

Über die Systeme AJ/CoJ_2 und die kristallchemischen Beziehungen in der Gruppe der Doppelhalogenide $A_nCoX_{(n+2)}$ mit $X = Cl, Br, J$ [1]

Von H. J. SEIFERT und L. STÄUDEL [2]

Kassel, Abteilung Anorganische Chemie der Gesamthochschule

Inhaltsübersicht. Die Systeme AJ/CoJ_2 ($A = Cs, Rb, K, Tl, Na, Ag$) wurden differenzthermoanalytisch untersucht. Die Systeme mit NaJ und AgJ sind rein eutektisch, in den anderen Systemen existiert je eine 2:1-Verbindung $A_2CoJ_4 \cdot Cs_2CoJ_4$ kristallisiert im β - K_2SO_4 -Typ. Für Rb_2CoJ_4 wurde erstmals in der Gruppe der Tetrahalogenometallate(II) durch Einkristalluntersuchungen der monokline Sr_2GeS_4 -Typ ($C_{2h}^2 - P2_1/m$) nachgewiesen. K_2CoJ_4 und Tl_2CoJ_4 sowie die Doppelbromide $T-K_2CoBr_4$ und $T-Tl_2CoBr_4$ sind isotyp. In beiden Strukturen liegen isolierte CoX_4^{2-} -Tetraeder vor, die KZ für die Alkali-Ionen sinkt aber von 9/10 im Cs_2CoJ_4 auf 6(+2) im Sr_2GeS_4 -Typ. Reflexionspektren und magnetische Suszeptibilitäten lassen sich mit der Kristallfeldtheorie interpretieren.

Lücken in der Kenntnis der Systeme des $CoBr_2$ und $CoCl_2$ werden geschlossen.

The Systems AI/CoI_2 ($A = \text{Alkali Metal, Tl, Ag}$) and the Crystal Chemistry of the Double Halides $A_nCoX_{(n+2)}$ with $X = Cl, Br, I$

Abstract. The systems AI/CoI_2 ($A = Cs, Rb, K, Tl, Na, Ag$) were investigated by difference-thermal analysis. The systems of NaI and AgI are found to be eutectical. A compound A_2CoI_4 always exists in the other systems. Cs_2CoI_4 crystallizes in the β - K_2SO_4 type with a coordination number (C.N.) for Cs equal to 9/10. Results obtained with single crystal technique reveal for the first time that among the double halides Rb_2CoI_4 is of the monoclinic Sr_2GeS_4 type (C. N. for Rb = 6(+2)). The compounds K_2CoJ_4 , Tl_2CoJ_4 , $T-K_2CoBr_4$, and $T-Tl_2CoBr_4$ are isotypic. Both structure groups are characterized by isolated CoX_4^{2-} tetrahedra. Reflectance spectra and magnetic susceptibilities can be explained on the basis of crystal field theory. — Our results close presently existing gaps in the knowledge on systems of $CoBr_2$ and $CoCl_2$ too.

Einleitung

Unter den Systemen AX/MX_2 ($A = \text{Alkalimetall; } X = Cl, Br, J$) liegt das größte Untersuchungsmaterial über die Chloridsysteme vor, sowohl was die mit Hilfe der Differenzthermoanalyse (DTA) aufgestellten Zustandsdiagramme betrifft als auch bezüglich der durch Röntgenanalyse ermittelten Strukturen der existierenden Doppelhalogenide. Es hat sich gezeigt, daß die 1:1-Verbindungen AMX_3 von besonderer Bedeutung für das Aufstellen einer Struktursystematik sind: sie liegen im hexagonalen $CsNiCl_3$ -Typ vor mit flächenverknüpften $MX_{6/3}$ -Oktaedern, wenn M^{2+} ein kleines Übergangsmetallion ist; ist M^{2+} ein schweres Erdalkaliion oder Pb^{2+} , so tritt der eigentliche Perowskittyp auf; dazwischen gibt es Übergangstypen. Die 2:1-Verbindungen A_2MX_4 gehören zum K_2NiF_4 -Typ,

der dem Perowskittyp nahesteht, bei kleinen M^{2+} -Ionen zum Teil auch zum β - K_2SO_4 -Typ mit tetraedrischer Koordination des M^{2+} -Ions. Hier spielt die „site preference energy“ der Ligandenfeldtheorie eine mitbestimmende Rolle. Einen Übergang zwischen beiden Gruppen vermitteln die Verbindungen des Mg^{2+} , Mn^{2+} und Cd^{2+} [1, 3].

Über Bromidsysteme liegen einige wenige, über Jodidsysteme keine systematischen Untersuchungen vor. Im letzteren Fall weiß man nur, daß es Verbindungen $CsMJ_3$ mit $M = Mg, V, Cr, Mn, Ni$ gibt, die im $CsNiCl_3$ -Typ kristallisieren [4, 5], sowie Verbindungen des Cd und Pb mit Perowskitstrukturen oder der NH_4CdCl_3 -Struktur [6, 7], die einen speziellen Übergangstyp darstellt. Aber schon diese punktuellen Kenntnisse lassen vermuten, daß die wesentlichen Bauprinzipien erhalten sind.

Als ersten Schritt zu einer systematischen Erfassung dieser Prinzipien haben wir die Systeme AJ/CoJ_2 untersucht. Daß wir gerade die Kobaltsysteme wählten, hat zwei Gründe:

1. das Co^{2+} hat wegen seines kleinen Radius und der günstigen „site preference energy“ neben dem Zn^{2+} die größte Tendenz zur Tetraederkoordination, nimmt also eine Extremstellung ein.

2. aus eigenen früheren Untersuchungen sind uns die Chlorid- und Bromidsysteme des Co^{2+} wohlbekannt [8, 9]. Sie wurden durch einige zusätzliche Untersuchungen ergänzt.

