

Dieses Verfahren ist bei systematischem Zusammenfallen ungleicher Reflexe nicht möglich. Wir kennen hier die einzelnen F_0 meist nicht, sondern nur die summierten F_0^2 von Vierer- oder auch Zweier-Gruppen. Statt R berechnen wir daher als Gütekriterium die Grösse \tilde{R} :

$$\tilde{R} = \frac{\sum |\tilde{F}_0^2 - \tilde{F}_0^2|}{\sum \tilde{F}_0^2}$$

Die \tilde{F}_0^2 sind die experimentell zugänglichen Vierer- oder Zweier-Summen der F^2 . Dieser F^2 - R -Wert ist an sich bei nicht zu grossem R doppelt so gross wie der gewöhnliche R -Wert. Wegen Kompensation von zu grossen und zu kleinen F^2 innerhalb der Gruppen ist aber unser \tilde{R} um einen statistisch fassbaren Faktor kleiner als $2R$.

Zum Berechnen von \tilde{R} wurde das Programm MIB-QRS für unsere IBM 1620 (Lochstreifen, 20000 Kernspeicher, keine Zusatzeinrichtungen) geschrieben. Es braucht als Eingangstreifen den Ausgang des Strukturfaktorprogramms ICR-4 von D. VAN DER HOLM, Philadelphia. Für andere Formate müsste ein kleines Umwandlungsprogramm eingebaut werden. – Zur selben Gruppe gehörende Reflexe müssen eine gleiche Codezahl gelocht haben. Das Programm bringt zuerst, wenn gewünscht, die beobachteten und berechneten F^2 durch Gleichsetzen ihrer Summen auf gleiche Basis. Dann rechnet es die Vierer- bzw. Zweier-Summen aus und schreibt sie auf Wunsch heraus. Schliesslich ermittelt es den \tilde{R} -Wert.

In der nachfolgend publizierten Strukturbestimmung [1] wurde das Programm angewendet.

LITERATURVERZEICHNIS

[1] A. LUDI, H. GÜDEL & H. BÜRKI, *Helv.* 51, 1383 (1968).

154. Die Kristallstruktur von $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$

von H. U. Güdel und A. Ludi

Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie,
Universität Bern,

und H. Bürki

Abteilung für Kristallographie und Strukturlehre, Mineralogisches Institut,
Universität Bern¹⁾

(21. VI. 68)

Summary. The crystal structure of the hexagonal $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ ($a = 6.43 \text{ \AA}$, $c = 5.70 \text{ \AA}$, $Z = 1$) has been determined by X-ray powder methods. The space group is D_{3d}^1 (at least pseudo), the cobalt atoms being in $(0, 0, 0)$. Structure factor calculations lead to a final R -value of 13.2%, based on F^2 -sums of coinciding reflections. The carbon and nitrogen atoms are located at the vertices of a slightly distorted octahedron around the cobalt atom; the angle Co–C–N is 177° . The interatomic distances are: Co–C = 1.89 \AA , Co–N = 2.98 \AA , C–N = 1.09 \AA . The pseudo-octahedral units of $\text{Co}(\text{CN})_6$ are linked together by N–H–N bridges. Infrared spectra show that the most probable linkage is the one with a N–H–N-bond length of 2.7 \AA .

¹⁾ Zugleich Mitteilung Nr. 190 der Abteilung für Kristallographie und Strukturlehre, Universität Bern.

