Chem. Ber. 106, 734 – 744 (1973)

# $\overset{+}{N}$ —H···O-Brückenbindung bei Dipyridinium-octafluoro-di- $\mu$ -oxo-diarsenat, (C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>N)<sub>2</sub>As<sub>2</sub>F<sub>8</sub>O<sub>2</sub>; Kristall- und Molekülstruktur

Wolfgang Haase

Eduard-Zintl-Institut, Lehrstuhl für Physikalische Chemie I der Technischen Hochschule Darmstadt, D-6100 Darmstadt

Eingegangen am 27. Oktober 1972

Das dimere Anion (As<sub>2</sub>F<sub>8</sub>O<sub>2</sub>)<sup>2-</sup> ist mit dem Pyridinium-Kation über eine Wasserstoffbrücke

 $N-H\cdots O$  verknüpft. Der Abstand  $N\cdots O$  beträgt 2.86 Å, die Wellenzahl der  $\nu N - H(O)$ -Schwingung liegt bei 3240 cm<sup>-1</sup>. Die Ergebnisse der dreidimensionalen Röntgenstrukturanalyse werden dargelegt.

## N-H...O-Hydrogen Bonding by Dipyridinium Octafluoro-di- $\mu$ -oxo-diarsenate, $(C_5H_6N)_2As_2F_8O_2$ ; Crystal and Molecular Structure

The dimeric anion  $(As_2F_8O_2)^{2-}$  is coupled to the pyridinium cation by a hydrogen bond,

 ${\stackrel{\tau}{N}}$  – H · · · O. The distance N · · · O and the wave number of the N - · H(O)-stretching vibration are 2.86 Å and 3240 cm<sup>-1</sup>, respectively. The results of threedimensional X-ray structure analysis are given.

In einer kurzen Mitteilung<sup>1)</sup> wurde berichtet, daß die von *Kolditz*, *Nußbücker* und *Schönherr*<sup>2)</sup> dargestellte Verbindung C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>NAsF<sub>4</sub>O das dimere, über zwei Sauerstoffatome verbrückte Anion (As<sub>2</sub>F<sub>8</sub>O<sub>2</sub>)<sup>2-</sup> enthält. Fraglich blieb aber die Funktion des Protons, das entweder ausschließlich am Pyridinstickstoff fixiert sein oder in Form von

Wasserstoffbrücken  $\overset{+}{N}-H\cdots F$  oder  $\overset{+}{N}-H\cdots O$  vorliegen könnte. Zur Klärung dieser Frage wurde die seinerzeit begonnene Strukturbearbeitung neu aufgenommen und auf der Grundlage eines dreidimensionalen Datensatzes abgeschlossen.

#### 1. Experimentelles und Gang der Strukturanalyse

Zur genauen Ermittlung der Gitterkonstanten wurden Pulveraufnahmen nach Guinier-Hägg angefertigt. Die nach der Kleinste-Quadrate-Methode orhaltenen, gegenüber l. c. <sup>1)</sup> verbesserten Daten sind:

a = 8.323 (4),	b = 7.357 (4),	c = 8.395 (4)  Å;
a = 92.77 (4),	$\beta = 130.14$ (2),	$\gamma = 91.04 (4)^{\circ};$
$V = 391.67 \text{ Å}^3$ ,	$D_{\rm röntg.} = 2.094  {\rm g} \cdot {\rm cm}^{-3}$	$\mu r(Cu_{K\alpha}) \approx 0.7.$

<sup>1)</sup> H. Dunken und W. Haase, Z. Chem. 4, 156 (1964).

<sup>2)</sup> L. Kolditz, B. Nußbücker und M. Schönherr, Z. Anorg. Allg. Chem. 335, 189 (1965).

	Die ani	sotropen Temperatur	Tab. 1. Ator roarameter in Å <sup>2</sup> h	m- und Tempe aben die Forr	eraturparame m $exp[-\frac{1}{2}(B_{1})$	ter. $h^{2}a^{*2}+\cdots$	+ <b>B</b> 122hka*b*-i	[(	
		-			7 <b>7</b>				
	x/a	y/b	z/c	$B_{11}$	$B_{22}$	$B_{33}$	$B_{12}$	$B_{13}$	$B_{23}$
As	0.4732 (1)	0.0028 (2)	0.3236 (1)	2.69 (2)	2.61 (7)	2.77 (2)	- 0.28 (3)	2.03 (2)	0.05 (4)
F <sub>1</sub>	0.4815 (9)	0.2318 (13)	0.3260 (9)	3.9 (2)	3.8 (5)	3.5 (2)	-1.2 (2)	-2.7 (1)	1.0 (2)
${\rm F}_2$	0.2518 (13)	-0.0001 (16)	0.0555 (11)	6.4 (3)	5.3 (6)	3.5 (2)	-0.1 (4)	-2.8 (2)	1.0 (3)
Г3	0.3520 (10)	-0.0101 (15)	0.2773 (10)	5.5 (2)	5.2 (6)	6.0 (2)	0.4 (3)	-4.4 (1)	-0.5 (3)
$\mathbf{F}_4$	0.4583 (8)	-0.2363 (13)	0.2998 (8)	4.1 (2)	4.5 (4)	4.2 (2)	-0.1 (2)	-2.5 (1)	- 0.1 (2)
0	0.3124 (9)	0.0112 (15)	0.3986 (10)	2.3 (1)	4.9 (6)	3.6 (2)	-0.2 (2)	-1.7 (1)	0.3 (3)
z	0.0705 (12)	0.3248 (20)	0.2876 (12)	4.2 (2)	4.6 (7)	3.7 (2)	-0.9 (3)		-0.0 (3)
C.	0.1276 (15)	0.4891 (27)	0.2688 (17)	2.9 (2)	7.2 (1.0)	4.1 (3)	-0.1 (4)	-2.1 (2)	0.2 (5)
$^{2}_{ m C}$	0.0007 (22)	-0.3579 (29)	0.2216 (23)	5.2 (4)	3.5 (1.0)	5.3 (4)	0.3 (5)	-4.0 (3)	0.6 (5)
C.	0.1832 (14)	0.3853 (23)	0.1974 (15)	3.6 (2)	5.2 (8)	4.0 (3)	-1.6 (3)	-2.1 (2)	0.7 (4)
C₄	-0.2290 (13)	0.4400 (27)	0.2270 (16)	2.5 (2)	7.2 (1.0)	4.1 (3)	0.1 (4)	-2.3 (2)	0.1 (4)
$C_5$	0.0985 (17)	0.2990 (24)	0.2695 (17)	4.8 (3)	3.8 (8)	3.8 (3)	0.0 (5)	-2.7 (2)	0.3 (4)

