

**Zur Affinität von
Quecksilber zu
Stickstoff-Donorliganden**

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

vorgelegt von

Peter Nockemann
aus Halver

Köln 2002

Berichterstatter: Prof. Dr. Gerd Meyer
Prof. Dr. Walter Jung

Tag der mündlichen Prüfung:
4.7.2002

**"Das Sichtbare und Greifbare ist der Körper der Welt,
der da aus den drei Urstoffen besteht, dem Schwefel, Quecksilber und Salz."**

Paracelsus (1497-1541)

[aus: Paracelsus, Sämtliche Werke, Herausg. B. Aschner, Verlag G. Fischer, Jena, IV, 1926, 800.]

Die experimentellen Untersuchungen für die vorliegende Arbeit wurden von
Januar 2001 bis Februar 2002 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 seine großzügige Förderung
und Unterstützung sowie für sein stetes Interesse an dieser Arbeit.

Inhaltsübersicht

Mit der Verbindung $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2][\text{HgCl}_3]_2$ wurde erstmals röntgenographisch die Struktur eines ausgeordneten Diammins des Quecksilbers bestimmt. Für die strukturell charakterisierte Verbindung $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4](\text{ClO}_4)_2$ wurde eine im Gegensatz zu den Homologen Zink und Cadmium verzerrte $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ -Tetraedersymmetrie gefunden. Mit $\text{A}[\text{Hg}_3(\text{NH})_2](\text{NO}_3)_3$ ($\text{A} = \text{NH}_4, \text{K}$) konnte erstmals die Struktur einer über Imid-Gruppen verknüpften Raumnetzstruktur des Quecksilbers am Einkristall bestimmt werden. Der thermische Abbau führt zum „Nitrat der Millonschen Base“ $[\text{Hg}_2\text{N}]\text{NO}_3$, welches erstmals am Einkristall in der azentrischen Raumgruppe P4_32_12 charakterisiert wurde. Die Verbindungen $[\text{Hg}(\text{py})_2]\text{X}_2$, ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) wurden strukturell neu bestimmt und infrarotspektroskopisch und thermoanalytisch bzgl. ihrer Umwandlung in $[\text{Hg}_3(\text{py})_2]\text{Cl}_6$ und $[\text{Hg}_3(\text{py})_2]\text{Br}_6$ untersucht. Durch Umsetzung von Diazinen mit Quecksilber(II)-Verbindungen wurden die koordinationspolymeren Verbindungen $[\text{Hg}(\text{Pyridazin})]\text{X}_2$, $[\text{Hg}(\text{Pyrimidin})]\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), $[\text{Hg}(\text{Pyrazin})]\text{Cl}_2$ und $[\text{Hg}(\text{Pyrazin})_2]\text{Br}_2$ mit einer polymeren Verknüpfung zu Strängen sowie die zu Schichten verknüpften Verbindungen $[\text{Hg}(\text{Pyrimidin})_2](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Hg}(\text{Pyrazin})_2](\text{ClO}_4)_2$ und $[\text{Hg}(\text{Pyrimidin})_2](\text{NO}_3)_2$ erhalten. Die Struktur von $[\text{HgCl}][\text{Hg}(\text{Purin})\text{Cl}_2]$ besteht aus Purin-Molekülen, die über alle vier Stickstoffatome zum Quecksilber koordinieren. Die Struktur von $[\text{Hg}(\text{H-Purin})(\text{CF}_3)_2]_4$ besteht aus $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ -Molekülen, die über Purin-Moleküle zu tetrameren Einheiten verknüpft werden. Die Struktur von $\text{Hg}_2(\text{admtrz})\text{X}_4$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) besteht aus jeweils zwei HgX_2 -Einheiten, die an die zwei benachbarten Stickstoffatome der 3,5-Dimethyl-4'-Amino-1,2,4-Triazol-Moleküle koordiniert sind. Die Struktur von β - $[\text{Hg}(\text{admtrz})(\text{CF}_3)_2]_2$ besteht aus einer Molekülpackung von Dimeren der über Stickstoff koordinierten Verbindung und geht bei tiefen Temperaturen in α - $[\text{Hg}(\text{admtrz})(\text{CF}_3)_2]_2$ über. In $\text{Hg}(\text{Anilin})_2\text{Cl}_2$ findet sich Molekülpackung von verzerrt tetraedrisch von zwei Chloratomen und zwei über NH_2 -Gruppen an Quecksilber koordinierenden Anilin-Molekülen umgeben. Die Struktur von $\text{Hg}_2(\text{utp})\text{Cl}_4$ ist charakterisiert durch Doppelschichten von HgCl_2 -Einheiten, die durch Urotropin-Molekül-Schichten verknüpft sind. In der Struktur von $[\text{MM}^+(\text{HgCl}_3)] \cdot \text{MM}$ liegt Melamin in einer protonierten Form vor, so dass sich Zwitterionen mit $[\text{HgCl}_3]^-$ -Anionen bilden. Die Strukturen von $[\text{Hg}(\text{py})_4](\text{ClO}_4)_2$ und $[\text{Hg}(\text{py})_4](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{Py}$ bestehen aus einer Packung von Molekülen von vierfach verzerrt quadratisch planar von Pyridin koordiniertem Quecksilber. Die Struktur von $[\text{Hg}(\text{utp})_2(\text{NO}_3)_3] \cdot \text{utp} \cdot \text{H}_3\text{O}^+$ ist bestimmt durch hexagonal bipyramidale $[\text{Hg}(\text{UTP})_2(\text{NO}_3)_3]^-$ -Anionen. Die Struktur von $[\text{Hg}_2(\text{dmgly})_2](\text{NO}_3)_2$ besteht aus Hg_2^{2+} -Hanteln, die beidseitig von jeweils zwei Stickstoffatomen der Dimethylglyoxim-Liganden koordiniert werden. Die Strukturen von $[\text{Hg}_2(\text{Pyrimidin})](\text{NO}_3)_2$ und $[\text{Hg}_2(\text{Pyrimidin})](\text{ClO}_4)_2$ zeichnen sich aus durch Hg_2^{2+} -Hanteln, die über Pyrimidin-Moleküle über die Stickstoffatome zu Strängen verknüpft sind. In $[\text{Hg}_2(\text{Pyrazin})_2](\text{ClO}_4)_2$ liegen Schichten von zweidimensional über Pyrazin-Moleküle vernetzten Hg_2^{2+} -Hanteln vor.

Abstract

For the first time, the crystal-structure of an ordered mercury diammine complex $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2][\text{HgCl}_3]_2$ was determined from single crystal data. For the structurally characterized compound $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4](\text{ClO}_4)_2$ a distorted $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ tetrahedral symmetry was found contrary to the homologous compounds of zinc and cadmium. $\text{A}[\text{Hg}_3(\text{NH}_2)(\text{NO}_3)_3$ (A = NH_4 , K) is the first mercury compound whose structure was ascertained to consist of a three dimensional network connected via imido-groups. The thermal decomposition of $\text{NH}_4[\text{Hg}_3(\text{NH}_2)(\text{NO}_3)_3$ leads to the nitrate of Millon's base $[\text{Hg}_2\text{N}]\text{NO}_3$ and crystallizes in the non-centrosymmetric space group P4_12_12 . Its structure could be determined with single crystals suitable for x-ray crystallography. The compounds $[\text{Hg}(\text{py})_2]\text{X}_2$, (X = Cl, Br, I) were structurally determined anew and were investigated I.R.-spectroscopically as well as thermoanalytically with regard to their transformation to $[\text{Hg}_3(\text{py})_2]\text{Cl}_6$ and $[\text{Hg}_3(\text{py})_2]\text{Br}_6$. It was possible to obtain a variety of coordination polymers $[\text{Hg}(\text{pyridazine})]\text{X}_2$, $[\text{Hg}(\text{pyrimidine})]\text{X}_2$ (X = Cl, Br), $[\text{Hg}(\text{pyrazine})]\text{Cl}_2$, $[\text{Hg}(\text{pyrazine})_2]\text{Br}_2$ and $[\text{Hg}(\text{pyrimidine})_2](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Hg}(\text{pyrazine})_2](\text{ClO}_4)_2$ und $[\text{Hg}(\text{pyrimidine})_2](\text{NO}_3)_2$ by reactions of diazines with mercury(II)-salts. The structures of the former consist of chains whereas the latter form layers. In the structure of $[\text{HgCl}][\text{Hg}(\text{purine})\text{Cl}_2]$ all four nitrogen atoms of the purine molecules coordinate to mercury atoms. In $[\text{Hg}(\text{H-purine})(\text{CF}_3)_2]_4$ $\text{Hg}(\text{CF}_3)_3$ molecules are connected via purine molecules forming tetrameric units. The structure of $\text{Hg}_2(\text{admtrz})\text{X}_4$ (X = Cl, Br) consists of two HgX_2 units that are coordinated via the two neighbouring nitrogen atoms in the 3,5-Dimethyl-4'-Amino-1,2,4-Triazole molecule. β - $[\text{Hg}(\text{admtrz})(\text{CF}_3)_2]_2$ consists of a molecular packing of dimers and transforms to α - $[\text{Hg}(\text{admtrz})(\text{CF}_3)_2]_2$ at lower temperatures. In $\text{Hg}(\text{aniline})_2\text{Cl}_2$ two chlorine atoms and two NH_2 -groups of the aniline molecules form isolated distorted tetrahedra around coordinated mercury atoms, the structure can also be described as a molecular packing. The structure of $\text{Hg}_2(\text{utp})\text{Cl}_4$ is characterized by double layers of HgCl_2 units which are connected via layers of urotropine molecules. $[\text{MM}^+(\text{HgCl}_3)] \cdot \text{MM}$ contains protonated melamine which coordinate $[\text{HgCl}_3]^-$ anions. The structures of $[\text{Hg}(\text{py})_4](\text{ClO}_4)_2$ and $[\text{Hg}(\text{py})_4](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{Py}$ consist of packed molecules with a fourfold coordination of mercury by pyridine that form a distorted square plane around mercury. The main feature of $[\text{Hg}(\text{utp})_2(\text{NO}_3)_3] \cdot \text{utp} \cdot \text{H}_3\text{O}^+$ is a hexagonal bipyramidal $[\text{Hg}(\text{UTP})_2(\text{NO}_3)_3]^-$ anion. The structure of $[\text{Hg}_2(\text{dmgly})_2](\text{NO}_3)_2$ is made up of Hg_2^{2+} dumb-bells that are coordinated by two nitrogen atoms of pyrimidine. $[\text{Hg}_2(\text{pyrimidine})](\text{NO}_3)_2$ and $[\text{Hg}_2(\text{pyrimidine})](\text{ClO}_4)_2$ also contain Hg_2^{2+} dumb-bells whereas in these cases the coordination by pyrimidine molecules leads to the formation of chains. Furthermore, in $[\text{Hg}_2(\text{pyrazine})_2](\text{ClO}_4)_2$ a two-dimensional network of Hg_2^{2+} dumb-bells coordinated by pyrazine molecules is observed.

| | | |
|-----------|--|------------|
| I | ALLGEMEINER TEIL | 1 |
| 1 | EINLEITUNG..... | 1 |
| 2 | ELEKTRONISCHE SITUATION UND RELATIVISTISCHE EFFEKTE DES QUECKSILBERS | 2 |
| 3 | DIE AFFINITÄT DES QUECKSILBERS ZU STICKSTOFF | 6 |
| 4 | ALLGEMEINES ZUR KOORDINATIONSCHEMIE DES QUECKSILBERS ^{[5],[6],[8],[9]} | 8 |
| 5 | LIGANDENEIGENSCHAFTEN VON ORGANISCHEN N-HETEROCYCLEN | 9 |
| II | SPEZIELLER TEIL | 11 |
| 1 | REAKTIONEN VON QUECKSILBER(II) MIT AMMONIAK..... | 11 |
| 1.1 | <i>Die Bildung von Quecksilber(II) – Ammoniakaten</i> | <i>11</i> |
| 1.1.1 | Einleitung..... | 11 |
| 1.1.2 | Kristallstruktur von $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2][\text{HgCl}_3]_2$ | 13 |
| 1.1.3 | Kristallstruktur von $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4](\text{ClO}_4)_2$ | 16 |
| 1.1.4 | Schwingungsspektroskopische Untersuchungen an $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4](\text{ClO}_4)_2$ | 18 |
| 1.1.5 | Diskussion zu den Quecksilber(II)-Ammoniakaten..... | 20 |
| 1.2 | <i>Raumnetzverknüpfte Quecksilber(II)-Stickstoff-Verbindungen</i> | <i>23</i> |
| 1.2.1 | Einleitung..... | 23 |
| 1.2.2 | Kristallstruktur von $\text{NH}_4[\text{Hg}_3(\text{NH})_2](\text{NO}_3)_3$ und $\text{K}[\text{Hg}_3(\text{NH})_2](\text{NO}_3)_3$ | 24 |
| 1.2.3 | Kristallstruktur von $[\text{Hg}_2\text{N}]\text{NO}_3$ | 27 |
| 1.2.4 | Thermische Analysen..... | 30 |
| 1.2.5 | Schwingungsspektroskopische Messungen..... | 32 |
| 1.2.6 | Diskussion zu raumnetzverknüpften Quecksilber(II)-Stickstoff-Verbindungen..... | 33 |
| 2 | N-HETEROCYCLEN ALS LIGANDEN VON QUECKSILBER(II)-VERBINDUNGEN | 40 |
| 2.1 | <i>Einleitung</i> | <i>40</i> |
| 2.2 | <i>Pyridin als Ligand von Quecksilber(II)-halogeniden.....</i> | <i>42</i> |
| 2.2.1 | Kristallstruktur von $\text{Hg}(\text{Pyridin})_2\text{Cl}_2$ | 42 |
| 2.2.2 | Kristallstruktur von $\text{Hg}(\text{Pyridin})_2\text{Br}_2$ | 44 |
| 2.2.3 | Kristallstruktur von $\text{Hg}(\text{Pyridin})_2\text{I}_2$ | 45 |
| 2.2.4 | Kristallstruktur von $\text{Hg}_3(\text{Pyridin})_2\text{Cl}_6$ | 47 |
| 2.2.5 | Kristallstruktur von $\text{Hg}_3(\text{Pyridin})_2\text{Br}_6$ | 49 |
| 2.2.6 | Schwingungsspektroskopische Untersuchungen an Pyridin-koordinierten Quecksilber(II)halogeniden..... | 51 |
| 2.2.7 | Thermische Zersetzung von HgPy_2Cl_2 und HgPy_2Br_2 | 53 |
| 2.3 | <i>Diskussion der Trends für Quecksilber(II)-halogenide mit Pyridin-Liganden.....</i> | <i>55</i> |
| 2.4 | <i>Diazine als Liganden von Quecksilber(II)-halogeniden</i> | <i>59</i> |
| 2.4.1 | Kristallstruktur von $\text{Hg}(\text{Pyridazin})\text{Cl}_2$ | 59 |
| 2.4.2 | Kristallstruktur von $\text{Hg}(\text{Pyridazin})\text{Br}_2$ | 61 |
| 2.4.3 | Kristallstruktur von $\text{Hg}(\text{Pyrimidin})\text{Cl}_2$ | 63 |
| 2.4.4 | Kristallstruktur von $\text{Hg}(\text{Pyrimidin})\text{Br}_2$ | 64 |
| 2.4.5 | Kristallstruktur von $\text{Hg}(\text{Pyrazin})\text{Cl}_2$ | 66 |
| 2.4.6 | Kristallstruktur von $\text{Hg}(\text{Pyrazin})_2\text{Br}_2$ | 67 |
| 2.5 | <i>Diskussion der koordinationspolymeren Addukte von Diazinen an Quecksilber(II)-halogenide</i> | <i>69</i> |
| 2.6 | <i>Purin als Ligand von Quecksilber(II)-chlorid und -bis-trifluormethylat.....</i> | <i>74</i> |
| 2.6.1 | Kristallstruktur von $[\text{HgCl}][\text{Hg}(\text{Purin})\text{Cl}_2]$ | 74 |
| 2.6.2 | Kristallstruktur von $[\text{Hg}(\text{Purin})(\text{CF}_3)_2]_4$ | 77 |
| 2.6.3 | Diskussion der Reaktivität von Purin als Ligand von Quecksilber(II)-Verbindungen | 79 |
| 2.7 | <i>3,5-Dimethyl-4'-Amino-1,2,4-triazol als Ligand von Quecksilber(II)halogeniden.....</i> | <i>83</i> |
| 2.7.1 | Kristallstruktur von $\text{Hg}_2(\text{admtrz})\text{Cl}_4$ | 83 |
| 2.7.2 | Kristallstruktur von $\text{Hg}_2(\text{admtrz})\text{Br}_4$ | 86 |
| 2.7.3 | Kristallstruktur von $\text{RT}-[\text{Hg}(\text{admtrz})(\text{CF}_3)_2]_2$ | 88 |
| 2.7.4 | Kristallstruktur von $\text{TT}-[\text{Hg}(\text{admtrz})(\text{CF}_3)_2]_2$ | 89 |
| 2.7.5 | Diskussion der Additionsverbindungen von „admtrz“ an Quecksilber(II)-Verbindungen | 90 |
| 2.8 | <i>Anilin, Melamin und Urotropin als Liganden von Quecksilber(II)-halogeniden</i> | <i>95</i> |
| 2.8.1 | Kristallstruktur von $\text{Hg}(\text{Anilin})_2\text{Cl}_2$ | 95 |
| 2.8.2 | Kristallstruktur von $\text{Hg}_2(\text{utp})\text{Cl}_4$ | 96 |
| 2.8.3 | Kristallstruktur von $[\text{MelaminH}^+(\text{HgCl}_3)]\text{-Melamin}$ | 99 |
| 2.8.4 | Diskussion der Additionsverbindungen von HgCl_2 an Anilin, Urotropin und Melamin | 100 |
| 2.9 | <i>N-Heterocyclen als Liganden in Quecksilber(II)nitraten und -perchloraten</i> | <i>106</i> |
| 2.9.1 | Kristallstruktur von $[\text{Hg}(\text{Pyridin})_4](\text{ClO}_4)_2$ | 106 |
| 2.9.2 | Kristallstruktur von $[\text{Hg}(\text{Py})_4](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{Py}$ | 108 |
| 2.9.3 | Schwingungsspektroskopischer Vergleich von $[\text{Hg}(\text{Py})_4](\text{ClO}_4)_2$ und $[\text{Hg}(\text{Py})_2](\text{ClO}_4)_2$ | 109 |

| | | |
|------------|---|------------|
| 2.9.4 | Kristallstruktur von $[\text{Hg}(\text{Pyrimidin})_2](\text{ClO}_4)_2$ | 111 |
| 2.9.5 | Kristallstruktur von $[\text{Hg}(\text{Pyrazin})_2](\text{ClO}_4)_2$ | 113 |
| 2.9.6 | Kristallstruktur von $[\text{Hg}(\text{Pyrimidin})_2](\text{NO}_3)_2$ | 118 |
| 2.9.7 | Kristallstruktur von $[\text{Hg}(\text{utp})_2(\text{NO}_3)_3] \cdot \text{utp} \cdot \text{H}_3\text{O}^+$ | 120 |
| 2.9.8 | Schwingungsspektroskopische Charakterisierung von $\text{Hg}(\text{utp})\text{Cl}_2$ und $[\text{Hg}(\text{utp})_2(\text{NO}_3)_3] \cdot \text{utp} \cdot \text{H}_3\text{O}^+$ 122 | |
| 2.9.9 | Diskussion der Quecksilber-Stickstoff-Koordinationsverbindungen mit den „härteren“ Anionen Perchlorat und Nitrat | 123 |
| 2.10 | <i>Zusammenfassende Betrachtung des Koordinationsverhaltens von Stickstoff-Donatoren in der Koordinationssphäre des Quecksilbers im Hinblick auf die Stickstoff-Affinität</i> | 127 |
| 3 | STABILE QUECKSILBER(I)- STICKSTOFF-VERBINDUNGEN | 135 |
| 3.1 | <i>Einleitung</i> | 135 |
| 3.2 | <i>Kristallstruktur von $[\text{Hg}_2(\text{dmgly})_2](\text{NO}_3)_2$</i> | 136 |
| 3.3 | <i>Kristallstruktur von $[\text{Hg}_2(\text{Pyrimidin})](\text{NO}_3)_2$</i> | 138 |
| 3.4 | <i>Kristallstruktur von $[\text{Hg}_2(\text{Pyrimidin})](\text{ClO}_4)_2$</i> | 140 |
| 3.5 | <i>Kristallstruktur von $[\text{Hg}_2(\text{Pyrazin})_2](\text{ClO}_4)_2$</i> | 142 |
| 3.6 | <i>Schwingungsspektroskopische Messungen</i> | 145 |
| 3.7 | <i>Diskussion der stabilen Quecksilber(I)-Stickstoff-Verbindungen</i> | 146 |
| 4 | ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK | 150 |
| III | EXPERIMENTELLER TEIL | 155 |
| 1 | VERZEICHNIS VERWENDETER GERÄTE | 155 |
| 2 | VERZEICHNIS VERWENDETER CHEMIKALIEN | 155 |
| 3 | VERZEICHNIS VERWENDETER COMPUTERPROGRAMME | 157 |
| 4 | ZUR KRISTALLISATION AUS LÖSUNGEN | 158 |
| 4.1 | <i>Hydrothermale und solvothermale Kristallzüchtung</i> ^[83] | 158 |
| 4.2 | <i>Kristallzüchtung und Kristallwachstum</i> | 161 |
| 5 | SYNTHESEN DER QUECKSILBER-STICKSTOFF-VERBINDUNGEN | 162 |
| 5.1 | <i>Synthese von Quecksilber(II)-Ammoniakaten</i> | 162 |
| 5.1.1 | Darstellung von $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2][\text{HgCl}_3]_2$ | 162 |
| 5.1.2 | Darstellung von $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4](\text{ClO}_4)_2$ | 162 |
| 5.1.3 | Darstellung von $\text{NH}_4[\text{Hg}_3(\text{NH})_2](\text{NO}_3)_3$ | 163 |
| 5.1.4 | Darstellung von $\text{K}[\text{Hg}_3(\text{NH})_2](\text{NO}_3)_3$ | 163 |
| 5.1.5 | Darstellung von $[\text{Hg}_2\text{N}]\text{NO}_3$ | 163 |
| 5.2 | <i>Synthese von Quecksilber(II)-halogeniden mit Pyridin als Ligand</i> | 164 |
| 5.2.1 | Darstellung von $[\text{Hg}(\text{Py})_2]\text{Cl}_2$ | 164 |
| 5.2.2 | Darstellung von $[\text{Hg}(\text{Py})_2]\text{Br}_2$ | 164 |
| 5.2.3 | Darstellung von $[\text{Hg}(\text{Py})_2]_2$ | 165 |
| 5.2.4 | Darstellung von $\text{Hg}_3(\text{Py})_2\text{Cl}_6$ | 165 |
| 5.2.5 | Darstellung von $\text{Hg}_3(\text{Py})_2\text{Br}_6$ | 165 |
| 5.3 | <i>Synthese von Quecksilber(II)-halogeniden mit Diazinen als Liganden</i> | 165 |
| 5.3.1 | Darstellung von $\text{Hg}(\text{Pyridazin})\text{Cl}_2$ | 165 |
| 5.3.2 | Darstellung von $\text{Hg}(\text{Pyridazin})\text{Br}_2$ | 166 |
| 5.3.3 | Darstellung von $\text{Hg}(\text{Pyrimidin})\text{Cl}_2$ | 166 |
| 5.3.4 | Darstellung von $\text{Hg}(\text{Pyrimidin})\text{Br}_2$ | 166 |
| 5.3.5 | Darstellung von $\text{Hg}(\text{Pyrazin})\text{Cl}_2$ | 166 |
| 5.3.6 | Darstellung von $\text{Hg}(\text{Pyrazin})_2\text{Br}_2$ | 167 |
| 5.4 | <i>Darstellung von Verbindungen mit Purin als Ligand von Quecksilber(II)-chlorid und -bis- trifluormethylat</i> | 167 |
| 5.4.1 | Darstellung von $[\text{HgCl}][\text{Hg}(\text{Purin})\text{Cl}_2]$ | 167 |
| 5.4.2 | Darstellung von $[\text{Hg}(\text{Purin})(\text{CF}_3)_2]_4$ | 167 |
| 5.5 | <i>Darstellung von Verbindungen mit 3,5-Dimethyl-4'-Amino-1,2,4-triazol als Ligand von Quecksilber(II)halogeniden</i> | 168 |
| 5.5.1 | Darstellung von $\text{Hg}_2(\text{admtrz})\text{Cl}_4$ | 168 |
| 5.5.2 | Darstellung von $\text{Hg}_2(\text{admtrz})\text{Br}_4$ | 169 |
| 5.5.3 | Darstellung von $[\text{Hg}(\text{admtrz})(\text{CF}_3)_2]_2$ | 169 |
| 5.5.4 | Darstellung von $\text{Hg}(\text{Anilin})_2\text{Cl}_2$ | 170 |
| 5.5.5 | Darstellung von $\text{Hg}_2(\text{utp})\text{Cl}_4$ | 170 |
| 5.5.6 | Darstellung von $[\text{MelaminH}^+(\text{HgCl}_3)] \cdot \text{Melamin}$ | 170 |
| 5.5.7 | Darstellung von $[\text{Hg}(\text{Py})_4](\text{ClO}_4)_2$ | 170 |
| 5.5.8 | Darstellung von $[\text{Hg}(\text{Py})_4](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{Py}$ | 171 |
| 5.5.9 | Darstellung von $[\text{Hg}(\text{Pyrimidin})_2](\text{ClO}_4)_2$ | 171 |
| 5.5.10 | Darstellung von $[\text{Hg}(\text{Pyrazin})_2](\text{ClO}_4)_2$ | 171 |
| 5.5.11 | Darstellung von $[\text{Hg}(\text{Pyrimidin})_2](\text{NO}_3)_2$ | 171 |
| 5.5.12 | Darstellung von $[\text{Hg}(\text{utp})_2(\text{NO}_3)_3] \cdot \text{utp} \cdot \text{H}_3\text{O}^+$ | 171 |

| | | |
|-------|--|-----|
| 5.6 | <i>Synthese von Quecksilber(I)-Verbindungen mit N-Heterocyclen als Liganden</i> | 172 |
| 5.6.1 | Darstellung von $[\text{Hg}_2(\text{dmgly})_2](\text{NO}_3)_2$ | 172 |
| 5.6.2 | Darstellung von $[\text{Hg}_2(\text{Pyrimidin})](\text{NO}_3)_2$ | 172 |
| 5.6.3 | Darstellung von $[\text{Hg}_2(\text{Pyrimidin})](\text{ClO}_4)_2$ | 172 |
| 5.6.4 | Darstellung von $[\text{Hg}_2(\text{Pyrazin})_2](\text{ClO}_4)_2$ | 173 |
| 6 | METHODEN ZUR PRODUKTCHARAKTERISIERUNG | 173 |
| 6.1 | <i>Kristallstrukturbestimmung</i> ^{[85],[86],[87],[88]} | 173 |
| 6.1.1 | Der Strukturfaktor | 173 |
| 6.1.2 | Die Patterson-Methode | 174 |
| 6.1.3 | Die Direkten Methoden | 175 |
| 6.1.4 | Strukturverfeinerung | 175 |
| 6.1.5 | Kristallographische R-Werte | 175 |
| 6.1.6 | Absorptionskorrektur | 176 |
| 6.1.7 | Extinktion | 177 |
| 6.1.8 | Temperaturfaktor | 178 |
| 6.2 | <i>Pulverdiffraktometrie</i> | 179 |
| 6.3 | <i>Temperaturaufgelöste „in-situ“- Pulverdiffraktometrie</i> | 179 |
| 6.4 | <i>Einkristallstrukturanalyse mit dem Imaging Plate Diffraction System</i> | 180 |
| 6.5 | <i>Infrarot- und Ramanspektroskopie</i> | 180 |
| 6.6 | <i>SHG - Effekt</i> | 181 |
| 6.7 | <i>Thermische Analysen</i> | 181 |
| IV | LITERATURVERZEICHNIS | 184 |
| V | ANHANG | 188 |
| 1 | INFRAROT- UND RAMANSPEKTREN | 188 |
| 1.1 | <i>Infrarotspektren und Zuordnung von $\text{Hg}(\text{Pyrimidin})\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)</i> | 188 |
| 1.2 | <i>Infrarotspektren und Zuordnung von $\text{Hg}(\text{Pyrimidin})\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{ClO}_4, \text{NO}_3$)</i> | 189 |
| 1.3 | <i>Infrarotspektrum von $\text{Hg}_2(\text{admtrz})\text{Cl}_4$</i> | 190 |
| 2 | LAGEPARAMETER UND ANISOTROPE TEMPERATURFAKTOREN | 191 |

I Allgemeiner Teil

1 Einleitung

Bereits bei den Alchemisten G. AGRICOLA (1494 – 1555) [1] oder PARACELSUS (1497-1541) finden Quecksilber-Stickstoff-Verbindungen Erwähnung. Sie gehen aus Reaktionen des „Sublimates“, dem Quecksilber(II)-chlorid, mit Ammoniak oder „Salmiakgeist“ hervor. Eine erste umfassende, als wissenschaftlich zu bezeichnende Arbeit stammt von 1846 von E. MILLON (1812 – 1867) [30] und beschreibt detailliert die Reaktionen von Ammoniak mit Quecksilber(II)-oxid zu einem Produkt, das später als „Millonsche Base“ bezeichnet wurde. Zur Spurenanalyse von Ammoniak und Ammoniumverbindungen entwickelte JULIUS NEBLER (1827 – 1905) ein Reagenz, bei dem sich das schwerlösliche braune Iodid der „Millonschen Base“ bildet.

Doch erst über 100 Jahre später machte 1951 LIPSCOMB [4] einen ersten Strukturvorschlag für die einzigartige kovalente Raumnetzverknüpfung von Quecksilber über Stickstoff gemäß $[\text{Hg}_2\text{N}]\text{OH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ aus Pulverdaten. In den folgenden Jahren entwickelte sich vor allem durch die wachsenden Möglichkeiten der Röntgenstrukturanalyse ein reges Interesse an der Struktur- und Koordinationschemie des Quecksilbers, wie Übersichtsartikel von GRDENIĆ [22] und BREITINGER und BRODERSEN [3] belegen.

Dennoch sind bis heute wichtige Fragen der Quecksilber-Stickstoff-Chemie nicht abschliessend beantwortet, da aufgrund der hohen Quecksilber-Stickstoff-Affinität die Bildung von schwerlöslichen und damit unzureichend kristallisierenden Substanzen die Strukturbestimmung erschwert.

Im Rahmen dieser Arbeit wird anhand von neuen und auch bereits bekannten, jedoch erstmals strukturell charakterisierten Quecksilber-Stickstoff-Verbindungen das Augenmerk auf die Koordinationschemie des Quecksilbers und speziell auf die grosse Quecksilber-Stickstoff-Affinität gerichtet. Dabei soll zunächst die Kristallisation und Strukturaufklärung der „klassischen“ Salze der „Millonschen“ Base und der Ammoniakate am Einkristall erfolgen. Der nächste Schritt ist die Synthese und Charakterisierung von koordinationspolymeren Quecksilber-Stickstoff-Verbindungen durch den Einsatz von Stickstoff-Heterocyclen. Dabei steht vor allem die Untersuchung von Zusammenhängen zwischen der Basizität dieser Liganden und den Auswirkungen auf die Koordinationschemie des Quecksilbers im Vordergrund.

Bei der Umsetzung von Quecksilber(I)-Verbindungen mit Ammoniak oder auch Aminen höherer Basizität erhält man unter Disproportionierung elementares Quecksilber und entsprechende Quecksilber(II)-Verbindungen. Bei einer geringeren Basizität des Stickstoff-Donorliganden ist jedoch durchaus die Bildung von Quecksilber(I)-Stickstoff-Verbindungen möglich, da die Metall-Metall-Bindung bei einer gering ausgeprägten Donizität der Lewis-Base durchaus stabil ist. Ein weiteres Anliegen dieser Arbeit war es, nach neuen Liganden für Quecksilber(I)-Verbindungen zu suchen. Dabei erwiesen sich einige N-Heterocyclen als geeignete Liganden für das hantelförmig vorliegende Hg_2^{2+} , so dass zu Ketten bzw. Schichten verknüpfte koordinationspolymere Quecksilber(I)-Stickstoff-Verbindungen synthetisiert werden konnten.

2 Elektronische Situation und Relativistische Effekte des Quecksilbers

Die nichtrelativistische Schrödinger-Gleichung ist normalerweise die Grundlage der theoretischen Chemie. Die entsprechende relativistische Behandlung liefert die Dirac-Gleichung. Die relativistischen Effekte gewinnen mit steigender Ordnungszahl und Atommasse an Bedeutung. Die s-Elektronen und in geringerem Umfang auch die p-Elektronen werden bei Annäherung an den Kern erheblich beschleunigt und ihre Geschwindigkeit nähert sich der Lichtgeschwindigkeit. Schätzungsweise beträgt die Geschwindigkeit der s-Elektronen beim Quecksilber ($Z = 80$) über 50% der Lichtgeschwindigkeit. Das führt zu einer Zunahme der Elektronenmasse um ca. 20% und zu einer Abnahme der Orbitalgröße um ca. 20%, was bereits an der inversen Beziehung zwischen Bohrschem Atomradius und Elektronenmasse deutlich wird ($a_0 = 4\pi\epsilon\hbar^2/mZe^2$). Die s- und p- Orbitale kontrahieren, während die d- und f-Orbitale expandieren. Der relativistische Effekt ist bei den d- und f-Orbitalen gering, da diese sich kaum in der Nähe des Atomkerns aufhalten. Die zunehmende Abschirmung dieser Elektronen durch die Elektronen in den relativistisch kontrahierten s- und p-Orbitalen führt zu einer Kompensation der Zunahme von Z . Die s- und p-Elektronen werden also stärker in Richtung auf den Kern verschoben, ihre Energie nimmt ab und sie werden stabilisiert. Die d- und f-Orbitale expandieren, die Elektronen werden destabilisiert und ihre Energie nimmt zu. Da die äußersten Elektronen aber die ns- und np-Elektronen und nicht die (n-1)d- oder (n-2)f-Elektronen sind, kontrahiert das Atom als Ganzes.

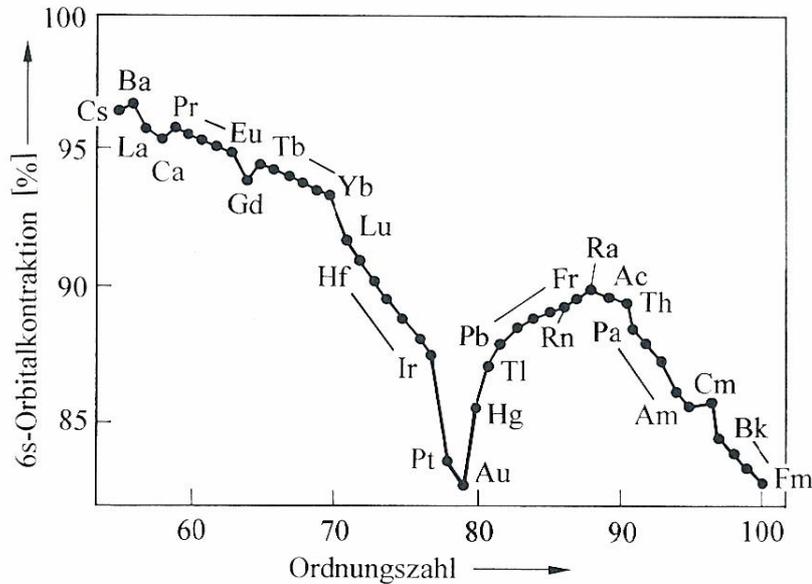


Abbildung 1: 6s-Orbitalkontraktion als Funktion der Ordnungszahl nach Pyykkö [16]

Dadurch, dass die 5d-Orbitale annähernd die gleiche Energie haben wie die 6s- und 6p-Orbitale, hat ORGEL [12] angenommen, dass das d_{z^2} -Orbital an dieser Hybridisierung teilnimmt, dabei Elektronendichte von den Liganden abzieht und so die Komplexe in gewissem Grade stabilisiert. Die erste Stufe dieser Hybridisierung ist, wie in Abbildung 2 dargestellt, die Hybridisierung der s- und d_{z^2} -Orbitale unter Bildung eines Hybridorbitals Ψ_1 , bei dem das Maximum der Elektronendichte in der xy-Ebene liegt, und eines Hybridorbitals Ψ_2 mit dem Maximum der Elektronendichte entlang der z-Achse. Die entsprechenden Hybridisierungen sind demnach:

$$\Psi_{d_{z^2}} - \Psi_s \rightarrow \Psi_1 \quad \Psi_{d_{z^2}} + \Psi_s \rightarrow \Psi_2$$

Das Elektronenpaar aus dem d_{z^2} -Orbital kann das Hybridorbital Ψ_1 besetzen:

$$5d_{z^2} (6s)^0 \rightarrow \Psi_1^2 \Psi_2^0$$

Das leere Hybridorbital Ψ_2 kann nun in zweiter Stufe weiter mit dem p_z -Orbital hybridisieren und dabei zwei Orbitale Ψ_3 und Ψ_4 ergeben, die in ähnlicher Weise gegeneinander gerichtet sind (180° -Winkel), wie das bei einfachen sp-Hybridorbitalen der Fall ist, und die senkrecht zu der Ladungsebene des ersten Hybridorbitals Ψ_1 liegen:

$$\Psi_2 + \Psi_{p_z} \rightarrow \Psi_3 \quad \Psi_2 - \Psi_{p_z} \rightarrow \Psi_4$$

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

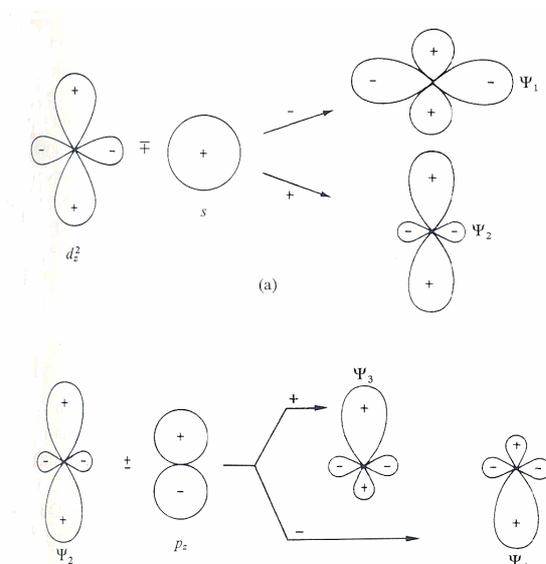


Abbildung 2: Hybridisierung der Orbitale $(n-1)d_z^2$, ns und np_z [7]

FISCHER und DRAGO [13] haben diese Vorstellungen erweitert, um zu erklären, warum Hg^{2+} im Gegensatz zu seinen Homologen Zn^{2+} und Cd^{2+} mit tetraedrischer Koordination eine so starke Vorliebe für die Koordinationszahl 2 aufweist. Der durch die relativistischen Effekte verringerte Energieunterschied zwischen 5d- und 6s-Orbitalen führt zu der besonderen Bedeutung der d-s-Hybridisierung bei Quecksilber.

Relativistische Effekte sind ungefähr proportional zu Z^2 , so dass diese bei schwereren Elementen besondere Bedeutung erlangen. Der relativistische Effekt ist im Wesentlichen für die Stabilisierung des 6s-Orbitals und für die „inerten“ s-Elektronenpaare bei den Elementen Hg bis Bi verantwortlich.

Durch die relativistische Kontraktion der Atomradien sind auch die Bindungslängen betroffen und kürzer als sie theoretisch ohne relativistische Effekte wären. In Tabelle 1 sind die experimentell ermittelten sowie relativistisch berechneten Bindungslängen von einigen Quecksilberverbindungen den Bindungslängen aus theoretischen, nichtrelativistischen Rechnungen gegenübergestellt. Dabei wird z.B. für Hg_2^{2+} mit 23 pm eine erhebliche Abweichung beobachtet.

Tabelle 1: Quecksilber – Ligand-Abstände in pm nach relativistischen Rechnungen gegenüber nichtrelativistischen Rechnungen nach Pyykkö [16]

| Molekül | nichtrelativ. Rechnung / pm | relativ. Rechnung / pm | exp. Befund / pm | Methode | D(NR-R) |
|-----------------------------------|-----------------------------------|------------------------------|------------------------|---------------------|---------|
| HgH ⁺ | 188 | 164 | 159,4 | Hartree-Fock-Slater | 24 |
| Hg(CH ₃) ₂ | 216 | 203 | 209 | Hartree-Fock-Slater | 13 |
| HgCl ₂ | 241 | 229 | 225 | PP-Hartree-Fock | 12 |
| Hg ₂ ²⁺ | 312 | 263 | 250 | Hartree-Fock-Slater | 49 |

Die Valenz-Schwingungsfrequenz ω von Hg₂²⁺ beträgt nach experimentellen Befunden sowie relativistischen Hartree-Fock-Slater – Rechnungen 182 cm⁻¹, während sie nach nichtrelativistischen Rechnungen bei nur 107 cm⁻¹ liegt [14]. Relativistische quantenmechanische Rechnungen von NEISLER und PITZER [15] haben für das interatomare Energiepotential V(Hg...Hg) ein um ca. 45% niedrigeres Energieminimum als in nichtrelativistischen Rechnungen ergeben. In Abbildung 3 sind die berechneten Potentialkurven einander gegenübergestellt.

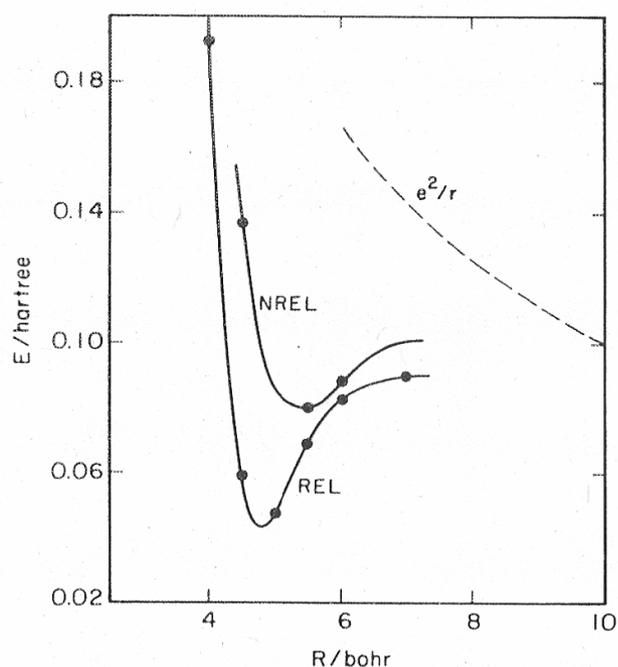


Abbildung 3: Relativistisches und nichtrelativistisches Energiepotential der Quecksilber-Quecksilber-Bindung nach NEISLER und PITZER [15]

Die Eigenschaft des Quecksilbers, bei Raumtemperatur flüssig zu sein sowie das chemisch relativ edle Verhalten, das Quecksilber gelegentlich nach Pyykkö [16] die

Bezeichnung „Pseudohelium“ verleiht, sind ebenfalls auf die relativistische Kontraktion des gefüllten $6s^2$ -Orbitals zurückzuführen.

Wenn auch bislang diverse Eigenschaften des Quecksilbers zumindest qualitativ auf die relativistischen Effekte zurückzuführen sind, sind noch längst nicht alle offenen Fragen abschließend und quantitativ beantwortet. So ist beispielsweise die oben angeführte Deutung der Bevorzugung der linearen Koordination von Quecksilber(II) z.B. durch detaillierte Analysen der Bindung in linearen Quecksilberverbindungen gestützt, eine vergleichende theoretische Studie beispielsweise der Bildungsenthalpien der Komplexe mit C.N. = 2 und C.N. = 4 existiert jedoch noch nicht. Ebenso ist bislang nach Pyykkö [16] noch keine theoretische bzw. relativistische Deutung der hohen Quecksilber-Schwefel-Affinität gelungen, die beispielsweise in den Mercaptanen (*lat.: mercurio captum: Quecksilber-,Fänger*) zum Ausdruck kommt. Gleiches gilt auch für die Quecksilber-Stickstoff-Affinität.

3 Die Affinität des Quecksilbers zu Stickstoff

Zu der Verbindungsklasse der Quecksilber-Stickstoff-Verbindungen gehören lange bekannte Substanzen wie z. B. die „Millonsche Base“, $\text{Hg}_2\text{NOH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, oder das unschmelzbare Präzipitat HgNH_2Cl . Eine besondere Bedeutung hat auch das schwerlösliche Iodid der Millonschen Base Hg_2NI als Nachweisreagenz für Stickstoffverbindungen. Quecksilber(II)-Verbindungen sind somit in der Lage, Ammoniumverbindungen vollständig zu „merkurieren“. Diese einzigartige Fähigkeit des Quecksilbers beruht auf der außerordentlichen Stabilität der kovalenten Quecksilber-Stickstoff-Bindung.

Diese Stärke der Quecksilber-Stickstoff-Bindung wird auch für die biologische Wirkung von anorganischen und organischen Quecksilber-Verbindungen verantwortlich gemacht. Kommen diese in Kontakt mit Aminosäuren, Proteinen, Enzymen, Nucleobasen bzw. Nucleosäuren oder auch Zellmembranen oder Mitochondrien, so bindet sich Quecksilber praktisch irreversibel an die Stickstoff- oder Schwefel-Atome und wird so angereichert. Auch eine mutagene Wirkung der Quecksilberverbindungen wird diskutiert; als Beispiel für diese Gefährdung mag die in dieser Arbeit vorgestellte Additionsverbindung von Purin, dem Grundbaustein der Nucleobasen Adenin und Guanin, an Quecksilber(II)-chlorid, dienen.

Die allgemeine Ursache der außergewöhnlich großen Elektronenaffinität des Quecksilbers wird nach CHEN und WENTWORTH [17] einer weiteren Konsequenz der relativistischen Effekte zugeschrieben, nämlich dem Spin-Orbit-Splitting, das eine Kontraktion der $6p_{1/2}$ – Schale bewirkt. Das Spin-Orbit-Splitting bewirkt für ein p-Elektron mit $l = 1$ die beiden möglichen Werte $j = 1/2$ und $j = 3/2$. Diese Energieaufspaltung ist Folge relativistischer Effekte und kann für die Valenzelektronen schwerer Elemente einige Elektronenvolt betragen.

Die oben erwähnte d-s-Separation und insbesondere die Expansion und daraus folgende Destabilisierung der 5d-Orbitale ermöglicht eine größere Polarisierbarkeit von Quecksilber(II), so dass damit auch eine zusätzliche Erklärung für die Eigenschaft von Hg^{2+} als außerordentlich „weiche Säure“ im Sinne des Pearson-Konzeptes [18] geboten wird. Dabei ist zu berücksichtigen, dass alle wirklich weichen Säuren Übergangsmetalle mit sechs oder mehr d-Elektronen sind und dass die d^{10} -Konfiguration nach AHLAND [19] besonders weiche Säuren ergibt.

Wird die Irving-Williams-Reihe von einigen Chelat-Verbindungen nach MCCORMICK [20] mit Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel als Donoratomen betrachtet, so ist hier ein Effekt dominant, der besagt, dass die weicheren Metallionen mit größerer Anzahl von d-Elektronen Ligandenatome in der Reihenfolge $S > N > O$ bevorzugen, während die härteren Ionen z.B. der Erdalkalimetalle und die der ersten Übergangsmetalle dagegen Ligandenatome in der umgekehrten Reihenfolge $O > N > S$ bevorzugen. Ob das Verhalten eines sauren oder basischen Zentrums als hart oder weich zu bezeichnen ist, ist keine für ein Atom spezifisch charakteristische Eigenschaft, sondern immer auch ein mit dem jeweiligen Ligandenatom wechselwirkendes Charakteristikum, so dass JØRGENSEN [21] von einer „Symbiose“ von Metall- und Ligandenatom spricht.

Wie bereits oben erläutert, ist das HSAB-Konzept allenfalls eine qualitative Beschreibung der Quecksilber-Stickstoff-Affinität. Eingehende theoretische Arbeiten zum Charakter der außerordentlichen Stabilität der Quecksilber-Stickstoff-Bindung fehlen bislang.

4 Allgemeines zur Koordinationschemie des Quecksilbers ^{[5],[6],[8],[9]}

In den meisten Quecksilber(II)-Verbindungen sind die Liganden weitgehend kovalent gebunden. Nach GRDENIĆ [22] wird zwischen einer *charakteristischen* und einer *effektiven* Koordinationszahl unterschieden. Die charakteristische Koordinationszahl bezeichnet dabei die der sp -, sp^2 - und sp^3 -Hybridisierung entsprechende Koordinationszahl zwei, drei oder vier. Die Atomabstände folgen dann etwa der Additionsregel für kovalente Atomradien. Die weiter entfernten Liganden ergänzen die charakteristische Koordinationszahl zu einer effektiven Koordination. Eine häufig beobachtete Koordinationszahl ist in Form eines gestauchten oder verzerrten Oktaeders die sog. „2+4“-Koordination; es finden sich aufgrund der d^{10} – Elektronenkonfiguration jedoch zahlreiche Varianten wie z.B. trigonale oder hexagonale Bipyramiden oder verzerrte Tetraeder im Sinne einer „2+2“-Koordination, wie sie im Kapitel II.10 vorgestellt werden. Die Vielfalt der Koordinationsmöglichkeiten zeigt sich beispielsweise in einem jüngst veröffentlichten Übersichtsartikel von SEREZHKIN et al. [23] zu Koordinationspolyedern bei komplexen Quecksilber(II)-halogeniden, wo unter 188 untersuchten Verbindungen 252 kristallographisch unterschiedliche Arten von Hg(II)-Koordinationen festgestellt wurden. Über die Bevorzugung der Koordinationszahl zwei und die relativistischen Ursachen dieser Präferenz ist bereits in Kapitel 2 berichtet worden. Die Bindungswinkel können dabei je nach effektiver Koordinationszahl deutlich von 180° abweichen.

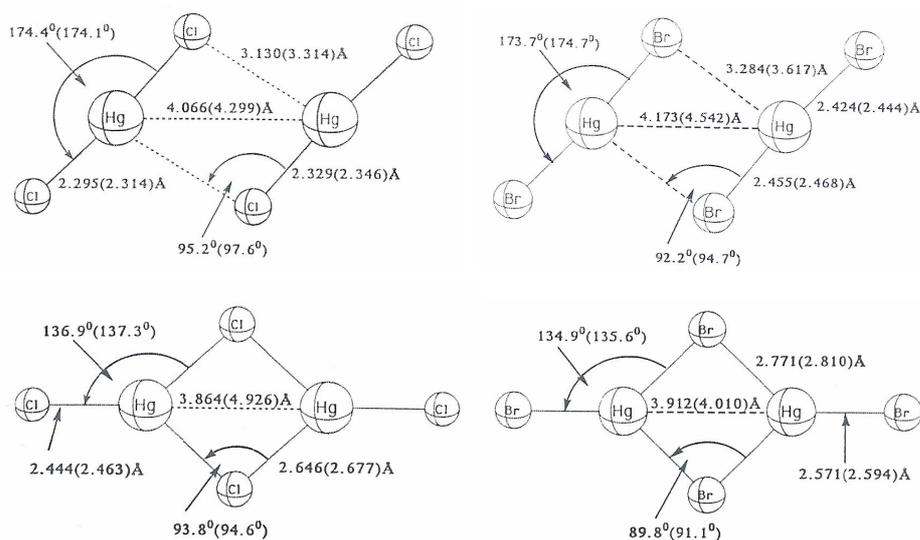


Abbildung 4: Gegenüberstellung der Ergebnisse quasirelativistischer (oben) und nichtrelativistischer (unten) theoretischer Rechnungen für die Dimerisierung von $HgCl_2$ und $HgBr_2$ und die Konsequenzen für die Geometrie der Dimere nach KAUPP und VON SCHNERING [24]

Der relativistische Effekt hat auch bei der häufig auftretenden Dimerisierung strukturbestimmenden Einfluss, wie eine Gegenüberstellung quasirelativistischer und nichtrelativistischer theoretischer Rechnungen von KAUPP und VON SCHNERING [24] für die Halogenide zeigt, bei denen die lineare Koordination auch bei der Dimerisierung dominiert.

Quecksilber(II)-iodid bildet im Unterschied zu HgCl_2 mit isolierten HgCl_2 -Molekülen im Dampfzustand und im Kristall nur im Dampfzustand lineare Einzelmoleküle aus. Im Kristall liegen eckenverknüpfte HgI_4 – Tetraeder (Hg-I-Abstand 278 pm) vor. In einer kubisch-dichtesten Packung von Iodid-Ionen sind in die Hälfte der tetraedrischen Lücken zwischen alternierenden Γ - Doppelschichten Hg^{2+} - Ionen eingebaut. HgI_2 wird daher auch als „autokomplexes Salz“ $\text{Hg}[\text{HgI}_4]$ bezeichnet. Das Diiodid kommt in zwei enantiotropen Modifikationen vor und geht bei 127°C in eine orange Form mit isolierten HgI_2 -Molekülen über. Das Bromid HgBr_2 bildet insofern einen Übergang zwischen der HgCl_2 - und der HgI_2 -Struktur, als dass dort zwar wie bei HgCl_2 isolierte HgBr_2 -Einheiten mit einem Abstand Hg-Br von 248 pm vorliegen, jedoch im Abstand von 323 pm wie im CdCl_2 eine verzerrte Oktaederumgebung durch Bromid-Ionen weiterer HgBr_2 – Moleküle ergänzt wird. Solche verzerrten Oktaeder finden sich auch in isolierter Form beispielsweise im $(\text{NH}_4)_2\text{HgBr}_4$ [25]. Im Gegensatz zum Quecksilber(II)-fluorid, das als eine der wenigen ionischen Verbindungen des Quecksilbers gilt, besitzt HgCl_2 eine kovalente Struktur; diese Tendenz setzt sich bis zum Iodid weiter fort, so dass die kovalenten Moleküle HgCl_2 , HgBr_2 und HgI_2 auch in wässriger Lösung praktisch undissoziiert vorliegen und mit Silbernitrat keine Fällung ergeben.

5 Ligandeneigenschaften von organischen N-Heterocyclen

Neben der im HSAB-Konzept nach PEARSON [18] eingeführten „Härte“ oder „Weichheit“ eines Stickstoffdonors ist gerade bei den Heterocyclen mit N-H-Funktionen auch der Aspekt der Basizität bzw. Acidität von großer Bedeutung. Eine Zuordnung von Stickstoff-Donorliganden im Sinne des Hart- / Weich - Konzeptes ist zudem in einigen Fällen nicht innerhalb scharf abgegrenzter Kategorien möglich. Während Stickstoff als kleines, elektronegatives Atom der zweiten Periode in der Regel als hart eingestuft wird, ist der Pyridin-Ligand, der wesentlich weicher als z.B. NH_3 zu sein scheint, als Grenzfall einzustufen. Dies hängt mit der Fähigkeit des Pyridins zu π -Wechselwirkungen mit dem Zentralatom zusammen. Das klassische Bild einer

kovalenten Bindung zwischen Ligand und Zentralatom ist das einer s-Donor-Akzeptor-Bindung zwischen einem Elektronenpaar in einem nichtbindenden Donor-Orbital des Liganden und einem Akzeptororbital des Zentralatoms. Eine reine Metall-Ligand-s-Bindung liegt jedoch in den seltensten Fällen vor. Zusätzliche Ligand-Metall-p-Wechselwirkungen können in vielen der „klassischen“ Koordinationsverbindungen einen entscheidenden Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften des Komplexes haben.

In einem Komplex sind die Liganden mit ihren Donoratomen ein wesentlicher strukturbestimmender Teil einer Koordinationsverbindung. Dabei ist in einem Komplex immer das Zusammenwirken aller Liganden für dessen charakteristische Eigenschaften und dessen Struktur entscheidend.

Als Maß für die Elektronen-Donator-Fähigkeiten eines Liganden kann dessen Basizität angesehen werden. Während die aliphatischen Amine stärker basisch als z.B. Ammoniak sind, da die Alkylgruppen als s-Donoren fungieren und die positive Ladung delokalisieren, verfügen N-Heterocyclen über eine vergleichsweise geringe Basizität. Die relativ geringe Basizität von Pyridin beruht auf der sp^3 -Hybridisierung des N-Atoms, wodurch die Elektronegativität von N erhöht, die Protonenaffinität jedoch erniedrigt wird. Die Diazine Pyridazin, Pyrimidin und Pyrazin sind elektronenarme aromatische Heterocyclen und alle schwächere Basen als Pyridin.

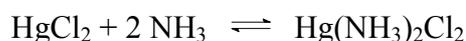
II Spezieller Teil

1 Reaktionen von Quecksilber(II) mit Ammoniak

1.1 Die Bildung von Quecksilber(II) – Ammoniakaten

1.1.1 Einleitung

Bislang sind drei Produkte der Reaktion von HgCl_2 mit Ammoniak bekannt, wobei die jeweiligen Anteile der Komponenten von den Reaktionsbedingungen abhängen. Die möglichen Produkte sind $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$, HgNH_2Cl und $\text{Hg}_2\text{NCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Sie werden nach den folgenden Gleichungen gebildet:



In konzentrierter NH_4Cl -Lösung fällt das Diammin $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ aus, während in verdünntem Ammoniak und ohne Überschuss an NH_4^+ das Amin HgNH_2Cl entsteht. Das Amin besteht aus unendlichen Ketten $-\text{Hg}-\text{NH}_2-\text{Hg}-\text{NH}_2-$, in denen die $-\text{N}-\text{Hg}-\text{N}-$ Bruchstücke linear gebaut sind, am Stickstoff aber tetraedrische Bindungswinkel auftreten; die Chlorid-Ionen liegen zwischen den Ketten. Während um 1820 etwa bei GUIBOURT [26] noch unvollständige Kenntnisse über die bei Einwirkung von Ammoniak auf HgCl_2 auftretenden Fällungsprodukte herrschen und diese allgemein als „weißes Präzipitat“ bezeichnet werden, wird bereits von SOUBEIRAN [27] darauf hingewiesen, dass beim Auswaschen des weißen Präzipitates Änderungen in der Zusammensetzung auftreten. Erst zahlreiche weitere Untersuchungen von MITSCHERLICH [28], WÖHLER und LIEBIG [29] und schließlich MILLON [30] führen zur Erkenntnis, dass je nach Art der Wechselwirkung zwischen NH_3 und HgCl_2 und in Abhängigkeit von Konzentration und Temperatur verschiedenartig zusammengesetzte Niederschläge auftreten, so dass eine Unterscheidung zwischen dem „schmelzbaren weißen Präzipitat“, $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$, dem „unschmelzbaren Präzipitat“, HgNH_2Cl , und dem „Chlorid der Millonschen Base“, Hg_2NCl , möglich wurde.

Die Millonsche Base besitzt ein dreidimensionales Netzwerk der Zusammensetzung Hg_2N , in dem die OH^- -Ionen und Wassermoleküle die relativ ausgedehnten Hohlräume und Kanäle besetzen. Durch thermischen Abbau unter Ammoniak-Atmosphäre und *in-situ*-Pulverdiffraktometrie konnten in früheren Untersuchungen [31] weitere

Zusammenhänge in diesem System aufgeklärt werden, wie in Abbildung 5 verdeutlicht wird.

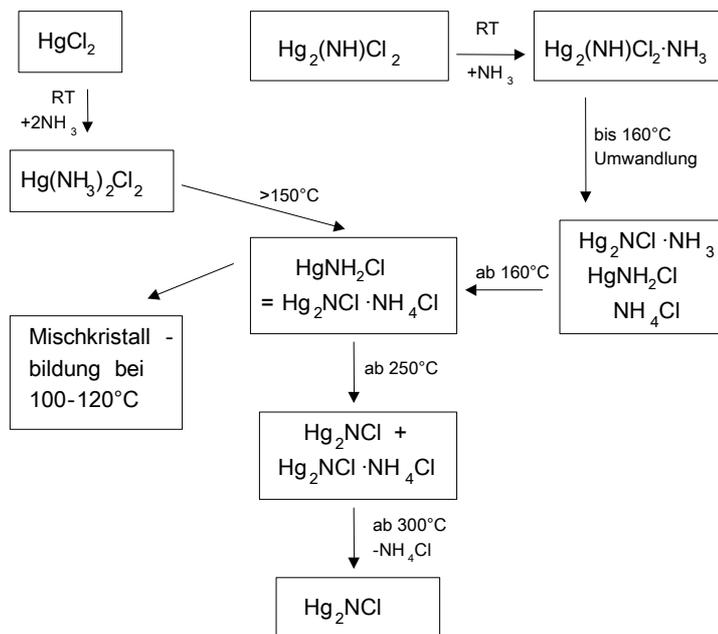


Abbildung 5: Thermischer Abbau im System $\text{HgCl}_2 / \text{NH}_3$ unter NH_3 - Atmosphäre [31]

Die Kristallstrukturen der Diamminquecksilberhalogenide $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) gelten als gesichert [32]. In einem kubisch-primitiven Halogenid-Gitter sind lineare $^+\text{H}_3\text{N}-\text{Hg}-\text{NH}_3^+$ -Gruppen längs der Achsen des kubischen Gitters statistisch orientiert so angeordnet, dass in einer Ebene senkrecht zur $\text{N}-\text{Hg}-\text{N}$ -Verbindungsline vier Halogenidionen gleichartig koordiniert werden; Quecksilber erhält damit die effektive Koordinationszahl 6.

Eigene Versuche, nach langen Belichtungszeiten von $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ durch Zwischenreflexe Hinweise auf eine mögliche Überstruktur zu finden, führten nicht zum Erfolg und scheinen die Annahme einer völlig statistischen Verteilung der $^+\text{H}_3\text{N}-\text{Hg}-\text{NH}_3^+$ -Gruppen zu bestätigen.

Mit der Synthese von $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2][\text{HgCl}_3]_2$ konnte erstmals ein Diammoniakat des Quecksilbers mit ausgeordneten, linearen $^+\text{H}_3\text{N}-\text{Hg}-\text{NH}_3^+$ -Einheiten röntgenographisch charakterisiert werden.

Eine erste systematische Untersuchung der Addition von gasförmigem Ammoniak an die Quecksilber(II)-halogenide findet sich 1912 bei PETERS [33] und zeigt, dass jeweils 2 Mol NH_3 addiert werden. Eine Untersuchung von BILTZ und RAHLFS [34] aus flüssigem Ammoniak weist auf die Existenz von Addukten mit 2, 8 oder 9,5 Mol NH_3 . Bei HOLMES [35] wird 1918 eine Additionsverbindung von HgCl_2 an $[\text{Hg}(\text{NH}_2)_2]\text{Cl}_2$ der

Zusammensetzung $3\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ beschrieben, die nach der Summenformel dem $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2][\text{HgCl}_3]_2$ entspricht.

Mit $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4](\text{ClO}_4)_2$ wurde erstmals ein tetraedrisch gebautes Tetraammin des Quecksilbers röntgenographisch charakterisiert. Die Existenz dieser Verbindung fand bereits Erwähnung in der Literatur erstmals 1930 bei WEITZ et al. [36] aus Elementaranalyse-Befunden; eine Strukturbestimmung war bislang möglicherweise aufgrund oftmals auftretender Verzwilligung nicht möglich. Die Quecksilberverbindung vervollständigt die Reihe der homologen Verbindungen $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{ClO}_4)_2$ [37] und $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4](\text{ClO}_4)_2$ [38]. Im Gegensatz zu diesen Verbindungen kristallisiert die Quecksilberverbindung jedoch nicht kubisch in der Raumgruppe $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, sondern monoklin in der Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{c}$. Zudem weist die Verbindung aufgrund relativistischer Effekte, die in der elektronischen Struktur des Quecksilbers zum Tragen kommen, gestauchte $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ - Tetraeder auf.

In der Literatur finden sich weitere Hinweise auf Tetrammine von Quecksilber(II)-verbindungen, so z.B. bei WEITZ et al. [36] auf $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ und $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4](\text{SCN})_2$. Die Darstellung von $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ konnte in eigenen Versuchen durch Einleiten von Ammoniak-Gas in eine gekühlte $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 / \text{NH}_4\text{NO}_3$ -Lösung nachvollzogen werden. Eine strukturelle Charakterisierung gelang jedoch bislang nicht, da die Verbindung bereits nach kurzer Zeit Ammoniak abgibt und die Einkristalle unbrauchbar werden. Weitere Versuche in vorgekühltem Medium werden folgen und die Abgabe des Ammoniaks möglicherweise verhindern.

1.1.2 Kristallstruktur von $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2][\text{HgCl}_3]_2$

$[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2][\text{HgCl}_3]_2$ kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe Pmna mit den Gitterparametern $a = 591,9(1)$ pm, $b = 800,3(1)$ pm, $c = 1243,3(4)$ pm, und $Z = 2$. Einzelheiten zur Strukturbestimmung sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel finden sich in Tabelle 3 und Tabelle 4. Abbildung 6 zeigt eine perspektivische Darstellung der Elementarzelle. Lageparameter und anisotrope Temperaturfaktoren finden sich im Anhang.

Die Struktur von $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2][\text{HgCl}_3]_2$ besteht aus $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ - Einheiten sowie $[\text{HgCl}_3]^-$ - Anionen. Der Abstand Quecksilber-Stickstoff der exakt linearen $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ - Einheiten beträgt $207,2(16)$ pm. Senkrecht zu diesen „Hanteln“ befinden sich zwei Chlor-Atome in zweiter Koordinationssphäre im Abstand von

317,6(5) pm. Im „assoziativen“ Abstand von 342,3(3) pm befinden sich vier weitere Chloratome. Der Winkel der $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ - Einheiten in Bezug auf die durch die entfernteren Chloratome gebildete Ebene beträgt $73,4(4)^\circ$. Als Anionen lassen sich $[\text{HgCl}_3]^-$ - Ionen formulieren, die sich durch zwei Chloratome im Abstand von 235,8(4) pm im Winkel von $167,7(2)^\circ$ sowie einem Chloratom im Abstand von 280,0(5) pm und einem Winkel $\text{Cl}_2\text{-Hg}_1\text{-Cl}_3$ von $98,7(2)^\circ$ auszeichnen. Chloratome im Abstand 297,1(1) pm und 333,8(5) pm ergänzen eine „effektiv“ verzerrt oktaedrische Umgebung des Quecksilbers.

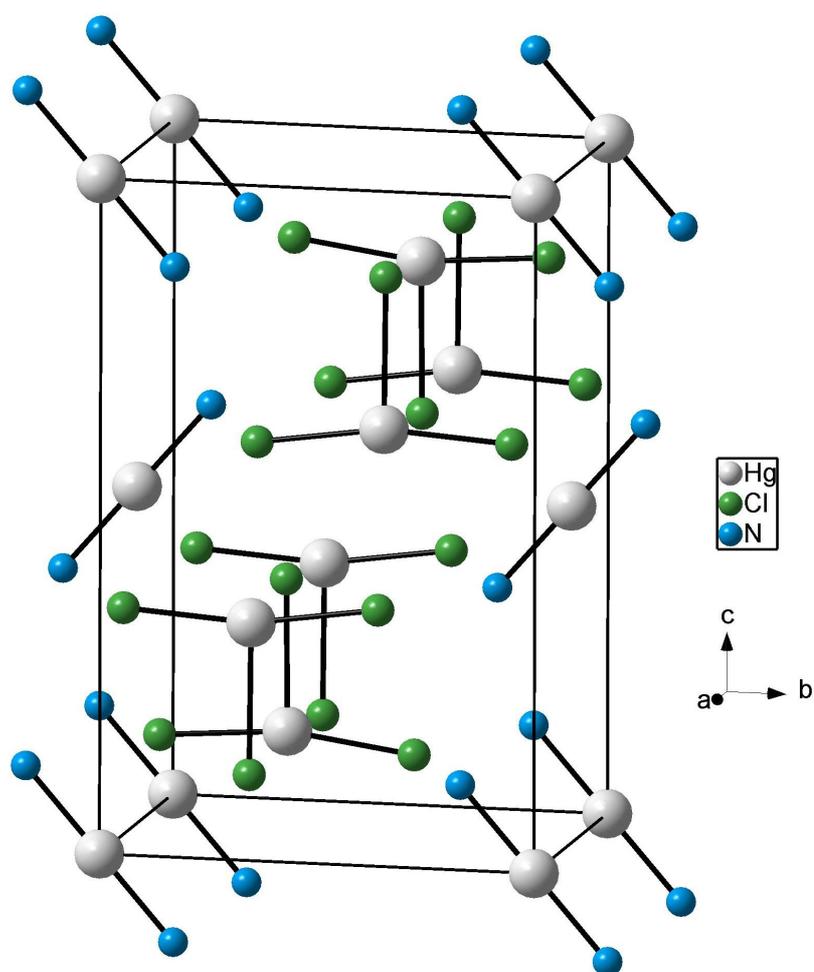


Abbildung 6: Perspektivische Darstellung der Elementarzelle von $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2][\text{HgCl}_3]_2$

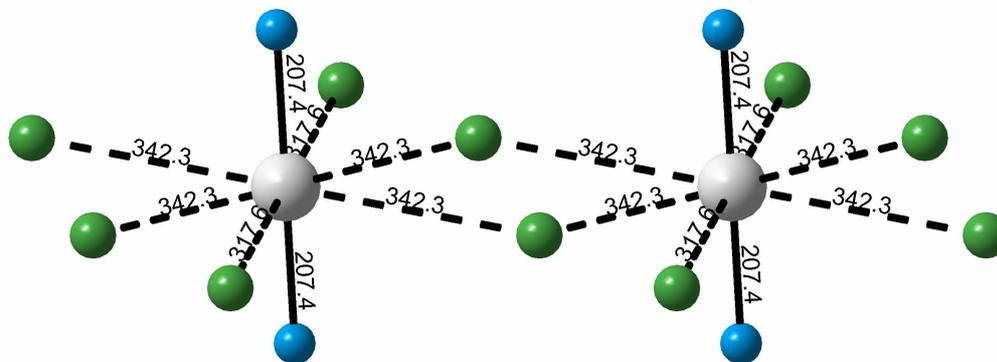


Abbildung 7: Darstellung der Umgebung der $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ - Hanteln in $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2][\text{HgCl}_3]_2$

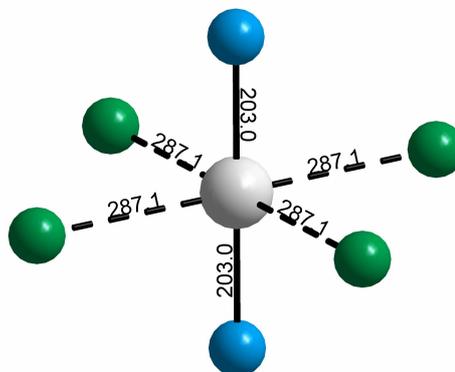


Abbildung 8: Umgebung der $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ - Hanteln in $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$

Abbildung 7 und Abbildung 8 zeigen einen Vergleich der Umgebungen der $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ - Einheiten in $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2][\text{HgCl}_3]_2$ und $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$. Dabei ist zu berücksichtigen, dass bei $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ die $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ - Einheiten statistisch fehlgeordnet sind. $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ kristallisiert kubisch in der Raumgruppe $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ mit einem Zellvolumen von nur $67 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$. Die Quecksilberposition ist jeweils nur zu 1/6 statistisch besetzt.

Die Synthese von $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2][\text{HgCl}_3]_2$ erfolgte durch Zugabe von HgNH_2Cl zu einer äquimolaren Mischung einer Lösung von HgCl_2 und NH_4Cl bis zur Sättigung bei 75°C . Somit ist folgende Reaktionsgleichung zu formulieren:



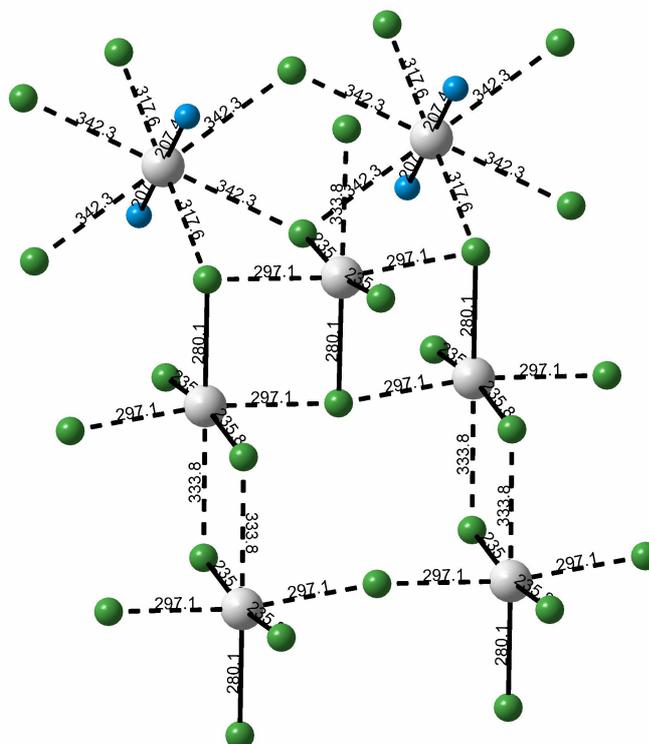


Abbildung 9: Verknüpfung der $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ - Kationen mit den $[\text{HgCl}_3]^-$ - Anionen in $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2][\text{HgCl}_3]_2$

1.1.3 Kristallstruktur von $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4](\text{ClO}_4)_2$

$[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4](\text{ClO}_4)_2$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit den Gitterparametern $a = 791,52(9)$ pm, $b = 1084,3(2)$ pm, $c = 1566,4(2)$ pm, $\beta = 120,352(1)^\circ$. Einzelheiten zur Strukturbestimmung und ausgewählte Bindungslängen und -winkel finden sich in Tabelle 3 und Tabelle 4. Abbildung 10 zeigt eine perspektivische Darstellung der Elementarzelle. Lageparameter und anisotrope Temperaturfaktoren finden sich im Anhang.

Die Struktur von $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4](\text{ClO}_4)_2$ besteht aus einer Packung von tetraedrischen $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ - Ionen und Perchlorat-Anionen. Die Packung leitet sich bezüglich der Schweratome von einer monoklin verzerrten Variante des Fluorit-Typs, dem Baddeleyit-Strukturtyp ($\alpha\text{-ZrO}_2$) ab, d.h. Quecksilber ist in der Packung von jeweils sieben der zwei kristallographisch unterschiedlichen Chlorlagen umgeben. Damit unterscheidet sich die Packung deutlich von $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{ClO}_4)_2$ [37], welches in der Raumgruppe $F\bar{4}3m$ kristallisiert und bezüglich der Schweratome im vom Fluorit-Typ abgeleiteten MgAgAs -Typ mit ebenfalls zwei kristallographisch unterschiedlichen

Perchlorat-Lagen beschrieben werden kann. Abbildung 10 zeigt die Elementarzelle von $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4](\text{ClO}_4)_2$ in Richtung der a-Achse.

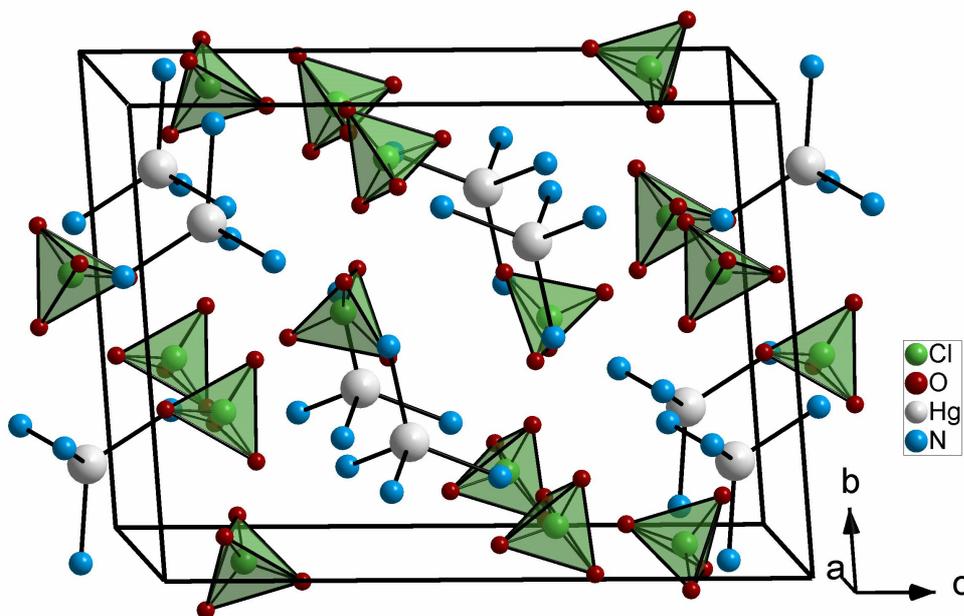


Abbildung 10: Perspektivische Darstellung der Elementarzelle von $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4](\text{ClO}_4)_2$

In der Umgebung der zwei kristallographisch unterschiedlichen Perchlorat-Anionen finden sich Sauerstoff-Atome in unterschiedlicher und unregelmäßiger Koordination mit Abständen im Bereich von etwa 289 – 328 pm und lassen damit teilweise auf das Vorhandensein von $\text{N-H}\cdots\text{O}$ – Wasserstoffbrückenbindungen schließen. Diese lassen sich auch durch die für Systeme mit H-Brücken charakteristische Verbreiterung der N-H-Valenzschwingungen ν_1 und ν_3 (IR: 3000 – 3600 cm^{-1}) nachweisen. Diese Wasserstoffbrückenbindungen haben zudem vergrößerte Cl-O-Abstände von z.B. 143 pm im Vergleich zu Cl-O-Abständen von „freien“ Perchlorat-Anionen mit etwa 136 pm zur Folge. Abbildung 11 zeigt die Umgebung der Perchlorat-Anionen.

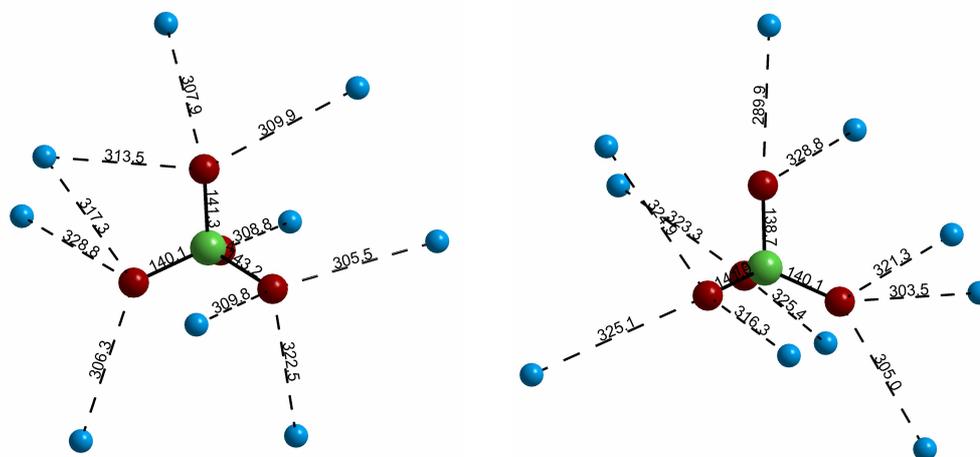


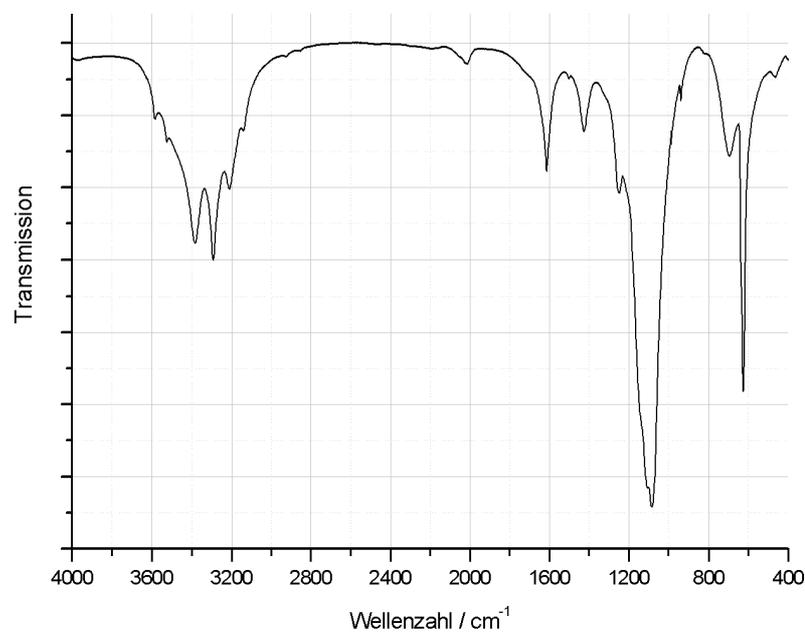
Abbildung 11: Umgebung der zwei kristallographisch verschiedenen Perchlorat-Gruppen in $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4](\text{ClO}_4)_2$

Die $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ - Einheiten bilden verzerrte Tetraeder mit zwei etwas kürzeren Hg-NH₃-Abständen von 224 pm und zwei längeren Abständen von 228 pm. Die zwei in kürzeren Abständen gebundenen Ammin-Liganden schließen einen Winkel von 125° ein; zwischen den beiden anderen Liganden findet sich ein Winkel von 115°. Die übrigen Winkel liegen zwischen 102° und 105°.

1.1.4 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen an $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4](\text{ClO}_4)_2$

Für $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4](\text{ClO}_4)_2$ wurde ein Infrarotspektrum im MIR- und FIR-Bereich aufgenommen; Abbildung 12 zeigt das Spektrum. Bei einer Lagesymmetrie T_d wären bei ideal tetraedrischen Baueinheiten ClO_4^- und $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ jeweils zwei IR-Moden (ν_3 , ν_4) und vier Raman-Moden zu erwarten, wie dies auch beispielsweise für $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{ClO}_4)_2$ [37] vorgefunden wird. Aufgrund der im vorigen Kapitel beschriebenen Abweichung von einer idealen Tetraedersymmetrie ist auch im IR-Spektrum eine Aufspaltung bzw. eine Schulterbildung für die Deformations-Schwingung ν_3 sowie eine deutliche Verbreiterung der Banden zu beobachten.

Die N-H-Schwingungen im Bereich von 3000-3600 cm^{-1} weisen die für H-Brückensysteme charakteristische Verbreiterung der N-H-Valenzschwingungen auf und bestätigen damit die aus der Röntgenstrukturanalyse bestimmten potentiellen Abstände für H-Brücken im Bereich von 289 – 328 pm. In Tabelle 2 findet sich eine Zuordnung der Moden zu den vorgefundenen Banden in $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4](\text{ClO}_4)_2$.

Abbildung 12: MIR-Spektrum von $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4](\text{ClO}_4)_2$ Tabelle 2: Zuordnung der Banden im IR-Spektrum von $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4](\text{ClO}_4)_2$

| Molekül | Mode | Bande / cm^{-1} | Intensität |
|---|-----------------------------|--------------------------|------------|
| NH_3-Ligand | ν_3, ν_d (E) | 3385 | st, br |
| | | 3292 | st |
| | ν_1, ν_s (A_1) | 3209 | m |
| | | 3138 | m |
| | ν_4, δ_d (E) | 1612 | m |
| | ν_2, δ_s (A_1) | 1253 | w |
| ClO_4^- | ρ („rocking“) | 694 | m, br |
| | $2 \nu_d$ | 2017 | w |
| | $\nu_1 + \nu_4$ | 1426 | m |
| | ν_3, ν_d (F_2) | 1080 | vst, br |
| | ν_1, ν_s (A_1) | 944 | w |
| | ν_4, δ_d (F_2) | 624 | s |
| | ν_3, ν_d (F_2) | 463 | w |
| $\text{Hg}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ | | 335 | m, br |
| | ν_3, ν_d (F_2) | 370 | w, sh |
| | ν_4, δ_d (F_2) | 160 | m |

1.1.5 Diskussion zu den Quecksilber(II)-Ammoniakaten

Die Ursache der Deformation der im $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{ClO}_4)_2$ noch völlig symmetrischen Tetraeder könnte in Packungseffekten oder der Ausbildung eines Wasserstoffbrücken-Systems gesucht werden. Für eine plausiblere Erklärung muss die elektronische Situation dieses d^{10} -Systems im Zusammenhang mit relativistischen Effekten betrachtet werden. Die geringere d-s-Separation führt bei der Hybridisierung zu einer stärkeren d- und s- Beteiligung und einer, wie in Kapitel I2 erläutert, Bevorzugung der d_z -Richtung. DUNITZ und ORGEL [39] berichten generell für die Tetraedergeometrie bei d^{10} – Elementen, wie sie beispielsweise in den Kupfer(I)- und Silber(I)- Halogeniden auftritt, dass auch hier eine geringfügige Auslenkung aus der idealen Symmetrie auftreten muss, da keine ideale sp^3 -Hybridisierung vorliegen kann.

Als anschauliche Interpretation könnte die „kurze“ $\text{H}_3\text{N-Hg-NH}_3$ – Achse mit dem 125° -Winkel als ursprünglich lineare $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ - Einheit betrachtet werden, bei der zwei zusätzliche Ammin-Liganden koordinieren und die vorliegende Verzerrung im Sinne einer „2+2“-Koordination hervorgerufen haben. Nach GRDENIĆ [40] spielt hier die „charakteristische“ Koordinationszahl zwei eine Rolle; anhand dieser vergleichsweise geringen Verzerrung von einer „2+2“ – Koordination zu sprechen, wäre jedoch übertrieben. Die elektronische Situation am Quecksilber könnte aufgrund der auftretenden relativistischen Effekte eher anschaulich als eine „Anisotropie der Elektronegativität“ betrachtet werden.

Eine ähnliche Tetraederverzerrung wurde auch für das nur selten vorzufindende tetraedrische Chloromercurat-Anion HgCl_3^- in $[(\text{CH}_3)_3\text{PhN}]^+[\text{HgCl}_3]^-$ beobachtet, wobei hier jedoch zudem eine Eckenverknüpfung der Tetraeder vorliegt. Die Tetraederumgebungen sind einander in Abbildung 13 gegenübergestellt. Hier ist die Verzerrung jedoch deutlich gravierender, so dass eher die Bezeichnung „2+2“ – Koordination angemessen wäre. Im Quecksilber(II)-iodid findet sich eine regelmäßige Tetraederumgebung mit äquidistanten Hg-I-Abständen, die allerdings bei 278 pm liegen und eher im Sinne einer kubisch dichtesten Packung von I^- mit Hg^{2+} in der Hälfte der Tetraederlücken zu interpretieren ist. Zudem liegt im Iodid eine wesentlich höhere Polarisierbarkeit vor.

Fazit der Betrachtung ist, dass die Packung der $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ - Kationen und Perchlorat-Anionen im Baddeleyit-Typ in erster Linie eine Folge der Tetraederstauchung ist und nicht umgekehrt Packungseffekte eine Stauchung der Tetraeder bewirken.

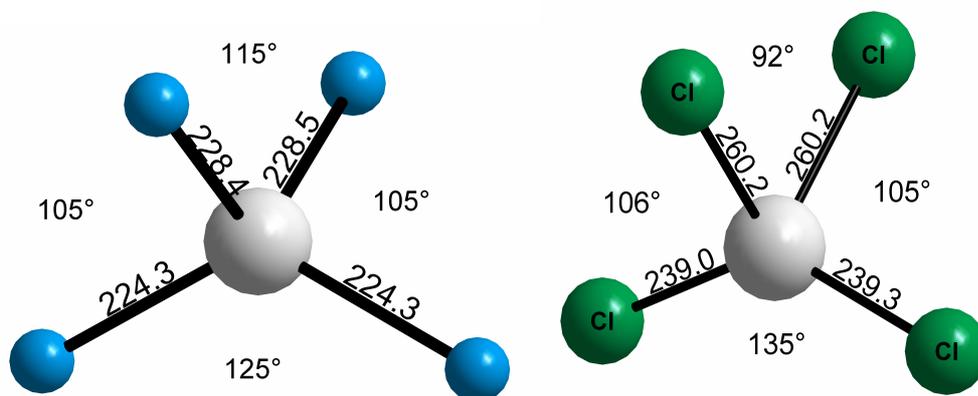


Abbildung 13: Darstellung eines verzerrten $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ - Tetraeders und Gegenüberstellung mit der tetraedrischen Chlorid-Koordination des Quecksilbers in $[\text{Ph}_3\text{MeN}][\text{HgCl}_3]$

Tabelle 3: Kristalldaten und Einzelheiten zur Strukturbestimmung von $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2][\text{HgCl}_3]_2$ und $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2](\text{ClO}_4)_2$

| | $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2][\text{HgCl}_3]_2$ | $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4](\text{ClO}_4)_2$ |
|---|--|---|
| Gitterkonstanten / pm | a = 591,88(11), b = 800,31(14), | a = 791,52(9), b = 1084,30(18), |
| Winkel / grd | c = 1243,3(4) | c = 1566,42(18), $\beta = 120,3520(10)$ |
| Zellvolumen/pm ³ | 588,9(2) | 1160,1(3) |
| Zahl der Formeleinheiten | 2 | 4 |
| Kristallsystem | orthorhombisch | monoklin |
| Raumgruppe | P m n a | P 2 ₁ / c |
| Messgerät | | Stoe IPDS |
| Verwendete Strahlung | | MoK _{α} , $\lambda = 71,07$ pm |
| Monochromator | | Graphit |
| Messtemperatur | 293 K | 170 K |
| Scan-Modus | | 2°-Schritte, 100 Bilder |
| Messbereich/grd | 3,8° < 2 θ < 53,97° | 3,8° < 2 θ < 53,97° |
| Indexgrenzen h,k,l | 6 ≤ h ≤ 7, 9 ≤ k ≤ 10, ±15 | ±9, ±13, ±19 |
| Berechnete Dichten | 4,753 g/cm ³ | 2,608 g/cm ³ |
| F(000) | 712,7 | 823,7 |
| Absorptionskorrektur | | numerisch, X-SHAPE [50] |
| lin. Absorptionskoeff. μ/mm^{-1} | 38,87 | 13,76 |
| Zahl der gemessenen Reflexe | 9943 | 19262 |
| Symmetrieunabhängige Reflexe | 710 | 2283 |
| R _{int} | 0,0948 | 0,0723 |
| Strukturbestimmung und -verfeinerung | Programme SHELXS-97 [51] und SHELX-97 [52] | |
| Streu Faktoren | International Tables, Vol, C | |
| Parameter | 36 | 137 |
| R ₁ | 0,0480 für 580 Fo > 4 σ (Fo) 0,0583 für alle Daten | 0,0647 für 1569 Fo > 4 σ (Fo) 0,0941 für alle Daten |
| wR ₂ (alle Daten) | 0,1128 | 0,1464 |
| Flack-Parameter | - | - |
| Goodness of fit | 0,995 | 1,130 |

Tabelle 4: Ausgewählte Abstände /pm und Winkel /° in $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2][\text{HgCl}_3]_2$ und $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4](\text{ClO}_4)_2$

| $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2][\text{HgCl}_3]_2$ | | $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4](\text{ClO}_4)_2$ | |
|---|------------|--|-----------|
| Hg1-Cl2 | 235,8(4) | Hg1-N1 | 224,7(14) |
| Hg1-Cl1 | 235,9(5) | Hg1-N2 | 228,7(15) |
| Hg1-Cl3 | 280,0(5) | Hg1-N3 | 224,1(15) |
| Hg2-N1 | 207,2(16) | Hg1-N4 | 228,7(15) |
| | | Cl1-O1 | 141,5(15) |
| | | Cl1-O2 | 142,5(14) |
| | | Cl1-O3 | 140,2(15) |
| | | Cl1-O4 | 139,1(19) |
| | | Cl2-O5 | 137(2) |
| | | Cl2-O6 | 139,2(17) |
| | | Cl2-O7 | 137(2) |
| | | Cl2-O8 | 140,9(15) |
| Cl2-Hg1-Cl1 | 167,68(17) | N3-Hg1-N1 | 125,0(6) |
| Cl2-Hg1-Cl3 | 98,70(16) | N3-Hg1-N4 | 104,4(7) |
| Cl1-Hg1-Cl2 | 93,62(16) | N1-Hg1-N4 | 104,8(6) |
| N1-Hg2-N1 | 180,0(9) | N3-Hg1-N2 | 103,1(8) |
| | | N1-Hg1-N2 | 104,8(6) |
| | | N4-Hg1-N2 | 115,4(6) |
| | | O4-Cl1-O3 | 110,1(14) |
| | | O4-Cl1-O1 | 112,8(14) |
| | | O3-Cl1-O1 | 105,2(10) |
| | | O4-Cl1-O2 | 109,0(11) |
| | | O3-Cl1-O2 | 110,1(11) |
| | | O1-Cl1-O2 | 109,6(12) |
| | | O7-Cl2-O5 | 100(2) |
| | | O7-Cl2-O6 | 111,0(15) |
| | | O5-Cl2-O6 | 114,1(19) |
| | | O7-Cl2-O8 | 115,2(15) |
| | | O5-Cl2-O8 | 107,1(15) |
| | | O6-Cl2-O8 | 109,7(11) |

1.2 Raumnetzverknüpfte Quecksilber(II)-Stickstoff-Verbindungen

1.2.1 Einleitung

Insbesondere die „Millonsche Base“ $[\text{Hg}_2\text{N}]\text{OH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und ihre Salze sind im Hinblick auf ihre Struktur und die Frage nach ihrer Konstitution bereits Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen [41] [42] [43]. Die Struktur dieser Verbindungen wurde erstmals von LIPSCOMB [41] 1951 im Sinne einer weiträumigen Raumnetzstruktur des Kations Hg_2N^+ gedeutet. Die bislang ausschließlich aus Röntgenpulverdaten bestimmte Kristallstruktur des „Nitrats der Millonschen Base“ $[\text{Hg}_2\text{N}]\text{NO}_3$ wird dabei zumeist bezogen auf das Hg_2N^+ -Gerüst als kubischer β -Cristobalit-Typ beschrieben. HAYEK und INAMA [44] beschreiben ein tetragonal indizierbares Pulver von $[\text{Hg}_2\text{N}]\text{NO}_3$. Die bisherigen Untersuchungen waren zunächst auf die Reaktivität von Quecksilber(II)-halogeniden und thermische Abbaureaktionen von Quecksilber(II)-amid- und -imidhalogeniden [31] gerichtet. Einkristalle des wasserfreien „Nitrats der Millonschen Base“ wurden in einem Teflon-Autoklaven aus Quecksilber(II)-nitrat und konzentriertem Ammoniak bei 180°C erhalten. Die Metrik ist tetragonal in der azentrischen Raumgruppe P4_32_12 . Es konnte zudem gezeigt werden, dass das Produkt auch durch thermischen Abbau von $\text{NH}_4[\text{Hg}_3(\text{NH})_2](\text{NO}_3)_3$ erhältlich ist; dies kann strukturell durch eine weitere räumliche Verknüpfung der Hg-N-Netzwerkstruktur erklärt werden.

Die Verbindung $\text{NH}_4[\text{Hg}_3(\text{NH})_2](\text{NO}_3)_3$ kristallisiert bei Raumtemperatur aus einer Lösung von Quecksilber(II)-nitrat in konzentriertem Ammoniak in farblosen, gut ausgebildeten Rhombendodekaedern. Die Metrik ist kubisch in der ebenfalls azentrischen Raumgruppe P4_132 . Im Gegensatz zu anderen Verbindungen des Quecksilbers mit dem Motiv $[\text{Hg}_3(\text{NH})_2]^{2+}$ findet sich nicht ausschließlich eine Schichtverknüpfung wie z.B. in $\text{Hg}_2(\text{NH})\text{Br}_2$ [45], sondern eine Verknüpfung der $[\text{NHHg}_4]$ -Tetraeder über jeweils drei Ecken zu einer Raumnetzstruktur. In der Literatur findet sich bei Hayek und Inama [44] eine aus Röntgenpulverdaten und Elementaranalysen als „ HgNH_2NO_3 “ gedeutete Verbindung. Bei Randall et al. [46] ist die Struktur eines natürlich vorkommenden Minerals ebenfalls als Quecksilber(II)-amidnitrat mit einer Fehlordnung der NH_2 -Gruppen beschrieben worden. Es kann gezeigt werden, dass es sich bei diesem „ HgNH_2NO_3 “ tatsächlich um $\text{NH}_4[\text{Hg}_3(\text{NH})_2](\text{NO}_3)_3$ handelt.

1.2.2 Kristallstruktur von $\text{NH}_4[\text{Hg}_3(\text{NH}_2)](\text{NO}_3)_3$ und $\text{K}[\text{Hg}_3(\text{NH}_2)](\text{NO}_3)_3$

$\text{NH}_4[\text{Hg}_3(\text{NH}_2)](\text{NO}_3)_3$ kristallisiert in der azentrischen kubischen Raumgruppe $P4_132$ (Nr. 213) mit den Gitterparametern $a = 1030,4(2)$ pm und $Z = 4$. Einzelheiten zu Kristalldaten und Strukturbestimmung sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 5 und Tabelle 6 zu finden. Eine perspektivische Darstellung der Elementarzelle zeigt sich in Abbildung 14. Lageparameter und anisotrope Temperaturfaktoren finden sich im Anhang.

