Darstellung und Kristallstrukturen von $(\text{Ph}_4\text{P})_4\text{Sb}_8\text{I}_{28}$ und $(\text{Ph}_4\text{P})\text{Sb}_3\text{I}_{10}$ ($\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5$)

Synthesis and Crystal Structures of $(\text{Ph}_4\text{P})_4\text{Sb}_8\text{I}_{28}$ and $(\text{Ph}_4\text{P})\text{Sb}_3\text{I}_{10}$ ($\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5$)

Siegfried Pohl*, Wolfgang Saak und Detlev Haase

Fachbereich Chemie, Universität Oldenburg, Carl-von-Ossietzky-Straße, D-2900 Oldenburg

Z. Naturforsch. **42b**, 1493–1499 (1987); eingegangen am 30. Juni 1987

Iodoantimonates, Synthesis, Crystal Structure

The compounds $(\text{Ph}_4\text{P})_4\text{Sb}_8\text{I}_{28}$ (**1**) and $(\text{Ph}_4\text{P})\text{Sb}_3\text{I}_{10}$ (**2**) were prepared by the reaction of SbI_3 and Ph_4PI in acetonitrile (molar ratios 2:1 and 3:1 respectively). The structures of **1** and **2** were determined from single crystal X-ray diffraction data.

1 crystallizes in the triclinic space group $\text{P}\bar{1}$ with $a = 1321.7(5)$, $b = 1346.7(5)$, $c = 2201.8(8)$ pm, $\alpha = 104.18(2)$, $\beta = 99.92(2)$, $\gamma = 100.33(2)^\circ$; **2**: monoclinic, $\text{C}2/c$, $a = 2371.1(2)$, $b = 745.0(1)$, $c = 2495.1(2)$ pm, $\beta = 100.75(1)^\circ$.

Whereas **1** exhibits isolated $\text{Sb}_8\text{I}_{28}^{4-}$ ions, the anions of **2** are built up of polymeric chains $[\text{Sb}_3\text{I}_{10}]_x$. In both compounds the distorted SbI_6 octahedra are linked by common edges. The Sb–I distances are in the range between 277.4 and 354.8 pm (**1**) and between 277.4 and 342.4 pm (**2**). The observed structures do not only depend on stoichiometry, the nature of the counter cations, and the possibility of oligomerisation but also on the wide variety of the Sb–I bond strengths and the different bridges formed by iodine.

The lone pair of Sb(III) seems to be predominantly $5s^2$.

Einleitung

Nach älteren Untersuchungen ist Antimontriiodid trimorph [1]. Zwei Modifikationen, eine trigonale [2] und eine monokline [3], sind bisher eindeutig charakterisiert worden. In beiden Formen ist Antimon(III) verzerrt oktaedrisch koordiniert. Ausmaß der Verzerrung und Verknüpfung der Antimon-Iod-Oktaeder sind jedoch sehr unterschiedlich.

Als Lewis-Säure addiert SbI_3 Iodidionen unter Bildung von Iodoantimonaten, in denen Antimon in der Regel ebenfalls verzerrt oktaedrisch von Iod umgeben ist. Die bisher einzige Ausnahme ist ein $(\text{Ph}_4\text{P})_2\text{Sb}_2\text{I}_8 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ mit quadratisch pyramidalen Iod-Koordination und sogenannten „schwachen Wechselwirkungen“ zwischen Antimon und Phenylgruppen der Kationen [4].

In iodidreichen Iodoantimonaten ($\text{SbI}_3:\text{I}^- \leq 1$) wurden außer dem diskreten Anion $\text{Sb}_2\text{I}_9^{3-}$ mit flächenverknüpften SbI_6 -Oktaedern (s. z. B. [5]) auch polymere $[\text{SbI}_4]_x$ -Ketten in Form *cis*-kantenverknüpfter Oktaeder gefunden [6].

Das erste Beispiel mit einem höheren SbI_3 -Anteil stellt $[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{C}_3]\text{Sb}_3\text{I}_{10}$ [7] dar. Dort werden in der Anionenteilstruktur Doppelketten beobachtet, die in der Verknüpfung der SbI_6 -Oktaeder einen Ausschnitt aus einer Schicht der CdI_2 -Struktur bilden.

