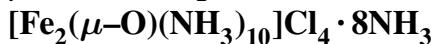


μ -Oxido-bis(pentammineisen(III))-tetrachlorid-Ammoniak(1/8),



μ -Oxido-bis(pentammine iron(III))-chloride-ammonia(1/8), $[\text{Fe}_2(\mu-\text{O})(\text{NH}_3)_{10}]\text{Cl}_4 \cdot 8\text{NH}_3$

Matthias B. Fichtl, Lavinia M. Scherf, Sebastian A. Baer, and Florian Kraus

AG Fluorchemie, Department Chemie Technische Universität München, Lichtenbergstraße 4,
85747 Garching, Germany

Reprint requests to PD Dr. Florian Kraus. Fax: +49-89-289-13762. E-mail: fluorchemie@mytum.de

Z. Naturforsch. 2011, 66b, 784–792; received July 6, 2011

Here we report on the synthesis and characterization of μ -oxido-bis(pentammine iron(III))-tetrachloride-ammonia(1/8), $[\text{Fe}_2(\mu-\text{O})(\text{NH}_3)_{10}]\text{Cl}_4 \cdot 8\text{NH}_3$. The compound crystallizes in the triclinic space group $P\bar{1}$. At 150 K the lattice parameters are $a = 8.4806(7)$, $b = 9.3823(10)$, $c = 10.6321(12)$ Å, $\alpha = 112.59(1)$, $\beta = 105.98(1)$, $\gamma = 93.49(1)$ °, $V = 737.51(13)$ Å³ with $Z = 1$.

Key words: Iron, Liquid Ammonia, X-Ray Structure, Quantumchemical Calculations

Einführung

Das Einlagern von Ammoniak in ein ionisches Kristallgitter lässt sich nach Biltz formal in zwei Teilschritte gliedern [1]. Zuerst muss das jeweilige Gitter aufgeweitet werden, so dass die Ammoniakmoleküle darin Platz finden. Diese Arbeit wird gegen die Gitterenergie verrichtet und kann einen beträchtlichen Energiebetrag bedeuten. Im zweiten Schritt lagert sich Ammoniak an die Kationen an, und ein bestimmter Energiebetrag wird frei. Diese freiwerdende Solvatationsenergie ist eine stoffspezifische und in der Regel nicht beeinflussbare Größe. Die Gitteraufweitungsarbeit hingegen ist eine physikalische Größe, die sich durch bestimmte Hilfsvorgänge stark beeinflussen lässt [1]. Wenn die Umsetzung wie hier für $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ beschrieben mit flüssigem Ammoniak bei Temperaturen von höchstens –40 °C durchgeführt wird, kann die benötigte Aufweitungsarbeit nur schwer thermisch aufgebracht werden. Vor allem bei hohen Gitterenergien, wie sie beispielsweise Metallfluoride oft aufweisen, kann so die Bildung der gesuchten Verbindungen stark verzögert werden. Hingegen lassen sich Ammoniakate niedrig schmelzender Metallfluoride leicht durch Umsetzen mit flüssigem Ammoniak darstellen [2]. Diese besitzen in der Regel eine kleinere Gitterenergie, was eine schnelle Gitteraufweitung begünstigt. Als Beispiele hierfür dienen unter anderem SbF_3 (Schmelzpunkt 292 °C), HgF und HgF_2 (570 °C bzw. 645 °C) [2].

Das Konzept der vorliegenden Arbeit war es, neue Ammoniakate von Übergangsmetallhalogeniden

zu generieren, indem Salze mit schon aufgeweiteten Gittern mit flüssigem Ammoniak umgesetzt werden. Als geeignetes Edukt wurde das Hexahydrat des Eisen(III)-chlorids verwendet. Dieses Vorgehen bietet sich an, da Kristallwasser ähnliche Wechselwirkungen mit den Kationen eingeht wie Ammoniak und zudem das Gitter des Salzes schon geweitet ist. Durch Extraktionen mit überschüssigem flüssigem Ammoniak kann so ein weitgehender Austausch des Kristallwassers gegen Ammoniak erreicht werden. In Reaktionen von $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wurde bisher ausschließlich die Titelverbindung erhalten. Daher ist ein thermodynamischer Grund für die alleinige Entstehung dieses $[\text{Fe}_2(\mu-\text{O})(\text{NH}_3)_{10}]^{4+}$ Komplexes denkbar. Zwar sind kristallines Eisen(II)hexamminchlorid, -bromid und -iodid bekannt [3–5], jedoch wurden nach unserem Wissen noch keine Verbindungen des Eisen(III)-Hexammins in kristalliner Form erhalten. Es ist denkbar, dass der 18 Valenzelektronen-Komplex des Eisen(II)-Hexammins mit den relativ schwachen NH_3 Liganden noch stabil ist, nicht aber der Eisen(III)-Komplex mit 17 Valenzelektronen. Mit einem stärkeren Liganden wie dem Oxidion hingegen bildet sich der thermodynamisch wohl stabilere Komplex der Titelverbindung.

Ergebnisse und Diskussion

Flüssiges Ammoniak reagiert mit $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ zu roten Plättchen der Verbindung $[\text{Fe}_2(\mu-\text{O})(\text{NH}_3)_{10}]\text{Cl}_4 \cdot 8\text{NH}_3$, welche im triklinen Kristallsys-

Tabelle 1. Ausgewählte kristallographische Daten der Titelverbindung.

