

Eine neue Synthese, das Schwingungsspektrum und die Kristallstruktur von Tetraphenylarsonium-hydrogendichlorid $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4[\text{Cl}_2\text{H}]$

A New Synthesis, the Vibrational Spectrum and the Crystal Structure of Tetraphenylarsonium Hydrogendichloride $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4[\text{Cl}_2\text{H}]$

Ulrich Müller* und Hans-Dieter Dörner

Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

Z. Naturforsch. 37b, 198–200 (1982); eingegangen am 1. Oktober 1981

Tetraphenylarsonium Hydrogendichloride, Synthesis, Crystal Structure, Raman Spectra, IR Spectra

$\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^+[\text{Cl}_2\text{H}]^-$ crystallizes in the monoclinic space group B 2/b with four formula units per unit cell, the lattice constants being $a = 1704$, $b = 1751$, $c = 705$ pm and $\gamma = 92.73^\circ$. The crystal structure was determined and refined from X-ray diffraction data to a residual index of $R = 0.043$. The Cl_2H^- ion is situated on an inversion center with a $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ distance of 309 pm. The IR and Raman spectra confirm the presence of symmetrical Cl_2H^- ions; the observed splitting of IR bands can be explained by factor group analysis. A simple procedure for the preparation consists of the reaction of HCl with $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cl}$.

$\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4[\text{Cl}_2\text{H}]$ ist schon seit langer Zeit bekannt [1], der Existenz eines Hydrogendichlorid-Anions Cl_2H^- , in welchem die beiden Chloratome über ein Wasserstoffbrückenatom verknüpft sind, war man sich jedoch erst viel später bewußt [2, 3]. Kristallographische Strukturbestimmungen von Hydrogendichloriden wurden an $\text{CsCl} \cdot 1/3 \text{H}_3\text{O}[\text{Cl}_2\text{H}]$ [4] und an $\text{N}(\text{CH}_3)_4[\text{Cl}_2\text{H}]$ [5] durchgeführt. Die vorliegende Untersuchung bestätigt die Anwesenheit des Cl_2H^- -Ions auch für das Tetraphenylarsonium-Salz. Weil das bekannte Darstellungsverfahren [1] recht umständlich ist, haben wir einen neuen, einfachen Syntheseweg ausgearbeitet: $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4[\text{Cl}_2\text{H}]$ kann in quantitativer Ausbeute in Form weißer Kristalle aus $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cl}$ und wasserfreiem HCl erhalten werden.

Experimentelles

$\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4[\text{Cl}_2\text{H}]$

Verfahren I: Auf festes, trockenes $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cl}$ wird ein Überschuß von reinem HCl bei -196°C kondensiert. Dann wechselt man das Kühlbad gegen eines von -78°C und läßt die Probe dabei auftauen. Bei gleichzeitigem Rühren geht das $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cl}$ in Lösung, überschüssiges HCl verdampft, und $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4[\text{Cl}_2\text{H}]$ kristallisiert aus. Im Hochvakuum wird es von letzten HCl-Resten befreit. Ausbeute quantitativ.

Verfahren II: In eine Lösung von $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cl}$ in H_2CCl_2 wird ein Überschuß von gasförmigem HCl

eingeleitet. Durch Einengen der Lösung oder (besser) durch Zusatz von CCl_4 wird das $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4[\text{Cl}_2\text{H}]$ zur Kristallisation gebracht. Ausbeute > 90%.

Verfahren III: Zu einer Lösung von $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ in H_2CCl_2 tropft man unter Rühren bei Zimmertemperatur einen mit H_2CCl_2 verdünnten Überschuß von POCl_3 . Das durch Hydrolyse entstehende HCl verbindet sich mit dem Chlorid zum $[\text{Cl}_2\text{H}]^-$. Nach einem Tag werden H_2CCl_2 und POCl_3 im Hochvakuum abgezogen und die ausgeschiedenen Kristalle erneut in H_2CCl_2 gelöst. Dann wird CCl_4 bis zur beginnenden Kristallisation zugesetzt. Nach 12 h werden die Kristalle abfiltriert und im N_2 -Strom getrocknet. Aus der Mutterlauge kristallisiert nach längerem Stehen $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4[\text{PO}_2\text{Cl}_2]$ als Nebenprodukt [6].

$\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4[\text{Cl}_2\text{H}]$

Ber.	C 63,31	H 4,64	Cl 15,58,
Gef. I	C 61,28	H 4,34	Cl 15,80,
II	C 62,30	H 4,41	Cl 15,73,
III	C 62,61	H 4,59	Cl 15,66.

