

## Die Kristallstruktur von Tetrachloräthylencarbonat— Antimon(V)-chlorid, $C_2Cl_4O_2CO \cdot SbCl_5$

Von

H. Kietaihl, H. Völlenkle und A. Wittmann

Aus dem Institut für Mineralogie, Kristallographie und Strukturchemie der  
Technischen Hochschule Wien, Getreidemarkt 9, A-1060 Wien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 28. Dezember 1971)

*The Crystal Structure of Tetrachloroethylene Carbonate Antimony(V) Chloride,  $C_2Cl_4O_2CO \cdot SbCl_5$*

The crystal structure of the adduct tetrachloroethylene carbonate antimony(V)-chloride,  $C_2Cl_4O_2CO \cdot SbCl_5$ , has been determined by the heavy-atom method from three-dimensional X-ray data. The refinement of the parameters was carried out by least-squares resulting an  $R$ -value of 13.1% (space group  $P2_1/n$  — No. 14;  $a = 10.13$ ,  $b = 12.15$  and  $c = 12.55$  Å,  $\beta = 108^\circ 40'$ ). The unit cell contains 4 discrete molecules  $C_2Cl_4O_2CO \cdot SbCl_5$ . The antimony atom is coordinated octahedrally by 5 chlorine atoms and the carbonyl oxygen atom of tetrachloroethylene carbonate (Sb—Cl 2.28–2.33 and Sb—O 2.40 Å).

Die Kristallstruktur des Adduktes Tetrachloräthylencarbonat—Antimon(V)-chlorid,  $C_2Cl_4O_2CO \cdot SbCl_5$ , wurde mit Hilfe der Schweratom-Methode aus dreidimensionalen Röntgen-  
daten bestimmt und nach der Methode der kleinsten Quadrate bis zu einem  $R$ -Wert von 13,1% verfeinert (Raumgruppe  $P2_1/n$  — Nr. 14;  $a = 10,13$ ,  $b = 12,15$  und  $c = 12,55$  Å,  $\beta = 108^\circ 40'$ ). Die Elementarzelle enthält 4 Moleküle  $C_2Cl_4O_2CO \cdot SbCl_5$ . Das Antimonatom ist oktaedrisch von 5 Chloratomen und dem Carbonylsauerstoffatom des Tetrachloräthylencarbonats umgeben (Sb—Cl 2,28—2,33 und Sb—O 2,40 Å).

### Einleitung

Die Verbindung Tetrachloräthylencarbonat—Antimon(V)-chlorid wurde erstmals von *Wegleitner* im Rahmen von Untersuchungen über Donor—Akzeptorreaktionen dargestellt<sup>1</sup>. Schwingungsspektren und Leitfähigkeitsmessungen in Lösung ließen auf das Vorliegen einer Koordinationsverbindung schließen, obwohl man dem Tetrachloräthylencarbonat (*TCEC*) auf Grund seiner niedrigen Donorzahl

( $DN_{SbCl_5} = 0,2$ )<sup>2</sup> nur sehr schwache Donorfunktionen zuschreiben kann.

Von Antimon(V)-chlorid-Addukten mit Donoren, die über ein Sauerstoffatom koordinieren, liegen bereits Röntgenstrukturanalysen vor, doch handelt es sich hierbei stets um Addukte mit Donoren mittlerer bis hoher Donorstärke<sup>3-7</sup> (Tab. 1). Vergleicht man die Länge der koordinierten

Tabelle 1. Vergleichende Übersicht von Bindungslängen und -winkeln in Antimon(V)-chlorid-Addukten

Donor	$DN_{SbCl_5}^2$	Sb—O [Å]	Sb—Cl [Å]	Cl—Sb—O Mittelwert [Grad]	Cl(3)—Sb—Cl Mittelwert [Grad]	Literatur
Trimethylphosphinoxid	~33*	1,94	2,33—2,35	88,3	91,8	3, 4
Dimethylformamid	26,6	2,05	2,33—2,35	87,0	93,0	5
Dimethylsulfon	13,5—14*	2,12	2,33—2,37	86,4	93,7	4
Diphenylsulfoxid	**	2,16	2,32—2,38	86,6	93,4	4
Phosphoroxidchlorid	11,7	2,17	2,32—2,35	85,3	94,7	3, 4
Benzoylchlorid	2,3	2,19	2,31	83,8	96,2	6, 7
Tetrachloräthylencarbonat	0,2	2,40	2,28—2,33	82,6	97,4	diese Arbeit

\* Näherungswerte nach V. Gutmann et al., Priv. Mitteilung.

\*\* Siehe S. 1373.

tiven Sb—O-Bindung mit der Donorzahl, so läßt sich eine eindeutige Beziehung erkennen. Für  $TCEC \cdot SbCl_5$  war daher auf Grund der niedrigen Donorzahl von  $TCEC$  ein größerer Sb—O-Bindungsabstand als bei den bisher untersuchten Addukten zu erwarten.

### Experimenteller Teil

$TCEC \cdot SbCl_5$  wurde durch direkte Vereinigung äquimolarer Mengen von  $TCEC$  und  $SbCl_5$  dargestellt. Das mangels an Kristallisationskeimen zunächst flüssige Reaktionsprodukt wurde in ein *Mark*-Röhrchen gesaugt und eine Kristallisation der Verbindung durch Abschrecken mit flüssiger Luft erreicht. In einer speziell konstruierten Mikroapparatur konnten aus dem kristallinen Produkt (Schmp. = 30 °C) durch Zonenschmelzen Ein-

krystalle gezüchtet werden, die mit der kristallographischen  $c$ -Achse stets parallel zur Röhrenachse ausgerichtet waren. Da die Ausgangsstoffe sowie das Reaktionsprodukt äußerst hydrolyseempfindlich sind, mußte unter strengstem Feuchtigkeitsschluß gearbeitet werden.

Die Gitterparameter wurden aus *Buerger*-Präzessions-Aufnahmen bestimmt (Tab. 2). Ein Richtwert für die Dichte konnte durch Auswiegen der Substanz in einem Röhren und Ausmessen des Volumens unter dem Mikroskop erhalten werden. Auf Grund dieser Dichte enthält die Elementarzelle 4 Formeleinheiten (Tab. 2).

