

The hydrogen atoms of the water molecule at $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2})$ are 2.30 and 2.69 Å away from atom H(5a), while the distances between atom O(1a) and the hydrogens of the water molecule at $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ are 2.66 and 2.99 Å.

The molecule

Bond lengths and angles, corrected for libration, are given in Table 7.

Table 7. Bond lengths and bond angles

The figures in parenthesis are estimated standard deviations referred to the last place of decimals.

(a) Bond lengths (Å) before librational corrections.

C(1)–C(2)	1.498 (6)
C(1)–N	1.321 (6)
C(1)–O(2)	1.234 (6)
N—O(1)	1.393 (5)

(b) Bond lengths (Å) after librational corrections.

C(1)–C(2)	1.505 (6)	C(2)–H(1)	1.05 (7)
C(1)–N	1.333 (6)	C(2)–H(2)	0.89 (8)
C(1)–O(2)	1.245 (6)	C(2)–H(3)	1.02 (8)
N—O(1)	1.400 (5)	N—H(4)	0.90 (7)
		O(1)–H(5)	0.75 (8)
O(3)–H(1)	0.93 (7)		

(c) Bond angles (°) before librational corrections.

C(2)–C(1)–N	114.6 (4)
C(2)–C(1)–O(2)	122.3 (4)
N—C(1)–O(2)	123.1 (4)
C(1)–N—O(1)	120.9 (4)

(d) Bond angles (°) after librational corrections.

C(2)–C(1)–N	114.3 (4)
C(2)–C(1)–O(2)	122.4 (4)
N—C(1)–O(2)	123.3 (4)
C(1)–N—O(1)	120.6 (4)
C(1)–C(2)–H(1)	118 (3)
C(1)–C(2)–H(2)	102 (5)
C(1)–C(2)–H(3)	111 (4)
H(1)–C(2)–H(2)	110 (7)
H(2)–C(2)–H(3)	102 (7)
H(1)–C(2)–H(3)	112 (6)

Acta Cryst. (1970). B26, 1709

Die Kristall- und Molekülstruktur von $[\text{Co}_3(\text{NH}_3)_8(\text{OH})_2(\text{NO}_2)_2(\text{CN})_2](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{NaClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

VON J. WEISS, H. SIEBERT AND K. WIEGHARDT

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Deutschland

(Eingegangen am 20. August 1969)

The structure of $[\text{Co}_3(\text{NH}_3)_8(\text{OH})_2(\text{NO}_2)_2(\text{CN})_2](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{NaClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ has been determined by X-ray methods. The compound crystallizes in the monoclinic space group $A2(C_2^3)$ with $a=14.11$, $b=7.86$, $c=14.84$ Å, $\beta=112.3^\circ$, $Z=2$. The cation is of symmetry C_2 . At the central Co atom there are two CN^- ligands in the *cis* position. This Co atom is linked to the two $\text{Co}(\text{NH}_3)_4$ groups by one OH and one NO_2 bridge each. The N atoms of the two NO_2 bridges are coordinated to the central Co atom *trans* to each other, while the O atoms of the OH bridges are in the *cis* position.

Einleitung

Kürzlich wurden Darstellung und Eigenschaften von cyanidhaltigen dreikernigen Kobalt(III)-amminen be-

Table 7 (cont.)

C(1)–N—H(4)	125 (4)
O(1)–N—H(4)	114 (3)
N—O(1)–H(5)	94 (5)
Water H–O–H	103 (7)

Atoms C(1), C(2), N and O(2) are coplanar within the limits of experimental error, atom O(1) lying 0.056 Å from this plane. The equation of the plane is given in Table 8.

Table 8. Deviations from molecular plane

Deviations of the atoms from the plane through C(1), C(2), N and O(2) are given in Å. The equation of the plane, referred to axes a, b, c , is $-0.4528x - 0.1480y + 0.8793z + 2.1444 = 0$.

C(1)	0.0006
C(2)	-0.0002
N	-0.0002
O(1)	0.056
O(2)	-0.0002

A full discussion of the significance of these interatomic distances in relation to those observed in other simple derivatives of acetamide will be given later, elsewhere.

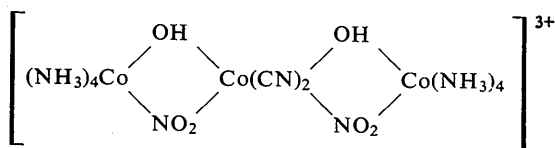
The authors wish to thank Dr J. S. Rollett, of the University of Oxford, for his advice in the early stages of the work, and Dr B. T. M. Willis, of the U.K.A.E.A., for encouraging its completion.

