

Bemerkungen zu den Kristallstrukturbestimmungen von Boratran, $B(OC_2H_4)_3N$

Triäthanolaminkomplexe, 5. Mitt.

Von

M. Bonzcek und **H. Follner**

Mineralogisch-kristallographisches Institut, Technische Universität Clausthal,
Bundesrepublik Deutschland

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 24. September 1975)

*Comments on the Structure Determinations of Boratranes,
 $B(OC_2H_4)_3N$. Triethanolamine Complexes, V*

Normal probability plot analysis is applied to two independent structure parameter sets of $B(OC_2H_4)_3N$ (*Mattes, Fenske* and *Tebbe*¹; *Follner*²). Error analysis of intensity data (*Follner*) carried out with normal probability plots lead to individual weights for a least-squares structure refinement. The cell dimensions of $B(OC_2H_4)_3N$ have been redetermined from *Guinier* diffractometer measurements [$a = 11.388$ (4), $b = 6.572$ (3), $c = 9.688$ (5) Å].

Die Kristallstruktur von $B(OC_2H_4)_3N$ ist von vier verschiedenen Arbeitsgruppen unabhängig voneinander bestimmt worden. Vollständige Strukturangaben enthalten nur die Veröffentlichungen von *Mattes, Fenske* und *Tebbe* (*MFT*)¹ bzw. von *Follner* (*F*)². Die Arbeiten von *Taira* und *Osaki* (*TO*)³ bzw. von *Kemme* und *Bleidelis* (*KB*)⁴ beschränken sich auf eine Strukturbeschreibung und auf die Angabe der wichtigsten Atomabstände und Valenzwinkel. Grundsätzlich bestätigen alle vier Untersuchungen das Strukturmodell. Unterschiede bestehen zwischen den Gitterkonstanten (Tab. 1), den Atomparametern und damit zwischen den Atomabständen und Valenzwinkeln.

Experimenteller Teil

Die Neubestimmung der Gitterkonstanten von $B(OC_2H_4)_3N$ erfolgte mit Hilfe eines *Guinier*-Diffraktometers der Fa. Huber (Eichung durch Siliciumpulver). In der Tab. 1, I sind die Mittelwerte von vier verschiedenen

Tabelle 1. Gitterkonstanten von $B(OC_2H_4)_3N$

	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	Winkel zwischen [110] u. [010]	Verfahren
(MFT) ¹	11,386 (7)	6,586 (2)	9,649 (4)	59,95°	Simon—Guinier- Aufnahme
(TO) ³	11,369 (7)	6,571 (4)	9,681 (11)	59,97°	—
(KB) ⁴	11,40 (5)	6,58 (1)	9,71 (2)	60,01°	—
(F) ²	11,46 (2)	6,62 (2)	9,79 (2)	59,99°	Weissenbergfilm
Neubestimmungen:					
I.	11,388 (4)	6,572 (3)	9,688 (5)	60,01°	Guinier- Diffraktometer
II.	11,405 (17)	6,571 (4)	9,692 (5)	60,05°	Weissenbergfilm

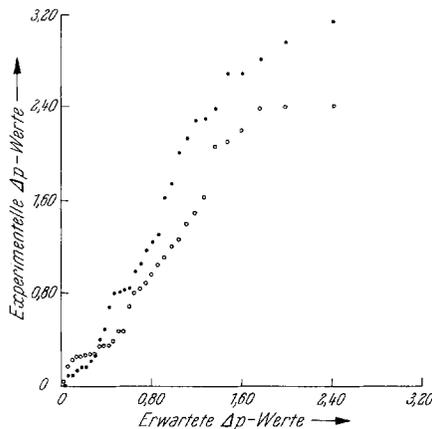


Abb. 1. Statistischer Vergleich der (MFT)- und (F)-Atomkoordinaten:
a) Koordinaten von (F) vor (Punkte) und b) nach einer Verfeinerung mit
individuellen Gewichten (Kreise)

Bestimmungen aufgeführt, die sich durchschnittlich auf 18 indizierte Reflexe stützen. Zur Kontrolle wurden die Gitterkonstanten Weissenbergfilmen entnommen, die in einer mit Silicium kalibrierten Nonius-Weissenbergkamera hergestellt wurden (Tab. 1, II). Die Übereinstimmung zwischen beiden Parametersätzen ist recht gut. Eine Überprüfung der 1973 von Follner veröffentlichten Gitterparameter ergab, daß diese offensichtlich etwas zu groß bestimmt worden waren. Zu den Zellkonstanten der drei übrigen Arbeitsgruppen bestehen zum Teil noch signifikante Unterschiede. Da das Gitter pseudo-hexagonale Beziehungen aufweist (es ist nahezu exakt $a = b\sqrt{3}$), sind die Diskrepanzen möglicherweise eine Folge der Kleinste-Quadrate-Ausgleichsrechnung.

