

## Die Kristallstruktur eines polynuklearen Co(II)-Komplexes in $\text{Cs}_2[\text{Co}_3(\text{N}_3)_8]$

Franz A. Mautner<sup>a</sup>, Harald Krischner<sup>a, \*</sup> und Christoph Kratky<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Abteilung für Struktur-  
forschung, Technische Universität Graz, A-8010 Graz, Österreich

<sup>b</sup> Institut für Physikalische Chemie, Universität Graz, A-8010 Graz, Österreich

(Eingegangen 27. Juni 1987. Angenommen 5. Juli 1987)

### *The Crystal Structure of a Polynuclear Co(II)-Complex in $\text{Cs}_2[\text{Co}_3(\text{N}_3)_8]$*

$\text{Cs}_2[\text{Co}_3(\text{N}_3)_8]$  crystallizes monoclinic,  $a = 1123.8(3)$ ,  $b = 568.4(2)$ ,  $c = 1542.6(4)$  pm,  $\beta = 107.37(2)^\circ$ , space group  $\text{P}2_1/\text{n}$ ,  $Z = 2$ . The crystal structure was determined by single crystal X-ray diffraction,  $R_w = 0.069$ . Co-atoms are coordinated octahedrally to six azide groups and form polynuclear complexes of composition  $[\text{Co}_3(\text{N}_3)_8]^{2-}$ . The complex anions share edges and are connected to infinite chains running along the  $b$ -axis direction. Cesium is irregularly surrounded by azide groups.

(Keywords: Azide; Cesium; Cobalt; Complex; Crystal structure).

### Einleitung

Übergangsmetallazide sind im allgemeinen sehr unbeständige Verbindungen. Sie zersetzen sich rasch durch Hydrolyse und sind in den meisten Fällen hoch explosiv. Wesentlich stabiler sind Koordinationsverbindungen der Übergangsmetalle mit Azidgruppen als innere Liganden, wobei man zwischen Komplexen unterscheiden muß, die ausschließlich Azidgruppen als Liganden enthalten und Gemischtligandenkomplexen [1]. Azidokomplexe können negative Ladungen tragen, wie in  $\text{Cs}_2[\text{Zn}(\text{N}_3)_4]$  [2] oder in  $\text{Cs}_4[\text{Ni}(\text{N}_3)_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [3]. Sie können positiv geladen sein, wie in  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{N}_3)](\text{N}_3)_2$  [4], in der eine Azidgruppe als innerer Ligand des Co(III)-Komplexes fungiert und die beiden anderen Azidgruppen nicht zu Cobalt koordiniert sind. Azidokomplexe können auch keine Ladung tragen, wie an den Beispielen  $[(\text{NH}_3)_2\text{Cu}(\text{N}_3)_2]$  [5] und  $[\text{Zn}(\text{N}_3)_2 \cdot 2\text{Pyridin}]$  [6] gezeigt wurde.

Von Cobalt sind in wäßriger Lösung und in Festkörpern die komplexen Ionen  $[\text{Co}(\text{II})(\text{N}_3)_4]^{2-}$  [7] sowie  $[\text{Co}(\text{III})(\text{N}_3)_6]^{3-}$  [8] nachgewiesen

worden. Außerdem sind eine größere Anzahl von Gemischtligandenkomplexen des Co(III) [9] sowie Azido-Chelatcobalt(III)-Komplexe [10] untersucht worden.

### Experimenteller Teil

Die Darstellung des komplexen Caesium-Cobalt-Azides erfolgte aus wäßriger Lösung nach einer von *Dobramysl* [11] beschriebenen Methode. Da Cobaltazide zu den am höchsten explosiven Metallaziden zählen, ist besondere Vorsicht beim Umgang mit Cobalt-haltigen Azidlösungen geboten.

