

**Zum Koordinationsverhalten von
Quecksilber(II)-Salzen unter dem Einfluss
organischer Donorliganden**

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität zu Köln

vorgelegt von

Matthias Nolte
aus Duisburg

Köln 2004

Berichtersteller:

Prof. Dr. Gerd Meyer

Prof. Dr. Uwe Ruschewitz

Tag der mündlichen Prüfung:

31.01.2005

Die experimentellen Untersuchungen für die vorliegende Arbeit wurden im
Zeitraum von
Juli 2003 bis Oktober 2004 am
Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln
unter Anleitung von Prof. Dr. Gerd Meyer durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. Gerd Meyer danke ich herzlich für die Möglichkeit diese Arbeit zu schreiben. Darüber hinaus danke ich ihm für seine Unterstützung und sein stetes Interesse an dieser Arbeit.

Kurzzusammenfassung

Im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit stehen Untersuchungen zum Koordinationsverhalten unterschiedlicher Quecksilber(II)-Salze unter dem Einfluss organischer σ -Donorliganden. Neben reinen Stickstoff-Liganden finden auch N-/S- bzw. N-/O-Moleküle Verwendung. Mit dem Eintreten der Liganden in die Koordinationssphäre von Hg^{2+} gehen Veränderungen der Bindungslängen und -winkel sowie Änderungen der Koordinationspolyeder einher. $[(\text{HgCl}_2)_2(\text{Ddcp})](\text{CH}_3\text{CN})$ ist charakterisiert durch die Verbrückung von zwei HgCl_2 -Einheiten durch ein Ddcp-Molekül. $[\text{HgBr}_2(\text{Ptz})]_2 \cdot \text{HgBr}_2$ ist aus 1-D-Ketten von $[\text{HgBr}_2(\text{Ptz})]$ -Paaren und nicht koordinierten HgBr_2 -Hanteln aufgebaut. Im Gegensatz zu dem über Chlorid-Ionen verbrückten Polymer $[\text{Hg}(\text{Btz})\text{Cl}_2]$ mit trigonal-bipyramidaler Quecksilberumgebung ist Hg^{2+} in $[\text{HgX}_2(\text{Btz})_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) tetraedrisch koordiniert. Die gleiche Koordination liegt in $[\text{HgBr}_2(\text{Ddcp})]$ und $[\text{HgI}_2(\text{Ddcp})]$ vor. Während die HgBr_2 -Einheiten zu Ketten verbunden sind, liegen in der Iodid-Verbindung Monomere vor. Hg^{2+} ist in $[\text{HgCl}_2(\text{Phen})]$ von zwei Phenanthrolin-Molekülen und den beiden Chlorid-Ionen nahezu äquidistant oktaedrisch umgeben. In $[\text{HgCl}(\text{TeaH}_2)]$ induziert der Tripod-Ligand ein trigonal-bipyramidales Koordinationspolyeder, wobei ein Chlorid-Ion aus der Koordinationssphäre von Hg^{2+} verdrängt worden ist. In $[\text{HgBr}(\text{Thp})](\text{H}_2\text{O})$ ist ebenfalls ein Bromid-Ion durch ein Heteroatom ersetzt. In $[\text{Hg}(\text{PzH})_2](\text{HgCl}_3)$ liegen HgCl_3^- -Anionen neben einem von zwei neutralen Pyrazol-Molekülen umgebenen Hg^{2+} vor. Trotz zunehmender Donorstärke der Liganden in $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2(\text{Thp})(\text{OH}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2(\text{Ddcp})]$, $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2(\text{PipH}_2)]$ und $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2(\text{Phen})]$ ist ihr Einfluss auf die linearen $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ -Einheiten nur gering. Während in $[\text{Hg}(\text{SCN})_2(\text{PipH}_2)]$ und $[\text{Hg}(\text{SCN})(\text{Tz})]$ die Thiocyanat-Gruppen über ihr Schwefel-Atom an Hg^{2+} koordinieren, verbrücken sie in $[\text{Hg}(\text{SCN})_2(\text{Ddcp})_2]$ zwei Koordinationseinheiten zu Dimeren. Mit schwach koordinierenden Nitrat-Gruppen ist Hg^{2+} in der Kettenstruktur von $[\text{Hg}(\text{Ddcp})(\text{NO}_3)_2](\text{H}_2\text{O})$ überkappt trigonal-prismatisch umgeben. In $[\text{Hg}(\text{Phen})(\text{NO}_3)_2]$ liegt eine verzerrt dodekaedrische Koordination vor. In $[\text{Hg}(\text{Tz})(\text{ClO}_4)]_2(\text{TzH})$ sind zwei Metall-Ionen durch zwei Triazol- und ein Triazol-Molekül zu Dimeren verbrückt. In $[\text{Hg}(\text{Thia})_2(\text{ClO}_4)_2]$ liegen über die Perchlorat-Gruppen zu Ketten verknüpfte Koordinationseinheiten vor. Bei der Umsetzung von Benzothiazol und Morpholin mit einem Quecksilber(II)-Salz kommt es zur Ausbildung von $[\text{Hg}(\text{SC}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O})_2]$. Die Mercaptogruppe ist ein derart starker Donor, dass sie die Anionen aller eingesetzten Quecksilber(II)-Salze aus der Koordinationssphäre von Hg^{2+} verdrängt.

Abstract

The present thesis focuses on the investigation of coordination patterns of different salts of divalent mercury under the influence of organic σ -donor ligands. In addition to N-donor ligands also ligands with sulphur or oxygen-heteroatoms are used. The influence of ligands in coordination sphere of Hg^{2+} causes changes in the bond lengths and bond angles and also in the coordination polyhedron. $[(\text{HgCl}_2)_2(\text{Ddcp})](\text{CH}_3\text{CN})$ can be described by bridging of two HgCl_2 -units by a Ddcp-molecule. $[\text{HgBr}_2(\text{Ptz})]_2 \cdot \text{HgBr}_2$ is built up by 1-D-chains of $[\text{HgBr}_2(\text{Ptz})]$ -pairs and uncoordinated HgBr_2 -dumb-bells. In contrast to the chlorine-bridged polymer $[\text{Hg}(\text{Btz})\text{Cl}_2]$ containing Hg^{2+} with trigonal-bipyramidal coordination, the environment of Hg^{2+} in $[\text{HgX}_2(\text{Btz})_2]$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) is tetrahedral. The same coordination pattern is realised in $[\text{HgBr}_2(\text{Ddcp})]$ and $[\text{HgI}_2(\text{Ddcp})]$, where the HgBr_2 -units are connected by Ddcp-molecules to form chains whereas in the iodide compound isolated monomer units are formed. In $[\text{HgCl}_2(\text{Phen})]$ Hg^{2+} is surrounded by two phenanthroline molecules and two chloride ions with only slight deviations from a symmetrical octahedral coordination sphere. The trigonal-bipyramidal coordination polyhedron in $[\text{HgCl}(\text{TeaH}_2)]$ is induced by the tripod ligand, replacing one chloride ion in the coordination sphere of Hg^{2+} . Also in $[\text{HgBr}(\text{Thp})](\text{H}_2\text{O})$ one bromide ion has been replaced by a heteroatom of the ligand. In $[\text{Hg}(\text{PzH})_2](\text{HgCl}_3)$ there are two HgCl_3^- anions next to an Hg atom surrounded by two neutral pyrazole molecules. In spite of the increasing donor strength of the ligands in $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2(\text{Thp})(\text{OH}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2(\text{Ddcp})]$, $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2(\text{PipH}_2)]$ and $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2(\text{Phen})]$, their influence on the colinear $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ molecules was found to be only modest. Whereas in $[\text{Hg}(\text{SCN})_2(\text{PipH}_2)]$ und $[\text{Hg}(\text{SCN})(\text{Tz})]$ die thiocyanate groups are coordinated to Hg^{2+} via their sulphur atom, they bridge two coordination units to form dimers in $[\text{Hg}(\text{SCN})_2(\text{Ddcp})_2]$. With weak coordinating nitrate groups Hg^{2+} is square face monocapped surrounded in the chain structure of $[\text{Hg}(\text{Ddcp})(\text{NO}_3)_2](\text{H}_2\text{O})$. In $[\text{Hg}(\text{Phen})(\text{NO}_3)_2]$ the coordination polyhedron is a dodecahedron. In $[\text{Hg}(\text{Tz})(\text{ClO}_4)]_2(\text{TzH})$ two metal ions are interconnected by two triazolate und one triazole molecules to form dimers. In $[\text{Hg}(\text{Thia})_2(\text{ClO}_4)_2]$ the coordination units are connected by perchlorate groups to form chains. In the reaction of benzothiazole and morpholine with a salt of divalent mercury $[\text{Hg}(\text{SC}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O})_2]$ is formed. The mercapto group of this compound is such a strong donor, that it replaces the anions of all used salts from the coordination sphere of Hg^{2+} .

Inhaltsverzeichnis

ALLGEMEINER TEIL.....	1
1 EINLEITUNG.....	1
2 QUECKSILBER IM WANDEL DER JAHRHUNDERTE.....	2
3 BESONDERE EIGENSCHAFTEN DES QUECKSILBERS UND DEREN ERKLÄRUNG DURCH RELATIVISTISCHE EFFEKTE.....	3
4 KOORDINATIONSCHEMIE DES QUECKSILBERS.....	9
5 KRISTALLCHEMIE DES QUECKSILBERS.....	12
5.1 Metallisches Quecksilber.....	12
5.2 Quecksilber(II)-halogenide.....	13
5.2.1 <i>Quecksilber(II)-chlorid</i>	13
5.2.2 <i>Quecksilber(II)-bromid</i>	13
5.2.3 <i>Quecksilber(II)-iodid</i>	14
5.3 Quecksilber(II)-pseudohalogenide.....	15
5.3.1 <i>Quecksilber(II)-thiocyanat</i>	15
5.3.2 <i>Bis(trifluormethyl)quecksilber(II)</i>	16
5.4 Quecksilber(II)-Salze von Oxosäuren.....	17
5.4.1 <i>Quecksilber(II)-nitrat</i>	17
5.4.2 <i>Quecksilber(II)-perchlorat</i>	17
6 LIGANDENEIGENSCHAFTEN VON ORGANISCHEN HETEROCYCLEN.....	18
6.1 Theophyllin.....	18
6.2 Piperazin.....	19
6.3 Pyrazol.....	20
6.4 1,2,4-Triazol.....	20
6.5 6,7-Dimethyl-2,3-di-(2-pyridyl)-chinoxalin.....	20
6.6 Phenanthrolin.....	20
6.7 Triethanolamin.....	21
6.8 Phenothiazin.....	21
6.9 (Benzo)-Thiazol.....	22
EXPERIMENTELLER TEIL.....	23
1 VERZEICHNIS VERWENDETER GERÄTE.....	23
2 VERZEICHNIS VERWENDETER COMPUTERPROGRAMME.....	23
3 VERZEICHNIS VERWENDETER CHEMIKALIEN.....	24
4 KRISTALLISATION.....	24
4.1 Grundlagen des Kristallwachstums.....	25
4.2 Kristallisation aus Lösung.....	27
4.3 Hydrothermale und solvothermale Kristallzüchtung.....	28
5 SYNTHESE VON Hg(II)-VERBINDUNGEN MIT N-DONORLIGANDEN.....	31
5.1 Synthese von Koordinationsverbindungen von Hg(II) mit Dimethylxanthinen.....	31
5.1.1 <i>Darstellung von [HgBr(Thp)]H₂O</i>	31

Inhaltsverzeichnis

5.1.2	Darstellung von $[Hg(CF_3)_2(Thp)(OH_2)]H_2O$	31
5.2	Synthese von Koordinationsverbindungen von Hg(II) mit Piperazin.....	31
5.2.1	Darstellung von $[Hg(SCN)_2(PipH_2)]$	31
5.2.2	Darstellung von $[Hg(CF_3)_2(PipH_2)]$	31
5.3	Synthese von Koordinationsverbindungen von Hg(II) mit Di- und Triazolonen.....	32
5.3.1	Darstellung von $[Hg(PzH)_2](HgCl_3)$	32
5.3.2	Darstellung von $[Hg(SCN)Tz]$	32
5.3.3	Darstellung von $[Hg(Tz)(ClO_4)]_2(TzH)$	32
5.4	Synthese von Koordinationsverbindungen von Hg(II) mit 6,7-Dimethyl-2,3-di-(2-pyridyl)-chinoxalin (Ddcp).....	33
5.4.1	Darstellung von $[(HgCl_2)(Ddcp)](CH_3CN)$	33
5.4.2	Darstellung von $[HgBr_2(Ddcp)]$	33
5.4.3	Darstellung von $[HgI_2(Ddcp)]$	33
5.4.4	Darstellung von $[Hg(SCN)_2(Ddcp)]$	33
5.4.5	Darstellung von $[Hg(CF_3)_2(Ddcp)]$	34
5.4.6	Darstellung von $[Hg(Ddcp)_2(NO_3)_2]H_2O$	34
5.5	Synthese von Koordinationsverbindungen von Hg(II) mit Phenanthrolin.....	34
5.5.1	Darstellung von $[Hg(Phen)_2Cl_2]$	34
5.5.2	Darstellung von $[Hg(CF_3)_2(Phen)]$	34
5.5.3	Darstellung von $[Hg(Phen)(NO_3)_2]$	35
6	SYNTHESE VON HG(II)-VERBINDUNGEN MIT N-/O- ODER N-/S-DONORLIGANDEN.....	35
6.1	Synthese von Koordinationsverbindungen von Hg(II) mit Triethanolamin.....	35
6.1.1	Darstellung von $[HgCl(TeaH_2)]$	35
6.2	Synthese von Koordinationsverbindungen von Hg(II) mit Phenothiazin.....	35
6.2.1	Darstellung von $[HgBr_2(Ptz)]_2 \cdot HgBr_2$	35
6.3	Synthese von Koordinationsverbindungen von Hg(II) mit Thiazolen.....	35
6.3.1	Darstellung von $[Hg(Thia)_2(ClO_4)_2]$	35
6.3.2	Darstellung von $[HgCl_2(Btz)_2]$	36
6.3.3	Darstellung von $[HgBr_2(Btz)_2]$	36
6.3.4	Darstellung von $[Hg(Btz)Cl_2]$	36
6.3.5	Darstellung von $[Hg(1-Mercapto-2-(2-morpholino)-enamin-phenyl)]_2$	36
7	METHODEN DER PRODUKTCHARAKTERISIERUNG.....	37
7.1	Kristallstrukturbestimmung.....	37
7.1.1	Der Strukturfaktor.....	38
7.1.2	Strukturlösung.....	39
7.1.3	Strukturverfeinerung.....	40
7.1.4	Kristallographische R-Werte.....	40
7.1.5	Absorptionskorrektur.....	42
7.1.6	Extinktion.....	42
7.1.7	Temperaturfaktor.....	43
7.2	Einkristallstrukturanalyse mit dem Imaging Plate Diffraction System (IPDS).....	44

Inhaltsverzeichnis

7.3	Pulverdiffraktometrie.....	44
7.4	Infrarot- und Ramanspektroskopie.....	45
7.5	SHG-Effekt.....	46
7.6	¹ H-NMR-Spektroskopie.....	46
SPEZIELLER TEIL.....		48
1	KOORDINATIONSVERBINDUNGEN VON HG(II) MIT N-DONORLIGANDEN.....	48
1.1	Koordinationsverbindungen von Hg(II) mit Dimethylxanthinen.....	48
1.1.1	Kristallstruktur von $[HgBr(Thp)]H_2O$	48
1.1.2	Kristallstruktur von $[Hg(CF_3)_2(Thp)(OH_2)]H_2O$	53
1.2	Koordinationsverbindungen von Hg(II) mit Piperazin.....	58
1.2.1	Kristallstruktur von $[Hg(SCN)_2(PipH_2)]$	58
1.2.2	Kristallstruktur von $[Hg(CF_3)_2(PipH_2)]$	62
1.3	Koordinationsverbindungen von Hg(II) mit Di- und Triazolen.....	66
1.3.1	Kristallstruktur von $[Hg(PzH)_2](HgCl_3)$	66
1.3.2	Kristallstruktur von $[Hg(SCN)Tz]$	70
1.3.3	Kristallstruktur von $[Hg(Tz)(ClO_4)]_2(TzH)$	74
1.4	Koordinationsverbindungen von Hg(II) mit 6,7-Dimethyl-2,3-di-(2-pyridyl)-chinoxalin (Ddcp).....	79
1.4.1	Kristallstruktur von $[(HgCl_2)_2(Ddcp)](CH_3CN)$	79
1.4.2	Kristallstruktur von $[HgBr_2(Ddcp)]$	86
1.4.3	Kristallstruktur von $[HgI_2(Ddcp)]$	90
1.4.4	Kristallstruktur von $[Hg(SCN)_2(Ddcp)]$	95
1.4.5	Kristallstruktur von $[Hg(CF_3)_2(Ddcp)]$	101
1.4.6	Kristallstruktur von $[Hg(Ddcp)_2(NO_3)_2]H_2O$	107
1.5	Koordinationsverbindungen von Hg(II) mit Phenanthrolin.....	114
1.5.1	Kristallstruktur von $[Hg(Phen)_2Cl_2]$	114
1.5.2	Kristallstruktur von $[Hg(CF_3)_2(Phen)]$	119
1.5.3	Kristallstruktur von $[Hg(Phen)(NO_3)_2]$	124
2	KOORDINATIONSVERBINDUNGEN VON HG(II) MIT N-/O- ODER N-/S-DONORLIGANDEN.....	130
2.1	Koordinationsverbindungen von Hg(II) mit Triethanolamin.....	130
2.1.1	Kristallstruktur von $[HgCl(TeaH_2)]$	130
2.2	Koordinationsverbindungen von Hg(II) mit Phenothiazin.....	134
2.2.1	Kristallstruktur von $[HgBr_2(Ptz)]_2 \cdot HgBr_2$	134
2.3	Koordinationsverbindungen von Hg(II) mit Thiazolen.....	140
2.3.1	Kristallstruktur von $[Hg(Thia)_2(ClO_4)_2]$	140
2.3.2	Kristallstruktur von $[HgCl_2(Btz)_2]$	143
2.3.3	Kristallstruktur von $[HgBr_2(Btz)_2]$	146
2.3.4	Kristallstruktur von $[Hg(Btz)Cl_2]$	151
2.3.5	Kristallstruktur von $[Hg(1-Mercapto-2-(2-morpholino)-enamin-phenyl)]_2$	156
3	DISKUSSION DER KOORDINATION VON QUECKSILBER(II)-SALZEN.....	164

Inhaltsverzeichnis

ZUSAMMENFASSUNG.....	179
LITERATURVERZEICHNIS.....	182
ANHANG.....	186

Allgemeiner Teil

1 Einleitung

Bereits seit vorchristlicher Zeit ist das Element Quecksilber, wie auch einige seiner Verbindungen, der Menschheit bekannt (vgl. Kapitel 2). War es zunächst sicherlich die besondere Erscheinungsform des bei Raumtemperatur flüssigen Metalls, die die Menschen faszinierte, so gewann der Einsatz von Quecksilberverbindungen zu wirtschaftlichen Zwecken immer mehr an Bedeutung.

Das wissenschaftliche Interesse an Quecksilber, im Verständnis des heute gültigen Wissenschaftsbegriffs, entwickelte sich in der Mitte des 19. Jahrhunderts.

Mit der Entwicklung der Röntgenstrukturanalyse eröffneten sich ab Mitte des 20. Jahrhunderts neue Möglichkeiten zur Aufklärung der Strukturen und Koordinationsverhältnisse einer Vielzahl von Quecksilberaddukten. Die Übersichtsartikel von GRDENIĆ [23], BREITINGER und BRODERSEN [1] sowie DEAN [2] seien hierfür als Beleg angeführt.

Ab etwa 1951 traten auch die Koordinationsverbindungen des Quecksilbers mit organischen Liganden in den Fokus der Wissenschaft. Über Jahre hin wurden eine Vielzahl von Verbindungen mit Methylquecksilber dargestellt und strukturell charakterisiert. Aufgrund seiner hohen Toxizität wurden jedoch die Arbeiten in den 70er Jahren nahezu gänzlich eingestellt. Das Wissen um die biologische Wirkung anorganischer sowie organischer Quecksilber-Verbindungen ist wohl auch dafür verantwortlich, dass die Forschung im Bereich der Koordinationsverbindungen des Quecksilbers nur noch von wenigen Chemikern systematisch betrieben wird. Sie nutzen dann wiederum die Erkenntnisse über die große Affinität des Metalls zu Stickstoff- und Schwefelatomen, die durch die irreversible Bindung an Aminosäuren [3], Proteine, Enzyme, Nukleinsäuren [4], aber auch an Zellorganellen wie Mitochondrien belegt ist. Heutige Untersuchungen beschäftigen sich häufig mit Koordinationsverbindungen des Quecksilbers mit biologisch relevanten (Modell)molekülen [5].

Fehlen auch heute noch theoretische Untersuchungen zur Affinität des Quecksilbers zu Stickstoff- und Schwefel-Liganden, so wurden doch durch die Arbeiten von NOCKEMANN [6], sowie MEYER und NOCKEMANN [7] in systematischer Weise für das spezielle Hg(II)-N-Bindungsschema verantwortliche Einflüsse durch Einsetzen von N-Donor-Liganden mit ein, zwei oder mehreren Heteroatomen herausgearbeitet.

Im Rahmen dieser Arbeit soll das Augenmerk auf das Koordinationsverhalten von Quecksilber(II)-Salzen gelegt werden. Der Einfluss und die Auswirkungen organischer

σ -Donorliganden in der Koordinationssphäre des Quecksilbers auf den Charakter der Hg-X-Bindung (X = Anion in den eingesetzten Quecksilbersalzen) sowie auf den X-Hg-X-Bindungswinkel werden untersucht. Im Wissen um die Zusammenhänge zwischen Basizität und Affinität des Liganden zum Metallzentrum werden Stickstoff-Donorliganden unterschiedlicher Basizität eingesetzt, wobei sich die Stärken der zwei bis vier Stickstoff-Donoratome innerhalb eines Liganden durchaus stark unterscheiden. Im weiteren Verlauf werden auch Liganden eingesetzt, die neben Stickstoff noch Schwefel- oder Sauerstoff-Heteroatome mit Donoreigenschaften enthalten. Die Kristallisation und Strukturaufklärung erstreckt sich von Komplexen der klassischen Quecksilber(II)-halogenide HgCl_2 , HgBr_2 und HgI_2 über Komplexverbindungen der weniger untersuchten Quecksilber(II)-pseudohalogenide $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ und $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ bis hin zu $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$.

2 Quecksilber im Wandel der Jahrhunderte [8], [9]

Obwohl Quecksilber mit nur etwa 10^{-5} % am Aufbau der Erdkruste beteiligt ist, und damit in der Elementhäufigkeit an 62. Stelle steht, gehört es zu den wenigen chemischen Elementen, die in China schon seit 2500 vor Christus bekannt waren. Auch die alten Ägypter nutzten bereits Zinnober (HgS) als rotes Pigment, um Grabkammern und Statuen zu bemalen. Das reine Metall war im antiken Griechenland spätestens seit dem 4. Jahrhundert vor Christus bekannt und auch die Römer verwendeten Zinnober und reines Quecksilber, das sie in Mienen bei Almadén in Spanien abbauten. Noch heute finden sich in diesem Gebiet die größten Lagerstätten für das Quecksilbererz. Die Römer waren bereits in der Lage, elementares Quecksilber mittels eines Sublimationsverfahrens durch Erhitzen des Erzes in Tiegeln und Kondensation des als Dampf entweichenden Metalls aus Zinnober zu gewinnen. Sie bezeichneten das Metall aufgrund seiner Erscheinung mit „*argentum vivum*“ - lebendes Silber. Der althochdeutsche Name „quecksilbar“, von dem sich der deutsche Name ableitet, hat die gleiche Bedeutung. Die Alchemisten im Mittelalter sahen Quecksilber neben Schwefel und Salz als einen der drei „Urstoffe“ an. Heute wird diese Trilogie gerne als Symbol für die drei Grundtypen der chemischen Bindung, oder aber als Repräsentation eines Metalls, eines Nichtmetalls und eines Salzes gedeutet. Anfang des 16. Jahrhunderts widmete der Arzt und Chemiker Paracelsus dem Element große Aufmerksamkeit. Er nahm an, dass eine Vielzahl menschlicher Krankheiten auf eine Störung des Gleichgewichts zwischen Schwefel, Salzen und Quecksilber im Körper zurückzuführen seien. Dies führte dazu, dass er und

viele Kollegen seiner Zeit neben Quecksilbersalben auch innere Anwendungen verordneten. Im Nachhinein stellten sich jedoch alle inneren Anwendungen als gesundheitsschädlich heraus. Die äußerliche Anwendung in der Behandlung z.B. von Syphilis oder auch von Augenkrankheiten war jedoch erfolgreich, wurde dennoch aufgrund der „Nebenwirkungen“ der Quecksilberpräparate wieder eingestellt.

Mit der Einführung des Amalgamationsverfahrens zur Silbergewinnung startete in der ersten Hälfte des 16. Jahrhunderts der industrielle Siegeszug des Quecksilbers.

Das heute international gebräuchliche Symbol „Hg“ für „Hydragyrum“ (griech.) führte Berzelius im Jahre 1814 ein. Aber schon früher hatten die Menschen besondere Zeichen für das flüssige Metall. Abbildung 1 gibt einen Überblick über die verwendete Symbolik von der Alchemie bis in die heutige Zeit.



Abbildung 1: Die Symbole für Quecksilber von der Alchemie bis heute.

In den 90er Jahren wurden durch Abbau von Erzen jährlich etwa 10000 Tonnen metallisches Quecksilber gewonnen. Für dieses gab und gibt es eine Vielzahl von Anwendungen: Es wurde in Messgeräten für Temperatur, Luft- und Blutdruck, in Pumpen, in Elektroden für die Chloralkalielektrolyse, in einer Vielzahl unterschiedlicher Leuchtmittel, in Trockenbatterien, als Dentalquecksilber, im Pflanzenschutz als Saatgutbeizmittel und zur Schädlingsbekämpfung eingesetzt. Heutzutage, da man um die Toxizität von Quecksilber und seinen Verbindungen weiß [8] [10], wird das Metall in seinen meisten Einsatzgebieten durch andere Substanzen ersetzt.

3 Besondere Eigenschaften des Quecksilbers und deren Erklärung durch relativistische Effekte [11]-[15]

Quecksilber ($Z = 80$, $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^2$) ist in vielerlei Hinsicht ein besonderes Element. Am augenfälligsten ist sicherlich sein Aggregatzustand bei Raumtemperatur. Quecksilber ist das einzige unter diesen Bedingungen flüssige Metall. Es erstarrt bei $-38,84^\circ\text{C}$

und siedet bei 356,6°C. Sein Aggregatzustand ist jedoch nur einer der außergewöhnlichen Eigenschaften des Quecksilbers. Es weist als einziges Element der 12. Gruppe des Periodensystems ein positives Redochspotential auf und ist viel edler als seine leichteren Homologen Zink und Cadmium. Von allen Zinkgruppenmetallen hat es die höchste Elektronegativität nach Pauling (2,0). Die erste Ionisierungsenergie (1007,1 kJ/mol) ist sogar im Vergleich mit allen Metallen der Gruppen 3 bis 12 am größten. Des Weiteren zeichnet sich Quecksilber durch die Ausbildung deutlich kovalenter Bindungen aus.

Zur Berechnung der Welleneigenschaften eines Elektrons im nichtrelativistischen Fall verwendet die theoretische Chemie die Schrödinger-Gleichung. Sie ist für das Wasserstoff-Atom exakt, für Mehrelektronensysteme in Näherung lösbar. Kann man eine relativistische Behandlung bei Leichtatomen vernachlässigen ohne an Genauigkeit zu verlieren, so gewinnen relativistische Effekte mit steigender Ordnungszahl (relativistische Effekte $\sim Z^2$) immer mehr an Bedeutung. Den zur Schrödinger-Gleichung korrespondierenden relativistischen Ansatz liefert die Dirac-Gleichung [16].

Die s-Elektronen, und in geringerem Umfang auch die p-Elektronen, werden bei Annäherung an den Kern erheblich beschleunigt, so dass sich ihre Geschwindigkeit der des Lichts annähert. Bei Quecksilber liegt die Geschwindigkeit eines 1s-Elektrons bei etwa 58% der Lichtgeschwindigkeit. Daraus resultiert entsprechend der Beziehung

$$m = \frac{m_0}{\left(1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2\right)^{1/2}}$$

m_0 = Ruhemasse

v = Geschwindigkeit eines Elektrons

c = Lichtgeschwindigkeit

eine etwa 23%ige Zunahme der Elektronenmasse und, über die inverse Beziehung zwischen Bohrradius und Masse ($a_0 = 4\pi\epsilon\hbar^2/mZe^2$) verständlich, in einer Abnahme der Orbitalgröße in gleichem Umfang.

Die Beobachtung des um etwa 1/5 kleineren relativistischen Radius gegenüber dem nicht relativistischen lässt sich auch auf alle anderen s- und p-Schalen bis hin zur Valenzschale übertragen. Man spricht bei der relativistischen Erhöhung der s- und p-Elektronen-Massen und der daraus resultierenden gravitationsbedingt gesteigerten Elektronen-Kern-Anziehung, verbunden mit einer Abnahme des mittleren Elektronen-

Kern-Abstands, von einer „relativistischen s- und p-Orbitalkontraktion“. Diese geht mit einer Energieabsenkung einher. Die s- und p-Orbitale werden stabilisiert.

Da die Aufenthaltswahrscheinlichkeit von d- und f-Elektronen in Kernnähe sehr gering ist, wirken sich die direkten relativistischen Effekte nur geringfügig auf d- und f-Orbitale aus. Die Kontraktion ist hier sehr gering. Vielmehr werden die d- und f-Elektronen durch die Elektronen in den relativistisch kontrahierten s- und p-Orbitalen effektiv von der Kernladung abgeschirmt. Dieser Abschirmungseffekt fällt stärker ins Gewicht als die relativistische d- und f-Orbitalkontraktion. Deshalb sind die hauptsächlichen relativistischen Effekte für die d- und f-Elektronen indirekt. Es liegt eine „relativistische d- und f-Orbitalexpansion“ vor. Die Orbitale expandieren radial und werden energetisch destabilisiert.

Obwohl die Nebenquantenzahl l weiterhin den Orbitaltyp (s, p, d, f, ...) angibt, lässt sie in der relativistischen Betrachtungsweise keine Rückschlüsse auf die Form der Orbitale zu. Nicht alle Orbitale gleicher Haupt- und Nebenquantenzahl haben die gleiche Energie. Das „Spin-Orbital-Splitting“ bewirkt für ein p-Elektron mit $l = 1$ die beiden möglichen Werte $j = 1/2$ und $j = 3/2$. Die energetische Aufspaltung in ein energetisch niedrigeres $p_{1/2}$ -Orbital und ein energetisch angehobenes $p_{3/2}$ -Orbital ist ein weiterer relativistischer Effekt und kann sich auf mehrere eV für die Valenzelektronen der schwersten Elemente belaufen.

Diverse außergewöhnliche Eigenschaften des Quecksilbers lassen sich, zumindest qualitativ, auf einen oder mehrere der drei oben beschriebenen relativistischen Effekte zurückführen.

Durch die relativistische Kontraktion des gefüllten 6s-Orbitals sind die Valenzelektronen des Quecksilbers sehr stark gebunden. Dies erklärt auch seine im Vergleich zu den leichteren Homologen Zn und Cd wieder zunehmende 1. und 2. Ionisierungsenergie. Ohne relativistische Einflüsse müssten sie, aufgrund des größeren Kernabstandes der Valenzelektronen, eigentlich abnehmen. Quecksilber zeigt aufgrund der besonderen Stabilität seiner abgeschlossenen, „inerten“ s^2 -Außenschale ein relativ edles Verhalten, weshalb Pyykkö es gelegentlich als „Pseudohelium“ bezeichnet [15].

Innerhalb der 12. Gruppe ist eine Zunahme der Atomgröße aufgrund der Anzahl gefüllter Schalen vom Zink zum Quecksilber zu erwarten. Die gesteigerte Abschirmung der

d- und f-Orbitale durch relativistisch kontrahierte s- und p-Orbitale relativiert nach PITZER [17] jedoch den Effekt wachsender Ordnungszahl. Es liegt ein „alternierender Effekt“, eine Zunahme von Zink zum Cadmium, gefolgt von einer Abnahme von Cadmium zum Quecksilber vor.

Die Beständigkeit der Wertigkeit +II beim Quecksilber lässt sich ebenfalls relativistisch gut erklären. Die bereits oben angesprochene 1. und 2. Ionisierungsenergie, und damit auch ihre Summe, sind vergleichsweise klein. Quecksilber gibt seine s-Elektronen leicht ab, was ihm die Wertigkeit +II einbringt. Die 3. Ionisierungsenergie ist mit 3300 kJ/mol vergleichsweise hoch. Dies lässt sich mit der relativistischen 5d-Energieanhebung begründen. Somit werden beim Quecksilber Wertigkeiten $> II$ nicht erreicht.

Die strukturellen Wechsel in den Bindungslängen reflektieren die Kontraktion oder Expansion jedes individuellen Atomorbitals, das an einer Bindung beteiligt ist. Durch relativistische Kontraktion der Atomradien sind die Bindungslängen in Verbindungen des Quecksilbers kürzer, als sie unter Nichteinbeziehung relativistischer Effekte sein müssten.

Starke Bindung der s-Außenelektronen an den Quecksilber-Kern ist Grund für den schwachen Hg-Hg-Kontakt in elementarem Quecksilber und für starke Hg-Hg-Kontakte in Hg(I)-Verbindungen. Das relativistische interatomare Energiepotential $V(\text{Hg}\cdots\text{Hg})$ liegt nach relativistischen quantenmechanischen Rechnungen von NEISLER und PITZER [18] gut 45% unterhalb des aus nichtrelativistischen Rechnungen erhaltenen Energieminimums.

Nicht relativistischer Natur ist hingegen die Farbe des elementaren Quecksilbers. Durch die hohe Kernladung sind die d-Außenelektronen des Quecksilbers vergleichsweise fest an den Kern gebunden. Da dies beim im Periodensystem benachbarten Gold nicht der Fall ist, findet sich dort eine gelbglänzende Farbe.

Die Klärung der Frage, warum Quecksilber im Vergleich zu seinem Homologen Cadmium bei Raumtemperatur flüssig ist, bedarf noch genauerer, bisher nicht vorgenommener Berechnungen. Es ist zu vermuten, dass die Antwort eine relativistische ist.

Die relativistischen Effekte erlauben ein tieferes Verständnis der chemischen Bindung in Quecksilberverbindungen. Die nicht relativistische Valenz-ns-np-Aufspaltung ist für Cadmium und Quecksilber gleich. Sie wird durch relativistische Effekte um den Faktor 2 gesteigert. Die Bevorzugung der Koordinationszahl 2 liegt in der vergleichsweise großen 6s/6p-Energieseparation durch eine starke 6s- und eine weniger starke 6p-

Energieabsenkung begründet. Die Bildung von sp-Hybridorbitalen mit einem 50%igen s-Anteil ist klar gegenüber der von sp²- (66% p-Anteil) oder gar sp³-Hybridorbitalen (75% p-Anteil) begünstigt. Folglich liegt nach NYHOLM [19] der Grund für die Koordinationszahl 2 des Metallzentrums in Organoquecksilber-Verbindungen hauptsächlich an einer relativistischen s- und p-Orbitalkontraktion.

ORGEL [20] hingegen merkt an, dass sich die Hg 6s/6p-Aufspaltung nur geringfügig von der 4s/4p-Aufspaltung beim Zink unterscheidet. Da beim Zink jedoch die Koordinationszahl 4, beim Quecksilber hingegen die Koordinationszahl 2 bevorzugt wird, zweifelt Orgel die Interpretation einer sp-Hybridisierung an und schlägt einen Mechanismus unter Einbeziehung der 5d-Orbitale anstelle der p-Orbitale vor: Durch relativistische Orbitalexpansion werden die Energien der 5d-Orbitale angehoben, die der 6s-Orbitale gleichzeitig durch Orbitalkontraktion abgesenkt. Der auf diese Weise geringe 5d-6s-Abstand erlaubt nun eine d-s-Mischung unter Beteiligung des d_z²-Orbitals, die die Koordinationszahl 2 stützen, da durch die Hybridisierung Elektronendichte vom Liganden abgezogen wird, was die Komplexe in gewissem Grade stabilisiert.

Der Annahme von Orgel folgend findet zunächst eine Hybridisierung der s- und d_z²-Orbitale statt:



Hierbei kommt es zur Ausbildung eines Ψ_1 -Hybridorbitals mit einem Maximum der Elektronendichte in der x/y-Ebene und einem Ψ_2 -Hybridorbital, dessen maximale Elektronendichte sich entlang der z-Achse erstreckt.

Das Hybridorbital Ψ_1 wird von dem Elektronenpaar des d_z²-Orbitals besetzt, während das verbleibende leere Hybridorbital Ψ_2 in einem zweiten Schritt mit dem p_z-Orbital hybridisieren kann.



Die beiden resultierenden Hybridorbitale Ψ_3 und Ψ_4 sind ähnlich einfachen sp-Hybridorbitalen gegeneinander gerichtet. Sie liegen senkrecht zur Ladungsebene des ersten Hybridorbitals.

Die Hybridorbitale Ψ_3 und Ψ_4 sind in der Lage, Elektronendichte von Liganden, die sich in z-Richtung nähern, abzuziehen.

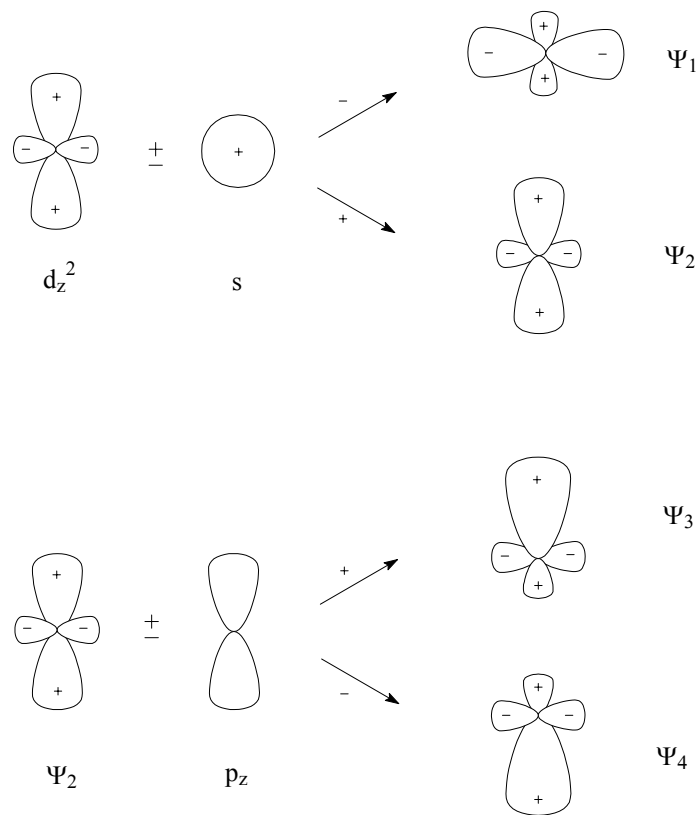


Abbildung 2: Hybridisierung der Orbitale $(n-1)d_z^2$ und ns , sowie Ψ_2 und p_z nach [20].

FISCHER und DRAGO [21] entwickeln ausgehend von Orgels Grundideen ein Modell zur Erklärung der Bevorzugung kovalent gebundener Liganden am Hg^{2+} zum Erhalt der Koordinationszahl 2. Sie treffen weiterhin Vorhersagen über die Aufweitung der Koordinationszahl von zweifach koordinierten Quecksilberkomplexen in Abhängigkeit von den Eigenschaften der beiden Liganden. Durch Mischung der 6s- und 5d-Energieniveaus wird die Polarisierbarkeit des Hg^{2+} -Ions stark erhöht. Wenn bei der Bildung des Hybridorbitals Ψ_1 die beiden Liganden in d_z^2 lokalisiert sind, führt diese zu einer Polarisierung der Elektronendichte des Metalls weg von den Liganden hin zum „Donut“ in die xy-Ebene. Die Bindung der beiden Liganden entlang der z-Achse resultiert in der Bildung des Ψ_4 -Hybridorbitals. Das Ausmaß der d_z^2 -s-Mischung hängt von den Liganden ab. Handelt es sich um starke Donatoren, ist die Polarisierung groß, was die Tendenz, Liganden in der xy-Ebene anzulagern und damit die Koordinationszahl zu vergrößern, gering hält. Nimmt die Donorstärke bei weicheren Liganden ab, so ist die d-s-Mischung und damit die Polarisierung nicht so stark. Die Quecksilberverbindung ist

eine gute Lewissäure, die bereitwillig ihre Koordinationszahl erweitert. Die Aduktbildung einer zweifach koordinierten Quecksilberverbindung geschieht auf Kosten des Polarisationsmechanismus, der für die Bindung der Gruppen in der d_z^2 -Richtung verantwortlich ist.

Auch TOSSELL und VAUGHAN [22] kommen aufgrund ihrer Berechnungen und experimenteller Befunde zu dem Schluss, dass die niedrige Koordinationszahl in Quecksilber(II)-Verbindungen nicht in einer durch relativistische Effekte bedingten sp -Hybridisierung begründet ist. Die Autoren halten die qualitative Erklärung von Orgel ebenfalls für die bessere. Sie schreiben die Zweifachkoordination des Quecksilbers dem 5d-Niveau zu, das sich dem np -Niveau des Liganden nähert. Ein verkürzter Hg-L-Abstand führt zu einer stärkeren Destabilisierung, die durch eine Verminderung der Koordinationszahl reduziert wird.

Nicht nur die Frage nach der genauen Ursache für den ungewöhnlichen Aggregatzustand des Quecksilbers bei Raumtemperatur warten noch darauf abschließend und quantitativ beantwortet zu werden. Die relativistischen Begründungen der Bevorzugung der linearen Koordination des zweiwertigen Quecksilbers werden durch experimentelle Befunde gestützt. Mittlerweile sind eine Vielzahl von Einkristallstrukturen mit Hg(II) bekannt, in denen Quecksilber bevorzugt die Koordinationszahl 2 hat. Auf dem Gebiet der theoretischen Chemie besteht hier jedoch noch Nachholbedarf. Vergleichende theoretische Studien, z. B. über die Bildungsenthalpie von Quecksilber(II)-Komplexen mit der Koordinationszahl 2 und 4 sind notwendig, um die relativistisch begründeten Vorhersagen und die experimentellen Ergebnisse auf eine sichere Basis zu stellen.

4 Koordinationschemie des Quecksilbers

In Kristallstrukturen ist es oft schwierig, Aussagen darüber zu machen, wie viele nächste Nachbarn ein Metallzentrum hat. In den meisten Quecksilber(II)-Verbindungen sind die Liganden weitgehend kovalent gebunden. Aber auch weiter entfernte, assoziativ gebundene Liganden müssen noch zur Koordinationssphäre des Zentralatoms gezählt werden. GRDENIĆ [23] unterscheidet hierbei zwischen einer *charakteristischen* und einer *effektiven* Koordination. Die charakteristische Koordinationszahl gibt die Anzahl starker kovalenter Bindungen zum Quecksilber an. In freien Molekülen oder komplexen Ionen sind die charakteristischen Koordinationszahlen zwei, drei und vier entsprechend einer sp -, sp^2 - oder sp^3 -Hybridisierung bekannt. Die weiter entfernten Liganden ergänzen

zen die charakteristische zu einer effektiven oder tatsächlichen Koordination. In sie werden all die Liganden mit eingerechnet, die das Quecksilberatom in einem Abstand kleiner der Summe der Van der Waals-Radien umgeben. Häufig liegt in Quecksilberverbindungen eine sog. „2+4“-Koordination in Form eines gestauchten oder verzerrten Oktaeders vor. Aber auch zahlreiche andere Varianten sind aufgrund der d^{10} -Elektronenkonfiguration keine Seltenheit. SEREZHKINA et al. [24] beobachten in ihren Untersuchungen der charakteristischen Koordinationen bei 188 komplexen Quecksilber(II)-Halogeniden 252 unterschiedliche Quecksilberumgebungen. Die gefundenen Koordinationszahlen sind 3 (Quecksilber liegt im Zentrum eines Dreiecks aus Halogenidionen), 4 (Tetraeder oder Bisphenoid), 5 (trigonale Bipyramide oder quadratische Pyramide), 6 (tetragonale Bipyramide), 7 (pentagonale Bipyramide) oder 8 (quadratisches Antiprisma, Würfel (nur bei HgF_2)), wobei die Koordinationspolyeder zumeist stark verzerrt sind.

In Kapitel 2 wurde die Bevorzugung der Koordinationszahl 2 in Quecksilberverbindungen bereits angesprochen und ihre relativistischen Ursachen anhand der Arbeiten von Nyholm [19], Orgel [20], Fischer und Drago [21] sowie Tossell und Vaughan [22] ausführlich diskutiert. Abhängig von der effektiven Koordinationszahl können die Bindungswinkel X-Hg-X (X = kovalent gebundener Ligand) jedoch deutlich von 180° abweichen. Unter dem Einfluss weiterer Liganden in der Koordinationssphäre des Quecksilbers kommt es zu einer Stauchung der linearen Anordnung der kovalenten Bindungspartner. Hinzu kommt eine Aufweitung der Hg-X -Bindungslängen. Diese, sowie die Stauchung des Winkels sind, wie unter anderem in den in dieser Arbeit beschriebenen Strukturen zu sehen, abhängig vom Abstand, in dem der neu eintretende Ligand an das Metallzentrum koordiniert. Eine derartige Situation ist bei der häufig auftretenden Dimerisierung von Quecksilberhalogeniden zu erwarten. Der Vergleich quasirelativistischer und nichtrelativistischer theoretischer Rechnungen von KAUPP und VON SCHNERING [25] zeigt jedoch, dass die lineare Koordination hier erhalten bleibt. Ein Zustand, der auch bei der in dieser Arbeit beschriebenen Verbindung $[(\text{HgCl}_2)_2(\text{Ddcp})]\text{CH}_3\text{CN}$ zu beobachten ist.

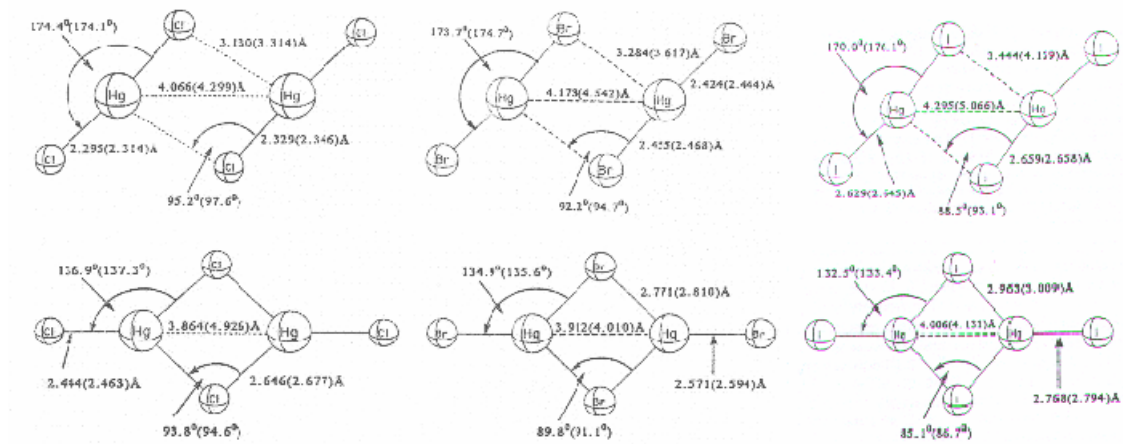


Abbildung 3: Ergebnisse der quasirelativistischen (oben) und nichtrelativistischen (unten) Strukturoptimierung für $(\text{HgCl}_2)_2$, $(\text{HgBr}_2)_2$ und $(\text{HgI}_2)_2$ aus [25].

Zur rein qualitativen Beschreibung der besonderen Affinität von Quecksilber zu Schwefel- und Stickstoffatomen kann das „Hard and Soft Acids and Bases“ (HSAB)-Konzept von PEARSON [26] herangezogen werden. Die mit d^{10} -Konfiguration außerordentlich „weiche Säure“ Hg^{2+} bevorzugt als Koordinationspartner „weiche Basen“. Die Affinität zu Sauerstoff, einer im Vergleich zu Schwefel und Stickstoff „härteren Base“, ist vor diesem Hintergrund verständlicherweise geringer.

CHEN und WENTWORTH [27] schreiben die außergewöhnlich große Elektronenaffinität des Quecksilbers der Energieaufspaltung im Zuge des in Kapitel 3 beschriebenen Spin-Orbital-Splittings zu. Die Folge ist eine größere Polarisierbarkeit des zweiwertigen Quecksilbers, die eine zusätzliche Erklärung für Hg^{2+} als außerordentlich „weiche Säure“ im Sinne des HSAB-Konzepts liefert.

Große Kationen niedriger Ladung, wie das Hg^{2+} , die eine Vorliebe für Ligandatome von Elementen niedriger Elektronegativität zeigen, finden sich im Bereich der B-Gruppen-Metalle im Periodensystem. Aus diesem Grund bezeichnen SCHWARZENBACH und SCHELLENBERG [33] sie als B-Metalle, in Abgrenzung zu den A-Metallen mit abnehmendem Radius und steigender Ladung. Der B-Charakter oder im Pearson-Konzept gesprochen, die „Weichheit“ der Säuren nimmt nach AHLAND [28] mit der Anzahl der äußeren d-Elektronen zu. Die Kombination von vielen d-Elektronen (d^{10} -Konfiguration) und seine große Polarisierbarkeit machen Hg^{2+} zu einer besonders weichen Säure.

Die Irving-Williams-Reihe einiger Chelatliganden mit Sauerstoff-, Stickstoff- und Schwefel-Donoratomen nach MCCORMICK [29] zeigt einen Effekt, wonach oben beschriebene, „weiche“ Metallionen Ligandatome in der Reihenfolge $\text{S} > \text{N} > \text{O}$ bevorzugen, während „harte“ Kationen eine umgekehrte Tendenz zeigen. Die „Härte“ oder

„Weichheit“ eines Atoms liegt nicht allein in dessen Eigenschaften begründet. Sie fußt auf einer, wie JØRGENSEN [30] es nennt, „Symbiose“ von Metall- und Ligandenatom. Z.B. setzt die Koordination eines sehr weichen Liganden (vgl. Kapitel 5) an einen weichen Akzeptor den B-Charakter, also die Weichheit, herab. In Folge dessen können keine weiteren weiche Liganden kovalent gebunden werden, wohl aber harte über elektrostatische Kräfte.

Bisher ist es in Ermangelung eingehender theoretischer Untersuchungen zur außerordentlich stabilen, kovalenten Quecksilber-Sickstoff-Bindung nur möglich, sich der besonderen Affinität qualitativ zu nähern. Gleiches gilt natürlich für die noch stärkeren Quecksilber-Schwefel-Kontakte.

5 Kristallchemie des Quecksilbers

Die Kristallchemie des Quecksilbers unterscheidet sich in vielerlei Hinsicht von der der anderen Elemente der 12. Gruppe des PSE. Die herausragenden Unterschiede sind:

- Die einzigartige Struktur des festen Quecksilbers und die geringen interatomaren Kräfte im Metall;
- Die Hg-Hg-Bindung im Hg_2^{2+} -Ion;
- Die Seltenheit ionischer Strukturen, die Hg^{2+} -Ionen enthalten;
- Die Dominanz kovalenter Bindungen von Quecksilber zu Nichtmetallen in einfachen molekularen oder komplexen polymeren Kristallstrukturen.

5.1 Metallisches Quecksilber [23], [31]

Es existieren zwei Festkörpermodifikationen des Quecksilbers. In rhomboedrischem α -Hg ist jedes Quecksilber-Atom in einem Abstand von 299,9 pm von 6 nächsten Nachbarn umgeben. Sie bilden ein trigonales Antiprisma, das von 6 weiteren Hg-Atomen in einem Abstand von 346,6 pm in Form eines Sechsecks umgeben ist. Hieraus resultiert ein abgeflachter Kuboktaeder als effektiver Koordinationspolyeder.

Im tetragonalen β -Hg, der unterhalb von 79 K stabileren Hochdruckmodifikation ist jedes Quecksilberatom linear von zwei Atomen in einem Abstand von 282,5 pm, sowie acht weiteren in einem Abstand von 315,9 pm umgeben.

Im bei Raumtemperatur flüssigen Quecksilber ist jedes Atom durchschnittlich von 10 weiteren in Abständen von ungefähr 310 pm umgeben.

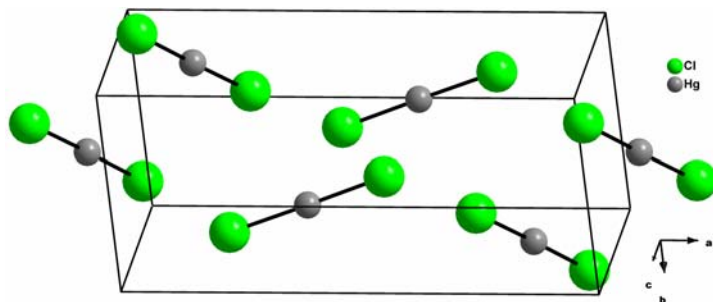
5.2 Quecksilber(II)-halogenide [11], [32]

Quecksilber(II)-fluorid, HgF_2 , ist als einzige Quecksilber(II)-Verbindung ionisch aufgebaut. Das im Fluorit-Strukturtyp kristallisierende Halogenid wird von Wasser als Salz einer schwachen Säure und sehr schwachen Base vollständig zersetzt. Aus diesem Grund findet es in dieser Arbeit keinerlei Berücksichtigung.

5.2.1 Quecksilber(II)-chlorid

Quecksilber(II)-chlorid, HgCl_2 , sublimiert beim Erhitzen von Quecksilbersulfat und Natriumchlorid als weiße, leicht wasserlösliche (6,6 g in 100 ml) Substanz, was ihm seinen volkstümlichen Namen „Sublimat“ einbrachte. In allen drei Aggregatzuständen ist das Quecksilbersalz aus isolierten, linearen Cl-Hg-Cl-Molekülen aufgebaut. Dabei sind die beiden Chlorid-Ionen kovalent an Hg^{2+} gebunden (vgl. Abbildung 4). HgCl_2 kristallisiert bei Raumtemperatur in der orthorhombischen Raumgruppe $Pnma$ mit den Gitterparametern $a = 1276,5(6)$ pm, $b = 597,2(3)$ pm und $c = 433,0(2)$ pm sowie 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle [34].

Abbildung 4: Strukturausschnitt von HgCl_2 mit eingezeichneter Elementarzelle [34].



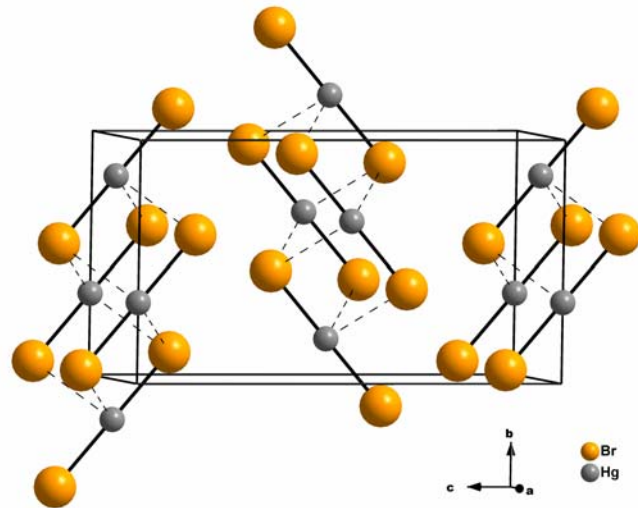
Bei Bindungslängen von 228(1) pm und 230(1) pm ergibt sich für den Hg-Cl-Abstand ein Mittelwert von 229,1(9) pm. Der Bindungswinkel beträgt $178,9(5)^\circ$. Die kürzesten nicht-bindenden Wechselwirkungen liegen bei 337 pm (Hg-Cl) und 333 pm (Cl-Cl).

5.2.2 Quecksilber(II)-bromid

Quecksilber(II)-bromid, HgBr_2 , kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Cmc2_1$ mit den Gitterparametern $a = 462,8(2)$ pm, $b = 680,2(2)$ pm, $c = 1247,6(2)$ pm und 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle [35]. Es bildet strukturell gesehen einen Ü-

bergang von HgCl_2 zu HgI_2 . In der Struktur liegen, wie beim Chlorid, isolierte lineare Moleküle vor (Hg-Br 249(7) pm, Br-Hg-Br 180(2)°). Vier weitere Br-Atome anderer HgBr_2 -Moleküle ergänzen die effektive Koordination um das Hg^{2+} -Ion zu einem verzerrten Oktaeder in einem größeren Abstand von 324(5) pm. Eine Strukturverfeinerung aus dem Jahre 1990 brachte mit 244,5(3) pm etwas kürzere Hg-Br-Abstände zu Tage.

Abbildung 5: Anordnung der Br-Hg-Br-Moleküle in der Kristallstruktur von HgBr_2 mit eingezeichneter Elementarzelle [35].



5.2.3 Quecksilber(II)-iodid

Von Quecksilber(II)-iodid, HgI_2 , sind drei Modifikationen bekannt. Nur in der gelben Form (vgl. Abbildung 6 (b)), oberhalb von 127°C, bildet es lineare Einzelmoleküle mit $d_{(\text{Hg-I})} = 261,5(7)$ pm und 262,0(8) pm sowie $\text{I-Hg-I} = 179,9(3)^\circ$. Es kristallisiert isostrukturell zu HgBr_2 in der orthorhombischen Raumgruppe $\text{Cmc}2_1$ mit den Gitterparametern $a = 470,2(5)$ pm, $b = 743,2(5)$ pm, $c = 1387,2(7)$ pm und 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle [37].

Unterhalb 127°C liegen eckenverknüpfte HgI_4 -Tetraeder ($d_{(\text{Hg-I})} = 278,6(3)$ pm, $\text{I-Hg-I} = 103,01(6)^\circ$, $112,80(6)^\circ$) vor, die dadurch zustande kommen, dass die Hälfte der Tetraederlücken zwischen alternierenden I-Doppelschichten in einer kubisch-dichtesten Packung von Iodidionen mit Hg^{2+} -Ionen gefüllt sind. Diese in Abbildung 6 (a) dargestellte rote Phase kristallisiert in der Raumgruppe $\text{P}4_2/\text{nmc}$ mit den Gitterparametern $a = 436,1(5)$ pm, $c = 1245,0(7)$ pm mit 2 Formeleinheiten in der Elementarzelle [37].

Ebenso wie die gelbe, lässt sich auch die metastabile orange Modifikation durch Sublimation von rotem HgI_2 erhalten. Sie weist eine außergewöhnliche Struktur auf. Das Strukturmotiv ist ein aus vier eckenverknüpften HgI_4 aufgebauter Hg_4I_{10} Supertetraeder,

der mit seinesgleichen eckenverknüpft zu Schichten angeordnet ist (vgl. Abbildung 6 (c)). Oranges Quecksilber(II)-iodid kristallisiert in der Raumgruppe $I4_1/am$ mit den Gitterparametern $a = 878,63(5)$ pm, $c = 2466,7(3)$ pm und $Z = 16$ [38].

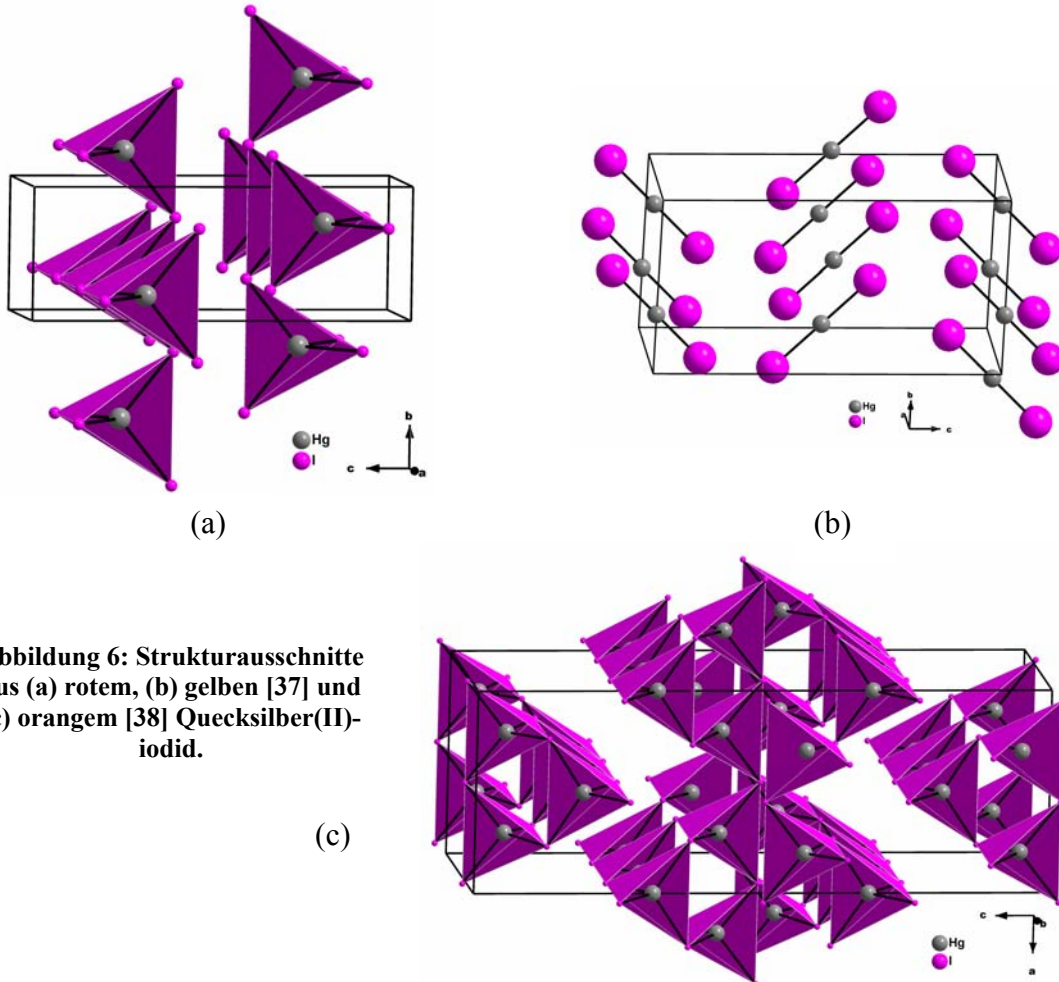


Abbildung 6: Strukturausschnitte aus (a) rotem, (b) gelben [37] und (c) orangem [38] Quecksilber(II)-iodid.

5.3 Quecksilber(II)-Pseudohalogenide

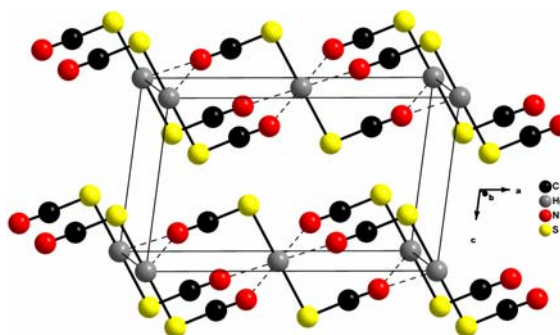
5.3.1 Quecksilber(II)-thiocyanat

Quecksilber(II)-thiocyanat, $Hg(SCN)_2$, kristallisiert in der Raumgruppe $C2/m$ mit den Gitterparametern $a = 1087,8(8)$ pm, $b = 404,2(4)$ pm, $c = 643,5(6)$ pm, $\beta = 95,28(2)^\circ$, $Z = 2$ [39].

Hg^{2+} bildet lineare, 231,8(6) pm lange kovalente Bindungen zu den Schwefel-Atomen zweier coplanar angeordneter Thiocyanatgruppen aus. Eine gestauchte oktaedrische Umgebung des Quecksilbers wird durch leichte Interaktionen (281(1) pm) mit den Stickstoff-Atomen von 4 benachbarten Molekülen erhalten.

Mit überschüssigem Thiocyanat kommt es zur Ausbildung eines tetraedrischen Thiocyanatkomplexes $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$ mit Hg-S-Bindungslängen von etwa 254 pm.

Abbildung 7: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ mit eingezeichneter Elementarzelle [39].

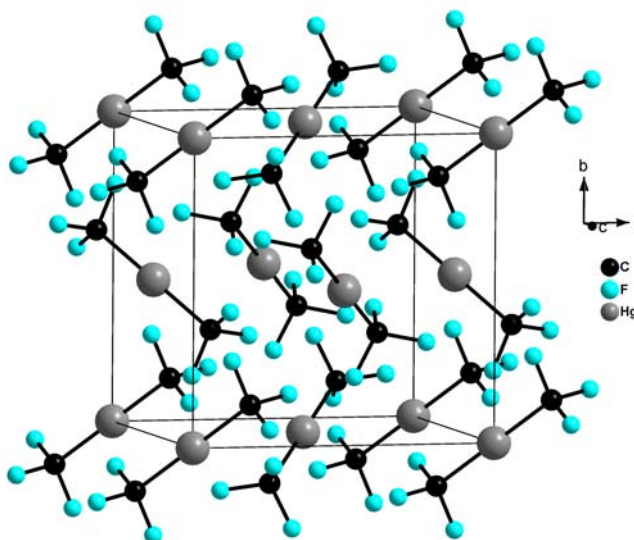


5.3.2 Bis(trifluormethyl)quecksilber(II)

Bis(trifluormethyl)quecksilber(II), $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$, kristallisiert in der Raumgruppe $\text{Pa}\bar{3}$ mit $a = 812,7 (2) \text{ pm}$ und $Z = 4$ [40]. In der Kristallstruktur liegen isolierte $\text{F}_3\text{C-Hg-CF}_3$ -Moleküle vor. Der kovalente Charakter wird in den beiden Hg-(CF_3) Bindungsabständen von 212(2) pm deutlich. Die beiden Trifluormethyl-Gruppen schließen mit Hg^{2+} einen Winkel von 180° ein.

Die Trifluormethyl-Gruppe zeigt einige Eigenschaften einer Alkyl-Gruppe, verhält sich aber eher als Pseudohalogenid. Im Vergleich zum $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ weist $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ eine um ca. 5 pm verkürzte Hg-C-Bindung auf. Das Ersetzen von H-Atomen einer Alkyl-Gruppe durch Fluor-Atome resultiert in einer Gruppe mit einem substantiell induktiven Charakter. Es resultiert eine Elektronegativitätsdifferenz nach Pauling von 1,1 ($\text{CH}_3 = 2,3$, $\text{CF}_3 = 3,4$). Eine Reihe von Beobachtungen spricht dafür, dass die effektive Elektronegativität der CF_3 -Gruppe zwischen F (4,0) und Cl (3,2) liegt. HgCl_2 und $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ zeigen aufgrund vergleichbarer Elektronegativität ähnliches chemisches Verhalten.

Abbildung 8: Strukturausschnitt von $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ mit eingezeichneter Elementarzelle [40].



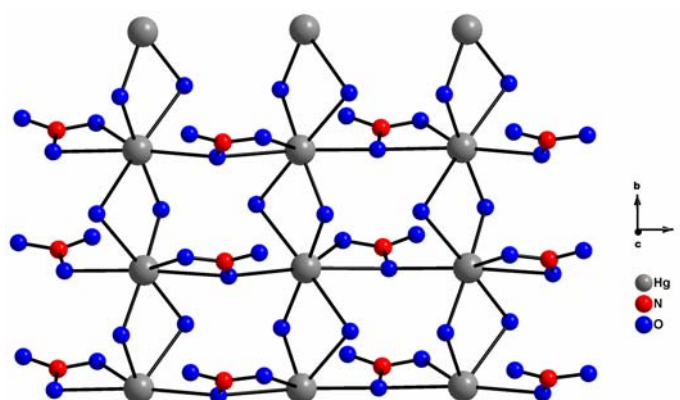
Für die Handhabung von $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ liegt ein besonderer Vorteil in seinem festen Aggregatzustand. Eine besondere Eigenschaft des Bis(trifluormethyl)quecksilber(II) ist seine sehr gute Löslichkeit in Wasser (437 g/l) sowie in fast allen anderen im Labor gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Dabei bleibt die Verbindung auch in wässriger Lösung kovalent. Es sind keine Hg^{2+} -Ionen nachzuweisen.

5.4 Quecksilber(II)-Salze von Oxosäuren

5.4.1 Quecksilber(II)-nitrat

Die Kristallstruktur von Quecksilber(II)-nitrat, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, ist bisher nicht bekannt. Lösungen von $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ müssen angesäuert werden, da ansonsten leicht basische Salze der Zusammensetzung $\text{Hg}(\text{OH})\text{X}$ ausfallen. Als Beispiele seien hier die von MATKOVIC et al. [41] beschriebene Verbindung $\text{Hg}(\text{OH})\text{NO}_3$, so wie das von NOLTE und MEYER [42] charakterisierte $\text{Hg}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3$ (Abbildung 9) genannt.

Abbildung 9: Struktur-ausschnitt aus $\text{Hg}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3$ mit Blickrichtung entlang [001].



5.4.2 Quecksilber(II)-perchlorat

Die Affinität der „harten“ Pearson-Base Perchlorat zur „weichen“ Säure Hg^{2+} ist nicht sonderlich groß, so dass keine kovalenten Kontakte zwischen Kation und Anion bestehen. In $[\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$ [43] und $[\text{Hg}(\text{DMSO})_6](\text{ClO}_4)_2$ [44] sind jeweils 6 Lösungsmittelmoleküle in Abständen von 234,1(6) pm bzw. 231,7(6) pm, 232,0(6) pm und 237,6(6) pm oktaedrisch an Hg^{2+} gebunden. Die Perchlorat-Anionen liegen zum Ladungsausgleich in den Freiräumen der Strukturen.

In Koordinationsverbindungen mit Donorliganden verdrängen diese die Lösungsmittelmoleküle aus der Koordination direkt am Metallzentrum.

6 Ligandeneigenschaften von organischen Heterocyclen

Ein im Sinne des HSAB-Konzepts von Pearson „weicher“ Ligand zeichnet sich nach AHLAND [28] durch eine hohe Polarisierbarkeit, kombiniert mit einem freien Elektronenpaar in einem nichtbindenden Donor-Orbital auf passendem Energieniveau aus. Je besser verfügbar diese Orbitale sind, desto weicher ist der Ligand. Das klassische Bild einer kovalenten Bindung ist das einer s-Donor-Akzeptor-Bindung. Häufig haben noch zusätzliche p-Wechselwirkungen zwischen Ligand und Metall einen entscheidenden Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften des Komplexes. Obige Beschreibung lässt schon vermuten, dass eine genaue Zuordnung von Liganden im Sinne eines Hart-/Weich-Konzepts nicht immer ganz einfach ist.

Als zusätzliches Kriterium hat, gerade im Fall der Heterocyclen mit N-H-Funktionen, auch die Basizität bzw. Azidität eine große Bedeutung. N-Heterocyclen verfügen über eine vergleichsweise geringe Basizität. Sie beruht auf der sp^3 -Hybridisierung des Stickstoff-Atoms, mit der eine Erhöhung der Elektronegativität und eine Abnahme der Protonenaffinität am Stickstoff einhergehen.

Im der vorliegenden Arbeit wurden Koordinationsverbindungen von HgX_2 ($X = Cl, Br, I, SCN, CF_3$) sowie $Hg(NO_3)_2$ und $Hg(ClO_4)_2$ mit unterschiedlichen N-, S- und O-Donorliganden (siehe Abbildung 10) synthetisiert und ihre Struktur auf Grundlage von Einkristalldaten bestimmt.

In Folge sollen nun zunächst kurz die unterschiedlichen organischen Liganden sowie deren bereits in der Literatur beschriebenen Verbindungen mit $Hg(II)$ vorgestellt werden.

6.1 Theophyllin

Theophyllin gehört zu den Dimethylxanthinen und kommt in der Natur als Bestandteil des Tees vor. Es zeigt, bei einem pK_s von 0,3, schwach basische Eigenschaften.

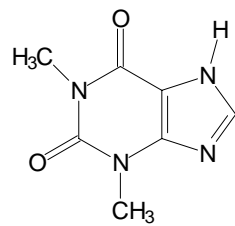
Für die Koordination an Quecksilber stehen zwei Stickstoff-Atome (N(7) und N(9)), sowie die Sauerstoff-Atome zweier Ketogruppen (O(2) und O(6)) zur Verfügung.

Die Strukturen dreier Koordinationsverbindungen des zweiwertigen Quecksilbers mit Theophyllin sind bereits bekannt. $[HgCl(Thp)] \cdot H_2O$ ist isotyp zur in dieser Arbeit beschriebenen Struktur $[HgBr(Thp)] \cdot H_2O$. In $[Hg(ThpH)_2](NO_3)_2$ ist Hg^{2+} verzerrt tetraedrisch von zwei organischen Liganden und zwei Anionen umgeben, während in

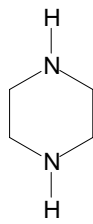
[Hg(Thp)](ClO₄)·xH₂O Ringe aus 8 alternierend angeordneten Hg²⁺ und Theophyllin-Molekülen vorliegen [5].

6.2 Piperazin

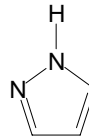
Piperazin ist ein Cyclohexan-Derivat, bei dem die CH₂-Gruppen in den Positionen 1 und 4 durch NH-Gruppen ersetzt sind. Über diese Funktionalitäten ist eine Koordination an Hg²⁺ möglich. Die pK_B-Werte liegen bei 4,19 und 8,45.



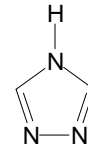
Theophyllin (Thp)
N₄C₇H₈O₂



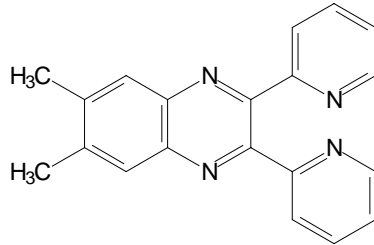
Piperazin (Pip)
N₂C₄H₁₀



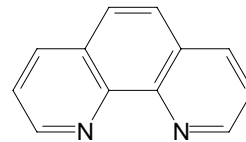
Pyrazol (Pz)
N₂C₃H₄



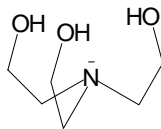
1,2,4-Triazol (Tz)
N₃C₂H₃



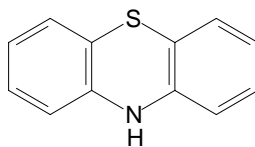
6,7-Dimethyl-2,3-di-(2-pyridyl)-chinoxalin (Ddcp)
N₄C₂₀H₁₆



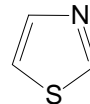
o-Phenanthrolin (Phen)
N₂C₁₂H₈



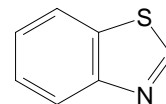
Triethanolamin (Tea)
N((CH₂)₂OH)₃



Phenothiazin (Ptz)
C₁₂H₉NS



Thiazol (Thia)
C₃H₃NS



Benzothiazol (Btz)
C₇H₅NS

Abbildung 10: Übersicht über die verwendeten Liganden mit Trivilanamen, Abkürzungen und Summenformeln.

6.3 Pyrazol

Pyrazol ist ein aromatischer Fünfring mit Stickstoff-Atomen in den Positionen 1 und 2. Eines dieser beiden Heteroatome trägt ein Proton, für dessen Abspaltung der pK_S bei 11,5 liegt. In der überwiegenden Mehrzahl von Koordinationsverbindungen mit Metall-Ionen liegt ein deprotoniertes Pyrazolat-Anion vor, das exo-bidental zwei Kationen (ver)bindet.

Die Bildung einkristalliner vielkerniger Verbindungen ist durch deren schlechte Löslichkeit erschwert. Dies ist der Grund, warum die beiden bisher in der Literatur beschriebenen Koordinationsverbindungen mit Hg(II), $[Hg(Pz)_2]$ und $[Hg(Pz)NO_3]$ [45], mittels *ab initio*Röntgen-Pulverdiffraktometrie aufgeklärt wurden.

6.4 1,2,4-Triazol

1,2,4-Triazol ist ein aromatisches 5-gliedriges Ringsystem mit drei N-Heteroatomen. Es ist entweder am Hydrazid- oder Amid-Stickstoff protoniert, wobei das 1H-Tautomer energetisch begünstigt ist. Der pK_S -Wert für den Verlust dieses Protons liegt bei 10.

6.5 6,7-Dimethyl-2,3-di-(2-pyridyl)-chinoxalin

6,7-Dimethyl-2,3-di-(2-pyridyl)-chinoxalin (Ddcp) ist ein Chinoxalin-Derivat, das in den Positionen 2 und 3 jeweils eine Pyridyl-Gruppe trägt. Für die Koordination an ein Metall-Ion stehen neben den beiden Pyrazin-Stickstoff-Atomen zwei weitere N-Heterocyclen zur Verfügung. Dabei sind die Pyridin-Ringe frei um die Einfachbindungen drehbar, während der Pyrazin-Ring als Teil des Chinoxalin-Gerüsts fixiert ist. Ddcp ist dafür bekannt, dass es Metallionen häufig entweder über ein Pyrazin- und ein Pyridin-N-Atom unter Ausbildung eines 5-gliedrigen Ringes, oder aber über beide Pyridin-N-Atome unter Ausbildung eines 7-gliedrigen Ringes koordiniert. Dabei ist zu erwarten, dass aufgrund der geringeren σ -Donorstärke der Pyrazin-Gruppe die Bindungen zum Pyrazin-Stickstoff- länger sind als die zum Pyridin-Stickstoff-Atom.

6.6 Phenanthrolin

o-Phenanthrolin ist ein in der Koordinationschemie viel verwendeter zweizähniger Ligand. Er ist ein planares, aromatisches Dreiringsystem, in dem zwei Pyridin-Ringe über einen weiteren Sechsring miteinander verbunden sind. Dabei sind die beiden Stickstoff-

Atome einander zugewandt und können so mit einem Metall-Ion besonders stabile fünfgliedrige Chelatringe ausbilden. Aus diesem Grund findet Phenanthrolin u. a. in der Cerimetrie, der Manganometrie oder der Oxidimetrie Einsatz.

In der Vergangenheit sind bereits einige Strukturen von Hg(II)-Salzen mit Phenanthrolin mit Hilfe von Einkristalldaten aufgeklärt worden. BEAUCHAMP et al. [46] beschreiben die Verbindung $[\text{Hg}(\text{SCN})_2(\text{Phen})_2]$ mit einem von zwei Phenanthrolin-Molekülen sowie zwei Thiocyanat-Gruppen verzerrt oktaedrisch umgebenen Hg^{2+} . Demgegenüber ist die Umgebung des Metallions in $[\text{HgI}_2(\text{Phen})]$ verzerrt tetraedrisch [47]. Im Gegensatz zu der in dieser Arbeit beschriebenen Verbindung $[\text{Hg}(\text{Phen})(\text{NO}_3)_2]$ koordinieren in $[\text{Hg}(\text{Phen})_2](\text{NO}_3)_2$ [48] zwei organische Liganden an das Quecksilber-Atom.

Mit in dieser Arbeit nicht verwendeten Quecksilber(II)-Salzen sind die Kristallstrukturen von $[(\text{Cl}_3\text{C})\text{HgCl}(\text{Phen})]$ [50], $[\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2)_2(\text{Phen})]$ [51], $[(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Hg}(\text{CN})(\text{Phen})]$ [52], $[\text{Hg}(\text{Phen})_3](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ [53] und $[\text{Hg}(\text{ClCH}_2\text{C}_2)(\text{Phen})]$ [53] bekannt.

6.7 Triethanolamin

Das Tris(2-hydroxyethyl)-amin zeichnet sich durch eine große Zahl an potentiellen Donoratomen für die Koordination an Hg^{2+} aus. Neben dem Amin-Stickstoff mit seinem freien Elektronenpaar sind dies die Sauerstoff-Atome der drei Hydroxygruppen. Dabei ist interessant, dass in diesem Molekül „harte“ und „weiche“ Donoratome nebeneinander vorliegen. Durch seinen „krakenartigen“ Aufbau aus drei Hydroxyethyl-Ketten besteht eine besonders große Flexibilität des Liganden bei der Koordination an Metall-Ionen. Der pK_B -Wert für Triethanolamin beträgt 6,24.

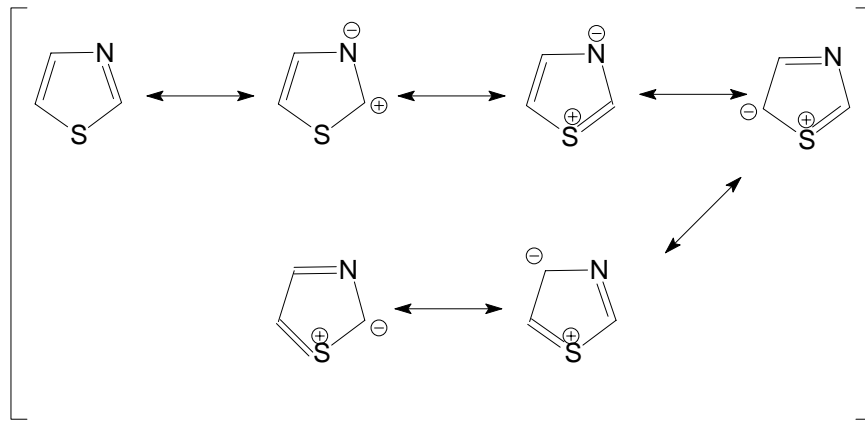
6.8 Phenothiazin

Thiodiphenylamin, Phenothiazin, ist ein gelber leicht oxidierbarer Feststoff. Die beiden Funktionalitäten, die Thio-Gruppe und das Amin, das im neutralen Molekül protoniert vorliegt, sind in ein aromatisches π -System eingebunden.

Phenothiazin ist in Wasser und Alkoholen unlöslich, was die Darstellung von Koordinationsverbindungen mit Hg(II)-Salzen erschwert. Zhang et al. gelang jedoch die Darstellung und Charakterisierung von $[\text{HgCl}_2(\text{Ptz})]_2 \cdot \text{HgCl}_2$ [54] sowie $[\text{HgBr}_2(\text{Ptz})]_2 \cdot \text{HgBr}_2$ [55] aus Benzol. Letztere Verbindung wurde ebenfalls im Zuge dieser Arbeit vor Erscheinen der Publikation aus Toluol erhalten.

6.9 (Benzo)-Thiazol

Das aromatische Thiazol-Ringsystem, Bestandteile vieler Alkaloide (z.B. Vitamin B₁, Penizillin), enthält Schwefel- und Stickstoff-Heteroatome in den Positionen 1 und 3. Thiazole sind strukturell verwandt mit Thiophen und Pyridin, wobei jedoch die geometrische Struktur zwischen der von Thiophen und 1,3,4-Thiadiazol liegt. Thiazol ist eine schwache Base ($pK_S = 2,5$), für die sich folgende mesomere Grenzstrukturen formulieren lassen:



Unter Einbeziehung der d-Orbitale des Schwefels können weitere mesomere Grenzstrukturen formuliert werden.

In Benzothiazol sind die C(4) und C(5) des Fünfrings Bestandteil eines Benzolrings.

Experimenteller Teil

1 Verzeichnis verwendeter Geräte

Gerätebezeichnung	Typ	Hersteller
Pulverdiffraktometer	$\theta/2\theta$ STADI P	Stoe & Cie, Darmstadt /D
Imaging-Plate-Diffraction-System	IPDS I	Stoe & Cie, Darmstadt /D
Imaging-Plate-Diffraction-System II	IPDS II	Stoe & Cie, Darmstadt /D
Generatoren und Röntgenröhren	versch. Typen	Seifert, Ahrensburg; Enraf-Nonius, Delft, NL; Stoe & Cie, Darmstadt /D
Infrarotspektrometer	IFS 66v/S	Fa. Bruker, Rheinstetten /D
NMR-Spektrometer	AC 200	Fa. Bruker, Rheinstetten /D
Nd:YAG-Laser	GCR 11	Spectra Physics

2 Verzeichnis verwendeter Computerprogramme

Programm	Verwendung
SHELXS-97 [56]	Berechnung von Strukturvorschlägen aus Diffraktometerdaten unter Verwendung der Pattersonsynthese und der Direkten Methoden
SHELXL-97 [57]	Verfeinerung der Strukturparameter durch Fourier- und Differenzfourier-Synthese, „least-squares“-Verfahren; Berechnung der Streufaktoren gemäß <i>International Tables for Crystallography</i> , Vol. C
STOE Win XPOW [58]	Programmpaket zur Steuerung von Pulverdiffraktometern sowie zur Auswertung und Indizierung von Pulverdiffraktogrammen, zur Berechnung theoretischer Diffraktogramme aus Einkristalldaten und zur Gitterkonstantenverfeinerung
X-SHAPE [59]	Programm zur Kristallgestalt-Optimierung bei der Absorptionskorrektur
X-RED [60], X-STEP 32 [61]	Programmpaket der Firma STOE zur Aufbereitung, Reduktion und zur Absorptionskorrektur von Einkristalldatensätzen; mit Hilfe von X-RED ist die Raumgruppenbestimmung aus den Auslöschungsbedingungen möglich
PLATON00 [62]	Programmpaket u.a. zur Überprüfung der Symmetrie der gewählten Raumgruppe
Find it / ICSD [63]	Datenbank der Einkristalldaten bekannter anorganischer Verbindungen
Conquest / CSD [64]	Online-Datenbank der Einkristalldaten bekannter organischer und organometallischer Verbindungen
X-AREA	Programmpaket der Firma STOE zur Steuerung von Diffraktometern sowie zur Integration und Zellbestimmung von Einkristalldaten
DIAMOND 2.1e [65]	Zeichenprogramm für Kristallstrukturen, G. Bergerhoff, Bonn 2001.

