

Ein Netzwerk aus Iodid-Ionen und Iod-Molekülen in der Kristallstruktur von $[\text{Pr}(\text{Benzo-15-Krone-5})_2]\text{I}_{21}$

Ingo Pantenburg* und Ingrid Müller

Köln, Institut für Anorganische Chemie der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Juni 2004.

Inhaltsübersicht. Bei der Reaktion von Praseodym(III)-iodid mit Benzo-15-Krone-5 und I_2 in Ethanol / Dichlormethan gelang die Darstellung von $[\text{Pr}(\text{Benzo-15-Krone-5})_2]\text{I}_{21}$ in Form tiefschwarzer Polyeder. Einkristallstrukturuntersuchungen ergaben eine orthorhombische Elementarzelle ($P2_1cn$, $a = 1201.1(1)$, $b = 2168.3(1)$, $c = 2571.1(1)$ pm, $Z = 4$). Das Komplexsalz setzt sich aus sandwi-

chartigen Praseodym-bis(Benzo-15-Krone-5)-Kationen und Polyiodid-Anionen I_{21}^{3-} zusammen. Das in dieser Form bisher einzigartige Polyiodid-Anion zeigt ein komplexes Verknüpfungsschema, in dem Iodid-Ionen und Iod-Moleküle über einen ausgedehnten Bindungslängenbereich zu einem komplizierten Netzwerk verbunden werden.

A Three Dimensional Network of Iodide Ions and Iodine Molecules in the Crystal Structure of $[\text{Pr}(\text{Benzo-15-Crown-5})_2]\text{I}_{21}$

Abstract. Black polyhedra of $[\text{Pr}(\text{benzo-15-crown-5})_2]\text{I}_{21}$ were grown from an ethanol / dichloromethane solution of PrI_3 , benzo-15-crown-5 and I_2 . The crystal structure (orthorhombic, $P2_1cn$, $a = 1201.1(1)$, $b = 2168.3(1)$, $c = 2571.1(1)$ pm, $Z = 4$) is built up from sandwich like cations $[\text{Pr}(\text{benzo-15-crown-5})_2]^{3+}$ and polyiodide anions I_{21}^{3-} . This unique polyiodide anion exhibits a complex con-

nection pattern of iodide ions and iodine molecules with variable bond lengths forming a complicated network.

Keywords: Polyiodides; Praseodym; Crown Ether; Crystal structures

Einleitung

Polyhalogenid-Ionen können in Festkörpern durch große, meist niedrig geladene Kationen stabilisiert werden. Wegen ihrer in kleinen Schritten veränderbaren strukturellen und elektronischen Eigenschaften erscheinen komplexe Kationen in besonderem Maße geeignet, die strukturelle Beeinflussbarkeit von Polyiodid-Ionen und -Verbänden zu verfolgen. Nachdem wir bereits eine größere Anzahl von Polyiodid-Anionen mit Kationen der allgemeinen Form $[\text{M}(\text{Kronenether})]^{x+}$ ($\text{M} = \text{Element der ersten und zweiten Hauptgruppe}$; Kronenether = 18-Krone-6, Benzo-18-Krone-6, Benzo-15-Krone-5, Dibenzo-18-Krone-6; $x = 1, 2$) strukturell charakterisieren konnten [1–5], bestand Anlaß zu der Vermutung, dass Kationen der Zusammensetzung $[\text{SE}(\text{Kronenether})]^{3+}$ ($\text{SE} = \text{Selten-Erd-Kation}$) aufgrund ihrer, im Vergleich zu den Alkali- oder Erdalkali-Iodiden höheren Ladung, iodreiche Polyiodide begünstigen würden. Bei diesen Untersuchungen ist es nun gelungen, in $[\text{Pr}(\text{Benzo-15-Krone-5})_2]\text{I}_{21}$ das ungewöhnliche Polyiodid-Anion I_{21}^{3-} nachzuweisen.

