

## 237. Kristallstruktur von Cadmium-Kupfer-Hydroxidnitrat, $\text{CdCu}_3(\text{OH})_6(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

von H. R. Oswald

Anorganisch-chemisches Institut der Universität, Rämistrasse 76, 8001 Zürich

Herrn Prof. W. FEITKNECHT zum siebzigsten Geburtstag gewidmet

(26. IX. 69)

*Summary.* The crystal structure of cadmium copper hydroxide nitrate,  $\text{CdCu}_3(\text{OH})_6(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , has been determined from three dimensional single crystal *X*-ray data.

One single elementary cell of the compound has to be of triclinic symmetry, but as either the crystal is built up from such triclinic domains grown together regularly at angles of 120 degrees, or the nitrate groups of the whole crystal are distributed statistically over three possible orientations standing at 120 degree angles respectively to each other, the structure can also be described in the hexagonal system:  $a = 6.522 \pm 0.005 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.012 \pm 0.006 \text{ \AA}$ , space group  $D_{3d}^3 - P\bar{3}m1$ , cell content one formula unit.

Mixed layers (00.1) of Cu and Cd atoms are embedded between layers consisting of the OH groups and one oxygen atom per nitrate group. The nitrate groups extend with their trigonal plane nearly perpendicular to the layers (00.1) and connect them by hydrogen bridges between the remaining two oxygen atoms and OH groups of the next layer. The Cd atoms are coordinated octahedrally by six equidistant OH groups, and the Cu atoms have a strongly distorted octahedral (4 + 2) coordination with four OH groups and two nitrate oxygens. Thermogravimetric measurements allowed to distinguish the crystal water molecule from variable amounts of excess water. The hydrogen bonds between OH groups and nitrate oxygen atoms and the deformation of the nitrate groups were confirmed by infrared spectra.

*1. Einleitung.* Unter den zahlreichen Arbeiten von FEITKNECHT und Mitarbeitern über Hydroxidsalze zweiwertiger Metalle (zusammengefasst in [1]) finden sich auch solche über Doppelhydroxidsalze zweier Metalle. So haben z.B. FEITKNECHT & MAGET Doppelhydroxidchloride des Kupfers mit Nickel, Kobalt, Zink usw. bearbeitet [2]. Die Beschäftigung mit derartigen Verbindungen erscheint einmal vom rein kristallchemischen Standpunkt aus interessant, doch können beispielsweise Doppelhydroxidsalze von Calcium und Aluminium, die sich beim Abbinden aluminathaltiger Zemente bilden, durch Beeinflussung des Erhärtungsprozesses auch eine wichtige praktische Rolle spielen. Doppelhydroxidsalze finden sich weiter als Korrosionsprodukte von Legierungen und als Mineralien, wie zum Beispiel Aurichalcit,  $[(\text{Zn}, \text{Cu})_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2]$ .

Aus Experimenten von MAILHE [3] und später MAGET [4] ist bekannt, dass durch Reaktion von Kupfer(II)-oxid oder Kupfer(II)-hydroxid mit Lösungen der Nitratsalze zweiwertiger Metalle Verbindungen der Zusammensetzung  $3 \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{Me}(\text{NO}_3)_2$  oder  $\text{MeCu}_3(\text{OH})_6(\text{NO}_3)_2$  erhalten werden, wobei Me ein Ion wie  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  oder  $\text{Mn}^{2+}$  darstellt. Die Kristallstrukturen dieser Verbindungen scheinen sich aus der von NOWACKI & SCHEIDEGGER [5] bestimmten Struktur des monoklinen Kupfer(II)-hydroxidnitrats,  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ , herzuleiten, indem im obigen Fall ein Viertel der  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen durch  $\text{Me}^{2+}$  ersetzt sind. Bei Kupfer-kobalt-hydroxidnitraten aus Mischfällungen haben FEITKNECHT & Mitarb. [6] gezeigt, dass sich dieser Ersatz über den

gesamten Bereich von 0 bis 100 Atom-%  $\text{Co}^{2+}$  erstrecken kann, wobei sich allerdings die Konstanten der monoklinen Elementarzelle nicht ganz stetig ändern.

Die Tatsache, dass sich die Verbindung  $\text{CdCu}_3(\text{OH})_6(\text{NO}_3)_2$  deutlich von den analogen Doppelhydroxidnitraten des Kupfers mit den übrigen genannten Metallen unterscheidet, dürfte mit dem grösseren Radius des  $\text{Cd}^{2+}$ -Ions zusammenhängen. MAILHE [3] ordnete der Cadmiumverbindung zwei Kristallwassermolekeln pro Formeleinheit zu, und MAGET [4] schloss aus RÖNTGEN-Pulveraufnahmen auf hexagonale Symmetrie.

Die vorliegende erste vollständige Kristallstrukturbestimmung eines Doppelhydroxidsalzes aus dieser Gruppe bezweckt deshalb neben der Ermittlung der individuellen Koordinationen der  $\text{Cd}^{2+}$ - und  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen zu erklären, warum die Kombination Cd-Cu zu einem Gitter höherer Symmetrie führen kann als das beim reinen monoklinen Kupfer-hydroxidnitrat und den daraus abgeleiteten Cu-Me-Doppelhydroxidnitraten der Fall ist.

**2. Kristalldaten.** Die verwendeten Kristalle waren am Anorganisch-chemischen Institut der Universität Bern während eines Zeitraumes von 15 Jahren auf einem Streifen von hochreinem Kupferblech gewachsen, der in eine gesättigte wässrige Lösung von Cadmiumnitrat eintauchte (Zimmertemperatur). Die langsame Zudiffusion von Sauerstoff durch den Gummistopfen führte zum Wachstum relativ grosser Kristalle, während die rasche Korrosion von Kupfer unter Sauerstoffüberschuss oder die Reaktion von Kupfer(II)-oxid oder -hydroxid in 2M Cadmiumnitrat-Lösung zu mikrokristallinen Pulvern führt. Die Einkristalle stellen blaugrüne, trigonale Nadeln von ca. 0,5 mm Länge und ca. 0,05 mm Durchmesser dar. Sie zeigen eine auffallende Streifung und perfekte Spaltbarkeit parallel der Basisfläche des trigonalen Prismas. Der optische Charakter ist einachsige, positiv.

