

## Die Strukturen der Pyridin-*N*-oxid-Komplexe $ZnJ_2L_2$ , $CdJ_2L$ und $HgCl_2L$ ( $L = C_5H_5NO$ )

Gisela Sawitzki und Hans Georg von Schnering \*

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster,  
D-4400 Münster, Gievenbecker Weg 9

Eingegangen am 13. Mai 1974

$ZnJ_2L_2$  ( $L =$  Pyridin-*N*-oxid,  $C_5H_5NO$ ) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/c$  mit  $a = 14.319 \text{ \AA}$ ,  $b = 13.362 \text{ \AA}$ ,  $c = 8.192 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 102.68^\circ$  und  $Z = 4$  Formeleinheiten. Die Struktur wird aus isolierten Komplexen aufgebaut, in denen Zink tetraedrisch an je zwei Jod- bzw. Sauerstoffatome gebunden ist ( $Zn-J = 2.56$  und  $2.58 \text{ \AA}$ ;  $Zn-O = 1.98$  und  $1.99 \text{ \AA}$ ),  $CdJ_2L$  kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/a$  mit  $a = 13.337 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.002 \text{ \AA}$ ,  $c = 11.153 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 107.87^\circ$  und  $Z = 4$  Formeleinheiten. Die Struktur enthält eindimensional unendliche Ketten, in denen  $[CdJ]$ -Einheiten abwechselnd über je zwei Jod- bzw. Sauerstoffatome verknüpft sind. Jedes Cd-Atom ist fünffach koordiniert, wobei das Koordinationspolyeder weitgehend einer trigonalen Bipyramide entspricht ( $Cd-J = 2.724, 2.834, 2.963 \text{ \AA}$ ;  $Cd-O = 2.275, 2.383 \text{ \AA}$ ).  $HgCl_2L$  kristallisiert triklin in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit  $a = 7.060 \text{ \AA}$ ,  $b = 10.132 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.890 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 105.28^\circ$ ,  $\beta = 117.04^\circ$ ,  $\gamma = 75.35^\circ$  und  $Z = 2$  Formeleinheiten. Hauptmerkmal der Struktur sind gewinkelte Moleküle  $HgCl_2$  ( $Hg-Cl = 2.316$  bzw.  $2.339 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 163^\circ$ ), die durch merklich schwächere Wechselwirkungen untereinander und über  $C_5H_5NO$ -Moleküle vernetzt sind ( $Hg-Cl' = 3.185$  bzw.  $3.318 \text{ \AA}$ ;  $Hg-O = 2.59$  bzw.  $2.60 \text{ \AA}$ ). Insgesamt liegt ein Schichtengitter vor, wobei die Atome Hg, Cl und O einen inneren Bereich bilden, der durch die Pyridinringe eingehüllt wird.

### Structure of the Pyridine-*N*-oxide Complexes $ZnI_2L_2$ , $CdI_2L$ and $HgCl_2L$ ( $L = C_5H_5NO$ )

$ZnI_2L_2$  ( $L =$  pyridine-*N*-oxide,  $C_5H_5NO$ ) crystallizes in the monoclinic space group  $P2_1/c$  with  $a = 14.319 \text{ \AA}$ ,  $b = 13.362 \text{ \AA}$ ,  $c = 8.192 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 102.68^\circ$  and four formula units. The structure consists of discrete monomeric complexes with zinc atoms tetrahedrally bonded to two iodine atoms ( $Zn-I = 2.56$  and  $2.58 \text{ \AA}$ ) and two oxygen atoms ( $Zn-O = 1.98$  and  $1.99 \text{ \AA}$ ).

$CdI_2L$  crystallizes in the monoclinic space group  $P2_1/a$  with  $a = 13.337 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.002 \text{ \AA}$ ,  $c = 11.153 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 107.87^\circ$  and four formula units. The structure is composed of infinite chains with units of  $[CdI]$  alternately bridged through two iodine atoms and two oxygen atoms. The environment of the penta coordinated Cd-atom corresponds largely to a trigonal bipyramid ( $Cd-I = 2.724, 2.834, 2.963 \text{ \AA}$ ;  $Cd-O = 2.275, 2.383 \text{ \AA}$ ).

$HgCl_2L$  crystallizes in the triclinic space group  $P\bar{1}$  with  $a = 7.060 \text{ \AA}$ ,  $b = 10.132 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.890 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 105.28^\circ$ ,  $\beta = 117.04^\circ$ ,  $\gamma = 75.35^\circ$  and two formula units. The main feature of the structure are bent molecules  $HgCl_2$  ( $Hg-Cl = 2.316, 2.339 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 163^\circ$ ) held together in a two-dimensional network by markedly weaker mutual interactions and by  $C_5H_5NO$ -molecules ( $Hg-Cl' = 3.185, 3.318 \text{ \AA}$ ,  $Hg-O = 2.59, 2.60 \text{ \AA}$ ). Generally there is a layer structure with the atoms Hg, Cl and O in the inner region of the layers which is enveloped by pyridinrings.

Die vorliegende Untersuchung wurde von *H. Specker* angeregt. Schon vor einigen Jahren haben *Schmauss* und *Specker*<sup>1)</sup> über die Darstellung und Eigenschaften der Komplexe  $MX_2L_2$ ,  $M_2X_4L_2$ ,  $M_3X_6L_2$  und  $M_4X_8L_2$  ( $M = Zn, Cd, Hg$ ;  $X = \text{Halogen}$ ;  $L = \text{Pyridin-}N\text{-oxid}$ ) ausführlich berichtet und dabei versucht, aus den IR-Spektren Informationen über die Strukturen zu erhalten. Danach sind die Komplexe  $ZnX_2L_2$  mit großer Wahrscheinlichkeit tetraedrisch gebaut. Für die Komplexe mit  $CdX_2$  wurden dagegen (abgesehen vom  $CdX_2L_2$ ) Mehrkernstrukturen mit Halogenbrücken und tetraedrischer Cd-Koordination angenommen.

