

Darstellung und Strukturen von Chlorostannaten(II). I

Neue Trichlorostannate(II) einwertiger Kationen

M. VEITH*, B. GÖDICKE und V. HUCH

Saarbrücken, Institut für Anorganische Chemie der Universität des Saarlandes

Professor Gerhard Fritz zum 70. Geburtstag am 14. Dezember 1989 gewidmet

Inhaltsübersicht. $\text{KSnCl}_3 \cdot 1/2 \text{CH}_3\text{CN}$ wird durch Umkristallisieren von KSnCl_3 aus Acetonitril erhalten. Die Verbindung kristallisiert monoklin, Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{c}$ ($a = 4,525(6)$, $b = 20,34(2)$, $c = 8,061(7)$ Å, $\beta = 90,93(9)^\circ$). Durch Umsetzung von CuCl mit einer äquimolaren Menge an SnCl_2 in Acetonitril erhält man $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{SnCl}_3$, das in der monoklinen Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{n}$ kristallisiert ($a = 7,984(9)$, $b = 20,77(2)$, $c = 8,34(2)$ Å, $\beta = 101,6(1)^\circ$). Während in $\text{KSnCl}_3 \cdot 1/2 \text{CH}_3\text{CN}$ eine dreidimensionale Verknüpfung der SnCl_3^- -Ionen vorliegt, an der auch die Kaliumionen beteiligt sind, sind die Trichlorostannationen in $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{SnCl}_3$ durch $\text{Sn}\cdots\text{Cl}$ -Brücken zu eindimensionalen Ketten verknüpft.

Preparation and Structures of Chlorostannates(II). I. Some New Trichlorostannates of Monovalent Cations

Abstract. $\text{KSnCl}_3 \cdot 1/2 \text{CH}_3\text{CN}$ is obtained by recrystallizing KSnCl_3 from acetonitrile. The compound forms monoclinic crystals, space group $\text{P2}_1/\text{c}$ ($a = 4.525(6)$, $b = 20.34(2)$, $c = 8.061(7)$ Å, $\beta = 90.93(9)^\circ$). $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{SnCl}_3$ is prepared by reacting equimolar amounts of CuCl and SnCl_2 in acetonitrile. It crystallizes in the monoclinic space group $\text{P2}_1/\text{n}$ ($a = 7.984(9)$, $b = 20.77(2)$, $c = 8.34(2)$ Å, $\beta = 101.6(1)^\circ$). Whereas in $\text{KSnCl}_3 \cdot 1/2 \text{CH}_3\text{CN}$ there is a three dimensional connection of the SnCl_3^- ions, in which the potassium ions participate, the trichlorostannate ions in $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{SnCl}_3$ are linked to one dimensional chains by $\text{Sn}\cdots\text{Cl}$ bridges.

Einleitung

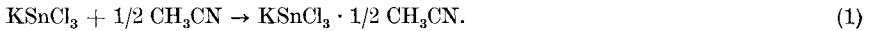
Während die Struktur von CsSnCl_3 durch Röntgenstrukturanalyse geklärt werden konnte [1], ist die Struktur von KSnCl_3 noch unbekannt. Lediglich aufgrund von Pulveraufnahmen wird angenommen, daß KSnCl_3 und KSnBr_3 isostrukturell sind [2]. Daher schien es uns sinnvoll, zu überprüfen, ob durch Umkristallisation von KSnCl_3 , das leicht durch Zusammenschmelzen von KCl und SnCl_2 zugänglich ist [2, 3], für eine Strukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden können. Als Solvens wurde Acetonitril gewählt.

Ein Chlorostannat(II) des Kupfers ist noch unbekannt. Im System $\text{CuCl}-\text{SnCl}_2$ wird keine Verbindungsbildung beobachtet [4]. Da CuCl in Acetonitril gut löslich

ist (1 g Acetonitril löst bei 18°C 0,133 g CuCl [5]), kamen wir zu der Überlegung, daß in diesem Lösungsmittel die Darstellung eines Chlorostannats des einwertigen Kupfers durch Umsetzung von CuCl mit SnCl₂ möglich sein sollte.

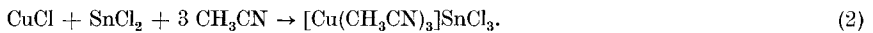
Darstellung der Verbindungen KSnCl₃ · 1/2 CH₃CN und [Cu(CH₃CN)₃]SnCl₃

Bei der Umkristallisation von KSnCl₃ aus Acetonitril entsteht, wie aus der Analyse des Produkts hervorgeht, KSnCl₃ · 1/2 CH₃CN:



Die Verbindung fällt in Form farbloser, nadelartiger Kristalle an, die größtenteils verzwilligt sind. Nach mehreren Versuchen gelang es einen nicht verzwilligten, zur Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristall zu finden (s. u.).

Bei der Umsetzung von CuCl mit einer äquimolaren Menge SnCl₂ in Acetonitril wird [Cu(CH₃CN)₃]SnCl₃ erhalten:



Die Verbindung wurde analytisch und durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.

