

Isotype Strukturen einiger Hexaamminmetall(II)-halogenide von 3 d-Metallen:**[V(NH₃)₆]I₂, [Cr(NH₃)₆]I₂, [Mn(NH₃)₆]Cl₂, [Fe(NH₃)₆]Cl₂, [Fe(NH₃)₆]Br₂,
[Co(NH₃)₆]Br₂ und [Ni(NH₃)₆]Cl₂****Ralf Eßmann^a, Guido Kreiner^b, Anke Niemann^b, Dirk Rechenbach^b, Axel Schmieding^b, Thomas Sichla^b,
Uwe Zachwieja^b und Herbert Jacobs^{b*}**^a Siegen, Anorganische Chemie I der Universität-GH^b Dortmund, Fachbereich Chemie der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 27. Dezember 1995.

Inhaltsübersicht. Durch Umsetzungen von VI₂ und CrI₂ mit flüssigem Ammoniak bei Raumtemperatur wurden gelbe Kristalle von [V(NH₃)₆]I₂ bzw. grüne von [Cr(NH₃)₆]I₂ erhalten. Farbloses [Mn(NH₃)₆]Cl₂ wurde durch Umsetzung von Mn mit NH₄Cl in überkritischem Ammoniak einkristallin dargestellt. Farblose und transparente Kristalle von [Fe(NH₃)₆]Cl₂ und [Fe(NH₃)₆]Br₂ konnten durch Umsetzung von FeCl₂ bzw. FeBr₂ in überkritischem Ammoniak bei 400 °C erhalten werden. Wird

unter den gleichen Bedingungen Tri- μ -amido-bis[triammincobalt(III)]-bromid mit Ammoniak umgesetzt, so entstehen u. a. orangefarbene Kristalle von [Co(NH₃)₆]Br₂. Violette Einkristalle von [Ni(NH₃)₆]Cl₂ wurden durch Umsetzung von NiCl₂ · 6H₂O mit NH₄Cl in wäßriger NH₃-Lösung erhalten.

Die Strukturen der isotypen Verbindungen [M(NH₃)₆]X₂ (Fm $\bar{3}$ m, Z = 4) wurden aus Röntgen-Einkristall-Diffraktometerdaten bestimmt:

M	V	Cr	Mn	Fe	Fe	Co	Ni
X	I	I	Cl	Cl	Br	Br	Cl
a/Å	10,958(3)	10,957(1)	10,249(3)	10,173(2)	10,442(2)	10,403(1)	10,062(1)
R/R _w (w = 1)	0,023/0,024	0,017/0,020	0,019/0,020	0,020/0,023	0,014/0,014	0,011/0,011	0,012/0,012
F _o ² ≥ 3σ F _o ²	65	124	105	38	100	75	86
Z(Var.)	9	10	10	10	9	9	9

Alle Verbindungen kristallisieren im K₂[PtCl₆]-Typ. Die Zentralatome liegen in den oktaedrischen Komplexen in high-spin Konfiguration vor. Die Orientierung der dynamisch fehlgeord-

neten Wasserstoffatome der Ammoniakliganden wird diskutiert.

The Structures of some Hexaammine Metal(II) Halides of 3 d Metals:**[V(NH₃)₆]I₂, [Cr(NH₃)₆]I₂, [Mn(NH₃)₆]Cl₂, [Fe(NH₃)₆]Cl₂, [Fe(NH₃)₆]Br₂, [Co(NH₃)₆]Br₂, and
[Ni(NH₃)₆]Cl₂**

Abstract. Crystals of yellow [V(NH₃)₆]I₂ and green [Cr(NH₃)₆]I₂ were obtained by the reaction of VI₂ and CrI₂ with liquid ammonia at room temperature. Colourless crystals of [Mn(NH₃)₆]Cl₂ were obtained from Mn and NH₄Cl in supercritical ammonia. Colourless transparent crystals of [Fe(NH₃)₆]Cl₂ and [Fe(NH₃)₆]Br₂ were obtained by the reaction of FeCl₂ and FeBr₂ with supercritical ammonia at 400 °C. Under the same conditions orange crystals of [Co(NH₃)₆]Br₂ were obtained from [Co₂(NH₂)₃(NH₃)₆]Br₃. Purple crystals of [Ni(NH₃)₆]Cl₂ were obtained by the reaction of NiCl₂ · 6H₂O

and NH₄Cl with aqueous NH₃ solution. The structures of the isotypic compounds (Fm $\bar{3}$ m, Z = 4) were determined from single crystal diffractometer data (see "Inhaltsübersicht").

