

wartet die Kontakte zwischen K und O viel kürzer als die zwischen K und M (M = Au, Cu, Ag).

Anders als die exakt quadratischen $[M_4O_4]^{4-}$ -Ringe in $CsAuO^{[16]}$ und $KAgO^{[17]}$ sind die $[Au_4Te_4]^{4-}$ -Ringe in 2

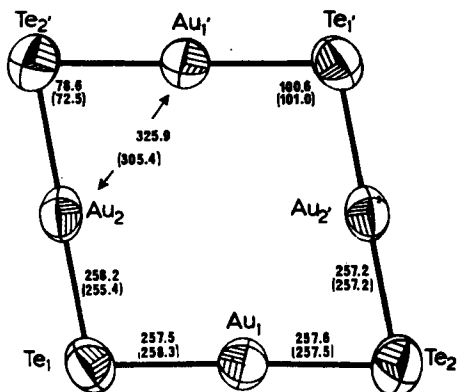


Abb. 4. Abstände [pm] und Winkel $^{\circ}$ in den $[Au_4Te_4]^{4-}$ -Ringen in 2 und 3; die Werte von 3 sind in Klammern angegeben.

und 3 rhomboedrisch verzerrt (Abb. 4); dies rührt wahrscheinlich von paarweise anziehender Wechselwirkung zwischen Au-Atomen her, was zwei kurze und zwei lange AuAu-Abstände nach sich zieht.

Eingegangen am 6. Februar,
in veränderter Fassung am 14. März 1985 [Z 1159/1161]

Synthese und Struktur neuer HgTe-Polyanionen: $[Hg_4Te_{12}]^{4-}$, ein Clusteranion mit Te_2^{2-} , Te_3^{2-} und Te_3^{2-} , sowie $[Hg_2Te_3]^{2-}$, ein neues eindimensionales anorganisches Polymer

Von Robert C. Haushalter*

Die binären Verbindungen HgX ($X = S, Se, Te$) sind für ihre geringe Löslichkeit in Wasser bekannt. Obwohl man weiß, daß HgS in Gegenwart von S^{2-} gelöst werden kann^[1], wurde bisher nur eine binäre Tellurverbindung, $[HgTe_2]^{2-}$, auf analoge Weise synthetisiert und strukturell charakterisiert^[2]. Wir berichten hier über Synthese und Struktur von 1 und 2, die jeweils durch Extraktion von $KHgTe$ -Legierungen mit Ethylendiamin (en) erhalten wurden.



Das einzige bekannte HgTe-Anion ist im gelben $[crypt-K]_2[HgTe_2]$ enthalten, das durch Extraktion einer $KHgTe$ -Legierung mit Ethylendiamin erhalten wurde^[2]. Die Legierung $KHgTe$ wurde durch Abschrecken eines sich in einer abgeschmolzenen Ampulle befindenden $600^{\circ}C$ heißen Gemischs äquimolarer Mengen Kalium, Quecksilber und Tellur erzeugt. Wir fanden, daß unter einem Heliumdruck von ca. 1 bar aus einer Mischung der Zusammensetzung $K_2Hg_2Te_3$ (aus Te und KHg im Molverhältnis 1.5 : 1) schon weit unterhalb von $600^{\circ}C$ Quecksilber verdampft. Um $KHgTe$ -Verbindungen herzustellen, deren Hg-Gehalt höher ist als in $K_2Hg_2Te_3$, war es deshalb notwendig, die Temperatur relativ niedrig zu halten. Anders als $KHgTe$, das gelbe Ethylendiamin-Lösungen ergibt, löst sich $K_2Hg_2Te_3$ in Ethylendiamin unter Dunkelbraunfärbung. Zugabe einer Methanollösung von nBu_4NBr zu diesen dunkelbraunen Lösungen führt in hohen Ausbeuten zu 1, das durch Elementaranalyse^[3] und Einkristall-Röntgen-Strukturanalyse^[4] charakterisiert wurde.

1 enthält das neue Anion $[Hg_4Te_{12}]^{4-}$, das ein kristallographisches Inversionszentrum besetzt (Abb. 1). Die vier, sich in einer Ebene befindenden Hg-Atome sind verzerrt tetraedrisch von zwei Te_2^{2-} , zwei Te_3^{2-} - und zwei Te_3^{2-} -Liganden koordiniert. Es gibt keine HgHg-Bindungen, da selbst die kürzesten HgHg-Abstände 394 pm ($Hg1-Hg2$) und 370 pm ($Hg1-Hg2'$) betragen. Die HgTe-Bindungslängen fallen in zwei Kategorien: Die HgTe-Bindungen zu den zweifach koordinierten Te-Atomen sind kürzer (270.6–277.6 pm, Durchschnitt: 273.7 pm), die zu den dreifach ko-