 $\overset{+}{N}$ -H···O-Brückenbindung bei Dipyridinium-octafluoro-di- $\mu$ -oxo-diarsenat 1973 735

Tab. 2.	Vergleich	der beobachteten	und	berechneten	Fhkl-Werte.	Die	Kolonnen	enthalten
		gruppenweise k	, <i>F</i> <sub>o</sub> ,	$F_{\rm c}$ . $\overline{h}$ ist als $h$	h zu lesen, h	als i	1	

23 4 5 6 7 8 1 7 4 5 4 7 5 7 7 8 7 8 7 8 7 8 7 8 7 8 9 3 5 4 5 8 7 8 9 3 5 4 7 7 2 1 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 5 4 5 6 7 8 9 3 5 4 7 3 2 1 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 5 4 3 1 5 7 8 4 5 6 7 8 9 3 5 4 7 3 2 1 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 5 4 3 1 5 7 8 4 5 6 7 8 9 10 5 4 5 6 7 8 9 10 5 7 1 4 3 2 7 1 0 1 2 3 4 5 6 7 8 7 10 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 5 7 1 4 3 2 7 1 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 5 7 1 4 3 2 7 1 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 5 7 1 4 3 2 7 1 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 5 7 1 4 3 2 8 7 8 7 8 7 8 7 8 7 8 7 8 7 8 7 8 7 8	s 6 7 6 9 0 0 9 2 3 4 5 6 7 6 0 6 7 6 5 7 8 1 7 6 0 7 6 5 7 8 1 1 0 1 2 3 4 5 6 7 8 1 1 1 0 1 2 3 4 5 6 7 8 1 1 2 0 5 7 4 1 1 2 0 5 7 8 1 1 2 0 5 7 4 1 1 2 0 5 7 8 1 1 1 0 1 2 0 5 7 8 1 1 1 0 1 2 0 5 7 8 1 1 1 0 1 2 0 5 7 8 0 5 7 8 1 1 1 0 1 2 0 5 7 8 0 5 7 8 1 1 1 0 1 2 0 5 7 8 1 1 1 0 1 2 0 5 7 8 1 1 1 0 1 2 0 5 7 8 1 1 1 0 1 2 0 5 7 8 1 1 1 0 1 2 0 5 7 8 1 1 1 0 1 2 0 5 7 8 1 1 1 0 1 2 0 5 7 8 1 1 1 0 1 2 0 0 0 0	12144154885139217454345445454594113998143399318413327184458892811100×0113244045488928100101234556789100123455471012234567891012345571012345710123457101234557101234571000000000000000000000000000000000000		12095/019 20872407918121204555304875028751183574287724687537858746910123455789174101234567813062117810123456789 00000552350709213000412301422510735037118351250238823002300510052005205271141022285290139802170410773407124028 23455789219228921300041235120128557211835123525728280320012005200520222822802120228021200021120002117801012345			-1332399210-734-022410435419497892-890849092-8908490045919410-127012345078907890710-91234507891043541041511179875110-121110-12145078910-1201450789110-12111797801117981117987510-120145014501450145014501450145014501450145
--	---	--	--	---	--	--	---

Tab. 2 (Fortsetzung)

