

Die Kristallstruktur von $\text{Cs}_5\text{Eu}(\text{N}_3)_8$

Franz A. Mautner und **Harald Krischner** *

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Abteilung für Strukturforschung,
Technische Universität Graz, A-8010 Graz, Österreich

The Crystal Structure of $\text{Cs}_5\text{Eu}(\text{N}_3)_8$

Summary. The crystal structure of pentacesium octaazidoeuropiate(III), $\text{Cs}_5\text{Eu}(\text{N}_3)_8$, was determined by single crystal X-ray diffraction: orthorhombic, $a = 16.811(4)$, $b = 16.860(5)$, $c = 16.964(3)$ Å, space group Pbc_a, $Z = 8$, 2310 observed reflections, $R = 0.048$. Europium atoms are coordinated to eight azide groups, the coordination polyhedra have no azide groups in common. Four cesium atoms are surrounded by eight, one by seven azide groups. The azide groups are symmetric with mean N–N-distances of 1.17(1) Å.

Keywords. Azide; Cesium; Crystal structure; Europium; Rare earth.

Einleitung

Über Kristallstrukturen komplexer Azidoverbindungen der seltenen Erden liegen nur wenige Untersuchungen vor. Nur an zwei Azidokomplexen, bei denen sich ausschließlich Azidgruppen in erster Koordinationssphäre um die Seltenerd-Kationen befinden, wurden bisher Strukturuntersuchungen vorgenommen. Beide Kristallstrukturen enthalten mehratomige Azidokomplexe mit unterschiedlichem Koordinationsverhalten.

In der monoklinen Verbindung der Zusammensetzung $\text{Cs}_2\text{Nd}(\text{N}_3)_5$ werden die Neodymatome von je acht Azidgruppen in Form trigonaler Prismen mit zwei weiteren Atomen über den rechteckigen Prismenflächen umgeben. Die Koordinationspolyeder um Neodym sind über gemeinsame Stickstoffatome mit drei weiteren Nd-Polyedern zu Aggregaten verknüpft, die ihrerseits über gemeinsame Azidgruppen dreidimensional vernetzt sind [1]. Die Caesiumatome befinden sich zwischen den $\text{Nd}(\text{N}_3)_8$ -Polyedern und werden unregelmäßig von sechs oder acht Azidgruppen umgeben. Einige Mittelatome der N_3 -Gruppen befinden sich näher am Caesium als die Endatome.

Die zweite Verbindung hat die Zusammensetzung $\text{Cs}_3\text{La}(\text{N}_3)_6$ und kristallisiert triklin. Die Lanthanatome werden von neun Azidgruppen umgeben, je zwei La-Atome sind über zwei gemeinsame Stickstoffatome zu vieratomigen Ringen verknüpft. Diese beiden La-Atome haben auch zwei Azidgruppen gemeinsam, wodurch sich ein achtatomiger Ring ausbildet, der etwa senkrecht zum planaren vieratomigen Ring steht. Die vierfach verknüpften Lanthan-Azidoaggregate sind über zwei wei-

tere Azidgruppen mit Nachbaraggregaten verbunden und schichtweise angeordnet. Die Caesiumatome befinden sich zwischen den Lanthan-Azidoaggregaten und werden unregelmäßig von sieben, acht oder neun Azidgruppen umgeben, wobei auch Koordinationen zu Mittelstickstoff-Atomen der Azidgruppen beobachtet wurden [2].

Als dritte Verbindung der seltenen Erden soll in dieser Arbeit $\text{Cs}_5\text{Eu}(\text{N}_3)_8$ untersucht werden.

Experimentelles

Präparation

In 10 ml einer bei 4 °C gesättigten wäßrigen Caesiumazidlösung (ca. 12 mmol) werden 0.15 g frisch geglühtes Europiumoxid (Eu_2O_3 , 99.5%) unter Einleiten von HN_3 gelöst. Die klare Lösung wird bei Raumtemperatur über Schwefelsäure vorsichtig eingeeengt. Aus der konzentrierten Lösung kristallisieren beim langsamen Abkühlen (bis 4 °C) intensiv gelb gefärbte Kristalle von $\text{Cs}_5\text{Eu}(\text{N}_3)_8$ aus.

