

**Stichworte:** Carbonsäuren · Clathrate · Kristall-Engineering · Wasserstoffbrücken

- [1] a) G. R. Desiraju, *Crystal Engineering*, Elsevier, New York, 1989; b) C. B. Aakeröy, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* 1993, 22, 397–407; c) J. C. MacDonal, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* 1994, 94, 2383–2420; d) M. J. Zaworotko, *Chem. Soc. Rev.* 1994, 23, 283–288; G. R. Desiraju, *Angew. Chem.* 1995, 107, 2541–2558; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 2311–2327.
- [2] a) D. D. MacNicol, J. J. McKendrick, D. R. Wilson, *Chem. Soc. Rev.* 1978, 7, 65–87; b) H. Hart, L.-T. W. Lin, D. L. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 4043–4045; c) E. Weber, W. Seichter, I. Goldberg, *Chem. Ber.* 1990, 123, 811–820.
- [3] a) M. Simard, D. Su, J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 4696–4698; b) M. R. Ghadiri, J. R. Granja, R. A. Milligan, D. E. McRee, N. Khazanovich, *Nature (London)* 1993, 366, 324–327; c) K. Kobayashi, K. Endo, Y. Aoyama, H. Masuda, *Tetrahedron Lett.* 1993, 7929–7932; d) J. S. Moore, S. Lee, *Chem. Ind.* 1994, 5, 556–560.
- [4] L. Leiserowitz, *Acta Crystallogr. Sect. B* 1976, 32, 775–802.
- [5] O. Ermer, *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 3747–3754.
- [6] D. J. Duchamp, R. E. Marsh, *Acta Crystallogr. Sect. B* 1969, 25, 5–19.
- [7] F. H. Herbstein, M. Kapon, G. M. Reisner, *J. Inclusion Phenom.* 1987, 5, 211–214.
- [8] a) [22 · Pyren · 2 EtOH]: Kristallabmessungen 0.2 × 0.8 × 0.8 mm, monoklin, Raumgruppe C2/c, Z = 40, a = 28.128(5), b = 16.550(3), c = 14.725(4) Å, β = 95.13(2)°, V = 6827(11) Å<sup>3</sup>, ρ<sub>ver.</sub> = 1.391 g cm<sup>-3</sup>, 1.0° < θ < 25.0°, MoKα (λ = 0.71073 Å), 9455 gemessene Reflexe, 6003 unabhängig, R = 0.053 (3425 Reflexe mit I > 2.58σ(I)), R<sub>w</sub> = 0.063. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS-86), 497 Parameter, Schweratome wurden anisotrop verfeinert. Carbonsäure- und Hydroxy-H-Atome wurden lokalisiert und verfeinert, erschienen aber fehlgeordnet. Für die Anteile der verbleibenden H-Atome wurden idealisierte Positionen verwendet. Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate für die volle Matrix gegen |F| (SHELX-76), Restelektrendichte 0.56/–0.44. b) 3: Kristallabmessungen 0.65 × 0.55 × 0.52 mm, orthorhombisch, Raumgruppe Pnma, Z = 4, a = 7.082(2), b = 16.381(4), c = 15.853(3) Å, V = 1839.1(8) Å<sup>3</sup>, ρ<sub>ver.</sub> = 1.215 g cm<sup>-3</sup>, 3.58° < θ < 26.96°, MoKα (λ = 0.71073 Å), 2160 gemessene Reflexe, 2050 unabhängig, R1 = 0.0468 (1599 Reflexe mit I > 2σ(I)), wR2 = 0.1168. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (SHELXS-86), 175 Parameter, Schweratome wurden anisotrop verfeinert. Wasserstoffatompositionen, auch die der fehlgeordneten H-3 und H-4, wurden ausgehend von idealisierten Positionen verfeinert, Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate für die volle Matrix gegen |F<sup>2</sup>| (SHELX-93), Restelektrendichte 0.295/–0.204. c) 4: Kristallabmessungen 0.45 × 0.24 × 0.16 mm, triklin, Raumgruppe P1̄, Z = 4, a = 13.937(5), b = 13.971(5), c = 14.967(6) Å, α = 86.47(3), β = 79.94(3), γ = 76.32(3)°, V = 2787(2) Å<sup>3</sup>, ρ<sub>ver.</sub> = 1.283 g cm<sup>-3</sup>, 1.52° < θ < 23.47°, MoKα (λ = 0.71073 Å), 8631 gemessene Reflexe, 8238 unabhängig, R = 0.0883 (3111 Reflexe mit I > 2σ(I)), wR2 = 0.1844. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS-86), 721 Parameter, Schweratome wurden anisotrop verfeinert. C25 war fehlgeordnet mit einer gegen 0.55(2) konvergierenden relativen Besetzung. H-Atome wurden in fixierte idealisierte Positionen berücksichtigt, Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate für die volle Matrix gegen |F<sup>2</sup>| (SHELX-93), Restelektrendichte 0.478/–0.395. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [9] Ermer und Lindenberg zeigten, daß die Einführung von Substituenten in 1 den Grad der Durchdringung reduziert und so zur Clathratbildung führt: O. Ermer, L. Lindenberg, *Helv. Chim. Acta* 1991, 74, 825–877.
- [10] a) G. R. Desiraju, B. N. Murty, K. V. R. Kishan, *Chem. Mater.* 1990, 2, 447–449; b) G. M. Frankenbach, M. C. Etter, *ibid.* 1992, 4, 272–278.
- [11] Alle neuen Verbindungen gaben korrekte Elementaranalysen und lieferten spektroskopische Daten, die mit ihren Strukturen in Einklang sind. Einzelheiten der Synthesen werden an anderer Stelle veröffentlicht.
- [12] J. L. Derissen, *Acta Crystallogr. Sect. B* 1974, 30, 2764–2765.
- [13] Zur Codierung und Decodierung von Wasserstoffbrückenbindungsmustern: M. C. Etter, *Acc. Chem. Res.* 1990, 23, 120–126; *J. Phys. Chem.* 1991, 95, 4601–4610; M. C. Etter, J. C. MacDonald, J. Bernstein, *Acta Crystallogr. Sect. B* 1990, 46, 256–262.
- [14] Zur Beschreibung dieses Abstandskriteriums siehe G. A. Jeffrey, W. Saenger, *Hydrogen Bonding in Biological Structures*, Springer, Berlin, 1991; T. Steiner, W. Saenger, *Acta Crystallogr. Sect. B* 1994, 50, 348–357.
- [15] R. S. Miller, D. Y. Curtin, I. C. Paul, *J. Am. Chem. Soc.* 1974, 96, 6340–6349.