						- 5 4 4		•2 4 5			
	1	27	-22	້	29 - 32	7	4 19 16	-2 12 -10	-8 B S	3 12 12	-2 5 -
	ź	29	-25	1	24 25	-4 37 31	5 6 ° 6	-1 35 -30	-7 16 13	-2	-1 10 1
	3	24		2	14 12	-3 19 -18	6 11 •9	0 21 21	-6 18 -18		
	3	25	-19	4	16 17	-1 23 22	/ 10 10 6 f +6	2 23 -21	-4 55 51	ิ มีสั ส์	
		15	14	5	10 10	6 18 -21	-9 K 4	3 13 13	-3 25 -22	-5 5 5	3
	ż		1	6	25 -27	1 5 -3	-6 5 -5	4 5 -0	-2 12 -11	-4 5 6	4 K 4
	1	ĸ			12 12	2 14 16	-7 16 18	5 7 8	-1 20 24	-3 13 -13	-2 0 -4
	- 2	18	-1/		11 -13			-4 1 1	1 7 .4	1 5 1	-1 0 1
	-4	.,		-3	<b>R 6</b>	-1 6 6	-4 11 12	-3 9 -9	2 0 3	0 9 -11	1 13 -12
	- 3	45	-39	-8	5 6	0 14 12	5 K 5	-2 17 16	6 K 5	1 15 18	2 0
	-2	25	24	-7	9 8	1 22 -25	-6 18 18	-1 5 -2	-1	2	3 25 1
	-1	15	17	-0	29 -31		-5 5 -7		1 28 -25	3 19 -17	1 1
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	ĭ	23	25	-4	22 22	4 24 -23	-3 24 25	2 3 3	2 3 6	5 6 11	6 14 1
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	2	31	34	-3	45 -41	> 0 -3	-2 13 -13	3 29 - 34	3 18 18	6 6 -8	7 9 •8
	3	25	- 29	-2		6 19 16	-1 12 +10	4 15 18	1 20		-4 K 6
	2	1	20	-1	27 -22	/ 13 -12	2 20 -27	5 10 9			-/ 11 -1
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	á	11	-14	ĭ	0 -3	9 17 12	3 22 28	, , , ,	7 10 +12	-4 15 8	-5 8 -6
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	7	đ	1	2	26 22	-6 K 4	4 5 -1	6 6 7	8 <del>5</del> •3	-3 10 -9	-4 12 -11
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	8			3	11 -12	-9 15 10	10 11	-3 K 5	-6 K 3	-2 10 9	-3 13 14
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	- 71	5	٠.	;	10 12	-8 0 -1		-8 5 4	-6 0 2	-1 16 18 A 21 -22	-2 0 2
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	-6	17	-15	- í4	× 4	-0 26 25	1 K S	-6 19 -21	-6 12 11	1 6 5	
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	-5	19	15	-4	0 3	-> 0 1	-6 9 -7	-5 5 1	-5 0 4	2 12 13	1 0 0
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	-4	19	16	-3	13 11	-4 34 -36	-5 12 13	-4 14 11	-4 20 -15	3 14 -14	2 5 4
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	- 3	33	3	-1	6 3	-3 23 20	-1 14 -15	-3 29 2	-2 5 2		
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	-1	39	44	ē	26 25	-1 24 -25	-2 27 32	-1 20 17	-1 16 +18	2 8 6	0 11 -12
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	8	57	-66	1	27 -28	0 0 1	-1 18 18	0 20 -17	0 9 9	-4 0 1	1 10 16
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	1			2	43 45	1 8 9	0 43 -47	1 6 -4	1, 2, /	-3 9 9	2 0 1
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		20	- 3.2	4	33 -38	a 6 -6	2 24 25	3 6 6	1 12 12	-1 6 -6	3 17 -10
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	÷.			5	12 -9	1 20 16	3 16 -19	4 9 -4	2 10 -8	0 14 18	
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	\$	13	12	é	31 34	2 11 -8	4 7 6	4 K 5	3 9 -8	1 1 1	6 11 -10
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	۰,	2		á	13 +12	4 23 19	A 12 -11	-2 18 -17	5 6 -6	3 6 9	7 18
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	- 5	10	-10	9	12 12	5 6 +8	7 8 2	-1 6 6	6 15 -13	4 5 +1	-7 1
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	-4	٥	-0	-4	K 4	6 23 -19	-1 K >	d 23 26	7 14 14	5 6 •4	-+ 11 -10
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	-3	22	26	-9	13 12	7 24 21	-0 9 -12	1 21 -25	-7 6 5	7 5 4	-5 0 -1
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	- 1	11	- 30	-7	20 -20	9 14 -17	-4 13 13	3 32 33	-8 0 -2	-2 x 6	-3 15 +16
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	ō	26	38	- 6	25 25	-7 K 4	-3 29 -30	4 25 -24	-7 11 13	-7 6 -5	-2 0 -1
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	1	33	- 33	-5	8 •7	-9 10 -9	-2 19 16	5 0 -5	-6 11 -9	-6 16 11	~1 12 12
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	ĩ	35	37	-3	49 44	-7 14 13	-1 25 27	6 1V 20 7 12 -13	-4 14 11	-4 8 -7	1 1 1
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	4	18	-20	2	12 9	-6 9 -9	1 14 11		-5 7 -4	-5 9 7	6 K 6
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	5	21	-20	-1	35 -34	-5 7 -7	2 24 21	-4 K 5	-2 9 -6	-2 9 -6	0 0 7
