

## Neuuntersuchung der Kristallstruktur von $\alpha$ -ICl

Novel Investigation on the Crystal Structure of  $\alpha$ -ICl

Rolf Minkwitz und Michael Berkei

Universität Dortmund, Fachbereich Chemie,  
Anorganische Chemie, Postfach 500500,  
D-44221 Dortmund

Sonderdruckerfordernungen an Prof. Dr.  
R. Minkwitz.  
E-mail: [minkwitz@citrin.chemie.uni-dortmund.de](mailto:minkwitz@citrin.chemie.uni-dortmund.de)

Z. Naturforsch. **54b**, 1615–1617 (1999);  
eingegangen am 10. September 1999

Iodine Monochloride, Redetermination,  
Crystal Structure

The redetermination of the crystal structure of  $\alpha$ -iodine monochloride,  $\alpha$ -ICl, is described. It crystallises monoclinically in the space group  $P2_1/c$  with  $a = 1216.2(1)$ ,  $b = 428.6(1)$ ,  $c = 1188.9(1)$  pm,  $\beta = 117.50(1)^\circ$  and eight formula units per unit cell.

### Einleitung

Iodmonochlorid ICl kristallisiert in zwei Modifikationen, die sich in der Ausrichtung der I-Cl Kontakte unterscheiden. Nachdem 1954 von Boswijk *et al.* die Struktur des  $\alpha$ -ICl aufgeklärt werden konnte [1], gelang Carpenter 1962 die Bestimmung der instabileren  $\beta$ -Modifikation [2]. Aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit der Kristalle wurden von Boswijk *et al.* jedoch nur Weissenberg-Aufnahmen der  $b$ - und  $c$ -Achse erhalten. Die so durchgeführte Strukturbestimmung weist einen  $R$ -Wert von 18 % auf und die Standardabweichungen in den Bindungslängen betragen zwischen 2 und 4 pm [1].

In diesem Artikel berichten wir über die Neubestimmung der Kristallstruktur des  $\alpha$ -ICl, die bei tiefer Temperatur durchgeführt wurde, um ein Zersetzen der Kristalle zu verhindern.

### Experimentelles

Iodmonochlorid wurde aus den Elementen dargestellt und an einer Hochvakuum-Glaslinie kondensiert. Kristalle wurden durch Tieftemperatursublimation erhalten.

Die Einkristallröntgenstrukturanalyse wurde im Kaltgasstrom ( $T = -100^\circ\text{C}$ ) an einem Nonius Kappa CCD Diffraktometer durchgeführt. Die

Bestimmung der kristallographischen Daten erfolgte nach den üblichen Methoden. Die Kristallstruktur wurde mittels direkter Methoden und nachfolgenden Differenz-Fourier-Synthesen aufgeklärt. Verfeinert wurde nach der Methode der Kleinsten Fehlerquadrate (volle Matrix, gegen  $F^2$ ) mit anisotropen Auslenkungsparametern für alle Atome.

Weitere Einzelheiten zu der Strukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-411014 angefordert werden.

E-mail: [crysdata@fiz-karlsruhe.de](mailto:crysdata@fiz-karlsruhe.de)

### Darstellung von $\alpha$ -Iodmonochlorid

In einem Reaktionsgefäß werden 510 mg (2 mmol)  $\text{I}_2$  vorgelegt. Hierzu werden im Hochvakuum bei  $-196^\circ\text{C}$  140 mg (2 mmol)  $\text{Cl}_2$  kondensiert. Anschließend wird auf R.T. erwärmt. Zur Reaktion wird 24 h bei  $25^\circ\text{C}$  belassen. Es resultiert ein tieferer Feststoff, der an einer Hochvakuum-Glaslinie kondensiert wird. Die Kristallzucht erfolgt durch Tieftemperatur-Sublimation bei  $-25^\circ\text{C}$ . Um eine Zersetzung der Kristalle durch Hydrolyse weitestgehend zu verhindern, wurden sie bei  $-70^\circ\text{C}$  unter Schutzgasatmosphäre ( $\text{N}_2$ ) aufbewahrt.

