

Darstellung und Strukturen von Chlorostannaten(II). II [1]

Neue Chlorostannate(II) von zweiwertigen Kationen

M. VEITH*, B. GÖDICKE und V. HUCH

Saarbrücken, Institut für Anorganische Chemie der Universität des Saarlandes

Inhaltsübersicht. Metall(II)-chloride MCl_2 ($M = Mn, Fe, Co, Ni, Mg$) setzen sich mit $SnCl_2$ in Acetonitril im Molverhältnis 1:2 zu Verbindungen $[M(CH_3CN)_6](SnCl_3)_2 \cdot 2 CH_3CN$ (**1a–e**) bzw. im Molverhältnis 1:3 zu Verbindungen $[M(CH_3CN)_6](Sn_2Cl_5)(SnCl_3) \cdot 1/2 CH_3CN$ (**2a–e**) um. Die Verbindung $[Co(CH_3CN)_6](SnCl_3)_2 \cdot 2 CH_3CN$ (**1a**) kristallisiert monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $Z = 2$ ($a = 8,401(7)$, $b = 16,30(2)$, $c = 12,90(1)$ Å, $\beta = 107,00(8)^\circ$); die Verbindungen **1b–e** sind hierzu isotyp. In **1a** treten die $SnCl_3^-$ -Ionen zu Paaren zusammen. Die Verbindung $[Ni(CH_3CN)_6](Sn_2Cl_5)(SnCl_3) \cdot 1/2 CH_3CN$ (**2a**) kristallisiert im triklinen Kristallsystem, Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z = 2$ ($a = 8,69(1)$, $b = 12,91(2)$, $c = 16,81(1)$ Å, $\alpha = 71,0(1)^\circ$, $\beta = 89,9(1)^\circ$, $\gamma = 71,4(1)^\circ$); die Verbindungen **2b–e** sind zu **2a** isotyp. In **2a** sind je 2 $SnCl_3^-$ - und $Sn_2Cl_5^-$ -Ionen über schwache $Sn \cdots Cl$ -Kontakte zu anionischen Aggregaten der Form $[(Sn_2Cl_5)_2(SnCl_3)_2]^{4-}$ verknüpft.

Preparation and Structures of Chlorostannates(II). II. Some New Chlorostannates of Bivalent Cations

Abstract. Metal(II)-chlorides MCl_2 ($M = Mn, Fe, Co, Ni, Mg$) react with $SnCl_2$ in acetonitrile in a molar ratio of 1:2 to compounds $[M(CH_3CN)_6](SnCl_3)_2 \cdot 2 CH_3CN$ (**1a–e**), in a molar ratio of 1:3 to compounds $[M(CH_3CN)_6](Sn_2Cl_5)(SnCl_3) \cdot 1/2 CH_3CN$ (**2a–e**), respectively. The compound $[Co(CH_3CN)_6](SnCl_3)_2 \cdot 2 CH_3CN$ (**1a**) forms monoclinic crystals, space group $P2_1/n$, $Z = 2$ ($a = 8.401(7)$, $b = 16.30(2)$, $c = 12.90(1)$ Å, $\beta = 107.00(8)^\circ$); the compounds **1b–e** are isotypic to **1a**. In **1a** the $SnCl_3^-$ ions aggregate to pairs. The compound $[Ni(CH_3CN)_6](Sn_2Cl_5)(SnCl_3) \cdot 1/2 CH_3CN$ (**2a**) crystallizes in the triclinic system, space group $P\bar{1}$, $Z = 2$ ($a = 8.69(1)$, $b = 12.91(2)$, $c = 16.81(1)$, $\alpha = 71.0(1)^\circ$, $\beta = 89.9(1)^\circ$, $\gamma = 71.4(1)^\circ$); the compounds **2b–e** are isotypic to **2a**. In **2a** 2 $SnCl_3^-$ - and 2 $Sn_2Cl_5^-$ ions are connected weakly by $Sn \cdots Cl$ contacts to anionic aggregates $[(Sn_2Cl_5)_2(SnCl_3)_2]^{4-}$.

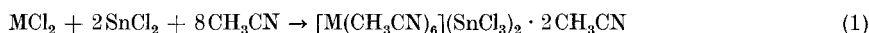
Einleitung

Kationische und anionische Metallkomplexe lassen sich im Festkörper durch große Gegenionen stabilisieren [2]. Acetonitril bildet mit zahlreichen zweiwertigen Kationen Komplexe, die z. B. in Form ihrer Hexachloroantimonate [3] und Hexachlorostannate [4] isoliert werden konnten. Dies führte uns zu der Überlegung, daß bei Verwendung von Acetonitril als Solvens und Komplexligand eine Umsetzung von $SnCl_2$ mit Metall(II)-chloriden zu Trichlorostannaten möglich sein sollte.

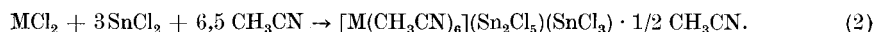
Reaktionen von Metall(II)-chloriden mit Zinn(II)-chlorid in Acetonitril

Bei einer Umsetzung von CoCl_2 mit SnCl_2 im Molverhältnis 1:2, bei der sich beide Edukte vollständig gelöst hatten, wurde Hexakis(acetonitril)cobalt(II)-bistrichlorostannat-Diacetonitrilat, $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{CN})_6](\text{SnCl}_3)_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ (**1a**) erhalten. Eine analoge Umsetzung von NiCl_2 , bei der die Edukte unvollständig gelöst waren (Einzelheiten im experimentellen Teil der Originaldissertation [5]), lieferte Hexakis(acetonitril)nickel- μ -chlorotetrachlorodistannat-trichlorostannat-Hemi-acetonitrilat, $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_6](\text{Sn}_2\text{Cl}_5)(\text{SnCl}_3) \cdot 1/2 \text{CH}_3\text{CN}$ (**2a**). Die Produkte konnten jeweils analytisch und durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden.

Aus diesen Ergebnissen folgerten wir, daß das Verhältnis, in dem die Edukte miteinander reagieren, durch ihr Molverhältnis in der Lösung bestimmt wird. Diese Annahme erwies sich als richtig. Auch MnCl_2 , FeCl_2 und MgCl_2 verhalten sich analog (Gl. (1) und (2)).