All compounds crystallize in the K₂[PtCl₆] structure type. In these compounds the metal ions have high-spin configuration. The orientation of the dynamically disordered hydrogen atoms of the ammonia ligands is discussed.

Keywords: Hexaammine metal(II) halides, [M(NH₃)₆]X₂; single crystal structure determinations

1 Einleitung

Im Zuge unserer Untersuchungen zur Synthese von Übergangsmetallnitriden haben wir über die Hexaamminverbindungen $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$ und $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$ [1] berichtet. Diese wurden als Mineralisatoren bei Ammonothermal-synthesen von $\eta\text{-Mn}_3\text{N}_2$ [2] bzw. $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ [3, 4] verwendet. Sie kristallisieren wie die meisten Hexaamminhalogenide zweiwertiger Metalle [5] im $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ -Typ. An einigen anderen Hexaamminmetall(II)-halogeniden wurden ferner systematische Untersuchungen zum Einfluß der Zentralatome und der Anionen auf die Stärke von Wasserstoffbrückenbindungen durchgeführt [6, 7]. Bei röntgenographischen Strukturuntersuchungen an diesen Verbindungen steht die Aufklärung der Orientierung der Wasserstoffatome an den NH_3 -Liganden im Vordergrund. Bei den zu $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ isotypen Hexaamminmetall(II)-halogeniden wurde eine 3/4-Besetzung einer 96zähligen Lage durch Wasserstoff gefunden. Dieser Befund wird als dynamische Fehlordnung (gekoppelte Translation und Rotation des NH_3 um die Metall—Stickstoffbindung) interpretiert.

2 Darstellung

Vanadium(II)-iodid wurde entsprechend einer Vorschrift nach Brauer [8] aus Iod (99,9999%, Alfa Products, Johnson Matthey, Karlsruhe) und Vanadium (99,7%, Heraeus, Karlsruhe) dargestellt. Beim Auflösen von VI_2 in flüssigem Ammoniak (99,999%, Messer-Griesheim, Düsseldorf) bei Raumtemperatur beobachtet man eine gelbe Farbe der Lösung, aus der sich bei langsamen Ablassen des Ammoniaks $[\text{V}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$ in Form gelber Kristalle ausscheidet.

$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$ wurde durch Umsetzung von CrI_2 (99,99%, Alfa Products, Johnson Matthey, Karlsruhe) mit flüssigem Am-

moniak bei Raumtemperatur in einer Zweischenkelapparatur aus Glas mit Young-Hähnen nach langsamen Ablassen des Lösungsmittels erhalten.

Durch Umsetzung von Manganpulver (99,99%, Ventron, Karlsruhe) mit NH_4Cl (99,5%, Merck, Darmstadt) und NH_3 (99,999%, Air Liquide, Düsseldorf) in einem Hochdruckautoklav [9] im Stoffmengenverhältnis 1:2:10 erhielt man nach 6 Tagen bei 400 °C neben mikrokristallinem $\eta\text{-Mn}_3\text{N}_2$ [2] grobkristallines $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$. Bei einer Abkühlrate von 5 °C/h wachsen bis zu 1 mm große, klare Kristalle, meist oktaedrischer Form.

Durch Umsetzung von FeCl_2 (99,8%, Alfa Products, Johnson Matthey, Karlsruhe) bzw. FeBr_2 („wasserfrei“, Alfa Products, Johnson Matthey, Karlsruhe) in überkritischem Ammoniak in einem Hochdruckautoklav [9] bei 500 °C wurden Kristalle von $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ bzw. $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$ dargestellt. In beiden Fällen handelt es sich um farblose, transparente Substanzen.

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$ wurde durch Umsetzung von Tri- μ -amido-bis[triämincobalt(III)]-bromid in einer bislang nicht geklärten Redoxreaktion mit NH_3 in einem Hochdruckautoklav bei 400 °C erhalten. Nach einer zweiwöchigen Reaktionszeit waren neben einer braunschwarzen, amorphen, bisher nicht weiter charakterisierten Substanz orangefarbene Kristalle von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$ entstanden. Tri- μ -amido-bis[triämincobalt(III)]-bromid wurde entsprechend der Publikation von Heck et al. [10] dargestellt.

