

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. PARSONS, «Modern Aspects of Electrochemistry», I, S.103ff., Butterworths, London 1954;
 - P. DELAHAY, «Double Layer and Electrode Kinetics», S.17ff., Interscience Publ., New York 1965.
 - [2] E. SCHMIDT, Helv. 52, 1763 (1969).
 - [3] L. B. AANDERSON & C. N. REILLEY, J. electroanal. Chemistry 10, 295, 538 (1965).
 - [4] E. SCHMIDT & H. SIEGENTHALER, in Vorbereitung; H. SIEGENTHALER, Dissertation, Bern 1968.
 - [5] E. SCHMIDT & H. R. GYGAX, Helv. 48, 1178 (1965); H. R. GYGAX, Dissertation, Bern 1966.
 - [6] E. SCHMIDT & H. R. GYGAX, J. electroanal. Chemistry 12, 300 (1966).
 - [7] R. PIONTELLI, J. Chim. physique 46, 288 (1949).
 - [8] H. FISCHER, «Elektrokristallisation von Metallen», S.607, Springer Verl. Berlin 1954.
 - [9] W. LORENZ, Z. physik. Chem. (Neue Folge) 19, 377 (1959).
 - [10] E. SCHMIDT, H. R. GYGAX & P. BOEHLIN, Helv. 49, 733 (1966); P. BOEHLIN, Lizentiatsarbeit, Bern 1966.
-

227. Zusammensetzung und strukturelle Eigenschaften des „zweiwertigen“ Kobaltcyanids

von H. U. GüDEL und A. LUDI

Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie
der Universität Bern, Freiestr. 3, CH-3012 Bern

Herrn Prof. Dr. W. FEITKNECHT zum siebzigsten Geburtstag gewidmet

(12. IX. 69)

Summary. The products obtained by mixing aqueous solutions of cobalt (II) chloride and potassium or hydrogen cyanide are nonstoichiometric compounds $\text{Co}(\text{CN})_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$ with x between 2.2 and 2.4 and y between 1.75 and 2.15. They have a cubic face-centered unit cell with $a = 10.20 \pm 0.02 \text{ \AA}$ and Z between 6.8 and 7.1 ($Z = \text{number of units } \text{Co}(\text{CN})_x \cdot y\text{H}_2\text{O} \text{ per cell}$). Infrared spectra show that there is zeolitic as well as coordinated water present. The coordination units derived from reflectance spectra in the ultraviolet and visible region are $\text{Co}^{\text{III}}\text{C}_6$ and $\text{Co}^{\text{II}}\text{N}_{6-x}\text{O}_x$. There exists a close structural relationship between $\text{Co}(\text{CN})_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$ and the stoichiometric compound $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$. Comparison of calculated with experimental density shows that there must be holes in the threedimensional Co-C-N-Co-framework, which can be occupied by water molecules.

1. Einleitung. – Die Produkte, die beim Vermischen wässriger Lösungen von Kobaltchlorid und Kaliumcyanid entstehen, sind seit mehr als 150 Jahren Gegenstand chemischer Untersuchungen [1]. Die rosafarbenen bis braunen Niederschläge werden stets als «zweiwertige Kobaltcyanide» beschrieben, und zwar sollen verschiedene Hydratstufen existieren. Wasserfreies Kobaltcyanid entsteht nach RÄY und SAHU [2] aus einem 2,5-Hydrat durch mehrstündiges Erhitzen auf 260 bis 280°C. Die altbekannte tiefblaue Farbe dieser Verbindung hat bis heute keine befriedigende Erklärung gefunden. Die erste röntgenographische Untersuchung von WEISS und ROTHESTEIN [3] zeigte, dass das zweiwertige Kobaltcyanid eine kubisch-flächenzentrierte Elementarzelle mit einer Kantenlänge von 10,12 Å besitzt. Es liess sich deshalb ohne weiteres, wie die meisten Cyanide der 3d-Übergangsmetalle, in die Familie der Verbindungen mit «Berlinerblaustruktur» einordnen. Die beiden Autoren übernahmen das von KEGGIN und MILES [4] für Berlinerblau aufgestellte Strukturmodell und postulierten

für das zweiwertige Kobaltcyanid eine Struktur, die 12 Einheiten $\text{Co}(\text{CN})_2$ pro Elementarzelle enthält. Dem Wasser ordneten sie nicht definierte kristallographische Positionen zu, sondern beschränkten sich auf die Aussage, dass es in den grossen Hohlräumen des dreidimensionalen Skeletts liege.