$\text{M} = \text{Mn}$ (**1b**), Fe (**1c**), Co (**1a**), Ni (**1d**), Mg (**1e**)



$\text{M} = \text{Mn}$ (**2b**), Fe (**2c**), Co (**2d**), Ni (**2a**), Mg (**2e**)

Tabelle 1 Zellkonstanten der isotypen Verbindungen $[\text{M}(\text{CH}_3\text{CN})_6](\text{SnCl}_3)_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$

M	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	C [Å ³]
Mn	8,492(5)	16,43(1)	12,99(1)	107,16(6)	1731,74
Fe	8,426(4)	16,365(8)	12,944(9)	107,07(5)	1702,18
Co	8,401(7)	16,30(2)	12,90(1)	107,00(8)	1689,21
Mg	8,48(1)	16,31(2)	13,00(2)	107,4(1)	1716,22
Ni	8,34(1)	16,03(3)	13,03(3)	107,0(1)	1671(1)

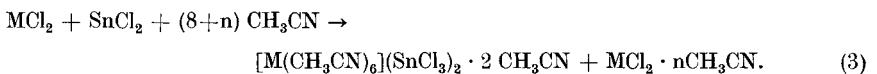
Tabelle 2 Zellkonstanten der isotypen Verbindungen $[\text{M}(\text{CH}_3\text{CN})_6](\text{SnCl}_3)(\text{Sn}_2\text{Cl}_5) \cdot 1/2 \text{CH}_3\text{CN}$

M	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]	V [Å ³]
Mn	8,77(2)	13,06(3)	17,02(5)	71,0(3)	89,9(2)	70,8(2)	1729,52
Fe	8,689(5)	12,961(7)	16,91(1)	70,80(4)	89,93(5)	71,30(4)	1691,57
Ni	8,69(1)	12,91(2)	16,81(2)	71,0(1)	89,9(1)	71,4(1)	1677,12
Mg	8,74(2)	13,04(2)	16,94(2)	71,0(1)	89,9(1)	71,0(1)	1713,59
Co	8,7(1)	13,0(1)	16,0(1)	71(1)	90(1)	70(1)	1670

Wie auch aus Tab. 1 und 2 hervorgeht, sind die Verbindungen **1a–e** (monoklines P-Gitter) bzw. **2a–e** (triklines Kristallsystem) untereinander isotyp. (Nach der Metrik läßt sich die triklin Elementarzelle auch annähernd monoklin a-centriert aufstellen (z. B. **2a** a = 24,48, b = 8,69, c = 16,81, $\alpha = 88,9^\circ$, $\beta = 110,1^\circ$, $\gamma = 89,9^\circ$); wir haben am Diffraktometer überprüft, daß keine mono-

kline Symmetrie vorliegt!) Die Gitterkonstanten der in den Tabellen angeführten Verbindungen wurden am Diffraktometer ermittelt. Keine geeigneten Einkristalle wurden von den Verbindungen $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_6](\text{SnCl}_3)_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ (**1d**) und $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{CN})_6](\text{Sn}_2\text{Cl}_5)(\text{SnCl}_3) \cdot 1/2 \text{CH}_3\text{CN}$ (**2d**) erhalten. Im Fall der Ni-Verbindung **1d** wurden Debye-Scherrer-Aufnahmen und für die Co-Verbindung **2d** Weissenberg-Aufnahmen zur Zellparameterbestimmung benutzt.

Von uns wurde auch untersucht, ob durch Variation des Molverhältnisses $\text{MCl}_2:\text{SnCl}_2$ noch andere Chlorostannate(II) zugänglich sind, z. B. Tetrachlorostannate(II) $[\text{M}(\text{CH}_3\text{CN})_6](\text{SnCl}_4) \cdot x\text{CH}_3\text{CN}$ oder Bis(μ -chlorotetrachlorodistanate) $[\text{M}(\text{CH}_3\text{CN})_6](\text{Sn}_2\text{Cl}_5)_2 \cdot y\text{CH}_3\text{CN}$. Es zeigte sich, daß dies nicht der Fall ist: Bei den Umsetzungen im Verhältnis 1:1 wurden in allen Fällen neben den Bis(trichlorostannaten) **1a—e** die Acetonitril-Addukte der Metall(II)-chloride erhalten (Gl. (3)).



$n = 2$ für $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Mg}$; $n = 3$ für $\text{M} = \text{Co}$

Bei einem Molverhältnis 1:4 von MCl_2 und SnCl_2 reagieren diese lediglich im Verhältnis 1:3 miteinander zu den Verbindungen **2a—e**. Nicht umgesetztes SnCl_2 wurde anhand von Debye-Scherrer-Aufnahmen identifiziert. (Experimentelle Einzelheiten zu diesen Versuchen finden sich in der Originaldissertation [5]).

Strukturbestimmungen an den Verbindungen $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{CN})_6](\text{SnCl}_3)_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ (**1a**) und $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_6](\text{Sn}_2\text{Cl}_5)(\text{SnCl}_3) \cdot 1/2 \text{CH}_3\text{CN}$ (**2a**)

Anhand von Buerger-Präzessions-Aufnahmen eines prismenförmigen Einkristalls von **1a** bzw. eines Bruchstücks eines größeren Kristalle von **2a** wurden die Kristallsysteme und Raumgruppen ermittelt. Die Verfeinerung der Gitterkon-

Tabelle 3 Daten zu den Kristallen und Strukturbestimmungen von $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{CN})_6](\text{SnCl}_3)_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ und $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_6](\text{Sn}_2\text{Cl}_5)(\text{SnCl}_3) \cdot 1/2 \text{CH}_3\text{CN}$

$[\text{Co}(\text{CH}_3\text{CN})_6](\text{SnCl}_3)_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ (837,5 g/mol), monoklin. Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{n}$, $a = 8,401(7)$, $b = 16,30(2)$, $c = 12,90(1)$ Å, $\beta = 107,00(8)^\circ$, $V = 1689 \cdot 10^3 \text{ pm}^3$, $Z = 2$, $D_x = 1,65 \text{ g/cm}^3$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 23,00 \text{ cm}^{-1}$, Kristallabmessungen etwa $0,6 \cdot 0,5 \cdot 0,4 \text{ mm}^3$.

