Die Chloro-rhodate(III) $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ und $[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$. Kristallstruktur von $(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$

The Chloro Rhodates(III) $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ and $[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$.
Crystal Structure of $(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Ulrich Treiber und Michael Zwilling

Du Pont de Nemours (Deutschland) GmbH, Dornhofstraße 10, Neu-Isenburg

Eberhard Schweda und Joachim Strähle*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen,
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen

Z. Naturforsch. **41b**, 1–3 (1986); eingegangen am 25. September 1985

Hexachlororhodate(III), Pentachloroquo Rhodate(III), Crystal Structure

$(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ is obtained in form of deep red needles by slow evaporation of an aqueous solution of RhCl_3 and excess NH_4Cl . It crystallizes in the orthorhombic space group Pnma with lattice constants $a = 1219.3$, $b = 700.7$, $c = 1416.7$ and $Z = 4$. The structure is built up by octahedral RhCl_6^{3-} anions and NH_4^+ cations. The water molecules form hydrogen bridges with NH_4^+ cations. The reaction of $(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6$ with Ag^+ yields $\text{Ag}_2[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$ and AgCl .

Einleitung

Hexachlororhodate(III) und Pentachloromono-aquorhodate(III) werden als Zusatz zu Silberhalogenidemulsionen eingesetzt. Dabei beobachtet man eine merkliche Erhöhung des Kontrasts und eine Desensibilisierung des Films [1]. Die Art des Einbaus der Rh^{3+} -Kationen in das Silberhalogenidgitter ist noch nicht im einzelnen geklärt. Zur Klärung dieser Frage können Modellsubstanzen im System AgCl/RhCl_3 mit geordneter Kationenverteilung dienen. Denkbar ist, daß die Rh^{3+} -Kationen Ag^+ -Plätze besetzen und zum Ladungsausgleich zwei Kationenfehlstellen auftreten. Eine weitere Möglichkeit ist die Bildung von Ag_3RhCl_6 -Mikrodomänen mit Kryptolithstruktur in der Silberhalogenidmatrix.

Die Chemie der Hexachlororhodate der Alkalimetalle ist gut untersucht [2]. In wässriger Lösung tritt leicht Hydrolyse zu $[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ ein [3].

Bestimmung der Struktur von $(\text{NH}_4)_3[\text{RhCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$

$(\text{NH}_4)_3[\text{RhCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ entsteht nach [3] in Form dunkelroter Kristallnadeln beim langsamen Eindampfen einer wässrigen Lösung von RhCl_3 , die NH_4Cl im Überschuß enthält. Das Salz kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe Pnma mit den Gitterkonstanten:

$$a = 1219,3 \pm 0,4 \text{ pm}, \quad b = 700,7 \pm 0,4 \text{ pm}, \\ c = 1416,7 \pm 1,0 \text{ pm}.$$

Die Achsenverhältnisse entsprechen den schon 1856 von Keferstein [4] und später von Bokii und Lyashenko [5] ermittelten Werten. Auch die Raumgruppen $\text{Pna}2_1$ und Pnma wurden bereits von Ferguson und Sherlock [2] aus Pulverdiagrammen abgeleitet.

Zur Registrierung der Intensitätswerte wurde ein Einkristall im Beugungswinkelbereich von $\theta = 3$ bis 28° mit monochromatischer MoK_α -Strahlung und ω/θ -scan vermessen [6]. Nach der Mittelung über die symmetrieverknüpften Teile des reziproken Gitters verblieben 420 unabhängige Intensitätswerte mit $I > 3\sigma(I)$.

Die Bestimmung der Struktur [6] erfolgte mit Hilfe einer Pattersonsynthese und anschließenden Differenzfouriersynthesen. Die Verfeinerungsrechnung mit den zunächst aufgefundenen Rh- und Cl-Atomen und isotropen Temperaturparametern führte auf einen Gütefaktor von $R = 0,188$. Nach einer empirischen Absorptionskorrektur [7] und weiteren Verfeinerungszyklen wurden die N- und O-Atome lokalisiert. Die Verfeinerung aller Atome mit anisotropen Temperaturparametern ergab nun den endgültigen R -Wert von 0,037. Die Wasserstoffatome wurden hierbei nicht mit berücksichtigt. Die Orts- und Temperaturparameter der Atome sind in Tab. III angegeben*.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. J. Strähle.

