

# Untersuchungen über Iodomercurate: Kristallstrukturen von Bis[di(12-krone-4)lithium]octaiodotrimercurat(II) und *catena*-Poly{di[(benzo-15-krone-5)kalium]pentaiododimercurat(II)} mit neuen Iodomercurat-Anionen und ein Lanthan(III)-tetraiodomercurat(II), $[\text{La}_6(\text{OH})_8(\text{O})(\text{H}_2\text{O})_{24}][\text{HgI}_4]_4$ mit einem sechskernigen Komplexkation

J. Pickardt\*, S. Wiese, L. von Chrzanowski und M. Borowski

Berlin, Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 27. April 2000.

*Professor Brigitte Sarry zum 80. Geburtstag gewidmet*

**Inhaltsübersicht.** Aus methanolischen Lösungen von LiI,  $\text{HgI}_2$  und 12-krone-4 wurden durch Diffusion Kristalle von  $[\text{Li}(12\text{-krone-4})_2]_2[\text{Hg}_3\text{I}_8]$  (**1**) mit einem neuen diskreten Octaiodotrimercurat(II)-Ion erhalten, das, im Gegensatz zum bisher bekannten gewinkelten  $[\text{Hg}_3\text{I}_8]$ -Ion, linear aus drei kantenverknüpften  $[\text{HgI}_4]$ -Tetraedern aufgebaut ist. Aus KI,  $\text{HgI}_2$  und Benzo-15-krone-5 entstand ein Komplex der formalen Zusammensetzung  $[\text{K}(\text{benzo-15-krone-5})_2][\text{Hg}_2\text{I}_5]$  (**2**) mit einem polymeren, kettenförmigen Iodomercurat-Ion, das man sich aus  $[\text{Hg}_2\text{I}_6]$ -Einheiten aufgebaut denken kann, die über gemeinsame Iodidionen *trans*-verknüpft sind. Auf

beiden Seiten der Kette befinden sich  $[\text{K}(\text{benzo-15-krone-5})_2]$ -Kationen, die über  $-\text{CH}\cdots\text{I}$ -Wechselwirkungen an Iodate der Ketten gebunden sind. Aus einer wässrigen Lösung, die  $\text{LaI}_3$  und  $\text{HgI}_2$  enthält, kristallisierte der sechskernige Komplex  $[\text{La}_6(\text{H}_2\text{O})_{24}(\text{OH})_8(\text{O})][(\text{HgI}_4)_4]$  (**3**). Die sechs La(III)-Ionen sind oktaedrisch angeordnet, ein O-Ion liegt im Zentrum des Oktaeders, je drei La-Ionen werden von acht dreizähligen OH-Ionen, die oberhalb der Oktaederflächen liegen, verbrückt. Jedes La-Ion hat ferner vier Koordinationswasser-Liganden. Kationen und Anionen sind über Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft.

## Investigations on Iodomercurates: Crystal Structures of Bis[di(12-crown-4)lithium]octaiodotrimercurate(II) and *catena*-Poly{di[(benzo-15-crown-5)potassium]pentaiododimercurate(II)} with new Iodomercurate Anions and a Lanthanum(III) tetraiodomercurate(II), $[\text{La}_6(\text{OH})_8(\text{O})(\text{H}_2\text{O})_{24}][\text{HgI}_4]_4$ with a Hexanuclear Complex Cation

**Abstract.** By diffusion of methanolic solutions of LiI/ $\text{HgI}_2$  and 12-crown-4, resp. crystals of  $[\text{Li}(12\text{-crown-4})_2]_2[\text{Hg}_3\text{I}_8]$  (**1**) were obtained. They contain a new finite octaiodotrimercurate(II) ion which, contrary to the twisted  $[\text{Hg}_3\text{I}_8]^{2-}$  ion known so far, is built up linearly from three  $[\text{HgI}_4]$  tetrahedra sharing common edges. From solutions of KI,  $\text{HgI}_2$ , and benzo-15-crown-5, a complex of formal composition  $[\text{K}(\text{benzo-15-crown-5})_2][\text{Hg}_2\text{I}_5]$  (**2**) was formed containing a polymeric iodomercurate ion with a chain structure built up from  $[\text{Hg}_2\text{I}_6]$  units *trans* connected by common iodide ions. On both sides of the chains  $[\text{K}(\text{benzo-15-crown-5})_2]^+$  cations

are bounded by  $\text{CH}\cdots\text{I}$  interactions. From an aqueous solution of  $\text{LaI}_3/\text{HgI}_2$  the hexanuclear complex  $[\text{La}_6(\text{H}_2\text{O})_{24}(\text{OH})_8(\text{O})][(\text{HgI}_4)_4]$  (**3**) was obtained. The six La(III) ions form an octahedron with an O ion in the center, eight three dentate OH ions situated above the faces of the octahedron bind to the three La ions forming the face. Each La ion is further bound to four coordination water molecules. Cations and anions are connected *via* H bonds.

**Keywords:** Mercury; Iodomercurate anions; Crystal structures

### Einleitung

Bei unseren Untersuchungen der Reaktionen von Alkalimetalliodomercuraten mit Kronenethern und Kryp-

tanden konnten wir einige interessante Reaktionsprodukte isolieren, so z. B. einen Komplex  $[\text{Cs}_2(18\text{-krone-6})][\text{HgI}_4]$  mit  $[\text{Cs}(18\text{-krone-6})\text{Cs}]^{2+}$ -Einheiten mit „Anti-Sandwich“-Struktur [1]. Aus  $\text{HgI}_2$  und Kryptand 222 (4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.8]hexacosan), erhielten wir  $[\text{Hg}(\text{cryptand 222})][\text{Hg}_3\text{I}_8]$  mit einem neuen, diskreten Oktaiodomercurat(II)-Anion [2]. Verbindungen mit einem

\* Prof. Dr.-Ing. J. Pickardt  
Inst. für Anorgan. Chemie der TU  
Straße des 17. Juni 135  
D-10623 Berlin

