

- HAMILTON, W. C. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 502.
 HANSON, H. P., HERMAN, F., LEA, J. D. & SKILLMAN, S. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1040.
 IBERS, J. A. & HAMILTON, W. C. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 781.
International Tables for X-ray Crystallography (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP: A Fortran Thermal-Ellipsoid Plot for Crystal Structure Illustrations*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-3794, Revised.
 MOSCOWITZ, A., CHARNEY, E., WEISS, U. & ZIFFER, H. (1961). *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 4661.
 SCHOMAKER, V., WASER, J., MARSH, R. E. & BERGMAN, G. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 600.
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175.
 SUTTON, L. E. (1965). *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*. Supplement 1956-1959. London: The Chemical Society.

Acta Cryst. (1971). B27, 1982

Eine Wasserstoffbrücke vom Typ F-H...O: Die Kristallstruktur von K[PHO₂(OH)].HF*

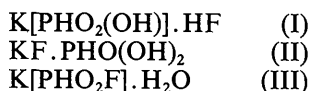
VON HORST ALTENBURG UND DIETRICH MOOTZ†

Abteilung für Röntgenstrukturanalyse, Gesellschaft für Molekularbiologische Forschung m.b.H.,
 3301 Stöckheim über Braunschweig, Deutschland

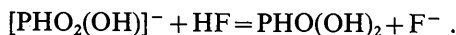
(Eingegangen am 17. August 1970)

The 1:1 adduct of potassium acid phosphite and hydrogen fluoride crystallizes with space group $P2_1/c$, $a = 6.692$, $b = 11.040$, $c = 7.841$ Å, $\beta = 127.88^\circ$, and $Z = 4$. The structure was determined by conventional methods from 867 independent Cu $K\alpha$ intensity data measured on an automatic diffractometer. The final R value was 0.056. The presence of molecular hydrogen fluoride and the hydrogen phosphite anion is evident from the hydrogen atom positions and phosphorus-oxygen bond distances (two short and similar P-O bonds at 1.502 and 1.512 Å and one long P-OH bond at 1.566 Å). The alternative structure KF.PHO(OH)₂ is thus rejected. Another point of interest is a strong but unusual hydrogen bond F-H...O with F...O distance of 2.383 Å.

Bei Versuchen zur Darstellung fluorophosphoriger Säure erhielt Falius (Falius, Mootz & Altenburg, 1970; hier auch eine kurze Mitteilung über die Kristallstrukturanalyse) durch Umsetzung von Fluorwasserstoff mit Kaliumhydrogenphosphit und von Kaliumfluorid mit phosphoriger Säure monokline Kristalle eines 1:1-Adduktes, für das sich zunächst drei Formulierungen mit gleicher Summenformel anbieten:



Die Struktur (III) konnte auf Grund chemischer und spektroskopischer Befunde mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Die Formeln (I) und (II) entsprechen der linken und rechten Seite des Protonenübergangs-Gleichgewichts:



In verdünnter wässriger Lösung liegt dieses weitgehend auf der linken Seite, da phosphorige Säure ($K_1 =$

$1,0 \cdot 10^{-2}$) etwas stärker ist als Flusssäure ($K = 6,7 \cdot 10^{-4}$). Nach Erfahrungen mit anderen kristallinen Säure/Base-Systemen ist der Unterschied der Dissoziationskonstanten jedoch für einen sicheren Schluss auf die Situation auch im festen Zustand zu klein. Zur Entscheidung zwischen den Formeln (I) und (II) wurde daher eine Kristallstrukturanalyse unternommen, deren Durchführung und Ergebnisse im folgenden beschrieben werden.

Experimentelles und kristallographische Daten

Kompakte farblose Kristalle des Adduktes mit gut ausgebildeten Flächen wurden beim Erkalten einer heissgesättigten methanolischen Lösung erhalten. Sie sind im Exsiccator beständig; an der Luft verwittern sie jedoch schnell und greifen beim Aufbewahren in Glasgefäßen deren Oberfläche örtlich an. Für die röntgenographischen Aufnahmen und Messungen wurden sie in Paraffinöl getaucht und in dünnwandige Glaskapillaren eingeschlossen.

