

Zur Stereochemie des freien Elektronenpaares in AX₆E-Systemen, VIII*

Statisch verzerrte Anionen in [H₃N(CH₂)₃NH₃]₃(BiX₆)₂(H₂O)₂ mit X = Cl, Br

On the Stereochemistry of the Lone-Pair Electrons in AX₆E-Systems, VIII

Statically Distorted Anion in [H₃N(CH₂)₃NH₃]₃(BiX₆)₂(H₂O)₂

with X = Cl, Br

André du Bois und Walter Abriel**

Institut für Anorganische Chemie und SFB 173 der Universität Hannover,
Callinstraße 9, D-3000 Hannover 1

Z. Naturforsch. **43b**, 1003–1009 (1988); eingegangen am 22. Februar 1988

Lone Pair Electrons, Bismutates, Crystal Structure

Using 293 K diffractometer intensity data, the crystal structures of [H₃N(CH₂)₃NH₃]₃(BiX₆)₂(H₂O)₂ with X = Cl, Br have been determined by single crystal X-ray technique and refined to a final *R_w* of 0.027 and 0.043, respectively. The structures are isotypic, space group P2₁/c, Z = 2 with *a* = 14.415(1), *b* = 9.7401(7), *c* = 12.4609(9) Å, β = 105.997(8)° for X = Cl and *a* = 14.794(2), *b* = 10.127(2), *c* = 12.853(2) Å, β = 105.68(2)° for X = Br. Statically distorted BiX₆³⁻-octahedra confirm the symmetry rules for the stereochemistry of the lone pair electrons in AX₆E-systems. Basic structural data for all compounds containing BiX₆³⁻ and SbX₆³⁻ ions (X = Cl, Br, I) known to date are given including the Δ-values as a measure for the distortion of the octahedral coordination polyhedron.

Einführung

In unseren früheren Arbeiten [1–3] wurden die VSEPR-Regeln [4, 5] für die AX₆E-Systeme, die lange Zeit als deren Ausnahmen angesehen wurden, modifiziert und ergänzt. Demnach ist die Beobachtung einer dynamischen bzw. statischen Verzerrung des AX₆-Oktaeders abhängig von der Punktsymmetrie seiner Lage im Kristall.

Tabelle I gibt Auskunft über die in diesem Zusammenhang interessierenden AX₆E-Systeme. Für die 6. Hauptgruppe konnten bereits viele Verbindungen, besonders des Tellurs, mit verschiedenartigen, sta-

tisch verzerrt oktaedrischen Anionen synthetisiert werden [3]. Strukturdaten für die naturgemäß schwer zugänglichen Polonate sind kaum verfügbar – die Literatur berichtet lediglich über Untersuchungen an pulverförmigem Material [6]. Während XeF₆ zu der am besten untersuchten Spezies dieser Verbindungsklasse gehört (vgl. [7]), sind vom isoelektronischen IF₆⁻ und dessen Homologen BrF₆⁻ [8] wiederum keine quantitativen Strukturdaten bekannt. Für die 4. Hauptgruppe wird als einziges AX₆E-System das Anion der Verbindung K₄PbF₆ erwähnt [9]; detaillierte strukturelle Untersuchungen an dieser Phase werden z. Zt. in unserer Arbeitsgruppe durchgeführt.

Diese Arbeit berichtet nun zusammenfassend über die bis heute bekannten strukturellen Untersuchungen an AX₆E-Systemen mit Elementen der 5. Hauptgruppe als Zentralteilchen. Zwei neu synthetisierte und strukturell charakterisierte Verbindungen mit BiCl₆³⁻- bzw. BiBr₆³⁻-Anionen werden vorgestellt.

Tab. I. Übersicht AX₆E-Systeme (siehe Text).

4	5	6	7	8	Periode	Gruppe
		SeY ₆ ²⁻	BrF ₆ ⁻		4	
	SbY ₆ ³⁻	TeX ₆ ²⁻	IF ₆ ⁻	XeF ₆	5	
PbF ₆ ⁴⁻ ?	BiX ₆ ³⁻	PoX ₆ ²⁻			6	
X = Cl, Br, I			Y = Cl, Br			

Experimentelles und Kristallstrukturanalyse

Bi₂O₃ und 1,3-Diaminopropan werden in möglichst wenig heißer, konzentrierter Halogenwasserstoffsäure HX (X = Cl, Br) gelöst. Die jeweiligen Lösungen werden im Verhältnis Propandiammo-

* VII. Mitteilung siehe Ref. [1].

