Darstellung und Kristallstruktur von Strontiumozonid-Ammoniakat, $Sr(O_3)_2 \cdot 9\ NH_3$

Synthesis and Crystal Structure of Strontium Ozonide Ammoniate, $Sr(O_3)_2 \cdot 9\ NH_3$

Wilhelm Klein und Martin Jansen

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Heisenbergstraße 1, D-70569 Stuttgart

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. M. Jansen. Fax: +49-711/689-1502.
E-mail: Martin.Jansen@fkf.mpg.de

Z. Naturforsch. **60b,** 426 – 430 (2005); eingegangen am 3. Dezember 2004

Strontium ozonide has been synthesised, starting from caesium ozonide, *via* cation exchange in liquid ammonia. From these solutions, if kept at −78 °C for 14 days, an ammoniate, $Sr(O_3)_2 \cdot 9\ NH_3$, crystallises. The coarse, ruby red crystals decompose above the boiling temperature of ammonia and are extremely sensitive to moisture. According to a single crystal structure determination ($P4/nmm$; $a = 7.597(1)$, $c = 13.496(2)$ Å, $Z = 2$; $R1 = 7.50\%$; 254 independent reflections) $Sr(O_3)_2 \cdot 9\ NH_3$ consists of ozonide anions and strontium cations. The complex cations form an approximately cubic close packing, where the octahedral and half of the tetrahedral interstices are occupied by ozonide anions. The anions are orientationally disordered.

Key words: Strontium Ozonide, Ionic Ozonides, Strontium Ammine Complex, Liquid Ammonia, Low-Temperature Crystal Structure Analysis

Einleitung

Die Hydroxide von Natrium und Kalium werden bei der Einwirkung von gasförmigem Ozon rot gefärbt [1]. Diese Beobachtung, bereits Mitte des vorletzten Jahrhunderts kurz nach der Entdeckung des Ozons selbst gemacht, stellt wie wir heute wissen, den ersten Hinweis auf die Existenz der ionischen Ozonide dar. Auch für die Hydroxide von Calcium und Barium wird von einer Rotfärbung beim Überleiten eines Sauerstoff-/Ozongemisches berichtet [2]. Trotz der langen Kenntnis dieser Phänomene gelang die Reindarstellung ionischer Ozonide und die zweifelsfreie Aufklärung ihrer Konstitution aufgrund der schwierigen Handhabbarkeit jedoch erst vor verhältnismäßig kurzer Zeit. Die dafür optimierte Synthesemethode ist auf die ionischen Ozonide von Kalium, Rubidium und Cäsium beschränkt [3], die Ozonide anderer Kationen wurden erst anschließend über die Synthesewege der doppelten Umsetzung [4] und des Kationenaustausches an fester Phase [5], jeweils in flüssigem Ammoniak, zugänglich. Inzwischen gelang die Präparation, Strukturaufklärung und physikalische Charakterisierung der binären Ozonide der Alkalimetalle von Natrium bis Cäsium [6 – 10] sowie von Lithiumozonid als Ammoniakat [11]. Kürzlich konnte mit $Cs_2Ba(O_3)_4 \cdot 2\ NH_3$ erstmals ein Erdalkalikationen enthaltendes Ozonid hergestellt und seine Struktur aufgeklärt werden [12].

Erwartungsgemäß gelang die Darstellung eines Erdalkalimetallozonids zuerst mit Barium, dem schwersten natürlichen Homologen dieser Gruppe; hier zeigt sich erneut der Trend der mit dem Radius des Kations abnehmenden Stabilität des Ozonids. Der Grund für die geringere Beständigkeit der Erdalkaliozonide schon in konzentrierter Lösung ist vermutlich in einer starken Polarisierung des O_3^--Anions zu sehen, die im Extremfall zur Spaltung einer O-O-Bindung führt [13]. Zusätzlich muss man von einer Erhöhung der N-H-Acidität des Lösemittels Ammoniak in Folge der höheren Ionenstärke der koordinierten Kationen ausgehen. Die dadurch begünstigte Übertragung eines Protons auf das Ozonidion könnte ebenfalls dessen Zerfall einleiten. Durchweg sind die Ozonide gegen thermische Einflüsse und Feuchtigkeit extrem empfindlich und stellen daher eine zahlenmäßig noch sehr übersichtliche Substanzklasse dar. Die Gegenkationen bleiben auf wenige Bereiche des Periodensystems beschränkt, neben den erwähnten Alkalimetallen und Barium umfassen diese noch eine Reihe von Ammonium- und Phosphoniumionen [14 – 18] mit organischen Resten.

