

angles are nevertheless normal. There are hydrogen bonds between the O atoms of the anion and water molecules and the N atoms of the cations.

We thank Professor Nils Ingri for his valuable advice and interest in this work.

References

D'AMOUR, H. (1976). *Acta Cryst.* B32, 729–740.

D'AMOUR, H. & ALLMANN, R. (1976). *Z. Kristallogr.* 143, 1–13.

BAUR, W. H. & KAHN, A. A. (1970). *Acta Cryst.* B26, 1584–1596.

DAWSON, B. (1953). *Acta Cryst.* 6, 113–126.

GARVEY, J. F. & POPE, M. T. (1978). *Inorg. Chem.* 17, 1115–1118.

ICHIDA, H., KOBAYASHI, A. & SASAKI, Y. (1980). *Acta Cryst.* B36, 1382–1387.

International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.

KEGGIN, J. F. (1934). *Proc. R. Soc. London Ser. A*, 144, 75–100.

LYHAMN, L. & PETTERSSON, L. (1979). *Chem. Scr.* 12, 142–152.

LYHAMN, L. & PETTERSSON, L. (1980). *Chem. Scr.* 16, 52–61.

PETTERSSON, L. (1975). *Acta Chem. Scand. Ser. A*, 29, 677–689.

SAKURAI, T. (1967). *The Universal Crystallographic Computation Program System*. Crystallographic Society of Japan.

STRANDBERG, R. (1975). *Acta Chem. Scand. Ser. A*, 29, 350–358.

WELLS, A. F. (1975). *Structural Inorganic Chemistry*, 4th ed., p. 529. Oxford: Clarendon Press.

Acta Cryst. (1983). C39, 533–536

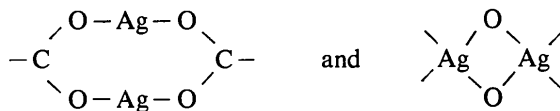
catena-Bis(μ -benzoato-O, O', μ -O)-bis(pyridin)-disilber(I), [Ag₂(C₅H₅N)₂(C₇H₅O₂)₂]

VON MARTINA HEDRICH UND HANS HARTL

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

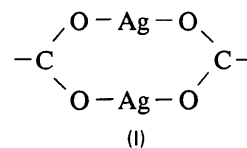
(Eingegangen am 3. November 1982; angenommen am 5. Januar 1983)

Abstract. $M_r = 616.171$, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 24.337$ (6), $b = 5.733$ (1), $c = 17.287$ (6) Å, $\beta = 110.54$ (2)°, $V = 2258$ (2) Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.81$ Mg m⁻³, Zr-filtered Mo $K\alpha$, $\lambda = 0.7107$ Å, $\mu = 17.4$ cm⁻¹, $F(000) = 1216$, $T = 298$ K, $R = 0.059$ for 1935 observed reflexions. Ag is coordinated in a distorted tetrahedron to one N and three O atoms, shortest Ag–Ag distances being 2.85 (2) Å (molecule I) and 2.90 (2) Å (molecule II). The property of one carboxylate oxygen bridging two neighbouring Ag atoms leads to a polymeric structure of infinite chains composed of eight- and four-membered rings:



Einleitung. Die Koordinationszahl des Silber(I) in seinen Komplexverbindungen hängt sehr empfindlich von der Natur der Liganden ab. Der lineare Typ AgL₂ tritt häufig in Gegenwart einzähliger Liganden mit den Bindungseigenschaften harter Basen (vor allem O- und N-haltige Liganden) auf. Weiche Basen bzw. mehrzählige Liganden bevorzugen die höheren Koordinationszahlen 3 bzw. 4 am Ag^I. So betragen die Bindungswinkel N–Ag–N z.B. in Diamminsilber(I)-sulfat (Corey & Wyckoff, 1934) oder Bis(pyridin)-silber(I)-nitrat-I-hydrat (Menchetti,

Rossi & Tazzoli, 1970) angenähert 180°. In Komplexverbindungen mit Carboxylatgruppen als zweizählige Liganden tritt häufig die dimere, ringförmige Baueinheit



mit Winkeln O–Ag–O von ungefähr 160° auf. Die Abweichungen von der Linearität sind hier auf Ag–Ag-Abstoßung zurückzuführen (z.B. Charbonnier, Faure & Loiseleur, 1981; Blakeslee & Hoard, 1956). In Silbersalzen von Aminosäuren stehen neben der Carboxylatgruppe noch zusätzlich N-haltige Koordinationsstellen zur Verfügung. In diesen Verbindungen sind sowohl die linearen Koordinationen O–Ag–O, N–Ag–N und O–Ag–N unter Ausbildung von Ketten, als auch der Koordinationstyp (1) möglich (Acland & Freeman, 1971; Rao & Viswamitra, 1972).