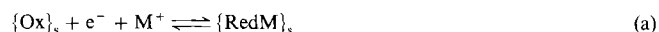
## Die Formalpotentiale fester Metallhexacyanometallate\*\*

Fritz Scholz\* und Aleš Dostal

Zum ersten Mal können wir die Formalpotentiale einer Reihe fester Metallhexacyanometallate (M<sup>+</sup>)<sub>n</sub>[M<sup>n</sup>(CN)<sub>6</sub>] (M<sup>+</sup> = Li<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>; M' = Ag, Al, Cd, Co, Cr, Cu, Ga, In, Mn, Ni, Pb; M<sup>n</sup> = Cr, Fe, Mn) angeben, die durch festkörpervoltammetrische Messungen ermittelt wurden. Die experimentellen Werte lassen sich sowohl mit der polarisierenden Wirkung (Ionenpotentiale) der stickstoffgebundenen Metallionen M<sup>n+</sup> als auch mit der Freien Hydratationsenthalpie der Kationen M<sup>+</sup> erklären, welche bei der Reduktion von [M<sup>n</sup>(CN)<sub>6</sub>]<sup>n-</sup>-Ionen dieser Verbindungen in die Hohlräume der zeolithischen Festkörper eindringen. Die Ergebnisse dieser Untersuchung stützen die Vorstellung einer verstärkten M<sup>n</sup> → C-π-Rückbindung mit zunehmender Säure-Base-Wechselwirkung am Stickstoffatom der Cyanidionen.