0932–0776 / 05 / 0400–0426 $ 06.00 © 2005 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · http://znaturforsch.com

Hier berichten wir über unsere Versuche zur Darstellung von Strontiumozonid.

Ergebnisse und Diskussion

$Sr(O_3)_2 \cdot 9\ NH_3$ wurde durch Kationenaustausch in flüssigem Ammoniak aus CsO_3 hergestellt. Wie schon bei den Versuchen zur Herstellung von $Ba(O_3)_2$ festgestellt, bleibt der Ionenaustausch trotz des großen Überschusses an Erdalkalimetallkation-beladenem Ionentauscher auch bei der Herstellung von $Sr(O_3)_2$ unvollständig. So ergaben rasterelektronenmikroskopische Abtastungen an den Zersetzungsprodukten von $Sr(O_3)_2$ ein Sr:Cs-Verhältnis von etwa 10:1, was mit den Verhältnissen bei Barium übereinstimmt [12]. Dies ist auf die gegenüber einwertigen Kationen deutlich stärkere Bindung der Ba^{2+}-Ionen an die RSO_3^--Gruppen des Kationenaustauscherharzes zurückzuführen. Aus diesem Grunde erreicht der Austauschkoeffizient nicht die Größenordnung anderer erfolgreicher Umsetzungen, in denen jeweils einwertige Kationen gegeneinander ausgetauscht wurden. Anders als bei der Bariumverbindung, die unter identischen Bedingungen präpariert und kristallisiert wurde, ist kein Cäsium in die Kristallstruktur eingebaut, so dass die hier beschriebene Verbindung das erste reine Erdalkalimetallozonid darstellt.

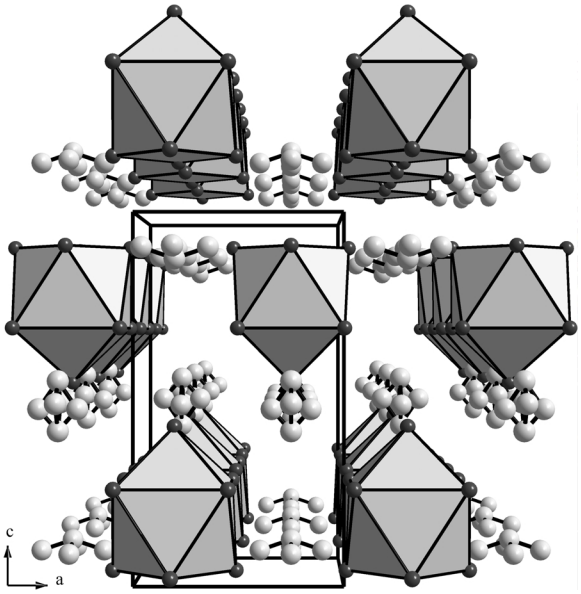

Abb. 1. Perspektivische Ansicht der Kristallstruktur von $Sr(O_3)_2 \cdot 9\ NH_3$, gezeichnet sind $[Sr(NH_3)_9]^{2+}$-Komplexe, ohne H-Atome, und fehlgeordnete O_3^--Ionen, Blickrichtung [0 1 0].

Tab. 1. Parameter der Datensammlung und Einkristallstrukturlösung von $Sr(O_3)_2 \cdot 9\ NH_3$.

Raumgruppe	$P4/nmm$ (Nr. 129)
a	7,597(1) Å
c	13,496(2) Å
V	779,0(2) Å^3
Z	2
Berechnete Dichte	1,436 g/cm^3
Messtemperatur	−150 °C
Absorptionskoeffizient μ	3,49 mm^{-1}
Erfasster Teil des reziproken Gitters	$0 \le h \le 7$
	$-7 \le k \le 7$
	$-2 \le l \le 13$
2θ-Bereich	3,02° – 40,06°
Scanmodus	ω
Gemessene Reflexe	1147
Symmetrieunabhängige Reflexe	254
R_{int}	0,252
Anzahl der Parameter	45
Anzahl der Reflexe mit $I > 4\sigma(I)$	166
$R1$ (für $I > 4\sigma(I)$)	0,075
$R_w(F^2)$ (für $I > 4\sigma(I)$)	0,162
$R1$ (für alle Daten)	0,132
$R_w(F^2)$ (für alle Daten)	0,200
Max./min. Restelektronendichte	1,16/−0,49 e$^-$ Å^{-3}

Tab. 2. Ausgewählte Atomabstände [Å] und Winkel [°] in $Sr(O_3)_2 \cdot 9\ NH_3$.

