

Hexacyanomanganate(III) mit Kryolithstruktur: $\text{Cs}_2\text{NaMn}(\text{CN})_6$ und $\text{Cs}_2\text{KMn}(\text{CN})_6$

Hexacyanomanganates(III) with Cryolite Type Structure:

$\text{Cs}_2\text{NaMn}(\text{CN})_6$ and $\text{Cs}_2\text{KMn}(\text{CN})_6$

Bernd Ziegler, Robert Haegele und Dietrich Babel*

Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg, Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

Herrn Prof. Dr. R. Gruehn zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **44b**, 896–902 (1989); eingegangen am 6. März 1989

Crystal Structure, Hexacyanomanganate(III), Cryolite, Elpasolite, Tolerance Factor

The crystal structures of the isotypic monoclinic cyano complexes $\text{Cs}_2\text{NaMn}(\text{CN})_6$ ($a = 759.7(1)$, $b = 780.6(1)$, $c = 1095.0(1)$ pm, $\beta = 90.07(1)^\circ$) and $\text{Cs}_2\text{KMn}(\text{CN})_6$ ($a = 769.8(2)$, $b = 820.4(1)$, $c = 1120.7(2)$ pm, $\beta = 90.25(1)^\circ$) have been refined from single crystal X-ray data in space group $\text{P}2_1/n$, $Z = 2$ ($wR = 0.039$ and 0.027 , resp., using 1639 and 1732 independent reflections). The compounds are isostructural with cryolite, Na_3AlF_6 , showing quite similar position parameters and nearly regular octahedra (average $\text{Mn}-\text{C} = 198.8/199.6$ pm, $\text{C}-\text{N} = 114.7/114.4$ pm for Na/K compound, resp.). The tilting of octahedra $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{NaN}_6]$ ($\text{Na}-\text{N} = 248.5$ pm) and $[\text{KN}_6]$ ($\text{K}-\text{N} = 280.0$ pm) is compared to that of other cyano-cryolites and rationalized using radius ratio arguments in the form of a tolerance factor relation.

Einleitung

Cyanokomplexe $\text{A}_2\text{BM}(\text{CN})_6$ mit der kubischen Elpasolithstruktur sind einerseits von den Cäsium-Lithium-Verbindungen $\text{Cs}_2\text{LiM}(\text{CN})_6$ bekannt [1, 2], andererseits von Vertretern wie $(\text{NMe}_4)_2\text{CsFe}(\text{CN})_6$ [3]. Andere Kombinationen unterschiedlich großer Gegenionen A und B ($r_A > r_B$) führen zu Strukturen niedrigerer Symmetrie. Bei den Eisenverbindungen $\text{Cs}_2\text{BFe}(\text{CN})_6$ ($\text{B} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$), mit denen wir uns vor Jahren als Ausgangsstoffen zur Darstellung entsprechender Fluorelpsolithe [4, 5] vorwiegend präparativ beschäftigt hatten, fanden wir monokline Elementarzellen von der Metrik der Kryolith-Struktur [6]. Unsere Einkristallstrukturbestimmung an $\text{Cs}_2\text{KFe}(\text{CN})_6$ [7] bestätigte diese Isotypie mit Na_3AlF_6 [8], was mitzuteilen wir seinerzeit wegen einer parallelen Publikation über $\text{Cs}_2\text{NaFe}(\text{CN})_6$ und $\text{Cs}_2\text{KFe}(\text{CN})_6$ von anderer Seite [9] unterlassen hatten. In der Zwischenzeit ist aber die analoge Struktur auch für $\text{Cs}_2\text{KCr}(\text{CN})_6$ bestimmt worden [10].

Wir interessierten uns nun im Zusammenhang mit Untersuchungen an Hexacyanomanganaten [11] für die Zwischenglieder $\text{Cs}_2\text{NaMn}(\text{CN})_6$ und $\text{Cs}_2\text{KMn}(\text{CN})_6$. Insbesondere steht für uns dabei die

Frage im Vordergrund, ob auch bei Cyaniden für die Existenz bzw. den Deformationsgrad elpasolithartiger Strukturen ähnlich einfache geometrische Argumente angeführt werden können, wie sie bei Fluoriden in Form des Goldschmidtschen Toleranzfaktors [12] verwendbar sind [3, 4]. Unter diesem Aspekt von Radienquotient und Verzerrungsgrad berichten wir hier über die Kristallstrukturen der beiden genannten Hexacyanomanganate und vergleichen sie mit der der anderen Cyanokryolithe.

