

## Die Kristallstruktur und die diffuse Streuung von Dimethyl-[3-dimethylamino-2-aza-propen-(2)-yliden]-Ammoniumtrijodid, $C_6H_{14}N_3I_3$

VON HANS PRITZKOW\* UND HANS HARTL

Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin, 1 Berlin 33, Fabeckstr. 34/36, Deutschland (BRD)

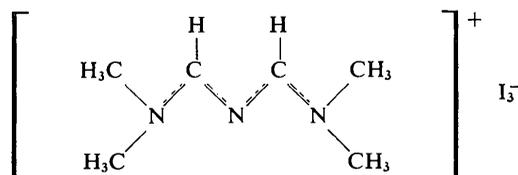
(Eingegangen am 27. November 1972; angenommen am 9. März 1973)

Dimethyl-(3-dimethylamino-2-aza-propen(2)-yliden)ammonium triiodide,  $C_6H_{14}N_3I_3$ , crystallizes in the space group  $P2_1/m$  with two formula units per cell. The lattice parameters are  $a = 10.095(3)$ ,  $b = 7.120(3)$ ,  $c = 10.168(3)$ ,  $\beta = 104.85(5)^\circ$ . The crystal structure was determined by the heavy-atom method and refined by the least-squares method with anisotropic temperature factors for iodine to  $R = 4.9\%$  using diffractometer data. The structure is built up of  $C_6H_{14}N_3$  cations and asymmetric  $I_3^-$  anions which lie on mirror planes at  $y = 0.25$  and  $0.75$ . The I-I bond lengths are  $2.972$  and  $2.886 \text{ \AA}$ . For a number of polyiodides diffuse scattering was observed on films taken with long exposures. In all these cases it could be shown that the form and intensity of the diffuse scattering are related to the structure by the molecular Fourier transform of the anions. In the case of  $C_6H_{14}N_3I_3$  and  $C_6H_{14}N_3I_2Cl$  a possible explanation for the fine structure of the diffuse scattering is given.

### Einleitung

In letzter Zeit wurden eine Reihe von Arbeiten, bei denen die Konfiguration des Trijodidions  $I_3^-$  in Abhängigkeit vom elektrostatischen Kristallfeld und von intermolekularen Wechselwirkungen im Mittelpunkt des Interesses stand, veröffentlicht (z.B. Brown & Nunn, 1966; Migchelsen & Vos, 1967; Runsink, Swen-Walstra & Migchelsen, 1972; Wiebenga & Kracht, 1969).

Als Ergänzung zu den zahlreichen, bisher durchgeführten Kristallstrukturuntersuchungen an Verbindungen mit Trijodidionen scheint uns die vorliegende Kristallstrukturaufklärung von Dimethyl-[3-dimethylamino-2-aza-propen-(2)-yliden]-Ammoniumtrijodid  $C_6H_{14}N_3I_3$



unter anderem aus zwei Gründen von Interesse:

(1) Bei diesem Kation, bei dem die positive Ladung über das gesamte Ion verteilt ist, erwarteten wir symmetrische elektrostatische und sterische Einwirkungen auf das  $I_3^-$ -Ion.

(2) Auf Filmaufnahmen (Schwenk-, Weissenberg- und Präzessionsverfahren) von  $C_6H_{14}N_3I_3$  konnten wir bei geeigneter Kristallorientierung und bei genügend langen Belichtungszeiten neben den normalen Bragg-Reflexen breite, diffuse Streifen feststellen (siehe Fig. 3 u. 4). Da wir diese diffusen Beugungserscheinungen auch bei anderen Trijodidverbindungen mit or-

ganischen Kationen beobachteten, soll die Ursache der diffusen Streuung und der Zusammenhang mit der Kristallstruktur untersucht werden.

### Experimentelles und Kristalldaten

Von dem bei der Reaktion von Phosphornitrilchlorid mit Dimethylformamid und Kaliumjodid entstandenen Präparat von  $C_6H_{14}N_3I_3$  (Hartl, Pritzkow & Jander, 1970) wurden für röntgenographische Untersuchungen geeignete Einkristalle durch Umkristallisieren aus Chloroform in Form dunkelbrauner Nadeln erhalten. Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen ergaben eine monokline Elementarzelle, deren Gitterkonstanten nach der Methode der kleinsten Quadrate an Hand von koinzidenzfreien Linien einer Guinier-Aufnahme (Cu  $K\alpha_1$ -Strahlung, Eichsubstanz Si) verfeinert wurden:

$$\begin{aligned} a &= 10,095 \pm 0,003 \text{ \AA} \\ b &= 7,120 \pm 0,003 \text{ \AA} \\ c &= 10,168 \pm 0,003 \text{ \AA} \\ \beta &= 104,86 \pm 0,05^\circ \\ V &= 706,2 \text{ \AA}^3. \end{aligned}$$

Auf Grund der beobachteten Auslöschungen ( $k = 2n+1$  für  $0k0$ ) kommen die beiden Raumgruppen  $P2_1$  und  $P2_1/m$  in Frage. Die nach der Schwabemethode in KI/HgI<sub>2</sub>-Lösung ermittelte Dichte beträgt  $D_m = 2,37 \text{ g cm}^{-3}$ . Unter der Annahme von zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle errechnet sich die Dichte zu  $D_x = 2,387 \text{ g cm}^{-3}$ .

Von einem Kristall mit den Abmessungen  $0,10 \times 0,52 \times 0,12 \text{ mm}$  (längste Ausdehnung in Richtung der monoklinen  $b$ -Achse) wurden die Intensitäten von 1665 kristallographisch unabhängigen Reflexen auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Fa. Siemens) nach der Methode der Fünfwertmessung ( $\theta/2\theta$ -scan) vermessen. Als Strahlung diente Mo  $K\alpha$ -Strahlung (Zr-Filter). Der Messbereich wurde auf  $\theta \leq 27^\circ$  (entsprechend der Ausbreitungskugel für Cu  $K\alpha$ -Strahlung)

\* Gegenwärtige Anschrift: Anorganisch Chemisches Institut der Universität, 69 Heidelberg, Im Neuenheimerfeld 7, Deutschland (BRD).