** Sonderdruckanforderungen an Priv. Doz. Dr. W. Abriel.

nium zu BiX₆³⁻ wie 3:4 (bei X = Cl) bzw. 1:3 (bei X = Br) vereinigt. Die nach Kratzen an der Glaswand beginnende Kristallisation der Salze ermöglichte die Entnahme von gut ausgebildeten Impfkristallen für die weitere Kristallzucht aus der klaren Lösung. Mit X = Cl werden farblose, mit X = Br blaßgelbe, plättchenförmige Kristalle gewonnen. Für die Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden wegen derer Empfindlichkeit gegenüber Feuchtigkeit in Glaskapillaren eingeschmolzen.

Präzessions (MoK α)- und Weissenberg (CuK α)-Aufnahmen der Einkristalle lieferten die groben Abmessungen der Elementarzellen, Laue-Symmetrie und die gesetzmäßigen Auslöschungen. Für beide Verbindungen wurde die Raumgruppe P2₁/c (\neq 14) im Verlauf der Strukturverfeinerung bestätigt. Weitere Daten zur Kristallstrukturanalyse können der

Tab. II entnommen werden (PDA = Propandiamonium H₃N–(CH₂)₃–NH₃)*.

Ergebnisse und Diskussion

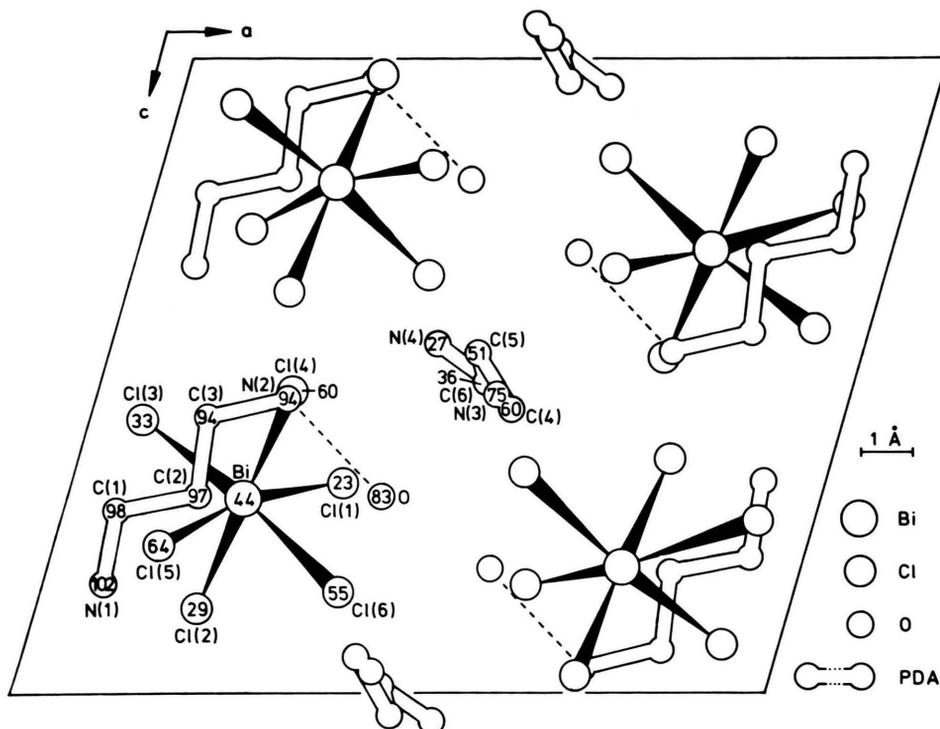
Die Strukturverfeinerungen ergaben, daß für die isotyp kristallisierenden Verbindungen noch zwei Moleküle H₂O pro Formeleinheit zu berücksichtigen sind. Die Atomkoordinaten für (PDA)₃(BiX₆)₂(H₂O)₂ (X = Cl, Br) sind in Tab. III aufgeführt, die wichtigsten interatomaren Abstände und Winkel sind der Tab. IV zu entnehmen. Abb. 1

* Eine Liste der beobachteten Strukturparameter und Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren kann beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter der Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53070, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. II. Daten zu den Kristallstrukturanalysen.