Bei der strukturellen Charakterisierung insbesondere von iodreichen Polyiodiden stößt man unweigerlich auf das Problem der korrekten Klassifizierung des vorliegenden Polyiodidverbandes. Unstrittig ist, dass sich Polyiodide aus den Bausteinen I^- und I_2 aufbauen, wobei unterschiedlich schwache (sekundäre) Wechselwirkungen zwischen den Iodid-Ionen und den (gedehnten) Iodmolekülen auftreten und allein ein symmetrisches Triiodid-Ion I_3^- als eigenständige Gruppe erscheint.

Polyiodide der allgemeinen Formel I_m^{n-} entstehen durch einfache Addition von Iodid-Ionen und Iodmolekülen nach $n \cdot \text{I}^- + 1 \cdot \text{I}_2 \rightarrow \text{I}_{2:1+n}^{n-}$ mit $2 \cdot 1 + n = m$. Im Gegensatz zu einem erst kürzlich erschienen Aufsatz [6] sind wir der Ansicht, dass diese Reihe zwar vollständig, jedoch stark aufgebläht ist, da jedes Ion Anfang einer oligomeren Reihe ist (z.B.: I_3^- , I_6^{2-} , I_9^{3-} , ...; I_5^- , I_{10}^{2-} , I_{15}^{3-} , ...; I_7^- , I_{14}^{2-} , I_{21}^{3-} , ...). Die so resultierenden Dimere, Trimere usw. sind

Tabelle 1 Stöchiometrische Reihen der bisher bekannten Polyiodid-Anionen

	$k = 1$	$k = 2$	$k = 3$	$k = 4$	$k = 5$
I_{2k+1}^-	I_3^-	I_5^-	I_7^-	I_9^-	–
I_{4k}^{2-}	I_4^{2-}	I_8^{2-}	I_{12}^{2-}	I_{16}^{2-}	–
I_{6k-1}^{3-}	–	I_{11}^{3-}	–	–	I_{39}^{3-}
I_{6k+1}^{3-}	I_7^{3-}	I_{13}^{3-}	–	–	–
I_{8k-2}^{4-}	–	I_{14}^{4-}	I_{22}^{4-}	–	–
I_{8k+2}^{4-}	I_{10}^{4-}	–	I_{26}^{4-}	–	–

* Dr. Ingo Pantenburg
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Greinstraße 6
D-50939 Köln
Fax: 0221/470 4899
E-mail: ac118@uni-koeln.de

bis auf das I_{10}^{2-} -Anion in $[Cd(12\text{-Krone-4})]I_{10}$ [7] strukturell nicht eindeutig als eigenständige Strukturelemente nachgewiesen und sind daher eher das Resultat der enormen strukturellen Vielfalt innerhalb einer solchen Reihe, wie sie schon für das Pentaiodid-Anion I_5^- beschrieben wurde [2]. Berücksichtigt man dies, so läßt sich obige Formel zu den in Tabelle 1 aufgelisteten Reihen verdichten, in die sich sämtliche bisher bekannten Polyiodid-Anionen einordnen lassen [8].

Experimentelles

Die Synthese des verwendeten Praseodym-Triiodides erfolgte aus den Elementen. Dazu wurde die als Reaktionscontainer dienende Kieselglasampulle vorher so aus einem einseitig verschlossenem Kieselglasrohr präpariert, dass in etwa 10 cm Abstand das Rohr stark verjüngt ist. Das Selten-Erd-Metall (Heraeus, 99,9 %) wird in einem argonbefüllten Handschuhkasten in die Kieselglasampulle

Tabelle 2 $[Pr(\text{Benzo-15-Krone-5})_2]I_{21}$: Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung.

