

210. Zur Struktur von $H_3Co(CN)_6$ und $Ag_3Co(CN)_6$

von A. Ludi, H. U. Güdel und V. Dvořák

(15. VIII. 67)

Herrn Prof. Dr. K. HUBER zum 60. Geburtstag gewidmet

1. Einleitung. – Die Schwingungsspektren einer Reihe von oktaedrischen Cyano-komplexen, sowohl als Alkalisalze als auch als Hexacyanometallsäuren, sind eingehend untersucht worden [1]. Dagegen existieren sehr wenig Angaben über röntgenographische Eigenschaften dieser Verbindungen, so dass nur in vereinzelt Fällen die Infrarotspektren mit den strukturellen Daten verbunden werden konnten [2]. Im Zusammenhang mit Untersuchungen der Wasserstoffbrückenbindung wurden mehrere Arbeiten über das Schwingungsspektrum der Hexacyanokobalt(III)-säure veröffentlicht [3], wobei Elementarzelle und Raumgruppe dieser Substanz bisher noch nicht bestimmt worden sind. DRĂGULESCU & TRIBUNESCU [4] postulierten für die Hexacyanokobaltate(III) von Silber und Thallium eine Struktur analog dem Preussischblau-Gitter, allerdings auf Grund recht unpräziser röntgenographischer Daten. Im Zusammenhang mit der Bearbeitung der binären Übergangsmetallcyanide haben wir auch die Verbindungen $H_3Co(CN)_6$ und $Ag_3Co(CN)_6$ röntgenographisch untersucht und die betreffenden Eigenschaften mit den aus den Infrarotspektren bekannten Daten verglichen.

2. Experimentelles. – 2.1. *Analysenmethoden.* – Kobalt und Silber: Nach Aufschluss der Substanz mit konz. Schwefelsäure komplexometrisch, bzw. potentiometrisch. – H und C: Durch Verbrennungsanalyse. – Wasser: Titration nach KARL-FISCHER. – Dichte: Verdrängungsmethode mit Decalin.

2.2. *Präparatives.* – 2.2.1. $H_3Co(CN)_6$. Durch Ionenaustausch einer Lösung von $K_3Co(CN)_6$ an DOWEX 50 [5]. Nach Eindunsten der Lösung der Säure über P_2O_5 bleibt $H_3Co(CN)_6 \cdot \frac{1}{2} H_2O$ als weisses Pulver zurück. Dichte: 1,72 g/cm³.

| | | | | | |
|--------------------------------------|------|---------|--------|-------|-------------|
| $H_3Co(CN)_6 \cdot \frac{1}{2} H_2O$ | Ber. | Co 26,0 | C 31,7 | H 1,8 | H_2O 4,0% |
| | Gef. | „ 25,8 | „ 31,9 | „ 2,1 | „ 4,5% |

Die Analyse mehrerer Ansätze zeigte einen Wassergehalt, der ohne Einfluss auf das RÖNTGEN-Diagramm zwischen 0,3 und 0,5 Mol Wasser pro $H_3Co(CN)_6$ schwankte, wobei auch durch mehrfaches Trocknen bei 60°C kein vollständig wasserfreies Produkt erhalten wurde. Die unter Stickstoff durchgeführte thermogravimetrische Untersuchung von $H_3Co(CN)_6$ ergibt keine Stufe, die dem Verlust des Wassers zugeordnet werden könnte. Bei 150° beginnt eine Zersetzungsreaktion, die bei 240° verflacht. Beim festen Rückstand handelt es sich um ein sehr feinteiliges Cyanid $Co(CN)_x$ mit $2 < x < 3$, dessen RÖNTGEN-Diagramm einer kubischen Elementarzelle von 10,3 Å Kantenlänge entspricht. Die Zusammensetzung $Co(CN)_2$ wird erst im Verlauf der bei 560° einsetzenden weiteren Zersetzung erreicht.

