

## Struktur von Tricäsium-cyclo-tri- $\mu$ -oxo-tris(tetrafluoroantimonat), $\text{Cs}_3(\text{Sb}_3\text{F}_{12}\text{O}_3)$

VON WOLFGANG HAASE

Physikalische Chemie I, Technische Hochschule Darmstadt, 61 Darmstadt, Deutschland (BRD)

(Eingegangen am 18. Februar 1974; angenommen am 14 Juni 1974)

The crystal structure of the compound  $\text{Cs}_3(\text{Sb}_3\text{F}_{12}\text{O}_3)$  has been determined by single-crystal X-ray methods with 2473 independent reflexions and refined to  $R_1=0.097$  for 1871 observed reflexions. The three-dimensional data were collected by the Weissenberg method (Mo  $K\alpha$  radiation) and visually estimated. The crystals are orthorhombic, space group  $Cmca$ , with  $a=14.260$  (9),  $b=10.793$  (6) and  $c=20.656$  (13) Å;  $Z=8$ . The anion  $(\text{Sb}_3\text{F}_{12}\text{O}_3)^{3-}$  with symmetry  $m$  ( $C_s$ ) has a boat-like six-membered  $(\text{Sb}_3\text{O}_3)$  ring. The bond lengths (mean values) are Sb–O: 1.92 (2) Å, Sb–F: 1.88 (2) Å, and the Sb–O–Sb bond angle (mean value) is  $133.5$  (1.0)°. The compound does not form, in the crystalline state, a dimeric unit such as that previously ascribed to  $(\text{As}_2\text{F}_8\text{O}_2)^{2-}$ .

### Einleitung

Kolditz & Nussbücker (1965) konnten zeigen, dass Tetraäthylammoniumtetrafluorodihydroxoantimonat,  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{SbF}_4(\text{OH})_2$ , bei einer Temperatur von 100–140°C und einem Druck von 5 Torr unter Wasseraustritt zu einem Produkt  $\{[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{SbF}_4\}_x$  mit dem Atomverhältnis Kation: Antimon: Fluor: Sauerstoff = 1:1:4:1 kondensiert. Aus  $\{[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{SbF}_4\}_x$  liess sich durch Umsetzung mit Cäsiumhalogeniden das schwerlösliche  $(\text{CsSbF}_4\text{O})_x$  gewinnen. Über die Gestalt des Anions, d. h. auch über den Faktor  $x$ , bestand Unklarheit. Nach Kolditz & Nussbücker (1965) sollte es sich dabei um ein dimeres Anion, also  $(\text{Sb}_2\text{F}_8\text{O}_2)^{2-}$ , handeln, wie es analog bei den im gleichen Atomverhältnis kristallisierenden Arsenaten nachgewiesen wurde.  $(\text{As}_2\text{F}_8\text{O}_2)^{2-}$  ist ein zentrosymmetrisch dimeres Anion mit gemeinsamer Sauerstoffkante zwischen den nahezu oktaedrisch koordinierten Arsenatomen (Dunken & Haase, 1963; Haase, 1974a). Gegen das Vorliegen einer dem  $(\text{As}_2\text{F}_8\text{O}_2)^{2-}$  analogen Struktur bei  $(\text{CsSbF}_4\text{O})_x$  spricht das Schwingungsspektrum (Haase, 1972). Eine starke IR-Absorption bei ca.  $870\text{ cm}^{-1}$  ist nicht vereinbar mit der näherungsweise geforderten  $D_{2h}$ -Symmetrie eines dimeren Anions  $(\text{Sb}_2\text{F}_8\text{O}_2)^{2-}$ .

### Kristalldaten

Einkristallproben vom  $(\text{CsSbF}_4\text{O})_x$  wurden uns freundlicherweise von Professor Kolditz zur Verfügung gestellt. Die Substanz liegt in Form gut ausgebildeter Blättchen mit den Hauptflächen  $\{100\}$ ,  $\{010\}$  und  $\{001\}$  sowie den Flächen  $\{110\}$  vor. Die Flächen  $\{001\}$  liegen in der Blättchenebene. Die Kristalle liessen sich schlecht in Säulen spalten. Es war aber möglich, einen nadel-förmigen Kristall mit der Nadelachse parallel  $[100]$  und den Abmessungen  $0,25 \times 0,06 \times 0,03$  mm zu gewinnen, der zur Datensammlung verwendbar war.

Die Gitterkonstanten wurden Dreh- und Weissenbergdiagrammen entnommen. Die Verfeinerung dieser Werte erfolgte am Zweikreisdiffraktometer und durch

Auswertung der Guinier-Diagramme (KCl als innerer Standard; Cu  $K\alpha_1$ -Strahlung). Die Dichte wurde pyknometrisch ermittelt.