2. Experimentelles. – 1. *Analysen.* C, N, H: Analytisches Laboratorium der Fa. Dr. A. Wander AG, Bern. – H_2O : Thermogravimetrisch; nach Karl-Fischer. – Co: Nach Aufschluss mit konz. Schwefelsäure komplexometrisch. – K: Flammenphotometrisch.

2. *Röntgenographisches.* Pulveraufnahmen mit einer Guinier-Kamera dienten zur Ermittlung der Gitterkonstanten; Strahlung: $\text{FeK}\alpha$; Standard: KCl .

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

4. *Thermogravimetrie:* Die Thermogramme wurden mit einer Thermowaage SADAMEL aufgenommen.

5. Zur Messung der Infrarotspektren diente ein Beckman-IR9 (Präparation mit KBr -Presslingen und Nujol-Aufschlämmungen). Die äusserst hygroskopischen wasserfreien Verbindungen wurden im Trockenschrank bei 200°C mit Nujol vermischt und präpariert.

6. Die Reflexionsspektren im sichtbaren und ultravioletten Gebiet wurden mit einem Zeiss PMQ-II mit RA-3 und RA-2 aufgenommen.

7. Die magnetischen Momente wurden bei Zimmertemperatur nach Gouy bestimmt; die gemessenen Suszeptibilitäten wurden für die diamagnetischen Anteile korrigiert; Standard: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{HgCo}(\text{NCS})_4$.

8. Darstellung der «zweiwertigen» Kobaltcyanid-Hydrate. – Methode I: Simultanfällung in Stickstoffatmosphäre von 100 ml 0,5M Kobaltchloridlösung in sauerstofffreiem Wasser + 2 ml konz. Salzsäure und 100 ml 1M Kaliumcyanidlösung in sauerstofffreiem Wasser mit der in [5] beschriebenen Apparatur. Vorlage: 250 ml Wasser (siedend oder bei Raumtemperatur). Fällungsdauer: 8 h. Während der Fällung muss durch Zugabe von Salzsäure verhindert werden, dass das pH über 6 steigt. Die Niederschläge werden filtriert, mehrmals mit heissem Wasser gewaschen und über KOH getrocknet. Man erhält würfelförmige Kriställchen mit Kantenlängen von 500 bis 5000 Å.

Methode II: In einem 2-l-Glasgefäß wird eine Lösung von einem halben Mol Kobaltchlorid in sauerstofffreiem Wasser auf 5°C abgekühlt, mit einem Mol flüssiger Blausäure versetzt und hermetisch abgeschlossen stehen gelassen (bis zu 30 Tagen). Es bildet sich langsam eine Fällung. Ein nach ein bis vier Tagen abgetrennter Bodenkörper ist leuchtend gelb, röntgenamorph (Fe -Strahlung) und zersetzt sich schon unter 100°C unter Blausäureentwicklung. Mit zunehmender Verweilzeit im Fällungsgefäß wechselt die Farbe von gelb nach rosa und die anfangs sehr diffusen Röntgen-Reflexe werden schärfer. Nach dreissig Tagen wird durch Filtrieren, Waschen mit Wasser und Trocknen über KOH ein aus würfelförmigen Kriställchen bestehendes Produkt erhalten.

3. Ergebnisse. – 3.1. *Chemische Zusammensetzung.* Das Verhältnis von Cyanid zu Kobalt liegt bei allen unseren Präparaten zwischen 2,2 und 2,4. Der Wassergehalt bewegt sich von 1,75 bis 2,15 H_2O pro Kobalt. Die mit Kaliumcyanid (Methode I) gefällten Produkte enthalten 2 bis 4% Kalium.

