

Synthesen und Kristallstrukturen der Kronenether-Komplexe [Li₃(12-Krone-4)₃O₂CCH₃][Cd(Se₄)₂], {[K(18-Krone-6)]₂[Hg(Se₄)₂]}₂ und [Na(15-Krone-5)]NO₃

Syntheses and Crystal Structures of the Crown Ether Complexes
[Li₃(12-Crown-4)₃O₂CCH₃][Cd(Se₄)₂], {[K(18-Crown-6)]₂[Hg(Se₄)₂]}₂,
and [Na(15-Crown-5)]NO₃

Gertrud Kräuter, Frank Weller und Kurt Dehnicke*

Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg/Lahn

Z. Naturforsch. **44b**, 444–454 (1989); eingegangen am 21. November 1988/24. Januar 1989

Crown Ether Complexes of Lithium, Sodium, and Potassium, Synthesis, Crystal Structure

[Li₃(12-crown-4)₃O₂CCH₃][Cd(Se₄)₂] has been prepared by the reaction of [Li(12-crown-4)]₂Se₆ with Cd(O₂CCH₃)₂ in ethanolic solution. The corresponding polyselenide complex of mercury is formed by the reaction of [K(18-crown-6)]₂Se₆ with Hg(O₂CCH₃)₂ in the same solvent. Both compounds form dark red crystals, which were characterized by single crystal X-ray structure determinations. The only product to be isolated from the reaction of Bi(NO₃)₃·5H₂O with [Na(15-crown-5)]₂Se₆ in ethanolic solution was [Na(15-crown-5)]NO₃, whose structure has also been determined. [Li₃(12-crown-4)₃O₂CCH₃][Cd(Se₄)₂]: space group Pbc_a, Z = 8, 1404 observed independent reflexions, R = 0.097. Lattice dimensions (19 °C): a = 1981.5(6), b = 1400.3(1), c = 3268.9(9) pm. The compound forms a dicationic ensemble, in which three lithium ions coordinate with the oxygen atoms of the acetate ion. In the anions the cadmium atom is coordinated tetrahedrally by four selenium atoms of two Se₄²⁻ units.

{[K(18-crown-6)]₂[Hg(Se₄)₂]}₂: space group P1, Z = 1, 3210 observed independent reflexions, R = 0.055. Lattice dimensions (19 °C): a = 1057.4(2), b = 1130.6(2), c = 2000.1(2) pm. α = 88.52(1)°, β = 85.86(1)°, γ = 66.22(1)°. The compound has a complex ionic structure, in which the formula units form centrosymmetric dimers through K–O contacts between two cations. In addition there are K···Se contacts with the spiro-bicyclic anions, which – together with 6 K–O bonds within the crowns – lead to the coordination number of 8 for the remaining potassium ions.

[Na(15-crown-5)]NO₃: space group P2₁2₁2₁, Z = 4, 1211 observed independent reflexions, R = 0.052. Lattice dimensions (20 °C): a = 912.9(2), b = 989.6(1), c = 1658.3(3) pm. The compound forms ion pairs, in which the sodium atom coordinates with the five oxygen atoms of the crown ether, as well as with two oxygen atoms of the nitrate ion with Na–O bond lengths of 240 and 247 pm.

1. Einleitung

Wir berichteten unlängst über die Synthesen und die Kristallstrukturen der miteinander isotypen Polyselenidokomplexe [Na(15-Krone-5)]₂[M(Se₄)₂] (M = Zn, Cd, Hg), in denen die durch die Kronenethermoleküle komplexierten Natriumionen gerichtete Bindungen zu je einem Selenatom des Anions betätigen, so daß Ionentripel entstehen [1]. In der Absicht, durch eine Variation der Kationen zu anderen Polyselenidokomplexen zu gelangen, haben wir in Gegenwart geeigneter Kronenethermoleküle Polyselenidlösungen des Lithiums und des Kaliums mit den Acetaten von Cadmium und Quecksilber umgesetzt.

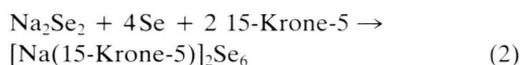
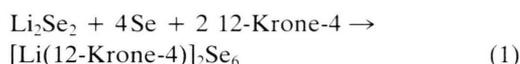
Es zeigte sich jedoch, daß in allen Fällen dieselben spirocyclischen Anionen [M(Se₄)₂]²⁻ (M = Cd, Hg) entstehen. Allerdings bildeten sich verschiedene, vom koordinationschemischen Standpunkt aus reizvolle Kationenensembles, über deren Strukturen wir im folgenden berichten. Wir ergänzen diese Arbeit mit der Strukturanalyse von [Na(15-Krone-5)]NO₃, das wir als Nebenprodukt bei der Umsetzung von Bismuth-Nitrat mit einer [Na(15-Krone-5)]₂Se_n-Lösung erhielten. Eine Zusammenfassung von Kronenether-Komplexen findet man bei [2].

2. Synthesen und IR-Spektren

Zur Synthese der Polyselenidokomplexe von Cadmium und Quecksilber haben wir zunächst Polyselenidlösungen des Lithiums, Natriums und des Kaliums in Anlehnung an das von uns früher beschrie-

* Sonderdruckerfordernungen an Prof. Dr. K. Dehnicke.

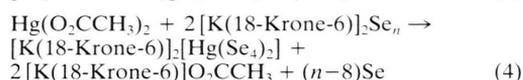
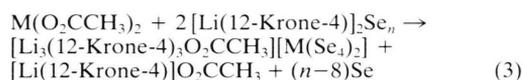
bene Verfahren hergestellt, bei dem wir als Kationen langkettige Tetraalkylammoniumionen verwendet hatten [3]. Hierzu wurden Li_2Se_2 , Na_2Se_2 bzw. K_2Se_2 mit überschüssigem elementarem grauem Selen in Anwesenheit von Kronenethern und einer Spur katalytisch wirksamen Iods in ethanolischen Lösungen in der Siedehitze zur Reaktion gebracht. Nach Filtration des unumgesetzten, überschüssigen Selen kristallisierten aus den Lösungen die Hexaselenide aus:



Die Verbindungen sind schwarze, sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindliche Kristallpulver, die gut in Ethanol löslich sind. Im Falle der Kaliumverbindung haben wir das Polyselenid nicht isoliert, sondern die gemäß (1, 2) bei Anwesenheit von 18-Krone-6 entstandene $[\text{K}(\text{18-Krone-6})]_2\text{Se}_n$ -Lösung direkt für weitere Umsetzungen eingesetzt. Im IR-Spektrum beobachten wir für die Hexaselenide der nach (1, 2) entstandenen Verbindungen eine relativ starke SeSe-Valenzschwingung bei 277 cm^{-1} . Zum Vergleich absorbiert das Se_6^{2-} -Ion im $[(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_3]_2\text{Se}_6$

bei 285 cm^{-1} [3]. Über das Kronenether-Pentasele- noid $[\text{Cs}(\text{18-Krone-6})]_2\text{Se}_5 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ wurde unlängst von Ibers *et al.* berichtet, welches aus Cs_3TaSe_4 bei Anwesenheit von Benzoesäure und 18-Krone-6 in Acetonitril entstanden war [4].

