

Elektrochemische Synthese und Kristallstrukturen dreier neuer Clathrate $\text{HgAg}_6\text{O}_8\text{ClO}_4$, $\text{HgAg}_6\text{O}_8\text{NO}_3$ und $\text{Hg}_2\text{Ag}_{18}\text{O}_{33}\text{H}_{22}(\text{ClO}_4)_4^*$

Martin Jansen und Uta Bilow

Institut für Anorganische Chemie der Universität Bonn, Gerhard-Domagk-Str. 1,
W-5300 Bonn 1 (FRG)

(Eingegangen am 28. Mai 1991)

Abstract

For the first time deposition of mercury-containing oxidic phases by electrocrystallization was achieved. Depending on the concentrations, the anodic oxidation of aqueous solutions of silver and mercury nitrates or perchlorates yielded $\text{HgAg}_6\text{O}_8\text{NO}_3$, $\text{HgAg}_6\text{O}_8\text{ClO}_4$ or $\text{Hg}_2\text{Ag}_{18}\text{O}_{33}\text{H}_{22}(\text{ClO}_4)_4$. The crystal structures were determined by means of single-crystal diffractometer data ($\text{HgAg}_6\text{O}_8\text{NO}_3$: $Fm\bar{3}m$; $a = 9.953(1)$ Å; $Z = 4$; $\text{Hg}_2\text{Ag}_{18}\text{O}_{33}\text{H}_{22}(\text{ClO}_4)_4$: $Fd\bar{3}m$; $a = 20.231(2)$ Å; $Z = 8$). $\text{HgAg}_6\text{O}_8\text{ClO}_4$ in which $a = 10.045(1)$ Å crystallizes isostructurally with $\text{HgAg}_6\text{O}_8\text{NO}_3$. Both structures show a close relationship to the clathrate type of compound $\text{Ag}_7\text{O}_8\text{X}$. Silver(II)- and silver(III)-atoms are indistinguishable since they share the same crystallographic position.

Zusammenfassung

Erstmals gelang die Abscheidung quecksilberhaltiger oxidischer Phasen durch Elektrokristallisation. Bei der anodischen Oxidation wässriger Silber–Quecksilber-Lösungen entsteht je nach Konzentration $\text{HgAg}_6\text{O}_8\text{NO}_3$, $\text{HgAg}_6\text{O}_8\text{ClO}_4$ oder $\text{Hg}_2\text{Ag}_{18}\text{O}_{33}\text{H}_{22}(\text{ClO}_4)_4$. Die Strukturbestimmungen wurden an Einkristallen durchgeführt ($\text{HgAg}_6\text{O}_8\text{NO}_3$: $Fm\bar{3}m$; $a = 9,953(1)$ Å; $Z = 4$; $\text{Hg}_2\text{Ag}_{18}\text{O}_{33}\text{H}_{22}(\text{ClO}_4)_4$: $Fd\bar{3}m$; $a = 20,231(2)$ Å; $Z = 8$); $\text{HgAg}_6\text{O}_8\text{ClO}_4$ mit $a = 10,045(1)$ Å kristallisiert isotyp zu $\text{HgAg}_6\text{O}_8\text{NO}_3$. Beide Strukturen zeigen eine enge Verwandtschaft zum Clathrattyp $\text{Ag}_7\text{O}_8\text{X}$, und genau wie in diesem sind die vorhandenen Silber(II)- und Silber(III)-Atome nicht unterscheidbar, da sie die gleiche kristallographische Position besetzen.