Elektronenmikroskopische Aufnahmen der feinkristallinen grünblauen Pulver zeigen relativ dicke, trigonale oder hexagonale Plättchen. Die geringe verfügbare Menge an Einkristallen erlaubte keine genauen analytischen Bestimmungen, doch konnte durch Analyse der röntgenographisch völlig analogen mikrokristallinen Präparate das von MAILHE [3] vorgeschlagene Verhältnis  $[\text{Cu}^{2+}]:[\text{Cd}^{2+}]:[\text{NO}_3^-] = 3:1:2$  bestätigt werden. Einzig der Wassergehalt wies Schwankungen auf, indem sehr feinkristalline Pulver bis zu drei, gröber kristalline dagegen nur zwischen ein und zwei Wassermolekeln pro Formeleinheit enthalten. Es wird gezeigt werden, dass nur eine Wassermolekel kristallographisch erfassbar ist, der Rest ist adsorbiert.

WEISSENBERG-Aufnahmen wie auch RÖNTGEN-Pulveraufnahmen und Feinbereichs-Elektronenbeugungen führten auf eine hexagonale Elementarzelle:

$$a = 6,522 \pm 0,005; \quad c = 7,012 \pm 0,006 \text{ \AA}.$$

(NONIUS-GUINIER-Kamera nach DE WOLFF, reinstes KCl als interner Standard). Es traten keine systematischen Auslöschungen auf.

Schwierigkeiten bei der Kristallstrukturbestimmung (vgl. weiter unten) zwangen später zur Wahl einer triklinen Elementarzelle:

$$\begin{aligned} a &= 6,522 \pm 0,005; b = 7,012 \pm 0,006; c = 6,522 \pm 0,005 \text{ \AA} \\ \alpha &= \gamma = 90,0; \quad \beta = 120,0^\circ; \text{Raumgruppe } P\bar{1} \\ V &= 258,3 \text{ \AA}^3; \quad 1 \text{ Formeleinheit } [\text{CdCu}_3(\text{OH})_6(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] \text{ pro Elementarzelle} \\ D_{\text{ber.}} &= 3,52 \text{ g cm}^{-3}; \quad D_{\text{beob.}} = 3,50 \text{ g cm}^{-3} \text{ (pyknometrisch in Dekalin bei } 20,0^\circ\text{C)} \end{aligned}$$

3. *Experimentelles.* Eine trigonale Nadel von 0,4 mm Länge und 0,05 mm Kantenlänge wurde um die Nadelachse, d. h. die triklin  $b$ -Achse, gedreht. Mit  $\text{Cu } K_{\alpha}$ -Strahlung wurden auf einer integrierenden NONIUS-WEISSENBERG-Kamera Multipelfilmaufnahmen der Zonen ( $h0l$ ) und ( $h1l$ ) bis ( $h4l$ ) aufgenommen. Ein ca. 0,2 mm langes Bruchstück einer analogen Nadel wurde für die Aufnahme der ( $hk0$ )-Reflexe verwendet. Die relativen Intensitäten wurden auf einem JOYCE-LOEBL-Doppelstrahl-Mikrodensitometer gemessen. Nach Vornahme der üblichen LP-Korrekturen wurde für die ( $h0l$ )- bis ( $h4l$ )-Intensitäten eine Absorptionskorrektur vorgenommen, indem der Kristall als Zylinder mit  $r = 0,018$  mm angenommen wurde. Mit einem linearen Absorptionskoeffizienten  $\mu = 254 \text{ cm}^{-1}$  ergibt sich  $\mu \cdot r \approx 0,5$ . Die starken Absorptionseffekte auf der ( $hk0$ )-Aufnahme konnten nicht auf einfache Art korrigiert werden. Sie wurde deshalb nur zur Messung der ( $0k0$ )-Intensitäten verwendet, die zusätzlich auch noch aus Pulveraufnahmen unter Vermeidung von Orientierungs- und Absorptionseffekten bestimmt wurden. Die beobachteten Strukturformfaktoren  $|F|_{\text{beob.}}$  wurden im Laufe der Strukturbestimmung auf eine absolute Basis gebracht. Die Berechnung von PATTERSON- und FOURIER-Synthesen erfolgte nach üblichen Methoden. Bei der Strukturformfaktorberechnung wurden die Atomformfaktoren der neutralen Einzelatome nach FORSYTH & WELLS [7] eingesetzt.

4. *Strukturbestimmung und Verfeinerung.* Allgemeine Überlegungen und der Vergleich von Pulveraufnahmen liessen darauf schliessen, dass die Struktur wie diejenige von  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$  aus dem C6- oder  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Typ abzuleiten sei, der eine hexagonale Metallionenschicht mit darüber und darunter liegenden, hexagonal dichtest gepackten Schichten von Hydroxidgruppen aufweist. Eine PATTERSON-Synthese bestätigte diese Annahme. In dieser ersten Phase wurden die hexagonale Indizierung und die Raumgruppe  $D_{3d}^3\text{-}P\bar{3}m1$  verwendet mit 1 Cd in (000) und 3 Cu in  $(1/2, 0, 0)$ ,  $(0, 1/2, 0)$  und  $(1/2, 1/2, 0)$ . Strukturformfaktorberechnungen nur mit den Metallatomen ergaben Werte für den Zuverlässigkeitsindex  $R$  von 24–32% für die einzelnen Zonen und zeigten, dass infolge der speziellen Lagen der Metallatome fast alle Vorzeichen positiv waren. Diese Tatsache blieb mit Ausnahme einiger schwacher Reflexe unverändert, als die Berechnungen unter Hinzunahme mehrerer möglicher OH- und Nitrat-Anordnungen wiederholt wurden. Die beobachteten Strukturformfaktoren konnten deshalb direkt zu FOURIER-Synthesen verwendet werden, welche deutlich sechs OH-Sauerstoffatome in der Lage 6( $i$ ) der trigonalen Raumgruppe anzeigten. Durch deren Hinzunahme fielen die  $R$ -Werte auf 17–23% für ( $h0l$ ) bis ( $h4l$ ). Weitere Maxima auf der FOURIER-Projektion entlang der Nadelachse in  $1/3, 2/3$  bzw.  $2/3, 1/3$  und von etwa der doppelten Intensität eines Sauerstoffatoms wurden je einem übereinanderliegenden O- und N-Atom der Nitratgruppen zugeschrieben, welche dann wie in der Struktur des monoklinen Kupfer-hydroxidnitrats mit ihrer trigonalen Ebene senkrecht zur Metallionenschicht stehen würden. Ein weiterer starker Hinweis für diese Annahme liegt in der Tatsache, dass sowohl die reine Kupfer- als auch die Cadmium-Kupfer-Verbindung positiven Doppelbrechungscharakter aufweisen, was mit parallel den Schichten liegenden Nitratgruppen unvereinbar erscheint. Ein Versuch, die noch fehlenden Nitratsauerstoffatome mit Hilfe von Differenz-FOURIER-Projektionen  $F_{\text{beob.}} - F_{\text{ber.}}$  (nur mit Cd, Cu und OH) aufzufinden, verlief negativ, indem die erwarteten Maxima viel zu wenig intensiv und stark verschmiert auftraten. Es wurde dann festgestellt, dass überhaupt keine trigonale oder hexagonale Raumgruppe existiert, deren Punktlagen die noch fehlenden beiden Sauerstoffatome pro Nitratgruppe wiedergeben könnten, sofern letztere senkrecht zur Metallionenschicht stehen und sinnvolle zwischenatomare Abstände aufweisen sollen. In dieser Phase wurde die trigonale Elementarzelle zugunsten der triklinen verlassen. Die Filme wurden sorgfältig nach Intensitätsdifferen-

