

Untersuchungen über Iodomercurate: Kristallstrukturen von Bis-tetramethylammonium-tetraiodomercurat(II), Tetramethylammoniumpentaiododimercurat(II) und Bis[di(12-krone-4)lithium]-decaiodotetramercurat(II)

Investigations on Iodomercurates: Crystal Structures of Bis-tetramethylammonium tetraiodomercurate(II), Tetramethylammonium pentaiododimercurate(II) and Bis[di(12-crown-4)lithium] decaiodotetramercurate(II)

Joachim Pickardt, Sven Wiese und Marina Borowski

Institut für Chemie, Technische Universität Berlin, Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin
Sonderdruckerfordernungen an Prof. Dr. J. Pickardt. E-mail: pickardt@wap0201.chem.tu-berlin.de

Z. Naturforsch. **61b**, 935 – 941 (2006); eingegangen am 20. März 2006

Crystals of $[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{HgI}_4]$ (**1**) and $[\text{Me}_4\text{N}][\text{Hg}_2\text{I}_5]$ (**2**), were obtained from solutions of stoichiometric amounts of HgI_2 and Me_4NI in EtOH or acetone, resp., while crystals of $[\text{Li}(12\text{-crown-4})_2][\text{Hg}_4\text{I}_{10}]$ (**3**) formed upon interdiffusion of methanolic solutions of HgI_2 , LiI and of the auxiliary ligand. The crystal structures of the compounds were determined. The $[\text{Hg}_2\text{I}_5]^-$ ion in (**2**) has a polymeric sheet structure, built up from $[\text{Hg}_2\text{I}_6]$ units bridged by $[\text{HgI}_4]$ groups sharing common apices. The $[\text{Hg}_4\text{I}_{10}]^{2-}$ ion in **3** consists of four $[\text{HgI}_4]$ tetrahedra sharing common edges. A short survey on the iodomercurate(II) anions known up to now is given and a classification is proposed.

Key words: Mercury, Iodomercurate(II) Anions, Pentaiododimercurate, Decaiodotetramercurate, Crystal Structures

Einleitung

Im Verlauf von Untersuchungen der Reaktionen von Halogeniden und Pseudohalogeniden der Metalle der 1. und 2. Nebengruppen konnten wir bei der Umsetzung von HgI_2 mit Kryptand 222 Kristalle einer Verbindung $[\text{Hg}(\text{cryptand } 222)][\text{Hg}_3\text{I}_8]$ mit dem ersten finiten Octaiodotrimercurat $[\text{Hg}_3\text{I}_8]^{2-}$ erhalten [1]. Dies führte dazu, dass wir uns näher mit Iodomercuraten beschäftigt haben. Wir fanden, dass sich aus Alkalihalogenomercurat(II)-Lösungen in Gegenwart von Kronenethern häufig Verbindungen mit mehrkernigen Halogenomercurat(II)-Anionen bilden; vermutlich treten dabei „nackte“ Halogenomercurat-Ionen auf, die zu Polymercurat-Anionen kondensieren.

Bekanntlich löst sich das in Wasser schwer lösliche HgI_2 leicht in wässriger KI-Lösung, wofür im allg. formuliert wird, dass dabei komplexe Tetraiodomercurat-Ionen $[\text{HgI}_4]^{2-}$ gebildet werden. Bereits vor über 50 Jahren wurde von Sillén [2] aus spektroskopischen Untersuchungen und Leitfähigkeitsmessungen gefolgert, dass in wässriger Lösung in Abhängigkeit von der Iodidionen-Konzentration folgende Gleichgewich-

te vorliegen: $\text{Hg}^{2+} \leftrightarrow [\text{HgI}]^+ \leftrightarrow \text{HgI}_2 \leftrightarrow [\text{HgI}_3]^- \leftrightarrow [\text{HgI}_4]^{2-}$. In wässrigen Lösungen sollten demnach nur Tri- und Tetraiodomercurat-Anionen existieren, jedoch keine Polymercurate. Dies wurde von Sandström [3] durch Röntgen-Kleinwinkel-Streuungsmessungen und schwingungsspektroskopische Untersuchungen bestätigt. In nichtwässrigen Lösungsmitteln sind die Verhältnisse anders: nach Deacon [4] sollten in MeOH oder EtOH überwiegend $[\text{HgI}_3]^-$ -Ionen vorliegen. Hooper *et al.* [5] stellten aus R_4NI ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) und HgI_2 dagegen in EtOH oder Aceton Mercurate der Zusammensetzung $[\text{R}_4\text{N}][\text{Hg}_2\text{I}_5]$ und $[(\text{R}_4\text{N})_2][\text{Hg}_3\text{I}_8]$ her. Die Verbindungen wurden lediglich elementanalytisch und schwingungsspektroskopisch charakterisiert. Für das postulierte $[\text{Hg}_2\text{I}_5]^-$ -Ion wurden zwei Strukturmodelle vorgeschlagen: entweder zwei über ein gemeinsames Iodid-Ion eckenverknüpfte trigonal-bipyramidale HgI_5 -Einheiten oder ein kettenförmiges $[\text{Hg}_4\text{I}_{10}]^{2-}$ -Ion aus kantenverknüpften $[\text{HgI}_4]$ -Tetraedern. Beide Vorschläge sind falsch, das $[\text{Hg}_4\text{I}_{10}]^{2-}$ -Ion wurde von uns in der in dieser Arbeit vorgestellten Verbindung $[\text{Li}(12\text{-kronen-4})_2][\text{Hg}_4\text{I}_{10}]$ (**3**) gefunden [6]. Etwa gleichzeitig wurde von Nocke-