1. Einleitung

Nur wenige binäre Oxide lassen sich auf elektrochemischem Wege synthetisieren. Neben den klassischen Produkten anodischer Oxidationen von wässrigen Metallsalzlösungen wie MnO_2 und PbO_2 sind erst in jüngerer Zeit drei binäre Silberoxide mit Silber in Oxidationsstufen $> +1$ zugänglich geworden [1–3]. Für die beiden neuen Oxide Ag_2O_3 [1] und Ag_3O_4 [2] ist

*Herrn Professor W. Bronger und Herrn Professor Ch. J. Raub zu ihren 60. Geburtstagen gewidmet.

dieser Darstellungsweg der einzig mögliche, das schon länger bekannte AgO ist auch durch chemische Oxidation, z.B. mit Peroxodisulfat darstellbar. Allerdings fällt dabei ein feinteiliges und schlecht definiertes Produkt an, während die Elektrokristallisation gut ausgebildete Kristalle hoher Reinheit liefert [3]. Als Doppeloxide wurden elektrochemisch bisher nur Phasen im System Tl–Pb–O erhalten [4]. Im Rahmen systematischer Untersuchungen mit dem Ziel, die Elektrokristallisation zur Synthese weiterer, vor allem auch ternärer Oxide fortzuentwickeln, haben wir auch wässrige Lösungen von Quecksilber und Silber der anodischen Oxidation unterworfen. Dabei gelang es, mit den Titelverbindungen erstmals quecksilberhaltige oxidische Phasen abzuscheiden.

2. Experimentelles

2.1. Anodische Oxidation

Die anodischen Oxidationen wurden in einem 100 ml Becherglas aus PVC durchgeführt. Als Anode diente eine Platinwendel ($\varnothing=0,3$ mm), als Kathode wurde ein zylindrisch geformtes Silberblech verwendet. Die Stromregelung erfolgte mit einem stabilisierten Netzgerät, an welchem Strom und Spannung mittels Wendelpotentiometern in kleinen Schritten einstellbar sind. Sämtliche Elektrolysen wurden galvanostatisch mit Stromstärken zwischen 2 und 100 mA durchgeführt. Dabei wurde der Elektrolyt in einem Badthermostaten auf $+2$ °C gekühlt (Kryostat: Fa. Lauda K50 DW). Das Reaktionsprodukt wurde von der Anode abgeschüttelt, auf eine Fritte überführt, mit kaltem destilliertem Wasser gewaschen und unter Eiskühlung im trockenen Sauerstoffstrom getrocknet.

Die verwendeten Silberperchlorat- und Silbernitratlösungen wurden durch Auflösen von Ag_2CO_3 (dargestellt aus Na_2CO_3 - und AgNO_3 -Lösungen durch Fällung) in Perchlorsäure bzw. in Salpetersäure (beide Säuren p.a., Riedel de Haen) hergestellt. Quecksilberperchloratlösung wurde erhalten durch Auflösen von HgO (p.a., Merck) in Perchlorsäure.

Die Kationenkonzentrationen der Elektrolyte wurden sowohl absolut als auch im Verhältnis zueinander variiert ($c(\text{Ag}^+) : 5 \times 10^{-3}$ bis 15×10^{-3} mol l^{-1} und $c(\text{Hg}^{2+}) : 2 \times 10^{-3}$ bis 30×10^{-3} mol l^{-1}). Vor der anodischen Oxidation wurden die Elektrolyte jeweils mit 0,25 M Natronlauge bis kurz vor Einsetzen der Fällung von HgO neutralisiert.

2.2. Röntgenstrukturanalysen

Alle erhaltenen Verbindungen zersetzen sich bei Raumtemperatur im Verlauf mehrerer Stunden, deshalb konnten keine Einkristallfilmaufnahmen angefertigt werden. An Einkristallen von $\text{HgAg}_6\text{O}_8\text{NO}_3$ und $\text{Hg}_2\text{Ag}_{18}\text{O}_{33}\text{H}_{22}(\text{ClO}_4)_4$ wurden Intensitätsdatensammlungen auf einem Vierkreisdiffraktometer (CAD 4, Fa. Enraf Nonius) durchgeführt, die Angaben zur Strukturanalyse befinden sich in Tabelle 1. Die Strukturlösungen erfolgten mittels Patterson-Methoden (Schweratomlagen); die Lagen der anderen Atome

