

Die Kristallstrukturen von Calcium-Bis[μ -(+)-tartrato(4-)-O,O':O'',O''']-bis[antimonat(III)] Dihydrat, $\text{Ca}[\text{Sb}_2\{(+)\text{-C}_4\text{H}_2\text{O}_6\}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, und Barium-Bis[μ -(+)-tartrato(4-)-O,O':O'',O''']-bis[antimonat(III)] Trihydrat, $\text{Ba}[\text{Sb}_2\{(+)\text{-C}_4\text{H}_2\text{O}_6\}_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

VON LADISLAV BOHATÝ

Institut für Kristallographie der Universität zu Köln, Zülpicher Strasse 49, D-5000 Köln 1, Bundesrepublik Deutschland

UND ROLAND FRÖHLICH UND KARL-FRIEDRICH TEBBE

Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln, Greinstrasse 6, D-5000 Köln 41, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 19. Juli 1982; angenommen am 5. Oktober 1982)

Abstract. Ca compound: $M_r = 611.7$, $P6_4$, $a = 8.970$ (3) $c = 15.531$ (7) Å, $V = 1082.4$ Å³, $D_m = 2.82$, $D_x = 2.815$ Mg m⁻³, $Z = 3$, $T = 298$ K, $\lambda(\text{Mo K}\alpha) = 0.71069$ Å, $\mu = 4.157$ mm⁻¹. The structure has been solved by Patterson and Fourier methods and refined by least-squares calculations to a final R value of 0.026 for 2460 reflexions [$|F_o| \geq 4\sigma(F_o)$]. Ba compound: $M_r = 727.0$, $P4_1$, $a = 13.847$ (5), $c = 8.636$ (2) Å, $V = 1655.8$ Å³, $D_m = 2.91$, $D_x = 2.916$ Mg m⁻³, $Z = 4$, $T = 298$ K, $\lambda(\text{Mo K}\alpha) = 0.71069$ Å, $\mu = 5.658$ mm⁻¹. The structure has been solved by direct and Fourier methods and refined by a least-squares procedure to a final $R = 0.022$ for 2288 reflexions [$|F_o| \geq 4\sigma(F_o)$]. The main structural feature of both compounds is the tartrato(4-)-bridged binuclear complex $[\text{Sb}_2\{(+)\text{-C}_4\text{H}_2\text{O}_6\}_2]^{2-}$. The distances and angles inside this anion are comparable with those of known structures of antimony(III) tartrates.

Einleitung. Über die Kristallographie der Antimontartrate ist wenig bekannt. Strukturell untersucht sind lediglich Kalium- und Ammoniumantimontartrate sowie Antimontartrate einiger komplexer Kationen.

Die Aufklärung der Struktur der isotypen Verbindungen vom Brechweinstein-Typ ($\text{K}_2[\text{Sb}_2\{(+)\text{-C}_4\text{H}_2\text{O}_6\}_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$) (Gress & Jacobson, 1974; Kiosse, Golovastikov, Ablov & Belov, 1967), der Racemate $\text{K}_2[\text{Sb}_2\{(\pm)\text{-C}_4\text{H}_2\text{O}_6\}_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Kamenar, Grdenić & Prout, 1970; Grdenić & Kamenar, 1965) und $(\text{NH}_4)_2[\text{Sb}_2\{(\pm)\text{-C}_4\text{H}_2\text{O}_6\}_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Kiosse, Golovastikov & Belov, 1964) sowie eines Phenanthrolineisen(II)-antimontartrates (Templeton, Zalkin & Ueki, 1966; Zalkin, Templeton & Ueki, 1973) hat gezeigt, dass der zweikernige Komplex $[\text{Sb}_2\{(+)\text{-C}_4\text{H}_2\text{O}_6\}_2]^{2-}$ bzw. $[\text{Sb}_2\{(-)\text{-C}_4\text{H}_2\text{O}_6\}_2]^{2-}$ die wesentliche Baugruppe der Antimontartrate darstellt. Auch Antimontartrate komplexer Kationen des Platins enthalten diese Baueinheit (Yokoho, Matsumoto, Ooi &

Kuroya, 1976; Matsumoto, Ooi, Sakuma & Kuroya, 1976; Nakayama, Matsumoto, Ooi & Kuroya, 1977).

Ältere morphologische Angaben von Groth (1910) deuten die Symmetrievielfalt der optisch aktiven Antimontartrate an, die diese Substanzklasse für kristallphysikalische Untersuchungen einiger mit polaren Tensoren ungerader Stufe darstellbarer Eigenschaften (wie z.B. des linearen elektrooptischen Effektes) interessant erscheinen lässt. Darüber hinaus ist bei einer Reihe von Antimontartraten ein- und zweiwertiger Metalle die Züchtung grosser Einkristalle möglich, die für derartige Untersuchungen Voraussetzung sind.