Läßt man die nach dem Schema der Reaktionen (1, 2) entstandenen ethanolischen Polyselenidlösungen in der Siedehitze auf die Acetate von Cadmium bzw. Quecksilber einwirken, so entstehen in allen Fällen zwar die spirocyclischen Metallapolyselenido- Komplexionen $[\text{M}(\text{Se}_4)_2]^{2-}$, jedoch mit jeweils verschiedenen Gegenionen:



Die nach den Reaktionen (3, 4) entstehenden Polyselenidokomplexe sind dunkelrote, in Ethanol leicht lösliche Kristalle, die sich an Luft langsam zersetzen. Die Gründe für die Ausbildung der unterschiedlichen Kationen bei Lithium- und Kaliumverbindung dürften in der verschiedenen Affinität der beiden Alkalimetallionen gegenüber Sauerstoff-

Tab. I. Kristalldaten und Angaben zu den Kristallstrukturbestimmungen.

	$[\text{Li}_3(\text{12-Krone-4})_3\text{O}_2\text{CCH}_3][\text{Cd}(\text{Se}_4)_2]$	$[\text{K}(\text{18-Krone-6})]_2[\text{Hg}(\text{Se}_4)_2]_2$	$[\text{Na}(\text{15-Krone-5})]\text{NO}_3$
Gitterkonstanten	$a = 1981,5(6); b = 1400,3(1); c = 3268,9(9) \text{ pm}$	$a = 1057,4(2); b = 1130,6(2); c = 2000,1(2) \text{ pm}$	$a = 912,9(2); b = 989,6(1); c = 1658,3(3) \text{ pm}$
Zellvolumen	9070 \AA^3	2182 \AA^3	1498 \AA^3
Anzahl der Formeleinheiten pro Zelle	8	1	4
Dichte (berechnet)	$1,98 \text{ g/cm}^3$	$2,19 \text{ g/cm}^3$	$1,35 \text{ g/cm}^3$
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, $Pbca$	monoklin, $P\bar{1}$	orthorhombisch, $P2_12_12_1$
ausgelöschte Reflexe	$0kl \ k=2n+1; h0l \ l=2n+1; hk0 \ h=2n+1$	–	$h00 \ h=2n+1; 0k0 \ k=2n+1; 00l \ l=2n+1$
Meßgerät	automatisches Vierkreisdiffraktometer CAD4 von NONIUS (Delft)		
Strahlung	$\text{MoK}\alpha$ (Graphitmonochromator)	$\text{MoK}\alpha$ (Graphitmonochromator)	$\text{CuK}\alpha$
Meßtemperatur	$19 \text{ }^\circ\text{C}$	$19 \text{ }^\circ\text{C}$	$20 \text{ }^\circ\text{C}$
Anzahl der Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	18	25	25
Meßbereich, Abtastungsmodus	$1^\circ < \theta < 20^\circ$, ω - θ -scan	$1^\circ < \theta < 20^\circ$, ω -scan	$2^\circ < \theta < 70^\circ$, ω -scan
Anzahl der gemessenen Reflexe	3484	4334	1662
Anzahl der unabhängigen Reflexe	3064	4334	1640
Anzahl der unbeobachteten Reflexe	$1580 (F_o < 4\sigma(F_o))$	$1124 (F_o < 4\sigma(F_o))$	$429 (F_o < 3\sigma(F_o))$
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationskorrektur	Lorentz- und Polarisationskorrektur	Lorentz- und Polarisationskorrektur
Strukturaufklärung	direkte Methoden [SHELXS-86]	Patterson-Synthese [SHELXS-86]	direkte Methoden [SHELXS-86]
Verfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate	Methode der kleinsten Fehlerquadrate	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
Restriktionen	CH_2 -Gruppen starr mit $r_{\text{C-H}} = 108 \text{ pm}$ und $\angle \text{HCH} = 109,28^\circ$		
benutzte Rechenprogramme	einheitliche isotrope Temperaturfaktoren für die H-Atome eines Kronenmoleküls	einheitliche isotrope Temperaturfaktoren für alle H-Atome	einheitliche isotrope Temperaturfaktoren für die H-Atome eines Kronenmoleküls
Formfaktoren $\Delta f'$, $\Delta f''$	CADLP [13], SHELXS-86 [14], SHELX-80 [14]	ORTEP [15], SCHAKAL [16]	ORTEP [15], SCHAKAL [16]
$R = \sum F_o - F_c / \sum F_o $	[17], [18]	[17], [18]	[17], [18]
$wR = \sum F_o - F_c / \sum F_o $	0,097	0,055	0,052

bzw. Selen-Koordination liegen. Wie die Kristallstrukturen zeigen (s. u.), weicht das Lithiumion einer direkten, gerichteten Bindungsbeziehung zu seinem Anion aus und bevorzugt die ausschließliche Koordination mit den O-Atomen des Kronenethers und des Acetations. In der Kaliumverbindung hingegen bestehen, ebenso wie in den früher beschriebenen Natriumverbindungen $[\text{Na}(15\text{-Krone-5})_2][\text{M}(\text{Se}_4)_2]$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$) [1] direkte Alkalimetall–Selen-Kontakte.

In den IR-Spektren beobachtet man für die Anionen $[\text{M}(\text{Se}_4)_2]^{2\ominus}$ ganz ähnliche Werte wie sie für die Natriumverbindungen beschrieben sind [1]. Näheres zu den IR-Spektren in diesem Bereich siehe Lit. [5]. Für den Komplex $[\text{Li}_3(12\text{-Krone-4})_3\text{O}_2\text{CCH}_3][\text{Cd}(\text{Se}_4)_2]$ lassen sich neben den inneren Schwingungen des Kronenethers Li–O-Valenzschwingungen bei 480 und 560 cm^{-1} beobachten. Sie liegen deutlich kürzerwellig als die LiO-Valenzschwingung im $[\text{Li}(12\text{-Krone-4})]\text{Br}$, die bei 420 cm^{-1} angegeben wird [6]. Ordnet man die Absorption bei 480 cm^{-1} der LiO-Valenzschwingung der Kronenetherkoordination zu, so ist ihre kurzwellige Lage mit der Dikationensituation des $[\text{Li}_3(12\text{-Krone-4})_3\text{O}_2\text{CCH}_3]^{2\oplus}$ -Ions zu erklären. Die Bande bei 560 cm^{-1} entspricht dann einer LiO-Valenzschwingung mit der Beteiligung des Acetations, was gut zu den kürzeren Li–O-Abständen zwischen den Lithiumionen und dem Acetation paßt (s. u.).

3. Kristallstrukturanalysen

Tab. I enthält die kristallographischen Daten und Angaben zu den Strukturlösungen, die Tab. II–IV die Bindungsabstände und -winkel, die Tab. V–VII die Atomkoordinaten*.

3.1. $[\text{Li}_3(12\text{-Krone-4})_3\text{O}_2\text{CCH}_3][\text{Cd}(\text{Se}_4)_2]$

Die Verbindung hat einen komplex-ionischen Aufbau, der in Abb. 1 gezeigt ist. Dem Dianion $[\text{Cd}(\text{Se}_4)_2]^{2\ominus}$ steht ein Dikation gegenüber, das seinerseits ein Ionenensemble darstellt, welches aus drei – durch die Kronenethermoleküle koordinierte – Lithiumionen und dem Acetation gebildet wird.

