Untersuchungen an Polyhalogeniden, XXV [1]

Triiodide von Pyridinkomplexen des zweiwertigen Palladiums:

Dipyridin palladiumhexaiodid $\text{Pd}(\text{py})_2\text{I}_6$

und zwei Formen des Tetrapyridin palladiumhexaiodids $\text{Pd}(\text{py})_4\text{I}_6$

Studies on Polyhalides, XXV [1]

Triiodides of Pyridine Complexes of Divalent Palladium: Di(pyridine)palladium Hexaiodide $\text{Pd}(\text{py})_2\text{I}_6$ and Two Forms of Tetra(pyridine)palladium Hexaiodide $\text{Pd}(\text{py})_4\text{I}_6$

Karl-Friedrich Tebbe*, Arista Gräfe-Kavoosian, Bernhard Freckmann

Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln, Greinstraße 6, D-50939 Köln

Herrn Prof. Dr. Wolfgang Jeitschko zum 60. Geburtstag gewidmet.

Z. Naturforsch. **51 b**, 999–1006 (1996); eingegangen am 4. Dezember 1995

Polyiodide, Triiodide, Palladium Pyridine Complex, Crystal Structure, Polymorphism

Two forms of the new compound $\text{Pd}(\text{py})_4\text{I}_6$ have been prepared by the reaction of stoichiometric amounts of PdCl_2 , $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, KI and I_2 in water. One modification crystallizes triclinically in space group $\text{P}\bar{1}$ with $a = 907.7(3)$, $b = 960.5(7)$, $c = 992.0(4)$ pm, $\alpha = 117.31(4)$, $\beta = 103.35(3)$, $\gamma = 86.01(5)^\circ$ and $Z = 1$, the other orthorhombically in space group Pnnm with $a = 891.6(4)$, $b = 1047.6(4)$, $c = 1659.1(5)$ pm and $Z = 2$. Both structures may be described as layerlike packings of I_3^- anions and $[\text{Pd}(\text{py})_4]^{2+}$ cations. Differences arise from the orientations of the anions and cations within these layers.

The new compound $\text{Pd}(\text{py})_2\text{I}_6$ has been prepared by recrystallisation of $\text{Pd}(\text{py})_4\text{I}_6$ from chloroform. It crystallizes in the monoclinic space group I2/a with $a = 1801.1(4)$, $b = 584.0(1)$, $c = 2220.5(6)$ pm, $\beta = 115.78(2)^\circ$ and $Z = 2$. The structure is built up from quasi square planar complexes $[\text{Pd}(\text{py})_2\text{I}_2]$ and iodine molecules I_2 linked together to give alternating screw- and zigzag-shaped chains $\infty [\text{I}^- \cdot \text{I}_2]$ along $[1\ 0\ 0]$ forming nets of type (10, 3) including the Pd^{2+} ions. The structure may also be described as a layerlike packing of the anionic chains $\infty [\text{I}^- \cdot \text{I}_2]$ and linear complex cations $[\text{Pd}(\text{py})_2]^{2+}$ parallel $[0\ 1\ 1]$.

Einleitung

Die aus großen Ionen aufgebauten und in der anionischen Halogen-Teilstruktur höchstens durch schwache vernetzende Bindungen gekennzeichneten Polyhalogenide lassen Serien von Phasenumwandlungen in Abhängigkeit von den Zustandsgrößen (p , T , ...) erwarten. Hinweise finden sich bereits in älteren Arbeiten. Bei einigen Tetraorganylammonium-Polyiodiden [2] und beim $\text{KI}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [3] wurden bei gleicher chemischer Zusammensetzung unterschiedliche Schmelzpunkte und Kristallformen beobachtet. Diese Befunde sind aber weder damals genauer untersucht noch später wieder aufgegriffen worden. Eine für Iod selbst vermutete temperaturabhängige Umwandlung [4] konnte nicht bestätigt werden. Inzwischen

hat man bei strukturellen Untersuchungen auch die Polymorphie der Verbindungen Et_4NI_3 [5] und $\text{py} \cdot \text{HI}_5$ [6] eher zufällig entdeckt.

Wir führen seit längerer Zeit systematische chemische und strukturelle Arbeiten über Polyiodide komplexer Kationen und neuerdings solche über Phasenumwandlungen in Polyhalogeniden durch. In diesem Zusammenhang haben wir die früher bereits als dimorph erkannte und damals kurz beschriebene Verbindung $\text{Pd}(\text{py})_4\text{I}_6$ [7] erneut hergestellt und jetzt näher untersucht. Wir stellen hier die beiden Kristallstrukturen als Beitrag zur Strukturchemie und Polymorphie der Triiodide vor.

Komplexe Kationen bieten nicht nur wegen ihrer in kleinen Schritten veränderbaren Größe, Form und Ladung die Möglichkeit, diese Einflüsse auf die Struktur der Polyiodid-Ionen und -Verbände systematisch zu untersuchen, sondern greifen insbesondere bei Verknappung der Liganden auch koordinativ in das Iodgerüst ein, was mit einer Aufspaltung

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. K.-F. Tebbe.

Tab. I. Kristallstrukturdaten.