Strukturmodell in der Raumgruppe  $P2_1/m$  bis zu einem  $R$ -Wert von 4,9% verfeinern. An dieser Stelle wurde eine Gewichtung der Reflexe vorgenommen. Das Gewicht wurde  $w = 1/\sigma_I^2$  gesetzt, wobei sich der Fehler  $\sigma_I$  des beobachteten Strukturformfaktors aus dem Fehler  $\sigma_I$  der Intensitätsmessung ergibt

$$\sigma_{I'} = K \frac{F \cdot \sigma_I}{2I} \quad (K = \text{Skalierungsfaktor}).$$

Die Verfeinerung unter Minimalisierung von  $\sum w |F_o - |F_c||^2$  ergab keine Veränderungen des Strukturmodells mehr. Der gewichtete Zuverlässigkeitsindex  $R_w$  sank von 6,0 auf 5,8% und die Standardabweichungen der Atomabstände wurden geringer. Obwohl in der endgültigen Differenzfouriersynthese noch einige Maxima bis zu  $0,6 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$  an chemisch sinnvollen Stellen zu sehen waren, wurde wegen der Ungenauigkeit auf eine Lokalisierung der Wasserstoffatome verzichtet. Eine abschliessende kleinste Quadrate-Verfeinerung unter Einbeziehung einer isotropen Extinktionskorrektur brachte keine Verbesserung des Ergebnisses. Eine testweise Verfeinerung in der azentrischen Raumgruppe  $P2_1$  brachte bei gleichbleibendem  $R$ -Wert Veränderungen der Atomlagen der Nichtwasserstoffatome, die in der Grössenordnung der Standardabweichungen lagen.

In Tabelle 1 sind die gemessenen Strukturformfaktoren  $F_o$  den berechneten Werten  $F_c$  gegenübergestellt. Den berechneten Werten liegen die in Tabelle 2 aufgeführten Ortsparameter, die anisotropen Temperaturfaktoren für Jod und die isotropen Temperaturfaktoren für Kohlenstoff und Stickstoff zugrunde. Es wurden die Atomformfaktoren für die neutralen Atome I, N, C verwendet. Bei den Atomformfaktoren für Jod wurde der Real- und der Imaginärteil der anomalen Dispersion berücksichtigt [ $f_o$ ,  $\Delta f'$  und  $\Delta f''$  wurden den *International Tables for X-ray Crystallography* (1965) entnommen]. Gegen Ende der Strukturaufklärung stellte sich heraus, dass 50 der 326 als unbeobachtet eingestuft Reflexe einen Wert grösser als der zugewiesene Wert  $\sigma_{I'}$  hatten, aber nur einer davon war grösser als  $2\sigma_{I'}$ .

## Beschreibung der Struktur

Die Kristallstruktur von  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_3\text{I}_3$  ist aus den Ionen  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_3^+$  und  $\text{I}_3^-$  aufgebaut. Diese beiden Ionen liegen auf Spiegelebenen in  $y = 0,25$  und  $y = 0,75$  (Fig. 2). Die Ionenachsen I(1)–I(3) und N(1)–N(3) liegen nahezu parallel zueinander und fast senkrecht zur Ebene  $a$ – $b$ . Diese Schar paralleler Ionen (abwechselnd  $\text{I}_3^-$  und  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_3^+$ ) wird innerhalb der Schichten in Richtung der  $a$ -Achse durch elektrostatische Kräfte zwischen den negativ geladenen endständigen Jodatomen und den positiv geladenen Enden der Kationen zusammengehalten. Durch diese elektrostatischen Wechselwirkungen lassen sich auch die beiden verhältnismässig kurzen Abstände I(1)–C(2) = 3,76 Å und I(3)–C(5) = 3,81 Å erklären (van der Waals-Abstand  $\text{I} \cdots \text{H}_3\text{C} = 4,15 \text{ \AA}$ ). Die Winkel I(1)–C(2)–N(1) und I(3)–C(5)–N(3) betragen fast  $180^\circ$ , so dass die Jodatome in der aus den Methylprotonen gebildeten Mulde liegen. In Richtung der  $b$ -Achse sind die Ionen zweier aufeinanderfolgender Schichten so gegeneinander versetzt, dass eine ziemlich dichte Packung erreicht wird (Fig. 2). Die geometrische Anordnung der Anionen in Richtung der  $b$ -Achse liess eine Wechselwirkung zwischen den beiden an der Bindung innerhalb des Trijodidations nicht beteiligten  $p$ -Orbitalen von I(1) mit den  $p$ -Orbitalen der darunter bzw. darüberliegenden Atome I(2') zu (Runsink, Swen-Walstra & Migchelsen, 1972). Jedes Jodatom I(1) und I(2) hat dabei nahezu senkrecht zur Bindungsachse des  $\text{I}_3^-$ -Ions ( $84,6^\circ$ ) in einer für die nicht an der Bindung beteiligten  $p$ -Orbitale günstigen Anordnung ( $107,9^\circ$ ) jeweils zwei Jodatome als 'Kontaktpartner'. Die Abstände zwischen I(1) und I(2') sind aber mit 4,59 Å für  $p$ - $p$ -Wechselwirkungen relativ gross. Die geringste Stabilität des Kristallgitters ist in Richtung der  $c$ -Achse zu erwarten. Während längs der Achsen  $a$  und  $b$  eine Packung der Ionen parallel zueinander vorliegt, stossen in Richtung der  $c$ -Achse die Enden der Ionen aufeinander. Aus sterischen Gründen trifft aber das eine Ende des Anions nicht genau auf das Ende des Kations, so dass die elektrostatisch gün-

Tabelle 2. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren

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

Die Temperaturfaktoren für die Stickstoff- und Kohlenstoffatome sind definiert durch den Ausdruck  $T_{\text{isotr}} = \exp(-B \sin^2 \theta / \lambda^2)$  und für die Jodatome durch  $T_{\text{anisotr}} = \exp[-\frac{1}{4}(B_{11}h^2a^{*2} + B_{22}k^2b^{*2} + B_{33}l^2c^{*2} + 2B_{12}hka^*b^* + 2B_{13}hla^*c^* + 2B_{23}klb^*c^*)]$

