

Fig. 2. Coordination about the K^+ ion. Distances are in Å (e.s.d.'s 0.04 Å). Symmetry transformations are: (i) $1+x, y, z$; (ii) $1-x, \frac{1}{2}+y, -z$; (iii) $-x, \frac{1}{2}+y, -z$.

This reflects the very strong tendency of Au^I to two-coordination; no four-coordinate Au^I species has been fully crystallographically characterized, although Cochran, Hart & Mann (1957) have established a distorted tetrahedral coordination in $[Au\{o-C_6H_4-(AsEt_2)_2\}_2]I$ (where only Au, As and I atoms were located).

Acta Cryst. (1980). **B36**, 162–165

trans-Bis(isothiocyanato)tetrakis(pyridin)kobalt(II)

VON HANS HARTL UND IRENE BRÜDGAM

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin, Fabeckstrasse 34/36, D-1000 Berlin 33, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 13. Juli 1979; angenommen am 1. Oktober 1979)

Abstract. $Co(C_5H_5N)_4(NCS)_2$, $C_{22}H_{20}CoN_6S_2$, $M_r = 491.5$, monoclinic, $C2/c$, $a = 12.461(6)$, $b = 12.910(6)$, $c = 16.509(8)$ Å, $\beta = 118.60(5)^\circ$, $V = 2331.8$ Å³, $Z = 4$, $D_c = 1.399$ Mg m⁻³, $\mu(Mo K\alpha) = 0.95$ mm⁻¹. Co is octahedrally coordinated to the N atoms of four pyridine and two *trans*-coordinated isothiocyanate ligands. The angle Co–N–CS is $155.9(4)^\circ$.

Einleitung. Komplexverbindungen des Typs $ML_4(NCS)_2$ mit $M = Co, Ni$ bilden mit einer Reihe von Gastmolekülen Chlathratverbindungen mit zeolithischen Eigenschaften, wenn der Ligand L ein geeignet substituiertes Pyridinmolekül, wie z.B. 4-

The $[Au(CN)_2]^-$ ion is essentially linear, as in $K[Au(CN)_2]$ (Rosenzweig & Cromer, 1959). The Au–C and C–N distances are comparable with those in $K[Au(CN)_2]$ [2.12(4), 1.17(20) Å] and in $[AuCN(Ph_3P)]$ [1.85(4), 1.25(4) Å; Bellon, Manassero & Sansoni, 1969], but in all cases the presence of the Au atom makes light-atom bond lengths unreliable.

The K^+ ion is coordinated by seven N atoms, three from bpy molecules and four from $-CN$ groups, at 2.79 to 3.08 Å (Fig. 2). The bpy molecules are distorted with respect to the free ligand, the dihedral angle between the rings being 24° .

References

- BELLON, P. L., MANASSERO, M. & SANSONI, M. (1969). *Ric. Sci.* **39**, 173–175.
 COCHRAN, W., HART, F. A. & MANN, F. G. (1957). *J. Chem. Soc.* pp. 2816–2828.
 DOTHIE, H. J., LLEWELLYN, F. J., WARDLAW, W. & WELCH, A. J. E. (1939). *J. Chem. Soc.* pp. 426–428.
 MERRITT, L. L. JR & SCHROEDER, E. D. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 801–804.
 ROSENZWEIG, A. & CROMER, D. T. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 709–712.

Methylpyridin = pic ist (Schaeffer, Dorsey, Skinner & Christian, 1957; Belitskus, Jeffrey, McMullan & Stephenson, 1963; Allison & Barrer, 1969). Die Stammverbindungen mit $L =$ Pyridin = py geben keine Chlathratverbindungen, jedoch konnten davon stöchiometrisch aufgebaute Adduktverbindungen mit Akzeptormolekülen wie Jod und Jodoform dargestellt werden (Hartl & Steidl, 1977, 1980). Um den Einfluss der Akzeptormoleküle auf die Komplexverbindung, insbesondere auf die Thiocyanatgruppe, besser studieren zu können, wurde die vorliegende Strukturklärung durchgeführt.

