

Ulf Thewalt und Isao Kawada

Molekül- und Kristallstruktur einer Al—N-Käfigverbindung

Aus dem Mineralogischen Institut der Universität Marburg/Lahn

(Eingegangen am 1. April 1970)



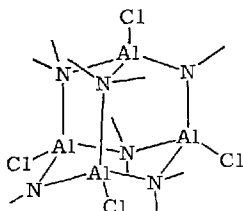
Die von *Nöth* und *Konrad* dargestellte Al—N-Verbindung $\text{Al}_4\text{Cl}_4[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4(\text{NCH}_3)_2$ kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $P\bar{4}2_1c$ mit $a = 9.81$, $c = 12.23$ Å und $Z = 2$. Die Struktur wurde röntgenographisch bestimmt und bis zu $R = 12.4\%$ verfeinert. Das Molekül besitzt Käfiggestalt und hat die Eigensymmetrie $\bar{4}$. Es enthält sowohl sp^2 - als auch sp^3 -hybridisierte an Al gebundene N-Atome.

The Crystal and Molecular Structure of an Al—N Cage Compound

The Al—N compound $\text{Al}_4\text{Cl}_4[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4(\text{NCH}_3)_2$, which was recently prepared by *Nöth* and *Konrad*, crystallizes in the tetragonal space group $P\bar{4}2_1c$ with cell dimensions $a = 9.81$, $c = 12.23$ Å, and $Z = 2$. The structure has been determined by X-ray crystallographic analysis. The final R index is 12.4%. The molecule is cage-shaped and has $\bar{4}$ symmetry. The Al-bonded nitrogen atoms exhibit partly sp^2 and partly sp^3 hybridisation.



Nöth und *Konrad*¹⁾ berichteten kürzlich über die Darstellung einer Aluminium-Stickstoff-Verbindung der Bruttozusammensetzung $\text{C}_5\text{H}_{15}\text{Al}_2\text{Cl}_2\text{N}_3$ aus Bis(dimethylamino)-aluminiumchlorid. Aufgrund eines sorgfältigen Studiums des Massenspektrums wurde dafür die Käfigstruktur **1** vorgeschlagen, die auch mit dem gefundenen Mol.-Gewicht und dem chemischen Verhalten der Verbindung in Einklang steht:



1 (Methylgruppen sind durch Striche angedeutet)

Zur Klärung der Frage, ob dieser Strukturvorschlag richtig ist, führten wir die vorliegende Röntgenstrukturanalyse durch.

Bestimmung und Verfeinerung der Struktur

Einer 3d-Patterson-Synthese, gerechnet mit den 120 stärksten F_0^2 -Werten, ließen sich die angenäherten Koordinaten des Cl-Atoms entnehmen. Die Abstände zwischen den (kristallographisch abhängigen) Cl-Atomen entsprachen in etwa denen, die bei Zugrundelegung des von *Nöth* und *Konrad* vorgeschlagenen Molekülmodells zu

¹⁾ H. *Nöth* und P. *Konrad*, Chem. Ber. 101, 3423 (1968).

erwarten waren. Es wurden deshalb unter Benutzung üblicher interatomarer Abstands- und Winkelwerte die angenäherten Koordinaten der restlichen Nicht-Wasserstoffatome für das Käfigmodell berechnet.

Da eine auf dieser Näherung basierende Strukturfaktorberechnung für die 120 stärksten Reflexe einen unerwartet hohen R -Index von $\sim 60\%$ lieferte ($R = \frac{\sum |F_0| - |F_c|}{\sum |F_0|}$), wurde ein Algol-Programm geschrieben, das den R -Index in Abhängigkeit von verschiedenen Molekülorientierungen zu berechnen erlaubt. Die entsprechenden Rechnungen resultierten in einem klaren Optimum für R ($R_{\text{opt}} = 29\%$). Die neue Cl-Position war von der Ausgangslage 0.33 \AA entfernt. Durch mehrmalige Anwendung der Prozedur — F_c -Berechnung, ΔF -Synthese und resultierende Verbesserung der Atomparameter — konnte die Struktur bis zu $R = 20\%$ für alle beobachteten Reflexe approximiert werden. Die Weiterverfeinerung erfolgte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Minimalisiert wurde der Ausdruck $\sum w(|F_0| - |F_c|)^2$, wobei die Bewichtung nach einem Vorschlag von Hughes²⁾ (mit $4 F_{\text{min}} = 10$) erfolgte. Variiert wurden zunächst nur die Ortskoordinaten, soweit sie nicht spezielle Werte besaßen; dann außerdem die individuellen isotropen Temperaturfaktoren. Der R -Index fiel hierbei auf 15.6% . Für sechs in Tab. 2 mit * gekennzeichnete Reflexe ergab sich eine große Diskrepanz zwischen F_0 und F_c . Eine plausible Erklärung hierfür kann nicht gegeben werden. Diese Reflexe wurden bei den folgenden Berechnungen ausgeschlossen. Eine Differenz-Fourier-Synthese zeigte nur in der Nachbarschaft des Cl-Atoms bedeutende Abweichungen vom Nullniveau, was auf eine starke Anisotropie der Temperaturbewegung dieses Atoms hindeutete.

