

229. Die Struktur der Hydrate von $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ und $\text{Cd}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$

von A. Ludi und H. U. Güdel

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

(14. X. 68)

Summary. The crystal structures of $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ ($a = 10.210 \pm 0.005 \text{ \AA}$) and $\text{Cd}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ ($a = 10.590 \pm 0.005 \text{ \AA}$) have been determined by X-ray powder methods. According to the measured density the unit cell contains $1\frac{1}{3}$ formula units with 4 Co^{2+} (Cd^{2+}) in $4a$, $2\frac{2}{3}$ Co^{3+} in $4b$, 16 C and 16 N in $24e$, 8 H_2O_I near $24e$ ($96k$) and 8 H_2O_{II} near $8c$ ($192l$). Structure factor calculations based on the space group $O_h^5 - Fm\bar{3}m$ lead to the following final values of the reliability index R : 0.038 ($\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$) and 0.037 ($\text{Cd}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$). The interatomic distances for the cobaltous compound (in parentheses for the cadmium compound) are: $\text{Co}^{3+}-\text{C}$: 1.88 Å (1.89); $\text{C}-\text{N}$: 1.15 Å (1.17); $\text{Co}^{2+}-\text{N}$: 2.08 Å (2.24); $\text{Co}^{2+}-\text{O}_I$: 2.10 Å (2.27); shortest $\text{O}_I-\text{H}-\text{O}_{II}$ -bonds: 2.89 Å (2.82). Co^{3+} is octahedrally coordinated by six carbon atoms, the divalent metal ion by four nitrogen atoms and two water molecules. The two different metal ions are connected by $\text{M}^{2+}-\text{N}-\text{C}-\text{Co}^{3+}$ -bonds to a three-dimensional network. The infrared and electronic spectra are shown to be in agreement with the results of the structure analyses of these compounds. The observed positions of the OH-stretching vibrations lead to a hydrogenbond-length of 2.8–2.95 Å.

1. Das Strukturmodell. – Sehr viele polynucleare Übergangsmetallcyanide kristallisieren kubisch mit einer flächenzentrierten Elementarzelle von 10–11 Å Kantenlänge [1]. Ausgehend von den Gitterkonstanten von Berlinerblau $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, bzw. $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ stellten KEGGIN & MILES für diese Verbindung ein Strukturmodell auf, das sich vom ReO_3 -Gitter herleitet [2]. Dieses Strukturmodell – im folgenden auch als «ursprüngliches Strukturmodell» bezeichnet – wurde später auf die ganze Gruppe der kubischen polynuclearen Übergangsmetallcyanide übertragen, speziell auch auf die hier diskutierten Hexacyanokobaltate(III) der Zusammensetzung $\text{M}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ [3–6]. Die Stelle des zweiwertigen Kations M^{2+} wird dabei durch ein Ion der Übergangs- oder B-Metalle eingenommen. Nach dem ursprünglichen Strukturmodell befinden sich für diese Substanzen zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die zentralen Koordinationseinheiten sind durch $[\text{MN}_6]$ - und $[\text{CoC}_6]$ -Oktaeder dargestellt; $\text{M}^{2+}-\text{N}-\text{C}-\text{Co}^{3+}$ -Brücken führen zu einer dreidimensionalen Gerüststruktur. Die kubische Elementarzelle kann auch als ein flächenzentrierter Würfel aufgefasst werden, der aus acht kleinen Würfeln – den Achtelwürfeln – durch Flächenberührung aufgebaut ist (vgl. Fig. 1). Die Ecken der Achtelwürfel sind abwechselnd von M^{2+} - und Co^{3+} -Ionen besetzt. Zum Ladungsausgleich sind, da mit dieser Besetzung gleichviele M^{2+} -Kationen wie $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ -Anionen vorhanden sind, zwei weitere M^{2+} -Ionen statisch auf die acht Zentren der Achtelwürfel verteilt. Das Wasser wird in diesem Strukturmodell vernachlässigt. Es wird angenommen, dass entweder oberflächlich adsorbierte oder zeolithische Wassermolekeln vorliegen, denen aber keine definierten Gitterplätze zugeordnet werden [4] [5].

Bislang befassten sich die röntgenographischen Arbeiten vor allem mit der Bestimmung der Gitterkonstanten. Da die untersuchten Cyanide nur als extrem feinteili-

ge Präparate anfielen, konnten keine genügend genauen Intensitätsmessungen durchgeführt werden, um Zuverlässigkeitsindices R zur Beurteilung der postulierten Struktur zu ermitteln. In einigen Fällen wurden rein qualitative Vergleiche zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten angestellt [3–5]. Allerdings stammten die experimentellen Daten immer von wasserhaltigen Substanzen, der Auswertung diente jedoch das völlig wasserfreie Strukturmodell [5].

Während die Gitterkonstanten der polynuclearen Hexacyanokobaltate(III) experimentell gesichert sind, zeigt der Vergleich der von uns gemessenen Dichten mit den berechneten Werten, dass in der Elementarzelle weniger Formeleinheiten enthalten sind, als es das ursprüngliche Strukturmodell postuliert (vgl. Tabelle 1). Ferner weisen die Infrarotspektren darauf hin, dass in diesen Verbindungen neben zeolithischem auch koordinativ gebundenes Wasser vorliegt, so dass entsprechende Korrekturen am ursprünglichen Strukturmodell anzubringen sind.

