

Die Kristallstrukturen von Strontium- und Bariumhexacyanoferrat(III)-Hexamethylentetramin-Hydraten

Strukturmodell für Additionsverbindungen der Alkali- und Erdalkalimetallhexacyanoferrate mit Hexamethylentetramin

The Crystal Structures of Hydrates of Strontium and Barium Hexacyanoferrate(III) with Hexamethylenetetramine

Structural Model for Adducts of the Hexacyanoferrates of Alkaline and Alkaline Earth Metals with Hexamethylenetetramine

Hans-Jürgen Meyer und Joachim Pickardt*

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin, Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

Z. Naturforsch. **44b**, 519–525 (1989); eingegangen am 19. Februar/22. Dezember 1988

Crystal Structure, Hexacyanoferrate(III), Hexamethylenetetramine

By reaction of methanolic solutions of hexamethylenetetramine with aqueous solutions of hexacyanoferrates(III) of strontium and barium resp., crystals of the compounds were obtained. $\text{Sr}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 3 \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$, tetragonal, space group $\text{P}4_2/\text{nmc}$, $Z = 4$, $a = 1931.8(4)$, $c = 1579.9(4)$ pm, 1358 reflections, $R = 0.066$. $\text{Ba}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$, monoclinic, space group $\text{P}2_1/\text{n}$, $Z = 2$, $a = 1148.0(4)$, $b = 1369.7(4)$, $c = 1584.5(4)$ pm, $\gamma = 95.79(3)^\circ$, 2583 reflections, $R = 0.057$. The crystal structures of these adducts are compared with those of other hexamethylenetetramine adducts of alkaline and alkaline earth metal hexacyanoferrates of the general formula $\text{M}_x[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y \cdot z \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot v \text{H}_2\text{O}$ recently investigated by us. A structural model for the adducts is presented.

Einleitung

Bei der Umsetzung von Alkali- und Erdalkalimetallhexacyanoferraten mit Hexamethylentetramin („HMT“) entstehen wasserhaltige Addukte. An einigen dieser Verbindungen haben wir Röntgenstrukturanalysen durchgeführt (vgl. Tab. V); die Kristallstrukturen zeigen Parallelen zu denen von Berlinerblau $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ bzw. Elpasolith und Kryolith und lassen sich durch ein allgemeines Strukturmodell repräsentieren. Wir konnten nun auch HMT-Addukte von Hexacyanoferraten(III) der größeren Erdalkalimetallionen Sr^{2+} und Ba^{2+} erhalten: Strontiumhexacyanoferrat(III)–HMT–Wasser (1/3/18) und Bariumhexacyanoferrat(III)–HMT–Wasser (1/2/11). Die Kristallstrukturen dieser Verbindungen weisen einige Besonderheiten auf, lassen sich jedoch ebenfalls in dieses Strukturmodell einordnen.

Experimentelles

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Ineinanderdiffundieren von methanolisch/wäßrigen Lösungen von HMT und wäßrigen $\text{Sr}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ - bzw. $\text{Ba}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ -Lösungen erhalten.

Analyse: $\text{C}_{30}\text{H}_{72}\text{N}_{24}\text{O}_{18}\text{Sr}_3\text{Fe}_2$ (**1**)

Ber. C 25,17 H 5,07 N 23,48,

Gef. C 25,55 H 4,94 N 24,34.

$\text{C}_{24}\text{H}_{46}\text{N}_{20}\text{O}_{11}\text{Ba}_3\text{Fe}_2$ (**2**)

Ber. C 21,93 H 3,53 N 21,31,

Gef. C 21,63 H 3,91 N 21,65.

Beide Addukte wurden mittels röntgenographischer Filmmethoden untersucht. Gitterkonstantenbestimmung und Intensitätsmessung erfolgten mit einem automatischen Einkristalldiffraktometer Syntex $\text{P}2_1$ unter Verwendung von $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung (Graphitmonochromator), Datensammlung nach der ω -scan-Methode, Datenreduktion mit dem Syntex-XTL-System (LP-Korrektur, empirische Absorptionskorrektur für die Ba-Verbindung [2]). Kristalldaten und Daten zu den Strukturbestimmungen sind in Tab. I zusammengestellt.

$\text{Sr}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 3 \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ (**1**) kristallisiert in roten, plättchenförmigen Kristallen. Die Struktur-

* Sonderdruckerfordernungen an Prof. Dr. J. Pickardt.

