# Kristallstruktur von $SbF_5 \cdot SO_2$

Crystal Structure of $SbF_5 \cdot SO_2$

Rolf Minkwitz*, Walter Molsbeck und Hans Preut**

Universität Dortmund, Fachbereich Chemie, Anorganische Chemie, Postfach 500500, D-4600 Dortmund 50

Z. Naturforsch. **44b**, 1581–1583 (1989); eingegangen am 30. Juni 1989

Crystal Structure

The crystal structure of $SbF_5 \cdot SO_2$ is reported. $SbF_5 \cdot SO_2$ crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/n$ with $a$ = 580.4(4) pm, $b$ = 1047.7(5) pm, $c$ = 1013.3(6) pm, $\beta$ = 102.92(5)°, V = $600.57 \cdot 10^6(6)$ pm$^3$, and $Z$ = 4. It shows five intermolecular S···F contacts.

## Einleitung

Bei Lewis-Säure-Base-Reaktionen mit $SbF_5$ in $SO_2$ erhielten wir das bereits in der Literatur beschriebene kristalline Addukt $SbF_5 \cdot SO_2$ [1–5]. Es ist uns gelungen, seine aus Weissenberg-Aufnahmen bestimmten Strukturparameter durch Diffraktometeruntersuchungen zu verbessern und zu vervollständigen. Hierüber berichten wir im folgenden.

## Herstellung der Kristalle

In einem Zweischenkelgefäß mit fettfreiem Hahn (Fa. Young) werden 400 mg $SbF_5$ in 5 ml $SO_2$ bei 233 K gelöst. An dieses Gefäß ist ein absperrbarer, evakuierbarer 15-cm$^3$-Kolben angeschlossen, der zur diskontinuierlichen Aufnahme von gasförmigem $SO_2$ dient. Über diesen Kolben wird die Lösung innerhalb von 4 Wochen bis zur Bildung der Kristalle eingeengt. Die Restlösung wird abdekantiert. Nach dem Trockenpumpen wird ein Kristall bei 160 K unter Schutzgas in ein Markröhrchen abgefüllt und bei gleicher Temperatur auf dem Diffraktometer untersucht.

## Struktur

Das zentrale Atom Sb(1) wird von fünf Fluor- und einem Sauerstoffatom koordiniert. Es besitzt eine

Tab. I. Angaben zur Einkristallröntgenstrukturanalyse von $SbF_5 \cdot SO_2$ bei 162 K.

| | |
|---|---|
| Molmasse (g/mol) | 280,8 |
| Raumgruppe | $P2_1/n$ |
| $a$ (pm) | 580,4(4) |
| $b$ (pm) | 1047,7(5) |
| $c$ (pm) | 1013,3(6) |
| $\beta$ (°) | 102,92(5) |
| Volumen: Zelle/Molekül ($10^{-30}$ m$^3$) | 600,6(6)/150,15 |
| Formeleinheiten pro Zelle | 4 |
| Dichte (ber. mg·m$^{-3}$) | 3,106 |
| $\mu$ (mm$^{-1}$) | 5,0 |
| $\lambda$ (MoK$\alpha$ (pm) | 71,073 |
| F(000) | 512 |
| Kristallabmessungen (mm) | 0,37×0,23×0,32 |
| Meßmethode | $\omega/2\theta$-Scan, Nicolet R3m/V |
| Meßbereich $\theta$ | $3{,}0° \leq 2\theta \leq 50{,}0°$ |
| Meßbereich ($hkl$) | $0 \leq h \leq 7$, $-13 \leq k \leq 13$, $-13 \leq l \leq 13$ |
| Reflexzahl vor/nach Mittelung | 2362/1067 |
| $R_{int.}$/Reflexzahl mit $F \geq 4{,}0\,\sigma(F)$ | 0,043/1028 |
| $R$ (ungewichtet) | 0,037 |
| S | 1,64 |
| Programme | PARST [8], SHELX 76 [9], SHELXTL PLUS [10], PCK 83 [11], PLATON [12], MISSYM [13] |
| Atomstreufaktoren | aus [14] |