In Gegenwart eines zusätzlichen weichen Liganden, wie z.B. Triphenylphosphin (Blues, Drew & Femi-Onadeko, 1977) oder Benzol (Hunt, Lee & Amma, 1974) bleibt die Einheit (1) erhalten, die Koordinationszahl am Silber wird aber vergrößert und die Winkel O–Ag–O bekommen Werte in der Größenordnung der Tetraederwinkel. In der vorliegenden Arbeit soll am

Beispiel des Bis(μ -benzoato)-bis(pyridin)-disilber(I), (BPAG), untersucht werden, wie Pyridin, ein Ligand, der in der Pearson-Klassifikation (Pearson, 1963) zwischen weich und hart eingestuft wird, die Koordinationsverhältnisse am Ag^I in Gegenwart von Carboxylatgruppen beeinflusst.

Experimentelles. Die Verbindung Bis(μ -benzoato)-bis(pyridin)-disilber(I) wurde nach der Methode von Ignateva & Kharitonova (1969) durch Eindampfen von Silberbenzoat in Pyridin dargestellt. Die farblosen, nadelförmigen Kristalle zersetzen sich bei Lichteinwirkung langsam unter Abscheidung elementaren Silbers, weisen jedoch gegenüber Röntgenstrahlung genügend Stabilität auf, so dass die Erstellung eines Datensatzes der Reflexintensitäten bei Zimmertemperatur möglich war.

Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen täuschen zunächst die orthorhombische Raumgruppe *Pccn* vor. Die genaue Gitterkonstantenbestimmung eines Einkristalls auf einem rechnergesteuerten Siemens-Diffraktometer ($\theta/2\theta$ -Abtastung) ergab aber für einen Winkel einen Wert von 89,94° und gab damit den Hinweis auf das Vorliegen eines monoklinen Kristallsystems. Die Verfeinerung der Gitterkonstanten nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate anhand koinzidenzfreier Reflexe einer Guinieraufnahme (Cu $K\alpha_1$ -Strahlung, Si als Eichsubstanz) lieferte für die monokline Elementarzelle, Raumgruppe *P2₁/c*, die im *Abstract* aufgeführten Werte.

3263 symmetrie-unabhängige Reflexe wurden im Beugungswinkelbereich $2,3 \leq \theta \leq 25^\circ$ vermessen, 1328 davon mit $I \leq 2\sigma(I)$ wurden als unbeobachtet eingestuft (Kristallgrösse $0,82 \times 0,13 \times 0,13$ mm).

Die Lagen der Ag-Atome in der Elementarzelle wurden mit direkten Methoden (*MULTAN*; Germain, Main & Woolfson, 1971) ermittelt, die der C-, O- und N-Atome konnten aus anschliessenden Differenzfouriersynthesen bestimmt werden. Verfeinert wurde nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate unter Verwendung von Einheitsgewichten.

Nach Einführung anisotroper Temperaturfaktoren sowie Durchführung einer Absorptionskorrektur (Burnham, 1966) für $\mu = 17,4 \text{ cm}^{-1}$ (Mo $K\alpha$) ergab sich ein endgültiger *R*-Wert von 5,9% für die beobachteten Reflexe. Im letzten Verfeinerungszyklus veränderten sich die Parameter um maximal 2% der Standardabweichung.

Die Transmissionsfaktoren lagen im Bereich von 0,862 (für Reflex 0,0,12) bis 0,788 (für Reflex 480). Die Atomformfaktoren für C, O, N und Ag sowie die Koeffizienten für den Realteil der Dispersionskorrektur für Ag wurden den *International Tables for X-ray Crystallography* (1968) entnommen. Einige Wasserstoffatomlagen ergaben sich aus den Differenzfouriersynthesen (maximale Restelektronendichte: $0,82e \text{ \AA}^{-3}$); sie wurden wegen ihres geringen

Streubeitrages jedoch nicht bei den Verfeinerungsberechnungen berücksichtigt.

