

$\overset{+}{\text{N}}\text{--H}\cdots\text{O}$ -Brückenbindung bei Dipyridinium-octafluoro-di- μ -oxo-diarsenat, $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})_2\text{As}_2\text{F}_8\text{O}_2$; 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 $(\text{As}_2\text{F}_8\text{O}_2)^{2-}$ ist mit dem Pyridinium-Kation über eine Wasserstoffbrücke $\overset{+}{\text{N}}\text{--H}\cdots\text{O}$ verknüpft. Der Abstand $\text{N}\cdots\text{O}$ beträgt 2.86 Å, die Wellenzahl der $\nu\text{N--H(O)}$ -Schwingung liegt bei 3240 cm^{-1} . Die Ergebnisse der dreidimensionalen Röntgenstrukturanalyse werden dargelegt.

$\overset{+}{\text{N}}\text{--H}\cdots\text{O}$ -Hydrogen Bonding by Dipyridinium Octafluoro-di- μ -oxo-diarsenate, $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})_2\text{As}_2\text{F}_8\text{O}_2$; Crystal and Molecular Structure

The dimeric anion $(\text{As}_2\text{F}_8\text{O}_2)^{2-}$ is coupled to the pyridinium cation by a hydrogen bond, $\overset{+}{\text{N}}\text{--H}\cdots\text{O}$. The distance $\text{N}\cdots\text{O}$ and the wave number of the N--H(O) -stretching vibration are 2.86 Å and 3240 cm^{-1} , respectively. The results of threedimensional X-ray structure analysis are given.

In einer kurzen Mitteilung¹⁾ wurde berichtet, daß die von Kolditz, Nußbücker und Schönherr²⁾ dargestellte Verbindung $\text{C}_5\text{H}_6\text{NAsF}_4\text{O}$ das dimere, über zwei Sauerstoffatome verbrückte Anion $(\text{As}_2\text{F}_8\text{O}_2)^{2-}$ enthält. Fraglich blieb aber die Funktion des Protons, das entweder ausschließlich am Pyridinstickstoff fixiert sein oder in Form von Wasserstoffbrücken $\overset{+}{\text{N}}\text{--H}\cdots\text{F}$ oder $\overset{+}{\text{N}}\text{--H}\cdots\text{O}$ 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-Hügg angefertigt. Die nach der Kleinste-Quadrate-Methode erhaltenen, gegenüber l. c.¹⁾ verbesserten Daten sind:

$$\begin{array}{lll} a = 8.323 (4), & b = 7.357 (4), & c = 8.395 (4) \text{ \AA}; \\ a = 92.77 (4), & \beta = 130.14 (2), & \gamma = 91.04 (4)^\circ; \\ V = 391.67 \text{ \AA}^3, & D_{\text{röntg.}} = 2.094 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}, & \mu(\text{CuK}\alpha) \approx 0.7. \end{array}$$

¹⁾ H. Dunken und W. Haase, Z. Chem. 4, 156 (1964).

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

Tab. 1. Atom- und Temperaturparameter.
 Die anisotropen Temperaturparameter in \AA^2 haben die Form $\exp[-\frac{1}{4}(B_{11}h^2a^{*2} + \dots + B_{12}2hka^*b^* + \dots)]$

	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 ₁	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)
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)
F ₃	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)
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)
O	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)
N	0.0705 (12)	0.3248 (20)	0.2876 (12)	4.2 (2)	4.6 (7)	3.7 (2)	-0.9 (3)	-2.7 (1)	-0.0 (3)
C ₁	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)
C ₂	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 ₃	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)
C ₄	-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)

l. c.⁴⁾, O, C, N nach l. c.⁵⁾. 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 betragen. Eine abschließende ΔF -Synthese zeigte in der Umgebung der As-Lage eine maximale Dichte von 0,5 El./ \AA^3 , im übrigen Raum = 0,4 El./ \AA^3 .

Der hier geschilderte Verfeinerungsgang erfolgte ohne Berücksichtigung der Wasserstofflagen. Diese konnten aus der Anordnung des Pyridinringes und den bekannten Abständen N—H, C—H $\sim 1,05 \text{ \AA}$ näherungsweise berechnet werden. Hinweise auf die so ermittelten Lagen ergaben sich auch aus den ΔF -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 — wie auch bei den folgenden Zahlenangaben — auf die letzte Stelle. Tab. 2 gibt eine Gegenüberstellung der F_o - und F_c -Werte.

