

DIE MOLEKÜL- UND KRISTALLSTRUKTUR VON BIS-(DIMETHYLGALLIUM)-OXALAT $[(\text{CH}_3)_2\text{Ga}]_2\text{C}_2\text{O}_4$

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

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart (Deutschland)

(Eingegangen den 18. Juli 1973)

Summary

Bis(dimethylgallium) oxalate crystallizes in the triclinic space group $P\bar{1}$. The unit cell has lattice constants $a = 6.503 \text{ \AA}$, $b = 8.014 \text{ \AA}$, $c = 5.892 \text{ \AA}$, $\alpha = 77.6^\circ$, $\beta = 114.5^\circ$ and $\gamma = 102.1^\circ$ and contains one molecule. Gallium is surrounded by a distorted tetrahedron of two carbon atoms and two *cis*-standing oxygen atoms of the oxalate group. The $\text{Ga}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -group forms an almost planar system composed of two fused five-membered rings. Interatomic distances and bond angles indicate that with respect to the bonding between the dimethylgallium- and oxalato group considerable ionic contributions have to be considered.

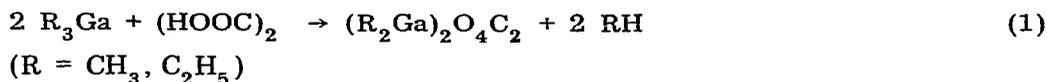
Zusammenfassung

Bis-(dimethylgallium)-oxalat kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Elementarzelle mit den Gitterkonstanten $a = 6.503 \text{ \AA}$, $b = 8.014 \text{ \AA}$, $c = 5.892 \text{ \AA}$, $\alpha = 77.6^\circ$, $\beta = 114.5^\circ$ und $\gamma = 102.1^\circ$ enthält eine Formeleinheit. Gallium ist verzerrt tetraedrisch von zwei Kohlenstoffatomen und zwei *cis*-Sauerstoffatomen der Oxalatgruppe umgeben. Die $\text{Ga}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -Gruppe bildet ein (nahezu planares) "Doppelfünfring-System". Atomabstände und Bindungswinkel zeigen, dass erhebliche ionogene Bindungsanteile zwischen Dimethylgallium und dem Oxalat diskutiert werden müssen.

Einleitung

Bis-(dialkylgallium)-oxalate lassen sich in guter Ausbeute sehr einfach nach der allgemeinen Gleichung (1) aus Trialkyl-Gallium und wasserfreier Oxalsäure (gelöst in sorgfältig getrocknetem Äther) darstellen [2]. Die resultierenden Verbindungen sind im Vakuum sublimierbar und in unpolaren organi-

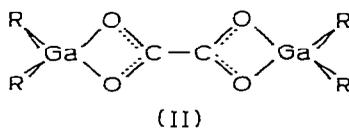
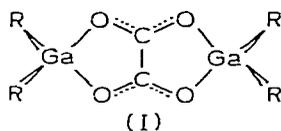
* Teil der Ref. 1.



schen Lösungsmitteln löslich. In benzolischer Lösung, wie auch im Dampf, sind die Verbindungen monomer. Sie lösen sich ohne Zersetzung in kaltem Wasser unter Dissoziation in (hydratisierte) R₂Ga⁺- und C₂O₄²⁻-Ionen [3].

Die Schwingungsspektren (IR und Raman) zeigen zweifelsfrei, dass ein Resonanzausgleich zwischen den Sauerstoffatomen der C₂O₄-Gruppierung vorliegt.

Zwischen den beiden zu diskutierenden Strukturmodellen kann aufgrund der schwingungsspektroskopischen Aussagen allein nicht unterschieden werden.



Allerdings war das Massenspektrum des Dimethylderivats mit der Struktur I zu vereinbaren. Schliesslich deuten die Schwingungsspektren des Methyl- wie auch des Äthylderivates darauf hin, dass das Ga₂C₂O₄-Grundgerüst nicht planar sein kann [2].

Da derartige verdrillte "Doppelfünfringstrukturen", wie sie dem Modellvorschlag I entsprechen, bei Oxalaten sehr selten und auch wenig wahrscheinlich sind, erschien uns eine Röntgenstrukturanalyse besonders wertvoll.

In der vorliegenden Arbeit wird über die Kristallstrukturanalyse des Bis-(dimethylgallium)-Oxalats berichtet. Weiterhin werden die bislang bekannten Dialkylkationen der Elemente Ga, In und Tl miteinander verglichen.

Kristalldaten

Formel [(CH₃)₂Ga]₂C₂O₄, Formelgewicht 287.6.

Elementarzelle triklin, *a* 6.503 Å (±0.002); *b* 8.014 Å (±0.003); *c* 5.892 Å (±0.002); α 77.6°, β 114.5°, γ 102.1°.

Dichte (gemessen) 1.72 g/cm³; Dichte (röntgen.) 1.77 g/cm³.

μ·r für Cu-K_α 0.53.

Bis-(dimethylgallium)-Oxalat kristallisiert in der Raumgruppe *P* $\bar{1}$. Die Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle ist *Z* = 1. Auf eine Delaunay-Reduktion wurde verzichtet, da diese für die vorliegende Betrachtung ohne Bedeutung ist.

Strukturanalyse

Ein statistischer Test (Nz-Test) lässt von den beiden triklinen Raumgruppen die zentrosymmetrische Raumgruppe *P* $\bar{1}$ (= *C*_i¹) zumindest als die wahrscheinlichere erkennen. Höhe und Zahl der Maxima einer dreidimensionalen Patterson-Synthese weisen auf die Galliumlage *x* = 0.07, *y* = 0.30 und *z* = 0.23 hin.

Da Gallium das am weitaus stärksten streuende Element (~ 44%) dieser Verbindung ist, sollte zumindest die Phase für die stärksten beobachteten Reflexe durch diese Atomlage bestimmt sein.