Verbindung	Pd(py) ₂ I ₆	Pd(py) ₄ I ₆	Pd(py) ₄ I ₆
Formel	C ₁₀ H ₁₀ I ₆ N ₂ Pd	C ₂₀ H ₂₀ I ₆ N ₄ Pd	C ₂₀ H ₂₀ I ₆ N ₄ Pd
Kristallsystem	monoklin	triklin	orthorhombisch
Raumgruppe	I2/a (Nr. 15)	P $\bar{1}$ (Nr.2)	Pnnm (Nr.58)
Zellparameter <i>a</i> [pm], α [°]	1801,1(4)	907,1(3), 117,31(2)	892,6(2)
<i>b</i> [pm], β [°]	584,0(1), 115,78(2)	960,5(5), 103,35(2)	1049,4(2)
<i>c</i> [pm], γ [°]	2220,5(6)	992,0(4), 86,01(1)	1659,6(3)
Zellvolumen <i>V</i> [nm ³]	2,1032(9)	0,7467(2)	1,5545(5)
Formeleinheiten <i>Z</i>	4	1	2
<i>F</i> (000)	896	532	1064
Dichte <i>D_x</i> [Mg·m ⁻³]	3,2402(4)	2,634(3)	2,530(2)
Formelmasse <i>F_m</i> [g·mol ⁻¹]	1026,05(1)	1184,25(2)	1184,25(2)
Kristallabmessungen [mm]	0,20×0,18×0,05	0,10×0,10×0,05	0,10×0,16×0,08
Abtastbreite $\Delta\omega$ [°]	±1,0	±1,0	±1,0
<i>v</i> _{min} , <i>v</i> _{max} [°/min]	2,06, 8,24	1,82, 6,67	3,30, 8,24
Apertur [mm]	1,0	2,5	1,0
Meßbereich ϑ _{max} [°]	25	27	27
<i>h</i> _{min} , <i>h</i> _{max}	-21, 21	0, 11	-11, 5
<i>k</i> _{min} , <i>k</i> _{max}	0, 6	-12, 12	0, 13
<i>l</i> _{min} , <i>l</i> _{max}	-26, 26	-12, 12	-21, 21
Gesamte Belichtungszeit [h]	63,9	96,0	70,7
Reflexe, gemessen	4090	3244	5104
unabhängig	1818		2780
beobachtet [<i>I</i> > 4σ(<i>I</i>)]	1572	1841	1282
<i>R</i> _{int}	0,020		0,017
Zerfall (<i>I</i> ₀ / <i>I</i>) _{max}	1,044	1,045	1,035
μ (MoK α) [mm ⁻¹]	9,5832	6,761	6,503
<i>A</i> _{min} [*]	0,9033		0,8708
<i>g</i> ₂ ¹	0,0001	0,0003	0,000023
χ^2	0,00057(1)	0,00098(13)	0,00085(3)
Anzahl Parameter <i>p</i>	90	144	81
<i>R_F</i> ³	0,041	0,044	0,070
<i>wR_F</i> ⁴	0,034	0,053	0,027
<i>S_F</i> ⁵	3,52	1,80	1,80
($ \Delta $ / σ) _{max}	0,0005	0,0005	0,0005
($\Delta\rho$) _{min,max} [e·Å ⁻³]	-1,00, 1,17	-1,50, 1,46	-1,34, 1,19

¹ Wichtung $w^{-1} = \sigma^2(F) + g \cdot |F|^2$; ² Extinktion $|F_c^*| = |F_c| \cdot (1 - 10^{-4} \cdot x \cdot |F|^2 / \sin \vartheta)$; ³ $R_F = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$;

⁴ $wR_F = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w|F_o|^2]^{1/2}$; ⁵ $S_F = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / (n - p)]^{1/2}$.

in an das Kation gebundene Iodid-Ionen und diese vernetzende Iodmoleküle verbunden sein kann. Dieses Verhalten beobachten wir bei quadratisch planar durch N-Liganden koordinierten Komplexen des Cu²⁺ [8] und Cd²⁺ [9], bei den eher unregelmäßig und unvollständig durch N- Liganden koordinierten Komplexen des Pb²⁺ [10] und bei einem Iodokomplex des Hg²⁺ [11], nicht aber bei den quadratisch planar durch vier N-Liganden koordinierten Komplexen des Pd²⁺ selbst. Bei den erneut aufgegriffenen Untersuchungen zur Phasenumwandlung des Tetrapyridin palladiumhexaiodids Pd(py)₄I₆ konnten wir eine weitere Pyridin-ärmere

Verbindung Pd(py)₂I₆ mit bemerkenswerter Vernetzung der neutralen Komplexe Pd(py)₂I₂ durch Iodmoleküle nachweisen, die wir hier ergänzend vorstellen.

Experimentelles

Zur Darstellung der Verbindung Pd(py)₄I₆ werden 0,90 g (5,0 mmol) Palladiumchlorid PdCl₂ und 1,60 g (20,0 mmol) Pyridin C₅H₅N in 25 ml Wasser gelöst und mit einer Lösung von 1,68 g (10,0 mmol) KI und 2,42 g (10,0 mmol) Iod in 25 ml Wasser bei RT versetzt. Es fällt sofort ein gelbbraunes feinkörniges Pulver aus, das aus 10 ml Dichlormethan umkristallisiert wird. Beim langsamen

Tab. II. [Pd(py)_n](I₃)₂, n = 2, 4. Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter (Standardabweichung). Die äquivalenten isotropen thermischen Parameter U_{eq} [10⁻²⁰ m²] sind über $U_{eq} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$ berechnet worden.