Die Verfeinerung wurde deshalb fortgesetzt — anisotrop für Cl, isotrop für die übrigen Atome — bis das Verhältnis Änderung/Standardabweichung für alle variierten Parameter kleiner als 0.7 war. Der R -Index fiel dabei auf 12.4% . In einem eingeschobenen Zyklus waren als einzige Variablen die Schicht-Skalierungsfaktoren variiert worden. Eine abschließende ΔF -Synthese zeigte keine über $\pm 1.0 \text{ e/\AA}^3$ hinausgehende Restelektronendichte.

In Tab. 1 sind die endgültigen Atomparameter mit ihren Standardabweichungen angegeben. Im Hinblick auf die nicht sehr hohe Qualität der Intensitätsdaten dürfte es realistisch sein, die Standardabweichungen der Bindungslängen, die sich aus den formal berechneten Standardabweichungen der Atomparameter ergeben, um ca. 50% zu erhöhen. Man erhält dann: $\sigma(\text{Cl-Al}) \approx 0.01$, $\sigma(\text{Al-N}) \approx 0.03$, $\sigma(\text{N-C}) \approx 0.04 \text{ \AA}$. Entsprechend liegen die Fehler der Bindungswinkel dann bei ca. 3° . Die benutzte Form des anisotropen Temperaturfaktors ist

$$\exp\{-0.25 (B_{11}h^2a^*2 + \dots + 2 B_{23}klb^*c^*)\}.$$

Tab. 1. Die Atomparameter. Die in Klammern beigefügten Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte hinter dem Dezimalpunkt angegebene Stelle

Atom	x	y	z	$B_{11} (B)$	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Cl	0.3340 (4)	0.0871 (5)	0.1814 (4)	3.1 (1)	5.5 (2)	3.8 (2)	0.2 (2)	-2.3 (2)	-1.9 (2)
Al	0.1533 (4)	0.0426 (4)	0.0887 (4)	1.8 (1)					
N (1)	0.0	0.0	0.1605 (13)	7.1 (3)					
N (2)	0.1092 (12)	0.2012 (12)	0.0	2.6 (2)					
C (1)	0.0	0.0	0.2835 (22)	12.5 (8)					
C (2)	0.2209 (19)	0.2493 (18)	-0.0708 (19)	4.1 (4)					
C (3)	0.0882 (19)	0.3145 (18)	0.0811 (20)	3.7 (3)					

²⁾ E. W. Hughes, J. Amer. chem. Soc. **63**, 1737 (1941).

Tab. 2. Beobachtete und berechnete Struktur Faktoren. Die Spalten innerhalb einer jeden Gruppe enthalten h, k, l, F_0, F_c und φ_c ($^\circ$), den Phasenwinkel