zen abgesucht, doch lagen solche stets innerhalb des Messfehlers und waren viel geringer als nach versuchsweisen Strukturfaktor-Berechnungen zu erwarten wäre.

Die Lösung brachten dreidimensionale FOURIER- und Differenz-FOURIER-Synthesen  $F_{\text{beob.}} - F_{\text{ber.}}$  (nur mit Cd, Cu und OH), welche mit dem gesamten Satz von 804 ( $h0l$ ), ( $h1l$ ) bis ( $h4l$ ) und ( $0k0$ )-Reflexen in der triklinen Indizierung ausgeführt wurden. Fig. 1 zeigt eine zusammengesetzte Darstellung aus der dreidimensionalen

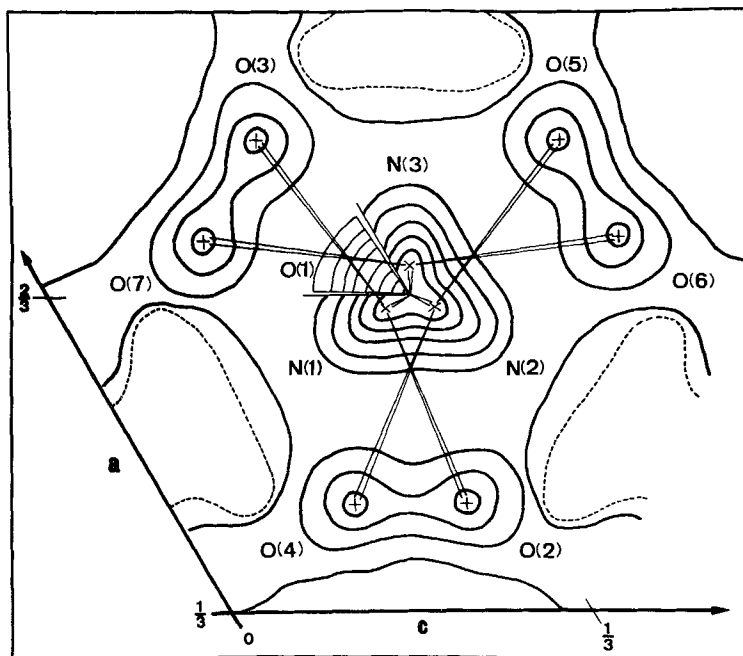


Fig. 1. Zusammengesetzte Darstellung von Schnitten durch die Nitrat-Elektronendichtemaxima der dreidimensionalen Differenz-FOURIER-Synthese ( $F_{\text{beob.}} - F_{\text{ber.}}$  nur mit den Beiträgen von Cd, Cu, (OH) (1–3)), projiziert entlang der triklinen  $b$ -Achse

[O(1) in  $y \approx 0,22$ , N(1–3) in  $y \approx 0,39$ , O(2–7) in  $y \approx 0,50$ ].

Intervalle  $1\text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$  für O(1) und N, beginnend bei  $1\text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ . In der Ebene von O(2–7) ist die Null-Linie gestrichelt und die Intervalle betragen  $1/2\text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ .

Differenz-FOURIER-Synthese, indem Elektronendichte-Schnitte durch die Schwerpunkte der Atome der Nitratgruppe entlang der Nadelachse  $b$  aufeinander projiziert wurden. Anstelle eines Stickstoffatoms oberhalb des O(1)-Atoms ergibt sich ein trigonal deformiertes Maximum, und anstelle der Maxima von zwei weiteren Sauerstoffatomen finden sich in trigonaler Anordnung sechs Maxima von je ungefähr einem Drittel der Höhe eines Sauerstoffatoms. Demnach stehen die Nitratgruppen in der Tat annähernd senkrecht zur Metallionenschicht, sind aber statistisch auf drei in Winkeln von  $120^\circ$  zueinander stehende Positionen verteilt. Eine einzelne Elementarzelle der Verbindung kann nur in der triklinen Symmetrie beschrieben werden, und es stellt sich die Frage, ob Schichten oder Blöcke dieser triklinen Elementarzellen in so regelmässiger Weise unter  $120^\circ$ -Winkeln miteinander verwachsen sind, dass

trigonale Symmetrie vorgetäuscht wird, oder ob die Nitratgruppen einfach durch den ganzen Kristall hindurch statistisch über die drei Lagen verteilt sind. Wir neigen eher zu der letzteren Ansicht, was die Wahl der anfänglich angenommenen trigonalen Elementarzelle rechtfertigen würde. Ausserdem zeigte die dreidimensionale Differenz-FOURIER-Synthese ein in einem weiteren ganzen Sauerstoffatom entsprechendes Maximum in  $0, 1/2, 0$  an, das der noch fehlenden Kristallwassermolekel entspricht.

Die folgenden Strukturfaktor-Rechnungen mit allen Atomen (ohne Wasserstoff) und Verfeinerungen mit FOURIER- und «trial and error»-Methoden brachten eine starke Abnahme des Zuverlässigkeitsindex  $R$ . Die Schlusswerte lauten wie folgt:

$(h0l)$ : 8,5%,  $(h1l)$ : 11,3%,  $(h2l)$ : 10,9%,  $(h3l)$ : 11,6%,  $(h4l)$ : 12,8%,  $(0k0)$ : 9,4%.

Alle Reflexe: 11,1%.