	(PDA) ₃ (BiCl ₆) ₂ (H ₂ O) ₂	(PDA) ₃ (BiBr ₆) ₂ (H ₂ O) ₂
Kristallflächen	{100}, {011}	{100}, {011}
Kristallvolumen [mm ³]	1,205 · 10 ⁻²	2,018 · 10 ⁻³
Diffraktometer	SIEMENS-STOE AED2, MoK α -Str., Graphit-Monochr.	
Bestimmung der Gitterkonstanten: aus Anzahl Reflexen (θ -Bereich) Gitterkonstanten bei 293 K [Å]	34 (7,5–18,4°) <i>a</i> = 14,415(1) <i>b</i> = 9,7401(7) <i>c</i> = 12,4609(9) β = 105,997(8)	26 (7,2–16,4°) <i>a</i> = 14,794(2) <i>b</i> = 10,127(2) <i>c</i> = 12,853(2) β = 105,68(2)°
Raumgruppe	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c
Z	2	2
Röntgenographische Dichte [g · cm ⁻³]	2,180	2,933
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	1681,8	1853,8
Intensitätsmessung:		
max. sin θ/λ [Å ⁻¹]	0,6501	0,8069
Bereich für <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	$\overline{18}$, $\overline{12}$, $\overline{15}$ – 5, 12, 15	$\overline{23}$, $\overline{13}$, $\overline{16}$ – 1, 13, 16
Scan-Modus	Ω	Ω
min. Scan-Winkel, max. Scan-Zeit	1,2°, 36s	1,2°, 36s
Referenzreflexe	322, $\overline{322}$, 4 $\overline{21}$	322, $\overline{322}$, 4 $\overline{21}$
Intensitätsschwankung	< 0,7%	< 1,9%
Anzahl der gemessenen Reflexe	10844	11402
unabhängige Reflexe	3865	5131
beobachtete Reflexe { <i>F</i> > 3 σ (<i>F</i>)}	3280	2741
<i>R</i> _{int}	0,051	0,098
Absorptionskorrektur:		
μ [cm ⁻¹]	109,74	218,45
min.-max. Transmission	0,0652–0,2942	0,0666–0,4434
Strukturmodell	Bi über Patterson-Synthese; Cl, O, N, C über ΔF -Synthesen	Bi, Br, O über die isotype Chlor-Verbindung; N, C über ΔF -Synthesen
Strukturverfeinerung:		
<i>R</i> [*] , <i>R</i> _w [*] { <i>W</i> = 1/ σ^2 (<i>F</i> _o)}, <i>S</i> [*]	0,032, 0,027, 2,86	0,083, 0,043, 2,39
Anzahl der verfeinerten Parameter	138	108
max. $ \Delta /\sigma$ im letzten Verf.-Zykl.	0,002	0,002
max. und min. $\Delta\rho$ [eÅ ⁻³]	0,70, –0,87	3,07, –3,67

* Definition in Acta Crystallogr. **B38**, 699 (1982).

Abb. 1. Projektion der Struktur von (PDA)₃(BiCl₆)₂(H₂O)₂ auf (010).

Tab. III. Lageparameter und isotrope Temperaturfaktoren (Standardabweichung der letzten Stelle in Klammern), bzw. äquivalente isotrope Temperaturfaktoren (ohne Standardabweichung).