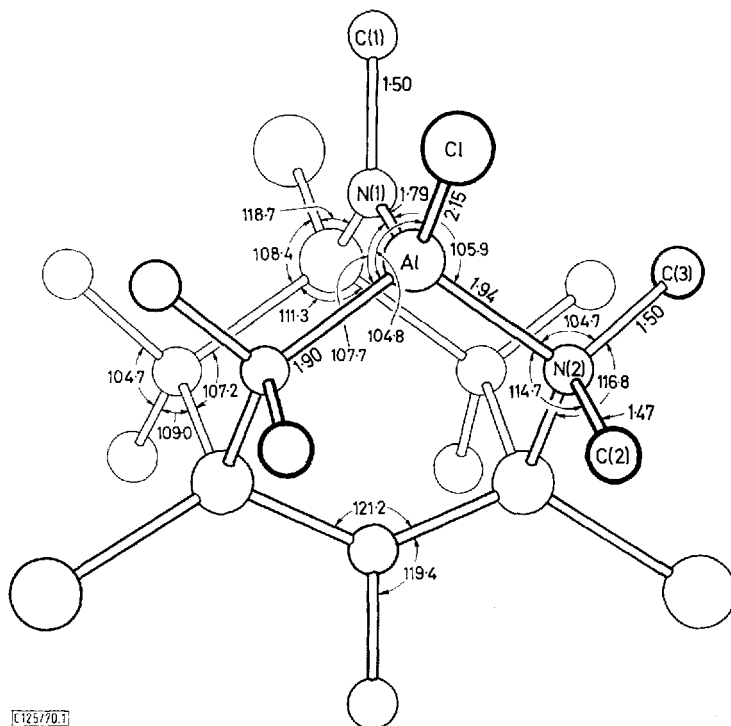
2 0 0	7	44	0	11 4	1	12	12	78	3 2	3	43	38	230	5 0	5	37	31	169	4 0	7	31	21	90	
4 0 0	27	5	180	7 5	1	19	17	158	4 2	3	35	29	343	6 0	5	23	22	170	5 0	7	20	14	5	
6 0 0	44	33	0	7 5	1	22	21	165	4 2	3	12	13	142	7 0	5	29	26	180	6 0	7	20	24	90	
8 0 0	19	14	180	7 5	1	19	16	337	4 2	3	25	23	70	8 0	5	12	8	90	8 0	7	12	11	270	
10 0 0	16	17	180	9 5	1	12	15	216	7 2	3	28	26	252	9 0	5	33	35	0	9 0	7	19	18	0	
12 0 0	10	7	0	8 6	1	16	18	148	8 2	3	27	25	173	10 0	5	10	9	90	2 1	7	21	19	16	
1 1 0	43	87	0	9 6	1	10	10	192	9 2	3	18	18	233	2 1	5	37	31	185	3 1	7	50	49	113	
2 1 0	32	33	0	8 7	1	9	8	223	10 2	3	17	15	281	3 1	5	33	31	277	4 1	7	21	19	320	
3 1 0	65	81	0	9 8	1	9	11	219	4 3	3	29	18	48	4 1	5	10	4	5	5 1	7	26	24	27	
4 1 0	35	28	0	1 0	2	37	2	285	5 3	3	34	27	188	5 1	5	16	13	105	6 1	7	19	15	339	
5 1 0	34	19	0	1 0	2	54	59	270	6 3	3	14	14	351	6 1	5	5	3	331	7 1	7	24	25	265	
6 1 0	34	29	0	1 0	2	68	71	180	7 3	3	18	15	0	7 1	5	29	26	137	8 1	7	25	24	69	
7 1 0	28	23	0	3 0	2	29	22	270	8 3	3	16	15	250	8 1	5	17	18	261	9 1	7	19	17	124	
8 1 0	19	15	0	4 0	2	4	5	180	9 3	3	19	19	264	9 1	5	17	17	215	3 2	7	49	39	50	
9 1 0	5	2	0	5 0	2	4	1	90	10 3	3	11	10	175	10 1	5	17	16	4	4 2	7	31	28	191	
10 1 0	5	5	180	6 0	2	14	14	180	11 3	3	9	11	249	3 2	5	44	41	335	5 2	7	35	31	55	
11 1 0	16	17	180	7 0	2	21	21	90	9 4	3	46	46	135	4 2	5	76	84	176	6 2	7	12	11	238	
12 1 0	18	32	0	4 1	2	56	48	245	6 4	3	16	16	117	5 2	5	16	14	258	7 2	7	19	17	193	
3 2 0	38	37	180	4 1	2	6	3	90	7 4	3	14	16	139	6 2	5	13	11	139	4 3	7	39	38	329	
4 2 0	5	11	0	10 0	2	6	4	180	8 4	3	10	7	242	7 2	5	25	18	177	5 3	7	16	17	127	
5 2 0	62	61	0	12 0	2	9	12	180	9 4	3	8	7	325	8 2	5	13	12	350	6 3	7	19	21	87	
6 2 0	71	81	0	1 1	2	56	43	278	10 4	3	15	17	310	10 2	5	13	11	194	9 3	7	5	7	114	
7 2 0	20	16	0	1 1	2	81	71	208	11 4	3	8	8	161	11 2	5	6	7	236	9 4	7	14	12	251	
10 2 0	9	10	180	3 1	2	107	109	277	6 5	3	31	30	94	4 3	5	34	27	35	6 4	7	21	21	256	
11 2 0	20	17	0	4 1	2	56	48	245	7 5	3	14	10	97	5 3	5	14	14	235	7 4	7	19	17	159	
12 2 0	12	9	0	4 1	2	6	3	164	8 5	3	8	8	258	6 3	5	22	17	0	8 4	7	12	10	30	
3 3 0	25	0	0	6 1	2	40	33	53	10 5	3	12	11	112	7 3	5	17	16	196	6 5	7	20	19	255	
4 3 0	12	0	180	7 1	2	23	22	264	11 5	3	5	7	231	8 3	5	18	18	227	7 5	7	18	20	0	
5 3 0	15	8	180	8 1	2	11	12	29	8 6	3	11	9	344	9 3	5	10	7	353	8 6	7	11	11	8	
6 3 0	19	17	0	9 1	2	17	16	182	10 6	3	8	11	101	9 3	5	18	16	74	9 6	7	8	11	13	
7 3 0	24	17	0	10 1	2	15	13	308	8 7	3	14	16	245	8 4	5	18	15	354	10 6	8	53	63	180	
8 3 0	5	5	180	11 1	2	7	4	99	9 7	3	12	16	51	9 4	5	7	7	172	10 6	8	9	7	0	
11 3 0	15	14	0	2 2	2	53	48	119	8 8	3	11	14	239	10 4	5	19	19	120	10 6	8	15	12	90	
