

# Zur Stereochemie des freien Elektronenpaares in Verbindungen des vierwertigen Tellurs: Verzerrtes $\text{TeCl}_6^{2-}$ -Oktaeder in $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]\text{TeCl}_6$ , regulär oktaedrisches Anion in $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]\text{SnCl}_6$

On the Stereochemistry of Lone Pair Electrons in Compounds with Tetravalent Tellurium:  
Distorted  $\text{TeCl}_6^{2-}$ -Octahedron in  $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]\text{TeCl}_6$ ,  
Regular Octahedral Anion in  $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]\text{SnCl}_6$

Walter Abriel\* und Claudia Friedrich

Institut für Anorganische Chemie und SFB 173 der Universität Hannover, Callinstr. 9, D-3000 Hannover

Z. Naturforsch. **40b**, 1691–1697 (1985); eingegangen am 30. August 1985

Lone Pair Electrons, Tellurates, Stannates, Crystal Structure

Using 293 K diffractometer intensity data, the structures of  $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]\text{TeCl}_6$  and  $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]\text{SnCl}_6$  have been determined by single crystal X-ray technique and refined to a final  $R_w$  of 0.027 and 0.029, respectively. The yellow crystals of the tellurate are orthorhombic (space group  $Pnma$ ) with  $a = 22.952(2)$ ,  $b = 7.5414(4)$ ,  $c = 7.801(1)$  Å and  $Z = 4$ . This structure contains distorted  $\text{TeCl}_6^{2-}$  octahedra (distances  $\text{Te}-\text{Cl}$  min. 2.426(1), max. 2.672(1) Å) with approximate 2mm point symmetry. In contrast, the  $\text{SnCl}_6^{2-}$  ion in the second title compound is octahedral with only small deviations from  $m\bar{3}m$  symmetry (distances  $\text{Sn}-\text{Cl}$  mean: 2.438(3) Å). The colourless crystals of this tin compound are orthorhombic (space group  $Pnma$ ) with  $a = 17.6082(9)$ ,  $b = 7.1809(3)$ ,  $c = 10.190(1)$  Å and  $Z = 4$ . Considering the  $\text{TeX}_6^{2-}$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) salts known to date, a distorted species is an exception, although a distortion is predicted by the VSEPR theory. The results agree with the rules for the appearance of a static stereochemical effect of the lone pair electrons in the  $\text{TeX}_6^{2-}$  species.

## Einführung

Für Systeme der Form  $\text{AX}_6\text{E}$  (sechs bindende, ein nichtbindendes Elektronenpaar in der Valenzschale des Zentralatoms) wird nach der VEPA-Theorie [1] eine verzerrt-oktaedrische Koordination erwartet. Für  $\text{XeF}_6$  [2] und das isoelektronische  $\text{IF}_6^-$  [3] kann eine solche durch spektroskopische Untersuchungen und Röntgenbeugungsexperimente nachgewiesen werden. Die analogen Anionen  $\text{TeX}_6^{2-}$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) mit 14 Elektronen in der Valenzschale des Te-Atoms zeigten nach ersten Kristallstrukturanalysen überraschend eine reguläre oktaedrische Struktur [4]. Sie wurde über Raman-Spektroskopie [5], NQR-Spektroskopie [6] und Elektronenspektren [7] bestätigt. Folglich klassifizierte Gillespie diese Systeme als von der VEPA-Regel ausgenommen [8].

Die IR-aktiven Schwingungen  $T_{1u}$  ( $\nu_3$  und  $\nu_4$ ) des  $\text{TeX}_6^{2-}$ -Oktaeders sind jedoch verhältnismäßig breit, ein Hinweis auf vibronische Kopplung zwischen dem Grundzustand (Konfiguration  $a_{1g}\sigma^*$ ) und dem ersten angeregten Zustand (Konfiguration  $a_{1g}\sigma^*$ ,  $t_{1u}\sigma^*$ ) [9]. Erwartungen, über Kristallstrukturanalysen bei

Temperaturen bis herab zu 12 K eine verzerrte Spezies nachweisen zu können, wurden jedoch bei Untersuchungen an  $\text{Rb}_2\text{TeBr}_6$  nicht erfüllt [10]. Wie Pearson [11] vermutete, wird die oktaedrisch gemittelte Kristallfeld stabilisiert, das bei den Phasen  $\text{A}_2\text{TeX}_6$  ( $A = \text{K}, \text{NH}_4, \text{Rb}, \text{Cs}$ ;  $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) mit einer Antifluorit-Anordnung der Kationen und Anionen realisiert ist.