Strukturbestimmungen an KSnCl₃ · 1/2 CH₃CN und [Cu(CH₃CN)₃]SnCl₃

Ein nadelförmiger Einkristall von KSnCl₃ · 1/2 CH₃CN bzw. ein stäbchenförmiges Bruchstück eines größeren Kristalls von [Cu(CH₃CN)₃]SnCl₃ wurden mittels der Weissenberg-Technik untersucht. Aus den Filmaufnahmen konnten die Kristallsysteme und Raumgruppen abgeleitet werden. Mit einem automatischen Vierkreisdiffraktometer wurden die Verfeinerung der Gitterkonstanten und die Datensammlung vorgenommen. Einzelheiten zu den Strukturbestimmungen und den Kristallen sind in Tab. 1 angeführt. Die Ergebnisse der Strukturbestimmungen sind in den Tab. 2–5 zusammengestellt. F_o/F_c-Listen finden sich

Tabelle 1 Daten zu den Kristallen und Strukturbestimmungen von KSnCl₃ · 1/2 CH₃CN und [Cu(CH₃CN)₃]SnCl₃

KSnCl₃ · 1/2 CH₃CN (284,7 g/mol). monoklin. Raumgruppe P2₁/c. a = 4,525(6), b = 20,34(2), c = 8,061(7) Å, β = 90,93(9)°, V = 742 · 10⁶ pm³, Z = 4, D_x = 2,55 g/cm³. μ(MoKα) = 24,95 cm⁻¹, Kristallabmessungen: etwa 2,0 · 0,1 · 0,05 mm³.

Vierkreisdiffraktometer (Siemens, AED2), MoKα-Strahlung mit Graphitmonochromator.

ω-Θ-Scan im Meßbereich 3° < 2Θ < 45°; 894 Reflexe, davon 53 als „nicht beobachtet“ eingestuft (F_o ≤ 2σ_F). LP-Korrektur [9]. Reflex-Parameter-Verhältnis = 9,4; Gewichtsschema: W = 0,8646/(σ_F² + 0,000956 F²); R-Wert: Σ||F_o| - |F_c||/Σ|F_o| = 0,027.

[Cu(CH₃CN)₃]SnCl₃ (411,8 g/mol). monoklin. Raumgruppe P2₁/n, a = 7,984(9), b = 20,77(2), c = 8,34(2) Å, β = 101,6(1)°, V = 1355 · 10⁶ pm³, Z = 4, D_x = 2,02 g/cm³, μ(MoKα) = 23,05 cm⁻¹, Kristallabmessungen: etwa 0,7 · 0,3 · 0,3 mm³

Vierkreisdiffraktometer (Siemens, AED2), MoKα-Strahlung mit Graphitmonochromator, ω-Θ-Scan im Meßbereich 3° < 2Θ < 45°; 1738 Reflexe, davon 97 als „nicht beobachtet“ eingestuft (F_o ≤ 2σ_F). LP-Korrektur [9]. Reflex/Parameter-Verhältnis = 12,0; Gewichtsschema: W = 1,0000/(σ_F² + 0,009533 F²); R-Wert: Σ||F_o| - |F_c||/Σ|F_o| = 0,041

in der Originaldissertation [6]; den Strukturfaktoren F_c liegen die Atomformfaktoren des Programmsystems SHELX-76 [7] zugrunde; die Werte für die dort fehlenden Atome Kalium und Kupfer wurden der Literatur [8] entnommen.

Tabelle 2 Die Ortskoordinaten und der Parameter des Debye-Waller-Faktors für die Atome der asymmetrischen Einheit von $\text{KSnCl}_3 \cdot 1/2 \text{CH}_3\text{CN}$. Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich (wie auch in den Tab. 3 bis 5) auf die letzten Stellen der Zahlenwerte. Die angegebenen B-Werte des Temperaturfaktors $\exp(-B \cdot \sin^2 \theta/\lambda^2)$ wurden nach HAMILTON [10] aus den u_{ij} -Werten der Atome [6] berechnet

Atom	x/a	y/b	z/c	B [\AA^2]
Sn	0,17752(7)	0,10010(2)	0,07300(5)	2,60(3)
K	0,6682(3)	0,20346(6)	0,6486(2)	3,19(7)
Cl(1)	0,1699(3)	0,21478(7)	-0,0555(2)	3,07(7)
Cl(2)	-0,2387(9)	0,1460(1)	0,2685(4)	3,1(2)*
Cl(3)	0,5688(9)	0,1417(2)	0,2815(4)	3,4(2)*
Cl(4)	-0,2521(9)	0,0687(2)	-0,1312(4)	3,2(1)*
Cl(5)	0,5466(8)	0,0706(2)	-0,1551(4)	3,4(2)*
C(2)	0,0000(0)	0,0000(0)	0,5000(0)	7,6(8)*
C	0,088(3)	0,0620(7)	0,545(2)	3,5(6)*
N	0,191(2)	0,1130(7)	0,577(2)	5,2(8)*

*) die Atome besitzen jeweils einen Besetzungsfaktor von 0,5.

Tabelle 3 Die wichtigsten Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$) in $\text{KSnCl}_3 \cdot 1/2 \text{CH}_3\text{CN}$
Bei den Standardabweichungen sind die Ungenauigkeiten in den Ortskoordinaten berücksichtigt

Cl(1)—Sn	2,552(1)	Cl(2)—Sn—Cl(1)	85,1(1)
Cl(2)—Sn	2,645(3)	Cl(3)—Sn—Cl(1)	88,2(1)
Cl(3)—Sn	2,564(3)	Cl(3)—Sn—Cl(2)	89,1(1)
Cl(1)—Sn	2,552(1)	Cl(4)—Sn—Cl(1)	87,9(2)
Cl(4)—Sn	2,606(3)	Cl(5)—Sn—Cl(1)	85,9(1)
Cl(5)—Sn	2,575(3)	Cl(5)—Sn—Cl(4)	88,7(1)
C—C(2)	1,37(1)	N—C—C(2)	173(1)
N—C	1,16(2)	C—N—K	155,1(9)

Wichtige „nichtbindende“ Wechselwirkungen

Sn...Cl(4)'	3,149	Sn...Cl(2)'	3,193
Sn...Cl(5)'	3,424	Sn...Cl(3)'	3,358
Sn...Cl(5)'	3,744	Sn...Cl(4)'	3,481