Neben elektrochemischen Reaktionen mit Festelektrolyten<sup>[1]</sup> fanden in letzter Zeit solche elektrochemischen Reaktionen zunehmende Beachtung, bei denen der Elektronentransfer mit einem Ionentransfer zwischen Festkörper und Elektrolytlösung gekoppelt ist, z.B. bei topotaktischen Reaktionen mit Ioneninsertion (oder Intercalation bei Schichtstrukturen)<sup>[2]</sup>, wie die Reaktionen des Berliner Blaus und anderer Metallhexacyanometallate<sup>[3–5]</sup>.

Wenn „Ox“ die oxidierte Form und „Red“ die reduzierte Form eines Metallions in einem Festkörper bezeichnet, und wenn M<sup>+</sup> das Kation ist, das bei der Reduktion des Metallions in den Festkörper inseriert, kann die Elektrodenreaktion mit dem Formalpotential E<sub>s,f</sub> formuliert werden [Gl. (a)]:



E<sub>s,f</sub> ist das Formalpotential der Elektrodenreaktion (der Index s bedeutet, daß das Redoxpaar in der festen Phase vorliegt). Die Elektrodenreaktion kann in zwei unabhängige Gleichgewichte aufgespalten werden [Gl. (b) (Standardpotential: E<sub>s</sub>) und Gl. (c) (Gleichgewichtskonstante K)]:



Das Gleichgewicht (c) ist selbst ein elektrochemisches Gleichgewicht, da es die Verteilung geladener Teilchen zwischen zwei Phasen beschreibt. Für das Gleichgewicht (b) kann man folgendes Nernst-Gleichung schreiben [Gl. (d)]:

$$E = E_s^\circ + RT/nF \ln (f_{\text{Ox}}/f_{\text{Red}}) + RT/nF \ln (c_{\text{Ox}}/c_{\text{Red}}) \quad (\text{d})$$

E<sub>s</sub><sup>°</sup> ist das Standardpotential des Redoxsystems in der festen Phase. Gleichgewicht (c) läßt sich mit folgender Konstante beschreiben [Gl. (e)]:

$$K = (a_{\text{Red}} a_{\text{M}})/a_{\text{RedM}} = (f_{\text{Red}} c_{\text{Red}} a_{\text{M}})/(f_{\text{RedM}} c_{\text{RedM}}) \quad (\text{e})$$

[\*] Prof. Dr. F. Scholz, Dipl.-Chem. A. Dostal  
Institut für Chemie der Humboldt-Universität  
Hessische Straße 1–2, D-10115 Berlin  
Telefax: Int. + 30/28 468 685

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. NHE = Normalwasserstoffelektrode.

Die Kombination von Gleichung (d) mit (e) führt auf Gleichung (f):

$$E = E_s^\circ + RT/nF \ln(f_{\text{Ox}}/f_{\text{Red}}) - RT/nF \ln(K/f_{\text{Red}}) + RT/nF \ln(c_{\text{Ox}}/c_{\text{RedM}}) + RT/nF \ln a_{\text{M}} \quad (\text{f})$$

Die ersten drei Terme in Gleichung (f) können als Formalpotential  $E_{s,r}^\circ$  der Reaktion (a) verstanden werden. Leider ist eine separate Bestimmung von  $E_s^\circ$  und  $K$  nicht möglich.

