

Die Kristall- und Molekülstruktur von Dicaesium- μ -oxo-decafluorodiantimonat, $\text{Cs}_2[\text{Sb}_2\text{F}_{10}\text{O}]$

Wolfgang Haase

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

Eingegangen am 16. August 1972

$\text{Cs}_2[\text{Sb}_2\text{F}_{10}\text{O}]$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2/c$ mit den Gitterdimensionen $a = 7.455(2)$, $b = 5.310(1)$, $c = 14.008(3)$ Å; $\beta = 100.70(3)^\circ$. Das Anion ist ein Dioktaeder mit der Punktsymmetrie C_2 und einer Sb–O–Sb-Brücke. Der Winkel Sb–O–Sb beträgt $136.2(0.8)^\circ$. Die Abstände Sb–O sind mit 1.884(10) Å relativ kurz.

The Crystal and Molecular Structure of Dicaesium μ -Oxo-decafluorodiantimonate, $\text{Cs}_2[\text{Sb}_2\text{F}_{10}\text{O}]$

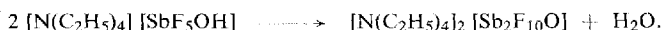
This compound crystallizes in space group $P2/c$ with $a = 7.455(2)$, $b = 5.310(1)$, $c = 14.008(3)$ Å; $\beta = 100.70(3)^\circ$. The anion of point symmetry C_2 consists of two octahedra coupled together by a Sb–O–Sb bridge. A relatively short Sb–O distance has been observed: 1.884(10) Å.

Einleitung

Fluorohydroxoantimonate mit den Anionen $[\text{SbF}_5\text{OH}]^-$ und $[\text{SbF}_4(\text{OH})_2]^-$ zeigen beim Erhitzen ein unterschiedliches Kondensationsverhalten, wie Kolditz und Mit-arbb.^{1–3)} nachweisen konnten.

Für Pentafluoromonohydroxoantimonat wurde von Kolditz und Nußbucker³⁾ eine Kondensation unter H_2O -Austritt für den Fall der Verwendung großvolumiger Kationen, beispielsweise $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]^+$, nachgewiesen. Das entstandene Reaktionsprodukt war ein Salz der Säure $\text{H}_2[\text{Sb}_2\text{F}_{10}\text{O}]$, aus dem sich das Cäsiumsalz $\text{Cs}_2[\text{Sb}_2\text{F}_{10}\text{O}]$ isolieren ließ.

Die summarische Reaktionsgleichung ist:



Hingegen führte die Kondensation von $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{SbF}_4(\text{OH})_2]$ unter H_2O -Austritt zu einem Produkt mit einem Verhältnis Sb : F : O = 1 : 4 : 1 für das Anion:



Wie eine Kristallstrukturbestimmung am Cäsiumsalz $[\text{CsSbF}_4\text{O}]_n$ ergab⁴⁾, handelt es sich hierbei um eine trimere Ringverbindung mit dem Anion $[\text{Sb}_3\text{F}_{12}\text{O}_3]^{3-}$.

¹⁾ L. Kolditz und W. Rehak, Z. anorg. allg. Chem. 300, 322 (1959).

²⁾ L. Kolditz, Z. Chem. 2, 186 (1962).

³⁾ L. Kolditz und B. Nußbucker, Z. anorg. allg. Chem. 337, 191 (1965).

Ebenso wie für das Anion $[\text{As}_2\text{F}_{10}\text{O}]^{2-}$ war für das Anion im $\text{Cs}_2[\text{Sb}_2\text{F}_{10}\text{O}]$ eine gewinkelte Sauerstoffbrücke $\text{A}-\text{O}-\text{A}$ zu erwarten (A: As/Sb). Die Molekülsymmetrie des Anions $[\text{As}_2\text{F}_{10}\text{O}]^{2-}$ in den kristallinen Verbindungen $\text{Cs}_2[\text{As}_2\text{F}_{10}\text{O}]^{4,5)}$, $\text{K}_2[\text{As}_2\text{F}_{10}\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Rb}_2[\text{As}_2\text{F}_{10}\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}^{4)}$ ist durch das Vorliegen einer Spiegelebene m gekennzeichnet. Das Molekül-Anion besitzt danach die Eigensymmetrie C_s , entsprechend einer dichtesten Packung oktaedrischer Zweikernkomplexe der Art $[\text{X}_5\text{A}-\text{Y}-\text{AX}_5]$ mit $\angle \text{A}-\text{Y}-\text{A} < 180^\circ$. Für $\text{Cs}_2[\text{Sb}_2\text{F}_{10}\text{O}]$ stellte sich die Frage, inwieweit durch die Abstandsvergrößerung $\text{Sb}-\text{F/O} > \text{As}-\text{F/O}$ eine Änderung der Kristall- und Molekülstruktur gegenüber $\text{Cs}_2[\text{As}_2\text{F}_{10}\text{O}]$ erzwungen wird.

