

Synthese und Strukturuntersuchungen von Iodocupraten(I), XVIII. Darstellung und Kristallstruktur von $\text{PbCu}_2\text{I}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ [1]

Synthesis and Structure Investigations of Iodocuprates(I), XVIII.

Preparation and Crystal Structure of $\text{PbCu}_2\text{I}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ [1]

Hans Hartl*, Michael Hoyer

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin, Fabeckstraße 34–36, D-14195 Berlin

Z. Naturforsch. **52b**, 766–768 (1997); eingegangen am 14. März 1997

Iodomellates, Lead-Copper-Iodide, Synthesis, Crystal Structure

Abstract: Single crystals of $\text{PbCu}_2\text{I}_4 \cdot 2(\text{CH}_3\text{CN})$ are formed by reaction of PbI_2 with CuI in acetonitril. The compound crystallizes in the monoclinic space group $C2/m$; $a = 1625.8(3)$, $b = 436.6(1)$, $c = 1025.8(2)$ pm; $\beta = 94.77(3)^\circ$; $V = 725.7 \text{ pm}^3 \cdot 10^6$; $Z = 2$. The crystal structure is built up by chains of *trans*-edge sharing $\frac{1}{2}[\text{PbI}_6]$ octahedra and corner sharing $\frac{1}{2}[\text{CuI}_3(\text{CH}_3\text{CN})]$ tetrahedra connected by common I-I edges.

Strukturen von beständigen Phasen im quasibinären System Cu/PbI_2 sind bisher nicht bekannt, der Zerfall in die stabilen Ausgangsprodukte CuI und PbI_2 ist begünstigt [2].

Überraschenderweise entsteht aber bei der Umsetzung von CuI mit PbI_2 in Acetonitril die Verbindung $\text{PbCu}_2\text{I}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$, die unter der Mutterlauge längere Zeit aufbewahrt werden kann. An Luft zerfällt allerdings auch diese Verbindung unter Abgabe von Acetonitril schnell in die Ausgangskomponenten CuI und PbI_2 . Die röntgenographischen Messungen mußten deshalb unter Kühlung (-160°C) vorgenommen werden.

In $\text{PbCu}_2\text{I}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ bleibt die oktaedrische Koordination des Bleis, wie sie im gelben PbI_2 (CdI_2 -Typ) vorliegt, erhalten. In beiden Strukturen sind PbI_6 -Oktaeder über gemeinsame Kanten miteinander verknüpft. Während aber in PbI_2 jedes PbI_6 -Oktaeder über gemeinsame Kanten mit sechs weiteren Oktaedern zu zweidimen-

sionalen Oktaederschichten verbunden ist, sind im $\text{PbCu}_2\text{I}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ die Hälfte der Pb^{II} -Ionen des PbI_2 -Gitters gegen jeweils zwei $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CH}_3\text{CN})$ -Ionen ausgetauscht. Weil dadurch vier der sechs kantenverknüpfenden PbI_6 -Oktaeder durch $\text{CuI}_3(\text{CH}_3\text{CN})$ -Tetraeder ersetzt sind, findet man

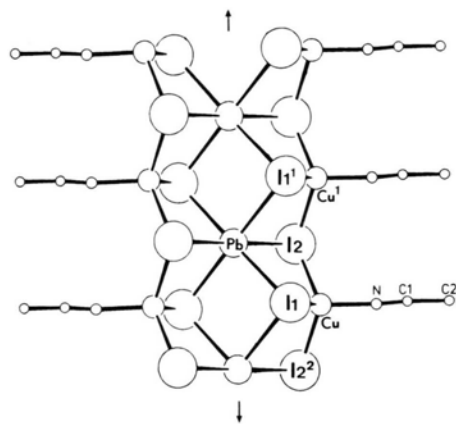


Abb. 1. Ausschnitt der Kristallstruktur von $\text{PbCu}_2\text{I}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$. (Kettenrichtung: *b*-Achse).

