

Strukturverwandtschaften unter den $E\text{Ph}_4^+$ -Salzen

VON ULRICH MÜLLER

Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Hans-Meerwein-Strasse, D-3550 Marburg,
Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 15. Oktober 1979; angenommen am 14. Dezember 1979)

Abstract

Many $E\text{Ph}_4^+$ salts (mainly tetraphenylphosphonium and -arsonium salts with a cation-to-anion stoichiometry of 1:1) crystallize by forming parallel columns of cations and accommodating the anions in holes between the columns. The shape and symmetry of the holes depend on the relative arrangement of the columns. The anions determine the column arrangement so that the hole shape best fits the anion shape. Preferred space groups are $I4$ for tetrahedral anions and $P4/n$ for anions having a fourfold rotation axis (like AuCl_4^- or RuNCl_4^-), the cation being on a $\bar{4}$ axis and the anion on a $\bar{4}$ or a 4 axis respectively. Anions with lower symmetry cause a symmetry reduction of the space group that can be traced by group-subgroup relationships. A family tree of such relationships for a number of known structure types is given. These relationships can be helpful for structure determination, because once the lattice constants and extinction rules for a compound are known, comparison with the family tree can reveal the space group and structure type. The structure of $[\text{PPh}_4]^+\text{I}(\text{N}_3)_2$ was solved in this way. The concept does not generally work for bulky anions as they can impede the column formation.

Einleitung

Unter den Möglichkeiten, Verwandtschaftsbeziehungen zwischen verschiedenen Kristallstrukturen aufzuzeigen, haben Symmetriebeziehungen erst in jüngerer Zeit Beachtung gefunden. Mit Hilfe der von Neubüser & Wondratschek (1966, 1969) zusammengestellten Tabelle der Gruppe-Untergruppe-Beziehungen der kristallographischen Raumgruppen wurde von Bärnighausen (1975, 1980) ein Konzept entwickelt, um Strukturvergleiche aufgrund von Symmetriebetrachtungen anzustellen (Bärnighausen, Klee & Wondratschek, 1975). Die Beziehungen können ausserdem dazu genutzt werden, um Vorhersagen zu machen, welche Strukturen von einem bestimmten Verbindungstyp angenommen werden können (Müller, 1978,

1979a). In der vorliegenden Arbeit werden die Symmetriebeziehungen für eine Reihe von Kristallstrukturen von $E\text{Ph}_4^+$ -Salzen mit einem Kation-Anion-Verhältnis von 1:1 aufgezeigt (meist Tetraphenylphosphonium- und -arsoniumsalze). Ausserdem wird an einem Beispiel gezeigt, dass die Beziehungen ein direktes Hilfsmittel bei der Strukturaufklärung sein können.

Die Packung von $E\text{Ph}_4^+$ -Ionen

In einem $E\text{Ph}_4^+$ -Ion sind vier Phenylgruppen an ein E -Atom ($E = \text{P}, \text{As} \dots$) gebunden; die vier an das E -Atom gebundenen C-Atome sind tetraedrisch angeordnet und die Konformation der Phenylringe ist häufig so, dass dem $E\text{Ph}_4^+$ -Ion die Punktsymmetrie $\bar{4}$ exakt oder in guter Näherung zukommt. In Richtung der $\bar{4}$ -Achse lassen sich die Ionen zu einer Säule wie in Fig. 1 stapeln. Die Translationsperiode in der Säule beträgt 7 bis 8 Å. Säulen dieser Art trifft man bei $E\text{Ph}_4^+$ -Salzen der Stöchiometrie 1:1 praktisch immer

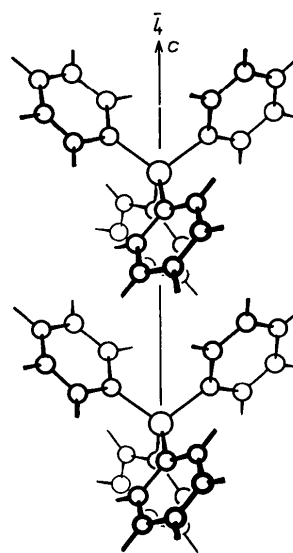


Fig. 1. Ausschnitt aus einer Säule von $E\text{Ph}_4^+$ -Ionen in Richtung c .

an, wenn das Anion nicht zu gross ist, das heisst wenn die Anionengrösse mit dem genannten Translationsbetrag vereinbar ist. Die Säulen findet man auch bei Tetraphenylmethan und seinen Homologen SiPh_4 bis PbPh_4 . Anders ist dagegen die Situation bei Tetraphenylboraten, da sich die negative Ladung des BPh_4^- -Ions auf die Phenylgruppen offenbar so verteilt, dass die Berührung zwischen ihnen vermieden wird; als Puffer werden die Kationen zwischen die BPh_4^- -Ionen eingeschoben (Hoffmann & Weiss, 1974). Tetraphenylborate sollen deshalb hier ausser Betracht bleiben.