Analyse: ber. (gef.), Cs: 57.66% (58.35%), Eu: 13.18% (12.87%), N:29.16% (28.78%).

Kristallstrukturbestimmung

Ein Kristallstück mit den in Tabelle 1 angegebenen Abmessungen wurde in eine Glaskapillare eingeschmolzen und auf einem modifizierten STOE-Vierkreisdiffraktometer bei Raumtemperatur gemessen. Die Verfeinerung der Zelldimension erfolgte durch Least-squares-Anpassung an die Einstellwinkel von 38 Reflexen ($9 < 2\theta < 19^\circ$). Die Datensammlung erfolgte mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$, Graphitmonochromator) im 2θ -Bereich von 3 bis 55° und beinhaltete ein Viertel des

Tabelle 1. Angaben zur Strukturbestimmung von $\text{Cs}_5\text{Eu}(\text{N}_3)_8$

Formel	$\text{Cs}_5\text{Eu}(\text{N}_3)_8$
Relative Molmasse	1 152.65
Gitterkonstanten	$a = 16.811(4) \text{ \AA}$ $b = 16.860(5) \text{ \AA}$ $c = 16.964(3) \text{ \AA}$ $V = 4 808.4(8) \text{ \AA}^3$
Raumgruppe	Pbca (Nr. 61)
Z	8
$F(000)$	4 008
Berechnete Dichte	3.18 Mg m^{-3}
Meßtemperatur	300 K
Kristallabmessungen	etwa $0.17 \times 0.19 \times 0.20 \text{ mm}^3$
Meßbereich	$3 < 2\theta < 55^\circ$; hkl : 0, 0, 0/21, 21, 22
Abtastmodus	ω -scan, $\Delta\omega = 1.4^\circ$
Anzahl/Frequenz der Standardreflexe	6/100
Beobachtete Reflexe [$F_0 > 4\sigma(F_0)$]	2 310
Anzahl der verfeinerten Parameter	271
Linearer Absorptionskoeffizient	$\mu(\text{MoK}\alpha) = 10.06 \text{ mm}^{-1}$
$R_1: \sum(F_0 - F_c) / \sum F_0 $	0.048
$R_2: [\sum \omega F_0 - F_c ^2 / \sum w F_0 ^2]^{1/2}$	0.049
Gewichtsfunktion	$3.113 \cdot \sigma^{-2}(F_0)$
Maximale Restelektronendichte	$1.7 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$

reziproken Raumes. Die Reflexe wurden im ω -Scan-Modus vermessen. Wichtige experimentelle Daten und die Gitterkonstanten sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die Datenreduktion umfaßte LP- und Absorptionskorrektur [3]. Die Struktur wurde mit Schweratommethoden und Differenz-Fouriersynthesen gelöst. Die Verfeinerung konvergierte nach Berücksichtigung anisotroper Schwingungstensorkomponenten für alle Atome bei einem R -Wert von 0.048 bzw. R_w -Wert von 0.049. Die Lageparameter der Atome sowie äquivalente isotrope Temperaturkoeffizienten sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Alle Berechnungen wurden mit einem DIGITAL EQUIPMENT CORPORATION VAX 750 Rechner durchgeführt. Es fanden die Programme SHELX [4], SHELXS [5], XRAY SYSTEM [6] und DIFABS [7] Verwendung. Für Atomformfaktoren siehe [8].

Beschreibung der Struktur und Diskussion

Eine stereoskopische Darstellung der Struktur ist in Abb. 1 gegeben, die Koordination um Europium zeigt Abb. 2. Europium wird von acht Azidgruppen umgeben, die in Form eines nur wenig verzerrten Antiprismas angeordnet sind. Der mittlere $\text{Eu}-\text{N}$ -Abstand beträgt $2.50(5) \text{ \AA}$, der mittlere Bindungswinkel wurde mit $126(5)^\circ$ bestimmt. Die $\text{Eu}(\text{N}_3)_8$ -Polyeder haben keine gemeinsamen Azidgruppen.

