Kristallstruktur von (Ph₃PNH₂)₄[Sb₆O₁₀Cl₁₄] · 2 CH₃CN

Crystal Structure of
(Ph₃PNH₂)₄[Sb₆O₁₀Cl₁₄] · 2 CH₃CN

Dieter Fenske

Institut für Anorganische Chemie der Universität
Karlsruhe, Engesserstraße, D-76128 Karlsruhe

Ralf Garbe, Kurt Dehnicke*

Fachbereich Chemie der Universität Marburg,
Hans-Meerwein-Straße, D-35032 Marburg/Lahn

Z. Naturforsch. **49b**, 983–986 (1994); eingegan-
gen am 9. März 1994

Hexameric Oxo-chloro-antimonate(V),
Crystal Structure

The title compound has been obtained by the reaction of the phosphoraneiminato complex Cl₂Sb(NPPH₃) with chlorine, followed by partial hydrolysis in acetonitrile. The colourless crystals were characterized by a crystal structure determination. Space group P $\bar{1}$, $Z = 2$, structure refinement with 8320 observed unique reflections, $R = 0.063$ with $I > 2\sigma(I)$. Lattice dimensions at -70°C : $a = 1245.0(6)$; $b = 1277.7(8)$, $c = 1623.8(9)$ pm, $\alpha = 77.97(2)^\circ$, $\beta = 86.52(2)^\circ$, $\gamma = 67.07(2)^\circ$. The compound consists of Ph₃PNH₂⁺ ions, [Sb₆O₁₀Cl₁₄]⁴⁻ ions, in which the central unit is a Sb₄O₆ skeleton with a double heterocubane-like arrangement with two missing corners, and of included acetonitrile molecules without bonding interactions.

Wir gelangten zu Einkristallen der Titelverbindung bei Versuchen zur Oxidation des unlängst beschriebenen Phosphanaminatokomplexes Cl₂Sb(NPPH₃) [1] mit elementarem Chlor in Tetrachlorkohlenstoff, wobei die Bildung des entsprechenden Antimon(V)derivates Cl₄Sb(NPPH₃) angestrebt wurde. Die Kristallisationsversuche des weißen, feuchtigkeitsempfindlichen Reaktionsproduktes aus Acetonitril gestalteten sich langwierig. Von den schließlich entstandenen farblosen Einkristallen wurde eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt, die Aufschluß über das Vorliegen des Komplexes (Ph₃PNH₂)₄[Sb₆O₁₀Cl₁₄] · 2 CH₃CN gab. Die Verbindung ist mithin durch partielle Hydrolyse entstanden. Der ungewöhnliche clusterähnliche Aufbau des [Sb₆O₁₀Cl₁₄]⁴⁻-Ions ver-

Tab. I. Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von (Ph₃PNH₂)₄[Sb₆O₁₀Cl₁₄] · 2 CH₃CN.

Gitterkonstanten	$a = 1245.0(6)$ pm $b = 1277.7(8)$ pm $c = 1623.8(9)$ pm $\alpha = 77.97(2)^\circ$ $\beta = 86.52(2)^\circ$ $\gamma = 67.07(2)^\circ$ $V = 2326(2)$ Å ³
Zellvolumen	$Z = 2$
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	$\rho = 1,843$ g/cm ³
Dichte (berechnet)	
Kristallsystem,	triklin, P $\bar{1}$
Raumgruppe	STOE-IPDS-Flächendetektor
Meßgerät	MoK α
Strahlung	(Graphit-Monochromator)
Meßtemperatur	-70°C
Zahl der Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	200
Meßbereich,	
Abtastungsmodus	$\theta = 4,0\text{--}28,0^\circ$, ω -scan
Zahl der gemessenen Reflexe	18211
Zahl der unabhängigen Reflexe	10167 [$R(\text{int}) = 0,0578$]
Zahl der beobachteten Reflexe	8320 mit $I > 2\sigma(I)$
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationsfaktor, empirische Absorptionskorrektur, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 21,33$ cm ⁻¹
Strukturaufklärung	Patterson-Methoden
Verfeinerung	Vollmatrix-Verfeinerung an F^2 an 10167 Reflexen
Verwendete Rechenprogramme	SHELXS-86 [9]; SHELXL-93 [9]; SCHAKAL [10]
Atomformfaktoren, $\Delta f'$, $\Delta f''$	[11, 12]
$R = \sum F_o - F_c / \sum F_o $	0,063 [mit 8320 Reflexen]
wR_2 (alle Daten)	0,1919 [mit 10167 Reflexen]

anlaßt uns, diese Struktur auch ohne elementaranalytische und spektroskopische Informationen zu publizieren.

