

Darstellung und Kristallstruktur von $[H_3N(CH_2)_3NH_3]SbCl_5$

Preparation and Crystal Structure of $[H_3N(CH_2)_3NH_3]SbCl_5$

André du Bois und Walter Abriel*

Institut für Anorganische Chemie und
SFB 173 der Universität Hannover,
Callinstr. 9, D-3000 Hannover 1

Z. Naturforsch. **44b**, 1151–1154 (1989);
eingegangen am 20. April/19. Mai 1989

Lone Pair Electrons, Antimonates,
Crystal Structure

Using 293 K diffractometer intensity data, the structure of $[H_3N(CH_2)_3NH_3]SbCl_5$ has been determined by single crystal X-ray technique and refined to a final R_w of 0.026. The colorless crystals are monoclinic (space group $P2_1/c$) with $a = 10.1338(5)$, $b = 11.4623(7)$, $c = 11.3668(6)$ Å, $\beta = 113.52(5)^\circ$ and $Z = 4$. The structure contains ψ -octahedral $SbCl_5^{2-}$ anions. A center of symmetry connects two anions forming a $(Sb_2Cl_{10})^{4-}$ unit with rather long Sb–Cl distances for the bridging Cl-atoms (2.92 and 3.68 Å, respectively).

Einführung

Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Stereochemie freier Elektronenpaare in AX_6E -Systemen (Nomenklatur nach Gillespie [1]) haben wir in einer kürzlich erschienenen Arbeit [2] die für Tellurate und Selenate entwickelten Symmetrieregeln [3–5] auf komplexe Anionen mit einem Zentralatom aus der 15. Gruppe des Periodensystems erfolgreich anwenden können.

Statisch verzerrte AX_6E -Anionen werden demnach in Kristallfeldern mit azentrischer Symmetrie stabilisiert. Diese werden unter anderem in Ionenkristallen mit dem protonierten 1,3-Diaminopropan (= PDA) als kationische Komponente aufgebaut [2, 6].

Bei der Synthese von PDA-Salzen komplexer Chloroantimonate(III) muß in HCl-saurer Lösung das Gleichgewicht



berücksichtigt werden. Aus der Lösung wird das Salz mit dem kleinsten Löslichkeitsprodukt kristallisiert.

In dieser Arbeit soll nun über die Darstellung und die Kristallstruktur des PDA-Pentachloroantimonats(III) berichtet werden. Im Gegensatz zu TeF_5^- , das als diskretes AX_5E -Anion in seinen Alkalisalzen kristallisiert [7], wird beim $SbCl_5^{2-}$ eine bemerkenswerte Assoziation der Anionen beobachtet.

Experimentelles und Kristallstrukturanalyse

1,3-Diaminopropan wurde in halbkonzentrierter Salzsäure neutralisiert, Sb_2O_3 wurde in konzentrierter Salzsäure gelöst. Die beiden Lösungen wurden im Verhältnis PDA/Sb wie 3/2 vereinigt. Nach längerem Stehenlassen der Lösung wurde ein Niederschlag erhalten, der aus konzentrierter Salzsäure umkristallisiert wurde.

Der für die röntgenographische Untersuchung verwendete Einkristall wurde in eine Glaskapillare eingeschmolzen. Weitere Informationen zur Datensammlung und zur Strukturanalyse können der Tab. I entnommen werden.

Die Streufaktoren der neutralen Atome wurden den International Tables [8] entnommen. Die Rechnungen wurden mit dem Programm STRUCSY aus dem Software-Paket des Diffraktometers durchgeführt. Die verfeinerten Atomkoordinaten für $[H_3N(CH_2)_3NH_3]SbCl_5$ sind der Tab. II zu entnehmen. Die H-Atome wurden mit konstanten Bindungsabständen (C–H: 0,96 Å, N–H: 0,99 Å) und Bindungswinkeln (für sp^3 -Hybride) mitverfeinert. Tab. III enthält die wichtigsten interatomaren Abstände und Winkel*.

Ergebnisse und Diskussion

In Abb. 1 wird die Packung der Kationen und Anionen gezeigt, die H-Atome sind dabei der besseren Übersichtlichkeit halber weggelassen. Die mit 3,221(4), 3,246(5) und 3,251(4) Å kürzesten N–Cl-Abstände zeigen, daß nur schwache Wasserstoffbrückenbindungen auftreten [9].

Für die PDA-Kationen werden nur geringe Abweichungen von der Idealgeometrie beobachtet.