Das Strukturfaktor-Rechenprogramm erlaubte die Zuordnung individueller, isotroper Temperaturfaktoren für jede Atomsorte, die durch «trial and error» variiert wurden. Beste Werte in  $\text{\AA}^2$ : Cd 1,0; Cu 1,4; O 1,6; N 1,4. Während der Struktur-

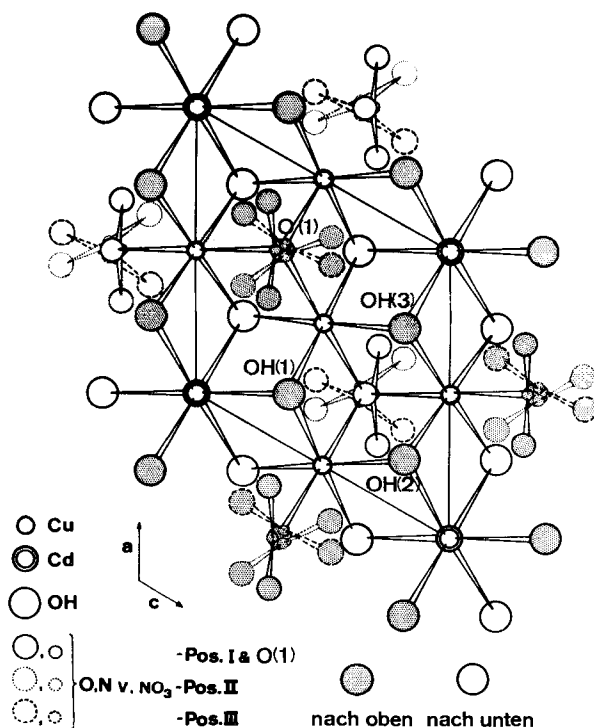


Fig. 2. Projektion der Kristallstruktur von  $\text{CdCu}_3(\text{OH})_6(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  entlang der triklinen  $b$ -Achse (Die  $\text{O}(\text{H}_2\text{O})$  in  $0, 1/2, 0$  wurden der Klarheit halber weggelassen.)

bestimmung wurden starke Hinweise dafür gefunden, dass insbesondere die Cd-Atome bevorzugt senkrecht zur Schicht der Metallatome schwingen. Eine analoge Beobachtung wurde von PETCH [8] bei der Kristallstrukturbestimmung an  $\text{Ca}(\text{OH})_2$

gemacht, wo die Ca-Atome eine ganz analoge Koordination aufweisen wie die Cd-Atome in der vorliegenden Struktur.

Tab. 1 enthält die endgültigen Atomlagen und -parameter der Struktur in der triklinen bzw. trigonalen Raumgruppe, und in Tab. 2 sind die beobachteten und berechneten Strukturformfaktoren  $F$  enthalten. Die geschätzten Standardabweichungen der Bindungslängen betragen:

$$\text{Cu}, \text{Cd}-\text{OH} \pm 0,02 \text{ \AA}; \text{N}-\text{O}, \text{O}-\text{O} \pm 0,06 \text{ \AA}; \text{O}-\text{OH}, \text{O}-\text{O}(\text{H}_2\text{O}) \pm 0,04 \text{ \AA}.$$

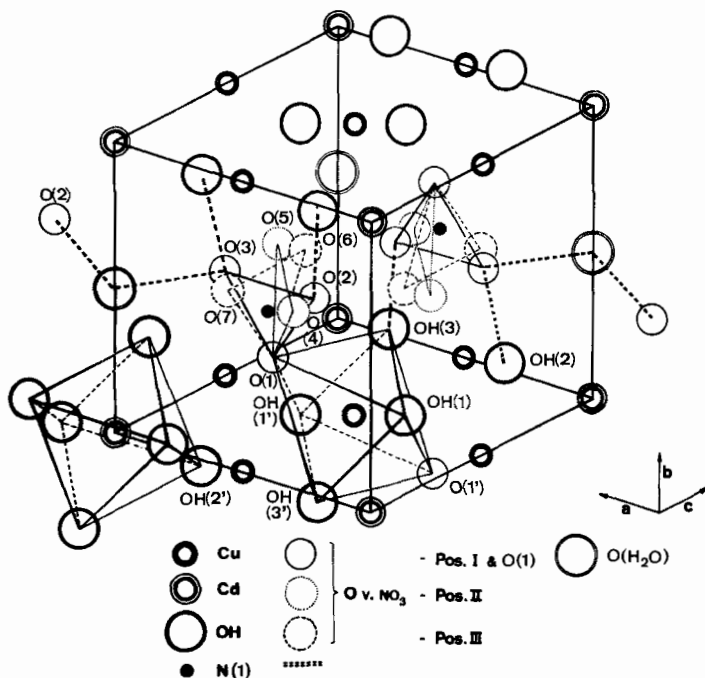


Fig. 3. Dreidimensionale Ansicht der Kristallstruktur von  $\text{CdCu}_3(\text{OH})_6(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  in Parallelprojektion zwecks Darstellung der Nitratgruppen und Kristallwassermolekeln mit ihren Wasserstoffbrücken (====, gezeichnet für Pos. I)

N(2) und N(3) der Klarheit halber weggelassen

5. Beschreibung der Struktur (vgl. Fig. 2 und 3). Die Struktur ist aufgebaut aus hexagonalen Schichten von Cu-Atomen, von denen jedes vierte durch ein Cd-Atom ersetzt ist. Oberhalb und unterhalb dieser Schichten befinden sich ebenfalls hexagonale Schichten von OH-Gruppen, wie in der Struktur von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  oder  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  im C6-Typ, wobei jedoch im vorliegenden Fall jede vierte OH-Gruppe fehlt und die OH-Schichten so deformiert sind, dass jedes Cd-Atom von sechs gleich weit entfernten OH in Form eines längs der trigonalen Achse gestauchten Oktaeders umgeben ist, während um die Cu-Atome in bedeutend kürzerem Abstand vier gleich weit entfernte OH ein Rechteck bilden. Oberhalb und unterhalb der Lücken in den OH-Schichten befinden sich die O(1)-Atome der Nitratgruppen, wodurch eine für das zweiwertige Kupfer typische, stark deformiert-oktaedrische Koordination mit 4 kurzen und 2

