

Das System Pyridin-Chlorwasserstoff: Bildung und Struktur kristalliner Addukte

The System Pyridine-Hydrogen Chloride:
Formation and Structure of Crystalline Adducts

Dietrich Mootz* und Jörg Hocken**

Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf,
Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf

Z. Naturforsch. **44b**, 1239–1246 (1989); eingegangen am 22. Mai 1989

System Pyridine-Hydrogen Chloride, Melting Diagram, Hydrogen-Chloride Adducts,
Poly(hydrogen Chlorides), Crystal Structure

The melting diagram of the system pyridine-hydrogen chloride was determined by DTA. It reveals the existence of intermediary solid complexes pyridine \cdot x HCl with $x = 0.5, 1, 2, 4$ and 6 . The structures of those with $x = 1$ (room-temperature phase), $2, 4$ and 6 were determined from single-crystal MoK α diffractometer data at low temperatures. Pyridinium and chloride ions and, with the exception of the mono-adduct, hydrogen chloride molecules are hydrogen-bonded into various discrete molecular and complex-ionic structural units. Among these are the first poly-(hydrogen chloride) anions, $H_nCl_{n+1}^-$ or $[Cl(HCl)_n]^-$ with $n > 1$ (viz. $n = 2, 4$ and 5), characterized by crystal structure analysis.

Das System Pyridin-Chlorwasserstoff ist seit langem Gegenstand vielfältiger physikalisch-chemischer Untersuchungen [2, 3]. An festen Phasen in diesem System wurden durch Kristallstrukturbestimmung bisher nur zwei Modifikationen des Monoaddukts (Pyridinhydrochlorid bzw. Pyridiniumchlorid) charakterisiert [4, 5]. Ferner wurde das Auftreten eines Diaddukts (Pyridin \cdot 2HCl) [2] und eines Tetraaddukts (Pyridin \cdot 4HCl) [3] beobachtet. Über die Aufstellung des vollständigen Schmelzdiagramms des Systems und über weitere Strukturbestimmungen intermediärer Phasen wird im folgenden berichtet. Die Ergebnisse, die zum Teil bereits vorläufig mitgeteilt wurden [6], stehen in Zusammenhang mit ähnlichen in diesem Arbeitskreis über Systeme anderer Basen mit Chlorwasserstoff [1] und insbesondere über das System Pyridin-Fluorwasserstoff [7].

Experimentelles und Berechnungen

Das Schmelzdiagramm des Systems Pyridin-Chlorwasserstoff wurde durch Differenzthermoanalyse bestimmt. Zur Präparation der benötigten Meßproben abgestufter Zusammensetzung wurde jeweils eine bestimmte Menge von Pyridin (Merck, destilliert

und über Molekularsieb getrocknet) vorgelegt und eine mit einer Spritzentechnik im Gaszustand dosierte Menge von Chlorwasserstoff (Messer Griesheim, 99,8%) aufkondensiert. Die Ampullen wurden dann abgeschmolzen, die Mischungen vorsichtig und zum Schluß unter Schütteln auf Raumtemperatur gebracht und die erzielte Zusammensetzung durch Differenzwägung kontrolliert. Anschließend wurden die Proben auf die Temperatur des flüssigen Stickstoffs abgeschreckt, wobei solche mit bei Raumtemperatur festen Anteilen zuvor durch vorsichtiges Aufschmelzen homogenisiert wurden.

Die DTA-Messungen erfolgten, von der genannten minimalen Temperatur von -196°C an, in Aufheizung mit $60\text{--}90^\circ\text{C/h}$. Zum Einsatz kam ein im Arbeitskreis entwickelter Meßkopf [1, 8], bei dem das Prinzip der Außenmessung der Temperatur und thermischer Effekte realisiert war. Diese ist bei Proben wie den hier untersuchten mit höherem Dampfdruck der sonst üblichen Innenmessung vorzuziehen und bei Verwendung der beschriebenen Ampullen, die deutlich druckstabiler sind als solche mit einer Thermoelementinnenführung, die allein mögliche Methode. An einem Metallzylinder, dem durch Abstimmung einer geregelten elektrischen Heizung und einer Kühlung mit flüssigem Stickstoff ein lineares Temperaturprogramm aufgeprägt wird, sind zwei Meßproben und eine Referenz (Schwefel oder Schamotte) angebracht, die dieses Programm aufnehmen. Der Temperaturabgriff von den Ampullen erfolgt von außen an ihrer von dem Metallzylinder abgewandten Seite über Kupferclips durch Eisen/Konstantan-Thermolemente.

* Sonderdruckerfordernungen an Prof. Dr. D. Mootz.

** Aus der Dissertation von J. Hocken [1].

Proben für Röntgenstrukturanalysen an aufgefundenen Verbindungen des Systems wurden nach unterschiedlichen Verfahren präpariert. Bei oberhalb Raumtemperatur schmelzenden Addukten konnte Substanz aus wieder geöffneten DTA-Ampullen unter Schutzgas – ggf. nach Umkristallisation – in dünnwandige Glaskapillaren überführt werden. Proben von niedriger schmelzenden Addukten wurden in DTA-Ampullen präpariert, an die eine Röntgenkapillare angesetzt war. Während die 1:1-Verbindung in ihrer Tieftemperaturphase durch Umkristallisation aus Ethanol einkristallin erhalten werden konnte, wurden Kristalle der anderen, HCl-reicheren Verbindungen direkt auf dem für die anschließenden Röntgenbeugungsmessungen verwendeten Diffraktometer (Syntex P2₁ mit modifizierter Tieftemperaturanlage) nach einem Miniatur-Zonenschmelzverfahren mit fokussierter Wärmestrahlung [9] gezüchtet.