3 Verzeichnis verwendeter Chemikalien

Bezeichnung	Formel	Reinheit / Konzentration	Herkunft
Quecksilber(II)-chlorid	HgCl ₂	99,5%	Riedel-de-Haën AG, Seelze
Quecksilber(II)-bromid	HgBr ₂	99,5%	Riedel-de-Haën AG, Seelze
Quecksilber(II)-iodid	HgI ₂	99,5%	Riedel-de-Haën AG, Seelze
Quecksilber(II)-thiocyanat	Hg(SCN) ₂	99,5%	Fa. Merck, Darmstadt
Bis(trifluormethyl)quecksilber(II)	Hg(CF ₃) ₂	rötgenrein	Eigene Herstellung [66]
Quecksilber(II)-nitrat-dihydrat	Hg(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O	reinst	Fa. Merck, Darmstadt
Quecksilber(II)-perchlorat-hexahydrat	Hg(ClO ₄) ₂ ·6H ₂ O	röntgenrein	eigene Herstellung
Benzothiazol	C ₇ H ₅ NS	>95%	Merck-Schuchardt
6,7-Dimethyl-2,3-di-(2-pyridyl)-chinoxalin	C ₂₀ H ₁₆ N ₄	98%	Aldrich
Morpholin	C ₄ H ₉ NO	≥ 98%	Merck-Schuchardt
o-Phenanthrolin	C ₁₂ H ₈ N ₂ ·H ₂ O	>99%	Fulka Chemika
Phenothiazin	C ₁₂ H ₉ NS	>97%	Merck-Schuchardt
Piperazin	C ₄ H ₁₀ N ₂	99%	Acros Organics
Pyrazol	C ₃ N ₂ H ₄	99%	Fulka Chemika
Theophyllin-monohydrat	C ₇ H ₈ N ₄ O ₂ ·H ₂ O	99%	Fa. Avocado, Haysham
1,2,4-Triazol	C ₂ H ₃ N ₃	>98%	Merck-Schuchardt
Triethanolamin	C ₆ H ₁₅ O ₃ N	99%	Fa. Merck, Darmstadt
Acetonitril	CH ₃ CN		Fa. Merck, Darmstadt
Ethanol	CH ₃ CH ₂ OH	98%	Fa. Merck, Darmstadt
Toluol	C ₇ H ₈		Fa. Merck, Darmstadt
deuteriertes Trichlormethan	CDCl ₃		Aldrich

4 Kristallisation

Wurde die Kristallisation über lange Zeit vornehmlich zur Reinsynthese von Stoffen, insbesondere bei der Trennung von Enantiomeren in der Organischen Chemie eingesetzt, so ist die Kristallstrukturforschung heute der größte, nicht industrielle Abnehmer von kleinen Einkristallen ($d < 1$ mm).

4.1 Grundlagen des Kristallwachstums [67]

Durch Kristallisation werden supraatomare und supramolekulare Ordnungszustände aufgebaut, deren mikroskopische Realstruktur und makroskopische Morphologie durch kinetische, energetische sowie Transport-Mechanismen der Anlagerung von Gitterbausteinen bestimmt werden.

Bei der homogenen Keimbildung kommt es durch Unterkühlung oder Übersättigung einer statistisch ungeordneten Nährlösung zur strukturbildenden Selbstorganisation. Durch molekulare Erkennungsmechanismen verknüpfen die kleinen molekularen Aggregate zu Clustern. Dabei kommt es zum Aufbau einer Phasengrenzfläche und schließlich, nach einer Vielzahl von Wiederholungen dieser Elementarschritte, zur Entstehung eines makromolekularen Kristalls.

Die Clusterbildungsenergie (ΔG_C), für einen der Einfachheit halber als kugelförmig angenommenen Keim, setzt sich aus einem Volumen- und Grenzflächenterm zusammen. Sie wird durch die folgende Gleichung beschrieben:

$$\Delta G_C = \Delta G_C(r) = -\frac{4\pi}{3} \frac{r^3}{v} \cdot k_B T \ln(\sigma + 1) + 4\pi r^2 \gamma$$

Hierbei stellt der Clusterradius r^* die kritische Größe und ΔG_C^* die Aktivierungsenergie zur Überwindung der kritischen Größe des Keims dar:

$$r^* = \frac{2v\gamma}{[k_B T \ln(\sigma + 1)]} \quad \Delta G_C^* = \frac{16\pi v^2 \gamma^3}{[3k_B^2 T^2 \ln^2(\sigma + 1)]}$$

v = Molvolumen des Clusters
 σ = (relative) Übersättigung

γ = Grenzflächenenergie pro Einheitsfläche
 k_B = Boltzmannkonstante

Makromolekulare Kristalle entstehen durch energetische Fluktuationen im System, wobei r^* und ΔG_C^* überwunden werden.

Bei der Anlagerung von Clustern an makroskopische Oberflächen kommt es zu einer Oberflächenkrümmungsanisotropie. Diese führt zu einer thermodynamischen Stabilisierung von kleinen Clustern, deren Radius kleiner als r^* ist [68]. In übersättigten Lösungen liegt eine spezifische Verteilung metastabiler oder stabiler, jedoch unterkritischer Keime unterschiedlicher Größe vor.

Nach der Boltzmann-Statistik ist die Zahl der Cluster, die sich im Zustand mit ΔG_C^* befinden, proportional $\exp(-\Delta G_C^*/k_B T)$, wodurch die Keimbildungsgeschwindigkeit (J) mit dem Arrhenius-Verhalten in Einklang ist. Unter Einbezug des Diffusionsbeitrags ΔG_D^* lässt sich die Geschwindigkeit der Keimbildung durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$J = \frac{k_B T}{h} \cdot e^{\left(\frac{-\Delta G_D^*}{k_B T}\right)} \cdot v_L^{-1} \cdot e^{\left(\frac{-\Delta G_C^*}{k_B T}\right)}$$

v_L = Molvolumen des Lösungsmittels

h = Plancksche Konstante

Bei den meisten Kristallisationsvorgängen verläuft die Keimbildung heterogen. Es kommt durch Wechselwirkungen mit Feststoffteilchen oder der Gefäßwand zur Absenkung der Aktivierungsenergie und der Keimbildungstemperatur.

Nach dem Erreichen der kritischen Keimgröße zählt die weitere Materialanlagerung zum Wachstum makroskopischer Kristalle. In der Kristall-Nährphasen-Grenzschicht laufen dabei unterschiedliche Prozesse ab. Es wird zwischen dem Wachstum an einer atomar / molekular rauen, oder an einer glatten, aber gestuften Oberfläche sowie dem Wachstum durch Schraubenversetzungen unterschieden. Die Stufengeschwindigkeit (v) und die beobachtbare Flächenvorschubgeschwindigkeit (R) sind eine Funktion der Übersättigung der Nährlösung. Sie sind abhängig von den Transportmechanismen, die Bausteine energetisch bevorzugt in der Halbkristall-Lage einbauen. Die Flächenvorschubgeschwindigkeit lässt sich im Falle der Anlagerung aus Lösungen unter dem Einfluss der Adsorption an der Wachstumsfläche sowie von Schraubenversetzungen wie folgt beschreiben:

$$R = k_2 \sigma^2 \tanh\left(\frac{\sigma^{-1} k_1}{k_2}\right) \quad k_1, k_2 = \text{kinetische, temperaturabhängige Konstanten}$$

Häufig ist bei chemischen Kristallisationsvorgängen nicht das eigentliche Kristallwachstum problematisch. Vielmehr läuft in vielen Systemen bei zu hoher Übersättigung der Nährlösung der Volumenzuwachs während der Keimbildung zu schnell ab.

4.2 Kristallisation aus Lösungen

Obwohl zur Darstellung von Einkristallen grundsätzlich eine Vielzahl verschiedener Verfahren zur Verfügung stehen (Kristallisation aus der Schmelze, der Gasphase, im festen Zustand, durch Derivatisierung, ...), findet die Kristallisation aus einem Lösungsmittel mehrheitlich Anwendung. Dabei werden folgende Verfahren eingesetzt:

- Isothermes Verdampfen
- Temperaturabsenkung
- Temperaturdifferenzverfahren
- Isotherme Diffusion (mit Membranen / im Gel)
- Schmelzzüchtung in Kapillaren
- Sublimation / Desublimation
- Chemischer Transport und reaktive Verdampfung
- Hochtemperatur-Lösungszüchtung
- Hydrothermalsynthese

Ein großer Vorteil dieser Kristallisationsmethoden liegt im geringen apparativen Aufwand. Hinzu kommt, dass oft bereits nach wenigen Stunden Kristallisationsprodukte vorhanden sind.

Der Erfolg bei der Kristallisation aus einer Lösung hängt maßgeblich von der Wahl des Lösungsmittels ab. Als „Nachteil“ der Methode sind häufige Lösungsmiteleinschlüsse in den Kristallstrukturen anzuführen. Nach statistischen Untersuchungen von SLUIS und KROON [69] kommt Wasser auf einen Anteil von 61% der Strukturen, in die Lösungsmittelmoleküle eingebaut wurden. Methanol und Acetonitril werden immer noch zu 4% bzw. 2% eingebaut. Ob überhaupt, oder in welchem Maße Lösungsmittel eingelagert werden, hängt stark von den gewählten Wachstumsbedingungen ab.

Die in dieser Arbeit hauptsächlich zur Synthese von Einkristallen angewandte Methode ist die erstgenannte. Durch teilweise oder vollständiges, meist langsames isothermes Verdunsten des Lösungsmittels in Bechergläsern kommt es zur Übersättigung der Nährlösung und in Folge dessen zur Keimbildung und zum Kristallwachstum.

Das Eindampfen des Lösungsmittels kann auch durch Wärmezufuhr erreicht werden. Nachteilig ist hierbei, dass die Kristallisation bei dieser Methode häufig zu schnell abläuft, was sich oft negativ auf die Kristallqualität auswirkt. $[\text{HgBr}_2(\text{Ddcp})]$ konnte durch Verdampfen einer erwärmten Lösung dargestellt werden.

$[\text{HgBr}_2(\text{Phenothiazin})]_2 \cdot \text{HgBr}_2$ wurde durch Temperaturabsenkung dargestellt. Hierbei wird eine Übersättigung durch Abkühlen einer gesättigten Lösung erreicht, wobei die Verdampfung des Lösungsmittels für die Kristallbildung nicht notwendig ist.

Die unterschiedliche Löslichkeit der Edukte in verschiedenen Lösungsmitteln kann ebenfalls zur Kristallisation genutzt werden, wie die Darstellung von $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2(\text{Thp})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bestätigt: Theophyllin und $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ lösen sich beide gut in Wasser. In Ether ist lediglich Bis(trifluormethyl)quecksilber(II) löslich. Durch eine Ether-Zwischenschicht wird eine Keimbildung vermindert, was im Ergebnis besser ausgebildete Kristalle hervorbringt. $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ diffundiert langsam zur Phasengrenzfläche, wo es durch Übertritt in die wässrige Phase mit dem Theophyllin reagieren kann. Insbesondere dann, wenn die direkte Mischung der beiden Komponenten im gleichen Lösungsmittel zu mikrokristallinen Niederschlägen führt, ist dies die Methode der Wahl.

Auf der anderen Seite kann die Unlöslichkeit zweier Komponenten im gleichen Lösungsmittel unter Standardbedingungen auch die Kristallbildung, wie im Fall von $[\text{Hg}(\text{Ddcp})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, verhindern. Aus diesem Grund fand hier die Hydrothermalsynthese erfolgreich Anwendung.

4.3 Hydrothermale und solvothermale Kristallzüchtung [70], [71]

Unter „Hydrothermalsynthese“ versteht man heterogene Reaktionen in wässrigem Medium oberhalb 100°C und 1 bar. Der hydrothermale Arbeitsbereich erstreckt sich bis zu Temperaturen von etwa 600°C und einem Maximaldruck von $3 \cdot 10^8$ Pa. Unter diesen Bedingungen gehen sonst schwerlösliche Stoffe in Lösung.

Bei der Hydrothermalsynthese macht man sich die sog. kritischen Phänomene des Wassers zu Nutze, die in den oben angegebenen Arbeitsbereich fallen. In einem bestimmten, in Abbildung 11 dargestellten Bereich, stehen die beiden Phasen flüssiges und gasförmiges Wasser im Gleichgewicht.

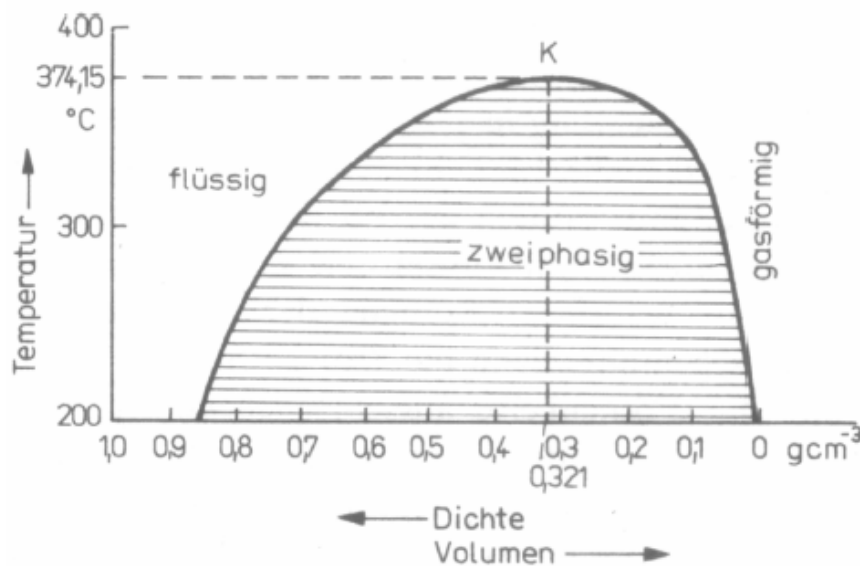


Abbildung 11: p-V-T-Diagramm von Wasser in Projektion auf die V-T-Ebene (aus [71]).

Der Gang der Dichte mit der Temperatur ist gegenläufig für die flüssige und gasförmige Phase. Bei zunehmender Temperatur steigt die Dichte des Dampfes, während sie in flüssigem Wasser sinkt. Am kritischen Punkt ist sie für beide Phasen gleich. Mit der abnehmenden Dichte der flüssigen Phase bei Erwärmung geht eine Verringerung der Viskosität einher. Es resultiert eine sehr viel höhere Beweglichkeit von Ionen oder Molekülen im überkritischen Bereich im Vergleich zu Normalbedingungen.

Der Druck, der sich unter Arbeitsbedingungen im Reaktionsgefäß aufbaut, ist vom Füllungsgrad, d. h. vom Volumenanteil, der ursprünglich mit Lösungsmittel gefüllt ist, abhängig. Bei einem Füllungsgrad von über 32% bewegt sich der Flüssigkeits-Gas-Meniskus nach oben, so dass das Reaktionsgefäß unterhalb der kritischen Temperatur von 375°C vollständig mit flüssiger Phase gefüllt ist. Liegt der Füllungsgrad unterhalb von 32%, was in der Praxis eher selten der Fall ist, ist das Verhalten umgekehrt.

Für Wasser als Lösungsmittel ist die Betrachtung seiner Dielektrizitätskonstante von Bedeutung. Obwohl sie bei steigender Temperatur abnimmt und sich die für Wasser typisch hohen Werte auf ein kleines Gebiet bei niedrigen Temperaturen und hohen Dichten beschränkt, existiert selbst im überkritischen Gebiet ein großer Bereich mit Dielektrizitätskonstanten zwischen 10 und 25-30. Elektrolyte, die unter Normalbedingungen vollständig dissoziiert vorliegen, werden deshalb mit steigender Temperatur assoziiert.

Bei Hydrothermalsynthesen ist in der Regel die Verwendung von Autoklaven zum Schutz der eigentlichen Reaktionsgefäße erforderlich. Bei der Wahl des Gefäßmaterials für hydrothermale Reaktionen ist zum einen das Korrosionsverhalten unter Versuchsbedingungen, andererseits die Gefahr einer unerwünschten Kontaminierung der Reaktionsprodukte zu beachten. In den seltensten Fällen kann kohlenstoffarmen Stählen die Autoklavenwand selber als Reaktionsgefäß dienen.

Borsilicatgläser und Kieselglas sind im neutralen und sauren Bereich, falls Druck- und Temperaturbedingungen (250-300°C bzw. 500°C) es zulassen, für Hydrothermalsynthesen besonders geeignet. Vor allem ist bei ihnen eine Kontaminierung durch metallische Verunreinigung gering.

Vom Korrosionsverhalten her ist Teflon das ideale Gefäßmaterial. Es ist nicht nur flusssäureresistent, sondern auch noch im alkalischen Medium beständig. Jedoch kann Teflon nur bei Temperaturen bis 200°C und Drücken bis 200 bar eingesetzt werden. In diesem beschränkten Druck-Temperatur-Bereich finden Autoklaven mit Tefloneinsatz (siehe Abbildung 12) als Aufschlussbomben vielfache Anwendung.

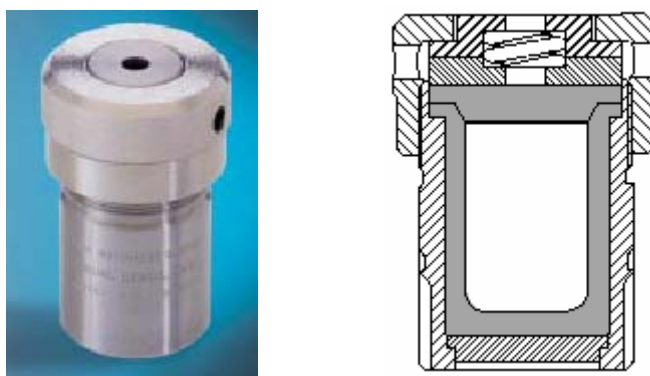


Abbildung 12: In dieser Arbeit verwendeter 23 ml-Autoklav (Parr Instrument Company, Illinois USA); das Teflon-Reaktionsgefäß ist im Querschnitt grau dargestellt.

Neben Wasser als wichtigstem Reaktionsmedium gibt es eine große Anzahl weiterer Lösungsmittel, die ihren Einsatz bei solvothermalen Umsetzungen finden. Sie werden dann verwendet, wenn im wässrigen Medium die erforderliche Löslichkeit nicht erreicht wird, das Lösungsmittel selbst als Reaktionspartner in der Synthese fungiert, bzw. dann, wenn das Produkt vor einer Reaktion mit Wasser geschützt werden soll. Die kritischen Temperaturen und Drücke sind bei Solvothermalsynthesen oft niedriger als die von Wasser.

5 Synthese von Hg(II)-Verbindungen mit N-Donorliganden

5.1 Synthese von Koordinationsverbindungen von Hg(II) mit Dimethylxanthin

5.1.1 Darstellung von $[\text{HgBr}(\text{Thp})]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Die Darstellung von $[\text{HgBr}(\text{Thp})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ erfolgt durch Verdünnung von 5 ml einer gesättigten Theophyllin-Lösung mit 15 ml Wasser. Zu dieser Lösung werden 4,5 ml einer wässrigen Quecksilber(II)-bromid-Lösung der Konzentration 0,1 mol/l tropfenweise zugegeben. Nach 24 Stunden erhält man prismatische, leicht trübe Kristalle in der Mutterlauge. Weiterhin finden sich viele kleine, sehr sehr dünne Kristallnadeln. Nach vollständigem isothermem Abdampfen des Lösungsmittels bleiben lediglich diese klaren, prismatischen, in Büscheln angeordneten Nadeln zurück. Kristalle der Gestalt des Reaktionsprodukts $[\text{HgBr}(\text{Thp})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ finden sich dann nicht mehr.

5.1.2 Darstellung von $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2(\text{Thp})(\text{OH}_2)]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Die Darstellung von $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2(\text{Thp})(\text{OH}_2)]\cdot\text{H}_2\text{O}$ gelingt durch Überschichtung von 30 ml einer gesättigten ethanolschen Lösung von Theophyllin mit 10 ml Ether und anschließender tropfenweiser Überschichtung mit einer Lösung von 2 mmol Bis(trifluormethyl)quecksilber(II) in 20 ml Ether. Klare nadelförmige, parallel zueinander verwachsene Kristalle bilden sich an der Phasengrenzfläche.

5.2 Synthese von Koordinationsverbindungen von Hg(II) mit Piperazin

5.2.1 Darstellung von $[\text{Hg}(\text{SCN})_2(\text{PipH}_2)]$

$[\text{Hg}(\text{SCN})_2(\text{PipH}_2)]$ kristallisiert nach wenigen Tagen in Form sehr kleiner, rundlicher Kristalle, die zum Teil verwachsen sind, nach isothermem Verdampfen aus einer Lösung von 30 ml konzentrierter wässriger Piperazin-Lösung und 10 ml gesättigter ethanolscher Quecksilber(II)-thiocyanatlösung.

5.2.2 Darstellung von $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2(\text{PipH}_2)]$

Die Kristallisation von dünnen, klaren etwas unebenen Kristallnadeln der Zusammensetzung $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2(\text{PipH}_2)]$ gelingt aus wässriger Lösung der beiden Edukte. 30 ml einer gesättigten Piperazin-Lösung (pH 13-14) werden hierzu mit 20 ml einer 0,01 molaren

Lösung von Bis(trifluormethyl)quecksilber(II) versetzt. Bei isothermem Verdunsten des Lösungsmittels kristallisiert das Reaktionsprodukt.

5.3 Synthese von Koordinationsverbindungen von Hg(II) mit Di- und Triazolen

5.3.1 Darstellung von $[\text{Hg}(\text{PzH})_2](\text{HgCl}_3)_2$

Die Darstellung von $[\text{Hg}(\text{PzH})_2](\text{HgCl}_3)_2$ gelingt durch die Vereinigung von 10 ml einer 0,1-molaren wässrigen Pyrazol-Lösung mit dem gleichen Volumen einer äquimolaren Quecksilber(II)-chlorid-Lösung in Wasser. Dabei kommt es bei der Zugabe der Quecksilbersalzlösung sofort zur Ausfällung eines weißen Niederschlags. In diesem finden sich nach 6 Tagen isothermem Verdunsten des Wassers transparente, nadelförmige Kristalle obiger Zusammensetzung.

5.3.2 Darstellung von $[\text{Hg}(\text{SCN})(\text{Tz})]$

Zur Darstellung von $[\text{Hg}(\text{SCN})(\text{Tz})]$ werden langsam 4 ml einer gesättigten ethanolischen Quecksilber(II)-thiocyanat-Lösung zu 30 ml einer 0,1-molaren ethanolischen 1,2,4-Triazol-Lösung zugetropft. Nach dem Verdunsten von etwa 50% des Lösungsmittels werden klare, rhombische Kristalle erhalten.

5.3.3 Darstellung von $[\text{Hg}(\text{Tz})(\text{ClO}_4)]_2(\text{TzH})$

Die Darstellung von $[\text{Hg}(\text{Tz})(\text{ClO}_4)]_2(\text{TzH})$ erfolgt durch langsame Zugabe von vier Tropfen einer in Wasser gesättigten Lösung von Quecksilber(II)-perchlorat zu 20 ml einer wässrigen 0,01-molaren Triazol-Lösung. Das Zutropfen aus einer Pasteurpipette erfolgt unter kontinuierlichem Schütteln der Triazol-Lösung. Durch das Verdunsten des Lösungsmittels werden bereits nach einem Tag kleine, abgerundete klare Kristalle erhalten.

5.4 Synthese von Koordinationsverbindungen von Hg(II) mit 6,7-Dimethyl-2,3-di-(2-pyridyl)-chinoxalin (Ddcp)

5.4.1 Dastellung von $[(\text{HgCl}_2)_2(\text{Ddcp})](\text{CH}_3\text{CN})$

Für die Darstellung von $[(\text{HgCl}_2)_2(\text{Ddcp})](\text{CH}_3\text{CN})$ werden eine gesättigte Lösung von 6,7-Dimethyl-2,3-di-(2-pyridyl)-chinoxalin und eine Lösung von 0,03 g (0,1 mmol) Quecksilber(II)-chlorid in jeweils 20 ml Acetonitril hergestellt. Diese Stammlösungen werden anschließend langsam im Volumenverhältnis 2:1 zusammengegeben. Schwach gelbe Kristallplättchen kristallisieren nach isothermem Verdampfen des Lösungsmittels.

5.4.2 Dastellung von $[\text{HgBr}_2(\text{Ddcp})]$

Zur Darstellung von $[\text{HgBr}_2(\text{Ddcp})]$ werden je 20 ml gesättigte ethanolische Lösungen von 6,7-Dimethyl-2,3-di-(2-pyridyl)-chinoxalin und Quecksilber(II)-bromid zusammengegeben. Dieses Gemisch wird auf eine 60°C warme Heizplatte gestellt. Bereits nach wenigen Minuten beginnt die Kristallisation von rechteckigen, plättchenförmigen Kristallen, die unter geringer mechanischer Einwirkung zerbrechen. Außerhalb der Mutterlauge trüben die sonst klaren, leicht gelblichen Kristalle ein.

5.4.3 Dastellung von $[(\text{HgI}_2)(\text{Ddcp})]$

Die Darstellung von $[(\text{HgI}_2)(\text{Ddcp})]$ erfolgt durch Vereinigung von 20 ml einer in Acetonitril gesättigten 6,7-Dimethyl-2,3-di-(2-pyridyl)-chinoxalin-Lösung mit einer Lösung von 0,05 g (0,1 mmol) Quecksilber(II)-iodid in 30 ml Acetonitril. Nach isothermem Verdunsten des Acetonitrils bleiben hellgelbe Kristalle zurück.

5.4.4 Darstellung von $[(\text{Hg}(\text{SCN})_2)(\text{Ddcp})]$

$[(\text{Hg}(\text{SCN})_2)(\text{Ddcp})]$ kann durch Zugabe von 10 ml einer gesättigten ethanolischen Lösung von Quecksilber(II)-thiocyanat zum gleichen Volumen einer 0,01-molaren Lösung von 6,7-Dimethyl-2,3-di-(2-pyridyl)-chinoxalin in Ethanol dargestellt werden. Hellgelbe Kristalle werden nach sehr langsamem Abdampfen des Lösungsmittels bei gleich bleibender Temperatur erhalten.

5.4.5 Darstellung von $[(\text{Hg}(\text{CF}_3)_2(\text{Ddcp}))_2]$

Die Darstellung von $[(\text{Hg}(\text{CF}_3)_2(\text{Ddcp}))_2]$ gelingt aus ethanolischen Lösungen der Edukte Ddcp und Bis(trifluormethyl)quecksilber(II). 20 ml einer 0,01-molaren Lösung von 6,7-Dimethyl-2,3-di-(2-pyridyl)-chinoxalin werden mit 0,03 g (0,01 mmol) Bis(trifluormethyl)quecksilber(II) gelöst in 20 ml Ethanol versetzt. Isothermes Verdunsten des Ethanols führt zu länglichen, klaren Kristallplatten des Produkts.

5.4.6 Darstellung von $[\text{Hg}(\text{Ddcp})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

$[\text{Hg}(\text{Ddcp})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ entsteht durch Vereinigung von einer halben Spatelspitze 6,7-Dimethyl-2,3-di-(2-pyridyl)-chinoxalin und 6 ml 0,1-molarer wässriger, schwach salpetersaurer Lösung von Quecksilber(II)-nitrat in einen 10 ml Teflon-Autoklaven. Der Ansatz wird binnen 7 Stunden auf 80°C aufgeheizt, diese Temperatur 5 Tage gehalten und anschließend innerhalb von zwei Tagen auf Raumtemperatur abgekühlt. Die klar durchscheinenden Kristalle bilden in rechteckige, aneinander gewachsene Blöcken und weisen eine gelb-braune Farbe auf.

5.5 Synthese von Koordinationsverbindungen von Hg(II) mit Phenanthrolin

5.5.1 Darstellung von $[\text{Hg}(\text{Phen})_2\text{Cl}_2]$

Die Darstellung von $[\text{Hg}(\text{Phen})_2\text{Cl}_2]$ erfolgt durch Zugabe von 10 ml einer 0,1-molaren, wässrigen Quecksilber(II)-chlorid-Lösung zu 20 ml einer gesättigten Lösung von Phenanthrolin in Wasser. Bei der Vereinigung der beiden Lösungen kommt es sofort zur Bildung eines weißen amorphen Niederschlages. Nach dem kompletten isothermen Verdunsten des Lösungsmittels werden kleine farblose, prismatische Kristalle in der sonst amorphen Substanz erhalten.

5.5.2 Darstellung von $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2(\text{Phen})]$

Zur Darstellung von $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2(\text{Phen})]$ werden 0,03g (0,01 mmol) Bis(trifluormethyl)quecksilber(II) in 20 ml Ethanol gelöst. Anschließend wird diese Lösung langsam zu 50 ml einer in Ethanol gesättigten Lösung von Phenanthrolin gegeben. Bereits nach wenigen Stunden isothermen Verdunstens eines Teils des Lösungsmittels kristallisieren abgerundete, klare Kristalle.

5.5.3 Darstellung von $[\text{Hg}(\text{Phen})(\text{NO}_3)_2]$

Die Darstellung von $[\text{Hg}(\text{Phen})(\text{NO}_3)_2]$ gelingt durch Zugabe von 20 ml einer schwach salpetersauren Lösung von Quecksilber(II)-nitrat zu 20 ml einer gesättigten wässrigen Lösung von o-Phenanthrolin. Die Bildung von gut ausgebildeten, länglichen, flachen, klaren Kristallen ist nach 24 Stunden zu beobachten.

6 Synthese von Hg(II)-Verbindungen mit N-/O- oder N-/S-Donorliganden

6.1 Synthese von Koordinationsverbindungen von Hg(II) mit Triethanolamin

6.1.1 Darstellung von $[\text{HgCl}(\text{TeaH}_2)]$

Die Darstellung von $[\text{HgCl}(\text{TeaH}_2)]$ gelingt durch Zugabe von 10 ml einer 0,1-molaren Quecksilber(II)-chlorid-Lösung zu einer verdünnten Lösung von Triethanolamin (6 ml konzentriertes TeaH_3 gelöst in 94 ml Wasser). Bereits nach einer Stunde beginnt die Kristallisation von längs miteinander verwachsenen, sternförmig angeordneten, klaren Kristallen, die unter mechanischem Druck splintern.

6.2 Synthese von Koordinationsverbindungen von Hg(II) mit Phenothiazin

6.2.1 Darstellung von $[\text{HgBr}_2(\text{Ptz})]_2 \cdot \text{HgBr}_2$

Zur Darstellung von $[\text{HgBr}_2(\text{Ptz})]_2 \cdot \text{HgBr}_2$ werden 0,41 g (1,14 mmol) Quecksilber(II)-bromid und 0,46 g (2,32 mmol) Phenothiazin in 100 ml 80°C warmen Toluols gelöst und 15 Minuten gerührt. Abkühlung auf Raumtemperatur und Abdampfen des Lösungsmittels führen zu orange-braunen Kristallen.

6.3 Synthese von Koordinationsverbindungen von Hg(II) mit Thiazolen

6.3.1 Darstellung von $[\text{Hg}(\text{Thia})_2(\text{ClO}_4)_2]$

Zur Darstellung von $[\text{Hg}(\text{Thia})_2(\text{ClO}_4)_2]$ werden langsam 3 ml einer konzentrierten wässrigen Lösung von Quecksilber(II)-perchlorat zu 20 ml einer 0,14-molaren wässrigen Thiazol-Lösung zugetropft. Nach isothermem Verdunsten des Lösungsmittels werden klare Kristalle erhalten.

6.3.2 Darstellung von $[\text{HgCl}_2(\text{Btz})_2]$

Die Darstellung von $[\text{HgCl}_2(\text{Btz})_2]$ erfolgt durch Zugabe von 3 ml einer 0,1-molaren ethanolischen Lösung von Quecksilber(II)-chlorid und 6 ml einer Lösung von 5 ml konzentrierten Benzothiazols in 45 ml Ethanol zu 20 ml Ethanol. Die Kristallisation klarer, länglich abgeflachter Kristallplättchen setzt bereits nach wenigen Minuten und isothermem Verdunsten geringer Volumina des Lösungsmittels ein.

Außerhalb der Mutterlauge trüben sich die Kristalle ein und nehmen eine bräunliche Färbung an.

6.3.3 Darstellung von $[\text{HgBr}_2(\text{Btz})_2]$

Die Darstellung von $[\text{HgBr}_2(\text{Btz})_2]$ erfolgt durch Zugabe von 6 ml einer gesättigten Lösung von Quecksilber(II)-bromid in Ethanol zu 20 ml einer verdünnten Benzothiazol-Lösung (5 ml Benzothiazol in 45 ml Ethanol). Bereits nach 15 Minuten setzt bei isothermem Verdunsten des Lösungsmittels die Kristallisation ein. Die erhaltenen klaren, länglich abgeflachten Kristalle zersetzen sich außerhalb der Mutterlauge unter Freisetzung von Benzothiazol.

6.3.4 Darstellung von $[\text{Hg}(\text{Btz})\text{Cl}_2]$

10ml einer 0,1-molaren ethanolischen Quecksilber(II)-chlorid-Lösung werden mit den gleichen Volumina einer 1:5 mit Ethanol verdünnten konzentrierten Benzothiazol-Lösung sowie 1,4-Dithian (0,1 mol/l in Etanol) versetzt. Nach isothermem Verdunsten eines Teils des Lösungsmittels bleiben klare, länglich abgeflachte Kristalle der Zusammensetzung $[\text{Hg}(\text{Btz})\text{Cl}_2]$ zurück.

6.3.5 Darstellung von $[\text{Hg}(1\text{-Mercapto-2-(2-morpholino)-enamin-phenyl})_2]$

Zur Darstellung von $[\text{Hg}(1\text{-Mercapto-2-(2-morpholino)-enamin-phenyl})_2]$ werden 10 ml einer 1:5 mit Ethanol verdünnten konzentrierten Benzothiazol-Lösung mit dem gleichen Volumen reinen Morpholins versetzt. Diese beiden Edukte werden gut vermischt, bevor nach und nach 10 ml einer 0,1-molaren ethanolischen Quecksilber(II)-chlorid-Lösung zugegeben werden. Die bei der Zugabe sofort entstehende gelblich-weiße Eintrübung der Lösung lässt sich durch leichtes Schütteln auflösen. Nach etwa 12 Stunden und

Verdunsten weniger ml der Lösung, wird eine große Anzahl flacher, beidseitig lanzettartig zulaufender, schwach gelb-brauner Kristalle erhalten.

Die Synthese von $[\text{Hg}(1\text{-Mercapto-2-(2-morpholino)-enamin-phenyl})_2]$ gelingt ebenfalls durch den Einsatz von Quecksilber(II)-acetat, -thiocyanat oder Bis(trifluormethyl)quecksilber(II) anstelle des Quecksilber(II)-chlorids.

7 Methoden zur Produktcharakterisierung

Die zentrale Methode zur Produktcharakterisierung im Rahmen dieser Arbeit ist die *Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen*. Mit ihr können Informationen über Lage und Art von Atomen, interatomare Abstände und Winkel in einer Kristallstruktur erhalten werden.

Der Vorteil gegenüber der *Pulvermethode* liegt in der Verfügbarkeit hunderter, tausender oder sogar zehntausender Reflexintensitäten für die Strukturbestimmung. Wegen der Projektion der im Raum verteilten Intensitäten auf nur eine Dimension ist die Zahl der aufgelösten Reflexe in einem Pulverdiffraktogramm zumeist sehr gering, so dass für *ab initio*-Analysen die erforderliche Übereinstimmung nicht erreicht wird. Die Pulverdiffraktometrie findet Anwendung in der Überprüfung der Phasenreinheit der erhaltenen Produkte sowie bei der Verfeinerung von Gitterkonstanten am Einkristall bereits aufgeklärter Strukturen.

Die *IR- und Raman-Schwingungsspektroskopie* liefert ergänzende Informationen zum Aufbau der untersuchten, neu bestimmten Strukturen. Durch die Messung des *SHG-Effekts* lässt sich die Azentriazität einer Struktur nachweisen. Eine effektive Methode zur Strukturbestimmung in Lösung, aber auch im Festkörper, ist die *NMR-Spektroskopie*. In dieser Arbeit findet sie jedoch nur Einsatz im Rahme der Detektion eines möglichen Reaktionsprodukts in Lösung.

7.1 Kristallstrukturbestimmung [72], [73]

Im Spektrum elektromagnetischer Wellen sind die Röntgenstrahlen in einem Wellenlängenbereich von 10^{-7} bis 10^{-14} m angesiedelt. Damit liegen sie im Bereich interatomarer Abstände im Kristallgitter. Wird ein Kristall Röntgenstrahlung ausgesetzt, so sind Interferenzerscheinungen durch die Beugung an den Elektronenhüllen der Atome im

dreidimensional-periodischen Kristallgitter zu erwarten. Diese werden in der Röntgenstrukturanalyse kristalliner Festkörper genutzt.

7.1.1 Der Strukturfaktor

Die bei der Einkristallmessung erhaltenen Intensitäten der Beugungsreflexe hängen von der Art und Anzahl der Atome in der Kristallstruktur ab. Der Strukturfaktor F_{hkl} beschreibt die Beziehung zwischen Intensität und der Anordnung der Atome im Kristall:

$$F_{hkl} = \sum_{j=1} f_j \cdot \exp[-2\pi \cdot i(hx_j + ky_j + lz_j)] = [F_{hkl}] \cdot \exp(i \cdot \phi)$$

f_j = Atomfaktor des j-ten Atoms

hkl = Millersche Indizes

x_j, y_j, z_j = Koordinaten des j-ten Atoms

ϕ = Phasenwinkel

Die Intensität des Beugungsreflexes ist dem Quadrat des Strukturfaktors proportional:

$$I_{hkl} = |F_{hkl}|^2 \cdot e^{(i\phi)}$$

Zur quantitativen Intensitätsberechnung ist das Streuvermögen jedes einzelnen Atoms von Bedeutung. Es ergibt sich aus der Überlagerung des Streuvermögens seiner Elektronen. Der Strukturfaktor lässt sich über eine Elektronendichtefunktion beschreiben, da die Röntgenstrahlung an der Elektronenhülle der Atome gebeugt wird.

$$F_{hkl} = \int_V \rho(x, y, z) \cdot e^{[2\pi i(hx+ky+lz)]}$$

Unter der Annahme, dass die Elektronen in Form einer kontinuierlichen räumlichen Dichtefunktion $\rho(x,y,z)$ über das gesamte Volumen der Elementarzelle verteilt sind, läßt sich eine Fourier-Reihe formulieren:

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} F_{hkl} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)}$$

Aus den messbaren Intensitäten I_{hkl} sind nur der Strukturfaktor F_{hkl}^2 bzw. der Betrag der komplexen Strukturamplitude F_{hkl} , nicht jedoch ihr Phasenwinkel zugänglich.

7.1.2 Strukturlösung

Um dem Ziel einer Kristallstrukturbestimmung näher zu kommen, muss man versuchen, aus den gemessenen Intensitäten Informationen über die Lage einzelner Atome in der Struktur zu erhalten. Da das Beugungsbild, das intensitätsgewichtete reziproke Gitter, als Fourier-Transformierte des Kristalls zu sehen ist, kann die komplizierte dreidimensional-periodische Elektronendichtefunktion den kohärenten Röntgenstrahl durch eine Fouriertransformation in lauter Einzelwellen $F_0(hkl)$ zerlegen. Würde man alle Strukturfaktoren F_0 mit ihren Phasen kennen, könnte man durch Fouriersynthese die Elektronendichtefunktion ρ und damit die Kristallstruktur zurückberechnen. Über die gemessenen Intensitäten sind jedoch lediglich die Beträge der Fourierkoeffizienten zugänglich. Die verloren gegangene Phaseninformation wird als *Phasenproblem* der Röntgenstrukturanalyse bezeichnet.

In Folge werden die gebräuchlichsten Methoden zur Überwindung des Phasenproblems und zum Erhalt eines Strukturmodells beschrieben.

Die Direkten Methoden

Die Direkten Methoden tragen ihren Namen, weil sie unter Ausnutzung von Zusammenhängen zwischen Intensitäten innerhalb von Reflexgruppen und den Phasen versuchen, das Phasenproblem direkt zu lösen. Die Zusammenhänge werden mittels statistischer Methoden erhalten. Die Ergebnisse führen zu weiteren Strukturfaktoren. Durch Fourier-Synthese erhält man aus den Strukturfaktoren die gesuchten Lageparameter.

Von grundlegender Bedeutung für die Anwendung Direkter Methoden ist ein von SAYRE erstmals entdeckter Zusammenhang, dessen Gültigkeit im Grunde darauf beruht, dass die Elektronendichte im Kristall niemals negative Werte annehmen kann und in annähernd punktförmigen Maxima konzentriert ist:

$$F_{hkl} = k \cdot \sum_{h'k'l'} F_{h'k'l'} \cdot F_{h-h',k-k',l-l'}$$

Sie besagt, dass man den Strukturfaktor eines Reflexes hkl aus der Summe von Produkten der Struktur Faktoren aller Reflexpaare berechnen kann, die jeweils der Bedingung genügen, dass ihre Indices sich zu jenen des gesuchten Reflexes addieren.

Patterson-Methode

Die Patterson-Methode ist eine Fourier-Synthese, die nicht die Atomlagen, sondern Intensitätsmaxima an den Endpunkten von Vektoren zwischen Atomschwerpunkten zum Ergebnis hat. Sie stellt eine Möglichkeit zur Umgehung des Phasenproblems dar, da in der modifizierten Fourier-Reihenentwicklung anstelle der komplexen Strukturamplituden deren Quadrate als Fourier-Koeffizienten eingesetzt werden:

$$P(u, v, w) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} |F_{hkl}|^2 \cos 2\pi(hu + kv + lw)$$

Mittels Patterson-Synthese lassen sich nur zuverlässige Strukturvorschläge erhalten, wenn nur wenige Schweratome in der Elementarzelle vorhanden sind. Darüber hinaus müssen die Schweratome gegenüber den übrigen Atomen ein erheblich größeres Streuvermögen für Röntgenstrahlung aufweisen, damit eine Unterscheidbarkeit der Atome gegeben ist.

7.1.3 Strukturverfeinerung

Zur Verfeinerung eines mittels Direkten Methoden oder Patterson-Synthese erhaltenen ersten Strukturmodells, das noch Fehler in seinen Parametern enthält, findet die Methode der kleinsten Fehlerquadrate Anwendung.

7.1.4 Kristallographische R-Werte

Nach einer erfolgreich abgeschlossenen Strukturbestimmung, bei der nach der Differenz-Fouriersynthese keine nennenswerte Restelektronendichte zurückbleibt, besteht eine weitestgehende Übereinstimmung zwischen berechneten (F_c) und beobachteten Struktur Faktoren (F_0). Als Gütefaktor einer Strukturbestimmung dient der so genannte R-Wert (residual-Wert) :

$$R = \frac{\sum \|F_o\| - |F_c|}{\sum |F_o|}$$

Dieser „konventionelle R-Wert“ gibt mit 100 multipliziert die mittlere prozentuale Abweichung zwischen beobachteten und berechneten Strukturamplituden an. Die bei der Strukturverfeinerung verwendete Wichtung wird im R-Wert jedoch nicht berücksichtigt. Beim gewichteten R-Wert hingegen, gehen direkt die bei der Verfeinerung minimalisierten Fehlerquadratsummen ein.

$$wR = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w \|F_o\| - |F_c|}{w |F_c|}}$$

Mit einem wR-Wert kleiner als 10% kann ein Strukturvorschlag als richtig angesehen werden.

Wird der wR-Wert gegen F_o^2 verfeinert, so lautet er:

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w \Delta^2}{\sum_{hkl} w (F_o^2)^2}} = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w (F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum_{hkl} w (F_o^2)^2}}$$

Informationen über die Güte eines Strukturvorschlags gibt der „Gütefaktor“ („Goodness of fit“):

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w \Delta^2}{m - n}}$$

In diesem wird durch die Einbeziehung der Differenz zwischen der Anzahl der Reflexe (m) und der Zahl der Parameter (n) auch der Übereinstimmungsgrad der Strukturparameter berücksichtigt. S sollte bei richtiger Struktur und korrekter Wichtung Werte um 1 annehmen.

7.1.5 Absorptionskorrektur

Verschiedene physikalische Prozesse schwächen die Röntgenstrahlung auf ihrem Weg durch den Kristall. Hierzu zählen der Photoeffekt, die elastische Rayleigh- und die inelastische Compton-Streuung.

Diese Absorptionseffekte wachsen etwa mit der 4. Potenz der Ordnungszahl der absorbierenden Atome sowie der 3. Potenz der Wellenlänge der Röntgenstrahlung an. Sie lassen sich durch den linearen Absorptionskoeffizienten μ beschreiben:

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu x}$$

μ gibt an, um welchen Faktor die Intensität eines Röntgenstrahles auf seinem Weg x geschwächt wird.

Bei der in dieser Arbeit ausschließlich durchgeführten numerischen Absorptionskorrektur werden für jeden Reflex die Weglänge von ein- und ausfallendem Strahl aus der Kristallgestalt und seiner Orientierung berechnet.

7.1.6 Extinktion

Auch nach optimaler Verfeinerung des Strukturmodells sind die beobachteten Strukturformfaktoren F_0 bei besonders großen und niedrigen Beugungswinkeln erscheinenden Reflexen systematisch niedriger als die berechneten F_c -Werte. Der Grund hierfür liegt in den so genannten Extinktionseffekten. Die Mosaikstruktur realer Einkristalle führt dazu, dass der reflektierte Strahl gegenüber dem einfallenden Strahl eine höhere Divergenz und reduzierte Kohärenz zeigt, so dass er den Kristall verlässt, ohne selbst nochmals Beugungseffekte zu verursachen.

Zur Berücksichtigung der verschiedenen auftretenden Extinktionseffekte wird bei der Strukturrechnung ein empirischer Korrekturfaktor ε an den F_c -Werten mit verfeinert:

$$F_c(\text{korr}) = \frac{F_c}{\left(1 + \varepsilon F_c^2 \lambda^3 / \sin 2\theta\right)^{\frac{1}{4}}}$$

7.1.7 Temperaturfaktor

Die Atome wurden bisher auf fixierten Lagen im Kristall liegend angenommen. Sie führen jedoch infolge der Wärmebewegung Schwingungen um ihre Ruhelagen aus.

Der Atomformfaktor f_j hängt vom Streuvermögen der Atome, vom Beugungswinkel θ und von der Wellenlänge λ ab. Der Einfluss der thermischen Schwingungen der Atome auf die Schwingungsamplitude wird durch den Debye-Waller-Faktor B_j , der dem mittleren Auslenkungsquadrat u_j^2 des Atoms j senkrecht zur reflektierenden Netzebene proportional ist, berücksichtigt:

$$B_j = 8\pi \overline{u_j^2}$$

Dieser Ausdruck hat jedoch nur Gültigkeit, wenn in alle Raumrichtungen gleich große rücktreibende Kräfte wirken. Da diese jedoch zumeist richtungsabhängig sind, muss die thermische Bewegung eines Atoms durch ein Ellipsoid beschrieben werden:

$$F(hkl) = \sum_j f_j \exp\left(-B_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) \cdot \exp\{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)\} = \sum |F(hkl) \cdot \exp(i\phi)|$$

x_j, y_j, z_j = Koordinaten des Atoms j

h, k, l = Millersche Indizes

$2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j) = \Phi$ = Phasenwinkel

$F(hkl)$ = Strukturfaktor

$|F(hkl)|$ = Strukturamplitude

B_j = Debye-Waller-Temperaturfaktor des Atoms j

θ = Bragg'scher Beugungswinkel

f_j = Atomformfaktor des Atoms j

Das Quadrat der mittleren Schwingungsamplitude wird als Temperaturfaktor U bezeichnet:

$$U = u^2 = \frac{B}{8\pi^2}$$

Zur Berücksichtigung der Anisotropie der thermischen Bewegung der Gitteratome wird der Exponentialausdruck durch den anisotropen Temperaturfaktor (T_{anis}) ersetzt, in dem die Temperaturkoeffizienten U in sechs richtungsabhängige Tensorkomponenten U_{ij} aufgliedert sind:

$$T_{anis} = e^{-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{23}klb^*c^* + 2U_{13}hca^*a^*)}$$

Neben den isotropen und anisotropen Auslenkungsparametern U_{ij} werden häufig auch äquivalente Auslenkungsparameter U_{eq} angegeben:

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \left[U_{11}(aa^*)^2 + U_{22}(bb^*)^2 + U_{33}(cc^*)^2 + 2U_{23}bcb^*c^* \cos \alpha + 2U_{13}aca^*c^* \cos \beta + 2U_{12}aba^*b^* \cos \gamma \right]$$

7.2 Einkristallstrukturanalyse mit dem Imaging Plate Diffraction System (IPDS)

Für die röntgenographische Einkristalluntersuchung wurde in dieser Arbeit ein Imaging Plate Diffraction System (IPDS) der Fa. Stoe, Darmstadt verwendet. Es handelt sich hierbei um ein Einkristalldiffraktometer, bei dem die Messung der Reflexintensitäten durch Belichtung einer mit Eu^{2+} -dotierten mit BaFCl beschichteten Bildplatte erfolgt. Nach der Belichtung wird die Platte mittels eines Lasers ausgelesen und anschließend wieder gelöscht. Neben Messungen bei Raumtemperatur bietet das IPDS die Möglichkeit, röntgenographische Einkristallmessungen auch bei tieferen und höheren Temperaturen durchzuführen. Durch die mit tiefen Temperaturen verbundene Minimierung von Molekülschwingungen lassen sich häufig bessere Datensätze generieren.

Der Vorteil dieser Methode liegt in der hohen Messgeschwindigkeit. Durch den Einsatz des IPDS gelingt die Vermessung eines Einkristalls mit großen Gitterkonstanten in bedeutend kürzerer Zeit und unter Einbeziehung einer Mehrzahl von Reflexen als mittels anderer Röntgenstrukturanalysemethoden (z.B. des Vierkreisdiffraktometers).

7.3 Pulverdiffraktometrie

Mit Hilfe eines Pulverdiffraktometers läßt sich eine pulverförmige Substanz röntgenographisch untersuchen. Zur Messung wird die gut verriebene Probe auf einen Flächenträger aufgetragen. Das Messprinzip beruht auf der Registrierung der Reflexintensitäten in Form von „Peak-Profilen“ unter Zuhilfenahme eines Zählrohres, das auf einem Goniometer befestigt ist. Auf diese Weise können auch noch sehr kleine 2θ -Bereiche untersucht werden. Die Röntgenquanten treffen auf einen Detektor, der ihre Energie in Fluoreszenzlicht umwandelt. Dieses löst auf einer Photokathode Photoelektronen aus, deren Strom in einem Sekundärelektronenvervielfacher verstärkt wird.

Bevorzugtes Einsatzgebiet der Pulverdiffraktometrie ist die Verfeinerung von Gitterkonstanten bereits bekannter Substanzen oder die Bestimmung der Gitterkonstanten neuer Verbindungen, von denen kein Einkristall zur Analyse zur Verfügung steht. Gegebenenfalls ist hier die Strukturlösung mittels Rietveld-Verfeinerungs-Methoden möglich.

7.4 Infrarot- und Ramanspektroskopie

Die Absorption von elektromagnetischer Strahlung mit Wellenlängen im IR-Bereich regt Schwingungen und Rotationen von gasförmigen Molekülen sowie Schwingungen im Festkörper an. Die Schwingungszustände betreffen Paare oder Gruppen von miteinander verbundenen Atomen, die durch Absorption von Strahlung geeigneter Frequenz in höhere Energiezustände versetzt werden können. Die Schwingungsfrequenzen eines Moleküls können mit zwei verschiedenen spektroskopischen Methoden, der IR- und der Raman-Spektroskopie, bestimmt werden. Die Intensität der Absorption (IR) bzw. Streuung (Raman) wird als Funktion von Frequenz oder Wellenzahl erhalten.

Bei der **IR-Strahlung** wird die Frequenz der Primärstrahlung geändert und die Intensität der durch die Probe absorbierten bzw. transmittierten Strahlung bestimmt. Nur solche Moleküle sind IR-aktiv, absorbieren also Strahlung im IR-Bereich, welche bei der angeregten Schwingung ihr Dipolmoment ändern. Der Frequenzbereich bei der klassischen IR-Spektroskopie liegt im Bereich von $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$. Messungen im Bereich des fernen IR (FIR) bis zu einer Wellenzahl von 40 cm^{-1} sind jedoch ebenfalls möglich. Der Messbereich wird mit einem Gitter-Spektrometer kontinuierlich durchfahren. Die Fourier-Transform-IR-Spektroskopie stellt eine Weiterentwicklung dieser Technik dar: Bei der Messung wird während der Messzeit Strahlung im gesamten Frequenzbereich auf die Probe gebracht, wodurch ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis erzielt wird. Eine anschließende Fouriertransformation erzeugt aus dem Interferogramm ein klassisches IR-Spektrum. Neben der Zeitersparnis zeichnet sich diese Technik durch eine hohe Empfindlichkeit und erhöhte Wellenzahlpräzision aus.

In der **Raman-Spektroskopie** wird die Probe mit monochromatischer Laserstrahlung bestrahlt. An der Probe entstehen zwei Arten von Lichtstreuung: Die Rayleigh-Streuung tritt mit genau der gleichen Energie und Wellenlänge auf wie das einfallende Licht. Für

einen Schwingungsübergang der Frequenz ν_1 ergeben sich die Ramanlinien der Frequenz $\nu_0 \pm \nu_1$ relativ zum gestreuten Strahl. Dieses gestreute Licht wird in senkrechter Richtung zum Ursprungsstrahl gemessen. Die Auswahlregel für die Raman-Spektroskopie setzt für aktive Schwingungszustände eine Änderung der Polarisierbarkeit voraus.

Durch den Einsatz der Röntgenstrukturanalyse hat die IR-Spektroskopie an Bedeutung für die Identifikation von Verbindungen verloren. Dennoch ist sie unverzichtbar zur Lösung kristallographischer Problemfälle.

7.5 SHG-Effekt

Der „Second Harmonic Generation“ (SHG)-Effekt ist ein Effekt nichtlinearer Optik, der durch die Kohärenz und Intensität von Laserlicht bei der Wechselwirkung mit Materie auftritt, wobei diese nicht irreversibel verändert oder zerstört wird. Durch die nichtlinearen Wechselwirkungen findet eine Frequenzverdopplung des eingestrahnten Lichts statt: Aus infrarotem wird grünes Licht. Wird die Pulverprobe einer azentrischen Verbindung in die fundamentale Strahlung eines Nd:YAG Lasers eingebracht, so ist grünes Licht der Wellenlänge 532 nm zu beobachten.

7.6 ^1H -NMR-Spektroskopie

Das Phänomen der kernmagnetischen Resonanz bildet die Grundlage der Nuclear Magnetic Resonance (NMR)-Spektroskopie. Viele Atomkerne besitzen einen Eigendrehimpuls (Spin) und ein daraus resultierendes magnetisches Moment μ . ^1H ist ein solches, natürlich vorkommendes Isotop.

Wird ein Proton in ein homogenes Magnetfeld gebracht, so kann sich sein Kern entweder energiearm parallel zum Feld, oder energiereich antiparallel zum Feld ausrichten. Die Ausrichtung lässt sich durch Einstrahlung von passenden Energiequanten ΔE umkehren, wobei die dabei stattfindende Absorption eines Quants messbar ist.

Hat sich der Kern im Magnetfeld ausgerichtet, so rotiert sein magnetisches Moment mit

der sog. Larmorfrequenz ν um das magnetische Feld B_0 .
$$\nu = \gamma \cdot \frac{B_0}{2\pi}$$

γ = kernspezifische Konstante

Über die Beziehung $E = h \cdot \nu$ lässt sich der Betrag des absorbierten Energiequants ΔE mit ν in Verbindung bringen:

$$\Delta E = h \cdot \nu = \gamma \cdot \frac{h \cdot B_0}{2\pi}$$

Die Frequenz der erforderlichen Energiequanten liegt im Bereich der Radiowellen.

In der Realität ist der Kern von Elektronen umgeben, die das Magnetfeld um den Kern abschirmen. Das Ausmaß der Abschirmung hängt von der direkten chemischen Umgebung des Kerns ab und wird durch die Abschirmungskonstante σ ausgedrückt. Für die tatsächliche Resonanzfrequenz ergibt sich damit:

$$\nu = \gamma \cdot \frac{B_0(1 - \sigma)}{2\pi}$$

Je stärker die Abschirmung eines Kernes ist, desto kleiner ist die Frequenz ν bei einem konstanten äußeren Magnetfeld.

Aufgrund der direkten Abhängigkeit ν von B_0 lässt sich die Lage der Kernresonanz-Absorptionen nicht auf einer absoluten Skala angeben. Das gemessene Signal wird deshalb als sog. *chemische Verschiebung* δ relativ zum Signal einer Referenzverbindung angegeben. Je höher die Elektronendichte um einen Kern ist, desto kleiner ist δ . Der Kern ist abgeschirmt oder hochfeld-verschoben. Bei niedriger Elektronendichte ist der Kern entschirmt oder tieffeld-verschoben. Die chemische Verschiebung gibt somit Informationen über einander benachbarte Atome bzw. Gruppen in einer Struktur.

Spezieller Teil

1 Koordinationsverbindungen von Hg(II) mit N-Donorliganden

1.1 Koordinationsverbindungen von Hg(II) mit Dimethylxanthin

1.1.1 Kristallstruktur von $[\text{HgBr}(\text{Thp})]\cdot\text{H}_2\text{O}$

$[\text{HgBr}(\text{Thp})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14) mit den Gitterparametern $a = 1074,9(2)$ pm, $b = 930,6(4)$ pm, $c = 1087,8(2)$ pm und $\beta = 96,95(3)^\circ$ und 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das Volumen der Elementarzelle beträgt $1080,2(5)\cdot 10^6$ pm³.

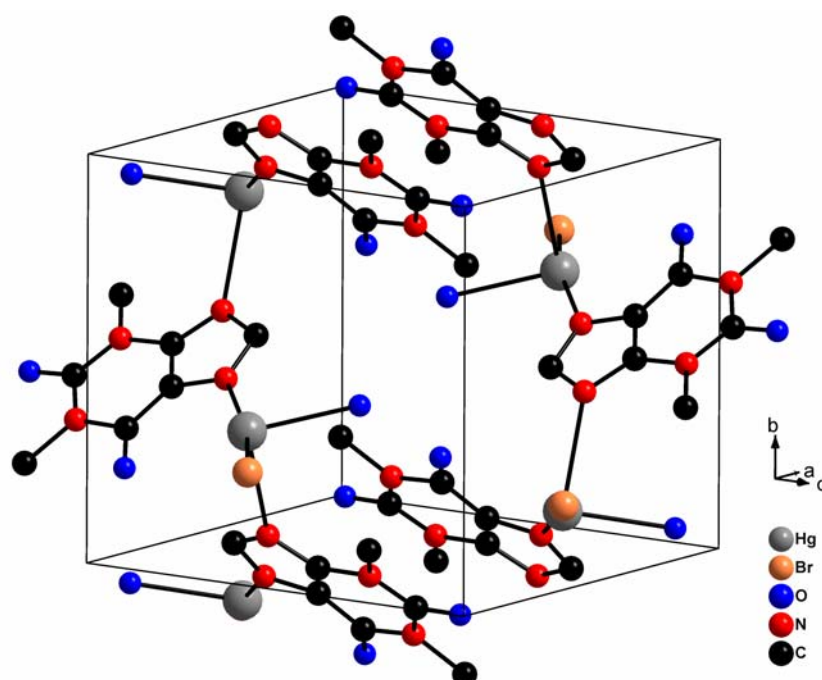


Abbildung 13: Perspektivische Darstellung von $[\text{HgBr}(\text{Thp})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ mit eingezeichneter Elementarzelle.

Abbildung 13 zeigt eine perspektivische Darstellung von $[\text{HgBr}(\text{Thp})]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

In Tabelle 1 und Tabelle 2 sind Einzelheiten zur Strukturbestimmung sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel aufgeführt. Lageparameter und anisotrope Temperaturfaktoren sind im Anhang tabelliert.

Die Umgebung des Quecksilberatoms in $[\text{HgBr}(\text{Thp})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ lässt sich am ehesten als trigonal-pyramidal beschreiben (vgl. Abbildung 14). In jeweils kurzen, kovalenten Abständen von $240,8(4)$ pm und $214(4)$ pm koordinieren ein Brom-Atom und das N(7)-

Atom eines deprotonierten Theophyllin-Moleküls an das Hg^{2+} -Ion. Der zwischen dem Stickstoff-, Quecksilber- und Brom-Atom eingeschlossene Winkel beträgt $163(1)^\circ$ und weicht somit um 17° von einer für Quecksilber charakteristischen linearen Koordination ab.

In „assoziativen“ Abständen zum Metallzentrum finden sich in $[\text{HgBr}(\text{Thp})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ein weiteres Theophyllin- und ein Wasser-Molekül. Der Abstand zum Sauerstoff-Atom des Wassers beträgt $265(4)$ pm. Das Theophyllin-Molekül koordiniert über sein Stickstoff-Atom in Position 9, ist jedoch mit einem interatomaren Abstand von $279,9(2)$ pm nur noch assoziativ gebunden. Die beiden entfernteren Liganden in der Koordination mit Hg^{2+} schließen mit diesem einen Winkel von $85,75(1)^\circ$ ein.

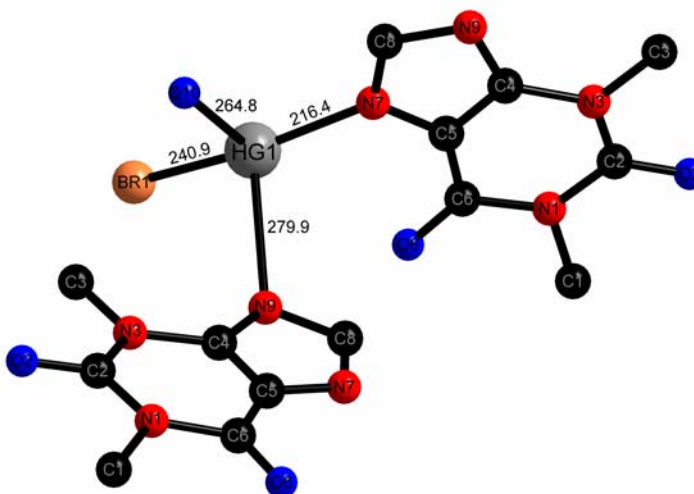


Abbildung 14: Koordination am Metallzentrum in $[\text{HgBr}(\text{Thp})]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

In $[\text{HgBr}(\text{Thp})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ sind einander in Richtung der b-Achse benachbarte Quecksilberatome über Theophyllin-Moleküle verbrückt. Der Brückenligand koordiniert über seine freien Stickstoffatome N7 und N9. Auf diese Weise bildet sich eine in Abbildung 15 dargestellte Zickzack-Kette von alternierenden Quecksilber- und Theophyllineinheiten entlang der b-Achse in der b/c-Ebene aus.

Der Winkel, den N(7) und N(9) benachbarter Theophyllin-Moleküle mit dem zwischen ihnen liegenden Quecksilberatom einschließen, liegt mit $94,33(1)^\circ$ nur geringfügig oberhalb des rechten Winkels. Trotzdem ist der Kettenverlauf nicht linear. Zunächst einmal liegt dies an den mit $216(2)$ pm ($\text{Hg-N}(7)$) und $279,9(2)$ pm ($\text{Hg-N}(9)$) sehr unterschiedlich langen Quecksilber-Stickstoff-Kontakten. Des Weiteren spielen sterische Effekte eine wichtige Rolle. Der Raumbedarf der „voluminösen“ Methylgruppe in Posi-

tion 3 des Theophyllin-Moleküls verursacht eine Drehung des gesamten Moleküls um seine Längsachse im Vergleich zum benachbarten Quecksilberatom und dem daran über N(7) gebundenen organischen Liganden.

In [100] benachbarte Ketten liegen zueinander um 180° gedreht. Aufgrund der dadurch vergrößerten interatomaren Abstände wechselwirken benachbarte Quecksilber-Theophyllin-Ketten nicht miteinander. In Richtung der c-Achse hingegen kommen sich die Wasseratomen der einer Kette und die O(2)-Atome der Theophyllin-Moleküle der benachbarten Kette in etwa 280 pm nahe. Die an dieser Stelle in der Struktur von $[\text{HgBr}(\text{Thp})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ zu postulierenden Wasserstoffbrücken haben sicherlich einen Einfluss auf die räumliche Anordnung der Zickzack-Ketten.

In $[\text{HgBr}(\text{Thp})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ liegen die Theophyllin-Moleküle deprotoniert vor. Sie fungieren als anionische Liganden, worin auch die recht kurze, kovalente Bindung des Stickstoff-Donorliganden zum Quecksilber bei gleichzeitiger Anwesenheit von um den kovalenten Bindungsplatz „konkurrierenden“ Bromid-Anionen begründet liegt. Die Basizität des deprotonierten N(7) im Theophyllinat ist im Vergleich zum neutralen Theophyllin gesteigert. Dadurch wird ein Bromid-Ion aus der kovalenten Bindung herausgedrängt. Im Vergleich dazu weist das N(9)-Atom eine weit geringere Basizität auf, die es ihm nicht erlaubt, mit einem Bromid-Ion in Konkurrenz zu treten.

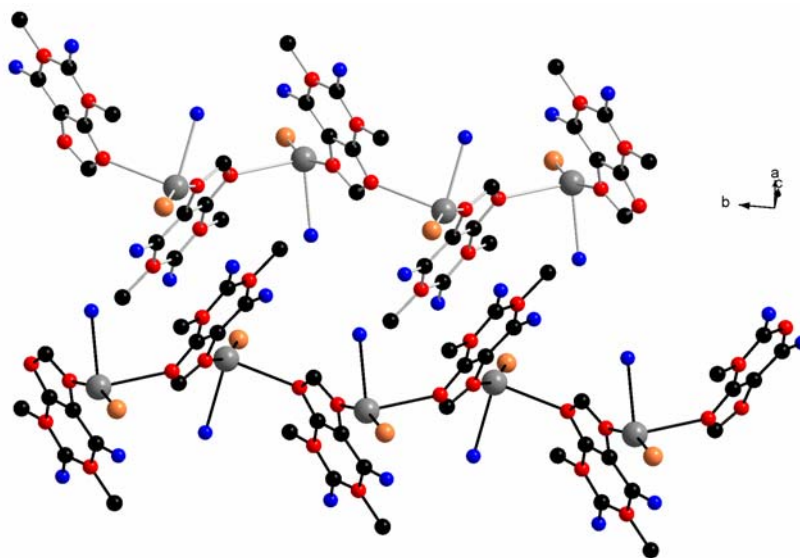


Abbildung 15: Verlauf benachbarter $[\text{HgBr}(\text{Thp})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ -Ketten entlang [010].

Die zu $[\text{HgBr}(\text{Thp})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ isotype Verbindung $[\text{HgCl}(\text{Thp})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ wurde bereits 2003 von NOLTE beschrieben [5].

Tabelle 1: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von [HgBr(Thp)] H₂O

Gitterkonstanten/pm	a = 1074,9(2), b = 930,6(4), c = 1087,8(2)
Zellvolumen/pm ³	$\beta = 96,95(3)^\circ$ 1080,2(5) · 10 ⁶
Zahl der Formeleinheiten	4
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n (Nr. 14)
Messgerät	Stoe IPDS I
Verwendete Strahlung	MoK α , $\lambda = 71,07$ pm
Monochromator	Graphit
Messtemperatur	293K
Scan-Modus	2°-Schritte, 100 Bilder
Messbereich/grd	3,8° < 2 θ < 54°
Indexgrenzen h,k,l	± 13 , ± 11 , ± 13
Berechnete Dichte	3,37 g/cm ³
F(000)	976
Absorptionskorrektur	Numerisch, X-SHAPE
μ /mm ⁻¹	21,647
Zahl der gemessenen Reflexe	9207
Symmetrieunabhängige Reflexe	2200
R _{int}	0,4510*
Strukturbestimmung und -verfeinerung	Programme SHELXS-97 und SHELX-97
Streu faktoren	International Tables, Vol, C
Parameter	145
R ₁	0,0584 für 438 Fo > 4 σ (Fo) 0,2989 für alle Daten*
wR ₂ (alle Daten)	0,2025*
Goodness of fit	0,627*

* Der für diese Messung verwendete Kristall war von schlechter Qualität. Da die Verbindung in sehr dünnen Nadeln kristallisiert, war es nicht möglich, einen besseren Messkristall zu erhalten. Das gefundene Koordinationsmotiv entspricht jedoch dem der isotypen Chlor-Verbindung.

Tabelle 2: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und –winkel (°) in [HgBr(Thp)] H₂O

Hg-N7	214(4)	N7-Hg-Br	163(1)
Hg-Br	240,8(4)	C6-N1-C2	122(4)
O2-C2	121(5)	C6-N1-C1	119(3)
O6-C6	126(4)	C2-N1-C1	119(3)
N1-C6	142(5)	C2-N3-C4	120(3)
N1-C2	144(4)	C2-N3-C3	122(4)
N1-C1	151(5)	C4-N3-C3	118(4)
N3-C2	134(6)	C8-N7-C5	113(4)
N3-C4	142(5)	C8-N7-Hg	128(4)
N3-C3	145(4)	C5-N7-Hg	119(3)
N7-C8	129(5)	C8-N9-C4	106(4)
N7-C5	137(5)	O2-C2-N3	121(3)
N9-C8	139(5)	O2-C2-N1	118(4)
N9-C4	135(5)	N3-C2-N1	121(4)
C4-N9	135(5)	N9-C4-C5	110(3)
C4-C5	140(5)	N9-C4-N3	131(4)
C5-C6	140(5)	C5-C4-N3	118(4)
C5-C4	140(5)	N7-C5-C6	131(4)
C6-N1	142(5)	N7-C5-C4	103(3)
C8-N9	139(5)	C6-C5-C4	126(3)
		O6-C6-C5	127(4)
		O6-C6-N1	119(4)
		C5-C6-N1	113(3)
		N7-C8-N9	108(5)

1.1.2 Kristallstruktur von $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2(\text{Thp})(\text{OH}_2)](\text{H}_2\text{O})$

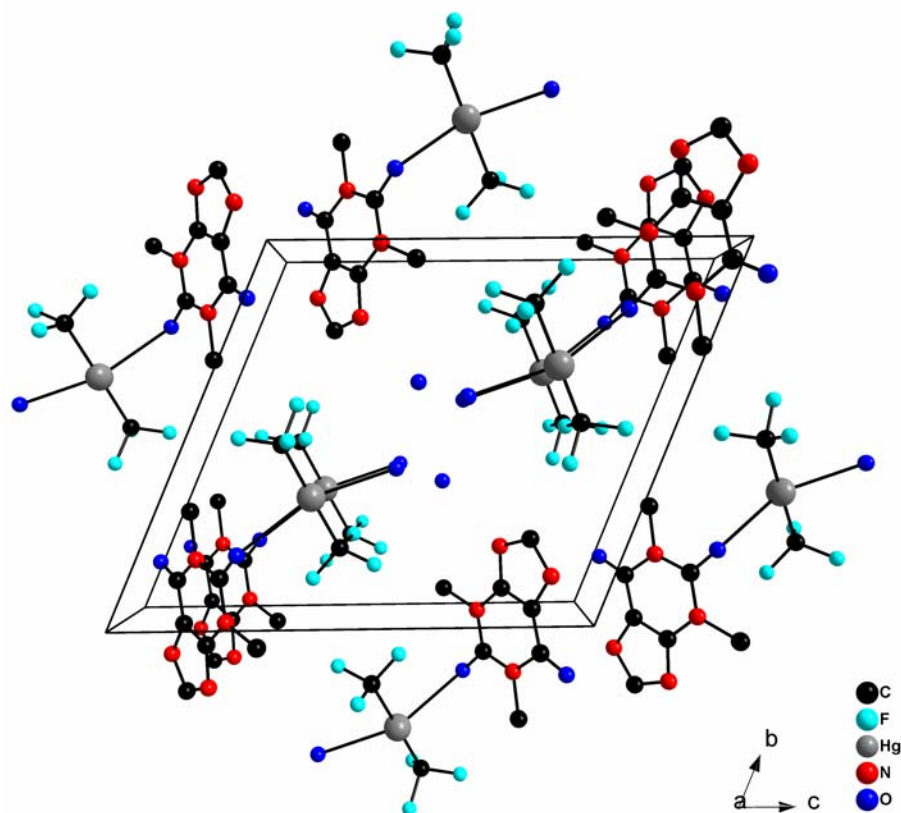


Abbildung 16: Blick auf die Elementarzelle von $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2(\text{Thp})(\text{OH}_2)](\text{H}_2\text{O})$ entlang der a-Achse.

$[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2(\text{Thp})(\text{OH}_2)] \cdot (\text{H}_2\text{O})$ kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) mit den Gitterparametern $a = 468,8(2)$ pm, $b = 1256,4(5)$ pm, $c = 1445,5(6)$ pm sowie $\alpha = 67,15(3)^\circ$, $\beta = 89,21(3)^\circ$, $\gamma = 89,40(3)^\circ$ und $Z = 2$. Das Volumen der Elementarzelle beträgt $784,5(5) \cdot 10^6$ pm³. Einzelheiten zur Strukturbestimmung sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 3 und Tabelle 4 aufgeführt. Die Lageparameter und anisotropen Temperaturfaktoren finden sich im Anhang.

Abbildung 16 zeigt einen perspektivischen Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2(\text{Thp})(\text{OH}_2)](\text{H}_2\text{O})$ mit eingezeichneter Elementarzelle.

Die Koordination am Metallzentrum in $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2(\text{Thp})(\text{OH}_2)](\text{H}_2\text{O})$ ist linear. Quecksilber bildet kovalente Bindungen zu zwei CF_3 -Gruppen aus. Die Bindungslängen betragen $207(3)$ pm bzw. $211(2)$ pm bei einem Bindungswinkel von $179(1)^\circ$. Die Winkel und Bindungslängen entsprechen in guter Näherung jenen in unkoordiniertem $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$. In weiteren Abständen sind noch zwei Sauerstoffatome an das Quecksilberatom assoziiert. Bei diesen handelt es sich zum einen um das Sauerstoffatom eines

Wassermoleküls, zum anderen um das O(2)-Atom eines Theophyllin-Moleküls. Bei interatomaren Abständen von $d(\text{Hg}-\text{OH}_2) = 276(1)$ pm und $d(\text{Hg}-\text{O}(2)) = 286(1)$ pm weisen diese Kontakte keinerlei kovalente Bindungsanteile auf. Die beiden Sauerstoff-Atome schließen mit Quecksilber einen Winkel von $94,7(9)^\circ$ ein. Die Theophyllin-Moleküle liegen in der Struktur um etwa 126° aus der $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ -Ebene heraus gedreht. Somit handelt es sich bei $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2(\text{Thp})(\text{OH}_2)](\text{H}_2\text{O})$ um eine Interkalationsverbindung. $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ -Einheiten liegen quasi isoliert in der Struktur vor.

Abbildung 17 zeigt die Umgebung von Hg^{2+} in $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2(\text{Thp})(\text{OH}_2)](\text{H}_2\text{O})$.

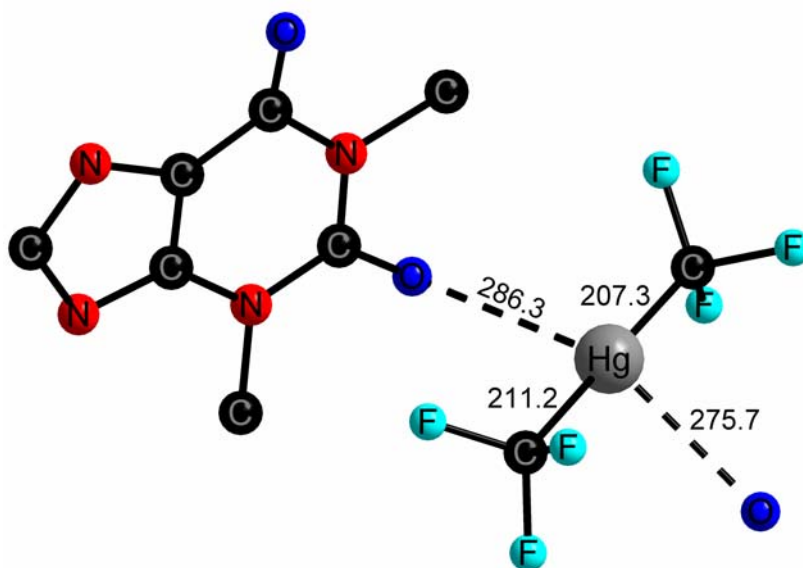


Abbildung 17: Umgebung eines Quecksilberatoms in $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2(\text{Thp})(\text{OH}_2)](\text{H}_2\text{O})$.

Die „freien“ Stickstoffatome N(7) und N(9) des Theophyllin-Moleküls sind hier nicht an einer Koordination zum Quecksilberatom beteiligt. Theophyllin fungiert in dieser Verbindung nicht als Stickstoff-Donorligand. Die Basizität der beiden Stickstoff-Atome scheint nicht stark genug zu sein, um mit den extrem kovalenten CF_3 -Gruppen um einen Bindungsplatz am Quecksilber zu konkurrieren. Die $\text{Hg}-\text{CF}_3$ -Bindung lässt sich durch den Einfluss dieses Methylxanthins nicht aufweiten. Ein weiterer Grund für einen nicht vorhandenen Quecksilber-Stickstoff-Kontakt in $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2(\text{Thp})(\text{OH}_2)](\text{H}_2\text{O})$ ist, dass die CF_3 -Gruppen im Vergleich z.B. mit den ebenfalls sehr kovalenten Quecksilberhalogeniden einen erhöhten Raumbedarf haben. Dieser erlaubt es nicht, dass ein ebenfalls recht voluminöses Molekül wie das Theophyllin sich dem Metallzentrum über eines seiner freien Stickstoffatome nähert. Desweiteren ist das nicht protonierte N(9) durch die ebenfalls voluminöse Methylgruppe in Position 3 des organischen Liganden an einer Koordination gehindert.

Im Kristall liegen die oben beschriebenen $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2(\text{Thp})(\text{OH}_2)]$ -Einheiten isoliert vor. In Richtung der a-Achse sind sie parallel zueinander angeordnet (vgl. Abbildung 18). Der interatomare Abstand benachbarter Quecksilber-Atome beträgt $468,8(2)$ pm. Entlang der Ebenendiagonalen $[011]$ sind aufeinander folgende Koordinationseinheiten in der Ebene um 180° um das Hg-Atom gedreht, so dass auf der einen Seite zwei Theophyllin-Moleküle in einem Abstand von etwa 370 pm zueinander nebeneinander liegen. Auf der anderen Seite der $\text{F}_3\text{C-Hg-CF}_3$ -Achse liegen die beiden Wasser-Moleküle benachbarter Koordinationseinheiten. Die Sauerstoff-Atome der Wasser-Moleküle weisen einen Abstand von rund 390 pm zueinander auf. Zwischen benachbarten $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2(\text{Thp})(\text{OH}_2)]$ -Einheiten ist an diesen Stellen eine Lücke in der Struktur. In Richtung $[100]$ bilden diese Lücken Kanäle aus, die mit unkoordinierten Wasser-Molekülen gefüllt sind.

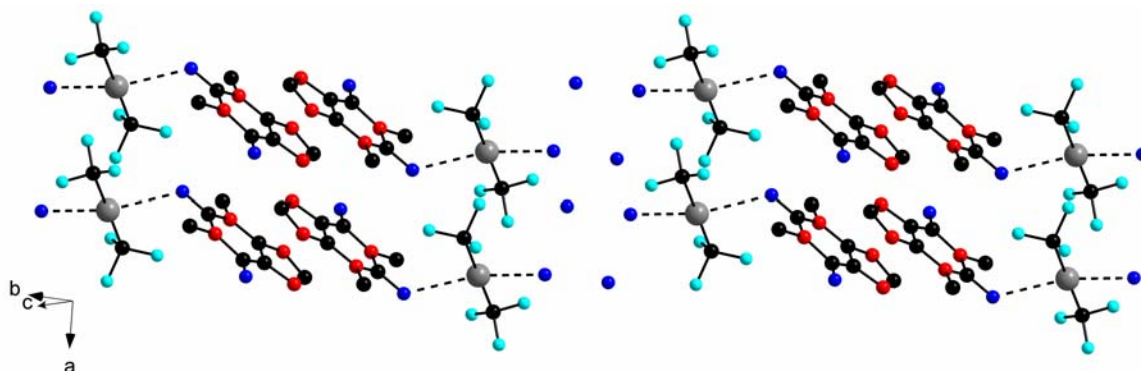


Abbildung 18: Packung der Koordinationseinheiten in der Kristallstruktur von in $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2(\text{Thp})(\text{OH}_2)](\text{H}_2\text{O})$.

Tabelle 3: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2(\text{Thp})(\text{OH}_2)](\text{H}_2\text{O})$

Gitterkonstanten/pm	$a = 468,8(2)$, $b = 1256,4(5)$, $c = 1445,5(6)$
Zellvolumen/pm ³	$\alpha = 67,15(3)^\circ$, $\beta = 89,21(3)^\circ$, $\gamma = 89,40(3)^\circ$ $784,5(5) \cdot 10^6$
Zahl der Formeleinheiten	2
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Messgerät	Stoe IPDS II
Verwendete Strahlung	$\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 71,07$ pm
Monochromator	Graphit
Messtemperatur	173 K
Scan-Modus	2°-Schritte, 100 Bilder
Messbereich/grd	$3,6^\circ < 2\theta < 54^\circ$
Indexgrenzen h,k,l	± 5 , ± 16 , ± 18
Berechnete Dichte	$2,298$ g/cm ³
F(000)	496
Absorptionskorrektur	Numerisch, X-SHAPE
μ/mm^{-1}	9,897
Zahl der gemessenen Reflexe	7645
Symmetrieunabhängige Reflexe	3362
R_{int}	0,1717
Strukturbestimmung und -verfeinerung	Programme SHELXS-97 und SHELX-97
Streu Faktoren	International Tables, Vol, C
Parameter	218
R_1	0,0696 für 1731 $F_o > 4\sigma(F_o)$ 0,1492 für alle Daten
w R_2 (alle Daten)	0,1687
Goodness of fit	0,923

Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und –winkel (°) in [Hg(CF₃)₂(Thp)(OH₂)](H₂O)

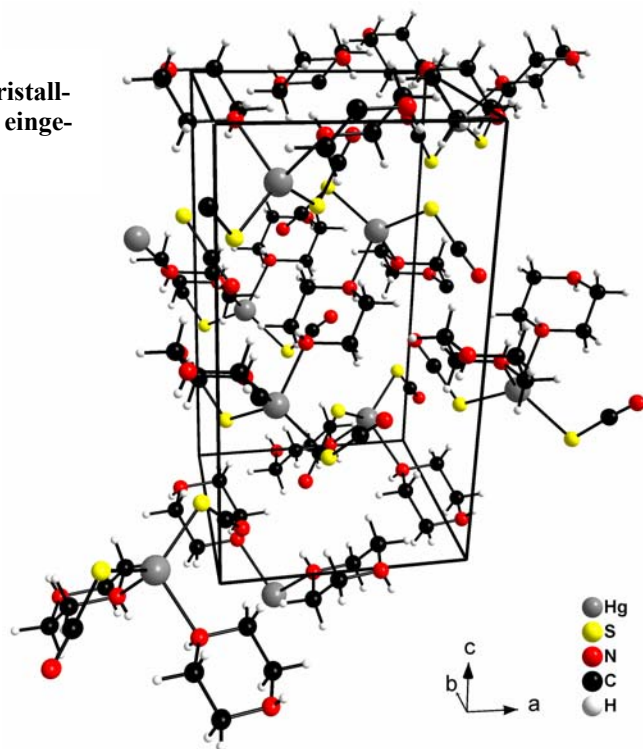
Hg-C20	207(3)	C20-Hg-C10	179(1)
Hg-C10	211(2)	C20-Hg-O20	94,7(9)
Hg-O20	278(1)	C10-Hg-O20	84,6(7)
Hg-O2	286(1)	C20-Hg-O2	93,1(8)
F11-C10	139(2)	C10-Hg-O2	87,6(6)
F12-C10	132(2)	O20-Hg-O2	154,2(4)
F13-C10	133(3)	C2-O2-Hg	126(1)
F21-C20	136(3)	C2-N1-C6	127(2)
F22-C20	130(3)	C2-N1-C1	115(2)
F23-C20	132(3)	C6-N1-C1	118(2)
O2-C2	126(2)	C2-N3-C4	119(2)
O6-C6	119(2)	C2-N3-C3	122(2)
N1-C2	138(2)	C4-N3-C3	119(2)
N1-C6	143(2)	C8-N7-C5	108(2)
N1-C1	153(3)	C4-N9-C8	105(2)
N3-C2	136(2)	O2-C2-N3	120(2)
N3-C4	139(2)	O2-C2-N1	122(2)
N3-C3	153(2)	N3-C2-N1	118(2)
N7-C8	135(3)	N9-C4-N3	128(2)
N7-C5	139(3)	N9-C4-C5	111(2)
N9-C4	136(2)	N3-C4-C5	121(2)
N9-C8	138(3)	N7-C5-C4	106(2)
C4-C5	139(3)	N7-C5-C6	130(2)
C5-C6	140(3)	C4-C5-C6	124(2)
		O6-C6-C5	127(2)
		O6-C6-N1	123(2)
		C5-C6-N1	110(2)
		N7-C8-N9	111(2)
		F12-C10-F13	110(2)
		F12-C10-F11	105(2)
		F13-C10-F11	102(2)
		F12-C10-Hg1	113(2)
		F13-C10-Hg1	114(1)
		F11-C10-Hg1	112(1)
		F22-C20-F23	106(3)
		F22-C20-F21	103(3)
		F23-C20-F21	98(2)
		F22-C20-Hg1	116(2)
		F23-C20-Hg1	117(2)
		F21-C20-Hg1	114(2)

1.2 Koordinationsverbindungen von Hg(II) mit Piperazin

1.2.1 Kristallstruktur von $[\text{Hg}(\text{SCN})_2(\text{PipH}_2)]$

$[\text{Hg}(\text{SCN})_2(\text{PipH}_2)]$ kristallisiert tetragonal in der Raumgruppe $P4_2/\text{ncm}$ (Nr. 138) mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das Volumen beträgt $1068,6(2) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, die Gitterkonstanten $a = 840,77(8) \text{ pm}$ und $1511,7(2) \text{ pm}$. Tabelle 5 enthält Informationen zur Strukturbestimmung. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 6 zusammengestellt. Lageparameter und anisotrope Temperaturfaktoren sind im Anhang tabelliert. Abbildung 19 zeigt einen Strukturausschnitt.