Bei der Modifizierung des Strukturmodells sind wir davon ausgegangen, dass in erster Linie der Inhalt der Elementarzelle der gemessenen Dichte anzupassen ist. Die

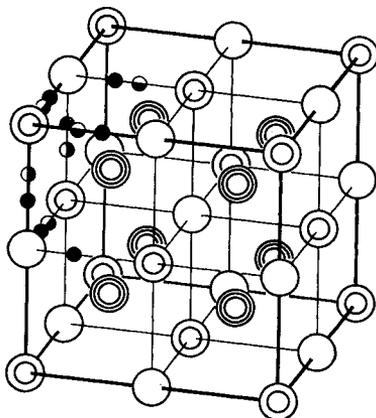


Fig. 1. Das Strukturmodell von $M_3[Co(CN)_6]_2 \cdot x H_2O$

(Gegenüber der Arbeit von FERRARI [5] ist der Ursprung um die halbe Würfeldiagonale verschoben; Bezeichnung der Positionen gemäss [7]; nur ein Teil der C, N, O_I gezeichnet)

Position	ursprüngliches Strukturmodell	modifiziertes Strukturmodell
⊙	4 M ²⁺	4 M ²⁺
○	4 Co ³⁺	2 ² / ₃ Co ³⁺
●	24 C	16 C
●	24 N	16 N, 8 H ₂ O _I
⊙	2 M ²⁺ (8c)	8 H ₂ O _{II}
im Achterswürfel	[CoC ₆]	[CoC ₆]
Koordinationseinheiten	[MN ₆]	[MN ₄ (H ₂ O) ₂] (mittlere Zusammensetzung)

notwendige Verminderung des Zelleninhalts lässt sich am einfachsten dadurch erreichen, dass vorerst die nicht als Zentral-Ionen einer Koordinationseinheit vorliegenden Kationen M²⁺ in den Achterswürfeln weggelassen werden. Zur Aufrechterhaltung der Ladungsneutralität muss anschliessend eine äquivalente Anzahl Co(CN)₆³⁻-Anionen

aus dem Gitter entfernt werden. Damit eröffnet sich zwangsläufig die Möglichkeit, die nicht mehr durch Cyanid-Stickstoffatome und M^{2+} -Ionen beanspruchten Gitterplätze mit Wassermolekeln zu besetzen. Sowohl das ursprüngliche als auch das modifizierte Strukturmodell entsprechen der Raumgruppe $O_h^5 - Fm\ 3\ m$.

In beiden Strukturmodellen sind bestimmte Positionen von weniger Metall-Ionen besetzt als es der kristallographischen Zähligkeit entspricht; im ursprünglichen Modell gilt dies für die Lage $8c$, im modifizierten für $4b$.

Mit dieser Besetzung der Elementarzelle nach unserem modifizierten Strukturmodell resultiert die Idealzusammensetzung $M_3[Co(CN)_6]_2, 12\ H_2O$, wobei der Zelleninhalt $1\frac{1}{3}$ Formeleinheiten beträgt. Die eine Hälfte der Wassermolekeln gehört zur Koordinationssphäre von M^{2+} , die andere Hälfte befindet sich als zeolithisches Wasser in den Achtselwürfeln.

2. Experimentelle Bestätigung des modifizierten Strukturmodells. – 2.1. *Die Gitterdaten.* Die Indizierung der GUINIER-Aufnahmen, die durchwegs scharfe Linien aufweisen, bestätigt die von FERRARI [5] angegebenen Gitterkonstanten des kubisch-flächenzentrierten $M_3[Co(CN)_6]_2, 12\ H_2O$ ($M^{2+} = Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}$). Unsere gemessenen Dichten d_4^{20} stimmen mit dem vom modifizierten Strukturmodell postulierten Zelleninhalt von $1\frac{1}{3}$ Formeleinheiten überein.

Tabelle 1. Die Gitterdaten von $M_3[Co(CN)_6]_2, 12\ H_2O$

	Mn	Fe	Co	Ni	Zn	Cd
a (Å)	10,43 $\pm 0,01$	10,31 $\pm 0,01$	10,210 $\pm 0,005$	10,145 $\pm 0,005$	10,26 $\pm 0,01$	10,590 $\pm 0,005$
$d_{r\bar{o}}$ (g/cm ³)	1,58	1,65	1,71	1,74	1,73	1,84
d_{20}^4 (g/cm ³)	1,66	1,67	1,74	1,71	1,75	1,89
$d_{r\bar{o}}$ (g/cm ³) nach FERRARI [5]	2,38	2,47	2,58	2,68	2,60	2,78

2.2. *Die Infrarotspektren.* Infolge der alle Cyanid-Ionen erfassenden $M^{2+}-N-C-Co^{3+}$ -Brücken ist die im mononuclearen $Co(CN)_6^{3-}$ -Komplex bei $2129\ cm^{-1}$ auftretende Streckschwingung $\nu(CN)$ in den polynuclearen Cyaniden um rund $40\ cm^{-1}$ nach größeren Wellenzahlen verschoben [8]. Im Bereich der OH-Streckschwingung $\nu(OH)$ er-