Pd(py) ₂ I ₆				
Atom	x	y	z	U _{eq}
I(1)	0,84658(3)	0,06239(10)	0,33013(3)	0,0529(2)
I(2)	0,78792(3)	0,09940(10)	0,45907(3)	0,0606(3)
I(3)	0,95766(4)	-0,34674(11)	0,45037(4)	0,0760(3)
Pd	3/4	-1/4	1/4	0,0310(11)
N(1)	0,6745(3)	-0,2374(10)	0,2960(3)	0,040(2)
C(1)	0,6176(4)	-0,0750(14)	0,2812(4)	0,053(3)
C(2)	0,5649(5)	-0,0651(16)	0,3120(4)	0,062(4)
C(3)	0,5720(5)	-0,2260(16)	0,3592(4)	0,059(4)
C(4)	0,6320(5)	-0,3941(15)	0,3743(4)	0,063(4)
C(5)	0,6812(5)	-0,3942(14)	0,3419(4)	0,057(4)
Pd(py) ₄ I ₆ , triklin				
Atom	x	y	z	U _{eq}
I(1)	0,16294(9)	0,10679(10)	0,45932(10)	0,0544(4)
I(2)	0,46965(9)	0,24277(10)	0,52982(9)	0,0463(4)
I(3)	0,76646(11)	0,36883(12)	0,57319(11)	0,0629(5)
Pd	0	0	0	0,0316(5)
N(1)	-0,0847(9)	0,2165(10)	0,0586(10)	0,036(4)
C(11)	-0,0955(13)	0,3089(12)	0,2038(13)	0,041(5)
C(12)	-0,1573(14)	0,4552(12)	0,2468(14)	0,048(6)
C(13)	-0,2018(14)	0,5070(13)	0,1376(15)	0,053(6)
C(14)	-0,1887(16)	0,4128(15)	-0,0099(15)	0,061(7)
C(15)	-0,1306(13)	0,2677(13)	-0,0485(13)	0,043(5)
N(2)	0,1947(10)	0,0809(9)	-0,0111(10)	0,035(4)
C(21)	0,2849(13)	0,1825(15)	0,1204(14)	0,046(6)
C(22)	0,4204(14)	0,2435(15)	0,1228(14)	0,052(6)
C(23)	0,4636(14)	0,1938(16)	-0,0170(16)	0,061(8)
C(24)	0,3702(14)	0,0949(15)	-0,1510(15)	0,052(7)
C(25)	0,2345(13)	0,0406(13)	-0,1468(13)	0,046(6)
Pd(py) ₄ I ₆ , orthorhombisch				
Atom	x	y	z	U _{eq}
I(1)	0	0	0,26970(3)	0,0528(2)
I(2)	0,28604(5)	0,13668(5)	0,26700(3)	0,0728(2)
Pd	0	0	0	0,0368(3)
N(1)	-0,2098(7)	0,0706(6)	0	0,040(2)
C(11)	-0,2778(7)	0,0986(6)	0,0699(4)	0,063(3)
C(12)	-0,4167(7)	0,1556(7)	0,0721(5)	0,080(3)
C(13)	-0,4819(11)	0,1829(10)	0	0,089(5)
N(2)	0,0772(6)	0,1803(6)	0	0,038(2)
C(21)	0,1006(6)	0,2411(6)	0,0689(4)	0,055(2)
C(22)	0,1525(8)	0,3645(7)	0,0713(5)	0,081(3)
C(23)	0,1766(10)	0,4264(9)	0	0,080(5)

Eindunsten fallen die beiden Modifikationen des Pd(py)₄I₆ nebeneinander in kristalliner Form an (durchsichtige gelbe Säulen der triklinen und braune Platten der orthorhombischen Form). Bei 253 K lassen sich die

Tab. III. [Pd(py)_n](I₃)₂, n = 2, 4. Bindungslängen [pm] und -winkel [Grad] (Standardabweichung).

Pd(py) ₂ I ₆			
I(1)-I(2)	346,3(1)	I(2)-I(1)-I(3)	71,93(3)
I(1)-I(3)	349,2(1)	I(2')-I(2)-I(1)	168,40(3)
I(2)-I(2')	270,7(2)	I(3'')-I(3)-I(1)	176,67(5)
I(3)-I(3')	273,2(2)		
Pd-I(1)	261,30(9)	I(1)-Pd-I(1')	180
		I(1)-Pd-N	91,5(2)
		Pd-I(1)-I(2)	104,74(3)
		Pd-I(1)-I(3)	91,91(3)
Pd-N	202,7(5)	N-Pd-N'	180
		Pd-N-C(1)	121,0(5)
		Pd-N-C(5)	120,1(5)
N-C(1)	132,8(9)	C(5)-N-C(1)	118,9(6)
C(1)-C(2)	139,2(14)	N-C(1)-C(2)	121,7(7)
C(2)-C(3)	137,2(13)	C(1)-C(2)-C(3)	119,4(7)
C(3)-C(4)	138,9(13)	C(2)-C(3)-C(4)	118,2(7)
C(4)-C(5)	136,3(15)	C(3)-C(4)-C(5)	119,3(7)
C(5)-N	133,6(9)	C(4)-C(5)-N	122,6(7)

': 1/2-x, y, -z; '': 1-x, 1-y, 1-z.