Tab. I enthält die kristallographischen Daten und Angaben zur Strukturlösung, Tab. II die Bindungslängen und -winkel, Tab. III die Atomkoordinaten*.

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe GmbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 58151 angefordert werden.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. K. Dehnicke.

Tab. II. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in $(\text{Ph}_3\text{PNH}_2)_4[\text{Sb}_6\text{O}_{10}\text{Cl}_{14}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$.

Sb(1)–O(1)	213,6(5)	Sb(1)–Cl(1)	232,7(3)
Sb(1)–O(2)	195,9(6)	Sb(2)–Cl(2)	239,4(3)
Sb(1)–O(3)	192,9(6)	Sb(2)–Cl(3)	235,8(3)
Sb(1)–O(1 A)	208,0(5)	Sb(2)–Cl(4)	238,5(3)
Sb(1)–O(5 A)	195,9(6)	Sb(2)–Cl(7)	241,1(3)
Sb(2)–O(3)	197,0(6)	Sb(3)–Cl(5)	233,0(3)
Sb(2)–O(4)	193,1(6)	Sb(3)–Cl(6)	236,1(3)
Sb(3)–O(1)	208,8(6)		
Sb(3)–O(2)	197,2(6)	P(1)–N(1)	160(1)
Sb(3)–O(4)	196,5(6)	P(2)–N(2)	162,2(9)
Sb(3)–O(5)	200,9(5)	P–C	179(1)–182(1)
O(1)–Sb(1)–O(2)	79,4(2)	Cl(3)–Sb(2)–Cl(7)	177,80(9)
O(1)–Sb(1)–O(3)	89,6(2)	Cl(4)–Sb(2)–Cl(7)	88,11(9)
O(1)–Sb(1)–O(1 A)	78,6(2)		
O(1)–Sb(1)–O(5 A)	93,4(2)	O(1)–Sb(3)–O(2)	80,3(2)
O(1)–Sb(1 A)–O(5)	78,6(2)	O(1)–Sb(3)–O(4)	92,1(2)
O(2)–Sb(1)–O(3)	98,0(2)	O(1)–Sb(3)–O(5)	77,3(3)
O(2)–Sb(1)–O(1 A)	89,4(2)	O(2)–Sb(3)–O(4)	91,5(2)
O(2)–Sb(1)–O(5 A)	167,1(2)	O(2)–Sb(3)–O(5)	91,3(2)
O(3)–Sb(1)–O(1 A)	164,7(2)	O(4)–Sb(3)–O(5)	168,5(3)
O(3)–Sb(1)–O(5 A)	92,6(2)	Cl(5)–Sb(3)–O(1)	165,9(2)
Cl(1)–Sb(1)–O(1)	168,7(2)	Cl(5)–Sb(3)–O(2)	90,5(2)
Cl(1)–Sb(1)–O(2)	90,2(2)	Cl(5)–Sb(3)–O(4)	98,8(2)
Cl(1)–Sb(1)–O(3)	96,5(2)	Cl(5)–Sb(3)–O(5)	92,3(2)
Cl(1)–Sb(1)–O(1 A)	96,9(2)	Cl(6)–Sb(3)–O(1)	96,6(2)
Cl(1)–Sb(1)–O(5 A)	96,0(2)	Cl(6)–Sb(3)–O(2)	176,4(2)
		Cl(6)–Sb(3)–O(4)	86,7(2)
		Cl(6)–Sb(3)–O(5)	89,9(2)
		Cl(5)–Sb(3)–Cl(6)	92,93(8)
O(3)–Sb(2)–O(4)	100,4(2)	Sb(1)–O(1)–Sb(1 A)	101,4(2)
Cl(2)–Sb(2)–O(3)	83,9(2)	Sb(1)–O(1)–Sb(3)	94,6(2)
Cl(2)–Sb(2)–O(4)	174,7(2)	Sb(3)–O(1)–Sb(1 A)	98,5(2)
Cl(3)–Sb(2)–O(3)	92,9(2)	Sb(1)–O(2)–Sb(3)	104,3(3)
Cl(3)–Sb(2)–O(4)	91,9(2)	Sb(1)–O(3)–Sb(2)	129,6(3)
Cl(4)–Sb(2)–O(3)	170,7(2)	Sb(2)–O(4)–Sb(3)	132,5(3)
Cl(4)–Sb(2)–O(4)	88,1(2)	Sb(3)–O(5)–Sb(1 A)	105,5(2)
Cl(7)–Sb(2)–O(3)	88,3(2)		
Cl(7)–Sb(2)–O(4)	89,6(2)		
Cl(2)–Sb(2)–Cl(3)	90,76(9)		
Cl(2)–Sb(2)–Cl(4)	87,37(9)		
Cl(2)–Sb(2)–Cl(7)	87,56(9)		
Cl(3)–Sb(2)–Cl(4)	90,39(9)		