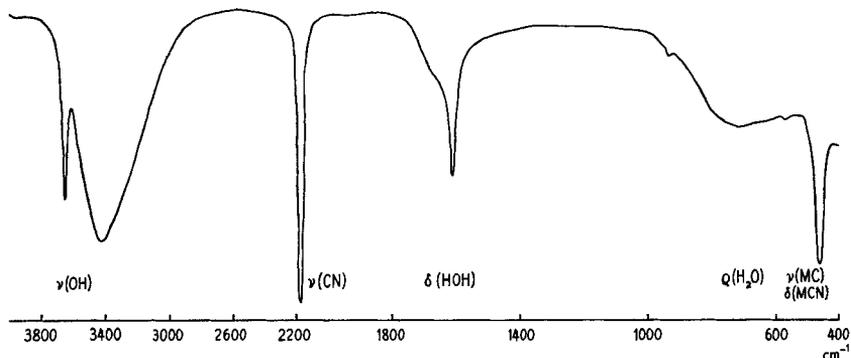


Fig. 2. Das Infrarotspektrum von $Co_3[Co(CN)_6]_2, 12\ H_2O$

scheinen neben einer scharfen Bande bei ca. 3650 cm⁻¹ zwischen 3200 und 3420 cm⁻¹ zwei breite, zum Teil nur als Schulter ausgebildete Absorptionsmaxima. Die scharfe Bande ist typisch für OH-Gruppen, die keine oder höchstens sehr schwache Wasserstoffbrücken ausbilden, während sich die breiten Banden empirisch [9] einer O–H–O-Brückenlänge von 2,8–2,95 Å zuordnen lassen. Weniger ausgeprägt treten die verschiedenartigen OH-Gruppen der Wassermolekeln auch in der Deformationsschwingung δ(HOH) bei 1610–1670 cm⁻¹ in Erscheinung. Die nur bei koordinierten Wassermolekeln vorkommende Rocking- und Wagging-Schwingung ρ(H₂O) [10] wird als breite Bande bei rund 700 cm⁻¹ beobachtet.

Tabelle 2. *Bandenlagen (cm⁻¹) der Infrarotspektren von Co₃[Co(CN)₆]₂, 12 H₂O und Cd₃[Co(CN)₆]₂, 12 H₂O*

(*b* = breite Bande, *sh* = Schulter)

M ²⁺	ν(OH)	ν(CN)	δ(HOH)	ρ(H ₂ O)	ν(CoC) δ(CoCN)
Co	3645 3420 <i>b</i> 3200 <i>sh, b</i>	2175	1670 <i>sh</i> 1612	720 <i>b</i>	460
Cd	3655 3400 <i>b</i> 3200 <i>sh, b</i>	2168	1660 <i>sh</i> 1610	700 <i>b</i>	450

2.3. *Die Elektronenspektren.* Im ultravioletten Bereich der Reflexionsspektren von Co₃[Co(CN)₆]₂, 12 H₂O und Cd₃[Co(CN)₆]₂, 12 H₂O liegen die für die Co(CN)₆-Gruppe charakteristischen Banden, die gegenüber dem mononuclearen Komplex etwas nach grösseren Wellenzahlen verschoben sind, bei:

	¹ T _{1g}	¹ T _{2g}
Co ₃ [Co(CN) ₆] ₂ , 12 H ₂ O	32,6 kK	40,8 kK
Cd ₃ [Co(CN) ₆] ₂ , 12 H ₂ O	32,6 kK	39,4 kK
Co(CN) ₆ ³⁻ [11]	32,4 kK	39,0 kK

Den für oktaedrisch koordinierte Co²⁺-Verbindungen typischen Verlauf zeigt das Reflexionsspektrum von Co₃[Co(CN)₆]₂, 12 H₂O im sichtbaren und nahen infraroten Gebiet, mit ν₁ = 8,8 kK, ν₂ ~ 16 kK (Schulter) und ν₃ = 19,2; 20,2 kK. Die chromophore Gruppe ist nach dem modifizierten Strukturmodell durch die Koordinations-einheit der durchschnittlichen Zusammensetzung [CoN₄(H₂O)₂] definiert. Davon ausgehend berechnet sich nach der Regel der mittleren Umgebung [11] Dq(N), der Ligandenfeldparameter des Cyanid-Stickstoffes, zu rund 1 kK. Dieser Wert ist von der Grössenordnung der Ligandenfeldparameter anderer Co²⁺-Komplexe mit einzähnigen stickstoffkoordinierenden Liganden: 0,97 kK für Co(NCSe)₆⁴⁻ [12] und 1,01 kK für Co(NH₃)₆²⁺ [11].