Uns interessierten bei SbI_3 -reichen Iodoantimonaten Art und Ausmaß der Kondensation in Abhängigkeit von Molverhältnissen ($\text{SbI}_3:\text{I}^-$) und Struktur der Kationen.

Bei der Umsetzung von SbI_3 mit Ph_4PI im Molverhältnis 2:1 und 3:1 erhielten wir die Verbindungen $(\text{Ph}_4\text{P})_4\text{Sb}_8\text{I}_{28}$ bzw. $(\text{Ph}_4\text{P})\text{Sb}_3\text{I}_{10}$, über die im folgenden berichtet wird (s. auch [8]).

Experimentelles

Darstellung

$(\text{Ph}_4\text{P})_4\text{Sb}_8\text{I}_{28}$ (**1**) und $(\text{Ph}_4\text{P})\text{Sb}_3\text{I}_{10}$ (**2**) werden durch Umsetzung von SbI_3 mit Ph_4PI im Molverhältnis 2:1 bzw. 3:1 in Acetonitril erhalten.

Während **1** bei Einengen der Lösung nahezu quantitativ in Form blaßroter Prismen kristallisiert, entstehen gelbe, faserartige Nadeln von **2** nur langsam (2 d) unter Kühlung der Lösung (*ca.* 4°C) in Ausbeuten von *ca.* 10%. Auch bei Überschuß von SbI_3 gegenüber dem o. a. Ansatz wird neben **2** die Bildung von **1** beobachtet. Zur Durchführung von Analysen mußten Kristalle von **2** daher mechanisch von **1** getrennt werden.

1: $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{PSb}_2\text{I}_7$ [%]

Ber. C 19,58 H 1,37 I 60,39,

Gef. C 19,74 H 1,30 I 60,38.

2: $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{PSb}_3\text{I}_{10}$ [%]

Ber. C 14,59 H 1,02 I 64,31,

Gef. C 15,08 H 1,12 I 63,73.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. S. Pohl.

Strukturbestimmung

Für die Strukturuntersuchungen wurden von **1** und **2** Einkristalle in Markröhrchen eingeschlossen (Dimensionen **1**: $0,2 \times 0,2 \times 0,1$ mm; **2**: $0,3 \times 0,1 \times 0,02$ mm).

Verfeinerung der Gitterkonstanten und Messung der Reflexintensitäten erfolgten auf einem Siemens-AED2-Vierkreisdiffraktometer (ω - 2θ -scan-Methode, MoK_α -Strahlung, $\lambda = 71,069$ pm, Graphit-Monochromator, Szintillationszähler). Kristalldaten, Meßdaten und abschließende *R*-Werte sind in Tab. I zusammengestellt.

Die gemessenen Intensitäten wurden nach einer empirischen Absorptionskorrektur (ψ -scan) sowie Lorentz- und Polarisations-Korrekturen zu Struktur-faktoren reduziert.

Die Strukturen wurden nach direkten Methoden mit dem SHELX-Programmsystem gelöst und verfeinert [9] (Rechner: Micro VAX II). Das Gewichts-schema basierte auf der statistischen Varianz der Meßwerte. In den letzten Zyklen der Verfeinerungen waren die Parameterverschiebungen kleiner als $0,1\sigma$. Die Atomformfaktoren wurden den International Tables entnommen [11]. Die Atomparameter sind in Tab. II aufgeführt. Tab. III enthält die wichtigsten Bindungslängen und -winkel*. Die in den

* Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52726, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