Die Herstellung von $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ erfolgte nach der Vorschrift von Viltange [11]. $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (>98%, Fluka AG, Buchs, Schweiz) wird in Wasser gelöst, mit NH_4Cl (>99,5%, Fluka AG, Buchs, Schweiz) und mit konzentrierter NH_3 -Lösung (25% NH_3 , Riedel-de Haën, Seelze) versetzt, bis sich Kristalle von $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ als violette Oktaeder bildeten.

Bis auf $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ sind alle hier dargestellten Hexaamminmetall(II)-halogenide hydrolyseempfindlich. Die Chrom(II)-Verbindung zersetzt sich außerdem bei einem

Tabelle 1 Meßtechnische und kristallographische Daten zur röntgenographischen Einkristall-Strukturbestimmung von a) $[\text{V}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$, b) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$, c) $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, d) $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, e) $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$, f) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$ und g) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$. Alle Verbindungen kristallisieren im Raumgruppentyp $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ (Nr. 225) mit 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle

	a)	b)	c)	d)	e)	f)	g)
Kristallgröße/mm ³	0,15×0,15×0,15	0,2×0,2×0,15	0,35×0,35×0,45	0,13×0,13×0,13	0,13×0,13×0,3	0,2×0,2×0,2	0,15×0,15×0,15
Zellparameter a/Å	10,958(3)	10,957(1)	10,273(3)	10,173(2)	10,442(2)	10,403(1)	10,062(1)
Volumen/Å ³	1315	1316	1076	1052	1139	1126	1019
D _x /g · cm ⁻³	2,05	2,06	1,41	1,44	1,85	1,89	1,51
1/μ/mm	0,185	0,34	1,20	1,03	0,23	0,220	0,81
Strahlung	MoKα	AgKα	AgKα	AgKα	AgKα	AgKα	AgKα
Abtastung	ω/2θ	ω/2θ	ω/2θ	ω/2θ	ω/2θ	ω/2θ	ω/2θ
θ _{max} /°	30	30	25	27	30	30	30
h, k, l	0–15, ±15, ±15	0–18, 0–18, 0–18	±15, ±15, ±15	0–16, 0–16, 0–16	0–18, 0–18, 0–18	0–18, 0–18, 0–18	±17, 0–17, 0–17
R _{intern} /%	3,7	2,1	1,7	4,9	2,0	3,4	3,2
F _o asymm. Einheit	85	239	131	154	213	211	190
davon F _o ² ≥ 3σF _o ²	65	124	105	38	100	75	86
Z(Var.)	9	10	10	10	9	9	9
R/R _w (w = 1)	0,023/0,024	0,017/0,020	0,019/0,020	0,020/0,023	0,014/0,014	0,011/0,011	0,012/0,012
Extinktionskoeffizient	–	6,65 · 10 ⁻⁶	1,3 · 10 ⁻⁵	1,15 · 10 ⁻⁶	–	–	–
maximale	0,07	0,08	0,03	0,035	0,05	0,03	0,06
Restelektronendichte/N(e) · Å ⁻³							

Ammoniakpartialdruck <1 bar in das Pentaamminchrom(II)-iodid und Ammoniak, was bereits von *Larkworthy* und *Tabatabai* beschrieben wurde [12]. Daher wurde diese Verbindung unter Ammoniak ($p(\text{NH}_3) \approx 1$ bar) gehandhabt.

3 Röntgenographische Untersuchungen

An Einkristallen wurden Präzessionsaufnahmen mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung angefertigt. Diese ließen sich mit kubisch flächenzentrierten Elementarzellen vollständig interpretieren. Die Sammlung von Intensitätsdaten an $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$, $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ erfolgte mit einem Vierkreisdiffraktometer CAD4 der Fa. Enraf-Nonius mit $\text{AgK}\alpha$ -Strahlung. Intensitätsdaten von $[\text{V}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$ wurden mit einem nach *Burzlaff* [13] modifizierten Vierkreisdiffraktometer Y290 der Fa. Hilger & Watts mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung gesammelt. Meßtechnische und kristallographische Daten zu den isotypen Verbindungen sind in Tab. 1–3 zusammengefaßt. Datenreduktion, Absorptionskorrektur und Strukturverfeinerung wurden mit dem Programmsystem SDP [14] durchgeführt.