Die systematischen Auslöschungen  $hkl$  nicht vorhanden für  $h+k=2n+1$ ;  $hk0$  nicht vorhanden für  $h=2n+1$ ;  $h0l$  nicht vorhanden für  $l=2n+1$  führten auf die Raumgruppe  $Cmca$  (Nr. 64) oder die nicht-zentrosymmetrische Raumgruppe  $A2ab$  (Nr. 41; geänderte Aufstellung). Ein Symmetrietest bestätigte die zentrosymmetrische Raumgruppe.

Weitere kristallographische Daten sind: Volumen der Elementarzelle:  $3179,1\text{ Å}^3$ ;  $D_c=4,34\text{ g cm}^{-3}$ ,  $D_m=4,35\text{ g cm}^{-3}$ , Einheiten  $\text{CsSbF}_4\text{O}$  pro Elementarzelle: 24,  $F(000)=3600$ , Formelgewicht  $\text{CsSbF}_4\text{O}$ : 346,7,  $\mu(\text{Mo } K\alpha)=128,0\text{ cm}^{-1}$ .

Die Intensitäten der Reflexe  $0kl-18kl$  wurden nach der Vielfachfilmtechnik auf Weissenbergdiagrammen (Mo  $K\alpha$ -Strahlung; Messbereich bis  $\sin \theta/\lambda \sim 0,85\text{ Å}^{-1}$  gesammelt und visuell geschätzt. Neun Reflexe (002–602, 111–711, 112), die wegen apparativer Gegebenheiten mit Mo  $K\alpha$ -Strahlung nicht zu erfassen waren, wurden aus Cu  $K\alpha$ -Aufnahmen erhalten. Da für die vielen freien Parameter im normalen Aufnahmebereich ( $\sin \theta/\lambda \sim 0,50\text{ Å}^{-1}$ ) vergleichsweise wenig Reflexintensitäten vermessbar waren, wurden auch möglichst hoch indizierte Reflexe erfasst, bei denen die  $\alpha_1/\alpha_2$ -Aufspaltung zu berücksichtigen war. Wegen des ungünstigen Absorptionskoeffizienten und wegen der ungünstigen Kristallform wurde eine Absorptionskorrektur nach einem Programm von Coppens, Leiserowitz & Rabinovich (1965), welches in einer Fassung für die Anlage IBM 360/75 am Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Universität Stockholm vorlag, vorgenommen. Die Intensitäten wurden ausserdem nach Lorentz- und Polarisationsfaktoren korrigiert.

### Strukturermittlung

Mit dem  $|F(hkl)|^2$ -Datensatz erfolgte die Berechnung eines dreidimensionalen Pattersonsdiagrammes  $P(uvw)$ . Bei der Interpretation war zunächst zu prüfen,

ob sich der Strukturvorschlag nach Kolditz & Nussbücker (1965) bestätigen lässt. Für ein dimeres Anion  $(Sb_2F_8O_2)^{2-}$  wäre aufgrund der bekannten Sb–O–Abstände und unter Annahme eines Bindungswinkels Sb–O–Sb  $\sim 95^\circ$  [im  $K_2(As_2F_8O_2)$ ] beträgt der Winkel As–O–As  $= 94^\circ$  (Haase, 1974a)] ein Sb–Sb-Abstand von  $\sim 2,8 \text{ \AA}$  zu erwarten gewesen. Alle Schweratomvektoren des Pattersonraumes hatten aber eine Länge von  $\sim 3,5 \text{ \AA}$  und grösser. Damit war ein dimeres Anion mit gemeinsamer Kante auszuschliessen. Ein Schweratomabstand von  $\sim 3,5 \text{ \AA}$  entspricht aber einem Winkel Sb–O–Sb  $\sim 135^\circ$  (mit Sb–O  $\sim 1,89 \text{ \AA}$ ), wie er am  $(Sb_2F_{10}O_2)^{2-}$  (Haase, 1970, 1973, 1974b) gefunden wurde. Danach sollte das Anion Sb–O–Sb-Strukturelemente mit einem Bindungswinkel von  $\sim 135^\circ$  am Sauerstoff enthalten. Um Cs–Cs- oder Cs–Sb-Vektoren kann es sich aus Abstandsgrunden bei einer Länge der Vektoren von  $\sim 3,5 \text{ \AA}$  nicht handeln. Die Interpretation der starken Vektoren erlaubte eine Verteilung der 48 in der Elementarzelle enthaltenen schweren Atome Cäsium und Antimon auf die Punktlagen  $1 \times 16(g)$ ,  $2 \times 8(f)$ ,  $1 \times 8(e)$  und  $1 \times 8(d)$  in der Raumgruppe *Cmca*. Wegen des annähernd gleichen Streuanteils von Cäsium und Antimon konnte aus den Höhen der Pattersonmaxima allein nicht zwischen diesen beiden Atomsorten unterschieden werden. Dies gelang aber, indem die Punktlagen, die zu einem nächsten schweren Atom einen Abstand von  $\sim 3,5 \text{ \AA}$  besitzen, als Antimonlagen identifiziert wurden. Damit war ein Strukturmodell gegeben, welches ein trimeres Anion  $(Sb_3F_{12}O_3)^{3-}$  mit einem  $(Sb_3O_3)$ -Ring beinhaltet.

