

Beiträge zur Kristallchemie der Hydroxoffluorokomplexe von Arsen und Antimon*

W. HAASE

Institut für Physikalische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität, Jena, DDR

Nach einem Überblick über die bekannten Kristallstrukturen des Typs ABF_6 ($A = \text{Alkali}$, $B = \text{P, As, Sb}$) werden kristallechemische Daten über $K[\text{AsF}_5\text{OH}]$ und $K[\text{AsF}_4(\text{OH})_2]$ mitgeteilt. Aus der Diskussion der Abstände ergibt sich eine Möglichkeit, die Strukturchemie der Polyfluoroarsenate und -antimonate zu deuten.

Über die Kristallstrukturen der Hexafluorokomplexe des Phosphors, Arsens und Antimons liegen schon recht umfassende Untersuchungen vor [1]. Uns interessierten im Zusammenhang mit den Untersuchungen über die Kristallstrukturen der Oxofluorokomplexe des Arsens und Antimons [2] auch die Kristallstrukturen der Ausgangsprodukte für diese Verbindungen [3, 4], den Hydroxoffluoroarsenaten und -antimonaten. Über die Strukturen dieser Hydroxoffluorokomplexe, die sich formal durch Austausch von F^- gegen OH^- von den Hexafluorokomplexen ableiten lassen, ist noch wenig bekannt.

Schrewelius [5] berichtete 1938 über die Kristallstruktur von $\text{Na}[\text{SbF}_4(\text{OH})_2]$. Es wurde allerdings später [4] nachgewiesen, daß es sich bei dieser Substanz um $\text{Na}[\text{SbF}_5\text{OH}]$ handelte, ebenso wie das von Wells [6] beschriebene $\text{Cs}[\text{SbF}_5\text{OH}]$ als $\text{Cs}[\text{SbF}_6]$ aufzufassen ist [4]. Ein Hexahydroxokomplex ist nur beim Antimon im Kristallzustand stabil (Strukturbearbeitung von Schrewelius). Es gelingt auch nicht, Hydroxoffluorophosphate herzustellen. Kristalline Verbindungen des Typs $[\text{BiF}_6]^-$ sind bisher ebenfalls nicht bekannt.

Die Tabelle 1 gibt einen Überblick der im Kristallzustand zugänglichen Strukturen.

Innerhalb der Komplexe ABF_6 ändert sich die Zugehörigkeit zu einem Strukturtyp sowohl mit Änderung des Kations als auch des Zentralatoms [1]. Die Strukturen werden in Tabelle 2 genannt.

Nach dem Ionenradius geordnet lassen sich auch die Komplexe mit den Kationen Ag^+ , Tl^+ und NH_4^+ zwanglos einfügen. Es zeigt sich, daß sowohl eine Vergrößerung des Kations als auch des Zentralatoms zu einer Bevorzugung des CsCl-Gitters führt.

In der Reihe der durch OH^- substituierten $A[\text{AsF}_6]$ -Komplexe nimmt die Hydrolysenbeständigkeit mit zunehmender Anzahl der Hydroxylgruppen

* Vorgetragen auf dem Symposium über die Struktur und Eigenschaften von Koordinationsverbindungen in Bratislava, ČSSR, am 2.—4. September 1964.

Tabelle 1

ABX₆-Komplexe (A = Alkali, B = Elemente der V. Hauptgruppe, X = F⁻, OH⁻)

P	As	Sb*	Bi
A[PF ₆]	A[AsF ₆] A[AsF ₅ OH] A[AsF ₄ (OH) ₂] ↓ (A[As(OH) ₆]) = = AH ₂ [AsO ₄] · 2H ₂ O	A[SbF ₆] A[SbF ₅ OH] A[SbF ₄ (OH) ₂] ↓ A[Sb(OH) ₆]	

* Vom Komplex A[SbF₅(OH)_{6-τ}] sind außerdem Produkte nicht genau definierter Zusammensetzung bekannt (L. Kolditz, persönliche Mitteilung).

Tabelle 2

Kristallstrukturen der Verbindungen ABF₆ (B = P, As, Sb)

ABF ₆	A	Kristallsystem	Strukturtyp	Gitter
APF ₆	Li Na K Rb, Cs	trigonal kubisch { kubisch trigonal kubisch	LiSbF ₆ NaSbF ₆ CsPF ₆ KOsF ₆ CsPF ₆	NaCl NaCl NaCl CsCl NaCl
AAsF ₆	Li, Na K, Rb, Cs	trigonal trigonal	LiSbF ₆ KOsF ₆	NaCl CsCl
ASbF ₆	Li Na K* Rb, Cs	trigonal kubisch tetragonal trigonal	LiSbF ₆ NaSbF ₆ KNbF ₆ KOsF ₆	NaCl NaCl NaCl CsCl

