

NOTIZEN

**Tetraphenylphosphonium-
octabromodiantimonat, $(\text{PPh}_4)_2[\text{Sb}_2\text{Br}_8]$.
Synthese und Kristallstruktur**

Tetraphenylphosphonium
Octabromodiantimonate, $(\text{PPh}_4)_2[\text{Sb}_2\text{Br}_8]$.
Synthesis and Crystal Structure

Abdulah T. Mohammed und Ulrich Müller*

Fachbereich Chemie der Universität Marburg,
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

Z. Naturforsch. **40b**, 562–564 (1985);
eingegangen am 15. November 1984

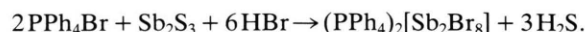
Tetraphenylphosphonium Octabromodiantimonate,
Crystal Structure

$(\text{PPh}_4)_2[\text{Sb}_2\text{Br}_8]$ can be prepared from SbBr_3 and PPh_4Br in CH_2Br_2 or from Sb_2S_3 , PPh_4Br and HBr in 1,2-dichloroethane. Its crystal structure was determined with X-ray diffraction data (2764 observed reflexions, $R = 0.039$). Crystal data: triclinic, space group $\text{P}\bar{1}$, $a = 1024.9$, $b = 1127.1$, $c = 1282.4$ pm, $\alpha = 111.80^\circ$, $\beta = 94.52^\circ$, $\gamma = 106.92^\circ$, $Z = 1$. The centrosymmetric $[\text{Sb}_2\text{Br}_8]^{2-}$ ions consist of two square pyramids sharing a basal edge. The cations are grouped to $(\text{PPh}_4)_2$ pairs similarly as in $(\text{PPh}_4)_2[\text{As}_2\text{Cl}_8]$; although the latter compound has a comparable general crystal packing, it is not isotopic. IR and Raman spectral data are reported.

Die Ionen MX_4^- mit $\text{M} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$ and $\text{X} = \text{Cl}$, Br können je nach Kation unterschiedliche Strukturen und Assoziationsgrade haben. Bekannt sind die dimeren Ionen $[\text{As}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ [1, 2], $[\text{As}_2\text{Br}_8]^{2-}$ [3], $[\text{Sb}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ [4] und $[\text{Bi}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ [5], das tetramere $[\text{Sb}_4\text{Cl}_{16}]^{4-}$ [4] und polymere Spezies $[\text{SbCl}_4]^-$ [6–9]. Die Art des Kations scheint wesentlichen Einfluß auf die Struktur des Anions zu haben. Mit dem Tetraphenylphosphonium hatten wir beim $[\text{As}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ -Ion einen zentrosymmetrischen, dimeren Aufbau gefunden. Die vorliegende Untersuchung am $(\text{PPh}_4)_2[\text{Sb}_2\text{Br}_8]$ zeigt, daß dies auch für das $[\text{Sb}_2\text{Br}_8]^{2-}$ -Ion gilt.

$(\text{PPh}_4)_2[\text{Sb}_2\text{Br}_8]$ haben wir auf zwei Wegen synthetisiert. *Methode I:* Frisch sublimiertes SbBr_3 , gelöst in wasserfreiem CH_2Br_2 , wird zu einer äquimolaren Lösung von PPh_4Br in CH_2Br_2 getropft. Nach Zusatz von CCl_4 bis zur beginnenden Trübung kristallisiert $(\text{PPh}_4)_2[\text{Sb}_2\text{Br}_8]$ im Verlaufe einiger Tage aus; Kühlung auf 5°C erhöht die Ausbeute auf 94%. Das Produkt wird abgefrittet und im Vakuum getrocknet. *Methode II:* In eine Lösung von PPh_4Br in wasser-

freiem 1,2-Dichlorethan wird etwas mehr als die stöchiometrische Menge Sb_2S_3 eingetragen. Während die Lösung unter Rückfluß kocht, wird unter Rühren ein trockener HBr -Gasstrom eingeleitet bis die H_2S -Entwicklung beendet ist und das Sb_2S_3 (abgesehen vom Überschuß) in Lösung gegangen ist. Die Reaktion verläuft nach