Formel	$H_{54}Cl_4Fe_2N_{18}O$
M_r	576.11
Kristallsystem	triklin
Größe, mm ³	$0.15 \times 0.10 \times 0.05$
Raumgruppe	$P\bar{1}$
$a, \text{\AA}$	8.4806(7)
$b, \text{\AA}$	9.3823(10)
$c, \text{\AA}$	10.6321(12)
α, deg	112.593(10)
β, deg	105.980(9)
γ, deg	93.493(8)
$V, \text{\AA}^3$	737.51(13)
Z	1
$\rho_{\text{calc}}, \text{g/cm}^3$	1.30
$\lambda, \text{\AA}$	0.71073
T, K	150(2)
$\mu(\text{MoK}\alpha), \text{mm}^{-1}$	1.37
$R_{\text{int}} / R_{\sigma}$	0.0592 / 0.1096
Daten / Parameter / Restraints	4992 / 225 / 0
$R(F)^a [I \geq 2\sigma(I)]$ / alle Daten	0.0317 / 0.0770
$wR(F^2)^a [I \geq 2\sigma(I)]$ / alle Daten	0.0506 / 0.0573
$\Delta\rho_{\text{max/min}}, \text{e \AA}^{-3}$	0.49 / -0.48
$GoF (F^2, \text{alle Daten})^b$	0.760
Extinktion	0.0024(8)
Zwillingssverhältnis	0.21

^a $R1(F) = \|F_o\| - |F_c|/\Sigma|F_o|$, $wR(F^2) = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w(F_o^2)^2]^{1/2}$, $w = [\sigma^2(F_o^2) + (0.0203P^2) + 0.000P]^{-1}$, mit $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2F_c^2)/3$; ^b $GoF = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (n_{\text{obs}} - n_{\text{param}})]^{1/2}$.

tem kristallisiert. Weitere Details der Kristallstrukturanalyse sind in Tabelle 1 aufgeführt. Das Eisenatom Fe(1) wird von den fünf Stickstoffatomen N(1) bis N(5) umgeben, alle Atome besetzen die allgemeine

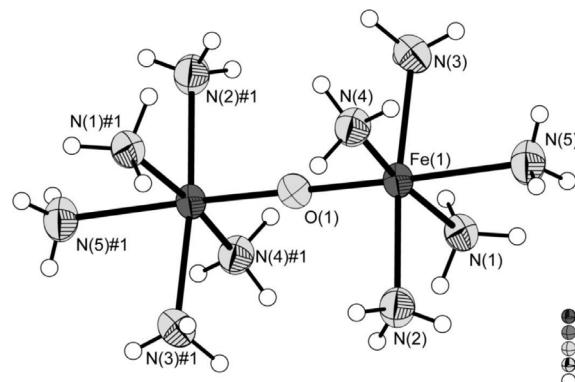


Abbildung 1. Projektion des $[Fe_2(\mu-O)(NH_3)_{10}]^{4+}$ -Kations der Titelverbindung bei 150 K. Schwingungsellipsoide sind mit 70 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt, Wasserstoffatome mit willkürliche isotropen Radius. Symmetrieroberung zur Generierung äquivalenter Atome: #1 $-x + 1, -y + 1, -z + 1$.

Tabelle 2. Ausgewählte Atomabstände und Winkel des $[Fe_2(\mu-O)(NH_3)_{10}]^{4+}$ -Kations. Der Winkel Fe(1)–O(1)–Fe(1)#1 ist durch das Inversionszentrum festgelegt. Symmetrieroberung zur Generierung äquivalenter Atome: #1 $-x + 1, -y + 1, -z + 1$.

Atome	Abstände [Å]	Atome	Winkel [°]
Fe(1)–O(1)	1.7821(3)	Fe(1)–O(1)–Fe(1)#1	180
Fe(1)–N(1)	2.1679(17)	O(1)–Fe(1)–N(1)	92.87(5)
Fe(1)–N(2)	2.1470(17)	O(1)–Fe(1)–N(2)	93.68(5)
Fe(1)–N(3)	2.1473(17)	O(1)–Fe(1)–N(3)	91.52(5)
Fe(1)–N(4)	2.1518(17)	O(1)–Fe(1)–N(4)	95.01(5)
Fe(1)–N(5)	2.2249(17)	O(1)–Fe(1)–N(5)	177.92(6)

2i Position der Raumgruppe $P\bar{1}$. Zudem wird das Eisenatom von einem Sauerstoffatom O(1) auf der speziellen 1*h* Lage koordiniert. Die Koordinationszahl des Fe-Atoms beträgt somit sechs, und die Koordinationssphäre kann als oktaederähnlich beschrieben werden. Durch die Lage des O-Atoms auf dem Inversionszentrum wird eine weitere $[Fe(NH_3)_5]$ -Einheit generiert, wodurch der kationische Komplex der Titelverbindung $[Fe_2(\mu-O)(NH_3)_{10}]^{4+}$ in ekliptischer Konformation entsteht. Eine Projektion dieses im Kristall vorliegenden Komplexes ist in Abbildung 1 gezeigt, die Atomabstände und Winkel sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Das durch die Stickstoffatome N(1), N(2), N(3), N(4), N(1)#1, N(2)#1, N(3)#1 und N(4)#1 aufgespannte tetragonale Prisma wird von Cl(1), Cl(2), Cl(1)#1 und Cl(2)#1 jeweils auf einer der langen Seitenflächen überkappt. Der Abstand von Cl(1) zu O(1), dem Mittelpunkt des Prismas, beträgt 4.0067(6) Å und der entsprechende Abstand von Cl(2) 3.8946(8) Å. Die Winkel Fe(1)–O(1)–Cl(1) und Fe(1)–O(1)–Cl(2) errechnen sich zu 89.49(1) bzw. 89.56(1)°. Die Atome Cl(1)–O(1)–Cl(2) spannen einen Winkel von 88.49(1)° auf. Mit über 4.2 Å ist der Abstand der Chloratome zu den Eisenatomen fast doppelt so groß wie in der ersten Koordinationssphäre von Eisenchloriden, was eine direkte Wechselwirkung der Atome ausschließt. Die Koordination der Chloratome ist in Abbildung 2 dargestellt.