Tabelle 2. Kristallographische Daten für  $C_2Cl_4O_2CO \cdot SbCl_5$

---

$C_2Cl_4O_2CO \cdot SbCl_5$ , Molgew. 524,84; Schmp. 30 °C;
Monoklin: $P2_1/n - C_{2h}^5$ Nr. 14;
$a = 10,13 \pm 0,05$ , $b = 12,15 \pm 0,05$ , $c = 12,55 \pm 0,05$ Å;
$\beta = 108^\circ 40' \pm 10'$ ; $V = 1460$ Å <sup>3</sup> ; $Z = 4$ ;
$D_{exp} = 2,34 \pm 0,05$ g · cm <sup>-3</sup> ; $D_{Rö} = 2,375$ g · cm <sup>-3</sup> ; $\mu R = 3,8$ ;
1698 beobachtete Reflexe.

---

Für die Intensitätsmessungen wurden *Weissenberg*-Aufnahmen nach dem Äqui-Inklinationsverfahren der nullten bis zehnten Schichtebene des reziproken Gitters angefertigt (CuK $\alpha$ -Strahlung, Drehachse [001]).

Im Bereich der Oktanten  $hkl$  und  $\bar{h}kl$  wurden 1698 kristallographisch unabhängige Reflexe erfaßt. Die Bestimmung der Intensität der Reflexe erfolgte visuell durch Vergleich mit einer Schwärzungsskala desselben Kristalls. Die Intensitäten wurden mit dem *Lorentz*- und *Polarisationsfaktor* korrigiert. Die Größe des Kristalls (Durchmesser des Röhrens 0,3 mm;  $\mu R = 3,8$ ) machte eine Absorptionskorrektur für zylindrische Kristalle notwendig<sup>8</sup>.

### Strukturbestimmung und Verfeinerung

Aus einer dreidimensionalen zugespitzten *Patterson*-Synthese konnten die Atomparameter des Antimonatoms sowie die Parameter von 6 weiteren Atomen, die das Antimonatom oktaedrisch umgeben, abgeleitet werden. Zunächst wurden diese 6 Atome als Chloratome angenommen. Eine Strukturfaktorrechnung dieses Modells mit einem aus der *Wilson*-Statistik ermittelten mittleren Temperaturkoeffizienten  $B = 2,6$  Å<sup>2</sup> ergab einen  $R$ -Wert von 44,6%\*. Eine dreidimensionale *Fourier*-Synthese mit den Phasen aus dieser Rechnung lieferte die Atomparameter sämtlicher noch fehlender Atome sowie die Entscheidung darüber, welche Position der oktaedrischen Gruppe um das Antimonatom von einem Sauerstoffatom besetzt wird. Eine weitere *Fourier*-Synthese führte zu verbesserten Atomparametern ( $R$ -Wert = 31,0%). Anschließend wurden die Atomparameter und isotropen Temperaturkoeffizienten für jede Atomlage nach der Methode der kleinsten Quadrate

\*  $R = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}$

Tabelle 3. Atomkoordinaten für  $TCEC \cdot SbCl_5$ ; (in Klammern): Standardabweichungen der letzten Stellen

Atom	Punktlage	$x$	$y$	$z$
Sb (1)	4 (e)	0,2522 (2)	0,1401 (1)	0,1112 (2)
Cl (1)	4 (e)	0,4552 (8)	0,2020 (8)	0,0817 (8)
Cl (2)	4 (e)	0,0877 (8)	0,0607 (8)	0,1780 (9)
Cl (3)	4 (e)	0,0988 (8)	0,2132 (7)	0,9518 (7)
Cl (4)	4 (e)	0,2625 (9)	0,2892 (7)	0,2274 (7)
Cl (5)	4 (e)	0,2869 (10)	0,9727 (7)	0,0401 (8)
Cl (6)	4 (e)	0,1891 (11)	0,9694 (12)	0,5041 (11)
Cl (7)	4 (e)	0,2652 (14)	0,1938 (11)	0,5041 (12)
Cl (8)	4 (e)	0,1508 (10)	0,0459 (10)	0,7232 (10)
Cl (9)	4 (e)	0,3607 (13)	0,2092 (12)	0,7584 (14)
O (1)	4 (e)	0,4052 (17)	0,0612 (18)	0,2815 (14)
O (2)	4 (e)	0,4415 (19)	0,0383 (19)	0,5944 (18)
O (3)	4 (e)	0,4077 (20)	0,9976 (20)	0,7463 (20)
C (1)	4 (e)	0,3000 (26)	0,0771 (21)	0,5807 (24)
C (2)	4 (e)	0,3018 (30)	0,0816 (25)	0,6951 (27)
C (3)	4 (e)	0,4864 (24)	0,9910 (19)	0,6909 (22)

Tabelle 4. Temperaturkoeffizienten mit Standardabweichungen in Klammern

Anisotrope Temperaturfaktoren der Atome Sb, Cl, O berechnet nach  
 $\exp - (\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + \beta_{12}hk + \beta_{13}hl + \beta_{23}kl)$

	$\beta_{11} (\cdot 10^3)$	$\beta_{22} (\cdot 10^3)$	$\beta_{33} (\cdot 10^3)$	$\beta_{12} (\cdot 10^3)$	$\beta_{13} (\cdot 10^3)$	$\beta_{23} (\cdot 10^3)$
Sb (1)	10,1 (0,2)	7,3 (0,1)	7,3 (0,2)	— 0,7 (0,3)	6,7 (0,2)	— 0,7 (0,2)
Cl (1)	14,4 (0,9)	13,3 (0,8)	12,5 (0,9)	— 0,3 (1,4)	14,4 (1,4)	4,2 (1,4)
Cl (2)	13,1 (0,8)	12,7 (0,8)	16,6 (1,2)	— 2,5 (1,3)	13,6 (1,5)	8,2 (1,5)
Cl (3)	14,8 (0,9)	10,1 (0,6)	10,0 (0,8)	1,2 (1,2)	3,0 (1,2)	1,1 (1,0)
Cl (4)	20,1 (1,1)	8,7 (0,6)	9,7 (0,8)	4,9 (1,3)	6,9 (1,4)	— 3,3 (1,1)
Cl (5)	22,9 (1,4)	9,8 (0,7)	10,6 (0,9)	5,6 (1,5)	8,7 (1,7)	— 2,6 (1,1)
Cl (6)	19,0 (1,4)	19,3 (1,3)	18,7 (1,4)	4,7 (2,2)	0,2 (2,2)	— 18,0 (2,2)
Cl (7)	32,3 (2,1)	19,9 (1,3)	19,8 (1,4)	30,4 (2,9)	32,5 (2,9)	23,7 (2,4)
Cl (8)	17,2 (1,2)	18,7 (1,2)	17,4 (1,3)	7,2 (1,8)	23,2 (2,1)	9,6 (1,8)
Cl (9)	24,1 (1,7)	16,5 (1,3)	24,5 (1,9)	— 0,2 (2,5)	10,0 (2,8)	— 19,7 (2,6)
O (1)	12 (2)	15 (2)	5 (2)	3 (3)	9 (3)	0 (3)
O (2)	13 (2)	15 (2)	11 (2)	14 (3)	11 (3)	6 (3)
O (3)	13 (2)	15 (2)	13 (3)	8 (4)	14 (4)	7 (4)

Isotrope Temperaturfaktoren der Kohlenstoffatome berechnet nach  
 $\exp - B (\sin \Theta / \lambda)^2$

	$B [\text{\AA}^2]$
C (1)	5,0 (0,5)
C (2)	5,7 (0,6)
C (3)	4,2 (0,4)

unter Verwendung des Gewichtsschemas nach *Hughes*<sup>9</sup> verfeinert. Fünf Verfeinerungszyklen verbesserten den *R*-Wert auf 17,3%, wobei sich hauptsächlich die Temperaturkoeffizienten erhöhten.