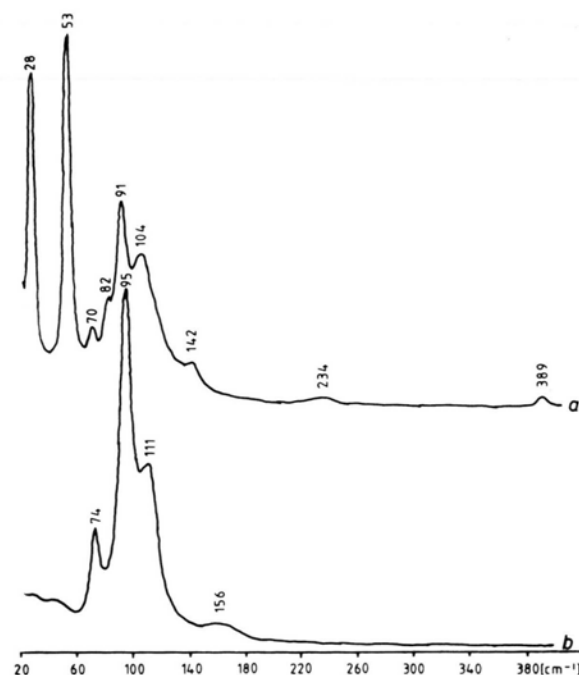


Abb. 2. Ramanspektren von $\text{PbCu}_2\text{I}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (a) und PbI_2 (b) (RAMALOG der Firma SPEX, Krypton-Ionenlaser (647 nm), Dreifachmonochromator).

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Hans Hartl.



im $\text{PbCu}_2\text{I}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ nur noch Ketten *trans*-kantenverknüpfter PbI_6 -Oktaeder mit den Pb^{II} -Ionen in Symmetriezentren. Die Acetonitril-Liganden verhindern als Endgruppen eine weitere Vernetzung der zu Stabpackungen angeordneten Ketten $\frac{1}{2}[\text{PbCu}_2\text{I}_4 \cdot 2(\text{CH}_3\text{CN})]$ (Abb. 1).

Die Struktur von $\text{PbCu}_2\text{I}_4 \cdot 2(\text{CH}_3\text{CN})$ kann auch ausgehend von Ketten eckenverknüpfter $\text{CuI}_3(\text{CH}_3\text{CN})$ -Tetraeder beschrieben werden. Je zwei dieser Ketten liegen mit ihren Iod-Tetraederflächen so nebeneinander, daß Oktaederlücken entstehen, die von Pb^{II} -Ionen besetzt sind. Ein auffälliger, sterischer Effekt des "inerten" 6s-Elektronenpaares am Pb^{II} kann nicht festgestellt werden.

Sowohl Cu^{I} und Pb^{II} als auch I^- behalten im $\text{PbCu}_2\text{I}_4 \cdot 2(\text{CH}_3\text{CN})$ (entsprechend $\text{PbI}_2 \cdot 2\text{CuI}(\text{CH}_3\text{CN})$) das Koordinationsverhalten bei, das in den Ausgangsverbindungen PbI_2 [3] und $\text{CuI}(\text{CH}_3\text{CN})$ [4] vorgegeben ist: $\text{PbI}_{6/3}$ -Oktaederketten, $\text{CuI}_{3/3}(\text{CH}_3\text{CN})$ -Tetraederketten und alle Iodatome μ_3 -verbrückend. Die intramolekularen Bindungslängen und -winkel (Tab. III) in $\text{PbCu}_2\text{I}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ sind mit den entsprechenden Werten der beiden Ausgangsverbindungen nahezu identisch. Es ist deshalb nicht verwunderlich, daß die Banden des Ramanspektrums von PbI_2 im Bereich 20–200 cm^{-1} geringfügig verschoben auch im Spektrum des $\text{PbCu}_2\text{I}_4 \cdot 2(\text{CH}_3\text{CN})$ auftauchen (Abb. 2).

Tab. I. Daten zur Strukturlösung und -verfeinerung von $\text{PbCu}_2\text{I}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$.

Raumgruppe	monoklin, C2/m (Nr. 12)
Zellkonstanten [pm][°]	$a = 1625,8(3)$ $b = 436,6(1)$ $c = 1025,8(2)$ $\beta = 94,77(2)$
Zellvolumen [$\text{pm}^3 \cdot 10^6$]	$V = 725,7$
Zahl der Formeleinheiten	$Z = 2$
röntgenogr. Dichte [gcm^{-3}]	$d_c = 4,2$
Kristalldimensionen [mm]	0,2 x 0,2 x 0,6
Meßtemp. [°C]	-160
Meßbereich θ [°]	2 bis 25
<i>hkl</i> -Bereich	<i>h</i> : 0 bis 18 <i>k</i> : 0 bis 5 <i>l</i> : -12 bis 12
Abtastung	$\omega/2\theta$
Krist. unabhängige Reflexe	724
-davon $< 2\sigma(I)$	35
Anzahl der Variablen	42
$R_1 (F > 4\sigma(F))$ [%]	3,7
$wR_2 (I > 2\sigma(I))$ [%]	9,8
R_1/wR_2 (alle Daten)	4,3/9,9
max./min. Restelektronendichte [$\text{e} \cdot 10^{-6} \text{pm}^{-3}$]	2,5/-1,8