Ausgehend von den aus dem Pattersondiagramm erhaltenen Cs- und Sb-Lagen, konnten über Kleinste-Quadrate-Zyklen,  $F_o$ - und  $F_o - F_c$ -Synthesen sukzessive die Lagen der leichten Atome Fluor und Sauerstoff ermittelt werden. Dabei wurde zwischen Fluor und Sauerstoff aufgrund der Abstände (z. B. sollte ein Sb = O-Abstand kürzer sein als die von uns gefundenen Sb–O-Abstände) und der chemischen Relevanz unterschieden. Der *R*-Wert,  $R = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}$ , sank dabei von 0,24 auf 0,097.

Die Verfeinerung der Atomlagen, der isotropen Temperaturfaktoren und der Skalierungsfaktoren erfolgte nach einem Vollmatrixprogramm, die abschliessende Verfeinerung unter Zulassung von anisotropen Temperaturbewegungen erfolgte nach einem Block-Diagonalmatrixprogramm (beide Programme im Mineralogischen Institut der Universität Marburg). Die unbeobachteten Reflexe wurden bei den abschliessenden Verfeinerungen insofern berücksichtigt, als ihr Beitrag mit  $\frac{1}{2}F_{\min}$  in Rechnung gesetzt wurde, sofern  $F_c \geq F_{\min}$  war ( $F_{\min} = 49$ ). Für  $F_c < F_{\min}$  galt  $F_o = 0$ . Tabelle 1 enthält die Atomkoordinaten und die Temperaturfaktoren.\* An Streukurven wurden verwendet: Cs und F<sup>-</sup> nach *International Tables for X-ray Crystallography* (1962), Sb und O nach Hanson, Herman, Lea & Skillman (1964).

## Strukturbeschreibung und Diskussion

### Kristallstruktur

In der Elementarzelle sind 8 Anionen  $(Sb_3F_{12}O_3)^{3-}$  enthalten. Die Mittelpunkte der Anionen nehmen die spezielle Lage 8(f) mit  $0, y, z$  ( $y = 0,2157$ ;  $z = 0,3735$ ; also annähernd  $0, y, \frac{3}{8}$ ) ein.

Fig. 1 zeigt die Kristallstruktur für  $\frac{1}{4}$  der Elementarzelle als Projektion auf die Ebene (100). In Fig. 2 wird eine Projektion auf die Ebene (001) dargestellt. Jeweils zwei Anionen liegen in Richtung der *c*-Achse – um  $180^\circ$  versetzt – (annähernd) übereinander. Fig. 2 verdeutlicht die ausgesprochen gute Spaltbarkeit der Kristalle in der Ebene (001), der Blattchenebene.

Cs(1) liegt in der parallel zu *a* verlaufenden zweizähligen Drehachse [spezielle Lage 8(d)], Cs(2) ist in der Spiegelebene *m* plaziert [spezielle Lage 8(f)], und Cs(3) nimmt eine Lage in der parallel *b* verlaufenden zweizähligen Drehachse [spezielle Lage 8(e)] ein. Nach

\* Die Listen der Strukturfaktoren sind bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30535: 3 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, England.

Tabelle 1. Orts- und Temperaturparameter mit Standardabweichungen in Klammern

Die anisotropen Temperaturparameter beziehen sich auf  $-\frac{1}{4} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 B_{ij} h_i h_j a_i^* a_j^*$  als Exponenten des Temperaturfaktors.

