

Tetraphenylphosphonium-hexachlorodizinkat und -hexachlorodicadmat, (PPh₄)₂Zn₂Cl₆ und (PPh₄)₂Cd₂Cl₆

Tetraphenylphosphonium Hexachlorodizincate und Hexachlorodicadmate,
(PPh₄)₂Zn₂Cl₆ und (PPh₄)₂Cd₂Cl₆

Jörg Hubertus Wilhelm und Ulrich Müller*

Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

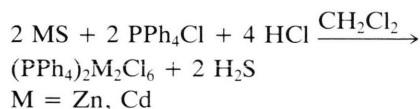
Z. Naturforsch. **44b**, 1037–1040 (1989); eingegangen am 26. April 1989

Hexachlorodizincate, Hexachlorodicadmate, Synthesis, Crystal Structure

The title compounds were obtained by the reactions of PPh₄Cl, HCl and ZnS or CdS in CH₂Cl₂. Their crystal structures were determined by X-ray diffraction. (PPh₄)₂Zn₂Cl₆: $a = 973.6(1)$, $b = 982.6(2)$, $c = 1296.7(3)$ pm, $\alpha = 107.93(2)$, $\beta = 94.50(2)$, $\gamma = 100.91(2)^\circ$, $R = 0.036$ for 2237 unique observed reflexions. (PPh₄)₂Cd₂Cl₆: $a = 977.1(2)$, $b = 997.5(3)$, $c = 1306.6(3)$ pm, $\alpha = 108.81(2)$, $\beta = 94.18(2)$, $\gamma = 100.24(2)^\circ$, $R = 0.050$ for 1921 reflexions. Both compounds are isotypic in the triclinic space group P1 and consist of PPh₄⁺ ions and dimeric, centrosymmetric M₂Cl₆²⁻ ions in which the tetrahedrally coordinated metal atoms are linked *via* chloro bridges.

Synthese von (PPh₄)₂Zn₂Cl₆ und (PPh₄)₂Cd₂Cl₆

Verschiedene anionische Thiohalogenokomplexe von Arsen und Antimon sind aus Arsen- bzw. Antimonsulfid durch Reaktion mit PPh₄X und HX zugänglich (X = Cl, Br, I; [1]). In der Absicht, durch analoge Reaktionen Thiochlorokomplexe von Zink und Cadmium herzustellen, haben wir Zinksulfid bzw. Cadmiumsulfid mit Tetraphenylphosphoniumchlorid und Chlorwasserstoff in Dichlormethan umgesetzt. Als Reaktionsprodukte haben wir dabei jedoch nur Chlorozinkate bzw. Chlorocadmate erhalten. Bei der fraktionierten Kristallisation scheidet sich im Falle des Zinks zuerst (PPh₄)₂Zn₃Cl₈ aus, dann (PPh₄)₂Zn₂Cl₆ und zum Schluß PPh₄Zn₂Cl₅. Umgekehrt kristallisiert von den Chlorocadmaten zuerst eine chlorreichere Verbindung, dann (PPh₄)₂Cd₂Cl₆ und zum Schluß (PPh₄)₂CdCl₄. In beiden Fällen sind (PPh₄)₂Zn₂Cl₆ bzw. (PPh₄)₂Cd₂Cl₆ die Hauptprodukte:



Im IR-Spektrum der kristallinen Probe erscheinen die ZnCl-Valenzschwingungen der terminalen Cl-Atome des Zn₂Cl₆²⁻-Ions bei 238 cm⁻¹ und 276 cm⁻¹

als starke Doppelbande, während eine schwache Bande bei 198 cm⁻¹ einer Schwingung des Zn₂Cl₂-Rings zuzuordnen ist. Beim Cd₂Cl₆²⁻-Ion tritt eine starke Absorption bei 280 cm⁻¹ auf (terminale νCdCl).