Oktaiodomercurat(II)-Ionen sind bisher kaum bekannt, die in der Literatur beschriebene Verbindung  $\text{Cs}_2\text{Hg}_3\text{I}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [3] enthält keine diskreten  $[\text{Hg}_3\text{I}_8]$ -Ionen. Durch Reaktion von Kaliumiodomercurat-Lösungen und den entsprechenden Kronenethern oder Kryptanden konnten wir die Verbindungen  $[\text{K}(\text{benzo-15-krone-5})_2]_2[\text{Hg}_2\text{I}_6]$ ,  $[\text{K}(\text{benzo-18-krone-6})]_2[\text{Hg}_2\text{I}_6]$ ,  $[\text{K}(\text{cryptand 221})]_2[\text{Hg}_2\text{I}_6]$  und  $[\text{K}(\text{cryptand 222})]_2[\text{Hg}_2\text{I}_6]$  mit dem Hexaiododimercurat(II)-Anion erhalten, jedoch keine höheren Oligomere [4]. Die Bildung des  $[\text{Hg}_2\text{I}_6]$ -Anions scheint offenbar bevorzugt zu erfolgen.

Die Frage war nun, ob sich durch Variation des Alkalimetallions und des Kronenethers weitere Iodomercurat-Ionen herstellen ließen, und wir konnten jetzt durch Umsetzen einer Lithiumiodomercurat-Lösung mit dem kleineren Kronenether 12-krone-4 eine Verbindung  $[\text{Li}(\text{12-krone-4})_2]_2[\text{Hg}_3\text{I}_8]$  (**1**) mit einem weiteren Octaiodotrimercurat-Anion erhalten. Ferner entstand aus Kaliumiodomercurat-Lösung und Benzo-15-krone-5 unter anderen Konzentrationsbedingungen als in [4] eine Verbindung der formalen Zusammensetzung  $[\text{K}(\text{benzo-15-krone-5})_2][\text{Hg}_2\text{I}_5]$  (**2**) mit einem polymeren, kettenförmigen Iodomercurat-Ion.

Es wäre nun interessant, auch Iodomercurate anderer Metalle als der Alkalimetalle einzusetzen. In diesem Zusammenhang versuchten wir, Iodomercurate einiger Lanthanoide herzustellen. Dazu wurden Oxide  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}$  und  $\text{Er}$ ) in HI gelöst und  $\text{HgI}_2$  bis zur Sättigung hinzugefügt. In allen Fällen entstanden beim Eindunsten Kristalle, die jedoch lediglich im Fall des Lanthans eine ausreichende Qualität für eine Kristallstrukturanalyse hatten. Es zeigte

sich, dass hier nun nicht das entstandene Anion neu ist, es handelt sich um ein einfaches Tetraiodomercurat(II)-Ion  $[\text{HgI}_4]^{2-}$ , sondern das Kation, ein sechskerziger Komplex  $[\text{La}_6(\text{H}_2\text{O})_{24}(\text{OH})_8(\text{O})]^{8+}$  (**3**).

## Experimentelles

Kristalle von  $[\text{Li}(\text{12-krone-4})_2]_2[\text{Hg}_3\text{I}_8]$  (**1**) entstanden durch Diffusion von Lösungen des Liganden und des Mercurats ineinander. Dazu wurden je 10 ml der methanolischen Lösungen von  $\text{HgI}_2$  ( $c = 0,005 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) und von LiI ( $c = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) vermischt und mit 20 ml einer Lösung des Kronenethers 12-krone-4 ( $c = 0,005 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) überschichtet. Nach einigen Tagen bildeten sich gelbliche Kristalle.

Gelbe Kristalle von  $[\text{K}(\text{benzo-15-krone-5})_2][\text{Hg}_2\text{I}_5]$  (**2**) kristallisierten nach einer Woche aus einer methanolischen Lösung, die  $\text{HgI}_2$  ( $c = 0,01 \text{ mol l}^{-1}$ ), KI ( $c = 0,0025 \text{ mol l}^{-1}$ ) und Benzo-15-krone-5 ( $c = 0,0025 \text{ mol l}^{-1}$ ) enthielt.

Zur Darstellung von  $[\text{La}_6(\text{H}_2\text{O})_{24}(\text{OH})_8(\text{O})][\text{HgI}_4]_4$  (**3**) wurde zunächst eine wässrige Lösung von Lanthaniodid hergestellt [5]. Dazu wurden 16 g  $\text{La}_2\text{O}_3$  (ca. 0,05 mol) in 40 ml HI-Lösung (57%ig) gelöst, das Lanthaniodid wurde jedoch nicht isoliert, sondern in die Lösung wurde  $\text{HgI}_2$  bis zur Sättigung eingetragen und nach Filtrieren bis zur Abscheidung gelblicher Kristalle stehen gelassen.

Die Zusammensetzung aller Verbindungen ergab sich aus den Röntgenstrukturanalysen. Einkristalle der drei Komplexe wurden auf einem Diffraktometer Siemens SMART CCD unter Verwendung von Mo-K $\alpha$  Strahlung

