

Substitutionsvarianten von Nickel(II) amid: ternäre Amidoniccolate mit Lithium und Caesium $\text{Li}_3\text{Ni}_4(\text{NH}_2)_{11} \cdot \text{NH}_3$ und $\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{NH}_2)_4 \cdot \text{NH}_3$

A. Tenten und H. Jacobs

Fachbereich Chemie der Universität Dortmund, Postfach 500 500, W-4600 Dortmund
(F.R.G.)

(Eingegangen am 3. Mai 1991)

Zusammenfassung

Rotes $\text{Li}_3\text{Ni}_4(\text{NH}_2)_{11} \cdot \text{NH}_3$ kristallisiert bei Raumtemperatur aus flüssigem NH_3 in druckfesten Glasapparaturen bei der Umsetzung von LiNO_3 bzw. LiCl oder LiBr mit $\text{Na}_2\text{Ni}(\text{NH}_2)_4$. Analog entstehen orangefarbene Kristalle von $\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{NH}_2)_4 \cdot \text{NH}_3$ aus CsNH_2 und $\text{Ni}(\text{NH}_2)_2$. Röntgenographische Untersuchungen ergaben:

$\text{Li}_3\text{Ni}_4(\text{NH}_2)_{11} \cdot \text{NH}_3$: $Pna2_1$; $Z=4$; $a=16,344(3)$ Å; $b=12,310(2)$ Å; $c=8,113(2)$ Å; $\rho(\text{rö})=1,942$ g cm⁻³; $Z(F_0^2 \geq 3\sigma(F_0^2))=944$; $Z(\text{Variable})=157$; $R/R_w=0,059/0,072$.
 $\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{NH}_2)_4 \cdot \text{NH}_3$: $P2_1/c$; $Z=4$; $a=9,553(3)$ Å; $b=8,734(3)$ Å; $c=14,243(3)$ Å; $\beta=129,96(3)^\circ$; $\rho(\text{rö})=2,960$ g cm⁻³; $Z(F_0^2 \geq 3\sigma(F_0^2))=1488$; $Z(\text{Variable})=73$; $R/R_w=0,045/0,052$.

Darstellung, thermische Eigenschaften, IR-spektroskopisches Verhalten und Kristallstrukturen der Verbindungen werden mitgeteilt und vergleichend mit $\text{Ni}(\text{NH}_2)_2$ sowie weiteren Amidoniccolaten(II) diskutiert.

Abstract

The red substance $\text{Li}_3\text{Ni}_4(\text{NH}_2)_{11} \cdot \text{NH}_3$ crystallizes from liquid ammonia at room temperature when LiNO_3 , LiCl or LiBr reacts with $\text{Na}_2\text{Ni}(\text{NH}_2)_4$ in a pressure-resistant glass vessel. A similar reaction between CsNH_2 and $\text{Ni}(\text{NH}_2)_2$ gives orange crystals of $\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{NH}_2)_4 \cdot \text{NH}_3$. X-ray investigations gave the following data:

$\text{Li}_3\text{Ni}_4(\text{NH}_2)_{11} \cdot \text{NH}_3$: $Pna2_1$; $Z=4$; $a=16.344(3)$ Å; $b=12.310(2)$ Å; $c=8.113(2)$ Å; $\rho(\text{X-ray})=1.942$ g cm⁻³; $N(F_0^2 \geq 3\sigma(F_0^2))=944$; $N(\text{variable})=157$; $R/R_w=0.059/0.072$.
 $\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{NH}_2)_4 \cdot \text{NH}_3$: $P2_1/c$; $Z=4$; $a=9.553(3)$ Å; $b=8.734(3)$ Å; $c=14.243(3)$ Å; $\beta=129.96(3)^\circ$; $\rho(\text{X-ray})=2.960$ g cm⁻³; $N(F_0^2 \geq 3\sigma(F_0^2))=1488$; $N(\text{variable})=73$; $R/R_w=0.045/0.052$.

The synthesis, thermal behaviour, IR spectroscopic characteristics and crystal structures of the compounds are reported and comparisons made with $\text{Ni}(\text{NH}_2)_2$ and other amidoniccolate(II) compounds.

1. Einleitung

Wir haben in mehreren Arbeiten über Amide von Ni^{2+} berichtet [1–3]. Amidoniccolate(II) mit Kalium und Rubidium kristallisieren als ungewöhnliche

Einlagerungsverbindungen des Typs $M_2Ni(NH_2)_4 \cdot yMX \cdot zMNH_2$, wobei X^- Halogenid-, Amid- oder Cyanidionen (aus den Edukten) entspricht und in hexagonal prismatischen Protonenkäfigen von NH_2^- -Ionen die Atomanordnung stabilisiert [1]. Mit Röntgenpulver- und IR-Methoden wurde für Caesium ein isotypes Amidoniccolat(II) nachgewiesen [2].

Im Unterschied zu den bisher skizzierten Verbindungen ermittelten wir für $Ni(NH_2)_2$ isolierte, über H-Brücken verknüpfte $Ni_6(NH_2)_{12}$ -Baueinheiten [3] und für $Na_2Ni(NH_2)_4 \cdot 2NH_3$ eine Verbindung, die sich in ihrer Atomanordnung formal von der des $Ni(NH_2)_2$ durch Substitution von Nickel durch Natrium ableiten lässt [4].

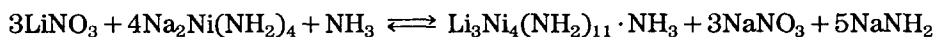
Uns interessierte nun, ob mit Lithium ebenfalls ein Amidoniccolat(II) darstellbar ist. Bisher sind einige ternäre Amide der schwereren Alkalimetalle mit Lithium charakterisiert worden: $LiNa_2(NH_2)_3$ [5], $Li_3Na(NH_2)_4$, $Li_5Na(NH_2)_6$ [6], $KLi_3(NH_2)_4$, $KLi_7(NH_2)_8$ [7], $KLi(NH_2)_2$, $K_2Li(NH_2)_3$ [8], $CsLi(NH_2)_2$ [9], $CsLi_2(NH_2)_3$ [10] und $Li_2Rb(NH_2)_3$, $LiRb_2(NH_2)_3$ [11]. Des weiteren ist ein $AlLi(NH_2)_4$ bekannt [12].

Da $LiNH_2$ in flüssigem NH_3 wenig löslich ist, ergeben sich bei der Präparation von ternären Amiden mit Lithium häufig Schwierigkeiten, die bei der Darstellung eines Li-amidoniccolates(II) zu überwinden waren.

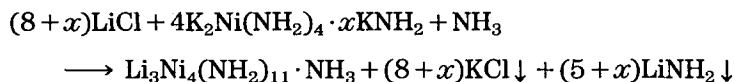
Ausserdem interessierte uns, ob unter anderen präparativen Bedingungen z.B. mit KNH_2 , $RbNH_2$ bzw. $CsNH_2$ und $Ni(NH_2)_2$ als Edukte noch ternäre Amide anderer Zusammensetzung als oben angegeben zu erhalten sind. Dies gelang uns jedoch nur mit Caesium.

2. Darstellung von Amidoniccolaten(II) mit Lithium bzw. Caesium

$LiNO_3$, $LiCl$ oder $LiBr$ reagiert mit $Na_2Ni(NH_2)_4$ im Molverhältnis 3:4 in zweiseitenkligen druckfesten Glasgefässen bei Raumtemperatur in flüssigem NH_3 z.B. nach



Dabei entstehen rote Einkristalle von $Li_3Ni_4(NH_2)_{11} \cdot NH_3$ mit Kantenlängen ≤ 1 mm. Die Verbindung lässt sich feinkristallin auch durch Umsetzung von $LiCl$ mit $K_2Ni(NH_2)_4 \cdot xKNH_2$ [13] im Molverhältnis $(8+x):4$ unter sonst gleichen Bedingungen erhalten:



Kristalle des lithiumreicheren Amidoniccolates $Li_4Ni_4(NH_2)_{12} \cdot NH_3$ bilden sich ausgehend von $LiNH_2$ und $Ni(NH_2)_2$ im Molverhältnis 1:1. Welches der beiden Amid-Ammoniakate sich bei den Umsetzungen bildet, hängt stark von den Löslichkeiten der Edukte und wenig von deren Molverhältnis ab.

Alle Versuche, KNH_2 und $RbNH_2$ mit $Ni(NH_2)_2$ im Molverhältnis von 2:1 bis 0,2:1 in fl. NH_3 miteinander reagieren zu lassen, führten zu den bekannten Produkten $M_2Ni(NH_2)_4 \cdot xMNH_2$ [13] und nicht zu einem Amidoniccolat ohne

zusätzlich eingelagertes Alkalimetallamid. Im Falle des Caesiums bilden sich hingegen Kristalle von $\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{NH}_2)_4 \cdot \text{NH}_3$.

Die festen Edukte und $\text{Li}_3\text{Ni}_4(\text{NH}_2)_{11} \cdot \text{NH}_3$ bzw. $\text{Li}_4\text{Ni}_4(\text{NH}_2)_{12} \cdot \text{NH}_3$ liessen sich in einem Handschuhkasten unter Argon [14] handhaben. $\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{NH}_2)_4 \cdot \text{NH}_3$ hingegen spaltet so leicht NH_3 ab, dass es in einer speziell konstruierten Abfüllapparatur [4] unter einem definierten NH_3 -Druck aufgearbeitet werden musste. Als Edukte dienten: NH_3 (99,999%, Fa. Air Liquide, Düsseldorf), Natrium (99,9%), $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (p.a.) und NH_4SCN (p.a., alle Fa. E. Merck, Darmstadt), Kalium (purified, Fa. Baker Chemical Co., Phillipsburg, NY, U.S.A.) zur Darstellung von $\text{Na}_2\text{Ni}(\text{NH}_2)_4$ [4] und $\text{K}_2\text{Ni}(\text{NH}_2)_4 \cdot x\text{KNH}_2$ [13] sowie Lithium (99,9%, Fa. Ventron, Karlsruhe), Caesium (99,98%, Fa. E. Merck), LiNO_3 (99,999%), LiCl (99,99%), LiBr (99,995%, Fa. Aldrich, Steinheim) zur Darstellung der Li- und Cs-Verbindungen.

Wegen der geringen Löslichkeit von LiNH_2 in flüssigem NH_3 bei Raumtemperatur könnte man versucht sein, grössere Produktmengen bzw. vollständige Umsetzungen zu ternären Lithiumamidoniccolaten bei hohen Temperaturen in Autoklaven zu erreichen. Oberhalb *ca.* 100 °C zersetzen sich aber die ternären Nickelamide selbst unter hohem NH_3 -Druck. Daher ist es zweckmässig, alle Reaktionen bei Raumtemperatur durchzuführen. Die festen Edukte (Nickel- und Lithium- bzw. Caesiumkomponenten) werden getrennt in zwei Schenkel einer Glasapparatur eingefüllt und NH_3 einkondensiert.

$\text{Na}_2\text{Ni}(\text{NH}_2)_4$ löst sich gut mit tieferer Farbe, $\text{K}_2\text{Ni}(\text{NH}_2)_4 \cdot x\text{KNH}_2$ weniger gut mit orange-roter Farbe in NH_3 . Nach Eingiessen der farblosen Lösung von LiNO_3 (Löslichkeit 244 g pro 100 g fl. NH_3 , 25 °C) [15], LiCl (L. 2,8 g pro 100 g fl. NH_3 , 20 °C) bzw. LiBr (L. 1,3 g pro 100 g fl. NH_3 , -35 °C) [16] in eine rote $\text{Na}_2\text{Ni}(\text{NH}_2)_4$ -Lösung scheiden sich innerhalb von Tagen tiefrote, säulenförmige Einkristalle von $\text{Li}_3\text{Ni}_4(\text{NH}_2)_{11} \cdot \text{NH}_3$ ab. Die Lösung bleibt rot. Die Verbindung ist gut in flüssigem NH_3 löslich. Sie kann daher auch nach vollständiger Reaktion nicht von ebenfalls gut löslichen Nebenprodukten extraktiv getrennt werden. Mikrokristallines, phasenreines $\text{Li}_3\text{Ni}_4(\text{NH}_2)_{11} \cdot \text{NH}_3$ entsteht nach dem Eingiessen einer farblosen LiCl -Lösung in die orange-rote Suspension von $\text{K}_2\text{Ni}(\text{NH}_2)_4 \cdot x\text{KNH}_2$ und häufigem Durchmischen im Ultraschallbad. Geht man von den binären Verbindungen in Form von LiNH_2 - und $\text{Ni}(\text{NH}_2)_2$ -Suspensionen aus, so färbt sich die überstehende Lösung nach wenigen Tagen und häufigem Durchmischen orange, und kleine, orangefarbene, sehr dünne Plättchen einer Li-reicheren Verbindung von $\text{Li}_4\text{Ni}_4(\text{NH}_2)_{12} \cdot \text{NH}_3$ kristallisieren aus. Giesst man eine gelbe CsNH_2 -Lösung in eine $\text{Ni}(\text{NH}_2)_2$ -Suspension, so färbt sich die überstehende Lösung innerhalb von Tagen bei häufigem Durchmischen orange. Aus ihr kristallisieren grosse, orangefarbene Plättchen von schwerlöslichem $\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{NH}_2)_4 \cdot \text{NH}_3$ aus.