Bisher war die Bestimmung der Formalpotentiale fester Metallhexacyanometallate nur möglich, wenn Filme der Verbindungen auf inerten Elektroden abgeschieden wurden. Die chemische Bindung von Hexacyanometallat-Ionen an Elektrodenoberflächen (siehe z.B. Lit.<sup>[6]</sup>) oder die Verwendung von Graphitpastelektroden, denen diese Verbindungen zugemischt werden, lassen die Bestimmung der Formalpotentiale der reinen Verbindungen nicht zu. Wir führten eine neue Methode ein, um elektrochemische Messungen an reinen Festkörpern ausführen zu können<sup>[7, 8]</sup>. Dabei werden mikrokristalline Partikel der Verbindung mechanisch auf der Oberfläche einer geeigneten Elektrode immobilisiert. Diese Methode wurde bereits für Organometallverbindungen<sup>[9, 10]</sup> und für die Bestimmung thermodynamischer Konstanten unlöslicher Verbindungen<sup>[11, 12]</sup> verwendet. Die Formalpotentiale  $E_{s,r}^\circ$  der Reaktion (a) lassen sich auf diese Weise leicht mit Hilfe der Cyclovoltammetrie bestimmen. Die Cyclovoltammogramme der Hexacyanometallat-Ionen zeigen, daß die elektrochemischen Reaktionen diffusionskontrolliert ablaufen. Bei gegebener Kaliumionenkonzentration ist das Formalpotential durch die Gleichung  $E_r = (E_{p,a} + E_{p,c})/2$  bestimmbar ( $E_{p,a}$  und  $E_{p,c}$  ist das anodische bzw. kathodische Peakpotential). Das Formalpotential  $E_{s,r}^\circ$  wird durch Extrapolation der  $E_r$ -Werte auf  $a_{\text{K}^+} = 1$  ermittelt. Die Aktivitäten der Kaliumionen in verdünnten Elektrolytlösungen wurden mit der einfachen Debye-Hückel-Näherung berechnet. Tabelle 1 enthält die Formalpotentiale der untersuchten Hexa-

Tabelle 1. Formalpotentiale  $E_{s,r}^\circ$  der festen Metallhexacyanometallate bei Kaliuminsertion und die Differenz  $\Delta E$  zwischen den Standardpotentialen  $E_{\text{aq}}^\circ$  der Hexacyanometallat-Ionen [a] in wäßrigen Lösungen und den  $E_{s,r}^\circ$ -Werten.

Festkörper [b]	$E_{s,r}^\circ$ [c] [V vs. NHE]	$\Delta E = E_{\text{aq}}^\circ - E_{s,r}^\circ$ [V]
$\text{Cr}^{3+}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	1.005	- 0.650
$\text{Cd}^{2+}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	0.858	- 0.504
$\text{Cu}^{2+}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	0.982	- 0.527
$\text{Ni}^{2+}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	0.857	- 0.502
$\text{Pb}^{2+}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	0.976	- 0.621
$\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	1.168	- 0.813
$\text{Co}^{2+}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	0.966	- 0.611
$\text{In}^{3+}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	1.006	- 0.651
$\text{Ag}^+[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	0.880	- 0.525
$\text{Ga}^{3+}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	1.173	- 0.818
$\text{Al}^{3+}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	1.151	- 0.796
$\text{Mn}^{2+}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	0.811	- 0.456
$\text{Cr}^{2+}[\text{Cr}(\text{CN})_6]$	- 0.562	- 0.578
$\text{Mn}^{2+}[\text{Cr}(\text{CN})_6]$	- 0.804	- 0.336
$\text{Fe}^{2+}[\text{Cr}(\text{CN})_6]$	- 0.860	- 0.280
$\text{Mn}^{2+}[\text{Mn}^{1+/2+}(\text{CN})_6]$	- 0.712	- 0.338
$\text{Mn}^{2+}[\text{Mn}^{2+/3+}(\text{CN})_6]$	0.052	- 0.292
$\text{Fe}^{2+}[\text{Mn}^{2+/3+}(\text{CN})_6]$	0.075	- 0.315
$\text{Cr}^{3+}[\text{Mn}^{2+/3+}(\text{CN})_6]$	0.352	- 0.592

[a] Die folgenden Standardpotentiale in wäßrigen Lösungen wurden verwendet:  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3/4-}$ : + 0.355 V,  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3/4-}$ : - 1.140 V,  $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4/5-}$ : - 1.050 V,  $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3/4-}$ : - 0.240 V (alle vs. NHE) [15]. [b] Die angegebenen Formeln  $\text{M}'[\text{M}''(\text{CN})_6]$  zeigen nur, welches Metall  $\text{M}'$  an Stickstoff und welches Metall  $\text{M}''$  an Kohlenstoff koordiniert ist. In Abhängigkeit von der Ladung der Metallionen ergibt sich die Notwendigkeit der Ladungskompensation durch Alkalimetallionen, die in den Formeln der Einfachheit halber nicht angegeben sind. [c] Die Formalpotentiale wurden durch Cyclovoltammetrie (0.1 Vs<sup>-1</sup>, 22 °C) bestimmt. Experimentelle Details siehe Lit. [5] und [8].

cyanometallate für die Insertion von Kaliumionen. Daneben sind die Differenzen zwischen den Formalpotentialen der festen Verbindungen und den Standardpotentialen der Hexacyanometallat-Ionen in Wasser aufgeführt. Tabelle 2 zeigt die Formalpotentiale  $E_{s,r}$  (bei  $c_{\text{K}^+}$  (bei  $c_{\text{K}^+} = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ ) für unterschiedliche Alkalimetallionen.