(Fortsetzung S. 13)

TABELLE 1
BERECHNETE UND BEOBSACHTETE STRUKTURFAKTOREN

K	K	L	FBOBS	FCALC	H	K	L	FBOBS	FCALC	H	K	L	FBOBS	FCALC	H	K	L	FBOBS	FCALC
1	0	0	80,99	78,36	6	0	0	7,51	6,59	1	2	0	3,94	2,09	1	5	1	6,21	5,85
1	0	0	6,55	5,59	6	-1	0	32,07	35,80	1	6	1	0,71	2,07	1	7	1	3,73	6,16
1	2	0	57,04	53,89	6	-2	0	4,96	4,51	1	4	0	27,03	27,73	1	-8	1	8,26	3,38
1	-4	0	2,42	1,27	6	-3	0	11,07	10,05	1	6	0	7,64	7,38	1	-9	1	2,11	2,23
1	-4	0	34,32	37,39	6	-4	0	0,84	0,28	1	5	0	10,27	9,69	-1	0	1	19,30	13,03
1	-5	0	21,23	23,06	6	-5	0	8,75	8,49	1	7	0	7,51	7,69	-1	0	1	17,77	16,22
1	-6	0	9,19	9,42	6	-6	0	4,05	4,56	1	8	0	44,03	39,07	-1	1	1	22,06	17,75
1	7	0	19,18	18,75	7	0	0	0,84	0,28	0	1	0	46,88	44,83	-1	2	1	11,58	13,40
1	-8	0	3,48	3,22	7	-1	0	0,84	0,56	0	2	0	44,03	44,83	-1	3	1	23,94	17,07
1	-8	0	6,19	6,26	7	-2	0	5,17	4,66	0	3	0	25,85	29,24	-1	4	1	23,94	24,50
2	0	0	49,90	48,47	7	-3	0	3,10	3,40	0	5	1	18,49	18,12	-1	5	1	8,94	9,17
2	-1	0	2,87	0,76	7	-4	0	2,52	2,75	0	6	1	31,33	33,38	-1	6	1	16,69	18,13
2	-2	0	35,75	38,46	2	1	0	56,82	59,70	0	7	1	1,98	1,93	-1	7	1	2,80	1,92
2	-3	0	4,22	4,84	2	2	0	4,85	4,17	0	8	1	18,03	17,19	-1	8	1	10,23	10,38
2	-4	0	35,25	36,57	2	3	0	29,10	32,15	0	9	1	7,33	6,75	-1	9	1	2,71	2,64
2	-5	0	10,37	10,28	2	4	0	2,83	3,39	0	9	0	2,80	3,09	-1	1	1	31,70	31,67
2	-6	0	15,47	15,98	2	5	0	16,52	17,35	0	1	1	44,51	41,43	-1	1	1	16,44	17,14
2	-7	0	14,16	14,03	2	6	0	10,35	10,00	0	1	1	20,72	18,87	-1	3	1	11,94	11,21
2	-8	0	0,84	0,54	2	7	0	3,31	3,28	0	3	1	22,65	24,27	-1	4	1	30,73	30,28
2	-9	0	6,54	6,51	2	8	0	7,96	7,51	0	4	1	38,43	39,58	-1	5	1	13,36	12,24
3	0	0	17,70	18,07	3	1	0	51,37	54,30	0	5	1	3,03	1,98	-1	6	1	8,32	7,40
3	-1	0	26,93	29,29	3	2	0	15,53	15,63	0	6	1	17,91	17,36	-1	7	1	2,99	2,53
3	-2	0	23,94	23,47	3	3	0	16,37	17,54	0	7	1	3,30	3,44	-1	8	1	4,24	4,24
3	-3	0	10,92	10,37	3	4	0	10,96	11,25	0	8	1	6,39	6,18	-1	9	1	1,84	3,37
3	-4	0	31,26	32,81	3	5	0	6,09	5,74	0	9	1	4,11	4,54	-1	1	1	23,82	23,50
3	-5	0	0,84	1,48	3	6	0	11,38	10,69	0	1	1	64,04	61,86	2	1	1	12,93	12,85
3	-6	0	20,34	20,38	3	7	0	0,84	0,76	0	2	1	7,75	8,84	2	2	1	25,90	27,04
3	-7	0	9,05	9,09	3	8	0	5,47	5,31	0	3	1	38,77	37,52	2	3	1	6,70	6,60
3	-8	0	4,69	4,63	4	1	0	25,59	25,77	0	4	1	30,70	30,13	2	4	1	20,83	20,61
3	-9	0	5,08	5,13	4	2	0	17,52	17,14	0	5	1	5,05	4,67	2	5	1	9,88	9,91
4	0	0	0,84	0,24	4	3	0	2,28	2,55	0	6	1	9,99	9,71	2	6	1	4,33	4,14
4	-1	0	25,98	23,48	4	4	0	10,65	10,31	0	7	1	1,61	1,01	2	7	1	7,60	7,37
4	-2	0	1,63	1,68	4	5	0	0,84	0,10	0	8	1	7,74	7,43	2	8	1	16,91	16,41
4	-3	0	20,59	21,69	4	6	0	7,67	6,75	0	9	1	3,18	3,25	-2	1	1	11,49	9,79
4	-4	0	13,65	14,82	4	7	0	1,55	1,55	1	0	1	17,40	17,12	2	2	1	34,58	32,79
4	-5	0	8,26	8,42	5	1	0	12,04	11,37	1	1	1	3,08	5,52	2	3	1	15,99	15,99
4	-6	0	15,56	16,16	5	2	0	14,25	13,15	1	2	1	27,08	26,60	2	4	1	9,44	8,57
4	-7	0	2,18	2,61	5	3	0	0,84	1,04	1	3	1	11,84	10,18	2	5	1	3,35	3,43
4	-8	0	6,42	6,54	5	4	0	7,67	6,84	1	4	1	31,99	30,90	2	6	1	6,21	6,27
5	0	0	3,64	3,38	5	5	0	0,84	1,06	1	5	1	5,92	6,10	2	8	1	3,50	3,50
5	-1	0	13,95	13,16	5	6	0	3,38	3,08	1	6	1	9,62	9,13	-2	0	1	34,02	34,02
5	-2	0	1,63	1,55	6	1	0	3,10	3,41	1	7	1	5,61	5,75	2	1	1	10,35	10,82
5	-3	0	15,24	14,86	6	2	0	10,93	9,38	1	8	1	2,42	2,24	-2	2	1	11,46	12,37
5	-4	0	4,58	4,67	6	3	0	3,04	2,74	1	9	1	4,37	4,66	2	3	1	42,14	42,28
5	-5	0	9,13	8,86	6	4	0	3,30	2,96	1	1	1	25,73	26,43	-2	4	1	11,42	10,97
5	-6	0	0,37	0,67	7	1	0	0,84	0,16	1	2	1	9,93	7,70	-2	5	1	15,00	14,13
5	-7	0	0,84	0,58	7	2	0	3,33	3,94	1	3	1	42,83	41,75	-2	6	1	10,45	10,98
5	-8	0	4,42	4,78	1	1	0	56,55	56,54	1	4	1	19,26	18,74	-2	7	1	5,33	5,30