* Anderen Angaben zufolge kristallisiert KSbF₆ kubisch im CsCl-Gitter [11, 12]. Das wurde der aufgezeigten Regelmäßigkeit aus besser entsprechen.

ab [7]. Während K[AsF₆] eine sehr beständige Verbindung ist, sind K[AsF₅OH] und noch mehr K[AsF₄(OH)₂] recht hydrolyseempfindlich. Kolditz und Mitarbeiter [3, 7, 8] erhielten bei Kondensation von K[AsF₅OH] polymere, kettenförmig verknüpfte Komplexe, aus denen sich bei weiterer thermischer Behandlung Ringverbindungen der Art [As₂F₈O₂]²⁻ isolieren ließen. Die Kristallstrukturanalyse dieser Substanzen ergab eindeutig das Vorliegen eines planaren (As₂O₂)-Ringes mit einem Abstand As-As = 2,66 Å [2]. Ebenso führt die Kondensation von [AsF₄(OH)₂]⁻, [SbF₅OH]⁻ und [SbF₄(OH)₂]⁻ unter HF- oder H₂O-Austritt zu polymeren Produkten [3, 4, 7, 8]. Für das

Verständnis der Reaktionsvorgänge ist die Kenntnis der Kristallstrukturen der Ausgangsprodukte sehr wesentlich, wobei sich aber einer Röntgenstrukturanalyse zwei Schwierigkeiten in den Weg stellen:

- OH^- und F^- besitzen annähernd gleiches Streuvermögen;
- die Lagen der H-Atome sind schwer oder gar nicht zu ermitteln.

In der Reihe $\text{K}[\text{AsF}_6]$ [9], $\text{K}[\text{AsF}_5\text{OH}]$ [10] und $\text{K}[\text{AsF}_4(\text{OH})_2]$ [10] können folgende Daten angegeben werden (Tab. 3).

Tabelle 3

Kristallographische Daten für die Komplexe $\text{K}[\text{AsX}_6]$ ($\text{X} = \text{F}^-, \text{OH}^-$)

$\text{K}[\text{AsF}_6]$	trigonal, $R\bar{3}m - D_{3d}^5$ $a = 7,352$; $c = 7,235 \text{ \AA}$; $V = 338,7 \text{ \AA}^3$ $Z = 3$; $D_{\text{exp.}} = 3,29$; $D_{\text{ber.}} = 3,35 \text{ g/cm}^3$
$\text{K}[\text{AsF}_5\text{OH}]$	orthorhombisch, $Pbcn - D_{2h}^{14}$ $a = 28,30$; $b = 11,37$; $c = 9,45 \text{ \AA}$; $V = 3040,7 \text{ \AA}^3$ $Z = 24$; $D_{\text{exp.}} = 2,84$; $D_{\text{ber.}} = 2,94 \text{ g/cm}^3$
$\text{K}[\text{AsF}_4(\text{OH})_2]$	monoklin., $C2/c - C_{2v}^6$ $a = 4,8$; $b = 15,9$; $c = 12,6 \text{ \AA}$; $\beta = 98,5^\circ$; $V = 965 \text{ \AA}^3$ $Z = 8$; $D_{\text{exp.}} = 3,13$; $D_{\text{ber.}} = 3,22 \text{ g/cm}^3$

Die Strukturen von $\text{K}[\text{AsF}_5\text{OH}]$ und $\text{K}[\text{AsF}_4(\text{OH})_2]$ zeigten einige Besonderheiten.

Bei $\text{K}[\text{AsF}_5\text{OH}]$ waren um [100] nur die Intensitäten der 0., 3., 6. usw. Schicht stark und alle übrigen sehr schwach; um [010] waren die Intensitäten der Reflexe für $k =$ ungerade schwach, die für $k =$ gerade stark. Das erlaubte, den Berechnungen eine Pseudozelle zu Grunde zu legen, für die gilt:

$$\text{orthorhombisch, } Pca_1^2 - C_{2v}^5 \\ a = 9,45 \text{ \AA}; \quad b = 5,69 \text{ \AA}; \quad c = 9,43 \text{ \AA}; \quad Z = 4.$$

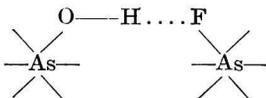
Den Schweratomen konnten angenähert die folgenden Koordinaten zugeordnet werden:

$$\begin{array}{lll} \text{As: } x = 0,09 & y = 0,2 & z = 0,25, \\ \text{K: } x = 0,25 & y = 0,33 & z = 0. \end{array}$$

Die Struktur für die Pseudozelle wurde gelöst mit Patterson-, Elektronendichte- und Differenzsynthesen. In Richtung der c -Achse wechseln sich Schichten von As und 2F^- ; 2F^- ; K; 2F^- miteinander ab. Um As besteht verzerrte oktaedrische Koordination mit einem mittleren Abstand $\text{As}-\text{F}, \text{OH} = 1,8 \text{ \AA}$. Zwischen F^- und OH^- konnte röntgenographisch nicht unterschieden werden.