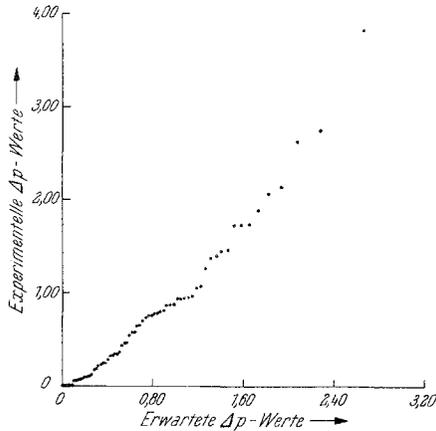


Abb. 2. Statistischer Vergleich der (*MFT*)- und (*F*)-Temperaturkoeffizienten

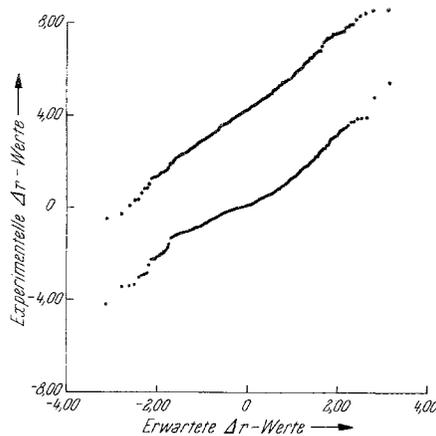


Abb. 3. δR -Normalverteilungstest mit Intensitätsdaten von (*F*): a) untere Kurve: $\sigma F_0 = (\sigma_e^2 + 0,005^2 \cdot |F_0|^4)^{1/2}$; b) obere, um eine Ordinateinheit verschobene Kurve: $\sigma F_0 = 1$

Diskussion

Die Atomparameter und Temperaturkoeffizienten von (*MFT*) und (*F*) wurden mit Hilfe eines von *Abrahams* und *Keve*⁵ vorgeschlagenen statistischen Testes auf systematische Fehler hin untersucht. Die gewichteten Differenzen der beiden Parametersätze $\delta p_i = |\Delta p_i| / \sigma p_i$ (σp_i = mittlere quadratische Abweichung der Differenzen)

wurden gegen eine vorgegebene Normalverteilung aufgetragen (Abb. 1 und 2). Im Idealfall ist das Ergebnis eine durch den Ursprung verlaufende Gerade mit der Steigung eins. Abweichungen von der Linearität deuten auf Fehler nichtstatistischer Art hin. Die Abb. 1a und 2 enthalten — bei Außerachtlassung der extremen Punkte — lineare Bereiche, die andeuten, daß die Fehler nahezu normal verteilt sind. Während die Steigung der Geraden des Temperaturkoeffizientendiagramms etwa eins beträgt (eine Angleichung der beiden Temperaturkoeffizienten-

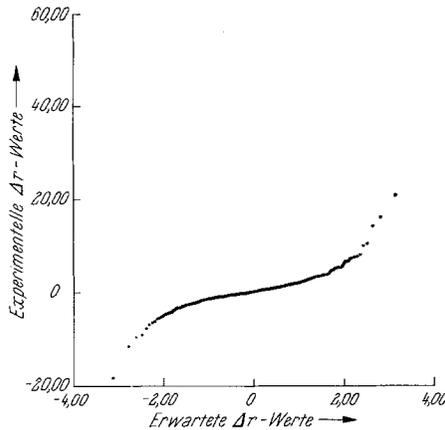


Abb. 4. δR -Normalverteilungstest mit Intensitätsdaten von (F) : $\sigma F_0 = \sigma_c$

sätze erfolgte durch Gleichsetzen der Summen der Diagonalelemente für die einzelnen Atomarten⁷⁾, besitzt die Gerade des Koordinatendiagramms eine Steigung von 1,8. (Die Geraden in Abb. 1a und b wurden durch den Ursprung gelegt. Auf eine genaue Analyse des Geradenverlaufs mußte wegen des geringen Stichprobenumfangs verzichtet werden.) Dies bedeutet, daß die Standardabweichungen eines oder beider Atomkoordinatensätze um diesen Faktor unterbestimmt worden sind.

Das Ergebnis gab den Anstoß zu einer Überprüfung der Intensitätswerte des (F) -Datensatzes durch einen δR -Normalverteilungstest⁸⁾. Ähnlich wie beim Parametervergleich wurden die gewichteten Differenzen von beobachteten und berechneten Strukturamplituden $\delta R = (|F_0| - |F_c|)/\sigma F_0$ gegen eine vorgegebene Normalverteilung aufgetragen. Da die Verfeinerung der Strukturparameter² mit Einheitsgewichten durchgeführt worden war, erhielt σF_0 zunächst generell den Wert eins. Die Abb. 3b zeigt eine lineare Anordnung. Die Steigung der Geraden, die allerdings nicht exakt durch den Ursprung verläuft,