Spektren. IR-Spektren wurden von Verreibungen in Mineralöl mit einem Spektrographen der Firma Perkin-Elmer, Modell 577, gemessen. Das Raman-Spektrum wurde mit einem Gerät Cary 83 bei Anregung mit einem Ar-Laser (514,5 nm) erhalten.

Röntgenographische Untersuchungen

Ein Einkristall, der ca. $0,20 \times 0,23 \times 0,05$ mm groß war und der sich in einer dünnwandigen Kapillare aus Quarzglas befand, diente für alle Messungen. Die Elementarzelle und die Auslösungsgegesetze wurden mit Hilfe von mehreren Präzessionsaufnahmen ermittelt. Die Interferenzintensitäten von 1837 kristallographisch unabhängigen Reflexen wurden an einem automatischen Vierkreisdiffraktometer CAD-4 der Firma Enraf-Nonius

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. U. Müller.
0340-5087/82/0200-0198/\$ 01.00/0

mit monochromatischer MoK α -Strahlung bei 21 °C nach der ω -scan-Methode gemessen (Meßbereich $\theta < 20^\circ$). Die scan-Geschwindigkeit wurde so gewählt, daß der statistische Meßfehler bei ca. 1,2% lag. Bei 235 Reflexen war die Intensität kleiner als der Meßfehler, sie wurden bei den weiteren Rechnungen nicht berücksichtigt.

Trotz der blättchenförmigen Gestalt des Kristalls wurde auf eine Absorptionskorrektur verzichtet, weil bei der Messung der Kristall so positioniert wurde, daß nur bei wenigen Reflexen nennenswerte Absorptionseffekte zu erwarten waren. Die Lorentz- und Polarisationsfaktorkorrektur wurde mit dem Programm CADLP [7], alle anderen Berechnungen mit dem Programm SHELX [8] an der Anlage TR 440 des Rechenzentrums der Universität Marburg durchgeführt*.

Strukturbestimmung und Verfeinerung

Gitterkonstanten und Raumgruppe weisen auf eine Kristallpackung, die bei E(C₆H₅)₄⁺-Salzen schon mehrfach beobachtet wurde [9]. Es wurde danach von einem Strukturmodell mit Kationen auf den zweizähligen Achsen ausgegangen, das sich als richtig erwies. Die Lage der Cl-Atome konnte dann einer Fourier-Synthese entnommen werden. Die Verfeinerung erfolgte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadratessumme, wobei die Phenylgruppen als starre Einheiten mit C-C- und C-H-Abständen von 139,5 bzw. 108 pm behandelt wurden. Für Cl und As wurden anisotrop, für C und H isotrope Temperaturfaktoren berechnet. Verwendete Atomformfaktoren: [10]. Die Verfeinerung führte zu einem Übereinstimmungs-Index von $R = (\Sigma ||F_{cl} - |F_0||) / \Sigma |F_0| = 4,3\%$. Die Ergebnisse der Strukturbestimmung sind in Tab. I zusammengestellt.

Kristalldaten

As(C₆H₅)₄[Cl₂H] kristallisiert monoklin mit den Gitterkonstanten

$$a = 1704, b = 1751, c = 705 \pm 1 \text{ pm}, \\ \gamma = 92,73 \pm 0,03^\circ.$$

Es befinden sich vier Formeleinheiten in der basiszentrierten Elementarzelle. Die Raumgruppe ist B2/b (ausgelöschte Reflexe: $h + l = 2n + 1$ für alle hkl , $k = 2n + 1$ für $hk0$).

Diskussion

Die As(C₆H₅)₄⁺-Ionen sind entlang der zweizähligen Drehachse in Richtung c zu Säulen gestapelt. Damit erfüllt das As(C₆H₅)₄[Cl₂H] ein bei E(C₆H₅)₄⁺-Salzen häufig anzutreffendes Packungsprinzip [9].

* Die Liste der beobachteten und berechneten Strukturfaktoren kann beim Fachinformationszentrum Energie-Physik-Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50113, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. I. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren für As(C₆H₅)₄[Cl₂H].

