

Das erste Erdalkalimetall-Argentato-Mercurat(II): $\text{BaAg}_2\text{Hg}_2\text{O}_4$

Michael Soll und Hanskarl Müller-Buschbaum*

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

The First Alkaline Earth-Argentato-Mercurate(II): $\text{BaAg}_2\text{Hg}_2\text{O}_4$

Summary. $\text{BaAg}_2\text{Hg}_2\text{O}_4$ was prepared by an oxygen high-pressure technique. Single crystal X-ray investigations led to tetragonal symmetry, space group $D_{4h}^3 - P 4/nbm$; $a = 6.793$; $c = 7.086 \text{ \AA}$; $Z = 2$. Hg^{2+} and Ag^+ show dumb-bell like coordination by oxygen whereas Ba^{2+} ions are surrounded by 8 O^{2-} forming distorted cubes. The BaO_8 -polyhedra distortions are discussed in respect to the incorporation of Hg^{2+} ions into the $\text{BaAg}_2\text{O}_4^{2-}$ network.

Keywords. Barium; Silver; Mercury; Oxide; High-pressure synthesis.

Einleitung

In letzter Zeit wurden verstärkt Erdalkalimetall-Oxomercurate untersucht. Die erste Substanz BaHgO_2 [1] zeigt Ba^{2+} in tordierten trigonalen Prismen und O–Hg–O-Hanteln. In $\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{HgO}_2$ [2] wurde eine geordnete Verteilung der Erdalkalimetallionen im BaHgO_2 -Typ gefunden. Lanthanoidmetalle können die Erdalkalimetalle ersetzen, wie am Beispiel von Ho_2HgO_4 [3] gezeigt werden konnte. In bezug auf die Koordination des Quecksilbers durch Sauerstoff gibt es enge Beziehungen zu den Alkalimetall-Oxomercuraten $M_2\text{HgO}_2$ ($M = \text{Li}$ bis Cs) [4].

Neue Hochdruckexperimente führten jetzt zu einer quaternären Verbindung mit zwei Elementen in hantelförmiger Koordination, über die folgender Beitrag berichtet.

Ergebnisse

Synthese von $\text{BaAg}_2\text{Hg}_2\text{O}_4$ unter hohem Sauerstoffdruck

Die Synthese von Oxomercuraten in einkristalliner Form ist nicht einfach, da HgO bereits ab 300°C in die Elemente zerfällt. Noch ausgeprägter ist die thermische Instabilität von Ag_2O bei Temperaturen oberhalb 200°C . Dies bedeutet, daß Oxometallate mit diesen Elementen nicht in offenen Systemen dargestellt werden können. Die Synthese von $\text{BaAg}_2\text{Hg}_2\text{O}_4$ gelang unter einem Sauerstoffdruck von 6 000 bar bei einer Temperatur von 630°C . Unter diesen Bedingungen bilden sich

innerhalb von 6 Tagen aus $\text{BaO}:\text{Ag}:\text{Hgo} = 1:2:2$ smaragdgrüne, fast würfelförmige Einkristalle. Diese sind außerordentlich feuchtigkeitsempfindlich und gegen sichtbares Licht nur begrenzt stabil. Die Hydrolyse von $\text{BaAg}_2\text{Hg}_2\text{O}_4$ führt zu rotbraunen bis schwarzen Zersetzungsprodukten. Für die Röntgenstrukturanalyse müssen die Einkristalle im Argontrockenkasten zusammen mit metallischem Natrium in MARK-Röhrchen eingeschmolzen werden. Die analytische Zusammensetzung wurde mit energiedispersiver Röntgenspektrometrie (Elektronenmikroskop Leitz SR 50, EDX-System Link AN 10000) am einzelnen Kristall untersucht. Mit standardfreier Meßtechnik ergab sich unter Verwendung der Hg(M)- und Ag/Ba(L)-Linien ein Verhältnis der Metalle Ba:Ag:Hg von 1.1:2.0:2.4. Mit der Hg(L)-Linie ist der Wert für Hg dicht unter 2.0, so daß eine Mittelung der Meßergebnisse recht genau mit der röntgenographisch bestimmbaren Zusammensetzung übereinstimmt.