Kristalldaten und Gang der Strukturanalyse

Die Substanz $\text{Cs}_2[\text{Sb}_2\text{F}_{10}\text{O}]$ liegt in Form farbloser Kristalle, die in Richtung $[010]$ als Säulen ausgebildet sind, vor. Die hauptsächlichlichen Begrenzungsflächen lassen sich mit $\{100\}$, $\{010\}$ und $\{001\}$ angeben.

Die Kristalldaten sind*):

$$a = 7.455(2), b = 5.310(1), c = 14.008(3) \text{ \AA}; \beta = 100.70 (3)^\circ.$$

$$Z = 2; V = 544.87 \text{ \AA}^3; M = 715.3; F(000) = 620;$$

$$\mu = 124.9 \text{ cm}^{-1} (\text{MoK}\alpha); D_{\text{röntg.}} = 4.359 \text{ g/cm}^3, D_{\text{pykn.}} = 4.33 \text{ g/cm}^3.$$

Koch⁶⁾ teilte folgende Gitterkonstanten mit:

$$a = 7.49(2), b = 5.31(2), c = 14.15(5), \beta = 100.8(1)^\circ.$$

Die aus Drehkristall- und Weissenberg-Aufnahmen gewonnenen vorläufigen Gitterkonstanten wurden durch Kleinste-Quadrate-Rechnungen mit einem Programm nach l. c.⁷⁾ verfeinert. Die eingegebenen $\sin^2 \theta$ -Werte wurden unter Verwendung der Hagg-Kamera gewonnen. Die Abmessungen der für die Intensitätsgewinnung verwendeten Kristalle waren: $0.07 \times 0.26 \times 0.08 \text{ mm}$. Die Intensitäten für 2852 *hol-h6l*-Reflexe wurden Weissenberg-Aufnahmen (angefertigt mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung) bis zu $\sin \theta \sim 0.6$ entnommen. Von diesen 2852 I_{hkl} -Werten waren 2232 Reflexe stärker als die Untergrundschwärzung, d. h. beobachtbar. LP-Korrektur und Absorptionskorrektur wurden ausgeführt. Die Absorptionskorrektur erfolgte analog in der für $\text{Cs}_2[\text{As}_2\text{F}_{10}\text{O}]^{4,5)}$ geschilderten Weise.

Mit der Auslöschungsbedingung: *hol* nur vorhanden für $l = 2n$ blieb die Frage, ob die zentrosymmetrische Raumgruppe P2/c oder die nichtzentrosymmetrische Pc vorliege, offen. Die Raumgruppe P2/c enthält die allgemeine vierzählige Punktlage 4g und spezielle zweizählige Punktlagen⁸⁾. Mit zwei Molekülen $\text{Cs}_2[\text{Sb}_2\text{F}_{10}\text{O}]$ in der Elementarzelle kann ein Doppeloktaeder mit einer Sauerstoffbrücke $\text{Sb}-\text{O}-\text{Sb}$

* Anmerk. b. d. Korr.: Bei Haase²¹⁾ wurden in Tabelle I die Gitterkonstanten zwischen $\text{Rb}_2[\text{Sb}_2\text{F}_{10}\text{O}]$ und $\text{Cs}_2[\text{Sb}_2\text{F}_{10}\text{O}]$ vertauscht.

⁴⁾ W. Haase, Habilitationsschrift, Univ. Marburg 1970; W. Haase, in Vorbereitung.

⁵⁾ W. Haase, Z. anorg. allg. Chem. (im Druck).

⁶⁾ H. Koch, Diplomarbeit, Univ. Jena 1964.

⁷⁾ O. Lindqvist und F. Wengelin, Ark. Kemi **28**, 179 (1967).