Soweit nicht anders angegeben, wurden alle Rechnungen mit Hilfe des Programmsystems XRAY 76 durchgeführt (Stewart, 1976).

Diskussion. Die endgültigen Lageparameter und gemittelten Temperaturfaktoren sind in Tabelle 1, die wichtigsten Atomabstände und Winkel in Tabelle 2 aufgeführt.*

BPAG bildet im festen Zustand eine hochmolekulare Anordnung mit zwei strukturell sehr ähnlichen, kristallographisch voneinander unabhängigen Ketten aus (I und II in Fig. 1), die sich parallel zur kürzesten Achse *b* erstrecken. Die Koordinaten der Ag-Atome der beiden Ketten sind angenähert durch eine 2-zählige Achse $\parallel \mathbf{b}$ in $x = 1/4$ und $z = 1/4$ ineinander überführbar (Vortäuschung der orthorhombischen Symmetrie). In der Kristallstruktur (Fig. 2) treten als Untereinheit der polymeren Ketten die schon bekannten 8-Ringe (1) auf.

Der Befund, dass sich die Silberatome in dieser Baueinheit mit Abständen von 2,856 (2) Å (I) bzw.

* Die Liste der Strukturparameter, die Tabelle der anisotropen Temperaturfaktoren und eine vollständige Liste der Atomabstände und -winkel sind bei der British Library Lending Division als Supplementary Publication No. SUP 38324 (27 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Tabelle 1. *Fraktionelle Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren*

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}^* (Å ² × 10 ³)
Molekül I				
Ag	0,46909 (5)	0,2154 (2)	0,47700 (8)	5,3
N	0,4380 (6)	0,203 (2)	0,3308 (7)	5,9
C(11)	0,4065 (7)	0,034 (3)	0,286 (1)	6,0
C(12)	0,3878 (7)	0,017 (3)	0,201 (1)	6,4
C(13)	0,4026 (8)	0,202 (3)	0,1595 (9)	5,8
C(14)	0,4346 (9)	0,390 (3)	0,203 (1)	7,2
C(15)	0,4507 (7)	0,383 (3)	0,289 (1)	7,1
O(1)	0,5614 (4)	0,366 (2)	0,5303 (7)	5,7
O(2)	0,5915 (5)	0,032 (2)	0,4928 (7)	6,6
C(1)	0,6000 (6)	0,243 (2)	0,5170 (8)	4,0
C(2)	0,6599 (6)	0,340 (2)	0,5304 (9)	4,1
C(3)	0,6760 (7)	0,552 (3)	0,571 (1)	5,4
C(4)	0,7309 (7)	0,638 (3)	0,582 (1)	6,1
C(5)	0,7696 (8)	0,530 (3)	0,556 (1)	8,5
C(6)	0,7543 (8)	0,317 (3)	0,515 (1)	7,9
C(7)	0,6978 (7)	0,226 (3)	0,502 (1)	6,6
Molekül II				
Ag	1,03074 (5)	0,2187 (2)	1,00315 (8)	5,4
N	1,0619 (5)	0,214 (2)	0,8902 (8)	5,5
C(11)	1,0501 (8)	0,026 (4)	0,840 (1)	7,7
C(12)	1,0661 (9)	0,021 (4)	0,770 (1)	8,1
C(13)	1,095 (1)	0,205 (4)	0,751 (1)	8,3
C(14)	1,107 (1)	0,395 (3)	0,803 (1)	8,6
C(15)	1,0896 (8)	0,396 (3)	0,872 (1)	6,6
O(1)	0,9367 (5)	0,361 (2)	0,9699 (7)	6,3
O(2)	0,9115 (5)	0,031 (2)	0,9012 (7)	6,0
C(1)	0,8999 (7)	0,230 (3)	0,9160 (9)	4,9
C(2)	0,8398 (6)	0,330 (3)	0,8725 (9)	4,8
C(3)	0,8224 (7)	0,538 (3)	0,896 (1)	6,0
C(4)	0,7643 (8)	0,623 (3)	0,854 (1)	7,2
C(5)	0,7263 (7)	0,490 (4)	0,792 (1)	7,7
C(6)	0,7421 (8)	0,283 (4)	0,769 (1)	8,3
C(7)	0,7991 (7)	0,192 (3)	0,8092 (9)	5,1

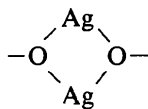
* Mittelwerte U_{eq} aus den anisotropen Temperaturfaktoren nach Hamilton (1959).