langen Abständen zustande kommt. Von den O(1)-Atomen aus erstrecken sich die planaren Nitratgruppen fast senkrecht zu den Metall- bzw. OH-Schichten. Position I für die annähernd trigonalen Nitratgruppen lautet: O(1)-N(1)-O(2), O(3); eine zweite Möglichkeit ist O(1)-N(2)-O(4), O(5), und die dritte O(1)-N(3)-O(6), O(7). Innerhalb einer Elementarzelle kann nur einer der drei Fälle verwirklicht sein, was auf trikliner Symmetrie führt, doch da die drei Möglichkeiten völlig äquivalent sind, resultiert entweder durch gleichmässige Verwachsung solcher trikliner Schichten oder Blöcke in Winkeln von  $120^\circ$  oder wahrscheinlicher durch völlig statistische Besetzung der drei möglichen Nitratpositionen im ganzen Kristall eine trigonale Symmetrie. Die Situation könnte auch als eine gehinderte Präzession der Nitratgruppen um O(1) beschrieben werden, gehindert durch die Möglichkeit der Bildung von Wasserstoff-Brückenbindungen der anderen beiden Nitratsauerstoffatome zu OH-Gruppen, die ihnen in der benachbarten Schicht gegenüberstehen: O(2)-(OH) (3') und O(3)-(OH) (2') für Pos. I; O(4)-(OH) (3') und O(5)-(OH) (1') für Pos. II; O(6)-(OH) (1') und O(7)-(OH) (2') für Pos. III. Die Sauerstoffatome O(2) bis O(7) der nach oben bzw. unten zwischen die OH-Schichten ragenden Nitratgruppen treffen sich zu einer leicht gewellten Schicht in der Zellmitte, die auch das Sauerstoffatom des Kristallwassers, O(H<sub>2</sub>O), enthält.

Die Struktur kann auch aus Hauptschichten [CdCu<sub>3</sub>(OH)<sub>6</sub>] mit gestauchten Oktaedern um Cd und leicht rechteckig verzerrten Quadraten um Cu aufgebaut gedacht werden. Diese positiv geladenen Schichten werden durch die Nitrat-Anionen zusammengehalten, welche die (4+2)-Koordination des Cu vervollständigen und die Schichten gegenseitig durch Wasserstoffbrücken verbinden. Diese letzteren dürften für die Tendenz zur Bildung langer trigonaler Nadeln verantwortlich sein, während viele verwandte, ebenfalls in Schichtengittern kristallisierende Verbindungen, insbesondere die Hydroxide von Mg und Cd im C6-Typ, auf Grund der fehlenden Wasserstoffbrücken sehr dünne Plättchen parallel der Schichtebene bilden. Die vergleichsweise geringe Stärke der Wasserstoffbrücken erklärt die beobachtete gute Spaltbarkeit der Nadeln senkrecht zu ihrer Längsachse. Die Schreibweise [CdCu<sub>3</sub>(OH)<sub>6</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O] entspricht dem Aufbau der Verbindung sehr gut und ist der Formel [3Cu(OH)<sub>2</sub>·Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O] unbedingt vorzuziehen.

Tab. 3 enthält die Bindungslängen und -winkel. Der Cd-OH-Abstand ist mit 2,27 Å nur unwesentlich kürzer als die Summe der Ionenradien (2,30 Å). Der Abstand der vier kurzen Cu-OH-Bindungen stimmt mit 2,03 Å gut mit entsprechenden Werten aus anderen Kupferhydroxidsalzen überein: 2,02 und 2,00 Å in Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl, Atacamit (WELLS [9]), oder Abstände zwischen 1,92 und 2,09 Å im analog zusammengesetzten Bromid und Jodid, die im Botallackit-Typ kristallisieren (OSWALD *et al.* [10]). Der lange Cu-O(1)-Abstand (2,43 Å) stimmt ebenfalls mit entsprechenden Literaturangaben überein: Cu-OH 2,36 Å in Atacamit (WELLS [9]); 2,41 bzw. 2,45 Å in Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Br bzw. Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>J (OSWALD *et al.* [10]); Cu-O 2,41 und 2,71 Å in Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Malachit (WELLS [11]); Cu-O 2,59 Å in Cu(OH)JO<sub>3</sub>, Salesit (GHOSE [12]).

Innerhalb der Nitratgruppen ist der N(1)-O(1)-Abstand mit 1,22 Å deutlich kürzer als die beiden anderen, symmetrisch angeordneten N-O-Bindungen (1,32 Å). Der erste Abstand entspricht genau demjenigen, der für freie Nitrat-Ionen in NaNO<sub>3</sub> von SASS *et al.* [13] bestimmt wurde: 1,218 Å. Nach einer Zusammenstellung von ADDISON & SUTTON [14] liegen beide N-O-Abstände im Bereich der an anderen Strukturen von

Nitraten gefundenen Werte. Dem Unterschied darf angesichts der beschränkten Genauigkeit der vorliegenden Strukturbestimmung keine zu grosse Bedeutung beigegeben werden, doch macht die verschiedene Koordination von O(1) an Cu bzw. der anderen beiden O an Protonen von OH-Gruppen diese Tatsache durchaus verständlich (vgl. Abschnitt 7, IR.-Spektren).

Die Wassermolekel liegt zwischen zwei  $\text{Cd}(\text{OH})_6$ -Oktaedern. Bei jeder der drei möglichen Nitrat-Positionen ergeben sich zwei symmetrisch liegende, kurze Abstände zwischen  $\text{O}(\text{H}_2\text{O})$  und Nitrat-Sauerstoffatomen von 2,69 Å, und der Winkel  $\text{O}(\text{NO}_3)\text{-O}(\text{H}_2\text{O})\text{-O}(\text{NO}_3)$  beträgt  $106,3^\circ$ . Wenn die H-Atome des Wassers gegen diese Nitrat-Sauerstoffatome gerichtet sind, liegen sie in einer Ebene nahezu parallel den Schichten, und es ergibt sich eine plausible, annähernd tetraedrische Ladungsverteilung um  $\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ .

6. *Vergleich der Struktur mit derjenigen von  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ .* Die Struktur von monoklinem  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$  (NOWACKI & SCHEIDEGGER [5]) ist der hier bestimmten ganz ähnlich, indem sie ebenfalls Schichten von Metallatomen mit darüber und darunter liegenden OH-Schichten enthält, in denen  $1/4$  der OH-Gruppen durch senkrecht zu den Schichten stehende Nitratgruppen ersetzt sind. FEITKNECHT [1] hat allgemein gezeigt, wie die Strukturen der Verbindungen  $\text{Me}_2(\text{OH})_3\text{X}$  durch geordneten Ersatz von  $\text{OH}^-$  durch Anionen X wie  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  und anderen aus dem C6-Typ hergeleitet werden können. Es sind grundsätzlich zwei Anordnungen der Anionen möglich, von denen die erste zu Schichten rhombischer Symmetrie führt, die durch eine leichte Neigung der dritten Achse die monoklinen Strukturen von  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Br}$ ,  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{J}$  (OSWALD *et al.* [10]),  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$  u. a. bilden. In diesem Fall werden die vier Metallatome der Schicht auf zwei kristallographisch verschiedene Zweierlagen verteilt. Die andere mögliche Anordnung führt zu einer trigonalen Elementarzelle, und die vier Metallatome müssen sich auf eine kristallographische Einerlage und eine Dreierlage verteilen. Dieser zweite Fall ist in der vorliegenden Struktur verwirklicht. Bei der ersten Anordnung müssten beispielsweise ein Cd und ein Cu-Atom statistisch auf eine Zweierlage verteilt sein, doch wären dann die individuell bevorzugten, stark verschiedenen Koordinationen um Cd bzw. Cu nicht gewährleistet. Dies ist jedoch sehr leicht möglich in der zweiten Anordnung. Es wird so auch verständlich, weshalb Metall-Ionen von ähnlicher Grösse wie das zweiwertige Kupfer, z. B. Kobalt, die in der Einleitung erwähnten nichtstöchiometrischen Kupfer-kobalt-hydroxidnitratre im monoklinen Gittertyp bilden können, während im Fall des Cadmiums eine stöchiometrisch zusammengesetzte Verbindung entsteht.

7. *Ergänzende Infrarot- und Thermogravimetrie-Untersuchungen.* Das IR.-Absorptionsspektrum zeigt zwei  $\nu_{\text{O-H}}$  Schwingungen. Diejenige bei  $3580\text{ cm}^{-1}$  ist scharf und entspricht einer praktisch freien OH-Gruppe mit einem Abstand von 3 Å oder mehr zu einem anderen Sauerstoffatom. In der Tat ist eine der drei kristallographisch verschiedenen OH-Gruppen nach der Strukturbestimmung stets frei von Wasserstoffbrückenbindungen zu einem Nitratsauerstoffatom oder zu  $\text{O}(\text{H}_2\text{O})$  [für Nitrat in Pos. I ist es z. B.  $(\text{OH})(1)$ ]. Die andere  $\nu_{\text{O-H}}$ -Absorption hat ein breites Maximum zwischen  $3250$  und  $3450\text{ cm}^{-1}$ , entsprechend einer Wasserstoffbrücken-Bindungslänge von  $2,70$  bis  $2,75\text{ Å}$ . Diese Grössenordnung stimmt gut überein mit den für die Abstände  $\text{O}(\text{H}_2\text{O})\text{-Nitratsauerstoff}$  bzw.  $\text{OH-Nitratsauerstoff}$  gefundenen Werten ( $2,69$  bzw.  $2,74\text{ Å}$ ). Eine schwache, breite Bande bei  $1620\text{ cm}^{-1}$  ist der Deformations-



schwingung  $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$  der Wassermolekel zuzuordnen. Die intensivste Absorption des Spektrums stellt die Valenzschwingung  $\nu_3$  der Nitratgruppe dar. Sie ist infolge der Deformation der Nitratgruppe in drei Maxima bei 1352, 1385 und 1415  $\text{cm}^{-1}$  aufgespalten, während eine rein ionische Nitratgruppe (z.B. in  $\text{KNO}_3$ ) nur ein einziges Maximum bei 1390  $\text{cm}^{-1}$  zeigt (vgl. ADDISON & SUTTON [14]). Auch das starke Erscheinen der normalerweise IR.-inaktiven symmetrischen Valenzschwingung  $\nu_1$  bei 1050  $\text{cm}^{-1}$  steht mit der Deformation der Nitratgruppe in Zusammenhang. Zwischen IR.-Spektrum und Strukturbestimmung bestehen demnach keine Widersprüche.

Zur Abklärung der Tatsache, dass in der Strukturbestimmung nur eine Wassermolekel, analytisch aber schwankende Werte bis zu mehr als zwei Wassermolekeln pro Formeleinheit gefunden wurden, haben wir die Verbindung thermogravimetrisch untersucht. Unter milden Bedingungen ( $\text{CaCl}_2$ , Druck zwischen 720 und 20 Torr) getrocknete Präparate verlieren auf der Thermowaage zwischen 40 und 150°C stetig an Gewicht. Der Gewichtsverlust erreicht für sehr feinkristalline, bei Zimmertemperatur hergestellte Präparate bis zu 5,8%, entsprechend nahezu zwei Wassermolekeln pro Formeleinheit. Bei 100°C unter der Mutterlauge gealterte, grobteilige Proben verlieren nur 1–1,5% an Gewicht, entsprechend 0,4–0,5  $\text{H}_2\text{O}$ . Die gleichen Wassermengen können den Präparaten auch durch scharfes Trocknen im Hochvakuum über  $\text{P}_2\text{O}_5$  entzogen werden. Dabei wird die  $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ -Absorption im IR. zwar schwächer, ohne jedoch ganz zu verschwinden. Beim weiteren Erhitzen in der Thermowaage erfolgt zwischen 180 und 190°C die Abgabe einer weiteren Wassermolekel und bei 230° die vollständige Zersetzung unter Schwarzfärbung. Für sehr feinkristalline Proben fallen jedoch diese beiden Stufen bei ca. 180°C weitgehend zusammen.

Tabelle 1. *Atomlagen und Atomparameter in der triklinen bzw. trigonalen Raumgruppe*

