

Kristallstruktur- und Mößbauer-Untersuchungen am Lithiumhexacyanoferrat(III)-Hexamethylenetetramin-Addukt $\text{Li}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Crystal Structure and Mössbauer Studies of the
Lithium Hexacyanoferrate(III)-Hexamethylenetetramine Adduct
 $\text{Li}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Joachim Pickardt*, Jörg Kähler, Norbert Rautenberg und Erwin Riedel
Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität Berlin,
D-1000 Berlin 12

Z. Naturforsch. **39b**, 1162–1166 (1984); eingegangen am 29. März 1984

Hexacyanoferrates, Hexamethylenetetramine, Crystal Structure, Mössbauer Spectra

Crystals of the adduct $\text{Li}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ are orthorhombic, space group $I2mm$, $Z = 2$, $a = 909.4(5)$, $b = 1046.1(5)$, $c = 1455.8(5)$ pm. The structure may be regarded as a packing of $\text{Fe}(\text{CN})_6$ octahedra and hexamethylenetetramine molecules. The lithium ions are coordinated to nitrogen atoms of both groups and to water molecules. Mössbauer spectra have been recorded for the temperature range between 290 K and 77 K. At all temperatures the spectra show two doublets with nearly identical isomer shifts but different quadrupole splittings, thus indicating the presence of two kinds of hexacyanoferrate(III) ions with slightly different distortions of the ligand spheres around the Fe atoms. The effect is discussed on the assumption of a statistical distribution of one of the lithium ions.

Alkali- und Erdalkalimetall-Hexacyanoferrate-(II) und -Hexacyanoferrate(III) bilden mit zahlreichen Aminen, so z. B. mit Hexamethylenetetramin [1], Chinuclidin und 1–4-Diazabicyclo-[2.2.2]octan [2] feste Addukte, die sich zum Teil in gut kristallisierter Form erhalten lassen, deren Strukturen bisher jedoch kaum untersucht sind; eine unvollständige Kristallstrukturanalyse liegt vom Magnesiumhexacyanoferrat(III)-Hexamethylenetetramin-Addukt $\text{Mg}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ vor [3]. Lithium-Ionen bilden mit Hexacyanoferrat(III)-Ionen in Gegenwart von Hexamethylenetetramin („HMTA“) einen in Wasser schwer löslichen Niederschlag; diese Reaktion wurde daher auch zum mikroanalytischen Nachweis von Lithium vorgeschlagen [4]. Nach unseren Untersuchungen besitzt die dabei entstehende Verbindung die Zusammensetzung $\text{Li}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Kristalle der Verbindung können durch Umkristallisieren aus heißem Wasser unter sehr langsamem Abkühlen oder durch Diffusionsmethoden erhalten werden.

Experimentelles

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch Ineinanderdiffundierenlassen

gesättigter wäßriger Lösungen von $\text{Li}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ und HMTA erhalten.

Analyse: $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{N}_{14}\text{O}_5\text{Li}_3\text{Fe}$ (603,32)

Ber. C 35,83 H 5,69 N 32,51,

Gef. C 35,24 H 5,67 N 33,28.

Die Verbindung kristallisiert orthorhombisch, die Gitterkonstanten betragen $a = 909,4(5)$ pm, $b = 1046,1(5)$ pm und $c = 1455,8(5)$ pm. Aus der experimentell bestimmten Dichte von $1,43 \text{ g/cm}^3$ ergibt sich der Inhalt der Elementarzelle zu $Z = 2$ Formeleinheiten; die Röntgengichte beträgt $1,45 \text{ g/cm}^3$. Aufgrund der Auslöschungen kamen als mögliche Raumgruppen $Immm$, $Imm2$ (bzw. $Im2m$ und $I2mm$ als Nichtstandardorientierungen) sowie $I222$ in Frage; unter Berücksichtigung der E-Wert-Statistik konnte die zentrosymmetrische Raumgruppe $Immm$ ausgeschlossen werden. [Einzelheiten zur Röntgenmessung: Syntex P2₁-Diffraktometer, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung (Graphitmonochromator), Intensitätsmessung nach der ω -Scan-Methode, 1158 unabhängige Reflexe mit $2\theta \leq 60^\circ$, Lp-Korrektur, jedoch keine Absorptionskorrektur ($\mu = 5,5 \text{ cm}^{-1}$).]