	1	2
Formel	$\text{Sr}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 3 \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$	$\text{Ba}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$
Rel. Molmasse	1551,7	1314,5
Kristallsystem	tetragonal	monoklin
Raumgruppe	$\text{P4}_2/\text{nmc}$ (Nr. 137)	$\text{P2}_1/\text{n}$ (Nr. 14)
Gitterkonstanten	$a = 1931,8(4) \text{ pm}$ $b = 1931,8(4) \text{ pm}$ $c = 1579,9(4) \text{ pm}$	$a = 1148,0(4) \text{ pm}$ $b = 1369,7(4) \text{ pm}$ $c = 1584,5(4) \text{ pm}$ $\gamma = 95,79(3)^\circ$
Volumen	$5896,0 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$	$2478,8 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Formeleinheiten	$Z = 4$	$Z = 2$
Röntgengichten	$1,83 \text{ g/cm}^3$	$1,76 \text{ g/cm}^3$
Absorptionsfaktor	$\mu = 31,6 \text{ cm}^{-1}$	$\mu = 28,0 \text{ cm}^{-1}$
Meßbereich	$0 < 2\theta < 55^\circ$	$0 < 2\theta < 45^\circ$
Meßwerte	4301	5367
unabhängige Daten	2064	2625
Daten mit $I > 2\sigma(I)$	1358	2583
Zahl der Parameter	200	281
Absorptionskorrektur	keine	empirisch
R-Wert	0,066	0,057
R_w	0,062	

Tab. I. Daten zu den Röntgenstrukturanalysen.

Tab. II. Atomparameter von 1.

Atom	x	y	z	B_{eq}
Fe	0,2500	0,0221(1)	0,0230(1)	1,83
C1	0,2500	0,0272(8)	0,1442(9)	2,87
C2	0,1791(6)	-0,0476(6)	0,0279(7)	3,15
C3	0,3206(6)	0,0935(5)	0,0226(6)	2,29
C4	0,2500	0,0119(7)	-0,0982(9)	2,01
N1	0,2500	0,0242(8)	0,2170(8)	4,74
N2	0,1393(6)	-0,0909(6)	0,0304(6)	5,05
N3	0,3615(5)	0,1369(5)	0,0227(6)	3,91
N4	0,2500	-0,0004(6)	-0,1697(8)	2,82
C11	-0,0052(6)	0,0192(5)	0,3549(6)	3,96
C12	0,0491(5)	0,0753(6)	0,2412(7)	3,51
C13	0,0499(7)	-0,0499(7)	0,2500	4,22
C14	-0,0741(6)	0,0741(6)	0,2500	3,98
N11	0,0531(5)	0,0169(6)	0,2994(6)	4,13
N12	-0,0734(5)	0,0168(5)	0,3100(6)	3,77
C21	0,2500	0,2500	-0,0732(8)	2,00
C22	0,2500	0,2500	0,2091(8)	3,55
C23	0,1867(5)	0,3138(6)	0,0000	2,77
N21	0,2500	0,3132(6)	0,3751(7)	2,68
N22	0,1855(6)	0,2500	0,2628(7)	3,58
Sr1	0,2500	0,4411(1)	0,5021(1)	1,94
Sr2	-0,2500	0,2500	0,2500	3,77
Sr3	0,2500	-0,2500	0,2500	4,91
O1	0,0708(8)	0,2500	0,1635(6)	4,29
O2	0,0384(4)	0,1708(5)	0,0627(6)	5,56
O3	0,1796(8)	0,0054(7)	0,3408(9)	8,77
O4	-0,2500	0,1200(7)	0,2932(9)	7,15
O5	-0,2500	0,1724(9)	0,1170(9)	12,90
O6	0,2500	-0,1535(9)	0,3790(11)	13,76
O7	0,2500	-0,3591(11)	0,1788(13)	15,64

Tab. III. Atomparameter von 2.

