

ÜBER METALL-ALKYL-VERBINDUNGEN

XIV*. DIE KRISTALLSTRUKTUREN VON $K[In(CH_3)_4]$, $Rb[In(CH_3)_4]$ UND $Cs[In(CH_3)_4]$

KLAUS HOFFMANN und ERWIN WEISS

Institut für Anorganische Chemie der Universität Hamburg, Papendamm 6, 2 Hamburg 13 (Deutschland)

(Eingegangen den 10. August 1972)

SUMMARY

The crystal structure of $KInMe_4$ and $CsInMe_4$ have been determined from single crystal diffractometer data. Lattice parameters of $RbInMe_4$ obtained by powder methods are given. $KInMe_4$ and $RbInMe_4$ are isostructural (space group $I4_1/amd$), containing four formula units in the unit cell. $CsInMe_4$ belongs to space group $P\bar{4}2m$ with one formula unit per unit cell. Lattice parameters in Å: $KInMe_4$: $a=9.904(2)$, $c=8.132(2)$; $RbInMe_4$: $a=10.208(2)$, $c=8.146(2)$; $CsInMe_4$: $a=7.459(1)$, $c=4.163(1)$. All compounds consist of isolated alkali cations and tetrahedral $InMe_4$ -anions. In-C distances are 2.239(3) in $KInMe_4$ and 2.26(2) in $CsInMe_4$. The appearance of three different structure types of alkali metal tetramethyl indates is explained by the increasing alkali ion radii.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Kristallstrukturen des $KInMe_4$ und $CsInMe_4$ wurden röntgenographisch aus Einkristalldiffraktometerdaten bestimmt. Vom $RbInMe_4$ werden die mit Hilfe von Pulververfahren ermittelten Gitterkonstanten mitgeteilt. $KInMe_4$ und $RbInMe_4$ sind isotyp und kristallisieren in der Raumgruppe $I4_1/amd$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. $CsInMe_4$ kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{4}2m$ mit einer Formeleinheit in der Elementarzelle. Gitterkonstanten in Å: $KInMe_4$: $a=9.904(2)$, $c=8.132(2)$; $RbInMe_4$: $a=10.208(2)$, $c=8.146(2)$; $CsInMe_4$: $a=7.459(1)$, $c=4.163(1)$. Alle Verbindungen sind aus isolierten Alkalikationen und tetraedrischen $InMe_4$ -Anionen aufgebaut. Dabei betragen die In-C-Abstände bei der K-Verbindung 2.239(3) Å und bei der Cs-Verbindung 2.26(2) Å. Das Auftreten von drei unterschiedlichen Strukturtypen bei den Alkalitetramethylindaten wird auf den zunehmenden Ionenradius des Alkalimetalls zurückgeführt.

EINLEITUNG

Kürzlich berichteten wir über die Darstellung der Alkalitetramethylindate

* Für XIII. Mitteilung siehe Ref. 1

und die Bestimmung der Kristallstrukturen des LiInMe_4 und NaInMe_4 aus Einkristalldaten¹. In Weiterführung dieser Arbeiten wurden das Kalium-, Rubidium- und das Cäsiumtetramethylindat röntgenographisch untersucht. Die Verbindungen wurden, wie bereits beschrieben, durch Reaktion des in Äther suspendierten Alkali- metalls mit Trimethylindium entsprechend Gl. 1 dargestellt. Durch langsames



Kristallisieren aus Diäthyläther in einem abgeschmolzenen Doppelschlenkrohr konnten vom KInMe_4 tetragonal-prismatische und vom CsInMe_4 nadelförmige Einkristalle erhalten werden, die in Kapillaren aus Lindemannglas präpariert wurden.

