Die Kristallstruktur von RbGeCl_3

The Crystal Structure of RbGeCl_3

Dieter Messer

Institut für Anorganische Chemie der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

Z. Naturforsch. **33b**, 366–369 (1978); eingegangen am 16. Januar 1978

Structure Determination, Trigonal Pyramidal Ions

RbGeCl_3 is prepared from RbCl and Ge(II) in 6 N HCl or by reaction of RbCl with HGeCl_3 . The compound crystallizes monoclinic, space group $\text{P}2_1/\text{m}$, with $a = 798.8$, $b = 694.1$, $c = 580.0$ pm, $\beta = 106.34^\circ$ and $Z = 2$. The crystal structure has been determined by SHELX and refined till $R = 0.067$. RbGeCl_3 is built up by Rb^+ and pyramidal GeCl_3^- -units. The coordination of Ge and the anionic framework is discussed.

1. Einleitung

Die Strukturchemie der Elemente Germanium, Zinn und Blei in der Oxidationsstufe +II ist in letzter Zeit mehrmals in Übersichtsartikeln behandelt worden [1]. Dabei zeigte sich, daß zahlreiche Arbeiten über die schwereren Homologe Zinn und Blei, aber nur wenig Strukturdaten über Verbindungen des zweiwertigen Germaniums vorliegen. Gerade beim Ge(II) sollte aber der strukturelle Einfluß des „inert pair“ besonders deutlich hervortreten, da innerhalb der homologen Reihe Pb-Sn-Ge mit abnehmender Kernladungszahl die Hybrisierungsfähigkeit steigt und der p-Charakter des freien Elektronenpaares zunimmt.

Von den Alkali-halogenogermanaten(II) ist bisher nur das CsGeCl_3 bekannt, das in einer Hoch- und einer Tieftemperaturmodifikation – beide mit Perowskitverknüpfung – kristallisiert [2]. Weiterhin existiert eine Röntgenstrukturanalyse des Pilocarpin-trichlorogermanats(II), das trigonal-pyramidale GeCl_3^- -Anionen enthält [3].

Im Rahmen einer Arbeit über die Strukturchemie der Alkalihalogenogermanate(II) wird über Darstellung, Eigenschaften und Kristallstruktur des RbGeCl_3 berichtet.

2. Darstellung und Eigenschaften

RbGeCl_3 wurde erstmals von Tchakirian beschrieben [4]. Sowohl dessen Präparationsmethode als auch eine Abwandlung des eleganten Verfahrens von Tananaev *et al.* [5], die das isotype NH_4GeCl_3 darstellten, führte zu kristallinem RbGeCl_3 :

a) GeCl_4 wird in 6 N HCl mit der äquivalenten Menge H_3PO_2 mehrere Stunden unter Rückfluß erhitzt. Zur heißen Lösung gibt man im Überschuß eine gesättigte Lösung von RbCl in 6 N HCl . Beim Erkalten fällt RbGeCl_3 in Form farbloser Kristalle aus.

b) Festes RbCl wird in HGeCl_3 [6] gelöst und vorsichtig erwärmt. Oberhalb 60°C wird gemäß
$$\text{RbCl} + \text{HGeCl}_3 \rightarrow \text{RbGeCl}_3 + \text{HCl} \uparrow$$
Chlorwasserstoff abgespalten unter Bildung eines feinkristallinen RbGeCl_3 -Pulvers.

Für Röntgenstrukturuntersuchungen brauchbare Einkristalle konnten durch Umkristallisation aus 6 N HCl gezüchtet werden.

RbGeCl_3 kristallisiert in großen, farblosen Sphenoiden, die entlang der [010]-Richtung gestreckt sind. Die Verbindung ist chemisch relativ stabil und wird an feuchter Luft nur langsam zu Oxo- bzw. Hydroxogermanaten(IV) zersetzt. Nach thermodynamischen Untersuchungen (DTA, TG) liegt der Schmelzpunkt bei 258°C ; Zersetzung tritt erst oberhalb 380°C auf, wobei als einziger Rückstand RbCl bleibt. Hinweise auf weitere Phasenumwandlungen – bei anderen Alkali-halogenogermanaten(II) häufig – konnten nicht gefunden werden.