(Fortgesetzt)

TABELLE 1 (Fortsetzung)

H	K	L	F0BS	F0ALC	H	K	L	F0BS	F0ALC	H	K	L	F0BS	F0ALC	H	K	L	F0BS	F0ALC	F0BS	F0ALC
4	-1	1	2,55	0,90	-5	-3	1	8,11	8,16	0	-6	2	7,54	7,93	2	-1	2	2,37	1,27	5,95	6,01
4	-2	1	19,79	19,42	-5	-4	1	0,86	0,83	0	-8	2	6,66	6,39	2	-3	2	19,16	18,93	29,33	33,02
4	-3	1	10,65	10,77	-5	-5	1	6,35	6,25	0	-8	2	6,47	6,22	2	-3	2	8,63	8,19	21,81	23,84
4	-4	1	3,86	5,01	-5	-6	1	2,94	3,11	1	0	2	31,37	34,73	2	-4	2	16,48	15,06	10,08	10,34
4	-5	1	4,84	5,21	0	0	1	2,80	2,81	1	1	2	15,09	16,36	2	-5	2	14,33	13,91	12,71	12,21
4	-6	1	2,64	2,68	6	1	1	6,00	5,93	1	1	2	21,85	22,26	2	-6	2	4,23	3,69	3,60	3,82
4	-7	1	6,47	6,81	6	2	1	0,86	0,12	1	3	2	17,40	18,57	2	-7	2	8,11	8,12	7,44	7,69
4	-8	1	1,49	2,10	6	3	1	3,19	3,37	1	4	2	14,27	14,46	2	-8	2	2,52	2,36	2,88	3,27
-4	0	1	21,37	23,71	6	-1	1	5,32	5,29	1	5	2	16,85	16,63	-2	0	2	16,46	17,16	4,57	4,28
-4	1	1	7,42	7,01	6	-2	1	6,98	7,22	1	6	2	2,71	1,96	-2	1	2	29,64	28,10	11,37	10,69
-4	2	1	26,90	28,11	6	-3	1	0,86	1,66	1	7	2	6,44	6,72	-2	2	2	24,00	23,30	5,29	5,03
-4	3	1	16,03	16,77	6	-4	1	3,33	4,03	1	8	2	2,87	3,98	-2	3	2	39,30	35,94	9,28	8,92
-4	4	1	9,68	10,34	6	-0	1	3,64	3,62	1	9	2	2,87	3,84	-2	4	2	31,41	29,42	5,86	5,75
-4	5	1	15,88	16,99	-6	1	1	9,28	8,68	1	-1	2	19,60	18,83	-2	5	2	3,52	2,77	2,75	2,41
-4	6	1	2,87	2,62	-6	2	1	13,17	12,73	1	-2	2	17,21	16,02	-2	6	2	15,24	14,48	3,17	3,47
-4	7	1	11,08	11,00	-6	3	1	0,86	0,73	1	-3	2	17,30	16,05	-2	7	2	7,19	7,37	8,37	8,28
-4	8	1	2,84	3,11	-6	4	1	9,70	9,99	1	-4	2	14,43	13,44	-2	8	2	8,23	8,21	6,17	6,10
-4	9	1	2,76	3,54	-6	5	1	2,50	2,95	1	-5	2	17,19	16,20	-2	9	2	6,57	7,10	7,60	7,75
-4	-1	1	9,94	9,40	-6	6	1	4,83	5,33	1	-6	2	0,86	0,68	-2	0	2	29,93	9,42	8,47	9,02
-4	-2	1	13,43	13,30	-6	7	1	3,91	4,60	1	-7	2	7,89	7,48	-2	-1	2	16,48	17,63	0,86	0,86
-4	-3	1	9,77	9,82	-6	-1	1	7,86	7,52	1	-8	2	4,78	5,03	-2	-2	2	12,74	12,16	4,92	5,55
-4	-4	1	2,95	3,16	-6	-2	1	0,86	0,42	-1	0	2	34,32	38,32	-2	-3	2	13,16	12,66	2,86	3,43
-4	-5	1	10,05	9,85	-6	-3	1	6,27	6,12	-1	1	2	34,32	36,39	-2	-4	2	9,19	9,36	15,07	16,51
