

NOTIZEN

**$(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_3^+)_8(\text{Cl}^-)_4[\text{SbCl}_6]^{3-}[\text{SbCl}_6]^-$
eine neue mixed valence-Verbindung**

$(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_3^+)_8(\text{Cl}^-)_4\text{SbCl}_6^{3-}\text{SbCl}_6^-$
a New Mixed Valence Compound

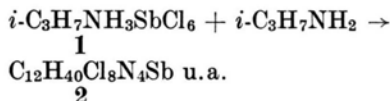
G. BIRKE, H. P. LATSCHA und H. PRITZKOW
Anorganisch-chemisches Institut
der Universität Heidelberg

(Z. Naturforsch. **31 b**, 1285–1286 [1976]; eingegangen am 8. Juni 1976)

Crystal Structure, Hexachloroantimonate(III, V),
Mixed Valence Compound

The reaction between isopropylamine and isopropylammonium hexachloroantimonate(V) yields a red product of the composition $\text{C}_{12}\text{H}_{40}\text{Cl}_8\text{N}_4\text{Sb}$. The X-ray structure analysis showed that this is a mixed valence compound of SbCl_6^{3-} and SbCl_6^- octahedra.

Bei der Umsetzung von Isopropylammoniumhexachloroantimonat(V) (1) mit Isopropylamin entstehen in einer Redoxreaktion u. a. rote Kristalle der Zusammensetzung $\text{C}_{12}\text{H}_{40}\text{Cl}_8\text{N}_4\text{Sb}$ (2).



2 löst sich nur unter Zersetzung. Auf Grund der Spektren und des Reaktionsverhaltens wurde angenommen, daß 2 Antimon der Oxidationsstufe +3 und +5 enthält. Dies wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt (Raumgruppe $I4_1/a$, $a = 19,173(3) \text{ \AA}$, $c = 16,504(4) \text{ \AA}$; $Z = 4$, $d_{\text{calc}} = 1,414 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $d_{\text{exp}} = 1,42 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Zweikreisdiffraktometer, 1460 unabhängige Reflexe; Sb, Cl anisotrop, N, C isotrop; $R = 0,073$, $R_w = 0,078$).

Die Struktur ist aus diskreten Chlorid-, Isopropylammonium-Ionen, $[\text{Sb(III)Cl}_6]^{3-}$ - und $[\text{Sb(V)Cl}_6]^-$ -Oktaedern aufgebaut (s. Abbn. 1 und 2). Beide Oktaeder sind nur geringfügig verzerrt, unterscheiden sich aber deutlich in der Größe des Sb-Cl-Abstandes (Sb(III)-Cl 2,63 Å; Sb(V)-Cl 2,35 Å). Die Oktaeder

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. P. LATSCHA, Anorganisch-chemisches Institut der Universität, Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1.

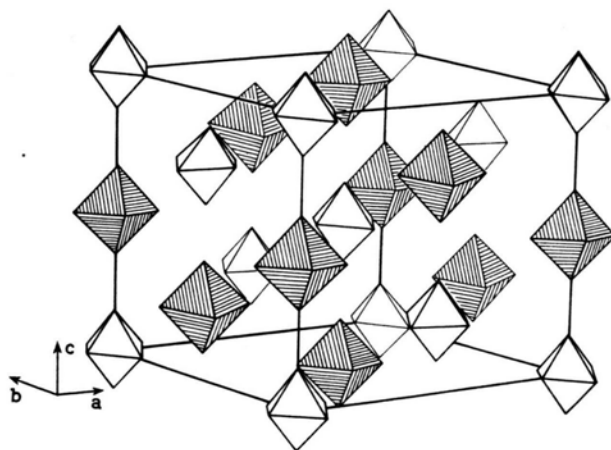


Abb. 1. Anordnung der Oktaeder in $(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_3^+)_8(\text{Cl}^-)_4[\text{SbCl}_6]^{3-}[\text{SbCl}_6]^-$ (2). Zur besseren Übersicht sind die Cl^- - und $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_3^+$ -Ionen weggelassen worden.