Atom	x	y	z	B_{eq}
Fe	0,7626(1)	0,5025(1)	0,2537(1)	1,78
Ba1	0,2398(1)	-0,0693(1)	0,7220(1)	1,95
Ba2	0,4521(2)	0,4939(2)	0,4408(1)	3,82
C1	0,9296(12)	0,5086(10)	0,2711(9)	2,97
C2	0,7406(11)	0,5023(10)	0,3765(9)	2,66
C3	0,7527(11)	0,3610(10)	0,2535(9)	2,72
C4	0,5951(12)	0,5063(10)	0,2393(9)	2,75
C5	0,7918(11)	0,5015(10)	0,1342(8)	2,40
C6	0,7833(14)	0,6451(13)	0,2548(11)	4,23
C11	0,3425(11)	0,7391(10)	0,0346(8)	2,70
C12	0,4808(11)	0,6235(9)	0,0354(8)	2,40
C13	0,4768(14)	0,7327(11)	-0,0800(8)	3,60
C14	0,5032(12)	0,7557(10)	0,1326(9)	2,89
C15	0,6368(12)	0,7523(10)	0,0162(9)	3,18
C16	0,4984(11)	0,8673(10)	0,0166(9)	3,13
N1	0,0295(11)	0,5160(9)	0,2808(9)	4,25
N2	0,7225(12)	0,4995(10)	0,4478(8)	4,18
N3	0,7408(11)	0,2730(9)	0,2536(8)	3,70
N4	0,4978(12)	0,5162(10)	0,2379(8)	4,28
N5	0,8122(12)	0,5045(11)	0,0633(9)	5,09
N6	0,7870(14)	0,7296(10)	0,2544(11)	6,20
N11	0,5546(10)	0,6796(8)	-0,0303(7)	3,07
N12	0,4121(10)	0,8017(8)	-0,0258(7)	3,05
N13	0,4159(9)	0,6854(7)	0,0898(7)	2,51
N14	0,5750(9)	0,8165(7)	0,0722(7)	2,64
O1	0,2631(8)	0,4075(6)	0,3316(6)	3,23
O2	0,2736(10)	0,6197(8)	0,3928(6)	4,60
O3	0,2806(11)	0,4309(10)	0,1042(8)	6,47
O4	0,0989(10)	0,5860(10)	0,0893(8)	5,83
O5	0,4982(16)	0,3064(14)	0,3836(15)	4,11
O6	0,4545(21)	0,3791(23)	0,4300(17)	6,76
O7	0,5342(22)	0,7268(37)	0,3829(24)	13,60

Tab. IV. Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und -winkel (°).

1	Fe–C1	191,8(1)	Fe–C1–N1	174(1)
	Fe–C2	192,0(1)	Fe–C2–N2	177(1)
	Fe–C3	193,7(1)	Fe–C3–N3	179(1)
	Fe–C4	193,5(1)	Fe–C4–N4	174(1)
	C1–N1	114,9(2)	C2–Fe–C1	89,7(5)
	C2–N2	113,6(2)	C2–Fe–C2 ⁱ	90,8(6)
	C3–N3	115,5(2)	C3–Fe–C2	177,8(4)
	C4–N4	115,1(2)	C3–Fe–C3 ⁱ	89,4(6)
	Sr1–O1	255,9(1)	C4–Fe–C1	177,0(6)
	Sr1–O2	260,5(2)	C4–Fe–C2	88,2(4)
	Sr1–O3	257,4(2)	C4–Fe–C3	94,0(4)
	Sr1–N3	269,1(2)		
	Sr1–N21	318,3(3)		
	Sr2–O4	260,3(1)		
Sr2–O5	258,0(2)			
Sr3–O6	273,3(2)			
Sr3–O7	243,7(2)			
2	Fe–C1	193(1)	Fe–C1–N1	177(1)
	Fe–C2	196(2)	Fe–C2–N2	177(1)
	Fe–C3	193(1)	Fe–C3–N3	177(1)
	Fe–C4	194(1)	Fe–C4–N4	172(1)
	Fe–C5	192(1)	Fe–C5–N5	177(1)
	Fe–C6	194(2)	Fe–C6–N6	175(2)
	C1–N1	115(2)	C2–Fe–C1	89,2(6)
	C2–N2	115(2)	C3–Fe–C1	90,0(6)
	C3–N3	120(1)	C3–Fe–C2	90,3(6)
	C4–N4	114(2)	C4–Fe–C1	175,8(6)
	C5–N5	115(2)	C4–Fe–C2	89,4(5)
	C6–N6	115(2)	C4–Fe–C3	93,9(6)
	Ba1–O1	282(1)	C5–Fe–C1	88,2(6)
	Ba1–O2	279(1)	C5–Fe–C2	177,3(6)
	Ba1–O3	269(1)	C5–Fe–C3	89,1(6)
	Ba1–N1	283(1)	C5–Fe–C4	93,3(6)
	Ba1–N4	291(1)	C6–Fe–C1	86,3(6)
	Ba1–N13	309(1)	C6–Fe–C2	89,7(6)
	Ba2–O1	293(1)	C6–Fe–C3	176,4(6)
	Ba2–O2	291(1)	C6–Fe–C4	89,7(6)
	Ba2–O5	282(2)	C6–Fe–C5	90,8(6)
	Ba2–O6	283(3)		
	Ba2–O7	336(5)		
	Ba2–N2	310(1)		
Ba2–N4	327(1)			

