Universität Ulm
Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung

Salze mehrkerniger Halogeno-Mercurate mit komplexen Kationen

Dissertation

vorgelegt von

Axel Schunk

1999

Salze mehrkerniger Halogeno-Mercurate mit komplexen Kationen

Dissertation
von

Axel Schunk

Universität Ulm
Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung

Universität Ulm
Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung

Salze mehrkerniger Halogeno-Mercurate mit komplexen Kationen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
der Fakultät für Naturwissenschaften
der Universität Ulm

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Axel Schunk

aus Ulm / Donau

im Februar 1999

Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde vom September 1995 - Januar 1999 in der Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung der Universität Ulm durchgeführt.

Betreuer: Prof. Dr. Ulf Thewalt
Leiter der Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung

Amtierender Dekan: Prof. Dr. Othmar Marti

1. Gutachter: Prof. Dr. Ulf Thewalt

2. Gutachter: Prof. Dr. Axel Lentz

Tag der Promotion: 19. März 1999

Universität Ulm, Fakultät für Naturwissenschaften, 1999

Inhaltsverzeichnis

verwendete Abkürzungen

A	(in Komplexen) beliebiger Amin-Ligand bzw. einzelner „Zahn“ mehrzähniger Amin-Liganden (z.B. Ethylendiamin)
Arg	*L*-Arginin ((*S*)-2-Amino-5-guanidinopentansäure)
dien	Diethylentriamin (Bis(2-aminoethyl)-amin)
DMF	Dimethylformamid
EDTA	Ethylendiamintetraacetat
en	Ethylendiamin (1,2-Diaminoethan)
L	(in Komplexen) beliebiger Ligand
Lys	*L*-Lysin ((*S*)-2,6-Diaminohexansäure)
py	Pyridin
trien	Triethylentetramin (3,6-Diazaoctan-1,8-diamin)
X	(in chemischen Formeln) Halogenatom

1. Einleitung

1.1. Geschichtliches

Als ALFRED WERNER vor etwa 100 Jahren die moderne Komplexchemie begründete, befaßte er sich insbesondere mit Kobalt- und Chrom-Komplexen. Zur Charakterisierung ihrer Koordinationsverbindungen setzten WERNER, aber auch andere Forscher wie S. M. JÖRGENSEN, die Komplexe auch mit Quecksilberhalogeniden um. Sie erhielten dabei Additionsverbindungen mit ungewöhnlicher Stöchiometrie, zum Beispiel $[Co(NH_3)_6]Cl_3 \cdot 3HgCl_2$. Die Struktur dieser Verbindungen blieb lange unklar.[1]
Die Anfang des Jahrhunderts zur Verfügung stehenden spektroskopischen und analytischen Methoden versagten bei der Untersuchung derartiger Verbindungen. Erst durch die Röntgenstrukturanalyse, bei der die durch die Beugung von Röntgenstrahlen an Kristallen erhaltenen Beugungsdiagramme ausgewertet werden, war es möglich, die Kristallstruktur dieser „Additionsprodukte“ aufzuklären.

Quecksilber und seine Verbindungen waren bereits den frühen Hochkulturen bekannt. *Zinnober* (HgS) wurde von den Ägyptern als Pigment verwendet (u.a. in „Kosmetika“), THEOPHRASTUS berichtet um 315 v. Chr. über die Gewinnung von Quecksilber aus Zinnober und arabische Edelleute besaßen in ihren Gärten Quecksilberseen als besondere Attraktion.
Auch Quecksilberhalogenide sind bereits seit über 1000 Jahren bekannt. *Sublimat* ($HgCl_2$) erhielt man im 5. Jahrhundert durch Erhitzen metallischen Quecksilbers mit Sulfaten und Kochsalz, vermutlich entstand dabei auch *Kalomel* (Hg_2Cl_2).
Behandelt man Quecksilber(II)chlorid mit gasförmigem Ammoniak oder setzt es in saurer Lösung mit Ammoniumchlorid um, bildet sich Diamminquecksilberchlorid ($[H_3N{-}Hg{-}NH_3]Cl_2$), das *„schmelzbare Präzipitat“*. Bei der Reaktion von $HgCl_2$ mit wässriger Ammoniaklösung („Salmiakgeist“) fällt das *„unschmelzbare Präzipitat“* aus, das polymere $[\text{-}Hg{-}NH_2\text{-}]^+$-Ketten enthält. PARACELSUS verwendete zu Beginn des 16. Jahrhunderts Präzipitate u.a. in Salben gegen Syphilis. Noch heute kommen quecksilberhaltige Lösungen als hochwirksame Desinfektionsmittel zum Einsatz.[2]

---

1 S. M. Jörgensen: *J. Prakt. Chem.* **35** (1887), 417-448 [42]; F. Ephraim, P. Mosimann: *Helv. Chim. Acta* **6** (1923) 1112-1132 [25]; F. Ephraim, P. Schütz: *Helv. Chim. Acta* **9** (1926), 626-631 [26]

2 K. Brodersen: *ChiuZ* **16** (1982), 23-31 [14]; A. F. Holleman, G. Wiberg (1998) [37], S. 1378-1380; S. Engels, R. Stolz (1989) [24], S. 330-331

1.2. Zur Strukturchemie von Quecksilber(II)-Verbindungen

Quecksilber kommt außer in der metallischen Form in den Oxidationsstufen +1 und +2 vor. Beim einwertigen Quecksilber werden Hg_2^{2+}-Ionen mit einer kovalenten Metall-Metall-Bindung ausgebildet.[3]
Die zweiwertige Oxidationsstufe ist die stabilere. Abgesehen vom rein ionischen Quecksilber(II)fluorid (HgF_2, Calciumfluorid-Gitter) bildet Quecksilber(II) kovalente Verbindungen. Am häufigsten findet man die Koordinationszahl 2, wobei die Liganden linear angeordnet sind. Beispiele sind das bereits erwähnte schmelzbare Präzipitat ($[H_3N{-}Hg{-}NH_3]Cl_2$) und das unschmelzbare Präzipitat ($[Hg(NH_2)]_nCl_n$).
Im Kristallgitter des schmelzbaren Präzipitats weist Quecksilber eine stark verzerrte oktaedrische Koordination auf: Zu den axialen Ammin-Liganden beträgt der Abstand 2,03 Å, der Bindungsabstand zu den vier äquatorialen Chlorid ist mit 2,87 Å deutlich größer. Man hat hier also einen Übergang zwischen oktaedrischer und linearer Koordination.
Beim unschmelzbaren Präzipitat werden Ketten mit linearen N-Hg-N- und gewinkelten Hg-N-Hg-Baugruppen ausgebildet. (Abb. 1.1) Beim Kochen geht das unschmelzbare Präzipitat in ein Chlorid der „Millonschen Base“ über. Auch in der Millonschen Base wird Quecksilber durch zwei Stickstoff-Liganden linear koordiniert, jedes Stickstoffatom ist jedoch tetraedrisch von vier Hg^{II}-Ionen umgeben. Es liegt ein dreidimensionales Gitter vom Cristobalit-Typ vor. In den Hohlräumen befinden sich die Chlorid-Ionen und Hydratwasser. Das Jodid-Salz der Millonschen Base ($[Hg_2N]I$) entsteht als orangegelber Niederschlag aus Neßlers Reagenz ($K_2[HgI_4]$) mit Ammoniak.

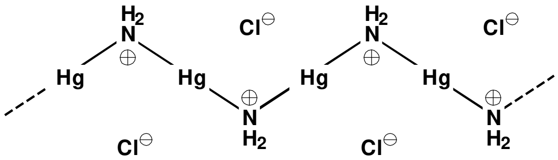


Abb. 1.1: unschmelzbares Präzipitat

Tetraedrische Amminkomplexe, z.B. $[Hg(NH_3)_4](ClO_4)_2$ sind selten. Auch mit Oxo-Liganden bevorzugt Hg^{II} lineare Koordination. Mit Wasser als Ligand wird jedoch auch ein regelmäßiges Oktaeder beobachtet: $[Hg(H_2O)_6](ClO_4)_2$.[4]

---

3 Daneben sind auch einige Verbindungen mit (formalen) Oxidationsstufen zwischen 0 und 1 bekannt, z.B. $[Hg_4][AsF_6]_2$. Hier liegen tetramere Ketten [$^+$Hg-Hg-Hg-Hg$^+$] vor. - K. Brodersen a.a.O. [14]

4 D. Breitinger, K. Brodersen: *Angew. Chem.* **82** (1970) 379-389 [13]; P. A. W. Dean: *Prog. Inorg. Chem.* **24** (1978), 109-178 [21; D. Grdenić: *Quart. Rev.* **19** (1965) 303-327 [34]; »Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie«, Bd. **Hg B** (1967) [32]

1.3. Halogeno-Komplexe des zweiwertigen Quecksilbers

Bei Quecksilber(II)chlorid ($HgCl_2$) liegen auch im Kristall isolierte, linear gebaute $HgCl_2$-Moleküle vor. Der Hg–Cl-Bindungsabstand beträgt hier 2,25 Å.[5] Im Quecksilber(II)bromid-Kristall, der aus $HgBr_2$-Molekülen aufgebaut wird, beträgt der Abstand 2,48 Å. Zusätzlich wird beim $HgBr_2$ das Metallion durch vier weitere Brom-Atome benachbarter Moleküle in einem Abstand von 3,20 Å koordiniert. Es liegt hier also ein Übergang zu oktaedrischer Koordination des Quecksilbers vor.[6] Quecksilber(II)jodid liegt nur oberhalb von 127°C in der (gelben) molekularen Modifikation vor. Unterhalb dieser Temperatur, in der roten Form, ist das Quecksilber tetraedrisch von vier I^--Ionen koordiniert (Hg–I-Abstand 2,75 Å).[7]

Quecksilberhalogenide reagieren mit vielen salzartigen Verbindungen unter Bildung kristalliner Feststoffe. Strukturanalysen liegen bereits von Mercuraten mit Ammonium-Kationen, ein- und zweiwertigen Kationen verschiedener Elemente, insbesondere der Hauptgruppenmetalle, sowie einigen wenigen komplexen Kationen vor. Insbesondere für die Produkte, die komplexe Kationen enthalten, steht bisher eine systematische Untersuchung aus.

Für Verbindungen mit einwertigen Kationen lieferten bereits G. GÖRZ[8] und TH. TAUBE[9] eine umfassende Übersicht. Bei den Chloromercuraten herrscht oktaedrische Koordination vor: $K_2HgCl_4 \cdot H_2O$ und $(NH_4)_2HgCl_4 \cdot H_2O$ bilden kantenverknüpfte Oktaeder-Ketten. In Natriumsalzen ($Na_2HgCl_4 \cdot H_2O$, $NaHgCl_3 \cdot H_2O$, Na_2HgCl_5OH) sowie im $TlHgCl_3$ werden Oktaeder-Doppelketten ausgebildet. Oktaeder-Schichten fanden sich bei NH_4HgCl_3 und $RbHgCl_3$. Eine verzerrte oktaedrische Koordinationssphäre weist das Quecksilber im $CsHgCl_3$ auf. Diese Verbindung besitzt eine orthorhombisch verzerrte Perowskit-Struktur. Mit Thallium(I)chlorid werden teilweise polymere Strukturen ausgebildet, wobei Tl- und Hg-Zentren über Chloro-Liganden verbrückt sind. Auch hier ergibt sich für Quecksilber stark verzerrte oktaedrische Koordination.[10]

---

5 H. Brækken, L. Harag: *Z. Krist.* **68** (1928), 123-138 [10]; H. Brækken, W. Scholten: *Z. Krist.* **89** (1934), 448-455 [11]

6 H. J. Verweel, J. B. Bijvoet: *Z. Krist.* **77** (1931), 122-139 [78]; H. Brækken: *Z. Krist.* **81** (1932), 152-154 [9]

7 H. Brækken, W. Scholten: *Z. Krist.* **89** (1934), 448-455 [11]

8 G. Görz (Dissertation, Erlangen/Nürnberg, 1972) [33], S. 5-19

9 Th. Taube (Dissertation, Erlangen/Nürnberg, 1979) [75], S. 11-21

10 K.-P. Jensen (Dissertation, Erlangen/Nürnberg, 1980) [40], S. 137-140

In Komplexen mit den größeren Halogeniden Bromid und Jodid bevorzugt das Hg-Atom tetraedrische Geometrie. Isolierte Tetraeder liegen zum Beispiel bei Cs_2HgI_4, Cs_3HgI_5, Ag_2HgI_4 und Cu_2HgI_4 vor. Die Kaliumsalze $KHgBr_3{\cdot}H_2O$ und $KHgI_3{\cdot}H_2O$ enthalten Tetraeder-Ketten, Tetraederschichten wurden bei $Cs_2Hg_3I_8$ gefunden.[11]

Trigonale Bipyramiden entstehen entsprechend Abb. 1.2. bei der Stapelung trigonal-planarer HgX_3-Einheiten, wie sie in $[S_4N_3]HgCl_3$, $[(C_2H_5)_4N]HgCl_3$, $[S(CH_3)_3]HgCl_3$ und $[S(CH_3)_3]HgI_3$ vorliegen. Trigonale Bipyramiden nehmen mit der Koordinationszahl 5 eine „Zwischenstellung“ zwischen Oktaedern und Tetraedern ein und werden bei verschiedenen Halogeniden gefunden.

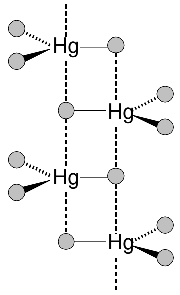


Abb. 1.2: $[HgCl_3]^-{}_n$

Bei Cs_2HgBr_4 werden isolierte Tetraeder ausgebildet.[12] Daß bei $(NH_4)_2[Hg_2Cl_6]$ zweikernige Chloromercurat-Komplexe gebildet werden, zeigt, daß auch mit Chloro-Liganden eine tetraedrisch Koordinationszahl 4 an Hg^{II} stabil ist.[13] Andererseits wird auch mit Bromid bei einigen Verbindungen die Koordinationszahl 6 erreicht, z.B. Tl_4HgBr_6 mit einem gestauchten Oktaeder.[14]

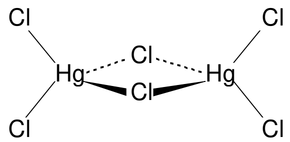


Abb. 1.3: $[Hg_2Cl_6]^{2-}$

Bei Chloromercuraten organischer Ammoniumionen treten oftmals temperaturabhängig unterschiedliche Modifikationen auf. Die Koordination am Quecksilber ändert sich nur gering. Bei $(CH_3NH_3)HgCl_3$ treten stark verzerrte Tetraeder-Ketten auf, bei $(CH_3NH_3)_2HgCl_4$ isolierte $[HgCl_4]^{2-}$-Tetraeder. Mit dem gleichen Kation können auch Ketten kantenverknüpfter Tetraeder ausgebildet werden: $(CH_3NH_3)Hg_2Cl_5$.[15]

Mit Di- bzw. Trimethylammonium-Ionen erhält man Oktaeder-Ketten: $\{(CH_3)_3NH\}HgCl_3$, isolierte Tetraeder: $\{(CH_3)_3NH\}_2HgCl_4$, $\{(CH_3)_2NH_2\}_2HgCl_4$, oder einen Zweikernkomplex $\{(CH_3)_3NH\}_2Hg_2Cl_6$, $\{(CH_3)_2NH_2\}_2Hg_2Cl_6$.[16]

---

11 G. Görz (Dissertation, Erlangen/Nürnberg, 1972) [33], S. 64-67

12 C. B. Pinheiro, A. Jório, M. A. Pimenta, N. L. Speziali: *Acta Cryst.* **B54** (1998), 197-203 [62]

13 K. Sagisawa, K. Kitahama, H. Kiriyama, R. Kiriyama: *Acta Cryst.* **B30** (1974), 1603-1604 [68]

14 K. Brodersen, G. Thiele, G. Görz: *Z. anorg, allg. Chem.* **401** (1973), 217-226 [16]

15 A. Ben-Salah, J. W. Bats, R. Kalus, H. Fuess, A. Daoud: *Z. anorg. allg. Chem.* **493** (1982), 178-186 [4]; M. Körfer, H. Fuess: *Z. Krist.* **183** (1988), 27-41 [44]

16 A. Ben-Salah, J. W. Bats, H. Fuess, A. Daoud: *Inorg. Chim. Acta* **63** (1982), 169-175 [5]; A. Ben-Salah, J. W. Bats, H. Fuess, A. Daoud: *Z. Krist.* **164** (1983), 259-272 [6]

Wird Tetraethylammoniumchlorid eingesetzt, so erhält man zwei verschiedene Strukturtypen. $\{(C_2H_5)_4N\}HgCl_3$ enthält die in Abb. 1.2. gezeigten trigonalen Bipyramiden, die durch Stapelung planarer $HgCl_3$-Dreiecke entstehen.

Es können jedoch auch Ketten ausgebildet werden, bei denen sich tetraedrisch und trigonal-pyramidal koordinierte Hg-Zentren abwechseln. (Abb. 1.4.) [17]

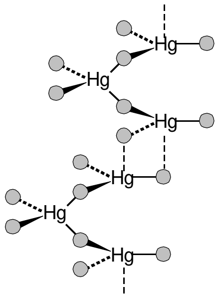


Abb. 1.4: $[Hg_3Cl_8]^{2-}$

Bei Bromomercuraten von substituierten Aminen finden sich entsprechende Strukturtypen: $\{(CH_3)_2NH_2\}_2HgBr_4$ bildet isolierte Tetraeder, $\{(CH_3)_3NH\}HgBr_3$ $HgBr_3$-Ketten mit trigonal-bipyramidaler Koordination.[18]

In einem Chloromercurat des Guanidins ($HN{=}C(NH_2)_2$) liegen Ketten stark verzerrter, abwechselnd ecken- und kantenverknüpfter Tetraeder vor.[19]

Bei der Umsetzung von Ethylendiamin mit Quecksilberbromid und -jodid entstehen polymere Strukturen. Beim Bromid wird das Quecksilber quadratisch planar von Br^- koordiniert, es liegt ein $HgBr_2$-Band vor. Die axialen Positionen des Oktaeders werden durch die Aminogruppen des Ethylendiamins besetzt, wobei das Amin die übereinanderliegenden $(HgBr_2)_n$-Bänder verbrückt. Im $Hg(en)I_2$ werden Tetraeder ausgebildet. Zwei Positionen sind von Jodid besetzt. Über die verbleibenden Ecken verbinden Ethylendiamin-Moleküle die Tetraeder zur Kette.[20]

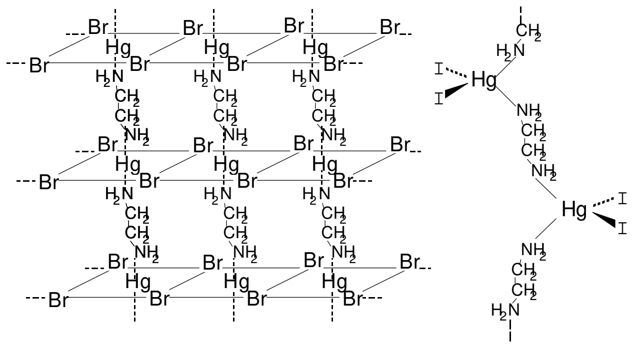


Abb. 1.5.: $Hg(en)Br_2$ bzw. $Hg(en)I_2$

---

[17] I. Pabst (Dissertation, 1990) [58], S. 52-58;
I. Pabst, P. Sondergeld, M. Czjzek, H. Fuess: *Z. Naturforsch.* **50 b** (1995), 66-70 [59]

[18] I. Pabst (Dissertation, 1990) [58], S. 58-65

[19] M. Kubicki, M. Szafrański: *Acta Cryst.* **C 53** (1997), 1558-1561 [46]

[20] D. Matković-Calogović, M. Sikirica: *Z. Krist.* **185** (1988), 359 [50] & *Z. Krist.* **190** (1990), 171-177 [51]

In saurer Lösung liegt Ethylendiamin protoniert vor, kann also nicht an Quecksilber binden. Es entstehen Zweikernkomplexe $[H_2en][Hg_2Cl_6]$ oder Ketten aus trigonalen Bipyramiden: $[H_2en]_2[HgCl_4]_nCl_2$, die sich auch mit Triethylentetraammonium-Ionen bilden: $[H_4trien][Hg_2Cl_8]_n$.[21] Mit Propylendiammonium-Ionen bilden sich Schichten aus stark gestauchten, über Ecken verknüpften $HgCl_6$-Oktaedern.[22]

Werden Quecksilberhalogenide (in methanolischer Lösung) mit Kronenethern umgesetzt, so lagern sich meist lineare HgX_2-Moleküle in die Kronenether ein, wobei Quecksilber, zum Beispiel mit 18-Krone-6, die Koordinationszahl 8 erreicht. Es können sich jedoch auch Mercurate vom Typ $[Hg(L_6)][HgX_4]$, $[Hg(L_6)][Hg_2X_6]$, oder, bei Anwesenheit von Alkalimetall-Kationen, $[M(L_6)][HgX_4]$ bilden.[23]

In der Arbeitsgruppe von D. A. HOUSE wurden einige Kobalt- und Chrom-Komplexe mit Quecksilberchlorid umgesetzt. Das Ziel dieser Arbeiten war die Strukturanalyse der Kationen. Eine ausführliche Diskussion der Chloromercurate blieb daher aus. Mit dem Kation $[Cr(dien)_2]^{3+}$ wurden isolierte $[HgCl_4]^{2-}$-Tetraeder, der Zweikern-Komplex $[Hg_2Cl_6]^{2-}$ sowie Tetraeder-Ketten ($[HgCl_3]^{-}{}_n$) und Ketten aus abwechselnd tetraedrisch und trigonal byramidal koordinierten Quecksilberionen ($[Hg_2Cl_7]^{3-}{}_n$, Abb. 1.6) beschrieben. $[Cr(en)_3]_2[HgCl_4]_3$, $[Co(en)_3][HgCl_3I]Cl$ und *cis*-$[CrCl(en)_2enH][HgCl_4]Cl$[24] enthalten isolierte Tetraeder. Wird $[Co(en)_2(NH_3)(py)]^{3+}$ angeboten, so entstehen die beschriebenen $[Hg_2Cl_7]^{3-}{}_n$-Ketten (Abb. 1.6) mit abwechselnder tetraedrischer und trigonal-bipyramidaler Koordination. Mit *trans*-$[CoCl_2(en)_2]^+$ werden $[Hg_2Cl_6]^{2-}$-Ionen (Abb. 1.3), mit $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ Tetraeder-Ketten gebildet.[25]

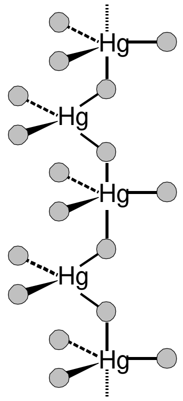


Abb. 1.6: $[Hg_2Cl_7]^{3-}$

---

[21] H. Wen, S. E. Miller, D. A. House, V. McKee, W. T. Robinson: *Inorg. Chim. Acta* **193** (1992), 77-85 [79]

[22] R. Spengler, R. Zouari, H. Zimmermann, A. B. Salah, H. Burzlaff: *Acta Cryst.* **C 54** (1998), 1628-1631 [72]

[23] J. Pickardt, S. Wiese, P. Wischlinski: *Z. Naturforsch.* **52 b** (1997), 1296-1300 [61]
L_6 bezeichnet einen sechszähnigen Kronenether.

[24] Bei diesem Komplex ist ein Ethylendiamin-Ligand nur mit einer Aminogruppe an Chrom gebunden, die zweite Aminogruppe ist protoniert.

[25] G. H. Searle, D. A. House: *Aust. J. Chem.* **40** (1987), 361-374 [71];
D. A. House, V. McKee, W. T. Robinson: *Inorg. Chim. Acta* **157** (1989), 15-27 [38];
D. A. House, V. McKee, W. T. Robinson: *Inorg. Chim. Acta* **160** (1989), 71-76 [39];

Mit dem Rhodium-Komplex $[Rh(en)_2Cl_2]^+$ treten die bereits beschriebenen zweikernigen Hexachlorodimercurat-Ionen $[Hg_2Cl_6]^{2-}$ auf (Abb. 1.3).[26] Das gleiche Strukturelement findet man auch in $[Mg(H_2O)_6][Hg_3Cl_8]$.[27]

Wird $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ eingesetzt, so bindet der Chloro-Ligand an ein oktaedrisch koordiniertes Quecksilberion. Es bildet sich eine Raumnetzstruktur aus tetraedrisch und oktaedrisch koordinierten Chloromercuraten.[28]

Auch der Kobalt-Komplex $[Co(en)_2(OH)_2]^+$ kann - über Oxobrücken - an Hg^{2+} binden. Es bilden sich polymere Strukturen aus oktaedrisch und tetraedrisch oder oktaedrisch und quadratisch-planar koordinierten Chloromercuraten. Die OH-Liganden des Kobalt-Komplexes besetzen zwei Bindungsstellen der Oktaeder. Wird der Komplex mit Quecksilberbromid umgesetzt, so werden keine Brücken ausgebildet. Es entsteht ein dreikerniges Bromomercurat: $[Co(en)_2(H_2O)(OH)]_2[Hg_3Br_{10}]$. (Abb. 1.7)[29]

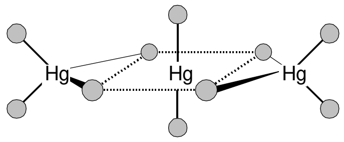


Abb. 1.7.: $[Hg_3Br_{10}]^{4-}$

Beim Vergleich der bisher publizierten Halogenomercurat-Strukturen fällt auf, daß mit Alkalimetall-Kationen sowie substituierten Ammoniumionen bevorzugt verzerrt-oktaedrisch koordinierte Chloro- und Bromomercurate auftreten. Mit den oktaedrisch gebauten $[MA_6]^{3+}$-Kationen von Chrom und Kobalt entstehen meist verzerrte $[HgX_4]^{2-}$-Tetraeder, die manchmal verkettet sind. Zwischenformen und Kombinationen aus diesen Grundtypen wurden nur in wenigen Fällen beschrieben und noch nicht interpretiert.

H. Wen, S. E. Miller, D. A. House, V. McKee, W. T. Robinson: *Inorg. Chim. Acta* **193** (1992), 77-85 [79]

26 N. V. Podberezskaya, V. V. Bakakin, A. B. Benediktov, A. V. Belyaev, V. I. Alekseev: *J. Struct. Chem. = Zh. Strukt. Khim. (Engl. Transl.)* **26** (1985), 113-117 [63]

27 K. Brodersen, G. Pezzei, G. Thiele: *Z. anorg. allg. Chem.* **499** (1983), 169-174 [15]

28 A. Terzis, D. Mentzafos, H. A. Tazmir-Riahi: *Inorg. Chim. Acta* **101** (1985), 77-83 [76]

29 S. Müller (Dissertation, Ulm, 1992) [54], S. 115-135

2. Aufgabenstellung

In der Vergangenheit wurden bereits unterschiedliche Strukturelemente bei mehrkernigen Halogenomercuraten gefunden. Eine systematische Untersuchung liegt bisher noch nicht vor.

Ziel dieser Arbeit war es, zu einem besseren Verständnis der Strukturprinzipien mehrkerniger Chloro- und Bromomercurate zu gelangen. Dazu sollten neue Halogenomercurat-Salze dargestellt und ihre Struktur mittels der Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden. Die Untersuchungen sollten an Salzen durchgeführt werden, deren Kationen Übergangsmetallkomplexe sind - insbesondere von Chrom, Kobalt und Kupfer. Derartige großvolumige Komplexkationen ließen eine große Strukturvielfalt der Produkte erwarten.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1. Allgemeines

In der Einleitung wurden bereits unterschiedliche Strukturtypen der Halogenomercurate vorgestellt. Zur Erforschung der Strukturprinzipien für diese Verbindungsklasse, die schließlich zu einem Strukturmodell für die Chloro- und Bromomercurat-Anionen führen soll, war es nötig, weitere Halogenomercurate herzustellen und zu untersuchen. Die Umsetzung wurde meist so ausgeführt, daß wässrige Natriumchloromercurat- bzw. Bromomercurat-Lösungen mit Lösungen verschiedener Kobalt-, Chrom- und Kupferkomplexe überschichtet wurden. Innerhalb von Stunden oder Tagen bildeten sich Kristalle, die für eine Röntgenstrukturanalyse verwendet werden konnten. Die Einzelheiten der Darstellung sind im experimentellen Teil (ab S. 78) beschrieben.

Einige Verbindungen enthalten Kobalt- bzw. Kupferkomplexe, die in Ermangelung wohlkristallisierender Salze bisher noch nicht mittels röntgenographischer Methoden untersucht wurden. Hierzu zählen die Kationen $[Co(NH_3)_5(OH)]^{2+}$ in Verbindung **B** und $[Cu(Arg)_2]^{2+}$ in Verbindung **C**. Die in Kap. 3.3.2. bzw. 3.3.3. beschriebenen Strukturbestimmungen liefern die strukturellen Details dieser kationischen Übergangsmetallkomplexe.

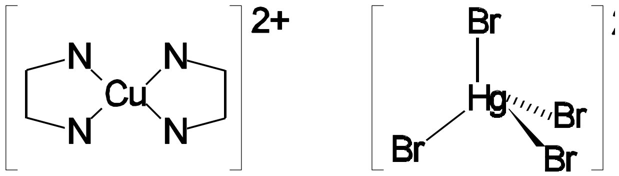
Zunächst werden in den folgenden Kapiteln die röntgenographisch untersuchten Verbindungen beschrieben. Die einzelnen Strukturen sind nach der Nuklearität (der Anzahl der Quecksilberatome im Anion) geordnet, beginnend mit den einkernigen Tetrabromomercuraten, bis zu polymeren Strukturen. Abschließend werden zwei heterometallische Kobaltmercurate vorgestellt. In den anionischen Quecksilberkomplexen spiegeln sich bereits bekannte Strukturmerkmale, es treten jedoch auch neue Koordinationsgeometrien und -varianten auf. (Kap. 3.3. - 3.6.)

Im Anschluß an die Beschreibung der neuen Strukturen folgt der Vergleich mit bereits bekannten und in der Einleitung vorgestellten Strukturen. Davon ausgehend werden die Bauprinzipien der Chloro- und Bromomercurate herausgearbeitet und anhand der zur Verfügung stehenden Strukturen diskutiert. (Kap. 3.7.)

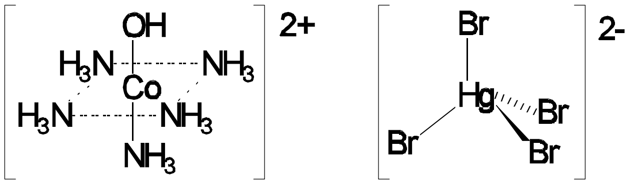
3.2. Übersicht über die röntgenstrukturanalytisch untersuchten Verbindungen

Einkernige Halogenomercurate

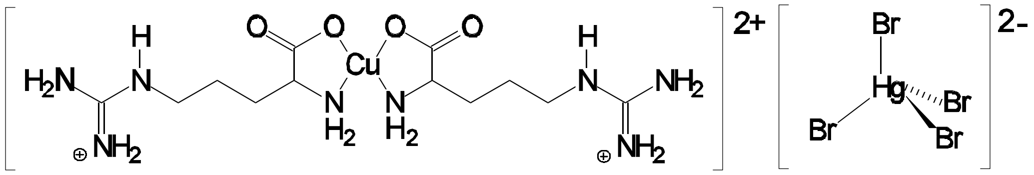
Bis(ethylendiamin)kupfer(II)-tetrabromomercurat, $[Cu(en)_2][HgBr_4]$, **A**



Pentaamminhydroxokobalt(III)-tetrabromomercurat, $[Co(NH_3)_5(OH)][HgBr_4]$, **B**

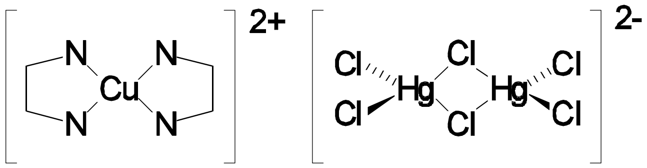


Bis(*L*-arginino)kupfer(II)-tetrabromomercurat, $[Cu(Arg)_2][HgBr_4]$, **C**

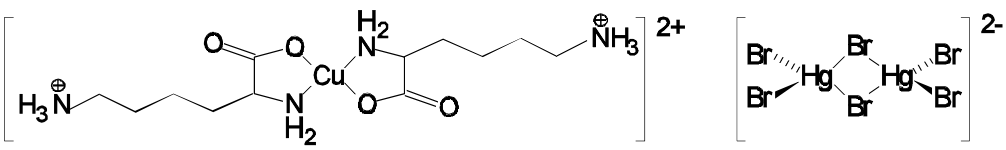


Mehrkernige Halogenomercurate

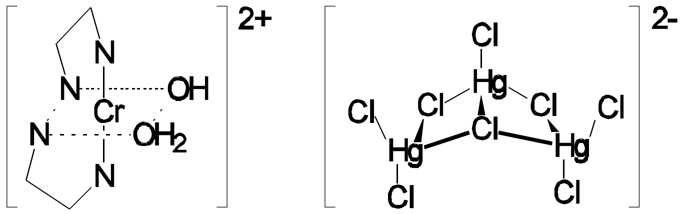
Bis(ethylendiamin)kupfer(II)-hexachlorodimercurat, $[Cu(en)_2][Hg_2Cl_6]$, **D**



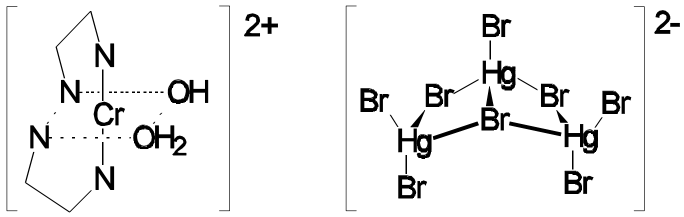
Bis(*L*-lysino)kupfer(II)-hexabromodimercurat, $[Cu(Lys)_2][Hg_2Br_6]$, **E**



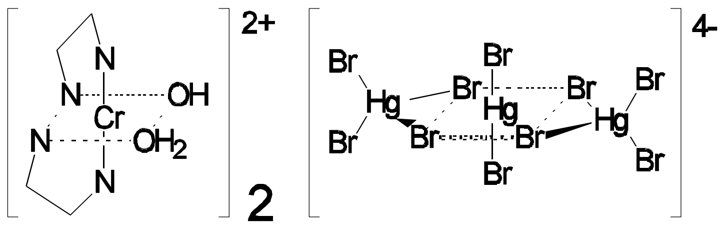
cis-Bis(ethylendiamin)aquahydroxochrom(III)-octachlorotrimercurat,
$[Cr(en)_2(H_2O)(OH)][Hg_3Cl_8]$, **F**



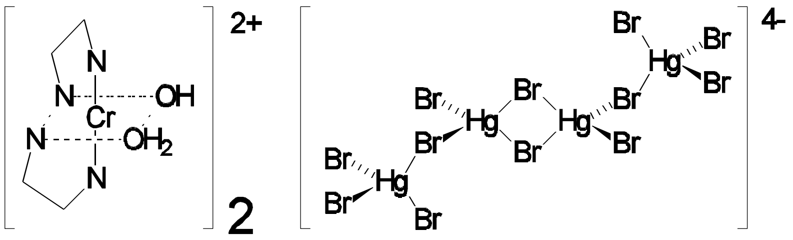
cis-Bis(ethylendiamin)aquahydroxochrom(III)-octabromotrimercurat,
$[Cr(en)_2(H_2O)(OH)][Hg_3Br_8]$, **G**



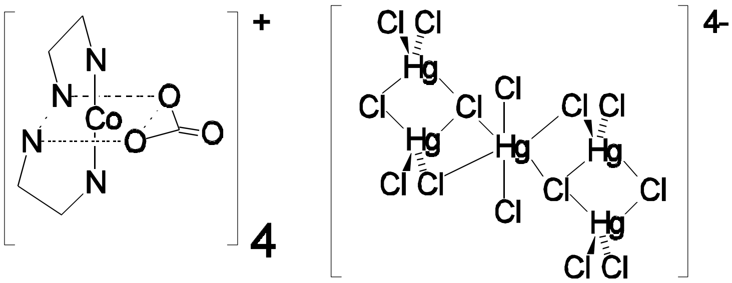
cis-Bis(ethylendiamin)aquahydroxochrom(III)-decabromotrimercurat,
$[Cr(en)_2(H_2O)(OH)]_2[Hg_3Br_{10}]$, **H**



cis-Bis(ethylendiamin)aquahydroxochrom(III)-dodecabromotetramercurat,
$[Cr(en)_2(H_2O)(OH)]_2[Hg_4Br_{12}]$, **J**



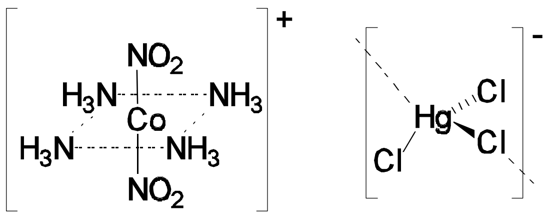
Bis(ethylendiamin)carbonatokobalt(III)-tetradecachloropentamercurat-Dihydrat, $[Co(en)_2(CO_3)]_4[Hg_5Cl_{14}]\cdot 2H_2O$, **K**



Polymere Halogenomercurate

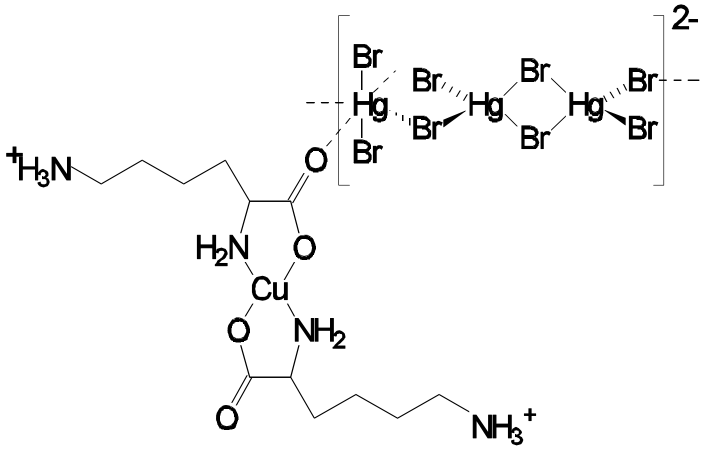
trans-Tetraammindinitrokobalt(III)-trichloromercurat, $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2][HgCl_3]$, **L**

das Anion bildet eine Tetraeder-Kette



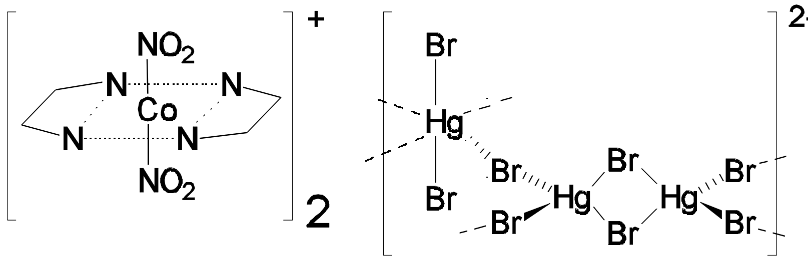
Bis(*L*-lysino)kupfer(II)-octabromotrimercurat-Monohydrat, $[Cu(Lys)_2][Hg_3Br_8]\cdot H_2O$, **M**

Ketten aus $[Hg_3Br_8]^{2-}$-Einheiten, durch die Kationen verknüpft



trans-Bis(ethylendiamin)dinitrokobalt(III)-octabromotrimercurat, $[Co(en)_2(NO_2)_2]_2[Hg_3Br_8]$, **N**

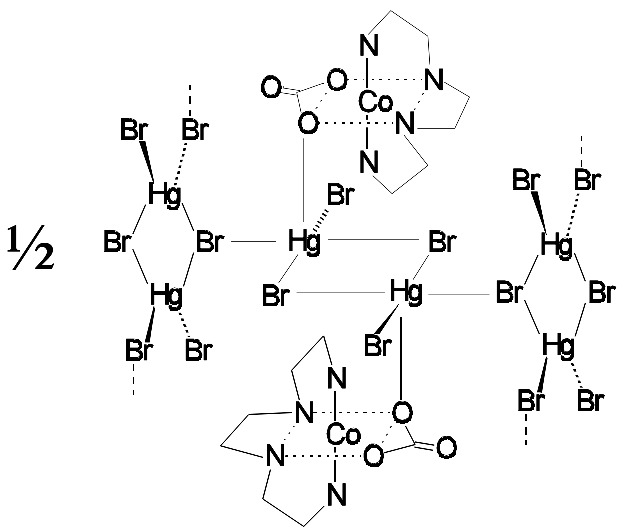
das Bromomercurat liegt als zweidimensionales Netzwerk vor.



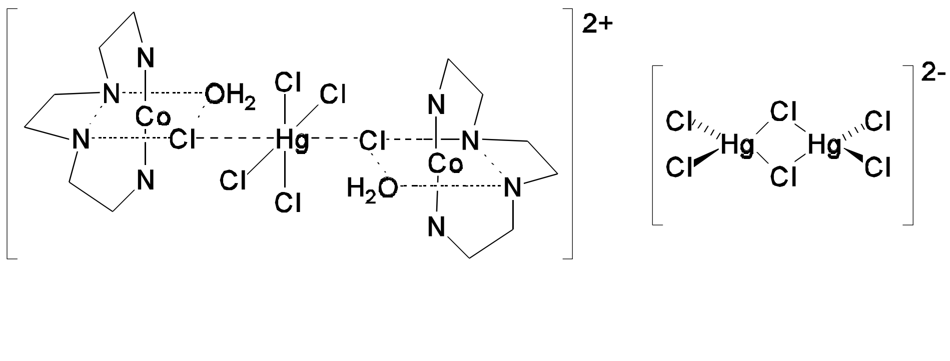
Mehrkernige heterometallische Quecksilberkomplexe

cis-Triethylentetramincarbonatokobalt(III)-tetradecabromohexamercurat, $[Co(trien)(CO_3)][Hg_3Br_7]$, **O**

jeweils zwei $[Hg_2Br_5]^{2-}{}_n$-Ketten sind über zwei $HgBr_2$-Einheiten verknüpft.