Röntgenstrukturanalyse von $\text{BaAg}_2\text{Hg}_2\text{O}_4$

Mit Film- und Vierkreisdiffraktometertechnik wurden die kristallographischen Daten bestimmt. Diese gibt Tabelle 1 mit den Meßbedingungen wieder. Mit direkten Methoden (SHELX-86 [5]) wurden die Metallagen bestimmt. Fourier- und Differenzfouriersynthesen (Programm SHELX-76 [6]) führten schließlich zu den Sauerstoffpositionen. Die verfeinerten Parameter stellt Tabelle 2 zusammen. Mit diesen Werten berechnen sich die interatomaren Abstände von Tabelle 3. Einzelheiten über den Gang der Strukturlösung sind an anderer Stelle publiziert [7].

Tabelle 1. Kristallographische Daten und Meßparameter für $\text{BaAg}_2\text{Hg}_2\text{O}_4$ mit Standardabweichungen in Klammern

Kristallsystem:	Tetragonal
Raumgruppe:	$D_{4h}^3 - P4/nbm$ (No. 125)
Gitterkonstanten [Å^3]:	$a = 6.786$ (2), $c = 7.080$ (4)
Zellvolumen [Å^3]:	326.03
Zahl der Formeleinheiten pro EZ:	$Z = 2$
Diffraktometer:	4-Kreis, Siemens AED 2
Strahlung/Monochromator:	MoK_α /Graphit
Korrekturen:	Polarisations- und Lorentzfaktor, empirische Absorptionskorrektur EMPIR [10]
2Θ -Bereich [$^\circ$]:	5–70
Meßmodus:	$\Omega/2\Theta$
Meßzeit/step:	1.0–3.0 s, variabel
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe:	212 ($F_0 > 6\sigma F_0$)
Anzahl der Parameter:	9
Gütefaktor bei isotroper Verfeinerung:	$R = 0.047$ $R_w = 0.044$ $R_w = \sqrt{\sum (F_0 - F_c)^2 \cdot Wi / \sum (F_0 ^2 \cdot Wi)}$ $Wi = 3.9558/\sigma^2(F_0)$

Tabelle 2. Parameter und isotrope Temperaturfaktoren für $\text{BaAg}_2\text{Hg}_2\text{O}_4$ mit Standardabweichungen in Klammern. Punktlagen der Atome in der Raumgruppe $D_{4h}^3 - P4/nbm$

	Lage	x	y	z	$B[\text{\AA}^2]$
Ba	(2a)	0.0	0.0	0.0	0.88 (4)
Ag	(4f)	0.25	0.25	0.50	1.56 (4)
Hg	(4h)	0.0	0.50	0.2206 (2)	0.82 (2)
O	(8m)	0.205 (3)	0.705 (3)	0.201 (3)	1.75 (8)

Tabelle 3. Interatomare Abstände [\AA] für $\text{BaAg}_2\text{Hg}_2\text{O}_4$ mit Standardabweichungen in Klammern

Ba–O	2.825 (14) ($8\times$)	O–O	2.976 (56)
Ag–O	2.161 (26) ($2\times$)		3.450 (26) ($4\times$)
Hg–O	1.977 (18) ($2\times$)		3.945 (37)
	2.834 (18) ($2\times$)		3.988 (46) ($2\times$)

Strukturbeschreibung und Diskussion

Der Aufbau von $\text{BaAg}_2\text{Hg}_2\text{O}_4$ wird von der Kristallchemie des Silbers und Quecksilbers geprägt. Beide Ionen weisen eine hantelförmige Koordination O–Ag–O bzw. O–Hg–O auf. Zum Verständnis der Kristallstruktur ist es jedoch zweckmäßiger, die Koordinationspolyeder um Ba^{2+} und deren Verknüpfung zuerst zu beschreiben. Abb. 1 zeigt einen Blick längs $[001]$ auf die schraffiert hervorgehobenen, leicht tordierten, kantenverknüpften BaO_8 -Würfel. In der a/b -Ebene sind diese Polyeder über Kanten zu Schichten verknüpft. Abb. 1 macht ferner deutlich, daß die Lücken in den Ba/O-Schichten mit eingelagerten Hg^{2+} -Ionen aufgefüllt sind. Man erkennt, daß Hg^{2+} unter Einbeziehung von O^{2-} der Ba/O-Polyeder eine gestreckt hantelförmige Umgebung erhält. Abb. 2 zeigt mit Blick längs $[110]$, daß die BaO_8 -Würfelschichten längs $[001]$ ausschließlich durch Ag^+ -Ionen verbunden werden. Die O–Ag–O-Hanteln sind nicht parallel zur c -Achse ausgerichtet.

