

Darstellung und Struktur von $\text{KSbF}_2(\text{HPO}_4)$

SIGRID HÜRTER, RAINER MATTES, UND DIETER RÜHL

*Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster, Corrensstr. 36,
4400 Münster, Bundesrepublik Deutschland*

Received June 1, 1982; in final form August 16, 1982

$\text{KSbF}_2(\text{HPO}_4)$ was prepared from SbF_3 and KH_2PO_4 . Its crystal structure was determined by single-crystal X-ray diffraction ($R = 0.049$ for 1102 reflections). The monoclinic unit cell, space group $P2_1/c$, with $a = 8.897(2)$, $b = 6.881(1)$, $c = 10.560(3)$ Å, $\beta = 112.9^\circ$, $z = 4$, contains SbF_2^+ groups to which three oxygen atoms of different HPO_4^- ions are coordinated. Two of the Sb-O bonds are rather short (2.144(6) and 2.169(5) Å) and can be looked at as primary bonds. The overall stereochemistry on Sb(III) is pseudooctahedral with the lone pair trans to a Sb-F bond. The vibrational spectrum of $\text{KSbF}_2(\text{HPO}_4)$ is discussed.

Einleitung

Antimontrifluorid bildet mit zahlreichen sauerstoffhaltigen Verbindungen Addukte, wobei SbF_3 sich als Lewissäure verhält. Eingehend untersucht wurden vor allem die Addukte mit Alkali bzw. Ammoniumsulfaten (1, 2) und -nitrat (3, 4). So liegen von $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SbF}_3$ (5), $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SbF}_3$ (6), $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{SbF}_3$ (7), $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{SbF}_3$ (8, 9), $\text{NaNO}_3 \cdot \text{SbF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (10), $\text{KNO}_3 \cdot \text{SbF}_3$ (11), $2 \cdot \text{RbNO}_3 \cdot \text{SbF}_3$ (12), $3 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{SbF}_3$ (13) und $3 \cdot \text{KNO}_3 \cdot \text{KSb}_2\text{F}_7$ (8, 14) Kristallstrukturuntersuchungen vor. Im Verlauf von Versuchen, SbF_3 an andere Oxoanionen der Nichtmetalle anzulagern, erhielten wir bei der Umsetzung von SbF_3 und KH_2PO_4 in Wasser Kristalle der Zusammensetzung $\text{KSbF}_2\text{HPO}_4$, die auf das Vorliegen eines bisher unbekanntes SbF_2^+ -Ion hinwies.

Unabhängig von uns beschrieb eine französische Arbeitsgruppe inzwischen die Verbindungen MSbF_2SO_4 mit $M = \text{Rb}, \text{Cs}$

und publizierte kürzlich die Struktur von $\text{RbSbF}_2\text{SO}_4$ (15). Das SbF_2^+ -Ion ist koordinativ nur wenig abgesättigt und somit eine sehr starke Lewissäure. Die vorliegende Strukturuntersuchung an $\text{KSbF}_2\text{HPO}_4$ sollte Auskunft geben über die Stereochemie der Sb(III)-Koordination und über die Wechselwirkungen des SbF_2^+ -Ions mit dem HPO_4^- -Ion.

Experimentelles

Darstellung. SbF_3 und KH_2PO_4 wurden im Molverhältnis 1 : 1 in Wasser gelöst. Aus der konzentrierten Lösung scheiden sich bei Zimmertemperatur nach einigen Tagen spitz zulaufende, verwachsene prismenförmige Kristalle ab.

Analyse. Molgewicht: 294.9; Sb 41.28 (ber. 41.30)%, K 13.30 (13.26)%.

Strukturbestimmung. Alle untersuchten Kristalle erwiesen sich aufgrund von Weissenbergaufnahmen als verzwilligt. Vom größeren Individuum eines solchen Kristalls (die Intensitäten der beiden Individuen