Zwei solche Verbindungen, nämlich das Dihydrat $\text{Ca}[\text{Sb}_2\{(+)\text{-C}_4\text{H}_2\text{O}_6\}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und das Trihydrat $\text{Ba}[\text{Sb}_2\{(+)\text{-C}_4\text{H}_2\text{O}_6\}_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, werden in der vorliegenden Arbeit strukturell vorgestellt.

Experimentelles. $\text{Ca}[\text{Sb}_2\{(+)\text{-C}_4\text{H}_2\text{O}_6\}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Eine wässrige Lösung der optisch aktiven rechtsdrehenden L(+)-Weinsäure wurde mit der stöchiometrischen Menge von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und Sb_2O_3 versetzt und über 20 Stunden unter Sieden erhitzt. In dieser Zeit reagierten mehr als 98% der Komponenten zum Calciumantimontartrat, das durch Filtrieren vom Lösungsrückstand abgetrennt und durch mehrmaliges Umkristallisieren gereinigt wurde. Das hexagonale $\text{Ca}[\text{Sb}_2\{(+)\text{-C}_4\text{H}_2\text{O}_6\}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurde in grossen Kristallen (Abmessungen bis $2,5 \times 2,5 \times 4$ cm) durch Verdunstung der wässrigen Lösung bei 368 K gezüchtet. Bei tieferen Temperaturen entstehen wasserreichere Phasen.

Die Morphologie ist durch die Basisfläche (00 $\bar{1}$), das Prisma {100} und die Pyramide {101} geprägt. Untergeordnet treten die Pyramiden {10 $\bar{1}$ } und {102} auf. Buerger-Präzessions- und Laue-Aufnahmen ergaben die Laue-Klasse 6/ m . Der longitudinale piezoelektrische Effekt in der [001]-Richtung und die optische Aktivität des Kristalls legen die Punktsymmetriegruppe 6 fest.

Auslöschungen wurden lediglich für Reflexe vom Typ 00l mit $l \neq 3n$ gefunden, die die beiden enantiomorphen Raumgruppen $P6_2$ und $P6_4$ zulassen.

Ba[Sb₂{(+)-C₄H₂O₆}₂].3H₂O. Das im reinen Wasser schwerlösliche Bariumantimontartrat wurde durch Umsetzung wässriger Lösungen von Ba(NO₃)₂ und K₂[Sb₂{(+)-C₄H₂O₆}₂].3H₂O erhalten. Bis 5 cm lange prismatisch ausgebildete Kristalle von Ba[Sb₂{(+)-C₄H₂O₆}₂].3H₂O (Flächen: {100}, {110}, {101}, {111}) optischer Qualität wuchsen aus NaCl-haltigen wässrigen Lösungen durch Verdunstung bei 333 K. Die Zugabe von NaCl erhöht die Löslichkeit (Traube, 1893).

Die röntgenographisch ermittelte Laue-Klasse 4/m, die Auslöschungen der Reflexe vom Typ 00l mit $l \neq 4n$ sowie das Vorhandensein der optischen Aktivität und des longitudinalen piezoelektrischen Effektes in der [001]-Richtung lassen für Ba[Sb₂{(+)-C₄H₂O₆}₂].3H₂O die beiden enantiomorphen Raumgruppen $P4_1$ und $P4_3$ zu.

Sammlung der Röntgenbeugungsdaten, Lösung und Verfeinerung der Strukturen. Die Messungen wurden mit Kristallkugeln (Radius: 0,07 [0,08] mm)* durchgeführt. Die genaue Bestimmung der Metrik an Hand von 22 [20] Reflexen erfolgte ebenso wie die Sammlung der Beugungsintensitäten mit einem CAD4-Vierkreisdiffraktometer [Fa. Enraf-Nonius, Mo K α ; Monochromator: Graphit (002)]. Es wurden 3613 [2740] Reflexe im ω -2 θ -Scan Mode gesammelt, von denen 2460 [2288] nach dem Kriterium $|F_o| \geq 4\sigma(F_o)$ als beobachtet einstuftbar sind. $2\theta_{\max}$ betrug 70° [60°] (h, k, l)-Grenzen: $0 \leq h \leq 14$, $0 \leq k \leq 14$, $-25 \leq l \leq 25$ [$0 \leq h \leq 19$, $0 \leq k \leq 19$, $0 \leq l \leq 12$]), die Scanbreite $\Delta\omega = \pm(0,75 + 0,35\text{tg}\theta)^\circ$ [$\Delta\omega = \pm(1,5 + 0,35\text{tg}\theta)^\circ$] {Apertur: 4,0 (2,0 + 1,0 $\text{tg}\theta$)mm²}. Die Datenaufbereitung umfasste PL und Absorptionskorrektur. Gesamte Messzeit (h): 109 [79]. Orientierungskontrolle: drei Kontrollreflexe nach jeweils 1000 Messdaten, keine Veränderung. Intensitätskontrolle: drei Kontrollreflexe nach jeweils zwei Stunden Messzeit. Nachskalierung nach $I = I_o \exp(-\beta t)$: $\beta = 5,81 \times 10^{-8}$ [$\exp(-\beta t) \geq 0,9774$] [$\beta = 9,90 \times 10^{-8}$ [$\exp(-\beta t) \geq 0,9720$]].