**Tabelle 1** Kristallstrukturdaten

	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
Formel	$\text{C}_{32}\text{H}_{64}\text{O}_{16}\text{Hg}_3\text{I}_8\text{Li}_2$	$\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{O}_{10}\text{Hg}_2\text{I}_5\text{K}$	$\text{H}_{56}\text{O}_{33}\text{Hg}_4\text{I}_8\text{La}_6$
$M_r$ (g/mol)	2335,68	1611,38	4250,66
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin	orthorhombisch
Raumgruppe	Pbna (Nr. 60)	P $\bar{1}$ (Nr. 2)	Pbca (Nr. 61)
$a$ (pm)	1530,43(2)	1271,73(1)	1747,38(7)
$b$ (pm)	2037,40(1)	1327,65(1)	2023,04(8)
$c$ (pm)	3880,10(3)	1453,07(1)	2278,44(10)
$\alpha$ (°)	90,0	114,624(1)	90,0
$\beta$ (°)	90,0	90,794(1)	90,0
$\gamma$ (°)	90,0	104,107(1)	90,0
$V$ ( $10^6 \cdot \text{pm}^3$ )	12098,5(2)	2144,40(3)	8054,3(6)
$Z$	8	2	4
$D_{\text{ber}}$ ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	2,565	2,496	3,505
Kristallgröße (mm)	$0,6 \times 0,45 \times 0,4$	$0,25 \times 0,15 \times 0,5$	$0,36 \times 0,34 \times 0,26$
Meßbereich	$0^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$	$0^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$	$0^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$
Abtastmodus		$\omega$ -Scan	
Reflexe (gem./unabh.)	86120/10563	15523/9423	54885/9206
Reflexe (beob.) mit $F_o \geq 4\sigma(F_o)$	4099	4535	4553
Lin. Absorptionskoeffizient ( $\text{mm}^{-1}$ )	11,73	10,89	16,89
Parameterzahl	351	416	352
Gütefaktoren			
$R$	0,0860	0,0696	0,0615
$wR2$ (alle Daten)	0,2230	0,1990	0,1787
Restelektronendichte (max./min) ( $\text{e} \cdot \text{Å}^{-3}$ )	0,89/-1,03	2,62/-2,59	3,94/-1,60

(Graphitmonochromator) bei Raumtemperatur untersucht. Die vorläufige Bestimmung der Gitterkonstanten erfolgte aus 45 „Frames“ (Schrittweite  $0,3^\circ$  in  $\omega$ ); die endgültigen Konstanten wurden durch Verfeinerung der Reflexe, die aus der Integration aller Frame-Daten erhalten wurde, ermittelt. Die Messung erfolgte mit einer Schrittweite von  $0,3^\circ$  in  $\omega$ , einer Zählzeit von 5 s pro Frame und einem Kristall-Detektor-Abstand von 3 cm unter Verwendung der Meßprogramms SMART [6]. Die Auswertung erfolgte unter Verwendung des Programms SAINT [7]. Es wurden empirische Absorptionskorrekturen (SADABS [8]) durchgeführt. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden (SHELXS-97 [9]) die Verfeinerung mit SHELXTL [10].

Die Kristalldaten sind in Tab. 1, ausgewählte Bindungslängen und Winkel in Tab. 2–4 zusammengefasst<sup>1)</sup>.

## Ergebnisse

**1** ist eine Verbindung mit einem neuen diskreten Octaiodomercurat(II)-Ion. Unseres Wissens ist bisher lediglich eine Verbindung mit einem diskreten  $[\text{Hg}_3\text{I}_8]$ -Ion isoliert worden, der von uns beschriebene Komplex  $[\text{Hg}(\text{cryptand } 222)][\text{Hg}_3\text{I}_8]$  [2]. In der Verbindung  $\text{Cs}_2\text{Hg}_3\text{I}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [3], die formal als Octaiodotrimercurat beschrieben wird, liegen keine isolierten Ionen vor, sondern Schichten, bestehend aus eckenverknüpften  $[\text{HgI}_4]$ -Tetraedern.

**1** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $\text{Pbna}$  (Nichtstandardaufstellung von  $\text{Pbcn}$ , Nr. 60) mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle. Dabei besetzen die Anionen  $[\text{Hg}_3\text{I}_8]^{2-}$  und eine Kationensorte  $[\text{Li}(12\text{-krone-4})_2]^+$  (Li1) allgemeine Lagen, zwei weitere Kationen (mit Li2 und Li3) dagegen spezielle Lagen auf zweizähligen Drehachsen. Die Kationen zeigen eine Fehlordnung, die erwartungsgemäß für die allgemeiner Lage geringer ist als für die Ionen auf speziellen Lagen; die Atome der Kationen wurden daher nur isotrop verfeinert, die Bindungsabstände in den Ringen wurden dabei auf gemeinsame Werte verfeinert. Dagegen zeigen die Atome des Anions keinerlei Fehlordnung, sie lassen sich einwandfrei anisotrop verfeinern. Der abschließende Gütefaktor für die Kristallstrukturbestimmung ist zwar vergleichsweise hoch, da jedoch im Wesentlichen nur die Geometrie der Kationen, nicht jedoch die der Anionen betroffen ist, kann die in diesem Zusammenhang wichtige Struktur der Anionen als genügend genau angesehen werden. Messungen an weiteren Kristallen, bei unterschiedlichen Messbedingungen (z. B. veränderter Detektor-

abstand, Tieftemperatur) brachten keine besseren oder signifikant abweichenden Ergebnisse.