Die Lithiumatome Li(1) und Li(3) besitzen die Koordinationszahl 5, indem sie jeweils mit den 4 O-Atomen der Kronenethermoleküle 12-Krone-4 und mit je einem O-Atom des Acetations verbunden sind. Die geometrische Anordnung dieser Lithiumatome entspricht etwa der einer tetragonalen Pyramide. Das Lithiumion Li(2) ist dagegen sechsfach koordiniert, da es außer den vier Li–O-Bindungen zum Kronenethermolekül mit beiden O-Atomen des Acetations im Sinne einer Chelatgruppierung Bindungen realisiert. Die unterschiedliche Koordinationszahl an den Lithiumatomen bleibt ohne Einfluß auf die mittleren Li–O-Abstände zu den Kronenethermolekülen, sie äußert sich jedoch deutlich in den Li–O-Abständen zum Acetation. Während das Atom Li(2) zu den beiden O-Atomen des Acetations Bindungslängen von 210 und 217 pm aufweist, betragen die Li–O-Abstände der mit dem Acetation nur einfach koordinierenden Lithiumatome 181 bzw. 184 pm. Das Acetation weist keine Besonderheiten auf; alle Abstände und Winkel entsprechen den Erwartungen [7].

Das Anion $[\text{Cd}(\text{Se}_4)_2]^{2\ominus}$ ist frei von gerichteten Bindungen zum positiven Ladungsträger. Dies steht im Gegensatz zu den Strukturen von $[\text{Na}(15\text{-Krone-5})_2][\text{M}(\text{Se}_4)_2]$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$) [1] und von $\{[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_2[\text{Hg}(\text{Se}_4)_2]\}_2$ (s. u.), in denen die durch die Kronenethermoleküle anisotrop komplexierten Alkalimetallionen direkte A...Se-Kontakte zu den Anionen haben. Das Bestreben der Lithiumionen, die Sauerstoffkontakte zu bevorzugen, führt in diesem Fall zu dem beschriebenen Dikationenensemble $[\text{Li}_3(12\text{-Krone-4})_3\text{O}_2\text{CCH}_3]^{2\oplus}$, obwohl für alle drei Alkalimetallverbindungen völlig analoge Synthesebedingungen eingehalten wurden. Die Strukturparameter des Anions $[\text{Cd}(\text{Se}_4)_2]^{2\ominus}$ entsprechen weitgehend denen im Anion des $[\text{Na}(15\text{-Krone-5})_2][\text{Cd}(\text{Se}_4)_2]$ [1], so daß sich eine Diskussion erübrigt. Die Atome Se(6–8) sind fehlgeordnet, so daß die Genauigkeit dieser Ortskoordinaten geringer ist.

3.2. $\{[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_2[\text{Hg}(\text{Se}_4)_2]\}_2$

Die dimere Verbindung besteht aus insgesamt vier Kationen $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]^\oplus$ und zwei Anionen $[\text{Hg}(\text{Se}_4)_2]^{2\ominus}$, die das in Abb. 2 wiedergegebene zentrosymmetrische Ionenensemble bilden. Die Dimerisierung der beiden Komplexeinheiten kommt zustande, indem die Kaliumatome K(2) bzw. K(2') außer

* Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53452, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

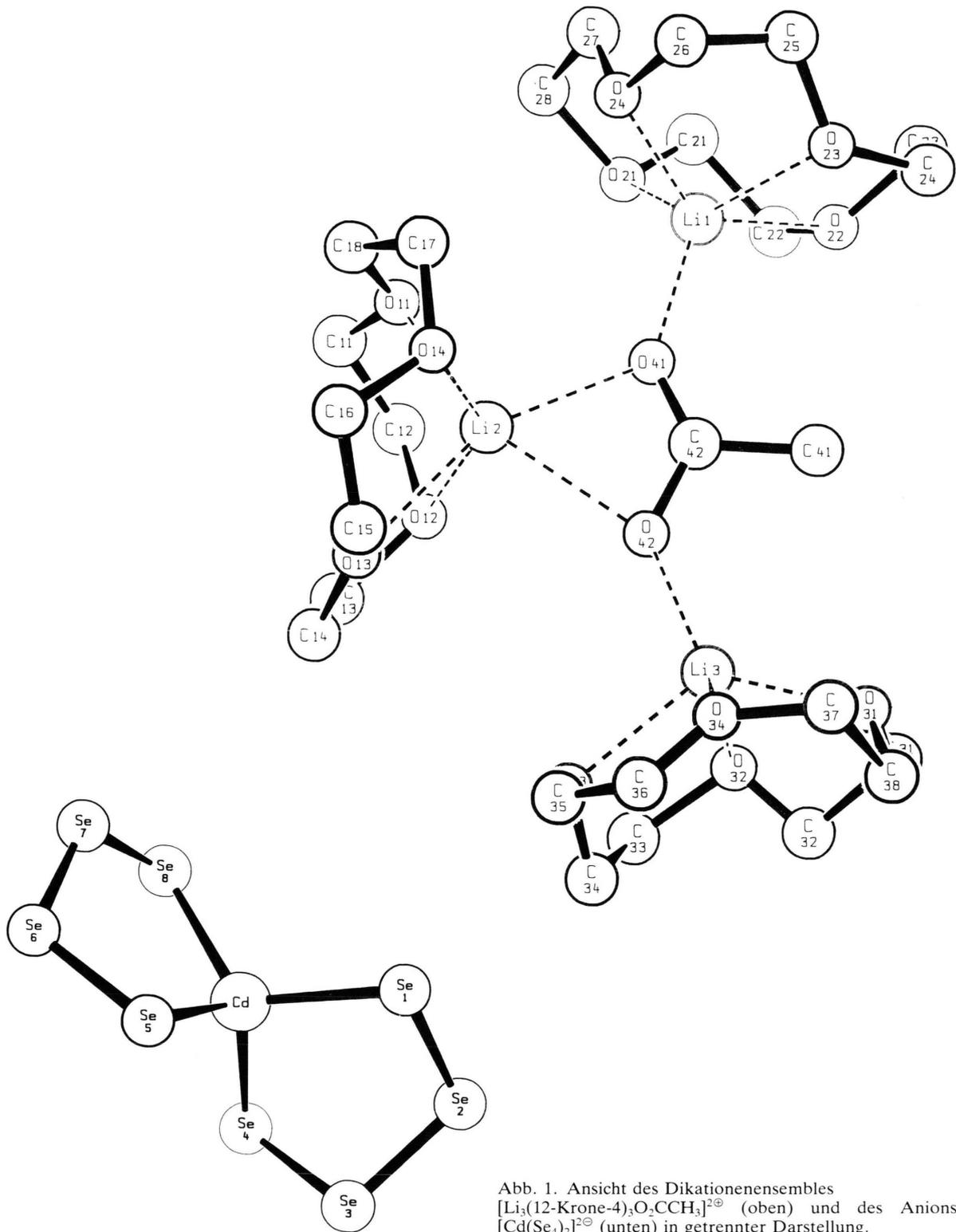


Abb. 1. Ansicht des Dikationenensembles $[\text{Li}_3(12\text{-Krone-4})_3\text{O}_2\text{CCH}_3]^{2\oplus}$ (oben) und des Anions $[\text{Cd}(\text{Se}_4)_2]^{2\ominus}$ (unten) in getrennter Darstellung.