-4	-6	1	4,41	4,18	-6	-4	1	1,98	2,12	-1	2	2	35,81	34,24	-2	-5	2	10,50	10,29	21,46	23,70
-4	-7	1	1,80	2,31	-7	-0	1	2,24	2,80	-1	3	2	11,53	12,14	-2	-6	2	3,52	3,61	5,11	4,69
5	0	1	7,27	7,07	-7	0	1	2,11	1,73	-1	4	2	34,42	33,79	-2	-6	2	0,86	0,75	30,20	27,86
5	1	1	6,33	6,30	-7	1	1	6,72	7,00	-1	5	2	17,77	17,90	-2	-7	2	16,34	16,22	17,72	15,86
5	2	1	3,30	3,20	-7	2	1	3,34	3,94	-1	6	2	13,58	13,63	-2	-8	2	21,74	20,67	13,89	13,77
5	3	1	6,21	6,10	-7	3	1	3,91	3,99	-1	7	2	11,37	12,02	-2	-9	2	0,86	0,97	13,47	13,36
5	4	1	0,86	1,31	-7	4	1	5,17	5,67	-1	8	2	4,49	4,31	-2	-10	2	12,65	12,43	5,27	4,90
5	5	1	4,39	4,27	-7	5	1	4,10	4,17	-1	9	2	6,28	6,88	-2	-11	2	7,62	7,01	8,91	9,65
5	-1	1	2,67	2,53	-7	-2	1	1,90	1,66	-1	-1	2	54,09	54,23	-2	-12	2	6,81	6,59	2,88	2,88
5	-2	1	12,14	11,95	-7	-3	1	1,64	2,88	-1	-2	2	4,78	3,60	-2	-13	2	8,80	6,61	18,62	18,37
5	-3	1	6,04	6,00	0	0	2	47,07	46,90	-1	-3	2	20,12	20,02	-2	-14	2	11,89	11,33	19,52	21,76
5	-4	1	3,99	4,08	0	1	2	1,99	0,72	-1	-4	2	9,30	8,46	-2	-15	2	15,91	14,48	0,86	0,41
5	-5	1	2,29	2,33	0	2	2	26,48	31,65	-1	-5	2	14,29	13,40	-2	-16	2	4,60	4,83	8,52	7,82
5	-6	1	3,06	3,10	0	3	2	16,75	17,40	-1	-6	2	12,37	12,12	-2	-17	2	15,56	14,67	2,75	2,19
5	-7	1	2,80	4,30	0	4	2	23,86	25,20	-1	-7	2	3,46	2,96	-2	-18	2	6,19	6,32	4,48	4,79
-5	0	1	11,48	11,19	0	5	2	21,86	23,46	-1	-8	2	5,47	5,64	-2	-19	2	6,51	6,85	3,44	3,94
-5	1	1	7,10	7,24	0	6	2	4,31	4,76	2	0	2	31,48	32,49	-2	-20	2	6,31	6,82	7,09	7,00
-5	2	1	19,11	19,98	0	7	2	9,73	9,53	2	1	2	22,11	22,50	-2	-21	2	29,80	29,03	4,99	5,13
-5	3	1	3,99	4,15	0	8	2	0,86	1,35	2	2	2	16,66	16,23	-2	-22	2	19,37	16,31	3,15	3,04
-5	4	1	9,06	9,69	0	9	2	5,25	4,82	2	3	2	18,40	18,23	-2	-23	2	30,49	27,47	3,80	3,96
-5	5	1	6,64	7,09	0	-1	2	44,13	39,98	2	4	2	2,75	2,37	-2	-24	2	30,18	27,88	5,62	5,76
-5	6	1	4,35	4,54	0	-2	2	17,69	16,78	2	5	2	12,93	12,90	-2	-25	2	5,64	5,54	2,46	1,94
-5	7	1	6,85	7,74	0	-3	2	24,50	23,70	2	6	2	7,04	7,15	-2	-26	2	15,06	14,65	5,50	6,16
-5	-1	1	7,38	7,38	0	-4	2	6,82	6,02	2	7	2	4,45	4,58	-2	-27	2	2,89	2,89	5,14	5,58
-5	-2	1	4,12	4,38	0	-5	2	18,82	17,79	2	8	2	3,79	4,28	-2	-28	2	9,30	9,01	2,00	1,83