	$x$	$y$	$z$	$B_{11}$ bzw. $B$	$B_{22}$	$B_{33}$	$B_{12}$	$B_{13}$	$B_{23}$
I(1)	0,08599 (8)	0,25	0,32320 (9)	5,53 (4)	6,56 (4)	7,95 (5)	0,0	0,11 (3)	0,0
I(2)	0,17951 (6)	0,25	0,61626 (8)	4,10 (3)	4,54 (3)	8,27 (5)	0,0	1,95 (3)	0,0
I(3)	0,27063 (8)	0,25	0,91828 (8)	6,76 (4)	6,44 (4)	7,61 (5)	0,0	2,90 (4)	0,0
N(1)	0,6114 (8)	0,25	0,3616 (8)	4,65 (20)					
N(2)	0,6748 (7)	0,25	0,5931 (7)	4,29 (19)					
N(3)	0,7639 (7)	0,25	0,8241 (7)	4,73 (19)					
C(1)	0,6495 (12)	0,25	0,2279 (11)	5,96 (33)					
C(2)	0,4658 (10)	0,25	0,3555 (10)	6,43 (26)					
C(3)	0,7088 (9)	0,25	0,4749 (9)	4,58 (23)					
C(4)	0,7839 (9)	0,25	0,7009 (9)	4,60 (23)					
C(5)	0,6246 (11)	0,25	0,8507 (11)	5,43 (30)					
C(6)	0,8795 (11)	0,25	0,9462 (11)	5,63 (31)					

stigste Anordnung nicht eingenommen wird. Auf diese Tatsache wird bei der Diskussion der diffusen Streuung noch eingegangen werden.

#### Das Kation $C_6H_{14}N_3^+$

Fig. 1 zeigt die Struktur des Kations  $C_6H_{14}N_3^+$  und die Werte der Bindungsabstände und Bindungswinkel mit den dazugehörigen Standardabweichungen. Das Kation weist ein konjugiertes Doppelbindungssystem auf, dessen Stickstoff- und Kohlenstoffatome alternierend und all-*trans* angeordnet sind. Das Grundgerüst des  $\pi$ -Elektronensystems besteht aus 5 Zentren und 6 Elektronen (3 Stickstoff- und 2 Kohlenstoffatome, die entsprechende reine Kohlenstoffverbindung ist das Pentadienylanion). Die Bindungswinkel innerhalb des Kations liegen zwischen  $113$  und  $124^\circ$ . Die C-N-Abstände innerhalb des konjugierten Systems haben Werte von  $1,31$  bis  $1,34$  Å, entsprechend einer 1,5-fachen Bindung in zyklischen, konjugierten Verbindungen, wie z.B. Pyridin ( $1,339$  Å). Die beiden mittleren C-N-Abstände C(3)-N(2) und C(4)-N(2) sind um *ca.*  $0,02$  Å grösser als die beiden äusseren C-N-Bindungen C(3)-N(1) und C(4)-N(3). Dies stimmt mit den nach dem HMO-Modell berechneten Bindungsordnungen überein [Parameter für induktives Modell nach Streitwieser (1961) und Häfelinger (1970)]. Die gefundenen Abstände lassen sich gut in die von Häfelinger aufgestellte Beziehung zwischen Bindungsordnung und Abstand einordnen. Wegen des beträchtlichen Schweratomanteils sind die Fehler dieser Abstände verhältnismässig gross ( $0,01$  Å), so dass sich keine Aussage über die Zuverlässigkeit des Modells

machen lässt. Die positive Ladung ist nach den Berechnungen über die Atome N(1), C(3), C(4) und N(3) verteilt, während das Atom N(2) eine negative Ladung von  $-0,3$  bis  $-0,4$  trägt. Die C-N-Abstände zwischen den C-Atomen der Methylgruppen und den Stickstoffatomen N(1) und N(3) liegen zwischen  $1,46$  Å und  $1,50$  Å und haben damit die für  $R_3N$ - und  $R_4N^+$ -Verbindungen gefundenen Werte.

#### Das Trijodidanion $I_3^-$

Die Bindungen in Polyhalogenverbindungen lassen sich mit einem einfachen MO-Schema interpretieren (Havinga & Wiebenga, 1959). Im Falle des Trijodidanions  $I_3^-$  werden dabei nur die *p*-Orbitale in Richtung der Bindungsachse berücksichtigt. Die gebildete 3-Zentren-4-Elektronenbindung sollte ein symmetrisches  $I_3^-$ -Ion ergeben, bei dem die negative Ladung gleichmässig auf die beiden endständigen Jodatome verteilt ist. Davon abweichend werden aber auch unsymmetrische  $I_3^-$ -Ionen gefunden. Von Brown & Nunn (1966) wurde am Beispiel des  $CsI_3$  und des  $(C_6H_5)_4AsI_3$  gezeigt, dass sich die unterschiedlichen Bindungslängen mit einem MO-Modell beschreiben lassen, bei dem das elektrostatische Feld im Kristall berücksichtigt wird.

Das Trijodidanion  $I_3^-$  in  $C_6H_{14}N_3I_3$  ist nahezu linear ( $179,0^\circ$ ) gebaut und hat mit  $2,886$  und  $2,972$  Å zwei I-I-Abstände, die sich relativ stark voneinander unterscheiden. Es wurde versucht, diese Unterschiede mit Hilfe des elektrostatischen Kristallfeldes zu erklären. SCH-MO-Berechnungen, wie sie mit Erfolg bei einer Reihe von anderen Trijodiden durchgeführt wurden (Migchelsen, 1967; Migchelsen & Vos, 1967),

