Chloroantimonate(III), IV*

Darstellung und Kristallstruktur von 2,2'-Bipyridinium-pentachloroantimonat ($C_{10}H_8N_2H_2$)SbCl₅ und der metastabilen Modifikation von 4,4'-Bipyridinium-pentachloroantimonat ($C_{10}H_8N_2H_2$)SbCl₅

Chloroantimonates(III), IV*

Preparation and Crystal Structures of

2,2'-Bipyridinium Pentachloroantimonate ($C_{10}H_8N_2H_2$)SbCl₅ and of the

Metastable Modification of 4,4'-Bipyridinium Pentachloroantimonate ($C_{10}H_8N_2H_2$)SbCl₅

Annegret Lipka

Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie der Universität Düsseldorf,
Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf

Z. Naturforsch. **38b**, 1615–1621 (1983); eingegangen am 5. Juli 1983

Chloroantimonates(III), Stereochemistry, Crystal Structure

2,2'-Bipyridinium pentachloroantimonate(III) and the metastable modification of 4,4'-bipyridinium pentachloroantimonate(III) were synthesized and investigated by single crystal X-ray diffraction analysis. The structures consist of 2,2'-bipyridinium and 4,4'-bipyridinium cations, respectively, and of pentachloroantimonate anions. With regard to bonding and short intermolecular contacts the coordination of the Sb atoms is distorted octahedral in both structures. Bond lengths of equivalent Sb–Cl bonds differ strongly within the structure of the 2,2'-bipyridinium salt (239.9 pm to 312.1 pm) and are not distinguishable from short intermolecular contacts (305.4 pm and 321.8 pm). In the structure of the 4,4'-bipyridinium salt, bond distances vary only from 240.9 pm to 267.8 pm and are clearly below intermolecular contacts at 318.2 pm. In spite of the different distances the total bond order for each Sb atom is 3. In the structure of the 2,2'-bipyridinium salt the anions build tetramers, whereas in the structure of the 4,4'-bipyridinium salt the anions form chains.

Chloroantimonate(III) der Typen $M'SbCl_4$, $M_2'SbCl_5$ bzw. $M''SbCl_5$ und $M'''SbCl_6$ sind strukturell interessant, da die Anionen im Sinne der klassischen Modellvorstellungen von Gillespie und Nyholm [1] AB_xE -Spezies darstellen. Nur die diskreten, quadratisch-pyramidalen (ψ -oktaedrischen) Anionen in den Strukturen des K_2SbCl_5 [2] und $(NH_4)_2SbCl_5$ [3, 4] entsprechen den Erwartungen. Dagegen liegen in den Strukturen des Pyridinium- [5], Anilinium- [6] und Diphenylammonium-tetrachloroantimonats [7], des Anilinium-pentachloroantimonats [6] und der stabilen Modifikation des 4,4'-Bipyridinium-pentachloroantimonats [8] sowie im $Co(NH_3)_6SbCl_6$ [9] anomale AB_xE -Spezies vor. In den Salzen protonierter organischer N-Basen sind die Antimon-Atome verzerrt oktaedrisch koordiniert und die Anionen assoziiert. Im Rahmen systematischer Untersuchungen der Stereochemie des dreiwertigen Antimons erschien die Kenntnis

der Strukturen des 2,2'-Bipyridinium-pentachloroantimonats und der metastabilen Modifikation des 4,4'-Bipyridinium-pentachloroantimonats wünschenswert, insbesondere, da die Struktur der stabilen Modifikation des 4,4'-Bipyridinium-pentachloroantimonats bereits untersucht worden war [8] und Packungseffekte aufgrund der Kationengröße einen Einfluß auf die Stereochemie des dreiwertigen Antimons zu haben scheinen.