Ca[Sb₂{(+)-C₄H₂O₆}₂].2H₂O. Die Lösung der Struktur gelang mit Patterson-Methoden. Isotrope Verfeinerung der ermittelten Lagen der Atome Ca, Sb(1) und Sb(2) führte zu $R = 0,198$. In diesem Stadium konnten der Fourier-Synthese sämtliche Atome ausser Wasserstoff entnommen werden. Das Modell ergab nur in $P6_4$ die richtige Chiralität des vorgegebenen Tartratmoleküls. In dieser Raumgruppe wurden die abschliessenden Rechnungen durchgeführt ($R = 0,026$, $R_w = 0,032$, anisotrope Temperaturfaktoren für die Schweratome, isotrope für die H-Atome); $F(000) = 870$. Die Lagen der Wasserstoffe am

Solvatmolekül konnten nur bei lockerer Anbindung an den Sauerstoff verfeinert werden. {Full-Matrix-Verfeinerung, $w^{-1} = 0,7384[\sigma^2(F_o) + 0,000573 \times |F_o|^2]$, maximale relative Parameterverschiebung im letzten Zyklus $|\Delta|/\sigma \leq 0,001$ }. Die höchsten Peaks einer Differenzfourier-Synthese ($-2,01 \leq \Delta\rho \leq 0,89$ e Å⁻³) liegen in der Nähe der schweren Atome. Die Berücksichtigung sämtlicher 3147 symmetrieunabhängiger Reflexe führt zu $R = 0,063$ und $R_w = 0,045$.

Ba[Sb₂{(+)-C₄H₂O₆}₂].3H₂O. Die Lösung des Phasenproblems gelang mit Hilfe der direkten Methoden. Der E-Synthese des nach den üblichen Kriterien besten Lösungsvorschlags konnten die Lagen der Schweratome Ba, Sb(1) und Sb(2), den anschliessend in mehreren Zyklen berechneten Fourier-Synthesen diejenigen der leichteren Atome O und C entnommen und isotrop bis $R = 0,054$ [$|F_o| \geq 4\sigma(F_o)$] verfeinert werden. Anisotrope Temperaturfaktoren führten zu $R = 0,029$. Eine Differenzfourier-Synthese erlaubte die Ermittlung der Wasserstofflagen. Die Positionen der Wasserstoffe am Solvatmolekül konnten auch hier nur bei lockerer Anbindung an den Sauerstoff verfeinert werden. Die abschliessende Verfeinerung (Wasserstoff isotrope Temperaturfaktoren) konvergierte für den nach $|F_o| \geq 4\sigma(F_o)$ eingeschränkten Datensatz bei $R = 0,022$ und $R_w = 0,026$ {Methode der kleinsten Quadrate, Full Matrix; $w^{-1} = 1,0191[\sigma^2(F_o) + 0,000347|F_o|^2]$; relative Parameterverschiebungen im letzten Verfeinerungszyklus $|\Delta|/\sigma \leq 0,002$; $F(000) = 1344$ }. Die stärksten Peaks einer Differenzfourier-Synthese ($-0,57 \leq \Delta\rho \leq 0,62$ e Å⁻³) liegen in der Nähe der schweren Atome. Bei Berücksichtigung sämtlicher 2552 symmetrieunabhängiger Reflexe konvergiert der Zuverlässigkeitsfaktor bei $R = 0,035$ und $R_w = 0,031$.