1. Einleitung. – In einer früheren Mitteilung berichteten wir über die röntgenographischen Eigenschaften der Hexacyanokobalt(III)-säure $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ [1]. Versuche, Einkristalle zu gewinnen, führten zu keinem Erfolg. Der Einfachheit der Elementarzelle wegen schien es uns aber aussichtsreich, eine Strukturbestimmung mit Hilfe von Pulverdaten durchzuführen. Die Strukturanalyse dieser Verbindung wird erleichtert und ergänzt durch die Verwertung spektroskopischer Daten. Die $\text{Co}(\text{CN})_6$ -Gruppe kann in erster Näherung als oktaedrisch betrachtet werden, da sowohl die Lichtabsorption im ultravioletten Gebiet als auch das Infrarotspektrum der oktaedrischen Mikrosymmetrie entsprechen. Die für das Komplex-Ion $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ charakteristischen Absorptionsmaxima bei 32,4 und 39,0 kK [2] werden im Reflexionsspektrum der Säure bei 32,5 und 39,4 kK beobachtet. Im Infrarotspektrum tritt neben der intensiven Streckfrequenz $\nu(\text{CN})$ eine breite, wenig strukturierte Absorption auf, die als Folge einer starken, symmetrischen Wasserstoffbindung interpretiert wird [3]. An diesen N-H-N-Brücken sind alle Wasserstoffatome beteiligt; die Frequenzen endständiger N-H-Gruppen fehlen im Infrarotspektrum. Die Ermittlung der Atomlagen in der Elementarzelle sollte es in Verbindung mit den spektroskopischen Daten ermöglichen, Angaben über die Verknüpfungsart der $\text{Co}(\text{CN})_6$ -Gruppen im Kristallgitter von $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ zu machen.

2. Experimentelles. – $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ wurde nach [1] als feinkristallines farbloses Pulver erhalten.

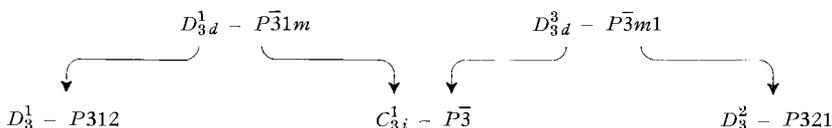
Zur Bestimmung der Intensitäten wurden die Pulver-Diffraktogramme (PHILIPS-Zählrohrgoniometer, $\text{FeK}\alpha$ -Strahlung, rotierende Probe) planimetriert. Im erfassten θ -Bereich bis 50° sind 34 Linien möglich. Den nicht beobachteten Linien (110, 220, 221, 004) wurde die halbe Intensität des schwächsten noch beobachteten Reflexes zugeordnet. Nach der Korrektur mit LORENTZ- und Polarisations-Faktor wurden die gemessenen Intensitäten unter Berücksichtigung der Flächenhäufigkeit mit Hilfe einer WILSON-Statistik auf annähernd absolute Basis gebracht.

Die Berechnung der Atomformfaktoren für Co^{3+} , C und N⁻ erfolgte mit den Koeffizienten von MOORE [4]. Gerechnet wurde mit folgenden IBM-1620-Programmen: MIB-5: Atomformfaktoren (N. D. JONES, früher Abteilung für Kristallographie, Universität Bern); ICR-4: Strukturformfaktoren, ICR-1 und ICR-6: FOURIER-Synthese (D. VAN DER HOLM, Institute for Cancer Research, Philadelphia); MIB-QRS: F^2 -R-Wert (\tilde{R}) bei systematischen Koinzidenzen (H. BÜRKL, Abteilung für Kristallographie, Universität Bern).

3. Gitterkonstanten und Raumgruppe – Die Indizierung des Pulverdiagrammes von $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ ergibt eine hexagonale Elementarzelle:

$$\begin{aligned} a &= 6,43 \text{ \AA} & D_{gem}(20^\circ) &= 1,72 \text{ g/cm}^3, & Z &= 1, \\ c &= 5,70 \text{ \AA} & D_{\gamma\delta} &= 1,77 \text{ g/cm}^3. \end{aligned}$$

