

## Über die Kristallstruktur von $\beta$ - $\text{SbCl}_6^-$ und interionischen Wechselwirkungen in $\text{SbCl}_6^-$ -Salzen [1]

The Crystal Structure of  $\beta$ - $\text{SbCl}_6^-$  and Interionic Interactions in  $\text{SbCl}_6^-$  Salts [1]

Rolf Minkwitz\*, Andreas Kornath und Hans Preut

Universität Dortmund,  
Fachbereich Chemie, Anorganische Chemie,  
Postfach 500500, D-W-4600 Dortmund 50

Z. Naturforsch. **47b**, 594–596 (1992);  
eingegangen am 13. November 1991

Chlorosulfonium Salts, Crystal Structure,  
Interionic Interactions

Chlorosulfonium hexachloroantimonate crystallizes in the monoclinic space group  $C2/m$  with  $a = 1405.5(3)$  pm,  $b = 1055.1(2)$  pm,  $c = 882.2(2)$  pm,  $\beta = 110.05(3)^\circ$  at 169 K with 4 formula units per unit cell. A distorted octahedral coordination around sulphur is formed by three S–Cl bonds and three interionic sulphur chlorine contacts. The interionic interactions in  $\text{SbCl}_6^-$  salts of known crystal structures are discussed.

### Einleitung

Salze mit  $\text{SbCl}_6^-$ -Kationen sind schon seit 1904 bekannt [2]. Der einfachste Vertreter ist  $\text{SbCl}_6^-\text{Cl}^-$ , welches nur als Tieftemperaturverbindung unterhalb von 233 K existiert [2, 3]. Wesentlich beständiger sind dagegen die Salze mit Halogenometall- und Halogenonichtmetallat-Anionen [4]. Von Edwards wurde erstmals die Festkörperstruktur von  $\text{SbCl}_6^-\text{ICl}_4^-$  untersucht [5], und inzwischen sind die Strukturen mit den Anionen  $\text{AlCl}_4^-$  [6],  $\text{UCl}_6^-$  [7],  $\text{AsF}_6^-$  [8],  $\text{SbCl}_6^-$  [9],  $\text{AuCl}_4^-$  [10],  $\text{OsCl}_6^{2-}$  [11] und  $\text{Ti}_2\text{Cl}_9^-$  [12] bekannt. Bei unserem Bemühen zur Darstellung neuer Halogensulfoniumsalze [8, 13] haben wir eine  $\beta$ -Modifikation von  $\text{SbCl}_6^-$  bei 233 K gefunden und wollen kurz über sie berichten.

### Experimentelles

$\text{SbCl}_6^-$  wird nach [14] hergestellt. Die Einkristalle werden bei 233 K aus flüssigem  $\text{SO}_2$  durch diskontinuierliches Abpumpen des Lösungsmittels erhalten. Ein Kristall ( $0,08 \times 0,36 \times 0,42$  mm) wurde unter Kühlung (200 K) in eine Glaskapillare abge-

füllt. Die Messung erfolgte bei 196 K am Nicolet R 3m/V Diffraktometer.

### Diskussion

Das Trichlorsulfoniumsalz  $\text{SbCl}_6^-$  kristallisiert bei 233 K in der Raumgruppe  $C2/m$  mit 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle (Tab. I und II) [29]. Die Kristallstruktur enthält Pseudospiegelebenen senkrecht zu [112] und [1–12] und eine pseudodreizählige Achse entlang [10–1]. Zwei symmetrisch unabhängige Anionen besetzen die speziellen Lagen a und d der Raumgruppe  $C2/m$  und haben die kristallographische Symmetrie  $2/m$ . Die symmetrisch unabhängigen Anionen bilden mit geringfügigen Abweichungen bis zu  $0,21(8)^\circ$  bzw.  $0,59(9)^\circ$  nahezu ideale Oktaeder. Die Sb–Cl-Bindungslängen betragen im Mittel  $237,5(4)$  pm und zeigen gute Übereinstimmung mit Literaturdaten für andere  $\text{SbCl}_6^-$ -Oktaeder [9, 14–18, 22, 23].

Die Kationen liegen in der Spiegelebene und haben die kristallographische Symmetrie m. In den  $\psi$ -tetraedrischen Kationen sind die Cl–S–Cl-Winkel mit  $101,7(2)^\circ$  und  $102,1(2)^\circ$  ( $\times 2$ ) erwartungsgemäß kleiner als der Tetraederwinkel [24]. Die S–Cl-Bindungslängen im Kation sind mit  $197,9(5)$  pm ( $\times 2$ ) bzw.  $199,2(7)$  pm etwas länger als bei der bekannten  $\alpha$ - $\text{SbCl}_6^-$ -Modifikation ( $194,8(2)$  pm ( $\times 2$ ) bzw.  $195,6(3)$  pm) [9].