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	5	25	27		12 16	-4 15 14	3 23 -24			0 13 14	2 13 -11
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	ŝ	18	-9	2	13 -13	-2 9 -10	5 13 13	-6 23 24	3 11 8	1 5 -6	3 9 7
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	- 2	ĸ	•	3	· ·	-1 14 16	6 6 -8	-9 5 -2	4 14 -13	2 14 -16	4 18 -14
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$			-	· ·	2.1	a g 72	2 6 9	-4 25 -26		3 14 12	
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	- 6	23	25	- 1	5 - 5	2 7 7		-2 6 4	7 16 -19	3 4 6	7 6 -10
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	-5	12	-9	-2	15 12	3 7 5	-3 22 20	-1 16 -12	8 0 4	-3 0 -7	-6 K 6
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	-4	17	-20	-1		4 19 -16	-2 18 -19	0 15 15	-6 2 2	-2 9 12	-4 13 -12
-1       34       -26       2       -6       -1       10       -2       3       7       7       8       -6       10       11       10       9       -1       9       9       -1       10       -1       10       -1       10       10       -2       3       7       7       8       -6       10       11       11       10       9       -1       10	-2	13	-13	1	27 -2	6 15 13	19 17	2 14 -12	-7 12 -12	a 11 - 11	-2 0 5
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	-1	34	-28	2		7 22 -18	1 19 -22	3 7 8	-6 10 10	1 15 9	-1 9 -5
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		35	31	3	28 -3i	8 5 4	2 11 -9	5 K 3	-5 5 6	2 0 0	0 0 4
3       25       27       6       28       -27       -9       11       -10       6       15       -14       0       7       6       -5       3       3       5       6       -7       5       -3       3       5       6       -7       5       -3       3       5       6       -7       15       15       12       -12       -6       6       7       5       -3       3       5       6       -7       15       15       12       -22       -6       6       5       15       -12       -22       -6       6       5       15       -12       -22       -6       6       5       15       -12       -22       -6       6       5       15       -12       -2       -5       13       +12       7       8       7       5       6       -5       13       +12       7       8       7       5       7       -5       12       12       12       13       13       12       -13       4       7       13       14       13       12       13       14       13       13       13       14       13       13       13       13	2	31	-13	5	7 4	- 8 4 4	4 10 -13	-2 10 12	-3 0 1	4 13 14	2 6 -3
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	3	25	27	õ	26 -27	- 0 0 0	5 11 -10	0 15 -14	0 K 6	5 5 3	3 0 -0
5       15       -16       10       -7       2       0       -6       -3       1.3       -1.2       7       8       7       <	4	0	2	7	20 17	-8 5 7	6 15 18	1 21 22	-6 8 5	6 15 -17	4 9 9
-5 12 10 -5 K - 5 5 7 -7 5 -3 4 27 28 -3 22 27 -7 5 3 7 7 6 -4 0 -5 -9 11 -14 -4 12 -10 -6 17 17 5 0 1 -2 12 -12 -6 13 -17 -7 K 6 -3 10 -12 -8 0 3 -3 0 5 -5 12 -11 6 18 -19 -1 9 -19 -5 5 4 -3 7 -5 -2 22 25 -7 21 24 -2 7 5 -4 15 -13 7 13 14 1 0 4 -4 12 13 -2 6 -6 -1 8 2 -6 20 -183 22 25 6 6 5 2 12 -11 -3 17 -116 -8 K 6	٠,	15	-16		13 -13	-7 10 -14		2 6 -6	-9 13 -12	-1 6 7	2 0 0
-4 5 -5 -9 11 -14 -4 12 -10 -6 17 17 5 6 1 -2 12 -12 -6 13 -17 7 K 5 -3 18 -12 -8 0 3 -3 0 5 -5 12 -11 6 18 -19 -1 19 -19 -5 5 4 -3 7 5 -2 22 25 -7 21 24 -2 7 5 -4 15 -13 7 13 14 1 0 1 -4 12 13 -2 6 -6 -1 8 2 -6 26 -183 22 25 6 6 5 2 12 -11 -3 17 -16 8 K 6	-5	22	10	-5	× 4	-5 5 7	-7 5 -3	4 27 28	3 22 27	-7 8 3	7 7 6
-3 18 -12 -8 0 3 -3 0 5 -5 12 -11 6 18 +19 +1 19 +19 +5 5 4 -3 7 +5 -2 22 25 -7 21 24 -2 7 5 -4 15 -13 7 13 14 1 0 1 -4 12 13 -2 6 +8 -1 8 2 +6 26 -183 22 25 8 6 5 2 12 -11 -3 17 -18 8 K 6	-4		-5	-9	11 -14	-4 12 -10	-6 17 17	5 0 1	-2 12 -12	-6 13 -17	-7 K 5
-2 22 67 -7 21 2 - 7 12 - 7 13 7 13 19 1 0 5 - 12 13 - 2 9 °C -1 8 2 • 6 20 - 18 - 3 22 25 6 6 5 2 12 - 11 - 3 17 - 16 8 K 5	-3	18	-12	-8	0 3	-3 0 5	-5 12 -11	6 18 -19	-1 19 -19	-> 5 4	-3 7 -5
	-2	22	27	-6	20 -18	-2 / 3	-3 22 25	6 6 5	2 12 -11	-3 17 -16	-2 <del>6</del> •6

