

Acta Cryst. (1996). **C52**, 818–820

Verfeinerung von Quecksilberdiiodid-(18-Krone-6), Hg(18-krone-6)I₂

M. EL ESSAWI,^a S. ABD EL KHALIK^a UND K.-F. TEBBE^b

^aChemistry Department, Faculty of Science, Cairo University, Giza, Ägypten, und ^bInstitut für Anorganische Chemie, Universität zu Köln, Greinstraße 6, D-50939 Köln, Deutschland. E-mail: tebbe@rrz.uni-koeln.de

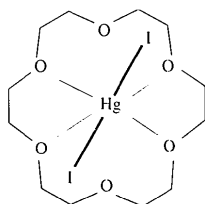
(Eingegangen am 1. September 1995; angenommen am 23. Oktober 1995)

Abstract

The crystal structure of (1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclooctadecane)diiodomercury, [HgI₂(C₁₂H₂₄O₆)], has been redetermined. The precision was greatly improved.

Kommentar

Bei der Umsetzung von Bleiiodid PbI₂ mit 18-Krone-6 C₁₂H₂₄O₆ und Iod I₂ in Ethanol lassen sich abhängig vom Iodangebot mehrere Polyiodide des komplexen Kations [Pb(18-krone-6)I]⁺ gewinnen, von denen die Kristallstruktur eines Triiodids [Pb(18-krone-6)I]₃ bereits ermittelt werden konnte (Tebbe, El Essawi & Abd El Khalik, 1995). Ähnliches gilt auch für Thalliumiodid TlI, mit dem sich unter gleichen Bedingungen ein komplexes Kation [Tl(18-krone-6)I]⁺ erzeugen und als Tetraiodothallat [Tl(18-krone-6)I₂](TlI₄)



fällen läßt (Tebbe *et al.*, 1995). Bei der Umsetzung von Quecksilberiodid HgI₂ erhält man dagegen unabhängig vom Iodangebot nur noch das einfache Iodid [Hg(18-krone-6)I₂], dessen Kristallstruktur zwar bereits bekannt ist (Pears, Stoddart, Crosby, Allwood & Williams, 1986), hier aber bestätigt und gleichzeitig merklich verbessert werden konnte. Wie bereits beschrieben enthält diese den neutralen Komplex [Hg(18-krone-6)I₂] der kristallographischen Punktsymmetrie 2/m mit einer gestreckten axialen Gruppe I—Hg—I und einem dazu senkrecht angeordneten gefalteten äquatorialen Liganden 18-Krone-6 der üblichen Geometrie mit all-*gauche*-Konformation und annähernd D_{3d} Symmetrie (Fig. 1). Diese Neutralkomplexe packen sich entsprechend einer kubisch innenzentrierten Kugel-

packung (Fig. 2) mit einer Ausrichtung des HgI₂-Stabs ungefähr nach [100] und der Liganden (18-Krone-6) parallel (100). Wegen der ausgeprägten Form des Neutralkomplexes sind der monokline Winkel und die Achsverhältnisse der Erwartung entsprechend etwas verschieden von den idealen Werten, wobei die Abweichungen von einer innenzentriert tetragonalen Metrik aber noch gering bleiben. Kristallstrukturen von Komplexen mit Kronenethern sind häufig durch konformative Fehlordnung des Liganden belastet, die in Bindungsgeometrie und Auslenkungsparametern erkennbar ist. Hier wird deutlich, daß sich solche Probleme gelegentlich durch sorgfältige Kristallzüchtung und Kristallwahl eindämmen lassen.

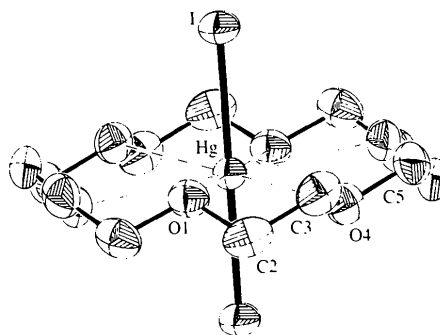


Fig. 1. [Hg(18-krone-6)I₂]. Struktur der Baugruppen mit thermischen Ellipsoiden (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) und den Atombezeichnungen. Auf eine Darstellung der H-Atome wurde zugunsten der Übersichtlichkeit verzichtet.