Darstellung, Stabilität

Als Ausgangssubstanzen wurden $SbCl_3$ p.a. der Firma Merck, gereinigt durch reduktive Destillation über Sb, und 2,2'-Bipyridin 99,5% der Firma Merck bzw. 4,4'-Bipyridin 98% der Firma Merck-Schuchard verwendet. 2,2'-Bipyridinium-pentachloroantimonat wurde durch Reaktion äquimolarer Mengen von $SbCl_3$ und der Base in 2 N HCl in Form von gut ausgebildeten, zitronengelben, nadeligen Kristallen erhalten. Bei der Synthese der stabilen Modifikation des 4,4'-Bipyridinium-pentachloroantimonats [8] durch Reaktion von $SbCl_3$ und 4,4'-Bipyridin in 7 N HCl wurde zunächst eine Orange-, dann eine Gelbfärbung der Lösung beob-

* Als Mitteilungen I bis III gelten: A. Lipka und D. Mootz, Z. Anorg. Allg. Chem. **440**, 231 (1978); A. Lipka, Z. Anorg. Allg. Chem. **469**, 218 (1980); A. Lipka, Z. Anorg. Allg. Chem. **469**, 229 (1980).

achtet. Ein deutlich orangefarbenes Produkt ließ sich durch Umsetzung der Komponenten in erwärmtem 7 N HCl und Abschrecken des Reaktionsgemisches auf Eisbadtemperatur erhalten. Röntgenpulveraufnahmen (Enraf-Nonius-Guinier FR 552, CuK α_1) dieses Präparats wiesen neben Linien der stabilen Modifikation des 4,4'-Bipyridinium-pentachloroantimonats deutliche Fremddlinien auf. Beim Erhitzen sowohl dieses Präparats als auch der stabilen Modifikation des 4,4'-Bipyridinium-pentachloroantimonats in einer Sublimationsapparatur im Wasserstrahlvakuum auf 160 °C Ölbadtemperatur wuchsen in der warmen Zone bis zu 1,5 cm lange rote nadelförmige Kristalle, während sich in der kalten Zone ein mikrokristallines gelbes Pulver niederschlug. Die roten Kristalle wandeln sich in Anwesenheit der gelben Phase in einigen Tagen bis Monaten in diese um, sind aber in Abwesenheit der gelben Phase über lange Zeit beständig. Beim Erhitzen der gelben Modifikation in abgeschlossenen Ampullen wandelt sich diese im Bereich von 220 bis 280 °C in die rote Modifikation um. Die Umwandlung ist reversibel, sofern der Zersetzungspunkt (*ca.* 300 °C) nicht erreicht wird. Diese Befunde deuten darauf, daß die rote Phase eine bei Raumtemperatur metastabile Hochtemperaturmodifikation darstellt. Die Substanzen sind – verglichen mit SbCl $_3$ – nur wenig hygroskopisch.

Strukturbestimmungen

Einkristalle beider Substanzen wurden unter Inertgas in Kapillaren eingeschmolzen. Die Bestimmung der Gitterkonstanten $a = 1410,9(4)$, $b = 1424,6(11)$, $c = 1615,4(10)$ pm und $\beta = 109,36(4)^\circ$ für 2,2'-Bipyridinium-pentachloroantimonat bzw. $a = 1249,4(2)$, $b = 740,4(1)$ und $c = 1645,3(3)$ pm für die metastabile Modifikation des 4,4'-Bipyridinium-pentachloroantimonats sowie der Intensitäten von 4928 bzw. 1422 unabhängigen Reflexen erfolgte auf einem Diffraktometer (Syntex P2 $_1$ MoK α , $2\theta_{\max} = 50^\circ$, ω -scan). Durch Vergleich von Zellvolumen mit Volumeninkrementen [10] wurde die Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle zu $Z = 8$ (2,2'-Bipyridinium-pentachloroantimonat) und $Z = 4$ (4,4'-Bipyridinium-pentachloroantimonat) ermittelt. Als Raumgruppen ergaben sich P2 $_1/c$ (2,2'-Bipyridinium-pentachloroantimonat, konventionelle Aufstellung gegenüber [11]) und Pbc2 $_1$ (4,4'-Bipyridinium-pentachloroantimonat). Die Strukturen wurden schrittweise aus der Pat-