Die Verbindung besteht aus Triphenyl-amino-phosphonium-Kationen, $[\text{Sb}_6\text{O}_{10}\text{Cl}_4]^{4-}$ -Ionen und eingelagerten Acetonitrilmolekülen ohne erkennbare bindende Wechselwirkungen. Die an die N-Atome der beiden symmetrieunabhängigen $[\text{Ph}_3\text{PNH}_2]^+$ -Ionen gebundenen H-Atome ließen sich durch Differenz-Fourier-Analysen lokalisieren. Das Kation weist im Vergleich zu den Strukturen dieses Ions mit verschiedenen anderen Gegenionen [2] keine Besonderheiten auf.

Dagegen hat das $[\text{Sb}_6\text{O}_{10}\text{Cl}_4]^{4-}$ -Ion einen bemerkenswerten Aufbau (Abb. 1). In ihm sind die sechs Antimonatome über μ_2 -O- und μ_3 -O-Brücken zentrosymmetrisch zu einem clusterähnlichen Gerüst verknüpft. Die innere Struktur besteht aus vier Antimonatomen, die zusammen mit sechs Sauerstoffatomen einen verzerrten Doppelwürfel mit einer gemeinsamen Fläche (Sb1, Sb1 A, O1 und O1 A) ausbilden, wobei zwei Ecken des Dop-

Tab. III. Atomkoordinaten und Parameter U_{eq} für den äquivalenten isotropen Temperaturfaktor bei -70°C für $(\text{Ph}_3\text{PNH}_2)_4[\text{Sb}_6\text{O}_{10}\text{Cl}_{14}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$. U_{eq} in $\text{\AA}^2$, berechnet nach [13], bezogen auf den Temperaturfaktor $\exp[-8\pi^2 U_{\text{eq}} \sin^2 \theta / \lambda^2]$.