Der Schwefel besitzt *trans*-ständig zu den drei direkt gebundenen Chloratomen drei S–Cl-Kontakte, die mit  $328,8(5)$  ( $\times 2$ ) und  $329,3(7)$  pm 7,4% bzw. 7,2% kürzer als die Summe der Van-der-Waals-Radien von Schwefel und Chlor mit 355 pm [19] sind. Nach Alcock [20] können sekundäre Bindungen im Festkörper nur *trans*-ständig zu primären Bindungen gebildet werden. Das  $\text{SbCl}_6^-$ -Kation kann demnach drei interionische Kontakte ausbilden, wodurch sich die schon bekannte verzerrt oktaedrische Koordination am Schwefel ergibt. Sie wird in allen in Tab. III aufgeführten Salzen beobachtet. In der bekannten  $\alpha$ - $\text{SbCl}_6^-$ -Modifikation [9] ergibt sich dadurch eine Packung, die aus Schichten miteinander wechselwirkender Anionen und Kationen besteht. In der neuen  $\beta$ -Modifikation sind dagegen die Ionen nicht unendlich zweidimensional vernetzt, sondern es werden isolierte Einheiten aus einem Anion und zwei Kationen interionisch gebildet. Diese Einheiten sind im Kristall parallel zur *ac*-Fläche angeordnet und werden von unvernetzten  $\text{SbCl}_6^-$ -Anionen getrennt. In Abb. 1 ist eine Struktureinheit wiedergegeben.

In der  $\beta$ -Modifikation werden mit durchschnittlich 329,0 pm die längsten in  $\text{SbCl}_6^-$ -Salzen festge-

\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Rolf Minkwitz.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung,  
D-W-7400 Tübingen  
0932–0776/92/0400–0594/\$ 01.00/0



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition “no derivative works”). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Molmasse (g/mol)	472,887
Raumgruppe	C2/m
<i>a</i> (pm)	1405,5(3)
<i>b</i> (pm)	1055,1(2)
<i>c</i> (pm)	882,2(2)
$\beta$ (°)	110,05(3)
<i>V</i> (10 <sup>-30</sup> m <sup>3</sup> )	1229,0(5)
<i>Z</i>	4
$\lambda$ (pm)	71,073
<i>F</i> (000)	880
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	4,35
Dichte (ber. Mg m <sup>-3</sup> )	2,5558
Kristallabmessungen (mm)	0,08 × 0,36 × 0,42
Meßmethode	2 $\theta$ - $\omega$ -Scans, Nicolet R 3m/V
Meßtemperatur (K)	196
Meßbereich ( <i>hkl</i> )	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 0, -14 ≤ <i>k</i> ≤ 0, -11 ≤ <i>l</i> ≤ 11
Meßbereich 2 $\theta$	2,0° ≤ 2 $\theta$ ≤ 55,0°
Reflexzahl vor/nach Mittelung	3167/1490
<i>R</i> <sub>int</sub> /Reflexzahl mit <i>F</i> ≥ 5,0 $\sigma$ ( <i>F</i> )	0,100/1364
<i>R</i> (ungewichtet)	0,092
<i>S</i>	3,8381
Programme	SHELX 76 [21], SCHAKAL [22], SHELXTL Plus [23], MISSYM [24] PARST [25], SADIAN [26], PLATON [27]
Atomstreu Faktoren	aus [28]

Tab. I. Angaben zur Röntgenstruktur-analyse von  $\beta$ -SbCl<sub>3</sub><sup>+</sup>SbCl<sub>6</sub><sup>-</sup>.Tab. II. Atomparameter von  $\beta$ -SbCl<sub>3</sub><sup>+</sup>SbCl<sub>6</sub><sup>-</sup> bei 196 K  
 $U_{eq} = (1/3)\sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$ .

