

Acta Cryst. (1999). C55, 703–705

Tieftemperaturstruktur von diaqua-hydrogen(1+) hexachloroantimonat, $\text{H}_5\text{O}_2^+\cdot\text{SbCl}_6^-$

ROLF MINKWITZ UND CLAUDIA HIRSCH

Anorganische Chemie, Fachbereich Chemie der Universität Dortmund, 44221 Dortmund, Germany. E-mail: minkwitz@citir.chemie.uni-dortmund.de

(Eingegangen am 16. Juli 1998; angenommen am 21. Dezember 1998)

Abstract

The cations and anions in diaquahydrogen(1+) hexachloroantimonate, $(\text{H}_5\text{O}_2)[\text{SbCl}_6]$, are linked by hydrogen bonds to form twelve-membered rings. The $\text{O}\cdots\text{O}$ distance in the H_5O_2^+ cation, which displays crystallographic twofold symmetry, is 2.400 (3) Å, indicating a strong hydrogen bond. The anion, with formal inversion symmetry, has an almost regular octahedral structure.

Kommentar

Strukturuntersuchungen an Einkristallen, welche Aqua-komplexe des Protons, $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$, beinhalten, sind vielzählig (Ratcliffe & Irish, 1986; Yaroslavtsev *et al.*, 1990). Der Ladungsaustausch des Protons erfolgt durch Ausbildung von Wasserstoffbrücken zu benachbarten Wassermolekülen oder Anionen. Wählt man für das Anion das als schlechter Wasserstoffbrückenpartner bekannte Hexachloroantimonat, so sollte es zu einer Verminderung der Wechselwirkung zwischen Kation und Anion führen. Spektroskopische Untersuchungen (Ortwein & Schmidt, 1976) und Röntgenstrukturanalysen (Matheson & Whitla, 1978; Henke, 1980, 1985) an Hydroxoniumhexachloroantimonaten sind bereits durchgeführt worden. Die Stammverbindung der Hydroxoniumhexachloroantimonate, das $\text{H}_3\text{O}^+\cdot\text{SbCl}_6^-$, ist, wie von Ortwein & Schmidt (1976) nachgewiesen, nicht existent, da das H_3O^+ -Kation durch einen Ladungsausgleich über Wasserstoffbrücken stabilisiert werden muß. Erst bei Zugabe eines weiteren Wassermoleküls ist eine ausreichende Stabilisierung erreicht. Hier gelang Matheson & Whitla (1978) die Aufklärung der Kristallstruktur bei Raumtemperatur. Allerdings betrug der R -Wert 0,116 für 224 beobachtete Reflexe, und es konnten keine Wasserstoffatome lokalisiert werden. Bei Betrachtung der gefundenen Sauerstoff-Chlor-Abstände geht hervor, daß keine Wechselwirkungen zwischen Kationen und Anionen vorliegen, da die Abstände länger als die Summe der van der Waals Radien sind (Bondi, 1964). Um die Ergebnisse zu verifizieren, wurden nun weitere

strukturelle Untersuchungen an diesem Salz bei 173 K durchgeführt.

Im Gegensatz zur Raumtemperaturstruktur, die in der orthorhombischen Raumgruppe *Immm* ($Z = 2$) kristallisiert, kristallisiert die Verbindung bei 173 K in der monoklinen Raumgruppe *C2/c* ($Z = 4$). Das Anion liegt auf einem Symmetriezentrum der Raumgruppe und die zweizählige Drehachse verläuft durch das Brückenwasserstoffatom des Kations. Der $\text{O}\cdots\text{O}$ -Abstand im Kation beträgt 2,400 (3) Å und ist damit signifikant kürzer als in der von Matheson & Whitla (1978) beschriebenen Form mit 2,52 (1) Å. Das Brückenproton H1 befindet sich hierbei annähernd in der Mitte der Verbindungslinie zwischen den beiden Sauerstoffatomen, wie es bei einem solch kurzen $\text{O}\cdots\text{O}$ -Abstand zu erwarten ist (Tuckerman *et al.*, 1997). Der $\text{O}-\text{H}_1-\text{O}$ -Winkel beträgt 169,16 (19)° und der $\text{O}-\text{H}_1$ -Abstand 1,205 (8) Å. Die Chlor-Sauerstoff-Abstände weisen auch hier nicht auf Wasserstoffbrücken hin, die Abstände liegen im gleichen Bereich, wie in der Verbindung von Matheson & Whitla (1978). Betrachtet man allerdings die in der Fouriersynthese ermittelten Wasserstoffatome, so stellt man fest, daß doch Wasserstoffbrücken ausgebildet werden. Die gefundenen $\text{H}\cdots\text{Cl}$ -Abstände mit 2,512 und 2,637 Å sind *ca* 20% kürzer als die Summe der beiden van der Waals-Radien von 2,95 Å. Dadurch entstehen über Kationen und Anionen verbrückte gewellte Zwölfringe (Abb. 1).

