Untersuchungen an Polypseudohalogeniden, V[1]

Darstellung und Kristallstruktur des Kaliumdicyanoiodats(I), $K[I(CN)_2]$

Studies on the Polypseudohalides, V [1]

Preparation and Crystal Structure of $K[I(CN)_2]$

Karl-Friedrich Tebbe* und Norbert Krauß

Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln, Greinstraße 6, D-5000 Köln 41

Z. Naturforsch. **43b**, 149–152 (1988); eingegangen am 27. Mai/26. Oktober 1987

Herrn Prof. Dr. A. Rabenau zum 65. Geburtstag gewidmet

Potassiumdicyanoiodate, Cyanogen Compound, Polypseudohalide, Pseudotrihalide, Crystal Structure

The new compound $K[I(CN)_2]$ can be prepared by addition of one formula unit of iodine to a concentrated aqueous solution of two mole equivalents of potassium cyanide. It crystallizes in the monoclinic space group $C2/m$ with $a = 736.4$, $b = 451.4$, $c = 908.0$ pm, $\beta = 92.56^\circ$ and $Z = 2$. The crystal structure has been refined to $R_f = 0.020$ for 301 observed reflections.

The structure may be described as a layer-like package of cations K^+ and trihalide-analogous anions $[I(CN)_2]^-$. The anions are strictly linear at the I atoms (symmetry 2/m) and nearly linear at the C atoms with $\varphi(I-C-N) = 178.6^\circ$ and $d(I-C) = 229.8$, $d(C-N) = 112.9$ pm. The cation is surrounded by a slightly distorted octahedron of nitrogen atoms with $d(K \cdots N) = 284.8, 292.6$ pm.

Einleitung

Den Tri- und Pentahalogenidionen entsprechende Polypseudohalogenidionen mit Cyan als Pseudohalogen konnten wir bereits in den Verbindungen $K_{0.6}Rb_{0.4}[I(CN)_2] \cdot 1/2 C_6N_2O_2H_{12}$ [1], $K[I(CN)_2] \cdot C_6N_2O_2H_{12}$ [2], $Rb[I(CN)_2]$ [3] und $Cs[I(CN)_2]$ [4] nachweisen und strukturell charakterisieren. Das Dicyanotriiodid-Ion $[I(ICN)_2]^-$ hat die auch beim Pentaoidid-Ion I_5^- beobachtete typische V-förmige Gestalt. Das Dicyanoiodat(I)-Ion $[I(CN)_2]^-$ liegt in den beiden Salz-Solvaten einmal in symmetrischer und nahezu gestreckter [2], das andere Mal in deutlich verzerrter Form vor [1]. Eine entsprechende strukturelle Variabilität wird im Festkörper für das bekanntere Triiodid-Ion I_3^- beobachtet. Damals blieb ungeklärt, ob der Einbau eines Solvensmoleküls wie dort des Diiminooxalsäurediethylesters zur Stabilisierung des Anions im Kristall notwendig ist.

Bei den Versuchen zur Darstellung einer als „ $KI \cdot 4 ICN \cdot H_2O$ “ beschriebenen Verbindung [5] konnte neben weiteren Substanzen wie $K_2[I(CN)_2][I(ICN)_2]$ und $K[I(ICN)_3] \cdot x ICN$, $x \approx 0,7$ (s.u.) erstmals das bisher unbekannte solvatfreie Salz Kaliumdicyanoiodat(I), $K[I(CN)_2]$, erhalten, in

reiner Form dargestellt und charakterisiert werden. Ein Ziel der im folgenden beschriebenen Untersuchung an dieser einfach zusammengesetzten und aufgebauten Verbindung war die Klärung des Kationen-Einflusses auf die Geometrie des Anions.