TAB. I
ORTSPARAMETER UND ANISOTROPE TEMPERATURFAKTOREN^a VON $\text{KSbF}_2\text{HPO}_4$

Atom	$x \cdot 10^4$	$y \cdot 10^4$	$z \cdot 10^4$	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Sb	3212.7(5)	2438.6(5)	4803.7(4)	1.13(3)	1.45(3)	1.40(3)	-0.01(1)	0.36(2)	0.19(1)
K	9387(2)	2532(2)	1041(2)	1.90(7)	1.88(7)	2.47(7)	0.29(3)	0.76(5)	0.38(3)
P	3428(2)	5659(2)	2467(1)	0.98(5)	1.19(6)	1.17(5)	-0.04(4)	0.28(4)	-0.06(4)
F1	1639(4)	3855(7)	5247(3)	1.6(1)	3.1(2)	2.4(2)	0.2(1)	0.5(1)	-0.0(1)
F2	1333(5)	1143(6)	3412(4)	3.2(2)	2.5(2)	2.0(1)	-0.7(2)	-0.9(1)	0.0(1)
O1	2866(8)	7874(8)	2376(6)	2.2(2)	1.4(2)	6.4(4)	0.1(2)	2.4(2)	0.2(2)
O2	5264(5)	5519(7)	3124(6)	1.0(2)	2.8(2)	4.3(2)	-0.1(2)	0.1(2)	-1.5(2)
O3	2574(8)	4772(9)	3324(6)	3.8(3)	4.4(3)	4.5(3)	1.6(2)	2.6(2)	2.8(2)
O4	2727(7)	162(8)	6031(5)	3.5(3)	4.2(3)	1.9(2)	-1.4(2)	-0.5(2)	-1.5(2)

^a B_{ij} definiert als $\exp[-\frac{1}{4}B_{11} \cdot a^2 h^2 + \dots + 2B_{12} \cdot a^* ab^* hk + \dots]$.

verhielten sich ungefähr wie 80 : 20) wurden mittels eines Syntex-P2₁-Vierkreisdiffraktometers die Intensitäten von 1382 Reflexen gemessen (MoK α , Graphitmonochromator, $\theta/2\theta$ Scantechnik, $2\theta_{\text{max}} = 54^\circ$).

Nach Mittelung über die symmetrieabhängigen Reflexe, Lorentz- und Polarisationskorrektur sowie Eliminierung der $0kl$ -Reflexe (Zwillingsebene) verblieben 1179 unabhängige Reflexe mit $F_0 \geq 3.92\sigma(F_0)$. Die Lösung der Struktur erfolgte

mit Patterson-Methoden. In Differenzfouriersynthesen und anschließenden Verfeinerungszyklen konnten die Lagen der restlichen Atome, außer der des Wasserstoffatoms ermittelt werden. Dabei zeigte es sich, daß auch die Intensitäten der Reflexe hkl mit $l = -3$ durch die Verzwilgung verfälscht waren. Sie wurden daher bei der weiteren Verfeinerung weggelassen. Die abschließende Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Atome ergab mit 1102 Reflexen die Gütefaktoren $R = 0.049$ und $R' = 0.077$ und die in Tab. I aufgeführten Parameter. Bindungsabstände und -winkel sind in Tab. II zusammengestellt.

TAB. II

BINDUNGLÄNGEN UND -WINKEL IN $\text{KSbF}_2\text{HPO}_4$

Bindungslängen (Å)	Bindungswinkel (°)		
Sb-F1	1.902(4)	F1-Sb-F2	85.3(2)
Sb-F2	1.955(4)	F1-Sb-O2	72.7(2)
Sb-O2	2.501(5)	F1-Sb-O3	78.0(2)
Sb-O3	2.144(6)	F1-Sb-O4	83.0(2)
Sb-O4	2.169(5)	F2-Sb-O2	157.3(2)
P-O1	1.580(6)	F2-Sb-O3	83.1(2)
P-O2	1.508(6)	F2-Sb-O4	79.4(2)
P-O3	1.516(7)	O2-Sb-O3	97.2(2)
P-O4	1.505(5)	O2-Sb-O4	92.4(2)
K-F1	2.827(5)	O3-Sb-O4	155.1(2)
K-F1'	2.631(5)	O1-P-O2	110.5(3)
K-F2	2.605(4)	O1-P-O3	101.3(4)
K-F2'	2.661(5)	O1-P-O4	107.2(3)
K-O3	2.817(7)	O2-P-O3	113.9(3)
K-O4	2.886(5)	O2-P-O4	112.9(3)
K-O1	3.077(7)	O3-P-O4	110.3(4)

Ergebnisse und Diskussion

$\text{KSbF}_2\text{HPO}_4$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit $a = 8.897(2)$, $b = 6.811(1)$, $c = 10.560(3)$ Å, $\beta = 112.9^\circ$, $V = 589.5$ Å³ und $\rho = 3.55$ g · cm⁻³. Die Elementarzelle enthält 4 Formeleinheiten. Die Struktur enthält Ketten aus SbF_2^+ - und HPO_4^{2-} -Einheiten, die sich entlang der c -Achse erstrecken. Die Verknüpfung in diesen Ketten (s. Abb. 1) erfolgt über die Sauerstoffatome O3 und O4, die zu 2 verschiedenen HPO_4^- -Ionen gehören. Ihr Abstand zu Sb beträgt 2.144(6) bzw. 2.169(5) Å. Die Ketten werden über