Bis[Triethylentetraminaqua-µ-chlorokobalt(III)]tetrachloroquecksilber-hexachlorodimercurat, $[\{Co(trien)(H_2O)Cl\}_2HgCl_4][Hg_2Cl_6]$, **P**



3.3. Einkernige Halogenomercurate

3.3.1. $[Cu(en)_2][HgBr_4]$ - Verbindung **A**

Tetraedrisch koordinierte Tetrabromomercurate wurden mit sehr unterschiedlichen kationischen Komplexen erhalten. Hier wurde das quadratisch-planar gebaute Bis(ethylendiamin)kupfer(II)-Kation eingesetzt. Eine $[Cu(en)_2]SO_4$-Lösung wurde mit Natriumbromomercurat-Lösung unterschichtet. Innerhalb eines Tages kristallisiert das Produkt in Form dunkelvioletter breiter Nadeln, die sich zu größeren Aggregaten zusammenlagern.

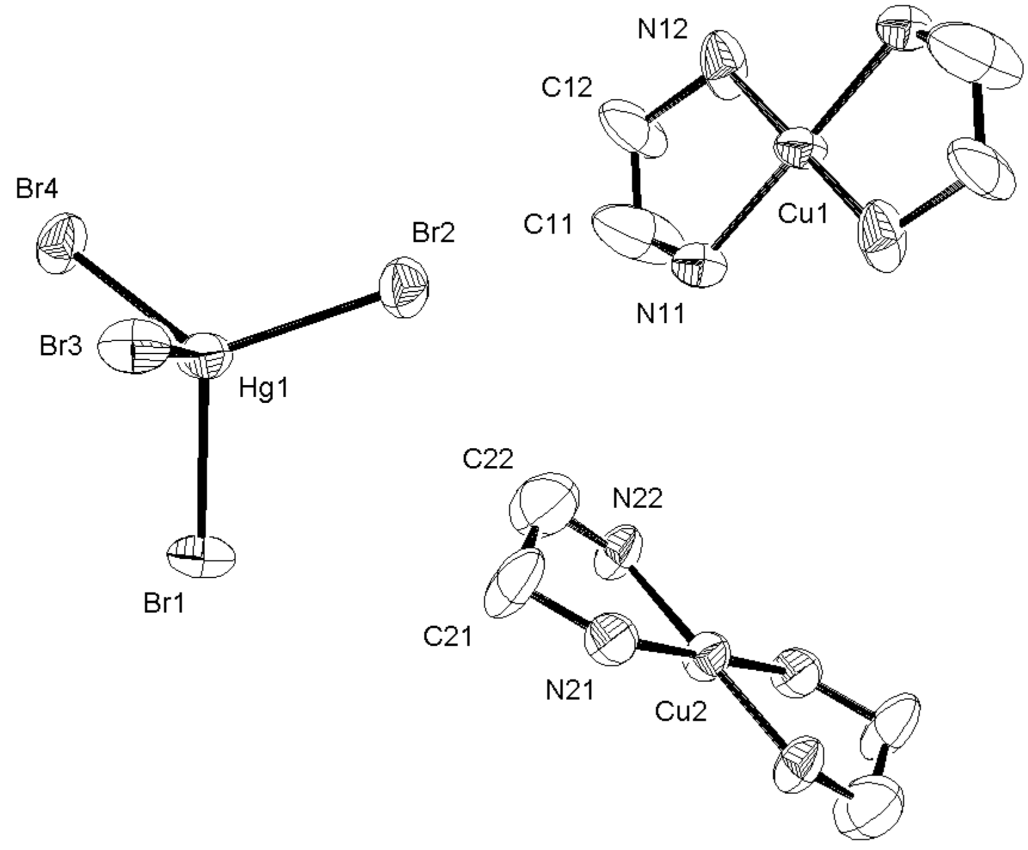


Abb. 3.1a: ORTEP-Zeichnung der Verbindung **A**: $[Cu(en)_2][HgBr_4]$

Tabelle 3.1: Ausgewählte Atomabstände und Bindungswinkel in Verbindung **A**

Kation $[Cu(en)_2]^{2+}$		Anion $[HgBr_4]^{2-}$	
Atome	Abstand [Å]	Atome	Abstand [Å]
Cu1 - N11	2,003(13)	Hg1 - Br1	2,590(2)
Cu1 - N12	2,014(13)	Hg1 - Br2	2,573(2)
Cu2 - N21	1,997(13)	Hg1 - Br3	2,704(2)
Cu2 - N22	2,021(14)	Hg1 - Br4	2,554(2)
C - N	1,47(3)...1,52(3)		
C - C	1,38(3)...1,50(3)		
Cu1 - Br1	3,12(1)		
Cu2 - Br3	3,09(1)		
Atome	Winkel [°]	Atome	Winkel [°]
N11 - Cu1 - N12	85,7(6)	Br1 - Hg1 - Br2	109,78(7)
N11 - Cu1 - N12'	94,3(6)	Br1 - Hg1 - Br3	106,60(6)
		Br1 - Hg1 - Br4	113,35(7)
N21 - Cu2 - N22	84,5(6)	Br2 - Hg1 - Br3	103,48(7)
N21 - Cu2 - N22'	95,5(6)	Br2 - Hg1 - Br4	119,53(7)
		Br3 - Hg1 - Br4	102,50(7)

Beim Kation ist die quadratisch-planare Koordination, wie erwartet, ausgebildet. Die Cu–N-Bindungsabstände mit durchschnittlich 2,01 Å entsprechen den für vergleichbare Verbindungen erhaltenen Werten. Auch die N–Cu–N-Winkel mit 85,7° bzw. 84,5° liegen im Referenzbereich. ($[Cu(en)_2](NO_3)_2$:[30] 2,01...2,04 Å, ∢ 86,2° - $[Cu(en)_2][Hg(SCN)_4]$:[31] 1,94...2,13 Å, ∢ 70,5...85,2°). Die beiden Kupferkomplex-Kationen liegen auf jeweils einem Symmetriezentrum. Bei Cu1 liegt offenbar eine Fehlordnung der Ethylendiamin-Liganden vor. Dies zeigen auch die länglichen Schwingungsellipsoide. Daraus resultiert der etwas zu kleine C–C-Abstand.

Das $[HgBr_4]$-Anion bildet ein verzerrtes Tetraeder, wobei Quecksilber zur Fläche Br1/Br2/Br4 hin verschoben ist. Der Hg–Br3-Abstand ist dadurch vergrößert. Die leichte Verzerrung zeigt sich auch in der Verringerung der Br_n–Hg1–Br3-Winkel, die unter 107° liegen, während die Winkel zwischen den übrigen Bromo-Liganden größer als der Tetraeder-Winkel von 109,5° sind.
Br1 und Br3 koordinieren in einem Abstand von ca. 3,1 Å an die axialen Positionen der Kupfer-Komplexe. Das Kupferatom erhält damit eine quadratisch-bipyramidale Koordinationssphäre. Ein Blick in die Elementarzelle verdeutlicht dies:

30 Y. Komiyama, E. C. Lingafelter: *Acta Cryst.* **17** (1964), 1145-1149 [45]

31 H. Scouloudi: *Acta Cryst.* **6** (1953), 651-657 [70]

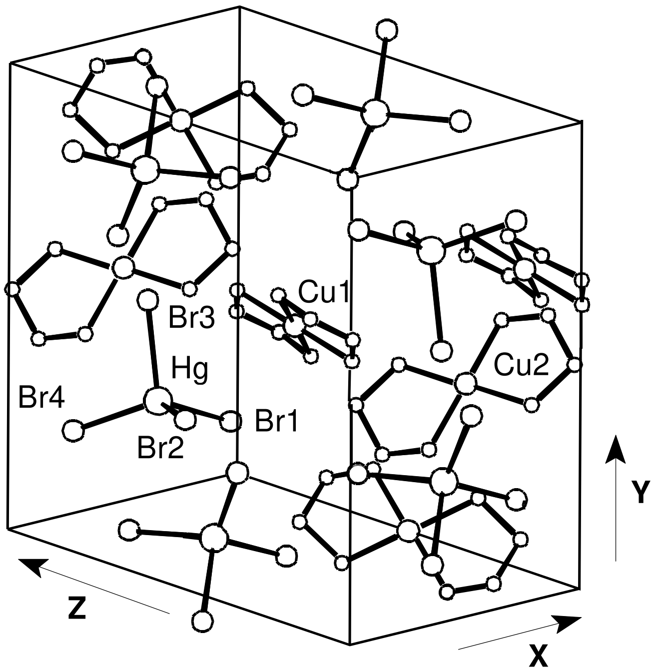


Abb. 3.1b: Ausschnitt der Kristallstruktur von Verbindung **A**: $[Cu(en)_2][HgBr_4]$

3.3.2. $[Co(NH_3)_5(OH)][HgBr_4]$ - Verbindung **B**

Bei der Herstellung von Hexaamminkobalt(III)nitrat $[Co(NH_3)_6](NO_3)_3$ entsteht als Nebenprodukt Pentaamminnitratokobalt(III)nitrat $[Co(NH_3)_5(NO_3)](NO_3)_2$. Bereits S. M. JÖRGENSEN setzte dieses komplexe Kobaltsalz mit Natriumchloromercurat um.[32] Er erhielt nach längerem Stehenlassen bzw. Schütteln scharlachrote Prismen und hellrote nadelförmige Kristalle. Die Prismen enthalten den Nitrato-Komplex $[Co(NH_3)_5(NO_3)]^{2+}$, für die Nadeln gab JÖRGENSEN keine chemische Formel an. Vermutlich erhielt er ein Chloromercurat des Pentaamminhydroxokobalt(III)-Kations $[Co(NH_3)_5(OH)]^{2+}$.

Wird eine Lösung des Nitrato-Komplexes über eine Natriumbromomercurat-Lösung geschichtet, so bilden sich innerhalb weniger Stunden leuchtendrote lange Prismen mit rechteckigem Querschnitt. Wie die folgende Röntgenstrukturanalyse zeigt, handelt es sich um das Tetrabromomercurat des $[Co(NH_3)_5(OH)]^{2+}$-Kations. Bisher lag für kein Salz dieses komplexen Kations eine Röntgenstruktur vor.

32 S. M. Jörgensen: *J. Prakt. Chem.* **23** (1881), 235 [41]

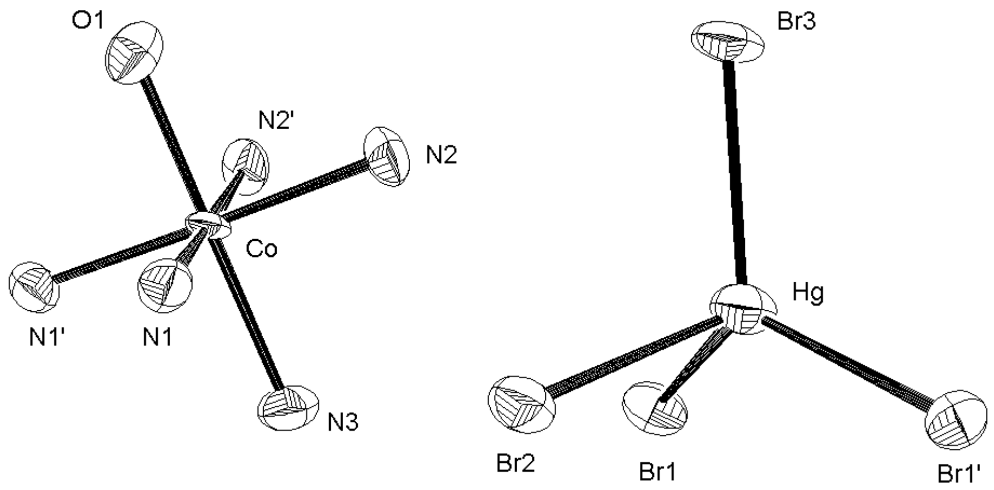


Abb. 3.2a: ORTEP-Zeichnung der Verbindung **B**: $[Co(NH_3)_5(OH)][HgBr_4]$

Tabelle 3.2: Ausgewählte Atomabstände und Bindungswinkel in Verbindung **B**

Kation $[Co(NH_3)_5(OH)]^{2+}$		Anion $[HgBr_4]^{2-}$	
Atome	Abstand [Å]	Atome	Abstand [Å]
Co - O1	1,90(2)	Hg - Br1	2,569(2)
Co - N1	1,97(2)	Hg - Br2	2,732(4)
Co - N2	1,98(2)	Hg - Br3	2,565(4)
Co - N3	2,07(2)		
O1...N2'	2,97(3)		
Atome	Winkel [°]	Atome	Winkel [°]
O1 - Co - N1	86,7(2)	Br1 - Hg - Br1'	123,8(1)
O1 - Co - N2	91,0(2)	Br1 - Hg - Br2	96,6(1)
O1 - Co - N3	176,3(2)	Br1 - Hg - Br3	114,4(1)
N1 - Co - N2	91,6(2)	Br2 - Hg - Br3	104,5(1)
N1 - Co - N3	90,6(2)		
N2 - Co - N3	91,7(2)		

Das Kation besitzt die erwartete Oktaeder-Struktur. Die Winkel zwischen benachbarten Liganden liegen nahe 90°. Die Bindungsabstände stimmen mit denen in vergleichbaren Verbindungen überein. Das UV-Spektrum der wässrigen Lösung von Verbindung **B** weist auf das Vorhandensein des $[Co(NH_3)_5(OH)]^{2+}$-Kations hin:

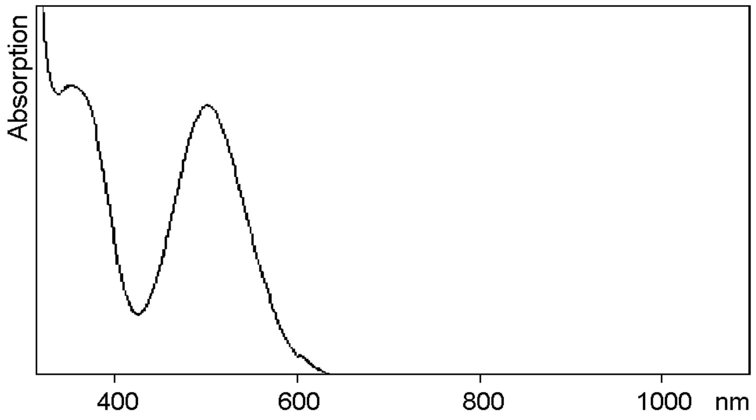


Abb. 3.2b: UV-vis-Spektrum der wässrigen Lösung von Verb. **B**: $[Co(NH_3)_5(OH)][HgBr_4]$

Die Absorptionsmaxima liegen bei 355 nm und 505 nm und stimmen - im Rahmen der Meßgenauigkeit - mit den in der Literatur angegebenen Werten von 356 nm und 508 nm überein.[33]

Wird eine Natriumchloromercurat-Lösung mit einer Lösung von $[Co(NH_3)_5(NO_3)](NO_3)_2$ überschichtet, so bilden sich leuchtendrote Nadeln. Die wässrige Lösung dieses Produktes liefert das gleiche UV-Spektrum wie Verbindung **B**. Dies deutet darauf hin, daß JÖRGENSEN tatsächlich ein Chloromercurat des Hydroxo-Komplexes dargestellt hatte. Leider waren die Kristalle für eine röntgenographische Untersuchung zu klein.

Für die Annahme, daß das als O1 bezeichnete Atom tatsächlich ein Sauerstoffatom ist, spricht der geringere Bindungsabstand zum anionischen Hydroxo-Liganden gegenüber den größeren Abständen zu den neutralen Ammin-Liganden. Ein weiteres Indiz ist der Abstand zwischen O1 und N2, der mit 2,97 Å typisch für eine O–HN-Wasserstoffbrücke ist.[34]
Das Anion bildet ein entlang der Hg–Br2-Bindung gestrecktes Tetraeder. Sowohl der Kobalt-, als auch der Quecksilberkomplex liegen auf einer Spiegelebene. (Raumgruppe $Cmc2_1$)

33 Y. Chen, J. Hyldtoft, C. Jacobsen, D. Christensen, O. F. Nielsen: *Spectrochim. Acta* **50A** (1994), 1885 [18] - Für den analogen Aquakomplex $[Co(NH_3)_5(H_2O)]^{3+}$ liegen die Maxima bei 340 nm und 485 nm.

34 U. Thewalt: *Chem. Ber.* **104** (1971), 2657-2669 [77]; G. Fusch, E. C. Hillgeris, B. Lippert: *Inorg. Chim. Acta* **217** (1994), 33-38 [29]; F. Rominger, A. Müller, U. Thewalt: *Chem. Ber.* **127** (1994), 797-804 [66]; V. K. Belsky, V. N. Kokunova: *Acta Cryst.* **C 53** (1997), 659-661 [3]

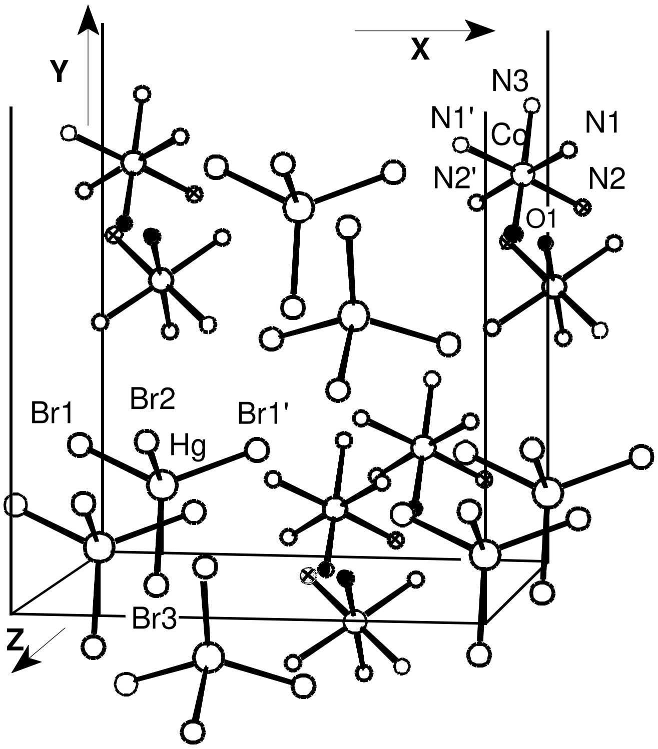


Abb. 3.2c: Ausschnitt aus der Struktur von Verbindung **B**.
Die durch eine Wasserstoffbrücke verbundenen Liganden
O1 ● und N2 ⊗ sind markiert.

3.3.3. $[Cu(Arg)_2][HgBr_4]$ - Verbindung **C**

Kupfer(II)-Ionen bilden mit α-Aminosäuren stabile Komplexe. Durch Umsetzung einer Bis(*L*-arginino)kupfer(II)sulfat-Lösung mit Natriumbromomercurat war es möglich, Einkristalle eines Bromomercurats des Bis(*L*-arginino)kupfer(II)-Kations zu erhalten. Mit der hier vorliegenden ersten Röntgenstrukturanalyse dieses kationischen Komplexes konnte das „fehlende Glied" der Kupferkomplexe mit den proteinogenen Aminosäuren geliefert werden. Die in guter Ausbeute erhältlichen Kristalle bestehen aus verwachsenen dünnen Blättchen. Sie zeigen die für derartige Kupferkomplexe typische dunkelblaue Farbe.

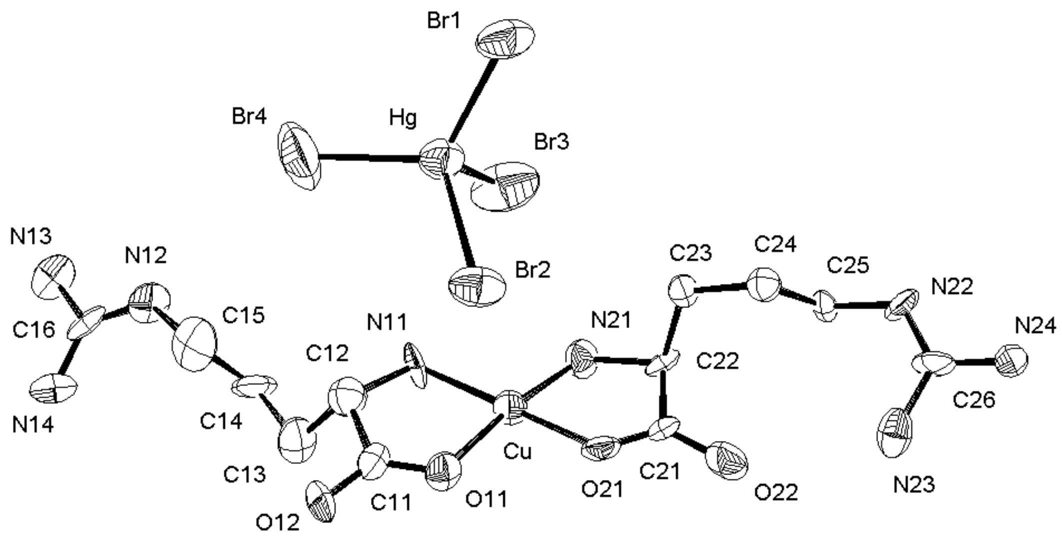


Abb. 3.3: ORTEP-Zeichnung der Verbindung **C**: $[Cu(Arg)_2][HgBr_4]$

Die Aminosäure-Moleküle koordinieren *cis*-orientiert an Kupfer(II), d.h. die Amino- und die Carboxylgruppen sind jeweils benachbart. Auch hier tritt das tetraedrische $[HgBr_4]^{2-}$-Anion auf. Br2 des Tetrabromomercurates besetzt eine axiale Position des Kupferkomplexes, dies führt zu einer leichten Verlängerung der Hg–Br2-Bindung.

Zwischen den Bromoliganden des Anions und den positiv geladenen Guanidino-Gruppen des Arginino-Komplexes gibt es intermolekulare Wechselwirkungen mit N–Br-Abständen um 3,3 Å.

Da das Kation erstmals durch eine Röntgenstrukturanalyse beschrieben wird, sind in der folgenden Tabelle alle Bindungsabstände angegeben.

Tabelle 3.3: Ausgewählte Atomabstände und Bindungswinkel in Verbindung **C**

Kation $[Cu(Arg)_2]^{2+}$		Anion $[HgBr_4]^{2-}$	
Atome	Abstand [Å]	Atome	Abstand [Å]
Cu - O11	1,95(2)	Hg - Br1	2,566(4)
Cu - N11	1,99(2)	Hg - Br2	2,641(4)
Cu - O21	1,94(2)	Hg - Br3	2,584(6)
Cu - N21	1,99(2)	Hg - Br4	2,499(5)
C11 - O11	1,23(3)		
C11 - O12	1,28(3)		
C11 - C12	1,56(4)		
C12 - N11	1,48(3)		
C12 - C13	1,63(4)		
C13 - C14	1,57(4)	Intermolekulare Kontakte:	
C14 - C15	1,49(4)		
C15 - N12	1,48(4)		
N12 - C16	1,34(4)	Br1...N22	3,41(1)
C16 - N13	1,31(4)	Br3...N12	3,33(1)
C16 - N14	1,36(4)	Br3...N13	3,32(1)
C21 - O21	1,26(3)	Br4...N24	3,32(1)
C21 - O22	1,25(3)		
C21 - C22	1,56(3)		
C22 - N21	1,53(3)		
C22 - C23	1,47(3)		
C23 - C24	1,55(3)		
C24 - C25	1,47(4)		
C25 - N22	1,49(3)		
N22 - C26	1,26(3)		
C26 - N23	1,37(4)		
C26 - N24	1,37(4)		
Cu - Br2	3,252(7)		
Atome	Winkel [°]	Atome	Winkel [°]
O11 - Cu - N11	85,5(8)	Br1 - Hg - Br2	107,8(1)
O11 - Cu - O21	90,6(7)	Br1 - Hg - Br3	111,2(2)
O11 - Cu - N21	171,6(9)	Br1 - Hg - Br4	118,3(2)
N11 - Cu - N21	98,6(9)	Br2 - Hg - Br3	102,2(2)
N11 - Cu - O21	174,2(9)	Br2 - Hg - Br4	109,2(2)
O21 - Cu - N21	85,5(8)	Br3 - Hg - Br4	107,0(3)

3.4. Mehrkernige Halogenomercurate

3.4.1. $[Cu(en)_2][Hg_2Cl_6]$ - Verbindung **D**

Wird Bis(ethylendiamin)kupfer(II)sulfat mit Quecksilberchlorid umgesetzt, so entsteht, im Gegensatz zum Bromid (3.2.1., Verb. **A**), kein monomeres Tetrahalogenomercurat, sondern das zweikernige Hexachlorodimercurat $[Hg_2Cl_6]^{2-}$. Die Verbindung bildet blauviolette, parallel verwachsene Nadeln.

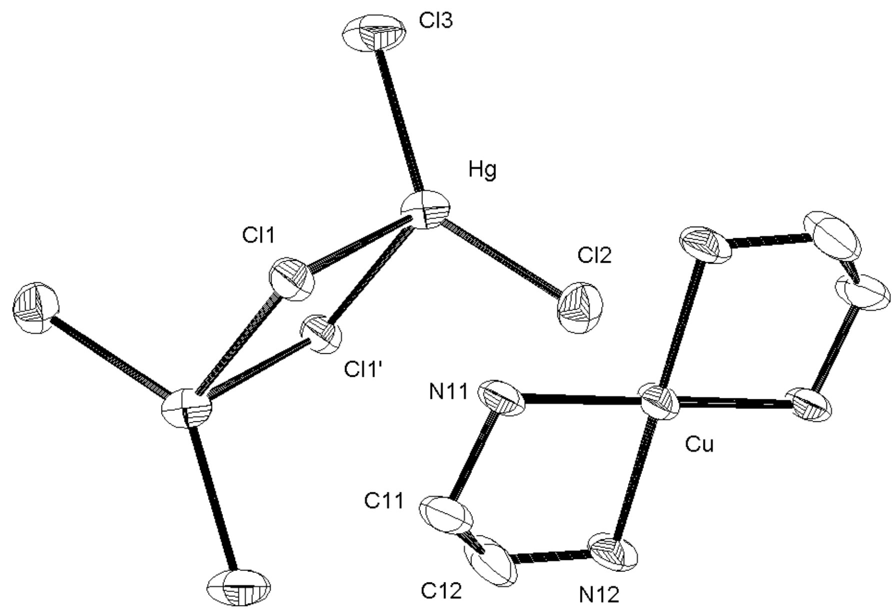


Abb. 3.4a: ORTEP-Zeichnung der Verbindung **D**: $[Cu(en)_2][Hg_2Cl_6]$

Tabelle 3.4: Ausgewählte Atomabstände und Bindungswinkel in Verbindung **D**

Kation $[Cu(en)_2]^{2+}$		Anion $[Hg_2Cl_6]^{2-}$	
Atome	Abstand [Å]	Atome	Abstand [Å]
Cu - N11	2,008(10)	Hg - Cl1	2,562(3)
Cu - N12	2,018(10)	Hg - Cl2	2,407(3)
C - N	1,51(2)	Hg - Cl3	2,369(3)
C - C	1,48(2)	Hg - Cl1'	2,827(3)
Cu - Cl2	2,92(1)		
Atome	Winkel [°]	Atome	Winkel [°]
N11 - Cu - N12	84,8(4)	Cl1 - Hg - Cl2	103,8(1)
N11 - Cu - N12'	95,2(4)	Cl1 - Hg - Cl3	117,0(1)
		Cl1 - Hg - Cl1'	84,1(1)
		Cl2 - Hg - Cl3	137,3(1)

Die Röntgenstrukturanalyse (R1 = 3,9%, wR2 = 10,9%) führte zu den in Tabelle 3.4 aufgeführten Abstands- und Winkelwerten. Für das Kation stimmen diese mit den für Verbindung **A** (3.2.1., S. 22-24) erhaltenen Werten überein. Auch bei Verbindung **D** tritt durch einen Halogenoligand aus dem Anion eine zusätzliche Koordination an Kupfer auf, sodaß Kupfer quadratisch-pyramidal koordiniert ist.

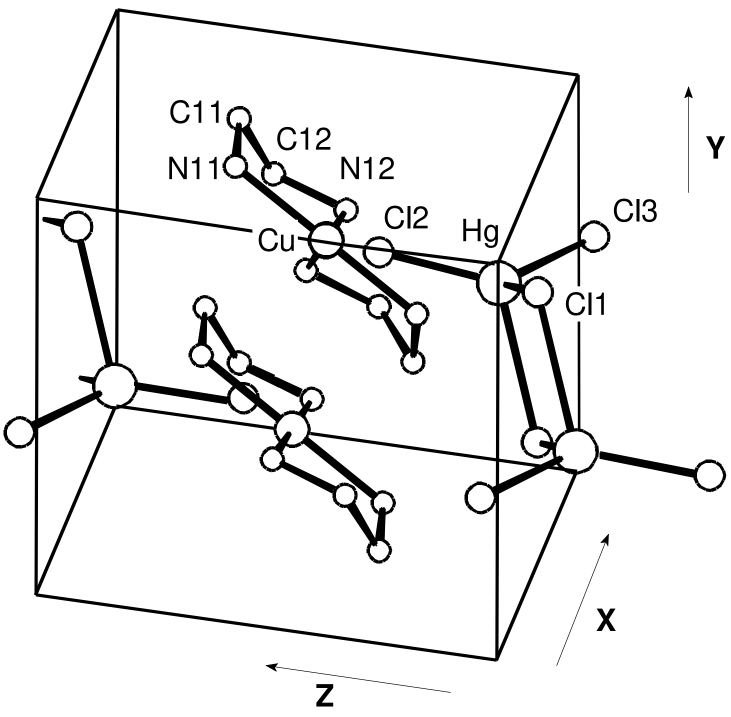


Abb. 3.4b: Elementarzelle von Verbindung **D**: $[Cu(en)_2][Hg_2Cl_6]$

Beim Anion fallen die größeren Abstände zwischen Quecksilber- und den verbrückenden Chloro-Liganden (2,56 bzw. 2,83 Å) gegenüber den Abständen zu den exo-Liganden (2,37 / 2,41 Å) auf. Der Cl2−Hg−Cl3-Winkel ist mit 137,3° recht groß, der Cl1−Hg1−Cl1'-Winkel andererseits mit 84,1° vergleichsweise klein.

Vergleicht man die Bindungsabstände und -winkel mit Daten für die Verbindung *trans*-$[Rh(en)_2Cl_2]_2[Hg_2Cl_6]$[35], so findet man eine gute Übereinstimmung:

	$[Rh(en)_2Cl_2]_2[Hg_2Cl_6]$ PODBEREZSKAYA *et. al.*	$[Cu(en)_2][Hg_2Cl_6]$ *diese Arbeit*
Hg−Cl1	2,54 Å	2,56 Å
Hg−Cl1'	2,82 Å	2,83 Å
Hg−Cl(2,3)	2,37 ... 2,40 Å	2,37 ... 2,41 Å
Cl2−Hg−Cl3	127,3°	137,3°
Cl1−Hg−Cl(2,3)	97,4 ... 117,3°	103,8 ... 117,0°
Cl1−Hg−Cl1'	85,9°	84,1°

Bei beiden Strukturen liegen die Komplexe auf Symmetriezentren.

[35] N. V. Podberezskaya, V. V. Bakakin, A. B. Benediktov, A. V. Belyaev, V. I. Alekseev: *J. Struct. Chem. = Zh. Strukt. Khim. (Engl. Transl.)* **26** (1985), 113-117 [63]

3.4.2. $[Cu(Lys)_2][Hg_2Br_6]$ - Verbindung **E**

Mit dem Bis(*L*-arginino)kupfer(II)tetrabromomercurat (**C**) wurde bereits ein Bromomercurat eines Kupfer-Aminosäure-Komplexes beschrieben. Da kationische Kupfer-Aminosäure-Komplexe mit den basischen Aminosäuren gebildet werden, wurden auch Versuche mit *L*-Lysin durchgeführt. Dabei konnten zwei unterschiedliche Bromomercurate des Bis(*L*-lysino)kupfer(II)-Kations erhalten werden. Die polymere Verbindung **M**: $[Cu(Lys)_2][Hg_3Br_8]\cdot H_2O$ wird in Kap. 3.5.2. vorgestellt. Bei der hier beschriebenen Verbindung **E**, die in kobaltblauen Prismen kristallisiert, wurde das zweikernige Hexabromodimercurat-Anion gefunden.

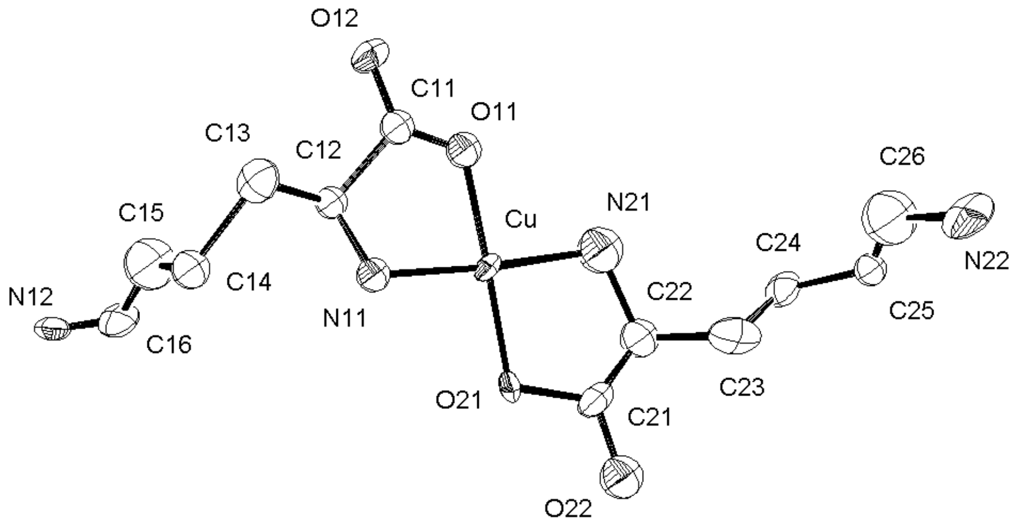


Abb. 3.5a: ORTEP-Zeichnung des Kations von Verbindung **E**: $[Cu(Lys)_2]^{2+}$

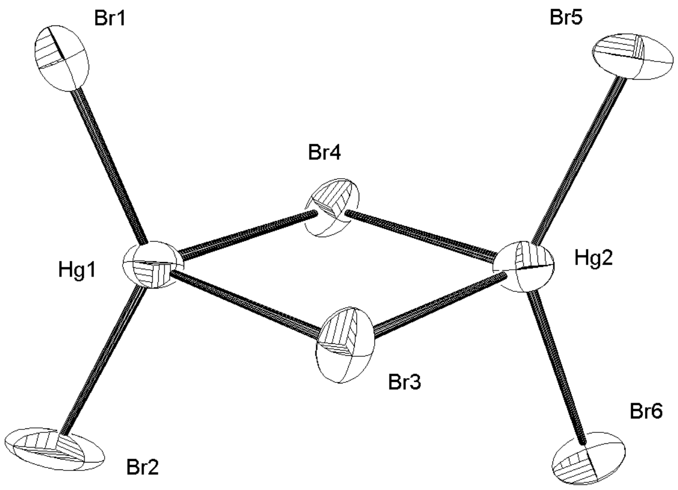


Abb. 3.5b: ORTEP-Zeichnung des $[Hg_2Br_6]^{2-}$-Anions von Verbindung **E**

Tabelle 3.5: Ausgewählte Atomabstände und Bindungswinkel in Verbindung **E**

Kation $[Cu(Lys)_2]^{2+}$		Anion $[Hg_2Br_6]^{2-}$	
Atome	Abstand [Å]	Atome	Abstand [Å]
Cu - O11	1,92(3)	Hg1 - Br1	2,531(6)
Cu - N11	1,92(3)	Hg1 - Br2	2,414(6)
Cu - O21	1,95(3)	Hg1 - Br3	2,899(4)
Cu - N21	2,05(3)	Hg1 - Br4	2,665(6)
C - C	1,39(5)...1,62(4)	Hg2 - Br3	2,722(6)
C - N	1,35(5)...1,59(4)	Hg2 - Br4	2,845(4)
C - O	1,12(5)...1,39(5)	Hg2 - Br5	2,542(6)
Cu - Br3	3,13(2)	Hg2 - Br6	2,541(5)
Cu - Br4	3,06(2)		
Atome	Winkel [°]	Atome	Winkel [°]
N11 - Cu - O11	82,8(11)	Br1 - Hg1 - Br2	131,4(3)
N21 - Cu - O21	87,0(12)	Br1 - Hg1 - Br3	101,0(2)
		Br3 - Hg1 - Br4	89,2(2)
Br3 - Cu - Br4	177,5(6)	Br3 - Hg2 - Br4	89,2(2)
		Br3 - Hg2 - Br5	110,5(3)
		Br5 - Hg2 - Br6	135,6(2)

Bei einigen Atomen der Aminosäure-Seitenketten liegt Fehlordnung vor. Diese Atome wurden mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert.

Vergleicht man die Bindungsabstände und Winkel des $[Hg_2Br_6]^{2-}$-Anions dieser Verbindung mit denen des $[Hg_2Cl_6]^{2-}$-Anions aus Verbindung **D**, findet man - unter Berücksichtigung des etwas größeren Atomradius von Brom - gute Übereinstimmung.

Es liegt bereits die Röntgenstruktur des Bis(*L*-lysino)kupfer(II)-hexajododimercurats $[Cu(Lys)_2][Hg_2I_6]$ vor.[36] Die Cu−N- und Cu−O-Bindungsabstände liegen bei dieser Struktur zwischen 1,92-1,99 Å und stimmen damit mit den in Verbindung **E** gefundenen Werten überein. Beim Hexajododimercurat wird Kupfer nur von einem Jodid koordiniert, wobei der Abstand 3,36 Å beträgt. Bei Verbindung **E** wirken die zwei μ-Bromo-Liganden aus dem komplexen Anion als Liganden für Kupfer.

[36] A. Bino, N. Cohen: *Inorg. Chim. Acta* **141** (1988), 5-6 [8]

3.4.3. $[Cr(en)_2(H_2O)(OH)][Hg_3Cl_8]$ - Verbindung F

Mit dem Kation *cis*-Bis(ethylendiamin)aquahydroxochrom(III) konnten mehrere Salze mit unterschiedlichen Halogenomercuraten erhalten werden. Zunächst werden die strukturanalogen Verbindungen $[Cr(en)_2(H_2O)(OH)][Hg_3X_8]$ (X = Cl, Br) beschrieben.

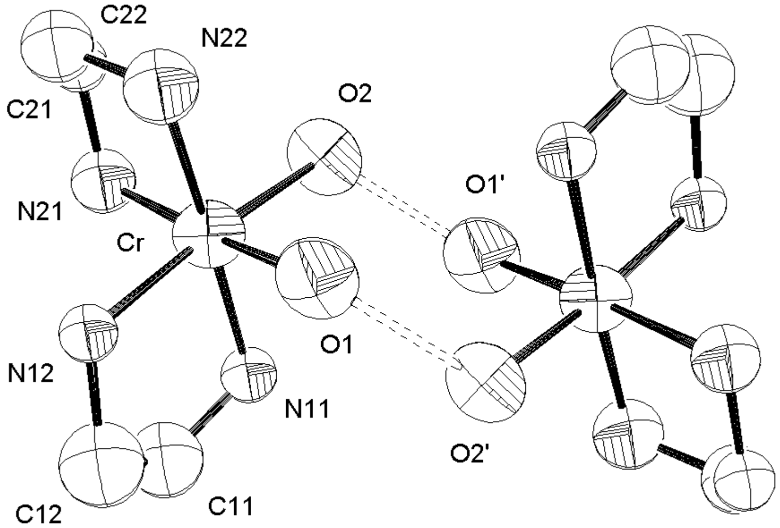


Abb. 3.6a: ORTEP-Zeichnung eines über Wasserstoffbrücken verknüpften Kationenpaares von Verbindung **F**: $[Cr(en)_2(H_2O)(OH)]^{2+}$

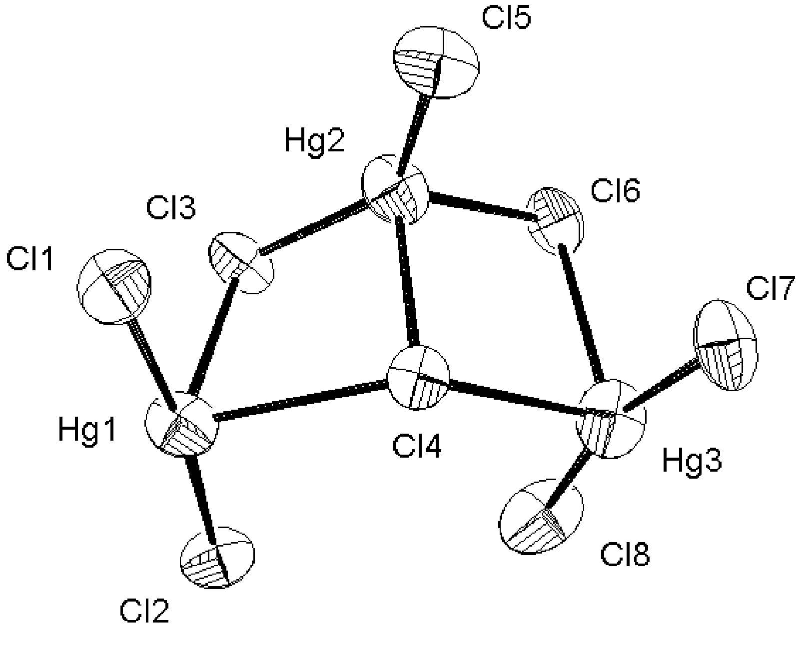


Abb. 3.6b: ORTEP-Zeichnung des Anions von Verbindung **F**: $[Hg_3Cl_8]^{2-}$

Die Halogenomercuratsalze des $[Cr(en)_2(H_2O)(OH)]^{2+}$-Kations zeichnen sich durch eine auffallend geringe Löslichkeit aus. Gibt man eine Lösung des Kations zu einer Quecksilberchlorid- oder Natriumhalogenomercurat-Lösung, bildet sich sofort ein feinkristalliner rotvioletter Niederschlag. Erst durch die Überschichtungsmethode war es möglich, dunkelrote Einkristalle dieser Salze zu erhalten. Die Ausbeute war relativ gering und auch die Qualität der Kristalle war etwas unbefriedigend. Die Struktur der Mercurate konnte dennoch aufgeklärt werden, die Fehler der Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren sind jedoch relativ groß.