Experimentelles

Kaliumdicyanoiodat(I) läßt sich durch Einrühren von festem Iod in eine konzentrierte wäßrige Lösung von Kaliumcyanid (Molverhältnis 1:2; z.B. 2,5 g I_2 und 1,3 g KCN in 5 ml Wasser) bei R.T. nach $2 KCN + I_2 = KI + K[I(CN)_2]$ als sich spontan bildender farbloser Niederschlag darstellen. Für kristallographische Untersuchungen geeignete Einkristalle wachsen in der bei R.T. gesättigten wäßrigen Lösung (ca. 10 ml bei obigem Ansatz) beim Abkühlen (um 5 K innerhalb von $\frac{1}{2}$ h).

Die Umsetzung von Kaliumcyanid mit Iodcyan nach $KCN + ICN = K[I(CN)_2]$ führt ebenfalls zur Bildung des Kaliumdicyanoiodats(I) (Molverhältnis 1:1; z.B. 0,7 g ICN und 0,3 g KCN in 2,6 ml Wasser). Das Iodcyan wird bei R.T. innerhalb von 2 h in kleinen Portionen in die Lösung des Kaliumcyanids eingerührt, bis ein homogenes System entstanden ist. Nach dem Abkühlen auf 273 K kristallisiert die Verbindung innerhalb einiger Minuten aus.

Die Substanz fällt in farblosen, nach [010] leicht zu Säulen spaltbaren Platten an. Bei R.T. beginnt die Zersetzung an der freien Luft sofort und ist nach wenigen Tagen vollständig. Als Zersetzungsprodukt läßt sich Kaliumiodid neben einer bisher unbekann-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. K.-F. Tebbe.

ten, über das Pulverdiagramm nicht identifizierbaren Substanz nachweisen. Beim Erhitzen erfolgt die Zersetzung in ein Gemisch aus Kaliumiodid und Kaliumcyanid schneller, wobei offensichtlich Iodcyan und Dicyan abgespalten werden.

Die Analyse bestätigt die angenommene Formel (I: 56,7 (2)%, ber. 58,20% (argentometrisch nach Reduktion mit Zink in essigsaurer Lösung [6]); K: 16,2 (3)%, ber. 17,93% (Atomabsorption); C: 11,4 (1)%, ber. 11,02%; N: 11,0 (2)%, ber. 12,85%). Im Infrarot-Spektrum ist die antisymmetrische C–N-Valenzschwingung als mittelstarke Bande bei 2115 cm^{-1} erkennbar (Perkin-Elmer 560 B, KBr-Preßling, Genauigkeit $\Delta\tilde{\nu} = \pm 2,3\text{ cm}^{-1}$ im untersuchten Meßbereich $200 \leq \tilde{\nu} \leq 4000\text{ cm}^{-1}$). Die Identität und Reinheit der Substanz läßt sich durch Vergleich einer Pulveraufnahme (Debye-Scherrer-Verfahren, CuK_α) mit dem aus den Strukturdaten berechneten Diagramm bestätigen. Metrik und Symmetrie wurden aus Drehkristall-, Weißenberg-, Cone-Axis- und Buerger-Präzessionsaufnahmen hergeleitet. Ebenso wie die bereits beschriebenen Dicyanoiodate und Cyanotriiodide verändert sich auch das Kaliumdicyanoiodat(I) bei der Bestrahlung mit Röntgenlicht irreversibel unter Farbvertiefung nach dunkelbraun.

Strukturbestimmung

Ein stäbchenförmiger Kristall $\{(110), (10\bar{1}), (001)$ und Gegenflächen; $0,25 \cdot 0,10 \cdot 0,08\text{ mm}\}$ wurde mit Silicofett in einer Glaskapillare angeheftet, in die zum Aufbau des Zersetzungsdrucks zusätzlich Substanz nachgepreßt wurde. Die genaue Metrik bei $T = 293\text{ K}$ konnte aus den experimentellen Winkelpositionen von insgesamt 18 symmetrieverteilten axialen und zonalen Reflexen mit $7,2 \leq \vartheta \leq 14,4^\circ$ berechnet werden (Enraf-Nonius CAD 4-Diffraktometer, MoK_α -Strahlung, Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,069\text{ pm}$). Die Zellbesetzung $Z = 2$ ist über Volumeninkremente abschätzbar [7].