Ist das freie Elektronenpaar der Stickstoffatome nicht in eine Bindung an das Eisenatom engagiert, so sind diese Atome in N–H···N Wasserstoffbrückenbindungen involviert. Wie aus Abbildung 3 ersichtlich, werden verschiedene Arten von Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet. Sieben von neun Ammoniakmolekülen bilden mit allen drei Wasserstoffatomen Wasserstoffbrückenbindungen aus. Ausnahmen hiervon sind die Ammoniakmoleküle mit den Stickstoff-

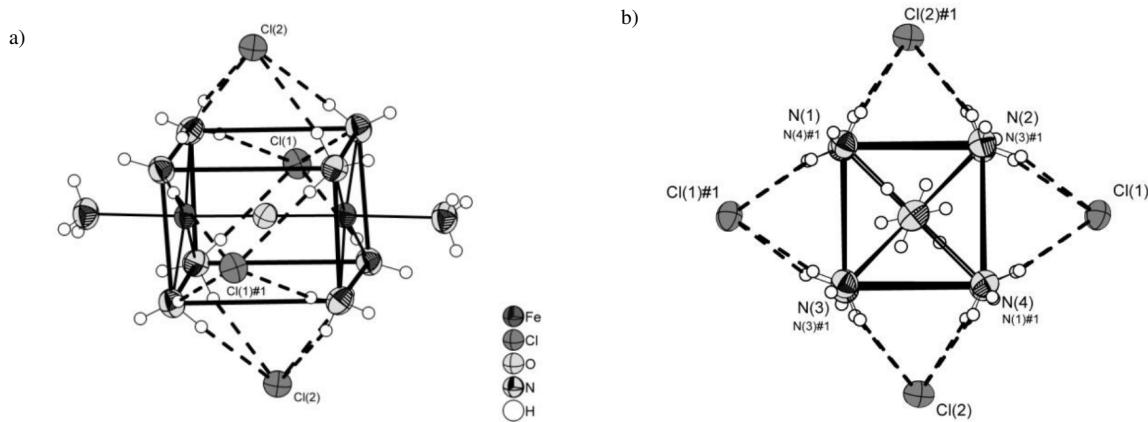


Abbildung 2. a) Projektion des μ_2 -Oxido-bis(pentammineisen(III))-Komplexes mit Aufsicht auf die Fe(1)-O(1)-Fe(1)^{#1} Achse. Vier Chloratome überkappen das durch die Stickstoffatome N(1) bis N(4) bzw. N(1)^{#1} bis N(4)^{#1} aufgespannte tetragonale Prisma (dicke durchgezogene Linien). Jeweils vier Wasserstoffbrückenbindungen (gestrichelte, dicke Linien) binden ein Chloridion an die Seite des Komplexes. b) Projektion des Komplexes entlang der Fe(1)-O(1)-Fe(1)^{#1} Achse. Aus Übersichtlichkeitsgründen wurden die Beschriftungen der im Zentrum des Bilds gelegenen Atome nicht eingezeichnet. Atome mit Beschriftungen in kleinerer Schriftgröße befinden sich hinter den gezeichneten Atomen. Schwingungsellipsoide sind mit 70 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt, Wasserstoffatome mit willkürlichen isotropen Radius. Symmetrieeoperation zur Generierung äquivalenter Atome: #1 $-x+1, -y+1, -z+1$.

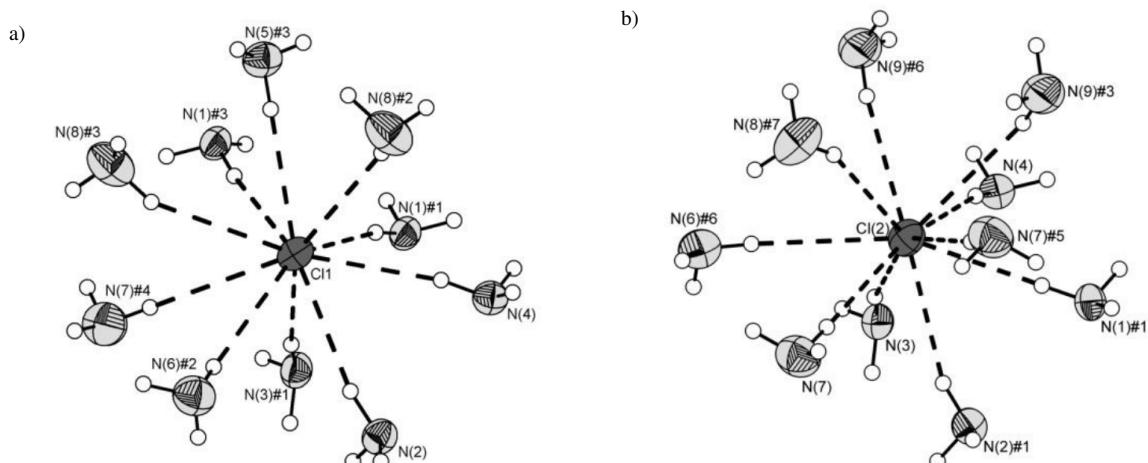


Abbildung 3. a) Darstellung des Cl(1)- und b) Cl(2)-Atoms mit den Wasserstoffbrückenbindungen. Schwingungsellipsoide sind mit 70 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt, Wasserstoffatome mit willkürlichen isotropen Radius. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1 $-x+1, -y+1, -z+1$; #2 $-x+1, -y+2, -z+1$; #3 $x-1, y, z$; #4 $x, y+1, z+1$; #5 $-x, -y, -z$; #6 $-x+1, -y+1, -z$; #7 $x-1, y-1, z-1$.

atomen N(5) und N(9). Hier konnten nur einem beziehungsweise zwei Wasserstoffatomen Wasserstoffbrückenbindungen zugeordnet werden.

Die Chloratome Cl(1) und Cl(2) sind Akzeptoren von N-H \cdots Cl Wasserstoffbrückenbindungen von zehn Ammoniakmolekülen, so dass deren Koordinationszahl ebenso zehn ist wie beispielsweise im ND₄Cl·3ND₃ [6]. Im Falle des Cl(1)-Atoms handelt es sich bei den Wasserstoffbrücken-

bindungspartnern um sechs Amminliganden aus zwei symmetriäquivalenten Komplexen Kationen und um vier Moleküle Kristallammoniak. Die zugehörigen Stickstoffatome N(6)^{#2}, N(7)^{#4}, N(8)^{#2} und N(8)^{#3} weisen leicht vergrößerte Schwingungsellipsoide auf, was auf den schwächeren Bindungscharakter von Kristallammoniak hinweist. Im Falle des Cl(2)-Atoms stammen vier Ammoniakmoleküle aus der lateralen Bindung eines Komplexkations, sowie sechs weite-

re aus Kristallammoniak mit den Stickstoffatomen N(6)^{#6}, N(7), N(7)^{#5}, N(8)^{#7}, N(9)^{#3} und N(9)^{#6}. Auch hier ist eine charakteristische Vergrößerung der Schwingungsellipsoide zu erkennen. Die Wasserstoffbrückenbindungen der jeweiligen Chloratome sind in Abbildung 3 gezeigt. Eine genauere Betrachtung der Wasserstoffbrückenbindungen ist Teil der abschließenden Diskussion der Kristallstruktur.

