Zur Stereochemie des freien Elektronenpaares in AX₆E-Systemen, IX⁺ Statisch verzerrtes Anion in [(CH₃)₂HN(C₆H₄)NH(CH₃)₂]TeCl₆

On the Stereochemistry of the Lone-Pair Electrons in AX_6E -Systems, IX^+ Statically Distorted Anion in $[(CH_3)_2HN(C_6H_4)NH(CH_3)_2]TeCl_6$

André du Bois und Walter Abriel*

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

Herrn Prof. Dr. Dirk Reinen zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. 45b, 573-578 (1990); eingegangen am 25. Oktober 1989

Lone Pair Electrons, Tellurates, Crystal Structure

Using 293 K diffractometer intensity data, the crystal structure of $[(CH_3)_2HN(C_6H_4)NH(CH_3)_2]TeCl_6$ has been determined by single crystal X-ray technique and refined to a final R_W of 0.022. The yellow crystals are orthorhombic, space group Pna 2_1 , with a=17.565(2), b=8.4496(6), c=12.572(1) Å and Z=4. The $TeCl_6^{2-}$ anions show a strong statical distortion with Te–Cl distances from min. 2.39 to max. 2.78 Å. The symmetry rules for the stereochemistry of the lone pair electrons in AX_6E -systems are confirmed. The influence of hydrogen bonding on the type of distortion is also discussed.

Einführung

In unseren früheren Arbeiten [2–4] wurden die VSEPR-Regeln [5, 6] für die AX₆E-Systeme, die lange Zeit als deren Ausnahmen angesehen wurden, modifiziert und ergänzt. Demnach ist die Beobachtung einer dynamischen oder statischen Verzerrung des AX₆-Oktaeders abhängig von der Symmetrie des umgebenden Kristallfelds und damit von der Punktsymmetrie seiner Lage im Kristall.

Die Art der Verzerrung des anionischen AX₆E-Systems ist also durch die Wahl des Kations bestimmt. Die hier besonders interessierenden statischen Verzerrungen werden in einer Packung mit Kationen erreicht, die möglichst stark von einer kugeligen und zentrischen Form abweichen. Damit ist die Chance für den Aufbau eines azentrischen Kristallfelds um das Anion, Voraussetzung für dessen statische Verzerrung, am größten.

Die Verzerrung eines Oktaeders wird nach Shannon [7] definiert als $\Delta = 1/6 \Sigma [(R_i - \bar{R})/\bar{R}]^2$, wobei \bar{R} die gemittelte Bindungslänge und R_i eine

Neue Adresse: Institut für Anorganische Chemie der Universität, Postfach 397, D-8400 Regensburg.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen 0932–0776/90/0500–0573/\$ 01.00/0

individuelle Bindungslänge A-X im Oktaeder darstellt. Starke Verzerrungen wurden z. B. mit einem kettenförmigen Kation in

 $[H_3N(CH_2)_3NH_3]$ TeCl₆ mit $\Delta = 68.4 \cdot 10^{-5}$ [8] oder in $[(MeHN)_2CS]_2$ TeCl₆ mit $\Delta = 186.53 \cdot 10^{-5}$ [9], dem bisher größten Wert für Hexachlorotellurate(IV), beobachtet. Ziel der im folgenden dargelegten Untersuchung war durch die Wahl eines geeigneten Kations einen noch größeren Verzerrungsgrad für das TeCl₆²⁻-Ion zu erzwingen.

Experimentelles und Kristallstrukturanalyse

TeO₂ (Fluka) und N,N,N',N'-Tetramethyl-benzol-1,4-diammonium-(= TMBDA)-chlorid (Aldrich) werden in möglichst wenig, heißer, konzentrierter Salzsäure im molaren Verhältnis 2:1 gelöst. Die Primärfällung wird abfiltriert. Aus der überstehenden Lösung wachsen gelbe, oft quaderförmige Kristalle.

Der für die röntgenographischen Untersuchungen verwendete Einkristall wurde in eine Glaskapillare eingeschmolzen. Präzessions(MoKa)-und Weissenberg(CuKa)-Aufnahmen ergaben die groben Abmessungen der Elementarzelle und das Diffraktionssymbol mmmPna-. Weitere Informationen zur Datensammlung und zur Strukturverfeinerung können Tab. I entnommen werden.

Die Positionen der Wasserstoffatome wurden zusammen mit denen der benachbarten C- bzw. N-Atome mit geometrischen Restriktionen verfei-

⁺ VIII. Mitteilung siehe Ref. [1].

^{*} Sonderdruckanforderungen an Dr. W. Abriel.

nert (C-H-Abstand 0,96 Å; N-H-Abstand 0,99 Å).

Nach Anwendung der Symmetrieoperation $\overline{1}$ (Erzeugung der enantiomorphen Struktur) wurden die Strukturparameter einem erneuten Verfeinerungslauf unterzogen. Mit dem nun erhaltenen R_G -Wert von 0,0293 kann für die absolute Struktur die ursprüngliche Aufstellung festgelegt werden

Die Streufaktoren der neutralen Atome wurden den internationalen Tabellen [11] entnommen. Die strukturanalytischen Rechnungen erfolgten mit dem Programm STRUCSY aus dem Software-Paket des Diffraktometers*.