Tabelle 3.6: Ausgewählte Atomabstände und Bindungswinkel in Verbindung **F**

Kation $[Cr(en)_2(H_2O)(OH)]^{2+}$		Anion $[Hg_3Cl_8]^{2-}$	
Atome	Abstand [Å]	Atome	Abstand [Å]
Cr - O1	1,91(4)	Hg1 - Cl1	2,29(1)
Cr - O2	1,95(5)	Hg1 - Cl2	2,30(1)
Cr - N11	2,10(4)	Hg1 - Cl3	2,99(1)
Cr - N12	2,02(4)	Hg1 - Cl4	2,98(1)
Cr - N21	2,06(4)	Hg2 - Cl3	2,40(1)
Cr - N22	2,09(5)	Hg2 - Cl4	2,82(1)
		Hg2 - Cl5	2,39(1)
C - N	1,49(8)...1,54(6)	Hg2 - Cl6	2,47(1)
C - C	1,43(7)...1,44(9)	Hg3 - Cl4	2,83(1)
		Hg3 - Cl6	2,99(1)
O1...O2'	2,32(5)	Hg3 - Cl7	2,30(1)
		Hg3 - Cl8	2,30(1)
Atome	Winkel [°]	Atome	Winkel [°]
O1 - Cr - O2	89,0(15)	Cl1 - Hg1 - Cl2	170,7(6)
O1 - Cr - N11	88,5(18)	Cl1 - Hg1 - Cl3	90,5(5)
O1 - Cr - N12	90,2(16)	Cl1 - Hg1 - Cl4	93,3(5)
O1 - Cr - N21	176,7(19)	Cl2 - Hg1 - Cl4	95,9(4)
O1 - Cr - N22	92,4(19)	Cl3 - Hg2 - Cl5	137,8(5)
N11 - Cr - N12	83,8(14)	Cl3 - Hg2 - Cl6	109,2(5)
N21 - Cr - N22	84,8(19)	Cl4 - Hg2 - Cl5	94,4(4)
		Cl4 - Hg2 - Cl6	95,5(4)
		Cl4 - Hg3 - Cl6	84,3(5)
		Cl4 - Hg3 - Cl7	93,2(5)
		Cl6 - Hg3 - Cl8	91,5(5)
		Cl7 - Hg3 - Cl8	164,5(6)

Jeweils zwei Kationen sind über Wasserstoffbrücken verknüpft. Zwischen diesen befindet sich ein Symmetriezentrum. Bindungsabstände und -winkel stimmen weitgehend mit Werten vergleichbarer Strukturen überein.[37]
An Hg2 zeigt sich ein in Richtung Cl4 gestrecktes Tetraeder. Die Bindungswinkel Cl1–Hg1–Cl2 und Cl7–Hg3–Cl8 betragen annähernd 180°, die entsprechenden Hg–Cl-Abstände liegen mit 2,30Å nur um 0,05 Å über dem Bindungsabstand in der $HgCl_2$-Kristallstruktur. Man kann den vorliegenden Dreikernkomplex interpretieren als tetraedrisches $[HgCl_4]^{2-}$-Anion, an das sich zwei lineare $HgCl_2$-Moleküle - an jeweils eine Kante - angelagert haben:

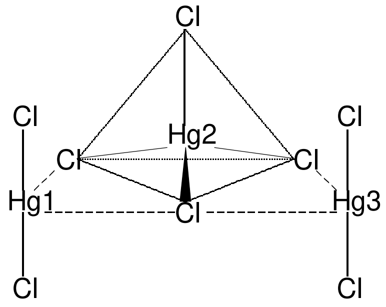


Abb. 3.6c: Strukturmodell des $[Hg_3Cl_8]^{2-}$-Anions

Daraus ergibt sich für Hg1 und Hg3 ebenfalls die Koordinationszahl 4. Es wird jedoch kein Tetraeder wie bei Hg2 ausgebildet, sondern ein „⅔-Oktaeder“, ein gestauchtes Oktaeder, dem zwei *cis*-ständige Liganden fehlen.

[37] F. Rominger, A. Müller, U. Thewalt: *Chem. Ber.* **127** (1994), 797-804 [66]; F. Rominger, U. Thewalt: *Z. Naturforsch.* **51 b** (1996), 1716-1724 [67]; F. Rominger, Dissertation [65], S. 39-98

3.4.4. $[Cr(en)_2(H_2O)(OH)][Hg_3Br_8]$ - Verbindung G

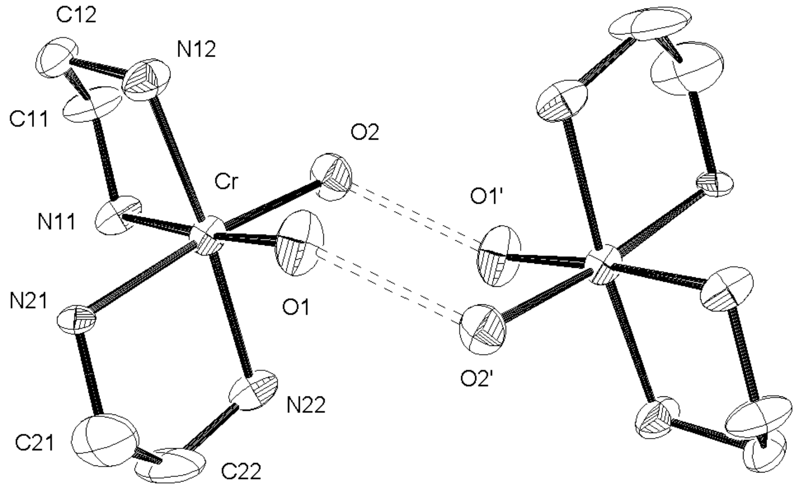


Abb. 3.7a: ORTEP-Zeichnung des durch Wasserstoffbrücken zusammengehaltenen Kationenpaares von Verbindung **G**: $[Cr(en)_2(H_2O)(OH)]^{2+}$

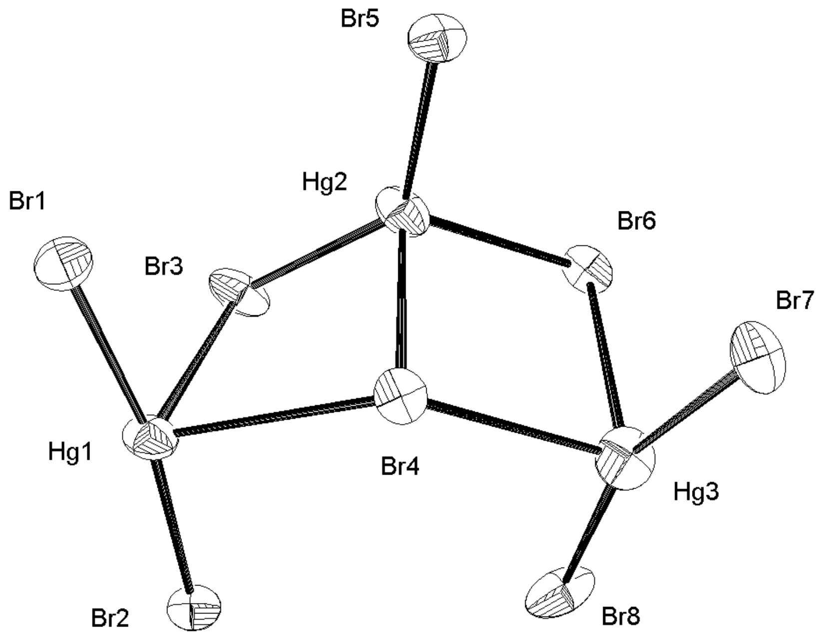


Abb. 3.7b: ORTEP-Zeichnung des Anions aus Verbindung **G**: $[Hg_3Br_8]^{2-}$

Einkristalle des Bromomercurats des Bis(ethylendiamin)aquahydroxochrom(III)-Kations waren nur mittels des Überschichtungsverfahrens zugänglich. Das Salz bildet erdbeerrote fächerartig verwachsene Nadeln.

Tabelle 3.7: Ausgewählte Atomabstände und Bindungswinkel in Verbindung **G**

Kation $[Cr(en)_2(H_2O)(OH)]^{2+}$		Anion $[Hg_3Br_8]^{2-}$	
Atome	Abstand [Å]	Atome	Abstand [Å]
Cr - O1	[illegible]	Hg1 - Br1	[illegible]
Cr - O2	[illegible]	Hg1 - Br2	[illegible]
Cr - N11	[illegible]	Hg1 - Br3	[illegible]
Cr - N12	[illegible]	Hg1 - Br4	[illegible]
Cr - N21	[illegible]	Hg2 - Br3	[illegible]
Cr - N22	[illegible]	Hg2 - Br4	[illegible]
		Hg2 - Br5	[illegible]
C - N	1,50(2)	Hg2 - Br6	[illegible]
C - C	1,51(2)	Hg3 - Br4	[illegible]
		Hg3 - Br6	[illegible]
O1...O2'	[illegible]	Hg3 - Br7	[illegible]
		Hg3 - Br8	[illegible]
Atome	Winkel [°]	Atome	Winkel [°]
O1 - Cr - O2	88,9(4)	Br1 - Hg1 - Br2	167,15(6)
O1 - Cr - N11	175,5(5)	Br2 - Hg1 - Br3	92,72(5)
O1 - Cr - N12	92,9(5)	Br2 - Hg1 - Br4	96,63(5)
O1 - Cr - N21	89,6(5)	Br3 - Hg1 - Br4	81,08(5)
O1 - Cr - N22	90,3(5)	Br3 - Hg2 - Br5	135,08(6)
N11 - Cr - N12	82,7(5)	Br3 - Hg2 - Br6	113,70(6)
N21 - Cr - N22	82,6(4)	Br4 - Hg2 - Br5	96,40(5)
		Br4 - Hg3 - Br6	87,81(5)
		Br4 - Hg3 - Br8	95,62(6)
		Br7 - Hg3 - Br8	160,17(7)

Die Verbindungen **F** und **G** sind isomorph. Da Bromid-Ionen größer sind als Chlorid-Ionen, ist die Elementarzelle von **G** etwas größer. Die Hg-Br-Bindungsabstände sind erwartungsgemäß etwas länger als die entsprechenden Abstände im Chloromercurat. Auch hier findet man für Quecksilber ein Tetraeder (Hg2) und zwei ⅔-Oktaeder (Hg1 und Hg3).

3.4.5. $[Cr(en)_2(H_2O)(OH)]_2[Hg_3Br_{10}]$ - Verbindung **H**

Bei dieser Verbindung handelt es sich um ein weiteres Halogenomercurat des bereits aus Verbindung **F** und **G** bekannten Chromkomplexes. Dieses Salz bildet hellrote leicht zerbrechliche Kristallblättchen. Jeweils zwei Kationen sind um ein Symmetriezentrum angeordnet und über Wasserstoffbrücken zwischen je einem Aqua- und Hydroxo-Liganden verknüpft.

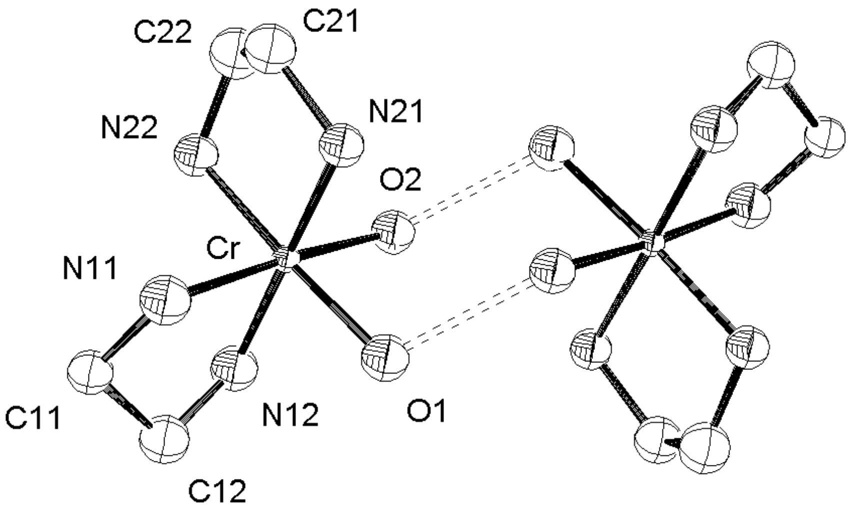


Abb. 3.8a: ORTEP-Zeichnung eines Kationenpaares von Verbindung **H**: $[Cr(en)_2(H_2O)(OH)]^{2+}$

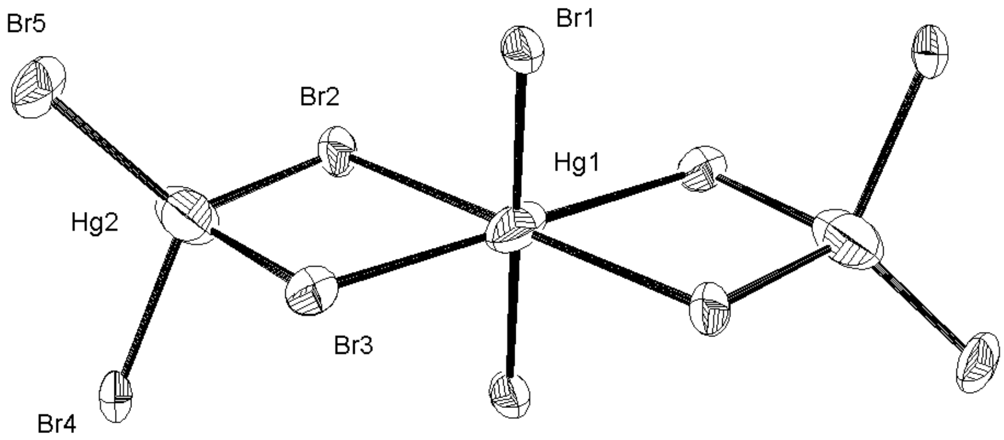


Abb. 3.8b: ORTEP-Zeichnung des Anions von Verbindung **H**: $[Hg_3Br_{10}]^{4-}$

Tabelle 3.8: Ausgewählte Atomabstände und Bindungswinkel in Verbindung **H**

Kation $[Cr(en)_2(H_2O)(OH)]^{2+}$		Anion $[Hg_3Br_{10}]^{4-}$	
Atome	Abstand [Å]	Atome	Abstand [Å]
Cr - O1	1,92(2)	Hg1 - Br1	2,472(3)
Cr - O2	1,93(2)	Hg1 - Br2	3,125(3)
Cr - N11	2,02(3)	Hg1 - Br3	3,240(4)
Cr - N12	1,96(3)	Hg2 - Br2	2,569(4)
Cr - N21	1,97(3)	Hg2 - Br3	2,896(5)
Cr - N22	1,94(3)	Hg2 - Br4	2,588(4)
		Hg2 - Br5	2,546(4)
C - N	1,47(4)...1,53(4)		
C - C	1,45(5)...1,49(4)		
O1...O2'	2,61(3)		
Atome	Winkel [°]	Atome	Winkel [°]
O1 - Cr - O2	87,7(10)	Br1 - Hg1 - Br2	90,6(1)
O1 - Cr - N11	90,5(11)	Br1 - Hg1 - Br3	87,3(1)
O1 - Cr - N12	89,6(10)	Br1 - Hg1 - Br1'	180,0
O1 - Cr - N21	90,1(10)	Br2 - Hg1 - Br3	81,5(2)
O1 - Cr - N22	176,8(11)	Br2 - Hg2 - Br3	95,4(1)
N11 - Cr - N12	87,0(11)	Br2 - Hg2 - Br4	115,7(1)
N21 - Cr - N22	87,0(11)	Br3 - Hg2 - Br5	110,6(1)
		Br4 - Hg2 - Br5	112,1(1)

Das dreikernige Bromomercurat-Anion $[Hg_3Br_{10}]^{4-}$ wurde bereits von S. MÜLLER beschrieben.[38] Das damals untersuchte Salz enthält das $[Co(en)_2(H_2O)(OH)]^{2+}$-Kation. Letzteres ist das Kobalt-Analogon zu dem in Verbindung **G** als Kation fungierenden Chromkomplex. Die Kationen bilden nahezu ideale Oktaeder aus. Jeweils zwei Kationen sind über Wasserstoffbrücken zwischen den Aqua- und Hydroxoliganden verknüpft.

Das Anion enthält drei Hg^{II}-Zentren, die linear angeordnet sind. Das Mercurat besitzt ein Symmetriezentrum. Die zwei terminalen Quecksilberatome weisen (verzerrt) tetraedrische Koordination auf. Das Koordinationspolyeder um das mittlere Hg-Atom ist ein gestauchtes Oktaeder. Beim Vergleich der Bindungsabstände und -winkel von Verbindung **G** mit den Werten für die analoge Kobaltkomplex-Struktur findet man gute Übereinstimmung:

38 S. Müller (Dissertation, 1992) [54], S. 132-135

	$[Co(en)_2(H_2O)(OH)]_2[Hg_3Br_{10}]$ S. MÜLLER	$[Cr(en)_2(H_2O)(OH)]_2[Hg_3Br_{10}]$ *diese Arbeit*
Hg1–Br1	2,45 Å	2,47 Å
Hg1–Br(2,3)	3,09 / 3,22 Å	3,13 / 3,24 Å
Hg2–Br(2,3)	2,57 / 2,82 Å	2,57 / 2,90 Å
Hg2–Br(4,5)	2,53 / 2,56 Å	2,55 / 2,59 Å
Br1–Hg1–Br(2,3)	87,0 ... 88,1°	81,5 ... 90,6°
Br2–Hg2–Br3	110,3°	95,4°
Br4–Hg2–Br5	113,9°	112,1°

Bei beiden Strukturen nutzt das Decabromotrimercurat-Anion die Punktsymmetrie der Raumgruppe ($P\bar{1}$) aus.

Diesen Komplex kann man sich entstanden denken aus zwei tetraedrischen Tetrabromomercuraten, die ein lineares $HgBr_2$-Molekül quadratisch-planar koordinieren. Der Hg1–Br1-Abstand im kristallinen Quecksilber(II)bromid beträgt 2,48 Å und liegt damit unwesentlich über dem hier angetroffenen Wert von 2,47 Å. Die äquatorialen Abstände des stark gestauchten $[HgBr_6]$-Oktaeders sind mit über 3,1 Å deutlich größer.

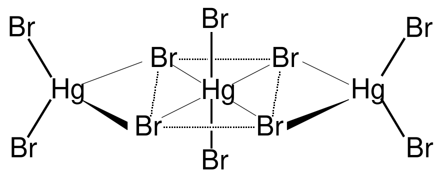


Abb. 3.8c: Struktur-Modell des $[Hg_3Br_{10}]^{4-}$-Anions

3.4.6. $[Cr(en)_2(H_2O)(OH)]_2[Hg_4Br_{12}]$ - Verbindung **J**

Mit dem Bis(ethylendiamin)aquahydroxochrom(III)-Kation wurde auch ein vierkerniges Bromomercurat erhalten. Die Chromkomplexe sind wie bei Verbindung **F**, **G** und **H** um ein Symmetriezentrum angeordnet und durch Wasserstoffbrücken verbunden. Das Salz kristallisiert in Form rotvioletter hauchdünner Blättchen.

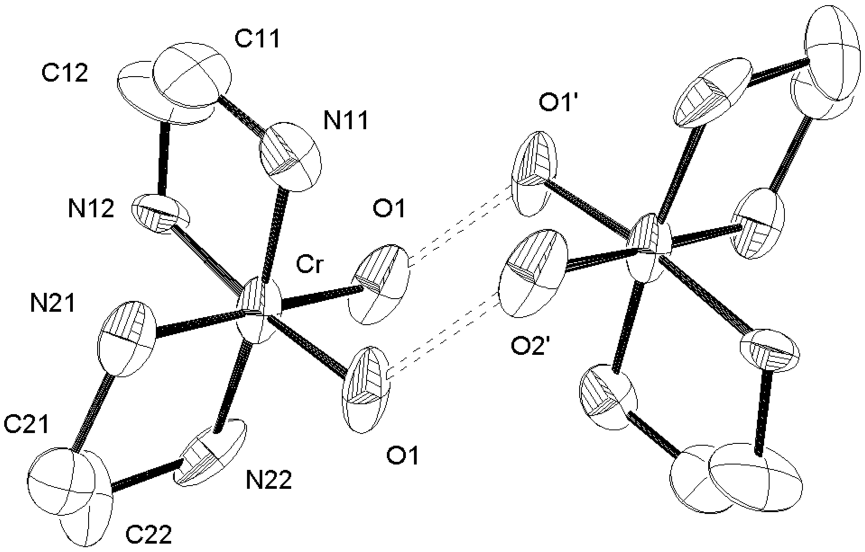


Abb. 3.9a: ORTEP-Zeichnung eines Kationenpaares von Verbindung **J**: $[Cr(en)_2(H_2O)(OH)]^{2+}$

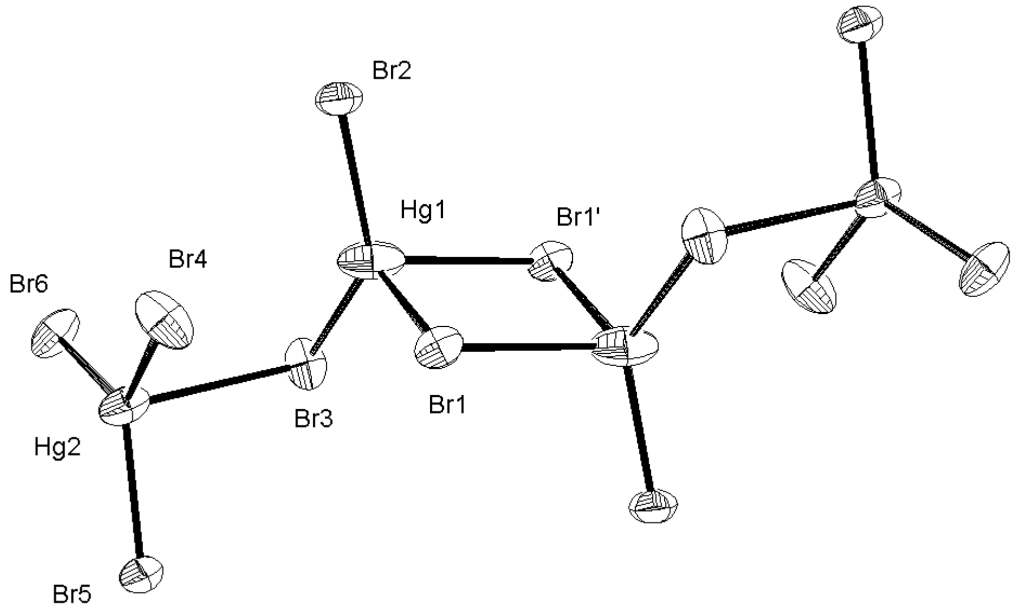


Abb. 3.9b: ORTEP-Zeichnung des Anions von Verbindung **J**: $[Hg_4Br_{12}]^{4-}$

Tabelle 3.9: Ausgewählte Atomabstände und Bindungswinkel in Verbindung **J**

Kation $[Cr(en)_2(H_2O)(OH)]^{2+}$		Anion $[Hg_4Br_{12}]^{4-}$	
Atome	Abstand [Å]	Atome	Abstand [Å]
Cr - O1	1,98(1)	Hg1 - Br1	2,716(2)
Cr - O2	1,99(1)	Hg1 - Br1'	2,896(2)
Cr - N11	2,07(2)	Hg1 - Br2	2,507(2)
Cr - N12	2,09(2)	Hg1 - Br3	2,513(3)
Cr - N21	2,00(2)	Hg2 - Br3	3,119(2)
Cr - N22	2,13(2)	Hg2 - Br4	2,541(3)
		Hg2 - Br5	2,558(2)
C - N	1,55(3)...1,70(3)	Hg2 - Br6	2,550(2)
C - C	1,46(4)...1,51(4)		
O1...O2'	2,79(2)		
Atome	Winkel [°]	Atome	Winkel [°]
O1 - Cr - O2	88,9(6)	Br1 - Hg1 - Br1'	86,63(6)
O1 - Cr - N11	91,5(8)	Br1 - Hg1 - Br2	108,92(8)
O1 - Cr - N12	173,4(7)	Br1 - Hg1 - Br3	112,44(7)
O1 - Cr - N21	91,2(7)	Br2 - Hg1 - Br3	132,89(8)
O1 - Cr - N22	93,9(8)	Br3 - Hg2 - Br4	92,59(7)
N11 - Cr - N12	82,1(7)	Br3 - Hg2 - Br5	95,84(7)
N21 - Cr - N22	86,2(8)	Br4 - Hg2 - Br6	123,38(8)
		Br5 - Hg2 - Br6	117,16(8)

Dieser Vierkernkomplex enthält formal das zweikernige Hexabromodimercurat, an das zwei $[HgBr_3]^-$-Einheiten gebunden sind. Die Winkel des Zweikernkomplexes sind denen in Verbindung **E** sehr ähnlich. Die nicht-überbrückenden Bromo-Liganden an den endständigen Quecksilberzentren bilden die Basisfläche einer trigonalen Pyramide mit annähernd rechten Winkeln zum Brückenliganden Br3.

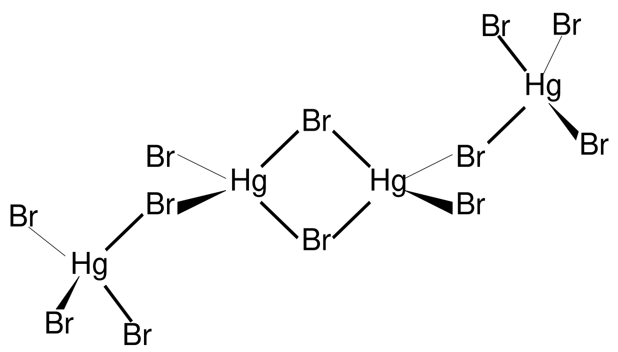


Abb. 3.9c: Schematische Darstellung des $[Hg_4Br_{12}]^{4-}$-Anions

3.4.7. $[Co(en)_2(CO_3)]_4[Hg_5Cl_{14}]\cdot 2H_2O$ - Verbindung K

Das größte in dieser Arbeit beschriebene nichtpolymere Halogenomercurat ist das fünfkernige Komplex-Anion Tetradecachloropentamercurat. Dieses liegt in dem tiefrote Kristalle bildenden Salz $[Co(en)_2(CO_3)]_4[Hg_5Cl_{14}]\cdot 2H_2O$ vor. Die Verbindung bildet sich bei der Umsetzung des Kobaltkomplex-Kations mit der ein- bis zweifachen Menge Natriumchloromercurat.

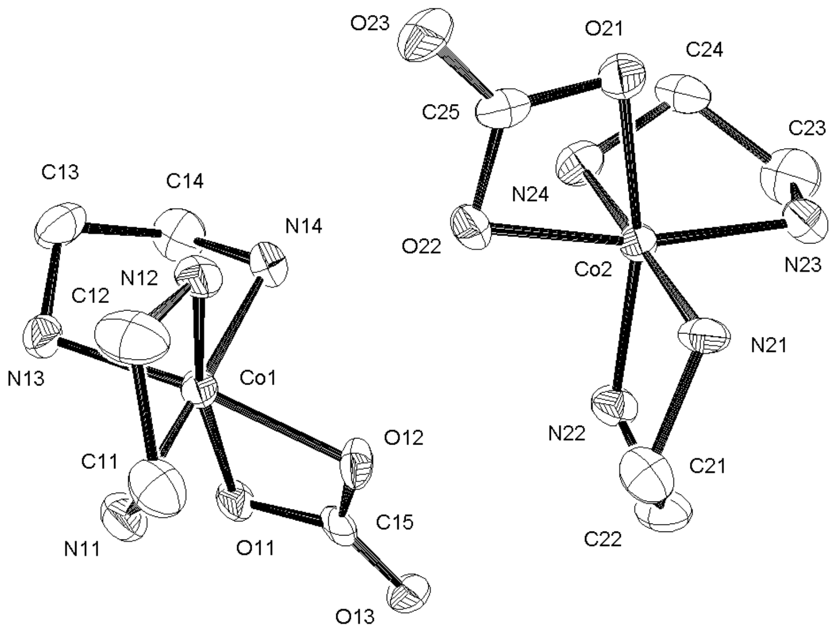


Abb. 3.10a: ORTEP-Zeichnung der beiden kristallographisch unabhängigen $[Co(en)_2(CO_3)]^+$-Kationen in Verbindung **K**

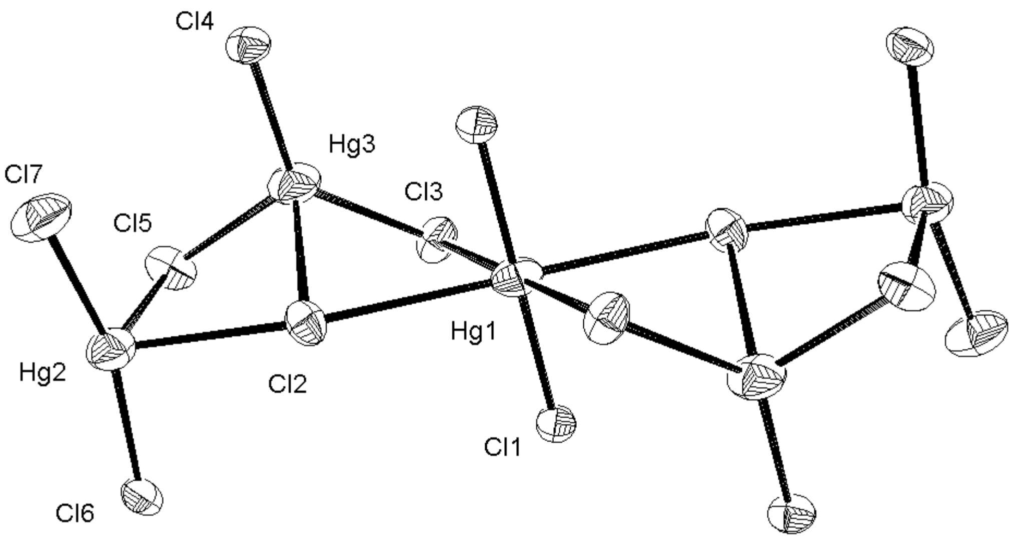


Abb. 3.10b: ORTEP-Zeichnung des Anions aus Verbindung **K**: $[Hg_5Cl_{14}]^{4-}$

Tabelle 3.10: Ausgewählte Atomabstände und Bindungswinkel in Verbindung **K**

Kation $[Co(en)_2(CO_3)]^+$		Anion $[Hg_5Cl_{14}]^{4-}$	
Atome	Abstand [Å]	Atome	Abstand [Å]
Co1 - O11	1,919(7)	Hg1 - Cl1	2,333(3)
Co1 - O12	1,916(7)	Hg1 - Cl2	3,051(4)
Co1 - N11	1,959(10)	Hg1 - Cl3	3,056(4)
Co1 - N12	1,950(8)	Hg2 - Cl2	2,853(3)
Co1 - N13	1,954(9)	Hg2 - Cl5	2,850(3)
Co1 - N14	1,980(9)	Hg2 - Cl6	2,335(3)
C - N	1,48(2)...1,50(2)	Hg2 - Cl7	2,307(4)
C - C	1,53(2)	Hg3 - Cl2	2,789(3)
C15 - O11	1,32(1)	Hg3 - Cl3	2,441(3)
C15 - O12	1,32(1)	Hg3 - Cl4	2,379(3)
C15 - O13	1,23(1)	Hg3 - Cl5	2,521(4)
Co2 - O21	1,939(7)		
Co2 - O22	1,924(7)		
Co2 - N21	1,964(9)		
Co2 - N22	1,950(9)		
Co2 - N23	1,940(9)		
Co2 - N24	1,947(9)		
C - N	1,49(1)...1,53(2)		
C - C	1,52(2)...1,53(2)		
C25 - O21	1,30(1)		
C25 - O22	1,32(1)		
C25 - O23	1,24(1)		
Atome	Winkel [°]	Atome	Winkel [°]
O11 - Co1 - O12	68,6(3)	Cl1 - Hg1 - Cl1'	180,0
O11 - Co1 - N11	93,4(4)	Cl1 - Hg1 - Cl2	92,9(1)
O11 - Co1 - N12	166,3(4)	Cl1 - Hg1 - Cl3	87,1(1)
O11 - Co1 - N13	98,7(3)	Cl2 - Hg1 - Cl3	72,4(1)
O11 - Co1 - N14	89,2(4)	Cl2 - Hg2 - Cl5	82,9(1)
N11 - Co1 - N12	85,9(4)	Cl2 - Hg2 - Cl6	91,8(1)
N13 - Co1 - N14	86,7(4)	Cl2 - Hg2 - Cl7	100,5(1)
O21 - Co2 - O22	68,4(3)	Cl6 - Hg2 - Cl7	164,7(1)
O21 - Co2 - N21	92,7(3)	Cl2 - Hg3 - Cl3	87,0(1)
O21 - Co2 - N22	166,5(4)	Cl2 - Hg3 - Cl4	105,7(1)
O21 - Co2 - N23	99,0(4)	Cl3 - Hg3 - Cl4	133,9(1)
O21 - Co2 - N24	88,7(3)	Cl3 - Hg3 - Cl5	108,0(1)
N21 - Co2 - N22	86,3(4)		
N23 - Co2 - N24	86,7(4)		

Das $[Co(en)_2(CO_3)]^+$-Kation zeigt in Verbindung **K** die gleiche Geometrie wie in dem von S. GARCÍA-GRANDA *et. al.*[39] untersuchten Salz $[Co(en)_2(CO_3)]Cl$. Vergleicht man die in beiden Verbindungen vorkommenden Bindungsabstände, so findet man gute Übereinstimmung. Die sich entsprechenden Bindungsabstände variieren um weniger als 0,02 Å, die Winkel um maximal 1°.

Der Chloromercurat-Komplex läßt sich durch Kombination zweier $[Hg_2Cl_6]^{2-}$-Ionen mit einem $HgCl_2$-Molekül entstanden denken. Dies zeigt, daß der - offensichtlich mit Chloroliganden bevorzugt entstehende - Zweikernkomplex auch mit dem neutralen, linear koordinierten Quecksilberdichlorid $[HgCl_2]$ kombiniert sein kann.

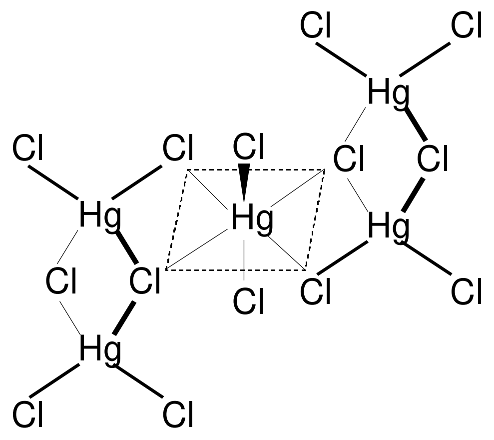


Abb. 3.10c: Schematische Darstellung des $[Hg_5Cl_{14}]^{4-}$-Anions

[39] S. García-Granda, V. Calvo-Pérez, F. Gómez-Beltrán: *Acta Cryst.* **C 49** (1993), 322-324 [30]

3.5. Polymere Strukturen

Polymere Halogenomercurate wurden bereits in Form von Tetraeder- und Oktaeder-Ketten sowie Ketten mit trigonal pyramidaler oder bipyramidaler Koordination mit sehr unterschiedlichen Kationen erhalten. Innerhalb des Polymers können auch verschiedene Koordinationspolyeder auftreten. (Vgl. Einführung, Kap. 1.3)

3.5.1. *trans*-$[Co(NH_3)_4(NO_2)_2][HgCl_3]$ - Verbindung L

Bereits vor 101 Jahren beschrieb S. M. JÖRGENSEN das Umsetzungsprodukt von *trans*-Tetraammindinitrokobalt(III)-chlorid mit Quecksilberchlorid und Natrium-chloromercurat.[40] Die erhaltenen Kristalle beschreibt er als dunkelgelbe „lange rhombische Prismen, flache Nadeln und breite Blätter ...“ bzw. „ziemlich große Tafeln.“ Eine chemische Formel wurde von JÖRGENSEN nicht angegeben.

Um den Bau dieser Verbindung aufzuklären, wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Es zeigte sich, daß die „Tafeln“ aus verwachsenen Nadeln bestehen, es handelt sich bei diesen also um keine Einkristalle. Für das Beugungsexperiment wurde einer der nadelförmigen Kristalle verwendet.

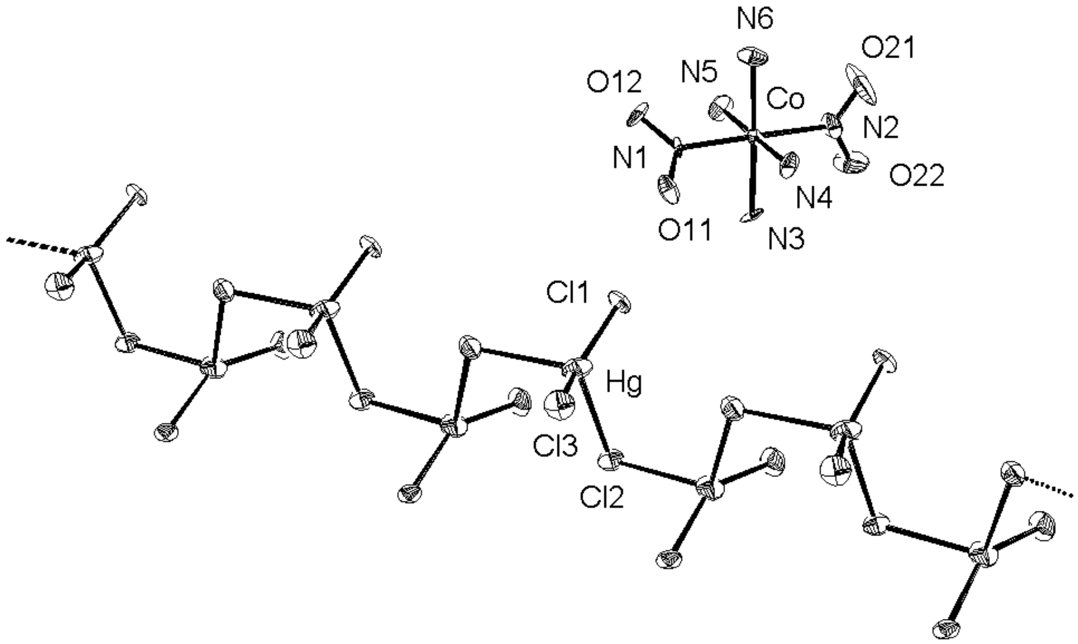


Abb. 3.11a: ORTEP-Zeichnung der Verbindung **L**: $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2][HgCl_3]$

[40] S. M. Jörgensen: *Z. Anorg. Chem.* **17** (1898), 471 [43]

Tabelle 3.11: Ausgewählte Atomabstände und Bindungswinkel in Verbindung **L**

Kation $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]^+$		Anion $[HgCl_3]^-$	
Atome	Abstand [Å]	Atome	Abstand [Å]
Co - N1	1,929(12)	Hg - Cl1	2,397(3)
Co - N2	1,950(14)	Hg - Cl2	2,638(4)
Co - N3	1,969(11)	Hg - Cl3	2,344(4)
Co - N4	1,945(14)	Hg - Cl2'	2,686(4)
Co - N5	1,973(14)		
Co - N6	1,967(13)		
N - O	1,20(2)...1,25(2)		
Atome	Winkel [°]	Atome	Winkel [°]
N1 - Co - N2	178,1(6)	Cl1 - Hg - Cl2	96,8(1)
N1 - Co - N3	89,3(6)	Cl1 - Hg - Cl3	151,1(2)
N1 - Co - N4	89,8(6)	Cl2 - Hg - Cl3	101,7(2)
N1 - Co - N5	90,9(6)	Cl2 - Hg - Cl2'	107,1(1)
N1 - Co - N6	88,2(6)		

Das Kation bildet erwartungsgemäß oktaedrische Koordination. Den Kationen stehen polymere $[HgCl_3]^-{}_n$-Anionen gegenüber. Die Hg-Atome sind innerhalb der Kette tetraedrisch koordiniert. Die Kette läuft parallel zur *x*-Achse (Raumgruppe $P2_12_12_1$). Die Abstände zwischen Quecksilber und den verbrückenden Chloro-Liganden sind um ca. 0,25 Å länger als die Hg−Cl-Abstände zu den nicht-verbrückenden Chloratomen. Dies spiegelt sich in der daraus folgenden Aufweitung des Cl1−Hg−Cl3-Winkels wieder.