Tabelle 2. Abstände (Å) und Winkel (°) in BPAg

Für die Ketten I und II wurde die gleiche Atomkennzeichnung verwendet. Die Abstände und Winkel innerhalb der Pyridin- bzw. Phenylringe weisen keine Besonderheiten auf und sind daher in dieser Tabelle nicht aufgeführt.

	Molekül I	Molekül II
Ag—Ag'	2,856 (2)	2,902 (2)
Ag—Ag''	3,564 (2)	3,541 (2)
Ag—O(1)	2,28 (1)	2,30 (1)
Ag—O(1')	2,50 (1)	2,53 (1)
Ag—O(2')	2,23 (1)	2,27 (1)
Ag—N	2,37 (1)	2,33 (2)
C(1)—O(1)	1,26 (2)	1,28 (2)
C(1)—O(2)	1,28 (2)	1,22 (2)
C(1)—C(2)	1,50 (2)	1,50 (2)
O(1)—Ag—O(2')	141,6 (4)	135,5 (5)
O(1)—Ag—O(1')	83,7 (3)	86,0 (4)
O(1')—Ag—O(2')	114,3 (4)	113,2 (3)
O(1)—Ag—N	110,0 (5)	112,5 (4)
O(1')—Ag—N	89,8 (4)	89,6 (4)
O(2')—Ag—N	103,9 (5)	107,6 (4)
Ag—O(1)—Ag'	96,3 (4)	94,0 (4)
Ag'—Ag—Ag''	126,13 (5)	125,39 (6)
Ag—O(1)—C(1)	114,1 (9)	111 (1)
Ag—N—C(11)	124 (1)	119 (1)
Ag—N—C(15)	120 (1)	121 (1)
O(1)—C(1)—O(2)	123 (1)	123 (1)
O(1)—C(1)—C(2)	121 (1)	117 (1)
O(2)—C(1)—C(2)	116 (1)	120 (1)

2,902 (2) Å (II) etwa so nahe kommen wie im Ag Metall (2,89 Å), dürfte hier nicht auf eine Metall-Metallbindung zurückzuführen sein, sondern vielmehr auf die 'Scherenwirkung' der Carboxylatliganden (Hunt, Lee & Amma, 1974). Wie in Kupfer(I)-acetat (Drew, Edwards & Richards, 1973; Mounts, Ogura & Fernando, 1974) und Glycin-silber(I)-nitrat (Rao & Viswamitra, 1972) sind auch in der vorliegenden Verbindung die 8-Ringe durch brückenbindende Carboxylat-Sauerstoffatome unter Ausbildung planarer



Ringe zu den oben beschriebenen Ketten verknüpft. Innerhalb dieser Vierringe beträgt der Ag—Ag-Abstand 3,564 (2) Å (I) bzw. 3,541 (2) Å (II). Darüber hinaus ist an jedes Silberatom ein Pyridinligand gebunden. Dadurch erreichen die Ag-Atome die Koordinationszahl 4 und sind verzerrt tetraedrisch von einem Pyridin-Stickstoff und drei Sauerstoffatomen aus drei verschiedenen Carboxylatgruppen umgeben. Die Kettenstruktur baut sich wie folgt auf: 2 AgO₃N-Tetraeder bilden über eine gemeinsame Sauerstoffkante zweikernige Einheiten (AgOO_{2/2}N)₂ (Fig. 2); diese zweikernigen Einheiten wiederum sind durch zwei Carboxylatgruppen als zweizählige Liganden zu den oben erwähnten Ketten verbunden.