* Eine Liste der beobachteten Strukturfaktoren und Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 54132, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Kristallflächen $\{100\}, \{010\}, \{001\}$ $2.125 \cdot 10^{-3}$ Kristallvolumen [mm³] SIEMENS-STOE AED 2, Diffraktometer MoKa-Str., Graphit-Monochromator Gitterkonstantenbestimmung: verw. Reflexe (θ -Bereich) $29(8,0-15,7^{\circ})$ Gitterkonstanten [Å] a = 17,565(2)bei 293 K b = 8.4496(6)c = 12,572(1)Volumen Elementarzelle [Å³] 1865,9 Raumgruppe Pna $2_1 (\# 33)$ Formeleinheiten pro Elementarzelle (Z) 1,803 Röntg. Dichte [g·cm⁻³] Intensitätsmessung: max. $\sin \theta / \lambda \, [\mathring{A}^{-\bar{1}}]$ 0,4810 $\overline{17}$, 0, $\overline{12}$ bis 17, 8, 12 hkl-Bereich Abtastverfahren Ω min. Abtast-Winkel 1,2° max. Abtast-Zeit [s] 36 $404, \overline{5} \overline{1} \overline{3}$ Standardreflexe Intensitätsschwankung < 0.7%gemessene Reflexe 3809 symmetrieunabhängige 1744 Reflexe beobachtete Reflexe 1551 mit $F > 3\sigma(F)$ R_{int.} 0,0475 Absorptionskorrektur numerisch linearer Absorptionskoeffizient (μ) [cm⁻¹] 22,72 min.-max. Transmissions-0.8206 - 0.8421koeffizient Strukturmodell Te aus Patterson-Synthese; Cl, N, C aus Diff.-Fourier-Synthesen Strukturverfeinerung: $R^*, R_W^* (W = 1/\sigma^2(F_o))$ 0,0270, 0,0220 R_G^* S*(GOF) 0,0230 1.96 verfeinerte Parameter 171 max. shift/e.s.d. im letzten 0,001 Verf.-Zyklus max. und min. Restelektro-0,471,-0,456nendichte [$e \cdot Å^{-3}$]

Tab. I. Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[(CH_3)_2NH(C_6H_4)NH(CH_3)_2]TeCl_6$.

^{*} Definitionen siehe [10].

Ergebnisse und Diskussion

Tab. II enthält die Strukturparameter für (TMBDA)TeCl₆, die wichtigsten interatomaren Abstände und Winkel sind Tab. III zu entnehmen. Abb. 1 zeigt die Packung der Kationen und Anionen in der Elementarzelle. Die kürzesten N-Cl-Abstände, N(1)-Cl(6) mit 3,168(7) Å und N(2)-Cl(3) mit 3,171(7) Å, sind gestrichelt eingezeichnet. Nach Wells [13] weisen diese Abstände auf Wasserstoffbrückenbindungen hin. Die Kationen und Anionen sind alternierend in parallelen,

Tab. II. Lageparameter und isotrope Auslenkungsparameter (i) bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (1/3 Spur der Matrix U, Definition siehe [12]).

