

Dirubidium- μ -oxo-bis(pentafluoroantimonat)

VON WOLFGANG HAASE

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

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

Abstract. $\text{Rb}_2(\text{Sb}_2\text{F}_{10}\text{O})$, monoclinic, $P2_1/n$, $a = 8.019$ (4), $b = 15.241$ (9), $c = 8.409$ (4) Å, $\beta = 96.87$ (4)°, $Z = 4$. Final $R = 0.086$ for 3727 observed independent reflexions. The anion has roughly $m(C_s)$ symmetry with bond lengths (mean values) Sb–O and Sb–F: 1.91 (2) and 1.88 (2) Å respectively, and bond angle Sb(1)–O–Sb(2): 133.2 (0.7)°. In contrast to the approximate $m(C_2)$ symmetry of this compound, the same anion in the compound $\text{Cs}_2(\text{Sb}_2\text{F}_{10}\text{O})$ has $2(C_2)$ symmetry in the crystalline state. The anion $(\text{As}_2\text{F}_{10}\text{O})^{2-}$ has been reported as having exact $m(C_2)$ symmetry in three different compounds in the crystalline state.

Einleitung. Für das Anion $(\text{As}_2\text{F}_{10}\text{O})^{2-}$ konnte nachgewiesen werden (Haase, 1973b, 1974a), dass bei wechselndem Kation im kristallinen Zustand immer die Symmetrie $m(C_s)$ verifiziert wird. Aufgrund der gegenüber den Abständen As–F, O vergrößerten – Abstände Sb–F, O sind bei dem Anion $(\text{Sb}_2\text{F}_{10}\text{O})^{2-}$ nicht zwingend gleiche Symmetrieeigenschaften zu erwarten, was am Beispiel des $\text{Cs}_2(\text{Sb}_2\text{F}_{10}\text{O})$ bestätigt wurde (Haase, 1973a). Dem Anion kommt hier die Symmetrie $2(C_2)$ zu, wobei der die beiden Zentralionen verbindende Brückensauerstoff auf der zweizähligen Achse plaziert ist. Es stellte sich die Frage, ob das Anion $(\text{Sb}_2\text{F}_{10}\text{O})^{2-}$ im kristallinen Zustand einheitlich C_2 -Symmetrie besitzt oder ob auch andere Symmetrien, z. B. C_s , ausgebildet werden.

Kolditz & Nussbücker (1965) beschrieben die Präparation des $\text{Rb}_2(\text{Sb}_2\text{F}_{10}\text{O})$. Die Autoren stellten uns

freundlicherweise Einkristallproben zur Verfügung. Gitterkonstanten und Raumgruppe gab bereits Koch (1964) an. Die Daten im Abstract wurden auf der Grundlage von Guinierdiagrammen (KCl als innerer Standard, Cu $K\alpha_1$ -Strahlung) durch Kleinste-Quadrate-Berechnungen bestimmt. $D_c = 4.04$, $D_m = 4.06$ g cm $^{-3}$ (nach der Schwebemethode ermittelt), $V = 1020.3$ Å 3 , $F(000) = 1096$, Formelgewicht = 620.3; $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 163.2$ cm $^{-1}$.

$\text{Rb}_2(\text{Sb}_2\text{F}_{10}\text{O})$ kristallisiert in Säulen parallel [100]. Die Hauptflächen sind {100} und {011}. Der für die Datengewinnung verwendete Einkristall hatte die Abmessungen 0,300 × 0,087 × 0,047 mm. Die Intensitäten wurden nach der Vielfachfilmtechnik aus Weissenberg-Diagrammen (Mo $K\alpha$ -Strahlung) $0kl$ – $11kl$ im Bereich bis $\sin \theta/\lambda \sim 0.85$ Å $^{-1}$ gewonnen. 11 niedrigindizierte Reflexe wurden wegen apparativer Gegebenheiten Cu $K\alpha$ -Aufnahmen entnommen. Die relativen Intensitäten waren nach Lorentz- und Polarisationsfaktoren zu korrigieren, ausserdem erfolgte eine Absorptionskorrektur (Absorptionsprogramm, Programmibibliothek des Instituts für Anorganische und Physikalische Chemie der Universität Stockholm) nach Coppens, Leiserowitz & Rabinovich (1965). Die Struktur wurde auf der Grundlage von 5003 symmetrieunabhängigen Reflexdaten, davon 3727 mit von der Untergrundschwärzung deutlich unterscheidbarer Intensität, mittels Patterson- und Fouriermethoden gelöst. Bei den Kleinste-Quadrate-Zyklen blieben – bis auf die abschliessenden Berechnungen – die 1276