Oszillations- und Weissenbergaufnahmen ergaben monokline Symmetrie und die Raumgruppe $P2_1/c$. Die Gitterkonstanten wurden diffraktometrisch und durch eine Ausgleichsrechnung bestimmt zu:

$$\begin{array}{l} a = 6,692 \text{ (2)}, b = 11,040 \text{ (2)}, c = 7,841 \text{ (5) \AA} \\ \beta = 127,88 \text{ (2)}^\circ \end{array}$$

* In grösserem Zusammenhang vorgetragen auf der 11. Diskussionstagung der Sektion für Kristallkunde der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft in Saarbrücken (Altenburg & Mootz, 1970).

† Sonderdrucke von D. Mootz, gegenwärtige Adresse: Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, 7000 Stuttgart 1, Heilbronner Str. 69, Deutschland.

Die Zahlen in Klammern sind geschätzte Standardabweichungen und beziehen sich hier wie an anderen Stellen dieser Arbeit auf den letzten angegebenen Stellenwert. Die Dichte wurde mit der Schwebemethode zu $d_m = 2,14 \text{ g.cm}^{-3}$ bestimmt. Bei vier Formeleinheiten KPFO_3H_3 ($M = 140,096 \text{ g/Mol}$) in der Elementarzelle ($V = 457,2 \text{ \AA}^3$) ist die berechnete Dichte $d_x = 2,03 \text{ g.cm}^{-3}$ und $F(000) = 280$. Eine Formeleinheit bildet also die asymmetrische Einheit der Kristallstruktur.

Die dreidimensionalen Intensitätsdaten wurden auf einem automatischen Einkristall-Diffraktometer (AED nach W. Hoppe der Fa. Siemens) mit $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung im $\theta/2\theta$ -Betrieb nach der sog. Fünfwertmethode bis $\theta_{\text{max}} = 70^\circ$ gemessen. Hierzu mussten wegen der Zer-

setzlichkeit der Substanz nacheinander mehrere Kristalle verwendet werden. Nach der Datenreduktion (ohne Absorptionskorrektur) resultierten 857 beobachtete und 10 nicht beobachtete Reflexe (Nettointensität kleiner als ihre zweifache Standardabweichung).

Strukturbestimmung und Verfeinerung

Die Struktur wurde nach der Schweratommethode bestimmt und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden durch eine Differenz-Fouriersynthese lokalisiert, aber nicht verfeinert. Der abschliessende R -Faktor für alle Atome und alle Reflexe betrug 0,056.

Tabelle 1. Die Atomparameter

Mit den angegebenen thermischen Parametern in \AA^2 lautet der Ausdruck für den Temperaturfaktor: $f_T = \exp[-B \sin^2 \theta / \lambda^2]$ bzw. $f_T = \exp[-\frac{1}{4}(B_{11}h^2a^2 + 2B_{12}hka^2b^2 + \dots)]$. Die B -Werte für die Wasserstoffatome wurden nach der isotropen Verfeinerung der Schweratome geschätzt.

	x	y	z	B
K	0,06765 (13)	0,18023 (6)	0,11877 (11)	
P	0,39918 (14)	0,45511 (7)	0,19510 (12)	
O(1)	0,6624 (4)	0,4916 (2)	0,3840 (4)	
O(2)	0,2300 (5)	0,4239 (3)	0,2644 (4)	
O(3)	0,3796 (5)	0,3477 (3)	0,0659 (4)	
F	0,7572 (5)	0,2368 (3)	0,2068 (4)	
H(1)	0,299	0,552	0,075	1,5
H(2)	0,293	0,454	0,395	2,0
H(3)	0,582	0,252	0,123	3,0

	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
K	0,71 (4)	0,97 (4)	1,43 (4)	0,11 (2)	0,24 (3)	-0,16 (2)
P	0,22 (4)	0,87 (4)	1,01 (5)	0,02 (2)	-0,06 (4)	-0,06 (2)
O(1)	0,39 (9)	1,57 (10)	1,61 (10)	-0,53 (7)	0,28 (8)	-0,48 (7)
O(2)	0,80 (9)	2,71 (12)	2,08 (11)	-1,28 (8)	0,67 (9)	-1,33 (9)
O(3)	0,80 (9)	2,44 (11)	1,64 (10)	0,05 (8)	0,01 (8)	-1,08 (9)
F	1,36 (9)	4,09 (14)	3,18 (11)	0,76 (8)	0,91 (9)	-0,98 (9)