Summenformel	$C_{28}H_{40}O_{10}I_{21}Pr$
Molmasse	3342,41 g mol ⁻¹
Zellparameter	a 1201,1 (1) pm b 2168,3 (1) pm c 2571,1 (1) pm
Zellvolumen	6,6958 (5) nm ³
Formeleinheit pro Zelle	4
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P2 ₁ cn (Nr. 33)
Kristallform / Farbe	Polyeder / schwarz
Kristallgröße	0,3 · 0,2 · 0,2 mm
Messgerät	STOE Image Plate Diffraction System II
Strahlung	Mo-K α (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,073$ pm)
Messtemperatur	170 (2) K
Detektorabstand	120 mm
Messgeometrie	0° ≤ ω ≤ 180°; $\varphi = 0^\circ$ 0° ≤ ω ≤ 180°; $\varphi = 90^\circ$ $\delta\omega = 2^\circ$
Anzahl der Bilder	180
Belichtungszeit	2 min
Messbereich $\theta_{\min/\max}$	1,58° / 27,36°
Absorptionskorrektur	numerisch nach Kristallgestaltoptimierung [15, 16]
Transmission $T_{\min/\max}$	0,0601 / 0,1452
$h_{\min/\max}$, $k_{\min/\max}$, $l_{\min/\max}$	-15 / 15, -27 / 27, -33 / 32
F (000)	5840
μ (MoK α)	10,448 mm ⁻¹
Dichte (berechnet)	3,316 g cm ⁻³
R_{int}	0,0889
Strukturlösung/ verfeinerung [17]	SHELXS-97 [18] und SHELXL-93 [19]; H-Atomlagen wurden berechnet
Anzahl Parameter	544
Reflexe, gesamt	100412
, unabhängig	14918
, beobachtet	11320
Flack x	0,00 (3)
σ -Schranke	[I > 2 σ (I)]
S (beob./alle)	0,983 / 0,903
R_1 (beob./alle)	0,0335 / 0,0501
wR_2 (beob./alle)	0,0643 / 0,0682
Restdichte $ \Delta\rho $	-1,437 / 1,209 e 10 ⁻⁶ pm ⁻³

F_o und F_c entsprechen den beobachteten und berechneten Strukturformfaktoren. Es gilt: $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$, $wR_2 = [\sum w (|F_o|^2 - |F_c|^2)^2 / \sum w (|F_o|^2)^2]^{1/2}$, $S_2 = [\sum w (|F_o|^2 - |F_c|^2)^2 / (n-p)]^{1/2}$. Die minimierte Funktion ist $w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2$ mit dem Gewichtsschema $w^{-1} = \sigma^2(|F_o|^2) + (0,0306 \cdot P)^2$ mit $P = (|F_o|^2 + 2|F_c|^2)/3$. Die sekundäre Extinktion wird über $F_c^* = k F_c / [1 + 0,001 \cdot |F_c|^2 \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4}$ berücksichtigt.

eingetragen. Mit Hilfe eines Quick-Fit-Ansatzes wird die Ampulle an eine Schutzgasapparatur angeschlossen und im Argon-Gegenstrom mit Iod (10 % iger Überschuss) (Merck, p.a.) und einer katalytischen Menge NH_4I (Merck, p.a.) versetzt. Die mit flüssigem Stickstoff eingekühlte Kieselglasampulle wird abschliessend unter dynamischem Vakuum abgeschmolzen. In einem Röhrenofen wird das Reaktionsgemisch mit einem in der Literatur [9] angegebenen Temperaturprogramm (100 °C (1h), 150 °C (1h), 185 °C (12h), 230 °C (6h) und abschliessender Abkühlung auf Raumtemperatur) zur Reaktion gebracht. Nach der Umsetzung wird das überschüssige Iod unter Erwärmen im Vakuum vom gebildeten PrI_3 entfernt.

Tabelle 3 $[Pr(\text{Benzo-15-Krone-5})_2]I_{21}$: Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter (Standardabweichung).