Die Fernordnung im Kristall wird vornehmlich durch Wasserstoffbrückenbindungen generiert. Die Donor-Akzeptorabstände in den N–H···Cl Wasserstoffbrückenbindungen befinden sich im Bereich zwischen 3.360(2) Å (N(1)–H(1A)–Cl(2)^{#1}) und 3.526(2) Å (N(2)–H(2B)–Cl(1)), wenn das Stickstoffatom von einem Ammoniakmolekül des Eisenpentaminkomplexes stammt. Im Vergleich hierzu betragen die D···A Abstände im System NH₄(NH₃)₃Cl 3.231(2) bis 3.583(2) Å [6]. Stammt das Stickstoffatom hingegen aus Kristallammoniak, so sind deutlich größere N–Cl Abstände im Bereich von 3.437(2) bis 3.799(2) Å zu finden. Die Donor-Akzeptor-Abstände der N–H···N Wasserstoffbrückenbindungen liegen im Bereich von 3.030(3) Å bis 3.249(3) Å. Diese Abstände sind somit etwas größer als in NH₄(NH₃)₃Cl (2.865(3) bis 2.920(3) Å). In Richtung der *a*-Achse der Elementarzelle erfolgt die Verbrückung primär über Cl(1) und dessen Symmetrieäquivalent Cl(1)^{#2}. Eine weitere Wasserstoffbrückenbindung zwischen N(5) und Cl(1)^{#2}, die zu einer Schichtstruktur in Richtung der *ab*-Ebene führen würde, ist mit einem Donor-Akzeptor-Abstand von 3.7625(30) Å deutlich schwächer ausgeprägt. Somit liegen in Richtung der *a*-Achse unendliche Ketten vor, die sich mit der Formel $^1_\infty[Fe_2(\mu-O)(NH_3)_{10}Cl_2]$ darstellen lassen. Eine weitere, indirekte Verknüpfung zweier Komplexe in Richtung der *a*-Achse erfolgt über das Ammoniakmolekül mit dem Stickstoffatom N(8).

Entlang der *b*- und *c*-Achsen werden die einzelnen Ketten nur durch indirekte Wasserstoffbrücken verbunden. An der Verknüpfung zweier Komplexe sind mindestens ein weiteres Chloratom und ein weiteres Kristallammoniakmolekül beteiligt. Auf diese Weise wird eine Schichtstruktur in der *bc*-Ebene aufgebaut. Diese lässt sich anschaulich in zwei Kettenstrukturen, eine in Richtung der *b*-Achse und eine in Richtung der *c*-Achse, zerlegen. Für sich betrachtet, wird die Kettenstruktur in Richtung der *b*-Achse aus einem unendlich fortgesetzten Strang aufgebaut, der sich mit der Formel $^1_\infty[Fe_2(\mu-O)(NH_3)_{10}Cl_2 \cdot 4NH_3]$ beschreiben lässt. Die an der Verbrückung beteiligten Chloridionen sind, wie

sich bei der Verbrückung in Richtung der *a*-Achse, Symmetrieäquivalente von Cl(1).

In Richtung der *c*-Achse wird die unendlich fortgesetzte Kettenstruktur ebenso durch die Formel $^1_\infty[Fe_2(\mu-O)(NH_3)_{10}Cl_2 \cdot 4NH_3]$ beschrieben, allerdings erfolgt die Verknüpfung über die Symmetrieäquivalente von Cl(2). Für die Schichtstruktur in Richtung der *b*- und *c*-Achsen lässt sich die Formel $^2_\infty[Fe_2(\mu-O)(NH_3)_{10}Cl_4 \cdot 6NH_3]$ aufstellen. Hierbei muss beachtet werden, dass das Ammoniakmolekül mit dem Stickstoffatom N(6) sowohl an der Verbrückung in Richtung der *b*-Achse, als auch an der in Richtung der *c*-Achse beteiligt ist. In der Summe wird durch die Wasserstoffbrücken mit den Atomen Cl(2) und Cl(1) ein dreidimensionales Raumnetz aufgespannt, das die symmetrieäquivalenten $[Fe_2(\mu-O)(NH_3)_{10}]^{4+}$ -Komplexe untereinander verknüpft.

Das Strukturmotiv von oxidverbrückten Pentamminmetall(III)-Kationen findet sich auch in den Verbindungen $[Ti_2(\mu-O)(NH_3)_{10}]I_4$ und $[V_2(\mu-O)(NH_3)_{10}]I_4$ [7]. Beide können ebenso aus den Metallhalogeniden und Ammoniak in Anwesenheit von Wasser dargestellt werden und kristallisieren als Monoammoniakate in der Raumgruppe *Pbca*. Im Folgenden sollen Gemeinsamkeiten und Unterschiede der Verbindungen herausgearbeitet werden.

In den Tabellen 3 und 4, sind ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel der Komplexe aufgeführt.

Die Abstände zwischen Metallatom und Ligand sind ähnlich, nur die Abstände der Halogenatome zu den Zentren der Komplexe sind deutlich größer. Dies lässt sich dadurch erklären, dass der Ionenradius des Iodidions fast 0.4 Å größer ist als der des Chloridions [8]. Tendenziell verkürzen sich die Atomabstände von *M* = Ti³⁺ hin zu *M* = Fe³⁺. Dieser Trend beruht vermutlich auf den steigenden Elektronegativitäten [8] (Ti: 1.32, V: 1.45, Fe 1.64) und kann auch bei den jeweiligen M₂O₃-Oxiden beobachtet werden (Abstand *M*–O = 2.025 Å für Ti, 1.969 Å für V und 1.946 Å für Fe). Auffällig ist, dass der Abstand N(5)–*M* merklich größer ist als die N–*M*-Abstände zu den übrigen Stickstoffliganden. Dies kann auf den *trans*-Einfluss des Sauerstoffatoms zurückgeführt werden.