Experimentelles

CoJ_2 wurde durch Umsetzung des Carbonats mit Jodwasserstoffsäure und Entwässerung des daraus erhaltenen Hydrats bei 80–100°C in der Trockenpistole über P_2O_5 dargestellt. Die Reinheit wurde analytisch und durch das IR-Spektrum (Abwesenheit von H_2O oder Hydrolyseprodukten) nachgewiesen. (Fp. des $CoJ_2 = 516^\circ C$). CsJ und RbJ wurden ebenfalls aus den Carbonaten dargestellt; die restlichen Substanzen waren Merck-Produkte. (Über die Präparation von $CoCl_2$ (Fp. = $716^\circ C$) bzw. $CoBr_2$ (Fp. = $678^\circ C$) siehe [8] bzw. [9]). Die analytische Co-Bestimmung erfolgte durch chelatometrische Titration. Halogenid wurde argentometrisch mit potentiometrischer Endpunktanzeige titriert.

DTA-Messungen. Da sich CoJ_2 -Schmelzen merklich thermisch zersetzen, wurden die Messungen in abgeschmolzenen Quarzampullen durchgeführt. Sie wurden in einer Glove-Box mit Substanz (etwa 1 g) beschickt und gewogen. Vor der Messung wurden die Proben zum Homogenisieren aufgeschmolzen und geschüttelt. Die selbstentwickelte Meßapparatur ist in Abb.1 wiedergegeben. Die Eichung der Ni/Cr–Ni-Thermoelemente erfolgte gegen eine Reihe von Substanzen, die im Bereich von 300–700°C Umwandlungspunkte besitzen [10], davon diente Quarz ($T_u = 517^\circ C$) auch als Referenzsubstanz. Im allgemeinen wurden Abkühlkurven aufgenommen, in den Fällen, in denen starke Unterkühlungen auftraten, auch Aufheizkurven. Die Abkühl- (2° pro min) bzw. Aufheizgeschwindigkeit (1° pro min) wurde durch einen Eurothermregler mit Programmgeber bestimmt. Die Fehlerbreite der Messungen wurde zu $\pm 2^\circ C$ und $\pm 0,3$ Mol-% geschätzt.

Magnetische Messungen. Gouy-Methode. Beliebige Meßpunkte im Temperaturbereich –198 bis $100^\circ C$ bei je 10 verschiedenen Feldstärken. Eichung gegen Quecksilberkobaltrhodanid und Tris(äthylendiamin)-nickel(II)-thiosulfat.

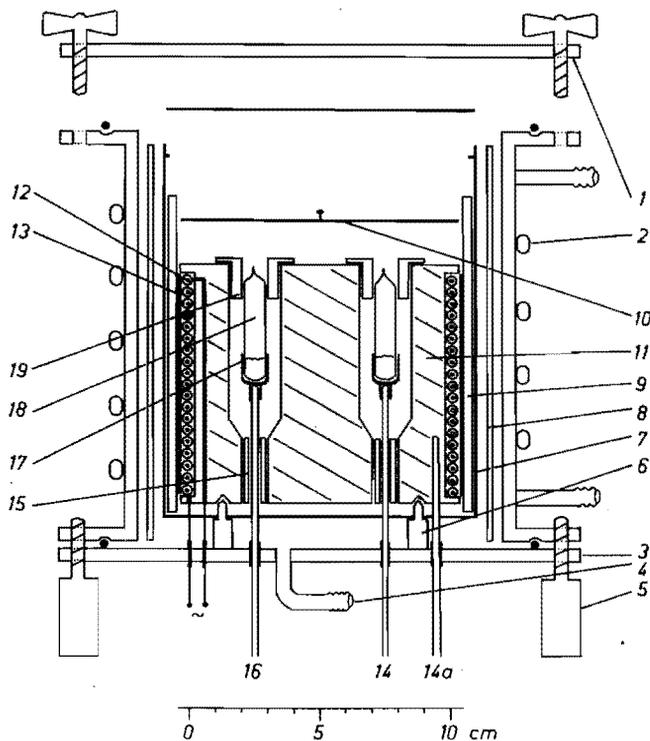


Abb. 1 DTA-Ofen

1 Obere Meßplatte; 2 Kühlschlange; 3 Untere Messingabschlußplatte; 4 Vakuumananschluß; 5 Schraubfüße; 6 Keramikhalter für Strahlungsschutzblech und Metallblockmeßzelle; 7 Strahlungsschutzblech; 8 Keramik-Isolationsrohr (herausnehmbar zur Änderung der Abkühlgeschwindigkeit); 9 Keramikisolationsrohr (herausnehmbar zur Änderung der Abkühlgeschwindigkeit); 10 Obere Abdeckmeßzelle; 11 Metallblockmeßzelle; 12 Heizspirale (Fe/Ni/Al-Heizleiter, Firma Kanthal) in Keramik-Isolationsröhrchen; 13 Halterung für Heizspirale; 14 Meßthermoelement für Vergleichsprobe; 14a Steuerthermoelement für Metallblocktemperatur; 15 Korund-Isolierröhrchen zwischen Metallblock und Thermoelementen; 16 Meßthermoelement für Proben; 17 Edeltstahliegel geringer Masse; 18 Abgeschmolzener Quarztiegel; 19 Quarztiegelzentrierung

Reflexionsspektren. Spektrometer MPS-5000 der Firma Shimadzu. Bereich 4000 bis 50 000 cm^{-1} .

Röntgenstrukturanalyse. Pulveraufnahmen: Zählrohrgoniometer PW 1050/25 mit Vakuumsatz der Firma Philips. — Einkristallaufnahmen: Lattice Explorer und Zweikreisgoniometersystem Stadi II der Firma Stoe. Hochtemperaturaufnahmen: Simon-Guinier-Kamera, Firma Enraf Nonius, Serie 553. — Rechenprogramme: Adaptierte Programme der Arbeitsgruppe R. HOPPE, Gießen.

Zustandsdiagramme der Systeme

Die Zustandsdiagramme der Systeme mit Verbindungsbildung sind in den Abb. 2 und 3 wiedergegeben.

