

NOTIZEN

Die Kristallstruktur von Tetraphenylarsoniumchlorid-dihydrat

The Crystal Structure of
Tetraphenylarsoniumchloride Dihydrate

Martina Andratschke*, Annerose Daßler
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Friedrich-Schiller-Universität,
August-Bebel-Straße 2, D-07743 Jena

Ulrich Klement, Klaus-Jürgen Range*

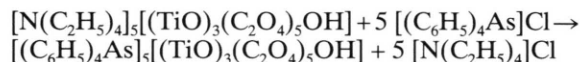
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Regensburg, Universitätsstraße 31,
D-93053 Regensburg

Z. Naturforsch. **49b**, 576–578 (1994);
eingegangen am 8. Oktober 1993

Tetraphenylarsoniumchloride Dihydrate,
Crystal Structure

Crystals of the title compound were obtained
after reaction of tetraethylammonium-hydroxo-
oxalato-titanate(IV) with tetraphenylarsonium-
chloride in water. The crystals are orthorhombic,
space group Pnma with $a = 16.288(2)$ Å, $b =$
 $10.708(3)$ Å, $c = 12.787(3)$ Å, $Z = 4$, $V = 2230.2$ Å³.

Bei der Bildung von Anatas aus oxalathaltigen
wäßrigen Lösungen werden Oxalato-oxotitan(IV)-
Anionenkomplexe als Kristallisationskeime an-
genommen [1, 2]. Es sollte deshalb ein solcher
Komplex mit Tetraphenylarsonium als Kation
abgefangen werden. $[(C_6H_5)_4As]Cl$ wurde aus
 $[(C_6H_5)_4As]Cl \cdot HCl \cdot 2 H_2O$ [3, 4] durch Trocknen
im Vakuum über P_2O_5 und KOH erhalten. Gemäß
der Gleichung



sollte der gewünschte Komplex in wäßriger Lösung
hergestellt werden. Vorsichtiges Einengen bei
Raumtemperatur über H_2SO_4 lieferte Kristalle,
deren Menge für eine chemische Analyse zu gering
war. Eine Röntgenstrukturanalyse zeigte, daß es
sich um $[(C_6H_5)_4As]Cl \cdot 2 H_2O$ handelte. Ein auf-
grund von Schwenk- und Weißbergaufnahmen

ausgesuchter Kristall wurde zur Datensammlung
am Vierkreisdiffraktometer (Enraf-Nonius CAD-
4, Mo-K α , Graphitmonochromator) verwendet.
Kristallographische Daten und Einzelheiten zur
Strukturanalyse finden sich in Tab. I.

Tab. I. Kristallographische Daten und Daten zur Struk-
turanalyse von $[(C_6H_5)_4As]Cl \cdot 2 H_2O$. (Standardabweichungen der letzten Stelle sind wie in allen Tabellen in
Klammern angegeben.)

Raumgruppe	Pnma (Nr. 62)
Meßtemperatur [K]	296
a [Å]	16,288(2)
b [Å]	10,708(3)
c [Å]	12,787(3)
Volumen der Elementar- zelle [Å ³]	2230,2
Formeleinheiten/EZ	4
Kristallgröße [μ m]	120 $\times$ 150 $\times$ 330
Diffraktometer	Enraf-Nonius CAD-4
Strahlung	Mo-K α ($\lambda = 0,71073$ Å)
Monochromator	Graphit
Meßgeometrie	$\omega/2\theta$ -scan
Abtastwinkel [°]	$0,75 + 0,35 \tan \theta$
$(\sin \theta/\lambda)_{\max}$ [Å ⁻¹]	0,71
$h k l$ -Grenzen	$-12 \leq h \leq +12$ $-15 \leq k \leq +15$ $0 \leq l \leq +19$
Gemessene Reflexe	8140
Beobachtete Reflexe $I > \sigma(I)$	4874
Absorptionskorrektur	DIFABS [5]
Korrekturfaktoren (min, max)	0,74; 0,98
Unabhängige Reflexe, R_{int}	2070; 0,034
Variable, $(\Delta/\sigma)_{\max}$	146; 0,00
R, R_w	0,102; 0,077
$(\Delta\rho)_{\max}$ [$e \cdot \text{Å}^{-3}$] [6]	+1,0, -1,4