tersonfunktion und Fouriersynthesen im Anschluß an Strukturfaktorrechnungen aufgebaut. Die abschließenden Verfeinerungen konvergierten bei Berücksichtigung von anomaler Dispersion und anisotroper thermischer Bewegung sowie Bewichtung $1/w = \sigma_F^2 + (0,02 |F_0|)^2$ bei $R = 0,071$ bzw. $R_w = 0,094$ für die 3152 Reflexe ($|F_0| > 3,92 \sigma_F$) des 2,2'-Bipyridinium-pentachloroantimonats und bei $R = 0,026$ bzw. $R_w = 0,032$ für die 1215 Reflexe ($|F_0| > 3,92 \sigma_F$) des 4,4'-Bipyridinium-pentachloroantimonats. Die erhaltenen Atomkoordinaten und äquivalenten thermischen Parameter sind in Tab. I und II aufgeführt*. Auf Wiedergabe der anisotropen thermischen Parameter und Strukturfaktortabellen wird verzichtet. Sie werden auf Wunsch zugesandt. Alle Rechnungen wurden mit einer modifizierten Version des Programmsystems EXTL (Syntex) auf einem Rechner Eclipse (Data General) durchgeführt.

Diskussion

In Tab. III bis VI sind Atomabstände und Winkel zusammengestellt. Abb. 1 zeigt die tetrameren Baueinheiten des 2,2'-Bipyridinium-pentachloroantimonats. Abb. 2 stellt einen Ausschnitt aus der Kristallstruktur der metastabilen Modifikation des 4,4'-Bipyridinium-pentachloroantimonats dar. Abb. 3 und 4 verdeutlichen die für beide Strukturen charakteristische Anionenassoziation.

Die Strukturen werden aus 2,2'-Bipyridinium- bzw. 4,4'-Bipyridiniumkationen und Chloroantimonatanionen aufgebaut, die sich formal als SbCl $_5^{2-}$ -Ionen beschreiben lassen. Charakteristisch für beide Strukturen sind die Assoziation der Anionen, die verzerrt oktaedrische Koordination der Sb-Atome, die stark differierenden Bindungslängen formal äquivalenter Sb–Cl-Bindungen und die Verdrehung der Kationen.

In der Struktur des 2,2'-Bipyridinium-pentachloroantimonats liegen zwei unabhängige SbCl $_5^{2-}$ -Ionen vor, die hinsichtlich der Sb–Cl-Abstände und der Geometrie miteinander vergleichbar sind. Innerhalb der Anionen differieren die Bindungslängen formal äquivalenter Sb–Cl-Bindungen stark. In beiden unabhängigen Anionen liegen vier Sb–Cl-Bindungen im Bereich von 239,9 bis 283,6 pm und

* Tab. I und II können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50552, des Autors und des Zeitschriftentitels angefordert werden.

Tab. III. 2,2'-Bipyridinium-pentachloroantimonat, Abstände und Winkel um Sb (Standardabweichungen in Klammern), Bindungsordnungen.

Abstand	d [pm]	n	Abstand	d [pm]	n
Sb(1)–Cl(11)	241,4(5)	0,84	Sb(2)–Cl(21)	239,9(5)	0,87
Sb(1)–Cl(12)	243,7(5)	0,80	Sb(2)–Cl(22)	242,2(6)	0,83
Sb(1)–Cl(13)	250,5(6)	0,68	Sb(2)–Cl(23)	250,3(6)	0,69
Sb(1)–Cl(14)	280,4(7)	0,34	Sb(2)–Cl(24)	283,6(7)	0,32
Sb(1)···Cl(15)	307,3(5)	0,18	Sb(2)···Cl(25)	312,1(6)	0,17
Sb(1)···Cl(24)	305,4(7)	0,19	Sb(2)···Cl(14')	321,8(7)	0,13
Σn		3,03			3,01

Winkel an den Sb-Atomen [°]

Sb(1)	Cl(11)	Cl(12)	Cl(13)	Cl(14)	Cl(15)	Sb(2)	Cl(21)	Cl(22)	Cl(23)	Cl(24)	Cl(25)
Cl(12)	93,0(2)					Cl(22)	91,2(2)				
Cl(13)	87,6(2)	87,8(2)				Cl(23)	89,0(2)	87,8(2)			
Cl(14)	89,4(2)	89,8(2)	176,1(2)			Cl(24)	81,5(2)	86,2(2)	168,6(2)		
Cl(15)	169,5(2)	79,7(2)	84,6(2)	98,1(2)		Cl(25)	171,4(2)	80,4(2)	88,9(2)	99,6(2)	
Cl(24)	87,5(2)	177,4(2)	89,6(2)	92,8(2)	99,5(2)	Cl(14')	91,7(2)	173,0(2)	85,9(2)	100,5(2)	96,5(2)

Abb. 1. Die Kristallstruktur des 2,2'-Bipyridinium-pentachloroantimonats, willkürliche Projektion der tetrameren Baueinheiten, Kugelradien im Verhältnis der Atomradien; Plotterzeichnung mit dem Programm ORTEP [16].

