

Struktur-Variabilität  
durch Wirt-Gast-Wechselwirkung  
in Verbindungen mit  
Quecksilber-Chalkogen-Netzwerken

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades  
der  
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der  
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von  
**Axel Pelka**  
aus Bonn

Bonn, 2015

Diese Arbeit wurde mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn angefertigt.

1. Referent: Prof. Dr. Johannes Beck

2. Referent: Prof. Dr. Robert Glaum

Tag der mündlichen Prüfung: 10.11.2015

Diese Dissertation ist auf dem Hochschulschriftenserver der ULB Bonn

<http://hss.ulb.uni-bonn.de> online elektronisch publiziert.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Summary</b> .....	<b>1</b>
<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>3</b>
<b>1. Theoretischer Teil</b> .....	<b>7</b>
1.1 Zielsetzung und Begründung der Arbeit .....	7
1.2 Die Alleinstellung des Quecksilbers und mögliche Erklärungsansätze .....	10
1.3 Strukturchemie des Quecksilbers .....	21
1.4 Symmetrieaspekte in der Festkörperchemie .....	39
<b>2 Präparative und analytische Methoden</b> .....	<b>48</b>
2.1 Präparative Methoden.....	48
2.2 Analytische Methoden.....	55
<b>3 Quecksilberhaltige Verbindungen mit netzwerkartiger Struktur</b> .....	<b>58</b>
3.1 Quecksilberhaltige Verbindungen mit eindimensionalem Netzwerk.....	59
3.1.1 <i>Edoyleirit</i> = Quecksilbersulfid-chromat $\text{Hg}_3\text{S}_2[\text{CrO}_4]$ .....	59
3.2 Quecksilberhaltige Verbindungen mit zweidimensionalem Netzwerk .....	66
3.2.1 Quecksilbersulfid-oxidochloridoferrat $\text{Hg}_3\text{S}_2[\text{FeOCl}_3]$ .....	66
3.2.2 Quecksilberoxid-nitrat-hydrat $\text{Hg}_3\text{O}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und – möglicherweise – Quecksilberoxid-ferrat $\text{Hg}_5\text{O}_4[\text{FeO}_4]_x$ .....	84
3.2.3 Quecksilber(I)/Quecksilber(II)-oxidsulfat $(\text{Hg}_2)_4\text{HgO}_2(\text{SO}_4)_3$ .....	105
3.2.4 Quecksilberoxid-Iodat $\text{Hg}_{25}\text{O}_{18}(\text{IO}_3)_{14}$ .....	118
3.3 Quecksilberhaltige Verbindungen mit dreidimensionalem Netzwerk .....	127
3.3.1 Quecksilberoxid-iodidosulfat-hydrat $\text{Hg}_4\text{O}_2\text{I}_2(\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ .....	127
<b>4 Verbindungen mit Zinn, insbesondere Hochdruckmodifikation von Zinn(II)-Iodid</b> .....	<b>139</b>
4.1 Negativ geladenes Zinn(II)-iodid–Wirt-Netzwerk.....	139
4.2 Ammonium-Iodidostannat(II) $\text{NH}_4\text{SnI}_3$ .....	143
4.3 Verbindung: Hochdruckmodifikation von Zinn(II)-iodid .....	144
<b>Resümee</b> .....	<b>149</b>
<b>Anhang</b> .....	<b>A1</b>

## Summary

The relationship between the structure of a compound and its chemo-physical properties is an important aspect of inorganic solid state chemistry. This field of research as well as the present work is motivated by the rational argument that the structure of a compound significantly determines its chemo-physical properties.

Particular emphasis is placed on the synthesis and structure determination of compounds with novel structural motifs. New structural motifs involve potential for new applications as they may present new physical properties and will lead to enhanced insight into the structural mechanisms of physical properties. Structural motifs, therefore, will augment the toolbox for tailoring future materials.

In the course of this thesis work the synthesis of new compounds with new structural motifs regarding to the topology of the host-guest structures was successfully carried out. In host-guest compounds one structural part forms an expanded host lattice network, which forms cavities either in form of cages, channels or layers. These cavities are filled with guest atoms, guest molecules, or even guest networks.

For making up expanded structures, mercury atoms are qualified. Because of their preferred linear coordination they resist a dense polyhedron structure. Associated with chalcogenide atoms, mercury is found to be an essential component of a cationic host network of the generally formula  $[\text{Hg}_x\text{Chal}_y]^{z+}$ . This network provides space for guests in one-, two-, or three-dimensionally organized bulky meshes. The construction of such a host network is amazingly flexible as shown consistently throughout this thesis. New compounds made of host mercury networks thus enlarge the heretofore somewhat limited number of mineralogical or synthesized compounds.

In author's viewpoint, the successful synthesis of **Mercury sulfide oxidotrichloridoferrate**  $\text{Hg}_3\text{S}_2[\text{FeOCl}_3]$  is a predominant result of this thesis. The host network consists of honeycomb shaped  $[\text{Hg}_3\text{S}_2]^{2+}$  layers, which exhibit channels. In these channels the guest network is inserted as corner sharing trigonal bipyramids of  $[\text{FeOCl}_3]^{2-}$  units. The structural motif of an iron(III) complex is synthesized and described herein for the first time. Magnetic measurements on this compound reveal a complex magnetic behavior.

The flexibility of mercury oxide host networks can be substantiated by some new representatives. Synthesis and structural determination are successfully performed for:



- **Mercury oxide nitrate monohydrate**  $\text{Hg}_3\text{O}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , with undulated two-dimensional layers of  $[\text{Hg}_3\text{O}_2]^{2+}$ -units
- **Mercury oxide iodate**  $\text{Hg}_{25}\text{O}_{18}(\text{IO}_3)_{14}$ , with a peculiarly deformed and compressed mercury oxide network
- **Mercury oxide ferrate**  $\text{Hg}_5\text{O}_4[\text{FeO}_4]$ , with a three-dimensional  $[\text{Hg}_{1.25}\text{O}]^{0.5+}$ -host
- **Mercury(I)/mercury(II) oxide sulfate**  $(\text{Hg}_2)_4\text{HgO}_2(\text{SO}_4)_3$ , a mixed valence, mercury rich compound
- **Mercury oxide iodo sulfate monohydrate**  $\text{Hg}_4\text{O}_2\text{I}_2(\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ , with three-dimensional  $[\text{Hg}_2\text{O}]^{2+}$  host

The findings on the latter compound may be used as a structural blueprint for the mineral *Kleinite*,  $\text{Hg}_4\text{N}_2\text{Cl}(\text{SO}_4)_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . For systematic intrinsic crystal lattice defects, its structure has not been conclusively determined yet [Giester, 1996].

Furthermore, for the first time a success is achieved in the synthetic generation of large amounts of **Mercury sulfide chromate**  $\text{Hg}_3\text{S}_2[\text{CrO}_4]$ . Previously, the compound is known only as a mineral named *Edoylerite* – very rarely mined in mercury-rich pits. The only previous X-ray structural determination of this redox-chemical sensitive compound was performed on merely a microcrystal [Burns, 1999]. The author was able to confirm and elaborate the structure on well-shaped large single crystal. There is evidence that – influenced by mercury – reductive sulphide and oxidant chromate may coexist in direct neighborhood.

Off the mercury route but worth mentioning is the synthesis of a high pressure modification of **Tin(II) iodide**  $\text{SnI}_2$  by use of a piston cylinder and high temperature press.

To obtain the new compounds presented here, it proved necessary to develop numerous and sometimes complex synthesis procedures. Hydrothermal synthesis as a soft procedure for poorly soluble and yet decomposition-labile mercury compounds deserves emphasis.

The structural determination of the newly synthesized compounds by X-rays was a particular challenge. It confronted the author by a bunch of problems arising from the crystal anomalies twinning and turbostratical disorder. Taking those into account demanded for an extensive study of the experimental data and of the essential underlying group-theoretical mathematics.

#### References:

- Burns, P. C., The structure of Edoylerite determined from a microcrystal, *Canadian Mineralogist*, **1999**, 37, 113-118
- Giester, G.; Mikenda, W.; Pertlik, F., Kleinite from Terlingua, Brewster County, Texas: Investigations by single crystal X-ray diffraction, and vibrational spectroscopy, *Neues Jahrbuch für Mineralogie. Monatshefte*, **1996**, 49-56

## Zusammenfassung

Die materialwissenschaftliche Grundlagenforschung, deren anorganisch-festkörperchemischem Zweig diese Arbeit zuzurechnen ist, erforscht den Zusammenhang zwischen chemischer Struktur und physikalischen Eigenschaften eines Stoffes. Dieser Ansatz folgt der Überlegung, dass die Eigenschaften eines Materials weitgehend aus seiner Struktur resultieren.

Besonderes Interesse liegt in der Synthese und – nachfolgend – der Strukturaufklärung von Verbindungen mit neuartigen Strukturmotiven. Neue Struktur motive bergen neues Anwendungspotential, da sie neue physikalische Eigenschaften aufweisen können. Ihre Kenntnis führt zu einem vertieften Verständnis über die strukturellen Mechanismen einer physikalischen Eigenschaft. Neue Struktur motive erweitern den Instrumentarien koffer, aus dem in Zukunft Materialien maßgeschneidert werden können.

Im Zuge dieser Arbeit ist es gelungen, die Synthese neuer Verbindungen mit neuen Strukturmotiven zu realisieren, die der Topologie der Wirt-Gast-Strukturen zuzuordnen sind. In Wirt-Gast-Verbindungen bildet ein Strukturteil ein aufgeweitetes Wirtnetzwerk mit käfig-, kanal- oder schichtartigen Hohlräumen aus. Diese Hohlräume werden von „Gästen“ besetzt – das können Atome, Moleküle oder auch separate Netzwerke sein, die das Wirtnetzwerk durchdringen.

Für aufgeweitete Strukturen eignet sich der Einbau von Quecksilber-Atomen, die wegen ihrer bevorzugten linearen Koordinationen einem kompakten Polyederaufbau widerstreben. In Verbindung mit Chalkogen-Atomen kann das Quecksilber essenzieller Bestandteil eines kationischen Wirtnetzwerkes sein, allgemein formuliert  $[\text{Hg}_x\text{Chal}_y]^{z+}$ , das in grobmaschigem ein-, zwei- oder dreidimensionalem Aufbau Platz für Gäste lässt. Der Bau eines solchen Wirtnetzwerkes ist erstaunlich flexibel, wie in dieser Arbeit nachdrücklich gezeigt wird. Die bisher überschaubare Anzahl mineralogisch gefundener oder synthetisierter Verbindungen mit quecksilberhaltigen Wirtnetzwerken wird hier durch neue Vertreter erweitert.

Aus Sicht des Autors am spektakulärsten ist die hier gelungene Darstellung von **Quecksilbersulfid-oxidotrichloridoferrat**  $\text{Hg}_3\text{S}_2[\text{FeOCl}_3]$ , in der gewellte zweidimensionale  $[\text{Hg}_3\text{S}_2]^{2+}$ -Schichten bienenwabenhöhlige Kanäle aufspannen (Wirtnetzwerk), die von Strängen aus eckenverknüpften trigonal-bipyramidalen  $[\text{FeOCl}_3]^{2-}$ -Einheiten durchdrungen werden (Gastnetzwerk). Dieses neuartige, auf Eisen(III)-Komplexen basierende Strukturmotiv wird hier erstmals synthetisiert und beschrieben. Magnetischen Messungen an dieser Verbindung deuten auf ein komplexes magnetisches Verhalten hin.

Die Flexibilität von **Quecksilberoxid**-Wirtnetzwerken lässt sich eindrucksvoll mit neuen Vertretern untermauern. So gelang die Synthese und Strukturbestimmung von

- **Quecksilberoxid-nitrat-monohydrat**  $\text{Hg}_3\text{O}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , mit gewellten zweidimensionalen Schichten aus  $[\text{Hg}_3\text{O}_2]^{2+}$ -Einheiten
- **Quecksilberoxid-iodat**  $\text{Hg}_{25}\text{O}_{18}(\text{IO}_3)_{14}$ , mit eigentümlich verbogenem, gestauchten Bau aus Quecksilberoxid
- **Quecksilberoxid-ferrat**<sup>1</sup>  $\text{Hg}_5\text{O}_4[\text{FeO}_4]$ , mit dreidimensionalem  $[\text{Hg}_{1,25}\text{O}]^{0,5+}$ -Wirt
- **Quecksilber(I)/Quecksilber(II)-oxidsulfat**  $(\text{Hg}_2)_4\text{HgO}_2(\text{SO}_4)_3$ , einer quecksilberreichen gemischtvalenten Verbindung
- **Quecksilberoxid-iodidosulfat-hydrat**  $\text{Hg}_4\text{O}_2\text{I}_2(\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ , mit dreidimensionalem  $[\text{Hg}_2\text{O}]^{2+}$ -Wirt

Die Erkenntnisse zur letztgenannten Verbindung können als strukturelle Blaupause für das Mineral **Kleinit**,  $\text{Hg}_4\text{N}_2\text{Cl}(\text{SO}_4)_{0,5} \cdot \text{H}_2\text{O}$  herangezogen werden, dessen Struktur bisher wegen systematischer intrinsischer Kristallbaufehler nicht abschließend aufgeklärt wurde [Giester, 1996].

Erstmals gelang auch die synthetische Darstellung großer Mengen von **Quecksilbersulfid-chromat**  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{CrO}_4$ . Bisher ist die Verbindung nur als Mineral unter dem Namen **Edoylerit** bekannt, welches sehr selten und verunreinigt in Quecksilberminen geschürft wird. Die einzige Röntgenstrukturaufklärung dieser redox-chemisch brisanten Verbindung erfolgte bisher lediglich an einem Mikrokristall [Burns, 1999]. In dieser Arbeit konnte an einem gut gewachsenen, großen Einkristall die Struktur bestätigt und verfeinert werden. Damit ist der Nachweis erbracht, dass durch Quecksilber induziert Reduktionsmittel (Sulfide) neben Oxidationsmitteln (Chromate) in direkter Nachbarschaft koexistieren können.

Abseits der Quecksilberverbindungen – aber erwähnenswert – ist die Synthese einer Hochdruck-Modifikation von **Zinn(II)-iodid**  $\text{SnI}_2$ , das bei Versuchen mit einer Piston-Zylinder-Heizpresse entstand.

Um die hier vorgestellten neuen Verbindungen zu erhalten, war die Entwicklung zahlreicher und teilweise komplexer Synthesewege notwendig. Hervorzuheben ist die Hydrothermalsynthese, welche sich als „mildes“ Verfahren zugleich für die schwerlöslichen Quecksilberedukte wie auch für die zersetzungslabilen Quecksilberprodukte bewährt hat.

Eine besondere Herausforderung lag in der Strukturaufklärung der neu synthetisierten Verbindungen. In ungewöhnlicher Häufung wurde der Autor mit den methodenspezifischen

---

<sup>1</sup> Da die Kristalle von Quecksilberoxidferrat  $\text{Hg}_5\text{O}_4(\text{FeO}_4)$  eine turbostratische Fehlordnung aufweisen, konnte bisher nur die kationische Quecksilberoxid-Teilstruktur abschließend aufgeklärt werden.

Problemen der Röntgeneinkristallstrukturanalyse konfrontiert, die bei Kristallbauanomalien (hier: Verzwilligungen) oder Struktureigenarten (hier: turbostratische Fehlordnung) auftreten. Das machte eine vertiefte Bearbeitung des gewonnenen Datenmaterials und des grundlegenden gruppentheoretischen Unterbaus dieser Analysemethode notwendig.

#### Literatur zur Zusammenfassung:

- Burns, P. C., The structure of Edoylerite determined from a microcrystal, *Canadian Mineralogist*, **1999**, 37, 113-118
- Giester, G.; Mikenda, W.; Pertlik, F., Kleinite from Terlingua, Brewster County, Texas: Investigations by single crystal X-ray diffraction, and vibrational spectroscopy, *Neues Jahrbuch für Mineralogie. Monatshefte*, **1996**, 49-56



# 1. Einführung

## 1.1 Zielsetzung und Begründung der Arbeit

Ziel vieler forschender Festkörperchemiker ist, dass ihre gewonnenen Erkenntnisse und Ergebnisse einmal in einer Anwendung – beispielsweise in einem neuen Material – aufgehen. Die Beschäftigung mit dem Element Quecksilber scheint auf den ersten Blick unter diesem Gesichtspunkt eine ungünstige Wahl zu sein. Tatsächlich hat die zunehmend ins Bewusstsein gerückte Toxizität des Quecksilbers seine praktische Anwendung in letzter Zeit eingeschränkt.

Der Gebrauch von Quecksilber in Thermometern und der Einsatz von Quecksilberamalgame[n] [Deiseroth, 1991] in der Dentalmedizin und in der Chlor-Alkali-Elektrolyse ist rückläufig. Hier konnten inzwischen alternativ verwendbare Materialien oder Verfahren gefunden werden. Andererseits zeigt aber der Einsatz von Quecksilber in Miniaturbatterien die relativierenden Faktoren auf: Eine bis dato nicht übertroffene Spannungskonstanz und Entladungsstabilität der Halbzelle  $\text{HgO} - \text{Hg}$  sichert der Quecksilberknopfzelle noch einige Einsatzfelder – sogar als Implantat im menschlichen Körper als Energielieferant für Herzschrittmacher. Exponierte Materialeigenschaften können den Aspekt der Toxizität überkompensieren und daher eine Anwendung rechtfertigen.