Tabelle 2. Formalpotentiale  $E_r = (E_{p,a} + E_{p,c})/2$  von festen Metallhexacyanometallaten im Kontakt mit 0.1 M Lösungen von Alkalimetallchloriden (0.1 Vs<sup>-1</sup>).  $\Delta G_b$  ist die Freie Standardenthalpie der Hydratation der Alkalimetallionen [17].

	$E_r$ [V vs. NHE]			
Cu[Fe(CN) <sub>6</sub> ]	Ni[Fe(CN) <sub>6</sub> ]	Cd[Fe(CN) <sub>6</sub> ]	Δ <i>G</i> <sub>o</sub> [kJ mol <sup>-1</sup> ]	
Li <sup>+</sup>	0.848	0.693	0.664	− 114.6
Na <sup>+</sup>	0.808	0.602	0.673	− 89.7
K <sup>+</sup>	0.888	0.768	0.768	− 73.5
Rb <sup>+</sup>	1.008	0.773	1.002	− 67.5
Cs <sup>+</sup>	0.775 [a]	0.533	0.923	− 60.8

[a] Das voltammetrische System ist nur schlecht ausgebildet.

Aus Tabelle 1 folgt, daß Hexacyanometallat(HCM)-Ionen im festen Zustand generell viel stärkere Oxidationsmittel sind als in Lösung. Bezeichnet man mit  $\Delta G_{\text{aq}}^\circ$  die Freie Standardreaktionsenthalpie der elektrochemischen Reaktion der HCM-Ionen in Wasser und mit  $\Delta G_s^\circ$  diejenige der HCM-Ionen im Festkörper, wenn letztere an  $\text{M}'$  gebunden sind, so kann man schreiben [Gl. (g)]:

$$\Delta G_s^\circ = \Delta G_{\text{aq}}^\circ + \Delta G_{\text{intr}}^\circ + \Delta G_{\text{it}}^\circ \quad (\text{g})$$

$\Delta G_{\text{it}}^\circ$  ist die Freie Standardreaktionsenthalpie für den Ionen-transfer von  $\text{M}^+$ -Ionen, und  $\Delta G_{\text{intr}}^\circ$  ist die intrinsische Änderung der Freien Standardreaktionsenthalpie, die dadurch entsteht, daß die Stickstoffatome der Cyanidionen an  $\text{M}'$ -Zentren gebunden sind und nicht – wie in Lösung – an Wasser.  $\Delta G_{\text{it}}^\circ$  kann nicht separat bestimmt werden ( $\Delta G_{\text{it}}^\circ = -RT \ln K$ ), da man die Differenz zwischen  $E_{\text{aq}}^\circ$  und  $E_s^\circ$  nicht kennt. Man kann vermuten, daß  $\Delta G_{\text{intr}}^\circ$  durch die Stärke der Bindung zwischen den  $\text{M}'$ -Zentren und den Stickstoffatomen der Cyanidionen bestimmt wird. Für eine Serie von Hexacyanometallaten mit demselben inserierenden Kation (z.B.  $\text{K}^+$ ) wird angenommen, daß  $\Delta G_{\text{it}}^\circ$  praktisch konstant ist und man  $E_{s,r}^\circ$  mit der Polarisationskraft von  $\text{M}'$ -Zentren korrelieren kann. Trägt man  $E_{s,r}^\circ$  gegen das Ionenpotential  $\Phi$  ( $\Phi = z/r_{\text{eff}}$ ;  $z$  = Ladung,  $r$  = effektiver Ionenradius) der  $\text{M}'$ -Ionen auf, so zeigt sich eine lineare Korrelation mit einer über 99proz. statistischen Sicherheit ( $r_{\text{corr}} = 0.74$ ,  $n = 12$ ) (Abb. 1 a). Bei den effektiven Ionenradien der  $\text{M}'$ -Ionen handelt es sich, sofern möglich, um die Radien der high-spin-Ionen, da das Ligandenfeld der stickstoffkoordinierten Cyanidionen ziemlich schwach ist. Je stärker die polarisierende Wirkung der  $\text{M}'$ -Ionen ist, desto schwächer ist die  $\sigma$ -Bindung zwischen dem Eisenatom und den Cyanidionen, was wiederum mit einer verstärkten  $\pi$ -Rückbindung verbunden ist. Nach Shriver<sup>[19]</sup> führt das zu einer Abnahme der absoluten Energien der hier vollbesetzten  $t_{2g}$ -Orbitale (low-spin- $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen). Das begünstigt die Oxidationsstufe II der Eisenzentren und verschiebt die Formalpotentiale in positive Richtung. Abbildung 1 b zeigt dieselbe Abhängigkeit wie Abbildung 1 a, jedoch unter Einbeziehung eines verbrückenden Protons eines  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküls, für das der effektive Radius -18 pm beträgt<sup>[16]</sup> (Koordinationszahl 2). Dem Ionenpotential des Protons wurde das Standardpotential der Hexacyanoferrat-Ionen in Wasser zugeordnet. Diese Einbeziehung des Protons in die Korrelation ist gerechtfertigt, da gelöste Hexacyanoferrat-Ionen anstelle einwertiger Metallionen