Eine Kontrolle der Strukturamplituden ergab für die einzelnen Schichtebenen eine deutliche Abhängigkeit des Quotienten  $|F_c|/|F_0|$

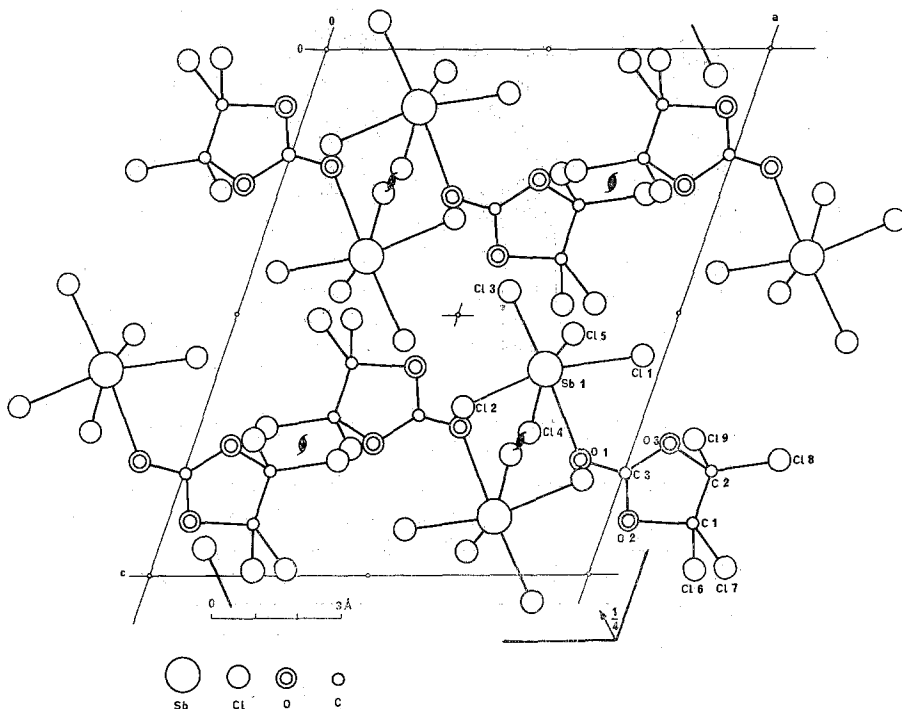


Abb. 1. Projektion der Kristallstruktur von *TCEC* · *SbCl*<sub>5</sub> in Richtung der *y*-Achse

vom  $\Theta$ -Wert bzw. Winkel  $\Upsilon$  (Bezeichnung nach *Buerger*<sup>10</sup>). Die Funktionen  $|F_c|/|F_0| = f_n(\Upsilon)$  wurden für jede Schichtebene mittels eines Polynoms (0. bis 9. Schichtebene: Polynom 3. Ordnung, 10. Schichtebene: Polynom 5. Ordnung) ausgeglichen und die  $F_0$ -Werte mit den Werten der Ausgleichsfunktion multipliziert. Durch diese Korrektur konnte nunmehr ein *R*-Wert von 16,3% erhalten werden. Die Einführung der zusätzlichen 46 freien Parameter der Polynome erscheint auch nach dem statistischen Test von *Hamilton*<sup>11</sup> mit einer Wahrscheinlichkeit von über 99,9% gerechtfertigt. Die Ausgleichsfunktionen dürften hauptsächlich Abweichungen von der durchgeführten Absorptionskorrektur enthalten.

Eine weitere Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren für die Atome Antimon, Chlor und Sauerstoff verbesserte den *R*-Wert bis auf 13,1%. Für die Kohlenstoffatome wurden isotrope Temperaturfaktoren beibehalten, da eine versuchte Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren keine physikalisch sinnvollen Werte ergab.

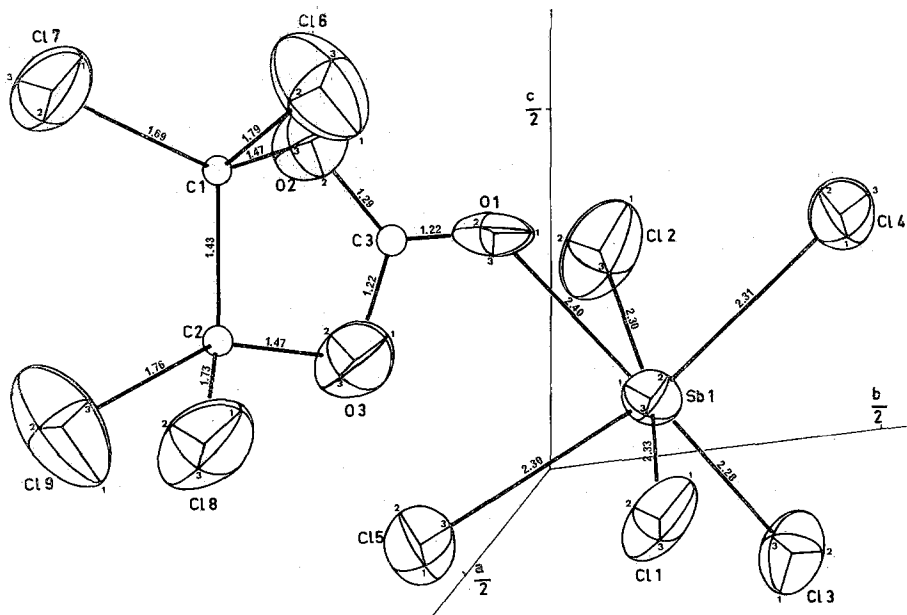


Abb. 2. Schrägriß einer Formeleinheit der Verbindung  $TCEC \cdot SbCl_5$  mit interatomaren Abständen (Å); die Atome Sb, Cl und O sind als Schwingungsellipsoide dargestellt (Länge der Hauptachsen:  $1 > 2 > 3$ )

Die Atomparameter sind in Tab. 3 und 4 zusammengefaßt; Tab. 5 enthält eine Gegenüberstellung der mit diesen Parametern berechneten Strukturamplituden und der beobachteten Werte. Abb. 1 zeigt eine Projektion der Kristallstruktur auf die (010)-Ebene.