Die IR-Spektren der Komplexe  $Hg_2X_4(N\text{-Oxid})_2$  werden von verschiedenen Autoren unterschiedlich interpretiert<sup>1-3)</sup>. Für die als tetraedrisch dimer angenommenen Strukturen werden einerseits Halogenbrücken, andererseits *N*-Oxid-Brücken postuliert. Für Halogenbrücken spricht die Solvolysereaktion in Acetonitril<sup>1)</sup>. *Brill* und *Wertz*<sup>4)</sup> vergleichen Raman- und IR-Spektren sowie Kern-Quadrupol-Resonanz-Untersuchungen<sup>5)</sup>. Danach sollte in  $HgCl_2L$ -Komplexen ein annähernd lineares Molekül  $Cl-Hg-Cl$  vorliegen mit Quecksilber in verzerrt oktaedrischer Umgebung und zahlreichen schwachen intermolekularen Wechselwirkungen. Um Klarheit über den Aufbau dieser Komplexe zu erhalten, haben wir die Kristallstrukturen der drei Titel-Komplexe bestimmt. Die Einkristalle wurden uns dankenswerterweise von *H. Specker* und *G. Schmauss* zur Verfügung gestellt.

## 1. Strukturbestimmung, Verfahren

Die Gitterkonstanten wurden aus *Guinier-Simon*-Aufnahmen<sup>6)</sup> ( $Cu_{K\alpha_1}$ , Quarzstandard) mit Ausgleichsrechnung über die  $\sin^2\theta$ -Werte bestimmt. Die Intensitäten wurden aus Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen gewonnen. Bei den Strukturfaktorrechnungen verwendeten wir die Atomformfaktoren nach *Hanson, Herman, Lea* und *Skillman*<sup>7)</sup>. Alle Rechnungen wurden auf der Rechenanlage IBM 360/50 der Universität Münster mit eigenen Programmen durchgeführt<sup>8)</sup>.

1.1.  $ZnJ_2(C_5H_5NO)_2$ : Die Raumgruppe  $P2_1/c$  ergab sich eindeutig aus den systematischen Auslöschungen. Die Intensitäten von 538 Reflexen  $hk0$  bis  $hk3$  wurden aus Weissenberg-Aufnahmen ( $Cu_{K\alpha}$ ) visuell bestimmt. Die Lagen der Zink- und Jod-Atome konnten aus der dreidimensionalen Patterson-Synthese hergeleitet werden. In einer Fourier-Synthese waren die Sauerstoff- und Stickstoffatome eindeutig zu lokalisieren. Die Ringebenen waren durch Anhäufung kaum aufgelöster Elektronendichtemaxima gekennzeichnet. Die Parameter der Kohlenstoffatome wurden auf der Basis üblicher Bindungsabstände berechnet. Die Verfeinerung mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate führte für die Atome Zn, J, N und O zu befriedigenden Standardabweichungen, wenn man die geringe Qualität der beobachteten Daten berücksichtigt.

1) *G. Schmauss* und *H. Specker*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **363**, 113 (1968).

2) *I. S. Ahuja*, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **6**, 879 (1970).

3) *A. J. Pappas, J. F. Villa* und *H. B. Powell*, *Inorg. Chem.* **8**, 550 (1969).

4) *T. B. Brill* und *D. W. Wertz*, *Inorg. Chem.* **9**, 2692 (1970).

5) *T. B. Brill* und *Z. Z. Hugus, Jr.*, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **33**, 371 (1971).

6) *A. Simon*, *J. Appl. Crystallogr.* **3**, 11 (1970).

7) *H. P. Hanson, F. Herman, J. D. Lea* und *S. Skillman*, *Acta Crystallogr.* **17**, 1040 (1964).

8) *R. Mattes, B. Neukäter, K.-F. Tebbe* und *H. G. v. Schnering*, Rechenprogramme für die IBM 360/50, unveröffentlicht.

Das Verhalten der Temperaturfaktoren läßt zudem auf beträchtliche Absorptionsfehler schließen. Da die Struktur als im wesentlichen geklärt angesehen werden kann, haben wir auf weitere Korrekturen verzichtet ( $R = 0.21$ ).

1.2.  $CdJ_2(C_5H_5NO)$ : Die systematischen Auslöschungen führten zur Raumgruppe  $P2_1/a$ . Die Intensitäten von 569 Reflexen  $h0l$  bis  $h3l$  wurden aus integrierten Weissenberg-Aufnahmen ( $Mo_{K\alpha}$ ) visuell bestimmt. Die Positionen der Cd-Atome und J-Atome ergaben sich aus der Patterson-Synthese  $P(uvw)$ . Ihre Verfeinerung senkte den  $R$ -Wert von 0.28 auf 0.12. In diesem Stadium konnten die leicht streuenden Atome des Pyridin- $N$ -oxids in einer  $F$ -Synthese lokalisiert werden. Die Verfeinerung aller Atome ergab schließlich  $R = 0.10$  ( $R' = 0.15$  einschließlich der 122 Reflexe mit  $|F| = 0$ ) bei isotroper und  $R = 0.09$  bei anisotroper Rechnung.