Die in wässrigem Milieu hergestellten «zweiwertigen» Kobaltcyanide sind demnach als nichtstöchiometrische Verbindungen zu bezeichnen. Stets ist das Verhältnis von Cyanid zu Kobalt und damit der Oxydationsgrad grösser als zwei. Die Zusammensetzung liegt näher bei $\text{Co}(\text{CN})_{2,4} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ als bei $\text{Co}(\text{CN})_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$; damit ist eine Verwandtschaft der «zweiwertigen» Kobaltcyanide mit $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ [6] ange deutet.

Dass die Darstellung eines reinen zweiwertigen Kobaltcyanids in wässrigem Milieu nicht gelingt, hängt mit der äusserst leichten Oxydierbarkeit von Cyanoko-

baltat(II)-Komplexen zusammen [7] [8]. Da in unserem Fall in sauerstofffreiem Milieu gearbeitet wurde, kommt als Oxydationsmittel Wasser in Frage. Falls überhaupt, lässt sich ein zweiseitiges Kobaltcyanid wohl am ehesten in reduzierenden nichtwässerigen Lösungsmitteln [9] herstellen.

3.2. Elementarzelle und Dichte. Die «zweiseitigen» Kobaltcyanide besitzen eine kubisch-flächenzentrierte Elementarzelle mit einer Kantenlänge von $10,20 \pm 0,02$ Å und eine Dichte von 1,83 bis 1,86 g/cm³. Daraus berechnet sich die Zahl Z der Formeleinheiten $\text{Co}(\text{CN})_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$ pro Elementarzelle zu 6,8 bis 7,1.

In $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ ist die Zahl der Einheiten $\text{Co}(\text{CN})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in der Elementarzelle $6^2/3$. Der Zellinhalt der «zweiseitigen» Cyanide ist somit wenig grösser als der von Kobalt(II)-hexacyanokobaltat(III).

3.3. Thermisches Verhalten. Thermogravimetrische und infrarotspektroskopische Untersuchungen zeigen, dass Entwässerung und nachfolgende Zersetzung nicht scharf getrennt sind (vgl. Fig. 1). Mehrstündiges Erhitzen auf 260°C (RAY & SAHU [2]) bewirkt weitgehende Zersetzung. Ein unzersetztes und praktisch wasserfreies Kobaltcyanid wird durch 30minütiges Erhitzen auf 210°C erhalten.

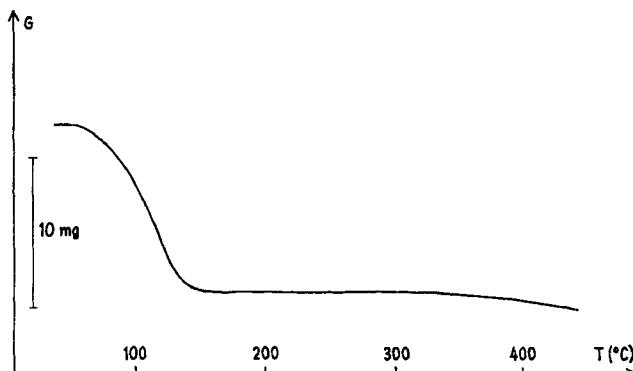


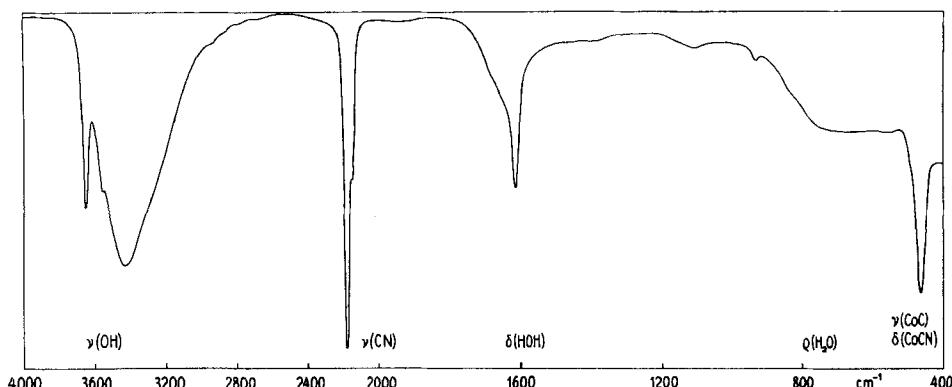
Fig. 1. Thermogramm von $\text{Co}(\text{CN})_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$
Einwaage 59,5 mg; Medium N_2 ; Aufheizgeschwindigkeit 2,5°/Min.