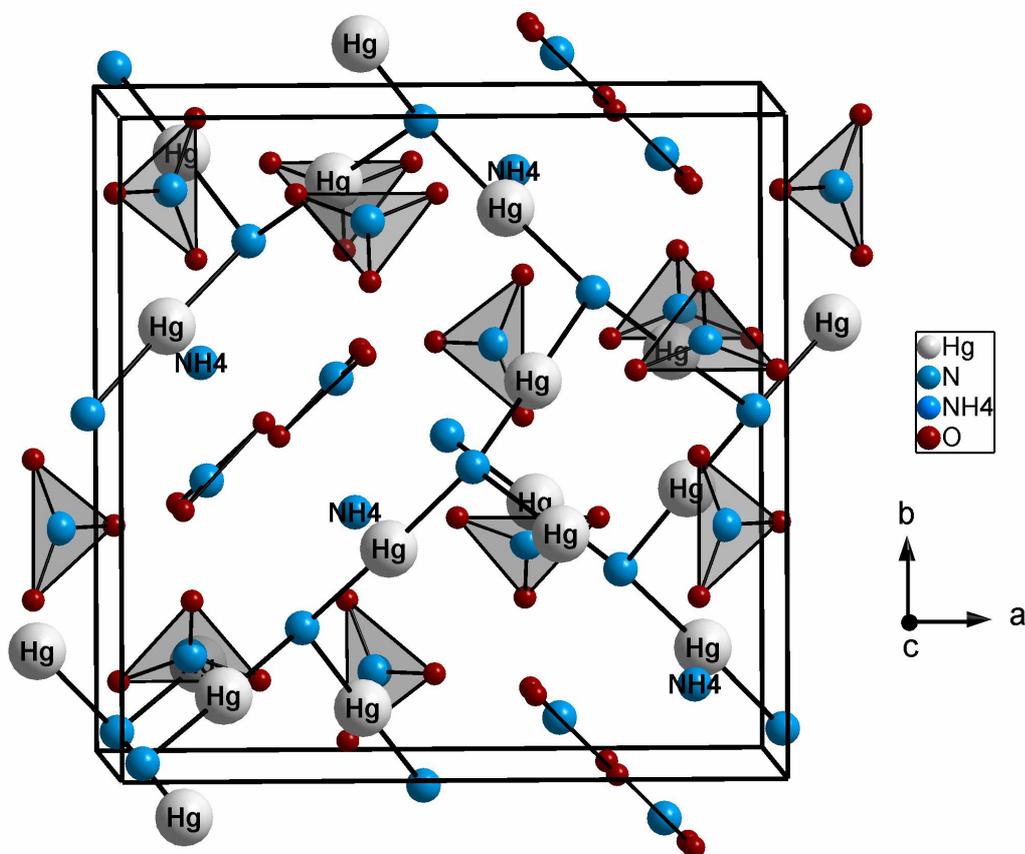
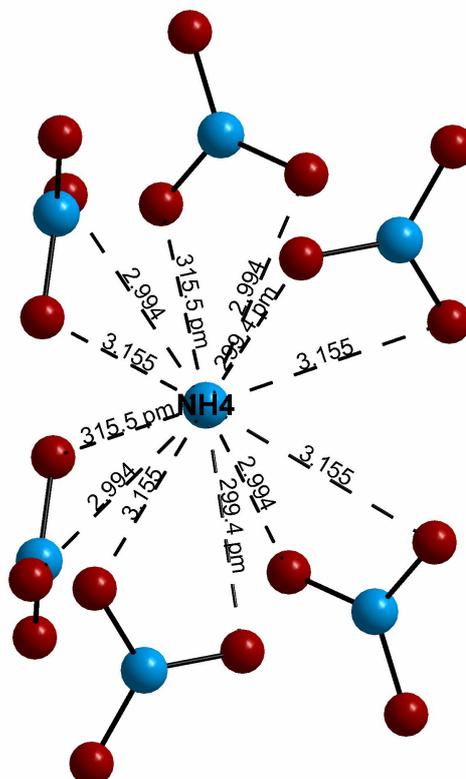
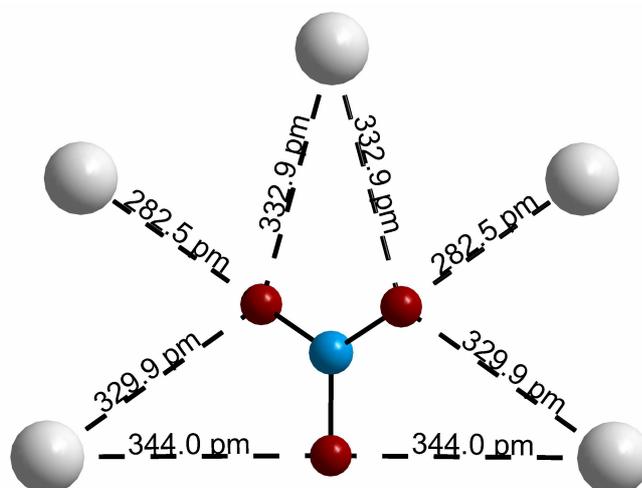


Abbildung 14: Perspektivische Darstellung der Elementarzelle von $\text{NH}_4[\text{Hg}_3(\text{NH}_2)](\text{NO}_3)_3$

Die Struktur zeichnet sich aus durch in c -Richtung über Schraubenachsen fortlaufende Stränge von über drei Ecken verknüpften $[\text{NHHg}_3]$ -Tetraedern. Diese Stränge sind jeweils über ein nach außen weisendes Quecksilberatom mit vier weiteren Strängen verbunden. Der Tetraederwinkel der $[\text{NHHg}_3]$ -Einheiten weist mit $112,2(4)^\circ$ eine leichte Abweichung vom idealen Tetraeder auf. Die Struktur von $\text{K}[\text{Hg}_3(\text{NH}_2)](\text{NO}_3)_3$ ist isotyp zur Ammoniumverbindung, kristallisiert jedoch in der enantiomorphen Raumgruppe $P4_332$ mit der Gitterkonstante $a = 1020,8(1)$ pm. Das Zellvolumen der Kaliumverbindung ist damit um etwa $30 \cdot 10^6$ pm³ kleiner als das der Ammoniumverbindung.

Abbildung 15: Umgebung der Ammoniumionen in $[\text{Hg}_2\text{N}]\text{NO}_3$ Abbildung 16: Umgebung der Nitrat-Gruppen in $\text{NH}_4[\text{Hg}_3(\text{NH})_2](\text{NO}_3)_3$

Es findet sich zudem mit dem Winkel N1-Hg1-N1 $178,4(4)^\circ$ eine kleine Abweichung von einer linearen Koordination der Quecksilberatome. Die Wasserstoffatome konnten aufgrund der hohen Elektronendichte im Umfeld der Quecksilberatome nicht röntgenographisch lokalisiert werden. Aus dem gleichen Grund weisen die zu jeweils drei Quecksilberatomen im Abstand von $207,0(9)$ pm verknüpfenden Stickstoffatome N1 sehr kleine Temperaturfaktoren auf. Die Nitrat-Gruppen sind von 5

Quecksilberatomen mit Abständen im Bereich von 282,2(15) pm bis 344,0(8) pm umgeben, wie in Abbildung 16 dargestellt. Abbildung 15 zeigt, dass die Ammonium-Ionen trigonal-antiprismatisch von sechs Nitrat-Gruppen mit Abständen im Bereich von 299,4(15) pm bis 315,5(7) pm umgeben sind.

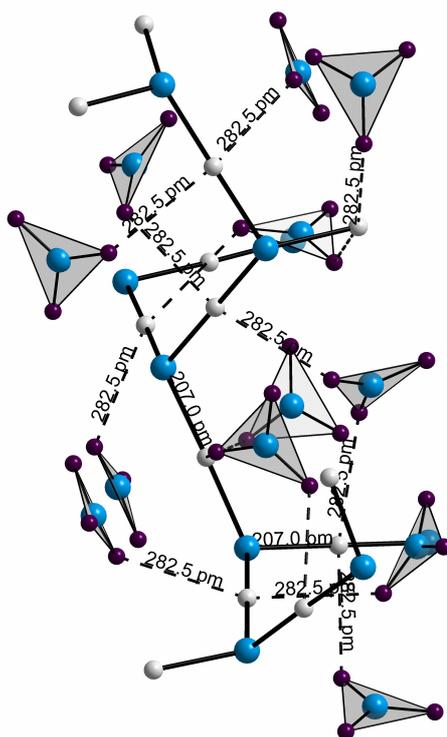


Abbildung 17: Umgebung einer Schraubenachse in $\text{NH}_4[\text{Hg}_3(\text{NH})_2](\text{NO}_3)_3$

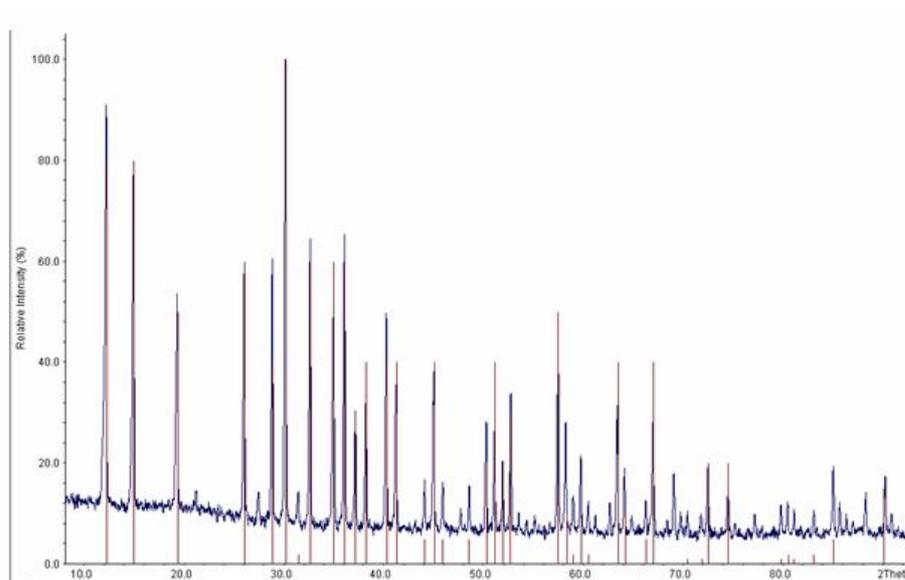


Abbildung 18: Pulverdiffraktogramm von $\text{NH}_4[\text{Hg}_3(\text{NH})_2](\text{NO}_3)_3$ (blau) und " HgNH_2NO_3 " nach [46] (rot)

1.2.3 Kristallstruktur von $[\text{Hg}_2\text{N}]\text{NO}_3$

$[\text{Hg}_2\text{N}]\text{NO}_3$ kristallisiert in der azentrischen tetragonalen Raumgruppe $P4_32_12$ (Nr. 96) mit den Gitterparametern $a = 1540,4(1)$ pm, $c = 909,8(1)$ pm und $Z = 4$. Eine perspektivische Darstellung der Elementarzelle findet sich in Abbildung 19. Einzelheiten zu Kristalldaten und ausgewählte Bindungslängen und -winkel finden sich in Tabelle 5 und Tabelle 6. Lageparameter und anisotrope Temperaturfaktoren finden sich im Anhang.

Die Struktur ist charakterisiert durch ein dreidimensionales Gerüst eckenverknüpfter, leicht verzerrter $[\text{NHg}_4]$ -Tetraeder mit Quecksilber-Stickstoff-Abständen im Bereich von $202,9(23)$ pm bis $209,1(25)$ pm und Hg-N-Hg - Winkeln im Bereich von $104,9(10)^\circ$ bis $114,9(10)^\circ$. Dabei bilden die Tetraeder um Stickstoff N1 und N2 entlang von Schraubenachsen eckenverknüpfte Tetraederstränge in c-Richtung mit einer Sequenzlänge von 4 Tetraedern (4T).

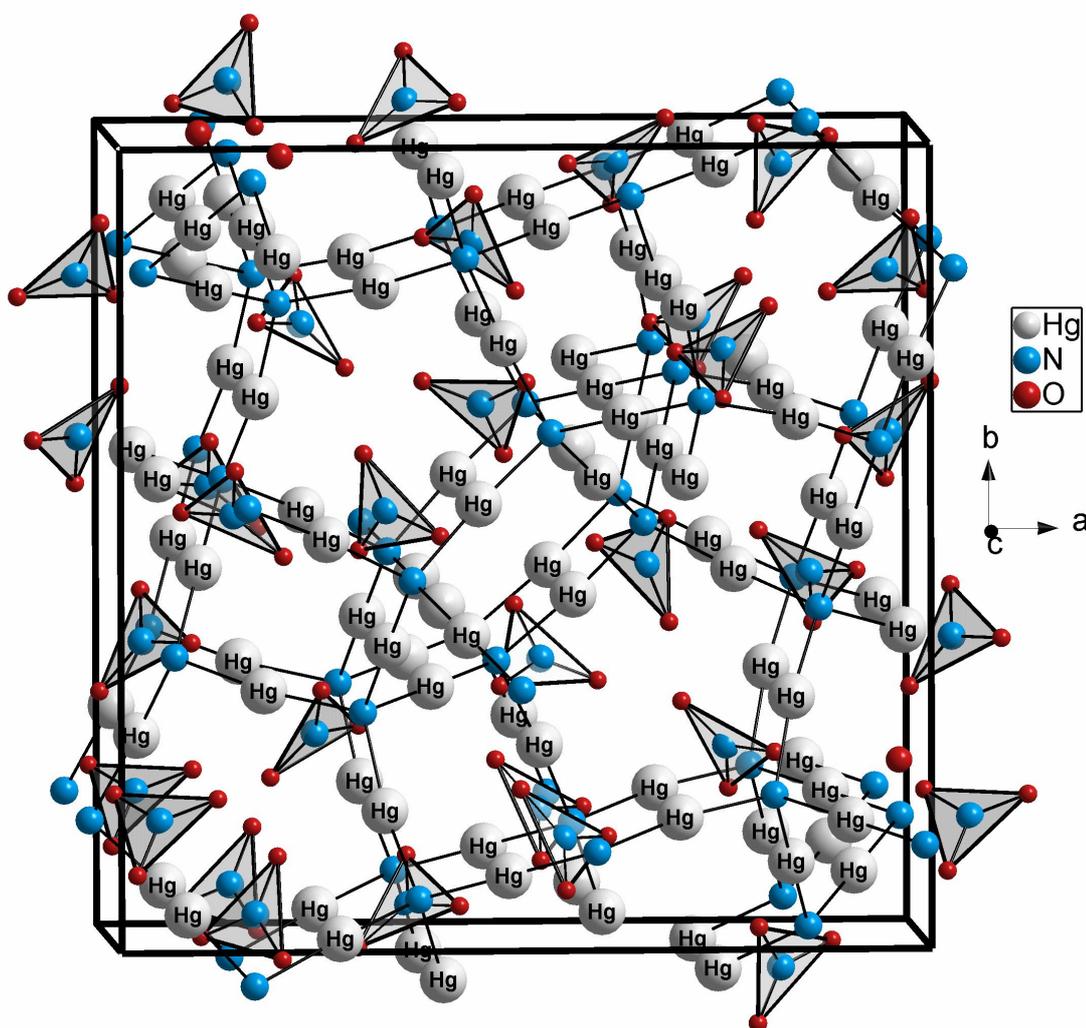


Abbildung 19: Perspektivische Darstellung der Elementarzelle von $[\text{Hg}_2\text{N}]\text{NO}_3$

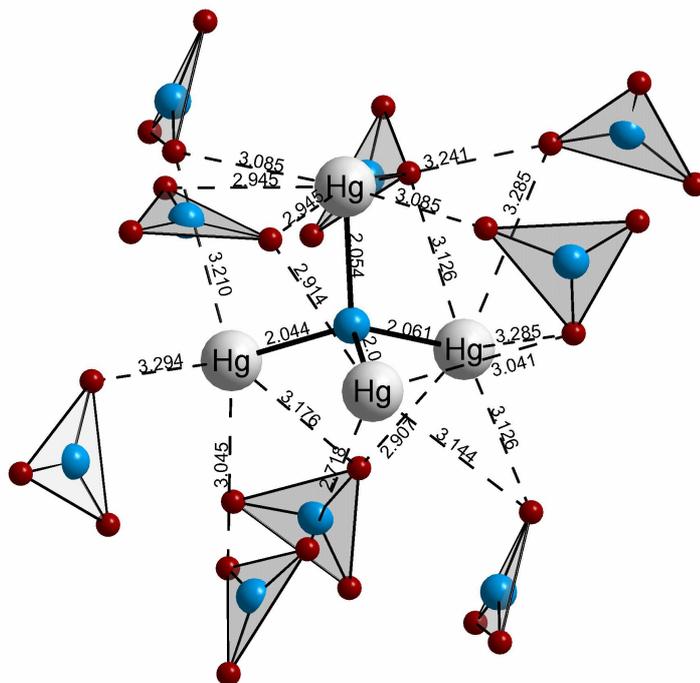
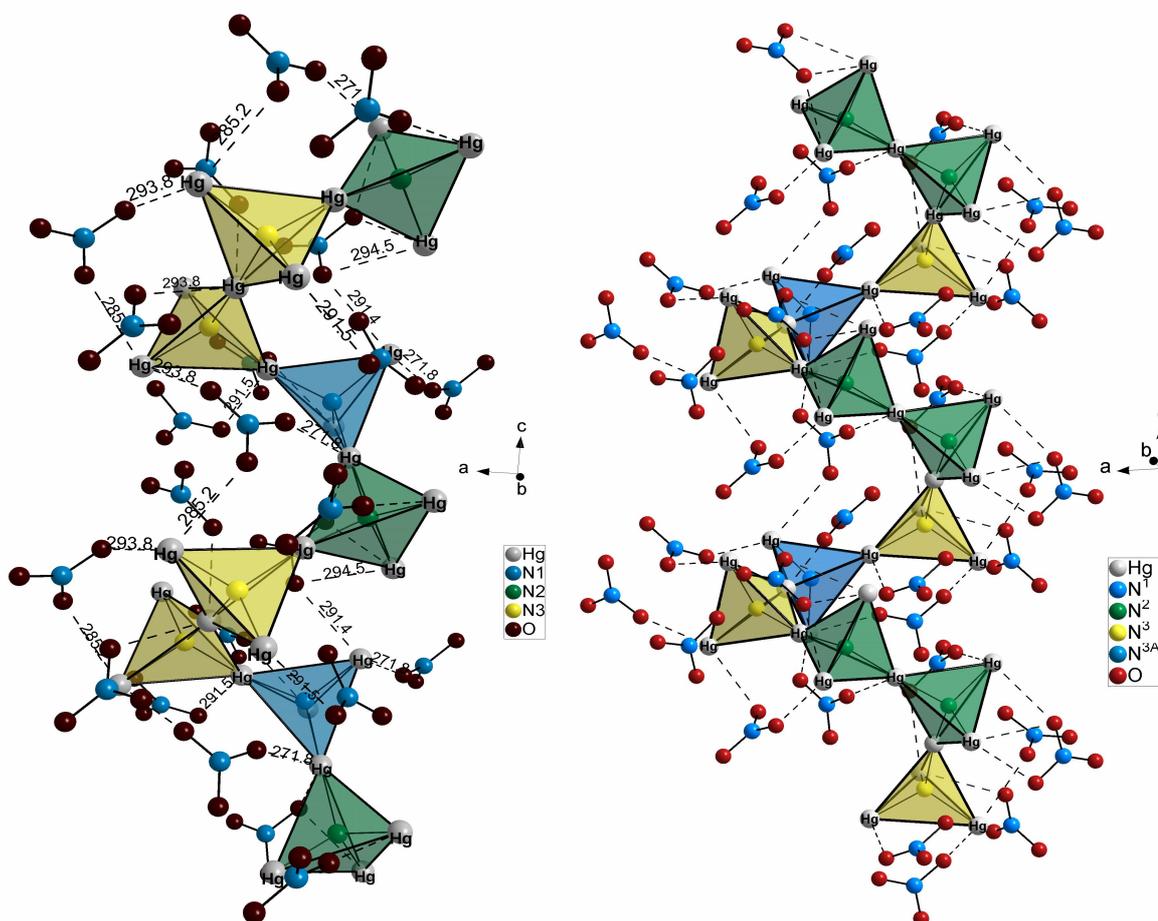
Abbildung 20: Darstellung der Umgebung eines NHg_4 – Tetraeders

Abbildung 21: Darstellung der Umgebung der Schraubenachsen mit der Translationsperiode 4 (links) und 5 (rechts)

Diese Stränge werden durch Tetraeder um die Stickstofflage N3 verknüpft, wobei sich Tetraederstränge mit einer Sequenzlänge von 5 Tetraedern (5T) bilden. Abbildung 21 zeigt einen Vergleich der Schraubenachsen mit den Translationsperioden 4T und 5T. Die Sequenzen erstrecken sich jeweils auf 909,8(2) pm. Der kleinste Hg-Hg-Abstand beträgt innerhalb der Hohlräume der 4T-Stränge 557,3(2) pm und innerhalb der 5T-Stränge 570,6(1) pm. Abbildung 23 zeigt die Verknüpfung des Quecksilber-Stickstoff-Teilgitters senkrecht zur c-Achse im Vergleich mit der Verknüpfung in $\text{NH}_4[\text{Hg}_3(\text{NH})_2](\text{NO}_3)_3$. Quecksilberatome besetzen insgesamt sechs verschiedene kristallographische Lagen. Neben einer exakt linearen Anordnung des Stickstoffs um Hg6 mit dem Winkel N2-Hg6-N2 $180,0(7)^\circ$ finden sich auch deutliche Abweichungen wie z.B. am Hg1 mit dem Winkel N1-Hg1-N3 $168,9(7)^\circ$. Die Hg-Hg-Abstände liegen im Bereich von 327,5(1) pm bis 335,5(1) pm und sind für Quecksilber(II) ungewöhnlich kurz und liegen damit im Bereich für d^{10} - d^{10} -Wechselwirkungen [47], die infolge einer Absenkung der Energie im Metallband und damit ermöglichen charge-transfer-Übergängen (dazu siehe [48] und [49]) eine Erklärung für die dunkelgelbe bis hellbraune Farbe der Kristalle bieten könnten. Die Nitrat-Gruppe um N4 koordiniert an 10 Quecksilberatome mit Abständen im Bereich von 291,5(33) pm bis 328,5(29) pm. Die Nitrat-Gruppen um N5 und N6 koordinieren jeweils an 8 Quecksilberatome in Abständen im Bereich von 271,8(36) pm bis 333,4(33) pm; siehe dazu Abbildung 22.

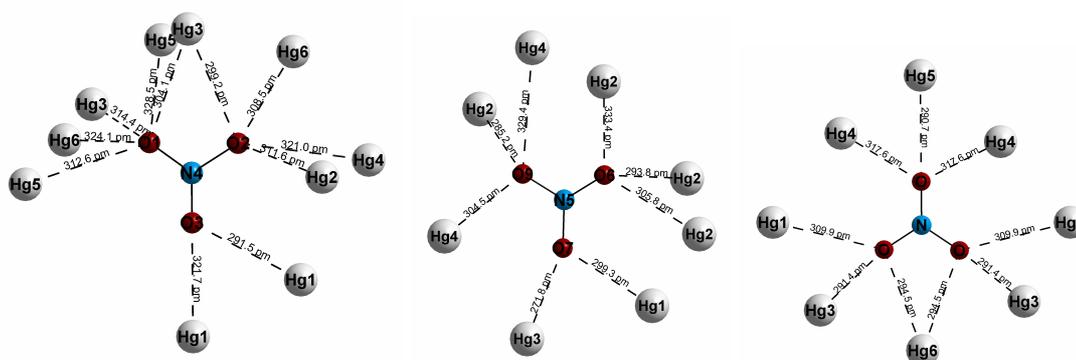


Abbildung 22: Umgebungen der drei kristallographisch verschiedenen Nitrat-Gruppen

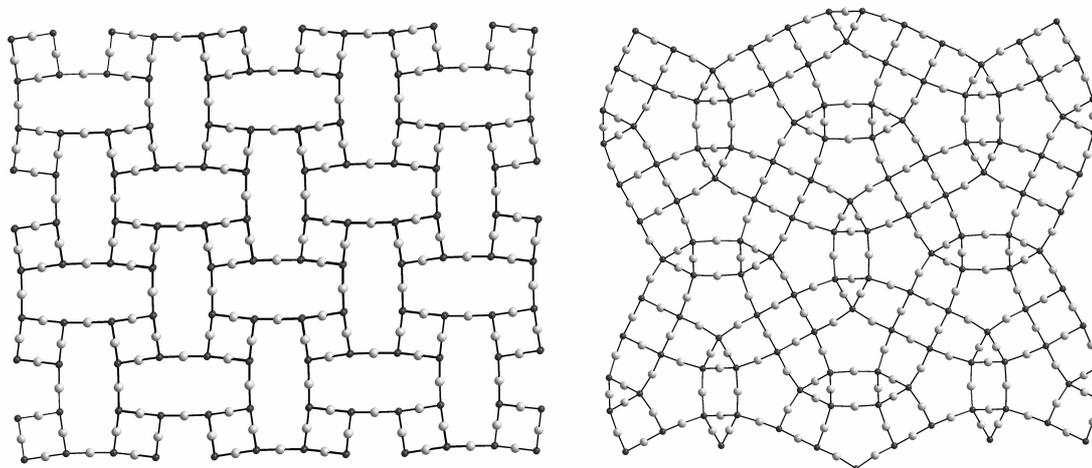
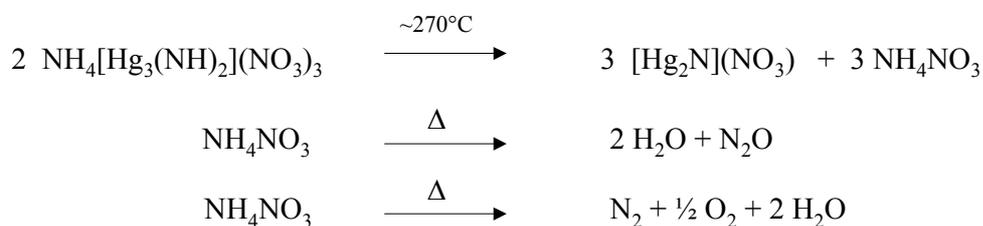


Abbildung 23: Vernetzungen im Quecksilber-Stickstoff-Teilgitter in Richtung der c-Achse in $\text{NH}_4[\text{Hg}_3(\text{NH}_2)](\text{NO}_3)_3$ (links) und $[\text{Hg}_2\text{N}]\text{NO}_3$ (rechts)

1.2.4 Thermische Analysen

Aus dem in Abbildung 24 dargestellten TG/DTA-Diagramm ergibt sich für $\text{NH}_4[\text{Hg}_3(\text{NH}_2)](\text{NO}_3)_3$ eine Zersetzungstemperatur von 270°C . Die Zersetzung vollzieht sich in einer Stufe und ist verbunden mit einem Massenverlust von 14,5%. Aus der temperaturlösenden Pulverdiffraktometrie, bei der $\text{NH}_4[\text{Hg}_3(\text{NH}_2)](\text{NO}_3)_3$ in einer offenen Kapillare unter Luft-Atmosphäre aufgeheizt wurde, lässt sich das Zersetzungsprodukt als die tetragonale Modifikation von $[\text{Hg}_2\text{N}]\text{NO}_3$ identifizieren und vollständig in der Raumgruppe $\text{P}4_32_12$ indizieren.

Diese Verbindung ist bis 350°C stabil, wo Zersetzung zu HgO zu beobachten ist. Aus der mit der Thermoanalyse gekoppelten Massenspektrometrie ist bei 270°C eine Zersetzung unter Abgabe von N_2O , N_2 , NH_3 und H_2O zu beobachten, d.h. es finden sich Zersetzungsprodukte von NH_4NO_3 ; formal entspricht die Zersetzung dem Verlust von 3 NH_4NO_3 (Massenverlust 14,5%) und lässt sich folgendermaßen formulieren:



Bei 380°C erfolgt Zersetzung von $[\text{Hg}_2\text{N}]\text{NO}_3$ zu Quecksilber(II)-oxid, welches mithilfe der temperaturlösenden Pulverdiffraktometrie, wie in Abbildung 25 dargestellt, identifiziert wurde. Diese Zersetzung erfolgt unter Abgabe von N_2O , das mithilfe der

Massenspektrometrie detektiert wurde. Der weitere Abbau kann somit folgendermaßen formuliert werden:

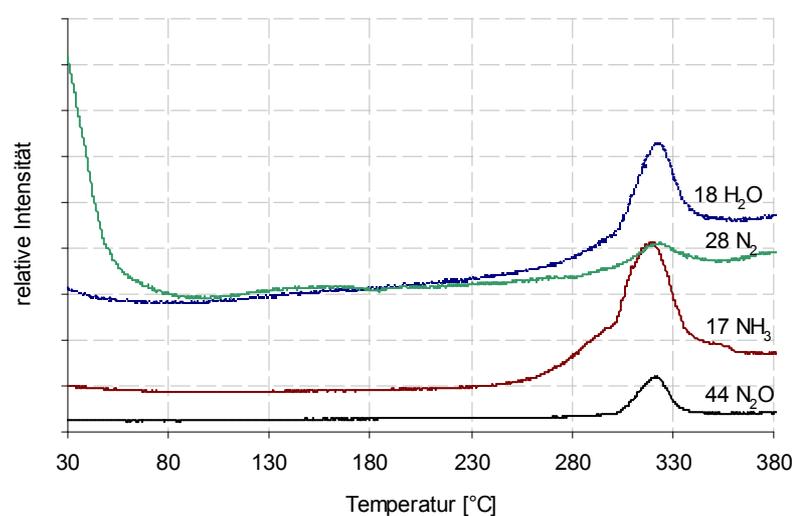
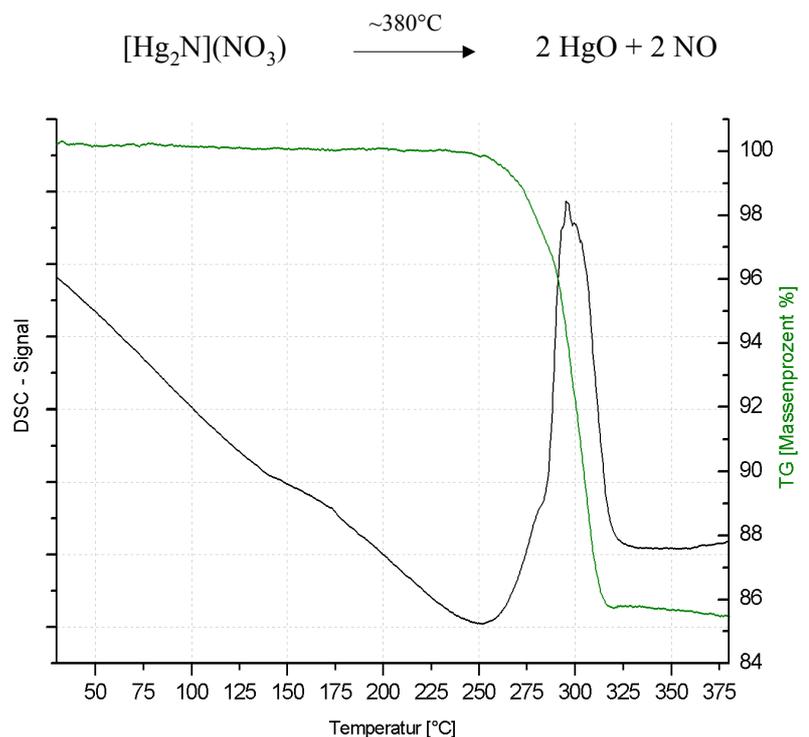
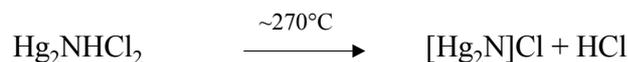


Abbildung 24: Thermischer Abbau von $\text{NH}_4[\text{Hg}_3(\text{NH}_2)_2](\text{NO}_3)_3$, DTA (o.) und Massenspektrum (u.)

In früheren Untersuchungen [31] auf dem Gebiet der thermischen Abbaureaktionen von Quecksilber(II)-halogeniden unter Ammoniak-Atmosphäre sowie von Quecksilber(II)-amid- und -imidhalogeniden konnte gezeigt werden, dass beispielsweise der Abbau von

$\text{Hg}_2(\text{NH})\text{Cl}_2$ unter Argon auf analogem Weg erfolgt; auch hier findet die Umwandlung bei einer Zersetzungstemperatur von 270°C statt:



Erstaunlich ist bei diesen thermischen Abbauprozessen, dass die Kristallinität angesichts der doch einschneidenden Strukturveränderung noch weitgehend erhalten bleibt, was für eine große Flexibilität und Stabilität des Quecksilber-Stickstoff-Netzwerkes spricht. Die Verknüpfung zu einer Raumnetzstruktur kann nur durch Bewegung und Verformung des bereits geknüpften Hg-N-Netzwerkes erfolgen, da eine Spaltung der Hg-N-Bindung mit einer Kraftkonstante von 300 mdyn/pm und anschließende Neuverknüpfung als sehr unwahrscheinlich anzusehen ist. Die in $\text{NH}_4[\text{Hg}_3(\text{NH})_2](\text{NO}_3)_3$ noch linearen N-Hg-N-Einheiten erleiden bei der Umwandlung in $[\text{Hg}_2\text{N}]\text{NO}_3$ eine Deformation auf etwa 170° .

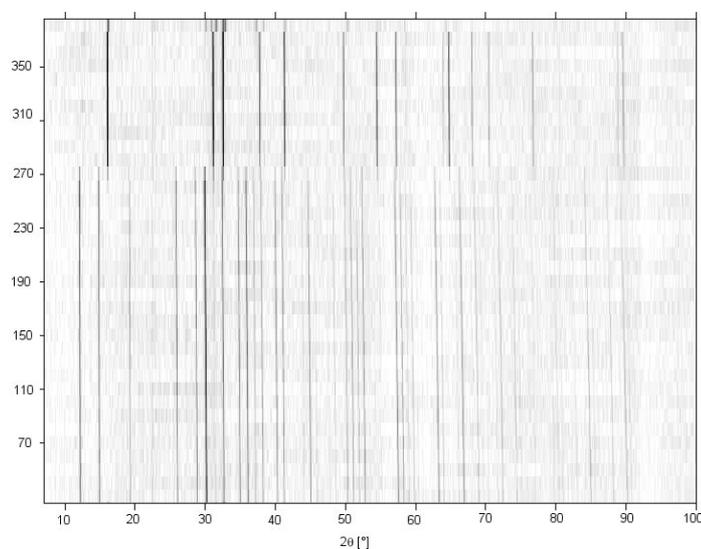


Abbildung 25: Diagramm des thermischen Abbaus von $\text{NH}_4[\text{Hg}_3(\text{NH})_2](\text{NO}_3)_3$ mit temperaturlöser Pulverdiffraktometrie

1.2.5 Schwingungsspektroskopische Messungen

Im Infrarot- und Ramanspektrum von $\text{NH}_4[\text{Hg}_3(\text{NH})_2](\text{NO}_3)_3$ in Abbildung 26 finden sich nach Nakamoto [53] zunächst die Nitrat-Banden bei $\nu_{\text{as}} = 1362 \text{ cm}^{-1}$ (IR) (sehr breit), eine Deformationsschwingung bei $\gamma = 805 \text{ cm}^{-1}$ (IR) sowie $\nu_{\text{s}} = 1059 \text{ cm}^{-1}$ (RA) und $\delta = 722 \text{ cm}^{-1}$ (RA). Für $\text{NH}_4[\text{Hg}_3(\text{NH})_2](\text{NO}_3)_3$ finden sich zusätzlich N-H-Schwingungen für ν_1, ν_3 im Bereich 3200 cm^{-1} (IR) sowie die $\nu_4 = 1400 \text{ cm}^{-1}$ (IR), hier jedoch überlagert von der Nitrat-Bande. Die Quecksilber-Stickstoff-Schwingung findet

sich für beide Verbindungen nach [54] bei $\nu(\text{Hg-N}) = 677 \text{ cm}^{-1}$ (IR), d.h. es handelt sich um eine ausgesprochen starke Bindung.

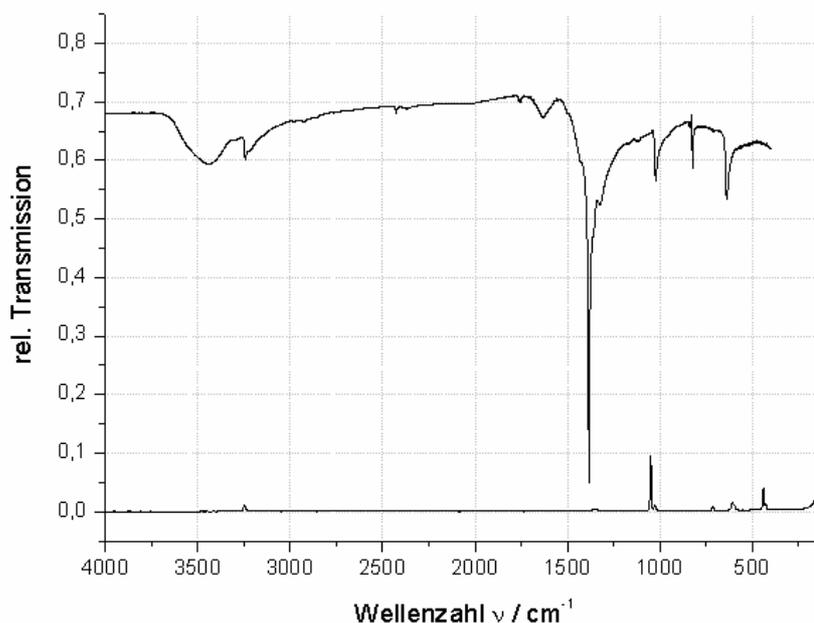
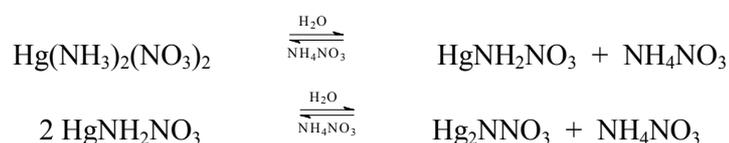


Abbildung 26: IR- und Raman-Spektrum von $\text{NH}_4[\text{Hg}_3(\text{NH}_2)_2](\text{NO}_3)_3$

1.2.6 Diskussion zu raumnetzverknüpften Quecksilber(II)-Stickstoff-Verbindungen

Bereits in der älteren Literatur beispielsweise bei KANE [55] wird darauf hingewiesen, dass bei der Einwirkung von Ammoniak auf $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ in wässriger Lösung in Abhängigkeit von der Konzentration beider Verbindungen und damit in Abhängigkeit vom pH-Wert mindestens drei unterschiedliche Verbindungen auftreten. Weitere Untersuchungen von PESCI [56] zeigten dass bei Einwirkung von NH_3 auf $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ hauptsächlich die drei Verbindungen $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_2$, HgNH_2NO_3 und Hg_2NNO_3 auftreten, die durch die folgenden Gleichgewichtsreaktionen miteinander zusammenhängen:



Für ammoniakalische NH_4NO_3 -Lösung. wird neben diesen drei Verbindungen noch über ein Tetrammin $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ berichtet [36]. Von BJERRUM stammen von 1941

[57] Untersuchungen mit einer Glaselektrode in ammoniakalischen $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ -Lösungen in Gegenwart von NH_4NO_3 bei unterschiedlichen Konzentrationen. Danach treten im untersuchten pH-Wert-Bereich von 0 bis 10 nur Amminkomplexe auf, wie dies im Diagramm in Abbildung 27 dargestellt ist. Für die Komplexbildungskonstanten gilt abgeleitet aus den Steigungen der Kurve:

$$K_n = \frac{[\text{Hg}(\text{NH}_3)_n]^{2+}}{[\text{Hg}(\text{NH}_3)_{n-1}] \cdot [\text{NH}_3]}$$

Die Komplexbildungskonstanten berechnen sich danach wie folgt: $\lg K_1 \sim 8,8$; $\lg K_2 \sim 8,7$; $\lg K_3 = 1,00$ und $\lg K_4 = 0,78$. Die Existenzgebiete der Ammine wurden dabei bei den NH_4NO_3 -Konzentrationen von 0,5 n bis 2 n untersucht.

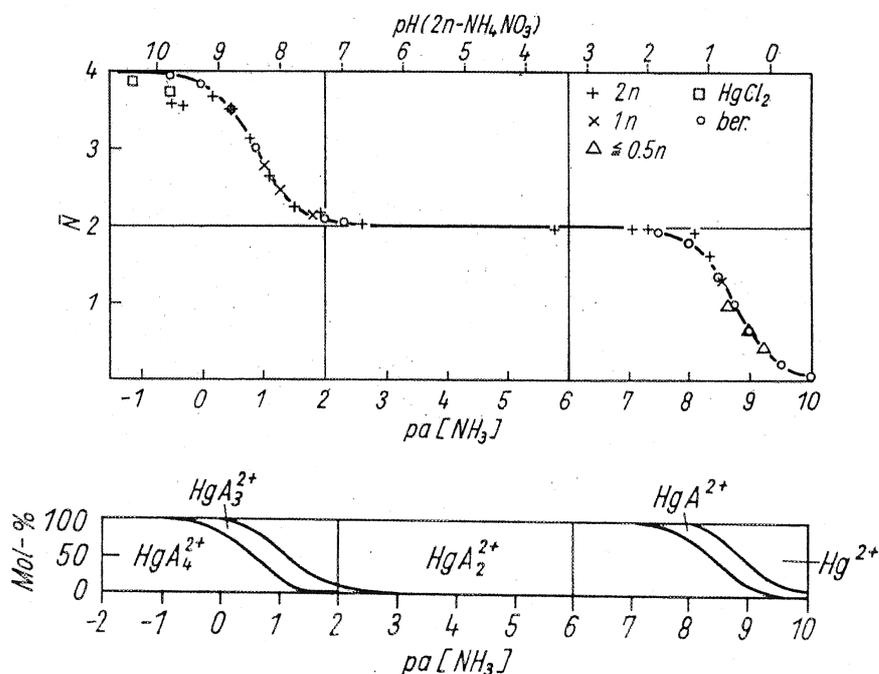
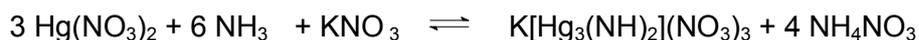


Abbildung 27: Bildung der $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$ -Komplexe in NH_4NO_3 -Lsg. unterschiedlicher Konzentration (oben) und die Existenzgebiete der Amminkomplexe (unten) nach Bjerrum [57]

Neben diesen Amminkomplexen und den Verbindungen HgNH_2NO_3 und Hg_2NNO_3 finden in der Literatur Verbindungen der Zusammensetzung $\text{Hg}(\text{NH}_3\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_4\text{NO}_3$ [36], $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{HgNH}_2\text{NO}_3$ [56], sowie $\text{HgNH}_2\text{NO}_3 \cdot \text{Hg}_2\text{NNO}_3$ [58] Erwähnung. Für die Bildung der Verbindung $\text{NH}_4[\text{Hg}_3(\text{NH}_2)_2](\text{NO}_3)_3$, die auch ohne Zusatz von NH_4NO_3 entsteht, kann die folgende Reaktionsgleichung formuliert werden:



Für die Bildung der isotypen Kaliumverbindung kann folgende Reaktionsgleichung formuliert werden:



Diese Reaktionsgleichungen zeigen, dass für die Bildung der Imid-Verbindungen Ammoniak im Überschuss vorhanden sein muss. Die Bildung erfolgte auch durch Zugabe von konzentriertem Ammoniak zu Quecksilber(II)-nitrat. Die Anwesenheit von NH_4NO_3 führt nach den oben aufgeführten Untersuchungen vermutlich aufgrund der Pufferwirkung zur Bildung der Ammoniakate und führt in den Gleichgewichtsreaktionen zur Rückreaktion. Die Bildung der Kaliumverbindung stellt sich als eine einfache Ionenauschreaktion zwischen Ammonium und Kalium dar. Dies legt die Vermutung nahe, dass sich auch Rubidium und Cäsium und evtl. Silber oder Thallium in die relativ großen Hohlräume der Struktur einbauen ließen, was eventuell eine interessante Variation für die kristalloptischen Eigenschaften der azentrischen Struktur bedeuten könnte. Silber ist dabei eventuell problematisch, da in ammoniakalischer Lösung die Ausbildung von $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ - Kationen zu erwarten ist.

Als bislang ungeklärt muss die Frage nach einem sicheren Existenznachweis für ein „echtes“ HgNH_2NO_3 angesehen werden. Die Pulverdiffraktogramme der in den zwei bisherigen Veröffentlichungen als „ HgNH_2NO_3 “ angesehenen Verbindungen stimmen exakt mit den Pulverdiffraktogrammen von $\text{NH}_4[\text{Hg}_3(\text{NH})_2](\text{NO}_3)_3$ und dessen aus Eiskristall-Daten simulierten Pulverdiffraktogrammen überein, wie Abbildung 18 zeigt. Das Problem der Einkristallstruktur-Untersuchungen von RANDALL [46] war, dass die Stickstoffatome neben den Schweratomen nicht lokalisiert werden konnten. Da RANDALL et al. die Übereinstimmung der Pulverdiffraktogramme mit einer als „ HgNH_2NO_3 “ identifizierten Verbindung aus einer Veröffentlichung von HAYEK und INAMA von 1954 erkannten und danach eine fehlgeordnete Amin-Struktur konstruierten. Das Problem der Veröffentlichung von HAYEK und INAMA [44] ist jedoch, dass sich die Identifikation von „ HgNH_2NO_3 “ ($\text{HgN}_2\text{H}_2\text{O}_3$) in erster Linie auf die Elementaranalyse stützt. Diese scheint zwar sehr genau zu sein, die ermittelte Zusammensetzung stimmt jedoch auch exakt mit der Zusammensetzung von $\text{NH}_4[\text{Hg}_3(\text{NH})_2](\text{NO}_3)_3$ ($\text{Hg}_3\text{N}_6\text{H}_6\text{O}_9 = 3 \times \text{HgN}_2\text{H}_2\text{O}_3$) überein. Somit kann die Struktur von HgNH_2NO_3 als ungeklärt betrachtet werden. Dass ein HgNH_2NO_3 überhaupt existiert, geht jedoch aus mehreren älteren schwingungsspektroskopischen Untersuchungen hervor.

Strukturell stellt die Verbindung $\text{NH}_4[\text{Hg}_3(\text{NH})_2](\text{NO}_3)_3$ eine interessante Neuerung dar, da das einzige bislang strukturell charakterisierte Quecksilber-Imid $\text{Hg}_2(\text{NH})\text{Br}_2$ von Brodersen [45] nur aus Pulverdaten bestimmt werden konnte. Im $\text{Hg}_2(\text{NH})\text{Br}_2$ liegen zudem durch $[\text{HgBr}_3]^-$ - Anionen getrennte, gewellte Schichten eines $[\text{Hg}_3(\text{NH})_2]^{2+}$ - Netzwerkes vor, während für $\text{NH}_4[\text{Hg}_3(\text{NH})_2](\text{NO}_3)_3$ eine Verknüpfung der Schichten untereinander zu einer Raumnetzstruktur beobachtet wird. Strukturell ist dies insofern von Interesse, da damit die von BRODERSEN aufgezeigte strenge Analogie der Hg-N-Verbindungen mit den Silicaten, hier im Speziellen mit den Phyllosilicaten [59], durchbrochen wird.

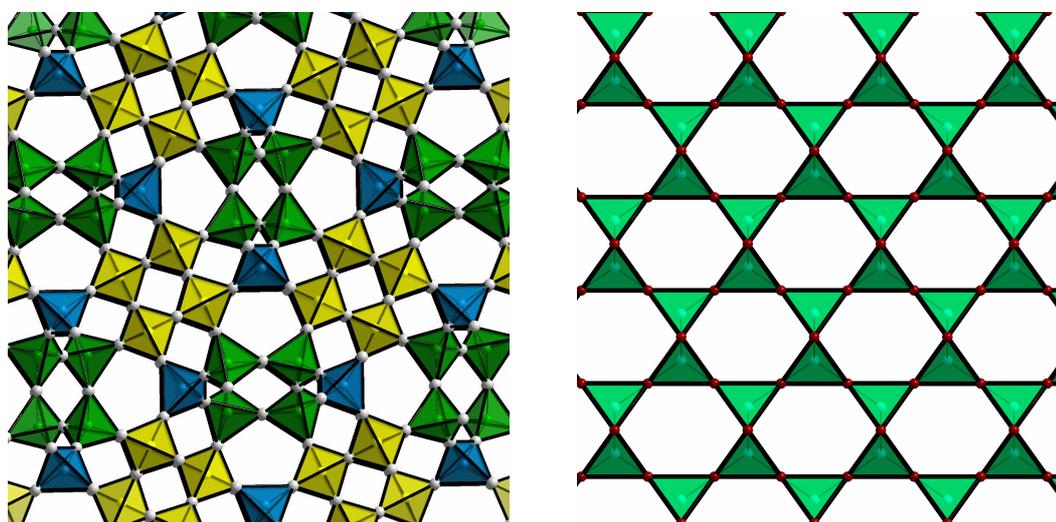


Abbildung 28: Vergleich der Tetraederverknüpfungen mit $[\text{NHg}_4]$ -Fünfringen (links, Farben entsprechen jeweils einer krist. Lage) in $\text{NH}_4[\text{Hg}_3(\text{NH})_2](\text{NO}_3)_3$ und über $[\text{SiO}_4]$ -Sechsringe im β -Cristobalit (rechts)

Dies gilt auch für das wasserfreie „Nitrat der Millonschen Base“, Hg_2NNO_3 , welches im Gegensatz zu den Halogeniden bzw. der Millonschen Base $\text{Hg}_2\text{NOH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in einer kubischen, dem β -Cristobalit entsprechenden, oder hexagonalen, dem Tridymit entsprechenden Modifikation kristallisiert. Die Raumgruppe ist in $\text{NH}_4[\text{Hg}_3(\text{NH})_2](\text{NO}_3)_3$ mit $\text{P}4_32_12$ zwar identisch mit dem β -Cristobalit, die Wyckhoff-Lagen der NHg_4 - Teilstruktur sowie die Eckenverknüpfung der Tetraeder stimmen jedoch nicht überein. Abbildung 28 zeigt eine Gegenüberstellung der Tetraederverknüpfung in $\text{NH}_4[\text{Hg}_3(\text{NH})_2](\text{NO}_3)_3$ und im β -Cristobalit-Typ. Die Winkelung der Si-O-Si-Bindung von in der Regel $130\text{-}140^\circ$ erlaubt die zahlreichen SiO_2 -Modifikationen. Die starke Linearität der Hg-N-Hg- Bindungen erlauben nur ein eingeschränktes Spektrum an Tetraederverknüpfungen. Nach BRODERSEN [59] sind von den SiO_2 -Modifikationen nur die beiden oben genannten für Hg-N-Verknüpfungen

möglich. Die Quecksilber-Stickstoff-Teilstruktur von $[\text{Hg}_2\text{N}]\text{NO}_3$ ist jedoch mit keiner SiO_2 -Modifikation isotyp, d.h. es besteht die Möglichkeit, dass weitere Tetraederverknüpfungen für die Quecksilber-Stickstoff-Teilstrukturen bestehen, die keine Analogien zu Silikatstrukturen aufweisen. Diese Frage wirft auch ein neues Licht auf die übrigen Salze der Millonschen Base, deren Strukturen bislang nicht an Einkristallen ermittelt wurden. Auch die Struktur des „Nitrats der Millonschen Base“ wird in der Literatur üblicherweise als tetragonal verzerrter β -Cristobalit-Typ beschrieben. Hier bleibt zu klären, ob hier eine weitere Modifikation vorliegt oder eine aus Pulverdaten falsch bestimmte Zelle.

Tabelle 5: Kristallographische Daten für $\text{NH}_4[\text{Hg}_3(\text{NH})_2](\text{NO}_3)_3$, $\text{K}[\text{Hg}_3(\text{NH})_2](\text{NO}_3)_3$ und $[\text{Hg}_2\text{N}]\text{NO}_3$ und ihre Bestimmung

| | $\text{NH}_4[\text{Hg}_3(\text{NH})_2](\text{NO}_3)_3$ | $\text{K}[\text{Hg}_3(\text{NH})_2](\text{NO}_3)_3$ | $[\text{Hg}_2\text{N}]\text{NO}_3$ |
|---|--|---|------------------------------------|
| Gitterkonstanten / pm | a = 1030,4(2) | a = 1020,80(13) | a = 1540,4(1), b = 909,8(1) |
| Zellvolumen / pm ³ | 1093,9(3) · 10 ⁶ | 1063,7(2) · 10 ⁶ | 2159,7(3) · 10 ⁶ |
| Zahl der Formeleinheiten | 4 | 4 | 4 |
| Kristallsystem | kubisch | kubisch | tetragonal |
| Raumgruppe | P4 ₁ 32 | P4 ₃ 32 | P4 ₃ 2 ₁ 2 |
| Messgerät | | Stoe IPDS | |
| Verwendete Strahlung | | MoK _α , λ = 71,07 pm | |
| Monochromator | | Graphit | |
| Messtemperatur | | 20°C | |
| Scan-Modus | | 2°-Schritte, 100 Bilder | |
| Messbereich/grd | 3,8° < 2θ < 53,95° | 3,8° < 2θ < 53,95° | 3,8° < 2θ < 53,97° |
| Indexgrenzen h,k,l | ±13, ±13, ±13 | ±13, ±13, ±13 | ±19, ±19, ±11 |
| Berechnete Dichten | 5,039 g / cm ³ | 5,338 g / cm ³ | 7,342 g / cm ³ |
| F(000) | 1415,3 | 1463,3 | 3960,0 |
| Absorptionskorrektur | | numerisch, X-SHAPE [50] | |
| lin. Absorptionskoeff. μ / mm ⁻¹ | 42,06 | 42,08 | 70,91 |
| Zahl der gemessenen Reflexe | 13138 | 31433 | 38896 |
| Symmetrieunabhängige Reflexe | 410 | 397 | 2362 |
| R _{int} | 0,1301 | 0,1766 | 0,1376 |
| Strukturbestimmung und -verfeinerung | Programme SHELXS-97 [51] und SHELX-97 [52] | | |
| Streuaktoren | International Tables, Vol. C | | |
| Parameter | 30 | 31 | 135 |
| R ₁ | 0,0263 für 389 Fo > 4σ(Fo) | 0,0285 für 380 Fo > 4σ(Fo) | 0,0390 für 1872 Fo > 4σ(Fo) |
| | 0,0283 für alle Daten | 0,0310 für alle Daten | 0,0540 für alle Daten |
| wR ₂ (alle Daten) | 0,0677 | 0,0614 | 0,0856 |
| Flack-x-Parameter | 0,0240 | -0,0460 | -0,0211 |
| Goodness of fit | 0,900 | 1,173 | 1,092 |

Tabelle 6: Ausgewählte internukleare Abstände / pm und Winkel / grad in $\text{NH}_4[\text{Hg}_3(\text{NH})_2](\text{NO}_3)_3$, $\text{K}[\text{Hg}_3(\text{NH})_2](\text{NO}_3)_3$ und $[\text{Hg}_2\text{N}]\text{NO}_3$

| $\text{NH}_4[\text{Hg}_3(\text{NH})_2](\text{NO}_3)_3$ | | $\text{K}[\text{Hg}_3(\text{NH})_2](\text{NO}_3)_3$ | | $[\text{Hg}_2\text{N}]\text{NO}_3$ | |
|--|-----------|---|-----------|------------------------------------|------------|
| Hg1-N1 | 207,1(4) | Hg1-N1 | 205,8(5) | Hg1-N1 | 204,0(13) |
| Hg1-O2 | 281,6(10) | N2-O1 | 120(2) | Hg1-N3 | 205(2) |
| Hg1-Hg1 | 343,7(1) | N2-O2 | 122,1(14) | Hg2-N3 | 204(2) |
| N1-Hg1 | 207,1(4) | N2-O2 | 122,1(14) | Hg3-N2 | 204,1(19) |
| N2-O2 | 122,9(12) | | | Hg3-N1 | 207,5(15) |
| N2-O1 | 126(2) | | | Hg4-N3 | 204(2) |
| | | | | Hg4-N2 | 204,3(18) |
| | | | | Hg5-N2 | 206,7(18) |
| | | | | Hg6-N2 | 205,3(19) |
| | | | | Hg1-Hg3 | 327,93(13) |
| | | | | Hg1-Hg2 | 329,09(14) |
| | | | | Hg1-Hg4 | 333,26(14) |
| | | | | N4-O3 | 118(4) |
| | | | | N4-O1 | 128(4) |
| | | | | N4-O2 | 135(5) |
| N1-Hg1-N1 | 178,3(6) | N1-Hg1-N1 | 178,3(7) | N1-Hg1-N3 | 169,4(8) |
| N1-Hg1-O2 | 95,2(4) | Hg1-N1-Hg1 | 112,0(4) | N3-Hg2-N3 | 176,0(13) |
| N1-Hg1-O2 | 85,1(4) | Hg1-N1-Hg1 | 112,0(4) | N2-Hg3-N1 | 179,0(7) |
| N1-Hg1-O2 | 95,2(4) | Hg1-N1-Hg1 | 112,0(4) | N3-Hg4-N2 | 169,0(9) |
| O2-Hg1-O2 | 156,5(4) | O1-N2-O2 | 118,9(11) | N2-Hg5-N2 | 175,2(10) |
| N1-Hg1-Hg1 | 147,5(4) | O1-N2-O2 | 118,9(11) | N2-Hg6-N2 | 179,7(10) |
| N1-Hg1-Hg1 | 145,9(2) | O2-N2-O2 | 122(2) | Hg1-N1-Hg1 | 119,4(12) |
| Hg1-N1-Hg1 | 112,1(3) | | | Hg1-N1-Hg3 | 105,66(11) |
| O2-N2-O2 | 122(2) | | | Hg1-N1-Hg3 | 109,91(11) |
| O2-N2-O1 | 118,8(10) | | | Hg3-N1-Hg3 | 105,6(11) |
| N2-O2-Hg1 | 129,0(7) | | | Hg3-N2-Hg4 | 114,0(8) |
| | | | | Hg3-N2-Hg6 | 110,1(8) |
| | | | | Hg2-N3-Hg4 | 114,5(12) |
| | | | | Hg2-N3-Hg1 | 107,5(11) |
| | | | | Hg4-N3-Hg1 | 109,5(10) |
| | | | | O3-N4-O1 | 123(3) |
| | | | | O1-N4-O2 | 114(3) |

2 N-Heterocyclen als Liganden von Quecksilber(II)-Verbindungen

2.1 Einleitung

Aufgrund der grossen Affinität von Quecksilber(II) zu Stickstoff lag es nahe, das bislang strukturell nur unzureichend charakterisierte Gebiet der organischen Stickstoffliganden zu erweitern und damit systematisch Aufschluss über deren Koordinationsverhalten am Quecksilber zu erhalten. Ausgehend von der Koordinationschemie einfacher Heterocyclen wie z.B. Pyridin sollten zunehmend mehrfach N-substituierte Heterocyclen eingesetzt werden, um gezielt zu koordinationspolymeren Verbindungen zu gelangen. Dabei wurde differenziert zwischen der Koordinationschemie an den Quecksilber(II)-Halogeniden (Chlorid, Bromid, Iodid) sowie dem „Pseudohalogenid“ $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$, und den Quecksilber(II)-Verbindungen mit „härteren“ Anionen wie Nitrat oder Perchlorat.

Mit Elektronendonoren erleidet beispielsweise Quecksilber(II)-iodid Depolymerisation. Ein Teilziel dieser Arbeit war es, die Tendenzen zur Polymerisation bzw. Depolymerisation in der Reihe der Halogenide Chlorid – Bromid – Iodid mit Stickstoff-Heterocyclen bzw. allgemein organischen N-Donor-Liganden zu ermitteln. Dabei hat sich in mehreren Fällen, wie zum Beispiel von $\text{Hg}_3\text{Py}_2\text{Cl}_6$ zu $\text{Hg}_3\text{Py}_2\text{Br}_6$, ein geradezu umgekehrter Trend zur zunehmenden Depolymerisation gezeigt. Fluoride wurden aufgrund ihres ionischen Charakters aus dieser Untersuchung ausgeklammert. Das als „Pseudohalogenid“ geltende Trifluormethan im $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$, mit einem elektronischen Verhalten vergleichbar dem des Chlorids, zeigt (an zwei Beispielen belegt) bei Verknüpfung über N-Heterocyclen die Ausbildung von dimeren oder tetrameren Einheiten.

Für die Koordinationschemie der Quecksilberverbindungen mit „härteren“ Anionen wie Nitrat und Perchlorat sind, wie bereits in Kapitel 1 für Ammoniak als Ligand gezeigt, höhere Stickstoffkoordinationen zu erwarten. Eine offene Frage war beispielsweise die Koordination des in älterer Literatur bereits erwähnten $[\text{Hg}(\text{Py})_4](\text{ClO}_4)_2$ – entweder tetraedrisch analog zum $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4](\text{ClO}_4)_2$ oder in verzerrt oktaedrischer Umgebung mit zwei $[\text{ClO}_4]^-$ - Anionen in der Koordinationssphäre. Letzterer Strukturvorschlag hat sich dabei als richtig erwiesen. Für die ebenfalls in der Literatur der Zusammensetzung nach bekannte Verbindung $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{Py}$ stellte sich die Frage, ob es sich hier um den

seltenen Fall eines sechsfach von Stickstoff koordinierten Quecksilbers handelt, oder wie die Strukturanalyse letztlich gezeigt hat, um eine zu $[\text{Hg}(\text{Py})_4](\text{ClO}_4)_2$ analoge Struktur mit zwei freien Pyridin-Molekülen.

Aufgrund der Möglichkeit zur höheren Stickstoffkoordination mit den „härteren“ Anionen Nitrat und Perchlorat gegenüber den kovalent gebundenen Halogeniden am Quecksilber konnten mit den N-Heterocyclen Pyrazin und Pyrimidin zweidimensional vernetzte Koordinationspolymere synthetisiert werden.

Insbesondere sollten die organischen N-Heterocyclen aufgrund ihrer vielfältig untersuchten elektronischen Struktur und Elektronendichteverteilung als Modellsysteme dienen, an denen Zusammenhänge zwischen der Basizität dieser Stickstoff-Donorliganden und dem Koordinationsverhalten des Quecksilbers bezüglich der Bindungslänge, -stärke und -winkel studiert werden konnten. Diese zur Strukturvorhersage notwendigen Erkenntnisse konnten im Rahmen dieser Arbeit sicherlich längst nicht abschliessend erschlossen werden, zumindest wurde jedoch versucht, aus den einzelnen Verbindungen Trends und Tendenzen abzulesen. Natürlich kann diese empirische Vorgehensweise nicht die Notwendigkeit umfassender theoretischer Arbeit auf diesem Gebiet ersetzen.

2.2 Pyridin als Ligand von Quecksilber(II)-halogeniden

2.2.1 Kristallstruktur von $\text{Hg}(\text{Pyridin})_2\text{Cl}_2$

$\text{Hg}(\text{Py})_2\text{Cl}_2$ (Py = Pyridin = $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit den Gitterparametern $a = 392,25(5)$ pm, $b = 861,79(14)$ pm, $c = 1808,9(2)$ pm, $\beta = 100,47(1)^\circ$. Einzelheiten zur Strukturbestimmung sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel finden sich in Tabelle 7 und Tabelle 8. Abbildung 29 zeigt eine perspektivische Darstellung der Elementarzelle. Lageparameter und anisotrope Temperaturfaktoren finden sich im Anhang.

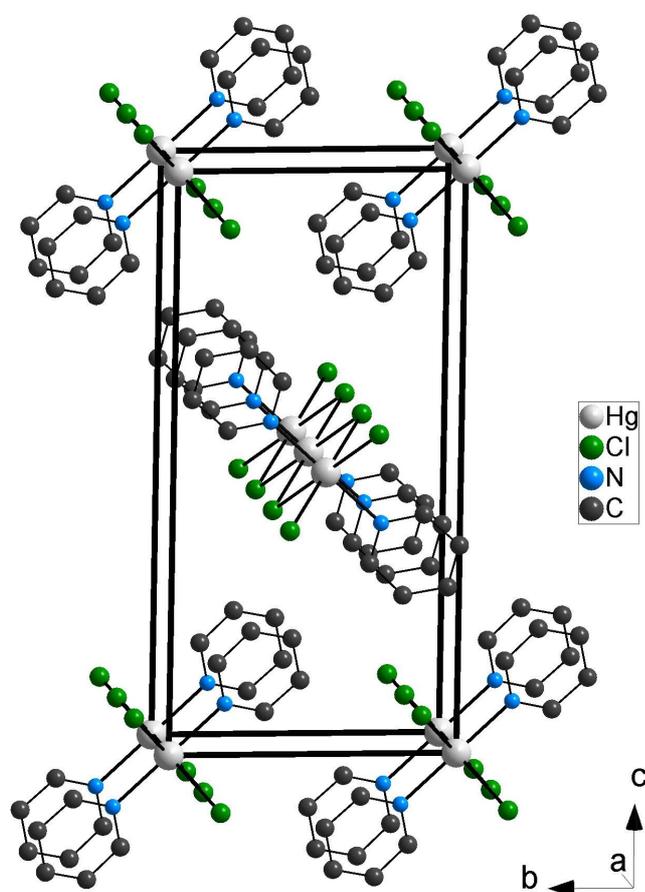


Abbildung 29: Perspektivische Darstellung der Elementarzelle von HgPy_2Cl_2

Die Struktur von $\text{Hg}(\text{Py})_2\text{Cl}_2$ besteht aus Oktaedern, die in Richtung der a-Achse über Kanten verknüpft sind. Die verknüpfenden Kanten der Oktaeder um Quecksilber(II) bestehen aus verbrückenden Chlorid-Ionen, deren Abstand $276,4(2)$ pm und $277,7(2)$ pm beträgt. Abbildung 30 zeigt einen Ausschnitt aus einem dieser kantenverknüpften Oktaederstränge. Der Winkel $\text{Cl1} - \text{Hg} - \text{Cl1}$ beträgt $89,87(6)^\circ$, d.h. das Oktaeder um

Quecksilber(II) ist nahezu unverzerrt, jedoch gestaucht. Im Winkel $C11 - Hg - N1$ von $88,8(2)^\circ$, somit nahezu senkrecht zu den $Hg - Cl$ - Strängen, ist Quecksilber linear im Abstand von $228,3(6)$ pm an zwei Stickstoffatome von Pyridin-Molekülen koordiniert. Die Pyridin-Moleküle sind bezüglich der Verknüpfungsachse in Richtung $[100]$ um 28° verdreht. Diese Oktaederstränge sind in Richtung der b-Achse parallel mit einem Winkel von $Hg - Hg - N1 = 42,8^\circ$ gepackt. Die nächste Lage befindet sich in Richtung der c-Achse und die Stränge sind gegenüber der ersten Schicht um 82° verdreht.

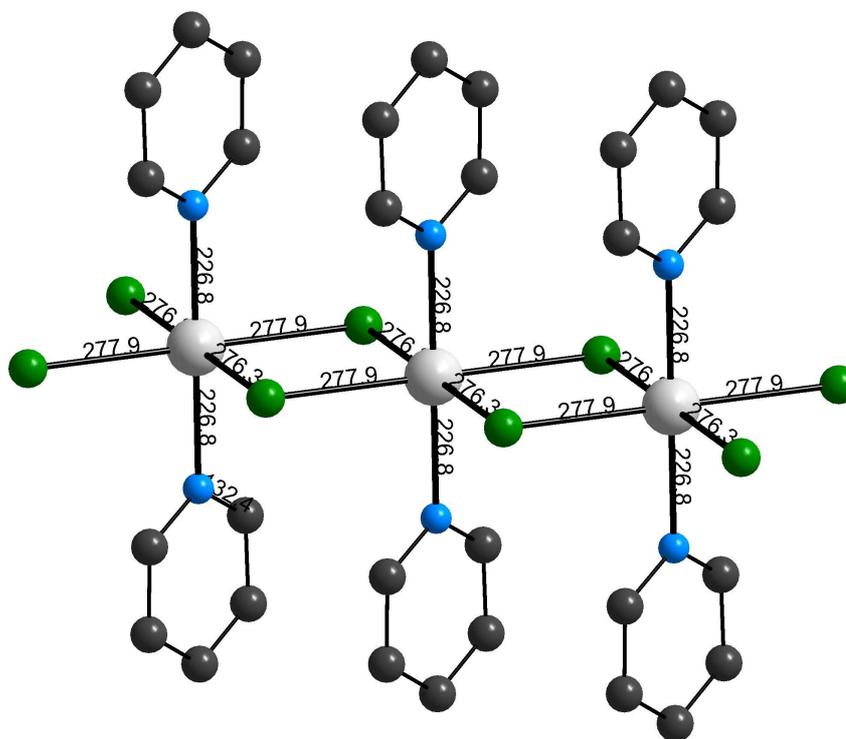


Abbildung 30: Ausschnitt aus der Struktur von $HgPy_2Cl_2$ - chlorverbrückter Strang in Richtung $[100]$

Quecksilber(II)-chlorid löst sich äusserst leicht in Pyridin, worüber bereits ALFRED WERNER 1897 berichtet [60], und erwärmt sich beim Übergiessen stark. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich $HgPy_2Cl_2$ in langen spießförmigen Nadeln ab, wie bereits PESCI 1895 beschreibt [61]. Die vorliegende Strukturbestimmung sowie die Bestimmung von $HgPy_2Br_2$ und $HgPy_2I_2$ sind Neubestimmungen der bereits von GRDENIĆ und KRSTANOVIĆ [62] bestimmten Kristallstrukturen.

2.2.2 Kristallstruktur von $\text{Hg}(\text{Pyridin})_2\text{Br}_2$

$\text{Hg}(\text{Py})_2\text{Br}_2$ (Py = Pyridin = $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) kristallisiert orthorhombisch in der azentrischen Raumgruppe $\text{Pca}2_1$ (Nr. 29) mit den Gitterkonstanten $a = 1811,47(10)$ pm, $b = 880,73(14)$ pm, $c = 861,1(3)$ pm. Einzelheiten zur Strukturbestimmung sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel finden sich in Tabelle 7 und Tabelle 8. Abbildung 31 zeigt eine perspektivische Darstellung der Elementarzelle. Lageparameter und anisotrope Temperaturfaktoren finden sich im Anhang.

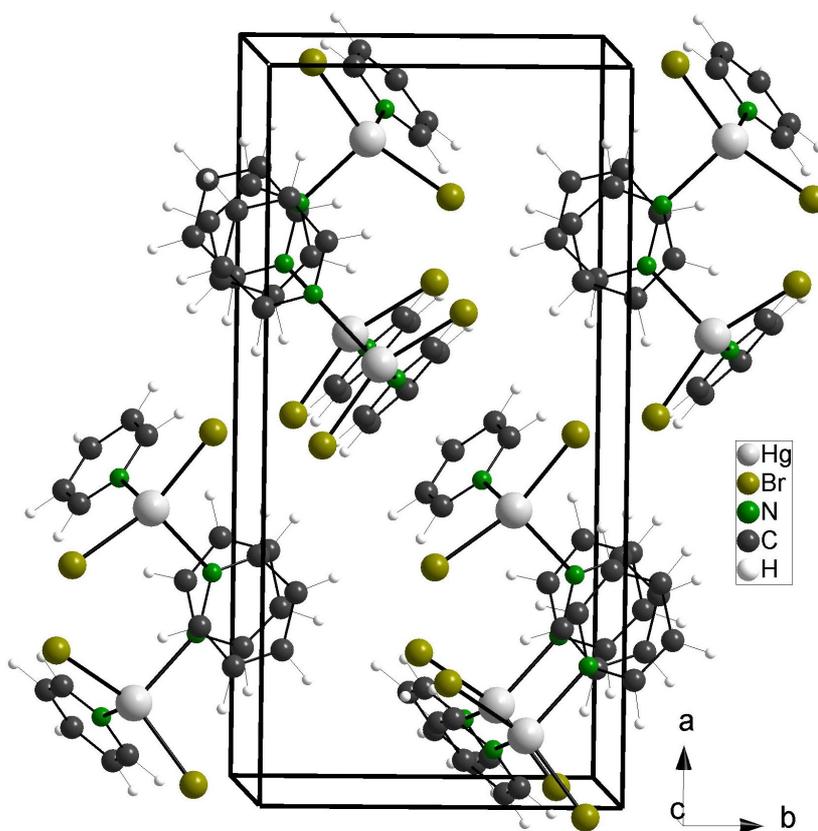


Abbildung 31: Perspektivische Darstellung der Elementarzelle von HgPy_2Br_2

Die Kristallstruktur von HgPy_2Br_2 besteht aus einer Packung von $\text{Hg}(\text{Py})_2\text{Br}_2$ -Molekülen. In Abbildung 32 findet sich eine Darstellung eines einzelnen Moleküls. Quecksilber(II) ist dabei tetraedrisch koordiniert. Im Abstand von $249,54(15)$ pm und $249,61(15)$ pm befinden sich zwei Bromid-Ionen, die einen Winkel von $140,91(6)^\circ$ einschliessen. Zwei Pyridin-Moleküle koordinieren im Abstand von $239,5(13)$ pm und $240,5(10)$ pm und die Stickstoffatome schliessen mit dem Quecksilber einen Winkel von $89,7(4)^\circ$ ein. Die beiden Pyridin-Moleküle sind mit einem Winkel von 9° leicht

gegeneinander verdreht. Die Packung dieser Moleküle erfolgt so, daß entlang der c-Richtung jeweils ein Pyridin-Molekül im Abstand von 420 pm parallel zum nächsten Pyridin-Molekül gestapelt ist. Die $\text{Hg(Py)}_2\text{Br}_2$ -Moleküle sind dabei in einem Winkel von 86° gestaffelt. Die nächste Schicht parallel (011) ist dagegen um 180° gedreht.

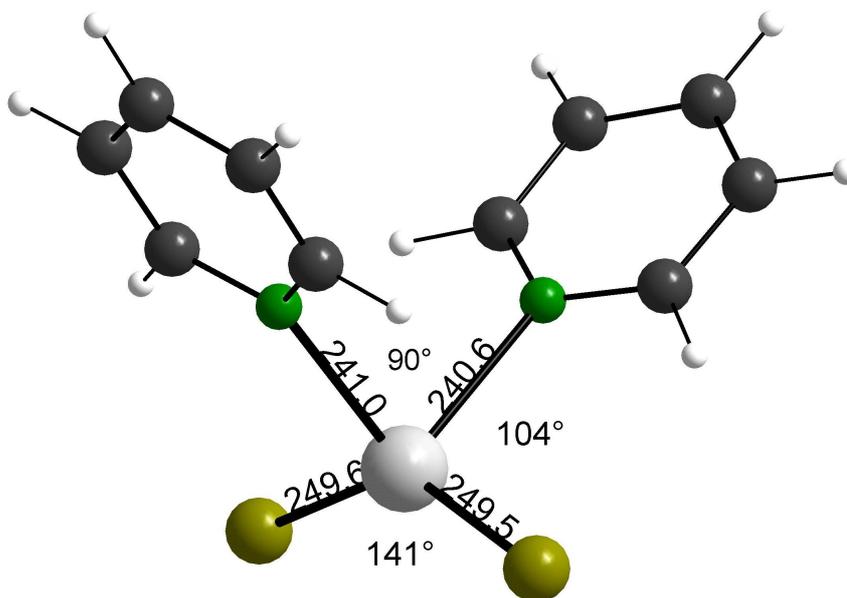


Abbildung 32: Darstellung eines HgPy_2Br_2 - Moleküles

Die Aufbewahrung der Kristalle im offenen Gefäß an der Luft führt zur Abgabe von Pyridin, so dass nach einigen Tagen Quecksilber(II)-bromid übrig bleibt.

2.2.3 Kristallstruktur von $\text{Hg(Pyridin)}_2\text{I}_2$

$\text{Hg(Py)}_2\text{I}_2$ (Py = Pyridin = $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe Pnma mit den Gitterkonstanten $a = 1460,2(3)$ pm, $b = 1140,60(14)$ pm, $c = 853,27(10)$ pm. Einzelheiten zur Strukturbestimmung sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel finden sich in Tabelle 7 und Tabelle 8. Abbildung 33 zeigt eine perspektivische Darstellung der Elementarzelle; in Abbildung 34 findet sich eine Darstellung der Elementarzelle in Richtung der a-Achse. Lageparameter und anisotrope Temperaturfaktoren finden sich im Anhang.

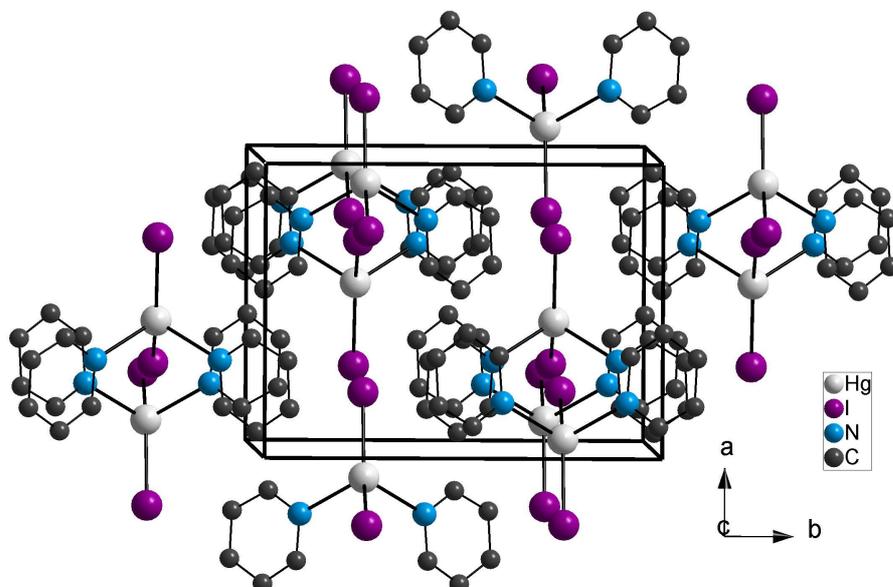


Abbildung 33: Perspektivische Darstellung der Elementarzelle von HgPy_2I_2 in Richtung $[001]$

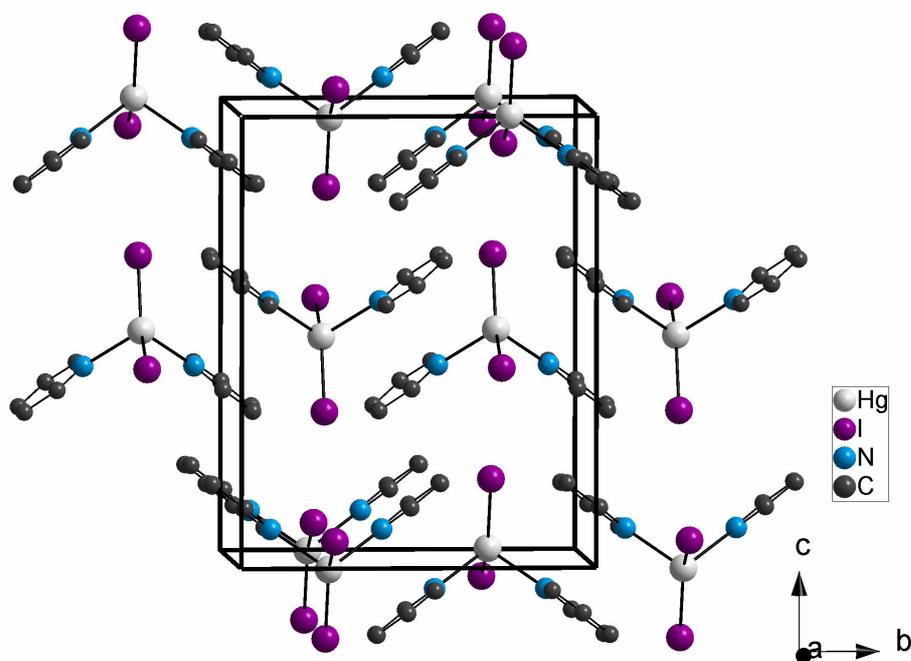


Abbildung 34: Perspektivische Darstellung der Elementarzelle von HgPy_2I_2 in Richtung $[100]$

Die Kristallstruktur von $\text{Hg}(\text{py})_2\text{I}_2$ besteht aus einer Packung von $\text{Hg}(\text{Py})_2\text{I}_2$ -Molekülen. In Abbildung 35 findet sich eine Darstellung eines einzelnen Moleküls. Quecksilber(II) ist tetraedrisch koordiniert. Iod-Atome befinden sich im Abstand von 266,75(9) pm und 267,52(9) pm und schliessen mit Quecksilber einen Winkel von 142,86(3)° ein. Die beiden Pyridin-Moleküle koordinieren über die Stickstoffatome im Abstand von 241,9(6) pm zum Quecksilber; der Winkel N1 – Hg – N1 beträgt 93,8(3)°. Die Pyridin-Moleküle sind dabei um jeweils 15° bezüglich der I – Hg – I – Achse zueinander

geneigt. Die Packung dieser Moleküle wird aus Abbildung 34 deutlich, d.h. es findet sich eine Stapelung der Pyridin-Moleküle in Richtung der c-Achse.

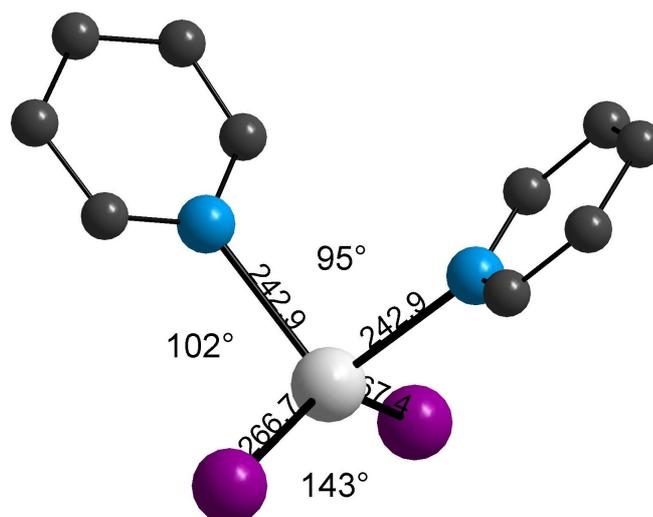


Abbildung 35: Darstellung eines HgPy_2I_2 -Moleküles

Die Aufbewahrung der Kristalle im offenen Gefäß führt bereits nach 2-3 Stunden zur Abgabe des Pyridins, so dass Quecksilber(II)-iodid in der roten Modifikation zurückbleibt.

2.2.4 Kristallstruktur von $\text{Hg}_3(\text{Pyridin})_2\text{Cl}_6$

$\text{Hg}_3(\text{Py})_2\text{Cl}_6$ (Py = Pyridin = $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit den Gitterparametern $a = 401,88(14)$ pm, $b = 923,3(3)$ pm, $c = 1311,7(5)$ pm, $\alpha = 93,61(3)^\circ$, $\beta = 96,79(3)^\circ$, $\gamma = 102,48(3)^\circ$. Einzelheiten zur Strukturbestimmung sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel finden sich in Tabelle 7 und Tabelle 8. Abbildung 36 zeigt eine perspektivische Darstellung der Elementarzelle. Lageparameter und anisotrope Temperaturfaktoren finden sich im Anhang.

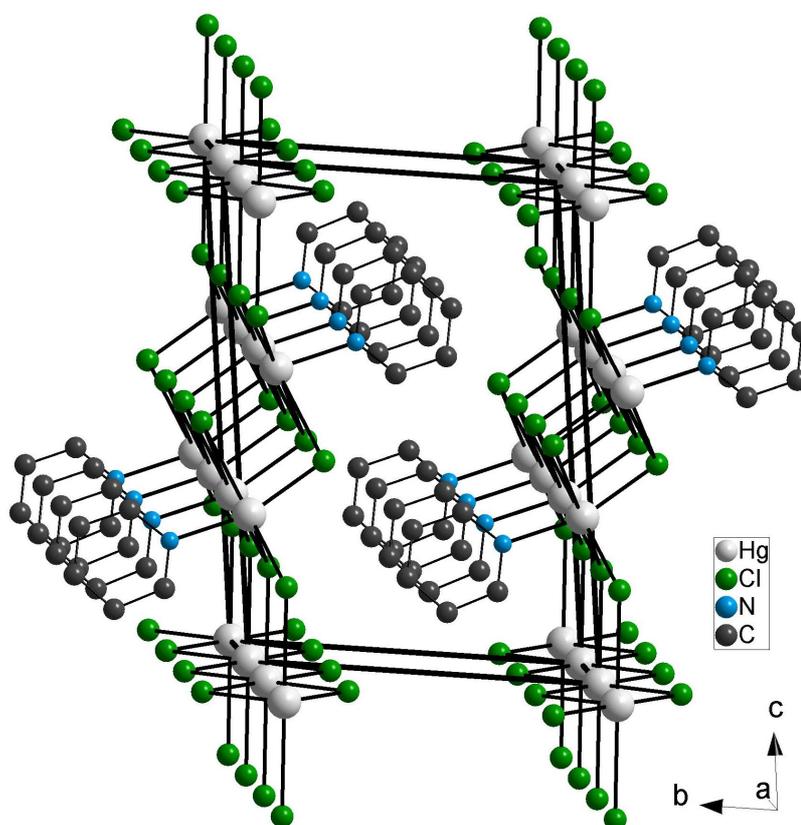


Abbildung 36: Perspektivische Darstellung der Elementarzelle von $\text{Hg}_3\text{Py}_2\text{Cl}_6$ in Richtung $[100]$

Die Struktur von $\text{Hg}_3(\text{Py})_2\text{Cl}_6$ besteht aus Doppelsträngen von kantenverknüpften $[\text{HgCl}_5(\text{NC}_3\text{H}_5)]$ -Oktaedern in Richtung $[100]$, die wiederum eckenverknüpft sind mit kantenverknüpften $[\text{HgCl}_{4/2}\text{Cl}_{2/2}]$ -Oktaedersträngen, so dass sich insgesamt eine Verknüpfung zu Schichten findet. Die Oktaeder mit Pyridin-Molekülen in der Koordinationssphäre sind leicht verzerrt, d.h. der Winkel Cl1-Hg-N1 beträgt $161,3(6)^\circ$ und der Winkel Cl1-Hg-Cl2 $97,65(17)^\circ$. Abbildung 37 zeigt einen Ausschnitt aus der Struktur entlang der Oktaeder-Doppelstränge.

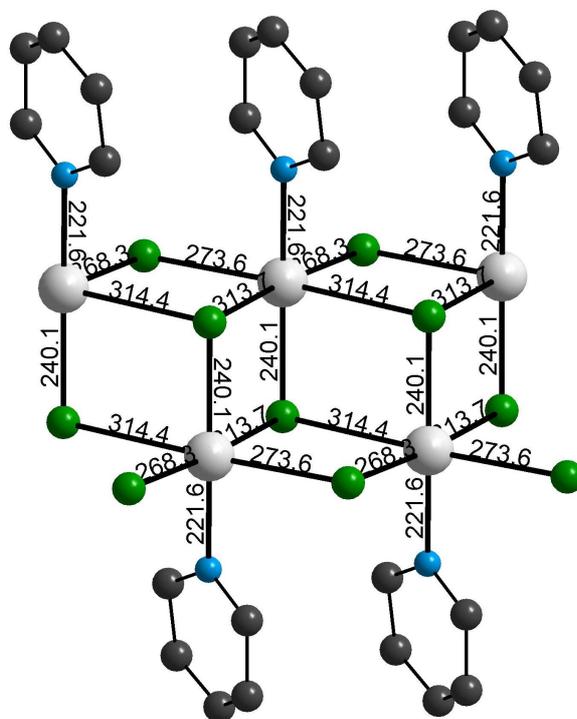


Abbildung 37: Darstellung eines Strukturausschnittes von $\text{Hg}_3\text{Py}_2\text{Cl}_6$ entlang eines Doppelstranges in Richtung [001]

Der Abstand der Quecksilberatome zum Stickstoffatom der Pyridin-Moleküle beträgt 221,6(18) pm und die gegenüberliegenden Chloratome koordinieren im Abstand von 240,1(5) pm. In den kantenverknüpften $[\text{HgCl}_{4/2}\text{Cl}_{2/2}]$ -Oktaedersträngen findet sich Quecksilber zweimal in kurzen Abständen von 230,8(6) pm von Chlor koordiniert. Die weiter zu den Doppelsträngen über Ecken verknüpfenden Chloratome befinden sich in einem Abstand von 307,8(5) pm von Quecksilber. Die weiter innerhalb der Stränge verbrückenden Chloratome besitzen einen „assoziativen“ Abstand von 322,0(54) pm.

2.2.5 Kristallstruktur von $\text{Hg}_3(\text{Pyridin})_2\text{Br}_6$

$\text{Hg}_3(\text{Pyridin})_2\text{Br}_6$ kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit den Gitterparametern $a = 409,68(15)$ pm, $b = 962,4(5)$ pm, $c = 1363,0(6)$ pm, $\alpha = 87,94(4)^\circ$, $\beta = 81,74(3)^\circ$, $\gamma = 80,11(3)^\circ$. Einzelheiten zur Strukturbestimmung sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel finden sich in Tabelle 7 und Tabelle 8. Abbildung 38 zeigt eine perspektivische Darstellung der Elementarzelle. Lageparameter und anisotrope Temperaturfaktoren finden sich im Anhang.

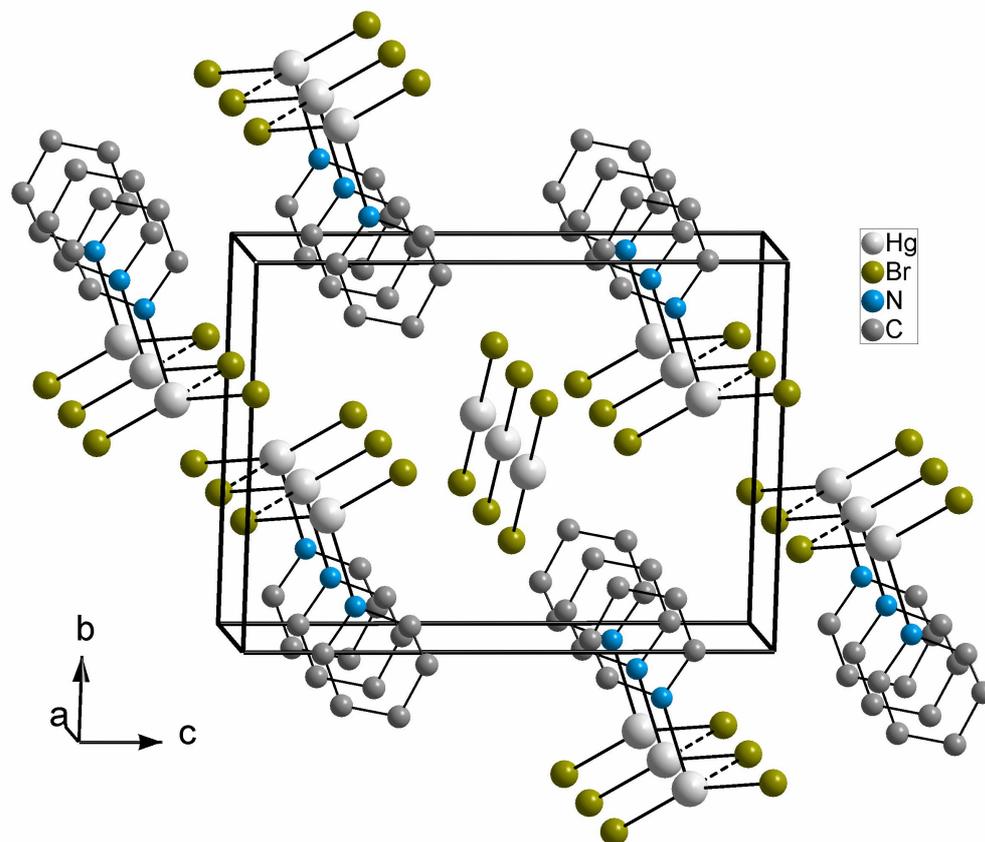


Abbildung 38: Perspektivische Darstellung der Elementarzelle von $\text{Hg}_3\text{Py}_2\text{Br}_6$ in Richtung [100]

Die Struktur von $\text{Hg}_3(\text{Py})_2\text{Br}_6$ hat Ähnlichkeit mit der aus Doppelsträngen bestehenden Struktur von $\text{Hg}_3(\text{Py})_2\text{Cl}_6$, die Abstände zwischen jeweils zwei Pyridin-koordinierten Strängen liegen jedoch bei 371(7) pm, so dass diese Abstände nicht einmal mehr als „assoziativ“ bezeichnet werden können. Somit kann als Strukturmerkmal von $\text{Hg}_3(\text{Py})_2\text{Br}_6$ eine Verknüpfung von Pyridin-koordinierten HgBr_2 -Molekülen über „assoziative“ Abstände von 309,3(3) pm zu Strängen in Richtung [100] beschrieben werden. Die kurzen Hg-Br-Abstände betragen 242,4(3) pm, 247,5(3) pm und 248,4(3) pm. Die Quecksilber-Stickstoff-Abstände betragen 236(3) pm und sind damit kleiner als im $\text{Hg}(\text{Py})_2\text{Br}_2$ mit 240(1) pm. Daneben finden sich Stränge aus HgBr_2 -Einheiten mit Hg-Br-Abständen von 242,4(3) pm. Die Umgebung der Quecksilberatome wird hier durch vier Brom-Atome im Abstand von $2 \times 333(1)$ pm zu den Brom-Atomen der Pyridin-koordinierten Stränge und $2 \times 333(4)$ pm innerhalb der Stränge Richtung [100] zu verzerrten Oktaedern ergänzt. Der Br-Hg-Br- Winkel beträgt hier 158,1(1)°. Abbildung 39 zeigt einen Ausschnitt aus den Pyridin-koordinierten HgBr_2 -Strängen.

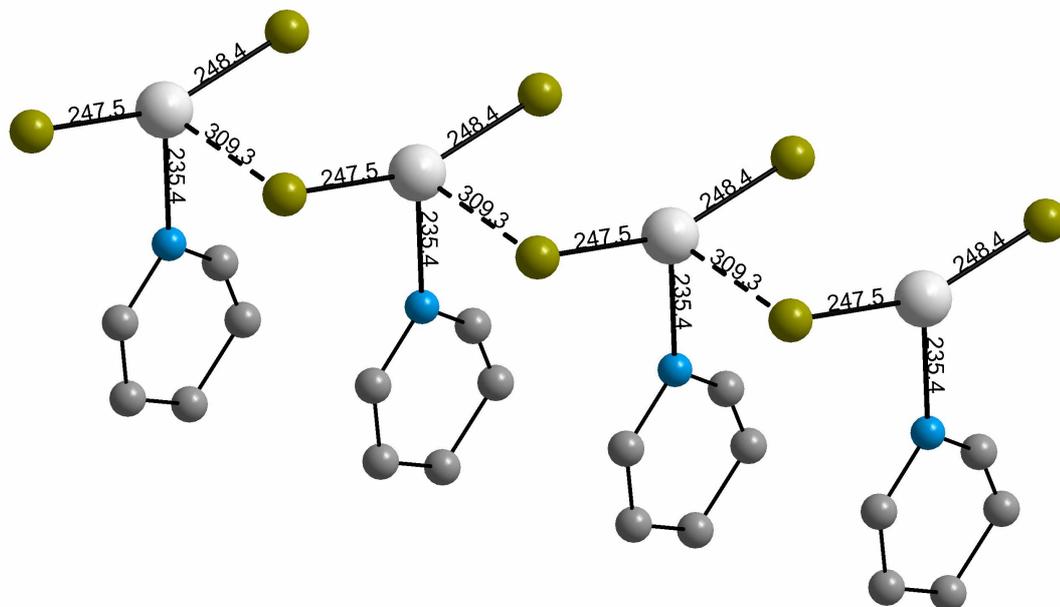


Abbildung 39: Ausschnitt aus der Struktur von $\text{Hg}_3\text{Py}_2\text{Br}_6$ in Richtung [001] entlang eines Stranges

2.2.6 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen an Pyridin-koordinierten Quecksilber(II)halogeniden

Für die „Addukte“ von Pyridin an Quecksilber(II)-Halogenide wurden Infrarotspektren im MIR-Bereich ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) aufgenommen. In Abbildung 40 findet sich eine Darstellung der IR-Spektren in einem Diagramm. Die vorgefundenen Banden lassen sich alle entsprechenden Pyridin-Banden zuordnen, da die Quecksilber-Stickstoff-Schwingungen bzw. die Quecksilber-Halogenid-Schwingungen im FIR-Bereich angeregt werden. Je nach Stärke der Quecksilber-Stickstoff-Bindung ist ein Shift aller entsprechenden Pyridin-Schwingungsbanden zu beobachten. Eine Auftragung der Schwingungsfrequenz einer (willkürlich ausgewählten) C=N-Valenzschwingung gegen die Bindungslänge der Quecksilber-Stickstoff-Bindung in Abbildung 41 zeigt eine deutliche Korrelation, die bei zunehmender Stärke der Bindung eine Verschiebung zu größeren Wellenzahlen aufweist. Dieser Verlauf lässt sich insofern verstehen, als die zunehmende Bindungsstärke auch mit einer zunehmenden Beeinflussung des π -Elektronen-Systems im Pyridin-Ring einhergeht und Quecksilber einen elektronenziehenden Effekt durch die Affinität zum Elektronenpaar des Stickstoffs im Heterocyclus ausübt. Der in grober Näherung angenommene lineare Verlauf dieser Korrelation gibt aufgrund der kleinen Datenbasis sicherlich nur einen Trend wieder.

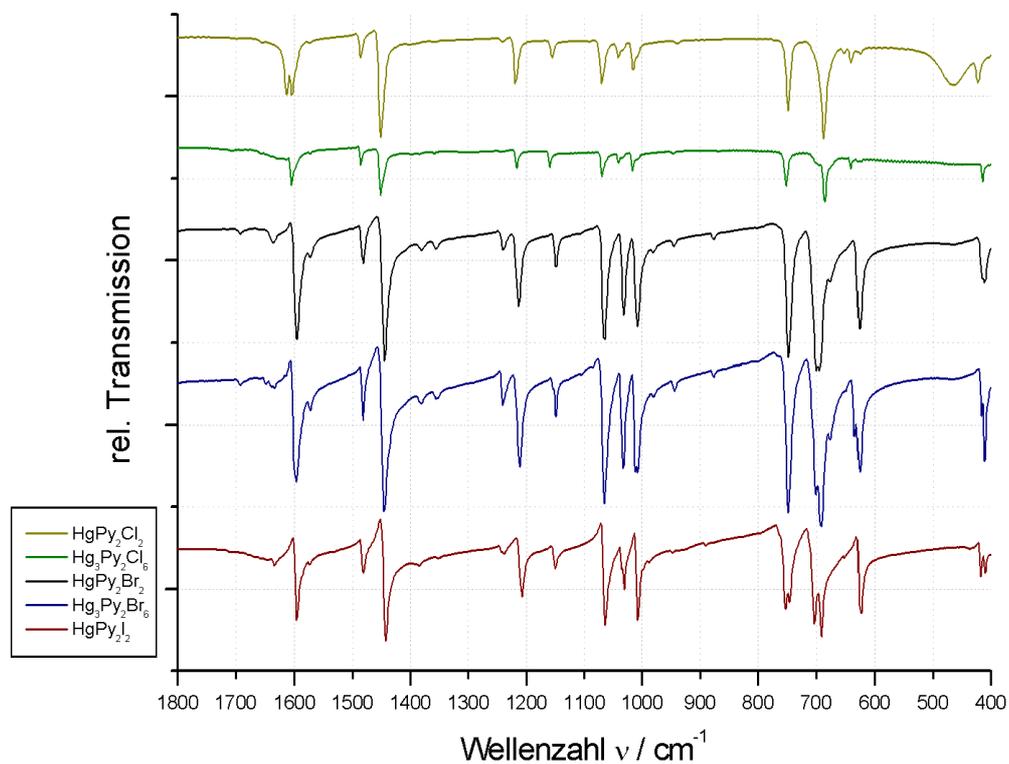
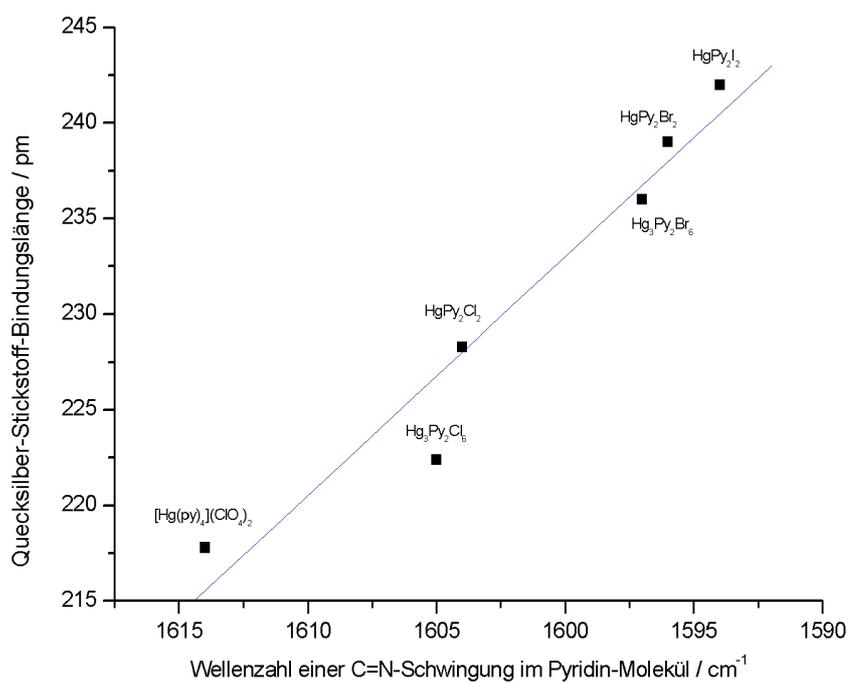


Abbildung 40: Schwingungsspektren (IR) der Pyridin-Addukte an Quecksilber-Halogenide

Abbildung 41: Korrelation zwischen der Verschiebung einer C=N-Valenzschwingung der Pyridin-Moleküle in Quecksilber-Halogenid-Addukten sowie $[\text{Hg}(\text{py})_4](\text{ClO}_4)_2$ und der Quecksilber-Stickstoff-Bindungslänge

2.2.7 Thermische Zersetzung von HgPy_2Cl_2 und HgPy_2Br_2

Die thermische Zersetzung von HgPy_2Cl_2 unter Argon-Atmosphäre beginnt bei etwa 75°C (siehe Abbildung 42) unter Abgabe von einem Äquivalent Pyridin, so dass als Summenformel „ HgPyCl_2 “ resultiert. Bei etwa 118°C setzt sich die Zersetzung unter Abgabe von $1/3$ Äquivalent Pyridin auf 75 Massenprozent fort, so dass als Summenformel die oben vorgestellte Verbindung $\text{Hg}_3\text{Py}_2\text{Cl}_6$ folgt. Im Anschluss wird ab etwa 150°C eine langsame Massenabnahme durch Abgabe weiterer $2/3$ Äquivalente Pyridin auf 63% beobachtet, der dann ab 190°C die Sublimation von Quecksilber(II)-chlorid folgt.