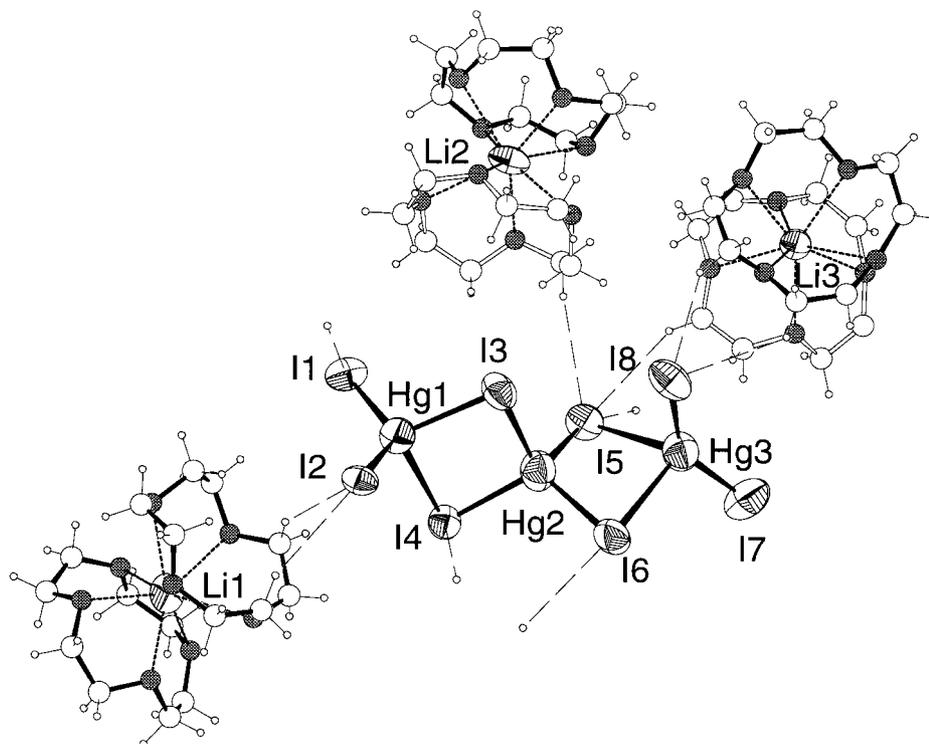
Abb. 1 zeigt die Anordnung dreier Kationen und eines Anions. Das Iodomercurat-Anion  $[\text{Hg}_3\text{I}_8]^{2-}$  unterscheidet sich von dem in  $[\text{Hg}(\text{cryptand } 222)][\text{Hg}_3\text{I}_8]$  gefundenen Anion [2]. Während das  $[\text{Hg}_3\text{I}_8]$ -Ion in dieser Verbindung gewinkelt ist (zwei  $[\text{HgI}_4]$ -Tetraeder sind über zwei Iodatome, die  $\mu_2$ -Brücken bilden, kantenverknüpft, das dritte dagegen über ein Iodatome, das eine  $\mu_2$ -Brücke und ein weiteres, das eine  $\mu_3$ -Brücke ausbildet) ist das  $[\text{Hg}_3\text{I}_8]$ -Ion in **1** linear, die drei (verzerrten)  $[\text{HgI}_4]$ -Tetraeder sind kantenverknüpft über insgesamt vier Iodatome, die ausschließlich  $\mu_2$ -Brücken bilden. Die terminalen Hg–I-Bindungen sind mit Längen zwischen 262,0 und 267,7 pm (Mittelwert 265,0 pm) erwartungsgemäß kürzer als die Bindungen zwischen den Quecksilberatomen und den verbrückenden Iodatomen, die Längen zwischen 275,4 und 301,8 pm aufweisen (vgl. Tab. 2). In den von uns untersuchten Verbindungen mit  $[\text{Hg}_2\text{I}_6]$ -Ionen [4] sind die terminalen Bindungen mit Mittelwerten (aus vier Verbindungen gemittelt) von 269,5 pm geringfügig länger, die verbrückenden Bindungen haben einen Mittelwert von 292,3 pm. In  $[\text{Hg}(\text{cryptand } 222)][\text{Hg}_3\text{I}_8]$  sind die Längen der terminalen Hg–I-Bindungen mit 260 bis 266 pm nahezu gleich groß, die  $\mu_2$ -Brückenbindungen variieren zwischen 273,6 und 319,8 pm, was jedoch durch die unterschiedliche Bindungssituation bedingt ist. In  $\text{Cs}_2\text{Hg}_3\text{I}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [3] liegen sowohl terminale als auch  $\mu_2$ -verbrückende Iodidionen vor, die terminalen Bindungen haben eine mittlere Länge von 268,3 pm, die verbrückenden liegen zwischen 278,5 und 295,2 pm.

Die  $[\text{Li}(12\text{-krone-4})_2]$ -Kationen besitzen eine Geometrie, die auch bei anderen Verbindungen dieses Kations gefunden wurden. Für das Kation mit Li1 (vgl. Abb. 1), das die geringste Fehlordnung aufweist, ergeben sich Li–O-Bindungslängen von 223 bis 246 pm (Mittelwert 238 pm). Vergleichbare Abstände werden in  $[\text{Li}(12\text{-krone-4})_2][\text{ReCl}_5(\text{CH}_3\text{CN})]$  [11] mit 228 bis 258 pm (Mittelwert 244 pm) gefunden, in  $[\text{Li}(12\text{-krone-4})_2][\text{PPh}_2]$  [12] beträgt der mittlere Li–O-Abstand 237 pm. Eine weitergehende Diskussion der Bindungsverhältnisse in den Kationen ist auf Grund der Fehlordnung nicht sinnvoll.

Kationen und Anionen sind, ähnlich wie auch in **2**, über  $-\text{CH}\cdots\text{I}$ -Wechselwirkungen verknüpft, die kürzesten Abstände betragen ca. 320 pm.

Bei der Reaktion von Benzo-15-krone-5 mit Lösungen, die  $\text{HgI}_2$  und KI in unterschiedlichen Konzentrationen enthalten, konnten wir verschiedene Produkte erhalten. Bei einem Verhältnis  $\text{HgI}_2$ :KI von 1:2, was einer formalen Zusammensetzung von  $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$  entsprechen würde, bildete sich  $[\text{K}(\text{benzo-15-krone-5})_2][\text{Hg}_2\text{I}_6]$ , das bereits an anderer Stelle beschrieben wurde [4]. Bei einem Verhältnis von 4:1, d. h. einem Überschuss von  $\text{HgI}_2$ , konnten wir die Verbindung **2** mit der formalen

<sup>1)</sup> Weitere kristallographische Daten zu den Strukturbestimmungen für **1** und **2** wurden beim Cambridge Data Center unter den Hinterlegungsnummern CCDC-143717 (**1**), bzw. -143723 (**2**) hinterlegt und können kostenlos angefordert werden vom CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK [Fax: int. Code +44(1223)3 36-033, E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk], Daten für **3** beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-411274.