Tabelle 1. Orts- und Temperaturparameter

Werte in Klammern: Standardabweichungen. Die Temperaturparameter sind in der Form

 $\exp[-\frac{1}{4}(B_{11}h^2a^*2 + \dots + B_{12}2hka^*b^* + \dots)]$ dargestellt.

	x/a	y/b	z/c	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Rb(1)	–0,2949 (2)	0,0428 (1)	0,1723 (2)	2,35 (5)	2,35 (5)	2,26 (5)	0,17 (5)	–0,12 (5)	–0,01 (5)
Rb(2)	0,2517 (2)	0,1831 (1)	0,4676 (2)	2,39 (5)	2,57 (6)	2,45 (6)	0,25 (5)	0,07 (5)	0,16 (5)
Sb(1)	0,2838 (1)	0,2422 (1)	–0,0472 (1)	1,34 (2)	1,39 (2)	1,34 (2)	–0,07 (2)	0,07 (2)	0,05 (2)
Sb(2)	0,2608 (1)	0,4279 (1)	0,1938 (1)	1,40 (3)	1,45 (3)	1,45 (3)	0,02 (2)	0,00 (2)	0,10 (2)
F(1)	0,2122 (15)	0,1452 (8)	–0,1756 (16)	2,7 (4)	2,2 (4)	2,9 (5)	–0,3 (4)	–0,2 (4)	–0,7 (4)
F(2)	0,4933 (17)	0,1866 (9)	0,0150 (16)	3,3 (4)	2,8 (5)	2,8 (5)	0,6 (4)	0,1 (4)	–0,3 (4)
F(3)	–0,1224 (16)	0,2104 (9)	0,2752 (16)	2,7 (4)	3,5 (5)	2,3 (4)	–0,2 (4)	0,6 (4)	0,5 (4)
F(4)	0,1825 (16)	0,1906 (9)	0,1159 (16)	3,1 (4)	3,2 (5)	2,8 (4)	0,1 (4)	0,7 (4)	0,3 (4)
F(5)	0,0814 (16)	0,2975 (9)	–0,1282 (15)	2,9 (4)	2,9 (5)	2,2 (4)	0,2 (4)	–0,4 (4)	–0,2 (4)
F(6)	0,3357 (17)	0,0157 (9)	0,1884 (17)	3,3 (4)	3,0 (5)	3,1 (5)	1,0 (4)	0,0 (4)	–1,2 (4)
F(7)	0,4594 (17)	0,4945 (10)	0,2199 (18)	2,8 (4)	3,1 (5)	3,2 (5)	–0,6 (4)	–0,3 (4)	–0,5 (4)
F(8)	0,1943 (16)	0,4937 (9)	0,0072 (17)	3,0 (4)	3,9 (5)	2,8 (4)	–0,2 (4)	0,2 (4)	0,6 (4)
F(9)	0,3217 (14)	0,3712 (8)	0,3876 (14)	2,6 (4)	3,1 (4)	1,6 (3)	0,3 (3)	0,1 (3)	–0,2 (3)
F(10)	0,0503 (14)	0,3758 (8)	0,1756 (15)	2,1 (3)	2,8 (4)	2,5 (4)	–0,2 (3)	0,2 (3)	0,1 (4)
O	0,3651 (15)	0,3416 (8)	0,0688 (16)	2,1 (4)	2,9 (4)	2,3 (4)	0,2 (4)	0,8 (3)	–0,8 (4)

Reflexe mit $F_o=0$ unberücksichtigt. Für die letzten Verfeinerungszyklen wurden diese Reflexe jedoch mit dem Betrag $F_{\min}/2$ inkludiert, sofern $F_c \geq F_{\min}$ betrug. Für F_{\min} galt 11. Für die Kleinste-Quadrate-Berechnungen wurden die Programme des Mineralogischen Instituts der Universität Marburg verwendet. [MALS 4 und MALS D; ALGOL-Versionen nach Busing, Martin & Levy (1962)].

Der konventionelle R -Wert sank von 0,30 (nur für Rb- und Sb-Lagen) über 0,10 (alle Atomlagen isotrop) auf 0,086 Endstand.