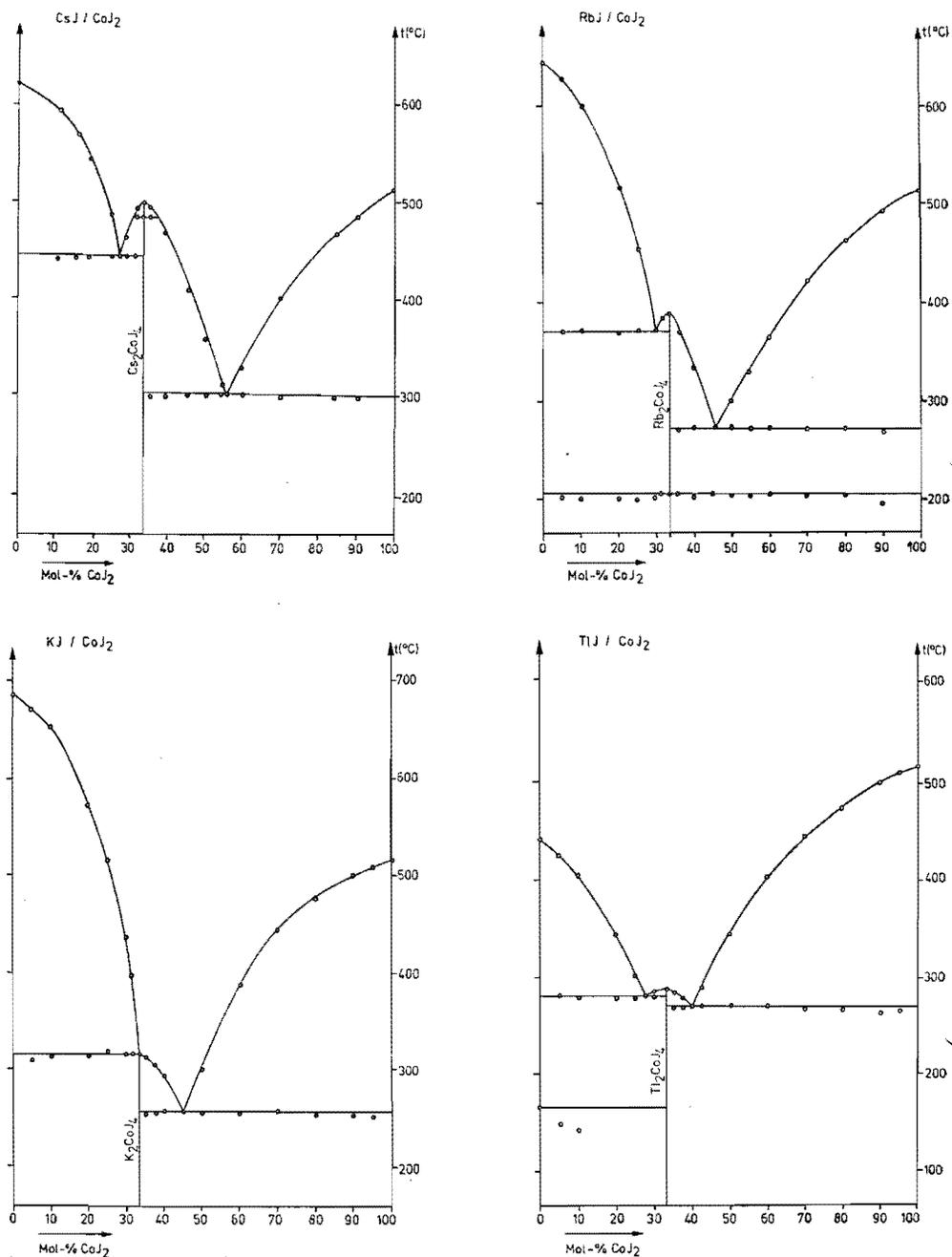
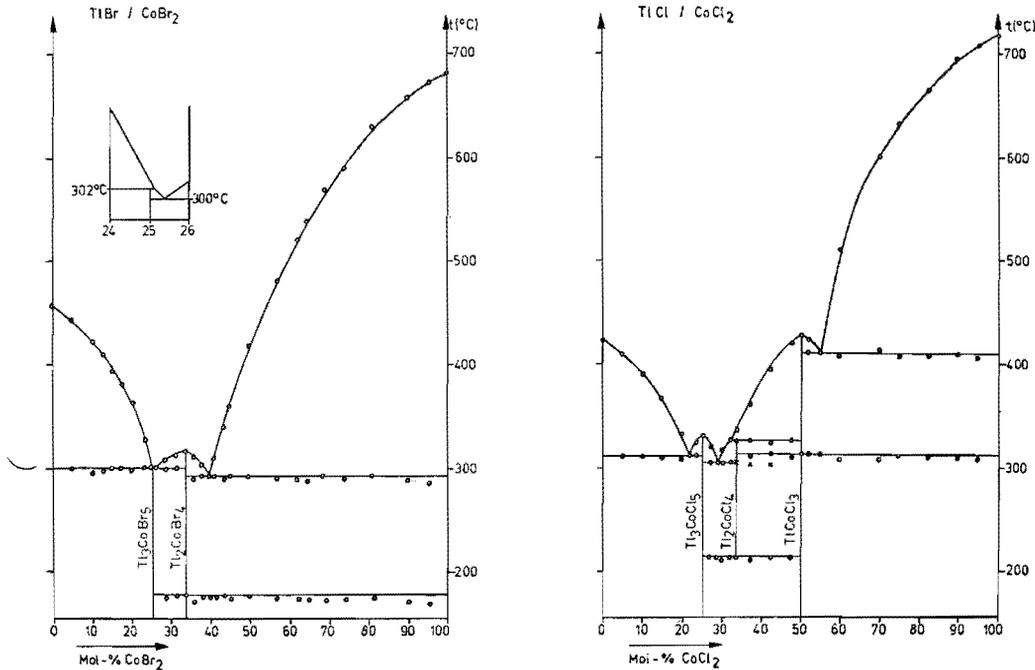


Abb. 2 Zustandsdiagramme der Systeme des CoJ_2 mit CsJ , RbJ , KJ und TlJ

Für rein eutektische Systeme sind nur die charakteristischen Daten angegeben, für die überprüften Systeme des CoCl_2 nur die Abweichungen gegenüber unseren früheren Angaben. Die Ergebnisse der DTA wurden stets durch Röntgenpulveraufnahmen aller Verbindungen des Systems sowie

Abb. 3 Zustandsdiagramme der Systeme TlBr/CoBr₂ und TlCl/CoCl₂

je eines Erstarrungsproduktes mit dazwischenliegender Zusammensetzung kontrolliert. Phasenumwandlungen wurden durch Hochtemperaturröntgenaufnahmen bestätigt.