### Diskussion

Tetrachloräthylencarbonat (*TCEC*) bildet mit Antimon(V)-chlorid ein 1 : 1-Addukt der Formel  $C_2Cl_4O_2CO \cdot SbCl_5$  (Abb. 2). Die Bindung des Donors *TCEC* an das Antimon(V)-chlorid erfolgt über den Sauerstoff der Carbonylgruppe. Die Anlagerung des Donormoleküls bewirkt eine Erhöhung der Koordinationszahl des Antimonatoms von 5 (trigonale Dipyramide) auf 6 (verzerrtes Oktaeder).

Tabelle 5. Beobachtete und berechnete Strukturamplituden für  $TCEC \cdot SbCl_5$

$h$	$k$	$l$	$ F_o $	$ F_c $	$h$	$k$	$l$	$ F_o $	$ F_c $	$h$	$k$	$l$	$ F_o $	$ F_c $
0	2	0	35	32	5	6	0	79	71	-5	0	1	87	88
0	4	0	74	66	4	6	0	89	72	-5	0	1	70	76
0	6	0	78	71	3	6	0	182	186	-9	0	1	34	33
0	10	0	26	24	1	6	0	84	74	10	1	1	11	12
0	12	0	38	34	5	7	0	23	22	9	1	1	21	20
12	0	0	25	25	10	8	0	13	12	8	1	1	50	44
18	0	0	30	31	19	8	0	27	27	7	1	1	27	31
8	0	0	50	53	8	8	0	30	26	6	1	1	71	74
6	0	0	128	147	7	8	0	38	38	5	1	1	70	61
4	0	0	116	117	6	8	0	23	20	3	1	1	16	16
2	0	0	297	284	5	8	0	56	45	2	1	1	75	71
10	1	0	14	12	4	8	0	64	50	-1	1	1	85	101
6	1	0	23	22	3	8	0	76	64	-1	1	1	122	108
6	1	0	53	48	2	8	0	93	71	-2	1	1	102	109
3	1	0	35	35	1	9	0	27	16	-11	1	1	90	91
3	1	0	71	52	9	10	0	15	12	-6	1	1	58	60
2	1	0	54	44	8	10	0	20	17	-7	1	1	58	61
1	1	0	30	32	7	10	0	20	17	-9	1	1	34	32
11	2	0	26	29	6	10	0	24	24	-10	1	1	30	25
5	10	0	22	20	5	10	0	16	11	12	2	1	12	18
9	2	0	33	42	4	10	0	29	27	11	2	1	11	10
9	2	0	32	34	2	10	0	38	42	10	2	1	21	23
7	2	0	81	78	8	12	0	7	9	9	3	1	11	14
6	2	0	42	40	7	12	0	20	17	7	3	1	56	51
3	2	0	112	157	5	12	0	24	22	5	3	1	28	20
3	2	0	91	48	4	12	0	18	13	4	3	1	101	98
2	2	0	33	30	3	12	0	28	27	3	3	1	56	47
1	2	0	272	286	2	12	0	26	22	2	3	1	25	26
9	3	0	15	13	1	12	0	48	44	9	3	1	44	45
8	3	0	19	16	1	14	0	8	6	-3	3	1	172	124
7	3	0	38	34	5	14	0	20	18	-4	3	1	26	21
12	3	0	51	39	2	14	0	20	21	-6	3	1	81	68
10	4	0	8	17	1	14	0	15	5	-8	3	1	43	38
10	4	0	32	24	0	14	0	21	18	-9	3	1	16	12
8	4	0	57	49	0	14	0	20	17	-10	3	1	21	18
6	4	0	70	64	0	3	1	179	154	-8	2	1	56	37
5	4	0	43	42	0	6	1	23	21	-8	2	1	59	49
4	4	0	126	114	0	6	1	111	118	-6	2	1	91	86
3	4	0	77	62	0	7	1	65	56	-5	2	1	76	70
2	4	0	99	108	0	8	1	71	61	-4	2	1	110	94
1	4	0	81	74	0	12	1	41	44	-3	2	1	219	172
6	5	0	20	16	0	15	1	12	11	-2	2	1	86	76
3	5	0	25	26	0	15	1	28	30	-1	2	1	58	52
1	5	0	58	48	7	0	1	42	43	2	2	1	66	63
19	6	0	18	17	5	0	1	205	231	4	2	1	63	59
8	6	0	32	31	1	0	1	147	164	6	2	1	76	75
9	6	0	31	29	1	0	1	55	70	7	2	1	14	14
7	6	0	38	42	1	0	1	93	115	8	2	1	21	18
6	6	0	35	34	-3	0	1	99	120	10	3	1	20	23