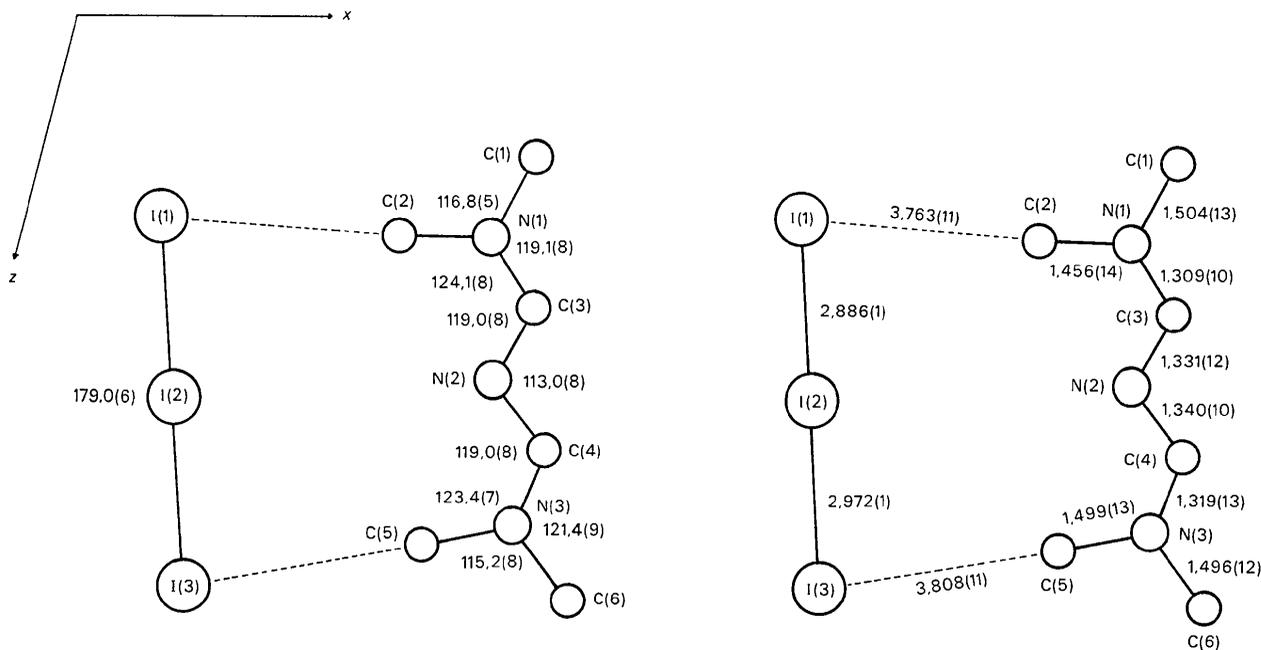


Fig. 1. Ausschnitt der Struktur von  $C_6H_{14}N_3I_3$  in  $y=0,25$ . Die Bindungslängen und Bindungswinkel in  $C_6H_{14}N_3^+$  und  $I_3^-$  und die wichtigsten intermolekularen Abstände und Winkel sind mit den zugehörigen Standardabweichungen (in Klammern) angegeben.

brachten im vorliegenden Fall ein Ergebnis, das nicht mit den Aussagen der Röntgenstrukturaufklärung übereinstimmt. Die Gründe dafür könnten sein, dass die aus HMO-Berechnungen ermittelte Ladungsverteilung innerhalb des Kations für die Berechnung des elektrostatischen Kristallfeldes zu ungenau ist, oder aber wahrscheinlicher, dass trotz der verhältnismässig grossen intermolekularen Jod-Jodabstände die Wechselwirkungen vom Typ  $p-p$  zwischen den Jodatomen I(1) und I(2) benachbarter Schichten so stark sind, dass sie für die Asymmetrie des vorliegenden Trijodidanions verantwortlich sind.

### Die diffuse Streuung

Zur Bestimmung der Anordnung der diffusen Maxima im dreidimensionalen reziproken Raum wurden Langzeit-Filmaufnahmen (24h und länger) von mehreren Kristallen unterschiedlicher Grösse und Orientierung ausgewertet. Besonders geeignet erwiesen sich Präzessionsaufnahmen, auf denen man die Form und Lage der diffusen Maxima unverzerrt erhält (Fig. 4) und Weissenbergaufnahmen (Fig. 3), die zwar ein verzerrtes Bild liefern, dafür aber einen grösseren

Bereich des reziproken Raumes wiedergeben. Lue-Aufnahmen und Schwenkaufnahmen erfordern nur relativ kurze Belichtungszeiten, doch sind sie wegen des geringeren Informationsgehaltes nicht so einfach zu deuten. Zwischenschichtlinienaufnahmen (Hoppe, 1964) wurden sowohl beim Weissenberg- als auch beim Präzessionsverfahren angefertigt, da hierbei die Lokalisierung schwacher diffuser Maxima wegen des Fehlens der Bragg-Reflexe erleichtert wird. Als Strahlung wurde meist Mo  $K\alpha$ -Strahlung (50 kV, 16 mA) verwendet, da die Aufnahmen mit Cu  $K\alpha$ -Strahlung wegen der grösseren Wellenlänge breitere und auch verschwommener Maxima zeigen und der erfassbare Bereich kleiner ist.

### $C_6H_{14}N_3I_3$

Eine Analyse der geometrischen Anordnung der diffusen Streuung an Hand von Filmaufnahmen unterschiedlicher Schichten ergab, dass die diffusen Bereiche eine Schar paralleler, äquidistanter Schichten bilden (Fig. 3 u. 4). In der Mitte zwischen zwei intensitätsstarken diffusen Schichten kann man jeweils noch ein bedeutend intensitätsschwächeres Maximum erkennen. Während die Bragg-Reflexe nur bis zu  $\sin \theta/\lambda = 0,6 \text{ \AA}^{-1}$