	[H ₃ N(CH ₂) ₃ NH ₃] ₃ (BiCl ₆) ₂ (H ₂ O) ₂			(X = Cl)	[H ₃ N(CH ₂) ₃ NH ₃] ₃ (BiBr ₆) ₂ (H ₂ O) ₂			(X = Br)
	x	y	z	U	x	y	z	U
Bi	.23532(2)	.06240(2)	.19695(2)	.0370	.23421(5)	.06187(5)	.19622(5)	.0330
X(1)	.3582(1)	.2729(2)	.1694(1)	.0541	.3607(1)	.2722(1)	.1682(1)	.0483
X(2)	.2117(1)	.2069(1)	.3694(1)	.0547	.2087(2)	.2103(1)	.3705(1)	.0531
X(3)	.0730(1)	.1703(2)	.0722(1)	.0497	.0691(1)	.1727(1)	.0671(1)	.0475
X(4)	.2579(1)	-.0989(2)	.0255(1)	.0600	.2608(2)	-.0994(1)	.0205(1)	.0564
X(5)	.1403(1)	-.1350(1)	.2669(1)	.0539	.1364(1)	-.1413(1)	.2677(1)	.0487
X(6)	.4006(1)	-.0465(2)	.3450(1)	.0707	.4037(1)	-.0492(2)	.3475(1)	.0657
N(1)	.0810(4)	.0152(6)	-.1693(4)	.0541	.080(1)	.007(1)	-.1799(9)	.051(3)
C(1)	.0695(5)	-.0204(7)	-.2901(5)	.0495	.074(1)	-.020(1)	-.297(1)	.044(4)
C(2)	.1699(5)	-.0259(6)	-.3120(4)	.0459	.168(1)	-.025(1)	-.318(1)	.043(4)
C(3)	.1540(5)	-.0601(6)	-.4361(5)	.0529	.159(1)	-.062(1)	-.440(1)	.053(4)
N(2)	.2489(4)	-.0596(5)	-.4638(4)	.0531	.250(1)	-.056(1)	-.463(1)	.051(3)
N(3)*	.5310(9)	.747(1)	.5309(9)	.068(3)	.471(3)	.237(4)	-.042(4)	.07(1)
C(4)*	.556(1)	.595(2)	.554(2)	.087(5)	.446(3)	.093(3)	-.062(3)	.06(1)
C(5)*	.489(1)	.511(2)	.465(1)	.073(4)	.510(3)	.005(4)	.035(2)	.050(9)
C(6)*	.514(2)	.357(2)	.513(2)	.092(5)	.492(4)	-.122(4)	-.009(4)	.09(1)
N(4)*	.4349(9)	.267(1)	.453(1)	.073(3)	.560(3)	-.222(4)	.051(4)	.08(2)
O	.4145(4)	-.1692(6)	-.3080(5)	.0941	.591(1)	.161(1)	.313(1)	.093(4)

* Lagenbesetzungsfaktor 1/2

$$U_{eq} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

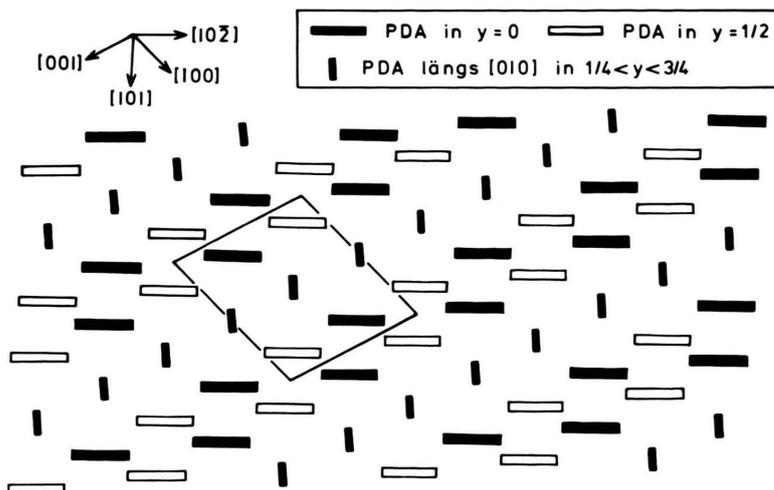


Abb. 2. Idealisierte Kationen-Teilstruktur zur Demonstration der Stab-Packung (siehe Text).

