

Die Kristallstruktur von $(\text{PPh}_4)_2[\text{Sn}(\text{N}_3)_6]$ The Crystal Structure of $(\text{PPh}_4)_2[\text{Sn}(\text{N}_3)_6]$

D. Fenske

Institut für Anorganische Chemie
der Universität Karlsruhe, Engesserstraße,
Geb.-Nr. 30.45, D-7500 Karlsruhe

H.-D. Dörner und K. Dehnicke*

Fachbereich Chemie der Universität Marburg,
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 MarburgZ. Naturforsch. **38b**, 1301–1303 (1983);
eingegangen am 24. Mai/28. Juni 1983

Hexazidostannate(IV), Crystal Structure

Single crystals of $(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4)_2[\text{Sn}(\text{N}_3)_6]$ were prepared by the reaction of SnCl_2 with AgN_3 or NaN_3 in a CH_2Cl_2 suspension in the presence of PPh_4Cl . The crystal structure was solved with X-ray methods (space group $\text{P}\bar{1}$, $Z = 1$, $a = 1021$, $b = 1064$, $c = 1247$ pm, $\alpha = 88.1^\circ$, $\beta = 74.9^\circ$, $\gamma = 68.6^\circ$, 3691 independent reflexions, $R = 0.039$). The structure consists of PPh_4^+ cations and anions $[\text{Sn}(\text{N}_3)_6]^{2-}$. The symmetry of the hexazidostannate is C_i , the N_3 -groups are covalently bonded to the Sn-centre with $\angle \text{SnNN}$ between 119 and 126° .

Das Hexazidostannat(IV)-Anion wurde erstmalig von Wiberg und Michaud als Bestandteil des explosiven Natriumsalzes, $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{N}_3)_6]$, beschrieben [1], später auch als Komponente des Tetraethylammoniumsalzes [2] und des Tetraphenylarsoniumsalzes [3], die als nichtexplosive, weiße, kristalline Stoffe erhalten und schwingungsspektroskopisch charakterisiert wurden [2, 3]. In allen Fällen wurden diese Präparate ausgehend von Zinntetrachlorid [1] bzw. Hexachlorostannat(IV) durch Ligandenaustausch mit Natriumazid in Aceton [2] bzw. in wäßriger Schwefelsäure [3] dargestellt.

Wir erhielten wohlausgebildete Einkristalle von $(\text{PPh}_4)_2[\text{Sn}(\text{N}_3)_6]$ bei Versuchen zur Synthese von Azidokomplexen des zweiwertigen Zinns. Hierzu haben wir $\text{PPh}_4[\text{SnCl}_3]$ [4] in Dichlormethan-Suspension mit überschüssigem Silberazid oder Natriumazid mehrere Tage gerührt. Im Falle der Umsetzung mit AgN_3 schied sich hierbei alsbald metallisches Silber ab. In beiden Fällen jedoch ließ sich aus der filtrierten Lösung nach Zusatz von Tetrachlorkohlenstoff $(\text{PPh}_4)_2[\text{Sn}(\text{N}_3)_6]$ in Form weißer Kristalle ausscheiden. Bei der Reaktion mit Natriumazid wirkt dabei Azid als Oxidationsmittel; Näheres hierüber siehe [5]. Das IR-Spektrum des $(\text{PPh}_4)_2[\text{Sn}(\text{N}_3)_6]$ ist im Bereich von $200\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ in bezug auf die Banden des Anions nahezu identisch mit den Spektren von $(\text{NEt}_4)_2[\text{Sn}(\text{N}_3)_6]$ [2] und