Symmetriecode: $i = 1/2 - x, y, z$.

lösung erfolgte nach Auffinden der Schweratome aus einer Patterson-Synthese (Programmsystem SHELX-76 [2]) durch Lokalisierung der restlichen Nichtwasserstoffatome mit dem Programmsystem DIRDIF [3]. Die Atomparameter sind in Tab. II angegeben.

Ba₃[Fe(CN)₆]₂ · 2 C₆H₁₂N₄ · 11 H₂O (**2**) bildet rote, säulenförmige Kristalle. Es kristallisiert monoklin in der Raumgruppe P2₁/n (Nichtstandardaufstellung von P2₁/c, Nr. 14, die z-Achse wurde als monokline Achse gewählt, um einen besseren Vergleich mit den Strukturen der anderen Verbindungen, besonders dem Calciumhexacyanoferrat-Addukt, zu ermögli-

chen). Die Struktur wurde nach dem Trial- und Error-Verfahren auf Grund von Packungsbetrachtungen für die Hexacyanoferrat-Ionen (s. u.) zunächst wegen $Z = 2$ in der nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe P2₁ gelöst; es zeigte sich jedoch, daß sich die Struktur besser in der zentrosymmetrischen Raumgruppe P2₁/n beschreiben läßt (die Reflexe $hk0$ sind für $h+k=2n+1$ sämtlich ausgelöscht oder schwach). In diesem Fall muß jedoch eine statistische Verteilung eines Bariumions auf zwei mögliche Plätze angenommen werden. Die restlichen Nichtwasserstoffatome wurden aus Differenz-Fouriersynthesen ermittelt. Die Atomparameter sind in Tab. III angegeben. Tab. IV enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel für die beiden Verbindungen.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52942, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Ergebnisse und Diskussion

Strontiumhexacyanoferrat(III)–HMT–Wasser (1/3/18)

Abb. 1 zeigt eine Projektion der Elementarzelle der Verbindung auf die *ab*-Ebene. Vereinfacht betrachtet bilden die [Fe(CN)₆]-Oktaeder ein verzerrt flächenzentriertes Grundgitter. Die Oktaederlücken dieses Grundgitters werden von den Sr1-Ionen, die

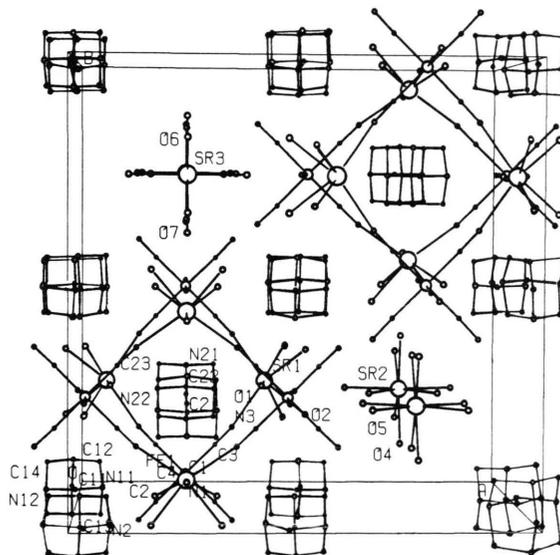


Abb. 1. Projektion der Elementarzelle von Sr₃[Fe(CN)₆] · 3 C₆H₁₂N₄ · 18 H₂O auf die *ab*-Ebene.