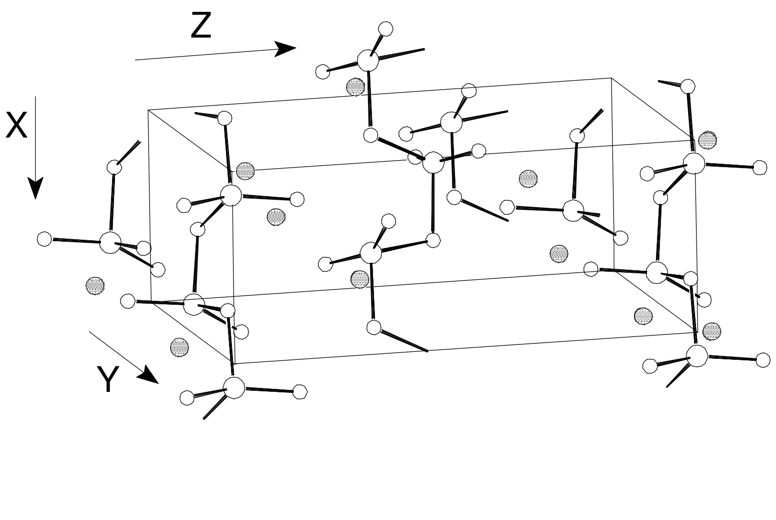


Abb. 3.11b: Blick in die Elementarzelle von Verbindung **L.**
Für den Kationenkomplex ist nur die Lage des Co-Zentralions (●) eingezeichnet.

Eine ähnliche Tetraeder-Kette haben auch D. A. HOUSE *et. al.*[41] für die Verbindung $[Co(NH_3)_6][Hg_3Cl_9]$ gefunden. Auch hier läuft die Kette entlang einer Schraubenachse (Raumgruppe $P2_1/c$), jedoch kommen auf ein Kation drei $[HgCl_3]$-Einheiten. Die Abstände zu den exo-Chloro-Liganden liegen mit 2,32 - 2,52 Å im gleichen Bereich wie in Verbindung **L**, die Brückenliganden weisen mit 2,65 - 3,07 Å teilweise erheblich größere Hg–Cl-Abstände auf. Dem entspricht eine deutliche Verzerrung der Tetraeder.

3.5.2. $[Cu(Lys)_2][Hg_3Br_8]\cdot H_2O$ - Verbindung M

Bei der Umsetzung des Kupferkomplexes der Aminosäure *L*-Lysin mit Natriumbromomercurat bilden sich bei einem Cu : Hg-Verhältnis von 1 : 3 kobaltblaue Blättchen, die zu größeren Aggregaten verwachsen sind. Für eine Röntgenstrukturanalyse verwertbare Einkristalle entstehen nur in einem engen pH-Bereich um 5,5-6,5. Anhand von Röntgenpulverdiffraktogrammen ließ sich zeigen, daß auch die bei kleineren pH-Werten (> pH 4) entstehenden feinkristallinen Niederschläge das gleiche Produkt darstellen.

Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, daß das Anion einen polymeren Bau besitzt. Als Kation tritt der eingesetzte Kupferkomplex auf. Im Gegensatz zu Arginin koordiniert die Aminosäure Lysin *trans*-ständig, Carboxyl- und Aminogruppe stehen sich jeweils gegenüber. Bei den bisher beschriebenen Halogenomercuraten von Kupferkomplexen, $[Cu(en)_2][HgBr_4]$ (**A**), $[Cu(Arg)_2][HgBr_4]$ (**C**), $[Cu(en)_2][Hg_2Cl_6]$ (**D**) und $[Cu(Lys)_2][Hg_2Br_6]$ (**E**), wird das Kupfer(II)-Ion zusätzlich zu den vier äquatorialen Liganden an den axialen Positionen von einem Chlorid bzw. Bromid aus dem Anion koordiniert. Diese Geometrie wird auch bei Verbindung **M** beobachtet. Überraschenderweise tritt bei dieser Struktur eine Koordination eines Quecksilber(II)-Ions durch Sauerstoffatome der Carboxylgruppen des Kations auf.

---

41 H. Wen, S. E. Miller, D. A. House, V. McKee, W. T. Robinson: *Inorg. Chim. Acta* **193** (1992), 77-85 [79]

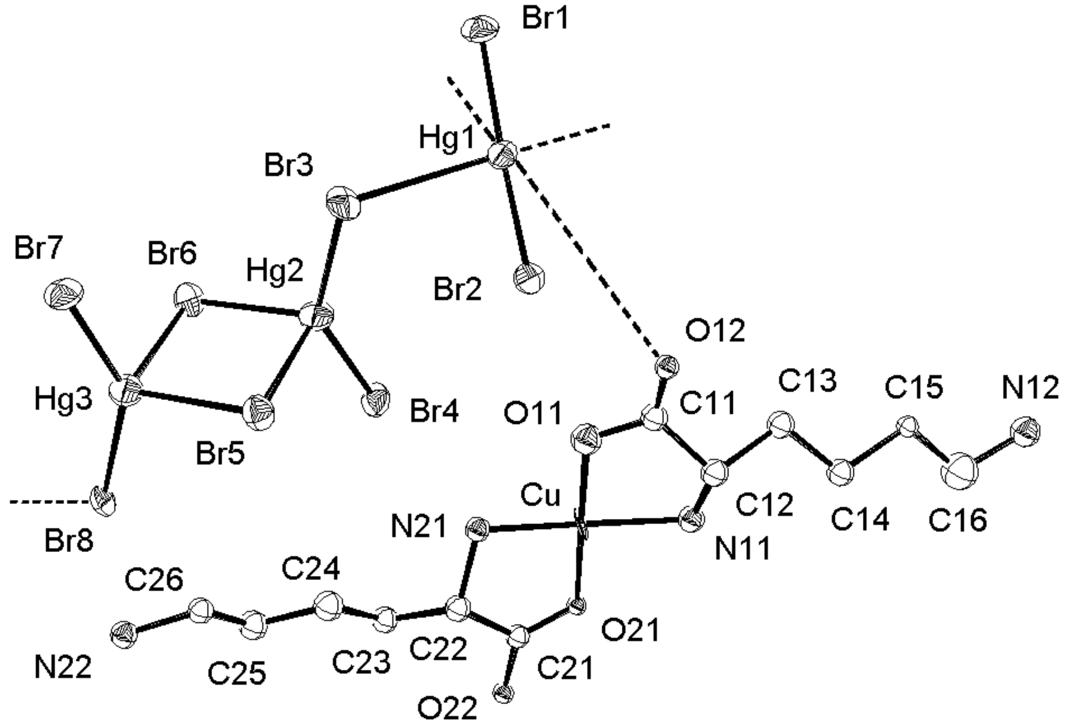


Abb. 3.12a: ORTEP-Zeichnung eines Strukturausschnittes von Verbindung **M**: $[Cu(Lys)_2][Hg_3Br_8]$

Tabelle 3.12: Ausgewählte Atomabstände und Bindungswinkel in Verbindung **M**

Kation $[Cu(Lys)_2]^{2+}$		Anion $[Hg_3Br_8]^{2-}$	
Atome	Abstand [Å]	Atome	Abstand [Å]
Cu - N11	2,06(4)	Hg1 - Br1	2,382(7)
Cu - O11	1,91(4)	Hg1 - Br2	2,447(7)
Cu - N21	1,95(4)	Hg1 - Br3	3,671(7)
Cu - O21	1,96(3)	Hg1 - Br8'	3,596(7)
C - C	1,51(7)...1,61(6)	Hg1 - O12	2,831(9)
C11 - O11	1,40(6)	Hg1 - O22'	3,598(10)
C11 - O12	1,12(5)	Hg2 - Br3	2,480(6)
C12 - N11	1,40(5)	Hg2 - Br4	2,530(6)
C16 - N12	1,48(7)	Hg2 - Br5	2,809(7)
C21 - O21	1,34(6)	Hg2 - Br6	2,728(7)
C21 - O22	1,22(5)	Hg3 - Br5	2,745(7)
C22 - N21	1,55(5)	Hg3 - Br6	2,789(7)
C26 - N22	1,45(6)	Hg3 - Br7	2,446(7)
		Hg3 - Br8	2,549(7)
Cu - Br4	3,26(1)		
Cu - Br7	3,07(1)		

Atome	Winkel [°]	Atome	Winkel [°]
N11 - Cu - O11	86,6(16)	Br1 - Hg1 - Br2	178,0(3)
N21 - Cu - O21	84,6(14)	Br1 - Hg1 - Br3	70,6(3)
		Br3 - Hg1 - O12	73,7(3)
Br4 - Cu - Br7	176,1(17)	O12- Hg1 - O22'	164,1(3)
Br4 - Cu - N11	81,3(18)	Br3 - Hg2 - Br4	140,1(2)
Br7 - Cu - N11	94,8(21)	Br5 - Hg2 - Br6	90,0(2)
		Br5 - Hg3 - Br6	90,1(2)
		Br7 - Hg3 - Br8	141,7(3)

Beim Vergleich der Bindungsabstände und -winkel der Bis(*L*-lysino)kupfer(II)-Kationen in $[Cu(Lys)_2][Hg_2Br_6]$ (**E**), $[Cu(Lys)_2][Hg_3Br_8]\cdot H_2O$ (**M**) und $[Cu(Lys)_2][Hg_2I_6]$[42] findet man gute Übereinstimmung. Bei Verbindung **M** wirken - wie auch bei **E** - zwei Bromatome aus dem komplexen Anion als Liganden für Kupfer.

Das polymere Anion kann als Kette aus Hexabromodimercurat-Anionen ($[Hg_2Br_6]^{2-}$) aufgefaßt werden, die durch $HgBr_2$-Einheiten verknüpft sind. Wie bereits bei Verbindung **F**, **G**, **H** und **K** diskutiert, zeichnen sich diese HgX_2-Einheiten durch einen annähernd linearen Bau und Bindungsabstände wie im reinen Quecksilberhalogenid aus. Durch die zwei nahen axialen Bromoliganden, zwei Brücken-Bromoliganden und zwei Carboxyl-Sauerstoffatome benachbarter Kationen wird eine verzerrt-oktaedrische Koordination am Hg-Atom erreicht. (s. Abb. 3.12b)

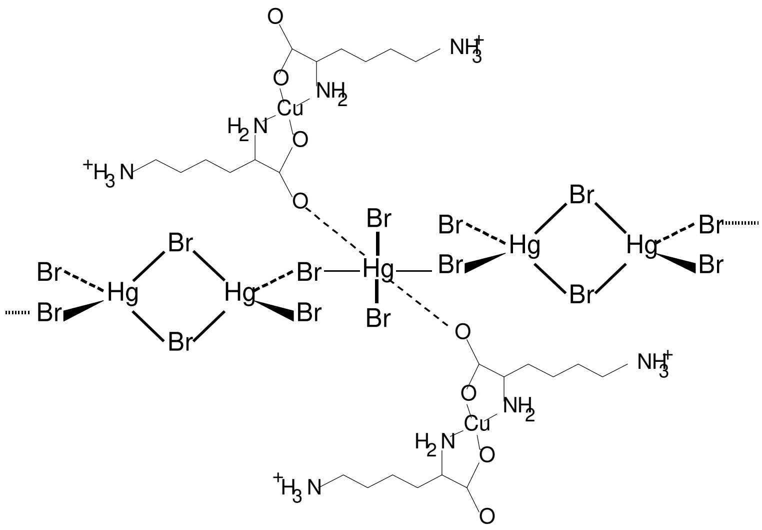


Abb. 3.12b: Schematische Darstellung der Verbindung **M**

[42] A. Bino, N. Cohen: *Inorg. Chim. Acta* **141** (1988), 5-6 [8]

3.5.3. *trans*-[Co(en)$_2$(NO$_2$)$_2$]$_2$[Hg$_3$Br$_8$] - Verbindung **N**

Das Bromomercurat des *trans*-Bis(ethylendiamin)dinitrokobalt(II)-Kations zeichnet sich durch außerordentliche Schwerlöslichkeit aus. Kristalle mit einer für die Röntgenstrukturanalyse ausreichenden Größe sind bei der Überschichtungstechnik nur erhältlich, wenn zwischen der Natriumbromomercurat- und der Kobaltkomplex-Lösung eine Trennschicht aus 1,5-molarer Kaliumnitratlösung eingebracht wird. Auch bei diesem Verfahren konnten nur wenige, schlecht ausgebildete Einkristall-Blättchen erhalten werden. Diese sind leuchtend-gelb.

Die Kristallstruktur zeigt eine weitere Variante der Verknüpfung zweikerniger Hexabromodimercurate mit $HgBr_2$-Einheiten zu einem polymeren Bromomercurat. Im Gegensatz zu Verbindung **M** wird bei Verbindung **N** durch gleichzeitige Koordination von vier Zweikernkomplexen an ein lineares Quecksilberdibromid-Molekül ein zweidimensionales Netz gebildet.

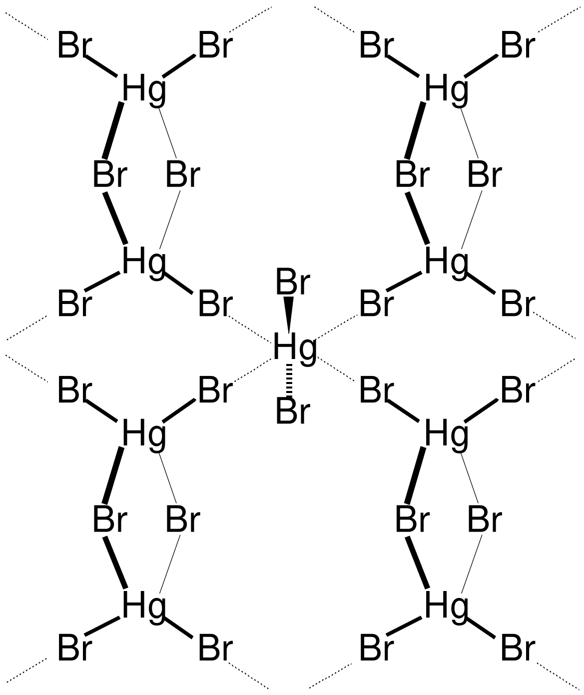


Abb. 3.13a: schematische Darstellung des zweidimensional-polymeren Anions von Verbindung **N**

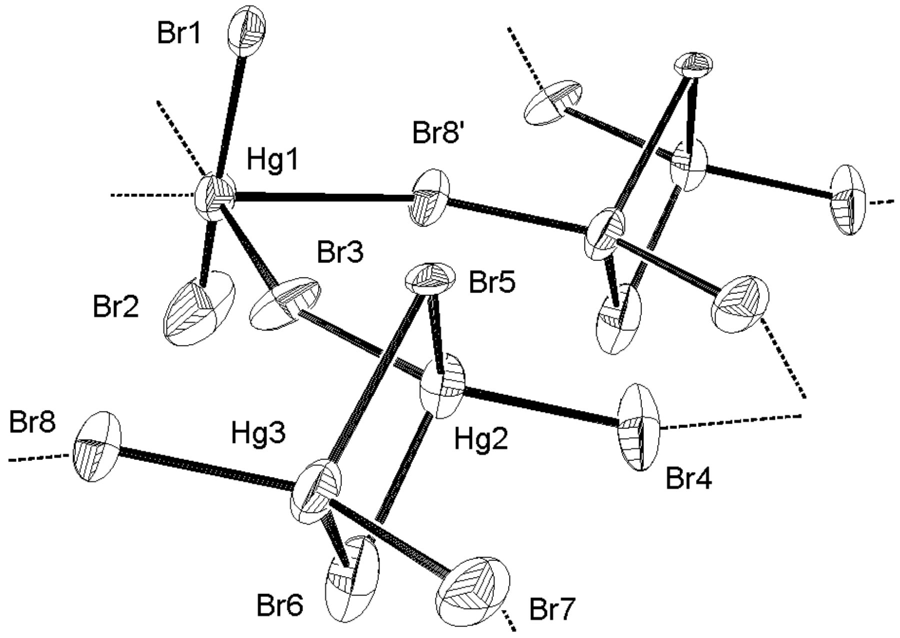


Abb. 3.13b: ORTEP-Zeichnung eines Ausschnittes aus dem polymeren Anion von Verbindung **N**: $[Hg_3Br_8]^{2-}$

Aufgrund der schlecht ausgebildeten Kristalle sind auch die Röntgendaten von nur geringer Qualität. Außerdem scheint bei den Kationen, insbesondere bei Co2, eine Fehlordnung der Liganden vorzuliegen. Dies führt zu relativ großen Fehlern bei den Strukturparametern der Stickstoff-, Kohlenstoff- und Sauerstoff-Atome, die nur mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert werden konnten.

Vergleicht man die Bindungsabstände und -Winkel des Kations mit den für *trans*-$[Co(en)_2(NO_2)_2]I$ und *trans*-$[Co(en)_2(NO_2)_2]NCS$[43] erhaltenen Werten, findet man gute Übereinstimmung.

Die Winkel und Hg−Br-Abstände der Hg_2Br_6-Einheiten entsprechen denen in Verbindung **M**.

---

43 I. Bernal, J. Cetrullo: *Inorg. Chim. Acta* **122** (1986), 213-220 [7]

Tabelle 3.13: Ausgewählte Atomabstände und Bindungswinkel in Verbindung **N**

Kation $[Co(en)_2(NO_2)_2]^+$		Anion $[Hg_3Br_8]^{2-}$	
Atome	Abstand [Å]	Atome	Abstand [Å]
Co1 - N11	2,08(6)	Hg1 - Br1	2,377(11)
Co1 - N12	2,00(6)	Hg1 - Br2	2,382(12)
Co1 - N13	2,00(3)	Hg1 - Br3	3,19(2)
Co1 - N14	2,00(5)	Hg1 - Br4	3,34(2)
Co1 - N15	1,95(4)	Hg1 - Br7	3,21(2)
Co1 - N16	1,94(6)	Hg1 - Br8'	3,30(2)
C - N	1,3(1)...1,5(1)	Hg2 - Br3	2,499(4)
C - C	1,4(1)...1,7(1)	Hg2 - Br4	2,483(5)
N - O	1,0(1)...1,4(1)	Hg2 - Br5	2,731(12)
		Hg2 - Br6	2,750(10)
Co2 - N21	1,97(3)	Hg3 - Br5	2,730(12)
Co2 - N22	2,00(4)	Hg3 - Br6	2,739(9)
Co2 - N23	1,96(4)	Hg3 - Br7	2,489(4)
Co2 - N24	1,94(5)	Hg3 - Br8	2,504(4)
Co2 - N25	1,95(4)		
Co2 - N26	2,01(4)		
C - N	1,4(1)...1,6(1)		
C - C	1,4(1)...1,5(1)		
N - O	1,1(1)...1,3(1)		
Atome	Winkel [°]	Atome	Winkel [°]
N11 - Co1 - N12	86(2)	Br1 - Hg1 - Br2	179,7(1)
N11 - Co1 - N13	82(2)	Br3 - Hg1 - Br8'	97,9(2)
N11 - Co1 - N14	173(2)	Br3 - Hg2 - Br4	143,2(2)
N11 - Co1 - N15	82(2)	Br5 - Hg2 - Br6	98,9(2)
N11 - Co1 - N16	97(2)	Br5 - Hg3 - Br6	99,2(2)
		Br7 - Hg3 - Br8	139,4(2)
N21 - Co2 - N22	84(2)		
N21 - Co2 - N23	175(2)		
N21 - Co2 - N24	86(2)		
N21 - Co2 - N25	84(2)		
N21 - Co2 - N26	98(2)		

3.6. Mehrkernige heterometallische Quecksilberkomplexe

3.6.1. $[Co(trien)(CO_3)][Hg_3Br_7]$ - Verbindung **O**

Bei dieser Verbindung tritt - wie bereits bei Verbindung **M** beobachtet - ein Sauerstoffatom des Kations als zusätzlicher Ligand für Quecksilber auf. Das Salz bildet sich in Form dunkelroter, leicht spaltbarer Kristalle bei der Umsetzung von $[Co(trien)(CO_3)]_2CO_3$ mit Natriumchloromercurat-Lösung.

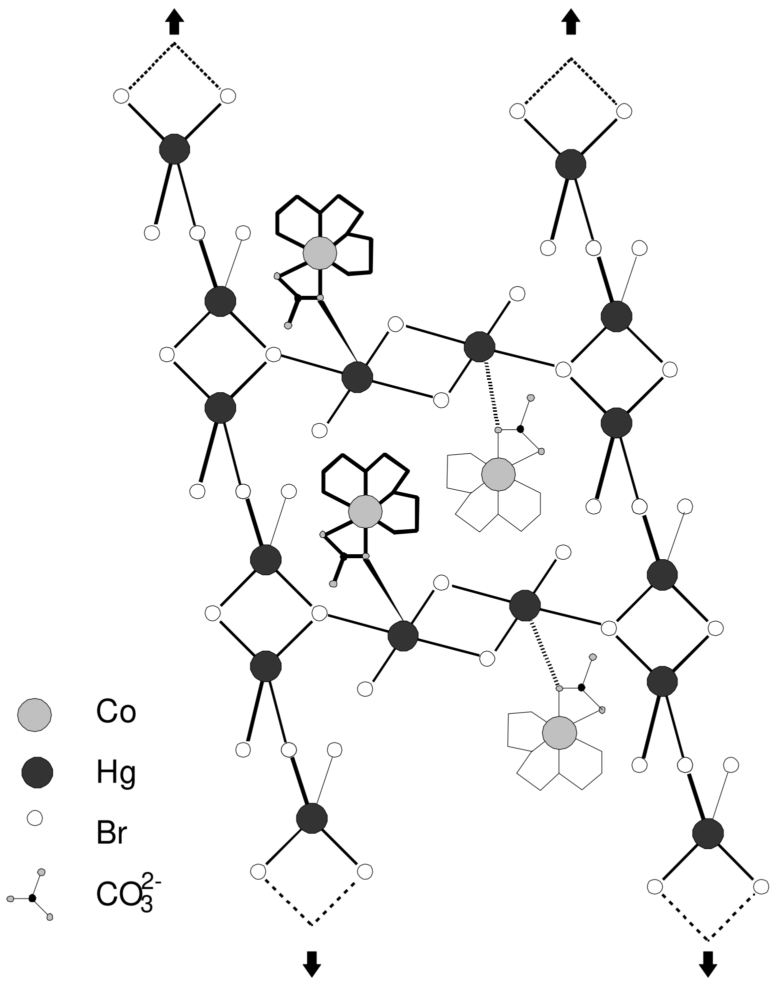


Abb. 3.14a: Schematische Darstellung der polymeren Verbindung **O**: $[Co(trien)(CO_3)][Hg_3Br_7]$

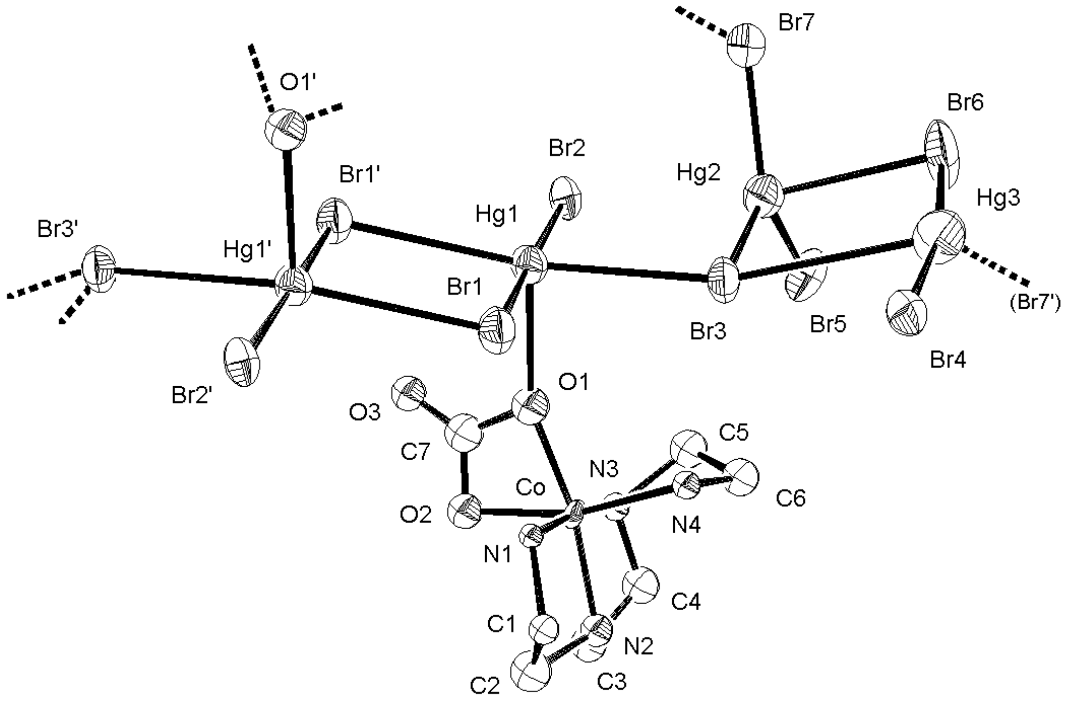


Abb. 3.14b: ORTEP-Zeichnung eines Ausschnittes aus der polymeren Struktur von Verbindung **O**: $[Co(trien)(CO_3)][Hg_3Br_7]$

Bei diesem polymeren Bromomercurat kommt es zur Kombination mehrerer in den vorherigen Kapiteln beschriebenen Bauprinzipien. Hg2 und Hg3 ergeben mit ihren Liganden eine den beschriebenen zweikernigen Komplexen $[Hg_2Br_6]^{2-}$ vergleichbare Struktureinheit (Verb. **E**, Kap. 3.4.2.). Diese Zweikernfragmente, formal entstanden aus zwei kantenverknüpften Tetraedern, sind hier zu einer polymeren Kette über Br7 verbunden. Die Bindungsabstände zwischen Quecksilberzentren und den Brückenliganden sind deutlich größer als in den $[Hg_2Br_6]^{2-}$-Zweikernkomplexen. Die Tetraeder sind stark verzerrt.

Zwischen benachbarten $[Hg_2Br_5]^-{}_n$-Ketten befindet sich eine planare, zentrosymmetrische $[Hg_2Br_4]$-Einheit. Sie läßt sich durch gegenseitige Koordination von zwei $HgBr_2$-Molekülen entstanden denken. Eine fünfte Koordinationsstelle wird durch ein Sauerstoffatom des Carbonato-Liganden (O1) aus dem Kobaltkomplex besetzt. Überraschenderweise koordiniert ein bereits an Kobalt gebundenes Sauerstoff-Atom an Quecksilber und nicht das „freie“ O3. Für Hg1 ergibt sich insgesamt als Koordinationspolyeder eine - verzerrte - tetragonale Pyramide. (Abb. 3.13c)

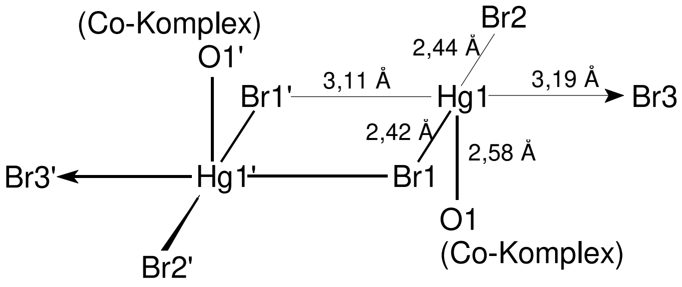


Abb. 3.14c: Schematische Darstellung der Koordinationssphäre um Hg1

Tabelle 3.14: Ausgewählte Atomabstände und Bindungswinkel in Verbindung **O**

Kation $[Co(trien)(CO_3)]^+$		Anion $[Hg_3Br_7]^-$	
Atome	Abstand [Å]	Atome	Abstand [Å]
Co - N1	1,93(3)	Hg1 - Br1	2,422(6)
Co - N2	1,95(3)	Hg1 - Br2	2,440(5)
Co - N3	1,98(3)	Hg1 - Br1'	3,188(6)
Co - N4	1,98(3)	Hg1 - Br3	3,192(8)
Co - O1	1,92(3)	Hg1 - O1	2,58(3)
Co - O2	1,95(3)	Hg2 - Br3	2,551(6)
C - N	1,42(5)...1,58(5)	Hg2 - Br5	2,507(7)
C - C	1,49(6)...1,54(6)	Hg2 - Br6	3,117(7)
C7 - O1	1,31(5)	Hg2 - Br7	2,484(7)
C7 - O2	1,30(5)	Hg3 - Br3	3,542(8)
C7 - O3	1,21(5)	Hg3 - Br4	2,406(6)
		Hg3 - Br6	2,426(6)
		Hg3 - Br7'	3,027(8)
Atome	Winkel [°]	Atome	Winkel [°]
N1 - Co - N2	87,9(12)	Br1 - Hg1 - Br1'	80,6(4)
N1 - Co - N3	173,2(11)	Br1 - Hg1 - Br2	176,4(2)
N1 - Co - N4	94,3(12)	Br1 - Hg1 - O1	90,3(6)
N1 - Co - O1	93,2(12)	Br2 - Hg1 - Br3	91,3(4)
N1 - Co - O2	91,2(12)	Br3 - Hg2 - Br5	115,8(2)
O1 - Co - O2	67,8(11)	Br3 - Hg2 - Br6	92,7(2)
		Br5 - Hg2 - Br7	123,8(3)
		Br3 - Hg3 - Br6	92,5(3)
		Br4 - Hg3 - Br6	168,6(2)

Von dem $[Co(trien)(CO_3)]^+$-Kation gibt es bereits zwei Perchlorate, die röntgenstrukturanalytisch untersucht worden sind: $[Co(trien)(CO_3)]ClO_4$ und $[Co(trien)(CO_3)]ClO_4 \cdot H_2O$.[44] Die Bindungsabstände und -winkel der Komplexkationen stimmen in allen drei Verbindungen recht gut überein.

---

44 H. Masuda, C. Masuda, K. Jitsukawa, H. Einaga: *Bull.Chem.Soc.Jpn.* **67** (1994), 3000-3 [49]; P. J. Oliver, B. F. Hoskins, H. M. Grant: *Acta Cryst.* **C 47** (1991), 2348-2351 [57]

3.6.2. [{Co(trien)(H_2O)Cl}$_2$HgCl$_4$][Hg_2Cl_6] - Verbindung **P**

Daß zwischen Kobaltkomplexen und Hg^{II}-Zentren Chlorobrücken auftreten können, wurde bereits in der Einleitung erwähnt (Kap. 1.3., S. 15). Bei Verbindung **P** koordinieren zwei [Co(trien)(H_2O)Cl]$^{2+}$-Komplexe als einzähnige Liganden an eine [$HgCl_4$]$^{2-}$-Einheit und bilden mit dieser ein zentrosymmetrisches dreikerniges Komplex-Kation mit der Ladung +2.

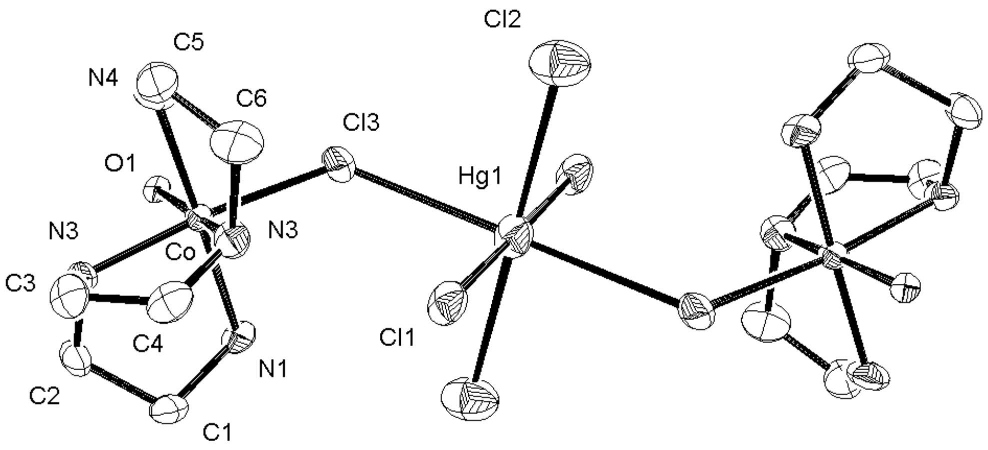


Abb. 3.15a: ORTEP-Zeichnung des Kations aus Verb. **P**: [{Co(trien)(H_2O)Cl}$_2$HgCl$_4$]$^{2+}$

Als Anion finden wir das bereits mehrfach beschriebene Hexachlorodimercurat, Bindungsabstände und -winkel entsprechen der Erwartung.

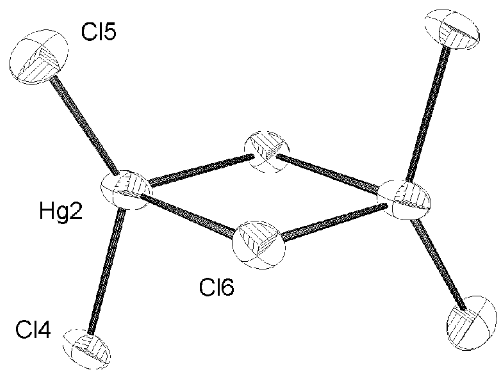


Abb. 3.15b: ORTEP-Zeichnung des Anions aus Verbindung **P**: [Hg_2Cl_6]$^{2-}$

Die rubinroten Kristalle dieses Salzes entstehen bei Überschichtung einer Natriumchloromercurat-Lösung mit einer [Co(trien)Cl_2]Cl-Lösung erst nach einigen Tagen. Dabei wird ein Chloroligand des Dichloro-Kobalt-Komplexes gegen einen Aqua-Liganden ausgetauscht.

Tabelle 3.15: Ausgewählte Atomabstände und Bindungswinkel in Verbindung **P**

Kation $[\{Co(trien)(H_2O)Cl\}_2HgCl_4]^{2+}$		Anion $[Hg_2Cl_6]^{2-}$	
Atome	Abstand [Å]	Atome	Abstand [Å]
Co - N1	1,975(11)	Hg2 - Cl4	2,413(5)
Co - N2	1,931(12)	Hg2 - Cl5	2,381(5)
Co - N3	1,931(13)	Hg2 - Cl6	2,504(5)
Co - N4	1,956(12)	Hg2 - Cl6'	2,906(5)
Co - O1	2,039(8)		
Co - Cl3	2,255(5)		
C - N	1,47(2)...1,52(2)		
C - C	1,47(2)...1,56(2)		
Hg1 - Cl1	2,357(5)		
Hg1 - Cl2	2,882(6)		
Hg1 - Cl3	2,984(5)		
Atome	Winkel [°]	Atome	Winkel [°]
O1 - Co - N1	89,4(5)	Cl4 - Hg2 - Cl5	132,4(2)
O1 - Co - N2	90,6(5)	Cl4 - Hg2 - Cl6	109,7(2)
O1 - Co - N3	174,7(4)	Cl6 - Hg2 - Cl6'	87,6(2)
O1 - Co - N4	88,8(5)		
O1 - Co - Cl3	91,5(3)		
Cl1 - Hg1 - Cl1'	180,0		
Cl1 - Hg1 - Cl2	91,3(2)		
Cl1 - Hg1 - Cl3	94,6(1)		

Das komplexe Kation und das komplexe Anion besitzen je ein molekulares Symmetriezentrum, das im Kristall mit einem kristallographischen Symmetriezentrum zusammenfällt. Das Quecksilberzentrum im Kation besitzt eine verzerrt oktaedrische Koordination. Die Abstände zu Cl1 sind mit 2,36 Å deutlich kleiner als zu Cl2 und Cl3 (2,88 / 2,98 Å). Man kann diesen Komplex beschreiben als $HgCl_2$-Molekül, an das zwei freie Chloro-Liganden und zwei Chloro-Liganden der Kobaltkomplexe koordinieren.

Die Bindungsabstände zwischen Metallionen und µ-Chloro-Ligand von 2,26 Å (Co–Cl3) bzw. 2,98 Å (Hg1–Cl3) weichen nur unwesentlich von den bei $[Co(NH_3)_5Cl][Hg_3Cl_8]$ gefundenen Werten ab: Co–Cl: 2,28 Å, Hg–Cl: 3,11 Å.[45]

[45] A. Terzis, D. Mentzafos, H. A. Tazmir-Riahi: *Inorg. Chim. Acta* **101** (1985), 77-83 [76]

3.7. Diskussion und Interpretation der Strukturtypen

Bei Halogenomercuraten beobachtet man häufig, daß sich die Hg−X-Bindungsabstände zu einzelnen Liganden deutlich unterscheiden. Besonders auffallend ist dies bei HgX_6-„Oktaedern“, bei denen zu zwei *trans*-ständigen Chloro- bzw. Bromoliganden besonders kurze Abstände auftreten. K. BRODERSEN spricht von (2+4)-Koordination.[46] Ähnliche Verhältnisse liegen auch bei trigonalen Pyramiden und Bipyramiden sowie Pseudo-Tetraedern vor. Die Anordnung der an Quecksilber eng gebundenen Liganden werden von D. GRDENIC als *„charakteristische Koordination“* bezeichnet. Die durch zusätzliche Liganden sich ergebende Koordination nennt er *„effektive Koordination“*.[47]
Zur Beschreibung der Koordinationssphäre werden im Folgenden die eng gebundenen „inneren“ Liganden mit *i* bezeichnet, die „zusätzlichen“ Liganden, zu denen größere Abstände vorliegen, mit *z*. Das HgX_6-Oktaeder weist demnach die Koordination (2*i*+4*z*) auf.

3.7.1. Die innere Koordination (*i*-Liganden)

Beim Vergleich der röntgenographisch bestimmten Strukturen von Quecksilber(II)-Komplexen mit Chloro- oder Bromoliganden finden sich drei Typen für die innere Koordination, also drei unterschiedliche Baugruppen, die kurze Hg−X-Abstände aufweisen:

❶ Lineare X−Hg−X-Einheiten (2*i*) mit Bindungsabständen um 2,3 Å (Cl) bzw. 2,4 - 2,5 Å (Br) und Winkeln um 180°,

❷ Trigonal planare HgX_3-Einheiten (3*i*) mit Abständen um 2,35 - 2,4 Å (Cl) bzw. 2,50 - 2,55 Å (Br) und ca. 120°-Winkeln, sowie

❸ HgX_4-Tetraeder (4*i*) mit Bindungsabständen 2,35 - 2,4 Å (Cl) oder 2,50 - 2,58 Å (Br) und Winkeln zwischen 105°-115°.

Zu ❶: Die linear gebauten HgX_2-Einheiten in $[Hg_mX_n]^{2m-n}$-Komplexen weisen Bindungsabstände auf, wie sie auch im Quecksilberhalogenid-Molekül gefunden wurden. Diese von BRODERSEN „Pseudo-Molekül“ genannten Einheiten leiten sich formal vom molekular gebauten Quecksilberchlorid bzw. -bromid ab. Komplexe mit der Koordinationszahl 2 haben die Tendenz, weitere Liganden an

46 K. Brodersen, G. Pezzei, G. Thiele: *Z. anorg. allg. Chem.* **499** (1983), 169-174 [15]

47 D. Grdenić: *Quart. Rev.* **19** (1965) 303-327 [34]

das Zentralion zu binden. Dies zeigt sich auch im kristallinen Quecksilberbromid.[48] Hier kommt es zur (2*i*+4*z*)-Koordination: Vier Bromo-Liganden aus benachbarten Molekülen koordinieren im Abstand von 3,20 Å an das Quecksilberatom im $HgBr_2$-Molekül. Das resultierende Koordinationspolyeder ist ein stark gestauchtes (2*i*+4*z*)-Oktaeder, ein „Pseudo-Oktaeder". Diese häufig auftretende Koordinationssphäre wird im Kap. 3.7.3. diskutiert.

