

Die Kristallstrukturen von Cadmiumhexacyanokobaltat (III), $\text{Cd}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ und Cadmiumhexacyanokobaltat (III)-Hydrat, $\text{Cd}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ *

Von G. RON und A. LUDI**

Institut für Anorganische Chemie der Universität Bern, Freiestraße 3, CH-3000 Bern 9

und P. ENGEL

Abteilung für Kristallographie der Universität Bern

Professor Rudolf Signer zum 70. Geburtstag gewidmet

Abstract

The crystal structures of $\text{Cd}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Cd}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ have been determined by counter methods. The lattice constants of the cubic face-centered cell is $a = 10.576(4)$ Å for both compounds. The least-squares refinement gave R -factors of 10.5 and 7.3% for the hydrate and the anhydrous crystal, respectively. The dehydration does not affect the interatomic distances. The Co–C, C–N, and Cd–N distances are 1.91, 1.13, and 2.25 Å, respectively.

* Eingegangen am 30. November 1972.

** Anfragen sind an den zweitgenannten Autor zu richten.

I. Einleitung

Strukturelle Untersuchungen von kubischen polynuklearen Cyaniden der Übergangsmetalle zeigten, daß bei diesen Substanzen einzelne Gitterplätze nicht vollständig besetzt sind^{1,2}. Für die entsprechenden Leerstellen muß wegen der hohen kubischen Symmetrie der Elementarzelle eine statistische Verteilung angenommen

¹ A. LUDI, H. U. GÜDEL und M. RÜEGG, *Inorg. Chem.* 9 (1970) 2224.

² H. U. GÜDEL, *Acta Chem. Scand.* 26 (1972) 2169.

werden. Die Elementarzelle der Hexacyanometallate (III) zweiwertiger Metalle enthält $1\frac{1}{3}$ Formeleinheiten $M(II)_3[M(III)(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$. Der Wassergehalt schwankt dabei zwischen $x = 11$ und $x = 14$. Während die vierzählige $M(II)$ -Lage voll besetzt ist, sind die Lagen von $M(III)$, C und N nur zu je zwei Dritteln durch die entsprechenden Atome belegt. Acht Wassermoleküle pro Zelle befinden sich in der unmittelbaren Nähe der leeren Stickstoffpositionen, gehören somit zum Koordinationspolyeder von $M(II)^2$. Der Rest der Wassermoleküle, im Idealfall ebenfalls 8, sitzen als zeolithisches Wasser in den Hohlräumen der relativ weitmaschigen Gitter. In sehr vielen Fällen lassen sich die wasserhaltigen Cyanide vollständig dehydratisieren, ohne daß dabei röntgenographisch im Pulverdiagramm Veränderungen beobachtet werden können. Am vorliegenden Beispiel von Cadmiumhexacyanokobaltat(III) soll untersucht werden, ob auch Einkristalle ohne Zerstörung der Kristallgitter entwässert werden können und ob als Folge der Dehydratisierung signifikante Änderungen in den zwischenatomaren Abständen auftreten.

2. Experimenteller Teil

2.1. Einkristalle von $Cd_3[Co(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ wurden nach der Methode der Gel-Kristallisation³ gewonnen, indem in einem mit 5prozentigem Agar gefüllten U-Rohr das Gel mit Lösungen von $H_3Co(CN)_6$ und $CdCl_2$ überschichtet wurde. Nach drei Wochen konnten die würfelförmigen, durchsichtigen und schwach gelb gefärbten Kristalle durch Auflösen des Gels mit warmem ($60^\circ C$) Wasser isoliert werden. Die analytischen Bestimmungen (vgl. ⁴) ergaben: berechnet für $Cd_3[Co(CN)_6]_2 \cdot 13H_2O$ C 14,4, N 16,8, H 2,6, H_2O 23,4; gefunden C 14,7, N 16,7, H 2,6, H_2O 23,4 (in %).