Der Übergang von der dynamisch verzerrten Struktur des  $\text{TeX}_6^{2-}$ -Ions (gemittelte Symmetrie  $m\bar{3}m$ ) zu einer statisch verzerrten Spezies sollte durch eine entsprechende Erniedrigung der Symmetrie des Kristallfeldes erreicht werden. Eine kürzlich vorgestellte Strukturanalyse an  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O}, \text{HF})_7\text{TeBr}_6$  [12] bestätigte diese Überlegung, es resultierte ein statisch verzerrtes Anion mit 2mm-Symmetrie. Spekulationen von Dahan und Lefèbvre-Soubeyran [13] über den Einfluß von Wasserstoffbrückenbindungen bei einer Verzerrung des  $\text{TeX}_6^{2-}$ -Oktaeders wurden im Zusammenhang mit Untersuchungen an  $(\text{enH}_2)\text{TeCl}_6$  und  $(\text{enH}_2)\text{SnCl}_6$  [14] zurückgewiesen. In der zuletzt zitierten Arbeit wurden erstmals die Regeln für die Realisierung einer statischen Verzerrung bzw. Nichtverzerrung (= dynamische Verzerrung mit gemitteltem regulärem Oktaeder) formu-

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

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen  
0340-5087/85/1200-1691/\$ 01.00/0

liert. Für die Aufstellung dieser Regeln wurden die wichtigsten Ergebnisse der hier vollständig wiederzugebenden Untersuchungen an den Titelverbindungen bereits mitberücksichtigt. Der Vergleich mit den entsprechenden Verbindungen mit  $\text{SnX}_6^{2-}$ -Anionen (ein  $\text{AX}_6$ -System mit nur bindenden Elektronenpaaren in der Valenzschale des Zentralatoms) ist wünschenswert, da diese Systeme einen Standard für die Diskussion von Bindungsabständen und -winkeln vorgeben.

### Experimentelles

$\text{TeO}_2$  und 1,3-Diaminopropan werden in äquimolaren Mengen in möglichst wenig heißer, konzentrierter Salzsäure gelöst. Aus den vereinigten Lösungen bilden sich die gelben Kristalle des Tellurats nach mehrstündigem Stehenlassen bei Raumtemperatur. Nach Abtrennen des Produkts kann es durch Umkristallisieren in konz. HCl weiter gereinigt wer-

den; die Kristalle werden über KOH getrocknet. Für die Darstellung des Stannats wird analog verfahren (Edukte  $\text{SnCl}_4$  und 1,3-Diaminopropan). Unter den hier primär gewachsenen farblosen Kristallen sind bereits Individuen ausreichender Güte für eine röntgenographische Untersuchung vorhanden. Im Gegensatz dazu sind die Kristalle des Tellurats stark gestört. Erst nach langsamer Kristallisation aus der kalten Lösung über KOH (drei bis vier Wochen) kann ein geeignetes Exemplar gewonnen werden. Das Tellurat ist gegenüber Luftfeuchtigkeit wesentlich empfindlicher als die Alkali-hexahalogenotellurate(IV) und  $(\text{enH}_2)\text{TeCl}_6$  [14]; hydrolytische Zersetzung erfolgt nach einigen Minuten (Farbwechsel gelb nach farblos).

Präzessionsaufnahmen mit in Glaskapillaren eingeschlossenen Einkristallen lieferten die groben Abmessungen der Elementarzelle, Laue-Symmetrie und die gesetzmäßigen Auslöschungen. Für beide Verbindungen wurde die Raumgruppe  $\text{Pnma}$  (#62) im Verlauf der Strukturverfeinerung bestätigt. Wei-

Tab. I. Daten zur Kristallstrukturanalyse.