Zu ❷: Trigonal-planare Koordination (3*i*) nimmt formal eine Zwischenstellung zwischen der linearen (2*i*) und der tetraedrischen Koordination (4*i*) ein. Sie wurde seltener beobachtet als die beiden anderen inneren Koordinationen. Die trigonal-planare Anordnung wird stets durch einen oder zwei weitere Halogeno-Liganden, mit größerem Bindungsabstand, zur trigonalen Pyramide oder Bipyramide ergänzt. Beispiele für trigonale Bipyramiden sind die bereits in der Einleitung vorgestellten Verbindungen $\{S(CH_3)_3\}HgCl_3$, $\{S(CH_3)_3\}HgI_3$[49], $\{(C_2H_5)_4N\}HgCl_3$ und $\{(CH_3)_3NH\}HgBr_3$[50]. Diese (3*i*+2*z*)-Koordination ergibt sich bei gestapelten HgX_3-Einheiten, zwischen denen es zu einer gegenseitigen Koordination kommt. (Abb. 3.16 ①) In $\{(C_2H_5)_4N\}_2Hg_3Cl_8$ liegen Ketten aus trinuklearen $[Hg_3Cl_8]^{2-}$-Komplexen vor, bei denen in der Untereinheit das mittlere Hg^{II}-Ion tetraedrisch (4*i*), die seitlichen trigonal pyramidal (3*i*+1*z*) koordiniert sind.[51] (Abb. 3.16 ②) Bei den Verbindungen $[Cr(dien)_2][Hg_3Cl_7]$[52] und $[Co(en)_2(NH_3)(py)][Hg_3Cl_7]$[53] bildet das Anion Ketten aus abwechselnd trigonal-bipyramidal (3*i*+2*z*) und tetraedrisch (4*i*) koordinierten Quecksilberzentren. (Abb. 3.16 ③)

48 H. J. Verweel, J. B. Bijvoet: *Z. Krist.* **77** (1931), 122-139 [78]; H. Brækken: *Z. Krist.* **81** (1932), 152-154 [9]

49 Th. Taube (Dissertation, Erlangen/Nürnberg, 1979) [75], S. 11-21

50 I. Pabst (Dissertation, 1990) [58], S. 52-65

51 I. Pabst, P. Sondergeld, M. Czjzek, H. Fuess: *Z. Naturforsch.* **50 b** (1995), 66-70 [59]

52 D. A. House, V. McKee, W. T. Robinson: *Inorg. Chim. Acta* **157** (1989), 15-27 [38]

53 D. A. House, V. McKee, W. T. Robinson: *Inorg. Chim. Acta* **160** (1989), 71-76 [39]

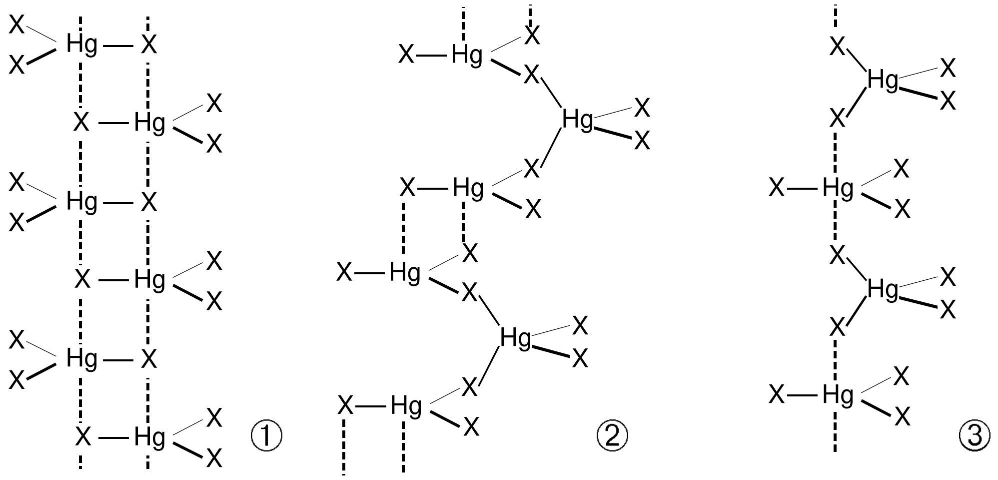


Abb. 3.16: Polymere Halogenomercurate mit ① trigonal-bipyramidalen, ② trigonal-pyramidalen und tetraedrischen bzw. ③ trigonal-bipyramidalen und tetraedrischen Baugruppen

Trigonale Pyramiden (3*i*+1*z*) finden sich auch in dem vierkernigen Anion von Verbindung **J**: $[Cr(en)_2(H_2O)(OH)]_2[Hg_4Br_{12}]$ (Kap. 3.4.6.). Bei diesem Bromo-mercurat-Anion sind zwei trigonal-planar gebaute $[HgBr_3]^-$-Einheiten an einen $Hg_2Br_6^{2-}$-Zweikernkomplex gebunden. Die exo-Bromo-Liganden der äußeren Quecksilberzentren bilden zu den Brückenliganden den für trigonale Pyramiden charakteristischen rechten Winkel, die Winkel zwischen den exo-Liganden betragen annähernd 120°.

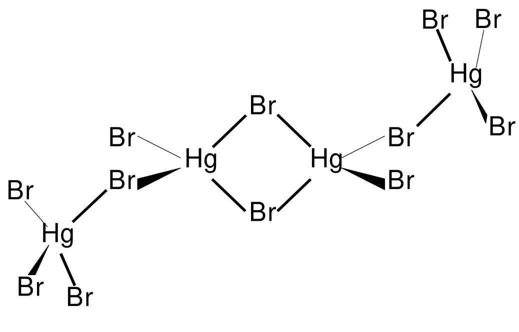
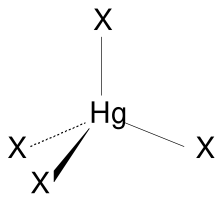


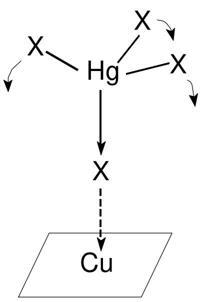
Abb. 3.17: Struktur des $[Hg_4Br_{12}]^{4-}$-Anions aus Verbindung **J**

Zu ❸: Isolierte, tetraedrisch gebaute HgX_4^{2-}-Anionen (4*i*) kommen in Kombination mit sehr unterschiedlichen Kationen vor. Sie wurden beispielsweise bei folgenden Verbindungen gefunden:



$\{(CH_3)_2NH_2\}_2[HgCl_4]$ (BEN-SALAH *et. al.*)[54]
$\{(CH_3)_3NH\}_2[HgCl_4]$ (BEN-SALAH *et. al.*)[55]
$[Co(en)_3][HgCl_3I]Cl$ (HOUSE *et. al.*)[56]
$[CrCl(en)_2(enH)][HgCl_4]Cl$ (HOUSE *et. al.*)[57]
$\{(CH_3)_2NH_2\}_2[HgBr_4]$[58]
$Cs_2[HgBr_4]$ (PINHEIRO *et. al.*)[59]
$[Cu(en)_2][HgBr_4]$ (Verbindung **A**, 3.3.1.)
$[Co(NH_3)_5(OH)][HgBr_4]$ (Verbindung **B**, 3.3.2.)
$[Cu(Arg)_2][HgBr_4]$ (Verbindung **C**, 3.3.3.)

In Salzen, die sphärische Kationen (Cs^+, $[Co(en)_3]^{3+}$) enthalten, bilden die $[HgX_4]^{2-}$-Anionen nahezu ideale Tetraeder. Kommt es zur Koordination eines Halogenoliganden des Mercurats an ein Kation, was insbesondere bei Kupferkomplexen und organischen Ammonium-Kationen auftritt, so verlängert sich die entsprechende Hg–X-Bindung um 0,1-0,2 Å. Die übrigen Liganden verschieben sich in Richtung Kupfer.



[54] A. Ben-Salah, J. W. Bats, H. Fuess, A. Daoud: *Inorg. Chim. Acta* **63** (1982), 169-175 [5]

[55] A. Ben-Salah, J. W. Bats, H. Fuess, A. Daoud: *Z. Krist.* **164** (1983), 259-272 [6]

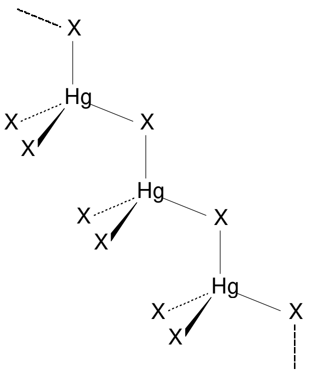
[56] D. A. House, V. McKee, W. T. Robinson: *Inorg. Chim. Acta* **157** (1989), 15-27 [38]

[57] D. A. House, V. McKee, W. T. Robinson: *Inorg. Chim. Acta* **160** (1989), 71-76 [39]

[58] I. Pabst (Dissertation, 1990) [58], S. 58-65

[59] C. B. Pinheiro, A. Jório, M. A. Pimenta, N. L. Speziali: *Acta Cryst.* **B54** (1998), 197-203 [62]

Durch Verknüpfung von $[HgX_3]^-$-Baugruppen können Ketten entstehen, in denen Quecksilber tetraedrisch (4*i*) koordiniert ist. Solche Ketten wurden hauptsächlich für X = Cl beobachtet. Die Tetraeder sind in diesen Ketten stets verzerrt.



$\{CH_3NH_3\}HgCl_3$ (BEN-SALAH *et. al.*)[60]
$[Co(NH_3)_6][Hg_3Cl_9]$ (HOUSE *et. al.*)[61]
$[Co(NH_3)_4(NO_2)_2][HgCl_3]$ (Verb. **L**, 3.5.1.)

3.7.2. Der Zweikernkomplex

Tetraeder können über Ecken oder Kanten zu mehrkernigen Halogenomercuraten verknüpft sein. Offenbar bildet der durch Kantenverknüpfung zweier Tetraeder entstandene $[Hg_2X_6]$-Zweikernkomplex bei Chloro- und Bromo-Liganden eine besonders günstige Struktureinheit. Diese $[Hg_2X_6]^{2-}$-Anionen wurden in Kombination mit sehr unterschiedlichen komplexen Kationen gefunden.
In Verbindung **K** sowie bei $[Mg(H_2O)_6][Hg_3Cl_8]$[62] ist die $[Hg_2X_6]^{2-}$-Einheit mit HgX_2-Baugruppen kombiniert, bei Verbindung **J** mit HgX_3^--Komplexen. Auch bei Verbindung **M** und **N** treten Verknüpfungen von $[Hg_2Br_6]^{2-}$-Zweikernkomplexen mit $HgBr_2$-Einheiten auf, wobei in **M** Ketten, bei **N** ein zweidimensionales Netzwerk gebildet werden. Dennoch findet man für Bindungsabstände und -winkel gute Übereinstimmung.

Die Abstände der Hg-Atome zu den überbrückenden Liganden sind stets größer als die Abstände zu den exo-Liganden. Charakteristisch sind die X1–Hg–X1'-Winkel um 90° und die großen Winkel X2–Hg–X3, die deutlich über 120° liegen. (vgl. Skizze S. 66) Die Brückenliganden können symmetrisch angeordnet oder zu jeweils einem Hg verschoben sein. Es gibt also einen Übergang von der symmetrischen (4*i*)- zur (3*i*+1*z*)-Koordination.

60 A. Ben-Salah, J. W. Bats, R. Kalus, H. Fuess, A. Daoud: *Z. anorg. allg. Chem.* **493** (1982), 178-186 [4]

61 H. Wen, S. E. Miller, D. A. House, V. McKee, W. T. Robinson: *Inorg. Chim. Acta* **193** (1992), 77-85 [79]

62 K. Brodersen, G. Pezzei, G. Thiele: *Z. anorg. allg. Chem.* **499** (1983), 169-174 [15]

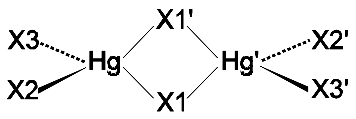


Tabelle 3.16: Vergleich von Bindungsabständen und -winkeln der $[Hg_2X_6]^{2-}$-Anionen

	Hg–X1	Hg–X1'	Hg–X(2,3)	X1–Hg–X1'	X2–Hg–X3
X = Cl					
Verb. **D**	2,56 Å	2,83 Å	2,37...2,41 Å	84,1°	137,3°
Verb. **K**	2,52 Å	2,79...2,85 Å	2,31...2,44 Å	82,9...90,5°	133,9...164,7°
Verb. **P**	2,50 Å	2,91 Å	2,38...2,41 Å	87,6°	132,4°
SAGISAWA	2,75 Å	3,22 Å	2,37 Å		162,3°
BRODERSEN	2,71 Å	2,83 Å	2,35...2,38 Å	87,4°	153,6°
PODBEREZSKAYA	2,54 Å	2,82 Å	2,37...2,40 Å	85,9°	127,3°
HOUSE	2,72 Å	2,76 Å	2,35...2,38 Å	84,1°	151,2°
X = Br					
Verb. **E**	2,67...2,72 Å	2,84...2,90 Å	2,41...2,54 Å	89,2°	131,4...135,6°
Verb. **J**	2,72 Å	2,90 Å	2,50...2,51 Å	86,6°	132,9°
Verb. **M**	2,73...2,75 Å	2,79...2,81 Å	2,45...2,55 Å	90,0...90,1°	140,1...141,7°
Verb. **N**	2,73...2,74 Å	2,74...2,75 Å	2,48...2,50 Å	98,9...99,2°	139,4...143,2°

Verbindung **D**:	$[Cu(en)_2][Hg_2Cl_6]$	(3.4.1.)
Verbindung **K**:	$[Co(en)_2(CO_3)]_4[Hg_5Cl_{14}]\cdot 2H_2O$	(3.4.7.)
Verbindung **P**:	$[\{Co(trien)(H_2O)Cl\}_2HgCl_4][Hg_2Cl_6]$	(3.6.2.)
SAGISAWA:	$(NH_4)_2[Hg_2Cl_6]$	SAGISAWA *et. al.*[63]
BRODERSEN:	$[Mg(H_2O)_6][Hg_3Cl_8]$	BRODERSEN *et. al.*[64]
PODBEREZSKAYA:	$[Rh(en)_2Cl_2]_2[Hg_2Cl_6]$	PODBEREZSKAYA *et. al.*[65]
HOUSE:	$[Cr(dien)_2]_2[Hg_2Cl_6]_3$	HOUSE *et. al.*[66]
Verbindung **E**:	$[Cu(Lys)_2][Hg_2Br_6]$	(3.4.2.)
Verbindung **J**:	*cis*-$[Cr(en)_2(H_2O)(OH)]_2[Hg_4Br_{12}]$	(3.4.6.)
Verbindung **M**:	$[Cu(Lys)_2][Hg_3Br_8]\cdot H_2O$	(3.5.2.)
Verbindung **N**:	*trans*-$[Co(en)_2(NO_2)_2]_2[Hg_3Br_8]$	(3.5.3.)

63 K. Sagisawa, K. Kitahama, H. Kiriyama, R. Kiriyama: *Acta Cryst.* **B30** (1974), 1603-1604 [68]

64 K. Brodersen, G. Pezzei, G. Thiele: *Z. anorg. allg. Chem.* **499** (1983), 169-174 [15]

65 N. V. Podberezskaya, V. V. Bakakin, A. B. Benediktov, A. V. Belyaev, V. I. Alekseev: *J. Struct. Chem. = Zh. Strukt. Khim. (Engl. Transl.)* **26** (1985), 113-117 [63]

66 D. A. House, V. McKee, W. T. Robinson: *Inorg. Chim. Acta* **157** (1989), 15-27 [38]

3.7.3. Pseudo-Oktaeder und ⅔-Oktaeder

Linear gebaute HgX_2-(2*i*)-Baugruppen können mit $[HgX_4]^{2-}$-Tetraedern, mit $[Hg_2X_6]$-Zweikernkomplexen, mit freien Halogenid-Ionen oder mit Sauerstoffliganden in solcher Weise in Wechselwirkung treten, daß die Koordinationszahl von vier bzw. sechs resultiert, wobei alle Liganden mehr oder weniger entlang der Achsen eines cartesischen Achsensystems angeordnet sind. Während die Hg–X-Abstände der HgX_2-Einheit mit denen im reinen Halogenid übereinstimmen, (Hg–Cl: 2,25 Å, Hg–Br: 2,48 Å) betragen die Abstände zu den zusätzlichen Liganden etwa 3 Å. Es entstehen dadurch HgX_6-(2*i*+4*z*)-Pseudo-Oktaeder oder HgX_4-(2*i*+2*z*)-⅔-Oktaeder am Quecksilber. Oft liegen die HgX_2-Moleküle auf einem Symmetriezentrum. (2*i*+4*z*)-Pseudo-Oktaeder wurden bereits in mehreren Verbindungen beobachtet, in der folgenden Aufstellung sind die Bindungsabstände und -winkel einiger Halogenomercurat-Anionen aufgeführt.

HgX_6-(2*i*+4*z*)-
Pseudo-Oktaeder:

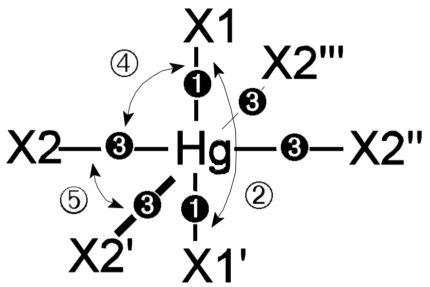


Tabelle 3.17: Bindungsabstände und -winkel von HgX_6-Pseudo-Oktaedern

	Hg–X1/X1' ❶	X1–Hg–X1' ②	Hg–X2...X2''' ❸	X1–Hg–X2 ④	X2–Hg–X2' ⑤
X = Cl					
Verb. **K**	2,33 Å	180,0°	3,05...3,06 Å	87,1...92,9°	72,4°
Verb. **P**	2,36 A	180,0°	2,88...2,98 Å	91,3...94,6°	85,3°
Ben-Salah	2,33 Å	171,6°	2,90...3,12 Å	84,4...97,3°	88,7...93,2°
Brodersen1	2,32 Å	180,0°	3,02...3,10 Å	89,1...90,1°	92,5°
Spengler	2,34...2,53 Å	180,0°	2,70...2,82 Å	88,7...90,4°	88,9...90,6°
X = Br					
Verb. **H**	2,47 Å	180,0°	3,13...3,24 Å	87,3...90,6°	81,5°
Verb. **N**	2,38 Å	179,7°	3,19...3,30 Å	80,0...90,4°	90,2...97,9°
$HgBr_2$	2,48 Å	180,0°	3,20 Å	90,0°	90,0°
Brodersen2	2,54 Å	180,0°	3,11 Å	90,0°	90,0°
Müller	2,45 Å	180,0°	3,09...3,22 A	87,0...88,1°	82,1°

Verbindung **K**:	$[Co(en)_2(CO_3)]_4[Hg_5Cl_{14}]\cdot 2H_2O$	(3.4.7.)
Verbindung **P**:	$[\{Co(trien)(H_2O)Cl\}_2HgCl_4][Hg_2Cl_6]$	(3.6.2.)
Ben-Salah:	$[(CH_3)_2NH_2][Hg_2Cl_5]$	Ben-Salah *et. al.*[67]
Brodersen1:	$[Mg(H_2O)_6][Hg_3Cl_8]$	Brodersen *et. al.*[68]
Spengler:	$[H_3N{-}(CH_2)_3{-}NH_3][HgCl_4]$	Spengler *et. al.*[69]
Verbindung **H**:	$[Cr(en)_2(H_2O)(OH)]_2[Hg_3Br_{10}]$	(3.4.5.)
Verbindung **N**:	*trans*-$[Co(en)_2(NO_2)_2]_2[Hg_3Br_8]$	(3.5.3.)
$HgBr_2$	$HgBr_2$	Verweel/Bijvoet, Brækken[70]
Brodersen2:	Tl_4HgBr_4	Brodersen *et. al.*[71]
Müller:	$[Co(en)_2(H_2O)(OH)]_2[Hg_3Br_{10}]$	Müller[72]

HgX_4-(2*i*+2*z*)-⅔-Oktaeder:

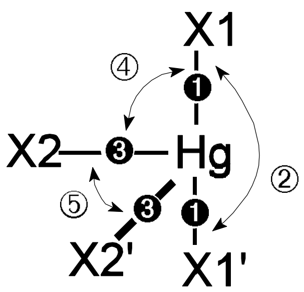


Tabelle 3.18: Bindungsabstände und -winkel von HgX_4-⅔-Oktaedern

	Hg–X1/X1' ❶	X1–Hg–X1' ②	Hg–X2...X2''' ❸	X1–Hg–X2 ④	X2–Hg–X2' ⑤
X = Cl					
Verb. **F**	2,29...2,30 Å	164,5...170,7°	2,83...2,99 Å	90,5...95,9°	84,3...88,1°
X = Br					
Verb. **G**	2,43...2,46 Å	160,2...167,2°	2,90...3,05 Å	92,7...96,6°	81,1...87,8°

Verbindung **F**:	$[Cr(en)_2(H_2O)(OH)][Hg_3Cl_8]$	(3.4.3.)
Verbindung **G**:	$[Cr(en)_2(H_2O)(OH)][Hg_3Br_8]$	(3.4.4.)

67 A. Ben-Salah, J. W. Bats, H. Fuess, A. Daoud: *Inorg. Chim. Acta* **63** (1982), 169-175 [5]

68 K. Brodersen, G. Pezzei, G. Thiele: *Z. anorg. allg. Chem.* **499** (1983), 169-174 [15]

69 R. Spengler, R. Zouari, H. Zimmermann, A. B. Salah, H. Burzlaff: *Acta Cryst.* **C 54** (1998), 1628-1631 [72]

70 H. J. Verweel, J. B. Bijvoet: *Z. Krist.* **77** (1931), 122-139 [78]; H. Brækken: *Z. Krist.* **81** (1932), 152-154 [9]

71 K. Brodersen, G. Thiele, G. Görz: *Z. anorg, allg. Chem.* **404** (1973), 217-226 [16]

72 S. Müller (Dissertation, 1992) [54], S. 132-135

Statt Halogeno-Liganden können - wie bei Verbindung **M** (3.5.2.) - auch Oxo-Liganden an Quecksilber gebunden sein. Auch hier tritt die pseudo-oktaedrische (2*i*+4*z*)-Koordination auf. Sind nur fünf Liganden vorhanden - beispielsweise bei Verbindung **O** (3.6.1.) - ergibt sich eine verzerrte tetragonale Pyramide (2*i*+3*z*).

Regelmäßige Halogenomercurat-Oktaeder (6*i*) wurden mit Chloro- und Bromo-Liganden bisher nicht beobachtet, die Bildung der (2*i*+4*z*)-Koordination ist offenbar bevorzugt.

Wie zu erwarten, bilden kleine Kationen, zum Beispiel $[Cu(en)_2]^{2+}$, mit den „niedermolekularen“ Anionen $[Hg_2Cl_6]^{2-}$ bzw. $[HgBr_4]^{2-}$ stabile Verbindungen. Mit größeren Komplex-Kationen treten vorzugsweise mehrkernige Halogenomercurate auf; in einigen Fällen auch Polymere. Eine darüberhinausgehende Korrelation zwischen Form und Ladung der Kationen und Struktur der Halogenomercurat-Anionen läßt sich (noch) nicht erkennen.

3.7.4. Bindungsverhältnisse in Halogenomercuraten

Für Halogenomercurate liegen bisher keine auf quantenchemischen Berechnungen beruhende Strukturmodelle vor. Bei schweren Elementen wird die Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung aufgrund der hohen Elektronenzahl sehr aufwendig. Dies gilt für Quecksilber in besonderem Maße. Außerdem müßte man bei Quecksilber relativistische Effekte berücksichtigen.
Die innere Koordination, also die Anordnung der kovalent gebundenen Liganden, kann durch das Hybridisierungsmodell gedeutet werden. Daß Hg^{II} lineare Koordination bedient, wird von R. S. NYHOLM auf eine Bevorzugung der sp-Hybridisierung zurückgeführt. Die für die 6s→6p-Anregung nötige Energie von 6 eV muß durch die Ausbildung zweier energiearmer kovalenter Bindungen überkompensiert werden. Daraus resultiert der relativ geringe Bindungsabstand in den HgX_2-Molekülen und -Pseudomolekülen, sowie der 180°-Winkel.[73] Die beiden höheren inneren Koordinationen (3*i*) und (4*i*) können entsprechend einer sp^2- bzw. sp^3-Hybridisierung zugeordnet werden. Diese werden nur ausgebildet, wenn Halogenid-Ionen im Überschuß vorhanden sind.

Da es sich bei $[HgX_3]^-$ und $[HgX_4]^{2-}$ um Anionen handelt, ist die Tendenz, zusätzliche anionische Liganden zu binden, geringer als beim neutralen HgX_2-(2*i*)-Molekül. Bei trigonal-planarer Anordnung (3*i*) erfolgt die zusätzliche Koordination in axialen Positionen, es entstehen trigonale Pyramiden oder Bipyramiden mit den Koordinationszahlen (3*i*+1*z*) bzw. (3*i*+2*z*).

Quecksilberhalogenid-Moleküle wurden in der Gasphase mittels Elektronenbeugung untersucht. Es wurden Hg–X-Bindungsabstände von 2,34 Å ($HgCl_2$) bzw. 2,44 Å ($HgBr_2$) sowie bei beiden Molekülen X–Hg–X-Bindungswinkel von 180° gefunden.[74] Die Atomanordnung im HgX_2-Molekül ist in der Gasphase und im Festkörper gleich.

73 R. S. Nyholm: *Proc. Chem. Soc.* 1961, 273-296 [56]

74 A. H. Gregg, G. C. Hampson, G. I. Jenkins, P. L. F. Jones, L. E. Sutton: *Trans. Faraday Soc.,* **33** (1937), 856 [36]

Die neutralen HgX_2-(2*i*)-Moleküle können zusätzliche Halogeno- oder Oxo-Liganden binden. Bei der Bindung von vier weiteren Liganden ergibt sich die pseudo-oktaedrische (2*i*+4*z*)- Koordination. Die Pseudo-Oktaeder befinden sich in den kristallinen Produkten meist auf einem kristallographischen Symmetriezentrum. Möglicherweise begünstigt eine beim Kristallisieren angestrebte Zentrosymmetrie der Kristallstruktur die Zentrosymmetrie der Kristallbausteine, in diesem Fall der HgX_6-(2*i*+4*z*)-Halogenomercurate.

Wann es sich bei den axialen Liganden um „echte“ Liganden handelt läßt sich nur schwer entscheiden. Eine sinnvolle Näherung ergibt sich aus der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien:[75]

R(Hg) = 1,50 Å R(Cl) = 1,80 Å R(Br) = 1,90 Å

Ist der Bindungsabstand kleiner als die Summe der VAN-DER-WAALS-Radien, Hg–Cl < 3,3 Å und Hg–Br < 3,4 Å, liegt eine Bindung vor. Diese Bedingung ist mit Ausnahme von Struktur **M** bei allen in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Strukturen erfüllt. Bei Verbindung **M** liegen zwei Hg–Br-Bindungsabstände mit 3,6 Å über der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien. Da aber auch in dieser Verbindung ein stark gestauchtes Pseudo-Oktaeder für Quecksilber auftritt, erscheint die Zuweisung der Koordinationszahl 6 dennoch gerechtfertigt.

In seltenen Fällen kommt es zur Anlagerung von nur zwei axialen Liganden an das HgX_2-Molekül. Es ergibt sich ein ⅔-Oktaeder. Bei Verbindung **F** und **G** entsteht das ⅔-Oktaeder durch Bindung des HgX_2-Moleküls an ein $[HgX_4]^{2-}$-Tetraeder. Da sich an ein Tetraeder zwei HgX_2-Einheiten anlagern können, wird ein dreikerniges $[Hg_3X_8]^{2-}$-Anion gebildet.

75 Daten aus: A. F. Holleman, G. Wiberg (1998) [37], S. 1838-1841

Für die bisher unübersichtliche strukturelle Vielfalt der Halogenomercurat-Anionen lassen sich nun doch bestimmte wiederkehrende Bauprinzipien erkennen. Die Auswertung des in dieser Arbeit erhaltenen und des in der Literatur beschriebenen Datenmaterials zeigt, daß

① zwischen eng an ein Quecksilberatom gebundenen und weiter entfernten Halogenoliganden zu unterscheiden ist, daß

② nur bestimmte geometrische Anordnungen eng gebundener Liganden vorkommen und daß

③ die Komplexstruktur durch die Anlagerung zusätzlicher Liganden erweitert werden kann. Dabei können auch polymere Strukturen auftreten.

Zu ①: Zu den zur „inneren" Koordination gehörenden Liganden bestehen Hg−X-Abstände von 2,3 - 2,4 Å bei X = Cl und 2,4 - 2,6 Å für X = Br. Diese Liganden werden in der vorliegenden Arbeit mit *i* bezeichnet, die „zusätzlichen" Liganden mit *z*.

Zu ②: Als innere Koordinationen treten lineare (2*i*), trigonal-planare (3*i*) und tetraedrische (4*i*) Baugruppen auf. Tetraedrische Koordination findet man unter anderem in den isolierten $[HgX_4]^{2-}$-Anionen, in $[HgX_3]^-{}_n$-Ketten und den $[Hg_2X_6]^{2-}$-Zweikernkomplexen.

Zu ③: Durch Koordination von ein bzw. zwei zusätzlichen Liganden an $[HgX_3]^-$-(3*i*)-Einheiten ergeben sich *trigonale Pyramiden* (3*i*+1*z*) und *Bipyramiden* (3*i*+2*z*). *Pseudo-Oktaeder* (2*i*+4*z*), *verzerrt-tetragonale Pyramiden* (2*i*+3*z*) und *⅔-Oktaeder* (2*i*+2*z*) lassen sich entstanden denken aus der Anlagerung zusätzlicher Liganden an HgX_2-(2*i*)-Moleküle.
Als zusätzliche Liganden treten freie Halogenid-Ionen, zu benachbarten Komplexen gehörende Halogeno-Liganden und Sauerstoffatome auf.
In polymeren Halogenomercurat-Anionen wurden die gleichen Strukturmerkmale aufgefunden, die auch in den ein- und mehrkernigen komplexen Anionen beobachtet wurden.

4. Experimenteller Teil

4.1. Synthese der Ausgangssubstanzen

4.1.1. Allgemeines

Die verwendeten Chemikalien wurden, sofern nicht anders angegeben, von den Firmen Acros (Gelnhausen), Fluka (Neu-Ulm), Lancaster (Mülheim/Main), E. Merck (Darmstadt), Riedel de Haën (Seelze) oder Sigma-Aldrich (Heidenheim) bezogen und ohne vorherige Aufreinigung eingesetzt.

4.1.2. Kobalt-Komplexe

Hexaamminkobalt(III)-nitrat: $[Co(NH_3)_6](NO_3)_3$ [76]

$$[Co^{II}(H_2O)_6]^{2+} + 6\ NH_3 \xrightarrow{I_2} [Co^{III}(NH_3)_6]^{3+} + 6\ H_2O$$

48 g $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ in 200 ml konzentrierter Ammoniak-Lösung auflösen. Unter leichtem Sieden 21 g Jod in kleinen Portionen zugeben. ½ Stunde weiter kochen, wobei die Oxidation durch Jod erfolgt und sich das Produkt als gelbbraunes Pulver abscheidet. Absaugen, mit Alkohol[77] waschen und trocknen. Ausbeute: 27,5 g (49%)

Pentaamminnitratokobalt(III)-nitrat: $[Co(NH_3)_5(NO_3)](NO_3)_2$

$$[Co^{II}(H_2O)_6]^{2+} + 5\ NH_3 + NO_3^- \xrightarrow{I_2} [Co^{III}(NH_3)_5(NO_3)]^{2+} + 6\ H_2O$$

Dieser Komplex fällt als Nebenprodukt bei der Herstellung von $[Co(NH_3)_6](NO_3)_3$ (s.o.) an. Die vorgenannte Lösung leicht einengen und noch ausfallendes $[Co(NH_3)_6](NO_3)_3$ abfiltrieren. Die braune Lösung eindunsten lassen, das Produkt kristallisiert in Form ziegelroter Prismen.
Ausbeute: 5,6 g (9,5 %)

---

76 *modifiziert nach:* S. M. Jörgensen: *J. Prakt. Chem.* **23** (1881), 229 [41]

77 Statt dem in der Originalliteratur angegebenen Ethanol wurde zum Waschen meist Isopropylalkohol (2-Propanol) verwendet.

***trans*-Tetraammindinitrokobalt(III)-chlorid: *trans*-[Co(NH$_3$)$_4$(NO$_2$)$_2$]Cl** [78]

$$[Co^{II}(H_2O)_6]^{2+} + 4\ NH_3 + 2\ NO_2^- \xrightarrow{O_2} [Co^{III}(NH_3)_4(NO_2)_2]^+ + 6\ H_2O$$

100 g NH_4Cl und 135 g $NaNO_2$ in 170 ml Wasser lösen, 150 ml 20%ige NH_3-Lösung zugeben. 90 g $CoCl_2{\cdot}6H_2O$ in 250 ml Wasser lösen und zur ersten Lösung geben. 12 Stunden einen kräftigen Luftstrom durchleiten. Den gelben Niederschlag - ein Gemisch aus dem Chlorid und Nitrat - absaugen und mit Wasser und Alkohol auswaschen. Das reine Chlorid erhält man durch Umkristallisieren aus essigsaurer Ammoniumchlorid-Lösung. Ausbeute: 75 g (78%)

***trans*-Bis(ethylendiamin)dinitrokobalt(III)-nitrat: *trans*-[Co(en)$_2$(NO$_2$)$_2$]NO$_3$**

$$[Co^{II}(H_2O)_6]^{2+} + 2\ en + 2\ NO_2^- \xrightarrow{O_2} [Co^{III}(en)_2(NO_2)_2]^+ + 6\ H_2O$$

20 g $Co(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ in 120 ml 5%iger Ethylendiamin-Lösung auflösen und 15 g $NaNO_2$ zugeben. 6 Stunden Luft durchleiten. Auf dem Wasserbad bis zur beginnenden Kristallisation eindampfen. Das Produkt scheidet sich in Form gelbbrauner Kristallen aus. Mit Alkohol waschen und an der Luft trocknen.
Ausbeute: 9,5 g (40%)

***cis*-Bis(ethylendiamin)carbonatokobalt(III)-chlorid: *cis*-[Co(en)$_2$(CO$_3$)]Cl** [79]

$$[Co^{II}(H_2O)_6]^{2+} + 2\ en + CO_2 \xrightarrow{H_2O_2} [Co^{III}(en)_2(CO_3)]^+ + 6\ H_2O$$

112 ml Ethylendiamin zu 160 ml Wasser geben und im Eisbad kühlen. CO_2 in einem kräftigen Strom einleiten. Der Gasfluß muß während der gesamten Reaktion aufrecht erhalten werden. Unter Rühren eine Lösung von 195 g $CoCl_2{\cdot}6H_2O$ in 175 ml Wasser zugeben. Es erfolgt CO_2-Entwicklung, das Gemisch wird gelartig. Durch Zutropfen von 200 ml 30%igem H_2O_2 über 45 Minuten wird der Komplex oxidiert. Dabei erwärmt sich die Lösung auf ca. 35°C. Den Ansatz 15 Minuten auf 75°C erwärmen, danach filtrieren und auf 20°C abkühlen. 34,4 g pulverisiertes $LiOH{\cdot}H_2O$ unter CO_2-Einleitung einrühren. 30 Minuten bei Raumtemperatur rühren, wobei die Kristallisation beginnt. Zur vollständigen Ausfällung unter CO_2-Einleitung 500 ml Methanol zugeben und 2 Stunden im Eisbad kühlen. Das Produkt abfiltrieren, mit 200 ml 50%igem Ethanol auswaschen und an der Luft trocknen. Ausbeute: 170 g (76%)

---

78 S. M. Jörgensen: *Z. Anorg. Chem.* **17** (1898), 469-470 [43]

79 J. Springbørg, C. E. Schäffer: *Inorg. Synth.* **14** (1973), 64-67 [73];
A. Müller, Diplomarbeit [52], 51

***cis*-(Triethylentetramin)dichlorokobalt(III)-chlorid: *cis*-[Co(trien)Cl$_2$]Cl** [80]

$$[Co^{II}(H_2O)_6]^{2+} + \text{trien} + 2\,Cl^- \xrightarrow{O_2} [Co^{III}(\text{trien})Cl_2]^+ + 6\,H_2O$$

75 g Triethylentetramin zu 525 ml Wasser geben und mit einer Lösung von 160 g $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ in 500 ml Wasser versetzen. 11 Stunden durch einen kräftigen Luftstrom oxidieren. 350 ml konzentrierte Salzsäure zugeben und auf dem Wasserbad bis zur beginnenden Kristallisation eindampfen. Über Nacht stehenlassen, danach das Produkt absaugen und mit kaltem Wasser, Alkohol und Äther waschen. Das Filtrat mit dem Waschwasser vereinigen und nochmals bis zur Kristallisation einengen. Das dunkelrote Komplexsalz aus konzentrierter Salzsäure umkristallisieren. Ausbeute: 126 g (60%)

***cis*-(Triethylentetramin)carbonatokobalt(III)-carbonat:**
***cis*-[Co(trien)(CO$_3$)]$_2$CO$_3$·2CH$_3$OH** [81]

$$2\,[Co^{III}(\text{trien})Cl_2]Cl + 3\,Ag_2CO_3 \longrightarrow [Co^{III}(\text{trien})(CO_3)]_2CO_3 + 6\,AgCl\downarrow$$

10 g *cis*-[Co(trien)Cl$_2$]Cl mit 10 g Ag_2CO_3 verreiben. Zur Reinigung mit Methanol verreiben, bis das Filtrat chloridfrei ist. Ausbeute: ca. 9 g (90%)

4.1.3. Chrom-Komplexe

***cis*-Bis(ethylendiamin)dichlorochrom(III)-chlorid: *cis*-[Cr(en)$_2$Cl$_2$]Cl·H$_2$O** [82]

$$[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O \xrightarrow[-\,6\,H_2O]{+\,4\,DMF} [Cr(DMF)_4Cl_2]Cl \xrightarrow[-\,4\,DMF]{+\,2\,en} [Cr(en)_2Cl_2]Cl$$

100 g $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ in 300 ml DMF lösen. Das Kristallwasser kann azeotrop abdestilliert werden, die Dampftemperatur erreicht dabei 145°C. Die Lösung auf ca. 100°C abkühlen lassen und 50 ml Ethylendiamin so langsam zugeben, daß die Temperatur nicht über 110°C steigt. Nun auf 150°C erwärmen, 1 Stunde bei dieser Temperatur halten und dann unter Rühren auf Raumtemperatur abkühlen. Das violette Produkt fällt feinkristallin aus und kann abgesaugt und mit Isopropylalkohol ausgewaschen werden. Aus rauchender Salzsäure umkristallisieren. Ausbeute: 91 g (82%)

---

80 F. Basolo: *J. Am. Chem. Soc.* **52** (1948), 2636 [2]

81 B. Das Sarma, J. C. Bailar: *J. Am. Chem. Soc.* **77** (1955), 5481 [20]

82 E. Pedersen: *Acta Chem. Scand.* **24** (1970), 3362-3372 [60];
F. Rominger, Dissertation [65], 114-115

cis-Bis(ethylendiamin)aquahydroxochrom(III)-dithionat: _cis_-[Cr(en)$_2$(H$_2$O)(OH)]S$_2$O$_6$ [83]

$$[Cr(en)_2Cl_2]^+ \xrightarrow[-\,2\,Cl^-]{+\,2\,H_2O} [Cr(en)_2(H_2O)_2]^+ \xrightarrow[-\,H^+\,(Py)]{+\,Na_2S_2O_6} [Cr(en)_2(H_2O)(OH)]S_2O_6\downarrow$$

20 g $[Cr(en)_2Cl_2]Cl\cdot H_2O$ unter Rühren in 80 ml heißem Wasser lösen (ca. 65°C) und 15 Minuten bei dieser Temperatur rühren, wobei ein Farbumschlag violett → rot erfolgt. Zur abgekühlten Lösung eine heiße Lösung von 20 g Natriumdithionat in 80 ml Wasser geben und in Eis kühlen. Unter Rühren 20 ml Pyridin zugeben und ½ Stunde weiter rühren. Das erhaltene Produkt absaugen und mit einem Ethanol-Wasser-Gemisch waschen. Ausbeute: 15,5 g (63%)

4.1.4. Kupfer-Komplexe

Bei der Darstellung der Halogenomercurate von Kupfer-Komplex-Kationen wurde eine stöchimetrische Lösung von $CuSO_4\cdot 5H_2O$ (0,1 mol/*l*) und dem Liganden (0,2 mol/*l*) verwendet.

4.1.5. Natriumdithionat: $Na_2S_2O_6$ [84]

$$MnO_2 + 2\,SO_2 \longrightarrow MnS_2O_6$$
$$MnS_2O_6 + Ba^{2+} \longrightarrow BaS_2O_6 + Mn^{2+}$$

In einem Kolben 25 ml Wasser mit SO_2 sättigen. Unter starkem Rühren, weiterem Einleiten von SO_2 und Kühlen 3,5 g Mangan(IV)oxid in kleinen Portionen zugeben. Die Temperatur darf dabei nicht über 10°C steigen. Überschüssiges SO_2 unter Erwärmen auf 40°C abziehen. Rückstand abfiltrieren und auswaschen. Die vereinigten Lösungen bei 40°C mit Bariumcarbonat versetzen bis kein CO_2 mehr entsteht. Noch 10 Minuten rühren und mit $Ba(OH)_2$ neutralisieren. Vom ausgefallenen Bariumsulfat abfiltrieren.

$$BaS_2O_6 + Na_2CO_3 \longrightarrow BaCO_3\downarrow + Na_2S_2O_6$$

Zum warmen Filtrat ca. 3,5 g Natriumcarbonat geben bis alkalische Reaktion eintritt. Filtrat stark einengen und auf 10°C kühlen. Das auskristallisierte Natriumdithionat absaugen und trocknen.

[83] J. Springbørg, C. E. Schäffer: *Inorg. Synth.* **18** (1978), 84-85 [74]

[84] G. Brauer: »Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie« [12], Bd. I, S. 395-396

4.2. Allgemeines zu den Kristallstrukturbestimmungen

Die Röntgenbeugungsmessungen wurden auf einem Philips-Vierkreisdiffraktometer PW 1100 bzw. einem STOE Imaging-Plate Diffraktometersystem der Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung durchgeführt. Bei allen Messungen wurde graphitmonochromatisierte Molybdän-K_α-Strahlung (λ = 0,71069 Å) verwendet.

Die in allen Fällen luftstabilen Einkristalle wurden zur Messung auf einen zur Spitze ausgezogenen Glasfaden mit Zweikomponentenkleber aufgeklebt. Die Messungen auf dem Vierkreisdiffraktometer wurden bei Raumtemperatur, auf dem IPDS bei −50°C bzw. −100°C durchgeführt. Die Intensitätsmessungen erfolgten im $\theta/2\theta$-Betrieb.

