

# Koordinationszahl 3 bei $\text{Co}^{\text{II}}$ : $\text{Na}_4[\text{CoO}_3]$ , das erste Oxocobaltat(II) mit Inselstruktur<sup>[1]</sup>

Von Wilfried Burow und Rudolf Hoppe<sup>[\*]</sup>

„Kationen-reiche“ Oxide der Alkalimetalle<sup>[2]</sup> zeigen überraschende Strukturmerkmale. So enthält  $\text{K}_2[\text{NiO}_2]$ <sup>[3]</sup>  $\text{CO}_2$ -analoge Hanteln  $\text{O}-\text{Ni}-\text{O}$  mit extrem kurzem Abstand  $d(\text{Ni}-\text{O})=1.68 \text{ \AA}$ , deren räumliche Anordnung dem  $\text{XeF}_2$ -Typ<sup>[4]</sup> entspricht. Als das erste  $\text{CO}_3^{2-}$ -analoge „Anion“ bei solchen Oxiden wurde  $\text{Na}_4[\text{FeO}_3]$ <sup>[5]</sup>, das bisher einzige Oxoferrat(II), gefunden. Die Suche nach dem entsprechenden Cobaltat führte zunächst zu  $\text{Na}_{10}[\text{Co}_4\text{O}_9]$ <sup>[6]</sup> mit Tetracarbo-nat-analogem Anion.

Jetzt ist es uns gelungen,  $\text{Na}_4[\text{CoO}_3]$ , ein Oxocobaltat(II) mit Inselstruktur, zu synthetisieren [Gemenge  $\text{Na}_2\text{O} + \text{CoO}$ ,  $\text{Na}:\text{Co}=4.4:1$ , geschlossenes Co-Bömbchen,  $550^\circ\text{C}$ , 20 d, unter trockenem Argon in Supremaxampulle]. Die Darstellung unverzwilligter Einkristalle war außerordentlich schwierig.

$\text{Na}_4[\text{CoO}_3]$  sieht leuchtend rot aus, die Einkristalle sind derb und transparent. Mit Luftfeuchtigkeit findet sofort hydrolytische Zersetzung statt; daneben tritt unter Dunkelfärbung Oxidation von  $\text{Co}^{\text{II}}$  zu  $\text{Co}^{\text{III}}$  ein.

Nach Weissenberg-Aufnahmen kristallisiert  $\text{Na}_4[\text{CoO}_3]$  triklin mit  $a=8.14_4$ ,  $b=6.22_0$ ,  $c=5.75_8 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=117.5_4$ ,  $\beta=89.9_9$ ,  $\gamma=111.2_4^\circ$  in der Raumgruppe  $P1$ ;  $Z=2$  (Vierkreisdiffraktometerdaten). Die Struktur wurde mit 2358 symmetrieunabhängigen Reflexen (Mo-K $\alpha$ , Graphitmonochromator,  $6^\circ \leq \theta \leq 36^\circ$ )<sup>[7]</sup> unter Verwendung dreidimensionaler Patterson-Synthese bestimmt; Verfeinerung mit anisotropen Temperaturparametern aller Teilchen ergab für 1808 Reflexe  $R=5.97\%$  (vgl. Abb. 1).

gegenseitigen Zuordnung in Tabelle 1). Die Abstände  $d(\text{Na}-\text{O})$  variieren zwischen 2.21 und 2.54  $\text{\AA}$ ; berücksichtigt wurden ferner  $d(\text{Na}^2-\text{O}^5)=2.79$  und  $d(\text{Na}^3-\text{O}^6)=2.80 \text{ \AA}$ .

Tabelle 1. Motive der gegenseitigen Zuordnung bei  $\text{Na}_4[\text{CoO}_3]$ .

	O <sup>1</sup>	O <sup>4</sup>	O <sup>6</sup>	O <sup>2</sup>	O <sup>3</sup>	O <sup>5</sup>	C.N.
Co <sup>1</sup>	$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{1}$				3
Co <sup>2</sup>				$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{1}$	3
Na <sup>4</sup>	$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{1}$			4
Na <sup>7</sup>	$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{1}$			$\frac{1}{1}$	4
Na <sup>2</sup>	$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{1}$			$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{1}$ (2.79)	3 (+1)
Na <sup>3</sup>		$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{1}$ (2.80)	$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{1}$		3 (+1)
Na <sup>1</sup>	$\frac{1}{1}$			$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{1}$	4
Na <sup>5</sup>			$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{1}$	4
Na <sup>6</sup>	$\frac{1}{1}$			$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{1}$	3
Na <sup>8</sup>		$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{1}$			3
C.N.	6	6	5 (+1)	6	6	5 (+1)	

„Lange“ Abstände  $\text{Na}-\text{O}[\text{\AA}]$  sind in Klammern ( ) angegeben.

**Sekundärstruktur:** Weder die Koordinationspolyeder um Co noch die um Na bilden diskrete Gruppen wie z. B.  $[\text{Co}_2\text{O}_6]$ .