mann *et al.* die Verbindung Bis(tetrabutylammonium)decaiodotetramercurat(II) dargestellt [7]. Das $[\text{Hg}_2\text{I}_5]^-$ -Ion ist polymer: Wir konnten ein kettenförmig aufgebautes Ion in der von uns dargestellten Verbindung *catena*-Poly{di[benzo-15-krone-5]kalium]pentaiododimercurat(II)} strukturell charakterisieren [8]. In der Verbindung $[\text{Me}_4\text{N}][\text{Hg}_2\text{I}_5]$ (**2**), die in dieser Arbeit beschrieben wird, sowie dem isostrukturellen $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Hg}_2\text{I}_5]$, liegt ein schichtförmig aufgebautes $[\text{Hg}_2\text{I}_5]^-$ -Ion vor. **2** kristallisiert aus einer Lösung von Tetramethylammoniumiodid und HgI_2 im Molverhältnis 1 : 1 in Aceton. Aus Ethanol konnten wir dagegen bei einem Molverhältnis von 2 : 1 das einfache Tetraiodomercurat $[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{HgI}_4]$ (**1**) erhalten.

Welche Iodomercurat-Anionen sind nun tatsächlich durch Kristallstrukturanalysen charakterisiert? Das Triiodomercurat(II)-Ion $[\text{HgI}_3]^-$ liegt z. B. in $[\text{Me}_3\text{S}][\text{HgI}_3]$ vor [9]; die nahezu planaren HgI_3 -Einheiten sind über Hg-I-Kontakte von 352–369 pm zu den Nachbareinheiten zu Ketten verbunden, jedes Hg-Atom ist trigonal-bipyramidal koordiniert. Die Verbindung $\text{K}[\text{HgI}_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ enthält dagegen keine $[\text{HgI}_3]$ -Einheiten, sondern Ketten eckenverknüpfter $[\text{HgI}_4]$ -Tetraeder [10]. Das Tetraiodomercurat(II)-Ion, $[\text{HgI}_4]^{2-}$, tritt recht häufig auf, z. B. in $\text{Cs}_2[\text{HgI}_4]$ [11]. Interessant ist auch der Komplex $[\text{Cs}(18\text{-krone-6})][\text{HgI}_4]$, in dem neben $[\text{HgI}_4]^{2-}$ -Ionen $[\text{Cs}(18\text{-krone-6})\text{Cs}]^{2+}$ -, „Antisandwich-Einheiten“ mit sehr kurzen Cs...Cs-Abständen enthalten sind [12], sowie die Verbindung $[\text{La}_6(\text{OH})_8(\text{O})(\text{H}_2\text{O})_{24}][\text{HgI}_4]$ mit einem ungewöhnlich großen sechskernigen Komplexkation [8]. Die bekanntesten Tetraiodomercurate, Cu_2HgI_4 und Ag_2HgI_4 , enthalten keine diskreten $[\text{HgI}_4]^{2-}$ -Ionen, sondern haben Festkörperstrukturen, die sich z. B. von der Sphalerit-Struktur ableiten lassen [13]. An Polyiodomercurat-Anionen sind bekannt: das Pentaiododimercurat(II)-Ion der formalen Zusammensetzung $[\text{Hg}_2\text{I}_5]^-$, z. B. in $[\text{Me}_4\text{N}][\text{Hg}_2\text{I}_5]$ (**2**, diese Arbeit) sowie in *catena*-Poly{di[benzo-15-krone-5]kalium]pentaiododimercurat(II)} [8]. Beide enthalten polymere Anionen (s. u.). In der Verbindung Cs_3HgI_5 liegen, wie schon aus den formalen Ionenladungen ersichtlich, keine Hg_2I_5 -Spezies vor, sondern $[\text{HgI}_4]^{2-}$ - und I^- -Ionen [11]. $[\text{Hg}_2\text{I}_6]^{2-}$ -Anionen finden sich z. B. im Komplex $[\text{Cs}(15\text{-krone-5})]_2[\text{Hg}_2\text{I}_6]$ [6], ferner in $[\text{HgI}(\text{diaz-15-krone-5})]_2[\text{Hg}_2\text{I}_6]$ [14]; letzteres ist interessant, weil kein Alkali- oder Erdalkalimetallion darin enthalten ist. Nach Wells [15] sollen $[\text{Hg}_2\text{I}_6]^{2-}$ -Anionen sich bevorzugt mit größeren Kationen bilden. Dies konnten wir jedoch nicht be-

Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ($^\circ$) in **1**.