Es wurde eine unvollständige reziproke Kugel mit $-8 \leq h \leq 4$, $-5 \leq k \leq 5$, $-10 \leq l \leq 10$ und $2\vartheta \leq 50^\circ$ in einer ω/ϑ -Abtastung mit der Abtastbreite $\Delta\omega = \pm(1,0 + 0,35 \cdot \tan\vartheta)^\circ$ bei $T = 293\text{ K}$ vermessen. Die Scangeschwindigkeit variierte zwischen 1,55 und $6,71^\circ/\text{min}$ in Abhängigkeit von der Intensität. Das Meßzeitverhältnis von Reflex und gesamtem Untergrund betrug 2/1. Es wurde eine anisotrope Zerfallskorrektur [8] durchgeführt ($1,000 \leq K \leq 1,013$). Es wurden 863 Beugungsintensitäten gesammelt, die bezüglich des Kriteriums $I \geq 1,96 \cdot \sigma(I)$ als beobachtet einstuftbar sind. Die abschließenden Rechnungen wurden mit absorptionskorrigierten ($\mu(\text{MoK}_\alpha) = 5,81\text{ mm}^{-1}$, $0,364 \leq A^* \leq 0,712$) und über den Sym-

metriezusammenhang gemittelten Daten durchgeführt ($R_{\text{merg}} = 0,0235$).

Die Strukturlösung gelang in der Raumgruppe $C2/m$ durch Auffinden sämtlicher Atome in der Pattersonsynthese. Bei anisotroper Behandlung sämtlicher Atome wurden $R_f = 0,020$ und $wR_f = 0,024$ erreicht. Das Gewichtsschema wurde über $w^{-1} = \sigma^2(|F|) + 0,00089 \cdot |F|^2$ festgelegt. Sekundäre Extinktionseffekte wurden über $|F^*| = |F| \cdot (1 - 10^{-4} \cdot g \cdot |F|^2 / \sin\vartheta)$ mit $g = 0,0059$ [8] aufgefangen. Die relativen Verschiebungen $|\Delta|/\sigma$ bleiben im letzten Verfeinerungsschritt für sämtliche Parameter kleiner als 10^{-3} . Die abschließende Differenzelektronendichte enthält keine unerwarteten Merkmale ($-0,47 \leq \Delta\rho \leq 0,49\text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$).

Die Datenreduktion erfolgte mit eigenen Programmen [9], die Lösung des Phasenproblems und die Verfeinerung der Struktur mit dem Programmsystem SHELX 76 [10]. Die Atomformfaktoren für die neutralen Atome K, I, C und N und die Dispersionskorrekturen wurden den üblichen Quellen entnommen [11]. Die Berechnung der strukture geometrischen Daten erfolgte mit dem Programm ORFFE 4 [12], die Anfertigung der Zeichnungen mit dem Programm ORTEP II [13]. Das theoretische Pulverdiagramm wurde mit dem Programm LAZY PULVERIX aus den Strukturdaten berechnet [14]. Sämtliche Rechnungen wurden auf der Rechenanlage CDC Cyber 72/76 M des Rechenzentrums der Universität zu Köln durchgeführt.

Beschreibung der Struktur und Diskussion

$\text{K}[\text{I}(\text{CN})_2]$ kristallisiert bei Raumtemperatur in der Raumgruppe $C2/m$ (Nr. 12) mit $a = 736,37(9)\text{ pm}$, $b = 451,44(4)\text{ pm}$, $c = 908,00(8)\text{ pm}$, $\beta = 92,56(1)^\circ$ und $Z = 2$ ($V = 0,30154(5)\text{ nm}^3$, $M_r = 218,038\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $D_c = 2,401\text{ mg} \cdot \text{mm}^{-3}$, $F(000) = 196$). Die Atomlagen sind in Tab. I aufgelistet. Die Zuordnung geht aus Abb. 1 hervor*.