Die zwei unterschiedlichen Koordinationssphären des K

K...Cl(1)	3,317	K...Cl(1)	3,317
K...Cl(1)'	3,230	K...Cl(1)'	3,230
K...Cl(1)'	3,275	K...Cl(1)'	3,275
K...Cl(1)'	3,278	K...Cl(1)'	3,278
K...Cl(3)	3,240	K...Cl(2)'	3,313
K...Cl(3)'	3,360	K...Cl(2)'	3,237
K...Cl(4)'	3,282	K...Cl(5)'	3,185
K...N	2,89	K...N'	3,06

Tabelle 4 Die Ortskoordinaten und der Parameter des Debye-Waller-Faktors für die Atome der asymmetrischen Einheit von $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{SnCl}_3$. Die angegebenen B-Werte des Temperaturfaktors $\exp(-B \cdot \sin^2 \theta/\lambda^2)$ wurden nach HAMILTON [10] aus den u_{ij} -Werten der Atome [6] berechnet

Atom	x/a	y/b	z/c	B [\AA^2]
Sn	0,5173(5)	0,45004(2)	0,74688(4)	2,71(4)
Cu	0,6146(1)	0,28047(4)	0,82858(9)	3,78(5)
Cl(1)	0,3694(2)	0,35079(7)	0,8423(2)	3,59(8)
Cl(2)	0,3559(2)	0,43389(8)	0,4586(2)	4,17(9)
Cl(3)	0,2968(2)	0,52224(8)	0,8188(2)	4,6(1)
N(1)	0,5486(8)	0,2005(3)	0,9246(6)	3,9(3)
N(2)	0,6192(7)	0,2829(2)	0,5923(7)	3,5(3)
N(3)	0,8110(7)	0,3288(3)	0,9483(7)	3,6(3)
C(1)	0,5064(8)	0,1570(3)	0,9837(7)	3,3(3)
C(2)	0,5990(8)	0,2901(3)	0,4567(9)	3,3(3)
C(3)	0,9247(8)	0,3611(3)	1,0099(8)	3,5(3)
C(12)	0,4576(9)	0,0995(3)	1,0664(9)	4,5(4)
C(22)	0,568(1)	0,2993(4)	0,2776(8)	4,9(4)
C(32)	1,0699(9)	0,4011(4)	1,0820(9)	4,5(4)

Tabelle 5 Die wichtigsten Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$) in $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{SnCl}_3$. Standardabweichungen wie in Tabelle 3

Cl(1)—Sn	2,581(2)	Cl(2)—Sn—Cl(1)	90,6(1)
Cl(2)—Sn	2,511(1)	Cl(3)—Sn—Cl(1)	91,0(1)
Cl(3)—Sn	2,477(2)	Cl(3)—Sn—Cl(2)	93,5(1)
Cl(1)—Cu	2,462(2)	Cu—Cl(1)—Sn	92,4(1)
N(1)—Cu	1,960(6)	N(1)—Cu—Cl(1)	101,7(2)
N(2)—Cu	1,978(6)	N(2)—Cu—Cl(1)	101,9(2)
N(3)—Cu	1,961(6)	N(3)—Cu—Cl(1)	103,6(1)
C(1)—N(1)	1,114(8)	N(2)—Cu—N(1)	119,1(2)
C(2)—N(2)	1,121(7)	N(3)—Cu—N(1)	118,6(2)
C(3)—N(3)	1,159(8)	N(3)—Cu—N(2)	108,7(2)
C(32)—C(3)	1,45(1)		
C(22)—C(2)	1,477(9)	C(1)—N(1)—Cu	176,2(5)
C(12)—C(1)	1,48(1)	C(2)—N(2)—Cu	168,9(5)
		C(3)—N(3)—Cu	174,6(5)
		C(22)—C(2)—N(2)	178,6(6)
		C(32)—C(3)—N(3)	177,8(6)
		C(12)—C(1)—N(1)	177,6(7)

Wichtige intermolekulare Wechselwirkungen

Sn...Cl(2)'	3,237
Sn...Cl(3)'	3,674

Die Bauelemente der Struktur von $\text{KSnCl}_3 \cdot 1/2 \text{CH}_3\text{CN}$ sind Kaliumionen, Trichlorostannationen und Acetonitrilmoleküle.

Bei der Lösung dieser Struktur ergab sich für die Chloratome Cl(2) bis Cl(5) sowie für die Atome C und N der Cyanogruppe des Acetonitrils, die sich nicht auf speziellen Positionen befinden, der Besetzungsfaktor 0,5. Als Position für das Methyl-C-Atom des Acetonitrils (C(2)) wurde ein Inversionszentrum gefunden.

