

# Die Kristallstruktur eines Quecksilbersalz-Carben-Komplexes

VON P. LUGER UND G. RUBAN

Freie Universität, Institut für Kristallographie, 1 Berlin 33, Takustrasse 6, Germany (BRD)

(Eingegangen am 8. Dezember 1970)

The crystal structure of a mercury-carbene complex was determined by X-ray analysis. The crystals are triclinic with  $a=10.268 \pm 0.009$ ,  $b=10.197 \pm 0.007$ ,  $c=7.883 \pm 0.005$  Å,  $\alpha=106.38 \pm 0.05$ ,  $\beta=97.19 \pm 0.05$ ,  $\gamma=74.28 \pm 0.05^\circ$ , and one molecule per unit cell. The intensity distribution favoured the space group  $P\bar{1}$  with a centrosymmetric molecule and the mercury atom in the special centrosymmetric position. The refinement of the three-dimensional diffractometer data led to a final  $R$  value of 0.052.

## 1. Einleitung

Bei Untersuchungen an Carbenen synthetisierten Schönherr & Wanzlick (1970) neben einigen Imidazoliumsalzen Quecksilbersalz-Carben-Komplexe der Form

Da über Quecksilber-Kohlenstoff-Bindungen in aromatischen Systemen keine genauen Daten vorliegen und darüber hinaus im vorliegenden Falle eine Beeinflussung der Bindungsverhältnisse im Imidazolring zu erwarten war, wurde eine Röntgenstrukturanalyse zur Klärung insbesondere dieser Frage an der Verbindung mit  $X = \text{ClO}_4$  durchgeführt.

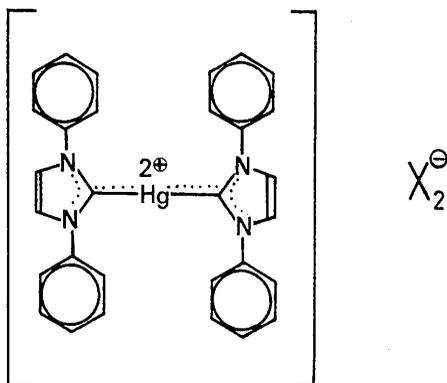


Tabelle 1. *Quecksilbersalz-Carben-Komplex*  
( $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2$ ) $_2\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$

Molekulargewicht: 839,89 g.Mol<sup>-1</sup>  
Raumgruppe:  $P\bar{1}$ ;  $Z=1$ ;  $F(000)=410$   
 $a=(10,268 \pm 0,009)$  Å  $\alpha=(106,38 \pm 0,05)^\circ$   
 $b=(10,197 \pm 0,007)$   $\beta=(97,19 \pm 0,05)$   
 $c=(7,883 \pm 0,005)$   $\gamma=(74,28 \pm 0,05)$   
Zellvolumen: 761 Å<sup>3</sup>  
 $\rho_{\text{gem}}=(1,80 \pm 0,07)$  g.cm<sup>-3</sup>  
 $\rho_x=1,731$  g.cm<sup>-3</sup>  
Anzahl der beobachteten Reflexe: 2876  
 $\theta$ -Bereich: 5–70°  
Linearer Schwächungskoeffizient:  $\mu=116,12$  cm<sup>-1</sup> für Cu-K $\alpha$ -Strahlung

Tabelle 2. *Endgültige Atomparameter* ( $\times 10^3$ )

In Klammern die Standardabweichungen bezogen auf die letzte ausgedruckte Stelle.