Systeme des CoJ₂

Außer in den Systemen mit NaJ und AgJ, die rein eutektisch sind, existieren 2:1-Verbindungen A₂CoJ₄. Sie schmelzen kongruent, wobei im Falle des K₂CoJ₄ gerade ein Übergang zum inkongruenten Schmelzen vorliegt. Die Cs- und Rb-Verbindungen besitzen bei höherer Temperatur Umwandlungspunkte.

Charakteristische Daten (Temp. in °C; Zusammensetzung in Mol-% CoX₂)

System CsJ/CoJ₂

Fp. des CsJ	= 620°C
1. Eutektikum	= 443°C u. 27,4%
Fp. des Cs ₂ CoJ ₄	= 499°C – U.P.=483°C
2. Eutektikum	= 303°C u. 56,5%

System KJ/CoJ₂

Fp. des KJ	= 684°C
Fp. des K ₂ CoJ ₄	= 317°C
Eutektikum	= 259°C u. 45,0%

System RbJ/CoJ₂

Fp. des RbJ	= 640°C
1. Eutektikum	= 372°C u. 29,9%
Fp. des Rb ₂ CoJ ₄	= 388°C – U.P.=207°C
2. Eutektikum	= 275°C u. 46,2%

System TlJ/CoJ₂

Fp. des TlJ	= 442°C – U.P.=166°C
1. Eutektikum	= 283°C u. 27,5%
Fp. des Tl ₂ CoJ ₄	= 287°C
2. Eutektikum	= 274°C

System NaJ/CoJ ₂		System AgJ/CoJ ₂	
Fp. des NaJ	= 662°C	Fp. des AgJ	= 557°C —U.P. 145°C
Eutektikum	= 335°C u. 40,0%	Eutektikum	= 351°C u. 32,5%

Systeme des CoBr₂

Neu untersucht wurden die Systeme mit TlBr und AgBr. Im TlBr-System existiert eine kongruent schmelzende Verbindung Tl₂CoBr₄, die einen Umwandlungspunkt besitzt. Eine zweite Verbindung — Tl₃CoBr₅ — schmilzt inkongruent; Peritektikum und Eutektikum liegen jedoch nur 2°C auseinander, so daß eine genaue Auflösung beider Punkte nach der Zusammensetzung nicht möglich war.

System TlBr/CoBr ₂		System AgBr/CoBr ₂	
Fp. des TlBr	= 460°C	Fp. des AgBr	= 430°C
Peritekt. Tl ₃ CoBr ₅	= 302°C u. etwa 25,0%	Eutektikum	= 390°C u. 15,5%
1. Eutektikum	= 300°C u. etwa 25,1%		
Fp. des Tl ₂ CoBr ₄	= 318°C —U.P.=178°C		
2. Eutektikum	= 293°C u. 40,0%		

Systeme des CoCl₂

Gegenüber der älteren Untersuchung von SEIFERT [8] haben sich folgende Änderungen ergeben:

1. Im System CsCl/CoCl₂ treten die Verbindungen Cs₃Co₂Cl₇ und Cs₅Co₂Cl₉ nicht auf; der Umwandlungspunkt des CoCl₂ konnte nicht bestätigt werden.

2. Im System RbCl/CoCl₂ wurde für Rb₂CoCl₄ kein Umwandlungspunkt beobachtet.

3. System KCl/CoCl₂: Die Verbindung KCoCl₃ besitzt neben dem Umwandlungspunkt bei 345°C einen weiteren bei 125°C, der aus Aufheizkurven entnommen wurde.

4. System TlCl/CoCl₂

Es existieren zwei kongruent schmelzende Verbindungen: Tl₃CoCl₅ und TlCoCl₃ (Umwandlungspunkt bei 312°C). Eine inkongruent schmelzende Verbindung Tl₂CoCl₄ ist nur oberhalb 212°C existent. Diese Ergebnisse stehen im teilweisen Gegensatz zu Arbeiten von BELYAEV et al. [11], die zwei Verbindungen — TlCoCl₃ und Tl₂CoCl₄ — gefunden hatten.

Charakteristische Daten:

Fp. des TlCl:	426°C	Peritekt. Tl ₂ CoCl ₄ :	325°C u. 32,5%
1. Eutektikum:	310°C u. 22,0%	Zers. P. Tl ₂ CoCl ₄ :	212°C
Fp. des Tl ₃ CoCl ₅ :	330°C	Fp. des TlCoCl ₃ :	427°C —U.P.=312°C
2. Eutektikum:	305°C u. 29,0%	3. Eutektikum:	410°C u. 55,0%

System AgCl/CoCl₂

Dieses System ist einfach eutektisch. (Fp. des AgCl = 455 °C; Eutektikum = 400 °C und 80,0%).

Röntgenstrukturuntersuchungen

Es wurde versucht, Pulveraufnahmen der Jodokobaltate durch Vergleich mit strukturell bekannten Doppelhalogeniden zu indizieren. Dies gelang jedoch nicht im Fall der Verbindungen T-Rb₂CoJ₄ und K₂CoJ₄. Deshalb wurde die Struktur des Rb₂CoJ₄ an Einkristallen gelöst, die aus wässriger Lösung gewonnen wurden. (Pulveraufnahmen bestätigten die Identität mit dem aus der Schmelze gewon-

Tabelle 1 Strukturdaten der Doppelhalogenide des Co²⁺Verbindungen ACoX₃ im CsNiCl₃-Typ (hexagonal; Z = 2)

	a	c	d _r ö	d _{py}	Lit.
CsCoCl ₃	7,202	6,032			[8, 14]
RbCoCl ₃	6,999	5,996			[15]
KCoCl ₃	6,870	6,091	2,72	2,72	
TlCoCl ₃	6,907	5,981			[16]
CsCoBr ₃	7,517	6,323			[9]
RbCoBr ₃	7,331	6,262			[9]