References

- CRUICKSHANK, D. W. J. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 747, 754.
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 896.
 HOWELLS, E. R., PHILLIPS, D. C. & ROGERS, D. (1950).
Acta Cryst. **3**, 210.
International Tables for X-ray Crystallography (1962). Vol. III, 202. Birmingham: Kynoch Press.
 SMALL, R. W. H. & TRAVERS, S. (1961). *J. Sci. Instrum.* **38**, 205.

schrieben (Siebert & Schiedermaier, 1968), welche u.a. das Kation $[\text{Co}_3(\text{NH}_3)_8(\text{OH})_2(\text{NO}_2)_2(\text{CN})_2]^{3+}$ enthalten. Aufgrund der chemischen Reaktionen und der Ultrarotspektren konnte nur festgestellt werden, dass das

Kation kettenförmig gebaut sein muss, da 2 $\text{Co}(\text{NH}_3)_4$ -Gruppen, endständige CN- und brückenständige NO_2 - und OH-Gruppen nachgewiesen werden konnten:



Je nach Anordnung der Liganden sind von einem solchen Komplex insgesamt 18 geometrische und 9 optische Isomere denkbar. Zur genauen Bestimmung der Struktur haben wir deshalb eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Geeignete Kristalle hierfür fanden sich in dem Perchlorat

$[\text{Co}_3(\text{NH}_3)_8(\text{OH})_2(\text{NO}_2)_2(\text{CN})_2] \cdot (\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{NaClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
(Siebert & Schiedermaier, 1968).

Experimentelles

Für die Aufnahmen mit Mo $K\alpha$ -Strahlung wurde ein nadelförmiger Kristall mit einem Durchmesser von ca. 0,01 cm verwendet. Drehkristall- und Weissenbergaufnahmen um die b -Achse ergaben monokline Symmetrie. Die Gitterkonstanten sind: $a=14,114$, $b=7,864$, $c=14,843$ Å, $\beta=112,3^\circ$. In der Elementarzelle sind 2 Formeleinheiten. Die röntgenographische Dichte beträgt $2,07 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Aus den Weissenbergaufnahmen ($k=0-7$) wurden 905 unabhängige Reflexe erhalten, deren Intensitäten visuell geschätzt und in der üblichen Weise korrigiert wurden. Auf eine Absorptionskorrektur konnte verzichtet werden, da $\mu \cdot R$ nur ca 0,1 betrug.

Bestimmung der Raumgruppe

Aufgrund der systematischen Auslöschungen: hkl für $h+k=2n+1$ kamen 3 Raumgruppen in Frage: C_{2h}^3-A2/m , C_s^3-Am und C_2^3-A2 . Die zentrosymmetrische Raumgruppe C_{2h}^3 konnte von vornherein ausgeschlossen werden, da eine sinnvolle Unterbringung der Co Atome auf den in Frage kommenden Punktlagen nicht möglich war.

Eine Unterscheidung zwischen den beiden anderen, nicht zentrosymmetrischen Raumgruppen war durch das Studium der Pattersonsynthese möglich. Diese liess sich nur interpretieren bei Annahme der Raumgruppe C_2^3-A2 , deren Richtigkeit sich schliesslich bestätigte.

Bestimmung und Verfeinerung der Struktur

Aus der Pattersonprojektion $p(uw)$ und der 3-dimensionalen Patterson-synthese konnten die Lagen der Kobalt- und der Chlor-Atome ermittelt werden. Fortgesetzte Fouriersynthesen lieferten die Positionen aller Atome. Der R -Wert nach der letzten Fouriersynthese war 0,19. Die Struktur wurde anschliessend nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert. Nach 3 Cyclen mit isotropen Temperaturfaktoren war der R -Wert 0,086.

Tabelle 1 enthält die Atomparameter, Fig. 1 zeigt eine Projektion der Elementarzelle auf die ac -Ebene. Auf eine Angabe der beobachteten und berechneten $F(hkl)$ wurde verzichtet; sie stehen auf Wunsch Interessenten gerne zu Verfügung.

