

Tri- μ -amido-bis-[triamminchrom(III)]-iodid, $[\text{Cr}_2(\text{NH}_2)_3(\text{NH}_3)_6]\text{I}_3$, ein neuer „hexagonaler Perowskit“

U. Zachwieja und H. Jacobs

Fachbereich Chemie der Universität Dortmund, Postfach 500 500,
D-4600 Dortmund 50, Germany

*Professor Dr. Hartmut Bärnighausen zum 60. Geburtstag
am 16. Februar 1993 gewidmet*

Eingegangen: 22. Juli 1992

Tri- μ -amido-bis-[triammine chromium(III)]-iodide, Dinuclear $[\text{Cr}_2(\text{NH}_2)_3(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ -cations / Crystal structure / Hexagonal perowskite

Abstract. The compound $[\text{Cr}_2(\text{NH}_2)_3(\text{NH}_3)_6]\text{I}_3$ was synthesized by the reaction of CrI_2 with supercritical ammonia in high pressure autoclaves at 773 K and $P(\text{NH}_3) = 600$ MPa. Its crystal structure was determined on the basis of X-ray single crystal data: space group $P6_3/mmc$, $a = 7.670(2)$ Å, $c = 18.096(4)$ Å, $Z = 3$, $R/R_{w=1} = 0.016/0.018$ for 396 observed structure factors with $I \geq 3\sigma(I)$.

The compound contains dinuclear $[\text{Cr}_2(\text{NH}_2)_3(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ -cations with a short $d(\text{Cr} - \text{Cr}) = 2.65$ Å. The entire structure is described by a motif of a common close-packing of iodine and nitrogen. Chromium occupies face-sharing nitrogen octahedra described by the stacking sequence $\cdots |A_{\text{Cr}}B_{\text{Cr}}A_{\text{Cr}}B_{\text{Cr}}C| \cdots$.

Einleitung

In Beiträgen zur Chemie von Übergangsmetallnitriden berichteten wir über neue Synthesewege zur Kristallisation der Verbindungen $\eta\text{-Mn}_3\text{N}_2$ (Jacobs und Stüve, 1984), $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ (Jacobs und Bock, 1987), Cu_3N (Zachwieja und Jacobs, 1990) und $\text{Cu}_3\text{Pd}_x\text{N}$ (Jacobs und Zachwieja, 1991) über chemische Transportreaktionen in überkritischem Ammoniak. Hinsichtlich der Aufklärung des Syntheseweges äußerten wir uns auch zu den jeweils

Tabelle 1. Kristallographische Daten von $[\text{Cr}_2(\text{NH}_2)_3(\text{NH}_3)_6]\text{I}_3$.

Kristallgröße/mm ³	0,1 × 0,1 × 0,2
Gitterkonstanten/Å	$a = 7,670(2)$ $c = 18,096(4)$
Volumen/Å ³	922,0
Raumgruppe	$P6_3/mmc$ (Nr. 194)
Dichte (rö)/g · cm ⁻³	2,287
1/μ (MoKα)/mm	0,162
Absorptionskorrektur	empirisch (ψ-Scan)
Transmission/%	89,8 (min. rel.)
Strahlung	MoKα (Graphit-Monochromator)
Scan-Methode	$\omega/2\theta$
$\theta_{\text{max}}/^\circ$	30
h, k, l	12, ±12, ±29
$R_{\text{int}}/\%$	2,1
F_o asymm. Einheit	573
davon $F_o^2 \geq 3\sigma F_o^2$	396
Variable	27
R/R_w ($w = 1$)	0,016/0,018
max. Restelektronendichte/e · Å ⁻³	0,8

als Transportmittel bzw. als Vorstufe der Nitridbildung auftretenden Amminkomplexen wie z. B. $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$ (Jacobs, Bock und Stüve, 1987) und $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]\text{NO}_3$ (Zachwieja und Jacobs, 1989). Im Rahmen von Syntheseversuchen einkristalliner Chromnitride erhielten wir bei Verwendung von CrI_2 als ein Edukt in überkritischem NH_3 Einkristalle von Tri- μ -amido-bis-[triamminchrom(III)]-iodid, dessen Kristallstruktur wir hier mitteilen.