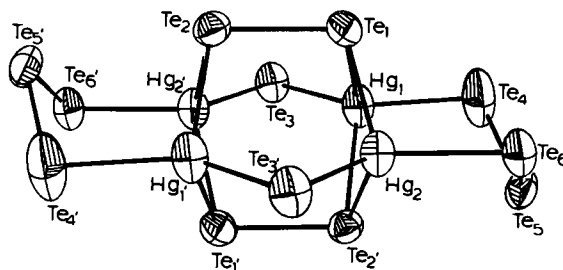


Abb. 1. Struktur des Anions $[Hg_4Te_{12}]^{4-}$ im Kristall von 1 [4].

[*] Dr. R. C. Haushalter
Exxon Research and Engineering Company
Annandale, NJ 08801 (USA)

- [1] M. Hansen, K. Anderko: *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, New York 1958, S. 235.
- [2] G. Tunnell, C. Ksanda, *J. Wash. Acad. Sci.* 25 (1935) 32.
- [3] G. Tunnell, K. Murata, *Am. Mineral.* 35 (1950) 959.
- [4] M. Peacock, R. Thompson, *Bull. Geol. Soc. Am.* 56 (1945) 1189.
- [5] J. Fenner, D. Mootz, *J. Solid State Chem.* 24 (1978) 367.
- [6] H. Haendler, D. Mootz, A. Rabenau, G. Rosenstein, *J. Solid State Chem.* 10 (1974) 175.
- [7] G. Marbach, J. Strähle, *Angew. Chem.* 96 (1984) 229; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 246.
- [8] A. Müller, M. Römer, H. Bögge, E. Krickemeyer, K. Schmitz, *Inorg. Chim. Acta* 85 (1984) L29.
- [9] G. Marbach, J. Strähle, *Angew. Chem.* 96 (1984) 695; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 715.
- [10] Kristallstrukturdaten: 1: Monoklin, $P2_1/c$ (Nr. 14); $a = 2609.6(9)$, $b = 1576.9(7)$, $c = 2504.8(4)$ pm, $\beta = 99.33(2)^{\circ}$, $-107^{\circ}C$, $Z = 4$; $Mo_{K\alpha}$ ($\lambda = 71.07$ pm), 5036 Reflexe, $R = 0.054$. - 2: Triklin, $P\bar{1}$, $a = 1006.1(4)$, $b = 1295.8(5)$, $c = 1369.3(6)$ pm, $\alpha = 83.09(3)$, $\beta = 104.07(3)$, $\gamma = 98.75(3)^{\circ}$, $20^{\circ}C$, $Z = 1$, $Mo_{K\alpha}$ ($\lambda = 71.07$ pm), $R = 0.051$; 2727 Reflexe, Strukturlösung mit direkten Methoden. - 3: Triklin, $P\bar{1}$, $a = 972.3(3)$, $b = 1333.1(4)$, $c = 1336.6(8)$ pm, $\alpha = 81.01(4)$, $\beta = 73.95(4)$, $\gamma = 74.07(3)^{\circ}$, $-108(1)^{\circ}C$, $Z = 1$, $Mo_{K\alpha}$ ($\lambda = 71.07$ pm), $R = 0.034$; 4497 Reflexe, Strukturlösung mit direkten Methoden. - Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51286, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [11] P. Betz, B. Krebs, G. Henkel, *Angew. Chem.* 96 (1984) 293; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 311.
- [12] Übersicht über Au-Au-Bindungslängen: P. Jones, *Gold Bull.* 14 (1981) 102, 159.
- [13] L. Pauling: *Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, NY, USA 1972, S. 93.
- [14] C. Raub, V. Compton, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 332 (1964) 5.
- [15] H. Wasel-Nielsen, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 359 (1968) 36.
- [16] K. Hestermann, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 360 (1968) 113.
- [17] H. Sabrowski, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 358 (1968) 241.

ordinierten Te-Atomen sind länger (292.5–298.3 pm, Durchschnitt: 295.4 pm). Zum Vergleich betragen die HgTe-Abstände in $[\text{crypt} \cdot \text{K}]_2[\text{HgTe}_2]$ 258.9 pm^[2] und in HgTe 279 pm^[5].

Die Verfeinerung der Röntgendaten ergab, daß beim Te_3^{2-} -Ligand eine Fehlordnung vorliegt; das mittlere Te-Atom (Te5) ließ sich bis zu einem Besetzungsgrad von ca. 75% verfeinern, die Restelektronendichte (ca. 25% der für Te erwarteten) wurde auf der Verbindungslinie Te4-Te6 lokalisiert. Möglicherweise befindet sich in einem Viertel der Fälle ein Te_3^{2-} -Ligand in der Position der Te_3^{2-} -Gruppen.