Vierkreisdiffraktometer (Siemens, AED2), $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung mit Graphitmonochromator, ω - Θ -Scan im Meßbereich $3^\circ < 2\Theta < 45^\circ$; 2758 Reflexe, davon 379 als „nicht beobachtet“ eingestuft ($F_o \leq 2\sigma_F$). LP-Korrektur [8], Reflex/Parameter-Verhältnis = 14,5; Gewichtsschema $W = 0,9434/(\sigma_F^2 + 0,005859 F^2)$; R-Wert $\Sigma||F_o| - |F_c||/\Sigma|F_o| = 0,044$.

$[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_6](\text{Sn}_2\text{Cl}_5)(\text{SnCl}_3) \cdot 1/2 \text{CH}_3\text{CN}$ (965,3 g/mol), triklin, Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$, $a = 8,69(1)$, $b = 12,91(2)$, $c = 16,81(1)$ Å, $\alpha = 71,0(1)^\circ$, $\beta = 89,9(1)^\circ$, $\gamma = 71,4(1)^\circ$, $V = 1677 \cdot 10^3 \text{ pm}^3$, $Z = 2$, $D_x = 1,91 \text{ g/cm}^3$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 32,25 \text{ cm}^{-1}$, Kristallabmessungen etwa $0,6 \cdot 0,5 \cdot 0,5 \text{ mm}^3$.

Vierkreisdiffraktometer (Siemens, AED2), $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung mit Graphitmonochromator, ω - Θ -Scan im Meßbereich $3^\circ < 2\Theta < 45^\circ$; 2991 Reflexe, davon 422 als „nicht beobachtet“ eingestuft ($F_o \leq 2\sigma_F$), LP-Korrektur [8], Reflex/Parameter-Verhältnis = 8,29; Gewichtsschema $W = 0,2510/(\sigma_F^2 + 0,030842 F^2)$; R-Wert $\Sigma||F_o| - |F_c||/\Sigma|F_o| = 0,096$. Das Acetonitrilmolekül $\text{N}(7,8) - \text{C}(7,8) - \text{C}$ ist statistisch verteilt.

Tabelle 4 Die Ortskoordinaten und der Parameter des Debye-Waller-Faktors für die Atome der asymmetrischen Einheit von $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{CN})_6](\text{SnCl}_3)_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$. Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich (wie auch in Tab. 5 bis 7) auf die letzten Stellen der Zahlenwerte. Die angegebenen B-Werte des Temperaturfaktors $\exp(-B \cdot \sin^2 \theta/\lambda^2)$ wurden nach HAMILTON [9] aus den u_{ij} -Werten der Atome [5] berechnet

Atom	x/a	y/b	z/c	B [\AA^2]
Sn	0,13075(7)	0,09292(3)	0,15197(5)	5,34(4)
Co	0,0000(0)	0,0000(0)	0,5000(0)	3,39(6)
Cl(1)	0,3845(3)	0,1011(1)	0,3096(2)	6,2(1)
Cl(2)	0,1973(3)	-0,0467(1)	0,1056(2)	6,6(1)
Cl(3)	0,2734(4)	0,1636(2)	0,0360(2)	8,4(2)
N(1)	0,1574(7)	-0,0014(4)	0,6625(5)	4,4(3)
N(2)	0,1955(7)	-0,0507(3)	0,4496(5)	4,3(3)
N(3)	0,0809(7)	0,1199(3)	0,4794(5)	4,3(3)
C(2)	0,3019(6)	-0,0797(4)	0,4262(5)	4,1(3)
C(1)	0,2425(9)	-0,0076(4)	0,7454(6)	4,5(4)
C(3)	0,1198(9)	0,1831(4)	0,4635(6)	4,4(4)
C(32)	0,178(1)	0,2649(4)	0,4449(7)	6,7(5)
C(22)	0,437(1)	-0,1146(5)	0,3922(6)	6,3(4)
C(12)	0,352(1)	-0,0182(8)	0,8547(6)	8,1(6)
C(42)	0,049(1)	0,2074(5)	0,7539(6)	6,7(5)
C(4)	0,213(2)	0,2224(8)	0,7419(8)	7,5(7)
N(4)	0,333(2)	0,2432(9)	0,728(1)	11(1)

Tabelle 5 Die wichtigsten Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$) in $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{CN})_6](\text{SnCl}_3)_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$. Bei den Standardabweichungen sind die Ungenauigkeiten der Ortskoordinaten berücksichtigt

Cl(1)—Sn	2,483(2)	Cl(2)—Sn—Cl(1)	92,7(1)
Cl(2)—Sn	2,459(2)	Cl(3)—Sn—Cl(1)	91,1(1)
Cl(3)—Sn	2,460(2)	Cl(3)—Sn—Cl(2)	95,7(1)
N(1)—Co	2,127(5)	N(2)—Co—N(2)	89,1(2)
N(2)—Co	2,103(5)	N(3)—Co—N(1)	90,2(2)
N(3)—Co	2,111(5)	N(3)—Co—N(2)	90,9(2)
C(1)—N(1)	1,104(8)	C(1)—N(1)—Co	175,0(5)
C(2)—N(2)	1,129(7)	C(2)—N(2)—Co	177,3(5)
C(3)—N(3)	1,118(7)	C(3)—N(3)—Co	176,8(5)
C(12)—C(1)	1,451(9)		
C(22)—C(2)	1,444(8)	C(12)—C(1)—N(1)	178,1(8)
C(32)—C(3)	1,464(7)	C(22)—C(2)—N(2)	177,6(6)
		C(32)—C(3)—N(3)	177,6(7)
C(4)—C(42)	1,45(1)	N(4)—C(4)—C(42)	172(1)
N(4)—C(4)	1,13(1)		
Eine wichtige intermolekulare Wechselwirkung			
Sn...Cl(2)'	3,722		

stanten und die Datensammlung wurden mit einem automatischen Vierkreisdiffraktometer vorgenommen. Einzelheiten zu den Strukturbestimmungen und den Kristallen sind in Tab. 3 aufgeführt. Die Ergebnisse der Strukturbestimmungen sind in Tab. 4—7 zusammengestellt. F_o/F_c -Listen finden sich in der Original-

