

# Die Kristall- und Molekülstruktur von Dicäsium- $\mu$ -oxo-decafluorodiantimonat, $Cs_2[Sb_2F_{10}O]$

Wolfgang Haase

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

Eingegangen am 16. August 1972

$Cs_2[Sb_2F_{10}O]$  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 $\mu$ -Oxo-decafluorodiantimonate, $Cs_2[Sb_2F_{10}O]$

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  $[SbF_5OH]^-$  und  $[SbF_4(OH)_2]^-$  zeigen beim Erhitzen ein unterschiedliches Kondensationsverhalten, wie Kolditz und Mitarbb.<sup>1–3)</sup> nachweisen konnten.

Für Pentafluoromonohydroxoantimonat wurde von Kolditz und Nußbücker<sup>3)</sup> eine Kondensation unter  $H_2O$ -Austritt für den Fall der Verwendung großvolumiger Kationen, beispielsweise  $[N(C_2H_5)_4]^+$ , nachgewiesen. Das entstandene Reaktionsprodukt war ein Salz der Säure  $H_2[Sb_2F_{10}O]$ , aus dem sich das Cäsiumsalz  $Cs_2[Sb_2F_{10}O]$  isolieren ließ.

Die summarische Reaktionsgleichung ist:



Hingegen führte die Kondensation von  $[N(C_2H_5)_4][SbF_4(OH)_2]$  unter  $H_2O$ -Austritt zu einem Produkt mit einem Verhältnis  $Sb : F : O = 1 : 4 : 1$  für das Anion:



Wie eine Kristallstrukturbestimmung am Cäsiumsalz  $[CsSbF_4O]_n$  ergab<sup>4)</sup>, handelt es sich hierbei um eine trimere Ringverbindung mit dem Anion  $[Sb_3F_{12}O_3]^{3-}$ .

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

<sup>2)</sup> L. Kolditz, Z. Chem. 2, 186 (1962).

<sup>3)</sup> L. Kolditz und B. Nußbücker, Z. anorg. allg. Chem. 337, 191 (1965).

Ebenso wie für das Anion  $[As_2F_{10}O]^{2-}$  war für das Anion im  $Cs_2[Sb_2F_{10}O]$  eine gewinkelte Sauerstoffbrücke A—O—A zu erwarten (A: As/Sb). Die Molekülsymmetrie des Anions  $[As_2F_{10}O]^{2-}$  in den kristallinen Verbindungen  $Cs_2[As_2F_{10}O]$ <sup>4,5)</sup>,  $K_2[As_2F_{10}O] \cdot H_2O$  und  $Rb_2[As_2F_{10}O] \cdot H_2O$ <sup>4)</sup> ist durch das Vorliegen einer Spiegel-ebene m gekennzeichnet. Das Molekül-Anion besitzt danach die Eigensymmetrie  $C_s$ , entsprechend einer dichtesten Packung oktaedrischer Zweikernkomplexe der Art  $[X_5A-Y-AX_5]$  mit  $\angle A-Y-A < 180^\circ$ . Für  $Cs_2[Sb_2F_{10}O]$  stellte sich die Frage, inwieweit durch die Abstandsvergrößerung  $Sb-F/O > As-F/O$  eine Änderung der Kristall- und Molekülstruktur gegenüber  $Cs_2[As_2F_{10}O]$  erzwungen wird.

### Kristalldaten und Gang der Strukturanalyse

Die Substanz  $Cs_2[Sb_2F_{10}O]$  liegt in Form farbloser Kristalle, die in Richtung [010] als Säulen ausgebildet sind, vor. Die hauptsächlichen Begrenzungsfächen lassen sich mit {100}, {010} und {001} angeben.

Die Kristalldaten sind\*):

$$\begin{aligned} a &= 7.455(2), b = 5.310(1), c = 14.008(3) \text{ \AA}; \beta = 100.70(3)^\circ. \\ Z &= 2; V = 544.87 \text{ \AA}^3; M = 715.3; F(000) = 620; \\ \mu &= 124.9 \text{ cm}^{-1} (\text{Mo}_K\alpha); D_{\text{röstg.}} = 4.359 \text{ g/cm}^3, D_{\text{pykn.}} = 4.33 \text{ g/cm}^3. \end{aligned}$$

Koch<sup>6)</sup> 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-Quadrat-Rechnungen mit einem Programm nach I. c.<sup>7)</sup> verfeinert. Die eingegebenen  $\sin^2 \theta$ -Werte wurden unter Verwendung der Hägg-Kamera gewonnen. Die Abmessungen der für die Intensitätsgewinnung verwendeten Kristalle waren:  $0.07 \times 0.26 \times 0.08$  mm. Die Intensitäten für 2852  $hol-h6l$ -Reflexe wurden Weissenberg-Aufnahmen (angefertigt mit  $Mo_K\alpha$ -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  $Cs_2[As_2F_{10}O]$ <sup>4,5)</sup> geschilderten Weise.