$h$	$k$	$l$	$ F_0 $	$ F_1 $	$ F_2 $	$h$	$k$	$l$	$ F_0 $	$ F_1 $	$ F_2 $
6	7	1	20	19	24	6	11	1	24	19	19
5	7	1	23	24	21	4	11	1	21	22	19
4	7	1	20	27	17	3	11	1	17	31	28
4	7	1	57	56	32	2	11	1	32	81	21
3	7	1	29	35	20	1	11	1	20	85	21
3	7	1	102	102	43	-2	11	1	43	117	94
1	7	1	27	21	25	-3	11	1	25	71	218
-1	7	1	50	16	36	-4	11	1	36	62	14
-2	7	1	102	153	40	-6	11	1	40	33	31
-3	7	1	97	53	21	-8	11	1	21	143	39
-4	7	1	29	100	22	-8	12	1	22	177	24
-6	7	1	36	37	23	5	12	1	23	164	35
-7	7	1	29	24	21	4	12	1	21	148	35
-8	7	1	46	41	18	3	12	1	18	91	19
-10	7	1	37	25	14	2	12	1	14	40	26
9	8	1	18	21	16	-1	12	1	16	35	50
9	8	1	23	28	19	-1	12	1	19	56	52
7	8	1	20	20	19	-2	12	1	19	34	78
5	8	1	24	30	15	-3	12	1	15	49	50
3	8	1	64	63	14	5	13	1	14	11	98
2	8	1	32	36	29	1	13	1	29	26	101
-1	8	1	25	31	20	-1	13	1	20	53	83
-2	8	1	41	55	19	-3	13	1	19	22	18
-3	8	1	35	40	22	-5	13	1	22	40	148
-4	8	1	53	38	18	-7	13	1	18	71	36
-4	8	1	53	43	13	5	14	1	13	81	126
-4	8	1	20	16	14	3	14	1	14	116	70
-2	8	1	15	11	13	-1	14	1	13	25	60
7	9	1	27	31	21	-1	14	1	21	28	37
5	9	1	28	30	17	-3	14	1	17	29	24
3	9	1	48	54	7	3	15	1	7	16	31
-1	9	1	38	43	13	-1	15	1	13	13	29
-2	9	1	17	13	250	0	1	2	250	31	22
-3	9	1	69	73	97	0	3	2	97	22	28
-4	9	1	26	20	62	0	5	2	62	51	39
-5	9	1	29	30	49	0	6	2	49	27	56
-5	9	1	52	24	52	0	9	2	52	101	35
-7	9	1	70	72	16	0	11	2	16	88	32
9	10	1	18	21	32	0	12	2	32	109	17
5	10	1	16	19	15	0	15	2	15	82	26
4	10	1	13	15	18	8	0	2	18	84	33
3	10	1	21	20	29	6	0	2	29	30	94
1	10	1	24	25	134	4	0	2	14	171	80
-1	10	1	27	31	123	2	0	2	25	92	76
-2	10	1	24	28	118	-2	0	2	10	73	45
-4	10	1	24	26	91	-6	0	2	86	86	81
-7	10	1	24	26	18	-7	0	2	35	33	91
-8	10	1	24	20	23	-8	0	2	30	29	43
8	11	1	17	11	17	-10	0	2	61	50	32
10	11	1	16	16	25	-11	0	2	17	17	64









$h$	$k$	$l$	$ F_0^2 $	$ F_c^2 $	$h$	$k$	$l$	$ F_0^2 $	$ F_c^2 $
-10	3	6	20	22	-1	8	6	38	45
-9	4	6	15	6	-2	8	6	16	12
4	4	6	31	27	-3	8	6	58	58
3	4	6	22	21	-4	8	6	51	16
2	4	6	21	25	-5	8	6	30	47
-1	4	6	54	48	-7	8	6	19	18
-2	4	6	77	81	-8	8	6	19	22
-3	4	6	51	49	-9	8	6	16	15
-4	4	6	79	61	-11	8	6	8	11
-5	4	6	92	49	6	9	6	20	20
-6	4	6	39	34	4	9	6	38	39
-7	4	6	37	44	2	9	6	40	43
-8	4	6	15	15	-2	9	6	56	66
-10	5	6	13	12	-4	9	6	58	61
8	5	6	57	50	-9	9	6	38	47
6	5	6	61	62	-9	9	6	13	18
3	5	6	22	26	-8	9	6	15	15
2	5	6	59	61	-10	9	6	16	15
-1	5	6	29	28	1	10	6	19	17
-2	5	6	90	96	-2	10	6	35	36
-3	5	6	30	32	-4	10	6	27	23
-4	5	6	35	28	-5	10	6	29	27
-6	5	6	50	43	-6	10	6	15	11
-8	5	6	65	58	-7	10	6	12	10
-10	5	6	25	31	-8	10	6	19	18
-12	5	6	35	39	-5	11	6	20	20
7	6	6	22	26	3	11	6	21	18
5	6	6	34	30	2	11	6	11	11
3	6	6	43	48	1	11	6	24	21
1	6	6	12	30	-1	11	6	24	21
-1	6	6	25	23	-3	11	6	20	22
-3	6	6	44	54	-4	11	6	12	12
-4	6	6	22	13	-5	11	6	25	31
-5	6	6	35	32	-7	11	6	20	21
-6	6	6	19	18	-9	11	6	12	11
-7	6	6	69	73	3	12	6	18	17
-7	6	6	23	23	-4	12	6	10	11
5	7	6	29	30	-6	12	6	18	16
4	7	6	20	16	-7	12	6	11	10
3	7	6	60	62	3	13	6	10	9
1	7	6	55	66	2	13	6	13	12
-1	7	6	55	66	-1	13	6	13	10
-3	7	6	45	54	-4	13	6	13	11
-4	7	6	22	22	-5	13	6	14	12
-5	7	6	41	35	-7	13	6	19	18
-7	7	6	32	18	-2	14	6	16	11
-7	7	6	18	18	-1	14	6	18	11
-11	8	6	17	13	0	2	7	69	80
-1	8	6	17	13	0	2	7	22	21
5	8	6	22	16	0	4	7	54	51
2	8	6	28	32	0	5	7	30	31
-11	4	7	32	35	-11	4	7	45	55
-2	5	7	31	33	0	6	7	7	7
3	6	7	30	32	0	8	7	89	90
5	7	7	14	10	-3	0	7	111	122
15	7	7	15	15	-5	0	7	126	87
22	7	7	24	22	-9	0	7	96	83
33	7	7	33	41	-9	0	7	79	80
28	7	7	28	27	1	1	7	22	21
63	7	7	63	61	-7	1	7	91	61
34	7	7	34	34	8	2	7	23	18
58	7	7	58	57	7	2	7	50	18
26	7	7	26	26	6	2	7	36	38
21	7	7	21	21	5	2	7	37	38
22	7	7	28	28	4	2	7	50	57
31	7	7	31	30	2	2	7	72	72
14	7	7	14	15	-1	2	7	77	82
23	7	7	23	22	-4	2	7	100	97
19	7	7	19	19	-3	2	7	156	101
12	7	7	12	12	-5	2	7	39	30
16	7	7	16	16	-8	2	7	87	87
30	7	7	30	31	-10	2	7	91	98
23	7	7	23	22	4	3	7	29	26
46	7	7	46	53	3	3	7	32	28
25	7	7	25	25	2	3	7	24	33
44	7	7	44	44	1	3	7	70	78
34	7	7	34	42	-1	3	7	54	42
42	7	7	42	45	-2	3	7	44	46
45	7	7	45	49	-3	3	7	31	30
38	7	7	38	48	-6	3	7	26	20
32	7	7	32	30	-8	3	7	30	41
25	7	7	25	25	-11	3	7	16	14
21	7	7	21	20	7	4	7	22	21
18	7	7	18	18	6	4	7	22	21
11	7	7	11	10	5	4	7	35	32
13	7	7	13	13	3	4	7	45	58
11	7	7	11	10	1	4	7	78	77
13	7	7	13	10	-1	4	7	86	83
18	7	7	18	14	-1	4	7	21	18
27	7	7	27	27	-2	4	7	87	84
31	7	7	31	31	-2	4	7	90	90
10	7	7	10	10	-5	4	7	63	66
13	7	7	13	13	-7	4	7	63	60
13	7	7	13	13	-9	4	7	34	34