Die Datenreduktion erfolgte mit dem Programm STADI4 der Firma STOE[85], zur Absorptionskorrektur wurden beim Vierkreisdiffraktometer ψ-Scans für jeweils 8-12 Reflexe durchgeführt, bei den IPDS-Messungen erfolgte die Absorptionskorrektur numerisch. Die Absorptionskorrektur ist bei quecksilberhaltigen Verbindungen notwendig. Die R-Werte können dadurch erheblich verbessert werden. Beispielsweise beträgt bei Verbindung **J** der R-Wert für die korrigierten Daten 6,5%, für die nicht korrigierten Daten 17,7%.

$$R1 = \frac{\Sigma|(|F_o| - |F_c|)|}{\Sigma|F_o|} \qquad wR2 = \sqrt{\frac{\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\Sigma[w(F_o^2)^2]}}$$

Die Strukturen wurden mittels der PATTERSON-Methode oder direkten Methoden gelöst. Die Positionen der Nichtwasserstoff-Atome wurden mittels Differenz-Fourier-Synthesen ermittelt. Wasserstoffatome konnten bei keiner Verbindung lokalisiert werden. Zur Strukturlösung und -verfeinerung kamen die Programme SHELXL-97[86] sowie SHELXS-86 und SHELX-76 aus dem ULM-Programmsystem[87] zum Einsatz.

---

85 STADI4: Data Reduction Program, X-RED 1.06: STOE Darmstadt, 1996 [85]

86 SHELXL-97: G. M. Sheldrick, Univ. Göttingen, 1993/97 [88]

87 R. Brüggemann, B. Müller, T. Debaerdemaeker, G. Schmid, U. Thewalt: »ULM-Programmsystem«, *Referate der 1. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für*

Für Berechnungen der Molekülgeometrie wurde das Programm OTTO3[88], für die graphische Darstellung der Moleküle ORTEP[89] und für die Elementarzellen PLUTO[90] verwendet.

4.3. Darstellung und Strukturbestimmung der Halogenomercurat-Salze

Die Salze aus komplexen Kationen und Chloro- bzw. Bromomercurat-Anionen entstehen durch Umsetzung der Kationen - meist als Chlorid, Nitrat oder Sulfat eingesetzt - mit den entsprechenden Quecksilberhalogeniden in wässriger Lösung. Die Produkte sind in allen untersuchten Fällen schwerlöslich. Ein besonderes Problem bestand in der Züchtung von Einkristallen ausreichender Größe, um eine Röntgenstrukturanalyse durchführen zu können. Ein Umkristallisieren war nicht möglich. Am erfolgreichsten erwies sich die Überschichtungs-Technik, wobei eine Lösung von Quecksilberchlorid oder -nitrat in Kochsalz- bzw. Natriumbromid-Lösung mit dem in Wasser gelösten Komplexsalz vorsichtig überschichtet wurde. Die entstandenen Kristalle waren oft sehr klein, stark verwachsen und leicht zerbrechlich. Bei einigen Verbindungen konnte nur mit Mühe ein für die Messung geeignetes Kristallfragment herauspräpariert werden. Die Struktur konnte dennoch bestimmt werden, allerdings mußten relativ hohe R-Werte in Kauf genommen werden.

Kristallographie, Mainz, 1992, S. 33 [89]

88 OTTO3: U. Thewalt, Univ. Ulm, unveröffentlicht [83]

89 ORTEP3 for Windows: C. K. Johnson, N. N. Burnett, L. J. Ferrugia, Univ. Glasgow, 1997 [82]

90 PLUTO 5.14: S. Motherwell, Univ. Cambridge; B. Clegg, Univ. Göttingen; R. Brüggemann, G. Schmid, Univ. Ulm, 1994 [84]

4.3.1. $[Cu(en)_2][HgBr_4]$ - Verbindung A

Darstellung:

103 mg $Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$ (0,3 mmol) wurden in 1 ml einmolarer NaBr-Lösung aufgelöst und mit 1 ml einer 0,1 M Lösung von $[Cu(en)_2]SO_4$ (pH 8) überschichtet. Innerhalb eines Tages entstehen dunkelviolette flache Nadeln, die sich zu breiten Aggregaten zusammenlagern. Ausbeute: 51 mg (73%)

Elementaranalyse:	C	H	N	Cu	Hg
gefunden:	6,62%	2,23%	7,64%	5,1%	46,5%
berechnet:	6,83%	2,29%	7,96%	4,98%	47,11%

Kristalldaten und Messung:

Kristallgröße:	0,4 × 0,1 × 0,02 mm
	Messung auf Philips-Vierkreisdiffraktometer
Gitterkonstanten:	anhand von 30 Reflexen verfeinert:
	a = 8,055(3) b = 13,101(3) c = 13,814(3)
	β = 91,24(3)°
Kristallsystem:	monoklin
Raumgruppe:	$P2_1/n$
	Z = 4/2
Dichte:	berechnet: $\rho = 3{,}21$ g/cm^3
	gemessen: $\rho = 3{,}2$ g/cm^3
Absorptionskoeffizient:	$\mu = 22{,}9$ mm^{-1}
Absorptionskorrektur:	ψ-Scans für 10 Reflexe
Meßbereich:	$6° \leq 2\theta \leq 50°$
	$-9 \leq h \leq 9$ $0 \leq k \leq 15$ $-16 \leq l \leq 16$
Reflexe:	2563 unabhängige Reflexe, 1797 mit $F_o \geq 4\sigma(F_o)$

Strukturbestimmung:

Die Bestimmung der Schweratomlagen erfolgte mit direkten Methoden. Die übrigen Atome wurden in Differenz-Fouriersynthesen lokalisiert. Alle Nichtwasserstoff-Atome konnten mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert werden, Wasserstoffatome wurden nicht berücksichtigt.

R-Werte:	R1 = 5,4% für 1797 Reflexe mit $F_o \geq 4\sigma(F_o)$
	R1 = 8,9% für alle 2563 Reflexe
	wR2 = 13,4%
Maximale Restelektronendichte:	1,27 e/Å^3 in der Nähe des Quecksilberatoms
Parameterverhältnis:	13,8

Tabelle 4.1: Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren von Verbindung **A**

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Hg	-0.22461(8)	0.19500(6)	0.24639(4)	0.0404(4)	0.0604(4)	0.0356(3)	-0.0036(3)	0.0024(3)	0.0065(4)
Br1	-0.1860(2)	0.1979(1)	0.0608(1)	0.067(1)	0.052(1)	0.0301(8)	-0.0023(8)	0.0040(8)	0.013(1)
Br2	0.0206(2)	0.2865(2)	0.3316(1)	0.0393(9)	0.067(1)	0.054(1)	0.0043(9)	-0.0060(8)	-0.0047(9)
Br3	-0.1880(3)	-0.0015(1)	0.3030(1)	0.068(1)	0.044(1)	0.0417(9)	0.0029(8)	0.0052(8)	0.0114(9)
Br4	-0.5209(2)	0.2355(1)	0.2961(2)	0.0390(9)	0.0435(9)	0.080(1)	-0.0176(9)	0.0195(9)	-0.0023(8)
Cu1	0.50000	0.50000	0.50000	0.042(1)	0.042(2)	0.029(1)	-0.004(1)	0.001(1)	0.009(1)
N11	0.380(2)	0.483(1)	0.3725(9)	0.049(8)	0.041(7)	0.034(6)	-0.002(6)	0.002(6)	0.006(7)
C11	0.236(4)	0.552(2)	0.367(2)	0.12(2)	0.14(2)	0.06(1)	-0.03(2)	-0.03(1)	0.07(2)
C12	0.181(3)	0.582(2)	0.457(1)	0.05(1)	0.15(2)	0.06(1)	-0.05(2)	-0.03(1)	0.05(2)
N12	0.691(2)	0.410(1)	0.463(1)	0.033(7)	0.052(9)	0.09(1)	-0.022(9)	-0.015(8)	0.014(7)
Cu2	0.50000	0.50000	0.00000	0.042(2)	0.033(1)	0.050(2)	-0.002(1)	0.008(1)	-0.005(1)
N21	0.405(2)	0.364(1)	0.040(1)	0.055(9)	0.037(8)	0.057(9)	-0.010(7)	0.009(7)	-0.007(7)
C21	0.226(3)	0.372(2)	0.061(2)	0.06(1)	0.05(1)	0.12(2)	-0.01(1)	0.05(1)	-0.02(1)
C22	0.197(3)	0.475(2)	0.107(2)	0.09(2)	0.08(2)	0.09(2)	0.00(2)	0.03(1)	-0.01(1)
N22	0.291(2)	0.558(1)	0.053(1)	0.041(8)	0.040(8)	0.065(9)	0.004(7)	0.016(7)	-0.006(7)

4.3.2. $[Co(NH_3)_5(OH)][HgBr_4]$ - Verbindung B

Darstellung:

109 mg $HgCl_2$ (0,4 mmol) werden mit 1 ml einmolarer NaBr-Lösung versetzt. 33 mg $[Co(NH_3)_5(NO_3)](NO_3)_2$ (0,1 mmol) in 2 ml Wasser lösen und damit die Quecksilberbromid-Lösung überschichten. Innerhalb von 2 bis 3 Stunden bilden sich leuchtendrote lange Prismen mit rechteckigem Querschnitt. Ausbeute: 35 mg (51%)

Elementaranalyse:	H	N	Co	Hg
gefunden:	2,52%	10,41%	8,5%	28,9%
berechnet:	2,37%	10,28%	8,65%	29,44%

Kristalldaten und Messung:

Kristallgröße:	0,4 × 0,1 × 0,02 mm	
	Messung auf Philips-Vierkreisdiffraktometer	
Gitterkonstanten:	anhand von 48 Reflexen verfeinert:	
	a = 8,313(1) b = 17,458(5) c = 9,129(2)	
Kristallsystem:	orthorhombisch	
Raumgruppe:	$Bm2_1b$, umgestellt zu $Cmc2_1$	
	Z = 8/2	
Dichte:	berechnet:	$\rho = 3,41$ g/cm^3
	gemessen:	$\rho > 3,35$ g/cm^3
Absorptionskoeffizient:	$\mu = 24,9$ mm^{-1}	

Absorptionskorrektur:	ψ-Scans für 10 Reflexe		
Meßbereich:	$6° \le 2\theta \le 50°$		
	$-9 \le h \le 9$	$0 \le k \le 20$	$-10 \le l \le 0$
Reflexe:	669 unabhängige Reflexe, 613 mit $F_o \ge 4\sigma(F_o)$		

Strukturbestimmung:

Die Bestimmung der Schweratomlagen erfolgte mit der Patterson-Methode. Die übrigen Atome wurden in Differenz-Fouriersynthesen lokalisiert. Wasserstoffatome wurden nicht berücksichtigt, alle Nichtwasserstoffatome konnten mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert werden.

R-Werte:	R1 = 5,4% für 613 Reflexe mit $F_o \ge 4\sigma(F_o)$
	R1 = 5,9% für alle 669 Reflexe
	wR2 = 14,9%
Maximale Restelektronendichte:	2,36 e/Å^3 in der Nähe des Quecksilberatoms
Parameterverhältnis:	9,3

Tabelle 4.2: Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren von Verbindung **B**

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Hg	0.0000	0.1007(1)	0.0000	0.0310(6)	0.0241(8)	0.0500(8)	0.0024(7)	0.0000	0.0000
Br1	0.2725(3)	0.1473(2)	-0.0981(3)	0.035(1)	0.030(1)	0.043(1)	-0.001(1)	0.008(1)	-0.007(1)
Br2	0.0000	0.1873(2)	0.2493(5)	0.046(2)	0.026(2)	0.041(2)	-0.005(2)	0.000	0.000
Br3	0.0000	-0.0382(2)	0.0916(5)	0.037(2)	0.014(2)	0.061(2)	0.004(2)	0.000	0.000
Co	0.5000	0.1057(2)	-0.6027(5)	0.026(2)	0.007(2)	0.022(2)	0.000(1)	0.000	0.000
O1	0.5000	0.024(1)	0.535(2)	0.03(2)	0.05(2)	0.03(1)	0.01(1)	0.000	0.000
N1	0.334(2)	0.158(1)	0.512(2)	0.04(1)	0.03(1)	0.02(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.01(1)
N2	0.333(2)	0.050(1)	0.285(2)	0.03(1)	0.03(1)	0.02(1)	-0.01(1)	0.00(1)	-0.01(1)
N3	0.5000	0.194(2)	0.246(4)	0.05(2)	0.03(2)	0.03(1)	0.01(1)	0.000	0.000

4.3.3. $[Cu(Arg)_2][HgBr_4]$ - Verbindung **C**

Darstellung:

109 mg $HgCl_2$ (0,4 mmol) in 1 ml einmolarer Natriumbromid-Lösung dispergieren. 25 mg $CuSO_4$ (0,1 mmol) und 35 mg *L*-Arginin (0,2 mmol) in 1 ml Wasser lösen und mit verdünnter Salzsäure auf pH 5 einstellen. Die Bromomercurat-Lösung mit der Kupferkomplex-Lösung überschichten. Nach 2 Tagen entstehen leuchtendblaue „Kristalle“ unterschiedlicher Form, die auf Druck in kleine Blättchen zerfallen. Ausbeute: 81 mg (86%)

Elementaranalyse:	C	H	N	Cu	Hg
gefunden:	14,86%	2,99%	11,50%	6,6%	20,8%
berechnet:	15,46%	3,03%	12,02%	6,82%	21,52%

Kristalldaten und Messung:

Kristallgröße:	$0{,}5 \times 0{,}2 \times 0{,}1$ mm		
	Messung auf Philips-Vierkreisdiffraktometer		
Gitterkonstanten:	anhand von 36 Reflexen verfeinert:		
	a = 8,214(1)	b = 12,695(1)	c = 24,106(3)
Kristallsystem:	orthorhombisch		
Raumgruppe:	$P2_12_12_1$		
	Z = 4		
Dichte:	berechnet:	$\rho = 2{,}47$ g/cm^3	
	gemessen:	$\rho = 2{,}5$ g/cm^3	
Absorptionskoeffizient:	$\mu = 13{,}3$ mm^{-1}		
Absorptionskorrektur:	ψ-Scans für 12 Reflexe		
Meßbereich:	$6° \leq 2\theta \leq 50°$		
	$-9 \leq h \leq 9$	$0 \leq k \leq 15$	$0 \leq l \leq 28$
Reflexe:	4392 unabhängige Reflexe, 2866 mit $F_o \geq 4\sigma(F_o)$		

Strukturbestimmung:

Die Bestimmung der Schweratomlagen erfolgte mit direkten Methoden. Die übrigen Atome wurden in Differenz-Fouriersynthesen lokalisiert. Die Nichtwasserstoff-Atome konnten mit Ausnahme von C12 und C24 mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert werden, Wasserstoffatome wurden nicht berücksichtigt.

R-Werte:	R1 = 8,8% für 2866 Reflexe mit $F_o \geq 4\sigma(F_o)$
	R1 = 13,1% für alle 4392 Reflexe
	wR2 = 23,8%
Maximale Restelektronendichte:	1,55 e/Å^3 in der Nähe des Quecksilberatoms
Parameterverhältnis:	9,1

Für die angegebene Struktur beträgt der FLACK-Parameter x = -0,047.[91] Dies deutet darauf hin, daß es sich um die „richtige“ absolute Struktur handelt. Für die invertierten Koordinaten beträgt x = 1,037. Auch die R-Werte sind mit R1 = 10,3% / 16,9% und wR2 = 26,5% deutlich größer.

91 H. D. Flack: *Acta Cryst.* **A 39** (1983), 876-881 [28]

Tabelle 4.3: Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren von Verbindung **C**

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Hg	0.1476(2)	-0.0974(1)	0.1969(1)	0.0690(8)	0.0694(7)	0.0439(6)	0.0040(7)	-0.0018(7)	0.0044(8)
Br1	0.297(5)	0.0445(3)	0.2532(2)	0.092(3)	0.082(2)	0.055(2)	0.021(2)	-0.025(2)	-0.014(2)
Br2	0.1108(5)	-0.0260(3)	0.0948(1)	0.084(3)	0.085(2)	0.043(2)	0.006(2)	-0.004(2)	-0.015(2)
Br3	-0.1502(7)	-0.1181(5)	0.2297(2)	0.106(3)	0.162(5)	0.081(3)	0.025(3)	-0.012(3)	-0.009(4)
Br4	0.2680(1)	-0.2781(5)	0.1934(2)	0.450(1)	0.151(5)	0.066(3)	-0.033(3)	-0.030(5)	0.196(8)
Cu	-0.2552(4)	-0.1038(3)	0.0631(1)	0.063(2)	0.044(2)	0.024(2)	0.004(2)	0.006(2)	0.012(2)
O11	-0.138(3)	-0.148(1)	-0.0031(7)	0.06(1)	0.04(1)	0.04(1)	0.01(1)	0.01(1)	0.01(1)
C11	-0.073(3)	-0.235(2)	0.000(1)	0.03(2)	0.03(1)	0.05(2)	0.00(1)	-0.01(1)	0.00(1)
O12	0.006(3)	-0.275(2)	-0.0407(8)	0.06(1)	0.05(1)	0.04(1)	-0.02(1)	0.01(1)	0.03(1)
C12	-0.076(4)	-0.297(2)	0.06(1)	0.050(7)					
N11	-0.183(3)	-0.240(1)	0.095(1)	0.05(2)	0.03(1)	0.06(1)	-0.02(1)	0.03(1)	0.01(1)
C13	-0.157(4)	-0.411(2)	0.041(1)	0.08(2)	0.05(2)	0.05(2)	0.02(1)	0.02(2)	0.01(2)
C14	-0.142(5)	-0.494(2)	0.088(1)	0.08(2)	0.05(2)	0.03(1)	0.00(1)	-0.03(2)	-0.01(2)
C15	0.031(4)	-0.525(3)	0.098(2)	0.05(2)	0.09(3)	0.08(3)	0.01(2)	0.03(2)	0.01(2)
N12	0.044(3)	-0.615(2)	0.137(1)	0.09(2)	0.07(2)	0.03(1)	0.03(1)	0.01(1)	0.02(2)
C16	0.055(3)	-0.718(2)	0.126(1)	0.01(1)	0.06(2)	0.06(2)	0.02(2)	-0.02(1)	0.00(1)
N13	0.079(3)	-0.784(2)	0.167(1)	0.04(1)	0.06(2)	0.06(2)	0.02(1)	0.01(1)	-0.01(1)
N14	0.055(4)	-0.755(2)	0.073(1)	0.08(2)	0.09(2)	0.05(2)	-0.01(2)	-0.03(1)	0.01(2)
O21	-0.303(2)	0.031(1)	0.0294(6)	0.05(1)	0.04(1)	0.02(1)	0.01(1)	-0.01(1)	0.00(1)
C21	-0.401(3)	0.088(2)	0.057(1)	0.05(2)	0.04(1)	0.03(1)	0.00(1)	-0.02(1)	0.01(1)
O22	-0.472(3)	0.167(2)	0.0369(8)	0.09(1)	0.06(1)	0.03(1)	-0.01(1)	0.01(1)	0.01(1)
C22	-0.441(3)	0.060(2)	0.1181(9)	0.01(1)	0.04(1)	0.03(1)	0.01(1)	-0.01(1)	0.00(1)
N21	-0.404(3)	-0.058(2)	0.1239(9)	0.06(2)	0.03(1)	0.05(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)
C23	-0.334(3)	0.120(2)	0.1553(9)	0.05(2)	0.03(1)	0.02(1)	0.01(1)	0.01(1)	0.00(1)
C24	-0.344(4)	0.242(2)	0.153(1)	0.036(6)					
C25	-0.511(3)	0.281(2)	0.1605(9)	0.05(2)	0.02(1)	0.02(1)	0.00(1)	0.01(1)	0.01(1)
N22	-0.516(3)	0.398(2)	0.1536(8)	0.04(1)	0.04(1)	0.03(1)	0.01(1)	-0.01(1)	0.01(1)
C26	-0.547(3)	0.443(2)	0.108(1)	0.05(2)	0.07(2)	0.01(1)	-0.01(1)	0.00(1)	0.01(1)
N23	-0.572(3)	0.385(2)	0.061(1)	0.05(1)	0.05(1)	0.06(2)	0.01(1)	0.02(1)	0.01(1)
N24	-0.566(3)	0.551(2)	0.1061(9)	0.09(2)	0.03(1)	0.02(1)	0.00(1)	-0.01(1)	0.02(1)

4.3.4. $[Cu(en)_2][Hg_2Cl_6]$ - Verbindung **D**

Darstellung:

103 mg $Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$ (0,3 mmol) in 1 ml einmolarer Kochsalzlösung werden mit 1 ml einer 0,1-molaren Lösung von $[Cu(en)_2]SO_4$ (pH 6-7) überschichtet. Innerhalb eines Tages entstehen blauviolette Nadeln, die parallel verwachsen sind. Ausbeute: 60 mg (75%)

Elementaranalyse:	C	H	N	Cu	Hg
gefunden:	5,96%	2,18%	6,90%	7,9%	50,0%
berechnet:	6,02%	2,02%	7,02%	7,97%	50,30%

Kristalldaten und Messung:

Kristallgröße:	0,2 × 0,1 × 0,02 mm
	Messung auf Philips-Vierkreisdiffraktometer
Gitterkonstanten:	anhand von 29 Reflexen verfeinert:
	a = 6,9995(8) b = 7,5258(11) c = 8,2388(4)
	α = 88,394(7)° β = 86,062(5)° γ = 86,096(14)°
Kristallsystem:	triklin
Raumgruppe:	$P\bar{1}$
	Z = 2/2
Dichte:	berechnet: ρ = 3,02 g/cm^3
	gemessen: ρ = 3,0 g/cm^3
Absorptionskoeffizient:	μ = 19,9 mm^{-1}
Absorptionskorrektur:	ψ-Scans für 8 Reflexe
Meßbereich:	6° ≤ 2θ ≤ 50°
	-7 ≤ h ≤ 7 -8 ≤ k ≤ 8 0 ≤ l ≤ 8
Reflexe:	1131 unabhängige Reflexe, 1052 mit $F_o \geq 4\sigma(F_o)$

Strukturbestimmung:

Die Bestimmung der Schweratomlagen erfolgte mit direkten Methoden. Die übrigen Atome wurden in Differenz-Fouriersynthesen lokalisiert. Alle Nichtwasserstoff-Atome konnten mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert werden, Wasserstoffatome wurden nicht berücksichtigt.

R-Werte:	R1 = 3,9% für 1052 Reflexe mit $F_o \geq 4\sigma(F_o)$
	R1 = 4,3% für alle 1131 Reflexe
	wR2 = 10,9%
Maximale Restelektronendichte:	1,59 e/Å^3 in der Nähe der Quecksilberatome
Parameterverhältnis:	13,3

Tabelle 4.4: Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren von Verbindung **D**

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Hg	0.40583(7)	0.74593(7)	0.06746(6)	0.0539(4)	0.0371(4)	0.0358(4)	0.0075(3)	-0.0046(3)	0.0069(3)
Cl1	0.2667(4)	0.4285(4)	-0.0400(4)	0.035(2)	0.029(2)	0.036(2)	-0.003(1)	-0.005(1)	0.005(1)
Cl2	0.3051(5)	0.7095(5)	0.3510(4)	0.047(2)	0.037(2)	0.037(2)	-0.002(1)	0.006(1)	-0.010(1)
Cl3	0.3236(5)	0.9386(5)	-0.1529(4)	0.066(2)	0.031(2)	0.053(2)	0.014(2)	-0.024(2)	-0.005(2)
Cu	0.00000	0.50000	0.50000	0.50000	0.031(1)	0.023(1)	0.029(1)	-0.003(1)	-0.009(1)
N11	0.000(1)	0.347(1)	0.304(1)	0.038(5)	0.016(5)	0.035(5)	-0.001(4)	-0.009(4)	0.007(4)
C11	0.113(2)	0.171(2)	0.331(2)	0.059(8)	0.021(7)	0.043(7)	-0.002(6)	-0.017(7)	0.012(6)
C12	0.276(2)	0.211(2)	0.433(2)	0.055(8)	0.036(9)	0.058(9)	-0.016(7)	-0.021(7)	0.023(7)
N12	0.200(1)	0.316(1)	0.576(1)	0.036(6)	0.030(6)	0.040(6)	0.000(5)	-0.013(5)	0.017(5)

4.3.5. $[Cu(Lys)_2][Hg_2Br_6]$ - Verbindung E

Darstellung:

103 mg $Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$ (0,3 mmol) mit 1 ml 1 M Natriumbromid-Lösung versetzen. 50 mg $CuSO_4$ (0,2 mmol) und 72 mg *L*-Lysin-Hydrochlorid (0,4 mmol) in 2 ml Wasser lösen und mit Natronlauge auf pH 4 einstellen. Die Bromomercurat-Lösung mit der Kupferkomplex-Lösung überschichten. Innerhalb eines Tages entstehen lange, kobaltblaue Prismen mit rechteckigem Querschnitt. Ausbeute: 90 mg (39%)

Elementaranalyse:	C	H	N	Cu	Hg
gefunden:	11,52%	2,20%	4,39%	5,0%	31,5%
berechnet:	11,65%	2,26%	4,53%	5,14%	32,43%

Kristalldaten und Messung:

Kristallgröße:	$0{,}2 \times 0{,}1 \times 0{,}1$ mm	
	Messung auf STOE IPDS bei −100°C	
Gitterkonstanten:	a = 15,0482(14) b = 9,2466(7) c = 21,508(2)	
	β = 110,13(1)°	
Kristallsystem:	monoklin	
Raumgruppe:	Ia [92]	
	Z = 4	
Dichte:	berechnet:	$\rho = 2{,}86$ g/cm^3
	gemessen:	$\rho = 2{,}9$ g/cm^3
Absorptionskoeffizient:	$\mu = 20{,}2$ mm^{-1}	
Absorptionskorrektur:	numerisch	
Meßbereich:	$4{,}0° \leq 2\theta \leq 51{,}8°$	
	$-18 \leq h \leq 18$ $-11 \leq k \leq 11$ $-26 \leq l \leq 26$	
Reflexe:	2718 unabhängige Reflexe, 2222 mit $F_o \geq 4\sigma(F_o)$	

Strukturbestimmung:

Die Bestimmung der Schweratomlagen erfolgte mittels der Patterson-Methode. Die übrigen Atome wurden in Differenz-Fouriersynthesen lokalisiert. Da teilweise Fehlordnung im Bereich der Aminosäure-Moleküle vorliegt, konnten einige Atome nur mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert werden. Wasserstoffatome wurden nicht berücksichtigt.

92 Die angegebene Raumgruppe Ia ist eine nicht-standard-Aufstellung der Raumgruppe Cc (# 9). Sie liefert jedoch die günstigeren Gitterkonstanten mit einem monoklinen Winkel < 120°.

R-Werte:	R1 = 5,4% für 2222 Reflexe mit $F_o \geq 4\sigma(F_o)$
	R1 = 6,7% für alle 2718 Reflexe
	wR2 = 15,0%
Max. Restelektronendichte:	1,39 e/Å^3 in der Nähe von Br2
FLACK-Parameter:	x = 0,117
	Für die inverse Struktur: x = 0,717, R1 = 5,5%
Parameterverhältnis:	9,8

Tabelle 4.5: Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren von Verbindung **E**

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Hg1	0.99988(8)	0.1396(2)	0.9996(6)	0.0365(9)	0.0402(9)	0.0373(8)	-0.0080(7)	0.0087(7)	-0.0070(7)
Hg2	1.02997(8)	0.3536(2)	0.8484(6)	0.0358(9)	0.0407(9)	0.0412(9)	-0.0048(7)	0.0102(7)	-0.0053(7)
Br1	0.8302(3)	0.0554(5)	0.9690(2)	0.047(3)	0.037(2)	0.029(2)	0.003(2)	0.015(2)	0.009(2)
Br2	1.1273(6)	0.1504(7)	1.1049(4)	0.098(5)	0.083(4)	0.056(3)	-0.009(3)	-0.040(3)	-0.033(3)
Br3	0.9728(4)	0.4342(4)	0.9505(3)	0.060(3)	0.027(2)	0.053(3)	0.002(2)	0.034(2)	0.006(2)
Br4	1.0617(3)	0.0688(4)	0.9015(3)	0.048(3)	0.024(2)	0.058(3)	-0.005(2)	0.032(2)	-0.002(2)
Br5	0.8893(5)	0.3394(8)	0.7411(3)	0.062(3)	0.114(5)	0.046(3)	-0.007(3)	-0.008(2)	-0.047(3)
Br6	1.2009(3)	0.4367(5)	0.8812(3)	0.022(2)	0.037(2)	0.070(3)	-0.010(2)	0.016(2)	0.001(2)
Cu	1.0212(4)	0.7547(7)	0.9291(3)	0.024(2)	0.036(1)	0.012(1)	0.001(1)	0.001(1)	0.004(1)
O11	1.016(2)	0.796(3)	1.015(1)	0.034(7)					
O12	1.082(2)	0.770(4)	1.119(1)	0.05(2)	0.06(2)	0.02(1)	0.02(1)	0.01(1)	0.01(1)
C11	1.076(3)	0.762(4)	1.061(2)	0.029(8)					
C12	1.157(2)	0.675(3)	1.043(1)	0.028(5)					
N11	1.151(2)	0.712(3)	0.979(1)	0.03(1)	0.02(1)	0.010(9)	-0.006(8)	0.02(1)	-0.02(1)
C13	1.253(2)	0.711(4)	1.091(1)	0.04(2)	0.06(2)	0.04(2)	0.00(1)	0.01(1)	-0.01(2)
C14	1.328(3)	0.596(4)	1.066(2)	0.039(8)					
C15	1.320(4)	0.446(5)	1.088(2)	0.07(1)					
C16	1.339(2)	0.327(3)	1.067(1)	0.04(2)	0.05(2)	0.01(1)	-0.02(1)	0.01(1)	-0.01(1)
N12	1.381(2)	0.201(4)	1.092(1)	0.01(1)	0.06(2)	0.02(1)	-0.02(1)	0.01(1)	-0.01(1)
O21	1.024(2)	0.703(3)	0.842(1)	0.021(9)	0.04(1)	0.026(9)	-0.001(8)	0.001(7)	0.016(9)
O22	0.939(2)	0.742(3)	0.731(1)	0.039(8)					
C21	0.938(3)	0.747(4)	0.792(1)	0.05(2)	0.03(1)	0.01(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)
C22	0.856(2)	0.759(4)	0.808(2)	0.041(7)					
N21	0.878(3)	0.786(4)	0.884(1)	0.05(1)					
C23	0.792(3)	0.893(4)	0.767(2)	0.08(3)	0.03(2)	0.06(2)	0.01(1)	0.05(2)	-0.01(2)
C24	0.693(2)	0.877(4)	0.769(1)	0.04(2)	0.04(2)	0.00(1)	-0.01(1)	0.00(1)	0.00(1)
C25	0.647(2)	1.035(3)	0.746(1)	0.029(5)					
C26	0.634(4)	1.109(6)	0.772(3)	0.08(1)					
N22	0.635(3)	1.298(5)	0.747(2)	0.07(2)	0.06(2)	0.02(1)	-0.02(1)	-0.01(1)	-0.02(2)

4.3.6. $[Cr(en)_2(H_2O)(OH)][Hg_3Cl_8]$ - Verbindung F

Darstellung:

① 103 mg $Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$ (0,3 mmol) in 1 ml einmolarer Kochsalzlösung lösen. 37 mg $[Cr(en)_2(H_2O)(OH)]S_2O_6$ (0,1 mmol) in 1 ml Wasser lösen, mit Natronlauge pH 8 einstellen und vorsichtig über die Mercurat-Lösung schichten. Innerhalb eines Tages bilden sich dunkelrote verwachsene Blättchen, die leicht zerbrechen. Ausbeute: 65 mg (60%)

② Die gleiche Verbindung entsteht, wenn die Chloromercuratlösung mit einer Lösung von hydrolysiertem $[Cr(en)_2Cl_2]Cl$ überschichtet wird. Dazu werden 30 bis 60 mg $[Cr(en)_2Cl_2]Cl \cdot H_2O$ (0,1 - 0,2 mmol) in 2 ml Wasser gelöst und 10 Minuten bei 70°C hydrolysiert. Dabei geht der Chlorokomplex in den Diaquakomplex $[Cr(en)_2(H_2O)_2]^{3+}$ über. Nach dem Abkühlen die Lösung mit Natronlauge auf pH 8 einstellen und diese Lösung über die Chloromercuratlösung schichten. Auch bei diesem Ansatz haben sich nach einem Tag rote Blättchen gebildet, diese sind jedoch kleiner und schlechter ausgebildet als die nach ① erhaltenen Kristalle. Ausbeute: ~ 50%

Elementaranalyse:	C	H	N	Cr	Hg
gefunden:	4,49%	1,76%	5,23%	4,5%	54,2%
berechnet:	4,40%	1,75%	5,13%	4,76%	55,08%

Kristalldaten und Messung:

Kristallgröße:	0,4 × 0,3 × 0,1 mm
	Messung auf Philips-Vierkreisdiffraktometer
Gitterkonstanten:	anhand von 26 Reflexen verfeinert:
	a = 8,664(6) b = 10,751(5) c = 12,568(6)
	α = 94,57(5)° β = 104,84(6)° γ = 105,18(5)°
Kristallsystem:	triklin
Raumgruppe:	$P\bar{1}$
	Z = 2
Dichte:	berechnet: $\rho = 3{,}37$ g/cm³
	gemessen: $\rho = 3{,}3$ g/cm³
Absorptionskoeffizient:	$\mu = 22{,}8\ mm^{-1}$
Absorptionskorrektur:	ψ-Scans für 8 Reflexe
Meßbereich:	$6° \leq 2\theta \leq 50°$
	$-10 \leq h \leq 7$ $-12 \leq k \leq 12$ $0 \leq l \leq 14$
Reflexe:	3699 unabhängige Reflexe, 2134 mit $F_o \geq 4\sigma(F_o)$

Strukturbestimmung:

Die Bestimmung der Schweratomlagen erfolgte mit direkten Methoden. Die übrigen Atome wurden in Differenz-Fouriersynthesen lokalisiert. Aufgrund der nur mäßigen Datenqualität konnten die Kohlenstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffatome nur mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert werden, Wasserstoffatome wurden nicht berücksichtigt.

R-Werte:	R1 = 13,6% für 2134 Reflexe mit $F_o \geq 4\sigma(F_o)$
	R1 = 20,2% für alle 3699 Reflexe
	wR2 = 37,9%
Maximale Restelektronendichte:	3,7 e/Å^3 in der Nähe der Quecksilberatome
Parameterverhältnis:	14,3

Tabelle 4.6: Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren von Verbindung **F**

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Hg1	1.0162(3)	0.4690(2)	0.1697(2)	0.068(1)	0.041(1)	0.078(1)	-0.011(1)	0.019(1)	0.015(1)
Hg2	0.5188(3)	0.3651(2)	0.1249(2)	0.073(1)	0.038(1)	0.092(2)	0.0071(1)	0.029(1)	0.011(1)
Hg3	0.3575(3)	0.6160(2)	0.5491(2)	0.107(2)	0.039(1)	0.089(2)	0.010(1)	0.038(1)	0.025(1)
Cl1	0.932(2)	0.307(1)	0.018(1)	0.092(10)	0.071(9)	0.080(9)	-0.029(7)	0.036(8)	0.013(8)
Cl2	1.125(2)	0.652(1)	0.305(1)	0.082(9)	0.037(6)	0.065(7)	-0.005(5)	0.008(6)	0.017(6)
Cl3	0.707(1)	0.549(1)	0.083(1)	0.043(6)	0.050(7)	0.089(9)	0.021(6)	0.016(6)	0.013(5)
Cl4	0.784(2)	0.317(1)	0.283(1)	0.065(7)	0.042(6)	0.060(7)	0.007(5)	0.020(6)	0.021(5)
Cl5	0.385(2)	0.139(1)	0.049(1)	0.087(9)	0.025(6)	0.105(9)	0.009(6)	0.013(8)	0.013(6)
Cl6	0.384(2)	0.432(1)	0.262(1)	0.054(7)	0.069(8)	0.084(8)	0.014(6)	0.034(6)	0.029(6)
Cl7	0.508(2)	0.169(1)	0.454(1)	0.10(1)	0.038(7)	0.12(1)	0.024(7)	0.062(9)	0.018(7)
Cl8	0.779(2)	0.604(1)	0.497(1)	0.15(2)	0.034(7)	0.077(9)	0.000(6)	0.013(9)	0.013(8)
Cr	0.169(1)	0.0667(7)	0.668(7)	0.071(5)	0.037(4)	0.081(5)	0.011(4)	0.024(4)	0.031(4)
N11	-0.024(5)	-0.104(4)	0.675(3)	0.051(9)					
C11	-0.089(8)	-0.096(7)	0.772(5)	0.09(2)					
C12	-0.082(9)	0.0320(8)	0.823(6)	0.11(2)					
N12	0.094(4)	0.131(4)	0.815(3)	0.049(9)					
N21	0.349(5)	0.003(4)	0.794(3)	0.07(1)					
C21	0.517(6)	0.103(5)	0.796(4)	0.05(1)					
C22	0.505(7)	0.233(6)	0.805(5)	0.08(2)					
N22	0.365(6)	0.239(5)	0.707(4)	0.08(1)					
O1	0.014(5)	0.132(4)	0.586(3)	0.08(1)					
O2	0.224(4)	-0.010(4)	0.562(3)	0.067(9)					

4.3.7. $[Cr(en)_2(H_2O)(OH)][Hg_3Br_8]$ - Verbindung G

Darstellung:

① 103 mg $Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$ (0,3 mmol) in 1 ml 1 M NaBr-Lösung auflösen. 110 mg $[Cr(en)_2(H_2O)(OH)]S_2O_6$ (0,3 mmol) in 3 ml Wasser lösen. Mit Salzsäure auf pH 5,0-5,5 einstellen und die Bromomercurat-Lösung damit überschichten. Nach etwa einer Woche sind erdbeerrote breite Nadeln entstanden, die fächerartig verwachsen sind. Ausbeute: 165 mg (38%)

② Kristalle von **G** sind auch nach diesem Verfahren erhältlich: 90 mg $[Cr(en)_2Cl_2]Cl \cdot H_2O$ (0,3 mmol) in 3 ml Wasser lösen und 10 Minuten bei 70°C hydrolysieren. Die Lösung nach dem Abkühlen auf pH 5,5 einstellen und diese Lösung über die Bromomercuratlösung schichten. Bei diesem Ansatz entstehen die roten verwachsenen Nadeln bereits innerhalb von 2 Tagen. Ausbeute: 160 mg (37%)

Elementaranalyse:	C	H	N	Cr	Hg
gefunden:	3,30%	1,33%	3,71%	3,3%	42,2%
berechnet:	3,32%	1,32%	3,87%	3,50%	41,558%

Kristalldaten und Messung:

Kristallgröße:	$0{,}1 \times 0{,}1 \times 0{,}02$ mm		
	Messung auf STOE IPDS bei −100°C		
Gitterkonstanten:	anhand von 32 Reflexen verfeinert:		
	a = 8,910(1)	b = 11,010(1)	c = 13,190(2)
	α = 94,9(1)°	β = 104,5(1)°	γ = 106,4(1)°
Kristallsystem:	triklin		
Raumgruppe:	$P\bar{1}$		
	Z = 2		
Dichte:	berechnet:	$\rho = 3{,}60$ g/cm^3	
	gemessen:	$\rho > 3{,}35$ g/cm^3	
Absorptionskoeffizient:	$\mu = 33{,}3$ mm^{-1}		
Absorptionskorrektur:	numerisch		
Meßbereich:	$4{,}6° \leq 2\theta \leq 52{,}0°$		
	$-10 \leq h \leq 10$	$-13 \leq k \leq 13$	$-16 \leq l \leq 16$
Reflexe:	4305 unabhängige Reflexe, 3008 mit $F_o \geq 4\sigma(F_o)$		

Strukturbestimmung:

Die Bestimmung der Schweratomlagen erfolgte mit direkten Methoden. Die übrigen Atome wurden in Differenz-Fouriersynthesen lokalisiert. Alle Nicht-Wasserstoffatome konnten mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert werden, Wasserstoffatome wurden nicht berücksichtigt.