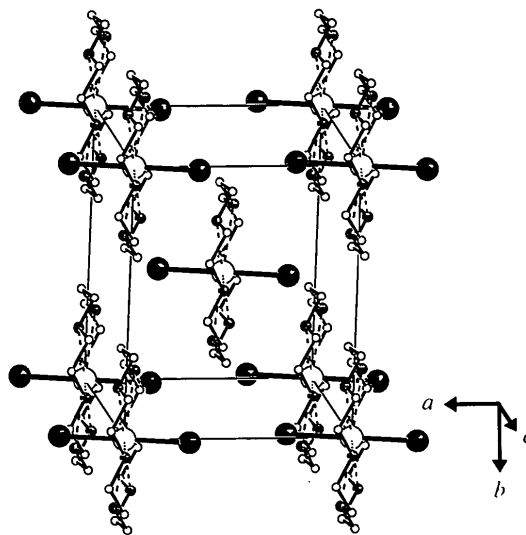


Fig. 2. [Hg(18-krone-6)I₂]. Kristallstruktur.

Experimentelles

Die Verbindung Hg(18-Krone-6)I₂ läßt sich durch Umsetzung von HgI₂ und 18-Krone-6 in Ethanol erhalten. Dazu werden 0,45 g (1 mmol) HgI₂ und 0,26 g C₁₂H₂₄O₆ (1 mmol)

mit 25 ml EtOH überschichtet. Nach wenigen Tagen fallen farblose, stark lichtbrechende Polyeder der beschriebenen Verbindung an.

Kristalldaten

[HgI₂(C₁₂H₂₄O₆)]

$M_r = 718,7$

Monoklin

$I2/m$

$a = 9,236 (2) \text{ \AA}$

$b = 11,236 (2) \text{ \AA}$

$c = 9,283 (2) \text{ \AA}$

$\beta = 90,44 (2)^\circ$

$V = 963,3 (3) \text{ \AA}^3$

$Z = 2$

$D_x = 2,478 \text{ Mg m}^{-3}$

Mo $K\alpha$ Strahlung

$\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$

Gitterparameter aus 24

Reflexen

$\theta = 10,62\text{--}14,87^\circ$

$\mu = 11,18 \text{ mm}^{-1}$

$T = 293 (2) \text{ K}$

Polyeder

$0,25 \times 0,20 \times 0,15 \text{ mm}$

Farblos (stark lichtbrechend)

I—Hg—I ⁱⁱ	180	O4—Hg—O4 ⁱⁱ	180
I—Hg—O1	85,56 (8)	C2—O1—C2 ⁱⁱⁱ	113,6 (5)
I—Hg—O4 ⁱ	85,14 (5)	C3—C2—O1	109,6 (3)
O1—Hg—O1 ⁱⁱ	180	O4—C3—C2	108,6 (3)
O4—Hg—O1	60,83 (5)	C5 ⁱ —O4—C3	113,9 (3)
O4—Hg—O4 ⁱ	60,35 (11)	C5 ⁱ —C5—O4 ⁱ	108,6 (3)

Symmetriebezeichnungen: (i) $-x, y, -z$; (ii) $-x, -y, -z$; (iii) $x, -y, z$.

Die Identität des Präparats läßt sich durch einen Vergleich des beobachteten mit dem berechneten (Yvon, Jeitschko & Parthé, 1977) Pulverdiagramm sichern. Es ist bemerkenswert, daß ein zusätzliches Angebot von Iod I₂ nicht mehr zur Bildung von Polyiodiden Hg(18-Krone-6)_{*n*} mit $n > 2$ führt. Die starke Koordination des Iodid-Ions erlaubt hier offensichtlich keine zusätzliche Anlagerung von Iodmolekülen. Die Sammlung der Röntgenbeugungsintensitäten erfolgte mit einem Vierkreisdiffraktometer CAD-4 in einer primitiven (quasi-triklinen) Aufstellung. Die endgültige Zuordnung der Raumgruppe $I2/m$ gelingt über die Lauesymmetrie, die Auslöschungen und letztlich die Strukturanalyse. Die Zellbesetzung $Z = 2$ läßt sich über Volumeninkremente (Biltz, 1934) abschätzen. Die Lagen der Schweratome Hg und I sind in der Patterson-Synthese auffindbar. Mit Fourier-Methoden läßt sich das Strukturmodell schrittweise vervollständigen und anisotrop bis $R1 = 0,018$ verfeinern. Dabei wurden die H-Lagen streng geometrisch berechnet und mit einem gemeinsamen isotropen Auslenkungsparameter berücksichtigt.

Datensammlung: *CAD-4 Software* (Enraf-Nonius, 1989). Gitterverfeinerung: *CAD-4 Software*. Datenreduktion: *MolEN* (Fair, 1990). Lösung der Struktur mit Programm: *SHELXS86* (Sheldrick, 1985). Verfeinerung der Struktur mit Programm: *SHELXL93* (Sheldrick, 1993). Zeichenprogramm: *SCHAKAL-92* (Keller, 1993), *ORTEPII* (Johnson, 1976), *Xtal3.0* (Davenport, Hall & Dreissig, 1990). Programme zur Berechnung der geometrischen Daten und zur Erstellung der Tabellen: *ORFFE4* (Busing *et al.*, 1976), *PARST* (Nardelli, 1983).