Die Lösung wird noch 2 h gekocht. Nachdem sie abgekühlt ist, wird das überschüssige Sb_2S_3 abgefrittet und dem Filtrat CCl_4 bis zur beginnenden Trübung zugesetzt. Im Verlauf von zwei Tagen kristallisiert $(\text{PPh}_4)_2[\text{Sb}_2\text{Br}_8]$ aus; Zusatz von weiterem CCl_4 erhöht die Ausbeute auf über 80%.

Alle Operationen werden unter Ausschluß von Feuchtigkeit durchgeführt.

$(\text{PPh}_4)_2[\text{Sb}_2\text{Br}_8]$

Ber. C 36,90 H 2,56 Sb 15,60 Br 40,95 P 3,97,
Gef. I C 36,76 H 2,67 Sb 16,12 Br 41,10 P 4,13,
Gef. II C 37,02 H 2,65 Sb 16,4 Br 39,77 P 4,11.

IR-Spektrum (Mineralölsuspension, Meßbereich $40\text{--}400\text{ cm}^{-1}$, Interferometer Beckman-RIIC FS 720): 227 st ν_{as} Br(2)–Sb–Br(3), 195 vst ν Ring, 180 vst ν Ring, 109 st, 92 w, 80 vw, 68 vw, 46 m; alle Symmetrierasse A_u . Raman-Spektrum (Gerät Cary 83, Anregung mit Ar-Laser $514,5\text{ nm}$): 254 st ν Sb–Br(4), 237 st ν_{as} Br(2)–Sb–Br(3), 219 st ν_s Br(2)–Sb–Br(3), 95 sh, 86 m; alle Symmetrierasse A_g . Intensitätsangaben: vst = sehr stark, st = stark, m = mittel, w = schwach, vw = sehr schwach, sh = Schulter.

Strukturbestimmung. Messung von 3151 Reflexen mit einem Vierkreisdiffraktometer CAD4 der Firma Enraf-Nonius. Meßbedingungen: $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung (Graphit-Monochromator), ω/θ -scan, $\theta < 22^\circ$. Lorentz-, Polarisationsfaktor- und Absorptionskorrektur ($\mu = 71,4\text{ cm}^{-1}$). 387 Reflexe mit $I < \sigma(I)$ als unbeobachtet gewertet, jedoch mit $I = 1/4 \sigma(I)$ berücksichtigt. Schweratomlagen durch Patterson-Synthese ermittelt, Leichtatome durch Differenz-Fourier-Synthese. Verfeinerung durch Minimalisieren von $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ mit $w = 0,16/\sigma^2(F)$ aus der Zählstatistik der Meßwerte. Phenylgruppen als starre Gruppen behandelt (C–C 139,5, C–H 108 pm). Anisotrope Temperaturfaktoren für Sb, Br, P, isotrope für C, ein gemeinsamer isotroper für H. Atomformfaktoren, Parameter der anomalen Dispersion: [10, 11]. Rechenprogramme: [12–14]. Erreichter Übereinstimmungsindex $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. U. Müller.
Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen
0340–5087/85/0400–0562/\$ 01.00/0

Tab. I. Atomkoordinaten und Parameter der thermischen Schwingung. U-Werte als 10^{20} -fache in m^2 ($= \text{\AA}^2$), bezogen auf den Temperaturfaktor $\exp(-8\pi^2 U \sin^2 \theta / \lambda^2)$; für Sb, Br und P berechnet als äquivalenter Wert aus den anisotropen Temperaturfaktoren. Standardabweichungen der letzten Stellen in Klammern.

