Darstellung und Kristallstruktur von Cs₃ClO

Preparation and Crystal Structure of Cs₃ClO

Claus Feldmann, Martin Jansen*

Institut für Anorganische Chemie der Universität
Gerhard-Domagk-Str. 1, D-53121 Bonn

Z. Naturforsch. **50b**, 1415–1416 (1995);
eingegangen am 30. März 1995

Halide, Oxide, Preparation, Single-Crystal
Structure Determination

The preparation and crystal structure of Cs₃ClO ($a = 9,442(6)$, $b = 4,452(2)$, $c = 16,344(10)$ Å) is reported. In contrast to other compounds M₃XO (M = alkali metal; X = halide, auride) Cs₃ClO does not crystalize as an *anti*-perovskite or a related structure, but in the *anti*-NH₄CdCl₃ type of structure.

Einleitung

Verbindungen der Zusammensetzung M₃XO (M = Na, K, Rb, Cs; X = Cl, Br, I, Au) kristallisieren in der Regel als *anti*-Perowskite: Na₃ClO, Na₃BrO, K₃BrO, K₃IO, K₃AuO, Rb₃BrO und Rb₃AuO als kubische *anti*-Perowskite (idealisierte *anti*-CaTiO₃-Typ); Cs₃BrO, Cs₃IO und Cs₃AuO als hexagonale *anti*-Perowskite (*anti*-CsNiCl₃-Typ); Rb₃IO im verwandten hexagonalen *anti*-BaTiO₃-Typ [1–5]. Wie für typische Ionenkristalle zu erwarten, steht das Auftreten der unterschiedlichen, aber nahe verwandten Strukturtypen in Zusammenhang mit den Radienverhältnissen der jeweiligen Ionen [1].

Auch für Cs₃ClO wurde in Übereinstimmung mit dem Goldschmidt'schen Toleranzfaktor ($t = 0,80$) die Struktur eines kubischen *anti*-Perowskites vorhergesagt [5]. Durch eine Einkristallstrukturanalyse konnte jedoch nun belegt werden, daß Cs₃ClO im *anti*-NH₄CdCl₃-Typ [6] kristallisiert.

Experimentelles

Zur Darstellung von Cs₃ClO werden äquimolare Mengen an Cäsiumchlorid (im Vakuum 12 h bei 120 °C getrocknet) und Cäsiumoxid sorgfältig verrieben und in einen Silberfingertiegel gefüllt. Dieser wird unter Argon in eine Duranglasampulle eingeschmolzen und nachfolgend in einem Röhrenofen 2 d auf 400 °C erhitzt. Man erhält die

Verbindung in Form blaß-gelber, transparenter Kristalle (Kantenlänge bis 2 mm). Cs₃ClO ist äußerst empfindlich gegen Feuchtigkeitsspuren und Kohlendioxid; Kristalle zerfließen an der Luft in wenigen Minuten. Cs₃ClO kann daher nur unter strengen Inertbedingungen gehandhabt werden.

Die Bestimmung der Gitterkonstanten und Messung der Reflexintensitäten erfolgten auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer mit Graphit-monochromatisierter Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0,71069$ Å). Die Struktur wurde mit Hilfe der Patterson-Methode (SHELXS-76 [7]) gelöst und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (SHELXL-92 [8]) verfeinert. Abschließend wurde eine numerische Absorptionskorrektur durchgeführt (HABITUS [9]). Die Abbildung wurde mit dem Programm KPLOT [10] erstellt.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe GmbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 401664 angefordert werden.

Diskussion

Cs₃ClO kristallisiert nach den Ergebnissen der Röntgenbeugungsanalysen (Tab. I, Tab. II) im *anti*-NH₄CdCl₃-Typ [6]. Cl[–] übernimmt dabei die kristallchemische Funktion von NH₄⁺, O^{2–} diejenige von Cd²⁺. Es finden sich verzerrte OCS₆-Oktaeder, die über gemeinsame Kanten zu doppelsträngigen Ketten verknüpft sind (Abb. 1). Diese

Tab. I. Daten zur Strukturlösung und -verfeinerung von Cs₃ClO (Zellkonstanten aus Röntgenpulverdaten).

Raumgruppe	Pnma
Zellkonstanten a [Å]	9,433(3)
b [Å]	4,452(1)
c [Å]	16,320(3)
V [Å ³]	685,4(3)
Z	4
röntgenograph. Dichte [g cm ^{–3}]	4,352
Kristallgröße [mm ³]	0,39 x 0,19 x 0,16
Absorptionskoeffizient Mo-K α [mm ^{–1}]	16,10
Strukturamplitude $F(000)$	760
Meßbereich θ [°]	2,5 bis 40,0
hkl -Bereich h	–16 bis 17
k	–3 bis 8
l	–29 bis 29
Reflexstatistik gemessen	8492
symmetrieunabhängig	2314
verwendet	2286
freie Parameter	32
Residualwerte $R_{\text{(intern)}}$	0,035
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0,038
wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0,104
max./min. Restelektronendichte [e [–] Å ^{–3}]	+1,74/–2,50

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. M. Jansen.