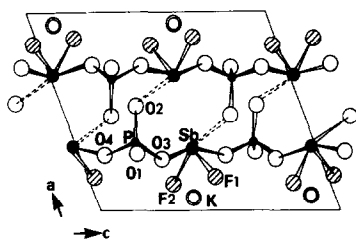


ABB. 1. Projektion der Struktur entlang der *b*-Achse.

die Sauerstoffatome O2, mit dem Abstand 2.501(5) zum Antimonatom einer benachbarten Kette, zu Schichten senkrecht zur *ab*-Ebene verknüpft. Dabei entstehen gewellte Achtringe um die Inversionszentren der Raumgruppe. Solche Achtringe sind auch in den Strukturen von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{SbF}_3$ (8, 9), $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{SbF}_3$ (7) und $\text{KNO}_3 \cdot \text{SbF}_3$ (11) zu erkennen. Zwischen den Schichten in *b*-Richtung, ihren Zusammenhalt bewirkend, befinden sich die K^+ -Ionen. Sie sind von 4 Fluoratomen und 3 Sauerstoffatomen unregelmäßig in Abständen kleiner 3.2 Å koordiniert.

Den interessantesten Teilaspekt der vorliegenden Struktur stellen die SbF_2^- -Einheiten dar. Die beiden Sb–F-Bindungen liegen mit 1.902(4) und 1.955(4) Å im Bereich der im kristallinen SbF_3 (16) und in zahlreichen Additionsverbindungen (5–14) gemessenen Sb–F-Abstände primärer Bindungen. Dasselbe gilt für den F–Sb–F-Winkel. Erstaunlich kurz sind aber die Abstände zu den Sauerstoffatomen O3 (2.144(6) Å) und O4 (2.169(5) Å). Sie sind ebenfalls als primäre Bindungen d.h. Einfachbindungen aufzufassen. (Nach Pauling (17) beträgt die Länge einer Sb–O-Einfachbindung 2.13 Å; im Sb_2O_3 findet man eine Sb–O-Bindungslänge von 2.00 Å (18). In den Additionsverbindungen des SbF_3 mit Sulfaten und Nitraten betragen die kürzesten Sb–O-Abstände immerhin schon 2.43 (7) bzw. 2.52 Å (11) und sind als sekundäre Bindungen zu bezeichnen. SbF_2^+ besitzt aufgrund der positiven Ladung eine größere

Lewisacidität als SbF_3 und somit sind auch kürzere Sb–O-Abstände zu erwarten. Die sterischen Voraussetzungen für die Bildung kurzer koordinativer Bindungen sind gleichfalls günstiger als in SbF_3 . Einer sekundären Bindung entspricht die 2.501(5) Å lange Bindung Sb–O2. Bis zur Entfernung von 3.3 Å befinden sich keine weiteren Atome mehr am Antimon.

Die Geometrie der Antimonkoordination ist pseudooktaedrisch. ($\text{AX}_4\text{X}'\text{E}$ -Typ, mit X' als etwas weiter entferntem Liganden.) Das freie Elektronenpaar *E* befindet sich in trans-Stellung zu F1 (s. Abb. 2). Sb(III)-Verbindungen mit 4 primären Bindungen kürzer als 2.20 Å sind relativ selten. Dazu gehören KSb_2F_7 (19), $\text{RbSbF}_2\text{SO}_4$ (15) und das $\text{Sb}_2\text{F}_4^{2+}$ -Ion in $\text{Se}_4^{2+}\text{Sb}_2\text{F}_4^{2+}\text{Sb}_2\text{F}_5^+(\text{SbF}_6^-)_5$ (20). Die Koordinationspolyeder—einschließlich der sekundären Bindungen—sind (in dieser Reihenfolge) zu beschreiben als eine trigonale Bipyramide AX_4E , als ein "monocapped" Oktaeder AX_6E (s.u.) und als pentagonale Bipyramide AXY_5E .