	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>B</i> <sub>11</sub>	<i>B</i> <sub>22</sub>	<i>B</i> <sub>33</sub>	<i>B</i> <sub>12</sub>	<i>B</i> <sub>13</sub>	<i>B</i> <sub>23</sub>
Cs(1)	0,1969 (2)	0	$\frac{1}{2}$	2,39 (8)	2,47 (7)	2,51 (9)	0	0	0,01 (7)
Cs(2)	0	0,1680 (2)	0,1088 (1)	3,64 (10)	2,78 (9)	3,67 (11)	0	0	0,01 (9)
Cs(3)	$\frac{1}{2}$	0,0581 (2)	$\frac{1}{2}$	2,48 (8)	2,35 (8)	2,79 (9)	0	0,01 (8)	0
Sb(1)	0,1233 (1)	0,3055 (1)	0,3840 (1)	1,58 (5)	1,42 (4)	1,93 (5)	-0,04 (4)	0,06 (4)	-0,04 (4)
Sb(2)	0	0,0297 (2)	0,3521 (1)	1,44 (6)	1,25 (5)	1,61 (7)	0	0	0,01 (6)
O(1)	0	0,3770 (26)	0,3693 (13)	2,8 (1,2)	4,5 (1,5)	2,2 (1,2)	0	0	1,7 (1,2)
O(2)	0,1013 (13)	0,1324 (16)	0,3794 (9)	2,3 (6)	1,6 (5)	3,3 (7)	-0,1 (5)	-0,3 (6)	0,0 (5)
F(1)	0,1644 (14)	0,4712 (17)	0,3875 (8)	3,5 (7)	2,8 (6)	3,4 (7)	0,2 (6)	0,2 (6)	-0,3 (6)
F(2)	0,1038 (15)	0,3138 (19)	0,4726 (10)	3,3 (7)	4,0 (8)	4,2 (9)	0,1 (6)	-0,2 (7)	0,4 (7)
F(3)	0,2451 (14)	0,2672 (20)	0,4040 (9)	3,6 (7)	3,7 (7)	4,0 (7)	-0,2 (7)	0,1 (6)	0,1 (7)
F(4)	0,1614 (15)	0,3068 (18)	0,2954 (9)	3,6 (8)	3,6 (7)	3,6 (8)	-0,0 (5)	0,9 (7)	-0,3 (6)
F(5)	0	-0,0557 (19)	0,4343 (10)	2,0 (5)	2,2 (6)	3,5 (8)	0	0	0,9 (7)
F(6)	0,0934 (14)	-0,0835 (19)	0,3274 (9)	3,2 (7)	3,4 (7)	4,6 (8)	-0,1 (6)	0,7 (7)	-0,3 (7)
F(7)	0	0,1052 (25)	0,2660 (13)	4,6 (1,1)	4,5 (1,1)	5,5 (1,4)	0	0	0,3 (1,1)

Tabelle 2 werden die Cäsiumatome unterschiedlich durch Fluor und Sauerstoff koordiniert. Im Bereich bis 3,70 Å gelten folgende Mittelwerte: Cs(1): 14 Liganden [davon  $2 \times O(2)$ ], 3,36(2) Å; Cs(2): 9 Liganden [davon  $1 \times O(1)$ ], 3,20(2) Å; Cs(3): 12 Liganden [davon  $2 \times O(2)$ ], 3,29(2) Å.

Weitere Abstände (je zweifach) folgen mit Cs(1)–F(6): 3,96(2) Å, Cs(2)–F(3): 3,80(2) Å, Cs(3)–F(3): 3,90(2) Å. Bei Cs(1) und Cs(3) ergibt sich für 12 Koordinationsteilnehmer im Bereich bis 3,65 Å [mittlerer Cs(1)–F,O-Abstand 3,30(2) Å] eine ungefähr ikosaedrische Anordnung. Bei Cs(2) ist die für die Koordi-

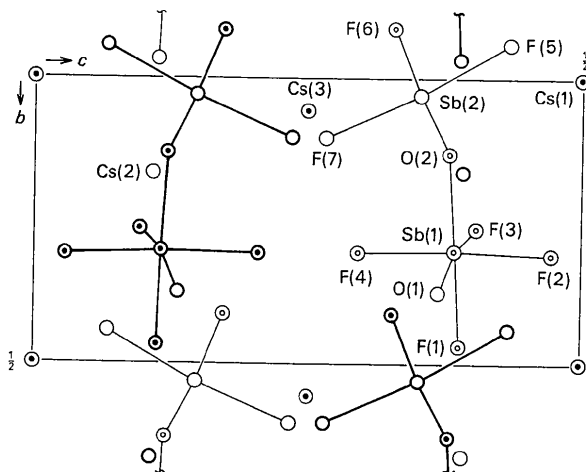


Fig. 1. Projektion der Kristallstruktur auf die Ebene (100). Schwache Linien: Lagen in  $(0, y, z)$ ; starke Linien: Lagen in  $(\frac{1}{2}, y, \frac{1}{2} - z)$ . Doppelte Kreise bezeichnen Überlagerungen in Richtung [100].

Tabelle 2. Koordinative Umgebung der Kationen (Angabe in [Å])  $\sigma=0,02$

Koordination um Cs(1)		Koordination um Cs(2)	
Cs(1)–O(2) <sup>I, II</sup>	3,18	Cs(2)–O(1) <sup>V</sup>	3,17
F(1) <sup>III, IV</sup>	3,07	F(1) <sup>V, VI</sup>	3,16
F(2) <sup>I, II</sup>	3,68	F(2) <sup>VII, VIII</sup>	3,19
F(2) <sup>III, IV</sup>	3,53	F(5) <sup>X</sup>	3,11
F(3) <sup>I, II</sup>	3,57	F(6) <sup>X, XI</sup>	3,27
F(3) <sup>III, IV</sup>	3,31	F(7) <sup>I</sup>	3,32
F(5) <sup>I, II</sup>	3,18		
Koordination um Cs(3)			
Cs(3)–O(2) <sup>I, IX</sup>	3,51		
F(1) <sup>IV, V</sup>	3,23		
F(4) <sup>I, IX</sup>	3,11		
F(4) <sup>IV, V</sup>	3,14		
F(6) <sup>I, IX</sup>	3,14		
F(7) <sup>I, IX</sup>	3,62		

