

Die Kristallstruktur von Tetramethylstiboniumtetrachlorogallat [(CH₃)₄Sb]⁺[GaCl₄]⁻

The Crystal Structure of
Tetramethylstibonium Tetrachlorogallate
[(CH₃)₄Sb]⁺[GaCl₄]⁻

Hans-Dieter Hausen, Herbert Binder
und Wolfgang Schwarz

Institut für Anorganische Chemie
der Universität Stuttgart

Z. Naturforsch. **33b**, 567-569 (1978);
eingegangen am 1. März 1978

Tetramethylstibonium, Tetrachlorogallate,
Crystal Structure, X-ray

Tetramethylstiboniumtetrachlorogallate crystallizes in the hexagonal space group P₆mc with two formula units per cell. The lattice constants are $a=b=768.8$ pm and $c=1251.2$ pm. The structure shows isolated cationic and anionic tetrahedra, which are only slightly distorted. The averaged bond lengths are: Sb-C 212.6 pm and Ga-Cl 217.2 pm.

In good agreement with the short Ga-Cl distance (the shortest of all compounds ((CH₃)_nGaCl_{4-n})⁻; $n=1-3$) are the measured ionization energies of Ga-3d-electrons and the calculated Pauling Qp-values.

In letzter Zeit haben wir mehrfach über Verbindungen der Zusammensetzung



(mit M^V = As, Sb; M^{III} = Ga, In, X = Cl, Br und $n=1-3$)

berichtet [1-5]. Als Ergänzung zu den bisherigen Ergebnissen erschien die Strukturuntersuchung an [(CH₃)₄Sb]⁺[GaCl₄]⁻ (mit $n=0$) von Interesse.

[(CH₃)₄Sb]⁺[GaCl₄]⁻ kristallisiert hexagonal mit den Gitterkonstanten $a=b=768,8(4)$ pm und $c=1251,2(4)$ pm. Die Elementarzelle enthält zwei Formeleinheiten ($V=640,4 \times 10^6$ pm³, Formelgewicht = 393,42, $\rho_{\text{gem}}=2,01$ g/cm³, $\rho_{\text{rönt}}=2,039$ g/cm³).

Sonderdruckanforderungen an Dr. Hans-Dieter Hausen, Institut für Anorganische Chemie der Universität, Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80.

Die Gitterkonstanten wurden bei Zimmertemperatur durch Optimieren ausgewählter Reflexe an einem automatischen Vierkreisdiffraktometer Syntex P₂1 und anschließender Verfeinerung der Meßwerte bestimmt. Von den aufgrund der systematisch ausgelöschten Reflexe ($hkl = 2n+1$) möglichen Raumgruppen, entsprechen lediglich die Lagen der Raumgruppe P₆mc (= C_{6v}) [6] einem sinnvollen Strukturmodell.

An dem Diffraktometer P₂1 wurden bei Zimmertemperatur insgesamt 580 unabhängige Reflexe gemessen, wovon 68 eine Intensität $I < 2\sigma(I)$ hatten ($\theta_{\text{max}}=35^\circ$, ω -scan, MoK α -Strahlung). Einer dreidimensionalen Pattersonsynthese konnten die Ortsparameter von Antimon und Gallium entnommen werden, diejenigen der Chlor- und Kohlenstoffatome wurden sukzessive aus anschließenden Differenz-Fourier-Synthesen bestimmt. Die gefundenen Atomlagen entsprechen der angenommenen Modellvorstellung und bestätigen die gewählte Raumgruppe. Die abschließende anisotrope Verfeinerung aller Atome (außer Wasserstoff) mit voller Matrix konvergierte bei einem R-Wert von 0,03 ($R = \sum ||F_o| - |F_c|| / |F_o|$). Hierbei waren die F_o-Werte mit einem Gewicht versehen, das der Standardabweichung aufgrund des statistischen Fehlers der Messung angepaßt war. Diese und alle vorhergehenden Rechnungen erfolgten mit dem Programmsystem „XTL“ [7] an einem elektronischen Rechner Nova 1200. Bei Strukturformelfaktorenrechnungen wurden für die Atomformfaktoren die Werte von Cromer und Waber [8] verwendet.

