

Acta Cryst. (1975). B31, 1781

Die Kristallstruktur von Pyridiniumjodid

VON HANS HARTL

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

(Eingegangen am 18. Dezember 1974; angenommen am 18. Februar 1975)

Abstract. Pyridiniumiodide, C_5H_6NI , $R\bar{3}m$, $a = 5.5377(5)$ Å, $\alpha = 97.38(1)^\circ$, $Z = 1$, $D_m = 2.09$ g cm $^{-3}$, $D_c = 2.08$ g cm $^{-3}$ (hexagonal axes $a = 8.3198(7)$ Å, $c = 8.2665(7)$ Å; $Z = 3$). The crystal structure has been determined from three-dimensional single-crystal X-ray data for two crystals; the final R value is 0.024 both for 194 and for 145 reflexions. The pyridinium cation shows sixfold rotational disorder.

Einführung. Pyridiniumjodid wurde durch Umsetzung von Pyridin mit Jodwasserstoff dargestellt. Umkristallisation aus absolutem Alkohol ergab farblose Rhomboeder oder Plättchen, die in Glaskapillaren eingeschmolzen wurden. Die Kristalldaten wurden aus Präzessions- und Weissenbergaufnahmen abgeleitet, die Gitterkonstanten anschließend anhand von indizierten Reflexen einer Guinieraufnahme nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Obwohl Pyridiniumjodid ein häufig auftretender Reaktionspartner ist, sind bisher nur d -Werte aus unindizierten Debye-Scherrer-Aufnahmen publiziert (*Powder Diffraction File*, 1970). Deshalb werden die genauen d -Werte mit den zugehörigen, abgeschätzten Intensitätswerten einer Guinieraufnahme ($Cu K\alpha_1$ -Strahlung, Silizium als Eichsubstanz) in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1. Indizierung, gemessene Netzebenenabstände und relative Interferenzintensitäten einer Guinieraufnahme von Pyridiniumjodid

hkl	d_o	I/I_o	hkl	d_o	I/I_o
100	5,4499	80	132	1,5720	30
110	4,1678	90	231	1,5347	20
111	3,5913	100	131	1,5023	5
111	3,3043	80	231	1,4359	5
200	2,7160	50	232	1,4192	10
120	2,5851	80	230	1,4127	10
121	2,4006	30	330	1,3866	10
120	2,2967	30	140	1,3658	15
211	2,2733	40	141	1,3606	10
220	2,0795	10	331	1,3439	15
121	1,9864	20	132	1,3082	5
221	1,9418	20	240	1,2937	15
030	1,8104	40	241	1,2787	10
130	1,7990	30	140	1,2747	5
220	1,7928	30	142	1,2391	5
131	1,7599	20	233	1,2353	10
131	1,6603	30	242	1,2009	10
222	1,6510	15	323	1,1826	10
130	1,6458	5	143	1,1540	10
230	1,6205	30			

Von den prinzipiell möglichen Raumgruppen $R3m$, $R32$ und $R\bar{3}m$ wurde letztere in Analogie zur Struktur des Pyridiniumjodchlorids $C_5H_6NJCl_2$ (Tucker & Kroon, 1973) zur Verfeinerung der Struktur verwendet. Diese Raumgruppe erfordert wie bei $C_5H_6NJCl_2$, dass der Pyridiniumring $C_5H_6N^+$ eine sechsfache Rotationsfehlordnung aufweist, d.h. dass dieser die Symmetrie des isoelektronischen Benzolrings vortauscht. Ein Vergleich der Intensitäten von symmetrieabhängigen Reflexen (Symmetrie $\bar{3}$) erbrachte bei zwei untersuchten Kristallen mit unterschiedlichem Habitus keine Hinweise auf eine Symmetrierniedrigung (monoklin, triklin), wie sie bei einem geordneten $C_5H_6N^+$ -Ring auftreten müsste. Das Ergebnis der Strukturaufklärung zeigt zudem, dass es keinen physikalischen Grund für eine geordnete Orientierung des Kations gibt, wenn man die Anordnung der Jodidionen um das Kation betrachtet. Die C-H- bzw. N-H-Gruppen liegen auf den zweizähligen Achsen, das J $^-$ -Anion sitzt im Symmetriezentrum in $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$. Die Wasserstoffatome konnten auf Differenzfouriersynthesen deutlich lokalisiert werden.