Experimentelles

Darstellung

$\text{Cs}_2\text{NaMn}(\text{CN})_6$ und $\text{Cs}_2\text{KMn}(\text{CN})_6$ wurden durch Vereinigen wäßriger Lösungen von CsCl (2,5 ml, 8 m) und $\text{Na}_3\text{Mn}(\text{CN})_6$ [13] bzw. $\text{K}_3\text{Mn}(\text{CN})_6$ [11, 14] (10 ml, 1 m) hergestellt, wobei zur Vermeidung von Hydrolyse auf einen etwa 10-proz. Gehalt an NaCN bzw. KCN zu achten war. Aus entsprechend cyanidhaltigen Lösungen wurden die zunächst abgeschiedenen Pulver umkristallisiert; bei richtiger Wahl von Verdünnung und Verdunstung konnten sie so auch in Form von Einkristallen gewonnen werden, die für die röntgenographische Strukturbestimmung geeignet waren. Farbe und Analysenwerte der Proben sowie die Frequenzen der charakteristischen IR-Schwingungen der $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$ -Oktaeder, aufgenommen im Bereich von 300 bis 4000 cm^{-1} an KBr-Preßlingen mit einem Perkin-Elmer-Gerät (Modell 577), sind in Tab. I zusammengestellt.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. D. Babel.

Farbe	Cs ₂ LiMn(CN) ₆ [20]	Cs ₂ NaMn(CN) ₆ ziegelrosa	Cs ₂ KMn(CN) ₆ ocker
ν_{as} C–N [cm ^{−1}]	2125	2122	2116
δ Mn–CN [cm ^{−1}]	490	486	480
ν_{as} Mn–CN [cm ^{−1}]	384	372	367
C ber./gef. [%]		14,42/14,5	14,06/14,0
N ber./gef. [%]		16,81/16,6	16,34/16,3

Tab. I. IR-Spektren und Analysenwerte.

Röntgenographische Untersuchung und
Strukturbestimmung

Unter dem Polarisationsmikroskop ausgewählte und mit Röntgen-Filmmethoden überprüfte Einkristalle lieferten bei der Untersuchung auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer CAD4 (Enraf-Nonius) die in Tab. II angegebenen Kristalldaten. Die Intensitätsmessungen und deren Auswertung wurden unter den dort ebenfalls aufgeführten Bedingungen nach Standardprozeduren vorgenommen. Für die kristallographischen Rechnungen [15–17] stand ein Micro-Vax-II-Rechner zur Verfügung. Den Strukturverfeinerungen nach der Methode der klein-

sten Fehlerquadrate mit voller Matrix [15] lagen die Atomformfaktoren der Neutralatome zugrunde, unter Berücksichtigung anomaler Dispersion [18, 19]. Eine empirische Absorptionskorrektur sowie Korrekturen für Extinktionseffekte wurden durchgeführt.

Die Strukturverfeinerung der beiden Manganverbindungen ging von den Resultaten unserer bisher unveröffentlichten Strukturbestimmung an Cs₂KFe(CN)₆ [6, 7] aus, weshalb die Aufnahmedaten für diese Eisenverbindung ebenfalls in Tab. II mitgeteilt werden. Die damalige Bestimmung der Struktur war in enger Anlehnung an die Aufstellung und die

	Cs ₂ NaMn(CN) ₆	Cs ₂ KMn(CN) ₆	Cs ₂ KFe(CN) ₆
Gitterkonstanten			
<i>a</i> [pm]	759,7(1)	769,8(2)	764,1
<i>b</i> [pm]	780,6(1)	820,4(1)	810,3
<i>c</i> [pm]	1095,0(1)	1120,7(2)	1111,5
β [°]	90,07(1)	90,25(1)	90,16
Kristallabmessungen [mm]	0,3×0,3×0,2	0,15×0,15×0,2	–
Molmasse	499,85	515,95	516,86
Röntgendichte [g cm ^{−3}]	2,56	2,42	2,49
Absorptionskoeff. [cm ^{−1}]	61,9	59,0	61,7
Zellvolumen [10 ^{−30} m ³]	649,4	707,8	688,2
F(000) [Elektronen/Zelle]	448	464	466
Meßbereich (MoK α) [°]	2 < θ < 30	2 < θ < 30	3 < θ < 26
min./max. <i>h</i>	0/10	0/10	0/9
<i>k</i>	0/11	0/11	0/9
<i>l</i>	−15/15	−15/15	−13/13
max. Meßzeit/Reflex [s]	30	30	–
Scan-Winkel [°]	(0,8+0,35 tg θ)	(1,0+0,35 tg θ)	–
im ω -Meßmodus			
Gemessene Reflexe insgesamt	1725	1823	–
davon symmetrieunabhängig	1639	1732	1425
davon verwendet (<i>F</i> _o > 2 σ)	1501	1524	alle
<i>R</i> -Wert der Mittelung	0,016	0,020	–
Gewichte <i>w</i> proportional zu	1/ σ^2 (<i>F</i> _o)	1/ σ^2 (<i>F</i> _o)	1
Extinktionskoeffizient	1,1×10 ^{−7}	7,3×10 ^{−8}	–
$R = \Sigma D / \Sigma F_o $ (<i>D</i> $\equiv \Sigma F_o - F_c $)	0,050	0,046	0,040
$R_w = \Sigma \sqrt{w} D / \Sigma \sqrt{w} F_o $	0,039	0,032	–
$wR = (\Sigma w D^2 / \Sigma w F_o^2)^{1/2}$	0,039	0,027	0,044

Tab. II. Einkristall-Daten und Aufnahme-/Auswertungsbedingungen für die in der Raumgruppe P2₁/*n* mit Z = 2 kristallisierenden Cyanokryolithe.