Zur Bestimmung der kristallographischen Daten nach üblichen Methoden und Messung der Reflexintensitäten im ω -Scan diente graphitmonochromatisierte MoK α -Strahlung mit $\lambda = 71,03$ pm. Aufgrund der niedrigen linearen Absorptionskoeffizienten konnte auf eine Absorptionskorrektur generell verzichtet werden. Eine Volumenkorrektur in den Fällen, wo der Kristall in der Röntgenkapillare gezüchtet worden war und seine Abmessung in deren in die φ -Kreisachse einjustierte Richtung den Durchmesser des Primärstrahls übertraf, wurde in Anbetracht der

bei der verwendeten kurzwelligen Strahlung relativ kleinen maximalen Beugungswinkel 2θ ebenfalls nicht durchgeführt.

Die Strukturen wurden mit der Schweratommethode (Pyridin·1HCl und ·2HCl) bzw. mit der Direktmethode (Pyridin·4HCl und ·6HCl) gelöst und mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate unter Verwendung nur der beobachteten Reflexe ($|F_o| > 3,92 \sigma_F$) verfeinert. Minimiert wurde die Funktion $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ mit der Gewichtung $w = 1/(\sigma_F^2 + c \cdot |F_o|^2)$. Die H-Atome wurden in Differenz-Fouriersynthesen der Elektronendichte lokalisiert und zum größten Teil in die Strukturverfeinerung einbezogen. Weitere Angaben zur Messung der Intensitäten und Verfeinerung der Strukturen sind Inhalt der Tab. I.

Für die Berechnungen und alle Strukturabbildungen wurde das Programmsystem SHELXTL [10] auf einem Eclipse-Rechner S/140 (Data General) benutzt. Die atomaren thermischen Schwingungsellipsoide in den betreffenden Abbildungen entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%. Die Abmessungen aller anderen Atomdarstellungen sind frei gewählt. Die tabellierten isotropen thermischen Parameter der Nichtwasserstoffatome sind als Äquivalenzwerte aus den anisotropen Parametern berechnet nach $U = (1/3)(U_{11}a^2a^{*2} + U_{22}bcb^*c^* \cdot \cos\alpha + \dots)$.

Weitere Einzelheiten zu den Strukturbestimmungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik und Mathematik, 7514 Eggenstein-Leopolds-

C ₅ H ₅ N·xHCl	x = 1	x = 2	x = 4	x = 6
Schmelzpunkt [°C]	153 ^a	60	–64 (Zers.)	–72
Meßtemperatur [°C]	–120	–120	–140	–150
Kristallsystem	triklin	triklin	o'rhombisch	o'rhombisch
Raumgruppe; Z	P $\bar{1}$; 2	P $\bar{1}$; 2	Pnma; 8	Pca2 ₁ ; 4
a [pm]	472,4(2)	467,5(2)	1201,1(4)	1317,9(4)
b [pm]	748,8(1)	777,3(4)	1169,4(5)	739,4(5)
c [pm]	813,7(3)	1005,2(4)	1538,2(8)	1474,9(4)
α [°]	87,47(3)	92,27(4)		
β [°]	88,10(4)	97,12(3)		
γ [°]	87,18(3)	90,49(4)		
V · 10 ^{–6} [pm ³]	287,1(2)	362,1(3)	2160(2)	1437(1)
ber. Dichte [mg · mm ^{–3}]	1,34	1,39	1,38	1,38
μ (MoK α) [mm ^{–1}]	0,53	0,81	1,06	1,20
2 θ -Bereich [°]	3–60	3–63	3–60	3–50
unabh. Reflexe: beob.; alle	1427; 1617	2007; 2401	2451; 3153	1231; 1319
Gewichtung c	0,0017	0,0009	0,0009	0,0005
var. Parameter	85	101	140	152
R: beob.; alle	0,069; 0,076	0,049; 0,057	0,056; 0,075	0,026; 0,029
R _w : beob.; alle	0,132; 0,133	0,074; 0,075	0,098; 0,101	0,032; 0,033
Goodness of fit	2,74	1,87	2,46	1,08
$\Delta\rho \cdot 10^6$ [e · pm ^{–3}], min.	–0,53	–0,49	–0,48	–0,19
max.	+0,97	+0,48	+0,41	+0,41

Tab. I. Kristallographische Daten sowie Angaben zu den Intensitätsmessungen und Strukturverfeinerungen.