Abstand	d [pm]	n	Tab. IV. 4,4'-Bipyridinium-pentachloroantimonat, metastabile Modifikation, Abstände und Winkel um Sb (Standardabweichungen in Klammern), Bindungsordnungen.
Sb-Cl(1)	240,9(2)	0,85	
Sb-Cl(2)	258,8(2)	0,56	
Sb-Cl(3)	261,1(2)	0,54	
Sb-Cl(4)	261,7(2)	0,53	
Sb-Cl(5)	267,8(2)	0,46	
Sb...Cl(2')	318,2(2)	0,14	
Σn		3,08	

Winkel am Sb-Atom [°]					
	Cl(1)	Cl(2)	Cl(3)	Cl(4)	Cl(5)
Cl(2)	91,18(13)				
Cl(3)	87,84(9)	88,00(10)			
Cl(4)	87,58(9)	89,12(10)	174,53(6)		
Cl(5)	86,76(11)	177,90(12)	91,51(9)	91,20(9)	
Cl(2')	172,77(11)	81,64(12)	91,04(9)	93,14(9)	100,41(11)

Abb. 2. Die Kristallstruktur der metastabilen Modifikation des 4,4'-Bipyridinium-pentachloroantimonats, willkürliche Projektion des in y-Richtung unbegrenzten Bauzusammenhangs, Kugelradien im Verhältnis der Atomradien; Plotterzeichnung mit dem Programm ORTEP [16].

Bindungslängen [pm]			
C(11)–N(12)	137(2)	C(31)–N(32)	134(3)
N(12)–C(13)	136(3)	N(32)–C(33)	137(3)
C(13)–C(14)	141(3)	C(33)–C(34)	142(3)
C(14)–C(15)	142(3)	C(34)–C(35)	137(3)
C(15)–C(16)	145(3)	C(35)–C(36)	141(3)
C(16)–C(11)	135(3)	C(36)–C(31)	144(3)
C(21)–N(22)	140(3)	C(41)–N(42)	139(3)
N(22)–C(23)	139(3)	N(42)–C(43)	128(3)
C(23)–C(24)	137(3)	C(43)–C(44)	140(3)
C(24)–C(25)	144(3)	C(44)–C(45)	139(4)
C(25)–C(26)	134(3)	C(45)–C(46)	143(3)
C(26)–C(21)	143(3)	C(46)–C(41)	136(3)
<C–C>	140 ± 4	<C–C>	140 ± 3
<C–N>	138 ± 2	<C–N>	135 ± 5
C(11)–C(21)	146(3)	C(31)–C(41)	149(3)
<C–C>		148 ± 2	
Bindungswinkel [°]			
C(16)–C(11)–N(12)	121(2)	C(36)–C(31)–N(32)	119(2)
C(11)–N(12)–C(13)	124(2)	C(31)–N(32)–C(33)	120(2)
N(12)–C(13)–C(14)	117(2)	N(32)–C(33)–C(34)	123(2)
C(13)–C(14)–C(15)	121(2)	C(33)–C(34)–C(35)	117(2)
C(14)–C(15)–C(16)	119(2)	C(34)–C(35)–C(36)	120(2)
C(15)–C(16)–C(11)	118(2)	C(35)–C(36)–C(31)	120(2)
C(26)–C(21)–N(22)	117(2)	C(46)–C(41)–N(42)	121(2)
C(21)–N(22)–C(23)	124(2)	C(41)–N(42)–C(43)	123(2)
N(22)–C(23)–C(24)	118(2)	N(42)–C(43)–C(44)	122(2)
C(23)–C(24)–C(25)	119(2)	C(43)–C(44)–C(45)	116(2)
C(24)–C(25)–C(26)	122(2)	C(44)–C(45)–C(46)	123(2)
C(25)–C(26)–C(21)	120(2)	C(45)–C(46)–C(41)	115(2)
C(21)–C(11)–N(12)	116(2)	C(41)–C(31)–N(32)	116(2)
C(21)–C(11)–C(16)	123(2)	C(41)–C(31)–C(36)	125(2)
C(11)–C(21)–N(22)	117(2)	C(31)–C(41)–N(42)	116(2)
C(11)–C(21)–C(26)	126(2)	C(31)–C(41)–C(46)	123(2)
<C–C–C(N)>	120 ± 3	<C–C–C(N)>	120 ± 3
<C–N–C>	124 ± 0	<C–N–C>	122 ± 2
		123 ± 2	