Atom	x	y	z	U
Anion				
Sb	0,0632(1)	0,2218(1)	0,0615(1)	0,0433(9)
Br(1)	0,0069(2)	0,0158(1)	0,1687(1)	0,062(1)
Br(2)	0,1044(2)	0,4264(1)	0,2612(1)	0,062(1)
Br(3)	0,0936(2)	0,3700(1)	-0,0555(1)	0,074(1)
Br(4)	0,3184(1)	0,2451(1)	0,0919(1)	0,060(1)
Kation				
P	0,6265(4)	0,1033(3)	0,3309(3)	0,040(3)
C(11)	0,5230(9)	0,1912(8)	0,4104(6)	0,033(4)
C(12)	0,3960(9)	0,1799(8)	0,3523(6)	0,046(4)
C(13)	0,3214(9)	0,2607(8)	0,4089(6)	0,056(4)
C(14)	0,3737(9)	0,3529(8)	0,5236(6)	0,054(4)
C(15)	0,5007(9)	0,3643(8)	0,5817(6)	0,048(4)
C(16)	0,5753(9)	0,2835(8)	0,5251(6)	0,039(4)
C(21)	0,786(1)	0,1400(8)	0,4274(7)	0,038(4)
C(22)	0,897(1)	0,2552(8)	0,4499(7)	0,047(4)
C(23)	1,012(1)	0,2939(8)	0,5366(7)	0,071(5)
C(24)	1,011(1)	0,2175(8)	0,6009(7)	0,066(5)
C(25)	0,895(1)	0,1023(8)	0,5785(7)	0,066(5)
C(26)	0,781(1)	0,0636(8)	0,4917(7)	0,052(4)
C(31)	0,5431(9)	-0,0761(8)	0,2655(7)	0,031(4)
C(32)	0,4015(9)	-0,1374(8)	0,2590(7)	0,041(4)
C(33)	0,3389(9)	-0,2788(8)	0,2043(7)	0,047(5)
C(34)	0,4181(9)	-0,3589(8)	0,1561(7)	0,054(5)
C(35)	0,5597(9)	-0,2976(8)	0,1627(7)	0,053(4)
C(36)	0,6222(9)	-0,1562(8)	0,2174(7)	0,041(4)
C(41)	0,6631(8)	0,1705(7)	0,2261(8)	0,028(4)
C(42)	0,6725(8)	0,0893(7)	0,1163(8)	0,043(4)
C(43)	0,7055(8)	0,1462(7)	0,0378(8)	0,046(4)
C(44)	0,7290(8)	0,2844(7)	0,0691(8)	0,049(4)
C(45)	0,7195(8)	0,3656(7)	0,1789(8)	0,058(5)
C(46)	0,6866(8)	0,3087(7)	0,2574(8)	0,048(4)

3,9% (beobachtete Reflexe), 4,6% (alle Reflexe). Atomkoordinaten: Tab. I.*

$(\text{PPh}_4)_2[\text{Sb}_2\text{Br}_8]$ kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle. Gitterkonstanten:

$a = 1024,9(4)$, $b = 1127,1(4)$, $c = 1282,4(3)$ pm,
 $\alpha = 111,80(2)$, $\beta = 94,52(2)$, $\gamma = 106,92(2)^\circ$.

* Die Liste der anisotropen Temperaturfaktoren und der Strukturfaktoren kann beim Fachinformationszentrum Energie-Physik-Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51192, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

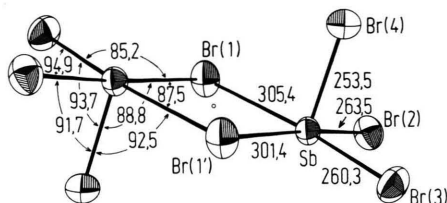


Abb. 1. Das $[\text{Sb}_2\text{Br}_8]^{2-}$ -Ion mit Ellipsoiden der thermischen Schwingung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 22°C). Bindungsabstände in pm, Winkel in Grad. Standardabweichungen: Abstände 0,1 pm, Winkel $0,1^\circ$. $\text{Br}(1)-\text{Sb}-\text{Br}(2)$: $92,1^\circ$, $\text{Br}(1)-\text{Sb}-\text{Br}(3)$: $172,4^\circ$.