Der dreidimensionale  $F_{hkl}$ -Datensatz wurde an einem Kristall der Abmessungen 0.1 · 0.2 · 0.03 mm nach der Vielfachfilmtechnik (Weißenberg-Verfahren) gewonnen. Die mit Cu<sub>Kα</sub>-Strahlung vermessenen Reflexintensitäten wurden (neben der LP-Korrektur) auf den Absorptionseinfluß nach l. c. <sup>3</sup> korrigiert. Die ungünstige Kristallform erforderte diese Korrektur.

An h0l-h6l-Werten standen im Bereich bis  $\vartheta \approx 80^{\circ}$  1449 Reflexe zur Verfügung, davon 1169 mit von Null verschiedener Intensität. Die Verfeinerung der Kristallstruktur erfolgte nach den bekannten Verfahren: Fourier-Synthesen und Minimalisierung der nach Reflexgruppen verschieden gewichteten Differenzen  $(|F_0| - |F_c|)^2$  mittels Kleinste-Quadrate-Verfeinerung (Voll-Matrix-Programm für Berechnung mit isotropen Temperaturparametern, Block-Diagonal-Matrix-Programm für anisotrope Temperaturparameter). Die unbeobachteten Reflexe wurden insofern berücksichtigt, als  $\Delta F = 0$  für  $F_c < F_{min}$  und  $\Delta F = 1/2 F_{min}$ .  $-F_c$ für  $F_c \ge F_{min}$ , galten.  $F_{min} = 5$ . An Streukurven wurden eingesetzt: As<sup>+3</sup> und F<sup>-</sup> nach

<sup>3)</sup> Absorptionsprogramm, Programmbibliothek des Instituts f
ür Anorganische und Physikalische Chemie der Universit
ät Stockholm.

1. c.4), O, C, N nach l. c.<sup>5)</sup>. Der aus dem dreidimensionalen Patterson-Diagramm und aus den Projektionen (u0w) und (0vw) gewonnene Strukturvorschlag ließ sich bis auf einen *R*-Wert von 9.8% für die beobachteten und 10.8% für alle Reflexe einschließlich der 0-Reflexe verfeinern. Die Verfeinerung galt als beendet, sofern die Parameterverschiebungen  $\leq 10\%$ der dazugehörigen Standardabweichungen betrugen. Eine abschließende  $\Delta F$ -Synthese zeigte in der Umgebung der As-Lage eine maximale Dichte von 0.5 El./Å<sup>3</sup>, im übrigen Raum = 0.4 El./Å<sup>3</sup>.

Der hier geschilderte Verfeinerungsgang erfolgte ohne Berücksichtigung der Wasserstofflagen. Diese konnten aus der Anordnung des Pyridinringes und den bekannten Abständen N-H, C-H  $\sim 1.05$  Å näherungsweise berechnet werden. Hinweise auf die so ermittelten Lagen ergaben sich auch aus den  $\Delta F$ -Synthesen; die Verfeinerung der Parameter unter Einschluß der H-Atomlagen erbrachte aber nur eine geringe Verbesserung des *R*-Wertes (9.8  $\rightarrow$  9.6; 10.8  $\rightarrow$  10.6). Auf die Mitteilung der (wahrscheinlichen) H-Atomkoordinaten wird deshalb verzichtet.

Tab. 1 enthält die Lage- und Temperaturparameter einschließlich der Standardabweichungen. Diese beziehen sich  $\cdots$  wie auch bei den folgenden Zahlenangaben — auf die letzte Stelle. Tab. 2 gibt eine Gegenüberstellung der  $F_0$ - und  $F_c$ -Werte.

#### 2. Strukturdiskussion



Abb. 1. Projektion der Kristallstruktur auf die Ebene (010)

<sup>4)</sup> H. P. Hanson, F. Herman, J. D. Lea und S. Skillman, Acta Crystallogr. 17, 1040 (1964).

<sup>5)</sup> Int. Tabellen for X-Ray-Crystallography, Bd. II, Herausgeber: J. S. Kasper und K. Lonsdale, The Kynoch Press, Birmingham 1959.

Die Kristallstruktur ist in Abb. 1 als Projektion auf die (010)-Ebene dargestellt. Das Anion  $(As_2F_8O_2)^{2-}$  liegt mit seinem planaren  $As_2O_2$ -Ring nahezu in der (010)-Ebene, in der sich auch (näherungsweise) die Fluorliganden F<sub>2</sub> und F<sub>3</sub> befinden. Die Lagen der Atome As, O, F<sub>2</sub> und F<sub>3</sub> weichen nur um maximal 0.08 Å aus der (010)-Ebene mit y = 0 ab. Der Pyridinring liegt mit seinen Schwerpunktkoordinaten in x = -0.05, y = 0.47, z = 0.25. Er ist damit um  $x \sim 1/2$ ,  $y \sim 1/2$ ,  $z \sim 1/4$  gegenüber dem  $(As_2F_8O_2)^{2-}$ -Anion mit dem Schwerpunkt in x = 1/2, y = 0, z = 1/2 versetzt. Sowohl in Richtung [100] als auch in Richtung [010] wechseln sich Schichten von Pyridingruppen mit Schichten von Aniongruppen ab. Entlang [001] reihen sich sowohl Pyridingruppen entlang [001] sprechen.

#### $(As_2F_8O_2)^{2-}-Anion$

Abb. 2 enthält ein Modell des Anions mit Angabe der Bindungsabstände und einiger Bindungswinkel. Zusätzlich sind die Abstands- und Winkelangaben für den Pyridinring zu entnehmen. Die Bindungsabstände und -winkel für das Anion enthält Tab. 3 gesondert. Das Anion besteht aus zwei Oktaedern mit einer gemeinsamen Kante aus zwei Sauerstoffatomen. Die Abstände As-F mit 1.71–1.77 Å liegen im Bereich der Erwartungswerte. Die Bindungswinkel F,O-As-F,O weichen nur wenig von 90° bzw. 180° ab, d.h. es liegt eine nahezu ideale Oktaederanordnung vor, wie für das  $(As_2F_8O_2)^{2-}$ -Anion bereits bei den Alkaliverbindungen gezeigt wurde<sup>6)</sup>. Der Abstand As···As' mit 2.694 Å ist nur um ca. 0.27 Å größer als der Abstand



Abb. 2. Molekülmodell mit Angabe der Abstände und Winkel. Es wurde nur eine  $(C_5H_6N)$ -Gruppe angegeben

<sup>6)</sup> H. Dunken und W. Haase, Z. Chem. 3, 433 (1963); W. Haase, in Vorbereitung.