Packung von Stäben verstanden werden. Abb. 2 zeigt den Versuch, die Kationenteilstruktur als lückenhafte Stabpackung zu erklären; die Lücken werden durch die BiX_6^{3-} -Anionen gefüllt. In Richtung $[10\bar{2}]$ erstrecken sich Stab-Ketten in der Höhe von $y \sim 0$ und $y \sim 1/2$. Diese Ketten werden jeweils von den Ketten in Richtung $[010]$ gekreuzt, der Kreuzungspunkt selbst bleibt dabei leer. Die Ketten sind in der Nähe dieser Kreuzungspunkte über H-Brückenbindungen, vermittelt durch die H_2O -Moleküle, miteinander verknüpft. In Abb. 1 ist der kürzeste O–N-Abstand (2,84 Å bei $X = \text{Cl}$, 2,82 Å bei $X = \text{Br}$) gestrichelt eingezeichnet. Der zweitkürzeste O–N-Abstand mit 3,06 Å ($X = \text{Cl}$) bzw. 3,07 Å ($X = \text{Br}$) weist auf eine schwächere H-Brückenbindung zum Kation der $[010]$ -Kette hin. Die auffällige Ähnlichkeit dieser kürzesten N–O-Abstände in beiden Verbindungen belegt dieses Packungsprinzip, Unterschiede ergeben sich erst in den Abständen zu den weiter entfernt liegenden Atomen.

In den BiX_6^{3-} -Anionen wird eine signifikante statische Verzerrung der oktaedrischen Koordination gemessen. Für BiCl_6^{3-} ergeben sich zwei kurze Bi–Cl-Abstände zu Cl(3) und Cl(5) mit je 2,64 Å und zwei lange Abstände zu Cl(1) und Cl(6) mit je 2,79 Å. Die beiden mittleren Abstände zu Cl(2) und Cl(4) mit 2,67 und 2,74 Å würden bei Gleichheit insgesamt ein Koordinationspolyeder mit der Punktsymmetrie $\text{mm}2$ ergeben (bei idealisierten Bindungswinkeln von 90 bzw. 180°). Die Geometrie kann aber auch in Richtung auf ein 3m -verzerrtes Oktaeder

diskutiert werden. Diese Punktsymmetrie scheint beim BiBr_6^{3-} -Ion eher zuzutreffen: Drei kurze Bi–Br-Abstände mit 2,81 Å zu Br(2) und Br(5) und mit 2,79 Å zu Br(3) sowie drei lange Abstände mit 2,9 Å zu Br(4), 2,92 Å zu Br(1) und 2,95 Å zu Br(6). Auch bei dieser Betrachtung müssen idealisierte Bindungswinkel zugrunde gelegt werden.

Bei einem azentrischen Gitterplatz für das AX_6E -System wird ein statisch verzerrtes Koordinationspolyeder mit der Punktsymmetrie $\text{mm}2$, 3m oder 4mm erwartet [1–3]. Für die Ausbildung der jeweiligen Symmetrie ist die Struktur des umgebenden Kristallfelds verantwortlich. Bei Übereinstimmung der kristallographischen Punktsymmetrie mit einer der Symmetrien der Energieminima der elektronischen Konfiguration [1] wird maximale Verzerrung zu beobachten sein (z. B. bei $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_7\text{TeBr}_6$ [10]). Da die Energieschwellen zwischen den Potentialminima der in Frage kommenden Punktsymmetrien der statisch verzerrten Spezies als sehr niedrig eingeschätzt werden, ist bei einer Untergruppe der idealen Punktsymmetrie für den kristallographischen Gitterplatz die hier (und auch bei anderen Beispielen, siehe $(\text{PDA})\text{TeCl}_6$ [11]) beobachtete Abweichung verständlich. Packungseffekte können dann die elektronisch labilen AX_6E -Systeme in ihrer Bindungsgeometrie relativ stark beeinflussen.

Bei der Betrachtung der kürzesten Abstände zwischen den Ionen müssen Wasserstoff-Brückenbindungen X–H–N diskutiert werden (kürzeste Abstände N–X 3,15 Å für $X = \text{Cl}$ und 3,35 Å für $X =$

Br). Korrelationen zwischen dem Bi–X-Bindungsabstand und der H-Brückenbindungsstärke sind zwar wahrscheinlich (siehe auch [11]), aber wegen der fehlenden Bestimmung der Wasserstoff-Atompositionen nicht näher zu belegen.

Für die Kationen werden mehr oder weniger große Deformationen von der Idealgeometrie berechnet.