1.3.  $HgCl_2(C_5H_5NO)$ : Die Substanz kristallisiert triklin. Die Intensitäten von 782 Reflexen  $0kl$  bis  $4kl$  wurden aus integrierten Weissenberg-Aufnahmen ( $Cu_{K\alpha}$ ) photometrisch bestimmt. Aus der dreidimensionalen Patterson-Synthese ließ sich ein zentrosymmetrisches Strukturmodell herleiten. Die leicht streuenden Atome konnten über Hg-O-, Hg-N- und Hg-C-Vektoren lokalisiert werden. Die Verfeinerung verlief unbefriedigend. Der  $R$ -Wert konnte nur von anfangs  $R = 0.28$  auf  $R = 0.23$  gesenkt werden. Das Verhalten der Temperaturfaktoren bei der getrennten Behandlung der Reflexe mit  $h = 0, 1, 2, 3, 4$  sowie große  $\Delta F$ -Werte bei Randreflexen ließen auf gerichtete Absorption schließen. Wir führten eine Absorptionskorrektur nach *Coppens, Leiserowitz* und *Rabinovich*<sup>9)</sup> durch. Der annähernd quaderförmige Kristall hatte die Abmessungen  $0.072 \times 0.18 \times 0.41$  mm<sup>3</sup>. Verwendung eines triklin flächenzentrierten Systems ließ eine einfache Indizierung der Kristallflächen zu. Mit  $\mu = 408$  cm<sup>-1</sup> ergaben sich Korrekturfaktoren zwischen 0.02 und 0.17.

Nach vier Verfeinerungszyklen (Ortsparameter und isotrope Temperaturfaktoren; Methode der kleinsten Fehlerquadrate) betrug der  $R$ -Wert 0.125. Einführung anisotroper Temperaturfaktoren für Hg und Cl und deren Verfeinerung ergab  $R = 0.118$  ( $R' = 0.137$  einschließlich der 60 Reflexe mit  $|F| = 0$ ).

## 2. Ergebnisse und Diskussion

2.1.  $ZnJ_2(C_5H_5NO)_2$  kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/c-C_{2h}^5$  mit  $a = 14.319$  (6) Å,  $b = 13.362$  (3) Å,  $c = 8.192$  (4) Å,  $\beta = 102.68$  (5)° und 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Alle Atome besetzen die allgemeine Punktlage 4(e) mit den in Tab. 1 angegebenen Parametern.

Die Struktur wird aus isolierten Molekülen  $ZnJ_2L_2$  (Abb. 1) aufgebaut, in denen das Zinkatom tetraedrisch an je zwei Jodatome<sup>1</sup> und zwei Sauerstoffatome gebunden ist. Die Bindungsabstände Zn-J = 2.56 bzw. 2.58 Å und Zn-O = 1.98 bzw. 1.99 Å entsprechen der Erfahrung (vgl. Tab. 2). So wurden z. B. in der Struktur von  $KZnJ_3 \cdot 2H_2O$ <sup>10)</sup> die Abstände Zn-J = 2.53, 2.58, 2.59 Å und Zn-O = 2.07 Å gefunden. Analoges gilt für die Bindungswinkel, die im Mittel 109.5° betragen, jedoch im einzelnen signifikante Abweichungen vom Mittelwert zeigen. Die Bindungswinkel Zn-O-N

<sup>9)</sup> P. Coppens, L. Leiserowitz und D. Rabinovich, Acta Crystallogr. 18, 1035 (1965).

<sup>10)</sup> R. Holinski und B. Brehler, Acta Crystallogr. B 26, 1915 (1970).

Tab. 1.  $ZnJ_2(C_5H_5NO)_2$ ; Parameter (Standardabweichungen)

Atom	x	y	z	B [ $\text{\AA}^2$ ]
J(1)	0.7112(8)	0.0310(9)	0.1193(21)	2.3
J(2)	0.1956(5)	0.1198(6)	0.3922(15)	2.3
Zn	0.7331(9)	0.0350(12)	0.4373(20)	2.3
O(1)	0.8240(6)	0.3520(7)	-0.0190(16)	2.3
O(2)	0.6050(6)	0.4390(7)	0.9860(14)	2.3
N(1)	0.8910(6)	0.3550(7)	0.1350(17)	2.3
N(2)	0.5590(6)	0.1360(8)	0.4130(17)	2.3

Berechnete Parameter der C-Atome (x;y;z):

C1 (0.84; 0.36; 0.27); C2 (0.90; 0.36; 0.42); C3 (0.01; 0.36; 0.44); C4 (0.04; 0.36; 0.31); C5 (0.98; 0.36; 0.16); C6 (0.46; 0.11; 0.38); C7 (0.41; 0.20; 0.32); C8 (0.45; 0.29; 0.30); C9 0.54; 0.31; 0.32); C10 (0.59; 0.23; 0.38).

C 100/76, Tab 1 u 2

Tab. 3.  $CdJ_2(C_5H_5NO)$ ; Parameter (Standardabweichungen)

Atom	x	y	z	B [ $\text{\AA}^2$ ]
J(1)	0.1402(3)	-0.0552(10)	0.9559(4)	2.50(9)
J(2)	0.1913(3)	0.2807(11)	0.3115(3)	2.33(9)
Cd	0.0517(3)	0.2526(12)	0.0755(4)	2.36(9)
O	0.530(3)	0.050(10)	0.907(4)	3.23(93)
N	0.524(4)	0.114(11)	0.797(5)	3.0(1.1)
C(1)	0.598(5)	0.062(15)	0.748(6)	3.0(1.4)
C(2)	0.604(4)	0.127(12)	0.630(4)	0.9(1.4)
C(3)	0.521(6)	0.726(17)	0.554(6)	4.2(1.3)
C(4)	0.451(4)	0.298(13)	0.611(5)	1.6(1.4)
C(5)	0.435(5)	0.227(15)	0.731(5)	2.7(1.4)

Anisotrope Temperaturfaktoren (Standardabweichungen)  $B_{ij} \cdot 10^4$

Atom	$B_{11}$	$B_{22}$	$B_{33}$	$B_{12}$	$B_{13}$	$B_{23}$
J(1)	30(2)	98(24)	69(4)	8(8)	15(2)	-15(9)
J(2)	38(2)	150(25)	38(3)	18(8)	-5(2)	-4(8)
Cd	44(3)	99(26)	42(3)	15(9)	3(2)	10(10)

Berechnete Parameter für H-Atome (x; y; z):

H1 (0.657; -0.033; 0.803); H2 (0.668; 0.089; 0.595); H3 (0.519; 0.269; 0.461); H4 (0.391; 0.393; 0.555); H5 (0.371; 0.265; 0.756).

