Untersuchungen an Polyhalogeniden, XXXIV [1] Cäsium(18-Krone-6)dichloroiodat(I), $[Cs(C_{12}H_{24}O_6)]ICl_2$

Studies on Polyhalides, XXXIV [1] Cesium(18-crown-6)dichloroiodate, $[Cs(C_{12}H_{24}O_6)]ICl_2$

Mervat El Essawi[a], Karl-Friedrich Tebbe*[,b]

[a] Chemical Department, Faculty of Science, Cairo University, Giza, Egypt
[b] Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln, Greinstraße 6, D-50939 Köln

Z. Naturforsch. **53b,** 263–265 (1998); eingegangen am 5. November 1997

Polyhalogenide, Dichloroiodate, Crown Complex, Cesium Compound, Crystal Structure

The new compound $[Cs(18\text{-crown-6})]ICl_2$ has been prepared by the reaction of cesium chloride and 18-crown-6 with iodine chloride in ethanol and structurally characterized by X-ray diffraction methods. The geometries of the cation $[Cs(18\text{-crown-6})]^+$ and of the anion ICl_2^- are as expected.

Einleitung

Die Kristallstruktur der bereits beschriebenen Verbindung $[Cs(18\text{-Krone-6}]I_3$ [2] enthält neben dem komplexen Kation $[Cs(18\text{-Krone-6})]^+$ ein geringfügig verzerrtes und verbogenes Triiodid-Ion I_3^-. Zur Klärung der Frage nach der Eignung dieses Kations zur Fällung weiterer Polyhalogenid-Ionen und ihrer Austauschbarkeit im kristallinen Festkörper haben wir die analog zusammengesetzte, aber sich nicht als isotyp erweisende Verbindung $[Cs(18\text{-Krone-6})]ICl_2$ dargestellt und ihre Kristallstruktur ermittelt, die wir hier vorstellen.

Experimentelles

Die Darstellung der bereits kurz vorgestellten Verbindung $[Cs(18\text{-Krone-6})]ICl_2$ [3] gelingt durch Umsetzung äquimolarer Mengen (hier 1 mmol) von CsCl, 18-Krone-6 ($C_{12}H_{24}O_6$) und ICl. Dazu löst man 0,168 g CsCl in möglichst wenig Ethanol und fügt 0,264 g 18-Krone-6 hinzu. Nach der Zugabe von 0,162 g ICl fällt die Substanz sofort als gelber Niederschlag aus, der sich beim Zutropfen von wenig CH_2Cl_2 wieder auflöst. Im offenen System erhält man beim Eindunsten des Lösungsmittels nach einiger Zeit (*ca.* 15 min) gelbe, bei 398 K schmelzende Kristalle. Eine Teilanalyse (CH-Bestimmung) bestätigt die Zusammensetzung (gefunden: 24,18% C, 4,05% H; berechnet: 24,22% C, 4,07% H). Der Vergleich des beobachteten (Debye-Scherrer-Technik, CuKα) mit dem berechneten Pulverdiagramm [4] sichert die Verbindung endgültig ab. Ihre spektroskopischen Daten sind bereits mitgeteilt worden [3].

Die Sammlung der Röntgenbeugungsdaten wurde mit einem Vierkreisdiffraktometer durchgeführt (CAD4, Enraf-Nonius Delft, MoKα, λ = 71,073 pm, 50 kV, 20 mA, Graphitmonochromator (002), Scintillationszähler, Steuerrechner Micro VAX 2000 [5]). Die Zellbesetzung Z = 4 läßt sich über Volumeninkremente abschätzen [6]. Die Datenreduktion erfolgte wie üblich über eine Lorentz- und Polarisationskorrektur, eine Zerfallskorrektur und eine empirische Absorptionskorrektur (Ψ-Scan, 9 Reflexe). Die Herleitung der Schweratomlagen (Cs, I, Cl) gelang mit direkten Methoden. Das Strukturmodell konnte mit Fourier-Methoden vervollständigt werden (C, O). Die H-Lagen wurden geometrisch berechnet und mit einem gemeinsamen isotropen Auslenkungskoeffizienten verfeinert. Sekundäre Extinktionseffekte spielen hier keine Rolle.