Tetraederlücken zu 3/4 von HMT-Molekülen und zu 1/4 von $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_8]$ -Ionen (Sr2 und Sr3) besetzt. Während die Sr1-Ionen in die Koordinationssphäre der Hexacyanoferrationen eingebaut sind, besetzen die Sr2- und Sr3-Ionen Positionen, die in anderen Metallhexacyanoferrat-HMT-Addukten von HMT-Molekülen eingenommen werden. Die Sr1-Ionen sind von je zwei Stickstoffatomen (N3) der Cyano-Gruppen (Abstand 269,1 pm), fünf Sauerstoffatomen der Wassermoleküle (mittlerer Bindungsabstand Sr–O 258,2 pm) sowie von einem Stickstoffatom (N21) des HMT (Abstand 318,3 pm) koordiniert.

Bariumhexacyanoferrat(III)–HMT–Wasser (1/2/11)

Die Verbindung stellt eines von zwei isolierten Addukten aus Bariumhexacyanoferrat(III) und HMT dar. Eine Strukturbestimmung wurde jedoch nur für das genannte Addukt vorgenommen, da von der zweiten Verbindung keine geeigneten Einkristalle erhalten werden konnten. Im Kristallgitter des untersuchten Addukts bilden die Hexacyanoferrationen eine annähernd flächenzentrierte Anordnung. Die Oktaederlücken dieser Anordnung sind von hy-

dratisierten Bariumionen (Ba1) besetzt. Zusätzlich befinden sich zwischen Oktaeder- und Tetraederlücken des Hexacyanoferrat-Gerüsts zwei weitere Bariumionen (Ba2); sie besetzen statistisch eine allgemeine vierzählige Lage (bei Annahme der Raumgruppe $P2_1$ und vollständiger Besetzung einer zweizähligen Lage zeigte sich in Differenz-Fouriersynthesen stets ein starkes Maximum in der dazu zentrosymmetrischen Position). Damit stehen nur noch zwei Tetraederlücken für die Besetzung mit HMT-Molekülen zur Verfügung. Die Bariumionen besitzen die Koordinationszahl acht; die Ionen Ba1 sind von drei N_{CYAN} -Atomen, einem N_{HMT} -Atom und vier Sauerstoffatomen der Wassermoleküle koordiniert. Ba2 ist ebenfalls von drei N_{CYAN} -Atomen, jedoch von fünf Sauerstoffatomen der Wassermoleküle, davon zwei Sauerstoffatomen, die Brücken zu Ba1 bilden, koordiniert.

Strukturmodell der Alkali- und Erdalkalimetallhexacyanoferrat-HMT-Addukte

Viele Übergangsmetallhexacyanoferrate kristallisieren in Strukturen mit flächenzentrierten Gittern, bei denen die Kationen dreidimensional über Cyanobridgen $-\text{Fe}-\text{CN}-\text{M}-\text{NC}-$ ($\text{M} = \text{Metallion}$) vernetzt sind [4, 5]. Addukte, die durch Einlagerung von HMT-Molekülen in Alkali- und Erdalkalimetallhexacyanoferrate entstehen, zeigen eine strukturelle Verwandtschaft zu diesen Verbindungen. Während die tetraedrischen Hohlräume in den Übergangsmetallhexacyanoferraten häufig nur zum Teil und nur selten geordnet besetzt sind, liegt bei den HMT-Addukten der Alkali- und Erdalkalimetallhexacyanoferrate eine geordnete Besetzung dieser Lücken mit HMT-Molekülen vor. Daraus ergeben sich Strukturmodelle, die denen des Kryoliths $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$, des Elpasoliths $\text{K}_2\text{Na}[\text{AlF}_6]$ bzw. von $\text{K}_2\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ entsprechen und auch in Beziehung zur Struktur des Berlinerblaus [9] stehen: in der Elpasolith- und der $\text{K}_2\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Struktur sind die Positionen im Zentrum der Achtelwürfel, ausgehend von 1/4, 1/4, 1/4, den größeren Kaliumionen vorbehalten, bei den HMT-Addukten werden statt dessen HMT-Moleküle eingelagert. Da die entsprechenden Hohlräume in den Metallhexacyanoferraten (Gitterkonstanten $a \approx b \approx c \approx 1000$ pm für die übliche Einheit) für das sterisch anspruchsvolle HMT-Molekül zu klein sind, resultiert eine dreidimensionale Gitteraufweitung mit Gitterkonstanten von rund 1400 pm. In Tab. V sind die Gitterkonstanten und Raumgruppen der bis-

