

## Neue Diammindicarbonatocobaltat(III)-Komplexe von Rubidium und Cäsium

### Rb[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] und Cs[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

#### Einleitung

Umsetzungen von grünen Tricarbonatocobaltat(III)-Lösungen mit Ammoniak führen zu blauen Diammindicarbonatocobaltat(III)-Komplexen [1]. Bisher liegen jedoch keine röntgenographischen Einkristalluntersuchungen vor. Für die Umgebung des Cobalts wird eine *cis*- und eine *trans*-Konfiguration der Ammoniak-Liganden angenommen [2]. Hier werden nun die *cis*-konfigurierten Salze der Rubidium- und Cäsiumverbindungen vorgestellt.

#### Experimentelles

Zur Darstellung von Rubidiumdiammindicarbonatocobaltat(III) I wird in eine gesättigte RbHCO<sub>3</sub>-Lösung mit einer Cobalt(II)chlorid-Hexahydrat-Lösung vereinigt. Als Oxidationsmittel dient H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Die entstandene grüne Tricarbonatocobaltat(III)-Lösung wird nach der Filtration mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> versetzt und bis zur Blaufärbung erhitzt und anschließend abgekühlt. Nach einigen Tagen fallen dunkelblaue stäbchenförmige Kristalle aus. Die Darstellung von II erfolgt analog mit einer gesättigten CsHCO<sub>3</sub>-Lösung.

Ein geeigneter Einkristall wurde in einer Glaskapillare für die Aufnahme eines Intensitätsdatensatzes mit einem Einkristalldiffraktometer (STOE IPDS II) bei -50°C verwendet. Die Strukturlösungen erfolgten über die indirekte Methode. Die Strukturverfeinerungen (SHELXL) konvergierten in der Raumgruppe C2/c (Nr. 15). Daten und Parameter zur Kristallstrukturbestimmung sind in Tab. 1 zusammengefasst.

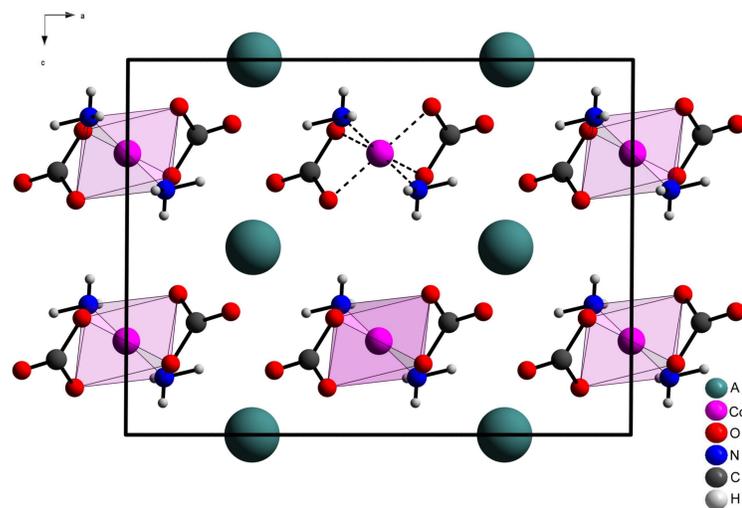


Abb. 1 Elementarzelle von A[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] mit A = Rb, Cs entlang [010]

#### Strukturbeschreibung

Rubidium- und Cäsiumdiammindicarbonatocobaltat(III), A[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] mit A = Rb (I) und Cs (II), kristallisieren isotyp in der monoklinen Raumgruppe C2/c (Nr. 15) mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle und den Gitterparametern I: *a* = 13,675(3), *b* = 5,617(2), *c* = 10,162(2) Å, β = 90,34(2)° und *V*<sub>EZ</sub> = 780,6(3) Å<sup>3</sup>; II: *a* = 14,128(3), *b* = 5,648(1), *c* = 10,426(2) Å, β = 90,88(2)° und *V*<sub>EZ</sub> = 831,9(3) Å<sup>3</sup>. Abb. 1 zeigt die Elementarzelle entlang der *b*-Richtung.

Der anionische Komplex um Cobalt zeigt eine oktaedrische Umgebung, in der zwei Carbonat-Moleküle zweizählig und zwei Ammoniak-Moleküle einzählig am Zentralatom koordinieren. Die NH<sub>3</sub>-Liganden sind in *cis*-Stellung um das Cobalt angeordnet (Abb. 2). Daraus resultiert ein stark verzerrtes Oktaeder mit *cis*-Winkeln von 89,1(1) bis 99,2(2)° und einem *trans*-Winkel von 167,9(1)° (Tab. 2).