Pd(py) ₄ I ₆ , triklin			
I(1)-I(2)	295,1(1)	I(2)-I(3)	288,9(1)
Pd-N(1)	203(1)	Pd-N(2)	202(1)
N(1)-C(11)	132(1)	N(2)-C(21)	133(1)
C(11)-C(12)	139(1)	C(21)-C(22)	139(2)
C(12)-C(13)	136(2)	C(22)-C(23)	139(2)
C(13)-C(14)	135(2)	C(23)-C(24)	135(2)
C(14)-C(15)	137(2)	C(24)-C(25)	139(2)
C(15)-N(1)	134(1)	C(25)-N(2)	135(1)
I(1)-I(2)-I(3)	175,51(4)	N(1)-Pd-N(2)	89,3(3)
N(1)-C(11)-C(12)	121(1)	N(2)-C(21)-C(22)	122(1)
C(11)-C(12)-C(13)	119(1)	C(21)-C(22)-C(23)	118(1)
C(12)-C(13)-C(14)	119(1)	C(22)-C(23)-C(24)	120(1)
C(13)-C(14)-C(15)	120(1)	C(23)-C(24)-C(25)	120(1)
C(14)-C(15)-N(1)	121(1)	C(24)-C(25)-N(2)	122(1)
C(15)-N(1)-C(11)	119(1)	C(25)-N(2)-C(21)	118(1)

Pd(py) ₄ I ₆ , orthorhombisch			
I(1)-I(2)	292,88(8)	I(2)-I(1)-I(2')	178,25(3)
Pd-N(1)	201,4(6)	Pd-N(2)	201,4(6)
N(1)-C(11)	134,1(6)	N(2)-C(21)	132,5(6)
C(11)-C(12)	137,7(8)	C(21)-C(22)	137,6(8)
C(12)-C(13)	136,2(8)	C(22)-C(23)	136,7(8)
N(1)-Pd-N(2)	88,4(2)	N(1)-Pd-N(2'')	91,3(3)
C(11)-N(1)-C(11'')	119,7(7)	C(21)-N(2)-C(21'')	119,2(7)
N(1)-C(11)-C(12)	121,7(6)	N(2)-C(21)-C(22)	122,1(6)
C(11)-C(12)-C(13)	116,9(7)	C(21)-C(22)-C(23)	118,3(8)
C(12)-C(13)-C(12'')	123,1(9)	C(22)-C(23)-C(22'')	119,9(8)

': -x, -y, z; '': -x, -y, -z

gelben Säulen in reiner Form gewinnen. Beim langsamen Erhitzen auf ungefähr 360 K lagern sich diese in die braunen Platten um, die sich bei RT innerhalb von zwei Wochen in ein gelbes Pulver der anderen Form zurückverwandeln. An der Luft sind beide Verbindungen unzersetzlich. Sie lösen sich bei RT in Dichlormethan und

Abb. 1. Baugruppen mit den thermischen Ellipsoiden (50% Wahrscheinlichkeit) und der Atombenennung a. $\text{Pd}(\text{py})_2\text{I}_6$; b. $\text{Pd}(\text{py})_4\text{I}_6$ (triklin); c. $\text{Pd}(\text{py})_4\text{I}_6$ (orthorhombisch).

Aceton und fallen beim Eindunsten als kristallines Gemisch wieder aus. Die Löslichkeit in Wasser und in Alkoholen ist gering. Oberhalb 348 K werden die gelben Kristalle beim langsamen Tempern (1 K/h) dunkel. Bei 487 K schmilzt die dann vollständig braune Verbindung. DSC-Untersuchungen mit einer vergleichsweise hohen Aufheizgeschwindigkeit von 5 K/min zeigen die Phasenumwandlung allerdings nicht an. Die Pulveraufnahmen der reinen Substanzen lassen sich eindeutig und widerspruchsfrei indizieren. Die Elementaranalyse des Gemisches bestätigt im Rahmen der Meßgenauigkeit die angenommene Formel (Gef. Pd: 8,93(2) % (AAS), N: 4,62 (15) %, C: 20,01 (12) %, H: 1,70 (8) % (CHN-Analyse), I: 65,0 (5) % (Fällungstiteration nach Reduktion); Ber. Pd: 9,00 %, N: 4,73 %, C: 20,29 %, H: 1,70 %, I: 64,30 %).