Die Ergebnisse der Verfeinerung sind in den Tabellen I und II zusammengefaßt. Zur Veranschaulichung dient Abb. 1.

Tab. II. [(CH₃)₄Sb]⁺[GaCl₄]⁻, Bindungslängen (in pm) und -winkel (in °). In Klammern die Standardabweichung bezogen auf die letzte(n) Dezimale(n).

Ga - Cl1,1	218,7(2)	Cl1,1 - Ga - Cl2	109,7(1)
Ga - Cl2	212,8(3)	Cl1,1 - Ga - Cl1,2	109,3(1)
Sb - Cl1,1	213,8(9)	Cl1,1 - Sb - C2	110,7(3)
Sb - C2	209,1(14)	Cl1,1 - Sb - Cl1,2	108,3(3)

* Die Liste der beobachteten und berechneten Strukturformelfaktoren kann vom Autor angefordert werden.

Tab. I. Orts- ($\times 10^4$) und Temperaturparameter. Der Parameter U des isotropen Temperaturfaktors $\exp(-8\pi^2 U \sin^2 \theta / \lambda^2)$ sowie die Parameter U_{ij} des anisotropen Temperaturfaktors $\exp(-2\pi^2 (U_{11} h^2 a^{*2} + 2 U_{12} hka^*b^* + \dots))$ haben die Dimension (pm²). In Klammern der mittlere Fehler in Einheiten der letzten Dezimalen.

	x/a	y/b	z/c	U	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Ga	0	0	0	418(4)	452(6)	452	372(5)	226	0	0
Sb	3333	6666	2388(1)	445(2)	456(3)	456	444(3)	228	0	0
Cl1	-1546(3)	1546	588(2)	622(7)	513(12)	513	626(12)	197(12)	-117(12)	117
Cl2	0	0	-1701(3)	596(12)	762(24)	762	390(16)	381	0	0
C1	4868(13)	-4868	2992(7)	525(23)	534(63)	534	661(42)	296(38)	-69(39)	69
C2	3333	6666	719(11)	540(46)	584(80)	584	473(73)	292	0	0

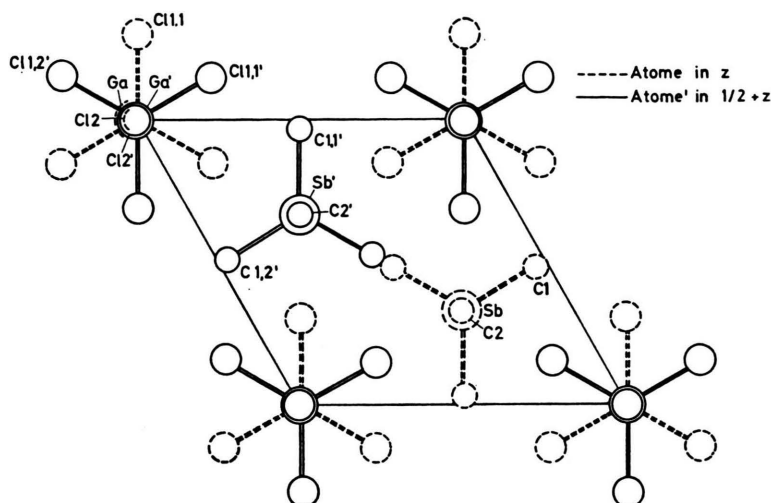


Abb. 1. Projektion der Struktur auf 001.

Die Struktur zeigt isolierte kationische und anionische Tetraeder. Sämtliche Atome besetzen spezielle zweizählige Lagen, Chlor und Kohlenstoff zusätzlich auch die spezielle sechszählige Lage der Raumgruppe: Ga und Cl2 die zweizählige Lage (2a) mit $z = 0$ bzw. $z = -0,1701$, Cl1 die sechszählige Lage (6c), Sb und C2 die zweizählige Lage (2b) und C1 ebenfalls die sechszählige Lage (6c). Die internen Abstände und Winkel des Tetramethylstibonium-Kations stimmen gut mit denjenigen früherer Untersuchungen [2–5] überein. Der Unterschied in den Bindungslängen Sb–Cl1 und Sb–C2 ist für eine Diskussion nicht signifikant, da derartige Abstandsdifferenzen bei gleichwertigen Bindungen zwischen entsprechenden Atomen verschiedener Symmetrie in der Regel beobachtet werden. Dasselbe gilt für die unterschiedlich beobachteten Ga–Cl-Bindungslängen. Diese sind allerdings die kürzesten aller beobachteten Werte in der Reihe $[(CH_3)_nGaCl_{4-n}]^-$.