Die Lösung der Struktur erfolgte in der Raum-
gruppe Pnma mit Patterson- und direkten Metho-
den mit anschließender Differenz-Fourier-Synthe-
se, Absorptionskorrektur mit DIFABS [5]. Die
abschließende anisotrope Verfeinerung mit 1256
Reflexen ($I > 1\sigma(I)$) und Extinktionskorrektur
($5,0 \cdot 10^{-7}$) konvergierte bei $R = 0,102$, $R_w = 0,077$.
Der relativ hohe abschließende R -Wert ist vermut-
lich nicht nur auf die aus den Reflexformen er-
kennbare ungenügende Kristallqualität, sondern
sicher auch auf eine gewisse Fehlordnung zurück-
zuführen. Die resultierenden Ortsparameter und
isotropen Temperaturfaktoren sind in Tab. II,
wichtige Atomabstände und Winkel in Tab. III zu-
sammengestellt.

* Sonderdruckanforderungen an Dr. M. Andratschke
oder Prof. Dr. K.-J. Range.

Tab. II. Ortsparameter und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2$] für $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

Atom	x	y	z	U_{eq}^*
As	0,4173(1)	0,250	0,0696(1)	0,058
Cl	0,000	0,000	0,000	0,053
O(1)	0,3827(7)	0,750	0,4628(9)	0,110
O(2)	0,3992(9)	0,250	0,422(1)	0,168
C(11)	0,5259(9)	0,250	0,124(1)	0,068
C(12)	0,5903(9)	0,250	0,048(1)	0,085
C(13)	0,670(1)	0,250	0,084(2)	0,100
C(14)	0,315(1)	−0,250	−0,200(1)	0,101
C(15)	0,608(1)	0,250	0,261(2)	0,120
C(16)	0,5367(8)	0,250	0,229(1)	0,080
C(21)	0,3580(6)	0,397(1)	0,1162(9)	0,068
C(22)	0,3915(8)	0,458(1)	0,203(1)	0,123
C(23)	0,3434(8)	0,557(2)	0,239(1)	0,139
C(24)	0,265(1)	0,581(1)	0,194(1)	0,154
C(25)	0,2381(8)	0,515(2)	0,104(1)	0,131
C(26)	0,2855(6)	0,420(1)	0,060(1)	0,099
C(31)	0,4237(9)	0,250	−0,082(1)	0,066
C(32)	0,4273(7)	0,367(1)	−0,133(1)	0,094
C(33)	0,4418(7)	0,361(1)	−0,2439(9)	0,104
C(34)	0,449(1)	0,250	−0,294(2)	0,115

* Der äquivalente isotrope Temperaturfaktor U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

In der Struktur von $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ entstehen zwischen den Tetraphenylarsonium-Ionen Kanäle parallel zu $[010]$, in denen sich die Wassermoleküle befinden. Auch die Cl-Ionen liegen auf Geraden parallel zu $[010]$.

Weder $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]\text{Cl}$ noch einfache Hydrate wurden bisher in einkristalliner Form präpariert und durch Röntgenkristallstrukturanalyse beschrieben. Bekannt sind die Strukturen von $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]\text{Cl}_3$ [7], $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}(\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H} \cdot \text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_2$ [8], $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsH}]\text{Cl}_2$ [9] sowie von den schwereren Halogen-Homologen $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]\text{I}$ [10], $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]\text{I}_3$ [11] und $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]\text{Br}_3$ [12, 13]. Von den Tetraphenylphosphoniumhalogeniden wurden

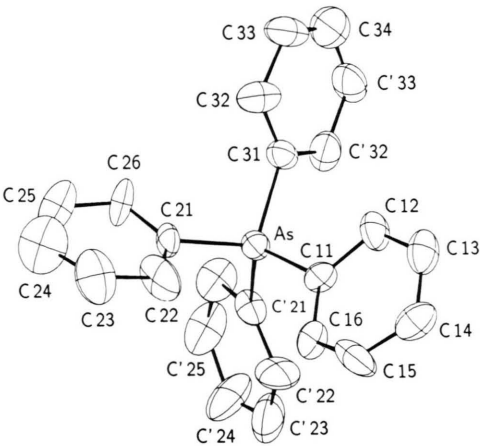


Abb. 1. Das Tetraphenylarsonium-Kation mit Bezeichnung der Atome [22].

strukturanalytisch außer den Verbindungen $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]\text{Cl}$ [14], $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]\text{Br}$ [15, 16], $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]\text{I}$ [16, 17], $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]\text{Br}_3$ [18], $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]\text{Br}_2\text{I}$ [19] auch kristallwasserhaltige untersucht: $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ [16], $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$ [20, 21] und $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]\text{Br} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ [20]. Letztere Verbindung ist mit der in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Verbindung $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ strukturverwandt, wie die Gitterkonstanten, die besetzten Punktlagen und die Raumgruppe zeigen.