TABELLE 1

Daten zur Strukturanalyse und -verfeinerung

	Formel	
	HgAg ₆ O ₈ NO ₃	Hg ₂ Ag ₁₈ O ₃₃ H ₂₂ (ClO ₄) ₄
Raumgruppe	<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i>	<i>Fd</i> $\bar{3}$ <i>m</i>
Gitterkonstante	$a = 9,953(1) \text{ \AA}$	$a = 20,231(2) \text{ \AA}$
Volumen pro Elementarzelle	$985,9(1) \text{ \AA}^3$	$8280,4(6) \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4	8
Strahlung	Mo K α ; $\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$	Mo K α ; $\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$
Winkelbereich	$1^\circ < 2\theta < 66^\circ$	$1^\circ < 2\theta < 57^\circ$
Meßtemperatur	-90°	-60°
Gemessene Reflexe	3206	9277
Symmetrieunabhängige Reflexe	117	465
Zahl verfeinerter Variablen	11	46
Absorptionskorrektur	semi-empirisch (psi-scans)	semi-empirisch (psi-scans)
R (%)	3,8	7,8
R_w (%)	3,5	3,6

ließen sich durch Differenzfouriersynthese ermitteln. Tabellen 2 und 3 enthalten die Orts- und Temperaturparameter, eine Liste der beobachteten Struktur-faktoren wurde hinterlegt. (Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturunter-suchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, W-7514 Eggenstein–Leopoldshafen 2, angefordert werden.) Die Pulverun-tersuchungen erfolgten mit einem Pulverdiffraktometer Stadi P-Diffraktometer der Fa. Stoe & Cie G.m.b.H.

2.3. Analysen

Die erhaltenen Produkte wurden durch energiedispersive Mikroanalyse (EDX) hinsichtlich ihrer Atomverhältnisse Silber : Quecksilber : Chlor analysiert (Fa. Zeiss, DSM 940, EDAX).

In Proben von Hg₂Ag₁₈O₃₃H₂₂(ClO₄)₄ wurde der Gehalt an Silber und Quecksilber naßchemisch quantitativ bestimmt. Bei den üblichen Analyse-verfahren stören die Kationen wechselseitig, deshalb wurde Silber selektiv mit 1,2,3-Benzotriazol durch Gravimetrie [5] bestimmt, während aus dem Filtrat dieser Bestimmung der Quecksilbergehalt durch Photometrie mit Dithizon [6] ermittelt wurde. Zusätzlich wurde eine Oxidationswertbestimmung durchgeführt. Dafür wurde eine Probe unter Kühlung in Kaliumiodidlösung gelöst, angesäuert, und das entstandene Jod mit 0,1 N Na₂S₂O₃ titriert [7].

2.4. Magnetische Messungen

An allen Verbindungen wurden Messungen der magnetischen Suszepti-bilität mit einem SQUID (Superconducting Quantum Interferometer Device) (Fa. Quantum Design, Typ 130) vorgenommen.

TABELLE 2

Atomkoordinaten und Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren ($\times 10^{-4}$) von $\text{Hg}_2\text{Ag}_{18}\text{O}_{33}\text{H}_{22}(\text{ClO}_4)_4^a$