Li(1)–O(21)	222(9)	O(21)–Li(1)–O(41)	112(5)
Li(1)–O(22)	228(9)	O(22)–Li(1)–O(41)	114(4)
Li(1)–O(23)	224(9)	O(23)–Li(1)–O(41)	120(5)
Li(1)–O(24)	196(9)	O(24)–Li(1)–O(41)	121(5)
Li(1)–O(41)	181(9)		
Li(2)–O(11)	216(8)	O(11)–Li(2)–O(41)	95(3)
Li(2)–O(12)	219(8)	O(11)–Li(2)–O(42)	155(4)
Li(2)–O(13)	226(8)	O(12)–Li(2)–O(41)	110(3)
Li(2)–O(14)	211(8)	O(12)–Li(2)–O(42)	101(3)
Li(2)–O(41)	210(7)	O(13)–Li(2)–O(41)	163(4)
Li(2)–O(42)	217(8)	O(13)–Li(2)–O(42)	101(3)
		O(14)–Li(2)–O(41)	108(4)
		O(14)–Li(2)–O(42)	117(4)
		O(41)–Li(2)–O(42)	62(2)
Li(3)–O(31)	221(8)	O(31)–Li(3)–O(42)	125(4)
Li(3)–O(32)	214(8)	O(32)–Li(3)–O(42)	109(4)
Li(3)–O(33)	210(8)	O(33)–Li(3)–O(42)	111(4)
Li(3)–O(34)	218(8)	O(34)–Li(3)–O(42)	124(4)
Li(3)–O(42)	184(7)		
C(41)–C(42)	151(5)	O(41)–C(42)–O(42)	125(4)
C(42)–O(41)	119(4)	O(41)–C(42)–C(41)	117(4)
C(42)–O(42)	128(4)	O(42)–C(42)–C(41)	118(5)
		Li(1)–O(41)–Li(2)	135(4)
		Li(2)–O(42)–Li(3)	145(3)
		Li(1)–O(41)–C(42)	136(4)
		Li(3)–O(42)–C(42)	131(4)
		Li(2)–O(41)–C(42)	89(3)
		Li(2)–O(42)–C(42)	84(3)
C–O	123(6)–157(5); im Mittel 143	C–O–C	104(4)–142(6); im Mittel 117
C–C	141(6)–161(6); im Mittel 149	C–C–O	97(6)–119(5); im Mittel 110
		Li–O–C	98(5)–120(5); im Mittel 111
Cd–Se(1)	265.8(6)	Se(1)–Cd–Se(4)	103.9(2)
Cd–Se(4)	262.4(8)	Se(1)–Cd–Se(5)	104.7(2)
Cd–Se(5)	262.4(7)	Se(1)–Cd–Se(8)	120.6(3)
Cd–Se(8)	263.5(10)	Se(4)–Cd–Se(5)	119.7(3)
Se(1)–Se(2)	231.9(8)	Se(4)–Cd–Se(8)	106.2(4)
Se(2)–Se(3)	237(1)	Se(5)–Cd–Se(8)	102.8(3)
Se(3)–Se(4)	237(1)	Cd–Se(1)–Se(2)	97.5(3)
Se(5)–Se(6)	231.3(10)	Cd–Se(4)–Se(3)	91.0(3)
Se(6)–Se(7)	214(1)	Cd–Se(5)–Se(6)	96.6(3)
Se(7)–Se(8)	213(1)	Cd–Se(8)–Se(7)	99.4(7)
		Se(1)–Se(2)–Se(3)	103.6(3)
		Se(2)–Se(3)–Se(4)	99.0(4)
		Se(5)–Se(6)–Se(7)	109.1(4)
		Se(6)–Se(7)–Se(8)	111.5(6)

Tab. II. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [Grad] im $[\text{Li}_3(12\text{-Krone-4})_3\text{CH}_3\text{COO}]^{2+}[\text{Cd}(\text{Se}_4)_2]^{2-}$.

K(1)–O(11)	279(2)	O(11)–K(1)–Se(7)	122.2(3)
K(1)–O(12)	289(1)	O(12)–K(1)–Se(7)	116.4(3)
K(1)–O(13)	293(2)	O(13)–K(1)–Se(7)	86.3(3)
K(1)–O(14)	294(2)	O(14)–K(1)–Se(7)	86.7(4)
K(1)–O(15)	284(1)	O(15)–K(1)–Se(7)	89.0(3)
K(1)–O(16)	289(2)	O(16)–K(1)–Se(7)	116.8(3)
K(1)–Se(7)	368.5(6)	O(11)–K(1)–Se(8)	91.2(3)
K(1)–Se(8)	353.3(5)	O(12)–K(1)–Se(8)	120.7(3)
		O(13)–K(1)–Se(8)	121.3(3)
K(2)–O(21)	282(3)	O(14)–K(1)–Se(8)	116.1(4)
K(2)–O(22)	286(3)	O(15)–K(1)–Se(8)	85.7(3)
K(2)–O(23)	277(2)	O(16)–K(1)–Se(8)	83.7(3)
K(2)–O(24)	279(3)		
K(2)–O(25)	288(2)	K(2)–O(25)–K(2')	94.6(7)
K(2)–O(25')	287(2)	O(25)–K(2)–O(25')	85.4(7)
K(2)–O(26)	270(2)		
K(2)–Se(3)	364.3(5)	O(21)–K(2)–Se(3)	80.4(5)
		O(22)–K(2)–Se(3)	92.5(6)
		O(23)–K(2)–Se(3)	94.6(5)
		O(24)–K(2)–Se(3)	83.0(4)
		O(25)–K(2)–Se(3)	85.9(4)
		O(26)–K(2)–Se(3)	73.9(4)
C–O(Krone 1)*	138–144; im Mittel 142	C–C–O(Krone 1)*	107(2)–114(2); im Mittel 110
C–C(Krone 1)*	141–146; im Mittel 144	C–O–C(Krone 1)*	109(2)–117(2); im Mittel 114
		K–O–C(Krone 1)*	108(1)–120(2); im Mittel 113
Hg–Se(1)	263.6(3)	Se(1)–Hg–Se(4)	102.5(1)
Hg–Se(4)	267.8(2)	Se(1)–Hg–Se(5)	128.3(1)
Hg–Se(5)	260.9(3)	Se(4)–Hg–Se(5)	105.3(1)
Hg–Se(8)	270.8(2)	Se(1)–Hg–Se(8)	99.4(1)
Se(1)–Se(2)	231.5(3)	Se(4)–Hg–Se(8)	122.5(1)
Se(2)–Se(3)	233.8(4)	Se(5)–Hg–Se(8)	101.1(1)
Se(3)–Se(4)	231.3(4)	Hg–Se(1)–Se(2)	98.5(1)
Se(5)–Se(6)	231.1(3)	Hg–Se(4)–Se(3)	98.3(1)
Se(6)–Se(7)	235.0(3)	Hg–Se(5)–Se(6)	96.8(1)
Se(7)–Se(8)	232.3(4)	Hg–Se(8)–Se(7)	101.2(1)
		Se(1)–Se(2)–Se(3)	103.3(1)
		Se(2)–Se(3)–Se(4)	103.7(1)
		Se(5)–Se(6)–Se(7)	104.2(1)
		Se(6)–Se(7)–Se(8)	102.8(1)

Tab. III. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [Grad] im $[\text{K}(\text{18-Krone-6})]_2[\text{Hg}(\text{Se}_4)_2]$.