In den bisher bekannten Silbercarboxylatverbindungen mit den 8-gliedrigen Ringen des Typs (1) wird die lineare Anordnung O—Ag—O durch die Erhöhung der Koordinationszahl auf 3 durch den brückenbindenden,

'härteren' Carboxylatsauerstoff sowie durch die Ag—Ag-Abstossung auf ca 160° verzerrt (Charbonnier, Faure & Loiseleur, 1981). Durch den Einbau des zusätzlichen Liganden Pyridin mit gleichzeitiger Erhöhung der Koordinationszahl auf 4 wird der Winkel O(1)—Ag—O(2) noch weiter auf 141,6 (4)° (I) bzw. 135,5 (5)° (II) verengt. Der Tetraederwinkel wird jedoch nicht erreicht, wie dies für Silbercarboxylatkomplexe mit den 'weichen' Liganden Triphenylphosphin und Benzol der Fall ist (Blues, Drew & Femi-Onadeko, 1977; Hunt, Lee & Amma, 1974).

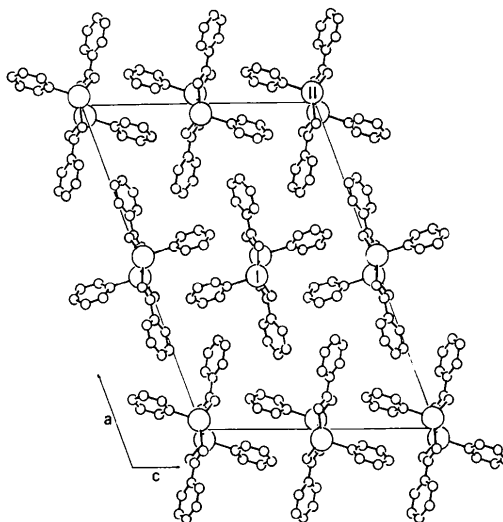


Fig. 1. Projektion der Kristallstruktur von BPAg auf die Ebene ac (Ketten von oben).

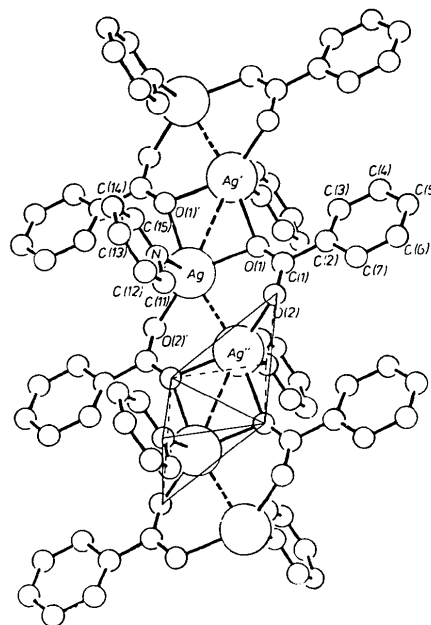


Fig. 2. Ausschnitt aus der Kettenstruktur von BPAg.

Ähnliche Bindungsverhältnisse weist das 1-Methylcytosin-silber(I)-nitrat auf (Kistenmacher, Rossi & Marzilli, 1979): 4-fach koordiniertes Silber(I) mit einem Winkel O—Ag—N im 8-Ring von 136,2° sowie ein brückenbindendes Sauerstoffatom, welches die 8-Ringe zu hochmolekularen Ketten miteinander verknüpft.

Die Ag—O- bzw. Ag—N-Abstände [2,23 (1)–2,53 (1) Å] in BPAg (Tabelle 2) sind erwartungsgemäss länger als die in Silber(I) komplexen mit linearer Ag-Anordnung gefundenen Werte, die dort weniger als 2,20 Å betragen (z.B. Acland & Freeman, 1971; Menchetti, Rossi & Tazzoli, 1970). Besonders lang ist die Bindung Ag—O(1'), welche die Verknüpfung zweier benachbarter 8-Ringe bewirkt.

Die Struktur des (Benzoato)-(pyridin)-iod(I) (Hartl & Hedrich, 1981) besitzt mit der hier beschriebenen Silberverbindung wenig Gemeinsamkeiten, da sie monomer in Form von gestreckten Molekülen (Winkel N—I—O 176,7 bzw. 175,7°) vorliegt und das zentrale I^I die Koordinationszahl 2 betätigt. Diese Unterschiede in den Strukturen sind in den Schwingungsspektren dieser Verbindungen deutlich zu erkennen. Die Bandenlagen im Bereich von 1200–1700 cm⁻¹ lassen darauf schliessen, dass in BPAg beide Carboxylat-Sauerstoffatome zur Koordination herangezogen werden, in der formelanalogen Iod(I)-Verbindung dagegen nur eins (Hedrich, 1977).