Mit Ph_4P^+ statt $n\text{Bu}_4\text{N}^+$ konnten wir $[\text{Hg}_2\text{Te}_3]^{2-}$, ein eindimensionales anorganisches Polymer, isolieren. Kürzlich wurde eine Reihe anderer Te-enthaltender eindimensionaler Polyanionen strukturell charakterisiert, darunter ternäre Systeme wie K_2SnTe_5 ^[6], LiGeTe_2 ^[7] und K_2GeTe_4 ^[8] sowie binäre Systeme wie Rb_2Te_3 ^[9] und Cs_2Te_3 ^[10]. Die ternären Verbindungen enthalten tetraedrisch koordinierte Atome und verbrückende Te-Atome^[6–8], während die binären Verbindungen aus zwei Varianten der $[(\text{Te}_4\text{Te}_{2/2})]^{2-}$ -Kette bestehen^[9, 10].

2 wurde aus dem gleichen Ethylendiamin-Extrakt von $\text{K}_2\text{Hg}_2\text{Te}_3$ hergestellt wie 1. Die Verbindung 2 bildet sich in Form schwarzer speerförmiger Nadeln mit gebogenen Kristallflächen, wenn man die $\text{K}_2\text{Hg}_2\text{Te}_3$ -Lösung und eine Ethylendiaminlösung von Ph_4PBr langsam (3 Wochen) in einem H-Rohr gegeneinander diffundieren läßt.

Nach der Röntgen-Strukturanalyse von 2^[4] ist das polymere Anion $[\text{Hg}_2\text{Te}_3]^{2-}$ in Ketten parallel der kristallographischen *a*-Achse angeordnet (Abb. 2, oben). Die Anionenkette ist nahezu eben (Abb. 2, unten). Die beiden kristallographisch unabhängigen Hg-Atome in 2 sind nahezu trigonal-planar koordiniert, wobei Hg1 10 pm und Hg2 50 pm von der Ebene der jeweiligen drei Te-Nachbarn abweicht. Trigonal planar koordinierte Hg-Atome sind selten; sie kommen in $\text{Hg}_3\text{O}_2\text{Cl}$ ^[11] und $[\text{Me}_3\text{S}][\text{HgI}_3]$ ^[12] vor. Der Mittelwert der sechs HgTe-Abstände in 2 beträgt 271 pm; in $[\text{Hg}_4\text{Te}_{12}]^{4-}$ ist der Abstand zwischen Hg und den zweifach koordinierten Te-Atomen im Durchschnitt 274 pm und in $[\text{HgTe}_2]^{2-}$ findet sich ein Wert von nur 259 pm^[2]. Die TeTe-Kontakte ähneln denen in vielen anderen Polytelluriden. Die $[\text{HgTe}_3]^{2-}$ -Ketten sind durch Ph_4P^+ -Ionen separiert, und zwischen ihnen bestehen keine Kontakte.

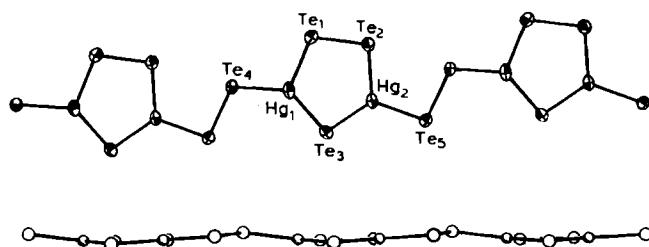


Abb. 2. Oben: Struktur von drei Repetiereinheiten des polymeren Anions $[\text{Hg}_2\text{Te}_3]^{2-}$ von 2 im Kristall [4]. Unten: Seitenansicht der gleichen Struktureinheit.

Die Strukturen der Polyanionen $[\text{Hg}_2\text{Te}_3]^{2-}$ und $[\text{Hg}_4\text{Te}_{12}]^{4-}$, die aus der gleichen Legierung extrahiert wurden, sind verwandt. Der fünfgliedrige Hg_2Te_3 -Ring mit zwei exocyclisch an Hg gebundenen Te-Atomen ist in beiden Anionen enthalten. $[\text{Hg}_4\text{Te}_{12}]^{4-}$ ist formal ein Dimer der Repetiereinheit von $[\text{Hg}_2\text{Te}_3]^{2-}$ mit zwei zusätzlichen Te-Atomen pro Dimer.