Als Ursache für die gefundenen, halbbesetzten Lagen muß eine Statistik in Richtung der a-Achse angenommen werden. Auf Weißenberg-Aufnahmen findet man zudem schwache Reflexe bei halber reziproker Gitterkante a^* , die für eine Überstruktur sprechen. Verletzungen der Auslöschungsgesetze werden nicht beobachtet. Für $\text{KSnCl}_3 \cdot 1/2 \text{CH}_3\text{CN}$ ergeben sich daher folgende Überlegungen: Von den 4 Cl-Atomen Cl(2) bis Cl(5) können jeweils nur zwei in einem SnCl_3^- -Ion vorhanden sein. Die Paare Cl(2), Cl(5) und Cl(3), Cl(4) scheiden von vornherein aus, da in diesen Fällen T-Form für das SnCl_3^- -Ion resultieren würde und eine derartige Koordinationsfigur für dreifach koordinierte Sn^{II} -Spezies bisher noch nie gefunden worden ist. Rechnerisch ergeben sich für die nichtbindenden Cl-Cl-Abstände Cl(2)···Cl(3) bzw. Cl(4)···Cl(5) zwischen in a-Richtung benachbarten SnCl_3^- -Ionen Werte von 0,88 Å bzw. 0,93 Å. Ist also in einem SnCl_3^- -Ion das Chloratom Cl(2) vorhanden, kann in den ihm benachbarten SnCl_3^- -Ionen das Chloratom Cl(3) nicht vorhanden sein und umgekehrt; entsprechendes gilt für die Chloratome Cl(4) und Cl(5). Läge also in einem SnCl_3^- -Ion die Atomgruppierung $\text{SnCl}(1)\text{Cl}(2)\text{Cl}(4)$ vor, müßten daher die in Richtung der a-Achse benachbarten Trichlorostannationen ebenfalls diese Atome enthalten. Eine Überstruktur mit doppelter a-Gitterkonstante, wie sie aufgrund der Weißenberg-Aufnahmen anzunehmen ist, wäre dann nicht gegeben. Dies alles spricht dafür, daß sich in a-Richtung SnCl_3^- -Ionen mit den Atomgruppierungen $\text{SnCl}(1)\text{Cl}(2)\text{Cl}(3)$ und $\text{SnCl}(1)\text{Cl}(4)\text{Cl}(5)$ abwechseln. Diese strenge Abfolge wird jedoch nur über wenige Elementarzellen hinweg beibehalten, was aus den schwachen Überstrukturreflexen folgt.

Die Orientierung der Acetonitrilmoleküle kann mit Hilfe der N···Cl-Abstände gefunden werden: Die Summe der van-der-Waals-Radien von N ($r_{\text{vdW}} = 1,55 \text{ \AA}$) und Cl ($r_{\text{vdW}} = 1,70-1,90 \text{ \AA}$) [11] beträgt 3,25–3,45 Å. Rechnerisch ergibt sich für den Abstand N···Cl(5) ein wesentlich kürzerer Wert von 2,81 Å. Sind also in einer Elementarzelle an den Zinnatomen die Chloratome Cl(5) vorhanden, so sind die Acetonitrilmoleküle von diesen weg orientiert.

Daraus ergibt sich für $\text{KSnCl}_3 \cdot 1/2 \text{CH}_3\text{CN}$ das nachfolgend beschriebene Strukturmodell.

Die Zinnatome der SnCl_3^- -Ionen weisen eine verzerrt oktaedrische $3+3$ -Koordination auf, wie sie in Abb. 1 wiedergegeben ist. Die Bindungslängen in den Trichlorostannatanionen reichen von 2,55 Å bis 2,65 Å und liegen damit in einer Größenordnung, wie sie auch für $\text{KSnCl}_3 \cdot \text{KCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ gefunden wurde [12]. Darüber hinaus bestehen noch jeweils drei weitere Sn···Cl-Kontakte mit Abständen von 3,15 Å bis 3,75 Å, die zwischen der Summe der Ionenradien (2,81 Å) und der

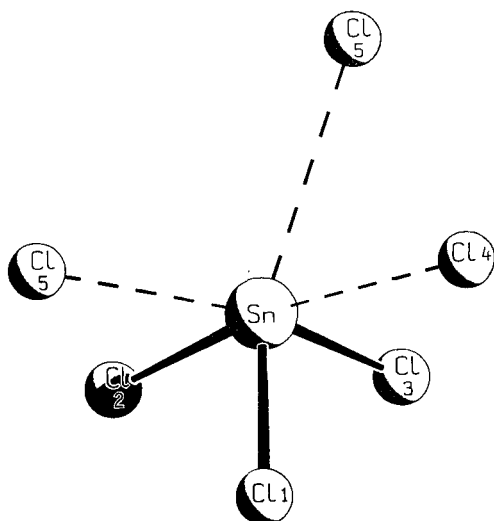


Abb. 1 Die Koordinationsfigur der Zinnatome in $\text{KSnCl}_3 \cdot 1/2 \text{CH}_3\text{CN}$.

Anmerkung: Aufgrund der Überstruktur mit doppelter a -Gitterkonstante ergeben sich jeweils unterschiedliche Atomgruppierungen, die jedoch nicht prinzipiell verschieden sind. Davon ist in dieser und auch in Abb. 3 und 4 nur jeweils eine wiedergegeben.

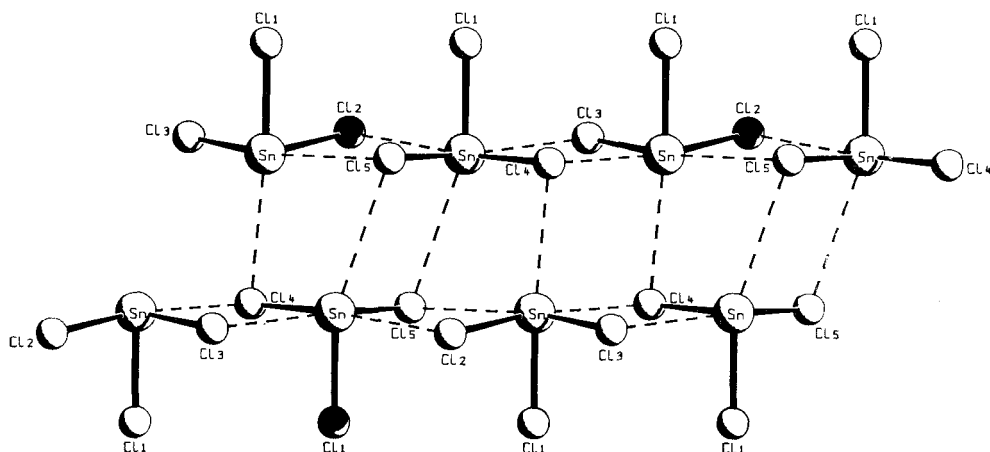


Abb. 2 Durch schwach $\text{Sn} \cdots \text{Cl}$ -Kontakte geknüpftes Band aus zwei eindimensionalen Ketten von SnCl_3^- -Ionen

Summe der van-der-Waals-Radien ($3,80 \text{ \AA}$) von Sn und Cl [13] liegen, was schwachen koordinativen Wechselwirkungen entspricht.