Atom	x	y	z	U_{eq}
I 1	-0,05728(6)	-0,14291(3)	0,58450(3)	0,0407(2)
I 2	0,11319(6)	-0,05150(4)	0,53633(3)	0,0430(2)
I 3	2,27716(7)	0,02109(4)	0,48785(3)	0,0524(2)
I 4	1,17134(8)	0,77989(4)	0,60449(3)	0,0574(2)
I 5	0,86290(8)	0,29086(4)	0,38053(3)	0,0595(2)
I 6	-0,02332(7)	-0,05276(3)	0,68980(3)	0,0428(2)
I 7	1,02333(7)	0,48020(3)	0,27518(3)	0,0440(2)
I 8	1,09950(6)	0,39405(4)	0,37871(3)	0,0445(2)
I 9	0,93317(6)	0,45823(3)	0,44731(3)	0,0400(2)
I 10	0,76577(6)	0,51605(4)	0,50997(3)	0,0442(2)
I 11	1,18877(6)	0,29092(3)	0,46664(3)	0,0420(2)
I 12	0,21583(5)	0,20166(3)	0,54072(3)	0,0415(2)
I 13	0,27774(7)	0,25039(4)	0,80779(2)	0,0406(2)
I 14	0,26572(5)	0,15489(3)	0,71790(3)	0,0362(2)
I 15	0,24651(6)	0,07758(3)	0,63086(3)	0,0399(2)
I 16	0,10609(6)	0,35578(4)	0,86697(3)	0,0415(2)
I 17	-0,03701(7)	0,06878(4)	0,41932(3)	0,0493(2)
I 18	0,25168(7)	0,33794(3)	0,70030(3)	0,0444(2)
I 19	0,73795(6)	0,60378(3)	0,39433(3)	0,0423(2)
I 20	0,43602(6)	0,13620(4)	0,87216(3)	0,0433(2)
I 21	0,57973(6)	0,43809(4)	0,42482(3)	0,0429(2)
Pr 1	0,74547(4)	0,24205(2)	0,64073(2)	0,0234(1)
C 11	0,8687(8)	0,3821(4)	0,6769(4)	0,026(2)
O 12	0,8754(6)	0,3414(3)	0,6351(3)	0,035(2)
C 13	0,898(1)	0,3679(5)	0,5841(4)	0,039(3)
C 14	0,939(1)	0,3160(5)	0,5515(4)	0,044(3)
O 15	0,8575(6)	0,2645(3)	0,5570(2)	0,031(2)
C 16	0,8894(9)	0,2169(5)	0,5202(4)	0,037(3)
C 17	0,8163(8)	0,1626(5)	0,5323(4)	0,034(2)
O 18	0,8186(5)	0,1502(3)	0,5885(2)	0,030(2)
C 19	0,9201(9)	0,1182(5)	0,6031(4)	0,037(2)
C 110	0,9237(9)	0,1182(5)	0,6607(4)	0,033(2)
O 111	0,9025(6)	0,1811(3)	0,6790(2)	0,031(2)
C 112	0,9405(9)	0,1920(5)	0,7315(4)	0,034(2)
C 113	0,9548(9)	0,2598(4)	0,7379(4)	0,034(2)
O 114	0,8476(5)	0,2875(3)	0,7228(2)	0,029(1)
C 115	0,8565(8)	0,3532(4)	0,7242(4)	0,028(2)
C 116	0,8452(9)	0,3858(5)	0,7694(4)	0,040(3)
C 117	0,850(1)	0,4497(6)	0,7677(5)	0,056(3)
C 118	0,863(1)	0,4785(6)	0,7198(5)	0,057(3)
C 119	0,870(1)	0,4456(5)	0,6745(5)	0,045(3)
C 21	0,6755(8)	0,1311(4)	0,7336(4)	0,028(2)
O 22	0,6806(5)	0,1962(3)	0,7317(2)	0,029(1)
C 23	0,581(1)	0,2247(5)	0,7546(4)	0,043(3)
C 24	0,586(1)	0,2900(5)	0,7469(4)	0,044(3)
O 25	0,6052(6)	0,3022(3)	0,6911(2)	0,030(1)
C 26	0,582(1)	0,3658(6)	0,6785(5)	0,056(3)
C 27	0,565(1)	0,3701(7)	0,6216(5)	0,060(4)
O 28	0,6504(6)	0,3346(3)	0,5948(3)	0,039(2)
C 29	0,617(1)	0,3226(6)	0,5414(5)	0,055(3)
C 210	0,539(1)	0,2683(6)	0,5401(5)	0,046(3)
O 211	0,5893(5)	0,2197(3)	0,5718(2)	0,033(2)
C 212	0,5133(9)	0,1688(5)	0,5767(4)	0,039(3)
C 213	0,5687(9)	0,1162(5)	0,6028(4)	0,036(2)
O 214	0,6201(5)	0,1435(3)	0,6486(2)	0,030(1)
C 215	0,6441(8)	0,1017(5)	0,6892(3)	0,030(2)
C 216	0,6396(9)	0,0381(5)	0,6861(4)	0,038(3)
C 217	0,665(1)	0,0061(6)	0,7309(5)	0,049(3)
C 218	0,693(1)	0,0351(5)	0,7760(5)	0,045(3)
C 219	0,6981(9)	0,0991(5)	0,7789(4)	0,034(2)

Für die anisotrop verfeinerten Atome I, Pr, O und C wird U als $U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i a_j A_{ij}$ berechnet, wobei A_{ij} das Skalarprodukt des i ten mit dem j ten Einheitsvektor im direkten Raum ist.