Die Abstände Fe–N(1) bis Fe–N(4) sind mit rund 2.1 Å ähnlich wie die Abstände von Stickstoffatomen zu Eisenatomen in Eisen(II)-Hexamminkomplexen [3]. Diese betragen, abhängig vom Gegenion *X*, 2.2065 Å für *X* = Cl[−] bis 2.2293 Å für *X* = I[−].

Abstände [Å]	<i>M</i> = Ti	[%]	<i>M</i> = V	[%]	<i>M</i> = Fe
<i>M</i> –N(1)	2.2447(112)	3.54	2.1771(185)	0.42	2.1679(18)
<i>M</i> –N(2)	2.2277(128)	3.76	2.1668(198)	0.93	2.1469(17)
<i>M</i> –N(3)	2.2332(125)	4.01	2.1521(187)	0.23	2.1471(17)
<i>M</i> –N(4)	2.2140(125)	2.9	2.1460(174)	0.26	2.1515(19)
<i>M</i> –N(5)	2.2939(126)	3.11	2.2730(199)	2.17	2.2247(27)
<i>M</i> –O(1)	1.8244(28)	2.37	1.7789(40)	0.18	1.7821(4)
O–Hal(1)	4.3943(13)	9.67	4.3788(16)	9.29	4.0067(6)
O–Hal(2)	4.4055(14)	13.12	4.3913(17)	12.75	3.8946(8)

Winkel [°]	<i>M</i> = Ti	[%]	<i>M</i> = V	[%]	Fe
<i>M</i> (1)–O(1)– <i>M</i> (1)#1	180	0	180	0	180
O(1)– <i>M</i> –N(1)	95.176(316)	2.48	95.116(484)	2.41	92.874(52)
O(1)– <i>M</i> –N(2)	94.668(338)	1.07	94.761(491)	1.17	93.668(54)
O(1)– <i>M</i> –N(3)	95.199(337)	4.01	94.980(452)	3.77	91.529(53)
O(1)– <i>M</i> –N(4)	95.569(336)	0.61	95.004(458)	0.01	94.992(54)
O(1)– <i>M</i> –N(5)	178.091(343)	0.1	177.109(470)	0.45	177.914(61)
N(1)– <i>M</i> –N(4)	168.940(441)	1.85	169.667(601)	1.43	172.133(71)
N(2)– <i>M</i> –N(3)	169.970(468)	2.51	170.141(645)	2.41	174.348(71)
<i>M</i> –O(1)–Hal(1)	90.141(88)	0.73	89.955(120)	0.52	89.49(1)
<i>M</i> –O(1)–Hal(2)	91.297(84)	1.94	91.274(135)	1.91	89.56(1)

Abstand	Errechneter Wert [Å]	Δ [%]	Winkel	Errechneter Wert [°]	Δ [%]
Fe(1)–N(1)	2.08235	4.11	O(1)–Fe(1)–N(1)	91.59172	1.40
Fe(1)–N(2)	2.07081	3.67	O(1)–Fe(1)–N(2)	91.60717	2.25
Fe(1)–N(3)	2.07026	3.71	O(1)–Fe(1)–N(3)	95.33949	4.00
Fe(1)–N(4)	2.07197	3.84	O(1)–Fe(1)–N(4)	95.09545	0.11
Fe(1)–N(5)	2.10326	5.77	O(1)–Fe(1)–N(5)	178.63600	0.40
Fe(1)–O(1)	1.85433	3.90	Fe(1)–O(1)–Fe(1)#1	179.9946	0.00

Neben den Abständen verhalten sich auch die Winkel in den betrachteten Komplexen ähnlich. Die Winkel O(1)–*M*–N(1) bis O(1)–*M*–N(4) weichen von dem für Oktaeder idealen Winkel von 90° um 1.5 bis 5° ab. Ein Grund hierfür ist die ekliptische Konformation der Ammoniakmoleküle in den [M₂(μ-O)(NH₃)₁₀]X₄ Komplexen. Die so größere räumliche Abstoßung der Ammoniakliganden weitet die Winkel auf. Analog zu den Abständen verringern sich auch die Abweichungen vom oktaedrischen Idealwinkel tendenziell von Ti³⁺ nach Fe³⁺.

Es erscheint zunächst eigenartig, dass die Komplexe eine lineare *M*–O–*M* Bindung aufweisen. Man könnte erwarten, dass die Bindungen wie im Wasserstoffmolekül durch die Präsenz der freien Elektronenpaare des Sauerstoffatoms abgewinkelt sind. Der Bindungswinkel von 180° spricht jedoch dafür, dass O(*p*)–*M*(*p*) oder O(*p*)–*M*(*d*)π-Wechselwirkungen existieren. Um diesen Umstand genauer zu beleuchten, wurde eine quantenmechanische *ab initio* Berechnung des Komplexes in GAUSSIAN und eine NBO (Natural Bond Orbital) Analyse durchgeführt [9]. Als Rechenmodell wurde B3LYP mit einem LANL2DZ Basissatz eingesetzt [10, 11]. Mit der Struktur des [Fe₂(μ-O)-

Tabelle 3. Ausgewählte Abstände in den [M₂(μ-O)(NH₃)₁₀]X₄ Komplexen (*M* = Ti, V, Fe; *X* = Cl, I). Zum besseren Verständnis sind auch die jeweiligen Differenzen [%] zum Eisenkomplex aufgeführt. Zu Vergleichszwecken wurden die Atomnummern der Ti- und V-Komplexe an die des Eisenkomplexes angepasst.

Tabelle 4. Ausgewählte Winkel in den jeweiligen [M₂(μ-O)(NH₃)₁₀]X₄ Komplexen (*M* = Ti, V, Fe; *X* = Cl, I). Zum besseren Verständnis sind auch die jeweiligen Differenzen [%] zum Eisenkomplex aufgeführt. Zu Vergleichszwecken wurden die Atomnummern der Ti- und V-Komplexe an die des Eisenkomplexes angepasst.

Tabelle 5. Vergleich der berechneten mit den experimentell bestimmten Bindungslängen und -winkeln. Die Abweichungen sind mit Δ gekennzeichnet.