Tab. II. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren $U_{\text{eq}}[\text{Å}^2 \cdot 100]$ von $\text{PbCu}_2\text{I}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$*U_{\text{eq}}/U$
Pb	0,0	0,5	0,0	0,0095(3)
I1	0,14193(5)	0,0	0,06328(9)	0,0091(3)
I2	-0,01916(5)	0,5	0,30382(9)	0,0097(3)
Cu	0,0724(1)	0,0	0,2899(2)	0,0139(5)
N	0,1507(8)	0,0	0,450(2)	0,014(3)
C1	0,1798(9)	0,0	0,556(2)	0,013(3)
C2	0,2192(8)	0,0	0,688(2)	0,015(3)

Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzten Stellen der Zahlenwerte.

$$*U_{\text{eq}} = 1/3 \cdot \sum \sum U_{ij} \cdot a_i^* \cdot a_j^* \cdot a_i \cdot a_j$$

Tab. III. Abstände [pm] und Winkel [°] in $\text{PbCu}_2\text{I}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$.

Pb-I1	320,4(1)	I1-Pb-I2	85,90(3)
Pb-I2	315,8(1)	I1-Pb-II ¹	94,10(3)
Pb-Cu	379,7(2)		
Cu-I1	266,8(2)	I1-Cu-I2	109,11(5)
Cu-I2	265,3(1)	I2-Cu-I2 ²	110,75(7)
Cu-N	199(2)	I1-Cu-N	115,4(4)
N-C1	115(2)	I2-Cu-N	106,2(2)
C1-C2	146(2)	Cu-N-C1	165(1)
		N-C1-C2	178(2)

Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzten Stellen der Zahlenwerte. (Symmetrieezeugte Atome: 1: *x*, *y*+1, *z*; 2: *x*, *y*-1, *z*).

Experimentelles

Zur Darstellung von $\text{PbCu}_2\text{I}_4 \cdot 2(\text{CH}_3\text{CN})$ werden 0,38 g (0,002 mol) CuI (reinst, Merck) und 0,46 g (0,001 mol) PbI_2 mit 10 ml Acetonitril überschichtet. Nach wenigen Tagen setzt sich der Bodensatz nahezu vollständig zu gelben Kristallen der Zusammensetzung $\text{PbCu}_2\text{I}_4 \cdot 2(\text{CH}_3\text{CN})$ um. Die Verbindung zerfällt an der Luft schnell unter Abgabe von Acetonitril in die Ausgangskomponenten CuI und PbI_2 .

Die Bestimmung der Gitterkonstanten und die Messung der Reflexintensitäten erfolgten auf einem NONIUS CAD4 Diffraktometer mit Graphit-monochromatisierter Mo-K α -Strahlung (Tab. I). Die Struktur wurde mit Hilfe der Direkten Methoden (SHELXS-86 [5]) gelöst und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (SHELXL-93 [6], DIFABS [7]) verfeinert (Tab. II). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-407002 angefordert werden.

Dank

Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

-
- [1] Teil XVII: L.-N. Rudolph, H. Hartl, Z. Anorg. Allg. Chem. **623**, 687 (1997).
- [2] T. Takahashi, O. Yamamoto, H. Takahashi, J. Solid State Chem. **21**, 37 (1977).
- [3] R. W. G. Wyckoff, Crystal Structure, Vol. 1, S. 269–270 und 276–278, Interscience Publisher, New York (1965).
- [4] K. Nilsson, Å. Oskarsson, Acta Chem. Scand. **A 39**, 663 (1985).
- [5] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, Programm zur Bestimmung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen (1986).
- [6] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen (1993).
- [7] N. Walker, D. Stewart, DIFABS, Acta Crystallogr. **A 39**, 158 (1983).