Diese Aufzählung zeigt, daß die Stereochemie von Sb(III) gegenüber Fluor und Sauerstoff außerordentlich vielseitig ist, was Anzahl, Länge und Richtung primärer und sekundärer Bindungen anbelangt (siehe auch (5–14) und (20, 21)). Ein allen Verbindungen gemeinsames Merkmal ist aber eine Lücke in der Koordinationssphäre, die als Platz des freien Elektronenpaares angesehen wird (22). Wie auch im vorliegenden Fall (s. Abb.1) sind die Polyeder vielfach so

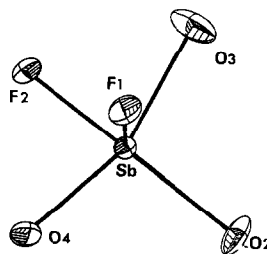


ABB. 2. Koordination des Sb(III)Atoms (ORTEP-Plot).

orientiert, daß die freien Elektronenpaare der Sb-Atome bei gegenseitigen Abständen von ca. 4.5 Å in Richtung von Kanälen zeigen, die die Struktur durchziehen.

Ein Vergleich von $\text{KSbF}_2\text{HPO}_4$ mit $\text{RbSbF}_2\text{SO}_4$ ergibt folgendes: In $\text{RbSbF}_2\text{SO}_4$ liegen bei Sb–O-Abständen von 2.14(2) und 2.25(2) Å ähnliche Ketten vor. Der Sb–Sb-Abstand beträgt aber 5.755 Å gegenüber 5.280 Å in $\text{KSbF}_2\text{HPO}_4$. Das Sb-Koordinationspolyeder ist in $\text{KSbF}_2\text{HPO}_4$ als AX_5E , in $\text{RbSbF}_2\text{SO}_4$ dagegen als AX_6E -Typ zu beschreiben. Antimon besitzt hier 2 sekundäre Bindungen zu Sauerstoff mit den Längen 2.71(2) und 3.04(2) Å, gegenüber nur einer in $\text{KSbF}_2\text{HPO}_4$.

Die Deformation $AX_6E \rightarrow AX_4E$ ist in $\text{RbSbF}_2\text{SO}_4$ viel ausgeprägter als in $\text{KSbF}_2\text{HPO}_4$; dies folgt aus der Betrachtung der Bindungswinkel am Zentralatom Sb; vergleichbare Winkel sind in der erstgenannten Verbindung durchweg größer als in $\text{KSbF}_2\text{HPO}_4$.

Das HPO_4^{2-} -Ion ist trotz der Koordination der O-Atome an Sb(III) in Bezug auf seine Bindungswinkel und -abstände gegenüber $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (23) oder CaHPO_4 (24) nur wenig verzerrt. Die P–O-Abstände sind in diesen Salzen im Mittel sogar um 0.01 Å größer. Der deutlich längere Abstand zum nicht an Sb koordinierten Sauerstoffatom P–O1 zeigt eindeutig die P–OH-Bindung an. Das H-Atom verhindert wahrscheinlich die Koordination dieses Atoms in einer sekundären Bindung an das Antimon, im Gegensatz zu $\text{RbSbF}_2\text{SO}_4$, wo alle Sauerstoffatome an Antimon koordiniert sind. Das H-Atom ist an einer Brückenbindung zu F2—dem Fluoratom mit dem längeren Sb–F-Abstand—beteiligt, der Abstand O1 ···· F2 beträgt 2.660(9) Å.

Die Banden des IR- und Ramanpektrums (Wellenzahlen in Klammern) können wie folgt zugeordnet werden: δPOH : 1179 w (1172 vw); $\nu_{\text{as}}\text{PO}_3$ (Aufspaltung der entarteten Schwingung): 1080

s und 1052 s (1112 w, 1062 m); $\nu_s\text{PO}_3$: 995 s (982 m-s); $\nu\text{P-OH}$: 930 m (930 s). Die dem HPO_4^{2-} zuzuordnenden Valenzschwingungen sind durchweg im Vergleich zu K_2HPO_4 um 20–40 cm^{-1} nach höheren Wellenzahlen verschoben (25). Dies weist darauf hin, daß die oben erwähnten Unterschiede in den PO-Abständen von $\text{KSbF}_2\text{HPO}_4$ und K_2HPO_4 doch signifikant sind.