2. Strukturdiskussion

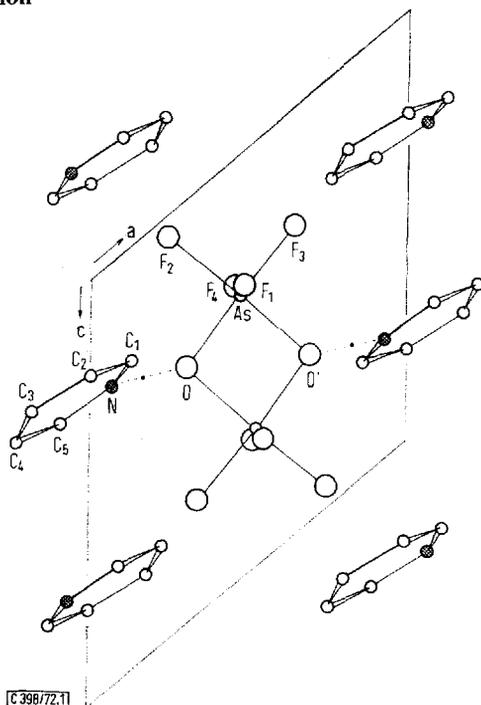


Abb. 1. Projektion der Kristallstruktur auf die Ebene (010)

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

⁵⁾ 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_2 und F_3 befinden. Die Lagen der Atome As, O, F_2 und F_3 weichen nur um maximal 0.08 \AA 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 als auch Aniongruppen an. Man könnte sehr grob von „Röhren“ von 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 $1.71 - 1.77 \text{ \AA}$ liegen im Bereich der Erwartungswerte. Die Bindungswinkel $F_2O-As-F_3O$ 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 wurde⁶⁾. Der Abstand $As \cdots As'$ mit 2.694 \AA ist nur um ca. 0.27 \AA größer als der Abstand

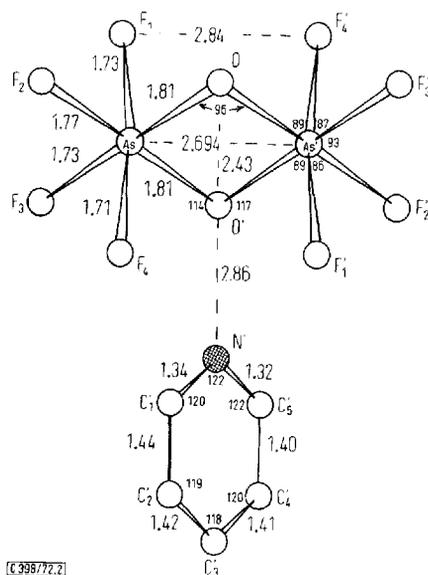


Abb. 2. Molekülmodell mit Angabe der Abstände und Winkel. Es wurde nur eine (C_5H_6N) -Gruppe angegeben

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

As—As im metallischen Arsen⁷⁾. Die beiden Bindungsabstände As—O = 1.81 Å sind gleich. Sie sind für Einfachbindungen As—O charakteristisch⁸⁾. 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. I. c.⁹⁾. Ein signifikanter Unterschied zwischen den Abständen C₁—C₂, C₄—C₅ und C₂—C₃, C₃—C₄ konnte nicht festgestellt werden.

Tab. 3. Abstände (Å) und Winkel (Grad) im (As₂F₈O₂)²⁻-Anion

As—O	1.811 (9)
O'	1.813 (9)
F ₁	1.725 (8)
F ₂	1.769 (11)
F ₃	1.732 (9)
F ₄	1.713 (8)
As····As'	2.694 (2)
F ₁ ····F ₄ '	2.843 (12)
O····O'	2.425 (12)
O—As—O'	84.0 (0.4)
F ₁	88.6 (0.4)
F ₂	92.3 (0.5)
F ₃	174.4 (0.4)
F ₄	94.6 (0.4)
O'—As—F ₁	95.6 (0.4)
F ₂	175.9 (0.5)
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)
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