Kristallstrukturen

(PPh₄)₂Zn₂Cl₆ und (PPh₄)₂Cd₂Cl₆ kristallisieren isotyp mit den in Tab. I angegebenen Gitterparametern. Die Verbindungen sind aus PPh₄⁺-Ionen und dimeren, zentrosymmetrischen Ionen Zn₂Cl₆²⁻ bzw. Cd₂Cl₆²⁻ aufgebaut. Die Anionen bestehen wie ein Al₂Cl₆-Molekül aus zwei kantenverknüpften Tetraedern (Abb. 1). Die gleichen Anionen wurden bereits früher mit anderen Kationen beobachtet, nämlich in [V₂Cl₃(THF)₆]₂Zn₂Cl₆ [2] und in [PPh₃CH₂Ph]₂Cd₂Cl₆ [3]. Die dort gefundenen Bindungsabstände stimmen sehr gut mit unseren Werten

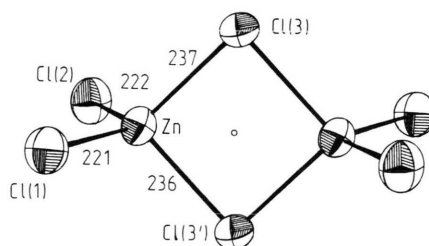


Abb. 1. Das Zn₂Cl₆²⁻-Ion mit Ellipsoiden der thermischen Schwingung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 20 °C). Abstandsangaben in pm.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. U. Müller.

	(PPh ₄) ₂ Zn ₂ Cl ₆	(PPh ₄) ₂ Cd ₂ Cl ₆
<i>a</i>	973,6(1) pm	977,1(2) pm
<i>b</i>	982,6(2) pm	997,5(3) pm
<i>c</i>	1296,7(3) pm	1306,6(3) pm
α	107,93(2)°	108,81(2)°
β	94,50(2)°	94,18(2)°
γ	100,91(2)°	100,24(2)°
<i>V</i>	1146 · 10 ⁻³⁰ m ³	1175 · 10 ⁻³⁰ m ³
<i>Z</i>	1	1
Dichte (berechnet)		
Raumgruppe	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$
Meßgerät	Vierkreisdiffraktometer	Enraf-Nonius CAD4
Strahlung	CuK α	MoK α
Meßtemperatur	20 °C	20 °C
Zahl der Reflexe zu Gitterkonstantenberechnung	24; 9° < θ < 50°	24; 7° < θ < 18°
Meßbereich	2° < θ < 55°	1° < θ < 20°
Abtastung	ω - θ -scan, $\Delta\omega$ = 1,6°	ω - θ -scan, $\Delta\omega$ = 1,5°
Zahl der gemessenen Reflexe (alle symmetrieunabhängig)	2311	2065
Unbeobachtete Reflexe ($F < 2\sigma(F)$)	74	144
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationsfaktor, Absorption	
Linearer Absorptionskoeffizient μ	52,0 cm ⁻¹	12,4 cm ⁻¹
Transmissionsfaktoren	0,33 bis 0,43	0,84 bis 0,90
Strukturbestimmung	Patterson-Synthese	
Verfeinerung	Minimieren von $\Sigma(F_o - F_c)^2$, Einheitsgewichte	
Restriktionen	ein gemeinsamer isotroper Temperaturfaktor für alle H-Atome	
Verwendete Rechenprogramme	[13–15]	
Atomformfaktoren, f' , f''	[16, 17]	
$R = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	3,6%	5,0%

Tab. I. Kristalldaten und Angaben zu den Strukturbestimmungen*.

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53913, des Autors und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

überein (Tab. II). Weitere gleichartig aufgebaute Anionen sind Hg₂Cl₆²⁻ mit verschiedenen Kationen [4, 5], Cd₂Br₆²⁻ mit [Cu₃(S₂CNBU₂)₆]²⁺ als Kation [6] sowie Hg₂Br₆²⁻ und Hg₂I₆²⁻ mit verschiedenen Kationen [5, 7–10].

Tab. II. Bindungsabstände (pm) und Winkel (Grad).