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit.

Die Listen der Strukturparameter, anisotropen Verschiebungsparameter, H-Atom Koordinaten, und vollständigen geometrischen Daten sind bei der IUCr (Aktenzeichen: JZ1095) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Managing Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Datensammlung

Enraf-Nonius CAD-4

Diffraktometer

$\omega/2\theta$ Abtastung

Absorptionskorrektur:

empirisch über ψ -

Scans (North, Phillips &

Mathews, 1968)

$T_{\min} = 0,812$, $T_{\max} =$

1,000

1702 gemessene Reflexe

900 unabhängige Reflexe

819 beobachtete Reflexe

$[I > 2\sigma(I)]$

$R_{\text{int}} = 0,0216$

$\theta_{\max} = 24,93^\circ$

$h = -10 \rightarrow 8$

$k = -13 \rightarrow 9$

$l = -10 \rightarrow 9$

3 Kontrollreflexe

Häufigkeit: 120 min

Intensitätsschwankung:

1,8%

Verfeinerung

Verfeinerung auf F^2

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,0175$

$wR(F^2) = 0,0394$

$S = 1,068$

900 Reflexe

55 Parameter

Geometrisch berechnete H-

Lagen

Berechnete Gewichtungen

$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0179P)^2$

$+ 0,4167P]$

mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

$(\Delta/\sigma)_{\max} < 0,001$

$\Delta\rho_{\max} = 0,63 \text{ e \AA}^{-3}$

$\Delta\rho_{\min} = -0,58 \text{ e \AA}^{-3}$

Extinktionskorrektur:

SHELXL93 (Sheldrick,

1993)

Extinktionskoeffizient:

0,0030 (2)

Atomformfaktoren aus

International Tables for

Crystallography (1992,

Bd. C)

Tabelle 1. Atomkoordinaten und isotrope äquivalente Verschiebungsparameter (\AA^2)

$$U_{\text{äq}} = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

	x	y	z	$U_{\text{äq}}$
Hg	0	0	0	0,03920 (13)
I	-0,27568 (3)	0	0,06403 (4)	0,05396 (15)
O1	0,0492 (4)	0	0,3057 (4)	0,0486 (9)
C2	0,1234 (5)	0,1059 (4)	0,3461 (4)	0,0589 (11)
C3	0,0417 (5)	0,2106 (4)	0,2936 (5)	0,0600 (11)
O4	0,0616 (3)	0,2206 (2)	0,1431 (3)	0,0513 (7)
C5	0,0145 (5)	0,3160 (4)	-0,0795 (5)	0,0606 (11)

Tabelle 2. Geometrische Parameter (\AA , $^\circ$)

Hg—I	2,6191 (6)	C2—C3	1,478 (7)
Hg—O1	2,871 (4)	C3—O4	1,416 (5)
Hg—O4	2,867 (3)	O4—C5 ⁱ	1,409 (5)
O1—C2	1,422 (5)	C5—C5 ⁱ	1,502 (9)

Literatur

- Biltz, W. (1934). *Raumchemie der festen Stoffe*. Leipzig: Leopold Voss.
- Busing, W. R., Martin, K. O., Levy, H. A., Brown, G. M., Johnson, C. K. & Thiessen, W. E. (1977). *ORFFE4. Crystallographic Function and Error Program*. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, VStA.
- Davenport, G., Hall, S. & Dreissig, W. (1990). *Xtal3.0 Reference Manual*, herausgeber S. R. Hall & J. M. Stewart. Universität Western Australia, Australien, und Maryland, VStA.
- Enraf-Nonius (1989). *CAD-4 Software*. Enraf-Nonius, Delft, die Niederlande.
- Fair, C. K. (1990). *MolEN. An Interactive Intelligent System for Crystal Structure Analysis*. Enraf-Nonius, Delft, die Niederlande.
- Johnson, C. K. (1976). *ORTEPII*. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, VStA.

- Keller, E. (1993). *SCHAKAL92. Program for the Graphic Representation of Molecular and Crystallographic Models*. Universität Freiburg, Deutschland.
- Nardelli, M. (1983). *Comput. Chem.* **7**, 95–98.
- North, A. C. T., Phillips, D. C. & Mathews, F. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 351–359.
- Pears, D. A., Stoddart, J. F., Crosby, J., Allwood, B. L. & Williams, J. D. (1986). *Acta Cryst.* **C42**, 51–53.
- Sheldrick, G. M. (1985). *SHELXS86. Program for the Solution of Crystal Structures*. Universität Göttingen, Deutschland.
- Sheldrick, G. M. (1993). *SHELXL93. Program for Crystal Structure Refinement*. Universität Göttingen, Deutschland.
- Tebbe, K.-F., El Essawi, M. & Abd El Khalik, S. (1995). *Z. Naturforsch.* **506**, 1429–1439.
- Yvon, K., Jeitschko, W. & Parthé, E. (1977). *J. Appl. Cryst.* **10**, 73–74.