R-Werte:	R1 = 4,7% für 3008 Reflexe mit $F_o \geq 4\sigma(F_o)$
	R1 = 7,1% für alle 4305 Reflexe
	wR2 = 11,2%
Maximale Restelektronendichte:	2,84 e/Å^3 in der Nähe der Quecksilberatome
Parameterverhältnis:	15,1

Tabelle 4.7: Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren von Verbindung **G**

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Hg1	-0.01278(7)	0.03281(6)	0.33164(5)	0.0319(4)	0.0264(3)	0.0402(4)	-0.0067(3)	0.0059(3)	0.0062(3)
Hg2	-0.48023(8)	-0.14047(6)	0.62719(6)	0.0352(4)	0.0207(3)	0.0545(5)	0.0031(3)	0.0129(3)	0.0011(3)
Hg3	-0.36301(9)	-0.11876(6)	0.94170(6)	0.0643(5)	0.0188(3)	0.0546(5)	0.0117(3)	0.0200(4)	0.0116(3)
Br1	0.0704(2)	0.2065(2)	0.4817(2)	0.0498(1)	0.042(1)	0.048(1)	-0.0176(8)	0.0186(9)	0.0012(9)
Br2	-0.1373(2)	-0.1598(1)	0.1959(1)	0.0356(8)	0.0248(8)	0.0353(9)	0.0002(6)	0.0048(7)	0.0134(7)
Br3	-0.2883(2)	0.0457(2)	0.5763(2)	0.0275(8)	0.0285(9)	0.059(1)	0.0185(7)	-0.0005(7)	0.0036(7)
Br4	-0.2111(2)	-0.1839(1)	0.7836(1)	0.0387(9)	0.0315(8)	0.043(1)	0.0106(7)	0.0131(7)	0.0162(8)
Br5	-0.6277(2)	-0.3738(1)	0.5467(1)	0.0449(9)	0.0214(7)	0.0350(9)	0.0070(6)	0.0054(7)	0.0074(7)
Br6	-0.6170(2)	-0.0706(1)	0.7644(1)	0.0287(8)	0.0251(8)	0.046(1)	0.0064(6)	0.0095(7)	0.0126(7)
Br7	-0.5089(2)	-0.3415(2)	0.9497(2)	0.048(1)	0.0270(8)	0.067(1)	0.0235(8)	0.0278(9)	0.0156(8)
Br8	-0.2110(3)	0.1079(2)	0.9987(1)	0.087(1)	0.0206(8)	0.031(1)	0.0027(6)	0.0003(9)	0.0103(9)
Cr	-0.166(3)	0.4331(2)	0.8144(2)	0.021(1)	0.017(1)	0.023(1)	0.0026(9)	0.0036(9)	0.009(1)
N11	-0.348(1)	0.484(1)	0.711(1)	0.020(6)	0.011(6)	0.049(8)	0.004(5)	0.005(5)	0.008(5)
C11	-0.513(2)	0.394(1)	0.708(1)	0.020(8)	0.019(8)	0.063(1)	0.011(7)	0.007(7)	-0.003(7)
C12	-0.498(2)	0.259(1)	0.703(1)	0.030(8)	0.026(8)	0.028(9)	0.002(6)	-0.002(6)	0.004(7)
N12	-0.356(1)	0.262(1)	0.795(1)	0.019(6)	0.030(7)	0.037(8)	0.011(6)	0.000(5)	0.004(6)
N21	-0.090(1)	0.366(1)	0.688(1)	0.023(6)	0.013(6)	0.028(7)	0.003(5)	0.011(5)	-0.004(5)
C21	0.065(3)	0.457(2)	0.691(2)	0.07(1)	0.05(1)	0.09(2)	-0.02(1)	0.05(1)	0.01(1)
C22	0.076(3)	0.591(2)	0.728(2)	0.08(2)	0.04(1)	0.12(2)	-0.02(1)	0.08(2)	-0.03(1)
N22	0.018(1)	0.602(1)	0.819(1)	0.027(7)	0.014(6)	0.038(8)	0.006(5)	0.008(5)	0.009(6)
O1	-0.009(1)	0.374(1)	0.913(1)	0.045(7)	0.035(6)	0.035(6)	0.006(5)	-0.005(5)	0.025(6)
O2	-0.215(1)	0.512(1)	0.937(1)	0.032(6)	0.039(6)	0.032(6)	0.000(5)	0.014(5)	0.016(5)

4.3.8. $[Cr(en)_2(H_2O)(OH)]_2[Hg_3Br_{10}]$ - Verbindung H

Darstellung:

60 mg $[Cr(en)_2Cl_2]Cl\cdot H_2O$ (0,2 mmol) in 2 ml Wasser lösen. Die Lösung auf pH 6,0 einstellen. 109 mg $HgCl_2$ (0,4 mmol) in 1 ml einmolarer Natriumbromid-Lösung dispergieren und mit der Chromkomplex-Lösung überschichten. Nach 3-4 Tagen sind kleine hellrote Blättchen entstanden. Diese sind stark verwachsen und leicht zerbrechlich. Ausbeute: 54 mg (30%)

Elementaranalyse:	C	H	N	Cr	Hg
gefunden:	5,39%	2,09%	6,01%	5,8%	44,0%
berechnet:	5,29%	2,11%	6,17%	5,73%	44,02%

Kristalldaten und Messung:

Kristallgröße:	0,4 × 0,3 × 0,1 mm		
	Messung auf Philips-Vierkreisdiffraktometer		
Gitterkonstanten:	anhand von 32 Reflexen verfeinert:		
	a = 8,6625(5)	b = 8,8228(15)	c = 12,828(4)
	α = 107,01(4)°	β = 96,69(2)°	γ = 98,489(9)°
Kristallsystem:	triklin		
Raumgruppe:	$P\bar{1}$		
	Z = 2/2		
Dichte:	berechnet:	$\rho = 3{,}35$ g/cm^3	
	gemessen:	$\rho = 3{,}3$ g/cm^3	
Absorptionskoeffizient:	$\mu = 24{,}5$ mm^{-1}		
Absorptionskorrektur:	ψ-Scans für 9 Reflexe		
Meßbereich:	$6° \leq 2\theta \leq 50°$		
	$-10 \leq h \leq 10$	$-10 \leq k \leq 10$	$0 \leq l \leq 14$
Reflexe:	3158 unabhängige Reflexe, 2279 mit $F_o \geq 4\sigma(F_o)$		

Strukturbestimmung:

Die Bestimmung der Schweratomlagen erfolgte mittels der Patterson-Methode. Die übrigen Atome wurden in Differenz-Fouriersynthesen lokalisiert. Die Kohlenstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffatome konnten nur mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert werden, Wasserstoffatome wurden nicht berücksichtigt.

R-Werte:	R1 = 11,4% für 2279 Reflexe mit $F_o \geq 4\sigma(F_o)$
	R1 = 15,0% für alle 3158 Reflexe
	wR2 = 34,4%
Maximale Restelektronendichte:	10,2 e/Å^3 in der Nähe der Quecksilberatome
Parameterverhältnis:	14,2

Tabelle 4.8: Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren von Verbindung **H**

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Hg1	0.0000	0.0000	0.0000	0.036(1)	0.148(3)	0.068(2)	0.0689(1)	0.018(1)	0.027(2)
Hg2	0.0721(2)	0.1132(3)	0.3496(2)	0.047(1)	0.117(2)	0.072(1)	-0.021(1)	0.002(1)	0.006(1)
Br1	-0.2826(4)	0.0187(5)	-0.0051(3)	0.034(2)	0.059(2)	0.028(2)	-0.002(2)	0.003(2)	0.006(2)
Br2	-0.0124(5)	-0.1580(5)	0.1908(3)	0.048(2)	0.058(2)	0.028(2)	0.019(1)	-0.001(2)	-0.001(2)
Br3	0.0780(5)	0.3271(5)	1.2133(3)	0.048(2)	0.064(3)	0.043(2)	0.013(2)	0.013(2)	-0.008(2)
Br4	-0.3714(5)	-0.1964(5)	0.5683(3)	0.046(2)	0.074(3)	0.018(2)	0.002(1)	0.004(1)	0.002(2)
Br5	-0.0991(5)	0.1929(6)	0.4991(3)	0.064(3)	0.090(3)	0.041(2)	0.045(2)	0.017(2)	0.023(2)
Cr	0.4490(4)	0.4824(5)	0.8109(3)	0.024(2)	0.029(2)	0.010(2)	0.008(2)	0.000(1)	0.000(2)
N11	0.254(3)	0.420(3)	0.695(2)	0.038(7)					
C11	0.253(4)	0.540(4)	0.635(3)	0.032(7)					
C12	0.322(4)	0.704(4)	0.724(3)	0.040(8)					
N12	0.475(3)	0.692(3)	0.783(2)	0.038(6)					
N21	0.419(3)	0.273(3)	0.839(2)	0.032(6)					
C21	0.479(4)	0.156(4)	0.748(3)	0.041(8)					
C22	0.618(4)	0.247(5)	0.715(3)	0.046(9)					
N22	0.572(3)	0.390(3)	0.696(2)	0.033(6)					
O1	0.331(3)	0.566(3)	0.929(2)	0.038(5)					
O2	0.638(3)	0.561(3)	0.923(2)	0.034(5)					

4.3.9. $[Cr(en)_2(H_2O)(OH)]_2[Hg_4Br_{12}]$ - Verbindung J

Darstellung:

103 mg $Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$ (0,3 mmol) in 1 ml einmolarer Natriumbromid-Lösung auflösen. 30 mg $[Cr(en)_2Cl_2]Cl \cdot H_2O$ (0,1 mmol) in 1 ml Wasser lösen. Die Lösung auf pH 5-6 einstellen und damit die Mercurat-Lösung überschichten. Nach einigen Tagen sind hauchdünne stark verwachsene rotviolette Blättchen entstanden. Ausbeute: 63 mg (58%)

Elementaranalyse:	C	H	N	Cr	Hg
gefunden:	4,37%	1,84%	5,08%	4,4%	36,8%
berechnet:	4,42%	1,67%	5,16%	4,78%	36,91%

Kristalldaten und Messung:

Kristallgröße:	0,6 × 0,3 × 0,01 mm		
	Messung auf STOE IPDS bei −100°C		
Gitterkonstanten:	a = 8,513(1)	b = 10,389(2)	c = 12,385(2)
	α = 97,97(2)°	β = 102,80(2)°	γ = 95,83(2)°
Kristallsystem:	triklin		
Raumgruppe:	$P\bar{1}$		
	Z = 2/2		
Dichte:	berechnet:	$\rho = 3{,}43$ g/cm^3	
	gemessen:	$\rho > 3{,}35$ g/cm^3	
Absorptionskoeffizient:	$\mu = 26{,}6$ mm^{-1}		
Absorptionskorrektur:	numerisch		
Meßbereich:	$4{,}0° \leq 2\theta \leq 52{,}0°$		
	$-10 \leq h \leq 10$	$-12 \leq k \leq 12$	$-15 \leq l \leq 15$
Reflexe:	3762 unabhängige Reflexe, 2346 mit $F_o \geq 4\sigma(F_o)$		

Strukturbestimmung:

Die Bestimmung der Schweratomlagen erfolgte mittels der Patterson-Methode. Die übrigen Atome wurden in Differenz-Fouriersynthesen lokalisiert. Alle Nichtwasserstoffatome außer C21 konnten mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert werden, Wasserstoffatome wurden nicht berücksichtigt.

R-Werte:	R1 = 6,5% für 2346 Reflexe mit $F_o \geq 4\sigma(F_o)$
	R1 = 9,6% für alle 3762 Reflexe
	wR2 = 17,1%
Maximale Restelektronendichte:	2,75 e/Å^3 in der Nähe der Quecksilberatome
Parameterverhältnis:	14,0

Tabelle 4.9: Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren von Verbindung **J**

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Hg1	0.0813(1)	0.1958(1)	0.5495(1)	0.0384(6)	0.0945(7)	0.0890(7)	0.0341(6)	0.0327(5)	0.0185(5)
Hg2	0.0252(1)	0.45469(6)	0.83601(7)	0.0354(5)	0.0311(4)	0.0714(6)	0.0232(4)	0.0194(4)	0.0114(3)
Br1	0.1013(2)	-0.0195(2)	0.6510(2)	0.028(1)	0.0441(9)	0.046(1)	0.0160(8)	0.0034(8)	0.0068(8)
Br2	0.3510(2)	0.2643(2)	0.5098(2)	0.035(1)	0.056(1)	0.046(1)	0.0094(9)	0.0180(9)	-0.0031(9)
Br3	-0.1425(3)	0.3208(2)	0.5903(2)	0.048(1)	0.044(1)	0.043(1)	0.0053(9)	-0.0012(9)	0.0214(9)
Br4	0.2658(3)	0.3275(2)	0.8422(2)	0.060(2)	0.078(1)	0.047(1)	0.011(1)	0.012(1)	0.048(1)
Br5	-0.2053(2)	0.3736(2)	0.9222(2)	0.035(1)	0.046(1)	0.047(1)	0.0064(9)	0.0136(9)	-0.0043(9)
Br6	0.0141(3)	0.6750(2)	0.7679(2)	0.041(1)	0.0297(9)	0.071(1)	0.0252(9)	-0.002(1)	0.0024(8)
Cr	0.5569(4)	0.8663(3)	0.844(3)	0.019(2)	0.072(2)	0.035(2)	-0.004(2)	0.008(1)	0.000(2)
N11	0.503(2)	1.049(2)	0.811(2)	0.03(1)	0.06(1)	0.07(1)	-0.01(1)	0.018(9)	0.004(8)
C11	0.576(4)	1.085(2)	0.714(3)	0.07(2)	0.06(1)	0.10(2)	0.03(1)	0.03(2)	0.05(1)
C12	0.740(4)	1.049(2)	0.731(3)	0.07(2)	0.05(1)	0.18(4)	0.03(2)	0.05(2)	0.04(1)
N12	0.744(2)	0.911(1)	0.765(2)	0.05(1)	0.024(7)	0.07(1)	0.006(7)	0.027(9)	0.00(7)
N21	0.409(2)	0.782(2)	0.696(1)	0.04(1)	0.09(1)	0.05(1)	0.01(1)	0.013(8)	0.02(1)
C21	0.387(3)	0.601(2)	0.674(2)	0.066(6)					
C22	0.547(4)	0.570(3)	0.738(2)	0.07(2)	0.11(2)	0.05(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.06(2)
N22	0.620(2)	0.676(2)	0.860(2)	0.05(1)	0.11(2)	0.06(1)	0.06(1)	0.02(1)	0.03(1)
O1	0.377(2)	0.846(2)	0.920(1)	0.044(9)	0.11(1)	0.050(9)	-0.019(9)	0.030(8)	-0.017(9)
O2	0.704(2)	0.947(2)	0.991(1)	0.037(9)	0.13(1)	0.046(8)	0.012(9)	0.007(7)	-0.015(9)

4.3.10. $[Co(en)_2(CO_3)]_4[Hg_5Cl_{14}]\cdot 2H_2O$ - Verbindung K

Darstellung:

109 mg $HgCl_2$ (0,4 mmol) in 1 ml einmolarer Kochsalz-Lösung auflösen. Mit einer Lösung von 55 - 110 mg $[Co(en)_2(CO_3)]Cl$ (0,2 - 0,4 mmol) in 2 ml Wasser überschichten. Innerhalb eines Tages bilden sich leuchtendrote dünne Blättchen, die fächer- oder büschelartig verwachsen sind. Ausbeute: 98 mg (78%)

Elementaranalyse:	C	H	N	Co	Hg
gefunden:	9,60%	2,78%	8,90%	9,4%	40,8%
berechnet:	9,64%	2,75%	8,99%	9,46%	40,25%

Kristalldaten und Messung:

Kristallgröße:	0,3 × 0,2 × 0,02 mm
	Messung auf Philips-Vierkreisdiffraktometer
Gitterkonstanten:	anhand von 33 Reflexen verfeinert:
	a = 9,1769(15) b = 11,743(2) c = 14,940(3)
	α = 88,06(2)° β = 74,32(1)° γ = 81,75(2)°
Kristallsystem:	triklin

Raumgruppe:	$P\bar{1}$	
	Z = 2/2	
Dichte:	berechnet:	ρ = 2,88 g/cm^3
	gemessen:	ρ = 2,8 g/cm^3
Absorptionskoeffizient:	μ = 14,2 mm^{-1}	
Absorptionskorrektur:	ψ-Scans für 8 Reflexe	
Meßbereich:	$6° \leq 2\theta \leq 50°$	
	$-10 \leq h \leq 10$ $-13 \leq k \leq 13$ $0 \leq l \leq 17$	
Reflexe:	5368 unabhängige Reflexe, 4205 mit $F_o \geq 4\sigma(F_o)$	

Strukturbestimmung:

Die Bestimmung der Schweratomlagen erfolgte mittels der Patterson-Methode. Die übrigen Atome wurden in Differenz-Fouriersynthesen lokalisiert. Alle Atome, mit Ausnahme des Kristallwassers, konnten mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert werden. Wasserstoffatome wurden nicht berücksichtigt.

R-Werte:	R1 = 5,2% für 4205 Reflexe mit $F_o \geq 4\sigma(F_o)$
	R1 = 7,2% für alle 5368 Reflexe
	wR2 = 13,4%
Maximale Restelektronendichte:	1,9 e/Å^3 in der Nähe des Quecksilberatoms
Parameterverhältnis:	12,9

Tabelle 4.10: Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren von Verbindung **K**

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Hg1	0.00000	0.00000	0.00000	0.0540(5)	0.0593(5)	0.0234(4)	0.0037(3)	-0.0072(3)	-0.0082(4)
Hg2	0.19091(7)	0.44747(5)	1.04086(4)	0.0621(4)	0.0530(4)	0.0359(3)	-0.0011(3)	-0.0162(3)	-0.0038(3)
Hg3	0.33084(7)	0.13271(6)	1.06485(4)	0.0710(4)	0.0609(4)	0.0280(3)	-0.0038(3)	-0.0110(3)	0.0007(3)
Cl1	0.0075(4)	0.0297(3)	0.8437(2)	0.063(2)	0.041(2)	0.028(2)	0.009(1)	-0.016(1)	-0.022(1)
Cl2	0.0648(3)	0.2428(3)	1.0261(2)	0.040(2)	0.030(2)	0.042(2)	-0.002(1)	-0.005(1)	-0.001(1)
Cl3	0.3467(3)	-0.0045(3)	0.9423(2)	0.036(2)	0.043(2)	0.046(1)	-0.014(1)	-0.012(1)	0.003(1)
Cl4	0.2733(3)	0.1216(3)	1.2297(2)	0.041(2)	0.038(2)	0.024(1)	-0.003(1)	-0.005(1)	0.004(1)
Cl5	0.4722(4)	0.2959(3)	0.9916(3)	0.046(2)	0.046(2)	0.052(2)	0.010(2)	-0.008(2)	-0.001(1)
Cl6	0.2073(4)	0.4937(3)	0.8855(2)	0.068(2)	0.028(2)	0.038(2)	0.005(1)	-0.018(2)	-0.002(1)
Cl7	0.1553(5)	0.4559(4)	1.1995(3)	0.069(2)	0.076(3)	0.040(2)	-0.012(2)	-0.022(2)	0.012(2)
Co1	0.4374(2)	0.1867(1)	0.6866(1)	0.0287(7)	0.0147(7)	0.0171(7)	-0.0004(6)	-0.0033(6)	-0.0032(5)
N11	0.565(11)	0.1526(8)	0.7730(7)	0.049(6)	0.022(5)	0.022(5)	0.002(4)	-0.009(4)	-0.005(4)
C11	0.684(1)	0.231(1)	0.7505(9)	0.042(7)	0.035(7)	0.031(7)	0.003(5)	-0.014(6)	-0.012(5)
C12	0.603(2)	0.352(1)	0.738(1)	0.055(8)	0.025(6)	0.053(9)	0.006(6)	-0.027(7)	-0.013(6)
N12	0.505(1)	0.3378(7)	0.6742(6)	0.040(5)	0.012(4)	0.024(5)	0.003(4)	-0.007(4)	-0.008(4)
N13	0.252(1)	0.2331(8)	0.7862(6)	0.030(5)	0.022(5)	0.022(5)	0.002(4)	0.003(4)	-0.002(4)
C13	0.130(1)	0.292(1)	0.7460(9)	0.027(6)	0.028(6)	0.043(8)	-0.003(6)	0.000(5)	0.004(5)
C14	0.148(1)	0.233(1)	0.6529(9)	0.039(7)	0.040(7)	0.039(7)	-0.002(6)	-0.018(6)	-0.011(5)
N14	0.310(1)	0.2287(8)	0.5992(6)	0.030(5)	0.030(5)	0.019(5)	0.003(4)	-0.004(4)	-0.005(4)
O11	0.4143(8)	0.0284(6)	0.6755(5)	0.031(4)	0.018(4)	0.019(4)	0.004(3)	-0.002(3)	-0.007(3)
O12	0.6023(8)	0.1092(6)	0.5913(5)	0.029(4)	0.021(4)	0.017(4)	-0.003(3)	0.005(3)	-0.010(3)
C15	0.543(1)	0.0125(9)	0.6080(7)	0.032(6)	0.026(6)	0.012(5)	0.000(4)	-0.012(4)	-0.003(4)
O13	0.5947(9)	-0.079(6)	0.5664(4)	0.042(4)	0.016(4)	0.026(3)	-0.006(4)	-0.009(4)	0.005(3)

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Co2	0.7492(2)	0.2849(1)	0.3618(1)	0.0268(7)	0.0148(7)	0.0169(7)	-0.0002(6)	-0.0022(6)	-0.0020(5)
N21	0.963(1)	0.2726(8)	0.3662(7)	0.024(5)	0.023(5)	0.031(5)	0.011(4)	-0.004(4)	0.004(4)
C21	0.991(1)	0.173(1)	0.4289(8)	0.037(6)	0.032(6)	0.026(6)	0.003(5)	-0.011(5)	-0.009(5)
C22	0.918(1)	0.0762(9)	0.4009(8)	0.044(7)	0.017(5)	0.031(6)	-0.001(5)	-0.016(5)	-0.001(4)
N22	0.760(1)	0.1235(7)	0.3980(6)	0.029(5)	0.020(4)	0.026(5)	0.005(4)	-0.007(4)	-0.005(4)
N23	0.806(1)	0.2525(8)	0.2295(7)	0.037(5)	0.026(5)	0.023(5)	0.005(4)	-0.005(4)	-0.003(4)
C23	0.666(1)	0.234(1)	0.199(1)	0.058(8)	0.038(7)	0.040(8)	-0.006(6)	-0.019(7)	-0.007(6)
C24	0.531(1)	0.316(1)	0.2575(9)	0.042(7)	0.024(6)	0.034(7)	0.008(5)	-0.018(6)	-0.003(5)
N24	0.538(1)	0.2930(8)	0.3578(7)	0.024(5)	0.023(5)	0.032(5)	-0.004(4)	-0.008(4)	-0.003(4)
O21	0.7265(8)	0.4516(6)	0.3573(5)	0.031(4)	0.018(4)	0.026(4)	-0.002(3)	-0.004(3)	-0.005(3)
O22	0.6915(8)	0.3517(6)	0.4844(5)	0.031(4)	0.025(4)	0.015(4)	0.002(3)	-0.006(3)	-0.003(3)
C25	0.692(1)	0.4559(9)	0.4475(8)	0.020(5)	0.017(5)	0.036(7)	0.001(5)	-0.009(5)	-0.001(4)
O23	0.6633(9)	0.5453(6)	0.4943(6)	0.045(5)	0.018(4)	0.033(5)	-0.013(3)	-0.010(4)	0.000(3)
KW	0.103(3)	0.455(3)	0.423(2)	0.123(9)					

4.3.11. *trans*-$[Co(NH_3)_4(NO_2)_2][HgCl_3]$ - Verbindung L

Darstellung:

Diese Verbindung kristallisiert beim Versetzen einer Chloromercurat-Lösung mit einer gesättigten Lösung des Kobaltkomplex-Chlorids aus. Das Verhältnis Kation : Anion kann dabei 1 : 1 bis 1 : 5 betragen. Das Produkt bildet orangegelbe Nadeln. Besonders gut ausgebildet sind sie beim Verhältnis Kation : Anion = 1 : 2.

109 mg $HgCl_2$ (0,4 mmol) in 1 ml einmolarer Kochsalz-Lösung auflösen. Eine Lösung von 51 mg *trans*-$[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]Cl$ (0,2 mmol) in 5,2 ml Wasser (gesättigte Lösung) zugeben. Innerhalb eines Tages bilden sich mehrere Millimeter lange dunkel-orangegelbe breite Nadeln, die meist zu flachen Prismen oder Tafeln verwachsen sind. Ausbeute: 95 mg (90%)

Elementaranalyse:	H	N	Co	Hg
gefunden:	2,24%	15,88%	12,3%	37,1%
berechnet:	2,30%	15,98%	11,20%	38,13%

Kristalldaten und Messung:

Kristallgröße:	0,3 × 0,2 × 0,1 mm
	Messung auf Philips-Vierkreisdiffraktometer
Gitterkonstanten:	anhand von 41 Reflexen verfeinert:
	a = 6,732(1) b = 11,052(1) c = 16,359(4)
Kristallsystem:	orthorhombisch
Raumgruppe:	$P2_12_12_1$
	Z = 4

Dichte:	berechnet:	$\rho = 2{,}87$ g/cm^3
	gemessen:	$\rho = 2{,}9$ g/cm^3
Absorptionskoeffizient:	$\mu = 14{,}6$ mm^{-1}	
Absorptionskorrektur:	ψ-Scans für 10 Reflexe	
Meßbereich:	$6° \leq 2\theta \leq 50°$	
	$-8 \leq h \leq 8$ $0 \leq k \leq 13$ $0 \leq l \leq 19$	
Reflexe:	2138 unabhängige Reflexe, 1864 mit $F_o \geq 4\sigma(F_o)$	

Strukturbestimmung:

Die Bestimmung der Schweratomlagen erfolgte mittels der Patterson-Methode. Die übrigen Atome wurden in Differenz-Fouriersynthesen lokalisiert. Alle Nichtwassertoff-Atome konnten mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert werden. Wasserstoffatome wurden nicht berücksichtigt.

R-Werte:	R1 = 5,8% für 1864 Reflexe mit $F_o \geq 4\sigma(F_o)$
	R1 = 6,3% für alle 2138 Reflexe
	wR2 = 15,2%
Maximale Restelektronendichte:	1,2 e/Å^3 in der Nähe des Quecksilberatoms
Parameterverhältnis:	13,7

Das Umrechnen in die inverse Struktur liefert erheblich schlechtere Werte (R1 = 9,86%, wR2 = 22,38%). Die FLACK-Parameter betragen für die angegebene Struktur: x = -0,01, für die inverse: x = 1,03.

Tabelle 4.11: Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren von Verbindung **L**

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Hg	0.7375(1)	0.82567(6)	0.94465(4)	0.0495(5)	0.0351(4)	0.0353(4)	-0.0169(3)	-0.0076(4)	0.0005(4)
Cl1	0.2612(7)	0.2022(3)	0.6758(2)	0.036(2)	0.029(2)	0.022(2)	0.007(1)	0.010(2)	0.003(2)
Cl2	0.1597(7)	0.1539(4)	0.4517(3)	0.035(2)	0.033(2)	0.030(2)	0.001(2)	-0.007(2)	0.003(2)
Cl3	0.1672(8)	0.5006(4)	0.4844(3)	0.046(3)	0.037(2)	0.043(3)	0.015(2)	-0.005(2)	0.008(2)
Co	0.7877(3)	1.3101(2)	0.8266(1)	0.0111(9)	0.0123(8)	0.0139(8)	0.0003(7)	0.0003(7)	-0.0007(8)
N1	-0.018(2)	0.413(1)	0.7749(8)	0.014(7)	0.013(6)	0.024(7)	0.005(6)	0.007(6)	-0.007(5)
O11	-0.060(2)	0.460(1)	0.7088(8)	0.039(8)	0.037(7)	0.035(7)	0.014(6)	0.016(6)	-0.006(6)
O12	0.144(2)	0.432(1)	0.8073(8)	0.027(7)	0.040(7)	0.042(8)	-0.009(6)	-0.012(6)	-0.019(6)
N2	-0.416(2)	0.210(1)	0.8777(9)	0.030(8)	0.032(9)	0.026(8)	0.019(7)	0.004(6)	0.002(6)
O21	-0.493(3)	0.235(1)	0.941(1)	0.11(2)	0.05(1)	0.08(1)	-0.02(1)	0.08(1)	-0.03(1)
O22	-0.465(3)	0.112(2)	0.844(1)	0.14(2)	0.09(1)	0.033(9)	-0.012(9)	0.01(1)	-0.10(1)
N3	-0.225(2)	0.212(1)	0.7262(7)	0.028(7)	0.024(6)	0.021(6)	-0.010(5)	-0.014(6)	-0.007(6)
N4	-0.424(2)	0.412(1)	0.784(1)	0.013(7)	0.038(9)	0.039(9)	0.002(8)	-0.005(6)	0.002(6)
N5	0.000(2)	0.206(1)	0.871(1)	0.026(8)	0.024(8)	0.041(9)	0.002(7)	-0.009(7)	0.005(6)
N6	-0.192(2)	0.413(1)	0.9243(8)	0.053(9)	0.021(6)	0.023(7)	-0.010(6)	0.002(7)	0.003(6)

4.3.12. $[Cu(Lys)_2][Hg_3Br_8]\cdot H_2O$ - Verbindung M

Darstellung:

103 mg $Hg(NO_3)_2\cdot H_2O$ (0,3 mmol) in 1 ml einmolarer Natriumbromid-Lösung auflösen. 25 mg $CuSO_4$ (0,1 mmol) und 36 mg *L*-Lysin-Hydrochlorid (0,2 mmol) in 2 ml Wasser lösen und mit Natronlauge auf pH 6 einstellen. Die Bromomercurat-Lösung mit der Kupferkomplex-Lösung überschichten. Innerhalb eines Tages entstehen lange, schmale, kobaltblaue Blättchen, die zu schräg abgeschnittenen Prismen verwachsen sind. Ausbeute: 65 mg (41%)

Elementaranalyse:	C	H	N	Cu	Hg
gefunden:	11,25%	2,50%	4,36%	5,1%	47,0%
berechnet:	11,28%	2,53%	4,39%	4,98%	47,11%

Kristalldaten und Messung:

Kristallgröße:	$0{,}5 \times 0{,}2 \times 0{,}02$ mm		
	Messung auf Philips-Vierkreisdiffraktometer		
Gitterkonstanten:	anhand von 39 Reflexen verfeinert:		
	a = 7,976(4)	b = 10,463(4)	c = 10,862(3)
	α = 75,43(3)	β = 78,76(4)	γ = 68,30(5)
Kristallsystem:	triklin		
Raumgruppe:	P1		
	Z = 1		
Dichte:	berechnet:	$\rho = 3{,}27$ g/cm^3	
	gemessen:	$\rho = 3{,}1$ g/cm^3	
Absorptionskoeffizient:	$\mu = 24{,}7$ mm^{-1}		
Absorptionskorrektur:	ψ-Scans für 12 Reflexe		
Meßbereich:	$6° \leq 2\theta \leq 50°$		
	$-9 \leq h \leq 9$	$-11 \leq k \leq 12$	$0 \leq l \leq 12$
Reflexe:	2837 unabhängige Reflexe, 2406 mit $F_o \geq 4\sigma(F_o)$		

Strukturbestimmung:

Die Bestimmung der Schweratomlagen erfolgte mittels direkter Methoden. Die übrigen Atome wurden in Differenz-Fouriersynthesen lokalisiert. Die Atome der Aminosäuren und das Kristallwasser (KW) konnten nur mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert werden. Wasserstoffatome wurden nicht berücksichtigt.

R-Werte:	R1 = 7,1% für 2406 Reflexe mit $F_o \geq 4\sigma(F_o)$
	R1 = 8,9% für alle 2837 Reflexe
	wR2 = 20,9%
FLACK-Parameter:	x = -0,04
	für die inverse Struktur: x = 0,15, wR2 = 21,9%
Maximale Restelektronendichte:	3,05 e/Å^3 in der Nähe der Quecksilberatome
Parameterverhältnis:	12,7

Tabelle 4.12: Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren von Verbindung **M**

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Hg1	0.16324	0.11519	0.03661	0.0360(7)	0.0427(8)	0.0277(6)	-0.0134(5)	0.0048(5)	-0.0199(6)
Hg2	0.1396(4)	-0.1964(4)	0.4275(4)	0.052(1)	0.049(1)	0.029(1)	-0.017(1)	0.002(1)	-0.020(1)
Hg3	0.1823(4)	-0.5636(4)	0.6464(4)	0.053(1)	0.048(1)	0.032(2)	-0.013(1)	0.004(1)	-0.023(1)
Br1	0.0295(9)	0.1076(7)	-0.1381(7)	0.052(3)	0.0410(3)	0.032(4)	-0.017(3)	-0.007(3)	-0.010(3)
Br2	0.3079(9)	0.1266(7)	0.2107(6)	0.042(3)	0.060(4)	0.029(3)	-0.011(3)	0.008(2)	-0.031(3)
Br3	0.223(1)	-0.2086(7)	0.1975(7)	0.058(4)	0.045(3)	0.022(3)	-0.012(3)	0.010(3)	-0.018(3)
Br4	0.0646(9)	-0.0244(7)	0.5739(7)	0.058(3)	0.035(3)	0.036(2)	-0.012(2)	0.006(2)	-0.024(1)
Br5	0.4147(9)	-0.4131(7)	0.5582(7)	0.038(3)	0.041(3)	0.041(3)	-0.004(3)	-0.005(2)	-0.014(2)
Br6	-0.0960(9)	-0.3397(7)	0.5298(7)	0.033(3)	0.041(3)	0.039(3)	-0.005(2)	0.005(2)	-0.015(2)
Br7	0.234(1)	-0.7168(7)	0.4960(8)	0.067(4)	0.042(3)	0.043(4)	-0.021(3)	-0.013(3)	-0.010(3)
Br8	0.1133(9)	-0.5583(7)	0.8846(7)	0.048(3)	0.038(3)	0.026(3)	0.004(2)	0.002(2)	-0.026(2)
Cu	0.635(1)	0.1242(8)	0.5388(8)	0.059(4)	0.018(2)	0.012(2)	0.000(1)	0.012(2)	-0.024(2)
C11	0.774(6)	0.165(5)	0.279(5)	0.02(1)					
O11	0.696(5)	0.078(4)	0.372(4)	0.043(9)					
O12	0.811(4)	0.151(3)	0.177(3)	0.018(6)					
C12	0.808(5)	0.275(4)	0.337(4)	0.023(8)					
N11	0.719(5)	0.294(4)	0.458(4)	0.026(8)					
C13	0.758(7)	0.418(5)	0.232(5)	0.04(1)					
C14	0.793(6)	0.532(4)	0.275(4)	0.027(9)					
C15	0.770(5)	0.667(4)	0.169(4)	0.017(8)					
C16	0.766(8)	0.791(6)	0.218(6)	0.05(1)					
N12	0.779(6)	0.907(5)	0.110(5)	0.04(1)					
C21	0.570(6)	0.070(4)	0.797(5)	0.02(1)					
O21	0.581(3)	0.168(2)	0.711(2)	0.013(5)					
O22	0.536(4)	0.072(3)	0.922(3)	0.017(6)					
C22	0.602(5)	-0.075(4)	0.766(4)	0.026(8)					
N21	0.570(5)	-0.041(4)	0.623(4)	0.027(9)					
C23	0.506(5)	-0.166(4)	0.853(4)	0.021(8)					
C24	0.591(7)	-0.319(5)	0.823(5)	0.04(1)					
C25	0.514(7)	-0.420(5)	0.923(5)	0.04(1)					
C26	0.607(5)	-0.566(4)	0.888(4)	0.023(8)					
N22	0.559(5)	-0.678(4)	0.979(4)	0.025(9)					
KW	0.290(5)	0.466(3)	0.184(3)	0.044(8)					

4.3.13. *trans*-$[Co(en)_2(NO_2)_2]_2[Hg_3Br_8]$ - Verbindung N

Darstellung:

109 mg $HgCl_2$ (0,4 mmol) in 1 ml einmolarer NaBr-Lösung dispergieren. Darüber vorsichtig 1 ml einer 1,5-molaren Kaliumnitrat-Lösung schichten. Mit einer Lösung von 33 mg *trans*-$[Co(en)_2(NO_2)_2]NO_3$ (0,1 mmol) in 3 ml Wasser überschichten. Nach etwa drei Tages haben sich wenige kleine hellgelbe dünne Blättchen gebildet. Meist sind mehrere Blättchen parallel verwachsen.

Elementaranalyse:	C	H	N	Co	Hg
gefunden:	5,35%	1,78%	9,56%	6,4%	32,8%
berechnet:	5,39%	1,81%	9,43%	6,61%	33,75%

Kristalldaten und Messung:

Kristallgröße:	0,2 × 0,2 × 0,02 mm
	Messung auf STOE IPDS
Gitterkonstanten:	a = 9,3163(11) b = 19,396(3) c = 9,7652(11)
	β = 92,391(14)
Kristallsystem:	monoklin
Raumgruppe:	$P2_1$
	Z = 2
Dichte:	berechnet: ρ = 3,13 g/cm^3
	gemessen: ρ = 3,1 g/cm^3
Absorptionskoeffizient:	μ = 23,1 mm^{-1}
Absorptionskorrektur:	numerisch
Meßbereich:	$4,2° \leq 2\theta \leq 51,6°$
	$-11 \leq h \leq 11$ $-23 \leq k \leq 23$ $-11 \leq l \leq 11$
Reflexe:	6623 unabhängige Reflexe, 4182 mit $F_o \geq 4\sigma(F_o)$

Strukturbestimmung:

Die Bestimmung der Schweratomlagen erfolgte mittels direkter Methoden. Die übrigen Atome wurden in Differenz-Fouriersynthesen lokalisiert. Kohlenstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffatome wurden mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Wasserstoffatome wurden nicht berücksichtigt.

R-Werte:	R1 = 15,5% für 4182 Reflexe mit $F_o \geq 4\sigma(F_o)$
	R1 = 20,9% für alle 6623 Reflexe
	wR2 = 35,6%
Flack-Parameter:	x = 0,03
	für die inverse Struktur: x = 0,41, wR2 = 41,6%
Maximale Restelektronendichte:	8,3 e/Å^3 in der Nähe der Quecksilberatome
Parameterverhältnis:	18,3

Tabelle 4.13: Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren von Verbindung **N**

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Hg1	1.1321(3)	0.5000(0)	0.2177(3)	0.031(1)	0.041(2)	0.066(2)	-0.005(1)	0.007(3)	0.002(3)
Hg2	0.6253(3)	0.4999(5)	0.5335(3)	0.034(1)	0.069(3)	0.064(2)	-0.003(4)	0.011(3)	-0.001(3)
Hg3	0.6165(3)	0.4995(5)	0.8963(3)	0.026(1)	0.066(2)	0.059(2)	-0.003(4)	0.002(1)	0.003(3)
Br1	1.139(1)	0.3776(9)	0.214(2)	0.010(4)	0.044(9)	0.18(2)	0.003(9)	-0.007(6)	0.010(5)
Br2	1.125(1)	0.619(1)	0.217(2)	0.051(8)	0.06(1)	0.11(1)	-0.005(9)	0.030(8)	0.005(7)
Br3	0.3646(9)	0.499(1)	0.4650(9)	0.053(4)	0.067(7)	0.084(6)	0.02(1)	-0.021(4)	0.00(1)
Br4	0.8688(9)	0.500(1)	0.439(1)	0.051(4)	0.092(9)	0.080(6)	-0.03(1)	0.035(4)	-0.02(1)
Br5	0.633(1)	0.395(1)	0.715(1)	0.026(6)	0.15(2)	0.08(1)	-0.01(1)	0.021(7)	-0.011(7)
Br6	0.63057	0.60756	0.71779	0.041(6)	0.008(5)	0.086(9)	0.008(5)	-0.010(6)	-0.001(4)
Br7	0.8624(8)	0.503(1)	1.002(1)	0.043(4)	0.079(8)	0.083(6)	0.03(1)	-0.025(4)	-0.027(8)
Br8	1.3613(9)	0.499(1)	-0.0311(9)	0.047(4)	0.093(9)	0.078(6)	0.02(1)	0.030(4)	0.044(9)
Co1	0.745(1)	0.758(8)	0.252(2)	0.004(6)	0.020(8)	0.060(9)	-0.002(7)	0.009(6)	-0.003(5)
N11	0.777(6)	0.649(3)	0.245(6)	0.01(1)					
C11	0.700(14)	0.642(8)	0.228(12)	0.07(4)					
C12	0.503(10)	0.650(6)	0.324(10)	0.06(3)					
N12	0.539(7)	0.723(4)	0.266(7)	0.03(2)					
N13	0.961(4)	0.778(2)	0.234(4)	0.01(1)					
C13	0.971(5)	0.851(3)	0.225(4)	0.01(1)					
C14	0.873(6)	0.883(4)	0.306(6)	0.01(1)					
N14	0.724(4)	0.858(3)	0.274(4)	0.01(1)					
N15	0.785(7)	0.730(4)	0.439(6)	0.03(1)					
O11	0.885(8)	0.712(5)	0.495(8)	0.07(2)					
O12	0.672(5)	0.777(2)	0.522(4)	0.01(1)					
N16	0.736(5)	0.768(3)	0.058(5)	0.01(1)					
O13	0.810(5)	0.724(3)	-0.019(5)	0.02(1)					
O14	0.625(5)	0.794(3)	-0.013(6)	0.02(1)					
Co2	0.246(1)	0.7494(9)	0.752(1)	0.019(7)	0.049(9)	0.008(5)	-0.001(6)	0.006(5)	0.001(6)
N21	0.226(8)	0.846(5)	0.785(8)	0.04(2)					
C21	0.373(5)	0.881(3)	0.806(5)	0.01(1)					
C22	0.472(5)	0.843(3)	0.722(5)	0.01(1)					
N22	0.683(11)	0.784(6)	0.952(10)	0.08(3)					
N23	0.306(9)	0.630(6)	0.750(9)	0.07(3)					
C23	0.138(10)	0.619(6)	0.640(10)	0.05(3)					
C24	0.610(5)	0.755(3)	0.678(5)	0.02(1)					
N24	0.458(5)	0.761(3)	0.741(5)	0.02(1)					
N25	0.295(11)	0.750(6)	0.935(10)	0.07(3)					
O21	0.190(6)	0.756(4)	1.017(6)	0.04(2)					
O22	0.384(8)	0.695(5)	0.961(8)	0.07(2)					
N26	0.235(6)	0.753(3)	0.563(5)	0.01(1)					
O23	0.136(7)	0.792(4)	0.510(7)	0.04(2)					
O24	0.281(11)	0.727(7)	0.494(11)	0.11(4)					

4.3.14. *cis*-[Co(trien)(CO_3)][Hg_3Br_7] - Verbindung O

Darstellung:

109 mg $HgCl_2$ (0,4 mmol) in 1 ml einmolarer Natriumbromid-Lösung dispergieren. Die Dispersion mit einer Lösung von 30 mg *cis*-[Co(trien)(CO_3)]$_2$$CO_3$ (0,05 mmol ≙ 0,1 mmol des Kations) in 2 ml Wasser überschichten. Innerhalb eines Tages bilden sich kleine tiefrote quaderartige Kristalle, die sich leicht in Blättchen spalten lassen. Ausbeute: 110 mg (77%)

Elementaranalyse:	C	H	N	Co	Hg
gefunden:	5,94%	1,28%	3,93%	3,9%	45,0%
berechnet:	5,89%	1,27%	3,93%	4,13%	42,19%

Kristalldaten und Messung:

Kristallgröße:	0,1 × 0,1 × 0,05 mm		
	Messung auf Philips-Vierkreisdiffraktometer		
Gitterkonstanten:	anhand von 35 Reflexen verfeinert:		
	a = 7,431(9)	b = 13,694(19)	c = 13,722(15)
	α = 68,68(6)	β = 82,40(7)	γ = 75,74(10)
Kristallsystem:	triklin		
Raumgruppe:	$P\bar{1}$		
	Z = 2		
Dichte:	berechnet:	$\rho = 3{,}71$ g/cm^3	
	gemessen:	$\rho > 3{,}35$ g/cm^3	
Absorptionskoeffizient:	$\mu = 30{,}0$ mm^{-1}		
Absorptionskorrektur:	ψ-Scans für 10 Reflexe		
Meßbereich:	$6° \leq 2\theta \leq 50°$		
	$-8 \leq h \leq 8$	$-14 \leq k \leq 16$	$0 \leq l \leq 16$
Reflexe:	4434 unabhängige Reflexe, 2529 mit $F_o \geq 4\sigma(F_o)$		

Strukturbestimmung:

Die Bestimmung der Schweratomlagen erfolgte mittels der Patterson-Methode. Die übrigen Atome wurden in Differenz-Fouriersynthesen lokalisiert. Quecksilber-, Brom- und Kobaltatome konnten mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert werden, Kohlenstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffatome nur mit isotropen Temperaturfaktoren. Wasserstoffatome wurden nicht berücksichtigt.