Atom	x	y	z	K	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Hg	0	0	0	0,0833	100(4)	100(4)	-8(4)	-8(6)	-8(6)	-8(6)
Ag(1)	0,0018(8)	0,125	0,125	0,25	76(10)	58(5)	58(5)	-35(12)	0	0
Ag(2)	0	0,62139(4)	0,37861(4)	0,5	53(6)	69(4)	69(4)	-1(7)	1(4)	1(4)
O(1)	0,3202(4)	0,3202(4)	0,0675(5)	0,5	153(43)	153(43)	118(72)	60(34)	60(34)	20(44)
O(2)	0,1733(4)	0,1733(4)	0,4173(6)	0,5	137(38)	137(38)	138(63)	10(32)	10(32)	0(50)
O(3)	0,9275(5)	0,9275(5)	0,9275(5)	0,1667	150(54)	150(54)	150(54)	34(55)	34(55)	34(55)
O(4)	0,5462(7)	0,5462(7)	0,5462(7)	0,1667	297(62)	297(62)	297(62)	88(73)	88(73)	88(73)
O(5)	0,375	0,375	0,375	0,0417	242(96)	242(96)	242(96)	0	0	0
H(1)	0,5941	0,5941	0,5941	0,1667	46(611)					
H(2)	0,2309	0,4383	0,3117	0,5	2402(1148)					
H(3)	0,375	0,1678	0,375	0,25	623(763)					
Cl	0,2593(2)	0,2593(2)	0,2593(2)	0,1667	172(20)	172(20)	172(20)	-22(19)	-22(19)	-22(19)
O(6)	0,243(1)	0,1921(5)	0,268(1)	0,3333	600(98)					
O(7)	0,248(1)	0,276(1)	0,3260(5)	0,3333	511(89)					

^aTemperaturfaktoren in der Form

$$\exp[-2\pi^2\{U_{11}(a^*)^2h^2 + \dots + 2U_{23}b^*c^*kl + \dots\}] \text{ \AA}^2$$

Standardabweichungen in Klammern.

TABELLE 3

Atomkoordinaten und Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren ($\times 10^{-4}$) von $\text{HgAg}_6\text{O}_8\text{NO}_3$ ^a

Atom	x	y	z	K	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Hg	0	0	0	0,0208	117(4)	117(4)	117(4)	0	0	0
Ag	0	0,25	0,25	0,125	117(12)	120(7)	120(7)	-37(3)	0	0
O1	0,1443(7)	0,1443(7)	0,1443(7)	0,1667	209(24)	209(24)	209(24)	-3(27)	-3(27)	-3(27)
N	0,5	0,5	0,5	0,0208	9820(238)	9820(238)	9820(238)	0	0	0
O2	0,6226(1)	0,5	0,5	0,0625	1326(188)					

^aTemperaturfaktoren in der Form

$$[-2\pi^2\{U_{11}(\alpha^*)^2h^2 + \dots + 2U_{23}b^*c^*kl + \dots\}] \text{ \AA}^2$$

Standardabweichungen in Klammern.

3. Ergebnisse und Diskussion

Bei der Elektrolyse nitrathaltiger Lösungen entsteht immer $\text{HgAg}_6\text{O}_8\text{NO}_3$ als einziges Produkt, während bei perchlorathaltigen Lösungen zwei unterschiedliche Produkte möglich sind. Entscheidend dabei ist das Molverhältnis von Quecksilber zu Silber im eingesetzten Elektrolyt: ist es größer als 0,35, so erhält man $\text{HgAg}_6\text{O}_8\text{ClO}_4$, während ein kleineres Verhältnis als Produkt $\text{Hg}_2\text{Ag}_{18}\text{O}_{33}\text{H}_{22}(\text{ClO}_4)_4$ ergibt. Alle drei Produkte scheiden sich als kleine, dunkel glänzende Oktaeder an der Platinelektrode ab, wobei die Stromstärke lediglich Einfluß auf die Qualität der Kristalle hat. Die optimalen Synthesebedingungen sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

TABELLE 4

Optimierte Synthesebedingungen für die Elektrokristallisationen

Produkt	$\text{HgAg}_6\text{O}_8\text{NO}_3$	$\text{HgAg}_6\text{O}_8\text{ClO}_4$	$\text{Hg}_2\text{Ag}_{18}\text{O}_{33}\text{H}_{22}(\text{ClO}_4)_4$
$c(\text{Ag}^+)$ (mol l ⁻¹)	0,02	0,02	0,06
$c(\text{Hg}^{2+})$ (mol l ⁻¹)	0,02	0,02	0,02
pH	4,9	3,1	6,0
Anodische Stromdichte (A m ⁻²)	350	350	350
T (°C)	2	2	2
t (min)	60	60	60