Atome	Abstand	Atome	Winkel
O(1a)-O(1b)	1,15(1)	O(1b)-O(1a)-O(1b)^{vi}	142,4(14)
O(2a)-O(2b)	1,11(2)	O(1b)-O(1a)-O(1b)^{vii}	84,0(4)
O(2a)-O(2b)^{i}	0,95(2)	O(2b)-O(2a)-O(2b)^{i}	108(2)
Sr-N(1)	2,708(6)	N(1)-Sr-N(1)^{iv}	142,2(2)
Sr-N(2)	2,762(7)	N(1)-Sr-N(1)^{iii}	83,99(6)
Sr-N(3)	2,770(8)	N(1)-Sr-N(2)	135,07(8)
N-H	0,90	N(1)-Sr-N(2)^{iv}	74,80(13)
O(1b)-N(2)^{ii}	3,11(1)	N(1)-Sr-N(3)	71,11(10)
O(1b)-N(2)^{iii}	3,25(1)	N(2)-Sr-N(2)^{iv}	92,9(3)
O(1b)-N(1)^{iv}	3,42(1)	N(2)-Sr-N(2)^{iii}	61,7(2)
O(2b)-N(1)^{iv}	3,19(1)	N(2)-Sr-N(3)	133,53(15)
O(2a)-N(3)^{v}	3,25(1)	H-N-H	109,47
O(2a)-N(1)^{v}	3,35(1)		

Symmetrieoperationen: ^{i} $-1/2+y, 1/2+x, 1-z$; ^{ii} $1/2+x, 1-y, -z$; ^{iii} $y, 1/2-x, z$; ^{iv} $1/2-x, 1/2-y, z$; ^{v} $1/2+x, 1-y, 1-z$; ^{vi} $3/2-x, 3/2-y, z$; ^{vii} $3/2-y, x, z$.

$Sr(O_3)_2$ kristallisiert bei den angewandten Bedingungen als Solvat aus. In der Verbindung liegen neben O_3^--Ionen $[Sr(NH_3)_9]^{2+}$-Komplexe vor (Abb. 1). Wie in LiO_3 [11], jedoch wiederum im Unterschied zu der analogen Bariumverbindung, werden Anionen und Kationen durch die Solvatmoleküle vollständig voneinander separiert. Offensichtlich sind die koordinativen Bindungen zwischen den Sr^{2+}-Ionen und Ammoniak zu stark, als dass sie bei den während der Kristallzucht vorherrschenden Temperaturen gespalten werden und das O_3^--Ion als zweizähniger Ligand konkur-