2.4. *Die röntgenographischen Strukturbestimmungen von Co₃[Co(CN)₆]₂, 12 H₂O und Cd₃[Co(CN)₆]₂, 12 H₂O.* Der ersten, für Co₃[Co(CN)₆]₂, 12 H₂O durchgeführten Struk-

turfaktorenberechnung wurde unser, der Raumgruppe $O_h^5 - Fm\bar{3}m$ entsprechendes modifiziertes Strukturmodell mit folgender Besetzung zu Grunde gelegt: 4 Co^{2+} in $4a$, $2\frac{2}{3} \text{Co}^{3+}$ in $4b$, 16 C in $24e$ (x_C), 16 N und 8 O_I in $24e$ (x_N) und 8 O_{II} in $8c$. Die Koordinaten x_C und x_N wurden auf die Abstände $\text{Co}-\text{C} = 1,85 \text{ \AA}$ und $\text{C}-\text{N} = 1,15 \text{ \AA}$ (vgl. [5]) abgestimmt, der den koordinierten Wassermolekeln zukommende Sauerstoff O_I erhielt dieselben Koordinaten wie der Cyanid-Stickstoff. Mit dieser Atomverteilung resultierte ein Zuverlässigkeitsindex R von 0,11, wobei wie üblich

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

Diese erste Rechnung basierte nur auf den Intensitäten derjenigen Reflexe des Pulverdiagramms, die es ermöglichen, individuelle F_0 einzusetzen.

Im nächsten Schritt wurde mit allen einzeln fassbaren F_0 eine FOURIER-Synthese für die $(x, y, 0)$ -Ebene berechnet, da hier die Unterschiede zwischen den beiden Strukturmodellen am deutlichsten sind. Nach dem ursprünglichen Modell sollten nämlich gemäss den Elektronenzahlen von Co^{2+} und Co^{3+} an den Stellen $(0, 0, 0)$ und $(\frac{1}{2}, 0, 0)$ nahezu identische Elektronendichten auftreten, während das modifizierte Modell wegen der nur zu zwei Dritteln mit Co^{3+} besetzten Position $4b$ bei $(\frac{1}{2}, 0, 0)$ eine kleinere Elektronendichte postuliert als bei $(0, 0, 0)$.

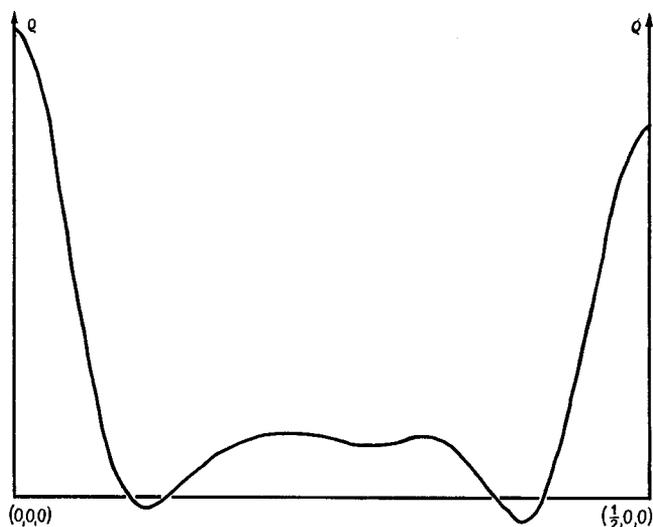


Fig. 3. $\rho(x, 0, 0)$ von $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; gerechnet mit den einzeln fassbaren F_0 (vgl. Text)

Die Cyanid-Gruppe ist in dieser FOURIER-Synthese nicht besonders gut aufgelöst, und es erscheinen Gebiete negativer Elektronendichte, da nur ein Teil der Reflexe in der Rechnung berücksichtigt wurde. Die deutliche, mit dem modifizierten Modell übereinstimmende Ungleichheit der Elektronendichte an den Stellen $(0, 0, 0)$ und $(\frac{1}{2}, 0, 0)$ wird aber dadurch nicht beeinträchtigt. Die weiteren Rechnungen, wie auch die Strukturbestimmung der analogen Cadmiumverbindung konnten deshalb auf das modifizierte Strukturmodell basiert werden.

Die Koordinaten von C, N, O_I und O_{II} sowie die individuellen isotropen Temperaturfaktoren wurden systematisch verfeinert. C und N blieben dabei auf der Position 24e, während für O_I und O_{II} auch andere Gitterplätze als die ursprünglich eingesetzt-

Tabelle 3. Beobachtete (F_0) und berechnete (F_c) Strukturfaktoren von $Co_3[Co(CN)_6]_2, 12 H_2O$ und $Cd_3[Co(CN)_6]_2, 12 H_2O$

		$Co_3[Co(CN)_6]_2,$ 12 H_2O		$Cd_3[Co(CN)_6]_2,$ 12 H_2O				$Co_3[Co(CN)_6]_2,$ 12 H_2O		$Cd_3[Co(CN)_6]_2,$ 12 H_2O	
h	$k l$	F_0	F_c	F_0	F_c	h	$k l$	F_0	F_c	F_0	F_c
1	1 1	33,6	49,4	97,8	118,0	5	3 3	14,7	19,0	74,0	72,7
2	0 0	196,2	196,6	261,4	275,9	6	2 2	54,6	52,4	106,8	105,3
2	2 0	143,7	145,3	217,2	216,1	4	4 4	93,1	96,3	139,5	145,0
3	1 1	23,2	24,4	100,1	93,9	6	4 0	101,8	105,1	137,9	147,0
2	2 2	40,7	-34,8	44,6	40,9	6	4 2	74,9	70,3	116,4	112,6
4	0 0	268,9	263,9	320,1	324,8	8	0 0	81,2	84,0	125,5	123,2
3	3 1	-	-	80,1	80,9	6	6 2	55,6	57,2	-	-
4	2 0	123,7	118,9	190,7	188,1	8	4 0	54,8	56,6	90,8	95,4
4	2 2	75,8	75,5	146,5	136,8	8	4 2	33,1	34,4	75,7	79,4
4	4 0	157,3	154,2	211,0	206,4	6	6 4	60,0	58,3	87,9	89,5
5	3 1	29,1	28,6	80,6	78,7	9	3 1	15,1	16,9	53,4	49,3
6	2 0	112,6	110,7	155,2	152,1	8	4 4	36,8	38,3	76,2	76,7