Fortsetzung (Tabelle 5)

h		k		l		E <sub>0</sub>		E <sub>1</sub>		E <sub>2</sub>		E <sub>3</sub>		E <sub>4</sub>	
5	10	7	7	1	8	37	50	-4	5	8	8	49	48	-3	11
4	10	7	16	1	8	36	44	-5	5	8	8	27	25	-5	11
3	10	7	32	-10	1	31	38	-7	5	6	6	61	51	-7	11
2	10	7	24	-17	2	26	21	-8	5	6	6	57	52	-1	12
1	10	7	52	2	8	31	34	-7	6	6	8	16	14	-3	12
-1	10	7	21	2	8	32	27	2	6	6	8	12	10	-4	12
-2	10	7	10	2	8	43	45	3	6	6	8	20	19	-5	12
-3	10	7	19	2	8	25	24	3	6	6	8	32	31	-7	12
-4	10	7	16	2	8	43	46	2	6	6	8	26	24	1	13
-5	10	7	21	-1	2	8	62	-1	6	6	8	41	43	-1	13
-6	10	7	23	-2	2	8	25	-2	6	6	8	41	43	-2	13
-7	10	7	22	-3	2	8	106	-3	6	6	8	38	37	-2	13
-8	10	7	19	-4	2	8	28	-4	6	6	8	31	34	-4	13
-9	10	7	14	-5	2	8	19	-5	6	6	8	31	34	-4	13
-5	11	7	20	-3	2	8	30	-2	6	6	8	40	41	0	13
4	12	7	11	-8	2	8	34	-8	7	6	8	41	44	-7	13
3	12	7	9	-9	2	8	40	-9	7	6	8	41	44	-7	13
1	12	7	10	-11	2	8	22	-11	7	6	8	14	14	0	14
-1	12	7	12	-7	3	8	15	-7	7	6	8	14	13	0	14
-2	12	7	22	5	3	8	19	5	7	6	8	13	13	3	14
-4	12	7	20	4	3	8	24	4	7	6	8	36	35	3	14
-3	13	7	21	3	3	8	15	3	7	6	8	42	49	7	14
-6	12	7	20	2	3	8	41	-3	7	6	8	31	33	5	14
-1	14	7	21	1	3	8	21	1	7	6	8	43	52	1	14
-3	14	7	14	1	3	8	71	-3	7	6	8	22	20	4	14
0	0	8	22	3	4	8	33	-5	7	6	8	39	43	3	14
0	1	8	23	-3	3	8	60	-3	7	6	8	15	15	1	14
0	5	8	22	-5	3	8	112	-5	7	6	8	15	22	-1	14
0	2	8	31	-7	3	8	14	-7	7	6	8	14	9	-2	14
0	8	8	33	-4	3	8	21	-4	8	6	8	14	9	-3	14
0	8	8	24	-4	3	8	28	-4	8	6	8	20	16	-4	14
0	10	8	17	8	4	8	24	8	8	6	8	21	20	-5	14
0	12	8	10	6	4	8	24	6	8	6	8	14	16	-6	14
0	13	8	12	4	4	8	37	4	8	6	8	29	30	-8	14
6	0	8	17	2	4	8	37	2	8	6	8	26	27	-8	14
6	0	8	19	2	4	8	37	2	8	6	8	21	20	-9	14
6	0	8	16	2	4	8	34	2	8	6	8	24	21	-7	14
6	0	8	17	2	4	8	35	2	8	6	8	32	36	-7	14
2	0	8	20	-2	4	8	31	-2	8	6	8	37	47	6	14
-2	0	8	21	-3	4	8	38	-3	8	6	8	39	47	6	14
-4	0	8	23	-4	4	8	33	-4	8	6	8	20	20	3	14
-4	0	8	41	-5	4	8	29	-5	8	6	8	23	22	2	14
-10	0	8	36	-6	4	8	41	-6	8	6	8	35	33	-1	14
5	1	8	32	-8	4	8	53	-8	9	8	28	28	28	-1	14
4	1	8	37	-9	4	8	16	-9	9	8	27	28	16	-2	14
3	1	8	24	-10	4	8	8	-10	9	8	16	16	16	-3	14
2	1	8	22	-10	4	8	9	-10	9	8	11	11	11	-4	14
1	1	8	22	-10	4	8	29	-10	9	8	11	11	11	-4	14
1	1	8	45	-11	4	8	71	-11	10	8	10	12	12	-8	14
-1	1	8	15	-11	4	8	38	-11	10	8	21	20	20	-10	14
-4	1	8	18	-11	4	8	67	-11	10	8	14	16	16	-7	14
-5	1	8	15	-11	4	8	31	-11	11	8	8	7	7	6	14
-6	1	8	37	-11	4	8	34	-11	11	8	9	9	9	5	14
-6	1	8	37	-11	4	8	36	-11	11	8	4	4	4	4	14

Fortsetzung (Tabelle 5)