Für das Anion, ein AX_5E -System, wird eine tetragonale Pyramide als Koordinationspolyeder um das

* Sonderdruckanforderungen an Dr. W. Abriel.
Neue Adresse: Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg, Postfach 397, D-8400 Regensburg.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen
0932-0776/89/0900-1151/\$ 01.00/0

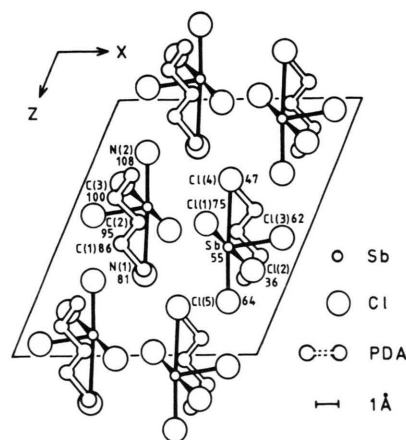
* Eine Liste der beobachteten Strukturfaktoren und Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter sowie die Lagen der Wasserstoffatome können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53854, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Kristallflächen	{110}, {011}, ($\bar{1}$ 03), (10 $\bar{3}$)
Kristallvolumen [mm ³]	7,142 · 10 ⁻³
Diffraktometer	SIEMENS AED2, MoK α -Strahlung, Graphit-Monochromator
Gitterkonstantenbestimmung:	
Anzahl Refl. (θ -Bereich)	28 (5,5–20,6°)
Gitterkonstanten [$\text{\AA}$, °]	$a = 10,1338(5)$ $b = 11,4623(7)$ $c = 11,3668(6)$ $\beta = 113,52(5)$
Volumen Elementarzelle [$\text{\AA}^3$]	1210,6
Raumgruppe	P2 ₁ /c (#14)
Formeleinheiten pro Elementarzelle (Z)	4
D _x [g · cm ⁻³]	2,058
Intensitätsmessung:	
max. $\sin \theta / \lambda$ [$\text{\AA}^{-1}$]	0,5946
h, k, l -Bereich	$\bar{1}\bar{1}, \bar{1}\bar{3}, 0$ bis 11, 13, 13
Abtastverfahren	ω
min. Abtastwinkel	1,2°
max. Abtastzeit	36 sec
Standardreflexe	$\bar{3}4\bar{1}, \bar{3}4\bar{1}$
Intensitätsschwankung	<1,5%
gemessene Reflexe	4507
symmetrieunabh. Reflexe	2133
beobachtete Reflexe ($F > 3\sigma(F)$)	1902
R_{int}	0,048
Numerische Absorptionskorrektur:	
μ [cm ⁻¹]	31,10
min./max. Transmissionskoeffizient	0,585/0,657
Strukturmodell	Sb aus direkten Methoden, Cl, N, C aus ΔF -Synthesen
Strukturverfeinerung:	
R^*, R_w^* ($W = 1/\sigma^2(F_o)$)	0,0302, 0,0257
S^* (GOF)	3,79
Anzahl verf. Parameter	100
max. shift/e.s.d. im letzten Verfeinerungszyklus	0,003
max./min. $\Delta\rho$ [e $\text{\AA}^{-3}$]	0,41 $\geq \Delta \geq$ -0,797

Tab. I. Daten zur Kristallstrukturanalyse.

Tab. II. Lageparameter (ohne H-Atome) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($U_{\text{äq}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_j$). Alle Atome befinden sich in der Lage 4e (Raumgruppe P2₁/c).

Atom	x	y	z	$U_{\text{äq}}$
Sb	0,29823(4)	0,05213(3)	0,91957(3)	0,0309
Cl(1)	0,4285(1)	0,2482(1)	0,0123(1)	0,0442
Cl(2)	0,8415(1)	0,1433(1)	0,1720(1)	0,0427
Cl(3)	0,0959(1)	0,1218(1)	0,9529(1)	0,0452
Cl(4)	0,5969(2)	0,0288(1)	0,8148(1)	0,0441
Cl(5)	0,2053(2)	0,1423(1)	0,7068(1)	0,0448
N(1)	0,3879(6)	0,6853(4)	0,1646(4)	0,0568
C(1)	0,2554(7)	0,6367(5)	0,0646(5)	0,0482
C(2)	0,2895(6)	0,5537(5)	-0,0206(5)	0,0413
C(3)	0,1525(6)	0,5023(5)	-0,1169(6)	0,0489
N(2)	0,1797(5)	0,4184(4)	-0,2044(5)	0,0488

Abb. 1. Projektion der Kristallstruktur von (PDA)SbCl₅ auf (010). Die Höhe der Atome über der Projektionsebene ist in Prozent der b -Achse angegeben. Die Elementarzelle ist eingezeichnet.* Definition in Acta Crystallogr. **B38**, 699 (1982).