Verbindungen A₂CoX₆ im Cs₂CoCl₆-Typ (tetragonal; Z = 4)

	a	c	d _r ö	d _{py}	Lit.
Cs ₂ CoCl ₆	9,219	14,554			[19]
Rb ₂ CoCl ₆	8,799	14,239			[15]
Tl ₂ CoCl ₆	8,431	14,497			[20]
Rb ₂ CoBr ₆	9,239	14,875			[9]
Tl ₂ CoBr ₆	8,747	15,232	6,11	6,07	
Cs ₂ CoBr ₆	9,643	15,127			[9, 21]

Verbindungen A₂CoX₄ im β-K₂SO₄-Typ (orthorhombisch; Z = 4)

	a	b	c	d _r ö	d _{py}	Lit.
Cs ₂ CoCl ₄	9,737	7,392	12,972			[17]
Rb ₂ CoCl ₄	9,272	7,283	12,723			[18]
K ₂ CoCl ₄	8,933	7,240	12,421	2,31	2,30	
Tl ₂ CoCl ₄	9,131	7,182	12,635			
Cs ₂ CoBr ₄	10,181	7,723	13,492			[9]
Rb ₂ CoBr ₄	9,718	7,651	13,371			[9]
H—K ₂ CoBr ₄	9,61	7,77	13,43			[9]
H—Tl ₂ CoBr ₄	9,424	7,520	13,145			
Cs ₂ CoJ ₄	10,833	8,297	14,414	4,27	4,26	

Verbindungen A₂CoX₄ im Sr₂GeS₄-Typ (monoklin; Z = 2)

	a	b	c	β	d _r ö	d _{py}
T—K ₂ CoBr ₄	9,184	7,542	7,276	108,8	3,18	3,20
T—Tl ₂ CoBr ₄	9,522	7,376	6,910	110,2	5,74	5,71
T—Rb ₂ CoJ ₄	10,384	8,144	7,657	109,8	4,02	4,03
K ₂ CoJ ₄	9,677	8,090	7,702	108,4	3,74	3,72
Tl ₂ CoJ ₄	9,762	7,972	7,519	108,9	5,85	5,82
(NH ₄) ₂ CoJ ₄	10,166	8,101	7,603	109,5	3,39	3,39

nenen Präparat). Zusätzlich wurden von den bisher strukturell noch nicht untersuchten Doppelbromiden und -chloriden die Gitterkonstanten bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Den Präparaten wurde NaCl als Eichsubstanz zugesetzt ($a = 5,63919 \text{ \AA}$). Im Falle von Hochtemperaturaufnahmen wurden die am Umwandlungspunkt gemessenen Reflexe an Hand der bei der gleichen Temperatur gemessenen Linien der Tieftemperaturverbindungen unter Annahme gleicher Ausdehnungskoeffizienten auf T_Z umgerechnet. Alle Strukturangaben wurden gesichert durch Vergleich der beobachteten Intensitäten mit berechneten Intensitäten, für die die Punktlagen von bekannten Strukturen isotyper Verbindungen übernommen wurden.

Einkristalluntersuchungen am $T\text{-Rb}_2\text{CoJ}_4$

Einige Kriställchen von angenähert kugeligem Gestalt wurden unter Nujol in 3 mm-Kapillarröhrchen eingeschmolzen. Kontrollmessungen an ausgewählten Reflexen mittlerer Intensität zeigten, daß sie sich trotzdem allmählich zersetzten. Die folgenden Angaben beziehen sich auf einen Kristall, von dem 1456 Reflexe, davon 892 symmetrienuabhängige (Mittlung der gemessenen Intensitäten, der 0. bis 6. Schicht für die Rechnung benutzt wurden. De Jong-Bouman-Aufnahmen der 0. Schicht ergaben eine monokline Zelle, wobei die b-Achse Drehachse war. Damit ließ sich eine Pulvergoniometeraufnahme indizieren:

$$\begin{array}{llll} a = 10,38_3 \text{ \AA}; & b = 8,14_4 \text{ \AA}; & c = 7,65_7 \text{ \AA}; & \beta = 109,8^\circ \\ Z = 2; & d_{r0} = 4,03; & d_{pyk} = 4,02 & [g \cdot \text{cm}^{-3}] \end{array}$$

Die weiteren Messungen erfolgten am Stadi 2-Kreisdiffraktometer der Firma Stoe, Darmstadt. (MoK α -Strahlung; Winkelbereich $2^\circ \leq \delta \leq 25^\circ$; ω -scan: 100 Schnitte à $0,01^\circ$ in je 0,5 sec; ab 4. Schicht variabler ω -scan; Reflexe mit $I < 2x$ Untergrundintensität wurden als nichtbeobachtet gewertet; übliche Lorentz-Polarisations-Korrektur; Atomformfaktoren aus [12]). Die Auslöschungen $-0k0$ nur mit $k = 2n$ wiesen auf die Raumgruppe $C_{2h}^2 - P2_1/m$ hin, die azentrische Untergruppe $P2_1$ konnte später ausgeschlossen werden. Eine dreidimensionale Patterson-Synthese ergab die ungefähren Lageparameter von 4 der 8 Jodatome, eine anschließende Fourier-Synthese führte zu den Parameter der restlichen J- und Rb-Atome sowie zusammen mit kristalchemischen Überlegungen zu den Co-Lagen. An dieser Stelle ergaben Literaturrecherchen Isotypie mit dem 1971 von PHILLIPOR et al. untersuchten Sr_2GeS_4 [13].

Verfeinerungen der Lageparameter und isotropen Temperaturfaktoren ergaben einen ungewichteten R-Wert von 0,15, bei Eliminierung der 35 stärksten Reflexe von 0,13. Der Grund für die relativ schlechten R-Werte dürfte in der allmählichen Zersetzung der Kristalle liegen, nicht aber in einer fehlerhaften Strukturbestimmung. Dafür sprechen folgende Tatsachen: a) Eine Differenz-Fourier-Analyse zeigte keine signifikanten Fehler der Strukturbestimmung. b) Die Standardabweichungen der Atomlagen sind gering. c) Eine Strukturbestimmung an einem zweiten Kristall mit 434 unabhängigen Reflexen in 3 Schichten führte bei einem R-Wert von 0,096 zu den gleichen Lageparameter (Tabelle der Strukturparameter s. [2]).