Experimentelles

CrI_2 (Fa. Alfa Products) wurde bei $P(\text{NH}_3) = 600 \text{ MPa}$ und $T = 773 \text{ K}$ in Hochdruckautoklaven gemäß einer gekoppelten Oxidations- und Kondensationsreaktion umgesetzt:



Phasenreines $[\text{Cr}_2(\text{NH}_2)_3(\text{NH}_3)_6]\text{I}_3$ wurde durch Auswaschen von NH_4I mit flüssigem NH_3 bei Raumtemperatur in Glasapparaturen erhalten (Elementaranalyse, gef./ber. in Gew. %: 19,3/19,8 N und 3,8/3,8 H). Die Titelverbindung ist luftstabil und kristallisiert in Form orangefarbener hexagonaler Prismen mit maximalen Kantenlängen von 1 mm.

Präzessionsaufnahmen (MoKα) an geeigneten Kristallen zeigten hexagonale Metrik und Symmetrie. Die Messung von Intensitätsdaten erfolgte auf einem Vierkreisdiffraktometer CAD 4 der Fa. Enraf-Nonius. Nach

Tabelle 2. Lage- und isotrope Auslenkungsparameter (in \AA^2) für $[\text{Cr}_2(\text{NH}_2)_3(\text{NH}_3)_6]\text{I}_3$.

Lage	Besetzung	x	y	z	B
2 <i>b</i>	2 I(1)	0	0	1/4	3,022(9)
4 <i>f</i>	4 I(2)	1/3	2/3	0,58180(3)	3,519(7)
4 <i>f</i>	4 Cr	1/3	2/3	0,17680(5)	2,20(1)
6 <i>h</i>	6 N(1)	0,4488(4)	2x	1/4	2,5(1)
12 <i>k</i>	12 N(2)	0,2048(3)	2x	0,1082(2)	3,3(1)
12 <i>j</i>	12 H(1)	0,412(7)	0,978(8)	1/4	5,6(8)
12 <i>k</i>	12 H(2)	0,207(5)	2x	0,059(2)	$B(\text{H}(1))$
24 <i>l</i>	24 H(3)	0,260(6)	0,336(6)	0,111(1)	$B(\text{H}(1))$

Tabelle 3. Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$) in $[\text{Cr}_2(\text{NH}_2)_3(\text{NH}_3)_6]\text{I}_3$.

Cr–3 N(1)	2,027(2),	3 N(2)	2,111(2)
1 Cr	2,649(1)		
\angle N(1)–Cr–N(1)	81,9(1),	\angle N(2)–Cr–N(2)	88,9(1)
\angle N(1)–Cr–N(2)	94,5(1),	\angle Cr–N(1)–Cr	81,6(1)
N(1)–2 H(1)	0,80(1)		
2 I(1)	3,895(3)		
\angle H(1)–N(1)–H(1)	96(1),	\angle Cr–N(1)–H(1)	120(2)
N(2)–1 H(2)	0,90(4),	2 H(3)	0,86(1)
1 I(1)	3,740(2),	1 I(2)	3,839(3),
		2 I(2)	3,898(2)
\angle H(2)–N(2)–H(3)	94(3),	\angle H(3)–N(2)–H(3)	110(1)
\angle Cr–N(2)–H(2)	124(1),	\angle Cr–N(2)–H(3)	115(2)
H(1)–1 I(1)	3,25(1)		
H(2)–1 I(2)	3,05(3)		
H(3)–1 I(2)	3,17(1),	1 I(1)	3,43(3)

Auswertung des Datensatzes kamen die Raumgruppentypen $P6_3mc$, $P6\bar{2}c$ und $P6_3/mmc$ in Frage. Im Laufe der Strukturbestimmung im Programmsystem SDP (Frenz, 1978) wurde $P6_3/mmc$ als zutreffend ermittelt. Die Lageermittlung von Iod und Chrom gelang über Patterson-Synthesen. Anschließende Differenzen-Fourier-Synthesen zeigten die Lagen der übrigen Atome inklusive Wasserstoff. Meßtechnische Daten und die Ergebnisse der Strukturbestimmung sind in den Tabellen 1 bis 3 aufgelistet¹.

¹ Additional material to this paper can be ordered referring to the no. CSD 57002, names of the authors and citation of the paper at the Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany.