Die Rechnungen wurden durchgeführt auf einer Siemens 2002 im Astronomischen Recheninstitut der Uni-

Tabelle 1. Atomparameter und deren Standardabweichung

		x	y	z	B
	Co(1)	0	0	0	2,2
	Co(2)	0,1720 (3)	0,2334 (8)	0,1631 (3)	2,2 (1)
	C	0,0974 (28)	0,8209 (53)	0,0269 (26)	4,2 (8)
Kation	N(1)	0,0688 (19)	0,4105 (38)	0,1406 (18)	3,2 (6)
	N(2)	0,2399 (21)	0,2748 (44)	0,3075 (20)	4,0 (6)
	N(3)	0,2663 (16)	0,3884 (32)	0,1357 (16)	2,8 (4)
	N(4)	0,2685 (21)	0,0368 (40)	0,1773 (21)	3,5 (7)
	N(5)	0,1501 (19)	0,7076 (43)	0,0408 (18)	4,0 (6)
	N(6)	0,0153 (17)	0,0026 (39)	0,1375 (17)	2,9 (5)
ClO_4^- (I)	O(1)	0,0816 (15)	0,0907 (29)	0,1980 (14)	3,2 (4)
	O(2)	0,1011 (15)	0,1765 (27)	0,0261 (14)	2,5 (4)
	O(3)	0,0424 (18)	0,4217 (35)	0,3357 (17)	5,0 (5)
	Cl(1)	0,2369 (6)	0,7620 (14)	0,3655 (6)	3,5 (2)
	O(4)	0,1253 (19)	0,6266 (37)	0,4373 (18)	5,5 (6)
	O(5)	0,3114 (25)	0,8763 (47)	0,3811 (22)	8,3 (8)
	O(6)	0,2038 (27)	0,6963 (57)	0,2691 (26)	9,8 (1,0)
ClO_4^- (II)	O(7)	0,1612 (28)	0,8854 (56)	0,3759 (25)	10,6 (1,0)
	Cl(2)	0,4572 (6)	0,7395 (18)	0,1288 (6)	4,4 (2)
	O(8)	0,4017 (18)	0,2204 (45)	0,6943 (17)	6,0 (6)
	O(9)	0,4042 (25)	0,8300 (46)	0,0471 (23)	7,7 (8)
	O(10)	0,4835 (32)	0,0842 (61)	0,3718 (30)	11,8 (1,2)
H_2O	O(11)	0,4560 (32)	0,3427 (28)	0,3712 (29)	11,3 (1,2)
	O(12)	0,4530 (18)	0,2052 (41)	0,1004 (18)	5,5 (6)
	Na	$\frac{1}{2}$	0,4014 (32)	0	4,9 (5)

Kation

versität Heidelberg, die Verfeinerung mit dem ORFLS-Programm von Busing, Martin & Levy (1962) auf einer IBM 6094 im Deutschen Rechenzentrum in Darmstadt.

Beschreibung und Diskussion der Struktur

Bei dem Komplex handelt es sich, wie von Siebert & Schiedermaier (1968) angenommen, um einen dreikernigen Kobaltkomplex. Die Kobaltatome sind durch je eine Hydroxyl- und eine Nitro-Brücke miteinander verknüpft (kantenverknüpfte Oktaeder).

Das zentrale Kobaltatom besitzt die spezielle Punktlage $0, y, 0$, das Kation besitzt damit die Symmetrie C_2 . Die beiden Cyanid-Gruppen am zentralen Kobaltatom [Co(1)] sind in *cis*-Stellung koordiniert, die Sauerstoff-Atome ebenfalls in *cis*-Stellung, die Stickstoff-Atome der Nitrobrücken in *trans*-Stellung (Fig. 2).

Tabelle 2. Bindungsabstände (mit Standardabweichung)

Kation		ClO ₄ ⁻ (I)	
Co(1)—C	1,90 (4) Å	Cl(1)—O(4)	1,46 (3)
Co(1)—O(2)	1,92 (2)	Cl(1)—O(5)	1,34 (4)
Co(1)—N(6)	1,97 (3)	Cl(1)—O(6)	1,42 (4)
Co(2)—N(1)	1,95 (3)	Cl(1)—O(7)	1,49 (5)
Co(2)—N(2)	2,02 (3)		
Co(2)—N(3)	1,96 (3)	ClO ₄ ⁻ (II)	
Co(2)—N(4)	2,02 (3)	Cl(2)—O(8)	1,47 (3)
Co(2)—O(1)	1,93 (2)	Cl(2)—O(9)	1,36 (4)
Co(2)—O(2)	1,94 (2)	Cl(2)—O(10)	1,48 (5)
N(6)—O(1)	1,24 (3)	Cl(2)—O(11)	1,42 (4)
N(6)—O(3)	1,21 (4)		
N(5)—C	1,13 (5)		

Die fünfgliedrigen Ringe, die durch die Nitro-Brücke und die Hydroxyl-Brücke mit den beiden Kobaltatomen gebildet werden, sind innerhalb der Fehlergrenzen eben. Die Innenwinkelsumme im Fünfeck beträgt $539,3^\circ$. Von einer durch die Atome Co(1), Co(2) und O(1) gelegten Ebene betragen die Abweichungen von O(2) 0,02 Å, von N(2) 0,02 Å und von O(6) 0,04 Å.