Die in Abbildung 42 dargestellte thermische Zersetzung von HgPy_2Br_2 unter Argon-Atmosphäre beginnt bei etwa 88°C . Nach Abgabe von einem Äquivalent Pyridin kann eine kleine Stufe beobachtet werden, die der Zusammensetzung HgPyBr_2 entspricht. Kurz darauf erfolgt bei 142°C die Zersetzung und nach Abgabe von $1/3$ Äquivalent Pyridin ist eine ebenfalls sehr kleine Stufe zu erkennen. Eine anschließende Abgabe von weiteren $2/3$ Äquivalenten Pyridin bis 161°C gehen kontinuierlich in die Sublimation von Quecksilber(II)-bromid über. Im Vergleich zur Zersetzung des entsprechenden Chlorids HgPy_2Cl_2 sind die Zwischenstufen „ HgPyBr_2 “ und $\text{Hg}_3\text{Py}_2\text{Br}_6$ undeutlicher ausgeprägt.

In der Literatur [63] finden sich von 1888 bei LANG auf Elementaranalysen gestützte Untersuchungen mit Hinweisen auf die Verbindungen HgPyCl_2 und HgPyBr_2 . Für die Struktur des Adduktes an das Chlorid wird dort die Ausbildung von isolierten Py- HgCl_2 - HgCl_2 -Py - Dimeren diskutiert. Diese Vermutung erscheint jedoch angesichts der koordinationspolymeren Strukturen von HgPy_2Cl_2 und $\text{Hg}_3\text{Py}_2\text{Cl}_6$ eher unwahrscheinlich. Im Sinne der vorgestellten Struktursystematik ist für HgPyCl_2 und HgPyBr_2 die Ausbildung von koordinationspolymeren Doppelsträngen gemäss der auch in $\text{Hg}_3\text{Py}_2\text{Cl}_6$ vorliegenden Teilstruktur zu erwarten. Die in der Literatur bei LANG [63] beschriebene Synthese von HgPyCl_2 erfolgte durch Umkristallisation von HgPy_2Cl_2 in Ethanol. Die Synthese von $\text{Hg}_3\text{Py}_2\text{Cl}_6$ erfolgte (siehe Exp. Teil) durch Umkristallisation von HgPy_2Cl_2 in 70°C warmem Ethanol.

Die thermische Zersetzung von HgPy_2I_2 wurde nicht näher untersucht, da die Verbindung bereits bei Raumtemperatur Pyridin abgibt und nach etwa 2-3 Stunden im offenen Gefäß rotes Quecksilber(II)-iodid vorliegt. Kristalle von HgPy_2I_2 sind nur in einer Pyridin-Atmosphäre haltbar.

Für die thermische Zersetzung der Chlorid- und Bromid-Verbindungen sind sicherlich auch kinetische Effekte zu berücksichtigen, da auch z.B. für die Chloridverbindung in der Literatur die langsame Abgabe von Pyridin bereits bei Raumtemperatur bis zum HgCl_2 berichtet wird, so dass die beobachteten Zwischenstufen als metastabil zu bezeichnen sind, was auch eine Erklärung für den unregelmäßigen Verlauf der DTA-Kurve sein könnte.

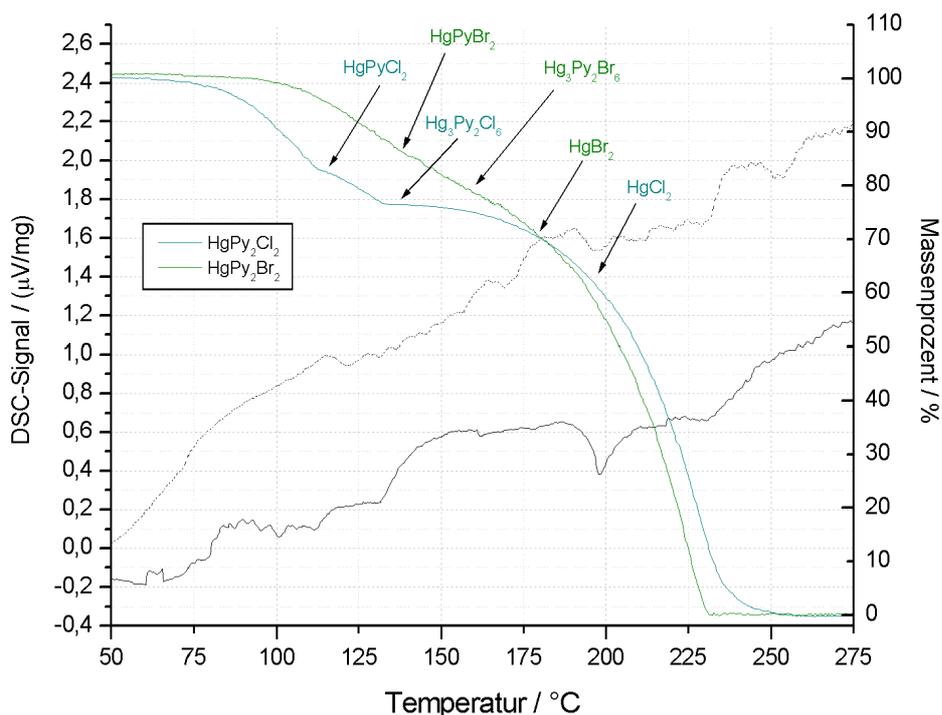


Abbildung 42: Thermische Zersetzung von HgPy_2Cl_2 und HgPy_2Br_2 unter Argon-Atmosphäre

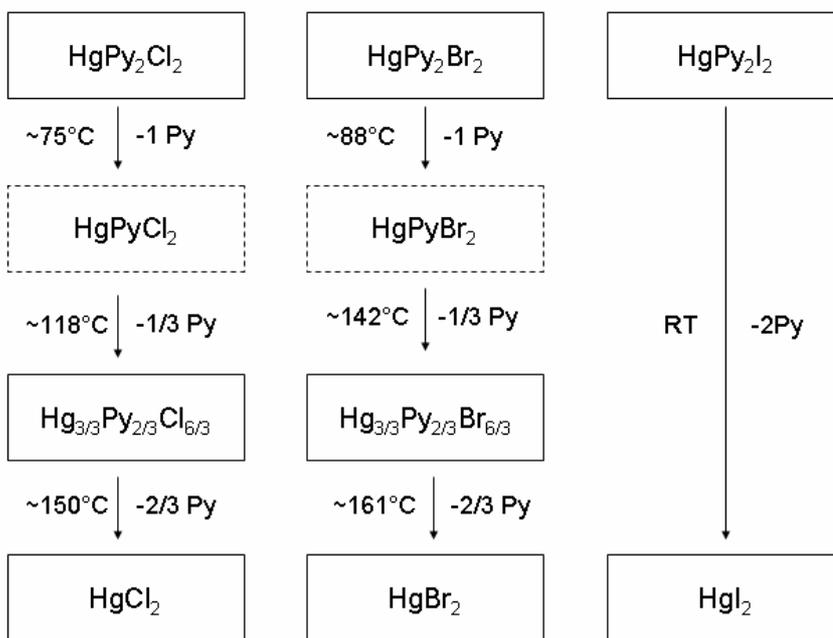


Abbildung 43: Schematische Darstellung der thermischen Zersetzung von Pyridin-Addukten an Quecksilberhalogeniden

2.3 Diskussion der Trends für Quecksilber(II)-halogenide mit Pyridin-Liganden

Im Pyridin setzt sich das aromatische Sextett aus je einem p-Elektron von jedem Kohlenstoffatom und einem p-Elektron des Stickstoffatoms zusammen. Dem Stickstoffatom bleibt noch ein einsames Elektronenpaar in einem sp^2 -Orbital. Dieses liegt in der Molekülebene und steht senkrecht zum aromatischen System. Da das Pyridin ein freies, nichtbindendes Elektronenpaar besitzt, das nicht am aromatischen Sextett beteiligt ist, reagiert es wie ein normales Amin. Da sich dieses „basische“ Elektronenpaar aber in einem sp^2 -Orbital befindet, beträgt der pK_a -Wert des Pyridinium-Ions nur 5,2. Abbildung 44 zeigt die Orbitalstruktur des Pyridins.

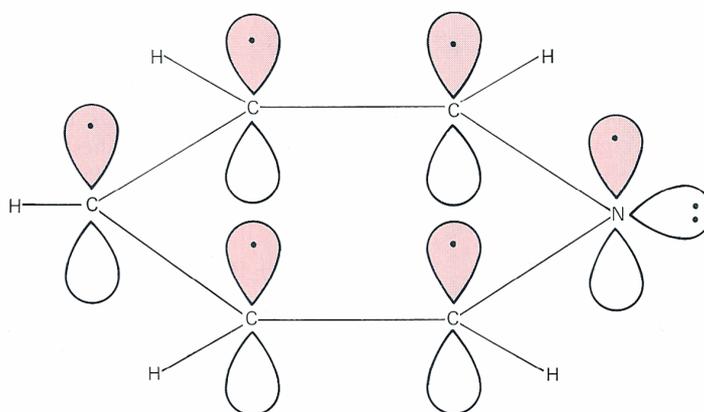


Abbildung 44: Orbitalstruktur von Pyridin

Die vorgestellten Quecksilber(II)-halogenide mit Pyridin-Liganden zeigen im Unterschied zu den binären Halogeniden eine Tendenz zur zunehmenden Polymerisation vom Iodid über Bromid zum Chlorid. So liegen in $HgPy_2I_2$ und $HgPy_2Br_2$ isolierte Moleküle mit verzerrt tetraedrischer Koordination des Quecksilbers vor, während beim Chlorid koordinationspolymere, chloridverbrückte Stränge vorliegen. In $Hg_3Py_2Cl_6$ kondensieren diese Stränge weiter zu Doppelsträngen. Auch in $Hg_3Py_2Br_6$ können koordinationspolymere Stränge beobachtet werden, die jedoch nicht mehr zu Doppelsträngen kondensiert sind. Zudem finden sich hier nahezu isolierte $HgBr_2$ -Moleküle. Ein entsprechendes Iodid konnte nicht isoliert werden, da z.B. beim Lösen in Ethanol Pyridin vollständig verloren geht und HgI_2 zurückbleibt. Diese Tendenz zur abnehmenden Bindungsstärke der Quecksilber-Stickstoff-Bindung vom Chlorid zum Iodid spiegelt sich in der zunehmenden Bindungslänge von 222 pm bis 241 pm sowie der Zunahme der X-Hg-X – Bindungswinkel von 141° in $HgPy_2Br_2$ bis 143°

in HgPy_2I_2 wider. Zudem ist in den Infrarotspektren ein „Shift“ in Richtung abnehmender Wellenzahlen der Pyridin-Moleküle zu beobachten. Thermoanalytische Untersuchungen zeigen, dass $\text{Hg}_3\text{Py}_2\text{Cl}_6$ und $\text{Hg}_3\text{Py}_2\text{Br}_6$ auch als Abbauprodukte bei der thermischen Zersetzung der entsprechenden 1 : 2 – Verbindungen zu erhalten sind. Daneben geben diese Untersuchungen Hinweise auf eine 1 : 1 – Verbindung. Für die Stabilität der betrachteten Halogenide in Verbindungen der Form $\text{HgX}_2 \cdot 2\text{Py}$ und $3\text{HgX}_2 \cdot 2\text{Py}$ ist somit folgende Reihenfolge zu formulieren: $\text{X} = \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$.

Tabelle 7: Kristalldaten und Details zur Strukturbestimmung für $\text{Hg}(\text{py})_2\text{Cl}_2$, $\text{Hg}(\text{py})_2\text{Br}_2$, $\text{Hg}(\text{py})_2\text{I}_2$, $\text{Hg}_3(\text{py})_2\text{Cl}_6$ und $\text{Hg}_3(\text{py})_2\text{Br}_6$

| | $\text{Hg}(\text{Pyridin})_2\text{Cl}_2$ | $\text{Hg}(\text{Pyridin})_2\text{Br}_2$ | $\text{Hg}(\text{Pyridin})_2\text{I}_2$ | $\text{Hg}_3(\text{Pyridin})_2\text{Cl}_6$ | $\text{Hg}_3(\text{Pyridin})_2\text{Br}_6$ |
|-------------------------------------|---|---|--|---|--|
| Gitterkonstanten / pm | $a = 392,25(3)$, $b = 861,8(1)$, $c = 1808,9(2)$, $\beta = 100,46(1)$ $60,30(14) \cdot 10^6$ | $a = 1811,5(1)$, $b = 880,7(1)$, $c = 851,1(3)$ | $a = 1460,2(3)$, $b = 1140,6(1)$, $c = 853,3(1)$ | $a = 401,9(1)$, $b = 923,3(3)$, $c = 1311,7(5)$, $\alpha = 93,61(3)$, $\beta = 96,79(3)$, $\gamma = 102,48(3)$ | $a = 409,7(2)$, $b = 962,1(5)$, $c = 13,630(6)$, $\alpha = 87,94(4)$, $\beta = 81,74(3)$, $\gamma = 80,11(3)$ |
| Winkel / grad | | | | | |
| Zellvolumen / pm^3 | $60,30(14) \cdot 10^6$ | $1373,9(5) \cdot 10^6$ | $1421,1(4) \cdot 10^6$ | $469,9(3) \cdot 10^6$ | $523,9(4) \cdot 10^6$ |
| Zahl der Formeleinheiten | 4 | 4 | 4 | 3 | 3 |
| Kristallsystem | monoklin | orthorhombisch | orthorhombisch | triklin | triklin |
| Raumgruppe | $P2_1/c$ | $Pca2_1$ | $Pnma$ | $P-1$ | $P-1$ |
| Messgerät | | | Sico IPDS | | |
| Verwendete Strahlung | | | MoK α , $\lambda = 71,07$ pm | | |
| Monochromator | | | Graphit | | |
| Messstemperatur | | | 26°C | | |
| Scan-Modus | | | 2 $^\circ$ -Schritte, 100 Bilder | | |
| Messbereich/grad | $3,8^\circ < 2\theta < 53,95^\circ$ | $3,8^\circ < 2\theta < 53,95^\circ$ | $3,8^\circ < 2\theta < 53,97^\circ$ | $3,8^\circ < 2\theta < 53,97^\circ$ | $3,8^\circ < 2\theta < 53,97^\circ$ |
| Indexgrenzen h, k, l | $-4, +10, +22$ | $-23, +1, +9$ | $-1,8, +14, +10$ | $-4, +10, -13 < l < 14$ | $-4, +10, +14$ |
| Berechnete Dichte | $2,318 \text{ g/cm}^3$ | $2,507 \text{ g/cm}^3$ | $2,816 \text{ g/cm}^3$ | $3,402 \text{ g/cm}^3$ | $3,896 \text{ g/cm}^3$ |
| $F(000)$ | 376 | 536 | 1040 | 416 | 524 |
| Absorptionskoeffizient | 13,27 | 16,99 | 15,15 | 25,29 | 33,36 |
| μ / mm^{-1} | 7321 | 13226 | 16226 | 5250 | 3192 |
| Zahl der gemessenen Reflexe | 1132 | 2793 | 1626 | 1442 | 948 |
| Symmetrieabh. Reflexe | 0,0433 | 0,0850 | 0,0969 | 0,0780 | 0,1284 |
| R_{int} | | | Programme SHELXSS-97 [51] and SHELX-97 [52] | | |
| Strukturbestimmung und Verfeinerung | | | International Tables, Vol. C | | |
| Streuskalen | 71 | 136 | 73 | 98 | 97 |
| Parameter | 0,0357 für 998 Fe > 4e(Fe) | 0,0323 für 1437 Fe > 4e(Fe) | 0,0317 für 1141 Fe > 4e(Fe) | 0,0542 für 1007 Fe > 4e(Fe) | 0,0443 für 513 Fe > 4e(Fe) |
| R_1 | 0,0441 für alle Daten | 0,0308 für alle Daten | 0,0508 für alle Daten | 0,0816 für alle Daten | 0,0909 für alle Daten |
| w R_2 (alle Daten) | 0,0969 | 0,0749 | 0,0742 | 0,1293 | 0,0744 |
| Flack-Parameter | - | -0,0252 | - | - | - |
| Goodness of fit | 1,308 | 0,803 | 0,928 | 0,966 | 0,996 |

Tabelle 8: Ausgewählte internukleare Abstände / pm und Bindungswinkel / grad für Hg(py)₂Cl₂, Hg(py)₂Br₂, Hg(py)₂I₂, Hg₃(py)₂Cl₆ und Hg₃(py)₂Br₆

| Hg(Pyridin) ₂ Cl ₂ | Hg(Pyridin) ₂ Br ₂ | Hg(Pyridin) ₂ I ₂ | Hg(Pyridin) ₂ Cl ₆ | Hg(Pyridin) ₂ Br ₆ |
|--|--|---|--|--|
| Hg1-N1 | Hg1-N1 | Hg1-N1 | Hg1-Cl3 | Hg1-Br3 |
| 228,3(6) | 239,5(13) | 241,9(6) | Hg1-Cl2 | 242,4(3) |
| Hg1-Cl1 | Hg1-N2 | Hg1-L | Hg2-N1 | Hg1-Br3 |
| 216,4(2) | 240,5(0) | 266,75(9) | Hg2-Cl1 | 236(3) |
| Hg1-Cl1 | Hg1-Br1 | Hg1-L | Hg2-Cl2 | 247,5(3) |
| 217,7(2) | 249,54(15) | 267,52(9) | Hg2-Br4 | 248,4(3) |
| N1-C3 | Hg1-Br2 | N1-C2 | Hg2-Br5 | 309,3(3) |
| 132,4(12) | 249,61(15) | 135,6(10) | Br5-Hg2 | 247,5(3) |
| N1-C4 | N1-C10 | N1-C1 | N1-C2 | 146(4) |
| 133,9(11) | 129,8(17) | 135,0(6) | N1-C1 | 149(4) |
| Cl1-C2 | N1-C9 | Cl1-C3 | Cl1-C4 | 136(5) |
| 135,6(18) | 136,9(18) | C2-C5 | C2-C3 | 106(1) |
| Cl1-C5 | N2-C2 | C2-C5 | C3-C5 | 157(6) |
| 136,9(17) | 132,8(6) | | C4-C5 | 151(6) |
| C2-C3 | N2-C1 | | | |
| 142,9(14) | 134,5(15) | | | |
| C4-C5 | C1-C7 | | | |
| 140,2(13) | 139(2) | | | |
| | C2-C3 | | | |
| | C3-C4 | | | |
| | | | | |
| N1-Hg1-N1 | N1-Hg1-N2 | N1-Hg1-N2 | Cl3-Hg1-Cl3 | |
| 180,0(3) | 89,7(4) | 93,8(3) | Cl3-Hg1-Cl2 | |
| N1-Hg1-Cl1 | N1-Hg1-Br1 | N1-Hg1-Il | Cl2-Hg1-Cl2 | |
| 88,8(2) | 102,3(3) | 102,99(14) | N1-Hg2-Cl1 | |
| N1-Hg1-Cl1 | N2-Hg1-Br1 | N1-Hg1-L2 | N1-Hg2-Cl2 | |
| 91,2(2) | 104,3(3) | 102,13(13) | N1-Hg2-Br4 | |
| Cl1-Hg1-Cl1 | N1-Hg1-Br2 | L-Hg-L | N1-Hg2-Br5 | |
| 89,87(6) | 103,5(3) | 142,86(3) | Br5-Hg2-Br4 | |
| Cl1-Hg1-Cl1 | N2-Hg1-Br2 | C2-N1-C1 | N1-Hg2-Br5 | |
| 180,0 | 104,6(3) | 118,5(6) | Br5-Hg2-Br5 | |
| C3-N1-C4 | Br1-Hg1-Br2 | C2-N1-Hg1 | Br4-Hg2-Br5 | |
| 119,6(7) | 140,91(6) | 120,4(5) | Hg2-Br5-Hg2 | |
| C4-N1-Hg1 | C9-N1-Hg1 | Cl1-N1-Hg1 | C2-N1-Cl1 | |
| 118,9(6) | 120,4(11) | 121,1(5) | C2-N1-Hg2 | |
| Hg1-Cl1-Hg1 | C2-N2-Hg1 | | | |
| 90,13(6) | 121,4(10) | | | |
| | C1-N2-Hg1 | | | |
| | 120,4(10) | | | |

2.4 Diazine als Liganden von Quecksilber(II)-halogeniden

2.4.1 Kristallstruktur von Hg(Pyridazin)Cl₂

Hg(1,2-N₂C₄H₄)Cl₂ kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe Imma mit den Gitterparametern $a = 745,8(2)$ pm, $b = 716,67(16)$ pm, $c = 1313,6(4)$ pm. Einzelheiten zur Strukturbestimmung sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel finden sich in Tabelle 9 und Tabelle 10. Abbildung 45 zeigt eine perspektivische Darstellung der Elementarzelle. Lageparameter und anisotrope Temperaturfaktoren finden sich im Anhang.

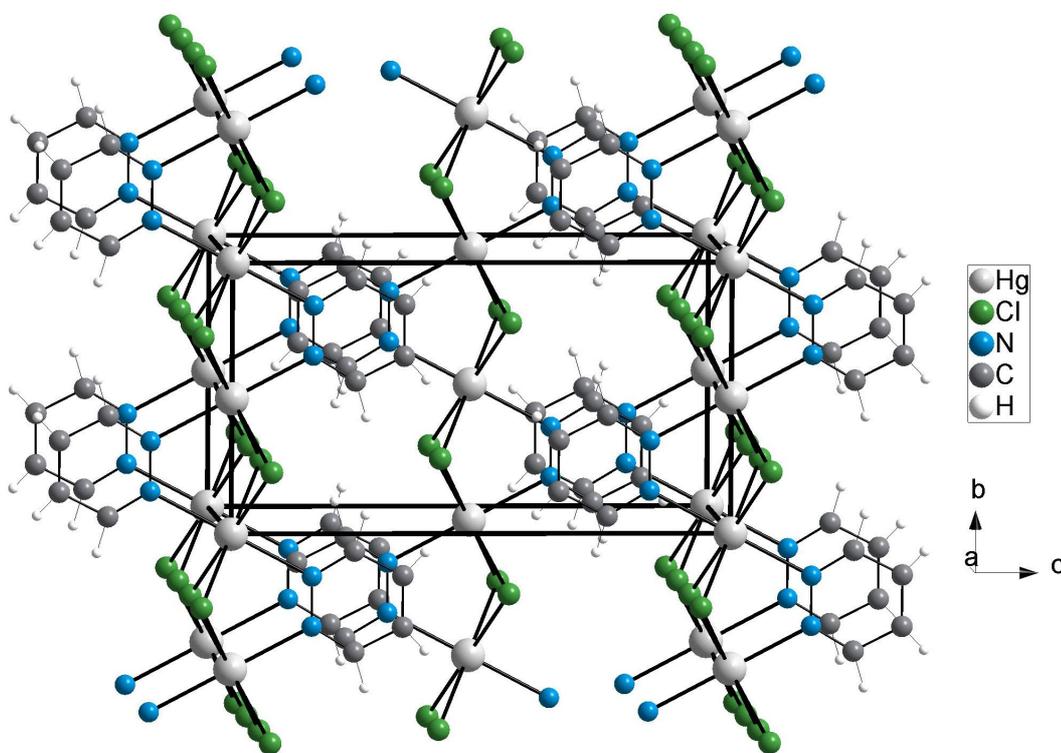


Abbildung 45: Perspektivische Darstellung der Elementarzelle von Hg(Pyridazin)Cl₂ in Richtung [100]

Die Struktur von Hg(Pyridazin)Cl₂ ist charakterisiert durch Stränge von kantenverknüpften, über Chlorid verbrückten HgCl₄N₂-Oktaedern. Die Oktaeder sind entlang der verknüpfenden Kanten um einen Winkel von 55,6° verkippt. Abbildung 46 zeigt einen Ausschnitt aus einem der in Richtung [010] verlaufenden Oktaederstränge. Zwei benachbarte Oktaeder koordinieren jeweils gemeinsam an ein Pyridazin-Molekül.

Die Abstände zu den Stickstoffatomen betragen 241,1(5) pm, die Quecksilber-Chlor-Abstände 268,20(17) pm. Entlang der verknüpfenden Kanten schliessen die Chloratome mit Quecksilber einen Winkel von $\text{Cl1-Hg-Cl1} = 82,81(8)^\circ$ ein.

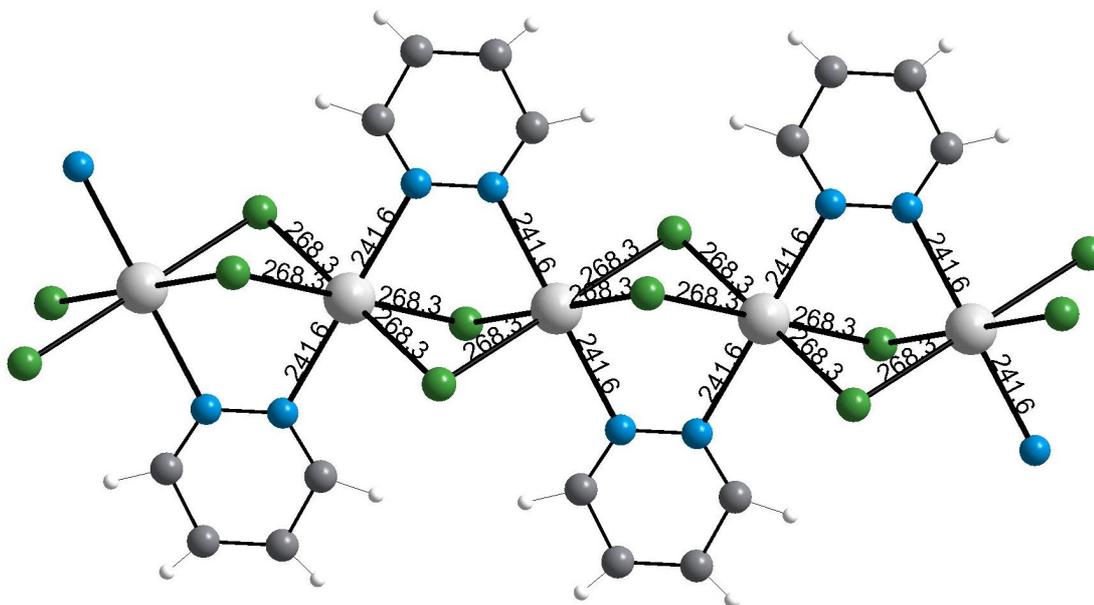


Abbildung 46: Darstellung eines koordinationspolymeren Strukturausschnittes entlang [001] von Hg(Pyridazin)Cl_2

2.4.2 Kristallstruktur von Hg(Pyridazin)Br₂

Hg(Pyridazin)Br₂ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe C2/c mit den Gitterparametern $a = 1017,8(3)$ pm, $b = 1365,3(3)$ pm, $c = 743,8(2)$ pm, $\beta = 131,06(2)^\circ$ und $Z = 4$. Einzelheiten zur Strukturbestimmung sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel finden sich in Tabelle 9 und Tabelle 10. Abbildung 47 zeigt eine perspektivische Darstellung der Elementarzelle. Lageparameter und anisotrope Temperaturfaktoren finden sich im Anhang.

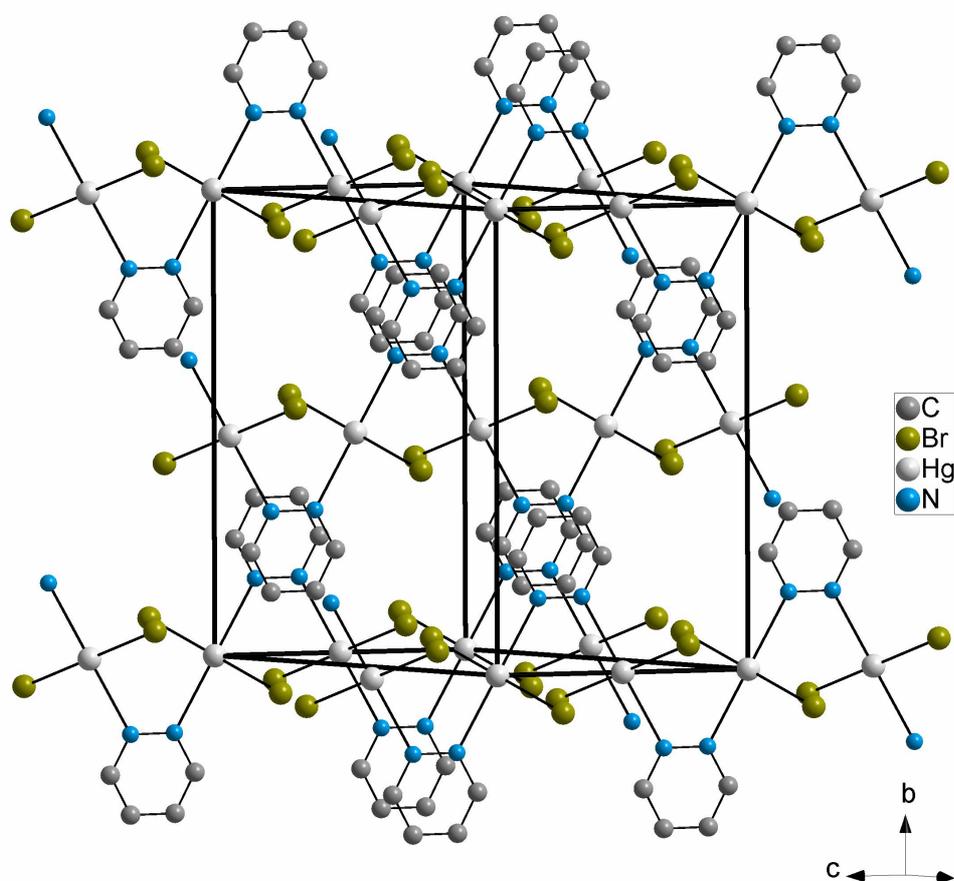


Abbildung 47: Perspektivische Darstellung der Elementarzelle von Hg(Pyridazin)Br₂ in Richtung [101]

Die Struktur von Hg(Pyridazin)Br₂ besteht, ähnlich wie jene von Hg(Pyridazin)Cl₂, aus Strängen von kantenverknüpften, über Bromid verbrückten HgBr₄N₂-Oktaedern. Diese Oktaeder sind jeweils paarweise wie im Chlorid zueinander verkippt und über die Koordination zu den Stickstoffatomen der Pyridazin-Moleküle verbunden. Die Quecksilber-Brom-Abstände sind jedoch nicht wie im Chlorid gleich lang, sondern es finden sich jeweils zwei kurze Abstände mit 259,70(16) pm und zwei lange Abstände mit 302,8(2) pm. Dies führt zu einer zusätzlichen Verkipfung der Oktaeder

gegeneinander um etwa 10° und erklärt den Symmetrieabbau vom orthorhombischen $\text{Hg}(\text{Pyridazin})\text{Cl}_2$ in der Raumgruppe Imma zur monoklinen Raumgruppe C2/c im Bromid. Abbildung 48 zeigt einen Ausschnitt aus einem der in Richtung $[10\bar{1}]$ verlaufenden Oktaederstränge. Die Abstände zu den Stickstoffatomen betragen $253,9(12)$ pm. Entlang der verknüpfenden Kanten schliessen die Bromatome mit Quecksilber einen Winkel von $\text{Br1-Hg1-Br1} = 84,31(5)^\circ$ ein.

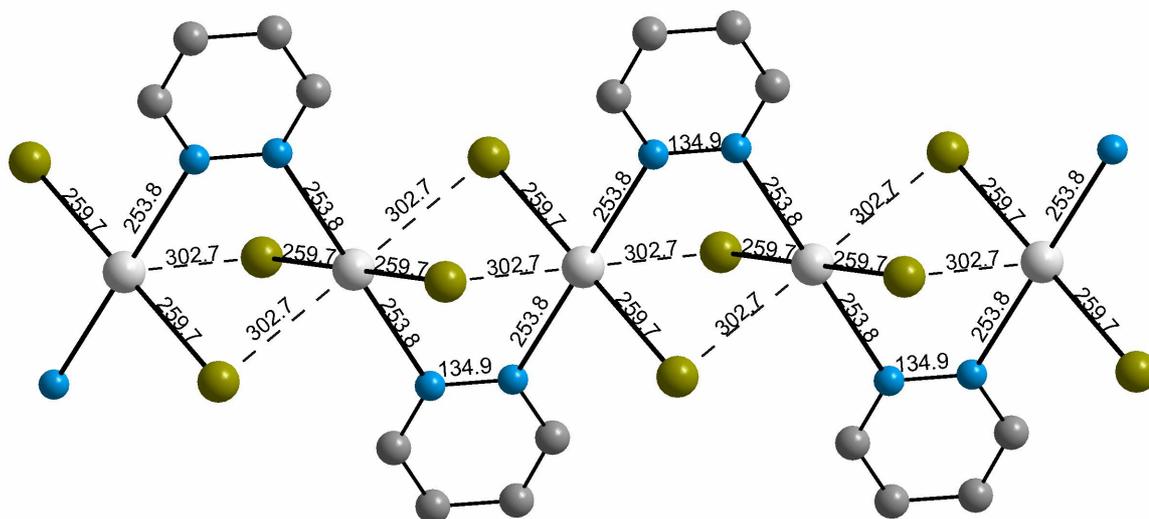


Abbildung 48: Darstellung eines koordinationspolymeren Strukturausschnittes entlang $[001]$ von $\text{Hg}(\text{Pyridazin})\text{Br}_2$

2.4.3 Kristallstruktur von Hg(Pyrimidin)Cl₂

Hg(Pyrimidin)Cl₂ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe P2₁/m mit den Gitterkonstanten $a = 381,84(10)$ pm, $b = 1316,8(2)$ pm, $c = 707,65(19)$ pm, $\beta = 92,49(2)^\circ$. Einzelheiten zur Strukturbestimmung sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel finden sich in Tabelle 9 und Tabelle 10. Abbildung 49 zeigt eine perspektivische Darstellung der Elementarzelle. Lageparameter und Anisotrope Temperaturfaktoren finden sich im Anhang.

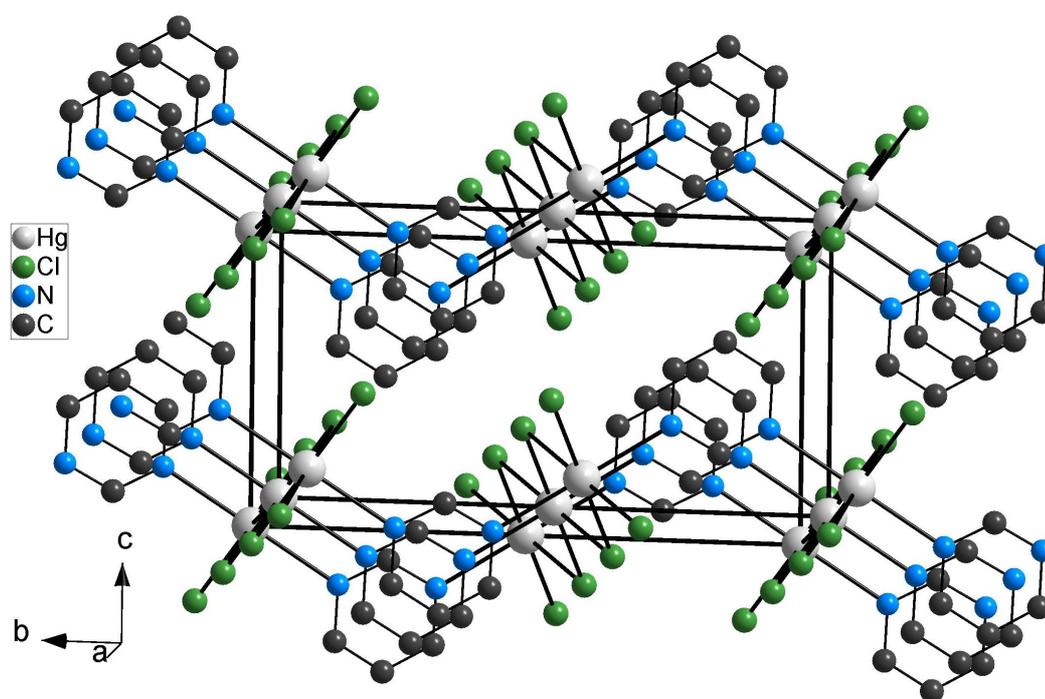


Abbildung 49: Perspektivische Darstellung der Elementarzelle von Hg(Pyrimidin)Cl₂ in Richtung [100]

Die Struktur von Hg(Pyrimidin)Cl₂ besteht aus kantenverknüpften, über Chlorid verbrückten HgCl₄N₂ – Oktaedern in Richtung [100]. Jedes Quecksilberatom koordiniert an zwei Pyrimidin-Moleküle, die die Oktaederstränge untereinander verknüpfen, so dass sich eine gewellte Schichtstruktur ergibt. Abbildung 50 zeigt einen Ausschnitt aus der Struktur.

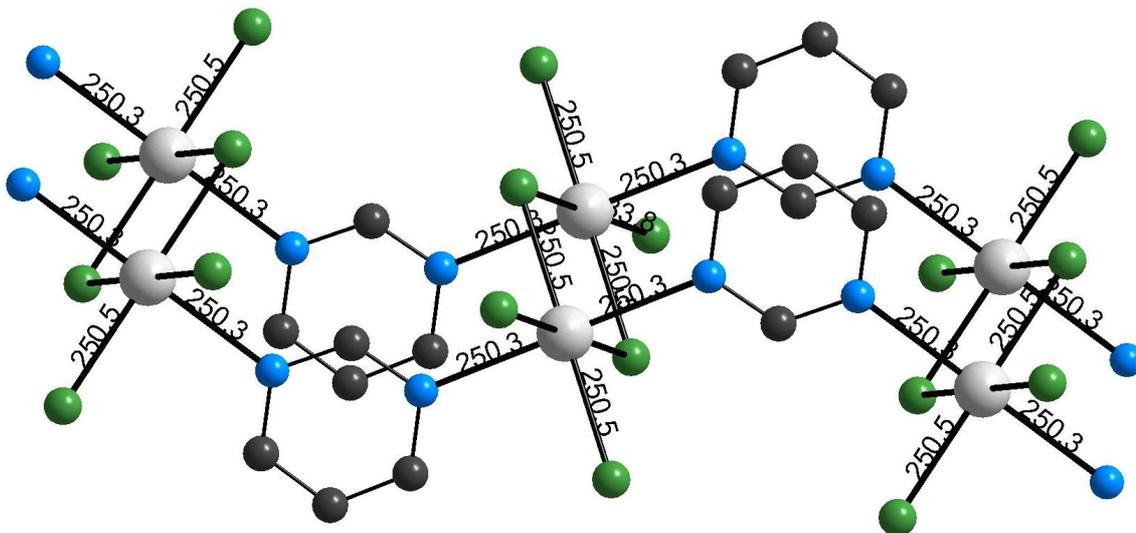


Abbildung 50: Darstellung eines koordinationspolymeren Strukturausschnittes von $\text{Hg}(\text{Pyrimidin})\text{Cl}_2$

Die Quecksilber-Stickstoff-Abstände betragen 250,5(14) pm. Innerhalb der Oktaeder finden sich zwei unterschiedliche Quecksilber-Chlor-Abstände – zwei kurze Abstände mit 250,3(5) pm und zwei lange mit 284,1(5) pm. Die Winkel im Oktaeder liegen alle bei nahezu 90° . Die kürzesten Quecksilber-Quecksilber-Abstände von Schicht zu Schicht liegen bei über 700 pm.

2.4.4 Kristallstruktur von $\text{Hg}(\text{Pyrimidin})\text{Br}_2$

$\text{Hg}(\text{Pyrimidin})\text{Br}_2$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/m$ mit den Gitterkonstanten $a = 394,10(6)$ pm, $b = 1347,8(3)$ pm, $c = 746,6(1)$ pm, $\beta = 94,32(2)^\circ$ und $Z = 2$. Einzelheiten zur Strukturbestimmung sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel finden sich in Tabelle 9 und Tabelle 10. Abbildung 51 zeigt eine perspektivische Darstellung der Elementarzelle. Lageparameter und anisotrope Temperaturfaktoren finden sich im Anhang.

Die Struktur von $\text{Hg}(\text{Pyrimidin})\text{Br}_2$ ist gekennzeichnet durch kantenverknüpfte, über Bromid verbrückte HgBr_4N_2 – Oktaeder in Richtung $[100]$. Jedes Quecksilberatom koordiniert an zwei Pyrimidin-Moleküle, die die Oktaederstränge untereinander verknüpfen, so dass sich eine gewellte Schichtstruktur ergibt. Abbildung 52 zeigt einen Ausschnitt aus der Struktur.

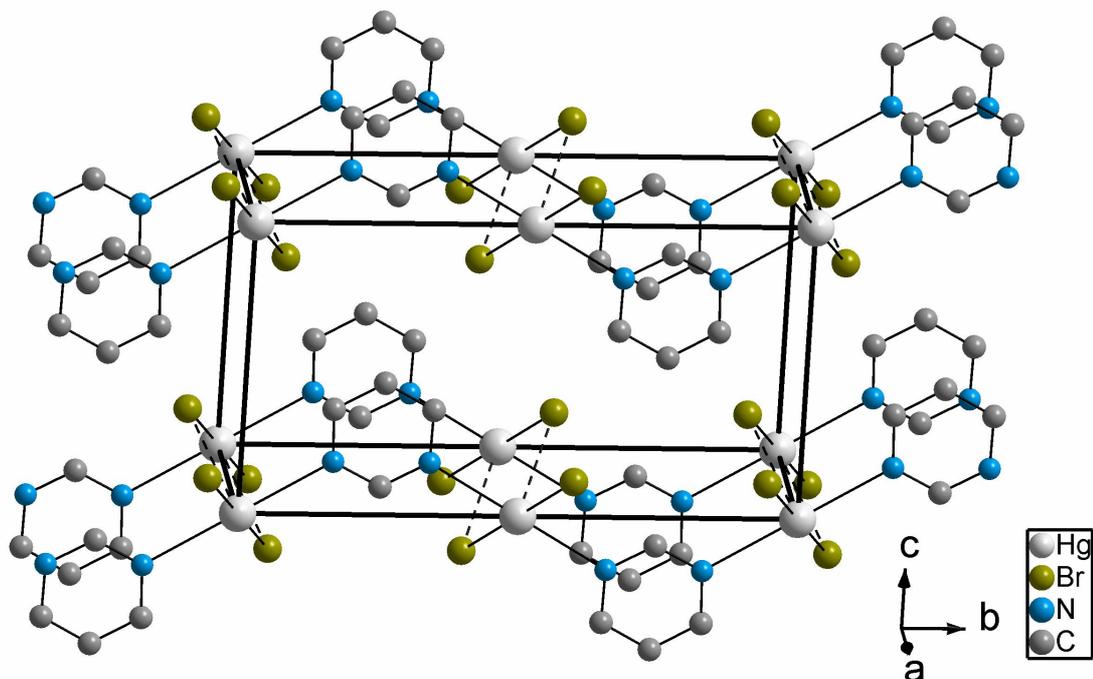


Abbildung 51: Perspektivische Darstellung der Elementarzelle von $\text{Hg}(\text{Pyrimidin})\text{Br}_2$

Die Quecksilber-Stickstoff-Abstände betragen $257,0(8)$ pm. Innerhalb der Oktaeder finden sich zwei unterschiedliche Quecksilber-Brom-Abstände – zwei kurze Abstände mit $258,09(9)$ pm und zwei lange mit $302,7(1)$ pm. Das Verhältnis der kurzen Quecksilber-Brom-Abstände zu den langen Kontakten wird bei dem Bromid im Vergleich zu dem Chlorid zugunsten einer deutlicheren Ausprägung der linearen Br-Hg-Br-Koordination entschieden. Die Winkel im Oktaeder liegen alle bei nahezu 90° . Die kürzesten Quecksilber-Quecksilber-Abstände von Schicht zu Schicht liegen bei über 700 pm.

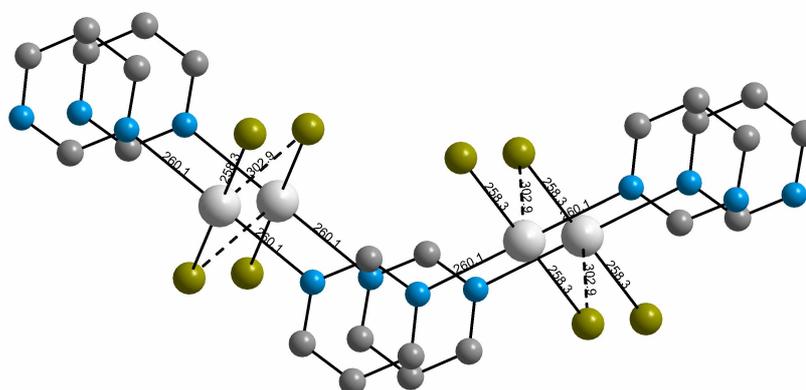


Abbildung 52: Darstellung eines Strukturausschnittes von $\text{Hg}(\text{Pyrimidin})\text{Br}_2$

2.4.5 Kristallstruktur von Hg(Pyrazin)Cl₂

Hg(Pyrazin)Cl₂ (Pyrazin = 1,4-Diazin = 1,4-N₂C₄H₄) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe C2/c mit den Gitterkonstanten $a = 1189,70(17)$ pm, $b = 778,3(3)$ pm, $c = 384,0(7)$ pm, $\beta = 90,99(6)^\circ$. Einzelheiten zur Strukturbestimmung sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel finden sich in Tabelle 9 und Tabelle 10. Abbildung 53 zeigt eine perspektivische Darstellung der Elementarzelle.

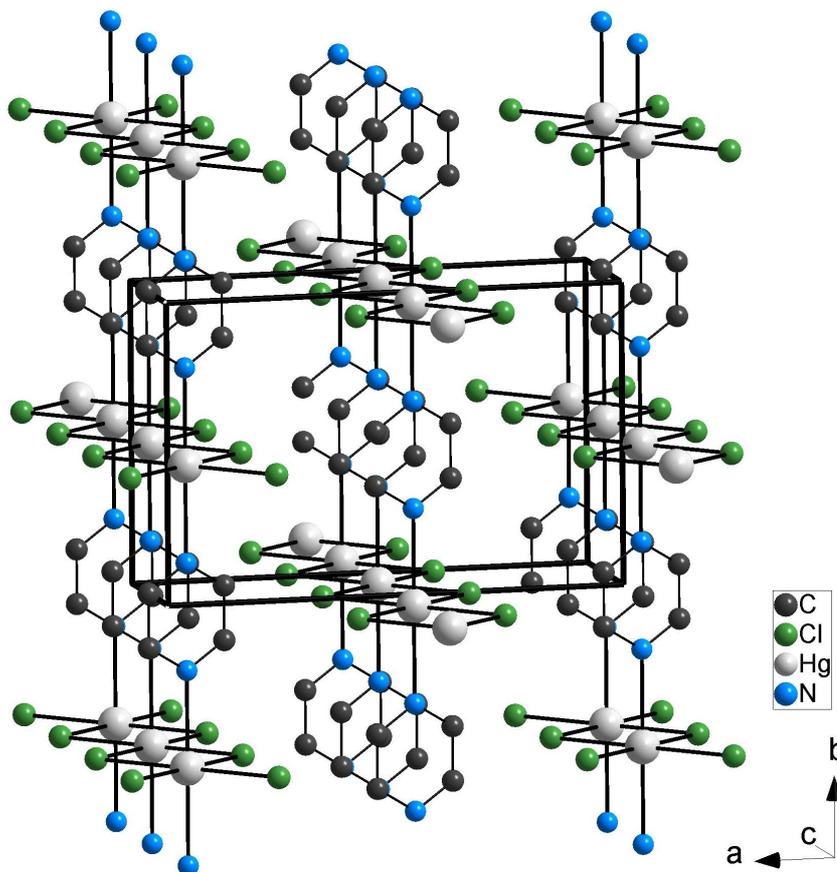


Abbildung 53: Perspektivische Darstellung der Elementarzelle von Hg(Pyrazin)Cl₂ in Richtung [001]

Die Struktur von Hg(Pyrazin)Cl₂ besteht aus kantenverknüpften, über Chlorid verbrückten HgCl₄N₂ – Oktaedern in Richtung [001]. Jedes Quecksilberatom koordiniert an zwei Pyrazin-Moleküle, die die Oktaederstränge untereinander verknüpfen, so dass sich eine Schichtstruktur ergibt. Abbildung 54 zeigt einen Ausschnitt aus der Struktur. Die Quecksilber-Stickstoff-Abstände betragen 250,3(3) pm. Innerhalb der Oktaeder finden sich zwei unterschiedliche Quecksilber-Chlor-Abstände – zwei kurze Abstände mit 250,3(3) pm und zwei lange mit 284,1(4) pm. Die Winkel im

Oktaeder liegen alle bei nahezu 90° . Die Schichten in $\text{Hg}(\text{Pyrazin})\text{Cl}_2$ sind um $b/2$ gegeneinander versetzt.

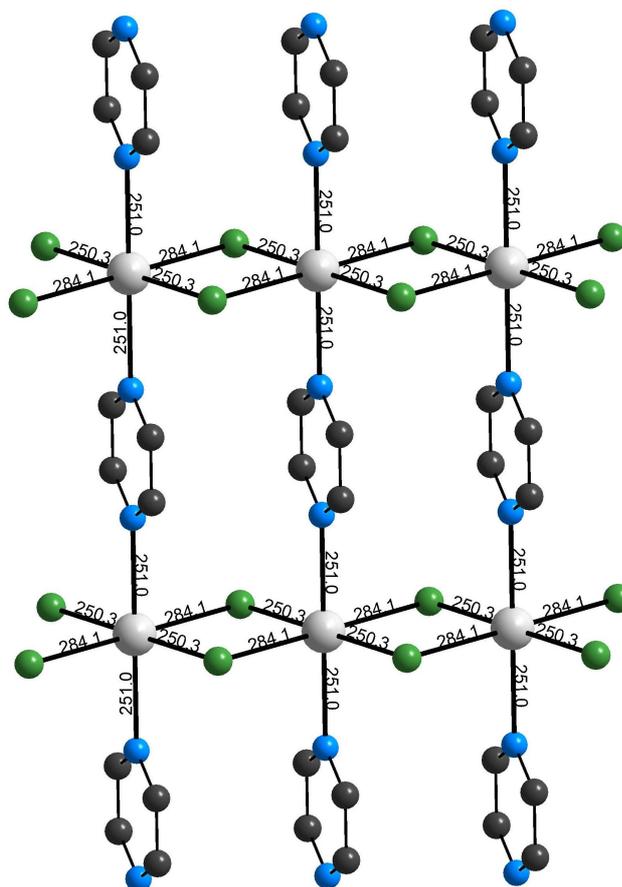


Abbildung 54: Darstellung eines Ausschnitts der koordinationspolymeren Schichtverknüpfung in $\text{Hg}(\text{Pyrazin})\text{Cl}_2$, parallel (100)

2.4.6 Kristallstruktur von $\text{Hg}(\text{Pyrazin})_2\text{Br}_2$

$\text{Hg}(\text{Pyrazin})_2\text{Br}_2$ (Pyrazin = 1,4-Diazin = $1,4\text{-N}_2\text{C}_4\text{H}_4$) kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $Pnma$ mit den Gitterkonstanten $a = 1156,03(10)$ pm, $b = 830,73(19)$ pm, $c = 1299,06(16)$ pm. Einzelheiten zur Strukturbestimmung sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel finden sich in Tabelle 9 und Tabelle 10. Abbildung 55 zeigt eine perspektivische Darstellung der Elementarzelle.

Die Struktur von $\text{Hg}(\text{Pyrazin})_2\text{Br}_2$ besteht aus HgBr_2 – Einheiten, die in Richtung $[010]$ über Pyrazin-Moleküle zu Strängen verknüpft werden. Diese Stränge werden über zick-zack-förmig angeordnete Pyrazin-Moleküle mit jeweils einem weiteren Strang verknüpft. Abbildung 56 zeigt einen Ausschnitt aus diesen Doppelsträngen. Die

Quecksilber-Stickstoff-Abstände sind innerhalb der Stränge mit 284,7(5) pm relativ groß; zu den strangverbrückenden Pyrazin-Molekülen betragen sie 272,2(5) pm.

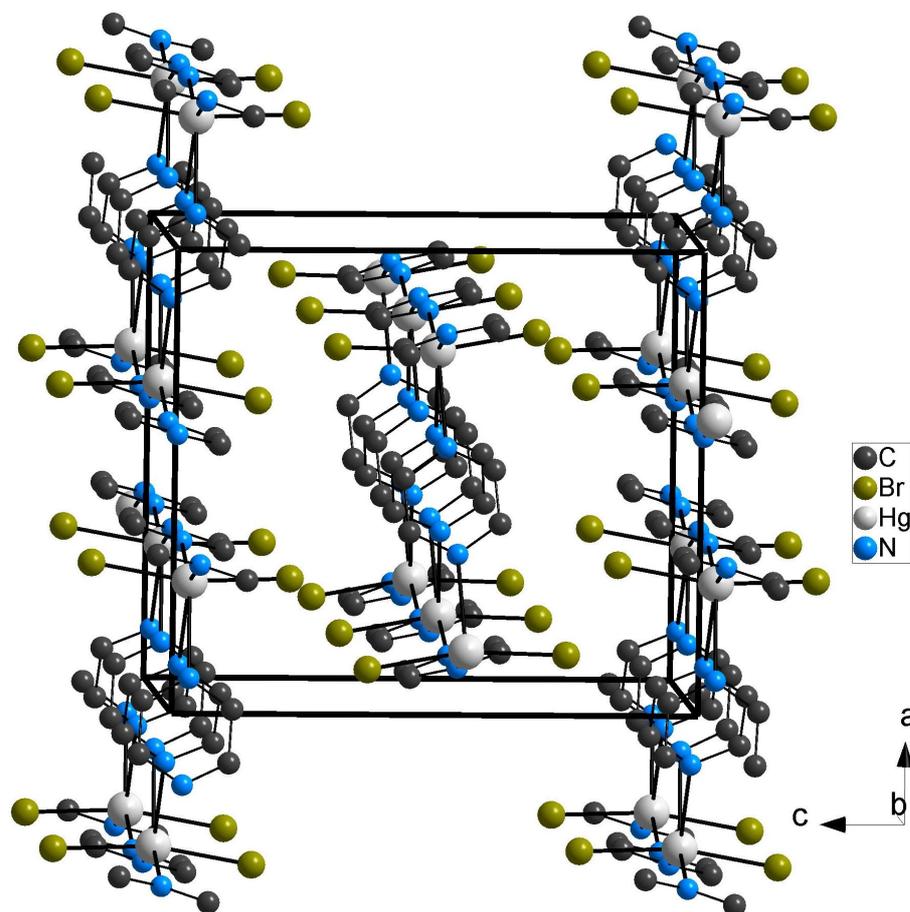


Abbildung 55: Perspektivische Darstellung der Elementarzelle von $\text{Hg}(\text{Pyrazin})_2\text{Br}_2$ in Richtung [010]

Die HgBr_2 -Einheiten schliessen in Richtung der Aussenkanten der Doppelstränge einen Winkel von $167,76(4)^\circ$ ein. Die Quecksilber-Brom-Abstände betragen 246,95(11) pm und 247,29(10) pm, und sind damit etwas länger als im Quecksilber(II)-bromid mit 244,5 pm. Die Quecksilber-Quecksilber-Abstände sind innerhalb der Doppelstränge mit über 800 pm sehr groß; von Strang zu Strang finden sich Abstände von etwa 620 pm. Diese Verhältnisse spiegeln sich auch in einer mit $2,729 \text{ g/cm}^3$ um etwa $0,5 \text{ g/cm}^3$ geringeren berechneten Dichte als etwa in $\text{Hg}(\text{Pyrazin})\text{Cl}_2$ wider.

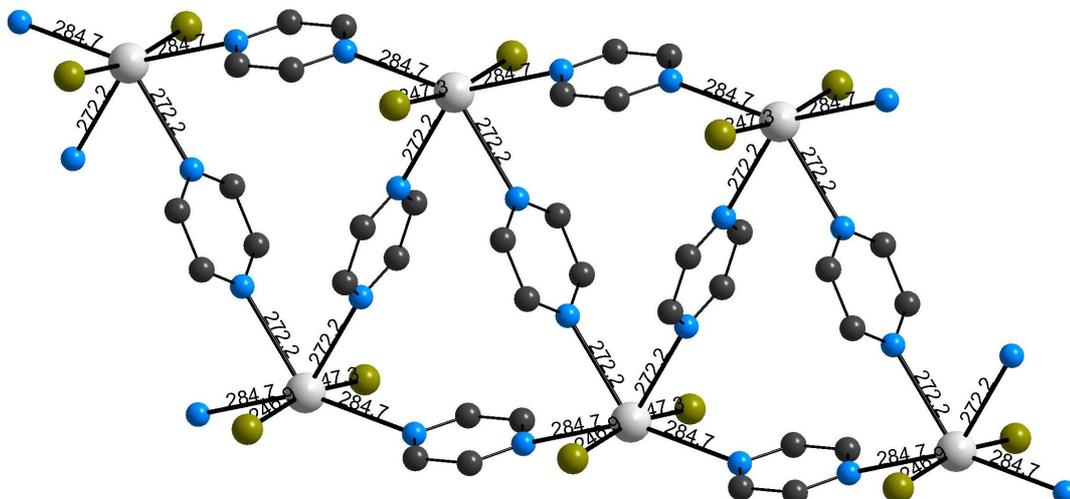


Abbildung 56: Darstellung eines Strukturausschnittes von $\text{Hg}(\text{Pyrazin})_2\text{Br}_2$ in Richtung [001]

2.5 Diskussion der koordinationspolymeren Addukte von Diazinen an Quecksilber(II)-halogenide

Pyridazin besitzt unter den Diazinen die höchste Basizität ($\text{pK}_a = 2,3$; Pyrimidin 1,3; Pyrazin 0,4), ist aber wie alle Diazine deutlich schwächer basisch als Pyridin ($\text{pK}_a = 5,2$). Auch sein Dipolmoment ($\mu = 3,95$ D) ist höher als das von Pyrimidin ($\mu = 2,10$ D), Pyrazin besitzt kein Dipolmoment. Die N-N-Bindung im Pyridazin besitzt Einfachbindungs-Charakter, dieser zeigt sich auch in der Koordinationsverbindung mit HgCl_2 und HgBr_2 mit einer Bindungslänge von 133(1) pm bzw. 135(2) pm.

Die koordinationspolymeren Addukte an Halogenide mit den Liganden Pyridazin, Pyrimidin und Pyrazin weisen bis auf $\text{Hg}(\text{Pyrazin})_2\text{Br}_2$ oktaedrische bzw. verzerrt oktaedrische Umgebungen für Quecksilber auf. $\text{Hg}(\text{Pyrazin})_2\text{Br}_2$ könnte noch mit einer extrem verzerrten Oktaederumgebung eingeordnet werden. Abbildung 57 zeigt eine Übersicht über die vorgefundenen Oktaederverknüpfungen bei Quecksilber(II)-chloriden. Die Diazine koordinieren jeweils über beide Stickstoffatome und sind Teil der beschriebenen oktaedrischen Koordination des Quecksilbers.

In der Verbindung $\text{Hg}(\text{Pyridazin})\text{Cl}_2$ finden sich gestauchte Oktaeder, die jedoch weiter nicht verzerrt sind. Bezüglich der Quecksilber-Stickstoff-Abstände findet sich ein längerer Abstand als in der oktaedrischen Koordination des Quecksilbers in HgPy_2Cl_2 , nämlich von 241,1(5) pm gegenüber 228,3(6) pm. Für die Quecksilber-Chlor-Abstände ist umgekehrt eine Abnahme zu verzeichnen – diese betragen in $\text{Hg}(\text{Pyridazin})\text{Cl}_2$ 268,2(2) pm gegenüber 277,7(2) pm in HgPy_2Cl_2 . Die Zunahme der Bindungslänge Hg-

N in $\text{Hg}(\text{Pyridazin})\text{Cl}_2$ gegenüber einer mittleren linearen und kovalenten Koordination mit etwa 205 pm beträgt etwa 35 pm. Eine ähnliche Betrachtung bezüglich der Chlorid-Liganden ergibt mit mittlerer Hg-Cl-Bindungslänge von etwa 230 pm eine Zunahme der Bindungslänge um etwa 38 pm. Während somit die oktaedrische Koordination von Quecksilber in HgPy_2Cl_2 noch als eine „2+4“-Koordination bezeichnet werden kann, d.h. mit einer deutlichen, linearen N-Hg-N-Achse mit noch hohem kovalenten Bindungsanteil und vier Chlorid-Ionen, die aus „elektrostatischen“ Gründen die Oktaederumgebung ergänzen, muss im Fall von $\text{Hg}(\text{Pyridazin})\text{Cl}_2$ von einer „echten“ oktaedrischen Koordination des Quecksilbers gesprochen werden. Die Übergänge zwischen diesen Koordinationen scheinen fließend und vor allem von der Basizität des Stickstoff-Liganden geprägt zu sein. Diese ist wie oben erwähnt für Pyridin als Elektronendonator deutlich höher als für Pyridazin. Inwiefern hier auch sterische Ursachen, d.h. die durch den Pyridazin-Liganden vorgegebene Geometrie der Zick-Zack-Anordnung verknüpfter Oktaeder, eine Rolle spielen, ist schwer zu beurteilen. Abbildung 57 zeigt eine Übersicht der vorgefundenen Oktaederverknüpfungen.

Doch auch der Halogenid-Ligand beeinflusst das Koordinationsverhalten am Quecksilber. So geht beim Übergang von $\text{Hg}(\text{Pyridazin})\text{Cl}_2$ zu $\text{Hg}(\text{Pyridazin})\text{Br}_2$ die beschriebene oktaedrische Koordination wieder zugunsten einer verzerrt oktaedrischen „2+4“- oder besser noch „2+2+2“-Koordination verloren. Hier zeigt sich wie von HgPy_2Cl_2 zu HgPy_2Br_2 oder von $\text{Hg}_3\text{Py}_2\text{Cl}_6$ zu $\text{Hg}_3\text{Py}_2\text{Br}_6$ eine Tendenz zur Depolymerisation zugunsten der Ausbildung von HgBr_2 -Einheiten. Diese Tendenz ist im Sinne des HSAB-Konzeptes verständlich, da Bromid besser polarisierbar und damit weicher ist und somit der kovalente Anteil einer Quecksilber-Brom-Bindung in Konkurrenz zur Quecksilber-Stickstoff-Bindung zunimmt.

Diese Tendenz setzt sich auch für die schwächer basischen Liganden Pyrimidin und Pyrazin fort, wobei hier jedoch bereits bei $\text{Hg}(\text{Pyrimidin})\text{Cl}_2$ die Ausbildung von „2+4“-Koordinationen zu beobachten ist. Mit dem schwächer basischen Pyrimidin ist auch zugleich eine Zunahme des Quecksilber-Stickstoff-Abstandes auf 250(1) pm zu verzeichnen. Eine weitere Zunahme der Bindungslänge Hg-N ist dann noch bei der entsprechenden Pyrazin-Verbindung mit $d(\text{Hg-N}) = 251(1)$ pm zu finden. Bei der Verbindung $\text{Hg}(\text{Pyrazin})_2\text{Br}_2$ ist dann offenbar die Basizität des Pyrazins gerade so gering, dass sich nunmehr nur noch praktisch isolierte HgBr_2 -Einheiten bilden, die dann über sehr lange Quecksilber-Stickstoff-Kontakte bei 272,2(5) pm und 284,7(5) pm zu den oben beschriebenen Doppelsträngen verknüpft werden. Dass auch bei diesen

grossen Quecksilber-Stickstoff-Abständen durchaus noch Wechselwirkungen vorhanden sind, wird am Bindungswinkel Br1-Hg1-Br2 deutlich, der bei $167,76(4)^\circ$ liegt.

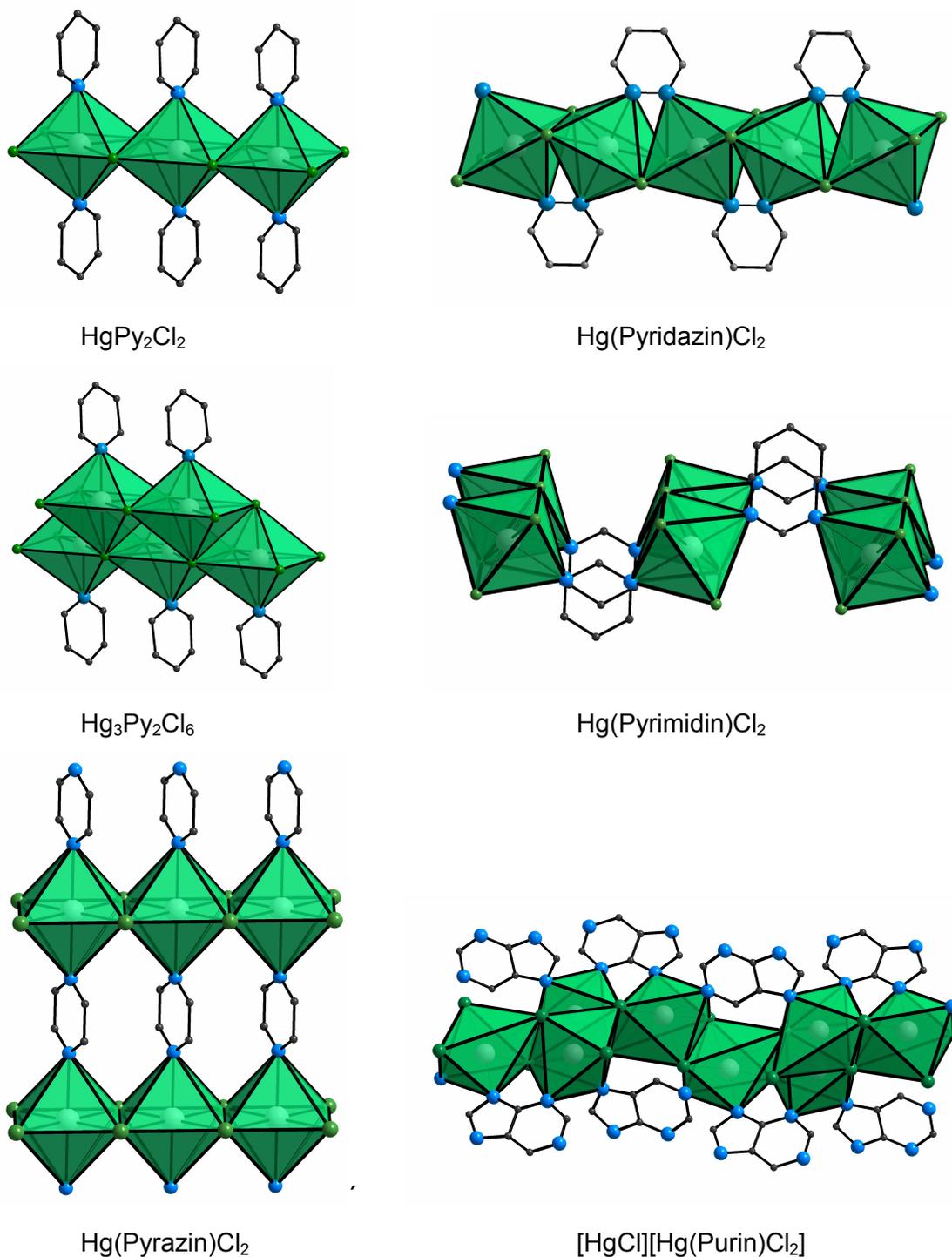


Abbildung 57: Übersicht über die vorgefundenen Oktaederverknüpfungen bei Addukten an Quecksilber(II)chlorid

Tabelle 9: Kristalldaten und Details zur Strukturbestimmung für Hg(Pyridazin)₂Br₂, Hg(Pyrimidin)₂Br₂, Hg(Pyrazin)₂Cl₂ und Hg(Pyrazin)₂Br₂

| | Hg(Pyridazin) ₂ Br ₂ | Hg(Pyrimidin) ₂ Br ₂ | Hg(Pyrazin) ₂ Cl ₂ | Hg(Pyrazin) ₂ Br ₂ |
|--|--|--|--|---|
| Gitterkonstanten / pm | a = 745,8(2), b = 716,67(6), c = 1313,6(4) | a = 381,84(19), b = 131,63(2), c = 707,65(19), β = 92,49(2)° 355,49(5) · 10 ⁶ | a = 381,84(19), b = 131,63(2), c = 707,65(19), β = 92,49(2)° 355,49(5) · 10 ⁶ | a = 1189,76(17), b = 778,3(3), c = 384,0(7), β = 90,99(6)° 355,6(7) · 10 ⁶ |
| Zellvolumen/pm ³ | 702,1(3) · 10 ⁶ | 2 | 2 | 2 |
| Zahl der Formeleinheiten | 4 | 2 | 2 | 2 |
| Kristallsystem | orthorhombisch | monoklin | monoklin | monoklin |
| Raumgruppe | C2/m | P2 ₁ /m | P2 ₁ /m | C2/m |
| Messgerät | | | Stoe IPDS | |
| Verwendete Strahlung | | | MoKα, λ = 7,073 nm | |
| Monochromator | | | Graphit | |
| Messmethode | | | 2θ-Schritte, 100 Bilder | |
| Scan-Modus | | | 3,8° < 2θ < 53,95° | 3,8° < 2θ < 53,97° |
| Messbereich/grad | 3,8° < 2θ < 53,95° | 3,8° < 2θ < 53,95° | 3,8° < 2θ < 53,95° | 3,8° < 2θ < 53,97° |
| Intensitäten I _{hkl} | ±9, ±9 < ±8, ±16 | ±4, ±15, ±8 | ±4, ±17, ±9 | ±14, ±9, ±4 |
| Bestimmte Dichtens | 3,326 g/cm ³ | 3,247 g/cm ³ | 3,665 g/cm ³ | 3,246 g/cm ³ |
| F(000) | 624 | 305 | 376 | 904 |
| Absorptionskoeff. in Absorptionseinheit μ / mm ⁻¹ | 22,59 | 22,30 | 29,48 | 18,72 |
| Zahl der gemessenen Reflexe | 5368 | 8657 | 4185 | 27408 |
| Symmetrieabhängige Reflexe | 448 | 587 | 927 | 1055 |
| R _{int} | 0,0464 | 0,1477 | 0,0770 | 0,0766 |
| Strukturbestimmung und Verfeinerung | 35 | 47 | 47 | 74 |
| Strukturfaktoren | 0,0213 für 296 Fo > 4σ(Fo) | 0,0624 für 418 Fo > 4σ(Fo) | 0,0464 für 765 Fo > 4σ(Fo) | 0,0214 für 790 Fo > 4σ(Fo) |
| Parameter | 0,0476 für alle Daten | 0,0774 für alle Daten | 0,0545 für alle Daten | 0,0402 für alle Daten |
| wR ₂ (alle Daten) | 0,0309 | 0,1568 | 0,1112 | 0,0533 |
| Flack-Parameter | - | - | - | - |
| Goodness of fit | 0,956 | 0,989 | 1,044 | 0,858 |

Tabelle 10: Ausgewählte internukleare Abstände und Bindungswinkel für Hg(Pyridazin) X_2 , Hg(Pyrimidin) X_2 ($X=Cl, Br$), Hg(Pyrazin) Cl_2 und Hg(Pyrazin) $_2Br_2$

| Hg(Pyridazin) Cl_2 | Hg(Pyridazin) Br_2 | Hg(Pyrimidin) Cl_2 | Hg(Pyrimidin) Br_2 | Hg(Pyrazin) Cl_2 | Hg(Pyrazin) $_2Br_2$ |
|--------------------------|-------------------------|---------------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Hg1-N1 241,1(5) | Hg1-N1 253,9(12) | Hg1-C11 250,3(5) | Hg1-N1 257,0(8) | Hg1-C11 250,3(3) | Hg1-Br2 246,95(11) |
| Hg1-C11 268,20(17) | Hg1-Br1 259,70(16) | Hg1-N1 250,5(14) | Hg1-Br1 258,09(9) | Hg1-N1 251,0(7) | Hg1-Br1 247,29(10) |
| N1-C1 130,7(19) | Hg1-Br1 302,75(17) | Hg1-C11 284,1(5) | Hg1-Br1 302,66(10) | Hg1-C11 284,1(4) | Hg1-N1 272,2(5) |
| N1-N1 133,5(10) | N1-C4 133,0(19) | C11-Hg1 284,1(5) | N1-C6 132,4(10) | Hg1-Hg1 384,0(7) | Hg1-N2 284,7(5) |
| C1-C2 140(2) | N1-N1 135(2) | N1-C2 134,3(18) | N1-C7 133,5(11) | N1-C1 132,9(7) | N1-C1 131,8(9) |
| C2-C2 135,3(15) | N1-C1 135(2) | N1-C1 135(2) | C6-N1 132,4(10) | C1-C1 140,4(12) | N2-C3 134,0(8) |
| | C3-C4 133(2) | C1-C3 136(2) | C7-C8 137,6(12) | | C1-C2 139,4(10) |
| | C4-C3 133(2) | | | | C2-C1 139,4(10) |
| | | | | | C3-C3 138,0(14) |
| | | | | | C4-C4 138,1(14) |
| N1-Hg1-N1 180,00(11) | N1-Hg1-N1 180,000(1) | C11-Hg1-C11 180,000(2) | N1-Hg1-N1 180,0(3) | C11-Hg1-C11 180,00(6) | Br2-Hg1-Br1 167,76(4) |
| N1-Hg1-C11 89,44(10) | N1-Hg1-Br1 88,6(3) | C11-Hg1-N1 89,6(4) | Br1-Hg1-Br1 180,0 | C11-Hg1-N1 90,0 | Br2-Hg1-N1 96,34(14) |
| C11-Hg1-C11 180,0 | N1-Hg1-Br1 91,4(3) | N1-Hg1-N1 180,000(5) | Br1-Hg1-Br1 88,94(2) | N1-Hg1-N1 180,0 | Br1-Hg1-N1 93,82(14) |
| N1-Hg1-C11 89,44(10) | Br1-Hg1-Br1 180,0 | C11-Hg1-C11 89,02(14) | N1-Hg1-Br1 89,45(19) | C11-Hg1-C11 88,34(12) | N1-Hg1-N1 67,7(2) |
| C11-Hg1-C11 82,81(8) | N1-Hg1-Br1 87,7(2) | N1-Hg1-C11 87,2(4) | Hg1-Br1-Hg1 88,94(2) | C11-Hg1-C11 88,34(12) | Br2-Hg1-N2 87,83(12) |
| N1-Hg1-C11 90,56(10) | Br1-Hg1-Br1 84,31(5) | C11-Hg1-C11 180,000(1) | C6-N1-C7 116,9(8) | C11-Hg1-C11 180,00(6) | Br1-Hg1-N2 89,17(12) |
| C11-Hg1-C11 82,81(8) | N1-Hg1-Br1 87,7(2) | Hg1-C11-Hg1 90,98(14) | C6-N1-Hg1 121,5(6) | Hg1-C11-Hg1 91,66(12) | N1-Hg1-N2 138,07(15) |
| C11-Hg1-C11 180,00(7) | C4-N1-N1 117,7(8) | C2-N1-C1 119,4(17) | C7-N1-Hg1 121,5(6) | C1-N1-C1 118,5(8) | N1-Hg1-N2 70,40(16) |
| Hg1-C11-Hg1 83,83(6) | C4-N1-Hg1 124,4(9) | C2-N1-Hg1 119,1(12) | N1-C6-N1 125,9(10) | C1-N1-Hg1 120,7(4) | Br2-Hg1-N2 87,83(12) |
| C1-N1-N1 119,6(6) | N1-N1-Hg1 117,5(3) | C1-N1-Hg1 120,7(12) | N1-C7-C8 121,4(9) | | N2-Hg1-N2 151,53(19) |
| C1-N1-Hg1 122,6(6) | C4-C3-C3 117,3(8) | N1-C2-N1 122(2) | C7-C8-C7 117,5(13) | | C2-N1-Hg1 119,8(5) |
| N1-N1-Hg1 117,80(12) | N1-C4-C3 125,0(13) | C1-C3-C1 121(2) | | | C1-N1-Hg1 123,1(5) |
| | | | | | C3-N2-Hg1 117,4(4) |
| | | | | | C4-N2-Hg1 123,9(4) |
| | | | | | N1-C1-C2 122,1(6) |
| | | | | | N2-C3-C3 121,7(4) |

2.6 Purin als Ligand von Quecksilber(II)-chlorid und -bis-trifluormethylat

2.6.1 Kristallstruktur von $[\text{HgCl}][\text{Hg}(\text{Purin})\text{Cl}_2]$

$[\text{HgCl}][\text{Hg}(\text{Purin})\text{Cl}_2]$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit den Gitterparametern $a = 697,7(1)$ pm, $b = 1396,8(2)$ pm, $c = 1192,2(2)$ pm, $\beta = 117,14(1)^\circ$ und $Z = 4$. Einzelheiten zur Strukturbestimmung sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel finden sich in Tabelle 11 und Tabelle 12. Abbildung 58 zeigt eine perspektivische Darstellung der Elementarzelle. Lageparameter und anisotrope Temperaturfaktoren finden sich im Anhang.

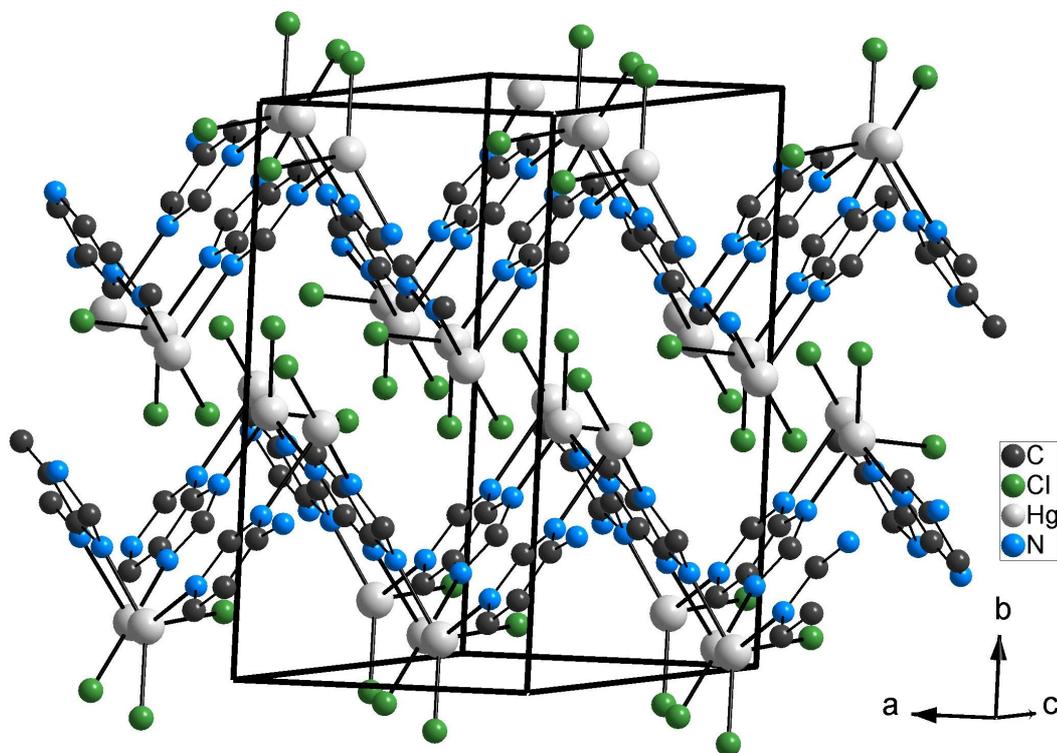


Abbildung 58: Perspektivische Darstellung der Elementarzelle von $[\text{HgCl}][\text{Hg}(\text{Purin})\text{Cl}_2]$ in Richtung $[101]$

Die Struktur von $[\text{HgCl}][\text{Hg}(\text{Purin})\text{Cl}_2]$ besteht aus Purin-Molekülen, die über alle vier Stickstoffatome zum Quecksilber koordinieren. Abbildung 59 zeigt die Umgebung eines Purin-Moleküls. Dabei koordiniert Quecksilber zweimal am Fünfring des Purins mit relativ kurzen Quecksilber-Stickstoff-Abständen an Position 7 mit $211,4(6)$ pm und an Position 9 mit $220,4(6)$ pm, und zweimal in längeren Abständen mit $247,7(6)$ pm an

Position 1 und 266,8(7) pm an Position 3. Für Purine besteht für das Proton im Fünfring eine Tautomerie, d.h. in einer Lösung liegt eine Mischung von Tautomeren in Position 7 und 9 vor. In der vorliegenden Verbindung geschieht eine Deprotonierung in Position 7, so dass das Purin hier am Quecksilber gleichzeitig als Anion auftritt. Positionen 1 und 9 sowie Positionen 3 und 7 des Purins koordinieren an äquivalente Quecksilberpositionen.

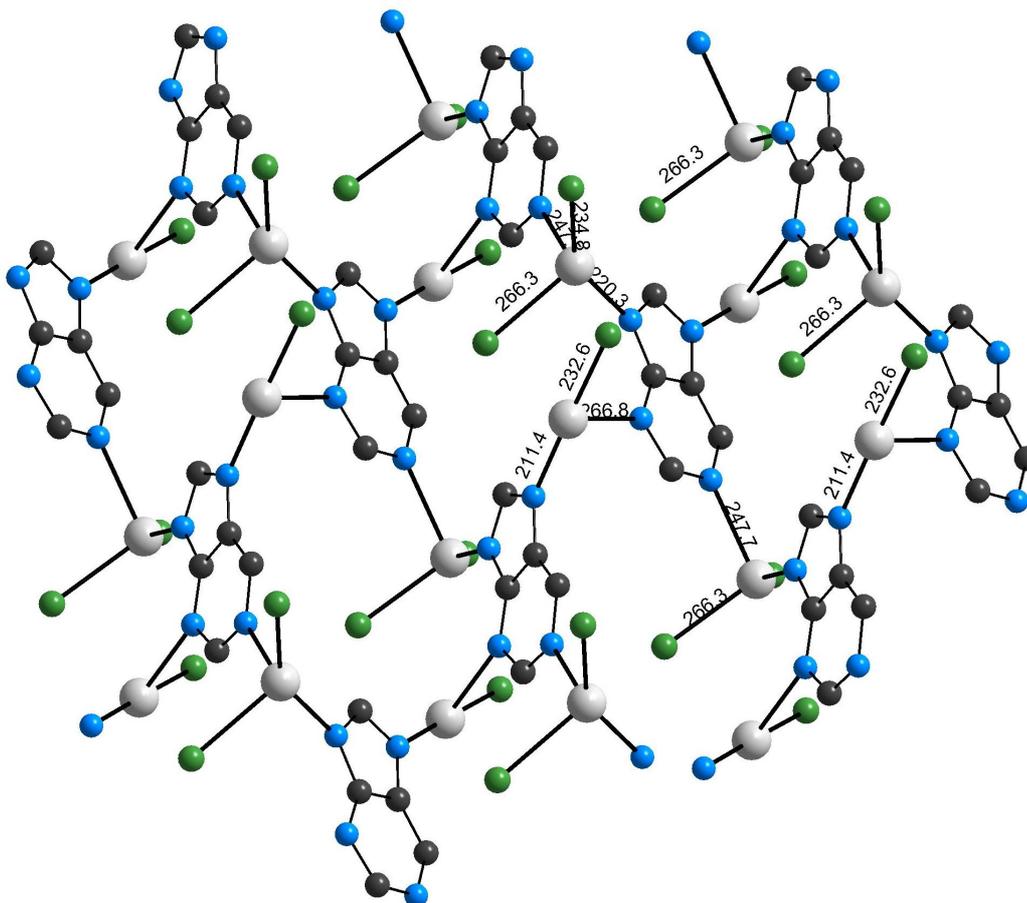


Abbildung 59: Darstellung der koordinationspolymeren Flächenverknüpfung in $[\text{HgCl}][\text{Hg}(\text{Purin})\text{Cl}_2]$

Die Umgebung des Quecksilberatoms an Position 1 und 9 ist verzerrt tetraedrisch. Die Quecksilber-Stickstoff-Abstände zu jeweils zwei Purinmolekülen betragen 247,7(6) pm und 220,4(6) pm mit einem Winkel von 83,9(2)°. Die Quecksilber-Chlor-Abstände liegen bei 234,8(2) pm und 266,3(3) pm; der Winkel Cl2-Hg1-Cl3 beträgt 113,98(8)°. Der Winkel N3-Hg1-Cl2 beträgt 147,0(2)°; Winkel N3-Hg1-Cl3 liegt bei 96,6(2)°. Die Umgebung des Quecksilberatoms an Position 3 und 7 kann als T-förmig beschrieben werden – werden auch „assoziative“ Abstände um 300 pm berücksichtigt, so wird die Umgebung des Quecksilbers zu einem verzerrten Oktaeder ergänzt. Nahezu linear mit einem Winkel von 178,7(2)° stehen sich hier Stickstoff im Abstand von 211,4(6) pm

zum Quecksilber und Chlor im Abstand von 232,6(2) pm gegenüber. Senkrecht zu dieser Achse findet sich eine Stickstoffkoordination zu einem weiteren Purinmolekül im Abstand von 266,8(7) pm. Der Winkel N1-Hg2-N4 beträgt 83,9(2)°.

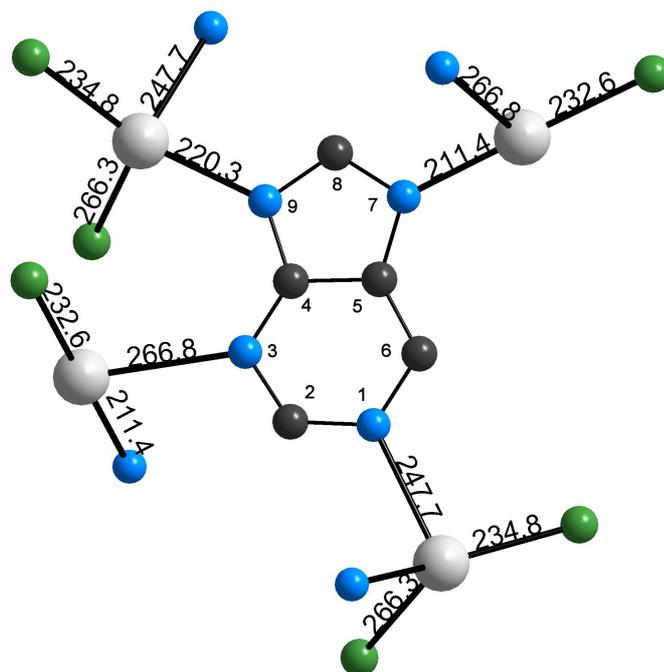


Abbildung 60: Umgebung und Koordination eines Purin-Moleküles in $[\text{HgCl}][\text{Hg}(\text{Purin})\text{Cl}_2]$

Abbildung 59 zeigt einen Ausschnitt, der die Verknüpfung innerhalb der Schichten verdeutlicht. Abbildung 58 mit der perspektivischen Darstellung der Elementarzelle verdeutlicht die Ausbildung zick-zack-förmiger Schichten und einen Schichtverbund über die „assoziativen“ Quecksilber-Chlor-Kontakte um 300 pm. Diese dreidimensionale Verknüpfung spiegelt sich auch in der Spaltbarkeit der gut ausgebildeten Kristalle von isometrischem Habitus wider, für die sich im Gegensatz zu vielen der hier vorgestellten Schicht- oder Kettenstrukturen keine bevorzugte Richtung ausmachen lässt. Abbildung 61 zeigt die Art der Verknüpfung der verzerrten Oktaeder in $[\text{HgCl}][\text{Hg}(\text{Purin})\text{Cl}_2]$.

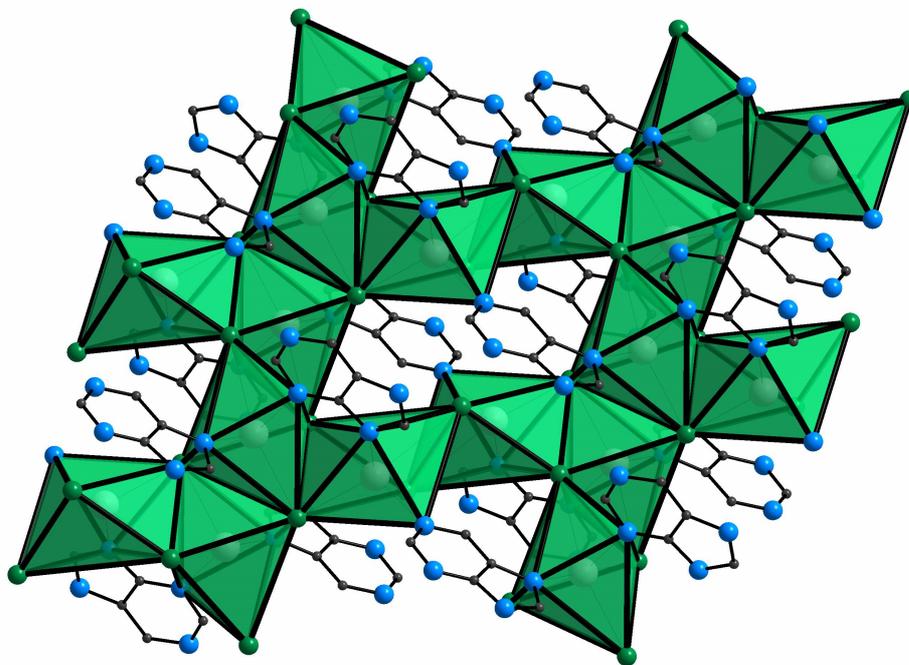


Abbildung 61: Darstellung der Verknüpfung der verzerrten Oktaeder in $[\text{HgCl}][\text{Hg}(\text{Purin})\text{Cl}_2]$

2.6.2 Kristallstruktur von $[\text{Hg}(\text{Purin})(\text{CF}_3)_2]_4$

$[\text{Hg}(\text{Purin})(\text{CF}_3)_2]_4$ kristallisiert tetragonal in der Raumgruppe $P\bar{4}$ mit den Gitterparametern $a = 1486,8(2)$ pm, $c = 1026,2(1)$ pm und $Z = 8$. Einzelheiten zur Strukturbestimmung sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel finden sich in Tabelle 11 und Tabelle 12. Abbildung 62 zeigt eine perspektivische Darstellung der Elementarzelle.

Die Struktur von $[\text{Hg}(\text{Purin})(\text{CF}_3)_2]_4$ besteht aus $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ – Molekülen, die über Purin-Moleküle in stark verzerrter tetraedrischer Geometrie am Quecksilberatom zu tetrameren Einheiten verknüpft werden. Die Abbildung 63 und Abbildung 64 zeigen die Tetramere aus zwei unterschiedlichen Richtungen. Der Abstand von Quecksilber zum Kohlenstoff der CF_3 -Gruppen beträgt $203(2)$ pm und $209(2)$ pm. Die Quecksilber – Stickstoff-Abstände sind mit $265,8(15)$ pm und $279,4(15)$ pm relativ gross. Der Winkel C-Hg-C beträgt $167,1(8)^\circ$. Der Winkel C1-Hg1-N2 liegt bei $95,0(7)^\circ$; C1-Hg1-N1 bei $88,9(6)^\circ$. Der Öffnungswinkel zwischen den beiden Stickstoffatomen beträgt $\text{N1-Hg1-N2} = 75,6(5)^\circ$. Für die Fluor-Atome finden sich auch bei der Messtemperatur von 170 K relativ grosse anisotrope Temperaturfaktoren. Diese sind für CF_3 – Gruppen jedoch aufgrund von dynamischen Fehlernungen üblich.

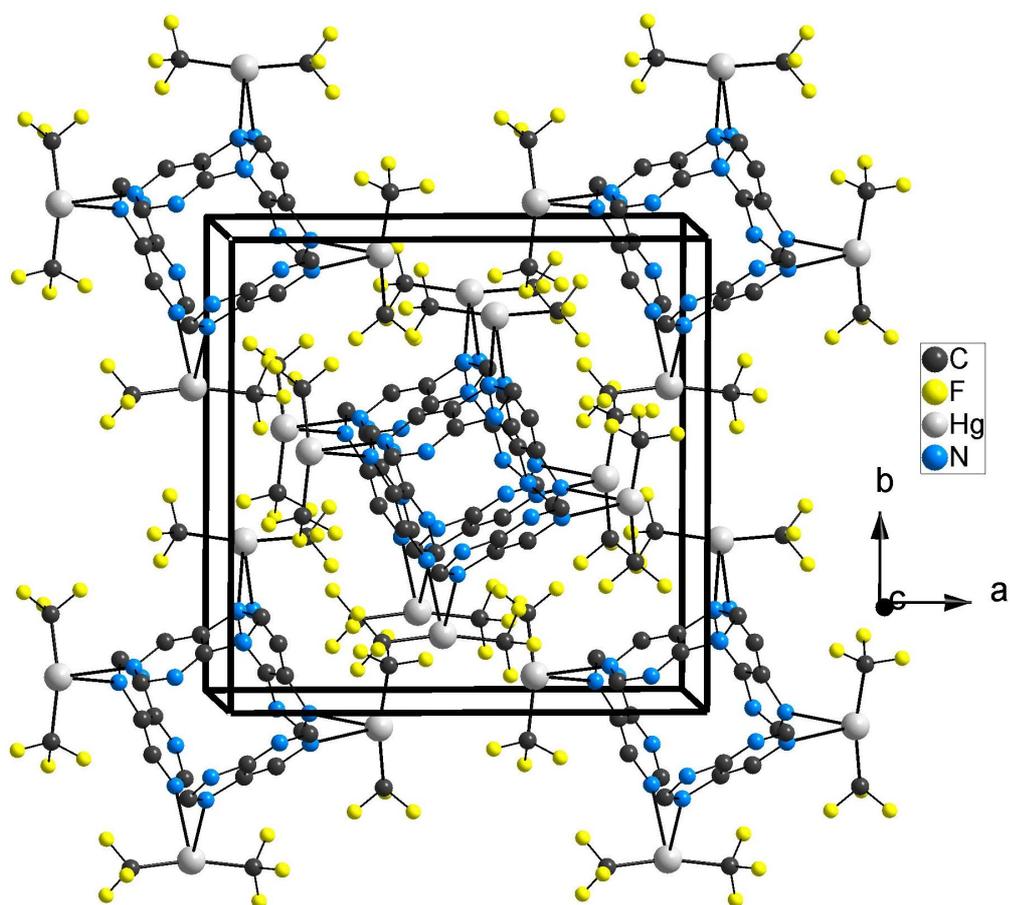


Abbildung 62: Perspektivische Darstellung der Elementarzelle von $[\text{Hg}(\text{Purin})(\text{CF}_3)_2]_4$ in Richtung $[001]$

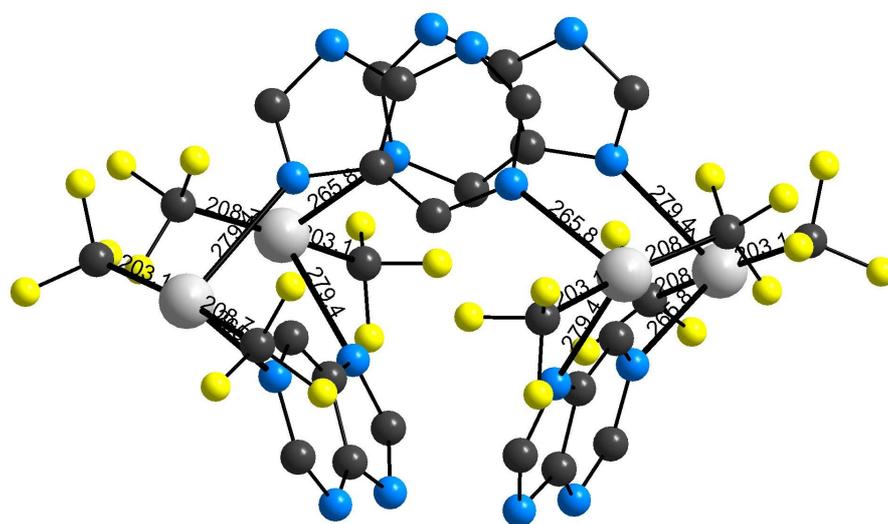


Abbildung 63: Darstellung der Tetramere in $\text{Hg}(\text{Purin})(\text{CF}_3)_2$ in Richtung $[110]$

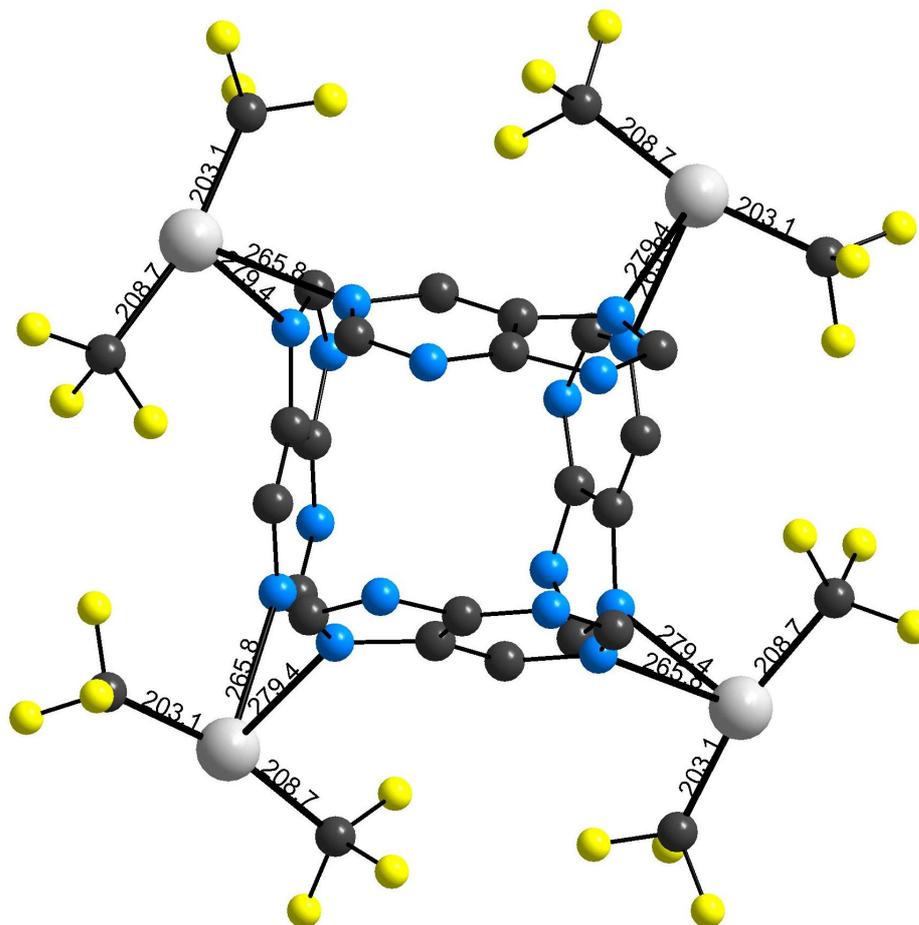


Abbildung 64: Darstellung der Tetramere in $[\text{Hg}(\text{Purin})(\text{CF}_3)_2]_4$ in Richtung [001]

2.6.3 Diskussion der Reaktivität von Purin als Ligand von Quecksilber(II)-Verbindungen

Purin, Imidazo[4,5-d]pyrimidin, ist ein aromatisches 10π -Elektronen-System und kann Reaktionen sowohl mit Elektrophilen als auch mit Nucleophilen eingehen. Purin ist wasserlöslich und kann als schwache Base ($\text{pK}_a = 2,4$) und als schwache Säure ($\text{pK}_a = 8,9$) fungieren. Purin ist der Grundbaustein einer Gruppe wichtiger, in der Natur weit verbreiteter und an menschlichen, pflanzlichen und mikrobiellen Stoffwechselfvorgängen beteiligter Verbindungen. Zudem ist Purin der Grundbaustein der Nucleinbasen Adenin und Guanin. Neben der auf der blockierenden Wirkung des Quecksilbers an SH-Funktionen von Enzymen beruhenden Giftigkeit wird auch eine mutagene Wirkung durch praktisch irreversible Koordination an die Stickstoff-Atome der Nucleinbasen z.B. bei CARRABINE und SUNDARALINGAM [67] diskutiert.