⁸⁾ Int. Tabellen for X-Ray-Crystallography, Vol. I. Hrsg.: N. F. M. Henry und K. Lonsdale, The Kynoch Press, Birmingham 1952.

$< 180^\circ$ in der Raumgruppe $P2/c$ nur vorliegen, falls die Sauerstofflagen nicht im Symmetriezentrum, sondern in der zweizähligen Achse (Punktlagen $2f$ oder $2e$) zu finden sind. Die Deutung des dreidimensionalen Patterson-Diagrammes erbrachte die

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

	x/a	y/b	z/c	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Cs	0.2341 (1)	-0.4097 (2)	0.4076 (1)	2.50 (2)	3.72 (4)	2.62 (2)	0.29 (2)	0.35 (2)	-0.06 (2)
Sb	0.2945 (1)	0.0146 (2)	0.1663 (1)	1.60 (2)	1.71 (3)	1.94 (2)	-0.06 (2)	0.21 (2)	-0.05 (2)
F ₁	0.0869 (14)	0.1455 (27)	0.0844 (7)	3.1 (3)	4.1 (5)	2.9 (3)	0.5 (4)	-0.4 (3)	0.4 (4)
F ₂	0.1547 (13)	-0.2659 (21)	0.1834 (7)	2.9 (3)	2.7 (4)	4.3 (4)	-1.0 (3)	0.5 (3)	0.3 (3)
F ₃	0.3579 (14)	-0.1336 (20)	0.0562 (6)	4.0 (4)	2.6 (3)	2.8 (3)	0.3 (3)	0.9 (3)	-1.0 (3)
F ₄	0.2105 (14)	0.1642 (26)	0.2714 (3)	3.3 (3)	4.4 (5)	3.1 (3)	-0.2 (4)	1.0 (2)	-1.6 (3)
F ₅	0.4192 (12)	0.3024 (19)	0.1400 (8)	2.5 (3)	1.7 (3)	4.9 (4)	-0.4 (2)	0.4 (3)	0.9 (4)
O	$\frac{1}{2}$	-0.1176 (26)	$\frac{1}{4}$	2.1 (3)	1.4 (4)	3.0 (4)	-	-0.8 (3)	-

Festlegung der Lagen der Schweratome Cs und Sb. Eine gewisse Schwierigkeit lag darin, daß zwischen den etwa gleich stark streuenden Atomen Cs und Sb unterschieden werden mußte. Da nur ein Schweratomvektor $< 4 \text{ \AA}$ mit $\sim 3.5 \text{ \AA}$ vorliegt, konnte nur dieser dem Sb-Sb-Abstand im Molekül entsprechen.

Ausgehend von diesen Überlegungen war es möglich — z. T. aus dem Patterson-Diagramm, wo nicht, so im sich anschließenden Verfeinerungsgang — die Lagen der leichten Atome zu ermitteln. Die Verfeinerung der Atomparameter erfolgte durch F_o - und $\Delta(F_o - F_c)$ -Fourier-Synthesen sowie durch Kleinst-Quadrat-Verfeinerung unter Verwendung eines Vollmatrix-Programmes. Die Ermittlung der anisotropen Temperaturparameter und der endgültigen Atomparameter wurde nach Abschluß der isotropen Verfeinerung mit einem Blockdiagonalmatrix-Programm vorgenommen. Den Abschluß der Verfeinerung bildete eine Elektronendichtedifferenzsynthese unter Verwendung von $\Delta(F_o - F_c)$. Hier waren keine signifikanten Maxima oder Minima zu finden.

Bei allen Kleinst-Quadrat-Verfeinerungen wurden die unbeobachteten Reflexe wie beschrieben⁵⁾ berücksichtigt. Die Verfeinerung begann bei einem R -Wert von 0.27 für die beobachteten Reflexe und endete bei $R = 0.088$ für die beobachteten Reflexe und $R = 0.096$ für alle Reflexe einschließlich der nicht beobachteten Reflexe.

$$R = \frac{\sum \|F_o\| - \sum \|F_c\|}{\sum \|F_o\|}$$

Zum endgültigen Ausschluß der nichtzentrosymmetrischen Raumgruppe Pc wurde der $N(Z)$ -Test herangezogen, der aber für die vorliegende, Schweratome enthaltende, Struktur keine sichere Antwort ergab. Als Kriterium, daß die zentrosymmetrische Raumgruppe vorliegt, diente schließlich die Tatsache, daß eine Kleinst-Quadrat-Verfeinerung in der Raumgruppe Pc keine signifikanten Unterschiede der Atom- und Temperaturparameter und keine Verbesserung des R -Wertes erbrachte.