Vergleichende Übersicht: AX₆E-Systeme mit Sb und Bi als Zentralteilchen

In Tab. V sind die uns bis dato bekannten Kristallstrukturen mit BiX₆³⁻ bzw. SbX₆³⁻-Anionen aufgelistet. Dabei ist für einen Strukturtyp, z. B. Elpasolith, nur jeweils ein Vertreter genannt; gemischtvalente Verbindungen werden nicht berücksichtigt. Nach Shannon [25] wird der Verzerrungsgrad Δ eines oktaedrischen Koordinationspolyeders durch die Gleichung $\Delta = 1/6\Sigma[(R_i - \bar{R})/\bar{R}]^2$ definiert mit \bar{R} = gemittelte Bindungslänge und R_i = individuelle Bindungslänge.

Alle gemittelten Bindungslängen \bar{R} zeigen für eine Anionenspezies ziemlich ähnliche Werte, unabhängig davon, ob sie für die statisch oder dynamisch verzerrten Oktaeder berechnet werden: \bar{R} für Bi–Cl 2,69 Å, für Bi–Br 2,85 Å, für Sb–Cl 2,67 Å, für Sb–Br 2,82 Å; für BiI₆³⁻ liegt nur ein Wert vor.

In Tab. V sind auch Verbindungen aufgenommen, die für das AX₆E-System zwei verschiedene kristallographische Lagen aufweisen. Die erforderliche Splitting der Daten ist durch die geschweiften Klammern dargestellt.

Erwartungsgemäß werden die kleinen Δ -Werte für Systeme gefunden, bei denen das A-Teilchen auf einem Symmetriezentrum sitzt. Mit der idealen Oktaedersymmetrie $m\bar{3}m$ ist $\Delta = 0$. Wie schon an anderer Stelle ausgeführt [1], muß hier die dynamische Verzerrung des AX₆E-Oktaeders berücksichtigt werden (Mittelung im Beugungsexperiment). Diese wurde bei den Telluraten TeX₆²⁻ (X = Cl, Br) mit der FTIR-Spektroskopie nachgewiesen [1]. Im Falle der Anionen BiX₆³⁻ und SbX₆³⁻ werden die Lumineszenz-Spektren dieser ns²-Systeme in der kubischen Elpasolith-Struktur ebenfalls mit der vibronischen Kopplung zwischen dem elektronischen Grundzustand und dem ersten angeregten Zustand interpretiert (siehe Ref. [26] und dort zitierte Arbeiten).

Die bei azentrischer Punktsymmetrie für das AX₆E-Anion prognostizierte statische Verzerrung erreicht bei [(C₂H₅)₂NH₂]₃SbBr₆ und [H₃N–C₂H₄–NH₂–C₂H₄–NH₃]₃SbCl₆ die größten bisher beobachteten Δ -Werte (siehe auch Übersicht in Ref. [3]). Wie weiter oben ausgeführt, bietet die Punktsymmetrie 3 des Kristallfeldes um das Anion in [(C₂H₅)₂NH₂]₃SbBr₆ dazu optimale Voraussetzungen.

Tab. V. Strukturtypen mit AX₆³⁻-Anionen (A = Bi, Sb), Δ -Werte als Maß für die Verzerrung der Oktaeder (siehe Text).