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>eq</sub> /10 <sup>8</sup> pm <sup>2</sup>
Sb(1)	0,0	0,0	0,0	188(5)
Sb(2)	0,5	0,0	0,5	181(5)
Cl(1)	0,0339(3)	0,0	0,2842(5)	292(12)
Cl(2)	0,1249(2)	0,1587(2)	0,0335(4)	297(9)
Cl(3)	0,5184(2)	0,1593(3)	0,3224(4)	379(11)
Cl(4)	0,3224(3)	0,0	0,3599(6)	386(15)
Cl(5)	0,1941(3)	0,1455(4)	0,6608(5)	581(13)
Cl(6)	0,3399(5)	0,0	0,9517(7)	568(17)
S(1)	0,2887(3)	0,0	0,7113(5)	279(23)

Tab. III. Bindungsabstände (pm) und Bindungswinkel (°) des Chlorsulfoniumkations in den Salzen SbCl<sub>3</sub><sup>+</sup>A<sup>-</sup>.

	AsF <sub>6</sub> <sup>-</sup> [8]	$\beta$ -SbCl <sub>6</sub> <sup>-</sup>	$\alpha$ -SbCl <sub>6</sub> <sup>-</sup> [9]	UCl <sub>6</sub> <sup>-</sup> [7]	ICl <sub>4</sub> <sup>-</sup> [5]	AuCl <sub>4</sub> <sup>-</sup> [10]	AlCl <sub>4</sub> <sup>-</sup> [6]	Ti <sub>2</sub> Cl <sub>9</sub> <sup>-</sup> [9]
S(1)–Cl(1)	194,9	197,9(5)	195,6(3)	195,5(14)	200,2(3)	197,8(5)	198,8(9)	197,7(1)
S(1)–Cl(2)	197,2	197,9(5)	194,8(2)	197,3(13)	198,6(3)	197,4(5)	195,5(9)	196,7(1)
S(1)–Cl(3)	198,8	199,2(7)	194,8(2)	195,9(13)	197,7(3)	199,1(6)	197,8(9)	197,7(2)
S(1)⋯Cl(4)		329,3(7)	316,2(3)	335,6	311,9(3)	308	326,8(9)	310,2(1)
S(1)⋯Cl(5)		328,8(5)	324,9(2)	321,9	309,7(3)	307	313,8(9)	308,1(1)
S(1)⋯Cl(6)		328,8(5)	324,9(2)	313,8	312,9(3)	308	314,2(9)	314,1(2)
Cl(1)–S(1)–Cl(2)	103,6	102,1(2)	104,4(1)	101,7(7)	100,7(1)	103,0(2)	101,4(4)	102,3(1)
Cl(1)–S(1)–Cl(3)	102,1	102,1(2)	104,4(1)	103,5(7)	101,2(1)	99,8(2)	101,1(4)	102,4(1)
Cl(2)–S(1)–Cl(3)	101,2	101,7(2)	102,2(1)	101,8(6)	101,9(1)	101,8(2)	103,5(4)	102,0(1)
Cl(1)–S(1)⋯Cl(4)		152,5(2)	152,6(1)	154,9	154,9(1)		165,4	
Cl(2)–S(1)⋯Cl(5)		152,4(2)	163,4(1)	158,9	167,2(1)		156,8	
Cl(3)–S(1)⋯Cl(6)		152,5(2)	163,4(1)	159,7	156,4(1)		161,8	

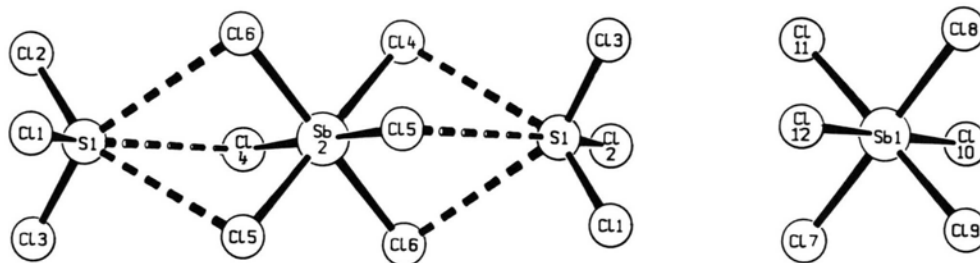


Abb. 1. SCHAKAL-Zeichnung der Struktureinheit im  $\beta$ - $\text{SbCl}_3 + \text{SbCl}_6^-$ .

stellten S–Cl-Kontakte gefunden [6–12]. Aufgrund der schwachen Wechselwirkungen haben die Anionen nur geringfügige Abweichungen von der oktaedrischen Geometrie. In der  $\alpha$ -Modifikation treten mit durchschnittlich 322,0 pm deutlich kürzere S–Cl-Kontakte auf. Die stärkeren interionischen Kontakte haben eine Verzerrung der  $\text{SbCl}_6^-$ -Oktaeder zur Folge, wodurch sich für die  $\text{SbCl}_6^-$ -Anionen die Symmetrie nach  $C_i$  erniedrigt.