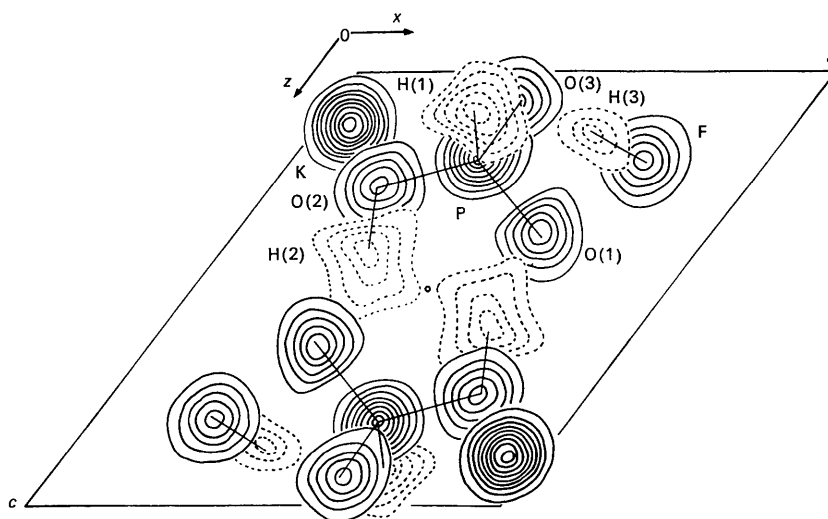


Fig. 1. Elektronendichteverteilung. Abgebildet sind die Maxima zweier asymmetrische Einheiten auf beiden Seiten des Symmetriezentrums in $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$. Die Konturen der schweren Atome beginnen bei 2 e.\AA^{-3} mit Inkrementen von 6 e.\AA^{-3} für K und P und 3 e.\AA^{-3} für F und O. Die gestrichelten Linien für die Wasserstoffmaxima beginnen bei $0,2 \text{ e.\AA}^{-3}$ und haben auch dieses Inkrement.

Bei der Verfeinerung wurden die Reflexe nach $w=1$ für $|F_o| \leq K$ und $w=K^2/|F_o|^2$ für $|F_o| > K$ mit $K=8,65$ bewichtet. Für Wasserstoff wurden die Atomformfaktoren von Stewart, Davidson & Simpson (1965) be-

nutzt, für alle anderen Atome die von Hanson, Herman, Lea & Skillman (1964). Die reellen Komponenten der anomalen Dispersion für Kalium und Phosphor ($Af' = 0,3$ und $0,2$) wurden berücksichtigt. Tabelle 1

Tabelle 2. Beobachtete und berechnete Strukturaktoren

Die drei Spalten bedeuten jeweils $1, 10|F_o|$ und $10F_c$. Die zehn als nicht beobachtet eingestuft Reflexe sind mit einem Stern markiert.

Table with multiple columns of numerical data representing structure factors. The table is organized into several columns, with some entries marked with an asterisk to indicate unobserved reflections. The data includes values for various reflections, such as 0,0,0, 0,1,0, 0,2,0, etc., and their corresponding intensity values.

enthält die endgültigen Atomparameter. Die hiermit berechneten und die beobachteten Strukturparameter stehen in Tabelle 2. Fig. 1 zeigt die Elektronendichteverteilung.

Ergebnisse und Diskussion

Die Substanz ist ein Addukt von Fluorwasserstoff an Kaliumhydrogenphosphit, wird also durch die Formel (I) der Einleitung richtig beschrieben. Das geht aus den Lagen der Wasserstoffmaxima in Fig. 1 und aus den Bindungslängen in Fig. 2 und Tabelle 3 hervor, nach denen am Phosphoratom, am Fluoratom und an *einem* der drei Sauerstoffatome, O(2), je eins der drei Wasserstoffatome kovalent gebunden ist. Es handelt sich um die bisher genaueste Strukturanalyse eines anorganischen Phosphits. Die nächst genaueste und neueste ist die von Li[PHO₂(OH)] durch Philippot & Lindqvist (1970) mit ähnlichen Ergebnissen für das

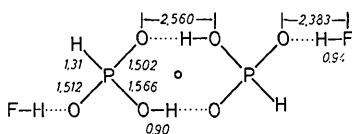


Fig. 2. Bindungslängen und Wasserstoffbrücken (schematisch).

Hydrogenphosphit-Anion: P-O 1,511 (5) und 1,496 (5) Å, P-OH 1,559 (7) Å und P-H 1,17 (6) Å.