C 100/76, Tab 3 u 4

Tab. 2.  $ZnJ_2(C_5H_5NO)_2$ ; Interatomare Abstände  $|R|$  und Bindungswinkel (Standardabweichungen)

Bindungsabstände		Bindungswinkel	
Zn - J(1)	2.58(5)	J(1) - Zn - J(2)	118.7(1.4) <sup>0</sup>
- J(2)	2.58(5)	- Zn - O(1)	97.3(3.3) <sup>0</sup>
- O(1)	1.98(11)	- Zn - O(2)	107.3(3.5) <sup>0</sup>
- O(2)	1.99(12)	J(2) - Zn - O(1)	110.5(3.7) <sup>0</sup>
N(1) - O(1)	1.40(15)	- Zn - O(2)	107.7(3.5) <sup>0</sup>
N(2) - O(2)	1.28(15)	O(1) - Zn - O(2)	115.4(4.5) <sup>0</sup>
		Zn - O(1) - N(1)	115(8) <sup>0</sup>
		- O(2) - N(2)	117(8) <sup>0</sup>

Tetraederkanten

J(1) - J(2)	4.45(3)
- O(1)	3.43(11)
- O(2)	3.67(11)
J(2) - O(1)	3.76(11)
- O(2)	3.70(11)
O(1) - O(2)	3.35(14)

Tab. 4.  $CdJ_2(C_5H_5NO)$ ; Interatomare Abstände und Bindungswinkel (Standardabweichungen)

Bindungsabstände		Polyederkanten	
Cd - J(1)	2.834(7)	O - O	2.53(10)
- J(1)	2.963(9)	- J(1)	3.81(7); 3.74(7);
- J(2)	2.724(5)		4.15(6); 4.19(4)
- O	2.383(6)	- J(2)	3.71(5); 4.52(4)
- O	2.275(5)	J(1) - J(1)	4.221(9)
N - O	1.29(7)	- J(2)	4.478(7); 4.780(7)
N - C(1)	1.32(10)		
- C(5)	1.46(9)	<b>Cd-Cd-Abstände</b>	
C(1) - C(2)	1.42(9)	Cd-Cd 3.91(2); 3.98(2)	
C(2) - C(3)	1.36(10)		
C(3) - C(4)	1.37(11)		
C(4) - C(5)	1.40(9)		

Bindungswinkel

J(1) - Cd - O	157.8(1.1) <sup>0</sup>	Cd - J(1) - Cd	86.8(0.3) <sup>0</sup>
J(2) - Cd - O	129.2(1.3) <sup>0</sup>	- O - Cd	114.0(2.0) <sup>0</sup>
J(1) - Cd - J(2)	118.5(0.3) <sup>0</sup>	- O - N	122(5) <sup>0</sup>
- Cd - O	108.0(1.1) <sup>0</sup>	- O - N	119(4) <sup>0</sup>
- Cd - J(1)	93.2(0.3) <sup>0</sup>	O - N - C(1)	118(6) <sup>0</sup>
- Cd - O	92.0(1.5) <sup>0</sup>	- N - C(5)	123(6) <sup>0</sup>
- Cd - J(2)	104.0(0.3) <sup>0</sup>	C(1) - N - C(5)	119(6) <sup>0</sup>
- Cd - O	91.0(1.2) <sup>0</sup>	N - C(5) - C(4)	113(6) <sup>0</sup>
J(2) - Cd - O	93.1(0.9) <sup>0</sup>	C(4) - C(3) - C(2)	116(6) <sup>0</sup>
O - Cd - O	66.0(2.0) <sup>0</sup>	C(3) - C(2) - C(1)	118(6) <sup>0</sup>
		N - C(1) - C(2)	124(7) <sup>0</sup>
		C(5) - C(4) - C(3)	125(8) <sup>0</sup>

bringen im Mittel 116°. Abb. 1 läßt die Packung der Moleküle gut erkennen. Im übrigen ist die Struktur von  $ZnJ_2(C_5H_5NO)_2$  derjenigen von  $ZnCl_2(2,6\text{-Lutidin-}N\text{-oxid})_2$  direkt vergleichbar.

2.2.  $CdJ_2(C_5H_5NO)$  kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/a-C_{2h}^5$  mit  $a = 13.337(6) \text{ \AA}$ ,  $b = 7.002(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 11.153(4) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 107.87(4)^\circ$  und 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Alle Atome besetzen die Punktlage 4 (e) mit den in Tab. 3 angegebenen Parametern. Tab. 4 gibt eine Zusammenstellung der Atomabstände und Bindungswinkel.

11) R. S. Sager und W. H. Watson, Inorg. Chem. 7, 1358 (1968).