STRUKTURBESTIMMUNG DES KInMe_4

Äqui-Inklinations-Weissenberg-Aufnahmen zeigten, dass die Verbindung im tetragonalen Kristallsystem kristallisiert. Sie ergaben ferner vorläufige Gitterparameter sowie die Auslöschungsgesetze (hkl) mit $h+k+l=2n$, $(hk0)$ mit $h,k=2n$ und (hhl) mit $2h+l=4n$, die eindeutig auf die Raumgruppe $I4_1/amd$ führen. Die Gitterkonstanten wurden durch röntgenographische Untersuchung des Kristallpulvers mit Hilfe eines Zählrohrgoniometers unter Verwendung von $\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung und Si-Pulver als Eichnormal verfeinert. Auf die gleiche Weise wurden auch die Gitterkonstanten des in der gleichen Raumgruppe kristallisierenden RbInMe_4 bestimmt.

Kalium- und Rubidiumtetramethylindat sind isotyp mit den entsprechenden Alkalitetramethylaluminaten und Tetramethylgallaten². Die röntgenographischen Dichten (Tab. 1) ergeben sich unter der Annahme von vier Formeleinheiten in der Elementarzelle.

TABELLE 1

ZELLPARAMETER FÜR KInMe_4 UND RbInMe_4

Gitterkonstante a (Å)	9.904(2)	10.208(2)
c (Å)	8.132(2)	8.146(2)
Zellvolumen V (Å ³)	797.7	848.8
Dichte d (g·cm ⁻³)	1.782	2.037

Ein Einkristall von $0.3 \times 0.3 \times 0.2$ mm Grösse ($\mu_{\text{Mo-Str.}} = 33.4 \text{ cm}^{-1}$, $\mu_r = 0.5$) wurde für die Sammlung der Intensitätsdaten auf einem automatischen Vierkreis-Einkristalldiffraktometer der Firma Hilger und Watts unter Verwendung Zr- gefilterter Mo-Strahlung benutzt. Es wurden die Intensitäten von 442 unabhängigen Reflexen bis zu einem θ von 40° nach der $\theta/2\theta$ -Scan-Technik gemessen. Der Untergrund wurde dabei zu beiden Seiten des Reflexes jeweils 40 s und der Reflex in 80 Schritten zu 0.01° jeweils 1 s gemessen.

Bei der Umwandlung der Intensitäten in Strukturfaktoren wurden die üblichen Lorentz- und Polarisationskorrekturen durchgeführt, auf eine Absorptionskorrektur wurde wegen des kleinen Wertes von μ_r verzichtet.

Zur Unterbringung der Metall- und Kohlenstoffatome wurde das Strukturmodell der Tetramethylaluminat verwendet². Ausgehend von dem beim LiInMe_4 gefundenen In-C-Abstand von 2.22 Å wurden die Kohlenstofflagen mit Hilfe des

TABELLE 2

ATOMPARAMETER UND ISOTROPE TEMPERATURFAKTOREN DES KInMe_4

x_c : 0.1930(3)	B_{In} : 2.86(2)
z_c : 0.8566(9)	B_K : 3.86(7)
	B_C : 3.74(14)

TABELLE 3

ANISOTROPE TEMPERATURFAKTOREN DES KInMe_4^a

$U_{ij} \cdot 10^3$	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
K	41(2)	41(2)	67(2)	0	0	0
In	38(1)	38(1)	32(1)	0	0	0
C	69(5)	30(5)	47(3)	0	0	5(3)

^a Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form $\exp[-2\pi^2 (U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)]$.

LSQ-Programms ORFLS von Busing und Levy verfeinert*. Der R -Wert ($R = 100 \sum ||F_o| - |F_c|| / |F_o|$) konvergierte bei isotropen Temperaturfaktoren auf 6.6%, nach Übergang zu anisotropen Temperaturfaktoren sank er auf 4.8%. In Tab. 2 sind die endgültigen Atomparameter und isotropen Temperaturfaktoren, in Tab. 3 die anisotropen Temperaturfaktoren zusammengestellt.