Da die Elementarzelle nur *ein* Co enthält, sind alle Raumgruppen mit Gleitspiegelebenen oder Schraubungsachsen ausgeschlossen. Dementsprechend werden keine systematischen Auslöschungen beobachtet. Falls die Symmetrie mit der Metrik übereinstimmt – was wir annehmen – bleiben 16 Raumgruppen des trigonal-hexagonalen Kristallsystems möglich. Wird die oktaedrische bzw. pseudooktaedrische Mikrosymmetrie der $\text{Co}(\text{CN})_6$ -Gruppe berücksichtigt und die Gleichwertigkeit aller sechs Cyanid-Ionen verlangt, so bleiben die folgenden fünf trigonalen Raumgruppen übrig (Pfeile geben Ober-Untergruppen-Beziehungen an):



Wegen $Z = 1$ muss Co eine einzählige Lage einnehmen. Die möglichen einzähligen Punktlagen sind in der unbesetzten Elementarzelle für jede der fünf Raumgruppen völlig gleichwertig, so dass Co in die spezielle Stellung $(0, 0, 0)$ gelegt werden kann. Die Anordnungsmöglichkeiten der oktaedrisch koordinierten Cyanid-Gruppen sind beschränkt, da eine dreizählige Achse des Koordinationspolyeders mit der Kristalltrigyre (c -Achse) zusammenfallen muss. Neben der Drehlage (Winkel α) des Oktaeders um diese Trigyre ist in D_3 der Torsionswinkel β um diese Achse zu berücksichtigen. α betrage 0° , wenn das Oktaeder so orientiert ist, dass eine Cyanid-Gruppe genau in der ac -Ebene liegt (vgl. Fig. 1). Je nach Drehlage und fehlender oder vorhandener Torsionsdeformation des Oktaeders sind die Symmetriebedingungen für die eine oder andere der fünf Raumgruppen erfüllt:

	$\alpha = 0^\circ$	$0^\circ < \alpha < 30^\circ$	$\alpha = 30^\circ$
$\beta = 0^\circ$	$D_{3d}^1 - P\bar{3}1m$	$C_{3i}^1 - P\bar{3}$	$D_{3d}^3 - P\bar{3}m1$
$\beta \neq 0^\circ$	$D_3^1 - P312$	$(C_3^1 - P3)$	$D_3^2 - P321$

Drehlagenwinkel α über 30° geben nichts Neues.

Durch die Wasserstoffatome kann die Symmetrie noch herabgesetzt werden. Mit den hier zur Verfügung stehenden röntgenographischen Daten lassen sich jedoch die Wasserstoffatome nicht erfassen, so dass sie bei den Rechnungen vernachlässigt werden können, bzw. müssen.

4. Der Gang der Strukturbestimmung. – Wegen der für die Pulvermethode charakteristischen systematischen Koinzidenzen verschieden indizierter Reflexe lassen sich für $H_3Co(CN)_6$ keine individuellen Strukturfaktoren bestimmen. Damit kann auch nicht der übliche Zuverlässigkeitsindex R zur Beurteilung der Strukturbestimmung herangezogen werden. Als Gütekriterium der Struktur wird daher hier die Grösse \tilde{R} verwendet, vgl. vorangehende Mitteilung [5].

$$R = \frac{\sum | |F_0| - |F_c| |}{\sum |F_0|} \quad \left. \begin{array}{l} F_0: \text{beobachteter} \\ F_c: \text{berechneter} \end{array} \right\} \text{Strukturfaktor}$$

$$\tilde{R} = \frac{\sum | \tilde{F}_0^2 - \tilde{F}_c^2 |}{\sum \tilde{F}_0^2} \quad \tilde{F}^2: \text{Summe der Strukturfaktorquadrate koinzidierender Reflexe}$$

Die spektroskopischen Daten zeigen, dass die zwischenatomaren Abstände und Winkel der $Co(CN)_6$ -Gruppe im Gitter der Säure nicht wesentlich von denjenigen in der Struktur von $K_3Co(CN)_6$ abweichen können. Zur Festlegung des Winkels α wird deshalb vorerst ein reguläres $Co(CN)_6$ -Oktaeder eingesetzt, wobei für die Abstände Co-C und C-N die Werte aus der Strukturbestimmung von $K_3Co(CN)_6$ [6] entnommen werden. Die Rechnung ergibt eine deutliche Abhängigkeit des \tilde{R} -Wertes von α (Fig. 1). Der Drehwinkel liegt in einem engen Intervall um 0° ; die Raumgruppen D_{3d}^3 und D_3^2 können demnach ausgeschlossen werden.