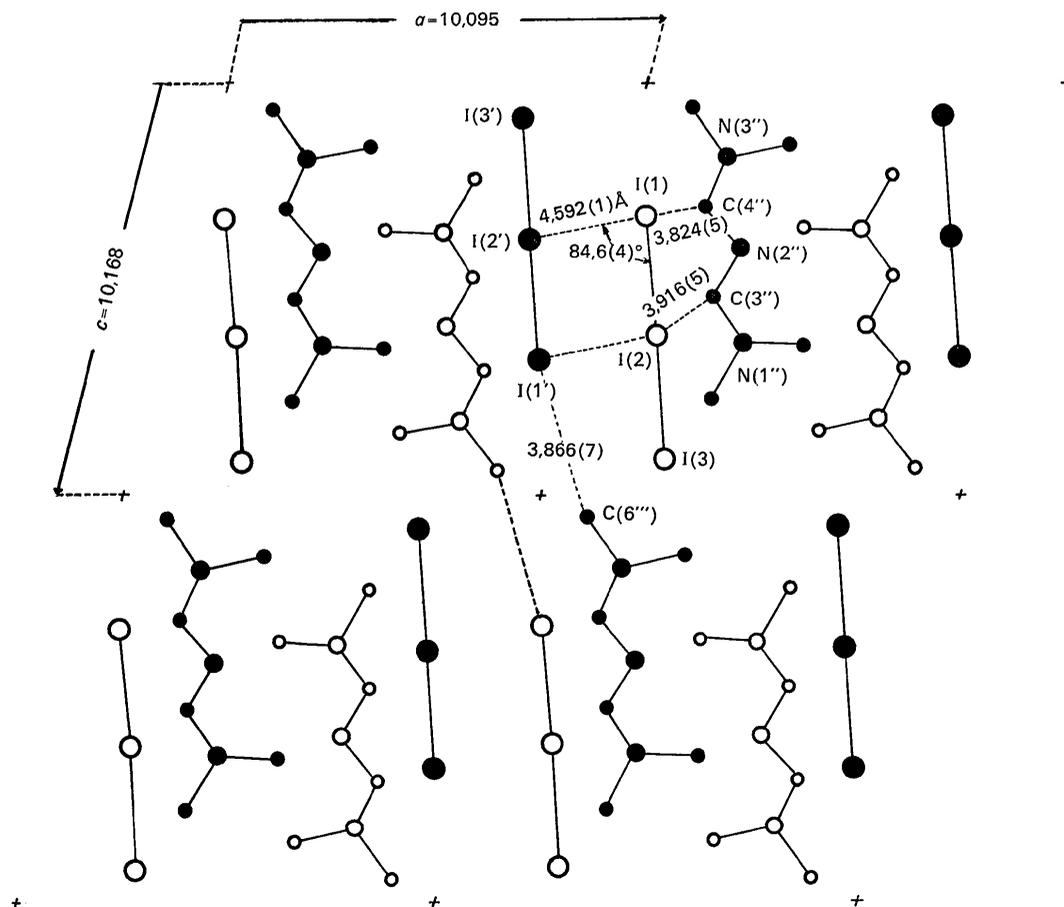


Fig. 2. Projektion der Struktur von  $C_6H_{14}N_3I_3$  parallel zur  $b$ -Achse.  $\circ$  Moleküle in  $y=0,25$ ,  $\bullet$  Moleküle in  $y=0,75$ ; einige wichtige intermolekulare Abstände und Winkel sind angegeben.

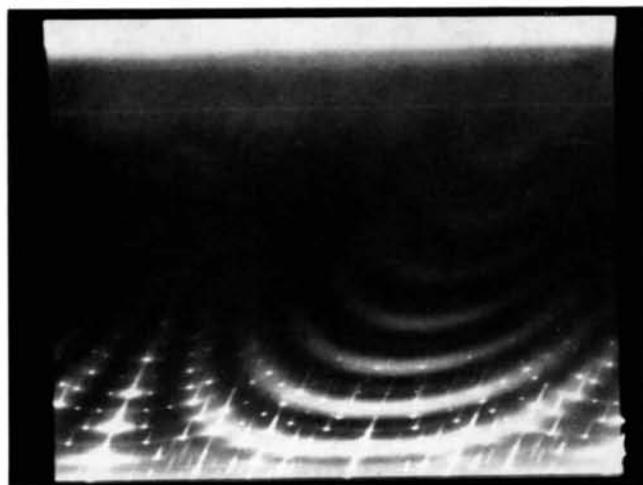


Fig. 3. Weissenbergaufnahme der Schicht  $0kl$  von  $C_6H_{14}N_3I_3$ .

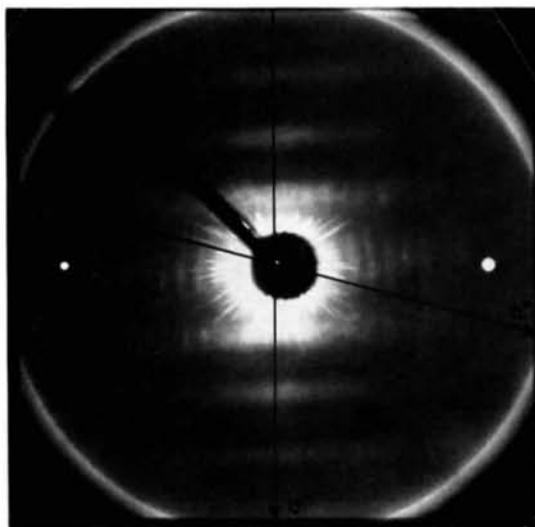


Fig. 4. Präzessionsaufnahme der Schicht  $h\frac{1}{2}l$  von  $C_6H_{14}N_3I_3$ .

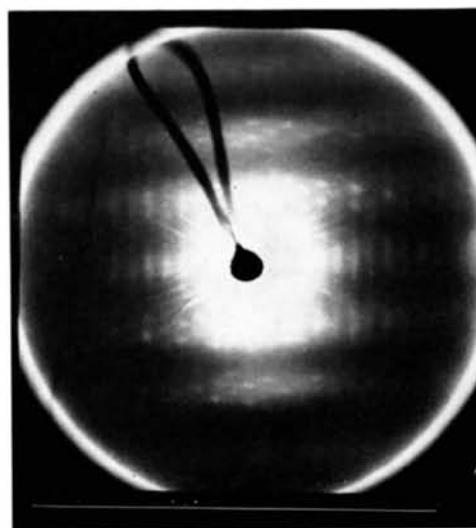


Fig. 7. Präzessionsaufnahme der Schicht  $h\frac{1}{2}l$  von  $C_6H_{14}N_3ICI_2$ .