Mit der Auslösungsbedingung:  $hol$  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 4 g und spezielle zweizählige Punktlagen<sup>8)</sup>. Mit zwei Molekülen  $Cs_2[Sb_2F_{10}O]$  in der Elementarzelle kann ein Doppeloktaeder mit einer Sauerstoffbrücke Sb—O—Sb

\*). Anmerk. b. d. Korr.: Bei Haase<sup>21)</sup> wurden in Tabelle I die Gitterkonstanten zwischen  $Rb_2[Sb_2F_{10}O]$  und  $Cs_2[Sb_2F_{10}O]$  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. Lindquist 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  $\text{\AA}^2$ ) 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 <sub>1</sub>	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 <sub>2</sub>	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 <sub>3</sub>	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 <sub>4</sub>	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 <sub>5</sub>	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 Kleinste-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 Kleinste-Quadrat-Verfeinerungen wurden die unbeobachteten Reflexe wie beschrieben<sup>5)</sup> 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.

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

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 Kleinste-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 Atomstreukurven wurden verwendet: Cs, Sb und O nach l. c.<sup>9)</sup>, F<sup>-</sup> nach l. c.<sup>10)</sup>.

### Strukturdiskussion des Anions

Das Anion [Sb<sub>2</sub>F<sub>10</sub>O]<sup>2-</sup> ist als Modell in Abbild. 1 mit Angabe der auf- bzw. abgerundeten Bindungsabstände und einiger Bindungswinkel dargestellt. Tab. 2 enthält

Tab. 2. Interatomare Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ] mit abgeschätzter mittlerer Standardabweichung in Klammern

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

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

<sup>10)</sup> Int. Tabellen für 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<sup>4,5)</sup>, 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<sup>4,5)</sup>. 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  $F_5-F_5': 3.093 (17) \text{ \AA}$  und  $F_4-F_5'$  bzw.  $F_4'-F_5: 2.904 (19) \text{ \AA}$ .

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  $Rb_2[Sb_2F_{10}O]$  bestimmt<sup>4)</sup>. 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<sup>4,5)</sup> wird aber verständlich, daß bei Wegfall der  $C_2$ -Achse sich an der Molekülgestalt nur wenig zu ändern braucht.

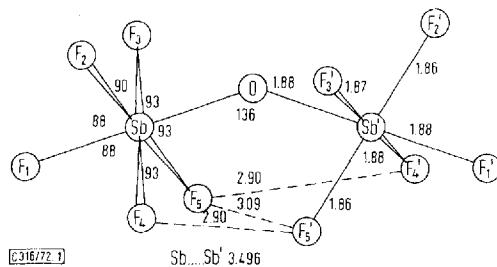


Abbildung 1. Strukturmodell des  $[Sb_2F_{10}O]^{2-}$ -Anions mit Angabe wichtiger Abstände und Winkel

Im Molekül existiert ein Sb . . . Sb-Abstand von 3.496 (2) Å, vergleichsweise einem As . . . As-Abstand von 3.225 (4) Å im Anion des  $\text{Cs}_2[\text{As}_2\text{F}_{10}\text{O}]$ . Ein analoger Sb . . . Sb-Abstand von im Mittel 3.516 (1) Å liegt im 6-Ring des  $[\text{Sb}_3\text{F}_{12}\text{O}_3]^{3-}$ -Anions<sup>4)</sup> vor.

Abbildung 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<sup>11)</sup>,  $[\text{CH}_3\text{CO}]^+ [\text{SbF}_6]^-$ : 1.851 Å<sup>12)</sup>,  $[\text{BrF}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$ : 1.84 Å (terminal)<sup>13)</sup>,  $[\text{ClF}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$ : 1.84 Å (terminal)<sup>14)</sup>,  $[\text{SbCl}_4]^+ [\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ : 1.87 Å (terminal)<sup>15)</sup>,  $[\text{XeF}]^+ [\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ : 1.83 (terminal)<sup>16)</sup>,  $[\text{Br}_2]^+ [\text{Sb}_3\text{F}_{16}]^-$ : 1.83 Å (terminal)<sup>17)</sup>,  $(\text{SbF}_5)_4$ : 1.82 Å (terminal)<sup>18)</sup>.

