

NOTE

Zur Existenz einer Verbindung Cs_3CoI_5 und ihrer Kristallstruktur (1)

Die Verbindung Cs_3CoI_5 , die durch die DTA-Untersuchungen des Phasendiagramms nicht gefunden wurde, läßt sich aus wäßriger Lösung darstellen. Sie zerfällt bei $\sim 310^\circ C$ zu CsI und Cs_2CoI_4 . Röntgenuntersuchungen an Einkristallen ergaben Isotypie mit $(NH_4)_3ZnCl_5$: Raumgruppe $Pnma-D_{2h}^{16}$; $a = 9,966$, $b = 11,624$, $c = 14,698 \text{ \AA}$, $Z = 4$.

Wir publizierten kürzlich eine Arbeit über Doppelhalogenide des Co^{2+} (2). Im Phasendiagramm des Systems CsI/CoI_2 , das durch DTA untersucht wurde, wurde die kongruentschmelzende Verbindung Cs_2CoI_4 nachgewiesen. Beim Versuch, aus wäßriger Lösung Einkristalle zu erhalten, fanden wir jedoch auch Kristalle einer fremden Verbindung, die sich als Cs_3CoI_5 erwies. Nach der Ausarbeitung einer Methode zur Reindarstellung konnte ihr thermisches Verhalten untersucht sowie die Kristallstruktur bestimmt werden.

Darstellung

Cs_2CO_3 (reinst, 99,5% Merck) und Cobaltcarbonat (basisch, reinst, Merck) werden entsprechend dem Verhältnis 3 Cs:1 Co eingewogen, mit wenig Wasser angefeuchtet und dann bis zur vollständigen Lösung mit frisch destillierter Jodwasserstoffsäure (Merck) versetzt. Die entstandene klare rote Lösung wird im Vakuum bei $70^\circ C$ bis zum Farbumschlag nach grün eingengt. Die grünen, quaderförmigen Kristalle werden unter Schutzgas abgesaugt und bei Zimmertemperatur im Vakuum getrocknet.

Analyse: Co (chelatometrische Titration):
 gef.: 5,38, ber.: 5,40%;
 I (potentiometrische Titration):
 gef.: 58,04, ber.: 58,10%.

Das Fehlen von Kristallwasser konnte durch eine IR-Aufnahme bestätigt werden. Die Substanz zersetzt sich bei höherer Temperatur unter Iodausscheidung, durch Feuchtigkeit unter Rosafärbung.

Thermisches Verhalten

Hochtemperatur-Guinier-Aufnahmen nach dem Simon-Verfahren zeigten, daß die Verbindung bei $\sim 310^\circ C$ zu CsI und Cs_2CoI_4 zerfällt. In der von uns benutzten DTA-Apparatur (3) (0,5 g Substanz in abgeschmolzenen Quarzröhrchen) zeigte sich in Aufheizkurven ein schwacher endothermer Effekt; in Abkühlkurven trat kein Effekt auf.¹ Die Bildung von

¹ Wir danken Herrn Prof. Blachnik, Universität Siegen für die Überprüfung dieser Effekte mit der Apparatur DUPONT 990 für quantitative DTA.

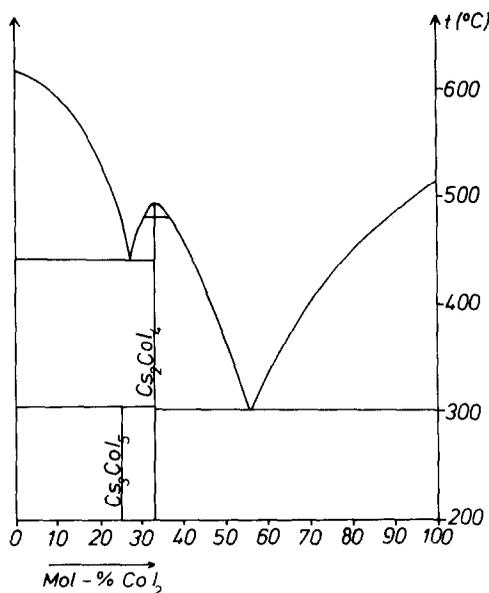


ABB. 1. Zustandsdiagramm des Systems CsI/CoI_2

Cs_3CoI_5 durch eine Festkörperreaktion geht also nur sehr langsam vor sich: Nach 14-tägigem Tempern bei 270°C haben sich nur ca 20% der abgeschreckten stöchiometrischen Schmelze zu Cs_3CoI_5 umgesetzt.