Tabelle 4. \tilde{F}_0^2 und \tilde{F}_c^2 von $Co_3[Co(CN)_6]_2, 12 H_2O$

h	$k l$	\tilde{F}_0^2	\tilde{F}_c^2	h	$k l$	\tilde{F}_0^2	\tilde{F}_c^2
1	1 1	113	244	7	3 1	44	69
2	0 0	3840	3865	5	5 3		
2	2 0	2060	2111	8	0 0	658	706
3	1 1	54	59	7	3 3	795	801
2	2 2	165	121	8	2 0		
4	0 0	7212	6964	6	4 4	887	838
3	3 1	1533	1425	8	2 2		
4	2 0			573	570	6	6 0
4	2 2	390	497	7	5 1	975	1098
5	1 1			2468	2378		
3	3 3	5460	5389	6	6 2	300	320
4	4 0			1265	1225		
5	3 1	319	311	9	1 1	244	284
6	0 0			865	927		
4	4 2	1076	1206	8	4 2	359	340
6	2 0			560	494		
5	3 3	530	418	8	4 4	1415	1478
6	2 2			7	7 1		
4	4 4	1076	1206	10	0 0	530	418
7	1 1			8	6 0		
5	5 1	560	494	8	6 2	1415	1478
6	4 0			7	7 1		
6	4 2	560	494	10	0 0	530	418
				8	6 0		
				8	6 2		

Tabelle 5. \tilde{F}_o^2 und \tilde{F}_c^2 von $Cd_3[Co(CN)_6]_2 \cdot 12 H_2O$

$h\ k\ l$	\tilde{F}_c^2	\tilde{F}_c^2	$h\ k\ l$	\tilde{F}_o^2	\tilde{F}_c^2
1 1 1	979	1392	7 3 3	2444	2442
2 0 0	6996	7612	8 2 0		
2 2 0	4830	4670	6 4 4	2713	2397
3 1 1	1025	881	8 2 2		
2 2 2	205	168	6 6 0	3751	4191
4 0 0	10491	10549	7 5 1		
3 3 1	4380	4193	5 5 5	844	910
4 2 0			6 6 2		
4 2 2	2197	1871	8 4 0	1896	1948
5 1 1	3458	3072	9 1 1		
3 3 3			7 5 3		
4 4 0	4558	4260	8 4 2	791	801
5 3 1	16791	16642	6 6 4		
6 0 0			9 3 1	292	243
4 4 2	2466	2313	8 4 4	594	588
6 2 0			9 3 3		
5 3 3	1729	1637	7 7 1	5131	5363
6 2 2			7 5 5		
4 4 4	1993	2102	10 0 0	1524	1429
7 1 1	2491	2951	8 6 0		
5 5 1			10 2 0		
6 4 0	1387	1268	8 6 2	3191	3346
6 4 2			9 5 1		
7 3 1	839	842	7 7 3		
5 5 3			10 2 2		
8 0 0	1613	1518	6 6 6		

Tabelle 6. Atomkoordinaten (in Achsenbruchteilen) und Temperaturfaktoren von $Co_3[Co(CN)_6]_2 \cdot 12 H_2O$ und $Cd_3[Co(CN)_6]_2 \cdot 12 H_2O$

	$Co_3[Co(CN)_6]_2 \cdot 12 H_2O$				$Cd_3[Co(CN)_6]_2 \cdot 12 H_2O$			
	x	y	z	B	x	y	z	B
4 M^{2+} in 4a	0,000	0,000	0,000	2,7 $\pm 0,3$	0,000	0,000	0,000	2,4 $\pm 0,3$
$2^2/3$ Co^{3+} in 4b	0,500	0,500	0,500	3,1 $\pm 0,3$	0,500	0,500	0,500	3,1 $\pm 0,3$
16 C in 24e	0,316 $\pm 0,004$	0,000	0,000	3,6 $\pm 0,5$	0,322 $\pm 0,004$	0,000	0,000	6,1 $\pm 0,5$
16 N in 24e	0,204 $\pm 0,004$	0,000	0,000	3,8 $\pm 0,5$	0,212 $\pm 0,004$	0,000	0,000	6,4 $\pm 0,5$
8 O_I in 96k	0,020 $\pm 0,004$	0,020 $\pm 0,004$	0,204 $\pm 0,004$	4,7 $\pm 0,8$	0,015 $\pm 0,004$	0,015 $\pm 0,004$	0,213 $\pm 0,004$	7 $\pm 0,8$
8 O_{II} in 192l	0,260 $\pm 0,004$	0,265 $\pm 0,004$	0,304 $\pm 0,004$	6,3 $\pm 0,8$	0,240 $\pm 0,004$	0,290 $\pm 0,004$	0,306 $\pm 0,004$	7 $\pm 0,8$

ten Lagen 24e und 8c berücksichtigt wurden. Die Rechnungen ergaben minimale Zuverlässigkeitsindizes R von 0,038 für $Co_3[Co(CN)_6]_2 \cdot 12 H_2O$ und 0,037 für $Cd_3[Co(CN)_6]_2 \cdot 12 H_2O$. Bei Berücksichtigung aller gemessenen Intensitäten ein-

schliesslich der koinzidierenden, bzw. schlecht auftrennbaren Reflexe resultieren \tilde{R} -Werte von 0,050 und 0,057. \tilde{R} ist definiert durch [13]:

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

Die den besten R -, bzw. \tilde{R} -Werten entsprechenden Strukturparameter mit den geschätzten Standardabweichungen sind in Tabelle 6, die zugehörigen zwischenatomaren Abstände in Tabelle 7 zusammengestellt.

Tabelle 7. Zwischenatomare Abstände (in Å) von $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2, 12 \text{ H}_2\text{O}$ und $\text{Cd}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2, 12 \text{ H}_2\text{O}$

	$\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2, 12 \text{ H}_2\text{O}$	$\text{Cd}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2, 12 \text{ H}_2\text{O}$
$\text{Co}^{3+}-\text{C}$	1,88	1,89
$\text{C}-\text{N}$	1,15	1,17
$\text{M}^{2+}-\text{N}$	2,08	2,24
$\text{M}^{2+}-\text{O}_I$	2,10	2,27
kürzeste $\text{O}_I-\text{H}-\text{O}_{II}$	2,89; 2,94; 3,05	2,82; 3,04

Es zeigt sich, dass die den koordinierten Wassermolekeln zukommenden O_I geringfügig aus der Idealposition $24e$ verschoben sind. Ebenfalls sitzen die O_{II} nicht genau in den Zentren der Achtelwürfel ($8c$), sondern verteilen sich darum herum auf die allgemeine 192-zählige Position. Die kristallographisch ermittelten kürzesten $\text{O}_I-\text{H}-\text{O}_{II}$ -Abstände stimmen mit den aus den Infrarotspektren abgeschätzten Wasserstoffbrückenlängen überein.

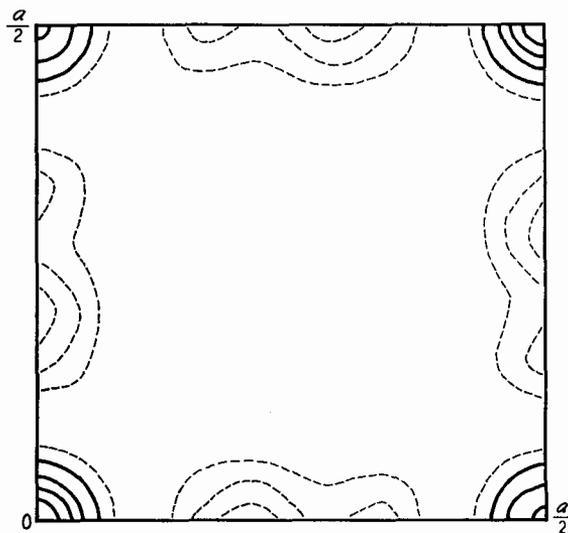


Fig. 4. $\rho(x, y, 0)$ von $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2, 12 \text{ H}_2\text{O}$
 ——— Äquidistanz: 10 El./Å³, - - - - Äquidistanz: 2 El./Å³

Zur Illustration der Strukturen wurden FOURIER-Synthesen berechnet, wobei wegen der generell guten Übereinstimmung der beobachteten mit den berechneten Struktur Faktoren neben den einzeln fassbaren F_0 auch die F_c der koinzidierenden Reflexe mit einbezogen wurden. Für $\rho(x, y, 0)$ von $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ ergeben sich prinzipiell dieselben Verhältnisse, wie sie als Ausschnitt in Fig. 3 dargestellt sind.

Im ursprünglichen Modell sind auf die acht Achtelwürfel zwei Co^{2+} -, bzw. Cd^{2+} -Ionen verteilt, während sich nach dem modifizierten Modell in jedem der Achtelwürfel eine Wassermolekel befindet. Das ursprüngliche Modell postuliert deshalb, dass in den FOURIER-Projektionen $\rho(x, y)$ von $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Cd}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ die Elektronendichten in den Zentren der Achtelwürfel proportional den Elektronenzahlen von Co^{2+} und Cd^{2+} sind, wogegen das modifizierte Modell für beide Verbindungen im Innern der Achtelwürfel gleiche Elektronendichten erwartet.