Angaben über die Intensitätsmessungen und über die Verfeinerung der Struktur sind in der Tabelle 2, die Lageparameter und Temperaturfaktoren in Tabelle 3 enthalten. Wenn nicht anders angegeben, wurden die Rechnungen mit Programmen des Systems X-RAY 72 durchgeführt (Stewart, 1972).*

Diskussion. Die Strukturaufklärung von Pyridiniumjodid wurde mit dem Ziel durchgeführt, genaue Kontaktabstände von Jodidionen zu π -Elektronensystemen mit positiver Ladung zu bestimmen. Aus spektroskopischen Untersuchungen in Lösung konnten nämlich Charge-Transfer-Wechselwirkungen zwischen solchen Ionenpaaren nachgewiesen werden (z.B. Kosower & Burbach, 1956). Derartige Wechselwirkungen scheinen auch im festen Zustand eine wichtige Rolle zu spielen, wie Freeman & Bugg (1974) anhand des engen Kontaktes des Jodidions zu einem Kohlenstoffatom im 1-Methylnicotinamidjodid von 3,537 Å feststellten.

* Eine Liste der Strukturparameter ist bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30952: 4 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, England. Eine Liste, die auch die beobachteten, symmetrie äquivalenten Strukturamplituden enthält, kann beim Autor angefordert werden.

Die vorliegende Strukturaufklärung sollte einen Beitrag zu einer systematischen Untersuchung derartiger Wechselwirkungen durch Abstands- und Strukturbestimmungen bilden. Leider kann im Falle des Pyridiniumjodids wegen der Fehlordnung des $C_5H_6N^+$ -Ringes nur ein gemittelter Abstand des Jodidions zu den Ringatomen angegeben werden, der keine Aussage darüber zulässt, ob sich das Jodid näher an der NH- oder an der CH-Gruppe aufhält. Das Jodidion sitzt in Richtung [111] polysandwichartig zwischen Pyridiniumringen. Der Abstand des Jodidions zur Ringebene beträgt 4,133 Å, der zu den nicht unterscheidbaren Ringatomen C bzw. N 4,352 (6) Å. Daneben hat das Jodidion noch weitere 12 C- bzw. N-Nachbarn im Abstand von 3,938 (5) Å, sodass sich das Jodid-Anion in einem Käfig von 24 π -gebundenen C- bzw. N-Atomen befindet. Im Gegensatz zu Pyridiniumchlorid (Rérat, 1962) spielen Wasserstoffbrücken

bei Pyridiniumjodid keine Rolle; das erklärt auch die unterschiedliche Struktur der beiden Pyridiniumsalze C_5H_6NCl und C_5H_6NJ (kürzeste Abstände J...H betragen 3,31 (6) Å bzw. 3,36 (6) Å). Der gemittelte C-C-Abstand wurde zu 1,356 (3) Å bzw. 1,352 (3) Å, der C-H-Abstand zu 0,99 (6) Å bzw. 0,89 (6) Å bei Kristall 1 bzw. Kristall 2 gefunden.

Eine Betrachtung der anisotropen Temperaturfaktoren von J und C zeigt folgendes: Das Jodidion führt eine angenähert isotrope Temperaturbewegung aus. Die Temperaturfaktoren der Ringatome sind radial vergrößert, wie dies bei einer Librationsbewegung des Ringes um die Ringnormale [111] mit einem Librationswinkel von $\pm 9 (1)^\circ$ der Fall wäre. Die 'Librationsbewegung' wird im vorliegenden Fall sicher zum überwiegenden Teil durch die Fehlordnung des Ringes vorgetäuscht. Eine Diskussion des Einflusses der J^- -Anionen auf das Kation (z.B. Veränderung der mitt-