* Die Bindungsparameter der Krone 2 sind wegen Fehlordnungen dieses Kronenethermoleküls nicht aufgelistet.

mit den sechs O-Atomen ihrer Kronenethermoleküle noch zusätzlich eine K–O-Bindung zu einem O-Atom der ihnen benachbarten symmetrieäquivalenten Krone betätigen. Diese beiden K–O-Bindungen sind mit 287 pm nahezu genau so lang wie der mittlere K–O-Abstand innerhalb der Ionen $[\text{K}(\text{18-Krone-6})]^\oplus$ (280 pm). Eine weitere, die achte, Koordination betätigen die Kaliumionen zu den Selenatomen Se(3) bzw. Se(3') der Anionen $[\text{Hg}(\text{Se}_4)_2]^{2\ominus}$. Wegen der großen Koordinationszahl 8 ist diese K–Se-Bindung mit 364 pm naturgemäß länger als der Ionenabstand

des im Antifluorit-Typ kristallisierenden K_2Se mit 332 pm [8], in dem die Kaliumionen die Koordinationszahl 4 haben. Als Folge der beidseitigen Beanspruchung der Kaliumionen (2, 2') durch Koordination mit einem O-Atom der Nachbarkrone und dem Selenatom des Anions kommt es zu der ungewöhnlichen, nahezu perfekten Einebnung dieser Kaliumionen in den Kronenetherzyklus. Man erkennt dies an der nur geringen Auslenkung von K(2) bzw. K(2') in Richtung auf das Sauerstoffatom O(25) bzw. O(25') von nur 24 pm aus der besten Ebene der 6

Na–O(1)	247,3(4)	O(1)–Na–O(11)	119,0(1)
Na–O(2)	242,0(4)	O(1)–Na–O(22)	93,4(1)
Na–O(3)	247,7(4)	O(2)–Na–O(11)	96,3(1)
Na–O(4)	244,3(4)	O(2)–Na–O(22)	130,6(1)
Na–O(5)	241,5(4)	O(3)–Na–O(11)	91,5(1)
Na–O(11)	240,1(4)	O(3)–Na–O(22)	135,5(2)
Na–O(22)	247,2(4)	O(4)–Na–O(11)	97,3(1)
N–O(11)	123,0(5)	O(4)–Na–O(22)	92,3(1)
N–O(22)	123,7(5)	O(5)–Na–O(11)	146,0(1)
N–O(33)	123,6(5)	O(5)–Na–O(22)	97,3(1)
		O(11)–Na–O(22)	51,3(1)
		Na–O(11)–N	97,2(3)
		Na–O(22)–N	93,5(3)
		O(11)–N–O(22)	117,8(4)
		O(11)–N–O(33)	120,1(5)
		O(22)–N–O(33)	122,2(5)
C–C	146,3(9)–148,2(9)	C–O–C	112,4(6)–115,4(6)
C–O	137,5(7)–147,3(7)	C–C–O	106,6(5)–111,8(5)
		Na–O–C	104,6(4)–117,3(4)

Tab. IV. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [Grad] im [Na(15-Krone-5)]NO₃.

O-Atome des Kronenethers. Insgesamt entsteht so für die Kaliumionen eine Anordnung, die einer nur wenig verzerrten hexagonalen Bipyramide entspricht. Eine hexagonal-bipyramidale Anordnung um die Kaliumionen wurde auch in dem sandwichartig aufgebauten Komplex [K(18-Krone-6)]₂Mo₆O₁₉ · 2 H₂O beobachtet, in dem die Achsialpositionen von je einem O-Atom des Mo₆O₁₉^{2⊖}-Ions und von je einem O-Atom der Wassermoleküle eingenommen werden [9]. Die Auslenkung des K[⊕]-Ions aus der Ebene der sechs O-Atome des Kronenethers in Richtung auf die O-Atome des Anions ist mit 26 pm [9] ganz ähnlich wie in unserem Beispiel. Eine ähnliche Koordination des Kaliums wurde auch in dem Komplex [Cr(C₄Ph₄)(C₂Ph₂)(CO)₂][K–DBC·THF] (DBC = Dibenzo-18-Krone-6) gefunden, in dem die Achsialpositionen am Kalium durch ein O-Atom eines Carbonylliganden und durch das O-Atom des Tetrahydrofuranmoleküls besetzt sind [10].

Die restlichen Kaliumionen K(1) bzw. K(1') gelangen im {[K(18-Krone-6)]₂[Hg(Se₄)₂]}₂ auf andere Weise zur Koordinationszahl 8. Neben den 6 O-Atomen des Kronenethers koordinieren sie mit je zwei Selenatomen des zweiten HgSe₄-Fünfringes [Se(7,7') und Se(8,8')] (s. Abb. 2), zu denen die Bindungsabstände 369 und 353 pm betragen. Die

Folge ist ein sehr deutliches Herausrücken dieser Kaliumionen um 68 pm aus der besten Ebene der O-Atome des Kronenethermoleküls in Richtung auf

Tab. VII. Atomkoordinaten und Parameter U für den äquivalenten isotropen Temperaturfaktor von [Na(15-Krone-5)]NO₃ (Definitionen s. Tab. V).

Atom	x	y	z	U
Na	0,0280(2)	0,5779(2)	0,4130(1)	0,0536(9)
O(1)	0,0455(4)	0,8250(4)	0,4330(3)	0,094(3)
O(2)	0,0379(4)	0,6341(5)	0,5549(2)	0,092(3)
O(3)	–0,0979(4)	0,4060(4)	0,4966(3)	0,097(3)
O(4)	–0,1248(4)	0,4217(5)	0,3359(2)	0,089(3)
O(5)	–0,1549(4)	0,6938(5)	0,3337(2)	0,083(3)
N	0,2934(5)	0,4847(5)	0,3444(3)	0,065(3)
O(11)	0,2488(4)	0,4462(4)	0,4105(3)	0,098(3)
O(22)	0,2231(4)	0,5745(4)	0,3097(2)	0,083(2)
O(33)	0,4053(4)	0,4347(5)	0,3150(2)	0,110(3)
C(1)	0,0773(7)	0,8576(7)	0,5179(4)	0,109(5)
C(2)	–0,0013(7)	0,7683(8)	0,5733(4)	0,108(5)
C(3)	–0,0274(8)	0,535(1)	0,6071(3)	0,122(6)
C(4)	–0,0180(9)	0,4010(9)	0,5668(5)	0,123(6)
C(5)	–0,2246(7)	0,486(1)	0,2812(5)	0,120(6)
C(6)	–0,1851(9)	0,3142(8)	0,3769(6)	0,130(6)
C(7)	–0,096(1)	0,2865(6)	0,4496(5)	0,120(6)
C(8)	–0,1669(8)	0,622(1)	0,2611(4)	0,117(6)
C(9)	–0,1111(9)	0,8312(7)	0,3217(4)	0,115(6)
C(10)	–0,0772(7)	0,8879(5)	0,4018(5)	0,102(5)

Tab. V. Atomkoordinaten und Parameter U für den äquivalenten isotropen Temperaturfaktor $\exp[-8\pi^2 U \sin^2 \theta / \lambda^2]$ [19] von $[\text{Li}_3(12\text{-Krone-4})_3\text{O}_2\text{CCH}_3][\text{Cd}(\text{Se}_4)_2]$. U-Werte als 10^{-4} fache in pm^2 .