Die römischen Zahlen geben die Fluor- bzw. Sauerstofflagen an, die durch die unten stehenden Transformationen aus den Lagen Tabelle 1 erhältlich sind:

I	$x, y, z$	IX	$\frac{1}{2} - x, y, \frac{1}{2} - z$
II	$x, -y, 1 - z$	X	$x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$
III	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, 1 - z$	XI	$-x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$
IV	$\frac{1}{2} - x, -\frac{1}{2} + y, z$		
V	$x, -\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$		
VI	$-x, -\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$		
VII, VIII	$\pm x, \frac{1}{2} - y, -\frac{1}{2} + z$		

nationszahl 9 übliche Gestalt des Tetrakaidekaeders noch zu erkennen. Nach Shannon & Prewitt (1969) gelten für die Koordinationszahlen 12 bzw. 9 mittlere Cs–F-Abstände von 3,21 bzw. 3,11 Å.

#### (Sb<sub>3</sub>O<sub>3</sub>)-Ring

Das Anion enthält als strukturbestimmendes Element einen leicht gewellten (Sb<sub>3</sub>O<sub>3</sub>)-Ring in wannen-förmiger Anordnung. Es ist dies unseres Wissens der

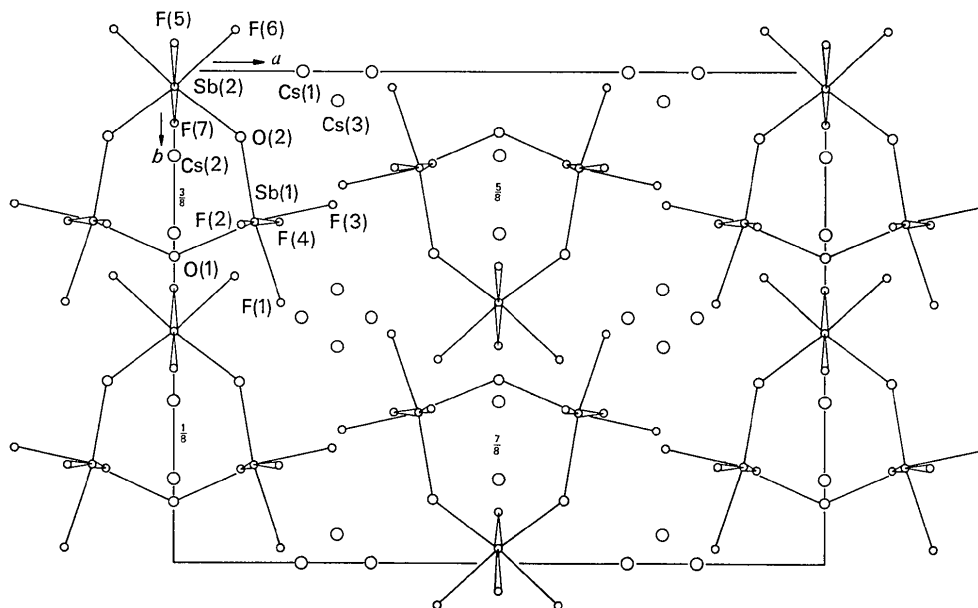


Fig. 2. Projektion der Kristallstruktur auf die Ebene (001). Die vier fehlenden Anionen sind durch Translation um  $[\frac{1}{2}\frac{1}{2}0]$  zu erhalten. Zahlen: Schwerpunktlagen des Anions in z.

erste nachgewiesene Fall, bei dem drei Oktaeder in direkter Bindung Zentralatom-Sauerstoff unter Ausbildung von Sauerstoffbrücken einen 6-Ring auszubilden vermögen. Bei der trimeren Ringstruktur des  $\text{TcOF}_4$  und wahrscheinlich einer Modifikation des  $\text{MoOF}_4$  (Edwards, Jones & Sills, 1968a) handelt es sich um Fluorbrücken mit einem Winkel von  $161^\circ$ , ausserdem sind  $\text{TcOF}_4$  und  $\text{MoOF}_4$  im Unterschied zum  $(\text{Sb}_3\text{F}_{12}\text{O}_3)^{3-}$  neutrale Moleküle. Eine interessante Struktur des  $(\text{Sb}_3\text{F}_{16})^-$ -Anions, bei dem sich drei Oktaeder über zwei Fluorbrücken in einer trimeren Kette anordnen, beschrieben Edwards & Jones (1971) sowie Edwards, Jones & Sills (1968b).