STRUKTURBESTIMMUNG DES CsInMe_4

Vorläufige Zellparameter wurden durch Äqui-Inklinations-Weissenberg-Aufnahmen erhalten. Das Kristallsystem ist tetragonal. Systematische Auslöschungen wurden nicht festgestellt. Die Reflexe mit $h + k + l = 2n$ zeigten jedoch eine wesentlich grössere Intensität, so dass die stark streuenden Atome Indium und Cäsium zueinander innen zentriert angeordnet sind.

Unter Berücksichtigung einer tetraedrischen Konfiguration der Methylgruppen um das Indium ergaben sich zunächst drei mögliche Raumgruppen: $P\bar{4}$, $P\bar{4}2m$, und $P\bar{4}m2$.

Zur genauen Bestimmung der Gitterkonstanten wurden von einem nadel-förmigen Kristall ($r = 0.15 \text{ mm}$, $\mu_{\text{Mo-Str.}} = 63.3 \text{ cm}^{-1}$, $\mu r = 0.95$) zwölf Reflexe auf dem Einkristalldiffraktometer genau vermessen und als Basis für eine Verfeinerung der Gitterparameter nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verwendet (Tab. 4). Die röntgenographische Dichte ergibt sich unter der Annahme von einer Formel-einheit in der Elementarzelle.

Es wurden die Intensitäten von 394 unabhängigen Reflexen bis zu $\Theta = 40^\circ$ nach der $\Theta/2\Theta$ -Scan-Technik gemessen, von denen 122 nicht beobachtet wurden.

* Die Rechnungen wurden auf dem Telefunken-Rechner TR 440 der Universität Hamburg durchgeführt.

TABELLE 4

GITTERPARAMETER DES CsInMe_4

$a = 7.459(1) \text{ \AA}$	$V = 231.6 \text{ \AA}^3$
$c = 4.163(1) \text{ \AA}$	$d = 2.207 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

Die Messung der Intensitäten erfolgte in 100 Schritten von je 1 s, der Untergrund wurde zu beiden Seiten des Reflexes jeweils 25 s gemessen. Bei der Umwandlung der Intensitäten in Strukturformfaktoren wurde neben den üblichen Lorentz- und Polarisationskorrekturen auch eine Absorptionskorrektur für zylinderförmige Kristalle durchgeführt.

Für die Unterbringung der Indium- und Cäsiumatome stehen in allen drei in Frage kommenden Raumgruppen einzählige Lagen ($0\ 0\ 0$ für In und $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$ für Cs) zur Verfügung. Zur Ermittlung der Kohlenstofflagen wurde eine dreidimensionale Pattersonsynthese gerechnet*. Die Analyse der Metall-C-Vektoren ergab für Kohlenstoff die Lage xxz mit $x=0.19$ und $z=0.28$. Damit ist die Raumgruppe $P4_2m$ eindeutig bestimmt. Eine weitere Verfeinerung dieser Kohlenstoffkoordinaten erfolgte mit Hilfe des LSQ-Programms von Busing und Levy. Der R -Wert betrug bei isotropen Temperaturfaktoren 10.9%, nach Übergang zu anisotropen Temperaturfaktoren 5.7%. Die R -Werte schliessen alle 394 Reflexe ein. Es resultierten als Koordinaten der C-Atome: $x_C=0.183(2)$ und $z_C=0.281(6)$. In Tab. 5 sind die isotropen und anisotropen Temperaturfaktoren zusammengestellt.

TABELLE 5

ISOTROPE UND ANISOTROPE TEMPERATURFAKTOREN DES CsInMe_4

	Cs	In	C
$B (\text{Å}^2)$	3.90(4)	3.40(4)	8.04(58)
$U_{11} \cdot 10^3$	56(1)	49(1)	113(10)
$U_{22} \cdot 10^3$	56(1)	49(1)	113(10)
$U_{33} \cdot 10^3$	39(1)	34(1)	70(9)
$U_{12} \cdot 10^3$	0	0	-60(18)
$U_{13} \cdot 10^3$	0	0	2(10)
$U_{23} \cdot 10^3$	0	0	2(10)

BESCHREIBUNG DER STRUKTUREN

Kalium- und Rubidiumtetramethylindat kristallisieren in der tetragonal-innenzentrierten Raumgruppe $I4_1/amd$. Sie sind isotyp mit den entsprechenden Verbindungen des Aluminiums und Galliums. In Fig. 1 ist das Strukturmodell des KInMe_4 dargestellt, Tab. 6 enthält die Atomabstände und Valenzwinkel.