	$[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]\text{TeCl}_6$	$[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]\text{SnCl}_6$
Kristallform (Flächen)	Plättchen nach $\{100\}$ , mit $(\bar{1}11)$ , $(1\bar{1}\bar{1})$ , $(1\bar{1}1)$ , $(\bar{1}1\bar{1})$	Plättchen nach $\{100\}$ , mit $\{010\}$ , $\{001\}$
Kristallabmessung [mm]	$0,038 \times 0,76 \times 0,38$	$0,034 \times 0,28 \times 0,19$
Röntgenographische Dichte $[\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}]$	2,049	2,101
Diffraktometer	beide: SIEMENS-STOE AED 2, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator	
Bestimmung der Gitterkonstanten		
aus Anzahl Reflexen	38	30
im $\theta$ -Bereich	$9-18,5^\circ$	$11,4-23,3^\circ$
Gitterkonstanten bei 293 K	$a = 22,952(2)$ , $b = 7,5414(4)$ , $c = 7,801(1)$ Å	$a = 17,6082(9)$ , $b = 7,1809(3)$ , $c = 10,190(1)$ Å
Intensitätsmessung:		
max. $\sin \theta/\lambda$ [ $\text{Å}^{-1}$ ]	0,5944	0,5947
Bereich für $h, k, l$	$\bar{9}, \bar{9}$ bis 28, 9, 9	$\bar{4}, \bar{9}, \bar{4}$ bis 20, 9, 12
Scan-Modus, min. Scan-Winkel, max. Scan-Zeit	$\Omega$ , $1,6^\circ$ , 36 s	$\Omega$ , $1,2^\circ$ , 36 s
Referenzreflexe	$431, 632, 431$	$723, 723, 723$
Intensitätsschwankung	$< 1,6\%$	$< 1\%$
Anzahl der gemessenen Reflexe	3939	3521
unabhängige Reflexe	1190	1231
beobachtete Reflexe	1190	1010
Kriterium für beobachtete Reflexe	$F > 0$	$F > 2\sigma(F)$
$R_{\text{int}}$	0,069	0,054
Absorptionskorrektur:		
$\mu$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	31,27	29,67
min./max. Transmission	0,32–0,89	0,58–0,91
Strukturmodell	Schweratome über direkte Methoden, C,N-Bestimmung über $\Delta F$ -Synthesen	
Strukturverfeinerung:		
abschließender $R$ -Wert	0,044	0,042
$R_w = \sum \Delta F \sqrt{w} / \sum F_o \sqrt{w}$ mit $w = 1/(\sigma(F))^2$	0,027	0,029
max. $ \Delta /\sigma$ im letzten Verfeinerungszykl.	$< 0,002$	$< 0,002$
max. und min. $\Delta\rho$ [ $\text{el}/\text{Å}^3$ ]	0,27, $-0,2$	0,3, $-0,27$

tere Daten zur Kristallstrukturanalyse können der Tab. I entnommen werden\*.

Atomformfaktoren für die neutralen Atome wurden den Internationalen Tabellen [15] entnommen. Zur Strukturlösung und Verfeinerung diente das Programm STRUCSY aus dem Software-Paket des Diffraktometers. Fourier-IR-Spektren von beiden Verbindungen wurden mit einem FIR 720 M (Beckmann Instruments) aufgezeichnet (Nujol-Verreibung auf Polyethylenplatten).

## Ergebnisse und Diskussion

Die Atomkoordinaten für (PDA)TeCl<sub>6</sub> ((PDA)<sup>2+</sup>=[H<sub>3</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>) und (PDA)SnCl<sub>6</sub> sind in Tab. II aufgeführt, die wichtigsten interatomaren Abstände und Winkel in Tab. III und IV.

Abb. 1 zeigt die Packung der Anionen (verzerrte Oktaeder) und Kationen (Ketten mit Konforma-

\* Eine Liste der beobachteten Strukturformfaktoren und der Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren kann beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51602, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. II. Lageparameter ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ( $\times 10^4$ ) mit Standardabweichung der letzten Stelle in Klammern.  $U_{\text{äqu}} = 1/3(U_{11}+U_{22}+U_{33})$ .

	x	y	z	$U_{\text{äqu}} [\text{Å}^2]$
1. [H <sub>3</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> ]TeCl <sub>6</sub> (Raumgruppe Pnma)				
Te	1145,7(2)	2500	2189,4(6)	477
Cl(1)	475,9(6)	4793(2)	3120(2)	799
Cl(2)	1862,0(6)	5040(1)	1067(2)	732
Cl(3)	621(1)	2500	-704(1)	829
Cl(4)	1657(1)	2500	5007(3)	962
N(1)	9209(3)	2500	652(9)	889
N(2)	7828(3)	2500	5585(9)	997
C(1)	9084(4)	2500	2476(13)	1039
C(2)	8471(4)	2500	3046(10)	914
C(3)	8398(4)	2500	4893(11)	889
2. [H <sub>3</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> ]SnCl <sub>6</sub> (Raumgruppe Pnma)				
Sn	8534,2(4)	2500	3358,9(6)	306
Cl(1)	9877(2)	2500	2787(3)	536
Cl(2)	7203(2)	2500	3888(3)	510
Cl(3)	8776(1)	4903(2)	5006(2)	454
Cl(4)	8310(1)	4943(2)	1768(2)	453
N(1)	-7237(5)	2500	-4012(8)	426
N(2)	-4961(5)	2500	-1877(8)	483
C(1)	-6545(8)	2500	-3251(12)	811
C(2)*	-5850(8)	1808(19)	-3740(13)	452
C(3)	-5099(6)	2500	-3329(11)	562