Tab. II. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) mit Standardabweichungen in Einheiten der letzten angegebenen Dezimalstelle.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
1:			
Sb(1)	−1599(2)	− 308(3)	−1795(2)
Sb(2)	1374(2)	− 800(3)	− 407(2)
Sb(3)	1037(2)	−1972(3)	−2636(1)
Sb(4)	−1890(3)	−1252(3)	−3999(2)
I(1)	−1534(3)	1762(3)	− 703(2)
I(2)	−1307(3)	−1313(3)	− 610(2)
I(3)	1092(3)	260(3)	−1481(2)
I(4)	−1634(3)	−2341(3)	−2681(2)
I(5)	−1521(3)	925(3)	−2690(2)
I(6)	−3800(3)	− 781(3)	−2044(2)
I(7)	3542(3)	− 247(3)	− 242(2)
I(8)	1107(3)	−2872(3)	−1302(2)
I(9)	3211(3)	−1608(3)	−2483(2)
I(10)	592(3)	−3988(3)	−3473(2)
I(11)	836(3)	− 863(3)	−3564(2)
I(12)	−1890(4)	−3121(3)	−4868(2)
I(13)	−1376(4)	101(4)	−4710(2)
I(14)	−4043(3)	−1525(4)	−4332(2)
P(1)	6606(8)	5904(8)	1406(5)
P(2)	6293(9)	3482(9)	6445(5)
C(1)	4570(19)	4606(16)	1082(11)
C(2)	3854(19)	3651(16)	976(11)
C(3)	4219(19)	2772(16)	1058(11)
C(4)	5300(19)	2849(16)	1246(11)
C(5)	6016(19)	3804(16)	1353(11)
C(6)	5650(19)	4683(16)	1270(11)
C(7)	7545(18)	4797(15)	507(11)
C(8)	8220(17)	4754(15)	83(11)
C(9)	8780(17)	5682(15)	10(11)
C(10)	8666(17)	6654(15)	360(11)

Tab. I. Kristalldaten, Meßdaten und abschließende *R*-Werte von $(\text{Ph}_4\text{P})_4\text{Sb}_8\text{I}_{28}$ (**1**) und $(\text{Ph}_4\text{P})\text{Sb}_3\text{I}_{10}$ (**2**).

	1	2
Farbe, Form	blaßrote Prismen	gelbe Nadeln
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, $P\bar{1}$	monoklin, $C2/c$
Gitterkonstanten [pm bzw. °]	<i>a</i> = 1321,7(5) <i>b</i> = 1346,7(5) <i>c</i> = 2201,8(8) α = 104,18(2) β = 99,92(2) γ = 100,33(4)	<i>a</i> = 2371,1(2) <i>b</i> = 745,0(1) <i>c</i> = 2495,1(2) β = 100,75(1)
Volumen der Zelle [pm ³]	$3639,61 \times 10^6$	$4330,16 \times 10^6$
Zahl der Formeleinheiten/Zelle	1	4
röntgenographische Dichte [g · cm ^{−3}]	2,917	3,027
linearer Absorptionskoeffizient [cm ^{−1}]	74,13	89,68
Absorptionskorrektur	empirisch (ψ -scan)	empirisch (ψ -scan)
$\sin \theta_{\text{max}}/\lambda$ [Å ^{−1}]	0,527	0,527
Zahl der unabhängigen Reflexe	7070	2214
Zahl der beobachteten Reflexe ^a	2673	1143
Zahl der Variablen	277	150
für beobachtete Reflexe ^b	$R_1 = 0,043$, $R_2 = 0,041$	$R_1 = 0,041$, $R_2 = 0,039$

^a Beobachtete Reflexe: $I > 3\sigma(I)$ für **1** und $I > 2,5\sigma(I)$ für **2**; ^b R_1 , R_2 : ungewichteter bzw. gewichteter *R*-Wert; Definitionen von R_1 , R_2 und σ siehe [10].