4 Strukturbeschreibung und Diskussion

Die Verbindungen $[\text{M}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_2$ ($\text{M} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) kristallisieren im $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ -Strukturtyp.

Die oktaedrischen $[\text{M}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ -Kationen bilden das Motiv einer kubisch dichten Packung, die Anionen besetzen darin alle Tetraederlücken. Die Elementarzelle ist in Abbildung 1 dargestellt, die Abbildung 2 zeigt exemplarisch die Umgebung von Stickstoff im $[\text{V}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$. Dabei ist das Halogenidion verzerrt kuboktaedrisch von zwölf Ammingruppen koordiniert. Die Besetzung einer 96zähligen Lage mit H (96 k, vgl. Tab. 2) führt zu einer quadratischen Anordnung der Wasserstoffatome am Stickstoffatom.

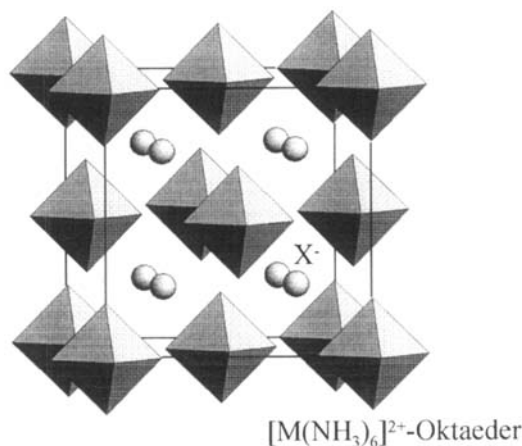


Abb. 1 Elementarzelle von $[\text{M}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_2$ ($\text{M} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

Tabelle 2 Lageparameter, isotrop und anisotrop verfeinerte Auslenkungsparameter (\AA^2) für $[\text{M}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_2$: a) $[\text{V}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$, b) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$, c) $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, d) $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, e) $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$, f) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$ und g) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ mit M auf der Punktlage 4a, X auf 8c, N auf 24e und H auf 96k

M	V	Cr	Mn	Fe	Fe	Co	Ni
B(M)	3,31(3)	3,32(4)	2,749(6)	2,68(7)	2,390(7)	2,227(7)	2,110(4)
X	I	I	Cl	Cl	Br	Br	Cl
B(x)	4,171(9)	4,28(1)	4,085(9)	3,37(9)	3,378(3)	3,221(3)	3,128(6)
x(N)	0,203(1)	0,203(1)	0,2215(3)	0,2169(8)	0,2122(3)	0,2092(3)	0,2107(2)
B(N)	4,6(2)	5,4(1)	5,10(5)	3,8(1)	3,78(5)	3,51(5)	3,66(3)
x(H)	0,055(4)	0,055(4)	0,0528(9)	0,062(2)	0,062(2)	0,057(5)	0,057(1)
z(H)	0,211(6)	0,211(6)	0,251(2)	0,244(7)	0,246(5)	0,239(3)	0,242(2)
B(H)	6(3)	4,9(3)	3,1(5)	2(2)	5(1)	3,0(7)	3,5(5)
U_{11} (N)	0,051(7)	0,075(4)	0,040(2)	0,029(5)	0,036(2)	0,036(2)	0,033(1)
U_{22} (N)	0,062(4)	0,066(2)	0,077(1)	0,058(3)	0,054(1)	0,0481(1)	0,053(1)

Tabelle 3 Abstände (\AA) und Koordinationsverhältnisse in a) $[\text{V}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$, b) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$, c) $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, d) $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, e) $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$, f) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$ und g) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2 \triangleq [\text{M}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_2$

M	—6N	a)	b)	c)	d)	e)	f)	g)
	—24H×3/4	2,46(2)	2,66(2)	2,68(2)	2,63(2)	2,72(2)	2,63(2)	2,57(2)
	—8X	4,745	4,745	4,437	4,405	4,521	4,505	4,357
N	—H	0,86(2)	0,96(2)	0,82(2)	0,92(2)	0,98(2)	0,89(2)	0,87(2)
	—4I	3,909(8)	3,907(1)	3,636(1)	3,613(8)	3,713(4)	3,703(1)	3,579(3)
X	—12H×3/4	2,99(2)	2,96(2)	2,86(2)	2,72(2)	2,77(2)	2,84(2)	2,75(2)
	—24H×3/4	3,99(3)	3,99(2)	3,70(2)	3,70(2)	3,80(2)	3,77(2)	3,65(2)