^a Nach einer Phasenumwandlung bei 72 °C.

hafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53962, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

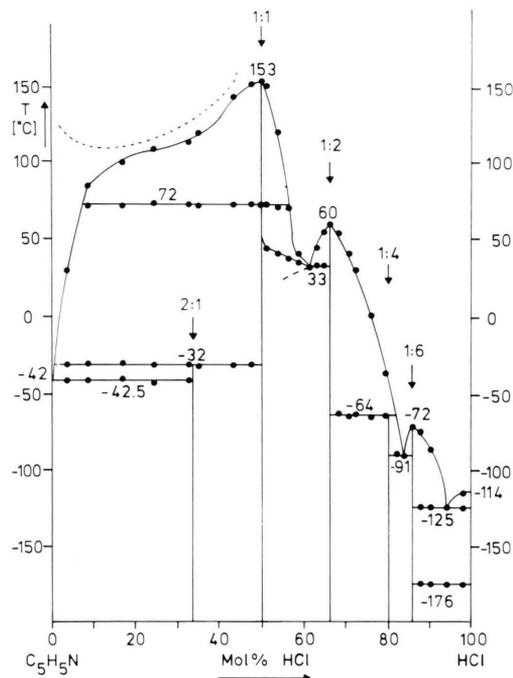


Abb. 1. Das Schmelzdiagramm des Systems Pyridin-Chlorwasserstoff.

Ergebnisse

Das erhaltene Schmelzdiagramm ist in Abb. 1 dargestellt. Hiernach verhält sich das System Pyridin-Chlorwasserstoff im untersuchten Temperaturbe-

Tab. II. Atomparameter von $C_5H_5N \cdot 1 HCl$.

Atom	x	y	z	U · 100
Cl	-0,0429(2)	-0,1737(1)	0,7303(1)	3,16(3)
N	0,3389(7)	0,1372(4)	0,7186(5)	3,08(9)
C(1)	0,3733(9)	0,1681(6)	0,8766(5)	3,4(1)
C(2)	0,5647(10)	0,2881(6)	0,9203(5)	3,6(1)
C(3)	0,7177(9)	0,3773(6)	0,7990(6)	3,7(1)
C(4)	0,6770(10)	0,3419(6)	0,6335(5)	3,5(1)
C(5)	0,4863(9)	0,2202(6)	0,5986(5)	3,3(1)
H(1)	0,218(14)	0,126(10)	0,957(10)	6(2)
H(2)	0,611(13)	0,306(10)	1,030(8)	5(2)
H(3)	0,843(11)	0,453(8)	0,829(6)	3(1)
H(4)	0,777(14)	0,400(10)	0,591(9)	5(2)
H(5)	0,454(11)	0,197(8)	0,483(7)	4(1)
H(6)	0,173	0,036	0,697	8(2)

reich quasibinär, und die Komponenten bilden nicht weniger als fünf Addukte verschiedener Zusammensetzung der allgemeinen Formel Pyridin · xHCl mit $x = 0,5, 1, 2, 4$ und 6. Von diesen besitzt das Monoaddukt, Pyridin · 1HCl, je eine stabile Tief- und Hochtemperaturmodifikation. Die Umwandlungstemperatur beträgt 72 °C. Die Tieftemperaturform besitzt eine merkliche Phasenbreite zur Seite HCl-reicherer Zusammensetzung; die Hochtemperatur-

Tab. III. Atomparameter von $C_5H_5N \cdot 2 HCl$.

Atom	x	y	z	U · 100
Cl(1)	0,5731(1)	0,28963(7)	0,41148(5)	3,55(2)
Cl(2)	0,4257(1)	0,25307(8)	0,09183(6)	4,68(2)
N	0,1690(4)	0,3200(3)	0,6473(2)	3,49(5)
C(1)	0,0227(5)	0,4138(3)	0,7307(3)	3,77(6)
C(2)	-0,1269(5)	0,3323(3)	0,8200(2)	3,80(6)
C(3)	-0,1297(5)	0,1543(3)	0,8205(3)	3,87(6)
C(4)	0,0190(5)	0,0604(3)	0,7309(3)	3,90(7)
C(5)	0,1694(5)	0,1466(3)	0,6442(2)	3,76(6)
H(1)	0,029(6)	0,532(4)	0,721(3)	5,2(8)
H(2)	-0,218(7)	0,395(5)	0,892(3)	5,7(9)
H(3)	-0,237(6)	0,092(4)	0,877(3)	4,5(7)
H(4)	0,023(6)	-0,055(4)	0,738(3)	3,7(7)
H(5)	0,258(5)	0,098(4)	0,579(3)	3,1(6)
H(6)	0,271(6)	0,376(4)	0,599(3)	4,7(8)
H(7)	0,482(6)	0,272(4)	0,217(3)	6,8(10)

Tab. IV. Atomparameter von $C_5H_5N \cdot 4 HCl$.

Atom	x	y	z	U · 100
Cl(1)	0,0079(1)	0,25000	0,38353(8)	4,06(3)
Cl(2)	-0,0888(1)	0,25000	0,58696(11)	5,78(5)
Cl(3)	-0,2421(1)	0,25000	0,26990(9)	5,09(4)
Cl(4)	0,0574(1)	-0,25000	0,14866(9)	4,28(3)
Cl(5)	0,0776(1)	-0,25000	-0,06841(11)	5,91(5)
Cl(6)	0,0165(1)	0,00732(9)	0,24931(7)	5,55(3)
Cl(7)	0,3137(1)	-0,25000	0,23152(11)	6,03(5)
N	0,1796(3)	0,0622(3)	0,4407(2)	4,28(9)
C(1)	0,1650(3)	0,0590(4)	0,5269(3)	4,8(1)
C(2)	0,2359(4)	-0,0041(4)	0,5778(3)	5,7(2)
C(3)	0,3202(3)	-0,0656(4)	0,5383(3)	4,7(1)
C(4)	0,3304(3)	-0,0642(4)	0,4496(3)	5,0(1)
C(5)	0,2593(4)	0,0026(4)	0,4010(3)	4,9(1)
H(1)	0,112(5)	0,110(5)	0,551(4)	10(2)
H(2)	0,238(4)	0,001(4)	0,645(4)	8(2)
H(3)	0,375(4)	-0,116(4)	0,576(3)	7(2)
H(4)	0,378(4)	-0,096(4)	0,427(3)	6(1)
H(5)	0,258(4)	0,001(4)	0,342(5)	8(2)
H(6)	0,135(4)	0,093(4)	0,413(3)	7(2)
H(7)	-0,133(9)	0,250	0,293(6)	12(3)
H(8)	-0,050(8)	0,250	0,507(6)	9(3)
H(9)	0,208(6)	-0,250	0,210(4)	7(2)
H(10)	0,072(8)	-0,250	0,003(6)	10(3)
H(11)	0,023(4)	-0,091(5)	0,218(5)	7(i)