2.2.2. $Ag_3Co(CN)_6$. Je 100 ml 0,1 N $AgNO_3$ und 0,1 N $K_3Co(CN)_6$ werden unter Lichtausschluss während 14 Std. gleichzeitig zu 1 l siedendem Wasser gegeben [6]. Der anfallende Niederschlag wird 2 Std. in 2 N H_2SO_4 geführt, abfiltriert, mit siedendem Wasser gewaschen und bei 60° getrocknet. Dichte: 2,93 g/cm³.

| | | | | | | | | |
|----------------|------|---------|---------|---------|------|---------|---------|---------|
| $Ag_3Co(CN)_6$ | Ber. | Ag 60,0 | Co 10,9 | C 13,4% | Gef. | Ag 59,1 | Co 10,9 | C 13,5% |
|----------------|------|---------|---------|---------|------|---------|---------|---------|

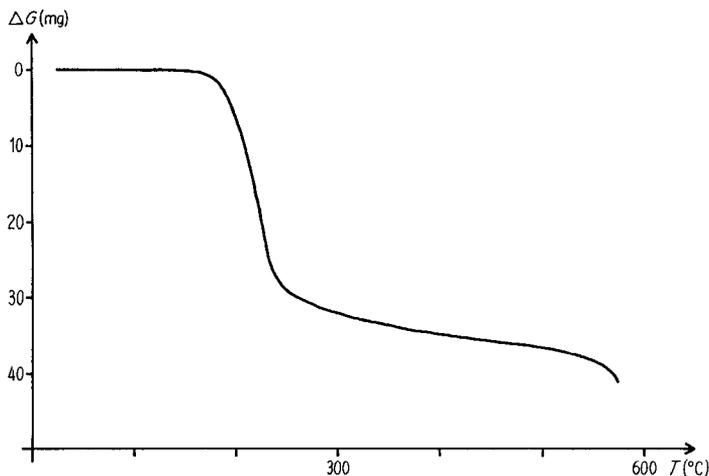


Fig. 1. Thermische Zersetzung von $H_3Co(CN)_6$

Einwaage: 82,85 mg, Temperaturvorschub: $6^\circ/\text{min}$ Vakuum-Thermoanalyser (METTLER Instrumenten AG).

2.3. *Röntgenographisches.* – Die Pulverdiagramme wurden mit einer Kamera nach GUINIER-DE WOLFF mit $FeK\alpha$ -Strahlung aufgenommen. Interner Standard: Kaliumalaun (für d -Werte $> 3,1 \text{ \AA}$); KCl (für d -Werte $< 3,1 \text{ \AA}$).

2.4. *Infrarotspektren.* – Zur Aufnahme der IR.-Spektren ($4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$) diente ein BECKMAN IR 9. Die Substanzen mussten als Nujolaufschlammung vermessen werden, da bei der Herstellung der KBr-Presslinge teilweise Umsetzung unter Bildung von $K_3Co(CN)_6$ eintritt. Dieselbe Umsetzung wurde auch festgestellt, wenn die Nujolsuspension mehrere Stunden im Kontakt mit den KBr-Fenstern stand.

3. Ergebnisse. – 3.1. *Strukturelle Daten.* Die Auswertung der Pulverdiagramme von $H_3Co(CN)_6$ und $Ag_3Co(CN)_6$ ergibt für beide Verbindungen eine hexagonale p.imitive Elementarzelle. Aus der gemessenen Dichte resultiert eine Formeleinheit pro Zelle.

Da keine systematischen Auslöschungen beobachtet werden, sind unter Berücksichtigung der oktaedrischen, bzw. pseudooktaedrischen Symmetrie der $Co(CN)_6$ -Komplexe die Raumgruppen C_{3i}^1 , D_{3d}^1 oder D_{3d}^3 möglich. Fig. 2 zeigt die aus den Pulverdaten abgeleitete Struktur dieser Verbindungen. In der speziellen Lage $1a$ (0, 0, 0) sitzen die Kobalt-Ionen, pseudooktaedrisch (trigonal antiprismatisch) umgeben von sechs Cyanidgruppen, die über die Kohlenstoffatome mit dem Kobalt verbunden sind [7]. Diese $Co(CN)_6$ -Komplexe werden über N–X–N-Brücken (X = H, Ag) miteinander verknüpft. Die Stellung der Cyanid-Ionen, d. h. des $Co(CN)_6$ -Polyeders, bezüglich der a -Achse und die Koordinaten der Silber-Ionen lassen sich mit den vorhandenen Pulverdaten nicht im Detail festlegen. Die Arbeiten für die vollständige Strukturbestimmung sind noch im Gange.