Hg1–I1	278,06(8)	Hg1–I2	276,34(11)
Hg1–I3	277,16(15)	Hg1–I4	277,58(15)
I2–Hg1–I1	113,63(3)	I3–Hg1–I1	107,56(5)
I4–Hg1–I1	108,66(5)	I2–Hg1–I3	108,07(5)
I2–Hg1–I4	108,13(6)	I3–Hg1–I4	110,81(4)

stätigen. Gegenbeispiele sind die oben erwähnten Tetraiodomercurate mit sehr großen Kationen wie dem sechskernigen La(III)-Oxohydrat-Cluster und dem Cs-Sandwich-Kation. Diskrete $[\text{Hg}_3\text{I}_8]^{2-}$ -Ionen liegen vor in $[\text{Hg}(\text{kryptand } 222)][\text{Hg}_3\text{I}_8]$ [1] und $[\text{Li}(12\text{-krone-4})_2]_2[\text{Hg}_3\text{I}_8]$ [8]. Es handelt sich bei den beiden $[\text{Hg}_3\text{I}_8]^{2-}$ -Spezies um Isomere. Bei dem ersten ist bemerkenswert, dass in diesem Ion ein dreifach verbrückendes Iodatome vorhanden ist. Das Ion besteht aus drei kantenverknüpften, stark verzerrten $[\text{HgI}_4]$ -Tetraedern und kann formal auch als ein Hg_2I_6 -Ion, das durch HgI_2 verbrückt wird, aufgefasst werden. Das zweite Anion hat nur zweifach verbrückende Iodatome. Es besteht ebenfalls aus drei $[\text{HgI}_4]$ -Tetraedern, die jedoch alle eine Verbrückung über gegenüberliegende Kanten der Tetraeder aufweisen. Die Verbindung $\text{Cs}_2\text{Hg}_3\text{I}_8$ enthält keine diskreten $[\text{Hg}_3\text{I}_8]^{2-}$ -Ionen, sondern polymere Schichten eckenverknüpfter $[\text{HgI}_4]$ -Tetraeder [11]. Das bisher größte diskrete Iodomercurat-Anion ist das in dieser Arbeit beschriebene Decaiodotetramercurat(II)-Ion, $[\text{Hg}_4\text{I}_{10}]^{2-}$, das wir als $[\text{Li}(12\text{-krone-4})_2]_2[\text{Hg}_4\text{I}_{10}]$ (**1**) erhalten konnten.

Im Folgenden werden die Verbindungen $[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{HgI}_4]$ (**1**), $[\text{Me}_4\text{N}][\text{Hg}_2\text{I}_5]$ (**2**) und $[\text{Li}(12\text{-krone-4})_2]_2[\text{Hg}_4\text{I}_{10}]$ (**3**) beschrieben.

Experimenteller Teil

Gelbliche Kristalle von Bis-tetramethylammonium-tetraiodomercurat(II), $[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{HgI}_4]$ (**1**), entstanden aus einer Lösung von 0,201 g (1 mmol) Tetramethylammoniumiodid und 0,454 g (1 mmol) HgI_2 in 20 ml Ethanol.

Hellgelbe Kristalle von Tetramethylammonium-pentaiododimercurat(II), $[\text{Me}_4\text{N}][\text{Hg}_2\text{I}_5]$ (**2**), bildeten sich beim langsamen Eindunsten einer Lösung von 0,402 g (2 mmol) Tetramethylammoniumiodid und 0,454 g (1 mmol) HgI_2 in 40 ml Aceton, das 5 % Wasser enthält.

Kristalle von Bis(di(12-krone-4)lithium)decaiodotetramercurat(II), $[\text{Li}(12\text{-krone-4})_2]_2[\text{Hg}_4\text{I}_{10}]$ (**3**), entstanden durch Diffusion von methanolischen Lösungen der Metalliodide HgI_2 und LiI und des Liganden (alle $c = 0,005$ mol/l) ineinander. Nach einer Woche hatten sich gelbliche Kristalle gebildet, die aus Methanol umkristallisiert wurden.

	1	2	3
Formel	$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2[\text{HgI}_4]$	$[(\text{CH}_3)_4\text{N}][\text{Hg}_2\text{I}_5]$	$[(\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4)_2\text{Li}]_2[\text{Hg}_4\text{I}_{10}]$
M_r	856,48	1109,83	2790,14
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	$P2_12_12_1$ (Nr. 19)	$P2_1/c2_1/a2_1/b$ (Nr. 61)	$P2_1/c$ (Nr. 14)
	(Inversions- verzwillingung)		
a [pm]	968,77(3)	1383,71(3)	836,25(2)
b [pm]	1336,27(3)	1455,32(1)	1448,33(4)
c [pm]	1679,30(5)	1797,69(3)	2714,83(8)
β [°]	90	90	93,92(1)
V [10^6 pm ³]	2174(1)	3620(1)	3280(2)
Z	4	8	2
D_{ber} [g/cm ³]	2,62	4,07	2,83
Kristallgröße [mm]	$0,20 \times 0,25 \times 0,30$	$0,35 \times 0,30 \times 0,25$	$0,52 \times 0,25 \times 0,20$
$2\theta_{\text{max}}$	50°	50°	55°
Reflexzahl (unabh.)	3807	3088	7470
Lin. Absorpt.-Koeff. [mm ⁻¹]	12,8	25,4	14,1
Parameterzahl	95	114	289
R [$I > 2\sigma(I)$]	0,0609	0,0657	0,0543
Reflexzahl [$I > 2\sigma(I)$]	2432	2123	3881
R_w [$I > 2\sigma(I)$]	0,1605	0,1404	0,1096
Restelektronendichte, max./min. [$e \cdot \text{pm}^{-3} \cdot 10^{-6}$]	0,85/−1,22	2,52/−1,58	0,81/−1,61

Tab. 1. Kristallstrukturdaten.