In der Additionsverbindung an Quecksilber(II)-chlorid tritt Purin, für das das oben erwähnte Tautomerie-Gleichgewicht gilt, in deprotonierter Form als Anion auf. Da die Umsetzung mit Purin in neutraler Lösung erfolgte, ist auch von der Bildung einer Verbindung mit protoniertem Purin als Kation und Quecksilber(II)-chlorid-Anionen auszugehen. Diese konnten bislang für das Chlorid noch nicht in Form von Einkristallen zur Strukturbestimmung nachgewiesen werden. Das Infrarotspektrum zeigt im von reinem Purin freien Produkt immer noch N-H-Schwingungen, die sich nur auf eine derartige Verbindung zurückführen lassen. In Abbildung 65 findet sich der daraus folgende Reaktionsmechanismus. Bei der Reaktion von Quecksilber(II)-bromid mit Purin konnte das Homologe zur postulierten Verbindung strukturell charakterisiert werden [25]. Die Protonierung des Purins erfolgt an Position 1.

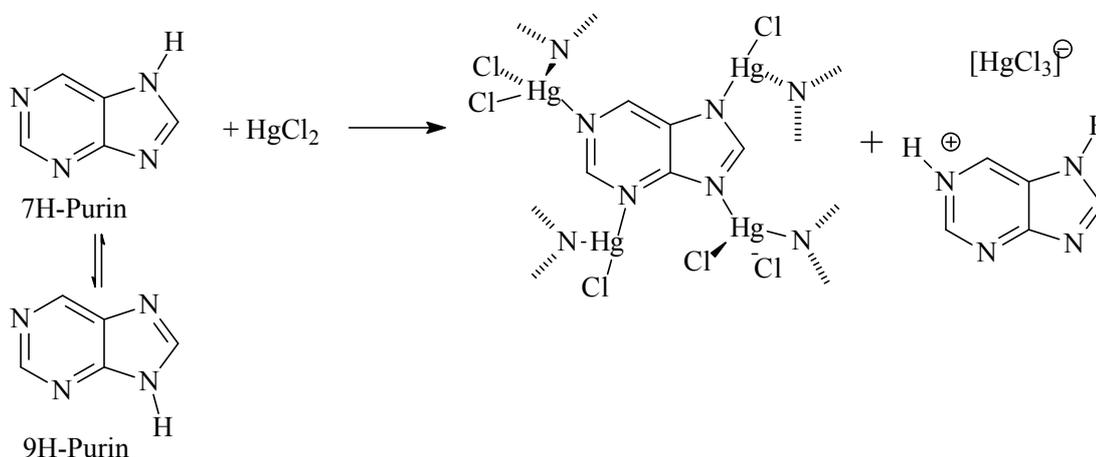


Abbildung 65: Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus für die Bildung von $[\text{HgCl}][\text{Hg}(\text{Purin})\text{Cl}_2]$

In $[\text{HgCl}][\text{Hg}(\text{Purin})\text{Cl}_2]$ koordiniert Quecksilber an vier Stickstoffatome unterschiedlicher Basizität. Der kürzeste Quecksilber-Stickstoff-Abstand findet sich dabei an der deprotonierten Position 7. Eine derartige Vernetzung zu einer Schichtstruktur ist für die Trifluormethyl-Gruppen anscheinend nicht möglich. Die Trifluormethylgruppen sind bezüglich ihrer Härte und Elektronegativität etwa mit dem Chlorid vergleichbar. Die Grösse entspricht jedoch eher der eines Iodides. Damit ist vermutlich eine analoge Koordination wie im Chlorid allein aus sterischen Gründen nicht möglich, so dass tetramere Einheiten über relativ lange Quecksilber-Stickstoff-Kontakte ausgebildet werden. Hier findet eine Koordination nur über die Stickstoffatome 1 und 7 statt, so dass bezüglich der Tautomerie von Wasserstoffatomen auf Position 7 und 9 im Gegensatz zum Chlorid, bei dem an Position 9 deprotoniert wurde, hier die Position 7

protoniert ist. Beim Chlorid spielt sicherlich auch die „effektiv“ oktaedrische Koordination eine strukturbestimmende Rolle.

Tabelle 11: Kristalldaten und Details zur Strukturbestimmung für [HgCl][Hg(Purin)Cl₂] und [Hg(Purin)(CF₃)₂]₄

| | [HgCl][Hg(Purin)Cl ₂] | [Hg(Purin)(CF ₃) ₂] ₄ |
|--------------------------------------|--|--|
| Gitterkonstanten / pm | a=697,77(13), b=1396,80(18), | a=1486,77(19), |
| Winkel / grd | c=1192,2(2), β=117,145(13) | b=1026,20(14) |
| Zellvolumen/pm ³ | 1034,0(3) | 2268,4(5) |
| Zahl der Formeleinheiten | 4 | 8 |
| Kristallsystem | monoklin | tetragonal |
| Raumgruppe | P2 ₁ /c | P-4 |
| Messgerät | | Stoe IPDS |
| Verwendete Strahlung | | MoK _α , λ = 71,07 pm |
| Monochromator | | Graphit |
| Messtemperatur | 293 K | 170 K |
| Scan-Modus | | 2°-Schritte, 100 Bilder |
| Messbereich/grd | 3,8° < 2θ < 53,95° | 3,8° < 2θ < 53,95° |
| Indexgrenzen h,k,l | ±8, -16 < k < 17, ±14 | ±16, ±16, ±11 |
| Berechnete Dichten | 4,006 g/cm ³ | 2,663 g/cm ³ |
| F(000) | 1076 | 1631 |
| Absorptionskorrektur | | numerisch, X-SHAPE [50] |
| lin. Absorptionskoeff. | 30,39 | 13,64 |
| μ/mm ⁻¹ | | |
| Zahl der gemessenen Reflexe | 18347 | 23092 |
| Symmetrieunabhängige Reflexe | 2042 | 1780 |
| R _{int} | 0,0789 | 0,3206 |
| Strukturbestimmung und -verfeinerung | Programme SHELXS-97 [51] und SHELX-97 [52] | |
| Streuaktoren | International Tables, Vol. C | |
| Parameter | 128 | 164 |
| R ₁ | 0,0257 für 1532 Fo > 4σ(Fo) 0,0435 für alle Daten | 0,0506 für 1595 Fo > 4σ(Fo) 0,0550 für alle Daten |
| wR ₂ (alle Daten) | 0,0486 | 0,1031 |
| Flack-Parameter | | |
| Goodness of fit | 0,875 | 0,915 |

Tabelle 12: Internukleare Abstände und Bindungswinkel für [HgCl][Hg(Purin)Cl] und [Hg(Purin)(CF₃)₂]₄

| [HgCl][Hg(Purin)Cl ₂] | | [Hg(Purin)(CF ₃) ₂] ₄ | |
|-----------------------------------|------------|--|-----------|
| Hg1-N3 | 220,4(6) | Hg1-C1 | 203,2(17) |
| Hg1-Cl2 | 234,8(2) | Hg1-C2 | 209(2) |
| Hg1-N2 | 247,7(6) | Hg1-N2 | 265,8(15) |
| Hg1-Cl3 | 266,3(3) | Hg1-N1 | 279,4(15) |
| Hg1-Hg2 | 385,18(9) | F2-C2 | 129(3) |
| Hg2-N4 | 211,4(6) | F3-C2 | 133(3) |
| Hg2-Cl1 | 232,6(2) | F4-C2 | 128(3) |
| Hg2-N1 | 266,8(7) | N1-C4 | 130(2) |
| Hg2-Cl3 | 293,9(3) | N1-C3 | 141(2) |
| Hg2-Cl1 | 306,3(2) | N2-C6 | 136(3) |
| Hg2-Cl3 | 313,5(2) | N2-C5 | 138(2) |
| Hg2-Hg2 | 376,55(9) | N3-C4 | 136(3) |
| Cl1-Hg2 | 306,3(2) | N3-C7 | 137(2) |
| Cl3-Hg2 | 313,5(2) | N4-C6 | 132(2) |
| N1-C1 | 133,3(10) | N4-C7 | 133(2) |
| N1-C3 | 135,3(10) | C3-C5 | 131(3) |
| N2-C4 | 134,0(11) | C3-C7 | 141(2) |
| N2-C3 | 134,6(11) | C5-C3 | 131(3) |
| N2-Hg1 | 247,7(6) | C7-N4 | 133(2) |
| N3-Hg1-Cl2 | 147,0(2) | C1-Hg1-C2 | 167,1(8) |
| N3-Hg1-N2 | 89,8(2) | C1-Hg1-N2 | 95,0(7) |
| Cl2-Hg1-N2 | 96,70(16) | C2-Hg1-N2 | 96,0(7) |
| N3-Hg1-Cl3 | 96,57(19) | C1-Hg1-N1 | 88,9(6) |
| Cl2-Hg1-Cl3 | 113,98(8) | C2-Hg1-N1 | 100,3(7) |
| N2-Hg1-Cl3 | 99,69(19) | N2-Hg1-N1 | 75,6(5) |
| N4-Hg2-Cl1 | 178,7(2) | C4-N1-C3 | 103,9(15) |
| N4-Hg2-N1 | 83,9(2) | C4-N1-Hg1 | 127,3(12) |
| Cl1-Hg2-N1 | 95,67(16) | C3-N1-Hg1 | 124,5(11) |
| N4-Hg2-Cl3 | 91,70(19) | C6-N2-C5 | 116,6(14) |
| Cl1-Hg2-Cl3 | 89,49(7) | C6-N2-Hg1 | 122,0(12) |
| N1-Hg2-Cl3 | 89,07(15) | C5-N2-Hg1 | 121,0(12) |
| N4-Hg2-Cl1 | 92,7(2) | C4-N3-C7 | 104,0(13) |
| Cl1-Hg2-Cl1 | 86,01(7) | C6-N4-C7 | 110,2(14) |
| N1-Hg2-Cl1 | 76,46(15) | F1-C1-Hg1 | 121,8(18) |
| Cl3-Hg2-Cl1 | 164,32(7) | F5-C1-Hg1 | 117(2) |
| N4-Hg2-Cl3 | 86,62(18) | F6-C1-Hg1 | 120,2(13) |
| Cl1-Hg2-Cl3 | 93,55(7) | | |
| N1-Hg2-Cl3 | 164,51(14) | | |
| Cl3-Hg2-Cl3 | 103,45(6) | | |
| Cl1-Hg2-Cl3 | 91,82(6) | | |
| C1-N1-Hg2 | 130,8(5) | | |
| C3-N1-Hg2 | 115,9(5) | | |
| C4-N2-Hg1 | 121,2(5) | | |
| C3-N2-Hg1 | 119,5(5) | | |
| C2-N3-Hg1 | 119,8(5) | | |
| C1-N3-Hg1 | 134,3(5) | | |

2.7 3,5-Dimethyl-4'-Amino-1,2,4-triazol als Ligand von Quecksilber(II)halogeniden

2.7.1 Kristallstruktur von $\text{Hg}_2(\text{admtrz})\text{Cl}_4$

$\text{Hg}_2(\text{admtrz})\text{Cl}_4$ (admtrz = 3,5-Dimethyl-4'-Amino-1,2,4-triazol) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit den Gitterparametern $a = 1156,96(18)$ pm, $b = 932,48(10)$ pm, $c = 1474,5(3)$ pm, $\beta = 126,056(10)^\circ$ und $Z = 8$. Einzelheiten zur Strukturbestimmung sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel finden sich in Tabelle 13 und Tabelle 14. Abbildung 66 zeigt eine perspektivische Darstellung der Elementarzelle.

Die Struktur von $\text{Hg}(\text{admtrz})\text{Cl}_2$ besteht aus einer Packung von $\text{Hg}_2(\text{admtrz})\text{Cl}_4$ -Molekülen. Die $\text{Hg}_2(\text{admtrz})\text{Cl}_4$ -Moleküle, dargestellt in Abbildung 67, bestehen aus jeweils zwei HgCl_2 -Einheiten, die an die zwei benachbarten Stickstoffatome der 2,5-Dimethyl-1-Amino-1,3,4-triazol - Moleküle koordiniert sind.

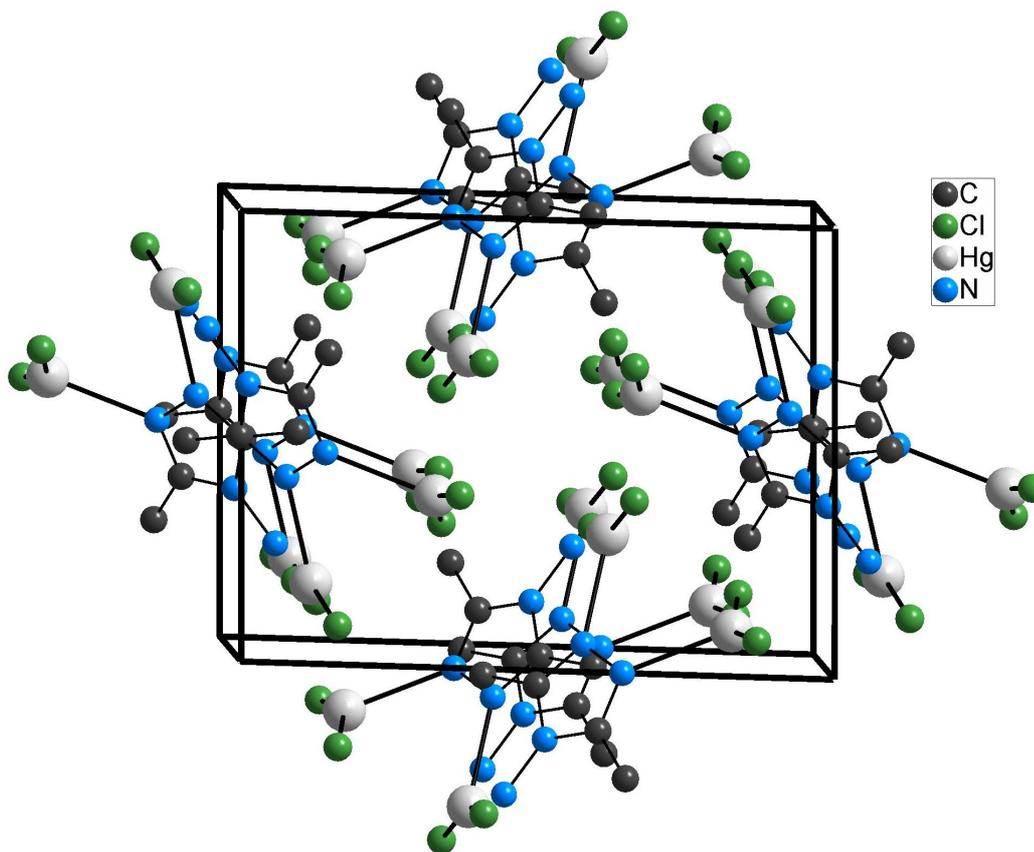


Abbildung 66: Perspektivische Darstellung der Elementarzelle von $\text{Hg}_2(\text{admtrz})\text{Cl}_4$

Der Quecksilber-Stickstoff-Abstand beträgt dabei 244,0(7) pm. Die Quecksilber-Chlor-Abstände liegen zwischen 233,3(2) pm und 235,5(3) pm; der Abstand Hg1-Cl2 beträgt 298,2(2) pm. Die Winkel Cl-Hg-Cl liegen bei 158,21(9)° und 159,1(1)°. Entlang der Hg-Hg-Achse besitzen die HgCl₂-Einheiten einen Torsionswinkel von etwa 20° und sind dabei nahezu parallel im Winkel von ca. 44° zur Ebene des (admtrz) -Moleküls ausgerichtet.

Die Packung der Moleküle erfolgt in Richtung [100] derart, dass die aromatischen Ringe parallel zueinander liegen und entlang eines solchen „Stapels“ die Moleküle alternierend 180° gegeneinander verdreht sind. Die benachbarten Reihen sind dagegen insgesamt um 90° gedreht.

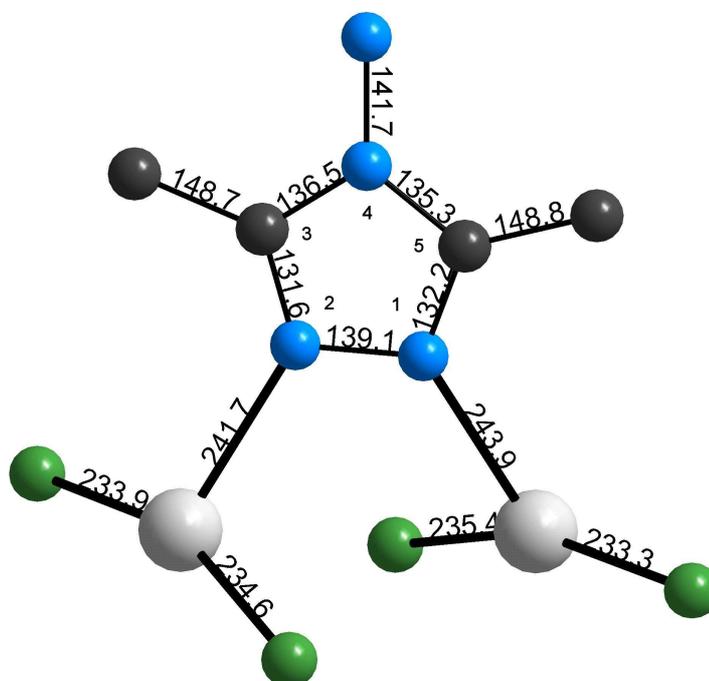


Abbildung 67: Darstellung eines Hg₂(admtrz)Cl₂-Moleküles

Auffallend an der Umgebung der Quecksilber-Atome ist, dass in „assoziativen“ Abständen im Bereich von etwa 280 bis 350 pm die „effektive“ Koordinationssphäre des Quecksilber-Atoms zu einer oktaedrischen Umgebung ergänzt wird. Abbildung 68 zeigt eine Darstellung der Verknüpfung dieser verzerrt oktaedrischen Umgebungen des Quecksilbers.

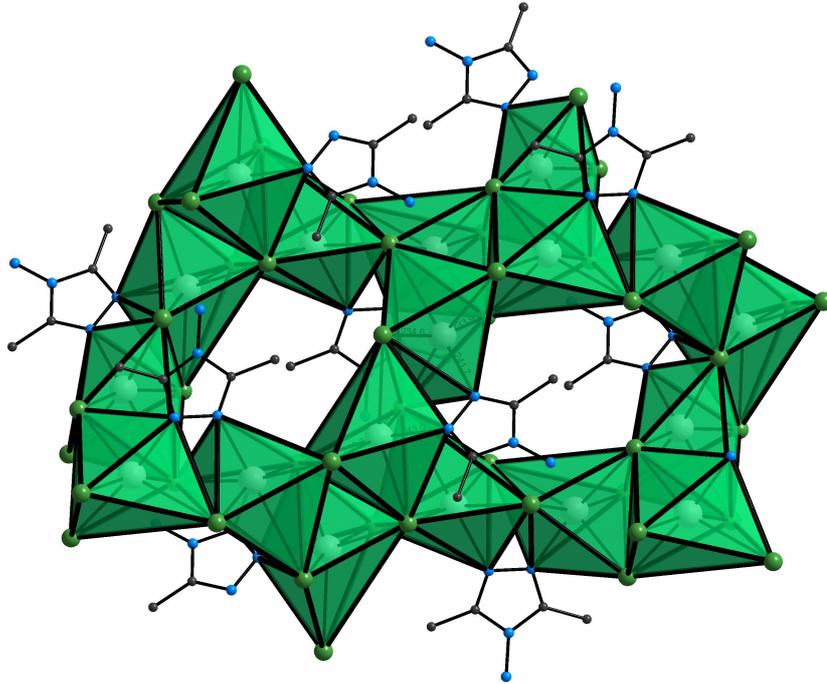


Abbildung 68: Darstellung der verzerrt oktaedrischen Umgebung der Quecksilber-Atome in $\text{Hg}_2(\text{admtrz})\text{Cl}_4$

2.7.2 Kristallstruktur von $\text{Hg}_2(\text{admtrz})\text{Br}_4$

$\text{Hg}_2(\text{admtrz})\text{Br}_4$ (admtrz = 3,5-Dimethyl-4'-Amino-1,2,4-triazol) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit den Gitterparametern $a = 1177,3(2)$ pm, $b = 961,5(1)$ pm, $c = 1527,4(2)$ pm, $\beta = 124,88(2)^\circ$ und $Z = 8$. Einzelheiten zur Strukturbestimmung sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel finden sich in Tabelle 13 und Tabelle 14. Abbildung 69 zeigt eine perspektivische Darstellung der Elementarzelle.

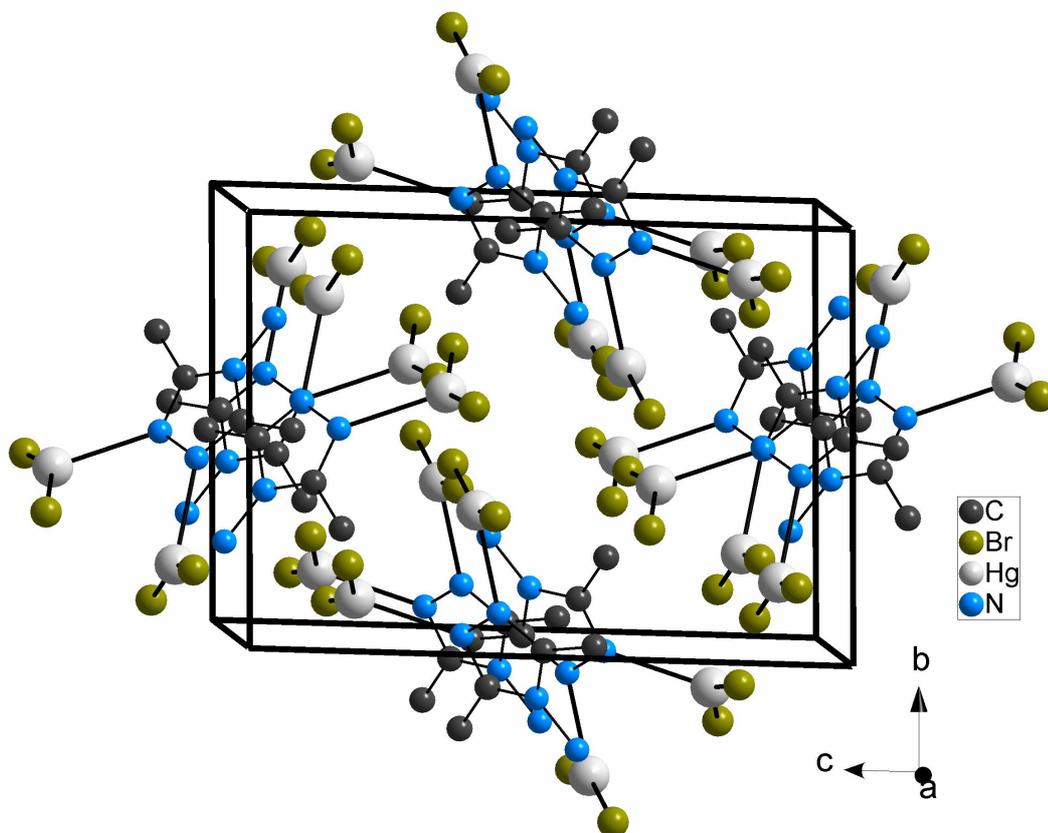


Abbildung 69: Perspektivische Darstellung der Elementarzelle von $\text{Hg}_2(\text{admtrz})\text{Br}_4$

Die Struktur von $\text{Hg}_2(\text{admtrz})\text{Br}_4$ besteht aus einer Packung von Molekülen. Die $\text{Hg}_2(\text{admtrz})\text{Br}_4$ -Moleküle bestehen aus jeweils zwei HgBr_2 -Einheiten, die an die zwei benachbarten Stickstoffatome der 3,5-Dimethyl-4'-Amino-1,2,4-triazol-Moleküle koordiniert sind. Der Quecksilber-Stickstoff-Abstand beträgt dabei $246,7(8)$ pm und $246,3(2)$ pm. Die Quecksilber-Brom-Abstände liegen zwischen $246,3(2)$ pm und $235,5(3)$ pm; der Abstand Hg1-Br1 beträgt $307,2(1)$ pm. Die Winkel Br-Hg-Br liegen bei $156,23(6)$ und $158,46(5)^\circ$. Entlang der Hg-Hg -Achse besitzen die HgBr_2 -Einheiten einen Torsionswinkel von etwa 31° und sind dabei nahezu parallel im Winkel von ca. 47° zur Ebene des admtrz-Moleküls ausgerichtet. Die Packung der Moleküle ist isotyp

zu $\text{Hg}_2(\text{admtrz})\text{Cl}_4$. Über die Hg-Br-Abstände >300 pm kann ebenfalls eine Oktaeder-
verknüpfung wie in Abbildung 68 konstruiert werden.

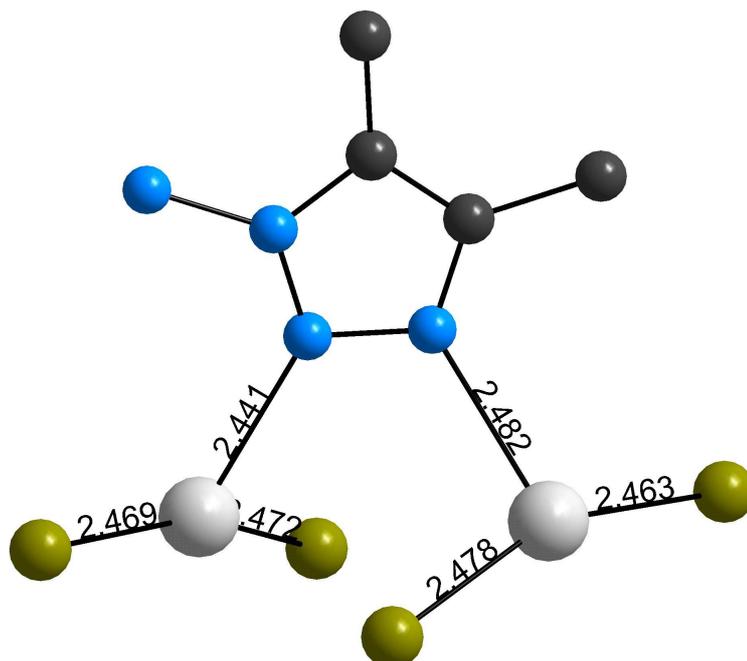


Abbildung 70: Darstellung eines $\text{Hg}_2(\text{admtrz})\text{Br}_4$ - Moleküles

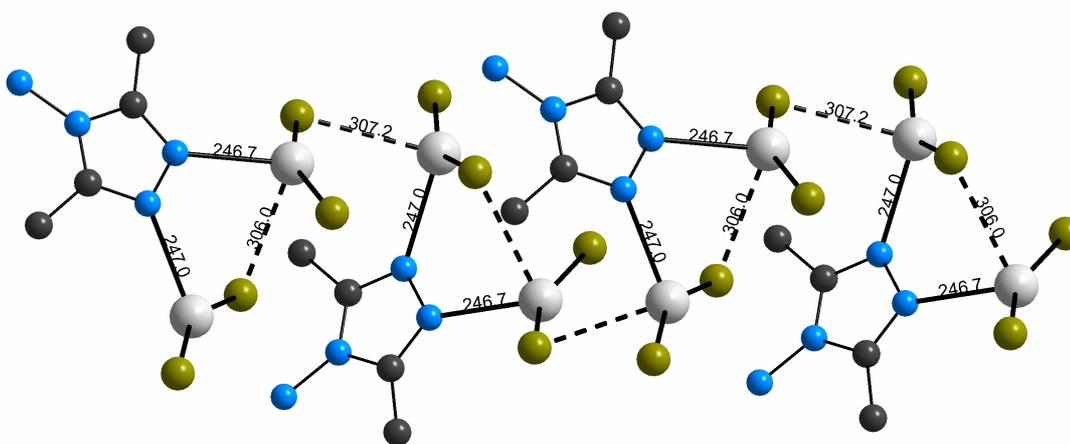


Abbildung 71: Wechselwirkungen zwischen den Molekülen über die Abstände um etwa 300 pm hinaus.

2.7.3 Kristallstruktur von RT-[Hg(admtrz)(CF₃)₂]₂

[Hg(admtrz)(CF₃)₂]₂ (admtrz = 3,5-Dimethyl-4'-Amino-1,2,4-triazol) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe P2₁/c mit den Gitterparametern a = 879,77(15) pm, b = 1731,0(3) pm, c = 1593,9(3) pm, β = 106,89(1)° und Z = 2. Einzelheiten zur Strukturbestimmung sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel finden sich in Tabelle 13 und Tabelle 14. Abbildung 72 zeigt eine perspektivische Darstellung der Elementarzelle.

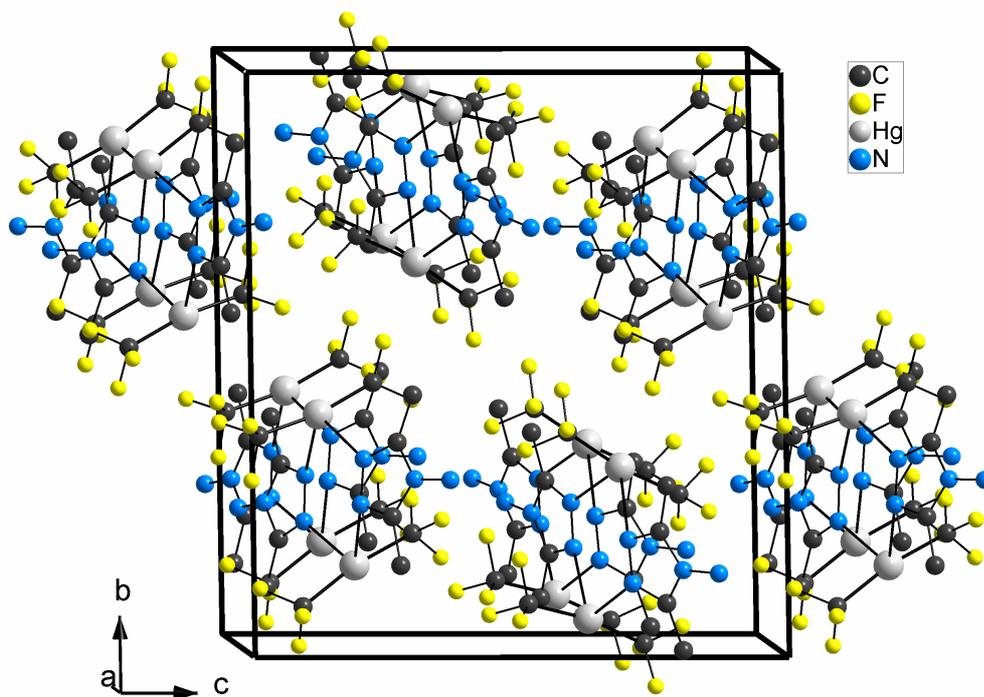


Abbildung 72: Perspektivische Darstellung der Elementarzelle der RT-Modifikation von [Hg(admtrz)(CF₃)₂]₂

Die Struktur von [Hg(admtrz)(CF₃)₂]₂ besteht aus einer Packung von über die Stickstoffatome von admtrz-Molekülen verbrückten Dimeren von Hg(CF₃)₂-Molekülen. Abbildung 73 zeigt ein solches [Hg(CF₃)₂]₂-(admtrz)₂-Dimer. Die Hg(CF₃)₂-Moleküle liegen dabei parallel im Winkel von etwa 50° zur leicht gewellten Ebene der admtrz-Moleküle. Die Quecksilber-Stickstoff-Abstände liegen zwischen 264,5(15) pm und 290,2(17) pm. Die C-Hg-C-Winkel der Hg(CF₃)₂-Moleküle betragen beide etwa 170°. Die Fluor-Atome der CF₃-Gruppen zeigen relativ große anisotrope Auslenkungsparameter. Die [Hg(CF₃)₂]₂-(admtrz)₂-Moleküle sind in der Packung um etwa 110° gegeneinander verkippt.

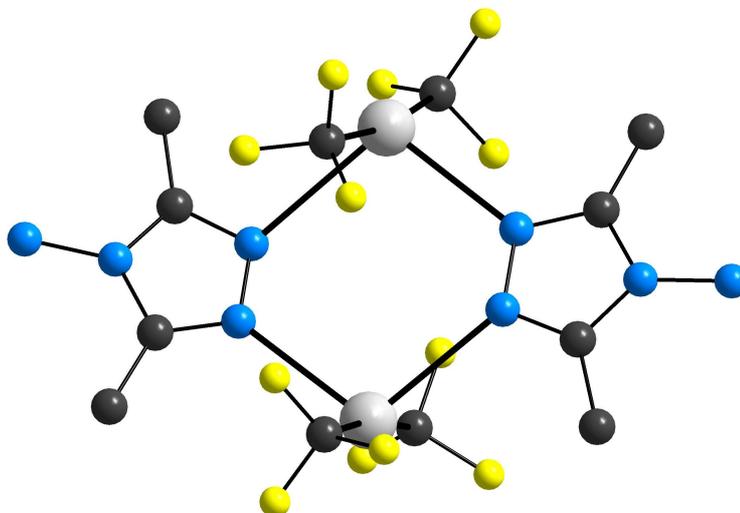


Abbildung 73: Darstellung eines $[\text{Hg}(\text{admtrz})(\text{CF}_3)_2]_2$ - Dimers (RT-Modifikation)

2.7.4 Kristallstruktur von TT- $[\text{Hg}(\text{admtrz})(\text{CF}_3)_2]_2$

Die Tieftemperaturmodifikation von $[\text{Hg}(\text{admtrz})(\text{CF}_3)_2]_2$ kristallisiert triklin in der Raumgruppe P-1 mit den Gitterparametern $a = 814,9(2)$ pm, $b = 845,4(2)$ pm, $c = 968,4(3)$ pm, $\alpha = 106,55(2)^\circ$, $\beta = 103,41(2)^\circ$, $\gamma = 110,79(2)^\circ$ und $Z = 2$. Einzelheiten zur Strukturbestimmung sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel finden sich in Tabelle 13 und Tabelle 14. Abbildung 74 zeigt eine perspektivische Darstellung der Elementarzelle. Lageparameter und anisotrope Temperaturfaktoren finden sich im Anhang.

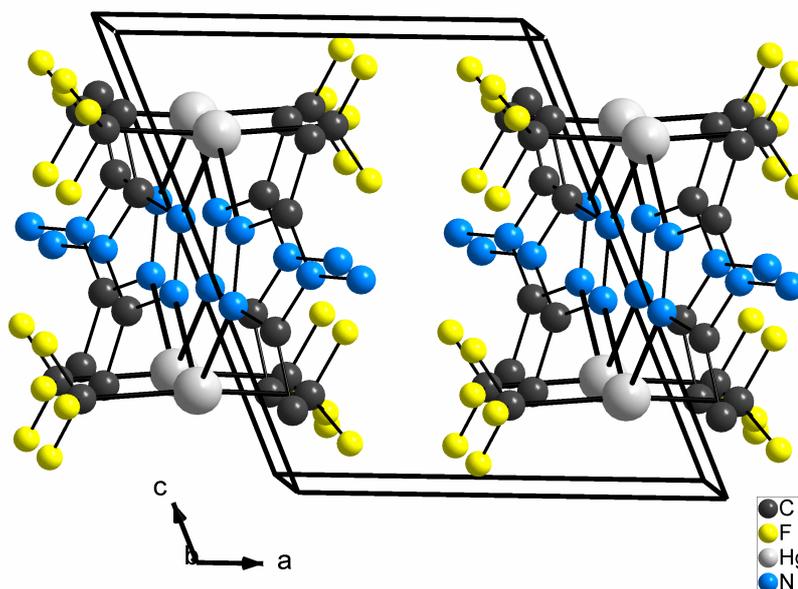


Abbildung 74: Perspektivische Darstellung der Elementarzelle der TT-Modifikation von $[\text{Hg}(\text{admtrz})(\text{CF}_3)_2]_2$

Die Struktur der Tieftemperaturmodifikation von $[\text{Hg}(\text{admtrz})(\text{CF}_3)_2]_2$ unterscheidet sich von der Raumtemperaturmodifikation in erster Linie durch eine parallele Anordnung der $[\text{Hg}(\text{admtrz})(\text{CF}_3)_2]_2$ -Dimere gegenüber der um 110° gegeneinander verkippten Packung der Moleküle bei Raumtemperatur. Die $[\text{Hg}(\text{admtrz})(\text{CF}_3)_2]_2$ -Dimere weisen nun auf der durch die Quecksilberatome und die benachbarten Stickstoffatome der admtrz -Moleküle aufgespannten Ebene eine nahezu senkrechte Ausrichtung der Hg-CF₃-Achsen aus, wobei die Hg(CF₃)₂-Moleküle vom Zentrum des Dimers weg einen Winkel von 173° aufweisen. Abbildung 75 zeigt ein $[\text{Hg}(\text{admtrz})(\text{CF}_3)_2]_2$ - Dimer in der TT-Modifikation.

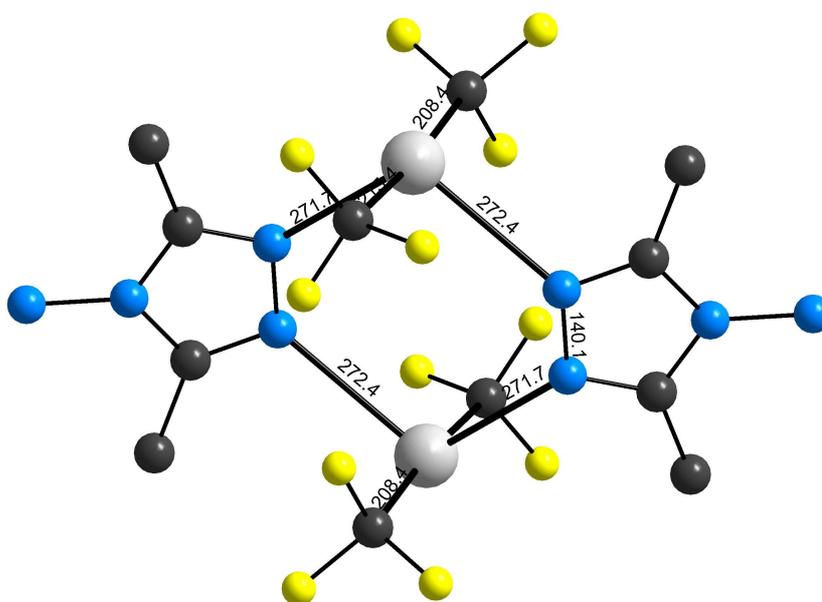


Abbildung 75: Darstellung eines $[\text{Hg}(\text{admtrz})(\text{CF}_3)_2]_2$ - Dimers (TT-Modifikation)

2.7.5 Diskussion der Additionsverbindungen von „admtrz“ an Quecksilber(II)-Verbindungen

Triazole und speziell die 1,2,4-Triazole sind sehr vielfältige Liganden, die insbesondere mit Übergangsmetallen zahlreiche interessante Koordinationsverbindungen eingehen [64]. Die heterocyclische Verbindung 3,5-Dimethyl-4'-Amino-1,2,4-triazol (admtrz) stellt im Hinblick auf die durchgeführten Untersuchungen bezüglich der Stickstoffaffinität von Quecksilber(II) eine interessante Modellsubstanz dar, da sie im Prinzip über vier Positionen zur Koordination fähig ist. Diese Positionen sind von unterschiedlichem Charakter – zwei Stickstoffatome im Ring direkt nebeneinander – vergleichbar der Situation im Pyridazin; ein Stickstoffatom im Fünfring mit einer Amin-Gruppe, über die auch eine Koordination prinzipiell möglich ist, wie dies z.B. mit

Anilin (siehe unten) gezeigt wurde. In der Literatur werden bislang nur sehr wenige Verbindungen mit diesem Liganden referiert, darunter ein hexanuklearer Kupfer(II)-Komplex mit interessanten magnetischen Eigenschaften [65], sowie eine strukturelle Charakterisierung von einem dimeren „ZnLCl₂“ [66].

Die vorgestellten Addukte an Quecksilber(II)chlorid, -bromid und –trifluormethylat als „Pseudohalogenid“ koordinieren alle über die 1,2-Positionen von „admtrz“. Hier liegt offensichtlich die grösste Basizität am Stickstoff vor. Dass prinzipiell eine Koordination auch zusätzlich über die Amingruppe möglich ist, zeigt die in Abbildung 76 dargestellte Additionsverbindung an Silbernitrat, die im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht näher vorgestellt wird [25]. Hier zeigt sich eine zweidimensionale Vernetzung mit dem admtrz-Liganden. Bezeichnenderweise gelingt dies mit dem eher „schlechten“ Anion Nitrat. Eine entsprechende Quecksilberverbindung scheint sich ebenfalls zu bilden, konnte jedoch bislang nicht in Form von Einkristallen erhalten werden. An dieser Stelle kann nur darüber spekuliert werden, ob beispielsweise der Zusatz einer Base bzw. die gezielte Deprotonierung der Amid-Funktion bei den Quecksilberhalogeniden zu einem weiter vernetzten Koordinationsverhalten führen würde.

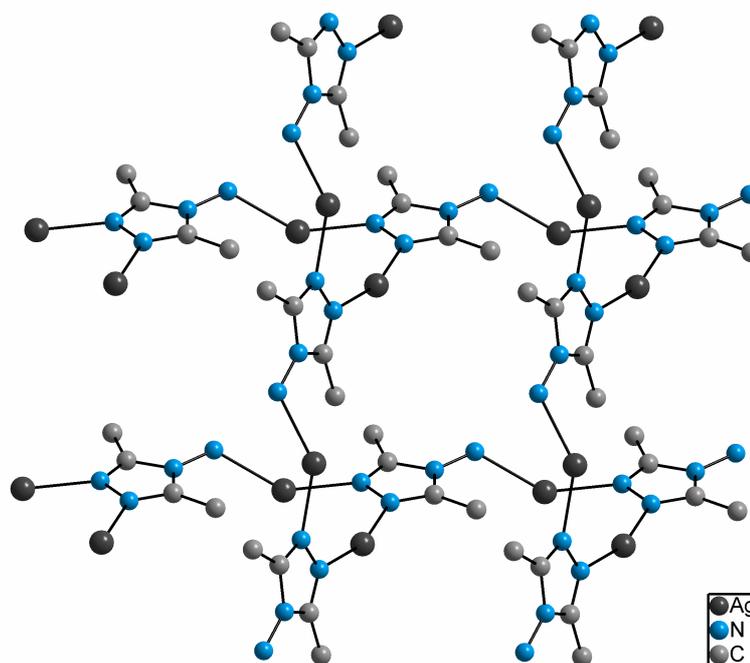


Abbildung 76: $[\text{Ag}_3(\text{admtrz})_2](\text{NO}_3)_3$: Vernetzung über admtrz-Moleküle zu Doppelschichten

Die Verbindungen $\text{Hg}_2(\text{admtrz})\text{Cl}_4$ und $\text{Hg}_2(\text{admtrz})\text{Br}_4$ zeichnen sich durch gewinkelte HgX_2 -Einheiten aus, mit Winkeln von $159,1(1)^\circ$ ($X=\text{Cl}$) und $156,23(6)^\circ$ ($X=\text{Br}$). Die Quecksilber-Stickstoff-Bindungslängen liegen bei $244,0(7)$ pm und $241,7(7)$ pm für $X=\text{Cl}$ und bei $247,1(14)$ pm und $246,7(8)$ pm für $X=\text{Br}$. In beiden Verbindungen ist die

Ausbildung von Halogenid-Dimeren gemäss Abbildung 4 zu beobachten. Die Quecksilber-Halogenid-Abstände dieser eher als „assoziativ“ zu bezeichnenden Wechselwirkung sind jedoch relativ lang – für das Chlorid betragen diese 298,2(2) pm und für das Bromid 307,2(1) pm. Wie oben erläutert wurde, findet über Quecksilber-Chlor-Abstände bis zu etwa 350 pm eine Ergänzung der „effektiven“ Koordination zu Oktaedern statt, die in Abbildung 68 ihren Ausdruck finden.

Eine derartige Dimerisierung ist für die Trifluormethyl-Gruppen nicht möglich. Die Trifluormethylgruppen sind bezüglich ihrer Härte und Elektronegativität etwa mit dem Chlorid vergleichbar. Die Grösse entspricht jedoch eher der eines Iodides. Aufgrund der Abschirmung durch die Fluor-Atome ist eine analoge Koordination wie im Chlorid und Bromid nicht möglich und als Konsequenz finden sich zwei lange Quecksilber-Stickstoff-Bindungen zu zwei admtrz-Molekülen.

Die Packung dieser $[\text{Hg}(\text{admtrz})(\text{CF}_3)_2]_2$ – Dimere zeigt praktisch keine Anzeichen von Wechselwirkungen zwischen diesen Molekülen. Daher ist vermutlich auch die bei tiefen Temperaturen einsetzende Phasenumwandlung, die nur mit geringfügigen Effekten innerhalb der Moleküle einhergeht, in erster Linie auf die Bildung einer effizienteren Molekülpackung zurückzuführen, die wiederum Folge der sich „beruhigenden“ dynamischen Effekte der CF_3 -Gruppen ist.

Interessanterweise existieren in der Literatur zwei Koordinationsverbindungen von „admtrz“ mit ZnCl_2 und CdCl_2 , die ebenfalls ähnliche Dimere wie bei $[\text{Hg}(\text{admtrz})(\text{CF}_3)_2]_2$ ausbilden, allerdings mit einer ausgeprägteren tetraedrischen Koordination.

Das Beispiel dieser Koordinationsverbindungen mit „admtrz“ macht deutlich, inwiefern die von GRDENIĆ als „effektive“ Koordination bezeichnete Einbeziehung der weiteren Koordinationssphäre am Quecksilber durchaus strukturbestimmenden Einfluss ausüben kann. Die elektronische „Äquivalenz“ von Chlorid und dem „Pseudohalogenid“ Trifluor-methylat sowie eine Abschirmung der CF_3 -Gruppen gegenüber weiterer Koordination erlaubt eine gute Vergleichbarkeit zur Einschätzung dieses Effektes. Zudem wird dieser strukturbestimmende Einfluss beim Vergleich mit den Homologen Zink und Cadmium deutlich, für die das Erreichen einer tetraedrischen Koordination von grösserer Bedeutung ist. Somit kann auch hier der Unterschied in der Koordination zwischen Quecksilber und den leichteren Homologen letztlich wieder auf den relativistischen Effekt zurückgeführt werden, da dieser für die Bevorzugung der

linearen, „charakteristischen“ Koordination und die damit verbundene Ergänzung zur „effektiv“ oktaedrischen Koordination verantwortlich zu machen ist.

Tabelle 13: Kristalldaten und Details zur Strukturbestimmung für $\text{Hg}_2(\text{admtrz})\text{Cl}_4$, $\text{Hg}_2(\text{admtrz})\text{Br}_4$, RT- $[\text{Hg}(\text{admtrz})(\text{CF}_3)_2]_2$, TT- $[\text{Hg}(\text{admtrz})(\text{CF}_3)_2]_2$

| | $\text{Hg}_2(\text{admtrz})\text{Cl}_4$ | $\text{Hg}_2(\text{admtrz})\text{Br}_4$ | RT-Modifikation $[\text{Hg}(\text{admtrz})(\text{CF}_3)_2]_2$ | TT-Modifikation $[\text{Hg}(\text{admtrz})(\text{CF}_3)_2]_2$ |
|--|--|---|--|---|
| Gitterkonstanten / pm | a=1156,96(18) | a = 1177,29(18), | a=879,77(15), | a=814,94(19), |
| Winkel / grad | b=932,48(10), c=1474,5(3), $\beta=126,056(10)$ | b= 961,53(11), c=1527,4(2), $\beta=124,885(18)$ | b=1731,0(3), c=1593,9(3), $\beta=106,885(14)$ | b=845,35(19), c=968,4(3), $\alpha=106,554(19)$, $\beta=103,41(2)$, $\gamma=110,793(17)$ |
| Zellvolumen/pm ³ | 1286,0(4)·10 ⁶ | 1418,3(3)·10 ⁶ | 2322,6(7)·10 ⁶ | 555,0(2)·10 ⁶ |
| Zahl der Formeleinheiten | 8 | 8 | 8 | 2 |
| Kristallsystem | monoklin | monoklin | monoklin | triklin |
| Raumgruppe | P2 ₁ /c | P2 ₁ /c | P2 ₁ /c | P-1 |
| Messgerät | | | Stoe IPDS | |
| Verwendete Strahlung | | | MoK _{α} , $\lambda = 71,07$ pm | |
| Monochromator | | | Graphit | |
| Messtemperatur | | 293 K | | 170 K |
| Scan-Modus | | 2°-Schritte, 100 Bilder | | |
| Messbereich/grad | | | 3,8° < 2 θ < 53,95° | |
| Indexgrenzen h,k,l | $\pm 14, \pm 11, \pm 18$ | $\pm 14, \pm 11, \pm 17$ | -9 < h < 10, $\pm 19, \pm 18$ | $\pm 9, \pm 9, \pm 11$ |
| Berechnete Dichten | 3,342 g/cm ³ | 3,863 g/cm ³ | 2,532 g/cm ³ | 2,649 g/cm ³ |
| F(000) | 1120 | 1408 | 1583 | 396 |
| Absorptionskorrektur | | | numerisch, X-SHAPE [50] | |
| lin. Absorptionskoeff. μ/mm^{-1} | 24,65 | 32,86 | 13,31 | 13,93 |
| Zahl der gemessenen Reflexe | 26564 | 13597 | 48860 | 15048 |
| Symmetrieunabh. Reflexe | 2526 | 2633 | 3608 | 1747 |
| R _{int} | 0,0877 | 0,1058 | 0,1461 | 0,1018 |
| Strukturbestimmung und -verfeinerung | | Programme SHELXS-97 und SHELX-97 [51] | | |
| Streu Faktoren | | International Tables, Vol. C | | |
| Parameter | 128 | 128 | 308 | 145 |
| R ₁ | 0,0291 für 1811 Fo > 4 σ (Fo) | 0,0450 für 1749 Fo > 4 σ (Fo) | 0,0566 für 1959 Fo > 4 σ (Fo) | 0,1076 für 1560 Fo > 4 σ (Fo) |
| | 0,0486 für alle Daten | 0,0672 für alle Daten | 0,1197 für alle Daten | 0,1156 für alle Daten |
| wR ₂ (alle Daten) | 0,0679 | 0,0990 | 0,1196 | 0,2633 |
| Flack-Parameter | - | - | - | - |
| Goodness of fit | 0,842 | 0,895 | 0,932 | 1,231 |

Tabelle 14: Internukleare Abstände und Bindungswinkel für $\text{Hg}_2(\text{admtrz})\text{Cl}_4$, $\text{Hg}_2(\text{admtrz})\text{Br}_4$, $\text{RT}[\text{Hg}(\text{admtrz})(\text{CF}_3)_2]_2$, $\text{TT}[\text{Hg}(\text{admtrz})(\text{CF}_3)_2]_2$

| $\text{Hg}_2(\text{admtrz})\text{Cl}_4$ | | $\text{Hg}_2(\text{admtrz})\text{Br}_4$ | | RT-Modifikation $[\text{Hg}(\text{admtrz})(\text{CF}_3)_2]_2$ | | TT-Modifikation $[\text{Hg}(\text{admtrz})(\text{CF}_3)_2]_2$ | |
|---|-----------|---|-----------|--|-----------|--|--------|
| Hg1-Cl1 | 233,3(2) | Hg1-Br2 | 246,3(2) | Hg1-C7 | 203(3) | Hg1-C6 | 208(4) |
| Hg1-Cl4 | 235,5(3) | Hg1-N1 | 247,1(12) | Hg1-C5 | 205(2) | Hg1-C3 | 215(4) |
| Hg1-N2 | 244,0(7) | Hg1-Br4 | 248,1(2) | Hg1-N4 | 264,5(15) | F1-C3 | 137(5) |
| Hg1-Cl2 | 298,2(2) | Hg1-Br1 | 307,2(1) | Hg2-C6 | 202(3) | F2-C3 | 136(4) |
| Hg2-Cl2 | 234,0(2) | Hg2-N2 | 246,7(8) | Hg2-C4 | 204(3) | F3-C3 | 126(5) |
| Hg2-Cl3 | 234,6(3) | Hg2-Br3 | 246,9(2) | Hg2-N1 | 268,1(15) | F4-C6 | 134(4) |
| Hg2-N1 | 241,7(7) | Hg2-Br1 | 247,3(2) | Hg2-N3 | 277,1(15) | F5-C6 | 134(5) |
| Hg2-Cl4 | 297,4(3) | Hg2-Br4 | 306,0(2) | F1-C5 | 132(2) | F6-C6 | 136(4) |
| N1-C3 | 131,6(11) | N1-C3 | 133,1(15) | F2-C5 | 138(2) | N1-C4 | 130(4) |
| N1-N2 | 139,1(10) | N1-N2 | 138,2(14) | F3-C5 | 132(3) | N1-N2 | 140(4) |
| N2-C1 | 132,1(11) | N2-C2 | 129,2(17) | N1-C11 | 133(2) | N2-C1 | 129(4) |
| N3-C1 | 135,2(12) | N3-C3 | 130,4(17) | N1-N2 | 136(2) | N3-C4 | 134(5) |
| N3-C3 | 136,5(12) | N3-C2 | 138,2(16) | N2-C10 | 133(2) | N3-C1 | 138(5) |
| N3-N4 | 141,8(10) | N3-N4 | 143,7(14) | N3-C1 | 130(2) | N3-N4 | 143(4) |
| C1-C2 | 148,8(13) | C1-C2 | 149(2) | N5-N6 | 144,2(18) | C1-C2 | 152(5) |
| C3-C4 | 148,7(13) | C3-C4 | 154,5(18) | N8-C10 | 134(3) | C4-C5 | 147(6) |
| | | | | C1-C2 | 152(3) | | |
| C11-Hg1-Cl4 | 159,1(1) | Br2-Hg1-N1 | 107,4(3) | C7-Hg1-C5 | 170,4(10) | C6-Hg1-C3 | 173(2) |
| C11-Hg1-N2 | 107,0(2) | Br2-Hg1-Br4 | 156,23(6) | C7-Hg1-N4 | 92,5(8) | C4-N1-N2 | 110(3) |
| Cl4-Hg1-N2 | 93,0(2) | N1-Hg1-Br4 | 94,7(2) | C5-Hg1-N4 | 95,7(7) | C1-N2-N1 | 106(3) |
| C11-Hg1-Cl2 | 96,13(8) | Br2-Hg1-Br1 | 95,41(4) | C6-Hg2-C4 | 170,5(9) | C4-N3-C1 | 108(3) |
| Cl4-Hg1-Cl2 | 90,61(9) | N1-Hg1-Br1 | 90,5(2) | C6-Hg2-N1 | 89,1(7) | C4-N3-N4 | 125(3) |
| N2-Hg1-Cl2 | 87,6(2) | Br4-Hg1-Br1 | 93,12(5) | C4-Hg2-N1 | 97,2(8) | C1-N3-N4 | 128(3) |
| Cl2-Hg2-Cl3 | 158,21(9) | N2-Hg2-Br3 | 96,3(2) | C6-Hg2-N3 | 89,5(7) | N2-C1-N3 | 109(3) |
| Cl2-Hg2-N1 | 108,0(2) | N2-Hg2-Br1 | 105,2(2) | C4-Hg2-N3 | 95,4(8) | N2-C1-C2 | 129(3) |
| Cl3-Hg2-N1 | 93,7(2) | Br3-Hg2-Br1 | 158,46(5) | N1-Hg2-N3 | 106,5(5) | N3-C1-C2 | 122(3) |
| Cl2-Hg2-Cl4 | 93,35(8) | N2-Hg2-Br4 | 81,3(3) | C11-N1-Hg2 | 126,0(13) | F3-C3-F1 | 105(4) |
| Cl3-Hg2-Cl4 | 89,70(10) | Br3-Hg2-Br4 | 93,18(6) | N2-N1-Hg2 | 123,0(12) | F3-C3-F2 | 107(4) |
| N1-Hg2-Cl4 | 80,04(18) | Br1-Hg2-Br4 | 91,64(5) | C1-N3-Hg2 | 121,0(13) | F1-C3-F2 | 106(3) |
| C3-N1-N2 | 107,7(7) | C3-N1-N2 | 106,4(10) | N4-N3-Hg2 | 126,1(11) | F3-C3-Hg1 | 113(3) |
| C3-N1-Hg2 | 133,7(6) | C3-N1-Hg1 | 130,5(9) | F3-C5-Hg1 | 115,8(16) | F1-C3-Hg1 | 112(2) |
| N2-N1-Hg2 | 118,4(5) | N2-N1-Hg1 | 118,9(7) | F1-C5-Hg1 | 117,1(13) | F2-C3-Hg1 | 112(3) |
| C1-N2-N1 | 108,0(7) | C2-N2-N1 | 108,6(9) | F2-C5-Hg1 | 114,0(16) | N1-C4-N3 | 107(3) |
| C1-N2-Hg1 | 130,4(6) | C2-N2-Hg2 | 132,9(9) | N4-C8-N5 | 106(2) | N1-C4-C5 | 125(3) |
| N1-N2-Hg1 | 117,8(5) | N1-N2-Hg2 | 117,9(7) | N4-C8-C9 | 128(2) | N3-C4-C5 | 127(3) |
| C1-N3-C3 | 108,1(7) | C3-N3-C2 | 107,8(10) | N5-C8-C9 | 126(2) | F5-C6-F4 | 104(3) |
| C1-N3-N4 | 128,3(8) | C3-N3-N4 | 130,2(11) | N2-C10-N8 | 107,1(19) | F5-C6-F6 | 104(3) |
| C3-N3-N4 | 123,5(8) | C2-N3-N4 | 121,9(12) | N2-C10-C3 | 123,9(19) | F4-C6-F6 | 103(3) |
| N2-C1-N3 | 108,0(8) | N2-C2-N3 | 107,7(12) | N8-C10-C3 | 128,9(17) | F5-C6-Hg1 | 114(3) |
| N2-C1-C2 | 125,9(8) | N2-C2-C1 | 128,1(12) | N1-C11-N8 | 104,8(19) | F4-C6-Hg1 | 116(3) |
| N3-C1-C2 | 126,1(8) | N3-C2-C1 | 124,2(12) | N1-C11-C12 | 130,2(17) | F6-C6-Hg1 | 115(3) |
| N1-C3-N3 | 108,1(8) | N3-C3-N1 | 109,5(11) | N8-C11-C12 | 124,9(18) | | |
| N1-C3-C4 | 127,1(9) | N3-C3-C4 | 126,7(11) | | | | |
| N3-C3-C4 | 124,8(8) | N1-C3-C4 | 123,7(13) | | | | |

2.8 Anilin, Melamin und Urotropin als Liganden von Quecksilber(II)-halogeniden

2.8.1 Kristallstruktur von $\text{Hg}(\text{Anilin})_2\text{Cl}_2$

$\text{Hg}(\text{Anilin})_2\text{Cl}_2$ (Anilin = $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $C2/c$ mit den Gitterparametern $a = 2704,45(19)$ pm, $b = 467,45(5)$ pm und $c = 1186,4(5)$ pm, $\beta = 108,70(2)^\circ$ und $Z = 4$. Einzelheiten zur Strukturbestimmung sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel finden sich in Tabelle 15 und Tabelle 16. Abbildung 77 zeigt eine perspektivische Darstellung der Elementarzelle.

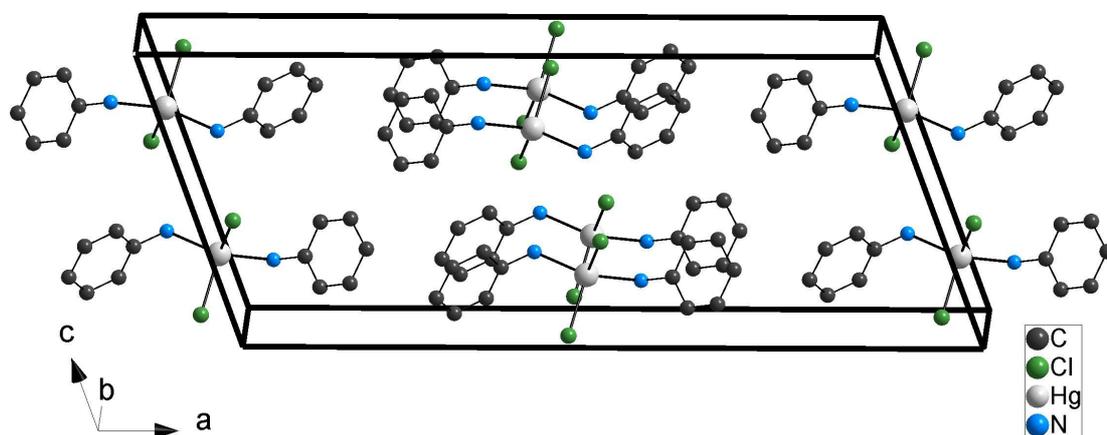


Abbildung 77: Perspektivische Darstellung der Elementarzelle von $\text{Hg}(\text{Anilin})_2\text{Cl}_2$ in Richtung $[010]$

Die Struktur von $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2$ besteht aus einer Packung von $\text{HgCl}_2\text{-(C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2$ -Molekülen. Quecksilber ist dabei verzerrt tetraedrisch von zwei Chloratomen und zwei NH_2 -Gruppen von Anilin-Molekülen umgeben.

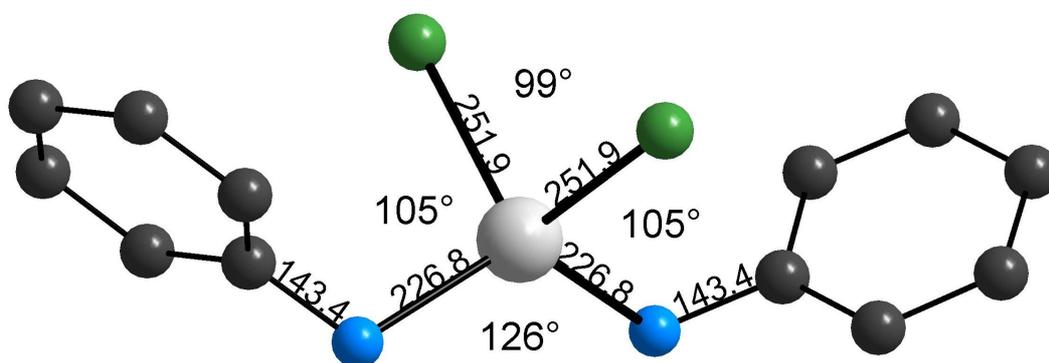


Abbildung 78: Darstellung eines $\text{Hg}(\text{Anilin})_2\text{Cl}_2$ -Moleküls

Der Abstand zu den Chloratomen beträgt 251,85(13) pm. Der Winkel Cl – Hg – Cl beträgt 98,81(6)°; der Winkel, den die Stickstoffatome einschliessen beträgt 125,6(2)°. Die Winkel N-Hg-Cl betragen 105,40(10)° und 109,22(9)°. Der Torsionswinkel entlang der Achse C1-C1 beträgt für die Atome C2 – C3 56,4° und für die Atome C3 – C3 85,7°. Abbildung 78 zeigt das $[\text{HgCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2]$ - Molekül. Die Packung weist parallel liegende Anilin-Moleküle auf. Die kürzesten Hg-Hg-Abstände liegen bei 467,4(1) pm.

2.8.2 Kristallstruktur von $\text{Hg}_2(\text{utp})\text{Cl}_4$

$\text{Hg}_2(\text{utp})\text{Cl}_4$ (utp = Urotropin = Hexamethylentetramin) kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe Fddd mit den Gitterparametern $a = 3195,0(4)$ pm, $b = 1094,52(15)$ pm, $c = 748,25(8)$ pm und $Z = 16$. Einzelheiten zur Strukturbestimmung sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel finden sich in Tabelle 15 und Tabelle 16. Abbildung 80 zeigt eine perspektivische Darstellung der Elementarzelle.

Die Struktur von $\text{Hg}_2(\text{utp})\text{Cl}_4$ ist charakterisiert durch Doppelschichten von HgCl_2 -Einheiten, die über Urotropin-Moleküle verknüpft sind. Abbildung 79 zeigt einen Ausschnitt aus der Flächenverknüpfung über alle vier Stickstoffatome der Urotropin-Moleküle. Die Quecksilber-Stickstoff-Abstände sind mit 277,8(4) pm sehr lang; die Quecksilber-Chlor-Abstände sind entsprechend kurz mit 233,6(1) pm. Abbildung 82 zeigt die Umgebung eines Urotropin-Moleküls.

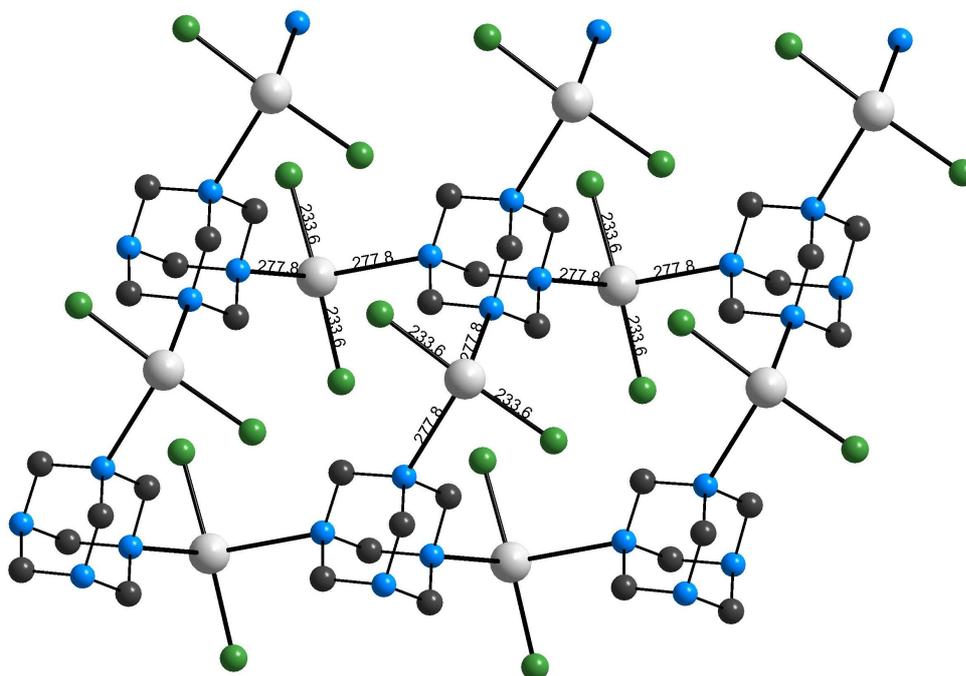


Abbildung 79: Darstellung der Verknüpfung innerhalb der Schichten in $\text{Hg}_2(\text{utp})\text{Cl}_4$

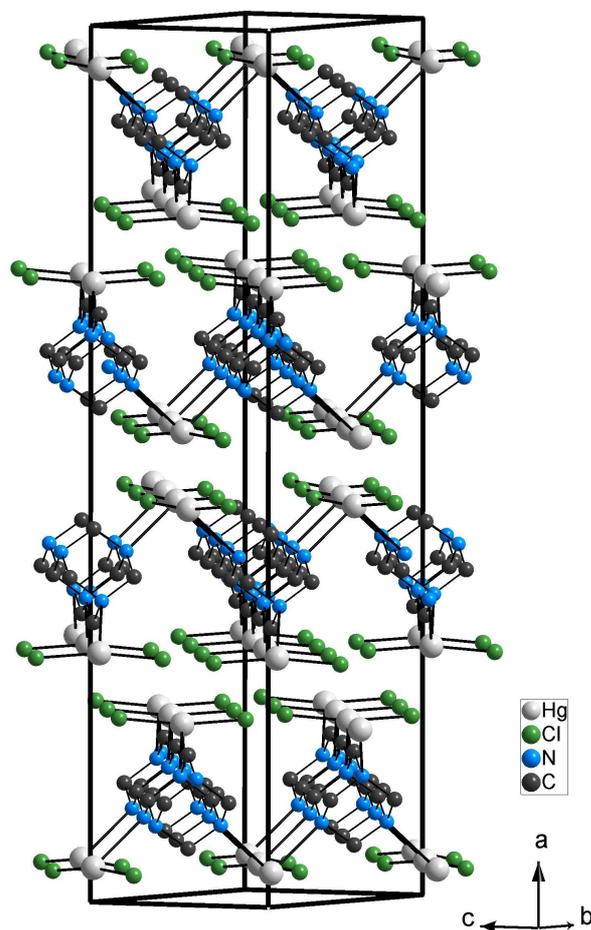


Abbildung 80: Darstellung der Elementarzelle von $\text{Hg}_2(\text{utp})\text{Cl}_4$ in Richtung [011]

Der Winkel Cl-Hg-Cl beträgt $170,29(6)^\circ$, der Winkel N-Hg-N $99,84(16)^\circ$. In einem Abstand von $314,22(13)$ pm folgen Chlor-Atome einer zweiten „ HgCl_2 “-Schicht, so dass die Quecksilber-Koordination „effektiv“ als verzerrtes unregelmäßiges Oktaeder beschrieben werden kann. Abbildung 81 verdeutlicht die Verknüpfung über verzerrte Oktaeder. Der Torsionswinkel der HgCl_2 -Einheiten einer Schicht zur zweiten Schicht beträgt entlang einer Hg-Hg-Achse 49° .

In Kapitel 2.9.8 findet sich das Schwingungsspektrum im MIR-Bereich für $\text{Hg}_2(\text{utp})\text{Cl}_4$ im Vergleich mit $[\text{Hg}(\text{utp})_2(\text{NO}_3)_3]^- \cdot \text{utp} \cdot \text{H}_3\text{O}^+$.

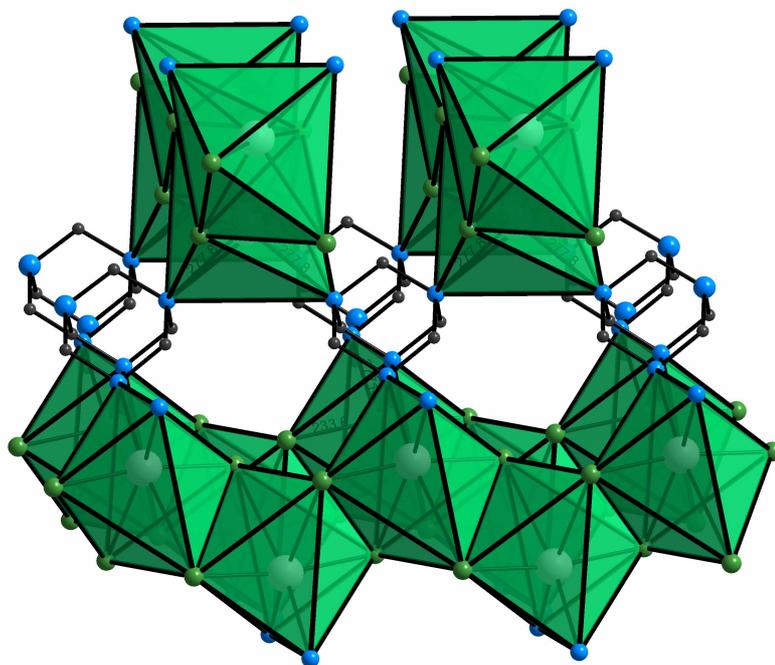


Abbildung 81: Darstellung zur Verdeutlichung der Verknüpfung über verzerrte Oktaeder in $\text{Hg}_2(\text{utp})\text{Cl}_4$

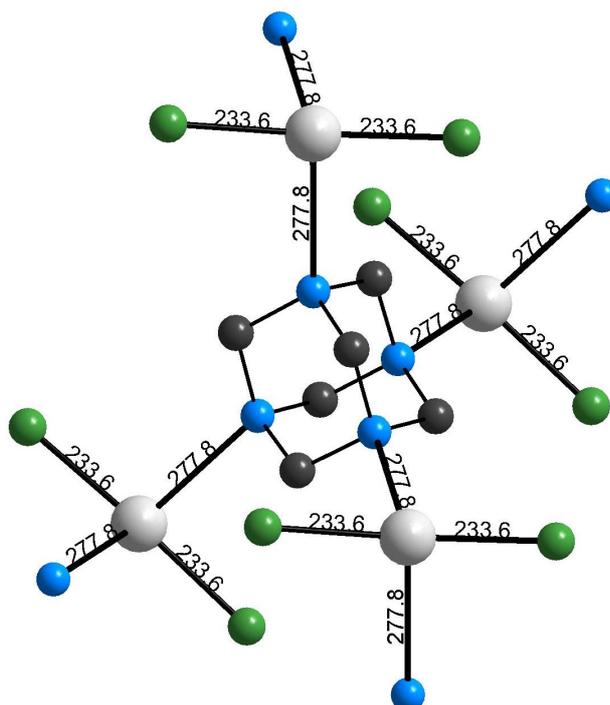


Abbildung 82: Umgebung und Koordination der Urotropin-Moleküle in $\text{Hg}_2(\text{utp})\text{Cl}_4$

2.8.3 Kristallstruktur von $[\text{MelaminH}^+(\text{HgCl}_3)^-]\cdot\text{Melamin}$

$[\text{MelaminH}^+(\text{HgCl}_3)^-]\cdot\text{Melamin}$ kristallisiert monoklin in der azentrischen Raumgruppe $P2_1$ mit den Gitterparametern $a = 939,43(18)$ pm, $b = 682,80(9)$ pm, $c = 1218,9(2)$ pm, $\beta = 99,61(2)^\circ$ und $Z = 2$. Einzelheiten zur Strukturbestimmung sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel finden sich in Tabelle 15 und Tabelle 16. Abbildung 83 zeigt eine perspektivische Darstellung der Elementarzelle. Lageparameter und anisotrope Temperaturfaktoren finden sich im Anhang.

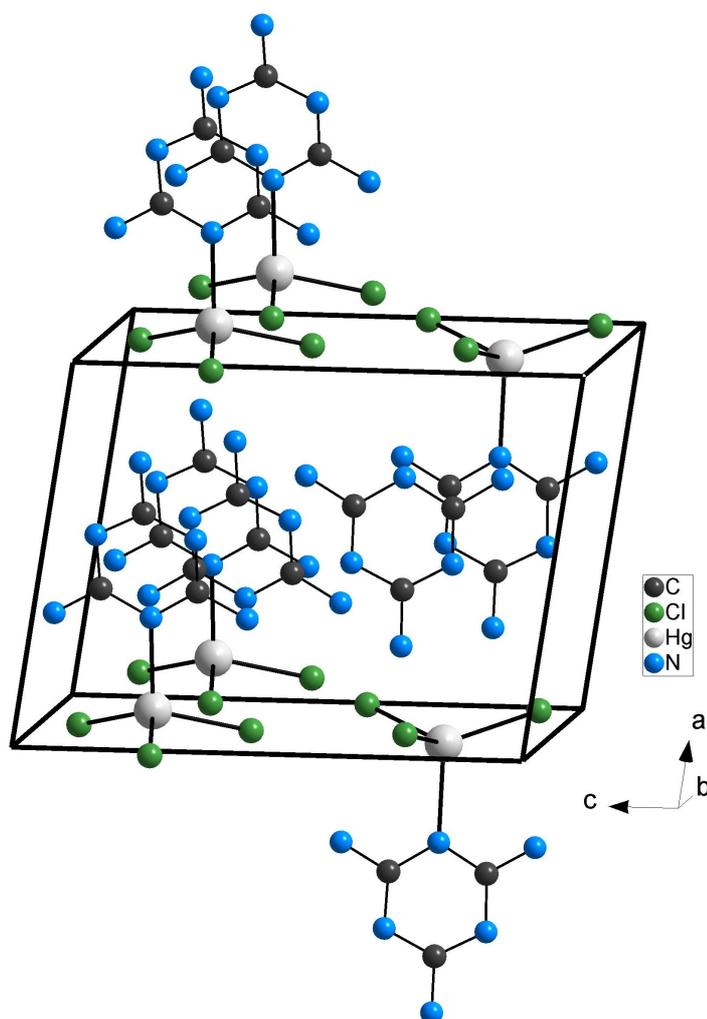


Abbildung 83: Perspektivische Darstellung der Elementarzelle von $[\text{MelaminH}^+(\text{HgCl}_3)^-]\cdot\text{Melamin}$

Die Struktur von $[\text{MelaminH}^+(\text{HgCl}_3)^-]\cdot\text{Melamin}$ besteht aus einer Packung von $[\text{MelaminH}^+(\text{HgCl}_3)^-]$ -Molekülen, wie in Abbildung 84 gezeigt und „freien“ Melamin-Molekülen. Quecksilber ist dabei verzerrt tetraedrisch von drei Chloratomen und einem koordinierenden Melamin-Molekül umgeben. Der Quecksilber-Stickstoff-Abstand

beträgt 233,5(6) pm. Zu den Chloratomen bestehen drei unterschiedliche Abstände von 243,9(2), 248,2(2) und 249,2(2) pm.

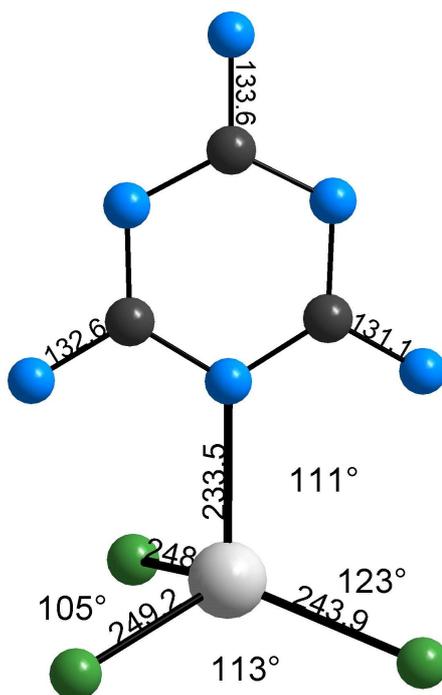


Abbildung 84: „Zwitterion“ $[\text{Melamin}]^+[\text{HgCl}_3]^-$

2.8.4 Diskussion der Additionsverbindungen von HgCl_2 an Anilin, Urotropin und Melamin

Allgemein gilt für Arylamine wie Anilin, dass sie deutlich weniger basisch als Alkylamine sind. Dementsprechend ist auch die Acidität des Anilinium-Ions deutlich grösser und vergleichbar mit Natriumacetat. Die verminderte Basizität des Anilins wird zum Teil durch den elektronenziehenden induktiven Einfluss der Phenylgruppe bewirkt. Dieser Einfluss ist jedoch im Vergleich zu dem Delokalisierungseffekt des einsamen Elektronenpaares am Stickstoff klein. Das Elektronenpaar kann teilweise auf das benzolische System übertragen werden. Diese Delokalisierung bewirkt, dass das Elektronenpaar nicht so leicht eine Bindung ausbildet. Die Aminogruppe besitzt eine pyramidale Struktur mit einem Bindungswinkel H-N-H von $113,9^\circ$. Das einsame Elektronenpaar hat mehr p-Charakter als in NH_3 , so dass die NH_2 -Gruppe zwar pyramidal ist, aber einen grösseren Bindungswinkel aufweist. Abbildung 85 zeigt die Orbitalstruktur des Anilins. Der pK_a -Wert von Anilin beträgt 11,60.

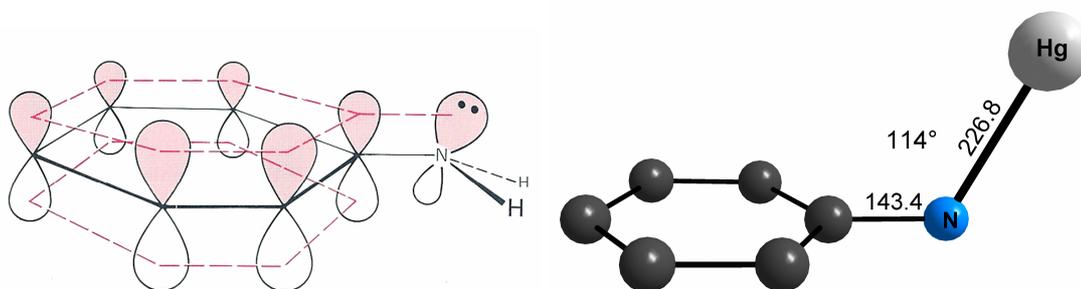


Abbildung 85: Gegenüberstellung des Orbitalmodells von Anilin und der Koordination des Quecksilbers am freien Elektronenpaar

Der Winkel C1-N1-Hg1 beträgt in $\text{Hg}(\text{Anilin})_2\text{Cl}_2$ $114,8(3)^\circ$ und entspricht damit der Anordnung innerhalb einer tetraedrischen Koordination um das Stickstoffatom.

Mit Urotropin (Hexamethylentetramin) wurde ein nichtaromatischer Heterocyclus mit vier potentiellen Koordinationsstellen für Quecksilber(II) eingesetzt. Diese vier Positionen werden in $\text{Hg}_2(\text{utp})\text{Cl}_4$ auch alle belegt, führen jedoch nicht wie erwartet zu einer Raumnetzverknüpfung, sondern mit Quecksilber(II) in verzerrt- ψ -tetraedrischer Koordinationssphäre zu einer Schichtstruktur. Lange Quecksilber-Chlor-Kontakte um 314 pm ergänzen eine verzerrt-oktaedrische Umgebung des Quecksilbers. Die Quecksilber-Stickstoff-Abstände sind entsprechend der geringen Basizität des Urotropins mit $277,8(4)$ pm sehr lang.

Melamin (2,4,6-Triamino-1,3,5-triazin) ist aufgrund seiner Aminogruppen eine schwache Base und bildet leicht mit Säuren stabile, schwerlösliche Salze. Melamin ist eine chemisch und thermisch sehr beständige Verbindung, die weder durch Säuren noch Basen zersetzt wird. In der beschriebenen Koordinationsverbindung mit Quecksilber(II)-chlorid liegt Melamin in einer protonierten Form vor, so dass sich Zwitterionen mit $[\text{HgCl}_3]^-$ -Anionen bilden, die über Stickstoff zum Quecksilberatom koordinieren. Da die Protonen bei der Röntgenstrukturanalyse aufgrund der hohen Elektronendichte am Quecksilber nicht lokalisiert werden konnten, kann sich die Aussage über die Position des zusätzlichen Protons nur auf die geringfügig grössere C-NH₃⁺-Bindungslänge mit 134(1) pm gegenüber 132(1) pm stützen und ist damit noch näher zu untersuchen. Eine ebenfalls denkbare Protonierung der Aminogruppen der „freien“ Melamin-Moleküle erscheint aufgrund der dann eintretenden grossen Ladungstrennung mit Anion – Kation – Abständen von deutlich mehr als 4 pm als unwahrscheinlich.

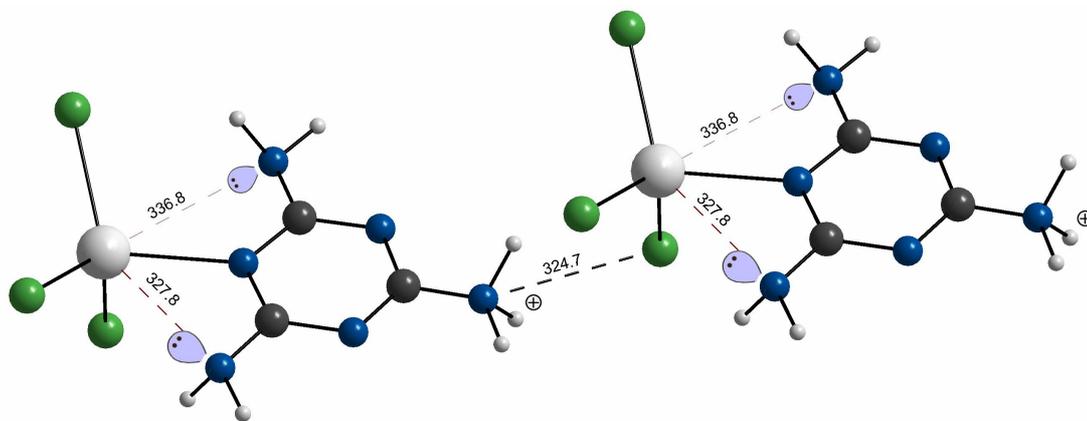


Abbildung 86: Inter- und intramolekulare Wechselwirkungen der $[\text{MelaminH}^+(\text{HgCl}_3)]^-$ - Zwitterionen

Alternativ wäre noch eine Protonierung der beiden Amin-Gruppen denkbar, die dem koordinierenden Stickstoffatom des Melamins benachbart sind. Diese Position ist jedoch aufgrund der sich dann einstellenden Kation-Kation-Abstände von etwa 320 pm zum Quecksilber(II) als sehr unwahrscheinlich zu betrachten. Hier ist vielmehr von einer Wechselwirkung der um die C-N-Achse drehbaren freien Elektronenpaare der sp^3 -hybridisierten Amingruppe mit dem Quecksilber auszugehen, wie dies in Abbildung 86 schematisch dargestellt ist.

Da die Lösung zur Darstellung der vorliegenden Verbindung nicht angesäuert wurde, muss die Protonierung des Melamins in einer Gleichgewichtsreaktion erfolgt sein, die etwa folgendermassen zu formulieren ist:

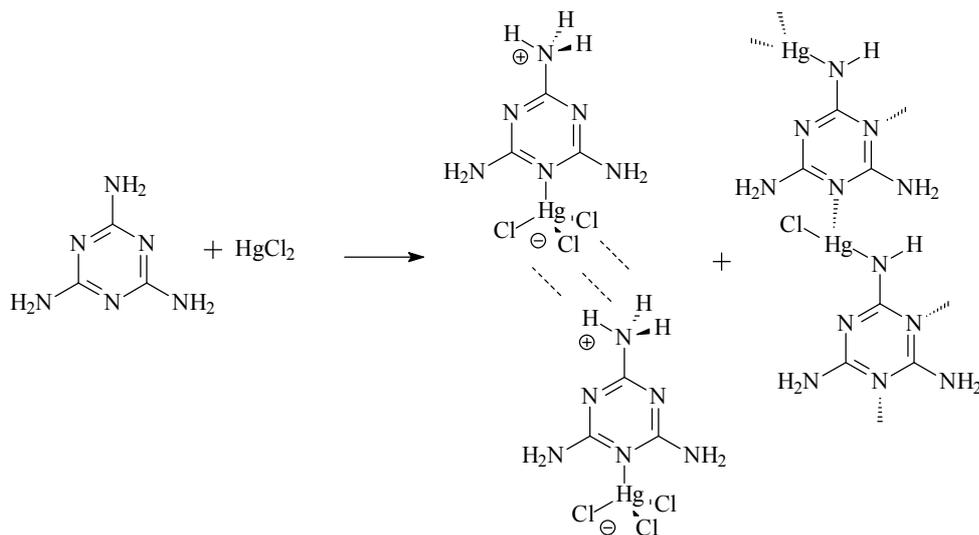


Abbildung 87: Vorschlag für den Reaktionsmechanismus der Addition von Melamin an Quecksilber(II)-chlorid bei der Bildung von $[\text{MelaminH}^+(\text{HgCl}_3)]^-$ ·Melamin

Es ergibt sich somit folgende Reaktionsgleichung:



Die Triebkraft dieser hypothetischen Reaktion könnte von der Ausbildung einer Quecksilber-Stickstoff-Bindung über eine der recht stark basischen Amingruppen des Melamins erfolgen, die sogar zu einer „Verdrängung“ des Chlorid-Liganden am Quecksilber unter Abspaltung von HCl führt. Die entstehende Salzsäure ermöglicht anschliessend die Bildung des vorgestellten Produktes. Die hier nur aufgrund eines nicht identifizierten Nebenproduktes postulierte Verbindung „Melamin-HgCl“ konnte bislang noch nicht isoliert und charakterisiert werden. Damit stellt das Melamin eine interessante Kombination von Stickstoffdonoren mit Amingruppen und N-Heteroatomen im aromatischen Ring dar. Durch die Variation des pH-Wertes und ein entsprechendes Melamin/Quecksilberchlorid-Verhältnis sind möglicherweise noch weitere Verbindungen in diesem System zu erwarten. Ein Vergleich mit dem Koordinationsverhalten von Triazin würde in diesem Zusammenhang weiteren Aufschluss über die N-Donorfähigkeit von N-Heterocyclen geben und den Einfluss der Amingruppen im Melamin verdeutlichen. Versuche mit Triazin führten bislang jedoch nur zu einer Koordinationsverbindung mit einem Hydrolyseprodukt des Triazins.

Durch gezielte Protonierung mit HBr konnte aus einer Quecksilber(II)-bromid / Melamin-Lösung die Verbindung $[\text{MelaminH}_2]^{2+}[\text{HgBr}_4]^{2-}$ isoliert werden. Diese enthält ein zweifach protoniertes Melamin-Kation und tetraedrische $[\text{HgBr}_4]^{2-}$ -Anionen. Die Hg^{2+} - NH_3^+ - Abstände liegen im Bereich um 380 pm. Abbildung 88 zeigt eine Darstellung der Elementarzelle von $[\text{MelaminH}_2]^{2+}[\text{HgBr}_4]^{2-}$; im Rahmen dieser Arbeit erfolgt jedoch keine nähere Beschreibung [25].

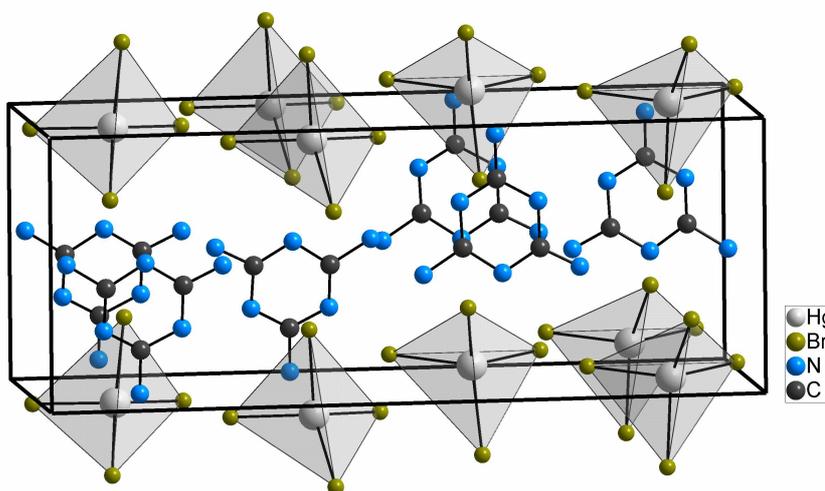


Abbildung 88: Darstellung der Elementarzelle von $[\text{MelaminH}_2]^{2+}[\text{HgBr}_4]^{2-}$

Tabelle 15: Kristalldaten und Details zur Strukturbestimmung für $\text{Hg}(\text{Anilin})_2\text{Cl}_2$, $\text{Hg}_2(\text{utp})\text{Cl}_4$ und $[\text{MMH}^+(\text{HgCl}_3)] \cdot \text{MM}$

| | Hg(Anilin)₂Cl₂ | Hg₂(utp)Cl₄ | [MMH⁺(HgCl₃)]·MM |
|--|---|--|--|
| Gitterkonstanten / pm | a = 2704,45(19), | a = 3195,0(4), | a = 939,43(18), |
| Winkel / grd | b = 467,45(5), c = 1186,4(5), β = 108,70(2) | b = 1094,52(15), c = 748,25(8) | b = 682,80(9), c = 1218,9(2), β = 99,61(2) |
| Zellvolumen/pm ³ | 1420,7(6) · 10 ⁶ | 2616,6(6) · 10 ⁶ | 770,9(2) · 10 ⁶ |
| Zahl der Formeleinheiten | 4 | 16 | 2 |
| Kristallsystem | monoklin | orthorhombisch | monoklin |
| Raumgruppe | C 2/c | Fddd | P 2 ₁ |
| Messgerät | | Stoe IPDS | |
| Verwendete Strahlung | | MoK _α , λ = 71,07 pm | |
| Monochromator | | Graphit | |
| Messtemperatur | | 20°C | |
| Scan-Modus | | 2°-Schritte, 100 Bilder | |
| Messbereich/grd | 3,8° < 2θ < 53,95° | 3,8° < 2θ < 53,95° | 3,8° < 2θ < 53,97° |
| Indexgrenzen h,k,l | ±34, ±5, ±15 | ±40, ±13, -8 < l < 9 | ±10, ±7, ±13 |
| Berechnete Dichten | 2,074 g/cm ³ | 3,407 g/cm ³ | 2,357 g/cm ³ |
| F(000) | 800 | 2335 | 502 |
| Absorptionskorrektur | | numerisch, X-SHAPE [50] | |
| lin. Absorptionskoeff. μ/mm ⁻¹ | 11,19 | 24,23 | 10,52 |
| Zahl der gemessenen Reflexe | 8524 | 23814 | 9240 |
| Symmetrieunabhängige Reflexe | 1453 | 722 | 2318 |
| R _{int} | 0,0497 | 0,1106 | 0,0646 |
| Strukturbestimmung und - verfeinerung | Programme SHELXS-97 [51] und SHELX-97 [52] | | |
| Streuaktoren | International Tables, Vol, C | | |
| Parameter | 79 | 40 | 200 |
| R ₁ | 0,0245 für 1082 Fo > 4σ(Fo) | 0,0227 für 682 Fo > 4σ(Fo) | 0,0587 für 2191 Fo > 4σ(Fo) |
| | 0,0349 für alle Daten | 0,0239 für alle Daten | 0,0611 für alle Daten |
| wR ₂ (alle Daten) | 0,0625 | 0,0586 | 0,1656 |
| Flack-Parameter | - | - | 0,0216 |
| Goodness of fit | 0,976 | 1,074 | 1,045 |

Tabelle 16: Ausgewählte internukleare Abstände und Bindungswinkel für $\text{Hg}(\text{Anilin})_2\text{Cl}_2$, $\text{Hg}_2(\text{utp})\text{Cl}_4$, $[\text{MMH}^+(\text{HgCl}_3)]\cdot\text{MM}$

| $\text{Hg}(\text{Anilin})_2\text{Cl}_2$ | | $\text{Hg}_2(\text{utp})\text{Cl}_4$ | | $[\text{MMH}^+(\text{HgCl}_3)]\cdot\text{MM}$ | | | |
|---|------------|--------------------------------------|------------|---|-----------|-------------|------------|
| Hg1-N1 | 226,7(4) | Hg1-Cl1 | 233,64(12) | Hg1-N1 | 233,5(6) | N1-Hg1-Cl1 | 110,84(15) |
| Hg1-Cl1 | 251,85(13) | Hg1-N1 | 277,8(4) | Hg1-Cl1 | 243,9(2) | N1-Hg1-Cl2 | 95,02(16) |
| N1-C1 | 143,4(6) | Hg1-Cl1 | 314,22(13) | Hg1-Cl1 | 248,2(2) | Cl1-Hg1-Cl3 | 123,00(8) |
| C1-C2 | 139,5(6) | N1-C1 | 147,1(6) | Hg1-Cl2 | 249,2(2) | N1-Hg1-Cl2 | 108,41(16) |
| C1-C3 | 140,0(7) | N1-C3 | 147,6(5) | N1-C6 | 136,1(10) | Cl1-Hg1-Cl2 | 112,83(8) |
| C2-C4 | 138,9(10) | N1-C2 | 149,3(6) | N1-C5 | 136,8(10) | Cl3-Hg1-Cl2 | 104,81(8) |
| C3-C6 | 137,8(8) | | | N2-C1 | 133,8(10) | C6-N1-C5 | 117,3(6) |
| C5-C6 | 141,0(9) | | | N2-C3 | 135,9(10) | C6-N1-Hg1 | 119,6(5) |
| | | | | N3-C2 | 132,3(10) | C5-N1-Hg1 | 122,9(5) |
| | | | | N3-C3 | 133,6(11) | C1-N2-C3 | 115,6(7) |
| N1-Hg1-N1 | 125,6(2) | Cl1-Hg1-Cl1 | 170,29(6) | N4-C3 | 133,2(11) | C2-N3-C3 | 116,9(6) |
| N1-Hg1-Cl1 | 109,22(9) | Cl1-Hg1-N1 | 87,02(9) | N5-C5 | 134,8(11) | C5-N5-C4 | 115,3(7) |
| N1-Hg1-Cl1 | 105,40(10) | Cl1-Hg1-N1 | 99,26(9) | N5-C4 | 136,2(11) | C2-N6-C1 | 118,8(7) |
| Cl1-Hg1-Cl1 | 98,81(6) | N1-Hg1-N1 | 99,84(16) | N6-C2 | 136,9(10) | C4-N8-C6 | 115,5(7) |
| C1-N1-Hg1 | 114,8(3) | Cl1-Hg1-Cl1 | 79,24(4) | N6-C1 | 136,6(10) | N10-C1-N2 | 120,2(7) |
| C2-C1-C3 | 120,1(5) | Cl1-Hg1-Cl1 | 93,09(4) | N7-C5 | 132,7(10) | N10-C1-N6 | 118,2(7) |
| C2-C1-N1 | 119,6(4) | N1-Hg1-Cl1 | 162,38(9) | N8-C4 | 134,2(10) | N2-C1-N6 | 121,6(7) |
| C4-C2-C1 | 119,1(5) | N1-Hg1-Cl1 | 93,26(9) | N8-C6 | 137,0(10) | N3-C2-N11 | 120,6(7) |
| C6-C3-C1 | 120,0(5) | Cl1-Hg1-Cl1 | 76,68(6) | N9-C6 | 131,1(11) | N3-C2-N6 | 121,4(7) |
| C2-C4-C5 | 121,7(5) | C1-N1-C3 | 108,7(3) | N10-C1 | 133,2(11) | N11-C2-N6 | 117,9(7) |
| C4-C5-C6 | 118,3(6) | C1-N1-C2 | 107,7(3) | N11-C2 | 134,7(10) | N4-C3-N3 | 117,9(7) |
| C3-C6-C5 | 120,7(5) | C3-N1-C2 | 108,5(3) | N12-C4 | 133,6(11) | N4-C3-N2 | 116,5(7) |
| | | C1-N1-Hg1 | 102,9(3) | | | N3-C3-N2 | 125,5(7) |
| | | C3-N1-Hg1 | 104,1(3) | | | N8-C4-N12 | 117,3(7) |
| | | C2-N1-Hg1 | 124,2(3) | | | N8-C4-N5 | 125,8(7) |
| | | N1-C1-N1 | 112,8(6) | | | N12-C4-N5 | 116,8(7) |
| | | N1-C2-N1 | 111,1(6) | | | N7-C5-N5 | 118,1(7) |
| | | N1-C3-N1 | 111,4(5) | | | N5-C5-N1 | 123,4(7) |
| | | | | | | N9-C6-N1 | 119,2(7) |
| | | | | | | N1-C6-N8 | 122,6(7) |

2.9 N-Heterocyclen als Liganden in Quecksilber(II)nitraten und –perchloraten

2.9.1 Kristallstruktur von $[\text{Hg}(\text{Pyridin})_4](\text{ClO}_4)_2$

$[\text{Hg}(\text{Py})_4](\text{ClO}_4)_2$ kristallisiert orthorhombisch in der azentrischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit den Gitterkonstanten $a = 1455,0(2)$ pm, $b = 1030,49(10)$ pm, $c = 1672,18(19)$ pm und $Z = 4$. Einzelheiten zur Strukturbestimmung sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel finden sich in Tabelle 17 und Tabelle 18.