Über je zwei dieser $\text{Sn} \cdots \text{Cl}$ -Kontakte sind die SnCl_3^- -Ionen zu eindimensionalen, in Richtung der a -Achse verlaufenden Ketten verknüpft. Die in diesen Ketten

durch jeweils paarweise Sn...Cl-Brücken gebildeten Vierecke sind nahezu planar, und die Chloratome Cl(1) sind alle nach derselben Seite der Kette hin orientiert. Der dritte schwache Sn...Cl-Kontakt besteht zwischen Trichlorostannationen zweier Ketten, die dadurch zu Bändern (s. Abb. 2) verknüpft werden. Da die Trichlorostannat-Einheiten der einen Kette aus denen der anderen durch Punktspiegelung an Inversionszentren hervorgehen, liegen die (fast) ebenen $(\text{SnCl})_2$ -Vierecke der beiden Ketten in parallelen Ebenen, und die Chloratome Cl(1), die nicht in die Verknüpfung der Ketten miteinbezogen sind, stehen nach entgegengesetzten Richtungen.

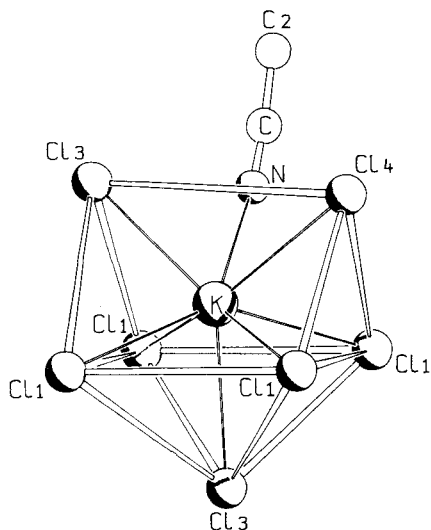


Abb. 3

Abb. 3 Der Koordinationspolyeder um das Kaliumion in $\text{KSnCl}_3 \cdot 1/2 \text{CH}_3\text{CN}$

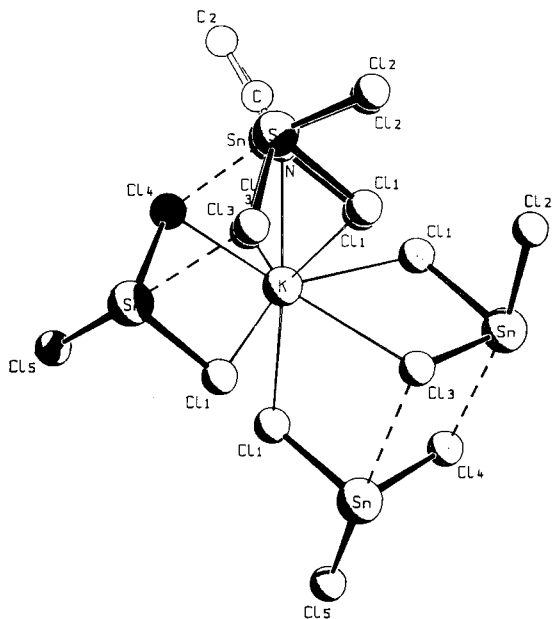


Abb. 4

Abb. 4 Verknüpfung von SnCl_3^- -Einheiten über Kaliumionen

Die Kaliumionen werden von 7 Chloratomen, die zu 5 SnCl_3^- -Ionen gehören, und dem N-Atom eines Acetonitrilmoleküls koordiniert. Der Koordinationspolyeder der Kaliumionen (s. Abb. 3) kann als trigonales Prisma aus 6 Chloratomen, das noch von je einem Cl- und einem N-Atom überkappt wird, beschrieben werden. Die 7 Cl-Atome, die das Kaliumion koordinieren, gehören, wie oben erwähnt, 5 SnCl_3^- -Ionen an. Von diesen fünf das Kaliumion koordinierenden SnCl_3^- -Ionen sind jeweils zwei Bestandteile von in a-Richtung verlaufenden Ketten, die nicht zu demselben Band gehören. Das fünfte SnCl_3^- -Ion ist Bestandteil einer um eine Elementarzelle in Richtung der kristallographischen c-Achse verschobenen parallelen Kette. Die Kaliumionen stellen also über die $\text{K}\cdots\text{Cl}$ -