(NH₃)₁₀]⁴⁺ Komplexes im Kristall als Ausgangsbasis wurde eine Strukturoptimierung des freien Kations durchgeführt. Um ein lokales Minimum auszuschließen, wurde der Winkel Fe–O–Fe#1 vor der Optimierung auf 160° gestaucht und sämtliche Symmetrieelemente im Komplex unterdrückt. Ausgewählte Abstände und Winkel des berechneten Komplexes und die Abweichung von der experimentell bestimmten Struktur befinden sich in Tabelle 5.

Generell beträgt die Abweichung der Werte weniger als sechs Prozent. Zieht man in Betracht, dass die Struktur im Kristall von weiteren Atomen beeinflusst wird, ist diese Übereinstimmung sehr gut. Als weiteres Qualitätskriterium für die Rechnung kann die Struktur der Amminliganden im Komplex herangezogen werden. Die berechnete mittlere Bindungslänge N–H beträgt 1.0286 Å, der Winkel H–N–H 106.5°. Diese Werte stimmen sehr gut mit den Werten des freien Ammoniaks überein (N–H: 1.014 Å, H–N–H: 106.8°) [8]. Der Vergleich mit den experimentell bestimmten Werten ist nur unter Vorbehalt möglich, da die Strukturanalyse durch Röntgenbeugung nur die Elektronendichte um die Atomkerne und nicht die Lage der Atomkerne liefert. Da Wasserstoff nur ein Elektron besitzt,

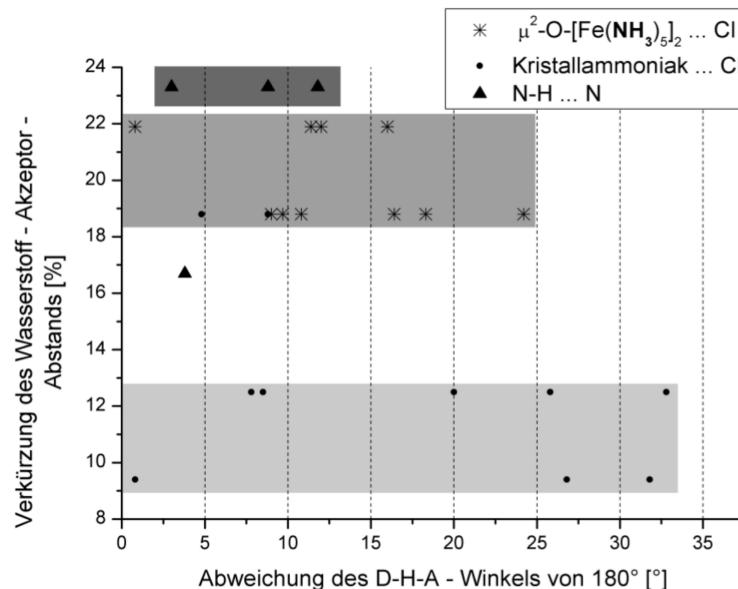


Abbildung 4. Analyse der Wasserstoffbrückenbindungen im System $[Fe_2(\mu-O)(NH_3)_{10}]Cl_4 \cdot 8NH_3$. Es lassen sich anhand der Stärke drei unterschiedliche Typen von Wasserstoffbrückenbindungen erkennen. Die Standardabweichung der Abszisse beträgt ca. 1.9° , die der Ordinate ca. 0.6 %. Die grauen Balken markieren grob die Lage der verschiedenen Wasserstoffbrückenbindungstypen.

wirken sich Polarisationen der H–N Bindung stark auf die röntgenographisch bestimmte Position des Atoms aus. Der Abstand H–N erscheint somit immer geringer als er in Wirklichkeit ist. Dennoch lässt sich bei Betrachtung der NBO feststellen, dass das Stickstoffatom im Ammoniakmolekül nahezu perfekt sp^3 hybridisiert ist. Die s - und p -Anteile des beteiligten Orbitals eines Stickstoffatoms an einer N–H Bindung betragen 26 % und 74 %. Dieses Resultat zeigt, dass der Basissatz auch ohne Polarisierungsfunktionen Hybridbindungen gut beschreiben kann. Im weiteren Verlauf der NBO Analyse lassen sich wie schon erwartet zwei Fe–O Wechselwirkungen finden. Die Orbitalanteile betragen in der ersten Wechselwirkung auf Sauerstoffseite 100 % p -Anteil, auf Seiten des Eisenatoms 1.87 % s -Anteil, 0.03 % p -Anteil und 98.10 % d -Anteil. Somit handelt es sich in diesem Modell um eine fast reine O(p)–Fe(d) Wechselwirkung. Die zweite Wechselwirkung beruht auf einer O(p)–Fe(sd) Wechselwirkung. Der Orbitalanteil des Sauerstoffatoms beträgt 99.85 % d und 0.15 % s , beim Eisenatom finden sich 28.55 % s -, 0.06 % p - und 71.39 % d -Anteil. Die restlichen p - und s -Orbitale in der Valenzschale des Sauerstoffatoms werden in der NBO Analyse als freie Elektronenpaare gekennzeichnet. Es sei jedoch erwähnt, dass die NBO-Methode versucht, Molekülorbitale durch eine Kombination von Atomorbitalen zu deuten. Dies ist eine Näherungsmethode, so dass die erhaltenen Werte nicht immer die „reale“ Hybridisierung der Atome darstellen.

Vergleicht man die gemessenen Bindungslängen der Komplexe mit Literaturwerten, so fällt die verkürzte Bindung zwischen dem Metallatom und dem Sauerstoffatom ins Auge. Mit 1.7821(4) Å ist die Bindung bei $M = Fe$ ca. 8 % kürzer als der Fe–O Durchschnittsabstand von ca. 1.929 Å [12]. Bei $M = Ti^{3+}$ und V^{3+} betragen die Abweichungen sogar 9 beziehungsweise 10 %. Dies bestätigt noch einmal eine starke O– M π -Wechselwirkung, die bei den Komplexen mit $M = Ti^{3+}$ und V^{3+} zudem durch IR-spektroskopische Analysen untermauert wurde [7].