Die Struktur von $[\text{Hg}(\text{Py})_4](\text{ClO}_4)_2$ besteht aus einer Packung von Molekülen von vierfach verzerrt quadratisch-planar von Pyridin-Molekülen koordiniertem Quecksilber. Zwei Perchlorat-Anionen ergänzen die Quecksilberumgebung zu einer verzerrten Oktaederkoordination.

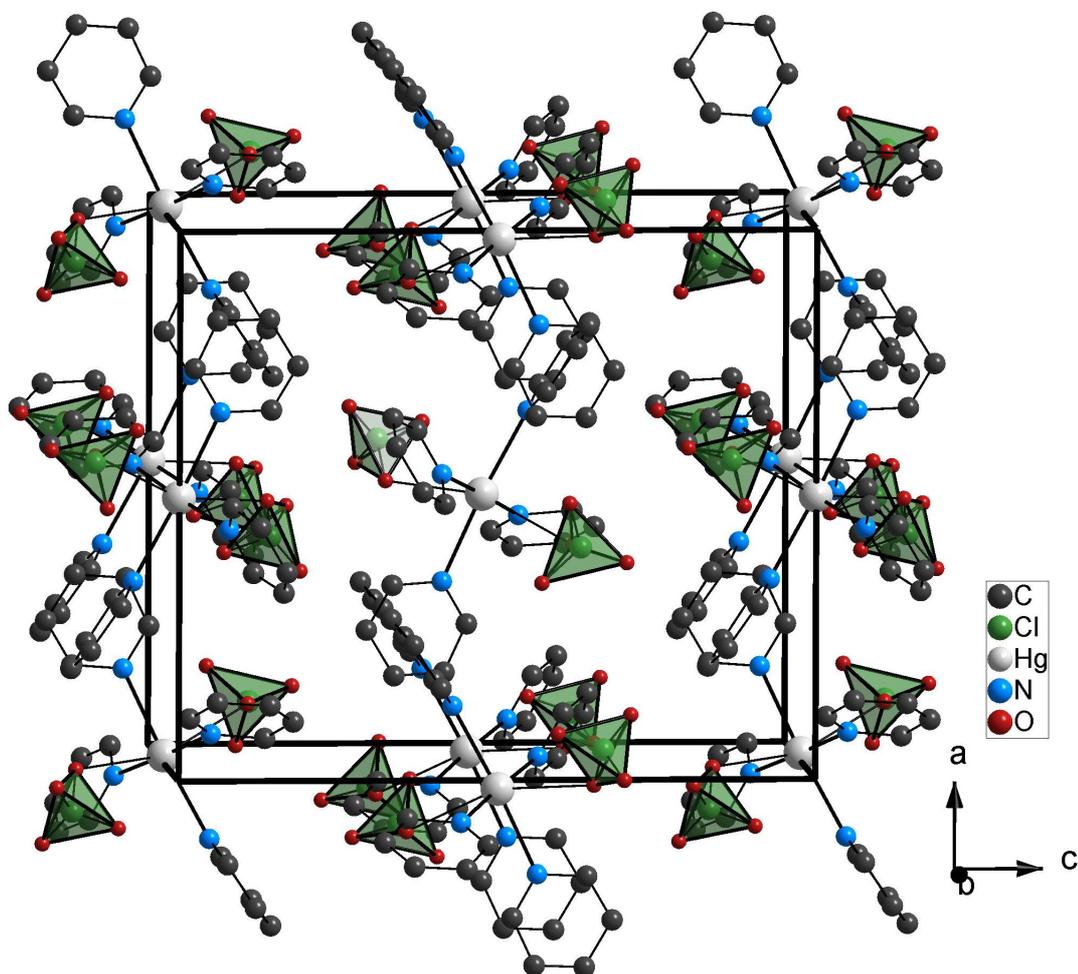


Abbildung 89: Perspektivische Darstellung der Elementarzelle von $[\text{Hg}(\text{py})_4](\text{ClO}_4)_2$ in Richtung $[010]$

Abbildung 89 zeigt eine perspektivische Darstellung der Elementarzelle von $[\text{Hg}(\text{py})_4](\text{ClO}_4)_2$ in Richtung $[010]$. Abbildung 90 zeigt ein $[\text{Hg}(\text{py})_4](\text{ClO}_4)_2$ – Molekül.

Dabei finden sich zwei kurze Quecksilber-Stickstoff-Abstände von 217,4(12) pm und 218,1(11) pm sowie zwei lange Abstände mit 251,3(10) pm und 253,3(10) pm. Der Quecksilber-Sauerstoff-Abstand zu den Perchlorat-Gruppen beträgt 282(2) pm.

Entlang der kurzen Stickstoff-Quecksilber-Stickstoff-Achse besitzen die Pyridin-Moleküle einen Torsionswinkel von etwa 75° , entlang der langen Achse beträgt dieser Winkel 110° . Der Winkel N-Hg-N entlang der kurzen Achse beträgt $177,2(4)^\circ$; entlang der langen Achse beträgt er $174,1(4)^\circ$.

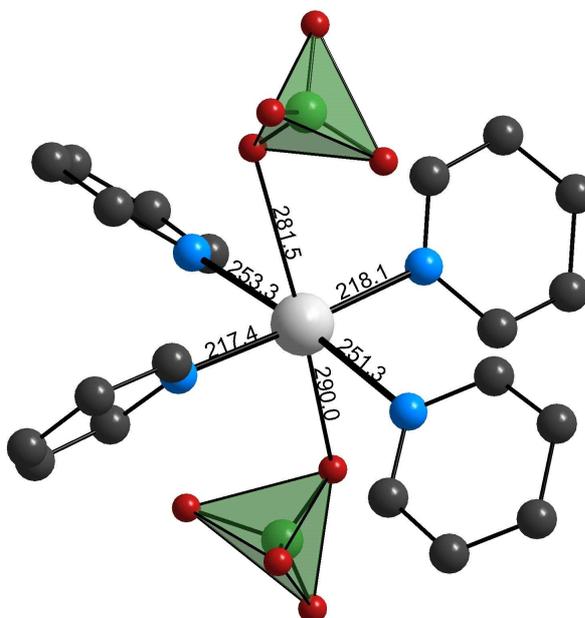


Abbildung 90: Darstellung eines $[\text{Hg}(\text{py})_4](\text{ClO}_4)_2$ – Moleküles

Die Azentrität der Verbindung wurde durch Beobachtung des SHG-Effektes bestätigt. Das durch Frequenzverdopplung auftretende grüne Aufleuchten einer Pulverprobe im Infrarotlaser war ausgesprochen deutlich zu beobachten. Die Erwärmung im Laserstrahl führte jedoch auch zu einer schnellen Zersetzung der Substanz. An der Luft findet ebenfalls recht schnell Abbau zu $[\text{Hg}(\text{py})_2](\text{ClO}_4)_2$ statt, dazu siehe auch die infrarotspektroskopische Charakterisierung in Abbildung 93.

2.9.2 Kristallstruktur von $[\text{Hg}(\text{Py})_4](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{Py}$

$[\text{Hg}(\text{Py})_4](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{Py}$ (Py = Pyridin) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $C2/c$ mit den Gitterkonstanten $a = 1022,3(1)$ pm, $b = 1724,1(3)$ pm, $c = 1023,3(1)$ pm, $\beta = 100,84(1)^\circ$ und $Z = 4$. Einzelheiten zur Strukturbestimmung sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel finden sich in Tabelle 17 und Tabelle 18. Abbildung 91 zeigt eine perspektivische Darstellung der Elementarzelle.

Die Struktur von $[\text{Hg}(\text{Py})_4](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{Py}$ besteht aus einer Packung von Molekülen von vierfach verzerrt quadratisch-planar von Pyridin-Molekülen koordiniertem Quecksilber und pro Formeleinheit zwei weiteren „freien“ Pyridinmolekülen. Zwei Perchlorat-Anionen ergänzen die Quecksilberumgebung zu einer verzerrten Oktaederkoordination. Dabei finden sich zwei kurze Quecksilber-Stickstoff-Abstände von 217(1) pm und 218(1) pm sowie zwei lange Abstände mit 251(1) pm und 253(1) pm. Der Quecksilber-Sauerstoff-Abstand zu den Perchlorat-Gruppen beträgt 282(2) pm.

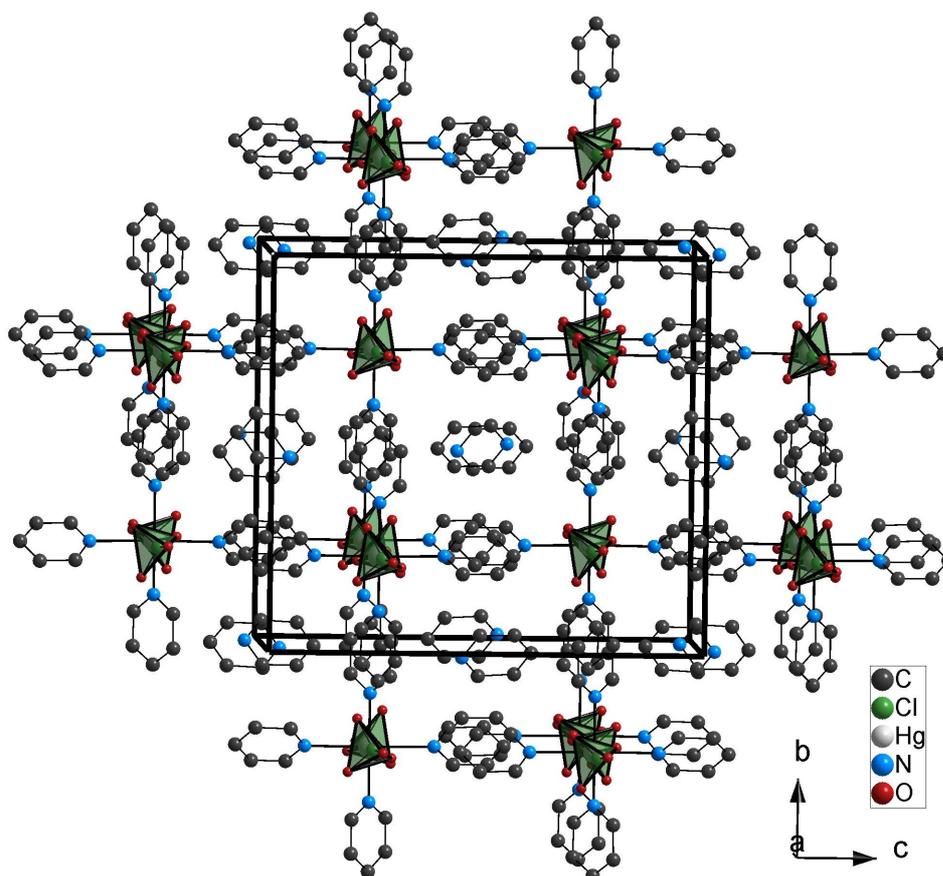


Abbildung 91: Perspektivische Darstellung der Elementarzelle von $[\text{Hg}(\text{py})_4](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2(\text{py})$

Entlang der kurzen Stickstoff-Stickstoff-Achse besitzen die Pyridin-Moleküle einen Torsionswinkel von etwa 75° , entlang der langen Achse beträgt dieser Winkel 110° . Der

Winkel N-Hg-N entlang der kurzen Achse beträgt $177,2(4)$; entlang der langen Achse beträgt er $174,1(4)^\circ$.

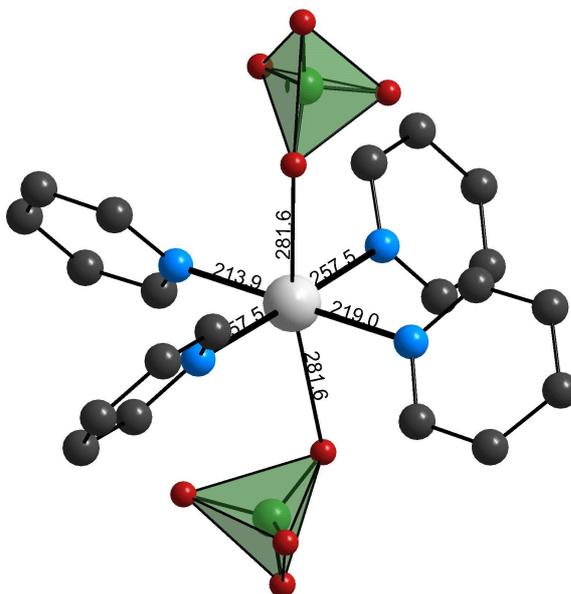


Abbildung 92: Darstellung eines $[\text{Hg}(\text{py})_4](\text{ClO}_4)_2$ – Moleküles von $[\text{Hg}(\text{py})_4](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2(\text{py})$

2.9.3 Schwingungsspektroskopischer Vergleich von $[\text{Hg}(\text{Py})_4](\text{ClO}_4)_2$ und $[\text{Hg}(\text{Py})_2](\text{ClO}_4)_2$

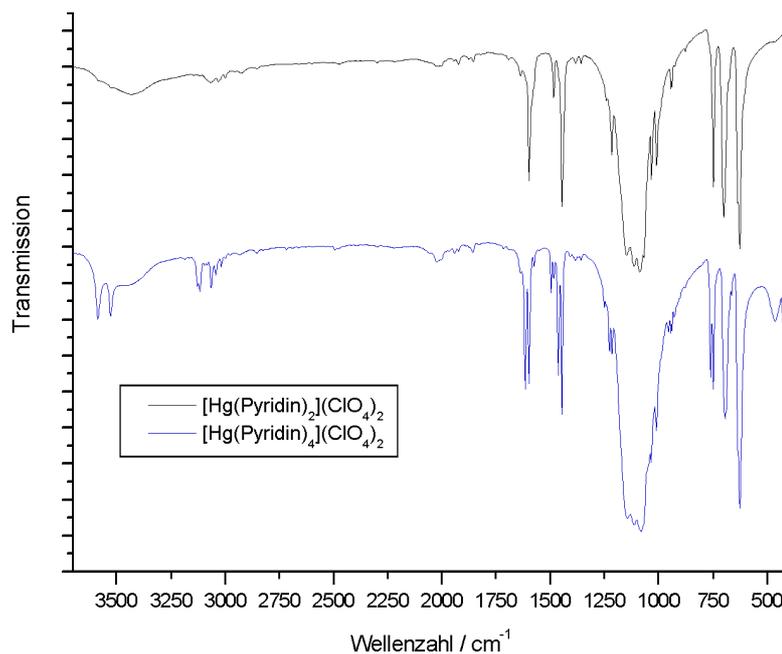


Abbildung 93: MIR-Spektren von $[\text{Hg}(\text{Pyridin})_4](\text{ClO}_4)_2$ und $[\text{Hg}(\text{Pyridin})_2](\text{ClO}_4)_2$

Das Infrarotspektrum von $[\text{Hg}(\text{py})_4](\text{ClO}_4)_2$ zeigt eine neben der im Bereich zwischen 1000 und 1200 cm^{-1} erscheinenden Perchlorat-Bande bei 465 und 428 cm^{-1} zwei

unterschiedliche Quecksilber-Stickstoff-Valenzschwingungen. Die Schwingung bei 465 cm^{-1} entspricht der kurzen kovalenten Hg-N-Bindung von etwa 218 pm , während die Schwingung bei 428 cm^{-1} der Hg-N-Bindung mit etwa 250 pm zuzuordnen ist. Erstaunlich ist, dass zudem alle Pyridin-Banden je nach Stärke der Quecksilber-Stickstoff-Bindung aufgespalten sind.

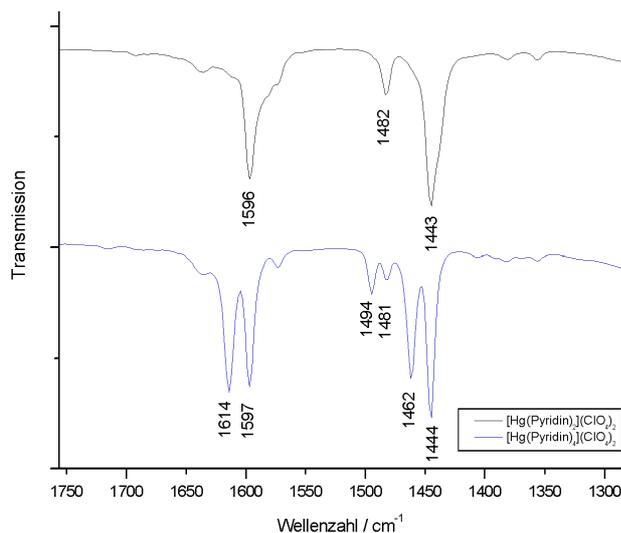


Abbildung 94: Exemplarisch vergrößerter Ausschnitt aus dem MIR-Spektrum von $[\text{Hg}(\text{py})_4](\text{ClO}_4)_2$ und $[\text{Hg}(\text{py})_2](\text{ClO}_4)_2$

So findet sich bezüglich der oben für die Pyridin-Addukte an die Quecksilber(II)-halogenide vorgestellten Verschiebung der C=N-Valenzschwingung um 1580 cm^{-1} für freies Pyridin auch hier im $[\text{Hg}(\text{py})_4](\text{ClO}_4)_2$ eine Aufspaltung der C=N-Valenzschwingung im Pyridin-Molekül in Banden bei 1596 cm^{-1} und 1615 cm^{-1} . Die Schwingung bei 1615 cm^{-1} lässt sich gut in die in Abbildung 41 vorgestellte Korrelation zwischen dem Shift der Pyridin-Banden und den Quecksilber-Stickstoff-Bindungslängen einordnen. Bezüglich der langen Quecksilber-Stickstoff-Bindung mit etwa 252 pm ist eine Zuordnung in diesem Schema nicht möglich, so dass dies den Schluss nahelegt, dass die Unterscheidung zwischen „charakteristischer“ und „effektiver“ Koordination, mit der wie oben ausgeführt auch Unterschiede in der Hybridisierung verbunden sind, auch Konsequenzen für die elektronische Situation des Liganden hat. Umgekehrt könnte damit ein Ligand wie Pyridin bezüglich der Verschiebungen im IR-Spektrum auch als sensibler „Detektor“ für die elektronische Situation am Quecksilber bzw. allgemein am Koordinationszentrum betrachtet werden.

2.9.4 Kristallstruktur von $[\text{Hg}(\text{Pyrimidin})_2](\text{ClO}_4)_2$

$[\text{Hg}(\text{Pyrimidin})_2](\text{ClO}_4)_2$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $C2/c$ mit den Gitterkonstanten $a = 1021,05(19)$ pm, $b = 739,36(9)$ pm, $c = 1083,4(2)$ pm, $\beta = 120,45(1)^\circ$ und $Z = 2$. Einzelheiten zur Strukturbestimmung sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel finden sich in Tabelle 17 und Tabelle 18. Abbildung 95 zeigt eine perspektivische Darstellung der Elementarzelle.

Die Struktur von $[\text{Hg}(\text{Pyrimidin})_2](\text{ClO}_4)_2$ besteht aus vierfach verzerrt quadratisch planar von Pyrimidin-Molekülen koordiniertem Quecksilber, senkrecht dazu von zwei koordinieren zwei Perchlorat-Gruppen. Die Pyrimidin-Moleküle verknüpfen über die Stickstoffatome der Pyrimidin-Moleküle in 1,3-Stellung weiter zu zweidimensionalen, gewellten koordinationspolymeren Schichten. Die Pyrimidin-Moleküle bilden relativ zur Quecksilber-Stickstoff-Ebene einen Neigungswinkel von 57° ; die Sauerstoff-Atome der Perchlorat-Gruppen stehen zu dieser Ebene in einem Winkel von $69,9(3)^\circ$. Die Quecksilber-Stickstoff-Abstände sind zweimal kurz mit $213,6(8)$ pm und zweimal länger im Abstand von $274,8(8)$ pm.

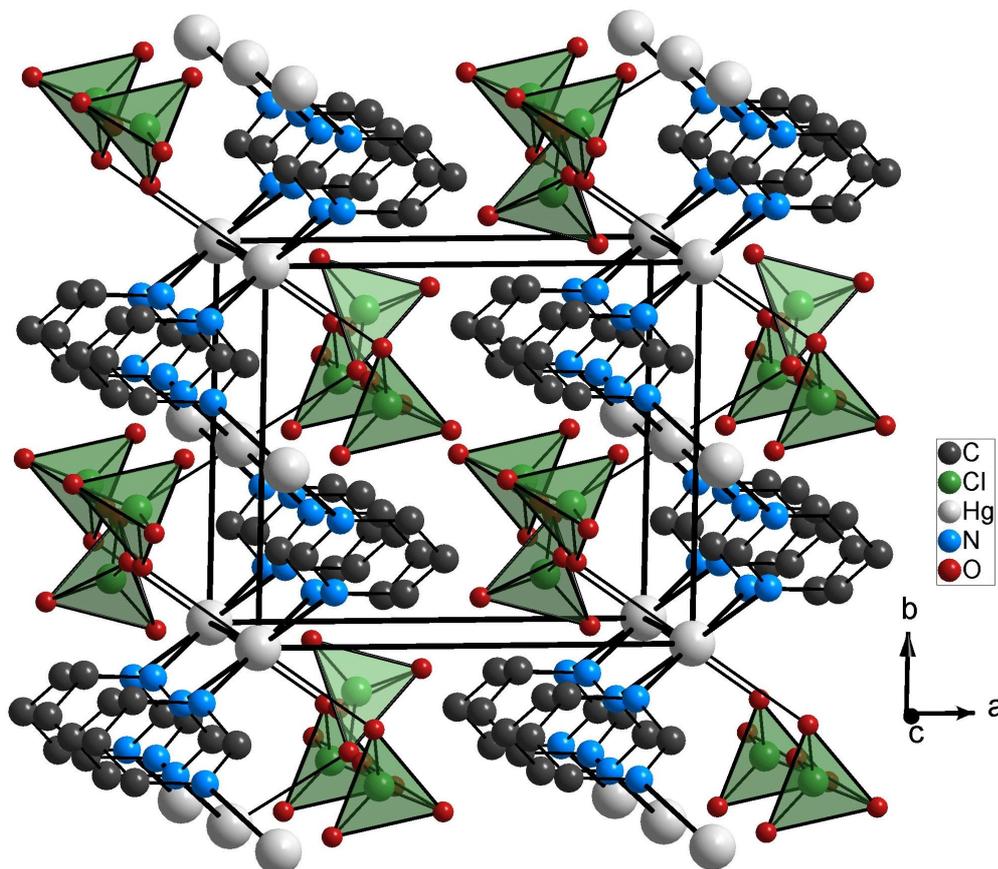


Abbildung 95: Perspektivische Darstellung der Elementarzelle von $[\text{Hg}(\text{Pyrimidin})_2](\text{ClO}_4)_2$

Der Quecksilber-Sauerstoff-Abstand liegt bei 277(1) pm. Die kürzesten Quecksilber-Quecksilber-Abstände innerhalb der Schichten liegen bei etwa 650 pm und von Schicht zu Schicht über 1000 pm. Abbildung 96 zeigt die Verknüpfung innerhalb der Schichten.

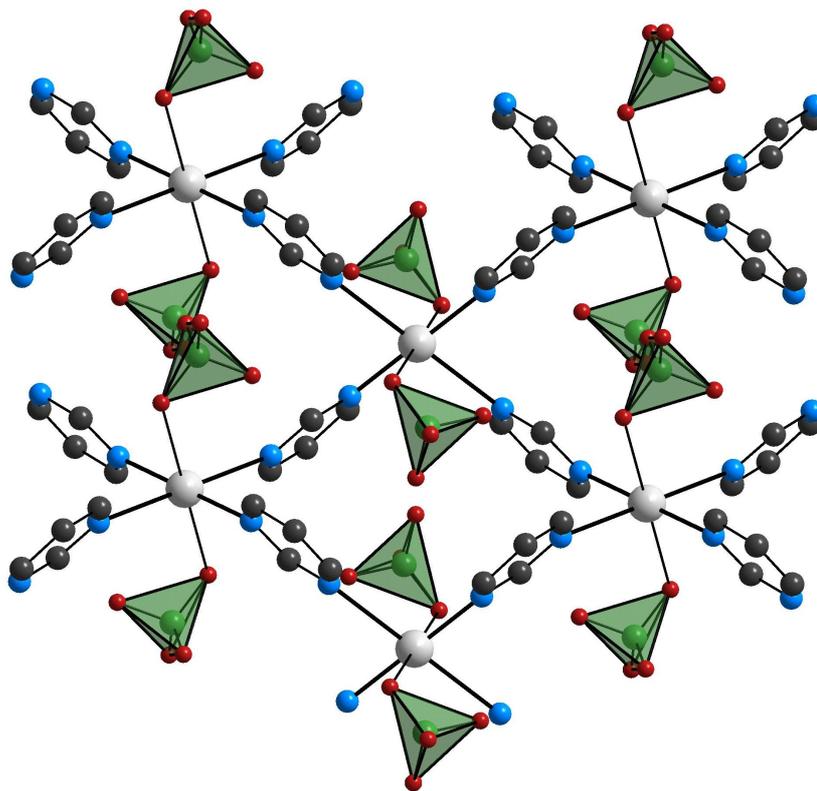


Abbildung 96: Ebenenverknüpfung über Pyrimidin-Moleküle in $[\text{Hg}(\text{Pyrimidin})_2](\text{ClO}_4)_2$

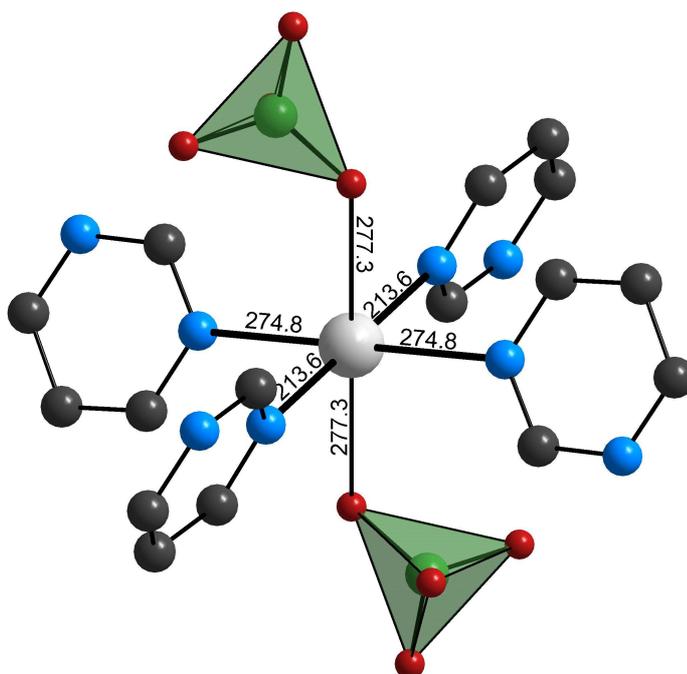


Abbildung 97: Quecksilber-Koordination in $[\text{Hg}(\text{Pyrimidin})_2](\text{ClO}_4)_2$

2.9.5 Kristallstruktur von $[\text{Hg}(\text{Pyrazin})_2](\text{ClO}_4)_2$

$[\text{Hg}(\text{Pyrazin})_2](\text{ClO}_4)_2$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $C2/c$ mit den Gitterkonstanten $a = 1022,3(1)$ pm, $b = 1724,1(3)$ pm, $c = 1023,3(1)$ pm, $\beta = 100,84(1)^\circ$ und $Z = 4$. Einzelheiten zur Strukturbestimmung sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel finden sich in Tabelle 17 und Tabelle 18. Abbildung 98 zeigt eine perspektivische Darstellung der Elementarzelle.

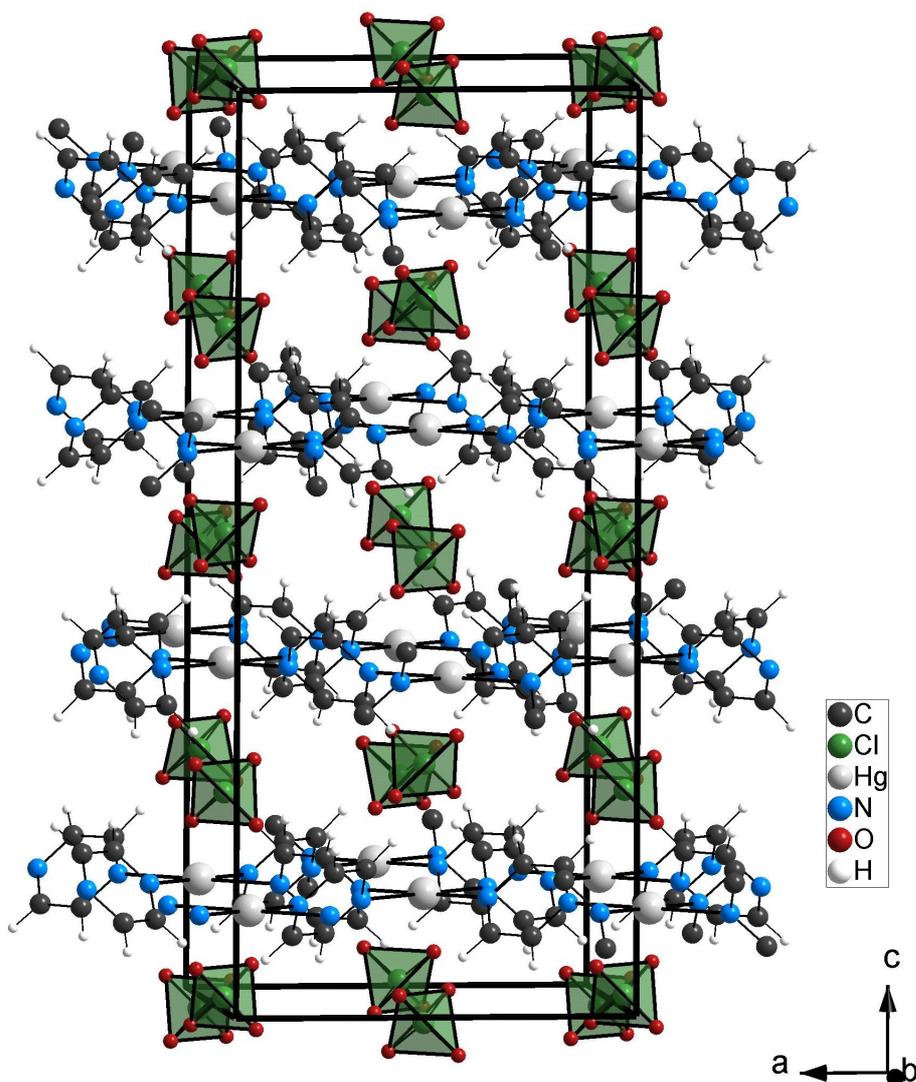


Abbildung 98: Perspektivische Darstellung der Elementarzelle von $[\text{Hg}(\text{Pyrazin})_2](\text{ClO}_4)_2$

Die Struktur von $[\text{Hg}(\text{Pyrazin})_2](\text{ClO}_4)_2$ besteht aus vierfach verzerrt quadratisch-planar von Pyrazin-Molekülen koordiniertem Quecksilber, senkrecht dazu koordinieren zwei Perchlorat-Gruppen. Die Pyrazin-Moleküle verknüpfen über die Stickstoffatome der Pyrazin-Moleküle in 1,4-Stellung weiter zu zweidimensionalen, koordinations-

polymeren Schichten. Die Pyrazin-Moleküle bilden relativ zur Quecksilber-Stickstoff-Ebene einen Neigungswinkel von 50° ; die Sauerstoff-Atome der Perchlorat-Gruppen stehen zu dieser Ebene in einem Winkel von 90° . Gegenüberliegende Pyrazin-Moleküle stehen in einem Torsionswinkel von $76,3(5)^\circ$ zueinander. Die Quecksilber-Stickstoff-Abstände sind zweimal kurz mit $215,0(5)$ pm und zweimal länger im Abstand von $273,8(3)$ pm. Der Quecksilber-Sauerstoff-Abstand liegt bei $293,0(5)$ pm, wobei die Perchlorat-Gruppen im Gegensatz zu $[\text{Hg}(\text{Pyrimidin})_2](\text{ClO}_4)_2$ jeweils chelatisierend am Quecksilber angreifen. Die kürzesten Quecksilber-Quecksilber-Abstände innerhalb der Schichten liegen bei $761,9(1)$ pm und von Schicht zu Schicht bei $826,4(1)$ pm. Abbildung 99 zeigt die Verknüpfung innerhalb der Schichten.

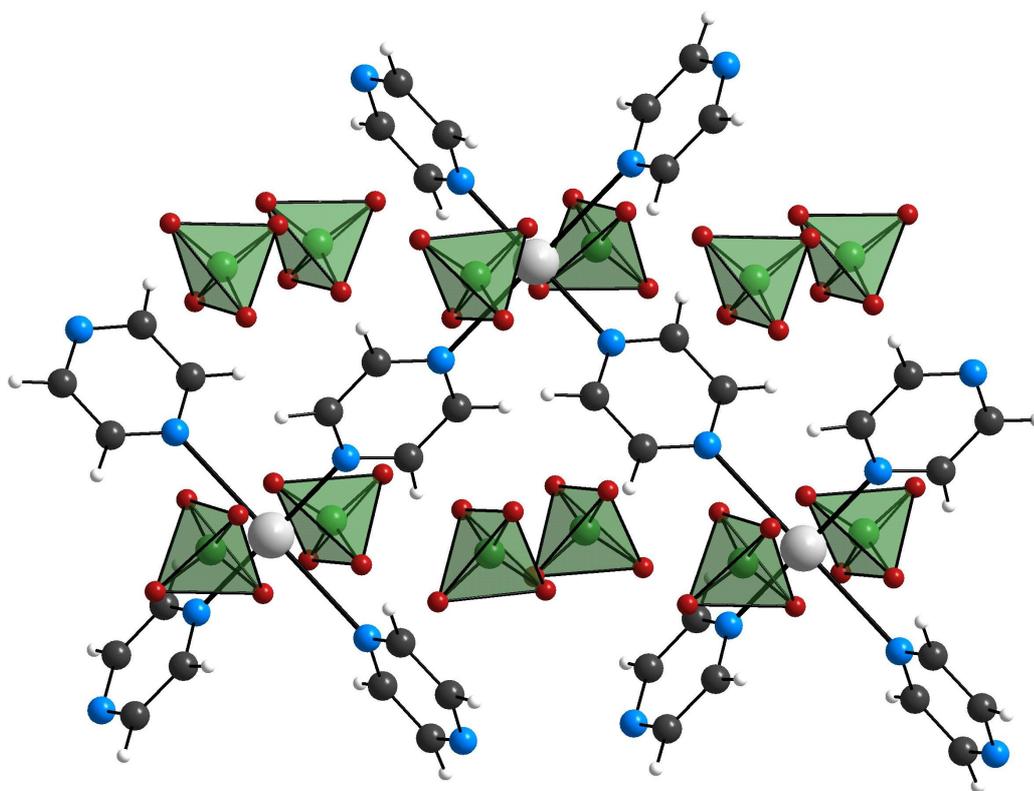


Abbildung 99: Darstellung der Verknüpfung über Pyrazin-Moleküle zu Schichten in $[\text{Hg}(\text{Pyrazin})_2](\text{ClO}_4)_2$

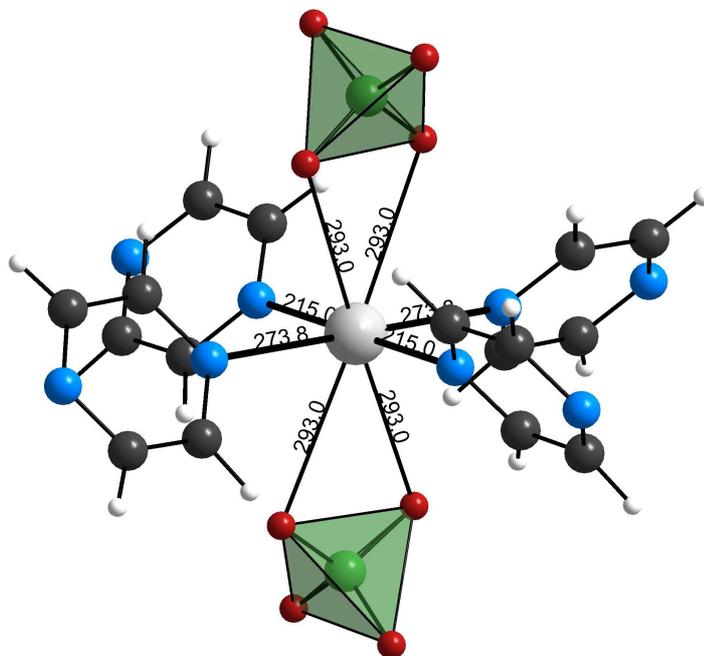


Abbildung 100: Koordination von Quecksilber in $[\text{Hg}(\text{Pyrazin})_2](\text{ClO}_4)_2$

Tabelle 17: Kristalldaten und Details zur Strukturbestimmung für [Hg(py)₄](ClO₄)₂, [Hg(py)₄](ClO₄)₂·2py, [Hg(Pyrimidin)₂](ClO₄)₂ und [Hg(Pyrazin)₂](ClO₄)₂

| | [Hg(py) ₄](ClO ₄) ₂ | [Hg(py) ₄](ClO ₄) ₂ ·2py | [Hg(Pyrimidin) ₂](ClO ₄) ₂ | [Hg(Pyrazin) ₂](ClO ₄) ₂ |
|--|--|---|---|---|
| Gitterkonstanten / pm | a=1455,0(2), | a=1022,29(11), | a=1021,05(19), | a=1077,53(12), |
| Winkel / grad | b=1030,49(10), c=1672,18(19) | b=1724,1(3), c=1023,27(12), β=100,840(14) | b=739,36(9), c=1083,4(2), β=120,453(13) | c=2506,7(4) |
| Zellvolumen/pm ³ | 2507,2(5) · 10 ⁶ | 1771,4(4) · 10 ⁶ | 705,0(2) · 10 ⁶ | 2910,5(7) · 10 ⁶ |
| Zahl der Formeleinheiten | 4 | 4 | 2 | 8 |
| Kristallsystem | orthorhombisch | monoklin | monoklin | tetragonal |
| Raumgruppe | P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ | C 2/c | P 2 ₁ / c | I 4 ₁ /a c d |
| Messgerät | | | Stoe IPDS | |
| Verwendete Strahlung | | | MoK _α , λ = 71,07 pm | |
| Monochromator | | | Graphit | |
| Messtemperatur | | | 20°C | |
| Scan-Modus | | | 2°-Schritte, 100 Bilder | |
| Messbereich/grad | 3,8° < 2θ < 53,95° | 3,8° < 2θ < 53,95° | 3,8° < 2θ < 53,97° | 3,8° < 2θ < 53,97° |
| Indexgrenzen h,k,l | ±16, -10 ≤ k ≤ 11, ±19 | -16 ≤ h ≤ 15, ±19, ±21 | ±12, -9 ≤ k ≤ 8, ±13 | ±13, ±13, -32 ≤ l ≤ 28 |
| Berechnete Dichten | 1,843 g/cm ³ | 1,582 g/cm ³ | 2,598 g/cm ³ | 2,554 g/cm ³ |
| F(000) | 1304 | 1856 | 508 | 2033 |
| Absorptionskorrektur | | | numerisch, X-SHAPE [50] | |
| lin. Absorptionskoeff. μ/mm ⁻¹ | 6,40 | 4,58 | 11,34 | 10,99 |
| Zahl der gemessenen Reflexe | 16028 | 16873 | 13520 | 27747 |
| Symmetrieunabh. Reflexe | 3911 | 3481 | 1385 | 798 |
| R _{int} | 0,0892 | 0,0758 | 0,0728 | 0,0705 |
| Strukturbestimmung und -verfeinerung | | Programme SHELXS-97 [51] und SHELX-97 [52] | | |
| Streufaktoren | | International Tables, Vol, C | | |
| Parameter | 311 | 216 | 107 | 64 |
| R ₁ | 0,0461 für 2447 Fo > 4σ(Fo) | 0,0566 für 1897 Fo > 4σ(Fo) | 0,0421 für 995 Fo > 4σ(Fo) | 0,0196 für 413 Fo > 4σ(Fo) |
| | 0,0809 für alle Daten | 0,1087 für alle Daten | 0,0573 für alle Daten | 0,0467 für alle Daten |
| wR ₂ (alle Daten) | 0,1076 | 0,1450 | 0,1116 | 0,0501 |
| Flack-Parameter | 0,0031 | - | - | - |
| Goodness of fit | 0,884 | 0,925 | 1,027 | 0,845 |

Tabelle 18: Ausgewählte internukleare Abstände und Bindungswinkel für $[\text{Hg}(\text{py})_4](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Hg}(\text{py})_4](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{py}$, $[\text{Hg}(\text{Pyrimidin})_2](\text{ClO}_4)_2$ und $[\text{Hg}(\text{Pyrazin})_2](\text{ClO}_4)_2$

| $[\text{Hg}(\text{py})_4](\text{ClO}_4)_2$ | | $[\text{Hg}(\text{py})_4](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{py}$ | | $[\text{Hg}(\text{Pyrimidin})_2](\text{ClO}_4)_2$ | | $[\text{Hg}(\text{Pyrazin})_2](\text{ClO}_4)_2$ | |
|--|-----------|---|------------|---|------------|---|----------|
| Hg1-N2 | 217,4(12) | Hg1-N1 | 213,9(11) | Hg1-N1 | 213,6(8) | Hg1-N1 | 215,0(5) |
| Hg1-N1 | 218,1(11) | Hg1-N2 | 219,0(10) | Hg1-N1 | 213,6(8) | C11-O2 | 139,5(6) |
| Hg1-N4 | 251,3(10) | Hg1-N3 | 257,5(9) | Hg1-N2 | 274,8(8) | C11-O1 | 142,8(4) |
| Hg1-N3 | 253,3(10) | Hg1-O4 | 282(2) | Hg1-N2 | 274,8(8) | N1-C2 | 130,6(6) |
| Hg1-O1 | 282(2) | C11-O1 | 126,5(13) | Hg1-O1 | 277,3(11) | N2-C1 | 133,9(5) |
| N1-C9 | 130,1(16) | C11-O4 | 129,2(13) | Hg1-O1 | 277,3(11) | C1-C2 | 138,5(8) |
| N1-C2 | 141,7(17) | C11-O3 | 136(2) | C11-O2 | 132,4(14) | | |
| N2-C5 | 133,4(18) | C11-O2 | 140,2(13) | C11-O3 | 134,8(16) | | |
| N2-C6 | 134,3(18) | N1-C1 | 136,2(14) | C11-O4 | 138,9(17) | | |
| N3-C1 | 132,8(15) | | | C11-O1 | 141,0(9) | | |
| N3-C3 | 134,5(16) | | | N1-C1 | 132,4(13) | | |
| N4-C7 | 131,2(18) | | | N1-C3 | 135,6(13) | | |
| N4-C10 | 135,9(18) | | | N2-C3 | 132,6(12) | | |
| C11O3 | 120,9(15) | | | N2-C4 | 134,6(14) | | |
| C11-O2 | 129,3(14) | | | C1-C2 | 140,5(15) | | |
| C11-O1 | 135(2) | | | C2-C4 | 135,0(16) | | |
| C11-O4 | 133(2) | | | C3-N2 | 132,6(12) | | |
| | | | | C4-C2 | 135,0(16) | | |
| N2-Hg1-N1 | 177,2(4) | N1-Hg1-N2 | 180,000(1) | N1-Hg1-N1 | 180,0(3) | N1-Hg1-N1 | 180,0 |
| N2-Hg1-N4 | 89,7(4) | N1-Hg1-N3 | 89,2(2) | N1-Hg1-N2 | 86,2(3) | O2-C11-O2 | 108,3(8) |
| N1-Hg1-N4 | 92,2(4) | N2-Hg1-N3 | 90,8(2) | N1-Hg1-N2 | 86,2(3) | O2-C11-O1 | 110,3(5) |
| N2-Hg1-N3 | 88,9(4) | N3-Hg1-N3 | 178,4(4) | N2-Hg1-N2 | 180,000(1) | O2-C11-O1 | 108,9(4) |
| N1-N1-N3 | 89,4(4) | N2-Hg1-O4 | 83,9(5) | N1-Hg1-O1 | 89,3(3) | O2-C11-O1 | 108,9(4) |
| N4-Hg1-N3 | 174,1(4) | N3-Hg1-O4 | 76,9(4) | N2-Hg1-O1 | 69,9(3) | O2-C11-O1 | 110,3(5) |
| N2-Hg1-O1 | 84,2(8) | N3-Hg1-O4 | 103,3(4) | N1-Hg1-O1 | 89,3(3) | O1-C11-O1 | 110,2(4) |
| N1-Hg1-O1 | 93,2(8) | N3-Hg1-O4 | 76,9(4) | O1-Hg1-O1 | 180,0 | C2-N1-C2 | 120,3(6) |
| N4-Hg1-O1 | 109,3(7) | O4-Hg1-O4 | 167,8(9) | O2-C11-O3 | 110,7(17) | C2-N1-Hg1 | 119,9(3) |
| N3-Hg1-O1 | 76,3(6) | O1-C11-O4 | 123,9(14) | O2-C11-O4 | 106,8(16) | C2-N1-Hg1 | 119,9(3) |
| C9-N1-C2 | 120,4(13) | O1-C11-O3 | 106,1(17) | O3-C11-O4 | 102,9(19) | C1-N2-C1 | 117,4(6) |
| C9-N1-Hg1 | 120,4(9) | O4-C11-O3 | 98,0(13) | O2-C11-O1 | 113,2(10) | N2-C1-C2 | 120,8(5) |
| O3-C11-O2 | 111,6(17) | O1-C11-O2 | 110,4(11) | O3-C11-O1 | 115,2(13) | N1-C2-C1 | 120,4(5) |
| O3-C11-O1 | 117(2) | C11-O4-Hg1 | 122,5(12) | O4-C11-O1 | 107,2(10) | | |
| O3-C11-O4 | 112(2) | C1-N1-C1 | 116,4(14) | C1-N1-C3 | 120,0(9) | | |
| O2-C11-O4 | 114,1(18) | C1-N1-Hg1 | 121,8(7) | C1-N1-Hg1 | 120,3(7) | | |
| C11-O1-Hg1 | 119,3(14) | | | C3-N1-Hg1 | 119,6(6) | | |

2.9.6 Kristallstruktur von $[\text{Hg}(\text{Pyrimidin})_2](\text{NO}_3)_2$

$[\text{Hg}(\text{Pyrimidin})_2](\text{NO}_3)_2$ kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $Pbca$ mit den Gitterkonstanten $a = 679,34(9)$ pm, $b = 1116,04(12)$ pm, $c = 1612,92(17)$ pm und $Z = 4$. Einzelheiten zur Strukturbestimmung sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel finden sich in Tabelle 19 und Tabelle 20. Abbildung 101 zeigt eine perspektivische Darstellung der Elementarzelle.

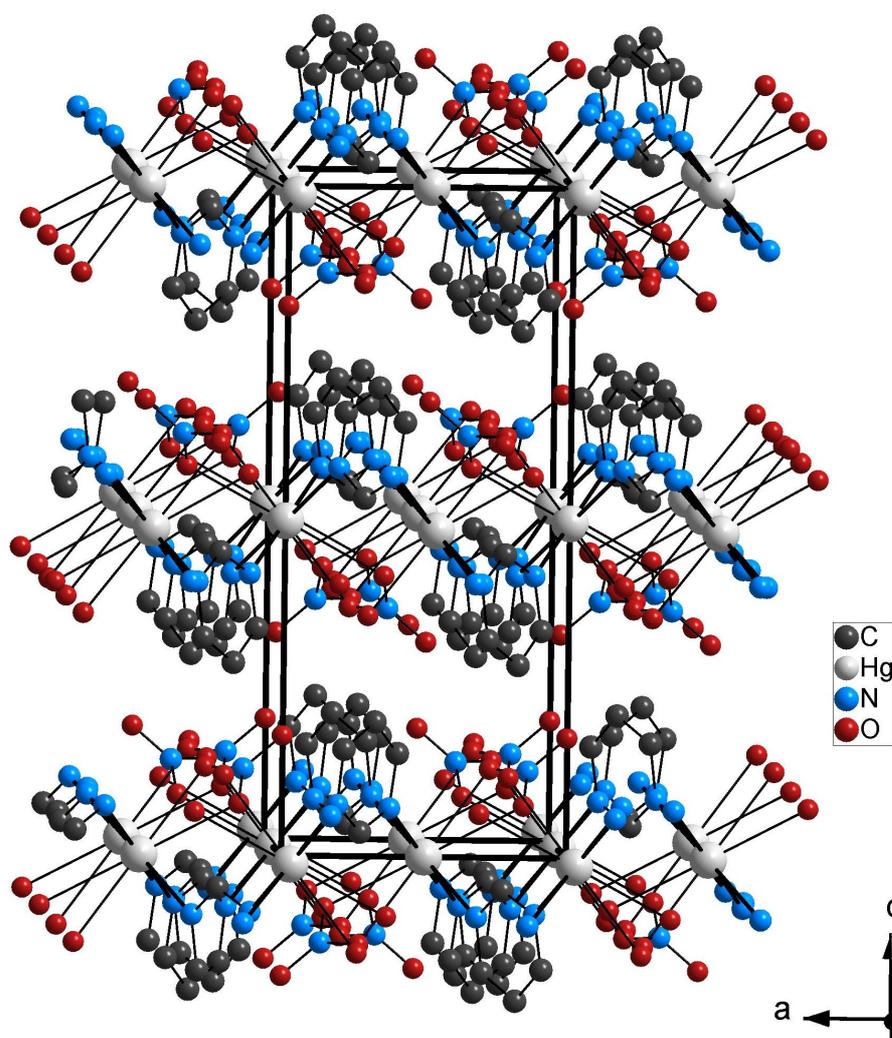


Abbildung 101: Perspektivische Darstellung der Elementarzelle von $[\text{Hg}(\text{Pyrimidin})_2](\text{NO}_3)_2$

Die Struktur von $[\text{Hg}(\text{Pyrimidin})_2](\text{NO}_3)_2$ besteht aus vierfach verzerrt quadratisch-planar von Pyrimidin-Molekülen koordiniertem Quecksilber und wird senkrecht dazu von zwei Nitrat-Gruppen koordiniert. Die Pyrimidin-Moleküle verknüpfen über die Stickstoffatome der Pyrimidin-Moleküle in 1,3-Stellung weiter zu zweidimensionalen, gewellten koordinationspolymeren Schichten. Die Pyrimidin-Moleküle bilden relativ

zur Quecksilber-Stickstoff-Ebene einen Neigungswinkel von 47° . Die Quecksilber-Stickstoff-Abstände sind zweimal kurz mit 215,4(4) pm und zweimal länger im Abstand von 277,4(4) pm. Die Quecksilber-Sauerstoff-Abstände zu chelatisierend koordinierenden Nitrat-Gruppen betragen 277,2(5) pm und 280,7(6) pm. Die kürzesten Quecksilber-Quecksilber-Abstände innerhalb der Schichten liegen bei 653,3(1) pm und von Schicht zu Schicht bei 980,7(1) pm. Abbildung 102 zeigt die Verknüpfung innerhalb der Schichten.

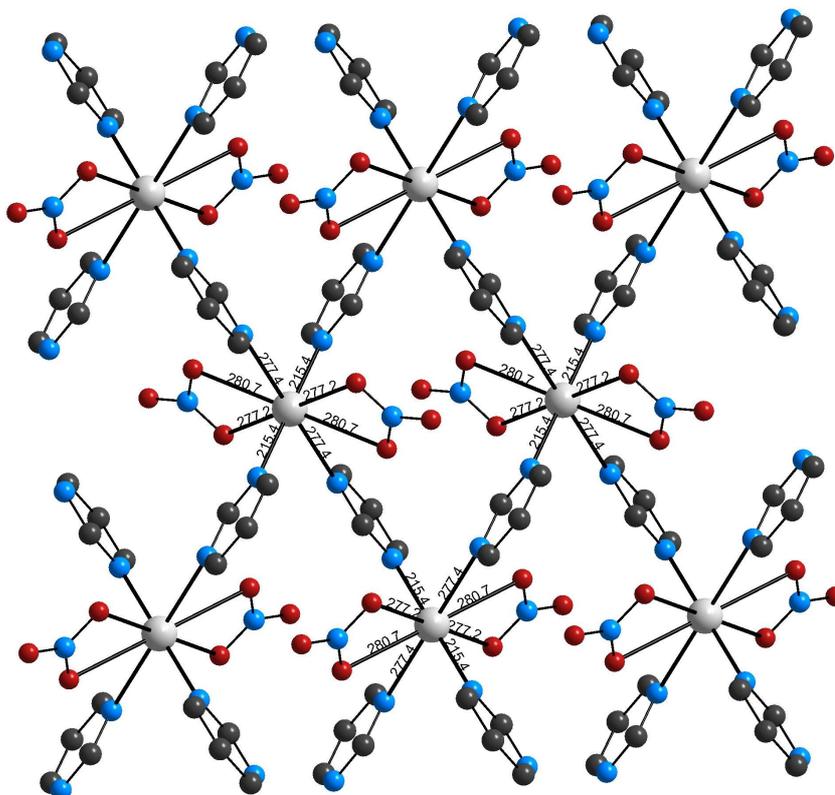


Abbildung 102: Darstellung der Verknüpfung über Pyrimidin-Moleküle innerhalb der Schichten in $[\text{Hg}(\text{Pyrimidin})_2](\text{ClO}_4)_2$

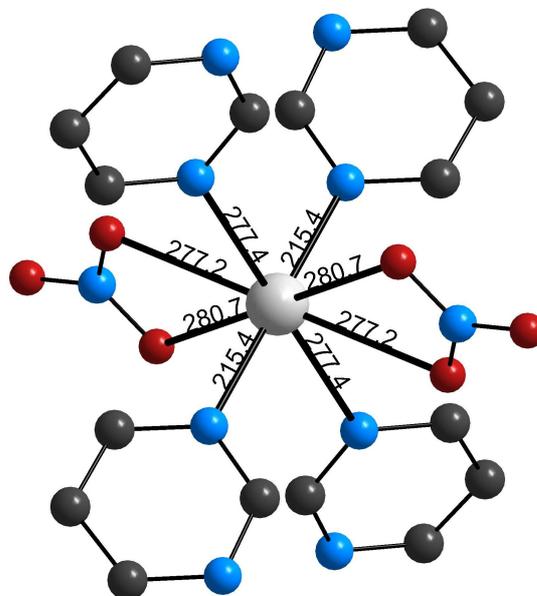


Abbildung 103: Koordination von Quecksilber in $[\text{Hg}(\text{Pyrimidin})_2](\text{NO}_3)_2$

2.9.7 Kristallstruktur von $[\text{Hg}(\text{utp})_2(\text{NO}_3)_3] \cdot \text{utp} \cdot \text{H}_3\text{O}^+$

$[\text{Hg}(\text{utp})_2(\text{NO}_3)_3] \cdot \text{utp} \cdot \text{H}_3\text{O}^+$ (utp = Urotropin = Hexamethyentetramin, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/m$ mit den Gitterkonstanten $a = 1058,4(3)$ pm, $b = 1444,1(3)$ pm, $c = 1200,4(3)$ pm, $\beta = 90,30(2)^\circ$ und $Z = 2$. Einzelheiten zur Strukturbestimmung sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel finden sich in Tabelle 19 und Tabelle 20. Abbildung 104 zeigt eine perspektivische Darstellung der Elementarzelle.

Die Struktur von $[\text{Hg}(\text{utp})_2](\text{NO}_3)_3 \cdot \text{utp} \cdot \text{H}_3\text{O}^+$ besteht aus einer Packung von $[\text{Hg}(\text{utp})_2(\text{NO}_3)_3]^-$ - Anionen, „freien“ Urotropin-Molekülen und H_3O^+ -Kationen. Bei den $[\text{Hg}(\text{utp})_2(\text{NO}_3)_3]^-$ - Anionen sind zwei Urotropin-Moleküle einander gegenüber im Abstand von 214,0(10) pm koordiniert. Senkrecht zu dieser Achse koordinieren drei Nitrat-Gruppen chelatisierend zum Quecksilber mit Quecksilber-Sauerstoff-Abständen von 257,6(19) pm bis 277(2) pm. Als Kationen werden H_3O^+ -Ionen angenommen, die zwar röntgenographisch nicht von H_2O -Molekülen unterscheidbar sind, die jedoch schwingungsspektroskopisch identifiziert werden konnten (siehe dazu Kapitel 2.9.8). Die Packung der Moleküle zeichnet sich durch Schichten von Urotropin-Molekülen und daran anschließende Schichten von $[\text{Hg}(\text{NO}_3)_3]^- / \text{H}_3\text{O}^+$ aus.

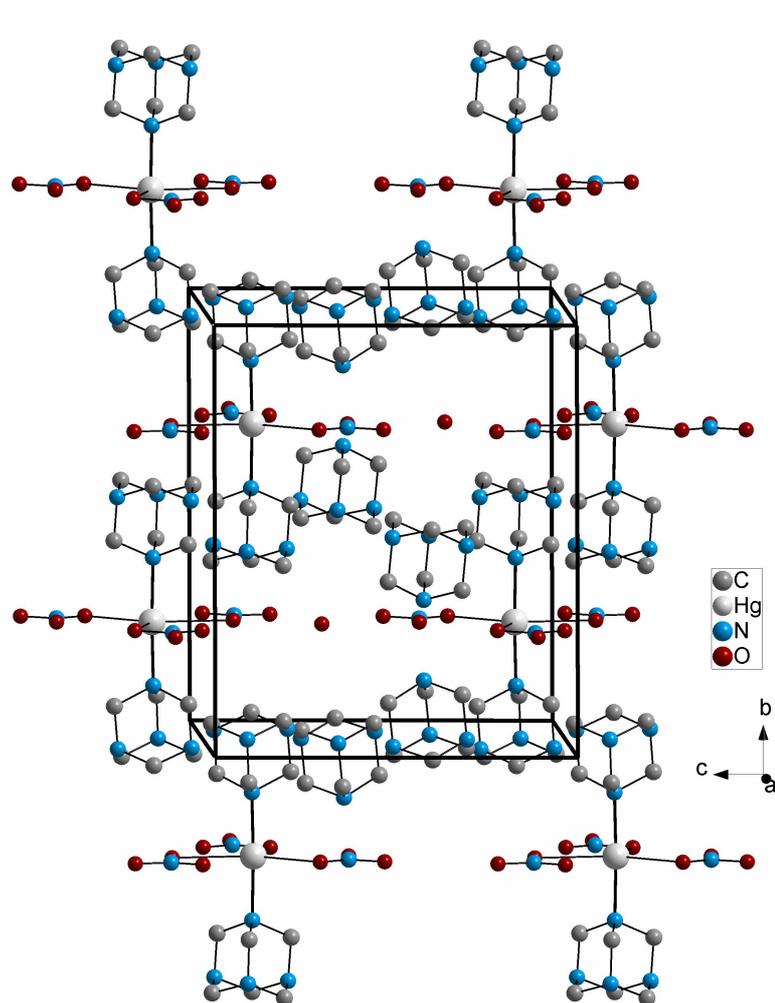


Abbildung 104: Perspektivische Darstellung der Elementarzelle von $[\text{Hg}(\text{utp})_2](\text{NO}_3)_3 \cdot \text{utp} \cdot \text{H}_3\text{O}^+$

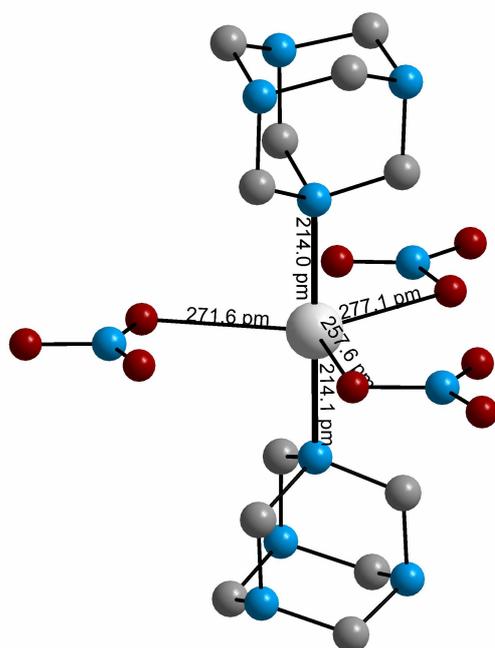


Abbildung 105: Darstellung eines $[\text{Hg}(\text{utp})_2(\text{NO}_3)_3]^-$ -Anions

2.9.8 Schwingungsspektroskopische Charakterisierung von $\text{Hg}(\text{utp})\text{Cl}_2$ und $[\text{Hg}(\text{utp})_2(\text{NO}_3)_3] \cdot \text{utp} \cdot \text{H}_3\text{O}^+$

Abbildung 106 zeigt das MIR-Spektrum von $[\text{Hg}(\text{utp})_2(\text{NO}_3)_3] \cdot \text{utp} \cdot \text{H}_3\text{O}^+$ im Vergleich mit dem MIR-Spektrum von $\text{Hg}_2(\text{utp})\text{Cl}_4$. Die Spektren unterscheiden sich in diesem Bereich in erster Linie durch die bei $[\text{Hg}(\text{utp})_2(\text{NO}_3)_3] \cdot \text{utp} \cdot \text{H}_3\text{O}^+$ auftretenden Nitrat-Banden mit $\nu_1(\text{N}=\text{O}) = 1439 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_a(\text{NO}_2) = 1237 \text{ cm}^{-1}$ und eine starke und breite Bande bei $\nu_s(\text{NO}_2) = 1006 \text{ cm}^{-1}$. Die H_3O^+ -Gruppe ist durch den verbreiterten und stärkeren Absorptionsbereich zwischen 2850 cm^{-1} und 3000 cm^{-1} zu erkennen, wird jedoch durch drei starke Urotropin-Banden (N-H-Valenzschwingungen), die ebenfalls in diesem Bereich liegen, teilweise überlagert. Der Vergleich mit $\text{Hg}_2(\text{utp})\text{Cl}_4$ macht deutlich, dass dort durch die über alle vier Stickstoff-Atome koordinierten HgCl_2 -Einheiten die Intensität der N-H-Valenzschwingungen im Vergleich zum $[\text{Hg}(\text{utp})_2(\text{NO}_3)_3] \cdot \text{utp} \cdot \text{H}_3\text{O}^+$ stark eingeschränkt ist.

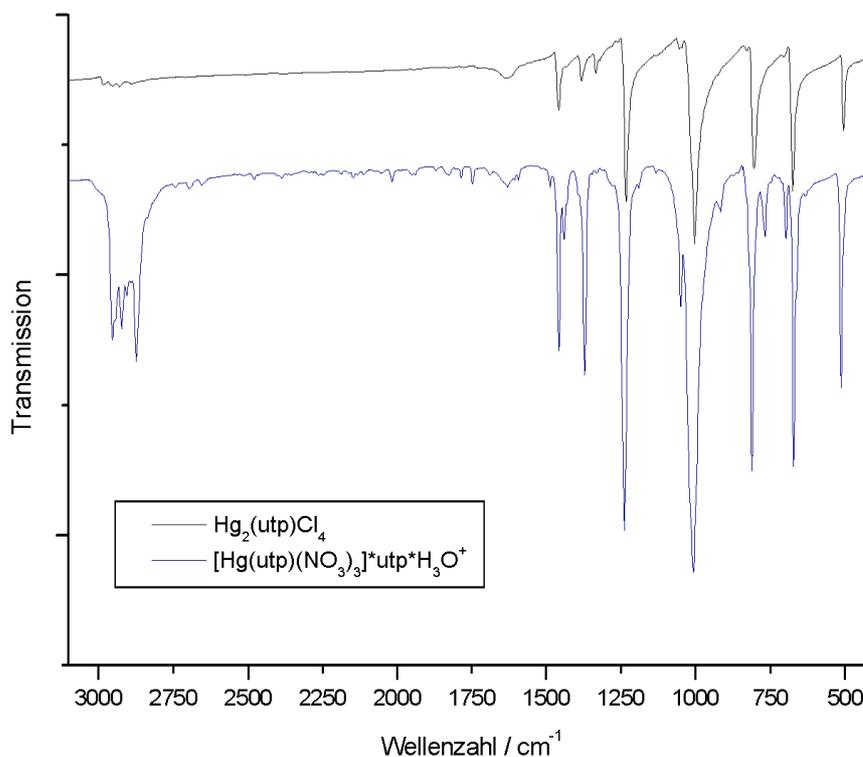


Abbildung 106: MIR-Spektren von $\text{Hg}_2(\text{utp})\text{Cl}_4$ und $[\text{Hg}(\text{utp})_2(\text{NO}_3)_3] \cdot \text{utp} \cdot \text{H}_3\text{O}^+$

2.9.9 Diskussion der Quecksilber-Stickstoff-Koordinationsverbindungen mit den „härteren“ Anionen Perchlorat und Nitrat

Die Koordinationschemie der Quecksilber(II)-Verbindungen mit den „härteren“ Anionen Perchlorat und Nitrat ist durch die pseudo-oktaedrische „2+4“ bzw. „2+2+2“ – Koordination am Quecksilberatom geprägt. Im Gegensatz zu den noch weitgehend kovalent gebundenen Halogeniden ist mit Perchlorat- bzw. Nitrat-Anionen eine vierfache Stickstoff-Koordination möglich, meist mit zwei kurzen kovalenten Bindungen im Abstand von etwa 210 – 220 pm und zwei weiteren im Abstand von etwa 250 – 280 pm. Diese höhere Koordinationszahl von Stickstoff am Quecksilberatom ermöglicht mit den Diazinen mit Stickstoff in 1,3- bzw. in 1,4-Position eine Verknüpfung über die heterocyclischen Liganden zu Schichten.

Mit der strukturellen Charakterisierung der Verbindung $[\text{Hg}(\text{py})_4](\text{ClO}_4)_2$ konnte die Frage nach der tetraedrischen oder oktaedrischen Konstitution der Molekülverbindung geklärt werden. Insbesondere stellte sich diese Frage für die der Zusammensetzung nach bekannte und bereits bei SINHA und RAY [68] beschriebene Verbindung „ $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{Py}$ “ und konnte im Sinne der Molekülverbindung $[\text{Hg}(\text{Py})_4](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{Py}$ mit zwei „freien“ Pyridin-Molekülen in der Struktur geklärt werden.

Damit konnte gezeigt werden, dass eine höhere Stickstoff-Koordinationszahl als vier trotz der relativ hohen Basizität des Pyridins mit Perchlorat oder Nitrat-Anionen wohl nicht möglich ist. Auch in der Literatur konnte mit diesen Anionen kein Beispiel für eine sechsfache Stickstoffkoordination gefunden werden. Eine der wenigen bislang strukturell charakterisierten Verbindungen besitzt ein noch „schlechteres“ Anion – es handelt sich um ein von ÅKESSON et al. [69] vorgestelltes Trifluoromethansulfonat, $[\text{Hg}(\text{py})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$. Die Quecksilber-Stickstoff-Abstände der oktaedrischen Quecksilber-Koordinationsosphäre werden danach als etwa äquidistant mit Bindungslängen im Bereich von 242 pm – 249 pm angegeben. Bei ÅKESSON et al. [69] werden auch thermoanalytische Untersuchungen an „ $[\text{Hg}(\text{py})_6](\text{ClO}_4)_2$ “, vermutlich $[\text{Hg}(\text{Py})_4](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{Py}$, beschrieben, die einen Abbau bei über 300°C zunächst zu $[\text{Hg}(\text{py})_4](\text{ClO}_4)_2$ und anschliessend unter Abgabe zweier weiterer Äquivalente Pyridin zu „ $[\text{Hg}(\text{py})_2](\text{ClO}_4)_2$ “ postulieren. Die Abgabe von Pyridin zum $[\text{Hg}(\text{py})_4](\text{ClO}_4)_2$ kann durch eigene Beobachtungen bestätigt werden; diese vollzieht sich jedoch auch bereits nach 24-stündigem Stehenlassen an der Luft. Der Abbau von „ $[\text{Hg}(\text{py})_6](\text{ClO}_4)_2$ “ zu $[\text{Hg}(\text{py})_4](\text{ClO}_4)_2$ findet sich in der Literatur auch bei CHUDINOVA [70].

Eine Ausnahme unter den vorgestellten Verbindungen mit Nitrat- und Perchlorat-Anionen stellt die Verbindung $[\text{Hg}(\text{utp})_2(\text{NO}_3)_3] \cdot \text{utp} \cdot \text{H}_3\text{O}^+$ dar, die nur zwei Stickstoff-Liganden aufweist. Trotz der relativ geringen Basizität des Urotropins bildet sich hier eine vergleichsweise kurze kovalente Quecksilber-Stickstoff-Bindung mit einer Bindungslänge Hg-N von 214(1) pm aus; in „Konkurrenz“ mit den Chlorid-Liganden ist in der oben vorgestellten Verbindung $\text{Hg}(\text{utp})\text{Cl}_2$ ein Quecksilber-Stickstoff-Abstand von 277,8(4) pm zu beobachten. Ungewöhnlich ist bei $[\text{Hg}(\text{utp})_2(\text{NO}_3)_3] \cdot \text{utp} \cdot \text{H}_3\text{O}^+$, dass dort drei Nitrat-Gruppen senkrecht zur N-Hg-N-Achse chelatisierend koordiniert sind, so dass dies als eine „2+6“- Koordination bezeichnet werden könnte. Hier spielt sicherlich auch die Anwesenheit eines zweiten Kations (H_3O^+) eine Rolle. Durch Variation des pH-Wertes ist vermutlich noch mit der Existenz weiterer Additionsverbindungen an Quecksilber(II)-nitrate zu rechnen. In der älteren Literatur wird bei MOSCHATOS und TOLLENS [71] aus analytischen Daten auf die Existenz einer Verbindung der Zusammensetzung „3 $\text{HgOHNO}_3 \cdot 4 \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ “ geschlossen.

Tabelle 19: Kristalldaten und Details zur Strukturbestimmung für [Hg(Pyrimidin)₂](NO₃)₂ und Hg(utp)₂(NO₃)₂•utp•H₃O⁺

| | [Hg(Pyrimidin) ₂](NO ₃) ₂ | Hg(utp) ₂ (NO ₃) ₂ •utp•H ₃ O ⁺ |
|--|--|---|
| Gitterkonstanten / pm | a=679,34(9), b=1116,04(12), | a=1058,4(3), b=1444,1(3), |
| Winkel / grd | c=1612,92(17) | c=1200,4(3), β=90,30(2) |
| Zellvolumen/pm ³ | 1222,9(2) · 10 ⁶ | 1834,7(8) · 10 ⁶ |
| Zahl der Formeleinheiten | 4 | 2 |
| Kristallsystem | orthorhombisch | monoklin |
| Raumgruppe | P b c a | P 2 ₁ /m |
| Messgerät | | Stoe IPDS |
| Verwendete Strahlung | | MoK _α , λ = 71,07 pm |
| Monochromator | | Graphit |
| Messtemperatur | 293 K | 170 K |
| Scan-Modus | | 2°-Schritte, 100 Bilder |
| Messbereich/grd | 3,8° < 2θ < 53,95° | 3,8° < 2θ < 53,95° |
| Indexgrenzen h,k,l | ±8, ±14, ±20 | -11 ≤ h ≤ 10, ±16, ±13 |
| Berechnete Dichten | 2,589 g/cm ³ | 2,663 g/cm ³ |
| F(000) | 872 | 873 |
| Absorptionskorrektur | | numerisch, X-SHAPE [50] |
| lin, Absorptionskoeff, μ/mm ⁻¹ | 12,63 | 4,27 |
| Zahl der gemessenen Reflexe | 33951 | 23903 |
| Symmetrieunabhängige Reflexe | 1341 | 2660 |
| R _{int} | 0,0512 | 0,2159 |
| Strukturbestimmung und - verfeinerung | Programme SHELXS-97 [51] und SHELX-97 [52] | |
| Streu Faktoren | International Tables, Vol, C | |
| Parameter | 98 | 263 |
| R ₁ | 0,0186 für 747 Fo > 4σ(Fo) 0,0421 für alle Daten | 0,0711 für 1601 Fo > 4σ(Fo) 0,1142 für alle Daten |
| wR ₂ (alle Daten) | 0,0432 | 0,1796 |
| Flack-Parameter | - | - |
| Goodness of fit | 0,963 | 0,888 |

Tabelle 20: Ausgewählte internukleare Abstände und Bindungswinkel für $[\text{Hg}(\text{Pyrimidin})_2](\text{NO}_3)_2$ und $[\text{Hg}(\text{utp})_2(\text{NO}_3)_2]\cdot\text{utp}\cdot\text{H}_3\text{O}^+$

| $[\text{Hg}(\text{Pyrimidin})_2](\text{NO}_3)_2$ | | $[\text{Hg}(\text{utp})_2(\text{NO}_3)_2]\cdot\text{utp}\cdot\text{H}_3\text{O}^+$ | |
|--|------------|--|-----------|
| Hg1-N2 | 215,4(4) | Hg1-N1 | 214,0(10) |
| Hg1-O3 | 277,2(5) | Hg1-O1 | 257,6(19) |
| Hg1-N1 | 277,4(4) | Hg1-O7 | 272(3) |
| Hg1-O1 | 280,7(6) | Hg1-O4 | 277(2) |
| N1-C2 | 133,2(6) | O1-N5 | 139(3) |
| N1-C1 | 135,0(6) | O2-N5 | 122(2) |
| N2-C2 | 132,5(6) | O3-N5 | 124(3) |
| N2-C4 | 133,7(6) | N1-C3 | 146(2) |
| N3-O1 | 123,1(5) | N1-C2 | 152(3) |
| N3-O2 | 123,2(5) | N1-C4 | 156,6(18) |
| N3-O3 | 124,5(5) | N2-C6 | 143(2) |
| C1-C3 | 139,4(7) | N2-C4 | 145,6(19) |
| C3-C4 | 137,6(6) | N2-C1 | 146(2) |
| | | | |
| N2-Hg1-N2 | 180,000(1) | N1-Hg1-N1 | 175,3(8) |
| N2-Hg1-O3 | 87,64(14) | N1-Hg1-O1 | 92,2(4) |
| O3-Hg1-O3 | 180,0 | N1-Hg1-O7 | 89,7(4) |
| N2-Hg1-N1 | 85,15(13) | O1-Hg1-O7 | 112,8(6) |
| O3-Hg1-N1 | 68,01(11) | N1-Hg1-O4 | 88,4(3) |
| N1-Hg1-N1 | 180,00(14) | N1-Hg1-O4 | 88,4(3) |
| N2-Hg1-O1 | 81,86(17) | O1-Hg1-O4 | 117,4(8) |
| O3-Hg1-O1 | 44,65(12) | O7-Hg1-O4 | 129,8(8) |
| N1-Hg1-O1 | 67,92(13) | N5-O1-Hg1 | 102,8(12) |
| O1-Hg1-O1 | 180,0(2) | N6-O4-Hg1 | 106,3(19) |
| C2-N1-Hg1 | 119,6(3) | N7-O7-Hg1 | 104(3) |
| C1-N1-Hg1 | 122,3(3) | C3-N1-C2 | 107,3(12) |
| C2-N2-Hg1 | 120,8(3) | C3-N1-C4 | 107,9(14) |
| C4-N2-Hg1 | 120,2(3) | C2-N1-C4 | 108,0(13) |
| O1-N3-O2 | 120,4(5) | C3-N1-Hg1 | 111,0(10) |
| O1-N3-O3 | 117,8(5) | C2-N1-Hg1 | 110,8(10) |
| O2-N3-O3 | 121,7(4) | C4-N1-Hg1 | 111,7(8) |
| | | O2-N5-O3 | 123(2) |
| | | O2-N5-O1 | 117(2) |
| | | O3-N5-O1 | 119,4(19) |

2.10 Zusammenfassende Betrachtung des Koordinationsverhaltens von Stickstoff-Donatoren in der Koordinationssphäre des Quecksilbers im Hinblick auf die Stickstoff-Affinität

Eine rein lineare Koordination des zweiwertigen Quecksilbers mit Stickstoff wird mit Ammoniak als starkem Elektronendonator erreicht – mit Quecksilberchlorid erfolgt die Bildung von Diamminen, so zu dem von MACGILLAVRY und BIJVOET [72] beschriebenen $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ mit fehlgeordneten $[\text{NH}_3\text{-Hg-NH}_3]^{2+}$ -Einheiten und dem oben beschriebenen $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2][\text{HgCl}_3]_2$. Je nach der Ammoniak- bzw. der Ammoniumionen-Konzentration kann es weiter zur Bildung von Aminen, Imiden und schliesslich „Nitriden“, d.h. Salzen der „Millonschen Base“ kommen, die sich ebenfalls durch lineare Stickstoffkoordination mit kurzen Quecksilber-Stickstoff-Bindungen um 200 pm auszeichnen. Die Behandlung von Quecksilber(II)-nitrat mit Ammoniak führt direkt zur Bildung eines Imides, dem $\text{NH}_4[\text{Hg}_3(\text{NH}_2)(\text{NO}_3)_3]$. Auch hier liegt wie im „Abbauprodukt“ $[\text{Hg}_2\text{N}]\text{NO}_3$, dem Nitrat der „Millonschen Base“, eine Verknüpfung linearer N-Hg-N-Einheiten vor. Mit dem „harten“ Anion Perchlorat, $[\text{ClO}_4]^-$, wird die Bildung eines Tetrammins $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4](\text{ClO}_4)_2$ (**1**), mit verzerrter tetraedrischer Koordination am Quecksilber erreicht.

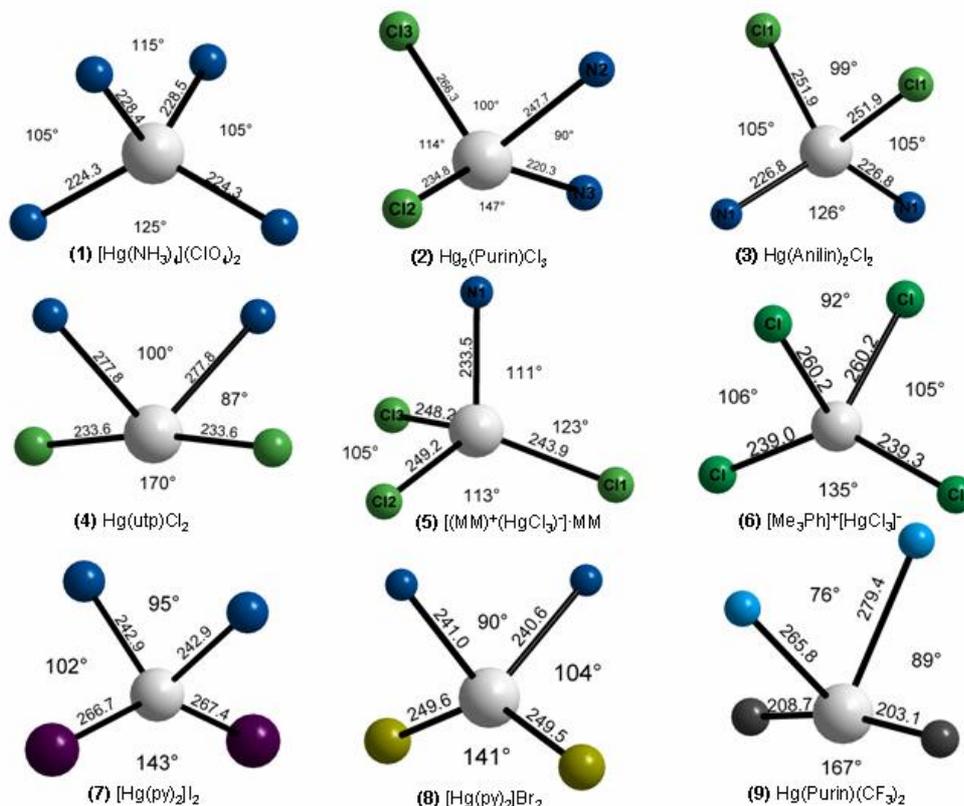


Abbildung 107: Übersicht über die vorgefundenen tetraedrischen bzw. pseudotetraedrischen Koordinationen am Quecksilber

Die Quecksilber-Stickstoff-Abstände liegen bei 224 und 228 pm und sind damit entsprechend einer tetraedrischen gegenüber der linearen Koordination etwas aufgeweitet. In Abbildung 109 findet sich eine Übersicht der untersuchten tetraedrischen Quecksilber(II)-Koordinationen. Auch bei einer reinen Chlorid-Koordination wie in $[\text{Me}_3\text{PhN}]^+[\text{HgCl}_3]^-$ (**6**) [25] findet sich ein in Richtung einer linearen Cl-Hg-Cl – Einheit verzerrter Tetraeder.

Die Ausbildung einer verzerrten tetraedrischen Koordination findet sich auch mit den ebenfalls starken Stickstoff-Donatoren Anilin und Purin (deprotoniert). Hier finden sich Quecksilber-Stickstoff-Abstände im Bereich von 220 pm bis 240 pm. Hier ist jedoch keine Verdrängung von Chlorid aus der Koordinationssphäre des Quecksilbers zu beobachten.

Das mit $[(\text{Melamin})^+(\text{HgCl}_3)^-] \cdot \text{Melamin}$ (**5**) vorgestellte $-\text{NHgCl}_3$ – Tetraeder weist auch eine Verzerrung der Winkel auf; die Quecksilber-Ligand-Abstände sind entlang der mit 123° größten Aufweitung des Tetraederwinkels entlang der N-Hg-Cl– „Achse“ auch die kürzeren mit $d(\text{Hg-N}) = 233$ pm und $d(\text{Hg-Cl}) = 244$ pm gegenüber zweimal $d(\text{Hg-Cl}) = 249$ pm. Somit besteht auch hier die aufgrund der in Teil I erläuterten elektronischen Struktur des Quecksilbers bestehende Tendenz zur Ausbildung verzerrter Tetraeder.

Die Addukte des ebenfalls noch relativ starken Elektronen-Donators Pyridin an Quecksilber(II)-bromid und -iodid zeigen mit einem Quecksilber-Stickstoff-Abstand von etwa 240 pm und einem Winkel $\text{Br-Hg-Br} = 143^\circ$ bzw. $\text{I-Hg-I} = 141^\circ$ eine starke Verzerrung der Tetraeder. Mit den weichen Liganden Bromid und Iodid und der zunehmenden Kovalenz der Quecksilber-Halogenid-Bindung zeigt sich eine Abnahme der Tetraedrizität und eine zunehmende Prägung der Koordination durch die linearen X-Hg-X-Einheiten.

Mit einer schwächeren Elektronen-Donor-Fähigkeit des Stickstoffs wie mit Urotropin in $\text{Hg}_2(\text{utp})\text{Cl}_4$ (**4**) oder einer Zunahme der Kovalenz der am Quecksilber koordinierten Liganden wie in $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ (**9**) dominiert die lineare Koordination. Dies äussert sich in den Bindungswinkeln X-Hg-X von jeweils um 170° mit nur leicht aufgeweiteten Bindungslängen gegenüber der typischen linearen Koordination sowie den als „assoziativ“ zu bezeichnenden langen Quecksilber-Stickstoff-Abständen im Bereich von 265-277 pm. Für diese pseudo-tetraedrische Koordination am Quecksilber wird in Analogie zur pseudo-oktaedrischen, als „2+4“ bezeichneten Koordination z.B. in $(\text{NH}_4)_2\text{HgBr}_4$ [25], hier die Bezeichnung „2+2“-Koordination vorgeschlagen.

Für Additionsverbindungen an Quecksilber(II)-chlorid findet sich bei den untersuchten Verbindungen mit Liganden mittlerer bis schwacher Basizität im pK_a -Bereich von 0,4 (Pyrazin) bis 5,2 (Pyridin) in der Regel oktaedrische Koordination. In Abbildung 108 findet sich eine Übersicht der oktaedrischen Koordinationen in Quecksilber(II)-chlorid-Addukten. Chlorid stellt aus Sicht der HSAB-Theorie den Grenzfall zwischen gut polarisierbaren, „weichen“ Anionen und „härteren“ Anionen dar. In der Reihe der Homologen Iodid, Bromid und Chlorid zeigt Letzteres das ausgeprägteste Bestreben zur Ausbildung von koordinationspolymeren Addukten. Die oktaedrische Koordination stellt sich dabei zumeist als die oben beschriebene „2+4“-Koordination dar. Mit den schwächer basischen Liganden Pyrazin (**4**) und Pyrimidin (**3**) wird als „kurze“ lineare Achse Cl-Hg-Cl mit Quecksilber-Chlor-Abständen um 250 pm beobachtet. Quecksilber-Stickstoff-Abstände liegen hier im Bereich von 250 pm. Mit dem vergleichsweise starken Elektronen-Donor Pyridin (**1**) wird die N-Hg-N-Einheit zur „kurzen“ linearen Achse mit Hg-N-Bindungslängen um 227 pm. Quecksilber-Chlor-Abstände liegen hier im Bereich von etwa 278 pm.

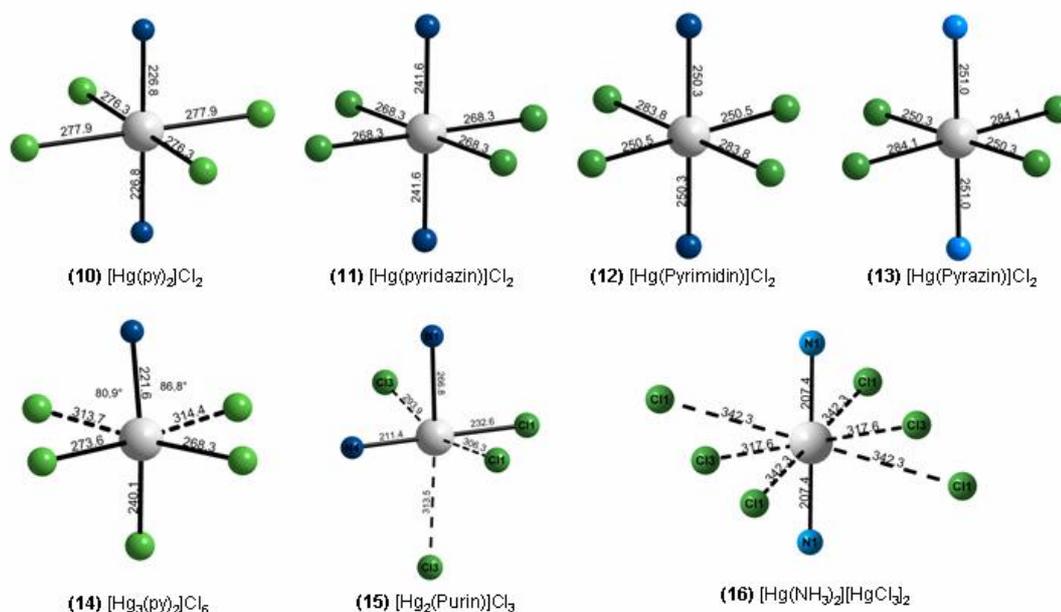


Abbildung 108: Übersicht der vorgefundenen oktaedrischen bzw. pseudooktaedrischen Koordinationen am Quecksilber

Im Pyridazin scheint die Elektronen-Donorität des Heterocyclus in einem mit Chlorid-Liganden vergleichbaren Bereich zu liegen, da sich in $[\text{Hg}(\text{Pyridazin})]\text{Cl}_2$ (**11**) keine Präferenz für die Ausbildung einer kurzen Achse zeigt. Sowohl die Quecksilber-Stickstoff-Abstände als auch die Quecksilber-Chlor-Abstände liegen etwa 30 pm über

der rein linearen Koordination. Bei dem analogen Bromid $[\text{Hg}(\text{Pyridazin})]\text{Br}_2$ (**17**) ist dieses Gleichgewicht zugunsten einer kurzen Br-Hg-Br-Achse gestört.

Bei $[\text{HgCl}][\text{Hg}(\text{Purin})\text{Cl}_2]$ (**15**) fungiert der Stickstoff-Donor Purin nicht allein als Elektronenpaar-Donator, sondern auch in deprotonierter Form als Anion. Dadurch bildet sich als „kurze“ lineare Koordination eine Cl-Hg-N-Achse mit Quecksilber-Chlor- und Quecksilber-Stickstoff-Abständen wie sie auch für HgCl_2 oder $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ gefunden werden. Senkrecht zu dieser linearen Achse findet sich im Abstand von etwa 240 pm ein weiterer Stickstoff-Kontakt. Drei weitere Chlorid-Ionen ergänzen zur oktaedrischen Umgebung des Quecksilbers in eher als „assoziativ“ zu bezeichnenden Abständen um 300 pm. Diese Kontakte machen jedoch die Einbettung der linearen Einheit über elektrostatische Wechselwirkungen in die oben beschriebene Schichtstruktur der Verbindung plausibel. Besonders deutlich werden diese starken elektrostatischen Wechselwirkungen senkrecht zur $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ -Hantel in $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2][\text{HgCl}_3]_2$ (**16**).

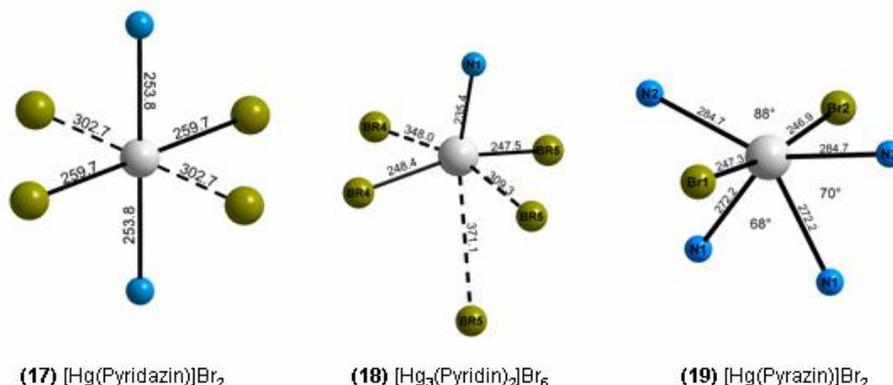


Abbildung 109: Übersicht der verzerrt oktaedrischen Koordinationspolyeder an Quecksilber(II)-bromid

Bereits in Kap. 2 ist für die Stickstoff-Addukte an Quecksilber(II)-bromide im Vergleich zu den Quecksilber(II)-chloriden die Tendenz zur zunehmenden Depolymerisation zugunsten der Ausbildung von „kurzen“ Br-Hg-Br-Einheiten. Diese Tendenz zur zunehmenden Depolymerisation steht im Gegensatz zu den binären Halogeniden des Quecksilbers, wo im Quecksilber(II)-chlorid nahezu isolierte HgCl_2 -Einheiten vorliegen, während im Quecksilber(II)-iodid ein autokomplexes $\text{Hg}[\text{HgI}_4]$ mit tetraedrisch gebautem $[\text{HgI}_4]^-$ eine Schichtstruktur bildet. Ein sehr deutliches Beispiel dafür findet sich im Vergleich der Verbindungen $\text{Hg}(\text{Pyrazin})\text{Cl}_2$ (**13**) und $[\text{Hg}(\text{Pyrazin})_2]\text{Br}_2$ (**19**). (**19**) zeigt nahezu isolierte HgBr_2 -Einheiten, die über den vergleichsweise schwachen N-Donor Pyrazin zu Doppelsträngen verknüpft werden,

während in (13) noch ein über Chlorid verbrücktes Koordinationspolymer zu beobachten ist.

In Abbildung 110 findet sich eine Auftragung der pK_a -Werte der N-Donor-Liganden gegen die Quecksilber-Stickstoff-Abstände bzw. die jeweils kürzesten Quecksilber-Halogenid-Abstände. Die pK_a -Werte der Stickstoff-Basen als Maß für die Basizität wurde hier in grober Näherung auch als Maß für die Elektronen-Donizität verstanden.

Näherungsweise lässt sich aus dem Diagramm die bei zunehmender Basizität auch zunehmende Stickstoff-Affinität des Quecksilbers anhand der kürzer werdenden Quecksilber-Stickstoff-Abstände ablesen. Sicherlich erlaubt diese anhand von Stichproben erfolgte Betrachtung keine generellen Aussagen zum Koordinationsverhalten von Quecksilber, Tendenzen lassen sich hier jedoch aufzeigen. Zudem ist zu berücksichtigen, dass in den Kristallstrukturen die Moleküle im Festkörper vorliegen und hier auch z.B. Packungseffekte das Koordinationsverhalten beeinflussen können. Auch die Anordnung zu koordinationspolymeren Verbindungen, sowie die Geometrie der N-Heterocyclen kann die Struktur der Koordinationsverbindungen beeinflussen.

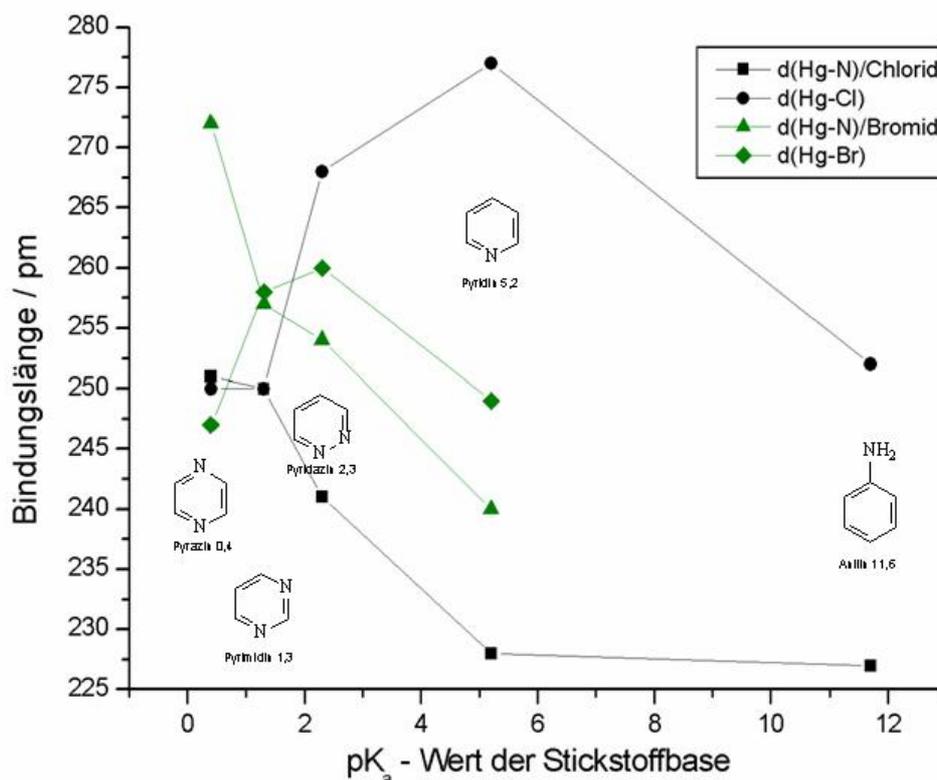


Abbildung 110: Auftragung der pK_a -Werte von organischen Stickstoff-Basen gegen die Quecksilber-Stickstoff- bzw. Quecksilber-Halogen-Bindungslängen bei Addukten an Quecksilber(II)-halogeniden

Kennzeichnend für die untersuchten Koordinationsverbindungen des Quecksilbers mit Nitrat- und Perchlorat-Anionen ist die Ausbildung einer vierfachen

Stickstoffkoordination in einer verzerrt oktaedrischen Umgebung. In der Verbindung $[\text{Hg}(\text{Pyrimidin})_2](\text{NO}_3)_2$ (**20**) und $[\text{Hg}(\text{Pyrazin})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**21**) greifen Nitrat und Perchlorat chelatisierend mit etwa äquidistanten Abständen vom Quecksilber an. Für $[\text{Hg}(\text{Pyrimidin})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**22**), $[\text{Hg}(\text{Pyridin})_4](\text{ClO}_4)_2$ (**23**) und $[\text{Hg}(\text{Pyridin})_4](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{Py}$ (**24**) finden sich einzähnig angreifende Perchlorat-Anionen; die weiteren Quecksilber-Sauerstoff-Kontakte liegen über 300 pm.

Allen oktaedrischen bzw. pseudo-oktaedrischen Koordinationen ist eine kurze N-Hg-N-Achse gemeinsam. Diese kurzen Quecksilber-Stickstoff-Abstände liegen um 215 pm und bleiben auch bei Variation der Elektronen-Donizität der N-Heterocyclen relativ unverändert. Für den schwachen Elektronen-Donator Pyrazin (**21**) liegen die weiten Quecksilber-Stickstoff-Abstände im Bereich um 270 pm, die Quecksilber-Sauerstoff-Abstände im Bereich um 290 pm. Die einzige Veränderung bei einer Koordination des etwas stärkeren Donors Pyrimidin liegt in der Verkürzung des Quecksilber-Sauerstoff-Abstandes auf etwa 275 pm. Erst mit dem vergleichsweise stärkeren Elektronen-Donor Pyridin verkürzt sich der „lange“ Quecksilber-Stickstoff-Abstand auf etwa 250 pm. In Abbildung 112 sind für die Addukte an Quecksilber(II)-perchlorat die genannten Bindungslängen gegen den pK_a -Wert der Stickstoff-Base aufgetragen.

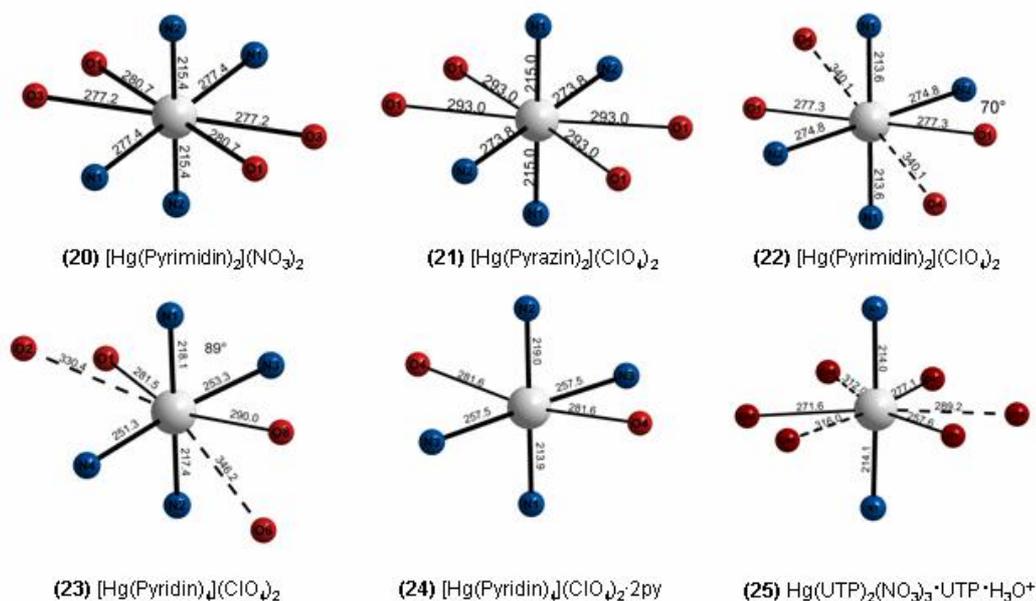


Abbildung 111: Übersicht der Koordinationen bei Addukten an Quecksilber(II)-Verbindungen mit Nitrat- und Perchlorat-Anionen

Als „Faustregel“ kann somit für die Halogenide gelten, dass eine Zunahme der Basizität der Stickstoff-Liganden proportional zur Zunahme der Stärke der Quecksilber-Stickstoff-Bindung ist und mit zunehmender Elektronen-Donizität eine Bevorzugung

niedrigerer Koordinationszahlen mit tetraedrischer oder linearer Koordination zu beobachten ist. Je „weicher“ und damit polarisierbarer das am Quecksilber gebundene Halogenid-Ion ist bzw. je stärker der kovalente Bindungscharakter zu den Halogeniden ausgeprägt ist, umso mehr konkurrieren diese mit den Stickstoff-Donoren unter Schwächung der Quecksilber-Stickstoff-Bindung. Entgegen der Zunahme des Polymerisationsgrades der binären Halogenide in der Reihenfolge $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ ist mit Elektronen-Donatoren ein umgekehrter Trend zur Depolymerisation zu beobachten.