Für Ca[Sb₂{(+)-C₄H₂O₆}₂].2H₂O sind die Atomlagen in Tabelle 1 und die daraus hergeleiteten strukturgeometrischen Grössen in Tabelle 2, für Ba[Sb₂{(+)-C₄H₂O₆}₂].3H₂O entsprechend in den Tabellen 3 und 4 aufgeführt.* Die Datenreduktion und die Absorptionskorrektur wurden mit eigenen Programmen, die Lösung des Phasenproblems, die Verfeinerung und die Auswertung der Strukturdaten mit dem Programmsystem *SHELX 76* (Sheldrick, 1976) auf der Rechenanlage Cyber 72/76 der Universität zu Köln durchgeführt. Die Atomformfaktoren und Dispersionskorrekturen für die neutralen Atome Sb, Ca, Ba, O und C wurden den üblichen Quellen entnommen

* Listen mit den anisotropen Temperaturfaktoren (Tabelle 1.1, 3.1), den Strukturfaktoren (Tabelle 1.2, 3.2), den Bindungswinkeln der [Sb₂{(+)-C₄H₂O₆}₂]-Gruppen (Tabelle 2.1, 4.1), den ausgleichenden Ebenen (Tabelle 5), den die Abweichung von der idealen Symmetrie kennzeichnenden Daten (Tabelle 6) und Daten zu den H-Brücken (Tabelle 7) sind bei der British Library Lending Division als Supplementary Publication No. SUP 38166 (37 pp.) hinterlegt worden. Kopien können angefordert werden bei: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

* Angaben in eckigen Klammern beziehen sich auf das Ba-Salz, diejenigen davor auf die Ca-Verbindung.

Tabelle 1. $\text{Ca}[\text{Sb}_2\{(+)\text{-C}_4\text{H}_2\text{O}_6\}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$:
Lageparameter und isotrope Temperaturkoeffizienten
(Standardabweichungen)

Die über $T = \exp(-8\pi^2 U \sin^2 \theta / \lambda^2)$ definierten Werte $U[\text{Å}^2]$ sind der abschliessenden isotropen Rechnung entnommen worden. Der gemeinsame isotrope Temperaturkoeffizient U für die tertiären Wasserstoffatome beträgt 0,008 (6), der für die Solvat-Wasserstoffatome 0,14 (3).

	x	y	z	U
Ca			0,70367 (7)	0,0168 (5)
Sb(1)			0	0,0196 (3)
Sb(2)			0,32548 (3)	0,0192 (3)
C(1)	0,1331 (5)	0,2920 (5)	0,7449 (3)	0,018 (2)
C(2)	-0,0490 (4)	0,2164 (4)	0,7796 (2)	0,019 (2)
H(2)	-0,115 (5)	0,095 (5)	0,764 (3)	
C(3)	-0,0346 (5)	0,2257 (5)	0,8783 (3)	0,018 (2)
H(3)	-0,002 (5)	0,145 (5)	0,903 (3)	
C(4)	-0,2145 (5)	0,1571 (5)	0,9143 (2)	0,020 (2)
O(12)	0,1914 (3)	0,4337 (3)	0,7021 (2)	0,024 (2)
O(11)	0,2224 (4)	0,2261 (4)	0,7584 (2)	0,031 (2)
O(2)	-0,1291 (3)	0,3084 (3)	0,7500 (2)	0,018 (1)
O(3)	0,0822 (3)	0,3913 (4)	0,9078 (2)	0,023 (2)
O(41)	-0,3306 (4)	0,0078 (4)	0,9015 (2)	0,026 (2)
O(42)	-0,2387 (3)	0,2632 (4)	0,9595 (2)	0,026 (2)
O(W)	0,6620 (4)	0,2135 (4)	0,1496 (2)	0,030 (2)
H(W1)	0,650 (12)	0,302 (9)	0,169 (7)	
H(W2)	0,650 (14)	0,134 (10)	0,194 (5)	

Tabelle 2. $\text{Ca}[\text{Sb}_2\{(+)\text{-C}_4\text{H}_2\text{O}_6\}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Interatomare
Abstände in Å (Standardabweichungen) der $[\text{Sb}_2\{(+)\text{-C}_4\text{H}_2\text{O}_6\}_2]$ -Gruppe

Sb(1)—O(12)	2,151 (3)	C(2)—O(2)	1,415 (5)
—O(2)	1,995 (3)	—C(3)	1,537 (6)
Sb(2)—O(42)	2,192 (2)	—H(2)	0,97 (4)
—O(3)	1,982 (4)	C(3)—O(3)	1,399 (5)
C(1)—O(12)	1,291 (5)	—C(4)	1,517 (6)
—O(11)	1,228 (7)	—H(3)	0,98 (5)
—C(2)	1,520 (5)	C(4)—O(41)	1,234 (4)
		—O(42)	1,285 (6)

(International Tables for X-ray Crystallography, 1974).