Tabelle 6 Die Ortskoordinaten und der Parameter des Debye-Waller-Faktors für die Atome der asymmetrischen Einheit von $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_6](\text{Sn}_2\text{Cl}_6)(\text{SnCl}_3) \cdot 1/2 \text{CH}_3\text{CN}$. Die angegebenen B-Werte des Temperaturfaktors $\exp(-B \cdot \sin^2 \theta/\lambda^2)$ wurden nach HAMILTON [9] aus den u_{ij} -Werten der Atome [5] berechnet

Atom	x	y	y	B [\AA^2]
Sn(1)	0,2074(2)	0,4098(1)	0,28400(8)	5,1(1)
Sn(2)	0,0590(1)	0,31799(9)	0,53360(8)	4,3(1)
Sn(3)	-0,0338(2)	0,6737(1)	-0,00951(9)	5,3(1)
Cl(1)	0,2563(5)	0,2293(3)	0,4367(3)	4,5(3)
Cl(12)	0,2009(6)	0,5485(4)	0,3581(3)	6,6(4)
Cl(13)	0,5058(6)	0,3515(4)	0,2893(3)	5,9(4)
Cl(22)	-0,0393(5)	0,1519(3)	0,5809(3)	4,7(3)
Cl(23)	-0,1520(6)	0,4198(5)	0,4127(3)	7,3(4)
Cl(31)	0,0580(6)	0,8380(4)	-0,0837(3)	5,8(4)
Cl(32)	-0,2366(7)	0,7882(5)	0,0601(4)	8,2(5)
Cl(33)	0,1918(6)	0,6026(5)	0,1099(3)	7,4(4)
Ni	0,4879(2)	0,9972(1)	0,2523(1)	2,8(1)
N(1)	0,575(1)	1,0311(9)	0,3501(8)	2,9(9)
N(2)	0,486(1)	0,839(1)	0,3381(8)	3(1)
N(3)	0,403(1)	0,959(1)	0,1552(9)	4(1)
N(4)	0,488(2)	1,156(1)	0,1682(8)	4(1)
N(5)	0,723(2)	0,921(1)	0,2329(8)	4(1)
N(6)	0,253(2)	1,077(1)	0,2731(7)	3(1)
C(11)	0,626(2)	1,050(1)	0,403(1)	3(1)
C(21)	0,483(2)	0,762(2)	0,382(1)	4(1)
C(31)	0,363(2)	0,943(1)	0,099(1)	4(1)
C(41)	0,497(2)	1,238(2)	0,125(1)	4(1)
C(51)	0,854(2)	0,892(1)	0,2196(8)	4(1)
C(61)	0,123(2)	1,117(1)	0,2828(8)	3(1)
C(12)	0,697(2)	1,075(1)	0,4732(9)	4(1)
C(22)	0,485(2)	0,648(1)	0,453(1)	5(1)
C(32)	0,304(3)	0,919(2)	0,027(1)	7(2)
C(42)	0,505(2)	1,348(1)	0,068(1)	6(1)
C(52)	1,026(2)	0,853(2)	0,201(1)	6(1)
C(62)	-0,051(2)	1,175(2)	0,299(1)	6(2)
N(7)	0,798(2)	0,463(1)	0,132(1)	*)
C(7)	0,733(3)	0,520(2)	0,159(1)	*)
C(72)	0,629(5)	0,608(3)	0,208(2)	*)
N(8)	0,591(2)	0,541(2)	0,237(1)	*)
C(8)	0,645(5)	0,592(3)	0,202(3)	*)
C(82)	0,761(3)	0,615(2)	0,216(1)	*)

*) festgehalten mit $B = 8(2) (\text{\AA}^2)$; die Atome besitzen jeweils einen Besetzungsfaktor von 0,5.

dissertation [5]; den Strukturfaktoren F_o liegen die Atomformfaktoren des Programmsystems SHELX-76 [6] zugrunde; die Werte für die dort fehlenden Atome Cobalt und Nickel wurden der Literatur [7] entnommen.

Die Struktur von $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{CN})_6](\text{SnCl}_3)_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$

Die Bestandteile der Struktur von **1a** sind Hexakis(acetonitril)cobalt(II)-Kationen, Trichlorostannat(II)-Anionen und Acetonitril-Moleküle auf Gitterplätzen. Die oktaedrisch koordinierten Cobalt(II)-Ionen liegen auf Inversionszentren.

In den SnCl_3^- -Ionen von **1a** haben die Sn-Atome eine ψ -trigonal-bipyramidale Koordination (Koordinationszahl: $3+1$). Über schwache koordinative $\text{Sn} \cdots \text{Cl}$ -Wechselwirkungen treten zwei SnCl_3^- -Ionen zu Paaren (vgl. Abb. 1) zusammen.

Tabelle 7 Die wichtigsten Abstände (Å) und Winkel (°) in
 $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_6](\text{Sn}_2\text{Cl}_5)(\text{SnCl}_3) \cdot 1/2 \text{CH}_3\text{CN}$. Standardabweichungen wie in Tab. 5