Neben dieser mehr topologischen Betrachtung sind kristallchemische Besonderheiten erkennbar, die offenbar für Oxomercurate der Erdalkalimetalle typisch sind. Im Detail zeigt Abb. 1, daß die BaO_8 -Würfel beinahe bis zum quadratischen Antiprisma deformiert sind. Die Ursache hierfür sind die O–Hg–O-Hanteln, deren Abstände die Torsion gegenüberliegender Würfel Flächen bestimmen. Abb. 2 zeigt, daß die querverknüpfenden O–Ag–O-Hanteln entgegen der Torsion der BaO_8 -Polyeder ausgerichtet sind. Abb. 3 gibt schließlich einen Ausschnitt der Verknüpfung von Ba/O-Polyedern mit O–Ag–O und O–Hg–O-Hanteln im Detail wieder. Es gibt unter Bezug auf diese Abbildung keinen erkennbaren Grund, daß O–Ag–O-Hanteln eine Kraft auf die BaO_8 -Würfel ausüben, die der Verdrehung der BaO_8 -Würfel Flächen entgegenwirkt.

Ähnlich polyederdeformierende Wirkung von O–Hg–O-Hanteln wurden in BaHgO_2 [1] und $\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{HgO}_2$ [2] beobachtet. Im BaHgO_2 -Typ werden trigonale Prismen um Ba^{2+} durch den Zug der kurzen O–Hg–O-Abstände defor-

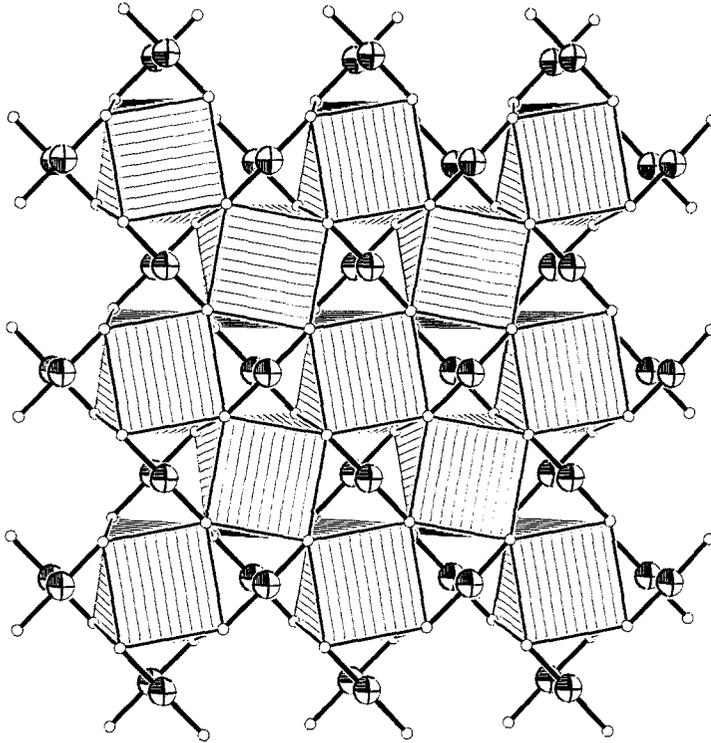


Abb. 1. Verknüpfung der Polyeder um Ba²⁺ (schraffiert) in BaAg₂Hg₂O₄ mit eingelagerten Hg²⁺-Ionen (Kugel mit Segment). Die O-Hg-O-Hanteln sind durch dicke Bindungen hervorgehoben

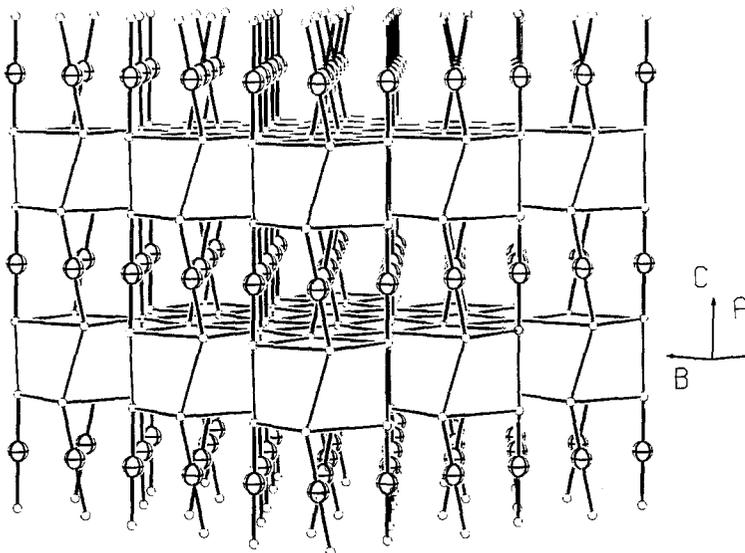


Abb. 2. Verknüpfung der BaO₄-Schichten in BaAg₂Hg₂O₄ durch Ag⁺-Ionen (große Kugel mit Kreuz) Längs [001]