Eine Patterson-Synthese zeigte, daß das Eisenatom der Hexacyanoferratgruppe im Nullpunkt (bzw. $1/2, 1/2, 1/2$) der Elementarzelle liegt. Die Struktur konnte durch Anwendung direkter Methoden auf Differenzstrukturfaktoren (Beitrag der Fe-Atome abgezogen) mit Hilfe des Programmsystems DIRDIF [5] gelöst werden; dabei wurden Lösungsversuche in allen vier oben genannten nichtzentro-

*Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. J. Pickardt.
0340–5087/84/0900–1162/\$ 01.00/0

symmetrischen Raumgruppen unternommen. Die Lösung gelang unter Annahme der Raumgruppe $I2mm$ (Nichtstandardaufstellung von $Imm2$, Nr. 44). Die anisotrope Verfeinerung (volle Matrix) mit Wichtung $w = 1/[\sigma^2(F_o) + 0,0035 F_o^2]$ ergab einen R -Wert von 0,045. Die Datenreduktion wurde mit den Programmen des Syntex-XTL-Systems, die Verfeinerung mit dem Programmsystem SHELX 76 [6] durchgeführt. Die Atomparameter der Nichtwasserstoffatome sind in Tab. I zusammengestellt*.

Tab. I. Atomparameter mit Standardabweichungen in $Li_3[Fe(CN)_6] \cdot 2C_6H_{12}N_4 \cdot 5H_2O$.

Atom	x	y	z	B_{eq}^*
Fe	0	0	0	1,48
C1	0,1491(5)	0,1364(5)	0	2,36
N1	0,2304(8)	0,2171(8)	0	4,72
C2	-0,1514(6)	0,1262(6)	0	2,33
N2	-0,2474(7)	0,2018(6)	0	3,37
C3	0,0098(7)	0	0,1336(3)	2,45
N3	0,0171(9)	0	0,2117(3)	4,16
C11	-0,0997(5)	0,6143(4)	0,2097(3)	3,18
C12	0,1539(5)	0,6150(4)	0,2520(3)	3,20
C13	-0,0225(7)	1/2	0,3428(3)	3,01
C14	0,0793(8)	1/2	0,1186(3)	3,00
N11	0,0033(6)	0,6168(2)	0,2878(2)	3,01
N12	0,1831(5)	1/2	0,1949(3)	2,95
N13	-0,0777(6)	1/2	0,1516(3)	2,80
O1	0,4717(4)	0,3419(3)	0,1039(2)	4,26
O2	0,7323(5)	1/2	0	2,11
Li1	0,6108(9)	0,3465(8)	0	2,62
Li2	0,4159(18)	1/2	0,1605(10)	2,16

* $B_{eq} = 1/3(B_{11} + B_{22} + B_{33})$.

Die ^{57}Fe -Mößbauer-Spektren wurden mit einem Spektrometer Promeda (Elscont) in Transmission aufgenommen. Die Geschwindigkeit (symmetrische Dreiecksform) der Quelle, ^{57}Co in Rh, wurde durch simultane Messung der Absolutgeschwindigkeit mit einem Laser-Interferometer LI-1 (Elscont) geeicht. Proben- und Eichspektren wurden jeweils in 1000 Kanälen gespeichert. Als Detektor diente ein NaI(Tl)-Szintillationszähler (Harshaw). Der Fe-Gehalt des Be-Eintrittsfensters wurde beim Fitten der Spektren berücksichtigt. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit einem least-squares-fit-Programm unter An-

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie-Physik-Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50830, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

nahme von Lorentz-Funktionen und gleicher Intensität und Halbwertsbreite der Dublett Komponenten. Als Gütekriterium des Fits wurde die Größe $\chi^2 = \sum_i (Y_{exp,i} - Y_{ber,i})^2 / Y_{exp,i}$ berechnet. Die Isomerieverschiebungen sind relativ zu Eisen angegeben.