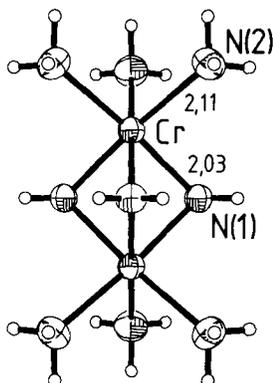


Abb. 1. Darstellung eines $[\text{Cr}_2(\text{NH}_2)_3(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ -Kations (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

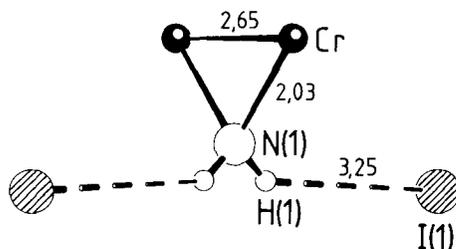


Abb. 2. Umgebung einer NH_2 -Gruppe im $[\text{Cr}_2(\text{NH}_2)_3(\text{NH}_3)_6]\text{I}_3$.

Strukturbeschreibung und Diskussion

Abstände und Winkel im $[\text{Cr}_2(\text{NH}_2)_3(\text{NH}_3)_6]\text{I}_3$ sind in Tabelle 4 aufgeführt. Die Verbindung enthält analog zum isotyp kristallisierenden $[\text{Co}_2(\text{NH}_2)_3(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3$ (Frank, Hoffmann und Heck, 1990) flächenverknüpfte $[\text{Cr}_2(\text{NH}_2)_3(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ -Doppeloktaeder (Abb. 1). Die Abstände $d(\text{Cr}-\text{N})$ der endständigen Amminliganden sind mit 2,11 Å signifikant länger als diejenigen der verbrückenden Amidoliganden mit $d(\text{Cr}-\text{N})=2,03$ Å.

Die Luftstabilität von $[\text{Cr}_2(\text{NH}_2)_3(\text{NH}_3)_6]\text{I}_3$ und die Tatsache, daß diese Verbindung in überkritischem Ammoniak neben der starken Ammonosäure NH_4I entsteht, sprechen für stark kovalente Bindungsanteile zwischen Chrom(III) und den Amidoliganden. Die Cr-Atome haben einen ungewöhnlich kurzen Abstand $d(\text{Cr}-\text{Cr})=2,65$ Å. In der isotypen Cobalt(III)-Verbindung (Frank, Hoffmann und Heck, 1990) findet man als Folge der kürzeren Abstände zwischen Cobalt(III) und den Amidoliganden ($d(\text{Co}-\text{N})=1,94$ Å) auch einen kürzeren Abstand $d(\text{Co}-\text{Co})=2,60$ Å.

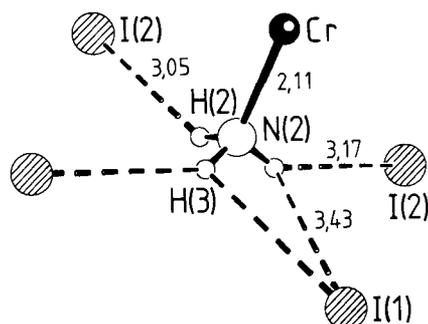


Abb. 3. Umgebung einer NH_3 -Gruppe im $[\text{Cr}_2(\text{NH}_2)_3(\text{NH}_3)_6]\text{I}_3$.

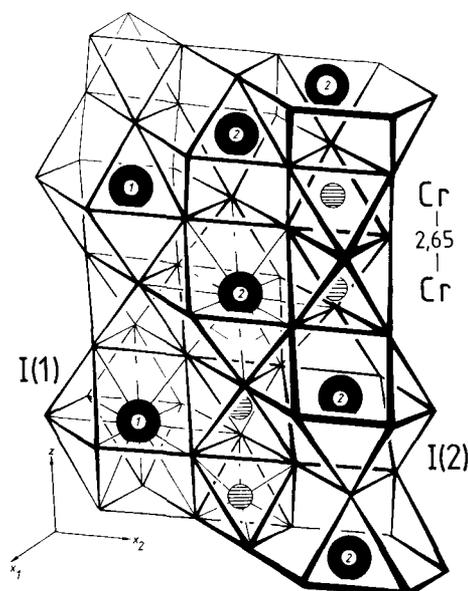


Abb. 4. Stilisierte Darstellung des hexagonalen Perowskits $[\text{Cr}_2(\text{NH}_2)_3(\text{NH}_3)_6]\text{I}_3$.