Tab. 3. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) in **2**.

Hg(1)–I(1)	309,2(2)	Hg(1)–I(2)	263,24(18)
Hg(1)–I(3)	263,41(18)	Hg(1)–I(4)	302,47(18)
Hg(2)–I(1) ⁱⁱ	274,9(2)	Hg(2)–I(4)	274,75(19)
Hg(2)–I(5)	272,2(2)	Hg(2)–I(5) ⁱ	307,7(2)
I(1)–Hg(1)–I(2)	102,96(6)	I(1)–Hg(1)–I(3)	101,30(6)
I(1)–Hg(1)–I(4)	84,98(5)	I(2)–Hg(1)–I(3)	142,38(8)
I(2)–Hg(1)–I(4)	108,45(6)	I(3)–Hg(1)–I(4)	101,91(6)
I(1) ⁱⁱ –Hg(2)–I(4)	103,69(6)	I(1) ⁱⁱ –Hg(2)–I(5) ²	103,44(7)
I(1) ⁱⁱ –Hg(2)–I(5) ⁱ	123,50(8)	I(4)–Hg(2)–I(5)	122,18(7)
I(4)–Hg(2)–I(5) ⁱ	106,97(7)	I(5)–Hg(2)–I(5) ⁱ	93,51(6)
Hg(1)–I(1) ⁱⁱ –Hg(2)	103,68(6)	Hg(1)–I(4)–Hg(2)	90,67(6)
Hg(2)–I(5)–Hg(2) ⁱ	86,49(6)		

Tab. 4. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) in **3**.

Hg(1)–I(1)	306,60(10)	Hg(1)–I(2)	318,88(10)
Hg(1)–I(4)	262,86(11)	Hg(1)–I(5)	264,02(11)
Hg(2)–I(1)	276,98(11)	Hg(2)–I(2)	274,33(11)
Hg(2)–I(3)	269,84(10)	Hg(2)–I(3) ⁱ	309,88(11)
I(1)–Hg(1)–I(2)	87,08(3)	I(1)–Hg(1)–I(4)	107,93(3)
I(1)–Hg(1)–I(5)	101,72(3)	I(4)–Hg(1)–I(5)	142,08(4)
I(1)–Hg(2)–I(2)	102,83(3)	I(1)–Hg(2)–I(3)	122,33(4)
I(1)–Hg(2)–I(3) ⁱ	107,77(3)	I(2)–Hg(2)–I(3) ⁱ	92,37(3)
I(2)–Hg(2)–I(3)	124,99(4)	I(3)–Hg(2)–I(3) ⁱ	92,37(3)
Hg(1)–I(1)–Hg(2)	80,47(3)	Hg(1)–I(2)–Hg(2)	78,68(3)
Hg(2)–I(3)–Hg(2) ⁱ	87,63(3)		

Die Verbindungen wurden durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert, **1** und **2** auch durch Raman-Spektroskopie.

Die Strukturanalysen wurden unter Verwendung eines Diffraktometers Siemens SMART CCD mit Mo-K α -Strahlung (Graphitmonochromator) durchgeführt. Die vorläufige Bestimmung der Gitterparameter erfolgte aus 45 „Frames“ (Schrittweite 0,3° in ω); die endgültigen Werte wurden durch Verfeinerung der Reflexe, die aus der Integration aller Frame-Daten erhalten wurde, ermittelt. Die Messung erfolgte bei Raumtemperatur mit einer Schrittweite von 0,3° in ω , einer Zählzeit von 5 s pro Frame und einem Kristall-Detektor-Abstand von 3 cm unter Verwendung des Messprogramms SMART [16]. Die Auswertung erfolgte mit dem Programm SAINT [17]. Es wurden empirische Absorptionskorrekturen (SADABS [18]) durchgeführt. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden (SHELXS [19]), die Verfeinerung mit SHELXTL [20]. Die Positionen der Wasserstoffatome an den Liganden wurden berechnet. Abbildungen wurden mit dem Programm DIAMOND [21] erstellt. Die wichtigsten Kristallstrukturdaten sind in Tab. 1, ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Tab. 2–4 zusammengestellt*.

Ergebnisse

Die Struktur von Bis-tetramethylammonium-tetraiodomercurat(II), $[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{HgI}_4]$ (**1**) ist in Abb. 1 dar-

*Kristallographische Daten zu den Strukturbestimmungen wurden beim Cambridge Data Center unter den Hinterlegungsnummern CCDC-600913 (**1**), -600912 (**2**) und -600914 (**3**) 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].