An Streukurven wurden verwendet: Rb^+ und F^- nach *International Tables for X-ray Crystallography* (1962) und Sb sowie O nach Hanson, Herman, Lea & Skillman (1964).

Die endgültigen Orts- und Temperaturparameter enthält Tabelle 1.*

Diskussion. Aus Fig. 1 ist die Kristallstruktur als Projektion auf die Ebene (100) zu ersehen. Jeweils zwei Anionen $(Sb_2F_{10}O)^{2-}$ liegen mit den Schwerpunktlagen

* Die Listen der Strukturfaktoren sind bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30534; 5 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester, CH 1 1NZ, England.

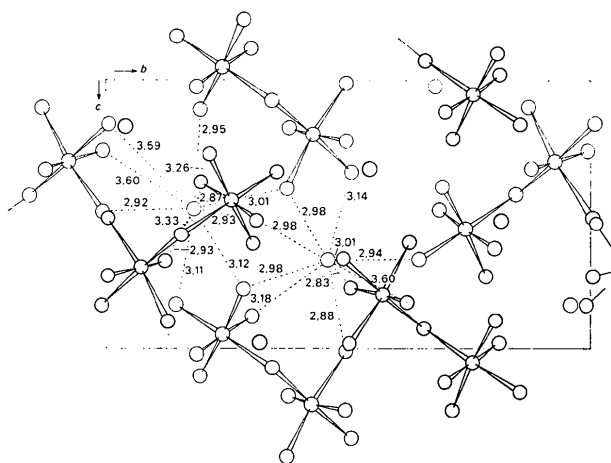


Fig. 1. Projektion auf die Ebene (100); schwach gezeichnet: Lagen in $x \sim \frac{1}{4}$; stark gezeichnet: Lagen in $x \sim \frac{3}{4}$. Die Abstände Kation-Ligand im 3,60 Å - Bereich sind angegeben.

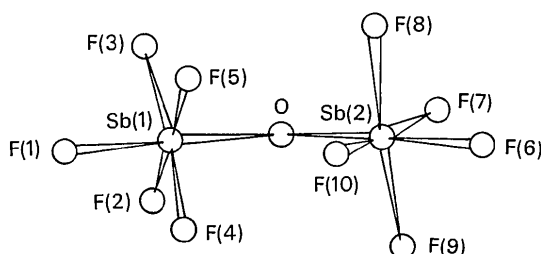


Fig. 2. $(Sb_2F_{10}O)^{2-}$ -Anion.

in $x \sim \frac{1}{4}$ (schwach gezeichnet) und $x \sim \frac{3}{4}$ (stark gezeichnet).

Die Kationen Rb(1) und Rb(2) mit den Lagen in $x \sim \frac{1}{4}$ und $x \sim \frac{3}{4}$ sind unterschiedlich durch Liganden koordiniert (Fig. 1). Im Bereich bis 3,20 Å ist Rb(1) von 9 Fluorliganden umgeben; bei 3,60 Å folgt ein weiterer Fluorligand. Rb(2) ist im Bereich bis 3,60 Å durch 12 Liganden koordiniert, davon ein Sauerstoffligand. Der mittlere Rb(1)-F-Abstand im Bereich bis 3,60 Å beträgt 3,05(2) Å, der mittlere Rb(2)-F, O-Abstand im gleichen Bereich ist 3,14(2) Å lang. Geometrisch einfach beschreibbare Koordinationspolyeder lassen sich nicht angeben.

In Fig. 2 wird das Anion als Ausschnitt aus der Projektion auf die Ebene (100) (Fig. 1) herausgestellt. Die beiden verzerrt oktaedrisch koordinierten Antimon-Zentralatome sind über eine Sauerstoffbrücke verbunden. Am Sauerstoff wird ein Bindungswinkel von $133,2(0,7)^\circ$ ausgebildet, vergleichbar mit $136,2(0,8)^\circ$ bei $Cs_2(Sb_2F_{10}O)$ (Haase, 1973a) und $133,5(1,0)^\circ$ (Mittelwert) bei Cyclo-tri- μ -oxo-tris[tetrafluoroantimonat] (3^-), $(Sb_3F_{12}O_3)^{3-}$ (Haase, 1974b). Der Mittelwert der Sb-O-Abstände beträgt 1,91(2) Å [$Cs_2(Sb_2F_{10}O)$ 1,884 (10) Å; $Cs_3(Sb_3F_{12}O_3)$: 1,92(2) Å als Mittelwert]. Der im Vergleich zu anderen Sb-O-Sb-Brücken [z. B. $(Ph_3SbN_3)_2O$: Sb-O: 1,985 Å, Ferguson, Goel, March, Ridley & Prasad (1971); $[SbCl_4(OC_2H_5)]_2$: Sb-O: 2,09 und 2,16 Å; Preiss (1968)] relativ kleine Sb-O-Abstand und die beträchtlich nach hohen Wellenzahlen verschobene Lage der asymmetrischen Sb-O-Sb-Schwingung [862 cm^{-1} , Haase (1972)] lassen eine π -Bindungsbeitragung in der Sb-O-Sb-Brücke für wahrscheinlich gelten, wie sie auch für die As-O-As-Brücke des $(As_2F_{10}O)^{2-}$ -Anions (Haase, 1972, 1973b, 1974a) diskutiert wurde.