Bei der parallelen Bündelung der $E\text{Ph}_4^+$ -Säulen können diese verschiedene relative Lagen zueinander annehmen, indem sie gegenseitig invertiert, verdreht oder versetzt sind, wobei für letzteren Fall vor allem die Versetzung um eine halbe Translationseinheit in Säulenrichtung von Bedeutung ist. Der tetragonalen Säulensymmetrie entsprechend wird eine Bündelung mit tetragonaler Projektionssymmetrie bevorzugt. Je nachdem, wie die relative Lage der Säulen ist, finden sich zwischen ihnen Lücken von unterschiedlicher

Grösse, Gestalt und Symmetrie; die Lücken können durch ein Auseinanderrücken der Säulen vergrössert werden.

Eine Durchsicht der bekannten Strukturen offenbart, dass folgende Strukturtypen bevorzugt wahrgenommen werden:

(1) Bei Anionen mit einer vierzähligen Achse (z.B. planar quadratisch wie AuCl_4^- oder pyramidal quadratisch wie RuNC_4^-) tritt die Raumgruppe $P4/n$ auf, wobei das $E\text{Ph}_4^+$ -Ion sich auf der 4-Achse, das Anion auf der 4-Achse befindet; es treten zwei $E\text{Ph}_4^+$ -Säulenarten auf, die relativ zueinander invertiert sind, deren E-Atome aber alle die gleiche Höhenlage z in Säulenrichtung haben (Fig. 2c).

(2) Bei Anionen mit tetraedrischer Symmetrie (und auch Kugelsymmetrie) wird die Raumgruppe $I\bar{4}$ wahrgenommen, wobei sowohl Kation wie Anion 4-Lagen einnehmen. Die $E\text{Ph}_4^+$ -Säulen sind alle translatorisch gleichwertig, der I -Zentrierung entsprechend kommen die E-Atome in zwei verschiedenen Höhen, $z = 0$ und $z = \frac{1}{2}$, vor (Fig. 2a).

(3) Bei Anionen mit niedrigerer Symmetrie werden häufig gleichartige Strukturtypen wie unter (1) und (2) wahrgenommen, jedoch mit niedrigerer Raumgruppensymmetrie (Fig. 2).

(4) Andere Strukturtypen mit anderen Säulenordnungen kommen seltener vor.

(5) Wenn die Anionen zu Ketten assoziiert sind, verlaufen diese parallel zur $E\text{Ph}_4^+$ -Säule. Beispiele: $[\text{AsPh}_4][\text{TeCl}_4\text{OH}(\text{OH}_2)]$ (H-Brücken zwischen den

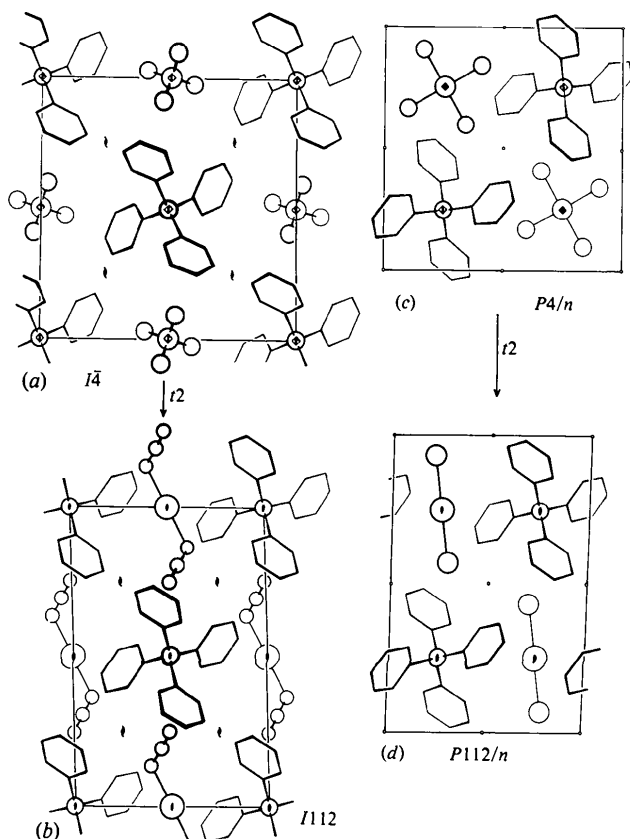


Fig. 2. Beispiele für Strukturen von $E\text{Ph}_4^+$ -Salzen. (a) $[\text{AsPh}_4][\text{FeCl}_4]$ ($[\text{BiPh}_4]\text{ClO}_4$ -Typ). (b) $[\text{PPh}_4][\text{I}(\text{N}_3)_2]$. (c) $[\text{AsPh}_4][\text{RuNC}_4]$. (d) $[\text{PPh}_4][\text{I}]\text{Br}_2$. Die $E\text{Ph}_4^+$ -Säulen verlaufen in Blickrichtung (c -Achse).