As—As im metallischen Arsen<sup>7</sup>). Die beiden Bindungsabstände As—O = 1.81 Å sind gleich. Sie sind für Einfachbindungen As—O charakteristisch<sup>8</sup>). Danach sollten an den As—O-, As'—O-Bindungen hauptsächlich 2p-Sauerstoff-Funktionen beteiligt sein (ohne beträchtliche Beteiligung der 2s-Funktionen).

#### **Pyridinring**

Tab. 4 enthält die Bindungsabstände und -winkel im Pyridinring. Sowohl die Abstände N-C mit im Mittel 1.333 Å als auch die Abstände C-C mit im Mittel 1.419 Å sind gleich.

Die N-C-Abstände sind merklich gegenüber den C-C-Abständen verkürzt. Das stimmt überein mit den Angaben anderer Autoren, z.B. l. c.<sup>9)</sup>. Ein signifikanter Unterschied zwischen den Abständen  $C_1-C_2$ ,  $C_4-C_5$  und  $C_2-C_3$ ,  $C_3-C_4$  konnte nicht festgestellt werden.

Tab. 3.	Abstände (Å) und Winkel (Grad)	
	im $(As_2F_8O_2)^{2-}$ -Anion	

As-O	1.811 (9)
O'	1.813 (9)
$\mathbf{F}_1$	1.725 (8)
$F_{2}$	1.769 (11)
F	1.732 (9)
F₄	1.713 (8)
AsAs'	2.694(2)
$F_1 \cdot \cdot \cdot F_4'$	2.843 (12)
$0' \cdots 0'$	2.425 (12)
O-As-O'	84.0 (0.4)
$\mathbf{F}_1$	88.6 (0.4)
$\mathbf{F}_{2}$	92.3 (0.5)
$F_3$	174.4 (0.4)
F4	94.6 (0.4)
$O' - As - F_1$	95.6 (0.4)
$F_2$	175.9 (0.5)
$\bar{F_3}$	90.7 (0.4)
$F_4$	88.6 (0.4)
$F_1 - As - F_2$	85.8 (0.4)
$F_3$	90.3 (0.4)
$F_4$	175.0 (0.4)
$F_2 - As - F_3$	93.2 (0.5)
F_4	90.2 (0.4)
$F_3 - As - F_4$	86.9 (0.4)
As-O-As'	96.0 (0.4)

Tab. 4.	Bindungsabstände (Å) und -winkel
	(Grad) im Pyridinring

$N-C_1$	1.344 (20)
$\hat{C_5}$	1.323 (19)
$C_1 - C_2$	1.444 (24)
$C_2 - C_3$	1.418 (23)
$C_3 - C_4$	1.412 (20)
$C_4 - C_5$	1.400 (21)
$N - C_1 - C_2$	120.3 (1.3)
$C_1 - C_2 - C_3$	118.5 (1.4)
$C_2 - C_3 - C_4$	118.0 (1.3)
$C_3 - C_4 - C_5$	119.5 (1.2)
$C_4 - C_5 - N$	122.0 (1.2)
$C_5 - N - C_1$	121.6(1.2)

Tab. 5. Kontaktabstand (Å) und -winkel (Grad) zwischen Anion und Kation

2.863 (15)
117.0 (0.6)
114.0 (0.6)
124.0 (1.1)
114.2 (1.1)
130.4 (1.0)
173.9 (1.1)

#### 3. Diskussion der Wasserstoffbrückenbindung

Der kürzeste Abstand zwischen Stickstoff und einem Atom des Anions liegt mit 2.863 Å zwischen N und O vor (und nicht – wie auf der Grundlage von Projektionen diskutiert wurde<sup>1)</sup> – zwischen N und F). Dieser Abstand und die kristallographisch wahrscheinliche Lage des fraglichen Wasserstoffatoms mit den Koordinaten

H<sub>1</sub>: x = 0.25 y = 0.24 z = 0.33

<sup>7)</sup> L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, 3. Aufl., S. 249, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1968.

<sup>8)</sup> W. Haase, Ber. Bunsenges. 76, 1000 (1972).