Tabelle 2 Ergebnisse der Parameterverfeinerung für Rb_2CoJ_4 ,
Raumgruppe 11, $C_{2h}^2 - P2_1/m$, 2nd setting

Atomlagen	x	y	z	B
2 Rb(I) in (e)	0,5865(4)	0,25	0,8019(5)	3,8(1)
2 Rb(II) in (e)	0,0354(4)	0,25	0,6963(5)	3,6(1)
2 Co in (e)	0,2144(4)	0,25	0,3044(6)	2,6(1)
2 J(I) in (e)	-0,0498(3)	0,25	0,1354(4)	4,2(1)
2 J(II) in (e)	0,3569(3)	0,25	0,0813(4)	4,1(1)
4 J(III) in (f)	0,2782(2)	-0,0040(3)	0,5203(2)	4,2(1)

(Zahlen in Klammern: Standardabweichungen in der letzten Stelle; B = isotroper Temperaturfaktor)

Tabelle 3 Kürzeste Abstände [Å] und Winkel im Rb₂CoJ₄

Co von		Rb(I) von		Rb(II) von	
J(I)'	2,607	J(I)	3,775	J(I)	3,755
J(II)	2,612	J(II)	3,704	J(II)	3,628
J(III)'	2,590 (2×)	J(III)	3,798 (2×)	J(III)	3,702 (2×)
		J(III)'	3,808 (2×)	J(III)'	3,841 (2×)
		J(II)'	4,168 (2×)	J(I')	4,081
				J(I)	4,258

	Winkel [°]	J—J-Abstand
J(III)—Cd—J(III)	106,00	4,137
J(III)—Cd—J(I)	108,38	4,214 (2×)
J(III)—Cd—J(II)	109,78	4,255 (2×)
J(I)—Cd—J(II)	114,18	4,381

A₂CoX₄-Verbindungen, isotyp mit T-Rb₂CoJ₄

Ebenfalls im monoklinen Sr₂GeS₄-Typ kristallisieren die Doppeljodide K₂CoJ₄ und Tl₂CoJ₄ sowie die Ammoniumverbindung (NH₄)₂CoJ₄. Von dem sehr hygroskopischen K₂CoJ₄ konnten an einem Einkristall 260 unabhängige Reflexe der 0. und 1. Schicht gemessen werden. Bei einem R-Wert von 0,107 ergaben sich folgende Co—J-Abstände: 2,567; 2,584; 2,608 (2×) [Å]; J—Co—J-Winkel zwischen 103,10° und 114,97°. Die von AL KHUDBAIR [9] vorgenommene monokline Indizierung einer Pulveraufnahme des T-K₂CoBr₄ konnte bestätigt werden. Diese Verbindung ist wie das neu dargestellte T-Tl₂CoBr₄ mit Rb₂CoJ₄ isotyp.

A₂CoX₄-Verbindungen im β-K₂SO₄-Typ

Wie β-K₂SO₄ kristallisieren alle Tetrachlorokobaltate(II), die Doppelbromide mit Ausnahme der Tieftemperaturmodifikationen des K₂CoBr₄ und Tl₂CoBr₄ sowie das Cs₂CoJ₄. Auch für diese Verbindung wurden mit 565 unabhängigen Reflexen aus Einkristallaufnahmen Lageparameter berechnet, die zu folgenden Co—J-Abständen führten: 2,565; 2,575; 2,585 (2×) [Å]; J—Co—J-Winkel zwischen 106,47° und 116,69°.

Hochtemperatur-Rb₂CoJ₄

Die Reflexe einer Hochtemperaturaufnahme ließen sich kubisch mit $a = 14,80$ Å indizieren; die Intensitäten paßten zu dem charakteristischen Muster des Spinelltyps. Da nur drei von 12 Reflexen zu einer Verdoppelung der Gitterkonstanten gegenüber der Basiszelle des RbJ Anlaß gaben, müßte das Auftreten des Spinelltyps in dieser Verbindungsgruppe noch durch weitere Substanzen abgesichert werden. Die Hochtemperaturmodifikation des Cs₂CoJ₄, die nach den Ergebnissen der DTA nur bis zu 5° unterhalb des Schmelzpunktes existiert, konnte röntgenographisch nicht nachgewiesen werden.

Verbindungen Tl₃CoX₅

Es liegt der tetragonale Cs₃CoCl₅-Typ vor. Neu untersucht wurde Tl₃CoBr₅.

Spektren und magnetische Messungen

Reflexionsspektren. Die Spektren der Verbindungen A_2CoJ_4 wurden in Anlehnung an Untersuchungen von COTTON [22] an Butylammoniumtetrajodokobaltat(II) interpretiert: Vom Grundzustand des Co^{2+} -Ions im Tetraederfeld 4A_2 sind drei spinerlaubte Übergänge nach $^4T_2(\bar{\nu}_1)$, $^4T_1(F)(\bar{\nu}_2)$ und $^4T_1(P)(\bar{\nu}_3)$ möglich, von denen aber $\bar{\nu}_1$ unter 4000 cm^{-1} liegt und nicht beobachtet werden kann. Die Schwerpunkte der stärksten Banden wurden $\bar{\nu}_2$ und $\bar{\nu}_3$ zugeordnet und damit nach den von KÖNIG [23] modifizierten Tanabe-Sugano-Determinanten $10 Dq$, der Racah-Parameter B und das nephelauxetische Verhältnis $\beta = B/B^*$ (B^* für das freie Ion = 972 cm^{-1}) berechnet. (Über die Zuordnung der scharfen spinverbotenen Linien s. [2]).

Tabelle 4 Kristallfeldparameter aus Reflexionsspektren

Verbindung	$\bar{\nu}_2$	$\bar{\nu}_3$	10 Dq	B	β
Cs_2CoJ_4	4650	12900	2661	634	0,65
Rb_2CoJ_4	4760	13000	2726	639	0,66
Tl_2CoJ_4	4760	12750	2657	635	0,66
K_2CoJ_4	4760	13000	2726	639	0,66
Cs_2CoBr_4 [9]	5400	14500	3095	708	0,73
Cs_2CoCl_4	5570	15100	3190	740	0,76

Wie Tab. 4 zeigt, ordnen sich die 10 Dq-Werte bei wechselndem Halogenidion gut in die spektrochemische Reihe, die β -Werte in die nephelauxetische Reihe ein.