Anorganische 6-Ring-Systeme mit einer kleineren Koordinationszahl als 6 am Zentralion sind vielfach bekannt, z. B.  $(\text{P}_3\text{O}_3)$ -Ringe, die sowohl in sesselförmiger als auch in planarer bzw. in wannenförmiger Anordnung (z. B. bei Daly & Sanz, 1973) auftreten können.

Die Bindungsabstände und -winkel am  $(\text{Sb}_3\text{O}_3)$ -Ring enthält Tabelle 3, weitere Abstände am Ring werden in Tabelle 4 angegeben. Der Ring wird aus zwei Sb(1)-, einem Sb(2)-, einem O(1)- und zwei O(2)-Atomen gebildet. Der  $(\text{Sb}_3\text{O}_3)$ -Ring (wie auch das ganze Anion) enthält die Symmetrie  $m$  ( $C_s$ ). Die Sb-O-Abstände sind innerhalb des  $1\frac{1}{2}$ -fachen der abgeschätzten mittleren Standardabweichung gleich. Der Mittelwert Sb-O beträgt  $1,92(2)$  Å. Er entspricht damit dem Sb-O-Abstand im  $(\text{Sb}_2\text{F}_{10}\text{O})^{2-}$ -Anion [ $\text{Cs}_2(\text{Sb}_2\text{F}_{10}\text{O})$ :  $1,884(10)$  Å (Haase, 1973);  $\text{Rb}_2(\text{Sb}_2\text{F}_{10}\text{O})$ :  $1,91(1)$  Å (Mittelwert), (Haase, 1974b)], für das (geringe)  $\pi$ -Bindungsbeteiligung diskutiert wurde (Haase, 1972).

Tabelle 3. Bindungsabstände (in [Å]) und -winkel (in [°]) am Anion

Bindungsabstände am Sb(1) ( $\sigma=0,02$ )		Bindungsabstände am Sb(2) ( $\sigma=0,02$ )	
Sb(1)-O(1)	1,94	Sb(2)-O(2)	1,91
O(2)	1,90	F(5)	1,93
F(1)	1,88	F(6)	1,88
F(2)	1,85	F(7)	1,96
F(3)	1,83		
F(4)	1,91		
Bindungswinkel am Sb(1) ( $\sigma=0,8$ )		Bindungswinkel am Sb(2) ( $\sigma=0,8$ )	
O(1)-Sb(1)-O(2)	103,5	O(2)-Sb(2)-O(2')	98,6
F(1)	84,9	F(5)	91,0
F(2)	90,0	F(6)	175,0
F(3)	169,1	F(6')	85,5
F(4)	96,0	F(7)	91,5
O(2)-Sb(1)-F(1)	171,4	F(5)-Sb(2)-F(6)	85,9
F(2)	94,1	F(7)	176,1
F(3)	86,9	F(6)-Sb(2)-F(6')	90,3
F(4)	90,4	F(7)	91,4
F(1)-Sb(1)-F(2)	87,9		
F(3)	84,9	Bindungswinkel am O ( $\sigma=1,0$ )	
F(4)	86,6	Sb(1)-O(1)-Sb(1')	129,5
F(2)-Sb(1)-F(3)	86,0	Sb(1)-O(2)-Sb(2)	135,5
F(4)	171,5		
F(3)-Sb(1)-F(4)	87,0		

Tabelle 4. Intramolekulare Abstände (in [Å]) am  $(\text{Sb}_3\text{O}_3)$ -Ring

Sb(1)···Sb(1')	3,517 (3)
Sb(2)	3,519 (2)
O(1)···O(2)	3,02 (3)
O(2)···O(2')	2,89 (3)
Sb(1)···O(2')	3,71 (2)
Sb(2)···O(1)	3,77 (2)

Die Atome Sb(1), Sb(1'), O(2) und O(2') markieren die 'Grundebene' des  $(\text{Sb}_3\text{O}_3)$ -Ringes. Gegenüber dieser Ebene sind die Ebenen, in denen die Atome Sb(2), O(2) und O(2') bzw. Sb(1), Sb(1') und O(1) liegen, um  $24,1$  bzw.  $24,4^\circ$  bei Ausbildung einer 'wannenförmigen' Anordnung geneigt. Aus der 'Grundebene' weichen die an den Spitzen stehenden Atome Sb(2) und O(1) um  $0,51$  bzw.  $0,34$  Å ab. Die Winkel O-Sb-O unterscheiden sich [Mittelwert  $101,9$  ( $0,8$ ) $^\circ$ ], ebenso sind die Winkel Sb-O-Sb unterschiedlich [Mittelwert:  $133,5$  ( $1,0$ ) $^\circ$ ] (nach Tabelle 3). Für das Anion  $(\text{Sb}_2\text{F}_{10}\text{O})^{2-}$  wurden  $\angle\text{Sb-O-Sb}$  von  $136,2(0,8)^\circ$  [ $\text{Cs}_2(\text{Sb}_2\text{F}_{10}\text{O})$ ] und  $133,2(0,7)^\circ$  [(Mittelwert,  $\text{Rb}_2(\text{Sb}_2\text{F}_{10}\text{O})$ )] gefunden. Der Winkel Sb(1)-O(1)-Sb(1') =  $129,5(1,0)^\circ$  ist relativ klein (s. u.). Die drei Sb-Sb-Abstände am  $(\text{Sb}_3\text{O}_3)$ -Ring sind gleich.