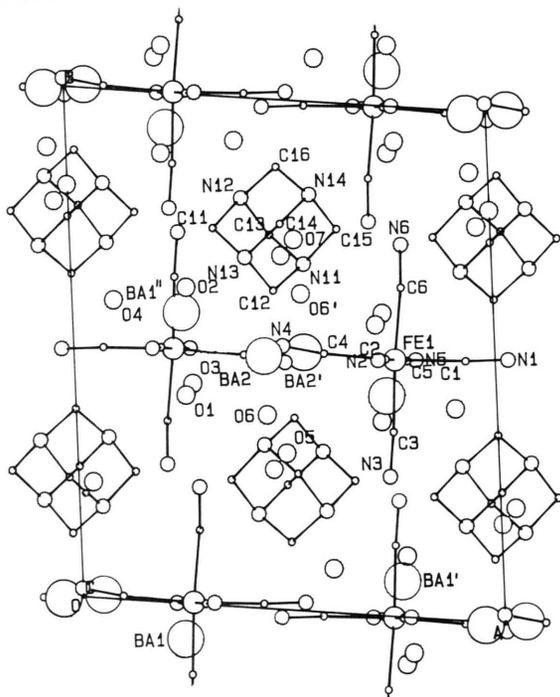


Abb. 2. Projektion der Elementarzelle von $\text{Ba}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ auf die ab -Ebene. Die zentrosymmetrischen Positionen Ba2 bzw. Ba2' usw. sind jeweils statistisch mit einem Ba-Ion besetzt.

Verbindung	Gitterkonstanten	Raumgruppe	Referenz
$\text{H}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2 \text{HMT} \cdot \text{aq}$ „HHMT“	$a = 1382,8 \text{ pm}$ $b = 1380,8 \text{ pm}$ $c = 1383,7 \text{ pm}$	Fmm2 $Z = 4$	[13]
$\text{Li}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2 \text{HMT} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ „LiHMT“	$a = 1455,8 \text{ pm}$ $b = 1046,1 \text{ pm}$ $c = 909,4 \text{ pm}$	Imm2 $Z = 2$	[7]
$\text{Li}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2 \text{HMT} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	$a = 1484,9 \text{ pm}$ $b = 1039,3 \text{ pm}$ $c = 909,8 \text{ pm}$	Imm2 $Z = 2$	[14]
$\text{Li}_2\text{H}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2 \text{CHIN} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ „LiCH“	$a = 1417,5 \text{ pm}$ $b = 1822,1 \text{ pm}$ $c = 958,0 \text{ pm}$	Pna2 ₁ $Z = 4$	[10]
$\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2 \text{HMT} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ „NaHMT“	$a = 1412,2 \text{ pm}$ $b = 1438,0 \text{ pm}$ $c = 1438,1 \text{ pm}$	Pca2 ₁ $Z = 4$	[15]
$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2 \text{HMT} \cdot 4,5 \text{H}_2\text{O}$ „KHMT“	$a = 1412,5 \text{ pm}$ $b = 1780,8 \text{ pm}$ $c = 1411,6 \text{ pm}$ $\alpha = 114,14^\circ$ $\beta = 94,91^\circ$ $\gamma = 108,36^\circ$	P $\bar{1}$ $Z = 4$	[15]
$\text{Be}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2 \text{HMT} \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ „BeHMT“	$a = 1412,8 \text{ pm}$ $b = 1436,8 \text{ pm}$ $c = 1443,9 \text{ pm}$	Pca2 ₁ $Z = 4$	[10]
$\text{Mg}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 4 \text{HMT} \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$	$a = 1055,2 \text{ pm}$ $b = 1055,2 \text{ pm}$ $c = 3337,9 \text{ pm}$	I $\bar{4}$ $Z = 4$	[13]
$\text{Mg}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 4 \text{DABCO} \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ „MgDA“	$a = 1005,7 \text{ pm}$ $b = 1420,9 \text{ pm}$ $c = 2174,6 \text{ pm}$	P2 ₁ /c $Z = 2$	[10]
[HHMT]Mg[Fe(CN) ₆] · 6 H ₂ O „MgHMT“	$a = 1386,3 \text{ pm}$ $b = 1386,3 \text{ pm}$ $c = 1385,6 \text{ pm}$	Pbca $Z = 4$	[16]
$\text{Ca}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2 \text{HMT} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ „CaHMT“	$a = 1130,2 \text{ pm}$ $b = 1373,5 \text{ pm}$ $c = 1353,0 \text{ pm}$ $\gamma = 97,17^\circ$	B2/b $Z = 4$	[6]
$\text{Sr}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3 \text{HMT} \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ „SrHMT“	$a = 1931,8 \text{ pm}$ $b = 1931,8 \text{ pm}$ $c = 1579,9 \text{ pm}$	P4 ₂ /nmc $Z = 4$	diese Arbeit
$\text{Ba}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2 \text{HMT} \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$ „BaHMT“	$a = 1148,0 \text{ pm}$ $b = 1369,7 \text{ pm}$ $c = 1584,5 \text{ pm}$ $\gamma = 95,79^\circ$	P2 ₁ /n $Z = 2$	diese Arbeit