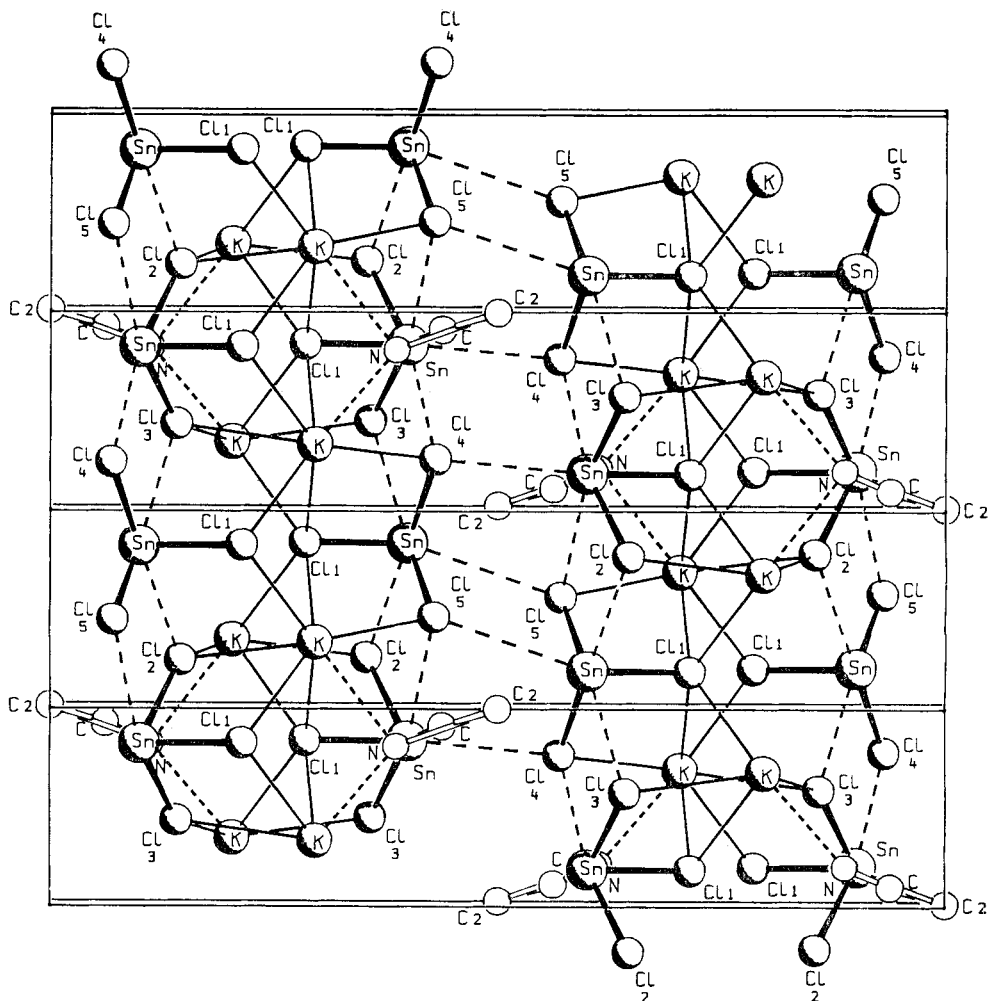


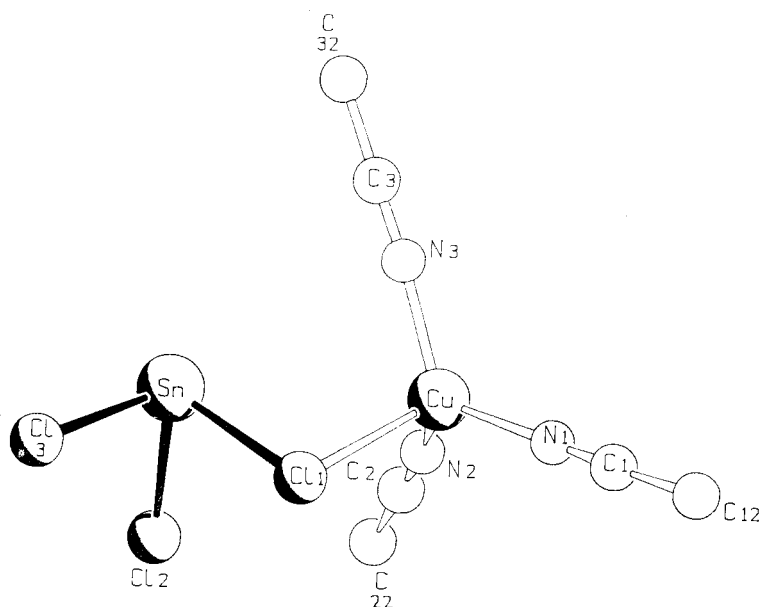
Abb. 5 4 Elementarzellen aus der Struktur von $\text{KSnCl}_3 \cdot 1/2 \text{CH}_3\text{CN}$ (Blickrichtung $[00-1]$)

Kontakte eine dreidimensionale Verknüpfung zwischen den SnCl_3^- -Ionen her (s. Abb. 4). Die Acetonitril-N-Atome wirken verbrückend zwischen zwei Kaliumionen. Einen Ausschnitt aus der Struktur, in dem die beschriebenen Wechselwirkungen hervorgehoben sind, zeigt Abb. 5.

Beschreibung und Diskussion der Struktur von $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{SnCl}_3$

Die asymmetrische Einheit der Elementarzelle (s. Abb. 6) enthält eine Formel-einheit $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{SnCl}_3$.

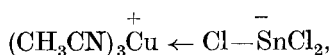
Das trigonal-pyramidale SnCl_3^- -Anion ist über das Chloratom Cl(1) durch einen Cu—Cl-Kontakt mit der kationischen Einheit $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_3]^+$ verknüpft. Der Cu—Cl-Abstand ist mit 2,46 Å größer als der in CuCl, der mit 2,27 Å der

Abb. 6 Die asymmetrische Einheit aus der Struktur von $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{SnCl}_3$

Länge einer kovalenten Cu—Cl-Einfachbindung entspricht [14] und übersteigt auch die Summe der Ionenradien von tetraedrisch koordiniertem Cu^+ (0,74 Å) und Cl^- (1,67 Å) [11] um 5 pm.

