

**Die Kristallstruktur von  
Tetramethylarsonium-dibromodimethylindat  
[(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>As][(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>InBr<sub>2</sub>]**

The Crystal Structure  
of Tetramethylarsonium-dibromodimethylindate  
[(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>As][(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>InBr<sub>2</sub>]

W. SCHWARZ, H. J. GUDER, R. PREWO  
und H. D. HAUSEN

Institut für Anorganische Chemie  
der Universität Stuttgart

(Z. Naturforsch. **31b**, 1427–1429 [1976]; eingegangen am 30. Juni 1976)

Tetramethylarsonium-dibromodimethylindate,  
Crystal Structure

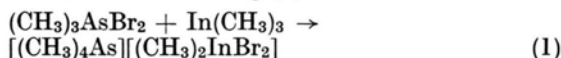
[(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>As][(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>InBr<sub>2</sub>] has been prepared by reaction of (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>AsBr<sub>2</sub> with In(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. The compound crystallizes in the orthorhombic space-group P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub> and four formula units in the cell. The structure was refined by least square analysis to a R-value of 0.072. As in [(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>As][CH<sub>3</sub>InCl<sub>3</sub>] or [(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Sb][CH<sub>3</sub>InCl<sub>3</sub>] isolated cationic and anionic tetrahedra are found in the new compound.

Strukturuntersuchungen an einfachen metallorganischen Verbindungen R<sub>2</sub>MX und RMX<sub>2</sub> (R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; M = Ga, In und Tl; X = Cl, Br, Acetat, Thioacetat und Oxalat)<sup>1, 2</sup> zeigten, daß bei diesen Verbindungen ionogene Bindungsanteile zu diskutieren sind, was zwanglos auch die chemischen Eigenschaften erklärt. Durch Alkylierung von methylierten Chloriden des fünfwertigen Arsens bzw. Antimons mit Dimethylindiummonochlorid konnte Tetramethylarsonium- bzw. Tetramethylstibonium-

Sonderdruckanforderungen an Dr. HANS-DIETER HAUSEN, Institut für Anorg. Chemie der Universität, Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80.

trichloromonomethylindat dargestellt werden; beide Strukturen wurden bestimmt<sup>3</sup>.

Tetramethylarsonium-dibromodimethylindat wurde durch Methylierung von (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>AsBr<sub>2</sub> mit In(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> nach Gleichung (1) erhalten<sup>4</sup>.



Vorläufige Gitterkonstanten wurden aus Schwenk-, BUEGER- und mit KCl geeichten WEISSENBERG-Aufnahmen erhalten. Vermessen und Optimieren von 59 Reflexen mit hohem  $\theta$ -Wert bei  $-150^\circ$  an einem Vierkreisdiffraktometer der Fa. Syntex<sup>5</sup> und der sich anschließenden Verfeinerung mit dem Programm PARAM<sup>6</sup> ergaben die endgültigen Werte. Die orthorhombische Elementarzelle mit den Gitterkonstanten  $a = 7,650(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 11,392(1) \text{ \AA}$  und  $c = 15,611(2) \text{ \AA}$  enthält vier Formeleinheiten ( $\rho_{\text{pyk.}} = 2,09 \text{ g/cm}^3$ ;  $\rho_{\text{rönt.}} = 2,14 \text{ g/cm}^3$ ). Systematische Auslöschungen (Reflexe  $h00$ ,  $0k0$  und  $00l$  sind nur zu beobachten für  $h$ ,  $k$  oder  $l = 2n$ ) führen eindeutig zu der Raumgruppe P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub><sup>7</sup>.

Für die Röntgenstrukturanalyse wurden 2792 unabhängige Reflexe bei  $-150^\circ \text{C}$  mit MoK $\alpha$ -Strahlung und „ $\omega$ -scan“ bis  $\theta_{\text{max}} = 32,5^\circ$  am Vierkreisdiffraktometer PI registriert, von denen 2287 Reflexe eine Intensität größer und 505 Reflexe eine Intensität kleiner  $2\sigma$  hatten.

Die aus den Intensitäten berechneten F<sub>o</sub>-Werte wurden gewichtet. Für die Berechnung der Gewichte diente die Standardabweichung aufgrund des statischen Fehlers der Messung.

Wegen des unregelmäßig ausgebildeten Habitus des untersuchten Kristalls wurde auf die Korrektur des Absorptionsfehlers verzichtet.