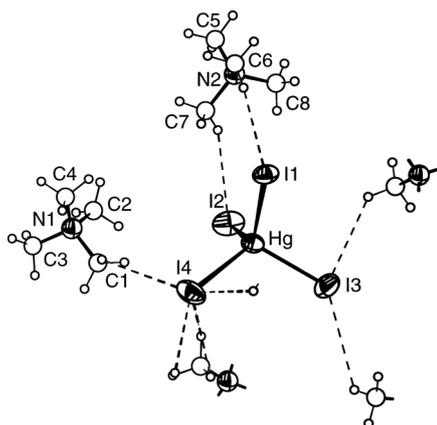


Abb. 1. Kristallstruktur von $[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{HgI}_4]$ (**1**). Wasserstoffbindungen zu benachbarten Tetramethylammoniumionen eingezeichnet. C, H und N mit willkürlichen Radien.

gestellt. **1** kristallisiert orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Es liegt Inversionsverzwilligung vor. Die Verbindung ist aus diskreten Tetramethylammonium- und Tetraiodomercurat-Ionen aufgebaut. Zwischen den H-Atomen der Kationen und den I-Ionen der Anionen bestehen im Kristall Wasserstoffbindungen. Die kürzesten $\text{I} \cdots \text{H}$ -Abstände liegen zwischen 305 und 308 pm. Dies sind Abstände, wie sie z. B. zwischen Iodidionen und H-Atomen von OH-Gruppen und Wassermolekülen in Dicalcium-aluminium-hydroxid-iodid-Dihydrat, $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{I} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [22] gefunden werden.

Im Vergleich zu anderen Tetraiodomercuraten ist das $[\text{HgI}_4]^{2-}$ -Ion in **1** sehr regelmäßig gebaut, die Hg-I-Bindungen variieren lediglich zwischen 276,3 und 278,1 pm, ihr Mittelwert beträgt 277,3(6) pm. Dagegen liegen die Hg-I-Bindungsabstände z. B. in Cs_2HgI_4 zwischen 273 und 282 pm [11], in $[\text{La}_6(\text{OH})_8(\text{O})(\text{H}_2\text{O})_{24}][\text{HgI}_4]$ zwischen 273 und 289 pm [8]. Die Bindungswinkel I-Hg-I in **1** zeigen relativ geringe Abweichungen vom idealen Tetraederwinkel, während sie in der Lanthanverbindung zwischen 103 und 120° liegen. Die leichte Verzerrung des Tetraeders in **1** ist wahrscheinlich durch Packungseffekte und die relativ geringen Wechselwirkungen mit den Kationen bedingt. Die $[\text{Me}_4\text{N}]$ -Gruppen weisen eine geringe Fehlordnung auf, was sich in hohen Auslenkungsparametern äußert. Sie wurden daher nur isotrop und mit Constraints für die N-C-Bindungslängen verfeinert.

Tetramethylammonium-pentaiododimercurat(II), $[\text{Me}_4\text{N}][\text{Hg}_2\text{I}_5]$ (**2**), kristallisiert orthorhombisch,

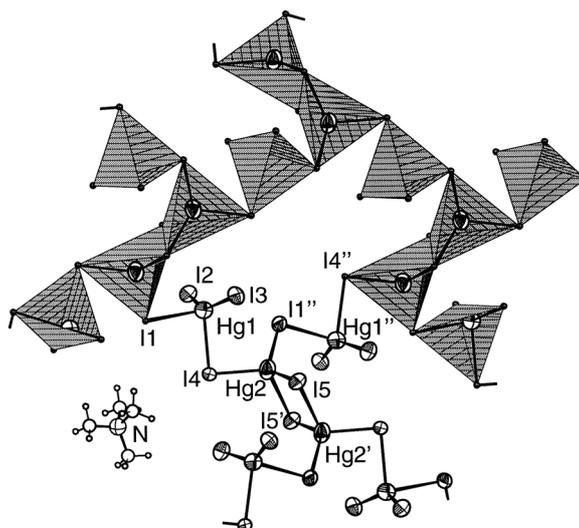


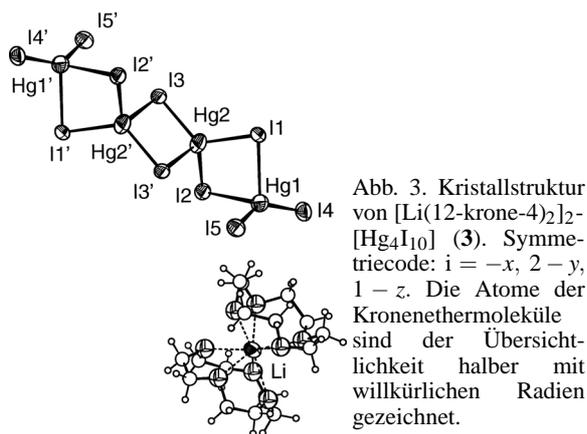
Abb. 2. Ausschnitt aus der Schichtstruktur von $[\text{Me}_4\text{N}][\text{Hg}_2\text{I}_5]$ (**2**). Um die Verknüpfung zu verdeutlichen, sind einige $[\text{HgI}_4]$ -Einheiten als Polyeder eingezeichnet. Symmetriecode: $i = 2 - x, 1 - y, -z$; $ii = 0,5 + x, 1,5 - y, z$.