<sup>9)</sup> F. Durant, P. Piret und M. Van Meerssche, Acta Crystallogr. 22, 52 (1967).

legen eine Wasserstoffbrücke N-H···O nahe. Eine lineare Wasserstoffbrückenbindung ist bei Beachtung des Winkels  $O \cdots N \cdots C_3 = 173.9^\circ$ , der damit nur um 6.1° von 180° abweicht, ableitbar. In Tab. 5 sind die für unsere Betrachtungen wichtigen Kontaktwinkel und der -abstand zwischen dem Anion und der Pyridingruppe angegeben. Die kristallographische Anordnung der Pyridingruppe, bezogen auf das Anion, ist aus Abb. 3 (in Verbindung mit Abb. 1) als Projektion auf die Ebene (001) gut zu erkennen. Zusätzlich wurden die wahrscheinlichen Wasserstofflagen eingezeichnet. Mit einem Winkel O... O'... N' von 130° steht die Pyridingruppe zwischen den beiden Oktaedern und schräg oberhalb bzw. unterhalb des As<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ringes. Infolge des Platzbedarfs der Pyridingruppe ist diese nicht genau senkrecht mit ihrer Verbindungslinie N···C<sub>3</sub> zum As<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ring ausgerichtet. Die Bindungsbetätigung des Sauerstoffs erfolgt also nicht in einer Ebene mit den schon bestehenden Bindungen zum Arsen, sondern - nach Möglichkeit - senkrecht dazu, obwohl die Anordnung der Pyridingruppe in einer Verbindungslinie  $O \cdots O' \cdots N' \cdots C_3'$  sterisch am günstigsten wäre. Nach Tab. 3 und Tab. 5 betragen die Bindungswinkel am Sauerstoff:

$$As - O - As' : 96^{\circ}$$
  
 $As - O \cdots H(N) : 117^{\circ}$   
 $As' - O \cdots H(N) : 114^{\circ}$ 



Abb. 3. Projektion der Kristallstruktur auf die Ebene (001) mit wahrscheinlichen Wasserstofflagen

Unter Beachtung des soeben Diskutierten und der Strukturen sowohl des vorliegenden (Abb. 2 und Tab. 3) als auch der des isolierten Anions<sup>6)</sup> ist zu schließen, daß die Bindungseigenschaften am Anion  $(As_2F_8O_2)^{2-}$  durch das Hinzutreten einer  $O \cdots H - N$ -Brücke nicht merklich beeinflußt werden. Die Geometrie bleibt erhalten. Die As-O-Bindungen verfügen über die  $p_x$ - und  $p_y$ -Funktionen am Sauerstoff (die z-Richtung wird als senkrecht zum As<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ring definiert), Wasserstoff der Wasserstoffbrückenbindung besetzt (vorwiegend) die freie  $p_z$ -Funktion. Die Abweichungen

der Bindungswinkel von 90° sind sterisch interpretierbar. Die Tatsache, daß  $\stackrel{+}{N}$ -H···O- und nicht die energetisch ebenso wahrscheinlichen  $\stackrel{+}{N}$ -H···F-Brücken ausgebildet werden, wird auch aus der – idealisiert betrachtet – D<sub>2h</sub>-Symmetrie des Anions plausibel. Danach ist zu erwarten, daß alle

8 Fluorliganden – wenigstens aber zweimal jeweils 4 – chemisch äquivalent sind. Es wäre interessant, der Frage nachzugehen, ob ein stärkerer Elektronenakzeptor als Wasserstoff (in der N-H-Bindung) in der Lage ist, die Bindungsfunktionen des sehr stabilen Dioktaeders (As<sub>2</sub>F<sub>8</sub>O<sub>2</sub>)<sup>2-</sup> nachweisbar zu beeinflussen. Eine spezifische chemische Reaktion sollte am Sauerstoff angreifen und möglich sein.

### 4. Schwingungsspektroskopische Beweise für eine N-H···O-Brücke

Da sich die Wasserstofflagen nicht eindeutig kristallographisch fixieren ließen, lag es nahe, nach einem schwingungsspektroskopischen Beweis für eine  $\stackrel{+}{N}$ -H···O-Brücke zu suchen.

Eine solche Brücke mit einem Abstand N····O = 2.86 Å sollte sich durch eine Verschiebung der NH-Valenzschwingung von  $\sim$ 3450 auf  $\sim$ 3200 cm<sup>-1</sup> bemerkbar machen<sup>10</sup>. Im IR-Spektrum wurden im fraglichen Wellenzahlenbereich Absorptionen bei 3240 und 3175 cm<sup>-1</sup> registriert.

Absorptionen >3240 cm<sup>-1</sup> waren nicht aufzufinden; im Bereich 3140–2840 cm<sup>-1</sup> licgen die C-H-Valenzschwingungen. Die der  $\stackrel{+}{N}$ -H···O-Schwingung zuzuordnende Absorption bei 3240 cm<sup>-1</sup> würde nach *Bellamy* und *Owen*<sup>10</sup> einem Abstand N···O von 2.90 Å entsprechen. Unser experimenteller Wert von 2.86 Å steht damit in guter Übereinstimmung. Abb. 4 zeigt das IR- und Raman-Spektrum im Bereich 2500–3500 cm<sup>-1</sup>.

Ein indirekter spektroskopischer Beweis für die N--H···O-Brücke sollte auch mit dem Nachweis der Wellenzahlerniedrigung der charakteristischen As<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ringschwingungen zu erbringen sein. Für das Anion  $(As_2F_8O_2)^{2-}$  in kristallisierten Alkaliverbindungen wurden die in Tab. 6 angegebenen Schwingungen in der Punktgruppe  $D_{2h}$  zugeordnet<sup>8)</sup>.

Die Interpretation der Spektren der vorliegenden Verbindung ist dadurch erschwert, daß im Wellenzahlenbereich 550---850 cm<sup>-1</sup> neben den v(As<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)- und vAsF-Schwingungen auch die  $\gamma$ NH-,  $\gamma$ CH- und  $\gamma$ -Ring-Schwingungen des Pyridins liegen. Hinzu kommt, daß die v(As<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)-Schwingungen von geringer Intensität sind.