Te 0,13557(2) -0,42959(6) 0,25 0,0393 Cl(1) 0,0575(1) 0,3790(3) 0,3397(2) 0,0722 Cl(2) 0,4548(1) 0,0673(4) 0,5955(2) 0,0655 Cl(3) 0,4518(1) 0,3136(3) 0,8350(2) 0,0555 Cl(4) 0,2759(1) 0,0622(4) 0,9070(2) 0,0642 Cl(5) 0,2050(1) -0,6379(3) 0,1656(2) 0,0609 Cl(6) 0,2751(1) 0,2792(3) 0,6429(2) 0,0601 N(1) 0,1948(3) 0,4911(8) 0,8179(6) 0,0550					-
CI(1) 0,9575(1) 0,3790(3) 0,3397(2) 0,0722 CI(2) 0,4548(1) 0,0673(4) 0,5955(2) 0,0655 CI(3) 0,4518(1) 0,3136(3) 0,8350(2) 0,0555 CI(4) 0,2759(1) 0,0622(4) 0,9070(2) 0,0642 CI(5) 0,2050(1) -0,6379(3) 0,1656(2) 0,0609 CI(6) 0,2751(1) 0,2792(3) 0,6429(2) 0,0601 N(1) 0,1948(3) 0,4911(8) 0,8179(6) 0,0550 HN 1 0,2219(3) 0,4396(8) 0,7582(6) 0,06051 N(2) 0,0295(3) 0,0031(8) 0,6435(6) 0,0495 HN 2 0,0172(3) 0,0749(8) 0,7033(6) 0,05441 C(1) 0,1523(4) 0,626(1) 0,7740(7) 0,0372 C(2) 0,1352(4) 0,753(1) 0,8353(6) 0,0540 HC 2 0,1518(4) 0,753(1) 0,9080(6) 0,05941 C(3) 0,0945(4) 0,878(1) 0,7926(5) 0,0395 HC 3 0,0819(4) 0,968(1) 0,8360(5) 0,04341 C(4) 0,0729(4) 0,873(1) 0,6871(7) 0,0477 C(5) 0,0931(5) 0,747(1) 0,6249(7) 0,0465 HC 5 0,0799(5) 0,746(1) 0,5508(7) 0,05121 C(6) 0,1343(5) 0,624(1) 0,6637(6) 0,0584 HC 6 0,1503(5) 0,537(1) 0,6205(6) 0,06431 C(7) 0,2585(5) 0,534(1) 0,8915(7) 0,0731 HC 7(1) 0,2849(5) 0,441(1) 0,9144(7) 0,08051 HC 7(2) 0,2931(5) 0,602(1) 0,8539(7) 0,08051 HC 7(2) 0,2931(5) 0,602(1) 0,8539(7) 0,08051 HC 7(2) 0,2931(5) 0,602(1) 0,8539(7) 0,08051 HC 7(3) 0,2386(5) 0,537(1) 0,6205(6) 0,06431 C(8) -0,1388(5) 0,624(1) 0,3669(8) 0,0810 HC 8(1) -0,1541(5) 0,650(1) 0,4380(8) 0,08911 HC 8(2) -0,0899(5) 0,573(1) 0,3686(8) 0,08911 HC 8(3) -0,1355(5) 0,719(1) 0,3251(8) 0,08911 HC 8(3) -0,1355(5) 0,719(1) 0,3251(8) 0,08911 HC 8(3) -0,0755(5) 0,899(1) 0,5928(8) 0,07391 HC 9(2) -0,0363(5) 0,874(1) 0,5421(8) 0,07391 HC 9(3) -0,0755(5) 0,899(1) 0,6528(8) 0,07391 HC 9(3) -0,0755(5) 0,899(1) 0,6528(8) 0,08171 HC 10(1) -0,0911(5) -0,196(1) 0,0986(8) 0,08171 HC 10(1) -0,0718(5) -0,090(1) 0,0662(8) 0,07817	Atom	X	У	Z	U
CI(2) 0,4548(1) 0,0673(4) 0,5955(2) 0,0655 CI(3) 0,4518(1) 0,3136(3) 0,8350(2) 0,0555 CI(4) 0,2759(1) 0,0622(4) 0,9070(2) 0,0642 CI(5) 0,2050(1) -0,6379(3) 0,1656(2) 0,0609 CI(6) 0,2751(1) 0,2792(3) 0,6429(2) 0,0601 N(1) 0,1948(3) 0,4911(8) 0,8179(6) 0,0550 HN 1 0,2219(3) 0,4396(8) 0,7582(6) 0,06051 N(2) 0,0295(3) 0,0031(8) 0,6435(6) 0,06051 N(2) 0,172(3) 0,0749(8) 0,7733(6) 0,05441 <td></td> <td>0,13557(2</td> <td>)-0,42959(6)</td> <td>0,25</td> <td></td>		0,13557(2)-0,42959(6)	0,25	
Cl(3)			0,3790(3)	0,3397(2)	0,0722
CI(3) 0,4518(1) 0,3136(3) 0,8350(2) 0,0555 CI(4) 0,2759(1) 0,0622(4) 0,9070(2) 0,0642 CI(5) 0,2050(1) -0,6379(3) 0,1656(2) 0,0609 CI(6) 0,2751(1) 0,2792(3) 0,6429(2) 0,0601 N(1) 0,1948(3) 0,4911(8) 0,8179(6) 0,0550 HN 1 0,2219(3) 0,4396(8) 0,7582(6) 0,06051 N(2) 0,0295(3) 0,0031(8) 0,6435(6) 0,0495 IN2 0,0172(3) 0,0749(8) 0,7033(6) 0,05441 C(1) 0,1523(4) 0,626(1) 0,7740(7) 0,0372 C(2) 0,1352(4) 0,753(1) 0,8353(6) 0,0540 HC2 0,1518(4) 0,753(1) 0,9080(6) 0,05941 C(3) 0,0945(4) 0,878(1) 0,792(5) 0,0395 HC3 0,0819(4) 0,968(1) 0,8360(5) 0,0434i C(4) 0,0729(4) 0,873(1) 0,6871(7) 0,0475	Cl(2)	0,4548(1)	0,0673(4)	0,5955(2)	0,0655