Koordinatenangaben für den Kryolith Na_3AlF_6 [8] erfolgt. Wegen der Isotypie mit diesem klassischen, schon lange strukturell charakterisierten Mineral sehen wir keinen Anlaß, die im wesentlichen durch *a/c*- bzw. *x/z*-Vertauschung davon abweichende Beschreibung der Cyanokomplexe durch spätere Autoren [9, 10] zu übernehmen.

Die resultierenden Atomparameter sind für $\text{Cs}_2\text{NaMn}(\text{CN})_6$ in Tab. III, für $\text{Cs}_2\text{KMn}(\text{CN})_6$ (im Vergleich mit $\text{Cs}_2\text{KFe}(\text{CN})_6$) in Tab. IV aufgeführt. Für die beiden Manganverbindungen wurden die zugehörigen Listen mit den Strukturparametern sowie mit den anisotrop verfeinerten Temperaturfaktoren, von denen in Tab. III und IV nur die isotropen Äquivalentwerte U_{eq} angegeben sind, hinterlegt*.

* Anzufordern beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53720, der Autoren und des Zeitschriftenzitats.

Ergebnisse und Diskussion

Die für die untersuchten Verbindungen gefundenen interatomaren Abstände und Winkel sind in Tab. V aufgelistet. Wie aus den Werten ersichtlich, sind die $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$ -Oktaeder praktisch unverzerrt, im Einklang mit den beobachteten IR-Spektren, die keine Aufspaltung der CN- und Mn–CN-Valenzschwingungsbanden erkennen lassen. Im Vergleich zur Lithiumverbindung $\text{Cs}_2\text{LiMn}(\text{CN})_6$ [20] (s. Tab. I) werden um $10\text{--}20\text{ cm}^{-1}$ niedrigere Frequenzen beobachtet, was sich mit einer Minderung der CN-Brückenfunktion beim Ersatz von Lithium- durch Natrium- bzw. Kaliumionen erklären läßt [21]. Die Größe der Valenzschwingungsfrequenz Mn–CN spiegelt die Stellung von Mn(III) zwischen Cr(III) und Fe(III) und die in dieser Reihe mit der Zahl der d-Elektronen zunehmende Rückbindung wider [22].

Die für $\text{Cs}_2\text{NaMn}(\text{CN})_6$ und $\text{Cs}_2\text{KMn}(\text{CN})_6$ gefundenen Mittelwerte für die Mn–C- und C–N-

Atom	Lage	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
Cs	4e	0,51179(6)	–0,04602(6)	0,25010(4)	0,0471(2)
Na	2b	0,0	0,0	0,5	0,024(1)
Mn	2a	0,0	0,0	0,0	0,0190(3)
C1	4e	0,0488(7)	0,0087(8)	0,1780(5)	0,029(2)
N1	4e	0,0754(8)	0,0169(9)	0,2809(5)	0,052(2)
C2	4e	–0,2128(8)	0,1444(7)	0,0220(5)	0,030(2)
N2	4e	–0,3347(7)	0,2296(8)	0,0368(5)	0,048(2)
C3	4e	0,1449(7)	0,2097(8)	–0,0251(5)	0,029(2)
N3	4e	0,2281(7)	0,3301(8)	–0,0406(5)	0,046(2)

Tab. III. Atomparameter für $\text{Cs}_2\text{NaMn}(\text{CN})_6$. Die Zahlen in Klammern bezeichnen die Standardabweichungen, bezogen auf die letzte Dezimale. Die isotropen Äquivalentwerte U_{eq} der anisotrop verfeinerten Temperaturfaktoren beziehen sich auf den Ausdruck $\exp(-T)$ mit $T = 8\pi^2 U_{\text{eq}} \sin^2 \theta / \lambda^2$ und sind in Einheiten von 10^{-20} m^2 angegeben.

Atom	Lage	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
Cs	4e	0,52158(5)	–0,06944(4)	0,24929(3)	0,0498(1)
K	2b	0,52070(7)	–0,06740(7)	0,24954(5)	0,0474(2)
		0,0	0,0	0,5	0,0347(5)
		0,0	0,0	0,5	0,0283(5)
Mn	2a	0,0	0,0	0,0	0,0251(3)
Fe		0,0	0,0	0,0	0,0202(3)
C1	4e	0,0724(6)	0,0227(6)	0,1702(4)	0,035(2)
N1	4e	0,0686(10)	0,0211(9)	0,1651(6)	0,031(3)
		0,1160(6)	0,0398(6)	0,2668(4)	0,057(2)
		0,1112(11)	0,0361(10)	0,2650(6)	0,057(3)
C2	4e	–0,2131(6)	0,1299(6)	0,0332(4)	0,035(2)
N2	4e	–0,2083(10)	0,1276(9)	0,0319(6)	0,031(3)
		–0,3360(6)	0,2051(6)	0,0536(4)	0,059(2)
		–0,3313(10)	0,2022(9)	0,0534(7)	0,054(3)
C3	4e	0,1281(6)	0,2052(6)	–0,0397(4)	0,034(2)
N3	4e	0,1248(9)	0,2001(9)	–0,0397(6)	0,033(3)
		0,2015(6)	0,3207(6)	–0,0647(4)	0,055(2)
		0,1994(10)	0,3169(9)	–0,0645(7)	0,055(3)