Ergebnisse und Diskussion

Abb. 1 zeigt eine Projektion der Elementarzelle auf die ab -Ebene. Die Eisenatome der Hexacyanoferrat-Ionen besetzen spezielle Lagen (2a), vier Cyanidgruppen liegen jeweils in den Spiegelebenen m_z , die beiden anderen Cyanidgruppen jeder Cyanoferratgruppe in den Spiegelebenen m_y . Die Hexacyanoferrat-Ionen zeigen eine deutliche Abweichung von der idealen Oktaedergeometrie, ihre Symmetrie ist nur noch C_{2v} . Es treten drei unterschiedlich lange Fe-C-Bindungsabstände auf (vgl. Tab. II), 190,8(6) pm, 194,7(4) pm und 196,8(4) pm. Ähnliche Verhältnisse werden auch in der orthorhombischen Form von $K_3[Fe(CN)_6]$ gefunden [7], in der die Fe-C-Abstände 192,7(14) pm, 195,2(16) pm und 197,1(19) pm betragen. Auch die C-N-Bindungslängen der Cyanidgruppe weisen unterschiedliche Werte auf, nämlich 112,3(9) pm, 113,9(6) pm und 117,8(8) pm. Sie stimmen ebenfalls gut mit den in

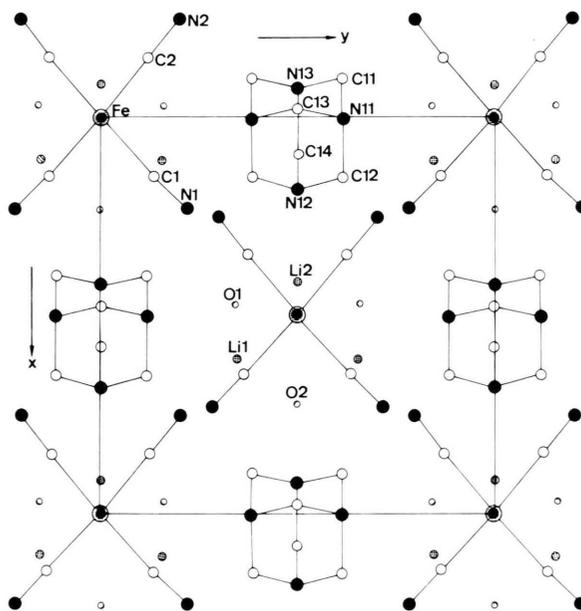


Abb. 1. Elementarzelle von $Li_3[Fe(CN)_6] \cdot 2C_6H_{12}N_4 \cdot 5H_2O$.

$K_3[Fe(CN)_6]$ gefundenen Werten von 113,1(23) und 116,7(26) pm überein.

Die HMTA-Moleküle (Atome C11 bis N13 in Tab. I) besitzen die Symmetrie C_s , die Atome C13, C14, N12 und N13 besetzen spezielle Lagen (4c) auf den Spiegelebenen m_y . Die Bindungslängen und -winkel zeigen keine signifikanten Abweichungen gegenüber den Werten, die in kristallinem HMTA gefunden wurden [8].

Die Lithiumionen besetzen ebenfalls spezielle Lagen (4d) bzw. (4c): Li1 liegt auf den Spiegelebenen m_z , Li2 auf den Spiegelebenen m_y . Li1 ist an ein Stickstoffatom, N2, einer CN-Gruppe gebunden, der Abstand Li1–N2 beträgt 198,9(10) pm, sowie an die Sauerstoffatome O1 und O2 der Kristallwassermoleküle. Li2 ist ebenfalls an ein Stickstoffatom einer CN-Gruppe, N3, koordiniert [Abstand Li2–N3

207,5(12) pm] und an ein Stickstoffatom, N12, der HMTA-Moleküle [Li2–N12 217,5(18) pm].