Die von uns untersuchten Kristalle waren dunkelviolette Nadeln der Zusammensetzung  $\text{Cs}_2[\text{Co}_3(\text{N}_3)_8]$ . Sie waren häufig verzwillingt und zersetzten sich langsam an Luft und bei Röntgenbestrahlung. Für die Strukturuntersuchung fand das Bruchstück einer flachen Nadel Verwendung, das optisch und röntgenographisch auf seine Homogenität geprüft wurde. Die Röntgenuntersuchungen erfolgten auf einem modifizierten Stoe Vierkreisdiffraktometer. Wichtige experimentelle Daten und Meßparameter sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die Gitterkonstanten wurden durch „least-squares“-Anpassung an 31 ausgewählte Reflexe verfeinert, als Raumgruppe  $P2_1/n$  bestimmt. Eine teilweise Zersetzung des Kristalles während der Datensammlung wurde anhand der Standardreflexe festgestellt, deren Intensitäten im Verlauf der Messung kontinuierlich auf 52% abfielen. Dies wirkte sich ungünstig auf die Meßstatistik aus und beeinträchtigte vor allem die Standardabweichungen der Daten. Trotz dieser Erschwernis ist die Struktur ohne Zweifel richtig bestimmt worden.

Die Datenreduktion beinhaltete neben einer  $L_p$ -Korrektur auch eine Anpassung der Meßdaten mit Hilfe der Standardreflexe. Wegen der Kleinheit des Kristalles wurde keine Absorptionskorrektur durchgeführt. Die Struktur ließ sich problemlos mit *Patterson*methoden lösen. Die Verfeinerung der Strukturdaten erfolgte mittels „least-squares“-Methoden ( $F$ -Werte) und Differenzfouriersynthesen. Die Metallatome wurden mit anisotropen Temperaturkoeffizienten verfeinert, die Stickstoffatome mit isotropen. Bei den letzten Verfeinerungszyklen wurden einige durch Extinktion beeinträchtigte Reflexe ausgeschlossen. Die in Tabelle 1 angegebenen Restelektronendichten traten ausschließlich in unmittelbarer Nähe der Schweratome auf.

Folgende Computerprogramme wurden zur Auswertung herangezogen: SHELX 76 und 86 [12, 13], XRAY [14] und ORTEP [15]. Alle Berechnungen wurden auf einer UNIVAC 1100/81 am Rechenzentrum Graz durchgeführt.

Die Liste der beobachteten und berechneten Strukturaktoren können vom zweiten Autor angefordert werden.

### Beschreibung der Struktur und Diskussion

Die Cobaltatome werden von sechs Endstickstoffatomen der Azidgruppen umgeben. Die Koordinationspolyeder sind etwas verzerrte Oktaeder, die sich für Co (1) und Co (2) unterscheiden. Die Oktaeder um Co (1) sind über je zwei gegenüberliegende Kanten mit vier Oktaedern um Co (2) verknüpft. Je zwei Oktaeder um Co (2) haben eine gemeinsame Kante und sind um ein Symmetriezentrum angeordnet. Zwei weitere Kanten verbinden die Oktaeder um Co (2) mit Oktaedern um Co (1). Es bilden sich dadurch Ketten von Einfachoktaedern um Co(1) und

Tabelle 1. Zusammenfassung experimenteller Parameter und Meßdaten

Chemische Formel	$\text{Cs}_2[\text{Co}_3(\text{N}_3)_8]$
Molekülmasse	778,77
Gitterkonstanten $a$	1 123,8 (3) pm
$b$	568,4 (2) pm
$c$	1 542,6 (4) pm
$\beta$	107,37 (2)°
$V$	940,43 · 10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n
$Z$	2
beobachtete/berechnete Dichte	2,74 (2)/2,75 Mg · m <sup>-3</sup>
$F(000)$	696
Instrument	STOE-Vierkreisdiffraktometer
Strahlung	MoK $\alpha$ , $\lambda = 71,069$ pm
	Graphitmonochromator
ungefähre Kristallabmessungen	0,200 × 0,024 × 0,044 mm <sup>3</sup>
Meßtemperatur	298 (2) K
Meßbereich	3 ≤ 2 $\Theta$ ≤ 55°
	$h, k, l$ : -14, 0, 0/14, 7, 20
Scanmodus	$\omega/2\Theta$ , $\Delta\omega = 1,2^\circ$
Anzahl/Frequenz der Standardreflexe	3/100
Anzahl der unabhängigen Reflexe	1 704
Anzahl der signifikanten Reflexe	
[ $F_0 \geq 4\sigma(F_0)$ ]	918
Atomare Streufaktoren	International Tables (1974)
Anzahl der Parameter	73
Linearer Absorptionskoeffizient	$\mu(\text{MoK}\alpha) = 6,43$ mm <sup>-1</sup>
$R/R_w$ -Wert	0,089/0,069
Gewichtssystem	2,36 · $\sigma^{-2}(F_0)$
Wellung der letzten $\Delta F$ -	- 1,9 · 10 <sup>-6</sup> /3,1 · 10 <sup>-6</sup> e · pm <sup>-3</sup>
Fourier-Synthese	