Das vervollständigte Zustandsdiagramm des Systems CsI/CoI_2 ist in Abbildung 1 wiedergegeben.

Strukturbestimmung

Drehkristall- und De Jong-Bouman-Aufnahmen sowie Buerger-Präzessions-aufnahmen (Stoe-Reciprocal-Lattice-Explorer) ergaben bei orthorhombischer Symmetrie die Auslöschungsbedingungen $hk0$: nur für $h = 2n$; $0kl$: nur für $k + l = 2n$. In Anlehnung an die Strukturbestimmung des $(\text{NH}_4)_3\text{ZnCl}_5$ (4) wurde für die weiteren Rechnungen die zentrosymmetrische Raumgruppe $Pnma$ gewählt. Gitterkonstanten wurden aus einer Pulveraufnahme (Pulvergoniometer PW 1050/25; Fa. Philips; CuK_α -Strahlung) mit α -Quarz als innerem Standard bestimmt. Intensitäten wurden mit einem automatischen Zweikreisgoniometer (Stadi II, Fa. Stoe) an einem säulenförmigen Kristall von 0, 1 mm Durchmesser gesammelt.

Aufnahmebedingungen: MoK_α -Strahlung; Drehung um a -Achse, 9 Schichten; Winkel-

bereich: $2,5^\circ < \theta < 25^\circ$; ω -scan: 50 Schritte à $0,02^\circ$ in je 0.5 sec; ab 4. Schicht variabler ω -scan; Untergrund beidseitig des Reflexes mit $\frac{1}{4}$ der Meßzeit; nach jeweils 40 Reflexen wurde ein geeigneter Standardreflex gemessen; übliche Lorentz-Polarisations-Korrektur; Atomformfaktoren aus (5). Es wurden 1985 Reflexe gemessen mit $F_0 < 3\sigma$, davon waren 804 symmetrieunabhängig. Die Punktlagen wurden mit direkten Methoden (6) bestimmt. Anschließende Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ergab nach Eliminierung von 13 Reflexen und Einführung anisotroper Temperaturfaktoren einen (ungewichteten) R-Wert von 0,058. Die Ergebnisse der Strukturbestimmung sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Diskussion

Die Struktur ist aufgebaut aus leicht verzerrten CoI_4^{2-} -Tetraedern (Abstand $\text{Co-I} = 2,588$ bis $2,609$ Å; Summe der Shannon-Radien (7) = $2,78$ Å; Tetraederwinkel = 106 – 117°). Ein weiteres I [3] ist von sechs Cs^+ im mittleren Abstand von $3,88$ Å (Radiensumme $\text{Cs-I} = 3,87$ Å) umgeben; der Abstand zum nächsten Co beträgt $5,24$ Å. Die Koordinationszahl von acht Cs [I] gegenüber Iod ist 6