Tab. 1 enthält die endgültigen Atom- und Temperaturparameter. Eine Tabelle der Strukturfaktoren kann vom Autor angefordert werden. An Atomstreu曲ven wurden verwendet: Cs, Sb und O nach I. c.⁹⁾, F⁻ nach I. c.¹⁰⁾.

Strukturdiskussion des Anions

Das Anion [Sb₂F₁₀O]²⁻ ist als Modell in Abbild. 1 mit Angabe der auf- bzw. abgerundeten Bindungsabstände und einiger Bindungswinkel dargestellt. Tab. 2 enthält

Tab. 2. Interatomare Abstände [Å] und Winkel [°] mit abgeschätzter mittlerer Standardabweichung in Klammern

Bindungsabstände	Bindungswinkel
Sb — F ₁ : 1.881 (14)	F ₁ — Sb — F ₂ 87.6 (0.6)
F ₂ : 1.858 (12)	F ₃ 87.6 (0.6)
F ₃ : 1.869 (12)	F ₄ 88.0 (0.6)
F ₄ : 1.879 (14)	F ₅ 87.7 (0.6)
F ₅ : 1.861 (12)	O 179.0 (0.5)
O : 1.884 (10)	F ₂ — Sb — F ₃ 90.1 (0.5)
	F ₄ 87.8 (0.6)
<i>Nichtgebundene Abstände</i>	F ₅ 175.1 (0.5)
Sb ... Sb' : 3.496 (2)	O 91.8 (0.5)
	F ₃ — Sb — F ₄ 175.2 (0.6)
F ₁ ... F ₂ : 2.587 (19)	F ₅ 88.3 (0.5)
F ₃ : 2.594 (19)	O 93.2 (0.5)
F ₄ : 2.612 (20)	F ₄ — Sb — F ₅ 93.4 (0.6)
F ₅ : 2.592 (19)	O 91.2 (0.5)
O : 3.764 (17)	F ₅ — Sb — O 92.9 (0.5)
F ₂ ... F ₃ : 2.639 (17)	
F ₄ : 2.587 (19)	Sb — O — Sb' 136.2 (0.8)
F ₅ : 3.715 (17)	
O : 2.688 (15)	<i>Koordination des Kations</i>
F ₃ ... F ₄ : 3.745 (19)	Cs — F ₁ (II) 3.379 (14)
F ₅ : 2.598 (17)	F ₁ († II) 3.812 (14)
O : 2.727 (15)	F ₁ (IV) 3.211 (14)
F ₄ ... F ₅ : 2.721 (19)	Cs — F ₂ (I) 3.179 (12)
O : 2.688 (17)	F ₂ (II) 3.040 (12)
F ₅ ... O : 2.714 (15)	Cs — F ₃ (III) 3.329 (12)
	F ₃ (IV) 3.217 (12)
F ₄ ... F ₅ ' : 2.904 (19)	F ₃ (+IV) 3.577 (12)
F ₅ ... F ₄ ' : 2.904 (19)	Cs — F ₄ (I) 2.944 (14)
F ₅ ... F ₅ ' : 3.093 (17)	F ₄ (+I) 3.582 (14)
$\frac{1}{2}$	Cs — F ₅ (III) 3.178 (12)
$\frac{1}{2}$: \bar{x} , y , $\frac{1}{2}$ — z	F ₅ (IV) 3.341 (12)
	Cs — O (I) 3.582 (9)
	I : x , y , z ; +I: x , $1 + y$, z
	II : $0 - x$, y , $\frac{1}{2} - z$; +II: $0 - x$, $1 - y$, $\frac{1}{2} - z$
	III : \bar{x} , y , $\frac{1}{2}$ — z
	IV : x , y , $\frac{1}{2} + z$; +IV: x , $1 + y$, $\frac{1}{2} + z$

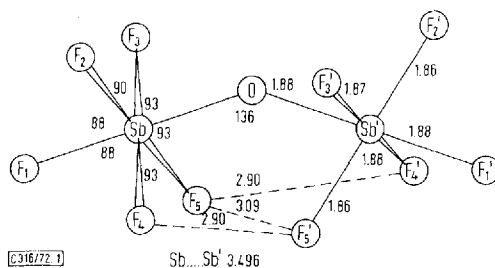
⁹⁾ H. P. Hansen, F. Herman, J. D. Lea und S. Skillmann, Acta crystallogr. [Copenhagen] **17**, 1040 (1964).