Raumgruppe $Pcab$ (Nichtstandardaufstellung von $Pbca$, Nr. 61), mit 8 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Verbindung ist im Kristall aus $[\text{Me}_4\text{N}]^+$ -Kationen und polymeren $[\text{Hg}_2\text{I}_5]_n^{n-}$ -Anionen aufgebaut (s. Abb. 2). Die Anionen bilden Schichten, die parallel zur ab -Ebene im Kristall liegen. In diesen Schichten sind jeweils zwei $[\text{HgI}_4]$ -Tetraeder über eine gemeinsame Kante zu $[\text{Hg}_2\text{I}_6]$ -Einheiten verknüpft; diese Einheiten werden mit $[\text{HgI}_4]$ -Tetraedern über gemeinsame Ecken verbrückt, wobei die Verknüpfung an allen freien Ecken der $[\text{Hg}_2\text{I}_6]$ -Einheiten erfolgt. Die $[\text{Hg}_2\text{I}_6]$ -Spezies sind alternierend senkrecht zueinander angeordnet. Es entstehen so ringförmige Elemente mit zehn Hg-Atomen, wobei jede zweite $[\text{Hg}_2\text{I}_6]$ -Einheit mit einem Hg-Atom diesem Ring, mit dem zweiten Hg-Atom einem benachbarten, anellierten Ring angehört. In der Abb. 2 ist ein Ausschnitt aus der Schicht mit einem Ring und verbrückenden $[\text{HgI}_4]$ -Tetraedern dargestellt. Das $[\text{Hg}_2\text{I}_5]$ -Anion in (**2**) unterscheidet sich damit grundlegend von dem von uns an anderer Stelle [8] beschriebenen kettenförmigen $[\text{Hg}_2\text{I}_5]$ -Anion in $[\text{K}(\text{benzo-15-krone-5})_2][\text{Hg}_2\text{I}_5]$, bei dem die $[\text{Hg}_2\text{I}_6]$ -Einheiten nicht über $[\text{HgI}_4]$ -Tetraeder verknüpft sind, sondern die Hg-Atome benachbarter Einheiten jeweils über gemeinsame μ_2 -verbrückende Iodidionen verbunden sind. Die Hg-I-Bindungsabstände in **2** variieren stark. Am kürzesten sind mit *ca.* 275 pm

die terminalen Hg(1)-I-Bindungen der verbrückenden Tetraeder, während die Hg(1)-I-Abstände zu den brückenbildenden I-Atomen mit 302 und 309 pm signifikant länger sind, so dass die Tetraeder erheblich verzerrt werden. Diese Verzerrung zeigt sich noch stärker bei den Bindungswinkeln. Der Winkel zu den terminalen Iodidionen, I(2)-Hg(1)-I(3), ist mit 142° stark aufgeweitet, während der Winkel I(1)-Hg(1)-I(4) mit den verbrückenden Iodidionen mit 85° entsprechend verkleinert ist. Die $[\text{Hg}_2\text{I}_6]$ -Einheiten weisen zwar ein Symmetriezentrum auf, die Hg-I-Bindungen zwischen den beiden symmetrieäquivalenten Hg-Atomen Hg(2) und Hg(2)ⁱ sind jedoch sehr unsymmetrisch: so ist die Bindung Hg(2)-I(5) mit 272 pm recht kurz, Hg(2)-I(5)ⁱ dagegen mit 308 pm sehr viel länger. Die „quasiterminalen“ Bindungen zwischen Hg(2) und I(1)ⁱⁱ bzw. I(4) sind in etwa gleich lang und liegen mit 275 pm im Bereich der kürzeren Bindungslängen. Im kettenförmigen Anion in $[\text{K}(\text{benzo-15-krone-5})_2][\text{Hg}_2\text{I}_5]$, in dem ebenfalls zentrosymmetrische $[\text{Hg}_2\text{I}_6]$ -Einheiten vorliegen, sind diese jedoch sehr viel symmetrischer, die beiden Hg-I-Abstände liegen bei 288 pm und unterscheiden sich nur um 0,5 pm.

Die $[\text{Me}_4\text{N}]$ -Gruppen liegen in den durch die Ringe resultierenden Hohlräumen. Die Gruppen sind ebenfalls geringfügig fehlgeordnet. Stärkere Wechselwirkungen zwischen den H- und den I-Atomen bestehen nicht, der kürzeste I...H-Abstand beträgt *ca.* 323 pm.

