

# Kristallstruktur und schwingungsspektroskopische Daten von Silbercyanamid

Crystal Structure and Spectroscopic Data of Silver Cyanamide

Michael Becker, Jürgen Nuss und Martin Jansen

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

Sonderdruckerfordernungen an Prof. Dr. M. Jansen.

E-mail: martin@jansen.mpi-stuttgart.mpg.de

Z. Naturforsch. **55 b**, 383–385 (2000); eingegangen am 27. Januar 2000

Silbercyanamide

$\text{Ag}_2\text{CN}_2$  precipitates on mixing aqueous solutions of  $\text{H}_2\text{CN}_2$  and silver nitrate as a yellow crystalline solid. The title compound was characterised by single crystal X-ray diffraction and IR-spectroscopy (monoclinic,  $P2_1/c$  (No. 14),  $a = 7.315(1)$ ,  $b = 6.010(1)$ ,  $c = 6.684(1)$  Å;  $\beta = 102.29(1)^\circ$ ;  $Z = 4$ ). The anion is slightly bent ( $177.1(5)^\circ$ ) and exhibits two significantly different bond lengths (C-N(1): 1.194(6), C-N(2): 1.266(5) Å).

Die Kristallstrukturen der Cyanamide einwertiger Metallatome sind bis auf die Cyanamide der leichten Alkalimetalle ( $\text{M}_2\text{CN}_2$ ,  $\text{M} = \text{Li}$  [1],  $\text{Na}$  [2]) bisher nicht bekannt. Silbercyanamid wurde erstmals 1958 von Deb und Yoffe [3] dargestellt, die auch dessen thermische Stabilität ermittelten. Weitere Arbeiten zur Oberflächenzersetzung von  $\text{Ag}_2\text{CN}_2$  erfolgten 1962 [4]. Wir berichten über die Kristallstrukturanalyse an verzwilligten Kristallen (Schwalbenschwanzzwillinge) und über die IR-spektroskopische Charakterisierung.

Durch Reaktion von 212.7 mg frisch umkristallisiertem Cyanamid ( $\text{H}_2\text{CN}_2$ , Fa. Fluka, Deisenhofen) mit 1.72 g Silbernitrat (Fa. Fluka, Deisenhofen) (Verhältnis 1:2) in wässriger Ammoniaklösung (25-proz., Fa. Merck, Darmstadt) entsteht Silbercyanamid als mikrokristalliner Feststoff. 0.5 g Silbercyanamid wurden in 2 ml halbkonzentrierter Salpetersäure aufgelöst, 100 ml verdünnte Ammoniaklösung und danach gerade soviel halbkonzentrierte Salpetersäure zugegeben, dass der Feststoff wieder in Lösung geht. Bei 4 °C entstanden innerhalb von 4 Tagen Kristalle in Form von gelben hexagonalen Prismen, die für die röntgenographische Strukturbestimmung geeignet waren. Tab. 1 enthält die kristallographischen Daten, Tab. 2 die Orts- und anisotropen Auslenkungsparameter von  $\text{Ag}_2\text{CN}_2$ . In Tab. 3 sind die wichtigsten Bindungslängen und -winkel zusammengefaßt\*.

\*Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung

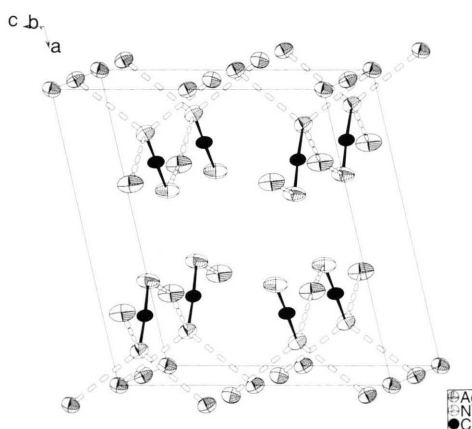


Abb. 1. Elementarzelle von  $\text{Ag}_2\text{CN}_2$  (Ag-N-Bindungen sind gestrichelt), Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit.