Verbindung	Raumgruppe	Punktsymmetrie Bi, Sb	R _{max} . [Å]	R _{min} . [Å]	\bar{R} [Å]	$\Delta \cdot 10^5$	Literatur
Cs ₂ NaBiCl ₆	Fm $\bar{3}m$	$m\bar{3}m$	2,66(2)	2,66(2)	2,66	0	[12]
[Bi ₄ Cl ₁₀ (tsc) ₆] ₂ Cl(BiCl ₆)	R $\bar{3}$	$\bar{3}$	2,66(1)	2,66(1)	2,66	0	[13]
Rb ₅ I(I ₃)(BiI ₆)(H ₂ O) ₂	R $\bar{3}m$	2/m	3,079(3)	3,067(3)	3,075	0,34	[14]
Na ₇ (BiBr ₆)(Bi ₂ Br ₁₀)(H ₂ O) ₁₈	P $\bar{1}$	$\bar{1}$	2,88(1)	2,84(1)	2,857	3,54	[15]
[(CH ₃) ₂ NH ₂] ₃ BiBr ₆	R $\bar{3}$	$\bar{3}$	2,850(3)	2,850(3)	2,850	0	[16]
			2,861(4)	2,819(4)	2,841	3,70	
Rb ₃ BiBr ₆	Pnma	$\bar{1}$	2,884(7)	2,824(5)	2,845	9,41	[17]
			2,872(7)	2,828(8)	2,852	6,17	
Cs ₃ BiCl ₆	C2/c	$\bar{1}$	2,713(9)	2,70(1)	2,708	0,28	[18]
			2,72(1)	2,672(9)	2,695	5,35	
CsK ₂ BiCl ₆	C2/c	$\bar{1}$	2,725(4)	2,681(5)	2,699	4,87	[18]
			2,714(5)	2,663(4)	2,695	7,02	
(PDA) ₃ (BiCl ₆) ₂ (H ₂ O) ₂	P2 ₁ /c	1	2,792(2)	2,644(1)	2,713	55,87	diese Arbeit
(PDA) ₃ (BiBr ₆) ₂ (H ₂ O) ₂	P2 ₁ /c	1	2,949(1)	2,791(1)	2,863	47,60	diese Arbeit
[(C ₂ H ₅) ₂ NH ₂] ₃ BiCl ₆	R3c	3	2,892(7)	2,583(8)	2,738	318,53	[19]
[(C ₂ H ₅) ₂ NH ₂] ₃ BiBr ₆	R3c	3	3,006(2)	2,749(2)	2,878	204,98	[20]
[(n-C ₃ H ₇) ₂ NH ₂] ₃ SbBr ₆	R $\bar{3}c$	$\bar{3}$	2,794	2,794	2,794	0	[21]
[Co(NH ₃) ₆] ₃ SbCl ₆	Pbca	$\bar{1}$	2,643(6)	2,643(6)	2,643	0	[22]
[H ₃ N–C ₂ H ₄ –NH ₂ –C ₂ H ₄ –NH ₃] ₃ SbCl ₆	P $\bar{1}$	1	3,114(2)	2,415(1)	2,705	834,84	[23]
[(CH ₃) ₂ NH ₂] ₄ Cl(SbCl ₆)	P2 ₂ 1 ₂ 1	2	2,804(1)	2,548(2)	2,666	156,27	[24]
[(C ₂ H ₅) ₂ NH ₂] ₃ SbBr ₆	R3c	3	3,061	2,622	2,842	596,72	[21]

Bei der Betrachtung der ersten Koordinationssphäre um das Anion in

[H₃N–C₂H₄–NH₂–C₂H₄–NH₃]SbCl₆ ergibt sich ein Kristallfeld mit einer (idealisierten) Punktsymmetrie 3; dieses Symmetrieelement fällt mit der dreizähligen Achse des verzerrten Oktaeders zusammen.

Tabelle V enthält mit Rb₃BiBr₆, Cs₃BiCl₆ und CsK₂BiCl₆ drei scheinbare Ausnahmen der hier diskutierten Symmetrieregeln. Jede der drei Verbindungen enthält Bi auf zwei unterschiedlichen Punktlagen. Obwohl jeweils eine azentrische Punktlage durch Bi besetzt ist, sind auch für diese BiX₆³⁻-Oktaeder nur relativ geringe Verzerrungen zu beobachten.

Für Rb₃BiBr₆ erklärt eine Betrachtung der Umgebung des BiBr₆³⁻-Ions diese Unregelmäßigkeit. Bi(1) in 4c ist äquatorial zu (001) nahezu hexagonal von sechs Rb⁺-Ionen umgeben. Diesem Sechseck ist annähernd ein tetragonales Prisma aus acht weiteren Rb⁺-Ionen einbeschrieben. Ungeachtet der Punktsymmetrie befindet sich Bi(1) in einer hochsymmetrischen Umgebung bei Beachtung der nächsten Koordinationssphäre. Dies bedingt die nur geringe Verzerrung dieses BiBr₆³⁻-Oktaeders. Demgegenüber befindet sich Bi(2) in Position 4b zwar auf einem Symmetriezentrum, die Umgebung ist jedoch relativ unregelmäßig. Folglich wird hier für ein als

dynamisch verzerrt prognostiziertes AX₆E-System aufgrund von Packungseffekten ein relativ großer Δ -Wert beobachtet.