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	Cl(3)	0,4518(1)	0,3136(3)	0.8350(2)	
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	Cl(4)	0,2759(1)	0,0622(4)	0,9070(2)	0,0642
N(1) 0,1948(3) 0,4911(8) 0,8179(6) 0,0550 HN 1 0,2219(3) 0,4396(8) 0,7582(6) 0,0605i N(2) 0,0295(3) 0,0031(8) 0,6435(6) 0,0495 IIN 2 0,0172(3) 0,0749(8) 0,7033(6) 0,0544i C(1) 0,1523(4) 0,626(1) 0,7740(7) 0,0372 C(2) 0,1352(4) 0,753(1) 0,8353(6) 0,0540 HC 2 0,1518(4) 0,753(1) 0,9080(6) 0,0594i C(3) 0,0945(4) 0,878(1) 0,7926(5) 0,0395 HC 3 0,0819(4) 0,968(1) 0,8360(5) 0,0434i C(4) 0,0729(4) 0,873(1) 0,6871(7) 0,0477 C(5) 0,0931(5) 0,747(1) 0,6249(7) 0,0465 HC 5 0,0799(5) 0,746(1) 0,5508(7) 0,0512i C(6) 0,1343(5) 0,624(1) 0,6637(6) 0,0584 HC 6 0,1503(5) 0,537(1) 0,6205(6) 0,0643i C(7) 0,2585(5) 0,534(1) 0,8915(7) 0,0731 HC 7(1) 0,2849(5) 0,441(1) 0,9144(7) 0,0805i HC 7(3) 0,2386(5) 0,589(1) 0,9523(7) 0,0805i HC 7(3) 0,2386(5) 0,589(1) 0,9523(7) 0,0805i HC 8(1) -0,1541(5) 0,660(1) 0,4380(8) 0,0810 HC 8(2) -0,0899(5) 0,573(1) 0,3669(8) 0,0810 HC 8(3) -0,1355(5) 0,719(1) 0,3251(8) 0,0891i HC 8(3) -0,1355(5) 0,719(1) 0,3251(8) 0,0891i HC 8(3) -0,1355(5) 0,719(1) 0,3251(8) 0,0891i HC 8(3) -0,0736(5) 0,037(1) 0,5697(8) 0,0739i HC 9(1) -0,0736(5) 0,037(1) 0,5697(8) 0,0739i HC 9(2) -0,0363(5) 0,874(1) 0,5421(8) 0,0739i HC 9(3) -0,0755(5) 0,899(1) 0,6528(8) 0,0739i HC 9(3) -0,0755(5) 0,899(1) 0,6528(8) 0,0739i HC 10(1) -0,0911(5) -0,196(1) 0,0986(8) 0,0817i HC 10(2) -0,1189(5) -0,040(1) 0,0434(8) 0,0817i	Cl(5)	0,2050(1)	-0.6379(3)		0,0609
$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	Cl(6)		0,2792(3)		0,0601
$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	N(1)	0,1948(3)		0,8179(6)	0,0550
$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	HN1	0,2219(3)	0,4396(8)		0,0605i
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	N(2)	0,0295(3)	0,0031(8)	0,6435(6)	0,0495
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	HN2	0,0172(3)	0.0749(8)	0,7033(6)	0,0544i
$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	C(1)	0,1523(4)	0,626(1)	0,7740(7)	0,0372
$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	C(2)	0,1352(4)		0,8353(6)	0,0540
$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	HC2	0,1518(4)	0,753(1)		0,0594i
$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	C(3)	0,0945(4)		0,7926(5)	0,0395
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	HC3			0.8360(5)	0.0434i
$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	C(4)	0,0729(4)	0,873(1)	0.6871(7)	