Die strukturelle Eigenwilligkeit des Quecksilbers und die charakteristische chemische Stabilität seiner Verbindungen sind unter materialtechnischen Gesichtspunkten bisher weitgehend unbeachtet geblieben. Alle dem Autor bekannten Publikationen zu quecksilberhaltigen Festkörpern sind von rein akademischen Motivationen geleitet.

In der Zukunft werden verstärkt interaktive Materialien benötigen, die auf Veränderung der Umgebungsvariablen reagieren. Solche Materialien besitzen ein integriertes Sensor-System. Wirt-Gast-Strukturen bieten sich dafür an. Ein großporiger Aufbau des Wirtnetzwerkes ist Voraussetzung für den Einbau eines Gastes oder für eine Modifikation des Gastes durch äußere Einflüsse. Verändert der Sensorvorgang im Wirt-Gast-System auch die physikalischen Eigenschaften der anderen Materialkomponenten, kann der Sensor gleichzeitig als Aktor wirken und eine Materialveränderung bewirken.

Es ist schon länger bekannt, dass neben den Zeolithen und MOF's (Metal Organic Frameworks) als klassischen Wirt-Strukturbausteinen auch Quecksilberverbindungen Netzwerkstrukturen aufbauen [eine frühe Übersicht bietet Grdenic, 1965]. Im Gegensatz zu den zumeist anionischen Zeolithen werden aus Quecksilber und Nichtmetallen der Chalkogenid-Reihe positiv geladene Wirtnetzwerke aufgebaut. Die beherbergten Gast-Einheiten sind negativ geladenen. Das

quecksilberhaltige Wirtnetzwerk selbst ist chemisch inert und stabilisiert den eingebetteten Gast. Findet sich ein Gast mit Sensor- oder gar Sensor-Aktor-Potential, kann die Verbindung ein Baustein zukünftiger Materialien werden.

Ein anderer Aspekt ist, dass das quecksilberhaltige Netzwerk durch seinen geladenen Zustand einen dirigierenden Effekt auf die Gast-Teilstruktur ausübt. Bisher gibt es keine Überlegungen, ob dieses Potential nutzbar ist, um ungewöhnliche – vielleicht energetisch metastabile – Konfigurationen komplexer „Gäste“ zu stabilisieren. Beispiele dazu finden sich in der Literatur gegenwärtig noch nicht. Im Hinblick auf neuartige Materialeigenschaften ist das jedoch ein lohnendes Forschungsfeld.

Geleitet von diesen Vorüberlegungen wurde die Arbeit durchgeführt, zusätzlich mit dem Anspruch, diese vielversprechende Verbindungsklasse auch unter Anwendungsgesichtspunkten aus dem Dornröschenschlaf zu erwecken.

Dem Autor ist bewusst, dass der Gang von einer neuen Verbindung mit einer individuellen Struktur hin zu einer praktischen Anwendung in einem Material mit nützlichen Eigenschaften in einem oft jahrzehntelangen Prozess erfolgt. Am Beginn steht das, was nach wie vor über 90% der präparativen, festkörperchemischen Arbeiten ausmacht: das Sammeln neuer Verbindungen, die Bestimmung der Struktur, das Erkennen und Beschreiben der strukturellen Besonderheiten und der Bezug dieser strukturellen Besonderheiten zu physikalischen Eigenschaften.

Der Weg von der akademischen Grundlagenforschung zu einem neuen, praxistauglichen Material ist in der anorganischen Festkörperchemie besonders steinig. Denn bei der Synthese neuer Festkörper unterliegen Produktkeimbildung und diffusionsgesteuertes Keimwachstum einem heterogenen Gleichgewicht. Durch die oft benötigten hohen Temperaturen ist die Synthese thermodynamisch kontrolliert. Das macht eine Vorhersage des Reaktionsverlaufs meistens unmöglich. Zwar gibt es schon erste Erfolge bei der computergestützten Berechnung der ablaufenden energetischen Prozesse während der Bildung einfacher Festkörperstrukturen. Jedoch ist eine generelle Vorhersagbarkeit von möglichen Strukturen und zielführenden Reaktionswegen in der Festkörperchemie noch Zukunftsmusik. Und gar der darüber hinausgehende Schritt, die Konstruktion einer chemischen Verbindung mit einer gewünschten Materialeigenschaft, liegt in noch weiterer Ferne.

Dem Autor blieb daher in seinem Forschungsprojekt nichts anderes übrig, als auch den induktiven, empirischen Weg zu beschreiten. Fragen aus klassisch strukturemischer Sicht, die diese Arbeit vorangetrieben haben und ein Alleinstellungsmerkmal der Produktfamilie begründen, sind:

- Wie wandlungsfähig ist ein Netzwerk, das aus Bausteinen besteht, die abwechselnd ein Quecksilber-Atom und ein Nichtmetall-Atom enthalten?
- Welche Gäste können erfolgreich in dieses Netzwerk eingebaut werden?
- Kann das Netzwerk charakteristische Gäste bevorzugen?
- Stabilisiert das Netzwerk Gäste, die in einer anderen Umgebung nicht existent sein können?
- Welche Gäste haben ein Anwendungspotential?

Aus der letztgenannten anwendungsorientierten Erwägung werden in allen Versuchen über die Wahl der Edukte nicht-zentrosymmetrische Gäste angeboten. Dies ist ein notwendiges, aber nicht hinreichendes Kriterium dafür, dass die neue Verbindung in einem nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppentyp kristallisiert. Nur nicht-zentrosymmetrische Kristalle zeigen z. B. ferroelektrische-, ferroelastische- und Frequenzverdopplungseffekte, weisen also eine größere Bandbreite an physikalischen Eigenschaften auf.

Das Hauptziel des diese Dissertation begründenden wissenschaftlichen Projekts war nicht, isostrukturelle Verbindungen zu generieren. Diese sind durch den Austausch einzelner Atomsorten durch ihre Homologen meist zugänglich. Vielmehr lag für den Autor der Reiz dieser Verbindungsklasse gerade in der Varianz der nicht isostrukturellen Möglichkeiten.

#### Literatur zu Kapitel 1.1:

- Deiseroth, H.-J., Alkalimetall-Amalgame, *Chemie in unserer Zeit*, **1991**, 25, 83
- Grdenic, D: The structural chemistry of mercury, *Quarterly Reviews*, **1965**, 19, 303



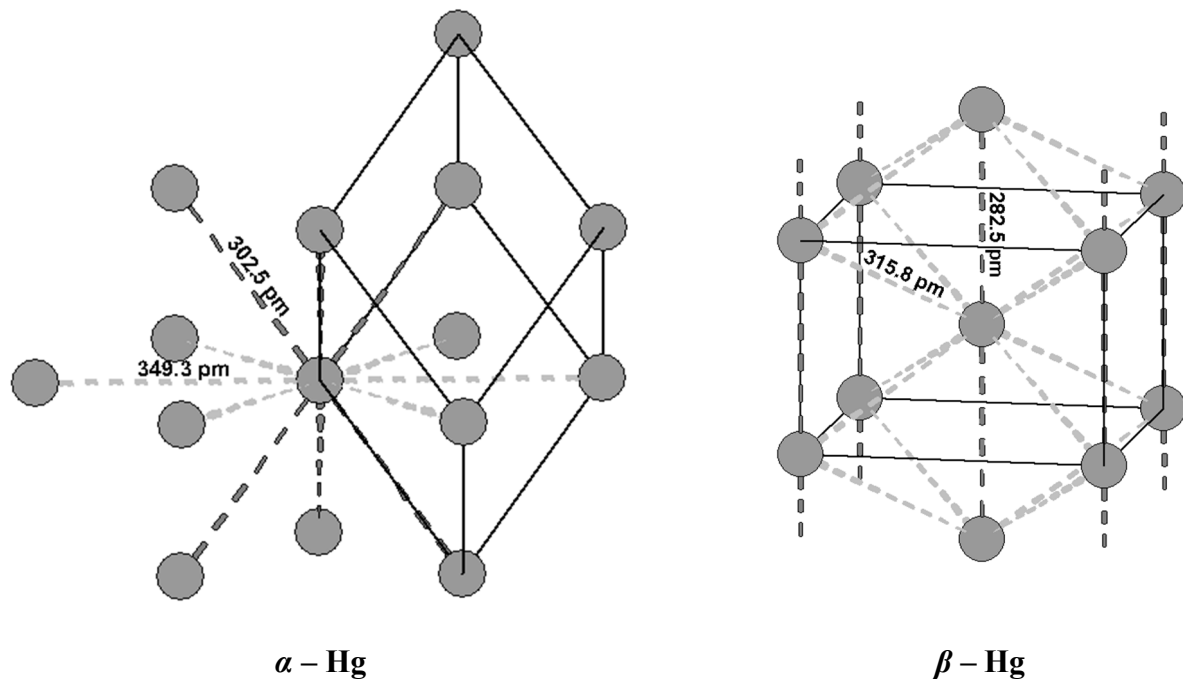
## 1.2 Die Alleinstellung des Quecksilbers und Erklärungsansätze hierfür

Quecksilber ( $Z = 80$ , Elektronenkonfiguration  $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^2$ ) ist ein Element mit besonderen Eigenschaften. Unter Standardbedingungen ist es flüssig; es erstarrt bei  $-39\text{ °C}$  und siedet bei  $357\text{ °C}$ . Die zwei bekannten festen Modifikationen des Elements Quecksilber weisen individuelle Strukturen mit anisotropen interatomaren Abständen auf – sind also nicht einfache dichteste oder dichte Kugelpackungen, obwohl die vollbesetzten Valenzschalen ein sphärisches, isotropes Verhalten des Atoms nahelegen. Im Temperaturbereich  $-194\text{ °C}$  bis  $-39\text{ °C}$  ist rhomboedrisch kristallisierendes  $\alpha$ -Hg thermodynamisch stabil [McKeehan, 1922], darunter tetragonal kristallisierendes  $\beta$ -Hg [Masao Atoji, 1959]. Die Phasenumwandlung (1. Ordnung) ist kinetisch gehemmt und muss mit Druck vermittelt werden.

In  $\alpha$ -Hg liegt eine stark verzerrte „kubisch dichteste“ Packung vor; sechs kurzen Abständen ( $302,5\text{ pm}$ ) in Stapelrichtung stehen sechs lange Abstände ( $349,3\text{ pm}$ ) innerhalb eines Stapels gegenüber. Das effektive Koordinationspolyeder ist ein abgeflachtes Kuboktaeder. Abbildung 1.01, linke Seite, zeigt die Koordinationsumgebung des Quecksilbers und die rhomboedrische Elementarzelle.

In  $\beta$ -Hg ist jedes Quecksilberatom mit zwei Atomen linear ( $282,5\text{ pm}$ ) koordiniert, so dass sich lineare Ketten ausbilden, die sich zu einer gestaffelt stehenden tetragonalen Stabpackung zusammenfügen. Den kurzen Abständen innerhalb einer Kette stehen acht längere Abstände ( $315,8\text{ pm}$ ) zu Quecksilberatomen der Nachbarketten gegenüber. Die effektive Koordination ist  $2 + 8$  (Abbildung 1.01, rechte Seite).

Schon in diesen Elementstrukturen mit ihren anisotropen Abständen benachbarter Quecksilberatome manifestiert sich eine Koordinationsanomalie, die auch in den Verbindungen des Quecksilbers auftritt. Mit der anisotropen Abstandsverteilung korrelieren offenbar geringe Gitterenergien der Elementstrukturen, was sich im niedrigen Schmelzpunkt und im niedrigen Siedepunkt ausdrückt.



**Abb. 1.01: Koordinationsanomalien der Quecksilberelementstrukturen, links  $\alpha - \text{Hg}$ , rechts  $\beta - \text{Hg}$ .** Für die ungewöhnlichen Verzerrungen der Kugelpackungen hat die Theoretische Chemie noch kein schlüssiges Erklärungsmodell vorgelegt.

In Verbindungen mit Nichtmetallen zeigt Quecksilber eine ausgeprägte Tendenz zu einer charakteristisch linearen Koordination. Diese kurzen Bindungen haben einen sehr hohen Kovalenzanteil. In signifikant größerem Abstand vervollständigen weitere Nachbaratome die effektive Koordinationssphäre zu einem stark tetragonal oder rhombisch verzerrten Oktaeder. Die Bindung der weiter entfernten Liganden ist von schwach elektrostatischer Natur. Je nach System kann die elektrostatische Kraft so schwach sein, dass eine Koordinationszahl sechs nicht zustande kommt.

Der energetische Unterschied zwischen kurzer und langer Bindung im  $\text{Hg}L_2L'_4$ -Oktaeder ist auch von struktureller Relevanz. Die lineare axiale Bindung steuert die Packung im Festkörper, die äquatoriale Koordination ist gegenüber dieser Linearität untergeordnet, so dass Packungseffekte oft die quadratische Symmetrie weiter erniedrigen. Diese zusätzliche Bindungsaufweitung kann – offenbar ohne signifikanten Energieverlust – so weit gehen, dass äquatoriale Liganden ganz dem Einflussbereich des zentralen Quecksilber-Atoms entzogen werden.

Der Energiegewinn, den ein Komplex durch eine geschlossene oktaedrische Koordination seiner Liganden erfährt, ist im Falle des Quecksilbers zugunsten einer extremen Verzerrung überkompensiert.

Dies ist aber nicht mit dem klassischen Jahn-Teller-Effekt zu erklären, der bei Komplexen mit  $d^{10}$ -Elektronenkonfiguration nicht greift: Der Jahn-Teller-Effekt erster Ordnung beschreibt die Verzerrungen eines Koordinationspolyeders aufgrund elektronisch entarteter Grundzustände, die

eine Instabilität gegen Aufhebung der Entartung besitzen [Jahn, 1937]. Sind aber alle fünf d-Orbitale voll besetzt, führt eine Aufhebung der Entartung durch Symmetriebruch nicht zu einem Energiegewinn.

Tatsächlich zeigt das sechsfach koordinierte Quecksilber einen extremen Symmetriebruch, nämlich (in symmetrischsten Fall) eine stark gestauchte tetragonale Verzerrung, für die eine energetische Ursache vorhanden sein muss.

Zwei theoretische Modelle versuchen sich in der energetischen Erklärung der beobachteten Phänomene.

- Das erste Modell erweitert die Gesetzmäßigkeiten der Ligandenfeldtheorie um sogenannte relativistische Effekte, die die Energie-Niveaus des zentralen Quecksilber-Atoms verschieben, sodass dann mögliche neue Linearkombinationen von Orbitalen einen Energiegewinn für eine gestauchte Koordinationsgeometrie bringen [Orgel, 1958, Nyholm, 1961, McKelvey, 1983].
- Das zweite theoretische Modell widmet sich den Jahn-Teller-Effekten zweiter Ordnung, den sogenannten vibronischen Kopplungen. Die Kopplung von Schwingungsmoden mit elektronischen Energiezuständen führt hier zu einem Energiegewinn der verzerrten Koordinationsgeometrie [Bersuker, 2001, Deeth, 2009].

Nachfolgend sollen beide Modelle kurz umrissen werden. Tatsächlich widersprechen sie sich nicht, sind vielmehr kombinierbar. Dennoch bleiben beide Modelle und auch deren Kombination aus Sicht des Autors unzureichend, um die starke Anisotropie der Bindungsverhältnisse am Quecksilber zu erklären.