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51699, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. I. Orts- und Temperaturparameter der Atome in $(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Die Temperaturparameter B_{eq} [$\text{pm}^2 \cdot 10^4$] entsprechen dem Ansatz $B_{\text{eq}} = 4/3 (B_{11}a^2 + \dots + B_{33}c^2 \cos^2 \beta)$. Standardabweichungen in Klammern.

Atom	x	y	z	B_{eq}
Rh	0,22487(6)	0,25	0,40538(5)	1,53(1)
Cl1	0,3141(2)	0,25	0,2575(2)	2,98(5)
Cl2	0,1350(2)	0,25	0,5507(2)	2,88(5)
Cl3	0,3443(2)	0,4846(3)	0,4632(1)	3,19(4)
Cl4	0,1047(2)	0,4833(3)	0,3481(1)	2,81(3)
O1	0,4400(9)	0,25	0,6566(7)	5,6(3)
N1	0,3904(6)	0,25	0,0375(5)	1,8(1)
N2	0,166(1)	0,25	0,7764(6)	3,9(2)
N3	0,5566(8)	0,25	0,3560(7)	4,8(3)

Diskussion der Struktur von $(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Die Kristallstruktur von $(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ist aus isolierten RhCl_6^{3-} - und NH_4^+ -Ionen sowie Kristallwassermolekülen aufgebaut (Abb. 1). Die RhCl_6^{3-} -

Oktaeder besetzen die Spiegelebenen in der Raumgruppe Pnma , so daß ihnen die Symmetrie C_s zukommt. Wie die Abstände und Winkel (Tab. II) zeigen, ist jedoch auch die ideale Oktaedersymmetrie O_h weitgehend erfüllt. Die Rh–Cl-Abstände liegen im Bereich von 233,2 bis 236,1 pm und entsprechen kovalenten Einfachbindungen. Gleiche Abstandswerte wurden auch im $\text{K}_3\text{RhCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ gefunden [8].

Die Ammoniumionen $\text{NH}_4(2)$ und $\text{NH}_4(3)$ sind an einem System von H-Brückenbindungen zum Kristallwasser beteiligt. Dieser Sachverhalt kommt insbesondere in einem kurzen Abstand O1–N2 von 291 pm zum Ausdruck (Tab. II). Hierdurch wird eine günstige Verteilung der Kationenladung in der Struktur erreicht. Die Koordination der Wassermoleküle und Ammoniumionen wird außerdem durch Cl-Atome der RhCl_6^{3-} -Ionen im Abstand von 322 bis 364 pm ergänzt.

Insgesamt ergeben sich unregelmäßig gebaute Koordinationspolyeder, die im Falle von O1 und N3 näherungsweise als zweifach überdachte trigonale

Abb. 1. Darstellung der Kristallstruktur von $(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Tab. II. Interatomare Abstände und Winkel in $(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Abstände in pm			
Rh—Cl1	236,1(3)	N2—Cl1'	352,3(4)
Rh—Cl2	233,2(3)	N2—Cl2	322,0(6)
Rh—Cl3	234,4(2)	N2'—Cl3''	323,6(5)
Rh—Cl4	234,0(2)	N2—Cl4''	351,7(7)
O1—N2'	291,0(9)	N3—Cl1	327,0(6)
O1—N3'	350,8(3)	N3—Cl1''	352,8(6)
O1—N2	375,2(9)	N3—Cl3''	338,8(5)
O1—Cl3	340,1(6)	N3—Cl3	342,2(5)
O1—Cl3''	364,1(6)	N3—Cl4'''	337,3(6)
O1—Cl4'	333,9(5)		
N1—Cl1	325,3(5)		
N1—Cl2'	323,4(5)		
N1'—Cl2	352,2(5)		
N1'—Cl3	357,1(4)		
N1'—Cl4	327,1(4)		
N1—Cl4'''	348,3(7)		
Winkel in Grad			
Cl1—Rh—Cl3	91,35(7)	Cl3—Rh—Cl4	91,17(7)
Cl1—Rh—Cl4	88,90(7)	Cl3—Rh—Cl3'	90,95(7)
Cl2—Rh—Cl3	89,05(7)	Cl4—Rh—Cl4'	91,39(7)
Cl2—Rh—Cl4	90,70(7)		