Ein Trennen von Produkt und Nebenprodukten (bzw. Edukten) unterschiedlicher Löslichkeit wird durch mehrmaliges Dekantieren der überstehenden Lösung und Zurückdestillieren von NH_3 erreicht. Durch Einfrieren von NH_3 auf der Seite der Nebenprodukte bzw. Edukte wird das Amid-Ammoniakat vom Lösungsmittel befreit und der Steg zwischen beiden Schenkeln abgeschmolzen.

TABELLE 1
Auswertung eines Pulverdiagramms* von $\text{Li}_3\text{Ni}_4(\text{NH}_2)_{11} \cdot \text{NH}_3$

<i>hkl</i>	$\sin^2 \Theta_{\text{gem}}$	$\sin^2 \Theta_{\text{ber}}$	I_{gesch}	I_{ber}	<i>hkl</i>	$\sin^2 \Theta_{\text{gem}}$	$\sin^2 \Theta_{\text{ber}}$	I_{gesch}	I_{ber}	
110	0,0063	0,0061	100	100	113	0,0877	0,0876	5	6	
200	0,0091	0,0089	30	23	422		0,0876			
210	0,0130	0,0128	90	89	601	0,0911	0,0895	15	10	
011		0,0129	30	36			203			0,0904
111	0,0151	30	50	530			0,0915			
120	0,0183	0,0179	60	7			341			0,0917
201		0,0180	10	11	611	0,0934				
211	0,0222	0,0219	10	9	213	0,0943	5	3		
310	0,0242	0,0240	10	9	512	0,0960				
220		0,0246	10	11	621		0,1052			
311	0,0331	0,0331	10	9	313	0,1057	0,1055	10	9	
221		0,0366	10	9	223		0,1060			
320	0,0358	0,0357	10	9	250	0,1072	0,1066	5	6	
400		0,0358	5	2			051			0,1067
002		0,0362	5	2			432			0,1071
112	0,0428	0,0423	20	17	441	0,1073	0,1073	2	4	
230	0,0446	0,0441	20	17	242		0,1076			
031		0,0442	20	17	033	0,1166	0,1166	2	4	
321		0,0448	20	17	602	0,1167	0,1167			
401		0,0448	20	17	323	0,1172	0,1172			
202	0,0451	0,0451	20	17						

131	0,0466	0,0464	10	8	350	0,1178			
411	} 0,0485	0,0487	5	5	342	0,1185	15	8	
212		0,0490							133
231	0,0530	0,0531	2	4	631	0,1247			
122	0,0545	0,0540	5	4	720	0,1252	5	3	
312	} 0,0601	0,0602	40	29	351	0,1268	20	14	
421		0,0604							532
222		0,0608							541
331	} 0,0642	0,0643	10	8	622	0,1323	5	4	
140		0,0647							423
240	} 0,0715	0,0714	2	4	152	0,1371	2	2	
520		0,0715							333
322		0,0719							
402		0,0720							
431	} 0,0802	0,0800	10	10	143	0,1462	2	2	
232		0,0803							810
241	} 0,0805	0,0805	10	10	204	0,1535	10	5	
600		0,0805							731
521		0,0806							

*Cu K α -Strahlung; Straumanis-Methode; Raumgruppe $Pna2_1$; Gitterkonstanten: $a = 16,303(9)$ Å; $b = 12,334(4)$ Å; $c = 8,105(3)$ Å.

Im Gegensatz zu den Lithiumverbindungen zersetzt sich die Caesiumverbindung bei Raumtemperatur auch im geschlossenen Substanzrohr unter NH_3 -Abspaltung. Daher ist das Isolieren von Einkristallen nach der für $\text{Na}_2\text{Ni}(\text{NH}_2)_4 \cdot 2\text{NH}_3$ entwickelten Methode [4] zu empfehlen.

Auch durch Variation der Eduktverhältnisse lassen sich röntgenographisch in den Systemen Li–Ni– NH_3 und Cs–Ni– NH_3 keine weiteren ternären Phasen nachweisen.

3. Röntgenographische Untersuchung

Präzessionsaufnahmen an Einkristallen (Mo $K\alpha$ -Strahlung) liefern für $\text{Li}_3\text{Ni}_4(\text{NH}_2)_{11} \cdot \text{NH}_3$ und $\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{NH}_2)_4 \cdot \text{NH}_3$ Metrik und Bravaistyp. Bei $\text{Li}_3\text{Ni}_4(\text{NH}_2)_{11} \cdot \text{NH}_3$ führen zonale Auslöschungen mit $0kl:k+1=2n$ und $h0l:h=2n$ zu den Raumgruppentypen $Pnam$ ($\cong Pnma$) und $Pna2_1$. Die Schichtaufnahmen von $\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{NH}_2)_4 \cdot \text{NH}_3$ zeigen die zonalen und seriellen Auslöschungen $h0l:l=2n$ und $0k0:k=2n$. Hier ergibt sich eindeutig der Raumgruppentyp $P2_1/c$.

Beide Verbindungen zersetzen sich beim Zerreiben im Mörser. Für die Anfertigung von Pulveraufnahmen wurden geeignete Präparate in Röntgenkapillaren durch Aufkondensieren von NH_3 auf zerriebene Proben dargestellt. Nach dem Ablassen von überschüssigem NH_3 wird das Kapillarrohr abgeschmolzen.

Von beiden Substanzen wurden Debye–Scherrer-Aufnahmen nach Straumanis angefertigt. Diejenigen von $\text{Li}_3\text{Ni}_4(\text{NH}_2)_{11} \cdot \text{NH}_3$ liessen sich orthorhombisch primitiv mit den Gitterkonstanten $a = 16,303(9) \text{ \AA}$; $b = 12,334(4) \text{ \AA}$ und $c = 8,105(3) \text{ \AA}$ indizieren, diejenigen von $\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{NH}_2)_4 \cdot \text{NH}_3$ monoklin primitiv mit den Gitterkonstanten $a = 9,556(3) \text{ \AA}$; $b = 8,729(5) \text{ \AA}$; $c = 14,251(8) \text{ \AA}$ und $\beta = 130,01(4)^\circ$. Die Tabellen 1 und 2 enthalten die Auswertung von Pulverdiagrammen (Cu $K\alpha$ -Strahlung).

Wegen der nur sehr kleinen, in geringen Mengen erhältlichen Kristalle der Li-reicheren Verbindung $\text{Li}_4\text{Ni}_4(\text{NH}_2)_{12} \cdot \text{NH}_3$ sollen neben quantitativen Analysen auch Volumenbetrachtungen anhand von Daten aus Präzessionsaufnahmen zur Charakterisierung dienen: man findet mit $a = 8,70 \text{ \AA}$; $b = 15,36 \text{ \AA}$; $c = 13,30 \text{ \AA}$ und $\beta \approx 90^\circ$ ähnliche Gitterkonstanten wie bei der lithiumärmeren Phase. Die systematischen Auslöschungen $h0l: h+l=2n$ und $0k0: k=2n$ lassen auf den Raumgruppentyp $P2_1/n$ schliessen. Es ergibt sich ein um 146 \AA^3 grösseres Elementarzellvolumen für die lithiumreichere Phase, das sich wie folgt interpretieren lässt: in Tabelle 3 sind die dafür benötigten Volumeninkremente der Ionen [17] aufgelistet.

Der zusätzliche Einbau von 4LiNH_2 ($4 \times 2,5 \text{ \AA}^3 + 4 \times 33,6 \text{ \AA}^3 = 144,4 \text{ \AA}^3$) erklärt das gefundene Volumen deutlich besser als der Einbau von 4NH_3 ($4 \times 29,8 \text{ \AA}^3 = 119,2 \text{ \AA}^3$), der zu einem ebenfalls denkbaren " $\text{Li}_3\text{Ni}_4(\text{NH}_2)_{11} \cdot 2\text{NH}_3$ " führen würde.

Die zu geringe Grösse und zu schlechte Qualität – Neigung zum Verwilligen längs [100] – lassen keine rechnergestützte Sammlung und Aus-

TABELLE 2

Auswertung eines Pulverdiagramms^a von $\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{NH}_2)_4 \cdot \text{NH}_3$

hkl	$\sin^2 \Theta_{\text{gem}}$	$\sin^2 \Theta_{\text{ber}}$	I_{gesch}	I_{ber}	hkl	$\sin^2 \Theta_{\text{gem}}$	$\sin^2 \Theta_{\text{ber}}$	I_{gesch}	I_{ber}
100	0,0110	0,0111	80	70	102	0,0502	0,0502	50	51
10 $\bar{2}$	0,0119	0,0119	20	26	022	0,0509	0,0511	10	16
011	0,0128	0,0128	30	33	013	0,0527	0,0527	20	18
110	0,0188	0,0189	20	18	22 $\bar{2}$	0,0573	0,0573	20	24
002	0,0199	0,0199	10	15	11 $\bar{4}$	0,0603	0,0604	15	18
20 $\bar{2}$	0,0261	0,0261	15	16	30 $\bar{2}$	0,0623	0,0624	30	38
021	0,0361	0,0362	20	17	220	0,0755	0,0756	50	59
21 $\bar{3}$	0,0395	0,0397	20	16	032	0,0902	0,0901	10	17
12 $\bar{2}$	0,0431	0,0431	100	100	024	0,1111	0,1111	10	14
204	0,0477	0,0477	40	29					

^aCu K α -Strahlung; Straumanis-Methode; Raumgruppe $P2_1/c$; Gitterkonstanten: $a = 9,556(3)$ Å; $b = 8,729(5)$ Å, $c = 14,251(8)$ Å, $\beta = 130,01(4)^\circ$.

TABELLE 3

Volumeninkremente in Å³

Li ⁺	2,5 [17]
Na ⁺	10,8 [17]
Ni ²⁺	3,3 [17]
NH ₂ ⁻	33,6 (aus Ni(NH ₂) ₂ [3])
NH ₃	29,8 (aus Na ₂ Ni(NH ₂) ₄ ·2NH ₃ [4])

TABELLE 4

Messtechnische und kristallographische Daten zur röntgenographischen Strukturbestimmung an Li₃Ni₄(NH₂)₁₁·NH₃ und Cs₂Ni(NH₂)₄·NH₃

	Li ₃ Ni ₄ (NH ₂) ₁₁ ·NH ₃	Cs ₂ Ni(NH ₂) ₄ ·NH ₃
Strahlung	Mo Kα	Mo Kα
Monochromator	Graphit	Graphit
Kristallgröße	0,12 × 0,12 × 0,5 mm ³	0,05 × 0,35 × 0,4 mm ³
1/μ	0,22 mm	0,051·mm
Messbereich	2° ≤ Θ ≤ 30° 0 ≤ h ≤ 21 0 ≤ k ≤ 16 -11 ≤ l ≤ 11	1° ≤ Θ ≤ 33° -14 ≤ h ≤ 14 -13 ≤ k ≤ 13 0 ≤ l ≤ 21
Gitterkonstanten	a = 16,344(3) Å b = 12,310(2) Å c = 8,113(2) Å	a = 9,553(3) Å b = 8,734(3) Å c = 14,243(3) Å β = 129,96(3)°
Volumen	V = 1631 Å ³	V = 910 Å ³
Formeleinheiten	Z = 4	Z = 4
Dichte, röntgen.	1,942 g cm ⁻³	2,960 g cm ⁻³
Raumgruppe	Pna2 ₁ (Nr. 33)	P2 ₁ /c (Nr. 14)
Z(F ₀) i.d. asymm. Einheit	2512	3634
davon mit (F ₀ ²) ≥ 3σ(F ₀) ²	944 (0,15 ≤ sin Θ/λ ≤ 0,6)	1488 (0,1 ≤ sin Θ/λ ≤ 0,7)
Zahl der Variablen	157	73
R-Werte: R/R _w mit w = 1	0,059/0,072	0,045/0,052
max. Restelektronendichte	≤ 1,18 e Å ⁻³	≤ 1,47 e Å ⁻³

wertung von Intensitätsdaten zu. Die bei analoger Aufstellung der Elementarzellen beider Li-Phasen ähnlichen Reflexmuster sind jedoch ein weiteres Indiz dafür, dass wesentliche Strukturmerkmale übereinstimmen sollten.