Da in den Kristallstrukturbestimmungen mit $M = Ti^{3+}$ und V^{3+} keine Wasserstoffatome lokalisiert werden konnten, können dort über Wasserstoffbrückenbindungen nur Vermutungen angestellt werden. Die IR-spektroskopischen Daten unterstützen jedoch die These, dass in diesen Verbindungen N–H···I Wasserstoffbrückenbindungen vorhanden sind. Bei der Kristallstrukturbestimmung der Titelverbindung konnten alle Wasserstoffatome lokalisiert werden. Diese lassen sich anhand ihrer Stärke grob in drei verschiedene Kategorien einordnen: N–H···N, (Kristallammoniak) N–H···Cl und (Komplex) N–H···Cl. Die energetische Einstufung soll hierbei mittels der H–Akzeptor-Abstände und der N–H···Akzeptor-Abstände durchgeführt werden. Die hierfür getroffene Annahme ist, dass eine Donor–H···Akzeptor (D–H···A) Wasserstoffbrückenbindung im Idealfall einen Winkel von 180° aufweist.

D–H···A	D–H [Å]	H···A [Å]	D···A [Å]	$\angle D\text{--}H\cdots A [\circ]$
N(1)–H(1A)···Cl(2)#1	0.89(2)	2.48(2)	3.360(2)	168.6(17)
N(1)–H(1B)···Cl(1)#9	0.88(2)	2.64(2)	3.514(2)	171.0(17)
N(1)–H(1C)···Cl(1)#1	0.90(2)	2.60(2)	3.493(2)	170.3(18)
N(2)–H(2A)···Cl(2)#1	0.87(2)	2.59(2)	3.427(2)	161.7(16)
N(2)–H(2B)···Cl(1)	0.95(2)	2.64(2)	3.526(2)	155.8(16)
N(2)–H(2C)···N(8)	0.79(2)	2.26(2)	3.030(3)	168.0(20)
N(3)–H(3A)···Cl(1)#1	0.90(2)	2.56(2)	3.446(2)	169.2(17)
N(3)–H(3B)···Cl(2)	0.94(2)	2.49(2)	3.412(2)	164.0(16)
N(3)–H(3C)···N(9)	0.77(2)	2.28(2)	3.047(3)	177.0(20)
N(4)–H(4A)···Cl(1)	0.91(2)	2.62(2)	3.504(2)	163.6(17)
N(4)–H(4B)···N(6)	0.86(2)	2.31(3)	3.160(3)	171.0(20)
N(4)–H(4C)···Cl(2)	0.85(2)	2.54(2)	3.374(2)	168.0(19)
N(5)–H(5B)···Cl(1)#9	0.87(3)	2.54(3)	3.415(2)	179.0(20)
N(6)–H(6A)···N(7)#11	0.76(2)	2.49(2)	3.249(3)	176.0(20)
N(6)–H(6B)···Cl(2)#6	0.90(2)	2.79(2)	3.690(2)	171.5(18)
N(6)–H(6C)···Cl(1)#2	0.92(2)	2.76(2)	3.632(2)	160.0(18)
N(7)–H(7A)···Cl(2)#5	0.82(2)	2.83(2)	3.641(2)	172.0(20)
N(7)–H(7B)···Cl(2)	0.93(3)	2.57(3)	3.500(2)	175.0(20)
N(7)–H(7C)···Cl(1)#15	0.89(3)	2.91(3)	3.799(2)	179.0(20)
N(8)–H(8A)···Cl(1)#2	0.90(3)	2.80(2)	3.591(2)	147.0(20)
N(8)–H(8B)···Cl(2)#14	0.79(2)	2.93(3)	3.658(2)	153.0(20)
N(8)–H(8C)···Cl(1)#9	0.97(3)	2.84(3)	3.736(3)	154.0(20)
N(9)–H(9B)···Cl(2)#6	0.87(3)	2.58(3)	3.437(2)	171.0(20)
N(9)–H(9C)···Cl(2)#9	0.86(3)	2.91(3)	3.664(2)	148.0(20)

Tabelle 6. Wasserstoffbrückenbindungen in $[Fe_2(\mu-O)(NH_3)_{10}]Cl_4 \cdot 8NH_3$.

D = Donor, A = Akzeptor. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1 $x+1, y+1, z+1$; #2 $x+1, y+2, z+1$; #5 x, y, z ; #6 $x+1, y+1, z$; #9 $x+1, y, z$; #11 $x, y+1, z$; #14 $x+1, y+1, z+1$; #15 $x, y-1, z-1$.

Durch Wasserstoffbrückenbindungen wird eine attraktive Wechselwirkung zwischen H und Akzeptor hervorgerufen, die den Abstand beider Atome zueinander verringert. Definiert man den wechselwirkungsfreien Abstand zwischen Wasserstoffatom und Akzeptor als Summe der Van-der-Waals-Radien [8], so tritt bei starken Wasserstoffbrückenbindungen eine Verkürzung des H···A-Abstands um rund 20 %, bei sehr starken sogar um mehr als 25 % ein. Starke Wasserstoffbrückenbindungen liegen also vor, wenn die Bindungswinkel D–H···A nahe bei 180° liegen und der Abstand H···A signifikant kürzer ist als die Summe der Van-der-Waals-Radien. Übersichtlich lässt sich dies darstellen, wenn die Verkürzung des Abstands H···A gegen die Differenz des Winkels D–H···A zu 180° aufgetragen wird. Starke Wasserstoffbrückenbindungen befinden sich tendenziell links oben im Diagramm, während schwache rechts unten zu finden sind. Eine solche Analyse der Wasserstoffbrückenbindungen der Titelverbindung ist in Abbildung 4 gezeigt.

Die Wasserstoffbrückenbindungen N–H···N sind mit einer durchschnittlichen Verkürzung von 23 % und einem Bindungswinkel N–H···N nahe bei 180° sehr stark. In Abbildung 4 sind sie vornehmlich im dunkelgrauen Bereich zu finden. Diese Ergebnisse decken sich mit denen, die Untersuchungen am System $NH_4(NH_3)_3Cl$ lieferten [6]. Details der Wasserstoff-

brückenbindungen können Tabelle 6 entnommen werden.

