

Kalium-dioxonium-hexafluoroaluminat

VON GERLINDE FRENZEN UND WERNER MASSA*

Fachbereich Chemie der Philipps-Universität, Hans-Meerwein-Str., D-3550 Marburg,
Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 21. Dezember 1988; angenommen am 30. Mai 1989)

Abstract. $(\text{H}_3\text{O})_2\text{KAlF}_6$, $M_r = 218.12$, cubic, $P\bar{a}3$, $a = 8.6464(4) \text{ \AA}$, $V = 646.41 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $D_x = 2.241$, $D_m = 2.25 \text{ g cm}^{-3}$, $\lambda(\text{Mo K}\alpha) = 0.71069 \text{ \AA}$, $\mu = 9.3 \text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 432$, $T = 293 \text{ K}$, $R = 0.026$ for 133 unique reflections. The structure is related to the elpasolite (K_2NaAlF_6) structure. The H_3O^+ ions donate three very strong hydrogen bonds ($\text{O}\cdots\text{F}$ 2.460 \AA) to nearly undistorted isolated AlF_6^{3-} anions.

Einleitung. Auf der Suche nach Fluoriden, die möglicherweise Protonenleitung zeigen, stießen wir auf eine von Kolditz, Bentrup & Titt (1983) beschriebene Verbindung K_2HAlF_6 . Versuche, Kristalle der strukturell nicht näher aufgeklärten Substanz in unserem Labor herzustellen, führten jedoch stets zu dem bisher nicht bekannten Oxoniumsalz $(\text{H}_3\text{O})_2\text{KAlF}_6$, über dessen Struktur wir hier berichten.

Experimentelles. Ähnlich dem von Bentrup & Kolditz (1986) benutzten Verfahren wurden 0,5 g Al (Späne) in 25 ml 38%iger HF gelöst und die Lösung wegen leichter Trübung filtriert. Dazu wurden 1,1 g KF gelöst in 10 ml 38%iger HF gegeben. Die auch von Kolditz *et al.* (1983) beschriebene dabei auftretende Trübung blieb auch nach Zugabe weiterer 5 ml Flußsäure bestehen. Die Lösung wurde nun in einem PMP-Behälter, dessen Deckel mit einer kleinen Bohrung versehen war, in ein größeres mit Ethanol gefülltes Gefäß gestellt. Innerhalb einiger Tage bildeten sich im inneren Gefäß klare farblose Kristalle in Form hexagonaler Prismen.

Analysen: F⁻ gef. 52,0%, ber. 52,26%; K⁺ gef. 17,7%, ber. 17,93%. Die pyknometrisch unter *n*-Octan gemessene Dichte betrug $2,25 \text{ g cm}^{-3}$.

Die Gitterkonstante wurde aufgrund von 30 Reflexen einer Guinier-Pulveraufnahme (Cu $K\alpha_1$ -Strahlung, BaF₂ als Standard) verfeinert. Ein Kristall mit den Abmessungen $0,15 \times 0,15 \times 0,6 \text{ mm}$ wurde auf einem Vierkreis-Diffraktometer (CAD-4, Enraf-Nonius) mit graphitmonochromatisierter Mo $K\alpha$ -Strahlung in ω -scan-Technik [Scan-Breite $(0,5 +$

$0,35t\theta)^\circ$ und zusätzlich 25% vor und nach jedem Reflex zur Untergrundbestimmung] vermessen. Jede Stunde wurden zwei Reflexe zur Intensitätskontrolle angefahren (max. Schwankung unter 3%) sowie alle 250 Reflexe die Orientierung überprüft. Im Bereich $1 < \theta < 22^\circ$ mit $-9 < h < 9$, $-9 < k < 9$, $-9 < l < 1$ wurden 2077 Reflexe erfaßt, von denen alle 133 unabhängigen ($R_{\text{int}} = 0,017$) verwendet wurden. Die Struktur wurde mit Patterson-Methoden (Sheldrick, 1986) gelöst und mit Gewichten $w = 1/\sigma^2(F_o)$ verfeinert [Minimalisierung von $\sum w(\Delta F)^2$, Sheldrick, 1976].† Das H-Atom konnte in einer Differenz-fouriersynthese lokalisiert und frei mit isotropem Temperaturfaktor verfeinert werden, während die schwereren Atome, soweit dies symmetriebedingt möglich war, mit anisotropen Temperaturparametern beschrieben wurden. Eine Absorptions- oder Extinktionskorrektur erwies sich als nicht notwendig. Bei 21 Parametern ergaben sich Zuverlässigkeitsfaktoren $R = 0,026$ und $wR = 0,019$ [Δ/σ im letzten Zyklus unter 0,0005; $\rho_{\text{max,min}} + 0,20$ bzw. $-0,39 \text{ e \AA}^{-3}$, Atomformfaktoren für Neutralatome von Cromer & Mann (1968), anomale Dispersion berücksichtigt (Cromer & Liberman, 1970)]. Die resultierenden Atomparameter sind in Tabelle 1 aufgeführt, die Bindungslängen und Winkel in Tabelle 2.