Trotz der starken Bindung der Sauerstoffatome O2, O3, und O4 an das Antimon wird ihre Bindung zum P-Atom nicht geschwächt, sondern durch eine erhöhte Polarität noch verstärkt. Die mit Abstand intensivste Bande im Ramanspektrum bei 605 cm^{-1} ist der $\nu_s\text{SbF}_2$ zuzuordnen. Sb–F-Valenzschwingungen oberhalb 600 cm^{-1} wurden bisher bei SbF_3 -Addukten (einschließlich $\text{RbSbF}_2\text{SO}_4$) nicht beobachtet (8). Die restlichen Banden bei 500–600 cm^{-1} können nicht weiter zugeordnet werden. Hier erwartet man die Schwingungen $\nu_{\text{as}}\text{SbF}_2$, δPO_3 und νSbO .

Literatur

1. R. L. DAVIDOVICH, L. A. ZEMNUKHOVA, U. N. I. SIGULA, *Russ. J. Inorg. Chem.* **18**, 73 (1973).
2. R. L. DAVIDOVICH, V. I. SERGIENKO, L. A. ZEMNUKHOVA, YU. YA. KHARITONOV, U. V. I. KOSTIN, *Russ. J. Inorg. Chem.* **19**, 698 (1974).
3. R. L. DAVIDOVICH, L. A. ZEMNUKHOVA, L. V. SAMARETS, U. V. I. KOSTIN, *Koord. Khim.* **5**, 1014 (1979).
4. A. A. UDOVENKO, L. M. VOLKOVA, R. L. DAVIDOVICH, U. L. A. ZEMNUKHOVA, *Koord. Khim.* **5**, 595 (1979).
5. B. BONNET, B. DUCOURANT, R. FOURCADE, U. G. MASCHERPA, *Rev. Chim. Miner.* **17**, 88 (1980).
6. T. BIRCHALL, B. DUCOURANT, R. FOURCADE, U. G. MASCHERPA, in "Vorbereitung" (zitiert nach (15)).
7. M. BOURGAULT, B. DUCOURANT, B. BONNET, U. R. FOURCADE, *J. Solid State Chem.* **36**, 183 (1981).
8. S. HÜRTER, "Staatsexamensarbeit," Münster (1982).
9. A. A. UDOVENKO, L. M. VOLKOVA, R. L. DAVIDOVICH, U. L. A. ZEMNUKHOVA, *Koord. Khim.* **5**, 749 (1979).

10. M. BOURGAULT, B. DUCOURANT, D. MASCHERPA-CORRAL, U. R. FOURCADE, *J. Fluorine Chem.* **17**, 305 (1981).
11. M. BOURGAULT, B. DUCOURANT, D. MASCHERPA-CORRAL, U. R. FOURCADE, *J. Fluorine Chem.* **17**, 215 (1981).
12. A. A. UDOVENKO, L. M. VOLKOVA, U. R. L. DAVIDOVICH, *Koord. Khim.* **5**, 1706 (1979).
13. A. A. UDOVENKO, N. I. SIGULA, L. M. VOLKOVA, U. R. L. DAVIDOVICH, *Koord. Khim.* **5**, 1711 (1979).
14. A. A. UDOVENKO, L. M. VOLKOVA, R. L. DAVIDOVICH, U. M. M. SIMONOV, *Koord. Khim.* **5**, 133 (1979).
15. R. FOURCADE, M. BOURGAULT, B. BONNET, U. B. DUCOURANT, *J. Solid State Chem.* **43**, 81 (1982). Wir danken den Autoren für die Überlassung eines Sonderdruckes vor Erscheinen der Publikation.
16. A. J. EDWARDS, *J. Chem. Soc. A*, 2751 (1979).
17. L. PAULING, "Die Natur der chemischen Bindung," Weinheim (1968).
18. A. F. WELLS, "Structural Inorganic Chemistry," S. 708 f. Oxford Univ. Press, London/New York (1975).
19. S. H. MASTIN U. R. R. RYAN, *Inorg. Chem.* **10**, 1757 (1971).
20. G. CARDINAL, R. J. GILLESPIE, J. F. SAWYER, U. J. E. VEHRIS, *J. Chem. Soc. Dalton* **1982**, 765.
21. D. TICHIT, B. DUCOURANT, R. FOURCADE, U. G. MASCHERPA, *J. Fluorine Chem.* **13**, 45 (1979).
22. Eine ausführliche Zusammenstellung und Diskussion haben R. J. Gillespie und J. F. Sawyer angekündigt (zitiert nach (20)).
23. A. A. KHAN, J. B. ROUX, U. W. J. JAMES, *Acta Crystallogr. Sect. B* **28**, 2065 (1972).
24. C. DUC-MAUGÉ, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1959**, 1032.
25. E. STEGER, *Z. Chem.* **12**, 52 (1972); siehe dort weitere Literatur.