\* Lagenbesetzungsfaktor 1/2.

Te–Cl(1) (2×)	2,426(1)	Cl(3)–Te–Cl(2)	90,03(5)
–Cl(2) (2×)	2,672(1)	Cl(3)–Te–Cl(4)	180,0(1)
–Cl(3)	2,558(2)	Cl(1)–Te–Cl(1)	90,92(5)
–Cl(4)	2,492(2)	Cl(2)–Te–Cl(2)	91,60(4)
		Cl(3)–Te–Cl(1)	88,01(5)
		Cl(4)–Te–Cl(1)	92,00(5)
		Cl(1)–Te–Cl(2)	88,71(4)
Cl–Cl-Abstände im Anion		Kürzester Abstand zwischen Anionen	
Cl(1)–Cl(1)	3,458(2)	Cl(1)–Cl(1)	3,668(2)
–Cl(3) (2×)	3,464(3)	Cl(2)–Cl(2)	3,710(2)
–Cl(4) (2×)	3,538(2)	Cl(1)–Cl(3) (2×)	3,748(2)
–Cl(2)	3,568(2)	Cl(2)–Cl(4) (2×)	3,960(2)
Cl(2)–Cl(4) (2×)	3,652(3)		
–Cl(3) (2×)	3,700(2)		
–Cl(2)	3,831(2)		
Abstände und Winkel im Kation			
N(1)–C(1)	1,45(1)	N(1)–C(1)–C(2)	118,9(8)
N(2)–C(3)	1,42(1)	C(1)–C(2)–C(3)	114,2(8)
C(1)–C(2)	1,48(1)	C(2)–C(3)–N(2)	119,1(8)
C(2)–C(3)	1,45(1)		
Kürzeste Abstände Kation–Anion			
N(1)–Cl(2) (2×)	3,359(6)	N(2)–Cl(2) (2×)	3,201(6)
–Cl(3)	3,409(7)	–Cl(2) (2×)	3,282(6)

Tab. III. Interatomare Abstände [Å] und Winkel [°] in [H<sub>3</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>]TeCl<sub>6</sub>.

		Mit Librationskorrektur		Tab. IV. Interatomare Abstände [Å] und Winkel [°] in [H <sub>3</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> ]SnCl <sub>6</sub> .
Sn–Cl(1)	2,435(4)	2,447		
–Cl(2)	2,405(4)	2,416		
–Cl(3) (2×)	2,445(2)	2,453		
–Cl(4) (2×)	2,421(2)	2,429		
Mittelwert	2,429(3)	2,438		
Cl–Cl-Abstände im Anion		Kürzeste Abstände zwischen Anionen		
Cl(1)–Cl(4) (2×)	3,431(3)	Cl(1)–Cl(3) (2×)	3,763(3)	
–Cl(3) (2×)	3,442(3)	Cl(2)–Cl(4) (2×)	3,578(3)	
Cl(2)–Cl(4) (2×)	3,398(3)	Cl(3)–Cl(3)	3,730(2)	
–Cl(3) (2×)	3,456(4)	Cl(4)–Cl(4)	3,509(2)	
Cl(3)–Cl(4)	3,400(3)			
Cl(3)–Cl(3)	3,451(2)			
Winkel im Anion				
Cl(1)–Sn–Cl(4)	89,89(7)	Cl(1)–Sn–Cl(3)	89,72(7)	
Cl(1)–Sn–Cl(2)	179,1(1)	Cl(2)–Sn–Cl(3)	90,91(7)	
Cl(3)–Sn–Cl(3)	89,80(6)	Cl(3)–Sn–Cl(4)	88,66(6)	
Cl(4)–Sn–Cl(4)	92,87(6)			
Abstände und Winkel im Kation				
N(1)–C(1)	1,44(2)	N(1)–C(1)–C(2)	123(1)	
N(2)–C(3)	1,50(1)	C(1)–C(2)–C(3)	124(1)	
C(1)–C(2)	1,41(2)	C(2)–C(3)–N(2)	115,2(9)	
C(2)–C(3)	1,47(2)			
C(2)–C(2)	0,99(2)			
Kürzeste Abstände Kation–Anion				
N(1)–Cl(3) (2×)	3,442(8)	N(2)–Cl(3) (2×)	3,393(7)	
–Cl(4) (2×)	3,448(7)	–Cl(3) (2×)	3,400(8)	
–Cl(4) (2×)	3,489(7)			