Das Anion bildet ein nahezu ungestörtes Oktaeder mit einer maximalen Winkelabweichung von 0,3°. Die $\text{Sb}-\text{Cl}$ -Bindungslängen variieren von 2,367 (1) bis

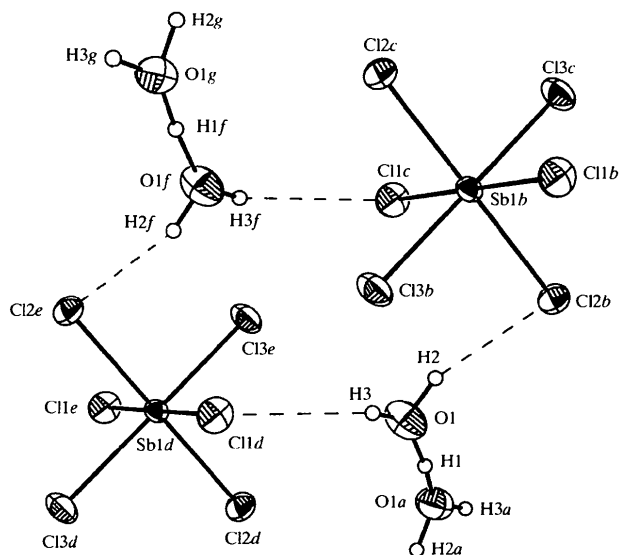


Abb. 1. Darstellung der Zwölfringe im $\text{H}_5\text{O}_2^+\cdot\text{SbCl}_6^-$. Die Schwingungsellipsoide sind für alle Atome außer für die Wasserstoffatome für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit angegeben. Symmetrieeoperationen: (a) $-x, y, \frac{1}{2} - z$; (b) $-\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, -z$; (c) $-\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, z$; (d) $-x, 1 - y, -z$; (e) $x, 1 + y, z$; (f) $-\frac{1}{2} - x, \frac{3}{2} - y, -z$; (g) $-\frac{1}{2} + x, \frac{3}{2} - y, -\frac{1}{2} + z$.

2,370 (1) Å und liegen somit im typischen Bereich von SbCl₆⁻-Anionen (Minkwitz *et al.*, 1993, 1995).

Experimentelles

In einem Reaktionsgefäß werden im Hochvakuum bei 77 K SbCl₅ (470 mg, 1,6 mmol), HCl (520 mg, 14,3 mmol) und CH₂Cl₂ (10 ml) kondensiert. Anschließend wird auf 238 K erwärmt. Danach werden wiederum im Hochvakuum bei 77 K H₂O (60 mg, 3,2 mmol) aufkondensiert. Zur Reaktion wird 24 h bei 203 K belassen. Nach dem Entfernen von überschüssigem HCl und CH₂Cl₂ im Hochvakuum verbleibt ein kristalliner farbloser Feststoff.

Kristalldaten

(H₅O₂)[SbCl₆]
M_r = 371,49
 Monoklin
 C2/c
a = 12,106 (2) Å
b = 6,8310 (10) Å
c = 13,411 (3) Å
 β = 116,74 (3)°
V = 990,4 (3) Å³
Z = 4
D_x = 2,491 Mg m⁻³
D_m nicht gemessen

Mo K α Strahlung
 λ = 0,71069 Å
 Gitterparameter aus 22 Reflexen
 θ = 8,39–14,99°
 μ = 4,344 mm⁻¹
T = 173 (2) K
 Parallelepiped
 0,2 × 0,1 × 0,1 mm
 Farblos

Datensammlung

MACH-3 Diffraktometer
 ω -2 θ Abtastung
 Absorptionskorrektur:
 ψ scan (North *et al.*, 1968)
 T_{\min} = 0,491, T_{\max} = 0,648
 3312 gemessene Reflexe
 1438 unabhängige Reflexe
 1018 Reflexe mit
 $I > 2\sigma(I)$

R_{int} = 0,051
 θ_{max} = 29,96°
 h = -16 → 16
 k = -9 → 7
 l = -18 → 18
 4 Kontrollreflexe
 alle 500 Reflexen
 Intensitätsschwankung:
 <5%

Verfeinerung

Verfeinerung auf F^2
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,034$
 $wR(F^2) = 0,064$
 $S = 0,995$
 1438 Reflexe
 45 Parameter
 H-Atome: Text sehen
 Berechnete Gewichtung
 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0239P)^2]$, wobei
 $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

$(\Delta/\sigma)_{\text{max}}$ = -0,013
 $\Delta\rho_{\text{max}}$ = 1,080 e Å⁻³
 $\Delta\rho_{\text{min}}$ = -0,730 e Å⁻³
 Extinktionskorrektur: keine
 Atomformfaktoren aus
International Tables for Crystallography (Vol. C)