¹⁰⁾ Int. Tabellen for X-Ray-Crystallography, Vol. II, Hrsg.: J. S. Kasper und K. Lonsdale, The Kynoch Press, Birmingham 1959.

gesondert die wichtigsten Angaben für das Molekül. Das Molekül besteht aus zwei kristallographisch äquivalenten Oktaedern mit einer Verknüpfung über eine gemeinsame Sauerstoffecke. Damit enthält das Molekül-Anion die Eigensymmetrie C_2 für den kristallinen Zustand.

Wie gezeigt werden konnte^{4,5)}, wird bei Molekülen des Typs $[X_5A-Y-AX_5]$ für den Fall einer nichtlinearen Brücke $A-Y-A$ als günstigste sterische Anordnung die Eigensymmetrie C_s zu erwarten sein. Das konnte für das Anion $[As_2F_{10}O]^{2-}$ in den Verbindungen $Cs_2[As_2F_{10}O]$, $Rb_2[As_2F_{10}O] \cdot H_2O$ und $K_2[As_2F_{10}O] \cdot H_2O$ eindeutig nachgewiesen werden^{4,5)}. Als weitere packungsmäßig günstige Anordnung wurde (neben C_1 — ohne besondere Symmetrieelemente —) die Symmetrie C_2 gefunden, die im Anion des vorliegenden $Cs_2[Sb_2F_{10}O]$ verwirklicht wird. Die dichteste Packung wird hier erreicht, indem sich das Fluor-Ion F_5 (Abbild. 1) des einen Oktaeders in die Lücke zwischen die Fluor-Ionen F_4' und F_5' des anderen Oktaeders schiebt und analog F_5' in die Lücke zwischen F_4 und F_5 . Damit werden insgesamt 4 Fluor-Ionen (2 Oktaederkanten) in dichte Nachbarschaft gebracht. Es resultieren Abstände $F_5 \cdots F_5'$: 3.093 (17) Å und $F_4 - F_5'$ bzw. $F_4' \cdots F_5$: 2.904 (19) Å.

Am Sauerstoff liegt ein Winkel $Sb-O-Sb = 136.2 (0.8)^\circ$ vor, der nur wenig kleiner ist als bei $Cs_2[AsF_{10}O]$ mit $138.8 (1.2)^\circ$. Die beiden $Sb-O$ -Abstände mit 1.884 (10) Å sind äquivalent. Um mehr über das Anion $[Sb_2F_{10}O]^{2-}$ auszusagen, wurde auch die Kristallstruktur des $Rb_2[Sb_2F_{10}O]$ bestimmt⁴⁾. Hier zeigte es sich, daß das Anion $[Sb_2F_{10}O]^{2-}$ nur die Eigensymmetrie C_1 besitzt, wodurch 10 verschiedene $Sb-F$ -Abstände und 2 verschiedene $Sb-O$ -Abstände möglich werden. Aus dem Dargelegten^{4,5)} wird aber verständlich, daß bei Wegfall der C_2 -Achse sich an der Molekülgestalt nur wenig zu ändern braucht.