zu beobachten sind, reichen die diffusen Bereiche bis zu  $\sin \theta/\lambda = 1,1 \text{ \AA}^{-1}$ . Der Abstand zwischen zwei intensitätsstarken Schichten beträgt  $0,341 \text{ \AA}^{-1}$ , entsprechend einem Abstand im direkten Raum von  $2,93 \text{ \AA}$  (geschätzter Fehler  $\pm 0,02 \text{ \AA}$ ). Der Mittelwert der beiden durch die Strukturaufklärung gefundenen I-I-Abstände im Trijodidion ist  $2,929 \text{ \AA}$ . Die diffusen Schichten schneiden die Achse  $c^*$  unter einem Winkel von  $87^\circ (\pm 1^\circ)$ , der Winkel zwischen der  $a$ -Achse und der Verbindungslinie der beiden endständigen Jodatome I(1) und I(3) beträgt  $86,9^\circ$ . Diese Beobachtungen lassen deutlich erkennen, dass ein enger Zusammenhang zwischen der diffusen Streuung und der Struktur des Trijodidions  $I_3^-$  besteht. Die Fouriertransformierte des  $I_3^-$ -Ions bestimmt weitgehend die Form des diffusen Untergrunds. Als Ursache für die beobachtete, diffuse Streuung kommen thermische Schwingungen und/oder Fehlordnung starrer Gruppen (im vorliegenden Falle der  $I_3^-$ -Ionen) in Betracht. Die bei der Strukturaufklärung ermittelten Temperaturfaktoren  $B_{ij}$  für die Jodatome liegen ungewöhnlich hoch ( $4-8 \text{ \AA}^2$ ). Diese hohen Werte brauchen aber nicht allein auf thermische Schwingungen zurückzuführen zu sein. Organische Strukturen weisen fast immer höhere Temperaturfaktoren auf, da zwischen den Molekülen nur schwache van der Waals-Kräfte bestehen und so neben stärkeren Schwingungen auch statische Abweichungen von der Ideallage begünstigt sind. Beide Effekte werden während der Strukturverfeinerung im Temperaturfaktor berücksichtigt. Um zwischen statischen und dynamischen Verrückungen aus der Ideallage, d.h. zwischen Fehlordnung und Temperaturschwingungen zu unterscheiden, wurden Weissenberg-Äquatoraufnahmen bei  $25^\circ\text{C}$  und  $-80^\circ\text{C}$  unter sonst gleichen Bedingungen angefertigt. Erwartungsgemäss waren die Intensitäten der Reflexe auf der Tieftemperaturaufnahme stärker und es traten bei höheren Beugungswinkeln Reflexe auf, die bei Zimmertemperatur nicht mehr zu beobachten waren. Eine merkliche Abnahme der Intensität der diffusen Streifen liess sich dabei nicht feststellen. Erst bei Temperaturen unterhalb  $-150^\circ\text{C}$  (Gerlach, 1972) verringerte sich die Intensität der diffusen Streifen messbar, ohne aber ganz zu verschwinden. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, dass die diffuse Streuung im vorliegenden Fall zumindest zum Teil auf statische Fehlordnung zurückzuführen ist.

Die Intensitätsverteilung der diffusen Streuung wird durch die Fouriertransformierten  $F_{\text{mol}(i)}$  der starren Gruppen bestimmt und kann mit Hilfe der DFT (Difference Fourier Transform; Amorós, Canut & de Acha, 1960) berechnet werden:

$$I_{\text{DFT}} = \sum_i F_{\text{mol}(i)} F_{\text{mol}(i)}^* [1 - \exp(2B \sin^2 \theta/\lambda^2)].$$

Diese Formel wird in ähnlicher Form auch von Finch (1941) angegeben und entspricht der Beziehung, die Hoppe für eine regellose Fehlordnung im Kristall angibt. Da sich das nach der Strukturaufklärung erhaltene Strukturmodell recht gut an die Messwerte anpas-

sen liess ( $R=4,9\%$ ), ist es unwahrscheinlich, dass die Abweichungen von der gemittelten Struktur sehr gross sind. Unter der zusätzlichen Annahme einer vollkommen statistischen Verteilung der starren Gruppe  $I_3^-$  wurde dann die Intensität der diffusen Streuung mit Hilfe der DFT berechnet (Fig. 5). Dazu wurden die Lageparameter und die Temperaturfaktoren aus der Strukturaufklärung verwendet und es wurde angenommen, dass die Kationen und Anionen unabhängig voneinander als starre Körper schwingen bzw. fehlgeordnet sind. Bei der Berechnung zeigte sich, dass die Kationen neben den Trijodidanionen kaum einen Einfluss auf die DFT haben. Die Übereinstimmung der berechneten DFT und des beobachteten diffusen Untergrundes ist relativ gut (Fig. 4 u. 5). Die einzigen Abweichungen treten in der Umgebung des Nullpunktes auf, wo die diffusen Schichten (=Streifen auf den Filmen) eine Feinstruktur aufweisen (Fig. 3 u. 4).

Die diffusen Schichten sind hier aus diffusen Stäbchen, die parallel zur Achse  $c^*$  angeordnet sind, aufgebaut. Eine derartige Modulation der diffusen Streuung (d.h. der Molekültransformierten) tritt dann auf, wenn zwischen den starren Baueinheiten gekoppelte Schwingungen stattfinden (Hoppe, 1964; Sandor & Wooster, 1963) bzw. wenn die Fehlordnung Gesetzmässigkeiten besitzt, wie sie von Canut & Hosemann (1963) beim Natriumnitrit  $\text{NaNO}_2$  beschrieben wurden. Bei  $\text{NaNO}_2$  wird die diffuse Streuung auf zwei mögliche Lagen des Nitritions  $\text{NO}_2^-$  zurückgeführt. Diese beiden Lagen des Nitritions sind aber nicht vollkommen regellos im Kristall verteilt, sondern es existieren längliche Bereiche (cigarillos), in denen nur eine Lage des Nitritions auftritt. Diese Nahordnung führt zu länglichen, diffusen Maxima entlang der Gittergeraden,

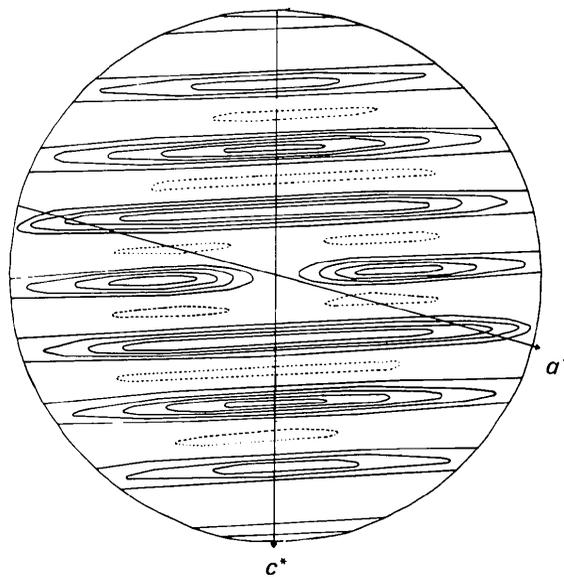


Fig. 5. Mit Hilfe der DFT berechnete Intensitätsverteilung in der Schicht  $h/2l$ . Die Intensitätsdifferenzen zwischen den Linien sind gleich gross, die Intensität an der gestrichelten Linie ist halb so gross wie diese Differenz.