Tab. IV. Atomparameter für $\text{Cs}_2\text{KMn}(\text{CN})_6$ (obere Zeile) und $\text{Cs}_2\text{KFe}(\text{CN})_6$ (untere Zeile).

Tab. V. Interatomare Abstände (pm) und Winkel (°) für $\text{Cs}_2\text{NaMn}(\text{CN})_6$, $\text{Cs}_2\text{KMn}(\text{CN})_6$ und – in Auswahl und Vergleich mit Literaturangaben [9] – für $\text{Cs}_2\text{KFe}(\text{CN})_6$. Die Buchstaben bei den Cs–N-Abständen bezeichnen die auf die Koordinatentripel der N-Atome in Tab. III und IV angewendeten Symmetrieeoperationen: a) x, y, z ; b) $1/2-x, 1/2+y, 1/2-z$; c) $-x, -y, -z$; d) $1/2+x, 1/2-y, 1/2+z$.

$\text{Cs}_2\text{NaMn}(\text{CN})_6$							
Mn–C1	198,5(5)	C1–Mn–C2	90,7(2)	C1–N1	114,6(7)	Mn–C1–N1	178,6(7)
Mn–C2	198,6(6)	C1–Mn–C3	90,3(2)	C2–N2	115,1(8)	Mn–C2–N2	178,6(6)
Mn–C3	199,2(6)	C2–Mn–C3	90,0(2)	C3–N3	114,5(8)	Mn–C3–N3	179,4(8)
Mittel	198,8				114,7		178,9
Na–N1	247,1(5)	N1–Na–N2	90,3(2)	Cs–N1	336,9(6)a/349,2(7)b		
Na–N2	248,9(6)	N1–Na–N3	90,5(2)	Cs–N2	338,4(6)a/370,5(6)c/381,0(6)b		
Na–N3	249,4(6)	N2–Na–N3	89,7(2)	Cs–N3	328,4(6)d/375,4(6)c/379,3(6)b		
Mittel	248,5				338,2 (KZ 4)		357,4 (KZ 8)
Brückenwinkel Mn–N–Na 150,4–155,4°, Mittel 152,2°; am Na 15,6°							
$\text{Cs}_2\text{KMn}(\text{CN})_6$							
Mn–C1	199,4(5)	C1–Mn–C2	89,9(2)	C1–N1	114,0(6)	Mn–C1–N1	178,0(5)
Mn–C2	199,3(5)	C1–Mn–C3	89,9(2)	C2–N2	115,3(7)	Mn–C2–N2	179,4(5)
Mn–C3	200,2(5)	C2–Mn–C3	89,9(2)	C3–N3	113,9(7)	Mn–C3–N3	178,5(4)
Mittel	199,6				114,4		178,6
K–N1	278,5(4)	N1–K–N2	92,7(2)	Cs–N1	325,5(5)a/338,1(5)b		
K–N2	279,3(5)	N1–K–N3	92,2(1)	Cs–N2	333,2(5)a/375,7(5)b/384,2(5)c		
K–N3	282,1(5)	N2–K–N3	88,3(1)	Cs–N3	322,6(5)d/362,1(5)c/403,9(5)b		
Mittel	280,0				329,9 (KZ 4)		355,7 (KZ 8)
Brückenwinkel Mn–N–K 141,3–142,5°, Mittel 142,1°; am K 20,1°							
$\text{Cs}_2\text{KFe}(\text{CN})_6$							
Fe–C1	191,5(8)	C1–N1	116,3(11)	K–N1	276,5(8)	Fe–C	192,5(11)
Fe–C2	193,2(8)	C2–N2	114,3(11)	K–N2	279,9(8)	C–N	115,4(16)
Fe–C3	193,3(8)	C3–N3	113,9(11)	K–N3	282,5(8)	K–N	280,3(11)
Mittel	192,7		114,8		279,6		Lit. [9]
Brückenwinkel Fe–N–K 141,6–144,1°, Mittel 142,8°; am K 19,5° aus [9]: 143,1°; 19,3°							

Abstände stimmen innerhalb der Standardabweichungen überein. Entsprechend gut ist auch die Übereinstimmung mit dem Wert Mn–C = 199,3 pm für Mn(III) in der gemischtvalenten Verbindung $\text{NMe}_4\text{Mn}_2(\text{CN})_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [23], während sich gegenüber $\text{Cs}_2\text{LiMn}(\text{CN})_6$ (197,6 pm) [1] und $(\text{NMe}_4)_2\text{LiMn}(\text{CN})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (201 pm) [11] etwas größere Abweichungen ergeben.