H	K	L	F0BS	FCALC	H	K	L	F0BS	FCALC	H	K	L	F0BS	FCALC	H	K	L	F0BS	FCALC	
5	6	2	2,49	4,21	0	4	1	17,78	19,89	2	5	3	3,47	4,24	3	3	13,74	15,19	11,05	
5	0	2	12,33	12,82	0	5	3	12,98	12,53	2	6	3	8,84	8,27	3	3	7,09	8,57	8,59	
5	1	2	11,43	12,09	0	6	3	15,98	15,32	2	7	3	5,28	5,41	3	3	10,56	11,75	9,02	
5	1	2	9,39	10,45	0	7	3	0,98	1,47	2	1	3	20,24	20,26	4	0	7,11	7,22	12,86	
5	3	2	18,05	16,57	0	8	3	7,41	7,99	2	1	3	0,98	1,03	4	1	0,78	1,30	0,98	
5	4	2	0,86	2,02	0	9	3	4,22	4,60	2	3	3	15,30	16,04	4	2	6,79	6,86	9,06	
5	5	2	11,49	11,02	0	0	3	28,64	26,44	2	4	3	8,40	8,40	4	3	3,74	4,52	5,84	
5	6	2	15,26	5,85	0	-2	3	23,48	20,69	2	5	3	6,13	5,66	4	4	2,45	2,60	10,76	
5	7	2	7,33	7,23	0	-3	3	15,84	15,82	2	6	3	6,11	6,00	4	5	1,88	2,79	7,89	
5	8	2	8,09	7,08	0	-4	3	20,04	21,36	-2	0	3	40,06	41,74	4	1	3,02	3,10	2,17	
5	-1	2	6,79	6,61	0	-5	3	0,98	0,73	-2	1	3	26,26	31,59	4	-2	5,41	5,76	9,26	
5	-2	2	11,39	12,14	0	-6	3	7,88	7,88	-2	2	3	23,01	21,29	4	-3	6,01	6,01	7,68	
5	-3	2	3,73	4,07	1	-0	3	3,68	3,48	-2	3	3	29,31	27,40	4	-4	1,95	1,99	3,94	
5	-4	2	4,52	4,04	1	-1	3	29,40	29,13	-2	4	3	6,64	5,76	4	-5	3,96	-7,6	7,86	
5	-5	2	3,16	3,08	1	-2	3	19,31	20,47	-2	5	3	28,26	26,34	-4	0	3	26,61	27,37	5,50
5	-6	2	2,43	2,80	1	-3	3	11,79	12,38	-2	6	3	11,14	10,38	-4	1	3	3,18	3,26	4,34
6	0	2	2,41	2,72	1	-4	3	13,48	14,39	-2	7	3	13,66	14,22	-4	2	3	30,28	27,95	12,25
6	1	2	2,98	2,66	1	-5	3	3,25	2,44	-2	8	3	10,26	10,93	-4	3	3	10,26	9,28	0,83
6	2	2	2,60	3,55	1	-6	3	11,44	11,57	-2	1	3	3,81	2,96	-4	4	3	28,64	26,08	0,2
6	-1	2	2,75	3,22	1	-7	3	4,03	4,94	-2	2	3	23,00	23,87	-4	5	3	29,23	19,43	0,2
6	-2	2	0,86	1,75	1	-8	3	4,41	5,33	-2	3	3	7,72	7,41	-4	6	3	9,24	9,34	4,44
6	-3	2	3,27	4,64	1	-1	3	24,38	22,75	-2	4	3	16,32	13,07	-4	7	3	15,33	15,97	13,87
6	-4	2	9,16	8,89	1	-2	3	9,34	7,36	-2	5	3	11,78	12,48	-4	8	3	4,14	3,66	11,32
6	-5	2	7,46	7,08	1	-3	3	16,29	16,25	-2	6	3	11,86	12,04	-4	9	3	4,63	6,06	0,83
6	-6	2	8,20	8,95	1	-4	3	15,80	15,21	-2	7	3	4,14	3,61	-4	1	3	21,67	21,80	4,18
6	-7	2	10,37	11,57	1	-5	3	2,61	3,96	-2	8	3	13,80	13,18	-4	2	3	8,08	9,12	9,93
6	-8	2	2,29	1,89	1	-6	3	7,40	7,45	-2	9	3	6,30	6,79	-4	3	3	14,17	15,63	9,21
6	-9	2	10,59	8,27	-1	0	3	37,00	38,64	-2	0	3	6,80	4,86	-4	4	3	0,98	0,85	0,4
6	-0	2	0,86	1,91	-1	1	3	42,15	43,82	-2	1	3	3,44	4,86	-4	5	3	7,18	7,19	4,82
6	-1	2	4,95	6,01	-1	2	3	3,06	3,73	-2	2	3	3,44	3,22	-4	6	3	4,74	5,17	4,61
6	-2	2	3,04	4,59	-1	3	3	33,90	32,90	-2	3	3	2,21	3,49	-4	7	3	2,61	5,17	10,82
6	-3	2	8,08	7,88	-1	4	3	11,39	11,86	-2	4	3	11,16	10,54	-4	8	3	3,44	2,94	1,94
6	-4	2	4,59	4,90	-1	5	3	25,92	25,23	-2	5	3	7,91	7,89	-4	9	3	3,97	3,31	10,54
6	-5	2	2,49	2,36	-1	6	3	18,74	17,57	-2	6	3	13,67	12,18	-4	1	4	0,98	0,20	4,94
6	-6	2	2,28	2,28	-1	7	3	7,69	7,37	-2	7	3	0,98	0,37	-4	2	4	3,97	0,20	6,77
6	-7	2	5,71	6,25	-1	8	3	10,35	11,13	-2	8	3	5,15	6,19	-4	3	4,13	4,30	6,91	
7	0	2	0,86	0,20	-1	-1	3	18,15	18,60	-2	9	3	3,76	3,55	-4	4	3	1,83	2,71	9,91
7	1	2	7,66	7,53	-1	-2	3	31,92	32,05	-2	0	3	30,76	37,55	-4	5	3	14,32	12,21	2,98
7	2	2	4,40	5,05	-1	-3	3	3,94	4,05	-2	1	3	21,37	20,06	-4	6	3	11,26	11,47	3,79
7	3	2	4,38	4,97	-1	-4	3	20,14	19,88	-2	2	3	2,85	27,53	-4	7	3	1,98	15,25	0,28
7	4	2	4,55	5,86	-1	-5	3	8,95	9,21	-2	3	3	2,68	24,14	-4	8	3	5,47	5,13	9,13
7	5	2	3,57	3,41	-1	-6	3	4,38	5,22	-2	4	3	18,84	17,54	-4	9	3	21,67	20,02	7,40
7	-1	2	3,47	3,59	-1	-7	3	4,66	5,46	-2	5	3	26,99	24,82	-4	1	4	8,22	7,31	4,15
7	-2	2	3,58	3,77	-2	0	3	10,29	11,03	-2	6	3	0,98	2,18	-4	2	4	12,60	13,02	9,98
7	-3	2	10,98	10,26	-2	1	3	19,80	18,61	-2	7	3	16,61	15,85	-4	3	4	10,02	10,36	10,31
0	0	3	38,70	41,33	2	1	3	19,21	19,40	-2	8	3	9,01	9,02	-4	4	3	16,75	16,66	7,68
0	1	3	20,52	21,13	2	2	3	0,98	2,02	-2	9	3	4,17	4,32	-4	5	3	0,98	0,94	14,65
0	2	3	22,57	24,27	2	3	3	11,87	12,65	-2	0	3	8,92	9,16	-4	6	3	8,28	8,71	14,65
0	3	3			-2	4	3			-2	1	3	18,02	18,82	-4	7	3	6,01	5,36	23,50
0	4	3			-2	5	3			-2	2	3			-4	8	3			18,56