Die Ergebnisse der schwingungsspektroskopischen Untersuchungen sollen in einer späteren Arbeit zusammengefaßt werden.

3. Strukturbestimmung

RbGeCl_3 kristallisiert im monoklinen System mit $a = 798,8(4)$, $b = 694,1(4)$, $c = 580,0(4)$ pm, $\beta = 106,34(5)^\circ$; Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{m}-\text{C}_{2h}^2$ (Nr. 11); Dichten $d_{\text{pyk}} = 2,72 \text{ g cm}^{-3}$, $d_{\text{ro}} = 2,84 \text{ g cm}^{-3}$ für $Z = 2$; Molgewicht 264,42; $F(000) = 240$; $\mu(\text{MoK}\alpha) = 140 \text{ cm}^{-1}$.

Sonderdruckanforderungen an Dr. Dieter Messer, Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, Egerlandstr. 1, D-8520 Erlangen.

	Rb	Ge	Cl(1)	Cl(2)
Wyckoff	2e	2e	4f	2e
Notierung	2e	2e	4f	2e
x/a	0,7057(3)	0,1205(3)	0,3233(6)	0,1256(8)
y/b	1/4	1/4	0,0062(5)	1/4
z/c	0,3257(4)	0,0738(4)	0,1878(6)	—0,3239(9)
U_{11}	0,0440(11)	0,0284(11)	0,0737(24)	0,0638(30)
U_{22}	0,0474(12)	0,0514(15)	0,0308(17)	0,0806(35)
U_{33}	0,0292(9)	0,0231(10)	0,0370(16)	0,0231(21)
U_{12}	0	0	—0,0011(17)	0
U_{13}	0,0148(8)	0,0138(9)	0,0201(16)	0,0131(21)
U_{23}	0	0	0,0037(17)	0

Tab. I. Atomparameter von RbGeCl₃ mit Standardabweichungen. Der anisotrope Temperaturfaktor B wurde berechnet nach $B = \exp[-2\pi^2/\lambda^2 \cdot (a^{*2}U_{11}h^2 + \dots + 2a^*b^*U_{12}hk + \dots)]$.

Die Reflexintensitäten wurden mit einem automatischen Einkristalldiffraktometer (Philips PW 1100, MoK_α-Strahlung, Graphit-Monochromator, ω -scan) an einem annähernd quaderförmigen Kristall mit den Abmessungen 0,05 × 0,48 × 0,18 mm gesammelt. Im Bereich $\sin \theta/\lambda \sim 0,7 \text{ \AA}^{-1}$ wurden 915 symmetrieunabhängige Reflexe erfaßt, von denen 615 mit $I > 3\sigma(I)$ beobachtet wurden.

Die Bestimmung der Kristallstruktur erfolgte über Patterson-Synthese, Fouriermethoden und least-squares-Verfeinerungen mit dem Programmsystem SHELX 76 [7]. Die Intensitätsstatistik lieferte den Hinweis auf die zentrosymmetrische Raumgruppe P2₁/m. Die *R*-Werte konvergierten bei 0,130 und 0,067 für isotrope bzw. anisotrope Temperaturfaktoren.

Wegen der hohen Massenschwächungskoeffizienten von Rb und Ge für MoK_α-Strahlung wurden die Daten mit SHELX auf Absorption korrigiert. Beim Vergleich der LSQ-Berechnungen mit und ohne Absorptionskorrektur (Transmissionsfaktoren $0,10 < 1/A^* < 0,51$) zeigte sich zwar eine weitere Verbesserung des *R*-Wertes, wegen der vom Programm eliminierten „inkonsistenten“ Reflexe verringerte sich aber die Zahl der Reflexe im Datensatz, was zu einer Verschlechterung der Standardabweichungen führte. Die Lageparameter blieben innerhalb der Fehlergrenzen unverändert. Tab. I enthält die Atomparameter von RbGeCl₃ ohne Absorptionskorrektur.

4. Strukturbeschreibung und Diskussion

Die Elementarzelle von RbGeCl₃ ist in Abb. 1 dargestellt. Strukturbestimmend sind isolierte, trigonal-pyramidale GeCl₃-Einheiten, die mit den Rb⁺-Kationen ein Ionengitter bilden. Die Packung der komplexen Anionen und der Kationen läßt sich – stark idealisiert – vom NaCl-Typ ableiten. Eine

Abb. 1. Die Elementarzelle von RbGeCl₃.