	(PPh ₄) ₂ Zn ₂ Cl ₆	(PPh ₄) ₂ Cd ₂ Cl ₆
M–Cl(1)	221,2(2)	240,0(3)
M–Cl(2)	221,9(1)	240,7(3)
M–Cl(3)	236,9(2)	256,3(4)
M–Cl(3')	236,0(2)	254,2(4)
P–C(16)	178,1(5)	178(1)
P–C(26)	180,6(5)	178(1)
P–C(36)	179,0(5)	180(1)
P–C(46)	180,3(5)	180(1)
C–C	135,6 bis 141,3(9)	135 bis 140(2)
Cl(1)–M–Cl(2)	116,8(1)	119,4(1)
Cl(1)–M–Cl(3)	110,9(1)	109,9(1)
Cl(1)–M–Cl(3')	112,1(1)	113,6(1)
Cl(2)–M–Cl(3)	110,1(1)	106,9(1)
Cl(2)–M–Cl(3')	112,2(1)	113,4(1)
Cl(3)–M–Cl(3')	91,6(1)	88,3(1)

Die Kationen sind im Kristall in Zickzacklinien längs *b* angeordnet, mit Abständen P...P von 651,8 und 671,0 pm. Diese Anordnung ist ähnlich wie im β -(AsPh₄)₂UCl₆ · 2 CH₂Cl₂-Typ [11]. Wie dort bilden die Zickzacklinien Schichten, jedoch mit den Ebenen der Zickzacklinien senkrecht und nicht parallel zur Schicht.

Die Atomkoordinaten sind in Tab. III aufgeführt.

Experimenteller Teil

ZnS wurde sowohl als Zinkblende wie als Wurtzit eingesetzt, von CdS wurde ebenfalls die kubische wie die hexagonale Modifikation eingesetzt; die Synthese erfolgte nach [12]. Tetraphenylphosphoniumchlorid (Fluka) wurde bei 100 °C i. Vak. 24 h lang getrocknet. HCl wurde einer Stahlflasche entnommen und durch H₂SO₄ geleitet.

(PPh₄)₂Zn₂Cl₆. 1,2 g ZnS wurden in einer Lösung von 3,85 g PPh₄Cl (11,3 mmol) in 80 ml trockenem CH₂Cl₂ suspendiert. Ein langsamer Strom HCl-Gas wurde durch die Lösung geleitet, bis sich 0,7 g des ZnS (7,18 mmol) gelöst hatten. Das ungelöste ZnS

Tab. III. Atomkoordinaten und Parameter für den äquivalenten isotropen Temperaturfaktor [18] $\exp(-8\pi^2 U \sin^2 \theta / \lambda^2)$, U-Werte in Å².