(Fortgesetzt)

Eine erste dreidimensionale Fourier-Synthese unter Berücksichtigung der durch diese Galliumlage erhaltenen Vorzeichen ergab gut ausgeprägte Maxima für die Kohlenstoffatome der Methylgruppen und für die Sauerstoffatome, weniger eindeutige für die Kohlenstoffatome des Oxalatrests. Durch Einführung der Methylkohlenstoffe und der Sauerstoffatome konnten die Parameter der Oxalatkohlenstoffatome einer Fourier-Differenzsynthese (der Beitrag der Galliumatome wurde rechnerisch eliminiert) entnommen werden.

Für die weiteren Rechnungen wurden die F^2 -Werte mit einem Gewicht versehen, das nach Hughes [4] mit

$$\sqrt{w} = 4 F_{\min} / F_{\text{obs}} \quad (F_{\text{obs}} > 4 F_{\min}) \quad \text{und}$$

$$\sqrt{w} = F_{\text{obs}} / 4 F_{\min} \quad (F_{\text{obs}} < 4 F_{\min})$$

angesetzt wurde.

Die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate führte in fünf Zyklen mit isotropen und drei weiteren mit anisotropen Temperaturfaktoren zu R -Werten von 0.092 bzw. 0.065.

Dabei waren unter Berücksichtigung der bekannten Abstände und internen Winkel der Methylgruppe, 1.093 Å, 109°45' [5] die Wasserstoffatome eingeführt worden, deren Orientierung zwar optimiert wurde, die aber von der Verfeinerung ausgeschlossen blieben. Die im registrierten Bereich unbeobachteten Reflexe wurden mit $1/2 F_{\min}$ angesetzt.

Beschreibung der Struktur und Diskussion

(a) Orts- und Temperaturparameter

In Tabelle 2 sind die Ortsparameter, in Tabelle 3 die Temperaturparameter aufgeführt. Die Kohlenstoffatome C2 und C3 sind die beiden Methylkohlenstoffe, C1 das Kohlenstoffatom des Oxalats in der asymmetrischen Einheit. Die Parameter der Wasserstoffatome (die hier den Index des zugehörigen C-Atoms tragen) sind berechnete Werte. Da bei dieser Strukturuntersuchung nur ein Hinweis für die Orientierung der H-Atome erhalten wurde, ist in Tabelle 2 nur jeweils ein H-Atom der beiden Methylgruppen der asymmetrischen Einheit aufgeführt, welches die optimale Orientierung kennzeichnet. Die Wasserstoffatome erhielten für die Rechnung den Temperaturfaktor des zugehörigen Kohlenstoffatoms.

TABELLE 2

ORTSPARAMETER

(In Klammern steht der mittlere Fehler (σ) der letzten Dezimale)

	x	y	z
Ga	0.0694 (2)	0.2942 (1)	0.2303 (2)
O1	-0.0119 (9)	0.5345 (6)	0.1982 (12)
O2	0.0753 (10)	0.2912 (6)	0.5945 (10)
C1	-0.0233 (11)	0.5693 (9)	0.3849 (19)
C2	-0.2047 (17)	0.1347 (11)	0.0835 (20)
C3	0.3916 (15)	0.3087 (15)	0.3066 (20)
H2	-0.1855	0.0562	-0.0492
H3	0.4641	0.1892	0.3486

TABELLE 3

TEMPERATURPARAMETER

(Die β -Werte sind mit 10^4 multipliziert)

	B	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Ga	4.60	363	199	404	64	166	-60
O1	4.40	442	210	166	67	208	-17
O2	4.55	559	164	180	102	215	8
C1	3.46	300	175	248	56	147	52
C2	5.94	476	194	536	-14	201	-64
C3	6.23	388	366	456	111	157	-96

Der Temperaturfaktor T ist gegeben durch den Ausdruck $T = \exp[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$

(b) Abstände

In Tabelle 4 sind die wichtigsten Abstände und Winkel aufgeführt. Zur Veranschaulichung dient die Abb. 1, in der die zu den Abständen und Winkeln gehörenden Bezeichnungen der Tabelle zu sehen sind. Abb. 2 zeigt die Packung der Moleküle in den Elementarzellen.

Gallium ist verzerrt tetraedrisch von 2 Sauerstoff- und 2 Methyl-Kohlenstoffatomen umgeben. Die beiden Ga-Atome des Moleküls bilden mit der Oxalatgruppe einen nicht völlig planaren "Doppelfünfring".

Die in Abb. 1 in Klammern angegebenen Werte entsprechen den Abweichungen der Atome aus der Ebene (Angaben in Å). Die Verdrillung des Oxalats längs der C—C-Bindung beträgt etwa 5° . Damit ist unsere Deutung des Schwingungs- und Massenspektrums [2] bestätigt, wenn auch die Daten der IR- und Ramanspektren einen etwas grösseren Verdrillungswinkel hätten erwarten lassen.

Atomabstände und Bindungswinkel im Oxalatrest stimmen mit denjenigen im Na-Oxalat [6] weitgehend überein. Unter Berücksichtigung der Standardabweichungen der Bindungslängen in den C—O-Bindungen kann ein völliger Resonanzausgleich zwischen den Sauerstoffatomen des Oxalats angenommen werden.

Selbst unter Berücksichtigung der Standardabweichungen findet man aber zwei verschiedene Ga—O-Bindungslängen. Beide Ga—O-Bindungen sind aber deutlich grösser, als die Summe der kovalenten Radien (1.92 Å [7]) und grösser als die Abstände im tetrameren Me_2GaOH (Mittelwert 1.97 Å) [8].