Alle für die Strukturbestimmung notwendigen Rechnungen wurden mit dem Programmsystem „X-Ray 72“<sup>6</sup> auf der Rechenanlage CDC 6600 der Universität Stuttgart durchgeführt.

Für die Berechnung der Atomformfaktoren aus numerischen HARTREE-FOCK-Funktionen wurden die Koeffizienten von CROMER und MANN<sup>8</sup> verwendet.

Tab. I. Orts- und Temperaturparameter (in Klammern die Standardabweichungen in der letzten Dezimale). Die U-Werte sind mit 10<sup>4</sup> multipliziert. Für die isotropen Temperaturfaktoren gilt:  $B = 8\pi^2 U$ .

Der allgemeine Temperaturfaktor ist durch die Beziehung

$$T = \exp - 2\pi^2 (U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*) \text{ gegeben.}$$

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	U	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
In	0,3665 (2)	0,0704 (1)	0,4474 (1)	247	234	201	335	— 3	10	24
Br 1	0,2737 (3)	0,0299 (2)	0,2870 (1)	314	392	268	353	19	—59	66
Br 2	0,6687 (2)	—0,0405 (1)	0,4480 (1)	253	208	199	388	14	—24	36
C 11	0,1913(24)	—0,0333(16)	0,5195(11)	244						
C 12	0,4312(18)	0,2595(12)	0,4422(11)	105						
As	0,8117 (3)	0,1680 (1)	0,2004 (1)	210	236	135	312	—22	14	17
C 21	0,5916(28)	0,2168(18)	0,1519(14)	331						
C 22	0,8219(29)	—0,0035(17)	0,1950(14)	360						
C 23	0,8390(28)	0,2196(16)	0,3183(12)	312						
C 24	0,0002(26)	0,2302(17)	0,1366(13)	257						

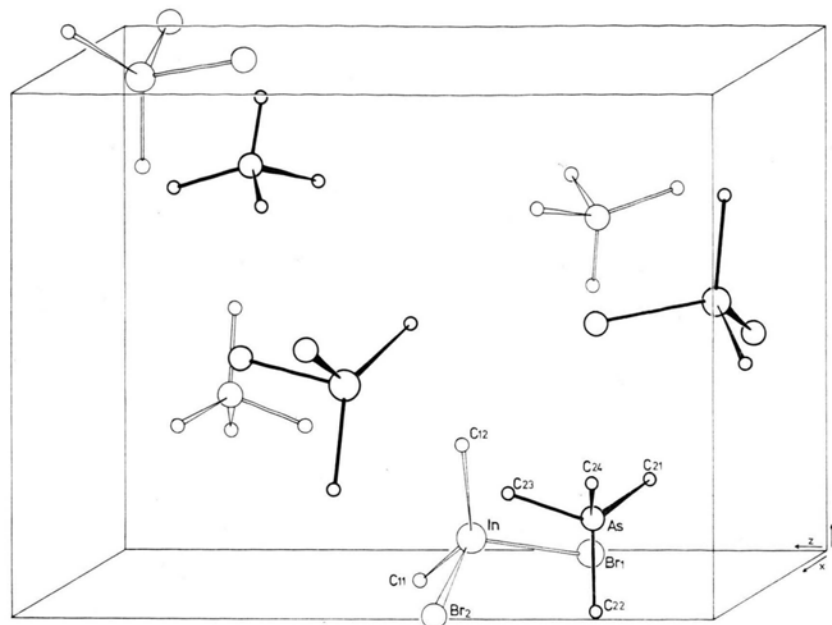


Abb. 1. Kristallgitter von  $(\text{CH}_3)_4\text{As}^+(\text{CH}_3)_2\text{InBr}_2^-$ .

Einer dreidimensionalen PATERSON-Synthese konnten die Ortsparameter des Indiums sowie diejenigen einer Bromlage entnommen werden. Unter Berücksichtigung der dadurch bestimmten Vorzeichen zeigte eine erste dreidimensionale FOURIER-Synthese die Koordinaten des zweiten Bromatoms. Aus anschließenden weiteren FOURIER- und Differenz-FOURIER-Synthesen wurden sukzessive die Atomlagen von Arsen und Kohlenstoff erhalten.

Die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ergab nach 4 Zyklen mit isotropen und zwei weiteren mit anisotropen Temperaturfaktoren für Indium, Brom und Arsen einen abschließenden *R*-Wert von 0,072 (die Wasserstoffatome blieben dabei unberücksichtigt).

Die Ergebnisse der Verfeinerung sind aus Tab. I zu ersehen. Zur Veranschaulichung dient Abb. 1. Die Tabelle der beobachteten und berechneten Strukturparameter kann beim Autor angefordert werden.

