Die Kristallstruktur des Kalium-tri-isocyanatocadmats $\text{KCd}(\text{NCO})_3$

The Crystal Structure of $\text{KCd}(\text{NCO})_3$

GERHARD THIELE und PETER HILFRICH

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

(Z. Naturforsch. **30b**, 19–21 [1975]; eingegangen am 16. Oktober 1974)

Crystal Structure, Isocyanatocadmat, Cyanato Complex, Cadmium

The crystal structure of $\text{KCd}(\text{NCO})_3$ has been determined by three-dimensional X-ray diffraction. The crystals are orthorhombic, space group Pnma with the cell dimensions $a = 999.3$ pm, $b = 367.1$ pm and $c = 1835.4$ pm. The cadmium atoms are surrounded octahedrally by six N-atoms. As in the KCdCl_3 -structure N-bridged double chains along the c -axis are formed which are linked together by the potassium atoms.

Auf das Vorliegen von NCO-Brücken in der Struktur des erstmalig von R. RIPAN¹ dargestellten $\text{KCd}(\text{NCO})_3$ wurde aus IR-Daten geschlossen, jedoch verhinderte die Komplexität des Festkörperspektrums weitergehende Aussagen. So blieb offen, ob dimere $\text{Cd}_2(\text{NCO})_6$ -Baugruppen mit tetraedrisch koordiniertem Cd oder verknüpfte $\text{Cd}(\text{NCO})_6$ -Oktaeder vorliegen². Überhaupt wurden bisher kaum Röntgenstrukturanalysen von Cyanatokomplexen durchgeführt, wahrscheinlich aufgrund der Schwierigkeiten bei der Züchtung geeigneter Kristalle. Aus spektroskopischen Daten konnten nur beim Vorliegen isolierter Baugruppen gesicherte Informationen zur Strukturchemie gewonnen werden³.

Experimentelles

Das schwerlösliche $\text{KCd}(\text{NCO})_3$ fällt bei der Zugabe von KNCN zu Cd-Salzlösungen in feinkristalliner Form an. Für Röntgenuntersuchungen brauchbare Einkristalle in Form farbloser rhombischer Prismen erhielten wir durch vorsichtiges Überschieben einer wäßrigen KNCN-Lösung mit einer Lösung von CdBr_2 in einem 2:1-Gemisch von Aceton und Äthanol. Die Analyse ergab:

Ber. Cd 40,5 C 13,0 N 15,1,
Gef. Cd 40,4 C 11,8 N 12,4.

Zur Röntgenstrukturanalyse standen die mit einem automatischen Einkristalldiffraktometer ge-

messenen Intensitäten von 1306 unabhängigen Reflexen zur Verfügung. Das Strukturmodell wurde mit Fouriermethoden entwickelt und die Parameter mit Hilfe von Least-Squares-Rechnungen⁴ bis zu einem R -Wert von 0,035 verfeinert. Die Kristalldaten, die Atomkoordinaten und anisotropen Temperaturfaktoren sowie die hieraus berechneten Bindungsabstände und Winkel sind in den Tabn. I–III zusammengefaßt.

Diskussion

Die Cadmiumatome sind verzerrt oktaedrisch von 6 N-Atomen umgeben, wobei die Cd–N-Abstände zwischen 224,0 und 246,6 pm variieren. Der Aufbau des Gitters erfolgt analog zu dem KCdCl_3 -Typ⁵ durch Ausbildung von $[\text{Cd}(\text{NCO})_3/3(\text{NCO})_2/2(\text{NCO})]$ -Doppelketten längs $[010]$ (Abb. 1). Diese Anordnung führt zum Vor-

Tab. I. Kristalldaten.