TABELLE 4

ABSTÄNDE UND WINKEL

(In Klammern Standardabweichungen der Abstände in der letzten Dezimale)

Abstand Å	Winkel (°)		
Ga—C2	1.948 (24)	C2—Ga—C3	136.3
Ga—C3	1.934 (22)	O2—Ga—O1	78.5
Ga—O1	2.051 (7)	Ga—O1—C1	116.2
Ga—O2	2.124 (9)	Ga—O2—C1'	112.2
C1—C1'	1.522 (23)	O2—C1'—C1	116.2
C1—O1	1.225 (22)	O1—C1—C1'	117.0
C1'—O2	1.276 (22)	O2—C1'—O1'	126.8

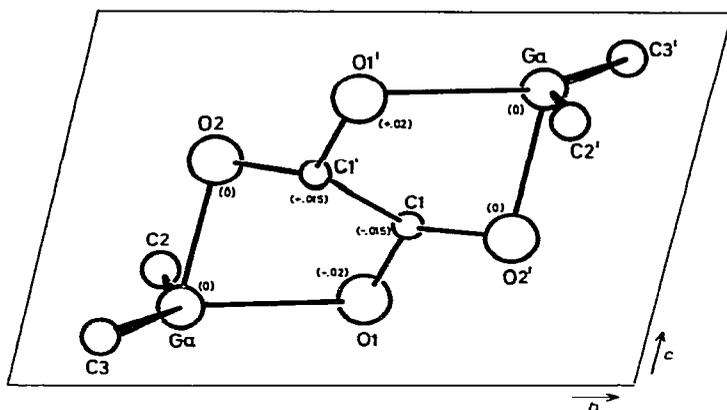


Abb. 1. Molekülansicht in Richtung auf die *b-c*-Ebene.

Dagegen sind die gefundenen Ga—C-Abstände deutlich kürzer als die Summe der Kovalenzradien (2.03 Å [7]) und ebenfalls kürzer als die Ga—C-Abstände im Dimethyl-Galliumhydroxyd (Mittelwert 1.97 Å). Da die Ga—C-Bindungen im Bis-(dimethylgallium)-oxalat offensichtlich stärker, die Ga—O-Bindungen aber schwächer sind als es bei rein kovalenten Verhältnissen zu erwarten wäre, muss man im festen $(\text{Me}_2\text{Ga})_2\text{Ox}$ erhebliche ionogene Bindungsanteile zwischen der Dimethylgallium- und der Oxalat-Gruppe postulieren. Dies erklärte zwanglos die Dissoziation der Verbindung in Wasser.

In jüngster Zeit berichteten wir über verschiedene metallorganische Verbindungen des Galliums, Indiums und Thalliums, denen auch im festen Zustand ein weitgehend ionisches Strukturprinzip zukommt und die in Wasser unter Bildung stabiler Dialkylmetallkationen dissoziieren [9]. Es konnte schwingungsspektroskopisch bewiesen werden, dass nur das (hydratisierte) $(\text{CH}_3)_2\text{Tl}^+$ -Ion linear gebaut ist, während die einfachen Dialkylkationen des Ga und In mehr oder minder stark gewinkelt sind. Da sich die Spektren der H_2O - oder D_2O -Lösungen im Metallkohlenstoff-Valenzschwingungsbereich nicht markant von

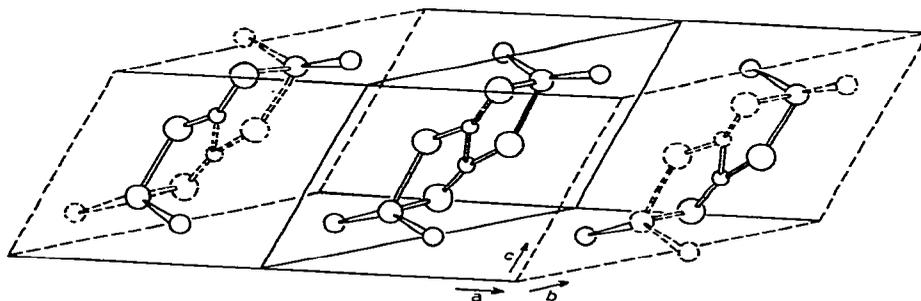


Abb. 2. Packung der Moleküle in den Elementarzellen.

TABELLE 5
WICHTIGE SPEKTROSKOPISCHE UND KRISTALLOGRAPHISCHE DATEN

Verbindung	$\nu_{\text{as}}(\text{MC}_2)^a$ (cm^{-1})	$\nu_s(\text{MC}_2)^a$ (cm^{-1})	$f(\text{M}-\text{C})$ (m dyn/Å) [lit. 10]	Winkel C-M-C (°)	M-C (Å)	M-O (Å)	Lit.
$(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$	570	522	2,41	120			11
$[(\text{CH}_3)_2\text{GaOH}]_4$	594	551		133,8+124,5	1,97 ^b	1,97 ^b	8
$[(\text{CH}_3)_2\text{Ga}]_2\text{SO}_4$	620	556	2,50	~130	(1,97) ^c		12
$[(\text{CH}_3)_2\text{Ga}]_2\text{O}_4\text{C}_2$	623	559		136	1,94	2,09 ^b	
$(\text{CH}_3)_3\text{In}$	495	467	1,93	120 ^b	2,06 ^d		11, 13
$(\text{CH}_3)_2\text{InOOCCH}_3$	560	503	2,22	~166	(2,11) ^c		3, 14
$(\text{CH}_3)_2\text{InOOCCH}_3$	563	499		162	2,10	2,37 ^e	15
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{InO}_3\text{SCH}_3$	520	474		126	2,25	2,46 ^e	16
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{InOOCCH}_3$	518	469		137,7	2,13	2,45 ^e	17
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{InOSCH}_3$	506	460		120 ^b	2,22 ^d		18
$(\text{CH}_3)_3\text{Tl}$	—	—		180	2,10		19
$(\text{CH}_3)_2\text{TlCl}$	—	497		180			12
$[(\text{CH}_3)_2\text{Tl}]_2\text{SO}_4$	—	505	2,18	168	2,12	2,88	20
$(\text{CH}_3)_2\text{TlClO}_4(1,10\text{ Phen})\text{fest}$	—	—					