Tab. II (Fortsetzung).

	x	y	z
C(11)	7991(17)	6697(15)	783(11)
C(12)	7431(17)	5768(15)	857(11)
C(13)	5718(20)	7583(21)	1815(9)
C(14)	5121(20)	8309(21)	1717(9)
C(15)	4716(20)	8334(21)	1094(9)
C(16)	4908(20)	7633(21)	568(9)
C(17)	5506(20)	6907(21)	666(9)
C(18)	5911(20)	6883(21)	1290(9)
C(19)	7137(18)	5806(17)	2656(12)
C(20)	7782(18)	6154(17)	3275(12)
C(21)	8679(18)	6970(17)	3424(12)
C(22)	8932(18)	7439(17)	2953(12)
C(23)	8287(18)	7091(17)	2334(12)
C(24)	7390(18)	6274(17)	2186(12)
C(25)	5780(19)	5341(21)	7060(10)
C(26)	5259(19)	6154(21)	7060(10)
C(27)	4670(19)	6211(21)	6484(10)
C(28)	4602(19)	5454(21)	5909(10)
C(29)	5123(19)	4640(21)	5909(10)
C(30)	5712(19)	4583(21)	6485(10)
C(31)	7429(21)	4096(17)	5614(12)
C(32)	7878(21)	3933(17)	5080(12)
C(33)	7753(21)	2914(17)	4687(12)
C(34)	7179(21)	2058(17)	4828(12)
C(35)	6730(21)	2221(17)	5363(12)
C(36)	6855(21)	3240(17)	5756(12)
C(37)	7049(18)	3664(22)	7742(15)
C(38)	7853(18)	3854(22)	8286(15)
C(39)	8906(18)	4147(22)	8255(15)
C(40)	9155(18)	4250(22)	7680(15)
C(41)	8350(18)	4060(22)	7135(15)
C(42)	7297(18)	3767(22)	7166(15)
C(43)	5619(16)	1519(20)	6578(11)
C(44)	4853(16)	666(20)	6587(11)
C(45)	3789(16)	695(20)	6464(11)
C(46)	3491(16)	1577(20)	6332(11)
C(47)	4257(16)	2429(20)	6323(11)
C(48)	5321(16)	2400(20)	6446(11)
2:			
Sb(1)	6770(1)	2473(3)	5645(1)
Sb(2)	7500	7500	5000
I(1)	8084(1)	0700(3)	5581(1)
I(2)	7477(1)	5810(3)	6138(1)
I(3)	6297(1)	– 932(3)	5004(1)
I(4)	6791(1)	1033(3)	6674(1)
I(5)	5687(1)	4024(3)	5491(1)
P(1)	5000	2099(13)	7500
C(1)	6117(7)	3352(20)	7853(5)
C(2)	6572(7)	4502(20)	7815(6)
C(3)	6512(7)	5798(20)	7405(6)
C(4)	5996(7)	5945(20)	7033(6)
C(5)	5541(7)	4795(20)	7071(6)
C(6)	5601(7)	3499(20)	7481(6)
C(7)	5124(7)	750(22)	6495(7)
C(8)	5013(7)	– 505(22)	6072(7)
C(9)	4618(6)	– 1878(22)	6091(7)
C(10)	4334(6)	– 2003(22)	6531(7)
C(11)	4445(6)	– 751(22)	6953(7)
C(12)	4840(6)	626(22)	6935(7)

Tab. III. Wichtigste interatomare Abstände in den Anionen von $(\text{Ph}_4\text{P})_4\text{Sb}_8\text{I}_{28}$ (**1**) und $\text{Ph}_4\text{PSb}_3\text{I}_{10}$ (**2**) mit Standardabweichungen in Einheiten der letzten angegebenen Dezimalstelle.