Tabelle 2. Experimentelle Daten, Verfeinerung der Struktur

	Kristall 1	Kristall 2
Intensitätsmessung	Vierkreisdiffraktometer Siemens, $\theta/2\theta$ -scan, Mo $K\alpha$ -Strahlung, Zr-Filter	
Kristalldimensionen	0,07 × 0,24 × 0,24 mm	0,04 × 0,32 × 0,29 mm
Beugungswinkelbereich	3,75° ≤ θ ≤ 31°	4,9° ≤ θ ≤ 27,1°
Gemessene Reflexe	478	424
kristallogr. unabhängige Reflexe	194	145
davon kleiner $2\sigma_I$	19	5
Berechnung von $ F_o $	LP-Korrektur, Absorptionskorrektur nach Burnham (1966), Mittelung aller symmetrieäquivalenten Reflexe	
Absorption ($\mu = 48 \text{ cm}^{-1}$ für Mo $K\alpha$)	0,411 ≤ A ≤ 0,751	0,379 ≤ A ≤ 0,807
Startkoordinaten von J, C und H	Patterson- und Differenzfouriersynthesen	
Verfeinerung	Kleinste Quadrateverfeinerung; Jod und Kohlenstoff anisotrop, Wasserstoff isotrop	
Minimalisierung	$\sum w F_o - F_c ^2$	
Gewichtsschema	$w = 1$ für $F \leq 10$ $w = (10/F_o)^2$ für $F_o > 10$	
isotroper Extinktionsfaktor	1,65 (22) · 10 ⁻³ ;	1,11 (24) · 10 ⁻³
Atomformfaktoren	J, C, H: <i>International Tables for X-ray Crystallography</i> (1962).	
R	0,024	0,024
R_w	0,031	0,032
R_I	0,046	0,035

Tabelle 3. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren

Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzten Stellen der Zahlenreihe. Die Temperaturfaktoren (Å^2) sind für die Wasserstoffatome in der Form $T_{\text{isotr}} = \exp(-2\pi^2 U \sin^2 \theta / \lambda^2)$ und für die Jod- und Kohlenstoffatome durch $T_{\text{anisotr}} = \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)]$ definiert.

	x/a	y/b	z/c	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
U bzw.									
I									
Kr. 1	0,5	0,5	0,5	0,0849 (5)	0,0849 (5)	0,0849 (5)	0,0228 (3)	0,0228 (3)	0,0228 (3)
Kr. 2	0,5	0,5	0,5	0,0841 (6)	0,0841 (6)	0,0841 (6)	0,0226 (3)	0,0226 (3)	0,0226 (3)
C									
Kr. 1	0,1630 (6)	-0,1630 (6)	0,0	0,0620 (14)	0,0620 (14)	0,0838 (26)	0,0165 (17)	-0,0010 (13)	-0,0010 (13)
Kr. 2	0,1625 (6)	-0,1625 (6)	0,0	0,0608 (15)	0,0608 (15)	0,0811 (28)	0,0182 (19)	-0,0016 (14)	-0,0016 (14)
H									
Kr. 1	0,282 (8)	-0,282 (8)	0,0	0,048 (12)					
Kr. 2	0,269 (8)	-0,269 (8)	0,0	0,036 (12)					

leren Bindungslängen) erscheint aufgrund der Fehlordnung nicht sinnvoll.

References

- BURNHAM, C. W. (1966). *Amer. Min.* **51**, 159–164.
 FREEMAN, G. R. & BUGG, C. E. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 431–443.
International Tables for X-ray Crystallography (1962). Bd. III, S. 202–203, 211. Birmingham: Kynoch Press.
- KOSOWER, E. M. & BURBACH, J. C. (1956). *J. Amer. Chem. Soc.* **78**, 5838–5842.
Powder Diffraction File (1970). File No. 20–1894, Joint Committee on Powder Diffraction Standards.
 RÉRAT, C. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 427–432.
 SHOMAKER, V. & TRUEBLOOD, K. N. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 63–76.
 STEWART, J. M. (1972). Program System for X-ray Crystallography, Computer Science Center, Univ. of Maryland.
 TUCKER, P. A. & KROON, P. A. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 2967–2968.