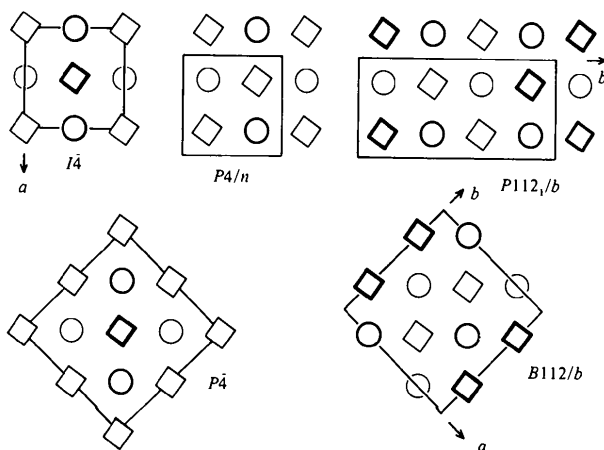


Fig. 3. Schematische Darstellung der Säulenordnung für die im Stammbaum von Fig. 4 aufgeführten Strukturfamilien. Die Säulen verlaufen in Blickrichtung (c -Achse). Dünne Quadrate: Kationen in $z = 0$; dicke Quadrate: Kationen in $z = 0,5$; Kreise: Anionen in $z = -0,25$ bzw. $z = 0,25$. Der Aristotyp jeder Strukturfamilie ergibt sich wenn man die Quadrate so dreht, dass Spiegelebenen senkrecht zu a und b entstehen. Eine analoge Anordnung wie in $I\bar{4}$, jedoch ohne Anionen, gilt auch für den CPh_4 -Typ ($P\bar{4}2_1c$). Für $[\text{PPh}_4]\text{CBr}_3$ ($P12_1/a1$) ist die Anordnung wie bei $P4/n$.

Tabelle 1. Kristalldaten von EPh_4^+ -Salzen, die Kationensäulen in Richtung c ausbilden

	Raumgruppe	a (Å)	b (Å)	c (Å)	γ (°)	Kation ^(a)	Anion ^(a)	Literatur
[AsPh ₄][RuNCl ₄]-Typ	$P4/n$							
[AsPh ₄][CrOCl ₄]		12,59		7,84		$\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; 0$	$\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; 0,122$	(1)
[AsPh ₄][MoNCl ₄]		12,85		7,84			0,114	(2)
[AsPh ₄][MoNBr ₄]		12,91		7,79			0,122	(3)
[AsPh ₄][MoOCl ₄]		12,93		7,81			0,126	(2, 4)
[AsPh ₄][MoOCl ₄ (OH ₂)]		13,09		7,44			0,198	(5)
[AsPh ₄][MoOBr ₄ (OH ₂)]		13,14		7,89			0,286	(6)
[PPh ₄][NbCl ₄]		12,95		7,85			0,167	(43)
[AsPh ₄][WOC ₄]		12,98		7,72			0,142	(7)
[AsPh ₄][WSCl ₄]		12,98		7,80			0,145	(8)
[AsPh ₄][UOC ₄]		13,26		7,62			0,179	(9)
[AsPh ₄][ReNCl ₄]		12,78		7,78			0,119	(10)
[AsPh ₄][ReOCl ₄]		13,12		7,36			0,197	(11)
[AsPh ₄][RuNCl ₄]		12,60		7,84			0,118	(12)
[AsPh ₄][OsNCl ₄]		12,67		7,82				(13)
[AsPh ₄][OsN ₄]		13,05		8,34			0,131	(14)
[AsPh ₄][AuCl ₄]		12,44		8,03			0,200	(15)
Untergruppen des [AsPh ₄][RuNCl ₄]-Typs								
[AsPh ₄] ₂ [(MoOCl ₄) ₂ (NCMe)]	$P4/n$	12,89		16,07		siehe Fig. 4	siehe Fig. 4	(16)
[AsPh ₄] ₂ Br ₃ (Mod. II)	$P112/n^*$	14,65	10,35	7,72	92,5	$\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; -0,006$	$\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; 0,178$	(17)
[PPh ₄] ₂ Br ₂	$P112/n^*$	14,76	10,25	7,67	91,0	$\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; 0,002$	$\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; 0,172$	(18)