Intensitätsdaten der beiden Titelverbindungen wurden auf einem Vierkreisdiffraktometer (CAD 4, Enraf-Nonius, Delft, NL) gesammelt. In Tabelle 4 sind messtechnische und kristallographische Parameter angegeben.

Die Auswertung der Messdaten erfolgte im Fall der Li-Verbindung mit dem Programmsystem SHELXTL-Plus [18] auf einer Microvax II (Fa. Digital Equipment, München) und für die Cs-Verbindung mit dem "Structure Determination Package" [19] auf einem PDP 11/34 Rechner der gleichen Firma. Die Lösung der Struktur erfolgte jeweils nach der Schweratommethode über Pattersonsynthesen mit nachfolgenden Differenzfouriersynthesen: nach iso-

troper Verfeinerung der Temperaturparameter betrug der R -Wert 10,1% für $\text{Li}_3\text{Ni}_4(\text{NH}_2)_{11}\cdot\text{NH}_3$ und 7,9% für $\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{NH}_2)_4\cdot\text{NH}_3$. Nach Verfeinerung der Koeffizienten anisotroper Temperaturparameter – mit Ausnahme von Lithium – sanken die R/R_w -Werte auf 0,059/0,072 bzw. 0,045/0,052. Über anschließende Differenzenfouriersynthesen liessen sich die Lagen der H-Atome nur teilweise bestimmen. Bei $\text{Li}_3\text{Ni}_4(\text{NH}_2)_{11}\cdot\text{NH}_3$ müssten Lage- und isotrope Temperaturparameter für 25 H-Atome bei gleichzeitig geringer Zahl von Messwerten bestimmt werden. Bei der Cs-Verbindung ist der Streuanteil des Wasserstoffs zu gering, so dass hier ebenfalls nur etwa die Hälfte der H-Atomlagen ermittelt werden konnte. Tabelle 5 enthält die Ergebnisse der Bestimmung von Lage- und isotropen Temperaturparametern – ohne Berücksichtigung der H-Atome für beide Verbindungen – und Tabelle 6 Koeffizienten von anisotrop verfeinerten Temperaturfaktoren.

TABELLE 5

Ergebnis^a der Bestimmung von Lage- und isotropen Temperaturparametern für (a) $\text{Li}_3\text{Ni}_4(\text{NH}_2)_{11}\cdot\text{NH}_3$ und (b) $\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{NH}_2)_4\cdot\text{NH}_3$

Atom	x	y	z	B (Å ³)
<i>(a) Li₃Ni₄(NH₂)₁₁·NH₃; allg. Lage 4a in Pna2₁</i>				
Ni(1)	0,0945(2)	0,2196(2)	0	2,08(5)
Ni(2)	0,1822(2)	0,0300(3)	0,1020(4)	2,36(5)
Ni(3)	0,1990(2)	0,1924(3)	0,7104(4)	2,43(6)
Ni(4)	0,0957(2)	0,0104(3)	0,7917(4)	2,33(5)
N(1)	0,148(1)	0,338(2)	0,126(3)	3,0(5)
N(2)	0,099(2)	0,122(2)	0,188(2)	3,3(5)
N(3)	0,232(1)	0,445(2)	0,502(2)	2,9(4)
N(4)	0,117(1)	0,293(2)	0,789(3)	3,2(5)
N(5)	0,351(1)	0,388(2)	0,191(3)	3,1(5)
N(6)	0,117(1)	0,107(2)	0,606(3)	3,3(5)
N(7)	0,026(1)	0,120(2)	0,889(3)	2,2(4)
N(8)	0,282(1)	0,097(2)	0,644(2)	2,7(4)
N(9)	0,387(1)	0,436(2)	0,510(3)	3,1(4)
N(10)	0,264(1)	0,123(2)	0,194(2)	2,6(5)
N(11)	0,282(1)	0,272(2)	0,831(2)	3,1(5)
N(12)	0,433(2)	0,094(3)	0,948(6)	6,3(9)
Li(1)	0,259(3)	0,271(4)	0,068(6)	3,2(9)
Li(2)	0,240(3)	0,446(3)	0,245(5)	2,7(8)
Li(3)	0,309(3)	0,103(4)	0,921(6)	3,0(8)
<i>(b) Cs₂Ni(NH₂)₄·NH₃; alle Atome in 4e in P2₁/c</i>				
Cs(1)	0,0204(1)	0,9628(1)	0,30516(7)	3,37(2)
Cs(2)	0,7775(1)	0,2504(1)	0,37356(7)	3,37(2)
Ni	0,2786(2)	0,1698(2)	0,6135(1)	2,46(3)
N(1)	0,177(1)	0,276(1)	0,4635(8)	3,0(2)
N(2)	0,391(1)	0,481(1)	0,0811(8)	3,1(2)
N(3)	0,366(1)	0,438(1)	0,2609(9)	3,5(3)
N(4)	0,154(1)	0,309(1)	0,6446(9)	3,6(3)
N(5)	0,331(2)	0,690(2)	0,418(1)	4,9(4)

^aStandardabweichungen in Klammern.

TABELLE 6

Ergebnis^a der Verfeinerung von Koeffizienten anisotroper Temperaturfaktoren für (a) $\text{Li}_3\text{Ni}_4(\text{NH}_2)_{11}\cdot\text{NH}_3$ und (b) $\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{NH}_2)_4\cdot\text{NH}_3$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
(a) $\text{Li}_3\text{Ni}_4(\text{NH}_2)_{11}\cdot\text{NH}_3$: U_{ij} in 10^2 \AA^2						
Ni(1)	3,3(1)	3,1(1)	1,5(1)	0(2)	0,1(1)	-0,4(1)
Ni(2)	4,5(2)	3,3(1)	1,2(1)	-0,2(2)	0,5(1)	0,6(1)
Ni(3)	4,5(2)	3,7(2)	1,0(1)	0,2(2)	0,2(2)	0,5(1)
Ni(4)	3,1(1)	3,9(2)	1,9(1)	-0,4(2)	0,1(2)	0,9(1)
N(1)	5(1)	4(1)	3(1)	0(1)	1(1)	-2(1)
N(2)	7(1)	4(1)	1,0(9)	0(1)	-1(1)	0,6(9)
N(3)	5(1)	5(1)	1,2(8)	1(1)	0(1)	2(1)
N(4)	6(1)	3(1)	4(1)	2(1)	1(1)	2(1)
N(5)	1,9(9)	4(1)	5(1)	1,4(9)	0(1)	-1(1)
N(6)	4(1)	6(1)	2(1)	-1(1)	-1(1)	1(1)
N(7)	1,9(8)	1,7(9)	5(1)	1,3(9)	0(1)	-1,5(8)
N(8)	5(1)	4(1)	1,6(9)	0(1)	-1(1)	0,9(9)
N(9)	5(1)	3(1)	3(1)	0(1)	0(1)	1(1)
N(10)	5(1)	4(1)	0,6(9)	0(1)	0(1)	1(1)
N(11)	7(1)	3(1)	1,8(9)	0(1)	-2(1)	-0,1(9)
N(12)	6(2)	7(2)	10(3)	-1(2)	-1(2)	1(2)
(b) $\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{NH}_2)_4\cdot\text{NH}_3$: U_{ij} in 10^3 \AA^2						
Cs(1)	44,1(2)	42,1(4)	40,1(2)	-1,2(3)	26,4(2)	-7,7(3)
Cs(2)	42,1(2)	31,1(3)	54,9(3)	1,4(3)	31,1(2)	1,5(3)
Ni	30,6(5)	28,6(7)	29,0(5)	-7,6(6)	16,7(3)	-2,0(5)
N(1)	41(3)	41(6)	35(3)	-4(4)	25(2)	5(4)
N(2)	43(3)	43(6)	47(3)	0(4)	35(2)	-2(4)
N(3)	41(4)	41(6)	34(4)	7(4)	17(3)	-1(4)
N(4)	56(4)	36(6)	59(4)	-4(4)	43(2)	-10(4)
N(5)	48(5)	62(8)	60(5)	5(6)	27(3)	-9(6)

^aStandardabweichungen in Klammern.

Die Struktur von $\text{Li}_3\text{Ni}_4(\text{NH}_2)_{11}\cdot\text{NH}_3$ lässt keine Verfeinerung in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $Pnma$ zu.

4. Analytische und thermochemische Untersuchungen

Die Zusammensetzungen von $\text{Li}_3\text{Ni}_4(\text{NH}_2)_{11}\cdot\text{NH}_3$ und $\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{NH}_2)_4\cdot\text{NH}_3$ wurden komplexometrisch (Ni-Gehalt [20]), flammenphotometrisch (Li- und Cs-Gehalt mit dem Spektralphotometer Modell 1248 der Firma Beckmann, München) und durch Verbrennungsanalyse (N- und H-Gehalt mit dem Elemental Analyser 1106 der Firma Carlo Erba, Mailand) bestimmt. Die Stöchiometrie des nur in geringen Mengen erhältlichen $\text{Li}_4\text{Ni}_4(\text{NH}_2)_{12}\cdot\text{NH}_3$ wurde analog zu oben nur über den Li-, N- und H-Gehalt ermittelt. Tabelle 7 stellt berechnete und gemessene Werte gegenüber.

Thermochemische Untersuchungen an $\text{Li}_3\text{Ni}_4(\text{NH}_2)_{11}\cdot\text{NH}_3$, $\text{K}_2\text{Ni}(\text{NH}_2)_4\cdot x\text{KNH}_2$, $\text{Rb}_2\text{Ni}(\text{NH}_2)_4\cdot x\text{RbNH}_2$ [13] und $\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{NH}_2)_4\cdot\text{NH}_3$ dienen haupt-

TABELLE 7

Ergebnisse^a quantitativ analytischer Untersuchungen an $\text{Li}_3\text{Ni}_4(\text{NH}_2)_{11} \cdot \text{NH}_3$, $\text{Li}_4\text{Ni}_4(\text{NH}_2)_{12} \cdot \text{NH}_3$ und $\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{NH}_2)_4 \cdot \text{NH}_3$

	$\text{Li}_3\text{Ni}_4(\text{NH}_2)_{11} \cdot \text{NH}_3$		$\text{Li}_4\text{Ni}_4(\text{NH}_2)_{12} \cdot \text{NH}_3$		$\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{NH}_2)_4 \cdot \text{NH}_3$	
	Gemessen	Berechnet	Gemessen	Berechnet	Gemessen	Berechnet
Li	4,8	4,6	5,6	5,9		
Cs					65,9	65,5
Ni	52,0	52,3	–	49,8	14,7	14,5
N	37,4	37,4	38,3	38,6	17,0	17,3
H	5,5	5,6	5,5	5,8	2,8	2,7

^aAlle Angaben in Gew.%.

TABELLE 8

Ergebnisse der Auswertung von DTA/TG-Messungen an $\text{Ni}(\text{NH}_2)_2$ und mehreren ternären Amiden und Amid-Ammoniakaten des Nickels

	Zersetzungstemperatur (°C)	Temperatur der Δm -Bestimmung (°C)	Masseverlust Δm (%)	Erwarteter Masseverlust Δm (%)
$\text{Ni}(\text{NH}_2)_2$	120	175	27,4	30,1
$\text{Li}_3\text{Ni}_4(\text{NH}_2)_{11} \cdot \text{NH}_3$	135	170	27,9	28,1
$\text{Na}_2\text{Ni}(\text{NH}_2)_4$	100	170	16,0	16,2
$\text{K}_2\text{Ni}(\text{NH}_2)_4 \cdot 0,23\text{KNH}_2$	125	170	12,2	12,7
$\text{Rb}_2\text{Ni}(\text{NH}_2)_4 \cdot 0,33\text{RbNH}_2$	125	170	8,0	8,3
$\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{NH}_2)_4 \cdot \text{NH}_3$	120	170	10,8	10,9

sächlich der Bestimmung von Temperaturbereichen, in denen Alkalimetallnickelnitride existieren könnten.