Tab. V. Bindungslängen und Bindungswinkel in den 2,2'-Bipyridiniumkationen (Standardabweichungen in Klammern).

entsprechen den Erfahrungen [2–4, 6, 8]. Die Abstände Sb(1)–Cl(15) und Sb(2)–Cl(25) sind mit 307,3 und 312,1 pm deutlich größer und lassen sich nicht von intermolekularen Sb...Cl-Kontakten bei 305,4 und 321,8 pm abgrenzen. Vergleichbare Werte für intermolekulare Sb...Cl-Kontakte werden auch in anderen Strukturen [5–8] gefunden. Charakteristisch für Cl(15) und Cl(25) sind auch die kurzen Abstände N...Cl von 297, 301, 309 und 314 pm, die auf starke Wasserstoffbrücken NH...Cl deuten. Aufgrund dieser Befunde lassen sich die Anionen als Addukte eines durch Wasserstoffbrücken stabilisierten Cl[–]-Ions an ein SbCl₄[–]-Ion beschreiben. In der Struktur der metastabilen Modifikation des 4,4'-

Bipyridinium-pentachloroantimonats liegt ein diskretes SbCl₅^{2–}-Ion vor. Die Bindungslängen formal äquivalenter Sb–Cl-Bindungen differieren nur im Bereich von 240,9 bis 267,8 pm und unterscheiden sich deutlich von intermolekularen Kontakten bei 318,2 pm. Aufgrund der geringen Differenzen formal äquivalenter Bindungen stellt das vorliegende Anion das symmetrischste bisher bekannte SbCl₅^{2–}-Ion [2–4, 6, 8] dar. Die kürzesten Abstände N...Cl betragen 311 und 319 pm und deuten auf Wasserstoffbrücken NH...Cl.

Bei Berücksichtigung der bindenden und intermolekularen Sb–Cl-Kontakte sind die Sb-Atome in beiden Strukturen – wie auch in den übrigen Struk-

turen von Chloroantimonaten protonierter N-Basen [5–8] verzerrt oktaedrisch koordiniert. Jeweils am oktaedrisch koordinierten Sb-Atom transständige Sb–Cl-Kontakte korrelieren. Für Abstandspaare d_1 und d_2 ergibt sich die Korrelationsfunktion [12] zu:

$$d_2 [\text{pm}] = 234 - 100 \lg (1 - 10^{(234-d_1)/100})$$

Tab. VI. Bindungslängen und Bindungswinkel in den 4,4'-Bipyridiniumkationen (Standardabweichungen in Klammern).

Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
C(11)–C(12)	150(2)	C(16)–C(11)–C(12)	120(1)
C(12)–C(13)	132(1)	C(11)–C(12)–C(13)	113(1)
C(13)–N(14)	126(2)	C(12)–C(13)–N(14)	129(1)
N(14)–C(15)	146(2)	C(13)–N(14)–C(15)	124(1)
C(15)–C(16)	149(1)	N(14)–C(15)–C(16)	109(1)
C(16)–C(11)	133(2)	C(15)–C(16)–C(11)	125(1)
C(21)–C(22)	124(2)	C(26)–C(21)–C(22)	121(1)
C(22)–C(23)	155(1)	C(21)–C(22)–C(23)	129(1)
C(23)–N(24)	130(2)	C(22)–C(23)–N(24)	106(1)
N(24)–C(25)	144(2)	C(23)–N(24)–C(25)	128(1)
C(25)–C(26)	134(1)	N(24)–C(25)–C(26)	125(1)
C(26)–C(21)	156(2)	C(25)–C(26)–C(21)	109(1)
<C–C>	142 ± 12	C(21)–C(11)–C(12)	121(1)
<C–N>	137 ± 10	C(21)–C(11)–C(16)	119(1)
C(11)–C(21)	150(1)	C(11)–C(21)–C(22)	124(1)
		C(11)–C(21)–C(26)	115(1)
		<C–C–C(N)>	119 ± 7
		<C–N–C>	126 ± 3

Abb. 3. Die für 2,2'-Bipyridinium-pentachloroantimonat charakteristischen tetrameren Anionen $[\text{SbCl}_4\text{Cl}_{2/2}]_4$.