(PPh ₄) ₂ Zn ₂ Cl ₆					(PPh ₄) ₂ Cd ₂ Cl ₆				
Atom	x	y	z	U	x	y	z	U	
M	0,0849(1)	0,1302(1)	0,4579(1)	0,0448(4)	0,0886(1)	0,1429(1)	0,4540(1)	0,0502(6)	
Cl(1)	0,1086(2)	0,0918(2)	0,2837(1)	0,062(1)	0,1157(4)	0,0979(4)	0,2655(2)	0,067(2)	
Cl(2)	0,1895(2)	0,3500(2)	0,5756(1)	0,059(1)	0,2014(4)	0,3736(3)	0,5881(3)	0,068(2)	
Cl(3)	0,1520(1)	-0,0558(1)	0,5178(1)	0,052(1)	0,1617(3)	-0,0553(3)	0,5172(3)	0,059(2)	
P	0,5546(1)	0,1853(1)	0,8317(1)	0,035(1)	0,5533(3)	0,1881(3)	0,8354(2)	0,037(2)	
C(11)	0,5541(6)	-0,0309(6)	0,6339(4)	0,045(3)	0,556(1)	-0,026(1)	0,636(1)	0,043(8)	
C(12)	0,5132(6)	-0,1729(7)	0,5615(5)	0,052(4)	0,519(1)	-0,165(1)	0,560(1)	0,051(8)	
C(13)	0,4267(6)	-0,2794(7)	0,5885(5)	0,052(4)	0,438(1)	-0,269(2)	0,590(1)	0,054(9)	
C(14)	0,3803(7)	-0,2461(7)	0,6880(5)	0,064(4)	0,392(2)	-0,238(2)	0,690(1)	0,077(9)	
C(15)	0,4200(7)	-0,1067(7)	0,7609(5)	0,063(4)	0,430(2)	0,101(1)	0,764(1)	0,061(9)	
C(16)	0,5090(5)	0,0040(5)	0,7355(4)	0,038(3)	0,513(1)	0,009(1)	0,737(1)	0,034(7)	
C(21)	0,3720(6)	0,2724(6)	0,9851(4)	0,046(4)	0,367(1)	0,271(1)	0,987(1)	0,047(8)	
C(22)	0,2412(7)	0,2982(6)	1,0113(5)	0,057(4)	0,236(2)	0,292(1)	1,010(1)	0,057(9)	
C(23)	0,1342(6)	0,2802(6)	0,9287(5)	0,056(4)	0,129(1)	0,274(1)	0,931(1)	0,055(8)	
C(24)	0,1545(6)	0,2379(6)	0,8222(5)	0,055(4)	0,153(1)	0,231(1)	0,825(1)	0,058(9)	
C(25)	0,2830(5)	0,2101(6)	0,7939(4)	0,051(3)	0,280(1)	0,208(1)	0,797(1)	0,055(9)	
C(26)	0,3928(5)	0,2292(5)	0,8772(4)	0,034(2)	0,391(1)	0,228(1)	0,879(1)	0,039(8)	
C(31)	0,5735(7)	0,4156(7)	0,7458(5)	0,051(4)	0,567(1)	0,410(1)	0,748(1)	0,051(8)	
C(32)	0,6452(8)	0,5114(8)	0,6992(6)	0,064(5)	0,639(2)	0,504(2)	0,701(1)	0,072(9)	
C(33)	0,7792(8)	0,5034(8)	0,6733(6)	0,058(5)	0,772(2)	0,495(2)	0,677(1)	0,064(9)	
C(34)	0,8419(8)	0,3987(8)	0,6953(5)	0,056(4)	0,838(2)	0,398(2)	0,702(1)	0,057(9)	
C(35)	0,7743(7)	0,3049(7)	0,7441(5)	0,049(4)	0,769(1)	0,310(1)	0,751(1)	0,053(8)	
C(36)	0,6371(6)	0,3131(6)	0,7699(4)	0,036(4)	0,634(1)	0,314(1)	0,774(1)	0,036(7)	
C(41)	0,7281(7)	0,3353(7)	1,0268(5)	0,046(4)	0,724(1)	0,340(1)	1,031(1)	0,050(9)	
C(42)	0,8270(7)	0,3518(8)	1,1145(6)	0,054(5)	0,820(1)	0,359(2)	1,118(1)	0,055(9)	
C(43)	0,8796(8)	0,2336(8)	1,1207(6)	0,060(5)	0,872(1)	0,246(2)	1,127(1)	0,067(9)	
C(44)	0,8344(7)	0,0995(8)	1,0408(5)	0,059(5)	0,831(1)	0,111(2)	1,047(1)	0,058(8)	
C(45)	0,7337(6)	0,0792(7)	0,9522(5)	0,045(4)	0,730(1)	0,091(1)	0,959(1)	0,045(9)	
C(46)	0,6800(6)	0,1984(6)	0,9462(4)	0,038(4)	0,677(1)	0,204(1)	0,950(1)	0,039(9)	

wurde abgefrittet. Aus dem Filtrat kristallisierte bei 5 °C eine erste Fraktion (0,4 g); sie wurde abgefrittet, ihre Elementaranalyse entspricht der Zusammensetzung (PPh₄)₂Zn₃Cl₈. Zur restlichen Lösung wurden einige Tropfen trockenes CCl₄ gegeben, worauf (PPh₄)₂Zn₂Cl₆ als zweite Fraktion kristallisierte (1,82 g); durch langsames Abziehen des Lösungsmittels wurden weitere drei Fraktionen der gleichen Zusammensetzung erhalten. Gesamtausbeute 3,0 g (83% bezogen auf umgesetztes ZnS). Eine letzte Fraktion hatte einen kleineren C- und größeren Cl-Gehalt, passend auf PPh₄Zn₂Cl₅. Für die Reaktion ist es unerheblich, ob Zinkblende oder Wurtzit eingesetzt wird.