	X	Y	Z	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
Hg	0	0	0	9,8 (1)	8,9 (1)	20,3 (4)	-2,1 (1)	1,0 (1)	4,4 (1)
Cl	182,6 (3)	252,7 (3)	281,8 (4)	11,1 (3)	12,6 (4)	22,1 (7)	-5,0 (3)	-1,4 (3)	5,4 (4)
C(1)	326 (1)	772 (1)	40 (2)	11 (1)	12 (1)	24 (3)	-4 (1)	-3 (1)	6 (2)
C(2)	-758 (1)	-318 (1)	-2 (2)	10 (1)	12 (1)	21 (2)	-1 (1)	-1 (1)	5 (1)
C(3)	-733 (1)	-443 (1)	-132 (2)	14 (2)	10 (2)	37 (4)	-3 (4)	2 (2)	-0 (2)
C(4)	-615 (2)	-483 (2)	-228 (2)	16 (2)	18 (2)	39 (4)	0 (2)	1 (2)	-0 (3)
C(5)	-526 (1)	-394 (2)	-190 (2)	11 (2)	22 (3)	34 (4)	0 (2)	0 (2)	6 (3)
C(6)	-555 (1)	-268 (2)	-55 (2)	12 (2)	18 (2)	32 (3)	-4 (1)	-2 (2)	6 (2)
C(7)	94 (1)	629 (1)	181 (2)	15 (2)	11 (1)	29 (3)	-6 (1)	-5 (2)	10 (2)
C(9)	31 (1)	841 (1)	125 (1)	11 (1)	10 (1)	17 (2)	-4 (1)	-1 (1)	4 (1)
C(11)	-21 (1)	702 (1)	268 (2)	15 (2)	12 (1)	27 (3)	-6 (1)	-2 (2)	8 (2)
C(12)	-174 (1)	941 (1)	297 (1)	12 (1)	16 (2)	17 (2)	-4 (1)	1 (1)	6 (2)
C(13)	-298 (1)	903 (2)	271 (2)	12 (2)	23 (2)	24 (3)	-6 (2)	1 (2)	9 (2)
C(14)	-411 (2)	12 (2)	337 (2)	14 (2)	30 (3)	28 (3)	-5 (2)	4 (2)	9 (3)
C(15)	-400 (2)	150 (2)	426 (2)	14 (2)	27 (3)	27 (3)	0 (2)	4 (2)	8 (3)
C(16)	-273 (2)	185 (2)	449 (2)	16 (2)	20 (2)	25 (3)	0 (2)	0 (2)	4 (2)
C(17)	-159 (1)	75 (1)	378 (2)	13 (2)	15 (2)	23 (3)	-3 (1)	-1 (2)	5 (2)
N(8)	123 (1)	719 (1)	95 (1)	11 (1)	8 (1)	24 (2)	-3 (1)	-2 (1)	5 (1)
N(10)	-58 (1)	832 (1)	229 (1)	12 (1)	12 (1)	19 (2)	-5 (1)	-1 (1)	5 (1)
O(18)	245 (1)	315 (1)	438 (2)	22 (2)	32 (2)	35 (2)	-15 (2)	-5 (2)	0 (2)
O(19)	207 (2)	291 (1)	138 (2)	43 (3)	27 (2)	36 (3)	-12 (2)	6 (3)	15 (2)
O(20)	213 (2)	110 (1)	241 (3)	64 (5)	12 (2)	88 (7)	-11 (2)	-45 (5)	17 (3)
O(21)	43 (1)	304 (3)	286 (2)	13 (2)	90 (7)	57 (5)	-8 (3)	4 (2)	-8 (5)



taten 1,323 (7) Å im Hexakis-Imidazol-Nickel(II)-Nitrat (Santoro, Mighell, Zocchi & Reimann, 1969) und 1,336 (4) Å im Diaquobis-(2,2'-biimidazol)-Nickel(II)-Dinitrat (Mighell, Reimann & Maurer, 1969) vergleichbar. Diese Werte sind deutlich kleiner als die C-N-Einfachbindung, aber auch grösser als C-N-Doppelbindungen, z.B. 1,312 (6) Å im Adenosin-3'-Phosphat-Dihydrat (Sundaralingam, 1966).

Hieraus schliessen wir, dass hier ein partieller Doppelbindungscharakter vorliegen dürfte. Ausserdem ist zu bemerken, dass in unserem Falle und in zweien der zitierten Vergleichsbeispiele beide C-N-Bindungen gleich lang und damit gleichwertig erscheinen. Die beiden anderen C-N-Bindungen sind etwas grösser, im Mittel 1,39(2) Å, und entsprechen damit den Vergleichswerten 1,362 (7) Å (Santoro *et al.*, 1969) und 1,372 (4) Å (Mighell *et al.*, 1969). Wir können daher in unserem Imidazolring eine durch die Ringmitte und C(9) gehende Symmetrielinie feststellen. Die C-C-Bindung im Fünfring beträgt 1,36 (2) Å und zeigt damit deutlichen Doppelbindungscharakter.

Der Imidazolring ist in guter Näherung eben, die Atome weichen von der Ausgleichsebene  $5,851 X + 3,154 Y + 5,197 Z - 0,327 = 0$  im Mittel um  $\pm 0,003$  Å ab. Dieser Befund ist auch in den Vergleichsarbeiten festgestellt worden.