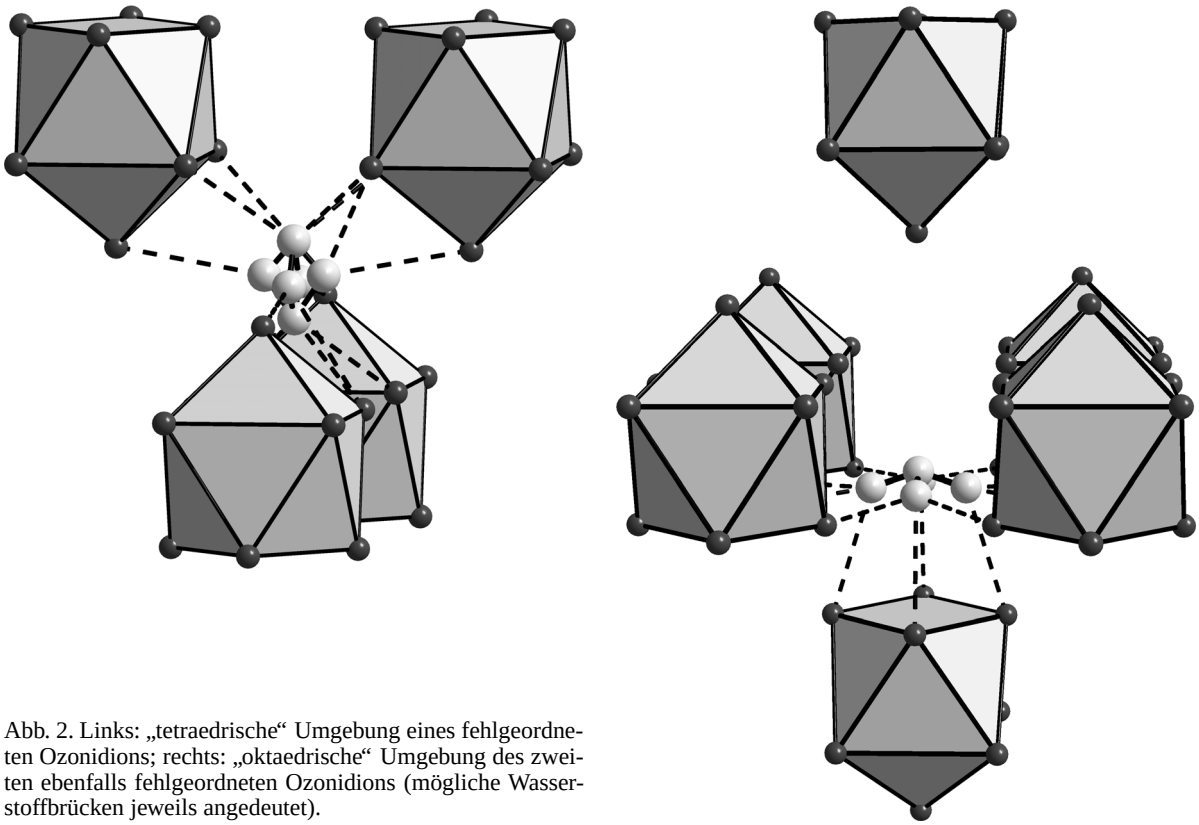

Abb. 2. Links: „tetraedrische“ Umgebung eines fehlgeordneten Ozonidions; rechts: „oktaedrische“ Umgebung des zweiten ebenfalls fehlgeordneten Ozonidions (mögliche Wasserstoffbrücken jeweils angedeutet).

rieren oder bevorzugt gebunden werden könnte, wie es im Falle von $Cs_2Ba(O_3)_4 \cdot 2\ NH_3$ geschieht.

$Sr(O_3)_2 \cdot 9\ NH_3$ ist die bislang einzige Verbindung, in der Strontium von neun Ammoniakmolekülen umgeben wird. Insgesamt ist unseres Wissen bisher nur ein Beispiel einer Kristallstruktur mit Sr-NH_3-Kontakten beschrieben, in diesem Fall mit Polyphosphiden als Anionen [19], wo die Koordinationszahl 8 (regelmäßige, nicht überkappte quadratische Antiprismen) angetroffen wird. Hier kann das Polyeder am ehesten als einfach überkapptes archimedisches Antiprisma beschrieben werden (Abb. 2), wobei die Kantenlänge der überkappten Quadratfläche mit 3,62 Å gegenüber der nicht überkappten (2,83 Å) deutlich aufgeweitet ist.

Die $[Sr(NH_3)_9]^{2+}$-Komplexe bilden eine kubisch dichte Packung. Die Anionen besetzen schichtweise im Sinne des PbO-Strukturtyps die Hälfte der Tetraederlücken (Abb. 2 oben) sowie zusätzlich alle Oktaederlücken (Abb. 2 unten). Damit liegen Anionen über neun der dreizehn Flächen des SrN_9-Polyeders. Die kürzesten Sr-O-Abstände betragen 4,6 Å und sind damit deutlich länger als die Distanzen zwischen Zentralatom und Liganden des Komplexes. Die N-O-Abstände liegen in dem für Wasserstoffbrücken zwischen O_3^--Ionen und NH_3 typischen Bereich [11] (Tab. 2).