$\text{KCd}(\text{NCO})_3$: $a = 999,3$ (1) pm, $b = 367,2$ (1) pm, $c = 1833,6$ (7) pm; $V_{\text{el}} = 672 \cdot 10^6$ pm³; Mol-Gew. = 277,5; $\rho_{\text{pyk}} = 2,65$ g/cm³; $\rho_{\text{r}} = 2,74$ g/cm³ für $Z = 4$;

Raumgruppe Pnma-D_{2h}^{16} (No. 62 der Int. Tab.);

Reflexionsbedingungen: $hk0$ mit $h = 2n$, $0kl$ mit $k+l = 2n$, $h0l$ und hkl ohne Bedingungen;

Kristallkugel mit $R = 7,5 \cdot 10^{-3}$ cm, $(\mu R) = 0,3$;

Insgesamt 2713 Reflexe im Bereich $0^\circ < \theta < 36^\circ$ am automatischen Einkristalldiffraktometer (Typ Y 290 der Fa. Hilger & Watts) mit Mo–K α -Strahlung (Graphitmonochromator) vermessen. Nach Mitteilung 1306 unabhängige Reflexe, davon 1235 $> 3\sigma$.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. GERHARD THIELE, Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, D-8520 Erlangen, Egerlandstr. 1.

Tab. II. Atomkoordinaten in Bruchteilen der orthorhombischen Gitterparameter und anisotrope Temperaturfaktoren β_{ik} · Standardabweichungen in Klammern.

Atom	x	β_{11}	β_{22}	β_{33}
	y z	β_{12} β_{13}	β_{23}	
K	0,0699 (1) 0,25 0,66442 (8)	0,0063 (1) 0 0,00018 (5)	0,0378 (8) 0	0,00188 (4)
Cd	0,13667 (4) 0,25 0,04420 (2)	0,00433 (5) 0 0,00014 (1)	0,0294 (3) 0	0,00137 (1)
C ₁	0,1471 (5) 0,25 0,2111 (4)	0,0056 (5) 0 0,0004 (2)	0,041 (4) 0	0,0018 (2)
C ₂	0,1389 (5) 0,25 0,4709 (3)	0,0047 (5) 0 0,0001 (1)	0,032 (3) 0	0,0012 (1)
C ₃	0,5881 (7) 0,25 0,6230 (4)	0,0066 (6) 0 0,0006 (2)	0,071 (6) 0	0,0020 (2)
N ₁	0,2140 (5) 0,25 0,1587 (3)	0,0048 (3) 0 0,0006 (2)	0,046 (3) 0	0,0021 (1)
N ₂	0,2331 (5) 0,25 0,5104 (3)	0,0054 (4) 0 0,0012 (2)	0,038 (3) 0	0,0021 (1)
N ₃	0,0219 (5) 0,25 0,9314 (3)	0,0055 (4) 0 0,0003 (2)	0,041 (3) 0	0,0022 (1)
O ₁	0,0840 (9) 0,25 0,2666 (4)	0,0129 (9) 0 0,0034 (4)	0,084 (5) 0	0,0035 (2)
O ₂	0,0354 (6) 0,25 0,4321 (3)	0,0092 (6) 0 0,0015 (2)	0,071 (4) 0	0,0018 (1)
O ₃	0,1458 (8) 0,25 0,8197 (5)	0,018 (1) 0 0,0023 (4)	0,17 (1) 0	0,0019 (2)

Tab. III. Interatomare Bindungsabstände und Winkel. Standardabweichungen in Klammern.

Abstand [pm]		Winkel [Grad]	
Cd-N ₁	224,1 (5)	Cd-N ₁ -C ₁	125,0
Cd-N ₂	233,4 (3)	Cd-N ₂ -C ₂	127,2
Cd-N ₃	236,6 (5)	Cd-N ₃ -C ₃	117,5
	246,6 (3)	N ₁ -C ₁ -O ₁	176,9
N ₁ -C ₁	117,0 (8)	N ₂ -C ₂ -O ₂	178,1
N ₂ -C ₂	118,6 (9)	N ₃ -C ₃ -O ₃	175,2
N ₃ -C ₃	119,9 (1)		
C ₁ -O ₁	119,8 (7)		
C ₂ -O ₂	122,6 (7)		
C ₃ -O ₃	119,8 (1)		

Index 1 = endständige Cyanatgruppe,
 2 = 2-fach verknüpfende Cyanatgruppe,
 3 = 3-fach verknüpfende Cyanatgruppe.