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>F</i> <sub>0</sub>	<i>F</i> <sub>c</sub>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>F</i> <sub>0</sub>	<i>F</i> <sub>c</sub>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>F</i> <sub>0</sub>	<i>F</i> <sub>c</sub>
3	5	9	17	17	6	1	10	16	13	-6	5	10	47	47
2	5	9	21	21	4	1	10	26	19	-9	5	10	18	17
1	5	9	51	47	3	1	10	25	17	2	6	10	20	15
-1	5	9	51	53	2	1	10	58	48	1	6	10	22	15
-2	5	9	58	55	1	1	10	28	23	-1	6	10	17	32
-3	5	9	29	31	-2	1	10	48	39	-2	6	10	29	26
-4	5	9	37	27	-3	1	10	74	55	-3	6	10	24	23
-5	5	9	52	50	-4	1	10	50	47	-4	6	10	37	36
-6	5	9	47	39	-8	1	10	20	27	-5	6	10	23	22
-7	5	9	47	47	-9	1	10	23	29	-6	6	10	22	17
-9	5	9	31	32	-11	1	10	12	14	-7	6	10	29	29
-11	5	9	25	29	7	2	10	14	11	-8	6	10	23	26
6	6	9	13	10	5	2	10	25	22	-10	6	10	16	17
-2	6	9	18	15	4	2	10	17	8	-11	6	10	17	23
6	7	9	27	23	3	2	10	41	34	5	7	10	21	17
4	7	9	29	27	1	2	10	49	50	3	7	10	10	12
2	7	9	39	40	-1	2	10	46	44	1	7	10	22	22
-2	7	9	49	47	-3	2	10	46	51	-1	7	10	41	43
-3	7	9	25	2	-4	2	10	52	40	-3	7	10	23	27
-4	7	9	45	45	-5	2	10	72	55	-5	7	10	30	35
-5	7	9	24	17	-7	2	10	44	44	-6	7	10	20	17
-6	7	9	62	66	-9	2	10	34	38	-7	7	10	29	32
-7	7	9	14	12	-11	2	10	10	17	1	8	10	21	19
-8	7	9	30	29	5	3	10	15	12	-1	8	10	27	23
-10	7	9	26	29	4	3	10	18	15	-2	8	10	25	22
5	9	9	23	20	3	3	10	26	24	-4	8	10	20	21
3	9	9	33	28	1	3	10	24	20	-6	8	10	16	15
1	9	9	30	35	-1	3	10	18	7	-7	8	10	21	24
-1	9	9	37	38	-5	3	10	40	21	-9	8	10	14	14
-2	9	9	21	15	-6	3	10	24	12	-10	8	10	12	13
-3	9	9	29	28	-7	3	10	29	23	4	9	10	14	10
-5	9	9	35	34	-10	3	10	23	24	-6	9	10	11	10
-7	9	9	23	24	6	4	10	21	18	-8	9	10	10	7
-9	9	9	13	13	5	4	10	10	8	-9	9	10	6	9
2	11	9	18	18	4	4	10	23	20	3	10	10	10	9
-2	11	9	24	27	3	4	10	23	14	-2	10	10	10	14
-4	11	9	26	25	2	4	10	36	35	-3	10	10	18	16
-6	11	9	21	18	1	4	10	17	10	-5	10	10	16	14
-1	13	9	9	14	-2	4	10	49	45	-6	10	10	17	16
-2	13	9	9	11	-3	4	10	47	42	-8	10	10	11	11
-3	13	9	14	20	-4	4	10	28	25	1	11	10	13	14
0	0	10	51	44	-5	4	10	30	21	-1	11	10	12	13
0	1	10	22	24	-6	4	10	47	46	-3	11	10	16	16
0	4	10	48	44	-8	4	10	30	23	-5	11	10	16	15
0	5	10	33	34	-9	4	10	29	21	-1	12	10	13	13
0	6	10	23	21	-10	4	10	15	17	-3	12	10	13	14
0	9	10	11	17	-11	4	10	7	9	-4	12	10	10	8
C	10	10	12	13	6	5	10	13	11	-5	12	10	11	14
6	0	10	12	9	5	5	10	17	15					
4	0	10	28	27	4	5	10	17	13					
2	0	10	44	37	3	5	10	19	15					
-4	0	10	71	79	2	5	10	15	12					
-6	0	10	40	45	-1	5	10	29	22					
-8	0	10	45	63	-2	5	10	35	33					
-10	0	10	23	37	-4	5	10	24	23					

Die Sb—O-Bindungslänge liegt mit 2,40 Å deutlich über den entsprechenden Bindungslängen der bereits untersuchten Addukte (Tab. 1). Diese relativ schwache Bindung war auf Grund der niedrigen Donorstärke des TCEC gegenüber SbCl<sub>5</sub> zu erwarten. Der oben erwähnte Zusammenhang zwischen Donorstärke und Bindungsabstand (Tab. 1) gestattet es nun, die noch unbekannt Donorzahl für Diphenylsulfoxid aus dem bekannten Sb—O-Bindungsabstand (2,16 Å) auf 12—13 abzuschätzen.

Der mittlere Sb—Cl-Bindungsabstand liegt mit 2,30 Å (Tab. 6) näher bei den Mittelwerten für das kristalline SbCl<sub>5</sub> und das Benzoyl-chlorid-Addukt (beide 2,31 Å), als bei den Werten der übrigen Addukte (Tab. 1).

Die Deformation des [SbCl<sub>5</sub>O]-Oktaeders, die in der Abweichung der Bindungswinkel Cl—Sb—O sowie Cl(3)—Sb—Cl\* von 90° zum Ausdruck kommt (Tab. 7), kann auf einen sterischen Effekt zurückgeführt werden.

\* Cl(3) liegt im Oktaeder dem Sauerstoffatom gegenüber; vgl. Abb. 2.

Tabelle 6. Bindungsabstände (Å) für  $TCEC \cdot SbCl_5$ 

Sb (1)—Cl (1)	2,33 ± 0,01
Sb (1)—Cl (2)	2,30 ± 0,01
Sb (1)—Cl (3)	2,28 ± 0,01
Sb (1)—Cl (4)	2,31 ± 0,01
Sb (1)—Cl (5)	2,30 ± 0,01
Sb (1)—O (1)	2,40 ± 0,02
C (1)—Cl (6)	1,79 ± 0,03
C (1)—Cl (7)	1,69 ± 0,03
C (1)—O (2)	1,47 ± 0,03
C (1)—C (2)	1,43 ± 0,04
C (2)—Cl (8)	1,73 ± 0,03
C (2)—Cl (9)	1,76 ± 0,03
C (2)—O (3)	1,47 ± 0,04
C (3)—O (1)	1,22 ± 0,03
C (3)—O (2)	1,29 ± 0,03
C (3)—O (3)	1,22 ± 0,03

Wie Tab. 1 zeigt, nimmt die Deformation mit wachsendem Sb—O-Abstand zu und ist bei  $TCEC \cdot SbCl_5$  am größten.

Da die Bindungsabstände von nichtkoordiniertem  $TCEC$  nicht bekannt sind, wurden für einen Vergleich zur Abschätzung des Einflusses der Komplexbildung auf die Bindungslängen die entsprechenden Werte von Äthylencarbonat ( $EC$ ) herangezogen, dessen Kristallstruktur von *Brown*<sup>12</sup> bestimmt worden ist.