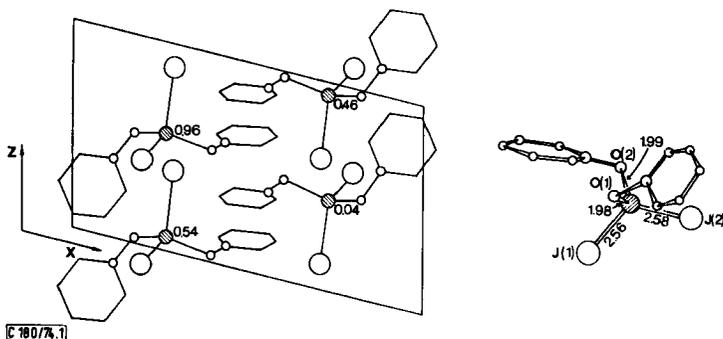


Abb. 1.  $ZnJ_2L_2$ ; links: Projektion der Atomschwerpunkte längs [010]; die relativen Höhen der Zn-Atome sind angegeben; rechts:  $ZnJ_2L_2$ -Komplex mit der Benennung der Atome; die wichtigsten Bindungsabstände sind eingetragen

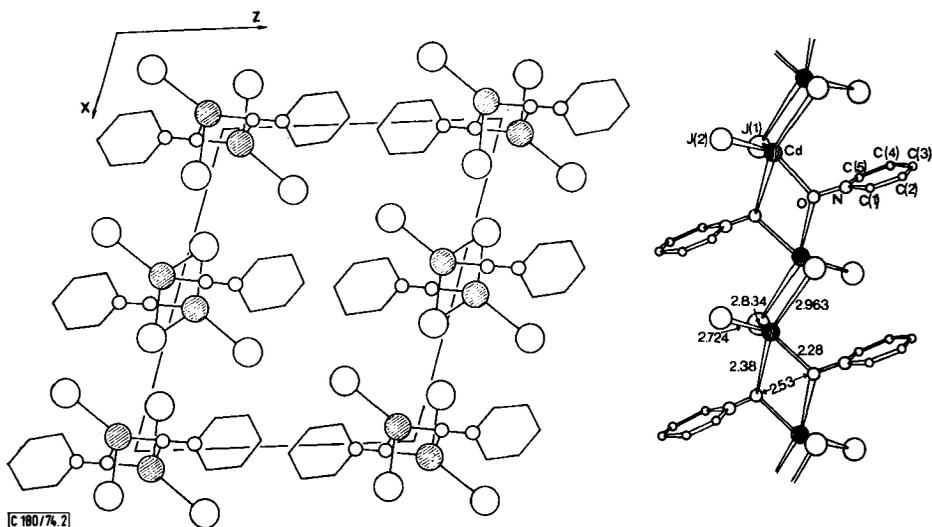


Abb. 2.  $CdJ_2L$ ; links: Projektion der Atomschwerpunkte in Kettenrichtung [010]; rechts: Perspektivische Darstellung eines Teils einer  $CdJ_2L$ -Kette; die Benennung der Atome ist angegeben. Die wichtigsten interatomaren Abstände sind eingetragen

Die Struktur enthält eindimensional unendliche Ketten miteinander verknüpfter Koordinationspolyeder, in denen jedes Cd-Atom an drei J- und zwei O-Atome gebunden ist. Diese Ketten erstrecken sich längs [010], wobei J-Brücken und O-Brücken einander abwechseln. Die Atome J(2) wirken als endständige Liganden. Der Abstand  $Cd-J(2) = 2,72 \text{ \AA}$  ist dementsprechend kleiner als die Abstände zu den verbrückenden J(1)-Atomen. Für diese ist  $Cd-J(1) = 2,83$  bzw.  $2,96 \text{ \AA}$ . Die Abstände zu den verbrückenden O-Atomen betragen  $2,28 \text{ \AA}$  bzw.  $2,38 \text{ \AA}$  (vgl. Tab. 4 und Abb. 2). Die Bindungslängen  $d(Cd-J)$  sind gegenüber denjenigen in  $CdJ_2$  ( $2,99 \text{ \AA}$ ) verkürzt, während die Abstände  $d(Cd-O)$  denen des Cadmiumoxids  $CdO$  entsprechen ( $2,35 \text{ \AA}$ ). Um die Sonderstellung des deutlich fester gebundenen endständigen J(2)-Atoms

hervorzuheben, kann man die Struktur auch als eine Verknüpfung von (CdJ)-Einheiten beschreiben. Einige bemerkenswerte Einzelheiten finden sich im Bereich der Cd—O-Verknüpfung. So bilden je zwei Cd-Atome und zwei O-Atome einen Vierring, in dem die Winkel an den Cd-Atomen ( $66^\circ$ ) erheblich kleiner sind als die Winkel an den O-Atomen ( $114^\circ$ ). In den analogen Cd-J-Vierringen liegen dagegen alle Winkel bei  $90^\circ$ . Die Flächennormale des Cd-O-Vierrings bildet mit den Flächennormalen der zugehörigen Pyridinringe nahezu rechte Winkel ( $83^\circ$ ). Sehr kurz ist mit  $2.53 \text{ \AA}$  der Abstand zwischen den beiden O-Atomen des Vierrings. Da die Winkel Cd—O—N wie in allen anderen Pyridin-*N*-oxid-Komplexen nahe bei  $120^\circ$  liegen, könnte man  $sp^2$ -Hybridisierung der Sauerstofforbitale diskutieren. Damit würde die Elektronendichte längs der O-O-Verbindungsline verringert und der kurze O-O-Kontakt verständlich.

Die kürzesten Abstände zwischen nicht gebundenen Atomen liegen im Bereich der van-der-Waals-Abstände. So ist z. B. der kürzeste H-H-Abstand zwischen zwei Ketten  $2.7 \text{ \AA}$ , und die kürzesten Kontakte H-J liegen bei  $3.2 \text{ \AA}$ .