Die Atomformfaktoren und Dispersionskorrekturen wurden den Internationalen Tabellen entnommen [7], die Datenreduktion mit dem MolEN-Programmsystem [8], die Lösung des Phasenproblems mit SIR92 [9] und die übrigen Strukturrechnungen mit SHELXL93 [10] durchgeführt. Die strukturgeometrischen Daten wurden zusätzlich mit ORFFE4 [11] und PARST95 [12] berechnet und die Zeichnungen mit SCHAKAL92 [13] und ORTEPIII [14] angefertigt. Die Kristalldaten, weitere Angaben zur Sammlung und Auswertung der Beugungsdaten, zur Lösung des Phasenproblems und zur Verfeinerung der Strukturen sind in Tab. I zusammengestellt*. Die Atomlagen sind in Tab. II aufgelistet. Die Zuordnung der Atome geht aus

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

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe GmbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-407869 angefordert werden.

0932–0776/98/0200–0263 $06.00 © 1998 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung. All rights reserved.

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Tab. I. [Cs(18-Krone-6)]ICl_2. Daten zur Kristallstrukturbestimmung.

Verbindung		$Cs(C_{12}H_{24}O_6)ICl_2$
Formel		$C_{12}H_{24}Cl_2CsIO_6$
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe		$P2_1/n$ (Nr. 14)
Zellparameter	a [pm]	1104,3(3)
	b [pm]	861,3(3)
	c [pm]	2218,8(6)
	β [°]	92,42(2)
Zellvolumen	V [nm^3]	2,1092(11)
Formeleinheiten	Z	4
F(000)		1144
Dichte Dx	[$Mg \cdot m^{-3}$]	1,874
Formelmasse Fm	[$g \cdot mol^{-1}$]	595,033
Kristallabmessungen	[mm]	0,10×0,12×0,13
Meßbereich θ_{max}	[°]	19,98
	h_{min}, h_{max}	−10,2
	k_{min}, k_{max}	0,8
	l_{min}, l_{max}	−21,21
Reflexe	gemessen	2589
	unabhängig	1915
	beobachtet [I>2s(I)]	839
R_{int}		0,0674
Zerfall	[%]	0,8
μ(MoKα)	[mm^{-1}]	3,492
A^*_{min}		0,8638
Wichtung g		0,0643
Extinktionskoeffizient x		0,0000(2)
Anzahl Parameter		203
R_1 (obs/alle)		0,0686/0,1900
wR_2 (obs/alle)		0,1287/0,1654
S_2 (obs/alle)		1,241/0,922
$(\lvert\Delta\rvert/\sigma)_{max}$		0,0005
$(\Delta\varrho)_{min,max}$ [$e \cdot 10^{-6} pm^{-3}$]		−0,52/0,84(14)

Wichtung $w^{-1} = \sigma(|F_o|^2)+g\cdot(|F_o|^2)+|F_c|^2)/3$, Extinktion $F_c^* = k\ F_c\ [1+0{,}001 \times |F_c|^2\ \lambda^3/\sin(2\theta)]^{-1/4}$; $R_1 = \Sigma||F_o|-|F_c||/\Sigma|F_o|$, $wR_2 = [\Sigma\ w\ (|F_o|^2-|F_c|^2)^2/\Sigma\ w\ (|F_o|^2)^2]^{0,5}$, $S_2 = [\Sigma\ w\ (|F_o|^2-|F_c|^2)^2/(n\text{-}p)]^{0,5}$.

Abb. 1 hervor. Abb. 2 zeigt die vollständige Kristallstruktur als Zellbild.

Ergebnisse und Diskussion

Die Verbindung [Cs(18-Krone-6)]ICl_2 enthält das komplexe Kation $[Cs(18\text{-Krone-6})]^+$ und das Anion ICl_2^- jeweils auf allgemeiner Lage (Abb. 1). Wegen seiner Größe sitzt das Zentralatom Cs^+ auch hier wie erwartet auf dem Kronenether und nicht in dessen Mittelpunkt [2], wobei im Wechsel wiederum zwei Sorten etwas verschiedener Abstände (Mittelwerte hier d(Cs–O) = 305(2), 321(4) pm) auftreten. Es liegt 136,7(6) pm außerhalb einer ausgleichenden Ebene durch die sechs Sauerstoffatome des Kronenethers. Diese bilden selbst aber keine Ebene, sondern durch konformative Anforderungen an den Ring bedingt eine stark abgeflacht trigonal antiprismatische Anordnung, bei der die Atome im Wechsel mit einem mittleren Abstand 18(4) pm unterhalb (O1, O7, O13) und oberhalb (O4, O10, O16) dieser Ausgleichsebene liegen. Der trotz der einseitigen Koordination nicht verkrümmte Ligand nimmt die übliche Geometrie ein, wie ein Vergleich der Wertefolge selbst und der gemittelten Daten d(C–C) = 144,6(7) pm, d(C–O) = 141,6(10) pm, φ(C–O–C) = 116(3)°, φ(O–C–C) = 112(3)°, τ(O–C–C–O) = ±66(3)° und τ(C–O–C–C) = 180(4)° mit dem Triiodid [2], den Standardwerten [15] und den in den kristallographischen Datenbanken enthaltenen Strukturen (bisher 574 Eintragungen in CSD [16]) zeigt. Die vergleichsweise geringe Genauigkeit im kationischen Bereich ist wie häufig bei solchen Verbindungen durch die strukturelle (konformative) Flexibilität des Liganden, hier aber auch durch den ausgeprägten Schweratom-Charakter der Struktur bedingt.