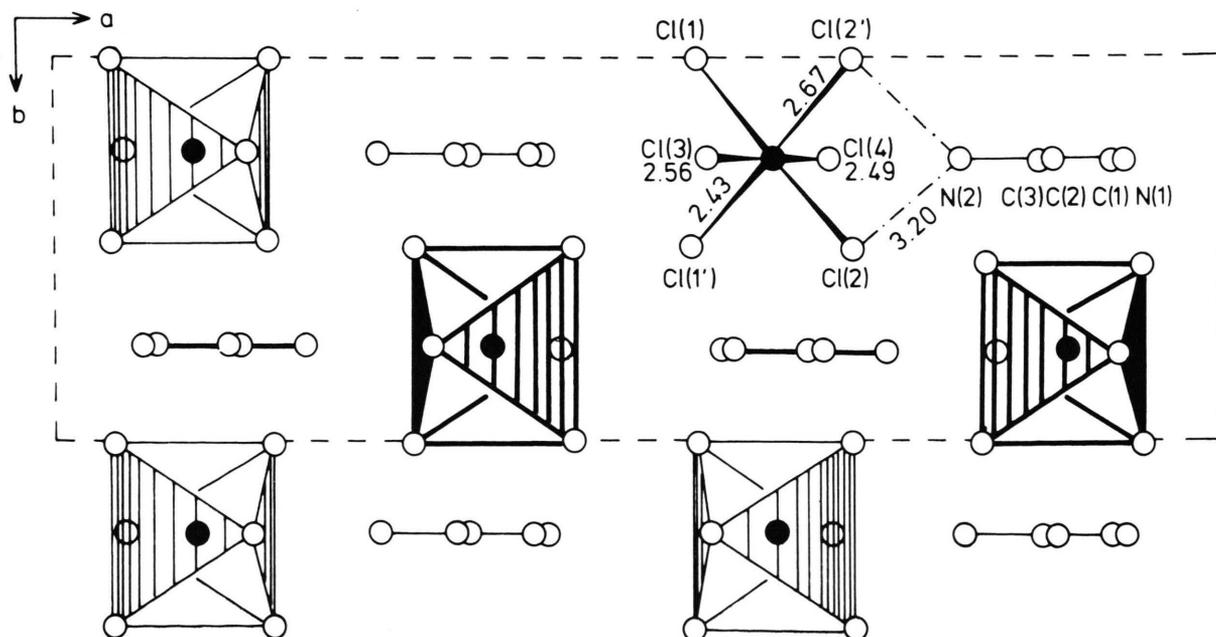


Abb. 1. Projektion der Struktur von [H<sub>3</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>]TeCl<sub>6</sub> auf (001). Unterschiedliche Strichstärken dokumentieren die unterschiedlichen Höhen der über Wasserstoff-Brückenbindungen (Symbol Punkt–Strich) verknüpften Kation–Anion-Gruppen. Die Elementarzelle ist gestrichelt eingezeichnet, wichtige Abstände in Å.