Die kubisch-flächenzentrierte Elementarzelle bleibt beim Entwässern erhalten; die Kantenlänge nimmt dabei um ca. 0,1 Å ab.

Das entwässerte tiefblaue Produkt ist ausserordentlich hygroskopisch; an feuchter Luft wechselt seine Farbe reversibel nach rosa.

3.4. Infrarotspektren. Die starke, scharfe CN-Streckschwingungsbande bei 2175 cm⁻¹ röhrt von einem verbrückten Cyanid-Ion her ($\text{M}-\text{C}-\text{N}-\text{M}'$) [10]. Aus der Lage der $\nu(\text{OH})$ - und $\delta(\text{HOH})$ -Banden sowie dem Auftreten einer $\varrho(\text{H}_2\text{O})$ -Schwingung muss geschlossen werden, dass «zweiseitiges» Kobaltcyanid sowohl zeolithisches wie koordiniertes Wasser enthält. Freie Blausäure, die das hohe CN:Co-Verhältnis bewirken könnte, ist nicht nachzuweisen.

Beim Entwässern verschwinden die $\nu(\text{OH})$ -, $\delta(\text{HOH})$ - und $\varrho(\text{H}_2\text{O})$ -Banden gleichmässig. Die übrigen werden breiter, ohne ihre Lage wesentlich zu verschieben, und die

Fig. 2. IR.-Spektrum von $\text{Co}(\text{CN})_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$ Tabelle 1. Bandenlagen im IR.-Spektrum des «zweiwertigen» Kobaltcyanid-Hydrats
(4000 bis 400 cm⁻¹)

3646	schmal/stark	$\nu(\text{OH})$
3551	schmal/stark	$\nu(\text{OH})$
3410	breit/stark	$\nu(\text{OH})$
2175	schmal/stark	$\nu(\text{CN})$
2147	Schulter	$\nu(\text{CN})$
1650	Schulter	$\delta(\text{HOH})$
1610	schmal	$\delta(\text{HOH})$
930	schwach	Oberton von 460
800 bis unter 400	breit	$\rho(\text{H}_2\text{O})$
460	schmal/stark	$\nu(\text{CoC})$ oder $\delta(\text{CoCN})$

Aufspaltung der CN-Streckschwingung $\nu(\text{CN})$ wird aufgehoben (Schulter bei 2147 cm⁻¹ verschwindet). Bei 620 cm⁻¹ und 660 cm⁻¹ werden zwei Banden sichtbar, die offenbar im Hydrat durch die starke $\rho(\text{H}_2\text{O})$ -Absorption überdeckt sind.

3.5. Elektronenspektren und magnetisches Verhalten. Im ultravioletten Gebiet des Reflexionsspektrums sowohl des Hydrats wie der wasserfreien Verbindung manifestiert sich die Anwesenheit von $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ -Gruppen.

Bandenlagen (kK):	$^1T_{1g}$	$^1T_{2g}$	Bandenlagen (kK):	$^1T_{1g}$	$^1T_{2g}$
$\text{Co}(\text{CN})_x \cdot y\text{H}_2\text{O}^*$)	32,2	41,5	$\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6^*$)	31,8	41,5
$\text{Co}(\text{CN})_x^*$)	33	39,3	$\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ [11]	32,4	39,0

*) Reflexionsspektren, 1:50 verdünnt mit MgO .