TABELLE 5

Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in $\text{HgAg}_6\text{O}_8\text{NO}_3$ und $\text{Hg}_2\text{Ag}_{18}\text{O}_{33}\text{H}_{22}(\text{ClO}_4)_4$ ^a

Formel	$\text{HgAg}_6\text{O}_8\text{NO}_3$		$\text{Hg}_2\text{Ag}_{18}\text{O}_{33}\text{H}_{22}(\text{ClO}_4)_4$	
<i>Bindungslängen</i> (Å)				
Ag-O	2,069(6)	(4 ×)	2,073(8)	(2 ×)
			2,074(11)	(2 ×)
			2,092(9)	(2 ×)
			2,096(9)	(2 ×)
Hg-O	2,481(6)	(8 ×)	2,426(8)	(6 ×)
			2,542(11)	(2 ×)
<i>Bindungswinkel</i> (Grad)				
Ag mit den nächsten Sauerstoffnachbarn	87,6(2)		85,3(4)	
	92,4(2)		86,6(3)	
			88,5(3)	
			92,7(4)	
			96,4(3)	
			96,7(4)	
Hg mit den nächsten Sauerstoffnachbarn	70,5(2)		69,3(3)	
	109,5(2)		71,8(3)	
			108,2(3)	
			110,7(3)	

^aStandardabweichungen in Klammern.

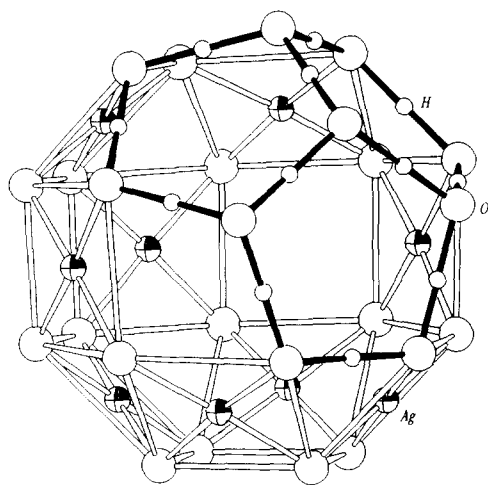


Abb. 1. Verzerrter Silber-Sauerstoff-Polyeder in $\text{Hg}_2\text{Ag}_{18}\text{O}_{33}\text{H}_{22}(\text{ClO}_4)_4$.

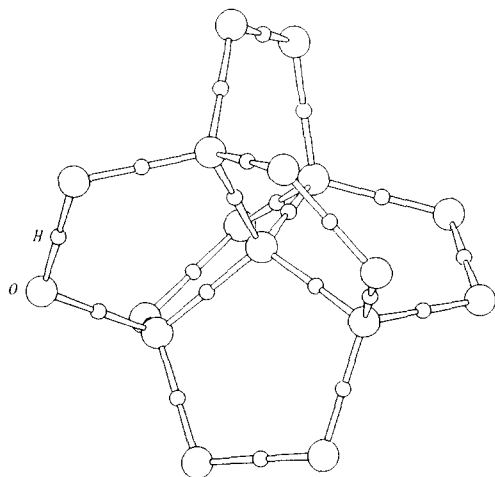


Abb. 2. Hydroxo-Hydrat-Cluster in $\text{Hg}_2\text{Ag}_{18}\text{O}_{33}\text{H}_{22}(\text{ClO}_4)_4$.

Die durch energiedispersive Mikroanalyse gefundenen Atomverhältnisse stimmen mit den röntgenographisch ermittelten Summenformeln überein. Der Silbergehalt in $\text{Hg}_2\text{Ag}_{18}\text{O}_{33}\text{H}_{22}(\text{ClO}_4)_4$ wurde gravimetrisch zu 58,5% bestimmt (berechnet: 59,0%), der an Quecksilber durch Photometrie zu 12,4% (berechnet: 12,2%). Die Oxidationswertbestimmung ergab 2,43 (berechnet: 2,44).