form schmilzt kongruent bei 153 °C. So wie diese Angaben sind das Phasenverhalten und die Stabilitätsbereiche auch der weiteren Addukte mit Schmelz- bzw. Zersetzungstemperaturen zwischen 60 und –74 °C dem Schmelzdiagramm direkt zu entnehmen.

Tab. V. Atomparameter von $C_5H_5N \cdot 6HCl$.

Atom	x	y	z	U · 100
Cl(1)	0,11935(7)	0,6008(1)	0,62287(8)	4,11(3)
Cl(2)	0,24182(8)	0,8274(1)	0,80228(11)	5,33(3)
Cl(3)	0,13474(7)	1,0589(1)	0,56450(11)	4,53(3)
Cl(4)	0,08386(7)	0,4333(1)	0,40213(8)	4,53(3)
Cl(5)	–0,12058(8)	0,7841(2)	0,67951(9)	4,84(3)
Cl(6)	0,37441(7)	0,6768(1)	0,56170	5,14(3)
N	0,0897(2)	0,2987(4)	0,7740(2)	3,57(9)
C(1)	0,1552(3)	0,3367(5)	0,8400(3)	3,7(1)
C(2)	0,1500(3)	0,2454(5)	0,9200(3)	4,0(1)
C(3)	0,0764(3)	0,1126(5)	0,9303(3)	3,9(1)
C(4)	0,0101(3)	0,0769(5)	0,8608(3)	4,0(1)
C(5)	0,0175(3)	0,1719(5)	0,7818(3)	3,7(1)
H(1)	0,202(4)	0,435(5)	0,830(3)	7(1)
H(2)	0,205(4)	0,287(6)	0,969(3)	6(1)
H(3)	0,075(3)	0,048(5)	0,982(3)	4(1)
H(4)	–0,037(3)	–0,010(6)	0,867(3)	5(1)
H(5)	–0,026(3)	0,168(5)	0,729(3)	4(1)
H(6)	0,095(3)	0,350(5)	0,724(3)	5(1)
H(7)	0,195(4)	0,754(6)	0,742(4)	7(1)
H(8)	0,132(4)	0,912(6)	0,593(3)	7(1)
H(9)	0,100(3)	0,502(6)	0,462(3)	5(1)
H(10)	–0,043(6)	0,696(10)	0,668(6)	15(3)
H(11)	0,297(4)	0,651(6)	0,593(3)	6(1)

Die Strukturbestimmungen erfolgten an den Addukten Pyridin · xHCl mit $x = 1$ (Tiefemperaturphase, stöchiometrische Zusammensetzung), 2, 4 und 6. Die kristallographischen Daten stehen in Tab. I, die Atomparameter in den Tab. II bis V.

Pyridin · 4 HCl:			
Cl(2) ... Cl(1) ... Cl(3)	99,8	Cl(5) ... Cl(4) ... Cl(6)	117,5
Cl(2) ... Cl(1) ... N	88,0	Cl(5) ... Cl(4) ... Cl(7)	108,3
Cl(3) ... Cl(1) ... N	135,1	Cl(6) ... Cl(4) ... Cl(6 ^m)	123,3
N ... Cl(1) ... N ^m	88,8	Cl(6) ... Cl(4) ... Cl(7)	87,7
Pyridin · 6 HCl:			
Cl(2) ... Cl(1) ... Cl(3)	72,4	Cl(4) ... Cl(1) ... Cl(6)	86,9
Cl(2) ... Cl(1) ... Cl(4)	157,6	Cl(5) ... Cl(1) ... Cl(6)	148,3
Cl(2) ... Cl(1) ... Cl(5)	92,9	Cl(2) ... Cl(1) ... N	82,2
Cl(2) ... Cl(1) ... Cl(6)	71,3	Cl(3) ... Cl(1) ... N	149,2
Cl(3) ... Cl(1) ... Cl(4)	96,9	Cl(4) ... Cl(1) ... N	112,7
Cl(3) ... Cl(1) ... Cl(5)	74,9	Cl(5) ... Cl(1) ... N	89,6
Cl(3) ... Cl(1) ... Cl(6)	74,2	Cl(6) ... Cl(1) ... N	114,1
Cl(4) ... Cl(1) ... Cl(5)	103,6		