Bis[di(12-krone-4)lithium]decaiodotetramercurat(II) $[\text{Li}(\text{12-krone-4})_2]_2[\text{Hg}_4\text{I}_{10}]$ (**3**), kristallisiert monoklin in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), mit 2 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Im Kristall liegen gestreckte $[\text{Hg}_4\text{I}_{10}]^{2-}$ -Anionen und durch je zwei Kronenethermoleküle komple-



xierte Li^+ -Kationen vor (s. Abb. 3). Das Anion besitzt ein Symmetriezentrum, es ist aus vier kantenverknüpften $[\text{HgI}_4]$ -Tetraedern aufgebaut. Die terminalen Hg-I-Bindungen sind etwa gleich lang, mit 263 pm sehr kurz und auch deutlich kürzer als die Hg-I-Abstände im $[\text{HgI}_4]$ -Ion selbst (s. Verb. **1**), die beiden Brückenbindungen im Tetraeder um Hg(1) sind dagegen mit 307 und 319 pm stark aufgeweitet. Die „inneren“ Tetraeder sind stark verzerrt, die Bindungen sind unsymmetrisch: der Abstand von Hg(2) zu I(3) beträgt 270 pm, zum symmetrieäquivalenten I(3)ⁱ 310 pm. In dem von Nockemann *et al.* [7] beschriebenen Bis(tetrabutylammonium)-decaiodotetramercurat(II) ist das $[\text{Hg}_4\text{I}_{10}]^{2-}$ -Ion analog aufgebaut, es ist ebenfalls gestreckt, weist aber kein Symmetriezentrum auf. Die Abfolge kurzer und langer Bindungsabstände ist ähnlich, nur variieren die Hg-I-Abstände noch stärker als die in **3**, ihr Bereich beträgt 261 bis 331 pm.

Diskussion

Abgesehen vom Triiodomercurat(II)-Ion, in dem die Quecksilberionen eine trigonal-bipyramidale Koordination aufweisen, sind die Quecksilberatome in den meisten Iodomercuraten tetraedrisch koordiniert. In Tab. 5 sind die bisher bekannten „Klassen“ von Iodomercuraten zusammengestellt. In Anlehnung an die Bezeichnungen in der Silicatchemie haben wir sie in Neso(Insel)-, Soro(Gruppen)-, Ino(Ketten)- und Phyllo(Schicht)-Mercurate eingeteilt, obwohl die Verhältnisse bei Silicat-Anionen etwas anders liegen: zwar sind auch hier die Baugruppen Tetraeder, jedoch können diese im Gegensatz zu den Mercuraten nicht kantenverknüpft sein, sondern sind stets eckenverknüpft. Bei den Mercuraten kommen beide Verknüpfungsarten vor. Reine Kantenverknüpfung führt zu Ionen der Zusammensetzung $[\text{Hg}_n\text{I}_{2n+2}]^{2-}$, die bis $n = 4$ dargestellt wurden. Bei $[\text{Hg}_3\text{I}_8]^{2-}$ sind zwei Isomere mit verschiedenen Verknüpfungen bekannt. Ausgehend von der Einheit $[\text{Hg}_2\text{I}_6]^{2-}$ aus zwei kantenverknüpften Tetraedern werden durch direkte Eckenverknüpfung derartiger Einheiten polymere, kettenförmige $[\text{Hg}_2\text{I}_5]^-$ -Ionen gebildet, durch Eckenverknüpfung über weitere $[\text{HgI}_4]$ -Tetraeder $[\text{Hg}_2\text{I}_5]^-$ -Ionen mit Schichtstruktur. Tekto(Gerüst)-Mercurate existieren nicht, rotes HgI_2 besteht jedoch aus einem Netzwerk eckenverknüpfter Tetraeder [24]. In Mercuraten wie Cu_2HgI_4 liegt ebenfalls ein Netzwerk aus eckenverknüpften Tetra-

Tab. 5. Zusammenstellung der bisher bekannten Klassen von Iodomercurat(II)-Ionen.

Klasse	Formale Zusammensetzung	Aufbau	Beispiele	Ref.
Nesomercurate	$[\text{HgI}_4]^{2-}$	diskrete tetraedrische $[\text{HgI}_4]^{2-}$ -Ionen	$[\text{Me}_3\text{S}]_2[\text{HgI}_4]$ $\text{Cs}_2[\text{HgI}_4]$ $[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{HgI}_4]$	[23] [11] diese Arbeit
Soromercurate	$[\text{Hg}_2\text{I}_6]^{2-}$ $[\text{Hg}_3\text{I}_8]^{2-}$ $[\text{Hg}_4\text{I}_{10}]^{2-}$	2 kantenverknüpfte $[\text{HgI}_4]$ -Tetraeder 3 kantenverknüpfte $[\text{HgI}_4]$ -Tetraeder: <i>cis</i> -verknüpft oder <i>trans</i> -verknüpft 4 kantenverknüpfte $[\text{HgI}_4]$ -Tetraeder	$[\text{Cs}(15\text{-krone-5})]_2-[\text{Hg}_2\text{I}_6]$ $[\text{HgI}(\text{diaza-15-krone-5})][\text{Hg}_2\text{I}_6]$ $[\text{Hg}(\text{kryptand 222})]-[\text{Hg}_3\text{I}_8]$ $[\text{Li}(12\text{-krone-4})_2]-[\text{Hg}_3\text{I}_8]$ $[(t\text{-bu}_4\text{N})_2][\text{Hg}_4\text{I}_{10}]$ $[\text{Li}(12\text{-krone-4})_2][\text{Hg}_4\text{I}_{10}]$	[6] [14] [1] [8] [7] diese Arbeit
Inomercurate	$[\text{HgI}_3]^-$ $[\text{Hg}_2\text{I}_5]^{2-}$	über Hg-I-Wechselwirkungen zu Ketten verknüpft, Hg trigonal-bipyramidal koordiniert $[\text{Hg}_2\text{I}_6]$ -Einheiten aus kantenverknüpften $[\text{HgI}_4]$ -Tetraedern <i>trans</i> -ständig zu Ketten verknüpft	$[\text{Me}_3\text{S}][\text{HgI}_3]$ $\text{Di}[(\text{benzo-15-krone-5})\text{K}][\text{Hg}_2\text{I}_5]$	[9] [8]
Phyllomercurate	$[\text{Hg}_3\text{I}_8]^{2-}$ $[\text{Hg}_2\text{I}_5]^{2-}$	Schichten aus eckenverknüpften $[\text{HgI}_4]$ -Tetraedern $[\text{Hg}_2\text{I}_6]$ -Einheiten aus kantenverknüpften $[\text{HgI}_4]$ -Tetraedern an jeder Ecke über $[\text{HgI}_4]$ -Tetraeder zu Schichten verknüpft	$\text{Cs}_2[\text{Hg}_3\text{I}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ $[\text{Me}_4\text{N}][\text{Hg}_2\text{I}_5]$	[11] diese Arbeit