Prismen beschrieben werden können. Das Kation $\text{NH}_4(1)$ ist nicht an H-Brückenbindungen zum Kristallwasser beteiligt. In seiner Umgebung befinden sich zehn Cl-Atome im Abstand von 323 bis 357 pm (Tab. II).

Darstellung von $\text{Ag}_2[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$

Die leichte Hydrolyse der Hexachlororhodate(III) zu Pentachloro-aquorhodaten(III) wird bei Zugabe

von Ag^+ -Ionen durch die Bildung von AgCl begünstigt:

Wir erhielten $\text{Ag}_2[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$ in saurer Lösung durch Umsetzung von $(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6$ mit AgNO_3 . $(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6$ wurde dazu aus $(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$ durch Behandeln mit wässrigem Ethanol hergestellt. Stark verwachsene, rote Kristalle von $\text{Ag}_2[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$ entstehen durch diffusionskontrollierte Reaktion (1) in einem mit Ag^+ angereicherten, sauren Silikatgel vom pH = 2, das mit einer RhCl_6^{3-} -Lösung überschichtet war.

Das IR-Spektrum von $\text{Ag}_2[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$ zeigt im Bereich der Rh—Cl-Valenzschwingungen zwei Absorptionen bei 358 und 288 cm^{-1} . Während im FIR-Spektrum vom $(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6$ aufgrund der O_h -Symmetrie nur eine aktive Rh—Cl-Valenzschwingung bei 326 cm^{-1} beobachtet wird, spaltet diese im Fall des niedriger symmetrischen Ions $[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ in zwei Schwingungen auf. Eine weitere starke Bande findet man im FIR-Spektrum von $\text{Ag}_2[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$ bei 535 cm^{-1} . Sie kann der Wagging-Schwingung $\omega(\text{H}_2\text{O})$ des koordinierten Wassermoleküls zugeordnet werden.

Experimenteller Teil

Darstellung von $\text{Ag}_2[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$ im Silikatgel

Eine 0,2 m AgNO_3 -Lösung, die durch Zugabe von HNO_3 einen pH = 2 aufweist, läßt man mit Wasserglas der Dichte 1,06 g/cm^3 koagulieren. Anschließend wird das Gel mit einer gesättigten $(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6$ -Lösung überschichtet, die zuvor durch Lösen von $(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$ [9] in einer Mischung aus 40% H_2O und 60% Ethanol hergestellt wurde.

- [1] V. Weiss, D. Wyrsch und M. Zobrist, *Photogr. Sci. Eng.* **27**, 40 (1983).
- [2] J. E. Fergusson und R. R. Sherlock, *Aust. J. Chem.* **30**, 1445 (1977).
- [3] G. Brauer, *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry*, Vol. 2, Academic Press, New York 1965, P. 1587.
- [4] W. Keferstein, *Pogg. Ann. Chem.* **99**, 281 (1856).
- [5] G. B. Bokii und M. L. Lyashenko, *Tr. Inst. Krist. Akad. Nauk. SSSR* **3**, 21 (1947).

- [6] Automatisches Einkristalldiffraktometer CAD-4, ENRAF-NONIUS, Delft mit Programmsystem SDP zur Strukturbestimmung.
- [7] N. Walker und D. Stuart, *Acta Crystallogr.* **A 39**, 159 (1983).
- [8] P. Murray-Rust und J. Murray-Rust, *Acta Crystallogr.* **B 31**, 1037 (1975).
- [9] E. Leidiie, *Ann. Chim. Phys.* **17**, 279 (1889).