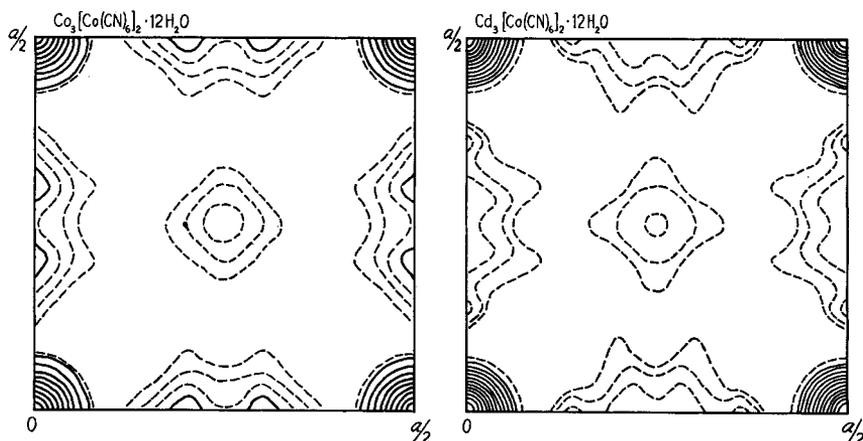


Fig. 5. $\rho(x, y)$ von $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Cd}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$
 ——— Äquidistanz: 10 El./Å², - - - - - Äquidistanz: 2 El./Å²

Die hier berechneten FOURIER-Synthesen stellen eine direkte Abbildung der im modifizierten Modell enthaltenen strukturellen Verhältnisse dar. Eine noch deutlichere Bestätigung des modifizierten Strukturmodells ist rein zahlenmässig in den sehr kleinen Werten der Zuverlässigkeitsindizes R ausgedrückt.

3. Zusammenfassung. – Die Kombination der hier behandelten verschiedenen Teilaspekte – Dichte und Gitterkonstante, Infrarot- und Elektronenspektren, RÖNTGEN-Strukturbestimmung – führt zu einer generellen Bestätigung unseres modifizierten Strukturmodells und ermöglicht eine recht weitgehende Darstellung der Strukturchemie der untersuchten polynuclearen Hexacyanokobaltate(III): In der kubisch-flächenzentrierten Elementarzelle befinden sich $1\frac{1}{3}$ Formeleinheiten $\text{M}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$. Vier Kationen M^{2+} sitzen in der Position $4a$ (Ecken und Flächenmitten); die Co^{3+} -Ionen besetzen zu zwei Dritteln die Position $4b$ (Kantenmitten und Zentrum). Die Cyanid-Ionen belegen die Kanten der Achtelwürfel ($24e$), wobei der nicht von Stickstoff beanspruchte Anteil dieser Gitterplätze von Wassermolekeln besetzt wird,

die geringfügig aus der Lage 24*e* verschoben sind. Als Koordinationseinheiten treten einerseits $[\text{Co}^{3+}\text{C}_6]$ -Oktaeder, andererseits pseudooktaedrische Gruppen der mittleren Zusammensetzung $[\text{M}^{2+}\text{N}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ auf. Der ambidente Charakter des Cyanid-Ions manifestiert sich in den $\text{M}^{2+}\text{-N-C-Co}^{3+}$ -Brücken; über diese Brücken sind die beiden verschiedenen Metall-Ionen zu einer dreidimensionalen Gerüststruktur verknüpft. Jeder Achtelswürfel enthält noch zeolithisches Wasser, das über eine Wasserstoffbrücke mit den zur Koordinationssphäre von M^{2+} gehörenden Wassermolekeln zusammenhängt.

Arbeiten zur Abklärung der Frage, wie weit unser modifiziertes Strukturmodell im Bereich der polynuclearen Übergangsmetallcyanide verallgemeinert werden kann, sind gegenwärtig im Gange. Entsprechende Untersuchungen an Berlinerblau, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, stehen in Übereinstimmung mit dem hier beschriebenen Strukturprinzip [14].

4. Experimenteller Teil. – 4.1. *Analysen.* C, N, H: Dr. K. EDER, Analytisches Laboratorium, Universität Genf, und analytisches Laboratorium der Fa. Dr. A. WANDER AG, Bern. – H_2O : Thermogravimetrisch (Thermowaage SADAMEL). – Gesamt-Co in $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$: Nach Aufschluss mit konz. H_2SO_4 komplexometrisch. – Cd^{2+} , Co^{2+} und $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$: Aufschluss mit Komplexlösung nach [15]. – K^+ : Flammenphotometrisch.

4.2. *Dichte.* Verdrängungsmethode mit Dekalin. Zur Entfernung der Luft wurde das Pyknometer mit Präparat und Dekalin im Ultraschallbad (1 MHz) evakuiert.

4.3. *Darstellung der Substanzen.* Simultanfällung von je 100 ml 0,1N $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ und 0,1N M^{2+} -Lösung (Chlorid oder Sulfat) unter Lichtabschluss mit der in [16] beschriebenen Vorrichtung; Vorlage: 1 l Wasser; Dauer und Temperatur der Fällung: 130 Std. für $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, Siedetemperatur; 68 Std. für die andern Hexacyanokobaltate(III), Zimmertemperatur. Die wässrige Lösung von $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ wurde durch Ionenaustausch einer $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ -Lösung an DOWEX 50 hergestellt. Nach Beendigung der Fällung wurden die Niederschläge filtriert, mehrmals mit heissem Wasser gewaschen, über KOH ohne Vakuum getrocknet und mehrere Tage an der Luft stehengelassen. Die derart hergestellten Präparate bestehen aus würfelförmigen Kriställchen von rund 0,01 bis 0,05 mm Kantenlänge.