Tabelle 2. Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope bzw. äquivalente isotrope Temperaturkoeffizienten ( $U$ -Werte in pm<sup>2</sup>). „Least-squares“-Standardabweichungen in Klammern. Die äquivalenten isotropen Temperaturkoeffizienten der anisotrop verfeinerten Metallatome wurden als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors berechnet und entsprechen einem isotropen Temperaturfaktor der Form  $t = \exp(-8\pi^2 u \cdot \sin^2 \Theta / \lambda^2)$

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U$
Cs 1	1 027 (1)	1 675 (3)	1 541 (1)	474 (11)
Co 1	5 000	0	0	132 (21)
Co 2	- 3 937 (2)	5 003 (5)	1 046 (2)	149 (16)
N 11	- 3 314 (13)	8 112 (30)	611 (11)	141 (38)
N 12	- 2 308 (15)	8 493 (35)	535 (11)	261 (44)
N 13	- 1 302 (17)	8 719 (38)	484 (14)	441 (56)
N 21	- 5 836 (12)	6 701 (31)	281 (10)	115 (35)
N 22	- 6 609 (14)	6 550 (33)	672 (12)	243 (42)
N 23	- 7 392 (16)	6 509 (39)	1 028 (14)	416 (52)
N 31	- 4 817 (12)	1 861 (30)	1 233 (10)	139 (37)
N 32	- 5 407 (13)	1 620 (34)	1 752 (11)	209 (40)
N 33	- 5 964 (15)	1 372 (35)	2 289 (13)	348 (49)
N 41	- 4 031 (15)	6 284 (34)	2 306 (13)	327 (49)
N 42	- 3 443 (13)	7 531 (26)	2 845 (11)	121 (40)
N 43	- 2 937 (15)	8 730 (35)	3 443 (13)	333 (50)

Tabelle 3. *Interatomare Abstände (pm) und Winkel (Grad) in Cs<sub>2</sub>[Co<sub>3</sub>(N<sub>3</sub>)<sub>8</sub>]*

	M—N	M—N—N		M—N	M—N—N
Cs—N13 (d)	313 (3)	135 (1)	Co (2)—N11	208 (2)	127 (1)
Cs—N33 (b)	324 (3)	117 (1)	Co (2)—N21	232 (3)	114 (1)
Cs—N33 (f)	324 (2)	126 (1)	Co (2)—N21 (h)	221 (2)	122 (1)
Cs—N13 (e)	324 (2)	116 (1)	Co (2)—N31	210 (2)	125 (1)
Cs—N41 (g)	326 (3)	84 (1)	Co (2)—N41	211 (2)	135 (1)
Cs—N42 (g)	335 (2)	mittel N	Co (2)—N43 (g)	214 (2)	134 (1)
Cs—N23 (b)	349 (2)	129 (1)			
			N12—N11	119 (2)	
Cs—N33 (g)	352 (2)	111 (1)	N12—N13	116 (3)	175 (2)
Cs—N23 (g)	360 (4)	110 (1)	N22—N21	120 (3)	
Cs—N23 (c)	364 (2)	125 (1)	N22—N23	117 (3)	176 (2)
Cs—N43 (g)	367 (2)	drittes N	N32—N31	119 (3)	
			N32—N33	119 (3)	178 (1)
Co (1)—N11 (c, e)	214 (2)	127 (1) 2 ×	N42—N41	114 (2)	
Co (1)—N21 (c, e)	220 (2)	125 (1) 2 ×	N42—N43	115 (3)	173 (2)
Co (1)—N31 (a, b)	213 (2)	128 (1) 2 ×			

Folgende Symmetrieoperationen fanden Verwendung: (a)  $-x, -y, -z$ ; (b)  $1+x, y, z$ ; (c)  $1+x, -1+y, z$ ; (d)  $x, -1+y, z$ ; (e)  $-x, 1-y, -z$ ; (f)  $-1/2-x, 1/2+y, 1/2-z$ ; (g)  $-1/2-x, -1/2+y, 1/2-z$ ; (h)  $-1-x, 1-y, -z$ ; (k)  $x, 1+y, z$ ; (m)  $-1+x, 1+y, z$ ; (n)  $-1+x, y, z$

Doppeloktaedern um zwei Co (2)-Atome, die in Richtung der *b*-Achse verlaufen.