Abb. 1

liegen dreier verschieden koordinierender Cyanatgruppen, was sich auch in den unterschiedlichen Bindungsabständen zeigt. Wie zu erwarten war, besitzen endständige, nur einfach koordinierende Cyanatgruppen die kürzesten Cd–N und N–C–Abstände (224 pm und 117 pm), der Bindungswinkel am N-Atom legt hier das Vorliegen einer sp^2 -Hybridisierung nahe. Mit zunehmender Brückenfunktion wird der Cd–N-Abstand stark aufgeweitet (233 pm für zwei Metallatome und 237–246 pm für drei Metallatome verbindende NCO-Gruppen). In der *a*-Richtung sind diese Doppelketten über die Alkali-Kationen derart verknüpft, daß in der (*ab*)-Ebene Schichten entstehen, deren Cyanatgruppen parallel angeordnet sind. Die Hauptachsen der in der *c*-Richtung aufeinanderfolgenden Schichten schließen dagegen einen Winkel von *ca.* 60° miteinander ein (s. Abb. 2). Die N–C- und C–O-Bin-

von kovalenten Isocyanaten und den binären Cyanaten KNCN und AgNCO bekannten Werte (s. Tab. IV), die CN-Abstände weichen aber erheblich von den Daten des von K. ÅSE und K. AARFLOT⁶ untersuchten Diisocyanatoargentats $(\text{NH}_4)\text{Ag}(\text{NCO})_2$ ab.

Tab. IV. Bindungsabstände innerhalb der Cyanatgruppen in verschiedenen Gittern.

Verbindung	C–N-Abstand	C–O-Abstand	Referenz
HNCO	120,7	117,1	7
KNCN	117,0	123,0	8
AgNCO	119,5	118,0	9
$(\text{NH}_4)\text{Ag}(\text{NCO})_2$	107,6 111,1	112,9 120,0	6
$\text{KCd}(\text{NCO})_3$	117,0 118,6 119,9	119,8 122,6 119,8

Abb. 2.

dungsabstände innerhalb der NCO-Gruppen sind fast identisch. Sie liegen in der Größenordnung der

Röntgenographisch ist nicht zu unterscheiden, ob eine Cyanato-Koordination $\text{Cd}-\text{O}-\text{C}-\text{N}$ oder eine Isocyanato-Koordination vorliegt. Die hier gewählte Beschreibung als Isocyanatoanordnung entspricht den auf spektroskopischen Deutungen beruhenden Zuordnungen der Literatur.

Die Berechnungen wurden an der Rechenanlage CDC 3300 des Rechenzentrums der Universität Erlangen-Nürnberg durchgeführt, dessen Mitarbeitern wir für die Unterstützung danken. Ebenso Herrn Dr. MESSER für die Messungen am Einkristalldiffraktometer. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Fonds der Chemischen Industrie unterstützten unsere Arbeiten mit Sachmitteln.

¹ R. RIPAN, Bulet. Soc. Stiinte Cluj **4**, 499 [1929].

² J. L. BURMEISTER u. T. P. O'SULLIVAN, Inorg. Chim. Acta **3**, 479 [1969].

³ D. FORSTER u. D. M. L. GOODGAME, J. Chem. Soc. **1965**, 262.

⁴ R. BÖHME, Dissertation Univ. Erlangen-Nürnberg 1971.

⁵ E. BRANDENBERGER, Experimentia **3**, 149 [1947].

⁶ K. AARFLOT u. K. ÅSE, Acta Chem. Scand. **28**, 137 [1974].

⁷ L. E. SUTTON, Interatomic Distances, London 1958.

⁸ E. L. WAGNER, J. Chem. Phys. **43**, 2728 [1965].

⁹ D. BRITTON u. J. D. DUNITZ, Acta Crystallogr. **18**, 424 [1965].