

Untersuchungen an Polypseudohalogeniden, VI [1]

Darstellung und Kristallstruktur des Natriumdicyanoiodat(I)-dihydrats, $\text{Na}[\text{I}(\text{CN})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Studies on the Polypseudohalides, VI [1]

Preparation and Crystal Structure of $\text{Na}[\text{I}(\text{CN})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Karl-Friedrich Tebbe* und Norbert Krauß

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

Z. Naturforsch. **44b**, 637–640 (1989); eingegangen am 27. Januar 1989

Sodiumdicyanoiodate, Cyanogen Compound, Polypseudohalide, Pseudotrihalide, Crystal Structure

The new compound $\text{Na}[\text{I}(\text{CN})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ can be prepared by addition of iodine to a concentrated aqueous solution of sodium cyanide. It crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/c$ with $a = 1044.0(2)$, $b = 480.2(2)$, $c = 730.2(2)$ pm, $\beta = 95.94(2)^\circ$ and $Z = 2$. The crystal structure has been refined to $R_f = 0.027$ for 692 reflections.

The structure may be described as a layer-like package of cations Na^+ , water molecules and trihalide-analogous anions $[\text{I}(\text{CN})_2]^-$. The anion is strictly linear at the I atom and nearly linear at the C atoms with $\varphi(\text{I}-\text{C}-\text{N}) = 176.2^\circ$ and $d(\text{I}-\text{C}) = 231.1$, $d(\text{C}-\text{N}) = 110.6$ pm. The cation is surrounded by a slightly distorted octahedron of nitrogen and oxygen atoms with $d(\text{Na} \cdots \text{N}) = 263.8$, $d(\text{Na} \cdots \text{O}) = 242.0$, 242.8 pm.

Einleitung

Von den schwereren Alkalimetallen sind inzwischen etliche Polypseudohalogenide mit Cyan als Pseudohalogen bekannt (Zusammenstellung in [1]), die sich trotz ihrer Zersetzlichkeit darstellen und problemlos handhaben lassen. Die Schwierigkeiten steigen mit abnehmender Ordnungszahl und entsprechend schrumpfendem Ionenradius des Kations, so daß die Verbindungen des Natriums schwieriger zugänglich und zu untersuchen sind. Wir konnten präparativ, analytisch und mit Pulvermethoden nachweisen, daß mehrere bisher unbekannte Substanzen existieren. Davon ließ sich die Verbindung $\text{Na}[\text{I}(\text{CN})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ rein und kristallin darstellen. Diese wird im folgenden vorgestellt. Ziele dieser Untersuchung sind die Klärung des Kationeneinflusses auf die Geometrie des Anions und die Analyse der strukturellen Rolle des zur Stabilisierung eines Dicyanoiodat(I)-Ions neben dem kleinen Na^+ -Ion im Festkörper offensichtlich notwendigen Hydratwassers.

Experimentelles

Die Verbindung $\text{Na}[\text{I}(\text{CN})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ läßt sich ähnlich wie $\text{K}[\text{I}(\text{CN})_2]$ [1] aus konzentrierter wäßriger

Lösung durch Umsetzung von Cyanid und Iod im Molverhältnis 2:1 als kristalliner Festkörper gewinnen. Dazu werden bei Raumtemperatur 1,3 g (5 mmol) Iod in eine Lösung von 0,5 g (10 mmol) Natriumcyanid in 1,2 ml Wasser eingerührt. Aus der klaren farblosen Lösung kristallisieren beim Abkühlen auf 273 K innerhalb von 30 min farblose, meistens stark verwachsene Plättchen aus, die nach $2\text{NaCN} + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NaI} + \text{Na}[\text{I}(\text{CN})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ entstehen.

Die wegen der Zersetzlichkeit der Substanz wenig genaue Elementaranalyse bestätigt die angenommene Formel (I: 51,3(6)%, ber. 53,33% (argentometrisch nach Reduktion mit Zink in essigsaurer Lösung); Na: 11,60(8)%, ber. 9,66% (Atomabsorption); C: 9,65(11)%, ber. 10,09%, N: 10,6(8)%, ber. 11,77%, H: 1,6(5)%, ber. 1,69% (CHN-Analyse); als Rest O: 15,2%, ber. 13,45%). Die Substanz zersetzt sich schnell an der freien Luft zu bisher nicht identifizierten Substanzen. Pulveraufnahmen der reinen unzersetzten Substanz konnten nicht angefertigt werden. Zellparameter und Symmetrie wurden aus Drehkristall- und Weißbergtaufnahmen hergeleitet $\{[010], (h0l), (h1l), (h21)\}$.