Silbercyanamid bildet in der  $bc$ -Ebene  ${}^2_\infty[\text{Ag}_2\text{CN}_2]^{\pm 0}$ -Schichten, die für sich betrachtet elektrisch neutral sind. Zwischen den Schichten existieren lediglich van-der-Waals- bzw. Dipol-Dipol-Wechselwirkungen (Abb. 1).

Die Silber-Silber-Abstände innerhalb der Schichten sind signifikant kürzer als der van-der-Waals-Abstand von 3.40 Å [5].  $\text{Ag}(2)$  und  $\text{Ag}(3)$  bilden in der  $bc$ -Ebene ein zweidimensionales Netz aus. In

können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 411091 angefordert werden.

Tab. 1. Kristallographische Daten und Einzelheiten zur Strukturbestimmung von  $\text{Ag}_2\text{CN}_2$ .

Temperatur	293(2) K
Raumgruppe; Z; Pearson Code	$P2_1/c$ (Nr. 14); 4; $mP20$
Gitterkonstanten [ $\text{\AA}$ ; $^\circ$ ]	$a = 7.315(1)$ , $b = 6.010(1)$ , $c = 6.684(1)$ ; $\beta = 102.29(1)$
$V$ [ $\text{\AA}^3$ ]; $\rho_{\text{r0}}$ [ $\text{g cm}^{-3}$ ]; $\mu$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]; $F(000)$	287.08(4); 5.918; 13.335; 456
Messung	SMART-CCD (Bruker-AXS, Karlsruhe) $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ); $\omega$ -Scans; $5.7^\circ \leq 2\theta \leq 76.6^\circ$ ; $-12 \leq h \leq 12$ , $-10 \leq k \leq 10$ , $-10 \leq l \leq 10$
Auswertung	direkte Methoden ( $N_1$ ), SHELXS-97 [10]; Differenzfouriersynthese ( $N_1 + N_2 + N_{1,2}$ ), kleinste Fehlerquadrate-Verfeinerung ( $F^2$ ), volle Matrix, SHELXL-97 [10]
$N(hkl)$ ; $N_1(hkl)$ ; $N_2(hkl)$	6882; 2307; 2282 (gesamt; nur 1. Individuum; nur 2. Individuum)
$N_{1,2}(hkl)$ ; $N_{\text{partiell}}(hkl)$ ; $N_{1+2+1,2}(hkl)$	469; 1824; 3534 (gemeinsame; partiell überlappende; $I > 2\sigma(I)$ )
Volumenanteil der Einzelindividuen	0.598(1); 0.402
Zwillingselement; Variable Parameter	$m \perp [001]$ ; 50
Goodness-of-fit	1.078
$R1(N_1 + N_2 + N_{1,2})$ ; $R1(N)$	0.080; 0.060
$wR2(N_1 + N_2 + N_{1,2})$ ; $wR2(N)$	0.195; 0.176
$\Delta F_{\text{min}}$ ; $\Delta F_{\text{max}}$ [ $\text{e \AA}^{-3}$ ]	-1.41; 2.21

Tab. 2. Atomkoordinaten und anisotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^{-2}$ ] von  $\text{Ag}_2\text{CN}_2$ , Standardabweichungen in Klammern.  $U_{ij}$  ist definiert als:  $\exp\{-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{23}klb^*c^*)\}$ .

Atom	Lage	$x$	$y$	$z$	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Ag1	4e	0.66782(5)	0.19406(8)	0.17302(7)	0.0191(2)	0.0129(2)	0.0436(3)	-0.0012(1)	0.0069(2)	-0.0010(2)
Ag2	2a	0	0	0	0.0162(3)	0.0133(3)	0.0206(2)	-0.0022(2)	0.0015(2)	-0.0024(5)
Ag3	2c	0	0	0.5	0.0164(3)	0.0132(3)	0.0228(3)	-0.0019(2)	0.0067(2)	0.0005(5)
N1	4e	0.1822(5)	0.0197(6)	0.2933(6)	0.016(1)	0.013(1)	0.022(2)	-0.002(1)	0.006(1)	-0.001(1)
N2	4e	0.6031(6)	0.8387(8)	0.1772(7)	0.014(2)	0.018(2)	0.034(2)	0.003(1)	0.002(1)	0.005(2)
C	4e	0.2903(6)	0.1864(8)	0.3110(7)	0.009(2)	0.015(2)	0.018(2)	-0.002(1)	0.003(1)	-0.002(2)