Die Werte u_{ij} beziehen sich bei As und Cl auf den Temperaturfaktor

$\exp[-2\pi^2(u_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2u_{23}kla^{*}c^{*} + \dots)]$, bei C und H auf $\exp(-8\pi^2u \sin^2\theta/1^2)$, sie sind in pm² angegeben. Die Phenylgruppen wurden als starre Einheiten angenommen, mit C-C- und C-H-Abständen von 139,5 bzw. 108 pm. Gemeinsamer Temperaturparameter für alle Phenyl-H-Atome: $u = 85 \cdot 10^1 \text{ pm}^2$.

	$x \cdot 10^4$	$y \cdot 10^4$	$z \cdot 10^4$	$u \cdot 10^{-1}$		
Cl	2293 ± 1	512 ± 1	802 ± 2			
H	2500	0	2500	141 ± 34		
As	0	2500	3603 ± 1			
C(1)	142 ± 2	1631 ± 1	5143 ± 4	39 ± 1		
C(2)	809 ± 2	1204 ± 1	4969 ± 4	46 ± 1		
C(3)	896 ± 2	564 ± 1	6118 ± 4	56 ± 1		
C(4)	316 ± 2	353 ± 1	7439 ± 4	58 ± 1		
C(5)	—350 ± 2	780 ± 1	7613 ± 4	61 ± 1		
C(6)	—437 ± 2	1419 ± 1	6465 ± 4	52 ± 1		
C(7)	879 ± 1	2686 ± 2	2007 ± 3	35 ± 1		
C(8)	1345 ± 1	3362 ± 2	2101 ± 3	48 ± 1		
C(9)	1954 ± 1	3495 ± 2	804 ± 3	58 ± 2		
C(10)	2098 ± 1	2953 ± 2	—587 ± 3	59 ± 1		
C(11)	1633 ± 1	2277 ± 2	—681 ± 3	58 ± 1		
C(12)	1023 ± 1	2143 ± 2	616 ± 3	47 ± 1		
$u_{11} \cdot 10^{-1} \quad u_{22} \cdot 10^{-1} \quad u_{33} \cdot 10^{-1} \quad u_{23} \cdot 10^{-1} \quad u_{13} \cdot 10^{-1} \quad u_{12} \cdot 10^{-1}$						
Cl	106 ± 1	70 ± 1	95 ± 1	6 ± 1	—5 ± 1	17 ± 1
As	30 ± 1	36 ± 1	45 ± 1	0	0	2 ± 0

Die Packung ist insgesamt von der gleichen Art wie beim As(C₆H₅)₄[TeClOH(OH₂)] [11], P(C₆H₅)₄[NbCl₅N₃] [12] und P(C₆H₅)₄[NbBr₆] [13]. Über die kristallographisch bedingte Punktsymmetrie 2 hinaus erfüllen die Kationen in guter Näherung die Symmetrie 4 (Abb. 1).

Die Cl₂H⁻-Ionen befinden sich auf kristallographischen Inversionszentren, mit einem Cl···Cl-

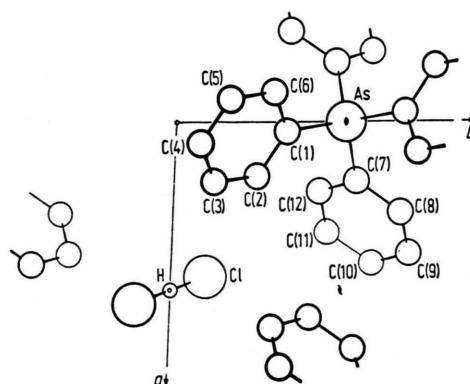


Abb. 1. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von As(C₆H₅)₄[Cl₂H] (ohne Phenyl-H-Atome).

Abstand von $309,4 \pm 0,3$ pm. Dieser Abstand ist kleiner als beim $\text{CsCl} \cdot 1/3 \text{H}_3\text{O}[\text{Cl}_2\text{H}]$ (314 pm) [4] und $\text{N}(\text{CH}_3)_4[\text{Cl}_2\text{H}]$ (322 pm) [5] und unterschreitet den Cl···Cl-van-der-Waals-Abstand um 40 pm. Die Frage, ob das H-Atom sich exakt in der Mitte zwischen den beiden Cl-Atomen befindet oder ob eine unsymmetrische Wasserstoffbrücke vorliegt, kann nach den kristallographischen Befunden alleine nicht beantwortet werden. Eine Verrückung des H-Atoms aus dem Symmetriezentrum wäre möglich, wenn die dann unsymmetrischen Cl_2H^- -Ionen statistisch zwei verschiedene Orientierungen (mit übereinstimmenden Cl-Positionen) einnehmen würden oder wenn die Raumgruppensymmetrie von B2/b auf Bb erniedrigt wäre; die Abweichungen vom Modell mit symmetrischen Cl_2H^- -Ionen hätten jedoch keine signifikanten Auswirkungen auf die Meßwerte.