Tensimetrische Messungen beim thermischen Abbau von $\text{Ni}(\text{NH}_2)_2$ [3] und $\text{Na}_2\text{Ni}(\text{NH}_2)_4 \cdot 2\text{NH}_3$ [4] wurden durch Differentialthermoanalytische (DTA/TG)-Messungen (Vakuum Thermoanalyser TA 1 der Firma Mettler Instrumente AG.) im Temperaturbereich von 20–250 °C ergänzt. Alle tensimetrisch ermittelten Zersetzungsstufen von $\text{Ni}(\text{NH}_2)_2$ und $\text{Na}_2\text{Ni}(\text{NH}_2)_4$ konnten auch anhand der DTG-Messungen erfasst werden. Lediglich die Zersetzungstemperaturen liegen aufgrund unterschiedlicher Aufheizraten (2 K min⁻¹ gegenüber 10 K pro Tag im Tensieudiometer) um ca. 20 K höher.

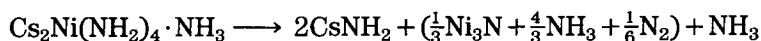
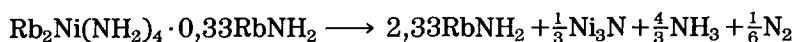
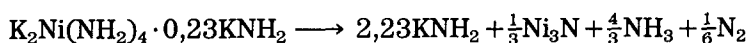
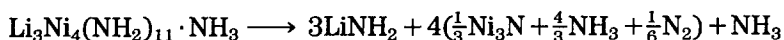
An der Li-, K-, Rb- und Cs-Verbindung wurde daher mit DTA/TG-Messungen unter Argon-Atmosphäre mit Aufheizraten von 2 K min⁻¹ im Temperaturbereich 20–300 °C begonnen. Tabelle 8 gibt die Ergebnisse dieser und entsprechender Messungen an $\text{Ni}(\text{NH}_2)_2$ und $\text{Na}_2\text{Ni}(\text{NH}_2)_4$ wieder.

Bei allen Verbindungen findet man schon lange vor dem ersten thermischen Ereignis eine schwache bis mässig starke kontinuierliche Zersetzung. Dies spiegelt sich im Verhalten der Substanzen bei der Aufbewahrung im ge-

geschlossenen Glasrohr wider. Auch hier tritt langsame Zersetzung unter Farbveränderung ein.

Am Beginn des steilen Abfallens der TG-Kurven wurde die eigentliche Zersetzungstemperatur ermittelt. Danach folgt jeweils ein kleiner Temperaturbereich, in dem der Zerfall von Ni_3N_2 zu $\text{Ni}_3\text{N} + \frac{1}{2}\text{N}_2$ stattfindet. Am Ende dieses Bereiches bei *ca.* 170 °C wurde jeweils der Masseverlust von mindestens zwei bis dahin abgelaufenen Zersetzungsreaktionen bestimmt.

Die Masseverluste Δm lassen auf folgende Bruttoreaktionen schliessen, die wie Tabelle 8 zeigt, in guter Übereinstimmung die gemessenen Δm -Werte erklären:



Ausgehend von den DTA/TG-Messungen wurden die Amide bzw. Amid-Ammoniakate nun im Tensieudiometer bei $p(\text{NH}_3) = 0-1$ bar und *ca.* 20 K unterhalb der ermittelten Zersetzungstemperaturen thermisch abgebaut. Die entstandenen festen Reaktionsprodukte wurden röntgenographisch als Pulver von Ni_3N_2 bzw. Ni_3N [3] identifiziert, während die entsprechenden Alkalimetallamide so nicht nachweisbar sind.

Offenbar lassen sich aus ternären Alkalimetallnickelamiden unter den gewählten Bedingungen keine Alkalimetallnickelnitride darstellen. Die von Sachsse und Juza [21] charakterisierte Phase $\text{Li}_{3-x}\text{Ni}_x\text{N}$ mit $0 \leq x \leq 0,63$ entsteht erst bei erheblich höheren Temperaturen von 560 °C aus Li_3N -, Ni-Pulver und N_2 .

5. IR-spektroskopische Untersuchungen an $\text{Li}_3\text{Ni}_4(\text{NH}_2)_{11} \cdot \text{NH}_3$ und $\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{NH}_2)_4 \cdot \text{NH}_3$

Beide Titelverbindungen wurden schwingungsspektroskopisch mit der Fourier-Transform-Infrarot (FTIR)-Methode (Fa. Bruker, FTIR-Spektrometer 113v) untersucht. Es wurden KBr-Presslinge nach der Sandwich-Technik [22] angefertigt. Dabei dürfen die Amide nicht im Mörser verrieben werden, da sie sich sonst zersetzen (s.o.). Die Raman-Methode kann nicht angewendet werden. Beide Verbindungen werden im Raman-Laserlicht aufgrund ihrer Eigenfarbe zerstört. Dies wurde schon mehrfach bei anderen Nickelamiden [1, 3, 4] beobachtet.

Abbildung 1 zeigt Spektren und Tabelle 9 die Zuordnung der Banden analog zu $\text{Ni}(\text{NH}_2)_2$ [3] und $\text{M}_2\text{Ni}(\text{NH}_2)_4 \cdot y\text{MX} \cdot z\text{MNH}_2$ mit $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ [1].

Eine Unterscheidung der Wellenzahlen von Valenz- und Deformationsschwingungen für NH_2^- und NH_3 ist nicht möglich. Trotzdem soll mit Tabelle 10 der Einfluss des Alkalimetallkations auf die Kraftkonstante der N-H- (im

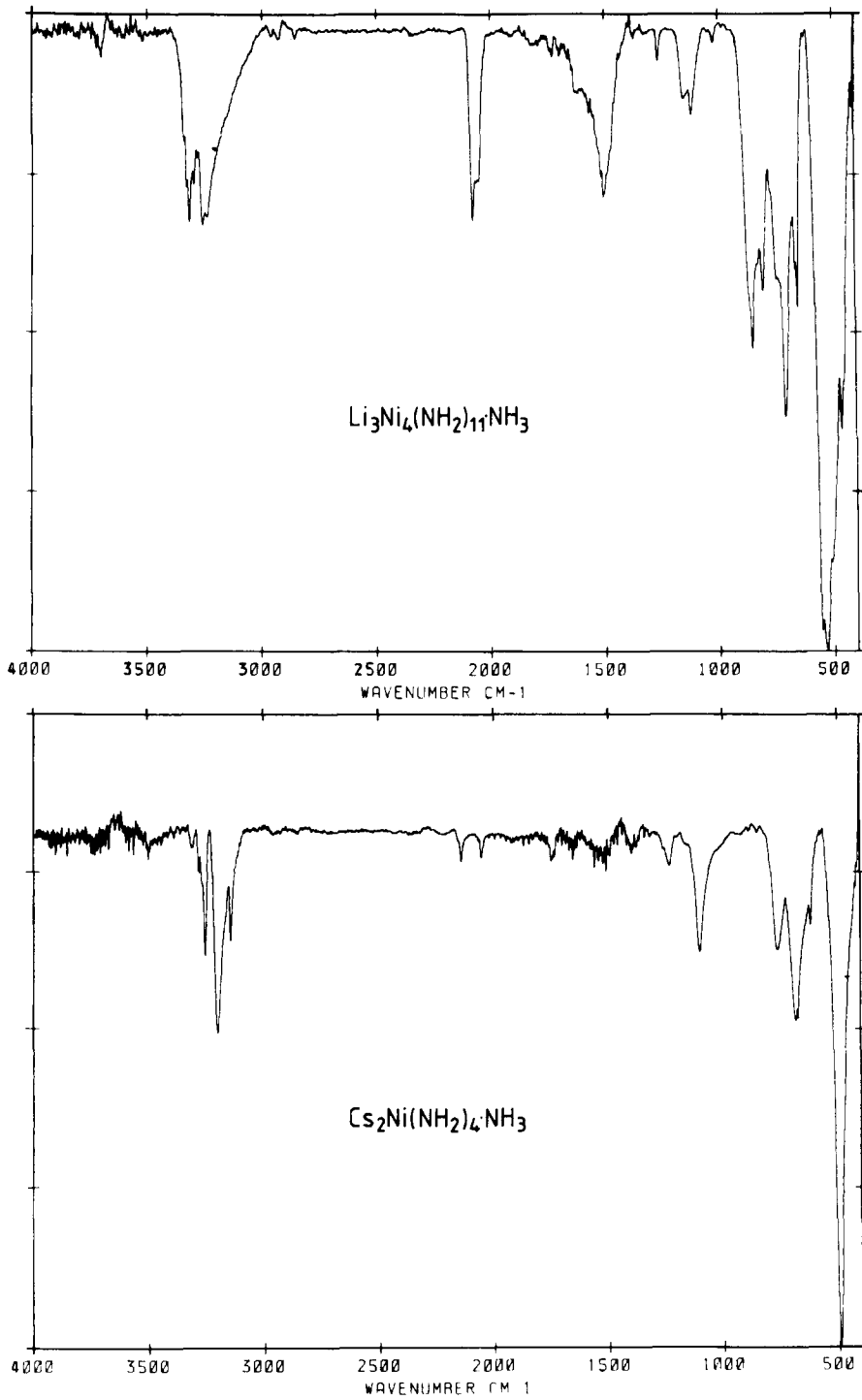


Abb. 1. FTIR-Spektren von $\text{Li}_3\text{Ni}_4(\text{NH}_2)_{11}\cdot\text{NH}_3$ und $\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{NH}_2)_4\cdot\text{NH}_3$.

TABELLE 9

Auswertung von FTIR-Spektren von $\text{Li}_3\text{Ni}_4(\text{NH}_2)_{11} \cdot \text{NH}_3$ und $\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{NH}_2)_4 \cdot \text{NH}_3$

Zuordnung	$\text{Li}_3\text{Ni}_4(\text{NH}_2)_{11} \cdot \text{NH}_3$ Wellenzahl (cm^{-1}) (Intensität)	$\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{NH}_2)_4 \cdot \text{NH}_3$ Wellenzahl (cm^{-1}) (Intensität)
$\nu(\text{NH}_2^- \text{ bzw. } \text{NH}_3)$	$\left\{ \begin{array}{l} 3340 \text{ (sh)} \\ 3328 \text{ (sh)} \\ 3314 \text{ (s)} \\ 3296 \text{ (m)} \\ 3282 \text{ (m)} \\ 3257 \text{ (s)} \\ 3235 \text{ (s)} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 3286 \text{ (m)} \\ 3259 \text{ (s)} \\ 3204 \text{ (s)} \\ 3149 \text{ (m)} \end{array} \right.$
$\nu(\text{N}_3^-)$	2074 (s)	2053 (w)
$\delta(\text{NH}_2^- \text{ bzw. } \text{NH}_3)$	1502 (s)	≈ 1520 (w)
$\omega(\text{NH}_2^- \text{ bzw. } \text{NH}_3)$	$\left\{ \begin{array}{l} 853 \text{ (vs)} \\ 803 \text{ (s)} \end{array} \right.$	759 (m)
$\rho(\text{NH}_2^- \text{ bzw. } \text{NH}_3)$	$\left\{ \begin{array}{l} 710 \text{ (vs)} \\ 652 \text{ (s)} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 678 \text{ (s)} \\ 614 \text{ (m)} \end{array} \right.$
$\nu(\text{Ni-N})$	532 (vs)	493 (vs)

TABELLE 10

Valenzschwingungszahlen der Amidionen (bzw. Ammoniakmoleküle) und Ni-N-Bindungen in $\text{Ni}(\text{NH}_2)_2$ und einigen Alkalimetallnickelamiden in cm^{-1}

	$\nu(\text{NH}_2^-)$ bzw. $\nu(\text{NH}_3)$	$\nu(\text{Ni-N})$
$\text{Ni}(\text{NH}_2)_2$	3317, 3328	563, 534, 501
$\text{Li}_3\text{Ni}_4(\text{NH}_2)_{11} \cdot \text{NH}_3$	3340, 3328, 3314, 3296 3282, 3257, 3235	532
$\text{Na}_2\text{Ni}(\text{NH}_2)_4$	3300, 3278, 3257, 3212	517
$\text{K}_2\text{Ni}(\text{NH}_2)_4 \cdot y\text{KCN} \cdot z\text{KNH}_2$	3260, 3200, 3170	500
$\text{Rb}_2\text{Ni}(\text{NH}_2)_4 \cdot y\text{RbCN} \cdot z\text{RbNH}_2$	3265, 3210, 3170	495
$\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{NH}_2)_4 \cdot y\text{CsCN} \cdot z\text{CsNH}_2$	3285, 3265, 3210	485
$\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{NH}_2)_4 \cdot \text{NH}_3$	3286, 3259, 3204, 3149	493

Amidion) und der Ni-N-Bindung in der Reihe der Alkalimetallnickelamide diskutiert werden.