Die Kristallstrukturen enthalten Pyridinium- und Chloridionen sowie, mit Ausnahme des Monoaddukts, HCl-Moleküle. Die mit ihnen durch Wasserstoffbrücken $N-H \cdots Cl$ und ggf. $Cl-H \cdots Cl$ resultierenden molekularen bzw. komplex-ionischen Bauelemente sind mit interatomaren Abständen und Winkeln in den Abb. 2 und 3 dargestellt. Die Abstände sind nicht auf irgendeinen Modellfall atomarer thermischer Bewegung korrigiert und auch nicht auf den bei der Röntgenstrukturanalyse systematischen Fehler der Verkürzung von Bindungsabständen zwischen H-Atomen und Atomen hoher Elektro-negativität (hier Cl–H und N–H) und damit der Verlängerung komplementärer Abstände an den H-Atomen (hier insbesondere $H \cdots Cl$ in den Wasserstoffbrücken).

Tab. VI enthält Winkel an den mehrfach koordinierten Cl-Atomen (ausschließlich Chloridionen) der beiden HCl-reichsten Addukte. Abb. 4 zeigt in stereoskopischer Darstellung größere Ausschnitte aus allen vier Kristallstrukturen mit ihren Elementarzellen. Zur Struktur der Hochtemperaturphase des Monoaddukts erfolgt eine Aussage erst in der nachfolgenden Diskussion.

Diskussion

Die Adduktbildung im untersuchten System Pyridin-HCl zeigt eine interessante Vielfalt, die zwar die des homologen Systems Pyridin-HF [7] nicht erreicht, aber größer ist als z. B. die des ebenfalls mehrere intermediäre Phasen enthaltenden Systems H_2O-HCl [1, 11]. Die bisher angegebenen Molverhältnisse der Komponenten bei beobachteter Adduktbildung (siehe die Einleitung) werden bestätigt; dazu kommen die beiden neuen Zusammensetzungen

Tab. VI. Pyridin · 4 HCl und Pyridin · 6 HCl: Winkel $Cl(N) \cdots Cl \cdots Cl(N)$ zwischen Wasserstoffbrücken an den zentralen Cl-Atomen. Die Standardabweichungen liegen bei 0,1°.

