

Koplanaritätsbeziehungen in der Sauerstoffkoordination am dreiwertigen Antimon: neue Ausnahmen zu den Regeln der Elektronenpaarabstoßung

W. BÖRNER UND M. TRÖMEL¹

*Institut für Anorganische Chemie der Johann Wolfgang Goethe-Universität,
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt a.M. 50, Bundesrepublik Deutschland*

Received November 9, 1984

Oxygen coordination of trivalent antimony is commonly discussed in terms of stereochemical activity of nonbonding electron pairs. In numerous solids, however, there are examples of coordinations which comprise three oxygen atoms in coplanar arrangements with the antimony atom. Arrangements of this kind cannot be explained satisfactorily by electron-pair repulsion. © 1985 Academic Press, Inc.

Die Sauerstoffkoordination des dreiwertigen Antimons wird allgemein auf die stereochemische Aktivität nichtbindender Elektronenpaare zurückgeführt. In zahlreichen Festkörpern finden sich jedoch Koordinationen, die drei Sauerstoffatome in koplanarer Anordnung mit dem Antimonatom enthalten. Solche Anordnungen können durch Elektronenpaarabstoßung nicht befriedigend erklärt werden.

© 1985 Academic Press, Inc.

Einleitung

Für die Koordination des dreiwertigen Antimons in kristallinen Oxoverbindungen sind niedrige Symmetrie und unterschiedliche Atomabstände charakteristisch. Die Ursache dafür wird in der stereochemischen Wirkung eines nichtbindenden Elektronenpaares am Antimonatom gesehen (1, 2), und dieses Modell liegt auch einer weitergehenden Diskussion der Raumerfüllung zugrunde (3). Die auftretenden Atomanordnungen werden dabei gemäß den Regeln der Elektronenpaarabstoßung auf Konfigurationen von acht bis zwölf Valenzelektronen zurückgeführt:

Konfiguration	Geometrie	Höchstmögliche Symmetrie
SbX ₃ E	ψ-Tetraedrisch	3m - C _{3v}
SbX ₄ E	ψ-Trigonal-bipyramidal	mm - C _{2v}
SbX ₅ E	ψ-Oktaedrisch	4m - C _{4v}

Koordinationspolyeder mit vier koplanaren Atomen

In zahlreichen Koordinationspolyedern zeigen sich Abweichungen von der erwarteten Konfiguration (4): Statt der ψ-trigonalen Bipyramide (Abb. 1) findet man eine Anordnung, in der eins der äquatorialen Sauerstoffatome etwa in einer Ebene mit dem Antimonatom und den beiden axialen, trans-ständigen Sauerstoffatomen liegt. Die zweite äquatoriale Bindung steht zu dieser Ebene (nahezu) senkrecht (Abb. 2). Die höchstmögliche Symmetrie (m - C_s) einer

¹ Autor, an den Zuschriften zu richten sind.

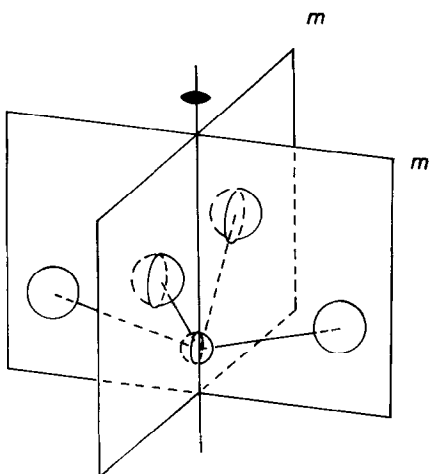


ABB. 1. ψ -Trigonal-bipyramidale SbX_4E -Anordnung.

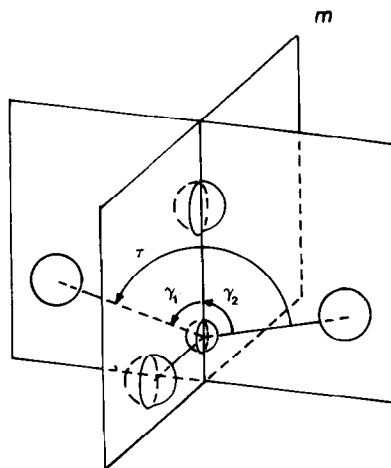


ABB. 2. Koplanare Anordnung des Antimons und dreier Sauerstoffatome.

solchen Anordnung, die drei mit Antimon koplanare Sauerstoffatome enthält, ist niedriger als die einer AX_4E -Konfiguration ($mm - C_{2v}$).