Betrachtet man in einer groben Näherung die Mittelwerte der Valenzschwingungszahlen vom Amidion (bzw. von NH_3), so ergibt sich in der Reihe Li- bis K-Nickelamid ein deutliches Abfallen der Werte. Die Amidonickolate(II) der höheren Alkalimetalle zeigen sehr ähnliche Werte für $\nu(\text{NH}_2^-)$ bzw. $\nu(\text{NH}_3)$. Ein polarisierender Einfluss des Alkalimetallkations auf die N-H-Bindung und eine dadurch bedingte Bindungsverstärkung wird nur bei den "härteren" Kationen Li^+ , Na^+ und K^+ in Abhängigkeit von ihrer Ladungsdichte

wirksam. Die "weicheren" Kationen Rb^+ und Cs^+ verhalten sich diesbezüglich indifferent.

Bei der Ni–N-Valenzschwingung korreliert die deutliche Abnahme der Wellenzahlen von der Li- zur K-Verbindung ebenfalls mit einer abnehmenden Ladungsdichte am Alkalimetallkation. Ein polarisierender Einfluss ist bei den K-, Rb- und Cs-Verbindungen kaum noch wahrzunehmen.

6. Strukturbeschreibung und Diskussion von $\text{Li}_3\text{Ni}_4(\text{NH}_2)_{11} \cdot \text{NH}_3$

In Analogie zu $\text{Na}_2\text{Ni}(\text{NH}_2)_4 \cdot 2\text{NH}_3$ [4] werden alle Stickstoffatome, welche nur von Alkalimetallkationen koordiniert sind, NH_3 -Molekülen und alle anderen N-Atome Amid-Ionen zugeordnet.

Vier verschiedene Nickelkationen Ni(1) bis Ni(4) werden jeweils beinahe ideal quadratisch planar von vier Amidionen umgeben. Jeweils zwei Komplexionen – Ni(2) und Ni(3) – ordnen sich parallel (011) an und bilden so Grund- und Deckfläche eines tetragonalen Prismas. Dies geht aus Abb. 2 hervor.

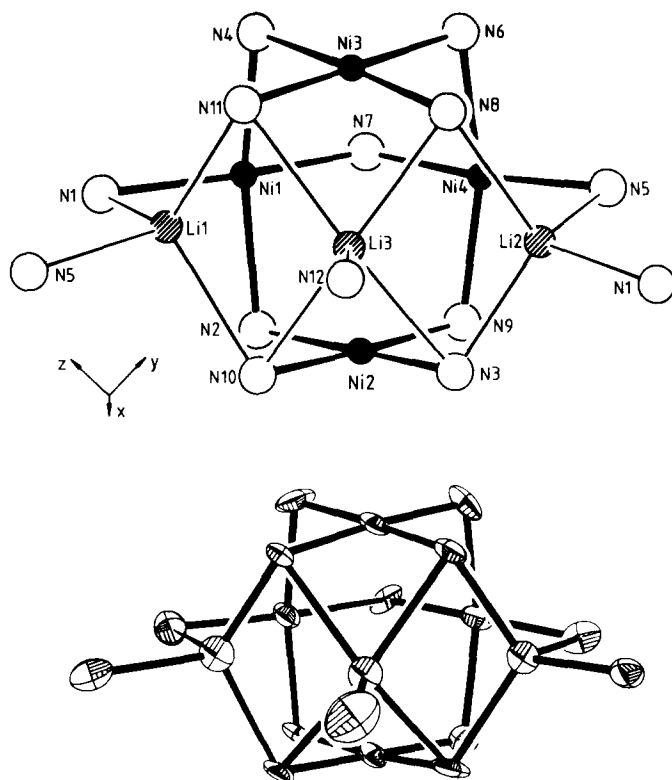


Abb. 2. $\text{Li}_3\text{Ni}_4(\text{NH}_2)_9(\text{NH}_2)_{4/2} \cdot \text{NH}_3$ -Baueinheit in der Struktur von $\text{Li}_3\text{Ni}_4(\text{NH}_2)_{11} \cdot \text{NH}_3$: (oben) mit Kennzeichnung der Atome nach Tabelle 4; (unten) mit Schwingungsellipsoiden der thermischen Schwingung (40% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Die Verknüpfung dieser beiden übereinanderliegenden $[\text{Ni}(\text{NH}_2)_4]^{2-}$ -Einheiten erfolgt teilweise – analog zur Struktur von $\text{Ni}(\text{NH}_2)_2$ [3] – über gegenüberliegende Spitzen weiterer $[\text{Ni}(\text{NH}_2)_4]^{2-}$ -Ionen von Ni(1) und Ni(4). Teilweise erfolgt sie, analog zur Struktur von $\text{Na}_2\text{Ni}(\text{NH}_2)_4 \cdot 2\text{NH}_3$ [4], durch ein Alkalimetallkation (Li(3)), welches sich über der Mitte einer Prismenrechteckfläche befindet. Weiterhin werden die parallel angeordneten $[\text{Ni}(\text{NH}_2)_4]^{2-}$ -Ionen durch zwei tetraedrische $[\text{Li}(\text{NH}_2)_4]^{3-}$ -Einheiten (Li(1) und Li(2)) spitzenverknüpft. Die resultierende Baueinheit $\text{Li}_3\text{Ni}_4(\text{NH}_2)_9 \cdot (\text{NH}_2)_{4/2} \cdot \text{NH}_3$ ist in Abb. 2 dargestellt. Die Koordinationssphäre von Li(3) wird durch NH_3 (N(12)), welches sich in grösserer Entfernung ebenfalls über der Mitte der Prismenrechteckfläche befindet, zu einer rechteckigen Pyramide ergänzt. Die Koordinationspolyeder um die Lithiumkationen sind in Abb. 3 dargestellt.

Innerhalb der Baueinheit $\text{Li}_3\text{Ni}_4(\text{NH}_2)_9(\text{NH}_2)_{4/2} \cdot \text{NH}_3$, die das Fragment $[\text{Ni}_4(\text{NH}_2)_{11}]^{3-}$ aus der $\text{Ni}(\text{NH}_2)_2$ -Struktur enthält, lassen kurze Abstände $d(\text{Ni}^{2+} - \text{Ni}^{2+}) = 2,860(4) - 3,080(4) \text{ \AA}$ als auch $d(\text{Ni}^{2+} - \text{Li}^+) = 2,69(5) - 3,33(4) \text{ \AA}$ und $d(\text{Li}^+ - \text{Li}^+) = 2,52(7) - 2,53(7) \text{ \AA}$ und deformierte pentagonale Bipyramide – Li_3Ni_4 – erkennen. Formal werden 2 Nickelkationen des Ni-Oktaeders in $\text{Ni}(\text{NH}_2)_2$ [3] durch 3 Lithiumkationen substituiert, so dass kein Oktaeder aus Metallkationen wie – Na_4Ni_2 bzw. Cs_4Ni_2 – in $\text{Na}_2\text{Ni}(\text{NH}_2)_4 \cdot 2\text{NH}_3$ [4] bzw. $\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{NH}_2)_4 \cdot \text{NH}_3$ (s.u.) auftritt.

Das Kuboktaeder aus 12 $\text{N}(\text{NH}_2^-)$ im $\text{Ni}(\text{NH}_2)_2$, welches den Ni-Oktaeder umgibt, findet sein Analogon im deformierten Kuboktaeder aus 11 $\text{N}(\text{NH}_2^-)$ und 1 $\text{N}(\text{NH}_3)$ in $\text{Li}_3\text{Ni}_4(\text{NH}_2)_{11} \cdot \text{NH}_3$; vgl. Abb. 4.

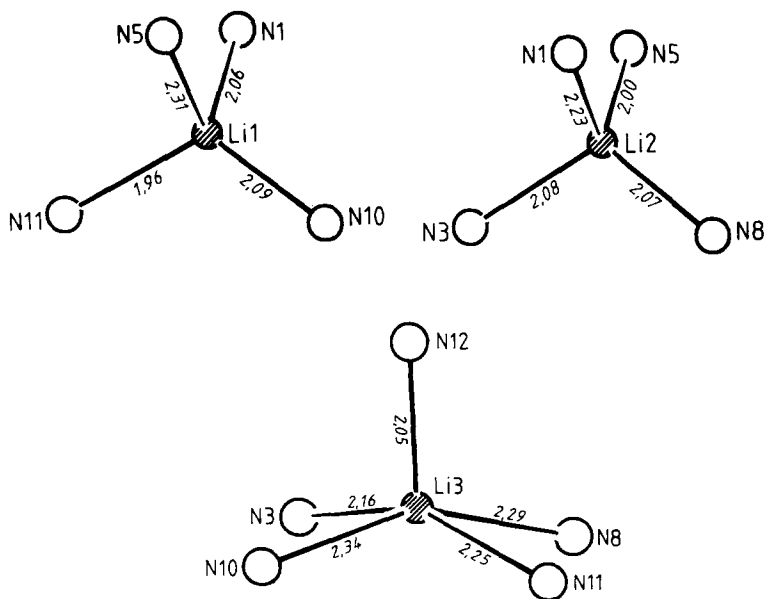


Abb. 3. Tetraedrische bzw. pyramidale Umgebung von Lithium durch Stickstoff in $\text{Li}_3\text{Ni}_4(\text{NH}_2)_{11} \cdot \text{NH}_3$ (Kennzeichnung der Atome nach Tabelle 4).

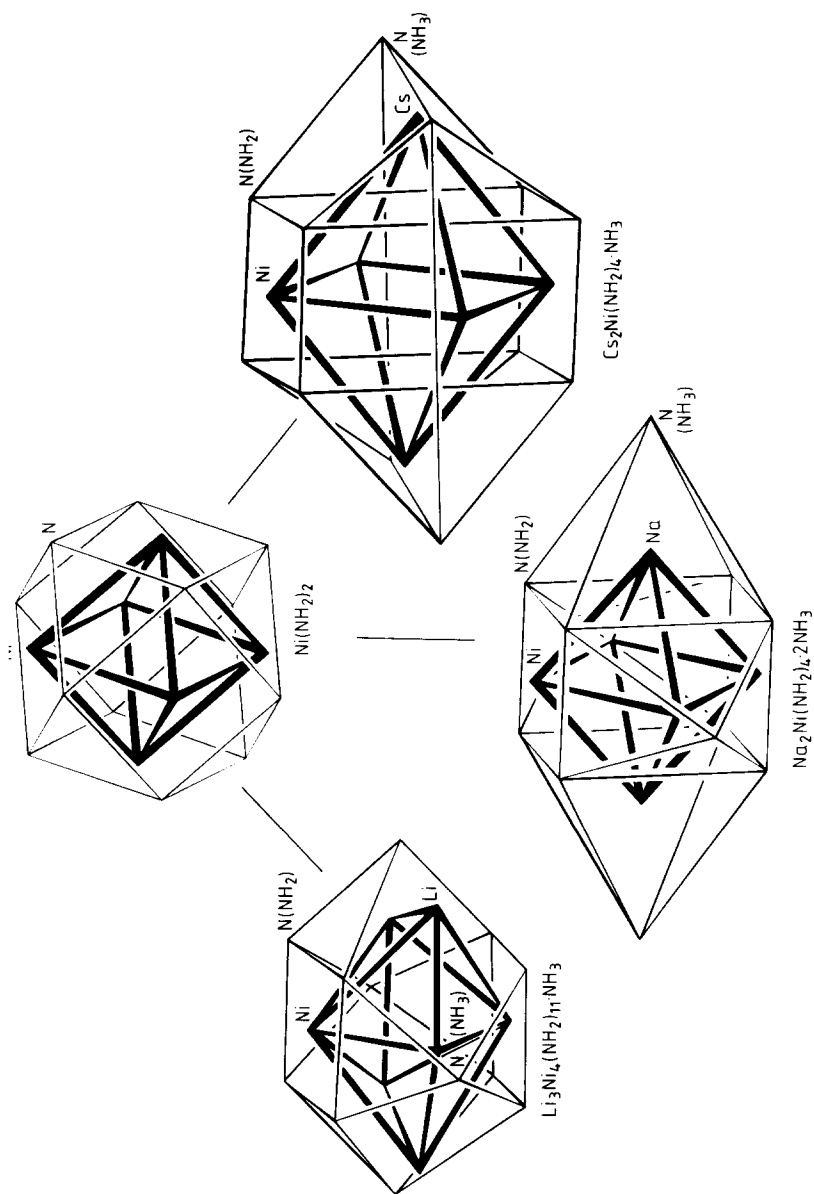


Abb. 4. Vergleichende stilisierte Darstellung der $\text{Ni}_6(\text{NH}_2)_{12}$, $\text{Li}_3\text{Ni}_4(\text{NH}_2)_9(\text{NH}_2)_{4/2} \cdot \text{NH}_3$, $\text{Na}_4\text{Ni}_2(\text{NH}_2)_8 \cdot 4\text{NH}_3$ und $\text{Cs}_4\text{Ni}_2(\text{NH}_2)_8 \cdot 4/2\text{NH}_3$ -Baueinheiten in $\text{Ni}(\text{NH}_2)_2$, $\text{Li}_3\text{Ni}_4(\text{NH}_2)_{11} \cdot \text{NH}_3$, $\text{Na}_2\text{Ni}(\text{NH}_2)_4 \cdot 2\text{NH}_3$ und $\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{NH}_2)_4 \cdot \text{NH}_3$.

