

Koordinationszahl 3 bei Co^{II} : $\text{Na}_4[\text{CoO}_3]$, das erste Oxocobaltat(II) mit Inselstruktur^[1]

Von *Wilfried Burow und Rudolf Hoppe^[*]*

„Kationen-reiche“ Oxide der Alkalimetalle^[2] zeigen überraschende Strukturmerkmale. So enthält $\text{K}_2[\text{NiO}_2]$ ^[3] CO_2^- -analoge Hanteln $\text{O}^- \text{Ni}^{II} \text{O}$ mit extrem kurzem Abstand $d(\text{Ni}^{II} \text{--- O}) = 1.68 \text{ \AA}$, deren räumliche Anordnung dem XeF_2 -Typ^[4] entspricht. Als das erste CO_3^{2-} -analoge „Anion“ bei solchen Oxiden wurde $\text{Na}_4[\text{FeO}_3]$ ^[5], das bisher einzige Oxo-ferrat(II), gefunden. Die Suche nach dem entsprechenden Cobaltat führte zunächst zu $\text{Na}_{10}[\text{Co}_4\text{O}_9]$ ^[6] mit Tetracarbonat-analogem Anion.

Jetzt ist es uns gelungen, $\text{Na}_4[\text{CoO}_3]$, ein Oxocobaltat(II) mit Inselstruktur, zu synthetisieren [Gemenge $\text{Na}_2\text{O} + \text{CoO}$, $\text{Na} : \text{Co} = 4.4 : 1$, geschlossenes Co-Bömbchen, 550°C , 20 d, unter trockenem Argon in Supremaxampulle]. Die Darstellung unverzwilligter Einkristalle war außerordentlich schwierig.

$\text{Na}_4[\text{CoO}_3]$ sieht leuchtend rot aus, die Einkristalle sind derb und transparent. Mit Luftfeuchtigkeit findet sofort hydrolytische Zersetzung statt; daneben tritt unter Dunkelfärbung Oxidation von Co^{II} zu Co^{III} ein.

Nach Weißenberg-Aufnahmen kristallisiert $\text{Na}_4[\text{CoO}_3]$ triklin mit $a = 8.14_4$, $b = 6.22_0$, $c = 5.75_8 \text{ \AA}$, $\alpha = 117.5_4$, $\beta = 89.9_9$, $\gamma = 111.2_4^\circ$ in der Raumgruppe $\text{P}1$; $Z = 2$ (Vierkreisdiffraktometerdaten). Die Struktur wurde mit 2358 symmetrieeunabhängigen Reflexen ($\text{Mo-K}\alpha$, Graphitmonochromator, $6^\circ \leq \theta \leq 36^\circ$)^[7] unter Verwendung dreidimensionaler Patterson-Synthese bestimmt; Verfeinerung mit anisotropen Temperaturparametern aller Teilchen ergab für 1808 Reflexe $R = 5.97\%$ (vgl. Abb. 1).

genseitigen Zuordnung in Tabelle 1). Die Abstände $d(\text{Na}^- \text{--- O})$ variieren zwischen 2.21 und 2.54 \AA ; berücksichtigt wurden ferner $d(\text{Na}^{2-} \text{--- O}^2) = 2.79$ und $d(\text{Na}^{3-} \text{--- O}^6) = 2.80 \text{ \AA}$.

Tabelle 1. Motive der gegenseitigen Zuordnung bei $\text{Na}_4[\text{CoO}_3]$.

	O^1	O^4	O^6	O^2	O^3	O^5	C.N.
Co^{II}	1 1	1 1	1 1				3
Co^{II}				1 1	1 1	1 1	3
Na^4	1 1	1 1	1 1		1 1		4
Na^7	1 1	1 1	1 1			1 1	4
Na^2	1 1	1 1			1 1	1 (2.79)	3 (+1)
Na^3	1 1		1 (2.80)	1 1	1 1		3 (+1)
Na^1	1 1			1 1	1 1	1 1	4
Na^5			1 1	1 1	1 1	1 1	4
Na^6	1 1				1 1	1 1	3
Na^8	1 1	1 1		1 1			3
C.N.	6	6	5 (+1)	6	6	5 (+1)	

„Lange“ Abstände $\text{Na}^- \text{--- O} [\text{\AA}]$ sind in Klammern () angegeben.

Sekundärstruktur: Weder die Koordinationspolyeder um Co noch die um Na bilden diskrete Gruppen wie z. B. $[\text{Co}_2\text{O}_6]$.

Tertiärstruktur: Die Koordinationspolyeder von O um Na sind dreidimensional in komplizierter Weise verknüpft, und in Lücken des dreidimensionalen Verbandes Na_8O_6 sind die Co „eingelagert“.