Abbildung 19: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{Hg}(\text{SCN})_2(\text{PipH}_2)]$ mit eingezeichneter Elementarzelle.



In $[\text{Hg}(\text{SCN})_2(\text{PipH}_2)]$ bildet jedes Quecksilber-Atom „2+2“ kovalente Bindungen aus. Jedes Metallzentrum ist verzerrt tetraedrisch von je zwei Schwefel- und Stickstoff-Atomen umgeben (vgl. Abbildung 20). In Abständen von $235,5(6) \text{ pm}$ koordinieren zwei Piperazin-Moleküle über ihre Stickstoff-Atome unter Einschluss eines Winkels von $89,3(3)^\circ$ an das Zentralatom. In einem Winkel von $110,83(6)^\circ$ bzw. $110,82(6)^\circ$ zu den organischen Liganden binden zwei Thiocyanat-Anionen über ihre Schwefel-Atome an das Metallzentrum. Bei interatomaren Abständen von $245,8(2) \text{ pm}$ beträgt der Winkel zwischen den beiden Schwefel- und dem Quecksilber-Atom $120,0(1)^\circ$. Die Hg-S-

Bindung ist in der Verbindung um rund 8 pm gegenüber unkoordiniertem $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ aufgeweitet. Gleiches gilt für den Hg-N-Kontakt.

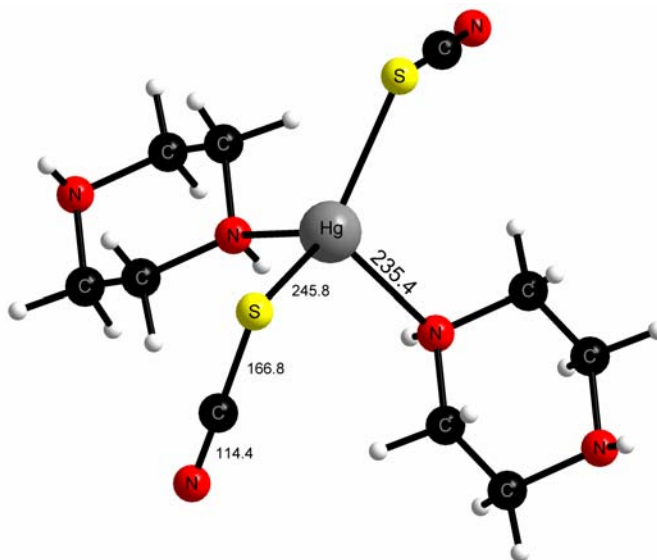


Abbildung 20: Quecksilberumgebung in $[\text{Hg}(\text{SCN})_2(\text{PipH}_2)]$.

In $[\text{Hg}(\text{SCN})_2(\text{PipH}_2)]$ sind die Quecksilber-Atome durch Piperazin-Liganden verbrückt. Die trans zueinander stehenden Stickstoff-Atome jedes in Sesselkonformation vorliegenden organischen Liganden koordinieren äquidistant an zwei Metallzentren. Hieraus resultieren die in Abbildung 21 dargestellte Quecksilber-Piperazin-Kette.

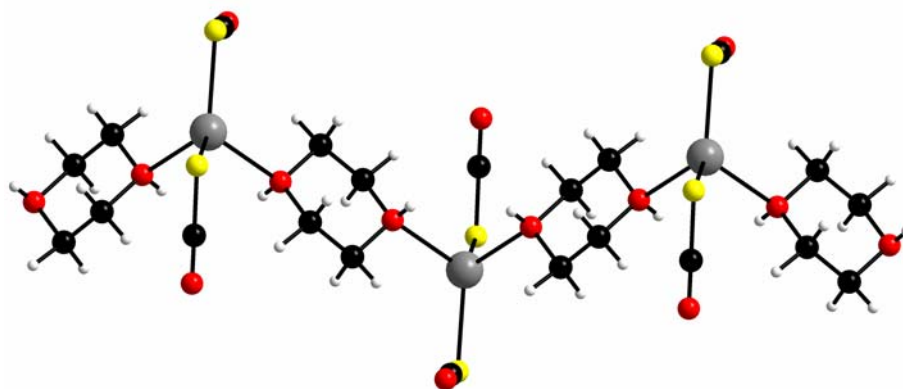


Abbildung 21: Quecksilber-Piperazin-Kette in $[\text{Hg}(\text{SCN})_2(\text{PipH}_2)]$.

Der Kettenverlauf ist wellenförmig, wobei die Wellenkämme von den Hg^{2+} -Kationen gebildet werden. Die Thiocyanat-Gruppen sind immer senkrecht zum Kettenverlauf orientiert.

Innerhalb der a/b-Ebene sind benachbarte Stränge gegenläufig angeordnet. Ein um die andere Kette sind gleich orientiert. Die dazwischen liegende ist um eine halbe Wellenlänge versetzt. Auf diese Weise liegt innerhalb der Ebene eine möglichst dichte Packung der Quecksilber-Piperazin-Ketten vor.

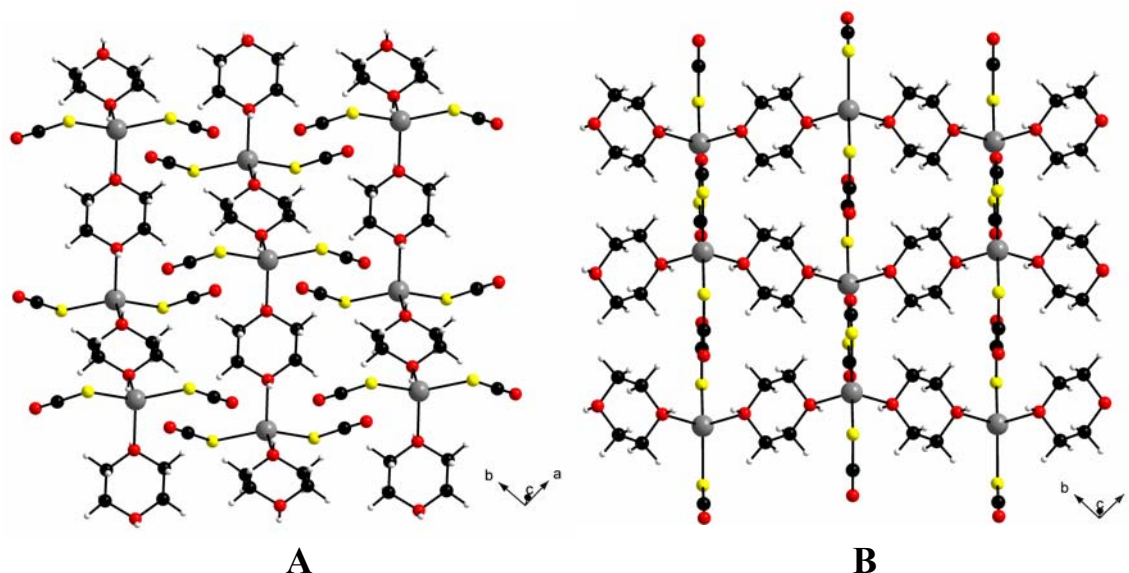


Abbildung 22: Anordnung der Hg-Pip-Ketten in zwei übereinander liegenden „Schichten“.

In Richtung der c-Achse aufeinander folgende Ketten sind um 90° in ihrer Verlaufsrichtung gegeneinander verdreht. Betrachtet man gleich orientierte Ketten in derselben Ebene als „Schichten“, so liegen in $[\text{Hg}(\text{SCN})_2(\text{PipH}_2)]$ entlang $[001]$ die beiden in Abbildung 22 dargestellten „Schichten“ wechselweise vor.

Tabelle 5: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von [Hg(SCN)₂(PipH₂)]

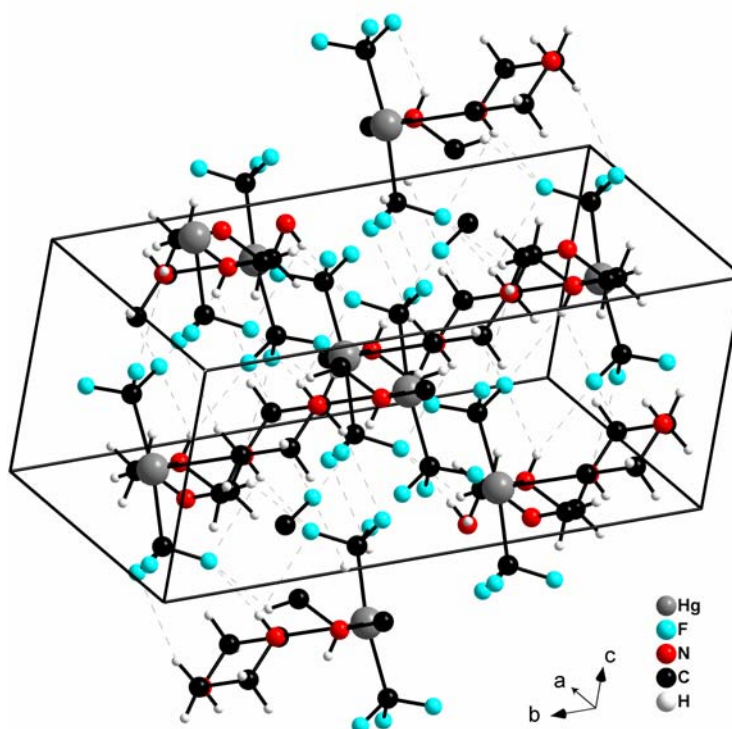
Gitterkonstanten/pm	a = 840,77(8) b = c = 1511,7(2)
Zellvolumen/pm ³	1068,6(2)·10 ⁶
Zahl der Formeleinheiten	4
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	P4 ₂ /ncm (Nr. 138)
Messgerät	Stoe IPDS II
Verwendete Strahlung	MoK α , λ = 71,07 pm
Monochromator	Graphit
Messtemperatur	293 K
Scan-Modus	2°-Schritte, 100 Bilder
Messbereich/grd	5,4° < 2 θ < 59,1°
Indexgrenzen h,k,l	-11/ +9, \pm 11, -20 / +19
Berechnete Dichte	2,504 g/cm ³
F(000)	744
Absorptionskorrektur	Numerisch, X-SHAPE
μ /mm ⁻¹	14,755
Zahl der gemessenen Reflexe	12894
Symmetrieunabhängige Reflexe	821
R _{int}	0,0714
Strukturbestimmung und – verfeinerung	Programme SHELXS-97 und SHELX-97
Streufaktoren Parameter	International Tables, Vol, C 50
R ₁	0,0230 für 530 Fo > 4 σ (Fo) 0,0467 für alle Daten
wR ₂ (alle Daten)	0,0569
Goodness of fit	1,033

Tabelle 6: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und –winkel (°) in [Hg(SCN)₂(PipH₂)]

Hg-N2	235,5(6)	2x	N2-Hg-N2	89,3(3)
Hg-S2	245,8(2)	2x	N2-Hg-S2	110,83(6)
				2x
S2-C1	1668(9)		N2-Hg-S2	110,82(6)
				2x
N2-C2	1475(6)	2x	S2-Hg-S2	120,0(1)
N1-C1	115(1)		C1-S2-Hg	103,8(3)
C2-C2	152(1)		C2-N2-C2	110,9(5)
			C2-N2-Hg	113,6(3)
				2x
			N2-C2-C2	111,2(4)
			N1-C1-S2	176,9(7)

1.2.2 Kristallstruktur von $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2(\text{PipH}_2)]$

Abbildung 23: Struktur-
rausschnitt von
 $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2(\text{PipH}_2)]$ mit einge-
zeichneter Elementarzelle.



$[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2(\text{PipH}_2)]$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15) mit den Gitterparametern $a = 891,2(2)$ pm, $b = 1649,8(2)$ pm, $c = 777,7(1)$ pm, $\beta = 101,27(2)^\circ$ und $Z = 4$. Das Volumen der in Abbildung 23 dargestellten Elementarzelle beträgt $1121,4(3) \cdot 10^6$ pm³. Eine Zusammenstellung von Einzelheiten zur Strukturbestimmung sowie Bindungslängen und -winkel findet sich in Tabelle 7 und Tabelle 8. Die Lageparameter und anisotropen Temperaturfaktoren befinden sich im Anhang.

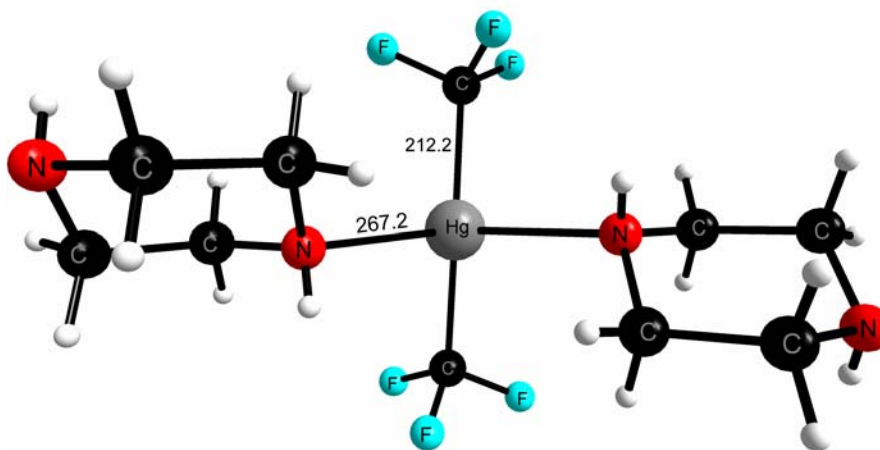


Abbildung 24: Quecksilberumgebung in $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2(\text{PipH}_2)]$.

Abbildung 24 zeigt die Umgebung eines Hg^{2+} in $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2(\text{PipH}_2)]$. Die Quecksilber-Atome sind kovalent an zwei CF_3 -Gruppen gebunden. Der Winkel von $170,7(4)^\circ$ weicht lediglich um etwa 9° vom linearen $\text{F}_3\text{C-Hg-CF}_3$ -Bindungswinkel in freiem Bis(trifluormethyl)quecksilber(II) ab. Die CF_3 -Anionen weisen symmetriebedingt den gleichen Abstand von $212,2(6)$ pm zum Metallzentrum auf. Diese Bindungslänge entspricht in guter Näherung der von unkoordiniertem $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ bei Raumtemperatur. Bei -196°C ist diese Bindung um ca. 14 pm kürzer. Da der Datensatz, der Grundlage dieser Kristallstrukturbestimmung ist, bei -103°C gemessen wurde, kann man in $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2(\text{PipH}_2)]$ von einer geringfügigen Aufweitung der Hg-CF_3 -Bindungslänge ausgehen.

In einem Abstand von $267,2(5)$ pm komplettieren zwei Piperazin-Moleküle die Koordination am Quecksilberatom. Je eines ihrer Stickstoff-Atome schließt mit dem Zentralatom einen Winkel von $89,6(2)^\circ$ ein.

Die Koordination am Quecksilberatom lässt sich somit am ehesten als linear, unter Einbeziehung der in größerem Abstand koordinierenden Piperazin-Moleküle als stark verzerrt tetraedrisch beschreiben. Die Verzerrung ist bedingt durch die unterschiedlich großen Abstände der vier Koordinationspartner zum Metallzentrum. Aufgrund der stark kovalenten Bindung zwischen Hg und CF_3 ist der Tetraederwinkel hier zugunsten der schon angesprochenen, bei Hg^{2+} bevorzugten, linearen Koordination um beträchtliche $63,1^\circ$ aufgeweitet. Die Hg-N -Kontakte in $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2(\text{PipH}_2)]$ sind als assoziativ zu beschreiben, was eine Aufweitung des idealen Tetraederwinkels um gut $12,4^\circ$ erlaubt.

Die Positionen der Wasserstoffatome in den aliphatischen organischen Ringsystemen ließen sich im Laufe der Strukturbestimmung mittels Differenz-Fouriersynthese nicht bestimmen. Aus diesem Grund wurden für diese CH_2 -Gruppen die Atomlagen aus der Geometrie der Umgebung berechnet und als „starre Gruppe“ verfeinert.

In $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2(\text{PipH}_2)]$ sind benachbarte $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ -Einheiten via Piperazin-Molekülen verbrückt. Jeder der in Sesselkonformation vorliegende organische Ligand verbindet über seine beiden Stickstoff-Atome zwei Hg -Atome linear. Aufgrund des nahezu rechten Bindungswinkels zwischen zwei Piperazin-Molekülen resultieren alternierende Quecksilber-Piperazin-Zickzackketten mit Ausdehnung entlang $[001]$ (Abbildung 25).

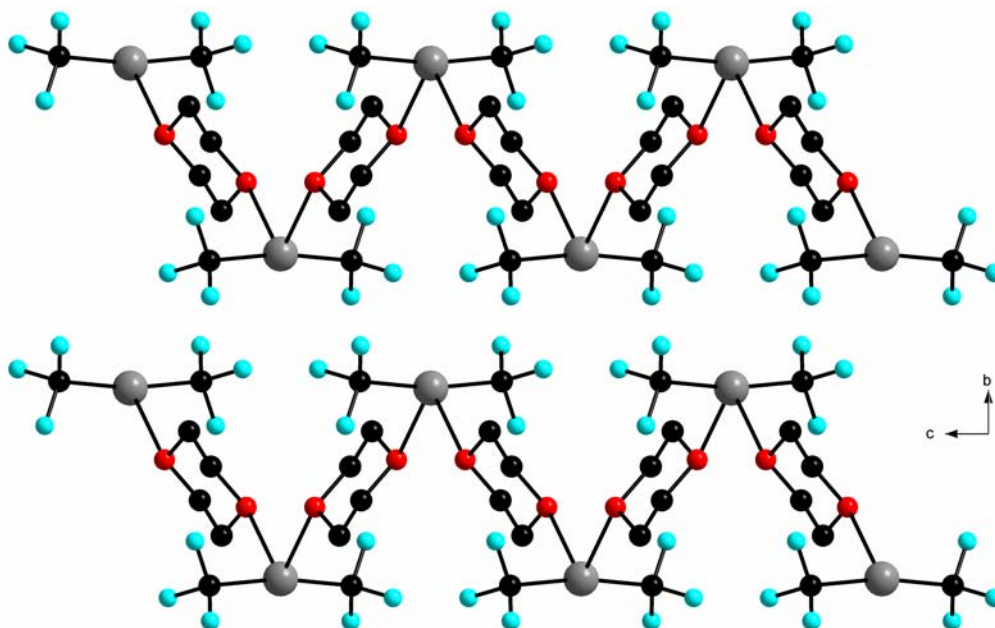


Abbildung 25: Blick entlang [100] auf zwei Ketten in $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2(\text{PipH}_2)]$.

Innerhalb der einzelnen Stränge in der Verbindung bilden einige Piperazin-Wasserstoff-Atome Wasserstoffbrücken zu Fluor-Atomen der CF_3 -Gruppen aus. Diese Kontakte sind in Abbildung 23 als gestrichelte Linien eingezeichnet. Die CF_3 -Gruppen des Bis(trifluormethyl)quecksilber(II) stehen senkrecht zum Kettenverlauf. Auf Höhe der organischen Liganden finden sich Freiräume entlang der Stränge. In Richtung der a/c -Ebenendiagonalen benachbarte Ketten sind „auf Lücke“ angeordnet. Wie in Abbildung 26 zu sehen, liegen die CF_3 -Gruppen der einen Kette in den Freiräumen der folgenden Kette. Aufeinander folgende Stränge sind gegeneinander um eine halbe Koordinations-einheit verschoben.

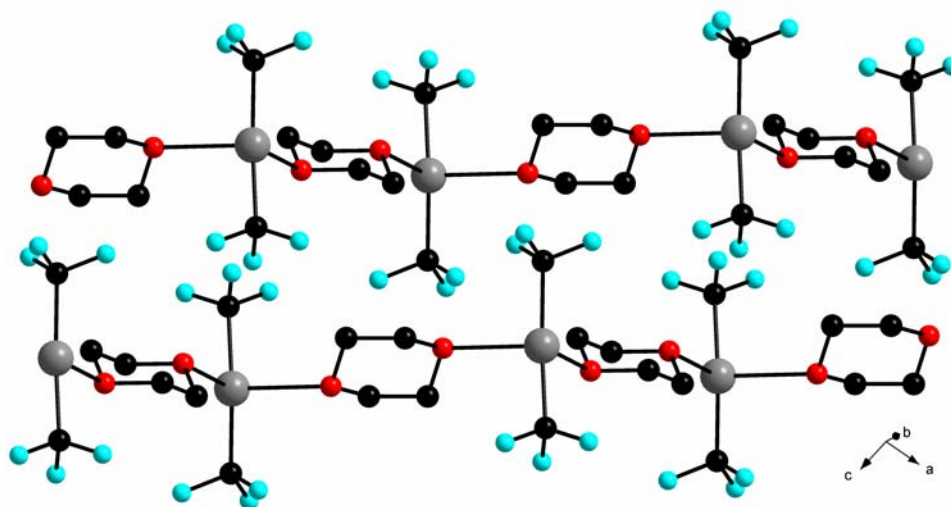


Abbildung 26: Zwei benachbarte Quecksilber-Piperazin-Ketten in $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2(\text{PipH}_2)]$ entlang [101].

Tabelle 7: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von [Hg(CF₃)₂(PipH₂)]

Gitterkonstanten/pm	a = 891,2(2), b = 1649,8(2), c = 777,7(1)
Zellvolumen/pm ³	$\beta = 101,27(2)^\circ$ 1121,4(3)·10 ⁶
Zahl der Formeleinheiten	4
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c (Nr. 15)
Messgerät	Stoe IPDS II
Verwendete Strahlung	MoK α , $\lambda = 71,07$ pm
Monochromator	Graphit
Messtemperatur	173 K
Scan-Modus	2°-Schritte, 100 Bilder
Messbereich/grd	4,9° < 2 θ < 54°
Indexgrenzen h,k,l	± 11 , -20/+18, -8/+9
Berechnete Dichte	2,504 g/cm ³
F(000)	776
Absorptionskorrektur	numerisch, X-SHAPE
μ /mm ⁻¹	13,777
Zahl der gemessenen Reflexe	6175
Symmetrieunabhängige Reflexe	1220
R _{int}	0,0836
Strukturbestimmung und -verfeinerung	Programme SHELXS-97 und SHELX-97
Streufaktoren	International Tables, Vol, C
Parameter	87
R ₁	0,0286 für 1143 Fo > 4 σ (Fo) 0,0305 für alle Daten
wR ₂ (alle Daten)	0,0730
Goodness of fit	1,051

Tabelle 8: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und –winkel (°) in [Hg(CF₃)₂(PipH₂)]

Hg-C1	212,2(6)	2x	C1-Hg-C1	170,6(3)	
Hg-N1	267,2(5)	2x	C1-Hg-N1	89,6(2)	2x
F1-C1	130(1)		C1-Hg-N1	96,8(2)	2x
F2-C1	132,7(8)		N1-Hg-N1	94,4(2)	
F3-C1	133(1)		C3-N1-C2	111,0(5)	
N1-C3	145,8(8)		C3-N1-Hg	117,5(4)	
N1-C2	145,9(9)		C2-N1-Hg	107,7(4)	
C2-C3	152,3(9)	2x	F1-C1-F2	105,7(8)	
			F1-C1-F3	104,5(9)	
			F2-C1-F3	103,7(7)	
			F1-C1-Hg	114,9(5)	
			F2-C1-Hg	113,5(4)	
			F3-C1-Hg	113,6(6)	
			N1-C2-C3	114,5(6)	
			N1-C3-C2	113,2(5)	

1.3 Koordinationsverbindungen von Hg(II) mit Di- und Triazolen

1.3.1 Kristallstruktur von $[\text{Hg}(\text{PzH})_2](\text{HgCl}_3)_2$

$[\text{Hg}(\text{PzH})_2](\text{HgCl}_3)_2$ (Abbildung 27) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15) mit den Gitterparametern $a = 1839,5(3)$ pm, $b = 396,42(3)$ pm, $c = 2454,8(4)$ pm, $\beta = 109,63(2)^\circ$ und $Z = 4$. Das Volumen der Elementarzelle beträgt $649,2(2) \cdot 10^6$ pm³. In Tabelle 9 und Tabelle 10 sind Einzelheiten zur Strukturbestimmung sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel aufgeführt. Die Lageparameter und anisotropen Temperaturfaktoren finden sich im Anhang.

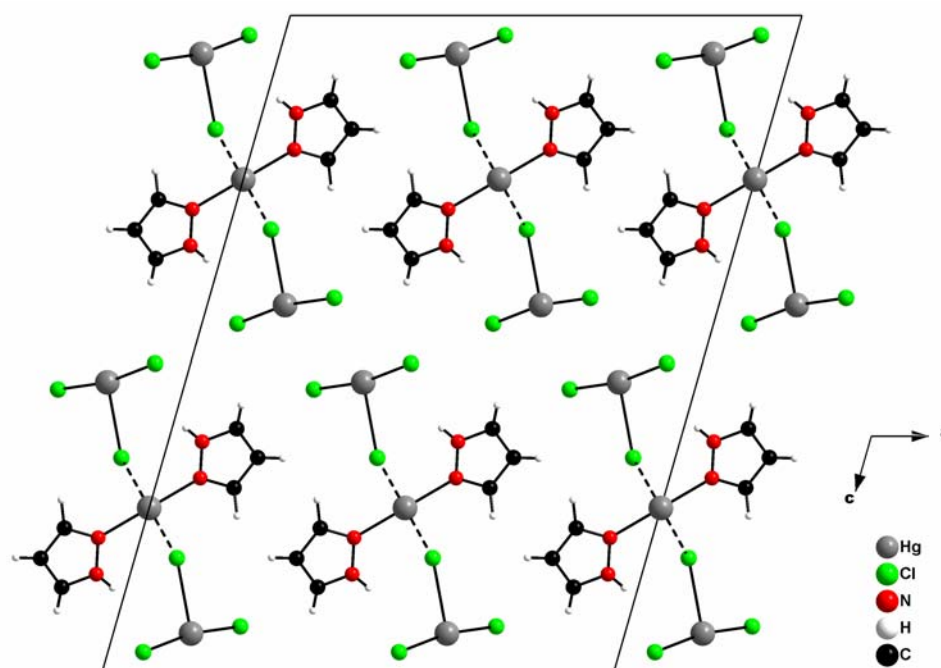


Abbildung 27: Strukturausschnitt von $[\text{Hg}(\text{PzH})_2](\text{HgCl}_3)_2$ entlang $[001]$.

Die Struktur von $[\text{Hg}(\text{PzH})_2](\text{HgCl}_3)_2$ ist aus $[\text{Hg}(\text{PzH})_2]^{2+}$ -Einheiten und $(\text{HgCl}_3)^-$ -Anionen aufgebaut. Beide Hg^{2+} sind verzerrt oktaedrisch umgeben, wobei, wie in Abbildung 28 zu sehen, jeweils die charakteristische Koordinationszahl zwei vorliegt. $\text{Hg}(1)$ ist lediglich von Chloratomen umgeben. Die beiden in Abständen von $233,7(2)$ pm (Cl1) und $234,1(2)$ pm (Cl2) kovalent an das Metallzentrum gebundenen Liganden besetzen die axialen Positionen des Koordinationspolyeders. Wie schon der Cl(1)-Hg-Cl(2)-Winkel von $169,65(6)^\circ$ vermuten lässt, bestehen zwischen dem Hg^{2+} und den Chloratomen in den vier äquatorialen Positionen des Oktaeders, nur noch assoziative

Wechselwirkungen vor. Die interatomaren Abstände liegen hier zwischen 278 pm und 319 pm.

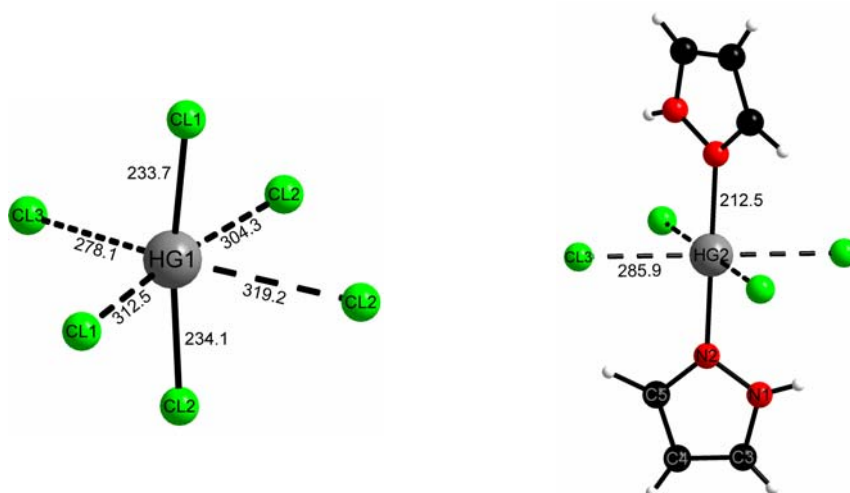
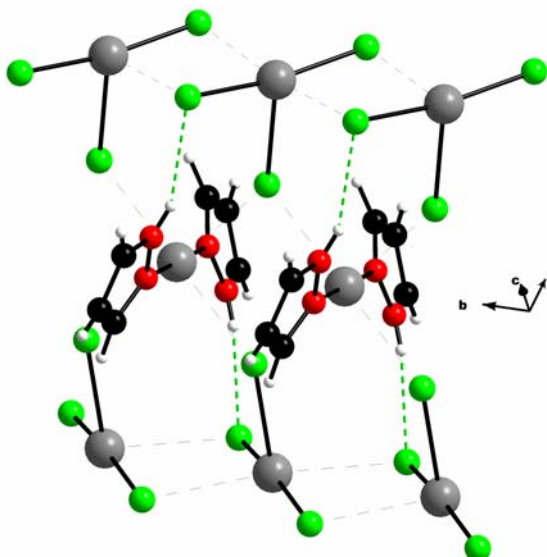


Abbildung 28: „Effektive“ Koordination der beiden kristallographisch unterschiedlichen Hg-Atome in $[\text{Hg}(\text{PzH})_2](\text{HgCl}_3)_2$.

Der Quecksilber-Stickstoff-Abstand der quasi-linearen $[\text{Hg}(\text{PzH})_2]^{2+}$ -Einheiten ($179,9(4)^\circ$) beträgt 212,5(6) pm. Neben diesen beiden kovalenten Bindungen kompletieren vier Chlor-Atome die Koordinationssphäre des Quecksilbers in einem interatomaren Abstand von $2 \times 285,8(2)$ pm und $2 \times 285,9(2)$ pm. Die an einer „effektiven“ Koordination um das Hg^{2+} beteiligten Nachbaratome umgeben das Metallzentrum in Form eines in axialer Richtung gestauchten Oktaeders. Die beiden organischen Liganden koordinieren das Zentralatom jeweils über ihr sp^2 -Stickstoff-Atom in Position 2. Der sp^3 -Stickstoff (N1) ist an der Koordination nicht beteiligt. Für sein Proton ist jedoch aufgrund seiner Ausrichtung und eines Abstandes von 258 pm eine Wasserstoffbrückenbindung (vgl. grün gestrichelte Linie in Abbildung 29) zu einem Chloratom der HgCl_3 -Gruppe zu postulieren.

Abbildung 29: Aneinanderreihung von $[\text{Hg}(\text{PzH})_2](\text{HgCl}_3)_2$ -Einheiten entlang der b-Achse.



In der Kristallstruktur von $[\text{Hg}(\text{PzH})_2](\text{HgCl}_3)_2$ sind die $[\text{Hg}(\text{PzH})_2]$ -Einheiten in Richtung der kristallographischen b-Achse hintereinander angeordnet. Der Abstand zwischen zwei benachbarten Hg(2)-Atomen beträgt gut 396 pm. In den Zwischenräumen liegt ober- und unterhalb je eine HgCl_3 -Gruppe, deren Cl(3)-Atom die $[\text{Hg}(\text{PzH})_2]$ -Einheiten in einem Hg(2)-Cl-Abstand von knapp 286 pm verbrückt. Hieraus resultieren alternierende $[\text{Hg}(\text{PzH})_2](\text{HgCl}_3)_2$ -Zickzackketten entlang [010] (vgl. Abbildung 29). Derartige $\{[\text{Hg}(\text{PzH})_2](\text{HgCl}_3)_2\}_\infty$ -Stränge liegen, wie in Abbildung 27 zu sehen, entlang der a- bzw. c-Achse gleichgerichtet nebeneinander in der Struktur vor. Zwischen den Wasserstoffatomen der organischen Liganden und Chlor-Atomen benachbarter Ketten sind aufgrund von Abständen im Bereich von 310-320 pm Wechselwirkungen zu postulieren.

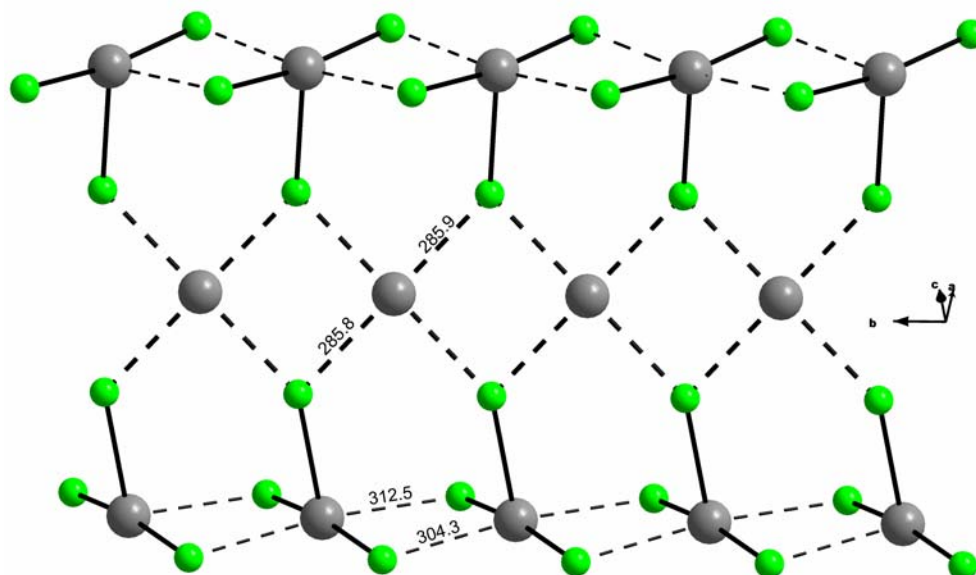


Abbildung 30: Anordnung der Hg- und Cl-Atome in $[\text{Hg}(\text{PzH})_2](\text{HgCl}_3)_2$.

Genau wie die $[\text{Hg}(\text{PzH})_2]$ -Einheiten liegen auch die HgCl_3 -Gruppen einer Kette entlang [010] deckungsgleich in der Struktur vor. Ihre kovalenten Cl-Hg-Cl-Einheiten sind gegenüber der a/c-Ebene um etwa 40° verdreht. Auf diese Weise befindet sich jedes kovalent an ein Quecksilber-Atom gebundenes Chlorid-Ion mit dem Hg^{2+} einer benachbarten Gruppe auf einer Linie. Die interatomaren Abstände liegen mit 304,3(2) pm bzw. 312,5(4) pm noch unterhalb der Summe der van der Waals-Radien.

Abbildung 30 zeigt noch einmal die Anordnung der Hg- und Cl-Atome in einer $\{[\text{Hg}(\text{PzH})_2](\text{HgCl}_3)_2\}_\infty$ -Kette. Benachbarte kovalente Einheiten werden durch schwache $\text{Hg}\cdots\text{Cl}$ -Wechselwirkungen (gestrichelte Linien) zusammengehalten.

Tabelle 9: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von $[\text{Hg}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_2](\text{HgCl}_3)$

Gitterkonstanten/pm	a = 1839,5(3), b = 396,42(3), c = 2454,8(4)
	$\beta = 105,99(1)^\circ$
Zellvolumen/pm ³	1720,8(4)·10 ⁶
Zahl der Formeleinheiten	4
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c (Nr. 15)
Messgerät	Stoe IPDS II
Verwendete Strahlung	MoK α , $\lambda = 71,07$ pm
Monochromator	Graphit
Messtemperatur	293 K
Scan-Modus	2°-Schritte, 100 Bilder
Messbereich/grd	5,02° < 2 θ < 56,2°
Indexgrenzen h,k,l	± 5 , -5/+4, -34/+35
Berechnete Dichte	3,669 g/cm ³
F(000)	1656
Absorptionskorrektur	Numerisch, X-SHAPE
μ/mm^{-1}	27,62
Zahl der gemessenen Reflexe	12313
Symmetrieunabhängige Reflexe	2416
R _{int}	0,0819
Strukturbestimmung und -verfeinerung	Programme SHELXS-97 und SHELX-97
Streufaktoren	International Tables, Vol, C
Parameter	385
R ₁	0,0315 für 1901 Fo > 4 σ (Fo) 0,0423 für alle Daten
wR ₂ (alle Daten)	0,0827
Goodness of fit	1,065

Tabelle 10: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) in $[\text{Hg}(\text{PzH})_2](\text{HgCl}_3)$

Hg1-C11	233,7(2)	C11-Hg1-Cl2	169,65(6)
Hg1-Cl2	234,1(2)	C11-Hg1-Cl3	94,29(6)
Hg1-Cl3	278,1(2)	Cl2-Hg1-Cl3	96,04(6)
Hg2-N2	212,5(6) 2x	N2-Hg2-N2	179,9(4)
Hg2-Cl3	285,8(2) 2x	N2-Hg2-Cl3	89,0(2) 2x
Hg2-Cl3	285,9(2) 3x	N2-Hg2-Cl3	91,0(2) 2x
Hg1-Cl2	304,3(2) 2x	Cl3-Hg2-Cl3	92,23(7)
Hg1-Cl1	312,5(4) 2x	N2-Hg2-Cl3	91,0(2) 2x
N1-C3	134(1)	N2-Hg2-Cl3	89,1(2) 2x
N1-N2	134,3(8)	Cl3-Hg2-Cl3	179,98(6) 2x
N2-C5	132(1)	Cl3-Hg2-Cl3	87,79(5) 2x
C3-N1	134(1)	Cl3-Hg2-Cl3	92,19(7)
C3-C4	135(2) 2x	Hg1-Cl3-Hg2	126,78(7)
C4-C5	138(1) 2x	Hg1-Cl3-Hg2	139,41(7)
		Hg2-Cl3-Hg2	87,79(5)
		C3-N1-N2	111,0(7)
		C5-N2-N1	105,8(6)
		C5-N2-Hg2	131,3(5)
		N1-N2-Hg2	122,5(5)
		N1-C3-C4	107,1(8)
		C3-C4-C5	105,9(8)
		N2-C5-C4	110,2(8)

1.3.2 Kristallstruktur von [Hg(SCN)(Tz)]

[Hg(SCN)(Tz)] kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) mit den Gitterparametern $a = 827,1(2)$ pm, $b = 900,3(2)$ pm, $c = 925,6(2)$ pm, $\beta = 109,63(2)^\circ$ und 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das Volumen der Elementarzelle beträgt $649,2(2) \cdot 10^6$ pm³. Einzelheiten zur Strukturbestimmung sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 11 und Tabelle 12 aufgeführt. Die Lageparameter und anisotropen Temperaturfaktoren finden sich im Anhang. In Abbildung 31 ist eine perspektivische Ansicht der Kristallstruktur von [Hg(SCN)(Tz)] dargestellt.

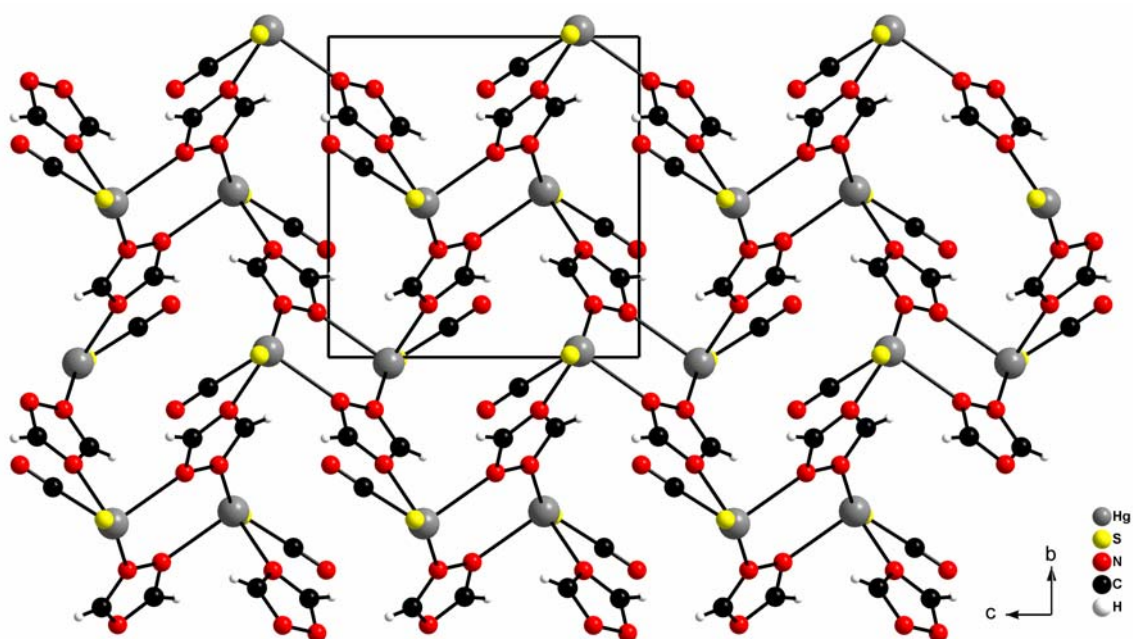


Abbildung 31: Kristallstruktur von [Hg(SCN)(Tz)] in Richtung [100] mit eingezeichneter Elementarzelle.

In [Hg(SCN)(Tz)] sind alle drei Stickstoff-Heteroatome des organischen Liganden in eine Koordination an Quecksilber-Atome involviert. Jedes Metallzentrum ist von drei Stickstoff-Atomen unterschiedlicher Triazol-Moleküle umgeben. Die interatomaren Abstände betragen 215,7(4) pm (Hg-N1), 233(1) pm (Hg-N4) und 249(1) pm (Hg-N2). Während der Hg-N(1)-Kontakt im Bereich einer typisch kovalenten Quecksilber-Stickstoff-Bindung liegt, wird der Kovalenzanteil mit größer werdendem Hg-N-Abstand immer geringer.

Weiterhin befindet sich ein Thiocyanat-Anion in der Koordinationssphäre des Quecksilbers. Sein Schwefel-Atom bindet in einem Abstand von 239,4(3) pm an das Zentralatom. Die beiden kovalent gebundenen Ligandatome N(1) und S(11) schließen mit Hg^{2+}

einen Winkel von $144,9(3)^\circ$ ein. Die Abweichung von der für das Metall typischen linearen Koordination lässt sich durch den Einfluss der Atome N(2) und N(4) erklären.

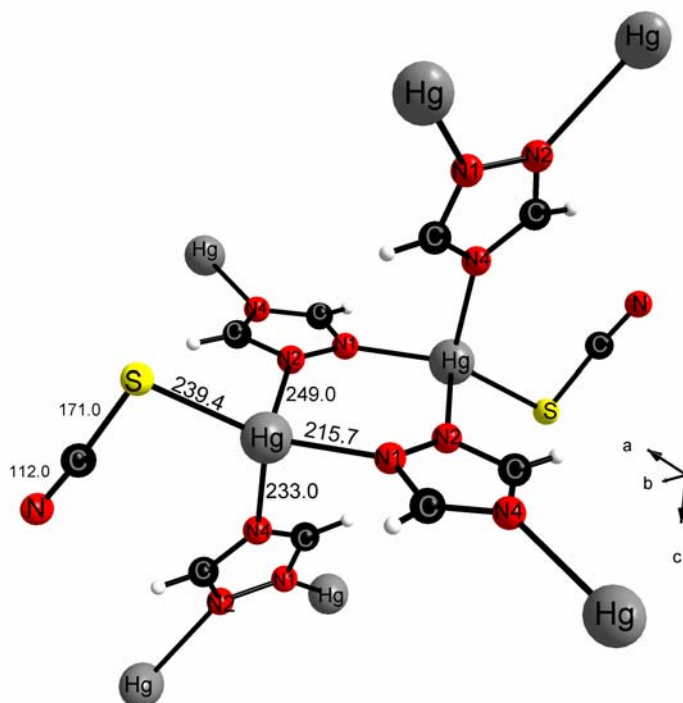


Abbildung 32: Komplette Umgebung zweier Quecksilber-Atome in $[\text{Hg}(\text{SCN})(\text{Tz})]$.

Wie in Abbildung 32 zu sehen ist, sind die Triazolol-Ionen in $[\text{Hg}(\text{SCN})(\text{Tz})]$ am Aufbau einer Netzwerkstruktur beteiligt. Die Stickstoff-Atome in den Positionen 1 und 2 des organischen Liganden verbrücken zwei Quecksilber-Atome. In den auf diese Weise gebildeten „kleinen“ Ringen kommen sich die Metallzentren auf etwa 443 pm, die beiden an der Verknüpfung beteiligten Triazolol-Ionen auf ca. 450 pm nahe. Das dritte Stickstoff-Atom in Position 4 der organischen Liganden koordiniert ein weiteres Quecksilber-Atom in der Ebene der „kleinen“ Ringe. Dieses Metallzentrum ist, wie in Abbildung 32 angedeutet, Bestandteil einer weiteren $[\text{Hg}(\text{Tz})]_2$ -Einheit, die dann jedoch senkrecht auf den ersten beschriebenen Ring steht. Es resultiert eine Raumnetzstruktur, die auf diese Weise entlang der b/c-Ebene in der Struktur verläuft.

Innerhalb dieses Netzes finden sich neben den „kleinen“, viergliedrigen Ringen zusätzlich noch „große“, achtgliedrige Ringe. In ihnen sind vier Quecksilber-Atome über vier Triazolol-Ionen miteinander verbunden. Der Brückenligand ist mit seinen Stickstoff-Atomen in Position 1 und 4 am Aufbau des Ringes beteiligt. Ein derartiger „großer“ Ring in $[\text{Hg}(\text{SCN})(\text{Tz})]$ ist in Abbildung 33 grün hervorgehoben.

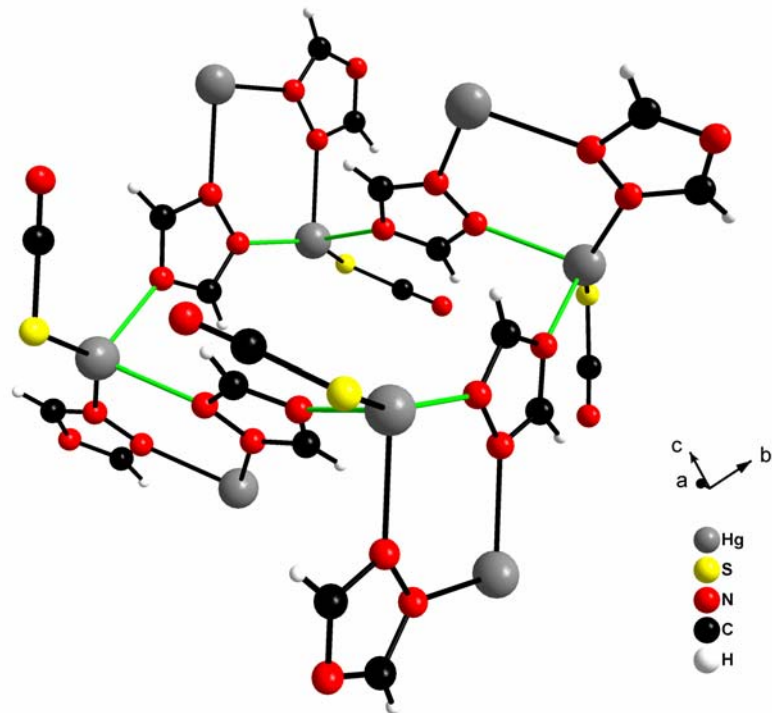


Abbildung 33: Achtgliedriger („großer“) Hg-Triazol-Ring in $[\text{Hg}(\text{SCN})(\text{Tz})]$.

In Blickrichtung der b -Achse sind die Quecksilber-Atome der in der b/c -Ebene entlang der c -Achse verlaufenden Raumnetze in einer Zickzackkette angeordnet. Zwischen benachbarten Strängen sind in Richtung $[100]$ Freiräume vorhanden. Diese werden, wie in Abbildung 34 zu sehen, von den an das Metallzentrum gebundenen Thiocyanat-Gruppen gefüllt.

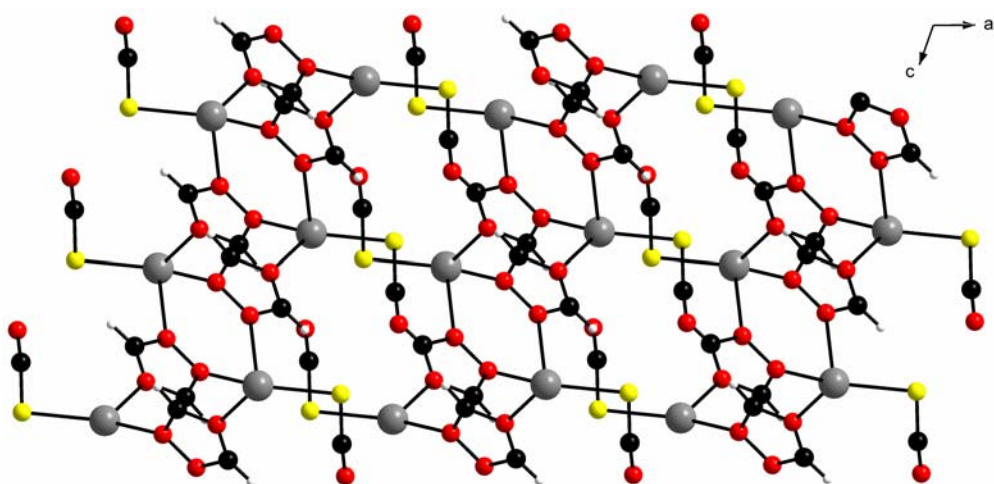


Abbildung 34: Aufsicht auf $[\text{Hg}(\text{SCN})(\text{Tz})]$ entlang $[010]$.

Tabelle 11: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von [Hg(SCN)(Tz)]

Gitterkonstanten/pm	a = 827,1(2), b = 900,3(2), c = 925,6(2)
	$\beta = 109,63(2)^\circ$
Zellvolumen/pm ³	649,2(2)·10 ⁶
Zahl der Formeleinheiten	4
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c (Nr. 14)
Messgerät	Stoe IPDS I
Verwendete Strahlung	MoK α , $\lambda = 71,07$ pm
Monochromator	Graphit
Messtemperatur	293 K
Scan-Modus	2°-Schritte, 100 Bilder
Messbereich/grd	3,8° < 2 θ < 56,3°
Indexgrenzen h,k,l	± 10 , ± 11 , ± 11
Berechnete Dichte	3,343 g/cm ³
F(000)	576
Absorptionskorrektur	Numerisch, X-SHAPE
μ/mm^{-1}	23,935
Zahl der gemessenen Reflexe	6042
Symmetrieunabhängige Reflexe	1469
R _{int}	0,1025
Strukturbestimmung und -verfeinerung	Programme SHELXS-97 und SHELX-97
Streu Faktoren	International Tables, Vol, C
Parameter	91
R ₁	0,0381 für 1469 Fo > 4 σ (Fo) 0,0831 für alle Daten
wR ₂ (alle Daten)	0,0714
Goodness of fit	0,827

Tabelle 12: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und –winkel (°) in [Hg(SCN)(Tz)]

Hg-N1	215,7(9)	N1-Hg-N4	97,3(4)
Hg-N4	233(1)	N1-Hg-S11	144,9(3)
Hg-S11	239,4(3)	N4-Hg-S11	115,0(3)
Hg-N2	249(1)	N1-Hg-N2	97,1(4)
S11-C11	171(2)	N4-Hg-N2	86,1(4)
N1-C5	134(2)	S11-Hg-N2	98,2(3)
N1-N2	136(2)	C11-S11-Hg	97,4(5)
N2-C3	132(2)	C5-N1-N2	107(1)
N2-N1	136(1)	C5-N1-Hg	126,6(9)
N4-C3	132(2)	N2-N1-Hg	126,3(7)
N4-C5	133(2)	C3-N2-N1	105(1)
N11-C11	112(2)	C3-N2-Hg	120(1)
C3-N4	131(2)	N1-N2-Hg	135,0(8)
C5-N4	133(2)	C3-N4-C5	104(1)
		C3-N4-Hg	133(1)
		C5-N4-Hg	123(1)
		N4-C3-N2	114(1)
		N4-C5-N1	111(1)
		N11-C11-S11	176(2)

1.3.3 Kristallstruktur von $[\text{Hg}(\text{Tz})(\text{ClO}_4)]_2(\text{TzH})$

$[\text{Hg}(\text{Tz})(\text{ClO}_4)]_2(\text{TzH})$ kristallisiert orthorhombisch in der nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe $Fdd2$ (Nr. 43). Die Gitterkonstanten der $3449(1) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ großen, acht Formeleinheiten umfassenden Elementarzelle (Abbildung 35) sind $a = 2253,7(3) \text{ pm}$, $b = 1694,8(2) \text{ pm}$ und $c = 903,0(2) \text{ pm}$.

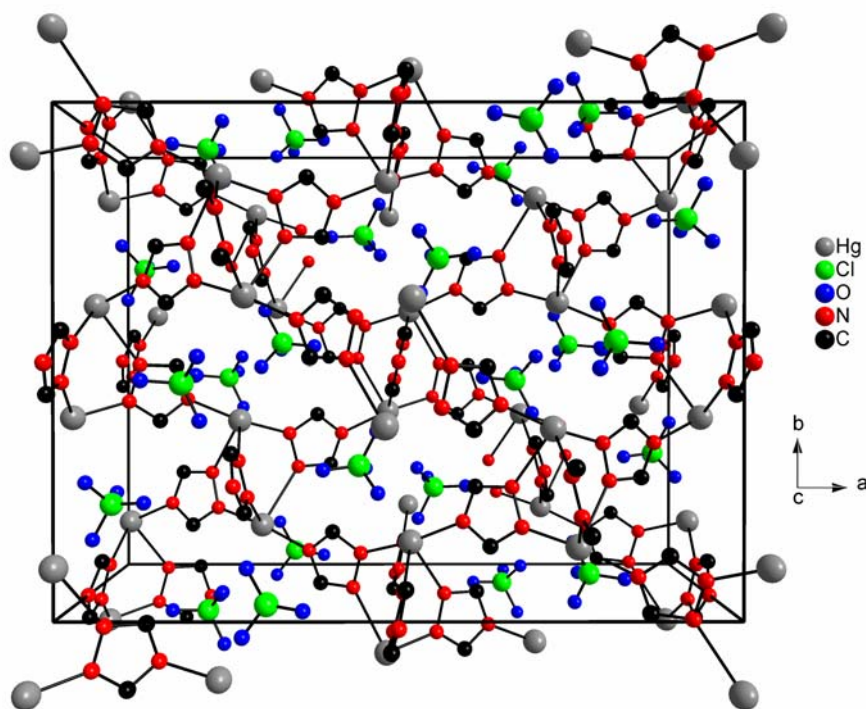


Abbildung 35: Strukturausschnitt aus $[\text{Hg}(\text{Tz})(\text{ClO}_4)]_2(\text{TzH})$ mit Elementarzelle.

Tabelle 13 und Tabelle 14 beinhalten Angaben zur Strukturbestimmung sowie zu Bindungslängen und -winkel in der Struktur. Lageparameter und anisotrope Temperaturfaktoren sind im Anhang tabelliert.

In $[\text{Hg}(\text{Tz})(\text{ClO}_4)]_2(\text{TzH})$ liegen zwei kristallographisch unabhängige organische Liganden vor. Eines dieser Triazol-Moleküle ist neutral, am Stickstoff-Atom in Position 4 protoniert, wohingegen das andere Molekül deprotoniert und somit ein negativ geladenes Triazolat ist. In der Struktur ist jedes Quecksilber-Atom vierfach von Stickstoff-Atomen dreier Triazol-Moleküle und eines Triazolates umgeben. Es liegt eine „2+2“-Koordination am Metallzentrum vor. Zwei organische Liganden binden in kovalenten Abständen von $204(2) \text{ pm}$ (Hg-N11) und $213(1) \text{ pm}$ (Hg-N14) unter Einschluss eines Winkels von $172,0(8)^\circ$ an das Hg^{2+} -Kation. Die mit 204 pm sehr kurze Bindung ist charakteristisch für die Koordination eines anionischen N-Donorliganden an Quecksilber.

Da der Abstand von 213 pm einem „normalen“ Hg-N-Kontakt entspricht, ist die negative Ladung im Triazolot-Anion auf dem N(11) lokalisiert ist.

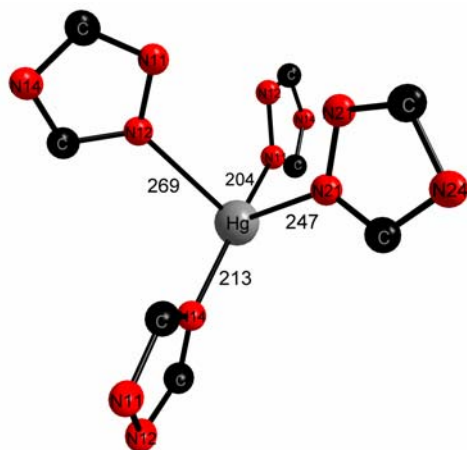


Abbildung 36: Umgebung eines Hg²⁺ in [Hg(Tz)(ClO₄)]₂(TzH).

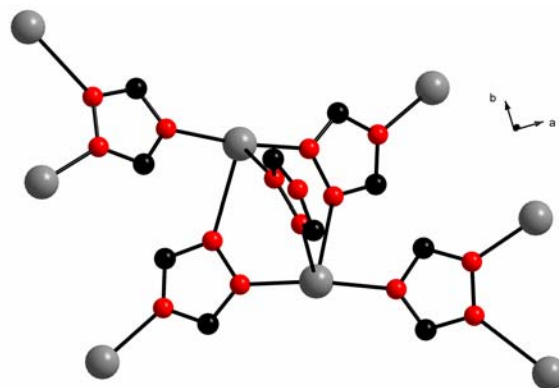


Abbildung 37: Koordinationsmotiv in [Hg(Tz)(ClO₄)]₂(TzH).

Abbildung 36 zeigt die Umgebung eines Hg²⁺-Kations in [Hg(Tz)(ClO₄)]₂(TzH). In der zweiten Koordinationssphäre jedes Quecksilber-Atoms findet sich eine Perchlorat-Gruppe. Der kürzeste Abstand zum Metallzentrum liegt hier bei 296,3(1) pm (Hg-O3). In der Struktur verbrücken, wie in Abbildung 37 zu sehen, zwei Triazolot, sowie ein Triazol über ihre Stickstoff-Atome in den Positionen 1 und 2 zwei Quecksilber-Atome. Die Triazol-Moleküle sind in Bezug auf die Verbindungslinie der beiden Metallzentren gegeneinander verdreht, was nicht zuletzt auf die weiter oben diskutierten, unterschiedlich langen Hg-N-Bindungen zurückzuführen ist. Der anionische organische Ligand steht in etwa senkrecht zu den beiden Triazol-Molekülen. Die Quecksilber-Atome kommen sich in einer solchen „dimeren“ Einheit auf rund 400 pm nahe. Der Kontakt zwischen benachbarten derartig verknüpften Zentralatomen in [Hg(Tz)(ClO₄)]₂(TzH) wird über N(4) der beiden neutralen Liganden hergestellt. wodurch ein Raumnetz entsteht.

Entlang der kristallographischen c-Achse sind benachbarte „Dimere“ helikal angeordnet. Die Quecksilber-Atome sind über alternierend 1,4- und 2,4-verbrückende Triazol-Moleküle verkettet. In Abbildung 38 ist der Verlauf einer solchen Kette dargestellt. Zur besseren Übersicht sind die beteiligten Bindungen orange hervorgehoben.

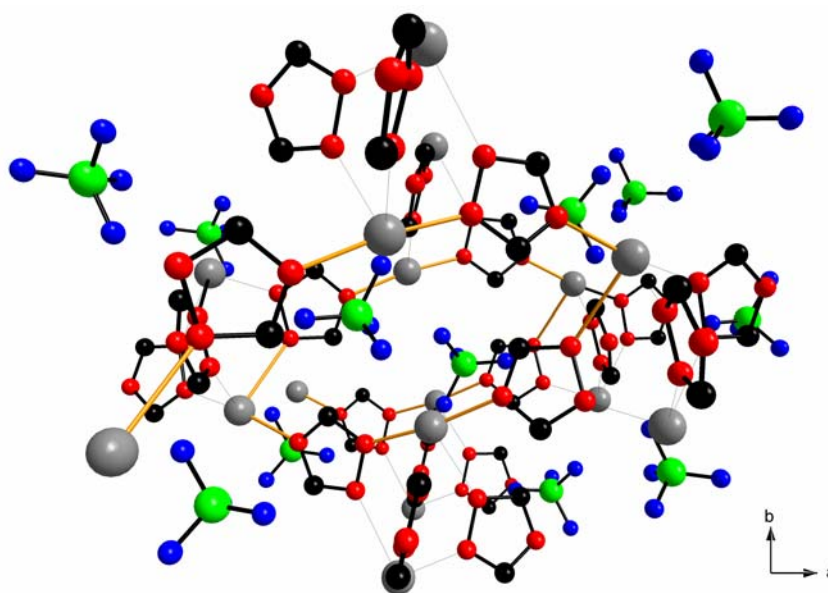


Abbildung 38: Helikale Anordnung der „Dimere“ entlang [001].

Die entlang [001] helikal gewundenen Ketten umschließen Freiräume in der Struktur, in denen die nicht koordinierenden Perchlorat-Anionen liegen.

Während entlang [100] aufeinander folgende Helices durch ein „Dimer“ voneinander getrennt sind, besteht entlang [010] ein direkter Kontakt. Einige der Bindungen, in Abbildung 39 zweifarbig dargestellt, sind beiden aneinander grenzenden Spiralen zuzuordnen.

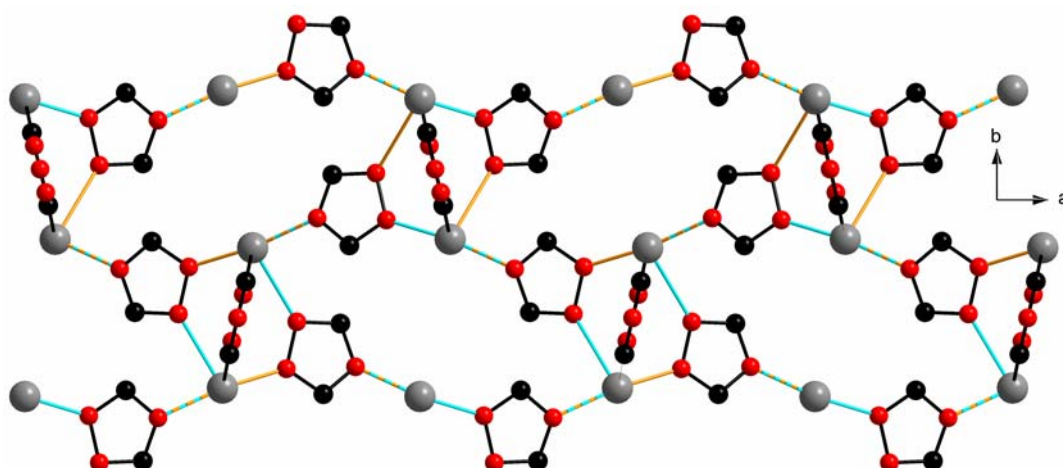


Abbildung 39: Anordnung benachbarter Helices in $[\text{Hg}(\text{Tz})(\text{ClO}_4)_2(\text{TzH})]$.

Ein SHG-Pulvertest hat keine signifikante Detektion eines SHG-Signals geliefert.

Tabelle 13: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von $[\text{Hg}(\text{Tz})(\text{ClO}_4)]_2(\text{TzH})$

Gitterkonstanten/pm	$a = 2253,7(3)$, $b = 1694,8(2)$, $c = 903,0(2)$
Zellvolumen/pm ³	$3449(1) \cdot 10^6$
Zahl der Formeleinheiten	8
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Fdd2 (Nr. 43)
Messgerät	Stoe IPDS II
Verwendete Strahlung	MoK α , $\lambda = 71,07$ pm
Monochromator	Graphit
Messtemperatur	123 K
Scan-Modus	2°-Schritte, 100 Bilder
Messbereich/grad	$5,4^\circ < 2\theta < 54^\circ$
Indexgrenzen h,k,l	-28/+25, ± 21 , ± 11
Berechnete Dichte	$3,074$ g/cm ³
F(000)	2855
Absorptionskorrektur	Numerisch, X-SHAPE
μ/mm^{-1}	18,152
Zahl der gemessenen Reflexe	9097
Symmetrieunabhängige Reflexe	1833
R_{int}	0,0807
Strukturbestimmung und -verfeinerung	Programme SHELXS-97 und SHELX-97
Streufaktoren	International Tables, Vol, C
Parameter	124
R_1	0,0530 für 1442 $F_o > 4\sigma(F_o)$ 0,0685 für alle Daten
wR_2 (alle Daten)	0,1358
Goodness of fit	0,983
Flack-X	0,00(4)

Tabelle 14: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und –winkel (°) in [Hg(Tz)(ClO₄)₂(TzH)]

Hg-N11	204(2)	2x	N1-Hg-N14	172,0(8)
Hg-N14	213(1)		N11-Hg-N21	93,5(7)
Hg-N21	247(2)		N14-Hg-N21	92,5(7)
Hg-N12	269(2)	2x	N11-Hg-N12	93,4(7)
Cl-O4	129(3)		N14-Hg-N12	92,1(6)
Cl-O2	133(4)		N21-Hg-N12	88,1(6)
Cl-O3	136(3)		O4-Cl-O2	103(3)
Cl-O1	136(3)		O4-Cl-O3	117(5)
N11-C15	132(3)		O2-Cl-O3	106(3)
N11-N12	141(3)		O4-Cl-O1	116(4)
N12-C13	135(2)		O2-Cl-O1	113(4)
N14-C13	131(3)		O3-Cl-O1	102(2)
N14-C15	131(3)		C15-N11-N12	107(2)
N21-C23	126(3)		C15-N11-Hg	131(2)
N21-N21	137(4)		N12-N11-Hg	122(1)
N24-C23	140(3)	2x	C13-N12-N11	105(2)
			C13-N12-Hg	128(1)
			N11-N12-Hg	123(1)
			C13-N14-C15	110(2)
			C13-N14-Hg	131(1)
			C15-N14-Hg	120(1)
			C23-N21-N21	107(2)
			C23-N21-Hg	129(2)
			N21-N21-Hg	123,3(4)
			C23-N24-C23	99(2)
			N14-C13-N12	109(2)
			N14-C15-N11	109(2)
			N21-C23-N24	113(2)

1.4 Koordinatinsverbindungen von Hg(II) mit 6,7-Dimethyl-2,3-di-(2-pyridyl)-chinoxalin

1.4.1 Kristallstruktur von $[(\text{HgCl}_2)_2(\text{Ddcp})](\text{CH}_3\text{CN})$

$[(\text{HgCl}_2)_2(\text{Ddcp})](\text{CH}_3\text{CN})$ kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) mit den Gitterparametern $a = 942,8(1)$ pm, $b = 950,6(1)$ pm, $c = 1486,9(2)$ pm, $\alpha = 80,18(1)^\circ$, $\beta = 79,57(1)^\circ$, $\gamma = 87,73(1)^\circ$. In der Elementarzelle mit einem Volumen von $1291,3(3) \cdot 10^6$ pm³ befinden sich zwei Formeleinheiten. Einzelheiten zur Strukturbestimmung sowie ausgewählte Bindungslängen und –winkel sind in Tabelle 15, Tabelle 16 und Tabelle 17 aufgeführt. Die Lageparameter und anisotropen Temperaturfaktoren finden sich im Anhang. Abbildung 40 zeigt einen Blick entlang der b-Achse von $[(\text{HgCl}_2)_2(\text{Ddcp})](\text{CH}_3\text{CN})$ mit eingezeichneter Elementarzelle.

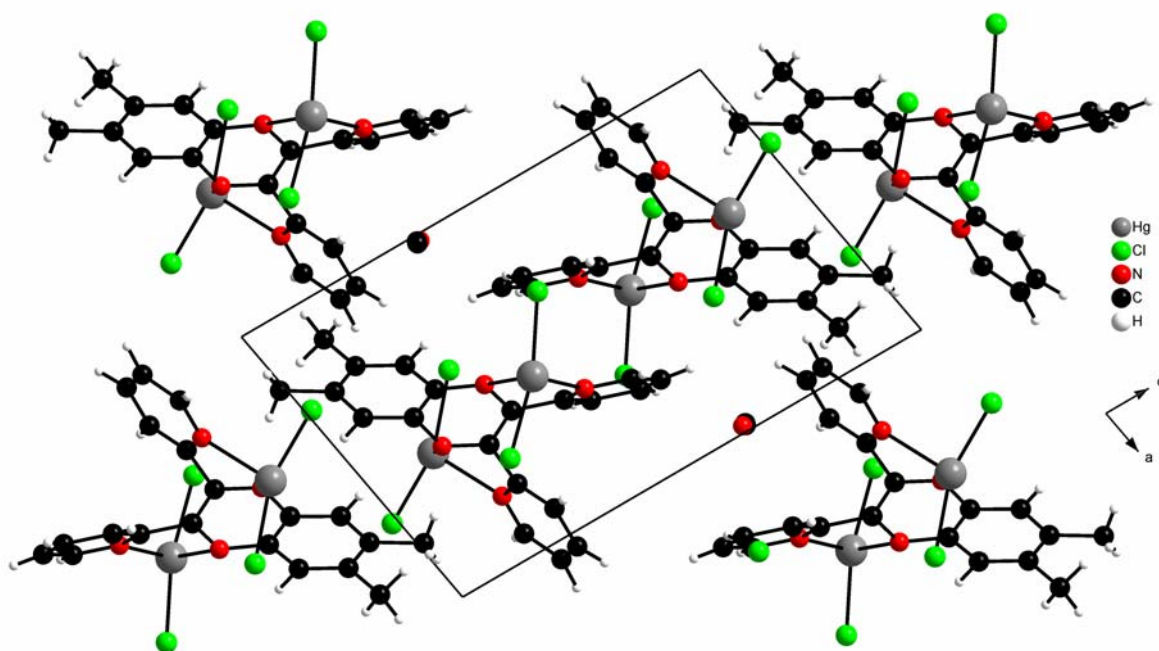


Abbildung 40: Strukturausschnitt von $[(\text{HgCl}_2)_2(\text{Ddcp})](\text{CH}_3\text{CN})$ mit eingezeichneter Elementarzelle.

Jede Formeleinheit in der Struktur beinhaltet zwei kristallographisch unabhängige Quecksilberatome, die über ein 6,7-Dimethyl-2,3-di-(2-pyridyl)-chinoxalin-Molekül miteinander verknüpft sind. Des Weiteren befinden sich zwei Chlorid-Anionen in der ersten Koordinationssphäre jedes Hg^{2+} -Kations. Pro Formeleinheit findet sich ein Lösungsmittelmolekül, Acetonitril, in der Struktur.

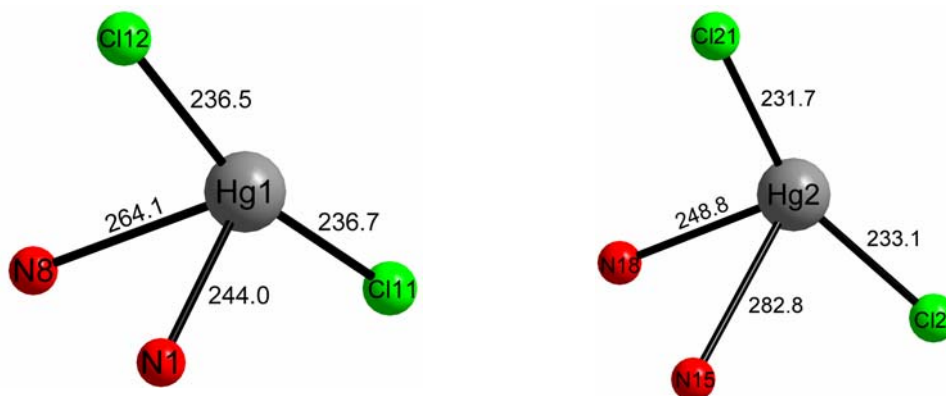


Abbildung 41: Koordinationspolyeder um die beiden kristallographisch unabhängigen Metallzentren in $[(\text{HgCl}_2)_2(\text{Ddcp})](\text{CH}_3\text{CN})$.

In $[(\text{HgCl}_2)_2(\text{Ddcp})](\text{CH}_3\text{CN})$ sind die beiden Quecksilberatome in kovalenten Abständen jeweils von zwei Chlorid-Ionen koordiniert. Die Bindungslängen zum Hg(1) liegen bei 236,5(2) pm bzw. 236,7(2) pm und sind damit gut 8 pm länger als in freiem HgCl_2 . Der von diesen drei Atomen eingeschlossene Winkel weicht mit $160,93(7)^\circ$ um etwa 19° von dem in HgCl_2 vorliegenden 180° -Winkel ab. Am Hg(2) sind die Hg-Cl-Abstände mit 231,7(2) pm und 233,1(2) pm etwas kürzer, liegen jedoch auch hier 3-4 pm über den durchschnittlich 229 pm in unkoordiniertem Quecksilber(II)-chlorid. Der von den beiden Chlorid-Ionen und Hg(2) eingeschlossene Winkel ist mit $157,08(9)^\circ$ noch etwas stärker gestaucht. Die beiden Metall-Ionen in $[(\text{HgCl}_2)_2(\text{Ddcp})](\text{CH}_3\text{CN})$ koordinieren jeweils von einer Seite an ein gemeinsames Ddcp-Molekül. Durch die Bindung an ein Pyridyl- und ein Chinoxalin-Stickstoff-Atom kommt es zur Ausbildung zweier fünfgliedriger Ringe. Dabei sind die Abstände zum Pyridyl-Stickstoff-Atom (244,1(6) pm (Hg1), 248,8(6) pm (Hg2)) immer kürzer als die zum Chinoxalin-Stickstoff-Atom (264,1(6) pm, 282,8(6) pm), was mit der unterschiedlichen σ -Donorstärke der Heteroatome zu begründen ist.

Der Vergleich der Koordinationspolyeder der beiden kristallographisch unabhängigen Quecksilberatome, die in Abbildung 41 dargestellt sind, zeigt gut die Auswirkungen des Einflusses der Stickstoff-Atome auf die kovalente Bindung am Metallzentrum. Je stärker die Stickstoff-Atome in die Koordination an Quecksilber eingreifen, desto mehr wird die kovalente Hg-Cl-Bindung aufgeweitet und der Cl-Hg-Cl-Winkel gestaucht.

Wie bereits erwähnt, verbrückt in $[(\text{HgCl}_2)_2(\text{Ddcp})](\text{CH}_3\text{CN})$ der organische Ligand, 6,7-Dimethyl-2,3-di-(2-pyridyl)-chinoxalin, die beiden Quecksilberatome. Abbildung

42 zeigt eine aus zwei über ein Ddcp verbrückte HgCl_2 -Moleküle gebildete $[(\text{HgCl}_2)_2(\text{Ddcp})]$ -Einheit.

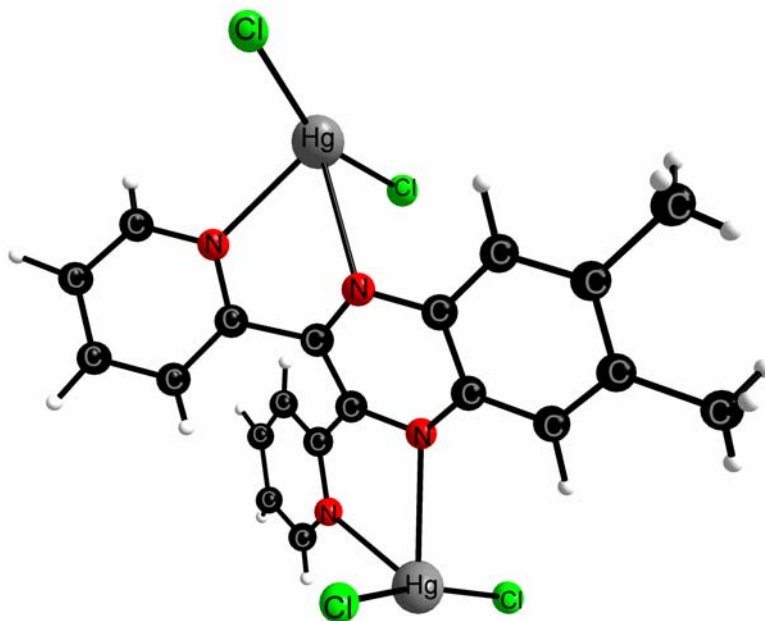


Abbildung 42: $[(\text{HgCl}_2)_2(\text{Ddcp})]$ -Einheit.

Durch den Kontakt zu den beiden Quecksilber-Atomen treten Veränderungen in der Ligandengeometrie auf. Der Pyrazin-Ring der Chinoxalin-Einheit ist leicht verdreht, so dass das eine Stickstoff-Atom (N8) etwas unterhalb, das andere (N15) etwas oberhalb der durch den zweiten Ring aufgespannten Ebene liegt. Die Heteroatome der Pyridyl-Ringe sind nach außen in Richtung des Metallzentrums gedreht. Die Pyridyl-Ringe liegen dabei $135\text{-}140^\circ$ ober- bzw. unterhalb der Chinoxalin-Ebene.

Die Wasserstoffatome des Liganden konnten alle durch Differenz-Fouriersynthese ermittelt werden. Sie wurden in den gefundenen Positionen belassen und so verfeinert. Lediglich ein Proton der Methylgruppe in Position 12 konnte nicht lokalisiert werden. Aus diesem Grund wurden die Atomlagen für alle drei H-Atome dieser CH_3 -Gruppe aus der Geometrie der Umgebung berechnet und eine Verfeinerung als „starre Gruppe“ vorgenommen.

Die $[(\text{HgCl}_2)_2(\text{Ddcp})]$ -Einheit liegen in der Struktur quasi isoliert vor. Entlang der c-Achse liegen die Chinoxalin-Hälften der Ddcp-Moleküle in einem Abstand von ca. 430 pm zueinander. Hierbei sind benachbarte Einheiten um 180° um die von den C-Atomen 9 und 14 des Liganden gebildete Achse gedreht, so dass die Metallzentren der angrenzenden $[(\text{HgCl}_2)_2(\text{Ddcp})]$ -Einheit einen maximalen Abstand zueinander haben.

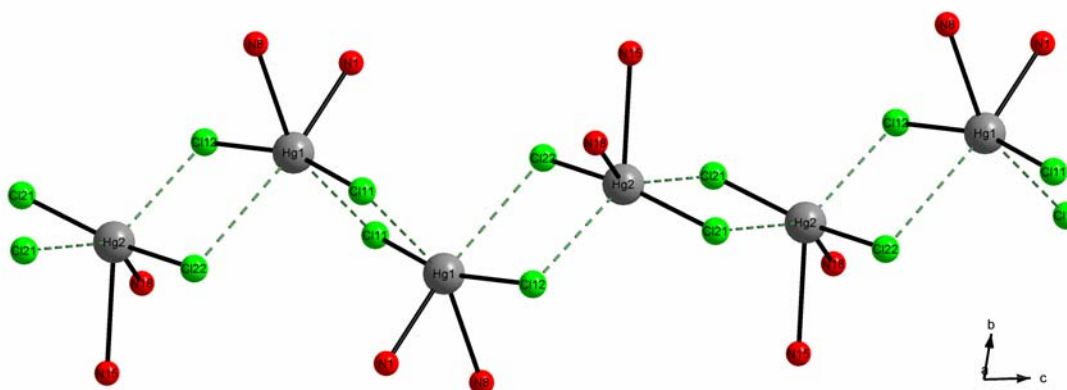


Abbildung 43: Anordnung der Hg- und Cl-Atome benachbarter Koordinationseinheiten zueinander.

Die entlang [010] folgenden Koordinationseinheiten sind so gepackt, dass die an ein Quecksilber-Atome kovalent gebundenen Chlorid-Ionen auf einer Linie mit dem Hg^{2+} einer benachbarten Einheit liegen (vgl. Abbildung 43). Die interatomaren Abstände liegen alle oberhalb von 300 pm (307–347 pm).

Entlang der b-Achse finden sich mit Lösungsmittel-Molekülen gefüllte Hohlräume in der Struktur. Die linearen Acetonitril-Moleküle sind der Länge nach entlang der kristallographischen c-Achse angeordnet.

Die vorstehende Strukturbeschreibung basiert auf einer Messung bei 123 K. Zusätzlich wurde noch ein weiterer Kristall bei Raumtemperatur vermessen. Die entsprechenden kristallographischen Daten und Informationen zur Strukturbestimmung sind in Tabelle 15 gegenübergestellt. In Tabelle 16 sind ausgewählte Bindungslängen, in Tabelle 17 Bindungswinkel der beiden Messungen aufgelistet.