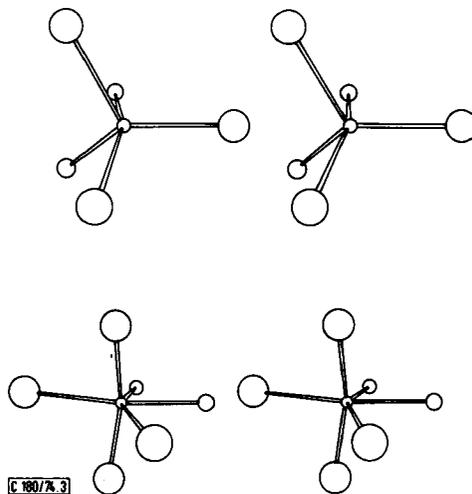


Abb. 3. Stereopaare der Koordinationspolyeder um Cadmium im Komplex  $CdJ_2L$  (oben) und um Quecksilber im Komplex  $HgCl_2L$  (unten). [ORTEP-Zeichnung, C. K. Johnson (1971) ORTEP ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge Tennessee, Version ORTEPII (1971)]

Aufgrund der Bindungswinkel läßt sich mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate zeigen, daß das Koordinationspolyeder um Cadmium weitgehend einer trigonalen Bipyramide entspricht (Abb. 3). Die Sauerstoffatome sind dabei *cis*-ständig angeordnet; eines besetzt die Spitze der Bipyramide. Das endständige J(2)-Atom liegt in der Äquatorialebene.

Der Komplex  $CuCl_2(C_5H_5NO)^{12,13}$  ist dem hier untersuchten Komplex weitgehend analog. Allerdings differieren im Cu-Komplex die Cu—Cl-Abstände um  $0.33 \text{ \AA}$ , was sicher mit dem spezifischen Koordinationsverhalten des  $Cu^{II}$  zu tun hat. (Cu—Cl =

<sup>12)</sup> R. S. Sager, R. J. Williams und W. H. Watson, *Inorg. Chem.* **6**, 951 (1967).

<sup>13)</sup> R. S. Sager, R. J. Williams und W. H. Watson, *Inorg. Chem.* **8**, 694 (1969).

2.206, 2.217, 2.836 Å). Das Koordinationspolyeder um Cu wird von den Autoren<sup>12,13)</sup> als quadratisch-pyramidal beschrieben. Der kurze O-O-Abstand im Cu-O-Vierring beträgt hier 2.37 Å.

2.3.  $HgCl_2(C_5H_5NO)$  kristallisiert triklin in der Raumgruppe  $P\bar{1}-C_1^1$  mit  $a = 7.060$  (9) Å,  $b = 10.132$  (13) Å,  $c = 6.890$  (9) Å,  $\alpha = 105.28$  (4)°,  $\beta = 117.04$  (5)°,  $\gamma = 75.35$  (6)° und 2 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Alle Atome besetzen die allgemeine Lage 2(i) mit den in Tab. 5 angegebenen Parametern. Die interatomaren Abstände und Bindungswinkel sind in Tab. 6 zusammengestellt.

Tab. 5.  $HgCl_2(C_5H_5NO)$ ; Parameter (Standardabweichungen)

Atom	x	y	z	B.R.
Hg	0.8248(6)	0.0067(3)	0.6723(4)	3.38(4)
Cl(1)	0.6470(30)	0.8205(14)	0.4567(21)	3.25(30)
Cl(2)	0.9460(35)	0.1965(16)	0.9483(24)	4.01(35)
O	0.197(8)	0.908(3)	0.661(6)	3.3(8)
N	0.288(9)	0.790(4)	0.696(6)	2.6(9)
C(1)	0.491(12)	0.777(6)	0.857(9)	3.4(1.3)
C(2)	0.584(13)	0.642(6)	0.900(10)	3.8(1.4)
C(3)	0.491(14)	0.527(7)	0.760(10)	4.5(1.6)
C(4)	0.291(13)	0.541(6)	0.589(9)	3.8(1.4)
C(5)	0.192(12)	0.680(6)	0.559(9)	3.6(1.3)

Anisotrope Temperaturfaktoren (Standardabweichungen)  $B_{ij} \cdot 10^4$ 

Atom	$B_{11}$	$B_{22}$	$B_{33}$	$B_{12}$	$B_{13}$	$B_{23}$
Hg	229(17)	101(2)	200(6)	-52(4)	95(7)	15(29)
Cl1	152(79)	91(16)	204(40)	-78(30)	101(47)	-14(20)
Cl2	296(86)	122(18)	223(46)	-79(34)	166(53)	-13(23)

Berechnete Parameter für N-Atome (x; y; z):

N1 (0.568; 0.066; 0.952); N2 (0.740; 0.627; 1.035);  
 N3 (0.572; 0.423; 0.784); N4 (0.217; 0.451; 0.489);  
 N5 (0.035; 0.495; 0.423).