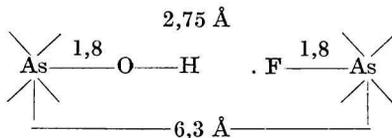
Grob angenähert läßt sich die Struktur auch in trigonaler Symmetrie mit $Z = 2$ darstellen. Es liegt ein NaSbF_6 -Strukturtyp mit NaCl -Gitter vor.

Der kürzeste Abstand As ... As von 5,3 Å dürfte einer strukturellen Anordnung

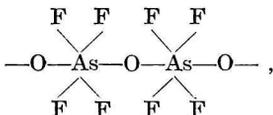


unter Annahme einer O—H ... F-Brücke [7] mit einem Winkel \sphericalangle AsOH und \sphericalangle HFAs von 120° entsprechen. Vier weitere Abstände As ... As liegen bei 5,5 Å.

Eine lineare Anordnung



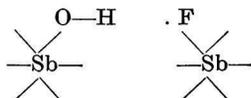
ist gegenüber der obigen gewinkelten sicher benachteiligt. Bei der Kondensation von $\text{K}[\text{AsF}_5\text{OH}]$ werden unter HF-Austritt kettenförmige polymere Tetrafluorooxoarsenate ausgebildet [3]



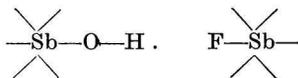
deren Struktur im $\text{K}[\text{AsF}_5\text{OH}]$ durch die vorhandenen Wasserstoffbrücken schon vorgebildet sein dürfte. Auf Grund dieser Überlegungen wird angenommen, daß es sich bei diesen polymeren Tetrafluorooxokomplexen nicht um eine lineare Kette mit einem Winkel \sphericalangle AsOAs = 180° handelt, sondern um eine stark gewinkelte und ineinander gewundene Anordnung. Die Ausbildung des Dimetatetrafluoroarsenatringes $[\text{As}_2\text{F}_8\text{O}_2]^{2-}$ bei weiterer thermischer Behandlung [7, 8] würde dann nur eine geringe strukturelle Änderung bedeuten.

Die bei $\text{K}[\text{AsF}_5\text{OH}]$ gefundenen intensitätsschwachen Schichten finden sich auch bei $\text{K}[\text{AsF}_4(\text{OH})_2]$ in den hkl -Reflexen, für die $l = \text{ungerade}$ ist. Auch hier erhält man näherungsweise eine vereinfachte Struktur mit $Z = 4$.

Die von Schrewelius [5] angegebene Struktur für $\text{Na}[\text{SbF}_5\text{OH}]$ besitzt kürzeste Sb ... Sb-Abstände von 5,8 Å, entsprechend einer möglichen Anordnung



Für eine Brücke



wäre ein Abstand Sb ... Sb = 6,75 Å zu erwarten gewesen, so daß auch die Polytetrafluorooxoantimonate [4] aus stark gewinkelten Ketten bestehen dürften.

Herrn Prof. Dr. Dunken und Herrn Prof. Dr. Kolditz bin ich zu Dank verpflichtet für die Unterstützung der Arbeit und für die Durchsicht des Manuskriptes.

LITERATUR

1. Kemmitt R. D. W., Russell D. R., Sharp D. W. A., *J. Chem. Soc.* (London), **1963**, 4408.
2. Dunken H., Haase W., *Z. Chem.*, **3**, 433 (1963); **4**, 156, 193 (1964); *Proc. 8 ICCO*, Wien und New York 1964, 163 und noch unveröffentlichte Arbeiten.
3. Kolditz L., Haage K., *Z. anorg. allgem. Chem.*, **301**, 36 (1959).
4. Kolditz L., Rehak W., *Z. anorg. allgem. Chem.*, **300**, 322 (1959).
5. Schrewelius N., *Z. anorg. allgem. Chem.*, **238**, 242 (1938).
6. Wells H. L., Metzger F. J., *Am. J. Sci.*, **11**, 453 (1901).
7. Kolditz L., *Z. Chem.*, **2**, 186 (1962).
8. Kolditz L., Nußbücker B., *Z. anorg. allgem. Chem.*, **312**, 299 (1961); Kolditz L., Renno D., *Z. anorg. allgem. Chem.*, **315**, 46 (1962).
9. Roof R. B., *Acta Cryst.*, **8**, 739 (1955); Ibers J. A., *Acta Cryst.*, **9**, 967 (1956).
10. Weber K., Haase W., und Schönherr F., Haase W. (beide Mitt. in Vorbereitung).
11. Bode H., Voss E., *Z. anorg. allgem. Chem.*, **264**, 144 (1951).
12. Burger J. H., *Acta Cryst.*, **15**, 1098 (1962).