Diskussion. Wesentliches Merkmal beider Strukturen ist der zweikernige, käfigartige Bis[μ -(+)-tartrato(4-)-O,O':O'',O''']-bis[antimonat(III)]-Komplex $[\text{Sb}_2\{(+)\text{-C}_4\text{H}_2\text{O}_6\}_2]^{2-}$, in dem die Antimonatome mit je zwei Carboxyl- und Hydroxylsauerstoffatomen der Tartratmoleküle koordiniert sind (Fig. 1 und 3). Der mittlere Abstand vom Antimon zum Carboxylsauerstoff $d(\text{Sb}-\text{O}_C) = 2,17 (3) \text{ Å} [2,14 (4) \text{ Å}]^*$ ist in Übereinstimmung mit den bekanntesten Antimontartratstrukturen grösser als der mittlere Abstand zum Hydroxylsauerstoff $d(\text{Sb}-\text{O}_H) = 1,99 (1) \text{ Å} [1,98 (1) \text{ Å}]$. Auch die anderen interatomaren Abstände und Bindungswinkel innerhalb dieses Komplexes, der als Baugruppe aller bisher strukturell untersuchten Antimontartrate erkannt wurde, liegen in den erwarteten Bereichen {mittlere Winkel: $\varphi(\text{O}_C-\text{Sb}-\text{O}_C) = 152 (2)^\circ [151,7 (8)^\circ]$; $\varphi(\text{O}_H-\text{Sb}-\text{O}_H) = 98 (1)^\circ [98 (3)^\circ]$; $\varphi(\text{O}_H-\text{Sb}-\text{O}_C) = 80 (5)^\circ [81 (3)^\circ]$ }. Die

* Angaben in eckigen Klammern beziehen sich auf das Ba-Salz, diejenigen davor auf die Ca-Verbindung.

Tabelle 3. $\text{Ba}[\text{Sb}_2\{(+)\text{-C}_4\text{H}_2\text{O}_6\}_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$:
Lageparameter und isotrope Temperaturkoeffizienten
(Standardabweichungen)

Die über $T = \exp(-8\pi^2 U \sin^2 \theta / \lambda^2)$ definierten Werte $U[\text{Å}^2]$ sind der abschliessenden isotropen Rechnung entnommen worden. Der gemeinsame isotrope Temperaturkoeffizient U für die tertiären Wasserstoffatome beträgt 0,03 (1), der für die Solvat-Wasserstoffatome 0,09 (2).

	x	y	z	U
Ba	0,48997 (2)	0,94049 (2)	$\frac{1}{2}$	0,0172 (2)
Sb(1)	0,83679 (3)	0,94380 (3)	-0,02689 (7)	0,0228 (2)
Sb(2)	0,67295 (3)	0,61622 (3)	-0,09758 (7)	0,0230 (2)
C(1)	0,7567 (5)	0,6535 (4)	0,2066 (8)	0,023 (3)
C(2)	0,6818 (4)	0,7333 (4)	0,1816 (7)	0,020 (3)
H(2)	0,621 (3)	0,727 (3)	0,253 (8)	
C(3)	0,7336 (4)	0,8303 (4)	0,2047 (7)	0,021 (3)
H(3)	0,763 (4)	0,840 (3)	0,314 (6)	
C(4)	0,6631 (4)	0,9114 (4)	0,1603 (7)	0,020 (3)
O(11)	0,7989 (4)	0,6431 (4)	0,3289 (6)	0,034 (3)
O(12)	0,7742 (3)	0,5987 (3)	0,0863 (6)	0,021 (2)
O(2)	0,6372 (3)	0,7266 (3)	0,0346 (6)	0,022 (3)
O(42)	0,6898 (3)	0,9683 (3)	0,0538 (6)	0,024 (3)
O(41)	0,5838 (3)	0,9192 (3)	0,2265 (6)	0,028 (3)
O(3)	0,8181 (3)	0,8328 (3)	0,1127 (6)	0,022 (2)
C(5)	0,9204 (5)	0,8208 (6)	-0,2642 (10)	0,033 (4)
C(6)	0,8143 (5)	0,8357 (5)	-0,3121 (8)	0,027 (4)
H(6)	0,817 (4)	0,876 (4)	-0,418 (6)	
C(7)	0,7654 (5)	0,7367 (4)	-0,3345 (8)	0,024 (3)
H(7)	0,795 (3)	0,704 (4)	-0,436 (7)	
C(8)	0,6575 (5)	0,7519 (5)	-0,3594 (8)	0,026 (4)
O(82)	0,6022 (3)	0,7044 (3)	-0,2688 (6)	0,029 (3)
O(81)	0,6285 (4)	0,8052 (4)	-0,4604 (6)	0,033 (3)
O(7)	0,7851 (3)	0,6714 (3)	-0,2089 (6)	0,024 (3)
O(6)	0,7626 (3)	0,8906 (3)	-0,2036 (5)	0,022 (2)
O(51)	0,9750 (4)	0,7770 (6)	-0,3483 (10)	0,056 (5)
O(52)	0,9438 (3)	0,8584 (4)	-0,1335 (7)	0,032 (3)
O(W1)	0,4907 (4)	0,8760 (4)	0,8624 (8)	0,037 (3)
O(W2)	0,6252 (3)	0,0240 (4)	0,7077 (7)	0,026 (3)
O(W3)	0,5896 (5)	0,5147 (5)	0,2591 (10)	0,061 (5)
H(W1)	0,433 (5)	0,862 (8)	0,923 (12)	
H(W2)	0,546 (5)	0,841 (7)	0,903 (14)	
H(W3)	0,676 (6)	-0,003 (7)	0,773 (12)	
H(W4)	0,651 (7)	0,077 (6)	0,646 (12)	
H(W5)	0,547 (6)	0,460 (5)	0,232 (17)	
H(W6)	0,645 (6)	0,483 (7)	0,319 (13)	