Nach den Ergebnissen der magnetischen Untersuchungen geht keine der drei Verbindungen oberhalb 3 K in den supraleitenden Zustand über, wie es etwa bei $\text{Ag}_7\text{O}_8\text{NO}_3$ beobachtet wird [8]. Dahingegen zeichnen sie sich alle durch einen sehr schwachen Paramagnetismus aus, der dadurch erklärt werden kann, daß die ungepaarten Elektronen des anteilig vorhandenen Ag(II) über-

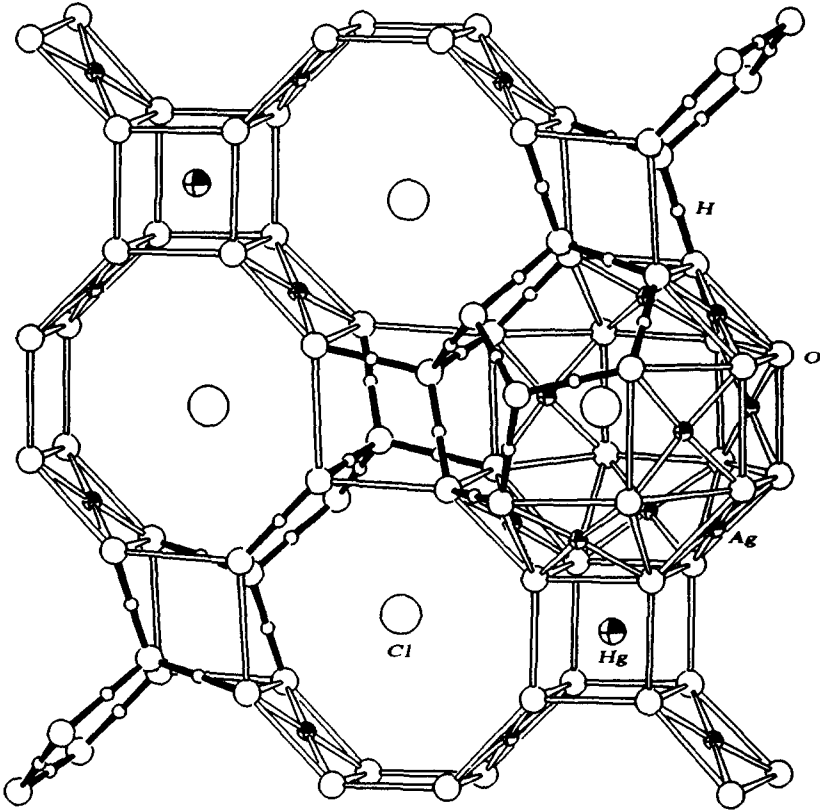


Abb. 3. Verknüpfungsprinzip der Polyeder in $\text{Hg}_2\text{Ag}_{18}\text{O}_{33}\text{H}_{22}(\text{ClO}_4)_4$ (der Übersichtlichkeit wegen ist nur ein Polyeder ausgezeichnet).

wiegend im Leitungsband delokalisiert sind, wie es bereits von Wong *et al.* [9] diskutiert wurde.

$\text{HgAg}_6\text{O}_8\text{NO}_3$ kristallisiert isotyp zu dem reinen Silberoxidclathrat $\text{Ag}_7\text{O}_8\text{NO}_3$ [9], lediglich die würfelförmig von Sauerstoff koordinierte Position wird in der neuen Verbindung durch Quecksilber besetzt. Dabei bringt die Substitution von Silber durch Quecksilber eine Gitterkonstantenvergrößerung von 6 pm mit sich. Ausgewählte Strukturdaten sind Tabelle 5 zu entnehmen. Die auf den ersten Blick ungewöhnliche Koordination von Quecksilber(II) ist vergleichbar mit derjenigen in HgF_2 (Flußspatstruktur) mit Hg–F-Abständen von 240 pm. Die mittlere Oxidationszahl für Silber beträgt 2,5, wobei Ag(II) und Ag(III) ununterscheidbar die gleiche Position besetzen. Die Lagesymmetrie des komplexen Anions ist höher als die Punktsymmetrie der NO_3^- -Gruppe; dies hat eine Fehlordnung des Anions zur Folge, die sich durch ein Splitatom-Modell simulieren läßt.

