

Das erste gemischte Erdalkalimetall-Oxomercurat: $\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{HgO}_2$

Michael Soll und Hanskarl Müller-Buschbaum

Institut für Anorganische Chemie, Christian-Albrechts-Universität, D-2300 Kiel,
Bundesrepublik Deutschland

The First Mixed Alkalinearth-Oxomercurate: $\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{HgO}_2$

Summary. $\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{HgO}_2$ was prepared for the first time by an oxygen high-pressure technique. Single crystal X-ray investigations lead to hexagonal symmetry, space group $D_6^h - P 6_3 2 2$; $a = 6.897$; $c = 11.986 \text{ \AA}$; $Z = 6$. Hg^{2+} -ions show a dumbbell-like coordination by two O^{2-} -ions. The alkaline earth ions Ba^{2+} and Sr^{2+} are surrounded by deformed trigonal O^{2-} -prisms. Only one of the two Ba^{2+} point positions of the BaHgO_2 -type can be substituted by Sr^{2+} . Polyhedra size and deformation are discussed in respect to the exchange of Ba^{2+} by Sr^{2+} .

Keywords. Barium; Strontium; Mercury; Oxygen; High-pressure synthesis.

Einleitung

Kürzlich gelang erstmals die Synthese eines Barium-Oxomercurats der Formel BaHgO_2 [1]. Bekannt waren bis zu diesem Zeitpunkt Untersuchungen an Alkalimetall-Oxomercuraten $M_2\text{HgO}_2$, mit $M = \text{Li}$, bis Cs [2]. Erwähnt wurden aus der Chemie der Erdalkalimetalle CaHgO_2 und SrHgO_2 [3]. Die Strukturaufklärung an den letztgenannten Verbindungen steht noch aus.

Die Röntgenstrukturanalyse an BaHgO_2 lieferte neben dem interessanten Aufbau dieser Substanz signifikante Unterschiede in Größe und Verzerrung der baugleichen BaO_6 -Polyeder zweier kristallographischer Bariumlagen. Diese Beobachtung ließ erwarten, daß ein gemischtes Oxomercurat der Zusammensetzung $\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{HgO}_2$ eine geordnete Verteilung der Erdalkalimetalle besitzen sollte. Mit Sauerstoff-Hochdrucksynthesen gelang es erstmals, Barium partiell gegen Strontium zu ersetzen, so daß die Verteilung der Erdalkalimetalle in bezug auf den Grad der Verzerrung der BaO_6 -Polyeder untersucht werden konnte. Der folgende Beitrag berichtet über die Hochdrucksynthese in reiner Sauerstoffatmosphäre und die Strukturaufklärung an $\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{HgO}_2$.

Ergebnisse und Diskussionen

Synthese von Einkristallen der Zusammensetzung $\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{HgO}_2$

HgO zerfällt oberhalb 360°C in die Elemente, d. h. eine Synthese eines Oxomercurats setzt zur Zurückdrängung des thermischen Zerfalls von HgO bei Reaktionstem-

Tabelle 1. Parameter mit Standardabweichungen in Klammern für $\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{HgO}_2$. In der Raumgruppe $D_6^h - P 6_3 2 2$ sind folgende Punktlagen besetzt

	Lage	x	y	z	$B[\text{Å}^2]$
Ba(1)	(4f)	0.3333	0.6667	0.5350 (3)	0.924 (5)
Ba(2)/Sr ^a	(2a)	0.0	0.0	0.0	0.978 (9)
Hg	(6h)	0.1715 (2)	0.3431 (4)	0.2500	0.984 (2)
O	(12i)	0.664 (4)	0.967 (4)	0.394 (2)	1.053 (4)

Anhang: Kristallographische Daten

Kristallabmessungen	$0.1 \times 0.1 \times 0.08$ mm
Raumgruppe	$D_6^h - P 6_3 2 2$ (No. 182)
Gitterkonstanten [Å]	$a = 6.8972(20)$; $c = 11.9864(69)$
Zellvolumen [Å ³]	493.82
Zahl der Formeleinheiten	$Z = 6$
Diffraktometer	4-Kreis, Siemens AED 2
Strahlung/Monochromator	MoK _{α} /Graphit
Korrekturen	Polarisation-Lorentzfaktor, empirische Absorptionskorrektur [7]
2θ -Bereich [°]	5 – 70
Meßmodus	$\Omega/2\theta$
Anzahl der Reflexe	330 (für $F_0 > 6\sigma F_0$)
Gütefaktor	0.068
Gütefaktor gewichtet ^b	0.057