Tabelle 2. Bindungsabstände (Å) und -winkel ($^\circ$) am Anion

Sb(1)-F(1)	1,88	Sb(2)-F(6)	1,89
F(2)	1,90	F(7)	1,88
F(3)	1,89	F(8)	1,89
F(4)	1,85	F(9)	1,86
F(5)	1,88	F(10)	1,86
O	1,88	O	1,94
($\sigma=0,02$)		($\sigma=0,02$)	
F(1)-Sb(1)-F(2)	90,4	F(6)-Sb(2)-F(7)	87,2
F(3)	88,3	F(8)	88,1
F(4)	87,8	F(9)	87,2
F(5)	87,3	F(10)	85,5
O	175,7	O	177,5
F(2)-Sb(1)-F(3)	88,0	F(7)-Sb(2)-F(8)	87,7
F(4)	93,4	F(9)	91,1
F(5)	174,7	F(10)	172,3
O	88,6	O	90,9
F(3)-Sb(1)-F(4)	175,8	F(8)-Sb(2)-F(9)	175,1
F(5)	87,2	F(10)	89,7
O	87,5	O	90,4
F(4)-Sb(1)-F(5)	91,3	F(9)-Sb(2)-F(10)	90,8
O	96,5	O	94,3
F(5)-Sb(1)-O	93,3	F(10)-Sb(2)-O	96,5
($\sigma=0,06$)		($\sigma=0,06$)	
Sb(1)···Sb(2)	3,499 (2)	Sb(1)-O-Sb(2)	133,2 (0,7)

Bei den bekannten Strukturen mit Sb–F–Sb-Brücken wird dagegen durchweg eine Abstandsvergrößerung $Sb-F_{\text{Brücke}} > Sb-F_{\text{terminal}}$ und eine Aufweitung des Winkels $Sb-F-Sb \sim 150^\circ$ oder grösser gefunden, z. B. $(Sb_2F_{11})^- [(XeF)^+(Sb_2F_{11})^-]$: McRae, Peacock & Russell (1969); $(SbCl_4)^+(Sb_2F_{11})^-$: Miller, Baird, Bramlett & Templeton (1972); $(BrF_4)^+(Sb_2F_{11})^-$: Lind & Christe (1971), $(Sb_3F_{16})^- [(Br_2)^+(Sb_3F_{16})^-]$: Edwards & Jones (1971)] und $Sb_{11}F_{43}$: Edwards & Slim (1974). Im Unterschied zur Sb–O–Sb-Brücke des $(Sb_2F_{10}O)^{2-}$ -Anions sollte die Sb–F–Sb-Brücke weniger stabilisiert sein.

Das Gesamtmittel der Sb–F-Abstände beträgt 1,88(2) Å (Tabelle 2), vergleichsweise bei $Cs_2(Sb_2F_{10}O)$ 1,872(13) Å und bei $Cs_3(Sb_3F_{12}O_3)$ 1,88(2) Å.

Im Gegensatz zum Anion in der Verbindung $Cs_2(Sb_2F_{10}O)$ mit $2(C_2)$ -Symmetrie hat das Anion im $Rb_2(Sb_2F_{10}O)$ nur die triviale Symmetrie $1(C_1)$. Die Symmetrie $m(C_s)$, die für das Anion $(As_2F_{10}O)^{2-}$ durchgängig nachgewiesen wurde, wird bei $(Sb_2F_{10}O)^{2-}$ nicht verifiziert. Infolge der gegenüber den Abständen As–F, O grösseren Abstände Sb–F, O wird im Anion $(Sb_2F_{10}O)^{2-}$ demzufolge nicht notwendigerweise die 'dichteste' Packung $m(C_s)$ (Haase, 1973b) eingenommen.