4 4 0	23	26	0	4 2	2	26	38	35	213	9 8	4	58	47	180	7 5	5	19	19	350	10 6	8	6	5	180
5 4 0	26	20	0	5 2	2	15	14	12	2 0	4	18	21	180	8 5	5	11	10	4	7 0	8	29	25	270	
6 4 0	5	7	0	6 2	2	19	18	261	3 0	4	86	88	279	9 5	5	19	21	10	8 0	8	17	12	0	
7 4 0	41	36	180	8 2	2	25	21	7	4 0	4	4	4	0	10 5	5	8	6	36	1 1	8	13	16	10	
8 4 0	32	26	180	8 2	2	20	21	253	5 0	4	13	16	270	7 6	5	8	6	296	2 1	8	34	31	144	
9 4 0	27	25	180	9 2	2	14	11	211	6 0	4	22	17	90	8 5	5	21	22	188	3 1	8	32	29	158	
11 4 0	17	17	0	10 2	2	5	7	261	7 0	4	20	16	270	9 0	6	4	5	0	4 1	8	25	19	153	
3 5 0	26	25	0	11 2	2	28	21	167	10 0	4	21	22	0	1 0	6	20	21	270	5 1	8	22	15	76	
4 5 0	17	15	180	1 3	2	28	24	15	11 0	4	15	19	90	2 0	6	5	8	0	6 1	8	17	13	293	
5 5 0	33	28	0	4 3	2	28	24	15	1 1	4	49	43	103	3 0	6	27	24	60	7 1	8	21	19	167	
6 5 0	10	9	180	5 3	2	30	25	88	2 1	4	24	19	218	4 0	6	27	22	180	2 2	8	32	30	76	
7 5 0	24	21	180	6 3	2	25	24	59	3 1	4	31	20	217	5 0	6	7	4	270	3 2	8	17	14	83	
8 5 0	18	16	180	7 3	2	26	25	299	6 1	4	37	28	174	6 0	6	6	2	180	4 2	8	19	16	40	
9 5 0	6	5	1	8 3	2	23	22	199	7 1	4	4	8	214	7 0	6	9	4	0	5 8	8	13	13	209	
10 5 0	8	8	180	9 3	2	13	12	248	8 0	4	12	6	27	8 0	6	9	8	90	6 2	8	22	21	179	
7 7 0	5	1	0	10 3	2	20	22	392	6 1	4	12	6	27	9 0	6	9	8	90	7 2	8	18	14	369	
8 7 0	15	14	180	11 3	2	10	12	95	7 1	4	21	22	230	10 0	6	24	24	0	8 2	8	21	20	90	
9 7 0	11	13	180	4 4	2	32	30	197	8 1	4	22	20	156	11 0	6	4	8	270	9 2	8	14	13	228	
1 0 0	109	136	0	5 4	2	22	22	196	9 1	4	14	15	317	11 0	6	30	36	169	3 3	8	14	15	331	
2 0 0	58	46	270	6 4	2	26	26	167	10 1	4	7	7	209	2 1	6	34	35	359	9 3	8	11	14	350	
3 0 0	27	23	270	7 4	2	12	9	59	2 2	4	73	70	269	3 1	6	36	37	336	6 3	8	19	16	480	
4 0 0	1	9	8	8 4	2	15	18	253	3 2	4	47	41	246	4 1	6	37	36	177	7 3	8	14	15	54	
5 0 0	53	52	90	10 4	2	8	4	136	4 2	4	30	23	334	5 1	6	13	12	13	8 3	8	6	10	153	
6 0 0	9	8	180	11 4	2	6	7	313	5 2	4	46	42	131	6 1	6	13	11	171	4 4	8	21	19	232	
7 0 0	8	5	90	11 4	2	6	7	313	6 2	4	18	16	212	7 1	6	23	19	187	5 4	8	14	16	206	
8 0 0	15	12	270	12 4	2	56	62	118	7 2	4	19	19	184	8 1	6	15	15	226	6 4	8	18	18	273	
9 0 0	12	14	90	6 5	2	14	14	224	8 2	4	24	25	250	9 1	6	28	28	20	7 4	8	12	11	356	
1 1 0	49	37	337	7 5	2	6	6	235	9 2	4	18	16	266	10 1	6	11	12	173	8 4	8	10	16	336	
2 1 0	16	16	180	8 5	2	16	18	169	10 2	4	10	8	62	11 1	6	9	9	14	9 5	8	31	41	232	
3 1 0	12	8	150	9 5	2	8	9	318	4 3	4	38	32	226	1 2	6	28	27	70	6 6	8	17	21	329	
4 1 0	66	61	269	11 5	2	8	10	153	3 3	4	51	37	17	2 2	6	48	50	167	2 0	9	39	37	90	
5 1 0	43	44	333	6 6	2	23	20	53	5 3	4	20	18	292	4 2	6	40	43	0	3 0	9	32	26	180	
6 1 0	48	44	356	7 6	2	14	14	120	6 3	4	8	7	273	5 2	6	24	20	207	4 0	9	24	23	90	
7 1 0	18	17	352	8 6	2	10	10	251	7 3	4	17	13	148	6 2	6	14	10	109	6 0	9	29	28	270	
8 1 0	9	9																						