Die Verbindung $\text{Pd}(\text{py})_2\text{I}_6$ wird beim Umkristallisieren von $\text{Pd}(\text{py})_4\text{I}_6$ aus Chloroform bei Raumtemperatur erhalten. Dazu werden 0,59 g (0,50 mmol) $\text{Pd}(\text{py})_4\text{I}_6$ in

25 ml Chloroform unter langsamem Rühren aufgelöst und die Lösung bei RT ungefähr eine Woche stehengelassen. Dabei fällt die reine Verbindung $\text{Pd}(\text{py})_2\text{I}_6$ in schwarzen plattenförmigen Kristallen aus. Zur Verbesserung der Kristallqualität wird der Niederschlag erneut bei RT in 5 ml Chloroform aufgelöst und nach dem Animpfen langsam auskristallisiert. Die Substanz kann auch direkt in einem stöchiometrischen Ansatz hergestellt werden. Dazu werden 0,18 g (1 mmol) PdCl_2 und 0,16 g (2 mmol) Pyridin bei 353 K im 10 ml Wasser gelöst und bei dieser Temperatur mit einer Lösung aus 0,33 g (2 mmol) KI und 0,25 g (1 mmol) I_2 in 10 ml Wasser versetzt. Die im geschlossenen System bei 477 K schmelzende Verbindung ist an der freien Luft stabil. Sie löst sich bei RT auch in Dichlormethan und Aceton und fällt beim Eindunsten wieder kristallin aus. Die Löslichkeit in Wasser und in Alkoholen ist gering. Eine DSC-Untersuchung mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 5 K/min zwischen 73 K und

Abb. 2. Kristallstrukturen. a. $\text{Pd}(\text{py})_2\text{I}_6$; b. $\text{Pd}(\text{py})_4\text{I}_6$ (triklin); c. $\text{Pd}(\text{py})_4\text{I}_6$ (orthorhombisch).

353 K zeigt keine Phasenumwandlung an. Die Pulveraufnahme der reinen Substanz läßt sich eindeutig und widerspruchsfrei indizieren. Die Elementaranalyse bestätigt im Rahmen der Meßgenauigkeit die angenommene Formel (Gef. Pd: 10,33(1) % (AAS), N: 2,84(4) %, C: 12,05(4) %, H: 1,13(4) % (CHN-Analyse), I: 73,8(5) % (Fällungstiteration nach Reduktion); Ber. Pd: 10,37 %, N: 2,73 %, C: 11,71 %, H: 0,98 %, I: 74,21 %).

Zur Strukturbestimmung wurde jeweils ein vorher mit der Laue-Technik bezüglich seines Streuvermögens geprüfter Kristall mit Kanadabalsam in einer Glaskapillare festgeklebt und eingeschmolzen. Die Metrik konnte in allen drei Fällen aus den experimentellen Winkelpositionen von insgesamt 24 symmetrieverteilten axialen und zonalen Reflexen berechnet werden. Die Zellbesetzung ist stets über Volumeninkremente abschätzbar [12]. Die Beugungsdaten wurden mit einem automatischen Vierkreis-Diffraktometer CAD4 (Enraf-Nonius, Delft) bei 295 K unter Verwendung von $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0,71069$ Å, Graphit-Monochromator) mittels der $\omega/2\theta$ -Abtastung gesammelt. Der Intensitätsabfall während der Messungen bleibt jeweils gering (< 4 %). Die Lösung des Phasenpro-

blems und die Ermittlung der Schweratomlagen Pd und I gelingt immer problemlos mit Hilfe der Direkten Methoden (MULTAN82 oder SHELXS-86), die Ergänzung des Modells (N, C) über Differenz-Elektronendichten. Bei der Verfeinerung (full matrix LSQ über IFl) werden diese Atome mit anisotropen Auslenkungsparametern und die geometrisch berechneten H-Lagen mit einem gemeinsamen isotropen Temperaturkoeffizienten berücksichtigt. Die Kristalldaten, weitere Angaben zur Sammlung und Auswertung der Beugungsdaten, zur Lösung der Phasenprobleme und zur Verfeinerung der Strukturen sind in Tab. I zusammengestellt. Die Atomlagen sind in Tab. II und die geometrischen Daten in Tab. III aufgelistet. Die Zuordnung der Atome geht aus Abb. 1 hervor, Abb. 2 zeigt die Kristallstrukturen*.

Die Atomformfaktoren für die Atome H, C, N, Pd, I und die Dispersionskorrekturen wurden den üblichen

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-59197 angefordert werden.

Quellen entnommen [13]. Die Rechnungen und Zeichnungen wurden mit Hilfe der Programme CAD4-SDP [14], MoIEN [15], SHELXS-86 [16], SHELX-76 [17], ORFFE [18], PARST [19], SCHAKAL [20], ORTEP [21], KRISTALL-ST [22] und LAZY PULVERIX [23] durchgeführt.