$\begin{array}{c} C(6) & 0.1343(5) & 0.624(1) & 0.6637(6) & 0.0584 \\ HC6 & 0.1503(5) & 0.537(1) & 0.6205(6) & 0.0643i \\ C(7) & 0.2585(5) & 0.534(1) & 0.8915(7) & 0.0731 \\ HC7(1) & 0.2849(5) & 0.441(1) & 0.9144(7) & 0.0805i \\ HC7(2) & 0.2931(5) & 0.602(1) & 0.8539(7) & 0.0805i \\ HC7(3) & 0.238(6) & 0.589(1) & 0.9523(7) & 0.0805i \\ C(8) & -0.1388(5) & 0.624(1) & 0.3669(8) & 0.0810 \\ HC8(1) & -0.1541(5) & 0.650(1) & 0.4380(8) & 0.0891i \\ HC8(2) & -0.0899(5) & 0.573(1) & 0.3686(8) & 0.0891i \\ HC8(3) & -0.1355(5) & 0.719(1) & 0.3251(8) & 0.0891i \\ HC8(3) & -0.0460(5) & 0.949(1) & 0.5979(8) & 0.0672 \\ HC9(1) & -0.0736(5) & 0.037(1) & 0.5697(8) & 0.0739i \\ HC9(2) & -0.0363(5) & 0.874(1) & 0.5421(8) & 0.0739i \\ HC9(3) & -0.0755(5) & 0.899(1) & 0.6528(8) & 0.0734i \\ HC10(1) & -0.0911(5) & -0.090(1) & 0.0662(8) & 0.0817i \\ HC10(2) & -0.1189(5) & -0.040(1) & 0.0434(8) & 0.0817i \\ \end{array}$	C(5)	0,0931(5)	0.747(1)	0,6249(7)	0,0465
$\begin{array}{c} C(6) \\ C(6) \\ C(7) \\ C(8) \\ C(7) \\ C(8) \\ C(9) \\ C(10) \\ C(1$	HC5	0,0799(5)	0,746(1)	0,5508(7)	0.0512i
$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	C(6)	0,1343(5)		0,6637(6)	0,0584
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	HC6	0,1503(5)	0.537(1)		0.0643i
$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	C(7)	0.2585(5)			0.0731
$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	HC7(1)		0,441(1)		0,0805i
$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$		0.2931(5)	0,602(1)	0.8539(7)	0.0805i
$\begin{array}{ccccccccc} C(8) & -0.1388(5) & 0.624(1) & 0.3669(8) & 0.0810 \\ HC8(1) & -0.1541(5) & 0.650(1) & 0.4380(8) & 0.0891i \\ HC8(2) & -0.0899(5) & 0.573(1) & 0.3686(8) & 0.0891i \\ HC8(3) & -0.1355(5) & 0.719(1) & 0.3251(8) & 0.0891i \\ C(9) & -0.0460(5) & 0.949(1) & 0.5979(8) & 0.0672 \\ HC9(1) & -0.0736(5) & 0.037(1) & 0.5697(8) & 0.0739i \\ HC9(2) & -0.0363(5) & 0.874(1) & 0.5421(8) & 0.0739i \\ HC9(3) & -0.0755(5) & 0.899(1) & 0.6528(8) & 0.0739i \\ C(10) & -0.0750(5) & -0.099(1) & 0.0662(8) & 0.0743 \\ HC10(1) & -0.0911(5) & -0.196(1) & 0.0986(8) & 0.0817i \\ HC10(2) & -0.1189(5) & -0.040(1) & 0.0434(8) & 0.0817i \\ \end{array}$	HC7(3)	0,2386(5)			
$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	C(8)			0.3669(8)	0.0810
$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	HC8(1)		0.650(1)		
$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	HC8(2)	-0.0899(5)		0.3686(8)	0.0891i
$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$					
HC9(1) -0,0736(5) 0,037(1) 0,5697(8) 0,07391 HC9(2) -0,0363(5) 0,874(1) 0,5421(8) 0,07391 HC9(3) -0,0755(5) 0,899(1) 0,6528(8) 0,07391 C(10) -0,0750(5) -0,099(1) 0,0662(8) 0,0743 HC10(1) -0,0911(5) -0,196(1) 0,0986(8) 0,08171 HC10(2) -0,1189(5) -0,040(1) 0,0434(8) 0,08171					
$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$					
HC9(3) -0,0755(5) 0,899(1) 0,6528(8) 0,07391 C(10) -0,0750(5) -0,099(1) 0,0662(8) 0,0743 HC10(1) -0,0911(5) -0,196(1) 0,0986(8) 0,08171 HC10(2) -0,1189(5) -0,040(1) 0,0434(8) 0,08171			0.874(1)		
C(10) -0,0750(5) -0,099(1) 0,0662(8) 0,0743 HC10(1) -0,0911(5) -0,196(1) 0,0986(8) 0,0817i HC10(2) -0,1189(5) -0,040(1) 0,0434(8) 0,0817i					
HC10(1) -0,0911(5) -0,196(1) 0,0986(8) 0,0817i HC10(2) -0,1189(5) -0,040(1) 0,0434(8) 0,0817i					
HC10(2) -0.1189(5) -0.040(1) 0.0434(8) 0.0817i					,
() () () () () () () ()					