[AsPh ₄] ₂ I ₃	$P112/n^*$	15,42	10,42	7,77	93,0	$\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; -0,015$	$\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; 0,145$	(19)
[AsPh ₄] ₂ [MeSnCl ₄]		13,06	13,01	7,78	91,7	siehe Fig. 4	siehe Fig. 4	(20)
[AsPh ₄] ₂ [ReOBr ₄ (NCMe)]	$P\bar{1}^*$	12,90	13,82	8,47	75,3 ^(b)	0,308; 0,776; -0,023	0,071; 0,244; 0,212	(21)
[PPh ₄] ₂ [(C ₃ H ₅) ₂ Mo(S ₂ C ₂ CN) ₂] ₂	$P\bar{1}^*$	19,15	12,91	7,94	86,7 ^(c)	0,179; 0,736; -0,070	0,355; 0,246; -0,008	(22)
[BiPh ₄] ₂ ClO ₄ -Typ								
[BiPh ₄] ₂ ClO ₄	$I\bar{4}$	12,35		6,86		0; 0; 0	0; $\frac{1}{2}; \frac{1}{4}$	(23)
[BiPh ₄] ₂ ClO ₄		12,77		6,68				(24)
[PPh ₄] ₂ I		11,88		6,96				(25)
[AsPh ₄] ₂ I		12,19		7,09				(26)
[AsPh ₄] ₂ [MoNF ₄] ^(d)		12,49		7,13				(27)
[PPh ₄] ₂ [ReS ₄]		12,94		7,20				(28)
[AsPh ₄] ₂ [FeCl ₄]		13,16		7,16				(29)
Untergruppe des [BiPh ₄] ₂ ClO ₄ -Typs								
[PPh ₄] ₂ I(N ₃) ₂	$I112$	14,99	10,06	8,00	91,7	0; 0; 0,059	0; $\frac{1}{2}; \frac{1}{4}$	(30)
[CPh ₄]-Typ								
[CPh ₄]	$P4_2/c$	10,90		7,28		0; 0; 0	-	(31)
[SiPh ₄]		11,47		7,08				(32)
[GePh ₄]		11,61		6,90				(33)
[SnPh ₄]		11,85		6,65				(34)
[PbPh ₄]		12,09		6,59				(35)
Andere Strukturtypen (andere Anordnungen der Säulen; vgl. Fig. 3)								
[PPh ₄] ₂ CB ₅ ^(e)	$P12_1/a1$	20,19	15,36	8,63	$\beta = 93,2$	siehe Fig. 4	siehe Fig. 4	(36)
[AsPh ₄] ₂ [TeCl ₄ OH(OH ₂)]	$B112/b^*$	18,71	19,29	7,31	92,0	0; $\frac{1}{2}; 0,496$	$\frac{1}{2}; 0; \frac{1}{4}$	(37)
[PPh ₄] ₂ [TCNQ] ₂	$B112/b^*$	33,00	15,96	7,77	109,3	0; $\frac{1}{2}; 0,628$	$\frac{1}{2}; 0; \frac{1}{4}$ ^(f)	(38)
[PPh ₄] ₂ [NbCl ₅ N ₃]	$B112/b$	16,88	22,09	7,35	92,6	0; $\frac{1}{2}; 0,498$	$\frac{1}{2}; 0; \frac{1}{4}$	(43)
[PPh ₄] ₂ [NbBr ₆]	$B112/b$	23,01	17,77	6,86	96,6	0; $\frac{1}{2}; 0,667$	$\frac{1}{2}; 0; \frac{1}{4}$	(44)
[AsPh ₄] ₂ [NSF ₂ NSO ₂ F]	$P\bar{4}$	18,44		7,07		siehe Fig. 4	siehe Fig. 4	(39)
[AsPh ₄] ₂ Br ₃ (Mod. I)	$P112_1/b^*$	10,58	27,56	8,10	91,1	0,240; 0,381; 0,037	0,736; 0,348; 0,299	(40)
[PPh ₄] ₂ [PtCl ₄ (C ₆ H ₄ O ₂)]	$P112_1/b^*$	13,66	27,40	7,47	102,0	0,302; 0,361; 0,112	0,791; 0,371; 0,292	(41)
[PPh ₄] ₂ [PtCl ₄ (C ₈ H ₄ O ₂)] ^(e)	$P12_1/c1$	9,34	27,40	13,71	$\beta = 112,9$	0,632; 0,272; 0,135	0,127; 0,082; 0,215	(42)