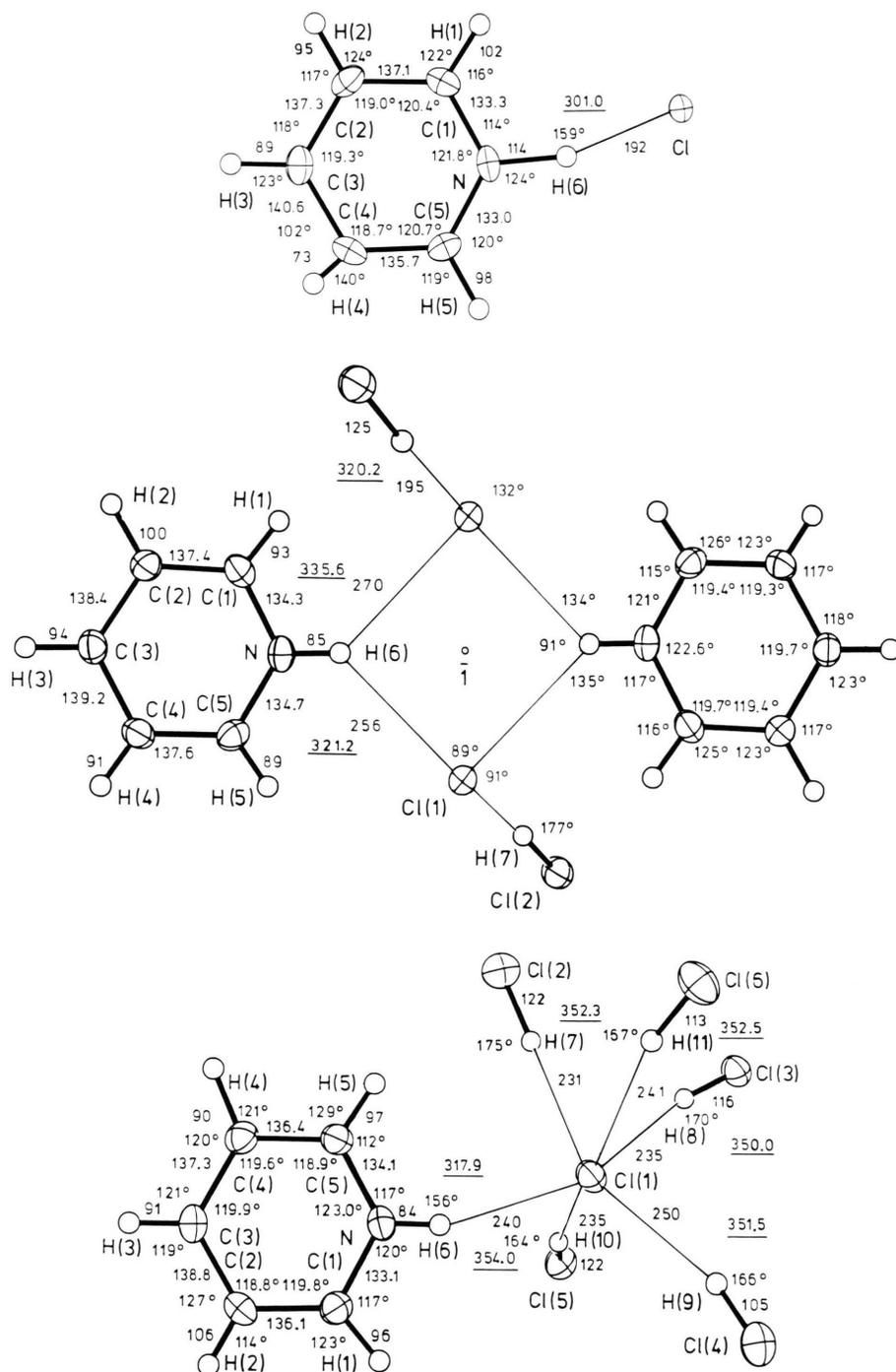


Abb. 2. Die Strukturen der Addukte $C_5H_5N \cdot xHCl$ ($x = 1, 2$ und 6) mit interatomaren Abständen (pm) und Winkeln. Gezeigt ist jeweils die Vernetzung von $C_5H_5NH^+$ - und Cl^- -Ionen sowie ggf. HCl-Molekülen durch Wasserstoffbrücken (dünne Linien) zu einem diskreten Neutralkomplex. Die Zahlenwerte für die $N \cdots Cl$ - und $Cl \cdots Cl$ -Abstände in den Wasserstoffbrücken sind unterstrichen. Die geschätzten Standardabweichungen liegen bei $0,1$ – $0,2$ pm für $Cl \cdots Cl$ sowie bei $0,3$ – $0,7$ pm und $0,2$ – $0,4^\circ$ bzw. 3 – 7 pm und 1 – 6° für weitere Abstände und Winkel ohne bzw. mit Beteiligung von H-Atomen.

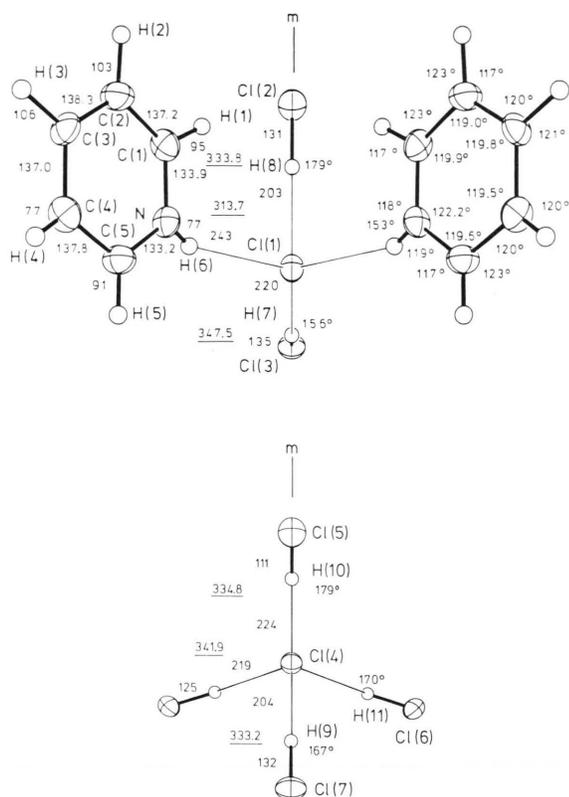


Abb. 3. Die in der Kristallstruktur von $C_5H_5N \cdot 4HCl$ durch Wasserstoffbrücken (dünne Linien) gebildeten komplexen Ionen $[(C_5H_5NH)_2Cl(HCl)_2]^+$ und $[Cl(HCl)_4]^-$ mit interatomaren Abständen (pm) und Winkeln. Die $N \cdots Cl$ - und $Cl \cdots Cl$ -Abstände in den Wasserstoffbrücken sind unterstrichen. Die geschätzten Standardabweichungen liegen bei 0,1–0,2 pm für $Cl \cdots Cl$ sowie bei 0,3–0,6 pm und $0,4^\circ$ bzw. 5–7 pm und 3 – 6° für weitere Abstände und Winkel ohne bzw. mit Beteiligung von H-Atomen.

gen je einer besonders HCl-armen (Pyridin $\cdot 0,5 HCl$) und HCl-reichen (Pyridin $\cdot 6 HCl$) stabilen festen Phase des Systems. Auf das Auftreten der letzteren hätte schon früher geschlossen werden können; eine bei $-96^\circ C$ gemessene Abbau-Isotherme des Systems wurde aber zugunsten einer gesättigten Lösung dieser Zusammensetzung fehlinterpretiert [3].

Keines der Addukte im System Pyridin-HCl ist isotyp zu solchen bekannter Struktur im System Pyridin-HF [7], obwohl in drei Fällen ($x = 1, 2$ und 4) analoge Zusammensetzungen vorliegen. Die Angabe monokliner Symmetrie für das Addukt Pyridin $\cdot 1 HCl$ aufgrund einer frühen Strukturanalyse bei Raumtemperatur mit Filmdaten [4] konnte nicht oder nur als Pseudosymmetrie der hier eindeutig als triklin bestimmten Struktur bestätigt werden. Die Erklärung für die Abweichung wird in der relativ geringen Genauigkeit der älteren Arbeit gesehen (nur 372 beobachtete unabhängige Reflexe von Kristallen mäßiger Qualität, $R = 0,26$). In einer weiteren Arbeit wird die Kristallstruktur des Monoaddukts als orthorhombisch beschrieben [5]; hier handelt es sich wahrscheinlich um eine metastabile Modifikation der Verbindung.