Die Stereodarstellung der Struktur von $\text{Cs}_2\text{KMn}(\text{CN})_6$ in Abb. 1 zeigt, daß die Orientierung der $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$ -Oktaeder stark von den Hauptrichtungen $[1\ 1\ 0]$, $[1\ \bar{1}\ 0]$ und $[0\ 0\ 1]$, die den kubischen Elpasolithachsen entsprechen, abweicht. Da aber eine gleichsinnige Verkipfung dieser Oktaeder erfolgt, führt sie zu keiner wesentlichen Verzerrung der oktaedrischen N_6 -Umgebung für die kleineren Alkaliionen. Die resultierenden mittleren Abstände sind wie Li–N = 221 pm im kubischen Elpasolith $\text{Cs}_2\text{LiMn}(\text{CN})_6$ [1] gut mit den Radiensummen

Li–N = 222 bzw. Na–N = 248 und K–N = 284 pm im Einklang, wenn man den von Shannon [24] für N^{3-} angegebenen Wert $r_{\text{N}} = 146$ pm mit den für Sechserkoordination gültigen Alkaliionenradien kombiniert. Damit erweist es sich als zulässig, die von der N-Seite des Cyanidliganden ausgehende Bindung einfach als ionogen zu betrachten.

Dies sollte dann auch für die Bindungsbeziehung zum größeren Alkaliion Cäsium gelten, das im Elpasolith 12-fach ($r_{\text{Cs}} = 188$ pm) koordiniert ist. Die Diskrepanz zwischen $r_{\text{Cs}} + r_{\text{N}} = 334$ pm und Cs–N = 380 pm im Elpasolith $\text{Cs}_2\text{LiMn}(\text{CN})_6$ [1] ist aber so gewaltig, daß in dieser kubischen Struktur, wie in Abb. 2 veranschaulicht, offenbar kein Ionenkontakt mehr besteht. Dies ändert sich jedoch beim Übergang in die Kryolithstruktur, in der die Cäsiumatome aus ihren speziellen Positionen herausgerückt sind. Im Verein mit der Verkipfung der Oktaeder spalten dadurch die im Elpasolith allesamt gleich großen

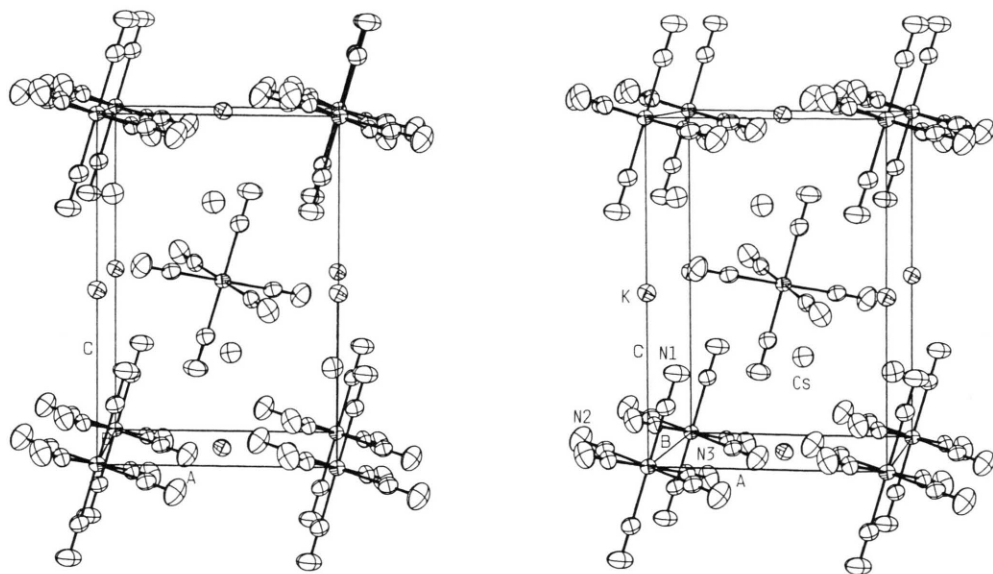


Abb. 1. Stereoansicht der Struktur von $\text{Cs}_2\text{KMn}(\text{CN})_6$. Die Atome sind durch ihre thermischen Ellipsoide dargestellt, die einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% entsprechen [17]. Im rechten Teilbild sind die Atome der für Tab. IV gewählten asymmetrischen Einheit bezeichnet.

Cs–N-Abstände sehr stark auf; die kürzesten der so für die beiden untersuchten Verbindungen resultierenden Distanzen liegen sogar noch deutlich unterhalb der genannten Radiensumme. Immerhin ergibt sich im Mittel für die vier nächsten N-Nachbarn eine akzeptable Übereinstimmung mit dieser.