Die Punktgruppe des SrN_9-Komplexes (innerhalb der Fehlergrenzen C_{4v}) sowie deren Packung erzeugen eine hohe Pseudosymmetrie, die weder mit der Symmetrie der idealisierten Ozonidgruppe (C_{2v}) noch der des Ammoniakmoleküls (C_{3v}) kompatibel ist. Aus diesem Umstand resultieren Fehlordnungen der NH_3-Protonen und der beiden symmetrieunabhängigen Ozonidanionen. Da auch durch Symmetrieabbau in Bezug auf die Raumgruppe keine Ausordnung erhalten werden konnte, wurde mit einem Splitatommodell verfeinert. Die Fehlordnung manifestiert sich in den großen Auslenkungsparametern der Sauerstoffatome, insbesondere für O(1a) und O(2b) (Abb. 3), die vermutlich die größten Abweichungen von den realen Positionen aufweisen. Die stark anisotropen Schwingungsellipsoide für O(2a) deuten auf eine Rotationsfehlordnung für dieses Anion hin. Aus diesem

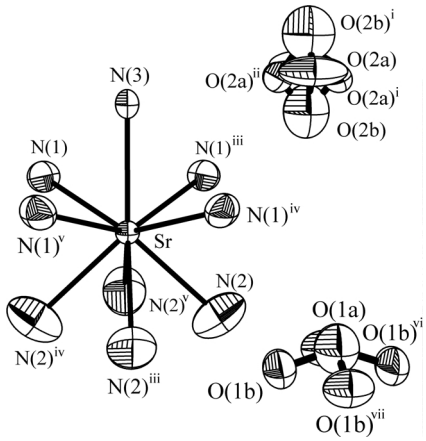

Abb. 3. Formeleinheit von $Sr(O_3)_2 \cdot 9\ NH_3$ ohne H-Atome, Schwingungsellipsoide zeigen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %. Die Lage für das Sauerstoffatom O(1b) ist halbbesetzt, O(2a) zu 25 %. Symmetrieoperationen: ^{i} $-1/2+y, 1/2+x, 1-z$; ^{ii} $1-y, 1-x, 1-z$; ^{iii} $y, 1/2-x, z$; ^{iv} $1/2-x, 1/2-y, z$; ^{v} $1/2-y, x, z$; ^{vi} $3/2-x, 3/2-y, z$; ^{vii} $3/2-y, x, z$.

Grund ist auch ein Vergleich der Bindungslängen und -winkel in den Ozonidionen mit denen anderer Ozonide hinfällig; die O-O-Abstände erscheinen hier deutlich zu kurz (Tab. 2). Die Orientierungsfehlordnungen der Anionen sind vor dem Hintergrund der hohen Symmetrie der von den Ozonidionen besetzten Packungslücken allerdings plausibel, eine bevorzugte Ausrichtung ist hier nicht zu erwarten. Starke Wasserstoffbrücken, die einer Fehlordnung entgegenwirken würden, werden offensichtlich nicht ausgebildet. Damit sind deutliche Parallelen zu bereits bekannten ionischen Ozoniden zu erkennen, bei denen das Anion ebenfalls durch H-Brücken nur schwach fixiert und daher orientierungsfehlgeordnet ist [4, 11, 13, 18].

Experimenteller Teil

Wegen der hohen Empfindlichkeit der Ozonide gegenüber Feuchtigkeit und CO_2 müssen diese Substanzen unter Luftabschluß präpariert und aufbewahrt werden. Dazu werden geschlossene und im Vakuum getrocknete Ganzglasapparaturen verwendet. Als Schutzgas dient getrocknetes Argon (Reinheitsstufe 4,6; Messer Griesheim). Die thermische Empfindlichkeit macht außerdem eine Kühlung während der Präparation mit Ethanol-Trockeneisbädern oder flüssigem Stickstoff notwendig.