#### Modell 1

Ausgangspunkt des ersten Modells ist die Ligandenfeldtheorie, eine Art vereinfachte Molekülorbital-Theorie, bei der die Liganden zu punktförmigen Zwei-Elektronen-Donoren stilisiert werden und die „Molekülorbitale“ nur die Bindungssituation am Zentralatom veranschaulichen. In diesem ersten Modell wird die durch relativistische Effekte modifizierte energetische Lagecharakteristik der Quecksilberorbitale als Grund für die starken Anomalien des Quecksilbers angeführt:

Der relativistische Zusammenhang zwischen Geschwindigkeit, Masse und Energie kann für das atomare System relevant werden; ausgeprägte relativistische Effekte werden bei den späten Übergangsmetallen der sechsten Periode – besonders bei Platin, Gold und Quecksilber – diskutiert [Pyykkö, 1988 und 2004, Schwerdtfeger, 2002]:

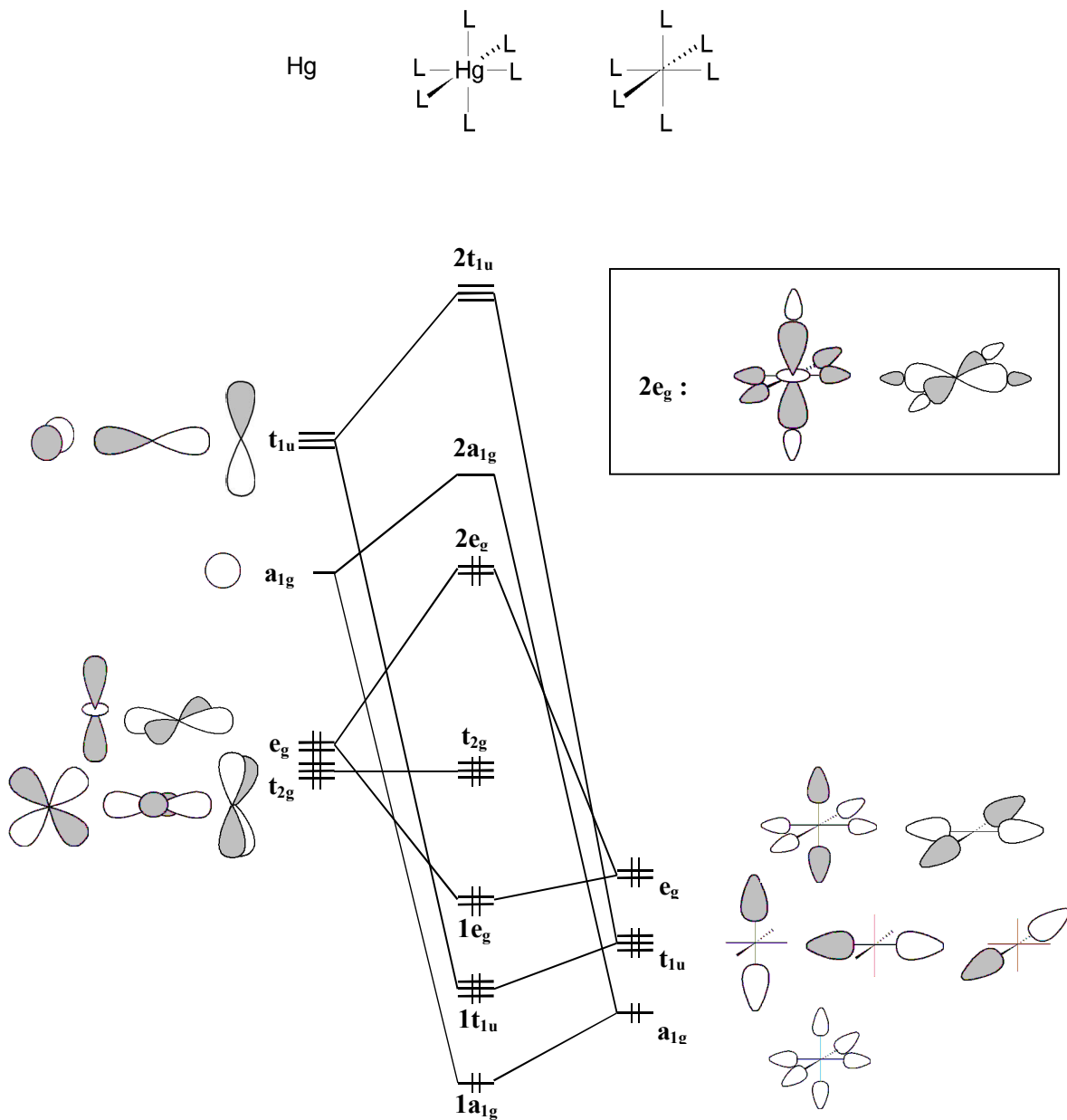
- Die s-Elektronen besitzen eine hohe Aufenthaltswahrscheinlichkeit in Kernnähe. Durch die hohe Kernladung werden sie stark beschleunigt. Nach der relativistischen Theorie werden sie dabei um einige Prozent schwerer. Im gleichen Verhältnis schrumpft auch ihr

mittlerer Abstand vom Kern. Dadurch wiederum erhöht sich die elektrostatische Anziehung zwischen Kern und Elektron, und die Energie des Systems sinkt. In einem Energiediagramm wird der abstrahierende Niveaustrich tieferliegend eingezeichnet.

- Bei d- und f-Elektronen verhält es sich genau umgekehrt. Sie unterliegen kaum direkten relativistischen Effekten, weil sie sich nur äußerst selten in Kernnähe aufhalten. Dafür sind sie indirekten Einflüssen durch die inneren s-Elektronen ausgesetzt. Da sich diese wegen der Massen-Geschwindigkeits-Kontraktion dichter an den Kern herangeschoben haben, schirmen sie dessen positive Ladung besser ab. Folglich spüren die d- und f-Elektronen eine geringere elektrostatische Anziehung und rücken weiter nach außen. Dadurch erhöht sich ihr Energieniveau.
- Bei den p-Elektronen schließlich heben sich die direkten und indirekten relativistischen Effekte weitgehend auf. Sie werden in ihrer energetischen Lage weniger beeinflusst.

Betrachtet man diese komplexe Verschiebung der Energiezustände nun für ein oktaedrisch von Liganden umgebenes Quecksilber(II)-Ion, so nähern sich die vollbesetzten, entarteten 5d-Orbitale energetisch dem leeren 6s-Orbital an. Abbildung 1.02 zeigt für den Fall des regulär oktaedrischen Ligandenfeldes ein derartiges Energieniveau-Schema. Die drei Spalten der Abbildung zeigen:

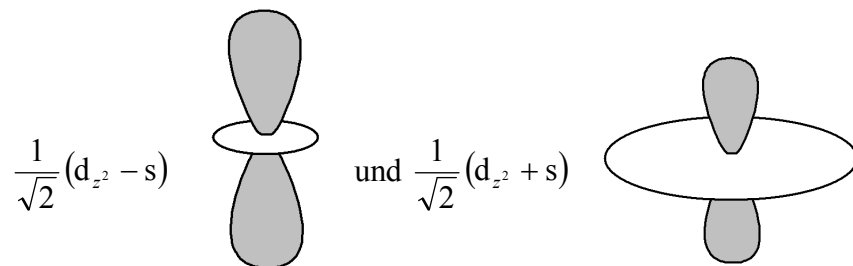
- links die Atomorbital-Niveaus des zentralen Metallatoms – hier Quecksilber – mit energetisch angenäherten 5d-Orbitalen und 6s-Orbital
- rechts die aus symmetrieadaptierter Linearkombination der Liganden-Atomorbitale hervorgegangenen Niveaus des oktaedrischen Ligandenfeldes
- mittig die Linearkombination beider Seiten zu Molekülorbitalen des Komplexes



**Abb. 1.02: Molekülorbitalschema eines regulär-oktaedrischen Quecksilberkomplexes.** Es liegt die Punktgruppe  $O_h$  zugrunde. Energieniveaus sind mit horizontalen Balken, Elektronen mit vertikalen Strichen symbolisiert. Die Symmetrie der Energieniveaus, welche die Linearkombinationsmöglichkeiten vorgibt, ist mit dem Mullikan-Kürzel bezeichnet. Für die Zentralatom-Orbitale ist der relativistische Niveaueausgleich berücksichtigt. Das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO) ist das für den weiteren Diskurs relevante energieentartete  $2e_g$ -Orbital. Dessen Gestalten sind im Kasten rechts-oben gesondert dargestellt. [Darstellungsschema entnommen aus Albright, 1985]

Das höchst besetzte Molekülorbital für diesen 22-Elektronen-Komplex ist das entartete  $2e_g$ -Orbital. Eine Aufhebung der Entartung durch Symmetriebruch, also einfach eine Aufspaltung in ein tieferliegendes und ein höherliegendes Molekülorbital führt so noch nicht zu einem Energiegewinn.

Durch die energetische Annäherung der 5d-Orbitale an das 6s-Orbital kann das volle  $5d_{z^2}$ -Orbital mit dem leeren 6s-Orbital linearkombinieren – das ist der erste Verfeinerungsschritt des Modells. Daraus resultieren zwei neue Orbitale:



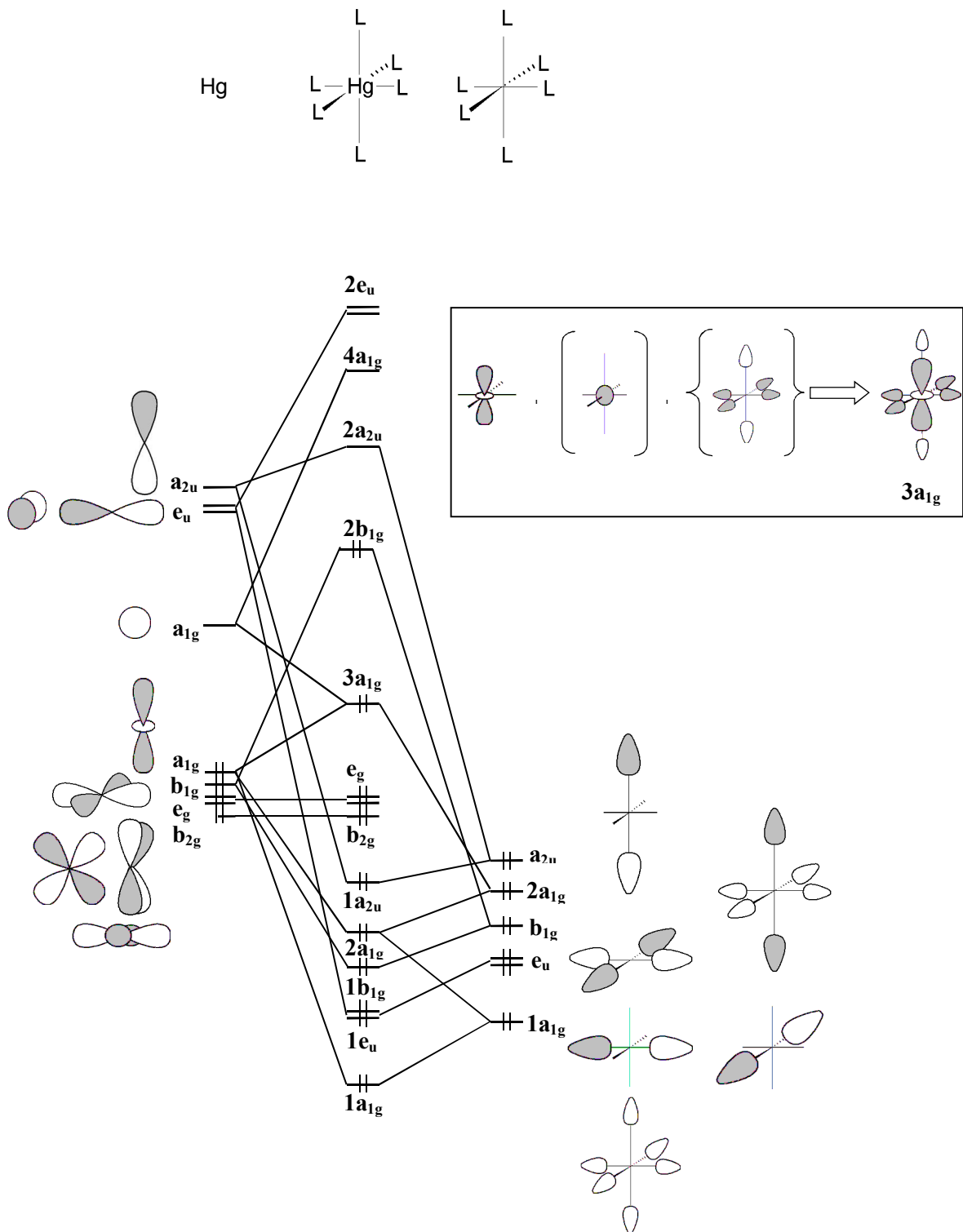
im Folgenden  $d^-$ -Orbital und  $d^+$ -Orbital genannt.

Wenn die zwei Elektronen, die vormals im freien Metall-Ion das  $5d_{z^2}$ -Orbital besetzten, nun im  $d^-$ -Orbital sind, befindet sich in z-Richtung eine hohe Elektronendichte, die repulsiv auf die axialen Liganden wirkt. Das System erzielt einen Energiegewinn in einem tetragonal gestreckten Koordinationspolyeder.

Das resultierende Molekülorbitalschema ist in Abbildung 1.03 dargestellt (der Aufbau der Abbildung entspricht Abbildung 1.02). Das  $e_g$ -Molekülorbital des regulären oktaedrischen Komplexes wird jetzt durch die Molekülorbitale  $2b_{1g}$  und  $3a_{1g}$  repräsentiert. Das Energieniveau des  $3a_{1g}$ -Molekülorbitals – der Linearkombination von dem  $d^-$ -Orbital mit dem  $2a_{1g}$  Liganden-Orbital (siehe hervorgehobener Kasten) – liegt deutlich unterhalb des vergleichbaren  $e_g$ -Molekülorbitals. Das Energieniveau des  $2b_{1g}$ -Molekülorbitals liegt zwar wegen der äquatorialen Bindungsverkürzung etwas oberhalb des vergleichbaren  $e_g$ -Molekülorbitals. Dennoch resultiert in der Summe ein Energiegewinn für das tetragonal gestreckte Ligandenfeld.

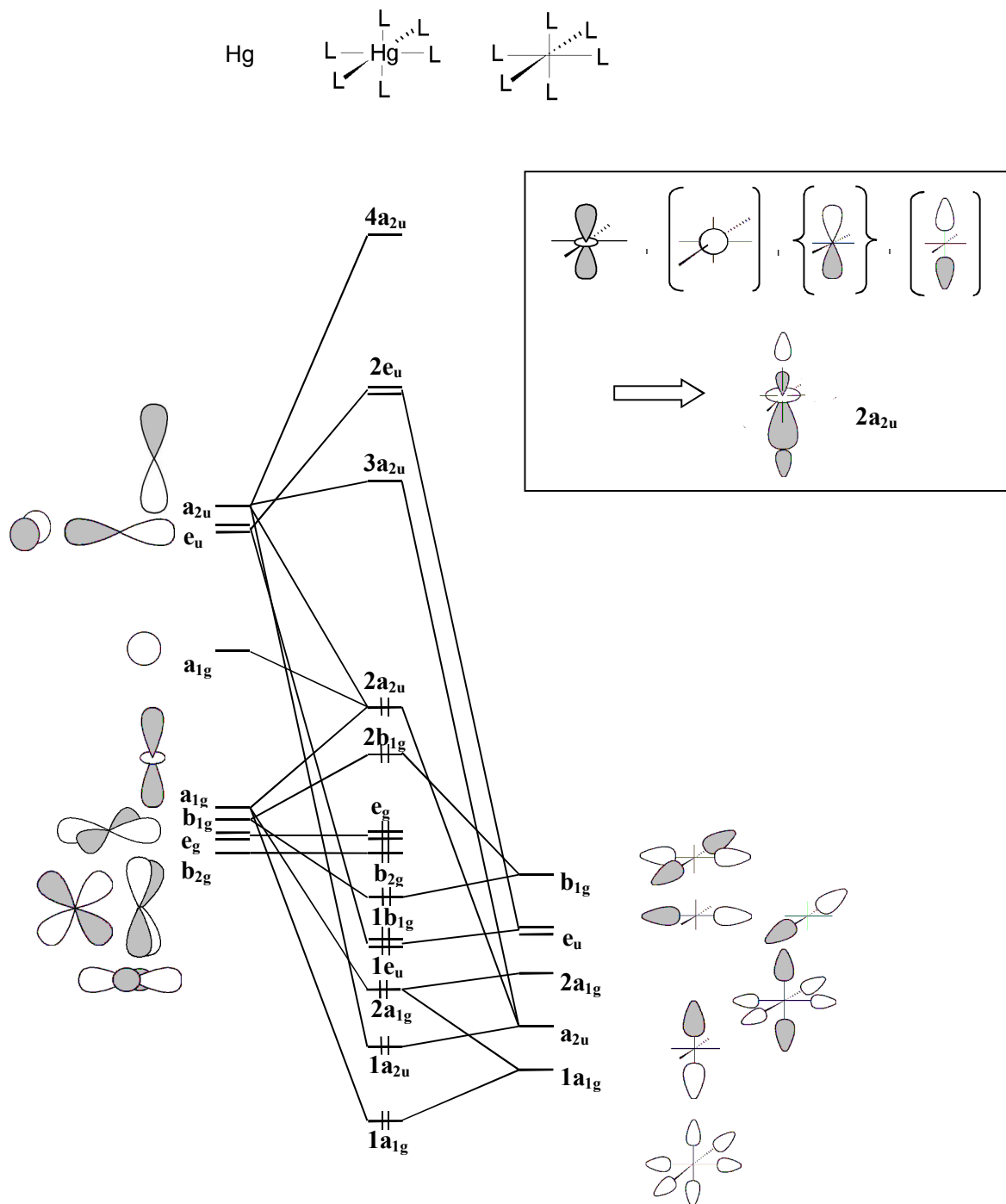
Im Fall des tetragonal gestauchten Koordinationspolyeder wird das  $d^+$ -Orbital mit Elektronen besetzt. Es befindet sich dann in der x,y-Ebene eine hohe Elektronendichte, die repulsiv auf die äquatorialen Liganden wirkt. Um das Molekülorbitalschema dieses Falles zu verdeutlichen braucht es keine eigene Abbildung, da lediglich die Molekülorbitale  $2b_{1g}$  und  $3a_{1g}$  (und noch einige Andere) die Plätze tauschen. Die resultierende Energiesituation bleibt aber die gleiche.

Bis jetzt gibt das Modell also keine bevorzugte Komplexgeometrie vor. Sowohl eine tetragonale Streckung als auch eine tetragonale Stauchung führen zum gleichen Energiegewinn. Das „d-s-mixing“ kann also nur ein erster Schritt sein.