Magnetismus. Der spin-only-Wert für das d^7 -high-spin-System des Co^{2+} beträgt 3,87 B.M. Da im Tetraederfall ein nicht-entarteter 4A_2 -Grundterm vorliegt, ist kein direkter Bahnanteil zu erwarten, nach KOTANI intermixen aber die durch das Kristallfeld geschaffenen T-Terme gleicher Multiplizität, so daß $\mu_{\text{beob.}} = \mu_{\text{spin-only}} - \alpha \cdot \lambda' / 10 Dq$ mit $\alpha = 4$ und $\lambda_{Co^{2+}} = -178\text{ cm}^{-1}$ [24] für das freie Ion. Da erfahrungsgemäß die Spin-Bahnkoppelungskonstanten λ' in Verbindungen etwa $0,6-0,9 \lambda$ sind, sind für die Doppeljodide mit $10 Dq \sim 2700\text{ cm}^{-1}$ Momente zwischen 4,48 und 4,79 zu erwarten.

Tabelle 5 Ergebnisse der magnetischen Messungen

Verbindung	Cs_2CoJ_4	Rb_2CoJ_4	K_2CoJ_4	$[NR_4]_2CoJ_4$ [22]
$\mu_{c.w.}$ [B.M.]	4,51	4,73	4,78	4,67-4,88
θ [K]	-13	-17	-22	-7 bis -10

Die gemessenen Suszeptibilitäten wurden für Diamagnetismus und temperaturabhängigen Paramagnetismus korrigiert ($T.I.P. = 8 N\beta^2/10 Dq = 800 \cdot 10^{-6}\text{ cm}^3/\text{Mol}$) $\cdot \mu_{c.w.}$ sind die mit dem Curie-Weiß-Gesetz errechnete Momente. θ wurde durch Auftragen von jeweils 8-12 Meßwerten $1/\chi_{\text{Mol}}$ gegen T erhalten (s. [2]).

Die gefundenen Momente stimmen gut mit der Theorie und Literaturwerten überein. Die geringe Temperaturabhängigkeit der nach dem Curie-Gesetz errechneten effektiven Momente, die sich in θ ausdrückt, ist nach FIGGIS [25] auf die Abweichungen der Tetraederform von reiner T_d -Symmetrie zurückzuführen, die auch röntgenographisch gefunden wurde.

Diskussion

Einfluß der Alkaliionen auf die Stabilität der Verbindungen

Die Empirie zeigt, daß ausgehend von den Cs-Verbindungen die Stabilität der Verbindungen mit kleiner werdendem Radius des Alkaliions abnimmt. Als Stabilitätskriterium kann man dabei in erster Näherung den Schmelzpunkt der Verbindung (verglichen mit den Schmelzpunkten der Ausgangskomponenten) benutzen [26]. Liegen diskrete $[MX_4]^{2-}$ -Anionen vor, so läßt sich dieser Gang mit der 3. Regel von VAN ARKEL über Komplexstabilitäten erklären, wonach aus elektrostatischen Gründen die Stabilität mit fallendem Radius des Gegenions sinkt. Im Falle der perowskitartigen Verbindungen AMX_3 bilden die A^+ -Ionen zusammen mit den X^- -Ionen dichteste Kugelpackungen. Hier paßt das Cs^+ am besten in die 12er-Lücken der größeren Halogenidionen; bei den analogen Doppelfluoriden liegt das Stabilitätsmaximum dagegen bei den Kalium-Verbindungen, da hier $r_{F^-} \approx r_{K^+}$.

Wirkung der X^- -Ionen

In allen untersuchten Systemen überwiegt die Tetraederkoordination. Das Radienverhältnis $r_{Co^{2+}}/r_{Cl^-} = 0,44$ liegt nahe dem kritischen Verhältnis von 0,414 für den Übergang von der 6er zur 4er Koordination. Hier dürfte die relativ große site preference energy der MO-Kristallfeldtheorie [27] — sie stabilisiert um den Betrag $1/2 \Delta_{okt.}$ (Δ = Kristallfeldaufspaltung) die 4er Koordination — den Ausschlag geben. Geht man von Cl^- über das Br^- zum J^- über, so begünstigen sowohl das kleiner werdende Radienverhältnis als auch die steigende Polarisierbarkeit der Anionen die Tetraederkoordination, so daß in den Bromidsystemen oktaedrisch koordinierte 1:1-Verbindungen nur noch mit Rb und Cs gebildet werden; in den Jodidsystemen schließlich treten sie nicht mehr auf.

Strukturverhältnisse der Verbindungen A_2CoX_4

In dieser Verbindungsklasse mit isolierten $[MX_4]^{2-}$ -Tetraedern ist bisher lediglich der β - K_2SO_4 -Typ gefunden worden [28], zu dem auch alle Tetrachlorokobaltate(II), die Bromokobaltate Cs_2CoBr_4 und Rb_2CoBr_4 sowie das Cs_2CoJ_4 gehören. Die Koordinationszahl der Alkaliionen beträgt hier 10 und 9. Geht man vom Cs_2CoJ_4 über zu den Jodokobaltaten mit den kleineren Kationen Rb^+ , Tl^+ , NH_4^+ und K^+ , so tritt der monokline Sr_2GeS_4 -Typ auf, in dem die Alkaliionen nur die Koordinationszahl 6(+2) besitzen: Triebkraft für diese Strukturänderung ist also das Streben der kleineren Alkaliionen nach einer ihrer Größe angemessene-

ren Umgebung. Diese erreichen sie auch; denn im Rb_2CoJ_4 liegen die 6 kürzeren Rb—J-Abstände zwischen 3,70 und 3,84 Å (Radiensumme: 3,69 Å), im K_2CoJ_4 sind die Werte 3,56 und 3,67 Å (Radiensumme: 3,58 Å). Die gleiche Überlegung gilt für den Übergang vom Rb_2CoBr_4 zum Tl_2CoBr_4 und K_2CoBr_4 . Die Tatsache, daß die Hochtemperaturmodifikationen der beiden Verbindungen im $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ -Typ kristallisieren, ist auf den größeren Platzbedarf der A^+ -Ionen bei höherer Temperatur zurückzuführen.