Die Hydrogenphosphit-Anionen sind durch zwei kurze Wasserstoffbrücken O-H···O (O···O-Abstand 2,560 Å) zu zentrosymmetrischen Dimeren verknüpft (Fig. 1 und 2 und Tabelle 3). Diese Assoziation ähnelt der kristallinen Carbonsäuren. Von besonderem Interesse ist die starke Wasserstoffbrücke F-H···O (F···O-Abstand 2,383 Å) zwischen molekularem Fluorwasserstoff als Protondonor und dem an der Dimerisierung unbeteiligten dritten Sauerstoffatom des Anions als Protonakzeptor. Über eine Wasserstoffbrücke dieses Typs in einer Kristallstruktur wurde bisher noch nicht berichtet.

Ebenfalls in Tabelle 3 wird die Koordination des Kaliumions beschrieben. Vier Sauerstoffatome und zwei Fluoratome in *cis*-Position an den Ecken eines sehr verzerrten Oktaeders bilden Abstände zum Kaliumion in seinem Inneren von 2,635 bis 2,865 Å. Alternativ bietet sich die Koordinationszahl sieben an, da das nächste Atom, ein Sauerstoffatom, schon im Abstand 3,002 Å folgt, das übernächste, wieder Sauerstoff, aber erst bei 3,733 Å. Eckenverknüpfung über Fluoratome (bzw. bei Koordinationszahl sieben Kantenverknüpfung über jeweils ein Fluor- und ein Sauerstoffatom) erzeugt unendliche Ketten parallel zur *c*-Achse. Diese

Tabelle 3. *Interatomare Abstände und Winkel*

(a) Kovalente Bindungen.

Die Standardabweichungen für Abstände und Winkel mit Wasserstoffatomen werden auf einige Hundertstel Å und einige Grad geschätzt.

P—O(1)	1,502 (2) Å	O(1)—P—O(2)	112,2 (2)°
P—O(2) H(2)	1,566 (4)	O(1)—P—O(3)	116,0 (2)
P—O(3)	1,512 (3)	O(2)—P—O(3)	106,0 (2)
P—H(1)	1,31 Å	O(1)—P—H(1)	105°
O(2)—H(2)	0,90	O(2)—P—H(1)	106
F—H(3)	0,94	O(3)—P—H(1)	111
		P—O(2)—H(2)	112

(b) Wasserstoffbrücken.

Ein gestrichenes Atom liegt in $1-x$, $1-y$, $1-z$.

O(2) (H2)···O(1')	2,560 (4) Å	O(2) (H2)···O(1')—P'	122,9 (1)°
F(H3)···O(3)	2,383 (4)	F(H3)···O(3')—P'	117,5 (1)
H(2)···O(1')	1,68 Å	O(2)—H(2)···O(1')	166°
H(3)···O(3)	1,55	F—H(3)···O(3)	145

(c) Koordination des Kaliumions.

Die Buchstaben beim Atomsymbol bezeichnen die folgenden von x, y, z abweichenden Punktlagen:

$$a = -1 + x, \frac{1}{2} - y, -\frac{1}{2} + z; \quad b = 1 - x, -\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z;$$

$$c = x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z; \quad d = -1 + x, y, z.$$

Die Standardabweichungen für die Winkel liegen alle bei 0,1°. Der hier nicht mehr berücksichtigte siebte Nachbar des Kaliumions ist das Atom O(3) in x, y, z im Abstand 3,002 Å.

K—O(1a)	2,865 (2) Å	K—O(3c)	2,785 (3) Å
K—O(1b)	2,766 (3)	K—F(a)	2,711 (3)
K—O(2)	2,863 (3)	K—F(d)	2,635 (4)
O(1a)—K—O(2)	148,9°	O(1b)—K—O(2)	128,4°
O(1b)—K—F(d)	143,5	O(1b)—K—O(3c)	86,5
O(3c)—K—F(a)	166,2	O(1b)—K—F(a)	105,8
		O(2)—K—O(3c)	78,1
O(1a)—K—O(1b)	82,0	O(2)—K—F(a)	89,0
O(1a)—K—O(3c)	114,7	O(2)—K—F(d)	80,8
O(1a)—K—F(a)	74,2	O(3c)—K—F(d)	78,4
O(1a)—K—F(d)	74,8	F(a)—K—F(d)	94,7

Ketten bilden über gemeinsame Kanten aus Sauerstoffatomen auch in der y -Richtung unbegrenzte Verbände. Benachbarte zweidimensionale Netzwerke dieser Art werden durch die Anionen und F-H...O-Wasserstoffbrücken miteinander verbunden.

