

## Kryštalová štruktúra uhličitanu diamomednatého

F. HANIC

*Kráľovský ústav technológie, Oddelenie anorganickej chémie, Štokholm 70, Švédsko\**

Štruktúrna analýza uhličitanu diamomednatého sa ukázala zaujímavou v súvislosti so štruktúrou bromidu karbonáto-tetramo-kobaltitého, o ktorej sa referovalo v poslednom čase [1]. Štruktúra  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{Br}$  pozostáva z vrstiev iónov karbonáto-tetramo-kobaltitých, medzi ktorými sa nachádzajú vrstvy bromidových iónov. Uhličitanová skupina sa chová ako chelátový ligand a zúčastňuje sa na tvorbe štvorčlenného kruhu. Chelátotvorný účinok uhličitanovej skupiny sa dosiaľ pri mednatých zlúčeninách nepozoroval. V štruktúre azuritu  $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$  je každý kyslíkový atóm viazaný k inému atómu medi [2]. Podobné usporiadanie je v štruktúre malachitu  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  [3]. Skupina  $\text{SeO}_3^{2-}$  v chalkomenite  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{SeO}_3$  nevykazuje nijaký chelátotvorný efekt [4]. V uvedenej štruktúre sa vytvára okolo medi štvorcovo planárna koordinácia, na ktorej sa zúčastňujú tri kyslíky z troch skupín  $\text{SeO}_3$  a jeden kyslík z molekuly vody (1,94 — 1,96 Å). Oktaedrická koordinácia okolo medi je doplnená dvoma molekulami vody vo vzdialenostiach 2,27 a 3,21 Å.

### Experimentálna časť

Uhličitan diamomednatý vo forme tmavomodrých dobre vyvinutých kryštálov nám poskytol doc. J. Gažo. Všetky kryštály vykazovali dvojčatenie. Rozmery základnej bunky a jej symetria sa určili pomocou oscilačných, precesných a weissenbergových snímok za použitia  $\text{Cu}_K$  žiarenia. Zo systematického vynechávania ( $h0l$  s  $l = 2n + 1$ ;  $0k0$  s  $k = 2n + 1$ ) sa potvrdila priestorová grupa  $P2_1/c$ . Integrované intenzity 79 reflexií  $hk0$  a 97 reflexií  $0kl$  sa určili pomocou fotometrického merania profilu difrakčných stôp na weissenbergových snímkach. Za účelom zistenia charakteristiky filmov sa exponoval zvolený interval roviny reciprokej mriežky, zahrnujúci niekoľko intenzívnych stôp, súčasne na tri filmy. Expozičná doba sa pravidelne zvyšovala. Integrovaná intenzita zvolenej reflexie sa vyniesla ako funkcia času a táto závislosť intenzity od času sa použila na korekciu všetkých intenzít. Intenzita veľmi slabých a rozdvojených reflexií sa kontrolovala vizuálne. Korekcia intenzít na absorpciu a na Lorenzov a polarizačný faktor sa vykonala bežným spôsobom. Absolútne hodnoty intenzít sa získali pomocou Wilsonovej štatistickej metódy [5].

Ako atómové faktory sa použili údaje podľa V Vandana a spolupracovníkov [6] a podľa J. Berghiusa a spolupracovníkov [7].

\* Teražšia adresa: ČSAV, Ústav anorganickej chémie Slovenskej akadémie vied, Bratislava.

## Kryštalografické údaje

Elementárna bunka  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{CO}_3$  má rozmery:  $a = 5,63 \pm 0,02$ ;  $b = 10,54 \pm 0,04$ ;  $c = 7,47 \pm 0,02$  Å,  $\beta = 98^\circ$ , zmeraná hustota kryštálov  $2,351$  g/cm<sup>3</sup>, počet molekúl v elementárnej bunke  $Z = 4$ . Priestorová grupa  $P2_1/c$ . Použité žiarenie  $\text{Cu}_K$ . Snímky sa získali pomocou oscilačnej, precesnej a weissenbergovej metódy.