gewinkelten Ketten längs [100] angeordnet. Innerhalb dieser Ketten werden sie durch Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft.

Für das Kation errechnen sich geringe Abweichungen von der Idealgeometrie.

Die Te-Lage besitzt in dieser azentrischen Struktur, wie alle anderen Atomlagen auch, die Punktsymmetrie 1. Der Blick auf das Anion in Abb. 2 zeigt die Te-Cl-Bindungslängen und die Anordnung der Atome. Es werden zwei kurze Abstände zu Cl(5) und Cl(1), im Mittel 2,40 Å, zwei

Tab. III. Interatomare Abstände [Å] und Winkel [°].

Abstände im Anion		Abstände im Kation		
Te-Cl(1)	2,402(2)	N(1)-C(1)	1,47(1)	
-Cl(2)	2,509(2)	-C(7)	1,50(1)	
-C1(3)	2,778(2)	-C(8)	1,51(1)	
-Cl(4)	2,514(2)	N(2) - C(4)	1,45(1)	
-Cl(5)	2,390(2)	-C(9)	1,52(1)	
-Cl(6)	2,718(2)	-C(10)	1,50(1)	
Cl(0)	3,465(4)	C(1)-C(2)	1,36(1)	
-Cl(3)	3,676(4)		1,39(1)	
CI(3)		C(2)-C(3)		
-Cl(4)	3,417(3)	C(3)-C(4)	1,38(1)	
-Cl(5)	3,395(3)	C(4)-C(5)	1,37(1)	
Cl(2)-Cl(3)	3,661(4)	C(5)-C(6)	1,35(1)	
-Cl(5)	3,415(3)	C(6)-C(1)	1,42(1)	
-Cl(6)	3,677(3)			
Cl(3)-Cl(4)	3,857(3)	Winkel im Kation		
-Cl(6)	3,943(3)	C(1)-N(1)-C(7)	115,1(7)	
Cl(4)-Cl(5)	3,490(4)	-C(8)	108,7(6)	
-Cl(6)	3,793(4)	C(7)-N(1)-C(8)	112,9(7)	
Cl(5) - Cl(6)	3,553(4)	C(4)-N(2)-C(9)	111,9(7)	
	, , , ,	-C(10		
Winkel im Ar	nion	C(9)-N(2)-C(10)		
Cl(1)-Te-Cl(N(1)-C(1)-C(2)	120,9(8)	
-Cl(3) 90,12(7)	-C(6)	118,1(8)	
-Cl(C(2)-C(1)-C(6)	120,8(8)	
-Cl(N(2)-C(4)-C(3)	118,8(7)	
	6) 177,93(8)	-C(5)	120,9(8)	
Cl(2)-Te- $Cl($				
	5) 87,48(8)	C(3)-C(4)-C(5)	120,3(8)	
-Cl(C(1)-C(2)-C(3)	120,0(7)	
-Cl(C(2)-C(3)-C(4)	119,2(7)	
	4) 177,6(1)	C(4)-C(5)-C(6)	121,9(8)	
Cl(3)-Te- $Cl($		C(5)-C(6)-C(1)	117,6(8)	
-Cl(
	5) 175,83(7)	Abstände Kation		
Cl(4)-Te-Cl(5) 90,72(9)	N(1)-Cl(6)	3,168(7)	
-C1(6) 92,85(8)	-Cl(4)	4,052(7)	
Cl(5)-Te-Cl(6) 87,91(8)	-Cl(5)	4,073(7)	
		N(2) - Cl(3)	3,171(7)	
Abstände zwisc	chen Anionen	-Cl(2)	3,907(7)	
Cl(1)-Cl(2)	3,715(3)	HN1-Cl(6)	2,193(7)	
Cl(4)-Cl(6)	3,914(4)	HN2-Cl(3)	2,225(7)	
-Cl(5)	4,306(4)	11.2 01(3)	2,223(7)	
CI(3) 4,500(4)		Winkel Kation-Anion		
		N(1)-HN1-Cl(6) 167,9(7)		
		N(1) = HN1 = CI(0) N(2) = HN2 = CI(3)		
		IN(2) = IIIN 2 = CI(3)	139,0(0)	

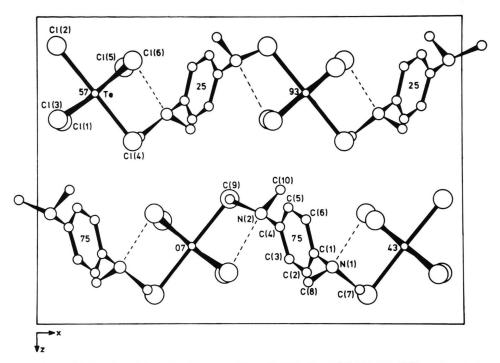


Abb. 1. Projektion der Kristallstruktur von (TMBDA)TeCl $_6$ auf (010). Die Höhen der Te-Atome und die Höhen der Schwerpunkte der Phenylringe sind in % der b-Achse angegeben. Die H-Atome sind wegen der besseren Übersichtlichkeit weggelassen, Wasserstoffbrückenbindungen $N\cdots H\cdots Cl$ sind gestrichelt eingezeichnet. Gezeigt ist eine Elementarzelle.

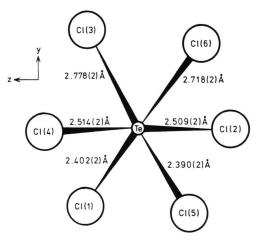


Abb. 2. Projektion des $TeCl_6^{2-}$ -Anions auf (100). Die Te-Cl-Abstände sind eingetragen.

mittlere Abstände zu Cl(2) und Cl(4), im Mittel 2,51 Å, sowie zwei lange Abstände zu Cl(6) und Cl(3), im Mittel 2,75 Å, beobachtet. Das statisch verzerrte Oktaeder zeigt idealisiert die Punktsym-

metrie mm 2. Der Verzerrungsgrad nach Shannon [7] beträgt 334,33 · 10⁻⁵.