Diskussion. Die Struktur besteht aus isolierten nahezu regulären $[\text{AlF}_6]$ -Oktaedern, deren Zentren allseits flächenzentriert angeordnet sind (Fig. 1), wie es dem Elpasolith-Typ $[\text{K}_2\text{NaAlF}_6]$ -Struktur (Morss, 1974), Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ entspricht. Die Kaliumionen besetzen die Na-Positionen, ebenfalls Oktaederlücken der von den Fluoridionen und den Oxoniumionen (KZ 12) gebildeten verzerrten kub. dichtesten Packung dieser Perowskit-Überstruktur. Die Erniedrigung der Raumgruppe nach $P\bar{a}3$ ist auf die niedrige Symmetrie der Oxoniumionen und die

† Eine Liste der Strukturparameter ist bei der British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 52275: 2 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

* Korrespondenzautor.

Tabelle 1. *Atomparameter und Temperaturfaktoren (Å)* für $(\text{H}_3\text{O})_2\text{KAlF}_6$

Die Standardabweichungen sind in Klammern.

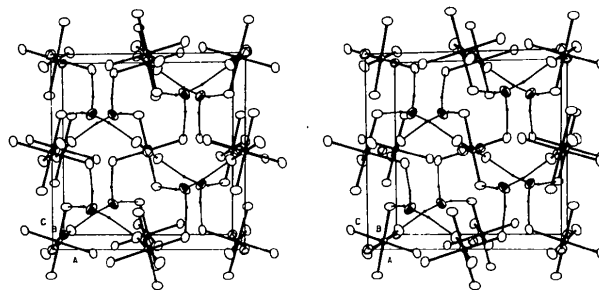
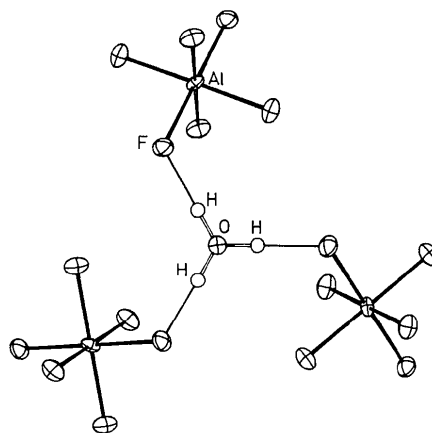
	x	y	z	$U_{11}(U)$	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
K	0	0	0	0,0202 (4)	U_{11}	U_{11}	0,0023 (3)	U_{23}	U_{23}
Al	$\frac{1}{2}$	0	0	0,0123 (5)	U_{11}	U_{11}	-0,0041 (11)	U_{23}	U_{23}
F	0,4399 (1)	0,1946 (1)	0,0488 (1)	0,0221 (7)	0,0142 (7)	0,0264 (7)	-0,0023 (6)	0,0066 (6)	0,0007 (5)
O	0,1971 (2)	x	x	0,0250 (7)	U_{11}	U_{11}	0,0093 (9)	U_{23}	U_{23}
H	0,292 (3)	0,205 (5)	0,151 (4)	0,065 (10)					

Tabelle 2. *Interatomare Abstände (Å) und Winkel (°)*

Al—F	6 ×	1,811 (1)	F—Al—F	89,06 (5)
K—F	6 ×	2,724 (1)		90,94 (5)
K—O	2 ×	3,952 (2)		
O—H		0,91 (3)	H—O—H	111 (3)
H···F		1,56 (3)	O—H···F	168 (2)
O···F		2,460 (2)		

starken gerichteten H-Brücken zu jeweils einem Fluoridion dreier benachbarter AlF_6^{3-} -Anionen (Fig. 2) zurückzuführen, die wohl auch für die Neigung der Oktaeder gegenüber den Zellkanten um $21,7^\circ$ verantwortlich sind. Das O-Atom verschiebt sich dadurch von der 'Ideallage' der Elpasolithe ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$) entlang der Raumdiagonale auf (0,197, 0,197, 0,197). Dadurch kommt auch das Kaliumion in die Lage, seine Koordination durch sechs Fluoridionen um zwei zusätzliche K—O-Kontakte auf $6+2$ zu erweitern.