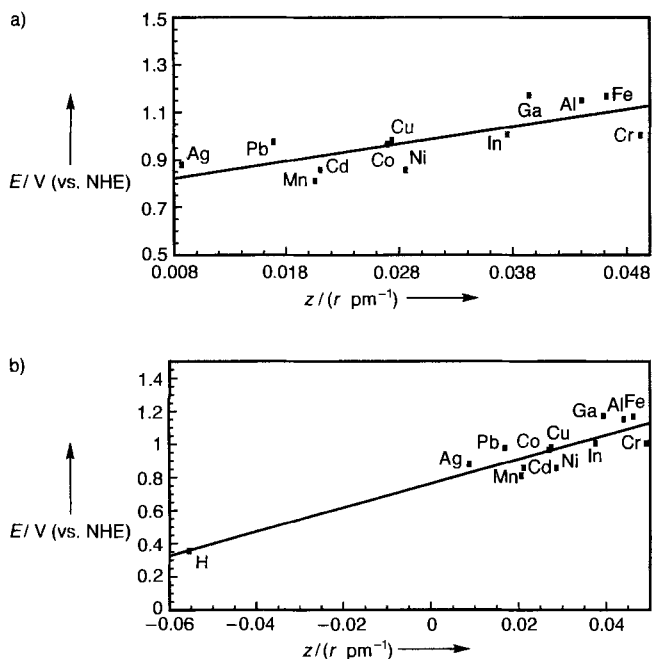


Abb. 1. a) Abhängigkeit der Formalpotentiale  $E_{s,f}$  der festen Metallhexacyanoferrate  $M'[M''(\text{CN})_6]$  vom Ionenpotential  $z/r$  der Metallionen  $M'$  ( $z$  = Ladung,  $r$  = effektiver Ionenradius von  $M'$ ). b) Dieselbe Abhängigkeit wie in a) unter Einbezug des Standardpotentials der Hexacyanoferrat-Ionen in Wasser und des Ionenpotentials der Protonen.

Wasser koordinieren, d. h. an Protonen gebunden sind. Es ist sehr bemerkenswert, daß die Koordinaten des Protons auf der Geraden für die festen Hexacyanoferrate liegen. Das bedeutet, daß  $\Delta G_{\text{intr}}^0$  viel wichtiger für die Größe von  $E_{s,f}^0$  ist als  $\Delta G_{\text{it}}^0$ . Tatsächlich verbindet Abbildung 1 b die Lösungs- und Festkörperchemie der Hexacyanoferrate in einer bisher nicht gezeigten Weise. Die Interpretation der Abbildung 1 a wird durch Mössbauer-Spektren gestützt, aus denen hervorgeht, daß sich mit zunehmender polarisierender Wirkung der  $M'$ -Ionen die Elektronendichte am Eisenion verringert<sup>[20]</sup>. Zum gleichen Schluß führt die Interpretation der CN-Schwingungsfrequenzen<sup>[19]</sup>.