Der Quecksilber-Kohlenstoff-Abstand beträgt 2,06 (1) Å. Er liegt damit bei den bisher für Einfachbindungen angegebenen Werten, z.B. 2,10 Å im Bis-(*p*-Bromphenyl)-Quecksilber (de Laszlo, 1934). Dieses Resultat ist sehr erstaunlich und allein vom Standpunkt eines mit organischen Molekülen zusammen kristallisierenden Quecksilber(II)-perchlorats nicht zu verstehen, da man in einem solchen Fall van der Waals'sche Abstände erwarten würde. Vielmehr scheint hier der Reaktionsmechanismus bei der Bildung dieser Verbindung eine entscheidende Rolle zu spielen. Wir stimmen mit der von Wanzlick & Schönherr (1970) geäusserten Ansicht überein, dass eine positive Ladung über Hg und die Atome C(9), N(8), N(10) eines Imidazolringes und die zweite über Hg und die entsprechenden Atome des anderen, hierzu zentrosymmetrisch gelegenen Imidazolringes verteilt sind (vgl. Fig. 2 und

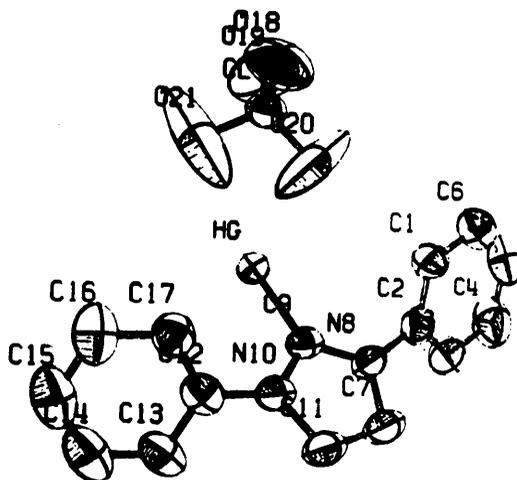


Fig. 2. Asymmetrischen Einheit mit Atomnumerierung.

3). Über mögliche Wasserstofflagen können in Gegenwart eines so schweren Elements wie Quecksilber keine schlüssigen Aussagen gemacht werden. Bei der  $\text{ClO}_4$  Gruppe, deren Anordnung der üblichen tetraedrischen Form mit mittleren Bindungslängen bzw. -winkeln von 1,38 (1) Å und  $109 (1)^\circ$  entspricht, fallen die ungewöhnlich grossen Temperaturfaktoren auf, die sich in den ORTEP-Zeichnungen durch grosse Schwingungsellipsoide bemerkbar machen. Die Ursache dürfte in der schlechten Lokalisierbarkeit der Sauerstoffatome liegen, die vermutlich starke Rotationsschwingungen um das Chloratom im Tetraederzentrum durchführen. Besonders ausgezeichnet ist die von den Atomen O(19), O(20), O(21) gebildete Ebene  $5,192 X + 3,296 Y + 5,458 Z - 2,788 = 0$ . Sie ist fast parallel zur Imidazolringebene, ihre Normalen bilden miteinander nur einen Winkel von  $4^\circ$ .

Auf einen Abdruck der  $F_o - F_c$  Liste wird wegen des grossen Datenumfangs verzichtet. Eine Kopie davon kann bei den Verfassern angefordert werden.

Wir danken Herrn Professor Dr Karl Plieth für seine Unterstützung und Förderung dieser Arbeit.

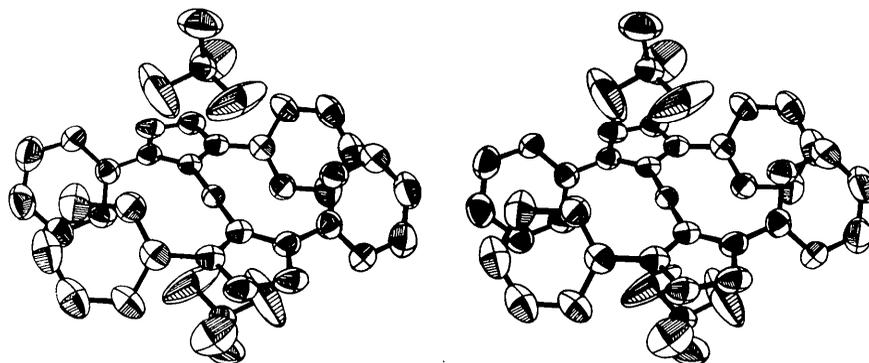


Fig. 3. Stereoskopisches Bild des vollständigen Moleküls.

Herrn Dr H. J. Schönherr danken wir für seine Ratschläge und Diskussionsbeiträge. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Bereitstellung des Automatischen Einkristalldiffraktometers. Den Mitarbeitern des Instituts für Kristallographie danken wir für ihre Hilfe der Durchführung der experimentellen Arbeiten.

#### Literatur

BURNHAM, C. W. (1966). *Amer. Min.* **51**, 159.  
DREISSIG, W. (1968). Private Mitteilung.