^a Besetzt mit 0.5 Ba + 1.5 Sr

$$^b R_w = \sqrt{[(|F_0| - |F_c|)^2 \cdot W_i / (|F_0|^2 \cdot W_i)]}$$

$$W_i = 3.6927 / \sigma^2(F_0)$$

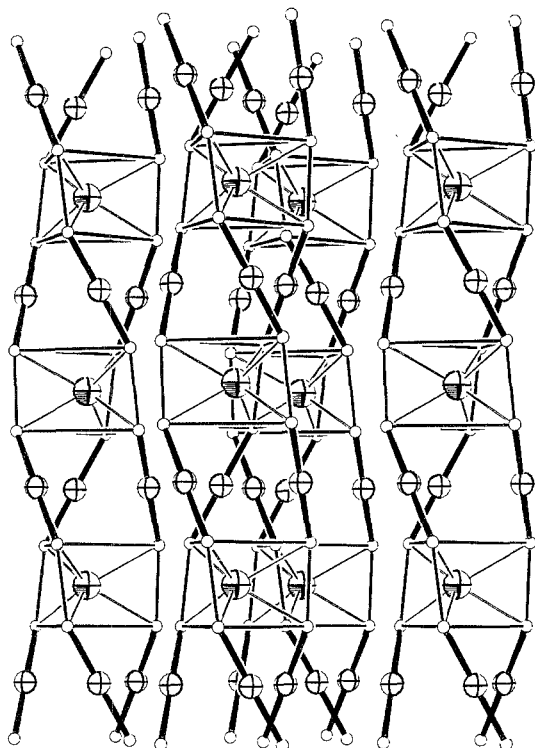
peraturen von 600 – 650 °C hohe Sauerstoffgedrücke voraus. Mit einer Autoklaventechnik wurden $\text{BaO} : \text{HgO} : \text{Sr} = 2 : 3 : 1$ unter einem O_2 -Druck von 6 000 bar sieben Tage auf 610 °C erhitzt. Unter diesen Bedingungen bilden sich bernsteinfarbene, extrem hydrolyseempfindliche Einkristalle von $\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{HgO}_2$. Mit energiedispersiver Röntgenspektrometrie (Elektronenmikroskop Leitz SR 50, EDX-System Link AN 10000) wurde das Metallverhältnis mit standardfreier Meßtechnik untersucht. Das analytisch bestimmte Verhältnis $\text{Ba} : \text{Hg} : \text{Sr} = 3 : 4 : 1$ stimmt gut mit dem röntgenographisch ermittelten Besetzungsfaktor überein. Die Zusammensetzung der Einkristalle entspricht jedoch nicht ganz der durch die Einwaage angestrebten Bruttoformel.

Röntgenographische Untersuchung von $\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{HgO}_2$ mit Diskussion der Kristallstruktur

Wegen der extremen Hydrolyseempfindlichkeit mußten die $\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{HgO}_2$ -Einkristalle unter absolut trockener Atmosphäre isoliert und mit metallischem Natrium in Markröhrchen eingeschlossen werden. Mit Film- und Diffraktometermessungen

Tabelle 2. Interatomare Abstände [\AA] mit Standardabweichungen in Klammern für $\text{Ba}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{HgO}_2$

Ba(1)–O	2.656(30) ($3 \times$); 2.764(24) ($3 \times$)
Hg–O	1.958(30) ($2 \times$)
Ba(2)/Sr–O	2.557(30) ($6 \times$)
O–O	2.582(57); 3.781(35) ($2 \times$)
	3.839(63) ($2 \times$); 4.355(53) ($2 \times$)
	4.243(59); 4.280(51) ($2 \times$)

**Abb. 1.** Perspektivische Wiedergabe der Polyederverknüpfung zwischen $\text{Ba/Sr}(2)\text{O}_6$ -Polyedern mit O-Hg-O -Hanteln. Große Kugel mit Segment = Ba/Sr, mittlere Kugel mit Kreuz = Hg, kleine offene Kugel = O

wurden die kristallographischen Daten bestimmt. Diese sind mit den Meßbedingungen im Anhang von Tabelle 1 zusammengestellt. Die Verfeinerung der Atomparameter erfolgte mit dem Programm SHELX-76 [4]. Die abschließenden Werte sind in Tabelle 1 aufgeführt. Tabelle 2 gibt die wichtigsten interatomaren Abstände wieder.

Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, daß $\text{Ba}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{HgO}_2$ den Aufbau des Bariumoxomercurats BaHgO_2 [1] besitzt. Wie Tabelle 1 zeigt, werden ausschließlich die Ba^{2+} -Ionen der zweizähligen Punktlage durch Sr^{2+} ersetzt. Die zweite durch Erdalkalimetalle besetzte vierzählige Punktlage ist absolut frei von Strontium. Die Ursache für diesen selektiven Ersatz der Ba^{2+} -Ionen ist im Unterschied der baugleichen Sauerstoffpolyeder um Ba(1) und Ba(2) zu suchen. Wie Abb. 1 zeigt, ist Ba(2) trigonal prismatisch von O^{2-} koordiniert. Die Ba–O-Abstände sind gleich lang, und die prismatischen Dreiecksflächen sind gleich groß. Längs der hexagonalen c -Achse sind diese BaO_6 -Prismen über Hg^{2+} -Ionen zu eindimensional unendlichen isolierten Polyederketten verknüpft. Quecksilber erhält auf diese Weise