Abstände im Anion		Abstände im Kation	
Sb–Cl(1)	2,607(1)	N(1)–C(1)	1,479(7)
–Cl(2)	2,632(1)	C(1)–C(2)	1,493(7)
–Cl(3)	2,367(1)	C(2)–C(3)	1,503(7)
–Cl(4)	2,923(1)	C(3)–N(2)	1,486(7)
–Cl(5)	2,447(1)		
Cl(1)–Cl(3)	3,478(1)	Winkel im Kation	
–Cl(4)	3,797(2)	N(1)–C(1)–C(2)	111,4(4)
–Cl(5)	3,518(2)	C(1)–C(2)–C(3)	109,7(4)
Cl(2)–Cl(3)	3,517(2)	C(2)–C(3)–N(2)	112,1(3)
–Cl(4)	4,040(2)		
–Cl(5)	3,655(2)	Abstände Kation–Anion	
Cl(3)–Cl(4)	3,617(2)	N(1)–Cl(4)	3,246(5)
–Cl(5)	3,404(2)	–Cl(4)	3,285(5)
		–Cl(1)	3,327(4)
Winkel im Anion		N(2)–Cl(2)	3,221(4)
Cl(1)–Sb–Cl(3)	88,60(3)	–Cl(4)	3,251(4)
–Cl(4)	86,52(3)	–Cl(1)	3,358(5)
–Cl(5)	88,18(4)	–Cl(5)	3,363(5)
–Cl(2)	177,86(2)	HN 1(2)–Cl(4)	2,263(5)
Cl(2)–Sb–Cl(3)	89,26(3)	HN 2(1)–Cl(2)	2,327(3)
–Cl(4)	93,16(3)	HN 2(2)–Cl(4)	2,294(4)
–Cl(5)	91,98(4)		
Cl(3)–Sb–Cl(4)	85,59(4)	Winkel Kation–Anion	
–Cl(5)	89,96(4)	N(1)–HN 1(2)–Cl(4)	171,6(4)
Cl(4)–Sb–Cl(5)	173,16(4)	N(2)–HN 2(1)–Cl(2)	149,8(4)
		–HN 2(2)–Cl(4)	162,3(4)
Abstände zwischen zwei inversionsverwandten Anionen		Abstände zwischen Anionen	
Sb–Sb	3,941(1)	Cl(1)–Cl(5)	3,946(2)
Sb–Cl(4)	3,678(2)	–Cl(2)	4,024(1)
		–Cl(4)	4,073(2)
Winkel in zwei inversionsverwandten Anionen		Cl(3)–Cl(5)	3,784(2)
Cl(4)–Sb–Cl(1)	81,02(2)	–Cl(3)	3,792(1)
–Cl(2)	101,09(2)	Cl(4)–Cl(5)	3,881(2)
–Cl(4)	107,72(4)		
–Cl(5)	75,66(4)		
–Cl(3)	162,43(3)		

Tab. III. Interatomare Abstände (Å) und Winkel (°).

Sb-Atom erwartet. Trotz relativ starker Unterschiede in den Sb–Cl-Bindungslängen wird die Strukturvorhersage nach den VSEPR-Regeln [1] bestätigt. Jeweils zwei über ein Inversionszentrum verknüpfte Anionen liegen leicht versetzt Basis an Basis (Abb. 2).

Die beiden Sb-Zentralatome sind nur 3,941(1) Å voneinander entfernt. Die Summe der van-der-Waals-Radien für Antimon ist 4,4 Å [10]. Die mit 3,678(2) Å für einen intermolekularen Sb–Cl-Ab-

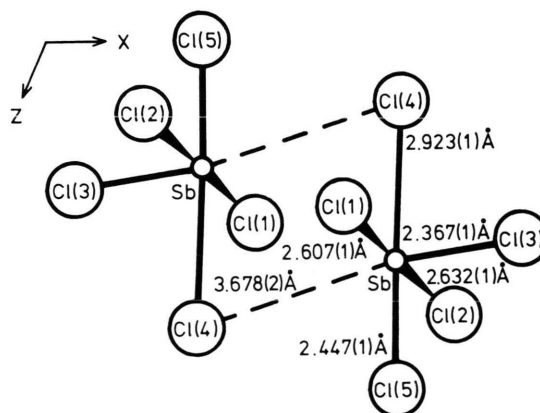


Abb. 2. Projektion der Atomlagen zweier inversionsverwandter Anionen auf (010). Die intramolekularen Sb–Cl-Abstände sind eingetragen. Der kürzeste intermolekulare Abstand ist gestrichelt eingezeichnet.

stand sehr kurze Distanz $\text{Sb}-\text{Cl}(4)'$ ist in Abb. 2 gestrichelt eingezeichnet (Summe der van-der-Waals-Radien: $4,0 \text{ \AA}$ [10]. Der äquatoriale $\text{Sb}-\text{Cl}(4)$ -Abstand ist mit $2,923(1) \text{ \AA}$ der längste intramolekulare $\text{Sb}-\text{Cl}$ -Abstand, die axiale Distanz $\text{Sb}-\text{Cl}(3)$ mit $2,367(1) \text{ \AA}$ die kürzeste. Der Abstand und die Lage der inversionsverwandten Anionen zueinander zeigen, daß über das „freie“ Elektronenpaar bindende Wechselwirkungen auftreten; die $\text{Sb}-\text{Cl}(4)$ -Bindung wird dabei geschwächt.