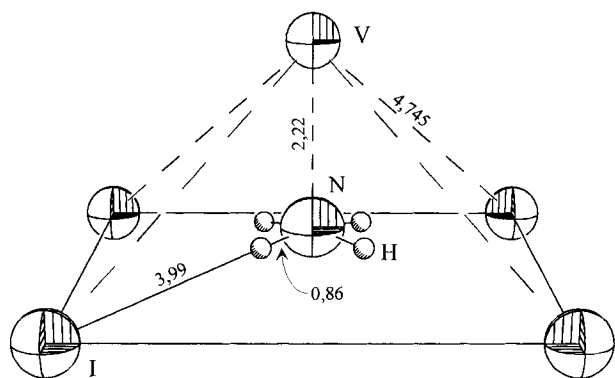


Abb. 2 Umgebung eines NH_3 -Moleküls in $[\text{V}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$, Abstände in Å

Die Eckpunkte dieses Quadrates sind als Maxima der Aufenthaltswahrscheinlichkeit von dynamisch fehlgeordneten Wasserstoffatomen zu interpretieren [15]. Würde die Lage 96j 0, y, z besetzt, so zeigten die Wasserstoffatome genau zwischen zwei Halogenidionen, während sie bei Besetzung von 96k x, x, z auf ein Halogenidion ausgerichtet sind. Bei allen hier untersuchten Verbindungen wird unabhängig von der d-Elektronenkonfiguration ($d^3 - d^8$) die Wasserstofflage des zweiten Modells bevorzugt besetzt. An einigen Hexaamminkomplexen wurden magnetische Messungen vorgenommen (Tabelle 4) [12, 16, 17]. Vergleicht man die ermittelten magnetischen Momente μ_{eff} mit tabellierten Werten für oktaedrische high- und low-spin Komplexe (Tabelle 5), so zeigt sich, daß erwartungsgemäß ausnahmslos high-spin Komplexe vorliegen.

Tabelle 4 Literaturwerte für effektive magnetische Momente ausgewählter Übergangsmetall(II)-hexaamminhalogenide sowie berechnete spin-only-Werte

Verbindung	$\mu_{\text{eff}}/\text{BM}$	Lit.	spin-only high-spin	spin-only low-spin
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$	4,85	[12]	4,90	2,83
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$	4,87	[12]	4,90	2,83
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$	4,88	[12]	4,90	2,83
$[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$	$5,92 \pm 0,02$	[16]	5,92	1,73
$[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$	$5,6 \pm 0,7$	[17]	4,90	0
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$	$5,2 \pm 0,5$	[17]	3,87	1,73
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$	$5,0 \pm 0,2$	[17]	3,87	1,73
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$	$5,1 \pm 0,1$	[17]	3,87	1,73
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$	$3,1 \pm 0,1$	[17]	2,83	—
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$	$3,0 \pm 0,6$	[17]	2,83	—
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$	$3,0 \pm 0,4$	[17]	2,83	—

Das gleiche Ergebnis erhält man beim Vergleich von Ionenradien der Metallkationen mit den von Shannon [18] publizierten Werten. Zur Ermittlung des Radius des Stickstoffatoms wurde die Ni—N Bindung im $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ -Kation herangezogen. Die Bindungslänge beträgt 2,12 Å (Tabelle 3). Der Ionenradius von Ni^{2+}

(KZ 6) nach Shannon beträgt 0,83 Å, somit ergibt sich für N in (NH_3) ein Radius von 1,29 Å. In Tabelle 5 sind die mit diesem Wert berechneten Ionenradien der Metalle aufgeführt.

Tabelle 5 Berechnete Werte r_{ber} sowie für high-spin und low-spin Komplexe tabellierte Radien $r(\text{hs})$ und $r(\text{ls})$ ausgewählter zweiwertiger Übergangsmetallkationen

Verbindung	Abstand M—N/Å	$r_{\text{ber}}/\text{Å}$	$r(\text{hs})/\text{Å}$ [18]	$r(\text{ls})/\text{Å}$ [18]
$[\text{V}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$	2,22	0,93	0,93	—
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$	2,24	0,95	0,94	0,87
$[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$	2,27	0,98	0,97	0,81
$[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$	2,28	0,99	0,97	0,81
$[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$	2,23	0,94	0,92	0,75
$[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$	2,22	0,93	0,92	0,75
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$	2,18	0,89	0,89	0,79

Die Verbindungen $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) kristallisieren bei Raumtemperatur tetragonal im Raumgruppentyp $F4/mmm$ [19]. Der Grund für die Abweichung von der kubisch flächenzentrierten $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ -Struktur ist in der Jahn-Teller-Verzerrung des $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ -Ions zu sehen. Beim Hexaamminkomplex des Chroms wird die für einen d^4 -high-spin Komplex zu erwartende Jahn-Teller-Verzerrung jedoch nicht beobachtet.