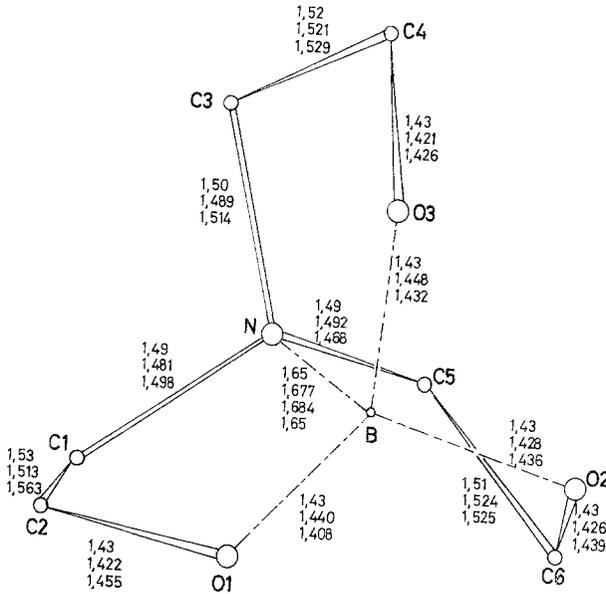


Abb. 5. Abstände im Boratranmolekül in der Reihenfolge (*TO*), (*MFT*), (*F*) und, soweit bekannt (*KB*)

Tabelle 2. Atomkoordinaten von $B(OC_2H_4)_3N$ nach der Verfeinerung mit individuellen Gewichten (multipliziert mit 10^4)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
O 1	399 (7)	3540 (13)	2500
O 2	2272 (7)	2683 (14)	1439 (12)
O 3	1167 (7)	149 (13)	2678 (12)
C 1	— 593 (10)	2708 (20)	396 (15)
C 2	— 777 (11)	3216 (21)	1957 (16)
C 3	201 (11)	— 840 (17)	660 (16)
C 4	1118 (11)	— 1500 (21)	1723 (17)
C 5	1352 (11)	1804 (20)	— 623 (14)
C 6	2148 (10)	3393 (22)	41 (15)
N	480 (8)	1393 (14)	457 (11)
B	1146 (10)	2041 (19)	1945 (15)

beträgt 1,4. Der Ersatz des Einheitsfehlers durch den sich aus der Zählstatistik ergebenden Fehler σ_c^8 führte zu der in Abb. 4 dargestellten S-förmigen Kurve. Aus dem Kurvenverlauf geht hervor, daß σ_c sicher nicht den wahren Meßwertfehler repräsentiert. Als Korrektur wurde ein zusätzliches Glied der Form $k \cdot |F_0|^2$ eingeführt [$\sigma F_0 = (\sigma_c^2 + k^2 \cdot$

$\cdot |F_0|^4)^{1/2}$ ⁹. Der Faktor k konnte mit Hilfe des δR -Normalverteilungstestes bestimmt werden. Für ein k von 0,005 ist die Abweichung der Punktanordnung von einer Geraden der Steigung eins minimal. Der noch schwach erkennbare S-förmige Kurvenverlauf in Abb. 3a deutet an, daß die erhaltene Fehlerfunktion nicht optimal ist.

Die Ergebnisse einer erneuten Strukturverfeinerung mit individuellen Gewichten der Form $\omega = 1/(\sigma_e^2 + 0,005^2 \cdot |F_0|^4)$ sind in der Tab. 2 aufgeführt. Die Parameteränderungen bewegen sich, abgesehen von einem Teil der y -Werte, innerhalb der Fehlergrenzen. Die Abb. 1b zeigt den statistischen Vergleich mit den (MFT)-Werten. Der lineare Teil weist hier eine Steigung von etwa 1,2 auf. Die Atomabstände im Boratranmolekül sind, soweit sie den einzelnen Veröffentlichungen entnommen werden konnten, in der Abb. 5 zusammengestellt.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- ¹ R. Mattes, D. Fenske und K.-F. Tebbe, Chem. Ber. **105**, 2089 (1972).
- ² H. Follner, Mh. Chem. **104**, 477 (1973).
- ³ Z. Taira und K. Osaki, Inorg. Nucl. Chem. Letters **7**, 509 (1971).
- ⁴ A. Kemme und J. Bleidelis, Latv. PSR Zinat. Akad. Vestis, Kim. Ser. **5**, 621 (1971).
- ⁵ S. C. Abrahams und E. T. Keve, Acta Cryst. **A 27**, 157 (1971).
- ⁶ S. C. Abrahams, Acta Cryst. **B 30**, 261 (1974).
- ⁷ A. C. Larson und D. T. Cromer, Acta Cryst. **B 29**, 1579 (1973).
- ⁸ H. T. Evans, Jr., Acta Cryst. **14**, 689 (1961).
- ⁹ K. Sudarsanan und R. A. Young, Acta Cryst. **B 30**, 1381 (1974).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Prof. Dr. H. Follner
 Mineralogisch-Kristallographisches
 Institut
 Technische Universität
 Sägemüllerstraße 4
 D-3392 Clausthal
 Bundesrepublik Deutschland