3.2. *Infrarotspektren.* Im Spektrum von $H_3Co(CN)_6$ tritt als deutlich ausgebildete Bande nur die CN-Streckfrequenz auf. Zwischen ~ 2000 und $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$ wird eine starke, verwaschene Absorption beobachtet, der andeutungsweise einige schwache Banden überlagert sind [3]. $Ag_3Co(CN)_6$ dagegen besitzt ein Spektrum mit ausgeprägten Absorptionsbanden.

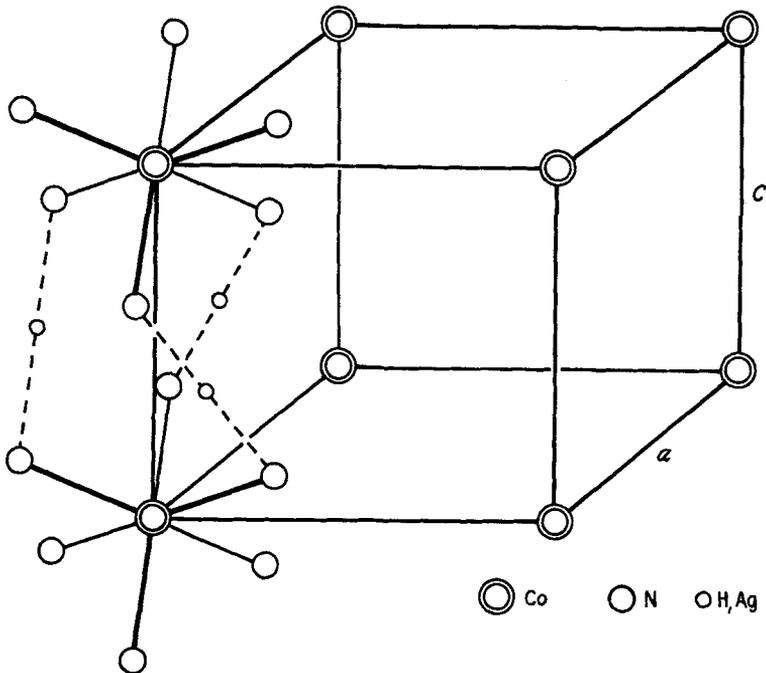
Tabelle 1. *d*-Werte und Indices von $H_3Co(CN)_6$ und $Ag_3Co(CN)_6$

| $H_3Co(CN)_6$ | | | | $Ag_3Co(CN)_6$ | | | |
|---------------|--------------------------|---------------------------|------------|----------------|--------------------------|---------------------------|------------|
| <i>I</i> | <i>d</i> _{ber.} | <i>d</i> _{beob.} | <i>hkl</i> | <i>I</i> | <i>d</i> _{ber.} | <i>d</i> _{beob.} | <i>hkl</i> |
| 2 | 5,69 | 5,70 | 001 | 7 | 7,13 | 7,13 | 001 |
| 10 | 5,57 | 5,57 | 100 | <1 | 6,09 | 6,12 | 100 |
| 8 | 3,98 | 3,98 | 101 | 10 | 4,63 | 4,63 | 101 |
| 1 | 2,847 | 2,844 | 002 | 2 | 3,56 | 3,56 | 002 |
| 8 | 2,800 | 2,800 | 111 | 1 | 3,52 | 3,52 | 110 |
| 1 | 2,784 | 2,784 | 200 | 4 | 3,16 | 3,15 | 111 |
| 3 | 2,535 | 2,538 | 102 | 1 | 3,08 | 3,07 | 102 |
| 2 | 2,501 | 2,501 | 201 | 6 | 3,04 | 3,04 | 200 |
| 5 | 2,132 | 2,132 | 112 | 6 | 2,798 | 2,800 | 201 |
| 1 | 2,105 | 2,105 | 210 | <1 | 2,503 | 2,500 | 112 |
| 2 | 1,990 | 1,990 | 202 | 2 | 2,375 | 2,375 | 003 |
| 3 | 1,975 | 1,973 | 211 | 7 | 2,314 | 2,314 | 202 |
| 1 | 1,898 | 1,899 | 003 | 2 | 2,213 | 2,212 | 103 |
| 3 | 1,856 | 1,855 | 300 | 3 | 2,190 | 2,190 | 211 |
| 1 | 1,797 | 1,799 | 103 | 3 | 1,969 | 1,966 | 113 |
| 1 | 1,764 | 1,764 | 301 | 2 | 1,952 | 1,952 | 301 |
| 5 | 1,693 | 1,693 | 212 | 4 | 1,872 | 1,873 | 203 |
| 1 | 1,635 | 1,634 | 113 | 2 | 1,782 | 1,782 | 004 |
| 3 | 1,568 | 1,570 | 203 | 2 | 1,759 | 1,758 | 220 |
| <1 | 1,555 | 1,557 | 302 | 2 | 1,708 | 1,708 | 221 |
| 2 | 1,545 | 1,545 | 310 | 3 | 1,653 | 1,653 | 213 |
| 3 | 1,491 | 1,489 | 311 | 1 | 1,644 | 1,644 | 311 |
| 1 | 1,423 | 1,423 | 004 | 4 | 1,576 | 1,574 | 222 |
| 3 | 1,410 | 1,410 | 213 | 4 | 1,538 | 1,535 | 204 |
| 2 | 1,400 | 1,400 | 222 | 1 | 1,522 | 1,520 | 400 |