Eine bei Raumtemperatur durchgeführte Mößbauer-Messung ergab ein zunächst überraschendes Spektrum (vgl. Abb. 2). Zu erwarten wäre, in Analogie zum $K_3[Fe(CN)_6]$, ein einziges Dublett mit einer Isomerieverschiebung δ_{Fe} in der Größenordnung von $-0,1$ mm/s und einer Quadrupolaufspaltung Δ im Bereich von $0,2$ – $0,5$ mm/s [9, 10]. Man findet jedoch zwei Dubletts mit nahezu identischer Isomerieverschiebung, aber unterschiedlicher Quadrupolaufspaltung. Auch die bei tieferen Temperaturen aufgenommenen Mößbauerspektren zeigen ein ähnliches Bild: die Spektren bestehen bei allen Temperaturen aus zwei Absorptionen unterschiedlicher Quadrupolaufspaltung, aber nahezu gleicher Isomerieverschiebung (Abb. 2, Tab. III). die mittlere Isomerie-

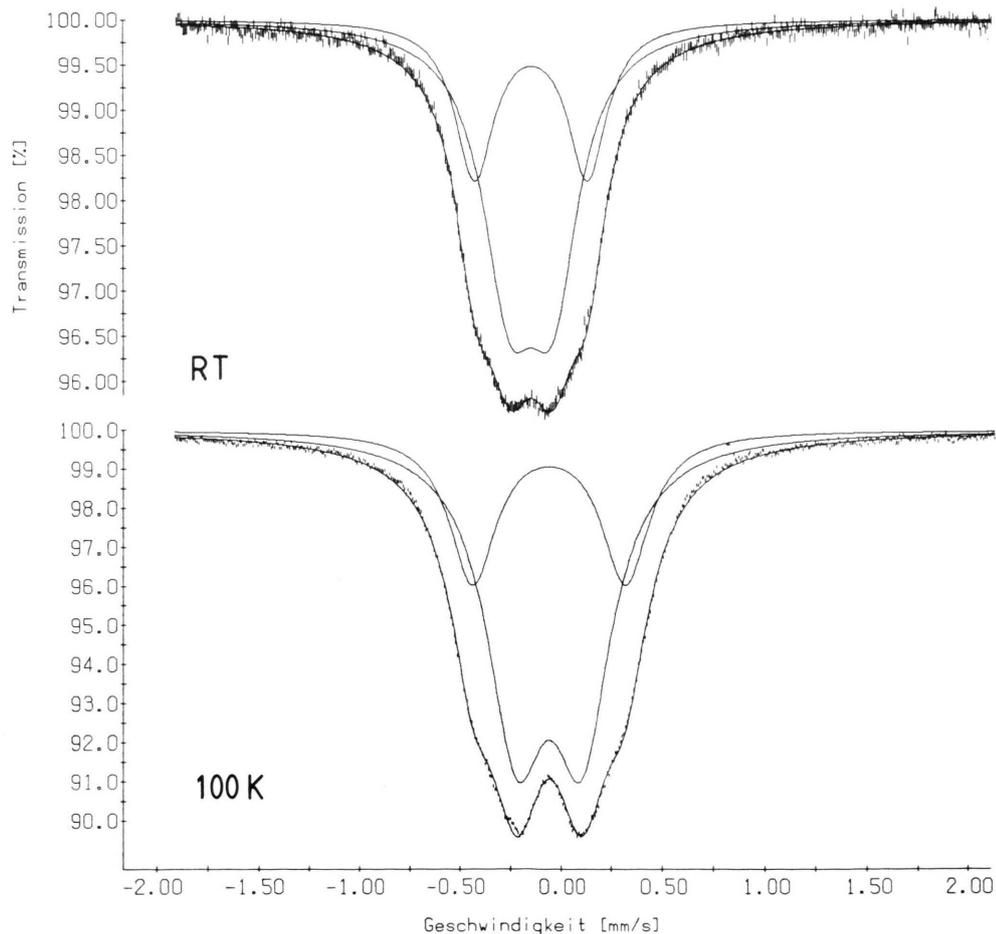


Abb. 2. Mößbauerspektren von $Li_3[Fe(CN)_6] \cdot 2C_6H_{12}N_4 \cdot 5H_2O$ bei 290 K (RT) und 100 K.

Tab. II. Wichtige Bindungsabstände und -winkel in $\text{Li}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Atome	Abstand [pm]	Atome	Winkel [°]
Fe–C1	196,8(5)	C1–Fe–C2	89,8(2)
Fe–C2	190,8(6)	C1–Fe–C2'	177,3(2)
Fe–C3	194,7(4)	C1–Fe–C3	88,2(1)
C1–N1	112,3(9)	C2–Fe–C3	91,9(1)
C2–N2	117,8(8)	C3–Fe–C3'	174,8(3)
C3–N3	113,9(10)	Fe–C1–N1	177,6(6)
Li1–O1	197,3(6)	Fe–C2–N2	178,4(6)
Li1–O2	194,9(9)	Fe–C3–N3	179,3(7)
Li1–N2	198,9(10)	O1–Li1–O2	112,6(3)
Li2–O1	191,7(8)	O1–Li1–O1'	100,1(5)
Li2–N3	207,5(12)	O1–Li1–N2	113,4(3)
Li2–N12	217,5(18)	O2–Li1–N2	105,1(5)
N11–C11	147,4(5)	O1–Li2–O1'	119,3(5)
N11–C12	146,5(5)	O1–Li2–N3	105,6(5)
N11–C13	148,0(4)	O1–Li2–N12	110,9(8)
N12–C12	148,6(5)	N3–Li2–N12	103,0(6)