Die Gitterkonstante von $\text{HgAg}_6\text{O}_8\text{ClO}_4$ wurde aus Pulverdaten berechnet, sie beträgt 10,045(1) Å und ist gegenüber $\text{Ag}_7\text{O}_8\text{ClO}_4$ um 8 pm vergrößert. Nach Pulverintensitätsrechnungen liegt Isotypie vor.

$\text{Hg}_2\text{Ag}_{18}\text{O}_{33}\text{H}_{22}(\text{ClO}_4)_4$ weist eine ungefähr doppelt so große Gitterkonstante wie die anderen beiden Verbindungen auf. Das ursprüngliche Silber-Sauerstoff-Kuboktadodekaeder ist durch den Austausch einer Ecke durch einen Hydroxo-Hydrat-Cluster modifiziert (Abb. 1 und 2). In diesem sind sämtliche nicht durch Silber koordinierte Sauerstoffatome durch Wasserstoffbrückenbindungen untereinander verknüpft, wobei die O-O-Bindungslängen 274–280 pm betragen. Als Position der Wasserstoffatome wurde jeweils die Mitte dieser Bindungen angenommen und festgehalten. Die Zentren der Polyeder sind wiederum mit den fehlgeordneten Anionen besetzt. Die Verknüpfung der Polyeder untereinander erfolgt im Unterschied zum $\text{Ag}_7\text{O}_8\text{X}$ -Typ auch über gemeinsame Flächen (Abb. 3). Die verknüpfenden Sauerstoffwürfel sind nur zur Hälfte mit Quecksilberatomen besetzt; die andere Hälfte ist so stark verzerrt, daß sich zwei Sauerstoffatome einander bis auf 322 pm annähern. Die mittlere Oxidationszahl von Silber beträgt 2,44.

4. Schlußbemerkung

Mit den vorstehend beschriebenen Verbindungen ist es erstmals gelungen, quecksilberhaltige oxidische Verbindungen durch Elektrokristallisation abzuscheiden. Neben den bereits an anderer Stelle diskutierten Randbedingungen für die elektrochemische Abscheidung fester Oxide [10] sind die chemischen Eigenschaften der Metallionen in wäßriger Lösung von Bedeutung: diejenigen Metalle scheinen besonders gut geeignet, deren Hydroxide in wäßriger Lösung instabil gegenüber der Abspaltung von Wasser sind.

Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Leibniz-Programm) für die Förderung auch dieser Arbeit.

Literatur

- 1 B. Standke und M. Jansen, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 114; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 118.
- 2 B. Standke und M. Jansen, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 78; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 77.
- 3 M. Jansen und P. Fischer, *J. Less-Common Met.*, 137 (1988) 123.
- 4 J. A. Switzer, M. J. Shane und R. J. Philipps, *Science*, 247 (1990) 444.
- 5 K. L. Cheng, *Anal. Chem.*, 26 (1954) 1038.
- 6 J. Fries und H. Getrost, *Organische Reagenzien für die Spurenanalyse*, Merck, Darmstadt, 1975.
- 7 G. Jander, K. F. Jahr und H. Knoll, *Maßanalyse*, Walter de Gruyter, Berlin, 1973.
- 8 M. B. Robin, K. Andres, T. H. Geballe, N. A. Kuebler und D. B. McWhan, *Phys. Rev. Lett.*, 17 (1966) 917.
- 9 C. H. Wong, T. H. Lu, C. N. Chen und T. J. Lee, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 34 (1972) 3253.
- 10 P. Fischer und M. Jansen, *Solid State Ionics*, 43 (1990) 61.