Ergebnisse und Diskussion

Die Kristallstruktur der bisher unbekannten Verbindung $\text{Pd}(\text{py})_2\text{I}_6$ ist aus gestreckt symmetrischen $[\text{Pd}(\text{py})_2]^{2+}$ -Kationen und kettenförmig vernetzten $[\text{I}^-\cdot\text{I}_2]$ -Anionen oder aus quadratisch planar koordinierten neutralen Komplexen $[\text{Pd}(\text{py})_2\text{I}_2]$ und diese vernetzenden Iodmolekülen I_2 aufgebaut. Die Struktur läßt sich folglich als dreidimensionale Vernetzung komplexer Kationen $[\text{Pd}(\text{py})_2]^{2+}$ und anionischer Ketten $[\text{I}^-\cdot\text{I}_2]$ oder als dreidimensionale Verbrückung neutraler Komplexe $[\text{Pd}(\text{py})_2\text{I}_2]$ durch Iodmoleküle I_2 beschreiben. Die Pyridinringe sind eben und symmetriebedingt gleich. Die Geometrie der Pyridinringe ist vergleichbar mit der in den wenigen bisher untersuchten Komplexen mit der Umgebung $[\text{Pd}(\text{py})_2]^{2+}$, nämlich *trans*- $\text{Pd}(\text{py})_2\text{Cl}(\text{ClC}_8\text{H}_{10}\text{O}_4)$ [24], *trans*- $\text{Pd}(\text{py})_2\text{Br}(\text{OC}_8\text{H}_{11})$ [25], *cis*- $\text{Pd}(\text{py})_2(\text{C}_6\text{H}_{22}\text{O}_4\text{P})\text{ClO}_4$ [26] und *cis*- $\text{Pd}(\text{py})_2(\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3)\text{Cl}$ [27].

Unterschiede bestehen in dem Winkel zwischen den beiden Stickstoffatomen am zentralen Palladiumatom. Hier ist dieser Winkel genau 180° , während er in den beiden anderen *trans*-ständigen Komplexen [24, 25] mit 178 bis 179° etwas kleiner bleibt. Das auf einem Inversionszentrum $\bar{1}$ sitzende Palladiumatom ist quasi quadratisch planar von zwei Stickstoff- und zwei Iod-Atomen umgeben. Die beiden Pyridinringe am Palladiumatom liegen aus Symmetriegründen auf der gleichen Ebene.

Die Iod-Kette $[\text{I}^-\cdot\text{I}_2]$ besteht aus einem zentralen Iodid-Ion I^- und zwei halben Iodmolekülen I_2 , die sich einmal nach einer zweizähligen Drehachse und zum anderen nach einem Inversionszentrum in zwei Richtungen wiederholen, wobei die Zentren der Iod-Iod-Bindungen das jeweilige Symmetrieelement besetzen. Dadurch wird eine im Wechsel verdrillte und zickzack-förmige Iodid-Iod-Kette aufgebaut, die sich entlang $[1\ 0\ 0]$ erstreckt [Torsionswinkel $\text{I}(2')\text{-I}(2)\text{-I}(1)\text{-I}(3) = -114,4(1)^\circ$, $\text{I}(3')\text{-I}(3)\text{-I}(1)\text{-I}(2) = -17,9(7)^\circ$, $\text{I}(1')\text{-I}(2')\text{-I}(2)\text{-I}(1) = 143,8(2)^\circ$, $\text{I}(1)\text{-I}(3)\text{-I}(3')\text{-I}(1') = 180^\circ$]. Sämtli-

che Ketten verlaufen im Kristall parallel zueinander. Das Palladium-Atom ist mit einem Abstand von $261,30(9)$ pm an das zentrale Iod-Atom koordiniert und sorgt für die dreidimensionale Vernetzung der Iod-Ketten. Diese erfolgt nach einem Verknüpfungsprinzip des Typs (10, 3)-b [28], d.h. von jedem dreifach verknüpften zentralen Iodid-Ion gehen drei Rundläufe mit zehneckigen Maschen aus. Die Teilketten zwischen den Verknüpfungsstellen sind fast geradlinig und bilden miteinander einen Winkel $\varphi(\text{I}_2\text{-I}^-\text{-I}_2) = 71,93(3)^\circ$ an dem zentralen Iod-Atom.

Die Auslenkungsparameter sind weitgehend normal. Die üblichen Kontakte zwischen den Kationen und solche zu den Anionen beginnen bei $d(\text{I}^-\cdots\text{I}) = 433,6(2)$ pm, $d(\text{I}^-\cdots\text{H}) = 326,5(9)$ pm, $d(\text{C}\cdots\text{H}) = 311,4(12)$ pm, $d(\text{C}\cdots\text{C}) = 403,4(10)$ pm und $d(\text{H}\cdots\text{H}) = 318,8(10)$ pm. Es gibt auch keine bemerkenswerten Wechselwirkungen zwischen den Iodatomen und den Pyridinringen. Die Abstände zu deren Mittelpunkten beginnen bei $d(\text{I}\cdots\text{M}_{\text{py}}) = 367,7(1)$ pm.

Die Verbindung $[\text{Pd}(\text{py})_4]\text{I}_6$ ist dimorph. Beide Modifikationen bilden salzartige Strukturen, die jeweils längs $[0\ 0\ 1]$ im Wechsel aus kationischen und anionischen Schichten aufgebaut sind. In beiden Strukturen ist das Palladiumatom von den vier Pyridinringen nahezu quadratisch planar umgeben. Die Abstände Pd-N sind fast identisch, und die Bindungswinkel am Zentralatom betragen ungefähr 90° . Die vier Stickstoffatome und das Palladiumatom liegen jeweils genau in einer Ebene, und die Pyridinringe sind fast eben und untereinander bei der erreichten Genauigkeit identisch. Unterschiede ergeben sich bezüglich der Verdrillung der Liganden und der Verzerrung des Triiodid-Ions. Während in der orthorhombischen Form das Triiodid-Ion als Folge der besetzten Punktlage symmetrisch bleibt und die Liganden zueinander und zur Komplexebene senkrecht stehen, ist in der triklinen Modifikation das Triiodid-Ion deutlich verzerrt und der Komplex mit Diederwinkeln $\tau(\text{PdN}_2/\text{py}) = 71,1(4)^\circ$, $70,4(4)^\circ$ und $\tau(\text{py}/\text{py}) = 85,4(4)^\circ$ merklich verdrillt. In beiden Verbindungen sind die Bindungsabstände und -winkel in den komplexen Kationen fast gleich und vergleichbar mit den Daten in anderen Tetrapyridinmetallkomplexen. Überraschenderweise ist das Tetrapyridinpalladium(II)-Kation $[\text{Pd}(\text{py})_4]^{2+}$ strukturell bisher noch nicht untersucht