Tabelle 4 [Pr(Benzo-15-Krone-5)₂]₂I₂₁: Ausgewählte interatomare Abstände (pm) und Winkel (°) (Standardabweichung).

I 1-I 2	310,7 (1)	I 1-I 2-I 3	174,32 (3)
I 1-I 4	325,7 (1)	I 1-I 4-I 5	177,43 (4)
I 1-I 6	336,4 (1)	I 2-I 1-I 4	80,51 (3)
I 8-I 7	337,8 (1)	I 8-I 9-I 10	177,06 (4)
I 8-I 9	300,6 (1)	I 13-I 14-I 15	174,58 (3)
I 8-I 11	335,6 (1)	I 7-I 8-I 9	91,51 (3)
I 13-I 14	310,7 (1)	I 9-I 8-I 11	97,21 (3)
I 13-I 16	343,3 (1)	I 7-I 8-I 11	170,35 (3)
I 13-I 18	336,8 (1)	I 14-I 13-I 16	138,20 (3)
I 13-I 20	353,3 (1)	I 14-I 13-I 20	84,63 (3)
I 2-I 3	281,2 (1)	I 14-I 13-I 18	76,16 (2)
I 4-I 5	279,2 (2)	I 18-I 13-I 20	146,05 (3)
I 6-I 7	275,8 (1)		
I 9-I 10	286,5 (1)		
I 11-I 12	273,5 (1)		
I 14-I 15	280,6 (1)		
I 16-I 17	272,8 (1)		
I 18-I 19	274,7 (1)		
I 20-I 21	272,2 (1)		
Pr 1-O 25	249,3 (6)		
Pr 1-O 111	250,4 (7)		
Pr 1-O 18	255,8 (7)		
Pr 1-O 15	258,4 (6)		
Pr 1-O 28	259,4 (7)		
Pr 1-O 214	262,2 (6)		
Pr 1-O 211	262,6 (7)		
Pr 1-O 114	263,1 (7)		
Pr 1-O 22	265,8 (6)		
Pr 1-O 12	266,4 (7)		

Das Seltenerd-Triiodid wird abschliessend zur Reinigung bei 760 °C im Hochvakuum sublimiert.

Zur Darstellung der Titelverbindung wurden 0,16 g (0,3 mmol) hellgrünes kristallines PrI₃ in möglichst wenig HI (p.a.) gelöst. Es wird eine Lösung aus 0,16 g (0,6 mmol) C₁₄H₂₀O₅ (Merck, 97 %) und 1,2 g (4,5 mmol) I₂ (Merck, p.a.) in einem Lösungsmittelgemisch aus 25 ml Ethanol und 20 ml Dichlormethan zugesetzt. Zur Messung geeignete Einkristalle gewinnt man als schwarze Polyeder durch langsames Eindunsten bei Raumtemperatur. An der Luft wird die zunächst glatte und glänzende Kristalloberfläche schon nach einigen Minuten als Folge beginnender Zersetzung rau. Aufgrund der hohen Empfindlichkeit der Probe konnte deren Phasenreinheit weder durch analytische noch durch Röntgenpulverdaten bestätigt werden. Zur Sammlung der Intensitätsdaten (Image Plate-Diffraktometer) wurde ein polyedrischer Kristall zügig in eine Glaskapillare gebracht und in dieser mit Siliconfett befestigt. Zur Unterdrückung der Zersetzung wurde weitere pulverisierte Substanz nachgestopft und das Röhrchen zugeschmolzen. Einzelheiten zur Strukturbestimmung und die ermittelten kristallographischen Daten sind in den Tabellen 2 – 4 zusammengestellt.