Tabelle 4. $\text{Ba}[\text{Sb}_2\{(+)\text{-C}_4\text{H}_2\text{O}_6\}_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$: Interatomare
Abstände in Å (Standardabweichungen) der $[\text{Sb}_2\{(+)\text{-C}_4\text{H}_2\text{O}_6\}_2]$ -Gruppe

Sb(1)—O(52)	2,108 (5)	Sb(2)—O(12)	2,132 (5)
—O(6)	1,982 (4)	—O(2)	1,971 (5)
—O(42)	2,178 (4)	—O(7)	1,980 (4)
—O(3)	1,970 (5)	—O(82)	2,153 (5)
C(1)—O(11)	1,216 (9)	C(5)—O(51)	1,211 (11)
—O(12)	1,309 (8)	—O(52)	1,285 (10)
—C(2)	1,531 (8)	—C(6)	1,540 (10)
C(2)—O(2)	1,415 (8)	C(6)—O(6)	1,403 (8)
—C(3)	1,536 (8)	—C(7)	1,541 (9)
—H(2)	1,05 (5)	—H(6)	1,07 (5)
C(3)—O(3)	1,415 (7)	C(7)—O(7)	1,438 (8)
—C(4)	1,537 (8)	—C(8)	1,524 (10)
—H(3)	1,04 (5)	—H(7)	1,06 (6)
C(4)—O(42)	1,266 (8)	C(8)—O(81)	1,211 (9)
—O(41)	1,243 (7)	—O(82)	1,277 (8)

Abweichung von der idealen trigonal-bipyramidalen Koordination des Antimons lässt sich durch die unterschiedlich starken Abstossungskräfte zwischen bindenden und einsamen Elektronenpaaren erklären (Gillespie & Nyholm, 1957; Tapscott, Belford & Paul, 1969). Die fünf ringförmig angeordneten Atome Sb, O_H, C_H, C_C, O_C liegen jeweils in einer Ebene. Die Geometrie der hier komplex gebundenen Tartrat-Ionen

ist normal und entspricht dem an etlichen Tartratstrukturen gewonnenen Bild. Der [Sb₂{(+)-C₄H₂O₆}₂]²⁻-Komplex besitzt in beiden Verbindungen annähernd die Symmetrie 222. [$(\sum \Delta^2/n)^{1/2} = 0,02 \text{ \AA}$ für das Ca-Salz; = 0,055, 0,061, 0,103 Å für das Ba-Salz; Vergleich der Molekülhälften mit dem Programm *BMFIT* (Yuen & Nyburg, 1979).] Bei der Ca-Verbindung ist die Zweizähligkeit des Anions wegen einer kristallographischen Achse durch Sb(1)–Sb(2) exakt erfüllt (Fig. 1). Fig. 2(a), 2(b) und 4 zeigen Projektionen des Ca-Salzes nach [001], [100] und des Ba-Salzes nach [001].

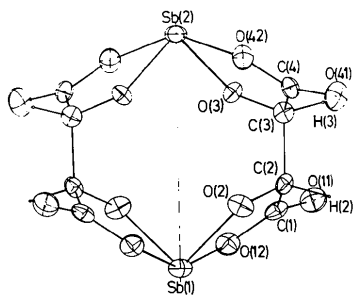


Fig. 1. Ca[Sb₂{(+)-C₄H₂O₆}₂].2H₂O: Bild des Bis[μ-(+)-tartrato(4–)O,O':O'',O''']-bis[antimonat(III)]-Komplexes mit thermischen Ellipsoiden (50% Wahrscheinlichkeit) und dem Bezeichnungsschema für die Atome (*ORTEP*: Johnson, 1965).