Eine systematische Verfeinerung der Koordinaten der Kohlenstoff- und Stickstoff-Atome und des Temperaturfaktors B führt zu einem minimalen \tilde{R} -Wert von 13,2%. Rechnungen mit individuellen Temperaturfaktoren zeigen keine Verbesserungen.

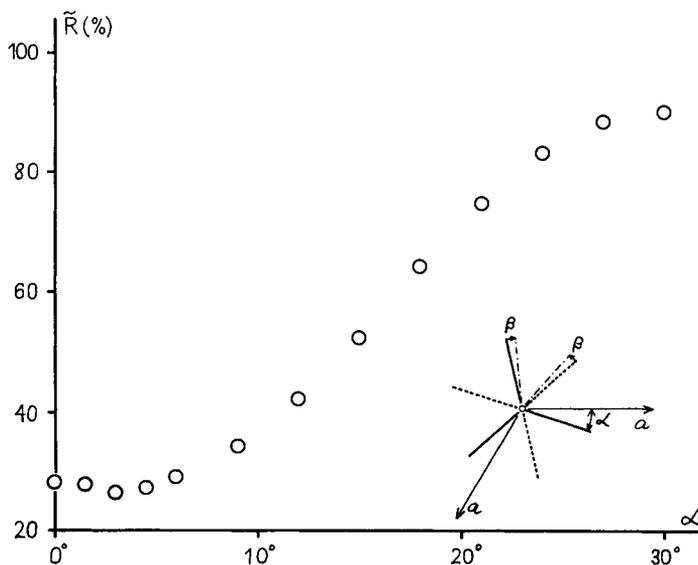


Fig. 1. Abhängigkeit des \tilde{R} -Wertes von α

5. Ergebnisse und Diskussion. – Die \tilde{F}_0^2 und die dem kleinsten \tilde{R} -Wert entsprechenden \tilde{F}_c^2 sind in Tabelle 1, die zugehörigen Strukturparameter und Abstände in den Tabellen 2 und 3 zusammengestellt.

Tabelle 1. Gemessene und berechnete \tilde{F}^2 von $H_3Co(CN)_6$

hkl	\tilde{F}_0^2	\tilde{F}_c^2									
001	92	299	112	1379	1642	212	1748	1645	213	967	972
100	868	876	210	268	265	113	288	329	222	803	729
101	1316	1469	202	489	564	220	50	18	400	351	306
110	50	2	211	967	937	203	776	865	104	248	308
002	332	246	003	275	441	302	116	25	312	610	591
111	3598	3356	300	1361	1197	221	935	849	401	627	531
200	348	420	103	105	166	310			303	658	685
102	382	487	301	219	216	311	1419	1099	114	260	271
201	280	381				004	153	151			

Tabelle 2. Atomkoordinaten (in Achsenbruchteilen) und Temperaturfaktor von $H_3Co(CN)_6$

	x	y	z	B
Co	0	0	0	2,2
C	0	0,241	0,193	2,2
N	0	0,369	0,316	2,2

Tabelle 3. *Interatomare Abstände (in Å) und Winkel von H₃Co(CN)₆*

	H ₃ Co(CN) ₆	K ₃ Co(CN) ₆ [6]
Co–C	1,89 ± 0,04	1,89 (2,07)
Co–N	2,98 ± 0,04	3,04 (3,23)
C–N	1,09 ± 0,04	1,15
∠ (CoCN)	177°	178°
Abweichung vom Oktaeder (Streckung längs <i>c</i>)	C	0° ± 1°
	N	2° ± 1°
Drehwinkel α	0° ± 1°	
Torsionswinkel β	0° ± 1°	