### Ergebnisse und Diskussion

#### Kristallstruktur

$\alpha$ -Iodmonochlorid kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr.14) mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle mit den Dimensionen  $a = 1216.2(1)$ ,  $b = 428.6(1)$ ,  $c = 1188.9(1)$  pm und  $\beta = 117.50(1)^\circ$ . Tab. I zeigt die kristallographischen Daten. Einige ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tab. II aufgeführt.

Durch die Ausbildung starker intermolekularer I–I-Kontakte von 305.95(7) pm resultieren dimere Einheiten, die eine nahezu lineare Cl(1)–I(1)–I(2) Gruppierung mit einem Winkel von  $179.63(4)^\circ$  und ein hierzu um  $92.83(4)^\circ$  abgewinkeltes Cl(2) beinhalten (Abb. 1). Der I(1)–I(2)-Abstand beträgt 305.95(7) pm und liegt damit ca. 20 % über der Summe der Kovalenzradien (256 pm) und ca. 23 % unterhalb der Summe der van der Waals Radien von 396 pm [3]. Die I(1)–Cl(1)-Bindung ist mit 245.0(2) pm ca. 10 pm länger als I(2)–Cl(2) und liegt ca. 18 pm oberhalb der Summe der Kovalenzradien von 227 pm [3]. Dies weist auf eine



Tab. I. Kristallographische Daten sowie Angaben zur Intensitätsmessung und Strukturverfeinerung.

Molmasse	162.35 g mol <sup>-1</sup>
Meßtemperatur	-100(2) °C
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe; Z	P2 <sub>1</sub> /c (Nr.14); 8
Gitterkonstanten	$a = 12.162(1) \text{ \AA}$ $b = 4.286(1) \text{ \AA}$ $c = 11.889(1) \text{ \AA}$ $\beta = 117.50(1)^\circ$
Zellvolumen	549.71(14) Å <sup>3</sup>
Dichte (ber.)	3.923 Mg m <sup>-3</sup>
Absorptionskoeffizient	12.236 mm <sup>-1</sup>
Wellenlänge (MoK <sub>α</sub> )	0.71069 Å
F(000)	560
Kristallgröße	0.2 x 0.1 x 0.1 mm
Gemessener $\theta$ -Bereich	1.89° ≤ $\theta$ ≤ 30.32°
Indexbereich	-17 < h <= 17, -4 < k <= 3, -16 < l <= 16
Reflexe beobachtet/unabhängig	4537/1270 [R(int) = 0.039]
Strukturverfeinerung	Volle Matrix, Kleinste Fehlerquadrate
Variierte Parameter	38
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	0.995
Endgültige R-Werte [I > 2 $\sigma$ (I)]	R1 = 0.0317, wR2 = 0.0696
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0504, wR2 = 0.0736
größtes Maximum und Minimum	1.267 und -2.223 e. Å <sup>-3</sup>
Programme	SHELXS-86 [6], SHELXL-93 [7], DENZO SCALEPACK [8], SHELXTL PLUS [9], PARST [10], PLATON [11] aus [12]
Atomstreuaktoren	

Tab. II. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] mit Standardabweichungen in Klammern.

I(1)–Cl(1)	245.0(2)	Cl(1)–I(1)–I(2)	179.63(4)
I(1)–I(2)	305.95(6)	Cl(2)–I(2)–I(1)	92.84(5)
I(2)–Cl(2)	235.3(2)	Cl(2)–I(2)–Cl(1a)	177.69(6)
I(2)–Cl(1a)	292.25(19)	Cl(1a)–I(2)–I(1)	84.85(3)
Cl(2)–Cl(2c)	345.47(28)	Cl(2c)–Cl(2)–Cl(2d)	76.67(6)
Cl(2)–Cl(2d)	345.47(28)	I(2)–Cl(2)–Cl(2c)	142.94(9)
		I(2)–Cl(2)–Cl(2d)	107.52(7)

semi-ionische 3-Zentren-4-Elektronen-Bindung der Cl(1)–I(1)–I(2) Gruppierung hin. Analoge Einheiten werden auch in  $\beta$ -ICl, IBr und in I<sub>2</sub> gefunden [2,4,5].