Die isotypen monoklinen Strukturen von Cs₃BiCl₆ und CsK₂BiCl₆ sind nach Transformation der Elementarzellen in eine pseudokubische Struktur auf ihre Verwandtschaft mit dem Elpasolith-Typ untersucht worden [18]. Eine Transformation der Punktlagen der Bi-Atome von der Raumgruppe C2/c nach Fm $\bar{3}$ m führt fast exakt zur Lage 4a mit der Punktsymmetrie m $\bar{3}$ m. Dies erklärt die nur geringe Verzerrung der BiCl₆³⁻-Oktaeder in dieser hochsymmetrischen Packung.

Hohe Pseudosymmetrie der nächsten Umgebung um ein AX₆E-System bedingt also nur geringe statische Verzerrung trotz des azentrischen Gitterpunktes für das A-Teilchen.

Die hier niedergelegten Ausführungen ergänzen eine kürzlich erschienene Abhandlung von J. F. Sawyer und R. J. Gillespie [27] zur Stereochemie von Halogenverbindungen des dreiwertigen Antimons.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit mit Personal- und Sachmitteln.

-
- [1] W. Abriel und E.-J. Zehnder, *Z. Naturforsch.* **42b**, 1273 (1987).
[2] W. Abriel, *Acta Crystallogr.* **B42**, 449 (1986).
[3] W. Abriel, *Z. Naturforsch.* **42b**, 415 (1987).
[4] R. J. Gillespie und R. S. Nyholm, *Q. Rev. Chem. Soc.* **11**, 339 (1957).
[5] R. J. Gillespie, *Molekülgeometrie*, Verlag Chemie, Weinheim (1975).
[6] K. W. Bagnall, R. W. M. D'Eye und J. H. Freeman, *J. Chem. Soc.* **1955**, 2320; *J. Chem. Soc.* **1955**, 3959; *J. Chem. Soc.* **1956**, 3385.
[7] K. Seppelt und D. Lentz, *Progr. Inorg. Chem.* **29**, 172 (1982).
[8] K. O. Christe, *Inorg. Chem.* **11**, 1215 (1972).
[9] O. Schmitz-Dumont und G. Bergerhoff, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **283**, 314 (1956).
[10] W. Abriel und H. Ehrhardt, *Angew. Chem.* **96**, 965 (1984); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23**, 963 (1984).
[11] W. Abriel und C. Friedrich, *Z. Naturforsch.* **40b**, 1691 (1985).
[12] L. R. Morss und W. R. Robinson, *Acta Crystallogr.* **B28**, 653 (1972).
[13] L. P. Battaglia, A. Bonamartini Corradi, M. Nardelli und M. E. Vidoni Tani, *J. Chem. Soc. Dalton* **1978**, 583.
[14] F. Lazarini, *Acta Crystallogr.* **B33**, 1957 (1977).
[15] F. Lazarini, *Acta Crystallogr.* **B36**, 2748 (1980).
[16] W. G. McPherson und E. A. Meyers, *J. Phys. Chem.* **72**, 3117 (1968).
[17] F. Lazarini, *Acta Crystallogr.* **B34**, 2288 (1978).
[18] F. Benachenhou, G. Mairesse, G. Novogrocki und D. Thomas, *J. Solid State Chem.* **65**, 13 (1986).
[19] F. Lazarini, *Acta Crystallogr.* **C43**, 637 (1987).
[20] F. Lazarini, *Acta Crystallogr.* **C41**, 1617 (1985).
[21] T. Okuda, M. Hiura, E. Koshimizu, H. Ishihara, Y. Kushi und H. Negita, *Chem. Lett.* **1982**, 1321.
[22] D. R. Schroeder und R. A. Jacobson, *Inorg. Chem.* **12**, 210 (1973).
[23] I. M. Vezzosi, L. P. Battaglia und A. Bonamartini Corradi, *Inorg. Chim. Acta* **89**, 151 (1984).
[24] F. Knödler, U. Ensinger, W. Schwarz und A. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **557**, 208 (1988).
[25] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **A32**, 751 (1976).
[26] E. W. J. L. Oomen, W. M. A. Smit und G. Blasse, *Chem. Phys. Lett.* **138**, 23 (1987).
[27] J. F. Sawyer und R. J. Gillespie, *Progr. Inorg. Chem.* **34**, 65 (1986).