$(\text{AsPh}_4)_2[\text{Sn}(\text{N}_3)_6]$ [3]. Beide Autorenguppen haben aus der Anzahl und der Frequenzverteilung der beobachteten Banden auf gewinkelte Baugruppen SnNN geschlossen, was O_h -Symmetrie des komplexen Anions ausschließt [2, 3]. Unter Einbeziehung der Informationen des Raman-Spektrums wurde in [2] für das $[\text{Sn}(\text{N}_3)_6]^{2-}$ -Ion die Symmetrie D_{3d} mit gestreckten NNN-Gruppen abgeleitet. Das ^{119}Sn -Mößbauer-Spektrum von $(\text{NMe}_4)_2[\text{Sn}(\text{N}_3)_6]$ weist bei einer Isomerieverschiebung von $0,48\text{ mm/s}$ relativ zu BaSnO_3 keine meßbare Quadrupolaufspaltung auf, die einen Hinweis auf eine mögliche Oktaederverzerrung geben könnte [6]. Zur genaueren Klärung dieser Frage haben wir eine Kristallstrukturanalyse angefertigt.

Angaben zur Strukturbestimmung

Die Messungen wurden auf einem Syntex-P3-Diffraktometer mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung und Graphitmonochromator ausgeführt, ω -scan, scan-Winkel $2\theta = 45^\circ$, 3691 Reflexe mit $I > 1,96\sigma(I)$, empirische Absorptionskorrektur (Psi-scan). Die Strukturlösung wurde mit Patterson-Methoden vorgenommen, alle Atomlagen außer Wasserstoff wurden anisotrop behandelt, die H-Lagen wurden berechnet. Der schließlich erreichte Übereinstimmungsindex beträgt $R = 3,9\%$. Die Atomparameter enthält Tab. I.

Die kristallographischen Daten sind: Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$, $Z = 1$,

$a = 1021,7(7)$, $b = 1063,6(5)$, $c = 1247,3(6)$ pm,
 $\alpha = 88,09(4)^\circ$, $\beta = 74,85(4)^\circ$, $\gamma = 68,56(5)^\circ$.

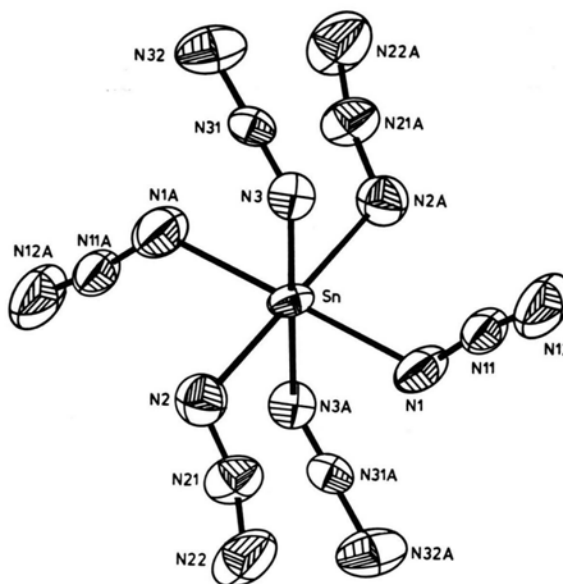


Abb. 1. Ansicht des $[\text{Sn}(\text{N}_3)_6]^{2-}$ -Ions. Die Ellipsoide der thermischen Schwingung umschreiben den Ort mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 20°C .

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. K. Dehnicke.

Tab. I. Atomkoordinaten und anisotrope Temperaturfaktoren $u_{ij} \cdot 10^{-4} \text{ pm}^2$.

Die anisotropen Temperaturfaktoren gelten in der Form

$$\exp[-2\pi^2(u_{11}h^2a^{*2} + u_{22}k^2b^{*2} + u_{33}l^2c^{*2} + 2u_{23}klb^{*}c^{*} + 2u_{13}hla^{*}c^{*} + 2u_{12}hka^{*}b^{*})].$$