Der Grund für diese starke Verzerrung ist in der Struktur des umgebenden Kristallfelds zu suchen. Abb. 3 zeigt das Anion in einer Projektion längs seiner zweizähligen Achse sowie seine nächste Koordinationssphäre. Es ist zu erkennen, daß die

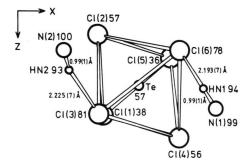


Abb. 3. Projektion des TeCl_6^{2-} -Anions und seiner nächsten Koordinationssphäre auf (010). Die Höhen der Atome über der Projektionsebene sind in % der b-Achse angegeben. Für die Diskussion relevante Bindungsabstände sind eingetragen.

zweizählige Achse des mm 2-verzerrten Oktaeders mit der zweizähligen Achse, die die umgebenden kationischen Funktionen ineinander überführt, zusammenfällt. Die Symmetrie des Kristallfelds (Anordnung der Kationen) gibt also den Typ der Verzerrung vor (Symmetrieregeln siehe [2–4]). Die Cl-Atome mit den größten Abständen zum Te-Atom (Cl(3) und Cl(6)), und damit mit der größten Basizität, bilden die Wasserstoffbrückenbindungen zum Kation aus. Diese schwachen Wechselwirkungen sind aber nicht als Ursache für die statische Verzerrung des Anions anzusehen, was im folgenden Kapitel noch näher erläutert wird.

Statisch verzerrte AX₆E-Systeme mit Wasserstoffbrückenbindungen

In den Verbindungen mit statisch verzerrten AX_6E -Systemen sind oft Wasserstoffbrückenbindungen direkt zu beobachten oder zumindest wahrscheinlich. Trotzdem kommen sie als Urheber dieser Verzerrungen nicht in Betracht. Dies soll an zwei Vergleichen erörtert werden.

[H₃N(CH₂)₃NH₃]SnCl₆ und [H₃N(CH₂)₃NH₃]TeCl₆ kristallisieren beide in der Raumgruppe Pnma mit der Punktsymmetrie m sowohl für Sn als auch für Te [8]. Tab. IV zeigt die für Wasserstoffbrückenbindungen zu berücksichtigenden kürzesten N-Cl-Abstände. Für das AX₆-System SnCl₆²⁻ wird erwartungsgemäß ein ziemlich reguläres Oktaeder gefunden ($\Delta = 3.29 \cdot 10^{-5}$). Das AX_6E -System $TeCl_6^{2-}$ zeigt mit $\Delta = 68.4 \cdot 10^{-5}$ deutliche Abweichung von der idealen Oktaedersymmetrie (statische Verzerrung). Der potentielle Einfluß einer Wasserstoffbrückenbindung auf die Bindungsstärke zwischen A-Zentralteilchen und X-Ligand ist also in beiden Fällen gegeben. In beiden Fällen liegt auch ein azentrisches Kristallfeld um das Anion vor. Aber nur das elektronisch instabile AX₆E-System zeigt die signifikante stati-

Tab. IV. N-Cl-Abstände in zwei ausgewählten Ammoniumverbindungen in Å (siehe Text).

[NH ₃ (CH ₂) ₃ NH ₃]SnCl ₆		[NH ₃ (CH ₂) ₃ NH ₃]TeCl ₆		
für N(1)	2× 3,44 2× 3,45 2× 3,49	für N(1)	2× 3,36 3,41	
für N(2)	$2 \times 3,39 \\ 2 \times 3,40$	für N(2)	$2 \times 3,20 \\ 2 \times 3,28$	

sche Verzerrung und nur bei dieser Verbindung werden stärkere Wasserstoffbrückenbindungen mit N-Cl-Abständen kleiner als 3,3 Å ausgebildet.

 $[(n\text{-}C_3H_7)_2N\text{H}_2]_3Sb\text{Br}_6$ kristallisiert in der zentrischen Raumgruppe R $\overline{3}$ c. Das Sb-Atom besetzt eine Lage mit der Punktsymmetrie $\overline{3}$. Dagegen kristallisiert $[(C_2H_5)_2N\text{H}_2]_3Sb\text{Br}_6$ in der azentrischen Raumgruppe R3c mit der Punktsymmetrie 3 für die Sb-Lage [14]. Die kürzesten N-Br-Abstände in den beiden Verbindungen unterscheiden sich nur wenig (3,36 Å in der zentrischen; 3,29 Å und 3,31 Å in der azentrischen Verbindung). Es sind also keine großen Unterschiede für die Stärke der N \cdots H \cdots Br-Brückenbindungen zu beobachten. Trotzdem ist der Unterschied in den Verzerrungsgraden enorm. In der zentrischen Verbindung ist $\Delta=0$, während sich der Verzerrungsgrad der azentrischen Verbindung zu $596,72\cdot10^{-5}$ errechnet

Die Möglichkeit der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen ist also keine Voraussetzung für die statische Verzerrung der oktaedrischen Anionen. Vielmehr muß ein azentrisches Kristallfeld auf das elektronisch instabile System (hier mit der Valenzelektronenstruktur AX_6E) einwirken.