N12–C14	145,8(7)	C11–N11–C12	108,6(4)
N13–C11	147,9(5)	C11–N11–C13	107,6(4)
N13–C14	150,6(8)	C12–N11–C13	109,3(4)
		C12–N12–C14	108,1(3)
		C11–N13–C14	108,1(3)

Tab. III. Mößbauerparameter mit Standardabweichungen von $\text{Li}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Temperatur [K]	Isomerieverschiebung δ [mm/s]	Quadrupolaufspaltung Δ [mm/s]	Relative Flächenanteile [%]
290	–0,132(1)	0,200(7)	67(4)
	–0,130(1)	0,524(6)	33(4)
250	–0,114(1)	0,223(3)	71(2)
	–0,111(1)	0,588(3)	29(2)
200	–0,093(1)	0,242(2)	72(1)
	–0,090(1)	0,631(3)	28(1)
150	–0,074(1)	0,283(2)	73(1)
	–0,072(1)	0,696(2)	27(1)
100	–0,061(1)	0,324(2)	70(1)
	–0,061(1)	0,756(3)	30(1)
77	–0,055(1)	0,339(3)	63(2)
	–0,062(1)	0,766(5)	37(2)

verschiebung bei Raumtemperatur beträgt $\delta = -0,13$ mm/s. Die Quadrupolaufspaltungen betragen 0,20 mm/s und 0,52 mm/s. Größe und Temperaturabhängigkeit der Quadrupolaufspaltung sowie der Isomerieverschiebung liegen im Bereich der für andere Hexacyanoferrate(III) $\text{Me}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ (Me =

Mn, Co, Ni, Cu, Cd, Ca) gefundenen Werte [11, 12]. Die Quadrupolaufspaltung dieser Hexacyanoferrate(III) wird mit der temperaturabhängigen Besetzungswahrscheinlichkeit der aufgespaltenen t_{2g} -Niveaus durch das Defektelektron in den low-spin-Fe(III)-Komplexen (t_{2g}^5) interpretiert [11, 12]. In allen Fällen ist nur eine Eisenspezies vorhanden. Im Gegensatz dazu zeigen die Mößbauerspektren, daß im $\text{Li}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ zwei verschieden stark verzerrte Hexacyanoferrat(III)-Ionen im Kristall vorliegen müssen.