Zusätzlich werden auch I–Cl-Kontakte von Cl(1) zu I(2) mit einer Länge von 292.25(19) pm gebildet, was zu einer Vernetzung der dimeren Einheiten und zur Ausbildung gewellter Zick-Zack-Ketten, die sich in der *a*-*c*-Ebene entlang der *c*-Achse ausrichten (Abb. 1), führt. Jeweils zwei der so gebildeten Ketten sind untereinander in *a*-Richtung durch Chlor-Chlor-Kontakte über Cl(2) verknüpft. Diese betragen 345.47(28) pm und sind wahrscheinlich auf Packungseffekte zurückzuführen. Es liegen keine weiteren Kontakte unterhalb der Längen der Summen der van der Waals Radien vor.

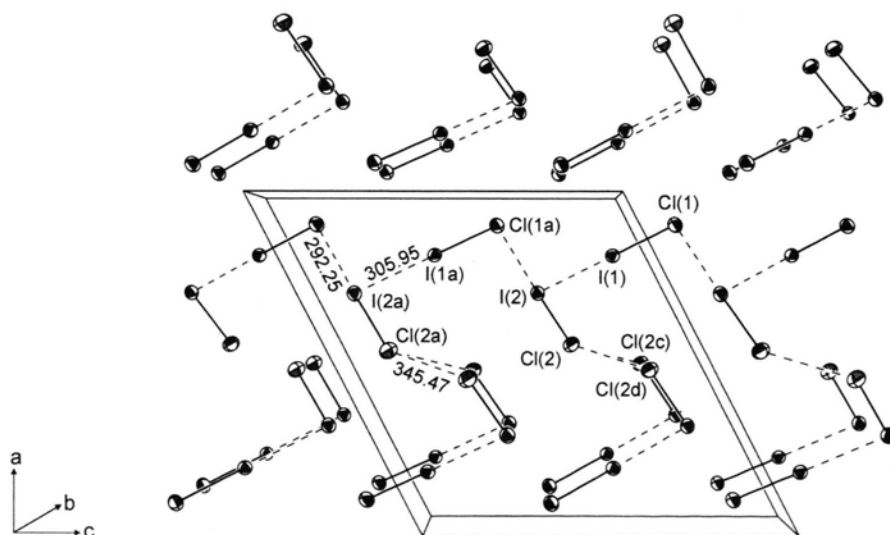


Abb. 1. Ansicht der Elementarzelle von  $\alpha$ -ICl in *y*-Richtung mit intermolekularen Kontakten (für alle Atome 50%-Ellipsoide). Symmetrieeoperationen:  $a = x, 1/2 - y, -1/2 + y; c = 1 - x, -1/2 + y, 1/2 + z; d = 1 - x, -1/2 + y, 3/2 - z$ .

- [1] K. H. Boswijk, J. van der Heide, A. Vos, E. H. Wiebenga, *Acta Crystallogr.* **9**, 274 (1956).
- [2] G. B. Carpenter, S. M. Richards, *Acta Crystallogr.* **15**, 360 (1962).
- [3] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **68(3)**, 441 (1964).
- [4] L. N. Swink, G. B. Carpenter, *Acta Crystallogr.* **B24**, 429 (1968).
- [5] F. van Bolhuis, P. B. Koster, T. Michelsen, *Acta Crystallogr.* **23**, 90 (1967).
- [6] G. Sheldrick (1986), SHELXS86, Univ. of Göttingen, Federal Republic of Germany.
- [7] G. Sheldrick (1993), SHELXL93. A Program of Refining Crystal Structures from Diffraction Data. Univ. of Göttingen, Federal Republic of Germany.
- [8] Z. Otwinowsky, W. Minor, *Methods in Enzymology* **276**, 307 (1997).
- [9] G. M. Sheldrick, SHELXTL PLUS, Release 4.21/V, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Madison, USA (1990).
- [10] M. Nardelli, *Comput. Chem.* **7**, 95 (1983).
- [11] A. L. Spek, The EUCLID Package, in: *Computational Crystallography*, ed. by D. Sayre, p. 528, Clarendon Press, Oxford (1982).
- [12] *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham (1974).