Statisch verzerrte AX_6E -Systeme im azentrischen Kristallfeld

Besonders hohe Verzerrungsgrade für die AX₆E-Teilchen werden erwartet, wenn das umgebende Kristallfeld 4mm-, 3m- oder mm 2-Symmetrie aufweist. Damit findet eine Koinzidenz mit den theoretisch erwarteten Punktsymmetrien für die statisch verzerrte Spezies statt [2-4]. So werden z. B. in Ca(H₂O,HF)₇TeBr₆ [15] (Punktsymmetrie für Te: 2mm) und in $[(C_2H_5)_2NH_2]_3SbBr_6$ [14] (Punktsymmetrie für Sb: 3) hohe Verzerrungsgrade von $157,29 \cdot 10^{-5}$ bzw. $569,72 \cdot 10^{-5}$ beobachtet. Auffällig ist, daß diese Werte von Verbindungen, in denen das Zentralatom des AX₆E-Systems nur eine Lage mit der Punktsymmetrie 1 besetzt, manchmal noch übertroffen werden. So werden in den Verbindungen $[(CH_3)_2HN(C_6H_4)NH(CH_3)_2]TeCl_6$ [diese Arbeit] und $[NH_3(CH_2)_2NH_2(CH_2)_2NH_3]SbCl_6$ [16] die jeweiligen Spitzenwerte für AX₆E-Systeme mit Zentralatomen aus der sechsten bzw. fünften Hauptgruppe erreicht $(334,44 \cdot 10^{-5})$

834,84·10⁻⁵). Dies zwingt zu einer näheren Untersuchung der nächsten Umgebung der Anionen.

Die für [(CH₃)₂HN(C₆H₄)NH(CH₃)₂]TeCl₆ weiter oben durchgeführte Betrachtung zeigt, daß die zweizählige Achse des idealisiert mm 2-verzerrten Oktaeders mit der zweizähligen Achse seiner nächsten Koordinationssphäre zusammenfällt.

In $[NH_3(CH_2)_2NH_2(CH_2)_2NH_3]SbCl_6$ wird die nächste Umgebung des Anions von drei Ammoniumfunktionen aufgebaut. Das SbCl₆³⁻-Teilchen zeigt drei kurze Abstände Sb-Cl mit 2,415(1) Å zu Cl(3), 2,495(1) Å zu Cl(1) und 2,521(2) Å zu Cl(2) (im Mittel 2,48 Å) sowie drei lange Abstände mit 2,836(2) Å zu Cl(4), 2,846(2) Å zu Cl(5) und 3,114(2) Å zu Cl(6) (im Mittel 2,93 Å). Dies ergibt idealisiert ein 3 m-verzerrtes Oktaeder. Abb. 4 gibt einen Blick auf dieses Anion längs seiner pseudodreizähligen Achse. Die drei N-Atome seiner nächsten Koordinationssphäre bilden ein nahezu gleichschenkliges Dreieck, das zu den senkrecht zur pseudo-dreizähligen Achse stehenden Oktaederflächen koplanar ist. Die pseudo-dreizählige Achse des Oktaeders und die seiner nächsten Umgebung fallen also zusammen.

Eine Pseudosymmetrie des Kristallfelds in Richtung 4mm, 3m oder 2mm kann zu einer Verstärkung der statischen Verzerrung des AX₆E-Teil-

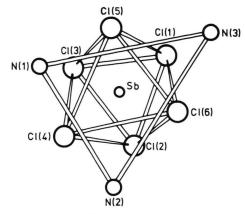


Abb. 4. Projektionszeichnung des Anions aus der Verbindung [NH₃(CH₂)₂NH₂(CH₂)₂NH₃]SbCl₆ mit seiner nächsten Koordinationssphäre (siehe Text).

chens führen. Auf der anderen Seite führt ein pseudo-Symmetriezentrum, wie bereits in der vorangegangenen Arbeit dargelegt [1], zu einer drastischen Minderung der Verzerrung.

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

^[1] A. du Bois und W. Abriel, Z. Naturforsch. 43b, 1003 (1988).

^[2] W. Abriel und E.-J. Zehnder, Z. Naturforsch. 42b, 1273 (1987).

^[3] W. Abriel, Acta Crystallogr. **B42**, 449 (1986).

^[4] W. Abriel, Z. Naturforsch. 42b, 415 (1987).

^[5] R. J. Gillespie und R. S. Nyholm, Q. Rev. Chem. Soc. 11, 339 (1957).

^[6] R. J. Gillespie, Molekülgeometrie, Verlag Chemie, Weinheim (1975).

^[7] R. D. Shannon, Acta Crystallogr. A32, 751 (1976).

^[8] W. Abriel und C. Friedrich, Z. Naturforsch. 40b, 1691 (1985).

^[9] U. Rosso, G. Valle und S. Calogero, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1980, 2303.

^[10] International Union of Crystallography, Acta Crystallogr. B38, 699 (1982).

^[11] International Tables for X-ray Crystallography, Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham.

^[12] R. X. Fischer und E. Tillmanns, Acta Crystallogr. C44, 775 (1988).

^[13] A. F. Wells, Structural Inorganic Chemistry, Clarendon Press, Oxford (1986).

^[14] T. Okuda, M. Hiura, E. Koshimizu, H. Ishihara, Y. Kushi und H. Negita, Chem. Lett. **1982**, 1321.

^[15] W. Abriel und H. Ehrhardt, Angew. Chem. 96, 965; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 23, 963 (1984).

^[16] I. M. Vezzosi, L. P. Battaglia und A. Bonamartini Corradi, Inorg. Chim. Acta 89, 151 (1984).