Das Schwingungsverhalten sämtlicher Atome ist nahezu isotrop (Abb. 1). Die Kristallstruktur (Abb. 2) wird aus kationischen und anionischen Schichten gestapelt, die längs $[001]$ im Wechsel aufeinander folgen. Sämtliche Atome liegen auf den Spiegelebenen mit $y = 0, 1/2$. Dabei bilden die Kationen ebenso wie die zentralen Iodatome der Anio-

* Thermische Parameter, Strukturfaktoren und Pulverdaten können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7513 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52473, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. I. $K[I(CN)_2]$. Atomlagen und isotrope Temperaturkoeffizienten (Standardabweichung). Die äquivalenten thermischen Parameter U_{eq} [$10^{-20} m^2$] sind über $U_{eq} = 1/3(U_{11} + U_{22} + U_{33} + 2U_{13} \cos \beta)$ berechnet worden.

Atom	x	y	z	U_{eq}
I	0	0	0	0,0439(2)
K	0	1/2	1/2	0,0522(5)
N	0,1729(7)	0	0,6559(5)	0,0589(14)
C	0,1183(7)	0	0,7701(6)	0,0527(15)

Abb. 1. $K[I(CN)_2]$. Baugruppen mit der Atombenennung und den thermischen Ellipsoiden (diese umschreiben den Ort mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit für den Mittelpunkt des Atoms bei $T = 293 K$).

nen streng ebene, nahezu dichte Kugelpackungen parallel (001). Die Anionen insgesamt bündeln sich zueinander parallel, aber gegen die Stapelachse der Schichten stark verkippt. Dadurch wird eine günstige Packung der Ionen unter lokalem Ladungsausgleich erzielt. Denn die Cyangruppen benachbarter Anionen bilden gleichzeitig dicht gepackte Schichten der Stapelfolge AB, in deren Oktaederlücken die Kationen sitzen. Die Verknüpfung der Oktaeder ist die gleiche wie beim CdI_2 -Typ, wobei hier aber wegen der Verkettung der Anionen zur Dicyanoiodat(I)-Gruppe $[^{(-)}NC-I^{(+)}-CN^{(-)}]$ die van-der-Waals-Lücke zwischen den Schichten vermieden wird. Das sym-

Abb. 2. $K[I(CN)_2]$. Kristallstruktur.

metrische (C_{2h}) und an den C-Atomen nahezu lineare Dicyanoiodat(I)-Ion $[I(CN)_2]^-$ ist dem bereits in der Verbindung $K[I(CN)_2] \cdot C_6H_{12}N_2O_2$ [2] beschriebenen Vertreter vergleichbar. Sämtliche Bindungslängen und -winkel (Tab. II) entsprechen somit der Erwartung. Ähnliches gilt auch für die Koordination des Kations durch das Anion, die allerdings in der Vergleichsstruktur durch das Solvensmolekül unterstützt wird und nur zu *trans* kantenverknüpften Oktaederketten führt.

Das Kation wird hier durch zwei Stickstoffatome der gemeinsamen Spiegelebenen mit kürzeren und jeweils zwei der benachbarten mit geringfügig längeren Abständen verzerrt oktaedrisch koordiniert. Die zugeordneten Winkel $\varphi(C-N-K)$ sind verschieden (Tab. II). Sie lassen erkennen, daß das Anion mit seinem freien Elektronenpaar am Stickstoff innerhalb der gemeinsamen Spiegelebene stärker auf das Kation gerichtet ist. Die Oktaeder sind wie oben beschrieben zu Schichten vernetzt.