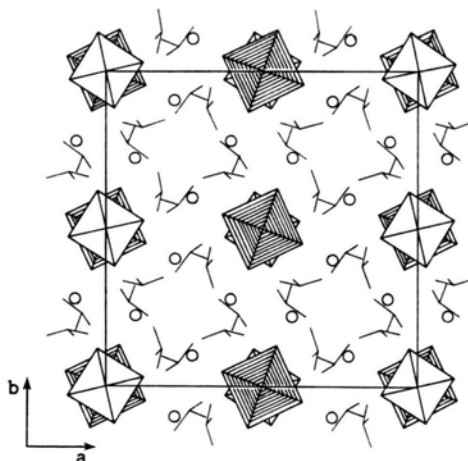


Abb. 2. Projektion von 2 in Richtung der c-Achse. Die $[\text{SbCl}_6]^{3-}$ -Oktaeder sind schraffiert.

bilden in der c -Richtung Ketten, die abwechselnd aus $[\text{SbCl}_6]^{3-}$ - und $[\text{SbCl}_6]^-$ -Ionen aufgebaut sind. Der Abstand zwischen den Chloratomen an der Spitze benachbarter Oktaeder (3,30 Å) ist kürzer als die Summe der van der Waals-Radien (3,50 Å). In der a - und b -Richtung liegen zwischen den Oktaedern die Cl^- - und $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_3^+$ -Ionen, welche untereinander durch Wasserstoffbrücken verbunden sind

(Abstand N...Cl- 3,17–3,26 Å, starke Verbreiterung der NH-Schwingung im IR-Spektrum).

Die bisher bekannten Antimonhalogenverbindungen mit gemischter Wertigkeit sind tief gefärbt¹. Die Farbe ist auf Wechselwirkungen zwischen den drei- und fünfwertigen Antimonatomen zurückzuführen, wobei nicht eindeutig geklärt ist, wie dies bei den großen Abständen (Sb(III)–Sb(V) > 7 Å)^{2,3} möglich ist. Auch eine Wechselwirkung über die Halogenatome erscheint bei den bisher bekannten Strukturen nicht wahrscheinlich. Im (NH₄)₂SbBr₆² treten zwischen den Bromatomen nur Abstände auf, die größer sind als die Summe der van der Waals-Radien.

Die hier untersuchte Verbindung **2** ist nur schwach gefärbt. Durch den Einbau zusätzlicher Cl⁻-Ionen werden die Abstände zwischen den Sb-Atomen unterschiedlicher Wertigkeit größer als 8 Å. Eine Wechselwirkung ist hier sicher nur über die Sb–Cl...Cl–Sb-Bindung in *c*-Richtung möglich.

Experimentelles

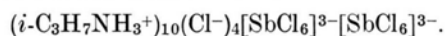
Darstellung von **1**

0,1 Mol *i*-C₃H₇NH₃⁺Cl⁻ werden in 200 ml CCl₄ mit 0,1 Mol SbCl₅ 2 Stunden am Rückfluß gekocht. Das Reaktionsprodukt kann aus 1,2-Dichloräthan umkristallisiert werden. Bei den weißen Kristallen

handelt es sich um *i*-C₃H₇NH₃⁺SbCl₆⁻. Zersetzung ab 220 °C.

Darstellung von **2**

Zu einer siedenden Lösung von 0,02 Mol von **1** in 100 ml 1,2-Dichloräthan tropft man unter Rühren 0,02 Mol Isopropylamin in 50 ml 1,2-Dichloräthan gelöst zu und kocht anschließend *ca.* 1 Std. am Rückfluß. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels nimmt man den Rückstand in *ca.* 500 ml CH₂Cl₂ auf. Im Filtrat bilden sich beim Stehenlassen rote Kristalle von **2**. Ausbeute 1 g. Aus der Lösung des Rückstandes in Aceton scheiden sich weiße Nadeln ab mit der Bruttozusammensetzung C₁₅H₅₀Cl₈N₅Sb(III) (**3**). Schmp. 140 °C. **3** ist löslich z. B. in Aceton und Methanol. Substanz **3** entsteht auch bei der Reaktion von SbCl₅ mit *i*-C₃H₇NH₂ in CCl₄ im Verhältnis 1:2 in der Siedehitze. Alle zugänglichen Strukturdaten weisen darauf hin, daß die Struktur analog zu **2** formuliert werden kann:



¹ M. B. ROBIN und P. DAY, Adv. in Inorg. Chem. and Radiochem. **10**, 382 [1967].

² S. L. LAWTON und R. A. JACOBSON, Inorg. Chem. **5**, 743 [1966].

³ K. A. JENSEN, Z. Anorg. Allg. Chem. **232**, 193 [1937].