Tab. V. Hexacyanoferrat-Addukte mit Hexamethylentetramin und anderen polycyclischen tertiären Aminen.

CHIN = Chinuclidin,
DABCO = 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan, HHMT =
 $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}_4^+$.

her von uns untersuchten HMT-Addukte mit Alkali- und Erdalkalimetallhexacyanoferraten sowie einiger strukturell verwandter Verbindungen zusammengestellt.

Das allgemeine strukturelle Aufbauschema der Alkali- und Erdalkalimetallhexacyanoferrat-HMT-Addukte erklärt sich somit wie folgt: Die Hexacyanoferrationen bilden den Ursprung einer verzerrt

flächenorientierten Anordnung mit einer Orientierung der CN-Liganden in Richtung auf die Oktaederlücken. Die Tetraederlücken (1/4, 1/4, 1/4 usw.) werden von HMT-Molekülen besetzt. Die oktaedrischen Hohlräume (1/2, 0, 0 usw.) werden von hydratisierten Kationen der Art $\text{Li}_3(\text{H}_2\text{O})_5$, $\text{Li}_4(\text{H}_2\text{O})_5$, $\text{Na}_3(\text{H}_2\text{O})_5$, $\text{K}_2(\text{H}_2\text{O})_4$, $\text{Ca}_2(\text{H}_2\text{O})_4$, $\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_5$ oder $\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_4$ besetzt. Sofern, entsprechend der Stöchiometrie der Verbindungen, die Zahl der Oktaederlücken nicht ausreicht, findet eine zusätzliche Besetzung von Tetraederlücken durch (gegebenenfalls unterschiedlich hydratisierte) Kationen statt, so daß eine entsprechend geringe Anzahl von HMT-Molekülen in die Verbindungen eingebaut wird. Beispiele für eine Abweichung von maximal zwei HMT-Molekülen pro $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Einheit (2:1) sind CaHMT (1:1) [6], sowie die in dieser Arbeit beschriebenen Addukte. Die Gültigkeit des strukturellen Aufbau-

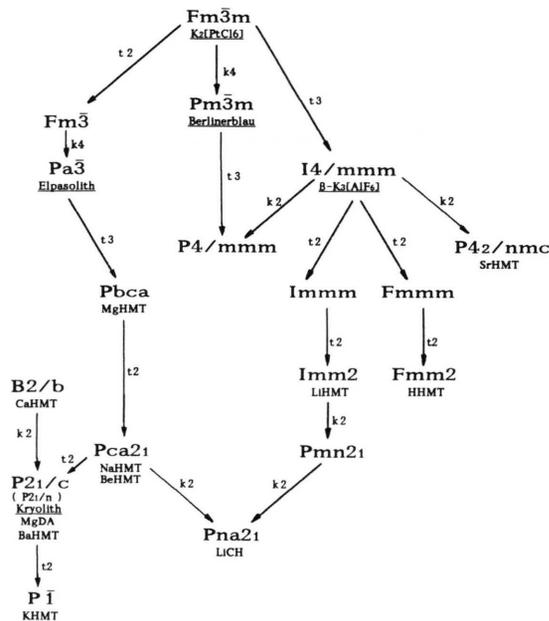


Abb. 3. Symmetriestammbaum der Metallhexacyanoferrat-HMT-Addukte sowie strukturell verwandter Verbindungen (Abkürzungen s. Tab. V).

