

- [10] S. J. ISSER, A. M. DUFFIELD & C. DJERASSI, *J. org. Chemistry* **33**, 2266 (1968).
 [11] R. W. KISER, *Introduction to Mass Spectrometry and its Applications*, Prentice Hall Inc., Englewood Cliffs, N. J., 1965.
 [12] H. BUDZIKIEWICZ, C. DJERASSI & D. H. WILLIAMS, *Mass Spectrometry of Organic Compounds*, Holden Day Inc. San Francisco 1967, p. 177.
 [13] G. SPITELLER, M. A. SPITELLER & R. HOURIET, *Monatshefte* **97**, 121 (1966).
 [14] C. WOLFF, R. WOLFF & J. A. McCLOSKEY, *Tetrahedron Letters* **36**, 4335 (1966).
 [15] R. E. WOLFF, M. GREFF, J. A. McCLOSKEY, *Advances in Mass Spectrometry*, Vol. 4, Institut of Petroleum, London 1968, p. 193.
 [16] L. A. DAVIES & R. ADAMS, *J. Amer. chem. Soc.* **50**, 1749 (1928).

202. Die Kristallstruktur von $\text{Ag}_3\text{Co}(\text{CN})_6$

von A. Ludi und H. U. Güdel

Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie
 der Universität Bern, Freiestr. 3, CH-3000 Bern

(26. IX. 68)

Summary. The crystal structure of the hexagonal $\text{Ag}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ ($a = 7.03 \text{ \AA}$, $c = 7.13 \text{ \AA}$, $Z = 1$) has been determined by *X*-ray powder methods. The structure factor calculations based on the space group D_{3d}^1 lead to a reliability index R of 0.062, the R -value from F^2 -sums of systematically coinciding reflections being 0.064. The cobalt atoms are located in the position $1a$ (0, 0, 0), the silver atoms in $3g$ ($1/2, 0, 1/2; 0, 1/2, 1/2; 1/2, 1/2, 1/2$). The carbon and nitrogen atoms occupy the position $6k$. The interatomic distances are: Co-C = 1.89 Å, C-N = 1.14 Å, Ag-N = 2.06 Å. The angle C-N-Ag is 157.3°.

In einer kürzlich erschienenen Mitteilung zeigten PAULING & PAULING [1], dass die Struktur von $\text{Ag}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ sich von der kubischen Elementarzelle der polynuclearen Übergangsmetallcyanide vom Berlinerblau-Typ ableiten lässt. Die postulierte Struktur besteht aus drei ineinandergeschachtelten Würfeln, die in den Ecken mit Co, in den Kantenmitten mit Ag besetzt sind. Die Co-Ionen sind oktaedrisch von den C-, die Ag-Ionen linear von den N-Atomen der Cyanid-Ionen umgeben; im Idealfall verknüpfen gestreckte Co-C-N-Ag-Brücken die beiden verschiedenen Metall-Ionen zu einem dreidimensionalen Gerüst. Durch eine rhomboedrische Deformation der würfelförmigen Bauelemente, d. h. durch eine Abwinkelung der Co-C-N-Ag-Bindung am Stickstoffatom (157,5° statt 180°) entsteht das trigonal-hexagonale Gitter mit der primitiven Elementarzelle. Zur Aufstellung dieser Struktur stützten sich PAULING & PAULING auf die von uns angegebenen, visuell geschätzten Intensitäten des Pulverdiagrammes von $\text{Ag}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ [2] und setzten für die Parameter von C und N Werte ein, die aus den Abständen M-C und C-N der Strukturbestimmungen von $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ [3] und $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ [4] resultieren. Ebenfalls plausible Werte für zwischenatomare Abstände Ag-N im Gitter von $\text{Ag}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ erhält man mit der Annahme einer kettenförmigen Verknüpfung der $\text{Co}(\text{CN})_6$ -Oktaeder längs der *c*-Achse [2]. Allerdings beträgt in diesem Fall der Winkel am Stickstoffatom 120°. Im Anschluss an unsere Untersuchung von $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ [5] führten wir auch eine Strukturbestimmung des Silber-salzes durch, dessen Elementarzelle grosse Ähnlichkeit mit derjenigen der freien Säure aufweist.

$\text{Ag}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ kristallisiert trigonal-hexagonal mit folgenden Gitterdaten:

$$\begin{array}{lll}
 a = 7,030 \pm 0,009 \text{ \AA} & c = 7,127 \pm 0,004 \text{ \AA} & Z = 1 \\
 d_4^{20} = 2,93 \text{ g/cm}^3 & d_{r0} = 2,93 \text{ g/cm}^3 &
 \end{array}$$

Systematische Auslöschungen werden im Pulverdiagramm keine beobachtet; es sind daher mehrere Raumgruppen des trigonal-hexagonalen Kristallsystems möglich. Die Ermittlung der zutreffenden Raumgruppe kann somit erst mit der Bestimmung der Atomlagen im Verlauf der Strukturanalyse erfolgen, analog dem Vorgehen bei der Strukturaufklärung von $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ [5].