## Určenie štruktúry

Polohy atómov medi sa určili z Pattersonových projekcií  $P(u,v)$  a  $P(v,w)$ . Medziatómové vektory Cu—Cu sa dali ľahko rozlíšiť v dôsledku veľkého rozdielu atómových čísel medi a ostatných prvkov v štruktúre. Po zistení polôh atómov medi bolo možné použiť metódu „ťažkého atómu“, kombinovanú s metódou nerovností. Pomocou uvedeníých metód bolo možné nájsť správne znamienka všetkých štruktúrnych faktorov. Superpozičná metóda s použitím minimalizujúcej funkcie [8] ukázala tiež jasne všetky polohy atómov v projekciách. Štruktúra sa vypresnila pomocou ( $F_o - F_c$ ) syntéz [9]. Štruktúrne faktory a dvojrozmerné syntézy elektrónových hustôt sa počítali na elektronickom počítači BESK (Univerzita v Štokholme) za použitia programov SNUSKMUS a SUPERMUS III [10].\*

Tabuľka 1

Parametre atómov

Atóm	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B$
Cu	$0,3539 \pm 0,0008$	$0,0795 \pm 0,0003$	$0,1887 \pm 0,0005$	$+ 3,54 \pm 0,06$
O <sub>1</sub>	$0,4204 \pm 0,0030$	$0,2547 \pm 0,0019$	$0,0868 \pm 0,0026$	$+ 3,19 \pm 0,25$
O <sub>2</sub>	$0,1008 \pm 0,0044$	$0,1521 \pm 0,0014$	$0,0362 \pm 0,0025$	$+ 2,89 \pm 0,27$
O <sub>3</sub>	$0,1424 \pm 0,0041$	$0,3454 \pm 0,0015$	$0,9494 \pm 0,0029$	$+ 3,33 \pm 0,30$
N <sub>1</sub>	$0,6666 \pm 0,0056$	$0,0575 \pm 0,0021$	$0,2795 \pm 0,0040$	$+ 3,61 \pm 0,40$
N <sub>2</sub>	$0,7737 \pm 0,0041$	$0,4044 \pm 0,0015$	$0,2729 \pm 0,0028$	$+ 2,36 \pm 0,27$
C	$0,2222 \pm 0,0038$	$0,2486 \pm 0,0025$	$0,0237 \pm 0,0033$	$+ 2,75 \pm 0,29$

Ďalšie vypresnenie parametrov štruktúry sa urobilo na počítači FACIT EDB s použitím programu pre metódu „najmenších štvorcov“ [11]. Pri každom atóme sa vypresňovali jeho súradnice a individuálny izotropný teplotný faktor spolu so stupnicovými faktormi pre každú projekciu. Ako váhová funkcia sa použila schéma podľa E. W. Hughesa [12]. Pre posunutie parametrov v priebehu cyklu  $K$  sa pri vypresňovaní použila Curtisova schéma:

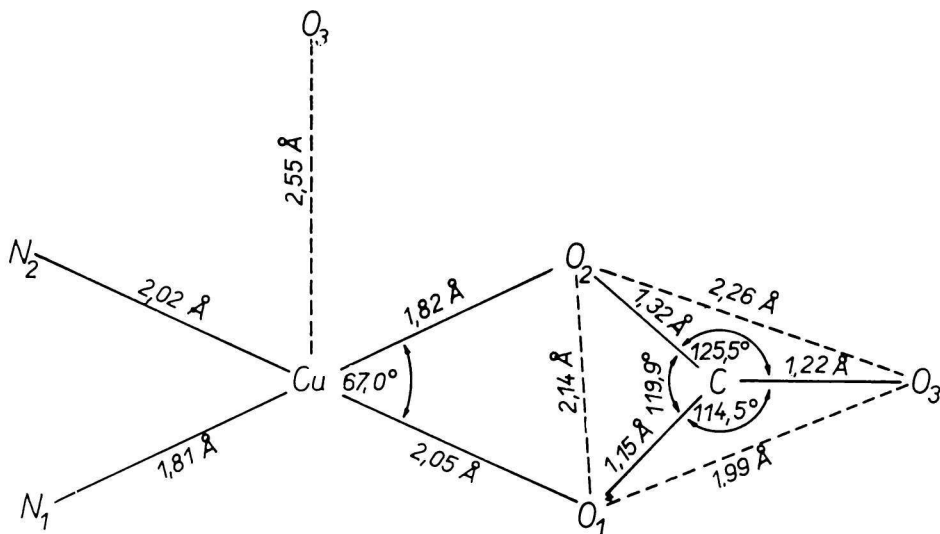
$$u_K = \alpha v_K + \beta u_{K-1},$$

\* O výsledkoch štruktúrnej analýzy sa po prvýkrát referovalo na Kongrese pre analytickú chémiu v Budapešti v apríli 1961. Text prednášky bol publikovaný v *Acta Chim. Sci. Hung.* **32**, 305 (1962). O modele vypresnenej štruktúry odznel referát na 7. ICCG v Štokholme v júni 1962.