Atom	x	y	z	u_{11}	u_{22}	u_{33}	u_{23}	u_{13}	u_{12}
Sn	1,0	1,0	1,0	0,0501(2)	0,0442(2)	0,0565(2)	0,0011(1)	-0,0253(1)	-0,0133(1)
N 1	0,7734(4)	0,1114(4)	1,0257(4)	0,066(2)	0,095(3)	0,131(4)	-0,018(2)	-0,045(2)	-0,015(2)
N 11	0,6996(4)	0,1955(4)	1,0960(3)	0,045(2)	0,071(2)	0,103(3)	-0,023(2)	-0,023(2)	-0,012(2)
N 12	0,6229(5)	0,2839(6)	1,1497(5)	0,057(2)	0,161(5)	0,191(6)	-0,090(4)	-0,026(3)	-0,001(3)
N 2	1,0449(5)	0,0659(4)	0,8333(3)	0,099(3)	0,093(3)	0,076(2)	0,008(2)	-0,023(2)	-0,048(2)
N 21	0,9504(4)	0,0989(4)	0,7866(3)	0,086(2)	0,076(2)	0,087(2)	0,043(2)	-0,048(2)	-0,036(2)
N 22	0,8884(6)	0,1173(7)	0,7248(5)	0,117(4)	0,254(7)	0,124(4)	0,114(5)	-0,070(3)	-0,101(4)
N 3	1,0315(4)	0,1725(3)	1,0613(3)	0,078(2)	0,039(1)	0,074(2)	0,006(1)	-0,027(2)	-0,015(1)
N 31	1,1238(4)	0,1556(3)	1,0934(2)	0,081(2)	0,044(1)	0,050(2)	0,002(1)	-0,022(1)	-0,030(1)
N 32	1,2246(6)	0,1447(4)	1,1288(5)	0,143(4)	0,083(3)	0,151(4)	0,004(3)	-0,091(4)	-0,046(3)
P 1	0,80423(8)	0,60650(8)	0,32313(6)	0,0414(4)	0,0436(4)	0,0380(4)	0,0031(3)	-0,0116(3)	-0,0138(3)
C 10	0,9889(3)	0,5513(3)	0,2387(3)	0,045(2)	0,043(2)	0,041(2)	0,002(1)	-0,008(1)	-0,016(1)
C 11	1,0231(4)	0,5925(4)	0,1310(3)	0,054(2)	0,060(2)	0,047(2)	0,011(2)	-0,010(2)	-0,014(2)
C 12	1,1675(4)	0,5478(4)	0,0692(3)	0,071(2)	0,078(3)	0,050(2)	0,010(2)	0,001(2)	-0,024(2)
C 13	1,2768(4)	0,4640(4)	0,1135(3)	0,047(2)	0,066(7)	0,066(2)	-0,007(2)	0,000(2)	-0,017(2)
C 14	1,2435(4)	0,4228(4)	0,2193(3)	0,048(2)	0,065(2)	0,066(2)	-0,002(2)	-0,016(2)	-0,007(2)
C 15	1,0993(4)	0,4657(4)	0,2822(3)	0,053(2)	0,061(2)	0,050(2)	0,010(2)	-0,015(2)	-0,013(2)
C 20	0,0672(3)	0,6859(3)	0,2430(2)	0,040(2)	0,050(2)	0,041(2)	0,003(1)	-0,012(1)	-0,015(1)
C 21	0,6694(4)	0,8145(3)	0,2047(3)	0,055(2)	0,052(2)	0,063(2)	0,009(2)	-0,026(2)	-0,018(2)
C 22	0,5712(4)	0,8802(4)	0,1450(3)	0,065(2)	0,057(2)	0,064(2)	0,014(2)	-0,025(2)	-0,015(2)
C 23	0,4808(4)	0,8218(4)	0,1230(3)	0,053(2)	0,086(3)	0,054(2)	0,003(2)	-0,024(2)	-0,010(2)
C 24	0,4889(4)	0,6956(4)	0,1589(3)	0,054(2)	0,083(3)	0,058(2)	-0,002(2)	-0,021(2)	-0,027(2)
C 25	0,5877(4)	0,6262(4)	0,2187(3)	0,049(2)	0,062(2)	0,049(2)	-0,000(2)	-0,012(1)	-0,021(2)
C 30	0,7730(3)	0,7278(3)	0,4325(3)	0,051(2)	0,046(2)	0,042(2)	0,002(1)	-0,015(1)	-0,014(1)
C 31	0,8846(4)	0,7569(3)	0,4538(3)	0,054(2)	0,054(2)	0,057(2)	0,003(2)	-0,020(2)	-0,019(2)
C 32	0,8545(5)	0,8467(4)	0,5440(3)	0,081(3)	0,060(2)	0,071(3)	-0,001(2)	-0,036(2)	-0,027(2)
C 33	0,7160(5)	0,9061(4)	0,6099(3)	0,097(3)	0,052(2)	0,056(2)	-0,005(2)	-0,028(2)	-0,018(2)
C 34	0,6027(5)	0,8793(3)	0,5887(3)	0,070(3)	0,066(2)	0,066(2)	-0,018(2)	-0,006(2)	-0,008(2)
C 35	0,6303(4)	0,7907(4)	0,4990(3)	0,052(2)	0,071(2)	0,067(2)	-0,017(2)	-0,014(2)	-0,014(2)
C 40	0,7773(3)	0,4590(3)	0,3845(3)	0,042(2)	0,048(2)	0,046(2)	0,009(1)	-0,012(1)	-0,016(1)
C 41	0,7310(4)	0,4539(4)	0,4979(3)	0,057(2)	0,070(2)	0,053(2)	0,012(2)	-0,007(2)	-0,022(2)
C 42	0,7187(5)	0,3342(5)	0,5412(4)	0,066(3)	0,093(3)	0,072(3)	0,037(2)	-0,008(2)	-0,027(2)
C 43	0,7506(5)	0,2256(5)	0,4708(5)	0,070(3)	0,068(3)	0,126(4)	0,048(3)	-0,033(3)	-0,032(2)
C 44	0,7954(5)	0,2307(4)	0,3587(4)	0,079(3)	0,049(2)	0,112(4)	0,013(2)	-0,034(3)	-0,025(2)
C 45	0,8113(4)	0,3470(4)	0,3136(3)	0,068(2)	0,051(2)	0,061(2)	0,006(2)	-0,019(2)	-0,020(2)