Cl(1)—Sn(1)	2,770(4)	Cl(12)—Sn(1)—Cl(1)	91,3(1)
Cl(12)—Sn(1)	2,481(5)	Cl(13)—Sn(1)—Cl(1)	86,9(1)
Cl(13)—Sn(1)	2,448(5)	Cl(13)—Sn(1)—Cl(12)	91,3(2)
Cl(1)—Sn(2)	2,617(4)	Cl(22)—Sn(2)—Cl(1)	92,8(1)
Cl(22)—Sn(2)	2,453(4)	Cl(23)—Sn(2)—Cl(1)	88,9(2)
Cl(23)—Sn(2)	2,439(5)	Cl(23)—Sn(2)—Cl(22)	92,0(2)
		Sn(2)—Cl(1)—Sn(1)	105,5(1)
Cl(31)—Sn(3)	2,458(5)	Cl(32)—Sn(3)—Cl(31)	93,1(2)
Cl(32)—Sn(3)	2,472(5)	Cl(33)—Sn(3)—Cl(31)	90,3(2)
Cl(33)—Sn(3)	2,524(5)	Cl(33)—Sn(3)—Cl(32)	93,6(2)
N(1)—Ni	2,04(1)	N(2)—Ni—N(1)	88,9(5)
N(2)—Ni	2,09(1)	N(3)—Ni—N(1)	178,6(4)
N(3)—Ni	2,05(1)	N(3)—Ni—N(2)	89,9(5)
N(4)—Ni	2,07(2)	N(4)—Ni—N(1)	90,6(5)
N(5)—Ni	2,04(1)	N(4)—Ni—N(2)	179,1(4)
N(6)—Ni	2,06(1)	N(4)—Ni—N(3)	90,6(5)
		N(5)—Ni—N(1)	89,1(4)
C(11)—N(1)	1,13(2)	N(5)—Ni—N(2)	90,9(5)
C(21)—N(2)	1,04(2)	N(5)—Ni—N(3)	90,1(5)
C(31)—N(3)	1,11(2)	N(5)—Ni—N(4)	89,8(5)
C(41)—N(4)	1,10(2)	N(6)—Ni—N(1)	89,6(4)
C(51)—N(5)	1,12(2)	N(6)—Ni—N(2)	89,9(5)
C(61)—N(6)	1,12(2)	N(6)—Ni—N(3)	91,3(4)
		N(6)—Ni—N(4)	89,4(5)
C(12)—C(11)	1,50(2)	N(6)—Ni—N(5)	178,4(4)
C(22)—C(21)	1,56(3)		
C(32)—C(31)	1,47(3)	C(11)—N(1)—Ni	179(1)
C(42)—C(41)	1,46(3)	C(21)—N(2)—Ni	178(1)
C(52)—C(51)	1,48(3)	C(31)—N(3)—Ni	175(1)
C(62)—C(61)	1,52(2)	C(41)—N(4)—Ni	176(1)
		C(51)—N(5)—Ni	172(1)
		C(61)—N(6)—Ni	177(1)
		C(12)—C(11)—N(1)	179(1)
		C(22)—C(21)—N(2)	175(2)
		C(32)—C(31)—N(3)	177(2)
		C(42)—C(41)—N(4)	178(2)
		C(52)—C(51)—N(5)	179(2)
		C(62)—C(61)—N(6)	177(2)
C(7)—N(7)	1,01(2)	C(72)—C(7)—N(7)	177(2)
C(72)—C(7)	1,66(5)		
C(8)—N(8)	0,96(4)	C(82)—C(8)—N(8)	133(4)
C(82)—C(8)	1,19(4)		

Tabelle 7 (Fortsetzung)

Wichtige intramolekulare Abstände

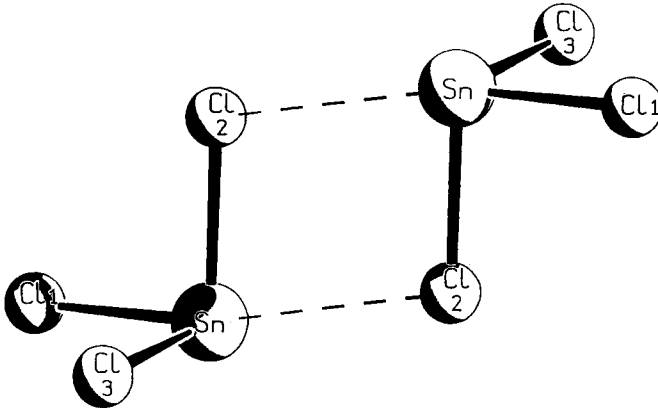
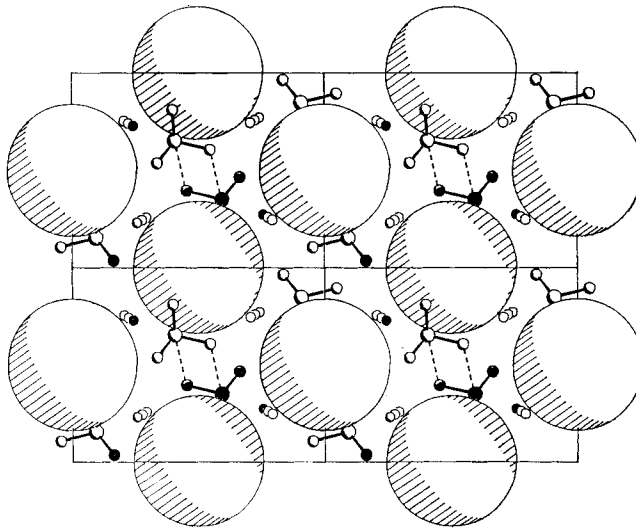
Sn(1)...Cl(23) 3,792

Sn(2)...Cl(12) 3,964

Wichtige intermolekulare Wechselwirkungen

Sn(1)...Cl(33) 3,143

Sn(2)...Cl(12)' 3,307

Abb. 1 Ein Paar von SnCl_3^- -Ionen in **1a**

SCHRAKAL

Abb. 2 4 Elementarzellen aus der Struktur von **1a** in Blickrichtung der kristallographischen a-Achse (Blick auf die bc-Ebene). Die Kugeln repräsentieren die $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{CN})_6]^{2+}$ -Oktaeder

Da die beiden Trichlorostannationen über ein Inversionszentrum miteinander in Beziehung stehen, ist der $(\text{SnCl}_3)_2$ -Vierring planar, und die Sn—Cl-Dipole sind antiparallel angeordnet, was bei gegebenem Abstand die Dipol-Dipol-Wechselwirkung maximiert.

Die Anordnung der $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{CN})_6]^{2+}$ -Oktaeder kann auch nicht annähernd als dichteste Kugelpackung beschrieben werden, wie aus den $\text{Co}\cdots\text{Co}$ -Abständen zu ersehen. Der kürzeste $\text{Co}\cdots\text{Co}$ -Abstand ist mit der Gitterkonstanten a (8,40 Å) identisch. Die $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{CN})_6]^{2+}$ -Oktaeder sind, wie auch aus Abb. 2 hervorgeht, zu in Richtung der a -Achse verlaufenden Säulen angeordnet. In den dazwischen liegenden Lücken befinden sich die Anionen und zusätzliche Acetonitril-Moleküle.