kde  $u_K$  je posunutie parametra,  $v_K$  je plné posunutie, vypočítané v cykle  $K$ ,  $u_{K-1}$  je posunutie parametra v cykle  $(K - 1)$ . Konštanty  $\alpha$  a  $\beta$  sa použili s hodnotami 0,60 a 0,20. V priebehu cyklov sa korekčný faktor  $R = \Sigma|F_o| - |F_c| / \Sigma|F_o|$  zlepšil z hodnoty 0,173 na 0,124. Korekčný faktor sa počítal včítane nulových reflexii. Konečné súradnice atómov a ich individuálne izotropné teplotné faktory spolu so štandardnými odchýlkami sú uvedené v tab. 1. V tab. 2 sú uvedené pozorované a vypočítané štruktúrne faktory. Niektoré nezhody medzi pozorovanými a vypočítanými hodnotami štruktúrnych faktorov spôsobené sú pravdepodobne zanedbaním príspevku atómov vodíka, ktorých „maximá“ sa objavili na výsledkoch  $(F_o - F_c)$  syntéz.

### Opis štruktúry

Štruktúra  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{CO}_3$  pozostáva z „molekúl“  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{CO}_3$ . V štruktúre sú tieto molekuly viazané navzájom prostredníctvom vodíkových väzieb typu N—H O (2,55—2,92 Å), ako aj prostredníctvom dopĺňovania tetragonálne pyramídálnej koordinácie okolo medi kyslíkom zo susednej molekuly  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{CO}_3$  (Cu—O 2,55 Å).



Obr. 1. Štruktúra uhličitanu diamomednatého.

Atóm medi je koordinovaný dvoma skupinami  $\text{NH}_3$  v *cis*-polohe s medziatómovými vzdialenostami Cu—N 1,81 a 2,02 Å a dvoma atómami kyslíka, ktoré patria tej istej uhličitanovej skupine (Cu—O 1,82 a 2,05 Å). Vázbový uhol O—Cu—O je relatívne malý (67°). Zodpovedajúci väzbový uhol O—Co—O v štruktúre bromidu karbonáto-tetramo-kobaltitého je 70,5° [1]. Týmto spôsobom vzniká štvorčlenný kruh so značným pnutím, čo je pravdepodobne

Tabuľka 2  
 Pozorované a vypočítané štruktúrne faktory

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$F_o$	$F_c$	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$F_o$	$F_c$
0	2	0	24,1	8,4	3	8	0	48,7	— 51,6
0	4	0	61,5	— 50,8	3	9	0	13,7	12,4
0	6	0	105,0	— 99,6	3	10	0	16,7	18,5
0	8	0	17,8	— 20,0	3	11	0	17,5	18,6
0	10	0	15,7	— 19,0	3	12	0	30,8	27,9
0	12	0	79,9	71,0	4	0	0	83,8	— 76,3
1	0	0	38,0	— 48,6	4	1	0	6,1	— 0,2
1	1	0	67,0	— 91,4	4	2	0	24,5	— 26,3
1	2	0	35,7	— 28,4	4	3	0	48,1	— 51,4
1	3	0	14,7	— 21,1	4	4	0	33,4	34,3
1	4	0	32,5	— 26,2	4	6	0	27,1	28,0
1	5	0	19,7	— 19,0	4	8	0	30,9	30,7
1	6	0	97,8	77,0	4	9	0	38,6	38,9
1	7	0	23,4	24,9		0	0	11,2	11,6
1	8	0	25,9	29,1	1	0		26,1	26,8
1	9	0	12,4	11,3	2	0		9,1	— 8,4
1	10	0	12,3	— 11,2	3	0		83,7	72,5
1	11	0	48,3	50,2	4	0		15,1	17,5
1	12	0	28,7	— 31,8		6	0	30,5	— 32,7
1	13	0	10,2	— 10,6	5	7	0	14,0	— 12,7
2	0	0	51,0	— 52,5	5	9	0	63,6	— 56,0
2	1	0	11,7	16,4	6	0	0	24,2	22,0
2	2	0	26,5	— 24,6	6	1	0	9,7	— 8,0
2	3	0	46,3	47,0	6	2	0	36,0	36,0
2	4	0	18,0	15,7	6	3	0	18,7	— 17,9
2	5	0	90,3	75,5	6	4	0	18,7	— 19,0
2	6	0	32,6	34,2	6	5	0	35,7	— 37,8
2	7	0	44,3	— 43,5	6	6	0	16,7	— 19,2
2	8	0	11,6	14,1	6	7	0	14,3	13,1
2	9	0	71,9	— 67,8	7	0	0	70,4	— 52,7
2	10	0	11,9	— 8,3	7	1	0	9,5	8,9
2	11	0	19,6	— 22,4	7	2	0	40,4	— 33,0
2	12	0	16,9	— 22,1	0	1	1	32,7	35,1
2	13	0	25,9	28,5	0	2	1	75,2	— 87,3
3	0	0	47,5	51,3	0	4	1	63,2	— 74,3
3	1	0	47,8	— 50,5	0	5	1	42,8	— 36,1
3	2	0	57,4	60,3	0	6	1	23,9	— 20,4
3	3	0	34,7	— 42,4	0	7	1	20,6	— 19,1
3	4	0	9,5	— 13,5	0	8	1	27,5	23,9
3	5	0	6,7	— 3,3	0	9	1	14,2	1,9
3	6	0	76,9	— 67,1	0	10	1	62,8	52,3
3	7	0	13,3	18,5	0	11	1	10,9	11,5