**Tertiärstruktur:** Die Koordinationspolyeder von O um Na sind dreidimensional in komplizierter Weise verknüpft, und in Lücken des dreidimensionalen Verbandes  $\text{Na}_8\text{O}_6$  sind die Co „eingelagert“.

Der Madelunganteil der Gitterenergie (MAPLE<sup>[8]</sup> = 5006.6 kcal/mol) stimmt mit der Summe der MAPLE-Werte der binären Oxide (4957.2 kcal/mol,  $\Delta\text{MAPLE}=0.99\%$ ) überein.

Eingegangen am 2. April 1979 [Z 244]

CAS-Registry-Nummern:  
 $\text{Na}_4[\text{CoO}_3]$ : 70576-07-7.

- [1] Teil der Dissertation W. Burow, Universität Gießen.
- [2] R. Hoppe, The Alkali Metals, Spec. Publ. Chem. Soc. No. 22, 452 (1967).
- [3] H. Rieck, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. 400, 311 (1973).
- [4] R. Hoppe, H. Mattauch, K. M. Rödder, W. Dähne, Z. Anorg. Allg. Chem. 324, 214 (1963); H. Siegel, E. Gebert, J. Am. Chem. Soc. 85, 240 (1963).
- [5] R. Hoppe, H. Rieck, Z. Anorg. Allg. Chem. 437, 95 (1977); Naturwissenschaften 61, 126 (1974).
- [6] W. Burow, R. Hoppe, Angew. Chem. 91, 71 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 61 (1979).
- [7] Messung von Dr. M. Jansen in unserem Institut mit einem automatischen Vierkreisdiffraktometer Philips PW 1100.
- [8] R. Hoppe, Angew. Chem. 78, 52 (1966); 82, 7 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 5, 95 (1966); 9, 25 (1970); Adv. Fluorine Chem. 6, 387 (1970).

## Das erste stabile 7-Stannanorboman-Derivat und seine Thermolyse<sup>[1]</sup>

Von Christian Grugel, Wilhelm P. Neumann und Michael Schriewer<sup>[\*]</sup>

Ungesättigte 7-Heteronorborene sind potentielle Ausgangsstoffe für Carben-Analoga<sup>[2]</sup>. Bei der Untersuchung von „Stannylenen“ (Stannandiolen)  $\text{R}_2\text{Sn}^{\text{II}}$  interessierten uns deshalb die offenbar bisher nicht bekannten<sup>[4]</sup> ungesät-

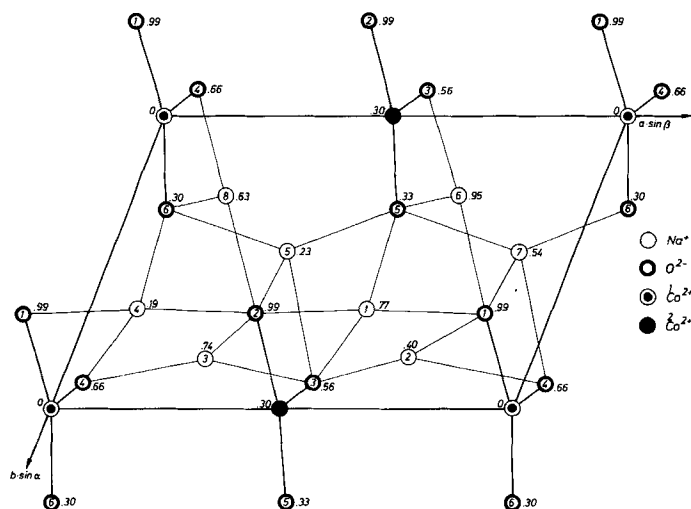


Abb. 1. Kristallstruktur von  $\text{Na}_4[\text{CoO}_3]$  in Projektion nach  $[001]$ . Höhenangaben  $z$  in Bruchteilen von  $c$ .

**Primärstruktur:** Jedes Co-Atom ist planar von drei O-Atomen umgeben [ $d(\text{Co}^{\text{I}}-\text{O})=1.81, 1.86, 1.92 \text{ \AA}$ ;  $d(\text{Co}^{\text{II}}-\text{O})=1.80, 1.88, 1.90 \text{ \AA}$ ; Summe der Winkel  $\text{O}-\text{Co}-\text{O}=359.8^\circ$  für beide Co]. Ein Viertel der acht Na-Teilchen hat die Koordinationszahl (C.N.) 3, die anderen C.N. 4 gegen O. Dies folgt a priori aus der Zusammensetzung, wenn man voraussetzt, daß alle O bezüglich der Kationen C.N. 6 haben und jedes Co mindestens C.N. 3 gegen O (vgl. die Motive der ge-

[\*] Prof. Dr. R. Hoppe, Dipl.-Chem. W. Burow  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität  
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Lahn-Gießen 1

[\*] Prof. Dr. W. P. Neumann, Dr. Ch. Grugel, Dipl.-Chem. M. Schriewer  
Lehrstuhl für Organische Chemie I der Universität  
Otto-Hahn-Straße, D-4600 Dortmund 50