		Co ^{II} /Cd	Co(CN) ₆	H ₂ O	C	N	H	Ges. Co	K
Co ₃ [Co(CN) ₆] ₂ · 12 H ₂ O	Ber.	21,5	52,3	26,3	17,5	20,4	2,9	35,8	– %
	Gef.	21,8	53,1	26,2	17,3	20,0	3,4	34,3	< 0,1%
Cd ₃ [Co(CN) ₆] ₂ · 12 H ₂ O	Ber.	34,3	43,7	22,0	14,7	17,1	2,4	–	– %
	Gef.	33,8	43,1	22,0	14,6	17,3	2,8	–	0,2%

Während die thermogravimetrischen Daten gut mit der angegebenen Zusammensetzung übereinstimmen, ergeben die H-Analysen einen etwas höheren Wassergehalt (Hydratstufe von rund 14 H_2O).

4.4. *Die Infrarotspektren* wurden mit einem BECKMAN IR-9 sowohl von KBr-Presslingen als auch von Nujol-Aufschlammungen aufgenommen. Eichung: Polystyrolfolie.

4.5. Zur *Messung der Reflexionsspektren* diente im Sichtbaren ein ZEISS PMQ-II mit RA-3, im UV. ein BECKMAN DK-2 A. Weiss-Standard: MgO.

4.6. *Röntgenographisches.* Die Bestimmung der Gitterkonstanten erfolgte aus GUINIER-Aufnahmen; Strahlung: $\text{FeK}\alpha$; Interner Standard: KCl. – Für die Intensitätsmessungen diente ein

PHILIPS-Zählrohrgoniometer (FeK α -Strahlung). – Im erfassten θ -Bereich bis 76° sind für Co₃[Co(CN)₆]₂, 12 H₂O 36, für Cd₃[Co(CN)₆]₂, 12 H₂O 38 Linien möglich. – Bei einer Goniometergeschwindigkeit von 1/8°/min wurde alle 2 Min. die aufsummierte Anzahl der Impulse ausgedruckt. Aus diesen Datenstreifen konnten nach der Untergrundkorrektur die Intensitäten der einzelnen Linien des Pulverdiagramms bestimmt werden. Die Intensitäten von schlecht getrennten Linien wurden zusätzlich planimetrisch gemessen. – Nach Berücksichtigung des LORENTZ- und Polarisationsfaktors sowie der Flächenhäufigkeit wurden die gemessenen Intensitäten (Mittelwerte aus 3–5 Einzelmessungen) mit Hilfe einer WILSON-Statistik auf annähernd absolute Basis gebracht. – Zur Berechnung der Atomformfaktoren von Co²⁺, Co³⁺, Ag⁺ (isoelektronisch mit Cd²⁺), C, N⁻ und O⁻ dienten die Koeffizienten von MOORE [17]. – Gerechnet wurde mit folgenden IBM-1620-Programmen: MIB-5: Atomformfaktoren (N.D. JONES, früher Abteilung für Kristallographie, Universität Bern); ICR-4: Strukturaktoren, ICR-1 und ICR-6: FOURIER-Synthese (D.VAN DER HELM, Institute for Cancer Research, Philadelphia); MIB-QRS: \hat{R} (H.BÜRKI, Abteilung für Kristallographie, Universität Bern).

Herrn Prof. Dr. W.FEITKNECHT danken wir für seine Unterstützung. Die Programme zur Strukturbestimmung wurden uns freundlicherweise von Herrn Prof. Dr. W.NOWACKI zur Verfügung gestellt. Herrn Dr. H.LEHNER und Herrn A.EGLI (Dr. A.WANDER AG) danken wir für die Ausführung einiger Elementaranalysen. Die Arbeit wurde finanziert vom SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] D. BRITTON, Perspectives structur. Chemistry 1, 109 (1967).
- [2] J. F. KEGGIN & F. D. MILES, Nature 137, 577 (1936).
- [3] A. K. VAN BEVER, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 57, 1259 (1938).
- [4] H. B. WEISER, W. O. MILLIGAN & J. B. BATES, J. physic. Chemistry 46, 99 (1942).
- [5] A. FERRARI, M. E. TANI & G. MAGNANO, Gazz. chim. ital. 89, 2512 (1959).
- [6] K. MAER, M. L. BEASLEY, R. L. COLLINS & W. O. MILLIGAN, J. Amer. chem. Soc. 90, 3201 (1968).
- [7] «International Tables for X-ray Crystallography», The Kynoch Press, Birmingham 1952.
- [8] D. F. SHRIVER, S. A. SHRIVER & S. E. ANDERSON, Inorg. Chemistry 4, 725 (1965).
- [9] K. NAKAMOTO, M. MARGOSHES & R. E. RUNDLE, J. Amer. chem. Soc. 77, 6480 (1955).
- [10] K. NAKAMOTO, «Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds», J. Wiley, New York 1963.
- [11] C. K. JØRGENSEN, «Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes», Pergamon Press, Oxford 1962.
- [12] H. H. SCHMIDTKE, Ber. Bunsenges. 77, 1138 (1967).
- [13] H. BÜRKI, Helv. 57, 1381 (1968).
- [14] A. LUDI, R. HÜGI & H. U. GÜDEL, in Vorbereitung.
- [15] J. KRTEL, Collection czechoslov. chem. Commun. 32, 4496 (1967).
- [16] A. LUDI & R. HÜGI, Helv. 50, 1283 (1967).
- [17] F. H. MOORE, Acta crystallogr. 76, 1169 (1963).