Atom	x	y	z	U
Cd	0,1304(2)	0,1271(3)	0,3733(1)	0,075(3)
Se(1)	0,2572(3)	0,1406(4)	0,3992(1)	0,065(4)
Se(2)	0,3012(3)	0,0156(5)	0,3612(2)	0,093(5)
Se(3)	0,2119(7)	-0,0971(5)	0,3596(2)	0,21(1)
Se(4)	0,1343(4)	-0,0109(7)	0,3190(2)	0,141(7)
Se(5)	0,0587(3)	0,1061(5)	0,4403(2)	0,080(5)
Se(6)	-0,0298(3)	0,2034(6)	0,4208(3)	0,160(8)
Se(7)	0,0091(6)	0,3202(7)	0,3857(3)	0,19(1)
Se(8)	0,0713(4)	0,2724(9)	0,3368(3)	0,23(1)
Li(1)	0,242(4)	0,288(7)	0,192(3)	0,07(3)
Li(2)	0,102(3)	0,219(6)	0,126(2)	0,04(2)
Li(3)	0,200(4)	0,068(5)	0,049(2)	0,04(2)
O(11)	0,064(2)	0,331(3)	0,166(1)	0,08(1)
O(12)	0,079(2)	0,337(2)	0,084(1)	0,07(1)
O(13)	0,011(2)	0,184(3)	0,089(1)	0,12(2)
O(14)	0,049(2)	0,140(3)	0,170(1)	0,09(1)
C(11)	0,043(3)	0,417(4)	0,145(1)	0,07(2)
C(12)	0,083(3)	0,429(4)	0,107(2)	0,08(2)
C(13)	0,023(3)	0,329(4)	0,055(2)	0,12(3)
C(14)	-0,003(4)	0,235(6)	0,053(2)	0,16(3)
C(15)	-0,010(4)	0,096(6)	0,111(2)	0,19(4)
C(16)	-0,015(4)	0,107(5)	0,154(2)	0,16(3)
C(17)	0,047(3)	0,184(3)	0,207(2)	0,09(2)
C(18)	0,024(3)	0,296(4)	0,196(2)	0,10(2)
O(31)	0,300(2)	0,006(3)	0,035(1)	0,12(2)
O(32)	0,234(2)	0,151(3)	-0,002(1)	0,13(2)
O(33)	0,118(2)	0,062(3)	0,008(1)	0,14(2)
O(34)	0,177(2)	-0,085(3)	0,049(1)	0,12(2)
C(31)	0,329(3)	0,077(4)	0,004(2)	0,08(2)
C(32)	0,284(3)	0,118(5)	-0,025(2)	0,11(2)
C(33)	0,174(2)	0,166(4)	-0,032(2)	0,08(2)
C(34)	0,130(4)	0,072(5)	-0,032(2)	0,16(3)
C(35)	0,091(3)	-0,034(4)	0,014(2)	0,11(2)
C(36)	0,141(4)	-0,112(6)	0,020(2)	0,17(3)
C(37)	0,245(3)	-0,123(4)	0,052(1)	0,09(2)
C(38)	0,299(3)	-0,082(5)	0,021(2)	0,14(3)
O(21)	0,228(2)	0,445(2)	0,192(1)	0,07(1)
O(22)	0,346(2)	0,354(3)	0,178(1)	0,07(1)
O(23)	0,317(2)	0,205(2)	0,229(1)	0,07(1)
O(24)	0,194(2)	0,302(3)	0,243(1)	0,08(1)
C(21)	0,290(3)	0,497(4)	0,198(2)	0,08(2)
C(22)	0,334(3)	0,453(4)	0,166(2)	0,11(2)
C(23)	0,392(3)	0,326(4)	0,208(2)	0,08(2)
C(24)	0,382(2)	0,228(4)	0,217(1)	0,07(2)
C(25)	0,301(3)	0,224(4)	0,270(2)	0,08(2)
C(26)	0,226(2)	0,232(4)	0,270(2)	0,08(2)
C(27)	0,195(3)	0,393(4)	0,259(2)	0,11(2)
C(28)	0,185(3)	0,460(4)	0,227(2)	0,08(2)
C(41)	0,296(3)	0,151(3)	0,118(1)	0,07(2)
C(42)	0,221(2)	0,182(3)	0,120(1)	0,03(1)
O(41)	0,203(1)	0,233(2)	0,1470(8)	0,043(9)
O(42)	0,182(1)	0,148(2)	0,0923(8)	0,043(9)

Tab. VI. Atomkoordinaten und Parameter U für den äquivalenten isotropen Temperaturfaktor von $\{[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_2[\text{Hg}(\text{Se}_4)_2]\}_2$ (Definitionen s. Tab. V).

Atom	x	y	z	U
Hg	0,0243(1)	0,4934(1)	0,2560(0)	0,0556(9)
Se(1)	0,1819(2)	0,5884(2)	0,3120(1)	0,057(2)
Se(2)	0,0835(2)	0,7972(2)	0,2714(1)	0,071(2)
Se(3)	0,0668(2)	0,7668(2)	0,1577(1)	0,073(2)
Se(4)	-0,0831(2)	0,6638(2)	0,1585(1)	0,062(2)
Se(5)	-0,1827(2)	0,4484(2)	0,3118(1)	0,079(3)
Se(6)	-0,0518(3)	0,2511(3)	0,3581(1)	0,084(3)
Se(7)	0,0892(3)	0,1292(2)	0,2670(1)	0,080(3)
Se(8)	0,2140(2)	0,2500(2)	0,2305(1)	0,064(2)
K(1)	0,3396(4)	0,1239(4)	0,3873(2)	0,055(4)
K(2)	0,3416(5)	0,6831(4)	0,0241(2)	0,067(5)
O(11)	0,391(2)	0,342(1)	0,4136(7)	0,08(2)
O(12)	0,226(2)	0,274(1)	0,5087(7)	0,08(2)
O(13)	0,172(1)	0,048(1)	0,4876(6)	0,07(1)
O(14)	0,385(2)	-0,147(1)	0,4127(8)	0,09(2)
O(15)	0,549(2)	-0,081(1)	0,3124(7)	0,08(2)
O(16)	0,590(1)	0,145(1)	0,3323(7)	0,08(2)
C(11)	0,337(3)	0,410(2)	0,476(1)	0,101(8)
C(12)	0,208(3)	0,402(3)	0,496(1)	0,100(8)
C(13)	0,105(3)	0,257(3)	0,536(1)	0,108(9)
C(14)	0,140(3)	0,115(2)	0,547(1)	0,095(8)
C(15)	0,205(3)	-0,081(2)	0,497(1)	0,090(7)
C(16)	0,256(3)	-0,154(2)	0,435(1)	0,093(8)
C(17)	0,449(3)	-0,220(2)	0,353(1)	0,083(7)
C(18)	0,578(3)	-0,205(2)	0,336(1)	0,086(7)
C(19)	0,668(3)	-0,055(3)	0,286(1)	0,103(8)
C(110)	0,636(3)	0,075(3)	0,272(1)	0,105(9)
C(111)	0,557(3)	0,277(3)	0,319(1)	0,095(8)
C(112)	0,511(3)	0,351(2)	0,388(1)	0,089(8)
O(21)	0,410(2)	0,855(2)	0,098(2)	0,17(3)
O(22)	0,255(3)	0,946(2)	-0,018(2)	0,19(4)
O(23)	0,163(2)	0,781(2)	-0,077(1)	0,16(3)
O(24)	0,204(2)	0,542(2)	-0,024(1)	0,12(2)
O(25)	0,415(2)	0,420(1)	0,0663(9)	0,10(2)
O(26)	0,468(2)	0,599(2)	0,1389(9)	0,14(3)
C(21)	0,341(4)	0,979(3)	0,081(2)	0,14(1)
C(22)	0,305(4)	1,006(4)	0,014(2)	0,15(1)
C(23)	0,234(4)	0,958(3)	-0,082(2)	0,15(1)
C(24)	0,140(4)	0,888(4)	-0,100(2)	0,15(1)
C(25)	0,088(3)	0,717(3)	-0,092(1)	0,107(9)
C(26)	0,114(5)	0,608(4)	-0,060(2)	0,19(2)
C(27)	0,237(5)	0,430(4)	0,001(2)	0,17(2)
C(28)	0,318(4)	0,381(4)	0,050(2)	0,17(1)
C(29)	0,4075(2)	0,4173	0,1399	0,0905
C(210)	0,500(3)	0,479(3)	0,157(2)	0,13(1)
C(211)	0,502(4)	0,680(4)	0,170(2)	0,14(1)
C(212)	0,465(4)	0,800(4)	0,159(2)	0,17(1)