Wegen der für die Pulvermethode charakteristischen Koinzidenzen ungleich indizierter Reflexe wird als Kriterium zur Beurteilung der Struktur die Grösse \tilde{R} verwendet [6]:

$$|\tilde{R}| = \frac{\sum | \tilde{F}_o^2 - \tilde{F}_c^2 |}{\sum \tilde{F}_c^2} \quad \left. \begin{array}{l} \tilde{F}_o^2 : \text{beobachtete} \\ \tilde{F}_c^2 : \text{berechnete} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} \text{Summe von} \\ \text{Strukturfaktorquadraten} \\ \text{koinzidierender Reflexe} \end{array} \right.$$

Die ersten Rechnungen zeigten, dass den beiden verschiedenen Metall-Ionen spezielle Lagen in der Elementarzelle zukommen: Co in (0,0,0) und Ag in $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Mit diesen Positionen der Metall-Ionen ist auch die Drehlage des $\text{Co}(\text{CN})_6$ -Oktaeders um die *c*-Achse (= Kristall- und Oktaeder-Trigyre) so festgelegt, dass in der Projektion auf die Basisebene die Co-C-N-Bindung mit der *a*-Achse zusammenfällt (vgl. [5]). Diese Anordnung der verschiedenen Atome in der Elementarzelle entspricht der Raumgruppe $D_{3d}^1 - P \bar{3}1 m$ mit Co in 1 *a*, Ag in 3 *g*, C und N in

Tabelle 1. Beobachtete (\tilde{F}_o^2) und berechnete (\tilde{F}_c^2) \tilde{F}^2 von $\text{Ag}_3\text{Co}(\text{CN})_6$

| <i>hkl</i> | \tilde{F}_o^2 | \tilde{F}_c^2 | <i>hkl</i> | \tilde{F}_o^2 | \tilde{F}_c^2 |
|------------|-----------------|-----------------|------------|-----------------|-----------------|
| 001 | 783 | 839 | 302 | } 562 | 604 |
| 100 | 5 | 4 | 220 | | |
| 101 | 1080 | 1008 | 104 | } 599 | 609 |
| 002 | 906 | 850 | 221 | | |
| 110 | 121 | 135 | 310 | 0 | 12 |
| 111 | 860 | 866 | 213 | } 1064 | 1169 |
| 102 | } 1586 | 1598 | 311 | | |
| 200 | | | 114 | } 1248 | 1331 |
| 201 | 1475 | 1466 | 222 | | |
| 112 | 26 | 12 | 303 | 233 | 234 |
| 003 | 737 | 797 | 204 | 1147 | 1069 |
| 202 | } 2480 | 2410 | 312 | } 531 | 576 |
| 210 | | | 400 | | |
| 103 | 351 | 298 | 401 | 223 | 274 |
| 211 | 751 | 743 | 005 | 81 | 137 |
| 300 | 0 | 5 | 223 | } 411 | 266 |
| 113 | 453 | 425 | 214 | | |
| 301 | 296 | 335 | 402 | 608 | 703 |
| 212 | 47 | 56 | 105 | 187 | 168 |
| 203 | 639 | 581 | 313 | 303 | 282 |
| 004 | 910 | 839 | | | |

6 *k*. Von dieser Raumgruppe ausgehend kann auch der konventionelle Zuverlässigkeitsindex R berechnet werden:

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

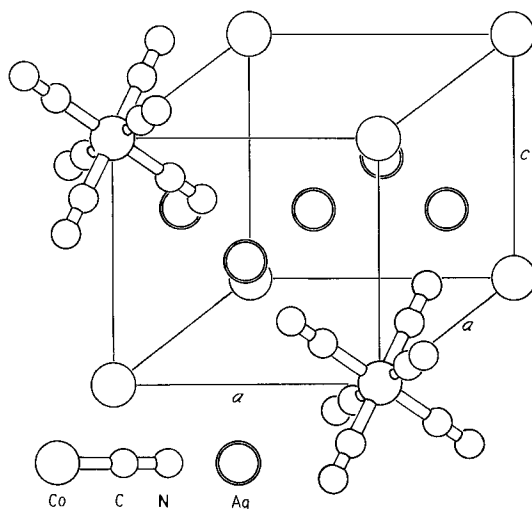
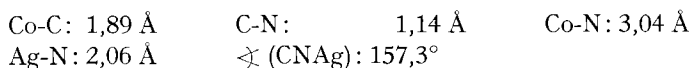
Zur Berechnung von R werden nur diejenigen Reflexe berücksichtigt, die es im Rahmen der Raumgruppe D_{3d}^1 erlauben, individuelle beobachtete Strukturfaktoren einzusetzen (20 Linien im Pulverdiagramm).

Die systematische Verfeinerung der Atomkoordinaten von C und N sowie der Temperaturfaktoren führt zu einem minimalen Zuverlässigkeitsindex R von 0,062, bzw. \tilde{R} von 0,064.