N·····O	2.863 (15)
As—O····N	117.0 (0.6)
As'—O····N	114.0 (0.6)
O····N—C ₁	124.0 (1.1)
O····N—C ₅	114.2 (1.1)
O····O'····N'	130.4 (1.0)
O····N····C ₃	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 wurde¹⁾ — zwischen N und F). Dieser Abstand und die kristallographisch wahrscheinliche Lage des fraglichen Wasserstoffatoms mit den Koordinaten

$$H_1: x = 0.25 \quad y = 0.24 \quad z = 0.33$$

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

⁸⁾ W. Haase, Ber. Bunsenges. **76**, 1000 (1972).

⁹⁾ F. Durant, P. Piret und M. Van Meerse, Acta Crystallogr. **22**, 52 (1967).

legen eine Wasserstoffbrücke $\overset{+}{\text{N}}-\text{H}\cdots\text{O}$ nahe. Eine lineare Wasserstoffbrückenbindung ist bei Beachtung des Winkels $\text{O}\cdots\text{N}\cdots\text{C}_3 = 173.9^\circ$, 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 $\text{O}\cdots\text{O}'\cdots\text{N}'$ von 130° steht die Pyridingruppe zwischen den beiden Oktaedern und schräg oberhalb bzw. unterhalb des As_2O_2 -Ringes. Infolge des Platzbedarfs der Pyridingruppe ist diese nicht genau senkrecht mit ihrer Verbindungslinie $\text{N}\cdots\text{C}_3$ zum As_2O_2 -Ring ausgerichtet. Die Bindungs- betätigung 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 $\text{O}\cdots\text{O}'\cdots\text{N}'\cdots\text{C}_3'$ sterisch am günstigsten wäre. Nach Tab. 3 und Tab. 5 betragen die Bindungswinkel am Sauerstoff:

$$\begin{aligned} \text{As}-\text{O}-\text{As}' &: 96^\circ \\ \text{As}-\text{O}\cdots\text{H}(\text{N}) &: 117^\circ \\ \text{As}'-\text{O}\cdots\text{H}(\text{N}) &: 114^\circ \end{aligned}$$

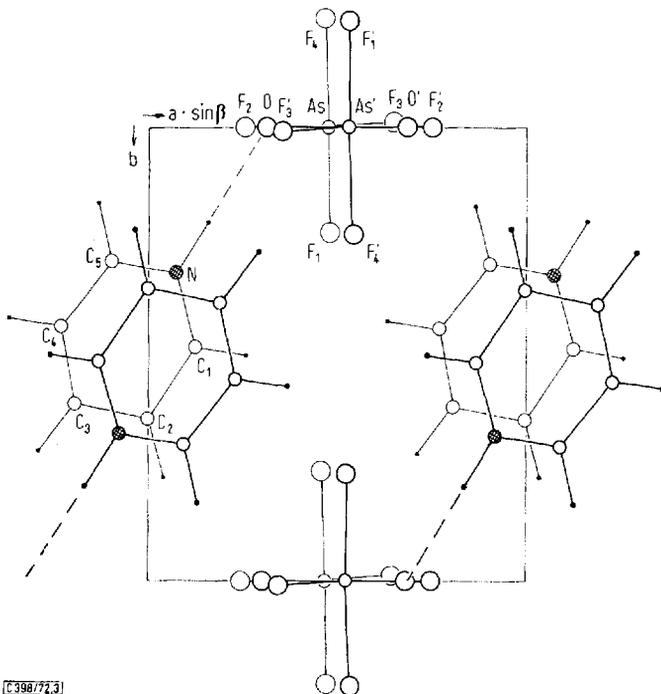


Abb. 3. Projektion der Kristallstruktur auf die Ebene (001) mit wahrscheinlichen Wasserstofflagen

Unter Beachtung des soeben Diskutierten und der Strukturen sowohl des vorliegenden (Abb. 2 und Tab. 3) als auch der des isolierten Anions⁶⁾ ist zu schließen, daß die Bindungseigenschaften am Anion $(As_2F_8O_2)^{2-}$ durch das Hinzutreten einer $O \cdots H - \overset{+}{N}$ -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_2O_2 -Ring definiert), Wasserstoff der Wasserstoffbrückenbindung besetzt (vorwiegend) die freie p_z -Funktion. Die Abweichungen der Bindungswinkel von 90° sind sterisch interpretierbar.