Tab. 2 enthält die beobachteten und berechneten Strukturfaktoren sowie die Phasenwinkel. Bei den F_c -Berechnungen wurden die Atomformfaktoren von I. c.³⁾ eingesetzt.

Alle Rechnungen wurden auf der TR4-Anlage der Universität Marburg mit Algol-Programmen eines von Fischer⁴⁾ zusammengestellten Programmsystems durchgeführt.

Diskussion

1 besitzt — das ist das Hauptergebnis dieser Strukturuntersuchung — die von Nöth und Konrad postulierte Käfigstruktur. Eine Seitenansicht des Moleküls ist in Abbild. 1 gezeigt. Bindungsabstände und -winkel sind der Abbildung beigegeben. Zwei der drei kristallographisch unabhängigen, das Käfiggerüst aufbauenden Atome, N(2) und Al, besitzen annähernd tetraedrische Koordination. Die Abweichungen vom idealen Tetraederwinkel (109.5°) sind für alle auftretenden Bindungswinkel



Abbild. 1. Ein Molekül entlang der [100]-Richtung gesehen mit Bindungsabständen (Å) und -winkeln ($^\circ$). Standardabweichungen werden im Text diskutiert

geringer als 10° . Das dritte Käfigatom (N(1)) weist eine trigonal-ebene Koordination auf. Die Bindungswinkel sind praktisch 120° . Das Molekül enthält somit nebeneinander N-Atome im sp^3 - und im sp^2 -Bindungszustand. Unseres Wissens ist dies die

³⁾ H. P. Hanson, F. Herman, J. D. Lea und S. Skillman, Acta crystallogr. [Copenhagen] **17**, 1040 (1964).

