen an einer Reihe von Verbindungen dieses Strukturtyps gezeigt werden konnte (vgl. Kap. 6.2). Der kürzeste Zinn-Fluor-Abstand ist etwas größer als der kürzeste Abstand in SnF<sub>2</sub> (2,14 Å) und der kürzeste Zinn-Chlor-Abstand um einiges kleiner als der in SnCl<sub>2</sub> (2,66 Å).



**Abstände (Å) :**

- Sn-F1 : 2,179
- Sn-F2 : 2,391
- Sn-F3 : 4,579
  
- Sn-Cl1 : 2,498
- Sn-Cl2 : 3,302
- Sn-Cl3 : 3,628

Abb. 4.2 : Koordinationspolyeder des Zinns in SnFCl

Eine Berechnung der effektiven Koordinationszahlen (ECoN) und der mittleren fiktiven Ionenradien (MEFIR) nach Hoppe [147] mit dem Programm KVEXPOL aus dem Programmpaket COLTURE [160] liefert folgende Werte (Tab. 4.5) :

Ion	<sup>N</sup> MEFIR (Å)	<sup>N</sup> ECON
Sn	1,13	4,02
F	1,22	7,09
Cl	1,81	10,16

Tab. 4.5 : ECoN-Berechnungen an SnFCl

Hier zeigt sich erneut die Ausnahmestellung des SnFCl, da in dieser Verbindung die mit Abstand kleinste effektive Koordinationszahl aller ionischen Vertreter des PbCl<sub>2</sub>-Strukturtyps für das Kation resultiert [131] und sich auch die ECoN-Werte für die drei Ionensorten sehr stark unterscheiden, obwohl alle auf der gleichen Punktlage sitzen. Die Ionenradien für Zinn und Fluor sind etwas kleiner als die Ionenradien von Shannon, für Chlor erhält man exakt den gleichen Radius (Sn : 1,22 Å, F : 1,31 Å, Cl : 1,81 Å) [145]. Die zu kleinen Werte für Zinn und Fluor sind wohl auf die Asymmetrie des Sn<sup>2+</sup>-Kations aufgrund des lone-pairs zurückzuführen, die in diesem Modell nicht berücksichtigt wird.

#### **4.1.2.2 SnFBr**

Zur Synthese von Zinnfluoridbromid wurden die gleichen Verfahren wie zur Herstellung von Zinnfluoridchlorid eingesetzt. Die durch naßchemische Umsetzung erhaltenen schlecht kristallinen Produkte lieferten sehr reflexreiche Diffraktogramme, die nicht weiter ausgewertet werden konnten.

Die festkörperchemische Umsetzung lieferte ebenfalls nach mehrmonatigem Tempern nur schlecht kristalline Produkte. Die erhaltenen Diffraktogramme

enthielten eine Reihe von Verunreinigungen. Neben den Edukten und Zinnmetall zeigten die Diffraktogramme stets einige Linien der von Geneys [93] charakterisierten Verbindung  $\text{Sn}_5\text{Br}_4\text{F}_6$ . Da einige Autoren eine Verbindung  $\text{SnFBr}$  beschreiben, ohne es jedoch röntgenographisch charakterisieren zu können, Thévet [99] jedoch bei der Untersuchung des Phasendiagramms  $\text{SnF}_2$ - $\text{SnBr}_2$  nur die drei Verbindungen  $\text{Sn}_5\text{Br}_6\text{F}_4$ ,  $\text{Sn}_5\text{Br}_4\text{F}_6$  und  $\text{Sn}_3\text{BrF}_5$  und keine Verbindung  $\text{SnFBr}$  fand, wurde das Phasendiagramm mit Hilfe der Differentialthermoanalyse (DTA) genauer untersucht. Dabei ergab sich eine Bestätigung des von Thévet et al. veröffentlichten Phasendiagramms (Abb. 4.3), in dem keine Verbindung mit der Stöchiometrie  $\text{SnFBr}$  auftritt, sondern nur Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{Sn}_5\text{F}_6\text{Br}_4$  und  $\text{Sn}_5\text{F}_4\text{Br}_6$ .