Nach Lipka [11] werden für Pentachloroantimonat(III)-Anionen in organischen Salzen assoziierte Anionen und in anorganischen Salzen diskrete Anionen erwartet. Als ein Beispiel für ein diskretes Anion wird das SbCl_5^{2-} -Anion in K_2SbCl_5 [12] genannt. Für ein assoziiertes Anion wird als ein Beispiel das dimere $(\text{Sb}_2\text{Cl}_{10})^{4-}$ -Anion, zwei kantenverknüpfte Oktaeder, in $(\text{NH}_5\text{C}_5-\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{SbCl}_5$ [11] aufgeführt. Tab. IV vergleicht die kürzesten intermolekularen Abstände in $\text{PDA}(\text{SbCl}_5)$, $(\text{NH}_5\text{C}_5-\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{SbCl}_5$, und K_2SbCl_5 . Die Abstandswerte von $\text{PDA}(\text{SbCl}_5)$ entsprechen sehr gut den Werten von K_2SbCl_5 . Demnach ist für Verbindungen mit Pentachloroantimonat(III)-Anionen die von Lipka [11] vorgenommene Einteilung der Bindungsverhältnisse nach anorganischen und organischen Kationen nicht sinnvoll. Wie schon den van-der-Waals-Radien zu entnehmen ist,

Tab. IV. Vergleich von intermolekularen Abständen in Baueinheiten mit assoziierten SbCl_5^{2-} -Ionen (kantenverknüpfte Oktaeder) in $\text{\AA}$.

	$\text{Sb}-\text{Sb}'$	$\text{Sb}-\text{Cl}'$
Summe v.-d.-Waals-Radien	4,4	4,0
$\text{PDA}(\text{SbCl}_5)$	3,941(1)	3,678(2)
K_2SbCl_5	3,932(1)	3,701(2)
$(\text{NH}_5\text{C}_5-\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{SbCl}_5$	4,209(1)	3,194(2)

genügt weder das Anion in K_2SbCl_5 noch in $(\text{PDA})\text{SbCl}_5$ den Ansprüchen, die an ein diskretes Anion zu stellen sind. Diskrete AX_5E -Anionen liegen z. B. in KTeF_5 vor. Dort beträgt bei einer Summe der van-der-Waals-Radien von $3,55 \text{ \AA}$ [10] der kürzeste intermolekulare $\text{Te}-\text{F}$ -Abstand $3,72 \text{ \AA}$ [13].

Die Korrelation der *trans*-ständigen primären und sekundären $\text{Sb}-\text{Cl}$ -Bindungen in $(\text{PDA})\text{SbCl}_5$ fügt sich problemlos in ein bei Sawyer und Gillespie [14] gezeigtes Diagramm ein.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit mit Personal- und Sachmitteln.

- [1] R. J. Gillespie, Molekülgeometrie, Verlag Chemie, Weinheim (1975).
- [2] A. du Bois und W. Abriel, Z. Naturforsch. **43b**, 1003 (1988).
- [3] W. Abriel, Acta Crystallogr. **B42**, 449 (1986).
- [4] W. Abriel, Z. Naturforsch. **42b**, 415 (1987).
- [5] W. Abriel und E.-J. Zehnder, Z. Naturforsch. **42b**, 1273 (1987).
- [6] W. Abriel und C. Friedrich, Z. Naturforsch. **40b**, 1691 (1985).
- [7] A. du Bois und W. Abriel, Mat. Res. Bull. **24**, 633 (1989).
- [8] International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham (1974).
- [9] A. F. Wells, Structural Inorganic Chemistry, Clarendon Press, Oxford (1986).
- [10] E. Riedel, Anorganische Chemie, Walter de Gruyter, Berlin-New York (1988).
- [11] A. Lipka, Z. Anorg. Allg. Chem. **469**, 229 (1980).
- [12] R. K. Wismer und R. A. Jacobson, Inorg. Chem. **13**, 1678 (1974).
- [13] E. J. Edwards und M. A. Mouty, J. Chem. Soc. A **1969**, 703.
- [14] J. F. Sawyer und R. J. Gillespie, Progr. Inorg. Chem. **34**, 65 (1986).