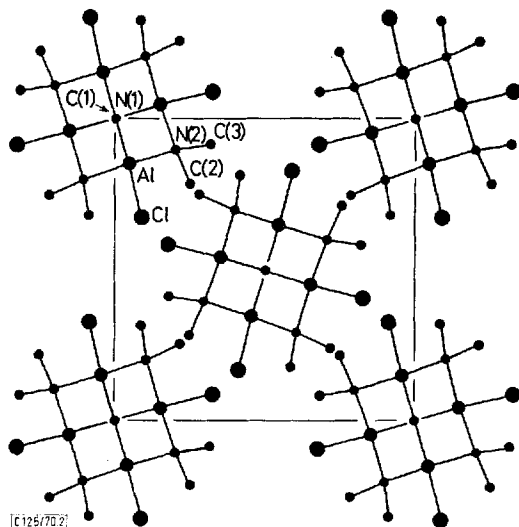
⁴⁾ W. Fischer, unveröffentlicht.

erste Al–N-Verbindung, bei der sp^2 -Hybridisierung am Stickstoff gefunden wurde. Für das Vorliegen einer sp^2 -Hybridisierung spricht auch – wenngleich nicht beweisend – das Protonenresonanzspektrum von **1**¹⁾. Die beiden unabhängigen Bindungsabstände zwischen Al und den tetrakoordinierten N-Atomen sind nicht signifikant voneinander verschieden (1.94 ± 0.03 und 1.90 ± 0.03 Å). Der Mittelwert, 1.92 Å, ist geringfügig kürzer als der im Trichlortrimethylaminoaluminium⁵⁾ gefundene Al–N-Abstand von 1.96 ± 0.01 Å. Signifikant – um ca. 4σ – unterscheidet sich von diesen Werten der Bindungsabstand Al–trigonal-eben koordiniertes N(1): 1.79 ± 0.03 Å. Dieser kurze Abstand läßt sich vielleicht durch eine der σ -Bindung überlagerte p_π - d_π -Wechselwirkung zwischen N(1) und Al deuten.

Der Al–Cl-Abstand von 2.15 ± 0.01 Å stimmt gut mit in anderen Strukturen gefundenen Bindungsabständen überein: 2.11 ± 0.01 bis 2.14 ± 0.01 Å in Trichlortrimethylaminoaluminium⁵⁾; 2.11 bis 2.16 Å in NaAlCl_4 ⁶⁾.

Die drei unabhängigen C–N-Bindungen des Moleküls besitzen innerhalb der Fehlergrenzen ($\sigma \approx 0.04$ Å) normale Länge.

Die gefundene Struktur liefert ein Beispiel für die in mehreren Fällen beobachtete Erscheinung, daß Moleküle mit der Eigensymmetrie $\bar{4}$ in tetragonalen, $\bar{4}$ -Achsen



Abbild. 2. Projektion der Struktur entlang der c -Achse

enthaltenden Raumgruppen kristallisieren, und zwar so, daß die molekulare und die Raumgruppen-bedingte $\bar{4}$ -Achse zusammenfallen (vgl. Zusammenstellung in 1. c.⁷⁾). Die Nichtverträglichkeit der lokalen Symmetrie 3 (parallel z) der C(1)-Methylgruppe mit $\bar{4}$ zwingt zur Annahme von Fehlordnung für diese Gruppe. Eine c -Achsenprojektion

⁵⁾ D. F. Grant, R. C. G. Kilean und J. L. Lawrence, Acta crystallogr. [Copenhagen] **B 25**, 377 (1969).

⁶⁾ N. C. Baenziger, Acta crystallogr. [London] **4**, 216 (1951).