#### $(\text{Sb}_3\text{F}_{12}\text{O}_3)^{3-}$ -Anion

Die Gestalt des Anions ist aus Fig. 1 und Fig. 2 zu ersehen. Durch die Atome Sb(2), O(1), F(5) und F(7) verläuft die kristallographische Spiegelebene  $m$ . Demzufolge sind zwei spiegelbildlich identische Hälften vorhanden. Aus Platzgründen weichen die Winkel O(1)-Sb(1)-F(3), O(2)-Sb(1)-F(1) und F(2)-Sb(1)-F(4) stärker von  $180^\circ$  ab als die entsprechenden Winkel O(2)-Sb(2)-F(6) und F(5)-Sb(2)-F(7).

Der Mittelwert der 12 Sb-F-Abstände beträgt  $1,88(2)$  Å. Für  $(\text{Sb}_2\text{F}_{10}\text{O})^{2-}$  wurden Mittelwerte von  $1,870(13)$  Å [ $\text{Cs}_2(\text{Sb}_2\text{F}_{10}\text{O})$ ] und  $1,88(2)$  Å [ $\text{Rb}_2(\text{Sb}_2\text{F}_{10}\text{O})$ ] gefunden. Die Atome F(5), F(7) und O(1), die in der Spiegelebene liegen, haben relativ grosse Abstände zum Antimon. Ihre Schwingungsellipsoide besitzen eine bevorzugte Ausdehnung in Richtung der Sb-F-Bindung bzw. in der Projektionsrichtung der Sb-O-Bindung auf die Spiegelebene. Die  $B$ -Werte sind insbesondere bei F(7) relativ hoch (Tabelle 1).

Die Wannenförmigkeit des cyclischen Anions wird als Folge seines Einbaues in das Kristallgitter gedeutet, denn ein sesselförmig gewellter Ring ist vom Modell her ebenso möglich. Allerdings würden bei einer Sesselförmigkeit die Liganden F(3) und F(6) (2-fach) in dichtere Nachbarschaft treten. Eine gewellte Anordnung des Ringes, ob wannenförmig oder sesselförmig, ist in jedem Fall notwendig, denn einerseits kann die oktaedrische Koordination am Antimon nur relativ gering deformiert werden, andererseits wird ein Bindungswinkel am Sauerstoff von ungefähr  $135^\circ$  bevorzugt. Die Deformation des  $90^\circ$ -Oktaederwinkels auf  $98,6(0,8)^\circ$  bzw.  $103,5(0,8)^\circ$  ist für das  $(\text{SbF}_4\text{O}_2)$ -Oktaeder beachtlich.

Für Arsen ist keine analoge trimere Struktur bekannt. Die Deformation kann am  $(\text{AsF}_4\text{O}_2)$ -Oktaeder aufgrund des Platzbedarfs der 6 Liganden nicht so gross wie am  $(\text{SbF}_4\text{O}_2)$ -Oktaeder sein. Das zeigt auch schon der Vergleich der Abstände. Für das  $(\text{As}_2\text{F}_8\text{O}_2)^{2-}$ -Anion wurden mittlere As-F-Abstände von 1,739(16) Å und mittlere As-O-Abstände von 1,806(17) Å gemessen (Haase, 1974a), für  $(\text{Sb}_3\text{F}_{12}\text{O}_3)^{3-}$  1,88(2) und 1,92(2) Å entsprechend Sb-F- und Sb-O-Abstände. Danach ist für Arsen die Ausbildung eines  $(\text{As}_3\text{F}_{12}\text{O}_3)^{3-}$ -Anions mit 6-Ring-Struktur gerade nicht mehr, für Antimon die Ausbildung eines  $(\text{Sb}_3\text{F}_{12}\text{O}_3)^{3-}$ -Anions aber gerade schon möglich.

Bemerkenswert ist, dass die Anionen  $(\text{As}_2\text{F}_{10}\text{O})^{2-}$  und  $(\text{Sb}_2\text{F}_{10}\text{O})^{2-}$  demgegenüber (nahezu) gleiche Gestalt besitzen. Es liegt die Annahme nahe, dass die Ausbildung von As-O-As- bzw. Sb-O-Sb-Brücken mit einem  $\angle \sim 135^\circ$  unter wahrscheinlicher Doppelbindungsbetätigung der Normalfall für die hier diskutierten Strukturen ist.