C 300/2h, h=6h0

Tab. 6.  $HgCl_2(C_5H_5NO)$ ; Interatomare Abstände und Bindungswinkel (Standardabweichungen)

Bindungsabstände		Polyederkanten	
Hg - Cl(1)	2.316(16); 3.185(18)	O - O	3.17
- Cl(2)	2.339(15); 3.318(17)	- Cl(1)	3.60(6); 3.74(6)
- O	2.59(5); 2.60(5)	- Cl(2)	3.63(5); 3.75(4)
O - N	1.24(6)	Cl(1) - Cl(1)	3.75(3)
N - C(1)	1.34(8)	- Cl(2)	3.81(2); 3.85(1)
- C(5)	1.36(7)	Cl(2) - Cl(2)	4.05(4)
C(2) - C(1)	1.41(8)	Hg-Hg-Anordnung	
- C(3)	1.39(9)	Hg - Hg	4.066(8); 4.096(10); 4.115(9)
C(4) - C(3)	1.37(9)	Hg-Hg-Hg	125.9°; 118.6°; 115.2(2)°
- C(5)	1.43(8)		
Bindungswinkel			
Cl(1) - Hg - Cl(2)	163.1(0.9)°	Hg - O - Hg	104.5(1.3)°
- Hg - Cl(1)	84.4(0.5)°	- Cl(1)-Hg	95.4(0.4)°
- Hg - Cl(2)	83.1(0.5)°	- Cl(2)-Hg	90.2(0.4)°
- Hg - O	98.9(1.0)°	N - O - Hg	120(4)°
Cl(2) - Hg - O	94.2(1.0)°	- O - Hg	122(5)°
- Hg - Cl(2)	89.8(0.5)°	O - N - C(1)	117(5)°
- Hg - Cl(1)	87.1(0.6)°	- N - C(5)	119(4)°
- Hg - O	94.4(1.0)°	C(1) - N - C(5)	123(5)°
- Hg - O	99.2(1.0)°	N - C(1) - C(2)	116(4)°
Cl(1) - Hg - O	158.5(1.1)°	C(1) - C(2) - C(3)	121(5)°
- Hg - O	83.0(1.1)°	C(3) - C(4) - C(5)	115(4)°
Cl(2) - Hg - O	151.8(1.1)°	C(4) - C(5) - N	127(5)°
- Hg - O	77.2(1.1)°	C(2) - C(3) - C(4)	121(6)°
O - Hg - O	75.6(1.3)°		

$HgCl_2(C_5H_5NO)$  bildet ein Schichtengitter. Wie in zahlreichen anderen Komplexen des Quecksilberdichlorids<sup>14-17)</sup> lassen sich auch hier noch deutlich  $HgCl_2$ -Moleküle erkennen — ein weiteres Beispiel für die Bevorzugung der Koordinationszahl 2 (vgl. *Grdenić*<sup>18)</sup>). Die molekulare Einheit Cl—Hg—Cl ist gewinkelt (163°); die Bindungsabstände  $d(Hg-Cl) = 2.32$  bzw. 2.34 Å sind etwas länger als im Dichlorid  $HgCl_2$ . Die Koordination des Hg-Atoms wird durch zwei Cl-Atome benachbarter  $HgCl_2$ -Moleküle und durch zwei O-Atome der Liganden Pyridin-N-oxid zu einem stark verzerrten Oktaeder ergänzt (vgl. Abb. 3). Die Abstände zu diesen zusätzlichen Liganden sind allerdings beträchtlich größer als übliche Bindungslängen, nämlich

14) R. J. Majeste und L. M. Trefonas, *Inorg. Chem.* **11**, 1834 (1972).

15) A. T. McPhail und G. A. Sim, *J. C. S. Chem. Commun.* **1966**, 21.

16) F. Genet und J. C. Leguen, *Acta Crystallogr.* **B 25**, 2029 (1969).

17) P. Biscarini, L. Fusina, G. D. Nivellini, A. Mangia und G. Pelizzi, *J. C. S. Dalton* **1973**, 159.

18) D. Grdenić, *Quart. Rev. [London]* **19**, 303 (1965).

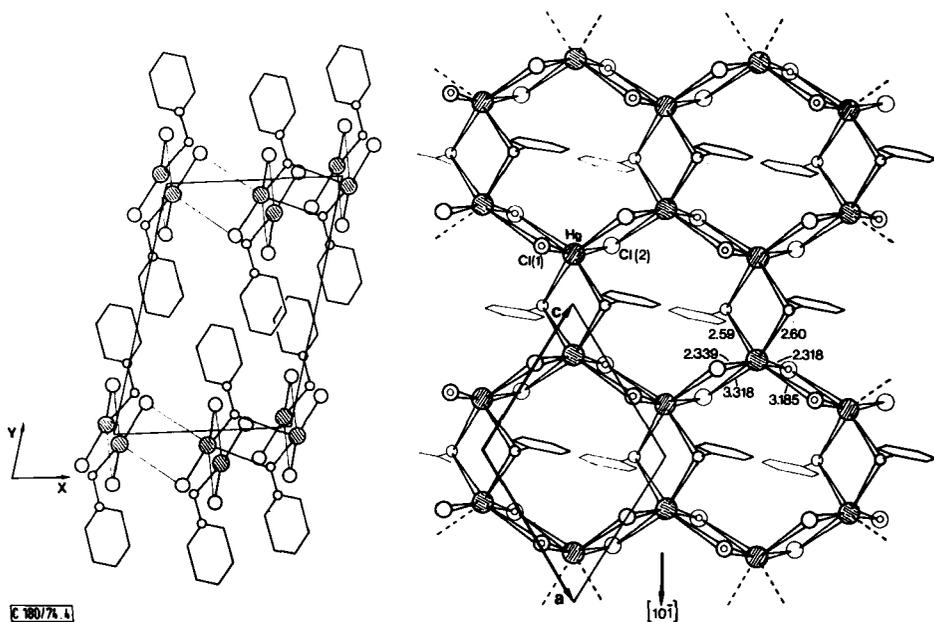


Abb. 4.  $\text{HgCl}_2\text{L}$ ; links: Projektion der Atomschwerpunkte orthogonal zur Ebene (001); man erkennt die Ausbildung der Schichtpakete parallel (010); rechts: Ausschnitt eines Schichtpakets. Der Verlauf von *a*-Achse und *c*-Achse ist eingezeichnet; die strukturelle Äquivalenz dieser beiden Richtungen ist deutlich zu erkennen. Unterschiedlich schraffierte Hg-Atome liegen oberhalb bzw. unterhalb der ausgleichenden Ebene. Die wichtigsten Bindungsabstände sind eingetragen