**Abb. 1.03: Molekülorbitalschema eines gestreckt-oktaedrischen Quecksilberkomplexes.** Es liegt die Punktgruppe  $D_{4h}$  zugrunde. Durch die relativistischen Orbitalannäherungen ist ein „d-s-mixing“, eine Linearkombination der  $a_{1g}$ -symmetrischen Atomorbitale möglich. Für den Fall dieser gestreckten Verzerrung resultiert daraus ein energetisch tiefer liegendes  $3a_{1g}$ -Molekülorbital. Die Ausformulierung zeigt der eingeschobene Kasten, wobei das im Text beschriebene  $d^-$ -Orbital aus der Kombination der ersten beiden Orbitalbilder resultiert. Diese gestreckte Komplexgeometrie wird, trotz des Nettoenergiegewinns, in Quecksilberverbindungen nicht realisiert. Bei der anderen Möglichkeit des „d-s-mixing“, also der Bildung eines  $d^+$ -Orbitals unter Stauchung des Komplexes, tauschen das  $3a_{1g}$ -Molekülorbital und das  $2b_{1g}$ -Molekülorbital die Plätze. Energetisch ergibt sich noch keine Präferenz für eine der Verzerrungsvarianten.

Um eine energetische Bevorzugung der gestauchten tetragonalen Verzerrung zu erklären, wird eine weitere Linearkombination des  $d^+$ -Orbitals mit dem  $6p_z$ -Orbital vorgeschlagen.



**Abb. 1.04: Molekülorbitalschema eines gestaucht-oktaedrischen Quecksilberkomplexes.** Dieses Modell soll den energetischen Vorteil der gestauchten gegenüber der gestreckten Komplexverzerrung belegen. Die gestauchte Verzerrung erlaubt neben dem „d-s-mixing“ eine weitere Linearkombination mit dem  $6p_z$ -Atomorbital. Daraus resultieren zwei neue Molekülorbitale mit  $a_{2u}$ -Symmetrie, wobei das energetisch tiefer liegende  $2a_{2u}$ -Molekülorbital das neue HOMO bildet. Die Repräsentation des  $2a_{2u}$ -Molekülorbitals zeigt der eingeschobene Kasten, wobei das im Text beschriebene  $d^+$ -Orbital aus der Kombination der ersten beiden Orbitalbilder resultiert.



Diese neuerliche Linearkombination führt zu einem energetisch tiefer liegenden  $2a_{2u}$ -Molekülorbital und einem energetisch hoch liegenden  $4a_{2u}$ -Molekülorbital. Abbildung 1.04 gibt die neue energetische Situation schematisch wieder.

Der gestreckten Koordinationsvariante steht keine entsprechende energiesenkende Linearkombinationsmöglichkeit zur Verfügung. Die Bevorzugung eines gestauchten statt eines gestreckten Koordinationspolyeders dieses Systems ist durch den letzten Schritt begründbar. Allerdings ist der Energiegewinn klein, da das  $d^+$ -Orbital und das  $6p_z$ -Orbital weit voneinander entfernte Energieniveaus haben.

Es bleibt fraglich, ob mit diesem Effekt die extreme Verzerrungsmotivation am Quecksilber  $d^{10}$ -Ion erklärt wird. Die vorgefundene Verzerrung kann bis zur vollständigen Ablösung äquatorialer Liganden führen. Dann liegt aber kein 22-Elektronen-Fall mehr vor und die Lage energetisch tiefer liegender Molekülorbitale entscheidet über die Stabilität des Systems.

## Modell 2

Im zweiten theoretischen Modell werden statt der Korrektur der kinetischen Elektronen-Energie (Relativistik in Modell eins) die Kopplung der Dynamik von Kern und Elektronen behandelt. Die als Born-Oppenheimer-Näherung bekannte Trennung von elektronischen Energiezuständen und Schwingungsenergiezuständen wird aufgehoben. Es kommt zum Phänomen der vibronischen Kopplung von elektronischen Zuständen, die energetisch nah genug liegen um in einer Linearkombination zu mischen, wenn ihr Kern aus seiner ursprünglichen Referenzkonfiguration schwingt. Diese Spin-Bahn-Effekte werden auch Jahn-Teller-Effekte zweiter Ordnung genannt und haben besonders bei schweren Elementen Einfluss auf die Bindungslängen.

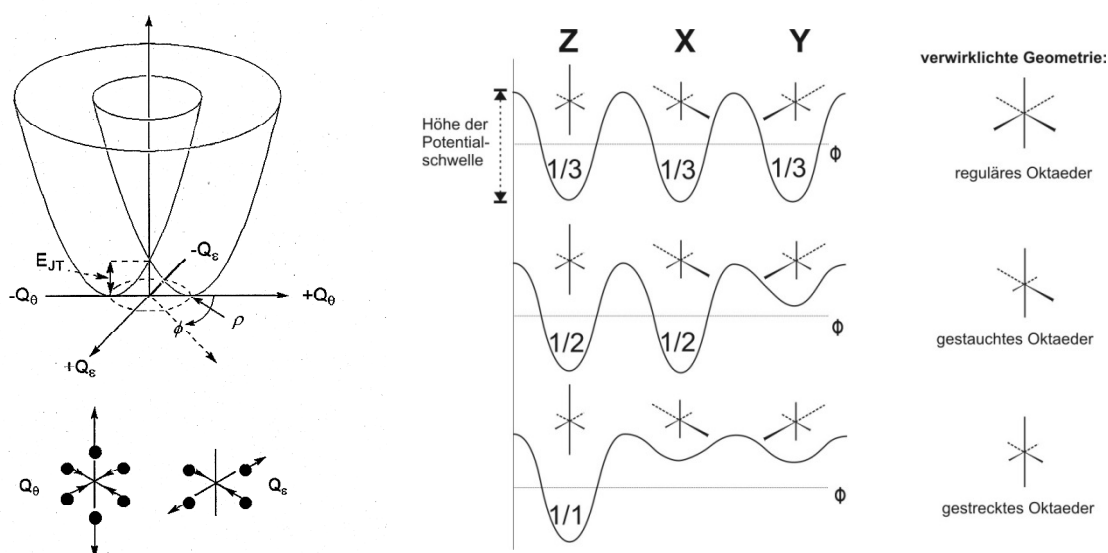
Gerade Quecksilber-Komplexe besitzen gute Voraussetzungen für die Anwendbarkeit dieses Modells, da:

- Jahn-Teller-Effekte zweiter Ordnung besonders ausgeprägt sind, wenn der Jahn-Teller-Effekt erster Ordnung null ist, da dann eine vibronische Kopplungskonstante auch signifikante Effekte erzielen kann [Bersuker, 2001].
- Jahn-Teller-Effekte zweiter Ordnung besonders ausgeprägt sind in Systemen mit hohen kovalenten Bindungsanteilen und einem kleinen HOMO-LUMO-Übergang [Bersuker, 1996].

Die quantenmechanische Berechnungen vibronisch gekoppelter Systemenergien sind sehr komplex und sollen hier nicht nachvollzogen werden. Der Formalismus erfordert komplexe zweikomponentige Spinoren (vibronische Hamilton-Operatoren) anstelle der sonst üblichen reellen einkomponentigen Orbitale.

Anschaulicher ist die resultierende Auftragung des Potentials (oszillatorisch und elektronisch) gegen die symmetriebrechenden Moden des elektronischen  $e_g$ -Zustands, also den Normalkoordinaten der relevanten Schwingungen (Abbildung 1.05 linke Seite). Sie führt zu einer Potentialfläche, deren Form Assoziationen an einen Sombrero weckt und deshalb als „mexican hat potential“ bezeichnet wird [Goldstone, 1961].

Das Potentialminimum ist wegen der anharmonischen Natur der Schwingungskomponenten gewellt mit verschieden ausgeprägten Minima und Maxima für bestimmte Linearkombinationen der Schwingungen des elektronischen  $e_g$ -Grundzustands. Abbildung 1.05 zeigt auf der rechten Seite den Verlauf des Potentialminimums für die hier relevanten drei Fälle. Die Höhe der Potentialschwelle definiert, welche der Schwingungen besonders angeregt sind und welche Koordinationsgeometrien aus der vibronischen Kopplung dieser Schwingungen resultieren. Sind die Minima der Linearkombinationen gleichwertig, findet man ein reguläres Oktaeder (Abbildung 1.05, rechts, oberer Fall). In einem gestauchten Oktaeder – für Quecksilber relevant – besitzen zwei überlagerte Linearkombinationen eine deutlich größere Potentialschwelle als die Dritte (Abbildung 1.05, rechts, mittlerer Fall). Im gestreckten Oktaeder ist die Situation entsprechend andersherum (Abbildung 1.05, rechts, unterer Fall).



**Abb.1.05: „Mexican Hat Potential“ zur Begründung von Verzerrungsformen in Komplexen, die kein Zentralatom mit klassischem Jahn-Teller-Verhalten besitzen.** Die Abbildungen wurden [Deeth, 2009] entnommen. Dargestellt sind die verschiedenen Möglichkeiten der Systempotentiale eines oktaedrischen Komplexes nach vibronischer Kopplung von elektronischen Zuständen und Schwingungszuständen. Linke Seite: allgemeine Auftragung des Potentials gegen die Normalschwingungen  $Q_\theta$  und  $Q_\epsilon$  des elektronischen  $e_g$ -Grundzustands. Das Potentialminimum  $\rho$  ist idealisiert harmonisch dargestellt. Rechte Seite: Die anharmonischen Wellung des Potentialminimums  $\rho$  in linear abgerollter Detailansicht. Die jeweilige Ausprägung der symmetriebrechenden Moden entscheidet über die Verzerrungsvariante.

Aus Sicht des Autors bleiben beide Modelle für die Erklärung der bevorzugten linearen Koordination des Quecksilbers unbefriedigend. Beide Modelle machen zwar prinzipiell eine Verzerrung des regulär oktaedrischen Koordinationspolyeders plausibel. Dem einfachen ersten als auch dem komplexen zweiten Modell fehlt aber an der entscheidenden Stelle eine schlüssige energetische Begründung, warum im Quecksilber-Komplex eine gestauchte Verzerrung einer gestreckten Verzerrung vorgezogen ist. Hier fehlen seitens der Theorie noch explizit für die Sonderstellung des Quecksilbers ausgearbeitete Modellbeschreibungen. Neuere theoretische Studien zur Phänomenologie des Phasenübergangs fest-flüssig bei elementarem Quecksilber bestätigen einen signifikanten Einfluss relativistischer Effekte [Norrby, 1991, Calvo, 2013]. Dennoch ist ein geschlossenes Bild – vor allem über Quecksilber in Verbindungen – erst im Entstehen begriffen.

#### Literatur zu Kapitel 1.2:

- Albright, T., A., Burdett, J. K., Whangbo, M.-H., *Orbital Interactions in Chemistry*, **1985**, John Wiley & Sons, Inc., 605 Third Avenue, New York, NY
- Bersuker, I.B. *Electronic structure and properties of transition metal compounds. Introduction to the theory*, **1996**, John Wiley & Sons, Inc., 605 Third Avenue, New York, NY
- Bersuker, I.B. *Modern aspects of the Jahn-Teller effect theory and applications to molecular problems*, *Chemical Reviews*, **2001**, *101*, 1067-1114
- Calvo, F., Pahl, E., Wormit, M., Schwerdtfeger, P., Erklärung des niedrigen Schmelzpunkts von Quecksilber mit relativistischen Effekten, *Angewandte Chemie*, **2013**, *125*, 7731-7734
- Deeth, R. J., Anastasi, A., Diedrich, C., Randell, K., *Molecular modelling for transition metal complexes: Dealing with d-electron effects*, *Coordination Chemistry Reviews*, 2009, *253*, 795-816
- Goldstone, J., *Field theories with " Superconductor " solutions*, *Il Nuovo Cimento*, **1961**, *19*: 154-164
- Jahn, H.A., Teller, E., *Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states. I. Orbital degeneracy*, *Proceedings of the Royal Society of London, Series A Mathematical and Physical Sciences*, **1937**, *161*, 220
- Masao Atoji, Schirber, J. E., Swenson, C. A.; *Journal of Chemical Physics*, **1959**, *31*, 1628
- McKeehan, L.W. Gioffi, P.P, *Physical Review*, **1922**, *19*, 444, *Acta Crystallographica*, **1957**, *10*, 58
- McKelvey, D. R., *Relativistic effects on chemical properties*, *Journal of Chemical Education*, **1983**, *60*, 112
- Norrby, L. J., *Why is mercury liquid? Or, why do relativistic effects not get into chemistry textbooks*, *Journal of Chemical Education*, **1991**, *68*, 110
- Nyholm, R. S., *Electron Configuration and Structure of Transition-metal Complexes*, *Proceedings of the Chemical Society*, **1961**, 273-298
- Orgel, L. E., *Stereochemistry of metals of the B sub-groups. Part I. Ions with filled d-electron shells*, *Journal of the Chemical Society*, **1958**, 4186-4190
- Pyykkö, P., *Relativistic effects in structural chemistry*, *Chemical Reviews*, **1988**, *88*, 563
- Pyykkö, P., *Theoretical chemistry of gold*, *Angewandte Chemie. Int. Ed. in English*, **2004**, *43*, 4412-4456
- Schwerdtfeger, P., *Relativistic effects in properties of gold*, *Heteroatom Chemistry*, **2002**, *13*, 578-584

### 1.3 Strukturchemie des Quecksilbers

Die Entschlüsselung von Strukturen quecksilberhaltiger Verbindungen hat eine lange Historie, die zurückreicht bis zu den Anfängen der Röntgenstrukturanalyse. Lange Zeit standen als Probenmaterial mineralisch gewachsene Einkristalle im Vordergrund, die von Mineralogen und Kristallographen untersucht wurden. Tatsächlich widersetzt sich die gezielte Bildung neuer Quecksilberverbindungen – zumal in ausreichend großen Einkristallen – dem synthetisch arbeitenden Strukturchemiker. Die Schwerlöslichkeit der meisten Quecksilber-Edukte in wässrigen Medien einerseits und die Temperaturlabilität von Quecksilber-Verbindungen andererseits erschweren die klassischen Synthesen aus wässriger Lösung bzw. in Festkörperreaktionen. Daher ist die Zahl bisher beschriebener synthetischer Quecksilberverbindungen noch bemerkenswert überschaubar.

Bis in die heutige Zeit bewegen sich die festkörperchemischen Publikationen zu Quecksilberverbindungen in der kristallographischen Tradition des beschreibenden Sammelns von Strukturdaten. Eine progressive strukturchemische Diskussion, die Entwicklungs- und Einsatzmöglichkeiten der gefundenen Strukturmerkmale auslotet, findet in dieser Verbindungsklasse bisher nicht statt.

Wegen der indirekten Art der Methode kann eine akkurate Strukturbestimmung mit Schwierigkeiten und mit Fallen behaftet und damit sehr aufwendig sein. Auch hier hat – neben dem Entwickeln von Synthesekonzepten und der Analyse physikalischer Eigenschaften – die Strukturbestimmung als primärem und essentiellen Analyseschritt an einem kristallinen Festkörper einen Großteil der wissenschaftlichen Arbeit ausgemacht.

Daher soll in diesem Abschnitt den Strukturmotiven der hier relevanten Verbindungsfamilie einige Aufmerksamkeit eingeräumt werden:

- Zum einen wird mit den schon bekannten Verbindungen ein strukturchemischer Kontext geschaffen, der die Einordnung und Diskussion der in dieser Arbeit gefundenen neuen Verbindungen ermöglicht.
- Zum anderen lassen sich Quecksilberverbindungen in einige wenige Blöcke ähnlicher Baugruppen-Motive einordnen. Ordnungskriterium soll hier die „Dimensionalität“ der Netzwerke der Quecksilberteilstruktur sein. Ein anderes Ordnungssystem – die sehr instruktive und hilfreiche Ordnung über Symmetrieverwandtschaften – wird im Kapitel 1.4 vorgestellt.

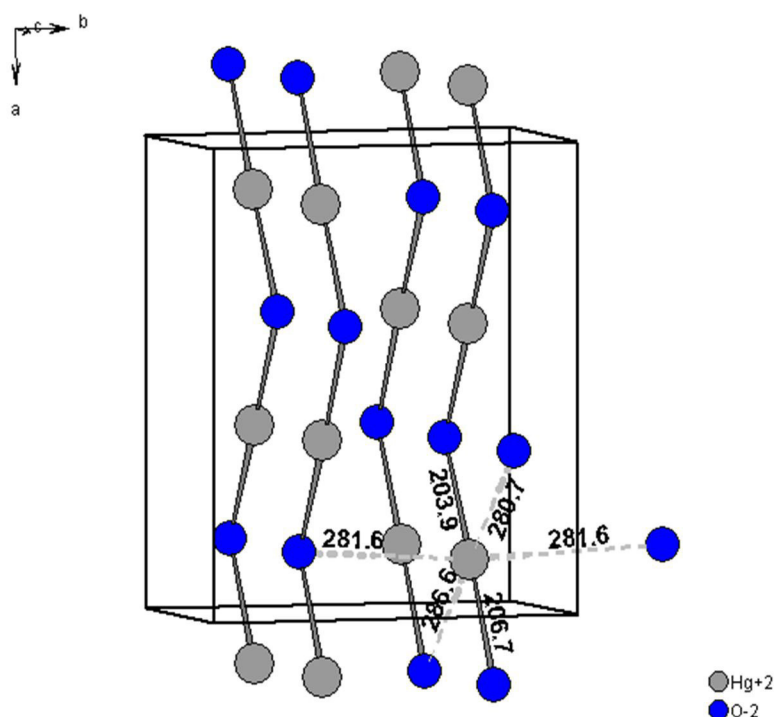
Neben der möglichen Einteilung der Quecksilber-Verbindungen in binäre, ternäre, quaternäre Verbindungen wird in dieser Arbeit als roter Faden der Aufbau des quecksilberhaltigen

kationischen Netzwerkes mit zunächst eindimensionalen, danach zweidimensionalen und schließlich dreidimensionalen Baugruppen-Motiven verfolgt.