1:			
Sb1–I1	318,0(5)	Sb2–I1 ^a	302,7(4)
Sb1–I2	321,9(4)	Sb2–I2 ^a	318,6(4)
Sb1–I3	341,1(5)	Sb2–I2	341,4(4)
Sb1–I4	293,5(5)	Sb2–I3	305,0(4)
Sb1–I5	287,3(4)	Sb2–I7	276,4(5)
Sb1–I6	279,0(5)	Sb2–I8	291,7(5)
Sb3–I3	340,9(5)	Sb4–I4	354,8(4)
Sb3–I4	345,6(5)	Sb4–I5	346,3(5)
Sb3–I8	343,5(4)	Sb4–I11	347,3(5)
Sb3–I9	277,4(5)	Sb4–I12	276,3(6)
Sb3–I10	277,7(5)	Sb4–I13	274,9(5)
Sb3–I11	281,5(4)	Sb4–I14	274,7(6)
I1–Sb1–I2	83,4(1)°	I3–Sb3–I8	78,6(1)°
I1–Sb1–I3	90,5(1)°	I3–Sb3–I9	95,0(1)°
I1–Sb1–I4	173,2(1)°	I3–Sb3–I10	166,5(2)°
I1–Sb1–I5	88,9(1)°	I3–Sb3–I11	89,3(1)°
I1–Sb1–I6	89,5(1)°	I3–Sb3–I4	81,0(1)°
I2–Sb1–I3	84,5(1)°	I8–Sb3–I9	92,6(1)°
I2–Sb1–I4	89,8(1)°	I8–Sb3–I10	93,1(1)°
I2–Sb1–I5	168,6(1)°	I8–Sb3–I11	167,3(2)°
I2–Sb1–I6	95,0(1)°	I8–Sb3–I4	83,5(1)°
I3–Sb1–I4	89,0(1)°	I9–Sb3–I10	96,0(2)°
I3–Sb1–I5	87,2(1)°	I9–Sb3–I11	92,3(1)°
I3–Sb1–I6	179,5(1)°	I9–Sb3–I4	174,9(2)°
I4–Sb1–I5	97,9(1)°	I10–Sb3–I11	98,0(1)°
I4–Sb1–I6	91,0(1)°	I10–Sb3–I4	87,5(1)°
I5–Sb1–I6	92,4(2)°	I11–Sb3–I4	90,8(1)°
I1 ^a –Sb2–I7	92,6(1)°	I5–Sb4–I4	77,3(1)°
I1 ^a –Sb2–I8	89,8(1)°	I5–Sb4–I11	84,3(1)°
I1 ^a –Sb2–I3	175,6(1)°	I5–Sb4–I12	168,0(2)°
I1 ^a –Sb2–I2	89,9(1)°	I5–Sb4–I13	88,3(1)°
I2 ^a –Sb2–I1 ^a	86,5(1)°	I5–Sb4–I14	94,8(2)°
I2 ^a –Sb2–I7	93,5(2)°	I4–Sb4–I11	79,5(1)°
I2 ^a –Sb2–I8	170,7(1)°	I4–Sb4–I12	92,9(1)°
I2 ^a –Sb2–I3	90,1(1)°	I4–Sb4–I13	157,6(2)°
I2 ^a –Sb2–I2	93,8(1)°	I4–Sb4–I14	100,8(2)°
I7–Sb2–I8	95,1(2)°	I11–Sb4–I12	87,0(2)°
I7–Sb2–I3	90,3(1)°	I11–Sb4–I13	82,2(1)°
I7–Sb2–I2	176,2(2)°	I11–Sb4–I14	179,0(2)°
I8–Sb2–I3	93,1(1)°	I12–Sb4–I13	98,9(2)°
I8–Sb2–I2	87,8(1)°	I12–Sb4–I14	93,9(2)°
I3–Sb2–I2	87,0(1)°	I13–Sb4–I14	97,4(2)°
2:			
Sb1–I1	341,5(3)	Sb2–I1	299,2(2)
Sb1–I1 ^b	342,4(3)	Sb2–I2	311,6(2)
Sb1–I2	312,0(3)	Sb2–I3	308,4(2)
Sb1–I3	309,6(3)		
Sb1–I4	277,4(3)		
Sb1–I5	277,7(3)		
I1 ^b –Sb1–I1	82,3(1)°	I2–Sb2–I1	88,0(1)°
I2–Sb1–I1	84,2(1)°	I3–Sb2–I1	92,4(1)°
I3–Sb1–I1	84,5(1)°	I1 ^c –Sb2–I1	180,0(1)°
I4–Sb1–I1	92,0(1)°	I2 ^c –Sb2–I1	92,0(1)°
I5–Sb1–I1	169,3(1)°	I3 ^c –Sb2–I1	87,6(1)°
I1 ^b –Sb1–I2	84,2(1)°	I3–Sb2–I2	88,7(1)°

Tab. III (Fortsetzung).