Strukturbestimmung

Ein plättchenförmiger Kristall $\{(100), (010), (001)$ und Gegenflächen; $0,076 \cdot 0,330 \cdot 0,176$ mm} wurde mit Siliconfett in einer Glaskapillare angeheftet, in die zum Aufbau des Zersetzungsdrucks zusätzlich

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

Substanz nachgepreßt wurde. Die genaue Metrik bei $T = 295$ K konnte aus den experimentellen Winkelpositionen von insgesamt 18 symmetrieverteilten axialen und zonalen Reflexen mit $11,3 \leq \vartheta \leq 14,6^\circ$ berechnet werden (Enraf-Nonius CAD4-Diffraktometer, MoK α -Strahlung, Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,069$ pm). Die Zellbesetzung $Z = 2$ ist über Volumeninkremente abschätzbar [2].

Es wurde eine symmetrieeunabhängige reziproke Viertelkugel im Bereich $2\vartheta \leq 56^\circ$ mit $-13 \leq h \leq 13$, $0 \leq k \leq 6$, $0 \leq l \leq 9$ in einer ω/ϑ -Abtastung mit der Basis-Scanbreite $\pm 0,8^\circ$ bei $T = 295$ K vermessen. Die Scangeschwindigkeit variierte zwischen 2,75 und 5,49°/min in Abhängigkeit von der Intensität. Innerhalb von 12,5 h wurden 1047 Intensitätsdaten gesammelt, von denen 713 die Bedingung $I \geq 3\sigma(I)$ erfüllen.

Es wurde eine isotrope Zerfallskorrektur durchgeführt ($1,000 \leq I/I_0 \leq 1,160$). Die gerichteten Absorptionseffekte wurden unter Berücksichtigung der Form und Größe des Kristalls nach dem Verfahren der numerischen Integration korrigiert ($\mu(\text{MoK}\alpha) = 4,33 \text{ mm}^{-1}$, $0,461 \leq A^* \leq 0,721$). Für die Strukturlösung in der Raumgruppe $P2_1/c$ standen schließlich 879 symmetrieeunabhängige Daten zur Verfügung, von denen 692 nach dem Kriterium $|F_o| \geq 4\sigma(F_o)$ als beobachtet eingestuft wurden.

Durch Auswertung der Pattersonsynthese ließen sich die Schweratome Iod und Natrium der Formel und Zellbesetzung entsprechend auf den speziellen Lagen der Raumgruppe auffinden. Aus den Differenz-Elektronendichten konnten die Lagen jeweils eines Sauerstoff-, eines Stickstoff- und eines Kohlenstoffatoms entnommen werden. Nach anisotroper Verfeinerung ($R_f = 0,056$) waren die Wasserstofflagen in der Restelektronendichte erkennbar, die anschließend mit einem gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor versehen wurden. Mit den absorptionskorrigierten Daten ergeben sich schließlich die Zuverlässigkeitswerte $R_f = 0,027$ und $wR_f = 0,028$, wenn das Gewichtsschema über $w^{-1} = \sigma^2(|F|) + 10^{-6} \cdot |F|^2$ definiert und die sekundäre Extinktion über $|F^*| = |F| \cdot (1 - 10^{-4} \cdot g \cdot |F|^2 / \sin \vartheta)$ mit $g = 0,0097(6)$ aufgefangen wird. Die relativen Verschiebungen $|\Delta|/\sigma$ bleiben im letzten Verfeinerungsschritt für sämtliche Parameter kleiner als 10^{-3} . Die abschließende Differenz-Elektronendichte ist konturlos ($-0,600 \leq \Delta\rho \leq 1,087 \text{ e} \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$).

Die Datenreduktion erfolgte mit dem Programmsystem CAD4-SDP [3], die Lösung und Verfeine-

rung der Struktur mit dem Programm SHELX-76 [4]. Die Atomformfaktoren für die neutralen Atome Na, I, C, N, O und H und die Dispersionskorrekturen wurden den üblichen Quellen entnommen [5]. Die Berechnung der struktureometrischen Daten erfolgte mit dem Programm ORFFE4 [6], die Anfertigung der Zeichnungen mit dem Programm ORTEP II [7]. Etliche Hilfsrechnungen wurden mit eigenen Programmen durchgeführt [8].