Tabelle 2. Atomkoordinaten (in Achsenbruchteilen, $\pm 0,004$) und Temperaturfaktoren ($\pm 0,5$) von $\text{Ag}_3\text{Co}(\text{CN})_6$

| | x | y | z | B |
|------------------|-------|-------|-------|-----|
| Co in 1 <i>a</i> | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 2,3 |
| Ag in 3 <i>g</i> | 0,500 | 0,000 | 0,500 | 4,7 |
| C in 6 <i>k</i> | 0,216 | 0,000 | 0,159 | 2,6 |
| N in 6 <i>k</i> | 0,346 | 0,000 | 0,255 | 3,5 |

Die in Tabelle 2 aufgeführten Koordinaten ergeben folgende Abstände und Winkel:



Die Struktur von $\text{Ag}_3\text{Co}(\text{CN})_6$

Die Atomlagen von C und N weichen infolge einer Streckung des $\text{Co}(\text{CN})_6$ -Polyeders längs der c -Achse um $1,5^\circ$ von der reinen Oktaedersymmetrie ab. Ähnliche kleine Deformationen werden auch in den Strukturen von $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ [3] und $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ [5] festgestellt.

Das Gitter von $\text{Ag}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ ist aus geringfügig verzerrten $\text{Co}(\text{CN})_6$ -Oktaedern aufgebaut, die über N-Ag-N-Brücken zu einer dreidimensionalen Gerüststruktur verknüpft sind.

Die Ergebnisse unserer Strukturbestimmung führen zu Abständen, die mit den Werten ähnlicher Cyanid-Verbindungen [3] [4] [5] übereinstimmen und bestätigen das von PAULING & PAULING [1] aufgestellte Strukturprinzip von $\text{Ag}_3\text{Co}(\text{CN})_6$.

Experimentelles. – Darstellung, Elementarzelle und Schwingungsspektrum von $\text{Ag}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ sind in [2] beschrieben. – Zur Bestimmung der Intensitäten wurden die Pulver-Diffraktogramme (PHILIPS-Zählrohrgoniometer, $\text{FeK}\alpha$ -Strahlung) planimetriert. Im erfassten ϑ -Bereich bis 45° sind 41 Linien möglich, wovon die Linien 300 und 310 nicht beobachtet werden. – Die gemessenen Intensitäten wurden nach Berücksichtigung des LORENTZ- und Polarisationsfaktors sowie der Flächenhäufigkeit mit Hilfe einer WILSON-Statistik auf annähernd absolute Basis gebracht. – Zur Berechnung der Atomformfaktoren von Co^{3+} , C, N^- und Ag^+ dienten die Koeffizienten von MOORE [7]. – Gerechnet wurde mit folgenden IBM-1620-Programmen: MIB-5: Atomformfaktoren (N. D. JONES, früher Abteilung für Kristallographie, Universität Bern); ICR-4: Strukturfaktoren (D. VAN DER HELM, Institute for Cancer Research, Philadelphia); MIB-QRS: $|\tilde{R}|$ -Wert (H. BÜRKI, Abteilung für Kristallographie, Universität Bern).

Herrn Prof. Dr. W. FEITKNECHT, Herrn Prof. Dr. W. NOWACKI und Herrn Dr. H. BÜRKI danken wir für ihre Unterstützung. Die Arbeit wurde vom SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS finanziert.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] L. PAULING & P. PAULING, Proc. Nat. Acad. of Sci. USA 60, 362 (1968).
- [2] A. LUDI, H. U. GÜDEL & V. DVOŘÁK, Helv. 50, 2035 (1967).
- [3] N. A. CURRY & W. A. RUNCIMAN, Acta crystallogr. 72, 674 (1959).
- [4] M. PIERROT, R. KERN & R. WEISS, Acta crystallogr. 20, 425 (1966).
- [5] H. U. GÜDEL, A. LUDI & H. BÜRKI, Helv. 57, 1383 (1968).
- [6] H. BÜRKI, Helv. 57, 1381 (1968).
- [7] F. H. MOORE, Acta crystallogr. 76, 1169 (1963).

203. Kinetische Untersuchungen über Substitutionsreaktionen an Metallkomplexen

7. Mitteilung [1]

Kinetik und Mechanismus der Reaktion von Methoxyorganylcarbenpentacarbonyl-chrom-Verbindungen mit tertiären Phosphenen¹⁾

von H. Werner und H. Rascher

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule, München
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Zürich

(27. VIII. 68)

Summary. The kinetics of the reactions of methoxyorganylcarbenechromium complexes $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{C}(\text{OCH}_3)\text{R}'$ ($\text{R}' = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$) with tertiary phosphines PR_3 have been studied by means of spectrophotometric methods. The reaction products of general composition *cis*-

¹⁾ Auszugsweise vorgetragen auf der Hauptversammlung und 100-Jahr-Feier der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Berlin 1967; s. auch [2].