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}}/U_{\text{iso}}$
Sb1	0,09838(4)	0,88979(4)	0,05999(3)	0,0297(1)
Sb2	0,23295(4)	0,97594(4)	0,20364(3)	0,0332(2)
Sb3	0,13908(4)	1,11685(4)	–0,00834(3)	0,0306(2)
Cl1	0,2195(2)	0,7014(2)	0,0491(1)	0,0430(6)
Cl2	0,2553(2)	0,8468(2)	0,3372(1)	0,0511(7)
Cl3	0,4176(2)	0,8558(2)	0,1631(2)	0,0515(7)
Cl4	0,3211(2)	1,0759(2)	0,2674(1)	0,0460(6)
Cl5	0,2869(2)	1,1417(2)	–0,0952(1)	0,0432(6)
Cl6	0,0533(2)	1,3150(2)	–0,0008(1)	0,0425(6)
Cl7	0,0472(2)	1,0975(2)	0,2504(1)	0,0494(7)
O1	0,0033(4)	1,0723(4)	0,0476(3)	0,030(1)
O2	0,2056(5)	0,9491(5)	–0,0080(3)	0,035(2)
O3	0,1547(5)	0,8835(5)	0,1697(3)	0,036(2)
O4	0,2135(5)	1,0911(5)	0,1015(3)	0,040(2)
O5	0,0337(4)	1,1480(5)	–0,1071(3)	0,034(2)
P1	0,6911(2)	0,2072(2)	0,2043(1)	0,0355(6)
N1	0,7932(8)	0,1049(8)	0,1701(5)	0,047(3)
C1	0,7245(8)	0,3324(7)	0,2007(5)	0,042(2)
C2	0,8130(8)	0,3501(8)	0,1503(6)	0,045(3)
C3	0,831(1)	0,4509(9)	0,1461(7)	0,059(4)
C4	0,762(1)	0,5358(9)	0,1873(8)	0,069(4)
C5	0,672(1)	0,5194(9)	0,2382(8)	0,065(4)
C6	0,6553(8)	0,4155(8)	0,2470(6)	0,049(3)
C7	0,6622(7)	0,1584(7)	0,3126(5)	0,038(2)
C8	0,757(1)	0,0997(9)	0,3688(7)	0,058(3)
C9	0,739(1)	0,063(1)	0,4525(7)	0,063(4)
C10	0,627(1)	0,083(1)	0,4798(8)	0,075(5)
C11	0,532(1)	0,138(1)	0,4235(8)	0,074(5)
C12	0,5523(9)	0,177(1)	0,3410(7)	0,066(4)
C13	0,5647(7)	0,2459(7)	0,1374(5)	0,038(2)
C14	0,5345(8)	0,1587(8)	0,1273(6)	0,049(3)
C15	0,446(1)	0,185(1)	0,0723(8)	0,061(4)
C16	0,3772(9)	0,296(1)	0,0342(7)	0,057(3)
C17	0,4086(9)	0,3857(9)	0,0458(7)	0,059(3)
C18	0,5026(8)	0,3597(8)	0,0975(7)	0,048(3)
P2	0,0244(2)	0,2933(2)	0,6521(1)	0,0373(6)
N2	0,0188(8)	0,1765(7)	0,7113(5)	0,046(3)
C19	–0,0596(8)	0,4232(7)	0,6902(5)	0,045(3)
C20	–0,0474(8)	0,4204(8)	0,7756(6)	0,047(3)
C21	–0,113(1)	0,5155(9)	0,8090(7)	0,061(3)
C22	–0,192(1)	0,6153(9)	0,7599(8)	0,071(4)
C23	–0,206(1)	0,6191(9)	0,6744(8)	0,073(4)
C24	–0,138(1)	0,523(1)	0,6390(7)	0,063(3)
C25	0,1745(7)	0,2773(7)	0,6462(5)	0,040(2)
C26	0,2631(8)	0,1694(8)	0,6766(6)	0,051(3)
C27	0,3797(9)	0,158(1)	0,6659(8)	0,067(4)
C28	0,402(1)	0,247(1)	0,6237(7)	0,060(4)
C29	0,314(1)	0,354(1)	0,5922(7)	0,058(4)
C30	0,1996(9)	0,3705(8)	0,6044(6)	0,049(3)
C31	–0,0281(7)	0,2987(7)	0,5487(5)	0,040(2)
C32	0,0543(9)	0,259(1)	0,4893(6)	0,058(3)
C33	0,015(1)	0,256(1)	0,4102(7)	0,065(4)
C34	–0,101(1)	0,291(1)	0,3943(7)	0,060(4)
C35	–0,1849(9)	0,3275(9)	0,4557(7)	0,059(3)
C36	–0,1453(8)	0,3313(8)	0,5350(6)	0,048(3)
N3	0,428(1)	0,499(1)	0,399(1)	0,113(4)*
C37	0,348(1)	0,589(1)	0,2455(7)	0,062(3)*
C38	0,393(1)	0,540(1)	0,3292(8)	0,071(3)*

* Isotrop verfeinert.

Abb. 1. Ansicht des $[\text{Sb}_6\text{O}_{10}\text{Cl}_{14}]^{4-}$ -Ions in der Struktur von $(\text{Ph}_3\text{PNH}_2)_4[\text{Sb}_6\text{O}_{10}\text{Cl}_{14}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$.

pelwürfels unbesetzt sind. Dasselbe Bauprinzip wurde auch in dem Molekülkomplex $\text{Sb}_4\text{O}_6\text{Ph}_8$ [3] beobachtet, dessen Sb_4O_6 -Gerüst ganz ähnliche Bindungsparameter aufweist. Während in $\text{Sb}_4\text{O}_6\text{Ph}_8$ nur zwei der vier Antimonatome durch die terminal gebundenen Phenylgruppen die Koordinationszahl sechs erreichen, die übrigen nur fünf, sind im $[\text{Sb}_6\text{O}_{10}\text{Cl}_{14}]^{4-}$ -Ion alle Antimonatome verzerrt oktaedrisch koordiniert. Sie erreichen das durch terminal gebundene Chloratome sowie durch zwei chelatisierend über die O-Atome an den Doppelwürfel koordinierte O_2SbCl_4 -Fragmente (Antimonatome Sb2 und Sb2A). Auf diese Weise resultieren für die Antimonatome drei verschiedene Umgebungen, nämlich an Sb(1) die Koordination ClSbO_5 , an Sb(2) Cl_4SbO_2 und an Sb(3) Cl_2SbO_4 . Dies hat auch Einfluß auf die Sb–Cl-Bindungslängen, die an Sb(1) mit 232,7 pm die kürzeste ist, gegenüber im Mittel 234,6 pm an Sb(3) und im Mittel 238,7 pm an Sb(2). Die von den Sauerstoffatomen mit μ_3 -O-Brückenfunktionen ausgehenden Sb–O-Bindungen sind mit Ab-