Unter Verwendung der von Pauling angegebenen [13], für Chloroantimonate modifizierten Formel [12] $d_n [\text{pm}] = 234 - 100 \lg n$ berechnen sich die Summen der Bindungsordnungen für Abstandspaare recht genau zu 1, die Gesamtbindungsanzahlen für die Sb-Atome recht genau zu 3.

Über die intermolekularen Sb...Cl-Kontakte sind die Anionen zu unterschiedlichen Bauelementen assoziiert: In der Struktur des 2,2'-Bipyridinium-pentachloroantimonats bilden die Oktaeder um das Sb-Atom eckenverknüpfte cyclische Tetramere $[\text{SbCl}_4\text{Cl}_{2/2}]_4$ aus, in der Struktur der metastabilen Modifikation des 4,4'-Bipyridinium-pentachloroantimonats *cis*-eckenverknüpfte $1_\infty[\text{SbCl}_4\text{Cl}_{2/2}]$ -Ketten. Dagegen liegen in der Struktur der stabilen Modifikation des 4,4'-Bipyridinium-pentachloroantimonats [8] kantenverknüpfte Dimere $[\text{SbCl}_4\text{Cl}_{2/2}]_2$ vor.

In beiden Strukturen sind die Kationen längs der C–C-Einfachbindung verdreht: In der Struktur des 2,2'-Bipyridinium-pentachloroantimonats werden für die beiden unabhängigen Kationen Torsionswinkel von 38,6 und 39,9° gefunden. In der Struktur der metastabilen Modifikation des 4,4'-Bipyridinium-pentachloroantimonats sind die Pyridyl-Ebenen um 22,1° gegeneinander verdreht. Dagegen liegt in der Struktur der stabilen Modifikation des 4,4'-Bipyridinium-pentachloroantimonats [8] ein nahezu planares Kation vor, der Torsionswinkel beträgt nur 3,1°. Die mittleren Bindungslängen und -winkel in den Kationen entsprechen den Erwartungen. Im 4,4'-Bipyridiniumkation deuten die signifikanten Unterschiede der Einzelwerte auf starke Verzerrungen. Die Ursache für diese Deformationen liegt möglicherweise in der Tatsache begründet, daß die metastabile Modifikation des 4,4'-Bipyridinium-pentachloroantimonats eine eingefrorene Hochtemperaturmodifikation darstellt.

Abb. 4. Die für die metastabile Modifikation des 4,4'-Bipyridinium-pentachloroantimonats charakteristische Anionenketten $1_\infty[\text{SbCl}_4\text{Cl}_{2/2}]$.

Bauelemente in Chloroantimonaten(III)

Chloroantimonate(III) werden durch unterschiedliche Verknüpfung der Koordinationspolyeder um das Sb-Atom charakterisiert. In der Struktur des TiSbCl_4 [14] bilden quadratisch-pyramidal (ψ -oktaedrisch) koordinierte Sb-Atome *cis*-eckenverknüpfte Ketten $\frac{1}{\infty}[\text{SbCl}_3\text{Cl}_{2/2}]$ aus, in denen das freie Elektronenpaar des Sb-Atoms an benachbarten ψ -Oktaedern gleichsinnig angeordnet zu sein scheint. In der Struktur des Pyridinium-tetrachloroantimonats [5] liegen Ketten aus skew-kantenverknüpften Oktaedern $\frac{1}{\infty}[\text{SbCl}_2\text{Cl}_{4/2}]$ vor, wie sie unverzerrt im TcCl_4 gefunden werden. In der Struktur des Anilinium-tetrachloroantimonats [6] ist ein komplizierter Strang