Der innersten, verzerrt tetraedrischen Koordinationssphäre mit Cs–N < 350 pm folgt eine weitere, die im Bereich 360–405 pm ebenfalls vier Cyanidliganden umfaßt. Wie schon z.T. für die Liganden der ersten Sphäre sind hier nur geringe Abstandsunterschiede (<15 pm) zwischen Cs–N und Cs–C zu verzeichnen und die Winkel Cs–N–C sind dementsprechend alle kleiner als 90° . Dies ist auch im kubischen Elpasolith der Fall ($83,2^\circ$, vgl. Abb. 2; bei Abstandsgleichheit wäre der Winkel $81,3^\circ$). Hier wie dort erfolgt die Koordination also nicht so sehr „end-on“ nur an das N-Atom, als vielmehr „side-on“ an die Cyanidhanteln. Abb. 3 zeigt eine Stereoansicht dieser überwiegend auf die CN-Flanken zielenden Koordination für den Kryolith $\text{Cs}_2\text{KMn}(\text{CN})_6$, in dem das Cäsiumatom von 8 Cyanidliganden umhüllt ist. Die Schwerpunkte der Hanteln bilden ein verzerrtes trigonales Prisma, das zweifach überkappt ist. In dieser Achterumgebung ist der mittlere Cs–N-Abstand im Vergleich zum kubischen Elpasolith viel stärker verkürzt, als es etwa nur dem Unterschied der Koordinationszahlen entspricht.

Es liegt nahe, diese in den Kryolithen für Cäsium offenbar günstigeren Koordinationsverhältnisse überhaupt als Ursache für das „Umkippen“ von der kubischen Elpasolith- in die Kryolithstruktur anzusprechen. Diese Sachlage ist von den Fluorelpasolithen A_2BMF_6 her vertraut, wo sich mit Hilfe der schon von Goldschmidt [12] eingeführten und als Toleranzfaktor bekannten Radienrelation $t = \sqrt{2} (r_A + r_F)/(r_M + r_B + 2r_F)$ eine klare Grenze zwischen dem Bereich für kubische Elpasolithe ($0,88 < t < 1,00$) und für monokline Kryolithe ($t < 0,88$) ziehen läßt [4, 5].

Wenn sich nun schon dieselben Strukturtypen bei Fluoriden und Cyaniden finden, erscheint auch die

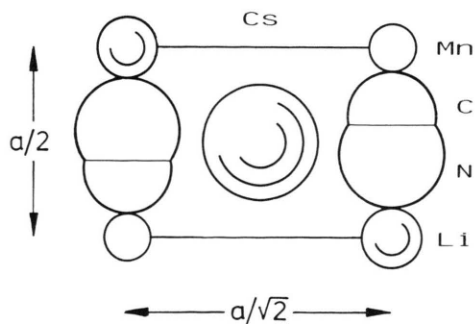


Abb. 2. [110]-Schnitt durch eine Achtelzelle des kubischen Elpasoliths $\text{Cs}_2\text{LiMn}(\text{CN})_6$.

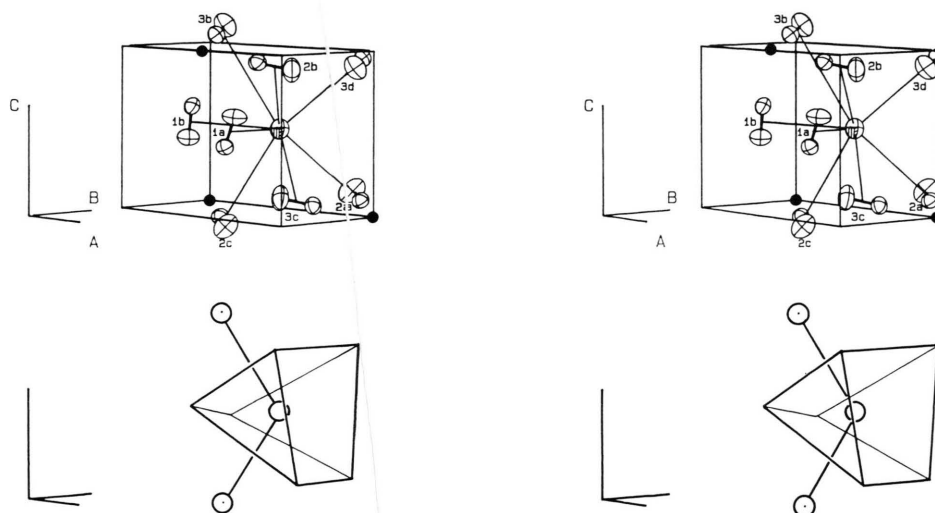


Abb. 3. Stereoansicht einer Viertelzelle von $\text{Cs}_2\text{KMn}(\text{CN})_6$ mit dem von 8 CN-Hanteln umgebenen Cäsiumatom. Die Manganatome sind als schwarze Punkte eingezeichnet. Im unteren Teil ist das zweifach überkappte trigonale Prisma dargestellt, das die Schwerpunkte der Hanteln bilden. Die Zahlen und Buchstaben bezeichnen die Atome und Symmetrioperationen, wie in Tab. V erläutert.