Entsprechend der unterschiedlichen Symmetrie der Anionen in den beiden Modifikationen beob-

achtet man in den Ramanspektren unterschiedliche Anionenschwingungen. Im Ramanspektrum der  $\beta$ - $\text{SbCl}_3 + \text{SbCl}_6^-$ -Modifikation werden drei  $\text{SbCl}_6^-$ -Linien ( $332, 289, 178 \text{ cm}^{-1}$ ), in dem Ramanspektrum der  $\alpha$ -Modifikation dagegen sechs ( $336, 328, 294, 286, 175, 166 \text{ cm}^{-1}$ ) registriert [9].

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

- [1] Beiträge zur Chemie der Schwefelhalogenide 54. Beiträge zur Chemie der Schwefelhalogenide 53: R. Minkwitz und W. Molsbeck, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [2] O. Ruff, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **37**, 4513 (1904).
- [3] M. Feuerhahn und R. Minkwitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **426**, 247 (1970).
- [4] B. Krebs und F. P. Ahlers, *Adv. Inorg. Chem.* **35**, 235 (1990).
- [5] A. J. Edwards, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1978**, 1723.
- [6] S. I. Trojanow, L. Kolditz und A. Radde, *Z. Chem.* **23**, 136 (1983).
- [7] W. Sawodny, K. Rediess und U. Thewalt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **499**, 81 (1983).
- [8] R. Minkwitz, K. Jänichen, H. Prenzel und V. Wölfel, *Z. Naturforsch.* **40b**, 53 (1985).
- [9] B. H. Christian, M. J. Collins, R. J. Gillespie und J. F. Sawyer, *Inorg. Chem.* **25**, 777 (1986).
- [10] P. G. Jones, D. Jentsch und E. Schwarzmann, *Acta Crystallogr.* **C44**, 210 (1983).
- [11] V. B. Rybakov, L. A. Aslanov, S. V. Volkov und V. I. Pekhn'o, *Koord. Khim.* **15**, 700 (1989).
- [12] S. I. Troyanov, V. B. Rybakov, N. I. Timoshchenko und Z. A. Fokina, *Russ. J. Inorg. Chem.* **35**, 957 (1990).
- [13] R. Minkwitz, V. Gerhard und H. Preut, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **596**, 99 (1991).
- [14] H. Gerding und D.-J. Stufkens, *Rev. Chem. Mineral.* **6**, 795 (1969).
- [15] R. Minkwitz, A. Kornath, R. Krause und H. Preut, *Z. Naturforsch.* **45b**, 1637 (1990).
- [16] R. Minkwitz, R. Krause und H. Goesmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **591**, 150 (1990).
- [17] R. Laitinen, R. Steudel und R. Weiss, *J. Chem. Soc. Dalton* **1986**, 1095.
- [18] R. J. Gillespie, *Molecular Geometry*, Van Nostrand Reinhold, London (1972).
- [19] A. Bondi, *Phys. Chem.* **68**, 411 (1964).
- [20] N. W. Alcock, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **15**, 1 (1973).
- [21] G. M. Sheldrick, *SHELX 76*, A Program for Crystal Structure Determination, Universität Cambridge, England (1976).
- [22] E. Keller, *SCHAKAL*, A FORTRAN Program for the Graphic Representation of Molecular and Crystallographic Models, Universität Freiburg, FRG (1986).
- [23] G. M. Sheldrick, *SHELXTL PLUS* release 3.4. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data. For Nicolet R3m/V crystallographic systems. Universität Göttingen, FRG (1987).
- [24] Y. Le Page, *J. Appl. Crystallogr.* **20**, 264 (1987).
- [25] M. Nardelli, *Comput. Chem.* **7**, 95 (1983).
- [26] W. H. Baur, G. Wenninger, *SADIAN* Programm for calculation of atomic distances and angles in crystal structures, Universität Illinois, Chicago, USA (1969).
- [27] A. L. Spek, *The EUCLID Package*. In *Computational Crystallography*, edited by D. Sayre, p. 528, Oxford, Clarendon Press (1982).
- [28] *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. IV, Tables 2.2B and 2.31, Birmingham, Kynoch Press (1974).
- [29] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55913, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.