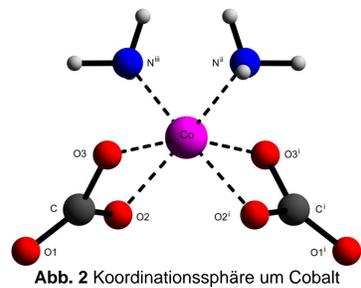


Abb. 2 Koordinationssphäre um Cobalt

Tab. 2 Bindungslängen [Å] der Cobalt-Umgebung

Diammindicarbonatocobaltat(III)			
	I		II
Co – O3	1,910(1)	Co – O2	1,911(1)
Co – O3 <sup>i</sup>	1,910(1)	Co – O2 <sup>i</sup>	1,911(1)
Co – O2	1,919(1)	Co – O3	1,911(1)
Co – O2 <sup>i</sup>	1,919(1)	Co – O3 <sup>i</sup>	1,911(1)
Co – N <sup>ii</sup>	1,936(1)	Co – N <sup>ii</sup>	1,954(1)
Co – N <sup>iii</sup>	1,936(1)	Co – N <sup>iii</sup>	1,954(1)

Tab. 1 Kristallographische Daten für I und II

Verbindung	Rb[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	Cs[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	C2/c (Nr. 15)	C2/c (Nr. 15)
Z	4	4
<i>a</i> / Å	13,675(3)	14,128(3)
<i>b</i> / Å	5,617(2)	5,648(1)
<i>c</i> / Å	10,162(2)	10,423(2)
β / °	90,34(2)	90,88(2)
Zellvolumen / Å <sup>3</sup>	780,6(3)	831,9(3)
<i>D</i> <sub>calc</sub> / g · cm <sup>-3</sup>	2,540	2,762
Meßgerät	STOE IPDS II	STOE IPDS II
<i>F</i> (000)	576	648
<i>T</i> / K	223	223
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0,25 x 0,20 x 0,30	0,25 x 0,20 x 0,30
θ-Bereich zur Datensammlung / °	1,00 – 25,33	1,00 – 25,34
<i>h</i> <sub>min</sub> , <i>h</i> <sub>max</sub> , <i>k</i> <sub>min</sub> , <i>k</i> <sub>max</sub> , <i>l</i> <sub>min</sub> , <i>l</i> <sub>max</sub>	-16, 14, -6, 6, -12, 11	-16, 16, -6, 6, -12, 12
Anzahl der gemessenen Reflexe	6243	7467
Unabhängige Reflexe	3641	3887
Daten / Parameter	710 / 69	766 / 69
Goodness-of-Fit	1,165	1,173
<i>R</i> -Werte [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> 1 = 0,0387 ; <i>wR</i> 2 = 0,0938	<i>R</i> 1 = 0,0413 ; <i>wR</i> 2 = 0,0853
<i>R</i> -Werte (alle Daten)	<i>R</i> 1 = 0,0424 ; <i>wR</i> 2 = 0,0960	<i>R</i> 1 = 0,0438 ; <i>wR</i> 2 = 0,0873
Gr. / kl. Restelektronendichte / e · Å <sup>-3</sup>	1,192 / -1,140	2,619 / -0,786

Die Kationen der Diammindicarbonatocobaltat-Komplexe weisen jeweils eine 6+2+2-fache Koordination durch Sauerstoffatome auf. In der ersten Koordinationssphäre des Rubidiums sind sechs O-Atome mit Abständen von 2,887(1) bis 2,946(1) Å in verzerrter oktaedrischer Anordnung zu finden. Die *cis*-Winkel dieser punktsymmetrischen Einheit betragen 75,4(1) bis 104,6(1)°. Die Sauerstoffatome der beiden weiteren Sphären sind deutlich weiter mit 3,435(1) und 3,868(1) Å von Cobalt entfernt [3] (Abb. 3a und Tab. 3). Wasserstoffbrücken verknüpfen die Struktur zusätzlich mit N–H...O-Abständen von 2,972(1) bis 3,029(1) Å und N–H...O-Winkeln von 148,5(5) bis 165,6(4)°.

Die Umgebung des Cäsiums in Cs[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] verhält sich analog zum Rubidium in Rb[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. Es ist auch hier von einer oktaedrischen und einer weiteren 2+2-Umgebung auszugehen. Die Cs–O-Abstände liegen hier zwischen 3,023(1) und 3,084(1), sowie bei 3,510(1) und 3,803(1) Å. Die *cis*-Winkel des verzerrten Oktaeders betragen 75,9(1) bis 104,1(1) (Abb. 3b und Tab. 3).