(a) Koordinaten des Zentralatoms von Kation bzw. Anion. (b) $\alpha = 98,8$, $\beta = 89,9^\circ$. (c) $\alpha = 88,9$, $\beta = 79,9^\circ$. (d) Anion fehlgeordnet. (e) Säulenordnung wie bei [AsPh₄][RuNCl₄]-Typ; Anion: Br⁻ assoziiert mit Br₄⁻. (f) Schwerpunkt zwischen den beiden assoziierten TCNQ. (g) Eigener Stamm des Symmetrieabbaus (in Fig. 4 nicht aufgenommen):

$$P4/mmm \xrightarrow{a-b(\frac{1}{2}), a+b, 2c} I4/mmm \xrightarrow{a-b, a+b, c} Fmmm \xrightarrow{(a-c)/2, b, c} A12/m1 \rightarrow P12_1/c1 \xrightarrow{\frac{a, b, 2c}{\text{Kat}/2; \text{An}/2}} P12_1/c1$$

* Andere Achsenaufstellung als in der Originalarbeit.

Literatur: (1) Gahan, Garner, Hill, Mabbs, Hargrave & McPhail (1977); (2) Knopp, Lörcher & Strähle (1977); (3) Dehnicke, Krüger, Kujanek & Weller (1980); (4) Garner, Hill, Mabbs, McFadden & McPhail (1977a); (5) Garner, Hill, Mabbs, McFadden & McPhail (1977b); (6) Scane (1967); (7) Weller (1979); (8) Weller, Ruschke & Dehnicke (1980); (9) de Wet & du Preez (1978); (10) Liese, Dehnicke, Rogers, Shakir & Atwood (1979); (11) Lis & Jeżowska-Trzebiatowska (1977); (12) Phillips & Skapski (1975a); (13) Phillips & Skapski (1975b); (14) Phillips & Skapski (1975c); (15) Jones, Guy & Sheldrick (1975); (16) Weller, Müller, Weiher & Dehnicke (1980); (17) Bogaard, Peterson & Rae (1979); (18) Müller (1979b); (19) Runsink, Swen-Walstra & Migchelsen (1972); (20) Webster, Mudd & Taylor (1976); (21) Cotton & Lippard (1966); (22) Churchill & Cooke (1970); (23) Couldwell (1979); (24) Bordner & Freedman (1973); (25) Khotyanova & Struchkov (1967); (26) Mooney (1940); (27) Fenske, Liebelt & Dehnicke (1980); (28) Diemann & Müller (1976); (29) Cotton & Murillo (1975); (30) Müller, Dübgen & Dehnicke (1980a); (31) Robbins, Jeffrey, Chesnick, Donohue, Cotton, Frenz & Murillo (1975); (32) Glidewell & Sheldrick (1971); (33) Chieh (1971); (34) Ismailzade & Zhdanov (1952); (35) Buseti, Mammi, Signor & Del Pra (1967); (36) Lindner & Kitchke-von Gross (1976); (37) Collins & Webster (1974); (38) Goldstein, Seff & Trueblood (1968); (39) Buss, Alkena, Hoefler & Glemser (1978); (40) Ollis, James, Ollis & Bogaard (1976); (41) Colapietro & Zambonelli (1971); (42) Spagna & Zambonelli (1973); (43) Dübgen, Müller, Weller & Dehnicke (1980); (44) Müller, Dübgen & Dehnicke (1980b).

Anionen, Raumgruppe $B2/b$); $[\text{PPh}_4]\text{CBr}_5$ (Raumgruppe $P2_1/a$).

(6) Mit zu grossen Anionen kommt es nicht mehr zur Bildung von Kationensäulen. Deren Strukturen werden hier nicht weiter betrachtet.

Verschiedene bekannte Arten der Säulenordnung sind in Fig. 3 illustriert.

Symmetriebeziehungen zwischen verschiedenen EPh_4^+ -Salzstrukturen

Man stelle sich eine hypothetische Struktur in der Raumgruppe $P4/mmm$ vor; die Kationen mögen hypothetische, planare EPh_4^+ -Ionen mit Symmetrie $4/mmm$ sein, die in Richtung c im Abstand von $ca\ 3,75\ \text{Å}$ übereinandergestapelt sind und den Zellsprung besetzen [Position 1(a), Punktsymmetrie $4/mmm$]. Die Anionen, ebenfalls mit Symmetrie $4/mmm$, mögen die Zellenmitte besetzen, so wie beim CsCl -Typ. Zu den tatsächlichen Strukturen kommt man, indem man aus der Säule von den übereinandergestapelten Kationen jedes zweite herausnimmt unter Verdoppelung der c -Achse; der freigewordene Platz wird genutzt, um das EPh_4^+ -Ion in seine tatsächliche Gestalt mit Symmetrie $\bar{4}$ (oder niedriger) zu bringen. Zur Erhaltung der 1:1 Stöchiometrie muss dann auch noch die Zahl der Anionen halbiert werden.

Mit der Verdoppelung der c -Achse und der Symmetriereduktion des Kations von $4/mmm$ nach $\bar{4}$ wird die Symmetrie der Raumgruppe erniedrigt, das heisst sie geht in eine Untergruppe von $P4/mmm$ über. Die Symmetrierniedrigung lässt sich mit Hilfe eines 'Stammbaums' von Gruppe-Untergruppe-Beziehungen verfolgen. Für die wichtigsten Strukturtypen von EPh_4^+ -Salzen der Stöchiometrie 1:1 ist der Stammbaum in Fig. 4 wiedergegeben. Er wurde nach der Art von Bärnighausen (1975) mit Hilfe der Tabelle von Neubüser & Wondratschek (1969) aufgestellt. Jeder Schritt abwärts im Stammbaum entspricht dem Übergang in eine maximale Untergruppe; dabei wird die Symmetrie einzelner Punktlagen erniedrigt und bestimmte Punktlagen spalten in mehrere von geringerer Zähligkeit auf (vgl. Wyckoff-Symbole in Fig. 4; siehe auch Billiet, Sayari & Zarrouk, 1978). Die Anfangsschritte dienen der Zellverdoppelung in Richtung c unter Halbierung der Kationenzahl (in Fig. 4 mit $\text{Kat}/2$ bezeichnet); dabei gibt es zwei Möglichkeiten zur Herausnahme von Kationen, nämlich in $z = 0$ oder $z = \frac{1}{2}$ (der verdoppelten Zelle), so dass zunächst zweierlei Säulen möglich sind, die in verschiedenen Weisen nebeneinander stehen können. Je nachdem, wie dies geschieht, kommen wir zu verschiedenen Säulenverteilungen (Fig. 3). Dann muss ein Schritt der Symmetriereduktion folgen, bei dem die Anionenlage in zwei Punktlagen aufspaltet, von denen eine unbesetzt

bleibt (in Fig. 4 mit $\text{An}/2$ bezeichnet); damit wird die 1:1-Stöchiometrie hergestellt. Das so erreichte Strukturmodell ist der Aristotyp (Megaw, 1973) einer Strukturfamilie von homöotypen Strukturen. Die Strukturfamilien sind in Fig. 4 eingerahmt; die zugehörige Anordnung der Säulen ist aus Fig. 3 zu ersehen. (Sonderfälle sind die Strukturen von CPh_4 und seiner Homologen, bei denen die Anionenlagen ganz frei sind, und von $\text{PPh}_4^+\text{CBr}_5^-$, in welchem Br^- -Ionen mit CBr_4 -Molekülen assoziiert sind, so dass das 'Anion' zwei Punktlagen besetzt, für Br^- und CBr_4 . Beide Fälle wurden in Fig. 4 mit aufgenommen, obwohl sie aus dem Rahmen der Salze mit Stöchiometrie 1:1 herausfallen.) Bekannte Vertreter der in Fig. 4 aufgeführten Strukturtypen sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Dort sind auch einige Vertreter weiterer Strukturtypen angegeben, die ebenfalls EPh_4^+ -Säulen bilden.