Tabelle 15: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von [(HgCl₂)₂(Ddcp)](CH₃CN)

	293K	123K
Gitterkonstanten/pm	a = 950,3(3) b = 955,6(2) c = 1488,4(5) $\alpha = 79,93(3)^\circ$ $\beta = 80,07(4)^\circ$ $\gamma = 87,88(3)^\circ$	a = 942,8(1) b = 950,6(1) c = 1486,9(2) $\alpha = 80,18(1)^\circ$ $\beta = 79,57(1)^\circ$ $\gamma = 87,73(1)^\circ$
Zellvolumen/pm ³	1310,8(6)·10 ⁶	1291,3(3)·10 ⁶
Zahl der Formeleinheiten	2	2
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$ (Nr. 2)	P $\bar{1}$ (Nr. 2)
Messgerät	Stoe IPDS I	Stoe IPDS II
Verwendete Strahlung	MoK α , $\lambda = 71,07$ pm	
Monochromator	Graphit	
Messtemperatur	293 K	123 K
Scan-Modus	2°-Schritte, 100 Bilder	
Messbereich/grd	3,8° < 2 θ < 54°	4,3° < 2 θ < 54°
Indexgrenzen h,k,l	± 12 , -11/+10, ± 19	± 12 , -10/+12, ± 18
Berechnete Dichte	2,223 g/cm ³	2,306 g/cm ³
F(000)	790	828
Absorptionskorrektur	Numerisch, X-SHAPE	
μ /mm ⁻¹	12,124	12,310
Zahl der gemessenen Reflexe	12360	13774
Symmetrieunabhängige Reflexe	5327	5625
R _{int}	0,1769	0,0447
Strukturbestimmung und -verfeinerung	Programme SHELXS-97 und SHELX-97	
Streu Faktoren	International Tables, Vol, C	
Parameter	278	353
R ₁	0,0531 für 1658 Fo > 4 σ (Fo) 0,2013 für alle Daten	0,0354 für 4161 Fo > 4 σ (Fo) 0,0538 für alle Daten
wR ₂ (alle Daten)	0,1052	0,0877
Goodness of fit	0,731	0,937

Tabelle 16: Ausgewählte Bindungslängen (pm) in $[(\text{HgCl}_2)_2(\text{Ddep})](\text{CH}_3\text{CN})$

	293K	123K
Hg1-Cl11	235,8(6)	236,7(2)
Hg1-Cl12	235,0(6)	236,5(2)
Hg2-Cl21	233,3(6)	231,7(2)
Hg2-Cl22	232,1(5)	233,1(2)
Hg1-N1	244(2)	244,1(6)
Hg1-N8	262(1)	264,1(6)
Hg2-N15	282(2)	282,8(6)
Hg2-N18	249(2)	248,8(6)
N1-C2	135(2)	132(1)
N1-C6	132(2)	134,5(9)
N8-C7	127(2)	133,4(9)
N8-C9	138(2)	137,1(9)
N15-C16	133(2)	131,5(9)
N15-C14	129(2)	136,1(9)
N18-C17	135(2)	134(1)
N18-C19	137(2)	134(1)
N30-C32	107(6)	112(3)
C2-C3	143(3)	139(1)
C3-C4	135(3)	137(1)
C4-C5	145(2)	139(1)
C5-C6	139(3)	139(1)
C6-C7	150(2)	148,3(9)
C7-C16	151(2)	142(1)
C9-C10	142(3)	140(1)
C9-C14	145(3)	143(1)
C10-C11	140(2)	138(1)
C11-C12	147(3)	143(1)
C11-C110	152(3)	152(1)
C12-C120	161(3)	152(1)
C12-C13	137(3)	137(1)
C13-C14	143(2)	141(1)
C16-C17	142(2)	149,4(9)
C17-C22	142(2)	138(1)
C19-C20	140(3)	137(1)
C20-C21	144(3)	138(1)
C21-C22	139(3)	138(1)
C31-C32	175(5)	140(3)

Tabelle 17: Ausgewählte Bindungswinkel (°) in [(HgCl₂)₂(Ddcp)](CH₃CN)

	293K	123K
Cl12-Hg1-Cl11	160,2(2)	160,93(7)
Cl12-Hg1-N1	98,0(4)	96,8(2)
Cl12-Hg1-N1	101,7(4)	102,3(2)
Cl12-Hg1-N8	84,4(4)	83,7(1)
Cl11-Hg1-N8	104,4(2)	103,5(1)
N1-Hg1-N8	65,8(4)	66,2(2)
Cl22-Hg2-Cl21	157,5(2)	157,08(9)
Cl22-Hg2-N18	93,0(4)	94,5(2)
Cl21-Hg2-N18	109,3(4)	108,4(2)
Cl22-Hg2-N15	108,9(3)	109,7(1)
Cl21-Hg2-N15	84,3(3)	83,8(1)
N18-Hg2-N15	63,0(5)	62,2(2)
C6-N1-C2	123(2)	118,4(6)
C7-N8-C9	117(2)	118,5(6)
C14-N15-C16	119(2)	118,0(7)
C12-C13-C14	118(2)	120,1(8)
N18-C17-C22	119(2)	122,1(7)
N18-C17-C16	116(2)	116,0(6)
C22-C17-C16	125(2)	121,7(7)
N8-C7-C6	116(2)	116,4(7)
N8-C7-C16	123(2)	120,2(6)
C6-C7-C16	121(2)	123,3(6)
N1-C6-C5	122(2)	121,5(6)
N1-C6-C7	118(2)	116,6(6)
C5-C6-C7	120(2)	121,9(7)
C17-N18-C19	119(2)	117,7(7)
N18-C19-C20	127(2)	123,8(9)
C13-C12-C11	125(2)	120,7(7)
C13-C12-C120	118(2)	118,7(8)
C11-C12-C120	117(2)	120,6(7)
N1-C2-C3	117(2)	123,4(8)
C21-C22-C17	120(2)	119,5(8)
C11-C10-C9	119(2)	120,3(8)
N15-C14-C13	119(2)	120,3(7)
N15-C14-C9	123(2)	120,3(7)
C13-C14-C9	118(2)	119,2(7)
C6-C5-C4	117(2)	119,2(7)
N15-C316-C17	120(2)	122,4(6)
N15-C16-C7	117(2)	122,1(6)
C17-C16-C7	123(2)	115,2(6)
C3-C4-C5	116(2)	118,8(7)
N8-C9-C10	119(2)	120,9(7)
N8-C9-C14	118(2)	119,4(6)
C10-C9-C14	123(2)	119,6(7)
C4-C3-C2	123(2)	118,6(8)
C19-C20-C21	113(2)	118,5(7)
C10-C11-C12	117(2)	119,9(7)
C10-C11-C110	120(2)	119,1(9)
C12-C11-C110	123(2)	121,0(8)
C22-C21-C20	122(2)	118,4(7)
N30-C31-C32	161(7)	175(2)

1.4.2 Kristallstruktur von $[\text{HgBr}_2(\text{Ddcp})]$

$[\text{HgBr}_2(\text{Ddcp})]$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15) mit den Gitterparametern $a = 792,9(1)$ pm, $b = 2411,6(5)$ pm, $c = 1261,5(2)$ pm, $\beta = 102,11(2)^\circ$. Die $2358,5(7) \cdot 10^6$ pm³ große, in Abbildung 44 dargestellte Elementarzelle beinhaltet 4 Formeleinheiten.

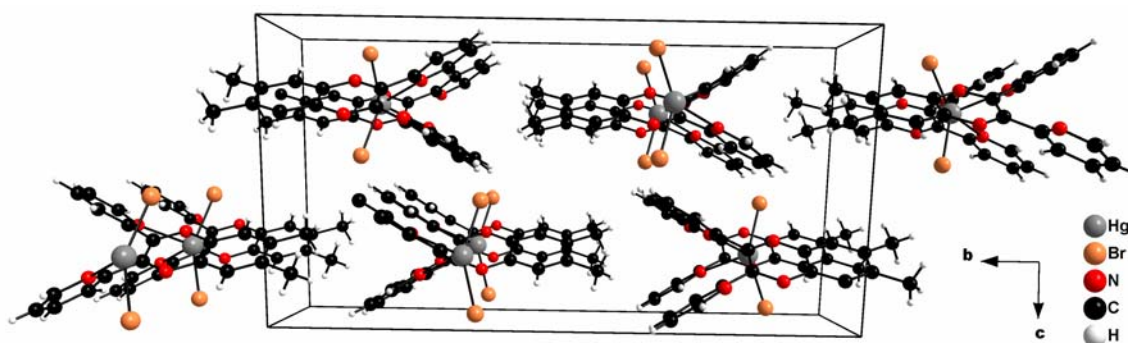


Abbildung 44: Strukturausschnitt von $[\text{HgBr}_2(\text{Ddcp})]$ mit eingezeichneter Elementarzelle.

Einzelheiten zur Strukturbestimmung sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 18 und Tabelle 19 aufgeführt. Die Lageparameter und anisotropen Temperaturfaktoren finden sich im Anhang.

In $[\text{HgBr}_2(\text{Ddcp})]$ koordinieren zwei Bromid-Ionen kovalent in Abständen von $248,79(9)$ pm an das Quecksilber-Atom. Sie schließen dabei einen Winkel von $150,81(6)^\circ$ ein. Die Abweichungen von den bei freiem Quecksilber(II)-bromid vorliegenden 180° deuten auf weitere Atome in der ersten Koordinationssphäre um das Hg^{2+} -Ion hin. Es handelt sich hierbei um Pyridyl-Stickstoff-Atome zweier benachbarter Ddcp-Moleküle. Die beiden Hg-N-Bindungen weisen bei einer Länge von $252,5(5)$ pm einen geringeren kovalenten Bindungsanteil auf. Der Winkel zwischen den beiden Heteroatomen und dem Metallzentrum beträgt $84,4(2)^\circ$. Somit lässt sich die in Abbildung 45 dargestellte Umgebung des Quecksilbers in $[\text{HgBr}_2(\text{Ddcp})]$ als gestaucht tetraedrisch beschreiben. Die Winkel zwischen den beiden kovalent gebundenen Halogenid-Ionen sind, im Vergleich zum Tetraederwinkel, aufgeweitet, die zwischen den Stickstoff-Atomen und dem Zentralatom gestaucht. Dem gegenüber entsprechen die Br-Hg-N-Winkel in der Verbindung mit $106,8(1)^\circ$ dem Tetraederwinkel sehr gut.

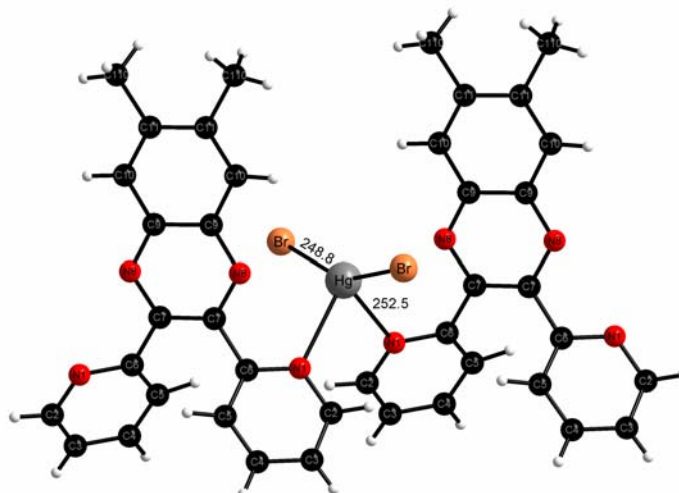


Abbildung 45: Umgebung von Hg^{2+} in $[\text{HgBr}_2(\text{Ddcp})]$.

Aus dieser Darstellung ist auch ersichtlich, dass die Chinoxalin-Stickstoff-Atome der organischen Liganden nicht an der Koordination an das Metallzentrum beteiligt sind. Der Abstand zum Quecksilber ist mit rund 294 pm viel zu groß.

In Richtung der kristallographischen a-Achse sind benachbarte 6,7-Dimethyl-2,3-di-(2-pyridyl)-chinoxalin-Moleküle parallel zueinander angeordnet. Die beiden Stickstoff-Atome der ober- und unterhalb der planaren Chinoxalin-Hälfte angeordneten Pyridyl-Ringe sind nach außen gedreht, um mit dem Quecksilber-Atom in Kontakt treten zu können. Bis auf ein Proton der Methylgruppe in Position 11 des Liganden konnten durch Differenz-Fouriersynthese alle Wasserstoff-Atome des Ddcp-Moleküls lokalisiert werden. Die Atomlagen der CH_3 -Gruppen wurden deshalb aus der Geometrie der Umgebung berechnet und als „starre Gruppe“ verfeinert. Die anderen Wasserstoff-Atome wurden in den gefundenen Positionen belassen und frei verfeinert.

In $[\text{HgBr}_2(\text{Ddcp})]$ sind die HgBr_2 -Moleküle über Ddcp-Moleküle verbrückt. Es resultieren alternierende Quecksilber-Ddcp-Ketten entlang der a-Achse (vgl. Abbildung 46).

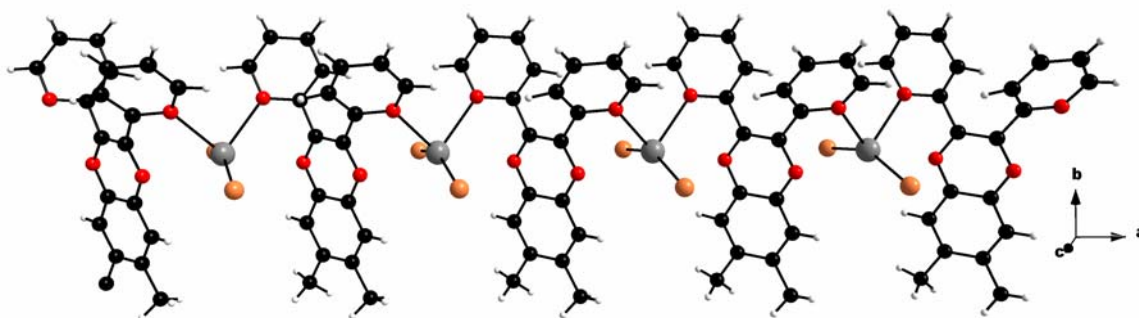


Abbildung 46: $[\text{HgBr}_2(\text{Ddcp})]_n$ -Kette entlang $[100]$.

Die Chinoxalin-Hälften der Ddcp-Moleküle liegen in der Diagonalen zwischen der a/b- und b/c-Ebene, entlang der b-Achse ausgerichtet. Der zwischen benachbarten Einheiten befindliche Freiraum wird zum Teil vom HgBr₂-Teil der Struktur gefüllt. In Richtung [010] sind aufeinander folgende Ketten gleich gerichtet. Sie sind lediglich entlang der a-Achse um eine halbe Koordinationseinheit verschoben. Die Anordnung der Ketten in Richtung der c-Achse ist in Abbildung 44 zu sehen. Hier sind benachbarte Polymere nicht nur um eine halbe Länge des organischen Liganden gegeneinander verschoben, sondern zusätzlich noch um 180° in ihrer Ausrichtung entlang [010] gedreht.

Die Quecksilber-Ddcp-Ketten in [HgBr₂(Ddcp)] liegen quasi isoliert in der Struktur vor. Der kürzeste interatomare Abstand zwischen benachbarten Strängen besteht zwischen den Bromid-Ionen der einen Kette mit einem Wasserstoff-Atom der in [001] folgenden Ddcp-Moleküle. Das H-Atom ist hierbei jedoch nicht in Richtung des Halogenid-Ions orientiert, so dass hier nicht von einer Wechselwirkung gesprochen werden sollte.

Tabelle 18: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von [HgBr₂(Ddcp)]

Gitterkonstanten/pm	a = 792,9(1), b = 2411,6(5), c = 1261,5(2)
	β = 102,11(2)°
Zellvolumen/pm ³	2358,5(7)·10 ⁶
Zahl der Formeleinheiten	4
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c (Nr. 15)
Messgerät	Stoe IPDS I
Verwendete Strahlung	MoKα, λ = 71,07 pm
Monochromator	Graphit
Messtemperatur	293 K
Scan-Modus	2°-Schritte, 100 Bilder
Messbereich/grd	4,7° < 2θ < 56,1°
Indexgrenzen h,k,l	±10, ±31, ±16
Berechnete Dichte	1,895 g/cm ³
F(000)	1256
Absorptionskorrektur	Numerisch, X-SHAPE
μ/mm ⁻¹	9,925
Zahl der gemessenen Reflexe	14066
Symmetrieunabhängige Reflexe	2673
R _{int}	0,0798
Strukturbestimmung und -verfeinerung	Programme SHELXS-97 und SHELX-97
Streufaktoren	International Tables, Vol. C
Parameter	153
R ₁	0,0356 für 1970 Fo > 4σ(Fo) 0,0574 für alle Daten
wR ₂ (alle Daten)	0,0833
Goodness of fit	0,956

Tabelle 19: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und –winkel (°) in [HgBr₂(Ddep)]

Hg-Br	248,79(9)	2x	Br-Hg-Br	150,81(6)	
Hg-N1	252,5(5)	2x	Br-Hg-N1	94,81(11)	2x
N1-C2	134,6(8)		Br-Hg-N1	106,83(11)	2x
N1-C6	135,5(6)		N1-Hg-N1	84,4(2)	
N8-C7	133,2(7)		C2-N1-C6	117,3(5)	
N8-C9	135,5(7)		C2-N1-Hg	120,3(3)	
C2-C3	137,0(9)		C6-N1-Hg	121,8(4)	
C3-C4	138,6(8)		C7-N8-C9	118,6(5)	
C4-C5	137,4(9)		N1-C2-C3	123,7(5)	
C5-C6	138,2(8)		C2-C3-C4	118,8(6)	
C6-C7	148,8(8)		C5-C4-C3	118,2(6)	
C7-C7	140(1)		C4-C5-C6	120,5(5)	
C9-C10	139,9(9)		N1-C6-C5	121,5(5)	
C9-C9	144(1)		N1-C6-C7	116,6(4)	
C10-C11	138(1)		C5-C6-C7	121,7(4)	
C11-C11	141 (2)		N8-C7-C7	121,5(3)	
C11-C110	151(1)		N8-C7-C6	115,0(5)	
			C7-C7-C6	123,4(3)	
			N8-C9-C10	121,4(6)	
			N8-C9-C9	119,8(3)	
			C10-C9-C9	118,8(4)	
			C11-C10-C9	121,3(7)	
			C10-C11-C11	119,9(4)	
			C10-C11-C110	119,4(8)	
			C11-C11-C110	120,6(6)	

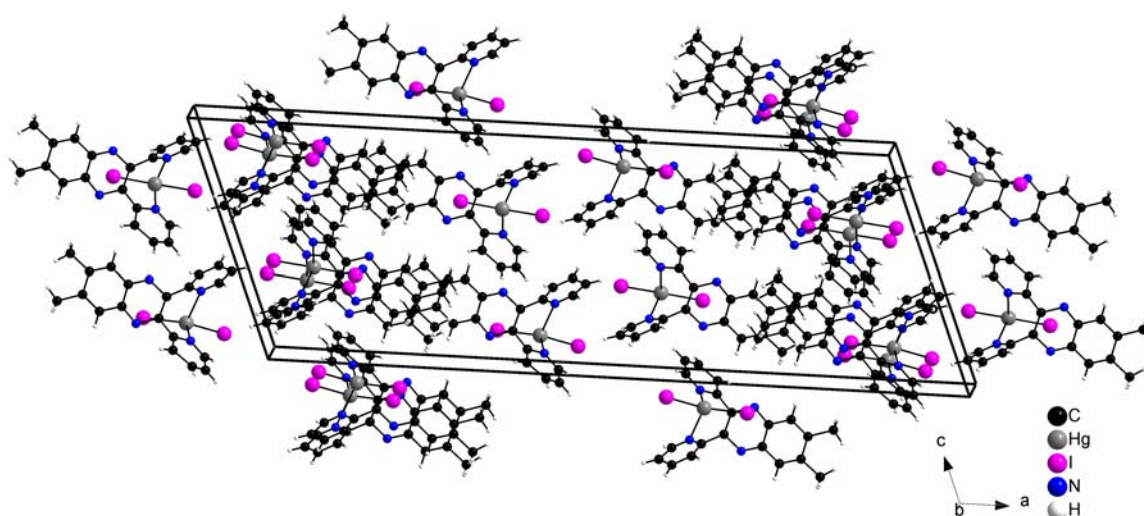
1.4.3 Kristallstruktur von $[\text{HgI}_2(\text{Ddcp})]$ 

Abbildung 47: Strukturausschnitt von $[\text{HgI}_2(\text{Ddcp})]$ mit eingezeichneter Elementarzelle.

Abbildung 47 zeigt einen Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{HgI}_2(\text{Ddcp})]$ mit Blickrichtung entlang der b -Achse. Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15) mit den Gitterparametern $a = 4161,8(7)$ pm, $b = 745,6(1)$ pm, $c = 1510,2(2)$ pm, $\beta = 111,28(5)^\circ$ und $Z = 8$. Das Volumen der Elementarzelle beträgt $4367(1) \cdot 10^6$ pm³. Einzelheiten zur Strukturbestimmung sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel finden sich in Tabelle 3 und Tabelle 21. Die Lageparameter und anisotropen Temperaturfaktoren sind im Anhang abgedruckt.

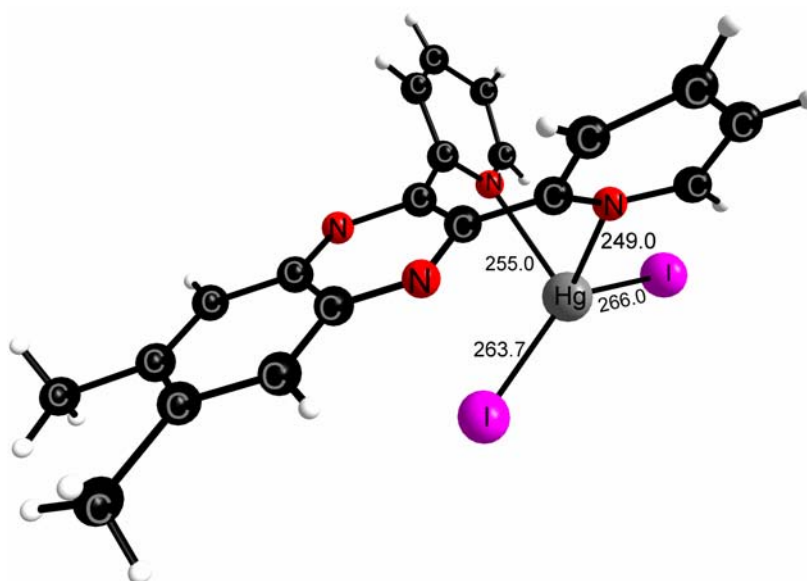


Abbildung 48: Koordinationseinheit in $[\text{HgI}_2(\text{Ddcp})]$.

In Abbildung 48 ist die Umgebung eines Quecksilberatoms in $[\text{HgI}_2(\text{Ddcp})]$ dargestellt. Die Koordination am Metallzentrum ist stark verzerrt tetraedrisch. Jedes Quecksilber-Atom bildet „2+2“ Bindungen zu zwei Iodid-Ionen und den beiden Pyridyl-Stickstoff-Atomen von Ddcp aus. Dieses fungiert in der Verbindung unter Ausbildung eines fünf-gliedrigen Ringes als zweizähliger Chelatligand. Die Bindungsabstände betragen 249(3) pm (Hg-N1) und 255(2) pm (Hg-N18), der Winkel zwischen den beteiligten Atomen $76,1(8)^\circ$. Dieser Winkel weicht um $31,5^\circ$ vom Tetraederwinkel ab. Die beiden Iod-Atome koordinieren in Abständen von 263,7(3) pm und 266,0(4) pm an das Metallzentrum und schließen mit diesem einen Winkel von $136,6(1)^\circ$ ein. Der Bindungswinkel ist gegenüber dem Tetraederwinkel um 29° aufgeweitet.

Die beiden Chinoxalin-Stickstoff-Atome des organischen Liganden sind an der Koordination an das Quecksilber-Atom nicht beteiligt. Das Kation liegt mittig unter dem Ddcp-Molekül. Unter Einfluss der Koordination an das Quecksilber-Atom sind lediglich die Pyridyl-Ringe um 110° bzw. 135° aus der Ebene der Chinoxalin-Hälfte heraus gedreht, wobei die stärkere Drehung bei dem näher an das Metallzentrum gebundenen Pyridyl-Stickstoff zu beobachten ist.

Die Positionen aller Wasserstoffatome des Ddcp-Liganden ließen sich durch Differenz-Fouriersynthese lokalisieren und konnten in die Strukturverfeinerung mit einbezogen werden.

Die einzelnen $[\text{HgI}_2(\text{Ddcp})]$ -Einheiten liegen innerhalb der Struktur isoliert vor. Entlang der c-Achse sind sie dichtest möglich gepackt. Dazu liegen eine über die andere Koordinationseinheit in gleicher Ausrichtung nebeneinander. Jedes Ddcp-Molekül ist entlang [100] orientiert. Durch das Quecksilberatom und die daran gebundenen Iod-Atome, sowie die schräg orientierten Pyridyl-Ringe des Liganden laufen die $[\text{HgI}_2(\text{Ddcp})]$ -Einheiten auf der einen Seite spitz zu. Eine möglichst dichte Packung wird deshalb dadurch erreicht, dass zwischen zwei gleich orientierten Einheiten ein $[\text{HgI}_2(\text{Ddcp})]$ -Block liegt, der entlang der a-Achse um 180° gedreht ist (vgl. Abbildung 49).

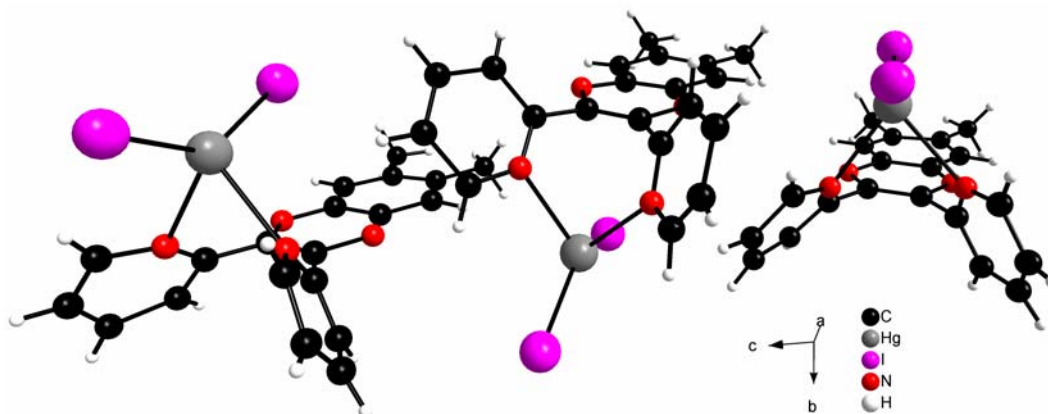


Abbildung 49: Packung der $[\text{HgI}_2(\text{Ddcp})]$ -Einheiten mit Blickrichtung entlang $[100]$.

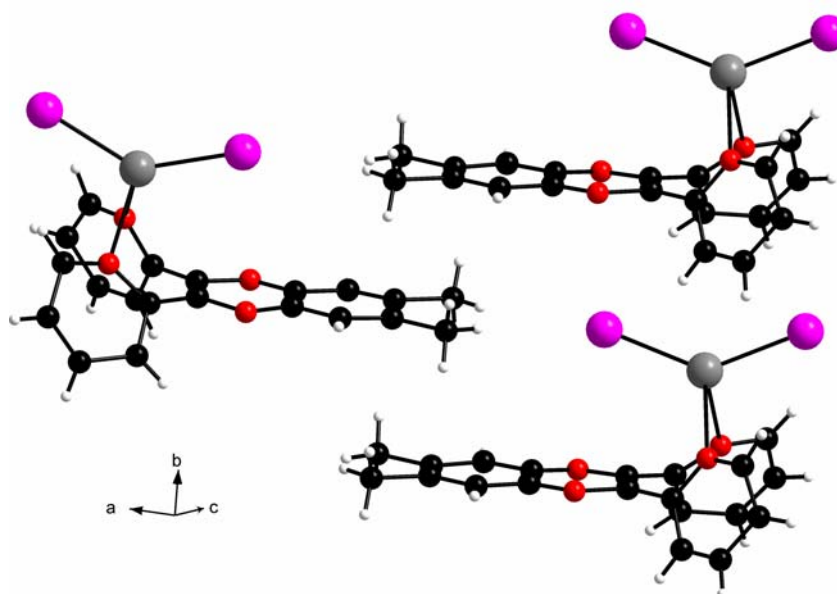


Abbildung 50: Anordnung der Koordinationseinheiten in $[\text{HgI}_2(\text{Ddcp})]$ entlang der b-Achse.

Entlang der b-Achse liegen benachbarte $[\text{HgI}_2(\text{Ddcp})]$ -Einheiten in einem Abstand von knapp 746 pm parallel zueinander. In diesen Zwischenraum ist, wie in Abbildung 50 zu sehen, ein um 180° gedrehtes Ddcp-Molekül samt gebundenem HgI_2 auf halber Höhe eingeschoben. Eine engere Packung ist auch hier durch die voluminösen Halogenidionen und den großen organischen Liganden aus sterischen Gründen nicht möglich.

Tabelle 20: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von [HgI₂(Ddep)]

Gitterkonstanten/pm	a = 4161,8(7), b = 745,6(1), c = 1510,2(2)
	$\beta = 111,277(5)^\circ$
Zellvolumen/pm ³	4367(1)·10 ⁶
Zahl der Formeleinheiten	8
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c (Nr. 15)
Messgerät	Stoe IPDS II
Verwendete Strahlung	MoK α , $\lambda = 71,07$ pm
Monochromator	Graphit
Messtemperatur	293 K
Scan-Modus	2°-Schritte, 100 Bilder
Messbereich/grd	4,2° < 2 θ < 48,32°
Indexgrenzen h,k,l	$\pm 47, \pm 8, \pm 17$
Berechnete Dichte	2,333 g/cm ³
F(000)	2799
Absorptionskorrektur	Numerisch, X-SHAPE
μ/mm^{-1}	9,889
Zahl der gemessenen Reflexe	7022
Symmetrieunabhängige Reflexe	1881
R _{int}	0,1933
Strukturbestimmung und -verfeinerung	Programme SHELXS-97 und SHELX-97
Streu Faktoren	International Tables, Vol, C
Parameter	124
R ₁	0,0617 für 613 Fo > 4 σ (Fo) 0,1713 für alle Daten
wR ₂ (alle Daten)	0,1499
Goodness of fit	0,705

Tabelle 21: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und –winkel (°) in [HgI₂(Ddcp)]

Hg-N1	249(3)	N1-Hg-N18	76,1(8)
Hg-N18	255(2)	N1-Hg-I1	111,1(7)
Hg-I1	263,7(3)	N18-Hg-I1	112,4(6)
Hg-I2	266,0(4)	N1-Hg-I2	104,1(7)
N1-C2	127(4)	N18-Hg-I2	99,9(6)
N1-C6	136(4)	I1-Hg-I2	136,6(1)
N8-C9	132(4)	C2-N1-C6	130(3)
N8-C7	141(4)	C2-N1-Hg	111(2)
N15-C14	128(4)	C6-N1-Hg	116(2)
N15-C16	143(4)	C9-N8-C7	115(3)
N18-C19	118(4)	C14-N15-C16	123(3)
N18-C17	134(3)	C19-N18-C17	122(3)
C9-C10	137(5)	C19-N18-Hg	121(3)
C9-C14	137(4)	C17-N18-Hg	116(2)
C10-C11	140(5)	N8-C9-C10	117(3)
C6-C7	141(4)	N8-C9-C14	125(3)
C6-C5	143(4)	C10-C9-C14	118(4)
C5-C4	150(5)	C9-C10-C11	123(4)
C7-C16	138(4)	N1-C6-C7	122(3)
C16-C17	147(5)	N1-C6-C5	118(3)
C11-C12	143(4)	C7-C6-C5	119(3)
C11-C110	156(5)	C6-C5-C4	116(3)
C12-C13	131(4)	C16-C7-N8	123(3)
C12-C120	154(5)	C16-C7-C6	123(3)
C13-C14	143(4)	N8-C7-C6	114(3)
C2-C3	147(5)	C7-C16-N15	115(3)
C3-C4	133(5)	C7-C16-C17	133(3)
C22-C21	129(5)	N15-C16-C17	112(3)
C22-C17	134(4)	C10-C11-C12	118(3)
C20-C19	139(5)	C10-C11-C110	120(3)
C20-C21	143(5)	C12-C11-C110	121(3)
		C13-C12-C11	118(3)
		C13-C12-C120	125(3)
		C11-C12-C120	116(3)
		C12-C13-C14	123(3)
		N15-C14-C9	119(3)
		N15-C14-C13	122(3)
		C9-C14-C13	119(3)
		N1-C2-C3	113(3)
		C4-C3-C2	124(3)
		C3-C4-C5	118(3)
		C21-C22-C17	122(3)
		C22-C17-N18	118(3)
		C22-C17-C16	121(3)
		N18-C17-C16	121(3)
		C19-C20-C21	113(4)
		N18-C19-C20	125(4)
		C22-C21-C20	119(4)

1.4.4 Kristallstruktur von $[\text{Hg}(\text{SCN})_2(\text{Ddcp})]$

$[\text{Hg}(\text{SCN})_2(\text{Ddcp})]$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) mit den Gitterparametern $a = 817,4(2)$ pm, $b = 1075,8(2)$ pm, $c = 1427,0(3)$ pm, $\alpha = 110,48(2)^\circ$, $\beta = 94,42(3)^\circ$, $\gamma = 94,42(3)^\circ$ und $Z = 2$. Das Volumen der Elementarzelle beträgt $1128,5(4) \cdot 10^6$ pm³. Einzelheiten zur Strukturbestimmung sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 22 und Tabelle 23 zusammengestellt. Die Lageparameter und anisotropen Temperaturfaktoren finden sich im Anhang. Abbildung 51 zeigt eine Elementarzelle und deren Umgebung in $[\text{Hg}(\text{SCN})_2(\text{Ddcp})]$.

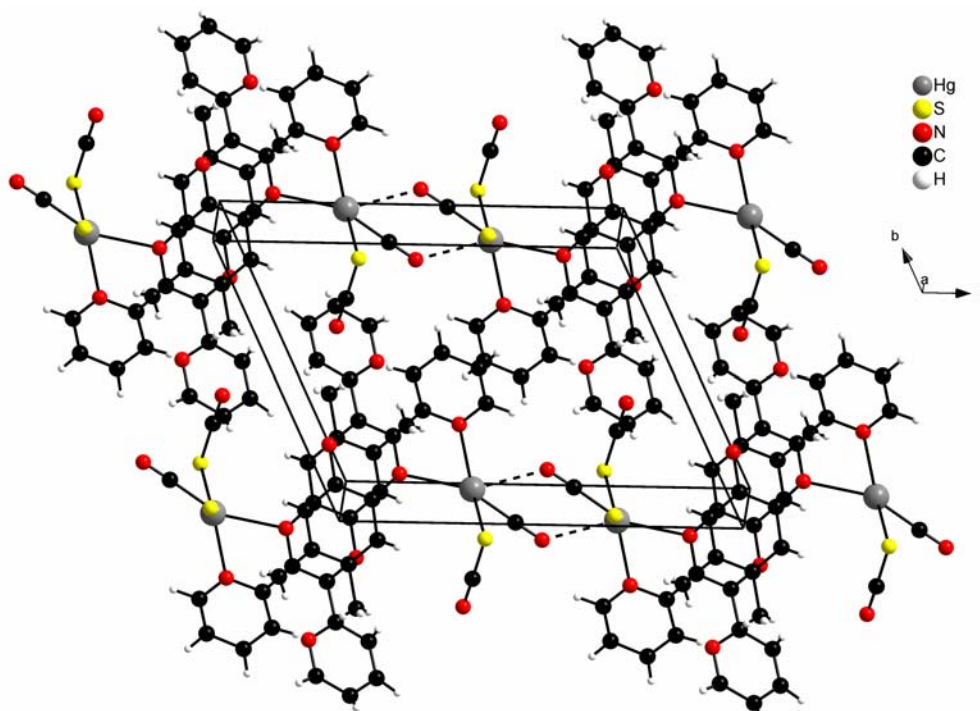


Abbildung 51: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{Hg}(\text{SCN})_2(\text{Ddcp})]$ mit eingezeichneter Elementarzelle.

In der Struktur ist das Quecksilber-Atom verzerrt trigonal-bipyramidal umgeben. Es liegt eine „3+2“-Koordination am Metallzentrum vor, an der zwei Stickstoff-Atome des organischen Liganden und die Schwefel-Atome zweier Thiocyanat-Gruppen beteiligt sind. Eine dieser Gruppen ist entlang der c-Achse ausgerichtet, während das andere SCN^- Anion in der b/c-Ebene quasi parallel der Längsachse des Ddcp-Moleküls liegt. Die beiden Schwefel-Atome binden in Abständen von $243,0(5)$ pm (Hg-S30) und $246,5(4)$ pm (Hg-S40) an das Hg^{2+} -Kation. Sie schließen mit ihm einen Winkel von $129,3(2)^\circ$ ein. Im Vergleich zu unkoordiniertem Quecksilber(II)-thiocyanat sind die interatomaren

Abstände in dieser Verbindung rund 8 pm länger. Der Bindungswinkel weicht um gut 50° von der linearen Koordination in freiem $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ ab. Diese Abweichungen sind auf die Anwesenheit der eines Pyridyl- und eines Chinoxalin-Stickstoffs von Ddcp zurückzuführen. Dabei bildet das Pyridyl-Stickstoff-Atom (N1) mit 235(1) pm eine noch als kovalent zu bezeichnende Bindung zum Metallzentrum aus, während der Kontakt zum Chinoxalin-Stickstoff (N8) mit 255(1) pm nur noch einen partiell kovalenten Charakter aufweist. Der Winkel zwischen den beiden Stickstoff-Atomen beträgt $68,3(4)^\circ$. Das Quecksilber-Atom liegt rund 22° oberhalb der Ebene der planaren Chinoxalin-Hälfte des Liganden.

In einem Abstand von 265(1) pm komplettiert ein weiteres Stickstoff-Atom assoziativ die Koordinationssphäre des Zentralatoms. Es handelt sich hierbei um das N(40)-Atom einer der beiden kovalent an ein benachbartes Quecksilber-Atom koordinierenden Thiocyanatgruppen. Durch die Verbrückung über zwei Thiocyanat-Gruppen kommen die in Abbildung 52 dargestellten Dimere $[\text{Hg}(\text{SCN})_2(\text{Ddcp})]_2$, bestehend aus zwei Koordinationseinheiten, zustande.

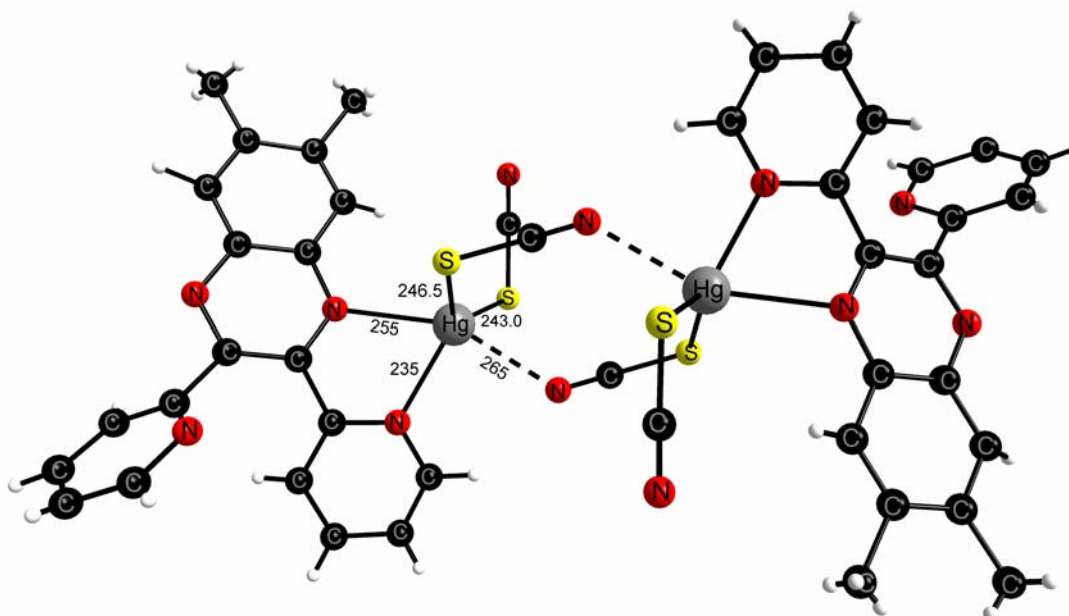


Abbildung 52: $[\text{Hg}(\text{SCN})_2(\text{Ddcp})]_2$ -Dimer.

Im IR-Spektrum von Thiocyanatkomplexen lässt sich die Absorptionsbande zwischen 2000 und 2200 cm^{-1} der C-N-Streckschwingung zugeordnet. Die genaue Position der Bande ist abhängig von der Art und Weise wie der Ligand mit dem Metallzentrum interagiert. CHATT et al. [74] haben gezeigt, dass die Frequenz der C-N-Streckschwingung zu höheren Wellenzahlen verschoben ist, wenn die Thiocyanat-Gruppe als Brückenli-

gand fungiert. In Abbildung 53 sind die MIR-Spektren im Wellenzahlbereich von 2300 – 600 cm^{-1} von $[\text{Hg}(\text{SCN})_2(\text{Ddcp})]$ und $[\text{Hg}(\text{SCN})(\text{Tz})]$ einander gegenübergestellt. Es ist eine gerigfügige Verschiebung der $\nu(\text{C-N})$ in $[\text{Hg}(\text{SCN})_2(\text{Ddcp})]$ (2118 cm^{-1}) mit verbrückenden Thiocyanatgruppen gegenüber $[\text{Hg}(\text{SCN})(\text{Tz})]$ (2111 cm^{-1}) mit einzäh-nig koodinierten Thiocyanat-Gruppen zu beobachten.

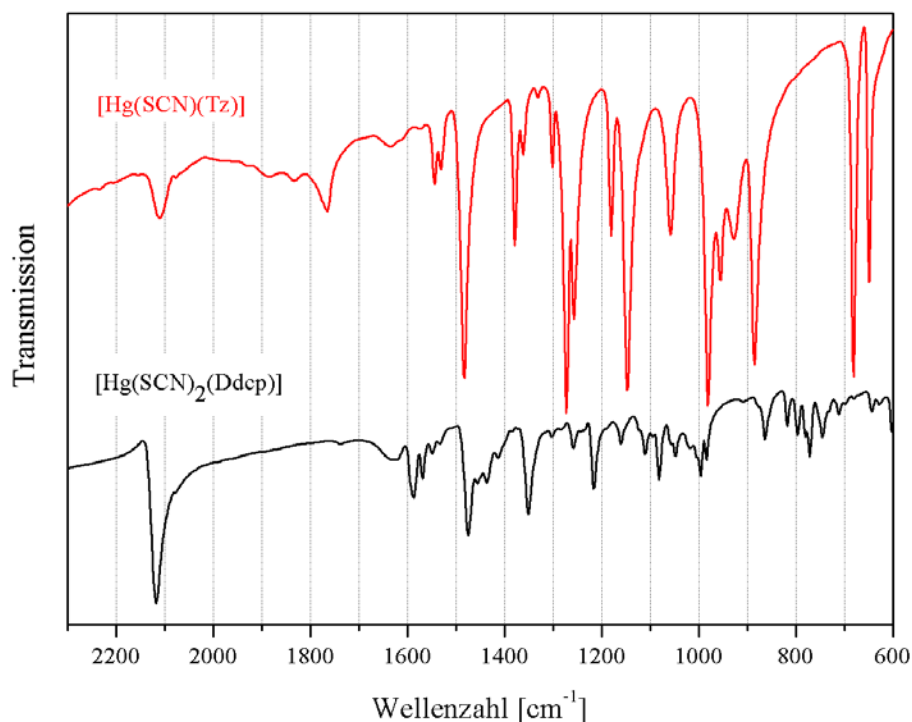


Abbildung 53: Gegenüberstellung der MIR-Spektren von $[\text{Hg}(\text{SCN})_2(\text{Ddcp})]$ und $[\text{Hg}(\text{SCN})(\text{Tz})]$.

Die benachbarten, das Dimer bildenden Koordinationseinheiten, sind entlang der a-Achse etwa um die Länge der Hg-S(40)-Bindung ($246,5(4) \text{ pm}$) gegeneinander versetzt. Die verbrückende Thiocyanat-Gruppe ist parallel der b/c-Ebene angeordnet. Der Hg-Hg-Abstand im Dimer beträgt etwa 570 pm .

Unter dem Einfluss von Hg^{2+} ist ein Pyridyl-Stickstoff nach außen in Richtung des Metall-Ions gedreht, während das Stickstoff-Atom des nicht koordinierenden Pyridyl-Ringes, vergleichbar der Situation in freiem Ddcp, zur Molekülmitte orientiert. Der Torsionswinkel zur Chinoxalin-Hälfte beträgt etwa 55° .

Durch Differenz-Fouriersynthese konnten die Wasserstoffatome des Liganden im Zuge der Strukturrechnung bestimmt werden. Sie wurden in den beobachteten Positionen belassen und so verfeinert. Dies erklärt auch die z.T. nicht ganz „ideale“ Ausrichtung der H-Atome. Lediglich die Protonen der beiden Methylgruppen des Ddcp ließen sich nicht lokalisieren. Aus diesem Grund wurden für diese CH_3 -Gruppen die Atomlagen für

alle drei H-Atome aus der Geometrie der Umgebung berechnet und anschließend als „starre Gruppe“ verfeinert.

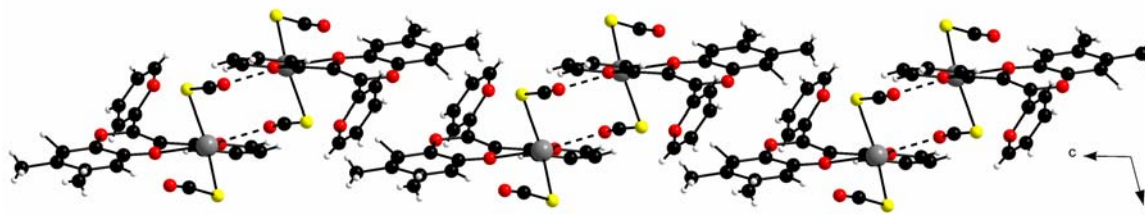


Abbildung 54: Anordnung der Dimere entlang [001] in $[\text{Hg}(\text{SCN})_2(\text{Ddcp})]_2$.

Entlang der c-Achse sind die stufenförmigen $[\text{Hg}(\text{SCN})_2(\text{Ddcp})]_2$ -Dimere, wie in Abbildung 54 zu sehen, gestaffelt angeordnet. Dabei kommen sich benachbarte Ddcp-Moleküle bis zu 400 pm nahe. Zwischen zwei Wasserstoff-Atomen der Methylgruppe in Position 12 des Liganden und dem unkoordinierten Pyridyl-Stickstoff-Atom des darüber bzw. darunter liegenden Moleküls sind Kontakte zu postulieren. Die Abstände betragen hier 310 pm bzw. 323 pm. In Richtung [100] liegen benachbarte Dimere direkt übereinander. Sie haben keinen Kontakt zueinander. Die Einheiten sind im Mittel rund 600 pm voneinander getrennt. Dieser Freiraum wird z.T. durch die nicht verbrückend wirkenden Thiocyanat-Gruppen gefüllt.

Anhand des indizierten Pulverdiffraktogramms wurden die aus den Einkristalldaten erhaltenen Gitterkonstanten zu $a = 819,4(5)$ pm, $b = 1077(1)$ pm, $c = 1431(3)$ pm, $\alpha = 110,44(8)^\circ$, $\beta = 103,05(8)^\circ$, $\gamma = 94,51(7)^\circ$ und dem Volumen $1135(2) \cdot 10^6$ pm³ verfeinert.

Tabelle 22: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von [Hg(SCN)₂(Ddcp)]

Gitterkonstanten/pm	a = 817,4(2), b = 1075,8(2), c = 1427,0(3)
Zellvolumen/pm ³	$\alpha = 110,48(2)^\circ$, $\beta = 103,02(3)^\circ$, $\gamma = 94,42(3)^\circ$ 1128,5(4)·10 ⁶
Zahl der Formeleinheiten	2
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$ (Nr. 2)
Messgerät	Stoe IPDS I
Verwendete Strahlung	MoK α , $\lambda = 71,07$ pm
Monochromator	Graphit
Messtemperatur	293 K
Scan-Modus	2°-Schritte, 100 Bilder
Messbereich/grd	5,2° < 2 θ < 54°
Indexgrenzen h,k,l	±10, ±13, ±18
Berechnete Dichte	1,851 g/cm ³
F(000)	604
Absorptionskorrektur	Numerisch, X-SHAPE
μ /mm ⁻¹	7,026
Zahl der gemessenen Reflexe	9964
Symmetrieunabhängige Reflexe	4595
R _{int}	0,1416
Strukturbestimmung und - verfeinerung	Programme SHELXS-97 und SHELX-97
Streufaktoren	International Tables, Vol, C
Parameter	322
R ₁	0,0412 für 1365 Fo > 4 σ (Fo) 0,1795 für alle Daten
wR ₂ (alle Daten)	0,1053
Goodness of fit	0,503

Tabelle 23: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und –winkel (°) in [Hg(SCN)₂(Ddcp)]

Hg-N1	235(1)	N1-Hg-S30	121,0(3)
Hg-S30	243,0(5)	N1-Hg-S40	109,6(3)
Hg-S40	246,5(4)	S30-Hg-S40	129,3(2)
Hg-N8	255(1)	N1-Hg-N8	68,3(4)
Hg-N40	265(1)	S30-Hg-N8	110,4(3)
S30-C30	171(2)	S40-Hg-N8	90,6(2)
S40-C40	169(2)	N1-Hg-N40	86,5(4)
N1-C2	132(1)	S30-Hg-N40	89,0(4)
N1-C6	134(1)	S40-Hg-N40	90,4(3)
N8-C7	132(1)	N8-Hg-N40	153,5(3)
N8-C9	136(1)	C30-S30-Hg	97,4(6)
N15-C16	135(1)	C40-S40-Hg	96,9(4)
N15-C14	139(1)	C2-N1-C6	120(1)
N22-C21	131(2)	C2-N1-Hg	120(1)
N22-C17	136(2)	C6-N1-Hg	119,3(7)
N30-C30	114(2)	C7-N8-C9	120(1)
N40-C40	110(2)	C7-N8-Hg	111,4(8)
C2-C3	138(2)	C9-N8-Hg	123,7(8)
C3-C4	137(2)	C16-N15-C14	117(1)
C4-C5	138(2)	C21-N22-C17	117(2)
C5-C6	139(2)	C40-N40-Hg	131(1)
C6-C7	149(2)	N1-C2-C3	124(2)
C7-C16	142(2)	C2-C3-C4	119(2)
C9-C10	140(2)	C3-C4-C5	118(2)
C9-C14	143(2)	C4-C5-C6	120(2)
C10-C11	134(2)	N1-C6-C5	119(1)
C11-C12	144(2)	N1-C6-C7	118(1)
C11-C111	154(2)	C5-C6-C7	123(1)
C12-C13	136(2)	N8-C7-C16	121(1)
C12-C121	150(2)	N8-C7-C6	117(1)
C13-C14	141(2)	C16-C7-C6	122(1)
C16-C17	146(2)	N8-C9-C10	123(1)
C17-C18	136(2)	N8-C9-C14	119(1)
C18-C19	135(2)	C10-C9-C14	118(1)
C19-C20	131(3)	C11-C10-C9	121(1)
C20-C21	140(3)	C10-C11-C12	122(1)
		C10-C11-C111	119(1)
		C12-C11-C111	119(1)
		C13-C12-C11	119(1)
		C13-C12-C121	119(1)
		C11-C12-C121	122(1)
		C12-C13-C14	120(1)
		N15-C14-C13	119(1)
		N15-C14-C9	121(1)
		C13-C14-C9	120(1)
		N15-C16-C7	121(1)
		N15-C16-C17	111(1)
		C7-C16-C17	127(1)
		C18-C17-N22	121(1)
		C18-C17-C16	125(1)
		N22-C17-C16	114(1)
		C17-C18-C19	122(2)
		C20-C19-C18	118(2)
		C19-C20-C21	121(2)
		N22-C21-C20	122(2)
		N30-C30-S30	174(2)
		N40-C40-S40	176(2)

1.4.5 Kristallstruktur von $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2(\text{Ddcp})]_\infty$

$[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2(\text{Ddcp})]_\infty$ kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) mit den Gitterparametern $a = 815,74(8)$ pm, $b = 2780,2(4)$ pm, $c = 1036,5(1)$ pm, $\beta = 99,776(8)^\circ$. Die in Abbildung 55 dargestellte Elementarzelle umfasst bei einem Volumen von $2316.5(4) \cdot 10^6$ pm³ vier Formeleinheiten.

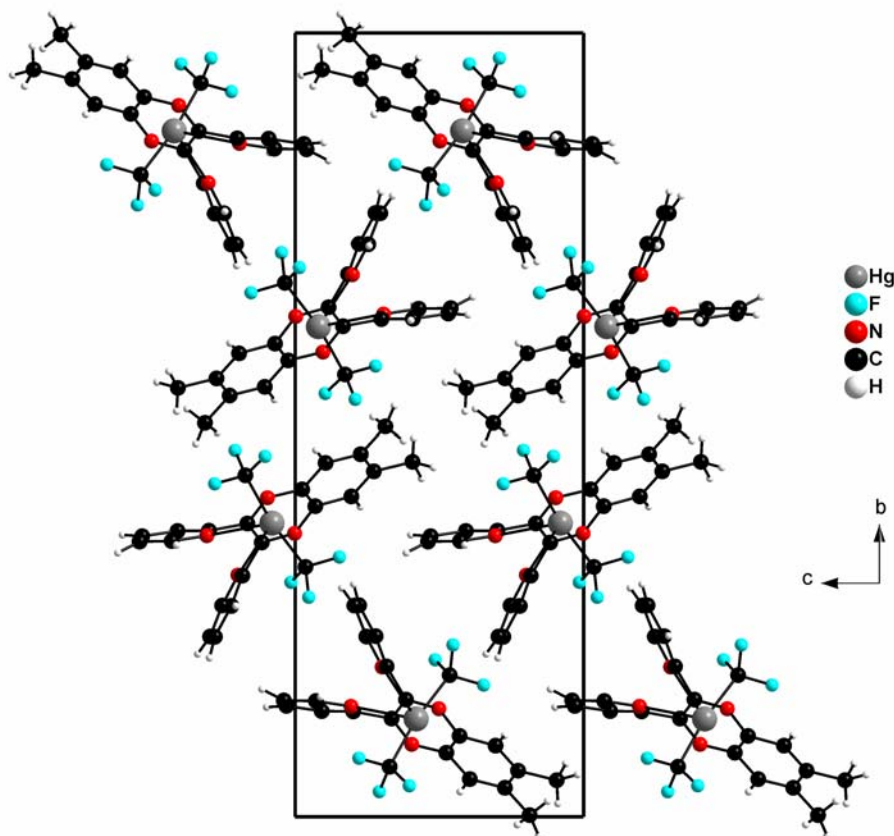


Abbildung 55: Elementarzelle in einem Strukturausschnitt von $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2(\text{Ddcp})]_\infty$ in $[100]$.

Tabelle 24 und Tabelle 25 beinhalten Einzelheiten zur Strukturbestimmung sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel. Die Lageparameter und anisotropen Temperaturfaktoren sind im Anhang tabelliert.

Die Struktur ist aus $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2(\text{Ddcp})]$ -Einheiten aufgebaut, die entlang der a-Achse zu unendlichen Ketten verknüpft sind.

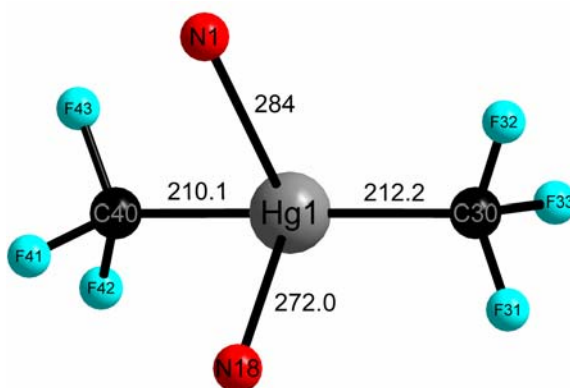


Abbildung 56: Koordinationspolyeder um Hg^{2+} in $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2(\text{Ddcp})]_\infty$.

Jedes Hg^{2+} ist, wie in Abbildung 56 zu sehen, nahezu linear von zwei CF_3 -Gruppen in Abständen von 210,1(6) pm (Hg-C40) bzw. 212,2(6) pm (Hg-C30) koordiniert. Der Winkel weicht lediglich um $7,7^\circ$ von dem in freiem Bis(trifluormethyl)quecksilber(II) ab. Durch die große Kovalenz der Hg- CF_3 -Bindungen werden weitere um die Koordination an das Zentralatom konkurrierende Atome auf Abstand zum Quecksilber gehalten. Dies wird am Abstand der beiden Pyridyl-Stickstoff-Atome des Ddcp deutlich, die in Abständen von 272,0(8) pm (Hg-N18) bzw. 284(1) pm (Hg-N1) nur noch assoziativ mit dem Metallzentrum wechselwirken.

Die Wasserstoff-Atome des Ddcp-Moleküls in $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2(\text{Ddcp})]_\infty$ ließen sich alle durch Differenz-Fouriersynthese lokalisieren und in den gefundenen Positionen verfeinern.

In $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2(\text{Ddcp})]_\infty$ sind die Quecksilber-Atome mittels Ddcp-Molekülen zu Ketten entlang der a-Achse verknüpft (vgl. Abbildung 57). Jeder organische Ligand steht, wenn auch nur schwach gebunden, über seine beiden Pyridyl-Stickstoffe in Kontakt mit einem Metallzentrum. Die Chinoxalin-Stickstoff-Atome des organischen Liganden sind aufgrund von noch größeren interatomaren Abständen zum Hg^{2+} (etwa 299 pm bzw. 312 pm) nicht an der Koordination an das Metallzentrum beteiligt.

Die Quecksilber-Ddcp-Ketten liegen in der Struktur zwar in Richtung [001], nicht jedoch in [010] gleich orientiert vor. In Richtung der b-Achse lässt sich die in Abbildung 58 dargestellte Anordnung beobachten.

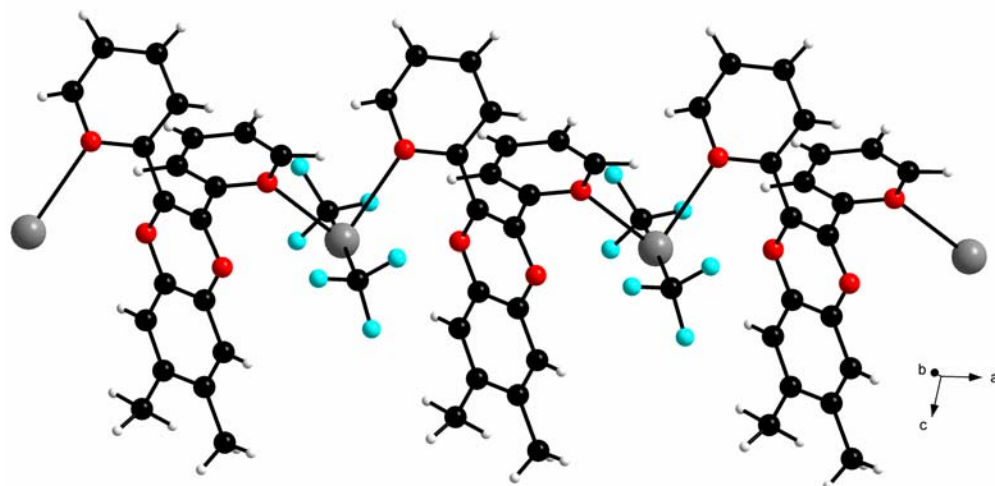


Abbildung 57: Ausschnitt einer $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2(\text{Ddcp})]_\infty$ -Kette.

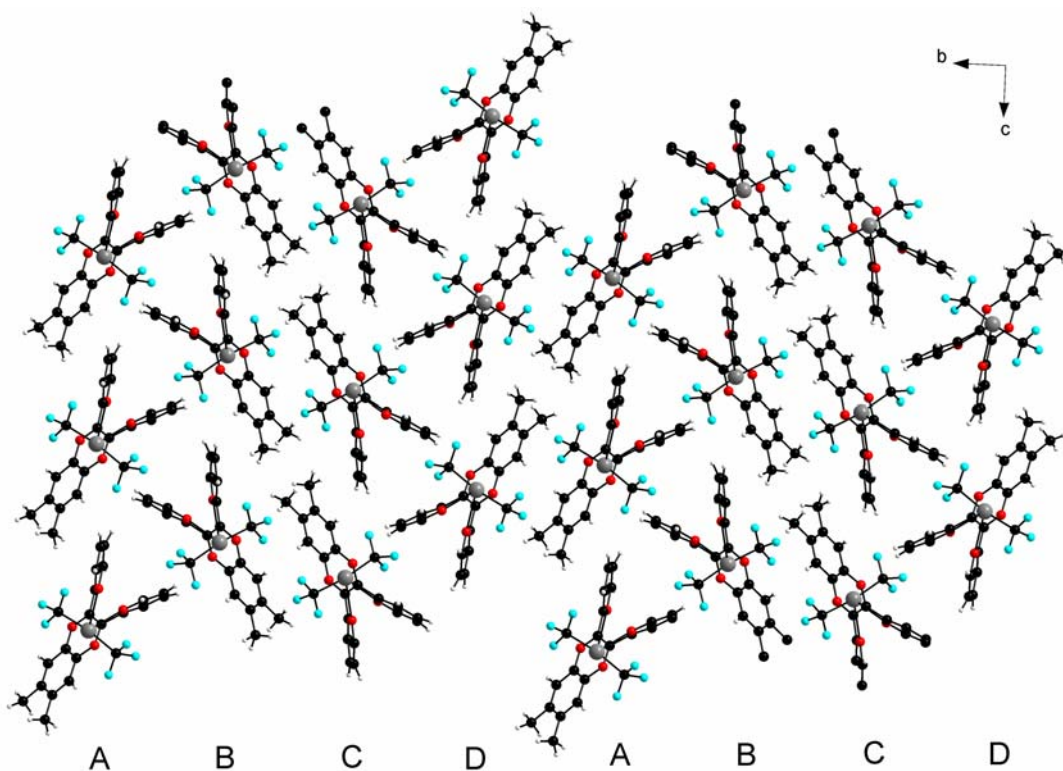


Abbildung 58: Packung der Hg-Ddcp-Ketten in $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2(\text{Ddcp})]_\infty$.

Es wechseln sich die vier verschiedene Orientierungen A, B, C und D ab. Benachbarte Ketten in den „Schichten“ B und C, sowie D und A sind entlang der Längsachse des organischen Liganden um 180° gegeneinander verdreht. A und B, sowie C und D sind gegeneinander in Richtung der c-Achse um eine halbe Ddcp-Länge versetzt und gegen

den Uhrzeigersinn um etwa 90° gedreht. Auf diese Weise wird eine möglichst enge Packung der $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ - und der voluminösen Ddcp-Einheiten in der Struktur erreicht. Die $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2(\text{Ddcp})]_\infty$ -Ketten liegen in der Struktur nicht isoliert vor. Es bestehen diverse Kontakte zwischen den Fluor-Atomen der CF_3 -Gruppen und Ddcp-Molekülen benachbarter Ketten via Wasserstoffbrücken. Diese sind in Abbildung 59 durch dünne gestrichelte Linien eingezeichnet.

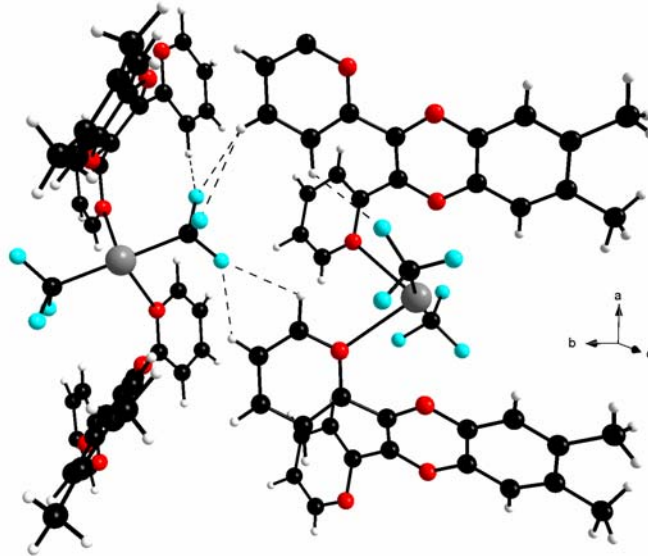


Abbildung 59: Wasserstoffbrücken in $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2(\text{Ddcp})]_\infty$.

Tabelle 24: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von [Hg(CF₃)₂(Ddcp)]

Gitterkonstanten/pm	a = 815,74(8), b = 2780,2(4), c = 1036,5(1)
Zellvolumen/pm ³	β = 99,776(8)° 2316,5(4)·10 ⁶
Zahl der Formeleinheiten	4
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c (Nr. 14)
Messgerät	Stoe IPDS II
Verwendete Strahlung	MoKα, λ = 71,07 pm
Monochromator	Graphit
Messtemperatur	173 K
Scan-Modus	2°-Schritte, 100 Bilder
Messbereich/grd	2,9° < 2θ < 54,6°
Indexgrenzen h,k,l	-9/+10, ±35, -12/+13
Berechnete Dichte	1,867 g/cm ³
F(000)	1240
Absorptionskorrektur	Numerisch, X-SHAPE
μ/mm ⁻¹	6,709
Zahl der gemessenen Reflexe	18389
Symmetrieunabhängige Reflexe	5011
R _{int}	0,0513
Strukturbestimmung und -verfeinerung	Programme SHELXS-97 und SHELX-97
Streufaktoren	International Tables, Vol, C
Parameter	362
R ₁	0,0341 für 3412 Fo > 4σ(Fo) 0,0583 für alle Daten
wR ₂ (alle Daten)	0,0829
Goodness of fit	1,004

Tabelle 25: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und –winkel (°) in [Hg(CF₃)₂(Ddep)]

Hg-C40	210,1(6)	C40-Hg-C30	172,3(3)
Hg-C30	212,2(6)	N18-Hg-N1	82,3(2)
Hg-N18	272,0(8)	C6-N1-C2	115,9(6)
Hg-N1	284(1)	C7-N8-C9	117,6(5)
F31-C30	133,0(8)	C16-N15-C14	116,4(5)
F32-C30	134,4(8)	C17-N18-C19	117,5(5)
F33-C30	129,7(9)	C3-C2-N1	125,0(8)
F41-C40	133,3(9)	C2-C3-C4	118,5(7)
F42-C40	133,3(9)	C3-C4-C5	118,6(8)
F43-C40	128,8(8)	C6-C5-C4	119,6(7)
N1-C6	135,1(8)	N1-C6-C5	122,5(6)
N1-C2	135,6(9)	N1-C6-C7	115,9(5)
N8-C7	132,1(7)	C5-C6-C7	121,6(6)
N8-C9	135,8(7)	N8-C7-C16	121,4(5)
N15-C16	132,7(7)	N8-C7-C6	115,7(5)
N15-C14	137,4(7)	C16-C7-C6	122,9(5)
N18-C17	133,5(8)	N8-C9-C14	120,9(5)
N18-C19	135,1(8)	N8-C9-C10	120,3(5)
C2-C3	135(1)	C14-C9-C10	118,7(5)
C3-C4	138(1)	C11-C10-C9	121,8(6)
C4-C5	138(1)	C10-C11-C12	119,1(6)
C5-C6	138(1)	C10-C11-C110	121,1(7)
C6-C7	148,7(8)	C12-C11-C110	119,8(6)
C7-C16	141,5(7)	C13-C12-C11	119,6(6)
C9-C14	140,5(8)	C13-C12-C120	120,6(6)
C9-C10	141,7(8)	C11-C12-C120	119,8(6)
C10-C11	135,9(9)	C12-C13-C14	121,4(6)
C11-C12	144,4(9)	N15-C14-C9	121,1(5)
C11-C110	150(1)	N15-C14-C13	119,5(5)
C12-C13	136,4(9)	C9-C14-C13	119,4(5)
C12-C11	144,4(9)	N15-C16-C7	122,2(5)
C12-C120	150,4(9)	N15-C16-C17	115,1(5)
C13-C14	140,9(8)	C7-C16-C17	122,6(5)
C14-C9	140,5(8)	N18-C17-C22	122,8(5)
C16-C7	141,5(7)	N18-C17-C16	116,7(5)
C16-C17	149,6(7)	C22-C17-C16	120,3(5)
C17-C22	138,6(8)	N18-C19-C20	122,9(7)
C19-C20	138,0(9)	C21-C20-C19	118,8(6)
C20-C21	136(1)	C20-C21-C22	119,5(6)
C20-C19	138(1)	C17-C22-C21	118,4(6)
C21-C20	136(1)	F33-C30-F31	106,9(7)
C21-C22	138,8(9)	F33-C30-F32	104,0(7)
C120-C12	150,4(9)	F31-C30-F32	101,0(6)
		F33-C30-Hg	115,0(5)
		F31-C30-Hg	114,5(5)
		F32-C30-Hg	113,9(4)
		F43-C40-F42	104,9(7)
		F43-C40-F41	106,5(7)
		F42-C40-F41	100,0(6)
		F43-C40-Hg	115,0(5)
		F42-C40-Hg	116,0(5)
		F41-C40-Hg	112,9(5)

1.4.5 Kristallstruktur von $[\text{Hg}(\text{Ddcp})(\text{NO}_3)_2](\text{H}_2\text{O})$

$[\text{Hg}(\text{Ddcp})(\text{NO}_3)_2](\text{H}_2\text{O})$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) mit den Gitterparametern $a = 1256,1(2)$ pm, $b = 1257,8(2)$ pm, $c = 1482,1(3)$ pm und $\beta = 116,44(1)^\circ$. Die Elementarzelle beinhaltet vier Formeleinheiten. Ihr Volumen beträgt $2096,6(6) \cdot 10^6$ pm³. Einzelheiten zur Strukturbestimmung sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 26 bis Tabelle 28 zusammengefasst. Die Lageparameter und anisotropen Temperaturfaktoren sind im Anhang abgedruckt. Abbildung 60 zeigt einen Strukturausschnitt von $[\text{Hg}(\text{Ddcp})(\text{NO}_3)_2](\text{H}_2\text{O})$ mit eingezeichneter Elementarzelle.

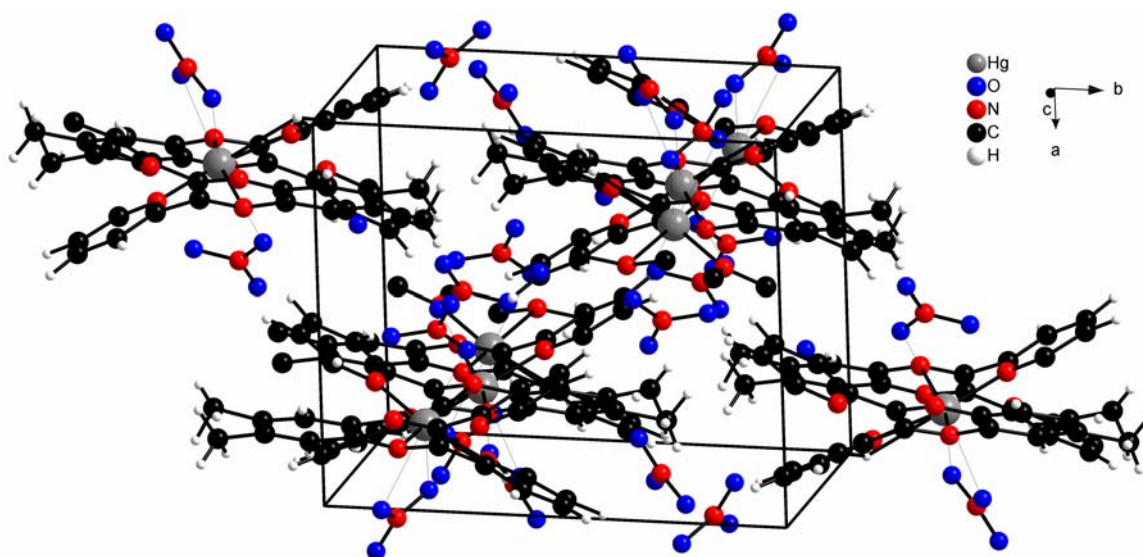


Abbildung 60: Strukturausschnitt von $[\text{Hg}(\text{Ddcp})(\text{NO}_3)_2](\text{H}_2\text{O})$ mit eingezeichneter Elementarzelle.

In Abbildung 61 ist die Umgebung von Hg^{2+} in $[\text{Hg}(\text{Ddcp})(\text{NO}_3)_2](\text{H}_2\text{O})$ dargestellt. Dieses ist von zwei gegeneinander um 180° verdrehten Ddcp-Molekülen flankiert.

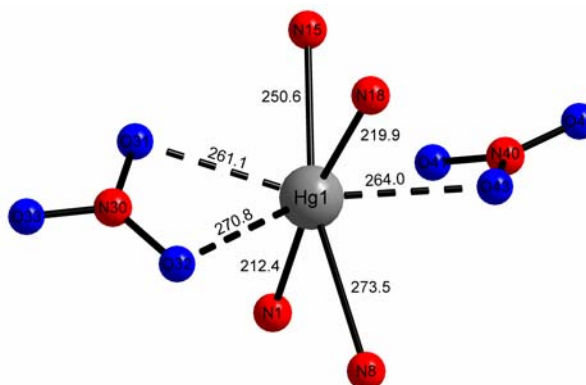


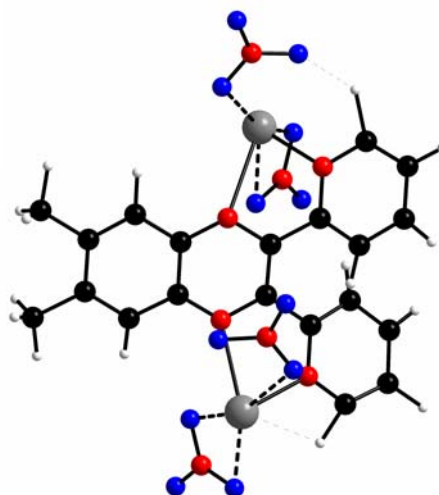
Abbildung 61: Koordinationspolyeder um Hg^{2+} in $[\text{Hg}(\text{Ddcp})(\text{NO}_3)_2](\text{H}_2\text{O})$.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die beiden organischen Liganden in der Abbildung lediglich durch die beiden ihnen zuzuordnenden Stickstoffatome repräsentiert.

Das Metallzentrum ist quadratisch-planar von vier Stickstoff-Atomen der beiden organischen Liganden umgeben. Es liegt eine „2+2“ Koordination vor. Die Hg^{2+} zugewandten Pyridyl-Gruppen der Ddcp-Moleküle koordinieren über ihre Stickstoff-Atome kovalent in Abständen von 212,6(8) pm (N1) und 219,9(7) pm (N18) an das Metallzentrum. Der N-Hg-N-Winkel beträgt $170,1(3)^\circ$. Die ebenfalls Hg^{2+} zugewandten Chinoxalin-Stickstoff-Atome benachbarter Ddcp-Moleküle koordinieren in Abständen von 250,5(8) pm (N15) und 273,2(8) pm (N8) unter einem Winkel von $165,1(2)^\circ$. In ebenfalls „assoziativen“ Abständen zum Metallzentrum finden sich in $[\text{Hg}(\text{Ddcp})(\text{NO}_3)_2](\text{H}_2\text{O})$ zwei Nitrat-Gruppen. Die Anionen in der Struktur koordinieren schwach über eines bzw. zwei ihrer Sauerstoff-Atome an das Quecksilber-Atome. Die interatomaren Abstände betragen hier 261,8(7) pm (O31), 264,4(7) pm (O43) und 271,0(6) pm (O32).

Die Geometrie des Ddcp-Moleküls ist durch die Koordination an das Hg^{2+} -Kation kaum beeinflusst. Lediglich die Torsionwinkel der beiden Pyridyl-Ringe unterscheiden sich von jenen im freien Molekül. Die Stickstoff-Atome sind in beiden Ringen nach außen gerichtet, wobei der eine Ring in Bezug auf den Chinoxalin-Teil des Liganden nach oben, der andere nach unten gedreht ist. Dies hängt mit der Lage der Quecksilber-Atome zusammen.

Abbildung 62: Interaktion von Protonen des Ddcp-Moleküls in $[\text{Hg}(\text{Ddcp})(\text{NO}_3)_2](\text{H}_2\text{O})$ mit dem Metallzentrum bzw. einer Nitrat-Gruppe.



Die 16 Wasserstoffatome jedes Ddcp-Moleküls ließen sich durch Differenz-Fouriersynthese im Verlaufe der Strukturrechnung lokalisieren. Sie wurden in den ge-

fundenen Positionen belassen und so verfeinert. Dies erklärt die nicht ganz „ideale“ Positionierung des H(19)-Atoms, sowie die vergrößerte C(2)-H(2)-Bindungslänge. Diese kommen im Falle des H(2) durch den recht kurzen Abstand des Pyridyl-Rings zum Metallzentrum zustande, mit dem das angesprochene Proton interagiert. H(19) hingegen steht in Kontakt mit dem Sauerstoff-Atom O(41) einer Nitratgruppe. Es verhindert auf diese Weise die bidentale Koordination dieses Anions an das Quecksilber-Atom (vgl. Abbildung 62).

Benachbarte Ddcp-Moleküle weisen entlang der a/c-Ebenendiagonalen einen Höhenunterschied von etwa 350 pm auf. Das Metallzentrum ist auf halber Höhe positioniert.

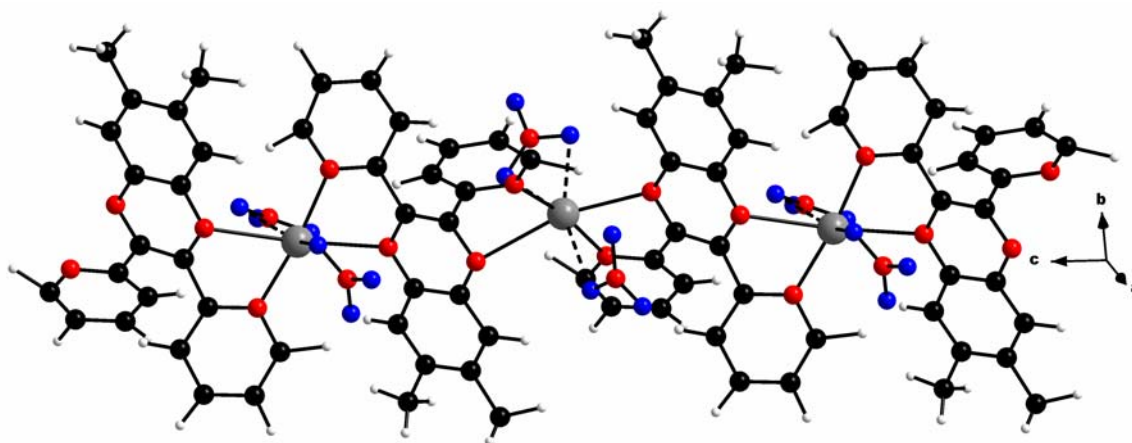


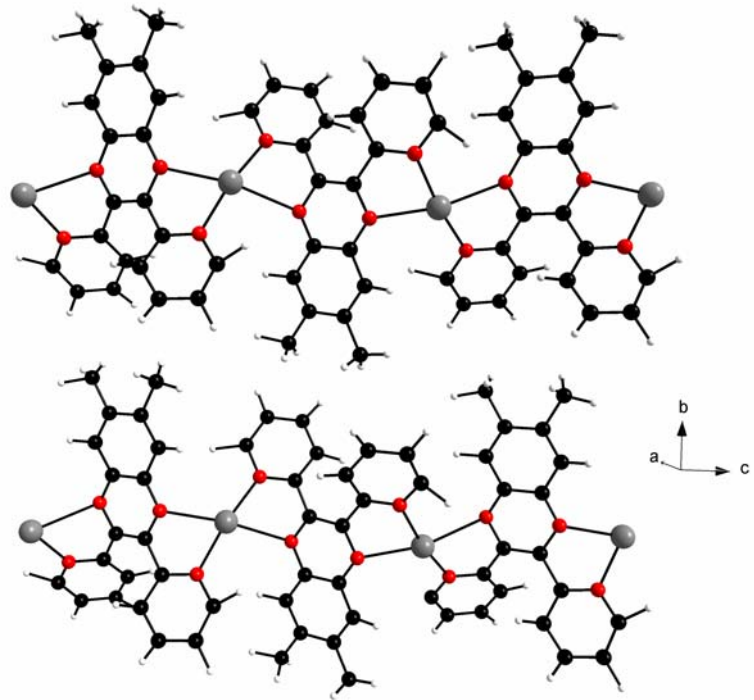
Abbildung 63: Quecksilber-Ddcp-Ketten entlang [001] in $[\text{Hg}(\text{Ddcp})(\text{NO}_3)_2](\text{H}_2\text{O})$.

In $[\text{Hg}(\text{Ddcp})(\text{NO}_3)_2](\text{H}_2\text{O})$ sind die Quecksilber-Atome mittels 6,7-Dimethyl-2,3-di-(2-pyridyl)-chinoxalin-Molekülen verbrückt. Hieraus resultieren alternierende Quecksilber-Ddcp-Ketten entlang der c-Achse. Abbildung 63 zeigt den Verlauf einer dieser Ketten. Die Nitrat-Gruppen liegen hier ober- und unterhalb der Quecksilber-Atome. Sowohl in Richtung der a-, als auch der b-Achse beträgt der Abstand paralleler Quecksilber-Atome benachbarter Ketten etwa 1250 pm. Die so vorhandenen Freiräume in der Struktur sind zum einen, in Richtung [100], mit Nitratgruppen gefüllt. Zum anderen wird der Platz von dem recht voluminösen organischen Liganden fast vollständig ausgefüllt. Dieses wird in Abbildung 64 deutlich.

Die in [010] aufeinander folgenden Ddcp-Moleküle sind in $[\text{Hg}(\text{Ddcp})(\text{NO}_3)_2](\text{H}_2\text{O})$ so angeordnet, dass die Dimethylchinoxalin-Hälfte benachbarter organischer Liganden auf gleicher Höhe untereinander liegen.

Abbildung 64: Entlang der b-Achse parallel zueinander verlaufenden Hg-Ddcp-Ketten in $[\text{Hg}(\text{Ddcp})(\text{NO}_3)_2](\text{H}_2\text{O})$;

Die Nitratgruppen wurden hier aus Gründen der Übersicht weggelassen.



Zwischen entlang der a-Achse parallel verlaufenden Ketten finden sich, wie in Abbildung 64 zu sehen, auf halber Höhe um eine halbe Kettenbreite versetzte Koordinationspolymere.

In der Struktur noch verbleibende Löcher sind mit unkoordinierten Wasser-Molekülen gefüllt. Die Sauerstoff-Lagen der H_2O -Moleküle sind halb besetzt.