### Binäre polymere Quecksilber-Verbindungen

Die charakteristische lineare Koordination von Quecksilber, sowohl in Quecksilber(II)- als auch in Quecksilber(I)-Verbindungen, zeigt sich schon in einfachen binären Verbindungen mit Nichtmetallen. So ist zum Beispiel in der roten, orthorhombischen Modifikation von Quecksilber(II)-oxid HgO [Aurivillius, 1954, 1964] jedes Quecksilber-Atom in einer 2+2+2-Koordination von Sauerstoff-Atomen umgeben, wobei nur zwei Sauerstoff-Atome stark gebunden sind, und zwar mit ausgeprägtem Kovalenzanteil.

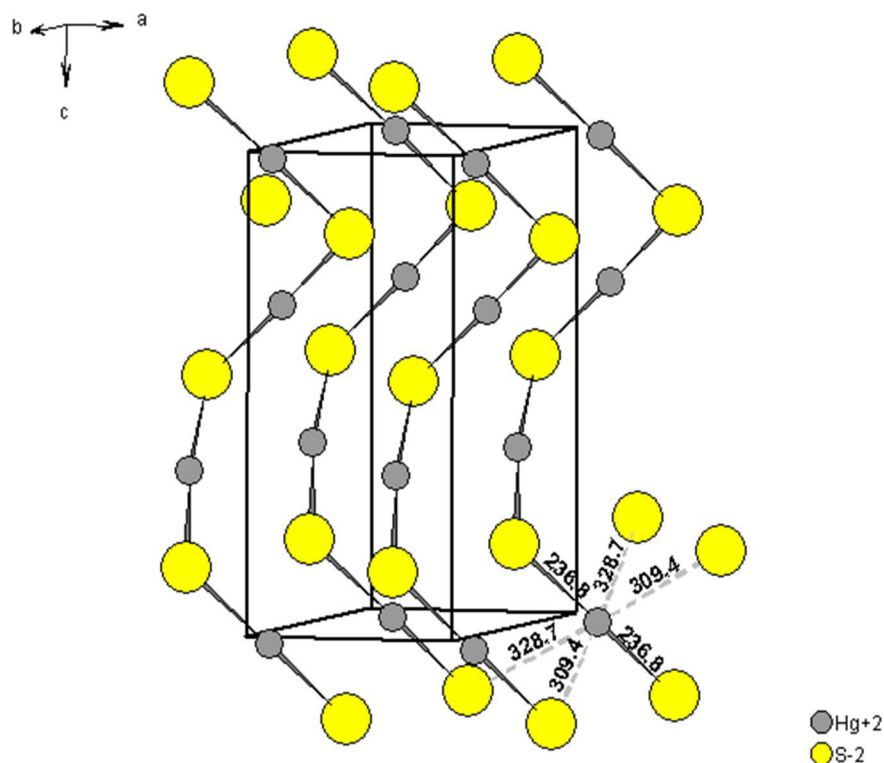
Es bilden sich ebene Zick-Zack-Ketten von abwechselnd Hg-Atomen und O-Atomen aus, mit linearen kurzgebundenen O–Hg–O-Baugruppen. Die Sauerstoffatome gehören jeweils zwei solcher Baugruppen an, sie sind das Gelenk der Kette. Weitere benachbarte Atome bleiben zum Hg-Atom auf Distanz, gehören somit zur erweiterten Koordinationssphäre. In Summe bildet sich eine stark verzerrte oktaedrische Koordination um jedes Quecksilber-Atom aus.



**Abb. 1.06: Struktur des Quecksilber(II)-Oxids HgO und Koordination des Quecksilber-Atoms.** Die Darstellung zeigt die Lage der strukturbestimmenden Zick-Zack-Ketten in der Elementarzelle (Kasten). Charakteristisch sind die kurzen linearen Quecksilber-Sauerstoff-Abstände von etwas über 200 pm innerhalb der Kette, die in allen oxidischen Quecksilber-Verbindungen auftreten. Die Koordination des Quecksilber-Atoms wird äquatorial vervollständigt von vier weiteren Sauerstoff-Atomen aus Nachbarketten (gestrichelt gekennzeichnet). Diese Abstände sind mit etwas über 280 pm signifikant länger, es resultiert ein stark gestauchtes oktaedrisches Koordinationspolyeder.

Die axialen Abstände Hg–O innerhalb der Kette betragen rund 205 pm, was einen typischen Wert darstellt. Die Hg–O-Abstände zwischen den Ketten, als Grundfläche des Oktaeders äquatorial bezeichnet, sind mit Werten im Bereich von 281 pm bis 287 pm sehr viel größer. Die äquatoriale Koordination des Quecksilbers ist also deutlich aufgeweitet. Aufgrund der kurzen axialen Bindungen und den Überlegungen in Kapitel 1.2 folgend kann das in Abbildung 1.06 eingezeichnete Koordinationspolyeder als stark gestaucht beschrieben werden.

Die rote, hexagonale Form des Quecksilber(II)-sulfids HgS (Mineralname: Zinnober) weist ebenfalls eine Kettenstruktur auf [Buckley, 1925, Auvray, 1973]. Nahezu linear (Winkel:  $173^\circ$ ) sind die S–Hg–S-Einheiten, aus denen die Ketten aufgebaut sind. Die kurzen Hg–S-Abstände sind mit 237 pm wegen des größeren Schwefel-Atom-Radius länger als im zuvor besprochenen Quecksilber(II)-oxid und stellen einen typischen Wert dar. Der Abknickwinkel Hg–S–Hg ist mit  $104,7^\circ$  deutlich ausgeprägter als im Quecksilber(II)-oxid, und so bilden sich nicht koplanare sondern spiralförmige Ketten aus. Die Hg–S-Abstände zwischen den Ketten liegen deutlich über 300 pm – wieder liegt ein stark gestauchtes 2+2+2-Koordinationspolyeder vor. (Abbildung 1.07)



**Abb. 1.07: Struktur des Quecksilber(II)-sulfids HgS (Zinnober) und Koordination des Quecksilber-Atoms.** Durch die Elementarzelle verlaufen spiralförmige Hg–S-Ketten, die zu einer hexagonalen Stabpackung angeordnet sind. Im stark verzerrten Koordinationspolyeder repräsentieren die kurzen Abstände von 236,8 pm die kovalenten Bindungen innerhalb einer Kette und die langen Abstände von 309,4 pm bzw. 328,7 pm die schwachen Dipol-Dipol-Bindungen zwischen den Ketten.

Der Energiegewinn, der aus dem Zusammenfügen der Ketten zu einer dreidimensionalen Kristallstruktur resultiert, ist offensichtlich klein. Sowohl Quecksilber(II)-oxid als auch Quecksilber(II)-sulfid lassen sich leicht sublimieren. Die Energetik der Sublimation und die dabei auftretenden Gasphasenspezies  $[\text{Hg}^{\text{II}}-\text{X}]_n$  ( $\text{X} = \text{O}, \text{S}$ ) – besonders ringförmiges  $[-\text{Hg}^{\text{II}}-\text{X}-]_6$  ist neben linearen Oligomeren energetisch stabil – und deren Rearrangement zum Feststoff ist kürzlich in quantenmechanischen Rechnungen untersucht worden [Tossell, J. A., 2006]. Diese Rechnungen bestätigen die Korrelation der großen Abstände zwischen den Ketten und dem schwachem elektrostatischen Zusammenhalt.

Trotzdem sind Quecksilber(II)-oxid und vor allem Quecksilber(II)-sulfid in Wasser ausgeprägt schwerlöslich. Verständlicherweise kann die kurze, lineare, kovalente Quecksilber-Chalkogen-Bindung von Wasser unter Normalbedingungen schwer aufgebrochen werden. Für die schwachen äquatorialen Kontakte gibt es kein energetisches Bestreben, sich gegen noch schwächer koordinierendes Hydratwasser auszutauschen und so die Ketten voneinander zu trennen. Dieser Sachverhalt birgt einige Herausforderungen bei der Verwendung der binären Quecksilber-Chalkogenid-Phasen als Edukte einer Synthese, die zu den angestrebten ternären und quaternären Wirt-Gast-Verbindungen führen soll.

### Quaternäre Strukturen mit eindimensionalen kationischen Netzwerken

Aus struktureller Sicht gibt es zwei Möglichkeiten, um von diesen binären neutralen Phasen zu einem positiv geladenen Wirtnetzwerk zu gelangen.

- Zum einen kann das formal zweiwertige Chalkogen-Anion durch ein formal einwertiges Ion oder durch eine formal einwertige Baugruppe ersetzt werden, was die Ladung der Kette von Null nach plus eins pro Kettenglied verändert.
- Eine andere Möglichkeit zum Übergang von den binären Quecksilber-Chalkogenid-Phasen zu positiv geladenen Wirtnetzwerken liegt in der Kondensation der neutralen Kettenstruktur zu verzweigten Ketten, Bändern, Schichten oder Raumnetzen vor.

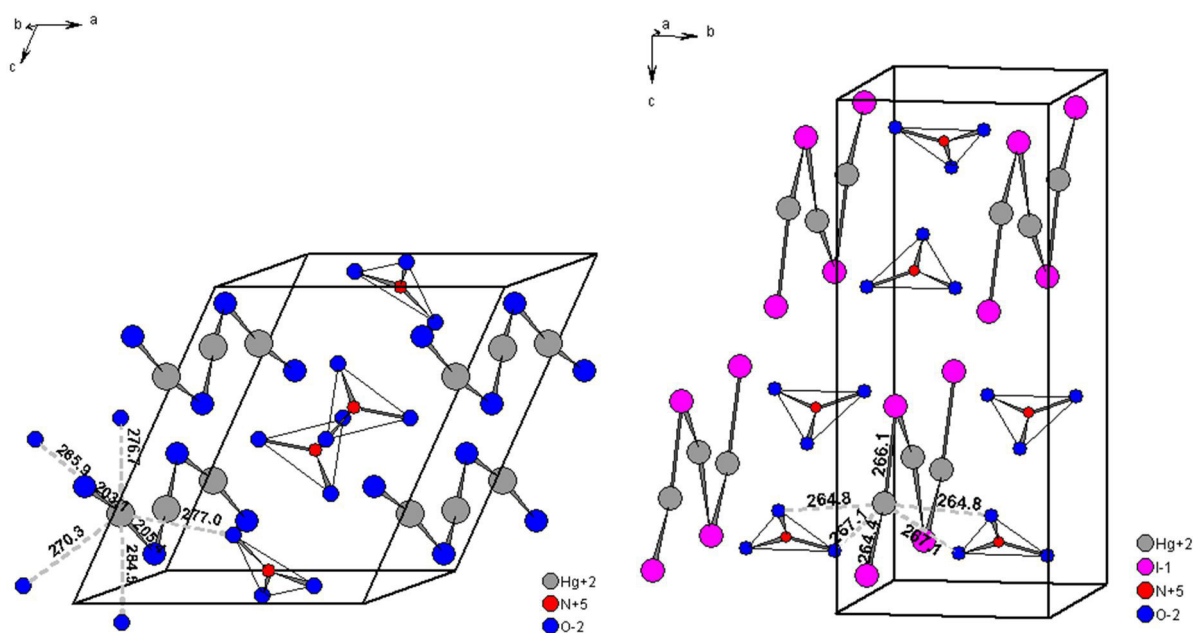
Beispiele in der Literatur für ersteren Fall finden sich bei Quecksilberhydroxid-nitrat  $\text{Hg}(\text{OH})\text{NO}_3$  [Ribar, 1971] und dem strukturverwandtem Quecksilberiodid-nitrat  $\text{HgINO}_3$  [Persson, 1982] mit  $^1[\text{Hg}(\text{OH})^+]_n$ - bzw.  $^1[\text{HgI}^+]_n$ -Ketten.

Die Abstände innerhalb der Kette entsprechen denen der neutralen binären Form: Hg–O-Abstände 203,1 pm und 205,4 pm beziehungsweise Hg–I-Abstände 264,4 pm und 266,1 pm (Abbildung 1.08). Die einzelnen positiv geladenen koplanaren Ketten sind räumlich voneinander getrennt. Die negativ geladenen Gegenionen separieren die Ketten voneinander und sind gleichzeitig der elektrostatische Kitt. Die Koordination der anionischen Baugruppe an die Kette, also

die äquatoriale Koordination an das Quecksilber-Atom bleibt aber schwach, die Abstände – hier von Nitrat-Sauerstoff-Atomen zum Quecksilber-Atom – sind lang.

Im Quecksilberhydroxid-nitrat  $\text{Hg}(\text{OH})\text{NO}_3$  ist das Quecksilber-Atom äquatorial von fünf Sauerstoff-Atomen mit Abständen von 265,9 pm bis 284,5 pm, im Quecksilberiodid-nitrat  $\text{HgINO}_3$  äquatorial von vier Sauerstoff-Atomen mit Abständen von 264,8 pm bis 267,1 pm umgeben.

Der Vergleich dieser Strukturen mit den oben beschriebenen binären Formen zeigt: Selbst eine starke elektronische Veränderung der Quecksilberumgebung wie die Bildung geladener Teilstrukturen hat keinen Einfluss auf das Koordinationsverhalten des Quecksilbers. Die Wechselwirkungen zwischen den Baugruppen bleiben schwach. Man kann also von einer Wirt-Gast-Beziehung sprechen, hier die quecksilberhaltige kationische Wirt-Kette, dort der anionische Gast Nitrat ( $\text{NO}_3$ )<sup>-</sup>, mit klarer struktureller Trennung.



**Abb. 1.08:** Kristallstrukturen von Quecksilberhydroxid-nitrat  $\text{Hg}(\text{OH})\text{NO}_3$  (links) und Quecksilberiodid-nitrat  $\text{HgINO}_3$  (rechts). Beide Verbindungen haben eine verwandte Struktur. Die Lagen der Wasserstoff-Atome in den Quecksilberhydroxid-Ketten sind nicht dargestellt. Die mit gestrichelten Linien angedeutete Koordinationssituation am Quecksilber-Atom und die eingetragenen Bindungslängen verdeutlichen das quecksilbertypische Koordinationsverhalten auch in ionischer Verbindung.

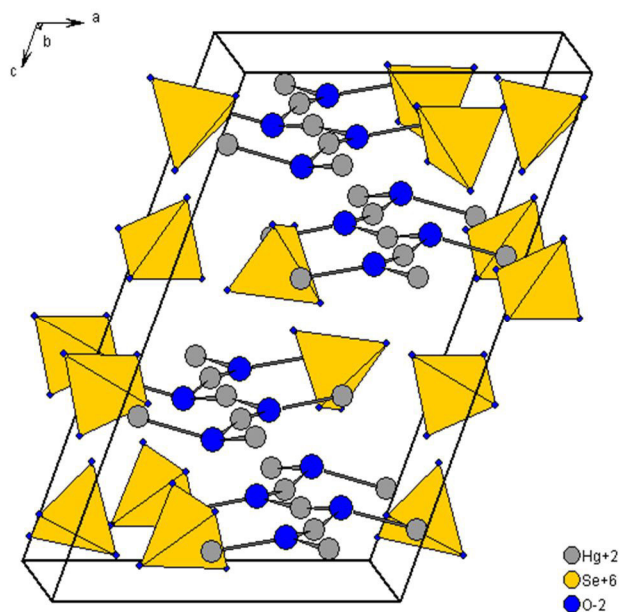
Ähnlich aufgebaut sind auch die Verbindungen Quecksilberhydroxid-chlorat  $\text{Hg}(\text{OH})\text{ClO}_3$  [Weiss, 1960; Goebels, 2004], Quecksilberhydroxid-bromat  $\text{Hg}(\text{OH})\text{BrO}_3$  [Weiss, 1960], Quecksilberhydroxid-nitrat-hydrat  $\text{Hg}(\text{OH})\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [Nolte, 2006, Meyer, 2006], Quecksilberamid-chlorid  $\text{Hg}(\text{NH}_2)\text{Cl}$  [Leineweber, 2000] und das – in Bezug auf Quecksilber – gemischtvalente Quecksilberhydroxid-perchlorat  $[\text{Hg}_2]\text{Hg}(\text{OH})_2(\text{ClO}_4)_2$  [Wickleder, 2002].



Verbreiteter als die Ladungsmodifikation ist die zweite Möglichkeit, die des Übergangs von Quecksilber-Chalkogenid-Ketten zu positiv geladenen Wirtnetzwerken durch Kondensation. Kondensationspunkt und damit Verknüpfungsglied ist das Chalkogen-Atom, das nun dreibindig – mit trigonal planarer oder pyramidaler  $\text{Hg}_3\text{Chal}$ -Baugruppe – oder vierbindig – mit tetraedrischer  $\text{Hg}_4\text{Chal}$ -Baugruppe – auftritt. Derartige Netzwerkstrukturen besitzen wegen ihres nicht mehr ausgeglichenen Quecksilber-zu-Chalkogen-Verhältnis eine positive Ladung, sind also Teilstruktur mindestens ternärer Verbindungen.