Wie die Symmetrie des Anions die Struktur beeinflusst, lässt sich an den Vertretern der Raumgruppe $P4/n$ und ihrer Untergruppen verfolgen. In $P4/n$ nimmt das Anion eine Lage der Symmetrie 4 ein, sie kommt also nur in Betracht, wenn das Anion über eine vierzählige Achse verfügt ($[\text{AsPh}_4][\text{RuNCl}_4]$ -Typ). Die vierzählige Achse kann nicht erhalten bleiben für Anionen wie I_3^- oder IBr_2^- (die quer zu dieser Achse liegen); die Lagesymmetrie ist auf 2 erniedrigt, die Raumgruppe ist $P2/n$ (vgl. Fig. 2c, d). Mit dem etwas grösseren MeSnCl_4^- -Ion geht in der Packung auch noch die Gleitspiegelebene verloren, die Symmetrie der Raumgruppe geht auf $P2$ zurück. Mit dem quadratisch-pyramidalen MoOCl_4^- -Ion haben wir den $[\text{AsPh}_4][\text{RuNCl}_4]$ -Typ; dieser lässt längs der vierzähligen Achse von $P4/n$ genug Raum frei, so dass auf zwei MoOCl_4^- -Ionen noch ein CH_3CN -Molekül längs der Achse plaziert werden kann (*de facto* liegt ein MoOCl_4^- - und ein MeCNMoOCl_4^- -Ion vor); die tetragonale Struktur bleibt erhalten, nur die c -Achse wird verdoppelt. Ein CH_3CN -Molekül auf ein MoOCl_4^- -Ion passt jedoch nicht mehr in die Translationsperiode der Kationensäule; der fehlende Platz wird durch ein schräges Abkippen der Säulen geschaffen, die Symmetrie verringert sich auf $P\bar{1}$ (Fig. 4: $P4/n$ und $P\bar{1}$ als untergruppen von $P4/n$). Das NbCl_6^- -Ion lässt sich auf der 4-Achse gerade noch unterbringen; dagegen passt das NbBr_6^- -Ion nur noch, wenn es 'flach' liegt, das heisst mit seiner dreizähligen Achse in Richtung c , $[\text{PPh}_4][\text{NbBr}_6]$ kristallisiert nicht in $P4/n$ sondern in einem anderen Strukturtyp in $B2/b$.

Der Nutzen von Symmetriebeziehungen bei der Strukturermittlung

Als die Kristallstruktur von $[\text{PPh}_4]\text{I}(\text{N}_3)_2$ bestimmt werden sollte, zeigten Filmaufnahmen eine monokline Elementarzelle mit dem Auslöschungsgesetz $h + k + l = 2n + 1$, welches die Raumgruppen $I2/m$, Im oder $I2$

zuliess. Mitt der unkonventionellen Aufstellung mit I -statt B -Zentrierung war der monokline Winkel $\gamma \approx 90^\circ$ und die Zellkonstanten waren von ähnlicher Grösse wie beim $[BiPh_4]ClO_4$ - oder $[AsPh_4][RuNCl_4]$ -Typ (Tabelle 1); es war daher eine strukturelle Ähnlichkeit zu einem dieser Typen zu vermuten, die tatsächliche Raumgruppe müsste dann eine Untergruppe von $I4$ bzw. $P4/n$ sein. Weder $I2/m$ noch Im sind solche Untergruppen. $I2$ kann nur bei Zellvergrößerung Untergruppe von $P4/n$ sein, dagegen ist $I2$ eine maximale Untergruppe von $I4$. Somit war es wahrscheinlich, dass $I2$ als Untergruppe von $I4$ die zutreffende Raumgruppe sein und die Struktur dem $[BiPh_4]ClO_4$ -Typ entsprechen würde. Die Übernahme der entsprechenden Atomkoordinaten von diesem Typ führte bei der Verfeinerung sofort zum richtigen Strukturmodell (Müller, Dübgen & Dehnicke, 1980a).

Das Beispiel zeigt uns, wie die Symmetriebeziehungen dazu dienen können, um zu entscheiden, welcher Strukturfamilie eine Verbindung angehört.