Die Verbindung **1a** ist das erste Trichlorostannat eines zweiwertigen Kations, für das mittels Röntgenstrukturanalyse paarweise auftretende SnCl_3^- -Ionen nachgewiesen wurden. In $\text{Sr}(\text{SnCl}_3)_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ sind die SnCl_3^- -Ionen dagegen zu einer dreidimensionalen Struktur verknüpft [10]. Die Ursache für den Unterschied liegt in den verschiedenen Kationengrößen: Die Packung der großen $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{CN})_6]^{2+}$ -Kationen verhindert das Zusammentreten der SnCl_3^- -Ionen zu größeren Verbänden.

Die Struktur von $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_6](\text{Sn}_2\text{Cl}_5)(\text{SnCl}_3) \cdot 1/2 \text{CH}_3\text{CN}$

Die Bestandteile der Struktur von **2a** sind Hexakis(acetonitril)nickel(II)-Kationen, Trichlorostannat- und μ -Chlorotetrachlorodistannat-Anionen sowie das Gitter auffüllende Acetonitril-Moleküle.

In dem trigonal-pyramidalen SnCl_3^- -Ion ist eine der Sn—Cl-Bindungen deutlich größer als die beiden übrigen, was darauf zurückzuführen ist, daß das Chloratom dieser Bindung noch an einem der Zinnatome des Sn_2Cl_5^- -Ions koordiniert ist.

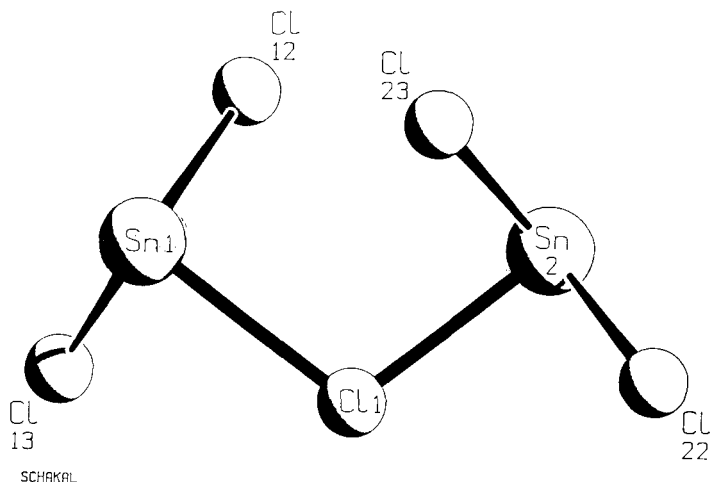
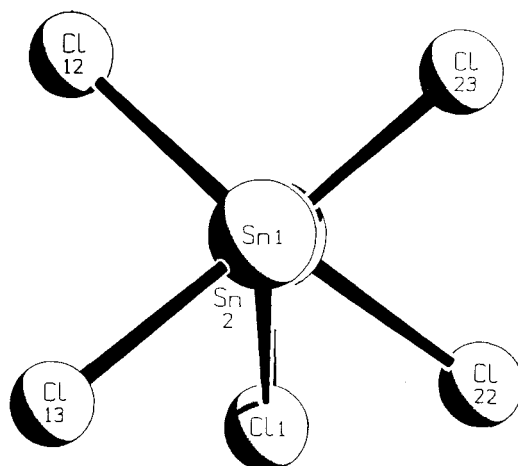


Abb. 3 Das μ -Chlorotetrachlorodistannat-Ion aus der Struktur von **2a**



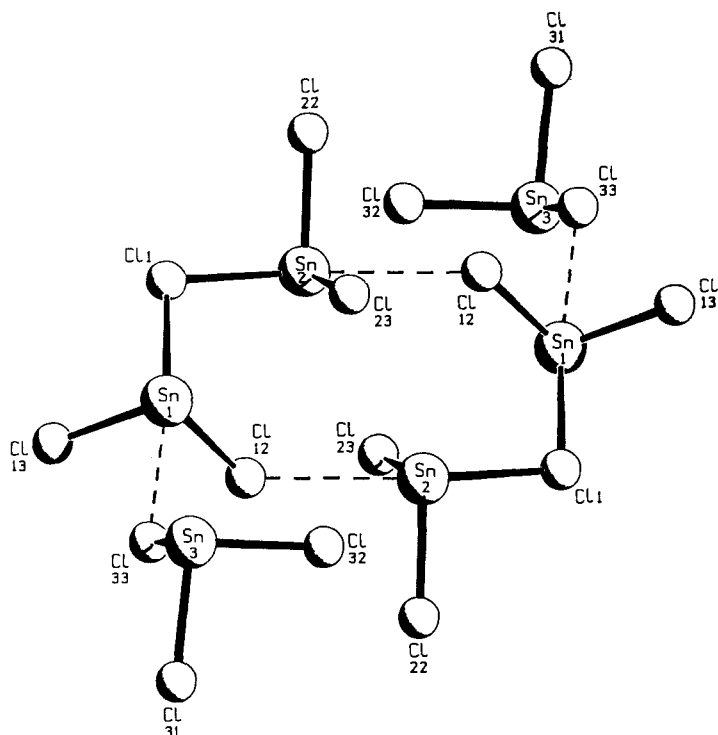
SCHAKAL

Abb. 4 Das Sn_2Cl_5^- -Ion in **2a** in Richtung der Sn...Sn-Achse

Im μ -Chlorotetrachlorodistannat-Anion (s. Abb. 3) sind zwei SnCl_2 -Einheiten über ein gemeinsames Chloridion verbrückt bzw. zwei trigonal-pyramidale SnCl_3 -Einheiten über ein gemeinsames Chloratom miteinander verknüpft. Die Längen der terminalen Sn—Cl-Bindungen liegen in einer Größenordnung, wie sie auch in den entsprechenden Abständen des SnCl_3^- -Ions dieser und der Verbindung **1a** auftreten. Deutlich größer sind dagegen die Abstände zum Brücken-Cl-Atom, die mit 2,62 Å und 2,77 Å den Sn—Cl-Abständen in festem SnCl_2 [11] vergleichbar sind.

Wie auch aus Abb. 3 und 4 hervorgeht, sind die beiden eckenverknüpften SnCl_3 -Einheiten, die das Sn_2Cl_5^- -Ion aufbauen, im Gegensatz zu den kettenartigen, eckenverknüpften SnCl_3 -Pyramiden im wasserfreien SnCl_2 [11] gegeneinander verdreht. Die terminalen Cl-Atome sind im Sn_2Cl_5^- -Ion in bezug auf die Sn—Sn-Verbindungsachse gestaffelt (staggered) angeordnet.