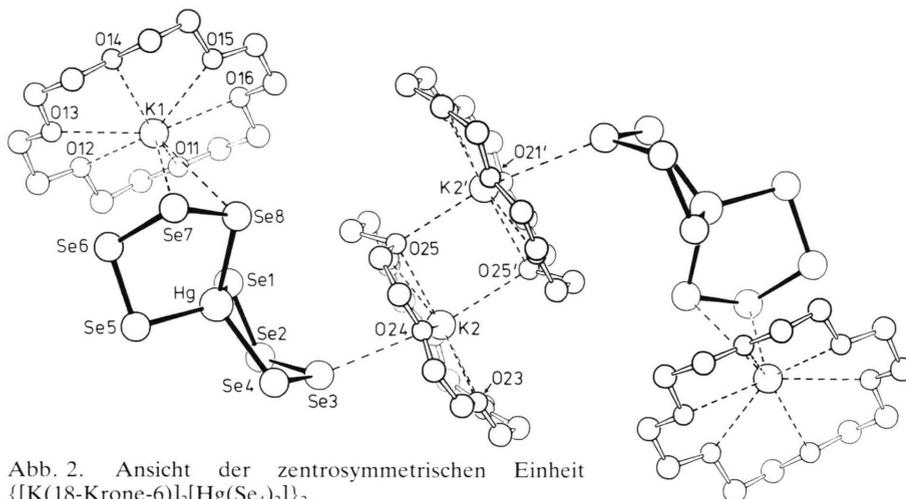


Abb. 2. Ansicht der zentrosymmetrischen Einheit $\{[K(18\text{-Krone-6})]_2[\text{Hg}(\text{Se}_4)_2]_2\}$.

die Selenatome des Anions. Die Kronenethermoleküle der Ionen K(1) bzw. K(1') haben die lokale Symmetrie D_{3d} , entsprechend der Bezeichnung A, wie sie von Dobler in seiner Zusammenstellung genannt wird [11]. Danach wird diese Konformation unter den 12 bisher gefundenen Konformationen insgesamt am häufigsten beobachtet [11].

Die Strukturparameter des $[\text{Hg}(\text{Se}_4)_2]^{2-}$ -Ions sind trotz der unterschiedlichen Kontakte zu den Kationen ganz ähnlich wie im $[\text{Na}(15\text{-Krone-5})]_2[\text{Hg}(\text{Se}_4)_2]$ [1], so daß sie hier nicht diskutiert werden sollen.

3.3. $[\text{Na}(15\text{-Krone-5})]\text{NO}_3$

Die Verbindung bildet das in Abb. 3 wiedergegebene Ionenpaar. Das Natriumion koordiniert mit zwei Sauerstoffatomen des Nitrations chelatartig und mit nur wenig verschieden langen Na–O-Abständen von 240 und 247 pm. Sie unterscheiden sich auch nicht von den Bindungslängen, die das Natrium mit den O-Atomen des Kronenethermoleküls ausbildet (im Mittel 245 pm). Die Koordinationszahl 7 für das Natriumion fanden wir auch unlängst in dem Komplex $[\text{Na}(15\text{-Krone-5})][\text{MoF}_2\text{Cl}_2(\text{N}_3\text{S}_2)]$ realisiert, in dem das durch den Kronenether koordinierte Natriumion mit den beiden F-Atomen des Anions ebenfalls chelatartig zwei nahezu gleichlange Bindungen betätigt [12]. Die Koordination des Natriumions mit zwei der O-Atome des Nitrations im $[\text{Na}(15\text{-Krone-5})]\text{NO}_3$ bleibt ohne Einfluß auf die NO-Bindungslängen, die nahezu gleichlang sind

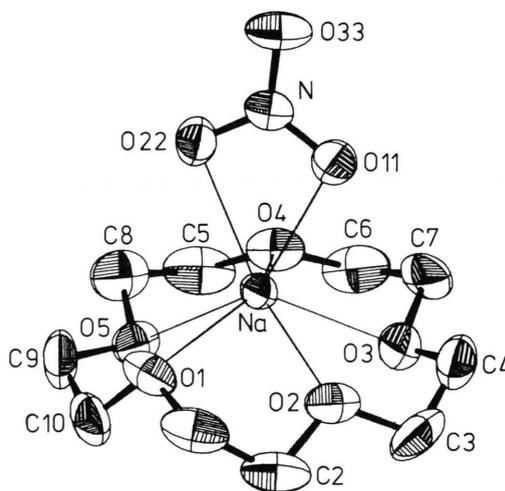


Abb. 3. Ansicht des Ionenpaares $[\text{Na}(15\text{-Krone-5})]\text{NO}_3$.

(Tab. IV). Sie sind aber insgesamt mit im Mittel 123,6 pm etwas kürzer als in vielen einfachen Nitraten wie AgNO_3 oder $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, in denen sie allgemein NO-Abstände von 126 pm haben [7].

Experimenteller Teil

Die Versuche erfordern Ausschluß von Luftsauerstoff; für die Herstellung der Alkalimetalldisulfide muß auch Feuchtigkeit ausgeschlossen werden. Li_2Se_2 und K_2Se_2 wurden nach Literaturangaben [20, 21]

aus den Alkalimetallen und grauem Selen in flüssigem Ammoniak hergestellt. Na_2Se_2 erhielten wir nach [22] aus NaBH_4 und Selen in Ethanol. $\text{Hg}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$, $\text{Cd}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ waren ebenso wie die Kronenether 12-Krone-4, 15-Krone-5 und 18-Krone-6 handelsübliche Produkte (Merck). Für die IR-Spektren ($4000\text{--}100\text{ cm}^{-1}$) stand ein Bruker-IFS-88-Interferometer zur Verfügung, CsI- bzw. Lupolenscheiben, Nujolverreibungen.

$[\text{Li}(12\text{-Krone-4})]_2\text{Se}_6$

Man suspendiert 2,3 g Li_2Se_2 (13,5 mmol) in 120 ml Ethanol, versetzt mit 10 g grauem Selenpulver, 0,1 g Iod und 4,8 g 12-Krone-4 (27,0 mmol 1,4,7,10-Tetraoxocyclododecan) und erhitzt die Mischung 7 h zum Sieden. Man filtriert von unumgesetztem überschüssigem Selen, engt die Lösung auf 50 ml ein und isoliert das Präparat durch Filtration, Waschen mit wenig Ethanol und Trocknung i. Vak. Ausbeute 1,4 g (12,3%, bez. auf Li_2Se_2).