Die IR- und Raman-Spektren von  $\text{Cs}_3(\text{Sb}_3\text{F}_{12}\text{O}_3)$ , am Pulver gewonnen, wurden bereits mitgeteilt (Haase, 1972). Aufgrund der  $C_s$ -Symmetrie des Anions treten, im Gegensatz zum zentrosymmetrischen Anion  $(\text{As}_2\text{F}_8\text{O}_2)^{2-}$ , keine Alternativverbote auf.

Die Untersuchungen wurden am Institut für Anorganische Chemie der KTH Stockholm und am Mine-

ralogischen Institut der Universität Marburg ausgeführt. Für vielfältige Unterstützung sei herzlich gedankt.

#### Literatur

- COPPENS, P., LEISEROWITZ, L. & RABINOVICH, D. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 1035–1038.  
 DALY, J. J. & SANZ, F. (1973). *J. Chem. Soc. Dalton*, S. 2032–2034.  
 DUNKEN, H. & HAASE, W. (1963). *Z. Chem.* **3**, 433–434.  
 EDWARDS, A. J. & JONES, G. R. (1971). *J. Chem. Soc. (A)*, S. 2318–2320.  
 EDWARDS, A. J., JONES, G. R. & SILLS, R. J. C. (1968a). *Chem. Commun.* S. 1177–1178.  
 EDWARDS, A. J., JONES, G. R. & SILLS, R. J. C. (1968b). *Chem. Commun.* S. 1527–1528.  
 HAASE, W. (1970). Habilitationsschrift, Marburg.  
 HAASE, W. (1972). *Ber. Bunsenges. phys. Chem.* **76**, 1000–1007.  
 HAASE, W. (1973). *Chem. Ber.* **106**, 41–47.  
 HAASE, W. (1974a). *Chem. Ber.* **107**, 1009–1018.  
 HAASE, W. (1974b). *Acta Cryst.* **B30**, 2508–2510.  
 HANSON, H. P., HERMAN, F., LEA, J. D. & SKILLMAN, S. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1040–1044.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1962) Bd. III, S. 202–209. Birmingham: Kynoch Press.  
 KOLDITZ, L. & NUSSBÜCKER, B. (1965). *Z. anorg. allgem. Chem.* **337**, 191–199.  
 SHANNON, R. D. & PREWITT, C. T. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 925–946.

*Acta Cryst.* (1974). **B30**, 2469

## The Crystal Structure of {5-(2-Hydroxyethyl)-4-methylthiazolium} Tribromo-{5-(2-hydroxyethyl)-4-methyl-3-thiazolo}cuprate (II)

BY M. M. THACKERAY\* AND L. R. NASSIMBENI

*Department of Physical Chemistry, University of Cape Town, Rondebosch, Cape Province, South Africa*

(Received 24 June 1974; accepted 27 June 1974)

Crystals of  $[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NOS}]^+[\text{CuBr}_3[\text{C}_6\text{H}_9\text{NOS}]]^-$  are monoclinic, space group  $P2_1$ , with  $a=8.016$  (4),  $b=17.190$  (8),  $c=7.322$  (4) Å,  $\beta=103.34$  (6)° at 20°C;  $D_c=2.00$  g cm<sup>-3</sup> for  $Z=2$ . The structure was solved by Patterson and Fourier methods and refined by least-squares calculations to an  $R$  of 0.041. Each asymmetric unit consists of a  $[\text{CuBr}_3(\text{C}_6\text{H}_9\text{NOS})]^-$  anion and a  $[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NOS}]^+$  cation. Rows of anions are linked to rows of cations by hydrogen bonds.

### Introduction

The importance of the thiazole group in biological systems has led to the preparation of a wide variety of metal complexes having the thiazole group as a ligand. Fazakerley & Russell (1974) have prepared a number of copper and cobalt complexes in which the metal

atom is coordinated to thiamine and thiazole compounds. In particular they have reported the formation of the complex  $(\text{CuBr}_3 \text{ thiaz H})$  where thiaz = 5-(2-hydroxyethyl)-4-methylthiazole.

The infrared spectrum of this compound had a strong band at 238 cm<sup>-1</sup> and a weak band at 285 cm<sup>-1</sup> which were assigned to  $\nu(\text{Cu}-\text{Br})$  and  $\nu(\text{Cu}-\text{N})$  respectively. The reflectance spectrum gave evidence of a tetrahedrally coordinated copper atom. A magnetic moment of 1.89 B.M. indicated that there was no

\* Present address: National Physical Research Laboratory, C.S.I.R., P.O. Box 395, Pretoria, South Africa.