die senkrecht auf der Längsrichtung der cigarillos stehen. Aus der Form und Anordnung der diffusen Teilbereiche kann auf die statistische Grösse der geordneten Bereiche in den verschiedenen Achsenrichtungen geschlossen werden. Im Falle des  $C_6H_{14}N_3I_3$  lassen sich keine bevorzugten Lagen der Trijodidionen feststellen. Die Verfeinerung der Struktur und eine abschliessende Differenzfouriersynthese ergaben keine Anzeichen dafür. Es wurde deshalb angenommen, dass die Fehlordnung aus statistischen Verrückungen der Anionen aus ihrer Ideallage besteht. Mit Hilfe der anisotropen Temperaturfaktoren lassen sich diese Abweichungen verhältnismässig gut beschreiben. Nach den bisherigen Versuchsergebnissen können diese 'Temperaturfaktoren' noch nicht in die beiden Komponenten Temperaturschwingung und Unordnung aufgeteilt werden. Aus den Abmessungen der diffusen Stäbchen ergibt sich, dass in Richtung der  $c$ -Achse keine Koppelung zwischen Trijodidanionen stattfindet, während in Richtung der Achsen  $a$  und  $b$  im statistischen Mittel Koppelung (bei Annahme von Fehlordnung entspricht dies geordneten Bereichen) von *ca.* 4 bzw. 10 Elementarzellen auftreten. Diese Aussage entspricht auch dem, was man auf Grund der intermolekularen Wechselwirkung und der Packung der Ionen im Kristall erwarten sollte. In Übereinstimmung damit stehen die Daten zur Anisotropie der 'thermischen' Schwingung für die Jodatome (Tabelle 3). Die Hauptachse mit dem grössten Eigenwert ( $r_3$ ) zeigt bei jedem der drei Schwingungsellipsoide ungefähr in die Richtung ( $c$ -Achse), in der der geringste Zusammenhalt innerhalb des Kristallgitters erwartet wird.

### $C_6H_{14}N_3ICl_2$

Dimethyl-[3-dimethylamino-2-aza-propen-(2)-yliden]-ammoniumjodchlorid  $C_6H_{14}N_3ICl_2$  erhält man bei der Umsetzung von  $C_6H_{14}N_3Cl$  mit  $ICl$  in Eisessig als gelbe Substanz, die aus Chloroform umkristallisiert werden kann. Die Röntgenaufnahmen zeigen, dass diese Verbindung mit  $C_6H_{14}N_3I_3$  isotyp ist.  $C_6H_{14}N_3ICl_2$  kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/m$  oder  $P2_1$ .  $a=9,930$  (4),  $b=6,819$  (10),  $c=9,569$  (5) Å.  $\beta=111,0(5)^\circ$ ;  $Z=2$ . Der diffuse Untergrund bei  $C_6H_{14}N_3ICl_2$  unterscheidet sich von dem des  $C_6H_{14}N_3I_3$  im

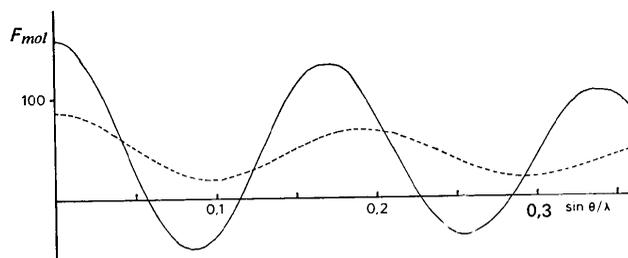


Fig. 6. Vergleich der Fouriertransformierten  $F_{mol}$  von  $I_3^-$  (ausgezogene Kurve) und  $ICl_2^-$  (gestrichelte Kurve). Die beiden Kurven geben einen Schnitt in Richtung der Ionenachsen wieder.

Tabelle 3. Ellipsoide der thermischen Bewegung der Jodatome von  $C_6H_{14}N_3I_3$

Die Komponenten  $r_i$  sind die Hauptachsen des Ellipsoids der thermischen Schwingung ( $r$  = Wurzel aus dem mittleren Amplitudenquadrat der thermischen Vibration in Å-Einheiten). Mit  $r_{i,a}$ ,  $r_{i,b}$  und  $r_{i,c^*}$  sind die Winkel (in Grad) zwischen den Hauptachsen und den Achsen eines Orthogonalsystems bezeichnet, das durch die Vektoren  $a$ ,  $b$  und  $c^*$  definiert ist. Standardabweichungen in Klammern.

	$I_{(1)}$	$I_{(2)}$	$I_{(3)}$
$r_1$	0,253(1)	0,222(1)	0,268(1)
$r_2$	0,288(1)	0,240(1)	0,286(1)
$r_3$	0,344(1)	0,324(1)	0,320(1)
$r_{1,a}$	35(2)	2(1)	27(2)
$r_{1,b}$	90	90	90
$r_{1,c^*}$	55(2)	88(1)	117(2)
$r_{2,a}$	90	90	90
$r_{2,b}$	0	0	0
$r_{2,c^*}$	90	90	90
$r_{3,a}$	125(2)	92(1)	63(2)
$r_{3,b}$	90	90	90
$r_{3,c^*}$	35(2)	2(1)	27(2)

Wesentlichen dadurch, dass nur mehr die starken diffusen Schichten vorhanden sind, während die dazwischen liegenden schwachen Maxima verschwunden sind, was auf Grund der unterschiedlichen Fouriertransformierten von  $I_3^-$  und  $ICl_2^-$  (Fig. 6) auch zu erwarten ist. Der Abstand der diffusen Schichten entspricht im direkten Raum 2,54 Å und liegt damit in dem Bereich, der bisher für  $ICl_2^-$  gefundenen Abstände  $I-Cl$ . Der Winkel zwischen den Jodchloridionen  $ICl_2^-$ , die untereinander wieder parallel sind, und der  $a$ -Achse wird aus der Lage der diffusen Schichten zu  $87,5 \pm 1^\circ$  bestimmt. Aus der Feinstruktur der diffusen Streifen (Fig. 7) ergibt sich auch hier, dass in Richtung der  $a$ - und  $b$ -Achse im Gegensatz zur Richtung  $c$  eine ausgeprägte Nahordnung bzw. Koppelung vorhanden ist.