$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_8\text{Li}_2\text{Se}_6$ (840,1)

Gef. C 22,94 H 3,98,
Ber. C 22,88 H 3,84.

$[\text{Na}(15\text{-Krone-5})]_2\text{Se}_6$

Man stellt zunächst eine ethanolische Lösung von Na_2Se_2 her, indem man 1,0 g NaBH_4 (27,0 mmol) und 3,0 g Selenpulver (38,0 mmol) unter Eiskühlung mit 120 ml Ethanol versetzt. Nach Abklingen der Gasentwicklung (Abzug!) erhitzt man 1,5 h zum Sieden, versetzt erneut mit 10 g Selenpulver, 0,1 g Iod und 5,0 g 15-Krone-5 (22,7 mmol 1,4,7,10,13-Pentaoxocyclopentadecan) und arbeitet wie oben beschrieben auf. Ausbeute 8,5 g (78%, bez. auf 15-Krone-5).

$\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}_{10}\text{Na}_2\text{Se}_6$ (960,3)

Gef. C 25,69 H 4,28,
Ber. C 25,01 H 4,20.

$[\text{Li}_3(12\text{-Krone-4})_3\text{O}_2\text{CCH}_3][\text{Cd}(\text{Se}_4)_2]$

Zu 120 ml der oben beschriebenen Lithiumpoly-selenidlösung, die man nach der Filtration von überschüssigem Selen erhält, fügt man 1,80 g $\text{Cd}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (6,75 mmol) hinzu, rührt zunächst 3 h bei R.T. und erhitzt anschließend 1 h zum Sieden. Man filtriert heiß und läßt langsam auf R.T.

abkühlen. Nach 3 d haben sich dunkelrote nadelförmige Kristalle ausgeschieden, die man filtriert, mit wenig kaltem Ethanol wäscht und i. Vak. trocknet. Ausbeute 2,5 g (28%, bez. auf Cadmiumacetat).

$\text{C}_{26}\text{H}_{51}\text{O}_{14}\text{Li}_3\text{CdSe}_8$ (1352,6)

Gef. C 22,79 H 3,82 Cd 8,29,
Ber. C 23,09 H 3,80 Cd 8,31.

$[\text{Li}_3(12\text{-Krone-4})_3\text{O}_2\text{CCH}_3][\text{Hg}(\text{Se}_4)_2]$

Man arbeitet ganz analog wie oben beschrieben. Verwendete Mengen: 120 ml ethanolische Lithiumpoly-selenidlösung (13,5 mmol $[\text{Li}(12\text{-Krone-4})]_2\text{Se}_6$), 2,15 g $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (6,75 mmol). Ausbeute 4,5 g (46%, bez. auf Quecksilberacetat).

$\text{C}_{26}\text{H}_{51}\text{O}_{14}\text{Li}_3\text{HgSe}_8$ (1440,9)

Gef. C 22,09 H 3,33 Hg 13,70,
Ber. C 21,67 H 3,57 Hg 13,92.

$\{[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_2[\text{Hg}(\text{Se}_4)_2]\}_2$

Man stellt zunächst eine Kaliumpoly-selenidlösung her, indem man 2,23 g K_2Se_2 (9,45 mmol) in 120 ml Ethanol löst, 10 g Selenpulver, 0,1 g Iod und 5,0 g 18-Krone-6 (18,9 mmol) zusetzt, 7 h zum Sieden erhitzt und nach dem Abkühlen überschüssiges Selen abfiltriert. Dann versetzt man mit 1,51 g $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (4,73 mmol), rührt 3 h bei R.T., kocht noch 1 h, filtriert heiß und läßt langsam abkühlen. Nach 3 d haben sich dunkelrote, nadelförmige Kristalle gebildet, die filtriert, mit wenig kaltem Ethanol gewaschen und i. Vak. getrocknet werden. Ausbeute 0,5 g (7,3%, bez. auf $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$). Durch Einengen des Filtrats kann weiteres Kristallmaterial erhalten werden.

$\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{O}_{12}\text{K}_2\text{HgSe}_8$ (1439,1)

Gef. C 19,16 H 2,87 Hg 13,80,
Ber. C 20,03 H 3,36 Hg 13,94.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Förderung.

Anmerkung bei der Korrektur: Dimere Ionen $[\text{K}_2(18\text{-Krone-6})_2]^{2+}$ mit allerdings langen interionischen K–O-Abständen von 314(4) pm wurden inzwischen auch im $[\text{K}_2(18\text{-Krone-6})_2][\text{Hg}_2\text{I}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ beobachtet [23].

- [1] J. Adel, F. Weller und K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **43b**, 1094 (1988).
- [2] A. V. Bajaj und N. S. Poonia, *Coord. Chem. Rev.* **87**, 55 (1988).
- [3] F. Weller, J. Adel und K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **548**, 125 (1987).
- [4] N. E. Brese, C. R. Randall und J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **27**, 940 (1988).
- [5] G. Kräuter, Diplomarbeit Universität Marburg (1988).
- [6] F. A. L. Anet, J. Krane, J. Dale, K. Daasvatn und P. O. Kristiansen, *Acta Chem. Scand.* **27**, 3395 (1973).
- [7] A. F. Wells, *Structural inorganic chemistry*, Clarendon Press (1984).
- [8] E. Zintl, A. Harder und B. Dauth, *Z. Elektrochem.* **40**, 590 (1934).
- [9] O. Nagano und Y. Sasaki, *Acta Crystallogr.* **35b**, 2387 (1979).
- [10] D. J. Wink, J. R. Fox und N. J. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 5012 (1985).
- [11] M. Dobler, *Chimia* **38**, 415 (1984).
- [12] K. Völp, G. Baum, W. Massa und K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **43b**, 1235 (1988).
- [13] U. Müller, CADLP, Programm zur Auswertung und Lp-Korrektur von Diffraktometerdaten, Marburg (1971).
- [14] G. M. Sheldrick, SHELX-80, SHELXS-86, Programs for Crystal Structure Determination, Göttingen (1980, 1986).
- [15] C. K. Johnson, ORTEP, A Thermal-ellipsoid Plot Program, ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee (1965).
- [16] E. Keller, SCHAKAL-86, A FORTRAN Program for the Graphical Representation of Molecular and Crystallographic Models, Freiburg (1986).
- [17] D. T. Cromer und J. B. Mann, *Acta Crystallogr.* **A24**, 321 (1968).
- [18] D. T. Cromer und J. Liberman, *J. Chem. Phys.* **53**, 1891 (1970).
- [19] W. C. Hamilton, *Acta Crystallogr.* **12**, 609 (1959).
- [20] F. W. Bergsham, *J. Am. Chem. Soc.* **48**, 147 (1926).
- [21] Gmelin, *Handbuch der Anorganischen Chemie*, 8. Aufl. Nr. 20, S. 218 (1927).
- [22] D. Klayman und T. Griffin, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 197 (1973).
- [23] M. G. B. Drew, K. C. Lee und K. F. Mok, *Inorg. Chim. Acta* **155**, 39 (1989).