Co (1) hat zu vier Co (2)-Atomen Abstände von 331 (1) pm, Co (2) hat außerdem zu einem weiteren Co (2)-Atom einen Abstand von 339 (5) pm. Die unendlichen Ketten des polynuklearen Komplexes  $[\text{Co}_3(\text{N}_3)_8]^{2-}$  sind über Azidgruppen mit Nachbarketten zu Schichten verbunden, zwischen denen sich die Caesiumionen befinden.

Die Caesiumionen werden unregelmäßig von Azidgruppen umgeben. Beschränkt man sich auf Cs—N-Abstände bis zu 350 pm, so befinden sich sechs Azidgruppen in unmittelbarer Umgebung des Caesiums, wobei das Mittelstickstoffatom einer Azidgruppe (N42) einen kürzeren Abstand zu Caesium aufweist als die Endstickstoffatome anderer Azidgruppen. Kurze Abstände von Mittelstickstoffatomen der Azidgruppen zum Zentralatom sind nicht ungewöhnlich und wurden in einer Reihe weiterer komplexer Caesiumazide beobachtet [16]. Erweitert man die Grenze für Cs—N-Abstände auf 370 pm, so befinden sich neun Azidgruppen in der Umgebung der Caesiumionen, wobei alle drei N-Atome der Azidgruppe 4 innerhalb dieser Grenze liegen. Eine nochmalige Erweiterung der Cs—N-Abstände bis 450 pm bringt keine weiteren Azidgruppen, nur acht

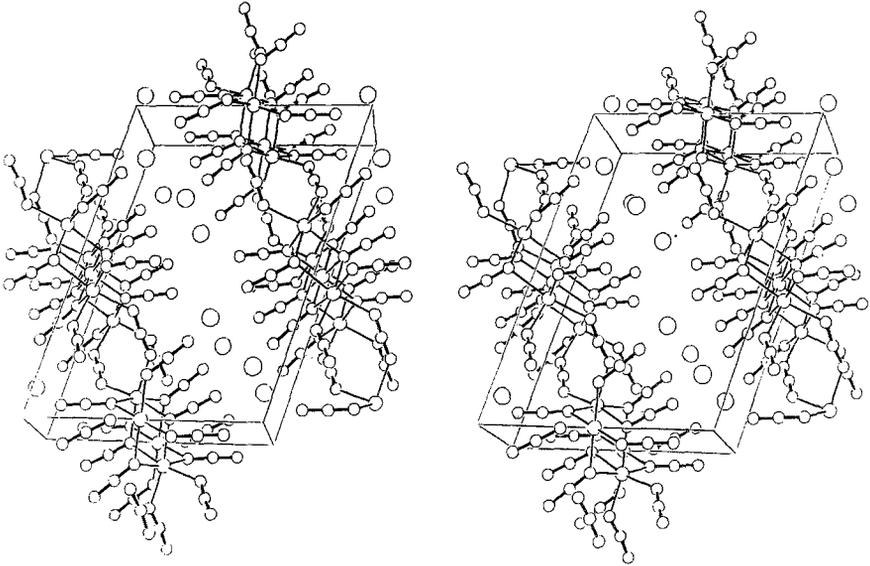


Abb. 1. Stereobild (ORTEP) der Kristallstruktur des  $\text{Cs}_2[\text{Co}_3(\text{N}_3)_8]$ , Blickrichtung  $[010]$