Als „Faustregel“ für die Quecksilber(II)-Verbindungen mit den „härteren“ Anionen Nitrat und Perchlorat kann formuliert werden, dass hier in der Regel eine als „2+2+2“-Anordnung zu bezeichnende Koordination mit einer „2+2“-Stickstoffkoordination vorliegt. Zweimal koordinieren Stickstoff-Liganden in kurzen, kovalenten Bindungen entsprechenden Abständen unabhängig von der Basizität des Stickstoff-Donors. Eine Zunahme der Basizität bewirkt zunächst eine Verkürzung des Abstandes zu den chelatisierend oder einzähnig angreifenden Anionen und anschliessend eine Verkürzung des Abstandes zu den langen Quecksilber-Stickstoff-Kontakten.

Wie Beispiele aus der Literatur belegen, ist mit stärkeren Elektronen-Donatoren wie z.B. Aza-Kryptanden [73] oder noch härteren Anionen wie z.B. Trifluormethylsulfonaten [69] eine Verdrängung der Anionen aus der Koordinationssphäre, verbunden mit einer sechsfachen Stickstoff-Koordination, möglich. Auch spektroskopische Untersuchungen an Lösungen von Quecksilber(II)-perchlorat in Pyridin belegen, dass in diesem Zustand eine sechsfache Koordination von Pyridin vorliegt.

Um mithilfe dieser Betrachtungen wirklich exakte Strukturvorhersagen für Quecksilber-Stickstoff-Verbindungen machen zu können, muss eine derartige Untersuchung sicherlich auf eine breitere statistische Grundlage gestellt werden. Zudem wird eine exaktere Definition der „Elektronen-Donizität“ und die genauere Klassifizierung der Stickstoff-Donatoren erforderlich sein, die hier nur in grober Näherung mit dem pK_a -Wert der Basen gleichgesetzt wurde. Dennoch konnten mit einigen der vorgestellten Verbindungen Tendenzen in der Quecksilber-Stickstoff-Affinität aufgezeigt werden, da gerade unter den sechsgliedrigen Heterocyclen auch eine gute Vergleichbarkeit gewährleistet ist.

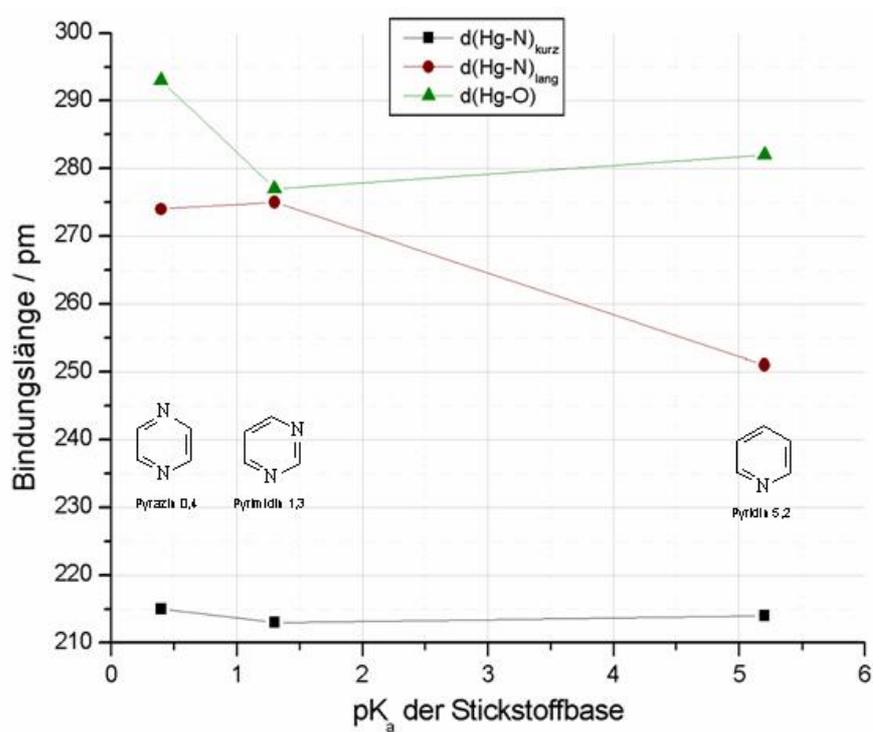


Abbildung 112: Auftragung der pKa-Werte organischer N-Heterocyclen gegen die Quecksilber-Stickstoff bzw. -Sauerstoff- Bindungslänge bei Addukten an Quecksilber(II)-perchlorat

3 Stabile Quecksilber(I)- Stickstoff-Verbindungen

3.1 Einleitung

„Kalomel“ (griech. = schön schwarz), das weisse Quecksilber(I)chlorid, Hg_2Cl_2 , reagiert bekanntlich bei Zugabe von Ammoniak zu einem schwarzen unlöslichen Produkt, da sich unter Disproportionierung neben dem „unsmelzbaren Präzipitat“, HgNH_2Cl , feinverteiltes Quecksilber abscheidet. Diese schwarzen Produkte wurden in älteren Publikationen noch als Quecksilber(I)-Stickstoff-Verbindungen angesehen [74]. Bei der Einhaltung bestimmter Aciditätsgrenzen können auch Ammoniak- und Hydrazinderivate durch Quecksilber der Oxidationsstufe +1 „merkuriert“ werden. Eine der ersten Substanzen dieser Verbindungsklasse war das von BRODERSEN und KUNKEL [75] charakterisierte Quecksilber(I)-diacetylhydrazid. Quecksilber(I)-verbindungen reagieren auch mit vielen organischen Stickstoffverbindungen wie z.B. Pyridin oder Imidazol unter Disproportionierung. Erste strukturell charakterisierte echte Quecksilber(I)-Verbindungen mit axialen Stickstoffliganden wurden von KEPERT et al. [76] und BRODERSEN et al. [75], [77] vorgestellt. Dabei wurde deutlich, dass sich die Elektronendichte am Stickstoff innerhalb enger Grenzen bewegen muß, d.h. bei zu großer Elektronendonizität der Stickstoffbase kommt es zur Disproportionierung, bei einer zu geringen Basizität am Stickstoff bleibt die übliche Koordination mit zwei Wassermolekülen gemäß $\text{H}_2\text{O}^-\text{Hg}-\text{Hg}^+-\text{OH}_2$ erhalten. So erwiesen sich beispielsweise bei KEPERT et al. [78] substituierte Pyridine wie z.B. das 3-Chlor-Pyridin oder bei BRODERSEN et al. [77] das 1,4-Diazin als geeignete Liganden und führten zu einer linearen Stickstoffkoordination am Quecksilber(I). Ziel der Untersuchungen war es, nach weiteren geeigneten Stickstoffliganden für Quecksilber(I) zu suchen und die Verbindungen strukturell zu charakterisieren. Dabei war von besonderem Interesse, ob oder inwiefern die Liganden je nach Koordinationsart Einfluß auf die Quecksilber-Quecksilber-Bindung haben. Untersuchungen von DORM [80] an Quecksilber(I)-halogeniden zeigten keine Zusammenhänge, doch bei BRODERSEN et al. [75] wird der Einfluss von einfacher und mehrfacher Koordination auf Quecksilber(I)-Hanteln diskutiert.

3.2 Kristallstruktur von $[\text{Hg}_2(\text{dmgly})_2](\text{NO}_3)_2$

$[\text{Hg}_2(\text{dmgly})_2](\text{NO}_3)_2$ (dmgly = Dimethylglyoxim = $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2(\text{OH})_2$) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit den Gitterparametern $a = 728,50(13)$ pm, $b = 1066,8(2)$ pm, $c = 1167,9(2)$ pm, $\alpha = 93,78(2)^\circ$, $\beta = 94,16(2)^\circ$, $\gamma = 98,61(2)^\circ$ und $Z = 2$. Einzelheiten zu Kristalldaten und Strukturbestimmung sowie ausgewählte internukleare Abstände und Bindungswinkel sind in Tabelle 21 bzw. Tabelle 22 zu finden. Eine perspektivische Darstellung der Elementarzelle findet sich in Abbildung 113.

Die Struktur von $\text{Hg}_2(\text{dmgly})_2(\text{NO}_3)_2$ besteht aus Quecksilber(I)-Hanteln, die beidseitig von jeweils zwei Stickstoffatomen der Dimethylglyoxim-Liganden koordiniert werden. Die Quecksilber-Stickstoff-Abstände reichen dabei von $235,7(8)$ pm bis $238,8(9)$ pm; der Winkel N1-Hg1-N2 beträgt $66,8(3)^\circ$. Die Quecksilber(I)-Hanteln liegen mit diesen Liganden nahezu in einer Ebene; der Winkel N4-Hg2-N3 beträgt $148,5(2)^\circ$, N3-Hg2-Hg1 dagegen $143,8(2)^\circ$, d.h. die Liganden greifen nicht ganz symmetrisch am Quecksilber an. Die Quecksilber-Quecksilber-Abstände betragen $252,23(8)$ pm. Die Nitratgruppen um N5 verbinden diese Moleküle untereinander, wie dies in Abbildung 114 deutlich wird, indem sie jeweils einmal chelatisierend über O5 und O6 im Abstand von $2,803(9)$ pm und $311,0(14)$ pm an die Hanteln koordinieren sowie über O7 an drei Quecksilberatome benachbarter Moleküle in Abständen von $284,8(10)$ pm bis $336,7(10)$ pm. Zudem bestehen zwischen OH-Gruppen der Dimethylglyoxim-Liganden und dieser Nitrat-Gruppen Wasserstoffbrücken im Abstand $\text{O5-O1} = 271,2(28)$ pm und $\text{O6-O3} = 269,9(29)$ pm. Die Nitratgruppen um N6 koordinieren nur in Abständen von über 350 pm an Quecksilberatome. Die OH-Gruppen um O10 bilden zudem zu O8 schwache Wasserstoffbrückenbindungen im Abstand von $295,1(33)$ pm aus.

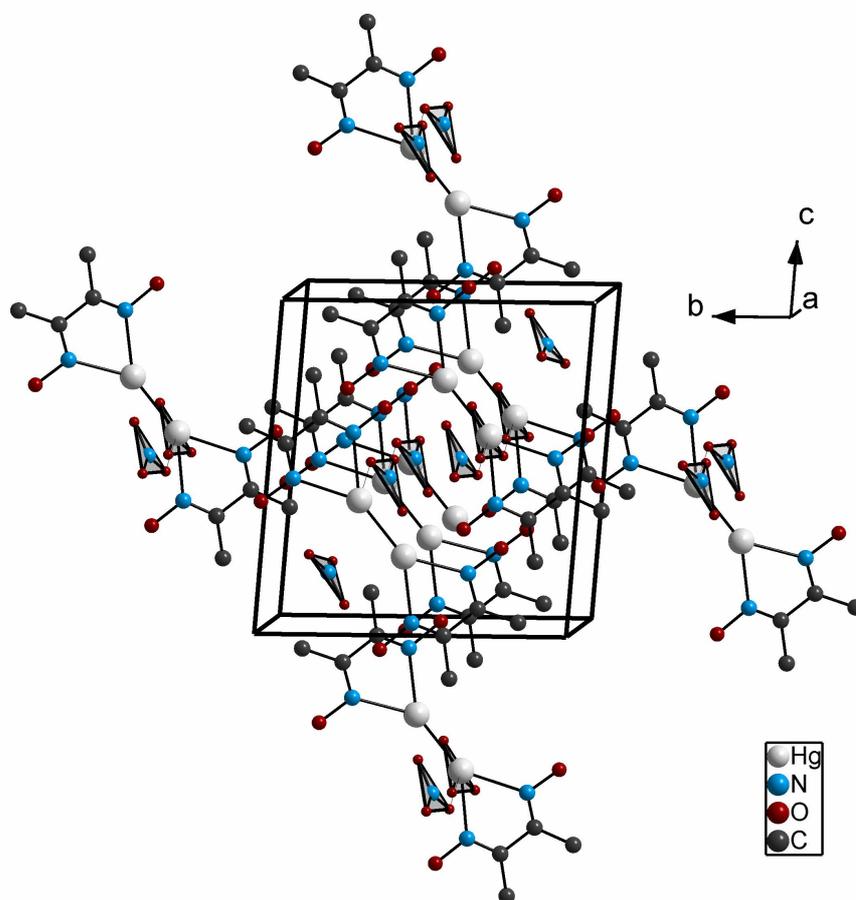


Abbildung 113: Perspektivische Darstellung der Elementarzelle von $[\text{Hg}_2(\text{dmglly})_2](\text{NO}_3)_2$

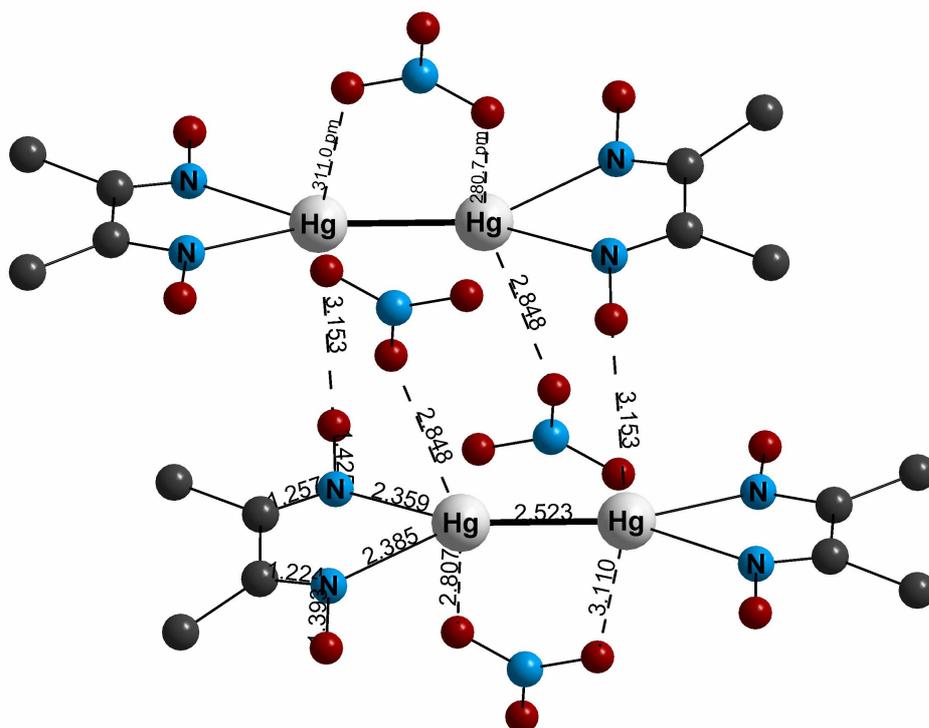


Abbildung 114: Intermolekulare Wechselwirkungen über Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{Hg}_2(\text{dmglly})_2](\text{NO}_3)_2$

3.3 Kristallstruktur von $[\text{Hg}_2(\text{Pyrimidin})](\text{NO}_3)_2$

$[\text{Hg}_2(\text{Pyrimidin})](\text{NO}_3)_2$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c mit den Gitterparametern $a = 1607,4(2)$ pm, $b = 652,79(7)$ pm, $c = 2000,5(2)$ pm, $\beta = 103,42(2)^\circ$ und $Z = 8$. Einzelheiten zu Kristalldaten und Strukturbestimmung sowie ausgewählte internukleare Abstände und Bindungswinkel sind in Tabelle 21 bzw. Tabelle 22 zu finden. Eine perspektivische Darstellung der Elementarzelle findet sich in Abbildung 115.

Die Struktur zeichnet sich aus durch Quecksilber(I)-Hanteln, die über Pyrimidin-Moleküle über die Stickstoffatome zu Strängen verknüpft sind. Die Quecksilber-Quecksilber-Abstände betragen $252,18(5)$ pm. Die Stickstoff-Koordination ist zu einer Seite der Quecksilber(I)-Hantel mit $\text{N1-Hg2-Hg1} = 176,6(2)^\circ$ nahezu linear und mit einem Abstand von $\text{Hg2-N1} = 221,0(8)^\circ$ durchaus noch als kovalent zu bezeichnen. Die zweite Stickstoff-Koordination zeigt mit einem Winkel von $\text{N4-Hg1-Hg2} = 118,39(18)^\circ$ eine deutliche Abweichung von der linearen Koordination. Mit einem Abstand von $\text{Hg1-N4} = 248,1(9)$ pm finden sich hier auch deutlich längere Abstände. Neben Stickstoff finden sich in nächster Koordinationssphäre des Quecksilbers mit Abständen von $\text{Hg1-O1} = 246,4(7)$ pm und $\text{Hg1-O2} = 246,8(8)$ pm und Winkeln von $\text{O1-Hg1-Hg2} = 147,5(2)^\circ$ sowie $\text{O2-Hg1-Hg2} = 133,7(2)^\circ$ zusätzlich zwei Sauerstoffatome von koordinierenden Nitrat-Gruppen. An Hg2 koordinieren drei Nitrat-Gruppen nahezu senkrecht zur Hg-Hg-Achse mit Abständen im Bereich von $273,1(7)$ pm bis $285,6(9)$ pm. Da die Bindungslängen der C-C-Abstände zwischen $133,2$ pm und $145,4$ pm alternieren ist von einer Aufhebung der Mesomerie im Pyrimidin-Ring auszugehen. Ein ähnlicher Befund ist auch für Pyrazin in $[\text{Hg}_2(\text{Pyrazin})](\text{NO}_3)_2$ zu beobachten. Abbildung 116 zeigt einen Ausschnitt aus der Struktur von $[\text{Hg}_2(\text{Pyrimidin})](\text{NO}_3)_2$ entlang eines der über Pyrimidin-Moleküle verknüpften Hg_2^{2+} -Stränge. Abbildung 117 zeigt die Umgebung der zwei kristallographisch verschiedenen Nitrat-Gruppen.

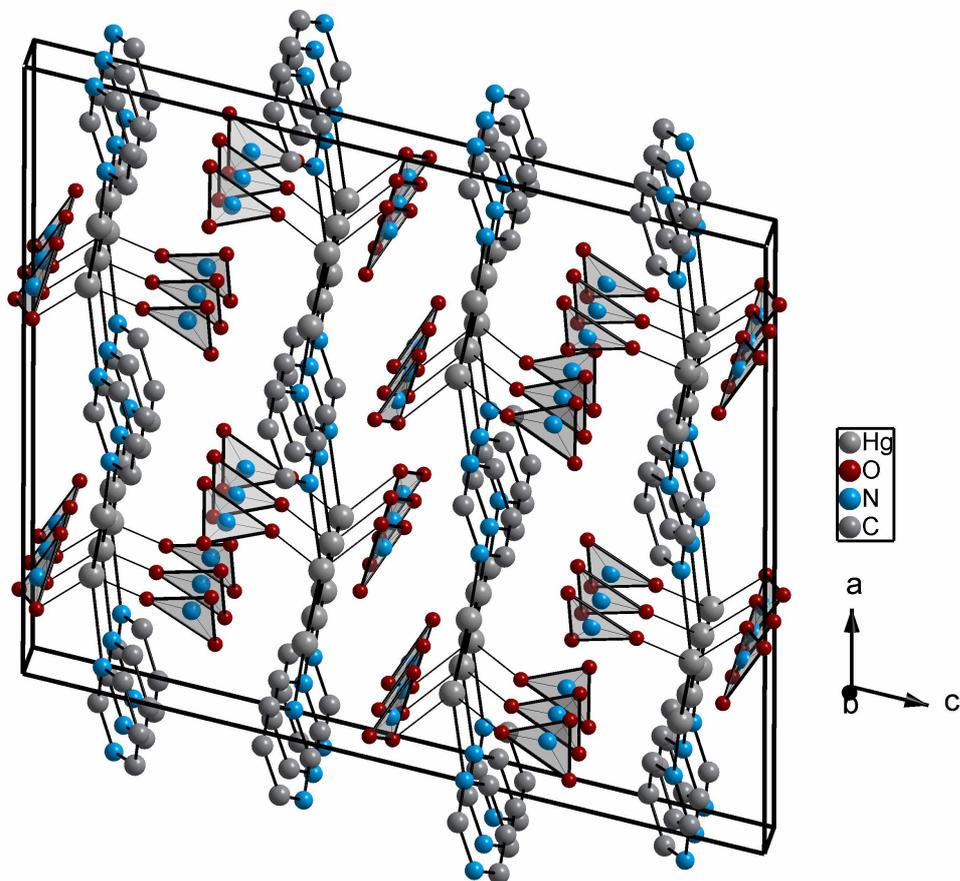


Abbildung 115: Perspektivische Darstellung der Elementarzelle von $[\text{Hg}_2(\text{Pyrimidin})](\text{NO}_3)_2$

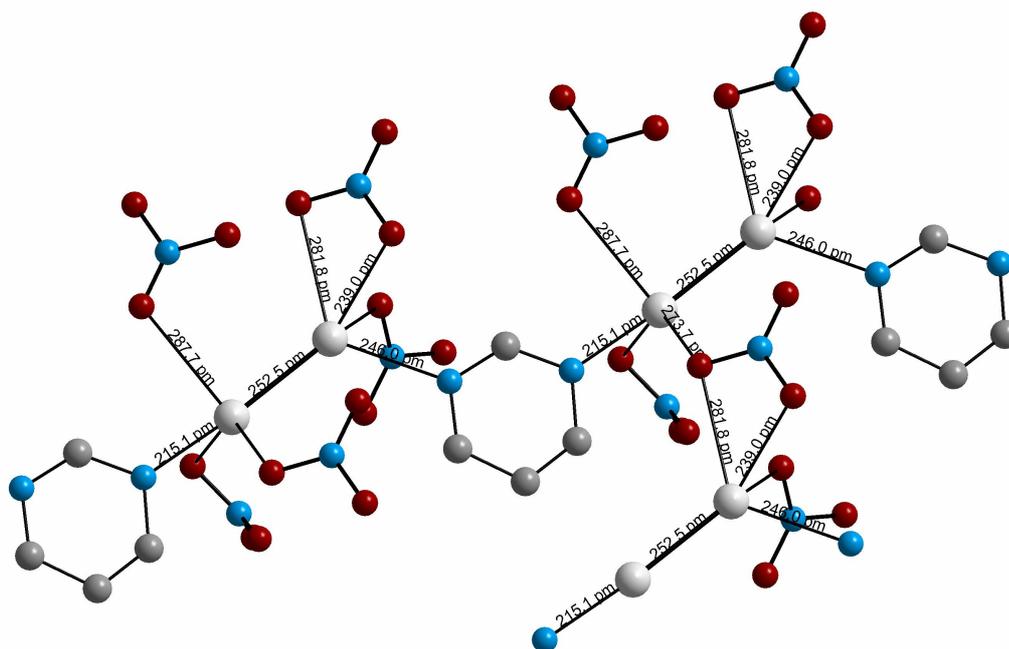


Abbildung 116: Strukturausschnitt entlang eines über Pyrimidin-Moleküle verknüpften Stranges in $[\text{Hg}_2(\text{Pyrimidin})](\text{NO}_3)_2$

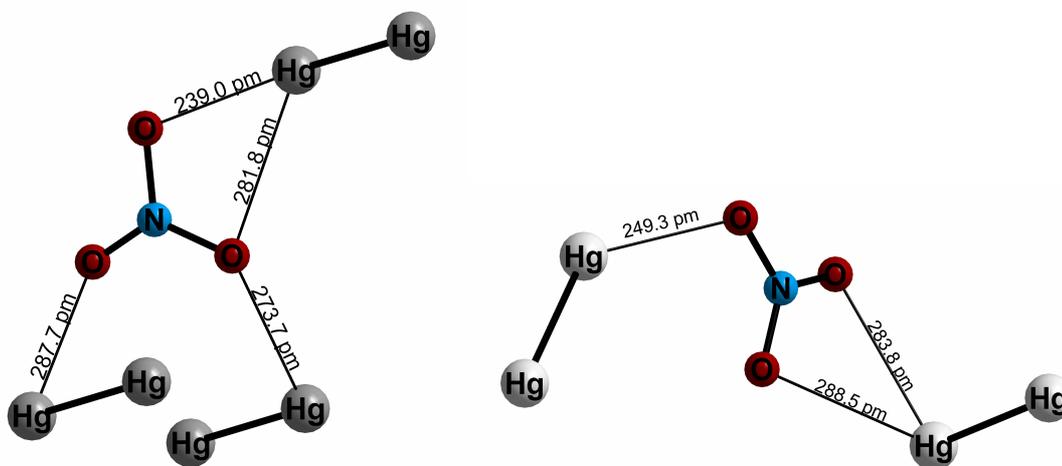


Abbildung 117: Umgebung der zwei kristallographisch unterschiedlichen Nitrat-Gruppen in $[\text{Hg}_2(\text{Pyrimidin})](\text{NO}_3)_2$

3.4 Kristallstruktur von $[\text{Hg}_2(\text{Pyrimidin})](\text{ClO}_4)_2$

$[\text{Hg}_2(\text{Pyrimidin})](\text{ClO}_4)_2$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pnma$ mit den Gitterparametern $a = 1182,7(2)$ pm, $b = 1662,5(2)$ pm, $c = 607,9(1)$ pm und $Z = 8$. Einzelheiten zu Kristalldaten und Strukturbestimmung sowie ausgewählte internukleare Abstände und Bindungswinkel sind in Tabelle 21 bzw. Tabelle 22 zu finden. Eine perspektivische Darstellung der Elementarzelle findet sich in Abbildung 118.

Die Struktur von $[\text{Hg}_2(\text{Pyrimidin})](\text{ClO}_4)_2$ ist charakterisiert durch eine Packung von polymeren $[\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{Hg}_2]^{2+}$ -Ketten in Richtung der c -Achse. Zwischen diesen Ketten liegen die Perchlorat-Gruppen. Abbildung 119 zeigt die Umgebung der Quecksilber(I)-Hanteln. Die Quecksilber-Quecksilber-Abstände betragen $250,27(8)$ pm und sind damit die kürzesten unter den vorgestellten Quecksilber(I)-Verbindungen. Die Hg_2^{2+} -Einheiten sind nahezu linear im Abstand von $218,7(9)$ pm von den Stickstoff-Atomen der Pyrimidin-Moleküle koordiniert; der Winkel N1-Hg1-Hg1 beträgt $178,5^\circ$. Betrachtet man die Umgebung der Perchlorat-Gruppen, wie in Abbildung 120 dargestellt, so koordinieren diese jeweils einmal chelatisierend an eine Quecksilber-Hantel über O2 und O4 im Abstand von $287,6(14)$ pm sowie $297,6(12)$ pm sowie jeweils an eine weitere Quecksilber-Hantel über O1 mit $294,1(14)$ pm und O3 mit $286,3(12)$ pm. Die Pyrimidin-Moleküle sind leicht verzerrt; so beträgt der Winkel N1-C1-N1 $123,3(15)^\circ$. Die Mesomerie der Pyrimidin-Moleküle ist jedoch nicht wie im Pyrazin der Verbindung $[\text{Hg}_2(\text{Pyrazin})](\text{NO}_3)_2$ [77] sowie in $[\text{Hg}_2(\text{Pyrimidin})](\text{NO}_3)_2$

aufgehoben, da die C-C-Abstände mit 135,7(15) pm und die C-N-Abstände mit 136,7(14) pm und 132,4(11) pm zwischen Einfach- und Doppelbindung und damit im Bereich für freies Pyrimidin liegen.

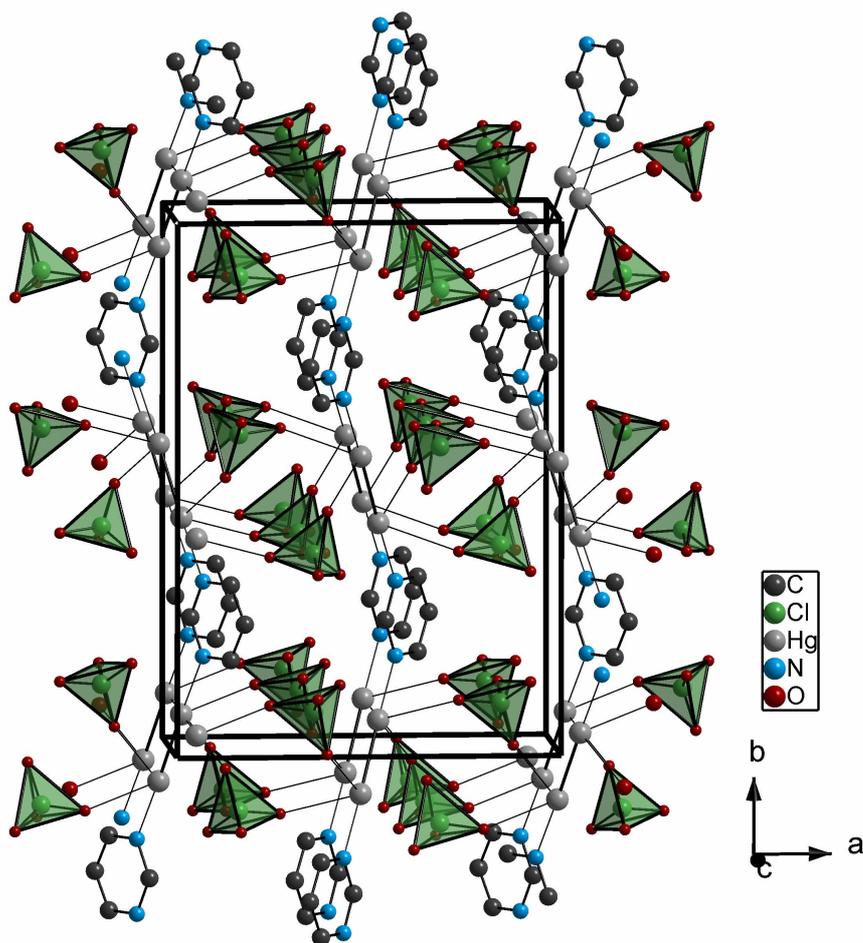


Abbildung 118: Perspektivische Darstellung der Elementarzelle von $[\text{Hg}_2(\text{Pyrimidin})](\text{ClO}_4)_2$

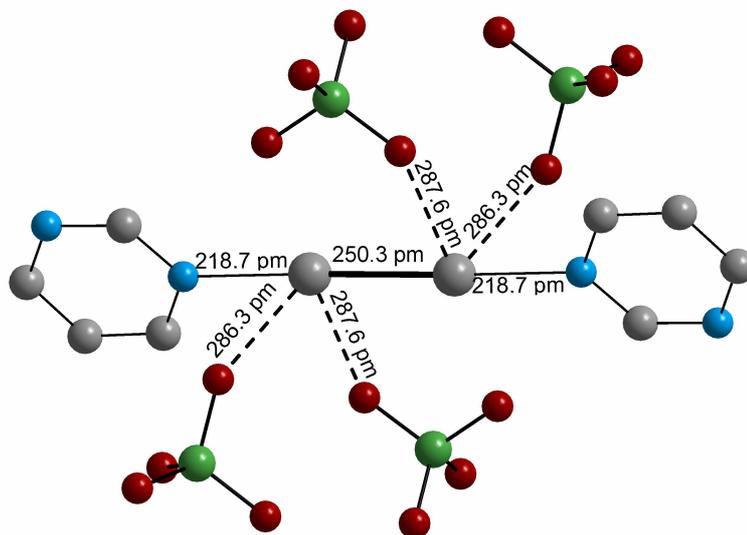


Abbildung 119: Umgebung einer Hg_2 -Hantel in $[\text{Hg}_2(\text{Pyrimidin})](\text{ClO}_4)_2$

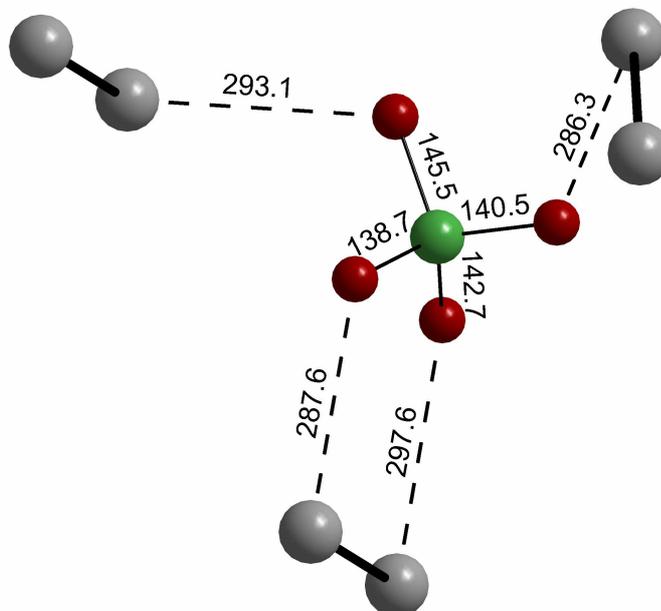


Abbildung 120: Umgebung einer Perchlorat-Gruppe in $[\text{Hg}_2(\text{Pyrimidin})](\text{ClO}_4)_2$

3.5 Kristallstruktur von $[\text{Hg}_2(\text{Pyrazin})_2](\text{ClO}_4)_2$

$[\text{Hg}_2(\text{Pyrazin})_2](\text{ClO}_4)_2$ kristallisiert azentrisch in der orthorhombischen Raumgruppe $\text{Aba}2$ mit den Gitterkonstanten $a = 1529,39(9)$ pm, $b = 1047,10(14)$ pm, $c = 1133,49(15)$ pm und $Z = 8$. Einzelheiten zu Kristalldaten und Strukturbestimmung sowie ausgewählte internukleare Abstände und Bindungswinkel sind in Tabelle 21 bzw. Tabelle 22 zu finden. Eine perspektivische Darstellung der Elementarzelle findet sich in Abbildung 121.

Die Struktur von $[\text{Hg}_2(\text{Pyrazin})_2](\text{ClO}_4)_2$ besteht aus Schichten von zweidimensional über Pyrazin-Moleküle vernetzten Hg_2^{2+} -Hanteln und Perchlorat-Anionen, die diese Schichten verbinden. In einem Winkel von $\text{N1-Hg1-Hg1} = 162,8(3)^\circ$ bezüglich der Quecksilber-Quecksilber-Achse koordinieren zwei Pyrazin-Moleküle in einem kurzen Abstand von $225,0(10)$ pm. Zwei weitere Pyrazin-Moleküle koordinieren in einem größeren Abstand von $257,3(12)$ pm unter einem Winkel von $\text{N1-Hg1-N2} = 83,0(4)^\circ$ bzw. bezüglich der Hg_2 -Hantel mit einem Winkel von $\text{Hg1-Hg1-N2} = 113,3(3)^\circ$. Alle vier koordinierenden Pyrazin-Moleküle gehören einer kristallographischen Lage an. Abbildung 122 zeigt die Verknüpfung der Pyrazin-Moleküle zu weiteren Hg_2 -Hanteln

und damit die Ausbildung eines Flächennetzwerkes. Die Pyrazin-Moleküle bilden zu der durch die Hg_2 -Hantel und die koordinierenden Stickstoffatome gebildeten Ebene einen Winkel von etwa 35° ; gegenüberliegende Pyrazin-Moleküle stehen bezüglich der N-N-Achse nahezu senkrecht zueinander.

Die Perchlorat-Anionen besetzen eine kristallographische Lage und „verknüpfen“ die Schichten untereinander, allerdings ausschliesslich über assoziative Abstände zum Quecksilber. Perchlorat greift einmal chelatisierend an im Abstand $\text{Hg1-O1} = 289,9(14)$ pm und $\text{Hg1-O3} = 331,4(16)$ pm, und über ein Sauerstoff-Atom zu einem Quecksilber-Atom der nächsten Schicht in einem grösseren Abstand von $\text{Hg1-O3} = 346,3(18)$ pm.

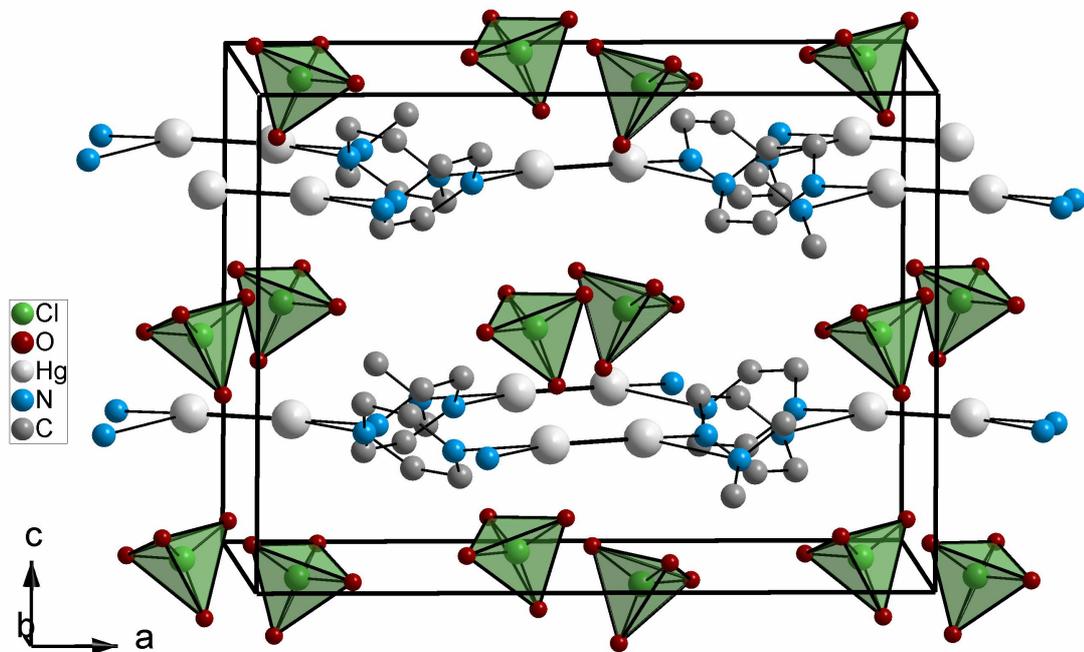


Abbildung 121: Perspektivische Darstellung der Elementarzelle von $[\text{Hg}_2(\text{Pyrazin})_2](\text{ClO}_4)_2$ in Richtung $[010]$

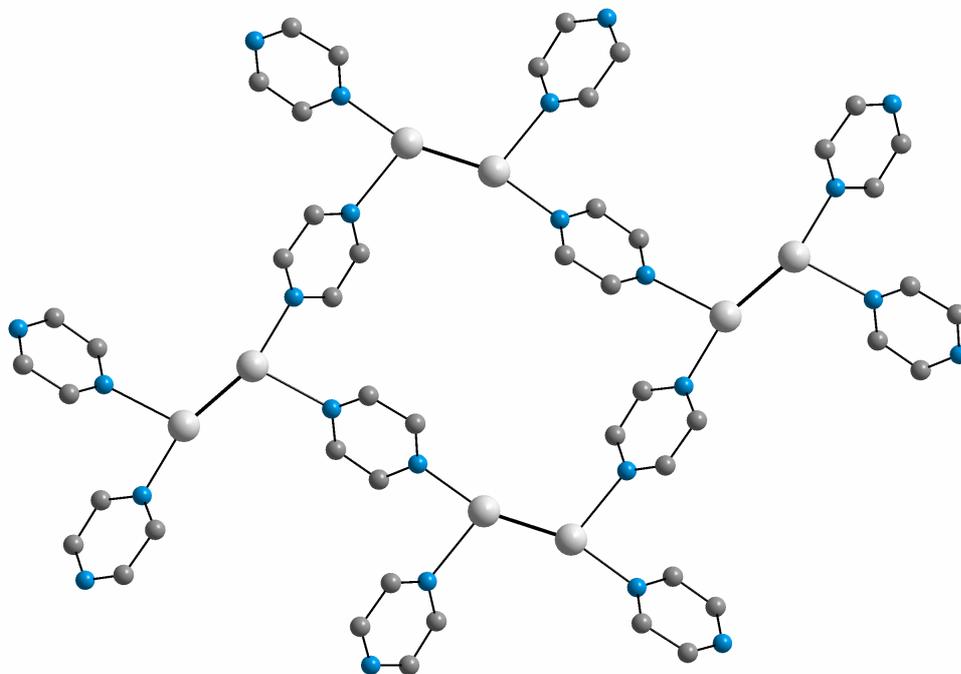


Abbildung 122: Verknüpfung der Hg₂-Hanteln über Pyrazin-Moleküle zu Schichten in [Hg₂(Pyrazin)₂](ClO₄)₂

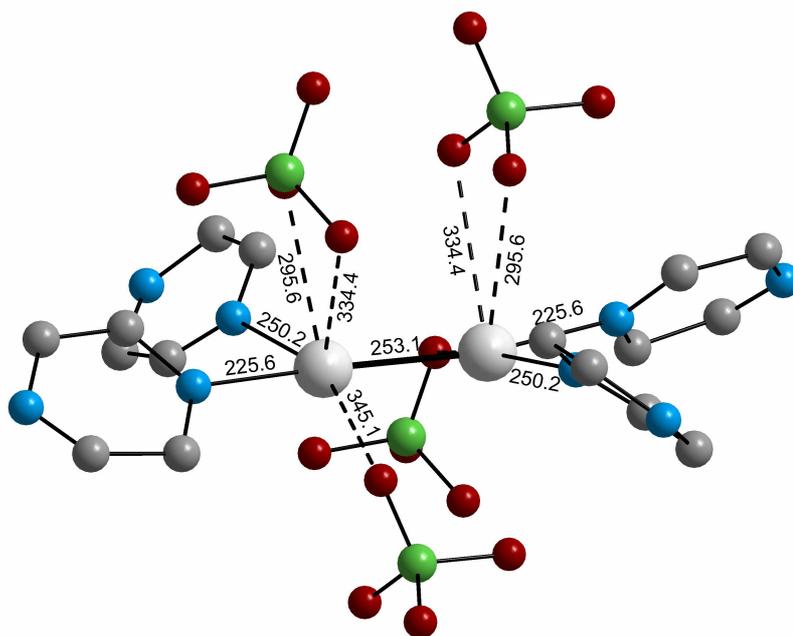


Abbildung 123: Umgebung einer Hg₂-Hantel in [Hg₂(Pyrazin)₂](ClO₄)₂

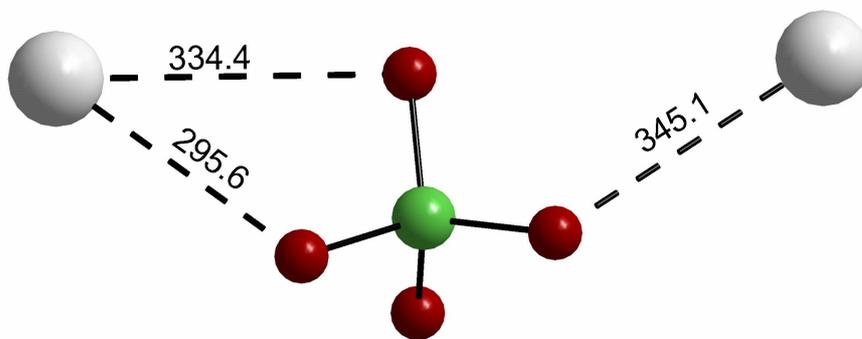


Abbildung 124: Umgebung einer Perchlorat-Gruppe in $[\text{Hg}_2(\text{Pyrazin})_2](\text{ClO}_4)_2$

3.6 Schwingungsspektroskopische Messungen

Im Ramanspektrum von $[\text{Hg}_2(\text{Pyrimidin})](\text{ClO}_4)_2$ findet sich die Hg-N-Schwingung bei 426 cm^{-1} sowie die Hg-Hg-Schwingung bei 168 cm^{-1} . Die Hg-Hg-Schwingung entspricht damit in etwa der Wellenzahl von Quecksilber(I) in Lösungen mit 169 cm^{-1} und einer Kraftkonstante von $f = 1,7 \text{ N/cm}$ (siehe Nakamoto [53]). Der Quecksilber-Quecksilber-Abstand beträgt $250,27(8) \text{ pm}$ und ist damit kürzer als bei den anderen beiden Verbindungen.

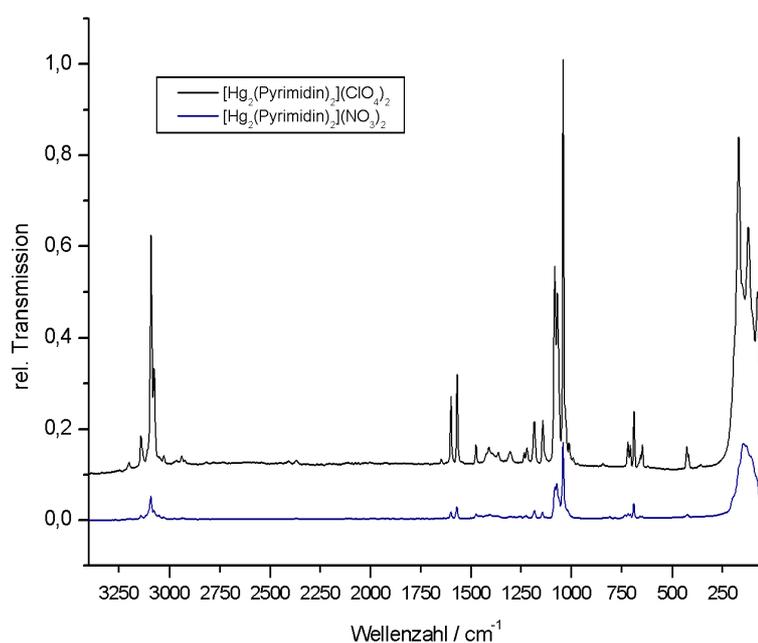


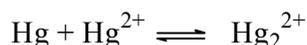
Abbildung 125: Raman-Spektren von $[\text{Hg}_2(\text{Pyrimidin})](\text{ClO}_4)_2$ und $[\text{Hg}_2(\text{Pyrimidin})](\text{NO}_3)_2$

Für $[\text{Hg}_2(\text{Pyrimidin})](\text{NO}_3)_2$ mit einem Quecksilber-Quecksilber-Abstand von $252,18(5) \text{ pm}$ findet sich die Hg-Hg-Schwingung im Raman-Spektrum bei 145 cm^{-1} ; dies entspricht einer Kraftkonstante von $f = 1,24 \text{ N/cm}$. Auch die kleinere Wellenzahl von

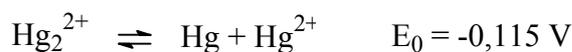
426 cm^{-1} für die Quecksilber-Stickstoff-Schwingung gibt den etwas schwächeren Bindungscharakter mit einem Abstand von $\text{Hg}_2\text{-N1} = 221,0(8)$ pm wieder. Aus dem Infrarotspektrum für $[\text{Hg}_2(\text{dmgly})_2](\text{NO}_3)_2$ lassen sich zudem zwei Banden für die OH-Schwingungen erkennen, eine Bande bei 3585 cm^{-1} und eine durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen O10 und O8 zu kleineren Wellenzahlen verschobene Bande bei 3523 cm^{-1} .

3.7 Diskussion der stabilen Quecksilber(I)-Stickstoff-Verbindungen

Aus den Normalpotentialen für die Systeme $\text{Hg}/\text{Hg(I)}$ und $\text{Hg(I)}/\text{Hg(II)}$ geht hervor, dass sich aus Hg und Hg^{2+} in wässriger Lösung Hg_2^{2+} bilden kann. Diese Reaktion kann sich allerdings auch umkehren, wenn etwa infolge einer Schwerlöslichkeit von z.B. HgS oder HgO bzw. einer mangelnden elektrolytischen Dissoziation wie in $\text{Hg}(\text{CN})_2$ die Konzentration bzw. Aktivität von Hg^{2+} in wesentlich grösserem Maß herabgesetzt ist, so dass sich das folgende Gleichgewicht auf die linke Seite verlagert:



Nach Brodersen [Chiuz] erfolgt die Disproportionierung von Quecksilber(I)-Verbindungen vor allem aufgrund der Bildung stabiler Komplexe des Quecksilber(II)-Ions mit dem Elektronenpaar-Donator. Nur wenn die Aktivität des Hg^{2+} -Ions durch die Lewis-Base nicht zu stark erniedrigt wird, ist das Hg_2^{2+} -Ion stabil gegenüber Disproportionierung, wie dies auch aus den Standardpotentialen hervorgeht:



$$K = \frac{[\text{Hg}^{2+}]}{[\text{Hg}_2^{2+}]} = 1,15 \cdot 10^{-2}$$

Somit werden stabile Quecksilber(I)-Verbindungen nur dann ausgebildet, wenn die Stabilitätskonstanten der Hg^{2+} - und Hg_2^{2+} -Komplexe keine allzu grossen Unterschiede aufweisen, was nur bei gering ausgeprägter Donizität der Lewis-Base erfüllt ist.

Anhand der vier strukturell charakterisierten Quecksilber(I)-Stickstoffverbindungen $[\text{Hg}_2(\text{dmgly})_2](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Hg}_2(\text{Pyrimidin})](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Hg}_2(\text{Pyrimidin})](\text{ClO}_4)_2$ sowie $[\text{Hg}_2(\text{Pyrazin})_2](\text{ClO}_4)_2$ konnte der Ligandeneinfluss auf die Quecksilber-Quecksilber-Bindung untersucht werden. Es konnte gezeigt werden, dass die Bindungslänge und damit die symmetrische Streckschwingung der Quecksilber(I)-Hantel von der Art der Koordination der Liganden abhängt, d.h. bei chelatisierend angreifendem Liganden wie

in $[\text{Hg}_2(\text{dmgly})_2](\text{NO}_3)_2$ bzw. $[\text{Hg}_2(\text{Pyrimidin})](\text{ClO}_4)_2$ einen relativ weiten Abstand von 252,23(8) pm bzw. 253,03(8) pm aufweist; mit einer kurzen linearen kovalenten und einer mehrfachen Koordination durch Nitrat-Gruppen wie in $[\text{Hg}_2(\text{Pyrimidin})](\text{NO}_3)_2$ einen nur geringfügig kleineren Hg-Hg-Abstand von 252,18(5) pm zeigt und erst bei zweifacher linearer Koordination wie in $[\text{Hg}_2(\text{Pyrimidin})](\text{ClO}_4)_2$ ein kurzer Abstand von 250,27(8) pm zu beobachten ist.

In einer ältere Untersuchung von Dorm [80] wurden die Halogenide Hg_2X_2 untersucht, deren Hg-Hg-Bindungslänge zwischen 250 und 270 pm variieren. In dieser Publikation wurde spekuliert, dass diese Bindungslänge von der Elektronegativität des Liganden abhängt. In einer neueren theoretischen Studie zur Quecksilber-Quecksilber-Bindung von Schwerdtfeger et al. [81], die mithilfe der relativistischen Pseudopotential-Methoden bzw. der LDA-Methoden (LDA = local density approach) für elektronegative Liganden eine energetische Stabilisierung der Quecksilber-Quecksilber-Bindung postuliert, werden diese Annahmen teilweise bestätigt. Diese elektronegativen Liganden erhöhen demnach den radikalischen Charakter eines hypothetischen HgX -Radikals und damit die Tendenz zur Ausbildung von Hg_2X_2 . Auch relativistische Effekte spielen eine Rolle für die Stabilität der Hg-Hg-Bindung, indem diese einerseits die Bindungsstärke erhöhen, andererseits jedoch auch die Disproportionierung erleichtern. Ein interessantes Ergebnis der theoretischen Berechnungen ist, dass aus Orbitalenergie-Berechnungen folgt, dass eine signifikante Hg(6p)- aber zu vernachlässigende Hg(5d)-Beteiligung an der Quecksilber-Quecksilber- bzw. Quecksilber-Stickstoff-Bindung zu verzeichnen ist. Die vorgestellten Verbindungen machen deutlich, dass kein direkter Zusammenhang ausschliesslich zwischen der Hg-Hg-Bindungslänge und der Elektronegativität bzw. der Basizität der Stickstoff-Donorliganden vorliegt, sondern hier auch die Art der Koordination, d.h. linear oder chelatisierend, von entscheidender Bedeutung für die Stabilität von Hg_2^{2+} ist.

Tabelle 21: Kristalldaten und Einzelheiten zur Strukturbestimmung für $[\text{Hg}_2(\text{dmgly})_2](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Hg}_2(\text{Pyrimidin})](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Hg}_2(\text{Pyrimidin})](\text{ClO}_4)_2$ und $[\text{Hg}_2(\text{Pyrazin})_2](\text{ClO}_4)_2$

| | $\text{Hg}_2(\text{dmgly})_2(\text{NO}_3)_2$ | $\text{Hg}_2(\text{Pyrimidin})(\text{NO}_3)_2$ | $\text{Hg}_2(\text{Pyrimidin})(\text{ClO}_4)_2$ | $\text{Hg}_2(\text{Pyrazin})_2(\text{ClO}_4)_2$ |
|---|--|---|---|---|
| Gitterkonstanten / pm | a = 728,50(13), | a = 1607,4(2), | a = 1182,7(2), | a = 1529,39(9) |
| Winkel / grd | b = 1066,8(2), c = 1167,9(2), $\alpha = 93,78(2)^\circ$, $\beta = 94,16(2)^\circ$, $\gamma = 98,61(2)^\circ$ | b = 652,79(7), c = 2000,5(2), $\beta = 103,42(2)^\circ$ | b = 1662,5(2), c = 607,9(1) | b = 1047,10(14) c = 1133,49(15) |
| Zellvolumen / pm ³ | 892,3(3) · 10 ⁶ | 2041,8(4) · 10 ⁶ | 1195,4(3) · 10 ⁶ | 1815,2(4) |
| Zahl der Formeleinheiten | 2 | 8 | 8 | 8 |
| Kristallsystem | triklin | monoklin | orthorhombisch | orthorhombisch |
| Raumgruppe | P-1 | C2/c | Pnma | Aba2 |
| Messgerät | | | Stoe IPDS | |
| Verwendete Strahlung | | | MoK α , $\lambda = 71,07$ pm | |
| Monochromator | | | Graphit | |
| Messtemperatur / K | 293(2) | 293(2) | 170(2) | 170(2) |
| Scan-Modus | | | 2 $^\circ$ -Schritte, 100 Bilder | |
| Messbereich/grd | 3,8 $^\circ$ < 2 θ < 56,3 $^\circ$ | 3,8 $^\circ$ < 2 θ < 56,3 $^\circ$ | 3,8 $^\circ$ < 2 θ < 56,3 $^\circ$ | 3,8 $^\circ$ < 2 θ < 56,3 $^\circ$ |
| Indexgrenzen h,k,l | ± 7 , ± 12 , ± 13 | ± 20 , ± 8 , ± 25 | ± 12 , ± 19 , ± 6 | ± 18 , ± 12 , ± 13 |
| Berechnete Dichten | 2,759 g/cm ³ | 3,912 g/cm ³ | 3,757 g/cm ³ | 2,694 g/cm ³ |
| F(000) | 659,7 | 2079,1 | 1183,6 | 1304,0 |
| Absorptionskorrektur | | | numerisch, X-SHAPE [50] | |
| lin. Absorptionskoeff. μ / mm ⁻¹ | 17,24 | 30,06 | 26,13 | 17,22 |
| Zahl der gemessenen Reflexe | 10727 | 12357 | 8623 | 22165 |
| Symmetrieunabhängige Reflexe | 2651 | 2224 | 898 | 1783 |
| R _{int} | 0,0494 | 0,1256 | 0,0900 | 0,0897 |
| Strukturbestimmung und -verfeinerung | | Programme SHELXS-97[51] und SHELXL-97 [52] | | |
| Streu faktoren | | International Tables, Vol. C | | |
| Parameter | 235 | 145 | 86 | 110 |
| R ₁ | 0,0290 für 1533 Fo > 4 σ (Fo) | 0,0398 für 1752 Fo > 4 σ (Fo) | 0,0303 für 668 Fo > 4 σ (Fo) | 0,0338 für 1594 Fo > 4 σ (Fo) |
| wR ₂ (alle Daten) | 0,0726 | 0,0530 für alle Daten | 0,0438 für alle Daten | 0,0381 für alle Daten |
| Goodness of fit | 0,791 | 0,0922 | 0,0795 | 0,1008 |
| | | 1,012 | 1,018 | 0,841 |

Tabelle 22: Ausgewählte internukleare Abstände und Bindungswinkel für $[\text{Hg}_2(\text{dmgly})_2](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Hg}_2(\text{Pyrimidin})](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Hg}_2(\text{Pyrimidin})](\text{ClO}_4)_2$ und $[\text{Hg}_2(\text{Pyrazin})_2](\text{ClO}_4)_2$

| $[\text{Hg}_2(\text{dmgly})_2](\text{NO}_3)_2$ | | $[\text{Hg}_2(\text{Pyrimidin})](\text{NO}_3)_2$ | | $[\text{Hg}_2(\text{Pyrimidin})](\text{ClO}_4)_2$ | | $[\text{Hg}_2(\text{Pyrazin})_2](\text{ClO}_4)_2$ | |
|--|-----------|--|------------|---|-----------|---|-----------|
| Hg1-Hg2 | 252,23(8) | Hg1-Hg2 | 252,18(5) | Hg1-Hg1 | 250,27(8) | Hg1-Hg1 | 253,03(8) |
| Hg1-N1 | 236,2(8) | Hg1-N4 | 248,1(9) | Hg1-N1 | 218,7(9) | Hg1-N2 | 257,3(12) |
| Hg1-N2 | 237,1(8) | Hg2-N1 | 221,0(8) | | | Hg1-N1 | 225,0(10) |
| Hg2-N4 | 235,7(8) | | | | | | |
| Hg2-N3 | 238,8(9) | | | | | | |
| Hg1-O6 | 280,3(9) | Hg1-O1 | 236,3(7) | Hg1-O3 | 286,3(12) | N1-C1 | 135(2) |
| Hg1-O7 | 285,8(11) | Hg1-O2 | 246,8(8) | Hg1-O2 | 287,7(14) | N1-C3 | 136(2) |
| N1-C1 | 127,2(12) | Hg1-O5 | 280,6(7) | Cl1-O2 | 138,7(13) | N2-C2 | 133,1(19) |
| N1-O1 | 143,4(10) | Hg2-O5 | 273,1(7) | Cl1-O3 | 140,5(13) | N2-C4 | 135,0(19) |
| N2-C2 | 127,5(11) | Hg2-O6 | 285,2(10) | Cl1-O4 | 142,8(12) | C1-C2 | 140(2) |
| N2-O2 | 139,0(10) | Hg2-O3 | 285,6(9) | Cl1-O1 | 145,5(10) | C3-C4 | 141,5(19) |
| N5-O7 | 122,8(12) | O1-N3 | 128,3(11) | N1-C1 | 132,5(11) | Cl1-O3 | 142,8(14) |
| N5-O5 | 123,7(11) | O2-N2 | 126,8(14) | N1-C2 | 136,6(14) | Cl1-O2 | 144,6(13) |
| N5-O6 | 127,0(12) | O3-N3 | 124,6(11) | | | Cl1-O4 | 147,2(18) |
| | | | | | | Cl1-O1 | 158,3(15) |
| N1-Hg1-N2 | 66,8(3) | O1-Hg1-O2 | 73,5(3) | N1-Hg1-Hg1 | 178,5(2) | N1-Hg1-Hg1 | 162,8(3) |
| N1-Hg1-Hg2 | 147,1(2) | O1-Hg1-N4 | 80,0(3) | N1-Hg1-O3 | 75,6(4) | N1-Hg1-N2 | 83,0(4) |
| N2-Hg1-Hg2 | 144,8(2) | O2-Hg1-N4 | 78,2(4) | Hg1-Hg1-O3 | 103,3(3) | Hg1-Hg1-N2 | 113,3(3) |
| N1-Hg1-O6 | 71,1(3) | O1-Hg1-Hg2 | 147,5(2) | N1-Hg1-O2 | 91,0(4) | O3-Cl1-O2 | 107,6(9) |
| N2-Hg1-O6 | 91,5(3) | O2-Hg1-Hg2 | 133,7(2) | Hg1-Hg1-O2 | 88,3(3) | O3-Cl1-O4 | 110,3(9) |
| Hg2-Hg1-O6 | 94,12(15) | N4-Hg1-Hg2 | 118,39(18) | O3-Hg1-O2 | 99,3(6) | O2-Cl1-O4 | 111,0(11) |
| N1-Hg1-O7 | 67,4(3) | O1-Hg1-O5 | 48,9(2) | C1-N1-C2 | 118,3(10) | O3-Cl1-O1 | 114,3(10) |
| N2-Hg1-O7 | 89,2(3) | O2-Hg1-O5 | 65,1(3) | C1-N1-Hg1 | 121,8(9) | O2-Cl1-O1 | 104,2(8) |
| Hg2-Hg1-O7 | 110,6(2) | N4-Hg1-O5 | 122,6(2) | C2-N1-Hg1 | 119,9(6) | O4-Cl1-O1 | 109,2(6) |
| O6-Hg1-O7 | 134,3(3) | Hg2-Hg1-O5 | 118,93(16) | O2-Cl1-O3 | 113,1(14) | C1-N1-C3 | 119,1(11) |
| N4-Hg2-N3 | 66,9(3) | N1-Hg2-Hg1 | 176,6(2) | O2-Cl1-O4 | 109,8(9) | C1-N1-Hg1 | 119,7(11) |
| N4-Hg2-Hg1 | 148,5(2) | N1-Hg2-O5 | 76,4(3) | O3-Cl1-O4 | 108,3(7) | C3-N1-Hg1 | 121,2(10) |
| N3-Hg2-Hg1 | 143,8(2) | Hg1-Hg2-O5 | 104,78(15) | O2-Cl1-O1 | 107,0(12) | C2-N2-C4 | 117,0(12) |
| C1-N1-Hg1 | 119,9(8) | N1-Hg2-O6 | 83,1(4) | O3-Cl1-O1 | 106,9(8) | C2-N2-Hg1 | 121,2(9) |
| O1-N1-Hg1 | 123,6(6) | Hg1-Hg2-O6 | 97,9(3) | O4-Cl1-O1 | 111,6(8) | C4-N2-Hg1 | 118,4(9) |
| C2-N2-Hg1 | 119,6(7) | O5-Hg2-O6 | 137,4(3) | Cl1-O2-Hg1 | 125,1(7) | N1-C1-C2 | 119,2(14) |
| O2-N2-Hg1 | 124,5(5) | N1-Hg2-O3 | 81,5(3) | Cl1-O3-Hg1 | 125,7(6) | N2-C2-C1 | 123,5(13) |
| C6-N3-Hg2 | 119,3(8) | Hg1-Hg2-O3 | 95,09(16) | N1-C1-N1 | 123,3(15) | N1-C3-C4 | 119,7(13) |
| O3-N3-Hg2 | 125,7(6) | O5-Hg2-O3 | 102,6(3) | C3-C2-N1 | 120,8(10) | N2-C4-C3 | 121,4(12) |
| C5-N4-Hg2 | 119,9(8) | O6-Hg2-O3 | 110,9(3) | | | | |
| O4-N4-Hg2 | 125,0(6) | N3-O1-Hg1 | 106,0(6) | | | | |
| N5-O6-Hg1 | 123,2(7) | N2-O2-Hg1 | 114,0(6) | | | | |
| N5-O7-Hg1 | 131,4(8) | N3-O3-Hg2 | 112,4(7) | | | | |
| | | N3-O5-Hg2 | 120,5(6) | | | | |
| | | N3-O5-Hg1 | 85,7(5) | | | | |
| | | Hg2-O5-Hg1 | 133,6(3) | | | | |
| | | N2-O6-Hg2 | 97,0(7) | | | | |

4 Zusammenfassung und Ausblick

Mit $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2][\text{HgCl}_3]_2$ wurde erstmals röntgenographisch die Struktur eines ausgeordneten Diammins des Quecksilbers bestimmt.



Für die strukturell erstmals charakterisierte Verbindung $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4](\text{ClO}_4)_2$ wurde eine im Gegensatz zu den Homologen Zink und Cadmium verzerrte $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ -Tetraedersymmetrie gefunden. Die Struktur von $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4](\text{ClO}_4)_2$ besteht aus einer Packung von verzerrt tetraedrischen $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ -Ionen und Perchlorat-Anionen. Die Packung leitet sich bezüglich der Schweratome von einer monoklin verzerrten Variante des Fluorit-Typs, dem Baddeleyit-Strukturtyp ($\alpha\text{-ZrO}_2$) ab, d.h. Quecksilber ist in der Packung von jeweils sieben der zwei kristallographisch unterschiedlichen Chlorlagen umgeben. Damit unterscheidet sich die Packung deutlich von $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{ClO}_4)_2$, welches in der Raumgruppe F-43m kristallisiert. Die Ursache der Tetraederverzerrung liegt in der elektronischen Situation des d^{10} -Systems im Zusammenhang mit relativistischen Effekten.

Mit $\text{NH}_4[\text{Hg}_3(\text{NH})_2](\text{NO}_3)_3$ konnte erstmals die Struktur einer über Imid-Gruppen verknüpften Raumnetzstruktur des Quecksilbers am Einkristall bestimmt werden. Die Struktur konnte zudem schwingungsspektroskopisch charakterisiert werden. Die Azentrität der in der Raumgruppe P4₁32 kristallisierenden Verbindung sowie die Möglichkeit, in einfacher Weise gut ausgebildete größere Kristalle der Substanz zu züchten, können Anlass zu weiteren kristalloptischen Untersuchungen bieten. Der thermische Abbau dieser auch als Mineral vorkommenden luft- und feuchtigkeitsunempfindlichen Verbindung unterstreicht die verhältnismäßig hohe Stabilität der Substanz, die sich unter Erhalt der Kristallinität in das „Nitrat der Millonschen Base“ $[\text{Hg}_2\text{N}]\text{NO}_3$ umwandeln lässt. Eine isotype Verbindung konnte mit $\text{K}[\text{Hg}_3(\text{NH})_2](\text{NO}_3)_3$, d.h. mit Kalium als Kation synthetisiert werden. Diese Stabilität und die Flexibilität des Quecksilber-Stickstoff-Gerüsts bei der strukturellen Umwandlung, die sich u.a. in der beachtlichen Beugung der linearen N-Hg-N-Einheiten auf Winkel von bis zu 168° zeigt, ist vor allem durch die außerordentliche Stabilität der Quecksilber-Stickstoff-Bindung geprägt. In $[\text{Hg}_2\text{N}]\text{NO}_3$, welches durch hydrothermale Synthese einkristallin erhalten wurde, findet sich eine dreidimensionale Eckenverknüpfung von NHg_4 -Tetraedern, dabei jedoch nicht in einer dem β -Cristobalit

analogen Verknüpfung, wie in älterer Literatur als eine Modifikation vermutet, sondern tetragonal in der azentrischen Raumgruppe $P4_32_12$ kristallisiert.



Die Verbindungen **Hg(py)₂Cl₂**, **Hg(py)₂Br₂** und **Hg(py)₂I₂** wurden strukturell neu bestimmt und infrarotspektroskopisch und thermoanalytisch charakterisiert. Dabei wurden insbesondere der thermische Abbau und die strukturelle Umwandlung in **Hg₃(py)₂Cl₆** und **Hg₃(py)₂Br₆** untersucht, deren Struktur ebenfalls anhand von Einkristallen aufgeklärt werden konnte.

Durch Umsetzung der Diazine Pyridazin (1,2-Diazin), Pyrimidin (1,3-Diazin) und Pyrazin (1,4-Diazin) mit Quecksilber(II)-chlorid und -bromid wurden koordinationspolymere Verbindungen erhalten. Mit Pyridazin konnten die Verbindungen **Hg(Pyridazin)Cl₂** und **Hg(Pyridazin)Br₂** synthetisiert werden, die sich durch Chlorid-verbrückte, kantenverknüpfte Oktaederstränge mit Pyridazin-Molekülen, die die Spitzen der Oktaeder verknüpfen, auszeichnen.

Pyrimidin führt zu den Produkten **Hg(Pyrimidin)Cl₂** und **Hg(Pyrimidin)Br₂**, deren Struktur sich durch Stränge von Chlorid-verbrückten Oktaedern auszeichnet, die über die Pyrimidin-Moleküle an den Oktaederspitzen zu gewellten Schichten verknüpft werden.

Mit Pyrazin lassen sich in geschlossenen Glasampullen bei 130°C die Verbindungen **Hg(Pyrazin)Cl₂** und **Hg(Pyrazin)₂Br₂** synthetisieren. Das Chlorid ist charakterisiert durch Chlorid-verbrückte Oktaederstränge, die über Pyrazin-Moleküle zu Schichten verknüpft werden. $[\text{Hg}(\text{Pyrazin})_2]\text{Br}_2$ zeichnet sich durch „isolierte“ HgBr_2 -Einheiten aus, die über jeweils vier lange Quecksilber-Stickstoff-Kontakte zu Doppelsträngen verknüpft werden.

Die Struktur von **[HgCl][Hg(Purin)Cl₂]** besteht aus Purin-Molekülen, die über alle vier Stickstoffatome an Quecksilber koordinieren. Dabei koordiniert Quecksilber zweimal am Fünfring des Purins mit relativ kurzen Quecksilber-Stickstoff-Abständen an Position 7 und Position 9 und zweimal in längeren Abständen an Position 1 und Position 3. Für Purine besteht für das Proton im Fünfring eine Tautomerie, d.h. in einer Lösung liegt eine Mischung von Tautomeren in Position 7 und 9 vor. In der vorliegenden Verbindung liegt eine Deprotonierung in Position 7 vor, so dass das Purin hier am Quecksilber gleichzeitig als Anion auftritt. Es erfolgt durch die Verknüpfung eine

Ausbildung zick-zack-förmiger Schichten, die über die assoziativen Quecksilber-Chlor-Kontakte um 300 pm einen dreidimensionalen Schichtenverbund ermöglichen.

Die Struktur von **[Hg(H-Purin)(CF₃)₂]₄** ist charakterisiert durch Hg(CF₃)₂ -Moleküle, die über Purin-Moleküle in stark verzerrter tetraedrischer Geometrie am Quecksilber zu tetrameren Einheiten verknüpft werden.

Mit 3,5-Dimethyl-4'-Amino-1,2,4-Triazol (admtrz), einem N-Heterocyclus mit drei Stickstoffatomen im Ring und einer Amin-Gruppe gelingt die Synthese von **Hg₂(admtrz)Cl₄**. Die Struktur besteht aus einer Packung von [HgCl₂]₂-(admtrz) -Molekülen. Diese bestehen aus jeweils zwei HgCl₂-Einheiten, die an die zwei benachbarten Stickstoffatome der 3,5-Dimethyl-4'-Amino-1,2,4-Triazol- Moleküle koordiniert sind. **Hg₂(admtrz)Br₄** kristallisiert isotyp zur Chlorid-Verbindung.

Durch Umsetzung von Hg(CF₃)₂ mit dem 3,5-Dimethyl-4'-Amino-1,2,4-Triazol (admtrz) wird **β-[Hg(admtrz)(CF₃)₂]₂** erhalten, dessen Struktur aus einer Packung von über die Stickstoffatome von admtrz -Molekülen verbrückten Dimeren von Hg(CF₃)₂-Molekülen besteht. Die Struktur der bei 170 K auftretenden Tieftemperaturmodifikation **α-[Hg(admtrz)(CF₃)₂]₂** unterscheidet sich von der Raumtemperaturmodifikation in erster Linie durch eine parallele Anordnung der [Hg(admtrz)(CF₃)₂]₂-Dimere gegenüber der um 110° gegeneinander verkippten Packung der Moleküle.

Die Struktur der durch Umsetzung von Quecksilber(II)-chlorid mit Anilin erhaltenen Verbindung **Hg(Anilin)₂Cl₂** besteht aus einer Packung von HgCl₂-(C₆H₅NH₂)₂-Molekülen. Quecksilber ist dabei verzerrt tetraedrisch von zwei Chloratomen und zwei NH₂-Gruppen von Anilin-Molekülen umgeben.

Die Struktur von **Hg(utp)Cl₂** ist charakterisiert durch Doppelschichten von HgCl₂-Einheiten, die durch Urotropin-Molekül-Schichten über relativ lange Quecksilber-Stickstoff-Kontakte verknüpft sind.

In [(MMH)⁺(HgCl₃)⁻]₂·MM liegt Melamin in einer protonierten Form vor, so dass sich Zwitterionen mit [HgCl₃]⁻ - Anionen bilden, die über Stickstoff zum Quecksilberatom koordinieren. Der Reaktionsmechanismus wird folgendermaßen als Autoprotolyse-Reaktion gedeutet:



Die Struktur von **[Hg(py)₄](ClO₄)₂** kennzeichnet eine Molekülpackung von vierfach verzerrt quadratisch-planar von Pyridin-Molekülen koordiniertem Quecksilber. Zwei Perchlorat-Anionen ergänzen die Quecksilberumgebung zu einer verzerrten Oktaederkoordination. Die Verbindung kristallisiert azentrisch in der Raumgruppe

P₂,2₁2₁. Die aus reinem Pyridin erhaltene Verbindung **[Hg(py)₄](ClO₄)₂·2Py** weist dasselbe Strukturmotiv auf, enthält jedoch noch zwei „freie“ Pyridin-Moleküle und kristallisiert in der zentrischen Raumgruppe C2/c.

Die Struktur von **[Hg(Pyrimidin)₂](ClO₄)₂** besteht aus vierfach verzerrt quadratisch-planar von Pyrimidin-Molekülen koordiniertem Quecksilber und wird senkrecht dazu von zwei Perchlorat-Gruppen koordiniert. Die Pyrimidin-Moleküle verknüpfen über die Stickstoffatome der Pyrimidin-Moleküle in 1,3-Stellung weiter zu zweidimensionalen, gewellten koordinationspolymeren Schichten. Eine ähnliche, zweidimensional koordinationspolymere Struktur weisen auch **[Hg(Pyrazin)₂](ClO₄)₂** und **[Hg(Pyrimidin)₂](NO₃)₂** auf.

Aus einer sauren Quecksilber(II)-nitrat-Lösung mit Urotropin wird **[Hg(utp)₂(NO₃)₃]·utp·H₃O⁺** erhalten. Die Struktur besteht aus einer Packung von **[Hg(utp)₂(NO₃)₃]⁻**-Anionen, „freien“ Urotropin-Molekülen sowie H₃O⁺-Kationen. Bei den **[Hg(utp)₂(NO₃)₃]⁻**-Anionen sind zwei Urotropin-Moleküle einander gegenüber im Abstand von 214,0(10) pm koordiniert. Senkrecht zu dieser Achse koordinieren drei Nitrat-Gruppen chelatisierend zum Quecksilber. Die H₃O⁺-Ionen konnten IR-spektroskopisch detektiert werden.

Als „Faustregel“ konnte für die Halogenide abgeleitet werden, dass eine Zunahme der Basizität der Stickstoff-Liganden proportional zur Zunahme der Stärke der Quecksilber-Stickstoff-Bindung ist und mit zunehmender Elektronen-Donizität eine Bevorzugung niedrigerer Koordinationszahlen mit tetraedrischer oder linearer Koordination zu beobachten ist. Je „weicher“ und damit polarisierbarer das am Quecksilber gebundene Halogenid-Ion ist bzw. je stärker der kovalente Bindungscharakter zu den Halogenid-Ionen ausgeprägt ist, umso mehr konkurrieren diese mit den Stickstoff-Donoren unter Schwächung der Quecksilber-Stickstoff-Bindung. Entgegen der Zunahme des Polymerisationsgrades der binären Halogenide in der Reihenfolge Cl < Br < I ist mit Elektronen-Donatoren ein umgekehrter Trend zur Depolymerisation zu beobachten.

Als „Faustregel“ für die Quecksilber(II)-Verbindungen mit den „härteren“ Anionen Nitrat und Perchlorat wurde aus den Beobachtungen an den charakterisierten Verbindungen abgeleitet, dass hier in der Regel eine als „2+2+2“-Anordnung zu bezeichnende Koordination mit einer „2+2“-Stickstoffkoordination vorliegt. Zweimal koordinieren Stickstoff-Liganden in kurzen, kovalenten Bindungen entsprechenden Abständen unabhängig von der Basizität des Stickstoff-Donors. Eine Zunahme der Basizität bewirkt zunächst eine Verkürzung des Abstandes zu den chelatisierend oder

einzähnig angreifenden Anionen und anschließend eine Verkürzung des Abstandes zu den langen Quecksilber-Stickstoff-Kontakten.

Quecksilber(I)-Verbindungen reagieren mit vielen anorganischen und organischen Stickstoffverbindungen wie z.B. Ammoniak, Pyridin oder Imidazol unter Disproportionierung. Ziel der durchgeführten Untersuchungen war es, nach weiteren geeigneten Stickstoffliganden für Quecksilber(I) zu suchen und die Verbindungen strukturell zu charakterisieren. Dabei wurde deutlich, dass sich die Elektronendichte am Stickstoff innerhalb enger Grenzen bewegen muss, d.h. bei zu großer Elektronendichte kommt es zur Disproportionierung, bei einer zu geringen Basizität am Stickstoff bleibt die übliche Koordination mit zwei Wassermolekülen gemäß $\text{H}_2\text{O}^+\text{Hg}-\text{Hg}^+-\text{OH}_2$ erhalten.

Die Struktur von $[\text{Hg}_2(\text{dmgly})_2](\text{NO}_3)_2$ besteht aus Quecksilber(I)-Hanteln, die beidseitig von jeweils zwei Stickstoffatomen der Dimethylglyoxim-Liganden koordiniert sind. Die Nitratgruppen um N5 verbinden diese Moleküle miteinander, indem sie jeweils einmal chelatisierend an die Quecksilber(I)-Hanteln koordinieren sowie über ein Sauerstoff-Atom an jeweils drei Quecksilberatome benachbarter Moleküle. Zudem bestehen zwischen OH-Gruppen der Dimethylglyoxim-Liganden und den Nitrat-Gruppen Wasserstoffbrücken-Bindungen.

Durch Umsetzung von Pyrimidin mit Quecksilber(I)-nitrat gelingt die Synthese von $[\text{Hg}_2(\text{Pyrimidin})](\text{NO}_3)_2$. Die Struktur zeichnet sich aus durch Quecksilber(I)-Hanteln, die über Pyrimidin-Moleküle über die Stickstoffatome zu Strängen verknüpft sind.

Die Struktur von $[\text{Hg}_2(\text{Pyrimidin})](\text{ClO}_4)_2$ ist charakterisiert durch eine Packung von polymeren $[\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{Hg}_2]^{2+}$ -Ketten in Richtung der c-Achse. Zwischen diesen Ketten liegen die Perchlorat-Gruppen. Die Quecksilber-Quecksilber-Abstände betragen 250,27(8) pm und sind damit die kürzesten unter den vorgestellten Quecksilber(I)-Verbindungen. Die Hg_2^{2+} -Einheiten sind nahezu linear im Abstand von 218,7(9) pm von den Stickstoff-Atomen der Pyrimidin-Moleküle koordiniert.

$[\text{Hg}_2(\text{Pyrazin})_2](\text{ClO}_4)_2$ kristallisiert in der azentrischen Raumgruppe $\text{Aba}2$ und besteht aus Schichten von zweidimensional über Pyrazin-Moleküle vernetzten Hg_2^{2+} -Hanteln und Perchlorat-Anionen, die diese Schichten verbinden. In einem Winkel von $\text{N1-Hg1-Hg1} = 162,8(3)^\circ$ bezüglich der Quecksilber-Quecksilber-Achse koordinieren zwei Pyrazin-Moleküle in einem kurzen Abstand von 225,0(10) pm. Über die Pyrazin-Moleküle verknüpfen die Hg_2 -Hanteln unter Ausbildung eines Flächennetzwerkes.

III Experimenteller Teil

1 Verzeichnis verwendeter Geräte

| Gerätebezeichnung | Typ | Hersteller |
|-------------------------------------|--------------------------|--|
| Pulverdiffraktometer | $\theta/2\theta$ STADI P | Stoe & Cie, Darmstadt /D |
| Pulverdiffraktometer | θ/θ G645 | Huber, Rimsting /D |
| Imaging-Plate-Diffraction-System | IPDS I S/N 48029 | Stoe & Cie, Darmstadt /D |
| Imaging-Plate-Diffraction-System II | IPDS II | Stoe & Cie, Darmstadt /D |
| Generatoren und Röntgenröhren | verschiedene Typen | Seifert, Ahrensburg; Enraf-Nonius, Delft, NL; Stoe & Cie, Darmstadt /D |
| Infrarotspektrometer | IFS 66v/S | Fa. Bruker, Rheinstetten /D |
| UV-VIS-Spektrometer | Cary 5E | Fa. Varian, Australia |
| Differenz-Thermo-Analyse | TA1 | Mettler-Instrumente AG, Schweiz |
| TG/DTA/DSC mit Massenspektrometer | STA 409 | Netzsch, Selb / D |
| Weissenberg-Kamera | FR590 | Fa. Enraf Nonius, Delft / NL |
| Debye-Scherrer-Kamera | 102032 | Fa. Seifert, Ahrensburg / D |
| Argon-Glove-Box | versch. Typen | M. Braun, Garching / D |
| Hochtemperaturdiffraktometer-Kammer | HDK S 2.4 | Edmund Bühler, Laborausrüstung, Bodelshausen |
| Guinier-Kamera | FR552 | Enraf-Nonius, Delft / NL |

2 Verzeichnis verwendeter Chemikalien

| Bezeichnung | Formel | Reinheit / Konzentration | Herkunft |
|------------------------------|--|--------------------------|---------------------------|
| Quecksilber | Hg | 99,995% | Degussa, Frankfurt |
| 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)nitrat-Hydrat | Hg(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O | reinst | Fa. Merck, Darmstadt |

| | | | |
|--|---|-------------------|-----------------------------------|
| Quecksilber(II)-perchlorat-Hexahydrat | $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | röntgenrein | eigene Herstellung |
| Quecksilber(II)-oxid | HgO , gelb | reinst | Fa. Merck, Darmstadt |
| Quecksilber(I)-nitrat-Dihydrat | $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | reinst | Fa. Merck, Darmstadt |
| Quecksilber(I)-perchlorat-Dihydrat | $\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | röntgenrein | eigene Herstellung |
| Ammoniak | NH_3 | Reinheit 6.0 | Linde AG, Hannover |
| Ammoniak-Lösung | NH_3 | p.a. 25 % | Fa. Merck, Darmstadt |
| Pyridin | $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ | >99% | Fa. Merck, Darmstadt |
| Pyridazin | $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$ | 98% | Fa. Sigma-Aldrich GmbH, Steinheim |
| Pyrimidin | $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$ | 99% | Fa. Acros Organics, Geel, Belgium |
| Pyrazin | $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$ | 99% | Fa. ABCR, Karlsruhe |
| Anilin / Aminobenzol | $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ | >99% | Fa. Merck, Darmstadt |
| Urotropin / Hexamethylentetramin | $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ | >99% | Fa. Merck, Darmstadt |
| Melamin / 2,4,6-Triamino-1,3,5-triazin | $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$ | >99% | Fa. Merck, Darmstadt |
| Purin | $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4$ | 99% | Fa. Acros Organics, Geel, Belgium |
| Ammoniumnitrat | NH_4NO_3 | min. 99,9% | Fa. Merck, Darmstadt |
| Ammoniumchlorid | NH_4Cl | min. 99,9% | Fa. Merck, Darmstadt |
| Argon | Ar | Reinheit 4.8 | Linde AG, Hannover |
| Methanol | CH_3OH | 98% | Fa. Merck, Darmstadt |
| Ethanol | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ | 98% | Fa. Merck, Darmstadt |
| Perchlorsäure | HClO_4 | konz. 65%, reinst | Fa. Merck, Darmstadt |
| Acetonitril | CH_3CN | reinst, >99% | Fa. Merck, Darmstadt |
| Hydraziniumhydroxid | $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | 24%ig, reinst | Fa. Merck, Darmstadt |
| Dimethylglyoxim | $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2(\text{OH})_2$ | min. 99% | Fa. Merck, Darmstadt |
| Tetramethyl-Orthosilikat | $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Si}$ | 99% | Fa. Acros Organics, Geel, Belgium |
| Natriumhydroxid | NaOH | >99% | Fa. Merck, Darmstadt |

3 Verzeichnis verwendeter Computerprogramme

| Programm | Verwendung |
|--------------------------|---|
| SHELXS-97 [51] | Berechnung von Strukturvorschlägen aus Diffraktometerdaten unter Verwendung der Pattersonsynthese und der Direkten Methoden |
| SHELXL-93/97 [52] | 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 v. 1.07 | Programmpaket zur Steuerung von Pulverdiffraktometern sowie zur Auswertung und Indizierung von Pulverdiffraktogrammen, zur Berechnung theoretischer Diffraktogramme aus Einkristalldaten und zur Gitterkonstantenverfeinerung |
| MAPLE 4.0 | Berechnung von interatomaren Abständen, Winkeln, ECoN- und MAPLE-Werten aus Strukturparametern |
| X-SHAPE [50], | Programm zur Kristallgestalt-Optimierung bei der Absorptionskorrektur |
| X-RED, X-STEP, X-STEP 32 | Programmpaket der Firma STOE zur Aufbereitung, Reduktion und zur Absorptionskorrektur von Einkristalldatensätzen; mithilfe von X-RED ist die Raumgruppenbestimmung aus den Auslöschungsbedingungen möglich |
| PLATON32 | Programmpaket u.a. zur Überprüfung der Symmetrie der gewählten Raumgruppe |
| WinGX | Programmpaket u.a. zur Darstellung von Differenzfourier-karten |
| ICSD / Retrieve 2.01 | Datenbank der Einkristalldaten bekannter anorganischer Verbindungen |
| CSD / Crysdat | Online-Datenbank der Einkristalldaten bekannter organischer und organometallischer Verbindungen |
| OPUS/IR 3.02 | Programmpaket zur Auswertung graphischen Darstellung von IR-Spektren sowie zur Steuerung von Bruker-IR-Spektrometern |
| X-AREA | Programmpaket der Firma STOE zur Steuerung von Diffraktometern sowie zur Integration und Zellbestimmung von Einkristalldaten |
| DIAMOND 2.1c | Zeichenprogramm für Kristallstrukturen, G. Bergerhoff, Bonn 1999. |

4 Zur Kristallisation aus Lösungen

4.1 Hydrothermale und solvothermale Kristallzucht^[83]

Bei der hydrothermalen Kristallzucht, die oft unter den etwas allgemeineren Begriff der Hydrothermalsynthese gestellt wird, erfolgt die Kristallisation aus einer wässrigen Lösung bei höheren Temperaturen und unter hohen Drücken. Der Arbeitsbereich der Hydrothermalsynthesen wird im Temperaturbereich bis etwa 600°C und Drücken von bis zu $3 \cdot 10^8$ Pa angesiedelt. Der wichtigste Aspekt der hydrothermalen Kristallzucht liegt darin, dass die Löslichkeit gewisser, ansonsten schwerlöslicher Substanzen bei erhöhten Temperaturen wesentlich höher ist. Die in Autoklaven erfolgende Druckerhöhung hat als solche nur geringen Einfluss auf die Löslichkeit. Ein Vorzug der Lösungskristallisation liegt in den geringen Temperaturgradienten und damit verbunden einer geringen thermomechanischen Beanspruchung, denen der wachsende Kristall ausgesetzt ist. Die geringe Viskosität der hydrothermalen Lösungen bedingt eine intensive Konvektion und damit sehr effektive Transportleistungen und demnach große Wachstumsgeschwindigkeiten.

Wesentlich ist, dass die sog. kritischen Phänomene beim Wasser in den Arbeitsbereich der Hydrothermalsynthesen fallen, was durch eine Projektion des P-V-T-Diagramms auf die V-T-Ebene in Abbildung 126 verdeutlicht werden kann. Dieses Diagramm verdeutlicht, dass ein zweiphasiger Bereich existiert, in dem flüssiges Wasser mit dem Dampf im Gleichgewicht steht. Mit steigender Temperatur nimmt dabei die Dichte der flüssigen Phase ab und die Dichte der gasförmigen Phase zu. Am kritischen Punkt K wird die Dichte beider Phasen gleich und auch die übrigen Eigenschaften werden gleich, so dass der Unterschied zwischen flüssiger und gasförmiger Phase verschwindet. In der Umgebung des kritischen Punktes rufen Temperaturschwankungen sehr starke lokale Dichteunterschiede hervor, die eine intensive Durchmischung bewirken.

Bei den Hydrothermalsynthesen hat man sich mit dem Dampfdruck von gesättigten Lösungen auseinanderzusetzen, d.h. es ist ein Dreiphasengleichgewicht Kristall – (gesättigte) Lösung – (gesättigter) Dampf zu betrachten. Hinsichtlich der Löslichkeit in Wasser lässt sich die Mehrzahl der Stoffe in zwei Typen einteilen: Zum ersten Typ gehören Verbindungen mit relativ grossen Löslichkeiten in Wasser, welche mit steigender Temperatur kontinuierlich bis zum Schmelzpunkt der reinen Komponente ansteigt. Beispiele sind Alkalihalogenide, viele Bromide, Iodide und Nitrate. Der

Dampfdruck der gesättigten Lösungen dieser Salze steigt zunächst gleichfalls mit der Temperatur T an und erreicht ein Maximum P_{\max} bei der Temperatur T_{\max} , welche der empirischen Beziehung $1/T_{\max}=1/T^m-0.00021K^{-1}$ mit T_m als Schmelzpunkt des Salzes folgt.

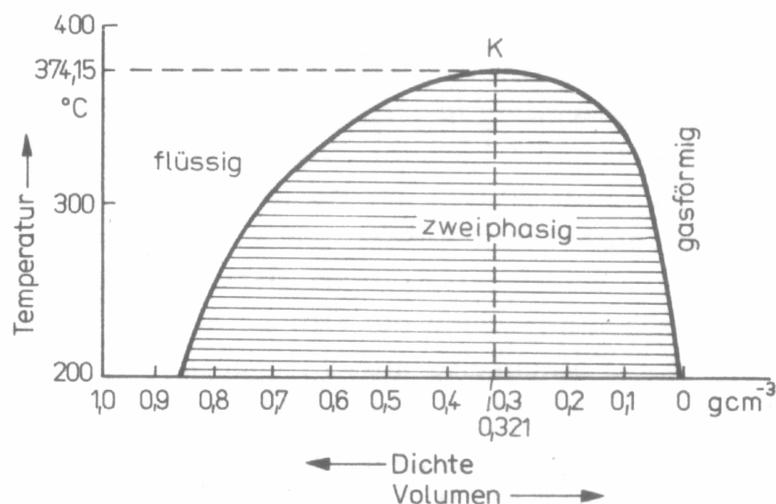


Abbildung 126: Projektion des P-V-T-Diagramms auf die V-T-Ebene für Wasser [83]

Verbindungen des zweiten Löslichkeitstyps sind durch eine geringe Löslichkeit in Wasser nahe der kritischen Temperatur gekennzeichnet. Hierzu gehören Verbindungen, die auch bei erhöhten Temperaturen schwerlöslich sind oder negative Temperaturkoeffizienten haben. Infolge der geringen Löslichkeit kommt es hier auch in gesättigten Lösungen zu kritischen Phänomenen. Wesentlich sind in diesen Systemen divariante Zweiphasengleichgewichte zwischen dem Bodenkörper und einer hyperkritischen fluiden Phase.

Im System Quecksilber(II)-nitrat / Ammoniak / Wasser hat die Hydrothermalsynthese zu gut ausgebildeten Einkristallen des gewünschten Produktes $[\text{Hg}_2\text{N}]\text{NO}_3$ geführt. Diese Reaktion wurde in einem Teflon-Autoklaven (siehe Abbildung 127) bei 180°C durchgeführt. Versuche mit Stahlautoklaven führten zur Reduktion der Quecksilbersalze zum Metall und zur Anoxidation der Autoklavenwände. Eine Kristallisation aus Lösungen führt nur zu allenfalls mikrokristallinen Produkten.

Das Produkt $[\text{Hg}_2\text{N}]\text{NO}_3$ ist sowohl in Wasser als auch in organischen Lösemitteln schwerstlöslich, so dass auch eine Umkristallisation nicht in Frage kommt. Ob diese Verbindung dem zweiten Löslichkeitstyp zuzuordnen ist und damit auch nahe der kritischen Temperatur noch schwerlöslich ist, kann nur vermutet werden. Quecksilber(II)-nitrat und Ammoniak besitzen beide grosse Löslichkeit in Wasser;

Ammoniak spielt in diesem System nicht nur als Reaktionspartner sondern auch als zweites Lösemittel mit eigenem Dampfdruckverhalten eine Rolle. Entscheidend für die Kristallisation in diesem System ist jedoch sicherlich die geringe Viskosität der hydrothermalen bzw. ammonothermalen Lösung, die eine intensive Konvektion bewirkt und damit sehr effektive Transportleistungen erbringt.

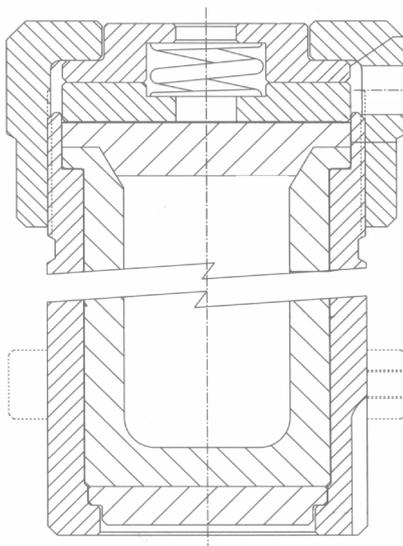


Abbildung 127: Schematische Darstellung eines Teflon-Autoklaven

Eine weitere hydrothermale Kristallisation gelang im System Quecksilber(II)-bromid / Purin / Wasser [25]. Diese Reaktion wurde in einem zugeschmolzenen Duranglas-Röhrchen mit einem Innendurchmesser von 5 mm und einer Wandstärke von 2,5 mm bei 180°C durchgeführt. Auch hier wurden gut ausgebildete Kristalle erhalten. Das Produkt $\text{Hg}(\text{Purin})\text{Br}_2$ ist schwerlöslich. Eine Reaktion durch Zugabe einer wässrigen Purinlösung zu einer Quecksilber(II)-bromid-Lösung erfolgt augenblicklich, führt jedoch nur zu mikrokristallinem Produkt. Auch hier ist das Hauptproblem für die Kristallisation die hohe Bildungsgeschwindigkeit, bedingt durch die grosse Quecksilber-Stickstoff-Affinität. Hier steckt sicherlich in der Methode der hydrothermalen Kristallisation noch ein enormes Synthesepotential zur röntgenographischen Charakterisierung einer ganzen Reihe von bislang nur unzulänglich beschriebenen Quecksilber-Stickstoff-Verbindungen. Gerade für die organischen Stickstoff-Heterocyclen dürfte sich diese Form der „Rekristallisation“ als relativ schonend erweisen. Eine Kristallisation aus Schmelzlösungen, wie im System Pyrazin / Quecksilberchlorid und -bromid gezeigt (siehe oben), ist sicherlich nur im Ausnahmefall möglich.

4.2 Kristallzüchtung und Kristallwachstum

Bei der Diffusion resultiert aus der ungeordnet-statistischen Bewegung der Teilchen ein Netto-Teilchenstrom (Diffusionsstrom) $j_i = N_i/At$, welcher die Zahl N_i der in der Zeit t durch die Fläche A in der Richtung x netto hindurchtretenden Teilchen der Sorte i bezeichnet. Nach dem 1. Fickschen Gesetz ist dieser Teilchenstrom dem Gradienten $\partial c_i/\partial x$ der Teilchendichte $c_i=N_i/V$ proportional:

$$j_i = -D_i = \frac{\partial c_i}{\partial x}$$

Der partielle Diffusionskoeffizient D_i der Teilchensorte i hängt dabei sowohl von der Konzentration c_i der Komponente i selbst als auch von den Konzentrationen und den Konzentrationsgradienten aller übrigen Komponenten des Systems ab. Für wässrige Lösungen sind Diffusionskoeffizienten um $10^{-8}\text{m}^2/\text{s}$ typisch. Die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten wird durch eine Arrhenius-Beziehung wiedergegeben:

$$D_i = D_i^0 \cdot e^{\frac{-E_A^i}{kT}}$$

Der Zeitablauf der Diffusion wird durch das zweite Ficksche Gesetz beschrieben:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} \right)$$

Durch thermodynamische Betrachtungen kann auf die Konzentrationsabhängigkeit des partiellen Diffusionskoeffizienten D_i geschlossen werden:

$$D_i = B_i kT \left(1 + \frac{\partial \ln f_i}{\partial \ln x_i} \right)$$

Bei der Kristallzüchtung aus Lösung wird je nach dem Verlauf der Löslichkeitskurve in Abhängigkeit von der Temperatur wird für die Kristallisation notwendige Übersättigung durch Abkühlen oder Verdunsten des Lösungsmittels hergestellt.

Für die Kristallzüchtung von schwer löslichen Verbindungen, wie sie viele der Quecksilber-Stickstoff-Verbindungen darstellen, können Diffusionsverfahren angewendet werden, bei denen die Komponenten in einer geeigneten Anordnung in der Lösung zueinander diffundieren und in einer Reaktionszone auskristallisieren. Um die Diffusion zu verlangsamen, eignen sich Gele, die die Konvektion weitgehend verhindern und die Diffusion kontrolliert ablaufen lassen und damit eine bessere Kristallisation ermöglichen. Dazu wird das mit einem Reaktionspartner präparierte Gel in einem Reagenzglas mit der den anderen Reaktionspartner enthaltenden Lösung

überschichtet, welcher dann in das Gel eindiffundiert. Zur Bereitung des Gels werden meist Natriumsilicatlösungen verwendet. In dieser Arbeit wurde ein Tetramethoxysilan benutzt. Die Gelbildung vollzieht sich auch in Abhängigkeit von der Acidität der Lösung, wobei sich der pH-Wert während der Gelbildung leicht verändern kann. Die unerwünschte, grosse Anzahl von Kristallkeimen lässt sich durch eine Schicht neutralen Gels verringern sowie die Grösse und Qualität der Kristalle verbessern.

5 Synthesen der Quecksilber-Stickstoff-Verbindungen

5.1 Synthese von Quecksilber(II)-Ammoniakaten

5.1.1 Darstellung von $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2][\text{HgCl}_3]_2$

Die Darstellung von $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2][\text{HgCl}_3]_2$ erfolgte durch Lösen von 0,54 g (2 mmol) HgCl_2 und 0,034 g (1 mmol) NH_4Cl in 100 ml Wasser. Nach Erwärmung auf 60°C wurde HgNH_2Cl bis zur Sättigung der Lösung zugegeben. Die ansonsten schwerlösliche Verbindung löst sich in der $\text{HgCl}_2/\text{NH}_4\text{Cl}$ -Mischung teilweise auf. Von überschüssigem HgNH_2Cl wurde noch warm abfiltriert. Beim langsamen Abkühlen der Lösung kristallisierte die Verbindung in klaren, prismatischen und farblosen Kristallen aus.

Die Darstellung von HgNH_2Cl erfolgte zuvor nach einer Vorschrift von Sen [82], wonach zu einer Lösung von 20 g HgCl_2 in 400 ml H_2O 31 ml 6N (10%ige) Ammoniak zugefügt werden. Nach dem Absetzen des Niederschlages wird abgesaugt und mit 180 ml kaltem H_2O ausgewaschen. Die Menge des Waschwassers muss dabei genau eingehalten werden, um nicht die Zusammensetzung des Produktes zum $\text{Hg}_2\text{NCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ zu ändern.