Die Eisenatome der beiden Hexacyanoferratgruppen besetzen die spezielle Punktlage (2a), sie sollten demnach kristallographisch äquivalent sein. Daß dennoch zwei verschiedene Eisenspezies im Kristall vorhanden sind, ist offenbar auf den Einfluß der Lithiumionen zurückzuführen. Die Mößbauerspektren zeigen eindeutig, daß in der Verbindung Hexacyanoferrat(III)-Ionen vorliegen. Die Elementarzelle enthält zwei Formeleinheiten der Verbindung, demnach also sechs Lithiumionen. Die Lage der Lithiumionen wurde aus Differenz-Fourier-Synthesen ermittelt. Danach besetzen die Lithiumionen zwei spezielle, vierzählige Punktlagen, die sechs Lithiumionen wären also auf acht Plätze zu verteilen. Aus einem Vergleich der Temperaturfaktoren für die beiden Lithiumionensorten Li1 und Li2 im Verlauf der least-squares-Verfeinerung schließen wir, daß die eine der beiden Lagen, Li1, vollständig, die andere, Li2, jedoch nur halb besetzt ist. Dies ergibt sich ebenfalls aus least-squares-Rechnungen, bei denen die Besetzungsparameter der beiden Lithiumlagen verfeinert wurden. Da die Lithium-Ionen an Stickstoffatome der CN-Gruppen koordiniert sind, wird damit auch die Ligandensphäre der Eisenatome beeinflusst. Da dieser Einfluß in ungeordneter Weise über die statistische Besetzung der Li2-Plätze erfolgt (Hinweise auf das Vorliegen einer Überstruktur konnten nicht gefunden werden), wird röntgenographisch nur eine über die verschiedenen Anordnungen gemittelte Struktur für die Hexacyanoferrat-Ionen gefunden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

- [1] G. A. Barbieri, *Gazz. Chim. Ital.* **60**, 240 (1930).
- [2] J. Pickardt, H.-J. Meyer und N. Rautenberg, *Chemie-Dozententagung Dortmund 1983*, Abstr. B 49.
- [3] A. Weiss, A. Weiss und U. Hofmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **273**, 9 (1953).
- [4] J. M. Korenmann und M. M. Farsin, *Zh. Prikl. Khim. Ser. B* **10**, 1494 (1935).
- [5] P. T. Beurskens, W. P. Bosman, H. M. Doesburg, R. O. Gould und G. Beurskens, *DIRDIF, Direct Methods for Difference Structures*, Univ. Nijmegen 1980.
- [6] G. M. Sheldrick, *SHELX 76, Program for Crystal Structure Determination*, Univ. of Cambridge, England 1976.
- [7] B. N. Figgis, M. Gerloch und R. Mason, *Proc. Roy. Soc.* **A 309**, 91 (1969).
- [8] L. N. Becka und D. W. Cruickshank, *Proc. Roy. Soc.* **A 273**, 435 (1963).
- [9] W. Kerler und W. Neuwirth, *Z. Phys.* **167**, 176 (1962).
- [10] W. T. Oosterhuis, G. Lang und S. DeBenedetti, *Phys. Lett.* **24 A**, 346 (1967).
- [11] A. Z. Hryniewicz, B. Sawicka und J. Sawicki, *Proc. of the Conference on the Application of the Mössbauer Effect*, Tihany 1969, S. 731.
- [12] A. Z. Hryniewicz, B. D. Sawicka und J. A. Sawicki, *Phys. Status Solidi* **38**, K 111 (1970).