realisiert. In der Struktur des Diphenylammonium-tetrachloroantimonats [7] werden kantenverknüpfte Doppelketten *trans*-eckenverknüpfter Oktaeder $\frac{1}{\infty}[\text{SbCl}_2\text{Cl}_{2/2}\text{Cl}_{2/2}]_2$ ausgebildet, die idealisiert den Bauelementen des NbOCl_3 vergleichbar sind. In der Struktur des Triethanolammonium-tetrachloroantimonats [15] werden Ketten *cis*-eckenverknüpfter Oktaeder $\frac{1}{\infty}[\text{SbCl}_3\text{Cl}_{2/2}\text{O}]$ gefunden (eine Oktaederecke wird durch ein Donor-O-Atom des Kat-

ions besetzt). Als Verknüpfungsanaloge fungieren die Bauelemente des CrF_5 . In der Struktur des K_2SbCl_5 [2] und $(\text{NH}_4)_2\text{SbCl}_5$ [3, 4] liegen diskrete quadratisch-pyramidale (ψ -oktaedrische) Anionen vor, die den klassischen Modellvorstellungen von Gillespie und Nyholm [1] entsprechen. In der Struktur der stabilen Modifikation des 4,4'-Bipyridinium-pentachloroantimonats [8] sind kantenverknüpfte Dimere $[\text{SbCl}_4\text{Cl}_{2/2}]_2$ realisiert, die idealisiert den Bauelementen des NbCl_5 vergleichbar sind. In der Struktur des 2,2'-Bipyridinium-pentachloroantimonats liegen eckenverknüpfte cyclische Tetramere $[\text{SbCl}_4\text{Cl}_{2/2}]_4$ wie sie unverzerrt im MoF_5 gefunden werden. In den Strukturen des Anilinium-pentachloroantimonats [6] und der metastabilen Modifikation des 4,4'-Bipyridinium-pentachloroantimonats sind *cis*-eckenverknüpfte Oktaederketten $\frac{1}{\infty}[\text{SbCl}_4\text{Cl}_{2/2}]$ realisiert, die idealisiert den Bauelementen des CrF_5 entsprechen. Im $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{SbCl}_6$ [9] liegt ein diskretes Anion regulär oktaedrischer Geometrie vor, das eine anomale AB_6E -Spezies darstellt.

Herrn Prof. Dr. Mootz danke ich für hilfreiche Diskussionen. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat diese Arbeit durch Sachmittel unterstützt.

- [1] R. J. Gillespie und R. S. Nyholm, Quart. Rev. Chem. Soc. **11**, 339 (1957).
- [2] R. K. Wismer und R. A. Jacobson, Inorg. Chem. **13**, 1678 (1974).
- [3] M. Edstrand, M. Inge und N. Ingri, Acta Chem. Scand. **9**, 122 (1955).
- [4] M. Webster und S. Keats, J. Chem. Soc. A **1971**, 298.
- [5] S. K. Porter und R. A. Jacobson, J. Chem. Soc. A **1970**, 1356.
- [6] A. Lipka, Z. Anorg. Allg. Chem. **469**, 218 (1980).
- [7] A. Lipka und D. Mootz, Z. Anorg. Allg. Chem. **440**, 231 (1978).
- [8] A. Lipka, Z. Anorg. Allg. Chem. **469**, 229 (1980).
- [9] D. R. Schroeder und R. A. Jacobson, Inorg. Chem. **12**, 210 (1973).
- [10] W. Biltz, Raumchemie der festen Stoffe, Verlag Leopold Voss, Leipzig 1934.
- [11] A. Lipka, Z. Kristallogr. **156**, 78 (1981).
- [12] A. Lipka, Z. Kristallogr. **159**, 88 (1982).
- [13] L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, 3rd ed., p. 255, Verlag Cornell University Press, Ithaca, New York 1960.
- [14] A. Lipka, Z. Naturforsch., in Vorbereitung.
- [15] D. Brodalla und A. Lipka, Z. Naturforsch., in Vorbereitung.
- [16] Programm ORTEP, C. K. Johnson, Techn. Rep. 5138, Oak Ridge Nat. Lab., Oak Ridge, Tennessee, U.S.A., Version ORTEP-II 1976.