Da jedes Fluoridion eine gleichwertige H-Brücke zu einem jeweils anderen Oxoniumion ausbildet, entsteht ein hochsymmetrisches dreidimensionales Netzwerk (Fig. 1). Die H-Brücken gehören mit einem O···F-Abstand von nur 2,460 (2) Å zu den kürzesten der bisher bekannten O—H···F-Brücken. Nur in den nur bei sehr tiefen Temperaturen existierenden 'Flußsäurehydraten' $\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{HF}$ ($n = 1, 2, 4$) (Mootz, Ohms & Poll, 1981; Mootz & Poll, 1982) werden ähnlich kurze Abstände gefunden (2,40–2,64 Å), während in den wenigen strukturell untersuchten Oxonium-Fluorometallaten stets deutlich längere O···F-Abstände beobachtet werden [z.B. $(\text{H}_3\text{O})_2\text{AlF}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 2,53–2,58 Å (Trunov, Efremov, Konstantinova, Velikodnyi & Golota, 1980); $(\text{H}_3\text{O})\text{-TiF}_5$: 2,51–2,56 Å (Cohen & Selig, 1982); $\text{H}_2\text{TiF}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{H}_2\text{TiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 2,52–2,80 Å (Mootz, Oellers & Wiebcke, (1988a); $(\text{H}_3\text{O})\text{-ZrF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $(\text{H}_3\text{O})\text{ZrF}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 2,63–2,78 Å (Charpin, Lance, Nierlich, Vigner & Lambard, 1988); $(\text{H}_3\text{O})\text{AsF}_6$: 2,62–2,67 Å (Mootz & Wiebcke, 1986)]. Wir führen dies teils auf die hohe negative Ladung des AlF_6^{3-} -Anions zurück, die die Fluoridliganden zu guten H-Brücken-Akzeptoren macht, vor allem aber auf die 'komprimierende' Wirkung der Kaliumionen auf die Packung dieser Anionen. Die soeben publizierten Strukturen von $\text{H}_3\text{AlF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{H}_2\text{AlF}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Mootz, Oellers & Wiebcke,

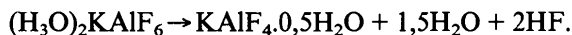
Fig. 1. ORTEP-Stereoezeichnung (Johnson, 1965) einer Elementarzelle von $(\text{H}_3\text{O})_2\text{KAlF}_6$. Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Kaliumionen mit Grundellipsen, O-Atome zusätzlich mit schattiertem Oktanten gezeichnet. H-Atome mit willkürlichem Radius.Fig. 2. H-Brückenbindungen von einem Oxoniumion zu den AlF_6^{3-} -Anionen. Projektion aus der [111]-Richtung.

1988b) enthalten H_3O^+ -Gruppen mit O···F—H-Brücken-Abständen zwischen 2,56 und 2,72 Å.

Aus der Gitterkonstante unserer Oxonium-Verbindung läßt sich durch Vergleich mit anderen Elpasolithen (Massa & Babel, 1988) für das Oxoniumion ein effektiver Ionenradius von 1,70 Å abschätzen, also geringfügig kleiner als für das Rb^+ -ion.

Es erscheint möglich, daß die von Bentrup & Kolditz (1986) beschriebene Verbindung ' K_2HAlF_6 ' zumindest teilweise das hier vorgestellte Oxoniumsalz enthält. Mit dieser Annahme ist sowohl das

Zellvolumen als auch die thermische Zersetzung zu $\text{KAlF}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ einfach zu erklären:*



Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für ihre Unterstützung.

*Anmerkung bei der Korrektur: Inzwischen wurde dies auch durch Bentrup & Kolditz (1989) klargestellt.