Tab. 3 Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in A[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

Rb – Umgebung		Cs – Umgebung	
Rb – O1 <sup>iv</sup> , O1 <sup>v</sup>	2,887(1)	Cs – O1 <sup>iv</sup> , O1 <sup>v</sup>	3,023(1)
Rb – O2 <sup>iii</sup> , O2 <sup>vi</sup>	2,924(1)	Cs – O2 <sup>iii</sup> , O2 <sup>vi</sup>	3,046(1)
Rb – O3, O3 <sup>vii</sup>	2,946(1)	Cs – O3, O3 <sup>vii</sup>	3,084(1)
Rb – O1 <sup>iii</sup> , O1 <sup>vi</sup>	3,435(1)	Cs – O1 <sup>iii</sup> , O1 <sup>vi</sup>	3,510(1)
Rb – O1, O1 <sup>vii</sup>	3,868(1)	Cs – O1, O1 <sup>vii</sup>	3,803(1)
Carbonat-Ion			
C – O1	1,227(1)	C – O1	1,243(1)
C – O2	1,320(1)	C – O2	1,304(1)
C – O3	1,322(1)	C – O3	1,320(1)
O1 – C – O2	124,16(1)	O1 – C – O2	124,21(1)
O2 – C – O3	110,26(1)	O2 – C – O3	110,26(1)
O3 – C – O1	125,55(1)	O3 – C – O1	124,54(1)

Symmetrieeoperationen: i) 1-x, y, 1.5-z; ii) 1-x, -y, 1-z; iii) x, -y, 0.5+z; iv) x, -1+y, z; v) 0.5-x, 0.5-y, 2-z; vi) 0.5-x, -0.5+y, 1.5-z; vii) 0.5-x, -0.5-y, 2-z;

#### Literatur

- [1] a) F. Field, *Quart. J. Chem. Soc.*, **1862**, 14, 51; b) R.G. Durrant, *J. Chem. Soc.*, **1905**, 87, 1781.
- [2] M. Mori *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **1956**, 29, 883.
- [3] V. Cirpus, J. Witrock, A. Adam, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2001**, 627, 533.
- [4] M.H. Brooker, J.B. Bates, *Spectrochim. Acta*, **1974**, 30A, 2211.
- [5] J. Fujita, A.E. Martell, K. Nakamoto, *J. Chem. Phys.*, **1962**, 36(2), 339.

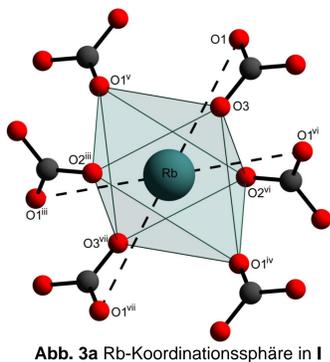


Abb. 3a Rb-Koordinationssphäre in I

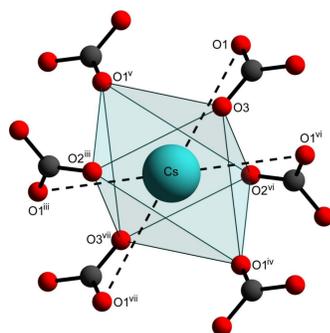


Abb. 3b Cs-Koordinationssphäre in II

#### Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Zentrales Motiv der schwingungsspektroskopischen Untersuchung ist die anionische Einheit von I und II, welche als Chelat vorliegt. Abb. 4 zeigt das aufgenommene Spektrum im relevanten Bereich zwischen 1400 und 120 cm<sup>-1</sup>.

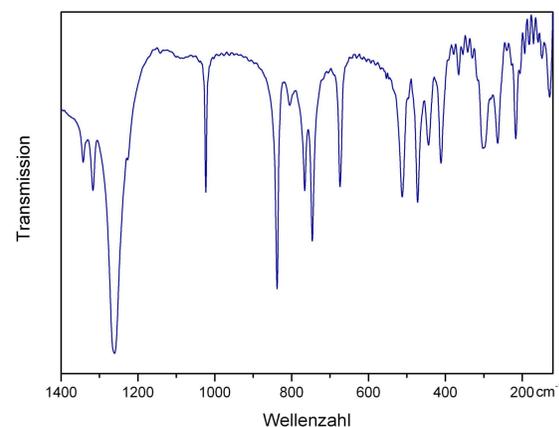


Abb. 4 IR-Spektrum von Rb[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

Die Carbonat-Einheit zeigt die bekannten Schwingungen [4]. Die Valenzschwingungen ν(C – O) liegen bei 1261 bzw. 1023 cm<sup>-1</sup> und die zugehörigen Deformationsschwingungen δ(C – O) bei 744 bzw. 512 cm<sup>-1</sup>.

Die anionische Einheit zeigt bezüglich des Chelat-Aufbaus eine Verdrillung π(O,N – Co – O,N) bei 838 cm<sup>-1</sup>, sowie Schwingungen ν<sub>Ring</sub>(Co – O) und δ<sub>Ring</sub>(Co – O) bei 766 bzw. 746 und 365 cm<sup>-1</sup>. Die Valenzschwingungen, welche die oktaedrische Umgebung des Cobalts beschreiben, liegen für ν(Co – N) bei 473 cm<sup>-1</sup> und für ν(Co – O) bei 444 bzw. 412 cm<sup>-1</sup>.

Diese Werte sind bis auf die Co – N-Schwingungen ähnlich in der Literatur beschrieben [5].