Pokračovanie tab. 2

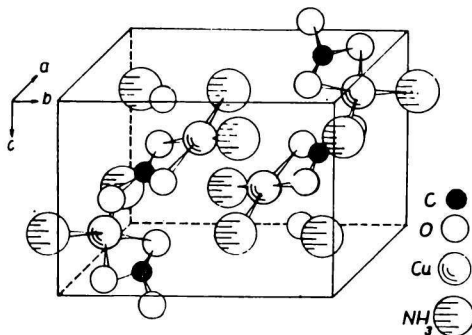
<i>h k l</i>	$F_o$	$F_c$	<i>h k l</i>	$F_o$	$F_c$
0 12 1	28,1	30,2	0 4 5	36,3	— 51,9
0 13 1	12,2	13,2	0 5	54,5	9,2
0 0 2	43,0	— 30,1	0 6	10,4	— 45,9
0 1 2	47,3	— 53,3	0 7 5	44,0	— 40,5
0 2 2	77,8	— 100,2	0 8 5	33,9	— 18,1
0 3 2	28,2	— 27,0	0 10 5	18,0	34,2
0 4 2	35,1	28,1	0 11 5	41,1	23,3
0 0 2	58,3	— 49,5	0 0 6	24,6	— 20,3
0 6 2	77,5	73,1	0 1 6	18,4	24,1
0 7 2	39,4	34,5	0 2 6	23,5	— 27,4
0 8 2	66,6	59,7	0 3 6	26,8	33,9
0 9 2	22,7	24,6	0 4 6	15,8	— 17,1
0 10 2	44,2	— 42,9	0 5 6	17,1	— 21,3
0 11 2	35,1	31,9	0 6 6	27,5	— 26,1
0 12 2	22,7	— 24,1	0 7 6	19,6	20,5
0 13 2	11,1	— 11,7	0 8 6	19,1	— 23,0
0 1 3	59,6	— 64,5	0 9 6	18,6	18,9
0 2 3	9,3	— 5,6	0 1 7	16,3	— 18,1
0 3 3	7,3	— 3,4			
0 4 3	53,5	43,7			
0 5 3	63,6	54,3			
0 6 3	30,0	31,5			
0 7 3	63,2	57,2			
0 8 3	25,0	— 24,2			
0 9 3	8,1	8,0			
0 10 3	18,2	— 19,6			
0 11 3	44,8	— 45,9			
0 0 4	43,8	42,0			
0 1 4	10,6	10,9			
0 2 4	8,9	9,7			
0 3 4	74,9	76,0			
0 4 4	20,0	— 20,1			
0 5 4	11,9	14,6			
0 6 4	7,0	— 7,0			
0 9 4	69,0	— 63,6			
0 11 4	25,2	— 26,5			
0 1	63,3	60,9			
0 3	10,6	— 8,0			

príčinou, že uvedený typ chelátovej väzby je málo rozšírený a kryštalová štruktúra  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{CO}_3$  je pravdepodobne jedným z málo príkladov. Atóm medi je vysunutý z roviny 4 ligandov o 0,16 Å smerom ku kyslíku vo vrchole tetragonálne-pyramidálnej koordinačnej sféry. Koordinácia atómu medi je uvedenými 5 ligandmi ukončená, pretože ďalšie dva najbližšie atómy kyslíka sú vzdialené od atómu medi o 3,43 a 3,46 Å.