Übertragung der Toleranzbeziehung gerechtfertigt. Dies birgt nur die Schwierigkeit, für das hantelförmige Cyanidion einen Radius zu definieren. Bei allen Vorbehalten gegen Radienbetrachtungen bei derartigen Verbindungen aus kovalenten Komplexionen und ionogenem Gegenpart läßt sich diese Schwierigkeit im kovalenten Teil doch durch Einführung empirischer Bindungslängen $d_{\text{M}-\text{C}}$ ($= 199 \text{ pm}$ für $\text{Mn}(\text{III})$) und $d_{\text{C}-\text{N}}$ ($= 115 \text{ pm}$) umgehen. Übernimmt man den oben verwendeten N^{3-} -Radius für das „ionogene“ Ende des Cyanidliganden und im übrigen die Shannon-Radien [24] für die betreffende Koordinationszahl der Alkaliionen, wie sie idealerweise im Elpasolith $\text{A}_2\text{BM}(\text{CN})_6$ vorliegt (A: KZ 12, B: KZ 6), ergibt sich für Cyanide dieses Formeltyps ein Toleranzausdruck $t = \sqrt{2} (r_{\text{A}} + r_{\text{N}}) / (d_{\text{M}-\text{C}} + d_{\text{C}-\text{N}} + r_{\text{B}} + r_{\text{N}})$.

Die so für verschiedene Cäsiumverbindungen bei Cyaniden resultierenden Toleranzfaktoren sind in Tab. VI angegeben. Danach liegen tatsächlich alle Cäsium-Lithium-Verbindungen in einem Bereich $t > 0,87$, ganz ähnlich, wie er für die kubischen Fluorelpasolithe gilt [5]. Die Übereinstimmung wird noch besser, wenn man $\text{Cs}_2\text{LiCr}(\text{CN})_6$ ($t = 0,87$) ausklammert und schon zu den Kryolithen rechnet, weil diese Verbindung erst bei höheren Temperaturen kubisch wird und unter Normalbedingungen eine niedrigere Symmetrie erkennen läßt, für die u.a. auch die Raumgruppe $\text{P}2_1/n$ diskutiert worden ist [25].

Die bisher voll charakterisierten Verbindungen $\text{Cs}_2\text{NaM}(\text{CN})_6$ und $\text{Cs}_2\text{KM}(\text{CN})_6$ liegen im Toleranzfaktorbereich $t < 0,87$. Wenn der Grund für ihre vom Elpasolith-Typ der Lithiumverbindungen abweichende Struktur mit dem an der Grenze $t = 0,88$ intolerabel werdenden Radienverhältnis zusammenhängt, sollten sich aber in der dann gebildeten Kryolithstruktur gewisse Abstufungen zeigen, die von der Größe des Toleranzfaktors abhängen. Denn anders als im kubischen Elpasolith, in dem die Anionen nur entlang den Zellkanten variabel sind, muß ja im Kryolith keine Abstandsdiskrepanz toleriert werden, weil die Struktur durch Oktaederkippung anpassungsfähiger ist.

Wie in Abb. 2 veranschaulicht, bedeuten Toleranzfaktoren $t < 1$, daß im Elpasolith kein Ionenkontakt $\text{Cs}-\text{N}$ mehr besteht, weil das Cäsiumion relativ zur Größe des Hohlraums im Netzwerk der eckenverknüpften $[\text{M}(\text{CN})_6]^{3-}$ - und $[\text{BN}_6]$ -Oktaeder zu klein geworden ist. Bis zur kritischen Grenze von $t = 0,88$ wird diese Situation seitens des starren kubischen Gerüsts toleriert. Aber dann wird bei kleineren Werten die kubische Struktur instabil und geht unter Verkippung der Oktaeder in die Kryolithstruktur über, um – wie beobachtet – zumindest einige $\text{Cs}-\text{N}$ -Kontakte wiederherzustellen. Dazu sollten aber um so stärkere Oktaederkippungen erforderlich sein, je kleiner der Toleranzfaktor ist. Wie die resultierenden Kippungswinkel der $[\text{BN}_6]$ -Oktaeder zei-

B	M ^{III}	= Co	Fe	Mn	Cr
r _B [pm]	d _{M-C}	= 190	193	199	207
Li	t	= 0,896	0,891	0,881	0,868
76					
Na	t	= 0,854	0,850	0,840	0,829
102			φ = 14,3	φ = 15,6	
K	t	= 0,802	0,798	0,790	0,779
138			φ = 19,4	φ = 20,1	φ = 21,4

Tab. VI. Toleranzfaktoren für Cyanoverbindungen A₂BM(CN)₆ mit A = Cs, berechnet nach $t = \sqrt{2} (r_A + r_N) / (d_{M-C} + d_{C-N} + r_B + r_N)$ mit $r_{Cs} = 188$, $r_N = 146$ pm [24]; $d_{C-N} = 115$ pm. φ [°] ist der mittlere Kippungswinkel M-B-N der [BN₆]-Oktaeder, der in den bisher strukturanalytisch charakterisierten Cyanokryolithen beobachtet wurde [9, 10] (vgl. Abb. 4).