2.2. Röntgenographisches. Zur Bestimmung der Gitterkonstanten dienten mit Si geätzte Weissenberg-Filme; Strahlung $CuK\alpha_1$, $CuK\alpha_2$, $CuK\beta$. Die Intensitäten wurden mit einem halbautomatischen Supper-Pace-Diffraktometer gemessen unter Verwendung von Zr-gefilterter Mo-Strahlung. Für die Messung des Hydrates stand ein Proportionalzählrohr zur Verfügung, während die Intensitäten des wasserfreien Kristalles mit einem Szintillationszähler bestimmt wurden. Gemessen wurden alle orthorhombisch indizierten Reflexe hkl im positiven Quadranten. Für den wasserhaltigen Kristall wurden 489 Reflexe (wovon 67 nicht beobachtet), für den wasserfreien Kristall 692 (132 nicht beobachtet) Reflexe der Schichtlinien $h0l$ bis $h18l$ gemessen. Die Kantenlängen (100-Richtung) der würfelförmigen Kristalle betragen 0,10 mm beim Hydrat und 0,14 mm beim wasserfreien Kristall. Die Intensitäten wurden nach Durchführung der Lorentz- und Polarisationskorrektur nach dem Wilson-Verfahren auf angenähert absolute Basis gebracht; die Absorptionskoeffizienten $\mu(MoK\alpha)$ betragen $29,5\text{ cm}^{-1}$ bei $Cd_3[Co(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ und 28 cm^{-1} bei $Cd_3[Co(CN)_6]_2$.

2.3. Entwässerung. Orientierende thermogravimetrische Untersuchungen zeigten, daß $Cd_3[Co(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ bei $30^\circ C$ im trockenen Stickstoffstrom nach einigen Stunden als vollständig wasserfreies Präparat erhalten wird. Die Kristalle bleiben bei dieser Behandlung intakt und ergeben immer noch scharfe Beugungsreflexe auf den Weissenberg-Filmen. Der für die Intensitätsmessungen bestimmte Kristall wurde in einer Lindemann-Glaskapillare bei $30^\circ C$ während einer Woche im trockenen Stickstoffstrom belassen und eingeschmolzen.

2.4. Zur Auswertung dienten die von P. ENGEL für die Rechenanlage GE-BULL Gamma 30 zusammengestellten kristallographischen Programme.

3. Gitterdaten

Für $Cd_3[Co(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ wurden folgende Daten erhalten:

$$\begin{aligned} a &= 10,576 (4) \text{ \AA} \\ d_{\text{exp}} &= 1,92 \text{ g/cm}^3 \text{ (Flotation in Bromoform-Chlorbenzol)} \\ d_{r_0} &= 1,88 \text{ g/cm}^3 \text{ für } 1\frac{1}{3} \text{ Formeleinheiten} \\ &\quad Cd_3[Co(CN)_6]_2 \cdot 13H_2O \text{ pro Elementarzelle} \end{aligned}$$

Die Bestimmung der Gitterkonstanten des entwässerten Kristalls führte innerhalb der Meßgenauigkeit auf denselben Wert wie beim Hydrat.

Die Weissenberg-Aufnahmen (Äquator und Schichtlinien) der beiden Kristalle enthalten nur Reflexe mit ungemischten Indizes hkl . Zu dieser Auslöschungseinheit gehören die kubisch-flächenzentrierten Raumgruppen $O^3 \cdot F432$, $T_d^2 \cdot F43m$ und $O_h^5 \cdot Fm3m$ der Laue-Klasse $O_h \cdot m3m^5$.

4. Verfeinerung der Strukturen

Für die Strukturfaktorberechnungen wurden die von CROMER und WABER⁶ tabellierten Streufaktoren von Cd, Co, N und C verwendet. Als Ausgangsparameter der Atomkoordinaten (ohne Wassermoleküle) wurden die Ergebnisse der Strukturbestimmung des isotypen $Cd_3[Cr(CN)_6]_2 \cdot xH_2O^2$ übernommen. Aus programmtechnischen Gründen wurden alle Rechnungen in der orthorhombischen Untergruppe $D_{2h}^{23} \cdot Fmmm$ von $O_h^5 \cdot Fm3m$ durchgeführt. In der isotropen Verfeinerung der Koordinaten und Temperaturfaktoren nach der Methode der kleinsten Quadrate wurde die Funktion $\sum w(F_o - F_c)^2$ minimiert (F_o = beobachteter, F_c = berechneter Strukturfaktor). Für die Gewichtsfunktion w diente dabei der folgende Ausdruck:

$$w = \frac{1}{\sigma^2(F_o)} \quad \text{mit} \quad \sigma^2(F_o) = \frac{\sigma^2(F_o^2)}{4F_o^2}$$