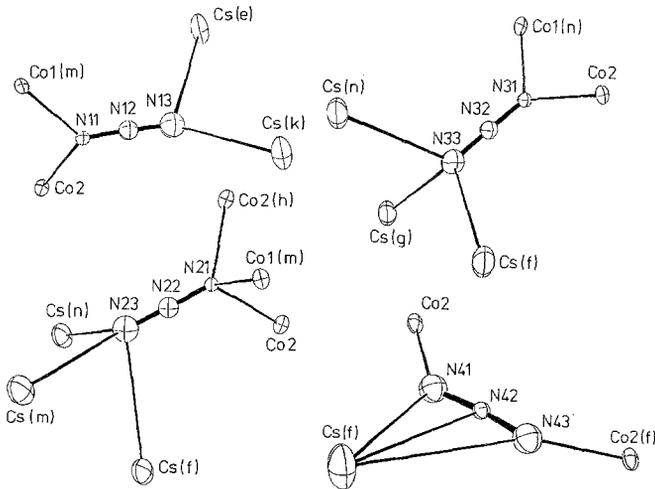


Abb. 2. Koordinationen der Azidgruppen; die Buchstaben in Klammer beziehen sich auf die Symmetrieeoperationen der Tabelle 3

Mittelstickstoffatome von bereits berücksichtigten Azidgruppen fallen in diesen Bereich.

Die vier Azidgruppen unterscheiden sich in ihrer Umgebung, jede Azidgruppe ist mit beiden Endatomen zu Metallatomen koordiniert. Die Koordinationen der Azidgruppen sind in Abb. 2 dargestellt. Es ist bemerkenswert, daß die zu Cobalt koordinierten Stickstoffatome sieben bis zehn benachbarte Stickstoffatome haben, die zu Caesium koordinierten nur ein bis zwei.

Die Endstickstoffatome N21 haben zu Co(1) und zu Co(2) deutlich längere Abstände als die übrigen N-Atome. Dadurch werden die  $\text{Co}(\text{N}_3)_6$ -Oktaeder in einer Richtung gestreckt. Die Co—N—N-Bindungswinkel betragen im Mittel 127(5) Grad und sind damit vergleichbar mit Winkeln in anderen Azidverbindungen [17].

### Dank

Dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung in Österreich danken wir für die Förderung dieser Arbeit. Herrn Prof. H. P. Fritzer danken wir für die Überlassung der Kristalle.

### Literatur

- [1] Fair HD, Walker RF (1977) *Energetic materials*, vol 1. Plenum Press, New York
- [2] Platzer GF, Krischner H (1975) *Z Kristallogr* 141: 363
- [3] Maier HE, Krischner H, Paulus H (1981) *Z Kristallogr* 157: 277
- [4] Palenik GJ (1964) *Acta Cryst* 17: 360
- [5] Agrell I (1966) *Acta Chem Scand* 20: 1281
- [6] Agrell I (1970) *Acta Chem Scand* 24: 1247
- [7] Forster D (1966) *Inorg Chem* 5: 1510
- [8] Cotton FA, Goodgame M (1961) *J Am Chem Soc* 83: 1777
- [9] Siebert H, Macht R (1982) *Z Anorg Allg Chem* 489: 77; Siebert H, Macht R (1983) *Z Anorg Allg Chem* 502: 171; Linhard M, Weigel M (1950) *Z Anorg Allg Chem* 263: 245; Linhard M, Weigel M, Flygare H (1950) *Z Anorg Allg Chem* 263: 233; Castellano A (1982) *Acta Cryst B* 24: 1928; Druding LF, Sancilio FD (1974) *Acta Cryst B* 30: 2386; Padmanabhan VM, Balasubramanian R, Muralidharan KV (1968) *Acta Cryst B* 24: 1638
- [10] Beck W, Kemmerich T, Böhme H (1979) *Z Naturforsch* 34B: 200
- [11] Dobramysl W (1975) Dissertation, Techn Universität Graz
- [12] Sheldrick GM (1976) A program for crystal structure determination. University of Cambridge, England
- [13] Sheldrick GM (1986) SHELXS 86. Universität Göttingen, Federal Republic of Germany
- [14] Stewart JM (1976) The X-ray system. Techn Report TR-446. University of Maryland, College Park, MD, U.S.A.
- [15] Johnson CK (1965, 1976) ORNL-3794, Oak Ridge, TN, U.S.A.
- [16] Krischner H, Saracoglu AI, Mautner FA, Kratky Ch (1983) *Z Kristallogr* 165: 85
- [17] Krischner H (1985) *Monatsh Chem* 116: 189