Der hier beobachtete Strukturtyp ist für Trihalogenide der Zusammensetzung MX_3 , MX_2Y , MX_2Y_2 oder $MXYZ$ bisher nicht beschrieben worden. Diese sind isotyp, falls mindestens zwei der Halogenatome Brom oder Iod sind, und kristallisieren in der Struktur des CsI_3 [15–17], die bei kurzen Kontakten durch eine parkettartige Anordnung der Trihalogenidionen gekennzeichnet ist. Außer für MI_3 mit $M = NH_4$ [15], Rb [16], Cs [17], Tl [16] wird diese auch beim $CsBr_3$ [18], CsI_2Br [19] und NH_4BrICl [20] beobachtet. Die Trihalogenide $KICl_2$ [21] und $CsICl_2$ [22] mit terminalen Chloratomen sind weder untereinander noch mit der obigen Verbindungsreihe strukturverwandt. Bei diesen läßt sich eine Tendenz zur unvernetzten Anordnung der Anionen bei stärkerer Koordination des Kations erkennen. Eine Gemeinsamkeit mit der hier beschriebenen Verbindung zeigt die Struktur des $KICl_2 \cdot H_2O$ [21]. Dort liegen nämlich ebenfalls parallele, voneinander isolierte Trihalogenidionen vor, die aber zusätzlich durch

Tab. II. $K[I(CN)_2]$. Abstände in pm und Bindungswinkel in Grad (Standardabweichungen).

d(I–C)	229,8(6)	$\varphi(C-I-C)$	180
d(C–N)	112,9(7)	$\varphi(I-C-N)$	178,6(5)
d(K $\cdots$ N)	284,8(5) (2*) 292,6(3) (4*)	$\varphi(N\cdots K\cdots N)$	83,17(11) (4*) 79,01(14) (2*)
		$\varphi(C-N\cdots K)$	143,2(4) (1*) 106,2(3) (2*)

Wasserstoffbrücken an das Solvensmolekül gebunden sind.

Zur Existenz der Cyanoiodate des Kaliums

Im Rahmen unserer Untersuchungen an Polypseudohalogeniden mit Cyan als Pseudohalogen haben wir versucht, eine in der älteren Literatur beschriebene und dort offensichtlich durch die nicht zutreffende Formel „ $\text{KI} \cdot 4\text{ICN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ “ charakterisierte Verbindung [5] erneut darzustellen und zu untersuchen. Bei der Umsetzung aus ethanolischer Lösung erfolgt nach partieller Solvolyse des im Gleichgewicht $2\text{ICN} = \text{I}_2 + (\text{CN})_2$ vorliegenden Dicyans nach $(\text{CN})_2 + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = [(\text{H}_5\text{C}_2\text{O})\text{HNC}]_2$ schließlich die Fällung des Solvats $\text{K}[\text{I}(\text{CN})_2] \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$ [2]. Bei Abwesenheit des Lösungsmittels Ethanol läßt sich dagegen das solvatfreie Salz $\text{K}[\text{I}(\text{CN})_2]$ fällen. Unter Variation des Molverhältnisses der Reaktionspartner sind im System $\text{KCN}/\text{KI}/\text{I}_2/\text{H}_2\text{O}$ weitere Verbindungen darstellbar [23]. Bei dem Ansatz $n(\text{KCN}):n(\text{KI}):n(\text{I}_2) = 6:3:4$ kristallisiert die Verbindung $\text{K}_2[\text{I}(\text{CN})_2][\text{I}(\text{ICN})_2]$, die neben symmetri-

schen und nahezu gestreckten Dicyanoiodat(I)-Ionen die aus anderen Verbindungen bereits bekannten V-förmigen Dicyanotriiodid-Ionen [3, 4] enthält. Der äquimolare Ansatz führt zu einer Verbindung der Zusammensetzung $\text{K}[\text{I}(\text{ICN})_3] \cdot x\text{ICN}$ ($x \approx 0,7$), in der das bisher nicht beschriebene Heptahalogenid-analoge Tricyanotetraiodid-Ion neben in Kanälen eingeschlossenen Iodcyan-Molekülen vorliegt [23]. Diese Substanz dürfte mit der früher durch eine falsche Summenformel beschriebenen [5] identisch sein.