Tab. 3. Ausgewählte interatomare Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Bindungswinkel [ $^\circ$ ] in  $\text{Ag}_2\text{CN}_2$ , Standardabweichungen in Klammern.

Ag(1)-N(1)	2.232(4)	Ag(3)-N(1) $2\times$	2.117(4)
Ag(1)-N(2)	2.189(5)	N(1)-C	1.266(5)
Ag(1)-N(2)	2.556(5)	N(2)-C	1.194(6)
Ag(1)-Ag(2)	3.1302(5)	N(1)-C-N(2)	177.1(5)
Ag(1)-Ag(3)	3.1272(5)	N(1)-Ag(1)-N(2)	163.2(1)
Ag(2)-N(1) $2\times$	2.126(4)	N(1)-Ag(2)-N(1)	180
Ag(2)-Ag(3) $2\times$	3.0048(3)	N(1)-Ag(3)-N(1)	180
Ag(2)-Ag(3) $2\times$	3.3419(3)		

Tab. 4. IR-Schwingungsfrequenzen [ $\text{cm}^{-1}$ ] von  $\text{Ag}_2\text{CN}_2$ .

$\nu_{\text{as}} + 2\delta$	3243	$\nu_{\text{s}} + \nu_{\text{as}}$	3155	$\nu_{\text{as}}$	1980
$2\delta$	1278	$\nu_{\text{s}}$	1191	$\delta$	633

Kombination mit Ag(1) ergibt sich ein Ausschnitt aus einer verzerrten kubisch dichten Kugelpackung (Abb. 2).

Ag(2) und Ag(3) sind linear von N(1) koordiniert. Für Ag(1) ergibt sich eine nichtlineare 2+1-

Koordination. Die N-C-Abstände im Cyanamidion sind deutlich unterschiedlich. Dies kann auf die unterschiedliche koordinative Beanspruchung der Stickstoffatome durch Silber zurückgeführt werden. N(2) hat ein Ag-Atom als nächsten Nachbar, N(1) wird durch drei Silberatome trigonal koordiniert, wodurch die Bindung von N(1) zum zentralen Kohlenstoffatom der Cyanamidhanteln geschwächt wird. Die Bindungslänge liegt daher zwischen derjenigen einer N-C-Doppelbindung, wie in  $\text{Li}_2\text{CN}_2$  (N-C: 1.23  $\text{\AA}$ ) [1], und einer N-C-Einfachbindung, wie in  $\text{H}_2\text{CN}_2$  ( $\text{H}_2\text{N-C}$ : 1.31  $\text{\AA}$ ) [6]. Als Folge der Bindungsverlängerung N(1)-C und der Koordination durch lediglich ein Silberkation ist die Bindung N(2)-C auf 1.194(6)  $\text{\AA}$  verkürzt, was einer Bindungsordnung zwischen einer N-C-Doppelbindung und einer N-C-Dreifachbindung (N-C in  $\text{H}_2\text{CN}_2$ : 1.15  $\text{\AA}$ ) entspricht (Abb. 1).