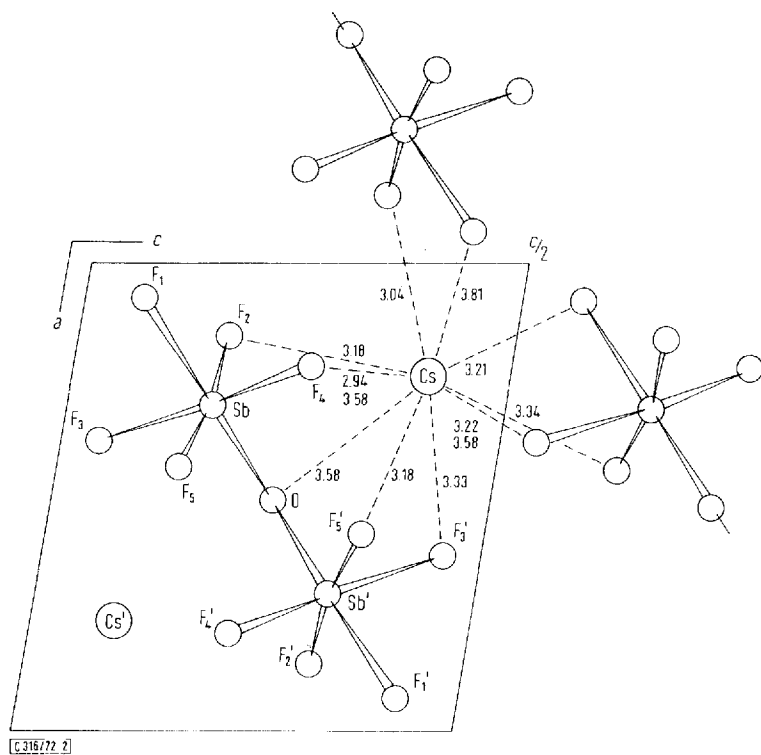
Abbild. 1. Strukturmodell des $[Sb_2F_{10}O]^{2-}$ -Anions mit Angabe wichtiger Abstände und Winkel

Im Molekül existiert ein $Sb \cdots Sb$ -Abstand von 3.496 (2) Å, vergleichsweise einem $As \cdots As$ -Abstand von 3.225 (4) Å im Anion des $Cs_2[As_2F_{10}O]$. Ein analoger $Sb \cdots Sb$ -Abstand von im Mittel 3.516 (1) Å liegt im 6-Ring des $[Sb_3F_{12}O_3]^{3-}$ -Anions⁴⁾ vor.

Abbild. 2 zeigt die Projektion der Kristallstruktur entlang $[010]$. Die Koordination des Cäsium-Kations einschließlich der Abstände im Bereich bis 4.0 Å ist angegeben. Die 5 $Sb-F$ -Abstände am Oktaeder sind mit einem Mittelwert von 1.870 (3) Å innerhalb der Fehlergrenze gleich. Vergleichbar liegen einige neuere mittlere $Sb-F$ -Abstände vor:

$\text{Li}[\text{SbF}_6]$: 1.877 (Å)¹¹⁾, $[\text{CH}_3\text{CO}]^+ [\text{SbF}_6]^-$: 1.851 Å¹²⁾, $[\text{BrF}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$: 1.84 Å (terminal)¹³⁾, $[\text{ClF}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$: 1.84 Å (terminal)¹⁴⁾, $[\text{SbCl}_4]^+ [\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$: 1.87 Å (terminal)¹⁵⁾, $[\text{XeF}]^+ [\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$: 1.83 (terminal)¹⁶⁾, $[\text{Br}_2]^+ [\text{Sb}_3\text{F}_{16}]^-$: 1.83 Å (terminal)¹⁷⁾, $(\text{SbF}_5)_4$: 1.82 Å (terminal)¹⁸⁾.

Auffallend an diesen Daten ist, daß durchgängig bei fast allen Verbindungen, die zusätzlich zu den terminalen Sb—F-Bindungen noch Sb—F-Bindungen in Brückenfunktionen besitzen, eine geringfügige Abstandsverkürzung gegenüber unserem Mittelwert mit 1.870 (3) Å vorliegt. Möglicherweise hat das seine Ursache in der Elektronenstruktur. Bei Sb—F—Sb-Brücken liegt Abstandsvergrößerung vor mit Sb—F_{Brücke}



Abbild. 2. Projektion der Kristallstruktur entlang [100]. Die Koordination des Cs ist für den Bereich <4.0 Å angegeben

¹¹⁾ J. H. Burns, Acta crystallogr. [Copenhagen] **15**, 1098 (1962).

¹²⁾ F. P. Boer, J. Amer. chem. Soc. **90**, 6706 (1968).

¹³⁾ A. J. Edwards und G. R. Jones, J. chem. Soc. [London] A **1969**, 1467.

¹⁴⁾ A. J. Edwards und R. J. C. Sills, J. chem. Soc. [London] A **1970**, 2697.

¹⁵⁾ H. B. Miller, H. W. Baird, C. L. Bremlett und W. K. Templeton, Chem. Commun. **1972**, 262.

¹⁶⁾ V. M. McRae, R. D. Peacock und D. R. Russell, Chem. Commun. **1969**, 62.