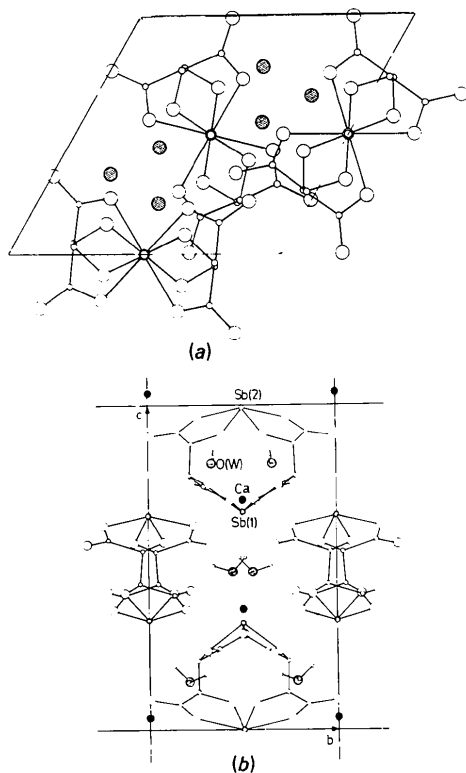


Fig. 2. Ca[Sb₂{(+)-C₄H₂O₆}₂].2H₂O: (a) Projektion nach [001], (b) Projektion nach [100].

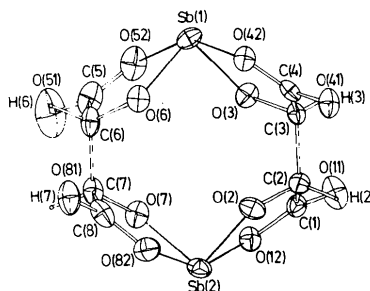


Fig. 3. Ba[Sb₂{(+)-C₄H₂O₆}₂].3H₂O: Bild des Bis[μ-(+)-tartrato(4–)O,O':O'',O''']-bis[antimonat(III)]-Komplexes mit thermischen Ellipsoiden (50% Wahrscheinlichkeit) und dem Bezeichnungsschema für die Atome (*ORTEP*: Johnson, 1965).

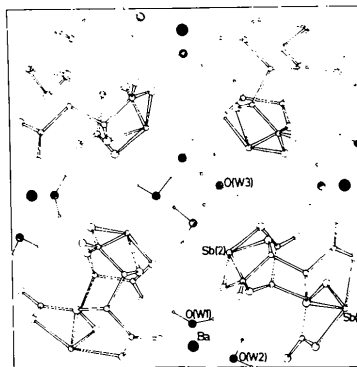


Fig. 4. Ba[Sb₂{(+)-C₄H₂O₆}₂].3H₂O: Projektion nach [001].

Das Calcium-Ion wird von acht Sauerstoffatomen der Carboxylgruppen und zwei Sauerstoffatomen der Wassermoleküle mit Abständen $d(\text{Ca}-\text{O})$ zwischen 2,461 und 2,642 Å koordiniert. Der Koordinationspolyeder besitzt die Symmetrie 2.

Das Barium-Ion ist unregelmässig von sechs Sauerstoffen der Carboxylgruppen und vier Sauerstoffatomen der Wassermoleküle [O(W1), O(W2)] in Abständen $d(\text{Ba}-\text{O})$ zwischen 2,703 und 3,255 Å umgeben.

Die Abstände des Antimons zum Sauerstoff einer benachbarten Tartratgruppe $d[\text{Sb}(2)-\text{O}(2)] = 3,338 \text{ \AA}$ (Ca-Salz) sowie $d[\text{Sb}(1)-\text{O}(3)] = 3,433 \text{ \AA}$ und $d[\text{Sb}(1)-\text{O}(52)] = 3,464 \text{ \AA}$ (Ba-Salz), sind deutlich kürzer als der entsprechende van der Waalsche Abstand (3,60 Å) und weisen auf elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den Antimontartrationen hin.

Die Wassermoleküle O(W3) sind im Ba[Sb₂{(+)-C₄H₂O₆}₂].3H₂O über Wasserstoffbrücken O(W3)···H(W5)–O(W3) in einem Kanal längs [001] um $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ einerseits untereinander verknüpft und andererseits über Brücken O(W3)–H(W6)···O(82) an den Antimontartratkomplex angebunden. Benachbarte

[Sb₂{(+)-C₄H₂O₆}₂]-Gruppen sind schliesslich über O(W1)–H(W1)···O(7) und O(W1)–H(W2)···O(2) bzw. O(W2)–H(W3)···O(6) und O(W2)–H(W4)···O(7) vernetzt. In der Ca[Sb₂{(+)-C₄H₂O₆}₂].2H₂O-Struktur verknüpfen die Brücken O(W)–H(W1)···O(42) und O(W)–H(W2)···O(11) Antimontartrat-Komplexe in gleicher Höhe bezüglich z.