^aRaman Daten. ^bMittelwerte. ^cFür die Winkelberechnungen verwendete M-C-Abstände. ^dNicht brückengebundene Methylgruppe. ^eKürzester M-O-Abstand.

denen der Feststoffe unterscheiden, werden sich auch die M—C-Abstände und C—M—C-Valenzwinkel beim Übergang von der Lösung zum Festkörper kaum ändern. Einige weitere in dieser Verbindungsklasse durchgeführte Kristallstrukturanalysen belegen diese Vermutungen.

Folgender Tabelle 5 können die wichtigsten Daten einiger dieser "ionischen" Verbindungen entnommen werden. Die Kraftkonstanten, die ebenfalls Aufschluss über die M—C-Bindungsverstärkung bei den Dialkylkationen geben, wurden grösstenteils mit dem Fadini-Verfahren ermittelt [10]. Diese Berechnungen gestatteten auch Abschätzungen der C—M—C-Winkel, wobei bekannte M—C-Bindungsabstände verwendet wurden.

Experimentelles

Die Darstellung der Verbindung erfolgte nach Lit. 2. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Sublimation im geschlossenen Rohr bei Normaldruck und etwa 180°C erhalten. Zur Ermittlung der Kristalldaten dienten Dreh-, Präzessions- und mit KCl geeichte Weissenberg-Aufnahmen. Es wurden Intensitäten der Schichten $hk0$ - $hk4$ des reziproken Gitters photographisch registriert, wofür ein Kristall mit den Abmessungen $0.014 \times 0.022 \times 0.054$ (jeweils in cm) verwendet wurde. Eine Bürger-Präzessions-Aufnahme $0kl$ diente der (gemeinsamen) Skalierung aller Intensitäten. Insgesamt wurden 817 Reflexe registriert. Die Schwärzungen wurden mit einem Mikrophotometer gemessen und mit Hilfe einer Eichskala in Intensitäten umgerechnet. Ferner berechneten wir mittlere Filmkorrelationsfaktoren, mit denen die auf hintereinanderliegenden Filmen gemessenen Werte zusammengefasst und gemittelt werden konnten. Schliesslich wurden noch Lorentz- und Polarisationskorrekturen angebracht. Die Abmessungen des Kristalls erlaubten den Verzicht auf eine Absorptionskorrektur. Für diese und die nachfolgenden Rechnungen benützten wir unser Algolprogrammssystem [21] beim Recheninstitut der Universität Stuttgart. Bei Strukturfaktor-Rechnungen wurden für die Atomformfaktoren die Werte von Hanson et al. [22] verwendet.

Dank

Wir danken den Herren Prof. Dr. E. Allenstein und Prof. Dr. E. Fluck, sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die grosszügige Unterstützung unserer Arbeiten.

Literatur

- 1 K. Mertz, Diplomarbeit Universität Stuttgart 1973.
- 2 H.U. Schwering, H.D. Hausen und J. Weidlein, Z. Anorg. Allg. Chem., 391 (1972) 97.
- 3 H.U. Schwering, Dissertation Universität Stuttgart 1973.
- 4 E.W. Hughes, J. Amer. Chem. Soc., 63 (1941) 1737.
- 5 Interatomic Distances, Special Publication No. 18 (1965).
- 6 Interatomic Distances, Special Publication No. 11 (1958).
- 7 L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond", Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1948.
- 8 G. Smith und J.L. Hoard, J. Amer. Chem. Soc., 81 (1959) 3907.
- 9 J. Weidlein und H.D. Hausen, Vortrag Chemie-Dozenten-Tagung, Münster, April 1973.
- 10 G. Tatzel, Dissertation Universität Stuttgart, in Vorbereitung.
- 11 J.R. Hall, L.A. Woodward und E.A.V. Ebsworth, Spectrochim. Acta, 20 (1964) 1249. G.E. Coates und A.J. Downs, J. Chem. Soc., (1964) 3353.

- 12 H. Olapinski und J. Weidlein, *J. Organometal. Chem.*, 54 (1973) 87.
- 13 E.L. Amma und R.E. Rundle, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80 (1958) 4141.
- 14 H.D. Hausen und H.U. Schwering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 398 (1973) 119.
- 15 F.W.B. Einstein, M.M. Gilbert and D.G. Tuck, *J. Chem. Soc., Dalton* (1973) 248.
- 16 H. Olapinski, J. Weidlein und H.D. Hausen, *J. Organometal. Chem.*, 64 (1974) 193.
- 17 H.D. Hausen und H.J. Guder, *J. Organometal. Chem.*, 57 (1973) 243.
- 18 G.M. Sheldrick und W.S. Sheldrick, *J. Chem. Soc. (A)*, (1970) 28.
- 19 H.M. Powell und D.M. Crowfoot, *Z. Kristall.* 87 (1934) 370. H.J. Guder, Dissertation Universität Stuttgart, in Vorbereitung.
- 20 T.L. Blundell and H.M. Powell, *Chem. Commun.*, (1967) 54.
- 21 K. Krogmann, R. Mattes und H. Thurn, Algol-Programmsystem für Kristallstrukturbestimmungen, eingerichtet für Telefunken TR4, unveröffentlicht.
- 22 H.P. Hanson, F. Herman, J.D. Lea and S. Skilman, *Acta Crystallogr.*, 17 (1964) 1044.