Auffallend ist die Verlängerung der Bindung in der Carbonylgruppe von  $TCEC \cdot SbCl_5$  gegenüber  $EC$  (1,15 auf 1,22 Å), während die beiden benachbarten C—O-Bindungen der Carbonatgruppe merklich verkürzt sind (1,33 auf 1,25 Å). Analoge Änderungen in den Bindungslängen wurden auch bei der Adduktbildung anderer Oxoverbindungen mit  $SbCl_5$  festgestellt. Die Verlängerung der beiden C—O-Bindungen C(1)—O(2) und C(2)—O(3) zwischen der Äthylen- und Carbonatgruppe dürfte hingegen im wesentlichen durch den induktiven Effekt der Chloratome verursacht werden (1,40 auf 1,47 Å). Die deutliche Verkürzung der C—C-Bindung in  $TCEC \cdot SbCl_5$  gegenüber  $EC$  deutet auf einen teilweisen Doppelbindungscharakter dieser Bindung hin (1,52 auf 1,43 Å). Der Mittelwert der C—Cl-Bindungslängen (1,74 Å) liegt zwischen den mittleren C—Cl-Abständen in Paraffinen und Olefinen (1,767 bzw. 1,72 Å<sup>13</sup>), in Übereinstimmung mit dem partiellen Doppelbindungscharakter der C—C-Bindung. Analog wie im  $EC$  schließt auch im  $TCEC$  die C—C-Bindung einen Winkel von etwa 20° mit der Ebene der Carbonatgruppe ein.

Da die Röntgenuntersuchungen in der Nähe des Schmelzpunktes der Verbindung durchgeführt wurden, erreichen die Schwingungsamplituden

Tabelle 7. Bindungswinkel (Grad) für  $TCEC \cdot SbCl_5$ 

Cl (1)—Sb (1)—Cl (2)	166,4 ± 0,3
Cl (1)—Sb (1)—Cl (3)	97,1 ± 0,3
Cl (1)—Sb (1)—Cl (4)	89,0 ± 0,3
Cl (1)—Sb (1)—Cl (5)	88,4 ± 0,3
Cl (1)—Sb (1)—O (1)	85,4 ± 0,4
Cl (2)—Sb (1)—Cl (3)	96,5 ± 0,3
Cl (2)—Sb (1)—Cl (4)	89,4 ± 0,3
Cl (2)—Sb (1)—Cl (5)	89,4 ± 0,3
Cl (2)—Sb (1)—O (1)	81,1 ± 0,4
Cl (3)—Sb (1)—Cl (4)	97,3 ± 0,3
Cl (3)—Sb (1)—Cl (5)	98,7 ± 0,3
Cl (3)—Sb (1)—O (1)	177,5 ± 0,4
Cl (4)—Sb (1)—Cl (5)	164,0 ± 0,3
Cl (4)—Sb (1)—O (1)	82,2 ± 0,3
Cl (5)—Sb (1)—O (1)	81,8 ± 0,4
Sb (1)—O (1)—C (3)	136,6 ± 1,3
O (1)—C (3)—O (2)	121,0 ± 2,3
O (1)—C (3)—O (3)	124,6 ± 2,3
O (2)—C (3)—O (3)	113,2 ± 2,0
C (1)—O (2)—C (3)	107,0 ± 1,8
C (2)—O (3)—C (3)	108,4 ± 1,8
O (2)—C (1)—C (2)	101,4 ± 2,0
O (2)—C (1)—Cl (6)	104,5 ± 1,7
O (2)—C (1)—Cl (7)	110,8 ± 1,7
Cl (6)—C (1)—C (2)	111,8 ± 1,8
Cl (6)—C (1)—Cl (7)	109,1 ± 1,2
Cl (7)—C (1)—C (2)	118,2 ± 1,8
O (3)—C (2)—C (1)	100,6 ± 2,0
O (3)—C (2)—Cl (8)	107,8 ± 1,7
O (3)—C (2)—Cl (9)	108,7 ± 1,7
Cl (8)—C (2)—C (1)	117,8 ± 1,8
Cl (8)—C (2)—Cl (9)	108,9 ± 1,2
Cl (9)—C (2)—C (1)	112,4 ± 1,8

der Atome relativ hohe Werte (Abb. 2). Das im Zentrum eines Oktaeders liegende Antimonatom zeigt nur geringe Richtungsabhängigkeit der Temperaturbewegung, während die Chlor- und Sauerstoffatome eine ausgeprägte Anisotropie in der Temperaturschwingung aufweisen. Die fünf Chloratome in den Eckpunkten des Oktaeders schwingen senkrecht zur Sb—Cl-Bindungsrichtung am stärksten, in Richtung der Bindung hingegen am schwächsten. Die Schwingungsellipsoide gegenüberliegender Chloratome Cl(1)—Cl(2) und Cl(4)—Cl(5) sind annähernd parallel orientiert. Auch bei den vier Chloratomen des  $TCEC$ -Moleküls stehen die Richtungen der größten Schwingungsamplituden stets senkrecht auf die jeweilige C—Cl-Bindungsrichtung und verlaufen paarweise annähernd parallel: Cl(6)—Cl(9) und Cl(7)—Cl(8).



Die Rechenarbeiten konnten mit der Rechenanlage IBM 7040 des Institutes für numerische Mathematik der Technischen Hochschule Wien durchgeführt werden, wofür wir dem Vorstand dieses Institutes, Herrn Prof. Dr. H. Stetter, danken.

Der Oesterreichischen Nationalbank danken wir für die finanzielle Unterstützung bei der Anschaffung wissenschaftlicher Geräte.

### Literatur

- <sup>1</sup> K. Wegleitner, Dissertation Techn. Hochschule Wien, 1969.
- <sup>2</sup> V. Gutmann, *Angew. Chem.* **82**, 858 (1970); *Internat. Ed.* **9**, 843 (1970).
- <sup>3</sup> C. I. Brändén und I. Lindqvist, *Acta Chem. Scand.* **17**, 353 (1963).
- <sup>4</sup> I. Lindqvist, *Inorganic Adduct Molecules of Oxo-Compounds*. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer, 1963.
- <sup>5</sup> L. Brun und C. I. Brändén, *Acta cryst.* [Kopenhagen] **20**, 749 (1966).
- <sup>6</sup> J. M. le Carpentier, B. Chevrier und R. Weiss, *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.* **91**, 544 (1968).
- <sup>7</sup> B. Chevrier und R. Weiss, *Chem. Comm.* **4**, 145 (1967).
- <sup>8</sup> *International tables for x-ray crystallography*, Vol. 2. Birmingham: The Kynoch Press, 1959.
- <sup>9</sup> E. W. Hughes, *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 1737 (1941).
- <sup>10</sup> M. J. Buerger, *X-Ray Crystallography*. New York-London-Sydney: Wiley, 1966.
- <sup>11</sup> W. C. Hamilton, *Acta cryst.* [Kopenhagen] **18**, 502 (1965).
- <sup>12</sup> C. J. Brown, *Acta cryst.* [Kopenhagen] **7**, 92 (1954).
- <sup>13</sup> *International tables for x-ray crystallography*, Vol. 3. Birmingham: The Kynoch Press, 1962.