Die an der Brückenbindung nicht beteiligten Sauerstoffatome der Nitrogruppen liegen ebenfalls in dieser Ebene. Die Winkelsumme am N(6) beträgt $360,0^\circ$.

Die Abstände zwischen Kobalt und Ammoniak-Stickstoff betragen im Mittel 1,99 Å. Sie haben somit die gleiche Grösse wie in ähnlichen Kobalt-Komplexen. (Vergl. Tabelle 4.) Das Gleiche gilt für den Kobalt-Sauerstoff-Abstand von 1,93 Å.

Wenig befriedigend sind die gefundenen Bindungsabstände zwischen Chlor und Sauerstoff in den beiden Perchlorat-Anionen. Sie schwanken zwischen 1,34 und 1,49 Å. Normal wären Abstände von 1,46 Å (Truter, Cruickshank & Jeffrey, 1960). Auch die – isotropen – Temperaturfaktoren dieser Sauerstoffe wurden zum Teil ungewöhnlich gross gefunden. Das scheint auf eine gewisse Fehlordnung der Perchlorat-Anionen hinzudeuten. Ganz ähnliche Verhältnisse fanden Marsh & Schäfer (1968) bei den Nitrat-Anionen im [Co₂(NH₃)₁₀O₂](NO₃)₅ und Schäfer, Cordes & Marsh (1968) bei den Nitrat-Anionen im [Co₂(NH₃)₁₀NH₂](NO₃)₅.

Das Na⁺ (spezielle Lage $0, y, \frac{1}{2}$) ist von 4 Sauerstoffatomen koordiniert. 2 Sauerstoffatome von Wasser-

Tabelle 3. Bindungswinkel

O(2)—Co(1)—N(6)	90,1°	N(2)—Co(2)—O(1)	84,4°
O(2)—Co(1)—C	94,0	N(2)—Co(2)—N(3)	91,9
O(2)—Co(1)—O(2)'	87,5	N(3)—Co(2)—O(2)	92,8

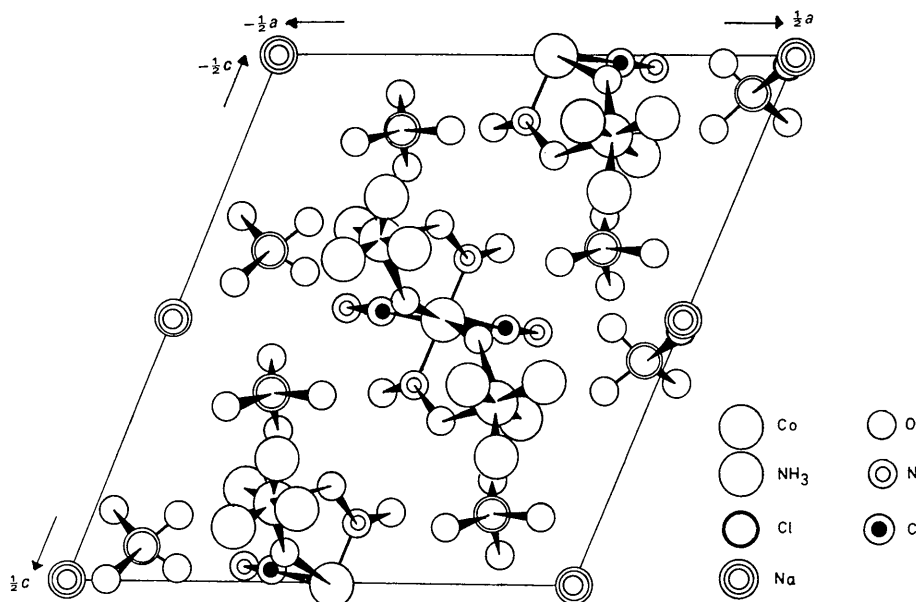


Fig. 1. Projektion der Elementarzelle auf die *ac*-Ebene.

Tabelle 3 (Fort.)