Die Tatsache, daß $\overset{+}{N}-H \cdots O$ - und nicht die energetisch ebenso wahrscheinlichen $\overset{+}{N}-H \cdots F$ -Brücken ausgebildet werden, wird auch aus der — idealisiert betrachtet — D_{2h} -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 $(As_2F_8O_2)^{2-}$ nachweisbar zu beeinflussen. Eine spezifische chemische Reaktion sollte am Sauerstoff angreifen und möglich sein.

4. Schwingungsspektroskopische Beweise für eine $\overset{+}{N}-H \cdots O$ -Brücke

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

Eine solche Brücke mit einem Abstand $\overset{+}{N} \cdots O = 2.86 \text{ \AA}$ sollte sich durch eine Verschiebung der NH-Valenzschwingung von ~ 3450 auf $\sim 3200 \text{ cm}^{-1}$ bemerkbar machen¹⁰⁾. Im IR-Spektrum wurden im fraglichen Wellenzahlenbereich Absorptionen bei 3240 und 3175 cm^{-1} registriert.

Absorptionen $> 3240 \text{ cm}^{-1}$ waren nicht aufzufinden; im Bereich $3140-2840 \text{ cm}^{-1}$ liegen die C—H-Valenzschwingungen. Die der $\overset{+}{N}-H \cdots O$ -Schwingung zuzuordnende Absorption bei 3240 cm^{-1} würde nach *Bellamy* und *Owen*¹⁰⁾ einem Abstand $\overset{+}{N} \cdots O$ von 2.90 \AA entsprechen. Unser experimenteller Wert von 2.86 \AA steht damit in guter Übereinstimmung. Abb. 4 zeigt das IR- und Raman-Spektrum im Bereich $2500-3500 \text{ cm}^{-1}$.

Ein indirekter spektroskopischer Beweis für die $\overset{+}{N}-H \cdots O$ -Brücke sollte auch mit dem Nachweis der Wellenzahlerniedrigung der charakteristischen As_2O_2 -Ring-schwingungen zu erbringen sein. Für das Anion $(As_2F_8O_2)^{2-}$ in kristallisierten Alkali-verbindungen wurden die in Tab. 6 angegebenen Schwingungen in der Punktgruppe D_{2h} zugeordnet⁸⁾.

Die Interpretation der Spektren der vorliegenden Verbindung ist dadurch erschwert, daß im Wellenzahlenbereich $550-850 \text{ cm}^{-1}$ neben den $\nu(As_2O_2)$ - und νAsF -Schwingungen auch die γNH -, γCH - und γ -Ring-Schwingungen des Pyridins liegen. Hinzu kommt, daß die $\nu(As_2O_2)$ -Schwingungen von geringer Intensität sind.

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

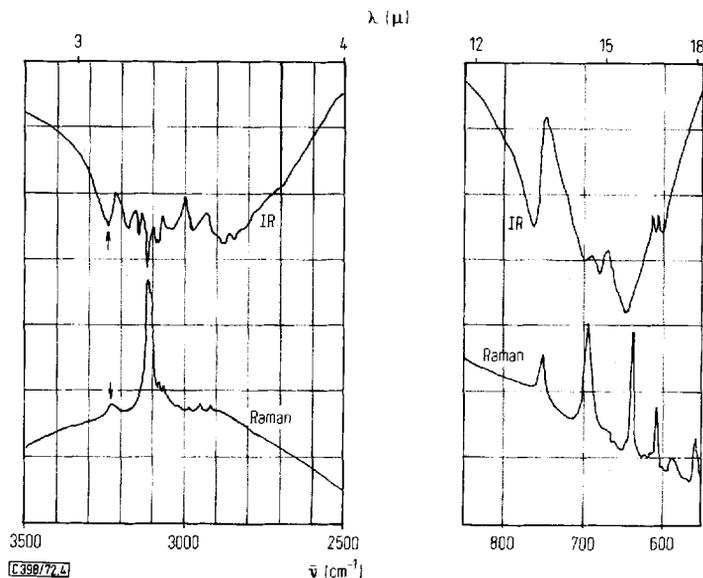


Abb. 4. IR- und Raman-Spektren in den Bereichen 550–850 und 2500–3500 cm^{-1}

Tab. 6. Charakteristische As_2O_2 -Ringschwingungen im $(\text{As}_2\text{F}_8\text{O}_2)^{2-}$ -Anion