Ergebnisse und Diskussion

[Pr(Benzo-15-Krone-5)₂]₂I₂₁ kristallisiert in der azentrischen orthorhombischen Raumgruppe P2₁cn mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Das Salz ist im festen Zustand aus diskreten Kationen [Pr(Benzo-15-Krone-5)₂]³⁺ aufgebaut, deren Atome allgemeine Lagen in der Elementarzelle besetzen. Komplettiert wird die Verbindung durch Polyiodid-Anionen I₂₁³⁻, deren Atome ebenfalls allgemeine Lagen in der Kristallstruktur einnehmen (vgl. Abb. 1). Entsprechend seinem Ionenradius [10] und seiner Koordinationsfähigkeit befindet sich das Pr³⁺-Kation etwas oberhalb

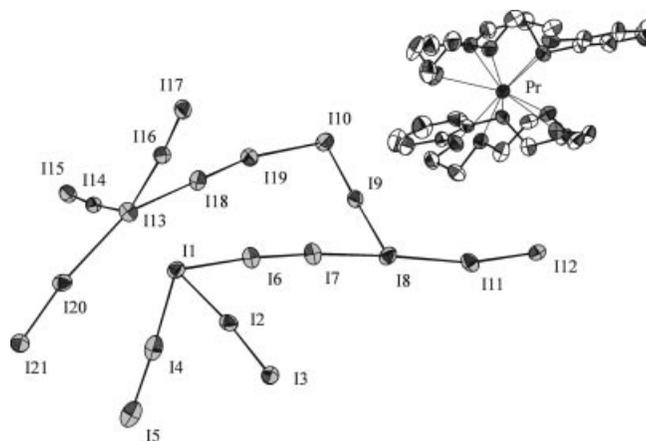


Abb. 1 [Pr(Benzo-15-Krone-5)₂]₂I₂₁: Baugruppen mit thermischen Ellipsoiden (50 % Wahrscheinlichkeit) und dem Bezeichnungsschema für das Anion (Kation: graue Kugeln; O-Atome, weiße Kugeln; C-Atome).

des Kronenetherhohlraumes und bildet erwartungsgemäß mit zwei Makrocyclen einen sandwichartigen 1:2-Komplex [11 – 13]. Praseodym hat somit in der Titelverbindung die Koordinationszahl zehn, es wird von jeweils fünf Sauerstoffatomen der beiden Kronenethermoleküle koordiniert. Die Pr-O-Abstände variieren zwischen 249,3 (6) pm und 266,4 (7) pm (Tab. 4). Das Praseodym-Kation liegt 141,7 (1) pm oberhalb bzw. 136,6 (1) pm unterhalb einer durch die jeweils fünf Kronenether-Sauerstoffatome definierten Ausgleichsebene [14]. Diese bilden aber selbst keine Ebene, sondern eine, aufgrund konformativer Anforderungen an den Ring, irreguläre Anordnung. Die Atome O12, O15, O111, O25, O211 und O214 liegen auf der von Pr abgewandten Seite, die Atome O18, O114, O22 und O28 auf der dem Pr zugewandten Seite. Die Kronenetherringe weichen zueinander

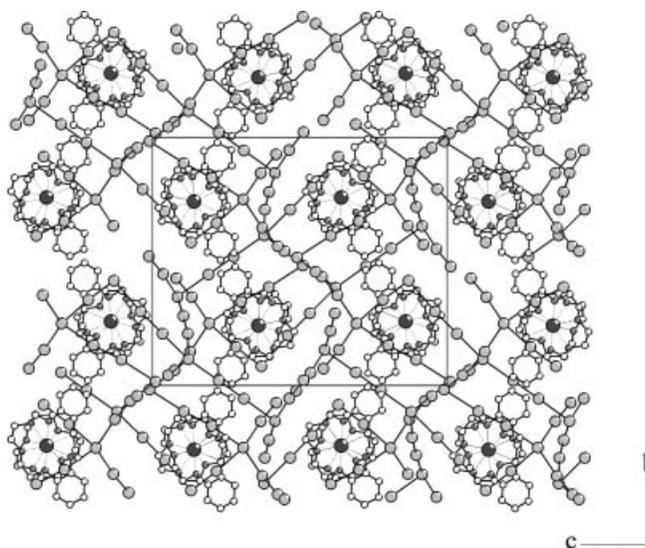


Abb. 2 [Pr(Benzo-15-Krone-5)₂]₂I₂₁: Projektion der Kristallstruktur entlang [100] (große graue Kugeln: I-Atome, große schwarze Kugeln: Pr-Atome, kleine graue Kugeln: O-Atome, kleine weiße Kugeln: C-Atome).