10 g (0,046 mol) getrockneter Kationenaustauscher Amberlyst 15 (protonierte Form; Fluka) werden mit gesättigter wässriger Lösung von Strontiumnitrat (p. a.; Merck) zwei Wochen im Säulenverfahren beladen. Da das Filtrat nach dieser Zeit noch sauer reagiert, wird mit einer Lösung von 690 mg (0,0046 mol) CsOH (p. a.; Fluka) in 50 ml H_2O 24 Stunden nachbeladen. Anschließend wird der Ionenaustauscher zwei Tage bei 105 °C im Vakuum getrocknet. Zu einem Gramm dieses Ionenaustauschers (0,0046 mol) gibt man durch Ozonisierung von CsO_2 [20] hergestelltes Cäsiumozonid (100 mg, 0,00055 mol) und kondensiert *ca.* 10 ml über Kalium getrocknetes Ammoniak auf (Reinheitsstufe 3,8; Messer Griesheim). Nach zwei Tagen werden weitere 10 ml NH_3 aufkondensiert, die tiefrote Lösung über eine Glasfritte (Porosität 3) vom Ionenaustauscher getrennt und auf *ca.* 5 ml eingeengt. Die Zucht von Einkristallen gelang über einen Zeitraum von zwei Wochen bei −78 °C. Aufgrund der extremen Luftempfindlichkeit und der thermischen Instabilität der Substanz wurde zur Kristallpräparation eine modifizierte Form der Methode von Kottke und Stalke [21] verwendet. Kristalle wurden aus der Lösung in eine auf −60 °C gekühlte Mischung aus drei Teilen Perfluoropolyether Fomblin Y HVAC 140/3 (Aldrich) und einem Teil Perfluoropolyether 216 (Riedel de Haën) überführt und die jeweils ausgewählten Exemplare auf einem Glasfaden fixiert. Die Messung wurde auf einem Vierkreisdiffraktometer CAD4 (Enraf Nonius, $\lambda =$ 71,069 pm, Graphitmonochromator) durchgeführt. Aufgrund der systematischen Auslöschungen im Datensatz kam u. a. $P4/nmm$ als mögliche Raumgruppe in Betracht. Da sich während der Verfeinerung auch durch Symmetriereduktion bezüglich der Raumgruppe keine Ausordnung der Anionen ergab, wurde $P4/nmm$ beibehalten. Die Strukturlösung erfolgte unter Anwendung Direkter Methoden, die Verfeinerung gegen F^2. Die Sauerstoff- und Stickstoffatome wurden in den Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert. Die Ammoniakwasserstoffatome wurden mit einem „Reiter"-Modell in tetraedrischer Symmetrie mit vorgegebenen N-H-Abständen und an das jeweilige N-Atom gekoppelten Temperaturfaktoren isotrop verfeinert [22]. Nähere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-414577, der Namen der Autoren und des Zitats bezogen werden.

Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung sowie Herrn K. Armbruster für die Hilfe bei den präparativen Arbeiten.

[1] C. A. Wurtz, Dictionnaire de Chimie Pure et Appliqué Vol. 2, 721 (1868).

[2] W. Strecker, H. Thienemann, Ber. Deut. Chem. Ges. **45**, 2096 (1920).

[3] W. Hesse, M. Jansen, W. Schnick, Prog. Solid State Chem. **19**, 47 (1989).
[4] W. Hesse, M. Jansen, Inorg. Chem. **30**, 4380 (1991).
[5] N. Korber, M. Jansen, Chem. Ber. **125**, 1383 (1992).
[6] W. Klein, K. Armbruster, M. Jansen, Chem. Comm. 707 (1998).
[7] W. Klein, M. Jansen, Z. Anorg. Allg. Chem. **626**, 136 (2000).
[8] W. Schnick, M. Jansen, Angew. Chem. **97**, 48 (1985).
[9] W. Schnick, M. Jansen, Rev. Chim. Miner. **24**, 446 (1987).
[10] M. Jansen, W. Assenmacher, Z. Kristallogr. **194**, 315 (1991).
[11] W. Klein, M. Jansen, Z. Naturforsch. **54 b**, 1345 (1999).
[12] W. Klein, M. Jansen, Z. Anorg. Allg. Chem. **626**, 947 (2000).
[13] W. Klein, M. Jansen, Eur. J. Inorg. Chem., in Vorbereitung.
[14] W. Assenmacher, M. Jansen, Z. Kristallogr. **210**, 704 (1995).
[15] H. Seyeda, K. Armbruster, M. Jansen, Chem. Ber. **129**, 997 (1996).
[16] M. Jansen, H. Seyeda, Z. Kristallogr. **212**, 229 (1997).
[17] H. Seyeda, M. Jansen, Z. Kristallogr. **212**, 233 (1997).
[18] W. Klein, M. Jansen, Z. Naturforsch. **56 b**, 287 (2001).
[19] N. Korber, J. Daniels, Inorg. Chem. **36**, 4906 (1997).
[20] W. Schnick, M. Jansen, Z. Anorg. Allg. Chem. **532**, 37 (1986).
[21] T. Kottke, D. Stalke, J. Appl. Crystallogr. **26**, 615 (1993).
[22] G. M. Sheldrik, SHELXL-93, Universität Göttingen (1993).