	Anion in kristallinen Alkaliverbindungen $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$	Anion im kristallinen $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})_2\text{As}_2\text{F}_8\text{O}_2$ $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$	$\Delta\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$	
Raman	$\left\{ \begin{array}{l} \nu_s(\text{A}_g) \\ \nu_s(\text{B}_{1g}) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 774 \\ 629 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 749 \\ 629 \end{array} \right.$	25
IR	$\left\{ \begin{array}{l} \nu_{\text{as}}(\text{B}_{2u}) \\ \nu_{\text{as}}(\text{B}_{3u}) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \sim 640 \\ \sim 727 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \sim 700 \\ \sim 700 \end{array} \right.$	27

Für Pyridin wurden folgende Absorptionen registriert^{11, 12)}:

Raman: 605 (2), 652 (5), 710 (0), 749 (0), 812 cm^{-1} (0);
 IR: 604 (s), 653 (w), 675 (w), 703 (vvs), 749 (vs), 810 cm^{-1} (vw)

Das IR- und Raman-Spektrum von $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})_2\text{As}_2\text{F}_8\text{O}_2$ ist für den Wellenzahlenbereich 550–850 cm^{-1} in Abb. 4 angegeben. Aus dem Vergleich dieses Spektrums mit den Spektren des freien Anions⁸⁾ und des Pyridins^{11, 12)} kann man auf eine Erniedrigung der $\nu_s(\text{A}_g)$ -Schwingung des As_2O_2 -Ringes von 774 cm^{-1} (freies Anion) auf 749 cm^{-1} (über $\text{O}\cdots\text{H}-\overset{+}{\text{N}}$ -Brücken an Pyridin gekoppeltes Anion) schließen. Der Absorption bei 749 cm^{-1} ist möglicherweise noch eine schwache Bande des Pyridins überlagert. Die für Pyridin charakteristische IR-Absorption bei 749 cm^{-1} ist auf 761 cm^{-1} erhöht.

Die $\nu_{\text{as}}(\text{B}_{3u})$ -Schwingung des As_2O_2 -Ringes könnte bei $\sim 700 \text{ cm}^{-1}$ zu suchen sein, denn die Schulterbande (am freien Anion) bei $\sim 727 \text{ cm}^{-1}$ tritt nicht mehr auf.

¹¹⁾ L. Corrsin, B. J. Fax und R. C. Lord, J. Chem. Phys. **21**, 1170 (1953).

¹²⁾ 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^{-1} (Raman: 638 cm^{-1}) zu finden. Danach sollte ein Intensitätswechsel zwischen den entsprechenden Schwingungsvorgängen am Pyridin (freies Pyridin nach l. c.¹¹⁾: 703 cm^{-1} vvs; 653 w ; vorliegender Komplex: 700 s ; 643 vvs) stattgefunden haben. Zu beachten ist, daß bei $\sim 700\text{ cm}^{-1}$ außerdem die AsF-Valenzschwingungen und (s. o.) eine As_2O_2 -Ringschwingung liegen.

Die $\nu_s(\text{B}_{1g})$ - und $\nu_{as}(\text{B}_{2u})$ -Schwingungen des As_2O_2 -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 $\text{N}^+ - \text{H} \cdots \text{O}$ eine Wellenzahlerniedrigung der As_2O_2 -Ringschwingungen um $\sim 25\text{ cm}^{-1}$ bedingen.

Mit einer Kraftkonstante $f = 3.8\text{ m dyn}/\text{Å}$ wurden für das Anion $(\text{As}_2\text{F}_8\text{O}_2)^{2-}$ As-O-Einfachbindungen nachgewiesen⁸⁾, 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 l. c.¹³⁾ 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.

¹³⁾ W. R. Busing, K. O. Martin und H. A. Levy, ORFLS, ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee 1962.