Tabelle 26: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von [Hg(Ddcp)(NO₃)₂](H₂O)

	293K	123K
Gitterkonstanten/pm	a = 1269,6(2) b = 1261,2(1) c = 1484,5(4)	a = 1256,1(2) b = 1257,8(2) c = 1482,1(3)
Zellvolumen/pm ³	$\beta = 115,95(1)^\circ$ 2137,4(7)·10 ⁶	$\beta = 116,44(1)^\circ$ 2096,6(6)·10 ⁶
Zahl der Formeleinheiten	1	1
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c (Nr. 14)	P2 ₁ /c (Nr. 14)
Messgerät	Stoe IPDS I	Stoe IPDS II
Verwendete Strahlung		MoK α , $\lambda = 71,07$ pm
Monochromator		Graphit
Messtemperatur	293 K	123 K
Scan-Modus		2°-Schritte, 100 Bilder
Messbereich/grd	4,8° < 2 θ < 54°	4,8° < 2 θ < 54°
Indexgrenzen h,k,l	±16, -16/+15, ±18	±16, -14/+16, ±18
Berechnete Dichte	1,979 g/cm ³	2,069 g/cm ³
F(000)	1192	1256
Absorptionskorrektur		Numerisch, X-SHAPE
μ /mm ⁻¹	7,256	7,400
Zahl der gemessenen Reflexe	18231	18738
Symmetrieunabhängige Reflexe	4510	4456
R _{int}	0,2019	0,1259
Strukturbestimmung und -verfeinerung		Programme SHELXS-97 und SHELX-97
Streufaktoren		International Tables, Vol, C
Parameter	309	373
R ₁	0,0503 für 1812 Fo > 4 σ (Fo) 0,1586 für alle Daten	0,0395 für 2172 Fo > 4 σ (Fo) 0,1141 für alle Daten
wR ₂ (alle Daten)	0,0982	0,0621
Goodness of fit	0,773	0,780

Tabelle 27: Ausgewählte Bindungslängen (pm) in $[\text{Hg}(\text{Ddcp})(\text{NO}_3)_2](\text{H}_2\text{O})$

	293K	123K
Hg-N1	215,5(9)	212,4(8)
Hg-N18	219,0(9)	219,9(6)
Hg-N15	253,8(9)	250,6(8)
Hg-O31	264(1)	261,1(7)
Hg-O43	265(1)	264,0(7)
Hg-O32	271(1)	270,8(6)
Hg-N8	274(1)	273,5(8)
O31-N30	122(2)	127(1)
O32-N30	124(2)	126(1)
O33-N30	128(2)	123(1)
O41-N40	122(2)	125(1)
O42-N40	117(2)	120(1)
O43-N40	122(2)	127(1)
N1-C1	137(1)	136(1)
N1-C6	139(1)	136(1)
N8-C7	129(1)	134(1)
N8-C9	135(1)	137(1)
N15-C16	130(1)	134(1)
N15-C14	135(1)	135(1)
N18-C19	133(1)	133(1)
N18-C17	138(1)	133(1)
C2-C3	138(2)	139(1)
C3-C4	138(2)	139(1)
C4-C5	141(2)	140(1)
C5-C6	139(1)	138(1)
C6-C7	147(1)	148(1)
C7-C16	144(1)	143(1)
C9-C10	143(2)	141(1)
C9-C14	144(2)	142(1)
C10-C11	139(2)	137(1)
C11-C12	145(2)	141(2)
C11-C110	156(2)	151(2)
C12-C13	137(2)	141(1)
C12-C120	155(2)	151(1)
C13-C12	137(2)	137(1)
C13-C14	144(2)	141(1)
C14-C9	144(2)	142(1)
C16-C7	143(1)	143(1)
C16-C17	151(2)	151(1)
C17-C22	139(2)	139(1)
C19-C20	141(2)	136(1)
C20-C21	138(2)	139(1)
C21-C22	142(2)	138(1)

Tabelle 28: Ausgewählte Bindungswinkel (°) in $[\text{Hg}(\text{Ddcp})(\text{NO}_3)_2](\text{H}_2\text{O})$

	293K	123K
N1-Hg-N18	169,4(4)	170,2(3)
N1-Hg-N15	118,2(3)	117,1(3)
N18-Hg-N15	70,5(3)	70,7(2)
N1-Hg-O31	96,2(4)	96,2(2)
N18-Hg-O31	91,5(4)	91,4(2)
N15-Hg-O31	78,4(3)	77,5(2)
N1-Hg-O43	96,5(4)	96,9(3)
N18-Hg-O43	78,0(4)	77,8(3)
N15-Hg-O43	82,7(4)	82,3(2)
O31-Hg-O43	160,6(4)	159,3(2)
N1-Hg-O32	88,2(4)	87,8(3)
N18-Hg-O32	91,9(4)	92,6(3)
N15-Hg-O32	122,4(3)	122,9(2)
O31-Hg-O32	46,7(3)	47,8(2)
O43-Hg-O32	148,4(4)	148,7(2)
N1-Hg-N8	68,4(3)	69,3(2)
N18-Hg-N8	101,8(3)	101,7(2)
N15-Hg-N8	165,6(3)	165,1(2)
O31-Hg-N8	114,5(3)	116,1(2)
O43-Hg-N8	83,8(3)	83,6(2)
O32-Hg-N8	68,9(3)	69,1(2)
N30-O31-Hg	99(1)	99,4(6)
N30-O32-Hg	95,1(9)	94,8(5)
N40-43-Hg	113(1)	112,6(6)
C2-N1-C6	119(1)	118,2(8)
C2-N1-Hg	120,7(8)	121,6(7)
C6-N1-Hg	119,8(8)	120,2(6)
C7-N8-C9	119(1)	119,0(9)
C7-N8-Hg	96,8(7)	95,2(6)
C9-N8-Hg	127,2(8)	128,1(6)
C16-N15-C14	120(1)	119,2(9)
C16-N15-Hg	104,4(6)	105,0(5)
C14-N15-Hg	123,5(7)	125,9(6)
C19-N18-C17	120(1)	119,2(7)
C19-N18-Hg	120,5(8)	122,1(6)
C17-N18-Hg	119,1(7)	118,6(6)
O31-N30-O32	118(2)	117,3(8)
O31-N30-O33	118(2)	119(1)
O32-N30-O33	124(2)	123,2(9)
O42-N40-O43	121(2)	124(1)
O42-N40-O41	121(2)	119(1)
O43-N40-O41	118(2)	117(1)
N1-C2-C3	122(1)	122,4(9)
C4-C3-C2	118(1)	118,8(9)
C3-C4-C5	121(1)	119,3(9)
C6-C5-C4	119(1)	119(1)
N1-C6-C5	120(1)	122,3(8)
N1-C6-C7	117(1)	117,2(8)
C5-C6-C7	123(1)	120,2(9)
N8-C7-C16	122(1)	120(1)
N8-C7-C6	116(1)	115,3(8)
C16-C7-C6	122(1)	124,8(9)
N8-C9-C10	120(1)	119,5(9)
N8-C9-C14	121(1)	120,1(8)
C10-C9-C14	119(2)	120,3(8)
C11-C10-C9	119(1)	119(1)
C10-C11-C12	121(1)	121,5(8)
C10-C11-C110	119(2)	118(1)
C12-C11-C110	121(1)	120(9)
C13-C12-C11	122(1)	119,4(8)
C13-C12-C120	119(1)	120(1)
C11-C12-C120	119(1)	120,2(9)
C12-C13-C14	118(1)	122(1)
N15-C14-C9	118(1)	120(8)
N15-C14-C13	120(1)	122(1)
C9-C14-C13	121(1)	118,5(9)
N15-16-C7	120(1)	122(1)
N15-C16-C17	115(1)	114,2(7)
C7-C16-C17	125(2)	124,3(9)
N18-C17-C22	123(1)	121,2(9)
N18-C17-C16	115(1)	117,1(7)
C22-C17-C16	122(1)	121,4(9)
N18-C19-C20	120(1)	124,0(9)
C21-C20-C19	119(1)	116,3(8)
C20-C21-C22	121(1)	121(1)
C17-C22-C21	115(1)	118(1)

1.5 Koordinationsverbindungen von Hg(II) mit Phenanthrolin

1.5.1 Kristallstruktur von $[\text{Hg}(\text{Phen})_2\text{Cl}_2]$

$[\text{Hg}(\text{Phen})_2\text{Cl}_2]$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) mit den Gitterparametern $a = 970,5(2)$ pm, $b = 1506,5(2)$ pm, $c = 1479,3(2)$ pm und $\beta = 100,09(2)^\circ$. Die in Abbildung 65 eingezeichnete Elementarzelle beinhaltet in einem Volumen von $2129,5(5) \cdot 10^6$ pm³ vier Formeleinheiten.

Einzelheiten zur Strukturbeschreibung sind in Tabelle 22, Bindungslängen und -winkel in Tabelle 23 zu finden. Die Lageparameter und anisotropen Temperaturfaktoren sind im Anhang abgedruckt.

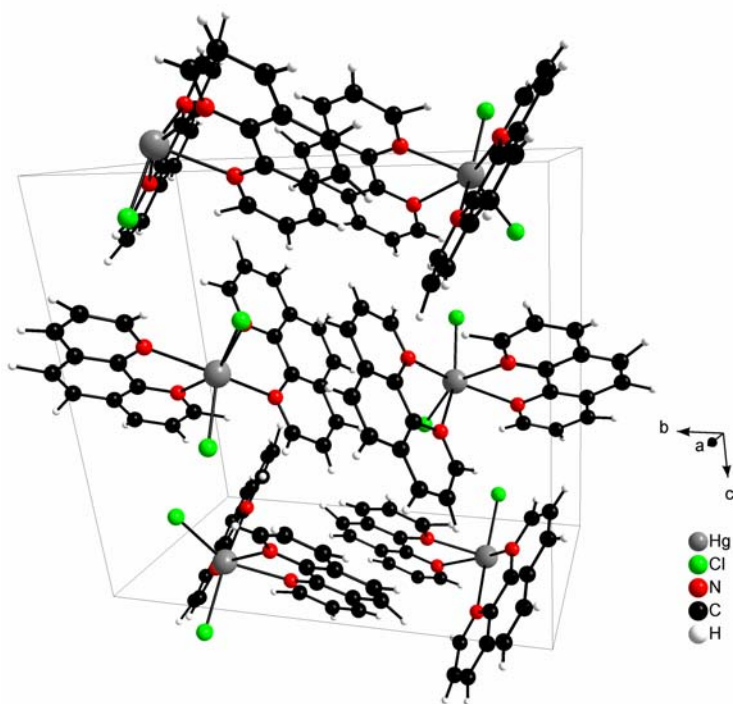


Abbildung 65: Strukturausschnitt von $[\text{Hg}(\text{Phen})_2\text{Cl}_2]$ mit eingezeichneter Elementarzelle.

In $[\text{Hg}(\text{Phen})_2\text{Cl}_2]$ ist das Quecksilber-Atom gestaut oktaedrisch von zwei Chlor- und vier Stickstoff-Atomen umgeben. Die Bindungslängen der koordinierenden Atome zum Metallzentrum liegen mit 246 bis 256 pm alle in einem ähnlichen Bereich, wobei die Atome in den axialen Positionen einen geringfügig längeren interatomaren Abstand zum Quecksilber aufweisen (vgl. Abbildung 66).

Bei den in die Koordination involvierten Stickstoff-Atomen handelt es sich um die Heteroatome zweier Phenanthrolin-Moleküle. Die beiden organischen Liganden stehen

senkrecht zueinander und binden zweizählig an Hg^{2+} . Aufgrund dieser Anordnung besetzen drei der vier Stickstoff-Atome die äquatorialen Positionen im oktaedrischen Koordinationspolyeder um das Metallzentrum. Die Bindungsabstände betragen hier 246,2(7) pm (N1b), 247,1(8) pm (N1a) und 253,3(8) pm (N12a). Die vierte äquatoriale Position wird von einem Chlorid-Ion in einem Abstand von 249,7(2) pm zum Quecksilber besetzt. Ein weiteres Chlorid-Anion und das verbleibende Stickstoff-Atom (N12b) eines der Liganden besetzen die axialen Positionen des Koordinationspolyeders. Die Bindungslängen betragen hier 252,1(2) pm (Cl1) bzw. 256,3(7) pm (N12b). Somit weisen alle Bindungspartner des Quecksilbers in der Verbindung in etwa einen gleichen Kovalenzanteil auf.

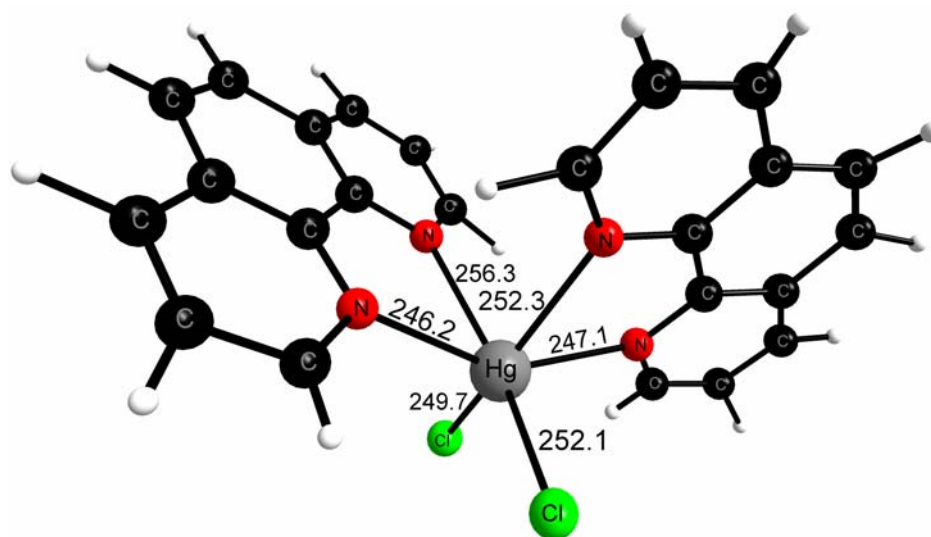


Abbildung 66: Koordination am Quecksilber-Atom in $[\text{Hg}(\text{Phen})_2\text{Cl}_2]$.

Der Winkel zwischen den beiden axialen Atomen weicht mit $153,9(2)^\circ$ um 26° von der linearen Koordination in einem idealen Oktaeder ab. Die äquatorialen Liganden stehen ebenfalls nicht in einem idealen Winkel von 90° zueinander bzw. zu den axialen Atomen. Die genauen Winkel können Tabelle 22 entnommen werden.

Eine Ursache für die nicht ganz ideal oktaedrische Koordination am Metallzentrum sind die voluminösen Phenanthrolin-Moleküle. Untereinander sind sie durch eine Anordnung senkrecht zueinander in einer sterisch günstigen Position, die die oktaedrische Koordination begünstigt. Die fixierte Lage der Heteroatome in den einzelnen Liganden selber ist dann jedoch für die Stauchung verantwortlich.

Da alle Wasserstoff-Atome der organischen Liganden in der Struktur durch Differenz-Fouriersynthese gefunden werden konnten, und auf eben diesen Positionen verfeinert

wurden, weisen sie unterschiedlich große Bindungslängen zu „ihren“ Kohlenstoff-Atomen auf. Die Wasserstoff-Atome mit den größten C-H-Abständen sind in Wasserstoffbrücken zu Chlorid-Ionen des gleichen oder benachbarter Koordinationspolyeder involviert. Diese H-Cl-Kontakte sind in Abbildung 67 mit gestrichelten Linien eingezeichnet.

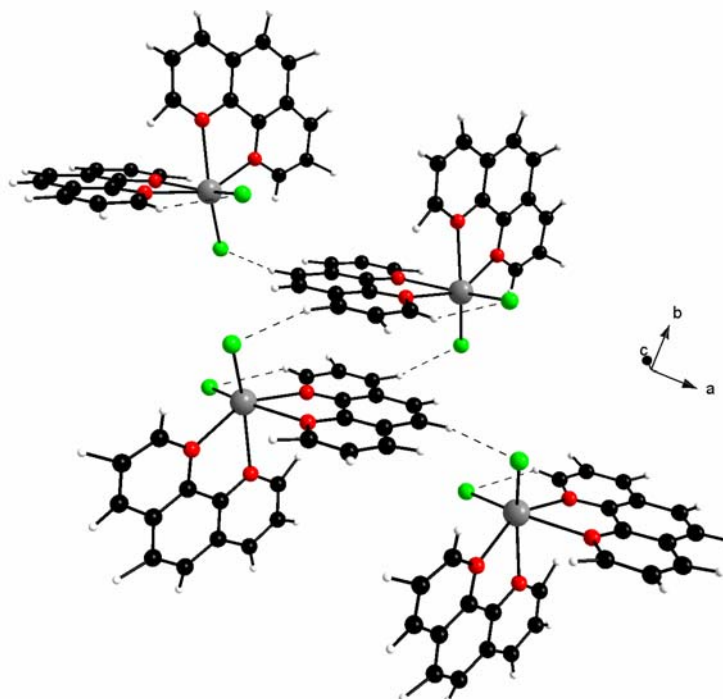


Abbildung 67: Kontakte zwischen benachbarten Koordinationseinheiten via H-Atome in $[\text{Hg}(\text{Phen})_2\text{Cl}_2]$.

Die $[\text{Hg}(\text{Phen})_2\text{Cl}_2]$ -Einheiten sind in der Struktur entlang der a-Achse hintereinander gleich orientiert angeordnet. Benachbarte Quecksilber-Atome sind hier gut 970 pm voneinander entfernt. Zwischen ihnen liegt ein Phenanthrolin-Molekül, über dessen Wasserstoff-Atom in Position 7 eine Brückenbindung zum Cl2 der folgenden Einheit besteht. Kristallographisch gleiche organische Liganden benachbarter Koordinationseinheiten in Richtung der b-Achse liegen partiell übereinander. Der Abstand beträgt hier gut 340 pm. Auch hier sind Wasserstoffbrücken für die Packung der Einheiten im Kristall mitverantwortlich (vgl. Abbildung 67). Die Metallzentren haben hier einen Abstand von über 870 pm.

Ein kovalenter Kontakt zwischen aufeinander folgenden Koordinationseinheiten ist in allen drei Raumrichtungen nicht vorhanden.

Tabelle 29: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von [Hg(Phen)₂Cl₂]

Gitterkonstanten/pm	a = 970,5(2), b = 1506,5(2), c = 1479,3(2)
	$\beta = 100,09(2)^\circ$
Zellvolumen/pm ³	2129,5(5)·10 ⁶
Zahl der Formeleinheiten	4
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c (Nr. 14)
Messgerät	Stoe IPDS I
Verwendete Strahlung	MoK α , $\lambda = 71,07$ pm
Monochromator	Graphit
Messtemperatur	293 K
Scan-Modus	2°-Schritte, 100 Bilder
Messbereich/grd	5,04° < 2 θ < 54°
Indexgrenzen h,k,l	±12, ±18, ±18
Berechnete Dichte	1,971 g/cm ³
F(000)	1208
Absorptionskorrektur	Numerisch, X-SHAPE
μ /mm ⁻¹	7,499
Zahl der gemessenen Reflexe	18374
Symmetrieunabhängige Reflexe	4613
R _{int}	0,1268
Strukturbestimmung und -verfeinerung	Programme SHELXS-97 und SHELX-97
Streufaktoren	International Tables, Vol, C
Parameter	344
R ₁	0,0446 für 2129 Fo > 4 σ (Fo) 0,1203 für alle Daten
wR ₂ (alle Daten)	0,0793
Goodness of fit	0,770

Tabelle 30: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und –winkel (°) in [Hg(Phen)₂Cl₂]

Hg-N1B	246,2(7)	N1B-Hg-N1A	149,6(3)
Hg-N1A	247,1(8)	N1B-Hg-Cl2	110,1(1)
Hg-Cl2	249,7(2)	N1A-Hg-Cl2	92,2(2)
Hg-Cl1	252,1(2)	N1B-Hg-Cl1	89,8(2)
Hg-N12A	252,3(8)	N1A-Hg-Cl1	101,4(2)
Hg-N12B	256,3(7)	Cl2-Hg-Cl1	111,3(1)
N1A-C2A	133(1)	N1B-Hg-N12A	85,2(3)
N1A-C14A	137(1)	N1A-Hg-N12A	66,6(2)
N12A-C11A	134(1)	Cl2-Hg-N12A	152,5(2)
N12A-C13A	136(1)	Cl1-Hg-N12A	90,7(2)
N1B-C2B	135(1)	N1B-Hg-N12B	65,4(2)
N1B-C14B	136(1)	N1A-Hg-N12B	97,1(3)
N12B-C11B	134(1)	Cl2-Hg-N12B	86,0(2)
N12B-C13B	138(1)	Cl1-Hg-N12B	153,9(2)
C2A-C3A	137(2)	N12A-Hg-N12B	79,9(3)
C3A-C4A	136(2)	C2A-N1A-C14A	115(1)
C4A-C5A	141(2)	C2A-N1A-Hg	124,6(8)
C5A-C14A	140(2)	C14A-N1A-Hg	119,0(6)
C5A-C6A	146(2)	C11A-N12A-C13A	119,3(9)
C6A-C7A	136(2)	C11A-N12A-Hg	123,1(7)
C7A-C8A	141(2)	C13A-N12A-Hg	116,9(6)
C8A-C13A	140(1)	C2B-N1B-C14B	116,7(8)
C8A-C9A	144(2)	C2B-N1B-Hg	120,9(6)
C9A-C10A	1,36(2)	C14B-N1B-Hg	122,3(6)
C10A-C11A	138(2)	C11B-N12B-C13B	117,1(8)
C13A-C14A	147(1)	C11B-N12B-Hg	125,2(7)
C2B-C3B	141(2)	C13B-N12B-Hg	117,7(5)
C3B-C4B	134(2)	N1A-C2A-C3A	127(1)
C4B-C5B	141(1)	C4A-C3A-C2A	117(1)
C5B-C14B	139(1)	C3A-C4A-C5A	121(1)
C5B-C6B	144(2)	C14A-C5A-C4A	116(1)
C6B-C7B	135(2)	C14A-C5A-C6A	119(1)
C7B-C8B	143(2)	C4A-C5A-C6A	124(1)
C8B-C13B	141(1)	C7A-C6A-C5A	121(1)
C8B-C9B	141(2)	C6A-C7A-C8A	121(1)
C9B-C10B	136(2)	C13A-C8A-C7A	121(1)
C10B-C11B	141(2)	C13A-C8A-C9A	115(1)
C13B-C14B	146(1)	C7A-C8A-C9A	124(1)
		C10A-C9A-C8A	122(1)
		C9A-C10A-C11A	119(1)
		N12A-C11A-C10A	123(1)
		N12A-C13A-C8A	123(1)
		N12A-C13A-C14A	118(1)
		C8A-C13A-C14A	119(1)
		N1A-C14A-C5A	124(1)
		N1A-C14A-C13A	117(1)
		C5A-C14A-C13A	119(1)
		N1B-C2B-C3B	122(1)
		C4B-C3B-C2B	120(1)
		C3B-C4B-C5B	119(1)
		C14B-C5B-C4B	118,3(9)
		C14B-C5B-C6B	120(1)
		C4B-C5B-C6B	121(1)
		C7B-C6B-C5B	121(1)
		C6B-C7B-C8B	121(1)
		C13B-C8B-C9B	120(1)
		C13B-C8B-C7B	120,(1)
		C9B-C8B-C7B	123(1)
		C10B-C9B-C8B	120(1)
		C9B-C10B-C11B	121(1)
		N12B-C11B-C10B	122(1)
		N12B-C13B-C8B	123,7(9)
		N12B-C13B-C14B	117,5(8)
		C8B-C13B-C14B	118,7(9)
		N1B-C14B-C5B	123,5(8)
		N1B-C14B-C13B	117,0(8)
		C5B-C14B-C13B	119,5(8)

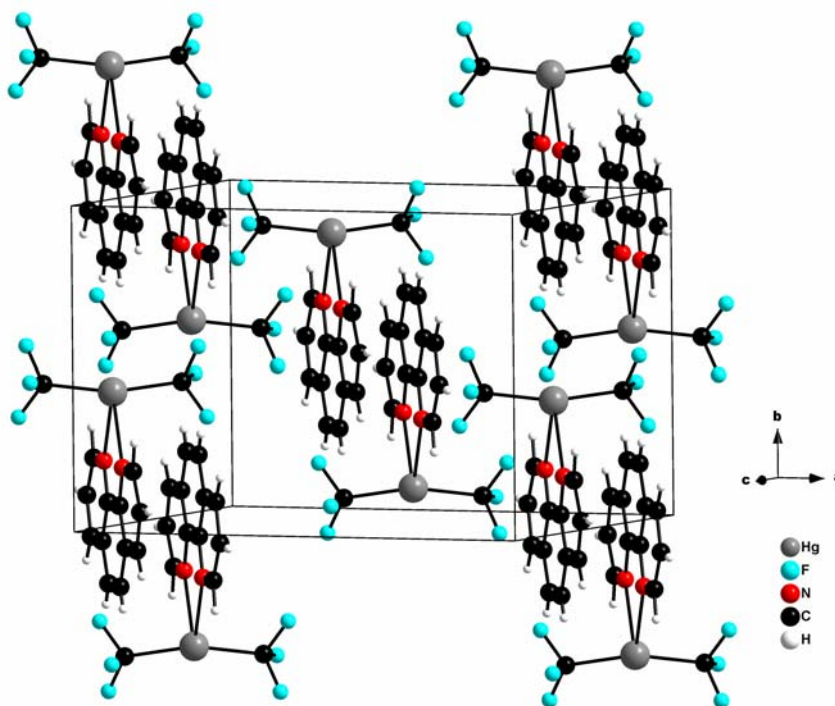
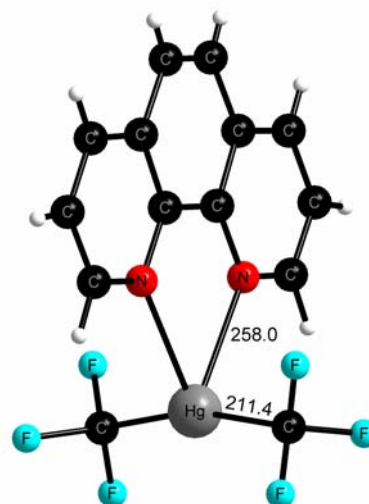
1.5.2 Kristallstruktur von $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2(\text{Phen})]$ 

Abbildung 68: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2(\text{Phen})]$ mit Elementarzelle.

$[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2(\text{Phen})]$ kristallisiert in der Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15) mit den Gitterparametern $a = 1406,6(2)$ pm, $b = 982,7(2)$ pm, $c = 1040,4(1)$ pm, $\beta = 97,30(1)^\circ$. In einem Volumen von $1426,4(3) \cdot 10^6$ pm³ finden sich vier Formeleinheiten in der Elementarzelle (vgl. Abbildung 68). Weitere Informationen zur Strukturbestimmung, sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 31 und Tabelle 32 zusammengestellt. Die Atomkoordinaten und anisotropen Temperaturfaktoren finden sich im Anhang.

Abbildung 69 zeigt die Umgebung eines Hg^{2+} in $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2(\text{Phen})]$. In Abständen von 211,4(5) pm binden zwei CF_3 -Gruppen an das Quecksilber-Atom, das mit diesen einen Winkel von $165,3(3)^\circ$ einschließt. Die Bindungslängen liegen im Bereich von unkoordiniertem Bis(trifluormethyl)quecksilber(II) bei Raumtemperatur. Da dieser Strukturbeschreibung eine Tieftemperaturmessung (150 K) zu Grunde liegt, sind die $\text{Hg}-\text{CF}_3$ -Bindungen leicht aufgeweitet. Hinzu kommt, dass der Bindungswinkel fast 15° von der linearen Koordination in $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ abweicht.

Abbildung 69: Koordinationseinheit in $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2(\text{Phen})]$.



In $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2(\text{Phen})]$ koordinieren zusätzlich die beiden Stickstoff-Atome eines Phenanthrolin-Moleküls in einem Abstand von 258,0(4) pm an das Metallzentrum. Dabei steht der organische Ligand senkrecht zur $\text{F}_3\text{C-Hg-CF}_3$ -Achse, die der kristallographischen *a*-Achse entspricht. Die beiden Heteroatome schließen mit dem Quecksilber-Atom einen Winkel von 64,4(2)° ein.

Durch Differenz-Fouriersynthese konnten alle Wasserstoff-Atome des Phenanthrolins lokalisiert werden. Sie wurden auf den gefundenen Positionen belassen und isotrop verfeinert.

Den Wasserstoff-Atomen kommt eine große Bedeutung im Aufbau der Struktur in $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2(\text{Phen})]$ zu. Bis auf die beiden H(3)-Atome sind alle Protonen des organischen Liganden an Wasserstoffbrücken zu Fluor-Atomen benachbarter Koordinationseinheiten beteiligt. Alle in Abbildung 70 eingezeichneten Kontakte liegen im Bereich zwischen 265 pm und 295 pm.

Wie in Abbildung 70 zu sehen, liegen benachbarte Koordinationseinheiten entlang der kristallographischen *b*-Achse deckungsgleich übereinander. Ihr Abstand zueinander beträgt gut 400 pm. In Richtung [001] sind die Phenanthrolin-Moleküle aufeinander folgender Einheiten auf gleicher Höhe parallel zueinander angeordnet. Gleich orientierte Koordinationseinheiten liegen rund 1040 pm voneinander entfernt.

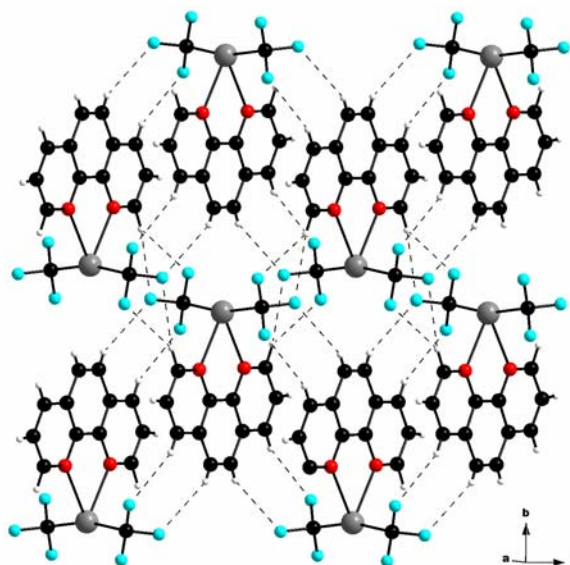
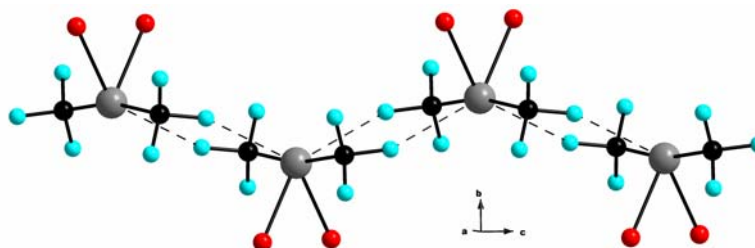


Abbildung 70: Packung der Koordinationseinheiten mit eingezeichneten Wasserstoffbrücken in $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2(\text{Phen})]$.

Der Freiraum dazwischen ist mit um 180° um die $\text{F}_3\text{C-Hg-CF}_3$ -Achse gedrehten Einheiten gefüllt, wobei der organische Ligand auf gleicher Höhe mit den anderen Phenanthrolin-Molekülen lokalisiert ist. Entlang $[001]$ folgen somit Koordinationseinheiten mit nach oben und unten gerichteten $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ -Bereichen aufeinander.

Benachbarte $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ -Hanteln in Richtung der c-Achse sind wellenförmig angeordnet, wobei der organische Ligand, in Abbildung 71 durch seine beiden Stickstoff-Atome angedeutet, jeweils nach oben bzw. unten gerichtet ist. Die Hanteln verlaufen längs $[100]$, wodurch entlang der c-Achse ein Fluor-Atom der CF_3 -Gruppe auf einer Linie mit dem in knapp 340 pm folgenden Quecksilber-Atom liegt (gestrichelte Linien in Abbildung 71).

Abbildung 71: Orientierung benachbarter $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ -Hanteln zu einander.



In Richtung $[100]$ sind entlang der Achse verlaufende $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ -Hanteln etwa 1000 pm voneinander entfernt. Diesen Freiraum füllt ein zur a-Achse senkrecht stehendes Phenanthrolin-Molekül einer benachbarten Koordinationseinheit aus.

Anhand des indizierten Pulverdiffraktogramms wurden die aus den Einkristalldaten erhaltenen Gitterkonstanten zu $a = 1426,7(8)$ pm, $b = 993,3(3)$ pm, $c = 1047,5(4)$ pm, $\beta = 97,50(4)^\circ$ und dem Volumen $1471,8(7) \cdot 10^6$ pm³ verfeinert.

Tabelle 31: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von [Hg(CF₃)₂(Phen)]

Gitterkonstanten/pm	$a = 1406,6(2)$, $b = 982,7(2)$, $c = 1040,4(1)$
	$\beta = 97,30(1)^\circ$
Zellvolumen/pm ³	$1426,4(3) \cdot 10^6$
Zahl der Formeleinheiten	4
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c (Nr. 15)
Messgerät	Stoe IPDS II
Verwendete Strahlung	MoK α , $\lambda = 71,07$ pm
Monochromator	Graphit
Messtemperatur	150 K
Scan-Modus	2°-Schritte, 100 Bilder
Messbereich/grad	$5^\circ < 2\theta < 59^\circ$
Indexgrenzen h,k,l	-19/+17, ± 13 , ± 14
Berechnete Dichte	$2,416$ g/cm ³
F(000)	960
Absorptionskorrektur	Numerisch, X-SHAPE
μ/mm^{-1}	10,857
Zahl der gemessenen Reflexe	7906
Symmetrieunabhängige Reflexe	1994
R _{int}	0,0426
Strukturbestimmung und -verfeinerung	Programme SHELXS-97 und SHELX-97
Streu Faktoren	International Tables, Vol, C
Parameter	122
R ₁	0,0284 für 1821 $F_o > 4\sigma(F_o)$ 0,0331 für alle Daten
wR ₂ (alle Daten)	0,0692
Goodness of fit	1,175

Tabelle 32: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und –winkel (°) in [Hg(CF₃)₂(Phen)]

Hg-C10	211,4(5)	2x	C10-Hg-C10	165,3(3)	
Hg-N1	258,0(4)	2x	C10-Hg-N1	99,1(2)	2x
F13-C10	135,6(6)	2x	C10-Hg-N1	93,4(2)	2x
F12-C10	135,3(6)	2x	N1-Hg-N1	64,4(2)	
F11-C10	136,4(6)	2x	C2-N1-C6	117,7(4)	
N1-C2	133,4(6)		C2-N1-Hg	122,7(3)	
N1-C6	135,8(6)		C6-N1-Hg	119,5(3)	
C2-C3	140,0(8)		N1-C2-C3	123,3(5)	
C3-C4	136,3(9)		C4-C3-C2	119,1(5)	
C4-C5	141,7(8)		C3-C4-C5	119,4(5)	
C5-C6	139,8(7)		C6-C5-C4	117,5(5)	
C5-C7	143,6(8)		C6-C5-C7	120,0(5)	
C6-C6	146,6(9)		C4-C5-C7	122,5(5)	
C7-C7	133(1)		N1-C6-C5	123,0(4)	
			N1-C6-C6	118,2(2)	
			C5-C6-C6	118,8(3)	
			C7-C7-C5	121,2(3)	
			F12-C10-F13	104,5(4)	
			F12-C10-F11	104,5(4)	
			F13-C10-F11	104,7(4)	
			F12-C10-Hg1	113,9(3)	
			F13-C10-Hg1	114,3(3)	
			F11-C10-Hg1	113,7(3)	

1.5.3 Kristallstruktur von $[\text{Hg}(\text{Phen})(\text{NO}_3)_2]$

$[\text{Hg}(\text{Phen})(\text{NO}_3)_2]$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14) mit den Gitterparametern $a = 847,6(1)$ pm, $b = 1791,0(3)$ pm, $c = 938,1(1)$ pm und $\beta = 106,31(1)^\circ$. Das Volumen der vier Formeleinheiten enthaltenden Elementarzelle (vgl. Abbildung 72) beträgt $1366,9(3) \cdot 10^6$ pm³. Daten zur Strukturbestimmung sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 33 und Tabelle 34 aufgelistet. Die Lageparameter und anisotropen Temperaturfaktoren der einzelnen Atome sind im Anhang tabelliert.

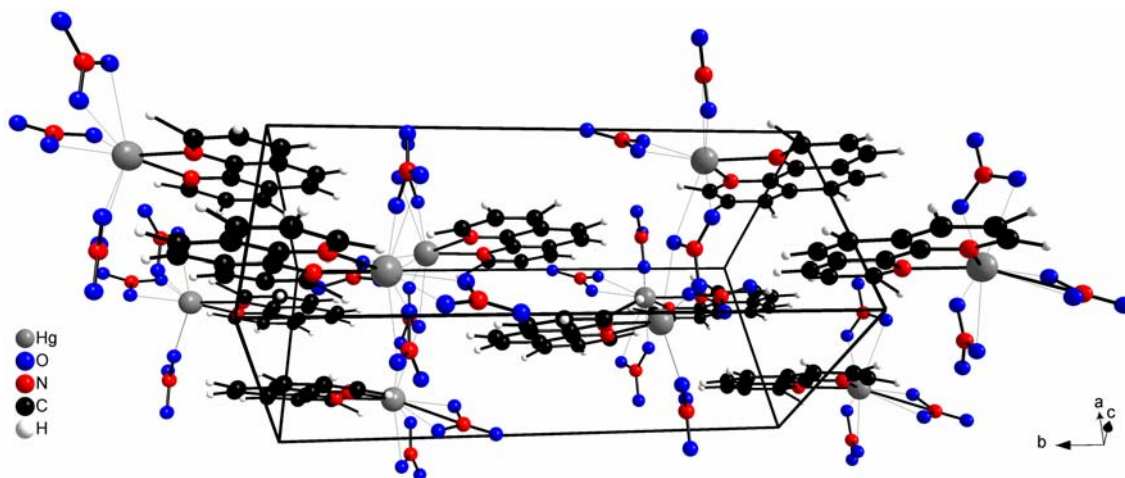


Abbildung 72: Strukturausschnitt aus $[\text{Hg}(\text{Phen})(\text{NO}_3)_2]$ mit eingezeichneter Elementarzelle.

In $[\text{Hg}(\text{Phen})(\text{NO}_3)_2]$ wird das Quecksilber-Atom, wie in Abbildung 73 zu sehen, von zwei Stickstoff-Atomen in kovalentem Abstand koordiniert. Bei den N-Atomen handelt es sich um die beiden Heteroatome eines Phenanthrolin-Moleküls. Die Bindungslängen betragen $228,0(8)$ pm (N1) und $230,7(8)$ pm (N12), der zwischen den beiden Stickstoff-Atomen und dem Quecksilber-Atom eingeschlossene Winkel $73,2(3)^\circ$. Die Bindung mit dem größten Kovalenzanteil in $[\text{Hg}(\text{Phen})(\text{NO}_3)_2]$ wird von einem Sauerstoff-Atom einer Nitrat-Gruppe mit einem Abstand von $223,9(8)$ pm zum Metallzentrum ausgebildet. Das Sauerstoff-Atom O(22) schließt mit dem geringfügig kürzer gebundenen der beiden Stickstoff-Atome (N1) einen Winkel von $155,2(3)^\circ$ ein. Dieser ist, bedingt durch die ebenfalls kurze Bindung zu N(12), um gut 25° gegenüber einer für Quecksilber typischen linearen Koordination gestaucht.

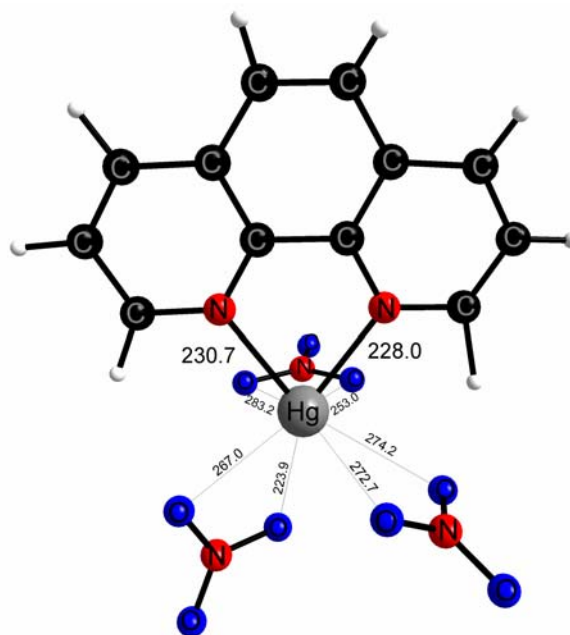


Abbildung 73: Koordination am Quecksilber in $[\text{Hg}(\text{Phen})(\text{NO}_3)_2]$.

In Abständen von 253 pm bis 283 pm vervollständigen Sauerstoffatome weiterer Nitratgruppen die Koordination um das Quecksilber-Atom.

Von den durch Differenz-Fouriersynthese lokalisierten H-Atomen ist lediglich das H(11) ist aus seiner „Idealposition“ in Richtung zum Metallzentrum hin ausgelenkt.

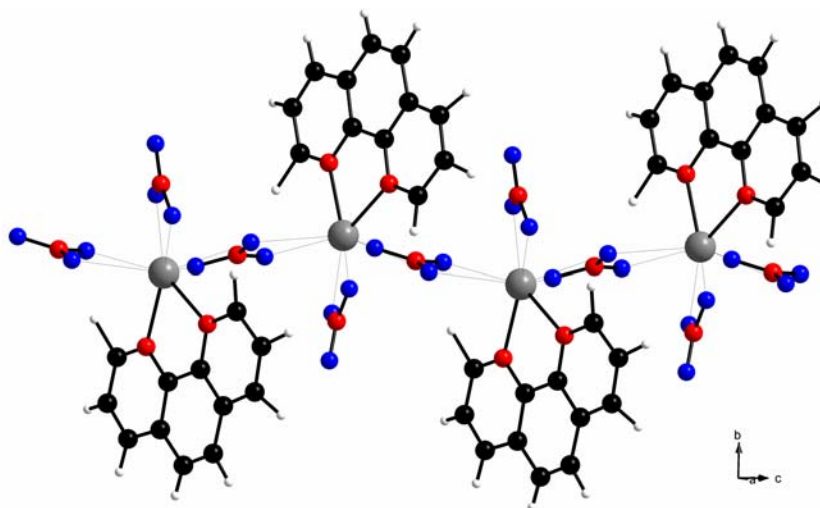
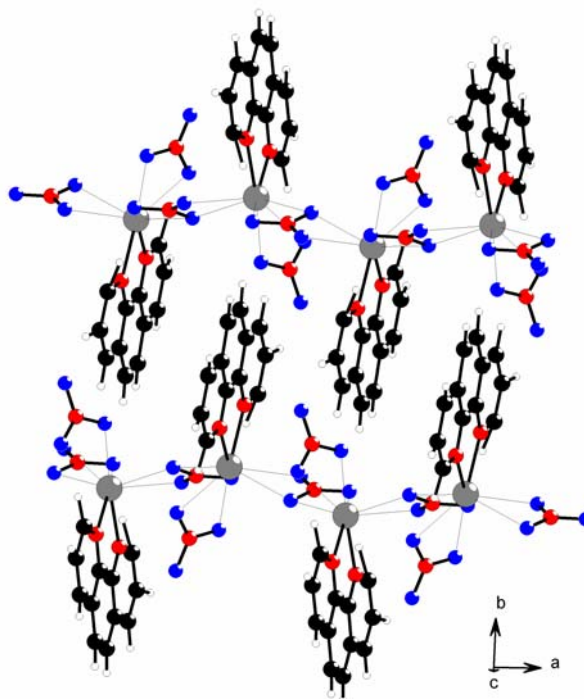


Abbildung 74: Quecksilber-Nitrat-Kette in $[\text{Hg}(\text{Phen})(\text{NO}_3)_2]$.

In $[\text{Hg}(\text{Phen})(\text{NO}_3)_2]$ sind benachbarte Quecksilberatome über Nitratgruppen verbrückt. Jede dieser Nitratgruppen ($\text{N}(30)\text{O}_3$) ist zweizählig über seine Sauerstoffatome O(31) und O(33) sowie O(32) und O(33) an zwei Metallzentren gebunden. Hieraus resultieren alternierende Quecksilber-Nitrat-Ketten entlang der a/c-Ebenendiagonalen. Abbildung

74 zeigt den wellenförmigen Verlauf einer dieser Ketten. Die daraus resultierenden Freiräume zwischen zwei aufeinander folgenden organischen Liganden ober- und unterhalb der Ketten werden z.T. von senkrecht zum Phenanthrolin stehenden Nitratgruppen, sowie von Phenanthrolin-Molekülen in Richtung [010] benachbarter Ketten gefüllt (vgl. Abbildung 76).

Abbildung 76: Packung der Koordinationseinheiten in $[\text{Hg}(\text{Phen})(\text{NO}_3)_2]$.



Quecksilber-Atome benachbarter Ketten entlang der b-Achse haben einen Abstand von gut 1000 pm zu einander.

Neben der im experimentellen Teil unter 5.5.2 beschriebenen Synthese konnte $[\text{Hg}(\text{Phen})(\text{NO}_3)_2]$ auch durch Disproportionierung von $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ in der Umsetzung mit o-Phenanthrolin phasenrein erhalten werden. Abbildung 77 zeigt eine Gegenüberstellung der Pulverdiffraktogramme der Ansätze von Quecksilber(I)- und -(II)-nitrat mit einem aus Einkristalldaten simulierten Diffraktogramm. Die Bildung einer von ELDER et al. [75] beschriebenen Verbindung $[\text{Hg}_2(\text{Phen})(\text{NO}_3)_2]$ wird nicht beobachtet.

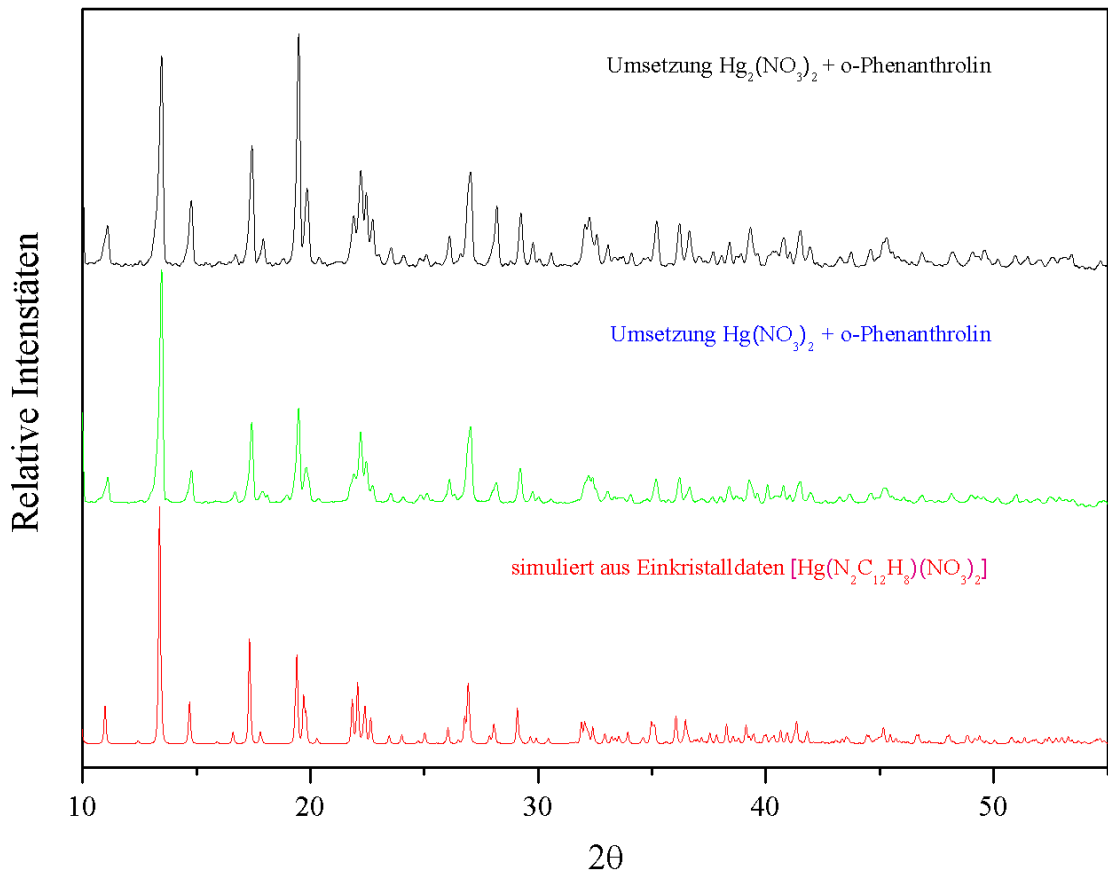


Abbildung 77: Gegenüberstellung der Pulverdiffraktogramme der Ansätze von $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ und $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ mit einem aus Einkristalldaten simulierten Diffraktogramm.

Anhand des indizierten Pulverdiffraktogramms wurden die aus den Einkristalldaten erhaltenen Gitterkonstanten zu $a = 845,8(4) \text{ pm}$, $b = 1783,8(6) \text{ pm}$, $c = 933,6(4) \text{ pm}$, $\beta = 106,40(4)^\circ$ und dem Volumen $1351,3(7) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ verfeinert.

Tabelle 33: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von [Hg(Phen)(NO₃)₂]

Gitterkonstanten/pm	a = 847,6(1), b = 1791,0(3), c = 938,1(1)
Zellvolumen/pm ³	$\beta = 106,31(1)^\circ$ 1366,9(3)·10 ⁶
Zahl der Formeleinheiten	4
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n (Nr. 14)
Messgerät	Stoe IPDS I
Verwendete Strahlung	MoK α , $\lambda = 71,07$ pm
Monochromator	Graphit
Messtemperatur	293 K
Scan-Modus	2°-Schritte, 100 Bilder
Messbereich/grd	5° < 2 θ < 54°
Indexgrenzen h,k,l	±9 , ±22 , ±11
Berechnete Dichte	2,453 g/cm ³
F(000)	944
Absorptionskorrektur	Numerisch, X-SHAPE
μ /mm ⁻¹	11,301
Zahl der gemessenen Reflexe	11906
Symmetrieunabhängige Reflexe	2797
R _{int}	0,0971
Strukturbestimmung und –verfeinerung	Programme SHELXS-97 und SHELX-97
Streu Faktoren	International Tables, Vol, C
Parameter	240
R ₁	0,0464 für 1528 Fo > 4 σ (Fo) 0,0946 für alle Daten
wR ₂ (alle Daten)	0,0988
Goodness of fit	0,878

Tabelle 34: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und –winkel (°) in [Hg(Phen)(NO₃)₂]

Hg-O22	223,9(8)	O22-Hg-N1	155,2(3)
Hg-N1	228(8)	O22-Hg-N12	131,4(3)
Hg-N12	230,7(8)	N1-Hg-N12	73,2(3)
Hg-O31	253(1)	O22-Hg-O31	90,0(3)
O21-N20	124(1)	N1-Hg-O31	81,5(3)
O22-N20	128(1)	N12-Hg-O31	111,6(3)
O23-N20	122(1)	N20-O22-Hg	104,8(7)
O31-N30	124(1)	N30-O31-Hg	104,6(8)
O32-N30	123(1)	C2-N1-C14	120(1)
O33-N30	127(1)	C2-N1-Hg	125,2(8)
N1-C2	135(2)	C14-N1-Hg	115,1(7)
N1-C14	136(1)	C13-N12-C11	120(1)
N12-C13	134(1)	C13-N12-Hg	114,7(7)
N12-C11	134(2)	C11-N12-Hg	125,1(8)
N30-O32	123(1)	O23-N20-O21	123(1)
N30-O33	127(1)	O23-N20-O22	119(1)
C2-C3	139(2)	O21-N20-O22	118(1)
C3-C4	137(2)	O32-N30-O31	120(1)
C4-C5	144(2)	O32-N30-O33	121(1)
C5-C14	141(2)	O31-N30-O33	118(1)
C5-C6	142(2)	N1-C2-C3	122(1)
C6-C7	134(2)	C4-C3-C2	120(1)
C7-C8	143(2)	C3-C4-C5	121(1)
C8-C9	142(2)	C14-C5-C6	122(1)
C8-C13	142(2)	C14-C5-C4	115(1)
C9-C10	135(2)	C6-C5-C4	123(1)
C10-C11	143(2)	C7-C6-C5	119(1)
C13-C14	145(2)	C6-C7-C8	122(1)
		C9-C8-C13	116(1)
		C9-C8-C7	124(1)
		C13-C8-C7	120(1)
		C10-C9-C8	121(1)
		C9-C10-C11	120(1)
		N12-C11-C10	120(1)
		N12-C13-C8	123(1)
		N12-C13-C14	118,8(9)
		C8-C13-C14	118,1(9)
		N1-C14-C5	123(1)
		N1-C14-C13	118,2(9)
		C5-C14-C13	119(1)

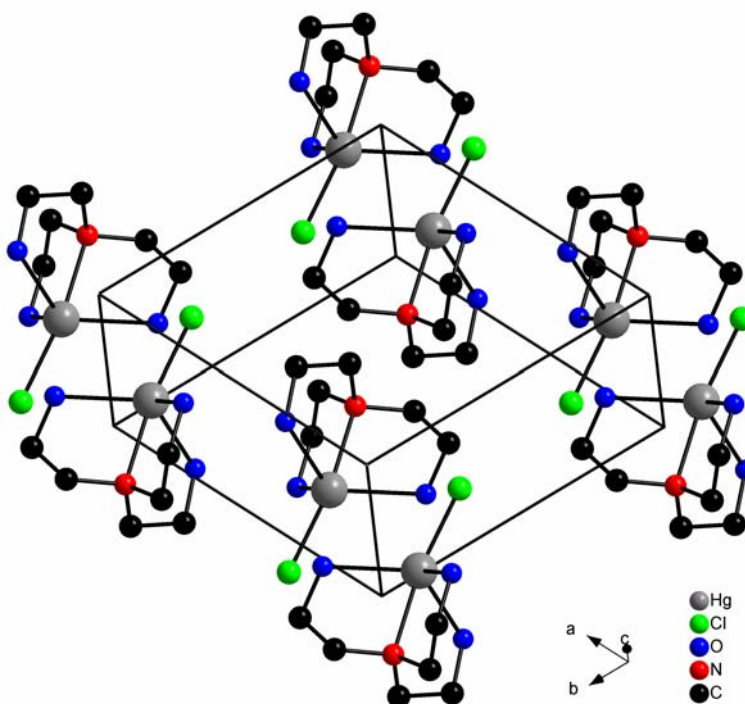
2 Koordinationsverbindungen von Hg(II) mit N-/O- oder N-/S-Donorliganden

2.1 Koordinationsverbindungen von Hg(II) mit Triethanolamin

2.1.1 Kristallstruktur von [HgCl(TeaH₂)]

[HgCl(TeaH₂)] kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) mit den Gitterparametern $a = 770,2(2)$ pm, $b = 857,2(2)$ pm, $c = 854,1(2)$ pm, $\alpha = 78,65(2)^\circ$, $\beta = 73,78(2)^\circ$, $\gamma = 67,34(1)^\circ$. In einem Volumen von $486,1(2) \cdot 10^6$ pm³ sind zwei Formeleinheiten enthalten. Tabelle 35 und Tabelle 36 geben eine Übersicht über Einzelheiten der Strukturbestimmung sowie Bindungslängen und -winkel. Lageparameter und anisotrope Temperaturfaktoren sind im Anhang tabelliert. Abbildung 78 zeigt die Anordnung einzelner Koordinationseinheiten in einer Elementarzelle.

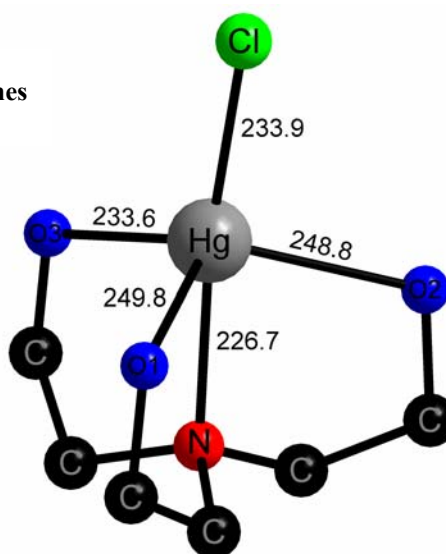
Abbildung 78: Struktur-ausschnitt von [HgCl(TeaH₂)] mit eingezeichneter Elementarzelle.



Das Quecksilber-Atom ist in [HgCl(TeaH₂)] von einem Chlorid-Ion und einem Triethanolaminat-Molekül umgeben. Hierbei geben die Donoratome des vierzähligen Chelatliganden die Koordinationsgeometrie am Metallzentrum vor. Der Tripod-Ligand induziert ein trigonal-bipyramidales Koordinationpolyeder. Die drei Sauerstoff-Atome des organischen Liganden liegen in einer Ebene und besetzen die äquatorialen Positionen,

das Stickstoff-Atom eine axiale Position des Koordinationspolyeders. Die zweite axiale Position ist vom Chlorid-Anion besetzt.

Abbildung 79: Trigonal-bipyramidale Umgebung eines Hg^{2+} in $[\text{HgCl}(\text{TeaH}_2)]$.



Die beiden axialen Liganden stehen in Abständen von 226,7(6) pm (N) bzw. 233,9(2) pm (Cl) zum Metallzentrum und schließen mit diesem einen Winkel von $171,2(2)^\circ$ ein. Beide interatomaren Abstände entsprechen einer kovalenten Bindung an Hg^{2+} , wobei die Hg-Cl-Bindung um etwa 10 pm gegenüber unkoordiniertem Quecksilber(II)-chlorid aufgeweitet ist. Vergleichbare Hg-N-Bindungslängen finden sich in vielen Koordinationsverbindungen mit N-Heterocyclen, in denen eine sp^3 -Hybridisierung am Stickstoff vorliegt (vgl. [7]).

Die drei Sauerstoff-Atome des Liganden koordinieren mit etwas verringertem Kovalenzanteil in Abständen von 233,6(5) pm (O3), 248,8(5) pm (O2) und 249,9(6) pm (O1) an das Quecksilberatom. Das Sauerstoff-Atom in Position 3 liegt in der Struktur deprotoniert vor, was auch den rund 16 pm kürzeren Hg-O-Kontakt erklärt.

Die Koordinationseinheiten sind entlang ihrer Längsachse in Richtung der b-Achse ausgerichtet. Entlang [001] benachbarte $[\text{HgCl}(\text{TeaH}_2)]$ -Einheiten sind 180° um die Äquatorialebene des Liganden gegeneinander verdreht und in Richtung der a-Achse versetzt. Hinzu kommt, dass sich die Sauerstoffatome aufeinander folgender Polyeder auf gut 255 pm nahe kommen. Durch die Ausbildung von Wasserstoffbrücken (gestrichelt in Abbildung 80) wird die Struktur zusätzlich stabilisiert.

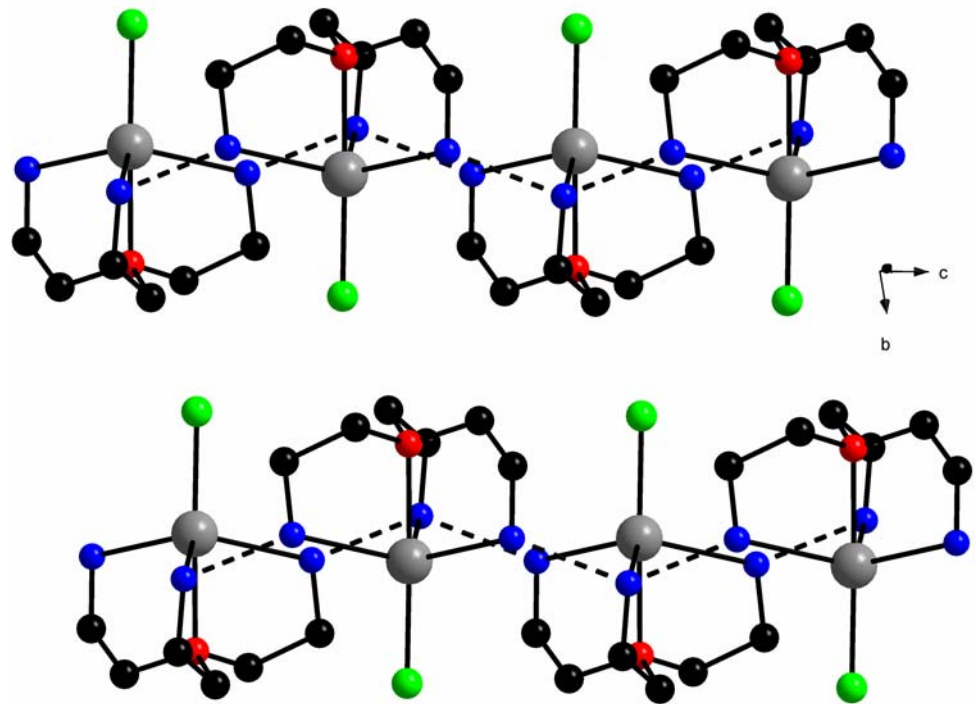


Abbildung 80: Ketten von Koordinationseinheiten entlang [001] in $[\text{HgCl}(\text{TeaH}_2)]$.

Die in Richtung der c -Achse verlaufenden $[\text{HgCl}(\text{TeaH}_2)]_\infty$ -Ketten liegen in der Struktur isoliert vor. Benachbarte Ketten in $[100]$ sind gut 350 pm, in Richtung $[010]$ sogar über 700 pm entfernt.

Tabelle 35: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von [HgCl(TeaH₂)]

Gitterkonstanten/pm	a = 770,2(2), b = 857,2(2), c = 854,1(2)
Zellvolumen/pm ³	486,1(2)·10 ⁶
Zahl der Formeleinheiten	2
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$ (Nr. 2)
Messgerät	Stoe IPDS I
Verwendete Strahlung	MoK α , λ = 71,07 pm
Monochromator	Graphit
Messtemperatur	293 K
Scan-Modus	2°-Schritte, 100 Bilder
Messbereich/grd	3,8° < 2 θ < 54°
Indexgrenzen h,k,l	±9, ±10, -10/+9
Berechnete Dichte	2,528 g/cm ³
F(000)	328
Absorptionskorrektur	Numerisch, X-SHAPE
μ /mm ⁻¹	16,072
Zahl der gemessenen Reflexe	6297
Symmetrieunabhängige Reflexe	2114
R _{int}	0,0564
Strukturbestimmung und -verfeinerung	Programme SHELXS-97 und SHELX-97
Streufaktoren	International Tables, Vol, C
Parameter	110
R ₁	0,0307 für 1894 Fo > 4 σ (Fo)
	0,0370 für alle Daten
wR ₂ (alle Daten)	0,0705
Goodness of fit	1,049

Tabelle 36: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und –winkel (°) in [HgCl(TeaH₂)]

Hg-N1	226,7(6)	N1-Hg-Cl3	171,2(2)
Hg-Cl3	233,9(2)	N1-Hg-O3	77,5(2)
Hg-O3	233,6(5)	Cl3-Hg-O3	111,3(1)
Hg-O2	248,8(5)	N1-Hg-O2	74,9(2)
Hg-O1	249,8(6)	Cl3-Hg-O2	101,1(1)
O3-C2	141(1)	O3-Hg-O2	114,4(2)
O2-C6	144(1)	N1-Hg-O1	74,3(2)
O1-C4	143(1)	Cl3-Hg-O1	101,0(1)
N1-C5	148(1)	O3-Hg-O1	111,8(2)
N1-C1	149(1)	O2-Hg-O1	115,8(2)
N1-C3	150(1)	C2-O3-Hg	110,5(4)
C2-C1	152(1)	C6-O2-Hg	109,0(4)
C6-C5	150(1)	C4-O1-Hg	110,9(4)
C3-C4	151(1)	C5-N1-C1	111,0(7)
		C5-N1-C3	110,3(6)
		C1-N1-C3	110,6(6)
		C5-N1-Hg	109,5(5)
		C1-N1-Hg	106,5(4)
		C3-N1-Hg	108,9(5)
		O3-C2-C1	112,3(7)
		O2-C6-C5	111,9(6)
		N1-C3-C4	114,8(7)
		O1-C4-C3	110,2(6)
		N1-C5-C6	114,8(8)
		N1-C1-C2	112,6(6)

2.2 Koordinationsverbindungen von Hg(II) mit Phenothiazin

2.2.1 Kristallstruktur von $[\text{HgBr}_2(\text{Ptz})]_2 \cdot \text{HgBr}_2$

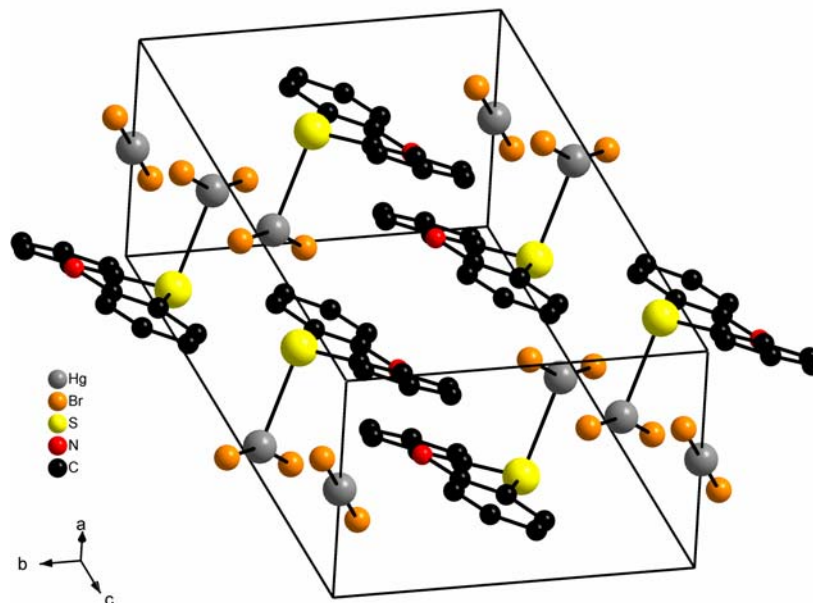


Abbildung 81: Strukturausschnitt von $[\text{HgBr}_2(\text{Ptz})]_2 \cdot \text{HgBr}_2$ mit eingezeichneter Elementarzelle.

$[\text{HgBr}_2(\text{Ptz})]_2 \cdot \text{HgBr}_2$ kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) mit den Gitterparametern $a = 799,7(2)$ pm, $b = 963,3(2)$ pm, $c = 1140,5(3)$ pm, $\alpha = 110,74(3)^\circ$, $\beta = 105,48(3)^\circ$, $\gamma = 90,34(3)^\circ$. Jede Elementarzelle (vgl. Abbildung 81) enthält eine Formeleinheit. Dabei umfasst sie ein Volumen von $786,9(4) \cdot 10^6$ pm³. Einzelheiten zur Strukturbestimmung sowie Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 38 und Tabelle 39 aufgelistet. Lageparameter und anisotrope Temperaturfaktoren finden sich im Anhang.

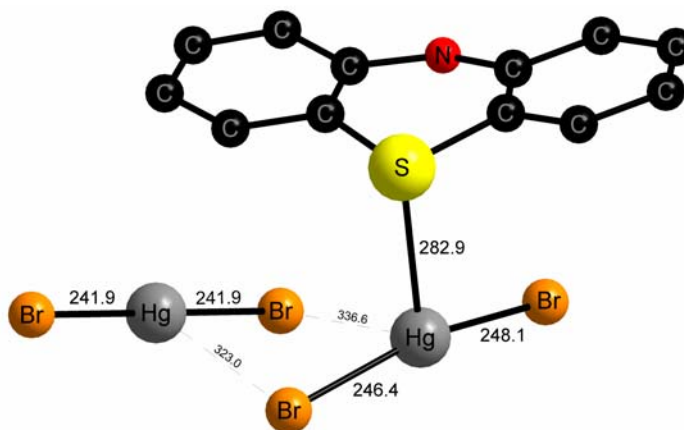


Abbildung 82: Koordinationseinheit in $[\text{HgBr}_2(\text{Ptz})]_2 \cdot \text{HgBr}_2$.

Die Kristallstruktur ist aus 1D-Ketten von $[\text{HgBr}_2(\text{Ptz})]_2$ -Paaren und nicht koordinierten HgBr_2 -Hanteln aufgebaut. Die lokale Koordinationsgeometrie des Quecksilbers in $[\text{HgBr}_2(\text{Ptz})]$ ist T-förmig. In Abständen von 246,4(2) pm (Hg-Br1) und 248,1(2) pm (Hg-Br2) binden zwei Bromid-Ionen an das Metallzentrum. Sie schließen dabei mit diesem einen Winkel von 162,44(7)° ein. Die Bindungslängen sind um wenige pm länger als in unkoordiniertem Quecksilber(II)-bromid. Senkrecht zur Br-Hg-Br-Einheit koordiniert ein Phenothiazin-Molekül über sein Schwefel-Atom an Hg^{2+} . Die Hg-S-Bindung ist mit 282,9(4) pm nur noch assoziativ und weit länger als ein üblicher Hg-S-Kontakt. Der organische Ligand ist nur sehr schwach an HgBr_2 koordiniert.

Im organischen Liganden sind die beiden Heteroatome aus der Phenothiazin-Ebene heraus ausgelenkt. Die beiden Benzolringe sind hierdurch etwa 13° nach außen gedreht. Besonders auffällig in $[\text{HgBr}_2(\text{Ptz})]_2 \cdot \text{HgBr}_2$ ist, dass das aromatische Ringsystem nicht wie üblich in vergleichbaren Verbindungen zur Minimierung der sterischen Einflüsse nahezu coplanar zum Metall-Atom steht, sondern parallel zu diesem angeordnet ist.

Eine weitere Besonderheit in $[\text{HgBr}_2(\text{Ptz})]_2 \cdot \text{HgBr}_2$ ist, dass neben dem oben beschriebenen, an Phenothiazin koordinierten HgBr_2 , das anorganische Salz auch unkoordiniert vorliegt. Die Bindungsabstände in diesen Br-Hg-Br-Hanteln betragen 241,9(2) pm und entsprechen somit jenen von unkoordiniertem Quecksilber(II)-bromid in der Gasphase. Gleiches gilt für den Koordinationswinkel von 180°. Dieser Einbau eines nicht koordinierten Salzes in eine Kette von koordiniertem Quecksilbersalz ist bisher in der Literatur lediglich für die zu $[\text{HgBr}_2(\text{Ptz})]_2 \cdot \text{HgBr}_2$ isotype Struktur $[\text{HgCl}_2(\text{Ptz})]_2 \cdot \text{HgCl}_2$ [77] beschrieben.

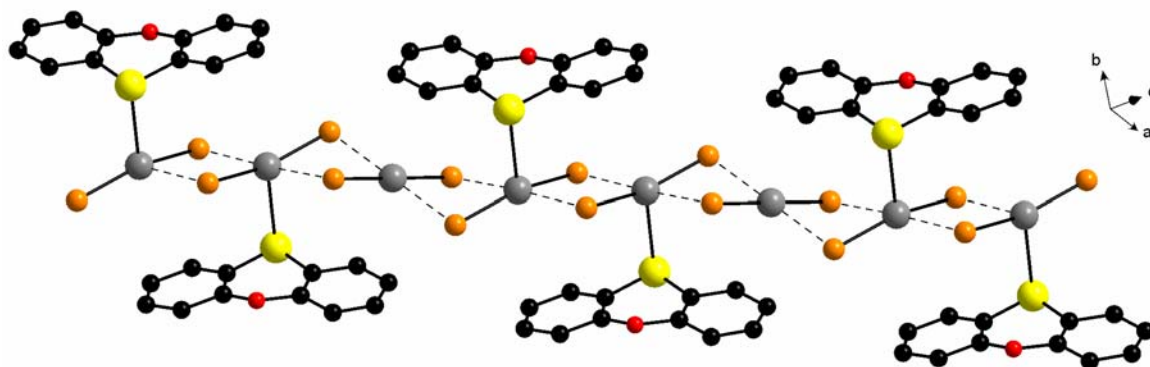


Abbildung 83: Kette in $[\text{HgBr}_2(\text{Ptz})]_2 \cdot \text{HgBr}_2$.

Das vorliegen von nicht koordinierenden HgBr_2 -Hanteln neben $[\text{HgBr}_2(\text{Ptz})]$ -Einheiten zeigt sich auch in den IR- und Raman-Spektren der Verbindung. In Abbildung 80 ist ein Ausschnitt aus diesen Spektren im Wellenzahlbereich von 300 cm^{-1} bis 100 cm^{-1} dargestellt. Die symmetrische und asymmetrische Streckschwingung der isolierten HgBr_2 -Moleküle liegen mit 291 cm^{-1} bzw. 195 cm^{-1} im Bereich der Wellenzahlen für „freies“ HgBr_2 (vgl. Tabelle 37). Die starke Bande bei 258 cm^{-1} im FIR-Spektrum ist der $\nu_{\text{as}}(\text{Hg-Br})$ der $[\text{HgBr}_2(\text{Ptz})]$ -Einheiten zuzuordnen. Da diese Einheit kein Inversionszentrum enthält, ist die $\nu_{\text{s}}(\text{Hg-Br})$ auch im IR-Spektrum sichtbar. Die Bande bei 191 cm^{-1} ist dieser Schwingung zuzuordnen. Die Spektren zeigen eine Verschiebung der Hg-Br-Schwingungen in den $[\text{HgBr}_2(\text{Ptz})]$ -Einheiten unter dem Einfluss der Ptz-Moleküle in Richtung kleinerer Wellenzahlen.

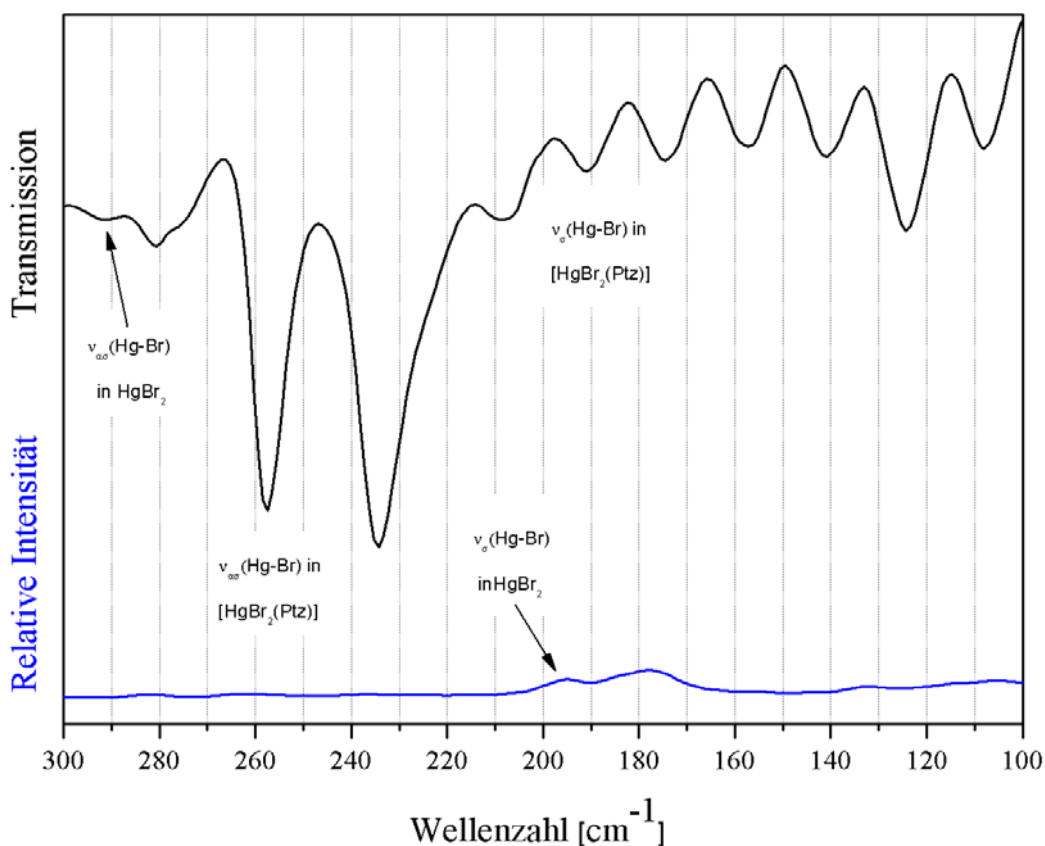


Abbildung 84: Ausschnitt aus dem Raman und FIR-Spektrum von $[\text{HgBr}_2(\text{Ptz})]_2 \cdot \text{HgBr}_2$.

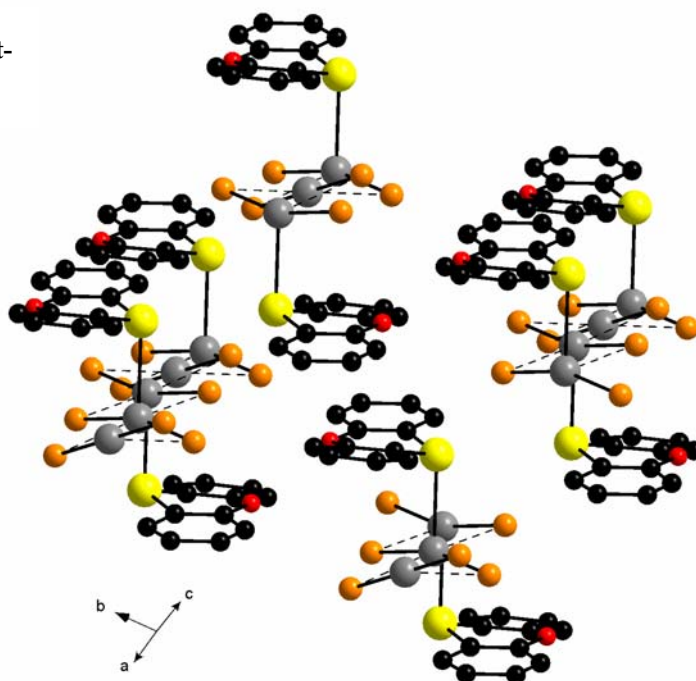
Tabelle 37: Vergleich der Wellenzahlen $[\text{cm}^{-1}]$ der Hg-Br-Schwingungen in $[\text{HgBr}_2(\text{Ptz})]_2 \cdot \text{HgBr}_2$ und HgBr_2 [76].

Schwingung	$[\text{HgBr}_2(\text{Ptz})]_2 \cdot \text{HgBr}_2$		
	HgBr_2	HgBr_2	$[\text{HgBr}_2(\text{Ptz})]$
$\nu_{\text{as}}(\text{Hg-Br})$	293 (IR)	291 (IR)	258 (IR)
$\nu_{\text{s}}(\text{Hg-Br})$	218 (Ra)	195 (Ra)	191 (IR)

In der Struktur bilden die paarweise angeordneten $[\text{HgBr}_2(\text{Ptz})]$ -Einheiten und die dazwischen liegenden HgBr_2 -Hanteln eine eindimensionale Kette entlang der a/c -Ebenendiagonalen (vgl. Abbildung 83). Dabei sind benachbarte Einheiten über schwache $\text{Hg}\cdots\text{Br}$ -Wechselwirkungen mit $\text{Hg}(1)\cdots\text{Br}(2)$ -, $\text{Hg}(1)\cdots\text{Br}(3)$ - und $\text{Hg}(2)\cdots\text{Br}(1)$ -Abständen von 309,3(2) pm, 336,6(2) pm und 323,0(2) pm verbunden. Obwohl diese Abstände recht lang sind, liegen sie dennoch unterhalb der Summe der van der Waals-Radien.

Die großen aromatischen Ringe organischer Liganden benachbarter Ketten zeigen π - π -Wechselwirkungen. Die kürzesten Kontakte zwischen den beiden intermolekularen Phenothiazin-Flächen liegen hier bei etwa 360-370 pm. Die Packung der Ketten in $[\text{HgBr}_2(\text{Ptz})]_2\cdot\text{HgBr}_2$ ist in Abbildung 85 dargestellt.

Abbildung 85: Packung der Ketten in $[\text{HgBr}_2(\text{Ptz})]_2\cdot\text{HgBr}_2$.



Die Struktur von $[\text{HgBr}_2(\text{Ptz})]_2\cdot\text{HgBr}_2$ wurde im Entstehungszeitraum dieser Arbeit bereits von ZHANG et al. [78] veröffentlicht.

Tabelle 38: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von $[\text{HgBr}_2(\text{Ptz})]_2 \cdot \text{HgBr}_2$

Gitterkonstanten/pm	$a = 799,7(2)$, $b = 963,3(2)$, $c = 1140,5(3)$
Zellvolumen/pm ³	$\alpha = 110,74(3)^\circ$, $\beta = 105,48(3)^\circ$, $\gamma = 90,34(3)^\circ$ $786,9(4) \cdot 10^6$
Zahl der Formeleinheiten	1
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Messgerät	Stoe IPDS I
Verwendete Strahlung	MoK α , $\lambda = 71,07$ pm
Monochromator	Graphit
Messtemperatur	293 K
Scan-Modus	2°-Schritte, 100 Bilder
Messbereich/grd	$4,8^\circ < 2\theta < 54^\circ$
Indexgrenzen h,k,l	± 10 , ± 12 , ± 14
Berechnete Dichte	$3,084 \text{ g/cm}^3$
F(000)	640
Absorptionskorrektur	Numerisch, X-SHAPE
μ/mm^{-1}	22,365
Zahl der gemessenen Reflexe	8694
Symmetrieunabhängige Reflexe	3199
R_{int}	0,1316
Strukturbestimmung und -verfeinerung	Programme SHELXS-97 und SHELX-97
Streufaktoren	International Tables, Vol, C
Parameter	170
R_1	0,0494 für 1413 $F_o > 4\sigma(F_o)$ 0,1320 für alle Daten
w R_2 (alle Daten)	0,1092
Goodness of fit	0,791

Tabelle 39: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und –winkel (°) in [HgBr₂(Ptz)]₂·HgBr₂

Hg1-Br1	246,4(2)		Br1-Hg1-Br2	162,44(7)
Hg1-Br2	248,1(2)		Br1-Hg1-S1	96,1(1)
Hg1-S1	282,9(4)		Br2-Hg1-S1	100,5(1)
Hg1-Br2	309,3(2)		Br1-Hg1-Br2	98,74(6)
Hg1-Br3	336,6(2)		Br2-Hg1-Br2	88,80(6)
Hg2-Br3	241,9(2)	2x	S1-Hg1-Br2	84,0(1)
Hg2-Br1	323,0(2)	2x	Br1-Hg1-Br3	85,21(6)
Br2-Hg1	309,3(2)		Br2-Hg1-Br3	85,76(7)
Br3-Hg1	336,6(2)		S1-Hg1-Br3	101,7(1)
S1-C1	173(2)		Br2-Hg1-Br3	172,73(6)
S1-C7	178(2)		Br3-Hg2-Br3	180,0(2)
N1-C12	135(2)		Br3-Hg2-Br1	89,02(6) 2x
N1-C6	141(2)		Br3-Hg2-Br1	90,98(6) 2x
C1-C2	142(2)		Br1-Hg2-Br1	180,00(3)
C1-C6	143(2)		Hg1-Br1-Hg2	89,31(6)
C2-C3	139(2)		Hg1-Br2-Hg1	91,20(6)
C3-C4	140(2)		Hg2-Br3-Hg1	86,94(7)
C4-C5	135(2)		C1-S1-C7	101,5(8)
C5-C6	140(2)		C1-S1-Hg1	100,6(5)
C7-C8	140(2)		C7-S1-Hg1	101,4(5)
C7-C12	141(2)		C12-N1-C6	126(2)
C8-C9	143(3)		C2-C1-C6	117(2)
C9-C10	143(3)		C2-C1-S1	118(1)
C10-C11	137(3)		C6-C1-S1	124(1)
C11-C12	142(2)		C3-C2-C1	122(2)
			C2-C3-C4	118(2)
			C5-C4-C3	122(2)
			C4-C5-C6	121(2)
			C5-C6-N1	121(2)
			C5-C6-C1	120(2)
			N1-C6-C1	119(2)
			C8-C7-C12	124(2)
			C8-C7-S1	116(1)
			C12-C7-S1	120(1)
			C7-C8-C9	118(2)
			C8-C9-C10	120(2)
			C11-C10-C9	119(2)
			C10-C11-C12	124(2)
			N1-C12-C7	125(2)
			N1-C12-C11	120(2)
			C7-C12-C11	116(2)

2.3 Koordinationsverbindungen von Hg(II) mit Thiazolen

2.3.1 Kristallstruktur von $[\text{Hg}(\text{Thia})(\text{ClO}_4)_2]$

$[\text{Hg}(\text{Thia})(\text{ClO}_4)_2]$ kristallisiert monoklin in der nicht zentrosymmetrischen Raumgruppe A2 (Nr. 5) mit den Gitterparametern $a = 1504,6(3)$ pm, $b = 832,9(2)$ pm, $c = 568,71(3)$ pm, $\beta = 99,94(2)^\circ$ und $Z = 2$. Das Volumen der in Abbildung 86 dargestellten Elementarzelle beträgt $702,0(2) \cdot 10^6$ pm³. Einzelheiten zur Strukturbestimmung sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 40 und Tabelle 41 aufgeführt. Die Lageparameter und anisotropen Temperaturfaktoren finden sich im Anhang.

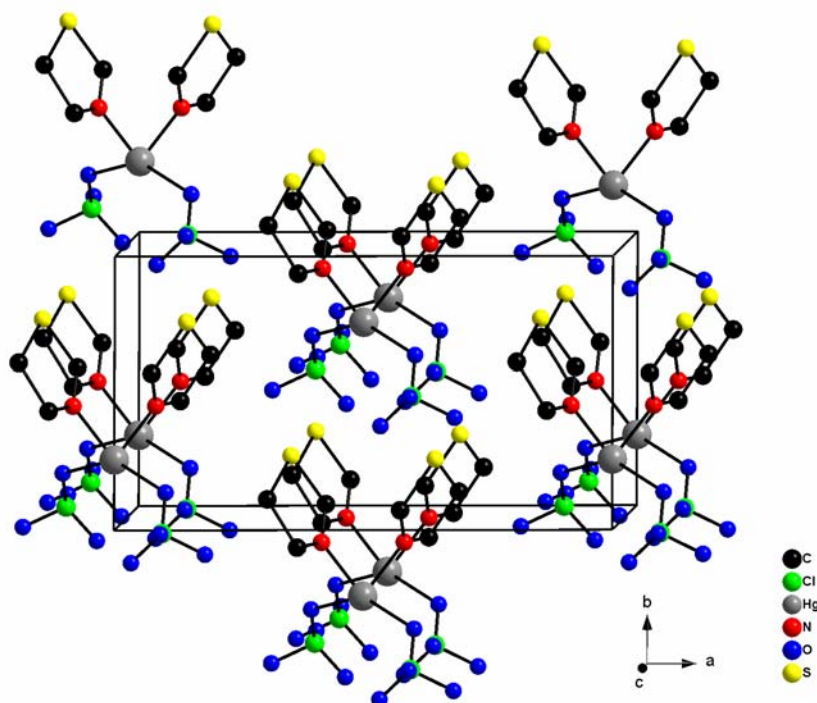
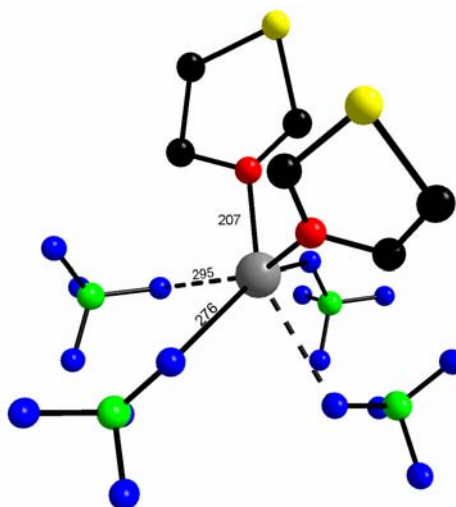


Abbildung 86: Strukturausschnitt von $[\text{Hg}(\text{C}_3\text{H}_3\text{NS})(\text{ClO}_4)_2]$ mit eingezeichneter Elementarzelle.