In Tab. II sind die wichtigsten Bindungslängen und -winkel aufgeführt.

Wie bei  $[(\text{CH}_3)_4\text{As}^+][\text{CH}_3\text{InCl}_3^-]$  bzw. wie bei  $[(\text{CH}_3)_4\text{Sb}^+][\text{CH}_3\text{InCl}_3^-]$ <sup>3</sup> finden wir auch hier isolierte  $(\text{CH}_3)_4\text{As}^+$ - und  $(\text{CH}_3)_2\text{InBr}_2^-$ -Tetraeder. Abstände und Winkel im  $(\text{CH}_3)_4\text{As}^+$ -Kation stimmen innerhalb des beobachteten Fehlers gut mit den Ergebnissen früherer Untersuchungen überein<sup>3</sup>. Eine deutliche Verzerrung ist im anionischen Tetra-

eder zu beobachten. Die beiden In-Br-Abstände sind gleich und stimmen mit dem für kovalente Bindungsverhältnisse zu erwartenden Wert überein (Summe der Kovalenzradien 2,58 Å). Sie entsprechen den Abständen von Indium zu endständig (ohne Brückenfunktion) gebundenen Brom-Atomen<sup>9,10</sup>.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Tab. II. Bindungsabstände und -winkel.  
(Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzten Dezimalen.)

Abstände [Å]	Winkel [°]
In - Br1 2,644 (3)	Br1 - In - Br2 98,9(1)
In - Br2 2,635 (2)	Br1 - In - C11 103,7(5)
In - C11 2,112(18)	Br1 - In - C12 101,3(4)
In - C12 2,212(13)	Br2 - In - C11 106,7(5)
As - C21 1,928(21)	Br2 - In - C12 105,7(4)
As - C22 1,957(20)	C11 - In - C12 135,0(6)
As - C23 1,943(19)	C21 - As - C22 107,8(9)
As - C24 1,891(20)	C21 - As - C23 112,3(9)
	C21 - As - C24 110,5(7)
	C22 - As - C23 109,8(8)
	C22 - As - C24 108,7(7)
	C23 - As - C24 107,7(7)

<sup>1</sup> H. M. POWELL und D. M. CROWFOOT, Z. Kristallogr. **87**, 370 [1934].

<sup>2</sup> K. MERTZ, W. SCHWARZ, F. ZETTLER und H. D. HAUSEN, Z. Naturforsch. **30b**, 159 [1975].

H. D. HAUSEN, K. MERTZ, J. WEIDLEIN und W.

SCHWARZ, J. Organometal. Chem. **93**, 291 [1975] (siehe dort weitere Literatur).

<sup>3</sup> H. J. GUDER, W. SCHWARZ, J. WEIDLEIN, H. J. WIDLER und H. D. HAUSEN, Z. Naturforsch., im Druck.

- <sup>4</sup> H. J. WIDLER, Dissertation Universität Stuttgart, in Vorbereitung.  
<sup>5</sup> PI, Syntex Analytical Instruments Inc., Palo Alto, California, USA 1972.  
<sup>6</sup> J. M. STEWART, G. J. KRUGER, H. L. AMMON, C. DICKINSON und S. R. HALL, X-Ray System of Crystallographic Programs, University of Maryland, Maryland, USA 1972.

- <sup>7</sup> International Tables for X-Ray Crystallography, Kynoch-Press, Birmingham 1952.  
<sup>8</sup> D. CROMER und J. MANN, Acta Crystallogr. A **24**, 321 [1968].  
<sup>9</sup> P. D. CRADWICK, J. Organometal Chem. **27**, 251 [1971].  
<sup>10</sup> V. SCHOMAKER und D. P. STEVENSON, J. Amer. Chem. Soc. **64**, 2514 [1942].

## Zur Existenz des $\text{CrO}_3\text{J}^-$ -Ions

On the Existence of the  $\text{CrO}_3\text{J}^-$ -Ion

E. KÖNIGER-AHLBORN und A. MÜLLER

Institut für Chemie der Universität Dortmund

(Z. Naturforsch. **31b**, 1429–1430 [1976]; eingegangen am 10. Juni 1976)

Monoiodotrioxochromate(VI) Ion, Iodochromic Acid, Tetraphenylarsonium Salt, Tetraphenylphosphonium Salt

The preparation, infrared and electronic spectra of the salts  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{A}]\text{CrO}_3\text{J}$  (A = As, P) are reported and discussed.