Tab. II. [Cs(18-Krone-6)]ICl_2. Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter (Standardabweichung). Die äquivalenten isotropen thermischen Parameter U_{eq} [10^{-20} m^2] sind über $U_{eq} = 1/3\ \Sigma_i\ \Sigma_j\ U_{ij}\ a_i^* a_j^*$ **ai·aj** berechnet worden.

Atom	x	y	z	U(eq)
Cs	0,88810(5)	0,1135(2)	0,89169(7)	0,0563(7)
I	0,7704(2)	0,1076(3)	1,06729(7)	0,0771(8)
Cl1	0,8501(7)	−0,1432(9)	1,0178(3)	0,085(3)
Cl2	0,6805(6)	0,3621(9)	1,1111(2)	0,069(2)
O01	0,848(1)	−0,126(2)	0,7907(6)	0,059(4)
C02	0,733(2)	−0,196(3)	0,7801(9)	0,058(4)
C03	0,664(2)	−0,178(2)	0,8335(10)	0,060(4)
O04	0,632(1)	−0,023(2)	0,8462(7)	0,059(4)
C05	0,570(2)	−0,003(3)	0,9003(9)	0,069(5)
C06	0,534(2)	0,156(3)	0,9104(11)	0,071(5)
O07	0,642(2)	0,243(2)	0,9195(7)	0,071(4)
C08	0,623(2)	0,400(2)	0,9351(11)	0,073(5)
C09	0,740(2)	0,474(3)	0,9469(9)	0,070(5)
O10	0,811(1)	0,478(2)	0,8953(7)	0,067(4)
C11	0,927(2)	0,545(3)	0,9047(11)	0,072(5)
C12	0,990(2)	0,540(2)	0,8492(11)	0,074(5)
O13	1,023(1)	0,385(2)	0,8349(7)	0,069(4)
C14	1,098(2)	0,355(3)	0,7860(9)	0,069(5)
C15	1,128(2)	0,193(2)	0,7802(11)	0,067(5)
O16	1,020(1)	0,108(2)	0,7668(7)	0,067(4)
C17	1,036(2)	−0,052(2)	0,7536(11)	0,065(4)
C18	0,920(2)	−0,123(3)	0,7395(8)	0,062(4)

Das Anion ICl_2^- ist als Folge seiner unsymmetrischen Umgebung wie erwartet (22 Eintragungen in ICSD [17]; 3 Eintragungen in CSD [16]) mit d(I–Cl) = 259,4(8), 261,2(8) pm und φ(Cl–I–Cl) = 176,3(2)° geringfügig verzerrt und verbogen. Es ergänzt die Koordination des Cäsiumions auf der dem Kronenether gegenüberliegenden Seite mit den beiden allerdings ziemlich weiten Abständen d(Cs–Cl1) = 345,9(7), 360,5(7) pm. Dabei bilden sich zentrosymmetrische dimere Einheiten $\{[(18\text{-Krone-6})Cs](ICl_2)\}_2$ mit einer zentralen Raute $[CsCl_2Cs]$ aus dem Zentralatom des komplexen Kations und einem Ende des stäbchenför-

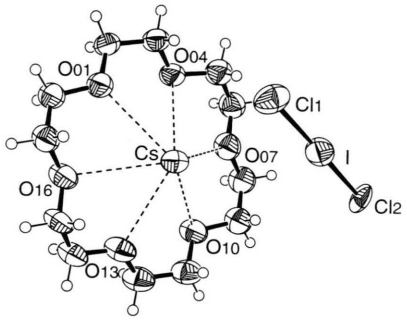

Abb. 1. [Cs(18-Krone-6)]ICl_2. Struktur des Moleküls mit thermischen Ellipsoiden (50% Wahrscheinlichkeit).