Die fünf Caesiumatome werden von sieben oder acht Azidgruppen unregelmäßig umgeben, die $\text{Cs}-\text{N}$ -Abstände schwanken zwischen 3.09 und 3.62 \AA . Es ist schwierig, eine Abstandsgrenze festzulegen, innerhalb der man von einer „Koordination“ sprechen kann. Die Azidgruppen sind nämlich in einigen Fällen mit mehr als einem Stickstoffatom innerhalb dieser Abstandsgrenze. Bei einigen Azidgruppen (in Tabelle 3 mit [M] gekennzeichnet), befinden sich Mittelatome der N_3 -Gruppen näher am Caesium als die dazugehörigen Endatome. Dies widerspricht der Feststellung, daß die negative Ladung der Azidgruppen an den Endatomen lokalisiert ist. Nur bei großen Zentralatomen wie Caesium sind Mittelstickstoffatome häufig näher am Zentralatom als die Endatome [9]. Das läßt sich durch die Annahme erklären, daß sich die drei Stickstoffatome einer Azidgruppe bei großen Zentralatomen wie ein einziger Ladungsträger verhalten.

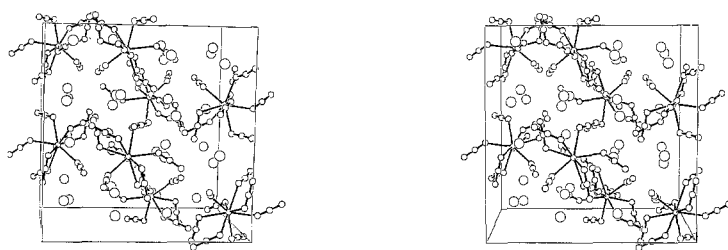


Abb. 1. Stereozzeichnung der Elementarzelle von $\text{Cs}_5\text{Eu}(\text{N}_3)_8$ in Richtung der b -Achse (Atome: $\text{Cs} > \text{N} > \text{Eu}$)

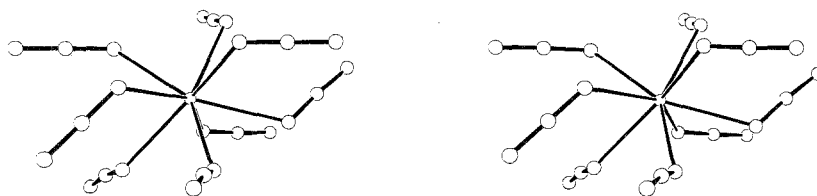


Abb. 2. Stereozzeichnung eines Koordinationspolyeders um Europium

Tabelle 2. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturkoeffizienten ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $\text{Cs}_5\text{Eu}(\text{N}_3)_8$ (U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors [$T = \exp(-2\pi^2 U_{eq} \sin^2 \theta / \lambda^2)$])

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Eu 1	863(1)	3 537(1)	6 191(1)	28(1)
Cs 1	3 878(1)	3 362(1)	3 598(1)	42(1)
Cs 2	3 640(1)	3 706(1)	766(1)	48(1)
Cs 3	1 314(1)	3 787(1)	3 265(1)	50(1)
Cs 4	6 328(1)	5 828(1)	3 632(1)	49(1)
Cs 5	1 474(1)	1 002(1)	3 942(1)	52(1)
N 11	584(13)	2 963(14)	4 812(14)	49(15)
N 12	177(13)	2 392(14)	4 779(14)	39(16)
N 13	-227(18)	1 824(16)	4 704(16)	71(22)
N 21	339(14)	4 847(12)	6 597(14)	38(14)
N 22	206(13)	5 028(13)	7 249(14)	42(17)
N 23	72(22)	5 225(15)	7 902(17)	115(35)
N 31	-598(12)	3 468(14)	6 000(11)	41(13)
N 32	-1 117(12)	3 815(15)	6 330(13)	48(15)
N 33	-1 636(14)	4 137(19)	6 670(20)	89(26)
N 41	2 232(13)	2 965(15)	5 820(12)	41(14)
N 42	2 356(13)	2 686(13)	5 197(12)	31(13)
N 43	2 542(15)	2 458(14)	4 581(15)	57(19)
N 51	797(13)	2 096(11)	6 440(13)	39(13)
N 52	1 161(13)	1 562(11)	6 179(13)	45(14)
N 53	1 508(23)	1 030(16)	5 899(17)	90(26)
N 61	1 881(15)	4 133(12)	7 025(14)	44(15)
N 62	1 992(12)	4 797(11)	7 165(14)	38(14)
N 63	2 156(18)	5 432(14)	7 397(17)	65(19)
N 71	368(16)	3 323(13)	7 563(15)	54(16)
N 72	-35(14)	2 783(14)	7 743(15)	38(16)
N 73	-381(16)	2 243(15)	8 004(17)	67(21)
N 81	1 454(13)	4 481(14)	5 253(13)	45(15)
N 82	2 093(12)	4 503(12)	4 975(12)	29(12)
N 83	2 721(14)	4 502(16)	4 674(16)	61(19)