In $[\text{Hg}(\text{Thia})(\text{ClO}_4)_2]$ hat Hg^{2+} die effektive Koordinationszahl 6. Zwei Thiazol-Moleküle binden über ihr Stickstoff-Heteroatom in einem mit 207(1) pm gerade noch als kovalent zu bezeichnenden Abstand an das Metallzentrum. Dabei schließen sie mit diesem einen Winkel von $74,6(7)^\circ$ ein. In assoziativen Abständen koordinieren zwei Perchlorat-Gruppen über ihre O(3)-Atome in einem Abstand von 276(2) pm unter einem Winkel von $150,3(9)^\circ$ an Quecksilber. Gleichzeitig fungieren sie als Brückenliganden zu einem benachbarten Hg^{2+} ($d_{\text{Hg-O}(4)} = 295(1)$ pm). Auf diese Weise ist jedes Zent-

ralatom von vier ClO_4^- -Gruppen umgeben. Es liegt eine „2+2+2“-Koordination vor. In Abbildung 87 ist die Umgebung von Hg^{2+} in $[\text{Hg}(\text{Thia})(\text{ClO}_4)_2]$ dargestellt.

Abbildung 87: Umgebung von Hg^{2+} in $[\text{Hg}(\text{Thia})(\text{ClO}_4)_2]$.



Die Thiazol-Ringe in der Struktur sind nicht planar. Ihre C(4)- und C(5)-Atom liegen ober- bzw. unterhalb einer von den restlichen Atomen aufgespannten Ebene. Möglich wird diese durch Aufweitungen der C-S-Bindungen um gut 10 pm sowie der C-C-Bindungen rund 30 pm.

In $[\text{Hg}(\text{Thia})(\text{ClO}_4)_2]$ sind die Koordinationseinheiten entlang der c-Achse hintereinander angeordnet. Benachbarte Hg^{2+} sind über Perchlorat-Gruppen zu Ketten verbrückt. Abbildung 88 zeigt eine solche Kette.

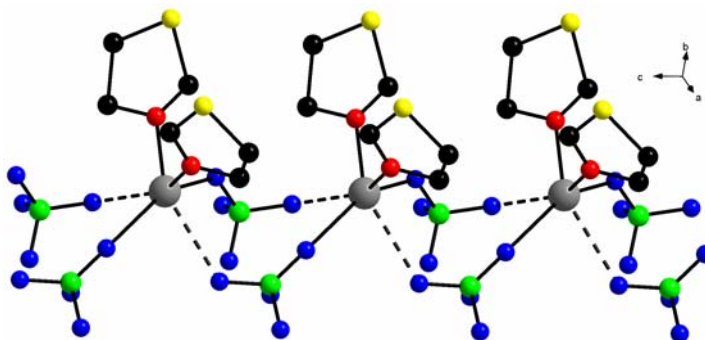


Abbildung 88: $[\text{Hg}(\text{Thia})(\text{ClO}_4)_2]_\infty$ -Kette entlang $[001]$.

Die $[\text{Hg}(\text{Thia})(\text{ClO}_4)_2]_\infty$ -Ketten liegen isoliert in der Struktur vor. In Richtung $[010]$ sind sie gleichgerichtet übereinander angeordnet. In Richtung $[100]$ sind benachbarte Koordinationseinheiten entlang $[010]$ um eine halbe Einheit versetzt, so dass die Thiazol-Moleküle der einen Einheit auf Höhe der ClO_4^- -Gruppen der folgenden Einheit liegen (vgl. Abbildung 86).

Tabelle 40: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von [Hg(Thia)₂(ClO₄)₂]

Gitterkonstanten/pm	a = 1504,6(3), b = 832,9(2), c = 568,71(9)
	$\beta = 99,94(2)^\circ$
Zellvolumen/pm ³	702,0(2) · 10 ⁶
Zahl der Formeleinheiten	2
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2 (Nr. 5)
Messgerät	Stoe IPDS I
Verwendete Strahlung	MoK α , $\lambda = 71,07$ pm
Monochromator	Graphit
Messtemperatur	293 K
Scan-Modus	2°-Schritte, 100 Bilder
Messbereich/grad	5,5° < 2 θ < 54°
Indexgrenzen h,k,l	± 19 , ± 10 , ± 6
Berechnete Dichte	2,667 g/cm ³
F(000)	520
Absorptionskorrektur	Numerisch, X-SHAPE
μ /mm ⁻¹	11,677
Zahl der gemessenen Reflexe	3110
Symmetrieunabhängige Reflexe	1432
R _{int}	0,0868
Strukturbestimmung und -verfeinerung	Programme SHELXS-97 und SHELX-97
Streu Faktoren	International Tables, Vol, C
Parameter	98
R ₁	0,0566 für 1355 Fo > 4 σ (Fo) 0,0615 für alle Daten
wR ₂ (alle Daten)	0,1438
Goodness of fit	1,133
Flack-X	-0,1(3)

Tabelle 41: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) in [Hg(Thia)₂(ClO₄)₂]

Hg-N3	207(1)	2x	N3-Hg-N3	74,6(7)
Hg-O3	276(2)	2x	O3-Hg-O3	150,3(9)
Hg...O4	295(1)	2x	N3-Hg-O3	121,2(7) 2x
Cl-O3	141(2)		N3-Hg-O3	83,7(6) 2x
Cl-O1	143(2)		O3-Cl-O1	113(1)
Cl-O2	145(2)		O3-Cl-O2	108(1)
Cl-O4	153(4)		O1-Cl-O2	108(1)
S1-C5	186(2)		O3-Cl-O4	120(2)
S1-C2	189(2)		O1-Cl-O4	113(2)
N3-C2	131(2)		O2-Cl-O4	92(2)
N3-C4	138(4)		C5-S1-C2	81(1)
C4-C5	171(6)		C2-N2-C4	122(3)
			N3-C2-S1	120(1)
			N3-C4-C5	98(3)
			C4-C5-S1	115(2)

2.3.2 Kristallstruktur von $[\text{HgCl}_2(\text{Btz})_2]$

$[\text{HgCl}_2(\text{Btz})_2]$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $C2/c$ (Nr.15) mit den Gitterparametern $a = 801,6(1)$ pm, $b = 1305,3(2)$ pm, $c = 1512,3(2)$ pm, $\beta = 92,96(1)^\circ$. Das Volumen der Elementarzelle beträgt $1580,3(3) \cdot 10^6$ pm³. Sie beinhaltet vier Formeleinheiten. Einzelheiten zur Strukturbestimmung sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 42 und Tabelle 43 zusammengestellt. Die Lageparameter und anisotropen Temperaturfaktoren finden sich im Anhang. In Abbildung 89 ist ein Strukturausschnitt mit eingezeichneter Elementarzelle dargestellt.

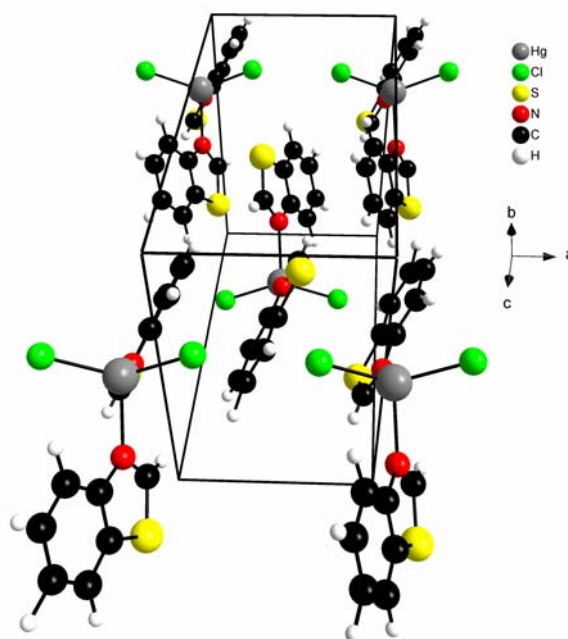


Abbildung 89: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{HgCl}_2(\text{Btz})_2]$ mit eingezeichneter Elementarzelle.

Wie in Abbildung 90 zu sehen, ist das Quecksilber-Atom in $[\text{HgCl}_2(\text{Btz})_2]$ von zwei Chlorid-Ionen und den N-Heteroatomen zweier Benzothiazol-Moleküle tetraedrisch umgeben. Die Cl^- -Ionen binden beide symmetriebedingt in einem Abstand von $238,1(2)$ pm unter einem Winkel von $133,45(5)^\circ$ an das Metallzentrum. Die Hg-N-Abstände von $236,3(3)$ pm weisen ebenfalls kovalenten Charakter auf. Sie sind um etwa 20 pm länger als in Verbindungen, in denen ein Heterocyclus als alleiniger kovalenter Bindungspartner fungiert. Die beiden N(3)-Atome schließen mit dem Zentralatom einen Winkel von $95,1(2)^\circ$ ein. Durch die tetraederähnliche Koordination am Quecksilber, die N-Hg-Cl-Winkel betragen zweimal $107,13(9)^\circ$ bzw. zweimal $103,82(9)^\circ$, haben sowohl die Stickstoff-Atome des Benzothiazol als auch die Chlorid-Ionen des eingesetzten HgCl_2 einen vergleichbaren Kovalenzanteil.

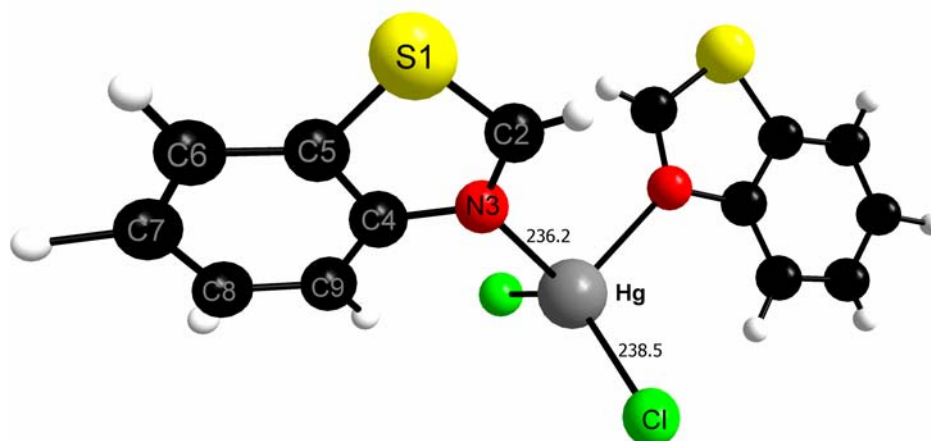


Abbildung 90: Umgebung eines Quecksilber-Atoms in $[\text{HgCl}_2(\text{Btz})_2]$.

Die recht voluminösen Benzothiazol-Moleküle sind in $[\text{HgCl}_2(\text{Btz})_2]$ um 44° aus der durch die beiden Stickstoff-Atome und das Quecksilber aufgespannten Ebene heraus gegeneinander verdreht, was die sterische Hinderung minimiert.

Die Wasserstoffatome des organischen Liganden wurden im Zuge der Strukturbestimmung alle durch Differenzfouriersynthese gefunden, auf den gefundenen Positionen belassen und isotrop verfeinert.

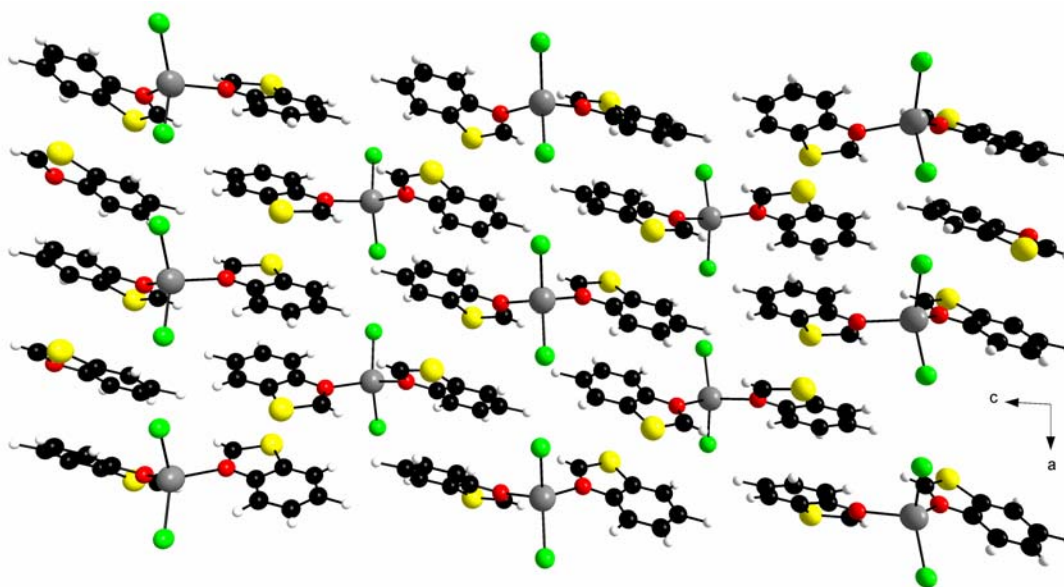


Abbildung 91: Packung der Koordinationseinheiten in $[\text{HgCl}_2(\text{Btz})_2]$ in der a/c-Ebene.

In der Kristallstruktur von $[\text{HgCl}_2(\text{Btz})_2]$ liegen die Koordinationseinheiten isoliert vor. Entlang der a-Achse deckungsgleich parallel übereinander liegende Einheiten haben einen Abstand von etwa 800 pm zueinander.

In dem Freiraum zwischen den Einheiten sind auf halber Höhe weitere Einheiten eingelagert. Die Benzothiazol-Moleküle sind entlang [100] übereinander angeordnet, wobei ein um das andere Molekül um 180° in der b/c-Ebene gedreht ist. Somit haben benachbarte Benzothiazol-Moleküle einen Abstand von ca. 400 pm zueinander. Bei der Anordnung der isolierten Einheiten in Richtung der c-Achse liegt entlang [100] eine „A-BAB-Stapelfolge“ vor. Sie ist in Abbildung 91 zu sehen.

Eine „Schichtung“ ist auch längs der b-Achse zu beobachten (vgl. Abbildung 92). Die Schichten haben hier jedoch keinen gleichen Abstand zueinander. Einzelne AB-Stapel werden von Freiräumen umgeben. Die Koordinationseinheiten sind derart angeordnet, dass die Schwefel-Atome der Benzothiazol-Moleküle zum Freiraum hin orientiert sind. Der kürzeste Schwefel-Schwefel-Abstand zwischen Benzothiazol-Molekülen benachbarter AB-Blöcke beträgt rund 370 pm. Die HgCl_2 -Bereiche der in [010] aufeinander folgenden A- und B-Schichten sind einander zugewandt. Sie sind versetzt so angeordnet, dass zwischen zwei Koordinationseinheiten in der A-Schicht der HgCl_2 -Teil einer Einheit in der B-Schicht liegt.

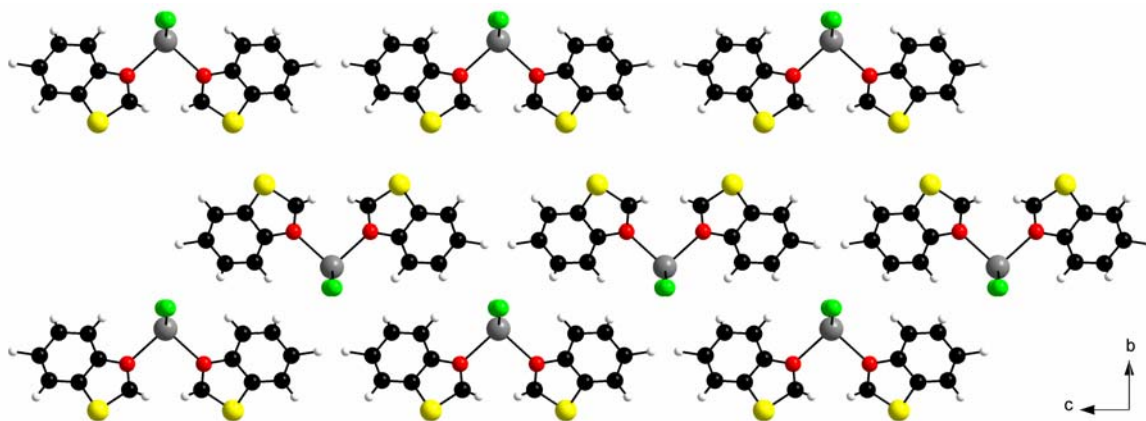
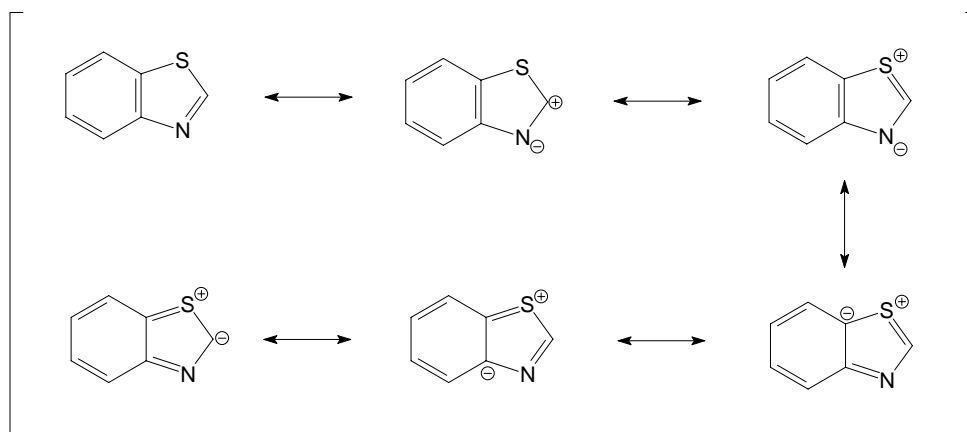


Abbildung 92: Packung der Koordinationseinheiten in $[\text{HgCl}_2(\text{Btz})_2]$ in der b/c-Ebene

Quecksilber wird eine besonders starke Affinität zu Stickstoff zugesprochen, die jedoch noch von der zu Schwefel übertroffen wird. Deshalb ist es zunächst einmal verwunderlich, dass das Benzothiazol-Molekül in der Kristallstruktur von $[\text{HgCl}_2(\text{Btz})_2]$ über das Stickstoff-Atom an Quecksilber bindet und das Schwefel-Atom nicht an der Koordination beteiligt ist. Dies wird jedoch verständlich, wenn man mögliche mesomere Grenzstrukturen des organischen Liganden betrachtet:



Schema 1: Mesomere Grenzstrukturen von Benzothiazol.

Der Schwefel trägt in Benzothiazol, wenn überhaupt, dann eine positive Partialladung. Dem gegenüber ist die negative Partialladung eher am Stickstoff lokalisiert, was eine Koordination an das Hg^{2+} -Kation begünstigt.

2.3.3 Kristallstruktur von $[\text{HgBr}_2(\text{Btz})_2]$

$[\text{HgBr}_2(\text{Btz})_2]$ kristallisiert isotyp zu $[\text{Hg}(\text{Btz})_2\text{Cl}_2]$ monoklin in der Raumgruppe $C 2/c$ (Nr.15). Die Gitterparameter sind im Vergleich zur Chlorid-Verbindung aufgeweitet und betragen $a = 835,8(1) \text{ pm}$, $b = 1328,5(2) \text{ pm}$, $c = 1538,2(3) \text{ pm}$, $\beta = 95,12(2)^\circ$, $Z = 4$. Die in Abbildung 93 dargestellte Elementarzelle weist ein mit $1701,2(5) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ gut 120 pm^3 größeres Volumen auf. In Tabelle 42 und Tabelle 43 finden sich Einzelheiten zur Strukturbestimmung sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel. Die Lageparameter und anisotropen Temperaturfaktoren sind im Anhang tabelliert.

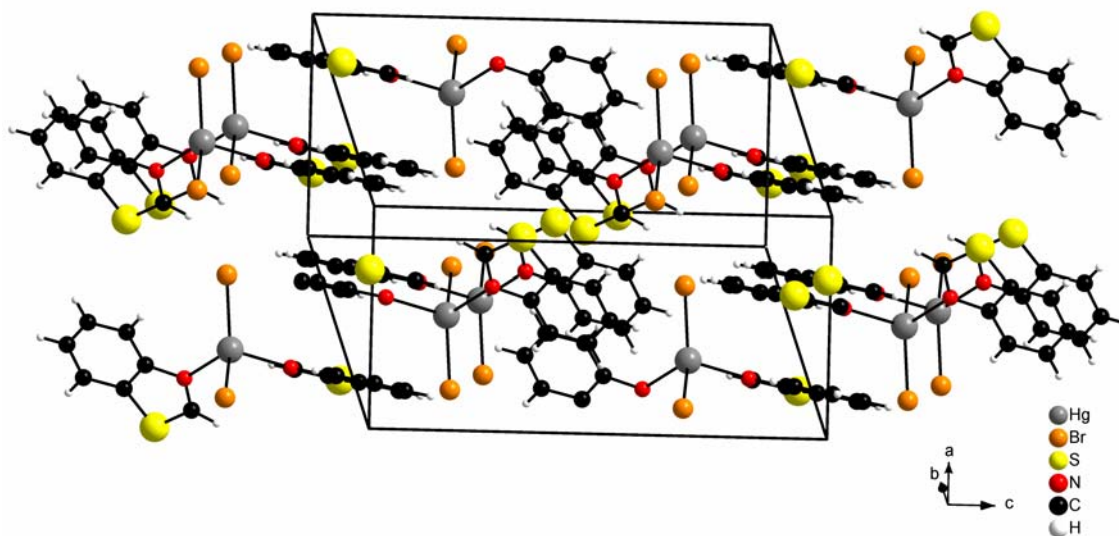


Abbildung 93: Perspektivische Darstellung der Struktur von $[\text{HgBr}_2(\text{Btz})_2]$ mit eingezeichneter Elementarzelle.

Die Koordination am Metallzentrum in $[\text{HgBr}_2(\text{Btz})_2]$ ist vergleichbar mit der in $[\text{HgCl}_2(\text{Btz})_2]$. Auch in dieser Struktur ist, wie in Abbildung 94 zu sehen, das Quecksilber-Atom tetraedrisch von zwei Halogenid-Ionen (Hg-Br 248,3(1) pm) und den Stickstoff-Atomen zweier organischer Liganden (240,0(8) pm) umgeben. Die N-Hg-Br-Winkel in dieser Verbindung betragen je zweimal $106,1(2)^\circ$ und $102,7(2)^\circ$ entsprechend dem tetraedrischen Koordinationspolyeder.

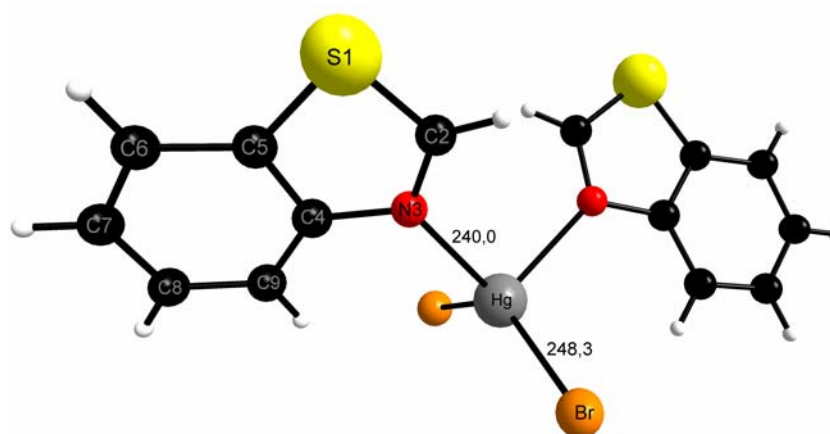


Abbildung 94: Koordinationsunität in $[\text{HgBr}_2(\text{Btz})_2]$.

Die beiden organischen Liganden einer Koordinationsunität sind in $[\text{HgBr}_2(\text{Btz})_2]$ um 48° gegeneinander verkippt.

Durch Differenzfouriersynthese konnten nicht alle Wasserstoff-Atome des Benzothiazol-Moleküls lokalisiert werden. Deshalb wurden die Atomlagen für alle H-Atome des organischen Liganden aus der Geometrie der Umgebung berechnet und als „starre Gruppe“ verfeinert.

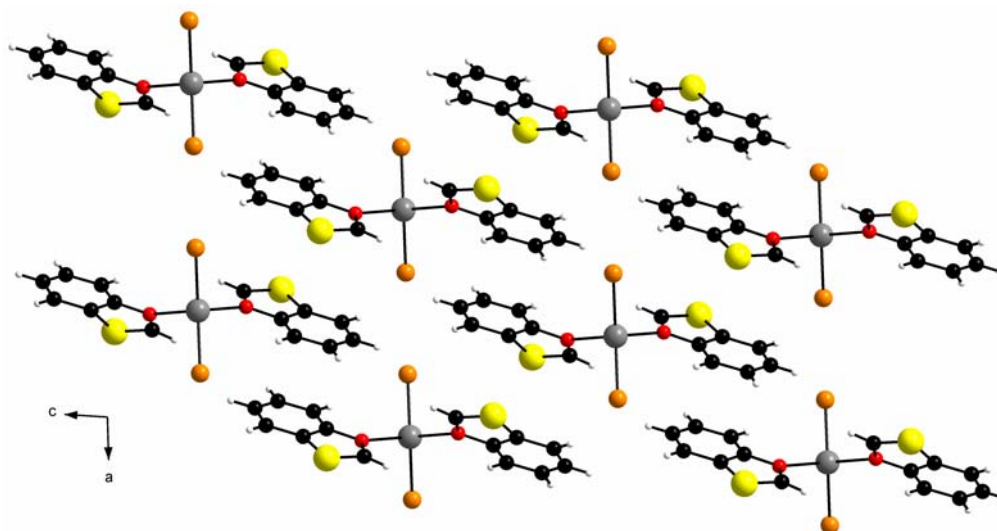


Abbildung 95: Blick entlang der b-Achse in $[\text{HgBr}_2(\text{Btz})_2]$.

Die Anordnung der isoliert vorliegenden $[\text{HgBr}_2(\text{Btz})_2]$ -Einheiten in der Kristallstruktur entspricht der in $[\text{HgCl}_2(\text{Btz})_2]$. Entlang $[100]$ deckungsgleich übereinander liegende Einheiten liegen 36 pm weiter auseinander als in der Chlorid-Verbindung. In etwa die gleiche Aufweitung ist beim Schwefel-Schwefel-Abstand in $[\text{HgBr}_2(\text{Btz})_2]$ gegenüber $[\text{HgCl}_2(\text{Btz})_2]$ zwischen Benzothiazol-Molekülen benachbarter AB-Blöcke in Richtung der b-Achse zu beobachten. Abbildung 95 und Abbildung 96 zeigen die Anordnung der Kordniationseinheiten in Blickrichtung der b- bzw. a-Achse.

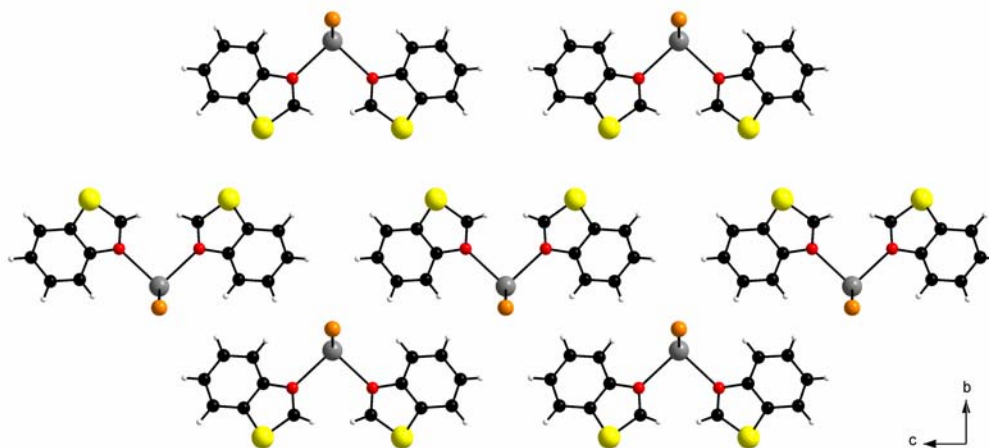


Abbildung 96: Anordnung der $[\text{HgBr}_2(\text{Btz})_2]$ -Einheiten entlang $[100]$.

Tabelle 42: Kristallographische Daten und Angaben zu den Strukturbestimmungen von [HgCl₂(Btz)₂] und [HgBr₂(Btz)₂]

	[HgCl ₂ (Btz) ₂]	[HgBr ₂ (Btz) ₂]
Gitterkonstanten/pm	a = 801,6(1) b = 1305,3(2) c = 1512,3(2)	a = 835,8(2) b = 1328,5(3) c = 1538,2(3)
Zellvolumen/pm ³	β = 92,96(1)° 1580,3(3)·10 ⁶	β = 95,12(2)° 1701,2(5)·10 ⁶
Zahl der Formeleinheiten	4	4
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	C2/c (Nr. 15)	C2/c (Nr. 15)
Messgerät		Stoe IPDS I
Verwendete Strahlung		MoKα, λ = 71,07 pm
Monochromator		Graphit
Messtemperatur		293 K
Scan-Modus		2°-Schritte, 100 Bilder
Messbereich/grad	3,8° < 2θ < 54°	
Indexgrenzen h,k,l	±10, ±16, -18/+19	±10, ±16, ±18
Berechnete Dichte	2,277 g/cm ³	2,462 g/cm ³
F(000)	1016	1166
Absorptionskorrektur		numerisch, X-SHAPE
μ/mm ⁻¹	10,334	13,983
Zahl der gemessenen Reflexe	7381	7351
Symmetrieunabhängige Reflexe	1734	1734
R _{int}	0,0408	0,1285
Strukturbestimmung und -verfeinerung		Programme SHELXS-97 und SHELX-97
Streu Faktoren		International Tables, Vol, C
Parameter	117	117
R ₁	0,0232 für 1592 Fo > 4σ(Fo) 0,0260 für alle Daten	0,0439 für 933 Fo > 4σ(Fo) 0,0975 für alle Daten
wR ₂ (alle Daten)	0,0632	0,0853
Goodness of fit	0,911	0,842

Tabelle 43: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und –winkel (°) in [HgCl₂(Btz)₂] und [HgBr₂(Btz)₂]

[HgCl ₂ (Btz) ₂]		[HgBr ₂ (Btz) ₂]	
Hg1-N3	236,3(3) 2x	Hg1-N3	240,0(8) 2x
Hg1-Cl1	238,2(1) 2x	Hg1-Br1	248,3(1) 2x
S1-C2	171,4(5)	N3-C2	130(1)
S1-C5	173,1(5)	N3-C4	139(1)
N3-C2	129,7(5)	S1-C2	168(1)
N3-C4	139,3(5)	S1-C5	173(1)
C4-C9	139,5(6)	C4-C9	138(1)
C4-C5	140,0(6)	C4-C5	138(1)
C5-C6	140,3(6)	C5-C6	143(2)
C6-C7	137,3(8)	C6-C7	136(2)
C7-C8	139,1(8)	C7-C8	135(2)
C8-C9	138,2(7)	C8-C9	136(2)
N3-Hg1-N3	95,1(2)	N3-Hg1-N3	95,5(4)
N3-Hg1-Cl1	107,13(9) 2x	N3-Hg1-Br1	102,7(2) 2x
N3-Hg1-Cl1	103,82(9) 2x	N3-Hg1-Br1	106,1(2) 2x
Cl1-Hg1-Cl1	133,45(5)	Br2-Hg1-Br1	136,57(6)
C2-S1-C5	88,9(2)	C2-N3-C4	109,3(9)
C2-N3-C4	110,6(3)	C2-N3-Hg1	125,3(8)
C2-N3-Hg1	125,0(3)	C4-N3-Hg1	125,3(6)
C4N3-Hg1	124,3(3)	C2-S1-C5	88,4(6)
N3-C2-S1	116,8(3)	N3-C2-S1	118(1)
N3-C4-C9	125,6(4)	C9-C4-C5	120(1)
N3-C4-C5	113,8(4)	C9-C4-N3	126,1(9)
C9-C4-C5	120,6(4)	C5-C4-N3	113,9(9)
C6-C5-C4	120,8(4)	C4-C5-C6	119(1)
C6-C5-S1	129,3(4)	C4-C5-S1	110,0(9)
C4-C5-S1	109,9(3)	C6-C5-S1	131(1)
C7-C6-C5	117,6(4)	C7-C6-C5	118(1)
C6-C7-C8	121,7(4)	C8-C7-C6	122(2)
C9-C8-C7	121,2(5)	C7-C8-C9	120(1)
C8-C9-C4	118,0(4)	C8-C9-C4	121(1)

2.3.4 Kristallstruktur von $[\text{Hg}(\text{Btz})\text{Cl}_2]$

$[\text{Hg}(\text{Btz})\text{Cl}_2]$ kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) mit den Gitterparametern $a = 725,6(2)$ pm, $b = 747,3(1)$ pm, $c = 964,1(2)$ pm, $\alpha = 89,57(2)^\circ$, $\beta = 69,39(2)^\circ$ und $\gamma = 88,44(2)^\circ$. In der $489,1(2) \cdot 10^6$ pm³ großen Elementarzelle (vgl. Abbildung 97) liegen zwei Formeleinheiten vor.

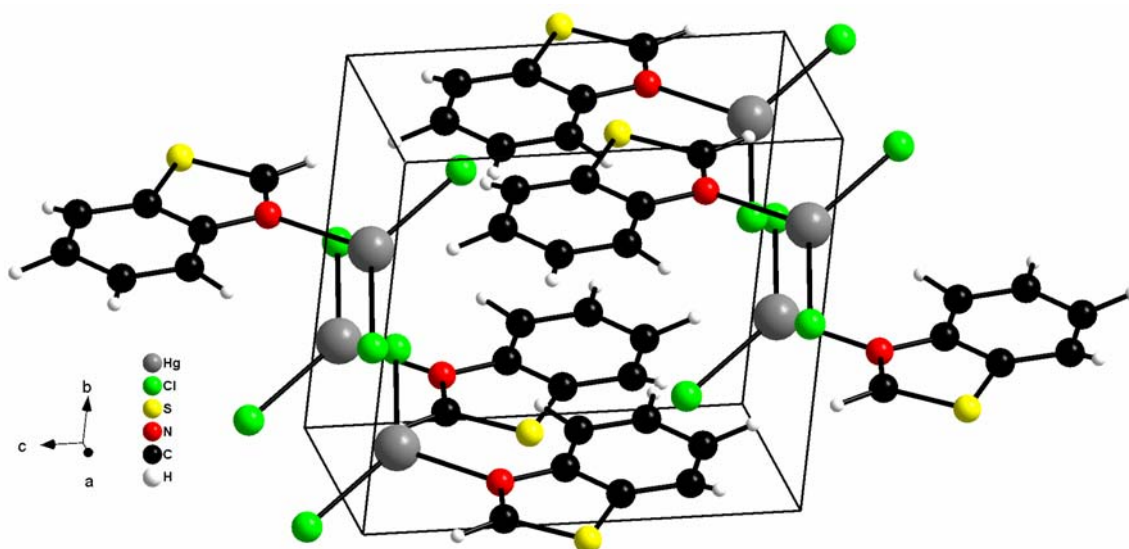


Abbildung 97: Strukturausschnitt von $[\text{Hg}(\text{Btz})\text{Cl}_2]$ mit eingezeichneter Elementarzelle.

In Tabelle 44 sind Einzelheiten zur Strukturbestimmung aufgeführt. Tabelle 45 enthält eine Zusammenstellung von ausgewählten Bindungslängen und -winkeln. Lageparameter und anisotrope Temperaturfaktoren sind im Anhang tabelliert.

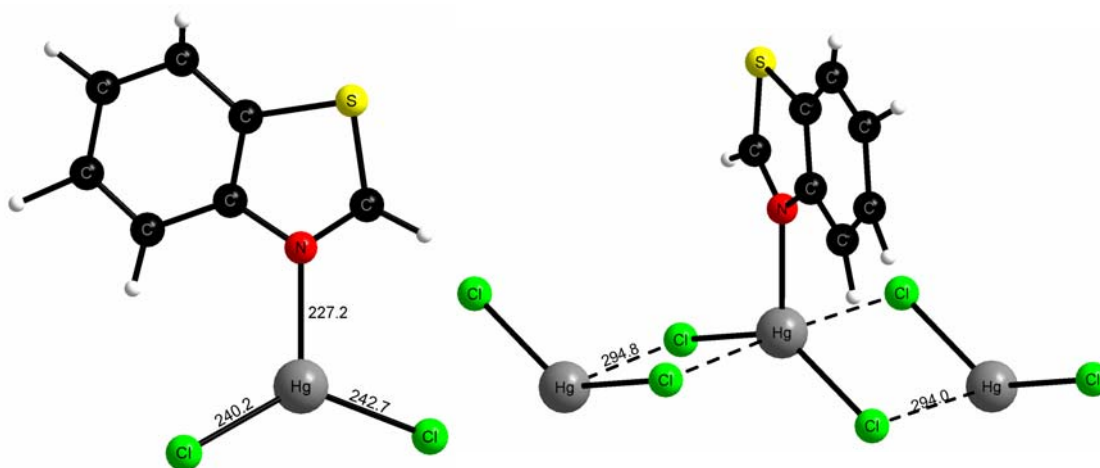


Abbildung 98: Direkte Umgebung, sowie effektive Koordination von Hg^{2+} in $[\text{Hg}(\text{Btz})\text{Cl}_2]$

In $[\text{Hg}(\text{Btz})\text{Cl}_2]$ ist Hg^{2+} trigonal vom Stickstoff-Atom eines Benzothiazol-Moleküls und den beiden terminalen Chlor-Atomen des HgCl_2 umgeben. Dabei liegen die Hg-Cl-

(240,2(2) pm (C11), 242,7(3) pm (C12)) sowie der Hg-N-Abstand (227,2(8) pm) außerhalb der für eine charakteristische Koordination zu erwartenden Werte (die Summen der Kovalenzradien betragen 238 pm (Hg-Cl) bzw. 213 pm (Hg-N)) (vgl. Abbildung 98). Die beiden Chlorid-Ionen schließen mit dem Zentralatom einen Winkel von $133,33(9)^\circ$. Die N-Hg-Cl-Winkel weichen in Folge dessen vom 120° -Winkel entsprechend $119,5(2)^\circ$ (C11) und $107,2(2)^\circ$ ab.

Die effektive Umgebung von Hg^{2+} in $[\text{Hg}(\text{Btz})\text{Cl}_2]$ ist verzerrt trigonal-bipyramidal (vgl. Abbildung 98). Das Stickstoff-Atom und die beiden Chlorid-Ionen besetzen die äquatorialen Positionen des Koordinationspolyeders. In assoziativen Abständen von 294,0(3) pm (C11) und 294,8(3) pm (C12) koordinieren zwei Chlorid-Ionen benachbarter HgCl_2 -Moleküle in den axialen Positionen.

In der Struktur von $[\text{Hg}(\text{Btz})\text{Cl}_2]$ liegen über Chlorid-Ionen zu Polymeren verbrückte Koordinationseinheiten vor. Abbildung 99 zeigt den Verlauf einer solchen Kette entlang [010]. Aus Übersichtsgründen sind die organischen Liganden lediglich durch ihr koordinierendes N(3) repräsentiert.

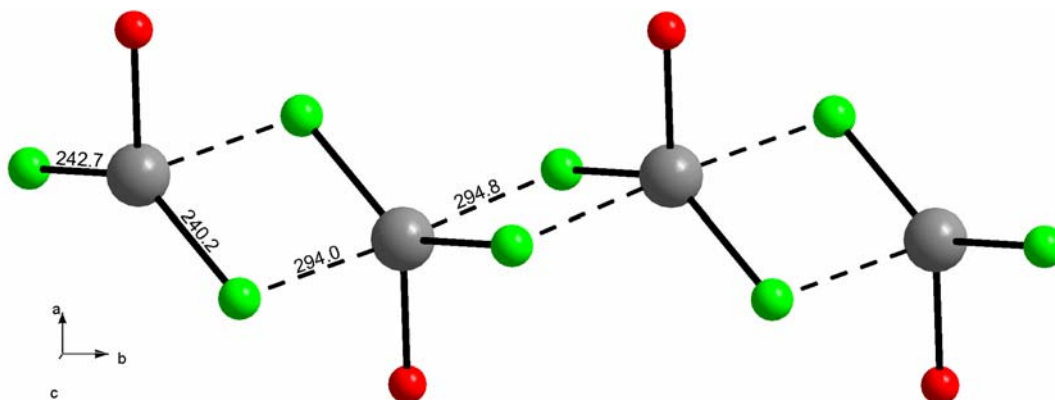


Abbildung 99 Verlauf einer Chlorid-Ionen verbrückten Polymerkette in $[\text{Hg}(\text{Btz})\text{Cl}_2]$.

Die Benzothiazol-Moleküle liegen in der Struktur abwechselnd ober- und unterhalb der Hg-Cl-Ketten. Dabei sind die Liganden fast parallel zur Cl-HgCl-Bindungsachse der HgCl_2 -Einheiten angeordnet. Der Torsionswinkel beträgt hier lediglich 23° . Dadurch, dass in $[\text{Hg}(\text{Btz})\text{Cl}_2]$ lediglich ein organisches Molekül an jedes Metallzentrum bindet, sind die Hg-N-Kontakte um gut 23 pm kürzer als in $[\text{Hg}(\text{Btz})_2\text{Cl}_2]$.

In Richtung [001] sind die Koordinationseinheiten deckungsgleich hintereinander angeordnet. Bereiche von organischen Liganden werden von entlang der b-Achse laufen-

den Hg...Cl-Ketten von einander getrennt, so dass sich die in Abbildung 100 gezeigte Anordnung benachbarter $[\text{Hg}(\text{Btz})\text{Cl}_2]_\infty$ -Polymere ergibt.

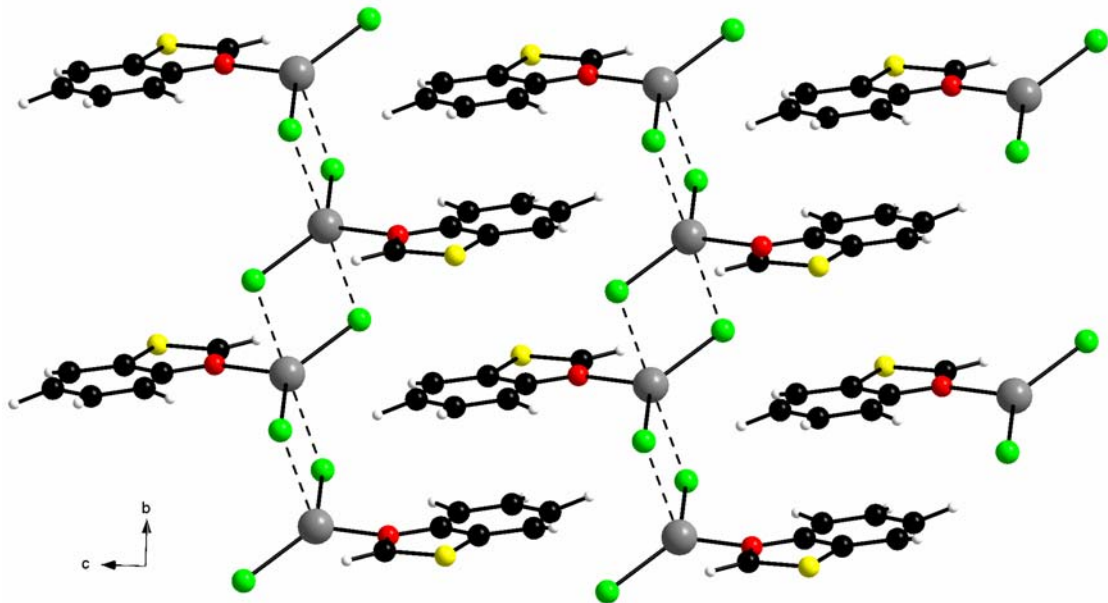


Abbildung 100: Verlauf benachbarter $[\text{Hg}(\text{Btz})\text{Cl}_2]_\infty$ -Polymere mit Blickrichtung entlang $[100]$.

Der Abstand zwischen in Richtung der b-Achse benachbarten Benzothiazol-Molekülen beträgt in etwa 400pm.

Tabelle 44: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von [Hg(Btz)Cl₂]

Gitterkonstanten/pm	a = 725,6(2), b = 747,3(1), c = 964,1(2)
Zellvolumen/pm ³	$\alpha = 89,57(2)^\circ$, $\beta = 69,39(2)^\circ$, $\gamma = 88,44(2)^\circ$ 489,1(2)·10 ⁶
Zahl der Formeleinheiten	2
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$ (Nr. 2)
Messgerät	Stoe IPDS I
Verwendete Strahlung	MoK α , $\lambda = 71,07$ pm
Monochromator	Graphit
Messtemperatur	293 K
Scan-Modus	2°-Schritte, 100 Bilder
Messbereich/grd	6,0° < 2 θ < 56,02°
Indexgrenzen h,k,l	±9, ±9, ±12
Berechnete Dichte	2,761 g/cm ³
F(000)	368
Absorptionskorrektur	Numerisch, X-SHAPE
μ /mm ⁻¹	16,436
Zahl der gemessenen Reflexe	5859
Symmetrieunabhängige Reflexe	2169
R _{int}	0,0678
Strukturbestimmung und -verfeinerung	Programme SHELXS-97 und SHELX-97
Streufaktoren	International Tables, Vol, C
Parameter	130
R ₁	0,0382 für 1666 Fo > 4 σ (Fo) 0,0571 für alle Daten
wR ₂ (alle Daten)	0,1112
Goodness of fit	1,094

Tabelle 45: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und –winkel (°) in [Hg(Btz)Cl₂]

Hg-N3	227,2(8)	N3-Hg-Cl1	119,5(2)
Hg-Cl1	240,2(2)	N3-Hg-Cl2	107,2(2)
Hg-Cl2	242,7(3)	Cl1-Hg-Cl2	133,33(9)
Hg...Cl1	294,0(3)	N3-Hg-Cl1	91,2(2)
Hg...Cl2	294,8(3)	Cl1-Hg-Cl1	87,36(8)
S1-C2	173(1)	Cl2-Hg-Cl1	92,38(8)
S1-C9	175(1)	N3-Hg-Cl2	91,1(2)
N3-C2	128(1)	Cl1-Hg-Cl2	89,88(8)
N3-C4	139(1)	Cl2-Hg-Cl2	88,71(8)
C4-C9	139(1)	Cl1-Hg-Cl2	177,03(7)
C4-C5	141(1)	Hg-Cl1-Hg	92,64(8)
C5-C6	134(1)	Hg-Cl2-Hg	91,29(8)
C6-C7	142(2)	C2-S1-C9	89,3(5)
C7-C8	136(2)	C2-N3-C4	112,9(8)
C8-C9	139(2)	C2-N3-Hg	123,4(7)
		C4-N3-Hg	123,7(6)
		N3-C2-S1	115,1(8)
		N3-C4-C9	113,5(8)
		N3-C4-C5	127,2(8)
		C9-C4-C5	119,2(9)
		C6-C5-C4	118,9(9)
		C5-C6-C7	121,4(9)
		C8-C7-C6	121(1)
		C7-C8-C9	118(1)
		C4-C9-C8	122(1)
		C4-C9-S1	109,1(8)
		C8-C9-S1	129,2(8)

2.3.5 Kristallstruktur von [Hg(1-Mercapto-2-(2-morpholino)-enamin-phenyl)₂]

[Hg(1-Mercapto-2-(2-morpholino)-enamin-phenyl)₂] wurde als Produkt der Umsetzung der beiden flüssigen Liganden Benzothiazol und Morpholin mit Quecksilber(II)-chlorid im Volumenverhältnis 1:1:1 erhalten. Im Verlauf der Umsetzung kommt es zu einem Ringbruch im Thiazol-Ring des Benzothiazol-Moleküls, der eine Enamin-Bildung nach sich zieht. Es entsteht ein 1-Mercapto-2-(2-morpholino)-enamin-phenyl-Molekül, das als organischer Ligand über seine Mercaptogruppe stark an Hg²⁺ koordiniert.

Zur Aufklärung der ablaufenden Vorgänge wurde zunächst einmal die Bildung des 1-Mercapto-2-(2-morpholino)-enamin-phenyl ohne Einwirkung eines Hg(II)-Salzes ausgeschlossen. Hierzu wurden ¹H-NMR-Spektren für die beiden Edukte Morpholin und Benzothiazol aufgenommen und mit einem nach 30 Minuten Reaktionszeit aufgenommenen Spektrum eines Reaktionsgemisches verglichen. Ein weiteres Spektrum wurde nach drei Tagen Reaktionszeit aufgenommen. Abbildung 101 zeigt diese Spektren.

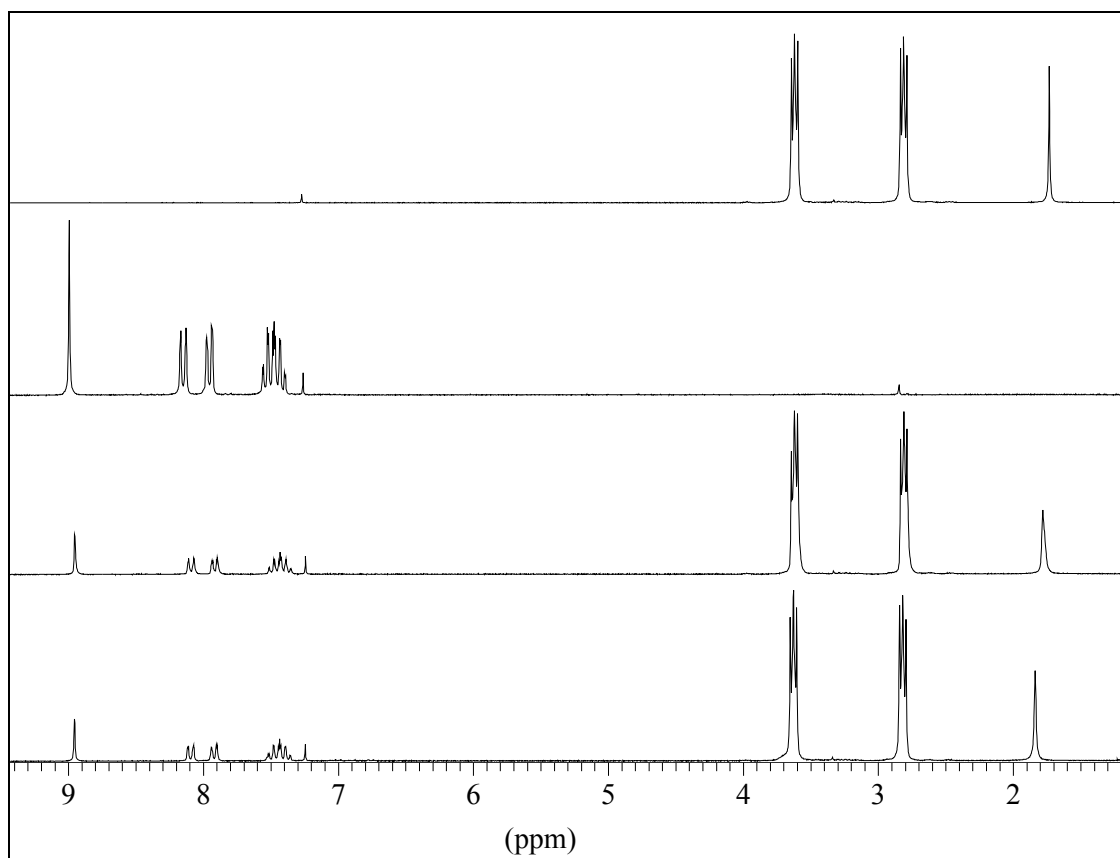
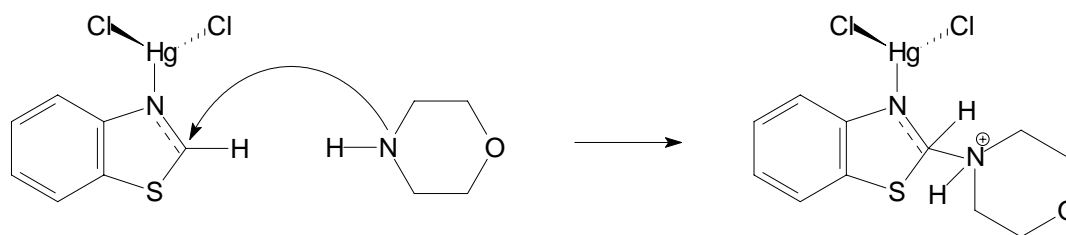


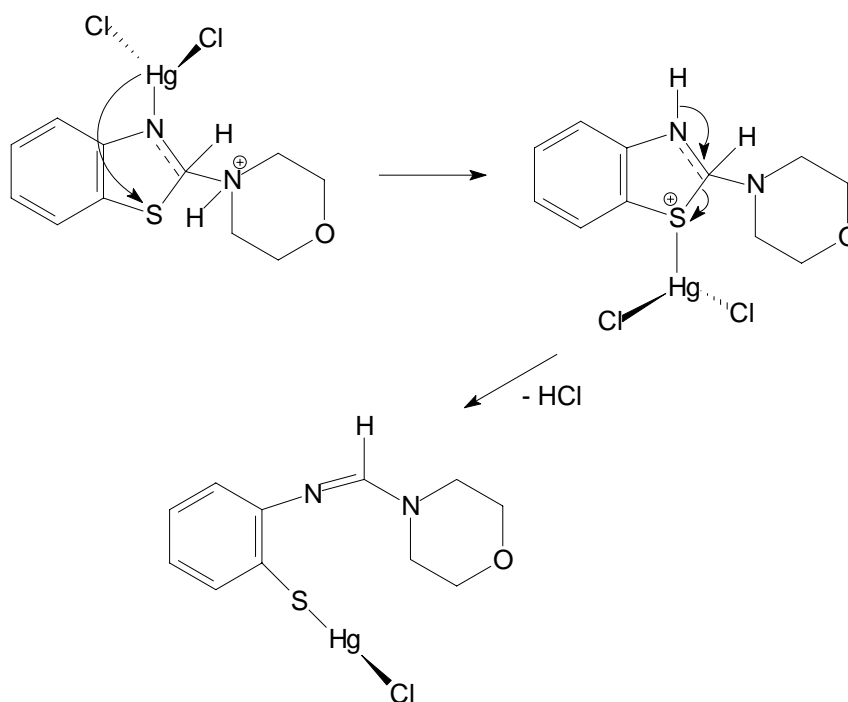
Abbildung 101: ¹H-NMR-Spektren von (von oben noch unten) Morpholin, Benzothiazol und Reaktionsgemischen nach 30 Minuten und 3 Tagen.

Das ^1H -MNR-Spektrum von Morpholin zeigt die für das Molekül charakteristischen zwei Triplets bei etwa 3,65 ppm und 2,8 ppm, sowie ein Singulett bei etwa 1,85 ppm. Auch die für Benzothiazol charakteristischen beiden Dubletts im Bereich von 7,9 und 8,1 ppm, sowie die beiden sich überlagernden Triplets zwischen 7,35 und 7,55 ppm sind, genauso wie das vom H(2) des Benzothiazol herrührende Singulett bei etwa 8,95 ppm im Spektrum des Liganden zu detektieren. Da die ^1H -Singale des Benzothiazols bei tieferem Feld liegen als die des Morpholins, lassen sich die Signale in einem Reaktionsgemisch der beiden organischen Moleküle gut voneinander unterscheiden. So ist auch auf den ersten Blick ersichtlich, dass sich in den Spektren nach 30 Minuten bzw. drei Tagen Reaktionszeit lediglich die Signale der beiden organischen Moleküle wiederfinden. Das Signal für ein olefinisches Proton, wie das in der Enamin-Gruppe des in Anwesenheit des Quecksilbersalzes neu gebildeten Liganden, ist im Bereich zwischen 2 und 5 ppm zu erwarten. Ein derartiges, zusätzliches Signal, das auf eine Enamin-Bildung hindeutet, ist weder im Spektrum nach 30 Minuten noch nach drei Tagen Reaktionszeit zu finden. Diese NMR-Ergebnisse lassen darauf schließen, dass das eingesetzte Quecksilber(II)-chlorid erst die Entstehung des Liganden ermöglicht.

Aus den eigenen Strukturbestimmungen von $[\text{HgCl}_2(\text{Btz})_2]$, $[\text{HgBr}_2(\text{Btz})_2]$ und $[\text{HgCl}_2(\text{Btz})]$ in dieser Arbeit, aber auch aus einer Veröffentlichung von Popović [79] ist bekannt, dass Benzothiazol im Festkörper mit seinem N-Heteroatom an Quecksilberhalogenid koordiniert. Eigene Untersuchungen mit Piperazin, Dithian und 1,2,4-Triazol anstelle von Morpholin in einer vergleichbaren Umsetzung zeigen, dass sich bevorzugt $[\text{HgCl}_2(\text{Btz})_2]$ bzw. $[\text{HgBr}_2(\text{Btz})_2]$ bilden, welche in jedem der Fälle einkristallin erhalten wurden. All dies spricht dafür, dass auch bei der hier betrachteten Reaktion HgCl_2 in einem ersten Schritt an das Stickstoffatom des Benzothiazol koordiniert. In dessen Folge wird C(2) des Benzothiazol-Moleküls elektrophiler, was ihm ermöglicht, an ein Morpholin-Molekül zu addieren.



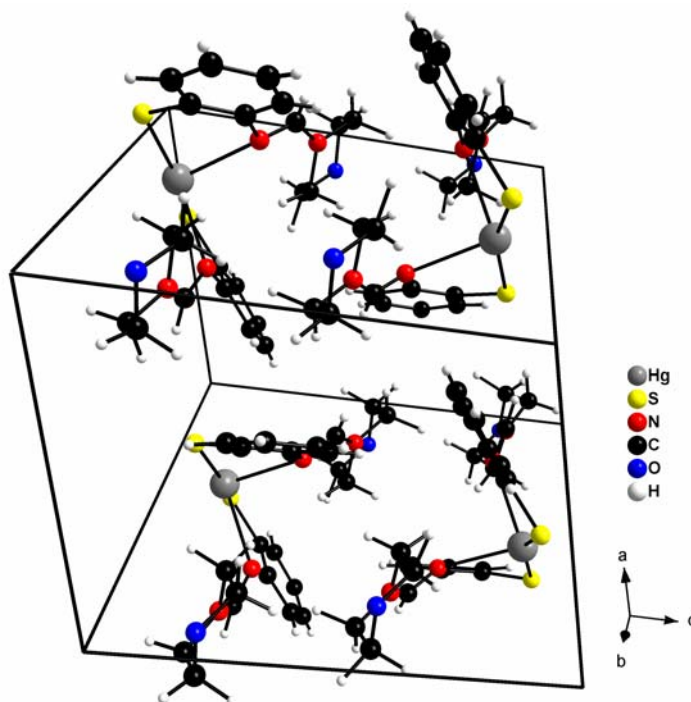
Es ist zu vermuten, dass sich die HgCl_2 -Einheit in einem nächsten Schritt vom N- hin zum S-Heteroatom des Benzothiazols, das bessere Ligandeneigenschaften aufweist, verlagert. Im Zuge dessen käme es dann durch Bindungsumlagerungen zu einem N-aktivierten Bruch der S-C(2)-Bindung und damit zur Ausbildung des Enamins. Da die Hg-S-Bindung im Vergleich zur Hg-Cl-Bindung viel stärker ist, verlässt Cl^- vermutlich als HCl das Molekül.



Es ist zu vermuten, dass dieser, oder ein ähnlicher Mechanismus am gleichen Hg^{2+} ein zweites Mal stattfindet, und so durch Verdrängung des zweiten Cl^- durch ein neu gebildetes 1-Mercapto-2-(2-morpholino)-enamin-phenyl-Molekül eine Verbindung der Zusammensetzung $[\text{Hg}(\text{SC}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O})_2]$ entsteht. Darüber, ob diese beiden Substitutionen zeitgleich ablaufen, kann derzeit nur spekuliert werden. Es wäre auf jeden Fall möglich, da in $[\text{HgCl}_2(\text{Btz})_2]$ zwei Benzothiazol-Moleküle gleichzeitig an Hg^{2+} koordinieren.

[Hg(1-Mercapto-2-(2-morpholino)-enamin-phenyl)₂] kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) mit den Gitterparametern $a = 902,1(2)$ pm, $b = 1175,0(2)$ pm, $c = 1248,9(2)$ pm, $\alpha = 101,81(2)^\circ$, $\beta = 105,41(2)^\circ$, $\gamma = 108,87(2)^\circ$. Die in Abbildung 102 dargestellte Elementarzelle enthält in einem Volumen von $1144,7(4) \cdot 10^6$ pm³ zwei Formeleinheiten.

Abbildung 102: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von [Hg(SC₁₁H₁₃N₂O)₂] mit eingezeichneter Elementarzelle.



Weitere Angaben zur Strukturbestimmung, sowie zu Bindungslängen und Winkeln sind Tabelle 46 und Tabelle 47 zu entnehmen. Lageparameter und anisotrope Temperaturfaktoren sind im Anhang tabelliert.

In [Hg(SC₁₁H₁₃N₂O)₂] ist das Quecksilberatom gestauchtetetraedrisch koordiniert. Es liegt eine „2+2“ Koordination am Metallzentrum vor. Quecksilber bildet erwartungsgemäß zwei kurze Bindungen zu den Schwefel-Atomen zweier 1-Mercapto-2-(2-morpholino)-enamin-phenyl-Liganden. Die Schwefel-Atome S(1B) und S(1A) sind kovalent in Abständen von 235,6(2) pm bzw. 236,9(2) pm an das Zentralteilchen gebunden. Quecksilber schließt mit diesen einen Winkel von 155,16(7)° ein. Dies entspricht einer Abweichung um rund 15° von der für Quecksilber charakteristischen linearen Koordination.

In Abständen von 264,7(5) pm (N8B) und 275,7(6) pm (N8A) vervollständigen die Stickstoff-Atome in Position 8 der beiden organischen Liganden die Koordination um das Quecksilberatom. Diese Bindungen weisen nur noch einen sehr geringen Kovalenzanteil auf. Der Bindungswinkel von 89,7(2)° ist durch die Geometrie des 1-Mercapto-2-(2-morpholino)-enamin-phenyls vorgegeben. In Abbildung 103 ist eine Koordinatoneinheit in $[\text{Hg}(\text{SC}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O})_2]$ dargestellt.

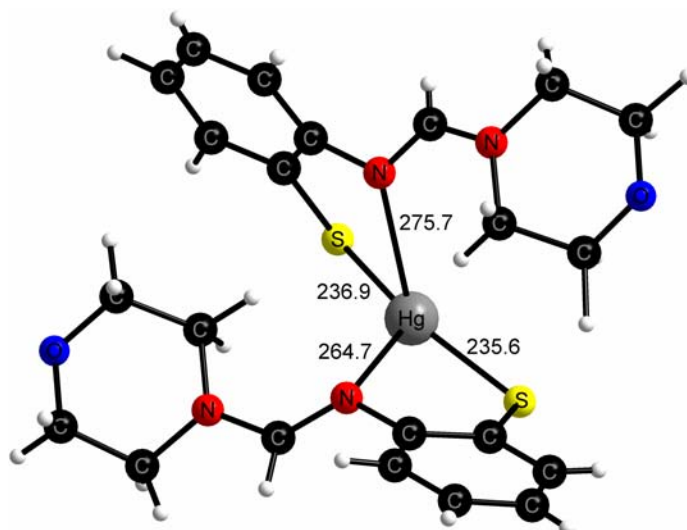


Abbildung 103: Koordination zweier 1-Mercapto-2-(2-morpholino)-enamin-phenyl-Liganden an ein Hg^{2+} -Kation.

Die Koordinationseinheiten sind „schmetterlingartig“ aufgebaut. Ausgehend von einem S-Hg-S-Rückgrat stehen die Benzol-Ringe der beiden organischen Liganden in einem Winkel von fast 90° zueinander. Die aliphatischen Ringe der Liganden sind senkrecht zur S-Hg-S-Achse angeordnet.

Die einzelnen $[\text{Hg}(\text{SC}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O})_2]$ -Einheiten liegen im Kristall immer paarweise vor. Abbildung 104 zeigt eine solche Anordnung, wobei die unterschiedlichen Koordinatoneinheiten farblich voneinander abgesetzt sind. Es treten zwischen ihnen keine kovalenten Bindungen auf. Vielmehr sind Wasserstoffbrücken zwischen den organischen Liganden benachbarter Koordinationseinheiten anzunehmen.

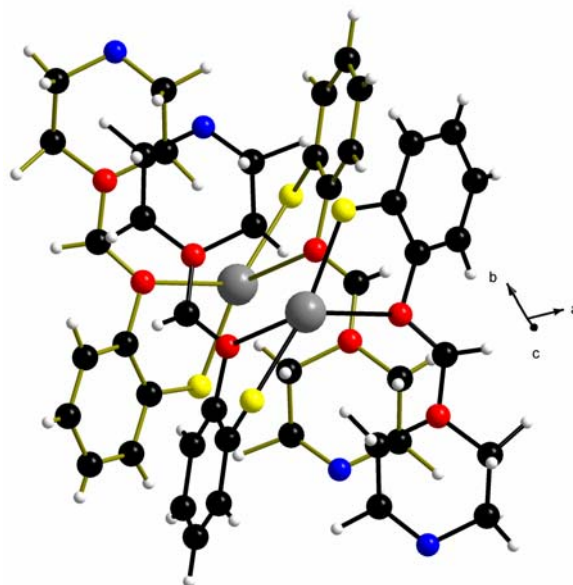


Abbildung 104: Benachbarte Kordinationseinheiten in $[\text{Hg}(\text{SC}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O})_2]$.

Entlang der c-Achse liegt eine Anordnung vor, bei der der eine organische Ligand der einen Einheit in der Lücke zwischen den beiden $\text{SC}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}$ -Molekülen der anderen Einheit liegt. Benachbarte Koordinationseinheiten sind somit um die Breite eines Liganden entlang $[100]$ gegeneinander versetzt.

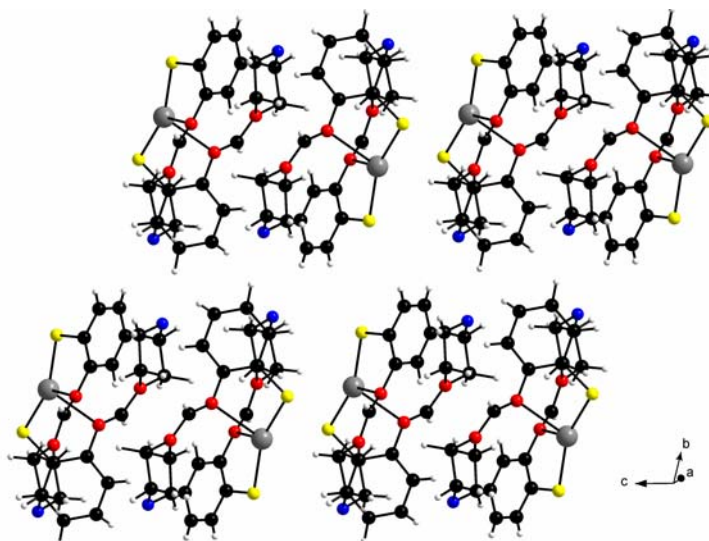


Abbildung 105: Packung der $[\text{Hg}(\text{SC}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O})_2]$ -Einheiten entlang $[100]$.

In der Kristallstruktur sind diese $[\text{Hg}(\text{SC}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O})_2]$ -Paare entlang der a-Achse zu Reihen hintereinander angeordnet. Zwischen benachbarten Strängen bestehen, wie in Abbildung 105 zu sehen, in Richtung $[010]$ und $[001]$ Freiräume von bis zu 300 pm in der Struktur.

Tabelle 46: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von [Hg(SC₁₁H₁₃N₂O)₂]

Gitterkonstanten/pm	a = 902,1(2), b = 1175,0(2), c = 1248,9(2)
	$\alpha = 101,81(2)^\circ$, $\beta = 105,41(2)^\circ$, $\gamma = 108,87(2)^\circ$
Zellvolumen/pm ³	1144,77(4)·10 ⁶
Zahl der Formeleinheiten	2
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$ (Nr. 2)
Messgerät	Stoe IPDS I
Verwendete Strahlung	MoK α , $\lambda = 71,07$ pm
Monochromator	Graphit
Messtemperatur	293K
Scan-Modus	2°-Schritte, 100 Bilder
Messbereich/grd	5,02° < 2 θ < 56,2°
Indexgrenzen h,k,l	± 11 , ± 15 , $-15/+16$
Berechnete Dichte	1,866 g/cm ³
F(000)	628
Absorptionskorrektur	Numerisch, X-SHAPE
μ/mm^{-1}	6,932
Zahl der gemessenen Reflexe	13760
Symmetrieunabhängige Reflexe	5093
R _{int}	0,1026
Strukturbestimmung und -verfeinerung	Programme SHELXS-97 und SHELX-97
Streufaktoren	International Tables, Vol, C
Parameter	385
R ₁	0,0416 für 2946 Fo > 4 σ (Fo) 0,0979 für alle Daten
wR ₂ (alle Daten)	0,0814
Goodness of fit	0,861

Tabelle 47: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und –winkel (°) in [Hg(SC₁₁H₁₃N₂O)₂]

Hg-S1B	235,6(2)	S1B-Hg-S1A	155,16(7)
Hg-S1A	236,9(2)	S1B-Hg-N8B	77,5(1)
Hg-N8B	264,7(5)	S1A-Hg-N8B	124,9(1)
Hg-N8A	275,7(6)	S1B-Hg-N8A	120,6(1)
S1A-C2A	175,1(8)	S1A-Hg-N8A	74,2(1)
S1B-C2B	177,0(8)	N8B-Hg-N8A	89,7(2)
O13A-C14A	140(1)	C2A-S1A-Hg	105,2(2)
O13A-C12A	142,7(9)	C2B-S1B-Hg	104,8(2)
O13B-C14B	143(1)	C14A-O13A-C12A	111,4(6)
O13B-C12B	143(1)	C14B-O13B-C12B	110,2(6)
N8A-C9A	127,8(9)	C9A-N8A-C7A	116,2(6)
N8A-C7A	140,6(8)	C9A-N8A-Hg	127,8(5)
N10A-C9A	133,8(9)	C7A-N8A-Hg	108,2(4)
N10A-C15A	146,5(9)	C9A-N10A-C15A	122,6(6)
N10A-C11A	147,2(9)	C9A-N10A-C11A	124,1(6)
N8B-C9B	131,2(8)	C15A-N10A-C11A	113,1(6)
N8B-C7B	141,7(8)	C9B-N8B-C7B	115,4(6)
N10B-C9B	133,7(8)	C9B-N8B-Hg	125,5(4)
N10B-C15B	144,1(9)	C7B-N8B-Hg	109,2(4)
N10B-C11B	146,0(9)	C9B-N10B-C15B	123,0(6)
C2A-C3A	141(1)	C9B-N10B-C11B	119,7(6)
C2A-C7A	143(1)	C15B-N10B-C11B	115,1(6)
C3A-C4A	138(1)	C3A-C2A-C7A	118,1(7)
C4A-C5A	137(1)	C3A-C2A-S1A	117,7(6)
C5A-C6A	139(1)	C7A-C2A-S1A	124,1(5)
C6A-C7A	138(1)	C4A-C3A-C2A	121,9(9)
C11A-C12A	150(1)	C5A-C4A-C3A	119,4(8)
C14A-C15A	148(1)	C4A-C5A-C6A	120,1(9)
C2B-C3B	138,9(9)	C7A-C6A-C5A	122,2(9)
C2B-C7B	140,9(9)	C6A-C7A-N8A	122,3(7)
C3B-C4B	137(1)	C6A-C7A-C2A	118,3(6)
C4B-C5B	138(1)	N8A-C7A-C2A	119,1(6)
C5B-C6B	136(1)	N8A-C9A-N10A	126,6(7)
C6B-C7B	140(1)	N10A-C11A-C12A	109,2(7)
C11B-C12B	151(1)	O13A-C12A-C11A	109,9(7)
C14B-C15B	150(1)	O13A-C14A-C15A	113,3(8)
		N10A-C15A-C14A	110,3(7)
		C3B-C2B-C7B	118,7(7)
		C3B-C2B-S1B	117,0(6)
		C7B-C2B-S1B	124,2(5)
		C4B-C3B-C2B	122,7(8)
		C3B-C4B-C5B	118,1(8)
		C6B-C5B-C4B	121(1)
		C5B-C6B-C7B	121,6(8)
		C6B-C7B-C2B	117,7(6)
		C6B-C7B-N8B	121,6(6)
		C2B-C7B-N8B	120,7(7)
		N8B-C9B-N10B	125,0(7)
		N10B-C11B-C12B	110,4(7)
		O13B-C12B-C11B	110,5(8)
		O13B-C14B-C15B	111,7(7)
		N10B-C15B-C14B	110,0(6)

3 Diskussion der Koordination von Quecksilber(II)-Salzen

Die vorliegende überwiegend strukturelle Arbeit gibt Zeugnis einer Vielzahl von Bindungsmotiven am Hg^{2+} in Abhängigkeit von den Charakteristika der beteiligten Liganden. Sind die Strukturbeschreibungen in dieser Arbeit entsprechend der an der Koordination beteiligten organischen Heterozyklen sortiert, so soll nun abschließend eine Betrachtung in Bezug auf die eingesetzten Hg(II) -Salze stattfinden. Eine systematische Darstellung der Strukturchemie ist aufgrund der geringen Stichprobe nicht möglich. Trotzdem können einige Tendenzen herausgestellt werden.

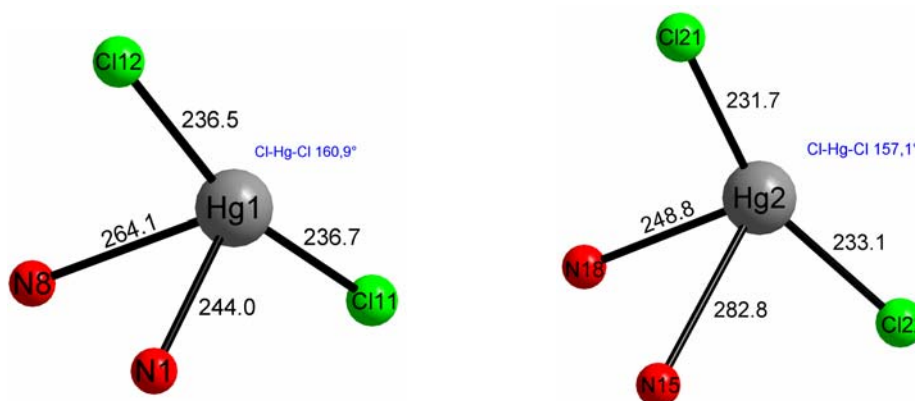
Die Zuordnung, ob ein interatomarer Abstand noch als „Bindung“ zu einem Metallzentrum zu interpretieren ist, ist aufgrund der großen Variationsbreite der Hg-L -Abstände innerhalb einer Verbindung, oder in unterschiedlichen Verbindungen mit dem gleichen Liganden, nicht immer einfach. Aus diesem Grund wurde in dieser Arbeit als Grundlage für die Beschreibung der Koordination an Hg^{2+} das von GRDENIĆ [23] vorgeschlagene System verwendet, in dem zwischen einer „charakteristischen“ und einer „effektiven“ Koordination unterschieden wird. Die „effektive“ Koordination ist hier jedoch nicht im Sinne der „Effective Coordination Number“ zu verstehen. Ausschlusskriterium für die „effektive“ Koordination nach Grdenić ist die Summe der van der Waals-Radien der an der Bindung beteiligten Atome.

3.1 Koordinationsverbindungen mit HgCl_2

In Abwesenheit weiterer σ -Donorliganden liegt HgCl_2 als lineares Molekül vor (vgl. Allgem. Teil Kapitel 5.2.1), in dem die beiden Chlorid-Ionen bei Raumtemperatur in einem durchschnittlichen Abstand von 229 pm an Hg^{2+} gebunden sind. Unter vergleichbaren Bedingungen ist die Kolinearität zweier kovalent an Hg^{2+} gebundener Liganden das bevorzugte Koordinationsmotiv in der Quecksilberchemie. Somit liegt das Hauptaugenmerk bei der Behandlung von Hg-Cl -Verbindungen auf dem digonalen Einfluss auf die Stereochemie von Hg^{2+} . Wenn auch die Koordinationszahl 2 im Falle von Hg(II) eine besondere Rolle spielt, so sollten andere „Stereochemien“ nicht außer Acht gelassen werden.

Unter dem Einfluss von Donorliganden in der Koordinationssphäre des Quecksilbers kommt es in Abhängigkeit von der Donorstärke des organischen Liganden zu Veränderungen des Koordinationspolyeders.

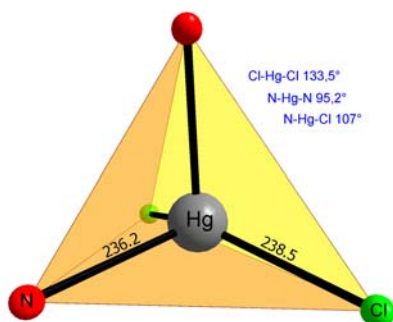
Der Einfluss der Basizität der Liganden auf die Stärke der Bindung an Hg^{2+} wird in der Verbindung $[(\text{HgCl}_2)_2(\text{Ddcp})](\text{CH}_3\text{CN})$ deutlich. Es liegen hier zwei kristallographisch unabhängige Quecksilber-Atome vor, deren effektive Koordinationszahl 4 ist. Die stärksten Elektronendonatoren sind in diesem Fall je zwei Chlorid-Ionen, die deshalb



auch kovalent an Hg^{2+} binden. Die beiden Stickstoff-Atome in der Koordinationssphäre des Quecksilbers weisen bezüglich ihrer Abstände zum Zentralatom, 20 pm an Hg(1) und sogar 34 pm an Hg(2), untereinander starke Unterschiede auf.

Dies ist auf die sehr unterschiedliche σ -Donorstärke der in einem Ddcp-Molekül nebeneinander vorliegenden Stickstoff-Atome zurückzuführen. Ddcp ist aus einem Chinoxalin-Grundgerüst aufgebaut, an das zwei Pyridin-Ringe gebunden sind. Pyridin weist einen mit 5,2 um ein Vielfaches höheren pK_S -Wert als Chinoxalin ($\text{pK}_\text{S} = 0,56$) auf. Der stärker basische Pyridyl-Stickstoff ist damit ein besserer Donorligand als der Chinoxalin-Stickstoff, was in den Abständen zu Hg^{2+} deutlich wird. Dass die Pyridyl-Stickstoff-Atome nicht wie Pyridin in $[\text{Hg}(\text{Pyridin})_2\text{Cl}_2]$ [6] in einem Abstand von 228 pm an Quecksilber binden, macht den zusätzlichen Einfluss sterischer Effekte bei voluminösen Liganden deutlich. Es lässt sich ein Zusammenhang zwischen der Basizität eines Liganden und der Stärke seiner Bindung an Hg^{2+} feststellen. Der Einfluss weiterer Liganden geht mit der Abkehr von der Kolinearität der beiden starken Hg-Cl Bindungen einher, wie die gestauchten Bindungswinkel (Hg(1): $160,9^\circ$ / Hg(2): $157,1^\circ$) verdeutlichen. Desweiteren verlieren die Hg-Cl-Bindungen etwas an Stärke. Sie sind in der Verbindung gut 3-7 pm aufgeweitet.

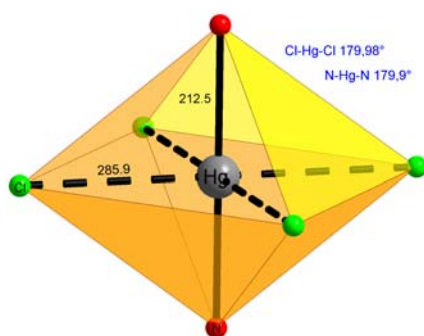
Je stärker der Einfluss weiterer Donorliganden im Umkreis des HgCl_2 ist, umso weiter schreiten die Stauchung des Winkels und die Aufweitung der Hg-Cl-Bindungslänge voran. Im Falle der Verbindung $[\text{HgCl}_2(\text{Btz})_2]$ ist Hg^{2+} beinahe äquidistant von zwei Stickstoff- und den beiden Chlor-Atomen umgeben.



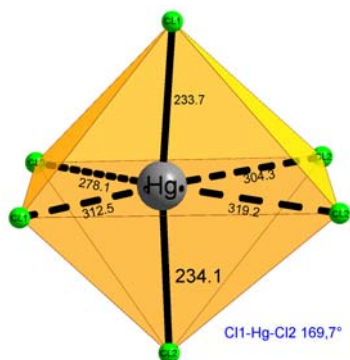
In einem solchen Fall ist eine tetraedrische Anordnung der Liganden bevorzugt. Da nicht vier gleiche Atome an das Metallzentrum binden, ist das Koordinationspolyeder verzerrt. Die beiden gegenüber dem linearen Molekül um 10 pm aufgeweiteten Hg-Cl-Bindungen liegen noch im Bereich einer kovalenten Bindung in tetraedrischer „Geometrie“, während die Hg-N-Bindungen gut

13 pm oberhalb der Summe der Kovalenzradien für tetraedrisch koordiniertes Hg^{2+} rangieren. Dies wird auch bei den Bindungswinkeln deutlich. Für die beiden stärker gebundenen Chlorid-Ionen ist er gegenüber dem Tetraederwinkel aufgeweitet, während der N-Hg-N-Winkel gestaucht ist. Alle N-Hg-Cl-Winkel sind mit 107° optimale Tetraederwinkel.

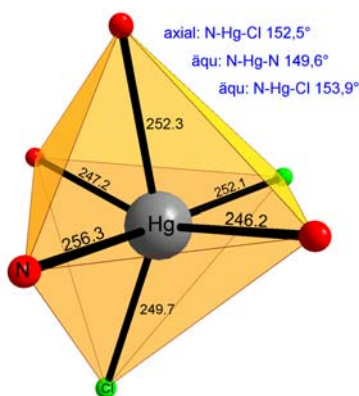
Bei der effektiven Koordinationszahl 6 ist Hg^{2+} oktaedrisch von Liganden umgeben. Häufig liegt eine „2+4“ Koordination in Form eines gestauchten Oktaeders vor, bei der die Atome in den axialen Positionen näher an das Metallzentrum gebunden sind.



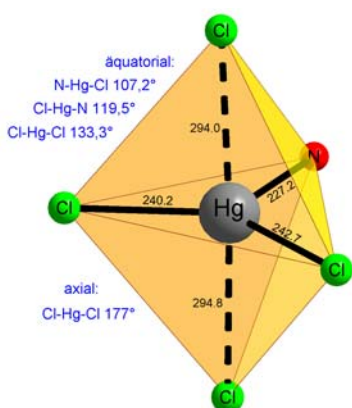
Das Quecksilber-Atom im $[\text{Hg}(\text{Pz})_2]^{2+}$ -Kation in $[\text{Hg}(\text{Pz})_2](\text{HgCl}_3)$ ist derart koordiniert. Hier dominiert zunächst auch die für Quecksilber typische kovalente, kolineare Koordination. Die charakteristische Koordinationszahl für dieses Hg^{2+} ist 2. Neben den Pyrazol-Molekülen sind jedoch vier Chlor-Atome äquidistant assoziiert, wobei diese äquatorialen Liganden des Koordinationspolyeders keinen Einfluss auf das $[\text{Hg}(\text{Pz})_2]^{2+}$ -Kation haben.