Tabelle 2. Gitterdaten von $H_3Co(CN)_6$ und $Ag_3Co(CN)_6$

| | $H_3Co(CN)_6$ | $Ag_3Co(CN)_6$ |
|----------------------------------------------|---------------|----------------|
| <i>a</i> (Å) | 6,431 ± 0,004 | 7,030 ± 0,009 |
| <i>c</i> (Å) | 5,695 ± 0,004 | 7,127 ± 0,004 |
| <i>c/a</i> | 0,886 | 1,014 |
| <i>V</i> (Å ³) | 204 | 305 |
| <i>Z</i> | 1 | 1 |
| <i>D</i> _{gem} (g/cm ³) | 1,72 | 2,93 |
| <i>D</i> _{rb} (g/cm ³) | 1,77 | 2,93 |

4. Diskussion. – Bei den oktaedrischen Hexacyanokomplexen liegen von den vier infrarot-aktiven Schwingungen der Rasse T_{1u} im allgemeinen drei Banden im Frequenzbereich von 4000–400 cm^{-1} , $\nu(CN)$, $\nu(MeC)$ und $\delta(MeCN)$, wobei über die Zuordnung der zwei letzteren verschiedene Auffassungen bestehen [8]. Beim Übergang von der Oktaedersymmetrie zur Symmetrie C_{3i} bzw. D_{3d} werden je zwei infrarot-aktive Schwingungen $\nu(CN)$ und $\nu(MeC)$ sowie vier bzw. drei Frequenzen $\delta(MeCN)$ erwartet (Rasse A_u und E_u (C_{3i}), bzw. A_{2u} und E_u (D_{3d})). Aus dem Vergleich des Spektrums von $H_4Fe(CN)_6$, das eine starke, symmetriebedingte Bandenaufspaltung (Symmetrie D_{4h}) zeigt [2], mit den Spektren von $H_3Co(CN)_6$ und $Ag_3Co(CN)_6$

Fig. 2. Die Elementarzelle von $H_3Co(CN)_6$ und $Ag_3Co(CN)_6$ Tabelle 3. Bandenlagen (in cm^{-1}) der Infrarotspektren von $H_3Co(CN)_6$ und $Ag_3Co(CN)_6$
(*st* = stark, *m* = mittel, *s* = schwach, *sh* = Schulter)

| $H_3Co(CN)_6$ | | | $Ag_3Co(CN)_6$ | | |
|------------------------|-----------|----------------|----------------|-----------|------------------|
| 2203 | <i>st</i> | $\nu(CN)$ | 2187 | <i>st</i> | } $\nu(CN)$ |
| $\sim 2000 - \sim 500$ | <i>st</i> | | 2158 | <i>sh</i> | |
| 1670 | <i>sh</i> | $\nu(CoC)$ | 591 | <i>s</i> | } $\nu(CoC)$ |
| 1630 | <i>s</i> | | 493 | <i>m</i> | |
| 1175 | <i>s</i> | | 486 | <i>m</i> | |
| 1090 | <i>s</i> | $\delta(CoCN)$ | 435 | <i>s</i> | } $\delta(CoCN)$ |
| 545 | <i>s</i> | | | | |
| 475 | <i>s</i> | | | | |

wird geschlossen, dass in diesen Verbindungen die Symmetrie um das Kobalt in erster Näherung noch als oktaedrisch betrachtet werden kann.