TABELLE I

ERGEBNISSE DER STRUKTURBESTIMMUNG—ATOMLAGEN UND TEMPERATURFAKTOREN [A^2] MIT STANDARD ABWEICHUNG^a

Punktlage und Atom	x	y	z	u_{11}	u_{22}	u_{33}	u_{23}	u_{13}	u_{12}
8d Cs(1)	0,4175(2)	0,0159(2)	0,6726(1)	0,042(1)	0,034(1)	0,050(1)	-0,005(1)	0,002(1)	0,002(1)
4c Cs(2)	0,4113(3)	0,25	0,9538(2)	0,032(1)	0,022(1)	0,042(1)	0,0	0,003(1)	0,0
4c Co	0,3112(6)	0,25	0,3939(4)	0,025(1)	0,019(2)	0,031(2)	0,0	0,001(2)	0,0
4c I(1)	0,3603(4)	0,25	0,2199(2)	0,047(1)	0,064(2)	0,029(2)	0,0	0,003(1)	0,0
4c I(2)	0,0330(3)	0,25	0,0118(2)	0,035(1)	0,036(1)	0,035(2)	0,0	0,008(1)	0,0
4c I(3)	0,1676(3)	0,25	0,7365(2)	0,035(1)	0,036(1)	0,035(2)	0,0	-0,005(1)	0,0
8d I(4)	0,1900(2)	0,0606(2)	0,4364(2)	0,040(1)	0,021(1)	0,059(1)	0,000(1)	0,003(1)	-0,006(1)

^a Cs_3CoI_5 : Orthorhombisch, $Pnma-D_{2h}^{16}$; $a = 9,966(2)$; $b = 11,624(2)$; $c = 14,698(2)$ Å. $Z = 4$. $D_{\text{ber.}} = 4,26$; $D_{\text{pykn}} = 4,25$ g · cm⁻³.

(mittlerer Abstand = 4,00 Å; prismatische Umgebung) mit drei weiteren I in 4,25 Å. Die vier Cs [II] befinden sich in einem unregelmäßigen Polyeder der KZ 8 (mittlerer Abstand 3,86 Å). Andere Verbindungen dieses Typs sind neben $(\text{NH}_4)_3\text{ZnCl}_5$ (4), Cs_3HgCl_5 (8) sowie die NH_4 -Verbindungen des FeCl_2 und CoCl_2 (9).

Alle anderen bekannten Verbindungen $A_3\text{CoX}_5$ (2) — $A = \text{Tl, Rb, Cs}$; $X = \text{Cl, Br}$ kristallisieren im tetragonalen Cs_3CoCl_5 -Typ (10). Auch dieser Typ ist als $\text{Cs}_3[\text{CoCl}_4]\text{Cl}$ zu formulieren, in ihm ist aber die Koordination der Cs^+ -durch Cl^- -Ionen größer: vier Cs besitzen die KZ 10; acht weitere Cs die KZ 8.

Die wichtigste Schlußfolgerung aus dieser Arbeit ist jedoch der Befund, daß die Untersuchung von Phasendiagrammen mittels DTA nicht unbedingt die Gesamtzahl der bei Zimmertemperatur stabilen Verbindungen liefert!

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung durch Sachmittel.

Literatur

24. Veröffentlichung über Halogeno-metallate(II).
23. Veröffentlichung: H.-J. SEIFERT UND K. H. KISCHKA, *Thermochim. Acta*, im Druck.
- H.-J. SEIFERT UND L. STÄUDEL, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **429**, 105 (1977).
- H.-J. SEIFERT, *Thermochim. Acta* **20**, 31 (1977).
- H. P. KLUG UND L. ALEXANDER, *J. Amer. Chem. Soc.* **66**, 1056 (1944).
- F. H. MOORE, *Acta Crystallogr.* **16**, 1169 (1963).
- G. M. SHELDRICK, SHELX-Program for Crystal Structure Determination (1975).
- R. D. SHANNON, *Acta Crystallogr. A* **32**, 751 (1976).
- W. CLEGG, M. L. BROWN, UND L. J. A. WILSON, *Acta Crystallogr. B* **32**, 2905 (1976).
- M. AMIT, A. HOROWITZ, E. RON, UND J. MAKOVSKY, *Israel J. Chem.* **11**, 749 (1973).
- H. M. POWELL UND A. WELLS, *J. Chem. Soc.* **1953**, 359.—B. N. FIGGIS, M. GERLOCH, UND R. MASON, *Acta Crystallogr.* **17**, 506 (1964).

LUTZ STÄUDEL
H.-J. SEIFERT*

Abteilung Chemie
der Gesamthochschule Kassel
Heinrich-Plett-Str. 40
D 3500 Kassel, Germany

Received June 21, 1978

* Korrespondenzanschrift