Tabelle 1. Atomkoordinaten und isotrope äquivalente Verschiebungsparameter (Å²)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{äq}
Sb1	0	0	0	0,01814 (5)
Cl1	0,10613 (7)	0,29563 (12)	0,07804 (7)	0,0318 (2)
Cl2	-0,14795 (7)	0,17557 (13)	-0,15451 (6)	0,0301 (2)
Cl3	-0,12320 (6)	0,04257 (13)	0,09451 (6)	0,0320 (2)
O1	-0,0940 (2)	0,5276 (5)	0,1643 (2)	0,0465 (8)

Tabelle 2. Geometrische Parameter (Å, °)

Sb1—Cl2	2,3665 (11)	Sb1—Cl3	2,3700 (9)
Sb1—Cl1	2,3694 (9)		
Cl2—Sb1—Cl1	90,07 (4)	Cl1—Sb1—Cl3	90,34 (3)
Cl2—Sb1—Cl3	89,75 (3)		

Tabelle 3. Wasserstoffbrückengeometrie (Å, °)

<i>D</i> —H... <i>A</i>	<i>D</i> —H	H... <i>A</i>	<i>D</i> ... <i>A</i>	<i>D</i> —H... <i>A</i>
O1—H1...O1 ⁱⁱ	1,205 (8)	1,205 (8)	2,400 (3)	169,16 (19)
O1—H2...Cl2 ⁱⁱⁱ	0,901	2,512	3,366 (3)	158,45
O1—H3...Cl1 ⁱⁱⁱ	0,917	2,637	3,408 (3)	142,14

Symmetriebezeichnungen: (i) -*x*, *y*, $\frac{1}{2}$ - *z*; (ii) $-\frac{1}{2}$ - *x*, $\frac{1}{2}$ - *y*, -*z*; (iii) -*x*, 1 - *y*, -*z*.

Die Kristallstruktur wurde anhand der Pattersonfunktion und nachfolgenden Differenzfouriersynthesen aufgeklärt. Die Positionen der H-Atome wurden einer Differenzfouriersynthese entnommen. Die Wasserstoffatome wurden sowohl frei als auch eingeschränkt (constrained) verfeinert.

Datensammlung: MACH-3 ARGUS Software (Nonius BV, 1976). Zellverfeinerung: MACH-3 ARGUS Software. Datenreduktion: NRCVAX (Gabe *et al.*, 1989). Lösung der Strukturen: SHELXS86 (Sheldrick, 1990). Verfeinerung der Strukturen: SHELXL93 (Sheldrick, 1993). Molekülgrafik: SHELXTL-Plus (Sheldrick, 1991). Programm für die Herstellung von Veröffentlichungsmaterialien: SHELXL93, PARST (Nardelli, 1983) und PLATON (Spek, 1982).

Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Ergänzende Daten für diese Veröffentlichung können vom elektronischen Archiv des IUCr (Referenz: JZ1325) bezogen werden. Zugangsmöglichkeiten für diese Daten werden auf der dritten Umschlagseite beschrieben.

Literatur

- Bondi, A. (1964). *J. Phys. Chem.* **68**, 441–451.
 Gabe, E. J., Le Page, Y., Charland, J.-P., Lee, F. L. & White, P. S. (1989). *J. Appl. Cryst.* **22**, 384–387.
 Henke, H. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 2001–2005.
 Henke, H. (1985). *Z. Kristallogr.* **172**, 263–279.
 Matheson, H. M. & Whitla, W. A. (1978). *Can. J. Chem.* **56**, 957–958.
 Minkwitz, R., Lohmann, U. & Preut, H. (1995). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **621**, 1547–1551.
 Minkwitz, R., Meckstroth, W. & Preut, H. (1993). *Z. Naturforsch. Teil B*, **48**, 19–22.
 Nardelli, M. (1983). *Comput. Chem.* **7**, 95–98.
 Nonius BV (1996). MACH-3 ARGUS Software. LINUX version. Nonius BV, Delft, The Netherlands.
 North, A. C. T., Phillips, D. C. & Mathews, F. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 351–359.
 Ortwein, R. & Schmidt, A. (1976). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **425**, 10–16.
 Ratcliffe, C. J. & Irish, D. E. (1986). *The Nature of the Hydrated Proton. Part One: The Solid and Gaseous States*, Bd. 2, pp. 149–214, in *Water Science Reviews: An Annual Journal*, herausgegeben von F. Franks. Cambridge: University Press.
 Sheldrick, G. M. (1990). *Acta Cryst.* **A46**, 467–473.
 Sheldrick, G. M. (1991). SHELXTL-Plus. Fassung Nr. 4.1. Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA.
 Sheldrick, G. M. (1993). SHELXL93. Program for the Refinement of Crystal Structures. Universität Göttingen, Deutschland.
 Spek, A. L. (1982). *The EUCLID Package*. In *Computational Crystallography*, herausgegeben von D. Sayre. Oxford: Clarendon Press.

- Tuckerman, M. E., Marx, D., Klein, M. L. & Parrinello, M. (1997). Yaroslavtsev, A. B., Prozorovskaya, Z. N. & Chuvayev, V. F. (1990).
Science, **275**, 817–820. *Russ. J. Inorg. Chem.* **35**, 936–942.