Ergebnisse dieser Untersuchung sind bereits auf der 25. Diskussionstagung der Arbeitsgemeinschaft Kristallographie (AGKr) am 11. 3. 1986 in Gießen vorgestellt worden [24]. Das IR-Spektrum wurde von Frau Dr. M. Fehér, die AAS-Analyse von Frau I. Müller und die CHN-Analyse von Frau C. Breitkopf angefertigt. Bei der Messung am Diffraktometer haben uns Frau Dr. U. Georgy und Herr Dr. Th. Heinlein geholfen. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Verband der Chemischen Industrie haben diese Arbeit durch Sachmittel gefördert. Allen Genannten gilt unser Dank.

- [1] IV. Mitteilung: K.-F. Tebbe und R. Fröhlich, Z. Anorg. Allg. Chem. **505**, 19 (1983).
- [2] K.-F. Tebbe und R. Fröhlich, Z. Anorg. Allg. Chem. **505**, 7 (1983).
- [3] K.-F. Tebbe und R. Fröhlich, Z. Naturforsch. **38b**, 549 (1983).
- [4] R. Fröhlich und K.-F. Tebbe, Acta Crystallogr. **B 38**, 71 (1982).
- [5] C. H. Mathewson und H. L. Wells, Am. Chem. J. **30**, 430 (1903).
- [6] W. Fresenius und G. Jander, Handbuch der Analytischen Chemie, Bd. III, VIIa, B, II, S. 578, Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg (1967).
- [7] W. Biltz, Raumchemie der festen Stoffe, Verlag von Leopold Voss, Leipzig (1934).
- [8] M. R. Churchill und K. L. Kalra, Inorg. Chem. **13**, 1428 (1974).
- [9] K.-F. Tebbe und R. Fröhlich, IREFL und DATNEU. Programme zur Analyse von CAD4-Daten und zur Datenreduktion, unveröffentlicht (1979).
- [10] G. M. Sheldrick, SHELX-76. Program for crystal structure determination, University Chemical Laboratory, Cambridge, England, unveröffentlicht (1976).
- [11] International Tables for X-ray Crystallography, Vol. IV, S. 99, Kynoch Press, Birmingham (1974).
- [12] W. R. Busing, K. O. Martin, H. A. Levy, G. M. Brown, C. K. Johnson und W. E. Thiessen, ORFFE4. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee (1976).
- [13] C. K. Johnson, ORTEPII. A Fortran thermal ellipsoid plot program for crystal structure illustrations, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee (1976).
- [14] K. Yvon, W. Jeitschko und E. Parthe, LAZY PULVERIX, Université de Geneve, Schweiz (1980).
- [15] K.-F. Tebbe, B. Freckmann, M. Hörner, W. Hiller und J. Strähle, Acta Crystallogr. **C 41**, 660 (1985).
- [16] K.-F. Tebbe und U. Georgy, Acta Crystallogr. **C 42**, 1675 (1986).
- [17] J. Runsink, S. Swen-Walstra und T. Migchelsen, Acta Crystallogr. **B 28**, 1331 (1972).
- [18] G. L. Breneman und R. D. Willet, Acta Crystallogr. **B 25**, 1073 (1969).
- [19] G. B. Carpenter, Acta Crystallogr. **20**, 330 (1966).
- [20] T. Migchelsen und A. Vos, Acta Crystallogr. **22**, 812 (1967).
- [21] S. Soled und G. B. Carpenter, Acta Crystallogr. **B 29**, 2104 (1973).
- [22] F. van Bolhuis und P. A. Tucker, Acta Crystallogr. **B 29**, 2613 (1973).
- [23] N. Krauß und K.-F. Tebbe, bisher unveröffentlichte Ergebnisse.
- [24] N. Krauß und K.-F. Tebbe, Z. Kristallogr. **174**, 124 (1986).