Die Phasenumwandlung des Monohydrochlorids bei $72^\circ C$ sowie ähnliche Umwandlungen des analog zusammengesetzten Hydrobromids und Hydroiodids bei tieferen Temperaturen wurden bereits mit 1H -NMR und DSC untersucht und die betreffenden Hochtemperaturphasen als dynamisch fehlgeordnet erkannt, mit schneller Reorientierung der Pyridiniumionen um die Ringebenenormale [12]. Die für die Hochtemperaturphase des Hydroiodids ermittelte trigonale Kristallstruktur [13], die mit der Raum-

Tab. VII. Geometrien von Hydrogendichlorid-Anionen aus neueren Kristallstrukturbestimmungen. Abstände in pm und Winkel in Grad mit Standardabweichungen in Klammern.

$Cl \cdots Cl$	Symmetrie des Anions	$Cl-H$	$H \cdots Cl$	$ClHCl$	Substanz
309,4(3)	$\bar{1}$; H in $\bar{1}^a$	154,7	154,7	180	$(C_6H_5)_4AsHCl_2^b$
311	1	157	160	157	$[H_3O \cdot [18]Krone-6]HCl_2^c$
314	1^d	145(3)	170(3)	175(2)	$[(t-C_4H_9)_3C_3]HCl_2^e$
320,2(1)	1	125(4)	195(4)	177(2)	$(C_5H_5NH)HCl_2^f$

^a Teilweise aus IR- und Ramanspektren geschlossen; ^b U. Müller und H.-D. Dörner, Z. Naturforsch. **37b**, 198 (1982); ^c J. L. Atwood, S. G. Bott, A. W. Coleman, K. D. Robinson, S. B. Whetstone, C. M. Means, J. Am. Chem. Soc. **109**, 8100 (1987); ^d tatsächlich m; die kristallographische Spiegelebene geht aber durch die Cl-Atome, so daß diese wie bei der Symmetrie 1 des Anions voneinander unabhängig sind; ^e R. Boese und N. Augart, Z. Kristallogr. **182**, 32 (1988); ^f diese Arbeit.

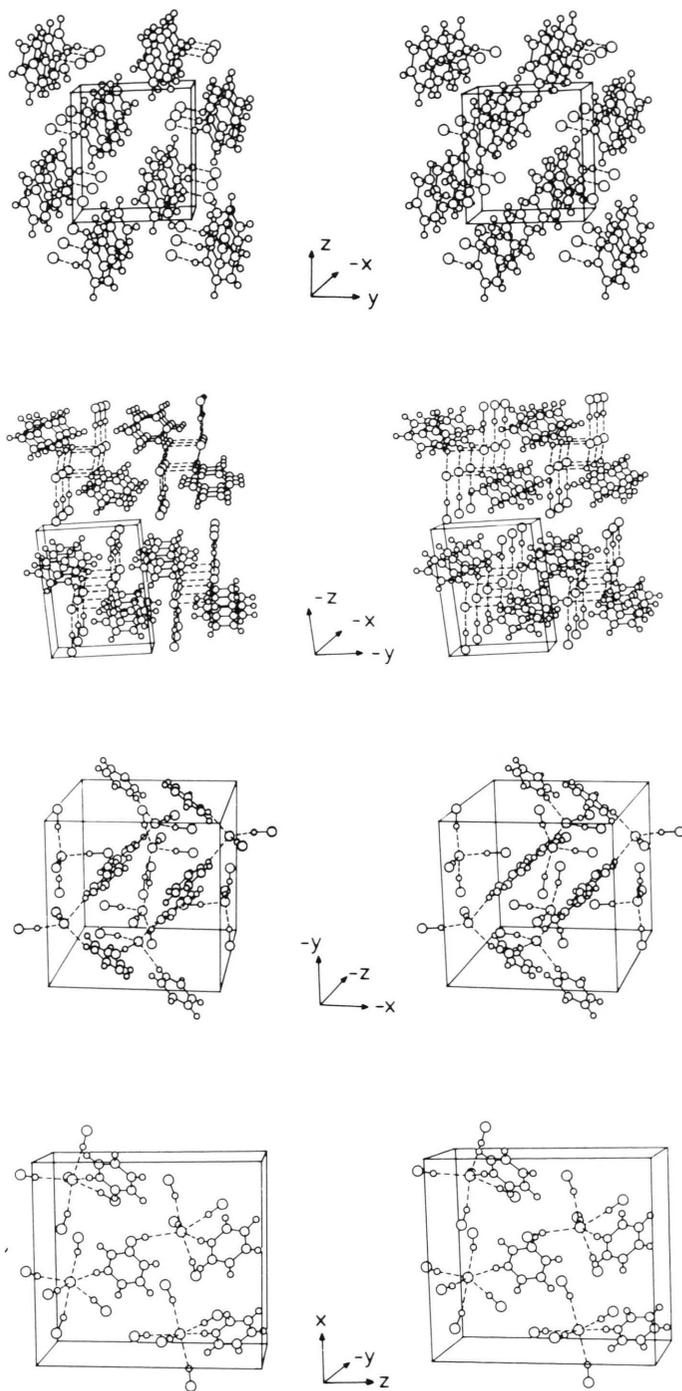


Abb. 4. Stereoskopische Darstellungen größerer Bereiche der Kristallstrukturen aller vier Addukte mit Zunahme von x in $C_5H_5N \cdot xHCl$ von oben nach unten.

gruppe $R\bar{3}m$ und drei Formeleinheiten pro Elementarzelle (hexagonale Aufstellung) diesem Fehlorderungsmodell entspricht, gilt wahrscheinlich auch für die Hochtemperaturphase des Hydrochlorids (und Hydrobromids). Zum Vergleich angefertigte Pulveraufnahmen und zum Teil auch erhaltene Einkristalldaten zeigen jedenfalls weitgehende Ähnlichkeit [1].