schemas zeigt sich an Basistransformierbarkeit für die verschiedenen Metallhexacyanoferrat-HMT-Addukte. Die Verwandtschaft zwischen den Kristallstrukturen dieser Verbindungen geht bereits aus der Metrik der Elementarzellen hervor: die kleinste (innenzentrierte) Elementarzelle besitzt LiHMT [7] mit Kantenlängen von $b \approx c \approx 1000$ pm, die anderen Verbindungen haben z. T. Gitterkonstanten $a \approx b \approx 1400$ pm, die der Flächendiagonale von LiHMT entsprechen und weisen verzerrt flächenzentrierte Anordnungen von $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Ionen auf. Die größte Elementarzelle besitzt SrHMT mit Translationsparametern von $a = b \approx 1930$ pm, die der doppelten Kantenlänge von LiHMT entsprechen, während in c -Richtung der Translationsparameter (die a -Achse von LiHMT) in etwa erhalten bleibt. Bedingt durch die unterschiedlichen hydratisierten Kationen ändert sich die Symmetrie der Strukturen jedoch erheblich, die höchste Symmetrie weisen HHMT und LiHMT (orthorhombisch $\text{Fmm}2$ bzw. $\text{Imm}2$) sowie SrHMT (tetragonal $\text{P}4_2/\text{nmc}$), die niedrigste Symmetrie KHMT (triklin $\text{P}\bar{1}$) auf. Der strukturelle Zusammenhang zwischen den verschiedenen Verbindungen läßt sich in einem Symmetriestammbaum (Abb. 3) wiedergeben, in dem auch die Beziehungen zu den Grundstrukturen, $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ [8], Berlinerblau [9], sowie Elpasolith und Kryolith dargestellt sind.

Gültigkeit zeigt dieses Strukturmuster ebenfalls für Addukte von Metallhexacyanoferraten mit anderen sterisch anspruchsvollen polycyclischen tertiären Aminen wie Chinuclidin und Diazabicyclooctan [10].

Vergleichbare Verhältnisse wurden von Babel *et al.* beim Einbau von Tetramethylammonium-Ionen in Metallhexacyanoferrate gefunden, z. B. bei den Verbindungen $\text{NMe}_4\text{MnFe}(\text{CN})_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [11] oder $(\text{NMe}_4)_2\text{LiM}(\text{CN})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Me = Mn, Fe, Co) [12], deren Strukturen sich ebenfalls von der des Elpasoliths ableiten lassen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung unserer Arbeiten und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

- [1] N. Walker und D. Stuart, *Acta Crystallogr.* **A39**, 158 (1983).
- [2] G. M. Sheldrick, *SHELX 76. Program for Crystal Structure Determination*, Cambridge, England (1976).
- [3] P. T. Beurskens, W. P. Bosman, H. M. Doesburg, R. O. Gould und G. Beurskens, *DIRDIF*, Univ. Nijmegen (1980).
- [4] J. F. Keggin und F. D. Miles, *Nature* **137**, 577 (1936).
- [5] A. Ludi und H.-U. Güdel, *Helv. Chim. Acta* **51**, 2006 (1968).
- [6] H.-J. Meyer und J. Pickardt, *Z. Naturforsch.* **43b**, 135 (1988).
- [7] J. Pickardt, J. Kähler, N. Rautenberg und E. Riedel, *Z. Naturforsch.* **39b**, 1126 (1984).
- [8] R. J. Williams, D. R. Dillin und W. O. Milligan, *Acta Crystallogr.* **B29**, 1369 (1973).
- [9] H.-J. Buser, A. Ludi, W. Petter und D. Schwarzenbach, *Inorg. Chem.* **16**, 2704 (1977).
- [10] J. Pickardt, unveröffentlicht.
- [11] H. Henkel und D. Babel, *Z. Naturforsch.* **39b**, 880 (1984).
- [12] M. Witzel, B. Ziegler und D. Babel, *Z. Naturforsch.* **43b**, 1311 (1988).
- [13] H.-J. Meyer, Dissertation, TU Berlin (1987).
- [14] H.-J. Meyer und J. Pickardt, *Acta Crystallogr.* **C44**, 1715 (1988).
- [15] H.-J. Meyer und J. Pickardt, *Z. Naturforsch.* **43b**, 1161 (1988).
- [16] H.-J. Meyer und J. Pickardt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **560**, 185 (1988).