Tabuľka 3  
Medziatómové vzdialenosti a väzbové uhly

$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{CO}_3$		$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{Br}$	
Väzba	Dĺžka $\pm$ Å	Väzba	Dĺžka $\pm$ Å
Cu—O (planárna skupina)	1,82 $\pm$ 0,01 2,05 $\pm$ 0,01	Co—O	1,905 $\pm$ 0,011 1,905 $\pm$ 0,011
Cu—N (planárna skupina)	1,81 $\pm$ 0,01 2,02 $\pm$ 0,01	Co—N	2,031 $\pm$ 0,022 2,031 $\pm$ 0,022
Cu—O (pyramidálny atóm)	2,55 $\pm$ 0,01 3,43 $\pm$ 0,01	Co—N	1,953 $\pm$ 0,014 1,931 $\pm$ 0,018
C—O (uhličitanová skupina)	1,32 $\pm$ 0,03 1,22 $\pm$ 0,03 1,15 $\pm$ 0,03	C—O	1,336 $\pm$ 0,018 1,336 $\pm$ 0,018 1,237 $\pm$ 0,020
uhol	hodnota	uhol	hodnota
O—Cu—O (chelátový kruh)	67,0°	O—Co—O	70,5 $\pm$ 0,5°
O—C—O (uhličitanová skupina)	125,5° 119,9° 114,5°	O—C—O	124,8° 124,8° 110,4°

Skupina  $\text{CO}_3$  je planárna; stredná väzbová vzdialenosť C—O je 1,23 Å a priemerný väzbový uhol je 120°. Medziatómové vzdialenosti a väzbové uhly sú zhrnuté v tab. 3. Súčasne sa urobilo porovnanie s údajmi získanými pri štruktúrnej analýze bromidu karbonáto-tetramo-kobaltitého.



Obr. 2. Model kryštalovej štruktúry uhličitanu diamomednatého.

*Som zaviazaný prof. L. G. Sillénovi, riaditeľovi Ústavu anorganickej chémie Kráľovského ústavu technológie v Štokholme, za jeho pomoc a záujem o prácu. Povďačný som dr. G. Lundgrenovi za priateľskú pomoc. Súčasne ďakujem za spoluprácu dr. MacWhanovi a doc. J. Gažovi za poskytnutie kryštálov  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{CO}_3$ .*

*Ďakujem Švédскеj spoločnosti pre počítacie stroje za poskytnutie voľného času na počítačoch BESK a FACIT EDB.*

### Šúhrn

Tmavomodré kryštály  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{CO}_3$  sú monoklinické s mriežkovými konštantami:

$$a = 5,63 \text{ \AA}; b = 10,54 \text{ \AA}; c = 7,47 \text{ \AA}; \beta = 98^\circ; N = 4.$$

Skupina  $\text{CO}_3$  má vlastnosti chelátového liganda. V koordinačnej sfére toho istého atómu medi zaujíma súčasne dve polohy. Medziatómové vzdialenosti pre  $\text{Cu—O}$  sú 2,05 a 1,82 Å. Vázbový uhol  $\text{O—Cu—O}$  je malý ( $67^\circ$ ). Ďalšími dvoma ligandmi v štvorcovoplanárnej koordinačnej sfére okolo medi sú dve skupiny  $\text{NH}_3$  v *cis*-polohách s medziatómovými vzdialenosťami  $\text{Cu—N}$  2,02 a 1,81 Å. Atóm medi je vysunutý z roviny 4 ligandov o 0,16 Å. Päťnásobná koordinácia je doplnená atómom kyslíka zo susednej „molekuly“  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{CO}_3$  s medziatómovou vzdialenosťou  $\text{Cu—O}$  2,55 Å. Krátke vzdialenosti medzi atómami dusíka zo skupín  $\text{NH}_3$  a atómami kyslíka zo skupín  $\text{CO}_3$  (2,55 — 2,92 Å) jasne poukazujú na existenciu vodíkových väzieb.

### КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ДИАММИН-КАРБОНАТА ДВУХВАЛЕНТНОЙ МЕДИ

Ф. Ганиц

Королевский технологический институт, Отдел неорганической химии, Стокгольм 70, Швеция

Темносиние кристаллы  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{CO}_3$  моноклинны, с постоянными решетки:

$$a = 5,63 \text{ \AA}; b = 10,54 \text{ \AA}; c = 7,47 \text{ \AA}; \beta = 98^\circ; N = 4.$$

Группа  $\text{CO}_3$  имеет свойства хелатного лиганда. В координационной сфере того же самого атома меди занимает одновременно два положения. Межуатомные расстояния для  $\text{Cu—O}$  2,05 и 1,82 Å. Валентный угол  $\text{O—Cu—O}$  мал  $67^\circ$ . Следующими двумя лигандами в квадратнопланарной координационной сфере около меди, являются две группы  $\text{NH}_3$  в положениях *цис*-, с межуатомными расстояниями  $\text{Cu—N}$  2,02 и 1,81 Å. Атом меди выдвинут относительно плоскости с четырьмя лигандами на 0,16 Å. Координация пять возникает за счет атома кислорода соседней «молекулы»  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{CO}_3$  с межуатомным расстоянием  $\text{Cu—O}$  2,55 Å. Небольшие расстояния между атомами азота из групп  $\text{NH}_3$  и атомами кислорода из групп  $\text{CO}_3$  (2,55—2,92 Å) ясно указывают на существование водородных связей.

## THE CRYSTAL STRUCTURE OF THE DIAMMINECOPPER(II) CARBONATE

F. Hanic

The Royal Institute of Technology, Department of Inorganic Chemistry,  
Stockholm 70, Sweden

Deep blue crystals of  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{CO}_3$  are monoclinic with the following lattice constants:

$$a = 5,63 \text{ \AA}; \quad b = 10,54 \text{ \AA}; \quad c = 7,47 \text{ \AA}; \quad \beta = 98^\circ; \quad N = 4.$$

The  $\text{CO}_3$  group behaves like a chelating ligand. It simultaneously occupies two positions in the first coordination sphere of the same  $\text{Cu}^{2+}$ -ion. The interatomic distances are for  $\text{Cu}-\text{O}$  2,05 and 1,82  $\text{\AA}$ , respectively. The bond angle  $\text{O}-\text{Cu}-\text{O}$  is rather small,  $67^\circ$ . Two further ligands in the square planar coordination around  $\text{Cu}^{2+}$  are two  $\text{NH}_3$  groups in *cis*-positions with  $\text{Cu}-\text{N}$  distances: 2,02 and 1,81  $\text{\AA}$  respectively. The  $\text{Cu}^{2+}$ -ion is displaced from the plane of four ligands by 0,16  $\text{\AA}$ . The 5-fold coordination is completed by an oxygen atom from the neighbouring molecule of  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{CO}_3$  with the interatomic distance  $\text{Cu}-\text{O}$  2,55  $\text{\AA}$ . Short distances between nitrogen atoms of  $\text{NH}_3$  groups and neighbouring atoms from  $\text{CO}_3$  groups (2,55—2,92  $\text{\AA}$ ) clearly indicate the existence of hydrogen bonds.

## LITERATÚRA

1. Barclay G. A., Hoskins B. F., *J. Chem. Soc.* **1962**, 586.
2. Gattow G., Zemann J., *Acta Cryst.* **11**, 866 (1958).
3. Wells A. F., *Acta Cryst.* **4**, 200 (1951).
4. Gattow G., *Acta Cryst.* **11**, 377 (1958).
5. Wilson A. J. C., *Nature* **150**, 151 (1942).
6. Vand V., Eiland P. F., Pepinsky R., *Acta Cryst.* **10**, 303 (1957).
7. Berghius J., Haanappel I. M., Potters M., Loopstra B. O., MacGillavry C. H., Veenendaal A. L., *Acta Cryst.* **8**, 478 (1955).
8. Buerger M. J., *Acta Cryst.* **4**, 531 (1951).
9. *Proceedings on Coordination Chemistry*. Abstracts, Seventh International Conference, Stockholm 1962.
10. Åsbrink S., Blomqvist G., Westman S., *Arkiv Kemi* **14**, 545 (1961).
11. Åsbrink S., Brändén I., *Arkiv Kemi* (v tlači).
12. Hughes E. W., *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 1737 (1941).

Do redakcie došlo 15. 2. 1963

*Adresa autora:*

*Doc. dr. inž. František Hanic, C. Sc., ČSAV, Ústav anorganické chemie SAV, Bratislava, Dúbravská cesta.*