I3–Sb1–I2	166,7(1)°	I2 ^c –Sb2–I2	180,0(1)°
I4–Sb1–I2	91,6(1)°	I3 ^c –Sb2–I2	91,3(1)°
I5–Sb1–I2	97,9(1)°	I3 ^c –Sb2–I3	180,0(1)°
I1 ^b –Sb1–I3	87,2(1)°	Sb1 ^b –I1–Sb1	97,7(1)°
I4–Sb1–I3	95,9(1)°	Sb2–I1–Sb1	89,3(1)°
I5–Sb1–I3	91,9(1)°	Sb2–I1–Sb1 ^b	89,9(1)°
I1 ^b –Sb1–I4	173,2(1)°	Sb2–I2–Sb1	93,6(1)°
I5–Sb1–I4	98,4(1)°	Sb1–I3–Sb2	93,8(1)°
I1 ^b –Sb1–I5	87,6(1)°		

^a Bezieht sich auf die Transformation $-x, -y, -z$; ^b bezieht sich auf die Transformation $-x+1,5, -y+0,5, -z+1$; ^c $-x+1,5, -y-0,5, -z+1$.

Tabellen nicht aufgeführten H-Atome wurden an berechneten Positionen mit in die Verfeinerung einbezogen.

Ergebnisse

$(\text{Ph}_4\text{P})_4\text{Sb}_8\text{I}_{28}$ enthält isolierte $\text{Sb}_8\text{I}_{28}^{4-}$ -Ionen mit kristallographischer C_7 -Symmetrie (s. Abb. 1 und 2). Die Antimonatome im Anion sind verzerrt oktaedrisch koordiniert. Der Grad der Verzerrung nimmt offensichtlich zu mit der Zahl der endständigen Sb–I-Bindungen (s. auch [7]). Das wird besonders deutlich bei Sb4 an der Peripherie des Anions

(s. Abb. 1). Drei Sb–I-Abstände liegen hier zwischen 274,7 und 276,3 pm, die drei anderen zwischen 346,3 und 354,8 pm. Die Differenzen zwischen diesen beiden Gruppen sind größer als im trigonalen SbI_3 (3×287 und 3×332 pm [2]).

Wie bereits häufig bei Wechselwirkungen beobachtet, die sich als Dreizentren-Vierelektronenbindungen beschreiben lassen (s. z.B. [7, 17]), ist bei zueinander *trans*-ständigen Bindungen die eine Bindung (in gewissen Grenzen) um so kürzer, je länger die andere ist. Die Bindungsordnungen zweier solcher Bindungen sollten sich bei dieser Vorstellung annähernd zu eins addieren.

Bei Sb3 mit zwei endständigen Iodatomen (s. Tab. III und Abb. 1) nehmen die Differenzen der Bindungslängen erwartungsgemäß etwas ab (Sb–I-Abstände zwischen 277,4 und 281,5 pm sowie 340,9 und 345,6 pm). In der zentralen Sb_4I_{16} -Gruppierung (Oktaeder um Sb1, Sb2 und – symmetrieverbunden – Sb1', Sb2') sind die SbI_6 -Oktaeder verknüpft wie die entsprechenden Polyeder im tetrameren TeI_4 [12], in dem Anion von $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}]_4\text{Bi}_4\text{Br}_{16}$ [13] oder in den tetrameren Titanalkoxiden, z.B. $[\text{Ti}(\text{OEt})_4]_4$ [14]. Dagegen zeigt das von Müller, Dehnicke *et al.* in $(\text{S}_5\text{N}_5)_4\text{As}_8\text{Cl}_{28} \cdot 2 \text{S}_4\text{N}_4$ charakterisierte $\text{As}_8\text{Cl}_{28}^{4-}$ -Ion [15] einen Aufbau, der in der zentralen kubanartigen $\text{As}_4\text{Cl}_{16}$ -Einheit dem tetrameren TeCl_4 [16],

Abb. 1. Anion von $(\text{Ph}_4\text{P})_4\text{Sb}_8\text{I}_{28}$ mit Numerierung der Atome und Abständen in pm; Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit.