N(6)–Co(1)–O(2)'	89,0	N(3)–Co(2)–N(4)	90,6
N(6)–Co(1)–C'	90,6	N(4)–Co(2)–O(1)	90,9
C–Co(1)–C'	84,4	N(4)–Co(2)–O(2)	89,6
N(6)–Co(1)–C	90,2	O(1)–Co(2)–O(2)	90,9
N(1)–Co(2)–O(2)	86,1	Co(1)–N(6)–O(1)	120,9
N(1)–Co(2)–O(1)	86,2	O(1)–N(6)–O(3)	118,3
N(1)–Co(2)–N(3)	92,4	Co(1)–N(6)–O(3)	120,6
N(1)–Co(2)–N(2)	95,1	Co(2)–O(1)–N(6)	122,1
N(2)–Co(2)–N(4)	89,0	Co(1)–O(2)–Co(2)	115,1
ClO_4^- (I)		ClO_4^- (II)	
O(4)–Cl(1)–O(6)	110,7°	O(8)–Cl(2)–O(10)	111,3°
O(4)–Cl(1)–O(7)	108,6	O(8)–Cl(2)–O(11)	108,6
O(5)–Cl(1)–O(4)	117,9	O(8)–Cl(2)–O(9)	114,9
O(5)–Cl(1)–O(6)	110,8	O(9)–Cl(2)–O(11)	103,8
O(5)–Cl(1)–O(7)	95,3	O(10)–Cl(2)–O(9)	123,1
O(6)–Cl(1)–O(7)	111,4	O(10)–Cl(2)–O(11)	95,5

Tabelle 4. Abstände Kobalt–Ammoniakstickstoff und Kobalt–Sauerstoff (Mittelwerte)

	Co–N	Co–O	
$[\text{Co}_3(\text{NH}_3)_8(\text{OH})_2(\text{NO}_2)_2(\text{CN})_2]^{3+}$	1,99 Å	1,93 Å	Diese Arbeit
$[\text{Co}_2(\text{NH}_3)_8(\text{OH})_2]^{4+}$	1,99	1,91	Prout (1962)
$[\text{Co}_2(\text{NH}_3)_6(\text{OH})_3]^{3+}$	1,97	1,93	Andersen (1967)
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$	1,99		Stanko & Paul (1967)
$[\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{10}(\text{NH}_2)]^{5+}$	1,97		Schaefer, Cordes & Marsh (1968)

Molekülen und 2 Sauerstoffatome von Perchlorat-Anionen bilden um das Na^+ ein stark verzerrtes Tetraeder. (S. Tabelle 5.)

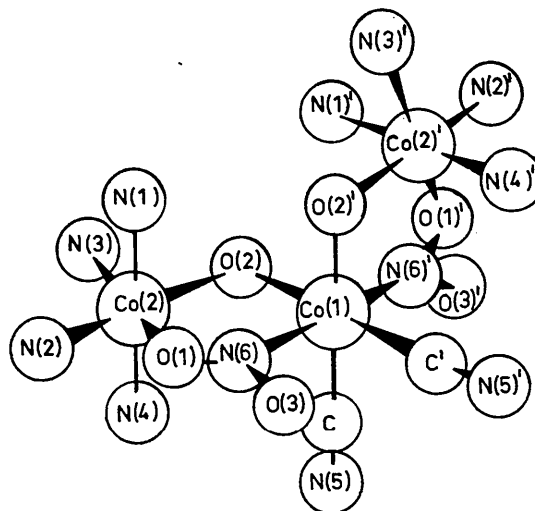
Tabelle 5. Koordination am Na^+

Abstände		Winkel	
Na–O(9) } Na–O(9)'	2,32 Å	O(9)–Na–O(12) } O(9)–Na–O(12)'	160°
Na–O(12) } Na–O(12)'	2,41	O(9)–Na–O(12)'} O(9)–Na–O(12)	82
		O(9)–Na–O(9)'	119
		O(12)–Na–O(12)'	100

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützte diese Arbeit durch eine Sachbeihilfe.

Literatur

- ANDERSEN, P. (1967). *Acta Chem. Scand.* **21**, 243.
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962).
ORFLS. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge,
 Tennessee.
 MARSH, R. E. & SCHAEFER, W. P. (1968). *Acta Cryst.* **B24**,
 246.
 PROUT, C. K. (1962). *J. Chem. Soc.* p. 4429.
 SCHAEFER, W. P., CORDES, A. W. & MARSH, R. E. (1968).
Acta Cryst. **B24**, 283.

Fig. 2. Das Kation $[\text{Co}_3(\text{NH}_3)_8(\text{OH})_2(\text{NO}_2)_2(\text{CN})_2]^{3+}$.

- SIEBERT, H. & SCHIEDERMAIER, R. (1968). *Z. anorg. allg. Chem.* **361**, 169.
 STANKO, J. A. & PAUL, J. C. (1967). *Inorg. Chem.* **6**, 486.
 TRUTER, M. R., CRUICKSHANK, D. W. J. & JEFFREY, G. A. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 855.