In Tabelle I sind für einige Koordinationspolyeder die Bindungswinkel und -abstände zusammengestellt. Bezeichnet man die O-Sb-O-Winkel in der Ebene der vier koplanar angeordneten Atome zwischen

den *cis*-ständigen Bindungen als γ_1 bzw. γ_2 und den *trans*-Winkel als τ , so gilt $\gamma_1 + \gamma_2 = \tau$, während ohne die Koplanarität die Winkelsumme größer wäre. In allen in Tabelle I aufgeführten Fällen ist die Abweichung kleiner als die Standardabweichungen der Winkel. Dementsprechend sind die Abstände der vier koplanaren Atome von einer Ausgleichsebene kleiner

TABELLE I

BINDUNGSABSTÄNDE (pm) UND -WINKEL (°) FÜR KOPLANARE SAUERSTOFFANORDNUNGEN

	R_1	α	R_2	R_3	R_4	γ_1	γ_2	τ
BaSb ₃ O ₇ OH, Sb(2) (8)	194	87	199	216	220	76,0	75,5	151,5
BaSb ₃ O ₇ OH, Sb(1)	195	87	198	211	228	81,7	73,5	155,0
Sb ₄ O ₄ (OH) ₂ SO ₄ , Sb(1) (13)	196	82	201	226	230	70,4	71,2	141,3
Sb ₆ O ₇ (SO ₄) ₂ , Sb(1) (14)	203	87	212	217	233	73,2	68,5	141,6
Sb ₆ O ₇ (SO ₄) ₂ , Sb(2)	199	82	207	221	233	73,5	74,5	147,9
Na ₂ Sb ₄ O ₇ , Sb(1) (5)	196	88	194	211	234	83,1	71,4	154,2
Sb ₄ O ₃ OHClO ₄ · ½H ₂ O, Sb(2) (9)	195	87	203	214	235	72,3	69,1	141,3
Sb ₄ O ₃ OHClO ₄ · ½H ₂ O, Sb(1)	195	87	201	208	248	75,1	69,5	144,5
Sb ₄ O ₄ (OH) ₂ SO ₄ , Sb(3)	200	84	201	208	248	76,2	72,0	148,1
Sb ₂ O ₃ , orthorh. (15)	198	86	202	202	252	79,8	69,4	149,1
VOSb ₂ O ₄ (16)	193	87	198	208	262	83	73	156
α -Sb ₅ O ₇ I, Sb(2) (6)	194	84	198	209	278	81,6	66,6	148,0
α -Sb ₅ O ₇ I, Sb(3)	196	85	196	203	304	86,0	63,3	149,2

Notiz. R_1 bis R_4 sind die kürzesten Sb-O-Abstände, geordnet nach steigenden R_4 . In einer Ebene liegen jeweils R_2 , R_3 und R_4 . α : Winkel zwischen R_1 und der Ebene durch R_3 und R_4 . γ_1 und γ_2 : Winkel zwischen R_2 und R_3 bzw. R_2 und R_4 . τ : Winkel zwischen R_3 und R_4 .

als 6 pm. Die Bindungslängen gehorchen einer einfachen Regel: Soweit die Längen der kürzeren Bindungen signifikant voneinander verschieden sind (Ausnahmen: $\text{Na}_2\text{Sb}_4\text{O}_7$ (5) und $\alpha\text{-Sb}_5\text{O}_7\text{I}$ (6), Sb(3)), ist die zu den *trans*-Bindungen koplanare Bindung die zweitkürzeste, während die kürzeste Bindung auf der durch die *trans*-Bindungen definierten Ebene ungefähr senkrecht steht (mittlerer Winkel: $86 \pm 2^\circ$). Die *trans*-ständigen Bindungen weisen jeweils die dritt- und viertkürzesten Sb–O-Abstände auf, wie es der hier geltenden Abstandskorrelation (7) entspricht. Dabei variiert die Länge der viertkürzesten Bindung in weiten Grenzen, d.h. die beobachtete Koplanarität tritt nicht nur im Fall der Koordinationszahl Vier, sondern auch bei Übergängen zur Koordinationszahl Drei auf. Berücksichtigt man über die vier kürzesten Bindungen hinaus längere Sb–O-Abstände, dann findet man bei einigen der in den Tabellen aufgeführten Koordinationspolyeder weitere koplanare Sauerstoffatome. So liegt in $\text{BaSb}_3\text{O}_5(\text{OH})$ (8) an Sb(1) das Sauerstoffatom mit dem fünftkürzesten Sb–O-Abstand (354 pm) in einer Ebene mit den drei in der Tabelle aufgeführten Sauerstoffatomen, und ähnliches findet sich auch für $\alpha\text{-Sb}_5\text{O}_7\text{I}$ (6) an Sb(2) (339 pm) und $\text{Sb}_4\text{O}_5(\text{OH})\text{ClO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (9) an Sb(1) (311 pm und 316 pm).