Dem Fonds der Chemischen Industrie danke ich für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- BÄRNIGHAUSEN, H. (1975). *Acta Cryst.* **A31**, S3.
 BÄRNIGHAUSEN, H. (1980). *MATCH. Informal Communications in Mathematical Chemistry*, herausgegeben von E. O. POLANSKY. Mülheim: Institut für Strahlenchemie im Max-Planck-Institut. Im Druck.
 BÄRNIGHAUSEN, H., KLEE, W. E. & WONDRAUSCHEK, H. (1975). *Symmetriebeziehungen zwischen verwandten Kristallstrukturen: Anwendungen der kristallographischen Gruppentheorie in der Kristallchemie*. An der Universität Karlsruhe veranstalteter Kurs (unveröffentlichtes Manuskript).
 BILLIET, Y., SAYARI, A. & ZARROUK, H. (1978). *Acta Cryst.* **A34**, 811–819.
 BOGAARD, M. P., PETERSON, J. & RAE, A. D. (1979). *Cryst. Struct. Commun.* **8**, 347–349.
 BORDNER, J. & FREEDMAN, L. D. (1973). *Phosphorus*, **3**, 33–35.
 BUSETTI, V., MAMMI, M., SIGNOR, A. & DEL PRA, A. (1967). *Inorg. Chim. Acta*, **1**, 424–428.
 BUSS, B., ALTENA, D., HOEFER, R. & GLEMSE, O. (1978). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* S. 226.
 CHIEH, P. C. (1971). *J. Chem. Soc. A*, S. 3243–3245.
 CHURCHILL, M. R. & COOKE, J. (1970). *J. Chem. Soc. A*, S. 2046–2053.
 COLAPIETRO, M. & ZAMBONELLI, L. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 734–739.
 COLLINS, D. H. & WEBSTER, M. (1974). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* S. 1545–1549.
 COTTON, F. A. & LIPPARD, S. J. (1966). *Inorg. Chem.* **5**, 416–423.
 COTTON, F. A. & MURILLO, C. A. (1975). *Inorg. Chem.* **14**, 2467–2469.
 COULDWELL, M. C. (1979). *Cryst. Struct. Commun.* **8**, 469–472.
 DEHNICKE, K., KRÜGER, N., KUJANEK, R. & WELLER, F. (1980). *Z. Kristallogr.* Im Druck.
 DIEMANN, E. & MÜLLER, A. (1976). *Z. Naturforsch. Teil B*, **31**, 1287–1288.
 DÜBGEN, R., MÜLLER, U., WELLER, F. & DEHNICKE, K. (1980). *Z. Anorg. Allg. Chem.* Im Druck.
 FENSKE, D., LIEBELT, W. & DEHNICKE, K. (1980). *Z. Anorg. Allg. Chem.* Im Druck.
 GAHAN, B., GARNER, C. D., HILL, L. H., MABBS, F. E., HARGRAVE, K. D. & MCPHAIL, A. T. (1977). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* S. 1726–1729.
 GARNER, C. D., HILL, L. H., MABBS, F. E., MCFADDEN, D. C. & MCPHAIL, A. T. (1977a). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* S. 853–858.
 GARNER, C. D., HILL, L. H., MABBS, F. E., MCFADDEN, D. C. & MCPHAIL, A. T. (1977b). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* S. 1202–1207.
 GLIDWELL, C. & SHELDRIK, G. M. (1971). *J. Chem. Soc. A*, S. 3127–3129.
 GOLDSTEIN, P., SEFF, K. & TRUEBLOOD, K. N. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 778–791.
 HOFFMANN, K. & WEISS, E. (1974). *J. Organomet. Chem.* **67**, 221–228.
 ISMAILZADE, I. G. & ZHDANOV, G. S. (1952). *Zh. Fiz. Khim.* **26**, 1619.
 JONES, P. G., GUY, J. J. & SHELDRIK, G. M. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2687–2688.
 KHOTSYANOVA, T. L. & STRUCHKOV, YU. T. (1967). *Kristallografiya*, **1**, 669.
 KNOPP, B., LÖRCHER, K. P. & STRÄHLE, J. (1977). *Z. Naturforsch. Teil B*, **32**, 1361–1364.
 LIESE, W., DEHNICKE, K., ROGERS, R. D., SHAKIR, R. & ATWOOD, J. L. (1979). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* Im Druck.
 LINDNER, H. J. & KITSCHKE-VON GROSS, B. (1976). *Chem. Ber.* **109**, 314–319.
 LIS, T. & JEZOWSKA-TRZEBIATOWSKA, B. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 1248–1250.
 MEGAW, H. (1973). *Crystal Structures. A Working Approach*. S. 282. Philadelphia, London, Toronto: Saunders.
 MOONEY, R. C. L. (1940). *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 2955.
 MÜLLER, U. (1978). *Acta Cryst.* **A34**, 256–267.
 MÜLLER, U. (1979a). *Acta Cryst.* **A35**, 188–193.
 MÜLLER, U. (1979b). *Z. Naturforsch. Teil B*, **34**, 1064–1066.
 MÜLLER, U., DÜBGEN, R. & DEHNICKE, K. (1980a). *Z. Anorg. Allg. Chem.* Im Druck.
 MÜLLER, U., DÜBGEN, R. & DEHNICKE, K. (1980b). *Z. Anorg. Allg. Chem.* Im Druck.
 NEUBÜSER, J. & WONDRAUSCHEK, H. (1966). *Krist. Tech.* **1**, 529–543.
 NEUBÜSER, J. & WONDRAUSCHEK, H. (1969). *Maximal Subgroups of the Space Groups*. Privatmitteilung. Institut für Kristallographie der Universität Karlsruhe, Bundesrepublik Deutschland.
 OLLIS, J., JAMES, V. J., OLLIS, D. & BOGAARD, M. P. (1976). *Cryst. Struct. Commun.* **5**, 39–42.
 PHILLIPS, F. L. & SKAPSKI, A. C. (1975a). *J. Cryst. Mol. Struct.* **5**, 83–92.
 PHILLIPS, F. L. & SKAPSKI, A. C. (1975b). *Acta Cryst.* **B31**, 2667–2670.