Zellvolumen = 1214,3 Å³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 6,44$, röntgenographische Dichte = 1,43 g/cm³.

Beschreibung der Struktur

Die Struktur besteht aus Tetraphenylphosphoniumkationen, die sich auf allgemeinen Lagen befinden und dem Hexazidostannat(IV)-Ion, dessen Sn-Atom auf einem Inversionszentrum liegt. Tab. II enthält die wichtigsten Bindungsabstände und -winkel. Das [Sn(N₃)₆]²⁻-Ion (Abb. 1) erfüllt die Punktgruppe C₁, die N₃-Gruppen sind jeweils paarweise zueinander zentrosymmetrisch orientiert. Die Sn-N-Abstände liegen im Bereich von 212–217 pm; sie sind damit verhältnismäßig kurz. In den Hexamidokomplexen K₂[Sn(NH₂)₆] und Rb₂[Sn(NH₂)₆] beträgt der Sn-N-Abstand 218 pm [7], während bei den fünffach koordinierten zinnorganischen Komplexen Me₃SnN₃ [8] und Me₃SnN₃ · Me₃SnOH [9] die kürzesten Sn-N-Bindungslängen 239 bzw. 244 pm erreichen. In diesen Komplexen fungieren

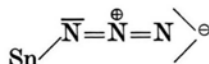
Tab. II. Bindungsabstände [pm] und Winkel [Grad].

Sn-N 1	212,1(4)	N 1-Sn-N 2	90,9(2)
Sn-N 2	215,9(4)	N 1-Sn-N 3	91,5(2)
Sn-N 3	217,0(4)	N 2-Sn-N 3	90,5(2)
N 1-N 11	116,2(5)	N-Sn-NA	180,0(0)
N 2-N 21	119,5(6)	Sn-N 1-N 11	126,1(4)
N 3-N 31	107,1(5)	Sn-N 2-N 21	118,8(3)
N 11-N 12	108,4(6)	Sn-N 3-N 31	119,1(2)
N 21-N 22	109,0(8)	N 1-N 11-N 12	169,7(6)
N 31-N 32	118,9(8)	N 2-N 21-N 22	164,8(4)
		N 3-N 31-N 32	176,2(4)
P-C 10	179,0(3)	C 10-P-C 20	111,5(1)
P-C 20	179,3(3)	C 10-P-C 30	111,0(2)
P-C 30	179,3(3)	C 10-P-C 40	106,8(1)
P-C 40	180,2(4)	C 20-P-C 30	107,3(1)
		C 20-P-C 40	111,6(2)
		C 30-P-C 40	108,8(1)