¹⁷⁾ A. J. Edwards und G. R. Jones, J. chem. Soc. [London] A **1971**, 2318.

¹⁸⁾ A. J. Edwards und P. Taylor, Chem. Commun. **1971**, 1376.

$\sim 2.02 \text{ \AA}$ ^{15 18)}, bei der Sb—O—Sb-Brücke im $[\text{Sb}_2\text{F}_{10}\text{O}]^{2-}$ -Anion dagegen eine Abstandsverringering (Sb—O: $1.884 (10) \text{ \AA}$) gegenüber anderen bekannten Sb—O—Sb-Brücken:

$(\text{Ph}_3\text{SbN}_3)_2\text{O}$: Sb—O: 1.985 \AA (\angle Sb—O—Sb: 139.8°)¹⁹⁾,
 $\text{SbCl}_4(\text{OC}_2\text{H}_5)$: Sb—O: $2.09 + 2.16 \text{ \AA}$ ²⁰⁾.

Die von uns²¹⁾ auf Grundlage der aus der Kristallstruktur her bekannten Geometrie berechneten Sb—O—Sb-Schwingungsfrequenzen (die experimentellen Werte sind: $\nu_{\text{as}} = 856 \text{ cm}^{-1}$; B_1 , $\nu_s = 467 \text{ cm}^{-1}$; A_1 , $\delta \sim 269\text{--}306 \text{ cm}^{-1}$; A_1 für C_{2v}) und die Kraftkonstante $f_{\text{Sb-O}} = 4.55 \text{ mdyn/\AA}$ lassen einen „Bindungsgrad“ von ~ 1.4 wahrscheinlich werden. Bei einem Bindungswinkel Sb—O—Sb = 136° sollte danach eine Bindungsverfestigung der Sb—O-Bindung im Sinne einer π -Bindungsbeteiligung vorliegen. Kriterien dafür sind: kurzer Sb—O-Abstand von $1.884 (10) \text{ \AA}$ und ungewöhnlich hohe Lage der ν_{as} Sb—O—Sb-Schwingung.

Für $(\text{Ph}_3\text{SbN}_3)_2\text{O}$ und ähnliche Verbindungen werden Werte von $\Delta\nu \sim 750 \text{ cm}^{-1}$ angegeben (bei l. c.¹⁹⁾).

Die Winkel am Oktaeder weichen nur wenig von 90° bzw. 180° ab. Auffallend ist, daß die senkrecht zur $\text{F}_1\text{—Sb—O}$ -Verbindungsline verlaufende Oktaederebene ($\text{F}_2\text{F}_3\text{SbF}_4\text{F}_5$) geringfügig in Richtung F_1 ($\angle 88^\circ$) „umgestülpt“ ist. Das wird bei Betrachtung der Geometrie des Anions plausibel.

Koordination des Kations

Wie Abbild. 2 und Tab. 2 zeigen, wird das Cäsium-Kation im Abstandsbereich bis 4.0 \AA von 13 Liganden koordiniert, davon einmal von einem Brückensauerstoff mit $\text{Cs—O} = 3.582 (9) \text{ \AA}$. Der aus diesen 13 Abständen berechnete mittlere Cs—F/O -Abstand beträgt $3.336 (1) \text{ \AA}$. Der kürzeste Cs—F -Abstand liegt bei $2.944 (14) \text{ \AA}$, der größte im Abstandsbereich bis 4.0 \AA bei $3.812 (14) \text{ \AA}$. Cs—F -Abstände $> 4.0 \text{ \AA}$ folgen ab 4.37 \AA . Eine einfach beschreibbare geometrische Form für das Koordinationsverhalten des Cäsium-Kations läßt sich nicht angeben.

Die Untersuchungen wurden am Anorganisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Stockholm ausgeführt und am Mineralogischen Institut der Universität Marburg beendet. Für die Unterstützung danke ich den Herren Prof. *Johansson*, Prof. *Hellner* und Prof. *Kolditz* (letzterem für die Überlassung von Kristallmaterial).

¹⁹⁾ G. Ferguson, R. G. Goel, F. C. March, D. R. Ridley und H. S. Prasad, Chem. Commun. **1971**, 1547.

²⁰⁾ H. Preiss, Z. anorg. allg. Chem. **362**, 24 (1968).

²¹⁾ W. Haase, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **76**, 1000 (1972).