- PHILLIPS, F. L. & SKAPSKI, A. C. (1975c). *Transition Met. Chem.* **1**, 28–32.
- ROBBINS, A., JEFFREY, G. A., CHESNICK, J. P., DONOHUE, J., COTTON, F. A., FRENZ, B. A. & MURILLO, C. A. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2395–2399.
- RUNSINK, J., SWEN-WALSTRA, S. & MIGCHELSEN, T. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 1331–1335.
- SCANE, J. G. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 85.
- SPAGNA, R. & ZAMBONELLI, L. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 2302–2304.
- WEBSTER, M., MUDD, K. R. & TAYLOR, D. J. (1976). *Inorg. Chim. Acta*, **20** 231–235.
- WELLER, F. (1979). Unveröffentlicht.
- WELLER, F., MÜLLER, U., WEIHER, U. & DEHNICKE, K. (1980). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **460**, 191–199.
- WELLER, F., RUSCHKE, P. & DEHNICKE, K. (1980). *Z. Anorg. Allg. Chem.* Im Druck.
- WET, J. F. DE & DU PREEZ, J. G. H. (1978). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* S. 592–597.

Acta Cryst. (1980). **B36**, 1081–1086

The Structures of Calcium Formate β -Ca(HCOO)₂ and δ -Ca(HCOO)₂, and the Tetragonal Mixed Crystals Ca(HCOO)₂–Sr(HCOO)₂

BY MASANORI MATSUI AND TOKUNOSUKÉ WATANABÉ*

Chemical Laboratory, Kanazawa Medical University, Uchinada, Ishikawa-ken 920-02, Japan

NAGAO KAMIJO

Government Industrial Research Institute, Osaka, Midorigaoka, Ikeda, Osaka 563, Japan

AND RICK L. LAPP AND ROBERT A. JACOBSON

Ames Laboratory–USDOE and the Department of Chemistry, Iowa State University, Ames, Iowa 50011, USA

(Received 4 June 1979; accepted 24 December 1979)

Abstract

The structure of β -Ca(HCOO)₂ has been determined independently by Matsui, Watanabé and Kamijo (hereafter MW & K) and by Lapp and Jacobson (hereafter L & J). It is tetragonal, $P4_12_12$, $a = 6.776$ (2), $c = 9.453$ (5) Å (MW & K)/ $a = 6.765$ (2), $c = 9.456$ (3) Å (L & J), and $Z = 4$. The Ca²⁺ ions are coordinated by six O atoms at distances 2.311 (3)–2.484 (3) Å (MW & K)/2.301 (2)–2.478 (2) Å (L & J), plus two O atoms at a distance 2.944 (3) Å (MW & K)/2.950 (3) Å (L & J). The formate group is planar, and the two C–O distances are significantly different: 1.221 (5) and 1.242 (5) Å (MW & K)/1.230 (3) and 1.245 (3) Å (L & J). Endless chains, $[\cdots\text{Ca}\cdots\text{O}-\text{CH}-\text{O}\cdots]_{\infty}$, run parallel to the x and y directions and are cross-linked through the Ca²⁺ ions, forming networks. The structure of δ -Ca(HCOO)₂ was obtained from powder diffraction data at 603 K. It is tetragonal, $I4_1/amd$, with $a = 6.75$ (1), $c = 10.04$ (2) Å, and $Z = 4$. The structure of δ -Ca(HCOO)₂ is disordered but is derivable from that of β -Ca(HCOO)₂.

The tetragonal mixed crystals between Ca(HCOO)₂ and Sr(HCOO)₂ have been prepared and these have been shown to have the same structure as β -Ca(HCOO)₂.

Introduction

Calcium formate exhibits four different modifications: α , β , γ and δ (Mentzen & Comel, 1974). The structure of α -Ca(HCOO)₂, stable at room temperature, was determined by Nitta & Osaki (1948), and was recently refined both by neutron diffraction (Burger, Fuess & Mason, 1977) and by X-ray diffraction (Watanabé & Matsui, 1978). It has been found possible to prepare single crystals of β -Ca(HCOO)₂, which enabled us to determine its structure. Although δ -Ca(HCOO)₂ can only be obtained as a crystalline powder, it was possible to arrive at a satisfactory structure which accounts well for the observed powder intensity data. In this paper, the structures of β -Ca(HCOO)₂ and δ -Ca(HCOO)₂ are given, followed by discussions of the relationship among the structures of the three phases, α -Ca(HCOO)₂, β -Ca(HCOO)₂ and δ -Ca(HCOO)₂.

* Present address: Osaka University, Nakanoshima, Osaka 530, Japan.