Acta Cryst. (1975). **B31**, 1783

Potassium μ -Oxo-decachloroditungstate(IV)

BY T. GLOWIAK, M. SABAT AND B. JEŹOWSKA-TRZEBIATOWSKA
Institute of Chemistry, University of Wrocław, 50-383 Wrocław, Poland

(Received 22 January 1975; accepted 24 January 1975)

Abstract. $K_4W_2OCl_{10}$, M.W. 894.6, tetragonal, $I4/mmm$, $a = 7.132$ (2), $c = 17.648$ (5) Å, $V = 897.7$ Å³, $d_x = 3.31$ g cm⁻³, $Z = 2$, $F(000) = 804$. Full-matrix least-squares refinement yielded a final $R = 0.038$. The W–O–W bridge is linear with W–O = 1.871 (1) Å.

Introduction. The compound was prepared by reduction of potassium tungstate in hydrochloric acid with tin (Olsson, 1913). It crystallizes as square plates, red-violet in transmitted and dark green in reflected light. Weissenberg photographs showed that the crystals are tetragonal. The systematic absences $h+k+l=2n+1$ indicated five possible space groups, $I4/mmm$, $I42m$, $I4mm$, $I\bar{4}m2$ and $I422$. The centrosymmetric space group $I4/mmm$ (No. 139) was assumed. The subsequent refinement confirmed this choice. All measurements for a crystal of approximate dimensions $0.02 \times 0.02 \times 0.04$ mm were made on a Syntex $P2_1$ computer-controlled four-circle diffractometer equipped with scintillation counter and graphite monochromator. The cell parameters were determined from a least-squares refinement of the setting angles of 15 reflexions given

by the automatic centring program [$\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$ Å].

Intensities of 720 independent reflexions were measured up to $2\theta = 70^\circ$ with the variable θ – 2θ scan technique. The scan rate varied from 2.0 to 20.0° min⁻¹ depending on the intensity of reflexion. After each group of 15 reflexions the intensity of a standard reflexion was measured and no significant change in intensity was observed. The intensities were corrected for Lorentz and polarization factors, but not for absorption ($\mu R = 0.16$).

The crystallographic system and cell parameters suggested isomorphism of $K_4W_2OCl_{10}$ and its Re analogue $K_4Re_2OCl_{10} \cdot H_2O$ (Morrow, 1961). This assumption was confirmed by a Patterson synthesis, which indicated that the W atoms occupy twofold special positions with site symmetry $4mm$ ($00z; 00\bar{z}$). Because the Patterson synthesis showed no significant differences in location of atoms belonging to both analogues, the parameters of Re, K, Cl and O (except the O atom of the water molecule) were applied in refinement. For the assumed model

$$R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o| = 0.113 \quad \text{and} \\ R_2 = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w|F_o|^2]^{1/2} = 0.121.$$

Full-matrix least-squares refinement with isotropic thermal parameters for 505 reflexions with $I > 3\sigma(I)$ reduced R_1 to 0.055 and R_2 to 0.060. Several cycles of full-matrix refinement with anisotropic thermal parameters yielded the final values $R_1 = 0.038$ and $R_2 = 0.043$.*

* A list of structure factors has been deposited with the British Library Lending Division as Supplementary Publication No. SUP 30884 (7 pp.). Copies may be obtained through The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, England.

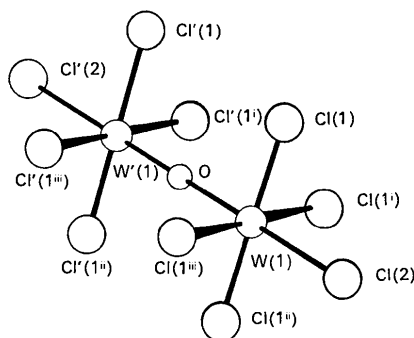


Fig. 1. Perspective view of the $W_2OCl_{10}^{4-}$ ion.