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

Tetraphenylarsoniumchloride Dihydrate, Crystal Structure

Crystals of the title compound were obtained after reaction of tetraethylammonium-hydroxooxalato-titanate(IV) with tetraphenylarsoniumchloride in water. The crystals are orthorhombic, space group P nma with a = 16.288(2) Å, b = 10.708(3) Å, c = 12.787(3) Å, Z = 4, V = 2230.2 Å<sup>3</sup>.

Bei der Bildung von Anatas aus oxalathaltigen wäßrigen Lösungen werden Oxalato-oxotitan(IV)-Anionenkomplexe als Kristallisationskeime angenommen [1, 2]. Es sollte deshalb ein solcher Komplex mit Tetraphenylarsonium als Kation abgefangen werden. [( $C_6H_5$ )<sub>4</sub>As]Cl wurde aus [( $C_6H_5$ )<sub>4</sub>As]Cl·HCl·2 H<sub>2</sub>O [3, 4] durch Trocknen im Vakuum über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und KOH erhalten. Gemäß der Gleichung

 $[N(C_2H_5)_4]_5[(TiO)_3(C_2O_4)_5OH] + 5 [(C_6H_5)_4As]Cl \rightarrow$  $[(C_6H_5)_4As]_5[(TiO)_3(C_2O_4)_5OH] + 5 [N(C_2H_5)_4]Cl$ 

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  $[(C_6H_5)_4As]Cl \cdot 2H_2O$  handelte. Ein aufgrund von Schwenk- und Weißenbergaufnahmen

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-72072 Tübingen 0932–0776/94/0400–0576 \$ 01.00/0 ausgesuchter Kristall wurde zur Datensammlung am Vierkreisdiffraktometer (Enraf-Nonius CAD-4, Mo-K $\alpha$ , Graphitmonochromator) verwendet. Kristallographische Daten und Einzelheiten zur Strukturanalyse finden sich in Tab. I.

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

Raumgruppe	Pnma (Nr. 62)
Meßtemperatur [K]	296
<i>a</i> [Å]	16,288(2)
b [Å]	10,708(3)
c[Å]	12,787(3)
Volumen der Elementar-	
zelle [A <sup>3</sup> ]	2230,2
Formeleinheiten/EZ	4
Kristallgröße [µm]	$120 \times 150 \times 330$
Diffraktometer	Enraf-Nonius CAD-4
Strahlung	Mo-K $\alpha$ ( $\lambda$ = 0,71073 Å)
Monochromator	Graphit
Meßgeometrie	$\omega/2\hat{\theta}$ -scan
Abtastwinkel [°]	$0,75 + 0,35 \tan \theta$
$(\sin \theta / \lambda)_{\text{max}} [\text{\AA}^{-1}]$	0,71
hkl-Grenzen	$-12 \le h \le +12$
	$-15 \le k \le +15$
	$0 \le l \le +19$
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
$(\Delta \varrho)_{\text{max}} [\mathbf{e} \cdot \check{\mathbf{A}}^{-3}] [6]$	+1,0,-1,4

Die Lösung der Struktur erfolgte in der Raumgruppe Pnma mit Patterson- und direkten Methoden mit anschließender Differenz-Fourier-Synthese, Absorptionskorrektur mit DIFABS [5]. Die abschließende anisotrope Verfeinerung mit 1256 Reflexen (I > 1 $\sigma$ (I)) und Extinktionskorrektur (5,0 · 10<sup>-7</sup>) konvergierte bei R = 0,102,  $R_w = 0,077$ . Der relativ hohe abschließende *R*-Wert ist vermutlich nicht nur auf die aus den Reflexformen erkennbare ungenügende Kristallqualität, sondern sicher auch auf eine gewisse Fehlordnung zurückzuführen. Die resultierenden Ortsparameter und isotropen Temperaturfaktoren sind in Tab. II, wichtige Atomabstände und Winkel in Tab. III zusammengestellt.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung "Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen. This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

<sup>\*</sup> Sonderdruckanforderungen an Dr. M. Andratschke oder Prof. Dr. K.-J. Range.

Tab. II	. Ortspara	ameter u	ind äquiv	valente	isotrope	Tem
peratur	faktoren	[Å <sup>2</sup> ] für	$[(C_6 \hat{H_5})_4]$	As]Cl·2	$2 H_2 O_1$	

Atom	x	у	z	$\mathrm{U}_{\mathrm{eq}}^{}*$
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  $[(C_6H_5)_4As]Cl \cdot 2H_2O$  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  $[(C_6H_5)_4As]Cl$  noch einfache Hydrate wurden bisher in einkristalliner Form präpariert und durch Röntgenkristallstrukturanalyse beschrieben. Bekannt sind die Strukturen von  $[(C_6H_5)_4As]Cl_3$  [7],  $[(C_6H_5)_4As(H_2O \cdot H \cdot H_2O]Cl_2$ [8],  $[(C_6H_5)_4AsH]Cl_2$  [9] sowie von den schwereren Halogen-Homologen  $[(C_6H_5)_4As]I$  [10],  $[(C_6H_5)_4As]I_3$  [11] und  $[(C_6H_5)_4As]Br_3$  [12, 13]. Von den Tetraphenylphosphoniumhalogeniden wurden

As-C(11) As-C(21) As-C(31)	1,90(2 1,94(1 1,94(2	) )		
C(11) - As - C C(11) - As - C C(21) - As - C C(21) - As - C As - C(11) - C As - C(11) - C	C(21) C(31) C'(21) C(31) C(12) C(16)	110,5(6)108,4(8)108,5(8)109,5(5)116(1)119(2)	$\begin{array}{l} As - C(21) - C(22) \\ As - C(21) - C(26) \\ As - C(31) - C(32) \\ C(32) - C(31) - C'(32) \end{array}$	115(1) 114(1) 118(1) 125(9)



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

strukturanalytisch außer den Verbindungen  $[(C_6H_5)_4P]C1[14], [(C_6H_5)_4P]Br[15, 16], [(C_6H_5)_4P]I [16, 17], [(C_6H_5)_4P]Br_3[18], [(C_6H_5)_4P]Br_2I[19] auch kristallwasserhaltige untersucht: [(C_6H_5)_4P]Cl·H_2O [16], [(C_6H_5)_4P]Br \cdot H_2O [20, 21] und [(C_6H_5)_4P]Br \cdot 2 H_2O [20]. Letztere Verbindung ist mit der in der vorliegenden Arbeit beschriebenen$ 

Verbindung  $[(C_6H_5)_4As]Cl \cdot 2H_2O$  strukturverwandt, wie die Gitterkonstanten, die besetzten Punktlagen und die Raumgruppe zeigen.



Abb. 2. Struktur von  $[(C_6H_5)_4As]Cl \cdot 2 H_2O$ , Blick parallel zu [010]. Cl: schwarz [22].

Tab. III. Bindungsabstände (Å) und Bindungswinkel (°).

- 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. **B 37**, 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. B 28, 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. C 42, 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. C 45, 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. A 46, 1577 (1990).
- [22] C. K. Johnson, ORTEP. Bericht ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee (1965).