Literatur

- BENTRUP, U. & KOLDITZ, L. (1986). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **540/541**, 8–14.
- BENTRUP, U. & KOLDITZ, L. (1989). *J. Therm. Anal.* **34**, 3–4.
- CHARPIN, P., LANCE, M., NIERLICH, M., VIGNER, J. & LAMBARD, J. (1988). *Acta Cryst.* **C44**, 1698–1701.
- COHEN, S. & SELIG, H. (1982). *J. Fluorine Chem.* **20**, 349–356.
- CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1891–1898.
- CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Bericht ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, VSta.
- KOLDITZ, L., BENTRUP, U. & TITT, I. (1983). *Z. Chem.* **23**, 231–232.
- MASSA, W. & BABEL, D. (1988). *Chem. Rev.* **88**, 275–296.
- MOOTZ, D., OELLERS, E.-J. & WIEBCKE, M. (1988a). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **564** 17–25.
- MOOTZ, D., OELLERS, E.-J. & WIEBCKE, M. (1988b). *Acta Cryst.* **C44**, 1334–1337.
- MOOTZ, D., OHMS, U. & POLL, W. (1981). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **479**, 75–83.
- MOOTZ, D. & POLL, W. (1982). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **484**, 158–164.
- MOOTZ, D. & WIEBCKE, M. (1986). *Inorg. Chem.* **25**, 3095–3097.
- MORSS, L. R. (1974). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **36**, 3876–3878.
- SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76*. Programm für die Kristallstrukturbestimmung. Univ. Cambridge, England.
- SHELDRIK, G. M. (1986). *SHELXS86*. Programm für die Kristallstrukturaufklärung. Univ. Göttingen, Bundesrepublik Deutschland.
- TRUNOV, V. K., EFREMOV, V. A., KONSTANTINOVA, L. I., VELIKODNYI, YU. A. & GOLOTA, A. F. (1980). *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **253**, 108–110.

Acta Cryst. (1990). **C46**, 192–195

Coordination Mode of 4-Pyridinecarbaldehyde Phenylhydrazone. Structure of Dichloro(4-pyridinecarbaldehyde phenylhydrazone)- (tri-*n*-propylphosphine)palladium(II)

BY GIUSEPPE BRUNO, MATTEO CUSUMANO, ANTONINO GIANNETTO, ANTONIO GIUFFRIDA
AND GIOVANNI GUGLIELMO

*Dipartimento di Chimica Inorganica e Struttura Molecolare, Vill. S. Agata, Salita Sperone 31,
98010 Messina, Italy*

(Received 18 April 1988; accepted 8 May 1989)

Abstract. $[\text{PdCl}_2(\text{C}_9\text{H}_{21}\text{P})(\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_3)]$, $M_r = 534.8$, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 8.049$ (1), $b = 25.104$ (3), $c = 12.251$ (2) Å, $\beta = 91.02$ (2)°, $V = 2475.1$ (4) Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.435$ Mg m⁻³, $\text{Mo } K\alpha$, $\lambda = 0.71069$ Å, $\mu = 1.03$ mm⁻¹, $F(000) = 1096$, $T = 298$ K, final $R = 0.044$, $wR = 0.047$ for 2145 independent reflections [$I > 3\sigma(I)$]. The title complex was prepared by reaction of 4-pyridinecarbaldehyde phenylhydrazone (pap) with the dichloro-bridged complex $[\text{Pd}_2(\text{PPr}_3)_2\text{Cl}_4]$ in dichloromethane. $[\text{Pd}(\text{PPr}_3)(\text{pap})\text{Cl}_2]$ has a square-planar geometry with the two chlorides *trans* to each other. The hydrazone coordinates through the pyridine N atom in a *syn* configuration instead of through the generally preferred N-iminic site.

Introduction. The capability of hydrazones to behave as nitrogen-donor ligands with respect to transition metals is well established (Cockburn, Howe,

Keating, Johnson & Lewis, 1973). In the hydrazones derived from aldehydes $R_1R_2\text{C}=\text{N}^1-\text{N}^2\text{HR}_3$ both iminic and aminic N atoms (N^1 and N^2) are potential donor sites (Stapfer, D'Andrea & Herber, 1972; Stapfer & D'Andrea, 1971; Bresciani-Pahor, Calligaris, Delise, Randaccio, Maresca & Natile, 1976; Nolte & Singleton, 1974; Natile, Gasparrini, Misiti & Perego, 1977), though coordination through N^1 is generally observed. When R_1 or R_2 are groups bearing donor atoms the hydrazone can exhibit at least one more coordination mode. In addition, these hydrazones may adopt *syn* or *anti* configurations. In this paper we report the structure of the complex *trans*- $[\text{Pd}(\text{PPr}_3)(\text{pap})\text{Cl}_2]$ where the pap ligand (4-pyridinecarbaldehyde phenylhydrazone) is a potentially multidentate ligand. This compound was obtained by the cleavage of the chloro-bridged complex $[\text{Pd}_2(\text{PPr}_3)_2\text{Cl}_4]$ with the hydrazone. Its IR