Beziehung zwischen der Anordnung der Cl-Atome und dichtesten Packungen besteht nicht.

Die GeCl₃-Baugruppe besitzt die Punktsymmetrie C_{3v} und weicht nur unwesentlich von der höheren Symmetrie C_{3v} ab (vgl. Tab. II).

Die Bindungslängen d(Ge–Cl) von 230,7 bzw. 231,9 pm im GeCl₃-Anion stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit denen im CsGeCl₃ (231,8(12) pm)

Tab. II. Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] mit Standardabweichungen in der GeCl₃-Gruppierung.

Atome	Abstände bzw. Winkel
Ge – Cl1	230,7(4) (2 ×)
Ge – Cl2	231,9(5)
Cl1 – Ge – Cl1	94,35(14)
Cl1 – Ge – Cl2	94,46(14) (2 ×)
Cl1 – Cl1	338,4(5)
Cl1 – Cl2	339,6(5) (2 ×)
Cl1 – Cl1 – Cl2	60,11(10) (2 ×)
Cl1 – Cl2 – Cl1	59,78(12)

Abb. 2. Verknüpfungsprinzip des anionischen Gerüsts $\frac{2}{\infty}[\text{GeCl}_{4/2}\text{Cl}_{2/2}]$.

überein, sind aber signifikant länger als die im Pilocarpin-trichlorogermanat(II) ($d(\text{Ge}-\text{Cl})$ 226,1 bis 228,9 pm).

Ebenso ist der mittlere Bindungswinkel $\angle(\text{Cl}-\text{Ge}-\text{Cl}) = 94,4^\circ$ identisch mit dem beim CsGeCl_3 gemessenen ($94,5(3)^\circ$), aber deutlich kleiner als beim Alkaloid-Addukt ($95,5\text{--}97,0^\circ$). Zur Deutung muß man die weitere Umgebung des Germaniums heranziehen:

Im Pilocarpin-trichlorogermanat(II) liegen die GeCl_3^- -Anionen völlig isoliert vor. Die Koordinationszahl des Ge ist drei. Das organische Kation zeigt Wechselwirkungen mit dem Anion nur durch schwache Wasserstoff-Brückenbindungen über die Cl-Atome.

Im CsGeCl_3 liegt ein rhomboedrisch verzerrtes Perowskitgitter vor. Die Cs- und Cl-Atome bilden gemeinsam eine kubisch-dichteste Packung in nahezu idealer Anordnung. Die Ge-Atome sind aus den Mitten der Oktaederlücken in Richtung einer Oktaederfläche verschoben. Dadurch entsteht eine verzerrt oktaedrische $3+3$ -Koordinationszahl um das Ge mit drei kurzen (231,8 pm) und drei langen Abständen (312,7 pm).

Daraus folgt:

- Die Abstände $d(\text{Ge}-\text{Cl})$ im isolierten, ungestörten GeCl_3^- -Anion liegen bei ca. 227–228 pm. Bei Erweiterung der Koordinationssphäre um das Ge(II) oder bei Wechselwirkung der Cl-Atome mit Kationen werden diese Abstände aufgeweitet.
- Das Ge-Atom im GeCl_3^- -Anion ist weitgehend $4p^3$ -hybridisiert; das freie Elektronenpaar besetzt das 4s-Niveau. Durch die Abstoßung der Cl-Atome wird der Bindungswinkel $\angle(\text{Cl}-\text{Ge}-\text{Cl})$ auf ca. 96° vergrößert. Nur bei Einbau in starre Packungen kann der Winkel auch kleinere Werte annehmen.

Der Vergleich mit den gefundenen Daten legt den Schluß nahe, daß im RbGeCl_3 die GeCl_3^- -Gruppe in

einem anionischen Netzwerk von Packungseffekten beeinflusst wird und das Ge-Atom eine effektive Koordinationszahl $KZ > 3$ besitzen sollte.