Die Untersuchungen wurden am Institut für Anorganische Chemie der KTH Stockholm und am Mineralogischen Institut der Universität Marburg ausgeführt. Für vielseitige Unterstützung sei herzlich gedankt.

Acta Cryst. (1974). B30, 2510

The Orthorhombic Form of *p*-Hydroxyacetanilide

BY MASAO HAISA, SETSUO KASHINO AND HIRONOBU MAEDA

Department of Chemistry, Faculty of Science, Okayama University, Tsushima, Okayama 700, Japan

(Received 14 May 1974; accepted 7 June 1974)

Abstract. $HO-C_6H_4NHCOCH_3$, m.p. 160–161°C, orthorhombic, $Pcab$, $a=11.805(5)$, $b=17.164(2)$, $c=7.393(2)$ Å. $\rho_{\text{obs}}=1.34$, $\rho_{\text{calc}}=1.342$ g cm⁻³, $Z=8$. The structure was refined to $R=0.077$ for 1098 non-zero reflexions. The two kinds of hydrogen bonds [2.724(5) Å, OH donates to O=C; 2.967(5) Å, OH accepts from H–N] form two-dimensional molecular sheets parallel to the ab plane and the sheets are stacked along the c axis. The carbonyl group takes *endo* conformation to the benzene ring as usual and the dihedral angle between the benzene ring and amide planes is 17.7° .

Introduction. The orthorhombic crystals obtained by slow evaporation from an ethanol solution were prisms elongated along the c axis. Systematic absences were $h0l$ when h odd, $hk0$ when k odd, $0kl$ when l odd.

Literatur

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- COPPENS, P., LEISEROWITZ, L. & RABINOVICH, D. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 1035–1038.
- EDWARDS, A. J. & JONES, G. R. (1971). *J. Chem. Soc. (A)*, S. 2318–2320.
- EDWARDS, A. J. & SLIM, D. R. (1974). *Chem. Commun.* S. 178–179.
- FERGUSON, G., GOEL, R. G., MARCH, F. C., RIDLEY, D. R. & PRASAD, H. S. (1971). *Chem. Commun.* S. 1547–1549.
- HAASE, W. (1972). *Ber. Bunsenges. phys. Chem.* **76**, 1000–1007.
- HAASE, W. (1973a). *Chem. Ber.* **106**, 41–47.
- HAASE, W. (1973b). *Z. anorg. allgem. Chem.* **397**, 258–268.
- HAASE, W. (1974a). *Acta Cryst.* B30, 1722–1727.
- HAASE, W. (1974b). *Acta Cryst.* B30, 2465–2469.
- 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.
- KOCH, H. (1964). Diplomarbeit, Universität Jena.
- KOLDITZ, L. & NUSSBÜCKER, B. (1965). *Z. anorg. allgem. Chem.* **337**, 191–199.
- LIND, M. D. & CHRISTE, K. O. (1972). *Inorg. Chem.* **11**, 608–612.
- MCRAE, V. M., PEACOCK, R. D. & RUSSELL, D. R. (1969). *Chem. Commun.* S. 62–63.
- MILLER, H. B., BAIRD, H. W., BRAMLETT, C. L. & TEMPLETON, W. K. (1972). *Chem. Commun.* S. 262.
- PREISS, H. (1968). *Z. anorg. allgem. Chem.* **362**, 24–32.

Lattice constants and intensities were measured from a crystal of dimensions $0.21 \times 0.19 \times 0.21$ mm, on an automatic four-circle diffractometer with graphite-monochromatized Mo $K\alpha$ radiation and a scintillation counter with pulse-height analyser. The $\omega/2\theta$ -scan method was employed (scan speed in 2θ : 4° min^{-1} ; scan range in 2θ : $1.3 + 0.35 \tan \theta_B$, where θ_B is Bragg angle). Background was measured for 10 s on either side of the peak. 1714 independent reflexions were surveyed up to $2\theta=55^\circ$, and 1098 non-zero reflexions were obtained. The corrections for Lorentz and polarization factors were applied, but no absorption correction was made [$\mu(\text{Mo } K\alpha)=1.05 \text{ cm}^{-1}$].

Taking into consideration intense reflexions, 1,14,0, 10,4,0 and 380, the trial structure was obtained from a sharpened Patterson map. Diagonal least-