**Abb. 1** Darstellung [19] eines Ausschnitts aus der Kristallstruktur von  $[\text{Li}(12\text{-krone-4})_2]_2[\text{Hg}_3\text{I}_8]$  (**1**) (die symmetrieäquivalenten Ringe der Kationen mit Li2 und Li3 sind mit offenen Bindungen gezeichnet). Kationen und Anionen sind über  $-\text{CH}\cdots\text{I}$ -Wechselwirkungen verknüpft, von denen einige angedeutet sind.

**Tabelle 2** Ausgewählte Bindungslängen (in pm) und -winkel (in  $^\circ$ ) für  $[\text{Li}(12\text{-krone-4})_2]_2[\text{Hg}_3\text{I}_8]$  (**1**)

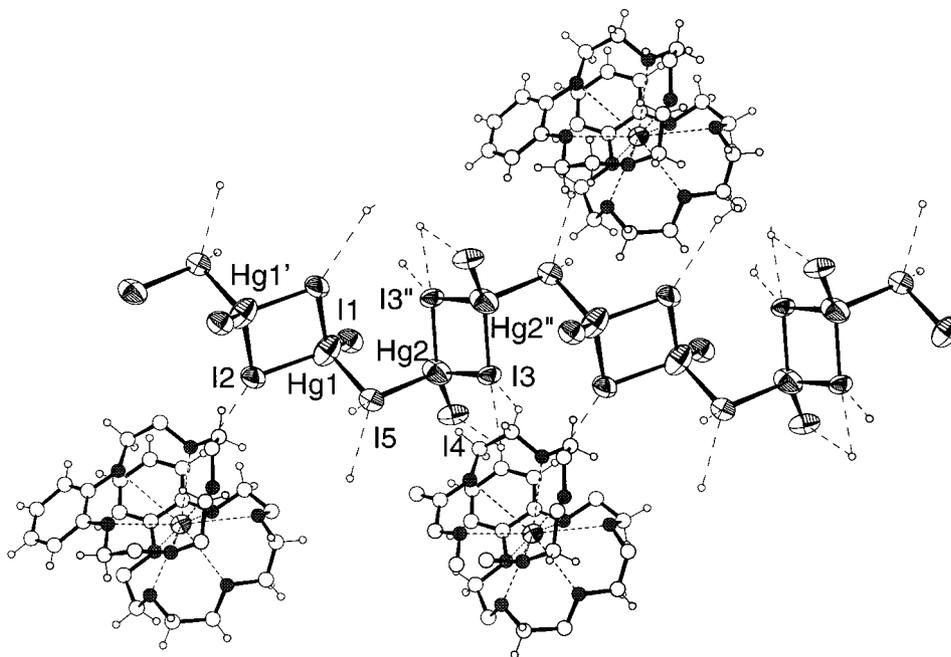
Hg(1)–I(1)	267,5(2)	I(1)–Hg(1)–I(2)	128,02(7)
Hg(1)–I(2)	267,7(2)	I(1)–Hg(1)–I(3)	110,77(7)
Hg(1)–I(3)	291,5(2)	I(1)–Hg(1)–I(4)	106,59(6)
Hg(1)–I(4)	301,8(2)	I(2)–Hg(1)–I(3)	106,32(7)
Hg(2)–I(3)	284,5(2)	I(2)–Hg(1)–I(4)	105,69(6)
Hg(2)–I(4)	280,1(2)	I(3)–Hg(1)–I(4)	94,09(6)
Hg(2)–I(5)	276,6(2)	I(3)–Hg(2)–I(4)	100,58(6)
Hg(2)–I(6)	275,4(2)	I(3)–Hg(2)–I(5)	106,78(7)
Hg(3)–I(5)	315,9(2)	I(3)–Hg(2)–I(6)	116,89(9)
Hg(3)–I(6)	310,9(2)	I(4)–Hg(2)–I(5)	113,77(7)
Hg(3)–I(7)	262,0(3)	I(4)–Hg(2)–I(6)	112,31(7)
Hg(3)–I(8)	262,9(3)	I(5)–Hg(2)–I(6)	106,60(8)
		I(5)–Hg(3)–I(6)	89,84(6)
		I(5)–Hg(3)–I(7)	104,53(8)
		I(5)–Hg(3)–I(8)	99,82(7)
		I(6)–Hg(3)–I(7)	106,94(9)
		I(6)–Hg(3)–I(8)	97,82(8)
		I(7)–Hg(3)–I(8)	144,98(9)
		Hg(1)–I(3)–Hg(2)	83,11(6)
		Hg(1)–I(4)–Hg(2)	82,01(5)
		Hg(2)–I(5)–Hg(3)	76,19(6)
		Hg(2)–I(6)–Hg(3)	77,23(6)

Zusammensetzung  $[\text{K}(\text{benzo-15-krone-5})_2][\text{Hg}_2\text{I}_5]$  erhalten. Es ist zwar eine Verbindung mit ähnlicher formaler Zusammensetzung,  $\text{Cs}_3\text{Hg}_2\text{I}_5$ , bekannt, jedoch ist diese aus  $[\text{Hg}_4\text{I}]$ -Ionen und  $\text{I}^-$ -Ionen aufgebaut [3]. Die Verbindung **2** zeigt dagegen einen völlig anderen Aufbau: sie besteht aus polymeren Iodomercurat-Ketten

$[(\text{Hg}_2\text{I}_5)]_\infty$  die man sich aus  $[\text{Hg}_2\text{I}_6]$ -Einheiten aufgebaut denken kann, die über gemeinsame Iodidionen *trans*-verknüpft sind (vgl. Abb. 2). Auf beiden Seiten der Ketten befinden sich  $[\text{K}(\text{benzo-15-krone-5})_2]$ -Kationen, die über  $-\text{CH}\cdots\text{I}$ -Wechselwirkungen (kürzeste Abstände 327–336 pm) an Iodatome der Ketten gebunden sind. Ein ähnlicher Abstand von 346 pm für eine derartige Wechselwirkung wurde z. B. für die  $\text{NH}\cdots\text{I}$ -Bindung in  $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]\text{I}$  gefunden [13].