Während die Darstellung von Fluoro- und Chlorochromaten seit langem bekannt ist und sehr einfach durchgeführt werden kann, ist über die Charakterisierung von Bromochromaten erst kürzlich berichtet worden<sup>1</sup>. Analoge Jodochromate konnten bisher nicht isoliert werden (vgl. ref. 2). Nach der in älteren Mitteilungen beschriebenen Darstellungsmethode<sup>3</sup> wurden von uns als Reaktionsprodukte nur durch Jod verunreinigte Polychromate erhalten (ein  $\text{CrO}_3\text{J}^-$ -Anion läßt sich in dem Reaktionsprodukt spektroskopisch nicht nachweisen).

Die Isolierung eines Jodochromates ist besonders in Hinblick auf eine Diskussion der Bindungsverhältnisse und spektroskopischen Eigenschaften in der Reihe  $\text{CrO}_3\text{X}^-$  (X = F, Cl, Br, J) von großem Interesse.

Unter Einhalten spezieller Versuchsbedingungen ist es uns jetzt gelungen (eine analoge Darstellung wie die der Fluoro- und Chlorochromate gelingt erwartungsgemäß nicht),  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]\text{CrO}_3\text{J}$  (1) und  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]\text{CrO}_3\text{J}$  (2) in Form hellgelber Kristalle bei  $\sim -45^\circ\text{C}$  darzustellen und eindeutig durch Elementaranalyse, Infrarot-, Raman- und Elektronenabsorptionsspektren zu charakterisieren.

1 und 2 sind bei  $-60^\circ\text{C}$  unter Ausschluß von Feuchtigkeit ca. einen Tag haltbar. Bei Raum-

temperatur und besonders bei Lichteinwirkung beobachtet man schon nach kurzer Zeit Zersetzung unter Farbänderung (dunkelgrün bis braun, Bildung von Cr(III)-Verbindungen und elementarem Jod). Die Salze sind z. B. in Chloroform, Aceton, Acetonitril und Nitromethan gut löslich, es tritt jedoch auch in Lösung relativ schnell Zersetzung ein.

In den Schwingungsspektren der Festkörper werden neben den Banden der Kationen die für ein isoliertes  $\text{CrO}_3\text{J}^-$ -Anion zu erwartenden Absorptionsbanden beobachtet:  $\nu_1(\text{A}_1) = \nu_s(\text{CrO})$ : 902;  $\nu_2(\text{A}_1) = \nu(\text{CrJ})$ : 354;  $\nu_3(\text{A}_1) = \nu_s(\text{CrO}_3)$ : 360 sowie  $\nu_4(\text{E}) = \nu_{\text{as}}(\text{CrO})$ : 952  $\text{cm}^{-1}$  (zur Systematik der Zu-

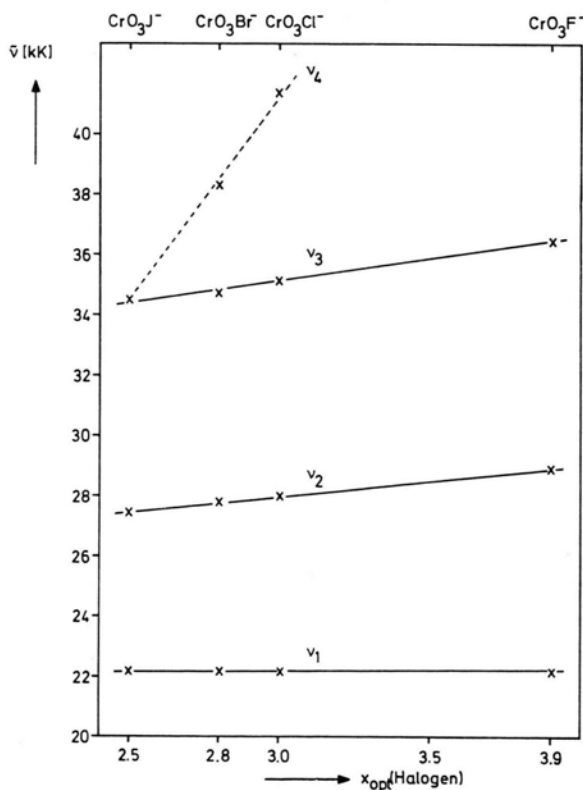


Abb. 1. Übergangsenergien von  $\text{CrO}_3\text{X}^-$  (X = F, Cl, Br, J) in Abhängigkeit von der optischen Elektronegativität der Halogene.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. A. MÜLLER, Institut für Chemie, Postfach 500 500, D-4600 Dortmund 50.