Tabelle 1

R-Werte und Strukturparameter von $Cd_3[Co(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ und $Cd_3[Co(CN)_6]_2$. Die Koordinaten (in Achsenbruchteilen) und Temperaturfaktoren (\AA^2) sind kubisch gemittelte Werte der orthorhombischen Rechnung, die Zahlen in Klammern geben die geschätzten Standardabweichungen wieder. Die Bezeichnung der Atomlagen bezieht sich auf $O_h^5 \cdot Fm3m^5$

	$Cd_3[Co(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$		$Cd_3[Co(CN)_6]_2$	
	$R = 10,5\%$		$R = 7,3\%$	
	x	B	x	B
4 Cd in 4a	0,0,0	2,86 (8)	0,0,0	2,91 (4)
2 $\frac{1}{2}$ Co in 4b	0, $\frac{1}{2}$, 0	1,94 (12)	0, $\frac{1}{2}$, 0	1,92 (6)
16 C in 24e	0,3191 (50)	3,52 (80)	0,3195 (25)	3,46 (40)
16 N in 24e	0,2131 (40)	4,55 (80)	0,2131 (25)	4,17 (40)

$\sigma^2(F_o^2)$ resultiert aus der Zählrohrstatistik der Reflex- und Untergrundmessung. Reflexe mit Intensitäten kleiner als $2,33 \sigma(F_o^2)$ wurden als nicht beobachtet kodifiziert.

Die Ergebnisse der Verfeinerung sind in Tabelle 1 zusammengestellt*. Der Zuverlässigkeitsindex R ist dabei wie üblich definiert als $R = \Sigma ||F_c| - |F_o|| / \Sigma |F_o|$.

5. Diskussion

Die resultierenden zwischenatomaren Abstände der beiden Strukturen sind innerhalb der Fehlergrenzen identisch (Tabelle 2). Insbesondere läßt sich keine Auswirkung der Dehydratisierung auf die Bindungslängen feststellen. Fourier- und Differenz-Fourier-Synthesen zeigten diffuse Maxima innerhalb der Elementarzelle. Eine eindeutige Auswertung wird aber erschwert bzw. verunmöglicht durch die Präsenz der schweren Atome. Eine dem Wassergehalt entsprechende Mitberücksichtigung von Sauerstoffatomen in der Strukturfaktorenrechnung des Hydrates führte zu keiner Verbesserung des R -Wertes. Eingehende Untersuchungen an andern Vertretern dieser Verbindungsklasse haben gezeigt, daß die

* Tabellen mit den Zahlenwerten von F_c und F_o können von den Autoren auf Anfrage bezogen werden.

Wassermoleküle statistisch auf allgemeine Lagen (x, y, z) um $24e$ ($x, 0, 0$; koordiniertes Wasser) und um $8c$ ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$; zeolithisches Wasser) verteilt sind^{2, 7}. Da lediglich acht Wassermoleküle auf die allgemeine 192zählige Lage verteilt sind, erscheint es nicht sinnvoll, in unseren Kristallen die Sauerstofflagen zu fixieren.

Tabelle 2. Interatomare Abstände (Å)

(Die Standardabweichungen sind zu 0,01 Å geschätzt)

	$Cd_3[Co(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$	$Cd_3[Co(CN)_6]_2$
Co—C	1,91	1,91
C—N	1,12	1,13
Cd—N	2,25	2,25

Wir danken dem «Schweizerischen Nationalfonds» sowie der Stiftung «Entwicklungsfonds Seltene Metalle» für finanzielle Unterstützung.

³ H. K. HENISCH, *Crystal Growth in Gels*, Pennsylvania State University Press, 1970.

⁴ A. LUDI und H. U. GÜDEL, *Helv. Chim. Acta* 51 (1968) 2006.

⁵ *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. I, Kynoch Press, Birmingham (England) 1952.

⁶ D. T. CROMER und J. T. WABER, *Acta Crystallogr.* 18 (1965) 104.

⁷ A. LUDI und H. U. GÜDEL, *Structure and Bonding*, im Druck.