Acta Cryst. (1996). **C52**, 820–823

cis-Diaquabis(1,10-phenanthroline-*N,N'*)-zinc(II) (1,10-Phenanthroline-*N,N'*)bis(thio-sulfato-*S*)zincate(II) Monohydrate

RICARDO BAGGIO,^a SERGIO BAGGIO,^b MARIA I. PARDO^b
AND MARIA TERESA GARLAND^c

^a*División Física del Sólido, Departamento de Física, Comisión Nacional de Energía Atómica, Av. del Libertador 8250, 1429 Buenos Aires, Argentina,* ^b*Universidad Nacional de la Patagonia, Sede Puerto Madryn and CenPat, CONICET, 9120 Puerto Madryn, Chubut, Argentina,* and ^c*Departamento de Física, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile, Casilla 487-3, Santiago de Chile, Chile. E-mail: baggio@cnea.edu.ar*

(Received 24 July 1995; accepted 4 October 1995)

Abstract

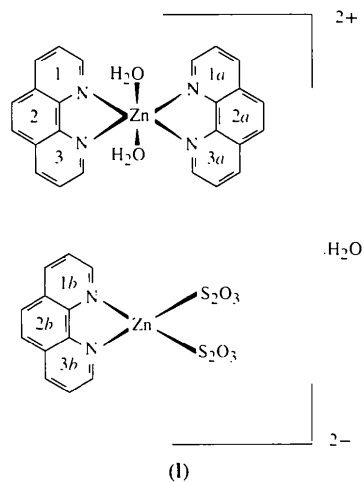
The structure of the title compound, [Zn(C₁₂H₈N₂)₂(H₂O)₂][Zn(S₂O₃)₂(C₁₂H₈N₂)].H₂O, consists of cationic [Zn(phen)₂(H₂O)₂]²⁺ and anionic [Zn(phen)(S₂O₃)₂]²⁻ moieties. They are connected by hydrogen bonding into a three-dimensional network with the participation of a disordered solvent water molecule. The thiosulfate groups, one of which is disordered, are coordinated through sulfur. The phenanthroline groups coordinate as usual through both N atoms. One of them is planar and the remaining two present shallow-boat conformations.

Comment

To date, very few zinc thiosulfate complexes have been studied by X-ray diffraction (Andreotti, Cavalca, Domiano & Musatti, 1968; Baggio, Baggio & de Perazzo, 1974). Since the Zn^{II} ion has its 3*d* shell completed, there are no ligand-field stabilization effects and thus the stereochemistry of the compounds is determined solely

by considerations of sizes and electrostatic and covalent binding forces. The thiosulfate group can act as a monodentate or bridging ligand. When the anion coordinates through sulfur, a significant lengthening of the S—S bond has been observed, in comparison with the dimensions in the ionic moiety (Baggio & Baggio, 1973). Complexes of phenanthroline (hereafter phen) with transition metals have been found to be useful for examining distinctive conformations along the DNA helix (Barton, 1989).

The determination of the structure of the title compound, (I), of empirical formula Zn₂(phen)₃(S₂O₃)₂·3H₂O is of interest to determine the coordination around the metal atoms and to define the role played by the thiosulfate group as a ligand.



The structure consists of cationic [Zn(phen)₂(H₂O)₂]²⁺ and anionic [Zn(phen)(S₂O₃)₂]²⁻ moieties, in the general positions of space group *P* $\bar{1}$. Figs. 1 and 2 show the structure of both moieties and the crystal packing, respectively. The [Zn(phen)₂(H₂O)₂]²⁺ cation displays distorted octahedral coordination, with phen acting as a bidentate ligand through both N atoms. Two water molecules complete the environment around the metal atom. The same ligand distribution was found in the cation of [Zn(phen)₂(H₂O)₂]*SO*₄·6H₂O (Hu & Liu, 1991).

The metal coordination geometry of the [Zn(phen)(S₂O₃)₂]²⁻ anion is distorted tetrahedral, with both thiosulfate groups bonded to the Zn atom through sulfur, and phen occupying the other two coordination sites. The three independent phen molecules in the cell display distances and angles that are in good agreement with the values reported for the free base (Nishigaki, Yoshioka & Nakatsu, 1978) and also in many zinc complexes (Bencini, Midollini & Zanchini, 1989). One of the phen molecules is planar within experimental error; the other two (those labelled *a* and *b* in the diagrams) assume shallow-boat shapes deviating significantly from the expected regular conformation. This can be seen