TABELLE 11

Koordinationsverhältnisse, Abstände in Å und Winkel in Grad innerhalb eines $\frac{1}{2}[\text{Li}_3\text{Ni}_4(\text{NH}_2)_9(\text{NH}_2)_{4/2} \cdot \text{NH}_3]$ -Stranges

Ni(1)–Ni(2)	2,860(4)	Ni(1)–N(7)	1,89(2)	✧ N(7)–Ni(1)–N(2)	89(1)
Ni(1)–Ni(3)	2,922(4)	Ni(1)–N(2)	1,94(2)	✧ N(7)–Ni(1)–N(4)	90(1)
Ni(1)–Ni(4)	3,080(4)	Ni(1)–N(4)	1,97(2)	✧ N(2)–Ni(1)–N(1)	92(1)
Ni(1)–Li(1)	2,82(4)	Ni(1)–N(1)	1,99(2)	✧ N(4)–Ni(1)–N(1)	92(1)
				✧ N(7)–Ni(1)–N(1)	169(1)
				✧ N(2)–Ni(1)–N(4)	163(1)
Ni(2)–Ni(4)	2,896(5)	Ni(2)–N(9)	1,89(2)	✧ N(9)–Ni(2)–N(2)	91(1)
Ni(2)–Ni(3)	3,763(5)	Ni(2)–N(2)	1,91(2)	✧ N(9)–Ni(2)–N(3)	90(1)
Ni(2)–Li(3)	2,69(5)	Ni(2)–N(10)	1,92(2)	✧ N(2)–Ni(2)–N(10)	90(1)
Ni(2)–Li(1)	3,23(5)	Ni(2)–N(3)	1,93(2)	✧ N(10)–Ni(2)–N(3)	89(1)
Ni(2)–Li(2)	3,33(4)			✧ N(9)–Ni(2)–N(10)	179(1)
				✧ N(2)–Ni(2)–N(3)	175(1)
Ni(3)–Ni(4)	2,882(5)	Ni(3)–N(8)	1,87(2)	✧ N(8)–Ni(3)–N(6)	92(1)
Ni(3)–Li(3)	2,71(5)	Ni(3)–N(6)	1,90(2)	✧ N(8)–Ni(3)–N(11)	87(1)
Ni(3)–Li(2)	3,21(4)	Ni(3)–N(4)	1,93(2)	✧ N(6)–Ni(3)–N(4)	91(1)
Ni(3)–Li(1)	3,21(5)	Ni(3)–N(11)	1,94(2)	✧ N(4)–Ni(3)–N(11)	89(1)
				✧ N(8)–Ni(3)–N(4)	177(1)
				✧ N(6)–Ni(3)–N(11)	176(1)
Ni(4)–Li(2)	2,83(4)	Ni(4)–N(5)	1,92(2)	✧ N(5)–Ni(4)–N(6)	94(1)
		Ni(4)–N(7)	1,93(2)	✧ N(5)–Ni(4)–N(9)	89(1)
		Ni(4)–N(6)	1,95(2)	✧ N(7)–Ni(4)–N(6)	90(1)
		Ni(4)–N(9)	1,99(2)	✧ N(7)–Ni(4)–N(9)	89(1)
				✧ N(5)–Ni(4)–N(7)	170(1)
				✧ N(6)–Ni(4)–N(9)	162(1)
Li(1)–Li(3)	2,52(7)	✧ N(11)–Li(1)–N(1)	113(2)	Li(3)–N(12)	2,05(5)
Li(1)–Li(2)	2,61(6)	✧ N(11)–Li(1)–N(10)	119(2)	Li(3)–N(3)	2,16(5)
Li(1)–Li(11)	1,96(5)	✧ N(11)–Li(1)–N(5)	107(2)	Li(3)–N(11)	2,25(5)
Li(1)–N(1)	2,06(5)	✧ N(1)–Li(1)–N(10)	106(2)	Li(3)–N(8)	2,29(5)
Li(1)–N(10)	2,09(5)	✧ N(1)–Li(1)–N(5)	103(2)	Li(3)–N(10)	2,34(5)
Li(1)–N(5)	2,31(5)	✧ N(10)–Li(1)–N(5)	108(2)		
Li(2)–Li(3)	2,53(7)	✧ N(5)–Li(2)–N(8)	113(2)		
Li(2)–N(5)	2,00(5)	✧ N(5)–Li(2)–N(3)	106(2)		
Li(2)–N(8)	2,07(5)	✧ N(5)–Li(2)–N(1)	108(2)		
Li(2)–N(3)	2,08(5)	✧ N(8)–Li(2)–N(3)	113(2)		
Li(2)–N(1)	2,23(5)	✧ N(8)–Li(2)–N(1)	104(2)		
		✧ N(3)–Li(2)–N(1)	113(2)		
N(1)–N(2)	2,83(3)	N(3)–N(10)	2,69(3)	N(6)–N(8)	2,72(3)
N(1)–N(4)	2,84(3)	N(3)–N(9)	2,70(3)	N(6)–N(7)	2,74(3)
N(1)–N(10)	3,31(3)	N(3)–N(5)	3,26(3)		
N(1)–N(11)	3,35(3)	N(3)–N(12)	3,30(3)	N(7)–N(9)	2,77(3)
N(1)–N(8)	3,39(3)	N(3)–N(8)	3,46(3)		
N(1)–N(5)	3,42(3)			N(8)–N(11)	2,63(3)
N(1)–N(3)	3,59(3)	N(4)–N(11)	2,72(3)	N(8)–N(12)	3,49(4)
		N(4)–N(6)	2,73(3)		
		N(4)–N(7)	2,73(3)	N(10)–N(12)	3,42(4)
N(2)–N(7)	2,70(3)			N(10)–N(11)	3,48(3)
N(2)–N(9)	2,71(3)				
N(2)–N(10)	2,71(3)	N(5)–N(9)	2,75(3)		
		N(5)–N(6)	2,83(3)	N(11)–N(12)	3,44(4)
		N(5)–N(8)	3,39(3)		
		N(5)–N(11)	3,44(3)		
		N(5)–N(10)	3,56(3)		

Tabelle 11 enthält eine Zusammenfassung der Koordinationsverhältnisse und Abstände innerhalb einer Baueinheit $\text{Li}_3\text{Ni}_4(\text{NH}_2)_9(\text{NH}_2)_{4/2} \cdot \text{NH}_3$.

Die Verknüpfung dieser Baueinheiten geschieht längs $[011]$ über gemeinsame Kanten der $[\text{Li}(\text{NH}_2)_4]^{3-}$ -Tetraeder von Li(1) und Li(2), was durch die Schreibweise $\text{Li}_3\text{Ni}_4(\text{NH}_2)_9(\text{NH}_2)_{4/2} \cdot \text{NH}_3$ angedeutet wird. Die gemeinsame Kante wird durch Amidionen von N(1) und N(5) gebildet. Die Richtung $[011]$, in der die Stränge ${}^1_\infty[\text{Li}_3\text{Ni}_4(\text{NH}_2)_9(\text{NH}_2)_{4/2} \cdot \text{NH}_3]$ verlaufen und die innerhalb des Stranges alternierende Ausrichtung der $\text{NH}_3(\text{N}(12))$ – relativ zu Li(2) – nach $[100]$ und $[\bar{1}00]$ entsprechen der n -Gleitspiegelebene parallel (100) . Der a -Gleitspiegelebene parallel (010) entsprechend verlaufen die ${}^1_\infty[\text{Li}_3\text{Ni}_4(\text{NH}_2)_9(\text{NH}_2)_{4/2} \cdot \text{NH}_3]$ -Stränge – in Blickrichtung $[100]$ alternierend – längs $[011]$ und $[01\bar{1}]$. Dies wird anhand Abb. 5 deutlich. Man beachte, dass die im linken Teil von Abb. 5 dargestellten Baueinheiten nicht demselben Strang angehören.

Zur Diskussion von bindenden Wechselwirkungen zwischen den Strängen können kurze N–N-Abstände zwischen Amidionen bzw. Ammoniakmolekülen herangezogen werden, obwohl die H-Lagen nicht bestimmt werden konnten. Tabelle 12 enthält Abstände $d(\text{N}-\text{N})$ kleiner 4 \AA , die auf N–H...N-Brückenbindungen zwischen den Strängen hinweisen.

In Abb. 5 sind solche Abstände gestrichelt eingezeichnet. Kurze Abstände $d(\text{N}-\text{N})$ zwischen unterschiedlichen Strängen senkrecht (100) treten zwischen N(4) und N(12) mit $3,56(4) \text{ \AA}$ und zwischen N(7) und N(9) mit $3,79(3) \text{ \AA}$ auf.

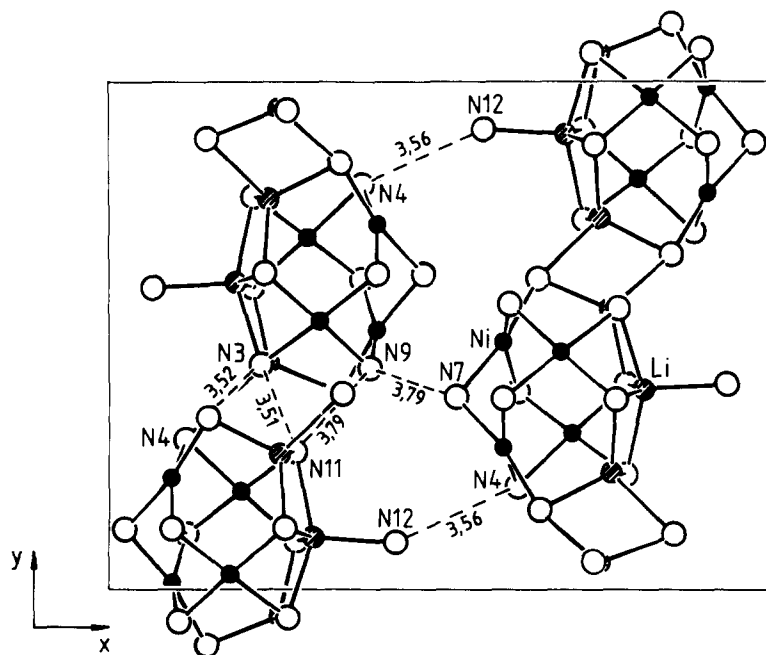


Abb. 5. Anordnung der ${}^1_\infty[\text{Li}_3\text{Ni}_4(\text{NH}_2)_9(\text{NH}_2)_{4/2} \cdot \text{NH}_3]$ -Stränge in der Elementarzelle von $\text{Li}_3\text{Ni}_4(\text{NH}_2)_{11} \cdot \text{NH}_3$.