Diskussion

Konfigurationen mit den beschriebenen Koplanaritäten stehen über die Abstandskorrelation (7) in enger Beziehung zur AX_5E -Konfiguration: Ist, ausgehend von AX_5E , eine der *trans*-Bindungen, z.B. die in Abb. 3 nach hinten weisende, sehr lang (ca. 300 pm und länger) oder fehlt sie völlig, dann erwartet man gemäß der Korrelation für die *trans*-ständige kurze Bindung einen Abstand von ca. 195 pm. Damit stehen dann zwei kurze Bindungen in *cis*-Stellung. Ein *cis*-Winkel um 90° ermöglicht dabei einen Sauerstoff–Sauerstoff-Abstand

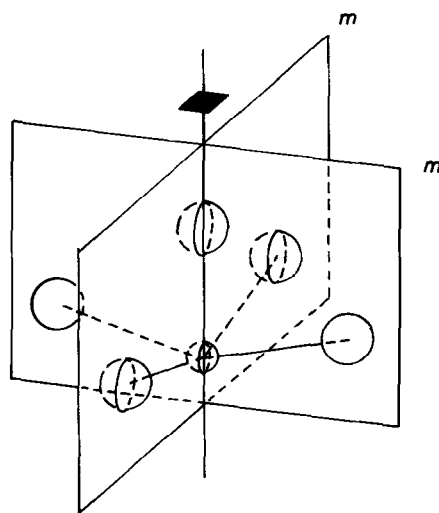


ABB. 3. ψ -Oktaedrische SbX_5E -Anordnung.

von ca. 280 pm, und es resultiert die beschriebene Antimon–Sauerstoff-Anordnung (Abb. 2). Entsprechende Überlegungen, auf das zweite Paar von *trans*-Bindungen angewandt, führen zur trigonalen Pyramide der AX_3E -Konfiguration.

Mit dem Modell der Elektronenpaarabstoßung lassen sich die Koplanaritätsbeziehungen nicht verständlich machen. In jedem Fall wäre es möglich, durch Aufhebung der Koplanarität, d.h. durch "Herausdrehen" der *cis*-Bindung aus der Ebene der *trans*-Bindungen und entsprechende Richtungsänderung der kürzesten Sb–O-Bindung bei festgehaltenen Bindungslängen die Abstände der Sauerstoffatome untereinander zu vergrößern. Tatsächlich gibt es die einer solchen Drehung entsprechenden Übergänge zu AX_4E , so z.B. in $\text{Sb}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (10) und in $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3$ (11).

Angesichts der Häufigkeit der Koplanaritäten können sie nicht als Deformationen der Koordinationspolyeder durch die jeweilige Umgebung im Kristall aufgefaßt werden, zumal sie bei ganz unterschiedlichen Nachbarschaftsverhältnissen der koordinierenden Sauerstoffatome auftreten. Vielmehr muß angenommen werden,

daß ihnen ähnliche Richtungspräferenzen zugrundeliegen wie den Anordnungen, die dem Modell der Elektronenpaarabstoßung genügen. Beide scheinen gleichermaßen möglich und daher energetisch nicht sehr verschieden zu sein.

Wie bei den bekanntesten Ausnahmen vom Modell der Elektronenpaarabstoßung, den oktaedrischen Koordinationen in einer Reihe von SbX_6^{3-} - bzw. TeX_6^{2-} -Halogenokomplexen (12) handelt es sich hier um Anomalien der Bindungswinkel, die zwar weniger auffällig als bei den Halogenokomplexen sind, aber verhältnismäßig häufig auftreten.

Dank

Wir danken dem Hochschulrechenzentrum der Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt für Rechenzeit.

Literatur

1. R. J. GILLESPIE UND R. S. NYHOLM, *Q. Rev.* **11**, 339 (1957).
2. R. J. GILLESPIE, "Molecular Geometry," Van Nostrand-Reinhold, London (1972).
3. J. GALY, G. MEUNIER, S. ANDERSSON, UND A. ÅSTRÖM, *J. Solid State Chem.* **13**, 142 (1975).
4. W. BÖRNER UND M. TRÖMEL, *Z. Kristallogr.* **162**, 29 (1983).
5. PH. MARAINE UND G. PÉREZ, *Acta Crystallogr. Sect. B* **33**, 1158 (1977).
6. V. KRÄMER, *Acta Crystallogr. Sect. B* **31**, 234 (1975).
7. M. TRÖMEL, *J. Solid State Chem.* **35**, 90 (1980).
8. F. THUILLIER-CHEVIN, PH. MARAINE, UND G. PÉREZ, *Acta Crystallogr. Sect. B* **37**, 11 (1981).
9. J.-O. BOVIN, *Acta Chem. Scand. Ser. A* **28**, 723 (1974).
10. J. DOUGLADE, R. MERCIER, UND H. VIVIER, *Acta Crystallogr. Sect. B* **34**, 3163 (1978).
11. R. MERCIER, J. DOUGLADE, UND F. THÉOBALD, *Acta Crystallogr. Sect. B* **31**, 2081 (1975).
12. S. L. LAWTON UND R. A. JACOBSON, *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 616 (1966).
13. S. MENCHETTI UND C. SABELLI, *Amer. Mineral.* **65**, 931 (1980).
14. J.-O. BOVIN, *Acta Crystallogr. Sect. B* **32**, 1771 (1976).
15. C. SVENSSON, *Acta Crystallogr. Sect. B* **30**, 458 (1974).
16. B. DARRIET, J. GALY, UND J.-O. BOVIN, *J. Solid State Chem.* **19**, 205 (1976).