P₂C₄₈H₄₀Zn₂Cl₆ (1022,3)

Ber. C 56,40 H 3,94 Cl 20,81,

Gef. C 56,09 H 3,51 Cl 20,93 (2. Fraktion).

(PPh₄)₂Cd₂Cl₆. Die Synthese erfolgt genauso wie die von (PPh₄)₂Zn₂Cl₆: 3,7 g PPh₄Cl (11 mmol), 3,45 g CdS (24 mmol), von denen 2,95 g (20 mmol) in Lösung gingen. Die erste Kristallfraktion enthielt etwa 34% C und 24% Cl (PPh₄Cd₃Cl₅?), die 2. bis 5. Fraktion bestanden aus (PPh₄)₂Cd₂Cl₆ (zusammen 2,5 g = 40% Ausbeute), und die folgende Fraktion enthielt mehr C und weniger Cl (passend auf (PPh₄)₂CdCl₄).

P₂C₄₈H₄₀Cd₂Cl₆ (1116,31)

Ber. C 51,65 H 3,61 Cl 19,06,

Gef. C 50,89 H 3,69 Cl 19,86 (2. Fraktion).

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für gewährte Unterstützung.

- [1] A. T. Mohammed und U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **523**, 45 (1985); U. Müller und A. T. Mohammed, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **533**, 65 (1986); A. T. Mohammed, V. Krug und U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **557**, 91 (1988); H. Sinning und U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **564**, 37 (1988); **566**, 18 (1988) und **568**, 49 (1988).
- [2] F. A. Cotton, S. A. Duraj und W. J. Roth, *Inorg. Chem.* **24**, 913 (1985).
- [3] J. C. J. Bart, I. W. Bassi und M. Calcaterra, *Acta Crystallogr.* **B36**, 2616 (1980).
- [4] T. J. Kistenmacher, M. Rossi, C. C. Chiang, R. P. v. Duyne und A. R. Siedle, *Inorg. Chem.* **19**, 3604 (1980).
- [5] P. L. Goggin, P. King, D. M. McEwan, G. E. Taylor, P. Woodward und M. Sandström, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 875.
- [6] J. A. Cras, A. Willemse, A. W. Gal und B. G. M. C. Hummelink-Peters, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **92**, 641 (1973).
- [7] K. Brodersen, G. Pezzeri und G. Thiele, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **502**, 209 (1983).
- [8] A. W. Gal, G. Beurskens, J. A. Cras, P. T. Beurskens und J. Willemse, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **95**, 157 (1976).
- [9] G. S. Harris, F. Inglis und J. McKechnie, *Chem. Commun.* **1967**, 442.
- [10] B. Zacharie, V. D. Wuest, M. J. Olivier und A. L. Beauchamp, *Acta Crystallogr.* **C41**, 369 (1985).
- [11] U. Müller, P. Klingelhöfer, J. Eicher und R. Bohrer, *Z. Kristallogr.* **168**, 121 (1984); E. Conradi, R. Bohrer, R. Weber und U. Müller, *Z. Kristallogr.* **181**, 187 (1987).
- [12] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3. Aufl., Bd. II, S. 1027 und 1045, F. Enke Verlag, Stuttgart (1978).
- [13] U. Müller, CADLP, Programm zur Auswertung und Lp-Korrektur von Diffraktometerdaten, Marburg (1971).
- [14] G. M. Sheldrick, SHELX-76 und SHELXS-86, Programme zur Kristallstrukturbestimmung bzw. -lösung, Cambridge (1976); Göttingen (1986).
- [15] C. K. Johnson, ORTEP, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee (1965).
- [16] D. T. Cromer und J. B. Mann, *Acta Crystallogr.* **A24**, 321 (1968).
- [17] D. T. Cromer und D. Liberman, *J. Chem. Phys.* **53**, 1891 (1970).
- [18] W. C. Hamilton, *Acta Crystallogr.* **12**, 609 (1959).