TABELLE 12

Koordinationsverhältnisse und Abstände in Å zwischen den $\frac{1}{2}[\text{Li}_3\text{Ni}_4(\text{NH}_2)_9(\text{NH}_2)_{4/2}\cdot\text{NH}_3]$ -Strängen

N(2)–N(6)	3,41(3)	N(7)–N(9)	3,79(3)
N(3)–N(11)	3,51(3)	N(8)–N(1)	3,67(3)
N(3)–N(4)	3,52(3)	N(9)–N(11)	3,79(3)
N(4)–N(12)	3,56(4)		

Innerhalb der Ebene (100) findet man drei kurze Abstände $d(\text{N}–\text{N})$ längs [011] mit 3,51(3) Å, 3,53(3) Å und 3,79(3) Å und zwei weitere längs [001] mit 3,41(3) Å und 3,67(3) Å. Eine Analyse der Temperaturabhängigkeit der Lagen und Halbwertsbreiten entsprechender Schwingungsbanden konnte mit der Ramanmethode nicht durchgeführt werden, so dass ein experimenteller Nachweis von H-Brückenbindungen entfällt. Es sind jedoch nur schwache Brückenbindungen zu erwarten, da alle Abstände mit $d(\text{N}–\text{N}) \geq 3,41$ Å z.B. über denjenigen in festem NH_3 bei -196 °C mit $d(\text{N}–\text{N}) \geq 3,35$ Å liegen [23].

7. Strukturbeschreibung und Diskussion von $\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{NH}_2)_4\cdot\text{NH}_3$

Die Zuordnung der Stickstoffatome zu NH_2^- bzw. NH_3 erfolgt wie bei $\text{Li}_3\text{Ni}_4(\text{NH}_2)_{11}\cdot\text{NH}_3$ beschrieben. Nickel wird wiederum nahezu quadratisch planar von vier Amidionen umgeben. Zwei $[\text{Ni}(\text{NH}_2)_4]^{2-}$ -Ionen ordnen sich wie im Fall von $\text{Na}_2\text{Ni}(\text{NH}_2)_4\cdot 2\text{NH}_3$ [4] und $\text{M}_2\text{Ni}(\text{NH}_2)_4\cdot y\text{MX}\cdot z\text{MNH}_2$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) [1] jeweils parallel übereinander an. Wie bei allen Na-, K-, Rb- und Cs-Verbindungen bietet sich zur Beschreibung das Modell eines tetragonalen Prismas an, dessen Grund- und Deckfläche von $[\text{Ni}(\text{NH}_2)_4]^{2-}$ -Ionen gebildet werden. Diese beiden Ionen werden auch hier von vier Alkalimetallkationen verknüpft, die sich über den Mitten der Prismen-Rechteckflächen befinden. Sowohl Cs(1) als auch Cs(2) zeigen innerhalb ihrer ersten Stickstoff-Koordinationsphäre die vier kürzesten Cs–N-Abstände zu Amidionen desselben $[\text{Ni}_2(\text{NH}_2)_8]^{4-}$ -Prismas. Dies wird in den Abb. 6 und 7 dargestellt.

Während in $\text{Ni}(\text{NH}_2)_2$ [3] und $\text{Li}_3\text{Ni}_4(\text{NH}_2)_{11}\cdot\text{NH}_3$ noch ungewöhnlich kurze Abstände $d(\text{Ni}–\text{Ni})$ vorliegen, sind diese in $\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{NH}_2)_4\cdot\text{NH}_3$ mit $d(\text{Ni}–\text{Ni}) \geq 5,048$ Å gross. In Tabelle 13 sind Koordinationsverhältnisse und Abstände für $\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{NH}_2)_4\cdot\text{NH}_3$ zusammengefasst.

Die Stickstoffatome der NH_3 -Moleküle befinden sich näherungsweise über den Mitten der vier langen Kanten des tetragonalen Prismas und koordinieren so zwei Cs^+ -Ionen der einen und zwei weitere Cs^+ einer anderen $\text{Cs}_4\text{Ni}_2(\text{NH}_2)_8\cdot 4/2\text{NH}_3$ -Baueinheit. Wie nach der höheren Koordinationszahl (KZ) des NH_3 von $\text{KZ} = 4$ gegenüber $\text{KZ} = 1$ in den Amid-Ammoniakaten von Lithium und Natrium zu erwarten, ist der kürzeste Abstand in diesem Fall nicht derjenige zum NH_3 sondern zum NH_2^- .

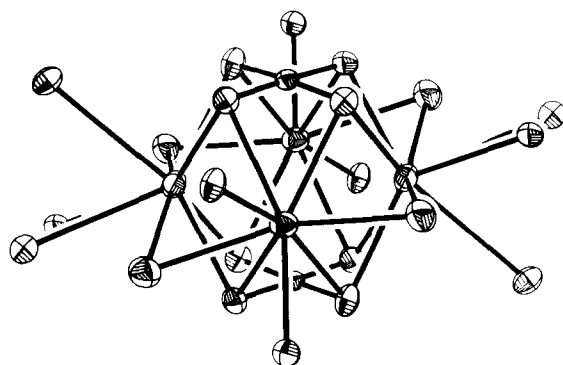
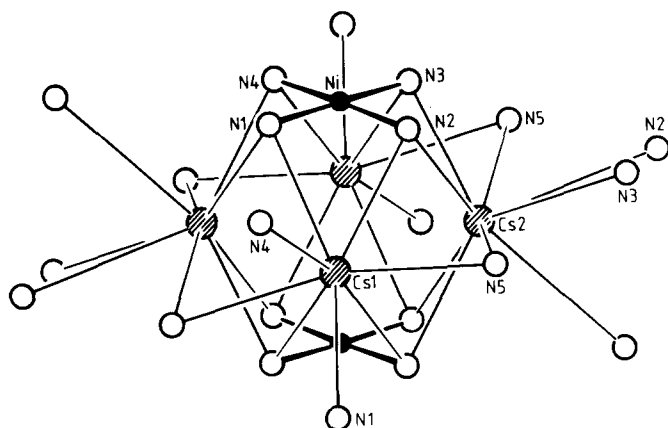


Abb. 6. $\text{Cs}_4\text{Ni}_2(\text{NH}_2)_8 \cdot 4/2\text{NH}_3$ -Baueinheit in $\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{NH}_2)_4 \cdot \text{NH}_3$: (oben) mit Kennzeichnung der Atome nach Tabelle 4; (unten) mit Ellipsoiden der thermischen Schwingung (40% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

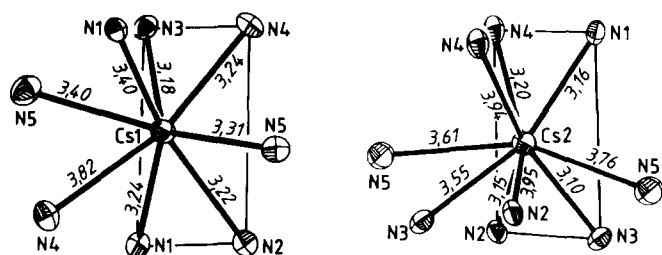


Abb. 7. Umgebung von Caesium durch Stickstoff in $\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{NH}_2)_4 \cdot \text{NH}_3$ (Kennzeichnung der Atome nach Tabelle 4).

Die Koordinationssphären der Caesiumatome sind in Abb. 7 wiedergegeben. Die Koordinationszahlen sind $\text{KZ}(\text{Cs}(1)) = 8$ und $\text{KZ}(\text{Cs}(2)) = 9$. Neben wenig strukturierten Cs–N-Abständen findet man Cs-umgebende N-Polyeder, die näherungsweise als stark deformierte zweifach (Cs(1)-Umgebung) bzw.

TABELLE 13

Koordinationsverhältnisse, Abstände in Å und Winkel in Grad für $\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{NH}_2)_4 \cdot \text{NH}_3$; N(1), N(2), N(3), N(4) \triangleq NH_2^- und N(5) \triangleq NH_3

Cs(1)–Cs(2)	3,943(1)	Cs(2)–Cs(1)	3,943(1)	Ni–Ni	5,048(2)	
Cs(1)–Cs(2)	4,095(1)	Cs(2)–Cs(1)	4,095(1)	Ni–2Ni	5,562(2)	
Cs(1)–Cs(2)	4,468(1)	Cs(2)–Cs(1)	4,468(1)	Ni–Ni	$\geq 7,066$	
Cs(1)–2Cs(1)	4,571(1)	Cs(2)–Cs(2)	5,512(1)			
Cs(1)–Cs(2)	5,576(1)	Cs(2)–Cs(2)	5,523(1)	\nlessdot Cs(1)–Ni–Cs(1)	98,3	
Cs(1)–Cs	$\geq 5,842$	Cs(2)–Cs(1)	5,576(1)	\nlessdot Cs(1)–Ni–Cs(2)	62,3–65,5	
		Cs(2)–Cs	$\geq 5,966$	\nlessdot Cs(2)–Ni–Cs(2)	95,1–105,3	
Cs(1)–Ni	3,836(2)	Cs(2)–Ni	3,730(2)			
Cs(1)–Ni	3,885(1)	Cs(2)–Ni	3,752(1)	Ni–N(1)	1,926(9)	
Cs(1)–Ni	$\geq 5,326$	Cs(2)–Ni	3,773(1)	Ni–N(2)	1,934(10)	
		Cs(2)–Ni	$\geq 5,107$	Ni–N(3)	1,937(9)	
				Ni–N(4)	1,941(8)	
Cs(1)–N(3)	3,181(5)	Cs(2)–N(3)	3,098(11)	Ni–N(5)	4,31(1)	
Cs(1)–N(2)	3,217(8)	Cs(2)–N(2)	3,146(9)	Ni–N	$\geq 4,53$	
Cs(1)–N(4)	3,236(9)	Cs(2)–N(1)	3,161(5)			
Cs(1)–N(1)	3,239(11)	Cs(2)–N(4)	3,204(9)	\nlessdot N(1)–Ni–N(2)	91,41(4)	
Cs(1)–N(5)	3,310(12)	Cs(2)–N(3)	3,550(8)	\nlessdot N(1)–Ni–N(4)	90,24(3)	
Cs(1)–N(1)	3,401(9)	Cs(2)–N(5)	3,613(11)	\nlessdot N(3)–Ni–N(2)	90,40(4)	
Cs(1)–N(5)	3,405(12)	Cs(2)–N(5)	3,758(8)	\nlessdot N(3)–Ni–N(4)	87,76(4)	
Cs(1)–N(4)	3,818(8)	Cs(2)–N(2)	3,907(9)	\nlessdot N(1)–Ni–N(3)	176,69(2)	
Cs(1)–N	$\geq 4,747$	Cs(2)–N(4)	3,936(12)	\nlessdot N(2)–Ni–N(4)	175,85(4)	
		Cs(2)–N	$\geq 4,621$			
N(1)–N(4)	2,74(1)	N(2)–N(3)	2,75(1)	N(3)–N(4)	2,69(1)	N(4)–N $\geq 3,87$
N(1)–N(2)	2,76(1)	N(2)–N(5)	3,50(2)	N(3)–N(5)	3,30(1)	
N(1)–N	$\geq 3,85$	N(2)–N(5)	3,67(1)	N(3)–N(5)	3,68(1)	
		N(2)–N	$\geq 3,87$	N(3)–N	$\geq 3,85$	

dreifach (Cs(2)-Umgebung) überdachte trigonale Prismen bezeichnet werden können.

Die Koordinationszahl für Caesium bezüglich Amid (bzw. Ammoniak) variiert mit $\text{KZ} = 6$ in $\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{NH}_2)_4 \cdot y\text{CsCN} \cdot z\text{CsNH}_2$ [1] bis $\text{KZ} = 12$ in $\text{CsCa}(\text{NH}_2)_3$ bzw. $\text{CsEu}(\text{NH}_2)_3$ [24] erheblich, was mit der geringen Ladungsdichte von Cs^+ zu erklären ist [25].

Trotz der relativ grossen Cs–Cs- und Cs–Ni-Abstände ist auch im Falle des $\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{NH}_2)_4 \cdot \text{NH}_3$ die formale Beschreibung eines M-Oktaeders (M = Ni bzw. Alkalimetall), der von einem N-Polyeder umgeben ist, sinnvoll. "Cs₄Ni₂-Oktaeder" sind von N-Polyedern aus 8 NH_2^- -Ionen und 4/2 NH_3 -Molekülen in Form eines tetragonalen Oktaederstumpfes umgeben. Beide Polyeder sind in Abb. 4 stilisiert dargestellt. Die Verwandtschaft zu den mehr oder weniger verzerrten N-Kuboktaedern der übrigen Nickelamide wird ersichtlich.