Im Addukt Pyridin·2HCl bzw. Pyridiniumhydrogendichlorid verknüpfen gegabelte Wasserstoffbrücken $N-H(\cdots Cl)_2$ die Kationen und Anionen zu zentrosymmetrischen Dimeren der Formeleinheit. Die Wasserstoffbrücke $Cl-H\cdots Cl$ im Anion ist asymmetrisch (d. h. die beiden Cl-Atome sind kristallographisch voneinander unabhängig) und deutlich nicht zentriert (bezüglich der Position des Protons). Angaben zur Geometrie von HCl_2^- -Ionen aus neueren Kristallstrukturbestimmungen sind in Fortsetzung einer früheren Auflistung [14] in Tab. VII zusammengestellt.

Mit den Polyhydrogenchloriden Pyridin·4HCl und Pyridin·6HCl schließlich sind erstmals durch Kristallstrukturbestimmung höher komplexierte An-

ionen $H_nCl_{n+1}^-$ bzw. $[Cl(HCl)_n]^-$ mit $n > 1$ charakterisiert. So enthält Pyridin·4HCl mit der Struktur $[(C_5H_5NH)_2Cl(HCl)_2][Cl(HCl)_4]$ gleich zwei unterschiedliche derartige Konfigurationen mit $n = 2$ und 4 und Pyridin·6HCl als $C_5H_5NH[Cl(HCl)_5]$ einen weiteren Typ mit $n = 5$. Auffällig an letzterem ist die Häufung von mehr als vier homonuklearen Wasserstoffbrücken, neben einer heteronuklearen, an nur einem zentralen Halogenatom, wie sie bei den schon in größerer Breite untersuchten Strukturen der verwandten Polyhydrogenfluoride [7, 15] bisher nicht beobachtet wurde.

Weitere Untersuchungen zur Bildung und Struktur von Addukten mit Halogenwasserstoffen sind im Gange.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Fonds der Chemischen Industrie haben diese Arbeit durch Sachbeihilfen unterstützt. Herrn Dr. K. Angermund und Herrn Dipl.-Chem. U. Jakobi wird für ihre Mitarbeit bei der Erstellung des Schmelzdiagramms gedankt.

-
- [1] J. Hocken, „Polyhydrogenchloride: Zur Bildung und Struktur tiefschmelzender Addukte in Systemen mit Chlorwasserstoff“, Dissertation, Universität Düsseldorf (1988).
- [2] F. Kaufler und E. Kunz, Chem. Ber. **42**, 385, 2482 (1909); F. Ephraim, Chem. Ber. **47**, 1842 (1914); T. C. Waddington und F. Klanberg, J. Chem. Soc. **1960**, 2332; I. R. Beattie und G. J. Leigh, J. Chem. Soc. **1962**, 4726; M. Goffman und G. W. Harrington, J. Phys. Chem. **67**, 1877 (1963); J. W. Shuppert und C. A. Angell, J. Chem. Phys. **67**, 3050 (1977).
- [3] P. A. Kilty und D. Nicholls, Chem. Ind. (London) **1963**, 1123.
- [4] C. Rérat, Acta Crystallogr. **15**, 427 (1962).
- [5] K. Hensen, P. Pullmann und J. W. Bats, Z. Anorg. Allg. Chem. **556**, 62 (1988).
- [6] D. Mootz, K. Angermund und J. Hocken, 26. Diskusstagung der Arbeitsgemeinschaft Kristallographie, Berlin 1987, Z. Kristallogr. **178**, 166 (1987).
- [7] D. Boenigk und D. Mootz, J. Am. Chem. Soc. **110**, 2135 (1988).
- [8] D. Brodalla, „Phasenbeziehungen und Kristallstrukturen bei tiefen Temperaturen: Systeme mit Schwefelwasserstoff“, Dissertation, Universität Düsseldorf (1983).
- [9] D. Brodalla, D. Mootz, R. Boese, W. Osswald, J. Appl. Crystallogr. **18**, 316 (1985).
- [10] SHELXTL, Structure Determination System – Revision 4, Nicolet XRD Corporation, Madison, Wisconsin, USA.
- [11] G. Vuillard, C. R. Acad. Sci. (Paris) **241**, 1308 (1955).
- [12] J. A. Ripmeester, Can. J. Chem. **54**, 3453 (1976).
- [13] H. Hartl, Acta Crystallogr. **B31**, 1781 (1975).
- [14] D. Mootz, W. Poll, H. Wunderlich, H.-G. Wussow, Chem. Ber. **114**, 3499 (1981).
- [15] D. Mootz, XIth European Crystallographic Meeting, Wien 1988, Z. Kristallogr. **185**, 57 (1988).