Beschreibung der Struktur und Diskussion

$\text{Na}[\text{I}(\text{CN})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristallisiert bei Raumtemperatur in der Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) mit $a = 1044,0(2)$, $b = 480,2(2)$, $c = 730,2(2)$ pm, $\beta = 95,94(2)^\circ$ und $Z = 2$ ($V = 0,3641(2) \text{ nm}^3$, $M_r = 237,960 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $D_c = 2,170 \text{ mg} \cdot \text{mm}^{-3}$, $F(000) = 220$). Die Atomlagen sind in der Tabelle aufgelistet. Die Zuordnung der Atome geht aus Abb. 1 hervor*. Eine Vergleichsstruktur des Typs $\text{MX}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{MXY}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit $M = \text{Alkali}$, $X, Y = \text{Halogen}$, Pseudohalogen ist nicht bekannt.

Das Schwingungsverhalten sämtlicher Atome ist nahezu isotrop (Abb. 1). Die Kristallstruktur

Tabelle. $\text{Na}[\text{I}(\text{CN})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Atomlagen und isotrope Temperaturkoeffizienten (Standardabweichung). Die äquivalenten isotropen thermischen Parameter $U [\text{Å}^{-2}]$ sind über $U = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$ berechnet worden.

Atom x	y	z	U	
I	0	0	0,0425(2)	
Na	1/2	1/2	0,0451(7)	
O	0,3989(3)	0,2527(7)	0,7369(4)	0,0430(10)
N	0,2906(4)	0,6892(10)	0,9646(6)	0,0530(10)
C	0,1944(5)	0,7810(11)	0,9742(6)	0,045(2)
H(1)	0,337(4)	0,129(7)	0,682(7)	0,064(13)
H(2)	0,355(4)	0,415(6)	0,769(7)	0,064(13)

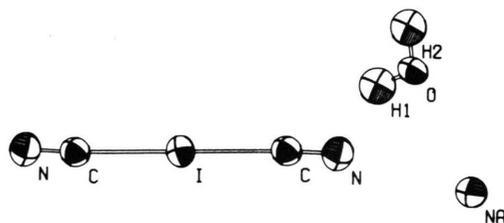
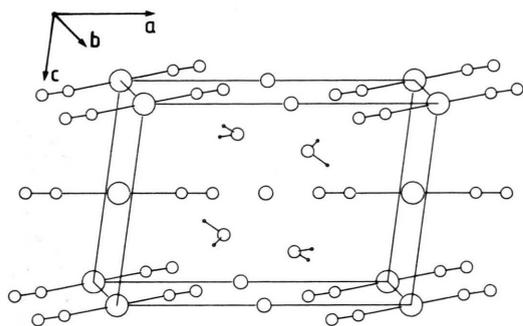


Abb. 1. $\text{Na}[\text{I}(\text{CN})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Baugruppen mit der Atombezeichnung und den thermischen Ellipsoiden (diese umschreiben den Ort mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit für den Mittelpunkt des Atoms bei $T = 295$ K).

Abb. 2. $\text{Na}[\text{I}(\text{CN})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Kristallstruktur.

(Abb. 2) besteht längs $[100]$ im Wechsel aus Schichten von Dicyanoiodat(I)- und Natrium-Ionen, zwischen denen die Wassermoleküle lagern. Wie im $\text{K}[\text{I}(\text{CN})_2]$ haben die Anionen die Punktsymmetrie C_{2h} mit vergleichbaren geometrischen Parametern [1]. Die Bindungsabstände betragen hier $d(\text{I}-\text{C}) = 231,1(5)$ und $d(\text{C}-\text{N}) = 110,6(7)$ pm bei annähernder Linearität des gesamten Anions ($\varphi(\text{C}-\text{I}-\text{C}) = 180$, $\varphi(\text{I}-\text{C}-\text{N}) = 176,2(5)^\circ$), d. h. der Abstand $\text{I}-\text{C}$ ist geringfügig länger, der Abstand $\text{C}-\text{N}$ gleichzeitig kürzer und das gesamte Ion etwas stärker gewinkelt als in der Kaliumverbindung. Innerhalb der anionischen Schicht liegen zwischen benachbarten Anionen nur van der Waals-Kontakte vor ($d(\text{I} \cdots \text{I}) \geq 437$ pm). Im Gegensatz zu der Vergleichsstruktur $\text{K}[\text{I}(\text{CN})_2]$ wird hier die Umgebung des kleineren Kations aus vier Sauerstoff- und zwei Stickstoffatomen gebildet. In diesem Koordinationspolyeder mit der Gestalt eines verzerrten Oktaeders ($\varphi(\text{O} \cdots \text{Na} \cdots \text{O}) = 180$, $82,28(8)$, $\varphi(\text{N} \cdots \text{Na} \cdots \text{N}) = 180$, $\varphi(\text{N} \cdots \text{Na} \cdots \text{O}) = 85,24(12)$, $85,96(13)^\circ$) werden die Abstände $d(\text{Na} \cdots \text{O}) = 242,0(3)$, $242,8(3)$ und $d(\text{Na} \cdots \text{N}) = 263,8(4)$ pm beobachtet. Der letztere Wert ist mit dem kürzesten Abstand im NaCN [9], die ersteren mit den entsprechenden Werten im $\text{NaCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [10] vergleichbar. Die Oktaeder werden über die mit Sauerstoffatomen besetzten Ecken zu Schichten parallel (100) verknüpft.