Die dreidimensionale Verknüpfung der Baueinheiten $\text{Cs}_4\text{Ni}_2(\text{NH}_2)_8 \cdot 4/2\text{-NH}_3$ erfolgt über Caesiumkationen und NH_3 -Moleküle. Durch die hohen Koordinationszahlen und die unregelmässige Koordination um Cs^+ erscheint das Verknüpfungsprinzip recht komplex. Zur vereinfachenden Beschreibung

soll Abb. 8 dienen, in der alle von einer $[\text{Cs}_4\text{Ni}_2(\text{NH}_2)_8 \cdot 4/2\text{NH}_3]$ -Einheit ausgehenden Bindungen zu nächsten Cs^+ -Nachbarn eingezeichnet sind.

Cs^+ -Ionen stellen den Kontakt mit den nächsten $[\text{Ni}_2(\text{NH}_2)_8]^{4-}$ -Nachbarn her. Von diesen ist zur Vereinfachung nur jeweils eine Rechteckfläche des tetragonalen Prismas dargestellt.

Sowohl Cs(1) als auch Cs(2) verknüpfen Amidionen von drei verschiedenen Einheiten $\text{Cs}_4\text{Ni}_2(\text{NH}_2)_8 \cdot 4/2\text{NH}_3$, während N(5) – bzw. NH_3 – vier Cs^+ von zwei verschiedenen Einheiten koordiniert.

In Abb. 9 wird die Anordnung der Baueinheiten $\text{Cs}_4\text{Ni}_2(\text{NH}_2)_8 \cdot 4/2\text{NH}_3$ zueinander auf eine pseudo-kubisch innenzentrierte Packung zurückgeführt.

Es sind tetragonale Prismen aus NH_2^- -Ionen mit Nickel im Zentrum von Grund- und Deckfläche und Caesium über den Zentren der Prismenrechteckflächen dargestellt. Die Metrik der gestrichelt eingezeichneten pseudo-kubischen (pk) Zelle zur monoklinen (m) ergibt sich wie folgt:

$$\vec{a}_{\text{pk}} = \vec{a}_{\text{m}} \quad \vec{b}_{\text{pk}} = \vec{b}_{\text{m}} \quad \text{und} \quad \vec{c}_{\text{pk}} = \vec{a}_{\text{m}} - \vec{c}_{\text{m}}$$

Die Gitterkonstanten dieser volumengleichen Zelle sind $a = 9,553 \text{ \AA}$; $b = 8,734 \text{ \AA}$; $c = 10,925 \text{ \AA}$ und $\beta = 92,13^\circ$. Aufgrund der Achsverhältnisse in der pseudo-kubischen Zelle von 1,09:1:1,25 findet man – bezogen auf die

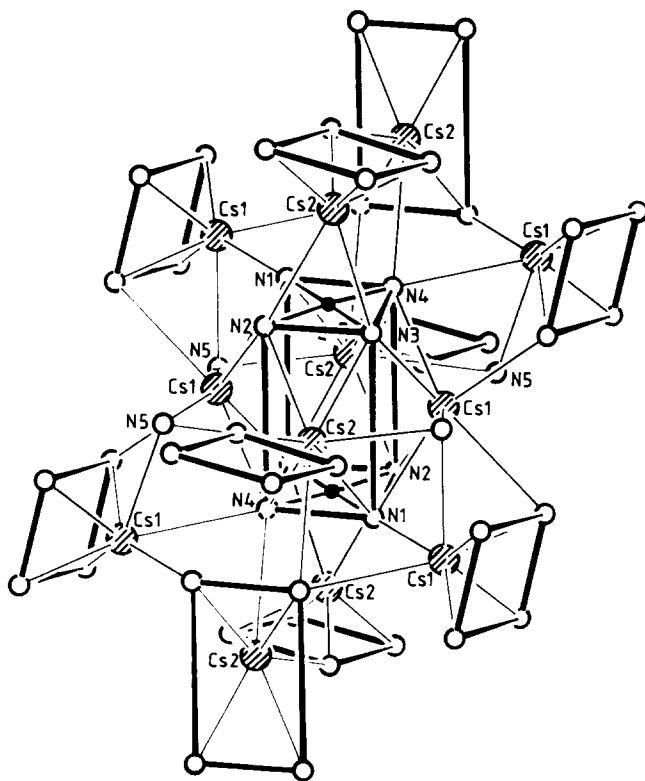


Abb. 8. Verknüpfung der $\text{Cs}_4\text{Ni}_2(\text{NH}_2)_8 \cdot 4/2\text{NH}_3$ -Baueinheiten in der Struktur von $\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{NH}_2)_4 \cdot \text{NH}_3$.

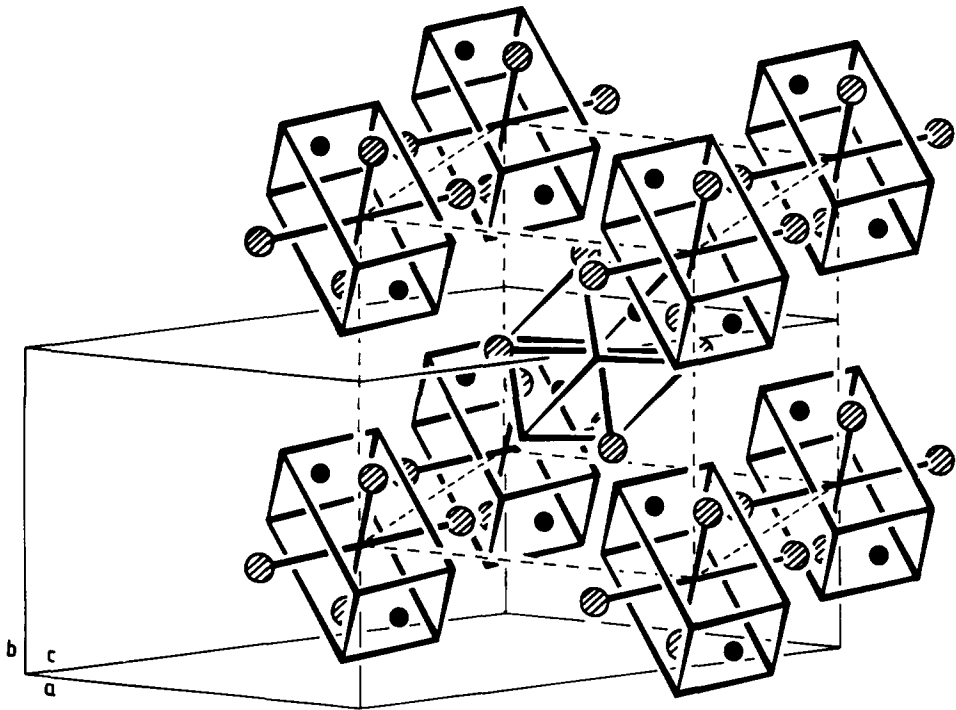


Abb. 9. Stilisierte Darstellung einer pseudo-kubisch innenzentrierten Anordnung von $\text{Cs}_4\text{Ni}_2(\text{NH}_2)_8 \cdot 4/2\text{NH}_3$ -Einheiten.

Packung der Baueinheiten – nicht die Koordinationszahl $8(+6)$ wie im Idealfall der kubisch innenzentrierten Kugelpackung, sondern die Koordinationszahl $10(+4)$ (vgl. Abb. 8). Grund- und Deckfläche der Prismen sind annähernd parallel zur Raumdiagonalen der pseudo-kubischen Zelle orientiert.

Hinweise auf H-Brückenbindungen geben "kurze" Abstände $d(\text{N}-\text{N})$ zwischen Amidionen und Ammoniakmolekülen mit $d(\text{N}-\text{H} \cdots \text{N}) = 3,30(1) \text{ \AA}$, $3,50(1) \text{ \AA}$, $3,67(1) \text{ \AA}$, $3,68(1) \text{ \AA}$ und $\geq 3,85 \text{ \AA}$. Ohne die Bestimmung aller H-Positionen oder nähere schwingungsspektroskopische Untersuchungen sind jedoch keine genaueren Aussagen zu H-Brückenbindungen möglich.

8. Schlussbemerkung

In der Reihe strukturell untersuchter Nickelamide $\text{Ni}(\text{NH}_2)_2$ [3], $\text{Li}_3\text{Ni}_4(\text{NH}_2)_{11} \cdot \text{NH}_3$, $\text{Na}_2\text{Ni}(\text{NH}_2)_4 \cdot 2\text{NH}_3$ [4] und $\text{CsNi}(\text{NH}_2)_4 \cdot \text{NH}_3$ findet man einheitlich die Ausbildung von N_{12} -Polyedern um M-Polyeder mit $\text{M} = \text{Ni}$ und Alkalimetall. Dabei nimmt der Grad der Verzerrung des N-Kuboktaeders von $\text{Ni}(\text{NH}_2)_2$ über die Li- zur Na-Verbindung hin zu, was in der Cs-Verbindung schliesslich zu tetragonalen Oktaederstümpfen aus Stickstoffatomen führt; (vgl. Abb. 4). Die N-Polyeder stellen somit Kompromisse dar, in denen die strukturbestimmenden quadratisch planaren $[\text{Ni}(\text{NH}_2)_4]^{2-}$ -Ionen über dicht

gepackte NH_2^- -Ionen bzw. NH_3 -Moleküle verknüpft werden. Der Einfluss zunehmender Ionenradien und Koordinationszahlen der Alkalimetallionen geht einher mit dem Grad der Abweichung vom Idealfall eines Kuboktaeders, der bekanntlich einen Ausschnitt aus der kubisch dichten Kugelpackung darstellt.

Dank

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

Literatur

- 1 J. Bock und H. Jacobs, *J. Less-Common Met.*, 137 (1988) 105.
- 2 J. Bock, *Dissertation*, Universität Dortmund, 1986.
- 3 A. Tenten und H. Jacobs, *J. Less-Common Met.*, 170 (1991) 185.
- 4 A. Tenten und H. Jacobs, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- 5 B. Harbrecht, *Dissertation*, Universität Aachen, 1982.
- 6 H. Jacobs und B. Harbrecht, *J. Less-Common Met.*, 85 (1982) 86.
- 7 H. Jacobs und B. Harbrecht, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 518 (1984) 87.
- 8 B. Harbrecht und H. Jacobs, unveröffentlichte Ergebnisse, private Mitteilung, 1990.
- 9 B. Harbrecht und H. Jacobs, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 546 (1987) 48.
- 10 H. Jacobs, A. Schardey und B. Harbrecht, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 555 (1987) 43.
- 11 F. O. Schröder und H. Jacobs, unveröffentlichte Ergebnisse, private Mitteilung, 1991.
- 12 H. Jacobs, K. Jänichen, C. Hadenfeldt und R. Juza, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 531 (1985) 125.
- 13 J. Bock und H. Jacobs, unveröffentlichte Ergebnisse, private Mitteilung, 1989.
- 14 H. Jacobs und D. Schmidt, *Curr. Top. Mater. Sci.*, 8 (1982) 379–425.
- 15 R. Hara, *Jpn. Sci. Rev., Ser. 1*, 1 (1949) 32.
- 16 G. Heymer und A. Schneider, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 302 (1959) 306.
- 17 W. Biltz, *Raumchemie Fester Stoffe*, Verlag Leopold Voss, Leipzig, 1934.
- 18 M. G. Sheldrick, *SHELXTL-PLUS (release 3.43) for Nicolet R3m/V Crystallographic Research Systems. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data*, Siemens Analytical X-ray Instruments, Inc., 1988.
- 19 B. A. Frenz, in H. Schenk, R. Althof-Hazekamp, H. van Koningsveld und G. C. Bassi (eds.), *Computing in Crystallography*, Delft University Press, Delft, 1978, p. 64.
- 20 Firma E. Merck, Darmstadt, *Komplexometrische Bestimmungen mit Titriplex* (ohne Jahresangabe und Verlag).
- 21 W. Sachsse und R. Juza, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 259 (1949) 278.
- 22 G. Linde und R. Juza, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 409 (1974) 199.
- 23 J. W. Reed und P. M. Harris, *J. Chem. Phys.*, 35 (1961) 1730.
- 24 H. Jacobs und J. Kockelkorn, *J. Less-Common Met.*, 81 (1981) 143.
- 25 M. Nagib, E. von Osten und H. Jacobs, *Atomkernenergie*, 43 (1983) 47.
- 26 R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A*, 32 (1976) 751.