Herrn Dr W. Dreissig vom Institut für Kristallographie der Freien Universität Berlin danken wir sehr herzlich für die Durchführung der Messungen am Einkristalldiffraktometer.

Literatur

- ACLAND, C. B. & FREEMAN, H. C. (1971). *Chem. Commun.* pp. 1016–1017.
- BLAKESLEE, A. E. & HOARD, J. L. (1956). *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 3029–3033.
- BLUES, E. T., DREW, M. G. B. & FEMI-ONADEKO, B. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 3965–3967.
- BURNHAM, C. W. (1966). *Am. Mineral.* **51**, 159–164.
- CHARBONNIER, F., FAURE, R. & LOISELEUR, H. (1981). *Rev. Chim. Minér.* **18**(3), 245–253.
- COREY, R. B. & WYCKOFF, R. W. G. (1934). *Z. Kristallogr.* **87**, 264–274.
- DREW, M. G. B., EDWARDS, D. A. & RICHARDS, R. (1973). *Chem. Commun.* pp. 124–125.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOLFFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A 27**, 368–376.
- HAMILTON, W. C. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 609–610.
- HARTL, H. & HEDRICH, M. (1981). *Z. Naturforsch. Teil B*, **36**, 922–928.
- HEDRICH, M. (1977). *Synthese von Iodonium- und Silberverbindungen und deren Untersuchung mit Methoden der Röntgenbeugung und Schwingungsspektroskopie*. Diplomarbeit. Freie Univ. Berlin.
- HUNT, G. W., LEE, T. C. & AMMA, E. L. (1974). *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **10**, 909–913.
- IGNATEVA, E. M. & KHARITONOVA, R. I. (1969). *Ref. Zh. Khim.* Abstr. No. 16V52.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1968). Bd III, S. 202–203, 206–207, 216. Birmingham: Kynoch Press.
- KISTENMACHER, T. J., ROSSI, M. & MARZILLI, L. G. (1979). *Inorg. Chem.* **18**, 240–244.
- MENCHETTI, S., ROSSI, G. & TAZZOLI, V. (1970). *Rend. Ist. Lomb. Sci. Lett. Cl. Sci. Mat. Nat.* **A104**, 309–316.
- MOUNTS, R. D., OGURA, T. & FERNANDO, Q. (1974). *Inorg. Chem.* **13**, 802–805.
- PEARSON, R. G. (1963). *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3533–3539.
- RAO, J. K. M. & VISWAMITRA, M. A. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 1484–1496.
- STEWART, J. M. (1976). The XRAY 76 system. Tech. Rep. TR-446. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.

Acta Cryst. (1983). **C39**, 536–540

Bis(2-amino-2-methyl-1-propanol)bis(*o*-nitrobenzoato-*O*)copper(II), [Cu(C₄H₁₁NO)₂(C₇H₄NO₂)₂]

BY HEIKKI MUHONEN

Department of Chemistry, Division of Inorganic Chemistry, University of Helsinki, SF-00100 Helsinki 10, Finland

(Received 30 June 1982; accepted 5 January 1983)

Abstract. $M_r = 574.1$, orthorhombic, $Pna2_1$, $a = 10.933$ (3), $b = 23.188$ (9), $c = 9.921$ (2) Å, $V = 2529$ (1) Å³, $Z = 4$, $D_m = 1.52$, $D_x = 1.51$ Mg m⁻³, graphite-monochromatized Mo $K\alpha$, $\lambda = 0.7107$ Å, $\mu = 0.96$ mm⁻¹, $F(000) = 1196$, $T = 298$ K, $R = 0.036$, $R_w = 0.041$ for 2141 observed reflections. The coordination geometry around the Cu atom is distorted

octahedral comprising two O atoms from the two monodentate carboxylate groups and the two N atoms from the two aminoalcohol molecules in the equatorial plane, and the two O atoms of the aminoalcohols above and below this plane at distances of 2.423 (4) and 2.479 (4) Å from the Cu. Very different interplanar-angle values exist for the same substituent in the two