ständen von 208,0–213,6 pm deutlich länger als die Sb–O-Abstände mit μ_2 -O-Brückenfunktion, die im Bereich von 192,9–197,2 pm liegen. Dies entspricht sehr gut den Beobachtungen, die auch an anderen Antimon–Sauerstoff-Verbindungen mit μ_2 -O- und μ_3 -O-Brückenfunktionen gemacht wurden. So werden in der Struktur von Sb_2O_5 [4] Sb–O-Bindungslängen von 189,4–191,4(3) pm für die μ_2 -O-Brücken und von 204,3–210,2(3) pm für die μ_3 -O-Brücken gefunden. Ähnlich sind die Verhältnisse bei $\text{Na}[\text{Sb}_5\text{O}_{13}]$ [5] und in dem erwähnten Phenylderivat $\text{Sb}_4\text{O}_6\text{Ph}_8$ [3]. Auch in verschiedenen Molekülkomplexen des Antimon(V), in denen nur μ_2 -O-Brücken angetroffen werden [6–8], sind die Sb–O-Abstände im Bereich der entsprechenden Sb–O-Bindungslängen im $[\text{Sb}_6\text{O}_{10}\text{Cl}_{14}]^{4-}$ -Ion. Hierbei fällt auf, daß diese Sb–O-Abstände weitgehend unabhängig von den Bindungswinkeln an den O-Atomen sind.

Herrn Prof. Dr. A. Schmidt, Stuttgart, danken wir für wichtige Hinweise. Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für seine finanzielle Unterstützung.

- [1] R. Garbe, J. Pebler, K. Dehnicke, D. Fenske, H. Goesmann, G. Baum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **620**, 592 (1994).
- [2] M. B. Hursthouse, N. P. C. Walker, C. P. Warrens, J. D. Woollins, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 1043; C. J. Barner, T. J. Collins, B. E. Mapes, B. D. Santarsiero, *Inorg. Chem.* **25**, 4323 (1986); M. B. Hursthouse, R. L. Short, P. F. Kelly, J. D. Woollins, *Acta Crystallogr.* **44**, 1731 (1988); F. Weller, D. Nußhär, K. Dehnicke, F. Gingl, J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **602**, 7 (1991); D. Nußhär, F. Weller, K. Dehnicke, W. Hiller, *J. Alloys Compounds* **183**, 30 (1992); D. Nußhär, F. Weller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **619**, 1121 (1993).
- [3] J. Bordner, G. O. Doak, T. S. Everett, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 4206 (1986).
- [4] M. Jansen, *Acta Crystallogr.* **B35**, 539 (1979).
- [5] D. Bodenstein, W. Clegg, G. Jäger, P. G. Jones, H. Rumpel, E. Schwarzmam, G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch.* **38b**, 172 (1983).
- [6] F.-J. Koller, W. Schwarz, A. Schmidt, *Z. Naturforsch.* **34b**, 563 (1979).
- [7] S. Blösl, W. Schwarz, A. Schmidt, *Z. Naturforsch.* **34b**, 1711 (1979).
- [8] S. Blösl, W. Schwarz, A. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **495**, 177 (1982).
- [9] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, SHELXL-93, Programme zur Kristallstrukturanalyse, Göttingen (1986, 1993).
- [10] E. Keller, SCHAKAL, A FORTRAN Program for the Graphical Representation of Molecular and Crystallographic Models, Freiburg (1986).
- [11] D. T. Cromer, J. B. Mann, *Acta Crystallogr.* **A24**, 321 (1968).
- [12] D. T. Cromer, J. Liberman, *J. Chem. Phys.* **53**, 1891 (1970).
- [13] W. C. Hamilton, *Acta Crystallogr.* **12**, 609 (1959).