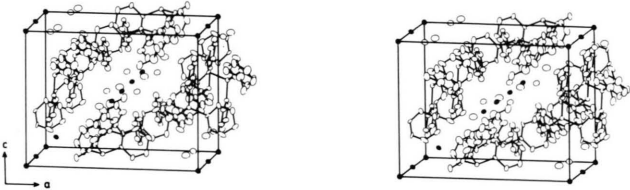


Abb. 2. Struktur von $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, Blick parallel zu $[010]$. Cl: schwarz [22].

As–C(11)	1,90(2)		
As–C(21)	1,94(1)		
As–C(31)	1,94(2)		
C(11)–As–C(21)	110,5(6)	As–C(21)–C(22)	115(1)
C(11)–As–C(31)	108,4(8)	As–C(21)–C(26)	114(1)
C(21)–As–C'(21)	108,5(8)	As–C(31)–C(32)	118(1)
C(21)–As–C(31)	109,5(5)	C(32)–C(31)–C'(32)	125(9)
As–C(11)–C(12)	116(1)		
As–C(11)–C(16)	119(2)		

Tab. III. Bindungsabstände ($\text{\AA}$) und Bindungswinkel ($^\circ$).

- [1] A. Daßler, Dissertation, Friedrich-Schiller-Universität Jena (1990).
- [2] A. Feltz, A. Daßler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **604**, 141 (1991).
- [3] R. L. Shriner, C. W. Wolf, *Org. Synth.* **30**, 95 (1950).
- [4] F. F. Blicke, E. Monroe, *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 720 (1935).
- [5] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr.* **A39**, 158 (1983).
- [6] Enraf-Nonius, MOLEN. An Interactive Structure Solution Procedure, Delft, Die Niederlande (1990).
- [7] M. P. Bogaard, J. Peterson, A. D. Rae, *Acta Crystallogr.* **B37**, 1357 (1981).
- [8] B. E. Faithfull, S. C. Wallwork, *Acta Crystallogr.* **B28**, 2301 (1972).
- [9] U. Müller, H. D. Dörner, *Z. Naturforsch.* **37b**, 198 (1982).
- [10] R. C. L. Mooney, *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 2955 (1940).
- [11] J. Runsink, S. Swen-Walstra, T. Migchelsen, *Acta Crystallogr.* **B28**, 1331 (1972).
- [12] J. Ollis, V. J. James, D. Ollis, M. P. Bogaard, *Cryst. Struct. Commun.* **5**, 39 (1976).
- [13] M. P. Bogaard, J. Peterson, A. D. Rae, *Cryst. Struct. Commun.* **8**, 347 (1979).
- [14] J. F. Richardson, J. M. Ball, P. M. Boorman, *Acta Crystallogr.* **C42**, 1271 (1986).
- [15] N. W. Alcock, M. Pennington, G. R. Willey, *Acta Crystallogr.* **C41**, 1549 (1985).
- [16] E. E. Schweizer, C. J. Baldacchini, A. L. Rheingold, *Acta Crystallogr.* **C45**, 1236 (1989).
- [17] T. L. Khocjanova, Ju. T. Struchkov, *Kristallografija SSSR* **1**, 669 (1956).
- [18] M. P. Bogaard, A. D. Rae, *Cryst. Struct. Commun.* **11**, 175 (1982).
- [19] U. Müller, *Z. Naturforsch.* **34b**, 1064 (1979).
- [20] B. R. Vincent, O. Knop, A. Linden, T. S. Cameron, K. N. Robertson, *Can. J. Chem.* **66**, 3060 (1988).
- [21] V. Krug, U. Müller, *Acta Crystallogr.* **A46**, 1577 (1990).
- [22] C. K. Johnson, ORTEP. Bericht ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee (1965).