* Die Patterson-Rechnungen erfolgten mittels eines gemeinsam mit J. Kopf geschriebenem ALGOL-Programms.

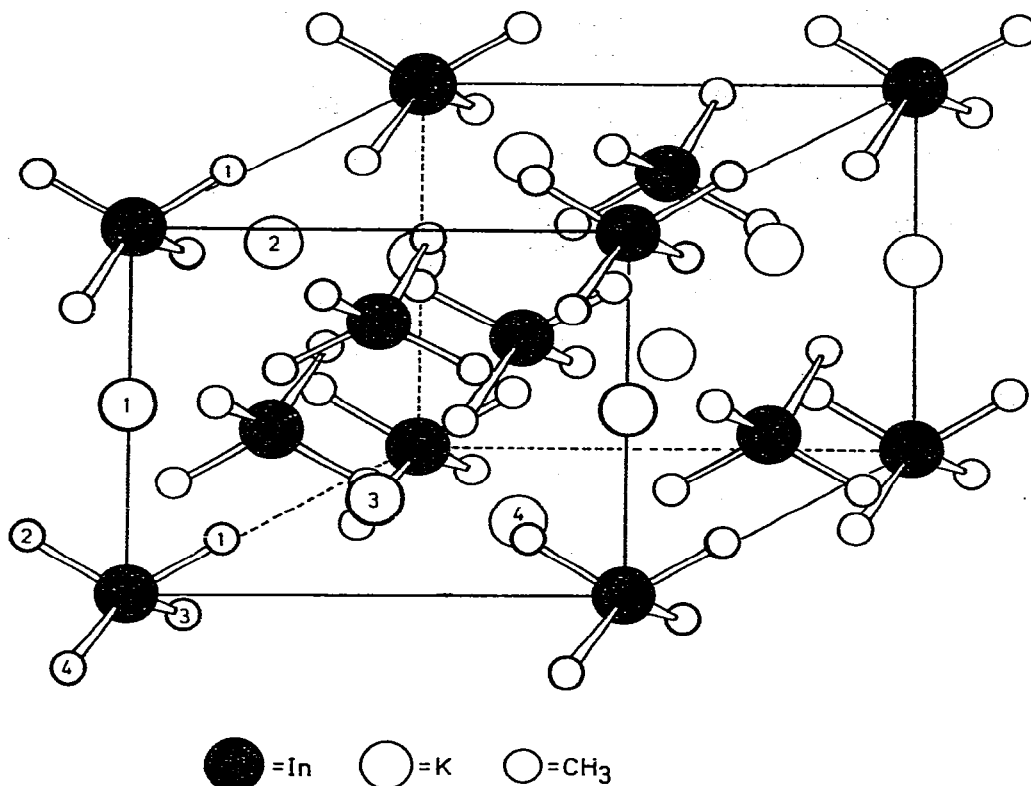

 Fig. 1. Strukturmodell des KInMe_4

TABELLE 6

 BINDUNGSABSTÄNDE UND VALENZWINKEL IM KInMe_4

Abstände (\AA)		Valenzwinkel	
In-C	2.239(3)	C(1)-In-C(2)	105.7(2) $^\circ$
K(1)-C(1)	3.473(3)	C(1)-In-C(3)	117.2(2) $^\circ$
K(2)-C(1)	3.162(3)		