Das Quecksilber-Atom im HgCl_3^- -Anion dieser Struktur hat ebenfalls eine oktaedrische Umgebung. In diesem Fall ist das Koordinationspolyeder jedoch nicht nur gestaucht, sondern auch noch leicht verzerrt. Die Stauchung des Winkels der beiden kollinearen Hg-Cl-Einheiten um 10° , sowie die geringfügige Aufweitung der interatomaren Abstände um 5 pm geschieht unter dem Einfluss eines der äquatorialen Chlor-Atome. Liegen drei dieser Liganden in Abständen zwischen 304 pm und 319 pm innerhalb der Summe der van der Waals-Radien, so hat ihre Wechselwirkung mit dem Metall-Ion keinerlei Auswirkung auf die kovalente Cl-Hg-Cl-Einheit. Einfluss nimmt hier das in 278,1 pm koordinierte Chlorid-Ion. Diese Wechselwirkung erlaubt die Formulierung eines HgCl_3^- -Anions. Die Koordination an diesem Hg^{2+} lässt sich somit am besten als „2+1+3“ oder „(2+1)+3“ beschreiben.

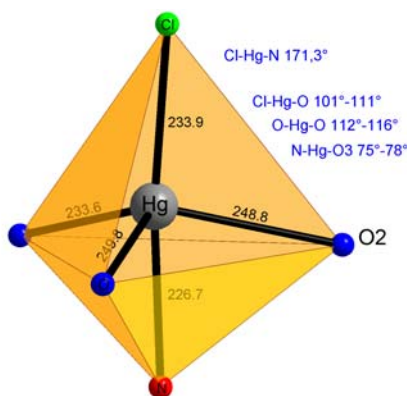


Im Falle des $[\text{HgCl}_2(\text{Phen})]$ zeigen alle sechs Atome in der Koordinationssphäre des Metall-Ions in etwa die gleiche Affinität. Aus diesem Grund ist der Koordinationspolyeder stark verzerrt. Hinzu kommt, dass je zwei der N-Donoratome durch ein gemeinsames Kohlenstoff-Gerüst in ihrer Ausrichtung um Hg^{2+} eingeschränkt sind. Der Kovalenzanteil jedes einzelnen Donoratoms ist gegenüber der tetraedrischen Koordination noch weiter reduziert.



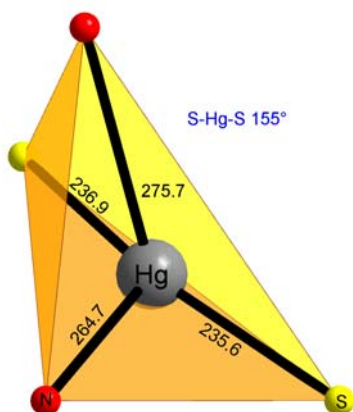
Sind auch einige wenige Verbindungen mit einzähligen Liganden bekannt, so sind es doch hauptsächlich mehrzählige Liganden, die eine Koordinationszahl 5 am Metallzentrum bedienen. Für beide Fälle findet sich in dieser Arbeit ein Beispiel. In $[\text{Hg}(\text{Btz})\text{Cl}_2]$ ist Hg^{2+} trigonal-planar von drei nächsten Bindungspartnern umgeben. Dabei sind die Bindungslängen jeweils geringfügig größer als die Summe der Kovalenzradien. Damit liegt in der

Verbindung eine charakteristische Koordinationszahl 0 vor. Effektiv ist das Metallzentrum jedoch trigonal-bipyramidal umgeben. Zwei Chlorid-Ionen benachbarter Koordinationseinheiten fungieren als axiale Liganden. Das Koordinationspolyeder ist entlang der axialen Achse stark gestreckt.



Eine 5fache Koordination am Metallzentrum unter Mitwirkung eines mehrzähligen Liganden liegt in der Verbindung $[\text{HgCl}(\text{TeaH}_2)]$ vor. Wie schon in der Strukturbeschreibung bemerkt, ist die Koordinationsgeometrie durch den organischen Liganden vorgegeben. Der Tripod-Ligand induziert ein verzerrt trigonal-bipyramidales Koordinationspolyeder. Dabei sind die axialen Liganden kovalent und fast linear an Hg^{2+} gebunden.

Die drei äquatorialen Hg-O-Kontakte liegen gut 12-28 pm oberhalb der Summe der Kovalenzradien, so dass eine „2+3“ Koordination an Hg^{2+} vorliegt. Bemerkenswert ist in dieser Verbindung, dass hier keine kovalent an das Quecksilber gebundenes HgCl_2 vorliegt. Der Amin-Stickstoff des Triethanolamins ist ein derart starker Donor, dass er eines der beiden Chlorid-Ionen aus der Koordinationssphäre verdrängt.



Die Verdrängung der Chlorid-Ionen durch einen stärker basischen Donorliganden findet in $[\text{Hg}(\text{SC}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O})_2]$ ihre Vollendung.

Es liegt eine effektive „2+2“ Koordination vor. Die kurzen Hg-S-Bindungen liegen ihrer Länge nach unterhalb der Summe der Kovalenzradien für linear koordiniertes Quecksilber. Der S-Hg-S-Winkel weicht jedoch, unter dem Einfluss zweier Stickstoff-Atome der Liganden um 15° von der Linearität ab. Das Koordinationspolyeder in dieser Verbindung lässt sich am ehesten als stark verzerrt trigonal-pyramidal beschreiben.

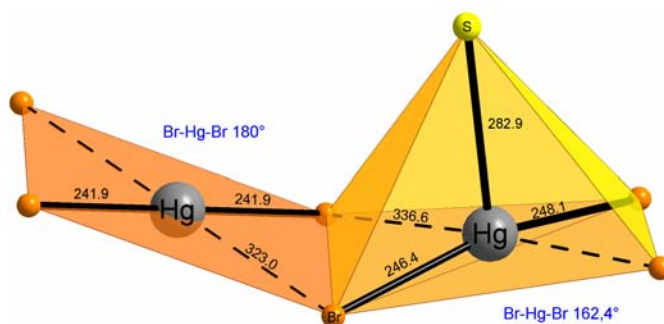
Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass HgCl_2 in seinen Verbindungen der allgemeinen Tendenz einer häufig vorherrschenden linearen Koordination zweier kovalent gebundener Liganden an Hg^{2+} folgt. Die Interaktion mit organischen Donorliganden

geht einher mit der Abkehr von der Kolinearität der beiden starken Bindungen. Es findet ein Übergang zu einer tetraedrischen Koordination statt, die zumeist verzerrt ist, da immer noch zwei der beteiligten Atome kovalenter gebunden sind. Befinden sich weitere Donoratome innerhalb der Summe der van der Waals-Radien des Metallzentrums, so sind diese bei einer Koordinationszahl 6 oktaedrisch umgeben. Diese Oktaeder ist dann zumeist im Sinne einer „2+4“ Koordination gestaucht, wobei wieder eine stärker kovalente, lineare Anordnung an Hg^{2+} vorliegt. Bei schwachen Donoratomen sind die axialen Gruppen hier die Chlor-Atome des Akzeptormoleküls. In Gegenwart sehr effektiver Donoratome können diese auch die am stärksten gebundenen Atome sein. Generell lassen sich die Chlorid-Ionen von stärker basischen Liganden sogar ganz aus der Koordinationssphäre des Quecksilbers verdrängen. Die in dieser Arbeit gefundenen Koordinationsschemata stimmen gut mit den von DEAN [2] gemachten Aussagen über die Koordinationsschemata von Quecksilberhalogeniden überein.

3.2 Koordinationsverbindungen mit HgBr_2

Das Verhalten von HgBr_2 gegenüber weiteren σ -Donoratomen ist vergleichbar dem von HgCl_2 . Auch wenn Hg^{2+} effektiv oktaedrisch umgeben ist, liegen ohne weiteren Einfluss lineare Koordinationseinheiten vor.

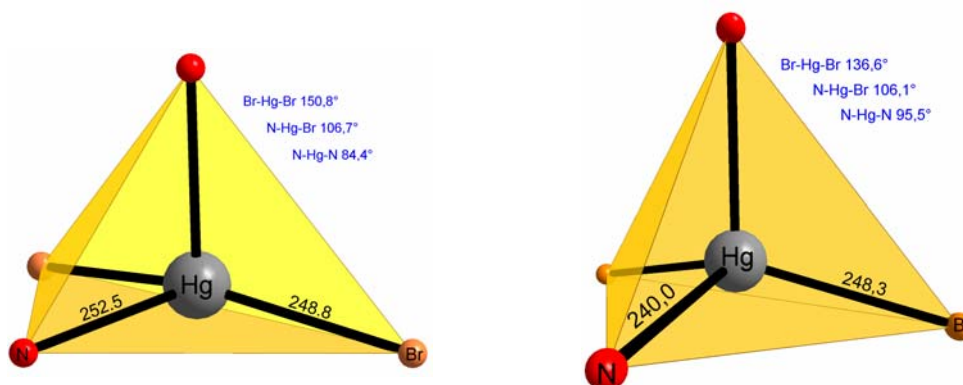
Beiden Quecksilber-Atomen in $[\text{HgBr}_2(\text{Ptz})]_2 \cdot \text{HgBr}_2$ gemein ist die charakteristische Koordinationszahl 2. In ihrer effektiven Koordination unterscheiden sie sich jedoch voneinander.



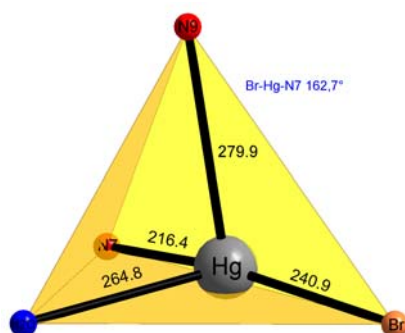
Quadratisch planar ist ein Hg^{2+} von vier Brom-Atomen in einer „2+2“-Anordnung umgeben. Dabei zeigen die in einem Abstand von 323 pm assoziierten Bromid-Ionen keinerlei Einfluss auf das exakt lineare HgBr_2 -Molekül. Die Hg-Br-Bindungslängen sind hier sogar gut 2 pm kürzer als im „freien“ HgBr_2 . Auch das zweite Quecksilber-Atom ist von vier Brom-Atomen in gleicher Weise umgeben. Das Schwefel-Heteroatom eines Phenothiazin-Moleküls vervollständigt das Koordinationspolyeder zu einer

Phenothiazin-Moleküls vervollständigt das Koordinationspolyeder zu einer quadratischen Pyramide. Der Hg-S-Abstand liegt im assoziativen Bereich und zeigt einen geringen Einfluss auf das HgBr₂-Molekül. Die Hg-Br-Bindungslängen sind um 2-4 pm aufgeweitet, der Bindungswinkel um 18° gestaucht. Es liegt eine „(2+1)+2“-Koordination an Hg²⁺ vor.

In [HgBr₂(Ddcp)] und [HgBr₂(Btz)₂] ist das Metall-Ion verzerrt tetraedrisch umgeben.



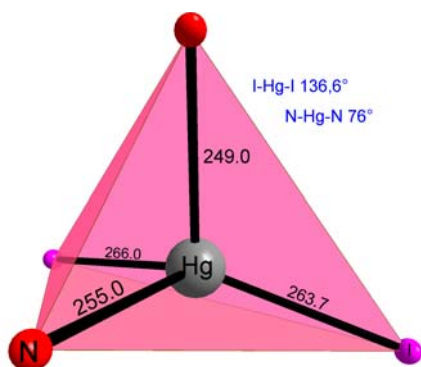
Sind auch die Hg-S-Bindungen in beiden Verbindungen gleich stark aufgeweitet, so lässt sich doch beim Vergleich der Br-Hg-Br- und N-Hg-N-Bindungswinkel ein deutlicher Effekt in Richtung eines ausgerichteten Tetraeders beobachten. Mit zunehmender Donorstärke der Stickstoffatome steigt ihr Einfluss am Hg²⁺ und damit verkürzen sich die Hg-N-Kontakte, und die Bindungswinkel weiten sich auf. HgBr₂ büßt an Kovalenz ein, was mit einer Stauchung des Bindungswinkels einhergeht.



Bei [HgBr(Thp)]·H₂O sind gleich vier verschiedenen starke Donoratome am Aufbau eines verzerrt trigonal-pyramidalen Koordinationspolyeders beteiligt. Auch in dieser Verbindung liegt eine fast lineare Anordnung der kovalent gebundenen Atome Br und N(7) vor. Hg²⁺ liegt nicht im Zentrum des Polyeders, sondern in der Verbindungslinie zwischen diesen beiden Atomen auf einer Kante. Dabei ist die Hg-Br-Bindung sogar 3 pm kürzer als im „freien“ HgBr₂. Hier ist das deprotonierte N(7) des Theophyllin-Moleküls ein so starker Ligand, dass er ein Bromid-Ion als kovalent gebundenes Atom substituieren kann. Ein Wassermolekül und ein N(9) des organischen Liganden komplettieren die „2+2“-Koordination.

3.3 Koordinationverbindungen mit HgI_2

Auch das Koordinationsverhalten der einzigen in dieser Arbeit beschriebenen HgI_2 -Verbindung, $[\text{HgI}_2(\text{Ddcp})]$, ist analog dem der anderen Quecksilberhalogenide. Unter dem Einfluss eines Stickstoff-Donorliganden scheint ein Übergang von der bei Raumtemperatur stabilen roten Modifikation mit ihren HgI_4 -Tetraedern in Richtung einer linearen Anordnung wie in der gelben Hochtemperaturphase stattzufinden. Dies erscheint auch sinnvoll, da die Iod-Atome in den HgI_2 -Einheiten (~ 262 pm) viel stärker kovalent



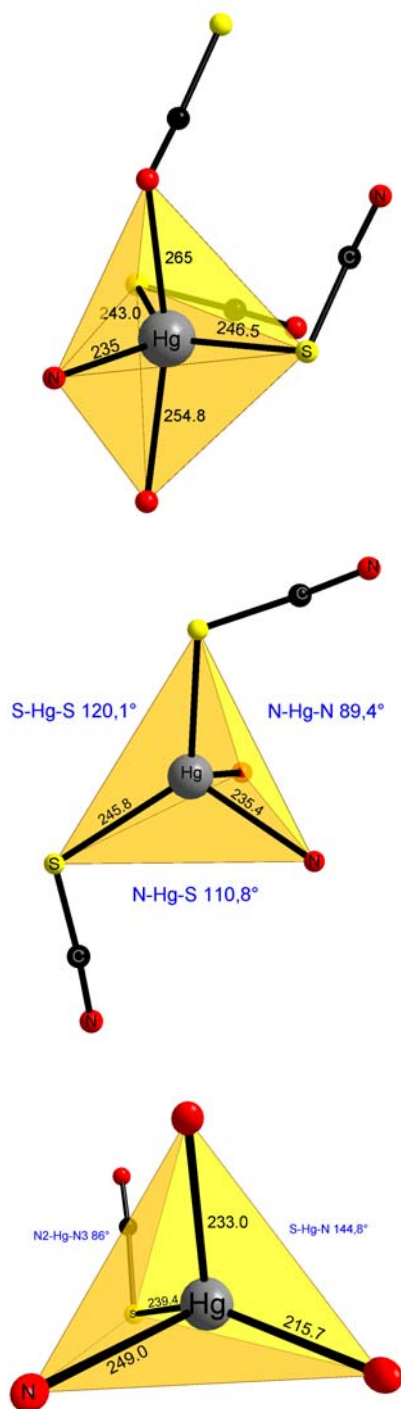
gebunden sind als in einem Tetraeder (278,6 pm). Auf diese Weise können sie, wie es in $[\text{HgI}_2(\text{Ddcp})]$ der Fall ist, innerhalb eines verzerrt tetraedrischen Koordinationspolyeders den Part der kovalenten Einheit mit Hg^{2+} einnehmen. Die Bindungslängen sind durch die Anwesenheit der beiden N-Donoratome um 2-4 pm im Vergleich zur gelben Phase aufgeweitet, der I-Hg-I-Winkel um 34° gestaucht. Es liegt die für vier

Atome im Umkreis des Metallzentrums typische „2+2“-Koordination vor.

3.4 Koordinationsverbindungen mit $\text{Hg}(\text{SCN})_2$

Nicht nur die Kristallstruktur von $\text{Hg}(\text{SCN})_2$, sondern auch die Eigenschaftsverwandtschaft lässt vermuten, dass das Verhalten bezüglich der Koordination an Hg^{2+} im Zusammenwirken mit weiteren Donorliganden dem der Quecksilber(II)-halogenide ähnelt. Eine Besonderheit des SCN^- -Anions ist, dass es mit den endständigen Schwefel- und Stickstoff-Atomen zwei potentielle σ -Donoratome enthält. Das stärkere Donorverhalten ist hier dem Schwefel-Atom zuzusprechen, was auch durch die Kristallstrukturen belegt wird.

Weiterhin kann eine SCN^- -Gruppe als Brücke zwischen zwei Hg^{2+} fungieren, wie es in $[\text{Hg}(\text{SCN})_2(\text{Ddcp})_2]$ der Fall ist. Hier koordinieren zwei Thiocyanat-Gruppen kovalent über ihr Schwefel-Atom und, in einem etwa 20 pm größeren Abstand, eine weitere über ihren terminalen Stickstoff. Durch die Anwesenheit zweier weiterer Stickstoff-Atome der organischen Liganden hat Hg^{2+} in dieser Verbindung eine effektive Koordinationszahl von 5.



Die beiden kovalenten Bindungen der Schwefel-Atome zum Zentralatom sind gegenüber den „freien“ $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ 5-9 pm aufgeweitet, der eingeschlossene Winkel auf $129,3^\circ$ gestaucht. Effektiv liegt eine „3+2“ oder „(2+1)+2“-Koordination am Quecksilber vor. Hg^{2+} ist verzerrt trigonal bipyramidal koordiniert, wobei neben den beiden Schwefel-Atomen auch noch das kürzer gebundene der beiden organischen Heteroatome eine äquatoriale Position einnimmt.

In $[\text{Hg}(\text{SCN})_2(\text{Pip})]$ ist Hg^{2+} verzerrt tetraedrisch von zwei Schwefel- und zwei Stickstoff-Atomen umgeben. Die beiden Thiocyanat-Schwefelatome binden in einem etwa 8 pm aufgeweiteten Abstand kovalent an das Metallzentrum. Der S-Hg-S-Winkel ist aufgrund der beiden mit 235,4 pm gebundenen Stickstoff-Atome auf 120° gestaucht. Somit liegt auch in diesem Fall eine „2+2“-Koordination vor.

Der gleiche „2+2“-Koordinationstyp ist ebenfalls in $[\text{Hg}(\text{SCN})(\text{Tz})]$ verwirklicht. Hier ist jedoch das deprotonierte Stickstoff-Atom des Triazols ein derart starker Donor, dass es eine der beiden Thiocyanatgruppen verdrängt. Die Basizität der anderen beiden Stickstoff-Atome im Fünf-Ring ist nicht so stark, so dass sie in größeren Abständen von 233 pm bzw. 249 pm an das Hg^{2+} binden. Der Koordinationspolyeder ist stark verzerrt

da das Metall-Ion aus der Mitte heraus in Richtung der kovalenten Einheit auf eine der Tetraederflächen verschoben ist.

Soweit dies überhaupt anhand von drei Strukturen möglich, lässt sich feststellen, dass das Pseudohalogenid $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ sich dem Koordinationsverhalten nach wie ein Quecksilberhalogenid verhält. Es wurden die für Quecksilberverbindungen typischen verzerr-

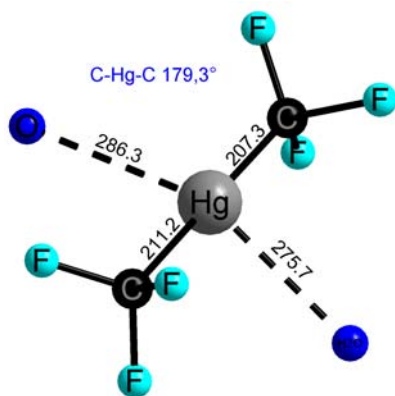
ten Strukturen beobachtet, in denen immer zwei Liganden kovalent an Hg^{2+} gebunden sind. Festzustellen ist aber auch, dass SCN^- eine geringere Donorstärke als die Halogeinde Cl^- , Br^- und I^- besitzt. Dies wird bei der Betrachtung des X-Hg-X-Bindungswinkels in den Komplexverbindungen mit Ddcp deutlich. Er nimmt in Richtung $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^- > \text{SCN}^-$ ab ($\sim 160^\circ$, 151° , 137° , 129°), wobei angenommen wird, dass eine Stauchung dieses Winkels mit einer Abnahme der Kovalenz einhergeht.

3.5 Koordinationsverbindungen mit $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$

Aufgrund vergleichbarer Größe und Elektronegativität besteht eine gewisse Analogie zwischen $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ und HgCl_2 . Trotzdem weisen die beiden Quecksilber(II)-Salze eine stark unterschiedliche Lewis-Acidität auf.

In $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ liegen besonders stabile Quecksilber-Kohlenstoff-Bindungen vor. In der Literatur wird dies mit einer Rückbindung eines gefüllten d-Orbitals des Metalls zu einem nominal unbesetzten antibindenden Orbital der CF_3 -Gruppe erklärt [80].

Die große Kovalenz der $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ -Einheiten führt dazu, dass Hg^{2+} keine bzw. nur eine geringe Tendenz zur Ausbildung weiterer Kontakte zu anderen Bindungspartnern zeigt. Dies wird bei der Betrachtung des Koordinationspolyeder der in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen deutlich. In allen vier Addukten mit Stickstoffdonorliganden unterschiedlicher Donorstärke ist die Abweichung der $\text{F}_3\text{C-Hg-CF}_3$ -Einheiten von der linearen Koordination, wie sie in unkoordiniertem $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ vorliegt, nur gering. In allen beschriebenen Strukturen hat das Metallzentrum die charakteristische Koordination 2.

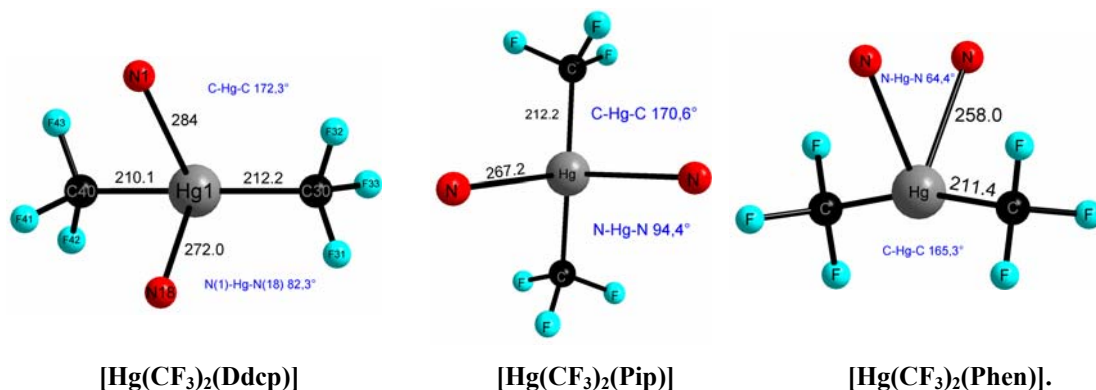


In $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2](\text{Thp})(\text{H}_2\text{O})_2$ liegt zwar eine effektive „2+2“ Koordination vor, das Theophyllin-Molekül tritt jedoch über seine beiden potentiellen Stickstoff-Donoratome gar nicht mit Hg^{2+} in Kontakt. Assoziative Wechselwirkungen bestehen nur zu einem Sauerstoffatom des Liganden und zu einem Wasser-Molekül, wobei die Abstände nahe der Obergrenze der Summe der van der Waals-Radien liegen.

Diese wird zum einen an der mittleren Hg-C-Bindungslänge von 209 pm, die im Bereich eines unkoordinierten $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ -Moleküls bei 173 K vorliegt, sowie am Bin-

dungswinkel von $179,3^\circ$ deutlich. Bis(trifluormethyl)quecksilber(II)-Einheiten liegen in dieser Struktur isoliert vor.

Unter dem Einfluss stärker basischer Stickstoff-Donorliganden wie Ddcp, Piperazin oder Phenanthrolin ist eine, wenn auch geringfügige, Stauchung des $F_3C-Hg-CF_3$ -Winkels zu beobachten. Hier ergänzen zwei Stickstoff-Atome der organischen Liganden die charakteristische, digonale zu einer effektiven „2+2“ Koordination.



Mit der Stauchung des Winkels geht auch eine Aufweitung der Hg-C-Bindungslängen einher. Diese ist auf den ersten Blick nicht ganz eindeutig zu erkennen. Augenscheinlich nimmt die Bindungslänge in $[Hg(CF_3)_2(Phen)]$ im Vergleich zu $[Hg(CF_3)_2(Pip)]$ wieder ab, obwohl die Stickstoffatome in der ersten Verbindung Hg^{2+} um etwa 10 pm näher kommen. Eine Erklärung liefern hier die Temperaturen, bei denen die Datensätze aufgenommen wurde. Wurden die ersten drei Verbindungen bei 173 K gemessen, so betrug die Messtemperatur für $[Hg(CF_3)_2(Phen)]$ 150 K. Geht man von einer Zunahme der Bindungslänge von etwa 0,7 pm pro 10 K Temperaturzunahme aus (berechnet aus der Bindungslangendifferenz von $Hg(CF_3)_2$ bei RT und TT in [81]), so erhält man für den Hg-C-Abstand in $[Hg(CF_3)_2(Phen)]$ bei 173 K einen Wert von ca. 213 pm.

Abbildung 106 zeigt die IR- und Raman-Spektren der drei Verbindung untereinander angeordnet. Die daraus erhaltenen Schwingungsfrequenzen für die $Hg(CF_3)_2$ -Einheiten in $[Hg(CF_3)_2(Thp)(OH_2)] \cdot H_2O$, $[Hg(CF_3)_2(Thp)(OH_2)] \cdot H_2O$ und $[Hg(CF_3)_2(Phen)]$ sind in Tabelle 48 einander gegenüber gestellt. Die oben diskutierte minimale Aufweitung der Hg-C-Bindungslänge und die geringfügige Stauchung des Bindungswinkels werden durch die spektroskopischen Daten gestützt. Sowohl die Hg-C-Valenzschwingung als auch die C-Hg-C-Deformationsschwingung sind zu kleineren Wellenzahlen hin verschoben.

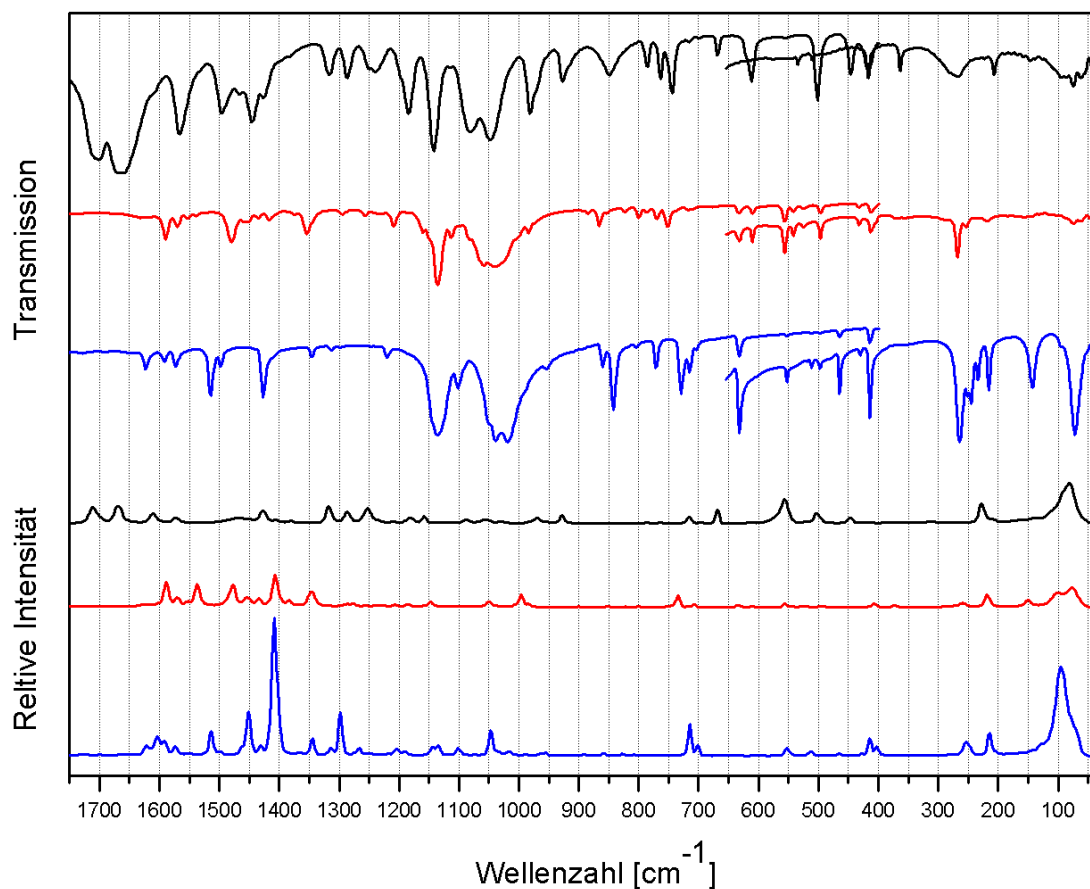


Abbildung 106: FIR-, MIR- und Raman Spektren von $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2(\text{Thp})(\text{OH}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2(\text{Ddcp})]$, $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2(\text{Phen})]$.

Tabelle 48: Gegenüberstellung ausgewählter Schwingungsfrequenzen der $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ -Einheiten in $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2(\text{Thp})(\text{OH}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2(\text{Thp})(\text{OH}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2(\text{Phen})]$.

	$[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2(\text{Thp})(\text{OH}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$	$[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2(\text{Ddcp})]$	$[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2(\text{Phen})]$
$\nu_{\text{as}}(\text{CF}_3)$	1030 / 1055 (Ra) 1048 / 1079 (IR)	1049 / 1051 (Ra) 1039,3 / 1058 (IR)	1017 / 1047 (Ra) 1018 / 1039 (IR)
$\nu_{\text{s}}(\text{CF}_3)$	1158 / 1180 (Ra) 1142 / 1184 (IR)	1147 / 1179 (Ra) 1136 / 1160 (IR)	1134 / 1142 (Ra) 1102 / 1134 (IR)
$\delta_{\text{as}}(\text{CF}_3)$	503 (Ra) 501 (IR)	523 (Ra) 525 (IR)	513 (Ra) 511 (IR)
$\delta_{\text{s}}(\text{CF}_3)$	716 (Ra) 727 (IR)	716 (Ra) 717 (IR)	715 (Ra) 715 (IR)
$\rho(\text{CF}_3)$	208 (Ra) 267 (IR)	218 (Ra) 267 (IR)	215 (Ra) 265 (IR)
$\nu(\text{HgC})$	228 (Ra) 282 (IR)	n.b. (Ra) 269 (IR)	n.b. (Ra) 265 (IR)
$\delta(\text{HgC}_2)$	--- 74,7 (IR)	--- 73 (IR)	--- 71 (IR)

Wie bereits bei den anderen Quecksilber(II)-pseudohalogeniden beobachtet, findet auch im Falle von $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ eine Abkehr von der linearen Anordnung der CF_3 -Gruppen mit

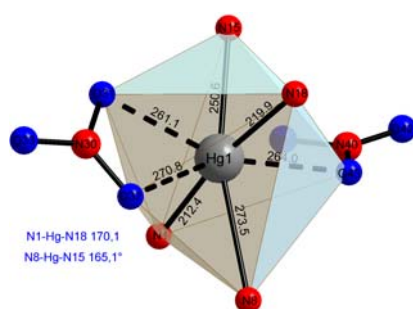
Hg^{2+} , einhergehend mit einer Aufweitung der Bindungslängen statt. Ein eindeutiger Übergang von der linearen zu einer tetraedrischen Koordination konnte mit den in dieser Arbeit verwendeten Donorliganden nicht beobachtet werden. Hier bedarf es stärker basischer Liganden.

Die Darstellung von $[\text{Hg}(1\text{-Mercapto-2-(2-morpholino)-enamin-phenyl})_2]$ war auch durch Einsetzen von $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ möglich. Der neu gebildete Ligand weist dann jedoch eine derart starke Affinität zum Quecksilber auf, dass die extrem stark gebundene CF_3 -Gruppe sogar gänzlich aus der Koordinationssphäre des Metallzentrums verdrängt wird.

3.6 Koordinationsverbindungen mit $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$

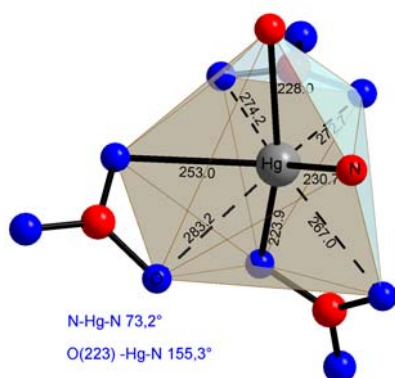
Die beiden „harten“ Anionen Nitrat und Perchlorat koordinieren normalerweise in einem größeren Abstand über ihre Sauerstoff-Atome an Hg^{2+} . Dabei liegen die Abstände der Nitrat-Sauerstoff-Atome zum Quecksilber normalerweise noch im Bereich der Summe der van der Waals-Radien, so dass die Sauerstoff-Atome der Nitratgruppen häufig an der effektiven Koordination an ein Metall-Ion beteiligt sind. Die Perchloratgruppen liegen zumeist auch außerhalb der Koordinationssphäre von Hg^{2+} . Dieses ist dann von Lösungsmittelmolekülen koordiniert, wobei die Sauerstoff-Atome dieser Liganden schwache Donoratome sind, die in Anwesenheit von stärkeren Donoratomen durch diese ersetzt werden.

Dadurch dass in Verbindungen mit $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ die Nitrat-Sauerstoff-Atome zwar an der effektiven Koordination beteiligt sind, jedoch einen gewissen Abstand zum Metallzentrum haben, lassen sich in Komplexverbindungen von Quecksilber(II)-nitrat mit Stickstoffdonorliganden höhere effektive Koordinationszahlen erreichen als in Halogenidkomplexen. Entsprechend unterscheiden sich dann auch die Koordinationspolyeder.



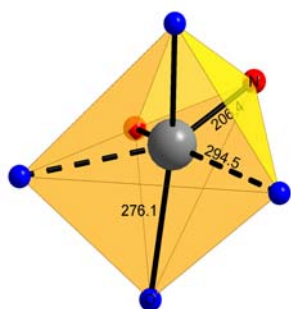
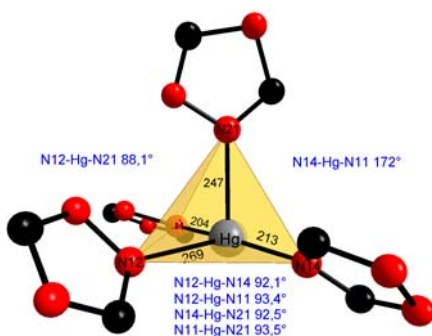
In $[\text{Hg}(\text{Ddcp})(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ sind die vier Stickstoff-Atome von zwei Ddcp-Molekülen verzerrt quadratisch-planar angeordnet. Dabei sind die beiden Pyridyl-Stickstoff-Atome kovalent an das Hg^{2+} gebunden und schließen mit diesem einen Winkel von $170,1^\circ$ ein. Die Chinoxalin-Stick-

stoff-Atome weisen einen größeren Abstand auf, sind aber mit $165,1^\circ$ fast genau so koplanar. In Abständen zwischen 261 und 271 pm stehen drei Nitrat-Sauerstoffe fast senkrecht auf der von den Stickstoff-Atomen aufgespannten Ebene. Die effektive Koordinationszahl ist 7, das Koordinationspolyeder ein verzerrtes überkappedes trigonales Prisma.



onszahl also 0 ist. Diese beiden, sowie die beiden nächst kürzesten Bindungen bilden zusammen eine stark verzerrte Pyramide aus.

Hg^{2+} ist in $[\text{Hg}(\text{Tz})(\text{ClO}_4)](\text{TzH})$ verzerrt trigonal-pyramidal von vier N-Heteroatomen verschiedener Triazol(at)-Moleküle umgeben. Die kürzeste Bindung bildet das deprotonierte Stickstoff-Atom (N(1)) des Triazol(at)-Anions aus.



In $[\text{Hg}(\text{Phen})(\text{NO}_3)_2]$ ist Hg^{2+} sogar achtfach koordiniert. Neben sechs Nitratsauerstoff-Atomen spannen die beiden N-Heteroatome eines Phenanthrolin-Moleküls einen verzerrten Dodekaeder auf. Die kürzesten Bindungen werden hier von einem Stickstoff- und dem Sauerstoff-Atom einer Nitratgruppe ausgebildet, wobei beide Abstände knapp oberhalb der Summe der Kovalenzradien liegen, die charakteristische Koordinati-

Es koordiniert quasi linear mit einem ebenfalls kovalent gebunden Stickstoff-Atom (N(4)) eines anderen Triazolats. Die Einheit N(1)-Hg-N(4) bildet eine Kante des Koordinationspolyeders. Hg^{2+} liegt also auch hier nicht zentral. Die N(2)-Atome eines Triazol- und eines Triazol(at)-Moleküls sind die weiteren Bindungspartner des Metallzentrums in dieser Verbindung.

In $[\text{Hg}(\text{Thia})_2(\text{ClO}_4)_2]$ sind lediglich zwei organische Liganden an der Koordination an Hg^{2+} beteiligt. Für die „schwächer“ koordinierenden Anionen besteht somit die Möglichkeit in die Koordinationssphäre des Metall-Ions „einzudringen“. Das Koordinationspolyeder ist stark

verzerrt oktaedrisch. Dabei nehmen die beiden kürzer gebundenen Sauerstoff-Atome die axialen, die beiden weiteren Perchlorat-Sauerstoff- sowie die beiden Stickstoff-Atome des Thiazol-Liganden die äquatorialen Positionen ein.

Zusammenfassung

Im Zuge dieser Arbeit konnten die Kristallstrukturen von 23 Komplexen unterschiedlicher Quecksilber(II)-Salze mit organischen Heterodonorliganden auf der Grundlage von Einkristalldaten aufgeklärt werden. In Abhängigkeit von der σ -Donorstärke des beteiligten Liganden verändern sich die Koordinationspolyeder an Hg^{2+} , wobei hauptsächlich verzerrte Tetraeder und Oktaeder, aber auch quadratische Pyramiden, trigonale (Bi)pyramiden, Dodekaeder und überkappte trigonale Prismen beobachtet werden.

Die Struktur von $[(\text{HgCl}_2)_2(\text{Ddcp})](\text{CH}_3\text{CN})$ ist charakterisiert durch die Verbrückung von zwei HgCl_2 -Einheiten durch ein Ddcp-Molekül. Die Koordinationseinheiten sind über lange $\text{Hg}\cdots\text{Cl}$ -Kontakte miteinander verbunden.

In $[\text{HgX}_2(\text{Btz})_2]$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) liegen isolierte Einheiten mit einer verzerrt tetraedrischen Anordnung der beiden Halogenid-Ionen und zweier über die Stickstoff-Atome gebundenen Benzothiazol-Moleküle vor. Dem gegenüber handelt es sich bei $[\text{Hg}(\text{Btz})\text{Cl}_2]$ um ein verbrücktes Polymer, das leicht verzerrte trigonal-bipyramidal koordinierte Hg^{2+} enthält.

In $[\text{HgCl}_2(\text{Phen})]$ binden gleichzeitig zwei senkrecht aufeinander stehende Phenanthrolin-Moleküle äquidistant an Quecksilber, was unter Einbeziehung der stark gestauchten HgCl_2 -Gruppe eine oktaedrische Koordination mit sich bringt.

Mit Triethanolamin bildet HgCl_2 eine Verbindung, in der der Ligand als Anion vorliegt. Er bindet kovalent über seine Amin-Gruppe an Hg^{2+} wobei es ein Chlorid-Ion des HgCl_2 aus der Koordinationssphäre „vertreibt“. Die Geometrie des Liganden ergibt durch die Bindung seiner Hydroxy-Sauerstoff-Atome an das Metallzentrum eine trigonal-bipyramidale Koordination in $[\text{HgCl}(\text{TeaH}_2)]$.

In der salzartigen Struktur $[\text{Hg}(\text{PzH})_2](\text{HgCl}_3)_2$ bildet ein linear von zwei neutralen Pyrazol-Molekülen umgebenes Hg^{2+} die kationische Komponente. Seine beiden Chlorid-Ionen binden in etwas größerem Abstand an je ein HgCl_2 -Molekül unter Ausbildung von $[\text{HgCl}_3]^-$ -Anionen.

Das verzerrt tetraedrisch umgebene Quecksilber-Atom in $[\text{HgBr}_2(\text{Ddcp})]$ wird über die Pyridyl-N-Atome benachbarter Ddcp-Moleküle zu Quecksilber-Ddcp-Ketten verbrückt, wobei die Bromid-Ionen senkrecht zum Kettenverlauf ausgerichtet sind.

Eine trigonal-pyramidale Koordination bildet Hg^{2+} in **[HgBr(Thp)](H₂O)** mit einem Bromid-Ion, sowie den unterschiedlich stark gebundenen Stickstoff-Atomen eines Theopyllin-Moleküls und einem Wassermolekül aus.

Die Kristallstruktur von **[HgBr₂(Ptz)]₂(HgBr₂)** ist aus eindimensionalen Ketten von [HgBr₂(Ptz)]₂-Paaren und nicht koordinierenden HgBr₂-Hanteln aufgebaut. Zwischen den senkrecht zur Ebene der HgBr₂-Einheiten ausgerichteten aromatischen Ringsystemen finden π - π -Wechselwirkungen statt.

In **[HgI₂(Ddcp)]** wird ein HgI₂-Molekül durch die beiden Pyridyl-Stickstoff-Atome des Liganden verzerrt tetraedrisch koordiniert.

Die Sauerstoffatome zweier Nitratgruppen sowie ein Pyridyl- und ein Chinoxalin-Stickstoff-Atom zweier Ddcp-Moleküle sind in Form eines überkappten trigonalen Prismas um Hg^{2+} in **[Hg(Ddcp)(NO₃)₂](H₂O)** angeordnet.

Mit einem Phenantrolin-Molekül und drei Nitratgruppen liegt in **[Hg(Phen)(NO₃)₂]** eine verzerrt dodekaedrische Koordination vor, wobei die vier kürzeren Bindungen zweimal N und zweimal O) um Quecksilber eine trigonal pyramidal angeordnet sind.

In der azentrischen Struktur von **[Hg(Tz)(ClO₄)₂](TzH)** liegen zwei Metall-Ionen, verbrückt durch zwei Triazol- und ein Triazol-Molekül als Dimere, mit einem Hg-Hg-Abstand von 400 pm vor. Derartige Dimere sind helikal angeordnet. Im ebenfalls azentrischen **[Hg(Thia)₂(ClO₄)₂]** liegen über die Perchlorat-Gruppen zu Ketten verknüpfte Koordinationseinheiten vor.

Komplexverbindungen, in denen Bis(trifluormethyl)quecksilber(II) mit einem organischen Liganden direkt interagiert, sind nicht sehr viele bekannt. Eine Suche in der Cambridge Structure Database [64] erbrachte zwei „Treffer“, bei denen das Metallatom einer linearen Hg(CF₃)₂-Gruppe in der Mitte eines Kronethers positioniert ist. Zwei weitere Verbindungen mit Stickstoff-Donorliganden sind von NOCKEMANN [6] bekannt. Mit **[Hg(CF₃)₂(Thp)(OH₂)]·H₂O**, **[Hg(CF₃)₂(Ddcp)]**, **[Hg(CF₃)₂(Pip)]** und **[Hg(CF₃)₂(Phen)]** konnten in dieser Reihe vier neue Koordinationsverbindungen mit unterschiedlich starken Stickstoff-Donorliganden einkristallin dargestellt und beschrieben werden. In allen Strukturen liegen lineare Hg(CF₃)₂-Einheiten vor, die in ihrer Morphologie durch die Liganden nur geringfügig beeinflusst sind.

Auch die in der Datenbank stehenden Einkristallstrukturen von Quecksilber(II)-thiocyanat mit organischen Heterodonorliganden lassen sich an einer Hand abzählen. Auch hier konnten weitere Strukturen bestimmt werden.

Die Piperazin-Moleküle in **[Hg(SCN)₂(Pip)]** verbrücken gestauchte Hg(SCN)₂-Moleküle in wellenförmig verlaufenden Ketten.

Hg²⁺ ist in **[Hg(SCN)(Tz)]** von drei Stickstoff-Atomen unterschiedlicher Triazol-, sowie einer Thiocyanat-Gruppe tetraedrisch umgeben. In der Struktur kommen sich zwei über die Hydrazin-Stickstoff-Atome zweier organischer Liganden verbrückte Metallzentren bis auf rund 443 pm nahe.

Eine der beiden Thiocyanat-Gruppen in **[Hg(SCN)₂(Ddcp)]** fungiert als Brückenligand und verbindet zwei verzerrt tetragonal-bipyramidal von zwei SCN⁻ und zwei Heteroatomen des Ddcp zu Dimeren.

Besonders interessant ist auch die Darstellung von **[Hg(SC₁₁H₁₃N₂O)₂]**. Es konnte anhand von NMR-Daten nachgewiesen werden, dass die Bildung des 1-Mercapto-2-(2-morpholino)-enamin-phenyl-Liganden aus je einem Molekül Benzothiazol und Morpholin nur vermittelt durch ein (beliebiges) Quecksilbersalz im Reaktionsansatz stattfindet. Über den Mechanismus dieser Ligandenbildung kann bisher nur gemutmaßt werden. Klarheit besteht hingegen über die Donorstärke des gebildeten Liganden. Sie ist so groß, dass Hg²⁺ selbst bei einem so stark kovalenten Salz wie Hg(CF₃)₂ die Anionen aus seiner Koordinationssphäre freigibt.

Literaturverzeichnis

- [1] D. Breitung, K. Brodersen, *Angew. Chem.*, **1970**, 82, 379.
- [2] P. A. W. Dean, *Prog. Inorg. Chem.*, **1978**, 24, 109.
- [3] z.B.: G. Meyer, M. Nolte, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2003**, 629, 9.
- [4] z.B. B. Lippert, *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, 200-202, 487.
- [5] M. Nolte, *Staatsexamensarbeit*, Universität zu Köln, **2003**.
- [6] P. Nockemann, *Dissertation*, Universität zu Köln, **2002**.
- [7] G. Meyer, P. Nockemann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2003**, 629, 1447.
- [8] K. Brodersen, *Chemie in unserer Zeit*, **1982**, 16, 23.
- [9] C. Priesner, K. Figala, *Alchemie*, **1998**, C. H. Beck, München.
- [10] G. Tölg, I. Lorenz, *Chemie in unserer Zeit*, **1977**, 11, 150; W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie*, **1991**, Teubner.
- [11] A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, **1985**, W. de Gruyter, Berlin.
- [12] J. E. Huheey, E. A. + R. L. Keiter, *Inorganic Chemistry – Principals of Structure and Reactivity*, **1993**, 4th ed., HarperCollins College Publisher.
- [13] P. Pyykkö, *Acc. Chem. Res.*, **1979**, 12, 276.
- [14] P. Pyykkö, *Chem. Rev.*, **1988**, 88, 563.
- [15] P. Pyykkö, *Adv. Quantum Chem.*, **1978**, 11, 353.
- [16] P. A. M. Dirac, *Proc. Roy. Soc. London Ser. A*, **1928**, A117, 610; **1928**, A118, 351.
- [17] K. S. Pitzer, *Acc. Chem. Res.*, **1979**, 12, 271.
- [18] R. P. Neisler, K. S. Pitzer, *J. Phys. Chem.*, **1987**, 91, 1084.
- [19] R. S. Nyholm, *Proc. Chem. Soc.*, **1961**, 273.
- [20] L. E. Orgel, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 4186.
- [21] K. J. Fischer, R. S. Drago, *Inorg. Chem.*, **1975**, 14, 11, 2804.
- [22] J. A. Tossell, D. J. Vaughan, *Inorg. Chem.*, **1981**, 20, 10, 3333.
- [23] D. Grdenić, *Quart. Rev.*, **1965**, 19, 303.
- [24] V. N. Serezhkin, L.B. Serezhkina, A. S. Ulanov, O. A. D'yachenko, *Cryst. Reports*, **2001**, 46, 3, 425.
- [25] M. Kaupp, H. G. von Schnering, *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 2555.
- [26] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 22, 3533.

- [27] E. C. M. Chen, W. E. Wentworth, *J. Chem. Educ.*, **1975**, 52, 8,486.
- [28] St. Ahrland, *Struct. Bonding*, **1963**, 1, 207.
- [29] D. B. McCormick, *Acc. Chem. Res.*, **1970**, 3, 201.
- [30] C. K. Jørgensen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1986**, 540/542, 91.
- [31] D. Grdenić in K. H. Wedepohl (Hrsg.), *Handbook of Geochemistry*, **1969**, 80, Springer Verlag, Berlin.
- [32] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, **1975**, 4th ed., Clarendon Press, Oxford.
- [33] G. Schwarzenbach, M. Schellenberg, *Helv. Chem. Acta*, **1965**, 48, 3, 28.
- [34] V. Subramanian, K. Seff, *Acta Cryst.*, **1980**, B36, 2132.
- [35] H. Braekken, *Z. Krist.*, **1932**, 81, 152.
- [36] V.I. Pakhomov, A.V. Goryunov, I. N. Ivanova-Korfini, A. A. Boguslavskii, *Phase Transitions*, **1992**, 38, 127.
- [37] G. A. Jeffrey, M. Vlasse, *Inorg. Chem.* **1967**, 6, 396.
- [38] M. Hostettler, H. Birkedal, D. Schwarzenbach, *Acta Cryst.*, **2002**, B58, 903.
- [39] A. L. Beauchamp, D. Goutier, *Can. J. Chem.*, **1972**, 50, 977.
- [40] D. J. Brauer, H. Bürger, R. Eujen, *J. Organomet. Chem.*, **1977**, 135, 281.
- [41] B. Matkovic, B. Ribar, B. Prelesnik, R. Herak, *Inorg. Chem.* **1974**, 11,306.
- [42] M. Nolte, G. Meyer, *unveröffentlichte Arbeiten*, Köln, **2004**.
- [43] G. Johansson, M. Sandström, *Acta Chem. Scand.*, **1978**, A32, 2.
- [44] M. Sandström, I. Persson, *Acta Chem. Scand.*, **1978**, A32, 95.
- [45] N. Masciocchi, G. A. Ardizzoia, A. Maspero, G. LaMonica, A. Sironi, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 3657.
- [46] A. L. Beauchamp, B. Saperas, R. Rivest, *Can. J. Chem.*, **1974**, 52, 2923.
- [47] E. Freire, S. Baggio, R. Baggio, L. Suescun, *J. Chem. Cryst.*, **1999**, 29, 7, 825.
- [48] D. Grdenić, B. Kamenar, A. Hergold-Brundić, *Cryst. Struct. Comm.*, **1978**, 7, 245.
- [49] A. D. Redhouse, *J. C. S. Chem. Comm.*, **1972**, 1119.
- [50] E. Gutiérrez-Puebla, A. Vegas, S. García-Blanco, *Acta Cryst.*, **1978**, B34, 3382.
- [51] A. Ruiz-Amil, S. Martínez-Carrera, S. García-Blanco, *Acta Cryst.*, **1978**, B34, 3382.
- [52] G. B. Deacon, C. L. Raston, D. Tunaley, A. H. White, *Aust. J. Chem.*, **1979**, 32, 2195.

-
- [53] E. Gutiérrez-Puebla, A. Vegas, S. García-Blanco, *Cryst. Struct. Comm.*, **1979**, 8, 861.
- [54] X. Zhang, Y. Xie, W. Yu, Q. Zhao, M. Jiang, Y. Tian, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 3734.
- [55] X. Zhang, W. Yu, Y. Xie, Q. Zhao, Y. Tian, *Inorg. Chem. Commun.*, **2003**, 6, 1338.
- [56] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, *A Program for Crystal Structure Solution*, **1997**, Universität Göttingen.
- [57] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, *A Program for Crystal Structure Refinement*, **1997**, Universität Göttingen.
- [58] STOE WinXPow Vers. 1.07, **2000**, STOE & CIE Darmstadt.
- [59] STOE X-SHAPE Vers. 1.01, *Crystal Optimisation for Absorption Correction*, **1996**, STOE & CIE Darmstadt.
- [60] STOE X-RED Vers. 1.07, *Data Reduction for IPDS*, **1996**, STOE & CIE Darmstadt.
- [61] STOE X-STEP32 Vers. 1.06f, **2000**, STOE & CIE Darmstadt.
- [62] L. J. Farrugia, PLATON32, **2000**, University of Glasgow.
- [63] FIND IT Vers. 1.3.1, *ICSD Database Version Dec. 2003*, **2003**, Fachinformationszentrum Karlsruhe.
- [64] CONQUEST Vers. 1.6, *Cambridge Structure Database (CSD)*, **2003**, Cambridge Crystallographic Data Center.
- [65] K. Brandenburg, DIAMOND Vers. 2.1e, *Crystal Structure Visualization*, 2001, Crystal Impact GbR Bonn.
- [66] I. L. Knunyants, Y. F. Komissarov, B. L. Dyatkin, L. T. Lantseva, *Izv. Akad. Nauk., SSSR, Ser. Khim.*, **1973**, 4, 943.
- [67] J. Hulliger, *Angew. Chem.*, **1994**, 106, 151.
- [68] M. A. Larson, J. Garside, *J. Cryst. Growth*, **1986**, 76, 88.
- [69] P. van der Sluis, J. Kroon, *J. Cryst. Growth*, **1989**, 97, 645.
- [70] A. Rabenau, *Angew. Chem.*, **1985**, 97, 1017.
- [71] K. T. Wilke, *Kristallzüchtung*, **1988**, 2. Aufl., Verlag Harri Deutsch, Frankfurt.
- [72] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, **2002**, 3. Aufl., Teubner Verlag, Stuttgart.
- [73] S. Haussühl, *Kristallstrukturbestimmung*, **1979**, Verlag Chemie, Weinheim.

-
- [74] Chatt, Duncanson, Hart, Owston, *Nature*, **1956**, 178,997; **1958**, 181, 43. [75] R. C. Elder, J. Halpern, J. S. Pond, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89:26, 6877.
- [76] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen II (Nebengruppen-elemente)*, **1996**, Georg Thieme Verlag, Stuttgart.
- [77] X. Zhang, Y. Xie, W. Yu, Q. Zhao, M. Jiang, Y. Tian, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 3734.
- [78] X. Zhang, W. Yu, Y. Xie, Q. Zhao, Y. Tian, *Inorg. Chem. Commun.*, **2003**, 6, 1338.
- [79] Z. Popović, D. Mrvoš-Sermek, Z. Soldin, V. Tralić-Kulenović, *Acta Cryst.*, **2001**, C57, 20.
- [80] J. A. Morrison, *Adv. Organomet. Chem.*, **1993**, 35, 211.
- [81] D. Grdenić, B. Kamenar, Z. Dodić, *Bull. Yugoslav. Cryst. Centre, Sect. A*, **1976**, 11,28.

Anhang

1 Lageparameter und anisotrope Temperaturfaktoren

äquivalente Temperaturfaktoren: $U_{eq} = 1/3 [U_{11} (aa^*)^2 + U_{22} (bb^*)^2 + U_{33} (cc^*)^2 + 2U_{23} bcb^*c^* \cos \alpha + 2U_{13} aca^*c^* \cos \beta + 2U_{12} aba^*b^* \cos \gamma]$

anisotrope Temperaturfaktoren: $U_{ij} = \exp [-2\pi^2(h^2a^2U_{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U_{12})]$

Tabelle 49: Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} (10^{-4} pm^2) von [HgBr(Thp)]·H₂O

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Hg	0,5813(2)	0,1436(2)	0,8692(2)	0,0495(5)
Br	0,4111(4)	0,2004(5)	0,9859(5)	0,052(1)
O2	0,143(3)	0,412(3)	0,750(3)	0,052(9)
O6	0,496(3)	0,254(3)	0,602(3)	0,051(9)
O10	0,776(3)	0,091(3)	1,036(3)	0,057(9)
N1	0,068(3)	0,329(4)	0,924(3)	0,040(9)
N3	0,237(3)	0,500(3)	0,927(3)	0,038(9)
N7	0,691(4)	0,050(4)	0,738(4)	0,05(1)
N9	0,684(3)	0,417(3)	0,856(3)	0,04(1)
C1	0,981(3)	0,227(5)	0,847(4)	0,04(1)
C2	0,152(4)	0,416(5)	0,862(4)	0,05(1)
C3	0,327(4)	0,584(4)	0,868(5)	0,07(2)
C4	0,245(5)	0,503(4)	1,059(4)	0,04(1)
C5	0,660(3)	0,080(4)	0,615(3)	0,024(9)
C6	0,572(3)	0,175(4)	0,555(4)	0,04(1)
C8	0,780(4)	0,956(5)	0,758(5)	0,06(2)

Tabelle 50: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} (10^{-4} pm^2) von [HgBr(Thp)]·H₂O

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{13}	U_{23}	U_{12}
Hg	0,0440(9)	0,066(1)	0,0395(9)	-0,003(1)	0,0082(7)	0,008(1)
Br	0,045(3)	0,061(4)	0,052(3)	-0,006(2)	0,017(3)	0,001(2)
O2	0,05(2)	0,06(2)	0,05(2)	0,02(2)	0,03(2)	0,01(2)
O6	0,04(2)	0,06(2)	0,05(2)	0,01(2)	0,03(2)	0,02(2)
O10	0,07(2)	0,06(3)	0,04(2)	0,01(2)	0,01(2)	-0,01(2)
N1	0,06(2)	0,04(3)	0,03(2)	-0,01(2)	0,02(2)	0,00(2)
N3	0,04(2)	0,02(2)	0,06(3)	-0,01(2)	0,02(2)	-0,03(2)
N7	0,08(3)	0,01(2)	0,06(3)	0,00(2)	-0,03(2)	-0,01(2)
N9	0,08(3)	0,03(2)	0,02(2)	0,00(2)	0,01(2)	-0,03(2)
C1	0,02(2)	0,05(3)	0,06(3)	-0,04(2)	0,02(2)	-0,04(2)
C2	0,05(3)	0,07(3)	0,04(3)	0,01(2)	0,04(3)	-0,02(2)
C3	0,07(3)	0,02(2)	0,14(5)	-0,02(3)	0,09(4)	-0,05(2)
C4	0,09(4)	0,00(2)	0,04(3)	-0,02(2)	0,00(3)	0,01(2)
C5	0,02(2)	0,05(3)	0,00(2)	0,01(2)	-0,00(2)	0,02(2)
C6	0,03(2)	0,04(3)	0,05(3)	0,01(2)	0,02(2)	-0,01(2)
C8	0,06(3)	0,05(3)	0,09(4)	-0,01(3)	0,07(3)	0,02(3)

Tabelle 51: Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} (10^{-4} pm²) von $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2(\text{Thp})(\text{OH}_2)](\text{H}_2\text{O})$

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Hg	0,2548(2)	0,33319(8)	0,30120(6)	0,0394(3)
F11	0,752(2)	0,217(1)	0,4192(9)	0,060(3)
F12	0,355(3)	0,149(1)	0,494(1)	0,082(5)
F13	0,518(3)	0,104(1)	0,372(1)	0,087(5)
F21	0,151(4)	0,579(1)	0,194(1)	0,093(5)
F22	0,772(3)	0,485(2)	0,221(2)	0,16(1)
F23	0,058(7)	0,493(2)	0,106(2)	0,18(1)
O2	0,089(3)	0,189(1)	0,200(1)	0,052(4)
O6	0,822(3)	0,140(1)	0,004(1)	0,047(4)
O10	0,737(3)	0,364(1)	0,571(1)	0,045(3)
O20	0,237(3)	0,408(1)	0,457(1)	0,043(3)
N1	0,451(3)	0,162(1)	0,101(1)	0,049(4)
N3	0,236(3)	0,005(2)	0,229(1)	0,038(4)
N7	0,755(3)	0,883(1)	0,119(1)	0,033(3)
N9	0,428(3)	0,816(2)	0,243(1)	0,048(4)
C1	0,452(5)	0,293(2)	0,045(2)	0,057(6)
C2	0,251(4)	0,121(2)	0,177(1)	0,037(4)
C3	0,042(4)	0,952(2)	0,321(2)	0,058(6)
C4	0,411(4)	0,933(2)	0,201(2)	0,039(5)
C5	0,613(4)	0,978(2)	0,124(2)	0,050(6)
C6	0,649(4)	0,096(2)	0,068(2)	0,036(4)
C8	0,643(4)	0,788(3)	0,191(2)	0,068(8)
C10	0,475(4)	0,189(2)	0,404(2)	0,053(6)
C20	0,041(6)	0,476(3)	0,201(2)	0,076(9)

Tabelle 52: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} (10^{-4} pm²) von $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2(\text{Thp})(\text{OH}_2)](\text{H}_2\text{O})$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{13}	U_{23}	U_{12}
Hg	0,0369(4)	0,0383(5)	0,0464(5)	-0,0198(3)	-0,0012(3)	-0,0069(3)
F11	0,053(7)	0,061(8)	0,058(7)	-0,014(7)	-0,019(6)	-0,009(6)
F12	0,076(9)	0,08(1)	0,055(8)	0,008(8)	0,013(7)	0,015(8)
F13	0,09(1)	0,07(1)	0,12(1)	-0,06(1)	-0,040(9)	0,032(8)
F21	0,11(2)	0,036(8)	0,11(1)	-0,003(8)	-0,003(9)	-0,008(8)
F22	0,022(7)	0,09(1)	0,24(2)	0,06(1)	-0,01(1)	-0,007(7)
F23	0,36(4)	0,09(2)	0,09(1)	-0,04(1)	-0,09(2)	0,09(2)
O2	0,040(8)	0,07(1)	0,044(8)	-0,018(8)	-0,006(6)	-0,012(8)
O6	0,031(7)	0,06(1)	0,059(9)	-0,028(8)	0,005(6)	-0,020(7)
O10	0,050(8)	0,031(8)	0,053(8)	-0,016(6)	0,009(6)	-0,013(6)
O20	0,050(8)	0,033(8)	0,051(8)	-0,021(7)	-0,002(6)	-0,006(6)
N1	0,046(9)	0,04(1)	0,07(1)	-0,04(1)	-0,003(8)	-0,007(8)
N3	0,027(7)	0,05(1)	0,040(9)	-0,019(8)	-0,002(6)	0,009(7)
N7	0,034(8)	0,019(8)	0,042(9)	-0,008(7)	0,001(6)	-0,011(7)
N9	0,05(1)	0,04(1)	0,04(1)	-0,007(8)	-0,008(8)	-0,013(8)
C1	0,07(1)	0,03(1)	0,08(2)	-0,03(1)	-0,00(1)	0,00(1)
C2	0,020(9)	0,05(1)	0,04(1)	-0,02(1)	-0,005(8)	0,008(9)
C3	0,04(1)	0,08(2)	0,06(1)	-0,04(1)	0,03(1)	-0,02(1)
C4	0,032(9)	0,02(1)	0,07(1)	-0,03(1)	-0,007(9)	0,001(8)
C5	0,03(1)	0,07(2)	0,06(1)	-0,03(1)	-0,012(9)	-0,01(1)
C6	0,04(1)	0,03(1)	0,04(1)	-0,023(9)	-0,009(9)	0,007(9)
C8	0,03(1)	0,13(2)	0,07(2)	-0,07(2)	0,01(1)	-0,02(1)
C10	0,04(1)	0,06(2)	0,07(2)	-0,03(1)	-0,01(1)	-0,01(1)
C20	0,08(2)	0,09(2)	0,05(2)	-0,02(2)	-0,00(1)	-0,03(2)

Tabelle 53: Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} (10^{-4} pm²) von [Hg(SCN)₂(PipH₂)]

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Hg1	0,2500	0,2500	0,85006(2)	0,0331(1)
S2	0,0709(2)	0,0709(2)	0,7688(1)	0,0714(9)
N2	0,3892(5)	0,1108(5)	0,9609(4)	0,031(1)
H2	0,35(1)	0,15(1)	0,992(8)	0,10(4)
N1	0,9036(6)	0,9036(6)	0,9003(5)	0,053(2)
C2	0,5617(6)	0,1426(6)	0,9611(4)	0,035(1)
H1A	0,574(6)	0,265(7)	0,963(3)	0,04(1)
H1B	0,603(7)	0,109(7)	0,904(3)	0,03(1)
C1	0,9739(7)	0,9739(7)	0,8485(5)	0,038(2)

Tabelle 54: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} (10^{-4} pm²) von [Hg(SCN)₂(PipH₂)]

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{13}	U_{23}	U_{12}
Hg1	0,0328(2)	0,0328(2)	0,0338(2)	0,000	0,000	-0,0024(3)
S2	0,091(1)	0,091(1)	0,0318(9)	-0,0039(6)	-0,0039(6)	-0,054(2)
N1	0,054(3)	0,054(3)	0,053(4)	0,007(2)	0,007(2)	-0,013(4)
N2	0,029(2)	0,029(2)	0,034(3)	-0,004(2)	0,0038(17)	0,003(2)
C1	0,037(2)	0,037(2)	0,041(3)	-0,005(2)	-0,005(2)	0,001(3)
C2	0,033(2)	0,030(2)	0,041(2)	0,007(2)	-0,001(2)	-0,008(2)

Tabelle 55: Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} (10^{-4} pm²) von [Hg(PipH₂)(CF₃)₂]

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Hg	0,0000	0,39704(2)	0,2500	0,0378(2)
F1	0,730(1)	0,4621(5)	0,016(1)	0,163(5)
F2	0,7607(6)	0,3391(3)	0,9657(7)	0,071(1)
F3	0,896(1)	0,4264(7)	0,8759(8)	0,148(4)
N1	0,1777(6)	0,2866(3)	0,1359(6)	0,045(1)
H1	0,22(1)	0,261(6)	0,22(1)	0,07(3)
C1	0,8351(9)	0,4075(4)	0,0138(9)	0,049(2)
C2	0,2876(8)	0,3304(4)	0,0542(9)	0,051(1)
H2A	0,346(8)	0,367(5)	0,14(1)	0,050
H2B	0,233(9)	0,364(5)	0,96(1)	0,050
C3	0,1013(8)	0,2239(5)	0,018(1)	0,053(2)
H3A	0,032(8)	0,249(4)	0,922(9)	0,050
H3B	0,041(8)	0,190(5)	0,082(9)	0,050

Tabelle 56: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} (10^{-4} pm²) von [Hg(PipH₂)(CF₃)₂]

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{13}	U_{23}	U_{12}
Hg	0,0452(2)	0,0382(2)	0,0290(2)	0,000	0,0047(1)	0,000
F1	0,188(7)	0,129(6)	0,121(5)	-0,059(4)	-0,095(6)	0,106(6)
F2	0,073(3)	0,066(3)	0,062(3)	0,000(2)	-0,016(2)	-0,022(2)
F3	0,163(7)	0,220(8)	0,044(3)	0,049(4)	-0,024(4)	-0,115(7)
N1	0,053(3)	0,051(3)	0,030(2)	-0,004(2)	0,010(2)	0,006(2)
C1	0,059(4)	0,045(3)	0,034(3)	0,005(2)	-0,009(3)	-0,006(3)
C2	0,058(3)	0,045(3)	0,048(3)	-0,011(3)	0,010(3)	-0,004(3)
C3	0,045(3)	0,059(4)	0,057(4)	-0,010(3)	0,018(3)	-0,008(3)

Tabelle 57: Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} (10^{-4} pm²) von [Hg(Pz)](HgCl₃)

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Hg1	0,34795(2)	0,07142(8)	0,05851(1)	0,0515(1)
Hg2	0,5000	0,4898(1)	0,2500	0,0538(1)
Cl1	0,4308(1)	0,7084(5)	0,03018(8)	0,0572(4)
Cl2	0,2555(1)	0,4512(4)	0,06937(8)	0,0507(4)
Cl3	0,4177(1)	0,9900(5)	0,17361(7)	0,0534(4)
N1	0,5663(4)	0,562(2)	0,1490(3)	0,061(2)
H1	0,527(5)	0,64(2)	0,128(4)	0,06(2)
N2	0,5830(3)	0,490(2)	0,2045(2)	0,048(1)
C3	0,1265(5)	0,015(3)	0,1292(4)	0,068(2)
H3	0,123(6)	0,04(2)	0,093(5)	0,07(3)
C4	0,1837(5)	0,909(3)	0,1732(5)	0,070(2)
H4	0,233(7)	0,88(3)	0,174(5)	0,10(4)
C5	0,6543(5)	0,393(2)	0,2193(4)	0,062(2)
H5	0,676(5)	0,30(3)	0,262(4)	0,07(3)

Tabelle 58: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} (10^{-4} pm²) von [Hg(Pz)](HgCl₃)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{13}	U_{23}	U_{12}
Hg1	0,0517(2)	0,0457(2)	0,0555(2)	-0,0016(1)	0,0123(1)	0,0074(1)
Hg2	0,0559(2)	0,0545(2)	0,0568(2)	0,000	0,0254(2)	0,000
Cl1	0,0552(9)	0,061(1)	0,0565(9)	-0,0020(8)	0,0167(7)	0,0110(9)
Cl2	0,0512(8)	0,0462(8)	0,0554(9)	-0,0017(7)	0,0160(7)	0,0049(7)
Cl3	0,061(1)	0,0490(8)	0,0426(8)	-0,0020(7)	0,0014(7)	0,0042(8)
N1	0,057(4)	0,082(5)	0,044(3)	0,010(3)	0,012(3)	0,000(4)
N2	0,044(3)	0,058(3)	0,042(3)	0,003(2)	0,013(2)	-0,002(3)
C3	0,063(5)	0,096(7)	0,054(4)	0,000(4)	0,029(4)	-0,005(5)
C4	0,051(4)	0,081(7)	0,084(6)	-0,006(5)	0,030(4)	0,002(5)
C5	0,053(4)	0,073(6)	0,059(4)	0,005(4)	0,012(3)	-0,001(4)

Tabelle 59: Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} (10^{-4} pm²) von [Hg(SCN)(Tz)]

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Hg	0,74508(6)	0,01908(4)	0,19378(7)	0,0330(2)
S11	0,0433(4)	0,0061(5)	0,2225(4)	0,0502(9)
N1	0,525(1)	0,164(1)	0,146(1)	0,032(3)
N2	0,632(1)	0,859(1)	0,962(1)	0,035(3)
N4	0,649(1)	0,834(1)	0,322(1)	0,033(3)
N11	0,158(2)	0,836(2)	0,494(2)	0,061(4)
C3	0,729(2)	0,753(2)	0,937(2)	0,038(3)
H3	0,83(2)	0,76(2)	0,99(2)	0,05(6)
C5	0,509(2)	0,280(2)	0,229(2)	0,038(4)
H5	0,60(2)	0,33(2)	0,35(2)	0,03(5)
C11	0,109(2)	0,905(2)	0,388(2)	0,043(4)

Tabelle 60: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} (10^{-4} pm^2) von $[\text{Hg}(\text{SCN})(\text{Tz})]$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{13}	U_{23}	U_{12}
Hg	0,0264(2)	0,0314(3)	0,0366(3)	0,0017(3)	0,0044(2)	0,0027(3)
S11	0,032(2)	0,069(2)	0,048(2)	0,012(2)	0,010(2)	-0,000(2)
N1	0,023(6)	0,031(5)	0,038(7)	-0,001(5)	0,005(5)	0,010(4)
N2	0,032(6)	0,036(5)	0,025(7)	-0,006(4)	-0,005(5)	0,009(4)
N4	0,033(6)	0,027(5)	0,040(8)	0,012(5)	0,012(6)	-0,001(4)
N11	0,032(7)	0,071(8)	0,06(1)	0,025(8)	-0,012(7)	0,006(6)
C3	0,036(9)	0,041(7)	0,040(9)	-0,010(6)	0,015(8)	0,001(6)
C5	0,030(7)	0,046(7)	0,02(1)	-0,012(6)	-0,011(7)	0,008(6)
C11	0,017(6)	0,047(8)	0,06(1)	-0,014(7)	0,001(7)	0,004(6)

Tabelle 61: Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} (10^{-4} pm^2) von $[\text{Hg}(\text{Tz})(\text{ClO}_4)]_2(\text{TzH})$

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Hg	0,98087(3)	0,88214(4)	0,1333(2)	0,0372(3)
Cl	0,9394(3)	0,7893(4)	0,7927(8)	0,055(1)
O1	0,948(3)	0,775(2)	0,645(4)	0,29(5)
O2	0,969(2)	0,739(3)	0,880(7)	0,22(3)
O3	0,967(3)	0,860(2)	0,810(4)	0,18(2)
O4	0,886(1)	0,783(5)	0,840(6)	0,29(5)
N11	0,8117(8)	0,835(1)	0,301(2)	0,041(4)
N12	0,8250(8)	0,757(1)	0,262(3)	0,045(5)
N14	0,8993(7)	0,832(1)	0,208(2)	0,038(4)
N21	0,9928(9)	0,961(1)	0,362(2)	0,046(4)
N24	0,0000	0,0000	0,596(2)	0,058(8)
C13	0,8801(8)	0,759(1)	0,204(2)	0,035(4)
C15	0,859(1)	0,878(1)	0,265(3)	0,041(4)
C23	0,990(1)	0,939(2)	0,495(3)	0,051(6)

Tabelle 62: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} (10^{-4} pm^2) von $[[\text{Hg}(\text{Tz})(\text{ClO}_4)]_2(\text{TzH})]$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{13}	U_{23}	U_{12}
Hg	0,0265(4)	0,0332(4)	0,0519(4)	-0,0019(4)	0,0078(3)	-0,0016(3)
Cl	0,059(4)	0,044(3)	0,062(4)	-0,005(3)	0,012(3)	-0,002(3)
O1	0,7(1)	0,15(3)	0,06(2)	-0,06(2)	0,11(5)	-0,24(6)
O2	0,19(4)	0,16(4)	0,29(6)	0,16(4)	0,16(4)	0,13(3)
O3	0,32(6)	0,11(3)	0,11(2)	0,02(2)	-0,05(3)	-0,14(3)
O4	0,07(2)	0,6(1)	0,21(5)	0,23(7)	0,07(3)	-0,01(4)
N11	0,023(8)	0,04(1)	0,06(1)	0,013(8)	0,006(8)	-0,007(7)
N12	0,033(9)	0,027(9)	0,08(1)	-0,024(9)	0,007(8)	0,011(7)
N14	0,010(7)	0,034(9)	0,07(1)	0,004(8)	0,020(7)	-0,018(6)
N21	0,06(1)	0,042(9)	0,03(1)	-0,001(8)	-0,005(9)	-0,009(8)
N24	0,12(3)	0,04(1)	0,01(1)	0,000	0,000	0,01(2)
C13	0,024(8)	0,015(9)	0,07(1)	0,005(8)	0,010(9)	-0,009(7)
C15	0,031(9)	0,026(9)	0,07(1)	0,000(8)	0,027(8)	-0,005(8)
C23	0,05(2)	0,06(1)	0,05(1)	0,01(1)	0,00(1)	-0,01(1)

Tabelle 63: Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} (10^{-4} pm²) von $[(HgCl_2)_2(Ddcp)](CH_3CN)$ (RT)

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Hg1	0,5378(1)	0,1399(1)	0,37549(5)	0,0453(3)
Hg2	0,5857(1)	0,9336(1)	0,13614(5)	0,0482(3)
Cl11	0,3303(6)	0,0829(6)	0,4856(3)	0,049(2)
Cl12	0,7151(7)	0,1340(7)	0,2442(4)	0,062(2)
Cl21	0,3956(7)	0,9025(8)	0,2599(3)	0,066(2)
Cl22	0,7087(7)	0,0247(8)	0,9911(3)	0,084(2)
N1	0,643(2)	0,324(2)	0,4378(9)	0,040(5)
N8	0,492(2)	0,400(2)	0,2943(9)	0,035(4)
N15	0,579(2)	0,635(2)	0,1562(9)	0,034(4)
N18	0,799(2)	0,800(2)	0,184(1)	0,048(5)
N30	0,05(1)	0,977(5)	0,374(4)	0,60(8)
C2	0,689(2)	0,288(2)	0,519(1)	0,044(6)
C3	0,739(3)	0,401(3)	0,557(1)	0,070(8)
C4	0,265(2)	0,460(3)	0,483(1)	0,053(6)
C5	0,320(2)	0,431(3)	0,570(1)	0,055(7)
C6	0,641(2)	0,456(2)	0,393(1)	0,028(5)
C7	0,588(2)	0,483(2)	0,303(1)	0,029(4)
C9	0,427(2)	0,433(2)	0,217(1)	0,035(5)
C10	0,320(2)	0,342(3)	0,205(1)	0,051(7)
C11	0,248(2)	0,379(3)	0,130(1)	0,050(6)
C12	0,713(2)	0,486(3)	0,932(1)	0,048(6)
C13	0,610(2)	0,395(2)	0,921(1)	0,039(6)
C14	0,470(2)	0,562(2)	0,153(1)	0,032(5)
C16	0,650(2)	0,600(2)	0,226(1)	0,034(5)
C17	0,786(2)	0,661(2)	0,222(1)	0,031(5)
C19	0,930(3)	0,862(3)	0,167(1)	0,065(8)
C20	0,058(2)	0,797(3)	0,187(1)	0,065(8)
C21	0,041(2)	0,649(3)	0,227(1)	0,043(6)
C22	0,908(2)	0,583(2)	0,246(1)	0,042(6)
C30	0,012(5)	0,084(6)	0,376(3)	0,16(2)
C31	0,015(3)	0,265(5)	0,382(1)	0,13(2)
C110	0,133(3)	0,283(2)	0,115(2)	0,080(9)
C120	0,804(3)	0,436(3)	0,014(2)	0,083(9)

Tabelle 64: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} (10^{-4} pm²) von $[(HgCl_2)_2(Ddcp)](CH_3CN)$ (RT)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{13}	U_{23}	U_{12}
Hg1	0,0602(8)	0,0354(8)	0,0394(5)	-0,0020(4)	-0,0095(5)	-0,0056(6)
Hg2	0,0561(8)	0,0487(8)	0,0332(5)	0,0062(4)	-0,0029(5)	-0,0010(6)
Cl11	0,059(4)	0,037(4)	0,050(3)	0,001(2)	-0,011(3)	0,008(3)
Cl12	0,055(4)	0,070(5)	0,064(4)	-0,023(3)	-0,004(3)	-0,006(4)
Cl21	0,054(5)	0,098(6)	0,034(3)	0,003(3)	0,008(3)	-0,007(4)
Cl22	0,093(5)	0,105(6)	0,032(3)	0,024(3)	0,017(3)	-0,012(4)
N1	0,07(1)	0,01(1)	0,042(9)	0,003(7)	-0,019(8)	-0,014(9)
N8	0,05(1)	0,02(1)	0,043(9)	-0,005(7)	-0,019(8)	0,010(9)
N15	0,04(1)	0,02(1)	0,046(9)	0,011(7)	-0,030(8)	-0,009(9)
N18	0,04(1)	0,02(1)	0,07(1)	0,022(8)	-0,012(9)	-0,006(9)
N30	1,4(2)	0,04(4)	0,47(8)	-0,07(4)	-0,4(1)	0,12(8)
C3	0,13(2)	0,04(2)	0,04(1)	-0,01(1)	-0,01(1)	-0,04(2)
C4	0,06(2)	0,06(2)	0,04(1)	-0,01(1)	-0,00(1)	0,00(1)
C5	0,06(2)	0,08(2)	0,02(1)	0,00(1)	-0,01(1)	-0,02(1)
C6	0,03(1)	0,04(2)	0,014(9)	0,000(9)	0,003(8)	-0,00(1)
C9	0,02(1)	0,04(2)	0,05(1)	-0,02(1)	-0,01(1)	-0,00(1)
C10	0,06(2)	0,07(2)	0,04(1)	-0,03(1)	-0,02(1)	-0,01(1)
C11	0,06(2)	0,07(2)	0,03(1)	-0,02(1)	-0,01(1)	0,01(1)
C12	0,06(2)	0,05(2)	0,04(1)	-0,01(1)	-0,01(1)	0,02(1)
C13	0,03(1)	0,04(2)	0,05(1)	-0,01(1)	-0,00(1)	0,00(1)

C14	0,04(2)	0,02(1)	0,03(1)	0,001(8)	-0,00(1)	0,01(1)
C17	0,04(1)	0,02(1)	0,03(1)	0,005(8)	-0,014(9)	-0,01(1)
C19	0,06 (2)	0,06(2)	0,06(1)	-0,02(1)	0,03(1)	-0,06(2)
C20	0,02(1)	0,12(3)	0,05(1)	-0,02(1)	-0,01(1)	0,02(2)
C21	0,03(1)	0,05(2)	0,04(1)	-0,01(1)	0,01(1)	0,01(1)
C22	0,05(2)	0,04(2)	0,04(1)	-0,010(9)	-0,01(1)	0,02(1)
C31	0,08(2)	0,27(5)	0,04(1)	-0,00(2)	-0,03(2)	0,03(3)
C110	0,11(2)	0,04(2)	0,12(2)	-0,04(1)	-0,09(2)	-0,01(2)
C120	0,09(2)	0,09(3)	0,07(2)	0,01(1)	-0,04(2)	-0,01(2)

Die Atome C2, C7, C16 und C30 sind „non positiv definit“ und wurden deshalb nur isotrop verfeinert

Tabelle 65: Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} (10^{-4} pm²) von [(HgCl₂)₂(Ddcp)](CH₃CN) (IT)

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Hg1	0,53746(3)	0,63787(3)	0,37550(2)	0,0336(1)
Hg2	0,58631(3)	0,43451(3)	0,13568(2)	0,0351(1)
Cl11	0,3267(2)	0,5816(2)	0,4879(1)	0,0373(4)
Cl12	0,7149(2)	0,6366(2)	0,2409(2)	0,0454(5)
Cl21	0,7062(3)	0,5275(3)	0,9885(2)	0,0539(6)
Cl22	0,3963(2)	0,4020(3)	0,2613(1)	0,0486(5)
N1	0,6465(7)	0,8219(7)	0,4359(4)	0,032(1)
N8	0,4867(7)	0,9004(7)	0,2952(4)	0,031(1)
N15	0,5819(7)	0,1332(7)	0,1570(4)	0,033(1)
N18	0,7998(7)	0,2995(7)	0,1827(5)	0,034 (1)
N30	0,979(2)	0,218(3)	0,620(1)	0,151(7)
C2	0,6924(9)	0,7940(8)	0,5167(6)	0,038(2)
C3	0,262(1)	0,0998(9)	0,4406(6)	0,044(2)
C4	0,2661(9)	0,9603(9)	0,4839(6)	0,038(2)
C5	0,3140(8)	0,9293(8)	0,5695(5)	0,033(2)
C6	0,6452(8)	0,9583(8)	0,3925(5)	0,028(1)
C7	0,5943(8)	0,9830(8)	0,3027(5)	0,029(2)
C9	0,4253(8)	0,9295(9)	0,2177(5)	0,033(2)
C10	0,3174(9)	0,8406(9)	0,2044(6)	0,041(2)
C11	0,7545(9)	0,1191(9)	0,8698(6)	0,039(2)
C111	0,872(1)	0,217(1)	0,8821(8)	0,053(2)
C121	0,804(1)	0,940(1)	0,0105(7)	0,049(2)
C12	0,7198(8)	0,9879(9)	0,9323(5)	0,036(2)
C13	0,6100(8)	0,903(10)	0,9232(6)	0,040(2)
C14	0,4655(8)	0,0568(8)	0,1517(5)	0,032(2)
C16	0,6484(8)	0,0932(8)	0,2281(5)	0,028(1)
C17	0,7913(7)	0,1612(8)	0,2201(5)	0,028(1)
C19	0,9290(9)	0,364(1)	0,1679(6)	0,043(2)
C20	0,0510(8)	0,293(1)	0,1908(6)	0,043(2)
C21	0,0423(8)	0,149(1)	0,2298(5)	0,037(2)
C22	0,9097(8)	0,0812(9)	0,2443(5)	0,035(2)
C31	0,975(2)	0,483(2)	0,628(2)	0,063(6)
C32	0,983(2)	0,335(2)	0,625(1)	0,052(5)

Tabelle 66: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} (10^{-4} pm²) von [(HgCl₂)₂(Ddcp)](CH₃CN) (IT)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{13}	U_{23}	U_{12}
Hg1	0,0397(2)	0,0284(2)	0,03278(2)	-0,0051(1)	-0,0060(1)	-0,0031(1)
Hg2	0,0361(2)	0,0369(2)	0,02960(2)	-0,0009(1)	-0,0029(1)	-0,0002(1)
Cl11	0,0389(9)	0,0296(9)	0,042(1)	-0,0031(8)	-0,0046(8)	-0,0001(7)
Cl12	0,047(1)	0,050(1)	0,040(1)	-0,016(1)	-0,0008(9)	-0,0056(9)
Cl21	0,060(1)	0,058(1)	0,033(1)	0,008(1)	0,0044(9)	0,004(1)