Aus Tabelle 2 wird ersichtlich, daß die  $E_{s,f}$ -Werte auch von der Natur der  $M''$ -Ionen abhängen.  $\Delta G_{\text{it}}^0$  kann angesehen werden als Differenz zwischen  $\Delta G_{\text{stab}}^0$ , das ist die Freie Standardenthalpie der „Solvation“ von  $M''$ -Ionen in den festen Metallhexacyanometallaten, und  $\Delta G_{\text{h}}^0$ , der Freien Standardenthalpie der Hydratation von  $M''$ -Ionen in Wasser. Unsere Werte in Tabelle 2 und solche, die in anderen Arbeiten für Nickelhexacyanoferrat<sup>[18]</sup> angegeben wurden, zeigen, daß der Ionentransfer tendenziell für größere Alkalimetallionen leichter ist. Der Kanaldurchmesser der festen Hexacyanometallate ist nahezu konstant ( $320 \text{ pm}$ )<sup>[14]</sup>. Die Durchmesser der nackten Alkalimetallionen sind:  $\text{Li}^+$  148,  $\text{Na}^+$  204,  $\text{K}^+$  276,  $\text{Rb}^+$  298 und  $\text{Cs}^+$  340  $\text{pm}$ <sup>[13]</sup>. Bei Eintritt der Alkalimetallionen in den Kanal wird die Hydrathülle der Ionen abgebaut, und eine Resthydratation ist höchstens entlang der Kanalachse möglich. Da die Anzahl der Wassermoleküle in der Hydrathülle von Lithium bis Caesium und damit auch die Freie Standardenthalpie der Hydratation sinkt, ist der Ionentransfer für Lithiumionen am schwierigsten.  $\text{Rb}^+$  ist das größte Alkalimetallion, das noch elektrochemisch inseriert werden kann.  $\text{Cs}^+$  wird wahrscheinlich nur oberflächlich gebunden, was erklärt, daß sich diese Ionen meistens nicht gut in den allgemeinen Trend der Formalpotentiale von Lithium bis Rubidium einordnen.

In Abbildung 2 sind die Gitterkonstanten fester Metallhexacyanometallate über den Formalpotentialen der Hexacyanome-

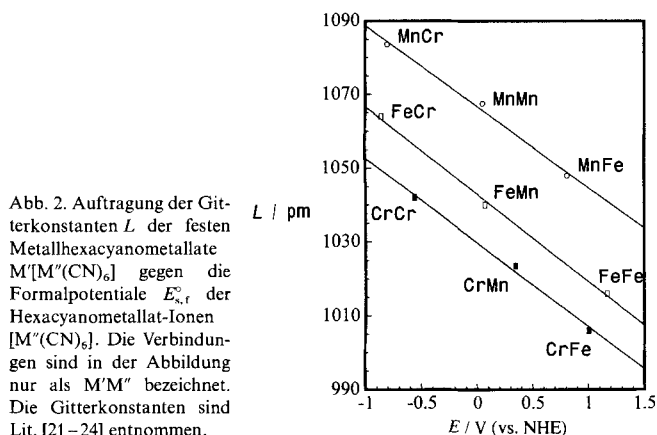


Abb. 2. Auftragung der Gitterkonstanten  $L$  der festen Metallhexacyanometallate  $M'[M''(\text{CN})_6]$  gegen die Formalpotentiale  $E_{s,f}$  der Hexacyanometallat-Ionen  $[M''(\text{CN})_6]$ . Die Verbindungen sind in der Abbildung nur als  $M'M''$  bezeichnet. Die Gitterkonstanten sind Lit. [21–24] entnommen.