Im Sichtbaren zeigt das Spektrum des Hydrats den für oktaedrisch koordinierte Co^{2+} -Verbindungen typischen Verlauf. Als Liganden kommen Stickstoff (N-Ende des Cyanid-Ions) und Sauerstoff (H_2O) in Frage.

Entwässertes Kobaltcyanid $\text{Co}(\text{CN})_x$ ist tiefblau. Die Lage der Banden (7,5; 9,5 (Schulter); 17,2 kK) weist eine gewisse Ähnlichkeit mit den Spektren tetraedrisch koordinierter Co^{2+} -Verbindungen auf. Die gleiche tiefblaue Farbe wird auch beim Er-

Bandenlagen (kJ):	$^4T_{2g}$	$^4A_{2g}$	$^4T_{1g}(P)$
$\text{Co}(\text{CN})_x \cdot y\text{H}_2\text{O}^*$	8,5		20,1
$\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ [11]	8,7	(16,0)	19,4 (21,5)
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ [11]	8,1		21,1

*) Reflexionsspektrum unverdünnt.

hitzen von $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2, z\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2, z\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ und $\text{Ag}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ beobachtet. Da bei den Verbindungen $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ und $\text{Cd}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ tetraedrisch koordinierte Co^{2+} -Ionen ausgeschlossen werden können [6], darf wegen der sehr nahen strukturellen Verwandtschaft geschlossen werden, dass das ebenfalls für $\text{Co}(\text{CN})_x$ gilt. Das Spektrum von $\text{Co}(\text{CN})_x$ muss mit einer unvollständigen Oktaederkoordination des zweiwertigen Kobalts im Zusammenhang stehen: beim Entwässern entstehen aus den $\text{CoN}_{6-y}\text{O}_y$ -Koordinationsoktaedern des Hydrats die Einheiten CoN_{6-y} . Ein Ladungsübertragungsmechanismus ist wegen der grossen Intensität der Banden nicht auszuschliessen.

Aus den gemessenen magnetischen Suszeptibilitäten und der analytischen Zusammensetzung können unter der Annahme, dass die dreiwertigen Kobalt-Ionen als low-spin- $\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6$ -Komplexe vorliegen (Elektronenspektren), die effektiven magnetischen Momente der zweiwertigen Kobalt-Ionen berechnet werden.

«Zweiwertige» Kobaltcyanid-Hydrate: μ_{eff} pro Co^{2+} : 4,9 bis 5,2 B.M.

Die gemessenen magnetischen Momente liegen in der Grössenordnung der Momente von oktaedrisch koordinierten Co^{2+} -high-spin-Komplexen [12]. Damit wird das Resultat der Elektronenspektren bestätigt.

Die in der Literatur aufgeführten Werte für das magnetische Moment von zweiwertigem Kobaltcyanid liegen wesentlich tiefer [2] [13]. Da aus unseren Versuchen hervorgeht, dass in wässrigem Milieu dargestellte «zweiwertige» Kobaltcyanide stets einen höheren Oxydationsgrad aufweisen als zwei, ist anzunehmen, dass auch die obigen Autoren nicht reine zweiwertige Cyanide untersuchten und deshalb kleinere Werte für μ_{eff} erhielten.

3.6. Struktur. Die «zweiwertigen» Kobaltcyanide sind sehr nahe verwandt mit der Verbindung $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2, z\text{H}_2\text{O}$, die – geschrieben als $\text{Co}(\text{CN})_{2,4}, y\text{H}_2\text{O}$ – als Grenzfall der Reihe der nichtstöchiometrischen Verbindungen $\text{Co}(\text{CN})_x, y\text{H}_2\text{O}$ ($x = 2,2$ bis 2,4; $y = 1,75$ bis 2,5) betrachtet werden kann.

Das Prinzip der Kristallstruktur dieser Verbindung $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2, z\text{H}_2\text{O}$ kann wie folgt skizziert werden: Die Elementarzelle (Raumgruppe O_h^5 – $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$) baut sich auf aus $2^{2/3}\text{Co}^{\text{III}}\text{C}_6$ -Gruppen, 4 $\text{Co}^{\text{II}}\text{N}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ -Gruppen und (im Idealfall) 8 H_2O -Molekülen (zeolithisch).