Erste kristallphysikalische Untersuchungen an Ca[Sb₂{(+)-C₄H₂O₆}₂].2H₂O zeigen einige interessante Eigenschaften. Der Beitrag der strukturellen Chiralität zur optischen Aktivität ist demjenigen der molekularen Chiralität entgegengesetzt: der Kristall ist in Richtung der optischen Achse schwach linksdrehend, seine Lösung ist dagegen rechtsdrehend.

Die Grössenordnungen der linearen Elektrostriktion und des linearen elektrooptischen Effektes sind mit derjenigen des Quarzes vergleichbar. Über die Ergebnisse dieser Untersuchungen wird später berichtet.

Literatur

GILLESPIE, R. J. & NYHOLM, R. S. (1957). *Q. Rev. Chem. Soc.* **11**, 339–380.
GRDENIĆ, D. & KAMENAR, B. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 197–199.

GRESS, M. E. & JACOBSON, R. A. (1974). *Inorg. Chim. Acta*, **8**, 209–217.
GROTH, P. (1910). *Chemische Kristallographie*, Bd.3. Leipzig: Verlag W. Engelmann.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Bd. IV. Birmingham: Kynoch Press.
JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
KAMENAR, B., GRDENIĆ, D. & PROUT, C. K. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 181–188.
KIOSSE, G. A., GOLOVASTIKOV, N. I. & ABLOV, A. V. & BELOV, N. V. (1967). *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **177**, 329–332.
KIOSSE, G. A., GOLOVASTIKOV, N. I. & BELOV, N. V. (1964). *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **155**, 545–548.
MATSUMOTO, K., OOI, S., SAKUMA, M. & KUROYA, H. (1976). *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **49**, 2129–2132.
NAKAYAMA, Y., MATSUMOTO, K., OOI, S. & KUROYA, H. (1977). *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **50**, 2304–2309.
SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX 76*. A program for crystal structure determination. Univ. Cambridge, England.
TAPSCOTT, R. E., BELFORD, R. L. & PAUL, I. C. (1969). *Coord. Chem. Rev.* **4**, 323–359.
TEMPLETON, D. H., ZALKIN, A. & UEKI, T. (1966). *Acta Cryst.* **21**, A154.
TRAUBE, H. (1893). *Neues Jahrb. Mineral. Beil.-Bd.* **8**, 499–509.
YOKOHO, K., MATSUMOTO, K., OOI, S. & KUROYA, H. (1976). *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **49**, 1864–1866.
YUEN, P. S. & NYBURG, S. C. (1979). *J. Appl. Cryst.* **12**, 258.
ZALKIN, A., TEMPLETON, D. H. & UEKI, T. (1973). *Inorg. Chem.* **12**, 1641–1646.

Acta Cryst. (1983). **C39**, 63–66

Structure du Tétrachloromercurate(II) d'Ethylammonium, [NH₃(C₂H₅)₂]₂[HgCl₄], à 243 K

PAR A. BEN SALAH ET A. DAUD

Laboratoire de Chimie du Solide de la Faculté des Sciences et Techniques, BPW, Sfax, Tunisie

G. CONSTANT

Laboratoire de Chimie Minérale et de Cristallographie, ENSC, route de Narbonne, Toulouse, France

ET J. JAUD ET J. GALY

GITER, Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS, 205 route de Narbonne, 31400 Toulouse, France

(Reçu le 26 octobre 1981, accepté le 11 octobre 1982)

Abstract. $M_r = 434.6$, orthorhombic, $Pccn$, $a = 7.826$ (3), $b = 7.828$ (3), $c = 20.378$ (3) Å, $Z = 4$, $V = 1248$ Å³, $D_m = 2.19$ (2), $D_x = 2.31$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$ Å, $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 13.08$ mm⁻¹, $T = 243$ K; $R = 0.048$, $R_w = 0.058$ for 908 reflexions with $I > 3\sigma(I)$. The structure is of the $K_2\text{NiF}_4$ type and consists of HgCl_6 octahedra which are held together through equatorial Cl atoms forming a two-dimensional $[\text{HgCl}_4]^{2n-}$ layer. ($\text{Hg}-\text{Cl}_{ax}$ is shorter than $\text{Hg}-\text{Cl}_{eq}$) The organic cations $\text{NH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)^+$ inserted between

these layers are partially disordered and joined to the layers by hydrogen bonding.

Introduction. Un grand nombre de composés complexes, oxygénés ou halogénés, de formule générale A_2BX_4 ($A =$ alcalins, alcalino-terreux ... groupes alkylammonium; $B =$ métal; $X = \text{O}$, halogènes) présentent une structure cristalline dérivant de la perovskite; elle consiste en des feuillets de composition globale $[\text{MX}_4]_n$ formés d'octaèdres MX_6 mettant en commun leurs