**2** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. In den Iodomercurat-Ketten wechseln sich zwei unterschiedlich orientierte  $[\text{Hg}_2\text{I}_5]$ -Baugruppen ab, die jeweils die Symmetrie  $C_i$  aufweisen. Die terminalen Hg–I-Bindungen Hg1–I1 und Hg2–I4 haben kurze Bindungslängen (Mittelwert 262,4 pm), die Bindungslängen für Brückenbindungen innerhalb der  $[\text{Hg}_2\text{I}_5]$ -Einheiten sind unterschiedlich, für Hg1 sind die Brücken mit Hg1–I2 287,57 pm und Hg1–I2<sup>i</sup> 288,17 pm symmetrisch, für Hg2 mit Hg2–I3 304,97 pm bzw. Hg2–I3<sup>ii</sup> 274,23 pm unsymmetrisch (s. Tab. 3); dies hat vermutlich seine Ursache in Packungseffekten.

Das  $[\text{K}(\text{benzo-15-krone-5})_2]$ -Kation hat eine Geometrie, die z. B. der im  $[\text{K}(\text{benzo-15-krone-5})_2][\text{Hg}_2\text{I}_6]$  [4] entspricht, die K–O-Bindungsabstände liegen in dieser Verbindung im Bereich von 275 bis 314 pm (Mittelwert 291 pm), für **2** zwischen 277 und 298 pm (Mittelwert 288 pm).



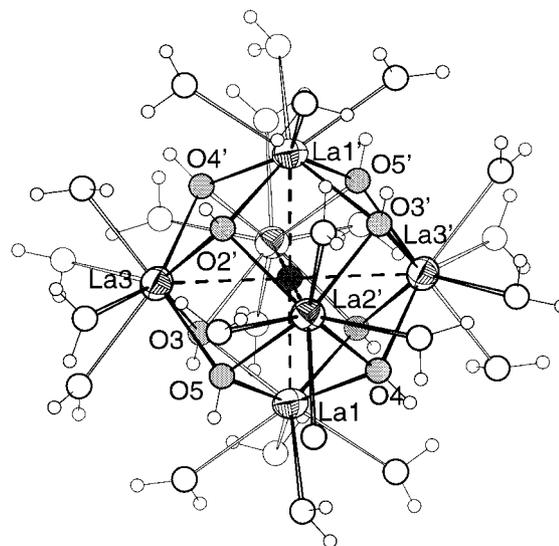
**Abb. 2** Ausschnitt aus der Kettenstruktur von  $[\text{K}(\text{benzo-15-krone-5})_2][\text{Hg}_2\text{I}_5]$  (**2**) (Symmetriecode s. Tab. 3), einige  $-\text{CH}\cdots\text{I}$ -Wechselwirkungen sind angedeutet.

**Tabelle 3** Ausgewählte Bindungslängen (in pm) und -winkel (in  $^\circ$ ) für  $[\text{K}(\text{benzo-15-krone-5})_2][\text{Hg}_2\text{I}_5]$  (**2**)

Hg(1)–I(1)	264,95(14)	I(1)–Hg(1)–I(2)	119,07(6)
Hg(1)–I(2)	287,57(16)	I(1)–Hg(1)–I(2) <sup>i</sup>	117,57(5)
Hg(1)–I(2) <sup>i</sup>	288,17(14)	I(2)–Hg(1)–I(2) <sup>i</sup>	93,92(4)
Hg(1)–I(5)	282,72(13)	I(1)–Hg(1)–I(5)	113,49(4)
Hg(2)–I(3)	304,97(14)	I(2)–Hg(1)–I(5)	102,88(5)
Hg(2)–I(3) <sup>ii</sup>	274,23(11)	I(2) <sup>i</sup> –Hg(1)–I(5)	107,36(5)
Hg(2)–I(4)	262,73(11)	I(3) <sup>ii</sup> –Hg(2)–I(3)	89,69(3)
Hg(2)–I(5)	289,28(13)	I(4)–Hg(2)–I(3)	116,57(5)
K(1)–O(1)	298,2(10)	I(4)–Hg(2)–I(3) <sup>ii</sup>	133,40(5)
K(1)–O(2)	283,2(10)	I(5)–Hg(2)–I(3)	98,01(4)
K(1)–O(3)	278,5(10)	I(3) <sup>ii</sup> –Hg(2)–I(5)	104,21(4)
K(1)–O(4)	284,2(8)	I(4)–Hg(2)–I(5)	108,80(4)
K(1)–O(5)	297,1(10)	Hg(1)–I(2)–Hg(1) <sup>i</sup>	86,08(4)
K(1)–O(6)	295,2(9)	Hg(2) <sup>ii</sup> –I(3)–Hg(2)	90,31(3)
K(1)–O(7)	283,9(9)	Hg(1)–I(5)–Hg(2)	90,28(4)
K(1)–O(8)	277,2(10)		
K(1)–O(9)	286,0(10)		
K(1)–O(10)	296,1(9)		

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:  
i:  $-x + 3, -y + 2, -z + 1$ ; ii:  $-x + 2, -y + 2, -z + 1$

$[\text{La}_6(\text{H}_2\text{O})_{24}(\text{OH})_8\text{O}][\text{HgI}_4]_4$  (**3**) kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pbca$  (Nr. 61) mit 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Alle Atome besetzen allgemeine Lagen mit Ausnahme eines Sauerstoffatoms (O1), das eine spezielle Lage  $0, -1, \frac{1}{2}(4b)$  auf einem Symmetriezentrum hat. Dieses Sauerstoffatom bildet das Zentrum des Kations, eines sechskernigen La-Komplexes. Sechs  $\text{La}^{3+}$ -Ionen ( $\text{La1}$ – $\text{La3}$  und die drei über das Symmetriezentrum äquivalenten Ionen  $\text{La1}^i$ – $\text{La3}^i$ , vgl. Abb. 3) sind (leicht verzerrt) oktaedrisch um das Atom O1 angeordnet