Die Isotypie der hier beschriebenen Verbindungen kann zum Studium von H-Brückenbindungen genutzt werden. Die Strukturdaten helfen auch dann, wenn spektroskopisch gemessene Schwingungsfrequenzen mit Abständen korreliert werden sollen. Daraus ergibt sich ein besseres Verständnis für bindende Wechselwirkungen von koordinierenden NH_3 -Molekülen zu Anionen im Festkörper [6, 7].

In Abbildung 3 ist die Abhängigkeit von Zellparametern vom Radius der 3d-Metallkationen und des Halogenids und in Abbildung 4 die Abhängigkeit von Lageparametern der Stickstoffatome dargestellt. Als Grundlage hierfür dienen die Parameter bekannter Hexaamminkomplexe der 3d-Metalle von Vanadium bis Nickel, die aus Einkristalldaten ermittelt wurden. Zum Vergleich sind in Abb. 3 einige, anhand von Röntgenpulveruntersuchungen ermittelte, Zellparameter [20] aufgetragen. Diese weichen meist zu höheren Werten hin ab. Bei den in [20] beschriebenen Nickelhexaamminkomplexen werden jeweils zwei unterschiedliche Zellparameter angegeben. Mit Hilfe der in den Abbildungen 3 und 4 eingezeichneten Ausgleichsgeraden können Zellparameter und Lageparameter von Stickstoff der noch nicht charakterisierten Hexaamminkomplexe abgeschätzt werden.

Für die Unterstützung dieser Arbeit mit Sachbeihilfen danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie.

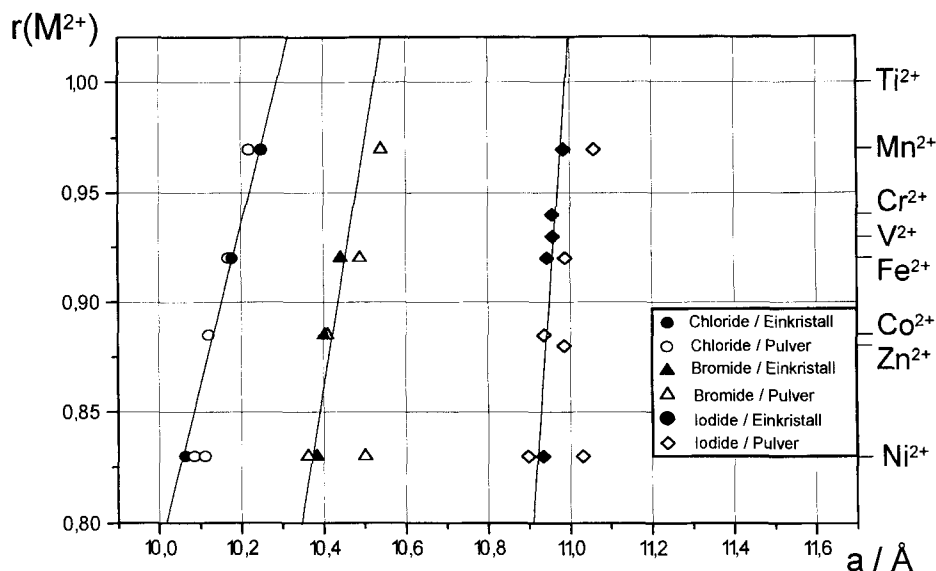


Abb. 3 Auftragung gemessener Zellparameter von $[M(\text{NH}_3)_6]\text{X}_2$ gegen den Ionenradius $r(\text{M}^{2+})$, Literaturangaben zu den Werten der Messungen an Einkristallen von $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$ [1], $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$ [1], $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$ [21], $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$ [22]. Die Daten an Pulvern entstammen [20]