Raumgruppe $C_1 - P\bar{1}$					Raumgruppe $D_{3d}^3 - P\bar{3}m1$							
1	Cd	$a$	0,	0,	0	1	Cd	$a$	0,	0,	0	
1	Cu(1)	$b$	0,	0,	1/2	3	Cu	$c$	1/2,	0,	0	usw.
1	Cu(2)	$d$	1/2,	0,	0							
1	Cu(3)	$f$	1/2,	0,	1/2							
2	(OH) (1)	$i$	$x, y, z;$	$\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$	6	OH	$i$	$x,$	$2x,$	$z$	usw.	
			$x:$	$y:$								$z:$
			0,182	0,135								0,364
2	(OH) (2)	$i$	0,182	0,135	0,818	6	N/3 = 2 N	$i$	$x = 0,182$	$z = 0,135$		
2	(OH) (3)	$i$	0,636	0,135	0,818							
2	N(1)/3	$i$	0,649	0,389	0,298							
2	N(2)/3	$i$	0,649	0,389	0,351	2	O(1)	$d$	1/3,	2/3,	$z;$	
2	N(3)/3	$i$	0,702	0,389	0,351							
2	O(1)	$i$	0,666	0,218	0,333							
											$\bar{z}$	$z = 0,782$
2	O(2)/3	$i$	0,469	0,486	0,283	12	O/3 = 4 O	$j$	$x,$	$y,$	$z$	usw.
2	O(3)/3	$i$	0,814	0,486	0,283							
2	O(4)/3	$i$	0,469	0,486	0,186							
2	O(5)/3	$i$	0,814	0,486	0,531							
2	O(6)/3	$i$	0,717	0,486	0,531							
2	O(7)/3	$i$	0,717	0,486	0,186							
1	O(H <sub>2</sub> O)	$c$	0,	1/2,	0	1	O(H <sub>2</sub> O)	$b$	0,	0,	1/2	

Tabelle 2. Beobachtete und berechnete Struktur faktoren  $F$  (trigonale Indizierung)

hk.l	F  beob.	$F_{\text{ber.}}$	hk.l	F  beob.	$F_{\text{ber.}}$	hk.l	F  beob.	$F_{\text{ber.}}$	hk.l	F  beob.	$F_{\text{ber.}}$	hk.l	F  beob.	$F_{\text{ber.}}$	hk.l	F  beob.	$F_{\text{ber.}}$
01.0	6	6	10.1	33	31	70.1	5	4	42.2	50	46	25.3	7	5	20.4	97	89
02.0	78	80	11.1	6	- 5				43.2	10	10				21.4	12	10
03.0	20	16	12.1	5	2				44.2	32	30	30.3	17	20	22.4	51	45
04.0	64	64	13.1	15	16	01.2	41	39				31.3	13	16	23.4	14	16
05.0	20	17	14.1	11	9	7 02.2	124	122	50.2	16	13	32.3	6	6	24.4	45	41
06.0	51	56	15.1	8	9	03.2	6	- 4	51.2	10	10	33.3	5	7	25.4	13	15
07.0	7	6	16.1	7	7	04.2	65	63	52.2	14	14	34.3	7	6			
						05.2	10	10	53.2	9	12				30.4	16	16
11.0	39	36	20.1	59	60	06.2	37	41				40.3	72	62	31.4	11	12
12.0	30	29	21.1	22	18	07.2	14	16	60.2	38	39	41.3	8	7	32.4	11	13
13.0	11	7	22.1	80	86				61.2	12	15	42.3	41	43	33.4	11	13
14.0	16	19	23.1	9	7	10.2	5	0				43.3	6	5	34.4	7	6
15.0	12	9	24.1	46	55	11.2	13	14	70.2	6	6						
16.0	6	7	25.1	<4	0	12.2	27	31				50.3	7	5	40.4	66	56
						13.2	13	10	01.3	21	17	51.3	9	8	41.4	15	17
22.0	102	106	30.1	14	13	14.2	14	15				52.3	10	12	42.4	52	49
23.0	6	7	31.1	12	9	15.2	8	11	02.3	114	102				43.4	<4	2
24.0	46	45	32.1	8	7	16.2	7	9	03.3	13	16	60.3	29	30			
25.0	9	13	33.1	8	5				04.3	56	52	61.3	8	10	50.4	7	7
26.0	28	28	34.1	11	10	20.2	80	79	05.3	6	4				51.4	5	4
			35.1	9	7	21.2	16	20	06.3	29	30				52.4	11	11
33.0	18	19				22.2	73	63				01.4	14	19	60.4	34	32
34.0	14	13	40.1	73	72	23.2	25	25	10.3	7	9						
35.0	7	9	41.1	<4	0	24.2	58	57	11.3	10	12	02.4	80	72			
			42.1	35	35	25.2	<4	5	12.3	<4	1	03.4	11	15			
44.0	41	42	43.1	14	17				13.3	7	7	04.4	72	68			
			44.1	34	35	30.2	20	15	14.3	11	11	05.4	<4	1	00.1	121	113
						31.2	21	20	15.3	7	9	06.4	33	33	00.2	143	132
01.1	14	14	50.1	12	12	32.2	6	8	16.3	4	7				00.3	52	46
02.1	122	129	51.1	15	17	33.2	8	11				10.4	9	4	00.4	78	77
03.1	<4	1	52.1	9	9	34.2	9	10	20.3	93	84	11.4	19	22	00.5	56	56
04.1	46	39	53.1	4	2	35.2	11	12	21.3	7	- 6	12.4	13	16	00.6	55	67
05.1	17	20							22.3	52	52	13.4	7	10	00.7	39	45
06.1	38	42	60.1	37	42	40.2	90	83	23.3	16	16	14.4	12	14	00.8	42	52
07.1	7	7	61.1	5	5	41.2	6	7	24.3	44	49	15.4	7	9			

Diese Resultate zeigen klar, dass zweierlei Arten von Wasser vorhanden sind: Eine relativ stark gebundene Wassermolekel, die der kristallographisch gefundenen entspricht und erst bei 180–190°C, d. h. erst knapp vor der Zersetzung der Verbindung abgegeben wird, und bei kristallinen Präparaten zwischen 0,5 und eine, bei sehr feinteiligen bis zu zwei weitere, locker gebundene Wassermolekeln, welche im Hochvakuum schon bei Zimmertemperatur, unter Atmosphärendruck zwischen 40 und 150°C zeolithisch abgegeben werden. Es ist so leicht verständlich, dass MAILHE [3] unter mittleren Bedingungen getrocknete Präparate als mit zwei Wassermolekeln kristallisierend beschrieben hat.