Die Wassermoleküle sind mit den Stickstoffatomen der Anionen in gewinkelte Wasserstoffbrücken eingebunden ($\varphi(\text{O}-\text{H} \cdots \text{N}) = 152(4)$, $146(4)^\circ$, $d(\text{O} \cdots \text{N}) = 297,1(6)$, $304,5(6)$ pm). Dabei ist jeweils ein Wasserstoffatom an einer und ein Stickstoffatom an zwei Brücken zu längs $[001]$ aufeinanderfolgenden Wassermolekülen beteiligt.

Zur Existenz der Cyanoiodate des Natriums

Ähnlich wie mit Kalium [1] lassen sich auch mit Natrium mehrere Polypseudohalogenide mit Cyan als Pseudohalogen darstellen, wie unterschiedliche Ansätze in dem System $\text{NaCN}/\text{Na}/\text{I}_2/\text{H}_2\text{O}$ zeigen. Deren Charakterisierung durch Halogenidbestimmung oder Pulveraufnahmen führt aber wegen der starken Zersetzlichkeit zu schlecht reproduzierbaren Ergebnissen. Geringe Kristallqualität, Vermessung von Zwillingen und Zersetzung der untersuchten Kristalle während der Aufnahmen stören die Einkristalluntersuchungen. Wegen der deutlich größeren Löslichkeit der Natrium- gegenüber den Kaliumverbindungen muß die Kristallisation aus konzentrierten Lösungen erfolgen, in denen die durch Braunfärbung begleitete Zersetzung zum Triiodid schneller erfolgt. Der für die Kristallisation verfügbare Zeitraum ist daher stärker eingeschränkt. Es gibt allerdings Hinweise, daß Verbindungen gleicher oder ähnlicher Zusammensetzung wie beim Kalium existieren, die aber nicht isotyp sind. Mit der Züchtung geeigneter Einkristalle solcher Substanzen sind wir beschäftigt.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft mit dem Verband der Chemischen Industrie durch Sachmittel gefördert. Wir danken für die Unterstützung.

* Thermische Parameter, geometrische Daten und Strukturparameter können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7513 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53644, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [1] V. Mitteilung: K.-F. Tebbe und N. Krauß, *Z. Naturforsch.* **43b**, 149 (1988).
- [2] W. Biltz, *Raumchemie der festen Stoffe*, Verlag von Leopold Voss, Leipzig (1934).
- [3] B. Frenz, The Enraf-Nonius CAD4-SDP – a real-time system for concurrent X-ray data collection and crystal structure solution, in *Computing in Crystallography*, H. Schenk, R. Olthoff-Hazekamp, H. van Koningsveld, R. Bassi (eds), S. 64–71, Delft University Press, Delft (1978).
- [4] G. M. Sheldrick, SHELX-76. Program for crystal structure determination, University Chemical Laboratory, Cambridge, England, unveröffentlicht (1976).
- [5] *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. IV, S. 99, Kynoch Press, Birmingham (1974).
- [6] 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).
- [7] C. K. Johnson, ORTEP II. A Fortran thermal ellipsoid plot program for crystal structure illustrations, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee (1976).
- [8] K.-F. Tebbe, Kristall-ST. Ein Programmsystem zur Erstellung von Eingabefiles, Tabellen und Pulverdiagrammen, unveröffentlicht.
- [9] H. J. Verweel und J. M. Bijvoet, *Z. Kristallogr.* **100**, 201 (1938).
- [10] C. van Rij und D. Britton, *Acta Crystallogr.* **B34**, 2080 (1978).