Die elektrostatische Absättigung der $[\text{Cr}_2(\text{NH}_2)_3(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ -Kationen erfolgt über lagefixierte H-Atome der NH_2 - und NH_3 -Gruppen, die auf benachbarte I^- -Ionen ausgerichtet sind (Abb. 2 und 3). Die Lagefixierung von Wasserstoff kann jedoch nicht zweifelsfrei auf die Wirkung von H-Brücken zurückgeführt werden. Die Ausrichtung der NH_2 -Gruppen ist durch deren verbrückende Funktion festgelegt. Im Falle der NH_3 -Gruppen ist bemerkenswert, daß bei Verbindungen mit vergleichbarer positiver Polarisierung der H-Atome und gleichen H-Brückenakzeptoren wie z.B. in

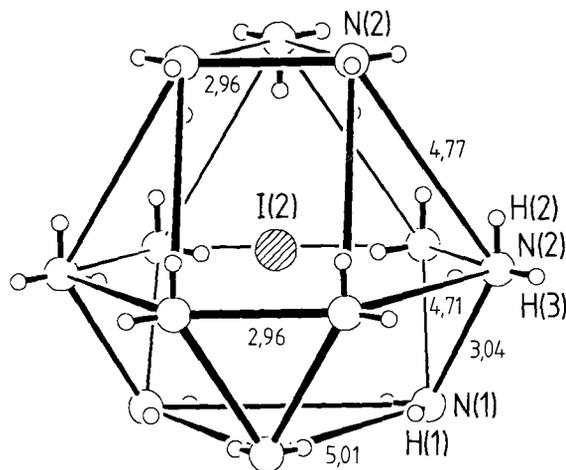


Abb. 5. Kuboktaedrische N-Umgebung von I(2) im $[\text{Cr}_2(\text{NH}_2)_3(\text{NH}_3)_6]\text{I}_3$.

$[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$ (Jacobs, Bock und Stüve, 1987) dynamisch fehlgeordnete NH_3 -Gruppen vorliegen. I^- -Ionen besitzen bekanntlich nur eine relativ schwache H-Brücken-Akzeptorstärke (Lutz, 1988). Es scheint daher plausibel, daß eine freie Drehbarkeit (dynamische Fehlordnung) der NH_3 -Liganden im $[\text{Cr}_2(\text{NH}_2)_3(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ -Kation durch die starre Anordnung der verbrückenden NH_2 -Liganden eingeschränkt ist.

Bezüglich der Gesamtanordnung von I, N und Cr gehört $[\text{Cr}_2(\text{NH}_2)_3(\text{NH}_3)_6]\text{I}_3$ zu den hexagonalen Perowskiten (Jacobs und Schmidt, 1980). Der Aristotyp dieser Strukturfamilie ist das BaNiO_3 (Takeda, Kanamaru, Shimada und Koizumi, 1976), in dem Ba und O gemeinsam nach dem Motiv einer hexagonal dichten Packung angeordnet sind. Ni besetzt die flächenverknüpften O-Oktaeder gemäß der Stapelabfolge: $\text{A}_{\text{Ni}} \text{B}_{\text{Ni}} \text{A}_{\text{Ni}} \text{B}$.

Im $[\text{Cr}_2(\text{NH}_2)_3(\text{NH}_3)_6]\text{I}_3$ sind N und I gemeinsam nach dem Motiv einer dichtesten Packung angeordnet. Es wird hier eine gemischt kubisch-hexagonale Stapelabfolge mit Cr in paarweise flächenverknüpften N-Oktaedern realisiert (Abb. 4): $\text{A}_{\text{Cr}} \text{B}_{\text{Cr}} \text{A}_{\text{leer}} \text{C}_{\text{Cr}} \text{B}_{\text{Cr}} \text{C}$.