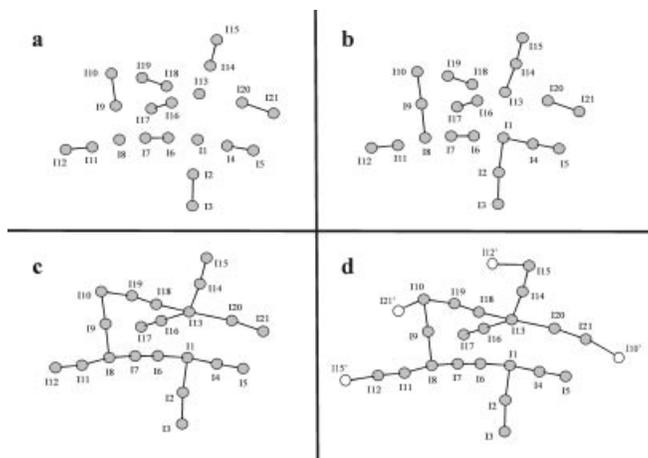


Abb. 3 [Pr(Benzo-15-Krone-5)₂]₂I₂₁: Schematischer Aufbau des Polyiodid-Anions I₂₁³⁻ mit dem Bezeichnungsschema für die Atome (a: Bindungslängen bis 290 pm, b: Bindungslängen bis 330 pm, c: Bindungslängen bis 355 pm, Bindungslängen bis 360 pm)

der um ca. 121° von einer ekliptischen Anordnung ab. Die geometrischen Parameter innerhalb der Kronenethermoleküle entsprechen den Erwartungen (Mittelwerte: O – C_{al} = 146 (1) pm, C_{al} – C_{al} = 148 (2) pm, C_{ar} – O = 141 (1) pm, C_{ar} – C_{ar} = 137 (2) pm; C_{al} – O – C_{al} = 110 (2)°, C_{al} – C_{al} – O = 108 (2)°; C_{al} = aliphatisches C-Atom, C_{ar} = aromatisches C-Atom [4].

Das, die Titelverbindung komplettierende Polyiodid-Anion I₂₁³⁻, ist in dieser Form bisher einzigartig. Wie bei vielen bisher bekannten iodreichen Polyiodiden lässt sich auch hier beobachten, dass die klassischen Baugruppen I₃⁻, I₅⁻ und I₇⁻ beim Aufbau solch iodreicher Verbindungen nur eine untergeordnete Rolle spielen, da sich die Beschreibung der Strukturen meist auf das Vorhandensein von Iodid-Ionen I⁻ und Iod-Molekülen I₂ reduzieren lässt, die über mehr oder weniger lange interatomare Abstände den Polyiodid-Verband aufbauen.

In Abb. 3 wird der stufenweise Aufbau des I₂₁³⁻-Anions illustriert. Deutlich sind die formal ladungstragenden Iodid-Ionen (I 1, I 8, I 13) zu erkennen, die von neun Iodmolekülen umgeben sind. Die interatomaren Abstände innerhalb der I₂-Moleküle variieren deutlich zwischen 272,2(2) pm (I 20 – I 21) und 286,5(1) pm (I 9 – I 10) (Abb. 3a, Tab. 4). Die aufgeweiteten I₂-Moleküle I 9 – I 10 (286,5(1) pm), I 2 – I 3 (281,2(1) pm), I 14 – I 15 (280,6(1) pm) und I 4 – I 5 (279,2(2) pm) formen über schon sekundäre Kontakte (I 1 – I 2 = 310,7(1) pm, I 1 – I 4 = 325,7(1) pm, I 8 – I 9 = 300,6(1) pm, I 13 – I 14 = 310,7(1) pm) die wohl vertrauten Polyiodid Baugruppen I₃⁻ und I₅⁻ (Abb. 3b). Erwartungsgemäß zeigen diese Einheiten Winkelverteilungen, die ausgeprägte Maxima bei 90° und 180° aufweisen (I 1 – I 2 – I 3 = 174,32(1)°, I 1 – I 4 – I 5 = 177,43(4)°, I 2 – I 1 – I 4 = 80,51(3)°, I 8 – I 9 – I 10 = 177,06(4)°, I 13 – I 14 – I 15 = 174,58(3)° [2]. Die verbleibenden Iod-Moleküle (I 6 – I 7, I 11 – I 12, I 16 – I 17, I 18 – I 19, I 20 – I 21) verknüpfen die Tri-