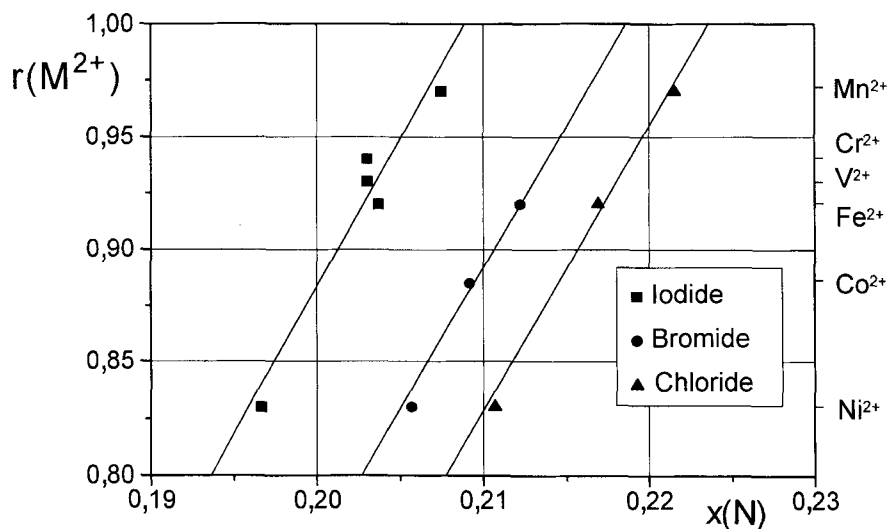


Abb. 4 Auftragung des freien Lageparameters $x(\text{N})$ für $[M(\text{NH}_3)_6]\text{X}_2$ gegen Ionenradius $r(\text{M}^{2+})$, Literatur vgl. Abb. 3

Literatur

- [1] C. Stüve, J. Bock, H. Jacobs, *J. Less-Common Met.* **134** (1987) 207
- [2] C. Stüve, H. Jacobs, *J. Less-Common Met.* **96** (1984) 323
- [3] J. Bock, H. Jacobs, *J. Less-Common Met.* **134** (1987) 215
- [4] H. Jacobs, D. Rechenbach, U. Zachwieja, *J. Alloys Compds.* **227** (1995) 10
- [5] R. Eßmann, *Z. Kristallogr. Suppl.* **9** (1995) 21
- [6] R. Eßmann, *J. Mol. Struct.* **351** (1995) 87
- [7] R. Eßmann, *J. Mol. Struct.* **351** (1995) 91
- [8] G. Brauer, „Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie“, Ferd. Enke Verlag, Stuttgart 1981
- [9] H. Jacobs, D. Schmidt, „Current Topics in Materials Science“, Hrsg. E. Kaldis, **Vol. 8** (1982) 379
- [10] W. Frank, K. Hoffmann, L. Heck, *Angew. Chem.* **102** (1990) 10
- [11] M. Viltange, *Mikrochim. Acta* **4** (1965) 609
- [12] L. Larkworthy, J. Tabatabai, *J. Chem. Soc., Dalton Trans* **1976**, 814
- [13] J. Lange, H. Burzlaff, *J. Appl. Crystallogr.* **24** (1991) 190
- [14] B. A. Frenz, in „Computing in Crystallography“, Ed.: H. Schenk, R. Olthoff-Hazekamp, H. van Koningsveld, G. C. Bassi, Delft University Press, Delft 1978
- [15] P. Schiebel, A. Hoser, W. Prandl, G. Heger, W. Paulus, P. Schweiss, *J. Phys. Condens. Matter.* **11** (1994) 10989
- [16] T. Watanabe, *J. Phys. Soc. Jpn* **16** (1961) 1131
- [17] W. Klemm, W. Schüth, *Z. anorg. allg. Chem.* **210** (1932) 33
- [18] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **A 32** (1976) 751

- [19] *T. Distler, P. A. Vaughan*, Inorg. Chem. **6** (1967) 126
[20] *J. D. H. Donnay*, Crystal Data, Determinative Tables, American Crystallographic Association, 1963
[21] *A. Hoser, W. Prandl, P. Schiebel, G. Heger*, Z. Phys. Condens. Matter. **81** (1990) 259
[22] *P. Schiebel, A. Hoser, W. Prandl, G. Heger, P. Schweiss*, J. Phys. I France **3** (1993) 987

Anschr. d. Verf.:

Prof. Dr. H. Jacobs
Anorganische Chemie der Universität
D-44221 Dortmund