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. R. Minkwitz.
** Einkristallröntgenstrukturanalyse.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen
0932–0776/89/1200–1581/$ 01.00/0

$\psi$-oktaedrische Umgebung und die meisten *cis*-F–Sb–F-Winkel liegen daher um 90°. Nur F(1)–Sb(1)–F(5) mit 93,5(2)° und F(2)–Sb(1)–F(5) mit 95,1(2)° weichen hiervon etwas ab. Die *trans*-F–Sb–F-Winkel liegen entsprechend mit 171,4(2)° für F(1)–Sb(1)–F(2) und mit 171,9(2)° für F(3)–Sb(1)–F(4) deutlich unter 180°. Das zentrale Sb(1)-Atom wird dadurch aus der Mitte des Oktaeders zu F(5) hin verschoben.

Der Sb(1)–O(1)–S(1)-Winkel beträgt 139,1(2)°. Der O(1)–S(1)–O(2)-Winkel ist mit 115,7(3)° um 3,8° gegenüber dem Winkel des Moleküls in der Gasphase verengt [6].

Die Sb–F-Abstände variieren zwischen 184,4(3) pm und 187,7(4) pm. Die Sb–O–Bindungslänge liegt bei 211,6(4) pm.

Die gestrichelten Verbindungslinien in der stereoskopischen Darstellung der Elementarzelle von $SbF_5 \cdot SO_2$ in Abb. 2 kennzeichnen intermolekulare Abstände zwischen Schwefel und Fluor, die unter den Summen der van der Waals-Radien mit 320 pm [7] liegen. Von den fünf intermolekularen Kontakten sind S(1)···F(3c) mit 280,4(4) pm und S(1)···F(5e) mit 282,7(5) pm die kürzesten. Die übrigen drei betragen 292,0(5) pm bis 296,9(4) pm.

Im kristallinen Zustand ist jedes Schwefelatom mit fünf Fluoratomen von benachbarten Molekülen verknüpft. Es besitzt mit den beiden kurzen S···F-Kontakten in axialer Position sowie den zwei Sauerstoffatomen und dem freien Elektronenpaar in äquatorialer Ebene eine $\psi$-trigonal-bipyramidale Umgebung.

Tab. II. Atomparameter von $SbF_5 \cdot SO_2$ bei 162 K. $U_{eq} = (1/3)\Sigma_i\Sigma_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$.

| Atom | $x$ | $y$ | $z$ | $U_{eq}$ |
|---|---|---|---|---|
| Sb(1) | 0,18993(6) | 0,04244(3) | 0,26963(3) | 22 |
| F(1) | 0,4142(6) | 0,1623(3) | 0,3441(4) | 37 |
| F(2) | −0,0678(7) | −0,0631(4) | 0,2045(4) | 50 |
| F(3) | 0,2218(7) | −0,0305(3) | 0,4420(4) | 40 |
| F(4) | 0,1317(7) | 0,1315(4) | 0,1077(3) | 51 |
| F(5) | 0,4097(7) | −0,0653(4) | 0,2191(4) | 50 |
| S(1) | −0,0888(2) | 0,2496(1) | 0,4347(1) | 23 |
| O(1) | −0,0658(6) | 0,1633(3) | 0,3242(3) | 22 |
| O(2) | 0,1120(8) | 0,2609(4) | 0,5407(4) | 38 |

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53896, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Hoechst AG (Chemikalienspenden) für die Unterstützung dieser Arbeit.