Für die Einordnung der eigenen Forschungsergebnisse relevant sind die Verbindungen, deren Netzwerke aufgeweitete Maschen haben und voluminöse komplexe Anionen beherbergen; Verbindungen also, die schon visuell eine Wirt-Gast-Beziehung suggerieren.

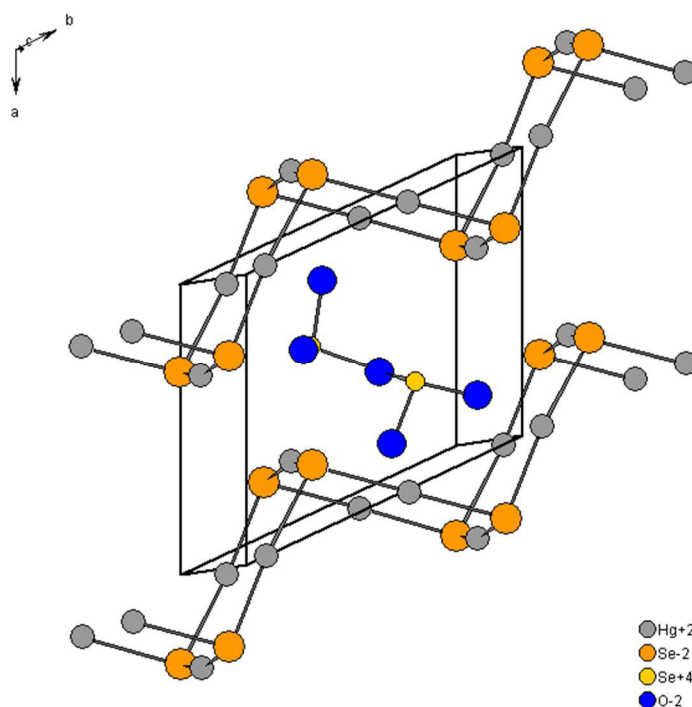
Bilden die Quecksilber-Chalkogenid-Teilstrukturen eine verzweigte Kette oder ein Band aus, soll hier in erweitertem Sinne dieses Unterabschnitts von „Eindimensionalität“ gesprochen werden. Den einfachsten Fall einer verzweigten Kette findet man beispielsweise bei der Verbindung Quecksilberoxid-selenat  $\text{Hg}_2\text{O}(\text{SeO}_4)$  [Weil, 2002] (Abbildung 1.09)



**Abb. 1.09: Verzweigte Ketten in der Quecksilber-Chalkogen-Teilstruktur** zeigt die Kristallstruktur von Quecksilberoxid-selenat  $\text{Hg}_2\text{O}(\text{SeO}_4)$ . Die Bezeichnung Wirt-Gast-Struktur sollte hier strenggenommen nicht verwendet werden, da die Quecksilberatome der Verzweigungsglieder auf Selenat-Tetraeder zeigen und kurze lineare Bindungen zu einem Selenat-Sauerstoff-Atom bestehen. Statt die Verbindung visuell und sprachlich in einen kationischen und einen anionischen Teil zu separieren, kann man auch von einer Adduktverbindung von Quecksilberoxid und Quecksilberselenat sprechen:  $\text{HgO} \cdot \text{Hg}(\text{SeO}_4)$ .

Ist das Chalkogen-Atom ein höheres Homologes des Sauerstoff-Atoms, kann das Baugruppen-Motiv eines Bandes auftreten, bei dem zwei Quecksilber-Chalkogenid-Ketten über Quecksilber-

Verzweigungsglieder zu Doppelsträngen kondensiert sind. Für Quecksilber-Sauerstoff-Netzwerke ist dieses Strukturmotiv bisher nicht bekannt. Eins der wenigen Beispiele einer bandartigen Teilstruktur ist in der Verbindung Quecksilberselenid-diselenit  $\text{Hg}_3\text{Se}_2(\text{Se}_2\text{O}_5)$  [Zou Jian Ping, 2007] (Abbildung 1.10) zu finden. Hier hat die positiv geladene Band-Teilstruktur die Ausprägung eines „Sägezahn“-Motivs. Verbreiteter, und mit kleineren Hohlräumen ausgestattet, ist die Ausprägung eines „Burgzinnen“-Motivs, wie später in Abbildung 1.13 bei der Struktur der Verbindung von Quecksilbersulfid-iodid  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{I}_2$  zu sehen ist.



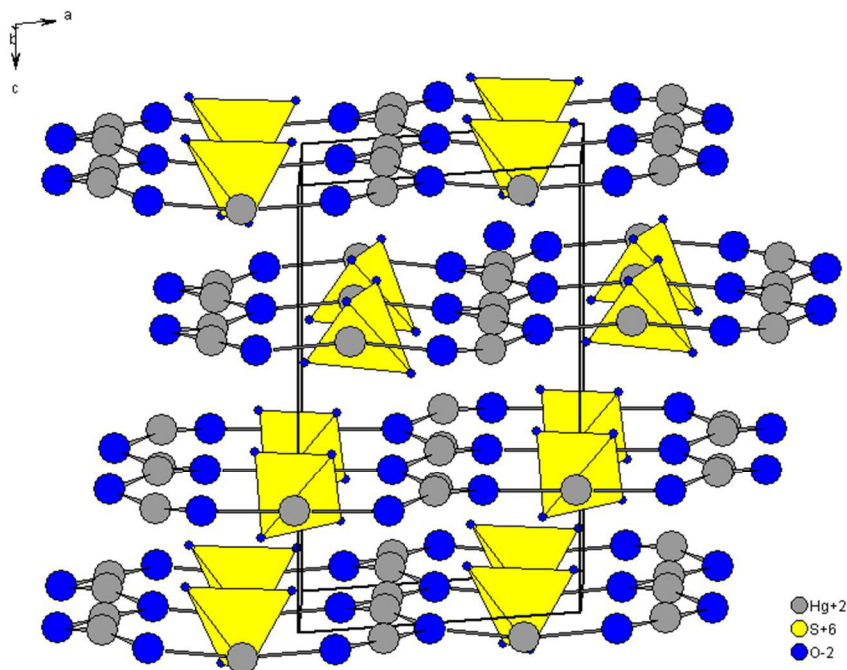
**Abb. 1.10:** Zu Bändern sind die Doppelstränge der Quecksilber-Chalkogenid-Teilstruktur in der Verbindung Quecksilberselenid-diselenit  $\text{Hg}_3\text{Se}_2(\text{Se}_2\text{O}_5)$  verknüpft. Pro Formeleinheit trägt das Band im „Sägezahn“-Motiv die Ladung +2. In diese kationische Teilstruktur sind die Diselenit-Anionen eingebettet. Im Sinne der Wirt-Gast-Nomenklatur sind die Abstände zwischen den Teilstrukturen groß.

### Ternäre und quaternäre Strukturen mit zweidimensionalen kationischen Netzwerken

Die Kondensation der Quecksilber-Chalkogen-Teilstruktur kann auch zu Schichten führen. Ein prototypischer Strukturtyp hierfür ist der des *Schuettheit*, ein Mineral der Zusammensetzung  $\text{Hg}_3\text{O}_2(\text{SO}_4)$  [Nagorsen, 1962], das auch synthetisch darstellbar ist [Weil, M. 2001 und eigene Ergebnisse].

Jeweils sechs Hg–O-Einheiten sind über das Sauerstoff-Atom zu Ringen kondensiert. Jedes Sauerstoff-Atom ist leicht verzerrt trigonal planar von drei Quecksilber-Atomen umgeben, jedes Quecksilber-Atom ist charakteristisch linear von zwei Sauerstoff-Atomen flankiert. Die Quecksilber-Chalkogen-Teilstruktur spannt leicht gewellte kationische Schichten der formalen

Zusammensetzung  $\infty^2[\text{Hg}_3\text{O}_2^{2+}]$  auf, die mit der Abfolge ABC versetzt gestapelt sind. Jede Schicht spannt bienenwabenhöhlige Hohlräume auf, die mit Sulfat-Ionen gefüllt sind. Die Koordination der Sulfat-Sauerstoff-Atome an das  $\infty^2[\text{Hg}_3\text{O}_2^{2+}]$ -Netzwerk ist auch hier von schwacher elektrostatischer Natur (Abbildung 1.11).

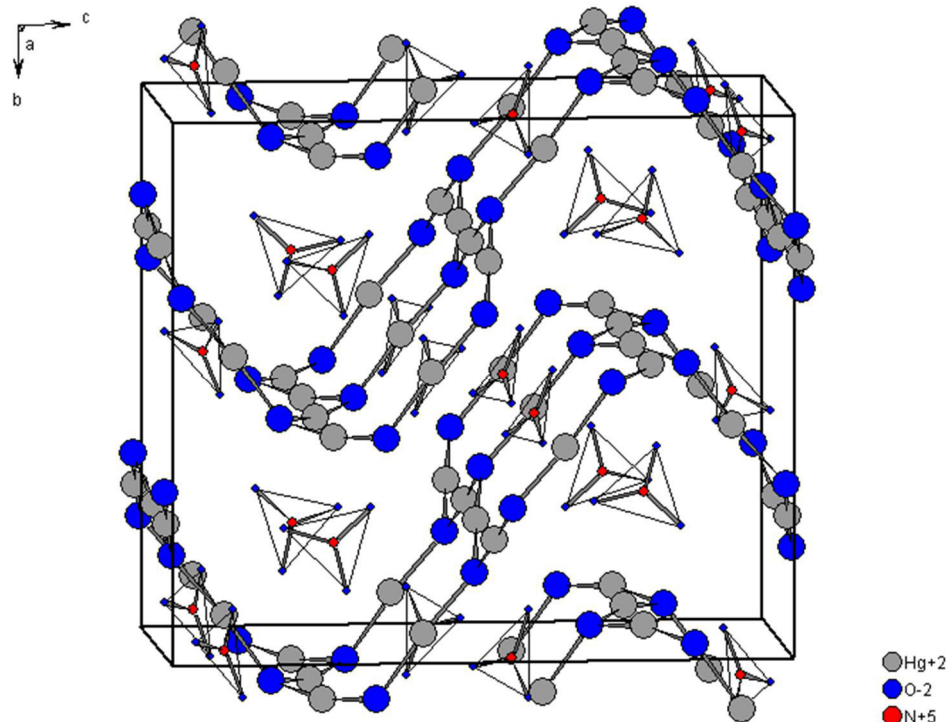


**Abb. 1.11: Beispiel für eine Wirt-Gast-Struktur mit 2-dimensionalem Wirtnetzwerk: Die Kristallstruktur von Schuetteit  $\text{Hg}_3\text{O}_2(\text{SO}_4)$ .** Stapel von kondensierten zwölfgliedrigen Ringen bilden die positiv geladene Quecksilber-Oxid-Teilstruktur. Locker eingebettet in die Mitte jeder dieser Waben sind die Sulfat-Geenionen.

Isostrukturell kristallisieren  $\text{Hg}_3\text{O}_2(\text{CrO}_4)$  [Hansen, 1995] und  $\text{Hg}_3\text{O}_2(\text{SeO}_4)$  [Weil, 2002]. Der Austausch der tetraedrisch gebauten Sulfatgruppe durch andere tetraedrisch gebaute Gruppen gleicher Ladung ist also erwartungsgemäß möglich.  $\text{Hg}_3\text{O}_2(\text{TeO}_4)$  mit  $(\text{TeO}_4)^{2-}$ -Tetraedern ist wegen der andersartigen Koordinationsbestrebungen des Tellurs allerdings nicht zugänglich. Es bildet sich  $\text{Hg}_3(\text{TeO}_6)$ , in dessen Struktur das Quecksilber durch  $(\text{TeO}_6)^{6-}$ -Oktaeder linear verbrückt ist [Falqui, 1963; Weil, 2003].

Ersetzt man die zweifach negativ geladene Tetraedergruppe durch zwei einfach negativ geladene trigonal-planare Nitratgruppen kommt man zur Verbindung Quecksilberoxid-nitrat  $\text{Hg}_3\text{O}_2(\text{NO}_3)_2$  [Behm, 1983]. Quecksilberoxid-nitrat  $\text{Hg}_3\text{O}_2(\text{NO}_3)_2$  hat eine vom Schuetteit ableitbare, aber eigene Struktur: Das positiv geladene Quecksilber-Oxid-Netzwerk bildet auch hier  $\infty^2[\text{Hg}_3\text{O}_2^{2+}]$ -Schichten. Diese sind aber stark gewellt, die kondensierten zwölfgliedrigen Sechsringe stehen in Boot-Konformation. Die Schichtabfolge ist AB. Die Einbettung der Nitrat-Ionen findet einerseits zwi-

schen den Schichten und andererseits in den Poren des Bienenwabennetzes statt. Die linearen Hg–O-Abstände sind wieder kurz (199,0 pm 206,6 pm). Die locker an die freien Koordinationsstellen der Quecksilber-Atome koordinierten Sauerstoff-Atome der Nitrat-Gäste haben Abstände zwischen 260,8 pm und 289,3 pm (Abbildung 1.12).



**Abb. 1.12: Das Strukturbild von Quecksilberoxid-nitrat  $\text{Hg}_3\text{O}_2(\text{NO}_3)_2$  zeigt, wie sich das Quecksilber-Oxid-Netzwerk den Anforderungen der Gastmoleküle anpasst. Die aus der Kristallstruktur von *Schuetterit*  $\text{Hg}_3\text{O}_2(\text{SO}_4)$  bekannten kondensierten zwölfgliedrigen  $\text{Hg}^{\text{II}}$ -O-Ringe liegen in neuer Konformation vor. Durch die resultierende Wellung der Schichten bilden sich zwei unterschiedliche Arten von Hohlräumen aus, die jeweils von Nitrat-Gruppen ausgefüllt werden.**

### Exkurs I: Strukturverwandte gemischtvalente Verbindungen

Ohne bildliche Darstellung werden hier noch Verbindungen mit ähnlichem zweidimensionalen Aufbau des Wirtnetzwerkes erwähnt: Quecksilber(I/II)-oxid-perrhenate  $(\text{Hg}_2^{\text{I}})\text{Hg}_2^{\text{II}}\text{O}_2[\text{ReO}_4]_2$  und  $(\text{Hg}_2^{\text{I}})_2\text{Hg}^{\text{II}}\text{O}_2[\text{ReO}_4]_2$ , Quecksilber(I/II)-oxid-nitrat  $(\text{Hg}_2^{\text{I}})\text{Hg}_2^{\text{II}}\text{O}_2(\text{NO}_3)_2$  sowie Quecksilber(I/II)-oxid-chromat  $(\text{Hg}_2^{\text{I}})_2\text{Hg}^{\text{II}}\text{O}_2[\text{CrO}_4]$ , das als Mineral *Wattersit* bekannt ist.

Hier liegen gemischtvalente Verbindungen vor, in denen Quecksilber sowohl die Oxidationsstufe +1 als auch +2 aufweist. Die kondensierten Ringe des Quecksilberoxid-Netzwerkes sind durch Ersatz eines Teils des zweiwertigen Quecksilbers  $\text{Hg}^{\text{II}}$  durch einwertige Quecksilber  $\text{Hg}^{\text{I}}\text{-Hg}^{\text{I}}$ -Hanteln aufgeweitet.

Im  $(\text{Hg}^{\text{I}}_2)\text{Hg}^{\text{II}}_2\text{O}_2[\text{ReO}_4]_2$  [Schriewer-Pöttgen, 1994/1995] und im Quecksilber(I/II)-oxid-nitrat  $(\text{Hg}^{\text{I}}_2)\text{Hg}^{\text{II}}_2\text{O}_2(\text{NO}_3)_2$  [Kamenar, 1986] stehen zwei  $\text{Hg}^{\text{II}}$  einer  $\text{Hg}^{\text{I}}\text{-Hg}^{\text{I}}$ -Einheit gegenüber. Beide Verbindungen haben vergleichbare Schichtkonformation und Schichtabfolge, die als

$^2_{\infty}[(\text{Hg}^{\text{I}}_2)\text{Hg}^{\text{II}}_2\text{O}_2^{2+}]$ -Netz beschrieben werden kann.

In den Verbindungen  $(\text{Hg}^{\text{I}}_2)_2\text{Hg}^{\text{II}}\text{O}_2[\text{ReO}_4]_2$  [Picard, 1982] und Wattersit  $(\text{Hg}_2)_2\text{HgO}_2[\text{CrO}_4]$  [Groat, 1995 und eigene Ergebnisse] ist das  $\text{Hg}^{\text{II}}/\text{Hg}^{\text{I}}\text{-Hg}^{\text{I}}$ -Verhältnis 1 zu 2; hier hat das kondensierte gewellte Netz die Zusammensetzung  $^2_{\infty}[(\text{Hg}^{\text{I}}_2)_2\text{Hg}^{\text{II}}\text{O}_2^{2+}]$ , bestehend aus 16-gliedrigen Ringen. In den Hohlräumen der Schichten liegen jeweils die Nitrat-, Perrhenat- oder Chromat-Ionen.