$\text{Hg}-\text{Cl} = 3.18$  bzw.  $3.32 \text{ \AA}$  und  $\text{Hg}-\text{O} = 2.59$  bzw.  $2.60 \text{ \AA}$ . Die weiteren  $\text{Hg}-\text{Cl}$ -Kontakte entsprechen eher der Summe von van-der-Waals-Radien ( $3.30 \text{ \AA}$ ) als den Bindungsabständen z. B. in  $\text{HgCl}_2$  ( $2.25 \text{ \AA}$ ). Die  $\text{Hg}-\text{O}$ -Abstände sind deutlich länger als die Abstände in  $\text{HgO}$  ( $2.03 \text{ \AA}$ ; KZ = 2) und auch länger als z. B. in  $[\text{Hg}(\text{C}_5\text{H}_5\text{NO})_6](\text{ClO}_4)_2$ <sup>19)</sup> ( $2.35 \text{ \AA}$ ; KZ = 6), jedoch kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien ( $2.90 \text{ \AA}$ ). In Abb. 4 ist die Projektion der Struktur auf (001) sowie ein Ausschnitt einer Schicht parallel (010) dargestellt. Man erkennt, daß die molekularen  $\text{HgCl}_2$ -Einheiten einerseits durch die Cl-Atome benachbarter  $\text{HgCl}_2$ -Moleküle zu eindimensional unendlichen Ketten verknüpft sind und diese durch die brückenbildenden O-Atome des Pyridin-*N*-oxids vernetzt werden. Dadurch bildet sich eine sechszählige Wabenstruktur, deren Regelmäßigkeit am besten an den Hg-Hg-Abständen ( $4.066$  bis  $4.115 \text{ \AA}$ ) und den Winkeln ( $\text{Hg}-\text{Hg}-\text{Hg}$ ) =  $115.2^\circ$ ,  $118.6^\circ$  und  $125.9^\circ$  zu beurteilen ist. Auch in dieser Struktur ist der aus je zwei Hg-Atomen und zwei O-Atomen gebildete Vierring eben; seine Flächennormale bildet mit denjenigen der zugehörigen Pyridinringe Winkel von  $85^\circ\text{C}$ . Der O-O-Abstand ist mit  $3.17 \text{ \AA}$  beträchtlich größer als im  $\text{CdJ}_2$ -Komplex (vgl. oben). Die kürzesten H-Cl-Kontakte liegen innerhalb der Schichten bei  $2.80 \text{ \AA}$  und zwischen Schichten bei  $2.74 \text{ \AA}$ .

<sup>19)</sup> D. L. Kepert, D. Taylor und A. H. White, J. C. S. Dalton 1973, 670.

### 3. Zur Zwillingsbildung bei Kristallen von $\text{HgCl}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{NO})$

Die kristalline Substanz besteht aus unterschiedlichen Spezies. Sehr dünne Blättchen und Stäbchen mit deutlicher Strukturierung in der Längsrichtung erwiesen sich als praktisch polykristalline Agglomerate. Quaderförmige Bruchstücke waren lediglich verzwilligt. Man kann zeigen, daß diese starke Neigung zur Zwillingsbildung mit strukturellen Einzelheiten zusammenhängt. Die Zwillingsbildung erfolgt stets so, daß Hauptkristall (HK) und Zwillingskristall (ZK) die Ebene (010) gemeinsam haben. Diese Ebene ist die ausgleichende Ebene der oben beschriebenen Schichten der Struktur. In Abb. 4 ist ein Ausschnitt einer solchen Schicht dargestellt. Die Hg-Atome liegen um  $0.06 \text{ \AA}$  oberhalb bzw. unterhalb der ausgleichenden Ebene, was durch eine unterschiedliche Schraffur angedeutet ist. Wie man sieht, sind die Translationen längs der *a*-Achse und längs der *c*-Achse strukturell nahezu gleich; lediglich die Pyridinringe sind etwas unterschiedlich orientiert. Die Zwillingsachse ist  $[10\bar{1}]$ ; sie ist innerhalb der Fehlergrenzen Flächennormale zur Ebene (212) und überführt bei Drehung um  $180^\circ$  HK in ZK. Bei dieser Operation wird die Packungsfolge der Schichtpakete geändert, was kristallchemisch sicher kein großer Eingriff ist, da die Wechselwirkungen zwischen den Schichtpaketen ohnehin schwach sind. Wie die Struktur in derjenigen Schicht ist, die dann sowohl zu HK als auch zu ZK gehört, kann natürlich nicht entschieden werden. Bemerkenswert ist aber, daß bei einer Drehung um die Zwillingsachse die Atome zwar nicht in symmetrieäquivalente jedoch praktisch in strukturäquivalente Positionen übergeführt wurden (vgl. Abb. 4). Das Bauprinzip in den durch stärkere Bindungskräfte vernetzten Schichten wird also bei der Zwillingsbildung ebenfalls kaum verändert. Lediglich durch die unterschiedliche Orientierung der Pyridinringe treten im Bereich der Nahtstelle an einigen Stellen verkürzte H-Cl-Kontakte von etwa  $2.6 \text{ \AA}$  auf.

Wir möchten Herrn Professor *H. Specker*, Universität Bochum, auch an dieser Stelle für die Anregung zu dieser Untersuchung und für die Überlassung der Kristalle danken. Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für ihre Unterstützung.

[180/74]