tion „all staggered“) in der Kristallstruktur von (PDA)TeCl<sub>6</sub>. Die Koordinationsverhältnisse der Ionen untereinander erinnern an den Kochsalz-Typ. Die Anionen kommen sich mit einem minimalen Cl–Cl-Kontakt von 3,67 Å ähnlich nah wie in den A<sub>2</sub>MX<sub>6</sub>-Phasen mit Antifluorit-Struktur (in (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TeCl<sub>6</sub>: 3,64 Å [16]). Es werden zwei kurze (2,43 Å), zwei lange (2,67 Å) und zwei mittlere (2,49 bzw. 2,56 Å) Atomabstände Te–Cl im Anion gemessen. Deren Mittelwert von 2,541(1) Å entspricht ziemlich genau dem Te–Cl-Abstand in der regulär oktaedrischen Spezies (wie etwa in (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TeCl<sub>6</sub> [16] oder (enH<sub>2</sub>)TeCl<sub>6</sub> [14]). Die geringe Abweichung der Winkel Cl–Te–Cl von 90 bzw. 180° wird im SnCl<sub>6</sub><sup>2-</sup>-Ion bei den Winkeln Cl–Sn–Cl (z. B. in (PDA)SnCl<sub>6</sub> und (enH<sub>2</sub>)SnCl<sub>6</sub> [14]) ähnlich beobachtet. Bei Gleichheit der Abstände Te–Cl(3) und Te–Cl(4) würde annähernd die Punktsymmetrie 2mm (C<sub>2v</sub>) für das Anion zutreffen. Die Aufhebung der Entartung der T<sub>1u</sub>-Schwingung (ν<sub>3</sub>) des Oktaeders wird im FIR-Spektrum durch drei Banden bei 221, 224,5 und 227,5 cm<sup>-1</sup> dokumentiert.

Tab. V gibt einen Überblick über eine Auswahl von Te–Cl-Atomabständen; die entsprechenden Werte aus dieser Untersuchung sind mitaufgeführt. Mit der Separierung der Te–Cl-Abstände im Anion des (PDA)TeCl<sub>6</sub> ändert sich der Charakter der einzelnen Bindungen: Ein größerer ionischer Bindungsanteil kann für das Paar Te–Cl(2) mit dem langen Abstand (2,67 Å) angenommen werden; der 3,0-Å-Abstand in Te<sub>6</sub>O<sub>11</sub>Cl<sub>2</sub> wird dem Ionenpaar (–O)<sub>3</sub>Te<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> zugeordnet. Damit erhöht sich die Basizität des Cl(2)-Teilchens. Der kurze Abstand

Cl(2)–N(2) mit 3,2 Å ist deshalb nicht verwunderlich. Nach Wells [21] kann dieser als Wasserstoffbrücken-Kontakt Cl–H–N angesehen werden. Für das andere Stickstoffatom des Kations (N(1)) dagegen können keine vergleichbaren Wechselwirkungen diskutiert werden.

Auch für (PDA)SnCl<sub>6</sub> kann eine Ionenpackung analog der NaCl-Struktur beobachtet werden (Abb. 2), diese weicht allerdings im Vergleich mit der Packung in (PDA)TeCl<sub>6</sub> noch mehr von der „idealen“ Topologie ab. Augenfällig ist der Unterschied in der Konformation der Kohlenwasserstoffkette und in der Position dieser Kette gegenüber dem Anion. In der Zinnverbindung liegen die (Nichtwasserstoff-)Atome des Kations mit Ausnahme des Atoms C(2) in der Spiegelebene. Durch die positionelle Fehlordnung von C(2) werden die üblichen Bindungsabstände und -winkel realisiert, dabei ist der hintere Teil der Kette (C(1) bis N(2)) ekliptisch angeordnet, der vordere Teil (C(3) bis N(1)) orientiert sich auf Lücke. Die kürzesten Abstände N–Cl sind mit 3,39 Å länger als eine bindende Wechselwirkung über Wasserstoffbrücken. Offensichtlich führen letztere bei (PDA)TeCl<sub>6</sub> zu der im Vergleich mit (PDA)SnCl<sub>6</sub> unterschiedlichen Orientierung der Ionen zueinander; bei gleichen Bindungsverhältnissen zwischen Kationen und Anionen sollte wie bei den Phasen (enH<sub>2</sub>)MCl<sub>6</sub> (M = Sn, Te) [14] Isotypie resultieren. Das SnCl<sub>6</sub><sup>2-</sup>-Anion kann als regulär oktaedrisch bezeichnet werden. Die geringen Abweichungen von der idealen m $\bar{3}$ m-Symmetrie ergeben sich zwangsläufig bei einer Strukturverfeinerung mit einer niedrigeren Punktsymmetrie des Zentralteilchens. Im FIR-Spektrum werden die Banden ν<sub>3</sub> (311 cm<sup>-1</sup>) und ν<sub>4</sub> (159 cm<sup>-1</sup>) der T<sub>1u</sub>-Oktaederschwingungen registriert. Die Temperaturfaktoren des SnCl<sub>6</sub><sup>2-</sup>-Ions können unter Annahme von Libration der starren Gruppe berechnet werden (Programm XANADU [22]). Der R-Index für die Übereinstimmung der beobachteten mit den berechneten U<sub>ij</sub> beträgt 0,08, ein Wert, der die Richtigkeit dieses Modells für (PDA)SnCl<sub>6</sub> noch mäßig gut belegt (daraus berechnete korrigierte Sn–Cl-Abstände sind in der Tab. IV mitaufgenommen). Für das TeCl<sub>6</sub><sup>2-</sup>-Ion in (PDA)TeCl<sub>6</sub> wird in einem analogen Verfahren ein R-Wert von 0,16 berechnet; hier kann nicht mehr von einem starren komplexen Anion gesprochen werden!