ordnung von Schwingungsfrequenzen entsprechender Moleküle und Ionen vgl. ref. 1). In den Elektronenabsorptionsspektren von 1 und 2, gelöst in Acetonitril, werden Banden bei 22,2 ( $\pi(\text{O}) \rightarrow d(\text{Cr})$ ) 27,4 und  $\sim 34,5$  kK ( $\pi(\text{O}) \rightarrow d(\text{Cr})$ ,  $\pi(\text{O}, \text{J}) \rightarrow d(\text{Cr})$ ) beobachtet. Der längstwellige Übergang  $\nu_1$  ist bei allen Halogenochromaten lagekonstant. Wie bei den analogen Fluoro-, Chloro- und Bromoverbindungen weist  $\nu_2$  eine ausgeprägte Schwingungsfeinstruktur auf. Es ergibt sich ein durchschnittliches Progressionsintervall von  $\sim 770$   $\text{cm}^{-1}$ , was der symmetrischen CrO-Valenzschwingung im angeregten Elektronenzustand entspricht. Wie Abb. 1 zu entnehmen ist, ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen den Übergangsenergien  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$ ,  $\nu_4$  der Halogenochromate  $\text{CrO}_3\text{X}^-$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$ ) und der optischen Elektronegativität<sup>5</sup>  $\chi_{\text{opt}}$  von X. Die stärkste Abhängigkeit vom Halogenatom innerhalb dieser homologen Reihe weist dabei  $\nu_4$  von  $\text{CrO}_3\text{Cl}^-$  und  $\text{CrO}_3\text{Br}^-$  auf. Für  $\text{CrO}_3\text{J}^-$  fallen  $\nu_3$  und  $\nu_4$  vermutlich zusammen. Die Befunde entsprechen den Erwartungen<sup>6</sup>.

<sup>1</sup> E. AHLBORN, E. DIEMANN u. A. MÜLLER, Z. Naturforsch. **27b**, 1108 [1972]; A. MÜLLER, K. H. SCHMIDT, E. AHLBORN u. C. J. L. LOCK, Spectrochim. Acta **29 A**, 1773 [1973].

<sup>2</sup> Vgl. hierzu Angaben im klassischen Standardwerk von SIDGWICK, nach denen Jodochromate nicht existent sein sollten; N. V. SIDGWICK, The Chemical Elements and their Compounds, Vol. II, University Press, Oxford 1962.

### Arbeitsvorschrift

Eine Lösung von 3 g  $\text{CrO}_3$  in 30 ml  $\text{H}_2\text{O}$  und 10 ml konz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  wird mit 40 ml Tri-n-butylphosphat extrahiert, die TBP-Phase bei  $-15$  °C eine Stunde über Molekularsieb getrocknet, anschließend auf  $-70$  °C (bis eine zähflüssige Masse entsteht) gekühlt und dann zu einer auf  $-45$  °C gekühlten gesättigten Lösung von  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsJ}$  bzw.  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{PJ}$  in 6 ml Acetonitril unter Rühren gegeben. Nach Reiben an der Glaswand mit einem Glasstab bildet sich ein gelber Niederschlag, der bei  $-35$  °C abfiltriert und mit Äther gewaschen wird. (Fällt nicht nach kurzer Zeit ein Niederschlag aus, so tritt Zersetzung ein. Eine Reaktion bei höheren Konzentrationen ist wegen stärkerer Zersetzungstendenz nicht möglich.)

Analyse für  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]\text{CrO}_3\text{J}$

Ber.	C 47,24	H 3,30	Cr 8,52	J 20,80,
Gef.	C 47,0	H 3,6	Cr 8,0	J 22,0.

Analyse für  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]\text{CrO}_3\text{J}$

Ber.	C 50,90	H 3,56	Cr 9,18	J 22,41,
Gef.	C 50,7	H 3,5	Cr 8,7	J 23,0.

<sup>3</sup> M. P. GUYOT, J. prakt. Chem. **4**, 33 [1871]; C. Acad. Sci. (Paris) **73**, 46 [1871].

<sup>4</sup> Handbook of Chemistry and Physics, 52nd Ed., The Chemical Rubber Co., Cleveland 1972.

<sup>5</sup> C. K. JØRGENSEN, Progress Inorg. Chem. **12**, 101 [1970].

<sup>6</sup> A. MÜLLER, E. DIEMANN u. C. K. JØRGENSEN, Structure and Bonding **14**, 23 [1973].