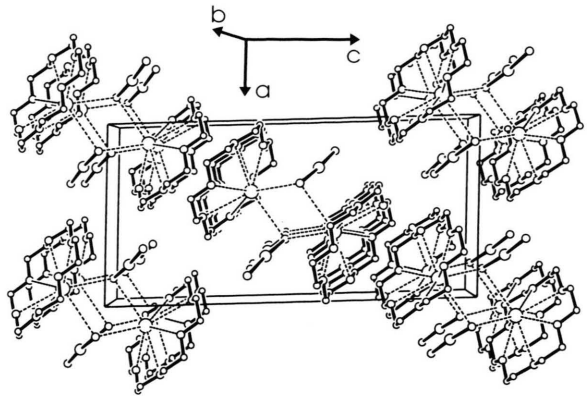

Abb. 2. [Cs(18-Krone-6)]ICl_2. Kristallstruktur.

migen Anions (Innenwinkel φ(Cl–Cs–Cl) = 73,5(2)°). Das Anion ordnet sich annähernd parallel zur ausgleichenden Ebene durch den Liganden an (τ(18-Krone-6/ICl_2^-) = 99,7(2)°). Diese dimeren Einheiten stapeln sich geldrollenartig längs [0 1 0] zu Säulen, die sich dann zur Kristallstruktur packen (Abb. 2).

Die interionischen Iodabstände beginnen bei d(I···I) = 627 pm und liegen folglich wie erwartet weit oberhalb der van der Waals-Schranke für Iod von ungefähr 430 pm. Bemerkenswerte Kontakte zwischen den Anionen und zu den Kationen werden nicht beobachtet. Diese beginnen bei d(I···Cl) = 468 pm, d(Cl···Cl) = 423 pm, d(Cl···H) = 293 pm und d(H···H) = 250 pm. Die Auslenkungsparameter zeigen keine Auffälligkeiten.

Dank

Die Darstellung und Charakterisierung der Verbindung erfolgte in Kairo (M. E. E.). Die Kristallstruktur wurde in Köln bearbeitet (K.-F. T.). Teile dieser Arbeit wurden finanziell durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Verband der Chemischen Industrie gefördert.

[1] XXXIII. Mitteilung: K.-F. Tebbe, Th. Gilles, B. Radke, Z. Naturforsch. **53b,** 87 (1998).
[2] K.-F. Tebbe, M. El Essawi, S. Abd El Khalik, Z. Naturforsch. **50b,** 1429 (1995).
[3] M. El Essawi, Afinidad **54,** 156 (1997).
[4] K. Yvon, W. Jeitschko, E. Parthé, J. Appl. Crystallogr. **10,** 73 (1977).
[5] Enraf-Nonius, CAD4 Operations Manual Version 5.0. Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands (1989).
[6] W. Biltz, Raumchemie der festen Stoffe, Verlag von Leopold Voss, Leipzig (1934).
[7] International Tables for Crystallography, Vol. C, A. J. C. Wilson, Ed., Kluwer Academie Publishers, Dordrecht (1992).
[8] C. K. Fair, MolEN, An Interactive Intelligent System for Crystal Structure Analysis. User Manual. Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands (1990).
[9] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, J. Appl. Crystallogr. **27,** 435 (1994).
[10] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Universität Göttingen, unveröffentlicht (1993).
[11] W. R. Busing, K. O. Martin, H. A. Levy, G. M. Brown, C. K. Johnson, W. E. Thiessen, ORFFE4. Crystallographic Function and Error Program, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA (1977).
[12] M. Nardelli, Computers & Chemistry **7,** 95 (1983); J. Appl. Crystallogr. **28,** 659 (1995).
[13] E. Keller, SCHAKAL92, A computer program for the graphic representation of molecular and crystallographic models, Universität Freiburg, Deutschland (1992).
[14] M. N. Burnett, C. K. Johnson, ORTEP-III, Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations, Oak Ridge National Laboratory Report, ORNL-6895, USA (1996).
[15] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, J. Taylor, J. Chem. Soc. Perkin Trans. S1 (1987).
[16] F. H. Allen, O. Kennard, R. Taylor, Chemical Design Automation News **8,** 1 (1993).
[17] G. Bergerhoff, I. D. Brown, in Crystallographic Databases, S. 77, IUCr, Chester (1987).

Nachdruck – auch auszugsweise – nur mit schriftlicher Genehmigung des Verlages gestattet
Satz und Druck: AZ Druck und Datentechnik GmbH, Kempten