Beide Sn-Atome des Sn_2Cl_5^- -Ions weisen eine ψ -trigonal-pyramidale Koordination auf (Koordinationszahl 3+1). Die Chloratome, zu denen intermolekulare Kontakte bestehen, sind, bezogen auf das Brücken-Cl-Atom Cl(1), trans-ständig; die Winkel Cl(33)...Sn(1)—Cl(1) bzw. Cl(12)...Sn(2)—Cl(1) betragen 173,8° bzw. 175,0°. Über diese intermolekularen, schwachen, koordinativen Wechselwirkungen ist das Sn_2Cl_5^- -Ion einerseits mit einem weiteren Sn_2Cl_5^- -Ion und andererseits mit einem SnCl_3^- -Ion verbunden. Je zwei durch ein Inversionszentrum zueinander in Beziehung stehende Sn_2Cl_5^- -Ionen sind durch Sn(2)...Cl(12)-Kontakte zu einem Paar verknüpft. Dadurch entsteht ein 8-Ring $(\text{Sn}_2\text{Cl}_5^-)_2$. An diesen sind über die Sn-Atome Sn(1) noch zwei SnCl_3^- -Ionen ankoordiniert, so daß sich insgesamt ein Aggregat der Zusammensetzung $[(\text{Sn}_2\text{Cl}_5^-)_2(\text{SnCl}_3^-)_2]^{4-}$, wie es in Abb. 5 wiedergegeben ist, ergibt.



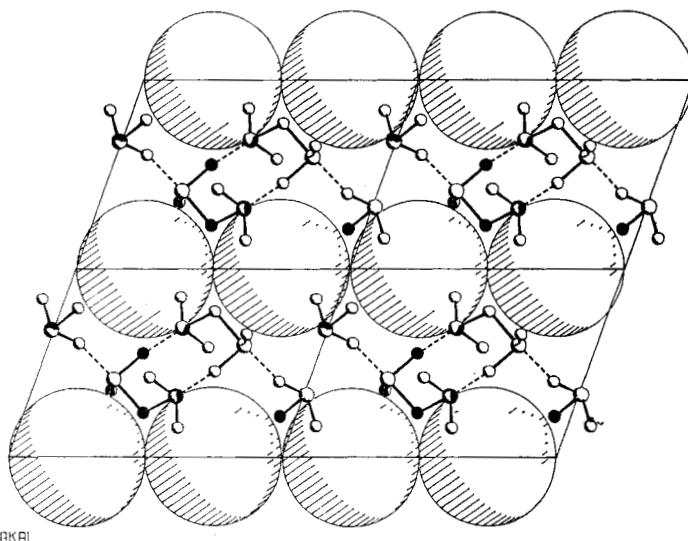
SCHAKAL

Abb. 5 Das Aggregat $[(\text{Sn}_2\text{Cl}_5)_2(\text{SnCl}_3)_2]^{4-}$ in **2a**

Eine solche Anordnung von SnCl_3^- - und Sn_2Cl_5^- -Ionen ist bisher in der Literatur nicht beschrieben worden. Ebensovienig sind bisher durch Röntgenstrukturanalyse diskrete Sn_2Cl_5^- -Ionen nachgewiesen worden. Lediglich anhand von ^{119}Sn -Mößbauer- [12] und Schwingungsspektren [13] wurde für die Sn_2Cl_5^- -Ionen in den isostrukturellen Verbindungen MSn_2Cl_5 mit $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$ eine Struktur analog zu der des Sn_2F_5^- -Ions in NaSn_2F_5 angenommen. (Für KSn_2Cl_5 und InSn_2Cl_5 wurde später mittels Buerger-Präzessionsaufnahmen die monokline $\text{NH}_4\text{Pb}_2\text{Cl}_5$ -Struktur gefunden, für KSn_2Cl_5 auch ein Polymorph mit der tetragonalen $\text{NH}_4\text{Pb}_2\text{Br}_5$ -Struktur [14]). Ferner ist die Verbindung **2a** das erste Chlorostannat(II) eines zweiwertigen Kations, in dem SnCl_3^- - und Sn_2Cl_5^- -Ionen nebeneinander vorliegen.

Die Anordnung der Bestandteile der Struktur von **2a** zeigt Abb. 6. Die $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_6]^{2+}$ -Kationen bilden parallel zur *ac*-Ebene liegende Schichten aus, die durch elektrostatische Anziehungskräfte über die parallel zur *bc*-Ebene orientierten Anionenaggregate $[(\text{Sn}_2\text{Cl}_5)_2(\text{SnCl}_3)_2]^{4-}$ verbunden werden.

Die Acetonitril-Moleküle befinden sich in Lücken der Struktur von **2a**. Aufgrund ihrer Beweglichkeit können lediglich Schwerpunktslagen erfaßt werden, was zu erheblichen Abweichungen der Bindungslängen und -winkel von den tatsächlichen Werten, wie sie z. B. für weniger ungeordnete Acetonitril-Moleküle in Verbindung **1a** gefunden werden, führt.



SCHÄRKAL

Abb. 6 4 Elementarzellen aus der Struktur von **2a** (Blick auf die bc-Ebene)

Experimenteller Teil

Sämtliche Umsetzungen wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Stickstoff als Schutzgas in Hochvakuumapparaturen durchgeführt. Die C, H, N-Bestimmungen wurden von der Firma Beller, Göttingen, ausgeführt. Chlorid wurde nach einer modifizierten Volhard-Methode [15] bestimmt. Die Metallbestimmungen erfolgten komplexometrisch, photometrisch oder mittels AAS.

Darstellung der Verbindungen $[M(\text{CH}_3\text{CN})_6](\text{SnCl}_3)_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ bzw. $[M(\text{CH}_3\text{CN})_6](\text{Sn}_2\text{Cl}_5)(\text{SnCl}_3) \cdot 1/2 \text{CH}_3\text{CN}$

Die wasserfreien Metall(II)-chloride MCl_2 werden mit dem doppelten bzw. dreifachen ihrer molaren Menge an SnCl_2 in soviel Acetonitril unter Rückfluß gerührt, daß klare Lösungen entstehen. Beim Erkalten bzw. Abkühlen fallen die kristallinen Produkte an. Die Kristalle werden abgefrittet und im Stickstoffstrom getrocknet. Man erzielt Ausbeuten von 70% bis 95%.