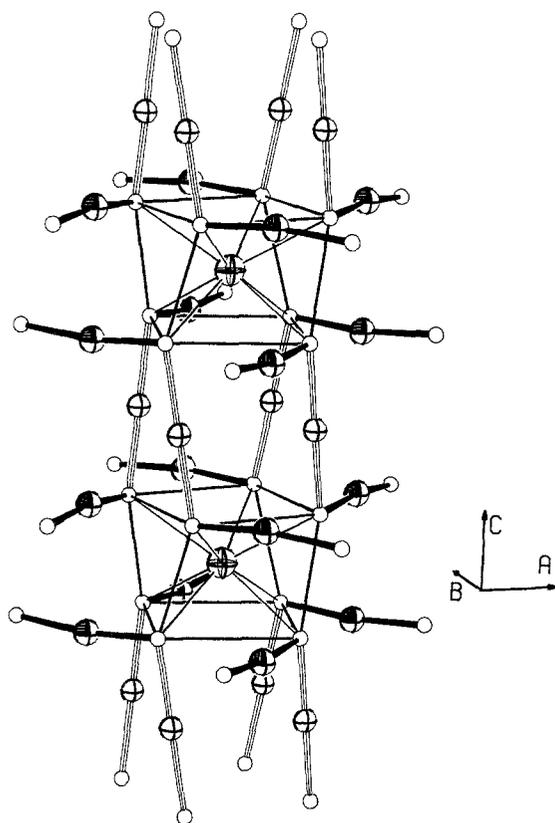


Abb. 3. Ausschnitt aus der $\text{BaAg}_2\text{Hg}_2\text{O}_4$ -Struktur. Verknüpfung zweier BaO_8 -Würfeln mit O-Ag-O-Hanteln (offene breite Bindung). Die tordierenden O-Hg-O-Hanteln sind durch dicke Bindungen hervorgehoben. Offene Kugel = O^{2-} , Kugel mit Kreuz = Ag^+ , Kugel mit Segment = Hg^{2+} , transparente Kugel mit Kreuz = Ba^{2+}

miert. Die Anordnung von O-Hg-O-Hanteln im BaHgO_2 -Typ entspricht näherungsweise der Anordnung der O-Ag-O-Hanteln in $\text{BaAg}_2\text{Hg}_2\text{O}_4$. Die Verknüpfung zwischen den Prismenschichten in BaHgO_2 bzw. den Würfelschichten in $\text{BaAg}_2\text{Hg}_2\text{O}_4$ unterscheidet sich jedoch in der Quervernetzung, so daß in BaHgO_2 die schichtverknüpfenden Hanteln auch tordierend auf die BaO_6 -Prismen einwirken.

In SrHgO_2 , worüber demnächst berichtet wird, führt die Torsion der Polyeder um die Erdalkalimetallionen bis zum Grenzwert eines Oktaeders.

Alle Rechnungen wurden auf der elektronischen Rechenanlage CRVAX8550 der Universität Kiel durchgeführt und die Zeichnungen mit einem modifizierten ORTEP-Programm [8, 9] erstellt.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Zusammenarbeit mbH., D-W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55189, des Autors und Zeitschriftenzitats angefordert werden.

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. (1990) J. Less-Common Metals **161**: 169
- [2] Soll M., Müller-Buschbaum H. (1990) Monatsh. Chem. **121**: 787
- [3] Soll M., Müller-Buschbaum H. (im Druck) J. Less-Common Metals
- [4] Hoppe R., Röhrborn H. J. (1964) Z. Anorg. Allg. Chem. **329**: 110
- [5] Sheldrick G. M. (1986) SHELXS-Program for the Solution of Crystal Structures. Göttingen
- [6] Sheldrick G. M. (1976) SHELX-Program for Crystal Structure Determination (Version 1.1.1976). Cambridge
- [7] Soll M. (1991) Dissertation. Kiel
- [8] Johnson C. K. (1965) Report ORNL-3794 Oak Ridge Nat. Lab., Oak Ridge, TN.
- [9] Plötz K.-B. (1982) Dissertation. Kiel
- [10] Walker N., Stuart D. (1983) Acta Cryst. **A39**: 158

Eingegangen 14. Februar 1991. Angenommen 27. März 1991