### Schlussbetrachtung

Da auch andere Trihalogenidverbindungen mit organischen Kationen, deren Strukturen kürzlich aufgeklärt oder verfeinert wurden, ziemlich grosse Temperaturfaktoren haben, sollte dort ebenfalls diffuse Streuung, die von der Struktur und Anordnung der Anionen abhängt, zu beobachten sein. Lediglich im Falle des Ferriciniumtrijodids  $(C_5H_5)_2FeI_3$  wurden parallele, diffuse Streifen mit dem Abstand 2,8 Å, deren Intensität bei Tieftemperaturaufnahmen bedeutend geringer wird, erwähnt (Bernstein & Herbstein, 1968). Bei allen anderen Strukturaufklärungen von Trihalogeniden werden ähnliche Beobachtungen nicht angegeben. Daher wurden von einigen dieser Verbindungen lange belichtete Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen mit  $Mo K\alpha$ -Strahlung angefertigt. Neben  $C_6H_{14}N_3I_3$  und  $C_6H_{14}N_3ICl_2$  wurden noch folgende Verbindungen näher untersucht:  $(CH_3)_4NI_3$ ,  $(CH_3)_4NICl_2$  und  $(C_2H_5)_4NI_3(I)$ . In allen drei Fällen konnte diffuse Streuung beobachtet werden. Der dif-

fuse Untergrund besteht bei diesen Verbindungen wegen des Auftretens unterschiedlicher Orientierung der Trihalogenidanionen innerhalb der Elementarzelle aus verschiedenen orientierten diffusen Schichten. Daher sind die diffusen Streifen nicht so gut zu erkennen und zu vermessen. Trotzdem stimmen auch hier die aus der diffusen Streuung ermittelten Halogen—Halogenabstände und die Orientierung der Anionen sehr gut mit den Werten der Strukturaufklärungen überein.

Die Trihalogenide eignen sich deshalb so gut zur Voraussage der Orientierung und Form, weil die Molekültransformierten dieser Anionen sehr einfach gebaut sind und der Zusammenhang mit der Struktur selbst dann noch zu erkennen ist, wenn verschiedene Orientierungen innerhalb der Elementarzelle vorkommen. Die Leichtatome machen sich wegen ihres relativ geringen Beitrages nicht störend bemerkbar. Eine Erweiterung der Untersuchung auf Verbindungen mit organischen Kationen und mehratomigen Schwermetallionen wie z.B.  $(C_2H_5)_4NiCl_4$ ,  $[(C_3H_7)_4N]_2Mo_6O_{19}$  und  $[(C_4H_9)_3NH]_4W_{10}O_{32}$  ergab ebenfalls diffuse Untergrundstreuung. Diese kann nur mehr durch eine aufwendige Auswertung des dreidimensionalen, reziproken Raumes gedeutet werden, da die Fouriertransformierte der Schweratomionen und damit der diffuse Untergrund hier aus periodisch sich wiederholenden Stäben, Kugeln bzw. Ellipsoiden besteht.

Die vorliegenden Beobachtungen zeigen, dass diffuse Streuung, verursacht durch Temperaturschwingung oder Fehlordnung starrer Baugruppen eine häufig auftretende Erscheinung ist, die in günstigen Fällen (einfache Fouriertransformierte und Schweratomanteil der starren Gruppe) ohne grossen Aufwand Aussagen über die Struktur und Anordnung der starren Gruppen und über den Ordnungsgrad der Kristallstruktur zulässt. Die geringe Zahl von Literaturhinweisen auf diffuse Streuung bei derartigen Verbindungen kann ihre Gründe in zu kurzen Belichtungszeiten, in der Verwendung von langwelliger Röntgenstrahlung (Cu  $K\alpha$  und längerwellig) und in ungünstiger Kristallorientierung d.h. ungünstige Schnitte durch den reziproken Raum haben. Da in vielen Fällen statische Fehlordnung für die diffuse Streuung verantwortlich ist, kann das Ausmass der letzteren auch von der Art der Kristallisation abhängen.

Für die Berechnungen der Kristallstruktur und der Differenz-Fourier-Transform an der IBM 360/67 des Instituts für Informatik der TU Berlin und an der CDC 3300 bzw. CYBER 72 der Zentraleinrichtung für

Datenverarbeitung der FU Berlin wurden neben den Programmen des Systems X-ray 67 (Stewart, 1967), die Programme *ABSCOR* (Burnham, 1966), *LINUS* (Coppens & Hamilton, 1970), *ORFFE* (Busing, Martin & Levy, 1964) und eigene Programme verwendet.

Den Herren Professor Dr K. Plieth, Professor Dr G. Ruban, Dr W. Dreissig und Dr P. Luger vom Institut für Kristallographie der FU Berlin gilt unser Dank für die Bereitstellung von Messzeit am Diffraktometer des Instituts für Kristallographie und für die Überlassung einiger Rechenprogramme.

#### Literatur

- AMORÓS, J. L., CANUT, M. L. & DE ACHA, A. (1960). *Z. Kristallogr.* **114**, 39–65.
- BERNSTEIN, T. & HERBSTEIN, F. H. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 1640–1645.
- BROWN, R. D. & NUNN, E. K. (1966). *Australian J. Chem.* **19**, 1567–1576.
- BURNHAM, C. W. (1966). *Amer. Min.* **51**, 159–164.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1964). *ORFFE*. Report ORNL-TM-306, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- CANUT, M. L. & HOSEMANN, R. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 973–981.
- COPPENS, P. & HAMILTON, W. C. (1970). *Acta Cryst.* **A26**, 71–83.
- FINCH, G. I. (1941). *Proc. Roy. Soc.* **A179**, 67–81.
- GERLACH, U. (1972). Private Mitteilung.
- HÄFELINGER, G. (1970). *Chem. Ber.* **103**, 2902–2921.
- HARTL, H., PRITZKOW, H. & JANDER, J. (1970). *Chem. Ber.* **103**, 652–654.
- HAVINGA, E. E. & WIEBENGA, E. H. (1959). *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **78**, 724–738.
- HOPPE, W. (1964). *Advances in Structure Research by Diffraction Methods*. I, S. 90–166, Braunschweig. New York, London: Vieweg.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III, S. 215, Birmingham: Kynoch Press.
- MIGCHELSEN, T. (1967). Thesis, Groningen.
- MIGCHELSEN, T. & VOS, A. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 796–804.
- RUNSINK, J., SWEN-WALSTRA, S. & MIGCHELSEN, T. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 1331–1335.
- SÁNDOR, E. & WOOSTER, W. A. (1963). *Brit. J. Appl. Phys.* **14**, 506–524.
- STEWART, J. M. (1967). Program System for X-ray Crystallography. Computer Science Center, Univ. of Maryland.
- STREITWIESER, A. (1961). *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*. New York: John Wiley.
- WIEBENGA, E. H. & KRACHT, D. (1969). *Inorg. Chem.* **8**, 738–746.