$[\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CN})_6](\text{SnCl}_3)_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ (833,51 g/mol) (**1b**). Farblose Kristalle.

C 20,87 (ber. 23,06), H 2,70 (2,90), Cl 24,99 (25,52), Mn 6,41 (6,60), N 12,27 (13,44), Sn 28,06 (28,48)%.

$[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_6](\text{SnCl}_3)_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ (834,37 g/mol) (**1c**). Blaßgrüne Kristalle.

C 22,86 (ber. 23,03), H 2,95 (2,90), Cl 25,39 (25,49), Fe 6,64 (6,69), N 13,07 (13,43), Sn 27,86 (28,45)%.

$[\text{Co}(\text{CH}_3\text{CN})_6](\text{SnCl}_3)_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ (837,45 g/mol) (**1a**). Orangerote Kristalle.

C 22,72 (ber. 22,95), H 2,89 (2,89), Cl 24,61 (25,40), Co 7,01 (7,04), N 13,47 (13,38), Sn 27,10 (28,35)%.

$[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_6](\text{SnCl}_3)_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ (837,22 g/mol) (**1d**). Blauviolett Pulver.

C 22,72 (ber. 22,95), H 2,98 (2,89), Cl 25,38 (25,52), N 13,31 (13,35), Ni 7,19 (7,01), Sn 27,96 (28,35)%.

$[\text{Mg}(\text{CH}_3\text{CN})_6](\text{SnCl}_3)_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ (802,83 g/mol) (**1e**). Farblose Kristalle.

C 23,44 (ber. 23,94), H 3,29 (3,01), Cl 25,89 (26,50), Mg 2,99 (3,03), N 13,65 (13,96), Sn 29,76 (29,57)%.

- [Mn(CH₃CN)₆](Sn₂Cl₅)(SnCl₃) · 1/2 CH₃CN (961,52 g/mol) (**2 b**). Farblose Kristalle.
C 15,72 (ber. 16,24), H 2,16 (2,04), Cl 28,77 (29,49), Mn 5,51 (5,72), N 9,07 (9,47), Sn 36,59 (37,03)%.
- [Fe(CH₃CN)₆](Sn₂Cl₅)(SnCl₃) · 1/2 CH₃CN (962,44 g/mol) (**2 c**). Blaßgrüne Kristalle.
C 16,07 (ber. 16,21), H 2,08 (2,04), Cl 28,86 (29,45), Fe 5,83 (5,80), N 9,26 (9,45), Sn 36,93 (37,04)%.
- [Co(CH₃CN)₆](Sn₂Cl₅)(SnCl₃) · 1/2 CH₃CN (965,53 g/mol) (**2 d**). Orangerote Kristalle.
C 15,46 (ber. 16,17), H 2,00 (2,04), Cl 28,61 (29,38), Co 5,92 (6,10), N 9,41 (9,43), Sn 35,34 (36,88)%.
- [Ni(CH₃CN)₆](Sn₂Cl₅)(SnCl₃) · 1/2 CH₃CN (965,24 g/mol) (**2 a**). Blauviolette Kristalle.
C 16,89 (ber. 16,18), H 2,03 (2,04), Cl 28,02 (29,38), N 9,43 (9,43), Ni 5,95 (6,08), Sn 25,29 (36,89)%.
- [Mg(CH₃CN)₆](Sn₂Cl₅)(SnCl₃) · 1/2 CH₃CN (930,84 g/mol) (**2 e**). Farblose Kristalle.
C 16,17 (ber. 16,77), H 2,38 (2,11), Cl 29,85 (30,46), Mg 2,56 (2,61), N 9,30 (9,78), Sn 38,84 (38,25)%.

Rechnungen. Die Berechnungen wurden an einem Rechner vom Typ Micro Vaxll der Firma Digital Equipment unter Verwendung der SHELX-Programmsysteme [6] und des ORTEP-Programms [16] durchgeführt. Für die graphischen Darstellungen wurde das Programm SCHAKAL [17] benutzt.

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- [1] VEITH, M.; GÖDICKE, B.; HUCH, V.: Mitteilung I: Z. anorg. allg. Chem. **579** (1989) 87.
[2] BASOLO, F.: Coord. Chem. Rev. **3** (1968) 213.
[3] ZUUR, A. P.; GROENEVELD, W. L.: Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **86** (1967) 1089.
[4] REEDIJK, J.; GROENEVELD, W. L.: Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **86** (1967) 1103.
[5] GÖDICKE, B.: Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken 1989.
[6] SHELDRIK, G. M.: Program for Crystal Structure Determination, Version SHELX-76/SHELXS-86.
[7] International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. 4, Kynoch Press, Birmingham: 1962.
[8] Programmsystem REDU4, Fa. Siemens.
[9] HAMILTON, W. C.: Acta Crystallogr. **12** (1959) 609.
[10] HAUPT, H. J.; HUBER, F.; PREUT, H.: Z. anorg. allg. Chem. **435** (1977) 191.
[11] RUNDLE, R. E.; OLSON, D. H.: Record Chem. Progr. **23** (1962) 195.
[12] BIRD, S. R. A.; DONALDSON, J. D.; SILVER, J.: J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1972**, 1950.
[13] BIRD, S. R. A.; DONALDSON, J. D.; ROSS, S. D.; SILVER, J.: J. Inorg. Nucl. Chem. **36** (1973) 934.
[14] BECK, H. P.; CLIQUE, G.; NAU, H.: Z. anorg. allg. Chem. **536** (1986) 35.
[15] CALDWELL, J. R.; MOYER, H. V.: Ind. Eng., Chem. Anal. Ed. **7** (1935) 38.
[16] JOHNSON, C. K.: ORTEP-II, ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, 1971.
[17] KELLER, E.: SCHAKAL-86, Freiburg 1986.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Mai 1989.

Anschr. d. Verf.: Prof. Dr. M. VEITH, Dr. B. GÖDICKE, Dr. V. HUCH, Fachbereich 13, Inst. f. Anorg. Chemie d. Univ., D-6600 Saarbrücken