Die Koordinationsfigur des Cu (s. Abb. 7) kann als verzerrt tetraedrisch beschrieben werden. Die $\text{Cl}\cdots\text{Cu}-\text{N}$ -Winkel sind mit $101,7^\circ$ bis $103,6^\circ$ deutlich kleiner als der Tetraederwinkel von $109,5^\circ$, während die $\text{N}-\text{Cu}-\text{N}$ -Winkel z. T. sehr nahe an 120° liegen. Eine vergleichbare Koordinationsfigur des Cu^+ findet sich in $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3]\text{BF}_4$ [15]. Ähnlich wie die $\text{Cu}\cdots\text{FBF}_3$ -Wechselwirkung in dieser Verbindung als aus der Konkurrenz der Lewis-Säuren $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3]^+$ und BF_3 um dieselbe Lewis-Base F^- entstanden angesehen werden kann, ist die Ursache der $\text{Cu}\cdots\text{ClSnCl}_2$ -Wechselwirkung in $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{SnCl}_3$ das Konkurrieren der Lewis-Säuren $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_3]^+$ und SnCl_2 um das Chloridion. In beiden Verbindungen ist ein Übergang zwischen tetraedrisch koordiniertem, sp^3 -hybridisierten $\text{Cu}(\text{I})$, wie es z. B. in CuCl [14], $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$ und $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]^+$ vorliegt [16], und einem trigonal-planaren Kation L_3Cu^+ mit sp^2 -hybridisiertem Cu^{I} , wie es z. B. für die Liganden Thioharnstoff [17] und 2-Picolin [18] gefunden wurde, realisiert.

Oben beschriebenem Sachverhalt am ehesten gerecht werden würde eine Formelschreibweise wie



die eine koordinative Wechselwirkung zwischen einem Chloratom des Trichlorostannations und dem Kupfer andeutet. Hierfür spricht auch, daß die Bindung des

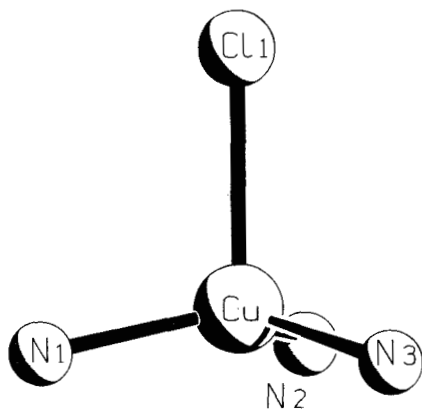


Abb. 7

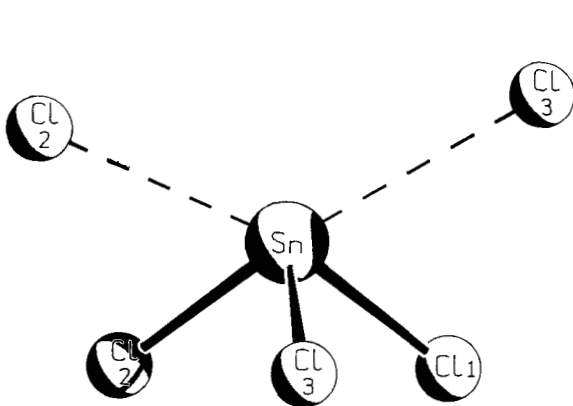


Abb. 8

Abb. 7 Die Koordinationsfigur des Cu^+ -Ions in $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{SnCl}_3$

Abb. 8 Die Koordinationsfigur des Sn in $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{SnCl}_3$

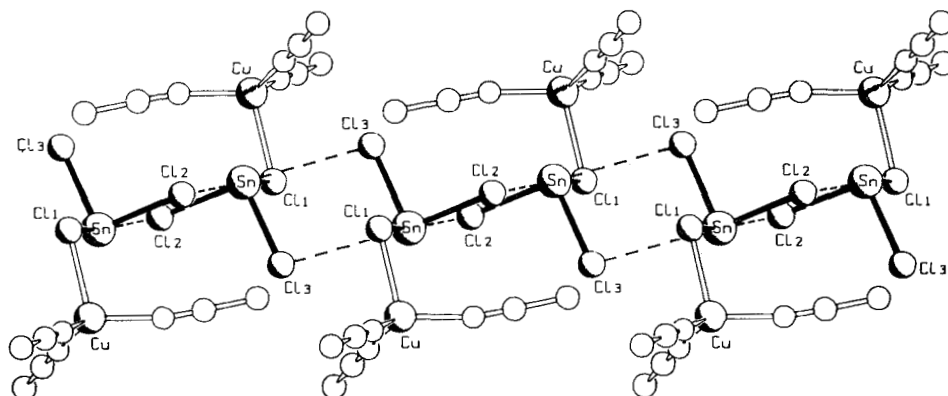


Abb. 9 Ausschnitt aus einer der durch $\text{Sn}\cdots\text{Cl}$ -Kontakte geknüpften Ketten in $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{SnCl}_3$

Zinnatoms zum Brücken-Cl-Atom Cl(1) mit 2,58 Å deutlich länger ist als die beiden anderen Sn—Cl-Bindungen.

Die Koordinationsfigur des Sn-Atoms in $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{SnCl}_3$ (s. Abb. 8) ist ψ -oktaedrisch (Koordinationszahl: 3 + 2). Es bestehen noch schwache, koordinative Wechselwirkungen mit zwei Chloratomen, die zwei verschiedenen SnCl_3^- -Ionen angehören. Dadurch ergeben sich eindimensionale, in Richtung der kristallographischen *c*-Achse verlaufende Ketten aus SnCl_3^- -Ionen. Da die SnCl_3^- -Ionen in diesen Ketten aus benachbarten SnCl_3^- -Ionen durch Punktspiegelungen an Inversionszentren hervorgehen, sind die durch jeweils paarweise $\text{Sn}\cdots\text{Cl}$ -Brücken gebildeten Vierecke der Kette eben. Im Gegensatz zu der oben beschriebenen Verbindung $\text{KSnCl}_3 \cdot 1/2 \text{CH}_3\text{CN}$ liegen die Vierecksflächen nicht in einer Ebene, sondern sind im Winkel von 88,4° bzw. 91,6° gegeneinander um die Sn—Sn-