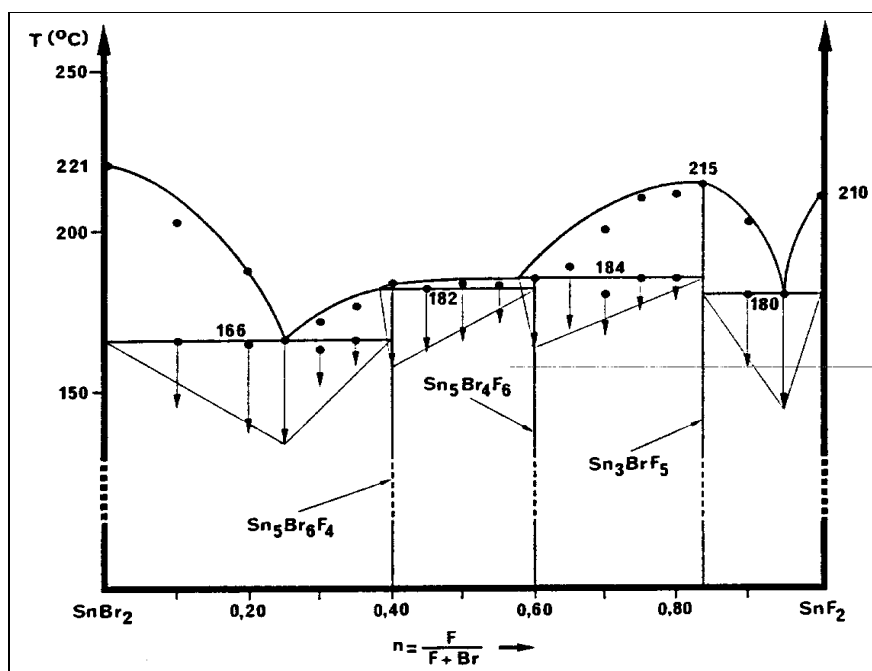


Abb. 4.3 : Phasendiagramm  $\text{SnF}$ - $\text{SnBr}_2$  nach Thévet [99]

Zusammenfassend kann hier gesagt werden, daß es entgegen anders lautenden Veröffentlichungen nicht gelungen ist, eine Verbindung der Stöchiometrie  $\text{SnFBr}$  herzustellen. Die Untersuchung des Phasendiagramms bestätigte die Vermutung, daß die Verbindung unter Normalbedingungen nicht existiert. Dieser Befund ist insofern überraschend, da alle anderen gemischten Zinn(II)-halogenide entweder eine lückenlose Mischkristallreihe ( $\text{SnClBr}$ ,  $\text{SnBrI}$ ) oder eine Linienphase mit peritektischer Zersetzung bilden ( $\text{SnFCl}$ ,  $\text{SnFI}$ ,  $\text{SnClI}$ ).

### 4.1.2.3 SnFI

Die naßchemische Umsetzung lieferte in diesem Fall eine orangegelbes Pulver, das im Vakuum unter Lichtausschluß einige Minuten stabil bleibt und sich danach langsam an der Oberfläche rot verfärbt, was auf eine Ausscheidung von Zinn(II)-iodid hindeutet. Eine pulverdiffraktometrische Charakterisierung der Verbindung war nicht möglich, da die Kristallinität des Produktes sehr schlecht war und auch eine Reihe von Verunreinigungen auftraten ( $\text{SnI}$ ,  $\text{SnI}_4$ ,  $\text{Sn}$ ).

Die festkörperchemische Umsetzung lieferte nach mehrmonatigem Tempern eine gelbe Verbindung, die sich allerdings auch unter Schutzgas in der Handschuhbox sehr schnell rot verfärbte. Das Produkt wurde sofort nach dem Öffnen der Ampulle durch Aufnahme eines Guinier-Films (Folientechnik) charakterisiert. Weitere Untersuchungen waren wegen der schnellen Zersetzung des Produkts nicht möglich.

Anhand des Guinier-Films war eine Indizierung im  $\text{PbCl}_2$ -Typs (Raumgruppe  $\text{Pnma}$ ) möglich. Mit Hilfe der indizierten Reflexe konnte mit dem Programm SAMPLE [151] eine Verfeinerung der Gitterkonstanten durchgeführt werden (vgl. Anhang 9.11). Dabei ergaben sich folgende Werte :

$$a = 8,129 \pm 0,021 \text{ \AA}$$

$$b = 4,417 \pm 0,009 \text{ \AA}$$

$$c = 9,928 \pm 0,018 \text{ \AA}$$

Die Werte liegen zwischen denen der bekannten Verbindungen  $\text{SnFCl}$  und  $\text{SnClI}$  (Tab. 4.6). Dies erscheint wegen der Größenverhältnisse der Ionen und der ähnlichen Bindungsverhältnisse plausibel.

	<b>SnFCl</b>	<b>SnClI</b>	<b>SnFI</b>
a (Å)	6,1350	8,420	8,129
b (Å)	4,3671	4,425	4,417
c (Å)	10,1380	10,040	9,928

Tab. 4.6 : Vergleich der Gittermetrik von  $\text{SnFCl}$ ,  $\text{SnClI}$  und  $\text{SnFI}$