$Co(py)_4(NCS)_2$ wurde nach der Vorschrift von Grossman & Hünseler (1905) hergestellt und aus

Alkohol umkristallisiert. Die von Porai-Koshits & Antsyshkina (1958) ermittelten Gitterkonstanten der rosafarbenen Verbindung wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate unter Verwendung von indizierten Guinier-Aufnahmen (Cu $K\alpha_1$ -Strahlung, Si als Eichsubstanz) verfeinert. Zur Vermessung auf einem Vierkreisdiffraktometer (Stoe, $\theta/2\theta$ -Abtastung, Mo $K\alpha$ -Strahlung, Zr-Filter) wurde ein Kristall der Grösse $0,12 \times 0,25 \times 0,40$ mm verwendet. Im Bereich $\theta = 3$ bis 27° wurden die Intensitäten von 2393 kristallographisch unabhängigen Reflexen gemessen. Davon wurden 343 Reflexe als unbeobachtet eingestuft [Intensität $< 2\sigma(I)$]. Mit den von Porai-Koshits & Antsyshkina (1958) aus Pattersonprojektionen teilweise bestimmten Atomkoordinaten der isomorphen Nickelverbindung $Ni(py)_4(NCS)_2$ als Startparameter konnten durch anschliessende Differenz-fouriersynthesen alle Atome lokalisiert werden. Die Verfeinerung der Struktur nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate wurde, abgesehen von den Wasserstoffatomen, mit anisotropen Temperaturfaktoren durchgeführt.* Der endgültige, konventionelle R -Wert und der gewichtete R -Wert für die beobachteten, auf Absorption korrigierten Reflexe betragen

* Die Liste der Strukturparameter und die Tabelle der anisotropen Temperaturfaktoren sind bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 34755: 14 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England

Tabelle 1. Fraktionelle Atomkoordinaten

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

	x	y	z
Co	0,0	0,0	0,5
S	0,59451 (6)	0,89447 (6)	0,41835 (6)
N(3)	0,1558 (2)	0,0790 (2)	0,5181 (1)
C(1)	0,2405 (2)	0,5906 (2)	0,9558 (2)
N(1)	0,0523 (2)	-0,1294 (1)	0,4403 (1)
C(12)	0,1101 (3)	0,1134 (2)	0,8898 (2)
C(13)	0,3497 (3)	0,3084 (3)	0,1439 (2)
C(14)	0,3709 (3)	0,2084 (3)	0,1292 (3)
C(15)	0,4297 (3)	0,1915 (2)	0,0788 (3)
C(16)	0,4685 (3)	0,2725 (2)	0,0478 (2)
N(2)	0,1043 (2)	-0,0617 (1)	0,6420 (1)
C(22)	0,2972 (2)	0,4873 (2)	0,7922 (2)
C(23)	0,2717 (3)	0,9495 (3)	0,7959 (2)
C(24)	0,2402 (3)	0,1432 (3)	0,3190 (2)
C(25)	0,3604 (3)	0,3066 (3)	0,7476 (2)
C(26)	0,4256 (2)	0,6500 (2)	0,3333 (2)
H(12)	0,127 (2)	0,047 (2)	0,883 (2)
H(13)	0,308 (3)	0,331 (3)	0,173 (2)
H(14)	0,344 (3)	0,162 (2)	0,151 (2)
H(15)	0,442 (2)	0,138 (2)	0,071 (1)
H(16)	0,489 (3)	0,263 (2)	0,495 (2)
H(22)	0,276 (2)	0,549 (2)	0,801 (2)
H(23)	0,340 (3)	0,987 (3)	0,836 (2)
H(24)	0,285 (3)	0,165 (3)	0,378 (2)
H(25)	0,387 (3)	0,241 (3)	0,729 (2)
H(26)	0,491 (2)	0,678 (2)	0,376 (2)