5.1.2 Darstellung von $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4](\text{ClO}_4)_2$

Die Darstellung von $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4](\text{ClO}_4)_2$ erfolgte durch langsames Einleiten von gasförmigem Ammoniak in eine eisgekühlte Quecksilber(II)-perchlorat-Lösung mit 3g (1,52 mmol) $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ auf 100 ml Wasser. Die Einleitung des Ammoniaks erfolgte so langsam, dass die kurzzeitige Erwärmung der Lösung nicht zu einem Temperaturanstieg über 10°C führte und erfolgte bis zur Sättigung der Lösung mit Ammoniak. Eine Kristallisation des Produktes erfolgte nach etwa 2-3 Stunden nach

Abdampfen eines Teils des Ammoniaks bei Raumtemperatur in grossen, gut ausgebildeten prismatischen Kristallen.

Die Darstellung von $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ erfolgte durch Sättigung einer 60%igen Perchlorsäure-Lösung mit Quecksilber(II)-oxid und anschliessendes Eindampfen der Lösung. Nach Abkühlen der Lösung kristallisiert $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in grossen prismatischen Nadeln aus.

5.1.3 Darstellung von $\text{NH}_4[\text{Hg}_3(\text{NH})_2](\text{NO}_3)_3$

$\text{NH}_4[\text{Hg}_3(\text{NH})_2](\text{NO}_3)_3$ kristallisierte nach 3 Tagen in farblosen gut ausgebildeten Kristallen mit rhombendodekaedrischem Habitus aus einer Lösung von 1 g (2,92 mmol) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in 100 ml 25%iger Ammoniaklösung (p.a.) nach isothermem Verdampfen des Ammoniaks.

5.1.4 Darstellung von $\text{K}[\text{Hg}_3(\text{NH})_2](\text{NO}_3)_3$

$\text{K}[\text{Hg}_3(\text{NH})_2](\text{NO}_3)_3$ kristallisierte nach 3 Tagen in farblosen gut ausgebildeten Kristallen mit rhombendodekaedrischem Habitus aus einer Lösung von 1 g (2,92 mmol) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit 30 g (3,33 mmol) KNO_3 in 100 ml 25%iger Ammoniaklösung (p.a.) nach isothermem Verdampfen des Ammoniaks.

5.1.5 Darstellung von $[\text{Hg}_2\text{N}]\text{NO}_3$

$[\text{Hg}_2\text{N}]\text{NO}_3$ entstand nach 21 Tagen aus einer Lösung von 0,1 g (2,92 mmol) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in 10 ml 25%iger Ammoniaklösung (p.a.) in einem Teflon-Autoklaven bei 180 °C mit einer Heizrate von 20°C/h und einer Kühlrate von 10°C/h. Die klar durchscheinenden Kristalle kristallisieren als quadratische Prismen mit Endpyramiden und weisen eine dunkelgelbe bis hellbraune Farbe auf.

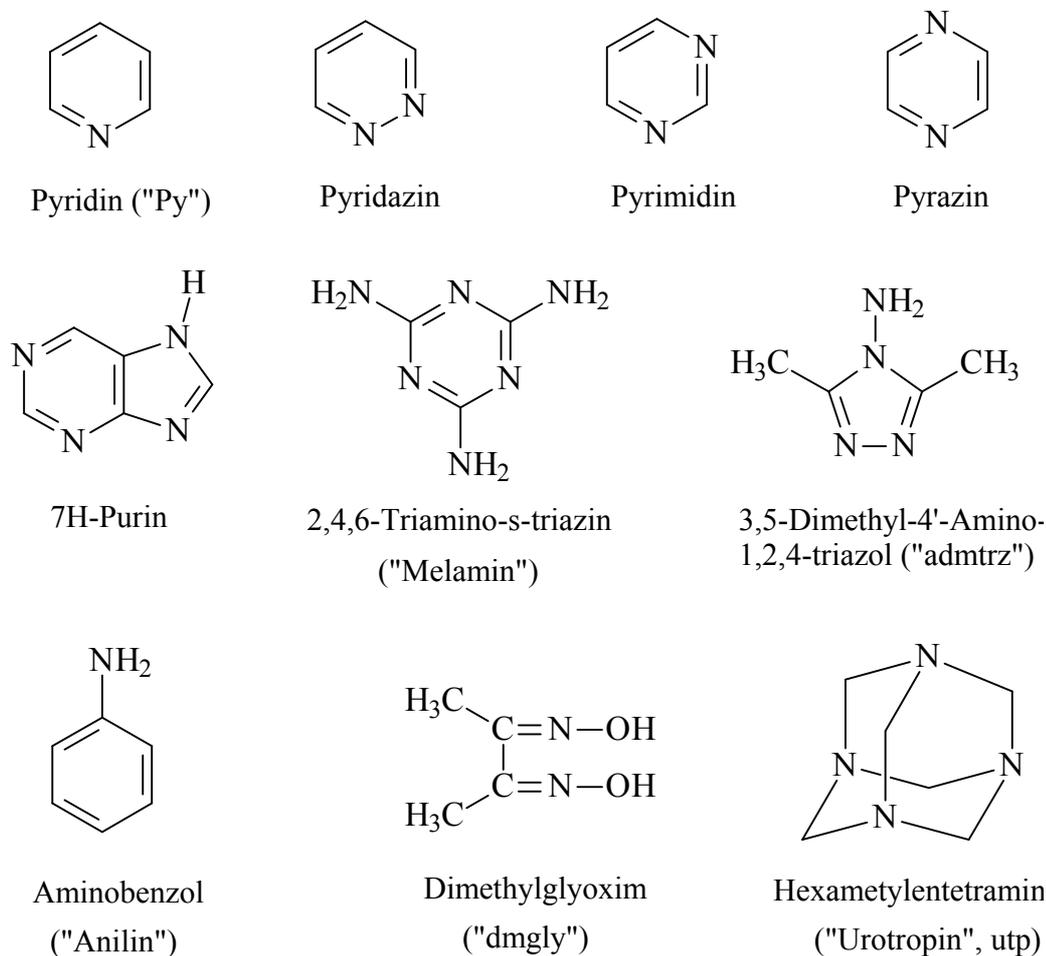


Abbildung 128: Übersicht der verwendeten Liganden mit Trivialnamen bzw. Abkürzungen

5.2 Synthese von Quecksilber(II)-halogeniden mit Pyridin als Ligand

5.2.1 Darstellung von $[\text{Hg}(\text{Py})_2]\text{Cl}_2$

Die Darstellung von $[\text{Hg}(\text{Py})_2]\text{Cl}_2$ erfolgte durch Lösen von 1g (3,70 mmol) HgCl_2 in 30 ml Pyridin bei 60°C . Beim langsamen Abkühlen der Lösung kristallisierte die Verbindung in grossen, teils zentimeterlangen, nadelförmigen, farblosen Kristallen aus.

5.2.2 Darstellung von $[\text{Hg}(\text{Py})_2]\text{Br}_2$

Die Darstellung von $[\text{Hg}(\text{Py})_2]\text{Br}_2$ erfolgte durch Lösen von 1g (2,77 mmol) HgBr_2 in 30 ml Pyridin bei 60°C . Beim langsamen Abkühlen der Lösung kristallisierte die Verbindung in grossen, teils zentimeterlangen, nadelförmigen, hellbraunen Kristallen aus.

5.2.3 Darstellung von $[\text{Hg}(\text{Py})_2]\text{I}_2$

Die Darstellung von $[\text{Hg}(\text{Py})_2]\text{I}_2$ erfolgte durch Lösen von 1g (2,20 mmol) HgI_2 in 30 ml Pyridin bei 60°C . Beim langsamen Abkühlen der Lösung kristallisierte die Verbindung in grossen, teils zentimeterlangen, nadelförmigen, gelbbraunen Kristallen aus.

5.2.4 Darstellung von $\text{Hg}_3(\text{Py})_2\text{Cl}_6$

Die Darstellung von $\text{Hg}_3(\text{Py})_2\text{Cl}_6$ erfolgte durch Lösen von 1g (2,33 mmol) $[\text{Hg}(\text{Py})_2]\text{Cl}_2$ in 50 ml Ethanol bei 70°C . Die Verbindung kristallisierte beim langsamen Abkühlen der Lösung in sehr langen, extrem dünnen und teilweise biegsamen, farblosen Nadeln aus.

5.2.5 Darstellung von $\text{Hg}_3(\text{Py})_2\text{Br}_6$

Die Darstellung von $\text{Hg}_3(\text{Py})_2\text{Br}_6$ erfolgte durch Lösen von 1g (1,93 mmol) $[\text{Hg}(\text{Py})_2]\text{Br}_2$ in 50 ml Ethanol bei 70°C . Die Verbindung kristallisierte beim langsamen Abkühlen der Lösung in sehr langen, extrem dünnen und teilweise biegsamen, farblosen Nadeln aus.

5.3 Synthese von Quecksilber(II)-halogeniden mit Diazinen als Liganden

5.3.1 Darstellung von $\text{Hg}(\text{Pyridazin})\text{Cl}_2$

Die Darstellung von $\text{Hg}(\text{Pyridazin})\text{Cl}_2$ (Pyridazin = 1,2-Diazin, $1,2\text{-C}_4\text{H}_4\text{N}_2$) erfolgte durch tropfenweise langsame Zugabe einer Lösung von 1 ml Pyridazin in 20 ml Methanol zu 10 ml einer wässrigen, 0,1 molaren Lösung von Quecksilber(II)-chlorid. Die Verbindung kristallisierte nach isothermem Verdampfen von etwa 50% des Lösungsmittels in klaren farblosen Prismen aus.

5.3.2 Darstellung von Hg(Pyridazin)Br₂

Die Darstellung von Hg(Pyridazin)Br₂ (Pyridazin = 1,2-Diazin, 1,2-C₄H₄N₂) erfolgte durch Zugabe einer Lösung von 1 ml Pyrimidin in 20 ml Methanol zu 10 ml einer wässrigen, 0,1 molaren Lösung von Quecksilber(II)-bromid. Die Verbindung kristallisierte nach isothermem Verdampfen von etwa 50% des Lösungsmittels in klaren farblosen Prismen.

5.3.3 Darstellung von Hg(Pyrimidin)Cl₂

Die Darstellung von Hg(Pyrimidin)Cl₂ (Pyrimidin = 1,3-Diazin, 1,3-C₄H₄N₂) erfolgte durch Zugabe einer Lösung von 1 ml Pyrimidin in 20 ml Methanol zu 10 ml einer wässrigen, 0,1 molaren Lösung von Quecksilber(II)-bromid. Die Verbindung kristallisierte nach isothermem Verdampfen von etwa 50% des Lösungsmittels in klaren farblosen Prismen.

5.3.4 Darstellung von Hg(Pyrimidin)Br₂

Die Darstellung von Hg(Pyrimidin)Br₂ (Pyrimidin = 1,3-Diazin, 1,3-C₄H₄N₂) erfolgte durch Zugabe einer Lösung von 1 ml Pyrimidin in 20 ml Methanol zu 10 ml einer wässrigen, 0,1 molaren Lösung von Quecksilber(II)-bromid. Die Verbindung kristallisierte nach isothermem Verdampfen von etwa 50% des Lösungsmittels in klaren farblosen Prismen.

5.3.5 Darstellung von Hg(Pyrazin)Cl₂

Die Darstellung von Hg(Pyrazin)Cl₂ (Pyrazin = 1,4 - Diazin, 1,4 - C₄H₄N₂) erfolgte durch Erwärmen einer Mischung von 1 mmol Quecksilber(II)-chlorid mit Pyrazin im Überschuss (etwa 3 g) in einer unter Argon-Schutzgas abgeschmolzenen Glasampulle auf 125°C für 7 Tage bei einer Aufheiztemperatur von 10°C/h und einer Abkühlrate von 5°C/h. Die Verbindung kristallisiert in klaren, farblosen Prismen. Versuche, die

Verbindung aus wässrigen oder methanolischen Lösungen zu kristallisieren, führten alle zu mehrfach verzwilligten oder schlecht ausgebildeten Kristallen.

5.3.6 Darstellung von $\text{Hg}(\text{Pyrazin})_2\text{Br}_2$

Die Darstellung von $\text{Hg}(\text{Pyrazin})_2\text{Br}_2$ (Pyrazin = 1,4 - Diazin, 1,4 – $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$) erfolgte durch Erwärmen einer Mischung von 1 mmol Quecksilber(II)-bromid mit Pyrazin im Überschuss in einer unter Argon-Schutzgas abgeschmolzenen Duranglasampulle auf 125°C für 7 Tage bei einer Aufheiztemperatur von $10^\circ\text{C}/\text{h}$ und einer Abkühlrate von $5^\circ\text{C}/\text{h}$. Die Verbindung kristallisierte in klaren, bräunlichen Prismen. Versuche, die Verbindung aus wässrigen oder methanolischen Lösungen zu kristallisieren, führten alle zu mehrfach verzwilligten oder schlecht ausgebildeten Kristallen.

5.4 Darstellung von Verbindungen mit Purin als Ligand von Quecksilber(II)-chlorid und –bis-trifluormethylat

5.4.1 Darstellung von $[\text{HgCl}][\text{Hg}(\text{Purin})\text{Cl}_2]$

Die Darstellung von $[\text{HgCl}][\text{Hg}(\text{Purin})\text{Cl}_2]$ erfolgte durch Überschichtung von 20 ml einer wässrigen Lösung von 1 mmol Purin mit 10 ml Ether und anschließende tropfenweise Überschichtung mit einer Lösung von 2 mmol HgCl_2 in 20 ml Ether. Die Ether-Zwischenschicht vermindert die Kristallkeimbildung und führt zu besser ausgebildeten Kristallen. Die Kristalle bilden sich nach wenigen Stunden an der Phasengrenzfläche in gut ausgebildeten Prismen. Diese Methode zur Kristallisation bot sich an, da eine direkte Mischung der Komponenten zur Ausfällung von flockigen Niederschlägen und nicht zu kristallinen Produkten führte. Purin ist gut wasserlöslich, löst sich jedoch nicht bzw. nur sehr wenig in Ether, während HgCl_2 sich auch gut in Ether löst.

5.4.2 Darstellung von $[\text{Hg}(\text{Purin})(\text{CF}_3)_2]_4$

Die Darstellung von $[\text{Hg}(\text{Purin})(\text{CF}_3)_2]_4$ erfolgte durch Überschichten von 20 ml einer wässrigen Lösung von 1 mmol Purin mit 10 ml Ether und anschließende tropfenweise

Überschichtung mit einer Lösung von 2 mmol $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ in 20 ml Ether. Die Ether-Zwischenschicht vermindert die Kristallkeimbildung und führt zu besser ausgebildeten Kristallen. Die Kristalle bilden sich nach wenigen Stunden an der Phasengrenzfläche in gut ausgebildeten Prismen. Diese Methode zur Kristallisation bot sich wie bei $[\text{Hg}(\text{Purin})\text{Cl}_2][\text{HgCl}_2]$ an, da eine direkte Mischung der Komponenten zur Ausfällung von flockigen Niederschlägen und nicht zu kristallinen Produkten führte. Purin ist gut wasserlöslich, löst sich jedoch nicht bzw. nur sehr wenig in Ether, während $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ sich auch gut in Ether löst.

5.5 Darstellung von Verbindungen mit 3,5-Dimethyl-4'-Amino-1,2,4-triazol als Ligand von Quecksilber(II)halogeniden

5.5.1 Darstellung von $\text{Hg}_2(\text{admtrz})\text{Cl}_4$

Die Kristallisation von $\text{Hg}_2(\text{admtrz})\text{Cl}_4$ (admtrz = 3,5-Dimethyl-4'-Amino-1,2,4-triazol) erfolgte mithilfe der Gel-Methode. Dazu wurden 50 ml einer 0,1 molaren Quecksilber(II)-chlorid-Lösung 3 Stunden mit 1 ml Tetramethoxysilan bei 60°C verrührt, so dass sich eine zähflüssige Konsistenz einstellte. Diese Flüssigkeit wurde in ein verschraubbares Reagenzglas gebracht, mit 2 ml einer ebenfalls 3 Stunden gerührten, auf 60°C erwärmten wässrigen Lösung von Tetramethoxysilan überschichtet und anschliessend mit einer gesättigten wässrigen Lösung von 2,4-Dimethyl-1-Amino-1,4,5-triazol überschichtet. Das Reagenzglas wurde verschlossen. Die Bildung von gut ausgebildeten prismatischen Kristallen war nach etwa 5 Tagen zu beobachten.

Die Darstellung von 3,5-Dimethyl-4'-Amino-1,2,4-triazol erfolgte durch Umsetzung von 100 ml Acetonitril mit 50 ml 80%igem Hydrazin-hydrat im Rückfluss für drei Wochen. Anschliessend wurde überschüssiges Hydrazin-hydrat und nicht umgesetztes Acetonitril abdestilliert und durch Kochen im Rückfluss mit einer Natriumnitrat / Eisessig – Mischung oxidiert. Durch Ausschütteln mit Ether wird das purpurrote Dimethyl-Tetrazin entfernt. Abbildung 129 zeigt eine Übersicht des Syntheseweges von 2,4-Dimethyl-1-Amino-1,4,5-triazol.

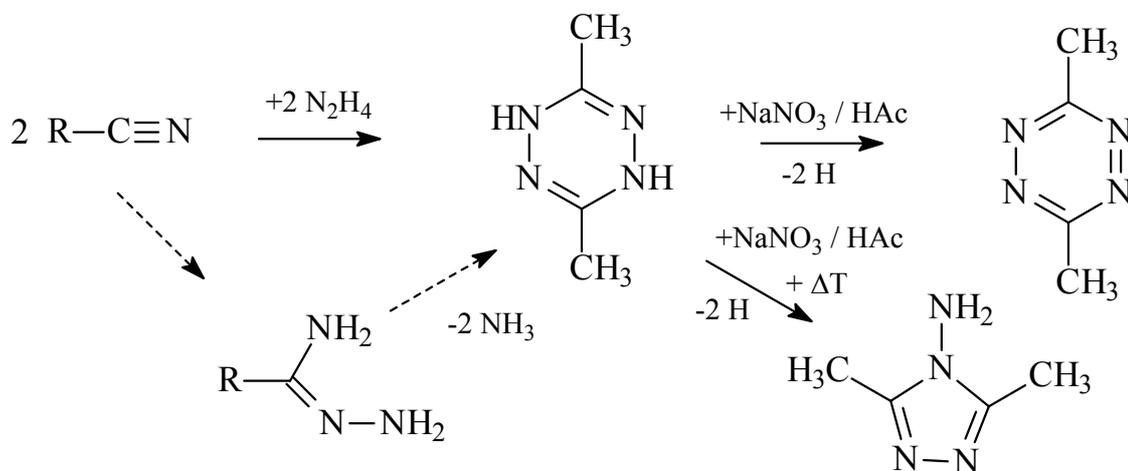


Abbildung 129: Darstellung des Syntheseweges von 3,5-Dimethyl-4'-Amino-1,2,4-triazol

5.5.2 Darstellung von $\text{Hg}_2(\text{admtrz})\text{Br}_4$

Die Kristallisation von $\text{Hg}_2(\text{admtrz})\text{Br}_4$ ($\text{admtrz} = 3,5\text{-Dimethyl-4'-Amino-1,2,4-triazol}$) erfolgte analog zu $\text{Hg}_2(\text{admtrz})\text{Cl}_4$ mithilfe der Gel-Methode. Dazu wurden 50 ml einer 0,1 molaren Quecksilber(II)-bromid-Lösung 3 Stunden mit 1 ml Tetramethoxysilan bei 60°C verrührt, so dass sich eine zähflüssige Konsistenz einstellte. Diese Flüssigkeit wurde in ein verschraubbares Reagenzglas gebracht, mit 2 ml einer ebenfalls 3 Stunden gerührten, auf 60°C erwärmten wässrigen Lösung von Tetramethoxysilan überschichtet und anschliessend mit einer gesättigten wässrigen Lösung von 3,5-Dimethyl-4'-Amino-1,2,4-triazol überschichtet. Das Reagenzglas wurde verschlossen. Die Bildung von gut ausgebildeten prismatischen Kristallen war nach etwa 5 Tagen zu beobachten.

5.5.3 Darstellung von $[\text{Hg}(\text{admtrz})(\text{CF}_3)_2]_2$

Die Darstellung von $[\text{Hg}(\text{admtrz})(\text{CF}_3)_2]_2$ ($\text{admtrz} = 3,5\text{-Dimethyl-4'-Amino-1,2,4-triazol}$) erfolgte durch Überschichten von 20 ml einer wässrigen Lösung von 1 mmol 3,5-Dimethyl-4'-Amino-1,2,4-triazol mit 10 ml Ether und anschliessende tropfenweise Überschichtung mit einer Lösung von 2 mmol $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ in 20 ml Ether. Die Ether-Zwischenschicht vermindert die Kristallkeimbildung und führt zu besser ausgebildeten Kristallen. Die Kristalle bilden sich nach wenigen Stunden an der Phasengrenzfläche in gut ausgebildeten Prismen.

5.5.4 Darstellung von $\text{Hg}(\text{Anilin})_2\text{Cl}_2$

Die Darstellung von $\text{Hg}(\text{Anilin})_2\text{Cl}_2$ (Anilin = Aminobenzol) erfolgte durch Zugabe einer Lösung von 5 ml frisch destilliertem Anilin in 10 ml Methanol zu 10 ml einer 0,1 molaren Lösung von Quecksilber(II)-chlorid in Methanol. Die Verbindung kristallisiert in langen, sehr dünnen, farblosen Nadeln.

5.5.5 Darstellung von $\text{Hg}_2(\text{utp})\text{Cl}_4$

Die Darstellung von $\text{Hg}(\text{utp})_2\text{Cl}_2$ (utp = Urotropin = Hexamethylentetramin) erfolgte durch Zugabe einer Lösung von 1 mol Urotropin in 10 ml Methanol zu 10 ml einer Lösung von 0,1 molaren Lösung von Quecksilber(II)-chlorid in Methanol. Die Verbindung kristallisiert in langen, gut ausgebildeten, farblosen Nadeln.

5.5.6 Darstellung von $[\text{MelaminH}^+(\text{HgCl}_3)^-] \cdot \text{Melamin}$

Die Darstellung von $[\text{MelaminH}^+(\text{HgCl}_3)^-] \cdot \text{Melamin}$ erfolgte durch Zugabe einer Lösung von 2 mmol Melamin in 10 ml eines Methanol/Wasser-1:1-Gemisches zu 10 ml einer Lösung von 0,1 molaren Lösung von Quecksilber(II)-chlorid in Methanol. Die Verbindung kristallisiert in langen, sehr dünnen, farblosen Nadeln.

5.5.7 Darstellung von $[\text{Hg}(\text{Py})_4](\text{ClO}_4)_2$

Die Verbindung $[\text{Hg}(\text{Py})_4](\text{ClO}_4)_2$ kristallisiert aus einer Lösung von 3 g $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 50 ml einer 60°C warmen 10%igen Pyridinlösung in langen, farblosen Nadeln. Die Darstellung von $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ erfolgte zuvor durch Sättigung einer 60%igen Perchlorsäure-Lösung mit Quecksilber(II)-oxid und anschliessendes Eindampfen der Lösung. Nach Abkühlen der Lösung kristallisiert $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in grossen prismatischen Nadeln aus.

5.5.8 Darstellung von $[\text{Hg}(\text{Py})_4](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{Py}$

Die Verbindung $[\text{Hg}(\text{Py})_4](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{Py}$ kristallisierte aus einer Lösung von 3 g $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 50 ml reinem Pyridin in großen, farblosen Nadeln. Die Darstellung von $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ erfolgte wie oben beschrieben.

5.5.9 Darstellung von $[\text{Hg}(\text{Pyrimidin})_2](\text{ClO}_4)_2$

Die Verbindung $[\text{Hg}(\text{Pyrimidin})_2](\text{ClO}_4)_2$ (Pyrimidin = 1,3-Diazin, 1,3- $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$) kristallisierte aus einer Lösung von 0,3 g $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 10 ml einer 10%igen Pyrimidinlösung in langen, farblosen Nadeln. Die Darstellung von $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ erfolgte wie oben beschrieben.

5.5.10 Darstellung von $[\text{Hg}(\text{Pyrazin})_2](\text{ClO}_4)_2$

Die Verbindung $[\text{Hg}(\text{Pyrazin})_2](\text{ClO}_4)_2$ (Pyrazin = 1,4 - Diazin, 1,4 - $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$) kristallisierte aus 30 ml einer wässrigen Lösung von 0,3 g $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, zu der 10 ml einer 10%igen Pyrazinlösung tropfenweise zugegeben werden, in langen, farblosen Nadeln. Die Darstellung von $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ erfolgte wie oben beschrieben.

5.5.11 Darstellung von $[\text{Hg}(\text{Pyrimidin})_2](\text{NO}_3)_2$

Die Verbindung $[\text{Hg}(\text{Pyrimidin})_2](\text{NO}_3)_2$ (Pyrimidin = 1,3-Diazin, 1,3- $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$) kristallisiert aus 30 ml einer wässrigen Lösung von 0,3 g $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, zu der tropfenweise 10 ml einer 10%igen Pyrimidinlösung zugegeben werden, in langen, farblosen Nadeln. Die Darstellung von $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ erfolgte wie oben beschrieben.

5.5.12 Darstellung von $[\text{Hg}(\text{utp})_2(\text{NO}_3)_3] \cdot \text{utp} \cdot \text{H}_3\text{O}^+$

Die Darstellung von $[\text{Hg}(\text{utp})_2(\text{NO}_3)_3] \cdot \text{utp} \cdot \text{H}_3\text{O}^+$ (utp = Urotropin = Hexamethyentetramin, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$) erfolgt durch tropfenweise Zugabe einer Lösung von 2 mmol Urotropin in 20 ml Wasser zu einer schwach salpetersauren Lösung von 1 mmol $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in 20 ml Wasser. Nach Verdunsten von etwa 50% des Wassers kristallisiert die Verbindung in gut ausgebildeten prismatischen Kristallen aus.

5.6 Synthese von Quecksilber(I)-Verbindungen mit N-Heterocyclen als Liganden

5.6.1 Darstellung von $[\text{Hg}_2(\text{dmgly})_2](\text{NO}_3)_2$

$[\text{Hg}_2(\text{dmgly})_2](\text{NO}_3)_2$ (dmgly = Dimethylglyoxim, $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2(\text{OH})_2$) kristallisiert nach 8 Tagen in farblosen gut ausgebildeten Kristallen mit quaderförmigem Habitus aus einer leicht salpetersauren Lösung von 0,1 g (0,292 mmol) $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Merck, 99%) in 50 ml einer wässrigen 5%igen Lösung von Dimethylglyoxim (p.a.) nach isothermem Verdampfen der Lösung.

5.6.2 Darstellung von $[\text{Hg}_2(\text{Pyrimidin})](\text{NO}_3)_2$

$[\text{Hg}_2(\text{Pyrimidin})](\text{NO}_3)_2$ (Pyrimidin = 1,3-Diazin, $1,3\text{-C}_4\text{H}_4\text{N}_2$) entstand nach 8 Tagen in farblosen, gut ausgebildeten Kristallen mit quaderförmigem Habitus aus einer leicht salpetersauren wässrigen Lösung von 0,1 g (0,292 mmol) $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Merck, 99%) mit 1 ml Pyrimidin nach isothermem Verdampfen von etwa 50% des Wassers. Bei der Zugabe des Pyrimidins muss eine Durchmischung der Lösung vermieden werden, da es sonst schnell zur Ausfällung eines flockigen Niederschlages kommt und die Kristallbildung nicht oder unzureichend erfolgt.

5.6.3 Darstellung von $[\text{Hg}_2(\text{Pyrimidin})](\text{ClO}_4)_2$

$[\text{Hg}_2(\text{Pyrimidin})](\text{ClO}_4)_2$ (Pyrimidin = 1,3-Diazin, $1,3\text{-C}_4\text{H}_4\text{N}_2$) kristallisierte nach 3 Tagen aus einer wässrigen, leicht perchlorsauren Lösung von $\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, die mit einer verdünnten wässrigen Lösung von 1 ml Pyrimidin tropfenweise versetzt wird, in Form von quaderförmigen Kristallen. Bei der Zugabe des Pyrimidins muss eine Durchmischung der Lösung vermieden werden, da es sonst schnell zur Ausfällung eines flockigen Niederschlages kommt und die Kristallbildung nicht oder unzureichend erfolgt.

Die Darstellung von $\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ erfolgte durch Sättigung einer 60%igen Perchlorsäure-Lösung mit Quecksilber(II)-oxid und anschliessendes Eindampfen der Lösung. Das Quecksilber(II)-oxid wird dabei frisch gefällt aus einer Lösung von Quecksilber(II)-chlorid mit einer konzentrierten NaOH-Lösung. Nach Abkühlen der

Lösung kristallisiert $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in grossen prismatischen Nadeln aus. Eine wässrige Lösung von $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wurde mit einem Überschuss von elementarem Quecksilber versetzt, so dass sich $\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ durch Komproportionierung bildet.

5.6.4 Darstellung von $[\text{Hg}_2(\text{Pyrazin})_2](\text{ClO}_4)_2$

$[\text{Hg}_2(\text{Pyrazin})_2](\text{ClO}_4)_2$ (Pyrazin = 1,4 - Diazin, 1,4 – $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$) kristallisierte nach 3 Tagen aus 10 ml einer 0,1 molaren wässrigen Lösung von $\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mit 10 ml einer verdünnten wässrigen Lösung von 1 mmol Pyrazin in Form von quaderförmigen Kristallen. Die Darstellung von $\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ erfolgte wie oben beschrieben.

6 Methoden zur Produktcharakterisierung

6.1 Kristallstrukturbestimmung ^{[85],[86],[87],[88]}

6.1.1 Der Strukturfaktor

Bei der Beugung von Röntgenstrahlen an Kristallgittern erhält man aus einer Einkristallmessung neben der Metrik der Elementarzelle auch die Intensität jedes Beugungsreflexes. Da die Intensität gebeugter Röntgenstrahlung von der Art und Anzahl der Atome im Kristall abhängt, werden diese Informationen zur Bestimmung der Kristallstruktur verwendet. Die Beziehung zwischen der Anordnung der Atome des Kristalls und der Intensität der gebeugten Röntgenstrahlung wird durch den Strukturfaktor F_{hkl} ausgedrückt:

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

f_j = Atomfaktor des j-ten Atoms

hkl = Millersche Indizes

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

ϕ = Phasenwinkel

Die Intensitäten der Beugungsreflexe sind dem Quadrat des Strukturfaktors proportional, daher gilt:

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

Da die Elektronenhüllen die Beugung der Röntgenstrahlung bewirken, kann der Strukturfaktor über eine Elektronendichtefunktion beschrieben werden:

$$F_{hkl} = \int_V \rho(x, y, z) \cdot e^{[2\pi i(hx+ky+lz)]} \quad (3)$$

Wird Röntgenstrahlung am Kristallgitter gebeugt, so tritt der Primärstrahl mit den Elektronenhüllen der Gitterbausteine in Wechselwirkung. Nimmt man an, dass die Elektronen in Form einer kontinuierlichen räumlichen Dichtefunktion $\rho(x, y, z)$ über das gesamte Volumen der Elementarzelle verteilt sind, so kann man eine Fourier-Reihe formulieren:

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} F_{hkl} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (4)$$

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

6.1.2 Die Patterson-Methode

Eine Möglichkeit zur Umgehung des Phasenproblems stellt die Patterson-Synthese dar, die eine modifizierte Fourier-Reihenentwicklung ist, bei der nicht die komplexen Strukturamplituden, sondern deren Quadrate als Fourier-Koeffizienten eingesetzt werden:

$$P(u, v, w) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} |F_{hkl}|^2 \cos 2\pi(hu + kv + lw) \quad (5)$$

Die Patterson-Synthese ist eine Fourier-Synthese, deren Ergebnisse nicht die Atomlagen, sondern Intensitätsmaxima an den Endpunkten von Vektoren zwischen Atomschwerpunkten sind. Sie arbeitet nur dann zuverlässig, 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, so dass eine Unterscheidbarkeit der Atome gegeben ist.

6.1.3 Die Direkten Methoden

Die Direkten Methoden ermitteln unmittelbar über statistische Methoden Zusammenhänge zwischen den Strukturfaktoren und den Millerschen Indices, wobei hier das Phasenproblem bereits berücksichtigt ist und die Ergebnisse zu weiteren Strukturfaktoren führen. 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:

$$F_{hkl} = k \cdot \sum_{h'k'l'} F_{h'k'l'} \cdot F_{h-h',k-k',l-l'} \quad (6)$$

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

6.1.4 Strukturverfeinerung

Ein erstes mit den oben beschriebenen Methoden bestimmtes Strukturmodell enthält meist noch Fehler in seinen Parametern, die auf Unzulänglichkeiten der Lösungsmethoden, der Bestimmung von Elektronendichtemaxima aus Fouriersynthesen und natürlichen Fehlern im Datensatz begründet sind. Daher werden Optimierungsschritte eingeführt, durch die die Parameter des Strukturmodells so variiert werden, dass diese Differenzen möglichst klein werden. Die mathematische Methode, derer man sich dabei bedient, ist die Methode der kleinsten Fehlerquadrate.

6.1.5 Kristallographische R-Werte

Eine erfolgreich abgeschlossene Strukturbestimmung, bei der nach der Differenz-Fouriersynthese keine ausgeprägten Maxima, d.h. keine große Restelektronendichte zurückbleibt, führt zu einer weitgehenden Übereinstimmung zwischen berechneten (F_c) und beobachteten Strukturfaktoren (F_0). Als Gütefaktor einer Strukturbestimmung dient der so genannte R-Wert (residual-Wert) :

$$R = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|} \quad (7)$$

Mit 100 multipliziert gibt dieser R-Wert die mittlere prozentuale Abweichung zwischen beobachteten und berechneten Strukturamplituden an. Bei diesem Wert gehen allerdings die Wichtungen nicht ein, die bei der Verfeinerung des Strukturmodells verwendet wurden.

Die Wichtungen sind enthalten im gewogenen R-Wert wR , bei dem direkt die bei der Verfeinerung minimalisierten Fehlerquadratsummen eingehen.

Wenn dieser gegen F_0^2 verfeinert wird, lautet er wie folgt:

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w\Delta_2^2}{\sum_{hkl} w(F_0^2)^2}} = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_0^2 - F_c^2)^2}{\sum_{hkl} w(F_0^2)^2}} \quad (8)$$

Ein weiteres Qualitätsmerkmal ist der „Gütefaktor“ oder „Goodness of fit“:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w\Delta^e}{m - n}} \quad (9)$$

m = Anzahl der Reflexe

n = Zahl der Parameter

Hier geht in der Differenz $m-n$ auch der Grad der Übereinstimmung der Strukturparameter ein. S sollte bei richtiger Struktur und korrekter Gewichtung Werte um 1 annehmen.

6.1.6 Absorptionskorrektur

Die Röntgenstrahlung wird auf dem Weg durch den Kristall durch verschiedene physikalische Prozesse geschwächt. Zu diesen Prozessen gehört der Photoeffekt, d.h. das Herausschlagen eines inneren Elektrons mit anschließender Emission der charakteristischen Strahlung sowie eventuell noch der Auger-Effekt, so dass bei wachsender Energie der eingestrahnten Röntgenstrahlung die photoelektrische

Absorption zunächst stetig abnimmt, um dann an der Absorptionskante sprunghaft anzusteigen. Eine weitere Ursache ist der Compton-Effekt, d.h. die inelastische Röntgenstreuung, bei der das Röntgenquant einen Teil seiner Energie verliert. Die Absorption von ultraharten Röntgenstrahlen führt zudem zum Paarbildungseffekt, d.h. ein Photon bestimmter Energie wandelt sich in ein Elektron-Positron-Paar mit jeweils maximal der halben Energie um; eine eventuelle Restenergie wird den Teilchen als kinetische Energie mitgegeben.

Diese Absorptionseffekte wachsen mit der 4. Potenz der Ordnungszahl der absorbierenden Atome und etwa der 3. Potenz der Wellenlänge der Röntgenstrahlung an. Sie können durch den linearen Absorptionskoeffizienten μ beschrieben werden:

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu x} \quad (10)$$

Der Absorptionskoeffizient μ gibt an, um welchen Faktor die Intensität eines Röntgenstrahles geschwächt wird, wenn er den Weg x durchläuft.

Bei der numerischen Absorptionskorrektur werden für jeden Reflex die Weglänge von ein- und ausfallendem Strahl aus dem Kristallformat und seiner Orientierung berechnet.

6.1.7 Extinktion

Nach optimaler Verfeinerung des kompletten Strukturmodelles sind bei besonders starken und den bei niedrigen Beugungswinkeln erscheinenden Reflexen systematisch die beobachteten Strukturformfaktoren F_0 niedriger als die berechneten F_c -Werte. Dies kann durch so genannte Extinktionseffekte verursacht werden. Reale Kristalle besitzen eine Mosaikstruktur, die dazu führt, 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.

Bei der Primärestinktion wird der an einer stark streuenden Netzebene reflektierte Strahl selbst zum „Primärstrahl“, der durch weitere Reflektion geschwächt wird. Unter der Sekundär-Extinktion versteht man den Vorgang, bei dem der Primärstrahl in den oberen Schichten des Kristalls durch eine stark reflektierende Netzebene bereits so stark geschwächt wird, dass die tieferen Schichten nur noch schwächer „beleuchtet“ werden, so dass insgesamt für den ganzen Kristall dieser Reflex geschwächt wird. An den F_c -Werten wird bei den Strukturbestimmungen ein Korrekturfaktor ε mitverfeinert:

$$F_c(korr) = \frac{F_c}{(1 + \varepsilon F_c^2 \lambda^3 / \sin 2\theta)^{\frac{1}{4}}} \quad (11)$$

6.1.8 Temperaturfaktor

Der Atomformfaktor beschreibt das Streuvermögen ruhender Atome oder Ionen. Diese führen jedoch infolge der Wärmebewegungen Schwingungen um ihre Ruhelagen aus.

Der Atomformfaktor f_j hängt vom Streuvermögen der Atome, welches proportional zur Elektronendichte ist, vom Beugungswinkel θ und von der Wellenlänge λ ab. Der Einfluss der thermischen Schwingung der Gitterteilchen 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:

$$B_j = 8\pi \overline{u_j^2} \quad (12)$$

Dieser Ausdruck für den Debye-Waller-Faktor gilt jedoch nur für den Fall, dass die rücktreibenden Kräfte in allen Richtungen gleich groß sind – diese sind im allgemeinen jedoch richtungsabhängig, so dass die thermische Bewegung eines Atoms durch ein Ellipsoid zu beschreiben ist.

$$F(hkl) = \sum_j f_j \exp\left(-B_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) \cdot \exp\{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)\} = \sum |F(hkl) \cdot \exp(i\phi)| \quad (13)$$

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 = Braggscher Beugungswinkel

f_j = Atomformfaktor des Atoms j

Häufig wird anstelle von B der Temperaturfaktor U definiert:

$$U = u^2 = \frac{B}{8\pi^2} \quad (14)$$

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

$$T_{anis} = e^{-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + U_{23}klb^*c^* + 2U_{13}lhc^*a^*)} \quad (15)$$

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

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \left[U_{11}(aa^*)^2 + U_{22}(bb^*)^2 + U_{33}(cc^*)^2 + 2U_{23}bcb^*c^* \cos \alpha + 2U_{13}aca^*c^* \cos \beta + 2U_{12}aba^*b^* \cos \gamma \right] \quad (16)$$

6.2 Pulverdiffraktometrie

Die Registrierung der abgelenkten Röntgenstrahlung kann mithilfe eines Zählrohrgoniometers erfolgen. Bei den Szintillationszählern treffen Röntgenquanten auf einen Detektor, der ihre Energie in Fluoreszenzlicht umwandelt. Die entstandenen Lichtquanten lösen auf einer Photokathode Photoelektronen aus, deren Strom in einem Sekundärelektronenvervielfacher („multiplier“) verstärkt wird. Mit Halbleiterdetektoren lässt sich das Prinzip auf großflächige, ortsauflösende Flächenzähler übertragen. Das Zählrohr bzw. der entsprechende Detektor befindet sich auf einem Goniometer, mit welchem bei der Messung ein vorgesehener Winkelbereich durchfahren wird, so daß die Stellung des Kristallpräparates mit der Stellung des Zählrohrs stets korreliert ist. Diese Methoden sind den photographischen Methoden sowohl hinsichtlich der Intensitätsmessung als auch des Winkelauflösungsvermögens überlegen.

6.3 Temperaturlöste „in-situ“- Pulverdiffraktometrie

Der „Bühler-Ofen“ ist eine Hochtemperatur-Diffraktometerkammer (HDK), in der unter Stickstoff oder Ammoniak bis zu einer Temperatur von 1600°C *in-situ*-Pulverdiffraktometrie betrieben werden kann. Dieses Zusatzgerät für das STOE- Θ/Θ -Diffraktometer besteht aus einem zylindrischen, doppelwandigen Edelstahlaufsatz. Der Deckel im Innenraum besteht zusätzlich aus einem Elektrodenpaar mit eingespanntem Platinband als Probenhalter, das wahlweise auch zusätzlich mit einem Silberschiffchen belegt werden kann. Unter dem Probenhalter ist ein punktgelötetes Platin-Platin/Rhodium-Thermoelement angebracht. Zusätzlich besteht eine

Umgebungsheizung aus Platinblech. In den Deckel wurden Gaszufuhr bzw. Gasauslaßleitungen eingesetzt.

Im Boden der Kammer befindet sich ein Vakuumanschluß direkt unter dem Probenträger. In der Wand der Kammer ist ein 0,5 mm starkes Beryllium-Fenster, das 85 % der verwendeten Cu-K α -Strahlung durchläßt, hochvakuumdicht eingeklebt, um röntgenographische Untersuchungen im Bereich von $2\theta = 0-180^\circ$ durchzuführen. Die gesamte Apparatur befindet sich in einer speziell für Röntgenuntersuchungen geeigneten Argon-Glove-Box. Damit ist es möglich, die Substanzen inert für die Röntgenuntersuchung zu präparieren.

6.4 Einkristallstrukturanalyse mit dem Imaging Plate Diffraction System

Das Imaging Plate Diffraction System (IPDS) der Fa. Stoe, Darmstadt, ist ein Einkristalldiffraktometer. Die Messung der Reflexintensitäten erfolgt durch Belichten einer mit Eu²⁺-dotiertem BaFCl beschichteten Platte, die nach dem Belichten mit einem Laser ausgelesen wird und anschließend wieder gelöscht werden kann. Durch diese Messtechnik können viele Reflexe gleichzeitig gemessen werden, wodurch bei Kristallen mit großen Gitterkonstanten große Zeitersparnis erreicht wird. Die Technik bedingt jedoch auch, daß Zwischenreflexe und Fremdreflexe stets berücksichtigt werden und zu falschen Elementarzellenvorschlägen führen können, die aber bei der Integration der Reflexe vernachlässigt werden können. Der Vorteil dieser Methode liegt in ihrer hohen Verarbeitungsgeschwindigkeit, mit der es möglich ist, innerhalb eines Tages einen vollständigen Intensitäts-Datensatz zu messen.

6.5 Infrarot- und Ramanspektroskopie

In Feststoffen schwingen Atome mit Frequenzen von etwa 10^{12} bis 10^{13} Hz. Die Schwingungszustände betreffen Paare oder Gruppen von miteinander verbundenen Atomen, die durch Absorption von Strahlung geeigneter Frequenz in höhere Energiezustände versetzt werden können. 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 des durch die Probe absorbierten bzw. transmittierten Strahlung bestimmt. Bei einem IR-aktiven Zustand muß sich bei der entsprechenden Schwingung das Dipolmoment

ändern; aus diesem Grund sind zentrosymmetrische Schwingungszustände IR-spektroskopisch inaktiv. Der Frequenzbereich bei der klassischen IR-Spektroskopie liegt im Bereich von $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ und 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 absorbiert, 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 $\nu_0 \pm \nu_1$ im 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.

6.6 SHG - Effekt

Die Azentrität von Verbindungen wurde durch Beobachtung des SHG - Effektes (SHG: Second Harmonic Generation) bestätigt. Zur Messung des SHG-Effektes wurde die fundamentale Strahlung eines Nd:YAG Lasers (GCR 11, Spectra Physics, 1064 nm, 8ns Pulslänge, 100 mJ/Puls) verwendet. Beim Einbringen von phasenreinen Pulverproben der Verbindungen wurde grüne Strahlung der Wellenlänge 532 nm beobachtet.

6.7 Thermische Analysen

Bei der thermischen Analyse werden physikalische und chemische Materialeigenschaften als Funktion der Temperatur gemessen. Dies sind die Enthalpie, die Wärmekapazität, die Masse und der thermische Ausdehnungskoeffizient. Die

thermische Analyse kann in die im folgenden beschriebenen Bereiche unterteilt werden:

Bei der Thermogravimetrie wird die Gewichtsänderung einer Substanz als Funktion der Temperatur mit der Zeit gemessen. Unter den Bedingungen der dynamischen Heizung tritt die Zersetzung meist in einem Temperaturintervall T_i bis T_f ein. Oberhalb dieser Temperatur wird ein Temperaturbereich mit konstantem Gewicht beobachtet. Dieses Restgewicht und die Gewichtsänderung sind grundsätzliche Eigenschaften der Probe und geben quantitativ Aufschluß über Änderungen der Zusammensetzung. Die Temperaturen T_i und T_f sind jedoch abhängig von der Heizrate, der Form des Feststoffs (Teilchengröße bzw. Kristallinität) und der Atmosphäre über der Probe. Die TG-Kurve liefert somit im Prinzip quantitativ das Ausmaß der Massenänderung mit der Temperatur, also den Reaktionsfortschritt. Aus nach der Zeit abgeleiteten Meßsignalen ergeben sich DTG-Kurven, aus denen Rückschlüsse auf die Reaktionsgeschwindigkeiten möglich sind.

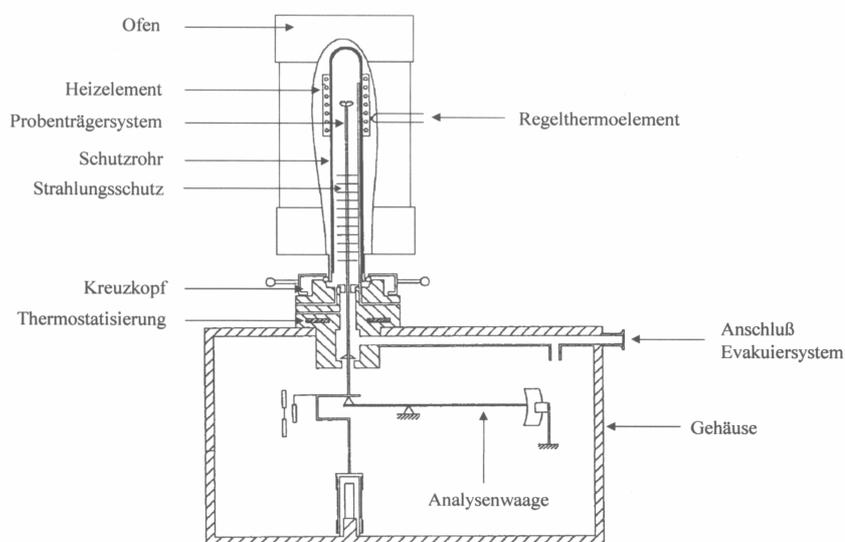


Abbildung 130: Schematischer Aufbau einer DTA/DSC – Apparatur [84]

Bei der Differenz-Thermoanalyse (DTA) wird die Temperatur einer Probe mit der eines inerten Referenzmaterials während einer definierten Temperaturänderung verglichen. Die Temperatur von Probe und Referenzmaterial sollten so lange gleich sein, bis in der Probe ein thermisch induzierter Vorgang wie z.B. Schmelzen, Zersetzen oder eine Änderung der Kristallstruktur eintritt. In der Referenzsubstanz bleibt die Temperaturänderung konstant, während die Temperatur in der Probe entweder langsamer (endothermer Vorgang) oder schneller (exothermer Vorgang) steigt.

Mithilfe dieser Methode lassen sich folgende Informationen gewinnen:

-
- Ermittlung von Phasendiagrammen
 - Beobachtung des Reaktionsverlaufes von Festkörperreaktionen und Bestimmung der entsprechenden Reaktionstemperaturen
 - Reinheitsbestimmungen von Substanzen über die Schmelz- und Abkühlkurven
 - Ermittlung der Reaktionsenthalpien
 - Detektion von Phasenumwandlungen in Ein- und Mehrkomponentensystemen

Bei reversiblen Prozessen, d.h. Vorgängen, die sowohl beim Aufheizen als auch beim Abkühlen auftreten, ist häufig eine Hysterese zu beobachten, die vor allem von der Art der Umwandlung abhängt.

IV Literaturverzeichnis

- [1] G. Agricola, *De natura fossilium lib.*, **1558**, X, 333.
- [2] Paracelsus, *Sämtliche Werke*, Herausg. B. Aschner, Verlag G. Fischer, Jena, **1926**, 800.
- [3] D. Breitinger, K. Brodersen, *Angew. Chem.*, **1970**, 82, 379.
- [4] W. N. Lipscomb, *Acta cryst.*, **1951**, 4, 156.
- [5] L. H. Gade, *Koordinationschemie*, **1998**, 1. Auflage, VCH-Wiley, Weinheim.
- [6] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, 1988, Verlag Chemie, Weinheim.
- [7] J. E. Huheey, *Anorganische Chemie*, **1988**, W. de Gruyter, Berlin.
- [8] A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 1985, W. de Gruyter, Berlin.
- [9] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, **1984**, 5. Aufl., Clarendon Press, Oxford.
- [10] A. Putnis, *Introduction to Mineral Sciences*, **1992**, Cambridge Univ. Press.
- [11] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, **1992**, 2. Auflage, Teubner, Stuttgart.
- [12] L.E. Orgel, *J. Chem. Soc.* **1958**, 4186.
- [13] K.J. Fischer, R.S. Drago, *Inorg. Chem.*, **1975**, 14, 2804.
- [14] T. Ziegler, J. G. Snijders, E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.*, **1981**, 75, 1271.
- [15] R.P. Neisler, K.S. Pitzer, *J. Phys. Chem.*, **1987**, 91, 1084.
- [16] P. Pyykkö, *Adv. Quantum Chem.*, **1978**, 11, 353
- [17] E.C.M. Chen, W.E. Wentworth, *J. Chem. Educ.*, 52, 486
- [18] R.G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 3522
- [19] S. Ahrland, *Struct. Bonding*, **1966**, 1, 207.
- [20] D.B. McCormick, *Acc. Chem. Res.*, **1970**, 3, 201.
- [21] C.K. Jørgensen, *Inorg. Chem.*, **1964**, 3, 1201.
- [22] G. Grdenić, *Quart. Rev.*, **1965**, 19, 303.
- [23] V. N. Sereshkin, L. B. Sereshkina, A. S. Ulanov, O. A. D'yachenko, *Cryst. Reports*, **2001**, 46/3, 425.
- [24] M. Kaupp, H. G. von Schnering, *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 2555.
- [25] P. Nockemann, *unveröffentlichte Arbeiten*, Köln, **2002**.
- [26] G. Guinourt, *J. Pharm.*, **1820**, 6, 218.
- [27] A. Soubeiran, *J. Pharm.*, **1826**, 12, 238.

- [28] E. Mitscherlich, *Ann. Physik*, **1840**, 49, 401.
- [29] J. Liebig, *Ann. Chem.*, **1838**, 26, 203.
- [30] E. Millon, *Ann. Chim. Phys.*, **1846**, 18, 333.
- [31] P. Nockemann, *Diplomarbeit*, Köln, **2000**.
- [32] C.H. MacGillavry, J.M. Bijvoet, *Z. Krist.*, **1936**, 94, 231.
- [33] W. Peters, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1912**, 77, 137.
- [34] W. Biltz, E. Rahlfs, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1927**, 166, 351.
- [35] M. C. C. Holmes, *J. Chem. Soc.*, **1918**, 113, 74.
- [36] E. Weitz, K. Blasberg, E. Wernicke, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **1930**, 188, 344.
- [37] H. Hillebrecht, G. Thiele, A. Koppenhöfer, H. Vahrenkamp, *Naturforsch.*, **1994**, 49b, 1163.
- [38] F. Ephraim, C. Zapata, *Helv. chim. Acta*, **1934**, 17, 296.
- [39] J. D. Dunitz, L. Orgel, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **1960**, 2, 1.
- [40] D. Grdenic, *Quart. Rev.*, 19, **1965**, 303.
- [41] W. N. Lipscomb, *Acta Cryst.*, **1951**, 4, 156.
- [42] S. D. Arora, W. N. Lipscomb, M. C. Sneed, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1951**, 73, 1015.
- [43] W. Rüdorff, K. Brodersen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1953**, 274, 323.
- [44] E. Hayek, P. Inama, *Monatsh. Chem.*, **1965**, 96, 1454.
- [45] K. Brodersen, *Acta Cryst.* **1955**, 8, 723.
- [46] C. J. Randall, D. R. Peacor, R. C. Rouse, P. J. Dunn, *J. Solid State Chem.*, **1982**, 42, 221.
- [47] P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 597.
- [48] M. Jansen, *Angew. Chem.*, **1987**, 99, 1136.
- [49] V.W.-W. Yam, K. K. W. Lo, *Chem. Soc. Rev.*, **1999**, 28, 323.
- [50] STOE X-SHAPE Vers. 1.01, *Crystal Optimization for Absorption Correction*, STOE & CIE Darmstadt, **1996**.
- [51] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, *A Program for Crystal Structure Solution*, Universität Göttingen **1997**.
- [52] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, *A Program for Crystal Structure Refinement*, Universität Göttingen **1997**.
- [53] K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, J. Wiley & Sons, 2nd Edit., New York **1970**.
- [54] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke; *Schwingungsspektroskopie*, 2. Aufl. **1988**, Thieme Verlag, Stuttgart, New York.

- [55] R. Kane, *Ann. Chim. Phys.*, **1839**, 72, 225.
- [56] L. Pesci, *Gazz. Chim. Ital.*, **1890**, 20, 485.
- [57] J. Bjerrum, *Metal Ammine Formation in Aqueous Solution*, Copenhagen, **1941**, 164.
- [58] G. Denigès, *Bull. Trav. Soc. Pharm. Bordeaux*, **1918**, 56, 129.
- [59] K. Brodersen, *Chem. i. u. Zeit*, **1982**, 16, 23.
- [60] A. Werner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1897**, 15, 1/41, 5.
- [61] L. Pesci, *Gazz. Chim. Ital.*, **1895**, 25/II, 423.
- [62] D. Grdenić, Krstanović, *Akhiv Kem.*, **1955**, 27, 143.
- [63] W. Lang, *Ber. d. Chem. Ges.*, **1888**, 21, 1578.
- [64] Inoue, M., M. Kubo, *Coord. Chem. Rev.* **1976**, 21, 1.
- [65] J.C. Liu, J.Z. Zhuang, X.Z. You, X.Y. Huang, *Chem. Lett.*, **1999**, 651.
- [66] L. G. Lavrenova, A. Baidinai, V. N. Ikorski, L. A. Šeludjakova, S. V. Djakova, *Ž. Neorg. Chim.*, **1992**, 37, 630.
- [67] J. A. Carrabine, M. Sundaralingam, *Biochemistry*, **1971**, 10/2, 292.
- [68] P.C. Sinha, R.C. Ray, *J. Indian Chem. Soc.* **1943**, 20, 32.
- [69] R. Åkesson, M. Sandström, C. Stålhandske, I. Persson, *Acta Chem. Scand.*, **1991**, 45, 165.
- [70] L. I. Chudinova, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1969**, 14, 1568.
- [71] H. Moschatos, B. Tollens, *Ann. Chem.* **1893**, 272, 271.
- [72] C. H. MacGillavry, J.M. Bijvoet, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1936**, 94, 231.
- [73] D. C. Apperley, W. Clegg, S. Coles, J. L. Coyle, N. Martin, B. Maubert, V. McKee, J. Nelson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 229.
- [74] F. Feigl, A. Sucharipa, *Z. Anorg. Chem.*, **1925**, 67, 134.
- [75] K. Brodersen, L. Kunkel, *Chem. Ber.*, **1958**, 91, 2698.
- [76] D. L. Kepert, D. Taylor, A. H. White, *Inorg. Chem.*, **1972**, 11, 1639.
- [77] K. Brodersen, N. Hacke, G. Liehr, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1974**, 409, 1.
- [78] D. L. Kepert, D. Taylor, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton*, **1973**, 893.
- [79] D. Breitingner, K. Brodersen, J. Limmer, *Chem. Ber.*, **1970**, 103, 2388.
- [80] E. Dorm, *Chem. Comm.*, **1971**, 466.
- [81] P. Schwerdtfeger, P. D. W. Boyd, S. Brienne, J. S. McFeaters, M. Dolg, M.-S. Liao, W. H. E. Schwarz, *Inorg. Chim. Acta*, **1993**, 213, 233.
- [82] J. Sen, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **1903**, 33, 197.

-
- [83] K. T. Wilke, *Kristallzüchtung*, **1988**, 2. Aufl., Verlag Harri Deutsch, Frankfurt.
- [84] W. F. Hemminger, H. K. Cammenga, *Methoden der thermischen Analyse*, 1980, Springer Verlag (Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo.).
- [85] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, **1996**, 2. Aufl., Teubner Verlag, Stuttgart.
- [86] S. Haussühl, *Kristallstrukturbestimmung*, **1979**, Verlag Chemie, Weinheim.
- [87] W. Kleber, *Einführung in die Kristallographie*, **1998**, 18. Auflage, Verlag Technik, Berlin.
- [88] M. Buerger, *Kristallographie*, **1977**, Walter de Gruyter, Berlin, New York.

V Anhang

1 Infrarot- und Ramanspektren

1.1 Infrarotspektren und Zuordnung von $\text{Hg}(\text{Pyrimidin})\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)

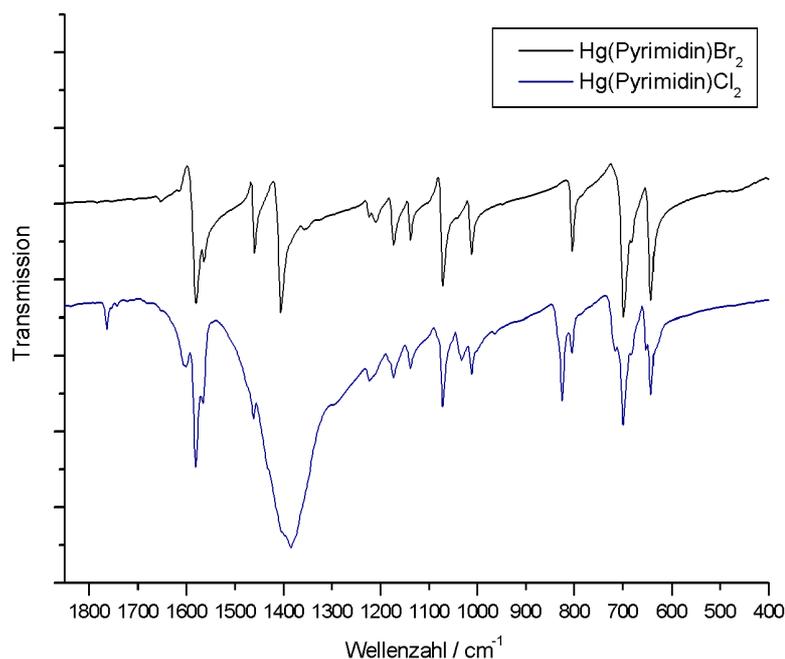


Abbildung 131: Ausschnitt aus dem MIR - Spektrum von $\text{Hg}(\text{Pyrimidin})\text{Cl}_2$ und $\text{Hg}(\text{Pyrimidin})\text{Br}_2$

Tabelle 23: Auflistung der Banden von $\text{Hg}(\text{Pyrimidin})\text{Cl}_2$ und $\text{Hg}(\text{Pyrimidin})\text{Br}_2$ und Vergleich mit den Banden von "freiem" Pyrimidin

| $\text{Hg}(\text{Pyrimidin})\text{Cl}_2$ | $\text{Hg}(\text{Pyrimidin})\text{Br}_2$ | Pyrimidin | |
|--|--|-----------|----|
| 642 | 642 | 623 | vs |
| 681 | 681 | 678 | s |
| 715 | 715 | 719 | vs |
| 805 | 803 | 809 | s |
| 825 | | | |
| 1011 | 1011 | 990 | vs |
| 1032 | | | |
| 1072 | 1070 | 1069 | s |
| 1137 | 1137 | 1138 | m |
| 1173 | 1173 | 1158 | s |
| 1221 | 1222 | 1225 | vs |
| 1384 | 1404 | 1398 | vs |
| 1461 | 1460 | 1468 | vs |
| 1566 | 1563 | 1570 | vs |
| 1582 | 1580 | | |
| 3082 | 3079 | 3040 | s |

1.2 Infrarotspektren und Zuordnung von $\text{Hg}(\text{Pyrimidin})_2\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{ClO}_4, \text{NO}_3$)

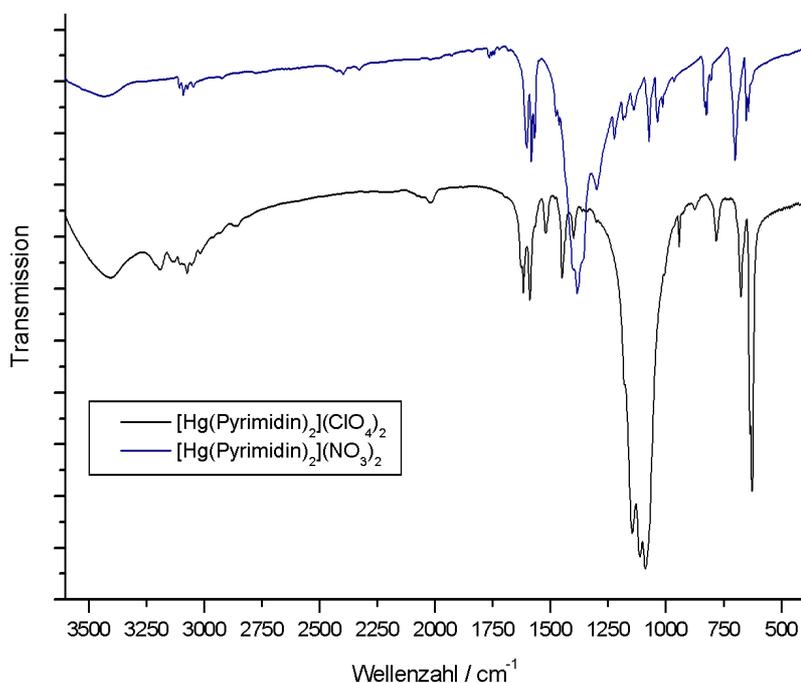


Abbildung 132: MIR-Spektren von $[\text{Hg}(\text{Pyrimidin})_2](\text{ClO}_4)_2$ und $[\text{Hg}(\text{Pyrimidin})_2](\text{NO}_3)_2$

Tabelle 24: Auflistung und Zuordnung der Banden von $[\text{Hg}(\text{Pyrimidin})_2](\text{ClO}_4)_2$ und $[\text{Hg}(\text{Pyrimidin})_2](\text{NO}_3)_2$ und Vergleich mit den Banden von "freiem" Pyrimidin

| $\text{Hg}(\text{Pyrimidin})(\text{ClO}_4)_2$ | $\text{Hg}(\text{Pyrimidin})(\text{NO}_3)_2$ | Pyrimidin | |
|---|--|-----------------------------|------|
| 626 | 641 | 623 | vs |
| 676 | 653 | 678 | s |
| 700 | 700 | 719 | vs |
| 783 | 826 | 809 | s |
| ClO_4^- | 1012 | 990 | vs |
| - | 1073 | 1069 | s |
| - | 1138 | 1138 | m |
| - | 1183 | 1158 | s |
| - | 1221 | 1225 | vs |
| 1398 | 1383 | 1398 | vs |
| 1448 | 1462 | 1468 | vs |
| 1588 | 1581 | 1570 | vs |
| 3073 | 3090 | 3040 | s |
| ClO_4^- | NO_3^- | | |
| $2 \nu_d$ | 2019 | $\nu_1 (\text{N}=\text{O})$ | 1383 |
| $\nu_1 + \nu_4$ | 1448 | $\nu_a (\text{NO}_2)$ | 1299 |
| $\nu_3, \nu_d (\text{F}_2)$ | 1086 | $\nu_s (\text{NO}_2)$ | 1034 |
| $\nu_1, \nu_s (\text{A}_1)$ | 940 | | |
| $\nu_4, \delta_d (\text{F}_2)$ | 626 | | |

1.3 Infrarotspektrum von $\text{Hg}_2(\text{admtrz})\text{Cl}_4$

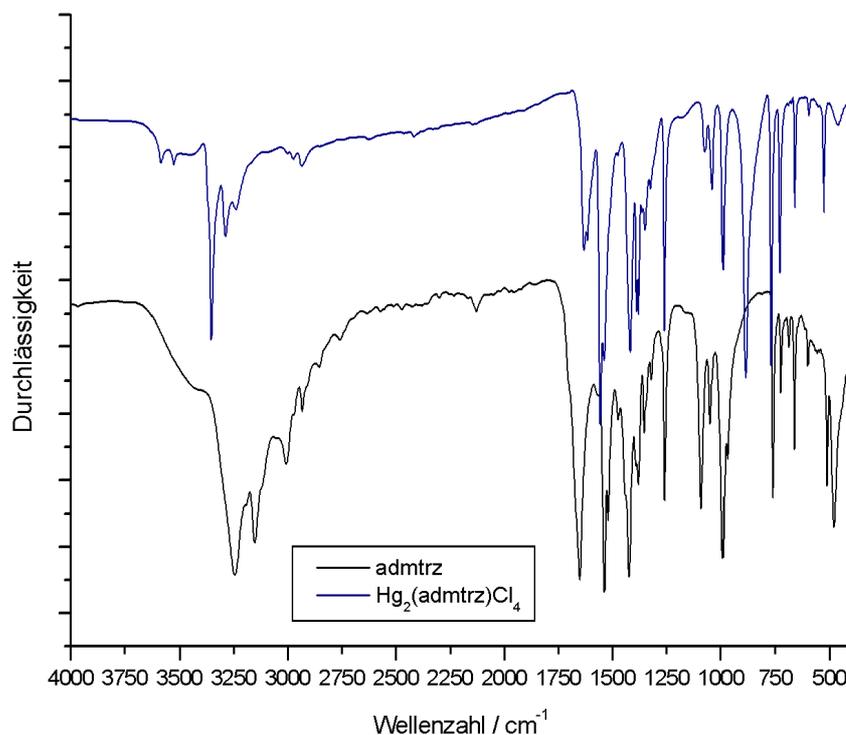


Abbildung 133: MIR - Spektren von $\text{Hg}_2(\text{admtrz})\text{Cl}_4$ und $\text{Hg}_2(\text{admtrz})\text{Br}_4$ („admtrz“ = 3,5-Dimethyl-4-amino-1,2,4-triazol)

Tabelle 25: Vergleich der Banden der MIR-Spektren von $\text{Hg}_2(\text{admtrz})\text{Cl}_4$ und admtrz

| $\text{Hg}_2(\text{admtrz})\text{Cl}_4$ | admtrz |
|---|--------|
| 479 | 462 |
| 509 | 525 |
| 599 | 594 |
| 662 | 659 |
| 724 | 730 |
| 762 | 770 |
| - | 887 |
| 970 | - |
| 991 | 989 |
| 1048 | 1039 |
| 1090 | 1075 |
| 1259 | 1259 |
| 1319 | 1324 |
| 1353 | 1348 |
| 1380 | 1378 |
| 1424 | 1419 |
| 1380 | 1378 |
| 1424 | 1419 |
| 1537 | 1537 |
| 1652 | 1632 |
| 2933 | 2933 |
| 3007 | 2974 |
| 3152 | 3287 |
| 3244 | 3353 |

2 Lageparameter und anisotrope Temperaturfaktoren

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

$$U_{ij} = e^{[-2\pi(h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2hka^* b^* U_{12})]}$$

Tabelle 26: Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} (10^{-1} pm^2) von $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2][\text{HgCl}_3]_2$

| Atom | Lage | x/a | y/b | z/c | U_{eq} |
|------|------|--------|------------|------------|----------|
| Hg1 | 4h | 0,0000 | 0,34761(8) | 0,35235(7) | 37,4(3) |
| Hg2 | 2a | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 46,1(4) |
| Cl1 | 4h | 0,0000 | 0,0536(6) | 0,3661(4) | 39 (1) |
| Cl2 | 4h | 0,0000 | 0,6393(5) | 0,3793(4) | 35 (1) |
| Cl3 | 4h | 0,0000 | 0,3443(6) | 0,1272(4) | 37(1) |
| N1 | 4h | 0,0000 | 0,830(2) | 0,126(1) | 38(4) |

Tabelle 27: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} (10^{-4} pm^2) von $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2][\text{HgCl}_3]_2$

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{13} | U_{23} | U_{12} |
|------|-----------|-----------|-----------|------------|----------|----------|
| Hg1 | 0,0481(5) | 0,0169(4) | 0,0472(5) | -0,0006(3) | 0,000 | 0,000 |
| Hg2 | 0,0405(7) | 0,0477(8) | 0,0502(7) | 0,0068(5) | 0,000 | 0,000 |
| Cl1 | 0,046(3) | 0,031(2) | 0,040(3) | 0,003(2) | 0,000 | 0,000 |
| Cl2 | 0,043(3) | 0,018(2) | 0,045(3) | 0,002(2) | 0,000 | 0,000 |
| Cl3 | 0,031(2) | 0,046(3) | 0,034(2) | 0,003(2) | 0,000 | 0,000 |
| N1 | 0,05(1) | 0,037(9) | 0,032(9) | 0,001(6) | 0,000 | 0,000 |

Tabelle 28: Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} (10^{-1} pm^2) von $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4][\text{ClO}_4]_2$

| Atom | Lage | x/a | y/b | z/c | U_{eq} |
|------|------|-----------|------------|------------|----------|
| Hg1 | 4e | 0,1626(1) | 0,27167(7) | 0,40508(6) | 47,3(3) |
| N1 | 4e | 0,132(2) | 0,477(1) | 0,382(1) | 45(4) |
| N2 | 4e | 0,851(2) | 0,203(2) | 0,349(1) | 61(5) |
| N3 | 4e | 0,336(3) | 0,179(2) | 0,552(1) | 71(6) |
| N4 | 4e | 0,304(2) | 0,206(2) | 0,317(1) | 58(4) |
| Cl1 | 4e | 0,6005(7) | 0,4958(4) | 0,3482(3) | 40,9(10) |
| O1 | 4e | 0,455(2) | 0,577(2) | 0,343(2) | 93(6) |
| O2 | 4e | 0,629(3) | 0,397(1) | 0,414(1) | 81(6) |
| O3 | 4e | 0,771(2) | 0,567(2) | 0,386(1) | 79(5) |
| O4 | 4e | 0,554(4) | 0,448(2) | 0,257(1) | 126(10) |
| Cl2 | 4e | 0,8592(6) | 0,3712(4) | 0,0996(3) | 37,9(9) |
| O5 | 4e | 1,020(3) | 0,330(4) | 0,097(2) | 181(15) |
| O6 | 4e | 0,893(4) | 0,477(2) | 0,157(1) | 109(8) |
| O7 | 4e | 0,825(5) | 0,271(2) | 0,143(2) | 174(14) |
| O8 | 4e | 0,713(3) | 0,395(2) | 0,001(1) | 98(7) |

Tabelle 29: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} (10^{-4} pm^2) von $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4](\text{ClO}_4)_2$

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{13} | U_{23} | U_{12} |
|------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Hg1 | 0,0481(4) | 0,0465(4) | 0,0468(4) | 0,0056(4) | 0,0236(3) | 0,0039(4) |
| N1 | 0,044(9) | 0,034(8) | 0,05(1) | 0,002(6) | 0,020(8) | 0,005(6) |
| N2 | 0,041(9) | 0,06(1) | 0,09(1) | -0,01(1) | 0,037(9) | -0,013(8) |
| N3 | 0,12(2) | 0,043(9) | 0,027(8) | 0,008(7) | 0,017(9) | 0,01(1) |
| N4 | 0,06(1) | 0,06(1) | 0,08(1) | -0,010(9) | 0,05(1) | 0,001(8) |
| Cl1 | 0,046(2) | 0,037(2) | 0,043(2) | 0,001(2) | 0,024(2) | 0,003(2) |
| O1 | 0,06(1) | 0,06(1) | 0,16(2) | -0,01(1) | 0,06(1) | 0,013(8) |
| O2 | 0,13(2) | 0,040(8) | 0,06(1) | 0,012(7) | 0,04(1) | 0,000(9) |
| O3 | 0,047(8) | 0,07(1) | 0,12(1) | -0,03(1) | 0,046(9) | -0,018(8) |
| O4 | 0,21(3) | 0,08(1) | 0,05(1) | -0,02(1) | 0,04(1) | -0,02(2) |
| Cl2 | 0,037(2) | 0,035(2) | 0,040(2) | 0,001(2) | 0,018(2) | 0,003(2) |
| O5 | 0,09(2) | 0,31(4) | 0,13(2) | 0,01(2) | 0,05(2) | 0,10(2) |
| O6 | 0,17(2) | 0,05(1) | 0,06(1) | -0,009(8) | 0,02(1) | -0,02(1) |
| O7 | 0,31(4) | 0,07(1) | 0,10(2) | 0,03(1) | 0,07(2) | -0,04(2) |
| O8 | 0,15(2) | 0,06(1) | 0,038(8) | 0,010(7) | 0,01(1) | 0,00(1) |

Tabelle 30: Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} (10^{-1} pm^2) von $\text{NH}_4[\text{Hg}_3(\text{NH})_2](\text{NO}_3)_3$

| Atom | Lage | x/a | y/b | z/c | U_{eq} |
|------|------|-------------|------------|-------------|-----------------|
| Hg1 | 12d | 0,84352 (4) | 0,6250 | 0,59352 (4) | 10,4(3) |
| N1 | 8c | 0,7206 (7) | 0,7206 (7) | 0,7206 (7) | 3(3) |
| N2 | 12d | 0,3550 | 0,838 (1) | 0,912 (1) | 11(2) |
| N3 | 4a | 0,8750 | 0,1250 | 0,6250 | 27(6) |
| O1 | 12d | 0,3750 | 0,752 (1) | 0,998 (1) | 40(4) |
| O2 | 24e | 0,480 (1) | 0,879 (2) | 0,871 (1) | 60(4) |

Tabelle 31: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} (10^{-4} pm^2) von $\text{NH}_4[\text{Hg}_3(\text{NH})_2](\text{NO}_3)_3$

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{13} | U_{23} | U_{12} |
|------|-----------|-----------|-----------|------------|-----------|-----------|
| Hg1 | 0,0108(3) | 0,0095(4) | 0,0108(3) | -0,0005(2) | 0,0023(2) | 0,0005(2) |
| N2 | 0,003(5) | 0,015(4) | 0,015(4) | -0,005(5) | 0,001(3) | 0,001(3) |
| N3 | 0,027(6) | 0,027(6) | 0,027(6) | -0,007(6) | 0,007(6) | 0,007(6) |
| O1 | 0,080(1) | 0,020(4) | 0,020(4) | 0,005(6) | -0,006(6) | -0,006(6) |
| O2 | 0,054(8) | 0,09(1) | 0,041(7) | -0,043(7) | 0,038(6) | -0,051(7) |

Tabelle 32: Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} (10^{-1} pm^2) von $\text{K}[\text{Hg}_3(\text{NH})_2](\text{NO}_3)_3$

| Atom | Lage | x/a | y/b | z/c | U_{eq} |
|------|------|------------|------------|-----------|-----------------|
| Hg1 | 12d | 0,40525(4) | 0,84475(4) | 0,1250 | 24,4(2) |
| K1 | 4a | 0,1250 | 1,1250 | 0,1250 | 41(2) |
| N1 | 8c | 0,5281(9) | 0,9719(9) | 0,0281(9) | 20(3) |
| N2 | 12d | -0,084(1) | 0,8750 | 0,166(1) | 28(3) |
| O1 | 12d | -0,001(1) | 0,8750 | 0,249(1) | 84(8) |
| O2 | 24e | 0,875(1) | 0,980(2) | 0,126(2) | 95(6) |

Tabelle 33: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} (10^{-4} pm^2) von $\text{K}[\text{Hg}_3(\text{NH}_2)(\text{NO}_3)_3]$

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{13} | U_{23} | U_{12} |
|------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|
| Hg1 | 0,0246(3) | 0,0246(3) | 0,0239(3) | 0,001(2) | 0,001(2) | -0,0023(2) |
| K1 | 0,041(2) | 0,041(2) | 0,041(2) | -0,000(2) | -0,001(2) | -0,001(2) |
| N1 | 0,020(3) | 0,020(3) | 0,020(3) | -0,004(3) | 0,004(3) | -0,004(3) |
| N2 | 0,029(4) | 0,025(7) | 0,029(4) | 0,005(3) | 0,008(5) | -0,005(3) |
| O1 | 0,041(5) | 0,17(2) | 0,041(5) | 0,005(9) | -0,010(7) | -0,005(9) |
| O2 | 0,066(8) | 0,10(1) | 0,120(1) | 0,07(1) | 0,051(8) | 0,057(8) |

Tabelle 34: Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} (10^{-1} pm^2) von $[\text{Hg}_2\text{N}]\text{NO}_3$

| Atom | Lage | x/a | y/b | z/c | U_{eq} |
|------|------|------------|------------|-----------|-----------------|
| Hg1 | 8b | 0,32224(6) | 0,17896(6) | 0,0897(1) | 12,1(2) |
| Hg2 | 8b | 0,46759(6) | 0,10587(7) | 0,3242(1) | 11,3(2) |
| Hg3 | 8b | 0,38715(6) | 0,32382(6) | 0,8349(1) | 11,5(2) |
| Hg4 | 8b | 0,25900(6) | 0,02906(6) | 0,3312(1) | 12,6(2) |
| Hg5 | 4a | 0,56594(6) | 0,43406(6) | 0,7500 | 11,0(3) |
| Hg6 | 4a | 0,58843(6) | 0,58843(6) | 0,0000 | 11,4(3) |
| N1 | 4a | 0,298(1) | 0,298(1) | 0,0000 | 2(5) |
| N2 | 8b | 0,651(1) | 0,527(1) | 0,830(2) | 2(3) |
| N3 | 8b | 0,360(1) | 0,072(2) | 0,207(3) | 17(4) |
| N4 | 8b | 0,332(2) | 0,544(2) | 0,855(4) | 39(8) |
| N5 | 8b | 0,746(2) | 0,746(2) | 0,0000 | 22(7) |
| N6 | 4a | 0,637(2) | 0,952(2) | 0,182(3) | 24(6) |
| O1 | 8b | 0,397(2) | 0,514(2) | 0,925(4) | 53(8) |
| O2 | 8b | 0,301(2) | 0,491(2) | 0,750(4) | 64(9) |
| O3 | 8b | 0,304(2) | 0,615(2) | 0,873(4) | 68(11) |
| O4 | 8b | 0,740(2) | 0,689(2) | 0,098(3) | 56(9) |
| O5 | 8b | 0,575(2) | 0,953(2) | 0,272(4) | 69(10) |
| O6 | 8b | 0,495(2) | 0,198(2) | 0,946(6) | 97(18) |
| O7 | 8b | 0,637(2) | 0,896(2) | 0,083(4) | 65(9) |
| O8 | 4a | 0,802(2) | 0,802(2) | 0,0000 | 63(12) |

Tabelle 35: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} (10^{-4} pm^2) von $[\text{Hg}_2\text{N}]\text{NO}_3$

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{13} | U_{23} | U_{12} |
|------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|------------|
| Hg1 | 0,0115(4) | 0,0071(4) | 0,0177(5) | 0,0024(4) | -0,0009(4) | 0,0008(3) |
| Hg2 | 0,0073(4) | 0,0095(4) | 0,0172(5) | -0,0013(4) | -0,0019(4) | -0,0001(3) |
| Hg3 | 0,0085(4) | 0,0112(4) | 0,0148(5) | 0,0010(4) | 0,0010(4) | -0,0004(3) |
| Hg4 | 0,0083(4) | 0,0111(4) | 0,0184(6) | 0,0009(4) | 0,0030(4) | -0,0013(3) |
| Hg5 | 0,0082(4) | 0,0082(4) | 0,0168(8) | -0,0017(4) | -0,0017(4) | -0,0003(5) |
| Hg6 | 0,0092(4) | 0,0092(4) | 0,0157(7) | -0,0010(4) | 0,0010(4) | 0,0020(5) |
| N4 | 0,04(2) | 0,05(2) | 0,03(2) | -0,01(2) | -0,02(1) | 0,00(1) |
| N5 | 0,03(1) | 0,03(2) | 0,02(2) | -0,01(1) | 0,01(1) | -0,01(1) |
| O1 | 0,06(2) | 0,05(2) | 0,06(2) | -0,02(2) | -0,02(2) | 0,00(1) |
| O2 | 0,05(2) | 0,06(2) | 0,07(2) | 0,03(2) | -0,03(2) | 0,02(2) |
| O3 | 0,10(3) | 0,02(1) | 0,08(3) | 0,02(2) | 0,00(2) | 0,02(2) |
| O4 | 0,05(2) | 0,10(2) | 0,03(1) | 0,01(2) | -0,01(1) | -0,05(2) |
| O5 | 0,06(2) | 0,05(2) | 0,10(3) | -0,03(2) | 0,03(2) | -0,03(2) |
| O6 | 0,03(1) | 0,05(2) | 0,21(6) | -0,03(3) | 0,03(2) | 0,02(1) |

Tabelle 36: Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} (10^{-1} pm^2) von $\text{Hg}(\text{py})_2\text{Cl}_2$

| Atom | Lage | x/a | y/b | z/c | U_{eq} |
|------|------|-----------|-----------|------------|-----------------|
| Hg1 | 2a | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 43,2(3) |
| Cl1 | 4e | 0,4293(6) | 0,8475(2) | -0,0815(1) | 44,4(5) |
| N1 | 4e | -0,062(2) | 0,1943(8) | -0,0872(4) | 42(2) |
| C1 | 4e | 0,866(3) | 0,424(1) | 0,8047(7) | 64(3) |
| C2 | 4e | 0,008(4) | 0,459(1) | 0,8767(8) | 68(3) |
| C3 | 4e | 0,043(3) | 0,338(1) | -0,0689(5) | 52(2) |
| C4 | 4e | 0,7910(3) | 0,162(1) | 0,8418(5) | 49(2) |
| C5 | 4e | 0,7510(4) | 0,277(1) | 0,7860(5) | 66(3) |

Tabelle 37: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} (10^{-4} pm^2) von $\text{Hg}(\text{py})_2\text{Cl}_2$

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{13} | U_{23} | U_{12} |
|------|-----------|-----------|-----------|------------|-----------|------------|
| Hg1 | 0,0572(4) | 0,0362(3) | 0,0349(3) | 0,0081(2) | 0,0047(2) | -0,0054(2) |
| Cl1 | 0,051(1) | 0,041(1) | 0,0404(9) | -0,0062(8) | 0,0066(7) | -0,0100(9) |
| N1 | 0,061(5) | 0,032(3) | 0,035(3) | 0,003(3) | 0,010(3) | -0,003(3) |
| C1 | 0,074(8) | 0,052(6) | 0,067(6) | 0,027(5) | 0,019(5) | 0,007(5) |
| C2 | 0,079(9) | 0,033(4) | 0,091(9) | 0,014(5) | 0,011(6) | -0,010(5) |
| C3 | 0,058(6) | 0,039(4) | 0,056(5) | 0,003(4) | 0,007(4) | 0,002(4) |
| C4 | 0,057(6) | 0,050(5) | 0,040(4) | 0,005(4) | 0,006(3) | -0,003(4) |
| C5 | 0,087(9) | 0,069(7) | 0,039(5) | 0,018(4) | 0,004(5) | -0,005(6) |

Tabelle 38: Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} (10^{-1} pm^2) von $\text{Hg(py)}_2\text{Br}_2$

| Atom | Lage | x/a | y/b | z/c | U_{eq} |
|------|------|------------|------------|------------|----------|
| Hg1 | 4a | 0,39181(2) | 0,70840(5) | 0,22407(8) | 84,6(2) |
| Br1 | 4a | 0,31780(9) | 0,4855(2) | 0,1360(2) | 106,9(5) |
| Br2 | 4a | 0,49827(9) | 0,8695(2) | 0,1420(2) | 104,4(5) |
| N1 | 4a | 0,4213(6) | 0,642(1) | 0,486(2) | 83(3) |
| N2 | 4a | 0,3013(6) | 0,886(1) | 0,318(1) | 91(3) |
| C1 | 4a | 0,2288(8) | 0,855(2) | 0,306(2) | 111(6) |
| C2 | 4a | 0,3213(8) | 0,018(2) | 0,380(2) | 121(6) |
| C3 | 4a | 0,269(1) | 0,125(2) | 0,434(2) | 126(7) |
| C4 | 4a | 0,1945(9) | 0,089(2) | 0,428(2) | 112(6) |
| C5 | 4a | 0,395(1) | 0,509(2) | 0,714(3) | 109(4) |
| C6 | 4a | 0,4887(9) | 0,691(2) | 0,716(3) | 112(4) |
| C7 | 4a | 0,1749(9) | 0,952(2) | 0,363(2) | 116(5) |
| C8 | 4a | 0,449(1) | 0,585(3) | 0,792(2) | 119(6) |
| C9 | 4a | 0,4750(8) | 0,719(2) | 0,565(2) | 99(4) |
| C10 | 4a | 0,3845(8) | 0,539(2) | 0,562(2) | 93(4) |
| H1 | 4a | 0,2144 | 0,7646 | 0,2584 | 133 |
| H2 | 4a | 0,3713 | 0,0397 | 0,3887 | 145 |
| H3 | 4a | 0,2847 | 0,2187 | 0,4731 | 151 |
| H4 | 4a | 0,1590 | 0,1547 | 0,4665 | 134 |
| H5 | 4a | 0,3664 | 0,4376 | 0,7650 | 131 |
| H6 | 4a | 0,5254 | 0,7443 | 0,7683 | 134 |
| H7 | 4a | 0,1253 | 0,9248 | 0,3571 | 139 |
| H8 | 4a | 0,4582 | 0,5642 | 0,8956 | 143 |
| H9 | 4a | 0,5026 | 0,7923 | 0,5139 | 118 |
| H10 | 4a | 0,3490 | 0,4831 | 0,5084 | 112 |

Tabelle 39: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} (10^{-4} pm^2) von $\text{Hg(py)}_2\text{Br}_2$

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{13} | U_{23} | U_{12} |
|------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|------------|
| Hg1 | 0,0777(2) | 0,0752(2) | 0,1008(3) | -0,0073(4) | 0,0035(4) | -0,0081(2) |
| Br1 | 0,0957(9) | 0,0898(9) | 0,135(1) | -0,0304(9) | -0,0004(9) | -0,0174(7) |
| Br2 | 0,0878(9) | 0,0996(9) | 0,126(1) | 0,0082(9) | 0,0086(8) | -0,0243(8) |
| N1 | 0,067(7) | 0,069(6) | 0,11(1) | -0,003(6) | 0,011(6) | 0,004(5) |
| N2 | 0,073(7) | 0,069(7) | 0,131(9) | -0,019(6) | 0,026(6) | 0,002(5) |
| C1 | 0,068(9) | 0,084(9) | 0,18(2) | -0,008(8) | -0,017(9) | -0,014(8) |
| C2 | 0,09(1) | 0,055(9) | 0,21(2) | -0,021(9) | -0,04(1) | -0,028(8) |
| C3 | 0,15(2) | 0,048(8) | 0,18(2) | -0,02(1) | 0,04(1) | 0,01(1) |
| C4 | 0,11(2) | 0,08(1) | 0,15(2) | -0,010(9) | 0,04(1) | 0,003(9) |
| C5 | 0,13(1) | 0,10(1) | 0,10(1) | 0,02(2) | 0,04(2) | 0,01(1) |
| C6 | 0,12(1) | 0,14(1) | 0,08(1) | -0,01(1) | 0,01(2) | 0,02(1) |
| C7 | 0,08(1) | 0,11(1) | 0,17(2) | -0,01(1) | 0,02(1) | 0,022(9) |
| C8 | 0,09(1) | 0,16(2) | 0,10(2) | 0,02(1) | -0,01(1) | 0,06(1) |
| C9 | 0,08(1) | 0,10(1) | 0,11(2) | -0,00(1) | 0,012(9) | -0,021(8) |
| C10 | 0,074(9) | 0,09(1) | 0,12(2) | -0,006(9) | 0,02(1) | -0,015(7) |

Tabelle 40: Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} (10^{-1} pm^2) von $\text{Hg}(\text{py})_2\text{l}_2$

| Atom | Lage | x/a | y/b | z/c | U_{eq} |
|------|------|-------------|------------|------------|----------|
| Hg1 | 4c | 0,00447(3) | 0,2500 | 0,93403(4) | 48,1(1) |
| I1 | 4c | -0,06885(5) | 0,2500 | 0,22037(8) | 58,8(2) |
| I2 | 4c | 0,16441(5) | 0,2500 | 0,78110(9) | 56,6(2) |
| N1 | 8d | -0,0785(4) | 0,0952(5) | 0,8022(7) | 47(1) |
| C1 | 8d | 0,8700(5) | 0,0179(6) | 0,8835(8) | 48(2) |
| C2 | 8d | -0,0749(5) | 0,0850(7) | 0,6464(9) | 55(2) |
| C3 | 8d | 0,8186(5) | -0,0696(7) | 0,809(1) | 59(2) |
| C4 | 8d | 0,8222(5) | -0,0763(7) | 0,647(1) | 61(2) |
| C5 | 8d | 0,8761(6) | 0,0023(7) | 0,5648(9) | 59(2) |

Tabelle 41: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} (10^{-4} pm^2) von $\text{Hg}(\text{py})_2\text{l}_2$

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{13} | U_{23} | U_{12} |
|------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Hg1 | 0,0505(2) | 0,0533(2) | 0,0406(2) | 0,000 | 0,0046(2) | 0,000 |
| I1 | 0,0605(4) | 0,0780(5) | 0,0379(4) | 0,000 | 0,0058(3) | 0,000 |
| I2 | 0,0519(4) | 0,0707(5) | 0,0473(4) | 0,000 | 0,0090(3) | 0,000 |
| N1 | 0,050(3) | 0,048(3) | 0,044(3) | -0,006(3) | 0,001(2) | 0,002(2) |
| C1 | 0,047(4) | 0,043(4) | 0,054(4) | 0,003(3) | 0,005(3) | -0,002(3) |
| C2 | 0,059(5) | 0,060(5) | 0,047(4) | -0,004(4) | 0,000(4) | -0,007(3) |
| C3 | 0,059(5) | 0,055(4) | 0,062(5) | 0,006(4) | 0,003(4) | 0,001(3) |
| C4 | 0,059(5) | 0,050(4) | 0,074(6) | -0,007(4) | -0,008(4) | 0,002(3) |
| C5 | 0,072(5) | 0,056(4) | 0,049(4) | 0,001(4) | -0,006(4) | 0,002(4) |

Tabelle 42: Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} (10^{-1} pm^2) von $\text{Hg}_3(\text{py})_2\text{Cl}_6$

| Atom | Lage | x/a | y/b | z/c | U_{eq} |
|------|------|-----------|-------------|------------|----------|
| Hg1 | 1a | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 49,8(5) |
| Hg2 | 2i | 0,7777(2) | -0,06009(9) | 0,36044(7) | 45,3(4) |
| Cl1 | 2i | 0,823(1) | 0,1631(6) | 0,4747(4) | 43(1) |
| Cl2 | 2i | 0,163(1) | 0,0148(6) | 0,2362(4) | 42(1) |
| Cl3 | 2i | 0,763(2) | 0,2059(7) | 0,0129(5) | 59(2) |
| N1 | 2i | 0,563(5) | 0,711(2) | 0,302(2) | 54(6) |
| C1 | 2i | 0,645(7) | 0,672(2) | 0,209(2) | 52(7) |
| C2 | 2i | 0,455(8) | 0,591(3) | 0,3590(2) | 58(7) |
| C3 | 2i | 0,483(9) | 0,410(3) | 0,228(2) | 69(9) |
| C4 | 2i | 0,499(8) | 0,522(3) | 0,165(2) | 65(8) |
| C5 | 2i | 0,420(7) | 0,442(2) | 0,325(2) | 57(7) |

Tabelle 43: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} (10^{-4} pm^2) von $\text{Hg}_3(\text{py})_2\text{Cl}_6$

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{13} | U_{23} | U_{12} |
|------|-----------|-----------|-----------|------------|-----------|-----------|
| Hg1 | 0,0524(8) | 0,0444(8) | 0,0589(9) | 0,0055(6) | 0,0125(7) | 0,0215(6) |
| Hg2 | 0,0541(6) | 0,0313(5) | 0,0506(6) | -0,0032(4) | 0,0064(4) | 0,0123(4) |
| Cl1 | 0,049(3) | 0,034(3) | 0,046(3) | 0,000(2) | 0,007(3) | 0,008(2) |
| Cl2 | 0,042(3) | 0,044(3) | 0,041(3) | 0,008(2) | 0,008(2) | 0,009(2) |
| Cl3 | 0,069(4) | 0,057(4) | 0,059(4) | 0,001(3) | 0,008(3) | 0,036(3) |
| N1 | 0,06(1) | 0,04(1) | 0,06(1) | -0,02(1) | 0,01(1) | 0,02(1) |
| C1 | 0,08(2) | 0,04(1) | 0,03(1) | -0,01(1) | -0,01(1) | 0,01(1) |
| C2 | 0,09(2) | 0,05(1) | 0,04(1) | 0,02(1) | 0,01(1) | 0,02(1) |
| C3 | 0,12(2) | 0,03(1) | 0,06(2) | 0,01(1) | 0,000(2) | 0,01(1) |
| C4 | 0,09(2) | 0,05(2) | 0,05(1) | -0,00(1) | 0,02(1) | -0,01(1) |
| C5 | 0,07(2) | 0,03(1) | 0,07(2) | 0,00(1) | 0,02(2) | 0,01(1) |

Tabelle 44: Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} (10^{-1} pm^2) von $\text{Hg}_3(\text{py})_2\text{Br}_6$

| Atom | Lage | x/a | y/b | z/c | U_{eq} |
|------|------|-----------|-----------|-----------|-----------------|
| Hg1 | 1a | 0,5000 | 0,5000 | 0,5000 | 56,6(6) |
| Br3 | 2i | 0,9299(5) | 0,2920(4) | 0,4949(2) | 54,0(9) |
| Hg2 | 2i | 0,8494(2) | 0,3628(2) | 0,1424(1) | 52,7(4) |
| Br4 | 2i | 0,4123(5) | 0,5052(4) | 0,2607(2) | 51,0(9) |
| Br5 | 2i | 0,3309(5) | 0,3124(4) | 0,0092(2) | 57(1) |
| N1 | 2i | 0,825(5) | 0,131(3) | 0,200(2) | 51(8) |
| C1 | 2i | 0,992(6) | -0,003(4) | 0,150(2) | 51(10) |
| C2 | 2i | 0,647(9) | 0,093(5) | 0,295(2) | 60(14) |
| C3 | 2i | 0,556(8) | 0,002(7) | 0,325(3) | 10(2) |
| C4 | 2i | 0,959(7) | 0,866(5) | 0,187(3) | 91(17) |
| C5 | 2i | 0,742(7) | 0,854(5) | 0,285(3) | 66(12) |

Tabelle 45: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} (10^{-4} pm^2) von $\text{Hg}_3(\text{py})_2\text{Br}_6$

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{13} | U_{23} | U_{12} |
|------|-----------|----------|-----------|------------|------------|------------|
| Hg1 | 0,0394(9) | 0,058(2) | 0,069(1) | 0,002(1) | -0,0049(8) | -0,0034(7) |
| Br3 | 0,046(1) | 0,055(3) | 0,059(2) | -0,003(2) | -0,005(1) | -0,003(1) |
| Hg2 | 0,0430(6) | 0,062(1) | 0,0493(8) | -0,0026(8) | 0,0050(5) | -0,0070(5) |
| Br4 | 0,049(2) | 0,052(3) | 0,048(2) | -0,006(2) | 0,001(1) | -0,004(1) |
| Br5 | 0,040(2) | 0,085(3) | 0,046(2) | -0,012(2) | 0,004(1) | -0,016(1) |
| N1 | 0,07(2) | 0,04(2) | 0,04(2) | 0,02(2) | -0,02(1) | 0,001(11) |
| C1 | 0,07(2) | 0,05(3) | 0,03(2) | 0,05(2) | -0,01(1) | -0,02(2) |
| C2 | 0,08(2) | 0,12(4) | 0,00(1) | 0,02(2) | 0,003(14) | -0,08(3) |
| C3 | 0,05(2) | 0,17(7) | 0,08(3) | -0,03(4) | 0,01(2) | -0,05(3) |
| C4 | 0,05(2) | 0,15(6) | 0,08(3) | -0,01(3) | -0,03(2) | -0,04(2) |
| C5 | 0,07(2) | 0,07(4) | 0,06(3) | 0,01(3) | -0,06(2) | 0,01(2) |

Tabelle 46: Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} (10^{-1} pm^2) von Hg(Pyridazin)Cl₂

| Atom | Lage | x/a | y/b | z/c | U_{eq} |
|------|------|-----------|-----------|------------|----------|
| Hg1 | 4a | 0,0000 | 0,5000 | 0,0000 | 48,5(1) |
| Cl1 | 8i | 0,2378(3) | 0,7500 | -0,0696(1) | 47,1(5) |
| N1 | 8h | 0,0000 | 0,6569(7) | 0,1624(4) | 36(1) |
| C1 | 8h | 0,0000 | 0,567(1) | 0,249(2) | 47(3) |
| C2 | 8h | 0,0000 | 0,656(1) | 0,3436(5) | 46(2) |
| H1 | 8h | 0,0000 | 0,44(1) | 0,25(1) | 40(3) |
| H2 | 8h | 0,0000 | 0,59(1) | 0,392(6) | 60(3) |

Tabelle 47: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} (10^{-4} pm^2) von Hg(Pyridazin)Cl₂

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{13} | U_{23} | U_{12} |
|------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|----------|
| Hg1 | 0,0898(3) | 0,0212(1) | 0,0345(2) | -0,0027(4) | 0,000 | 0,000 |
| Cl1 | 0,055(1) | 0,0398(8) | 0,0470(9) | 0,000 | -0,0004(9) | 0,000 |
| N1 | 0,053(4) | 0,022(2) | 0,033(2) | -0,005(2) | 0,000 | 0,000 |
| C1 | 0,071(7) | 0,029(3) | 0,041(4) | 0,001(3) | 0,000 | 0,000 |
| C2 | 0,058(6) | 0,047(4) | 0,034(3) | 0,007(3) | 0,000 | 0,000 |

Tabelle 48: Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} (10^{-1} pm^2) von Hg(Pyridazin)Br₂

| Atom | Lage | x/a | y/b | z/c | U_{eq} |
|------|------|-----------|------------|-----------|----------|
| Hg1 | 4a | 0,0000 | 0,0000 | 0,5000 | 63,1(6) |
| Br1 | 8i | 0,2431(2) | -0,0699(1) | 0,0123(2) | 59,1(6) |
| N1 | 8h | -0,011(2) | 0,1641(9) | 0,650(2) | 58(3) |
| C3 | 8h | 0,510(2) | 0,163(1) | 0,350(2) | 62(3) |
| C4 | 8h | -0,017(2) | 0,250(1) | 0,562(3) | 60(4) |

Tabelle 49: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} (10^{-4} pm^2) von Hg(Pyridazin)Br₂