Die zweiwertigen Kobalt-Ionen liegen in 4a (Ecken und Flächenmitten) und die dreiwertigen besetzen zu zwei Dritteln die vierzählige Lage 4b (Kantenmitten und Zentrum) der kubisch-flächenzentrierten Elementarzelle. Die Kohlenstoff- und Stickstoffatome (als Cyanidbrücken) und die Sauerstoffatome der koordinierten Wassermolekülen liegen in 24e (Achtelswürfelkanten). Jeder Achtelswürfel enthält eine Molekel zeolithisches Wasser.

Mit dem Strukturvorschlag von WEISS & ROTHENSTEIN [3] für die «zweiwertigen» Kobaltcyanide sind die Spektren im Sichtbaren und die magnetischen Momente ver-

einbar, aber nicht die Dichte (die auf 6,8 bis 7,1 Formeleinheiten pro Zelle schliessen lässt), die IR.-Spektren (koordiniertes neben zeolithischem Wasser) und die UV.-Spektren ($\text{Co}^{\text{III}}\text{C}_6$ -Gruppen). Da die kubisch-flächenzentrierte Elementarzelle weniger als 8 Kobaltatome enthält, können nicht beide vierzähligen Lagen vollständig mit Co und nicht alle Achtelswürfelkanten mit Cyanid-Ionen besetzt sein: Das dreidimensionale, aus Co-C-N-Co-Brücken aufgebaute Skelett weist Lücken auf, dank denen koordinierte Wasser-Sauerstoffatome die Positionen der fehlenden Kohlenstoff- und Stickstoffatome einnehmen können.

Neben $\text{Co}^{\text{III}}\text{C}_6$ -Gruppen (UV.-Spektren) bauen somit Koordinationseinheiten der folgenden Art das Kristallgitter auf: $\text{Co}^{\text{II}}\text{C}_{6-x}\text{O}_x$ (ev. $\text{Co}^{\text{II}}\text{C}_5$) und $\text{Co}^{\text{II}}\text{N}_{6-y}\text{O}_y$. Vergleiche mit bekannten Co^{2+} -Komplexen lassen vor allem die Möglichkeiten mit $x = 1$, $x = 6$ und $y = 2$ als bevorzugte Einheiten erscheinen [6] [7] [9].

Herrn Dr. H. LEHNER und Herrn A. EGLI (Dr. A. WANDER AG) danken wir für die Ausführung einiger Elementaranalysen, dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS für die finanzielle Unterstützung.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] GMELIN, Handbuch der anorganischen Chemie, Band Co, Teil A und B, 364 (1932).
- [2] P. RÂY & H. SAHU, J. Indian chem. Soc. 23, 161 (1946).
- [3] A. WEISS & W. ROTHENSTEIN, Angew. Chem. 75 (12), 575 (1963).
- [4] J. F. KEGGIN & F. D. MILES, Nature 137, 577 (1936).
- [5] A. LUDI & R. HÜGI, Helv. 50, 1283 (1967).
- [6] A. LUDI & H. U. GÜDEL, Helv. 51, 2006 (1968).
- [7] B. M. CHADWICK & A. G. SHARPE, Advances inorg. Chemistry Radiochemistry 8, 128 (1966).
- [8] K. N. RAYMOND & J. A. IBERS, Inorg. Chemistry 7, 2333 (1968).
- [9] V. GUTMANN & K. H. WEGLEITNER, Mh. Chem. 99, 368 (1968).
- [10] D. F. SHRIVER, S. A. SHRIVER & S. E. ANDERSON, Inorg. Chemistry 4, 725 (1965); 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] LANDOLT-BÖRNSTEIN, «Zahlenwerte und Funktionen», Band II, 9. Teil, 3–103ff.
- [13] R. B. JANES, Physic. Rev. 48, 78 (1935).