Tabelle 2. Bindungsabstände (Å) und Winkel ($^\circ$) im $Co(C_5H_5N)_4(NCS)_2$

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

Co-N(3)	2,084 (2)	N(3)-C(1)	1,160 (3)
Co-N(1)	2,192 (2)	S-C(1)	1,628 (3)
Co-N(2)	2,214 (2)		
N(3)-Co-N(1)	88,87 (9)	Co-N(3)-C(1)	155,9 (2)
N(3)-Co-N(2)	89,41 (8)	N(3)-C(1)-S	179,2 (2)
N(1)-Co-N(2)	92,99 (7)		
		Pyridinring (II)	
N(1)-C(12)	1,352 (5)	N(2)-C(22)	1,346 (3)
N(1)-C(16)	1,327 (4)	N(2)-C(26)	1,322 (4)
C(12)-C(13)	1,359 (5)	C(22)-C(23)	1,375 (4)
C(13)-C(14)	1,363 (5)	C(23)-C(24)	1,369 (6)
C(14)-C(15)	1,363 (7)	C(24)-C(25)	1,372 (4)
C(15)-C(16)	1,351 (5)	C(25)-C(26)	1,370 (4)
C(12)-H(12)	0,90 (3)	C(22)-H(22)	0,87 (3)
C(13)-H(13)	0,91 (4)	C(23)-H(23)	0,93 (3)
C(14)-H(14)	0,85 (4)	C(24)-H(24)	0,90 (3)
C(15)-H(15)	0,74 (2)	C(25)-H(25)	1,01 (4)
C(16)-H(16)	1,07 (4)	C(26)-H(26)	0,86 (2)
C(12)-N(1)-C(16)	115,9 (3)	C(22)-N(2)-C(26)	116,0 (2)
N(1)-C(12)-C(13)	123,2 (3)	N(2)-C(22)-C(23)	123,6 (3)
N(1)-C(16)-C(15)	123,5 (4)	N(2)-C(26)-C(25)	123,8 (2)
C(12)-C(13)-C(14)	119,3 (4)	C(22)-C(23)-C(24)	119,2 (3)
C(14)-C(15)-C(16)	120,1 (3)	C(24)-C(25)-C(26)	119,8 (3)
C(13)-C(14)-C(15)	117,8 (4)	C(23)-C(24)-C(25)	117,6 (3)

6,2 bzw. 6,7%. Das Gewicht wurde dabei $w = (A + BF_o + CF_o^2 + DF_o^3)^{-1}$ gesetzt; $A = 14,4$; $B = -0,82$; $C = 0,017$; $D = 0,0009$. Die Koeffizienten A , B , C und D wurden so gewählt, dass $w|F_o| - |F_c|$ für alle Bereiche von $|F_o|$ ungefähr den gleichen Wert annimmt. Für Co, S, C und N wurden die Atomformfaktoren von Hanson, Herman, Lea & Skilman (1964), für die H-Atome die Werte aus den *International Tables for X-ray Crystallography* (1968) verwendet, bei Co wurde der Realteil der anomalen Dispersion berücksichtigt (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1968). Die Absorptionskorrektur wurde mit dem Programm *ABSCOR* (Burnham, 1966), alle anderen Rechnungen mit dem Programmsystem *XRAY 76* durchgeführt (Stewart, 1976). Die endgültigen Lageparameter sind in Tabelle 1, die Abstände und Winkel in Tabelle 2 aufgeführt.

Diskussion. In Fig. 1 und 2 sind die Molekül- bzw. Kristallstruktur von $Co(py)_4(NCS)_2$ dargestellt. Co sitzt im Symmetriezentrum des Moleküls und ist angenähert oktaedrisch von den Stickstoffatomen der vier Pyridinringe und der zwei Thiocyanatgruppen umgeben. Die Abstände des Co zum Pyridinstickstoff betragen 2,192 (4) bzw. 2,214 (4) Å, zum Stickstoff des Thiocyanats 2,084 (4) Å. Die Winkel N-Co-N weichen nur geringfügig von 90° ab (Tabelle 2). Die *trans*-Pyridinringe stehen parallel zueinander, die Ebenen der beiden kristallographisch unabhängigen Pyridinringe (*cis*-ständig) schneiden sich unter einem

Winkel von $78,6^\circ$. Pyridinring (I) bildet mit der Ebene, die durch die vier Pyridinstickstoffatome und Co gebildet wird, einen Winkel von $56,3^\circ$, Pyridinring (II) einen von $65,4^\circ$. Die C–C- bzw. C–N-Abstände innerhalb der Ringe und der C–N- bzw. C–S-Abstand im angenähert linearen Thiocyanation (Tabelle 2) zeigen keine bemerkenswerten Abweichungen gegenüber Werten, wie sie bei anderen Übergangsmetallkomplexen mit Pyridin als Liganden gefunden wurden. Die Abweichungen der C- und N- Atome der Pyridinmoleküle von der Kleinste-Quadrate-Ebene des zugehörigen Ringes betragen maximal $0,01 \text{ \AA}$. Der Winkel $M-N-CS$ nimmt in Thiocyanatkomplexen Werte zwischen 150 und 180° an (Beck & Fehlhammer, 1972; Müller, 1977). Die Größe des Winkels dürfte überwiegend von den Packungsmöglichkeiten im Kristall bestimmt werden. Im vorliegenden Fall hat der