Tabelle 3. Zwischenatomare Abstände und Winkel

*Innerhalb des Oktaeders um Cd:*

Cd-(OH) (1), Cd-(OH) (2), Cd-(OH) (3)	2,27 Å (6 ×)
(OH) (1)-(OH) (2), (OH) (1)-(OH) (3), (OH) (2)-(OH) (3)	3,56 Å (6 ×)
(OH) (1)-(OH) (2'), (OH) (1)-(OH) (3'), (OH) (2)-(OH) (3')	2,80 Å (6 ×)
∠ (OH) (1)-Cd-(OH) (2), ∠ (OH) (1)-Cd-(OH) (3), ∠ (OH) (2)-Cd-(OH) (3)	103,7° (6 ×)
∠ (OH) (1)-Cd-(OH) (2'), ∠ (OH) (1)-Cd-(OH) (3'), ∠ (OH) (2)-Cd-(OH) (3')	76,3° (6 ×)

*Innerhalb des Oktaeders um Cu:*

Cu(3)-(OH) (1), Cu(3)-(OH) (3)	2,03 Å (4 ×)
Cu(3)-O(1) (Nitrat)	2,43 Å (2 ×)
(OH) (1)-(OH) (3)	2,96 Å (2 ×)
(OH) (1)-(OH) (3')	2,80 Å (2 ×)
(OH) (1)-O(1), (OH) (3)-O(1)	3,32 Å (4 ×)
(OH) (1)-O(1'), (OH) (3)-O(1')	3,01 Å (4 ×)
∠ (OH) (1)-Cu(3)-(OH) (3)	93,3° (2 ×)
∠ (OH) (1)-Cu(3)-(OH) (3')	86,7° (2 ×)
∠ (OH) (1)-Cu(3)-O(1), ∠ (OH) (3)-Cu(3)-O(1)	95,6° (4 ×)
∠ (OH) (1)-Cu(3)-O(1'), ∠ (OH) (3)-Cu(3)-O(1')	84,4° (4 ×)

Cu(1) und Cu(2) sind analog koordiniert.

*Nitratgruppen: Position I*

N(1)-O(1)	1,22 Å
N(1)-O(2), N(1)-O(3)	1,32 Å
O(1)-O(2), O(1)-O(3)	2,21 Å
O(2)-O(3)	2,25 Å
∠ O(1)-N(1)-O(2), ∠ O(1)-N(1)-O(3)	121,3°
∠ O(2)-N(1)-O(3)	117,3°
∠ O(2)-O(1)-O(3)	61,2°
∠ O(1)-O(2)-O(3), ∠ O(1)-O(3)-O(2)	59,4°

Die Positionen II und III sind gleichwertig.

*Wasserstoffbrücken: für Nitrat in Position I*

O(2)-(OH) (3'), O(3)-(OH) (2')	2,74 Å
O(H <sub>2</sub> O)-O(3), O(H <sub>2</sub> O)-O(2) (benachbarte Zelle)	2,69 Å
∠ O(2)-O(H <sub>2</sub> O)-O(3)	106,3°
O(H <sub>2</sub> O)-(OH) (1)	3,28 Å

Für Positionen II und III sind die Abstände und Winkel analog.

*O-O-Abstände zwischen verschiedenen Nitratgruppen:*

2,60 und 3,20 Å

*Cu-Cu und Cu-Cd innerhalb der Schichten:*

3,26 Å

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] W. FEITKNECHT, Fortschr. chem. Forsch. 2, 670 (1953).
- [2] W. FEITKNECHT & K. MAGET, Helv. 32, 1653 (1949).
- [3] A. MAILHE, Ann. Chim. physique 27, 362 (1902).
- [4] K. MAGET, Diss. Univ. Bern, 1948.
- [5] W. NOWACKI & R. SCHEIDEGGER, Helv. 35, 375 (1952).
- [6] W. FEITKNECHT, A. KUMMER & J. W. FEITKNECHT, Ber. XVI. IUPAC-Kongress, 243, Sedes, Paris 1957.
- [7] J. B. FORSYTH & M. WELLS, Acta crystallogr. 12, 412 (1959).
- [8] H. E. PETCH, Acta crystallogr. 14, 950 (1961).
- [9] A. F. WELLS, Acta crystallogr. 2, 175 (1949).
- [10] H. R. OSWALD, Y. JITAKA, S. LOCCHI & A. LUDI, Helv. 44, 2103 (1961).
- [11] A. F. WELLS, Acta crystallogr. 4, 200 (1951).
- [12] S. GHOSE, Acta crystallogr. 15, 1105 (1962).
- [13] R. L. SASS, R. VIDALE & J. DONOHUE, Acta crystallogr. 10, 567 (1957).
- [14] C. C. ADDISON & D. SUTTON, Progress inorg. Chemistry 8, 195 (1967).

## 238. Darstellung und spektroskopische Untersuchungen von Kupferkomplexen mit verschiedenen Mikrostrukturen. II

### Stereochemie und Elektronentransferspektren von Halogeno-Stickstoffbasen-Kupfer(II)-Komplexen

von W. Ludwig und F. Gasser

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Zürich

(27. IX. 69)

*Zusammenfassung.* Es werden die Elektronenspektren oberhalb der Ligandenfeldübergänge von  $\text{CuL}_2\text{X}_2$ -Komplexen unidentater Stickstoffbasen mitgeteilt. Es wird der Zusammenhang zwischen Stereometrie und den Elektronentransferübergängen beschrieben und diskutiert, sowie ein Vorschlag für die Indizierung der Absorptions- und Reflexionsspektren gemacht. Die Untersuchungsergebnisse machen wahrscheinlich, dass neben den ligandinternen  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen bei den Pyridinbasen-Komplexen Elektronentransferübergänge vom Typ  $\text{X} \rightarrow \text{M}$ , aber keine «inversen» Elektronentransferübergänge  $\text{M} \rightarrow \pi^*(\text{L})$  auftreten.

**1. Einleitung.** – In der vorangegangenen Arbeit [1] berichteten wir unter anderem über die Ligandenfeldspektren von  $\text{CuL}_2\text{X}_2$ -Komplexen, deren Stereometrie durch Substituenten an der Stickstoffbase L sich so beeinflussen lässt, dass planare bis gestauchte tetraedrische Komplextelchen erhalten werden können. Wir untersuchten nun die Elektronenspektren dieser Komplexe im Bereich höherer Übergangsenergie bis zur Grenze des mit gewöhnlichen Mitteln erfassbaren UV.-Bereichs, um den Zusammenhang zwischen Stereochemie und Elektronentransferbanden zu studieren. Von der Möglichkeit die Stereometrie stufenweise verändern zu können sowie von einem Vergleich von Komplexen mit und ohne ligandinternem  $\pi$ -System versprochen wir uns einigen Aufschluss über die Art der in Frage kommenden Übergänge. Zu erwarten waren neben den ligandinternen  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen bei den Pyridinbasen-Komplexen vor allem Elektronentransferübergänge vom Typ  $\text{X} \rightarrow \text{M}$ . Die zu diesen gehörenden angeregten Zustände sollten im wesentlichen durch eine vollbesetzte