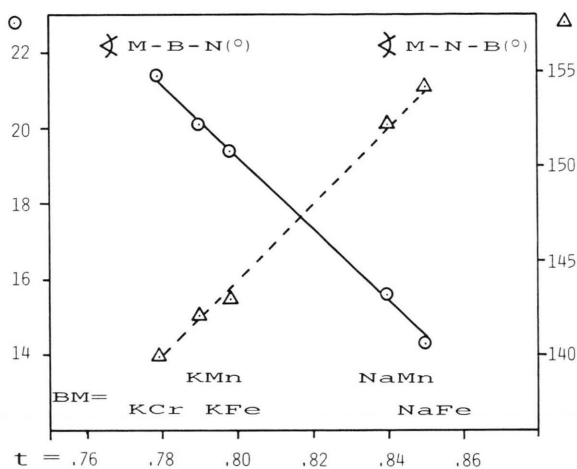


Abb. 4. Kippungswinkel M-B-N der [BN₆]-Oktaeder (durchgezogene Linie) und Brückenwinkel M-N-B (gestrichelte Linie) als Funktion des Toleranzfaktors t von Cyanokryolithen Cs₂BM(CN)₆.

gen, deren Mittelwerte M-B-N in Tab. VI mit aufgeführt sind, ist dies auch der Fall. Entsprechend gegenläufig ändert sich der Brückenwinkel M-CN-B am Stickstoff-Atom. In Abb. 4 sind beide Winkel (parallel zu denen sich offenbar auch die monoklinen Zellwinkel β ändern) gegen die Toleranzfaktoren der bisher untersuchten Cyanokryolithe aufgetragen. Die lineare Abhängigkeit bestätigt den vermuteten Zusammenhang und rechtfertigt die Anwendung des Toleranzfaktorkonzepts auf Cyanide.

Wir sind dabei, dieses Konzept durch Fortsetzung der Untersuchungen an Cyaniden, aber auch durch entsprechendes Studium der Abhängigkeit des Brückenwinkels vom Toleranzfaktor bei Fluorkryolithen, weiter zu verfolgen.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung durch Sachmittel.

- [1] B. I. Swanson und R. R. Ryan, *Inorg. Chem.* **12**, 283 (1973).
- [2] B. M. Chadwick, D. W. Jones, H. J. Wilde und J. Yerkess, *J. Cryst. Spectrosc. Res.* **18**, 55 (1988).
- [3] D. Babel, *Z. Naturforsch.* **37b**, 1534 (1982).
- [4] D. Babel und A. Tressaud, in *Inorganic Solid Fluorides* (P. Hagenmüller, ed.), Kap. 3, p. 77, Academic Press, New York (1985).
- [5] W. Massa und D. Babel, *Chem. Rev.* **88**, 275 (1988).
- [6] R. Haegele, W. Verscharen und D. Babel, *Z. Naturforsch.* **30b**, 462 (1975).
- [7] R. Haegele, unveröffentlicht (1975).
- [8] S. V. Naray-Szabo und K. Sasvari, *Z. Krist.* **99**, 27 (1938).
- [9] S. R. Fletcher und T. C. Gibb, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 309.
- [10] B. N. Figgis, E. Kucharski, P. A. Reynolds und A. H. White, *Acta Crystallogr.* **C 39**, 1587 (1983).
- [11] M. Witzel, B. Ziegler und D. Babel, *Z. Naturforsch.* **43b**, 1311 (1988).
- [12] V. M. Goldschmidt, *Naturwissenschaften* **12**, 481 (1926).
- [13] G. Trageser und H. H. Eysel, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **14**, 65 (1978).
- [14] J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **81**, 385 (1913).
- [15] G. M. Sheldrick, *SHELX 76* und *SHELX 86*, Programs für Crystal Structure Determination, Cambridge (1976) und Göttingen (1986).
- [16] A. L. Spek, *PLATON*, Crystallographic Program, University of Utrecht (1987).
- [17] C. K. Johnson, *ORTEP*, A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations, ORNL (1965), Ulmer Version (1973).
- [18] D. T. Cromer und J. D. Mann, *Acta Crystallogr.* **A 24**, 321 (1968).
- [19] D. T. Cromer und D. Libermann, *J. Chem. Phys.* **53**, 1891 (1970).
- [20] J. R. Armstrong, B. M. Chadwick, D. W. Jones, J. E. Sarneski, H. J. Wilde und J. Yerkess, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **9**, 1025 (1973).
- [21] D. A. Dows, A. Haim und W. K. Wilmarth, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **21**, 33 (1961).
- [22] L. H. Jones, *Inorg. Chem.* **2**, 777 (1963).
- [23] H. Henkel und D. Babel, *Z. Naturforsch.* **39b**, 880 (1984).
- [24] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **A 32**, 751 (1976).
- [25] R. R. Ryan, *Acta Crystallogr.* **B 34**, 1398 (1978).