Aus der Winkelung des Anions wird die Symmetrie von  $D_{\infty h}$  nach  $C_{2v}$  erniedrigt, wodurch die symmetrische Valenzschwingung im IR-Experiment

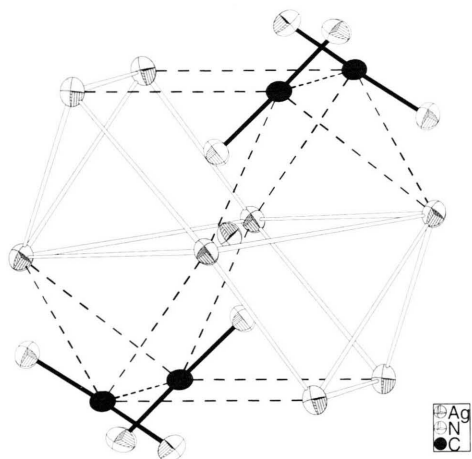


Abb. 2. Ausschnitt aus der  $\text{Ag}_2\text{CN}_2$ -Struktur (Verbindungs­linien begrenzen ein Kuboktaeder als charakteristisches Motiv der kubisch dichten Kugelpackung), Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit.

beobachtbar wird. Diese Symmetrierniedrigung ist schon bei den Erdalkalimetallcyanamiden diskutiert, aber nicht beobachtet worden [7]. In Tab. 4 sind die auftretenden Schwingungsfrequenzen zusammengefaßt.

Die beschriebenen, durchaus eigentümlichen Strukturmerkmale lassen sich auf den kovalenten Charakter der Ag-N-Bindung, der Vorliebe von  $d^{10}$ -Ionen kleine Koordinationszahlen anzunehmen,

und auch auf die homoatomaren  $d^{10}$ - $d^{10}$ -Wechselwirkungen zurückführen [8, 9].

## Experimentelles

### IR-Spektroskopie

Infrarotspektren wurden auf einem FTIR-Spektrometer (Fa. Bruker, Karlsruhe, FT-IR IFS 113v) unter Verwendung eines KBr-Preßlings (500 mg KBr / 0.5 mg Substanz, präpariert in einem Handschuhkasten unter Inertgasatmosphäre) aufgenommen.

### Strukturbestimmung

Geeignete Kristalle ( $0.3 \times 0.3 \times 0.1$  mm) wurden unter dem Mikroskop aussortiert und auf ausgezogenen Glasfäden ( $\phi$ : 0.1 mm) montiert. Nach ersten Beugungsexperimenten (Buerger-Präzessionsaufnahmen und Diffraktometermessungen) sind sämtliche untersuchten Kristalle systematisch verzwillingt (Ebenenzwilling nach (001)). Die Lauesymmetrie der Einzelindividuen ist  $2/m$ , die Auslöschungsbedingungen ( $h0l$  nur vorhanden für  $l = 2n$  und  $0k0$ :  $k = 2n$ ) führen zur Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14). Die Atompositionen wurden mit den Reflexen eines Individuums ( $N_1$ , ohne Überlappende) und direkter Methoden ermittelt. Für die Strukturverfeinerung wurden die gemessenen Intensitäten beider Individuen ( $N_1 + N_2 + N_{1,2}$ , partiell überlappende Reflexe wurden verworfen) verwendet, das Volumenverhältnis beider Individuen wurde dabei mitverfeinert (siehe Tab. 1.). Eine sinnvolle Absorptionskorrektur war wegen der Zwillingsbildung nicht möglich.

- [1] M. G. Down, M. J. Haley, P. Hubberstey, R. J. Pulham, A. E. Thunder, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1407** (1978).
- [2] A. Harper, P. Hubberstey, *J. Chem. Res. (S)* **7**, 194 (1989).
- [3] S. K. Deb, A. D. Yoffe, *Trans. Faraday Soc.* **55**, 1 (1958).
- [4] H. M. Montagu-Pollock, *Proc. Roy. Soc. A* **269**, 219 (1962).
- [5] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **68**, 441 (1964).
- [6] Z. V. Zvonkova, A. N. Khatkina, *Sov. Phys. Crystallogr.* **6**, 147 (1961).
- [7] U. Berger, W. Schnick, *J. Alloys Compds.* **179**, 206 (1994).
- [8] M. Jansen, *J. Less-Common Met.* **76**, 285 (1980).
- [9] M. Jansen, *Angew. Chem.* **99**, 1136 (1987); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26**, 1098 (1987).
- [10] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97, SHELXL-97 Programme zur Lösung bzw. Verfeinerung von Kristallstrukturen*, Göttingen (1997).