Die Iodidionen werden verzerrt kuboktaedrisch (I(2)) und verzerrt „antikuboktaedrisch“ (I(1)) von Stickstoff umgeben. Die Abb. 5 und 6 zeigen den Grad der Verzerrung des Motivs der gemeinsamen dichtesten Packung von I und N sowie die Ausrichtung von positive Partialladung tragenden Protonen in bezug auf die Anionen. $[\text{Cr}_2(\text{NH}_2)_3(\text{NH}_3)_6]\text{I}_3$ ist

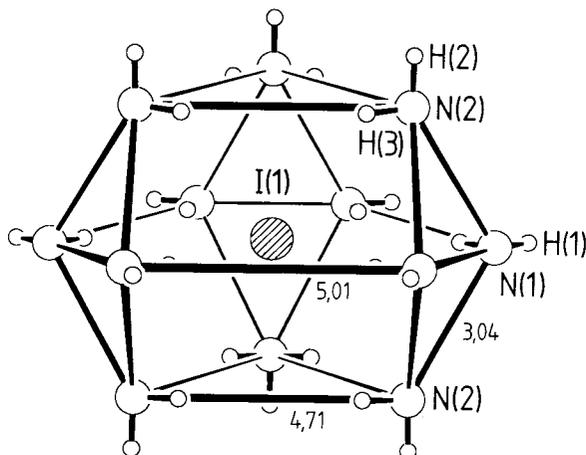


Abb. 6. Antikuboktaedrische N-Umgebung von I(1) im $[\text{Cr}_2(\text{NH}_2)_3(\text{NH}_3)_6]\text{I}_3$.

„antiisotyp“ zu Verbindungen wie z.B. $\text{Cs}_3\text{M}_2\text{Cl}_9$ mit $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ (Stranger, Grey, Madsen und Smith, 1987).

Dank. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit mit Sachbeihilfen.

Literatur

- Frank, W., Hoffmann, K., Heck, L.: Das Tri- μ -amido-bis[triammincobalt(III)]-Kation: der erste dreifach amidoverbrückte Komplex. *Angew. Chem.* **102** (1990) 1178–1179.
- Frenz, B. A.: Structure Determination Package, College Station, Texas, USA and Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands (1978).
- Jacobs, H., Schmidt, D.: Struktur und Eigenschaften von perowskitartigen Cäsium-amidometallaten des Cers, Neodyms und Samariums, $\text{Cs}_3\text{Ln}_2(\text{NH}_2)_9$. *J. Less-Common Met.* **76** (1980) 227–244.
- Jacobs, H., Stüve, C.: Hochdrucksynthese der η -Phase im System Mn–N: Mn_3N_2 . *J. Less-Common Met.* **96** (1984) 323–329.
- Jacobs, H., Bock, J., Stüve, C.: Röntgenographische Strukturbestimmung und IR-spektroskopische Untersuchung an Hexamindiodiden, $[\text{M}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$, von Eisen und Mangan. *J. Less-Common Met.* **134** (1987) 207–214.
- Jacobs, H., Bock, J.: Einkristallzüchtung von γ - Fe_4N in überkritischem Ammoniak. *J. Less-Common Met.* **134** (1987) 215–220.
- Jacobs, H., Zachwieja, U.: Kupferpalladiumnitride, $\text{Cu}_3\text{Pd}_x\text{N}$ mit $x = 0.020$ und 0.989 , Perowskite mit „bindender $3d^{10}$ - $4d^{10}$ -Wechselwirkung“. *J. Less-Common Met.* **170** (1991) 185–190.
- Lutz, H. D.: Bonding and Structure of Water Molecules in Solid Hydrates. Correlation of Spectroscopic and Structural Data. *Struct. Bonding* **69** (1988) 99–125.
- Stranger, R., Grey, I. E., Madsen, C. I., Smith, P. W.: Structure Systematics in $\text{A}_3\text{Mo}_2\text{X}_9$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$, from Rietveld Refinement of X-ray Powder Data. *J. Solid State Chem.* **69** (1987) 162–170.

- Takeda, Y., Kanamaru, F., Shimada, M., Koizumi, M.: The Crystal Structure of BaNiO₃. Acta Crystallogr. **B32** (1976) 2464–2466.
- Zachwieja, U., Jacobs, H.: Kolumnarstrukturen bei Tri- und Diamminnitraten, [M(NH₃)₃]NO₃ und [M(NH₃)₂]NO₃, des einwertigen Kupfers und Silbers. Z. Anorg. Allg. Chem. **571** (1989) 37–50.
- Zachwieja, U., Jacobs, H.: Ammonothermalsynthese von Kupfernitrid, Cu₃N. J. Less-Common Met. **161** (1990) 175–184.