Abb. 2. Elementarzelle von $(\text{Ph}_4\text{P})_4\text{Sb}_8\text{I}_{28}$ (Phenylgruppen ohne H-Atome).

dem mit $\text{Te}_4\text{Cl}_{16}$ isoelektronischen $\text{Sb}_4\text{Cl}_{16}^{4-}$ [17] oder $(\text{SeCl}_4)_4$ [18] und $(\text{SeBr}_4)_4$ [19] vergleichbar ist.

$(\text{Ph}_4\text{P})\text{Sb}_3\text{I}_{10}$ (**2**) bildet entlang der monoklinen *b*-Achse (Nadel-Richtung) polymere $[\text{Sb}_3\text{I}_{10}]_\infty$ -Ketten und stapelförmig gepackte Tetraphenylphosphonium-Kationen (s. Abb. 3 und 4). Eines der beiden kristallographisch unabhängigen Antimonatome in **2** (Sb1, s. Abb. 3) ist, wie diese Atome in **1**, ver-

zerrt oktaedrisch koordiniert. Dagegen weist Sb2 eine nahezu reguläre oktaedrische Umgebung auf. Die Sb–I-Abstände liegen zwischen 299,6 und 311,6 pm, die Winkel weichen um maximal $2,5^\circ$ von den Idealwerten ab (s. Tab. III und Abb. 3).

Allerdings deuten die Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren von Sb2 (etwa um den Faktor 3 unterschiedl. Diagonalelemente; s. Abb. 4)

Abb. 3. Ausschnitt aus dem polymeren Anion von $(\text{Ph}_4\text{P})\text{Sb}_3\text{I}_{10}$ mit Numerierung der Atome und Abständen in pm; Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit.

Abb. 4. Projektion der Elementarzelle von $(\text{Ph}_4\text{P})\text{Sb}_3\text{I}_{10}$ annähernd parallel zur monoklinen b -Achse (Phenylgruppen ohne H-Atome).

Abb. 5. Verknüpfung der SbI_6 -Oktaeder in den Anionen von $(\text{Ph}_4\text{P})_4\text{Sb}_8\text{I}_{28}$ (1), $(\text{Ph}_4\text{P})\text{Sb}_3\text{I}_{10}$ (2) und $[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{C}_3]\text{Sb}_3\text{I}_{10}$ (3) (schematisch); dargestellt als Ausschnitt aus einer Schicht der CdI_2 -Struktur (dicke Umrandung; Pfeile kennzeichnen die Fortsetzung der polymeren Anionen).

darauf hin, daß die beobachtete Lage dieses Atoms lediglich ein Mittelwert statistisch verteilter, statisch oder dynamisch fehlgeordneter Atompositionen ist, die sich nicht auflösen lassen, so daß Sb2 auf der Punktlage $\bar{1}$ fixiert worden ist.

Die Verknüpfung der SbI_6 -Oktaeder von **2** ist schematisch in Abb. 5 dargestellt. Die Unterschiede zu $[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{C}_3]\text{Sb}_3\text{I}_{10}$ (**3**), einer Verbindung mit gleicher Stöchiometrie des Anions [7], werden ebenfalls in Abb. 5 deutlich. Gemeinsam ist **1**, **2** und **3**, daß die Anionen dieser drei Verbindungen als Ausschnitte aus einer Schicht der CdI_2 -Struktur beschrieben werden können.

Die unterschiedlichen Verknüpfungsmöglichkeiten von SbI_6 -Oktaedern in Iodoantimonaten haben im wesentlichen zwei Ursachen. Zum einen werden durch die Flexibilität der Sb–I-Bindung Abstände etwa zwischen 275 und 355 pm „toleriert“ (sofern ein Ausgleich in *trans*-Stellung erfolgt, s. o.!).

Zum anderen kann Iod in diesen Verbindungen nicht nur endständig, zweifach oder dreifach verbrückend sein, wie in **1**, **2** oder **3**.