die Azidogruppen mittels ihrer α -N-Atome allerdings als Brückenliganden zwischen zwei Sn-Atomen [8, 9]. In dem vierfach koordinierten Trimethylzinn-Pyrazolderivat $\text{Me}_3\text{Sn}(\text{Me}_2\text{As})\text{C}_7\text{N}_2\text{O}_4$ wird mit 218 pm [10] eine Sn-N-Bindungslänge beobachtet, die im Vergleich zu dem sechsfach koordinierten $[\text{Sn}(\text{N}_3)_6]^{2\ominus}$ -Komplex als relativ lang bezeichnet werden kann.

Die Azidogruppen des $[\text{Sn}(\text{N}_3)_6]^{2\ominus}$ -Ions sind in Übereinstimmung mit der früher aus schwingungsspektroskopischen Daten abgeleiteten Voraussage [2, 3] in gewinkelter Anordnung $\text{SnN}_\alpha\text{N}_\beta$ koordiniert mit Bindungswinkeln von 119° für vier der Azidgruppen und 126° für die beiden übrigen. Das entspricht recht gut einer sp^2 -Hybridisierung an den α -N-Atomen und weist auf stark kovalente Sn-N-Bindungen hin, was auch mit den relativ kurzen Sn-N-Abständen korreliert. Bindungswinkel in dieser Größenordnung werden auch in allen anderen

bisher bekannten Beispielen kovalenter Azide beobachtet [11]. Keineswegs ungewöhnlich ist auch die Abweichung von der Linearität der N_3 -Gruppen [11], die im $[\text{Sn}(\text{N}_3)_6]^{2\ominus}$ -Ion von 176 bis 165° variieren. Die N-N-Abstände der Azidliganden sind im Mittel mit $\text{N}_\alpha\text{-N}_\beta$ von 114 pm und mit $\text{N}_\beta\text{-N}_\gamma$ von 112 pm nur wenig verschieden, so daß die Bindungsverhältnisse im wesentlichen durch die Schreibweise



wiedergegeben werden können.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die gewährte Unterstützung. Dem Institut für Kristallographie der Universität Karlsruhe sei herzlich für die Möglichkeit zur Messung der kristallographischen Daten gedankt.

-
- [1] E. Wiberg und H. Michaud, *Z. Naturforsch.* **9b**, 500 (1954).
 [2] D. Forster und W. D. Horrocks, *Inorg. Chem.* **5**, 1510 (1966).
 [3] W. Beck, W. P. Fehlhammer, P. Pöllmann, E. Schuierer und K. Feldl, *Chem. Ber.* **100**, 2335 (1967).
 [4] U. Müller, N. Mronga, C. Schumacher und K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **37b**, 1122 (1982).
 [5] H.-D. Dörner, Dissertation Universität Marburg 1983.
 [6] R. H. Herber und H. S. Cheng, *Inorg. Chem.* **8**, 2145 (1969); **9**, 1687 (1970).
 [7] P. Chevalier, J. Ritsma und J. Rouxel, *Acta Crystallogr.* **B 33**, 1076 (1977).
 [8] R. Allmann, R. Hohlfeld, A. Waskowska und J. Lorberth, *J. Organomet. Chem.* **192**, 353 (1980).
 [9] R. Allmann, R. Hohlfeld, S. Olejnik und J. Lorberth, *J. Organomet. Chem.* **210**, 51 (1981).
 [10] M. Birkhahn, R. Hohlfeld, W. Massa, R. Schmidt und J. Lorberth, *J. Organomet. Chem.* **192**, 47 (1980).
 [11] U. Müller, *Structure and Bonding* **14**, 141 (1973).