⁷⁾ A. I. Kitaigorodskii, Organic Chemical Crystallography, S. 120, Consultants Bureau, New York 1961.

der Struktur ist in Abbild. 2 gezeigt. Die Molekülschwerpunkte liegen in $0, 0, 0$ und $1/2, 1/2, 1/2$ der Elementarzelle. Dies führt zu einer relativ dichten Molekülpackung. Die engsten Kontakte zwischen benachbarten Molekülen sind:

Cl Cl ($-x + 1, -y, z$)	3.68 Å
Cl C(2) ($-y + 1/2, -x + 1/2, z + 1/2$)	3.66
Cl C(3) ($x + 1/2, -y + 1/2, -z + 1/2$)	3.95

Dies sind normale van der Waals-Abstände, wie sie in etwa aufgrund der von *Pauling*⁸⁾ angegebenen van der Waals-Radien für Cl und CH₃ zu erwarten sind (1.8 bzw. 2.0 Å).

Die entlang der z-Achse einander zugekehrten Methylgruppen benachbarter Moleküle weisen einen C C-Abstand von 5.3 Å auf. Sie sind somit annähernd 1.3 Å weiter voneinander entfernt als es dem van der Waalsschen Radius für CH₃ entspricht.

Der ungewöhnlich hohe Temperaturfaktor von C(1) (12.5 \AA^2) hängt sicherlich mit der lockeren Packung in der Umgebung der Methylgruppe sowie mit der oben erwähnten Fehlordnung zusammen.

Wir danken Herrn Prof. *H. Nöth* für die Anregung zu dieser Untersuchung und die Überlassung der Kristalle. Unser Dank gilt weiterhin Herrn Prof. *Hellner* für die Bereitstellung der Institutsmittel.

Beschreibung der Versuche

Die tetragonalen Kristalle von **1** (aus Benzol), die unmittelbar zu den Röntgenuntersuchungen verwendet werden konnten, sind wasserklar und besitzen gut ausgebildete Flächen ($\{101\}$ und $\{110\}$ in Kombination). Zu den Röntgenaufnahmen wurden mit Paraffinöl überzogene Kristalle in Lindemannglas-Kapillarröhrchen benutzt, die ebenfalls mit Paraffinöl überzogen waren. Selbst unter diesen Bedingungen waren die Kristalle nach wenigen Tagen weitgehend hydrolytisch zersetzt. Die Gitterkonstanten wurden auf einem Zweikreis-Diffraktometer mit $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung bestimmt. Sie betragen: $a = 9.81 \pm 0.01$ und $c = 12.23 \pm 0.01$ Å ($\lambda(\text{Cu}_{K\alpha}) = 1.5418$ Å). Die in orientierenden Weissenberg-Aufnahmen beobachteten Auslöschungen (*hhl* fehlt für *l* ungerade; *h00* fehlt für *h* ungerade) entsprechen der Raumgruppe $P\bar{4}_21c$ (Nr. 114). Die experimentelle Dichte (Schwebemethode; $\text{CCl}_4/\text{Benzol}$) ist 1.37 ± 0.02 g/cm³. Dies stimmt ausgezeichnet mit der für $Z = 2$ unter Zugrundelegung der Formel $\text{Al}_4\text{Cl}_4[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4(\text{NCH}_3)_2$ berechneten Röntgendichte von 1.367 g/cm³ überein. Hieraus und aus der Raumgruppenzähligkeit von 8 folgt, daß das Molekül spezielle Lage besitzt und insbesondere, daß es die Eigensymmetrie $S_4-\bar{4}$ hat.

Zur Gewinnung der Reflexintensitäten wurden Mehrfachfilm-Äquiklinations-Weissenbergaufnahmen mit Ni-gefilterter $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung für die Schichten *hk0* bis *hk9* um $[001]$ und die Schichten *0kl* und *1kl* um $[100]$ angefertigt. Bedingt durch ihre begrenzte Lebensdauer mußten mehrere Kristalle eingesetzt werden; alle hatten einen mittleren Durchmesser von ca. 0.2 mm. Die Intensitäten wurden mit Hilfe einer Vergleichsskala visuell geschätzt und dann der Filmskalierung, Lorentz-Polarisationskorrektur und der Schichtebenenkalierung unterworfen. Auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet ($\mu = 61$ cm⁻¹ für $\text{Cu}_{K\alpha}$). Insgesamt wurden 470 unabhängige Reflexe mit $I_{\text{obs}} > 0$ erhalten. Diesen standen 82 unbeobachtete Reflexe gegenüber. Letztere wurden bei den folgenden Rechnungen nicht berücksichtigt.

⁸⁾ *L. Pauling*, Die Natur der chemischen Bindung, 3. Aufl., S. 249, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1968. [125/70]