

Kristallographische Daten einiger Nitroprussiate

L. A. GENTIL, E. J. BARAN und P. J. AYMUNO

La Plata (Argentinien), Cátedra de Química Inorgánica,
Facultad de Ciencias Exactas. Universidad Nacional de
La Plata

(Z. Naturforschg. 23 b, 1264 [1968]; eingegangen am 12. Juni 1968)

Kürzlich wurden einige Nitroprussiate verschiedener zweiwertiger Metalle beschrieben¹, die z. T. schon früher bekannt zu sein schienen, jedoch scheinbar nicht näher untersucht wurden^{2,3}. Von diesen Verbindungen stellten wir die entsprechenden Mangan-, Eisen-, Kobalt-, Nickel- und Zink-Salze her um deren Eigenschaften näher zu überprüfen. Die Herstellung geschieht sehr einfach, durch Vermischung von Lösungen der entsprechenden Metall(II)-Sulfate oder Chloride mit einer Natrium-Nitroprussiatlösung¹.

Die durchgeführten chemischen Analysen bewiesen einwandfrei, daß alle genannten Komplexe zwei Mole Wasser enthalten, genau wie es von KHAN und AHMAD¹ aufgezeigt wurde, obwohl bei früheren Arbeiten für die entsprechenden Fe(II)-, Ni- und Co(II)-³ sowie Zn⁴-Salze andere Wassergehalte angegeben wurden.

Als erster Teil dieser Untersuchung wurden die Kristallstrukturen der fünf obengenannten Verbindungen untersucht, wobei die Pulvermethode (Debye-Scherrer) benutzt wurde, unter Verwendung von Ni-filtrierter Kupfer-K α -Strahlung. Als Eichsubstanz wurde NaCl verwendet.

Alle untersuchten Verbindungen erwiesen sich als kubisch, und die systematischen Auslöschungen erwiesen sich für zentrierte Würfelfächensymmetrie charakteristisch, und somit sind diese Verbindungen mit dem Ferro- und Ferricyanid strukturell verwandt^{5,6}.

In Tab. 1 werden die gemessenen Werte für die Würfelfkanten (*a*) der Elementarzellen angegeben sowie auch die berechneten und gefundenen Dichten. Letztere wurden bei 20 °C pyknometrisch, mittels Benzol, bestimmt.

Alle Elementarzellen enthalten je vier Formeleinheiten [Fe(CN)₅NO]M · 2H₂O.

Verbindung	<i>a</i> [Å]*	Z	<i>d</i> _{pyk.} [g/cm ³]	<i>d</i> _{rönt.}	Radius M(II)**
[Fe(CN) ₅ NO]Mn · 2H ₂ O	10,57	4	1,75	1,78	0,82
[Fe(CN) ₅ NO]Fe · 2H ₂ O	10,46	4	1,81	1,84	0,77
[Fe(CN) ₅ NO]Co · 2H ₂ O	10,36	4	1,88	1,91	0,72
[Fe(CN) ₅ NO]Ni · 2H ₂ O	10,26	4	1,90	1,97	0,68
[Fe(CN) ₅ NO]Zn · 2H ₂ O	10,35	4	1,97	1,96	0,74

Tab. 1. Strukturdaten einiger Nitroprussiate. * ± 0,01 Å, ** Ref. 7.

Die erriaitenen Ergebnisse stimmen auch gut mit früher gemachten Beobachtungen über die entsprechenden Fe-, Co- und Ni-Salze, bei welchen ein Wert von ungefähr 10,2 Å für die Parameter der kubisch-flächenzentrierten Elementarzellen angegeben wurde³.

Wie auch aus Tab. 1 klar hervorgeht ist ein guter Zusammenhang zwischen der Abnahme der Parameterwerte und der der Radien⁷ der zweiwertigen Metalle zu ersehen. (Nur das Zink bildet hierbei eine Ausnahme, dies könnte vielleicht auf Ungenauigkeiten bei der Messung des Radius zurückzuführen sein. Der Wert für Zn(II) wurde nämlich von einer nicht angegebenen Verbindung erhalten, bei welcher oktaetrische Sauerstoffkoordination vorliegt; während alle anderen direkt von den MO-Oxiden (NaCl-Struktur) erhalten wurden⁷.)

Außer den oben beschriebenen Verbindungen haben wir auch noch die entsprechenden Kupfer(II)- und Cadmium-Salze hergestellt, die wasserfrei erhalten werden. Diese beiden Substanzen zeigen ein unter sich gleiches, aber von den anderen Verbindungen verschiedenes und ziemlich kompliziertes Pulverdiagramm, welches noch näher untersucht werden soll.

Die detaillierten Pulverdiagramme sowie auch die Infrarotspektren und einige Daten über das thermische Verhalten dieser und anderer Verbindungen des Types [M_a(CN)₅NO]_xM_{by} wollen wir demnächst veröffentlichen.

E. J. B. war es möglich sich durch einen Kontrakt der Universidad Nacional de La Plata dieser Arbeit zu widmen.

¹ M. M. KHAN u. N. AHMAD, Z. anorg. allg. Chem. 354, 301 [1967].

² J. V. DUBOVSKY u. E. KRAMETZ, C. A. 30, 5899 [1936].

³ P. G. SALVADEO, Gazz. chim. ital. 89, 2184 [1959].

⁴ F. EPHRAIM u. E. ROSENBERG, Chem. Ber. 51, 644 [1918].

⁵ A. K. VAN BEVER, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 57, 1259 [1938].

⁶ H. B. WEISER, W. O. MILLIGAN u. J. B. BATES, J. physic. Chem. 46, 99 [1942].

⁷ A. F. WELLS, „Structural Inorganic Chemistry“, 3. Auflage, S. 70, Clarendon Press, Oxford 1962.