und Pentaoidid-Einheiten über Kontakte im Bereich von 335,6(1) pm (I 8 – I 11) bis 353,3(1) pm (I 13 – I 20) zu dem in Abbildung 3c gezeigten Polyiodid-Anion der Zusammensetzung I₂₁³⁻. Zusätzliche Abstände über 355 pm führen letztlich zu intramolekularen Kontakten, die die asymmetrische Einheit zu einem wenig übersichtlichen Netzwerk verknüpft (Abb. 3d, Abb 2).

Eine vorsichtige Interpretation der Anordnung der Ionen im Kristall (Abb. 2) führt zu keinem, wie für iodärmere Verbindungen typischen ausgeprägten Packungsmuster. Vielmehr bildet das stark gewellte und miteinander verzahnte Polyiodidnetz Maschen, in welche die Kationen eingelagert sind. Dabei werden keine bemerkenswerten Abstände zwischen den Kationen und Anionen beobachtet. Diese beginnen bei d(I···Pr) = 635,0(1) pm, d(I···O) = 423,0(7) pm, d(I···C) = 361,5(13) pm und d(I···H) = 301,6(11) pm.

Für die Durchsicht des Manuskriptes sei Herrn Prof. Dr. Gerd Meyer und Frau Ute Pantenburg gedankt. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Literatur

- [1] K.-F. Tebbe, I. Dombrowski, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 167–174.
- [2] I. Pantenburg, K.-F. Tebbe, *Z. Naturforsch.* **2001**, 56b, 271–280.
- [3] I. Pantenburg, K.-F. Tebbe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 1780–1784.
- [4] I. Pantenburg, F. Hohn, K.-F. Tebbe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 383–388.
- [5] I. Pantenburg, I. Müller, *Acta Crystallogr.* **2003**, C59, m427–m428.
- [6] P.H. Svensson, L. Kloo, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 1649–1684.
- [7] C. Wiczorrek, *Acta Crystallogr.* **2000**, C56, 1082–1084.
- [8] K.-F. Tebbe, *Z. Kristallogr. Suppl.* **1996**, 11, 52.
- [9] J.D. Corbett, *Inorg. Synth.* **1983**, 22, 31; G. Meyer, *Synthesis of Lanthanide and Actinide Compounds*, Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, 1991, S. 135ff.
- [10] P.D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **1976**, A32, 751.
- [11] C.J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 7017–7036.
- [12] C.J. Pedersen, H.K. Frensdorff, *Angew. Chem.* **1972**, 84, 16–26; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, 11, 16–25.
- [13] G.W. Gokel, *Crown Ethers and Cryptands*, Th. Graham House, Cambridge, 1991.
- [14] M. Nardelli, *J. Appl. Crystallogr.* **1995**, 28, 659.
- [15] X-RED 1.22, *Stoe Data Reduction Program (C)*, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, 2001.
- [16] X-Shape 1.06, *Crystal Optimisation for Numerical Absorption Correction (C)*, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, 1999.
- [17] Weitere Einzelheiten zu der Kristallstrukturuntersuchung können als CIF-File beim Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (Fax: int. code + (1223) 336-003; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk)) unter Angabe der Hinterlegungsnummer CCDC-239673 angefordert werden.
- [18] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97, Program for Structure Analysis*, Univ. of Göttingen, Göttingen, 1998.
- [19] G.M. Sheldrick, *SHELXL-93, Program for Crystal Structure Refinement*, Univ. of Göttingen, Göttingen, 1993.