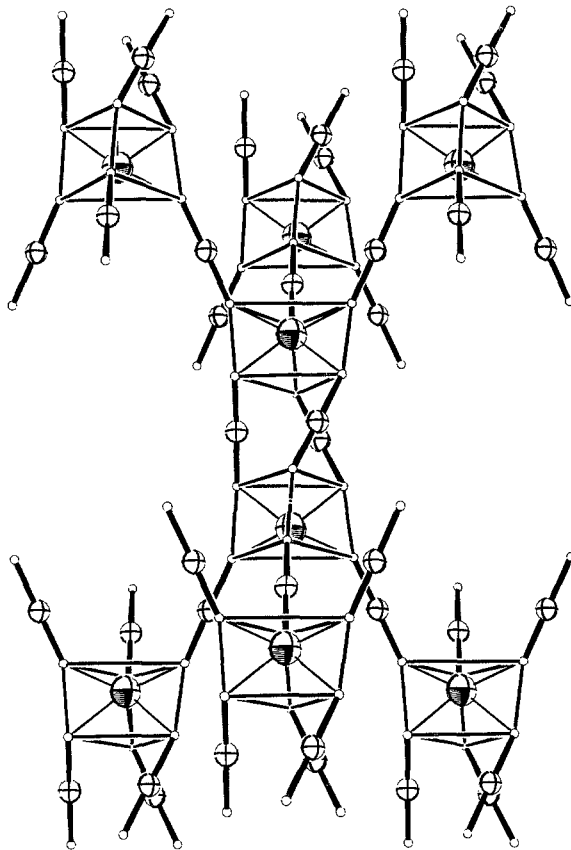


Abb. 2. Ausschnitt der Verknüpfung von $\text{Ba}(1)\text{O}_6$ -Polyedern und $\text{O}-\text{Hg}-\text{O}$ -Hanteln. Zur besseren Übersicht sind einige Bereiche der dreidimensionalen Polyedervernetzung nicht gezeichnet

eine hantelförmige Koordination. Die BaO_6 -Prismen um $\text{Ba}(1)$ und ihre räumliche Verknüpfung gibt Abb. 2 wieder. Man erkennt, daß längs $[001]$ teilweise die gleiche Verknüpfung wie in Abb. 1 vorliegt. Der wesentliche Unterschied der räumlichen Vernetzung der $\text{Ba}(1)\text{O}_6$ -Polyeder besteht darin, daß hier durch Quervernetzung über $\text{O}-\text{Hg}-\text{O}$ -Hanteln ein dreidimensionales Netzwerk entsteht. Die Quervernetzung über $\text{O}-\text{Hg}-\text{O}$ -Hanteln führt zu einer erheblichen Deformation jeweils einer der Prismen-Dreiecksflächen. $\text{Ba}(1)$ liegt infolgedessen nicht mehr im Mittelpunkt des BaO_6 -Polyeders. Berechnet man die Volumina der BaO_6 -Prismen bzw. vergleicht man die Abstände $\text{Ba}(1)-\text{O}$ mit $\text{Ba}(2)-\text{O}$, so ist deutlich zu erkennen, daß die Koordinationssphäre um $\text{Ba}(1)$ größer ist. Dies dürfte der entscheidende Grund sein, weshalb diese Punktage nicht mit Sr^{2+} -Ionen besetzt wird.

Der Einbau von Sr^{2+} anstelle von Ba^{2+} in die in Abb. 1 gezeichneten trigonalen Prismen bewirkt erwartungsgemäß eine Verkürzung der interatomaren Abstände. Interessant ist, daß im Vergleich zu BaHgO_2 die Polyeder um $\text{Ba}(1)$ zum Ausgleich etwas aufgeweitet werden. In dreidimensionaler Betrachtung der räumlichen Anordnung aller BaO_6 -Prismen ergibt sich eine Schichtstruktur, die bei geeigneter Verdrehung jeweils einer Prismendreiecksfläche in den Aufbau der Delafossite übergeht.

Alle Rechnungen wurden auf der elektronischen Rechenanlage (PDP 10) der Universität Kiel durchgeführt und die Zeichnungen mit einem modifizierten ORTEP-Programm [5, 6] erstellt.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung mit wertvollen Sachmitteln.

Literatur

- [1] Soll M., Müller-Buschbaum H. (im Druck) *J. Less-Common Metals* **161**
- [2] Hoppe R., Röhrborn H. J. (1964) *Z. anorg. allg. Chem.* **329**: 110
- [3] Wasel-Nielen H. D. (1969) Dissertation. Gießen
- [4] Sheldrick G. M. (1976) *SHELX-Program for Crystal Structure Determination* Version 1. 1. 1976. Cambridge
- [5] Johnson C. K. (1965) Report ORNL-3794. Oak Ridge Nat. Lab., Oak Ridge, TN
- [6] Plötz K. B. (1982) Dissertation. Kiel
- [7] Walker N., Stuart D. (1983) *Acta Cryst.* **A39**: 158

Eingegangen 11. Mai 1990. Angenommen 31. Mai 1990