Die Autoren danken Herrn Privatdozent Dr H. Falius, Braunschweig, für die Anregung zu dieser Arbeit und Überlassung von Kristallmaterial, dem Rechenzentrum der Technischen Universität Braunschweig und dem Deutschen Rechenzentrum in Darmstadt für Rechenzeit sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für Leihgaben und Sachmittel.

Literatur

- ALBRAND, K.-R., ALTENBURG, H. & MOOTZ, D. (1970). 11. Diskussionstagung der Sektion für Kristallkunde der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft in Saarbrücken, Vortragsreferate *Z. Kristallogr.* **142**, 415.
- FALIUS, H., MOOTZ, D. & ALTENBURG, H. (1970). *Angew. Chem.* **82**, 443.
- HANSON, H. P., HERMAN, F., LEA, I. D. & SKILLMAN, S. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1040.
- PHILIPPOT, E. & LINDQVIST, O. (1970). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **270C**, 1395.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175.

Acta Cryst. (1971). **B27**, 1986

The Crystal Structure of 4-Cyanopyridine

BY MICHAEL LAING,* NEIL SPARROW AND POLLY SOMMERVILLE

Department of Chemistry, University of Natal, Durban, South Africa

(Received 30 October 1970)

The crystal structure of 4-cyanopyridine, $C_6N_2H_4$, has been determined from three-dimensional single-crystal X-ray data collected by standard film techniques. The crystals are orthorhombic, space group *Pccn*, with $a = 3.82 \pm 0.01$, $b = 6.12 \pm 0.01$, $c = 23.22 \pm 0.02$ Å; $Z = 4$; $D_{\text{obs}} = 1.27$, $D_{\text{calc}} = 1.27$ g.cm $^{-3}$. The structure was refined by the least-squares method to a conventional $R = 0.105$ for 550 observed and unobserved data. The molecule retains the twofold axis through the cyano group and pyridine nitrogen atom as a required symmetry element in the unit cell. The bond lengths and angles are quite normal. The mode of packing is unusual, and results in a relatively large 'hole' running through the crystal parallel to a .

Introduction

4-Cyanopyridine is unique among the simpler 4-substituted derivatives of pyridine, as at room temperature it is a white crystalline solid with little odour, while for example, the 4-methyl, ethyl, vinyl, and chloro compounds are liquids, foul smelling and easily oxidized (Heilbron, 1965). The mode of packing of the molecules was therefore of interest and the structure determination was undertaken.

Experimental

Material was purchased from Aldrich Chemical Company and suitable crystals were obtained by sublimation. A well-formed rectangular parallelepiped $0.5 \times 0.2 \times 0.2$ mm was sealed in a capillary and used for all subsequent X-ray work. Oscillation, Weissenberg and precession photographs showed the unit cell to be orthorhombic, and the systematic extinctions, $0kl$ for l odd, $h0l$ for l odd and $hk0$ for $h+k$ odd, were consistent with space group *Pccn*. Unit-cell dimensions were $a = 3.82 \pm 0.01$, $b = 6.12 \pm 0.01$, $c = 23.22 \pm 0.02$ Å, measured from calibrated $0kl$ Weissenberg and $h0l$ precession photographs. The density was measured by flotation

in a chlorobenzene-bromobenzene mixture to be 1.27 ± 0.01 g.cm $^{-3}$, showing 4 molecules per unit cell.

Because there are 8 equivalent positions in the space group, and only 4 molecules per unit cell, the asymmetric unit consists of only half of the molecule. The twofold axis passing through the cyano group and the nitrogen and γ carbon atoms of the pyridine ring must therefore be coincident with a twofold axis parallel to c in the unit cell. The x , y coordinates of these four atoms are thus required to be 0.25, 0.25.

Integrated multiple-film data were collected by the equi-inclination Weissenberg method using Ni-filtered $Cu K\alpha$ radiation for layers $0kl$ to $3kl$. Of the 550 recordable data, 450 were observed above background. The intensities were estimated by visual comparison with a time-calibrated intensity strip. Lorentz and polarization corrections were calculated and applied to the data by hand. Precession photographs were taken of layers $h0l$ to $h2l$ and these data were used to scale the Weissenberg data and to supply intensities for certain reflections that had been obscured by the beam catcher. Unobserved data were given the value $I_{\text{min}}/2$.

A three-dimensional temperature-sharpened Patterson map was calculated using the 450 observed data. (The values of F_{obs}^2 were multiplied by the value