Die Azidgruppen sind annähernd linear, der mittlere N–N-Abstand beträgt 1.17(1) Å und stimmt mit N–N-Abständen in ionogenen Aziden gut überein [10]. Jede Azidgruppe ist mit einem Endatom zu Eu und zu Cs koordiniert, mit dem zweiten Endatom zu mehreren Cs-Atomen. Im Mittel wird jede Azidgruppe von einem Europiumatom und von fünf Caesiumionen umgeben.

Es ist bemerkenswert, daß die drei bisher untersuchten komplexen Azidverbindungen der seltenen Erden verschiedene Zusammensetzungen und unterschiedliche Kristallstrukturen haben. $\text{Cs}_2\text{Nd}(\text{N}_3)_5$ weist eine dreidimensionale Vernetzung der $\text{Nd}(\text{N}_3)_8$ -Polyeder auf, in $\text{Cs}_3\text{La}(\text{N}_3)_6$ bilden mehrfach verknüpfte $\text{La}(\text{N}_3)_9$ -Polyeder eine Schichtstruktur und in $\text{Cs}_5\text{Eu}(\text{N}_3)_8$ sind isolierte $\text{Eu}(\text{N}_3)_8$ -Antiprismen vorhanden. Gemeinsam ist den drei genannten Verbindungen die Anordnung der Caesiumatome, welche sich zwischen den $\text{Ln}(\text{N}_3)_x$ -Polyedern befinden und unregelmäßig von Azidgruppen umgeben werden.

Tabelle 3. Wichtige interatomare Abstände (Å) und Winkel (Grad) für $\text{Cs}_5\text{Eu}(\text{N}_3)_8$