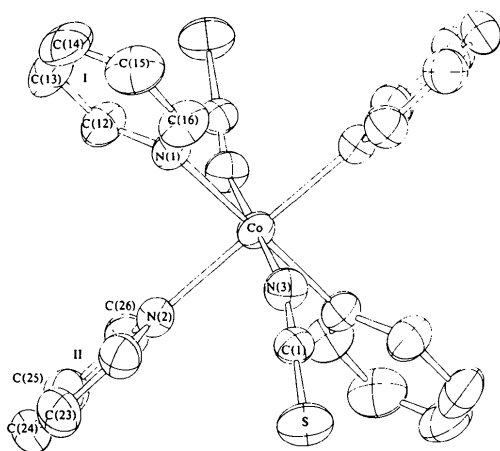


Fig. 1. Molekülstruktur von $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4(\text{NCS})_2$ (ORTEP; Johnson, 1965). (I) und (II) bezieht sich auf die im Text verwendete Bezeichnung der beiden kristallographisch ungleichwertigen Pyridinringe.

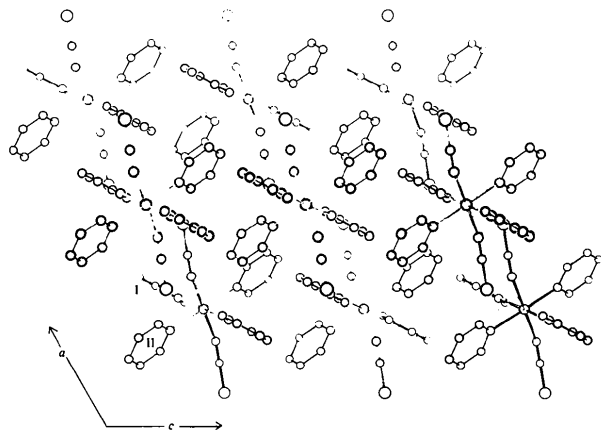


Fig. 2. Projektion der Kristallstruktur auf die Ebene ac (ORTEP; Johnson, 1965). (I) und (II) bezieht sich auf die im Text verwendete Bezeichnung der beiden kristallographisch ungleichwertigen Pyridinringe.

Tabelle 3. N–C- und Co–N-Bindungsabstände bzw. $M-N-C$ -Bindungswinkel in einigen Isothiocyanatkomplexen

	N–C (Å)	Co–N _{CS} (Å)	$\angle M-N-C_s$ (°)	Literatur
$\text{Co}(\text{py})_4(\text{NCS})_2$	1,160 (3)	2,084 (2)	155,9 (2)	Diese Arbeit
$\text{Co}(\text{py})_4(\text{NCS})_2 \cdot \text{J}_2$	1,141 (6)	2,105 (4)	177,3 (7)	Hartl & Steidl (1977)
$\text{Co}(\text{py})_4(\text{NCS})_2 \cdot 2\text{CHJ}_3$	1,15 (2)	2,10 (1)	174,7 (10)	Hartl & Steidl (1980)

Winkel $\text{Co}-\text{N}-\text{CS}$ einen Wert von $155,9(3)^\circ$. Auffällig ist, dass die gleiche Atomanordnung bei der Adduktbildung mit J_2 und CHJ_3 (Hartl & Steidl, 1977, 1980) nahezu linear wird. Eine signifikante Abhängigkeit der Bindungsabstände $\text{Co}-\text{N}$ bzw. $\text{N}-\text{C}$ von den Winkeln $\text{Co}-\text{N}-\text{CS}$ kann nicht erkannt werden (Tabelle 3).