Man findet als nächste Nachbarn des Germaniums außerhalb der GeCl_3^- -Gruppe drei weitere Cl-Atome im Abstand 348 und 387 ($2 \times$) pm, die zusammen einen stark verzerrten Oktaeder bilden. Betrachtet man aber für die Abstände $d(\text{Ge}-\text{Cl})$ die Summe der kovalenten Radien mit 221 pm (vgl. GeCl_4 227 pm) und die Summe der Ionenradien mit 254 pm, so erscheint nur eine Beschreibung mit überwiegend kovalenter Bindung im GeCl_3^- -Anion als sinnvoll. Die zum Oktaeder ergänzenden drei weiteren Cl-Atome sind vom Zentralatom weiter als die Summe der van der Waalschen Radien (306 pm) entfernt und haben als zusätzliche Bindungen keine reale Bedeutung.

Das Verknüpfungsprinzip des anionischen Gerüsts $\frac{2}{\infty}[\text{GeCl}_{4/2}\text{Cl}_{2/2}]$ im RbGeCl_3 (vgl. Abb. 2) unterscheidet sich grundsätzlich vom Perowskitgerüst $\frac{3}{\infty}[\text{GeCl}_{6/2}]$ im CsGeCl_3 . Während in letzterem lineare Ge-Cl-Ge-Brücken vorliegen, bilden im RbGeCl_3 die Cl-Atome Kanäle, die mit Ge-Atomen gefüllt sind. Der viel zu große Abstand $d(\text{Ge}-\text{Ge}) =$

Abb. 3. 7 + 2-Koordination um das Rb im RbGeCl_3 .

398 pm verhindert, daß die Verbindung durch Metall-Metall-Wechselwirkung entlang der Achse der Kanäle besondere anisotrope elektrische und magnetische Eigenschaften ausbildet. Die Gerüststruktur muß sich beim Übergang von der Cs- zur Rb-Verbindung ändern, da wegen der stark unterschiedlichen Ionenradien ($r_{\text{Cl}^-} = 181$, $r_{\text{Cs}^+} = 170$, $r_{\text{Rb}^+} = 147$ pm) nur das Cs^+ zum Aufbau einer dichtesten Packung mit den Cl-Ionen befähigt ist, nicht aber das Rb^+ .

Das Rb-Kation im RbGeCl_3 ist von sechs GeCl_3^- -Gruppen umgeben, die mit insgesamt neun Cl-Atomen zur Koordination beitragen (Abb. 3). Dabei bilden sieben Cl-Atome ein trigonales Prisma mit

einem weiteren Atom über einer Seitenfläche. Die Abstände $d(\text{Rb-Cl})$ liegen in einem überraschend engen Bereich zwischen 339 und 342 pm. Zwei zusätzliche Cl-Atome mit $d(\text{Rb-Cl}) = 372$ pm ergänzen zu einer 7 + 2-Koordination.

Anders als beim CsGeCl_3 , das bei 155 °C in eine kubische Hochtemperaturphase übergehen soll, ergeben sich beim RbGeCl_3 weder aus Symmetrie und Metrik der Elementarzelle noch aus dem Verknüpfungsprinzip die Möglichkeit, durch kleine Verschiebungen der Ortsparameter eine Struktur mit höherer Symmetrie zu erreichen. Damit im Einklang steht die Beobachtung, daß bisher noch keine weitere Modifikation entdeckt werden konnte.

-
[1] P. G. Harrison, <i>Coord. Chem. Rev.</i> 20, 1 (1976). [2] A. N. Christensen u. S. E. Rasmussen, <i>Acta Chem. Scand.</i> 19, 421 (1965). [3] S. Frengerslev u. S. E. Rasmussen, <i>Acta Chem. Scand.</i> 22, 2541 (1968). [4] A. Tchakirian, <i>C. R. Acad. Sci.</i> 192, 234 (1934).	[5] I. V. Tananaev, B. F. Dzurinskii u. Y. N. Mikhailov, <i>Zh. Neorg. Khim.</i> 9, 1570 (1964). [6] C. W. Moulton u. J. G. Miller, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 78, 2702 (1956). [7] G. Sheldrick, <i>Programs for Crystal Structure Determination</i>, Cambridge 1976. TR 440-Version von W. Kehr.