Jedes Indiumatom ist im Abstand von 2.24 \AA tetraedrisch von vier C-Atomen umgeben. Der In-C-Abstand ist damit gegenüber dem Li- und NaInMe_4 nur unwesentlich vergrößert. Dagegen treten mit den Valenzwinkeln von 105.7 $^\circ$ und 117.2 $^\circ$ grössere Abweichungen von der regulär-tetraedrischen Anordnung auf. Der Abstand K(1)-C(1) von 3.47 \AA ist deutlich grösser als z.B. im Methylkalium³ und zeigt, dass kein kovalenter Bindungsanteil zwischen diesen Atomen besteht. Der kleinste K-C-Abstand von 3.16 \AA wird zwischen K(2) und C(1) gefunden. Beide Abstände stehen in guter Übereinstimmung mit den beim KAlMe_4 gefundenen Werten (3.48 \AA und 3.15 \AA).

Cäsiumtetramethylindat kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $P\bar{4}2m$.

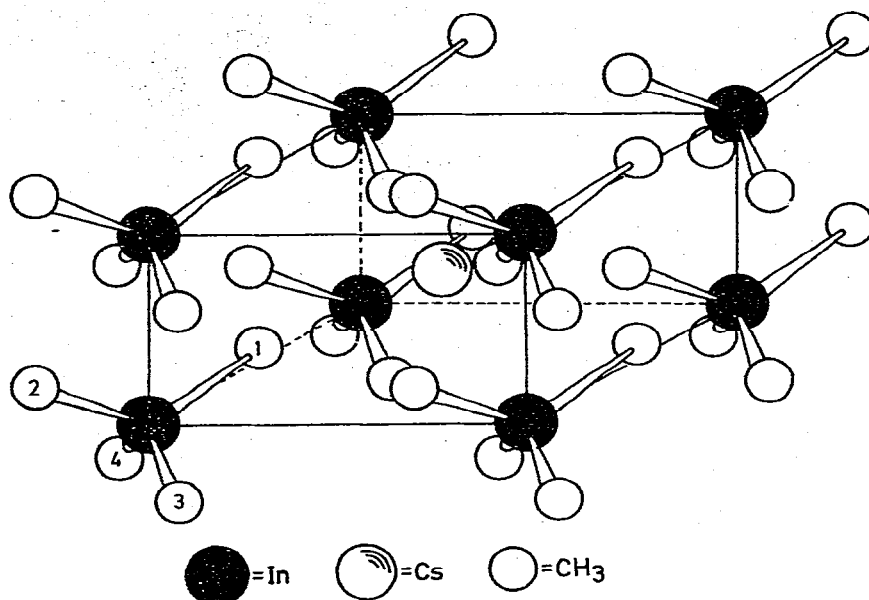
Fig. 2. Strukturmodell des CsInMe_4 .

TABELLE 7

BINDUNGSABSTÄNDE UND VALENZWINKEL DES CsInMe_4

Abstände (\AA)		Valenzwinkel	
In-C	2.26(2)	C(1)-In-C(2)	105.6(1.4) $^\circ$
Cs-C	3.47(2)	C(1)-In-C(3)	117.6(1.5) $^\circ$

Fig. 2 zeigt das Strukturmodell der Verbindung, in Tab. 7 sind die Bindungsabstände und Valenzwinkel zusammengestellt.

Auch im CsInMe_4 ist das Indium tetraedrisch von vier Methylgruppen umgeben. Die Verzerrung des Tetraeders ist etwa die gleiche wie beim KInMe_4 und auch der In-C-Abstand stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit denen der restlichen Tetramethylindate überein. Der Cs-C-Abstand von 3.47 \AA zeigt, dass keine kovalenten Wechselwirkungen zwischen den Alkaliionen und den Methylgruppen auftreten, so dass auch das CsInMe_4 aus isolierten Cs^+ - und InMe_4^- -Ionen aufgebaut ist.