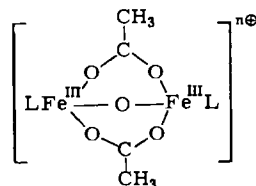
Eingegangen am 6. Februar,
in veränderter Fassung am 14. März 1985 [Z 1160/1162]

- [1] R. Cooney, J. Hall, *Aust. J. Chem.* 19 (1966) 2179, zit. Lit.
- [2] R. Burns, J. Corbett, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 4433; crypt = 4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.8]hexacosan.
- [3] Berechnet für $\text{C}_{64}\text{H}_{144}\text{N}_4\text{Hg}_4\text{Te}_{12}$: C 23.26, H 4.36, N 1.70, Hg 24.29, Te 46.38%; gefunden: C 23.75, H 4.78, N 1.89, Hg 24.12, Te 45.83%.
- [4] Kristallstrukturdaten: 1: Monoklin $\text{P}2_1/\text{n}$, $a = 1665.3(6)$, $b = 2688.8(6)$, $c = 2706.8(6)$ pm, $\beta = 90.72(3)^\circ$, 20°C , $Z = 2$; $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 71.07$ pm), $R = 0.057$, 2207 Reflexe; Strukturlösung mit direkten Methoden: - 2: Monoklin, $\text{P}2_1$, $a = 1040.0(2)$, $b = 1732.4(4)$, $c = 1374.2(3)$ pm, $\beta = 94.02^\circ$, 20°C , $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 71.07$ pm), $R = 0.057$, 3939 Reflexe. - Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51287, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [5] J. Waser, L. Pauling, *J. Chem. Phys.* 18 (1950) 747.
- [6] B. Eisenmann, H. Schwerer, H. Schäfer, *Mat. Res. Bull.* 19 (1984) 293.
- [7] B. Eisenmann, H. Schwerer, H. Schäfer, *Mater. Res. Bull.* 19 (1984) 1189.
- [8] B. Eisenmann, H. Schrod, H. Schäfer, *Mater. Res. Bull.* 19 (1984) 293.
- [9] P. Böttcher, U. Krestschmann, *J. Less-Common Met.* 95 (1983) 81.
- [10] P. Böttcher, U. Krestschmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 491 (1982) 39.
- [11] R. Fenn, J. Oldham, D. Phillips, *Nature (London)* 198 (1963) 381.
- [12] K. Aurivillins, C. Stalhandske, *Acta Crystallogr. B* 30 (1974) 1907.

Die Reaktivität des $[\text{Fe}_2(\mu_2\text{-O})(\mu\text{-acetato})_2]$ -Strukturelements in Methämerythrin-Modellverbindungen gegenüber N_3^- und NCS^-

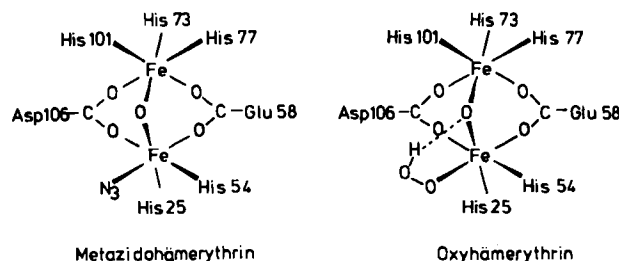
Von Karl Wieghardt*, Klaus Pohl und D. Ventur

Kürzlich ist über Synthese und Struktur der niedermolekularen Fe^{III} -Komplexe 1 und 2, die das Strukturelement $[\text{Fe}_2(\mu_2\text{-O})(\mu\text{-acetato})_2]$ enthalten, berichtet worden^[1].



- 1, L = Tri-1-pyrazolylborat(1-) ($n = 0$)^[1a]
- 2, L = 1, 4, 7-Triazacyclononan ($n = 2$)^[1b]
- 3, L = N,N',N''-Trimethyl-1, 4, 7-triazacyclononan ($n = 2$)

Diese Komplexe, zu denen auch das hier vorgestellte 3 gehört, haben sich bezüglich der Bindungsverhältnisse als genaue Modellverbindungen der Fe^{III} -Zentren in Metazido^[2] und Oxyhämyerithrin^[3] erwiesen. Insbesondere die Ähnlichkeit der Elektronenspektren im sichtbaren Bereich sowie die der magnetischen Eigenschaften (Antiferromagnetismus) von 1–3 mit denen der Methämerythrine^[4] ist bemerkenswert.



* Prof. Dr. K. Wieghardt, Dipl.-Chem. K. Pohl, Dipl.-Chem. D. Ventur
Lehrstuhl für Anorganische Chemie I der Universität
Postfach 102148, D-4630 Bochum

** Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.