LASZLO, H. DE (1934). *Trans. Faraday Soc.* **30**, 884.  
MIGHELL, A. D., REIMANN, C. W. & MAURER, F. A. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 60.  
PLIETH, K. & RUBAN, G. (1961). *Z. Kristallogr.* **116**, 161.  
*Program System for X-ray Crystallography* (1967). Technical Report 67-58, Computer Science Center, Univ. of Maryland.  
SANTORO, A., MIGHELL, A. D., ZOCCHI, M. & REIMANN, C. W. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 842.  
SCHÖNHERR, H. J. & WANZLICK, H. W. (1970). *Chem. Ber.* **103**, 1037.  
SUNDARALINGAM, M. (1966). *Acta Cryst.* **B21**, 495.

*Acta Cryst.* (1971). **B27**, 2279

## The Crystal Structure of Ammonium Heptafluorothorate, Ammonium Catena-di- $\mu$ -fluoro-pentafluorothorate(IV)\*

BY R. A. PENNEMAN, R. R. RYAN AND I. K. KRESSIN

*University of California, Los Alamos Scientific Laboratory, Los Alamos, New Mexico 87544, U.S.A.*

(Received 29 January 1971)

Anhydrous  $(\text{NH}_4)_3\text{ThF}_7$  is formed from  $(\text{NH}_4)_3\text{ThF}_8$  upon equilibration with concentrated aqueous  $\text{NH}_4\text{F}$  solution (~36 wt. %). Its crystal structure was determined from counter measurements of 1053 reflections. Cell dimensions are  $a=13.944$  (4),  $b=7.928$  (2) and  $c=7.041$  (4) Å, space group *Pnma*,  $Z=4$ ,  $D_x=3.57$ ,  $D_m=3.6$  g.cm<sup>-3</sup>. The structure was refined by full-matrix least-squares methods to an unweighted crystallographic *R* value of 0.042, with all atoms except hydrogen having anisotropic thermal parameters. The structure consists of chains parallel to the *b* axis in which thorium is nine-coordinated by fluorine atoms in a tricapped trigonal prism arrangement. Th-F distances span the range of 2.25 Å (unshared F) to 2.59 Å (shared F) with a mean value of 2.40 Å. The minimum F-F distance is 2.50 Å between bridging fluorine atoms; for unshared fluorine atoms the minimum F-F distance is 2.72 Å. Hydrogen positions were not found, but the N-F distances are normal for hydrogen bonding.

#### Introduction

Thorium is the largest of the tetravalent actinides and, indeed, is the largest of the  $M^{4+}$  ions. It is nine-coordinated in  $(\text{NH}_4)_4\text{ThF}_8$  which is the highest complex known between  $\text{NH}_4\text{F}$  and  $\text{ThF}_4$ ; in that compound one fluoride in the lattice is not bound to thorium (Ryan, Penneman & Rosenzweig, 1969). This is in contrast to the eight-coordination found in the isostochiometric complexes  $(\text{NH}_4)_4\text{MF}_8$  containing the next five smaller actinides,  $\text{Pa}^{4+}$  through  $\text{Am}^{4+}$ , whose structures contain isolated anions in the form of antiprisms (Rosenzweig & Cromer, 1970). Since in  $(\text{NH}_4)_4\text{ThF}_8$  there is one fluoride coordinated only by ammonium ions, it was reasoned that loss of this  $\text{NH}_4\text{F}$  could yield the previously unknown compound  $(\text{NH}_4)_3\text{ThF}_7$ , which should be nine-coordinated with four fluorides shared between adjacent polyhedra.

Thus, a search was made for it in the  $\text{ThF}_4\text{-NH}_4\text{F-H}_2\text{O}$  system. The comparable compound  $(\text{NH}_4)_3\text{UF}_7$  is unknown in the analogous uranium system, even though specific attempts were made to prepare it (Penneman, Kruse, George & Coleman, 1964).

#### Experimental

In the search for  $(\text{NH}_4)_3\text{ThF}_7$ , samples of the 2:1 complex  $(\text{NH}_4)_2\text{ThF}_6$  and the 4:1 complex  $(\text{NH}_4)_4\text{ThF}_8$ , were equilibrated separately with aqueous  $\text{NH}_4\text{F}$  of 20–40 wt. % concentrations. At room temperature, the higher complex (4:1) converts after several hours into small crystals of the desired 3:1 complex at 36 wt. %  $\text{NH}_4\text{F}$ , but the very insoluble 2:1 complex does not convert completely even after three weeks in this medium. Larger crystals of the 3:1 compound of a size appropriate for a single-crystal study were obtained when a hot (80°C) solution of 36%  $\text{NH}_4\text{F}$  was saturated with  $(\text{NH}_4)_4\text{ThF}_8$  (~1%), filtered through a plastic frit, and allowed to cool slowly, yielding plates charac-

\* Work performed under the auspices of the U. S. Atomic Energy Commission.