Weiterhin ist erkennbar, dass die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Kristallammoniak und Chloratom (hellgrauer Balken) bis auf wenige Ausnahmen deutlich schwächer sind als jene zwischen Komplex und Chloratom (mittelgrauer Balken). Dies begründet auch die vergrößerten Schwingungsellipsoide der Stickstoffatome in den Solvatomolekülen. Diese werden nicht so stark fixiert wie die Ammoniakmoleküle am Eisenatom. Die mittlere Verkürzung des Abstandes N–H···Cl liegt im System $NH_4(NH_3)_3Cl$ bei ca. 10 %, die Abweichung des Winkels von 180° bei 5° bis 30° . Ähnliches lässt sich im System $[Fe_2(\mu-O)(NH_3)_{10}]Cl_4 \cdot 8NH_3$ bei Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Kristallammoniak und Chloratom finden. Auffällig ist, dass die Verkürzung der H···Akzeptorabstände in N–H···Cl Wasserstoffbrückenbindungen nur wenig winkelabhängig ist. Dies steht im Gegensatz zu Wasserstoffbrückenbindungen wie sie beispielsweise in Fluoridammoniakaten wie $Ag_2ZrF_6 \cdot 8NH_3$ gefunden werden [13].

Trotz des Umstands, dass der $[Fe_2(\mu-O)(NH_3)_{10}]Cl_4$ Komplex ammoniareicher auskristallisiert als die Titan- oder Vanadiumkomplexe, zeigen sich deutliche Strukturanalogen. Offenbar wird auch die Position der Iodatome in $[Ti_2(\mu-O)(NH_3)_{10}]I_4$

und $[V_2(\mu-O)(NH_3)_{10}]I_4$ von Wasserstoffbrückenbindungen beeinflusst.

Die beschriebenen Verbindungen konnten nur in der Gegenwart von Wasser dargestellt werden. Ansätze mit wasserfreiem $FeCl_3$ in flüssigem Ammoniak lieferten bis heute noch keine kristallinen Ammoniakate. Dies untermauert das schon in der Einleitung beschriebene Prinzip der Gitteraufweitung.

Weitere Details der Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, <http://www.fiz-karlsruhe.de/icsd.html>, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 423266, der Namen der Autoren und des Zeitschriftenzitats abgerufen werden.

Experimenteller Teil

Etwa 200 mg (0.74 mmol) fein gemörsertes Eisen(III)chlorid Hexahydrat wurden in ein dreimal ausgeheiztes Schlenkrohr eingefüllt und an der Ammoniakanlage evakuiert bis das Salz zu dekrepitieren begann. Die Reinheit des Edukts wurde zuvor mittels Pulverdiffraktometrie überprüft. Anschließend wurden ca. 15 mL trockenes Ammoniak hinzugefügt, wobei sich das Pulver schlagartig braun färbte. Nach einem Monat Lagerung bei $-40^{\circ}C$ in der Tiefkühltruhe bildeten sich Kristalle in Form roter Plättchen, die isoliert und einer röntgenographischen Einkristallstrukturanalyse unterzogen wurden.

Die Struktur wurde in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mittels einer Patterson-Synthese in SHELXS gelöst [14]. So wurde die korrekte Position der Eisen- und Sauerstoffatome, sowie der Chloratome und zweier Stickstoffatome erhalten. Die restlichen Schweratome wurden in der Verfeinerung mit dem Programm SHELXL durch Differenz-Fourier-Synthese bestimmt und die isotropen Auslenkungsparameter aller Nichtwasserstoffatome verfeinert [15]. Anhand der Auslenkungsparameter war erkennbar, dass das verbrückende Atom kein Stickstoffatom sein konnte. Nach Freigabe und Verfeinerung der Anisotropieparameter wurden auch die Wasserstoffatome mittels Differenz-Fourier-Synthese bestimmt und isotrop verfeinert. Nach Abschluss der Verfeinerung wurden die Symmetriebeziehungen der Nichtwasserstoffatome mit dem Programm PLATON (ADDSYM) überprüft. Es wurden hierbei keine fehlenden Symmetriebeziehungen gefunden [16].

Wärmt man Kristalle der Titelverbindung unter Ausschluss von Luft auf Zimmertemperatur auf, so beobachtet man bei etwa $-20^{\circ}C$ das Dekrepitieren der Kristalle unter Ammoniakabgabe, so dass bei Zimmertemperatur nur ein rotbraunes Pulver erhalten wird. Ein vom Pulver aufgenommenes Röntgenpulverdiffraktogramm zeigt lediglich Reflexe von Ammoniumchlorid.

Dank

Dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft wird für finanzielle Unterstützung gedankt. L. M. S. dankt der Studienstiftung des Deutschen Volkes für ein Stipendium.

- [1] W. Biltz, H. G. Grimm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1925**, *145*, 63–87.
- [2] W. Biltz, E. Rahlf, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1927**, *166*, 351–376.
- [3] R. Eßmann, G. Kreiner, A. Niemann, D. Rechenbach, A. Schmieding, T. Sichla, U. Zachwieja, H. Jacobs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 1161–1166.
- [4] H. Jacobs, J. Bock, C. Stüve, *Journal of the Less Common Metals* **1987**, *134*, 207–214.
- [5] S. Bremm, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1875–1880.
- [6] T. Roßmeier, Dissertation, Universität Regensburg, **2005**.
- [7] Th. Sichla, R. Niewa, U. Zachwieja, R. Eßmann, H. Jacobs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 2074–2078.
- [8] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102 ed., Walter de Gruyter, Berlin, New York **2007**.
- [9] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, GAUSSIAN 09, Gaussian, Inc.: Wallingford CT, **2009**.
- [10] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [11] A. D. Becke, *Phys. Rev.* **1988**, *A38*, 3098–3100.
- [12] *International Tables for Crystallography Volume C*,

- 3rd ed., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London **2004**.
- [13] W. Meng, F. Kraus, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 3068 – 3074.
- [14] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Program for the Solution of Crystal Structures, Universität Göttingen, Göttingen (Deutschland), **1997**. Siehe auch: G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **1990**, A46, 467 – 473.
- [15] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures, Universität Göttingen, Göttingen (Deutschland), **1997**. Siehe auch: G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2008**, A64, 112 – 122.
- [16] A. L. Spek, PLATON – A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, **2003**.