Die breite, nur sehr schwach strukturierte Absorption von $H_3Co(CN)_6$ ist als Folge einer symmetrischen Wasserstoffbrücke N–H–N interpretiert worden [3]. Freie N–H-Gruppen, die im Infrarotspektrum deutliche Banden geben würden, liegen nicht vor.

Aus dem Vergleich der Gitterdaten von $H_3Co(CN)_6$ und $Ag_3Co(CN)_6$ (Tabelle 2) kann entnommen werden, dass die N–X–N-Brücken entlang der *c*-Achse liegen (vgl. Fig. 2). Dieser Anordnung entspricht die aus den Infrarotspektren geforderte symmetrische Wasserstoffbrückenbindung.

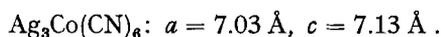
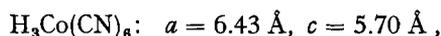
Wenn der Co–C–N-Abstand von 3,23 Å aus der Strukturbestimmung von $K_3Co(CN)_6$ [9] übernommen wird, so resultiert mit oktaedrischer Symmetrie um das Kobalt eine Länge der N–X–N-Brücke von 3,29 Å für die Säure und 4,24 Å für das Silbersalz. Diese auf Grund des beschriebenen Strukturmodells berechneten Distanzen stehen in sehr guter Übereinstimmung mit experimentellen Werten ähnlicher Verbindungen. Übliche N–H–N-Abstände in Gittern mit Wasserstoffbrückenbindung liegen zwischen 2,94 und 3,4 Å [10]. Ein vergleichbarer Wert für Ag–N–Ag berechnet sich aus den Daten von $KAg(CN)_2$ und $AgCN$ [10] zu 4 Å.

Mit der Verknüpfung der $Co(CN)_6$ -Gruppen entlang der *c*-Achse ist ebenfalls der elektronenmikroskopisch festgestellte nadelige Habitus der feinkristallinen Substanzen im Einklang.

Herrn Prof. Dr. W. FEITKNECHT danken wir für sein Interesse. Die C- und H-Analysen verdanken wir Herrn Dr. H. LEHNER (DR. A. WANDER AG, Bern), die thermogravimetrische Analyse Herrn H. G. WIEDEMANN (METTLER Instrumenten AG, Greifensee). Die Arbeit wurde unterstützt vom SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS.

SUMMARY

The X-ray powder patterns of $H_3Co(CN)_6$ and $Ag_3Co(CN)_6$ have been indexed on the basis of a hexagonal unit cell:



The length of the N–X–N-bond along the *c*-axis is 3.29 Å for X = H and 4.24 Å for X = Ag. These distances are in agreement with data obtained from infrared spectra and with structural properties of similar compounds.

Institut für anorganische,
analytische und physikalische Chemie
der Universität Bern

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] B.M. CHADWICK & A.G. SHARPE, *Advances inorg. Chemistry Radiochemistry* 8, 83 (1966) und zitierte Literatur.
- [2] A.P. GINSBERG & E. KOUBEK, *Inorg. Chemistry* 4, 1186 (1965).
- [3] D. JONES & D.F. EVANS, *Nature* 199, 277 (1963); D.F. EVANS, D. JONES & G. WILKINSON, *J. chem. Soc.* 1964, 3164; W. BECK & H.S. SMEDAL, *Z. Naturforsch.* 20b, 109 (1965).
- [4] C. DRĂGULESCU & P. TRIBUNESCU, *Rev. Chim. min.* 2, 119 (1965).
- [5] FR. HEIN & H. LILIE, *Z. anorg. allg. Chem.* 270, 45 (1952).
- [6] A. LUDI & R. HÜGLI, *Helv.* 50, 1283 (1967).
- [7] H. L. SCHLÄFER & G. GLIEMANN, «Einführung in die Ligandenfeldtheorie», Akad. Verlagsges., Frankfurt 1967, p. 84.
- [8] L. H. JONES, *J. chem. Physics* 36, 1209 (1962); I. NAKAWAGA & T. SHIMANOUCI, *Spectrochim. Acta* 18, 101 (1962).
- [9] Y. OKAYA *et al.*, *Acta crystallogr.* 10, 798 (1957).
- [10] A. F. WELLS, «*Inorganic Structural Chemistry*», Oxford 1962, p. 294, 735.