Die Zunahme der Bindungslängen nicht nur der Ga–Cl-, sondern auch der Ga–C-Bindung mit stei-

gendem n erklären wir durch eine Verringerung der positiven Ladung am Ga bei Ersatz von Cl durch die CH_3 -Gruppe und einer damit verbundenen Zunahme der Polarität beider Bindungen. Für diese Annahme spricht auch die Abnahme der Ionisierungsenergien der Ga-3d-Elektronen mit steigendem n . In Tab. III sind die Abstandswerte, die nach Pauling berechneten relativen Ladungen Q_p [9, 10] am Gallium sowie die Ionisierungsenergien angegeben.

Bei Berechnung der relativen Ladungen wurden für die Atome die bekannten Werte von Allred und Rochow, für die CH_3 -Gruppe der Wert von Huheey [11] verwendet.

Die mit ESCA bestimmten Werte der Ionisierungsenergien der Ga-3d-Elektronen sind in [eV] angegeben und auf das Referenzsignal Au 4f $7/2 = 84$ eV bezogen (Meßgenauigkeit $\Delta E = \pm 0,15$ eV).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit durch Sachbeihilfen.

		Ga–Cl (pm)	Ga–C (pm)	E_I Ga-3d (eV)	Q_p
$n = 0$	$[GaCl_4]^-$	217,2*	–	23,4	–0,108
$n = 1$	$[CH_3GaCl_3]^-$	222,3*	193,4	22,5	–0,275
$n = 2$	$[(CH_3)_2GaCl_2]^-$	227,7*	198,0*	21,0	–0,442
$n = 3$	$[(CH_3)_3GaCl]^-$	238,1	205,7*	20,6	–0,609
$n = 4$	$[(CH_3)_4Ga]^-$	–	231(?) [12]	19,6	–0,776

* Mittelwerte; (?) Bisherige eigene Untersuchungen lassen einen Wert von 213 bis 215 pm erwarten.

Tab. III.
 $[(CH_3)_nGaCl_{4-n}]^-$
 $(n=0-4)$; Abstände (pm),
 Ga-3d-Ionisierungsenergien (eV) und relative
 Ladungen (Q_p) nach
 Pauling.

- [1] H. J. Widler, H. D. Hausen und J. Weidlein, *Z. Naturforsch.* **30b**, 645 (1975).
- [2] H. J. Guder, W. Schwarz, J. Weidlein, H. J. Widler und H. D. Hausen, *Z. Naturforsch.* **31b**, 1185 (1976).
- [3] W. Schwarz, H. J. Guder, R. Prewo und H. D. Hausen, *Z. Naturforsch.* **31b**, 1427 (1976).
- [4] H. D. Hausen, H. J. Guder und W. Schwarz, *J. Organomet. Chem.* **132**, 37 (1977).
- [5] H. J. Widler, W. Schwarz, H. D. Hausen und J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [6] *International Tables for X-Ray Crystallography*, Kynoch Press, Birmingham 1969.
- [7] *XTL/E-XTL Crystallographic Programs*, Syntex Analytical Instruments, Inc. Cupertino. California 95014, 1976.
- [8] D. T. Cromer und J. T. Waber, *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. IV, S. 771ff., The Kynoch Press, Birmingham 1974.
- [9] L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*. Verlag Chemie, Weinheim 1964.
- [10] K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bergmark, S. E. Karlsson, I. Lindgren und B. Lindberg, *Nova Acta Regiae Societatis Scientiarum Upsaliensis*, Ser. IV, Vol. 20. Verlag Almqvist und Wiksells, Uppsala 1967.
- [11] J. E. Huheey, *J. Phys. Chem.* **69**, 2086 (1966).
- [12] R. Wolfrum, G. Sauermann und E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **18**, 27 (1969) (siehe dort weitere Literatur).