VERGLEICH DER DREI STRUKTURTYPEN DER TETRAMETHYLINDATE

Bei den Alkalitetramethylindaten liegt der interessante Fall von drei verschiedenen Strukturtypen vor (LiInMe_4 und NaInMe_4 : $P\bar{4}3m$; KInMe_4 und RbInMe_4 : $I4_1/amd$; CsInMe_4 : $P42m$). Alle fünf Verbindungen kristallisieren in Gittern mit isolierten Alkali- und tetraedrischen Tetramethylindationen. Offensichtlich sind die unterschiedlichen Strukturtypen nur durch die zunehmende Grösse der Alkaliionen bedingt.

Bildet man die Differenz zwischen den Alkali-C-Abständen und den Ionenradien der Alkalimetalle, so erhält man einen Wirkungsradius der Methylgruppe. Dieser liegt bei allen Verbindungen zwischen 1.78 Å und 1.85 Å, er ist für die Tetramethylindate als angenähert konstant anzusehen. Unter der Annahme, dass alle Alkalitetramethylindate in der kubischen Raumgruppe $P\bar{4}3m$ des LiInMe_4 kristallisieren, lassen sich durch einfache geometrische Rechnungen die in Tab. 8 angegebenen Gitterkonstanten, Zellvolumina und Dichten extrapolieren. Dabei wurde mit einem mittleren Radius der Methylgruppe von 1.82 Å und einem mittleren In-C-Abstand von 2.22 Å gerechnet.

TABELLE 8

EXTRAPOLIERTE ZELLPARAMETER DER TETRAMETHYLINDATE UNTER ANNAHME EINER KUBISCHEN ELEMENTARZELLE $P\bar{4}3m$.

	Li	Na	K	Rb	Cs
Ionenradius (Å)	0.60	0.95	1.33	1.48	1.69
Gitterkonstanten (Å)	5.36	5.72	6.20	6.38	6.63
V (Å ³)	155	187	238	260	292
d_{ber} (g·cm ⁻³)	1.95	1.75	1.49	1.66	1.74
$d_{\text{röntg.}}$ (g·cm ⁻³)	1.92	1.79	1.78	2.03	2.21
$d_{\text{ber}}/d_{\text{röntg.}}$	1.01	0.98	0.84	0.83	0.79

Die Tabelle zeigt, dass sich bei der Li- und Na-Verbindung eine gute Übereinstimmung zwischen den so berechneten und röntgenographisch bestimmten Dichten ergibt. Damit wird sofort die bemerkenswerte Abnahme der Dichte beim NaInMe_4 verständlich. Der Ersatz des Li durch Na bewirkt eine Aufweitung der Elementarzelle mit einer weniger günstigen Packung der Tetramethylindattetraeder.

Die Abnahme der Dichte würde sich bei einem hypothetischen kubischen KInMe_4 in verstärktem Masse fortsetzen und damit zu einer so lockeren Packung der Tetraeder führen, dass die Struktur trotz ihrer hohen Symmetrie instabil wird. Es bildet sich eine Struktur mit tetragonal innen-zentrierter Zelle, die eine bessere Packung ermöglicht. Infolge der sehr ähnlichen Ionenradien von K und Rb wird die gleiche Struktur auch noch beim RbInMe_4 beobachtet.

Das Cäsiumion ist dagegen wieder wesentlich grösser und würde seinerseits zu einer Lockerung der Tetraederanordnung in der tetragonal-innen-zentrierten Zelle führen. CsInMe_4 kristallisiert daher in einer Elementarzelle mit der nächst niedrigeren Symmetrie, die es noch erlaubt, die tetraedrische Konfiguration ohne allzu grosse Verzerrung beizubehalten.

Es ist zu erwarten, dass sich diese Folge von Strukturen auch bei den Alkalitetramethylthallaten finden wird, da die Tetraederradien von In und Tl sehr ähnlich sind.

DANK

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für das zur Verfügung gestellte Einkristalldiffraktometer.

LITERATUR

- 1 K. Hoffmann und E. Weiss, *J. Organometal. Chem.*, 37 (1972) 1.
- 2 R. Wolfrum, G. Sauer mann und E. Weiss, *J. Organometal. Chem.*, 18 (1969) 27.
- 3 E. Weiss und G. Sauer mann, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 265.