Das $[\text{Sb}_2\text{Br}_8]^{2-}$ -Ion ist exakt zentrosymmetrisch. Es hat die Gestalt von zwei quadratischen Pyramiden, die eine gemeinsame Basiskante besitzen (Abb. 1). In *trans*-Stellung zum Atom $\text{Br}(4)$ muß man sich das einsame Elektronenpaar denken; mit ihm wird die quadratische Pyramide zu einem Oktaeder ergänzt. Die $\text{Sb}-\text{Br}$ -Bindungen zu den verbrückenden Atomen sind unterschiedlich lang (Abb. 1); ebenso die zu ihnen *trans*-ständigen $\text{Sb}-\text{Br}$ -Bindungen, wobei dem längeren $\text{Sb}-\text{Br}$ -Brückenabstand der kürzere terminale $\text{Sb}-\text{Br}$ -Abstand gegenübersteht. Hierin gibt sich ein deutlicher *trans*-Effekt zu erkennen. Die Bindung $\text{Sb}-\text{Br}(4)$, zu der es keine *trans*-ständige Gruppe gibt, ist am kürzesten; mit 253,5 pm liegt sie an der oberen Grenze der Werte, die für das SbBr_3 -Molekül bekannt sind [15, 16].

Insgesamt sind die Verhältnisse ganz ähnlich wie beim $[\text{As}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ -[1, 2], $[\text{Sb}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ -[4] und $[\text{As}_2\text{Br}_8]^{2-}$ -Ion [3]; bei letzterem unterscheiden sich die Bindungslängen zu den verbrückenden und den terminalen Br-Atomen allerdings erheblich mehr voneinander, d. h. das $[\text{As}_2\text{Br}_8]^{2-}$ -Ion tendiert schon deutlich in Richtung auf monomere AsBr_4^- -Ionen.

Die Packung im Kristall hat Ähnlichkeit zu der im $(\text{PPh}_4)_2[\text{As}_2\text{Cl}_8]$ [1]. Wie bei diesem sind die PPh_4^+ -Ionen paarweise zusammengelagert; das $(\text{PPh}_4)_2$ -Paar ist um das Inversionszentrum in $1/2, 0, 1/2$ angeordnet, wobei drei Phenylgruppen des einen Ions drei Phenylgruppen des anderen Ions auf Lücke gegenüberstehen. Trotzdem sind die beiden Verbindungen nicht isotyp, sowohl die Metrik der Elementarzellen als auch die Orientierung der Anionen unterscheiden sich.

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

- [3] J. Kaub und W. S. Sheldrick, Z. Naturforsch. **39b**, 1257 (1984).
- [4] U. Ensinger, W. Schwarz und A. Schmidt, Z. Naturforsch. **37b**, 1584 (1982).
- [5] A. Hershaft und J. D. Corbett, Inorg. Chem. **2**, 979 (1963).
- [6] U. Ensinger, W. Schwarz und A. Schmidt, Z. Naturforsch. **38b**, 149 (1983).
- [7] S. K. Porter und R. A. Jacobson, J. Chem. Soc. A **1970**, 1356.
- [8] A. Lipka und D. Mootz, Z. Anorg. Allg. Chem. **440**, 231 (1978).
- [9] A. Lipka, Z. Anorg. Allg. Chem. **469**, 218 (1980).
- [10] D. T. Cromer und J. B. Mann, Acta-Crystallogr. **A 24**, 321 (1968).
- [11] D. T. Cromer und D. Liberman, J. Chem. Phys. **53**, 1891 (1970).
- [12] U. Müller, CADLP, Programm zur Auswertung und Lp-Korrektur von Diffraktometerdaten. Marburg 1971.
- [13] G. Sheldrick, SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination. Cambridge 1976.
- [14] C. L. Johnson, ORTEP. Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee 1964.
- [15] D. W. Cushen und R. Hulme, J. Chem. Soc. **1962**, 2218 und **1964**, 4162.
- [16] S. Konaka und M. Kimura, Bull. Soc. Chem. Jpn. **46**, 413 (1973).