Der Madelunganteil der Gitterenergie (MAPLE^[8] = 5006.6 kcal/mol) stimmt mit der Summe der MAPLE-Werte der binären Oxide (4957.2 kcal/mol, $\Delta\text{MAPLE} = 0.99\%$) überein.

Eingegangen am 2. April 1979 | Z 244]

CAS-Registry-Nummern:
 $\text{Na}_4[\text{CoO}_3]$: 70576-07-7.

- [1] Teil der Dissertation *W. Burow*, Universität Gießen.
- [2] R. Hoppe, The Alkali Metals, Spec. Publ. Chem. Soc. No. 22, 452 (1967).
- [3] H. Rieck, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. 400, 311 (1973).
- [4] R. Hoppe, H. Mattauch, K. M. Rödder, W. Dähne, Z. Anorg. Allg. Chem. 324, 214 (1963); H. Siegel, E. Gebert, J. Am. Chem. Soc. 85, 240 (1963).
- [5] R. Hoppe, H. Rieck, Z. Anorg. Allg. Chem. 437, 95 (1977); Naturwissenschaften 61, 126 (1974).
- [6] W. Burow, R. Hoppe, Angew. Chem. 91, 71 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 61 (1979).
- [7] Messung von Dr. M. Jansen in unserem Institut mit einem automatischen Vierkreisdiffraktometer Philips PW 1100.
- [8] R. Hoppe, Angew. Chem. 78, 52 (1966); 82, 7 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 5, 95 (1966); 9, 25 (1970); Adv. Fluorine Chem. 6, 387 (1970).

Das erste stabile 7-Stannanorbornan-Derivat und seine Thermolyse^[1]

Von *Christian Grugel, Wilhelm P. Neumann und Michael Schriewer^[*]*

Ungesättigte 7-Heteronorbornane sind potentielle Ausgangsstoffe für Carben-Analoga^[2]. Bei der Untersuchung von „Stannylenen“ (Stannandiolen) R_2Sn ^[3] interessierten uns deshalb die offenbar bisher nicht bekannten^[4] ungesätti-

[*] Prof. Dr. W. P. Neumann, Dr. Ch. Grugel, Dipl.-Chem. M. Schriewer
Lehrstuhl für Organische Chemie I der Universität
Otto-Hahn-Straße, D-4600 Dortmund 50

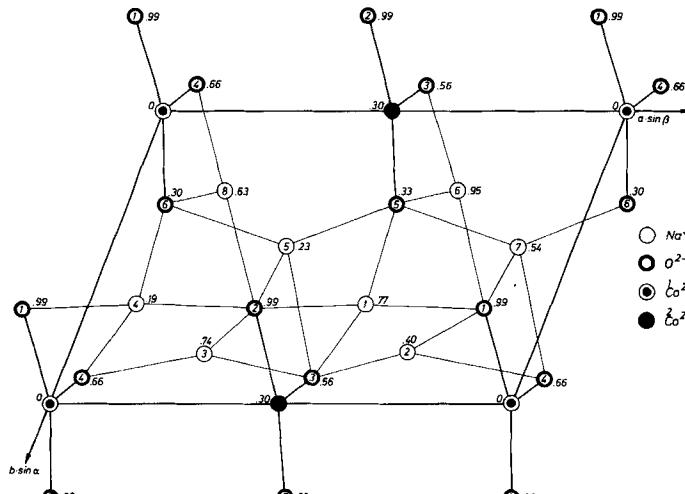


Abb. 1. Kristallstruktur von $\text{Na}_4[\text{CoO}_3]$ in Projektion nach [001]. Höhenangaben z in Bruchteilen von c .

Primärstruktur: Jedes Co-Atom ist planar von drei O-Atomen umgeben [$d(\text{Co}^{II} \text{--- O}) = 1.81, 1.86, 1.92 \text{ \AA}$; $d(\text{Co}^{II} \text{--- O}) = 1.80, 1.88, 1.90 \text{ \AA}$; Summe der Winkel $\text{O} \text{--- Co} \text{--- O} = 359.8^\circ$ für beide Co]. Ein Viertel der acht Na-Teilchen hat die Koordinationszahl (C.N.) 3, die anderen C.N. 4 gegen O. Dies folgt a priori aus der Zusammensetzung, wenn man voraussetzt, daß alle O bezüglich der Kationen C.N. 6 haben und jedes Co mindestens C.N. 3 gegen O (vgl. die Motive der ge-

[*] Prof. Dr. R. Hoppe, Dipl.-Chem. W. Burow
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Lahn-Gießen 1