Tab. III. Bindungsabstände (pm) und Bindungswinkel (°) in $SbF_5 \cdot SO_2$ bei 162 K.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Sb(1)–F(1) | 1,844(3) | S(1)–O(2) | 1,402(4) |
| Sb(1)–F(2) | 1,858(4) | S(1)···F(1a) | 2,969(4) |
| Sb(1)–F(3) | 1,877(4) | S(1)···F(2b) | 2,925(4) |
| Sb(1)–F(4) | 1,851(4) | S(1)···F(3c) | 2,804(4) |
| Sb(1)–F(5) | 1,859(5) | S(1)···F(4d) | 2,920(5) |
| Sb(1)–O(1) | 2,116(4) | S(1)···F(5e) | 2,827(5) |
| S(1)–O(1) | 1,469(4) | | |
| F(1)–Sb(1)–F(2) | 171,4(2) | O(1)–S(1)···F(3c) | 85,2(2) |
| F(1)–Sb(1)–F(3) | 89,0(2) | O(1)–S(1)···F(4d) | 151,4(2) |
| F(1)–Sb(1)–F(4) | 89,5(2) | O(1)–S(1)···F(5e) | 83,9(2) |
| F(1)–Sb(1)–F(5) | 93,5(2) | O(2)–S(1)···F(1a) | 149,9(2) |
| F(2)–Sb(1)–F(3) | 89,6(2) | O(2)–S(1)···F(2b) | 132,3(2) |
| F(2)–Sb(1)–F(4) | 90,7(2) | O(2)–S(1)···F(3c) | 89,6(2) |
| F(2)–Sb(1)–F(5) | 95,1(2) | O(2)–S(1)···F(4d) | 89,0(2) |
| F(3)–Sb(1)–F(4) | 171,9(2) | O(2)–S(1)···F(5e) | 91,1(2) |
| F(3)–Sb(1)–F(5) | 94,5(2) | F(1a)–S(1)···F(2b) | 63,1(2) |
| F(4)–Sb(1)–F(5) | 93,6(2) | F(1a)–S(1)···F(3c) | 62,6(2) |
| F(1)–Sb(1)–O(1) | 87,6(1) | F(1a)–S(1)···F(4d) | 71,7(2) |
| F(2)–Sb(1)–O(1) | 83,8(2) | F(1a)–S(1)···F(5e) | 119,5(2) |
| F(3)–Sb(1)–O(1) | 86,0(1) | F(2b)–S(1)···F(3c) | 122,6(2) |
| F(4)–Sb(1)–O(1) | 86,0(2) | F(2b)–S(1)···F(4d) | 66,0(2) |
| F(5)–Sb(1)–O(1) | 178,8(2) | F(2b)–S(1)···F(5e) | 64,5(2) |
| Sb(1)–O(1)–S(1) | 139,1(2) | F(3c)–S(1)···F(4d) | 80,6(2) |
| O(1)–S(1)–O(2) | 115,7(3) | F(3c)–S(1)···F(5e) | 168,3(2) |
| O(1)–S(1)···F(1a) | 79,8(1) | F(4d)–S(1)···F(5e) | 111,1(2) |
| O(1)–S(1)···F(2b) | 102,3(2) | | |

(a) $(x-1, y, z)$; (b) $(-x-0,5, y+0,5, -z+0,5)$; (c) $(-x, -y, -z)$; (d) $(x-0,5, -y+0,5, z+0,5)$; (e) $(-x+0,5, y+0,5, -z+0,5)$.

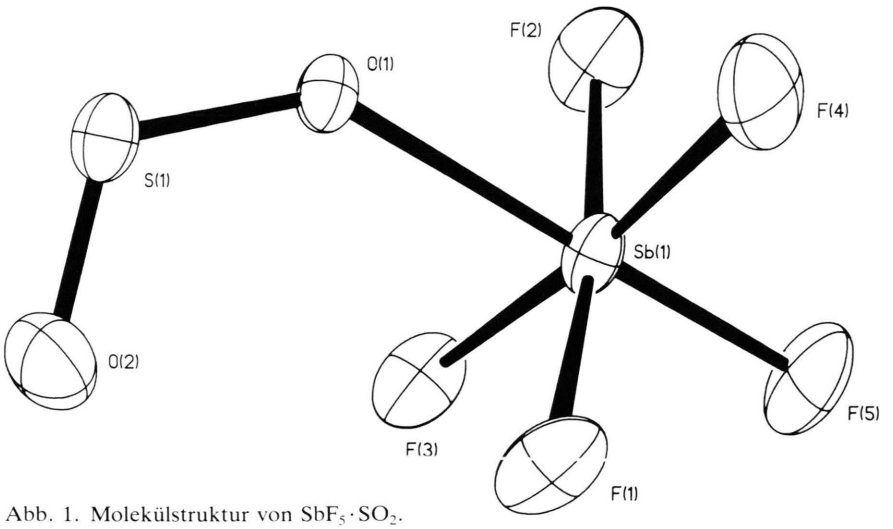


Abb. 1. Molekülstruktur von $SbF_5 \cdot SO_2$.