Verbindungsachse verdreht, so daß die Sn→Cl(1)-Vektoren benachbarter SnCl₃⁻-Ionen nach entgegengesetzten Richtungen zeigen. Dadurch kommen auch die [Cu(CH₃CN)₃]⁺-Einheiten abwechselnd auf der einen oder der anderen Seite der von den Trichlorostannationen gebildeten Kette zu liegen. Der große Raumbedarf der sterisch anspruchsvollen [Cu(CH₃CN)₃]-Gruppen, die, wie auch aus Abb. 9 ersichtlich ist, die Ketten abschirmen, ist der Grund für diese Anordnung und auch dafür, daß die Vierecksflächen der Ketten nicht wie in der Kaliumverbindung fast parallel angeordnet, sondern gegeneinander verdreht sind.

Experimenteller Teil

Sämtliche Untersuchungen wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Stickstoff als Schutzgas in Hochvakuumapparaturen durchgeführt. Die C,H,N-Bestimmungen führte die Firma Beller, Göttingen, aus. Zinn und Kupfer wurden komplexometrisch [19], Chlorid nach einer modifizierten Volhard-Methode [20] bestimmt.

Darstellung von Kaliumtrichlorostannat-Hemiacetonitrilat, KSnCl₃ · 1/2 CH₃CN

7,648 g (28,95 mmol) KSnCl₃ werden in 50 ml Acetonitril 2 h unter Rückfluß erhitzt. Beim Erkalten der Lösung kristallisieren lange, farblose Nadeln von KSnCl₃ · 1/2 CH₃CN. Durch Abkühlen und Einengen der Lösung kann die Ausbeute noch erhöht werden. KSnCl₃ · 1/2 CH₃CN (284,69 g/mol). Farblose, nadelförmige, teilweise verwachsene Kristalle. Ausbeute 7,86 g (95,4%).

C 4,23 (ber. 4,22), H 0,55 (0,53), Cl 35,96 (37,36), N 2,09 (2,46), Sn 41,62 (41,69)%.

Darstellung von Trisacetonitrilkupfertrichlorostannat, [Cu(CH₃CN)₃]SnCl₃

2,136 g (11,26 mmol) SnCl₂ und 1,115 g (11,26 mmol) CuCl werden in 10 ml Acetonitril 1/2 h bei Raumtemperatur und anschließend noch 1 h unter Rückfluß gerührt. Bei -20°C kristallisiert [Cu(CH₃CN)₃]SnCl₃ in Form großer, glasklarer Kristalle. [Cu(CH₃CN)₃]SnCl₃ (411,77 g/mol). Farblose Kristalle. Ausbeute 4,42 g (95,3%). C 17,96 (17,50), H 2,42 (2,20), Cl 24,96 (25,83), Cu 15,93 (14,43), Sn 28,83 (28,83)%.

Rechnungen. Die Rechnungen zu den Strukturen wurden an einem Rechner vom Typ Micro VaxII der Firma Digital Equipment unter Verwendung der Programmsysteme SHELX-76 [7] und ORTEP-II [21] durchgeführt. Für die graphischen Darstellungen wurde das SCHAKAL-Programm [22] benutzt.

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

Literatur

- [1] POULSEN, F. R.; RASMUSSEN, S. E.: Acta Chem. Scand. **24** (1970) 150.
- [2] BIRD, S. R. A.; DONALDSON, J. D.; SILVER, J.: J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1972**, 1950.
- [3] ICHIBA, S.; IWATA, Y.: Chem. Lett. **1983**, 1803.
- [4] HERRMANN, G.: Z. anorg. Chem. **71** (1911) 257.
- [5] NAUMANN, A.: Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47** (1914) 247.
- [6] GÖDICKE, B.: Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken 1989.
- [7] SHELDRICK, G. M.: Program for Crystal Structure Determination, Version SHELX-76/SHELXS-86.
- [8] International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. 4, Birmingham: Kynoch Press 1962.
- [9] Programmsystem REDU4, Fa. Siemens.
- [10] HAMILTON, W. C.: Acta Crystallogr. **12** (1959) 609.

- [11] HUBEY, J. E.: Inorganic Chemistry, 3rd ed.; New York: Harper & Row 1983.
- [12] KAMENAR, B.; GRDENIC, D.: J. Inorg. Nucl. Chem. **24** (1962) 1039.
- [13] DONALDSON, J. D.; GRIMES, S. M.: Reviews on Silicon, Germanium, Tin and Lead Compounds **8** (1984) 1.
- [14] WIBERG, N.: Holleman-Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 91.—100. Aufl., Berlin, New York: W. de Gruyter 1985, S. 1002.
- [15] GAUGHAN, A. P.; DORI, Z.; IBERS, J. A.: Inorg. Chem. **13** (1974) 1657.
- [16] COTTON, F. A.; WILKINSON, G.: Anorganische Chemie, 4. Aufl.; Weinheim, Deerfield Beach, Basel: VCH 1982, S. 816.
- [17] WEININGER, M. S.; HUNT, G. W.; AMMA, E. L.: J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1972**, 1140.
- [18] LEWIN, A. H.; MICHL, R. J.; GANIS, P.; LEPORÉ, U.: J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1972**, 660.
- [19] SCHWARZENBACH, G.; FLASCHKA, H.: Die komplexometrische Titration, 5. Aufl.; Stuttgart: F. Enke 1965.
- [20] CALDWELL, J. R.; MOYER, H. V.: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **7** (1935) 38.
- [21] JOHNSON, C. K.: ORTEP-II, ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, 1971.
- [22] 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