## Exkurs II: Quecksilberchalkogenid-Halogenide

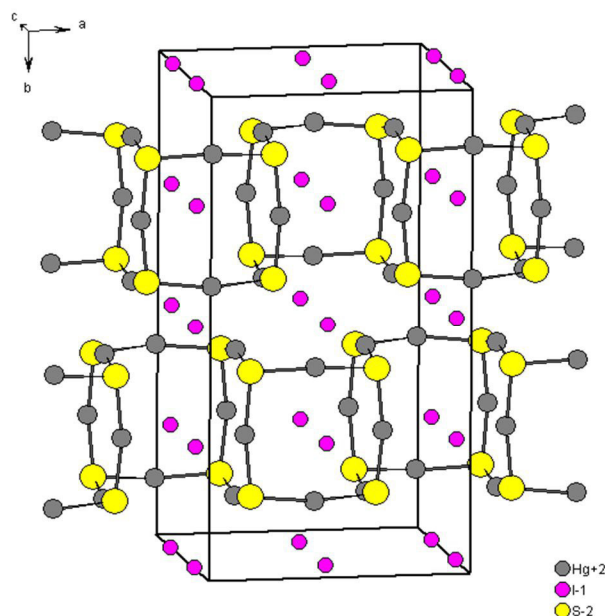
Quecksilberchalkogenid-Halogenide sind als ternäre Verbindungsklasse nicht Gegenstand dieser Arbeit. Sie sind aber beispielhaft für die Varianzbreite der Baugruppen-Motive, die in Quecksilberchalkogenid-Netzwerken vorkommen können.

Allgemein stellen die ternären Strukturen der Quecksilberchalkogenid-Halogenide, die größte Familie bei Quecksilberverbindungen dar. Einschlägige Minerale werden seit den 50er Jahren des letzten Jahrhunderts strukturell aufgeklärt [z. B. Aurivillius, 1954, Voroshilov, 1996, Grice, 1999, Vasil'ev, 1999, Minets, 2004 und Literaturangaben darin]. Systematische Syntheseveruche dieser Verbindungen haben bisher viele neue Zusammensetzungen und Modifikationen hervorgebracht [z. B. Aurivillius, 1978; Stalhandske, 1987; Beck, 2000 und Literaturangaben darin].

Generell spannt das positiv geladene Quecksilberchalkogenid-Netzwerk engere, den Halogenid-Anionen angepasste Maschen auf. Eine Gliederung in ein abgeschlossenes, kationisches Netzwerk und in Halogenid-Gegenionen ist zwar nach wie vor meist möglich, dennoch greift für diese Verbindungsklasse die Notation Wirt-Gast-Verbindung eventuell zu weit, da das Wirtnetzwerk keine großen Kavitäten oder keine augenscheinlichen Kanäle ausbildet.

Exemplarisch für diese Verbindungsklasse und als Einführung in die Quecksilbersulfid-Netzwerkstrukturen soll hier Quecksilbersulfid-iodid  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{I}_2$  [Beck, 2000] besprochen werden. Im positiv geladenen Quecksilbersulfid-Netzwerk liegt das Schwefel-Atom dreibindig vor, dort kondensieren jeweils drei  $\text{S}\text{—Hg}\text{—S}$ -Hanteln in einem fast rechten Winkel. Die Konformation am nächsten Schwefel-Atom ist derart, dass sich eindimensionale Doppelstränge mit Burgzinnenmuster ausbilden. Ein Viertel der Iod-Atome liegen in den Taschen, die die Burgzinnen aufspannen und drei Viertel der Iod-Atome liegt zwischen den Burgzinnen-Strängen, so

dass jedes Quecksilber-Atom eine Koordinationszahl von sechs erhält. Quecksilbertypisch sind die äquatorialen Abstände zu den Iod-Atomen länger als der Referenzwert (Abbildung 1.13).



**Abb. 1.13: Burgzinnenartige Doppelstränge als Konformationsbeispiel für Quecksilbersulfid-Netzwerke.** Die aparte Struktur des Quecksilbersulfid-iodid  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{I}_2$  repräsentiert die umfangreiche Verbindungsklasse der Quecksilberchalkogenid-Halogenide. Sie zeigt eine der Konformationsmöglichkeiten der Quecksilber-Schwefel-Netzwerke. Die Packungsdichte der kationischen Stränge ist hier vom Packungsvermögen der Iodid-Ionen bestimmt und nicht umgekehrt. Daher ist der Begriff Wirt-Gast-Struktur hier und auch generell bei den Quecksilberchalkogenid-Halogeniden eventuell unpassend, auch wenn die Abbildung anderes suggeriert.

Ein stärker ausgeprägter Abknickwinkel im Schwefel-Atom – wie schon beim Vergleich der binären Strukturen Quecksilber(II)-oxid  $\text{HgO}$  mit Quecksilber(II)-sulfid  $\text{HgS}$  beobachtet – tritt auch in den ternären Quecksilbersulfid-Netzwerkstrukturen auf. Diese Gestalt der abgeknickten Konformation am Schwefel-Atom verleiht dem Netzwerk eine Art „Rechtwinkligkeit“, wie schon ein erster Blick auf Abbildung 1.13 suggeriert. Ein achtgliedriger Vierring ist das vorherrschende, also auch energetisch begünstigte Strukturmotiv. Er tritt an die Stelle des zwölfgliedrigen Sechsrings, der in der oxidischen Verbindungsklasse dominiert.

Einen anderen Blickwinkel auf die Struktur des Quecksilbersulfid-iodid  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{I}_2$  wirft die Beschreibung der Koordinationssituation am Schwefel-Atom als dreieckige Pyramide. Mit einem Schwefelatom an der Spitze steckt das pyramidale Dreibein dann in „Quecksilber-Schuhen“. Die Quecksilber-Atome gehören jeweils zu zwei dieser Pyramiden.

Baut man sich die kationische Teilstruktur aus diesen pyramidalen  $\text{Hg}_3\text{S}$ -Baugruppen auf, ergeben sich einige Möglichkeiten, wie die Dreibeine zueinander stehen. Angenähert orthogonale Muster treten immer dann auf, wenn in benachbarten pyramidalen Baugruppen jeweils

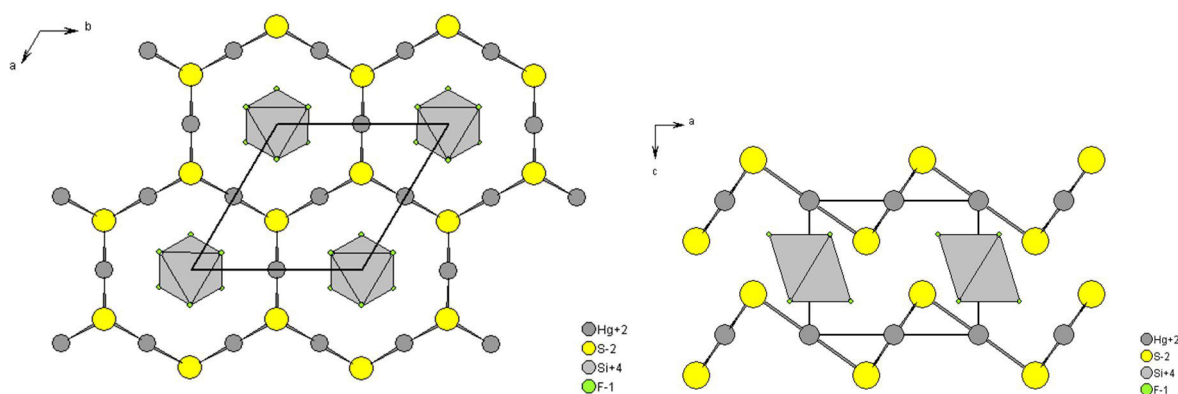


zwei Schwefel-Atome und drei Quecksilber-Atome in fast einer Ebene liegen. So sind neben dem oben gezeigten Burgzinnenmuster auch andere Konformationen möglich, z. B. abgeschlossene würfelförmige Molekül-Kationen (bekannt in  $\alpha$ - $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Br}_2$ , [Voroshilov, 1996] sowie Raumnetzstrukturen, wie in den  $\alpha$ -Modifikationen der Quecksilbersulfid-halogenide  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{F}_2$  und  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$  [Puff, 1968].

### Quaternäre Strukturen mit zweidimensionalen $\text{Hg}_3\text{S}_2$ -Netzwerken

Wirt-Gast-Verbindungen – im Sinne der Thematik dieser Arbeit mit aufgeweiteten Maschen des Wirtnetzwerks – findet man in Kombination mit voluminöseren komplexen Anionen auch bei den Quecksilber-Schwefel-Netzwerkstrukturen. Insgesamt sind bis heute lediglich eine Hand voll Verbindungen und Strukturen dieser Phänotypie bekannt. Diese geringe Anzahl erstaunt, auch wenn die thermodynamische Stabilität von Quecksilber-Sulfid  $\text{HgS}$  die Synthese von ternären/quaternären Verbindungen sicher erschwert.

Einen zweidimensionalen Aufbau des Quecksilber-Schwefel-Netzwerkes zeigen die strukturverwandten Verbindungen Quecksilbersulfid-hexafluoridosilikat  $\text{Hg}_3\text{S}_2[\text{SiF}_6]$  [Puff, 1969] und Quecksilbersulfid-hexachloridozirkonat  $\text{Hg}_3\text{S}_2[\text{ZrCl}_6]$  [Beck, 2003].

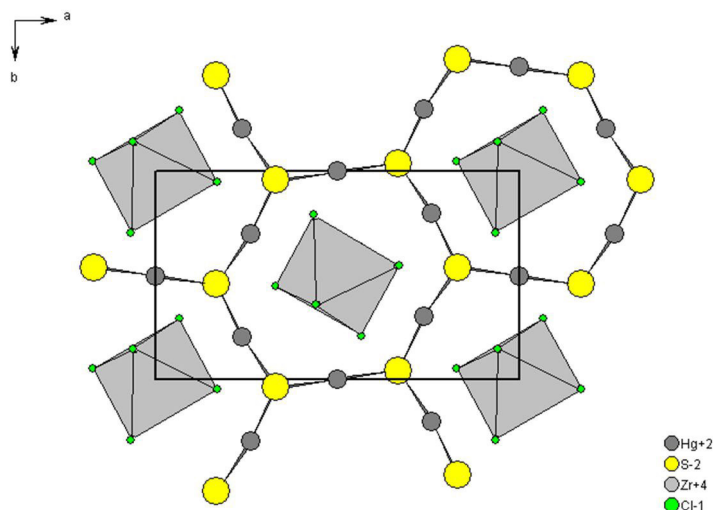


**Abb. 1.14:** Die kanalartige zweidimensionale Wirt-Struktur von Quecksilbersulfid-hexafluoridosilikat  $\text{Hg}_3\text{S}_2[\text{SiF}_6]$  aus zwei Blickwinkeln. Auf der linken Seite ist die Projektion entlang der  $c$ -Achse der Elementarzelle gezeigt, auf der rechten Seite die Projektion entlang der  $b$ -Achse. Die sechseckigen Waben der Wirt-Teilstruktur, bestehend aus  ${}^2[\text{Hg}_3\text{S}_2^{2+}]$ -Einheiten, zeigen ausgeprägte Sesselkonformation. Die Koordination der Fluor-Atome des Hexafluoridosilikat-Gastes an die Quecksilber-Atome des Wirtnetzwerkes ist schwach.

Abbildung 1.14 zeigt die Struktur von Quecksilbersulfid-hexafluoridosilikat  $\text{Hg}_3\text{S}_2[\text{SiF}_6]$ .

Die pyramidalen  $\text{Hg}_3\text{S}$ -Baugruppen sind jetzt so angeordnet, dass alle Quecksilber-Atome einer Schicht in einer Ebene liegen. Jede Schicht besteht formal aus  ${}^2[\text{Hg}_3\text{S}_2^{2+}]$ -Einheiten, kondens-

siert zu zwölfgliedrigen Sechseck-Waben in stark ausgeprägter Sesselkonformation. Die gefalteten Schichten sind so gestapelt, dass sich Kanäle ausbilden. In diesen Kanälen ist das Hexafluoridosilikat-Anion platziert. Das Anion nutzt den Platz zwischen den Schichten so aus, dass seine Fluor-Atome nur schwach an das Quecksilber des Wirtnetzwerkes koordiniert sind. In der Struktur des Quecksilbersulfid-hexachloridozirkonat  $\text{Hg}_3\text{S}_2[\text{ZrCl}_6]$  (Abbildung 1.15) beansprucht das Hexachloridozirkonat-Anion mehr Platz. Erstaunlicherweise wird energetisch eine Verzerrung des kationischen Netzwerkes einer Annäherung der Chlor-Atome an die freie äquatoriale Koordinationssphäre des Quecksilbers vorgezogen. Dieser Sachverhalt unterstreicht die klare Separation der kationischen Teilstruktur von der anionischen Teilstruktur und damit den Wirt-Gast-Charakter solcher Verbindungen.



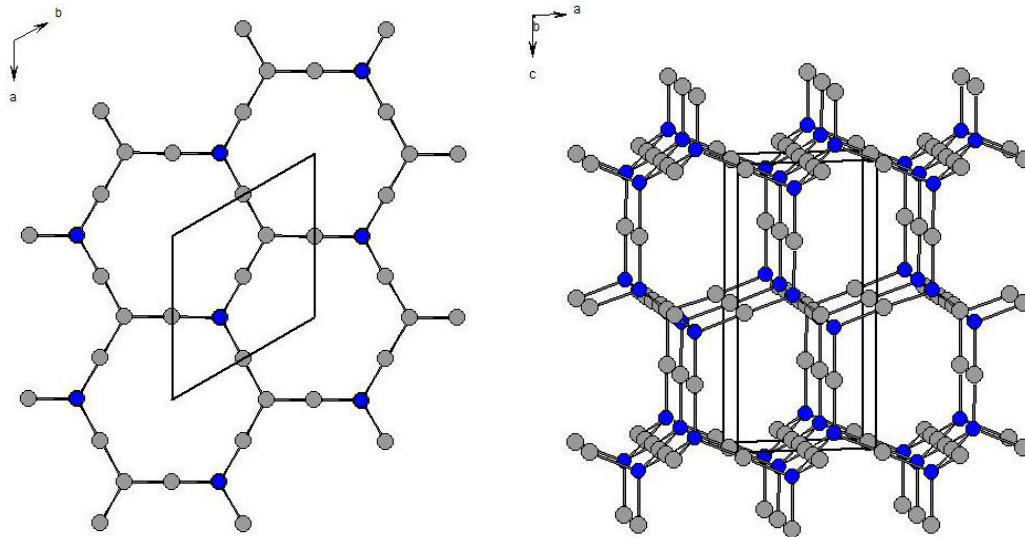
**Abb.1.15: Verzerrung der  ${}^2[\text{Hg}_3\text{S}_2]^{2+}$ -Sechseckwaben beim Einbau eines voluminöseren Gast-Anions.** Anhand der Struktur von Quecksilbersulfid-hexachloridozirkonat  $\text{Hg}_3\text{S}_2[\text{ZrCl}_6]$  ist die resultierende Verzerrung der Sechseckwaben dargestellt.

### Ternäre und quaternäre Strukturen mit dreidimensionalen kationischen Netzwerken

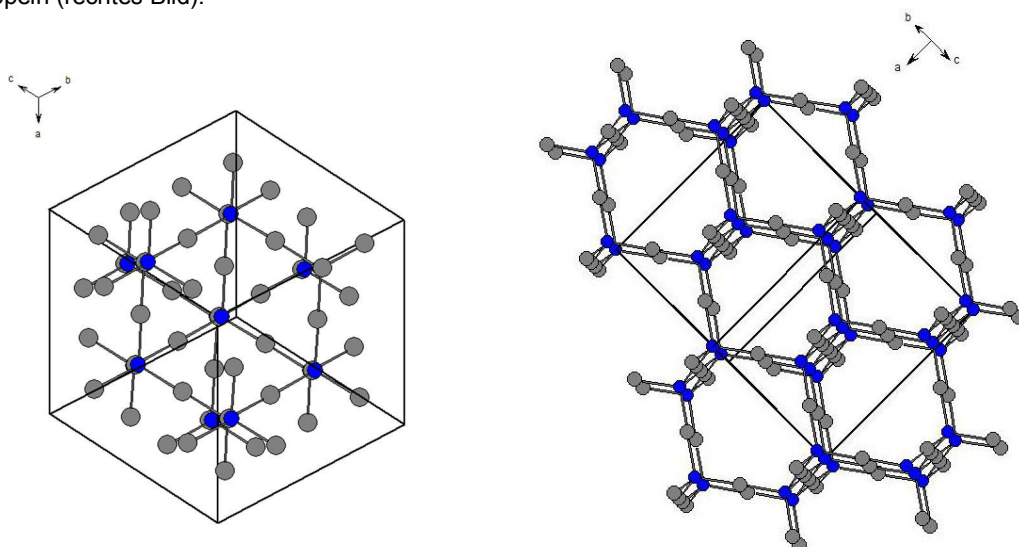
Die schichtartige Teilstruktur aus  ${}^2[\text{Hg}_3\text{Chalkogen}_2]^{2+}$ -Einheiten des vorangegangenen Abschnitts kann mit Hilfe der freien Koordinationsstelle der Chalkogen-Atome und eingeschobenen Quecksilber-Atomen kondensieren. Es entsteht ein quecksilberreicheres dreidimensionales  ${}^3[\text{Hg}_2\text{Chalkogen}^{2+}]$ -Netzwerk mit tetraedrischer Koordination der Chalkogen-Atome. An den eingeschobenen Quecksilber-Atomen berühren sich jeweils zwei Tetraederspitzen. Je nach Orientierung der Tetraeder „oberhalb“ oder „unterhalb“ der eingeschobenen Quecksilber-Atome besitzen die Teilstrukturen unterschiedliche Strukturbilder, die



sich von den Siliziumdioxid-Phasen Tridymit (Abbildung 1.16) einerseits und Cristobalit (Abbildung 1.17) andererseits ableiten – hier als „Anti-Typ“, das heißt, die Quecksilber-Atome besetzen die Sauerstoff-Lagen.