<sup>10)</sup> L. J. Bellamy und A. J. Owen, Spectrochim. Acta, Part A 25, 329 (1969).



Abb. 4. IR- und Raman-Spektren in den Bereichen 550-850 und 2500-3500 cm<sup>-1</sup>

	Anion in kristallinen Alkaliverbindungen ṽ(cm <sup>-1</sup> )	Anion im kristallinen (C5H6N) <sub>2</sub> As <sub>2</sub> F <sub>8</sub> O <sub>2</sub> v(cm <sup>-1</sup> )	$\Delta \tilde{v}(cm^{-1})$
Raman $\begin{cases} \nu_s(A_g) \\ \nu_s(B_{1g}) \end{cases}$	774 629	749	25
IR $\begin{cases} v_{as}(B_{2u}) \\ v_{as}(B_{3u}) \end{cases}$	~640 ~727	~700	27

Tab. 6. Charakteristische As<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ringschwingungen im (As<sub>2</sub>F<sub>8</sub>O<sub>2</sub>)<sup>2-</sup>-Anion

Für Pyridin wurden folgende Absorptionen registriert<sup>11, 12</sup>:

Raman: 605 (2), **6**52 (5), 710 (0), 749 (0), 812 cm<sup>-1</sup> (0); IR: 604 (s), 653 (w), 675 (w), 703 (vvs), 749 (vs), 810 cm<sup>-1</sup> (vw)

Das IR- und Raman-Spektrum von  $(C_5H_6N)_2As_2F_8O_2$  ist für den Wellenzahlenbereich 550-850 cm<sup>-1</sup> in Abb. 4 angegeben. Aus dem Vergleich dieses Spektrums mit den Spektren des freien Anions<sup>8)</sup> und des Pyridins<sup>11,12)</sup> kann man auf eine Erniedrigung der  $v_s(A_g)$ -Schwingung des As<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ringes von 774 cm<sup>-1</sup> (freies Anion) auf 749 cm<sup>-1</sup> (über O···H-N-Brücken an Pyridin gekoppeltes Anion) schließen. Der Absorption bei 749 cm<sup>-1</sup> ist möglicherweise noch eine schwache Bande des Pyridins überlagert. Die für Pyridin charakteristische IR-Absorption bei 749 cm<sup>-1</sup> ist auf 761 cm<sup>-1</sup> erhöht.

Die  $v_{as}(B_{3u})$ -Schwingung des As<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ringes könnte bei ~700 cm<sup>-1</sup> zu suchen sein, denn die Schulterbande (am freien Anion) bei ~727 cm<sup>-1</sup> tritt nicht mehr auf.

Chemische Berichte Jahrg. 106

<sup>11)</sup> L. Corrsin, B. J. Fax und R. C. Lord, J. Chem. Phys. 21, 1170 (1953).

<sup>12)</sup> E. Herz, L. Kahovec und K. W. F. Kohlrausch, Z. Phys. Chem. B 53, 124 (1943).

Die intensivste IR-Absorption (Abb. 4) ist bei 643 cm<sup>-1</sup> (Raman: 638 cm<sup>-1</sup>) zu finden. Danach sollte ein Intensitätswechsel zwischen den entsprechenden Schwingungsvorgängen am Pyridin (freies Pyridin nach l. c.<sup>11</sup>): 703 cm<sup>-1</sup> vvs; 653 w; vorliegender Komplex: 700 s; 643 vvs) stattgefunden haben. Zu beachten ist, daß bei  $\sim$ 700cm<sup>-1</sup> außerdem die AsF-Valenzschwingungen und (s. o.) eine As<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ringschwingung liegen.

Die  $v_s(B_{1g})$ - und  $v_{as}(B_{2u})$ -Schwingungen des As<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ringes können wegen der Überlagerung mit den starken Banden des Pyridins nicht zugeordnet werden.

Nach der hier versuchten vorsichtigen Interpretation würde die Kopplung des Pyridins an das Anion über Wasserstoffbrücken  $\overset{+}{N-H} - H \cdots O$  eine Wellenzahlernied-

rigung der As<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ringschwingungen um  $\sim$ 25 cm<sup>-1</sup> bedingen. Mit einer Kraftkonstante f = 3.8 mdyn/Å wurden für das Anion (As<sub>2</sub>F<sub>8</sub>O<sub>2</sub>)<sup>2-1</sup>

As -O-Einfachbindungen nachgewiesen<sup>8)</sup>, die auch bei der hier beschriebenen Struktur vorhanden sind.

Das IR-Spektrum wurde am Perkin-Elmer-225-Spektrometer, das Ramanspektrum am Cary 82 (Ar 5145 Å) vermessen.

Für die Kleinste-Quadrate-Rechnungen wurde das von Herrn Professor *W. Fischer* für die Marburger Rechenanlage TR-4 angepaßte Programm nach 1. c.<sup>13)</sup> benutzt.

Die kristallographischen Untersuchungen wurden am Institut für Anorganische Chemie der KTH Stockholm und am Mineralogischen Institut der Universität Marburg ausgeführt.

Herrn W. Koers von der Firma Varian, Darmstadt, danke ich für die Aufnahme des Raman-Spektrums.

[398/72]

<sup>&</sup>lt;sup>13)</sup> W. R. Busing, K. O. Martin und H. A. Levy, ORFLS, ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee 1962.