worden (keine Eintragung in CSD, [29]), während man Strukturdaten von anderen quadratisch planar durch vier Pyridin-Moleküle koordinierten zweiwertigen Kationen wie Cu^{2+} gut kennt [30].

In Schnitten durch $z = 0$ bilden beide Verbindungen fast die gleichen kationischen Schichten mit den oben genannten strukturellen Unterschieden der komplexen Kationen. Die längs der Stapelrichtung folgenden anionischen Schichten (in $\text{P}\bar{1}$ mit $z = 1/2$, in Pnmm mit $z = 1/4$) sehen aber völlig verschieden aus. Während bei der triklinen Modifikation unsymmetrische Triiodid-Ionen in nahezu ebenen Schichten parallel zueinander gerichtet sind, liegen die symmetrischen Triiodid-Ionen in der orthorhombischen Phase wie beim CsI_3 [31] fischgrätenartig gegeneinander verkippt in hier allerdings deutlich gewellten Schichten. Die darauf folgende Schicht besteht wieder aus Kationen, die sich in $\text{P}\bar{1}$ symmetriebedingt entsprechend der ersten Schicht wiederholen, aber in Pnmm um $1/2, 1/2, 0$ verschoben sind. In der orthorhombischen Struktur wiederholt sich die anionische Schicht für $z = 3/4$.

Die Kontakte zwischen den Kationen und den Anionen beginnen für die triklone Form bei $d(\text{H} \cdots \text{H}) = 232(1)$ pm, $d(\text{I} \cdots \text{H}) = 296(2)$ pm, $d(\text{I} \cdots \text{C}) = 371(2)$ pm, $d(\text{C}, \text{N} \cdots \text{C}, \text{N}) = 388(2)$ pm und $d(\text{I} \cdots \text{I}) = 413,1(1)$ pm und für die orthorhombische Form bei $d(\text{H} \cdots \text{H}) = 310(1)$ pm, $d(\text{I} \cdots \text{H}) = 319(1)$ pm, $d(\text{I} \cdots \text{C}) = 389(1)$ pm, $d(\text{C}, \text{N} \cdots \text{C}, \text{N}) = 382(1)$ pm und $d(\text{I} \cdots \text{I}) = 430,8$ pm. Insbesondere gibt es keine Hinweise auf eine Ergänzung der quadratisch planaren Koordination des Pd^{2+} oder

auf besondere Wechselwirkungen nach Art der Molekülkomplexe zwischen den Liganden und Iod.

Die beiden schichtartigen Kristallstrukturen der Verbindung $\text{Pd}(\text{py})_4\text{I}_6$ zeigen auf vorbildliche Weise die beiden häufig beobachteten regulären Packungen für Triiodid-Ionen mit paralleler und mit fischgrätenartiger Anordnung, zwischen denen die beobachtete und in der Projektion nach $[0\ 0\ 1]$ zu verdeutlichende strukturelle Phasenumwandlung vermittelt. Daran geknüpft sind eine unterschiedliche Verzerrung der Anionen und Verdrillung der Liganden in den komplexen Kationen und eine Verdoppelung (oder Halbierung) der Stapelfolge der kationischen und anionischen Schichten bei gleichzeitiger Änderung der relativen Lage der kationischen und der gegenseitigen Orientierung der anionischen Schichten. Ein koordinativer Eingriff in die anionische Iod-Teilstruktur spielt hier im Gegensatz zum $\text{Pd}(\text{py})_2\text{I}_6$ keine Rolle. Dort ist das Triiodid-Ion I_3^- beispielhaft in eine Iodid-Iod-Kette ${}^1_3(\text{I}^- \cdots \text{I}_2)$ mit koordinativ gebundenen Iodid-Ionen I^- und darüber die Komplexe verbrückende Iodmoleküle I_2 aufgelöst.

Dank

Diese Arbeit wurde im Rahmen des Graduiertenkollegs „Klassifizierung von Phasenumwandlungen kristalliner Stoffe aufgrund struktureller und physikalischer Anomalien“ durchgeführt. Herr Dr. Th. Woike hat uns bei den DSC-Messungen geholfen. Wir danken für die Unterstützung.