Die an anderer Stelle [14] abgeleiteten und formulierten Regeln für das Auftreten (bzw. für die

Tab. V. Dispersion der Te–Cl-Atomabstände.

Ion/Verbindung	Abstand [Å]	Literatur
TeCl <sub>3</sub> <sup>+</sup> TeCl <sub>3</sub> AlCl <sub>4</sub>	2,28	[17]
TeCl <sub>4</sub>	2,32*	[18]
TeCl <sub>6</sub> <sup>2-</sup> (PDA)TeCl <sub>6</sub>	2,43	diese Arbeit
TeCl <sub>6</sub> <sup>2-</sup> (PDA)TeCl <sub>6</sub>	2,49	diese Arbeit
TeCl <sub>6</sub> <sup>2-</sup> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> TeCl <sub>6</sub>	2,54	[16]
TeCl <sub>6</sub> <sup>2-</sup> (PDA)TeCl <sub>6</sub>	2,56	diese Arbeit
TeCl <sub>6</sub> <sup>2-</sup> (PDA)TeCl <sub>6</sub>	2,67	diese Arbeit
TeCl <sub>4</sub>	2,93**	[18]
Te <sub>6</sub> O <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub>	3,0	[19]
H <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> (TeO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Cl „Rodalquilarit“	3,06	[20]

\* Endständig; \*\* Cl-Brücke.