Mit $\alpha = 0^\circ$ und $\beta = 0^\circ$ resultiert die Raumgruppe D_{3d}^1 . Die Unsicherheit in α und β erlaubt keine strenge Ausschliessung der Untergruppen D_3^1 , C_{3i}^1 (C_3^1). Das \tilde{R} -Minimum liegt zwar mit 13,18% bei $\alpha = 0^\circ$, $\beta(C) = 0,5^\circ$ und $\beta(N) = 1^\circ$; der Unterschied zu \tilde{R} bei $\alpha = 0^\circ$ und $\beta(C, N) = 0^\circ$, 13,21%, ist aber so gering und liegt innerhalb der Fehlergrenzen, dass es gerechtfertigt ist, sich auf die höhersymmetrische Raumgruppe D_{3d}^1 zu beschränken.

Ausgehend von der Raumgruppe D_{3d}^1 sind FOURIER-Projektionen parallel *a* und *c* berechnet worden. Sie bestätigen die gefundene Struktur (Fig. 2). Die schlechte Auflösung innerhalb der auf die *c*-Achse projizierten Cyanid-Gruppe ist durch die kleine Anzahl der verfügbaren Reflexe (kleinster beobachteter *d*-Wert: 1,32 Å) bedingt.

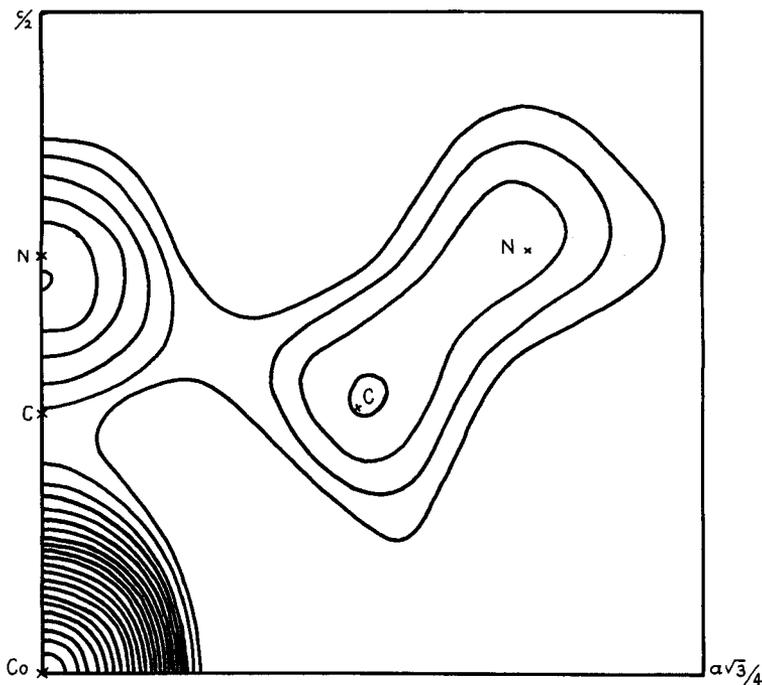


Fig. 2. FOURIER-Projektion von H₃Co(CN)₆ parallel *a*
 Äquidistanz = 1,5 El./Å², unterstes Niveau = 3,8 El./Å²

Ferner stört das nahe gelegene Co die Auflösung. Das längs der *c*-Achse gestreckte Elektronendichte-Ellipsoid von Co gibt die – in der Rechnung nicht eingesetzte – Anisotropie des Temperaturfaktors wieder (vgl. Basisreflexe, Tabelle 1).

Die das Gitter von $H_3Co(CN)_6$ aufbauenden $Co(CN)_6$ -Gruppen weichen infolge einer trigonalen Deformation leicht von der Oktaedersymmetrie ab. Die Abweichungen sind aber geringfügig (vgl. Tabelle 3) und bewegen sich in der gleichen Grössenordnung wie im Gitter von $K_3Co(CN)_6$ [6].