-
- [1] XXIV. Mitteilung: K.-F. Tebbe, R. Buchem, Z. Kristallogr., im Druck.
 - [2] A. Geuther, Lieb. Ann. **240**, 66 (1887).
 - [3] N. S. Grace, J. Chem. Soc. **1931**, 594.
 - [4] P. M. Harris, E. Mack (Jr.), F. C. Blake, J. Am. Chem. Soc. **50**, 1599 (1928).
 - [5] T. Migchelsen, A. Vos, Acta Crystallogr. **23**, 796 (1967).
 - [6] F. H. Herbststein, G. M. Reisner, W. Schwotzer, J. Inclus. Phen. **3**, 173 (1985); A. El-Kholi, U. Müller, R. Christophersen, K. Dehnicke, Acta Crystallogr. **C44**, 1233 (1988); Th. L. Hendrixson, M. A. ter Horst, R. A. Jacobson, Acta Crystallogr. **C47**, 2141 (1991).
 - [7] B. Freckmann, K.-F. Tebbe, Acta Crystallogr. **A37**, C-228 (1981).
 - [8] K.-F. Tebbe, Z. Anorg. Allg. Chem. **489**, 93 (1982).
 - [9] K.-F. Tebbe, M. Plewa, Z. Anorg. Allg. Chem. **489**, 111 (1982).
 - [10] W. Crump, K.-F. Tebbe, Z. Kristallogr. Suppl. Issue **3**, 44 (1991).
 - [11] H. Stegemann, K.-F. Tebbe, L. A. Bengtsson, Z. Anorg. Allg. Chem. **621**, 165 (1995).
 - [12] W. Biltz, Raumchemie der festen Stoffe, Verlag von Leopold Voss, Leipzig (1934).
 - [13] International Tables for X-ray Crystallography, Vol. IV, S.99, Kynoch Press, Birmingham (1974).

- [14] B. A. Frenz, The Enraf - Nonius CAD4 SDP - a real-time system for concurrent X-ray data collection and crystal structure determination, in *Computing in Crystallography*, H. Schenk, R. Olthoff-Hazekamp, H. van Koningsveld, R. Bassi, Eds., S. 64, Delft University Press, Delft, The Netherlands (1978).
- [15] C. K. Fair, MolEN, An interactive intelligent system for crystal structure analysis, User Manual, Enraf-Nonius, Delft, Netherlands (1990).
- [16] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, Programm zur Kristallstrukturbestimmung, Univ. Göttingen, Deutschland, unveröffentlicht (1986); *Acta Crystallogr.* **A46**, 467 (1990).
- [17] G. M. Sheldrick, SHELX-76, Program for crystal structure determination, University Chemical Laboratory, Cambridge, England, unveröffentlicht (1976).
- [18] W. R. Busing, K. O. Martin, H. A. Levy, G. M. Brown, C. K. Johnson, W. E. Thiessen, ORFFE4, Crystallographic Function and Error Program, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA (1977).
- [19] M. Nardelli, PARST, A system of computer routines for calculating molecular parameters from results of crystal structure analyses; *Computers & Chemistry* **7**, 95 (1983).
- [20] C. K. Johnson, ORTEP II, A Fortran thermal-ellipsoid plot program for crystal structure illustrations, ORNL-5138, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA (1976); G. Davenport, S. R. Hall, W. Dreissig, XTAL3.0 reference manual, Editors S. R. Hall and J. M. Stewart, Universities of Western Australia and of Maryland (1990).
- [21] E. Keller, SCHAKAL88, A Fortran program for the graphic representation of molecular and crystallographic models, Universität Freiburg, Deutschland, *Chemie in unserer Zeit* **14**, 56 (1980); *Chemie in unserer Zeit* **20**, 178 (1986).
- [22] K.-F. Tebbe, KRISTALL-ST, Ein Programmsystem zur Datenanalyse und Erstellung von Eingabefiles, Tabellen und Pulverdiagrammen, Univ. Köln, Deutschland, unveröffentlicht (1989).
- [23] K. Yvon, W. Jeitschko, E. Parthé, LAZY PULVERIX, A program to calculate theoretical X-ray and neutron diffraction powder patterns, Université de Genève, Schweiz; *J. Appl. Crystallogr.* **10**, 73 (1977).
- [24] R. Goddard, M. Green, R. P. Hughes, P. Woodward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 1890.
- [25] E. Forsellini, G. Bombieri, B. Crociani, T. Boschi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1970**, 1203.
- [26] J. Vicente, M.-T. Chicote, I. Saura-Llamas, M.-J. Lopez-Munoz, P. G. Jones, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 3683.
- [27] M. Horike, Y. Kai, N. Yasuoka, N. Kasai, *J. Organomet. Chem.* **86**, 269 (1975).
- [28] A. F. Wells, *Three-dimensional nets and polyhedra*, p. 36, Wiley & Sons, USA (1977).
- [29] F. H. Allen, O. Kennard, R. Taylor, *Acc. Chem. Res.* **16**, 146 (1983).
- [30] K.-F. Tebbe, S. Nafepour, noch unveröffentlichte Ergebnisse.
- [31] J. Runsink, S. Swen-Walstra, T. Migchelsen, *Acta Crystallogr.* **B28**, 1331 (1972); K.-F. Tebbe, B. Freckmann, M. Hörner, W. Hiller, J. Strähle, *Acta Crystallogr.* **C41**, 660 (1985); K.-F. Tebbe, U. Georgy, *Acta Crystallogr.* **C42**, 1675 (1986).