Die Unterscheidung ist mit Hilfe des Schwingungsspektrums möglich. Bei einer symmetrischen H-Brücke gilt das Alternativverbot zwischen IR- und Raman-Spektrum, bei einer unsymmetrischen nicht; dies gilt nicht nur für das freie Ion, sondern auch für das Ion im Kristall. Die kristallographische Umgebung des Ions ist nämlich in jedem Fall zentrosymmetrisch und bewirkt von sich aus keine Aufhebung des Alternativverbots. Tatsächlich wird beim $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4[\text{Cl}_2\text{H}]$ das Alternativverbot beobachtet, das Cl_2H^- -Ion ist demnach zentrosymmetrisch und somit auch linear.

In der primitiven Elementarzelle sind zwei Formeleinheiten enthalten, für die inneren Schwingungen der Cl_2H^- -Ionen ist deshalb eine Aufspaltung aller Banden gemäß folgendem Korrelationsdiagramm zu erwarten:

freies Cl_2H^- -Ion	Punktlage	Faktor- gruppe	beobachtet
∞ ($D_{\infty h}$)	$\bar{1}$ (C_1)	$2/m$ (C_{2h})	$[\text{cm}^{-1}]$
$\nu_s \text{Cl}_2\text{H}$ $\Sigma_g \rightarrow A_g$		$2 A_g$	245 (Raman)
$\nu_{as} \text{Cl}_2\text{H}$ $\Sigma_u \rightarrow A_u$	$\xrightarrow{\quad}$	A_u B_u	$\left. \begin{array}{l} 972; 1011 (\text{IR}) \\ \end{array} \right\}$
$\delta \text{Cl}_2\text{H}$ $\Pi_u \rightarrow 2 A_u$	$\xrightarrow{\quad}$	$2 A_u$ $2 B_u$	$\left. \begin{array}{l} 718; 770; \\ 785 (\text{IR}) \end{array} \right\}$

Die beobachteten Frequenzwerte passen zu denen, die für symmetrische Cl_2H^- -Ionen bekannt sind [14, 15] („Typ II“ nach Evans und Lo [14]) und unterscheiden sich von denen, bei welchen ein unsymmetrisches Cl_2H^- -Ion angenommen wird („Typ I“). Die Schwingungsfrequenzen der Kationen unterscheiden sich kaum nennenswert von denen in anderen Tetraphenylarsoniumsalzen, so daß wir auf die Wiedergabe der beobachteten Werte verzichten.

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

-
- [1] F. F. Blicke u. E. Monroe, J. Am. Chem. Soc. **57**, 720 (1935); siehe auch Org. Synthesis **30**, 97 (1950).
 - [2] H. F. Herbrandson, R. T. Dickerson u. J. Weinstein, J. Am. Chem. Soc. **76**, 4046 (1954).
 - [3] T. C. Waddington, J. Chem. Soc. **1958**, 1708.
 - [4] L. W. Schroeder u. J. A. Ibers, Inorg. Chem. **7**, 594 (1968).
 - [5] J. S. Swanson u. J. M. Williams, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **6**, 271 (1970).
 - [6] H.-D. Dörner, Diplomarbeit, Universität Marburg 1980.
 - [7] U. Müller, CADLP, ein Programm zur Auswertung von Lp-Korrektur von Diffraktometerdaten. Marburg 1971.
 - [8] G. Sheldrick, SHELX-76, Programm for Crystal Structure Determination, Cambridge 1976.
 - [9] U. Müller, Acta Crystallogr. **B 36**, 1075 (1980).
 - [10] D. T. Cromer u. J. B. Mann, Acta Crystallogr. **A 24**, 321 (1968).
 - [11] D. H. Collins u. M. Webster, J. Chem. Soc. **1974**, 1545.
 - [12] R. Dürgen, U. Müller, F. Weller u. K. Dehnicke, Z. Anorg. Allg. Chem. **471**, 89 (1980).
 - [13] U. Müller, R. Dürgen u. K. Dehnicke, Z. Anorg. Allg. Chem. **473**, 115 (1981).
 - [14] J. C. Evans u. G. Y.-S. Lo, J. Phys. Chem. **70**, 11 (1966).
 - [15] L. W. Schroeder, J. Chem. Phys. **52**, 1972 (1970).