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{13} | U_{23} | U_{12} |
|------|-----------|-----------|-----------|------------|-----------|------------|
| Hg1 | 0,0987(8) | 0,0546(7) | 0,0719(8) | -0,0150(3) | 0,0716(6) | -0,0169(3) |
| Br1 | 0,0700(8) | 0,0606(9) | 0,0567(9) | 0,0041(6) | 0,0460(7) | 0,0035(6) |
| N1 | 0,085(6) | 0,058(6) | 0,057(6) | 0,002(5) | 0,059(6) | 0,005(6) |
| C3 | 0,097(9) | 0,046(7) | 0,065(7) | 0,002(6) | 0,063(7) | 0,001(7) |
| C4 | 0,078(8) | 0,046(7) | 0,072(8) | 0,003(6) | 0,056(7) | -0,008(6) |

Tabelle 50: Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} (10^{-1} pm^2) von Hg(Pyrimidin)Cl₂

| Atom | Lage | x/a | y/b | z/c | U_{eq} |
|------|------|-----------|-----------|-----------|----------|
| Hg1 | 2a | 0,0000 | 0,5000 | 1,0000 | 36,1(6) |
| Cl1 | 4f | 0,420(1) | 0,4213(4) | 0,7812(6) | 43(1) |
| N1 | 4f | 0,012(4) | 0,661(1) | 0,811(2) | 37(4) |
| C1 | 4f | 0,111(6) | 0,660(2) | 0,631(2) | 41(5) |
| C2 | 2e | -0,030(6) | 0,7500 | 0,899(3) | 36(6) |
| C3 | 2e | 0,139(9) | 0,7500 | 0,538(4) | 51(7) |

Tabelle 51: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} (10^{-4} pm^2) von Hg(Pyrimidin)Cl₂

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{13} | U_{23} | U_{12} |
|------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Hg1 | 0,0399(8) | 0,0312(8) | 0,0383(8) | 0,0033(4) | 0,0130(4) | 0,0026(4) |
| Cl1 | 0,047(2) | 0,045(2) | 0,037(2) | -0,012(2) | 0,009(2) | 0,001(2) |
| N1 | 0,045(9) | 0,022(8) | 0,043(9) | 0,001(6) | 0,007(7) | -0,001(6) |
| C1 | 0,06(1) | 0,05(1) | 0,017(8) | 0,000(7) | 0,002(8) | 0,008(9) |
| C2 | 0,04(1) | 0,04(2) | 0,03(1) | 0,000 | 0,01(1) | 0,000 |
| C3 | 0,06(2) | 0,06(2) | 0,03(1) | 0,000 | -0,01(1) | 0,000 |

Tabelle 52: Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} (10^{-1} pm^2) von Hg(Pyrimidin)Br₂

| Atom | Lage | x/a | y/b | z/c | U_{eq} |
|------|------|-----------|------------|-----------|----------|
| Hg1 | 2a | 0,0000 | 0,5000 | 0,0000 | 38,7(3) |
| Br1 | 4f | 0,4519(3) | 0,57677(8) | 0,2270(1) | 43,6(3) |
| N1 | 4f | 0,018(2) | 0,3375(6) | 0,1807(9) | 43(2) |
| C6 | 4f | 0,030(4) | 0,2500 | 0,101(2) | 43(3) |
| C7 | 2e | 0,001(3) | 0,3373(7) | 0,359(1) | 47(2) |
| C8 | 2e | -0,010(5) | 0,2500 | 0,454(2) | 57(4) |

Tabelle 53: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} (10^{-4} pm^2) von Hg(Pyrimidin)Br₂

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{13} | U_{23} | U_{12} |
|------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|------------|
| Hg1 | 0,0483(4) | 0,0272(3) | 0,0395(4) | 0,0029(2) | -0,0045(2) | -0,0043(2) |
| Br1 | 0,0475(6) | 0,0434(5) | 0,0396(5) | -0,0118(4) | 0,0013(3) | -0,0004(4) |
| N1 | 0,066(6) | 0,034(4) | 0,030(3) | 0,002(3) | 0,002(3) | 0,000(4) |
| C6 | 0,07(1) | 0,032(7) | 0,029(6) | 0,000 | 0,006(6) | 0,000 |
| C7 | 0,066(7) | 0,035(5) | 0,038(4) | -0,003(4) | 0,003(4) | 0,009(4) |
| C8 | 0,09(1) | 0,049(9) | 0,032(6) | 0,000 | 0,009(7) | 0,000 |

Tabelle 54: Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} (10^{-1} pm^2) von Hg(Pyrazin)Cl₂

| Atom | Lage | x/a | y/b | z/c | U_{eq} |
|------|------|-----------|------------|-----------|----------|
| Hg1 | 2d | 0,0000 | 0,5000 | 0,5000 | 34,7(3) |
| Cl1 | 4i | 0,1556(2) | 0,5000 | 0,0696(6) | 39,1(4) |
| N1 | 4h | 0,0000 | 0,8225(9) | 0,5000 | 34(1) |
| C1 | 8j | 0,0904(5) | -0,0902(8) | 0,404(2) | 40(1) |

Tabelle 55: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} (10^{-4} pm^2) von Hg(Pyrazin)Cl₂

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{13} | U_{23} | U_{12} |
|------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|
| Hg1 | 0,0386(3) | 0,0316(3) | 0,0343(3) | 0,000 | 0,0137(2) | 0,000 |
| Cl1 | 0,0304(9) | 0,046(1) | 0,041(1) | 0,000 | 0,0088(7) | 0,000 |
| N1 | 0,029(3) | 0,039(3) | 0,033(4) | 0,000 | 0,008(2) | 0,000 |
| C1 | 0,031(3) | 0,038(3) | 0,051(4) | -0,002(3) | 0,010(2) | 0,003(2) |

Tabelle 56: Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} (10^{-1} pm^2) von $\text{Hg}(\text{Pyrazin})_2\text{Br}_2$

| Atom | Lage | x/a | y/b | z/c | U_{eq} |
|------|------|------------|-----------|-------------|----------|
| Hg1 | 4c | 0,30515(3) | 0,7500 | -0,01734(3) | 42,3(1) |
| Br1 | 4c | 0,31147(9) | 0,7500 | 0,79238(7) | 49,5(2) |
| Br2 | 4c | 0,34423(7) | 0,7500 | 0,16954(7) | 47,1(3) |
| N1 | 8d | 0,1098(4) | 0,5676(7) | -0,0085(5) | 61(2) |
| N2 | 8d | 0,3657(4) | 0,0822(6) | -0,0189(5) | 48(1) |
| C1 | 8d | 0,0461(7) | 0,535(1) | -0,0900(6) | 67(2) |
| C2 | 8d | 0,0648(7) | 0,530(1) | 0,0815(6) | 67(2) |
| C3 | 8d | 0,3396(5) | 0,1669(9) | 0,8964(5) | 48(2) |
| C4 | 8d | 0,3935(6) | 0,1669(9) | 0,0661(5) | 48(2) |

Tabelle 57: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} (10^{-4} pm^2) von $\text{Hg}(\text{Pyrazin})_2\text{Br}_2$

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{13} | U_{23} | U_{12} |
|------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|-----------|
| Hg1 | 0,0427(2) | 0,0513(2) | 0,0328(2) | 0,000 | 0,0008(2) | 0,000 |
| Br1 | 0,0689(6) | 0,0458(6) | 0,0339(5) | 0,000 | 0,0027(5) | 0,000 |
| Br2 | 0,0581(5) | 0,0490(6) | 0,0344(5) | 0,000 | -0,0007(4) | 0,000 |
| N1 | 0,045(3) | 0,070(4) | 0,066(4) | 0,006(4) | -0,003(3) | -0,010(3) |
| N2 | 0,046(2) | 0,042(3) | 0,056(3) | 0,004(3) | -0,004(3) | 0,001(2) |
| C1 | 0,063(5) | 0,085(8) | 0,053(5) | 0,002(4) | -0,001(4) | -0,027(5) |
| C2 | 0,067(5) | 0,083(7) | 0,050(5) | 0,013(4) | -0,002(3) | -0,022(5) |
| C3 | 0,057(4) | 0,040(4) | 0,048(4) | 0,004(3) | -0,001(3) | 0,003(3) |
| C4 | 0,055(4) | 0,043(4) | 0,048(4) | -0,002(3) | -0,007(3) | 0,000(3) |

Tabelle 58: Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} (10^{-1} pm^2) von $\text{Hg}(\text{Anilin})_2\text{Cl}_2$

| Atom | Lage | x/a | y/b | z/c | U_{eq} |
|------|------|-------------|------------|------------|----------|
| Hg1 | 4e | 0,0000 | 0,49869(7) | 0,2500 | 46,4(1) |
| Cl1 | 8f | -0,04500(6) | 0,1481(3) | 0,08849(8) | 49,4(3) |
| N1 | 8f | 0,0650(2) | 0,7204(8) | 0,2015(3) | 40,2(9) |
| C1 | 8f | 0,1135(2) | 0,5674(9) | 0,2344(3) | 36 (1) |
| C2 | 8f | 0,1501(2) | 0,612(2) | 0,3462(4) | 54(1) |
| C3 | 8f | 0,1237(2) | 0,371(2) | 0,1556(4) | 47 (1) |
| C4 | 8f | 0,1966(3) | 0,459(1) | 0,3781(5) | 67(2) |
| C5 | 8f | 0,2081(3) | 0,269(1) | 0,3001(5) | 66(2) |
| C6 | 8f | 0,1701(3) | 0,2220(13) | 0,1883(5) | 60(2) |

Tabelle 59: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} (10^{-4} pm^2) von $\text{Hg}(\text{Anilin})_2\text{Cl}_2$

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{13} | U_{23} | U_{12} |
|------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|------------|
| Hg1 | 0,0379(2) | 0,0510(2) | 0,0524(2) | 0,000 | 0,0175(10) | 0,000 |
| Cl1 | 0,0646(8) | 0,0493(8) | 0,0317(4) | -0,0021(5) | 0,0119(4) | -0,0019(7) |
| N1 | 0,037(2) | 0,043(3) | 0,043(2) | 0,007(1) | 0,016(2) | 0,001(2) |
| C1 | 0,039(3) | 0,036(3) | 0,037(2) | 0,005(1) | 0,018(2) | -0,002(2) |
| C2 | 0,049(3) | 0,062(3) | 0,044(2) | 0,001(2) | 0,007(2) | -0,004(3) |
| C3 | 0,054(3) | 0,046(3) | 0,047(2) | 0,001(2) | 0,023(2) | 0,006(3) |
| C4 | 0,049(3) | 0,075(5) | 0,064(3) | 0,008(2) | 0,000(2) | 0,002(3) |
| C5 | 0,050(4) | 0,069(5) | 0,082(3) | 0,020(3) | 0,025(3) | 0,009(3) |
| C6 | 0,058(4) | 0,062(4) | 0,070(3) | 0,010(2) | 0,033(3) | 0,013(3) |

Tabelle 60: Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} (10^{-1} pm^2) von $\text{Hg}(\text{Urotropin})\text{Cl}_2$

| Atom | Lage | x/a | y/b | z/c | U_{eq} |
|------|------|-------------|-----------|-----------|----------|
| Hg1 | 1a | 0,041664(7) | 0,3750 | 0,3750 | 38,6(2) |
| Cl1 | 1a | 0,03547(4) | 0,3008(1) | 0,0834(2) | 44,2(3) |
| N1 | 1a | 0,0977(1) | 0,2042(4) | 0,5103(5) | 35,7(8) |
| C1 | 1a | 0,1250 | 0,2786(7) | 0,6250 | 40(2) |
| C2 | 1a | 0,1250 | 0,1250 | 0,398(1) | 39(2) |
| C3 | 1a | 0,0716(2) | 0,1250 | 0,6250 | 35(1) |

Tabelle 61: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} (10^{-4} pm^2) von $\text{Hg}(\text{Urotropin})\text{Cl}_2$

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{13} | U_{23} | U_{12} |
|------|-----------|-----------|-----------|-------------|-----------|------------|
| Hg1 | 0,0401(2) | 0,0502(2) | 0,0254(2) | -0,00182(9) | 0,000 | 0,000 |
| Cl1 | 0,0442(5) | 0,0615(7) | 0,0269(5) | -0,0060(5) | 0,0059(5) | -0,0141(5) |
| N1 | 0,033(2) | 0,044(2) | 0,030(2) | 0,003(2) | -0,009(2) | -0,006(2) |
| C1 | 0,036(3) | 0,041(3) | 0,044(4) | 0,000 | -0,015(3) | 0,000 |
| C2 | 0,040(3) | 0,055(4) | 0,022(3) | 0,000 | 0,000 | -0,010(3) |
| C3 | 0,028(3) | 0,044(3) | 0,034(3) | 0,004(3) | 0,000 | 0,000 |

Tabelle 62: Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} (10^{-1} pm^2) von $\text{Melamin}^+[\text{Hg}(\text{Melamin})\text{Cl}_3]^-$

| Atom | Lage | x/a | y/b | z/c | U_{eq} |
|------|------|------------|------------|------------|----------|
| Hg1 | 2a | 0,06741(3) | 0,26800(8) | 0,76318(2) | 30,1(2) |
| Cl1 | 2a | 0,0006(2) | 0,4444(4) | -0,0790(2) | 36,1(5) |
| Cl2 | 2a | -0,0026(2) | 0,4453(3) | 0,5836(2) | 30,6(5) |
| Cl3 | 2a | -0,0013(2) | -0,0780(4) | 0,7202(2) | 35,8(5) |
| N1 | 2a | 0,3158(6) | 0,2103(9) | 0,7900(5) | 19(2) |
| N2 | 2a | 0,5175(7) | 0,633(1) | 0,5923(5) | 24(2) |
| N3 | 2a | 0,5155(7) | 0,642(1) | 0,7886(5) | 20(1) |
| N4 | 2a | 0,7237(7) | 0,589(1) | 0,7192(6) | 32(2) |
| N5 | 2a | 0,5305(7) | 0,129(1) | 0,7186(5) | 24(2) |
| N6 | 2a | 0,3031(7) | 0,703(1) | 0,6619(5) | 23(2) |
| N7 | 2a | 0,3198(8) | 0,199(1) | 0,6006(5) | 29(2) |
| N8 | 2a | 0,5349(7) | 0,147(1) | -0,0835(5) | 25(2) |
| N9 | 2a | 0,3217(7) | 0,206(1) | -0,0202(5) | 34(2) |
| N10 | 2a | 0,3015(8) | 0,677(1) | 0,4733(5) | 37(2) |
| N11 | 2a | 0,3022(8) | 0,713(1) | 0,8526(5) | 29(2) |
| N12 | 2a | 0,7363(7) | 0,064(1) | 0,8440(6) | 32(2) |
| C1 | 2a | 0,3759(8) | 0,672(1) | 0,5753(6) | 24(2) |
| C2 | 2a | 0,3766(8) | 0,687(1) | 0,7683(6) | 21(2) |
| C3 | 2a | 0,5821(9) | 0,622(1) | 0,7006(6) | 22(2) |
| C4 | 2a | 0,5974(9) | 0,117(1) | 0,8265(6) | 22(2) |
| C5 | 2a | 0,3900(8) | 0,181(1) | 0,7039(6) | 19(2) |
| C6 | 2a | 0,3903(8) | 0,189(1) | 0,8951(6) | 22(2) |

Tabelle 63: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} (10^{-4} pm²) von Melamin⁺[Hg(Melamin)Cl₃]⁻

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{13} | U_{23} | U_{12} |
|------|-----------|-----------|-----------|------------|-----------|------------|
| Hg1 | 0,0214(2) | 0,0396(2) | 0,0281(2) | -0,0039(2) | 0,0005(1) | 0,0023(2) |
| Cl1 | 0,028(1) | 0,050(1) | 0,0289(9) | -0,0109(9) | 0,0004(8) | 0,009(1) |
| Cl2 | 0,025(1) | 0,038(1) | 0,0283(9) | 0,0048(8) | 0,0003(7) | -0,0019(9) |
| Cl3 | 0,024(1) | 0,032(1) | 0,052(1) | -0,009(1) | 0,0099(9) | -0,0037(9) |
| N1 | 0,012(3) | 0,029(5) | 0,015(3) | -0,005(2) | 0,001(2) | 0,002(2) |
| N2 | 0,010(3) | 0,037(5) | 0,023(3) | 0,003(3) | 0,002(3) | -0,001(3) |
| N3 | 0,013(3) | 0,028(5) | 0,018(3) | 0,000(3) | 0,001(2) | -0,002(3) |
| N4 | 0,013(4) | 0,054(5) | 0,027(4) | -0,006(3) | 0,004(3) | 0,001(3) |
| N5 | 0,021(4) | 0,032(5) | 0,019(3) | 0,002(3) | 0,005(3) | 0,005(3) |
| N6 | 0,016(3) | 0,031(5) | 0,021(3) | 0,002(2) | 0,003(2) | 0,004(3) |
| N7 | 0,025(3) | 0,044(5) | 0,018(3) | -0,003(3) | 0,000(3) | 0,006(3) |
| N8 | 0,009(3) | 0,041(5) | 0,027(3) | -0,002(3) | 0,006(3) | 0,001(3) |
| N9 | 0,022(3) | 0,060(7) | 0,019(3) | 0,000(3) | -0,002(3) | 0,010(3) |
| N10 | 0,027(4) | 0,064(6) | 0,020(3) | 0,002(3) | 0,002(3) | 0,003(4) |
| N11 | 0,029(4) | 0,035(6) | 0,023(3) | -0,002(3) | 0,010(3) | 0,006(3) |
| N12 | 0,013(4) | 0,052(6) | 0,030(3) | -0,002(3) | 0,000(3) | 0,002(3) |
| C1 | 0,012(4) | 0,033(5) | 0,024(4) | 0,000(3) | -0,002(3) | 0,007(3) |
| C2 | 0,021(4) | 0,018(4) | 0,025(4) | -0,001(3) | 0,003(3) | -0,003(3) |
| C3 | 0,027(5) | 0,019(5) | 0,019(4) | 0,001(3) | -0,001(3) | 0,004(3) |
| C4 | 0,018(4) | 0,028(5) | 0,019(4) | -0,001(3) | 0,002(3) | -0,004(3) |
| C5 | 0,018(4) | 0,021(4) | 0,017(3) | -0,001(3) | 0,002(3) | -0,002(3) |
| C6 | 0,018(4) | 0,024(5) | 0,023(4) | 0,003(3) | -0,004(3) | -0,002(3) |

Tabelle 64: Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} (10^{-1} pm²) von Hg₂(admtrz)Cl₄

| Atom | Lage | x/a | y/b | z/c | U_{eq} |
|------|------|------------|------------|------------|----------|
| Hg1 | 4e | 0,83158(4) | 0,88953(4) | 0,82006(3) | 44,2(1) |
| Hg2 | 4e | 0,14033(4) | 0,18618(4) | 0,88786(3) | 46,5(1) |
| Cl1 | 4e | 0,6609(3) | -0,0983(3) | 0,8564(2) | 51,4(6) |
| Cl2 | 4e | 0,9538(3) | 0,1808(3) | 0,9074(2) | 44,3(5) |
| Cl3 | 4e | 0,2973(3) | 0,1019(3) | 0,8483(3) | 60,4(7) |
| Cl4 | 4e | 0,0400(3) | -0,1808(3) | 0,8386(2) | 59,2(7) |
| N1 | 4e | 0,7607(8) | -0,0744(7) | 0,5676(6) | 39(2) |
| N2 | 4e | 0,7203(8) | -0,0153(8) | 0,6317(6) | 37(2) |
| N3 | 4e | 0,6644(8) | 0,1341(7) | 0,4993(6) | 37(2) |
| N4 | 4e | 0,617(1) | 0,2565(9) | 0,4290(7) | 53(2) |
| C1 | 4e | 0,6624(9) | 0,112(1) | 0,5890(7) | 39(2) |
| C2 | 4e | 0,607(1) | 0,213(1) | 0,6331(9) | 53(3) |
| C3 | 4e | 0,725(1) | 0,0173(9) | 0,4872(7) | 41(2) |
| C4 | 4e | 0,747(1) | 0,0002(12) | 0,3979(9) | 62(3) |

Tabelle 65: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} (10^{-4} pm^2) von $\text{Hg}_2(\text{admrz})\text{Cl}_4$

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{13} | U_{23} | U_{12} |
|------|-----------|-----------|-----------|--------------|-----------|------------|
| Hg1 | 0,0492(2) | 0,0499(2) | 0,0446(2) | -0,00004(14) | 0,0337(2) | -0,0012(2) |
| Hg2 | 0,0542(2) | 0,0479(2) | 0,0511(2) | 0,0010(2) | 0,0386(2) | -0,0038(2) |
| Cl1 | 0,048(1) | 0,061(2) | 0,055(1) | 0,001(1) | 0,036(1) | -0,001(1) |
| Cl2 | 0,046(1) | 0,048(1) | 0,048(1) | -0,003(1) | 0,032(1) | -0,004(1) |
| Cl3 | 0,069(2) | 0,057(2) | 0,082(2) | -0,017(1) | 0,059(2) | -0,007(1) |
| Cl4 | 0,043(1) | 0,087(2) | 0,045(1) | -0,006(1) | 0,024(1) | 0,013(1) |
| N1 | 0,053(5) | 0,029(4) | 0,040(4) | 0,007(3) | 0,031(4) | 0,008(3) |
| N2 | 0,054(5) | 0,032(4) | 0,036(4) | 0,002(3) | 0,031(4) | 0,009(3) |
| N3 | 0,038(4) | 0,034(4) | 0,030(3) | 0,004(3) | 0,014(3) | 0,003(3) |
| N4 | 0,067(6) | 0,037(4) | 0,049(5) | 0,020(4) | 0,031(4) | 0,012(4) |
| C1 | 0,031(4) | 0,042(5) | 0,032(4) | -0,005(4) | 0,012(4) | 0,002(4) |
| C2 | 0,063(7) | 0,046(6) | 0,056(6) | -0,007(4) | 0,039(5) | 0,009(5) |
| C3 | 0,054(6) | 0,031(4) | 0,040(5) | 0,001(4) | 0,029(4) | -0,003(4) |
| C4 | 0,109(9) | 0,047(6) | 0,066(6) | 0,009(5) | 0,071(7) | 0,001(6) |

Tabelle 66: Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} (10^{-1} pm^2) von $\text{Hg}_2(\text{admrz})\text{Br}_4$

| Atom | Lage | x/a | y/b | z/c | U_{eq} |
|------|------|------------|------------|------------|-----------------|
| Hg1 | 4e | 0,17735(6) | 0,60989(5) | 0,68498(5) | 57,5(2) |
| Hg2 | 4e | 0,85559(6) | 0,32242(5) | 0,61453(5) | 56,7(2) |
| Br1 | 4e | 0,0513(2) | 0,3214(1) | 0,5964(1) | 55,0(4) |
| Br2 | 4e | 0,3562(2) | 0,5909(1) | 0,6494(2) | 64,1(4) |
| Br3 | 4e | 0,6845(2) | 0,4163(1) | 0,6436(2) | 69,2(5) |
| Br4 | 4e | 0,0367(2) | 0,1996(2) | 0,8394(1) | 72,0(5) |
| N1 | 4e | 0,719(2) | 0,0268(9) | 0,631(1) | 53(3) |
| N2 | 4e | 0,765(1) | 0,0826(8) | 0,573(1) | 48(3) |
| N3 | 4e | 0,668(1) | 0,8843(9) | 0,5047(9) | 45(2) |
| N4 | 4e | 0,626(2) | 0,766(1) | 0,435(1) | 67(3) |
| C1 | 4e | 0,763(2) | 0,012(1) | 0,414(1) | 69(5) |
| C2 | 4e | 0,733(1) | -0,002(1) | 0,497(1) | 51(3) |
| C3 | 4e | 0,660(1) | -0,094(1) | 0,585(1) | 49(3) |
| C4 | 4e | 0,600(2) | 0,805(1) | 0,628(2) | 67(4) |

Tabelle 67: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} (10^{-4} pm^2) von $\text{Hg}_2(\text{admrz})\text{Br}_4$

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{13} | U_{23} | U_{12} |
|------|-----------|-----------|-----------|------------|-----------|------------|
| Hg1 | 0,0626(4) | 0,0567(3) | 0,0670(4) | 0,0036(2) | 0,0451(3) | 0,0028(2) |
| Hg2 | 0,0652(4) | 0,0489(3) | 0,0698(4) | -0,0003(2) | 0,0466(3) | -0,0040(2) |
| Br1 | 0,0620(9) | 0,0499(6) | 0,0652(9) | -0,0051(6) | 0,0434(8) | -0,0044(6) |
| Br2 | 0,064(1) | 0,0667(8) | 0,078(1) | 0,0022(7) | 0,0501(9) | -0,0016(6) |
| Br3 | 0,076(1) | 0,0577(7) | 0,096(1) | -0,0165(7) | 0,062(1) | -0,0066(7) |
| Br4 | 0,0559(9) | 0,092(1) | 0,060(1) | 0,0110(7) | 0,0284(8) | -0,0172(7) |
| N1 | 0,069(8) | 0,031(5) | 0,074(9) | -0,005(5) | 0,050(7) | -0,009(5) |
| N2 | 0,068(8) | 0,029(4) | 0,062(8) | -0,007(4) | 0,046(7) | -0,006(4) |
| N3 | 0,048(7) | 0,040(5) | 0,047(7) | -0,003(4) | 0,027(6) | -0,002(4) |
| N4 | 0,09(1) | 0,042(5) | 0,065(8) | -0,024(5) | 0,042(8) | -0,014(6) |
| C1 | 0,10(1) | 0,050(7) | 0,08(1) | -0,004(7) | 0,07(1) | 0,001(7) |

| | | | | | | |
|----|----------|----------|-----------|-----------|----------|-----------|
| C2 | 0,056(8) | 0,034(5) | 0,055(9) | 0,011(5) | 0,028(7) | 0,014(5) |
| C3 | 0,045(8) | 0,034(6) | 0,063(9) | 0,006(5) | 0,028(7) | 0,008(5) |
| C4 | 0,09(1) | 0,044(7) | 0,092(13) | -0,002(6) | 0,06(1) | -0,018(7) |

Fortsetzung von Tabelle 67.

Tabelle 68: Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} (10^{-1} pm^2) von RT- $[\text{Hg}(\text{admtrz})(\text{CF}_3)_2]_2$

| Atom | Lage | x/a | y/b | z/c | U_{eq} |
|------|------|------------|------------|------------|----------|
| Hg1 | 4e | 0,22314(9) | 0,83343(5) | 0,82539(5) | 59,5(3) |
| Hg2 | 4e | 0,22582(9) | 0,57523(5) | 0,88963(5) | 60,2(3) |
| F1 | 4e | 0,500(2) | 0,909(1) | -0,0591(9) | 118(5) |
| F2 | 4e | 0,349(2) | 0,868(1) | 0,0105(8) | 141(7) |
| F3 | 4e | 0,289(2) | 0,968(1) | -0,064(1) | 155(7) |
| F4 | 4e | 0,521(2) | 0,583(1) | 0,0351(8) | 123(6) |
| F5 | 4e | 0,317(2) | 0,586(1) | 0,0802(8) | 128(6) |
| F6 | 4e | 0,385(2) | 0,683(1) | 0,0255(8) | 104(4) |
| F7 | 4e | -0,067(2) | 0,513(2) | 0,775(1) | 186(11) |
| F8 | 4e | 0,118(2) | 0,456(1) | 0,759(1) | 152(7) |
| F9 | 4e | 0,079(3) | 0,557(1) | 0,705(1) | 205(11) |
| F10 | 4e | 0,185(2) | 0,757(2) | 0,658(1) | 178(10) |
| F11 | 4e | 0,012(3) | 0,7300(2) | 0,705(1) | 257(19) |
| F12 | 4e | 0,010(4) | 0,829(1) | 0,651(1) | 267(19) |
| N1 | 4e | 0,432(2) | 0,643(1) | 0,818(1) | 064(5) |
| N2 | 4e | 0,467(2) | 0,720(1) | 0,827(1) | 58(4) |
| N3 | 4e | 0,010(2) | 0,688(1) | -0,098(1) | 61(4) |
| N4 | 4e | 0,036(2) | 0,766(1) | -0,093(1) | 70(5) |
| N5 | 4e | 0,854(2) | 0,741(1) | -0,0300(9) | 54(4) |
| N6 | 4e | 0,731(2) | 0,755(1) | 0,011(1) | 79(5) |
| N7 | 4e | 0,661(2) | 0,670(1) | 0,670(1) | 96(7) |
| N8 | 4e | 0,570(2) | 0,672(1) | 0,7314(9) | 63(4) |
| C1 | 4e | -0,099(2) | 0,674(1) | -0,059(1) | 59(5) |
| C2 | 4e | 0,833(3) | 0,596(1) | -0,046(1) | 81(7) |
| C3 | 4e | 0,612(3) | 0,818(1) | 0,762(1) | 73(6) |
| C4 | 4e | 0,084(3) | 0,527(1) | 0,778(2) | 79(7) |
| C5 | 4e | 0,346(3) | 0,899(1) | -0,070(1) | 70(6) |
| C6 | 4e | 0,367(3) | 0,606(1) | 0,010(2) | 80(7) |
| C7 | 4e | 0,108(3) | 0,783(2) | 0,709(2) | 85(8) |
| C8 | 4e | -0,058(3) | 0,800(2) | -0,050(1) | 69(7) |
| C9 | 4e | -0,066(3) | 0,882(1) | -0,028(2) | 91(8) |
| C10 | 4e | 0,553(2) | 0,737(1) | 0,773(1) | 61(6) |
| C11 | 4e | 0,492(2) | 0,612(1) | 0,758(1) | 61(6) |
| C12 | 4e | 0,490(3) | 0,532(1) | 0,728(2) | 84(7) |

Tabelle 69: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} (10^{-4} pm^2) von RT-[Hg(admtrz)(CF₃)₂]₂

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{13} | U_{23} | U_{12} |
|------|-----------|-----------|-----------|------------|-----------|------------|
| Hg1 | 0,0528(5) | 0,0691(6) | 0,0543(4) | -0,0011(4) | 0,0122(3) | -0,0065(4) |
| Hg2 | 0,0578(5) | 0,0645(6) | 0,0621(5) | -0,0007(4) | 0,0234(4) | -0,0045(4) |
| F1 | 0,08(1) | 0,13(1) | 0,13(1) | -0,04(1) | 0,017(9) | -0,03(1) |
| F2 | 0,17(2) | 0,20(2) | 0,042(7) | -0,025(9) | 0,008(8) | -0,08(1) |
| F3 | 0,14(1) | 0,11(1) | 0,17(2) | -0,07(1) | -0,04(1) | 0,03(1) |
| F4 | 0,070(9) | 0,19(2) | 0,10(1) | -0,03(1) | 0,000(8) | 0,02(1) |
| F5 | 0,15(1) | 0,18(2) | 0,069(8) | -0,008(9) | 0,058(9) | -0,05(1) |
| F6 | 0,10(1) | 0,12(1) | 0,091(9) | -0,022(9) | 0,025(8) | -0,022(9) |
| F7 | 0,08(1) | 0,32(3) | 0,17(2) | -0,14(2) | 0,04(1) | -0,06(2) |
| F8 | 0,13(2) | 0,15(2) | 0,16(2) | -0,06(1) | 0,01(1) | -0,02(1) |
| F9 | 0,30(3) | 0,14(2) | 0,12(1) | 0,04(1) | -0,04(2) | -0,06(2) |
| F10 | 0,14(1) | 0,29(3) | 0,11(1) | -0,09(2) | 0,05(1) | -0,03(2) |
| F11 | 0,26(3) | 0,43(5) | 0,08(1) | -0,10(2) | 0,06(2) | -0,24(3) |
| F12 | 0,40(4) | 0,13(2) | 0,14(2) | -0,06(2) | -0,12(2) | 0,11(3) |
| N1 | 0,09(1) | 0,06(1) | 0,06(1) | 0,015(8) | 0,04(1) | -0,007(9) |
| N2 | 0,06(1) | 0,05(1) | 0,07(1) | -0,003(8) | 0,026(9) | 0,000(8) |
| N3 | 0,07(1) | 0,05(1) | 0,08(1) | 0,000(9) | 0,049(9) | 0,009(9) |
| N4 | 0,07(1) | 0,08(2) | 0,07(1) | -0,001(1) | 0,03(1) | -0,01(1) |
| N5 | 0,06(1) | 0,06(1) | 0,043(8) | -0,001(8) | 0,009(8) | 0,002(9) |
| N6 | 0,07(1) | 0,11(2) | 0,08(1) | -0,002(11) | 0,06(1) | 0,003(11) |
| N7 | 0,08(1) | 0,14(2) | 0,08(1) | -0,05(1) | 0,06(1) | -0,02(1) |
| N8 | 0,07(1) | 0,07(1) | 0,049(8) | -0,010(9) | 0,025(8) | 0,001(10) |
| C1 | 0,06(1) | 0,07(2) | 0,06(1) | 0,01(1) | 0,02(1) | 0,01(1) |
| C2 | 0,08(2) | 0,08(2) | 0,09(2) | -0,01(1) | 0,03(1) | -0,02(1) |
| C3 | 0,08(2) | 0,08(2) | 0,07(1) | 0,01(1) | 0,04(1) | -0,01(1) |
| C4 | 0,08(2) | 0,04(2) | 0,11(2) | 0,02(1) | 0,02(2) | 0,000(13) |
| C5 | 0,08(2) | 0,09(2) | 0,05(1) | -0,001(11) | 0,04(1) | 0,02(1) |
| C6 | 0,08(2) | 0,06(2) | 0,12(2) | -0,004(14) | 0,05(1) | 0,001(13) |
| C7 | 0,04(1) | 0,12(2) | 0,10(2) | 0,01(2) | 0,03(1) | -0,004(14) |
| C8 | 0,06(1) | 0,11(2) | 0,020(8) | -0,01(1) | -0,006(9) | -0,004(13) |
| C9 | 0,13(2) | 0,04(1) | 0,11(2) | -0,02(1) | 0,04(2) | 0,001(14) |
| C10 | 0,05(1) | 0,09(2) | 0,05(1) | 0,01(1) | 0,02(1) | 0,01(1) |
| C11 | 0,06(1) | 0,07(2) | 0,06(1) | 0,01(1) | 0,02(1) | -0,02(1) |
| C12 | 0,12(2) | 0,05(2) | 0,10(2) | -0,01(1) | 0,06(2) | -0,01(1) |

Tabelle 70: Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} (10^{-1} pm^2) von TT-[Hg(admtrz)(CF₃)₂]₂

| Atom | Lage | x/a | y/b | z/c | U_{eq} |
|------|------|-----------|-----------|-----------|----------|
| Hg1 | 2i | 0,8535(2) | 0,8620(2) | 0,2246(2) | 43,1(7) |
| F1 | 2i | 0,520(3) | 0,545(3) | 0,197(4) | 83(10) |
| F2 | 2i | 0,439(3) | 0,705(4) | 0,080(3) | 70(7) |
| F3 | 2i | 0,536(5) | 0,797(4) | 0,324(4) | 98(10) |
| F4 | 2i | 0,144(4) | 0,135(4) | 0,170(4) | 77(8) |
| F5 | 2i | 0,262(4) | 0,067(5) | 0,349(3) | 101(11) |
| F6 | 2i | 0,163(4) | 0,884(4) | 0,113(4) | 82(9) |
| N1 | 2i | 0,900(4) | 0,190(4) | 0,422(4) | 40(7) |
| N2 | 2i | 0,989(4) | 0,270(4) | 0,584(4) | 45(8) |
| N3 | 2i | 0,782(4) | 0,366(4) | 0,511(4) | 46(8) |
| N4 | 2i | 0,672(5) | 0,466(5) | 0,515(4) | 54(9) |
| C1 | 2i | 0,918(5) | 0,378(5) | 0,635(5) | 43(9) |
| C2 | 2i | 0,955(5) | 0,493(5) | 0,802(5) | 44(9) |
| C3 | 2i | 0,567(6) | 0,721(6) | 0,208(4) | 50(10) |
| C4 | 2i | 0,776(4) | 0,248(4) | 0,381(5) | 37(8) |
| C5 | 2i | 0,651(7) | 0,190(6) | 0,220(5) | 61(11) |
| C6 | 2i | 0,117(5) | -0,007(5) | 0,213(4) | 46(9) |

Tabelle 71: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} (10^{-4} pm^2) von TT-[Hg(admtrz)(CF₃)₂]₂

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{13} | U_{23} | U_{12} |
|------|-----------|-----------|----------|-----------|-----------|-----------|
| Hg1 | 0,0401(9) | 0,0400(9) | 0,059(1) | 0,0222(7) | 0,0207(7) | 0,0244(7) |
| F1 | 0,04(1) | 0,05(1) | 0,18(3) | 0,06(2) | 0,04(2) | 0,02(1) |
| F2 | 0,04(1) | 0,09(2) | 0,10(2) | 0,05(2) | 0,03(1) | 0,03(1) |
| F3 | 0,10(2) | 0,07(2) | 0,09(2) | 0,01(2) | 0,05(2) | 0,01(2) |
| F4 | 0,07(2) | 0,05(2) | 0,12(2) | 0,06(2) | 0,05(2) | 0,03(1) |
| F5 | 0,06(2) | 0,10(2) | 0,07(2) | 0,04(2) | -0,01(2) | -0,01(2) |
| F6 | 0,06(2) | 0,07(2) | 0,17(3) | 0,06(2) | 0,09(2) | 0,04(1) |
| N1 | 0,04(2) | 0,03(2) | 0,06(2) | 0,02(2) | 0,03(2) | 0,02(1) |
| N2 | 0,04(2) | 0,03(2) | 0,07(2) | 0,02(2) | 0,02(2) | 0,03(1) |
| N3 | 0,04(2) | 0,05(2) | 0,09(2) | 0,05(2) | 0,04(2) | 0,03(2) |
| N4 | 0,06(2) | 0,06(2) | 0,09(3) | 0,04(2) | 0,04(2) | 0,06(2) |
| C1 | 0,03(2) | 0,03(2) | 0,06(2) | 0,02(2) | 0,01(2) | 0,01(2) |
| C2 | 0,03(2) | 0,05(2) | 0,06(2) | 0,01(2) | 0,02(2) | 0,03(2) |
| C3 | 0,05(2) | 0,06(3) | 0,03(2) | 0,01(2) | 0,01(2) | 0,03(2) |
| C4 | 0,02(2) | 0,03(2) | 0,07(3) | 0,02(2) | 0,03(2) | 0,01(1) |
| C5 | 0,08(3) | 0,06(3) | 0,06(3) | 0,03(2) | 0,03(2) | 0,04(3) |

Tabelle 72: Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} (10^{-1} pm^2) von $[\text{Hg}(\text{Purin})\text{Cl}]\text{HgCl}_2$

| Atom | Lage | x/a | y/b | z/c | U_{eq} |
|------|------|------------|-------------|------------|----------|
| Hg1 | 4e | 0,58596(6) | -0,07611(2) | 0,85998(3) | 29,8(1) |
| Hg2 | 4e | 0,25736(6) | -0,05985(2) | 0,49887(3) | 27,0(1) |
| Cl1 | 4e | 0,2356(4) | 0,0523(1) | 0,6368(2) | 32,1(5) |
| Cl2 | 4e | 0,6570(4) | 0,0760(1) | -0,0457(2) | 39,8(6) |
| Cl3 | 4e | 0,7088(4) | -0,0964(2) | 0,6801(2) | 33,7(5) |
| N1 | 4e | 0,141(1) | 0,7906(4) | 0,5933(6) | 21(2) |
| N2 | 4e | 0,886(1) | 0,6608(4) | 0,5347(6) | 23(2) |
| N3 | 4e | 0,390(1) | 0,7926(4) | 0,8163(6) | 20(2) |
| N4 | 4e | 0,270(1) | 0,8380(4) | 0,3715(6) | 20 (2) |
| C1 | 4e | 0,220(1) | 0,7579(5) | 0,711(7) | 16(2) |
| C2 | 4e | 0,414(2) | 0,7676(5) | 0,4096(8) | 25(2) |
| C3 | 4e | -0,028(1) | 0,7391(5) | 0,5097(8) | 26(2) |
| C4 | 4e | -0,027(1) | 0,6265(6) | 0,6526(8) | 24(2) |
| C5 | 4e | 0,144(1) | 0,8259(5) | 0,2446(7) | 20 (2) |

Tabelle 73: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} (10^{-4} pm^2) von $[\text{Hg}(\text{Purin})\text{Cl}]\text{HgCl}_2$

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{13} | U_{23} | U_{12} |
|------|-----------|-----------|-----------|------------|-----------|------------|
| Hg1 | 0,0356(2) | 0,0179(1) | 0,0216(2) | -0,0007(1) | 0,0008(1) | -0,0030(1) |
| Hg2 | 0,0283(2) | 0,0275(2) | 0,0237(2) | -0,0084(1) | 0,0106(1) | 0,0015(1) |
| Cl1 | 0,035(1) | 0,029(1) | 0,025(1) | -0,0072(8) | 0,007(1) | 0,0100(9) |
| Cl2 | 0,055(2) | 0,0228(9) | 0,049(2) | -0,0131(9) | 0,030(1) | -0,013(1) |
| Cl3 | 0,035(1) | 0,039(1) | 0,025(1) | -0,0043(9) | 0,011(1) | 0,0003(1) |
| N1 | 0,021(4) | 0,022(3) | 0,015(4) | 0,000(3) | 0,003(3) | -0,004(3) |
| N2 | 0,021(4) | 0,025(3) | 0,014(4) | -0,002(3) | 0,000(3) | 0,000(3) |
| N3 | 0,022(4) | 0,016(3) | 0,015(3) | 0,000(2) | 0,003(3) | -0,003(3) |
| N4 | 0,025(4) | 0,023(3) | 0,012(4) | -0,002(2) | 0,008(3) | 0,003(3) |
| C1 | 0,014(4) | 0,019(3) | 0,013(4) | -0,002(3) | 0,004(3) | 0,005(3) |
| C2 | 0,037(5) | 0,014(3) | 0,026(5) | 0,000(3) | 0,017(4) | 0,007(3) |
| C3 | 0,022(5) | 0,017(4) | 0,027(5) | -0,003(3) | 0,002(4) | -0,005(3) |
| C4 | 0,027(5) | 0,029(4) | 0,017(5) | 0,003(3) | 0,011(4) | -0,001(3) |
| C5 | 0,019(4) | 0,023(4) | 0,016(5) | 0,000(3) | 0,004(4) | 0,002(3) |

Tabelle 74: Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} (10^{-1} pm^2) von $[\text{Hg}(\text{PurinH})(\text{CF}_3)_2]_4$

| Atom | Lage | x/a | y/b | z/c | U_{eq} |
|------|------|------------|------------|------------|----------|
| Hg1 | 8g | 0,05391(3) | 0,33652(4) | 0,47555(6) | 39,5(2) |
| F1 | 8g | 0,235(2) | 0,289(2) | 0,531(8) | 34(4) |
| F2 | 8g | 0,8647(8) | 0,355(2) | 0,515(2) | 126(7) |
| F3 | 8g | 0,888(1) | 0,290(2) | 0,340(2) | 116(7) |
| F4 | 8g | -0,095(1) | 0,429(2) | 0,360(4) | 190(15) |
| F5 | 8g | 0,199(2) | 0,359(4) | 0,651(2) | 32(4) |
| F6 | 8g | 0,233(1) | 0,410(2) | 0,682(2) | 157(11) |
| N1 | 8g | 0,033(1) | 0,200(1) | 0,660(2) | 49(4) |
| N2 | 8g | 0,081(1) | 0,186(1) | 0,342(2) | 55(4) |
| N3 | 8g | 0,034(1) | 0,142(1) | 0,864(1) | 48(3) |
| N4 | 8g | 0,0695(8) | 0,1101(8) | 0,135(1) | 39(3) |
| C1 | 8g | 0,184(1) | 0,350(1) | 0,532(2) | 60(5) |

| | | | | | |
|----|----|-----------|----------|----------|-------|
| C2 | 8g | -0,080(1) | 0,354(2) | 0,418(2) | 62(5) |
| C3 | 8g | -0,046(1) | 0,150(1) | 0,678(2) | 38(3) |
| C4 | 8g | 0,076(1) | 0,191(1) | 0,770(2) | 45(4) |
| C5 | 8g | 0,132(1) | 0,117(1) | 0,393(2) | 46(4) |
| C6 | 8g | 0,055(1) | 0,177(1) | 0,216(2) | 51(5) |
| C7 | 8g | -0,046(1) | 0,118(1) | 0,808(1) | 31(3) |

Fortsetzung von Tabelle 74.

Tabelle 75: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} (10^{-4} pm^2) von $[\text{Hg}(\text{PurinH})(\text{CF}_3)_2]_4$

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{13} | U_{23} | U_{12} |
|------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|------------|
| Hg1 | 0,0376(3) | 0,0396(3) | 0,0414(3) | 0,0011(2) | -0,0046(2) | -0,0026(3) |
| F1 | 0,09(2) | 0,12(2) | 0,8(1) | 0,00(4) | -0,18(4) | -0,01(1) |
| F2 | 0,047(7) | 0,21(2) | 0,13(2) | 0,01(1) | 0,024(9) | 0,024(9) |
| F3 | 0,07(1) | 0,15(2) | 0,13(2) | -0,06(1) | -0,05(1) | 0,02(1) |
| F4 | 0,060(9) | 0,16(2) | 0,35(4) | 0,15(2) | -0,03(1) | 0,02(1) |
| F5 | 0,14(2) | 0,8(1) | 0,07(2) | 0,09(3) | -0,04(1) | -0,21(5) |
| F6 | 0,09(1) | 0,22(2) | 0,16(2) | 0,13(2) | -0,06(1) | -0,09(1) |
| N1 | 0,052(9) | 0,060(9) | 0,037(9) | 0,004(6) | 0,007(7) | -0,010(7) |
| N2 | 0,07(1) | 0,057(9) | 0,034(9) | -0,017(7) | -0,003(8) | 0,018(8) |
| N3 | 0,053(8) | 0,054(8) | 0,037(8) | 0,008(6) | -0,002(6) | 0,003(7) |
| N4 | 0,038(7) | 0,039(7) | 0,040(8) | -0,006(6) | -0,011(5) | -0,004(5) |
| C1 | 0,04(1) | 0,07(1) | 0,07(1) | 0,01(1) | -0,019(9) | -0,006(8) |
| C2 | 0,06(1) | 0,08(1) | 0,05(1) | -0,002(11) | 0,02(1) | -0,01(1) |
| C3 | 0,05(1) | 0,035(8) | 0,024(8) | 0,006(6) | 0,005(6) | -0,008(6) |
| C4 | 0,05(1) | 0,05(1) | 0,03(1) | 0,005(7) | -0,014(7) | 0,006(8) |
| C5 | 0,05(1) | 0,06(1) | 0,025(9) | 0,001(7) | -0,017(7) | 0,010(8) |
| C6 | 0,04(1) | 0,07(1) | 0,05(1) | 0,010(9) | -0,007(7) | 0,013(9) |
| C7 | 0,050(8) | 0,038(8) | 0,005(7) | 0,006(5) | 0,001(6) | -0,003(6) |

Tabelle 76: Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} (10^{-1} pm^2) von $[\text{Hg}(\text{py})_4](\text{ClO}_4)_2$

| Atom | Lage | x/a | y/b | z/c | U_{eq} |
|------|------|------------|------------|-------------|-----------------|
| Hg1 | 4a | 0,01453(3) | 0,52030(4) | -0,00013(5) | 68,7(2) |
| N1 | 4a | 0,0645(8) | 0,689(1) | 0,0654(6) | 68(3) |
| N2 | 4a | -0,0329(7) | 0,356(1) | -0,0708(5) | 68(3) |
| N3 | 4a | 0,1716(7) | 0,496(1) | -0,0636(6) | 71(3) |
| N4 | 4a | 0,8628(7) | 0,525(1) | 0,0716(7) | 79(3) |
| C1 | 4a | 0,250(1) | 0,510(1) | -0,0241(8) | 81(4) |
| C2 | 4a | 0,057(1) | 0,691(2) | 0,1498(9) | 105(7) |
| C3 | 4a | 0,177(1) | 0,473(2) | -0,1427(8) | 80(4) |
| C4 | 4a | 0,258(1) | 0,464(2) | 0,817(1) | 90(4) |
| C5 | 4a | 0,887(1) | 0,363(2) | 0,890(1) | 95(5) |
| C6 | 4a | 0,014(1) | 0,244(2) | -0,0713(8) | 78(4) |
| C7 | 4a | 0,822(1) | 0,418(2) | 0,0953(9) | 74(4) |
| C8 | 4a | 0,342(1) | 0,479(2) | 0,861(1) | 99(5) |
| C9 | 4a | 0,099(1) | 0,788(2) | 0,0273(7) | 79(4) |
| C10 | 4a | 0,823(1) | 0,638(2) | 0,0950(9) | 82(4) |
| C11 | 4a | 0,745(1) | 0,645(2) | 0,1388(9) | 83(4) |
| C12 | 4a | 0,337(1) | 0,503(2) | -0,059(1) | 100(5) |

| | | | | | |
|-----|----|-----------|-----------|-----------|-----------|
| C13 | 4a | 0,744(1) | 0,414(2) | 0,143(1) | 86(4) |
| C14 | 4a | -0,015(1) | 0,139(2) | 0,8893(9) | 97(5) |
| C15 | 4a | 0,135(1) | 0,896(2) | 0,066(1) | 105(5) |
| C16 | 4a | 0,704(1) | 0,528(2) | 0,1683(8) | 81(4) |
| C17 | 4a | 0,130(1) | 0,900(2) | 0,148(1) | 102(5) |
| C18 | 4a | 0,859(1) | 0,259(2) | 0,8472(9) | 88(5) |
| C19 | 4a | 0,093(2) | 0,793(2) | 0,190(1) | 109(6) |
| C20 | 4a | -0,097(1) | 0,145(2) | 0,8476(9) | 100(6) |
| Cl1 | 4a | 0,429(3) | 0,7577(4) | 0,1547(2) | 78,7(10) |
| O1 | 4a | 0,499(2) | 0,842(3) | 0,145(2) | 33(2) |
| O2 | 4a | 0,398(2) | 0,739(3) | 0,0828(9) | 306(16) |
| O3 | 4a | 0,368(2) | 0,790(4) | 0,200(1) | 323(18) |
| O4 | 4a | 0,478(3) | 0,659(3) | 0,184(2) | 37(2) |
| Cl2 | 4a | 0,0960(3) | 0,2794(5) | 0,1439(3) | 93,4(12) |
| O5 | 4a | 0,121(1) | 0,236(2) | 0,2142(9) | 0,178(8) |
| O6 | 4a | 0,014(1) | 0,253(4) | 0,125(1) | 0,309(19) |
| O7 | 4a | 0,157(1) | 0,227(2) | 0,0805(8) | 0,168(7) |
| O8 | 4a | 0,100(3) | 0,398(2) | 0,137(2) | 0,37(3) |

Fortsetzung von Tabelle 76.

Tabelle 77: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} (10^{-4} pm^2) von $[\text{Hg}(\text{py})_4](\text{ClO}_4)_2$

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{13} | U_{23} | U_{12} |
|------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|------------|
| Hg1 | 0,0804(3) | 0,0659(3) | 0,0595(2) | -0,0048(6) | -0,0024(6) | -0,0021(2) |
| N1 | 0,083(8) | 0,071(8) | 0,050(6) | -0,004(5) | 0,007(5) | 0,006(6) |
| N2 | 0,053(7) | 0,10(1) | 0,048(6) | 0,013(5) | -0,002(5) | 0,004(6) |
| N3 | 0,077(7) | 0,080(9) | 0,056(6) | -0,006(6) | -0,003(5) | 0,003(6) |
| N4 | 0,079(7) | 0,075(9) | 0,082(8) | 0,007(7) | 0,015(6) | 0,001(7) |
| C1 | 0,076(8) | 0,09(1) | 0,078(1) | 0,009(7) | -0,018(7) | -0,005(7) |
| C2 | 0,13(2) | 0,15(2) | 0,034(8) | 0,018(9) | -0,003(9) | 0,02(1) |
| C3 | 0,10(1) | 0,08(1) | 0,065(9) | 0,005(8) | 0,026(7) | 0,001(8) |
| C4 | 0,10(1) | 0,07(1) | 0,10(1) | -0,005(9) | 0,009(9) | 0,002(8) |
| C5 | 0,06(1) | 0,14(2) | 0,08(1) | -0,01(1) | -0,003(8) | -0,01(1) |
| C6 | 0,08(1) | 0,10(1) | 0,054(7) | 0,005(7) | 0,020(7) | 0,006(9) |
| C7 | 0,08(1) | 0,07(1) | 0,08(1) | 0,007(8) | 0,016(8) | 0,004(8) |
| C8 | 0,10(1) | 0,08(1) | 0,12(1) | 0,02(1) | 0,01(1) | 0,005(9) |
| C9 | 0,10(1) | 0,08(1) | 0,063(9) | 0,003(7) | 0,001(6) | -0,020(7) |
| C10 | 0,10(1) | 0,06(1) | 0,10(1) | -0,004(8) | 0,01(1) | 0,011(8) |
| C11 | 0,10(1) | 0,08(1) | 0,07(1) | -0,020(8) | -0,006(9) | 0,011(9) |
| C12 | 0,10(1) | 0,11(2) | 0,09(1) | 0,02(1) | -0,012(9) | -0,002(10) |
| C13 | 0,90(1) | 0,08(1) | 0,09(1) | 0,002(9) | -0,017(9) | -0,005(9) |
| C14 | 0,12(1) | 0,11(1) | 0,069(9) | -0,026(8) | 0,02(1) | -0,01(1) |
| C15 | 0,15(2) | 0,09(1) | 0,08(1) | 0,001(9) | -0,02(1) | -0,04(1) |
| C16 | 0,09(1) | 0,09(1) | 0,063(8) | 0,003(9) | 0,000(7) | -0,003(1) |
| C17 | 0,13(2) | 0,10(2) | 0,08(1) | -0,02(1) | -0,001(10) | 0,000(11) |
| C18 | 0,08(1) | 0,13(2) | 0,050(9) | 0,03(1) | -0,007(8) | -0,03(1) |
| C19 | 0,17(2) | 0,09(2) | 0,07(1) | -0,01(1) | -0,02(1) | -0,01(1) |
| C20 | 0,10(1) | 0,14(2) | 0,06(1) | -0,01(1) | -0,002(9) | -0,04(1) |
| Cl1 | 0,110(3) | 0,07(3) | 0,061(2) | 0,0001(2) | 0,015(2) | 0,003(2) |
| O1 | 0,46(5) | 0,30(3) | 0,23(2) | 0,10(2) | -0,06(3) | -0,28(3) |

| | | | | | | |
|-----|----------|----------|----------|----------|-----------|----------|
| O2 | 0,29(3) | 0,55(5) | 0,08(1) | -0,06(2) | -0,06(1) | -0,07(3) |
| O3 | 0,22(2) | 0,58(5) | 0,17(2) | 0,02(2) | 0,14(2) | 0,14(3) |
| O4 | 0,63(6) | 0,17(2) | 0,30(3) | -0,08(2) | -0,18(4) | 0,19(3) |
| Cl2 | 0,095(3) | 0,100(4) | 0,085(3) | 0,021(2) | -0,025(2) | 0,002(2) |
| O5 | 0,20(2) | 0,24(2) | 0,097(9) | 0,06(1) | -0,02(1) | 0,08(1) |
| O6 | 0,09(1) | 0,70(6) | 0,13(2) | -0,06(3) | -0,03(1) | 0,00(2) |
| O7 | 0,13(1) | 0,28(2) | 0,10(1) | -0,02(1) | -0,022(9) | 0,03(1) |
| O8 | 0,79(8) | 0,08(2) | 0,25(3) | 0,04(2) | 0,12(4) | 0,08(3) |

Fortsetzung von Tabelle 77.

Tabelle 78: Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} (10^{-1} pm^2) von $[\text{Hg}(\text{py})_4](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2(\text{py})$

| Atom | Lage | x/a | y/b | z/c | U_{eq} |
|------|------|-------------|-------------|-------------|----------|
| Hg1 | 4e | 0,0000 | 0,24300(3) | 0,2500 | 63,5(3) |
| Cl1 | 8f | 0,28191(18) | 0,24771(19) | 0,25019(15) | 69,7(6) |
| O1 | 8f | 0,3754(9) | 0,2425(10) | 0,2311(15) | 246(11) |
| O2 | 8f | 0,2627(15) | 0,3250(9) | 0,2877(13) | 215(8) |
| O3 | 8f | 0,268(2) | 0,1909(16) | 0,3082(12) | 309(16) |
| O4 | 8f | 0,2069(14) | 0,2240(15) | 0,2063(10) | 246(10) |
| N1 | 4e | 0,0000 | 0,3787(7) | 0,2500 | 52(3) |
| N2 | 4e | 0,0000 | 0,1041(6) | 0,2500 | 66(4) |
| N3 | 8f | 0,0081(9) | 0,2452(6) | 0,3992(5) | 86(3) |
| N4 | 8f | 0,2439(16) | 0,0194(15) | -0,0488(9) | 162(7) |
| C1 | 8f | 0,0683(10) | 0,4242(9) | 0,2071(8) | 86(4) |
| C2 | 8f | 0,0847(14) | 0,2904(12) | 0,4338(9) | 123(6) |
| C3 | 8f | -0,0613(14) | 0,2031(10) | 0,4404(9) | 113(5) |
| C4 | 8f | 0,0708(11) | 0,5113(8) | 0,2057(8) | 90(4) |
| C5 | 8f | 0,0896(15) | 0,2929(13) | 0,5157(11) | 126(6) |
| C6 | 8f | 0,0145(17) | 0,2469(13) | 0,5589(9) | 124(5) |
| C7 | 8f | -0,0575(19) | 0,2044(13) | 0,5197(11) | 140(7) |
| C8 | 4e | 0,0000 | 0,5550(10) | 0,2500 | 82(6) |
| C9 | 4e | 0,0000 | -0,0703(10) | 0,2500 | 88(6) |
| C10 | 8f | -0,0709(10) | 0,0627(7) | 0,2086(7) | 77(3) |
| C11 | 8f | -0,0727(11) | -0,0231(8) | 0,2079(8) | 87(4) |
| C12 | 8f | 0,3117(19) | 0,0677(16) | -0,0094(13) | 154(7) |
| C13 | 8f | 0,187(2) | -0,0393(17) | -0,0096(13) | 166(9) |
| C14 | 8f | 0,1916(18) | -0,0404(12) | 0,0697(13) | 138(7) |
| C15 | 8f | 0,3160(16) | 0,0625(16) | 0,0740(13) | 150(7) |
| C16 | 8f | 0,2545(18) | 0,0065(16) | 0,1103(11) | 133(6) |

Tabelle 79: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} (10^{-4} pm^2) von $[\text{Hg}(\text{py})_4](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2(\text{py})$

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{13} | U_{23} | U_{12} |
|------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|------------|
| Hg1 | 0,0824(5) | 0,0455(3) | 0,0626(4) | 0,000 | 0,0000(2) | 0,000 |
| Cl1 | 0,052(1) | 0,071(2) | 0,087(2) | -0,006(2) | 0,001(1) | -0,008(2) |
| O1 | 0,070(8) | 0,17(1) | 0,50(4) | -0,02(2) | 0,02(1) | -0,002(1) |
| O2 | 0,23(2) | 0,14(1) | 0,27(2) | -0,08(1) | 0,04(2) | 0,01(1) |
| O3 | 0,45(4) | 0,32(3) | 0,16(2) | 0,01(2) | 0,02(2) | -0,26(3) |
| O4 | 0,19(2) | 0,38(3) | 0,17(2) | -0,04(2) | -0,05(1) | -0,15(2) |
| N1 | 0,055(9) | 0,061(6) | 0,040(7) | 0,000 | 0,000(6) | 0,000 |
| N2 | 0,07(1) | 0,043(6) | 0,08(1) | 0,000 | 0,012(9) | 0,000 |
| N3 | 0,124(8) | 0,075(6) | 0,060(5) | 0,001(5) | 0,001(5) | -0,011(7) |
| N4 | 0,17(2) | 0,24(2) | 0,08(1) | -0,01(1) | -0,003(11) | -0,01(2) |
| C1 | 0,076(9) | 0,099(9) | 0,084(9) | 0,013(7) | -0,006(7) | 0,001(7) |
| C2 | 0,13(1) | 0,16(1) | 0,073(9) | -0,019(9) | -0,009(9) | -0,03(1) |
| C3 | 0,14(1) | 0,12(1) | 0,09(1) | 0,007(8) | 0,01(1) | -0,03(1) |
| C4 | 0,09(1) | 0,080(8) | 0,10(1) | 0,022(7) | -0,006(8) | -0,009(7) |
| C5 | 0,13(1) | 0,15(1) | 0,10(1) | -0,02(1) | -0,01(1) | -0,01(1) |
| C6 | 0,16(2) | 0,13(1) | 0,084(9) | 0,03(1) | -0,01(1) | 0,01(1) |
| C7 | 0,18(2) | 0,16(2) | 0,09(1) | 0,04(1) | 0,02(1) | -0,01(1) |
| C8 | 0,08(2) | 0,059(9) | 0,11(2) | 0,000 | -0,02(1) | 0,000 |
| C9 | 0,09(2) | 0,063(9) | 0,11(2) | 0,000 | 0,03(1) | 0,000 |
| C10 | 0,073(8) | 0,078(7) | 0,081(8) | -0,017(6) | -0,003(6) | -0,003(6) |
| C11 | 0,089(10) | 0,086(8) | 0,087(9) | -0,022(7) | 0,002(7) | -0,011(7) |
| C12 | 0,140(17) | 0,21(2) | 0,108(15) | 0,002(15) | -0,006(14) | -0,029(17) |
| C13 | 0,18(2) | 0,21(2) | 0,111(16) | 0,033(15) | -0,009(15) | -0,060(19) |
| C14 | 0,158(19) | 0,131(14) | 0,124(16) | -0,006(12) | -0,013(14) | 0,000(13) |
| C15 | 0,118(16) | 0,21(2) | 0,118(16) | -0,028(15) | -0,015(13) | -0,032(15) |
| C16 | 0,125(16) | 0,183(19) | 0,092(13) | 0,016(13) | 0,006(11) | 0,020(15) |

Tabelle 80: Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} (10^{-1} pm^2) von $[\text{Hg}(\text{Pyrazin})_2](\text{ClO}_4)_2$

| Atom | Lage | x/a | y/b | z/c | U_{eq} |
|------|------|-----------|-----------|------------|-----------------|
| Hg1 | 8b | 0,0000 | 0,2500 | 0,1250 | 34,6(1) |
| Cl1 | 16d | 0,5000 | 0,2500 | 0,01474(5) | 52,5(4) |
| O1 | 32g | 0,4289(5) | 0,1678(6) | -0,0179(2) | 75(1) |
| O2 | 32g | 0,5782(8) | 0,1800(7) | 0,0473(3) | 131(3) |
| N1 | 16f | 0,1411(3) | 0,3911(3) | 0,1250 | 29(1) |
| N2 | 16f | 0,3203(3) | 0,5703(3) | 0,1250 | 37(1) |
| C1 | 32g | 0,2283(5) | 0,5710(6) | 0,0891(2) | 46(2) |
| C2 | 32g | 0,1373(5) | 0,4803(5) | 0,0898(3) | 44(1) |
| H1 | 32g | 0,226(6) | 0,637(7) | 0,060(3) | 70(2) |
| H2 | 32g | 0,070(8) | 0,474(8) | 0,064(3) | 80(2) |

Tabelle 81: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} (10^{-4} pm^2) von $[\text{Hg}(\text{Pyrazin})_2](\text{ClO}_4)_2$

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{13} | U_{23} | U_{12} |
|------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|
| Hg1 | 0,0310(2) | 0,0310(1) | 0,0419(2) | 0,000 | 0,000 | -0,0072(2) |
| Cl1 | 0,064(2) | 0,058(2) | 0,0361(6) | 0,000 | 0,000 | -0,018(1) |
| O1 | 0,065(4) | 0,095(5) | 0,064(2) | -0,030(3) | 0,004(3) | -0,024(3) |
| O2 | 0,161(8) | 0,097(6) | 0,135(6) | 0,051(5) | -0,091(6) | -0,042(5) |
| N1 | 0,026(1) | 0,026(1) | 0,035(2) | 0,001(3) | -0,001(3) | 0,002(2) |
| N2 | 0,033(2) | 0,033(2) | 0,044(3) | 0,003(3) | -0,003(3) | -0,011(2) |
| C1 | 0,038(3) | 0,046(3) | 0,053(3) | 0,026(3) | -0,025(3) | -0,014(2) |
| C2 | 0,038(3) | 0,042(3) | 0,053(3) | 0,013(3) | -0,008(3) | -0,012(3) |

Tabelle 82: Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} (10^{-1} pm^2) von $[\text{Hg}(\text{Pyrimidin})_2](\text{ClO}_4)_2$

| Atom | Lage | x/a | y/b | z/c | U_{eq} |
|------|------|-----------|-----------|-----------|-----------------|
| Hg1 | 2a | 0,0000 | 0,5000 | 0,5000 | 36,5(3) |
| Cl1 | 4e | 0,2713(3) | 0,8572(3) | 0,6262(3) | 40,8(5) |
| O1 | 4e | 0,249(1) | 0,704(1) | 0,691(1) | 77(3) |
| O2 | 4e | 0,412(2) | 0,921(3) | 0,698(3) | 186(11) |
| O3 | 4e | 0,169(3) | 0,991(2) | 0,594(4) | 183(12) |
| O4 | 4e | 0,246(3) | 0,804(3) | 0,493(2) | 206(12) |
| N1 | 4e | 0,1349(9) | 0,362(1) | 0,4305(8) | 37(2) |
| N2 | 4e | 0,858(1) | 0,661(1) | 0,2349(9) | 42(2) |
| C1 | 4e | 0,285(1) | 0,365(2) | 0,510(1) | 43(2) |
| C2 | 4e | 0,371(1) | 0,261(2) | 0,468(1) | 48(3) |
| C3 | 4e | 0,066(1) | 0,259(1) | 0,310(1) | 39(2) |
| C4 | 4e | 0,705(1) | 0,661(2) | 0,152(1) | 48(2) |

Tabelle 83: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} (10^{-4} pm^2) von $[\text{Hg}(\text{Pyrimidin})_2](\text{ClO}_4)_2$

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{13} | U_{23} | U_{12} |
|------|-----------|-----------|-----------|------------|-----------|-----------|
| Hg1 | 0,0363(3) | 0,0368(3) | 0,0398(3) | -0,0064(3) | 0,0218(2) | 0,0009(3) |
| Cl1 | 0,035(1) | 0,032(1) | 0,047(1) | 0,001(1) | 0,014(1) | -0,003(1) |
| O1 | 0,087(7) | 0,068(6) | 0,095(7) | 0,012(5) | 0,060(6) | -0,013(5) |
| O2 | 0,057(8) | 0,22(2) | 0,20(2) | 0,08(2) | 0,01(1) | -0,05(1) |
| O3 | 0,18(2) | 0,11(1) | 0,29(3) | 0,08(2) | 0,14(2) | 0,10(1) |
| O4 | 0,38(3) | 0,14(2) | 0,055(7) | 0,005(9) | 0,07(1) | -0,06(2) |
| N1 | 0,043(4) | 0,040(4) | 0,031(4) | -0,002(3) | 0,020(3) | -0,004(4) |
| N2 | 0,040(4) | 0,046(5) | 0,045(5) | 0,015(4) | 0,025(4) | 0,008(4) |
| C1 | 0,036(5) | 0,053(6) | 0,032(5) | -0,006(5) | 0,013(4) | 0,004(5) |
| C2 | 0,038(6) | 0,062(7) | 0,043(6) | -0,003(5) | 0,019(5) | -0,003(5) |
| C3 | 0,040(5) | 0,040(5) | 0,040(5) | 0,001(4) | 0,021(5) | 0,008(4) |
| C4 | 0,044(6) | 0,049(6) | 0,055(6) | 0,001(5) | 0,028(5) | -0,011(5) |

Tabelle 84: Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} (10^{-1} pm^2) von $[\text{Hg}(\text{Pyrimidin})_2](\text{NO}_3)_2$

| Atom | Lage | x/a | y/b | z/c | U_{eq} |
|------|------|-----------|-----------|-----------|----------|
| Hg1 | 4b | 0,0000 | 0,5000 | 0,0000 | 29,8(1) |
| N1 | 8c | 0,8251(6) | 0,3114(4) | 0,0844(2) | 32,6(9) |
| N2 | 8c | 0,6318(5) | 0,1374(3) | 0,0756(2) | 24,7(7) |
| N3 | 8c | 0,3613(5) | 0,4980(4) | 0,1292(2) | 32,2(7) |
| C1 | 8c | 0,8033(7) | 0,3113(4) | 0,1675(3) | 33 (1) |
| C2 | 8c | 0,7400(7) | 0,2233(4) | 0,0418(3) | 31(1) |
| C3 | 8c | 0,6907(7) | 0,2236(4) | 0,2067(3) | 31 (1) |
| C4 | 8c | 0,6052(7) | 0,1371(4) | 0,1577(3) | 28 (1) |
| O1 | 8c | 0,3431(8) | 0,5808(5) | 0,0793(4) | 94(2) |
| O2 | 8c | 0,4983(6) | 0,4977(4) | 0,1793(2) | 52,7(8) |
| O3 | 8c | 0,2320(6) | 0,4190(4) | 0,1298(3) | 55(1) |

Tabelle 85: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} (10^{-4} pm^2) von $[\text{Hg}(\text{Pyrimidin})_2](\text{NO}_3)_2$

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{13} | U_{23} | U_{12} |
|------|------------|-----------|------------|------------|------------|-----------|
| Hg1 | 0,0347(1) | 0,0245(1) | 0,0303(1) | -0,0058(1) | -0,0007(2) | 0,0056(1) |
| N1 | 0,037(2) | 0,028(2) | 0,033(2) | 0,0001(2) | -0,001(2) | -0,010(2) |
| N2 | 0,030(2) | 0,018(2) | 0,026(2) | -0,001(2) | -0,003(2) | -0,001(2) |
| N3 | 0,031(2) | 0,031(2) | 0,034(2) | -0,004(2) | -0,002(2) | 0,003(2) |
| C1 | 0,034(2) | 0,033(3) | 0,031(2) | 0,002(2) | 0,002(2) | 0,000(2) |
| C2 | 0,033(2) | 0,027(2) | 0,031(2) | 0,002(2) | -0,003(2) | -0,005(2) |
| C3 | 0,035(2) | 0,026(2) | 0,031(3) | -0,003(2) | -0,004(2) | 0,002(2) |
| C4 | 0,033(3) | 0,026(2) | 0,026(2) | 0,0003(2) | -0,004(2) | 0,001(2) |
| O1 | 0,078(3) | 0,086(4) | 0,118(4) | 0,066(4) | -0,026(3) | -0,013(3) |
| O2 | 0,0423(16) | 0,068(2) | 0,0478(17) | -0,010(2) | -0,017(2) | 0,005(2) |
| O3 | 0,055(2) | 0,056(2) | 0,054(2) | -0,002(2) | 0,001(2) | -0,025(2) |

Tabelle 86: Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} (10^{-1} pm^2) von $[\text{Hg}(\text{utp})_2](\text{NO}_3)_3 \cdot \text{utp} \cdot \text{H}_3\text{O}^+$

| Atom | Lage | x/a | y/b | z/c | U_{eq} |
|------|------|-----------|------------|------------|----------|
| Hg1 | 2e | 0,2569(1) | 0,2500 | 0,12176(8) | 54,1(4) |
| O1 | 2e | 0,490(2) | 0,2500 | 0,185(1) | 80(5) |
| O2 | 2e | 0,492(2) | 0,2500 | 0,000(1) | 77(6) |
| O3 | 2e | 0,672(2) | 0,2500 | 0,086(2) | 79(5) |
| O4 | 2e | 0,209(3) | 0,2500 | 0,8948(2) | 102(10) |
| O5 | 2e | 0,020(3) | 0,2500 | -0,034(2) | 95(7) |
| O6 | 2e | 0,258(5) | 0,2500 | 0,386(3) | 160(2) |
| O7 | 2e | 0,093(3) | 0,2500 | 0,296(2) | 95(7) |
| O8 | 2e | 0,103(3) | 0,2500 | 0,474(2) | 130(12) |
| O9 | 2e | 0,048(2) | 0,2500 | 0,782(2) | 98(8) |
| O10 | 2e | 0,308(3) | 0,2500 | 0,658(2) | 129(11) |
| N1 | 4f | 0,250(2) | 0,1020(7) | 0,1177(1) | 53(3) |
| N2 | 4f | 0,290(2) | -0,0417(8) | 0,219(1) | 60(4) |
| N3 | 4f | 0,106(2) | -0,0327(9) | 0,096(1) | 67(5) |
| N4 | 4f | 0,321(2) | -0,0360(8) | 0,018(1) | 56(4) |

| | | | | | |
|-----|----|----------|-----------|-----------|---------|
| N5 | 2e | 0,555(2) | 0,2500 | 0,085(2) | 59(5) |
| N6 | 2e | 0,078(3) | 0,2500 | 0,883(2) | 86(9) |
| N7 | 2e | 0,160(5) | 0,2500 | 0,377(3) | 119(18) |
| N8 | 4f | 0,748(2) | 0,1568(8) | 0,4068(9) | 59(4) |
| N9 | 4f | 0,804(2) | 0,008(1) | 0,496(1) | 69(5) |
| N10 | 4f | 0,816(2) | 0,026(1) | 0,293(1) | 74(5) |
| N11 | 4f | 0,615(2) | 0,020(1) | 0,382(1) | 77(5) |
| C1 | 4f | 0,366(2) | -0,073(1) | 0,125(1) | 60(5) |
| C2 | 4f | 0,116(2) | 0,0684(9) | 0,100(1) | 69(6) |
| C3 | 4f | 0,326(2) | 0,066(1) | 0,026(1) | 63(5) |
| C4 | 4f | 0,301(2) | 0,059(1) | 0,2290(1) | 71(6) |
| C5 | 4f | 0,190(2) | -0,061(1) | 0,003(1) | 66(5) |
| C6 | 4f | 0,162(2) | -0,070(1) | 0,200(1) | 54(4) |
| C7 | 4f | 0,877(3) | -0,016(2) | 0,392(1) | 101(9) |
| C8 | 4f | 0,810(2) | 0,110(1) | 0,509(1) | 68(5) |
| C9 | 4f | 0,813(3) | 0,129(1) | 0,305(1) | 92(8) |
| C10 | 4f | 0,612(2) | 0,121(1) | 0,393(1) | 70(5) |
| C11 | 4f | 0,685(2) | -0,005(1) | 0,285(1) | 70(6) |
| C12 | 4f | 0,668(2) | -0,022(1) | 0,485(2) | 76(6) |

Fortsetzung von Tabelle 86.

Tabelle 87: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} (10^{-4} pm²) von $[\text{Hg}(\text{utp})_2](\text{NO}_3)_3 \cdot \text{utp} \cdot \text{H}_3\text{O}^+$

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{13} | U_{23} | U_{12} |
|------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|-----------|
| Hg1 | 0,0539(7) | 0,0431(4) | 0,0651(5) | 0,000 | -0,0047(4) | 0,000 |
| O1 | 0,03(1) | 0,15(2) | 0,061(9) | 0,000 | -0,004(8) | 0,000 |
| O2 | 0,09(2) | 0,059(9) | 0,08(1) | 0,000 | -0,03(1) | 0,000 |
| O3 | 0,06(2) | 0,07(1) | 0,10(1) | 0,000 | -0,01(1) | 0,000 |
| O4 | 0,13(3) | 0,07(1) | 0,11(2) | 0,000 | -0,03(2) | 0,000 |
| O5 | 0,11(2) | 0,07(1) | 0,10(2) | 0,000 | 0,02(2) | 0,000 |
| O6 | 0,31(7) | 0,06(1) | 0,11(2) | 0,000 | -0,12(3) | 0,000 |
| O7 | 0,09(2) | 0,07(1) | 0,12(2) | 0,000 | -0,006(2) | 0,000 |
| O8 | 0,19(4) | 0,14(2) | 0,06(1) | 0,000 | 0,06(2) | 0,000 |
| O9 | 0,08(2) | 0,10(1) | 0,11(2) | 0,000 | -0,05(1) | 0,000 |
| O10 | 0,15(3) | 0,09(1) | 0,15(2) | 0,000 | -0,04(2) | 0,000 |
| N1 | 0,07(1) | 0,043(5) | 0,048(5) | -0,005(6) | -0,019(6) | -0,002(7) |
| N2 | 0,08(1) | 0,046(7) | 0,055(7) | 0,005(5) | -0,020(8) | -0,006(7) |
| N3 | 0,06(1) | 0,047(7) | 0,092(9) | -0,001(6) | -0,032(9) | -0,003(7) |
| N4 | 0,05(1) | 0,040(6) | 0,076(8) | 0,002(6) | 0,004(7) | 0,007(6) |
| N5 | 0,03(2) | 0,06(1) | 0,088(14) | 0,000 | 0,001(1) | 0,000 |
| N6 | 0,09(3) | 0,06(1) | 0,107(19) | 0,000 | -0,05(2) | 0,000 |
| N7 | 0,17(5) | 0,08(2) | 0,10(2) | 0,000 | -0,10(3) | 0,000 |
| N8 | 0,05(1) | 0,059(7) | 0,067(8) | 0,014(5) | -0,013(8) | -0,006(7) |
| N9 | 0,08(2) | 0,071(9) | 0,061(8) | 0,009(7) | -0,004(8) | 0,019(8) |
| N10 | 0,09(2) | 0,074(9) | 0,062(8) | 0,008(7) | 0,004(8) | 0,008(9) |
| N11 | 0,07(1) | 0,09(1) | 0,081(9) | -0,006(8) | -0,036(9) | 0,012(9) |
| C1 | 0,05(1) | 0,07(1) | 0,057(8) | -0,012(7) | -0,008(8) | 0,006(9) |
| C2 | 0,09(2) | 0,034(7) | 0,09(1) | -0,006(7) | -0,007(10) | -0,011(8) |
| C3 | 0,06(2) | 0,043(8) | 0,08(1) | 0,004(7) | 0,002(9) | -0,012(8) |
| C4 | 0,11(2) | 0,052(8) | 0,052(8) | 0,009(7) | -0,015(10) | 0,007(9) |

| | | | | | | |
|-----|---------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|
| C5 | 0,08(2) | 0,08(1) | 0,046(8) | -0,007(8) | 0,013(8) | -0,01(1) |
| C6 | 0,05(1) | 0,050(8) | 0,063(8) | 0,011(7) | 0,013(8) | 0,006(8) |
| C7 | 0,12(3) | 0,14(2) | 0,046(9) | 0,003(1) | 0,01(1) | 0,03(2) |
| C8 | 0,06(2) | 0,07(1) | 0,08(1) | 0,009(8) | -0,02(1) | -0,003(9) |
| C9 | 0,13(3) | 0,07(1) | 0,08(1) | 0,007(9) | 0,03(1) | 0,01(1) |
| C10 | 0,04(1) | 0,054(9) | 0,12(1) | -0,008(9) | -0,01(1) | 0,002(8) |
| C11 | 0,06(2) | 0,10(1) | 0,052(9) | 0,008(9) | -0,006(9) | 0,01(1) |
| C12 | 0,06(2) | 0,09(1) | 0,08(1) | 0,028(9) | -0,02(1) | 0,01(1) |

Fortsetzung von Tabelle 87.

Tabelle 88: Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} (10^{-1} pm^2) von $[\text{Hg}_2(\text{dmgly})_2](\text{NO}_3)_2$

| Atom | Lage | x/a | y/b | z/c | U_{eq} |
|------|------|------------|------------|------------|----------|
| Hg1 | 2i | 0,69798(7) | 0,67630(4) | 0,41989(4) | 49,6(2) |
| Hg2 | 2i | 0,72265(8) | 0,52036(5) | 0,25184(4) | 54,3(2) |
| N1 | 2i | 0,710(1) | 0,7154(8) | 0,6219(7) | 38(2) |
| N2 | 2i | 0,713(1) | 0,8943(8) | 0,4804(7) | 40(2) |
| N3 | 2i | 0,800(1) | 0,3155(8) | 0,2003(8) | 47(3) |
| N4 | 2i | 0,741(1) | 0,4817(9) | 0,0523(7) | 44(3) |
| N5 | 2i | 0,182(2) | 0,6238(9) | 0,4604(8) | 47(3) |
| N6 | 2i | 0,677(2) | 0,8295(8) | 0,1457(8) | 49(3) |
| O1 | 2i | 0,673(1) | 0,6173(7) | 0,6991(6) | 59(2) |
| O2 | 2i | 0,744(1) | 0,9933(7) | 0,4090(6) | 62(3) |
| O3 | 2i | 0,810(1) | 0,2180(7) | 0,2743(6) | 69(3) |
| O4 | 2i | 0,737(1) | 0,5729(7) | -0,0281(6) | 59(2) |
| O5 | 2i | 0,131(1) | 0,5692(8) | 0,3642(6) | 75(3) |
| O6 | 2i | 0,064(1) | 0,6768(8) | 0,5127(6) | 61(2) |
| O7 | 2i | 0,340(2) | 0,625(1) | 0,5066(8) | 86(3) |
| O8 | 2i | 0,845(2) | 0,833(1) | 0,1707(8) | 97(4) |
| O9 | 2i | 0,578(1) | 0,8905(8) | 0,2063(7) | 70(3) |
| O10 | 2i | 0,598(1) | 0,7644(9) | 0,0565(6) | 74(3) |
| C1 | 2i | 0,704(2) | 0,827(1) | 0,6660(9) | 39(3) |
| C2 | 2i | 0,733(2) | 0,930(1) | 0,5875(8) | 38(3) |
| C3 | 2i | 0,788(2) | 0,065(1) | 0,6342(9) | 59(4) |
| C4 | 2i | 0,676(2) | 0,856(1) | 0,7930(8) | 59(4) |
| C5 | 2i | 0,785(2) | 0,374(1) | 0,0118(8) | 38(3) |
| C6 | 2i | 0,801(2) | 0,279(1) | 0,0926(8) | 36(3) |
| C7 | 2i | 0,809(2) | 0,142(1) | 0,0473(9) | 55(4) |
| C8 | 2i | 0,818(2) | 0,350(1) | 0,8843(8) | 59(4) |

Tabelle 89: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} (10^{-4} pm^2) von $[\text{Hg}_2(\text{dmgly})_2](\text{NO}_3)_2$

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{13} | U_{23} | U_{12} |
|------|-----------|-----------|-----------|------------|-----------|-----------|
| Hg1 | 0,0564(5) | 0,0550(4) | 0,0355(3) | -0,0154(3) | 0,0045(3) | 0,0101(3) |
| Hg2 | 0,0580(5) | 0,0538(4) | 0,0475(4) | -0,0209(3) | 0,0132(3) | 0,0037(3) |
| N1 | 0,047(8) | 0,038(6) | 0,030(5) | 0,002(5) | 0,007(4) | 0,010(5) |
| N2 | 0,054(8) | 0,030(5) | 0,037(5) | -0,004(4) | 0,002(4) | 0,012(4) |
| N3 | 0,066(9) | 0,039(6) | 0,040(6) | 0,005(5) | 0,008(5) | 0,016(5) |
| N4 | 0,056(8) | 0,047(6) | 0,032(5) | 0,005(5) | 0,008(5) | 0,012(5) |
| N5 | 0,057(9) | 0,046(6) | 0,043(6) | 0,009(5) | 0,014(6) | 0,011(5) |
| N6 | 0,065(10) | 0,041(6) | 0,043(6) | 0,002(5) | 0,013(6) | 0,015(6) |

| | | | | | | |
|-----|----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|
| O1 | 0,084(8) | 0,057(6) | 0,042(5) | 0,012(4) | 0,013(4) | 0,023(5) |
| O2 | 0,111(8) | 0,035(5) | 0,041(4) | 0,007(4) | 0,008(4) | 0,007(4) |
| O3 | 0,121(9) | 0,049(5) | 0,036(4) | 0,008(4) | -0,003(5) | 0,011(5) |
| O4 | 0,098(8) | 0,047(5) | 0,039(5) | 0,014(4) | 0,015(5) | 0,022(5) |
| O5 | 0,109(9) | 0,090(7) | 0,032(5) | -0,007(4) | 0,002(5) | 0,042(6) |
| O6 | 0,048(7) | 0,092(6) | 0,045(4) | -0,013(4) | 0,002(4) | 0,029(5) |
| O7 | 0,051(9) | 0,15(1) | 0,068(6) | 0,004(6) | 0,009(5) | 0,036(7) |
| O8 | 0,055(9) | 0,127(9) | 0,107(8) | -0,040(6) | -0,021(6) | 0,037(6) |
| O9 | 0,068(8) | 0,072(6) | 0,073(6) | -0,013(5) | 0,011(5) | 0,029(5) |
| O10 | 0,086(8) | 0,095(7) | 0,041(5) | -0,026(5) | -0,009(5) | 0,030(6) |
| C1 | 0,024(8) | 0,045(7) | 0,047(7) | -0,010(6) | 0,004(5) | 0,008(5) |
| C2 | 0,033(9) | 0,050(7) | 0,033(6) | 0,011(5) | 0,003(5) | 0,007(6) |
| C3 | 0,09(1) | 0,032(7) | 0,052(7) | -0,016(5) | 0,000(7) | -0,008(6) |
| C4 | 0,087(1) | 0,070(9) | 0,024(6) | 0,001(6) | 0,020(6) | 0,018(7) |
| C5 | 0,025(8) | 0,048(7) | 0,040(6) | -0,008(6) | -0,008(5) | 0,006(5) |
| C6 | 0,032(9) | 0,049(7) | 0,027(6) | 0,000(5) | 0,003(5) | 0,003(6) |
| C7 | 0,09(1) | 0,037(7) | 0,041(7) | -0,004(5) | -0,003(6) | 0,024(6) |
| C8 | 0,08(1) | 0,077(9) | 0,021(6) | 0,006(6) | 0,024(6) | 0,020(7) |

Fortsetzung von Tabelle 89.

Tabelle 90: Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} (10^{-1} pm^2) von $[\text{Hg}_2(\text{Pyrimidin})](\text{NO}_3)_2$

| Atom | Lage | x/a | y/b | z/c | U_{eq} |
|------|------|------------|------------|------------|----------|
| Hg1 | 8f | 0,18805(3) | 0,97227(6) | 0,09190(2) | 37,3(2) |
| Hg2 | 8f | 0,30304(2) | 0,24304(5) | 0,11069(2) | 31,0(1) |
| O1 | 8f | 0,1019(5) | 0,741(1) | 0,0148(4) | 37(2) |
| O2 | 8f | 0,1566(7) | 0,684(1) | 0,1618(4) | 56(3) |
| O3 | 8f | 0,1119(6) | 0,419(1) | -0,0119(5) | 50(2) |
| O4 | 8f | 0,1949(8) | 0,881(2) | 0,2510(5) | 68(3) |
| O5 | 8f | 0,2240(5) | 0,583(1) | 0,0460(4) | 38(2) |
| O6 | 8f | 0,1103(7) | 0,628(2) | 0,2534(5) | 69(3) |
| N1 | 8f | 0,4074(5) | 0,470(1) | 0,1229(5) | 29(2) |
| N2 | 8f | 0,1540(7) | 0,733(1) | 0,2226(5) | 39(2) |
| N3 | 8f | 0,1467(6) | 0,578(1) | 0,0160(5) | 31(2) |
| N4 | 8f | 0,5448(6) | 0,567(1) | 0,1087(5) | 32(2) |
| C1 | 8f | 0,5383(8) | 0,745(2) | 0,1376(6) | 37(3) |
| C2 | 8f | 0,4799(6) | 0,433(1) | 0,1009(6) | 27(2) |
| C3 | 8f | 0,3985(7) | 0,652(2) | 0,1543(6) | 31(2) |
| C4 | 8f | 0,4645(7) | 0,799(2) | 0,1618(6) | 35(2) |

Tabelle 91: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} (10^{-4} pm^2) von $[\text{Hg}_2(\text{Pyrimidin})](\text{NO}_3)_2$

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{13} | U_{23} | U_{12} |
|------|-----------|-----------|-----------|------------|-----------|------------|
| Hg1 | 0,0253(2) | 0,0324(2) | 0,0557(3) | -0,0034(2) | 0,0126(2) | -0,0115(2) |
| Hg2 | 0,0212(2) | 0,0300(2) | 0,0435(3) | 0,0003(2) | 0,0107(2) | -0,0082(1) |
| O1 | 0,033(4) | 0,036(4) | 0,041(5) | -0,006(3) | 0,005(3) | 0,004(3) |
| O2 | 0,098(8) | 0,040(4) | 0,034(5) | -0,002(4) | 0,025(5) | -0,021(5) |
| O3 | 0,046(5) | 0,043(4) | 0,066(6) | -0,026(4) | 0,024(4) | -0,018(4) |
| O4 | 0,100(9) | 0,061(6) | 0,050(6) | -0,016(5) | 0,035(6) | -0,037(6) |

| | | | | | | |
|----|----------|----------|----------|-----------|----------|-----------|
| O5 | 0,023(4) | 0,031(4) | 0,058(5) | 0,001(4) | 0,002(3) | 0,001(3) |
| O6 | 0,069(7) | 0,093(7) | 0,050(6) | 0,002(5) | 0,025(5) | -0,047(6) |
| N1 | 0,021(4) | 0,027(4) | 0,041(5) | 0,002(4) | 0,010(4) | -0,005(3) |
| N2 | 0,043(6) | 0,037(5) | 0,037(6) | -0,001(4) | 0,011(4) | -0,009(4) |
| N3 | 0,029(5) | 0,032(4) | 0,034(5) | -0,006(4) | 0,011(4) | -0,011(4) |
| N4 | 0,022(5) | 0,027(4) | 0,049(6) | -0,009(4) | 0,015(4) | -0,005(3) |
| C1 | 0,040(7) | 0,030(5) | 0,041(7) | -0,009(4) | 0,013(5) | -0,004(4) |
| C2 | 0,013(5) | 0,028(4) | 0,045(6) | -0,009(4) | 0,016(4) | -0,014(3) |
| C3 | 0,026(6) | 0,030(5) | 0,034(6) | -0,002(4) | 0,002(4) | 0,001(4) |
| C4 | 0,033(6) | 0,028(5) | 0,049(7) | -0,011(5) | 0,019(5) | -0,001(4) |

Fortsetzung von Tabelle 91.

Tabelle 92: Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} (10^{-1} pm^2) von $[\text{Hg}_2(\text{Pyrimidin})](\text{ClO}_4)_2$

| Atom | Lage | x/a | y/b | z/c | U_{eq} |
|------|------|------------|------------|------------|----------|
| Hg1 | 8d | 0,02623(4) | 0,06580(2) | 0,58595(7) | 29,4(3) |
| N1 | 8d | 0,0766(8) | 0,1799(5) | 0,736(2) | 27(2) |
| Cl1 | 8d | 0,3383(3) | 0,1023(2) | 0,4316(5) | 41,0(7) |
| O1 | 8d | 0,340(1) | 0,134(1) | 0,655(2) | 103(6) |
| O2 | 8d | 0,373(2) | 0,0227(9) | 0,442(3) | 166(12) |
| O3 | 8d | 0,227(1) | 0,1110(9) | 0,354(2) | 78(4) |
| O4 | 8d | 0,412(1) | 0,1465(6) | 0,290(2) | 66(3) |
| C1 | 4c | 0,047(1) | 0,2500 | 0,650(2) | 27(4) |
| C2 | 8d | 0,142(1) | 0,1799(6) | 0,921(2) | 27(2) |
| C3 | 4c | 0,175(2) | 0,2500 | 0,016(3) | 35(4) |

Tabelle 93: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} (10^{-4} pm^2) von $[\text{Hg}_2(\text{Pyrimidin})](\text{ClO}_4)_2$

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{13} | U_{23} | U_{12} |
|------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|------------|
| Hg1 | 0,0326(4) | 0,0270(3) | 0,0286(3) | -0,0045(2) | -0,0028(2) | -0,0020(2) |
| N1 | 0,024(5) | 0,026(4) | 0,034(5) | 0,006(4) | -0,001(5) | 0,000(4) |
| Cl1 | 0,038(2) | 0,056(2) | 0,029(1) | 0,001(1) | -0,001(1) | 0,010(1) |
| O1 | 0,043(8) | 0,21(2) | 0,054(6) | -0,067(9) | 0,006(5) | -0,015(9) |
| O2 | 0,27(3) | 0,11(1) | 0,12(1) | 0,08(1) | 0,13(2) | 0,12(2) |
| O3 | 0,034(8) | 0,16(1) | 0,041(5) | 0,019(6) | -0,022(5) | -0,025(7) |
| O4 | 0,045(7) | 0,069(7) | 0,086(8) | -0,024(6) | 0,016(6) | -0,013(5) |
| C1 | 0,04(1) | 0,022(8) | 0,021(7) | 0,000 | 0,002(6) | 0,000 |
| C2 | 0,025(6) | 0,028(6) | 0,029(5) | -0,004(4) | 0,001(5) | -0,004(5) |
| C3 | 0,05(1) | 0,024(8) | 0,035(8) | 0,000 | -0,002(8) | 0,000 |

Tabelle 94: Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} (10^{-1} pm^2) von $[\text{Hg}_2(\text{Pyrazin})_2](\text{ClO}_4)_2$

| Atom | Lage | x/a | y/b | z/c | U_{eq} |
|------|------|------------|------------|------------|----------|
| Hg1 | 8b | 0,07192(2) | 0,44029(4) | 0,30371(4) | 19,0(2) |
| Cl1 | 8b | 0,4244(2) | 0,3185(4) | 0,4986(3) | 26,6(8) |
| O1 | 8b | 0,388(1) | 0,447(1) | 0,554(1) | 45(4) |
| O2 | 8b | 0,350(1) | 0,234(1) | 0,497(1) | 53(4) |
| O3 | 8b | 0,455(1) | 0,331(2) | 0,380(1) | 57(4) |
| O4 | 8b | 0,494(1) | 0,268(1) | 0,575(1) | 39(4) |
| N1 | 8b | 0,1730(6) | 0,285(1) | 0,292(2) | 16(3) |
| N2 | 8b | 0,2946(8) | 0,087(1) | 0,275(1) | 20(3) |
| C1 | 8b | 0,164(1) | 0,179(1) | 0,359(1) | 22(3) |
| C2 | 8b | 0,227(1) | 0,081(1) | 0,348(1) | 22(3) |
| C3 | 8b | 0,2432(9) | 0,296(1) | 0,219(1) | 18(3) |
| C4 | 8b | 0,3047(9) | 0,195(1) | 0,212(1) | 19(3) |

Tabelle 95: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} (10^{-4} pm^2) von $[\text{Hg}_2(\text{Pyrazin})_2](\text{ClO}_4)_2$

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{13} | U_{23} | U_{12} |
|------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Hg1 | 0,0129(3) | 0,0183(3) | 0,0258(3) | 0,0000(6) | 0,0012(6) | 0,0046(2) |
| Cl1 | 0,019(2) | 0,035(2) | 0,026(2) | -0,008(2) | -0,003(2) | -0,002(2) |
| O1 | 0,070(1) | 0,019(5) | 0,048(8) | 0,014(5) | -0,063(7) | -0,019(6) |
| O2 | 0,048(9) | 0,052(9) | 0,058(9) | -0,022(7) | 0,021(7) | -0,028(7) |
| O3 | 0,043(8) | 0,09(1) | 0,033(7) | -0,009(8) | 0,015(6) | -0,018(9) |
| O4 | 0,038(7) | 0,029(8) | 0,05(1) | -0,012(6) | -0,014(7) | 0,007(6) |
| N1 | 0,012(4) | 0,017(5) | 0,019(8) | 0,006(6) | 0,009(6) | 0,010(3) |
| N2 | 0,011(6) | 0,017(5) | 0,03(1) | -0,004(4) | 0,001(5) | -0,003(4) |
| C1 | 0,019(7) | 0,015(7) | 0,031(7) | -0,001(6) | 0,003(6) | 0,003(6) |
| C2 | 0,028(8) | 0,013(6) | 0,025(7) | 0,005(5) | 0,006(6) | -0,004(6) |
| C3 | 0,013(6) | 0,018(7) | 0,023(7) | -0,001(6) | 0,003(5) | 0,000(5) |
| C4 | 0,014(6) | 0,021(7) | 0,022(7) | 0,004(6) | 0,010(5) | 0,004(6) |

Erklärung

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbstständig angefertigt habe, 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 noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde.

Die Bestimmung der geltenden Promotionsordnung sind mir bekannt.

Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Prof. Dr. Gerd Meyer betreut worden.

Es wurden keine Teile dieser Arbeit bereits publiziert.

Danksagung

Ich möchte an dieser Stelle allen Personen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit direkt oder indirekt beigetragen haben:

Herrn Prof. Dr. Gerd Meyer danke ich für die Unterstützung und das Interesse beim Entstehen dieser Arbeit. Zudem danke ich Ihm für den sehr grossen Forschungsfreiraum und die sehr guten Arbeitsbedingungen.

Herrn Prof. Dr. Walter Jung danke ich für die Übernahme des Koreferats.

Frau Priv.-Doz. Dr. Angela Möller gilt mein Dank für viele gute Tipps, Ratschläge und Unterstützung bei spektroskopischen Problemen.

Meinen Laborkollegen Stephan Bremm, Peter Amann, Mathias Nolte und Norbert Böhmer gebührt mein grosser Dank für die gute Zusammenarbeit, viele anregende Diskussionen und das gute Klima in Labor 407.

Ingrid Müller und Dr. Ingo Pantenburg sowie Priv.-Doz. Dr. Mathias Wickleder danke ich für viel Geduld und sehr kompetente Hilfe bei unzähligen Messungen am IPDS.

Dr. Dirk Göbbels und Dr. Dirk Hinz-Huebner danke ich für die Messungen am Pulverdiffraktometer und am „Bühler-Ofen“ sowie für interessante und anregende Diskussionen zum Thema „Quecksilber“. Für letzteres gebührt auch Leo Pak und Frank Schulz mein Dank. Frank Schulz von den „Naumännern“ danke ich zudem für die Überlassung von $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$.

Catharina Quitmann und Dr. Klaus Müller-Buschbaum danke ich für die Hilfe bei der Übersetzung des Abstracts.

Frau Dr. Claudia Wickleder danke ich für die SHG-Messungen und vor allem für gelegentliche musikalische Ablenkung von der Chemie.

Meinen Praktikanten Laura, Ralf und Holger gilt mein Dank für eine gute und (meist) ertragreiche Zusammenarbeit.

Den Angestellten des Instituts gebührt besonderer Dank, zu nennen sind hier vor allem nochmals Ingrid Müller, Regina Schulze und Horst Schumacher.

Allen Mitarbeitern des AK Meyer, die hier nicht namentlich erwähnt wurden, gilt ebenfalls mein herzlicher Dank.

Zum Schluß gilt natürlich mein grosser Dank meinen Eltern und meinen drei Brüdern. Insbesondere Robert danke ich vor allem noch für die Bildbearbeitungen.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Peter Nockemann
Geburtstag: 25.11.1971
Geburtsort: Lüdenscheid
Anschrift: Berrenrather Str. 387, 50937 Köln
Eltern: Ulrich Nockemann und Irene Nockemann, geb. Franse
Nationalität: deutsch
Familienstand: ledig

Schulbesuch

1977 – 1981 Grundschule Halver
1981 – 1982 Realschule Halver
1983 – 1990 Anne-Frank-Gymnasium Halver
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

Zivildienst

10/1990 – 6/1992 Betätigung im Natur- und Umweltschutz bei der
Naturwissenschaftlichen Vereinigung Lüdenscheid

Studium

WS/1992 – SS/2000 Studium der Chemie an der Universität zu Köln
ab WS 1995/96 Studium der Mineralogie / Kristallographie
6/2000 mündliche Diplomhauptprüfung Chemie
6/2000 – 11/2000 Diplomarbeit zum Thema „**Reaktionen von Quecksilber,
Quecksilberhalogeniden und Amalgamen mit
Ammoniumhalogeniden**“

Promotion

seit 1/2001 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für
Anorganische Chemie der Universität zu Köln