edern vor, jedoch wechseln sich $[\text{HgI}_4]$ - und $[\text{CuI}_4]$ -Tetraeder ab [25]. Nicht berücksichtigt sind in der Zusammenstellung Mercurat-Iodide wie das von Gerken und Pakhomov beschriebene $\text{K}_2[\text{HgI}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [26], das $[\text{HgI}_3]$ -Ionen enthält, die durch I^- -Ionen verbrückt sind, sowie $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Hg}_3\text{I}_8]$, von dem wir eine Rönt-

genstrukturanalyse durchführten, die zeigte, dass hier $[\text{Hg}_2\text{I}_6]$ -Ionen und HgI_2 -Einheiten vorliegen, die über $\text{Hg} \cdots \text{I}$ -Wechselwirkungen verknüpft sind [27]; wegen mangelhafter Kristallqualität ist die Analyse allerdings relativ ungenau, so dass wir bisher von einer Veröffentlichung absehen.

- [1] J. Pickardt, B. Kühn, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 451 (1995).
 [2] L. G. Sillén, Acta Chim. Scand. **3**, 539 (1949).
 [3] M. Sandström, G. Johansson, Acta Chim. Scand. **A31**, 132 (1977).
 [4] G. B. Deacon, B. O. West, Austral. J. Chem. **16**, 579 (1963).
 [5] M. A. Hooper, D. W. James, Austral. J. Chem. **24**, 1331 (1971).
 [6] S. Wiese, Dissertation, Technische Universität Berlin (2003).
 [7] P. Nockemann, G. Meyer, Acta Crystallogr. **E59**, m236 (2003).
 [8] J. Pickardt, S. Wiese, L. v. Chrzanowski, M. Borowski, Z. Anorg. Allg. Chem. **626**, 2096 (2000).
 [9] R. H. Fenn, Acta Crystallogr. **20**, 20 (1966).
 [10] L. Nyqvist, G. Johansson, Acta Chim. Scand. **25**, 1615 (1971).
 [11] R. Sjövall, C. Svensson, Acta Crystallogr. **C44**, 207 (1988).
 [12] J. Pickardt, P. Wischliński, Z. Anorg. Allg. Chem. **622**, 1125 (1996).
 [13] U. Müller, Anorganische Strukturchemie, S. 135, Teubner-Verlag, Stuttgart (1991).
 [14] J. Pickardt, S. Wiese, Z. Naturforsch. **52b**, 847 (1997).
 [15] A. F. Wells, Structural Inorganic Chemistry, Clarendon, Oxford 1161 (1984).
 [16] SMART Software Reference Manual, Version 4.0, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Madison (WI) (1996).
 [17] SAINT Software Reference Manual, Version 4.0, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Madison (WI) (1994; 1996).
 [18] G. M. Sheldrick, SADABS, Empirical Absorption Correction Program, Göttingen (1996).
 [19] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution, Göttingen (1997).
 [20] G. M. Sheldrick, SHELXTL Reference Manual, Version 5.1, Bruker AXS, Madison (WI) (1994; 1997).
 [21] G. Bergerhoff, K. Brandenburg, M. Berndt, DIAMOND, Visuelles Informationssystem für Kristallstrukturen, Bonn (1996).
 [22] J.-P. Rapin, A. Walcarius, G. Levevre, M. François, Acta Crystallogr. **C55**, 1957 (1999).

- [23] R. H. Fenn, *Acta Crystallogr.* **20**, 24 (1966).
[24] G. A. Jeffrey, M. Vlasse, *Inorg. Chem.* **6**, 396 (1967).
[25] H. Hahn, G. Frank, W. Klingler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **279**, 271 (1955).
[26] V. A. Gerken, V. I. Pakhomov, *Zh. Strukt. Khimii* **10**, 753 (1969).
[27] J. Pickardt, unveröffentlicht.