tallat-Ionen in den Festkörpern aufgetragen. Interessant ist, daß sich die Formalpotentiale der Hexacyanoferrate, Hexacyanochromate und Hexacyanomanganate in gleicher Weise verändern, wenn sie mit Mangan-, Eisen- und Chromionen koordiniert sind. Die Reihenfolge der Formalpotentiale in den Festkörpern entspricht qualitativ der Reihenfolge der Standardpotentiale der in Wasser gelösten Hexacyanometallat-Ionen (siehe Fußnote [a] zu Tabelle 1). Die Ursache für die lineare Korrelation in Abbildung 2 ist die von Chrom bis Eisen zunehmende Stärke der  $\pi$ -Rückbindung, die von einer Abnahme der Gitterkonstanten und einer Zunahme der Formalpotentiale begleitet wird.

Eingegangen am 8. Juni,  
veränderte Fassung am 6. September 1995 [Z 8069]

**Stichworte:** Festkörperelektrochemie · Hexacyanoferrate · Hexacyanometallate · Voltammetrie

- [1] H. Schmalzried, *Chemical Kinetics of Solids*, VCH, Weinheim, 1995.
- [2] M. Schöllhorn, *Angew. Chem.* 1980, 92, 1015–1035; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1980, 19, 983–1003.
- [3] K. Itaya, I. Uchida, V. D. Neff, *Acc. Chem. Res.* 1986, 19, 162–168.
- [4] A. Dostal, U. Schröder, F. Scholz, *Inorg. Chem.* 1995, 34, 1711–1717.
- [5] A. Dostal, B. Meyer, F. Scholz, U. Schröder, A. M. Bond, F. Marken, Sh. J. Shaw, *J. Phys. Chem.* 1995, 99, 2096–2103.
- [6] L. T. Kubota, Y. Gushkiem, *J. Electroanal. Chem.* 1993, 362, 219–225.
- [7] F. Scholz, L. Nitschke, G. Henrion, *Naturwissenschaften* 1989, 76, 71.
- [8] F. Scholz, B. Meyer, *Chem. Soc. Rev.* 1994, 23, 341–347.
- [9] A. M. Bond, R. Colton, F. Daniels, D. R. Fernando, F. Marken, Y. Nagaosa, R. F. M. Van Steveninck, J. N. Walter, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 9556–9562.
- [10] A. M. Bond, F. Marken, *J. Electroanal. Chem.* 1994, 372, 125–135.
- [11] A. M. Bond, F. Scholz, *J. Phys. Chem.* 1991, 95, 7460–7465.
- [12] B. Lange, F. Scholz, H.-J. Bautsch, F. Damaschun, G. Wappler, *Phys. Chem. Minerals* 1993, 19, 486–491.
- [13] *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: R. B. King), Wiley, Chichester, England, 1994, S. 38.
- [14] G. Seyfer, *Zh. Neorg. Khim.* 1962, 7, 1208–1209.
- [15] S. Kotrlý, L. Sůcha, *Handbook of Chemical Equilibria in Analytical Chemistry*, Wiley, New York, 1985.
- [16] J. E. Huheey, *Inorganic Chemistry, Principles of Structure and Reactivity* Harper & Row, New York, 1972, S. 74.
- [17] K. Schwabe, *Physikalische Chemie, Elektrochemie* Akademie-Verlag, Berlin, 1974, S. 106.
- [18] S. Sinha, B. D. Humphrey, A. B. Bocarsly, *Inorg. Chem.* 1984, 23, 203–212.
- [19] D. F. Shriver, *Struct. Bonding (Berlin)* 1966, 1, 32–58.
- [20] B. V. Borshagovskii, V. I. Goldanskii, G. B. Seifer, R. A. Stukan, *Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R. Ser. Khim.* 1968, 87–91.
- [21] A. Ferrari, M. E. Tani, *Acta Crystallogr.* 1962, 15, 90; *ibid.* 1964, 17, 311.
- [22] D. B. Brown, D. F. Shriver, L. H. Schwartz, *Inorg. Chem.* 1968, 7, 77–83.
- [23] D. B. Brown, D. F. Shriver, *Inorg. Chem.* 1969, 8, 37–42.
- [24] A. Ludi, H. U. Güdel, *Struct. Bonding (Berlin)* 1973, 14, 1–22.