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<sub>Brücke</sub>

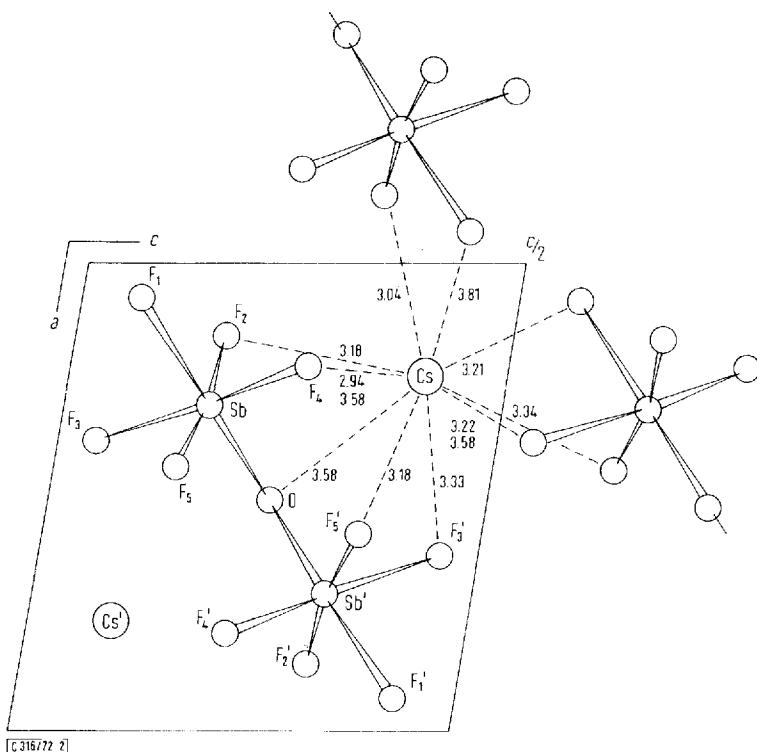


Abbildung 2. Projektion der Kristallstruktur entlang [100]. Die Koordination des Cs ist für den Bereich <4.0 Å angegeben

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.

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

( $\text{Ph}_3\text{SbN}_3\text{)}_2\text{O}$ : Sb—O: 1.985 Å ( $\not\propto$  Sb—O—Sb: 139.8°)<sup>19</sup>,  
 $\text{SbCl}_4(\text{OC}_2\text{H}_5)$ : Sb—O: 2.09 + 2.16 Å<sup>20</sup>.

Die von uns<sup>21</sup> auf Grundlage der aus der Kristallstruktur her bekannten Geometrie berechneten Sb—O—Sb-Schwingungsfrequenzen (die experimentellen Werte sind:  $\nu_{as} = 856 \text{ cm}^{-1}$ :  $B_1$ ,  $\nu_s = 467 \text{ cm}^{-1}$ :  $A_1$ ,  $\delta \sim 269 - 306 \text{ cm}^{-1}$ :  $A_1$  für  $C_{2v}$ ) und die Kraftkonstante  $f_{\text{Sb}-\text{O}} = 4.55 \text{ mdyn/\AA}$  lassen einen „Bindungsgrad“ von  $\sim 1.4$  wahrscheinlich werden. Bei einem Bindungswinkel Sb—O—Sb = 136° sollte danach eine Bindungsverfestigung der Sb—O-Bindung im Sinne einer  $\pi$ -Bindungsbeteiligung vorliegen. Kriterien dafür sind: kurzer Sb—O-Abstand von 1.884 (10) Å und ungewöhnlich hohe Lage der  $\nu_{as}$  Sb—O—Sb-Schwingung.

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

Die Winkel am Oktaeder weichen nur wenig von 90° bzw. 180° ab. Auffallend ist, daß die senkrecht zur F<sub>1</sub>—Sb—O-Verbindungsline verlaufende Oktaederebene (F<sub>2</sub>F<sub>3</sub>SbF<sub>4</sub>F<sub>5</sub>) geringfügig in Richtung F<sub>1</sub> ( $\not\propto$  88°) „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 Å von 13 Liganden koordiniert, davon einmal von einem Brückensauerstoff mit Cs—O = 3.582 (9) Å. Der aus diesen 13 Abständen berechnete mittlere Cs—F/O-Abstand beträgt 3.336 (1) Å. Der kürzeste Cs—F-Abstand liegt bei 2.944 (14) Å, der größte im Abstandsbereich bis 4.0 Å bei 3.812 (14) Å. Cs—F-Abstände > 4.0 Å folgen ab 4.37 Å. 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).

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

<sup>20</sup>) H. Preiss, Z. anorg. allg. Chem. 362, 24 (1968).

<sup>21</sup>) W. Haase, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 76, 1000 (1972).