R-Werte:	R1 = 14,2% für 2529 Reflexe mit $F_o \geq 4\sigma(F_o)$
	R1 = 22,7% für alle 4434 Reflexe
	wR2 = 32,7%

Maximale Restelektronendichte: 3,93 e/Å^3 in der Nähe der Quecksilberatome
Parameterverhältnis: 16,2

Tabelle 4.14: Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren von Verbindung **O**

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Hg1	0.0453(3)	0.1115(1)	0.0667(1)	0.049(1)	0.037(1)	0.040(1)	-0.0180(8)	-0.001(1)	-0.013(1)
Hg2	0.1944(3)	0.2291(2)	0.2784(2)	0.067(2)	0.053(1)	0.054(1)	-0.020(1)	-0.004(1)	-0.025(1)
Hg3	-0.2724(3)	0.0510(2)	0.3678(2)	0.065(2)	0.087(2)	0.085(2)	-0.060(1)	0.0144(3)	-0.021(1)
Br1	-0.1559(7)	0.2412(4)	0.1389(3)	0.051(3)	0.043(3)	0.045(3)	-0.025(2)	-0.009(2)	-0.011(2)
Br2	0.3935(7)	0.1104(4)	0.1806(4)	0.041(3)	0.058(3)	0.048(3)	-0.026(2)	-0.011(2)	-0.012(2)
Br3	-0.2535(7)	0.0232(4)	-0.0057(4)	0.048(3)	0.053(3)	0.052(3)	-0.026(2)	-0.007(2)	-0.013(2)
Br4	-0.0886(7)	-0.0727(4)	0.2870(4)	0.052(3)	0.069(4)	0.044(3)	-0.029(2)	-0.002(2)	-0.019(3)
Br5	0.4911(8)	0.1624(6)	0.4445(5)	0.052(4)	0.143(6)	0.094(5)	-0.090(5)	-0.025(3)	0.005(4)
Br6	-0.0102(11)	0.1523(7)	0.4316(5)	0.113(6)	0.175(8)	0.051(3)	-0.026(4)	-0.001(4)	-0.102(6)
Br7	0.2040(8)	0.4243(5)	0.2018(5)	0.054(4)	0.060(4)	0.096(4)	-0.029(3)	-0.009(3)	-0.023(3)
Co	0.3293(7)	0.3109(4)	-0.1890(4)	0.016(3)	0.033(3)	0.025(3)	-0.006(2)	-0.005(2)	-0.011(2)
N1	0.432(4)	0.175(2)	-0.208(2)	0.016(6)					
C1	0.594(5)	0.184(3)	-0.290(3)	0.023(8)					
C2	0.531(7)	0.298(4)	-0.369(3)	0.05(1)					
N2	0.499(4)	0.374(3)	-0.303(2)	0.030(8)					
C3	0.408(6)	0.482(3)	-0.349(3)	0.04(1)					
C4	0.355(7)	0.526(4)	-0.262(4)	0.05(1)					
N3	0.242(4)	0.458(2)	-0.185(2)	0.023(7)					
C5	0.277(7)	0.448(4)	-0.070(3)	0.04(1)					
C6	0.476(6)	0.384(4)	-0.050(3)	0.04(1)					
N4	0.496(4)	0.282(2)	-0.076(2)	0.023(7)					
O1	0.124(4)	0.261(2)	-0.101(2)	0.042(8)					
O2	0.115(4)	0.335(2)	-0.269(2)	0.036(7)					
C7	0.022(7)	0.294(4)	-0.182(4)	0.04(1)					
O3	-0.140(4)	0.290(2)	-0.181(2)	0.035(7)					

4.3.15. [{Co(trien)(H_2O)Cl}$_2$HgCl_4][Hg_2Cl_6] - Verbindung **P**

Darstellung:

109 mg $HgCl_2$ (0,4 mmol) in 1 ml einmolarer Kochsalz-Lösung auflösen. Mit einer Lösung von 62 mg *cis*-[Co(trien)Cl_2]Cl (0,2 mmol) in 3 ml Wasser überschichten. Nach einigen Tagen bilden sich rubinrote spatförmige Kristalle. Ausbeute: 78 mg (53%)

Elementaranalyse:	C	H	N	Hg
gefunden:	9,54%	2,74%	7,70%	40,0%
berechnet:	9,78%	2,74%	7,60%	40,84%

Kristalldaten und Messung:

Kristallgröße: $0,5 \times 0,3 \times 0,1$ mm
Messung auf Philips-Vierkreisdiffraktometer
Gitterkonstanten: anhand von 36 Reflexen verfeinert:
a = 7,729(8) b = 8,514(7) c = 15,140(12)
α = 75,97(6) β = 87,19(9) γ = 67,42(7)

Kristallsystem:	triklin		
Raumgruppe:	$P\bar{1}$		
	$Z = 2/2$		
Dichte:	berechnet:	$\rho = 2{,}74$ g/cm^3	
	gemessen:	$\rho = 2{,}7$ g/cm^3	
Absorptionskoeffizient:	$\mu = 14{,}7$ mm^{-1}		
Absorptionskorrektur:	ψ-Scans für 10 Reflexe		
Meßbereich:	$6° \leq 2\theta \leq 50°$		
	$-8 \leq h \leq 8$	$-9 \leq k \leq 9$	$0 \leq l \leq 17$
Reflexe:	2793 unabhängige Reflexe, 2398 mit $F_o \geq 4\sigma(F_o)$		

Strukturbestimmung:

Die Bestimmung der Schweratomlagen erfolgte mittels der Patterson-Methode. Die übrigen Atome wurden in Differenz-Fouriersynthesen lokalisiert. Alle Nichtwasserstoff-Atome konnten mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert werden. Wasserstoffatome wurden nicht berücksichtigt.

R-Werte:	R1 = 6,6% für 2398 Reflexe mit $F_o \geq 4\sigma(F_o)$
	R1 = 7,6% für alle 2793 Reflexe
	wR2 = 18,5%
Maximale Restelektronendichte:	2,60 e/Å^3 in der Nähe der Quecksilberatome
Parameterverhältnis:	13,5

Tabelle 4.15: Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren von Verbindung **P**

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Hg1	0.0000	0.0000	0.0000	0.0560(6)	0.0341(5)	0.0243(5)	0.0000(4)	-0.0050(4)	-0.017(4)
Cl1	-0.1234(6)	0.0733(5)	-0.1504(3)	0.049(2)	0.025(2)	0.027(2)	0.002(2)	-0.007(2)	-0.011(2)
Cl2	-0.3539(8)	0.2174(7)	0.0568(4)	0.060(3)	0.058(3)	0.045(3)	-0.017(2)	-0.005(2)	-0.005(2)
Cl3	0.1509(6)	0.2824(5)	0.9666(3)	0.048(2)	0.032(2)	0.022(2)	-0.004(2)	0.010(2)	-0.013(2)
Co	0.2145(3)	0.4112(2)	0.8272(1)	0.0240(9)	0.0144(9)	0.018(1)	-0.0012(7)	0.0031(7)	-0.0013(7)
N1	0.394(2)	0.179(1)	0.8155(9)	0.036(7)	0.012(6)	0.026(7)	0.003(5)	-0.002(5)	0.005(5)
C1	0.467(2)	0.185(2)	0.722(1)	0.043(9)	0.022(8)	0.033(9)	-0.011(7)	0.007(7)	-0.005(7)
C2	0.464(2)	0.374(2)	0.687(1)	0.038(8)	0.026(8)	0.023(8)	0.002(6)	0.011(7)	-0.002(7)
N2	0.278(2)	0.497(1)	0.7052(8)	0.034(7)	0.018(6)	0.016(6)	-0.002(5)	0.003(5)	-0.004(5)
C3	0.125(2)	0.530(2)	0.638(1)	0.036(8)	0.031(8)	0.024(8)	0.002(7)	-0.009(7)	-0.008(7)
C4	0.027(2)	0.413(2)	0.672(1)	0.035(8)	0.026(8)	0.04(1)	-0.005(7)	-0.013(7)	-0.003(7)
N3	0.003(2)	0.397(2)	0.7713(9)	0.026(6)	0.023(6)	0.031(7)	0.001(5)	0.002(5)	-0.001(5)
C5	-0.173(2)	0.534(2)	0.796(1)	0.022(8)	0.04(1)	0.06(1)	-0.013(9)	0.000(7)	0.002(7)
C6	-0.143(2)	0.696(2)	0.791(1)	0.039(9)	0.029(8)	0.05(1)	-0.005(8)	0.010(8)	-0.005(7)
N4	0.045(2)	0.644(2)	0.8380(9)	0.034(7)	0.028(7)	0.033(8)	-0.011(6)	0.012(6)	0.000(5)
O1	0.428(1)	0.450(1)	0.8805(6)	0.007(4)	0.011(4)	0.018(5)	0.001(3)	-0.005(3)	0.002(3)
Hg2	-0.2728(1)	0.04296(9)	0.46260(5)	0.0622(5)	0.0477(5)	0.0298(5)	-0.0071(3)	0.0002(3)	-0.0212(4)
Cl4	-0.3088(7)	0.1349(6)	0.2985(3)	0.077(3)	0.041(2)	0.025(2)	-0.004(2)	0.004(2)	-0.031(2)
Cl5	-0.1531(7)	0.1384(8)	0.5725(4)	0.045(2)	0.087(4)	0.055(3)	-0.046(3)	0.015(2)	-0.025(2)
Cl6	-0.6691(6)	0.2339(5)	0.4827(3)	0.039(2)	0.027(2)	0.044(2)	-0.001(2)	-0.001(2)	-0.002(2)

4.4. Analytische Verfahren

4.4.1. Komplexometrische Quecksilber-Bestimmung [93]

50 - 60 mg der Kristalle werden unter Erwärmen in 5 ml 0,1 M Natrium-EDTA-Lösung (Komplexon III, Titriplex III - Fa. Merck) gelöst. Nach dem Abkühlen auf 70 ml verdünnen, 1 ml konzentrierte Ammoniak-Lösung zugeben und eine Indikator-Puffertablette (Fa. Merck) darin auflösen. Nach 5 Minuten mit 0,1 M Zinksulfat-Lösung das überschüssige EDTA zurücktitrieren. Die Kobalt- und Chromkomplexe sind in der EDTA-Lösung stabil. Die Kupferkomplexe dissoziieren, sodaß Kupfer bei der Analyse mit erfaßt wird. Die Analysen-Ergebnisse müssen daher bei den Salzen der Kupfer-Komplexe entsprechend korrigiert werden.

4.4.2. Bestimmung der Kationen

Die Bestimmung der Kationen erfolgte spektralphotometrisch. Zum Einsatz kam ein Spektralphotometer U-2000 der Fa. Hitachi. Mit diesem Gerät wurden auch die UV-Spektren aufgenommen.

Bei den Verbindungen, die Kobalt- oder Chromkomplexe enthalten, wurde die Probe in 0,1-molare Natrium-EDTA-Lösung gelöst. Die Kationen-Komplexe sind darin längere Zeit stabil und können bei folgenden Wellenlängen bestimmt werden:

$[Co(NH_3)_5(OH)]^{2+}$	λ = 355 nm / 505 nm
cis-$[Co(en)_2(CO_3)]^+$	λ = 360 nm / 510 nm
trans-$[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]^+$	λ = 440 nm
trans-$[Co(en)_2(NO_2)_2]^+$	λ = 430 nm
cis-$[Cr(en)_2(H_2O)(OH)]^{2+}$	λ = 375 nm / 520 nm

Die kupferhaltigen Verbindungen wurden in 10%iger Ethylendiamin-Lösung zersetzt. Es liegt der tiefblaue $[Cu(en)_2]^{2+}$-Komplex vor, der spektralphotometrisch bestimmt werden kann:

$[Cu(en)_2]^{2+}$	λ = 555 nm

[93] *Verfahren nach:* G. Görz, Dissertation, Univ. Erlangen/Nürnberg [33], S. 96-97

4.4.3. CHN-Analysen

Die CHN-Analysen wurden von der Sektion Analytik und Höchstreinigung der Universität Ulm mit einem *Elementar-vario EL* durchgeführt.

4.4.4. Dichtebestimmung

Zur Dichtebestimmung der Kristalle wurde die Schwebemethode angewandt. Für Dichten bis $\rho = 2{,}89$ g/cm^3 wurden Mischungen aus Chloroform und Bromoform verwendet, für Dichten bis $\rho = 3{,}35$ g/cm^3 Mischungen aus Bromoform und Methylenjodid.

5. Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, die Bauprinzipien der Chloro- und Bromomercurate komplexer Kationen aufzuklären. Dazu sollten neue Halogenomercurat-Salze dargestellt und ihre Struktur mittels röntgenographischer Verfahren aufgeklärt werden.

Die Strukturen folgender Verbindungen konnten bestimmt werden:

A $[Cu(en)_2][HgBr_4]$

B $[Co(NH_3)_5(OH)][HgBr_4]$

C $[Cu(Arg)_2][HgBr_4]$

D $[Cu(en)_2][Hg_2Cl_6]$

E $[Cu(Lys)_2][Hg_2Br_6]$

F *cis*-$[Cr(en)_2(H_2O)(OH)][Hg_3Cl_8]$

G *cis*-$[Cr(en)_2(H_2O)(OH)][Hg_3Br_8]$

H *cis*-$[Cr(en)_2(H_2O)(OH)]_2[Hg_3Br_{10}]$

J *cis*-$[Cr(en)_2(H_2O)(OH)]_2[Hg_4Br_{12}]$

K *cis*-$[Co(en)_2(CO_3)]_4[Hg_5Cl_{14}]\cdot 2H_2O$

L *trans*-$[Co(NH_3)_4(NO_2)_2][HgCl_3]$

M $[Cu(Lys)_2][Hg_3Br_8]\cdot H_2O$

N *trans*-$[Co(en)_2(NO_2)_2]_2[Hg_3Br_8]$

O $[Co(trien)(CO_3)][Hg_3Br_7]$

P $[\{Co(trien)(H_2O)Cl\}_2HgCl_4][Hg_2Cl_6]$

Dabei wurden erstmals Röntgenstrukturen von Salzen der Kationen $[Co(NH_3)_5(OH)]^{2+}$ und $[Cu(Arg)_2]^{2+}$ vorgelegt.

Viele der gefundenen Strukturtypen der Halogenomercurate sind bereits aus Salzen mit anderen Kationen bekannt. Mehrfach traten isolierte $[HgBr_4]^{2-}$-Tetraeder und $[Hg_2X_6]^{2-}$-Zweikernkomplexe auf. Außerdem wurden Tetraeder-Ketten und unterschiedliche Kombinationen aus Tetraedern bzw. Zweikernkomplexen mit $[HgX_3]^-$-Einheiten und HgX_2-Molekülen gefunden. Erstmals wurde als Koordinationspolyeder für Hg^{II}-Zentren ein ⅔-Oktaeder beobachtet. Dieser entsteht, wenn sich annähernd linear gebaute HgX_2-Einheiten an zwei Halogenoliganden eines tetraedrischen $[HgX_4]^{2-}$-Komplexes anlagern.

Ausgehend von den hier untersuchten und bereits in der Literatur beschriebenen Verbindungen konnte das bestehende Strukturmodell für Halogenomercurate bestätigt und in einigen Punkten erweitert werden.

In dem auf K. BRODERSEN und D. GRDENIC zurückgehenden Modell werden zwei Koordinationssphären nach dem Hg–X-Abstand unterschieden. Die Liganden mit kleinen Bindungsabständen, die Abstände liegen nahe den Abständen im Quecksilberhalogenid, bilden die *innere* Koordination. Es zeigte sich, daß in allen Strukturen linear (2*i*), trigonal-planar (3*i*) oder tetraedrisch (4*i*) gebaute HgX_n-Einheiten auftreten.

Insbesondere an lineare HgX_2-(2*i*)-Moleküle lagern sich weitere Halogen-Atome an, die oft zu benachbarten Quecksilberkomplexen gehören. Meist erfolgt vierfache *zusätzliche* Koordination, als Koordinationspolyeder ergibt sich ein stark gestauchtes (2*i*+4*z*)-Pseudo-Oktaeder. Sind nur zwei Liganden gebunden, so fehlen dem „Oktaeder“ zwei *cis*-ständige Liganden. Es liegt ein (2*i*+2*z*)-⅔-Oktaeder vor. Zusätzliche Koordination tritt auch bei trigonal-planaren $[HgX_3]^-$-(3*i*)-Baugruppen auf. Es resultiert für die Quecksilberzentren (3*i*+1*z*)-trigonal-pyramidale oder (3*i*+2*z*)-bipyramidale Koordination.

Die Kombination der HgX_2-(2*i*)-Einheiten mit $[Hg_2X_6]^{2-}$-Zweikernkomplexen liefert fünfkernige Chloromercurat-Anionen, polymere Ketten oder zweidimensionale Netzwerke. Auch diese Halogenomercurate können durch das beschriebene Strukturmodell erklärt werden.

6. Literaturverzeichnis

[1] Aylett, B. J.: »Group IIB: Mercury« *in:* »Comprehensive Inorganic Chemistry«, Vol. 3 Oxford, ...: Pergamon Press, 1973 - S. 275-328

[2] Basolo, Fred: »Quadridentate Amines. I. Some Coordination Compounds of Cobalt (III) and triethylenetetramine«
Journal of the American Chemical Society, **70** (1948), 2634-2638

[3] Belsky, Vitaly K.; Kokunova, Vera N.: »Pentaamminechlorocobalt(III) Hydroxotetranitronitrosylruthenate(III)«
Acta Crystallographica, **C 53** (1997), 659-661

[4] Ben Salah, Abdelhamid; Bats, J. W.; Kalus, R.; Fuess, H.; Daoud, A.: »Crystal Structure Determination of Complexes of Mono-methylammonium Chloride and Mercury(II) Chloride: $CH_3NH_3HgCl_3$, $(CH_3NH_3)_2HgCl_4$, and $CH_3NH_3Hg_2Cl_5$«
Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, **493** (1982), 178-186

[5] Ben Salah, Abdelhamid; Bats, J. W.; Fuess, H.; Daoud, A.: »Crystal Structure Determination of the Complexes of Di-methylammonium Chloride and Mercury(II) Chloride: $(CH_3)_2NH_2HgCl_3$, $\{(CH_3)_2NH\}_2HgCl_4$, and $(CH_3)_2NH_2Hg_2Cl_5$«
Inorganica Chimica Acta, **63** (1982), 169-175

[6] Ben Salah, Abdelhamid; Bats, J. W.; Fuess, H.; Daoud, A.: »Crystal structure determination of the complexes of trimethylammonium chloride and mercury(II) chloride: $(CH_3)NHHgCl_3$, $\{(CH_3)_3NH)\}_2HgCl_4$, and $(CH_3)_3NHHg_2Cl_5$«
Zeitschrift für Kristallographie, **164** (1983), 259-272

[7] Bernal, Ivan; Cetrullo, James: »The Phenomenon of Conglomerate Crystallization. ...«
Inorganica Chimica Acta, **122** (1986), 213-220

[8] Bino, Avi; Cohen, Nava: »The Structure of the Copper(II) Complexes of Lysine $[Cu(lys)_2][HgI_3]_2$«
Inorganica Chimica Acta, **141** (1988), 5-6

[9] Brækken, Haakon: »Zur Kristallstruktur des Quecksilberbromids $HgBr_2$«
Zeitschrift für Kristallographie ..., **81** (1932), 152-154

[10] Brækken, Haakon; Harang, L.: »Zur Kristallstruktur einiger rhombischer Verbindungen MX_2, I.«
Zeitschrift für Kristallographie ..., **68** (1928), 123-138

[11] Brækken, Haakon; Scholten, W.: »Die Kristallstruktur des Quecksilberchlorids $HgCl_2$«
Zeitschrift für Kristallographie ..., **89** (1934), 448-455

[12] Brauer, Georg (Hrsg.): »Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie«, Bd. 1-3 Stuttgart: Enke, 1975-1981 (3. Aufl.)

[13] Breitinger, Dietrich; Brodersen, Klaus: »Entwicklung und Problematik der Quecksilber-Stickstoff-Verbindungen«
Angewandte Chemie, **82** (1970), 379-389

[14] Brodersen, Klaus: »Quecksilber - ein giftiges, nützliches und ungewöhnliches Edelmetall«
Chemie in unserer Zeit, **16** (1982), 23-31

[15] Brodersen, Klaus; Pezzei, G.; Thiele, G.: »Die Kristallstruktur des Magnesiumoctachlorotrimercurat(II)-hexahydrates $MgHg_3Cl_8 \cdot 6H_2O$«
Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, **499** (1983), 169-174

[16] Brodersen, Klaus; Thiele, G.; Görz, G.: »Untersuchungen zur Struktur von Thallium(I)-halogenomercuraten(II)«
Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, **401** (1973), 217-226

[17] Casabó, J.; Flor, T.; Teixidor, F.; Ribas, J.: »Solid-State Kinetic Parameters for the Deaquation-Anation of the Double-Complex Salts $[CoH_2O(NH_3)_5][CoX(CN)_5]$ (X = CN, Cl, Br, I, NO_2, N_3) and the Preparation of Dinuclear Derivatives with µ-Cyano Bridges«
Inorganic Chemistry, **25** (1986), 3166-3171

[18] Chen, Yuying; Hyldtoft, Jens; Jacobsen, Claus J.; Christensen, Daniel H.; Nielsen, Ole Faurskov: »Impregnation of ammine aqua cobalt(III) complexes on η-Al_2O_3 investigated by NIR FT-Raman spectroscopy«
Spectrochimica Acta, **50 A** (1994), 1879-1889

[19] Cotton, Frank A.; Wilkinson, Geoffrey: »Anorganische Chemie«
Weinheim: VCH, 1985 (4. Aufl.)

[20] Das Sarma, Basudeb; Bailar, John C.: »The Stereochemistry of Complex Inorganic Compounds. XVIII. A New Method for the Preparation of Inorganic Complexes ...«
Journal of the American Chemical Society, **77** (1955), 5480-5482

[21] Dean, P. A. W.: »The Coordination Chemistry of the Mercuric Halides«
Progress in Inorganic Chemistry, **24** (1978), 109-178

[22] Demuth, Reinhard; Kober, Friedhelm: »Komplexchemie - experimentell«
Frankfurt am Main; Aarau; ...: Diesterweg, Salle & Sauerländer, 1980

[23] Demuth, Reinhard; Kober, Friedhelm: »Grundlagen der Komplexchemie«
Frankfurt am Main; Aarau: Salle & Sauerländer, 1992 (2. Aufl.)

[24] Engels, Siegfried; Stolz, Rüdiger (Hrsg.): »ABC Geschichte der Chemie«
Leipzig: Dt. Verlag für Grundstoffindustrie, 1989

[25] Ephraim, Fritz; Mosimann, Paul: »Über Doppelhalogenide von Kobaltiaken«
Helvetica Chimica Acta, **6** (1923), 1112-1132

[26] Ephraim, Fritz; Schütz, Oscar: »Über die Volumverhältnisse bei Kobaltiaken«
Helvetica Chimica Acta, **9** (1926), 626-631

[27] Fisher, Keith J.; Drago, Russell S.: »Trends in the Acidities of the Zinc Family Elements«
Inorganic Chemistry, **14** (1975), 2804-2808

[28] Flack, H. D.: »On Enantiomorph-Polarity Estimation«
Acta Crystallographica, **A 39** (1983), 876-881

[29] Fusch, Gerhard; Hillgeris, Edda C.; Lippert, Bernhard: »Interaction of the lysine side chain amino group with Cu^{II} in (glycyl-L-lysine^{2-})Cu«
Inorganica Chimica Acta, **217** (1994), 33-38

[30] García-Granda, S.; Calvo-Pérez, V.; Gómez-Beltrán, F.: »Structure Redetermination of Carbonatobis(ethylenediamine)cobalt(III) Chloride«
Acta Crystallographica, **C 49** (1993), 322-324

[31] Geiger, Annette: »Darstellung und Strukturchemie heteronuklearer hydroxo- oder oxoverbrückter Komplexe mit *cis*-$Co^{III}(en)_2$-Baugruppen«
Universität Ulm, Dissertation, 1997

[32] »Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie«, hrsg. vom Gmelin-Institut für Anorganische Chemie ... im Auftrag der Deutschen Chemischen Gesellschaft *bzw.* Gesellschaft Deutscher Chemiker, 8. neu bearb. Auflage
Berlin *bzw.* Weinheim: Verlag Chemie, *seit* 1922

[33] Görz, Günter: »Präparative, röntgenographische und schwingungsspektroskopische Untersuchungen an Halogenomercuraten(II)«
Universität Erlangen-Nürnberg, Dissertation, 1972

[34] Grdenić, D.: »The structural chemistry of mercury«
Quarterly Reviews, **19** (1965), 303-327

[35] Greenwood, Norman N.; Earnshaw, Alan: »Chemie der Elemente«
Weinheim, ...: VCH, 1990 (1. korr. Nachdruck)

[36] Gregg, A. H.; Hampson, G. C.; Jenkins, G. I.; Jones, P. L. F.; Sutton, L. E.: »The electron diffraction investigation of some inorganic halides«
Transactions of the Faraday Society, **33** (1937), 852-874

[37] Holleman, A. F.; Wiberg, Egon; Wiberg, Nils: »Lehrbuch der anorganischen Chemie«
Berlin; New York: de Gruyter, 1995 (101. Aufl.)

[38] House, Donald A.; McKee, Vickie; Robinson, Ward T.: »The Crystal Structures of Chloro Mercury(II) Salts Found for some CrN_6^{3+} Cations and their Cr−N Bond-ruptured Hydrolysis Products«
Inorganica Chimica Acta, **157** (1989), 15-27

[39] House, Donald A.; McKee, Vickie; Robinson, Ward T.: »The Structures of $[Co(en)_3]$ $[HgCl_4I]$ and *cis*-$[Co(en)_2(NH_3)(py)][Hg_2Cl_7]$ - Complexes Containing Novel Halo-mercury(II) Anions«
Inorganica Chimica Acta, **160** (1989), 71-76

[40] Jensen, Klaus-Peter: »Präparative und röntgenographische Untersuchungen an Halogenomercuraten(II) einwertiger Kationen«
Universität Erlangen-Nürnberg, Dissertation, 1980

[41] Jörgensen, Sophus M.: »Beiträge zur Chemie der Kobaltammoniakverbindungen. III. Über die Nitratopurpureokobaltsalze«
Journal für praktische Chemie, **23** (1881), 227-263

[42] Jörgensen, Sophus M.: »Beiträge zur Chemie der Kobaltammoniakverbindungen. VIII. Über die Luteokobaltsalze«
Journal für praktische Chemie, **35** (1887), 417-448

[43] Jörgensen, Sophus M.: »Zur Darstellung der Kobaltammoniaksalze«
Zeitschrift für Anorganische Chemie, **17** (1898), 455-479

[44] Körfer, M.; Fuess, H.: »Crystal structure of monomethylammoniumtrichloromercurate(II) in the ferroelectric (neutron) and paraelectric phase«
Zeitschrift für Kristallographie, **183** (1988), 27-41

[45] Komiyama, Y.; Lingafelter, E. C.: »The Crystal Structure of Bisethylenediamine-copper(II) Nitrate«
Acta Crystallographica, **17** (1964), 1145-1148

[46] Kubicki, M.; Szafrański, M.: »Poly{guanidinium bis[dichloro-mercury(II)]-μ_4-chloro}«
Acta Crystallographica, **C 53** (1997), 1558-1561

[47] Kunz, Roland Werner: »Strukturuntersuchungen an Quecksilberkomplexen mittels NMR-, Röntgenstruktur- und MO-Methoden«
ETH Zürich, Dissertation, 1979

[48] Massa, Werner: »Kristallstrukturbestimmung«
Stuttgart: Teubner, 1994

[49] Masuda, Hideki; Masuda, Chie; Jitsukawa, Koichiro; Einaga, Hisahiko: »The Crystal Structure Of *cis*-β-Λ-Carbonato(*S,S*-triethylenetetramine)cobalt(III) Perchlorate: Spontaneous Resolution and Determination of Absolute Configuration«
Bulletin of the Chemical Society of Japan, **67** (1994), 3000-3003

[50] Matković-Calogović, D.; Sikirica, M.: »Structures of (ethylenediamine)mercury(II) dibromide(1) and diiodide(2)«
Zeitschrift für Kristallographie, **185** (1988), 359

[51] Matković-Calogović, D.; Sikirica, M.: »Crystal structures of ethylenediaminemercury(II) dibromide and diiodide«
Zeitschrift für Kristallographie, **190** (1990), 171-177

[52] Müller, Annette: »Untersuchungen über Werners Dreikernkomplexkation $[(H_2O)_2Co^{II}\{(OH)_2Co^{III}en_2\}_2]^{4+}$«
Universität Ulm, Diplomarbeit, 1991

[53] Müller, Susanne: »Beiträge zur Strukturchemie mehrkerniger Komplexverbindungen, welche die $Co^{III}(en)_2(OH)_2$-Baugruppe enthalten«
Universität Ulm, Diplomarbeit, 1987

[54] Müller, Susanne: »Strukturchemie heteronuklearer Mehrkernkomplexe, die $en_2Co^{III}(OH)_2$- oder $en_2Co^{III}O_2$-Baugruppen enthalten«
Universität Ulm, Dissertation, 1992

[55] Müller, Ulrich: »Anorganische Strukturchemie«
Stuttgart: Teubner, 1992 (2. Aufl.)

[56] Nyholm, R. S.: »Electron Configuration and Structure of Transition-metal Complexes«
Proceedings of the Chemical Society, London: 1961, 287-296

[57] Oliver, P. J.; Hoskins, B. F.; Grant, H. M.: »Absolute Structure of $(-)_{546}$-*cis*-*β*-Carbonato(triethylenetetramine)cobalt(III) Perchlorate Monohydrate«
Acta Crystallographica, **C 47** (1991), 2348-2351

[58] Pabst, Ingeborg: »Röntgenstrukturanalyse und Ramanuntersuchungen an substituierten Ammonium-Halogenocupraten und -mercuraten«
Frankfurt am Main, Dissertation, 1990

[59] Pabst, Ingeborg; Sondergeld, Peter; Czjzek; Fuess, Hartmut: »Preparation and Crystal Structure Determination of $[(C_2H_5)_4N]_2Hg_3Cl_8$«
Zeitschrift für Naturforschung, **50 b** (1995), 66-70

[60] Pedersen, Erik: »Preparation of Bis- and Tris(diamine)chromium(III) Complexes via Dimethyl Sulfoxide and Dimethylformamide Complexes ...«
Acta Chemica Scandinavica, **24** (1970), 3362-3372

[61] Pickardt, Joachim; Wiese, Sven; Wischlinski, Pirka: »Reaktionen von Cadmium- und Quecksilber(II)halogeniden und -pseudohalogeniden mit Kronenethern: ...«
Zeitschrift für Naturforschung, **52 b** (1997), 1296-1300

[62] Pinheiro, Carlos B.; Jório, Ado; Pimenta, Marcos A.; Speziali, Nivaldo L.: »Structural Analysis of Cs_2HgBr_4 in Normal, Incommensurate and Twinned Phases«
Acta Crystallographica, **B 54** (1998), 197-203

[63] Podberezskaya, N. V.; Bakakin, V. V.; Benediktov, A. B.; Belyaev, A. V.; Alekseev, V. I.: »Crystal Structure ot trans-(Dichloro-bis-ethylendiamino) Rhodium(III) Trichloromercurate(II) $[Rhen_2Cl_2][HgCl_3]$ = $[Rhen_2Cl_2]_2$ $[Hg_2Cl_2Cl_4]$«
Journal of Structural Chemistry = Zhurnal Strukturnoi Khimii (Engl. Transl.), **26** (1985), 113-117

[64] Rominger, Frank: »Übergangsmetallkomplexe mit Cis-di-μ-hydroxo-bis(ethylendiamin)-chrom^{III}-Liganden«
Universität Ulm, Diplomarbeit, 1991

[65] Rominger, Frank: »Heteronukleare Mehrkernkomplexe mit $[Cr(OH)_2(en)_2]^+$-Liganden«
Universität Ulm, Dissertation, 1996

[66] Rominger, Frank; Müller, Annette; Thewalt, Ulf: »Komplexe von Metallen der dritten Hauptgruppe mit $[(en)_2M^{III}(OH)_2]$-Liganden (M = Cr, Co)«
Chemische Berichte, **127** (1994), 797-804

[67] Rominger, Frank; Thewalt, Ulf: »Heterometallische Mehrkernkomplexe von Zink und Cadmium mit *cis*-$[Cr(OH)_2(en)_2]^+$-Liganden«
Zeitschrift für Naturforschung, **51 b** (1996), 1716-1724

[68] Sagisawa, Kenshô; Kitahama, Katsuki; Kiriyama, Hideko; Kiriyama, Ryôiti: »Ammonium Mercury(II) Trichloride Monohydrate«
Acta Crystallographica, **B 30** (1974), 1603-1604

[69] Schunk, Axel: »Metalle im Organismus. Ein Streifzug durch die bioanorganische Chemie«
Ulm: Univ.-Verl. Ulm, 1998

[70] Scouloudi, Helen: »The Crystal Structure of Mercury Tetrathiocyanate-Copper Diethylenediamine, $[Hg(SCN)_4][Cu(en)_2]$«
Acta Crystallographica, 6 (1953), 651-657

[71] Searle, Graeme H.; House, Donald A.: »The Isomers of the Bis(diethylenetriamine)-chromium(III) and Bis[di(3-aminopropyl)amine]chromium(III) Cations, $[Cr(dien)_2]^{3+}$ and $[Cr(dpt)_2]^{3+}$: Preparation and Characterization«
Australian Journal of Chemistry, **40** (1987), 361-374

[72] Spengler, Roland; Zouari, Ridha; Zimmermann, Helmuth; Ben Salah, Abdelhamid; Burzlaff, Hans: »1,3-Propanediammonium Tetrachloromercurate«
Acta Crystallographica, **C 54** (1998), 1628-1631

[73] Springbørg, Johan; Schäffer, Claus Erik: »Dianionobis(ethylenediamine)cobalt(III) Complexes«
Inorganic Syntheses, **14** (1973), 63-81

[74] Springbørg, Johan; Schäffer, Claus Erik: »Tetraammine and Bis(ethylenediamine) Complexes of Chromium(III) and Cobalt(III)«
Inorganic Syntheses, **18** (1978), 75-96

[75] Taube, Thomas: »Versuche zur Darstellung von Halogenomercuraten(II) der d^{10}-Metallkationen«
Universität Erlangen-Nürnberg, Dissertation, 1979

[76] Terzis, A.; Mentzafos, D.; Tazmir-Riahi, H. A.: »Mercuric Halide Adducts: Synthesis and Structure of $[Co(NH_3)_5Cl]Hg_3Cl_8$ and $[Co(NH_3)_5HPO_4]_2Hg_3Cl_8$«
Inorganica Chimica Acta, **101** (1985), 77-83

[77] Thewalt, Ulf: »Molekül- und Kristallstruktur von racem. Tris[di-μ-hydroxo-bis(äthylendiamin)kobalt(III)]kobalt(III)-trisdithionat-octahydrat«
Chemische Berichte, **104** (1971), 2657-2669

[78] Verweel, H. J.; Bijvoet, J. M.: »Die Kristallstruktur des Quecksilberbromids«
Zeitschrift für Kristallographie ..., **77** (1931), 122-139

[79] Wen, Huo; Miller, Sian E.; House, Donald A.; McKee, Vickie; Robinson, Ward T.: »The crystal structures of some chloromercury(II) anions with Co(III) complexes or protonated polyamins as cations«
Inorganica Chimica Acta, **193** (1992), 77-85

Für die Röntgenstrukturanalysen und Darstellung der Strukturen verwendete Programme:

[80] ChemF: Programm zum Zeichnen, Speichern und Drucken chemischer Strukturen
R. Cölln, Wuppertal, 1993 (Version 5.3)

[81] ChemWindow 2.1
SoftShell International Ltd., 1987-92

[82] ORTEP3 for Windows 1.0.2:
C. K. Johnson, N. N. Burnett, L. J. Ferrugia, Univ. Glasgow, 1997

[83] OTTO3:
U. Thewalt, Universität Ulm, unveröffentlicht

[84] PLUTO 5.14:
S. Motherwell, Univ. Cambridge; B. Clegg, Univ. Göttingen; R. Brüggemann, G. Schmid, Univ. Ulm, 1994

[85] STADI4: Data Reduction Program X-RED 1.06:
STOE Darmstadt, 1996

[86] SHELX-76: Program for Crystal Structure Determination
G. M. Sheldrick, Univ. Göttingen, unveröffentlicht

[87] SHELXS-86: Program for Crystal Structure Determination
G. M. Sheldrick, Univ. Göttingen, 1986

[88] SHELXL-97: Program for Crystal Structure Refinement
G. M. Sheldrick, Univ. Göttingen, 1993/97

[89] ULM-Programmsystem:
R. Brüggemann, B. Müller, T. Debaerdemaeker, G. Schmid, U. Thewalt: Referate der 1. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie
Mainz: 9.-12. Juni 1992, S. 33

[90] WordPerfect 6.0a
WordPerfect-Corporation, Orem, Utah, USA, 1992-94

Dank

Mein herzlicher Dank gilt Herrn *Professor Dr. Ulf Thewalt* für das interessante Thema und die gute Betreuung.

Sehr herzlich danke ich Herrn *Bernd Müller* für die IPDS-Messungen,
Frau *Dipl.-Ing. Gerda Dörfner* für die Aufnahme der Röntgenpulverdiffraktogramme und Frau *M. Lang*, Sektion Analytik und Höchstreinigung, für die CHN-Analysen.

Allen Mitgliedern der Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung danke ich für die gute Zusammenarbeit und viele aufmunternde Gespräche.

Lebenslauf

Name:	Axel Schunk
Anschrift:	Zollernring 21, 89160 Dornstadt
geboren am:	16. August 1968 in Ulm/Donau
Eltern:	Adolf Schunk, Techniker, Fachberater Magdalena Schunk geb. Jahn, Sekretärin

Schulbildung:

1975-79	Grundschule Dornstadt
1979-85	Realschule Dornstadt, Mittlere Reife
1985-88	Technisches Gymnasium, Robert-Bosch-Schule Ulm, Allgemeine Hochschulreife
1988-89	Grundwehrdienst in der Nachschubausbildungskompanie 18/II und im Nachschubausbildungszentrum 200

Hochschulstudium:

1989-95	Chemie-Studium an der Universität Ulm, Abschluß: Diplom Chemie
1989-92	Geisteswissenschaftliches Begleitstudium am Humboldt-Studienzentrum der Universität Ulm, „Ulmer Philosophikum“
1994/95	Anfertigung der Diplomarbeit bei Prof. Dr. U. Thewalt, Sektion Röntgen- und Elektronenbeugung der Universität Ulm zum Thema: „Beiträge zur Chemie der Tone im Ulmer Raum“
1995-99	Anfertigung der Dissertation bei Prof. Dr. U. Thewalt, Sektion Röntgen- und Elektronenbeugung der Universität Ulm zum Thema: „Salze mehrkerniger Halogeno-Mercurate mit komplexen Kationen“
1991-93	Wissenschaftliche Hilfskraft am Humboldt-Studienzentrum
1993-99	Wissenschaftliche Hilfskraft bei verschiedenen chemischen Einrichtungen der Universität Ulm, unter anderem Seminar- und Praktikums-Betreuung in Allgemeiner, Analytischer und Physikalischer Chemie sowie Biochemie
seit 1996	Leitung von Arbeitsgruppen bei den Frühjahrs- und Herbstakademien des Zentrums für Allgemeine Wissenschaftliche Weiterbildung (ZAWiW) der Universität Ulm
seit 1998	Mitarbeit am Integrierten Vorklinischen Ausbildungssystem der Universität Ulm