Eu 1 – N 61	2.44(2)	Eu 1 – N 61 – N 62	129(2)	Cs 1 – N 73 ^d	3.16(3)
Eu 1 – N 81	2.46(2)	Eu 1 – N 81 – N 82	131(2)	Cs 1 – N 43	3.19(2)
Eu 1 – N 51	2.47(2)	Eu 1 – N 51 – N 52	132(2)	Cs 1 – N 23 ^f	3.19(3)
Eu 1 – N 21	2.47(2)	Eu 1 – N 21 – N 22	124(2)	Cs 1 – N 13 ^d	3.26(3)
Eu 1 – N 31	2.48(2)	Eu 1 – N 31 – N 32	130(2)	Cs 1 – N 31 ^d	3.28(2)
Eu 1 – N 71	2.50(2)	Eu 1 – N 71 – N 72	123(2)	Cs 1 – N 83	3.29(3)
Eu 1 – N 41	2.57(2)	Eu 1 – N 41 – N 42	122(2)	Cs 1 – N 51 ^d	3.32(2)
Eu 1 – N 11	2.57(2)	Eu 1 – N 11 – N 12	117(2)	Cs 1 – N 63 ^f	3.36(3)
Cs 2 – N 73 ^d	3.10(3)	Cs 3 – N 11	3.21(2)	Cs 4 – N 13 ^b	3.09(3)
Cs 2 – N 81 ^f	3.18(2)	Cs 3 – N 63 ^f	3.24(3)	Cs 4 – N 23 ^f	3.20(3)
Cs 2 – N 31 ^g	3.28(2)	Cs 3 – N 22 ^a	3.36(2)[M]	Cs 4 – N 61 ^h	3.21(2)
Cs 2 – N 21 ^f	3.30(2)	Cs 3 – N 73 ^e	3.36(3)	Cs 4 – N 53 ^d	3.25(3)
Cs 2 – N 42 ^c	3.33(2)[M]	Cs 3 – N 82	3.40(2)[M]	Cs 4 – N 41 ^h	3.30(2)
Cs 2 – N 63 ^f	3.40(3)	Cs 3 – N 51 ^e	3.54(2)	Cs 4 – N 83 ^b	3.33(3)
Cs 2 – N 12 ^g	3.53(2)	Cs 3 – N 33 ^a	3.54(3)	Cs 4 – N 33 ^f	3.37(3)
Cs 2 – N 53 ^e	3.62(4)			Cs 4 – N 72 ^f	3.53(2)[M]
Cs 5 – N 83 ^c	3.13(3)	N 11 – N 12	1.18(3)	N 11 – N 12 – N 13	176(3)
Cs 5 – N 71 ^e	3.20(2)	N 13 – N 12	1.18(4)		
Cs 5 – N 43	3.23(2)	N 21 – N 22	1.17(3)	N 21 – N 22 – N 23	179(3)
Cs 5 – N 53	3.32(3)	N 23 – N 22	1.18(4)		
Cs 5 – N 61 ^e	3.33(2)	N 31 – N 32	1.19(3)	N 31 – N 32 – N 33	178(3)
Cs 5 – N 33 ^d	3.35(2)	N 33 – N 32	1.18(4)		
Cs 5 – N 13	3.43(3)	N 41 – N 42	1.17(3)	N 41 – N 42 – N 43	173(3)
Cs 5 – N 23 ^c	3.60(3)	N 43 – N 42	1.16(3)		
N 51 – N 52	1.17(3)	N 53 – N 52	1.17(4)	N 51 – N 52 – N 53	178(3)
N 61 – N 62	1.16(3)	N 63 – N 62	1.17(3)	N 61 – N 62 – N 63	171(3)
N 71 – N 72	1.18(3)	N 73 – N 72	1.17(4)	N 71 – N 72 – N 73	172(3)
N 81 – N 82	1.17(3)	N 83 – N 82	1.17(3)	N 81 – N 82 – N 83	177(3)

Die Indizes beziehen sich auf die folgenden Symmetrieeoperationen: ^a $-x, 1-y, 1-z$ ^b $1/2-x, 1/2+y, z$ ^c $1/2-x, -1/2+y, z$ ^d $1/2+x, 1/2-y, 1-z$ ^e $x, 1/2-y, -1/2+z$ ^f $1/2-x, 1-y, -1/2+z$ ^g $1/2+x, y, 1/2-z$ ^h $1-x, 1-y, 1-z$. [M] bedeutet, daß ein Mittelstickstoffatom koordiniert ist

Dank

Herrn Dr. Ch. Kratky danken wir für die Benützung von Geräten. Dem Fonds zur Förderung der Wissenschaftlichen Forschung in Österreich danken wir für die Unterstützung.

Literatur

- [1] Mautner F. A., Krischner H., Fritzer H. P., Kratky Ch. (1989) *Z. Kristallogr.* **188**: 279
- [2] Mautner F. A., Krischner H., Fritzer H. P., Kratky Ch. (1989) *J. Mol. Struct.* **213**: 169
- [3] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung sind beim Fachinformationszentrum Energie – Physik – Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 54580, der Autoren und der Referenz erhältlich
- [4] Sheldrick G. M. (1976) *SHELX-Program for Crystal Structure Determination*. Cambridge
- [5] Sheldrick G. M. (1986) *SHELXS Program for the Solution of Crystal Structures*. Göttingen
- [6] Stuart J. M. (1976) *The XRAY-SYSTEM, Version of 1976*. Technical Report TR-446. University of Maryland

- [7] Walker N., Stuart D. (1983) *Acta Crystallogr.* **A39**: 158
- [8] Ibers J. A., Hamilton W. C. (eds.) (1974) *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. IV. Kynoch Press, Birmingham
- [9] Krischner H., Mautner F. A., Kratky Ch. (1983) *Acta Crystallogr.* **C39**: 941
- [10] Krischner H. (1985) *Monatsh. Chem.* **116**: 189

Eingegangen 11. Mai 1990. Angenommen 18. Mai 1990