Angaben über die Lage der Wasserstoffatome und die Art der Verknüpfung der $Co(CN)_6$ -Pseudooktaeder lassen sich mit Hilfe des Infrarotspektrums machen. Je nach Verknüpfungsart werden folgende N-H-N-Distanzen berechnet:

entlang der <i>c</i> -Achse:	N-H-N = 3,1 Å ,	∠ (CNH) = 116° ,
parallel der Basis-Ebene:	N-H-N = 3,5 Å ,	∠ (CNH) = 145°/85° ,
entlang der Diagonale der <i>ac</i> -Ebene:	N-H-N = 2,7 Å ,	∠ (CNH) = 165° .

Die breite Absorption im Infrarotspektrum von $H_3Co(CN)_6$ wird mit einer sehr starken, kurzen und symmetrischen Wasserstoffbrücke in Verbindung gebracht [3]. Ein ähnliches Bild zeigt das Infrarotspektrum von $HCrO_3$; die Brückenlänge O-H-O beträgt hier 2,49 Å [7]. Im Gitter von $H_3Co(CN)_6$ entspricht die N-H-N-Distanz von 2,7 Å einer sehr starken, kurzen Wasserstoffbrücke. Aus der Kombination der röntgenographischen und spektroskopischen Daten wird daher geschlossen, dass die wahrscheinlichste Verknüpfung der $Co(CN)_6$ -Polyeder über die kurze N-H-N-Brücke von 2,7 Å erfolgt.

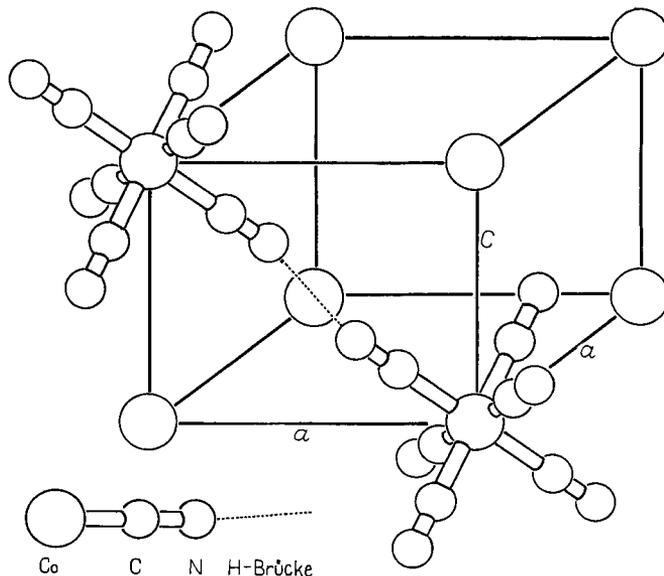


Fig. 3. Die Struktur von $H_3Co(CN)_6$

Herrn Prof. Dr. W. FEITKNECHT und Herrn Prof. Dr. W. NOWACKI danken wir für die Unterstützung dieser Zusammenarbeit, dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS für die Gewährung finanzieller Mittel.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] A. LUDI, H. U. GÜDEL & V. DVOŘÁK, *Helv.* **50**, 2035 (1967).
 [2] C. K. JØRGENSEN, «Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes», Pergamon Press, Oxford 1962.
 [3] D. F. EVANS, D. JONES & G. WILKINSON, *J. chem. Soc.* **1964**, 3164; W. BECK & H. S. SMEDAL, *Z. Naturforsch.* **20b**, 109 (1965).
 [4] F. H. MOORE, *Acta crystallogr.* **16**, 1169 (1963).
 [5] H. BÜRKI, *Helv.* **51**, 1381 (1968).
 [6] Y. OKAYA *et al.*, *Acta crystallogr.* **10**, 798 (1957); N. A. CURRY & W. A. RUNCIMAN, *ibid.* **12**, 674 (1959).
 [7] R. G. SNYDER & J. A. IBERS, *J. chem. Physics* **36**, 1356 (1962); W. C. HAMILTON & J. A. IBERS, *Acta crystallogr.* **16**, 1209 (1963).