**Abb. 3** Darstellung des Kations von  $[\text{La}_6(\text{H}_2\text{O})_{24}(\text{OH})_8\text{O}][\text{HgI}_4]_4$  (**3**) (Symmetriecode s. Tab. 4). Die O-Atome sind mit willkürlichen Radien eingezeichnet:  $\text{H}_2\text{O}$  offene Kreise,  $\text{OH}^-$  hellgraue Kreise,  $\text{O}^{2-}$  dunkler Kreis.

mit Abständen zwischen 266,05 und 269,78 pm (Mittelwert 268,3 pm). Derartige sechsfach koordinierte O-Ionen finden sich z. B. auch im  $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ -Anion von  $\text{Na}_7\text{H}[\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  [14] sowie im Anion des Hexamolybdat-Cyclophosphacen-Komplexes  $[\text{HN}_3\text{P}_3(\text{NMe}_2)_6]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$  [15]. Die weitere Verknüpfung der La-Ionen erfolgt ebenfalls über Sauer-

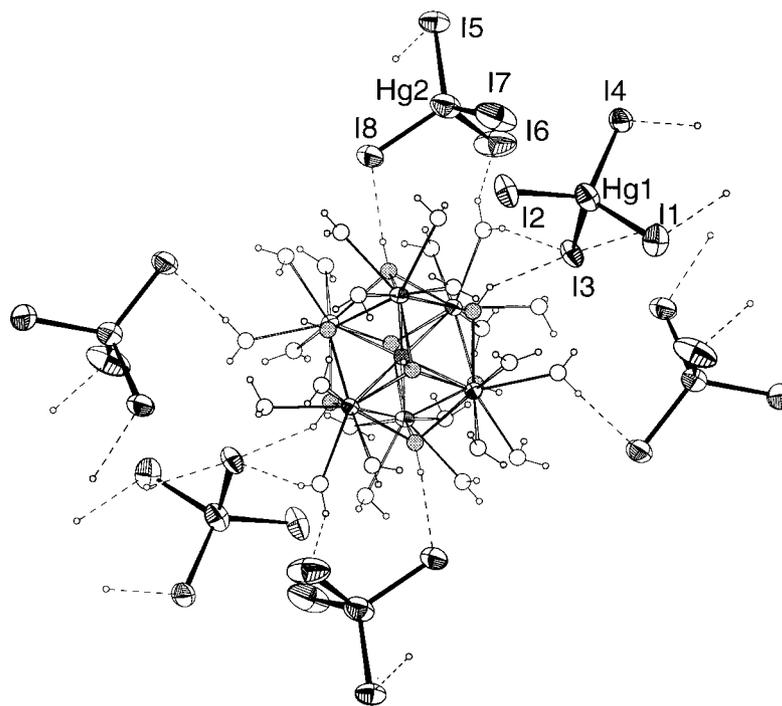
**Tabelle 4** Ausgewählte Bindungslängen (in pm) und -winkel (in °) für  $[\text{La}_6(\text{H}_2\text{O})_{24}(\text{OH})_8\text{O}][\text{HgI}_4]_4$  (3)

Hg(1)–I(1)	277,39(6)	I(1)–Hg(1)–I(2)	120,692(19)
Hg(1)–I(2)	273,33(6)	I(1)–Hg(1)–I(3)	100,723(17)
Hg(1)–I(3)	289,17(6)	I(1)–Hg(1)–I(4)	107,284(18)
Hg(1)–I(4)	275,58(5)	I(2)–Hg(1)–I(3)	103,412(17)
Hg(2)–I(5)	276,48(5)	I(2)–Hg(1)–I(4)	115,193(18)
Hg(2)–I(6)	286,80(7)	I(3)–Hg(1)–I(4)	107,737(17)
Hg(2)–I(7)	272,90(7)	I(5)–Hg(2)–I(6)	102,993(19)
Hg(2)–I(8)	277,09(6)	I(5)–Hg(2)–I(7)	115,93(2)
La(1)–O(1)	266,05(3)	I(5)–Hg(2)–I(8)	115,885(19)
La(1)–O(2)	247,3(4)	I(6)–Hg(2)–I(7)	105,00(3)
La(1)–O(3)	250,9(3)	I(6)–Hg(2)–I(8)	103,99(2)
La(1)–O(4)	247,3(3)	I(7)–Hg(2)–I(8)	111,25(2)
La(1)–O(5)	249,9(3)	La(1)–O(1)–La(2)	89,936(9)
La(1)–O(6)	262,6(5)	La(1)–O(1)–La(3)	90,089(9)
La(1)–O(7)	266,0(4)	La(2)–O(1)–La(3)	90,107(9)
La(1)–O(8)	263,3(4)	La(1)–O(2)–La(2)	99,30(13)
La(1)–O(9)	262,8(4)	La(1)–O(2)–La(3) <sup>i</sup>	99,17(12)
La(2)–O(1)	268,95(3)	La(2)–O(2)–La(3) <sup>i</sup>	99,47(11)
La(2)–O(2)	248,8(3)	La(1)–O(3)–La(2)	98,35(12)
La(2)–O(3)	248,8(3)	La(1)–O(3)–La(3)	98,72(11)
La(2)–O(4) <sup>i</sup>	249,0(3)	La(2)–O(3)–La(3)	100,03(11)
La(2)–O(5) <sup>i</sup>	249,2(3)	La(1)–O(4)–La(2) <sup>i</sup>	99,39(12)
La(2)–O(10)	265,5(4)	La(1)–O(4)–La(3) <sup>i</sup>	99,28(11)
La(2)–O(11)	262,2(5)	La(2) <sup>i</sup> –O(4)–La(3) <sup>i</sup>	99,76(12)
La(2)–O(12)	264,0(4)	La(1) <sup>i</sup> –O(5)–La(2)	98,65(12)
La(2)–O(13)	260,2(4)	La(1)–O(5)–La(3)	99,07(10)
La(3)–O(1)	269,78(3)	La(2)–O(5)–La(3) <sup>i</sup>	99,77(11)
La(3)–O(2) <sup>i</sup>	250,0(3)		
La(3)–O(3)	248,9(3)		
La(3)–O(4) <sup>i</sup>	249,6(3)		
La(3)–O(5)	248,5(3)		
La(3)–O(14)	259,2(4)		
La(3)–O(15)	267,2(4)		
La(3)–O(16)	256,8(5)		
La(3)–O(17)	264,2(4)		