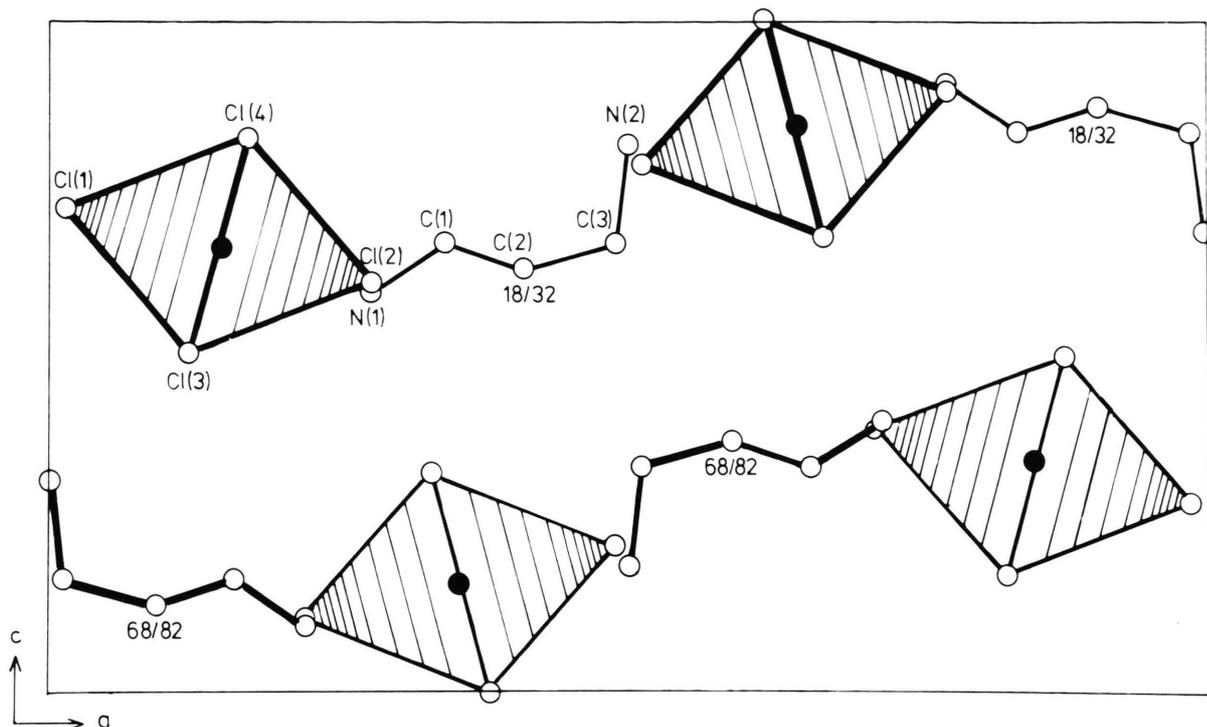


Abb. 2. Projektion der Struktur von  $\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3\text{SnCl}_6$  auf (010); gezeigt ist der Inhalt einer Elementarzelle. Unterschiedliche Strichstärken dokumentieren die unterschiedlichen Höhen der Schwerpunkte der Ionen (dünner Strich:  $y = 1/4$ ; dicker Strich:  $y = 3/4$ ). Das Atom C(2) ist fehlgeordnet, die Kohlenwasserstoffkette tritt mit diesem Atom aus der Spiegelebene heraus (Höhenangaben in 1/100 der b-Achse).

Verhinderung) eines statischen stereochemischen Effekts bei  $\text{TeX}_6^{2-}$ -Spezies sind mit der hier vorgestellten Struktur des (PDA) $\text{TeCl}_6$  bestätigt.

Regel Nr. 3 besagt:

Mit dem Te-Atom auf einem Gitterpunkt mit azentrischer Punktsymmetrie folgt eine statische Verzerrung des  $\text{TeX}_6^{2-}$ -Anions. Die resultierende Symmetrie ist 4mm, 2mm oder 3m entsprechend

den drei unabhängigen Komponenten der  $T_{1u}$ -Deformationsschwingung des Oktaeders.

Obwohl die Punktsymmetrie des Sn-Atoms in (PDA) $\text{SnCl}_6$  die gleiche ist wie die des Te-Atoms in (PDA) $\text{TeCl}_6$  (m), wird das  $\text{SnCl}_6^{2-}$ -Ion als  $\text{AX}_6$ -System erwartungsgemäß nicht verzerrt.

Für die Aufzeichnung der FIR-Spektren danken wir Herrn Dr. H. Ehrhardt, Universität Hannover.

- [1] R. J. Gillespie und R. S. Nyholm, *Q. Rev. Chem. Soc.* **10**, 339 (1957).
- [2] K. Seppelt und D. Lentz, *Progr. Inorg. Chem.* **29**, 172 (1982).
- [3] K. O. Christe, *Inorg. Chem.* **11**, 1215 (1972).
- [4] I. D. Brown, *Can. J. Chem.* **42**, 2758 (1964).
- [5] D. M. Adams und D. M. Morris, *J. Chem. Soc. (A)* **1967**, 2067.
- [6] N. N. Greenwood, in: *Nature et Propriétés des Liaisons de Coordination*, S. 104–116. Paris: Editions du CNRS (1970).
- [7] D. A. Couch, C. J. Wilkins, G. R. Rossman und H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 307 (1970).
- [8] R. J. Gillespie, *Molekülgeometrie*, Verlag Chemie, Weinheim 1975.
- [9] D. J. Stufkens, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **89**, 1185 (1970).
- [10] W. Abriel und J. Ihringer, *J. Solid State Chem.* **52**, 274 (1984).
- [11] R. G. Pearson, *Symmetry Rules for Chemical Reactions*, Wiley & Sons, New York 1976.
- [12] W. Abriel und H. Ehrhardt, *Angew. Chem.* **96**, 965

- (1984) und *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 963 (1984).
- [13] F. Dahan und O. Lefèbvre-Soubeyran, *Acta Crystallogr.* **B 32**, 2863 (1976).
- [14] W. Abriel, *Acta Crystallogr.*, im Druck.
- [15] *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham 1974.
- [16] A. C. Hazell, *Acta Chem. Scand.* **20**, 165 (1966).
- [17] B. Krebs, B. Buss und D. Altena, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **386**, 257 (1971).
- [18] B. Buss und B. Krebs, *Inorg. Chem.* **10**, 2795 (1971).
- [19] W. Abriel, *Z. Naturforsch.* **36b**, 405 (1981).
- [20] Y. Dusausoy und J. Protas, *Acta Crystallogr.* **B 25**, 1551 (1969).
- [21] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, S. 357, Clarendon Press, Oxford 1984.
- [22] P. Roberts und G. Sheldrick, unveröffentlicht.