155. Über Blei (II)-oxidhydrat der Zusammensetzung $3\text{PbO}\cdot\text{H}_2\text{O}$

von H. R. Oswald, J. R. Günter und W. Stählin

Anorganisch-chemisches Institut der Universität, Rämistr. 76, 8001 Zürich

(19. VI. 68)

Summary. Lead oxide hydrate mentioned in the earlier literature with several formulas between $\text{PbO}\cdot\text{H}_2\text{O}$ and $\text{PbO}\cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ has been synthesized and investigated by high resolution X-ray powder methods, thermogravimetry and infrared spectroscopy. The unit cell was found from 62 powder reflections to be tetragonal with $a = 8.009 \pm 0.003 \text{ \AA}$, $c = 9.312 \pm 0.005 \text{ \AA}$, $Z = 12$ [$\text{PbO}\cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$]. These data were confirmed by WEISSENBERG and Precession photographs of single crystals grown as a corrosion product on metallic lead. The space group is $D_{4h}^8 - P4/mnc$ or $C_{4v}^8 - P4nc$. Thermogravimetric measurements, corrected for a slight content of superficially bound carbon dioxide detected by infrared spectroscopy, lead to the most probable formula $3\text{PbO}\cdot\text{H}_2\text{O}$ or $\text{PbO}\cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$. As infrared spectra show the presence of a HOH deformation vibration, the compound is considered to be an oxide hydrate and not an oxide hydroxide of lead.

1. Einleitung, Literatur. – Die Resultate zahlreicher früherer Untersuchungen auf dem Gebiet wasserhaltiger Blei(II)-oxide sind wenig zuverlässig, da häufig schwerlösliche Blei(II)-oxid- oder -hydroxid-Salze, z. B. -carbonate, für wasserhaltige Bleioxide gehalten wurden oder als Verunreinigung auftraten.

So hat COWLEY [1] mit seiner Strukturbestimmung von 2PbCO_3 , $\text{Pb}(\text{OH})_2$ gezeigt, dass das «Bleihydroxid» von FORDHAM & TYSON [2] in Wirklichkeit Bleihydroxidcarbonat war. Dasselbe gilt für die von TAKAGI [3] bzw. SOLE und YOFFE [4] beschriebenen Verbindungen. Auch das «Bleioxid-monohydrat» PbO , H_2O oder $\text{Pb}(\text{OH})_2$ von ROBIN und THÉOLIER [5] wurde durch BRUSSET [6] röntgenographisch als Bleioxidnitrat, 5PbO , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, erkannt.

Ein anionenfreies wasserhaltiges Bleioxid haben erstmalig KOHLSCHÜTTER & RÖSTI [7] eingehend untersucht, die im System $\text{PbO}\text{-H}_2\text{O}$ als einzige definierte Verbindung 3PbO , H_2O bzw. 2PbO , $\text{Pb}(\text{OH})_2$ fanden; nach HÜTTIG & STEINER [8] hat aber die einzige unter ähnlichen Bedingungen von ihnen erhaltene Verbindung die Formel 2PbO , H_2O . Erste überprüfbare RÖNTGEN-Pulverdaten für eine Verbindung 5PbO , $2\text{H}_2\text{O}$ lieferten CLARK & TYLER [9], doch erscheint die vorgeschlagene monokline Elementarzelle wenig gesichert. TODD & PARRY [10] gaben das gleiche Diagramm in verbesserter Form, mit Intensitätsmessungen und befreit von Bleihydroxidcarbonat-Reflexen wieder.

Die Richtigkeit der von TOLKACHEV *et al.* [11] publizierten vollständigen Strukturbestimmung einer als $\text{Pb}(\text{OH})_2$ bezeichneten Verbindung wird von WYCKOFF [12] bezweifelt.