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome: i:  $-x, -y - 2, -z + 1$

stoffatome: je drei La-Ionen sind durch OH-Gruppen verbrückt, deren Sauerstoffatome (O2–O5) über der Mitte der jeweils durch diese La-Ionen gebildeten Oktaederfläche liegen, die Bindungsabstände variieren zwischen 247,3 und 250,0 pm mit einem Mittelwert von 250,0 pm (vgl. Tab. 4). Dreifach verbrückende OH-Ionen sind nicht sehr häufig, sie treten z.B. in  $[\text{PbO}(\text{OH})_6](\text{ClO}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  auf [16]. Jedes Lanthanion trägt außerdem noch vier Koordinationswasser-Liganden (O6–O17) mit Bindungsabständen zwischen 256,8 und 267,2 pm (Mittelwert 262,8 pm). Jedes La-Ion hat demnach die Koordinationszahl 9, das Koordinationspolyeder ist ein (durch O1) überkapptes quadratisches Antiprisma.

Alle Wasserstoffatome der OH-Gruppen und Wassermoleküle konnten in Differenz-Fouriersynthesen lokalisiert werden, sie wurden mit konstant gehaltenen Abstände von 95(3) pm und festen Temperaturfaktoren verfeinert. Die Bestimmung der Wasserstofflagen ist von einiger Bedeutung, weil Kationen und Anionen im Kristall durch ein kompliziertes System von Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft sind, die sowohl H-Atome der OH-Gruppen als auch der  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle einschließen. Diese H-Brücken bestehen zwischen den Hydroxid-H-Atomen H(O3), H(O4) bzw. H(O5) und den Iodatomen I4, I8 bzw. I3 sowie den H-Atomen der Koordinationswassermoleküle mit O10, O11, O12 und O17 und den I-Atomen I1, I3, I6 und I5 (bzw. symmetrieäquivalenten Atomen) benachbarter  $[\text{HgI}_4]$ -Ionen, wobei von diesen



**Abb. 4** Kation und benachbarte  $[\text{HgI}_4]$ -Anionen mit  $-\text{CH}\cdots\text{I}$ -Wechselwirkungen in der Kristallstruktur von  $[\text{La}_6(\text{H}_2\text{O})_{24}(\text{OH})_8\text{O}][\text{HgI}_4]_4$  (3). (Zur Veranschaulichung der Wechselwirkungen sind mehr als die in einer Formeleinheit enthaltenen Anionen dargestellt.)

weitere Wasserstoffbrückenbindungen zu den nächsten Nachbarkationen ausgehen, so dass eine Raumnetzstruktur gebildet wird (vgl. Abb. 4). Die H-Brücken weisen Bindungslängen zwischen 270,3 und 287,9 pm auf. Dies sind Bindungslängen, wie sie zwischen Iodidionen und H-Atomen von OH-Gruppen und Wassermolekülen in Dicalcium-aluminium-hydroxid-iodid-Dihydrat,  $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{I} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  mit 278–310 pm gefunden wurden [17].

Die Struktur des Kations hat einige Ähnlichkeit mit der von  $[\text{Nd}_6(\text{O}^i\text{Pr})_{17}\text{Cl}]$  [18]. Dort besetzen die sechs Nd-Ionen allerdings die Ecken eines trigonalen Prismas, in dessen Zentrum das Cl-Ion liegt; zwei Isopropoxy-Gruppen sind dreifach, neun zweifach verbrückend, die restlichen Gruppen fungieren als terminale Liganden.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

## Literatur

- [1] J. Pickardt, P. Wischlinski, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1125.
- [2] J. Pickardt, B. Kühn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 451.
- [3] R. Sjövall, C. Svensson, *Acta Crystallogr.* **1988**, C44, 207.
- [4] J. Pickardt, P. Wischlinski, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1527.
- [5] Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Selten-erdelemente C6, Springer-Verlag, Berlin 1978, p. 166.
- [6] SMART Software Reference Manual, Version 4.0, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Madison (WI), 1996.
- [7] SAINT Software Reference Manual, Version 4.0, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Madison (WI) 1994; 1996.
- [8] G. M. Sheldrick, SADABS, Empirical Absorption Correction Program, Göttingen 1996.
- [9] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution, Göttingen 1997.
- [10] G. M. Sheldrick, SHELXTL Reference Manual, Version 5.1, Bruker AXS, Madison (WI) 1994; 1997.
- [11] H. Stenger, F. Wellner, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 606, 109.
- [12] R. A. Bartlett, H. V. R. Dias, H. Hope, B. D. Murray, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 6921.
- [13] G. M. Sheldrick, W. S. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **1970**, B26, 1334.
- [14] I. Lindqvist, *Ark. Kemi* **1953**, 5, 247.
- [15] H. R. Allcock, E. C. Bissell, E. T. Shawl, *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 2963.
- [16] Th. G. Spiro, D. H. Templeton, A. Zalkin, *Inorg. Chem.* **1969**, 4, 856.
- [17] J.-P. Rapin, A. Walcarius, G. Levevre, M. François, *Acta Crystallogr.* **1999**, C55, 1957.
- [18] R. A. Andersen, D. H. Templeton, A. Zalkin, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 1962.
- [19] G. Bergerhoff, K. Brandenburg, M. Berndt, DIAMOND, Visuelles Informationssystem für Kristallstrukturen, Bonn 1996.