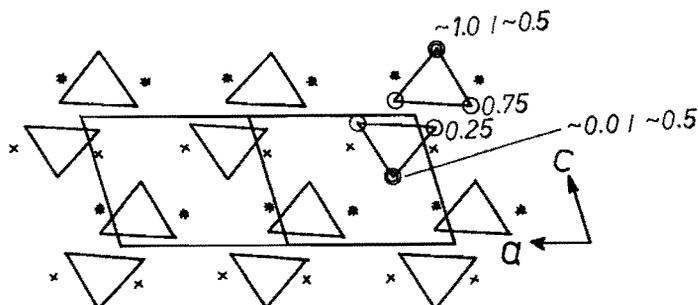


Abb. 4 Projektion der Punktlagen im Rb_2CoJ_4 auf die a - c -Ebene ($x = \text{Rb}$ in $y = 0,75$; $* = \text{Rb}$ in $y = 0,25$)

Das Strukturmotiv des Sr_2GeS_4 -Typs ist in Abb. 4 wiedergegeben. Die MX_4 -Tetraeder bilden ein Doppelband längs der a -Achse, wobei die Schwerpunkte, die Co^{2+} -Ionen, abwechselnd in $y = 1/4$ und $3/4$ liegen. Die Tetraederkante, die aus 2 J^- (in gleicher Höhe wie das Co^{2+}) gebildet wird, ist parallel zur a -Achse, die beiden anderen J^- liegen übereinander in Richtung der b -Achse. Betrachtet man den Winkel β als Scherung einer orthorhombischen Zelle, auf die die wahre Struktur abgebildet ist, so läßt sich folgende Aussage machen: die J^- bilden in Richtung der Kristallebene (012) eine angenähert hexagonal-dichteste Kugelpackung. Die Co^{2+} -Ionen besetzen Tetraederlücken, die Rb^+ -Ionen Oktaederlücken nach dem Baumuster des Olivintypes. Durch die Scherung werden die Alkaliionen auf die J^- -Schichten hin bewegt und erhalten die Koordinationszahl 6(+2). Im $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ -Typ ist dann dieser Prozeß weiter fortgeschritten; Endpunkt wäre der völlige Einbau der Alkaliionen in die J^- -Kugelpackung.

Literatur

- [1] 17. Mitteilung über Halogenometallate(II). — 16. Mitteilung: H. J. SEIFERT u. H. FINK, Rev. Chim. Miner. **12**, 466 (1975).
- [2] L. STÄUDEL, Dissertation, Kassel 1976.
- [3] H. J. SEIFERT u. F. W. KOKNAT, Z. anorg. allg. Chem. **357**, 314 (1968).
- [4] TING-I LI, G. D. STUCKY u. G. L. MCPHERSON, Acta Crystallogr. **B 29**, 1330 (1973).
- [5] G. L. MCPHERSON, L. J. SINDEL, H. F. QUARLS, C. B. FREDERICK u. C. J. DOUMIT, Inorg. Chem. **14**, 1831 (1975).
- [6] J. M. NATARAJAN u. B. PRAKASH, Phys. Status Solidi (a) **4**, K167 (1971).
- [7] H. J. HAUPT, F. HUBER u. H. PREUT, Z. anorg. allg. Chem. **408**, 209 (1974).
- [8] H. J. SEIFERT, Z. anorg. allg. Chem. **307**, 137 (1961).

- [9] H. J. SEIFERT u. I. AL-KHUDAIR, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **37**, 1625 (1975).
- [10] G. H. MCADIE, Proc. 3rd. ICTA, Davos 1971, Vol. 1, 591.
- [11] I. N. BELYAEV, D. S. LESNYKH u. I. EIKHENBAUM, *Zh. Neorg. Khim.* **15**, 846 (1970).
- [12] F. H. MOORE, *Acta Crystallogr.* **16**, 1169 (1963).
- [13] E. PHILLIPPOT, M. RIBES u. M. MAURIN, *Rev. Chim. Miner.* **8**, 99 (1971).
- [14] H. SOLING, *Acta Chem. Scand.* **22**, 2793 (1968).
- [15] A. ENGBERG u. H. SOLING, *Acta Chem. Scand.* **21**, 168 (1967).
- [16] A. ZODKEWITZ, J. MAKOVSKY u. Z. H. KALMAN, *Isreal J. Chem.* **8**, 755 (1970).
- [17] M. A. PORAI-KOSHITS, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz.* **20**, 740 (1956).
- [18] M. AMIT, A. HOROWITZ u. J. MAKOVSKY, *Isreal J. Chem.* **10**, 715 (1972).
- [19] H. M. POWELL u. A. F. WELLS, *J. Chem. Soc.* **1953**, 359; B. N. FIGGIS, M. GEELACH u. R. MASON *Acta Crystallogr.* **17**, 506 (1964).
- [20] M. AMIT, A. HOROWITZ, E. RON u. J. MAKOVSKY, *Isreal J. Chem.* **11**, 749 (1973).
- [21] R. P. VAN STAPELE, H. G. BELJERS, P. F. BONGERS u. H. ZIJLSTRA, *J. Chem. Phys.* **44**, 3719 (1966).
- [22] F. A. COTTON, D. M. L. GOODGAME u. M. GOODGAME, *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 4690 (1961).
- [23] E. KÖNIG, *Structure and Bonding* **9**, 175 (1971).
- [24] F. A. COTTON u. M. GOODGAME, *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 1777 (1961).
- [25] B. N. FIGGIS, *Trans. Faraday Soc.* **56**, 1553 (1960).
- [26] O. SCHMITZ-DUMONT u. H. BORNEFELD, *Z. anorg. allg. Chem.* **287**, 120 (1956).
- [27] Siehe z. B. D. REINEN, *Angew. Chem.* **83**, 991 (1971).
- [28] O. MÜLLER u. R. ROY, *The Major Ternary Structural Families*, Springer-Verlag, 1974.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. April 1976.

Anschr. d. Verf.: Prof. Dr. H. J. SEIFERT und L. STÄUDEL, Abt. Anorg. Chemie d. Gesamthochschule, D-3500 Kassel, Heinrich-Platt-Str. 40