Fig. 2 lässt die Packung der Moleküle $\text{Co}(\text{py})_4(\text{NCS})_2$ in der Kristallstruktur erkennen. Die Pyridinringe (I) sind in Schichten senkrecht zu $[101]$ angeordnet. Der Abstand zwischen diesen Schichten liegt bei $ca 3,6 \text{ \AA}$ und wird durch die Stapelung der Ringe (I) in Richtung $[101]$ bestimmt. Die Ringe (II) sind, etwas gegeneinander versetzt, in Richtung $[010]$ gestapelt und so gegen die Ebene ac geneigt, dass sie dachartig über die benachbarten Pyridinringe (I) gestülpt sind. Die gegenseitige Verzahnung der Pyridinringe lässt keine Rotation derselben um die Achse $\text{Co}-\text{N}$ zu. Im Gegensatz zu den entsprechenden 4-Methylpyridin-Komplexen fehlt damit eine wesentliche Eigenschaft, die derartige Komplexe zur Aufnahme von Gastmolekülen in Chlathratverbindungen befähigt (Andreotti, Cavalca & Sgarabotto, 1970). Substituenten am Pyridin erleichtern neben der Rotation den Aufbau eines Kristallgitters mit ausgeprägten Hohlräumen. Beim Übergang von den Pyridin- zu den entsprechenden 4-Methylpyridinkomplexen überschreitet der Volumzuwachs der Elementarzelle den normalen Volumbedarf der Methylgruppen beträchtlich. Die Volumzunahme des Co - bzw. $\text{Ni}(\text{pic})_4(\text{NCS})_2$ beträgt gegenüber den entsprechenden Pyridinverbindungen bei der α -Form (Kerr & Williams, 1977) $ca 33 \text{ \AA}^3$, bei der β -Form (Andreotti, Bocelli & Sgarabotto, 1972) $ca 52 \text{ \AA}^3$, pro Methylgruppe. Sie ist damit zwei- bis dreimal so gross wie die bei anderen Verbindungsparen mit Pyridin bzw. 4-Methylpyridin als Bestandteil (z.B. Hartl & Ullrich, 1969).

Herrn Dr W. Dreissig vom Institut für Kristallographie der Freien Universität Berlin danken wir sehr herzlich für seine Unterstützung bei der Durchführung der Intensitätsmessungen.

Literatur

ALLISON, S. A. & BARRER, R. M. (1969). *J. Chem. Soc. A*, S. 1717–1723.

- ANDREETTI, G. D., BOCELLI, G. & SGARABOTTO, P. (1972). *Cryst. Struct. Commun.* **1**, 51–54.
- ANDREETTI, G. D., CAVALCA, L. & SGARABOTTO, P. (1970). *Gazz. Chim. Ital.* **100**, 697–699.
- BECK, W. & FEHLHAMMER, W. P. (1972). *MTP International Review of Science: Inorganic Chemistry, Series 1*, Bd. II, Herausgeber J. M. ROBERTSON, S. 253–300. London: Butterworths.
- BELITSKUS, D., JEFFREY, G. A., McMULLAN, R. K. & STEPHENSON, N. C. (1963). *Inorg. Chem.* **2**, 873–875.
- BURNHAM, C. W. (1966). *Am. Mineral.* **51**, 159–164.
- GROSSMANN, H. & HÜNSELER, F. (1905). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **46**, 361–405.
- HANSON, H. P., HERMAN, F., LEA, J. D. & SKILLMAN, S. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1040–1044.
- HARTL, H. & STEIDL, S. (1977). *Z. Naturforsch. Teil B*, **32**, 6–10.
- HARTL, H. & STEIDL, S. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 65–69.
- HARTL, H. & ULLRICH, D. (1969). *Z. Naturforsch. Teil B*, **24**, 349.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1968). Bd. III, 2. Aufl. S. 202–203, 215. Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- KERR, I. S. & WILLIAMS, D. J. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 3589–3592.
- MÜLLER, U. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 2197–2201.
- PORAI-KOSHITS, M. A. & ANTSYSHKINA, A. S. (1958). *Kristallografiya*, **3**, 676–684.
- SCHAEFFER, W. D., DORSEY, W. S., SKINNER, D. A. & CHRISTIAN, C. G. (1957). *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 5870–5877.
- STEWART, J. M. (1976). The XRAY 76 system. Tech. Rep. TR-466. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.