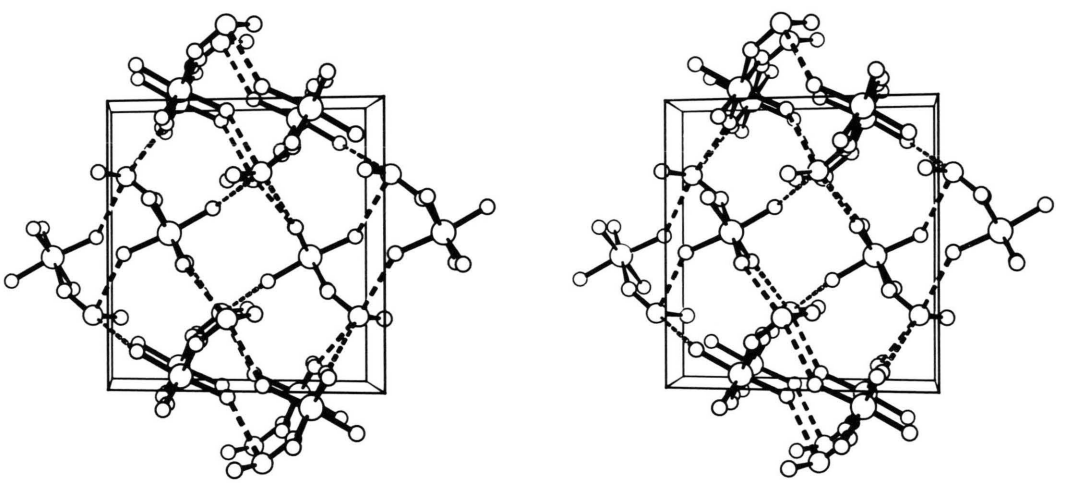

Abb. 2. Stereoskopische Darstellung von $SbF_5 \cdot SO_2$ im Kristallverband.

[1] L. Kolditz, in V. Gutmann (Herausg.): Halogen Chem., Academic Press **2,** 115, London and New York (1967).
[2] D. M. Byler und D. F. Shriver, Inorg. Chem. **13**(11), 2697 (1974).
[3] D. M. Byler und D. F. Shriver, Inorg. Chem. **15**(1), 32 (1976).
[4] G. S. H. Chen und J. Passmore, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1979,** 1257.
[5] J. W. Moore, H. W. Baird und H. B. Miller, J. Am. Chem. Soc. **90,** 1358 (1968).
[6] J. Haase und M. Winnewisser, Z. Naturforsch. **23a,** 611 (1968).
[7] A. Bondi, J. Phys. Chem. **68,** 441 (1964).
[8] M. Nardelli, Comput. Chem. **7,** 95 (1983).
[9] G. M. Sheldrick, SHELX 76. A Program for Crystal Structure Determination. Univ. of Cambridge, England (1976).
[10] G. M. Sheldrick, SHELXTL PLUS (Release 3.4) for Nicolet R3m/V crystallographic systems. An integrated System for Solving, Refining, and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data. Univ. of Göttingen, Federal Republic of Germany (1987).
[11] D. E. Williams, PCK 83. QCPE Program No. 481 (1984).
[12] A. L. Spek, The EUCLID Package. In Computational Crystallography, edited by D. Sayre, p. 528, Clarendon Press, Oxford (1982).
[13] Y. Le Page, J. Appl. Crystallogr. **20**, 264 (1987).
[14] International Tables for X-ray Crystallography, Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham (1974).