Auch eine vierfach planare Umgebung von Iod, so im $[(\text{PhSbI}_2)_4\text{I}]^-$ -Anion [20], oder eine verzerrt tetraedrische in $(\text{Me}_3\text{S})_4\text{Sb}_8\text{I}_{28}$ [21] wurden beobachtet.

In $(\text{Me}_4\text{N})_3\text{Sb}_5\text{I}_{18}$, einer Verbindung mit isolierten $\text{Sb}_5\text{I}_{18}^{3-}$ -Ionen ist Iod sogar fünffach verbrückend mit quadratisch pyramidalen Antimon-Umgebung [21].

Diese Variabilität erlaubt eine optimale Anpassung an die „Bedürfnisse“ des jeweiligen Kations, so daß auch bei gleicher Stöchiometrie unterschiedliche Strukturen der Anionen resultieren können, wie die Verbindungen $(\text{Ph}_4\text{P})\text{Sb}_3\text{I}_{10}$ und $[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{C}_3]\text{Sb}_3\text{I}_{10}$ [7] sowie $(\text{Ph}_4\text{P})_4\text{Sb}_8\text{I}_{28}$ und $(\text{Me}_3\text{S})_4\text{Sb}_8\text{I}_{28}$ [21] zeigen.

Dem Fonds der Chemischen Industrie gilt der Dank für die finanzielle Unterstützung.

-
- [1] J. P. Cooke, Proc. Am. Acad. Arts Sci. Boston **13**, 17 (1877/78).
- [2] H. Bräkken, Z. Kristallogr. **74**, 67 (1930); J. Trotter und T. Zobel, Z. Kristallogr. **123**, 67 (1966).
- [3] S. Pohl, Z. Kristallogr. **169**, 177 (1984).
- [4] S. Pohl, W. Saak und D. Haase, Angew. Chem. **99**, 462 (1987); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **26**, 467 (1987).
- [5] B. Chabot und E. Parthé, Acta Crystallogr. B **34**, 645 (1978).
- [6] K. Robertson, W. G. McPherson und E. A. Meyers, J. Phys. Chem. **71**, 3531 (1967); H. A. Abdel-Rehim und E. A. Meyers, Cryst. Struct. Commun. **2**, 121 (1973).
- [7] S. Pohl, W. Saak, P. Mayer und A. Schmidpeter, Angew. Chem. **98**, 813 (1986); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **25**, 825 (1986).
- [8] S. Pohl, W. Saak und D. Haase, Referateband der 26. Diskussionstagung der Arbeitsgemeinschaft Kristallographie, Berlin, 30. 3.–1. 4. 1987 (auch in: Z. Kristallographie, Band 178, im Druck).
- [9] G. M. Sheldrick, SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination, University of Cambridge, England (1976).
- [10] S. Pohl, Z. Kristallogr. **159**, 211 (1982).
- [11] International Tables for X-ray Crystallography, Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham (1974).
- [12] B. Krebs und V. Paulat, Acta Crystallogr. B **32**, 1470 (1976).
- [13] A. L. Rheingold, A. D. Uhler und A. G. Lauders, Inorg. Chem. **22**, 3255 (1983).
- [14] J. A. Ibers, Nature **197**, 686 (1963).
- [15] W. Willing, U. Müller, J. Eicher und K. Dehnicke, Z. Anorg. Allg. Chem. **537**, 145 (1986).
- [16] B. Buss und B. Krebs, Inorg. Chem. **10**, 2795 (1971).
- [17] U. Ensinger, W. Schwarz und A. Schmidt, Z. Naturforsch. **37b**, 1584 (1982).
- [18] P. Born, R. Kniep, D. Mootz, M. Hein und B. Krebs, Z. Naturforsch. **36b**, 1516 (1981).
- [19] P. Born, R. Kniep und D. Mootz, Z. Anorg. Allg. Chem. **451**, 12 (1979).
- [20] J. v. Seyerl, O. Scheidsteger, H. Berke und G. Huttner, J. Organomet. Chem. **311**, 85 (1986).
- [21] S. Pohl, in Vorbereitung.