Cl22	0,042(1)	0,067(2)	0,034(1)	-0,009(1)	0,0032(8)	-0,009(1)
N1	0,041(3)	0,026(3)	0,029(3)	-0,003(3)	-0,005(3)	-0,003(3)
N8	0,035(3)	0,026(3)	0,033(3)	-0,008(3)	-0,008(3)	-0,004(3)
N15	0,030(3)	0,033(3)	0,036(3)	-0,003(3)	-0,010(3)	0,002(3)
N18	0,031(3)	0,031(3)	0,037(3)	0,002(3)	-0,005(3)	-0,003(3)
N30	0,10(1)	0,22(2)	0,14(2)	-0,06(2)	-0,03(10)	0,056(13)
C2	0,053(5)	0,028(4)	0,037(4)	-0,003(3)	-0,021(4)	0,001(3)
C3	0,067(6)	0,037(5)	0,031(4)	-0,005(4)	-0,017(4)	-0,003(4)
C4	0,045(4)	0,039(4)	0,033(4)	-0,012(4)	-0,007(3)	-0,004(3)
C5	0,039(4)	0,027(4)	0,032(4)	-0,010(3)	-0,004(3)	0,000(3)
C6	0,031(3)	0,027(4)	0,023(3)	-0,001(3)	-0,004(3)	0,002(3)
C7	0,030(3)	0,027(4)	0,031(4)	-0,010(3)	-0,005(3)	0,000(3)
C9	0,033(4)	0,034(4)	0,034(4)	-0,011(3)	-0,011(3)	0,001(3)
C10	0,046(5)	0,031(4)	0,053(5)	-0,013(4)	-0,021(4)	-0,001(3)
C11	0,036(4)	0,040(5)	0,047(5)	-0,015(4)	-0,014(3)	-0,004(3)
C111	0,049(5)	0,049(5)	0,070(6)	-0,018(5)	-0,027(5)	-0,006(4)
C121	0,043(5)	0,064(6)	0,047(5)	-0,011(5)	-0,025(4)	0,007(4)
C12	0,034(4)	0,045(5)	0,033(4)	-0,013(4)	-0,009(3)	0,007(3)
C13	0,030(4)	0,050(5)	0,043(4)	-0,013(4)	-0,011(3)	0,006(3)
C14	0,032(4)	0,032(4)	0,032(4)	-0,010(3)	-0,007(3)	0,002(3)
C16	0,033(4)	0,025(3)	0,024(3)	-0,005(3)	-0,003(3)	0,003(3)
C17	0,030(3)	0,032(4)	0,022(3)	-0,005(3)	-0,004(3)	-0,003(3)
C19	0,031(4)	0,047(5)	0,045(5)	-0,001(4)	0,002(3)	-0,011(4)
C20	0,028(4)	0,061(6)	0,038(4)	-0,009(4)	-0,002(3)	-0,001(4)
C21	0,025(3)	0,052(5)	0,033(4)	-0,012(4)	-0,004(3)	0,007(3)
C22	0,033(4)	0,040(4)	0,034(4)	-0,011(3)	-0,004(3)	0,007(3)
C31	0,042(9)	0,07(1)	0,08(1)	-0,02(1)	-0,012(9)	0,007(8)
C32	0,037(8)	0,06(1)	0,05(1)	-0,010(9)	-0,003(7)	0,013(8)

Tabelle 67: Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} (10^{-4} pm²) von [HgBr₂(Ddcp)]

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Hg	0,0000	0,32844(2)	0,2500	0,0416(1)
Br	0,82063(9)	0,35444(5)	0,07053(6)	0,0777(3)
N1	0,1563(5)	0,2509(2)	0,1766(4)	0,041(1)
N8	0,3309(5)	0,3532(2)	0,1900(4)	0,040(1)
C2	0,0680(7)	0,2071(3)	0,1271(5)	0,046(1)
H2	0,948(8)	0,209(3)	0,131(5)	0,05(2)
C3	0,1395(8)	0,1669(3)	0,0735(6)	0,048(1)
H3	0,078(7)	0,138(2)	0,044(5)	0,03(1)
C4	0,3126(8)	0,1710(3)	0,0698(5)	0,048(1)
H4	0,364(8)	0,144(3)	0,030(5)	0,05(2)
C5	0,4041(7)	0,2157(2)	0,1192(5)	0,041(1)
H5	0,524(9)	0,224(3)	0,114(5)	0,06(2)
C6	0,3249(6)	0,2550(2)	0,1719(4)	0,033(1)
C7	0,4163(6)	0,3062(2)	0,2184(4)	0,034(1)
C9	0,4116(7)	0,4020(2)	0,2207(5)	0,041(1)
C10	0,328(1)	0,4528(3)	0,1949(7)	0,058(2)
H10	0,214(9)	0,451(3)	0,151(6)	0,06(2)
C11	0,414(1)	0,5025(3)	0,2218(7)	0,067(2)
C110	0,318(2)	0,5565(4)	0,192(1)	0,108(4)
H111	0,393(8)	0,582(3)	0,166(5)	0,050
H112	0,284(8)	0,572(3)	0,254(6)	0,050
H112	0,218(9)	0,550(3)	0,136(6)	0,050

Tabelle 68: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} (10^{-4} pm²) von [HgBr₂(Ddcp)]

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{13}	U_{23}	U_{12}
Hg	0,0273(1)	0,0564(2)	0,0394(2)	0,000	0,0037(1)	0,000
Br	0,0459(4)	0,1417(8)	0,0436(4)	0,0161(4)	0,0049(3)	0,0280(4)
N1	0,025(2)	0,057(3)	0,041(3)	-0,005(2)	0,006(2)	-0,003(2)
N8	0,028(2)	0,048(3)	0,045(3)	-0,002(2)	0,006(2)	0,003(2)

C2	0,034(3)	0,058(4)	0,046(4)	-0,003(3)	0,009(3)	-0,010(3)
C3	0,049(3)	0,043(3)	0,051(4)	-0,010(3)	0,008(3)	-0,011(3)
C4	0,051(3)	0,051(3)	0,043(4)	-0,010(3)	0,010(3)	0,006(3)
C5	0,032(3)	0,047(3)	0,041(3)	-0,005(3)	0,004(3)	-0,001(2)
C6	0,027(2)	0,043(3)	0,028(3)	0,000(2)	0,004(2)	0,003(2)
C7	0,024(2)	0,044(3)	0,034(3)	-0,002(2)	0,010(2)	0,000(2)
C9	0,043(3)	0,039(3)	0,040(4)	-0,003(2)	0,009(3)	0,001(2)
C10	0,059(4)	0,048(4)	0,064(5)	0,002(3)	0,003(4)	0,015(3)
C11	0,083(5)	0,044(4)	0,071(6)	0,005(3)	0,010(4)	0,009(3)
C110	0,13(1)	0,053(6)	0,12(1)	-0,001(6)	-0,022(9)	0,014(6)

Tabelle 69: Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} (10^{-4} pm²) von [HgI₂(Ddcp)]

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Hg	0,09810(4)	0,2080(2)	0,3535(1)	0,0397(7)
I1	0,15643(7)	0,3050(3)	0,3359(2)	0,049(1)
I2	0,04588(8)	0,3717(4)	0,3819(3)	0,070(1)
N1	0,1052(7)	0,923(4)	0,444(2)	0,043(8)
N8	0,1778(7)	0,802(5)	0,390(2)	0,06(1)
N15	0,1369(7)	0,820(3)	0,201(2)	0,038(9)
N18	0,0648(6)	0,978(3)	0,228(2)	0,028(7)
C2	0,0924(8)	0,936(4)	0,509(2)	0,030(8)
H2	0,0797	0,0349	0,5149	0,036
C3	0,0999(7)	0,780(6)	0,573(2)	0,04(1)
H3	0,0904	0,7773	0,6196	0,042
C4	0,1196(9)	0,643(4)	0,567(3)	0,04(1)
H4	0,1212	0,5393	0,6028	0,044
C5	0,1393(8)	0,660(3)	0,502(3)	0,026(9)
H5	0,1566	0,5804	0,5033	0,031
C6	0,1297(8)	0,808(4)	0,437(3)	0,03(1)
C7	0,1418(7)	0,816(3)	0,362(2)	0,016(8)
C9	0,1898(8)	0,810(4)	0,320(2)	0,04(1)
C10	0,225(1)	0,805(5)	0,346(3)	0,06(1)
H10	0,2386	0,8069	0,4098	0,068
C11	0,2412(8)	0,798(5)	0,279(2)	0,05(1)
C12	0,2200(8)	0,812(4)	0,181(2)	0,04(1)
C13	0,1863(8)	0,811(4)	0,157(2)	0,04(1)
H13	0,1726	0,8079	0,0930	0,041
C14	0,1697(8)	0,813(3)	0,225(2)	0,03(1)
C16	0,1199(9)	0,822(3)	0,268(3)	0,04(1)
C17	0,082(1)	0,831(4)	0,222(3)	0,04(1)
C19	0,035(1)	0,989(5)	0,190(3)	0,05(1)
H19	0,0246	0,1010	0,1894	0,063
C20	0,013(1)	0,848(5)	0,146(3)	0,06(1)
H20	0,9890	0,8533	0,1271	0,071
C21	0,031(1)	0,694(6)	0,134(3)	0,07(2)
H21	0,0196	0,5995	0,0953	0,082
C22	0,0642(9)	0,689(4)	0,176(3)	0,04(1)
H22	0,0759	0,5831	0,1755	0,047
C110	0,281(1)	0,797(6)	0,312(3)	0,07(2)
H111	0,2881	0,7930	0,2581	0,105
H112	0,2903	0,6932	0,3515	0,105
H113	0,2904	0,9033	0,3486	0,105
C120	0,2391(9)	0,811(4)	0,110(3)	0,05(1)
H121	0,2635	0,8121	0,1447	0,069
H122	0,2326	0,9151	0,0702	0,069
H123	0,2329	0,7049	0,0716	0,069

Tabelle 70: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} (10^{-4} pm^2) von $[\text{HgI}_2(\text{Ddcp})]$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{13}	U_{23}	U_{12}
Hg	0,0463(8)	0,028(2)	0,0462(9)	-0,0009(9)	0,0188(7)	0,0008(9)
I1	0,058(2)	0,040(2)	0,055(2)	-0,007(1)	0,030(2)	-0,008(1)
I2	0,059(2)	0,070(2)	0,082(3)	-0,018(2)	0,025(2)	0,015(2)

Etwa die Hälfte aller Atome des organischen Liganden sind „non positiv definit“, so dass der Ligand komplett nur isotrop verfeinert wurde;

Tabelle 71: Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} (10^{-4} pm^2) von $[\text{Hg}(\text{SCN})_2(\text{Ddcp})]$

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Hg	0,7045(1)	0,91886(7)	0,65050(6)	0,0558(2)
S30	0,9580(6)	0,0607(6)	0,6591(4)	0,119(2)
S40	0,4235(5)	0,9772(4)	0,6663(3)	0,083(1)
N1	0,696(1)	0,687(1)	0,6105(8)	0,050(3)
N8	0,747(1)	0,8625(9)	0,8126(8)	0,044(3)
N15	0,658(1)	0,774(1)	0,9602(8)	0,055(3)
N22	0,406(2)	0,511(1)	0,7640(9)	0,057(3)
N30	0,910(2)	0,314(2)	0,794(2)	0,142(8)
N40	0,395(2)	0,142(1)	0,553(1)	0,081(4)
C2	0,708(2)	0,608(2)	0,519(1)	0,051(4)
H4	0,68(1)	0,643(8)	0,466(7)	0,02(3)
C3	0,731(2)	0,480(2)	0,497(1)	0,079(5)
H21	0,70(1)	0,428(8)	0,435(7)	0,00(2)
C4	0,740(2)	0,426(2)	0,571(2)	0,066(4)
H8	0,73(1)	0,34(1)	0,553(8)	0,03(3)
C5	0,726(2)	0,506(1)	0,667(1)	0,054(4)
H12	0,73(1)	0,483(8)	0,718(7)	0,00(3)
C6	0,700(1)	0,639(1)	0,686(1)	0,039(3)
C7	0,693(1)	0,734(1)	0,7890(9)	0,037(3)
C9	0,760(2)	0,954(1)	0,909(1)	0,041(3)
C10	0,814(2)	0,093(1)	0,938(1)	0,043(3)
H20	0,85(1)	0,11(1)	0,894(8)	0,05(4)
C11	0,839(2)	0,178(1)	0,036(1)	0,043(3)
C12	0,800(2)	0,134(1)	0,114(1)	0,053(4)
C13	0,749(2)	0,000(1)	0,089(1)	0,049(3)
H22	0,66(1)	0,99(1)	0,133(8)	0,06(3)
C14	0,722(2)	0,910(1)	0,986(1)	0,051(4)
C16	0,640(2)	0,689(1)	0,862(1)	0,043(3)
C17	0,553(2)	0,555(1)	0,842(1)	0,043(3)
C18	0,605(3)	0,480(2)	0,900(1)	0,061(5)
H9	0,6(1)	0,51(1)	0,932(7)	0,00(3)
C19	0,510(2)	0,363(2)	0,884(1)	0,063(4)
H18	0,53(1)	0,31(1)	0,918(9)	0,05(4)
C20	0,372(4)	0,318(2)	0,807(2)	0,086(8)
H11	0,32(1)	0,282(9)	0,812(9)	0,00(3)
C21	0,319(3)	0,394(2)	0,75(2)	0,072(5)
H14	0,25(2)	0,38(1)	0,701(9)	0,04(5)
C30	0,919(2)	0,211(2)	0,7379(2)	0,100(7)
C40	0,412(2)	0,078(1)	0,598(1)	0,055(4)
C111	0,894(2)	0,329(1)	0,063(1)	0,081(8)
H11A	0,900(2)	0,357(5)	0,105(8)	0,122
H11B	0,845(9)	0,348(3)	0,040(4)	0,122
H11C	0,96(1)	0,338(2)	0,055(2)	0,122
C121	0,831(2)	0,229(1)	0,2242(9)	0,068(6)
H12A	0,857(3)	0,295(7)	0,229(1)	0,103
H12B	0,895(7)	0,210(2)	0,256(4)	0,103
H12C	0,756(8)	0,225(1)	0,240(2)	0,103

Tabelle 72: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} (10^{-4} pm^2) von $[\text{Hg}(\text{SCN})_2(\text{Ddcp})]$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{13}	U_{23}	U_{12}
Hg	0,0642(4)	0,0531(3)	0,0593(4)	0,0315(3)	0,0177(3)	0,0112(2)
S30	0,079(4)	0,141(5)	0,124(4)	0,032(4)	0,040(3)	-0,021(3)
S40	0,094(3)	0,100(3)	0,101(3)	0,068(3)	0,058(3)	0,050(3)
N1	0,049(7)	0,054(7)	0,045(7)	0,018(6)	0,011(6)	0,011(5)
N8	0,052(7)	0,039(6)	0,041(7)	0,019(6)	0,006(5)	-0,001(5)
N15	0,076(8)	0,051(7)	0,046(7)	0,023(6)	0,026(6)	0,007(6)
N22	0,074(9)	0,035(6)	0,067(8)	0,024(6)	0,026(7)	-0,005(6)
N30	0,13(2)	0,08(1)	0,23(2)	0,06(1)	0,07(2)	0,02(1)
N40	0,12(1)	0,084(9)	0,08(1)	0,053(8)	0,041(9)	0,063(9)
C2	0,07(1)	0,07(1)	0,024(8)	0,022(8)	0,014(7)	0,016(7)
C3	0,12(2)	0,06(1)	0,04(1)	-0,01(1)	0,04(1)	0,01(1)
C4	0,08(1)	0,05(1)	0,08(1)	0,03(1)	0,037(9)	0,021(8)
C5	0,049(9)	0,054(9)	0,06(1)	0,03(1)	0,010(8)	0,002(7)
C6	0,050(8)	0,030(7)	0,042(8)	0,015(6)	0,018(6)	0,014(6)
C7	0,032(7)	0,043(7)	0,044(8)	0,029(7)	0,006(6)	0,006(6)
C9	0,042(8)	0,039(8)	0,048(9)	0,020(7)	0,015(7)	0,018(6)
C10	0,056(9)	0,047(9)	0,046(9)	0,029(8)	0,028(8)	0,024(6)
C11	0,047(9)	0,026(7)	0,046(9)	0,003(7)	0,008(7)	0,010(6)
C12	0,08(1)	0,043(8)	0,048(9)	0,022(8)	0,021(8)	0,016(7)
C13	0,053(9)	0,042(8)	0,056(9)	0,011(7)	0,038(7)	0,009(6)
C14	0,059(9)	0,035(8)	0,07(1)	0,024(8)	0,030(8)	0,006(6)
C16	0,050(8)	0,038(7)	0,039(8)	0,014(7)	0,007(6)	0,007(6)
C17	0,055(9)	0,032(7)	0,039(8)	0,010(7)	0,013(7)	0,005(6)
C18	0,07(1)	0,05(1)	0,06(1)	0,02(1)	0,02(1)	-0,01(1)
C19	0,08(1)	0,07(1)	0,04(1)	0,03(1)	0,010(9)	-0,00(1)
C20	0,16(2)	0,04(1)	0,07(2)	0,02(1)	0,06(2)	-0,02(1)
C21	0,08(2)	0,07(1)	0,07(1)	0,03(1)	0,02(1)	-0,01(1)
C30	0,07(1)	0,08(1)	0,13(2)	0,04(1)	0,02(1)	-0,03(1)
C40	0,06(1)	0,070(9)	0,06(1)	0,035(9)	0,039(8)	0,045(8)
C111	0,09(2)	0,047(9)	0,09(2)	0,012(9)	0,02(1)	0,009(8)
C121	0,08(1)	0,061(9)	0,05(1)	0,002(8)	0,029(9)	0,018(8)

Tabelle 73: Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} (10^{-4} pm^2) von $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2(\text{Ddcp})]$

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Hg	0,10927(3)	0,625020(8)	0,91951(2)	0,03624(8)
F31	0,1428(7)	0,7196(2)	0,0472(8)	0,124(3)
F32	0,3613(6)	0,7005(2)	0,9854(6)	0,081(2)
F33	0,3029(12)	0,6683(3)	0,1533(5)	0,152(4)
F41	0,8798(9)	0,5748(2)	0,7212(5)	0,104(2)
F42	0,8931(8)	0,5397(2)	0,8957(6)	0,096(2)
F43	0,0882(7)	0,5322(2)	0,792(1)	0,165(4)
N1	0,2566(6)	0,6411(2)	0,6936(5)	0,043(1)
N8	0,4548(6)	0,5926(2)	0,9038(5)	0,033(1)
N15	0,7597(6)	0,6381(2)	0,9980(5)	0,034(1)
N18	0,8880(6)	0,6913(2)	0,8018(6)	0,042(1)
C2	0,169(1)	0,6479(3)	0,5717(8)	0,057(2)
H2	0,08(1)	0,653(2)	0,588(8)	0,05(2)
C3	0,235(1)	0,6486(3)	0,4605(8)	0,062(2)
H3	0,16(2)	0,663(4)	0,39(1)	0,13(4)
C4	0,403(1)	0,6417(3)	0,4695(7)	0,056(2)
H4	0,46(1)	0,640(2)	0,401(8)	0,05(2)
C5	0,498(1)	0,6350(3)	0,5920(7)	0,051(2)
H5	0,60(1)	0,633(3)	0,599(8)	0,06(2)
C6	0,4220(7)	0,6346(2)	0,7011(6)	0,036(1)
C7	0,5177(6)	0,6255(2)	0,8342(5)	0,033(1)
C9	0,5412(7)	0,5819(2)	0,0241(6)	0,033(1)
C10	0,4771(9)	0,5482(2)	0,1055(6)	0,041(1)

H10	0,379(8)	0,532(2)	0,072(6)	0,04(2)
C11	0,5594(9)	0,5371(2)	0,2271(6)	0,042(1)
C12	0,7194(8)	0,5589(2)	0,2728(6)	0,041(1)
C13	0,7833(8)	0,5909(2)	0,1947(6)	0,040(1)
H13	0,179(8)	0,604(2)	0,226(6)	0,03(2)
C14	0,6961(7)	0,6033(2)	0,0699(6)	0,031(1)
C16	0,6676(7)	0,6497(2)	0,8842(6)	0,032(1)
C17	0,7286(8)	0,6920(2)	0,8168(6)	0,037(1)
C19	0,947(1)	0,7302(2)	0,7467(9)	0,054(2)
H19	0,07(1)	0,728(3)	0,74(1)	0,08(3)
C20	0,8502(9)	0,7302(2)	0,2050(9)	0,058(2)
H20	0,899(9)	0,708(3)	0,162(7)	0,05(2)
C21	0,6880(9)	0,7701(2)	0,7216(9)	0,056(2)
H21	0,627(9)	0,797(2)	0,703(7)	0,05(2)
C22	0,6241(8)	0,7307(2)	0,7788(7)	0,046(2)
H22	0,506(9)	0,731(2)	0,795(7)	0,05(2)
C110	0,488(1)	0,5022(3)	0,3128(8)	0,065(2)
H111	0,44(1)	0,520(3)	0,375(9)	0,07(3)
H112	0,38(1)	0,490(3)	0,27(1)	0,09(3)
H113	0,57(1)	0,476(3)	0,344(8)	0,06(2)
C120	0,187(1)	0,4532(3)	0,5933(8)	0,054(2)
H121	0,08(1)	0,432(3)	0,562(9)	0,08(3)
H122	0,24(1)	0,446(3)	0,52(1)	0,08(3)
H123	0,17(1)	0,483(3)	0,589(9)	0,07(3)
C30	0,2353(8)	0,6809(2)	0,0357(7)	0,048(2)
C40	0,9902(9)	0,5640(2)	0,8274(7)	0,049(2)

Tabelle 74: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} (10^{-4} pm²) von [Hg(CF₃)₂(Ddcp)]

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{13}	U_{23}	U_{12}
Hg	0,0276(1)	0,0428(1)	0,0375(1)	0,9988(1)	0,00311(8)	0,0003(1)
F31	0,060(3)	0,109(4)	0,205(8)	0,899(5)	0,023(4)	0,000(3)
F32	0,074(3)	0,082(3)	0,097(4)	0,959(3)	0,042(3)	0,960(3)
F33	0,25(1)	0,134(5)	0,046(3)	0,010(3)	0,951(5)	0,897(6)
F41	0,137(6)	0,085(3)	0,069(3)	0,000(3)	0,956(4)	0,966(3)
F42	0,125(5)	0,076(3)	0,092(4)	0,985(3)	0,035(4)	0,943(3)
F43	0,066(4)	0,113(5)	0,319(1)	0,855(7)	0,044(5)	0,993(3)
N1	0,032(3)	0,055(3)	0,039(3)	0,004(2)	0,999(2)	0,000(2)
N8	0,025(2)	0,041(2)	0,033(3)	0,003(2)	0,005(2)	0,000(2)
N15	0,027(2)	0,035(2)	0,039(3)	0,001(2)	0,005(2)	0,002(2)
N18	0,034(3)	0,038(2)	0,056(3)	0,012(2)	0,012(3)	0,999(2)
C2	0,040(4)	0,083(5)	0,044(4)	0,004(4)	0,993(4)	0,999(4)
C3	0,055(5)	0,085(5)	0,040(4)	0,013(4)	0,996(4)	0,002(4)
C4	0,054(4)	0,084(5)	0,031(3)	0,008(3)	0,007(4)	0,998(4)
C5	0,043(4)	0,071(5)	0,040(4)	0,006(3)	0,011(3)	0,006(3)
C6	0,034(3)	0,037(3)	0,039(3)	0,001(2)	0,008(3)	0,000(2)
C7	0,026(2)	0,037(2)	0,036(3)	0,995(3)	0,005(2)	0,002(2)
C9	0,029(3)	0,034(3)	0,036(3)	0,001(2)	0,002(3)	0,003(2)
C10	0,047(4)	0,040(3)	0,035(3)	0,001(2)	0,006(3)	0,988(3)
C11	0,054(4)	0,039(3)	0,034(3)	0,001(2)	0,008(3)	0,994(3)
C12	0,053(4)	0,032(3)	0,037(3)	0,999(2)	0,002(3)	0,003(2)
C13	0,040(3)	0,041(3)	0,034(3)	0,996(2)	0,996(3)	0,996(3)
C14	0,029(3)	0,033(2)	0,032(3)	0,000(2)	0,006(2)	0,002(2)
C16	0,026(3)	0,032(2)	0,039(3)	0,007(2)	0,010(3)	0,004(2)
C17	0,036(3)	0,038(3)	0,038(3)	0,009(2)	0,012(3)	0,000(2)
C19	0,041(4)	0,053(4)	0,072(5)	0,025(3)	0,014(4)	0,001(3)
C20	0,046(4)	0,046(3)	0,086(6)	0,974(4)	0,017(4)	0,999(3)
C21	0,042(4)	0,043(3)	0,080(6)	0,025(3)	0,003(4)	0,009(3)
C22	0,034(3)	0,042(3)	0,062(5)	0,013(3)	0,011(3)	0,001(3)
C110	0,086(7)	0,065(5)	0,044(4)	0,008(4)	0,018(5)	0,977(5)
C120	0,068(5)	0,051(4)	0,036(4)	0,004(3)	0,991(4)	0,005(4)
C30	0,033(3)	0,057(4)	0,054(4)	0,982(3)	0,011(3)	0,990(3)
C40	0,048(4)	0,047(3)	0,051(4)	0,990(3)	0,004(4)	0,996(3)

Tabelle 75: Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} (10^{-4} pm^2) von $[\text{Hg}(\text{Ddcp})_2(\text{NO}_3)_2]$ (RT)

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Hg	0,27655(6)	0,77571(4)	0,99507(4)	0,0375(2)
O1	0,866(2)	0,978(2)	0,497(2)	0,07(1)
O31	0,489(1)	0,861(1)	0,0756(9)	0,095(4)
O32	0,456(1)	0,777(1)	0,9427(8)	0,080(3)
O33	0,613(1)	0,879(1)	0,017(1)	0,132(6)
O41	0,047(2)	0,837(1)	0,019(1)	0,133(6)
O42	0,949(1)	0,705(2)	0,025(2)	0,182(9)
O43	0,080(1)	0,685(1)	0,979(1)	0,101(5)
N1	0,195(1)	0,8984(7)	0,883(7)	0,039(3)
N8	0,205(1)	0,7012(7)	0,8040(8)	0,030(3)
N15	0,308(1)	0,8093(7)	0,1734(7)	0,028(3)
N18	0,341(1)	0,6307(7)	0,0837(7)	0,035(3)
N30	0,517(2)	0,838(1)	0,010(1)	0,070(4)
N40	0,024(1)	0,742(1)	0,008(1)	0,068(4)
C1	0,144(1)	0,9845(9)	0,907(1)	0,037(3)
C3	0,088(1)	0,0636(9)	0,838(1)	0,042(4)
C4	0,080(1)	0,0521(9)	0,743(1)	0,042(3)
C5	0,128(1)	0,9636(8)	0,717(1)	0,033(3)
C6	0,186(1)	0,887(1)	0,789(1)	0,030(4)
C7	0,229(1)	0,787(1)	0,7676(7)	0,029(3)
C9	0,231(1)	0,606(1)	0,7765(9)	0,032(3)
C10	0,204(1)	0,511(1)	0,814(1)	0,039(4)
C11	0,226(1)	0,414(1)	0,781(1)	0,056(5)
C12	0,274(1)	0,4092(9)	0,781(1)	0,042(4)
C13	0,302(1)	0,001(1)	0,172(1)	0,048(4)
C14	0,277(1)	0,8995(9)	0,2039(9)	0,027(3)
C16	0,287(1)	0,718(1)	0,2037(8)	0,029(3)
C17	0,339(1)	0,623(1)	0,1751(9)	0,030(3)
C19	0,385(1)	0,552(1)	0,051(1)	0,046(4)
C20	0,432(1)	0,461(1)	0,111(1)	0,046(4)
C21	0,427(1)	0,4528(9)	0,201(1)	0,045(4)
C22	0,382(1)	0,5363(9)	0,238(1)	0,035(3)
C110	0,194(2)	0,3108(9)	0,821(1)	0,080(6)
C120	0,301(2)	0,2994(9)	0,678(1)	0,081(6)

Tabelle 76: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} (10^{-4} pm^2) von $[\text{Hg}(\text{Ddcp})_2(\text{NO}_3)_2]$ (RT)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{13}	U_{23}	U_{12}
Hg	0,0547(3)	0,0394(2)	0,0289(2)	0,0072(3)	0,0278(2)	0,0087(4)
O1	0,03(2)	0,09(2)	0,08(2)	0,01(2)	0,02(2)	-0,00(1)
O31	0,10(1)	0,14(1)	0,067(9)	-0,035(7)	0,056(9)	-0,047(8)
O32	0,067(8)	0,13(1)	0,046(7)	-0,023(8)	0,028(7)	0,013(8)
O33	0,07(1)	0,20(2)	0,16(2)	0,01(1)	0,08(1)	-0,05(1)
O41	0,14(2)	0,11(1)	0,17(2)	-0,04(1)	0,08(1)	-0,01(1)
O42	0,11(1)	0,23(2)	0,29(2)	0,12(2)	0,16(2)	0,041(1)
O43	0,09(1)	0,120(1)	0,12(1)	-0,064(8)	0,07(1)	-0,031(8)
N1	0,051(9)	0,041(6)	0,028(7)	0,004(5)	0,021(7)	0,006(5)
N8	0,035(7)	0,022(7)	0,037(7)	0,002(5)	0,022(6)	0,004(5)
N15	0,047(8)	0,018(6)	0,023(6)	-0,003(4)	0,020(6)	-0,002(4)
N18	0,043(8)	0,038(6)	0,023(6)	0,009(4)	0,014(6)	0,006(5)
N30	0,07(1)	0,10(1)	0,06(1)	0,018(8)	0,04(1)	0,022(9)
N40	0,06(1)	0,08(1)	0,07(1)	0,004(8)	0,038(9)	-0,006(9)
C1	0,04(1)	0,040(8)	0,046(9)	-0,011(6)	0,034(8)	0,002(6)
C3	0,04(1)	0,036(8)	0,05(1)	0,011(6)	0,012(8)	0,003(6)
C4	0,04(1)	0,038(8)	0,045(9)	0,004(6)	0,018(9)	-0,001(7)
C5	0,024(8)	0,024(7)	0,041(9)	0,008(5)	0,005(7)	0,000(5)
C6	0,05(1)	0,029(8)	0,025(8)	-0,004(6)	0,025(8)	-0,002(7)
C7	0,040(8)	0,044(9)	0,013(6)	-0,006(7)	0,021(6)	-0,004(8)

C9	0,04(1)	0,036(8)	0,022(8)	0,011(6)	0,018(8)	-0,002(7)
C10	0,05(1)	0,031(7)	0,05(1)	0,012(6)	0,030(9)	-0,004(6)
C11	0,06(1)	0,044(9)	0,06(1)	0,020(8)	0,02(1)	-0,015(7)
C12	0,05(1)	0,025(7)	0,05(1)	-0,010(6)	0,030(9)	0,000(6)
C13	0,05(1)	0,035(8)	0,06(1)	0,011(7)	0,02(1)	0,011(7)
C14	0,04(1)	0,033(7)	0,015(7)	-0,009(5)	0,018(7)	-0,003(6)
C16	0,050(9)	0,029(6)	0,016(6)	0,013(6)	0,021(6)	0,004(8)
C17	0,029(9)	0,040(8)	0,025(8)	-0,004(6)	0,016(7)	0,004(6)
C19	0,06(1)	0,043(8)	0,05(1)	-0,011(7)	0,033(9)	0,008(7)
C20	0,06(1)	0,044(8)	0,042(9)	0,006(6)	0,032(9)	0,012(7)
C21	0,05(1)	0,042(8)	0,05(1)	-0,006(7)	0,028(9)	-0,003(7)
C22	0,035(9)	0,022(7)	0,050(9)	0,019(6)	0,021(8)	0,006(6)
C110	0,14(2)	0,026(8)	0,12(2)	0,024(8)	0,09(2)	0,001(8)
C120	0,13(2)	0,017(9)	0,12(2)	-0,005(7)	0,08(1)	0,002(8)

Tabelle 77: Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} (10^{-4} pm²) von [Hg(Ddcp)₂(NO₃)₂] (IT)

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Hg	0,22317(4)	0,77666(3)	0,00634(3)	0,0320(1)
O1	0,634(2)	0,9814(2)	0,502(2)	0,057(8)
O31	0,0125(7)	0,8650(5)	0,9226(6)	0,058(2)
O32	0,0424(6)	0,7806(7)	0,0589(5)	0,053(2)
O33	0,8911(7)	0,8886(7)	0,9862(7)	0,082(3)
O41	0,4538(9)	0,8412(8)	0,9815(8)	0,088(3)
O42	0,5484(8)	0,7091(8)	0,9631(8)	0,111(4)
O43	0,4199(7)	0,6846(6)	0,0219(6)	0,069(3)
N1	0,3068(6)	0,8980(5)	0,1151(6)	0,031(2)
N8	0,2955(7)	0,6995(5)	0,1969(6)	0,027(2)
N15	0,1938(7)	0,8118(5)	0,8304(6)	0,029(2)
N18	0,1547(6)	0,6322(5)	0,9150(5)	0,026(2)
N30	0,9796(8)	0,8422(7)	0,9895(8)	0,043(2)
N40	0,4766(8)	0,7426(9)	0,9887(7)	0,052(3)
C2	0,3553(8)	0,9849(7)	0,0936(7)	0,029(2)
H2	0,374(6)	0,964(4)	0,011(5)	0,00(2)
C3	0,4121(9)	0,0640(7)	0,1644(8)	0,037(2)
H3	0,450(8)	0,134(6)	0,150(7)	0,04(3)
C4	0,4226(8)	0,0527(7)	0,2613(8)	0,034(2)
H4	0,470(7)	0,104(6)	0,324(7)	0,04(2)
C5	0,3734(8)	0,9629(7)	0,2843(8)	0,033(2)
H5	0,377(8)	0,942(7)	0,353(8)	0,05(3)
C6	0,3155(9)	0,8883(7)	0,2096(8)	0,022(2)
C7	0,2706(7)	0,7886(8)	0,2337(6)	0,025(2)
C9	0,2690(9)	0,6033(7)	0,2257(8)	0,030(2)
C10	0,2918(9)	0,5090(7)	0,1858(8)	0,032(2)
H10	0,325(6)	0,513(5)	0,127(5)	0,00(2)
C11	0,2724(9)	0,0873(7)	0,7195(8)	0,040(3)
C12	0,2257(9)	0,0937(6)	0,7901(8)	0,034(2)
C13	0,202(1)	0,0023(7)	0,8281(8)	0,037(3)
H13	0,161(8)	0,010(6)	0,872(7)	0,03(3)
C14	0,2234(9)	0,9016(7)	0,7975(8)	0,027(2)
C16	0,2127(7)	0,7184(9)	0,7972(6)	0,024(2)
C17	0,1621(8)	0,3762(7)	0,8286(8)	0,027(2)
C19	0,1096(9)	0,5523(7)	0,9452(8)	0,034(2)
H19	0,09(2)	0,61(1)	0,005(16)	0,20(8)
C20	0,0679(8)	0,4597(7)	0,8911(7)	0,030(2)
H20	0,03(1)	0,385(8)	0,917(9)	0,08(3)
C21	0,0717(8)	0,4638(7)	0,7996(8)	0,031(2)
H21	0,048(8)	0,398(6)	0,755(7)	0,03(3)
C22	0,1152(9)	0,5370(7)	0,7654(9)	0,033(2)
H22	0,114(7)	0,543(6)	0,703(7)	0,03(2)
C110	0,307(2)	0,1874(9)	0,683(1)	0,058(4)
H111	0,36(1)	0,222(10)	0,72(1)	0,08(5)

H112	0,30(1)	0,169(7)	0,60(1)	0,08(4)
H113	0,228(9)	0,223(9)	0,647(8)	0,08(4)
C120	0,199(2)	0,2004(8)	0,8219(1)	0,060(4)
H121	0,142(9)	0,230(9)	0,763(9)	0,07(4)
H122	0,15(1)	0,190(7)	0,869(9)	0,08(4)
H123	0,27(1)	0,244(10)	0,850(9)	0,09(5)

Tabelle 78: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} (10^{-4} pm²) von [Hg(Ddcp)₂(NO₃)₂] (TT)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{13}	U_{23}	U_{12}
Hg	0,0410(2)	0,0316(2)	0,0285(2)	-0,0027(3)	0,0201(1)	-0,0022(3)
O1	0,05(1)	0,08(1)	0,05(1)	0,004(9)	0,02(1)	0,010(9)
O31	0,056(5)	0,081(5)	0,040(5)	0,020(4)	0,025(4)	0,022(4)
O32	0,048(4)	0,064(4)	0,045(4)	0,023(5)	0,019(4)	0,004(5)
O33	0,054(6)	0,130(7)	0,066(7)	-0,010(5)	0,029(5)	0,035(5)
O41	0,093(8)	0,074(7)	0,087(9)	0,010(6)	0,031(7)	-0,003(6)
O42	0,097(7)	0,119(8)	0,170(1)	-0,080(8)	0,107(8)	-0,036(6)
O43	0,064(6)	0,075(6)	0,079(6)	0,046(4)	0,042(5)	0,023(4)
N1	0,026(5)	0,028(4)	0,046(6)	0,012(4)	0,023(4)	0,008(3)
N8	0,029(5)	0,017(5)	0,031(5)	-0,003(3)	0,010(4)	-0,001(3)
N15	0,038(5)	0,028(5)	0,018(5)	-0,001(3)	0,009(4)	0,000(3)
N18	0,032(4)	0,031(4)	0,015(4)	-0,006(3)	0,009(4)	0,001(3)
N30	0,036(6)	0,054(6)	0,047(7)	-0,013(5)	0,025(5)	-0,008(4)
N40	0,043(5)	0,062(8)	0,047(6)	-0,015(5)	0,018(5)	-0,003(5)
C2	0,036(6)	0,029(5)	0,026(6)	0,000(4)	0,017(5)	-0,002(4)
C3	0,034(6)	0,030(5)	0,044(7)	0,000(5)	0,015(5)	-0,006(4)
C4	0,026(6)	0,036(5)	0,040(7)	-0,008(5)	0,016(5)	-0,002(4)
C5	0,033(6)	0,035(5)	0,038(7)	0,004(4)	0,022(5)	0,003(4)
C6	0,027(6)	0,023(5)	0,018(6)	-0,007(4)	0,012(5)	-0,009(4)
C7	0,025(4)	0,029(6)	0,021(5)	-0,005(5)	0,009(4)	0,009(5)
C9	0,038(6)	0,018(5)	0,032(7)	0,002(4)	0,014(5)	-0,003(4)
C10	0,039(7)	0,028(5)	0,035(7)	-0,002(4)	0,021(5)	0,003(4)
C11	0,039(7)	0,036(6)	0,040(7)	0,004(5)	0,014(6)	-0,003(4)
C12	0,040(6)	0,026(5)	0,042(7)	-0,006(4)	0,025(6)	-0,003(4)
C13	0,052(7)	0,025(5)	0,039(7)	-0,004(4)	0,023(6)	-0,003(5)
C14	0,029(6)	0,021(5)	0,040(7)	0,000(4)	0,022(5)	0,004(4)
C16	0,029(5)	0,026(4)	0,017(4)	0,000(5)	0,011(4)	0,000(5)
C17	0,023(5)	0,029(5)	0,026(6)	-0,004(4)	0,007(5)	0,005(4)
C19	0,045(6)	0,027(5)	0,038(7)	0,005(4)	0,025(6)	-0,009(4)
C20	0,033(6)	0,036(5)	0,030(6)	0,001(4)	0,021(5)	-0,006(4)
C21	0,029(6)	0,031(5)	0,036(7)	0,002(5)	0,016(5)	0,007(4)
C22	0,041(7)	0,026(5)	0,033(7)	0,004(4)	0,017(6)	0,003(4)
C110	0,08(1)	0,037(7)	0,07(1)	0,002(7)	0,05(1)	-0,011(7)
C120	0,08(1)	0,027(7)	0,058(9)	-0,003(5)	0,023(9)	0,006(6)

Tabelle 79: Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} (10^{-4} pm²) von [Hg(Phen)₂Cl₂]

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Hg	0,23211(5)	0,22119(3)	0,04753(2)	0,0365(1)
C11	0,0384(3)	0,2059(2)	0,0894(2)	0,0504(8)
C12	0,1820(3)	0,1324(2)	0,1806(2)	0,0509(8)
N1A	0,1670(8)	0,3616(6)	0,1156(5)	0,033(2)
N12A	0,3234(9)	0,3573(6)	0,9781(5)	0,035(2)
N1B	0,3899(7)	0,1382(5)	0,9648(4)	0,029830(2)
N12B	0,4883(7)	0,2178(6)	0,1281(4)	0,035(2)
C2A	0,091(1)	0,367(1)	0,1819(7)	0,043(3)
H2A	0,079(9)	0,314(6)	0,204(5)	0,02(3)
C3A	0,029(1)	0,442(1)	0,2090(8)	0,055(4)

H3A	0,93(2)	0,45(2)	0,25(2)	0,2(1)
C4A	0,049(1)	0,519(1)	0,1649(9)	0,062(4)
H4A	0,01(1)	0,580(8)	0,173(6)	0,06(3)
C5A	0,131(1)	0,5210(8)	0,0948(7)	0,050(3)
C6A	0,160(2)	0,6010(9)	0,046(1)	0,066(4)
H6A	0,093(9)	0,668(6)	0,073(5)	0,04(2)
C7A	0,242(2)	0,5974(9)	0,9805(9)	0,062(4)
H7A	0,23(1)	0,650(8)	0,932(7)	0,06(3)
C8A	0,299(1)	0,5165(7)	0,9565(7)	0,041(3)
C9A	0,385(2)	0,508(1)	0,8868(8)	0,060(4)
H9A	0,42(1)	0,550(7)	0,862(6)	0,03(3)
C10A	0,436(2)	0,428(1)	0,8652(8)	0,056(4)
H10A	0,484(9)	0,416(6)	0,815(5)	0,02(2)
C11A	0,403(1)	0,3535(8)	0,9129(7)	0,039(3)
H11A	0,428(9)	0,277(8)	0,897(5)	0,05(3)
C13A	0,272(1)	0,4373(8)	0,0001(6)	0,033(3)
C14A	0,187(1)	0,4402(8)	0,0729(7)	0,037(3)
C2B	0,340(1)	0,0945(8)	0,8863(6)	0,035(3)
H2B	0,25(1)	0,091(8)	0,860(7)	0,08(4)
C3B	0,427(1)	0,0451(8)	0,8380(7)	0,045(3)
H3B	0,36(1)	0,015(7)	0,791(6)	0,05(3)
C4B	0,565(1)	0,0399(8)	0,8702(7)	0,044(3)
H4B	0,65(1)	0,999(8)	0,879(7)	0,07(3)
C5B	0,620(1)	0,0823(7)	0,9535(6)	0,037(2)
C6B	0,766(1)	0,078(1)	0,992(1)	0,057(4)
H6B	0,83(1)	0,044(7)	0,962(7)	0,05(4)
C7B	0,817(1)	0,1180(9)	0,073(1)	0,061(4)
H7B	0,92(1)	0,110(8)	0,094(7)	0,07(4)
C8B	0,726(1)	0,1664(7)	0,1215(7)	0,043(3)
C9B	0,774(1)	0,209(1)	0,2061(7)	0,057(3)
H9B	0,88(1)	0,196(6)	0,229(6)	0,05(3)
C10B	0,681(1)	0,2535(8)	0,2484(8)	0,060(4)
H10B	0,71(1)	0,275(9)	0,317(8)	0,09(4)
C11B	0,539(1)	0,2569(7)	0,2087(6)	0,048(3)
H11B	0,44(1)	0,287(8)	0,236(6)	0,07(3)
C13B	0,5829(9)	0,1738(6)	0,0848(6)	0,031(2)
C14B	0,5286(9)	0,1285(6)	0,9987(6)	0,028(2)

Tabelle 80: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} (10^{-4} pm^2) von $[\text{Hg}(\text{Phen})_2\text{Cl}_2]$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{13}	U_{23}	U_{12}
Hg	0,0382(2)	0,0369(2)	0,0345(2)	0,0009(3)	0,0069(1)	0,0050(3)
C11	0,038(1)	0,066(2)	0,042(1)	-0,008(1)	-0,004(1)	0,012(2)
C12	0,045(2)	0,067(2)	0,043(1)	0,019(1)	0,013(1)	0,0072(1)
N1A	0,034(5)	0,037(6)	0,028(4)	-0,007(4)	0,006(4)	0,007(4)
N12A	0,038(5)	0,037(6)	0,031(4)	0,009(4)	0,007(4)	-0,008(4)
N1B	0,017(4)	0,042(6)	0,030(4)	-0,003(4)	0,002(3)	0,003(4)
N12B	0,037(4)	0,029(5)	0,035(4)	0,002(4)	-0,005(3)	-0,005(5)
C2A	0,044(7)	0,046(9)	0,037(6)	-0,006(6)	0,004(5)	-0,006(7)
C3A	0,043(8)	0,07(1)	0,048(7)	-0,023(7)	-0,002(6)	0,009(7)
C4A	0,045(8)	0,07(1)	0,062(8)	-0,038(8)	-0,015(6)	0,026(8)
C5A	0,052(8)	0,042(9)	0,044(6)	-0,015(6)	-0,026(6)	0,004(6)
C6A	0,07(1)	0,037(9)	0,070(8)	-0,014(7)	-0,033(8)	0,021(7)
C7A	0,08(1)	0,036(9)	0,054(8)	0,009(6)	-0,025(8)	0,001(8)
C8A	0,050(8)	0,021(6)	0,040(5)	0,004(5)	-0,026(6)	-0,011(5)
C9A	0,07(1)	0,07(1)	0,035(7)	0,031(7)	-0,010(6)	-0,028(8)
C10A	0,08(1)	0,05(1)	0,037(7)	-0,004(6)	0,008(7)	-0,016(8)
C11A	0,045(7)	0,030(8)	0,042(6)	0,005(5)	0,005(5)	-0,014(6)
C13A	0,032(6)	0,036(8)	0,025(5)	0,001(4)	-0,014(4)	0,000(5)
C14A	0,038(7)	0,035(8)	0,034(6)	0,001(5)	-0,007(5)	0,004(5)
C2B	0,032(7)	0,046(8)	0,024(5)	-0,003(4)	-0,004(5)	0,006(6)
C3B	0,063(9)	0,046(9)	0,030(6)	-0,003(5)	0,016(6)	0,010(7)
C4B	0,044(7)	0,050(8)	0,043(6)	0,009(5)	0,021(5)	0,013(6)
C5B	0,038(7)	0,027(7)	0,046(6)	0,001(4)	0,008(5)	0,006(5)

C6B	0,032(7)	0,07(1)	0,074(9)	0,019(7)	0,019(7)	0,002(7)
C7B	0,030(8)	0,06(1)	0,09(1)	0,022(8)	0,004(7)	-0,001(7)
C8B	0,036(7)	0,029(7)	0,058(7)	0,008(5)	-0,009(5)	-0,001(5)
C9B	0,048(7)	0,047(9)	0,064(7)	0,018(6)	-0,022(6)	-0,011(7)
C10B	0,075(9)	0,05(1)	0,042(6)	0,004(5)	-0,014(6)	-0,021(7)
C11B	0,073(8)	0,041(9)	0,026(5)	0,003(4)	-0,002(5)	-0,002(6)
C13B	0,019(5)	0,025(6)	0,048(5)	0,013(4)	0,002(4)	-0,001(4)
C14B	0,018(5)	0,031(6)	0,036(5)	0,009(4)	0,011(4)	0,008(4)

Tabelle 81: Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} (10^{-4} pm^2) von $[\text{Hg}(\text{CF})_2$ (Phen)]

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Hg	0,5000	0,08939(2)	0,2500	0,0296(1)
F13	0,6774(2)	0,9506(3)	0,2012(3)	0,0442(7)
F12	0,3121(2)	0,1665(4)	0,3216(4)	0,0463(7)
F11	0,3923(3)	0,0475(4)	0,4713(3)	0,0512(8)
N1	0,4380(3)	0,3115(4)	0,1366(4)	0,0304(8)
C2	0,3759(4)	0,3128(6)	0,0284(5)	0,035(1)
H2	0,360(4)	0,223(7)	0,995(6)	0,03(2)
C3	0,3384(4)	0,4325(7)	0,9692(5)	0,042(1)
H3	0,294(5)	0,423(6)	0,898(7)	0,04(2)
C4	0,3666(4)	0,5548(6)	0,0231(6)	0,041(1)
H4	0,344(4)	0,631(7)	0,990(6)	0,04(2)
C5	0,4328(4)	0,5579(5)	0,1377(5)	0,036(1)
C6	0,4658(3)	0,4332(5)	0,1906(5)	0,0287(9)
C7	0,4679(5)	0,6829(6)	0,1976(6)	0,045(1)
H7	0,453(5)	0,749(9)	0,173(7)	0,05(2)
C10	0,3748(3)	0,0619(5)	0,3400(5)	0,0329(9)

Tabelle 82: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} (10^{-4} pm^2) von $[\text{Hg}(\text{CF})_2$ (Phen)]

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{13}	U_{23}	U_{12}
Hg	0,0309(2)	0,0271(1)	0,0305(2)	0,000	0,00259(9)	0,000
F13	0,042(2)	0,038(2)	0,053(2)	0,004(1)	0,007(1)	0,014(1)
F12	0,039(2)	0,041(2)	0,060(2)	0,000(2)	0,012(1)	0,005(1)
F11	0,049(2)	0,073(2)	0,032(2)	0,002(2)	0,006(1)	-0,009(2)
N1	0,030(2)	0,032(2)	0,030(2)	0,001(2)	0,003(1)	-0,001(2)
C2	0,033(2)	0,040(3)	0,032(2)	0,002(2)	-0,001(2)	-0,000(2)
C3	0,033(2)	0,057(3)	0,035(2)	0,011(2)	-0,001(2)	0,006(2)
C4	0,038(2)	0,043(3)	0,041(3)	0,015(2)	0,009(2)	0,012(2)
C5	0,039(2)	0,034(2)	0,037(2)	0,004(2)	0,014(2)	0,006(2)
C6	0,030(2)	0,026(2)	0,032(2)	0,003(2)	0,009(2)	0,001(2)
C7	0,061(4)	0,028(2)	0,049(3)	0,005(2)	0,020(3)	0,006(2)
C10	0,031(2)	0,034(2)	0,034(2)	0,001(2)	0,008(2)	-0,004(2)

Tabelle 83: Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} (10^{-4} pm^2) von [Hg(Phen)(NO₃)₂]

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Hg	0,78316(7)	0,21589(3)	0,01978(5)	0,0413(2)
O21	0,997(2)	0,3033(6)	0,937(1)	0,087(4)
O22	0,816(1)	0,3397(4)	0,0445(9)	0,051(2)
O23	0,991(2)	0,4181(5)	0,003(1)	0,078(4)
O31	0,479(1)	0,2308(5)	0,9893(9)	0,058(3)
O32	0,771(1)	0,2501(5)	0,301(1)	0,057(3)
O33	0,019(1)	0,2313(6)	0,284(1)	0,065(3)
N1	0,731(1)	0,0990(5)	0,0910(9)	0,034(2)
N12	0,833(1)	0,1340(5)	0,8476(9)	0,041(2)
N20	0,939(2)	0,3544(6)	0,995(1)	0,050(3)
N30	0,421(2)	0,2502(5)	0,858(1)	0,042(3)
C2	0,675(2)	0,0830(8)	0,209(1)	0,044(3)
H2	0,72(3)	0,14(2)	0,28(2)	0,16(9)
C3	0,649(2)	0,0099(8)	0,247(1)	0,052(4)
H3	0,59(2)	0,001(7)	0,33(1)	0,05(3)
C4	0,680(2)	0,9526(8)	0,162(2)	0,051(3)
H4	0,66(2)	0,900(9)	0,19(2)	0,07(5)
C5	0,736(1)	0,9669(6)	0,033(1)	0,037(3)
C6	0,766(2)	0,9093(7)	0,939(1)	0,048(3)
H6	0,76(1)	0,861(6)	0,967(9)	0,01(2)
C7	0,817(2)	0,9276(7)	0,821(1)	0,047(3)
H7	0,81(2)	0,882(8)	0,76(1)	0,06(4)
C8	0,838(2)	0,0033(7)	0,783(1)	0,040(3)
C9	0,891(2)	0,0249(8)	0,658(1)	0,051(3)
H9	0,89(1)	0,988(6)	0,56(1)	0,03(3)
C10	0,914(2)	0,0974(8)	0,631(1)	0,059(4)
H10	0,94(2)	0,119(7)	0,53(1)	0,09(3)
C11	0,885(2)	0,1534(8)	0,730(1)	0,049(3)
H11	0,92(2)	0,211(9)	0,73(1)	0,06(4)
C13	0,811(1)	0,0621(5)	0,875(1)	0,033(3)
C14	0,757(1)	0,0427(6)	0,003(1)	0,032(3)

Tabelle 84: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} (10^{-4} pm^2) von [Hg(Phen)(NO₃)₂]

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{13}	U_{23}	U_{12}
Hg	0,0517(3)	0,0330(2)	0,0412(2)	-0,0033(3)	0,0166(2)	-0,0040(3)
O21	0,11(1)	0,053(7)	0,128(9)	-0,026(6)	0,081(8)	-0,008(6)
O22	0,069(8)	0,033(5)	0,062(5)	-0,003(4)	0,037(5)	-0,011(4)
O23	0,11(1)	0,038(6)	0,110(8)	-0,014(5)	0,064(8)	-0,031(6)
O31	0,057(7)	0,065(7)	0,049(5)	0,010(4)	0,012(4)	0,001(5)
O32	0,045(7)	0,068(6)	0,052(5)	-0,005(4)	0,005(5)	-0,006(4)
O33	0,045(6)	0,091(9)	0,057(5)	-0,011(5)	0,010(4)	0,022(6)
N1	0,044(7)	0,019(4)	0,044(5)	-0,005(4)	0,020(4)	-0,006(4)
N12	0,063(8)	0,034(5)	0,032(4)	-0,007(4)	0,022(5)	-0,001(5)
N20	0,071(9)	0,037(6)	0,041(5)	-0,003(4)	0,017(5)	-0,011(5)
N30	0,046(8)	0,037(5)	0,038(5)	0,005(4)	0,004(5)	0,003(5)
C2	0,038(9)	0,056(8)	0,045(6)	-0,004(6)	0,022(6)	-0,007(6)
C3	0,07(1)	0,045(8)	0,044(7)	-0,005(6)	0,023(7)	-0,012(7)
C4	0,042(9)	0,043(8)	0,064(8)	0,015(6)	0,009(7)	-0,008(6)
C5	0,040(9)	0,034(6)	0,037(5)	0,002(4)	0,009(6)	-0,003(5)
C6	0,06(1)	0,023(6)	0,062(8)	0,010(5)	0,020(7)	0,000(5)
C7	0,06(1)	0,030(7)	0,056(7)	-0,009(6)	0,016(7)	0,001(6)
C8	0,051(9)	0,038(7)	0,034(6)	0,002(5)	0,019(6)	0,006(5)
C9	0,05(1)	0,059(9)	0,043(6)	-0,011(6)	0,018(6)	0,002(7)
C10	0,09(1)	0,053(8)	0,043(7)	0,008(6)	0,031(7)	0,001(7)
C11	0,06(1)	0,046(8)	0,046(7)	0,001(6)	0,028(6)	-0,005(6)
C13	0,034(7)	0,023(5)	0,037(5)	-0,007(4)	0,002(5)	-0,001(4)
C14	0,028(9)	0,031(5)	0,033(6)	0,001(5)	0,003(5)	0,001(4)

Tabelle 85: Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} (10^{-4} pm²) von HgCl(TeaH₂)

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Hg	0,11161(4)	0,04172(4)	0,71611(4)	0,0246(1)
Cl	0,84428(3)	0,3444(3)	0,6961(3)	0,0380(5)
O3	0,7905(7)	0,9065(7)	0,7983(6)	0,026(1)
O2	0,3105(8)	0,9969(7)	0,9185(7)	0,033(1)
O1	0,3005(8)	0,9917(7)	0,4277(7)	0,033(1)
N1	0,3160(8)	0,7559(8)	0,7204(7)	0,022(1)
C2	0,993(1)	0,725(1)	0,820(1)	0,030(2)
C6	0,455(1)	0,821(1)	0,921(1)	0,035(2)
C3	0,488(1)	0,729(1)	0,576(1)	0,039(2)
C4	0,432(1)	0,813(1)	0,414(1)	0,030(2)
C5	0,386(1)	0,700(1)	0,875(1)	0,038(2)
C1	0,198(1)	0,661(1)	0,708(1)	0,036(2)

Tabelle 86: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} (10^{-4} pm²) von HgCl(TeaH₂)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{13}	U_{23}	U_{12}
Hg	0,0253(2)	0,0232(2)	0,0246(2)	-0,0037(1)	-0,0073(1)	-0,0075(1)
Cl	0,045(1)	0,0238(9)	0,043(1)	-0,0040(8)	-0,0157(9)	-0,0080(8)
O3	0,023(2)	0,029(3)	0,026(3)	-0,006(2)	-0,005(2)	-0,009(2)
O2	0,035(3)	0,033(3)	0,032(3)	-0,008(2)	-0,010(2)	-0,011(2)
O1	0,043(3)	0,027(3)	0,029(3)	-0,005(2)	-0,012(2)	-0,010(2)
N1	0,020(3)	0,021(3)	0,024(3)	-0,004(2)	-0,006(2)	-0,006(2)
C2	0,027(3)	0,030(4)	0,036(4)	-0,001(3)	-0,005(3)	-0,015(3)
C6	0,031(4)	0,035(4)	0,039(4)	-0,006(4)	-0,016(4)	-0,008(3)
C3	0,034(4)	0,043(5)	0,026(4)	-0,005(4)	0,002(3)	-0,007(4)
C4	0,034(4)	0,027(4)	0,023(4)	0,000(3)	-0,006(3)	-0,007(3)
C5	0,043(4)	0,040(5)	0,033(4)	-0,003(4)	-0,015(4)	-0,014(4)
C1	0,033(4)	0,031(4)	0,044(5)	-0,011(4)	-0,003(4)	-0,012(3)

Tabelle 87: Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} (10^{-4} pm²) von [HgBr(Ptz)]₂·HgBr₂

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Hg1	0,8234(1)	0,98109(7)	0,33181(8)	0,0545(3)
Hg2	0,5000	0,0000	0,0000	0,0593(4)
Br1	0,5899(3)	0,7879(2)	0,1683(2)	0,0576(5)
Br2	0,1058(2)	0,1420(2)	0,4453(2)	0,0469(5)
Br3	0,1998(3)	0,8880(2)	0,9087(2)	0,0640(6)
S1	0,6034(6)	0,1591(4)	0,4663(5)	0,048(1)
N1	0,791(2)	0,457(1)	0,497(2)	0,055(4)
C1	0,539(2)	0,269(1)	0,374(2)	0,039(4)
C2	0,391(2)	0,212(2)	0,261(2)	0,045(4)
C3	0,338(2)	0,287(2)	0,177(2)	0,052(5)
C4	0,438(3)	0,420(2)	0,201(2)	0,051(5)
C5	0,579(2)	0,478(2)	0,306(2)	0,048(5)
C6	0,637(2)	0,402(1)	0,391(2)	0,042(4)
C7	0,759(2)	0,287(2)	0,608(2)	0,043(4)
C8	0,806(3)	0,246(2)	0,717(2)	0,059(5)
C9	0,946(3)	0,336(2)	0,827(2)	0,069(6)
C10	0,030(2)	0,465(2)	0,822(2)	0,060(6)
C11	0,973(2)	0,501(2)	0,714(2)	0,053(5)
C12	0,838(2)	0,414(1)	0,601(2)	0,038(4)

Tabelle 88: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} (10^{-4} pm²) von $[\text{HgBr}(\text{Ptz})]_2 \cdot \text{HgBr}_2$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{13}	U_{23}	U_{12}
Hg1	0,0517(5)	0,0419(4)	0,0558(5)	0,0138(3)	-0,0011(4)	0,0011(3)
Hg2	0,0511(7)	0,0603(6)	0,0549(7)	0,0179(5)	0,0014(6)	-0,0076(5)
Br1	0,061(1)	0,0455(9)	0,056(1)	0,0217(8)	-0,004(1)	-0,0094(8)
Br2	0,047(1)	0,0395(8)	0,056(1)	0,0230(7)	0,0089(9)	-0,0016(7)
Br3	0,056(1)	0,0546(9)	0,069(1)	0,0211(9)	-0,001(1)	-0,0123(8)
S1	0,046(2)	0,034(2)	0,065(3)	0,019(2)	0,016(2)	0,002(2)
N1	0,06(1)	0,046(7)	0,06(1)	0,024(7)	0,006(9)	0,008(7)
C1	0,04(1)	0,029(7)	0,05(1)	0,018(6)	0,024(9)	0,009(6)
C2	0,04(1)	0,046(8)	0,05(1)	0,009(8)	0,009(9)	0,011(7)
C3	0,06(1)	0,054(9)	0,05(1)	0,023(8)	0,02(1)	0,020(9)
C4	0,06(1)	0,06(1)	0,05(1)	0,028(8)	0,02(1)	0,021(9)
C5	0,06(1)	0,037(8)	0,05(1)	0,023(7)	0,01(1)	0,016(8)
C6	0,04(1)	0,035(7)	0,04(1)	0,009(7)	0,009(9)	0,008(7)
C7	0,034(9)	0,042(8)	0,05(1)	0,010(7)	0,011(9)	0,013(7)
C8	0,07(1)	0,07(1)	0,04(1)	0,012(9)	0,02(1)	0,03(1)
C9	0,07(2)	0,09(1)	0,05(1)	0,02(1)	0,03(1)	0,02(1)
C10	0,05(1)	0,07(1)	0,05(1)	-0,002(9)	0,02(1)	0,014(9)
C11	0,05(1)	0,06(1)	0,05(1)	0,022(9)	0,02(1)	0,009(8)
C12	0,036(9)	0,032(7)	0,04(1)	0,001(7)	0,020(9)	0,002(6)

Tabelle 89: Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} (10^{-4} pm²) von $[\text{Hg}(\text{Thia})_2(\text{ClO}_4)_2]$

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Hg1	0,0000	0,2585	0,0000	0,0386(4)
Cl1	0,1233(3)	0,0378(5)	0,5471(8)	0,0410(9)
S1	0,8519(4)	0,766(2)	0,931(1)	0,076(2)
O1	0,057(1)	0,961(2)	0,454(4)	0,061(4)
O2	0,211(1)	0,962(2)	0,569(4)	0,075(5)
O3	0,1229(2)	0,174(2)	0,399(4)	0,084(6)
O4	0,133(3)	0,059(5)	0,817(8)	0,09(1)
N3	0,9170(8)	0,456(2)	0,003(3)	0,035(3)
C2	0,918(1)	0,584(2)	0,872(3)	0,039(4)
C4	0,878(4)	0,455(6)	0,206(9)	0,07(1)
C5	0,815(1)	0,627(2)	0,151(3)	0,030(3)

Tabelle 90: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} (10^{-4} pm²) von $[\text{Hg}(\text{Thia})_2(\text{ClO}_4)_2]$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{13}	U_{23}	U_{12}
Hg1	0,0443(5)	0,0291(4)	0,0441(6)	0,000	0,0123(3)	0,000
Cl1	0,052(2)	0,036(2)	0,038(3)	-0,001(2)	0,014(2)	-0,004(2)
S1	0,057(3)	0,111(5)	0,063(4)	-0,027(7)	0,022(2)	-0,026(6)
O1	0,050(8)	0,056(8)	0,08(1)	-0,019(7)	0,021(8)	-0,014(6)
O2	0,06(1)	0,061(9)	0,10(2)	-0,017(9)	0,03(1)	0,010(8)
O3	0,10(2)	0,08(1)	0,08(2)	0,03(1)	0,01(1)	-0,02(1)
O4	0,12(3)	0,10(3)	0,06(2)	-0,03(2)	0,02(2)	-0,05(2)
N3	0,021(6)	0,037(6)	0,047(9)	-0,008(6)	0,003(6)	0,000(5)
C2	0,041(9)	0,039(8)	0,04(1)	0,010(6)	0,013(7)	0,010(7)
C4	0,10(3)	0,08(3)	0,06(3)	-0,04(2)	0,06(2)	-0,03(2)
C5	0,032(7)	0,031(7)	0,030(9)	0,001(5)	0,015(6)	-0,010(6)

Tabelle 91: Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} (10^{-4} pm²) von [HgCl₂(Btz)₂]

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Hg	0,5000	0,39237(2)	0,2500	0,0299(1)
Cl	0,7722(1)	0,46448(8)	0,24423(6)	0,0345(2)
S1	0,3813(2)	0,10853(8)	0,0473(1)	0,0412(3)
N3	0,4712(4)	0,2701(3)	0,1349(2)	0,0290(7)
C2	0,4019(6)	0,1809(4)	0,1418(3)	0,0365(9)
H2	0,371(6)	0,159(4)	0,183(3)	0,03(1)
C4	0,5146(5)	0,2876(3)	0,0482(3)	0,0284(7)
C5	0,4729(5)	0,2069(3)	0,9902(3)	0,0348(9)
C6	0,5066(6)	0,2131(4)	0,9002(3)	0,043(1)
H6	0,475(6)	0,160(4)	0,864(3)	0,03(1)
C7	0,5838(6)	0,3001(4)	0,1282(3)	0,045(1)
H7	0,613(9)	0,308(5)	0,813(5)	0,08(2)
C8	0,6256(6)	0,3804(4)	0,9291(3)	0,042(1)
H8	0,676(7)	0,434(5)	0,913(4)	0,04(1)
C9	0,5922(5)	0,3756(3)	0,0178(3)	0,0313(8)
H9	0,628(8)	0,424(5)	0,059(4)	0,04(2)

Tabelle 92: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} (10^{-4} pm²) von [HgCl₂(Btz)₂]

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{13}	U_{23}	U_{12}
Hg	0,0336(2)	0,0320(2)	0,0243(1)	0,000	0,00487(8)	0,000
Cl	0,0350(5)	0,0336(5)	0,0351(5)	0,0006(4)	0,0049(4)	-0,0035(4)
S1	0,0415(6)	0,0281(5)	0,0537(7)	-0,0124(4)	-0,0007(5)	-0,0045(4)
N3	0,034(2)	0,027(2)	0,026(1)	-0,004(1)	0,002(1)	-0,002(1)
C2	0,039(2)	0,030(2)	0,041(2)	-0,001(2)	0,010(2)	-0,005(2)
C4	0,028(2)	0,029(2)	0,027(2)	-0,002(2)	-0,001(1)	0,004(1)
C5	0,032(2)	0,035(2)	0,037(2)	-0,011(2)	-0,004(2)	0,005(2)
C6	0,040(2)	0,055(3)	0,032(2)	-0,017(2)	-0,006(2)	0,009(2)
C7	0,040(2)	0,072(3)	0,022(2)	-0,006(2)	-0,001(2)	0,010(2)
C8	0,038(2)	0,054(3)	0,033(2)	0,009(2)	0,003(2)	0,000(2)
C9	0,033(2)	0,034(2)	0,026(2)	-0,000(2)	0,000(2)	-0,001(2)

Tabelle 93: Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} (10^{-4} pm²) von [HgBr₂(Btz)₂]

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Hg	0,0000	0,60359(5)	0,2500	0,0490(2)
Br	0,7242(1)	0,53443(8)	0,25113(8)	0,0600(4)
N3	0,0296(9)	0,7250(6)	0,3658(6)	0,051(2)
S1	0,1155(4)	0,8846(2)	0,4512(3)	0,080(1)
C2	0,0976(14)	0,8122(9)	0,3612(8)	0,062(3)
H2	0,135(12)	0,834(7)	0,309(7)	0,050
C4	0,985(1)	0,7103(7)	0,4497(7)	0,045(2)
C5	0,026(1)	0,7893(7)	0,5061(8)	0,055(3)
C6	0,987(2)	0,782(1)	0,595(1)	0,089(5)
H6	0,01(1)	0,835(7)	0,634(7)	0,050
C7	0,914(2)	0,697(2)	0,620(1)	0,090(5)
H7	0,99(1)	0,692(7)	0,677(7)	0,050
C8	0,877(2)	0,620(1)	0,5643(9)	0,072(4)
H8	0,83(1)	0,562(7)	0,584(7)	0,050
C9	0,913(1)	0,6255(8)	0,4798(8)	0,056(3)
H9	0,89(1)	0,572(7)	0,442(7)	0,050

Tabelle 94: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} (10^{-4} pm^2) von $[\text{HgBr}_2(\text{Btz})_2]$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{13}	U_{23}	U_{12}
Hg	0,0449(4)	0,0555(4)	0,0479(4)	0,000	0,0112(3)	0,000
Br	0,0457(7)	0,0664(8)	0,0691(9)	0,0019(6)	0,0110(6)	-0,0091(5)
N3	0,047(5)	0,045(5)	0,060(7)	-0,007(4)	0,006(4)	-0,006(4)
S1	0,076(2)	0,052(2)	0,111(3)	-0,027(2)	-0,004(2)	-0,010(2)
C2	0,062(8)	0,061(7)	0,07(1)	-0,011(6)	0,013(6)	-0,006(6)
C4	0,046(6)	0,055(6)	0,033(7)	-0,008(5)	0,003(5)	0,002(5)
C5	0,046(6)	0,052(6)	0,064(9)	-0,016(6)	-0,002(6)	0,018(5)
C6	0,069(9)	0,12(1)	0,07(1)	-0,06(1)	-0,021(8)	0,019(8)
C7	0,08(1)	0,15(2)	0,04(1)	-0,01(1)	0,006(8)	0,02(1)
C8	0,066(8)	0,10(1)	0,05(1)	0,015(8)	0,011(7)	0,012(8)
C9	0,065(7)	0,052(7)	0,050(9)	-0,001(5)	0,000(6)	-0,006(5)

Tabelle 95: Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} (10^{-4} pm^2) von $[\text{Hg}(\text{Btz})\text{Cl}_2]$

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Hg	0,06132(6)	0,24812(6)	0,95400(4)	0,0480(2)
Cl1	0,7944(4)	0,4358(3)	0,9400(3)	0,0478(6)
Cl2	0,1037(4)	0,0598(4)	0,8527(3)	0,0529(6)
S1	0,7044(4)	0,1629(4)	0,5956(3)	0,0520(7)
N3	0,344(1)	0,224(1)	0,7539(9)	0,039(2)
C2	0,511(2)	0,174(2)	0,763(1)	0,047(2)
H2	0,52(1)	0,14(1)	0,86(1)	0,03(2)
C4	0,355(1)	0,257(1)	0,6098(9)	0,034(2)
C5	0,200(1)	0,315(2)	0,562(1)	0,042(2)
H11	0,09(2)	0,34(2)	0,62(2)	0,07(4)
C6	0,238(2)	0,341(2)	0,584(1)	0,046(2)
H6	0,10(2)	0,37(3)	0,61(2)	0,11(6)
C7	0,431(2)	0,319(2)	0,688(1)	0,050(3)
H7	0,45(2)	0,37(2)	0,79(2)	0,08(5)
C8	0,584(2)	0,264(2)	0,645(1)	0,052(3)

Tabelle 96: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} (10^{-4} pm^2) von $[\text{Hg}(\text{Btz})\text{Cl}_2]$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{13}	U_{23}	U_{12}
Hg	0,0548(3)	0,0470(3)	0,0426(3)	0,0014(2)	-0,0183(2)	0,0076(2)
Cl1	0,051(1)	0,044(2)	0,055(1)	-0,007(1)	-0,027(1)	0,008(1)
Cl2	0,073(2)	0,043(2)	0,060(1)	0,007(1)	-0,045(1)	-0,003(1)
S1	0,034(1)	0,058(2)	0,068(2)	0,002(1)	-0,022(1)	0,003(1)
N3	0,043(4)	0,043(5)	0,038(4)	-0,003(3)	-0,020(3)	0,003(3)
C2	0,044(5)	0,056(7)	0,048(5)	0,000(5)	-0,025(4)	0,003(4)
C4	0,035(4)	0,033(5)	0,035(4)	-0,003(4)	-0,012(4)	-0,002(3)
C5	0,034(5)	0,046(6)	0,043(5)	-0,003(4)	-0,012(4)	0,003(4)
C6	0,051(5)	0,050(7)	0,044(5)	-0,001(4)	-0,027(4)	0,002(4)
C7	0,053(6)	0,062(8)	0,030(4)	0,001(4)	-0,010(4)	-0,003(5)
C8	0,042(6)	0,059(8)	0,048(6)	-0,006(5)	-0,006(5)	-0,002(5)
C9	0,039(5)	0,035(5)	0,050(5)	-0,006(4)	-0,019(4)	0,001(4)

Tabelle 97: Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} (10^{-4} pm²) von [Hg(SC₁₁H₁₃N₂O)₂]

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Hg	0,96249(5)	0,39554(3)	0,12399(4)	0,0401(1)
S1A	0,2143(2)	0,5339(2)	0,1159(2)	0,0404(5)
S1B	0,7331(3)	0,2006(2)	0,0706(2)	0,0458(5)
O13A	0,9276(6)	0,1209(4)	0,4411(5)	0,048(2)
O13B	0,9916(7)	0,9191(4)	0,1889(5)	0,053(2)
N8A	0,1812(7)	0,5123(5)	0,3531(5)	0,031(1)
N10A	0,1294(7)	0,3637(5)	0,4521(6)	0,032(2)
N8B	0,7367(6)	0,4669(4)	0,1815(5)	0,027(1)
N10B	0,7905(7)	0,6672(4)	0,1562(5)	0,030(1)
C2A	0,3169(9)	0,6495(6)	0,2544(7)	0,035(2)
C3A	0,427(1)	0,7698(8)	0,2624(9)	0,044(2)
H1A	0,425(8)	0,780(6)	0,195(7)	0,02(2)
C4A	0,522(1)	0,8646(7)	0,369(1)	0,053(3)
H2A	0,614(9)	0,956(6)	0,385(6)	0,04(2)
C5A	0,506(1)	0,8422(7)	0,469(1)	0,049(3)
H3A	0,547(10)	0,890(8)	0,536(8)	0,05(3)
C6A	0,3954(9)	0,7251(7)	0,4637(8)	0,038(2)
H4A	0,390(7)	0,716(5)	0,535(6)	0,02(2)
C7A	0,3016(8)	0,6277(6)	0,3598(7)	0,033(2)
C9A	0,228(1)	0,4599(6)	0,4281(8)	0,033(2)
H5A	0,320(7)	0,487(5)	0,464(5)	0,00(2)
C11A	0,192(1)	0,2994(7)	0,5319(8)	0,038(2)
H6A	0,29(1)	0,320(7)	0,538(7)	0,05(3)
H7A	0,170(8)	0,328(6)	0,624(7)	0,04(2)
C12A	0,105(1)	0,1589(7)	0,4735(9)	0,045(2)
H8A	0,128(8)	0,132(6)	0,407(7)	0,03(2)
H9A	0,150(8)	0,109(6)	0,534(6)	0,04(2)
C14A	0,867(1)	0,1792(8)	0,3623(9)	0,042(2)
H10A	0,891(8)	0,156(5)	0,302(6)	0,01(2)
H11A	0,73(1)	0,149(7)	0,325(7)	0,05(2)
C15A	0,946(1)	0,3193(7)	0,4086(9)	0,039(2)
H12A	0,918(7)	0,362(6)	0,345(6)	0,02(2)
H13A	0,937(8)	0,345(6)	0,477(6)	0,02(2)
C2B	0,5989(9)	0,2368(6)	0,1397(6)	0,033(2)
C3B	0,472(1)	0,1352(7)	0,1452(8)	0,044(2)
H1B	0,474(8)	0,065(6)	0,118(6)	0,02(2)
C4B	0,354(1)	0,1502(9)	0,1906(9)	0,056(3)
H2B	0,269(9)	0,078(7)	0,172(6)	0,04(2)
C5B	0,367(1)	0,2718(9)	0,2360(9)	0,053(3)
H3B	0,296(9)	0,276(6)	0,253(6)	0,02(2)
C6B	0,4902(9)	0,3738(7)	0,2340(7)	0,039(2)
H4B	0,508(8)	0,461(7)	0,265(6)	0,04(2)
C7B	0,6086(8)	0,3603(6)	0,1843(6)	0,030(2)
C9B	0,6879(9)	0,5523(6)	0,1491(6)	0,031(2)
H5B	0,573(8)	0,548(5)	0,124(6)	0,02(2)
C11B	0,725(1)	0,7401(7)	0,0898(9)	0,045(2)
H6B	0,59(1)	0,691(8)	0,084(8)	0,07(3)
H7B	0,73(1)	0,731(7)	0,010(8)	0,06(3)
C12B	0,814(1)	0,8799(7)	0,157(1)	0,051(2)
H8B	0,79(1)	0,932(8)	0,101(8)	0,07(3)
H9B	0,78(1)	0,904(8)	0,234(9)	0,08(3)
C14B	0,050(1)	0,8516(7)	0,2619(9)	0,048(2)
H10B	0,019(8)	0,865(6)	0,338(7)	0,03(2)
H11B	0,18(1)	0,886(7)	0,291(7)	0,06(2)
C15B	0,9707(9)	0,7110(6)	0,2001(8)	0,036(2)
H12B	0,008(9)	0,646(7)	0,238(7)	0,05(2)
H13B	0,99(1)	0,664(7)	0,121(8)	0,07(3)

Tabelle 98: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} (10^{-4} pm²) von [Hg(SC₁₁H₁₃N₂O)₂]

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{13}	U_{23}	U_{12}
Hg	0,0426(2)	0,0320(2)	0,0438(2)	0,0108(1)	0,0177(1)	0,0118(1)
S1A	0,037(1)	0,050(1)	0,040(2)	0,017(1)	0,019(1)	0,0189(9)
S1B	0,053(1)	0,0252(9)	0,049(2)	0,0061(9)	0,018(1)	0,0070(8)
O13A	0,040(3)	0,042(3)	0,059(4)	0,033(3)	0,010(3)	0,010(2)
O13B	0,057(4)	0,027(2)	0,069(4)	0,024(3)	0,020(3)	0,007(2)
N8A	0,023(3)	0,029(3)	0,034(4)	0,010(3)	0,003(3)	0,006(2)
N10A	0,026(3)	0,026(3)	0,035(4)	0,010(3)	0,008(3)	0,001(2)
N8B	0,026(3)	0,022(3)	0,031(4)	0,007(2)	0,010(3)	0,008(2)
N10B	0,032(3)	0,019(3)	0,032(4)	0,006(2)	0,007(3)	0,006(2)
C2A	0,033(4)	0,035(4)	0,052(6)	0,021(4)	0,025(4)	0,022(3)
C3A	0,035(5)	0,051(5)	0,061(8)	0,032(5)	0,026(5)	0,021(4)
C4A	0,034(5)	0,038(5)	0,092(9)	0,028(5)	0,025(5)	0,015(4)
C5A	0,027(4)	0,035(4)	0,065(8)	-0,003(5)	0,008(5)	0,005(3)
C6A	0,030(4)	0,037(4)	0,044(6)	0,010(4)	0,013(4)	0,011(3)
C7A	0,026(4)	0,028(3)	0,051(6)	0,018(4)	0,018(4)	0,013(3)
C9A	0,021(4)	0,030(4)	0,037(6)	0,001(3)	0,006(4)	0,007(3)
C11A	0,030(5)	0,041(4)	0,040(6)	0,022(4)	0,005(4)	0,011(4)
C12A	0,042(5)	0,041(4)	0,056(7)	0,023(5)	0,020(5)	0,014(4)
C14A	0,034(5)	0,040(4)	0,042(7)	0,024(4)	0,007(4)	0,003(4)
C15A	0,033(5)	0,044(4)	0,045(7)	0,022(4)	0,016(4)	0,014(4)
C2B	0,040(4)	0,027(3)	0,024(5)	0,011(3)	0,003(3)	0,010(3)
C3B	0,047(5)	0,025(4)	0,042(6)	0,009(4)	0,006(4)	0,001(4)
C4B	0,036(5)	0,051(5)	0,062(7)	0,026(5)	0,009(5)	-0,007(4)
C5B	0,034(5)	0,065(6)	0,050(7)	0,020(5)	0,015(5)	0,006(5)
C6B	0,030(4)	0,040(4)	0,037(6)	0,012(4)	0,007(4)	0,008(3)
C7B	0,031(4)	0,026(3)	0,019(5)	0,007(3)	-0,005(3)	0,004(3)
C9B	0,029(4)	0,033(4)	0,028(5)	0,006(3)	0,007(3)	0,015(3)
C11B	0,047(5)	0,040(4)	0,050(7)	0,022(4)	0,013(5)	0,019(4)
C12B	0,042(5)	0,035(4)	0,063(8)	0,021(5)	0,004(5)	0,009(4)
C14B	0,036(5)	0,038(4)	0,062(7)	0,017(4)	0,016(5)	0,007(4)
C15B	0,028(4)	0,024(3)	0,050(6)	0,010(4)	0,011(4)	0,009(3)

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all den Personen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit direkt oder indirekt beigetragen haben:

Herrn Prof. Dr. Gerd Meyer danke ich für den mir gewährten großen Freiraum bei der Realisierung sowie seine Unterstützung bei und sein Interesse an dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Uwe Ruschewitz gilt mein Dank für die Übernahme des Koreferats.

Dr. Peter Nockemann danke ich dafür, dass er mein Interesse an der Chemie des Quecksilbers geweckt hat und auch in Belgien für Diskussionen immer offen war.

Meinen Laborkollegen Nazife Cesur, Martin Pehe, Franziska Rieger und Muhamet Sehabi danke ich für die lockere Atmosphäre in Labor 407.

Ingrid Müller und Dr. Ingo Pantenburg danke ich für die mir entgegengebrachte Geduld bei den Einkristallmessungen am IPDS und die sehr kompetente Hilfe bei Strukturlösungsproblemen.

Dr. Angela Möller und Regina Schulze danke ich für die Aufnahme zahlreicher IR- und Raman-Spektren, Horst Schumacher für die Messungen am Pulverdiffraktometer.

Nesibe Ucal gilt mein Dank für die schnelle Messung der ^1H -NMR-Spektren sowie ihre Hilfe bei der Aufbereitung der Daten.

Dr. Peter Held aus der Kristallographie danke ich für die SHG-Messung.

Dr. Anja-Verena Mudring danke ich für all ihre Tipps und Hinweise nicht nur bei kristallographischen Problemen.

Dr. Frank Schulz aus dem AK Naumann danke ich für die Überlassung von $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$,

Holger Flemig gilt mein Dank für seine Hilfe in computertechnischen Fragen.

Allen hier nicht namentlich erwähnten Kolleginnen und Kollegen sowie den Angestellten des Instituts danke ich für das gute Arbeitsklima, die netten Gespräche und Diskussionen auch über die Chemie hinaus.

Mein größter Dank gilt zum Schluss meinen Eltern, die mich jederzeit bestmöglich unterstützen haben.

Erklärung

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit – einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen –, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie – abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen – noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde.

Die Bestimmungen dieser Promotionsordnung sind mir bekannt.

Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Professor Dr. Gerd Meyer betreut worden.

Bisher wurden keine Teile dieser Arbeit publiziert.

Lebenslauf

Daten zur Person

Matthias Nolte
Fritz-Hönig-Str, 5
50935 Köln

geboren am 01,10,1976 in Duisburg

Familienstand: ledig



Bildungsgang

- 08/1983 – 06/1987 Kath, Grundschule St, Stephanus Leverkusen-Hitdorf
- 08/1987 - 06/1996 Marienschule Leverkusen-Opladen
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife
- 10/1996 - 03/1999 Studium der Diplom-Biologie an der Universität zu Köln
- ab 04/1999 Wechsel in den Studiengang Lehramt Sekundarstufe I und II mit der Fächerkombination Biologie / Chemie
- 06/2003 1, Staatsexamen für die Lehrämter der Sekundarstufe I und II
Examensarbeit zum Thema „**Komplexe des Quecksilbers mit natürlich vorkommenden Methylxanthinen**“
- ab 07/2003 Promotion in Anorganischer Chemie bei Prof. Dr. Gerd Meyer, Universität zu Köln

Tätigkeiten

- in Semesterferien:
- 1996 Rhône-Poulenc Silicon GmbH, Leverkusen
Agfa-Gevaert AG, Leverkusen
 - 1997 Rhône-Poulenc Silicon GmbH, Leverkusen
Bayer AG, Leverkusen, Institut für Pflanzenkrankheiten
 - 1998, 1999, 2000, 2001
Bayer AG, Leverkusen, Institut für Pflanzenkrankheiten
- 01/2002 – 06/2003 studentische Hilfskraft, Institut für Anorganische Chemie, Universität zu Köln
- ab 07/2003 wissenschaftlicher Mitarbeiter, Institut für Anorganische Chemie, Universität zu Köln