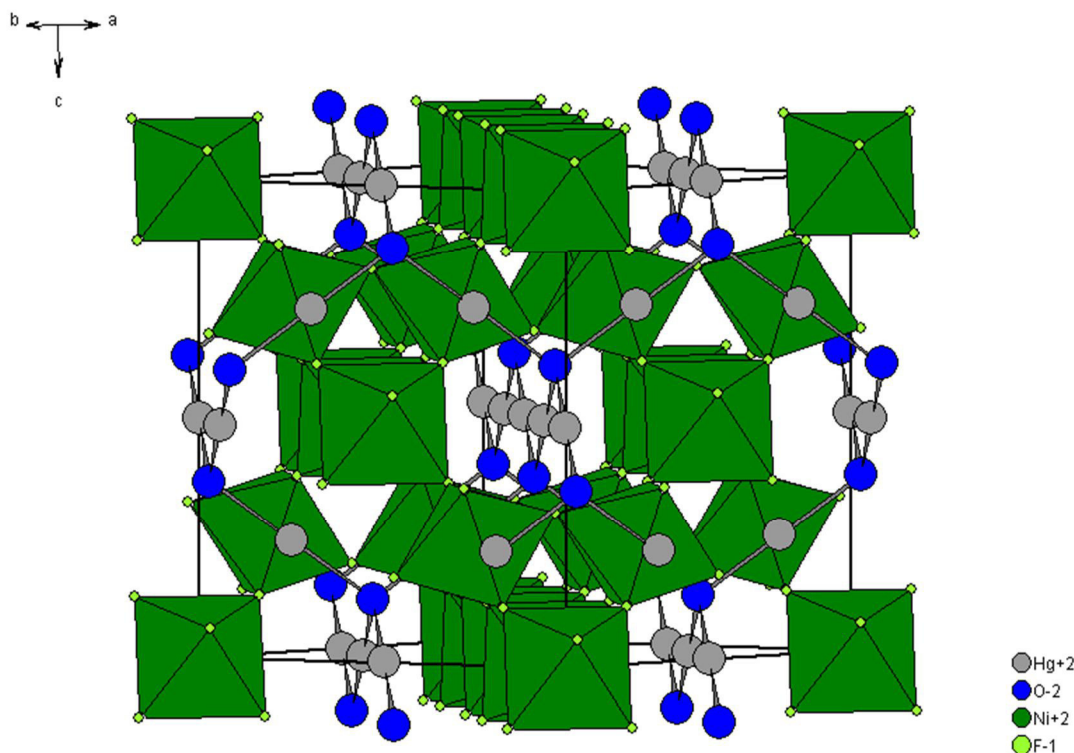
**Abb. 1.16: Mögliches Struktur-Motiv dreidimensionaler Quecksilber-Chalkogen-Wirtnetzwerke nach Art des (*anti*-) Tridymit.** Die Basis-Atome Spitze an Spitze verknüpfter Tetraeder stehen hier auf Deckung; entlang der Blickrichtung der dreizähligen Tetraeder-Achse sind ausgeprägte Kanäle vorhanden (linkes Bild). Senkrecht zu dieser dreizähligen Tetraeder-Achse ist die Schichtabfolge AB, das heißt Motivwiederholung nach zwei Tetraederdoppeln (rechtes Bild).



**Abb. 1.17: Mögliches Struktur-Motiv dreidimensionaler Quecksilber-Chalkogen-Wirtnetzwerke nach Art des (*anti*-) Cristobalit.** Die Basis-Atome Spitze an Spitze verknüpfter Tetraeder stehen hier gestaffelt; entlang der Blickrichtung der dreizähligen Tetraeder-Achse sind keine Kanäle ausgeprägt (linkes Bild). Senkrecht zur dreizähligen Tetraeder-Achse ist die Schichtabfolge ABC, das heißt Motivwiederholung nach drei Tetraederdoppeln (rechtes Bild).

Netzwerke mit (*anti*-)Cristobalit-Teilstruktur treten in den isostrukturellen Verbindungen Quecksilberoxid-hexafluoridoniccolat  $\text{Hg}_2\text{O}[\text{Ni}_2\text{F}_6]$  [Champion, 1974] (Abbildung 1.18) und Quecksilberoxid-hexafluoridozinkat  $\text{Hg}_2\text{O}[\text{Zn}_2\text{F}_6]$  [Bernard, 1975] auf. Wie in der Struktur des Kupfer(I)-oxids  $\text{Cu}_2\text{O}$  (Cuprit) durchdringen sich hier zwei dreidimensionale Netzwerke. Im

Fälle des Cuprit sind allerdings zwei gleichartige neutrale (*anti*-)Cristobalit-Netze ineinander verschachtelt. Bei den Quecksilberoxid-Netzwerkstrukturen durchdringt eine andersartige über alle Ecken verknüpfte Architektur aus Übergangsmetallfluorid-Oktaedern das  ${}^3[\text{Hg}_2\text{O}^{2+}]$ -Netz.



**Abb. 1.18:** Darstellung der Struktur von Quecksilberoxid-hexafluoridoniccolat  $\text{Hg}_2\text{O}[\text{Ni}_2\text{F}_6]$  mit sich durchdringenden Wirt- und Gastnetzwerk. Das Wirtnetzwerk ist nach Art des (*anti*-)Cristobalit aufgebaut.

Isostrukturell dazu, aber mit einem  ${}^3[\text{Hg}_2\text{S}^{2+}]$ -Netzwerk statt mit einem  ${}^3[\text{Hg}_2\text{O}^{2+}]$ -Netzwerk aufgebaut, sind die Verbindungen Quecksilbersulfid-hexafluoridoniccolat  $\text{Hg}_2\text{S}[\text{Ni}_2\text{F}_6]$  [Champion, 1974], Quecksilbersulfid-hexafluoridomanganat  $\text{Hg}_2\text{S}[\text{Mn}_2\text{F}_6]$  [Bernard, 1975] und Quecksilbersulfid-hexafluoridocuprat  $\text{Hg}_2\text{S}[\text{Cu}_2\text{F}_6]$  [Bernard, 1975].

An dieser Stelle sind auch die Vertreter der sogenannten „Millonschen Basen“ zu nennen. Auch dort treten kationische Teilstrukturen mit (*anti*-)Cristobalit- und (*anti*-)Tridymit-Netzwerken auf.

Baueinheiten sind Quecksilbernitrid-Netzwerke  ${}^3[\text{Hg}_2\text{N}^+]$ . Die positive Gesamtladung des Netzwerks ist durch die Dreiwertigkeit des Stickstoff-Atoms halb so groß wie im Falle der Quecksilberchalkogenid-Netzwerke. Das modifiziert ihr Verhalten als Wirtnetzwerk in Wirt-Gast-Strukturen nur marginal. Prinzipiell ändert sich nichts am strukturmotivischen Aufbau, bei dem die anionischen Gäste die Hohlräume in einem lockeren Verbund zum Netzwerk besetzen.

Ohne Abbildung werden hier die bisher bekannten Vertreter aufgeführt:

- Zum (*anti*-)Cristobalit-Strukturtyp gehören die Verbindungen Quecksilbernitrid-nitrat  $\text{Hg}_2\text{N}(\text{NO}_3)$  [Nockemann, 2002] und Quecksilbernitrid-sulfat-hydrat  $(\text{Hg}_2\text{N})_2(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})$  [Airoldi, 1967]
- Zum (*anti*-)Tridymit-Strukturtyp gehören die Verbindungen Quecksilbernitrid-bromid  $\text{Hg}_2\text{NBr}$  [Ruedorff, 1953, Nijssen, 1954], Quecksilbernitrid-iodid  $\text{Hg}_2\text{NI}$  [Ruedorff, 1953] und – auch Teil der hier vorliegenden Arbeit – das Mineral *Kleitit*: Quecksilbernitrid-chlorid-sulfat-hydrat  $(\text{Hg}_2\text{N})(\text{SO}_4)_{0.25}\text{Cl}_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$  [Giester, G. 1996]

In allen diesen Verbindungen konnte die anionische Teilstruktur, also die Füllung des Wirtnetzwerkes, bisher nicht vollständig bzw. nur fehlgeordnet beschrieben werden. Eine Diskussion dieses Sachverhalts findet im nächsten Kapitel 1.4 und im Hauptteil dieser Arbeit im Kapitel 3.3.1 statt.

### Schlussfolgerung

Die gezeigten Strukturen sind spezifisch für das Element Quecksilber, das mit seiner linearen Koordination Netzwerke aufspannt. Über Partner-Elemente lassen sich reizvolle Baugruppen-Motive zusammenstellen. Eine ordnende Darstellung anhand dieser Baugruppen-Motive ist möglich, wenn man den Übergang von einfachen binären Quecksilber-Verbindungen zu komplexen Wirt-Gast-Verbindungen zu Grunde legt.

Systematische Synthesen ganzer Teilsystem-Reihen sind in der gesichteten Literatur nicht präsent. Auch die Zusammenstellung dieses Kapitels ist aus Einzelergebnissen gespeist. Die Gesamtanzahl an literaturbekannten Verbindungen ist noch sehr klein; in der obigen Zusammenstellung sind zu jedem Baugruppen-Motiv praktisch alle strukturbekanntesten Vertreter aufgeführt.

Unter Gesichtspunkten präparativer Planbarkeit unterliegen die Wirt-Gast-Strukturen dieser Verbindungsfamilie den Einschränkungen festkörperchemischer Synthese. Weder eine Produktbildungskontrolle noch eine Strukturkontrolle ist möglich, da, wie schon angeklungen, die Ausbildung eines neuen festen Stoffes thermodynamisch gesteuert ist. Die, im Sinne einer Kontrolle, erforderlichen thermodynamischen Parameter sind komplex, so bleiben die Ausbildung gewünschter Baugruppen und die Vereinigung zu einem neuen Festkörper mit antizipierten Strukturmotiven schwer steuerbar bzw. vorhersagbar.

Der Königsweg der Syntheseplanung ist eine vorgeschaltete thermodynamische Analyse der Existenzbereiche der gewünschten Phasen im jeweiligen Reaktionssystem. Solche Informationen sind, wenn überhaupt, auf praktischem Wege nur sehr schwer zugänglich [Schmidt, 2012]. Die theoretische Chemie kann hier helfen die Energielandschaften zu berechnen [Jansen, 2012]. Beide

Methoden befinden sich erst am Anfang der Ausarbeitung. In einigen Jahren kann aber eventuell durch gezielte Entwicklung komplexer Syntheserouten den Energie- und Systemvorgaben einer gewünschten Zielverbindung entsprochen werden.

### Literatur zu Kapitel 1.3:

- Airoldi, R.; Magnano, G., Sulla struttura del solfato (di)mercurioammonico, *Rassegna Chimica*, **1967**, 5, 181-189
- Aurivillius, K., Studies on mercury(II)oxide chlorides and mercury(II) oxide, *Acta Chemica Scandinavica*, **1954**, 8, 523-523
- Aurivillius, K.; Carlsson, I.-B., Structure of orthorhombic Mercury(II) Oxide, *Acta Chemica Scandinavica*, **1964**, 18, 1305-1309
- Aurivillius, K.; Stalhandske, C., The crystal structure of  $\text{Hg}_6\text{O}_4\text{Cl}_4$ , *Acta Crystallographica B*, **1978**, 34, 79-83
- Auvray, P.; Genet, F., Affinement de la structure cristalline du cinabre alpha Hg S, *Bulletin de la Societe Francaise de Mineralogie et de Cristallographie*, **1973**, 96, 218-219
- Beck, J.; Hedderich, S., Synthesis and crystal structure of  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{I}_2$  and  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{I}_2$ , new members of the  $\text{Hg}_3\text{E}_2\text{X}_2$  family, *Journal of Solid State Chemistry*, **2000**, 151, 73-76
- Beck, J.; Hedderich, S., Expanded polycationic mercury - chalcogen networks in the layered compounds  $\text{Hg}_3\text{E}_2(\text{MX}_6)$  (E = S, Se; M = Zr, Hf; X = Cl, Br), *Journal of Solid State Chemistry*, **2003**, 172, 12-16
- Behm, H., Trimercury Dinitrate Dioxide,  $\text{Hg}_3\text{O}_2(\text{NO}_3)_2$ , *Acta Crystallographica C*, **1983**, 39, 1319-1321
- Bernard, D.; Pannetier, J.; Lucas, J.,  $\text{Hg}_2\text{M}_2\text{F}_6\text{S}$  et  $\text{Hg}_2\text{M}_2\text{F}_6\text{O}$ : Deux Nouvelles Familles de Pyrochlores contenant du Mercure et des Metaux M de Transition Divalents, *Journal of Solid State Chemistry*, **1975**, 14, 328-334
- Braekken, H.; Scholten, W., Die Kristallstruktur des Quecksilberchlorids  $\text{HgCl}_2$ , *Zeitschrift für Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie*, **1934**, 89, 448-455
- Breiting, D.; Brodersen, K., Entwicklung und Problematik der Chemie der Quecksilber-Stickstoff-Verbindungen, *Angewandte Chemie*, **1972**, 82, 379-389
- Buckley, H.E.; Vernon, W.S., The crystal-structures of the sulphides of mercury, *Mineralogical Magazine and Journal of the Mineralogical Society*, **1925**, 20, 382-392
- Bugaris, D.E.; Ibers, J.A., Syntheses, structures, and magnetic and optical properties of the compounds  $[\text{Hg}_3\text{Te}_2][\text{UCl}_6]$  and  $[\text{Hg}_4\text{As}_2][\text{UCl}_6]$ , *Journal of Solid State Chemistry*, **2009**, 181, 3189-3193
- Champion, F.; Bernard, D.; Pannetier, J.; Lucas, J., Nouveaux pyrochlores thio et oxyfluores contenant du mercure divalent:  $\text{Hg}_2\text{Ni}_2\text{F}_6\text{S}$  et  $\text{Hg}_2\text{Ni}_2\text{F}_6\text{O}$ , *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences, Serie C, Sciences Chimiques*, **1974**, 278, 1185-1187
- Falqui, M.T., La struttura cristallina dell'ortotellurato di mercurio ( $\text{Hg}_3\text{TeO}_6$ ), *Ricerca Scientifica*, **1963**, 33, 627-634
- Giester, G.; Mikenda W.; Pertlik F., Kleinite from Terlingua, Brewster County, Texas: investigations by single crystal X-ray diffraction, and vibrational spectroscopy, *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte*, **1996**, 49-56
- Goebbels, D.; Wickleder, M. S., Redetermination of mercury(II) hydroxide chlorate(V), *Acta Crystallographica E*, **2004**, 60, i40-i41
- Grice, J. D., Redetermination of the crystal structure of Hanawaltite, *Canadian Mineralogist*, **1999**, 37, 775-778
- Groat, L. A.; Roberts, A. C.; Y. LePage, Y., The crystal structure of Wattersite  $\text{Hg}_4^{1+}\text{Hg}^{2+}\text{Cr}^{6+}\text{O}_6$ , *Canadian Mineralogist*, **1995**, 33(1), 41-46
- Hansen, T.; Mueller Buschbaum, H.; Walz, L., Einkristallroentgenstrukturanalyse an Quecksilberchromat(VI):  $\text{Hg}_3\text{O}_2\text{CrO}_4$ , *Zeitschrift für Naturforschung, Teil B*, **1995**, 50, 47-50
- Jansen, M.; Pentin, I. V.; Schön, J. C., A universal representation of the states of chemical matter including metastable configurations in phase diagrams, *Angewandte Chemie*, **2012**, 124, 136-139
- Kamenar, B.; Matković-Čalogović, D.; Nagl, A., Structural Study of the System  $\text{Hg}_2\text{O}-\text{N}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ ; Crystal Structures of Three Basic Mercury(I) Nitrates, *Acta Crystallographica, Section C*, **1986**, 42, 385-389
- Leineweber, A.; Jacobs, H., Kristallzucht und Strukturverfeinerung von Quecksilber(II) amidchlorid -  $\text{HgClNH}_2$  *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, **2000**, 626, 2143-2145
- Minets, G.; Nolte, M.; Berners, R., Nanometer channels and cages within the extended basic mercurous cations  $[(\text{Hg}_2)_3(\text{OH})_2](4+)$  and  $[(\text{Hg}_2)_2\text{O}](2+)$ , *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, **2006**, 632, 2184-2186
- Minets, Yu. V.; Voroshilov, Yu. V.; Pan'ko, V. V.; Khudolii, V. A., Phase equilibria in the  $(\text{HgSe}) - (\text{HgBr}_2) - (\text{HgI}_2)$  system and crystal structure of  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Br}_2$  and  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{I}_2$ , *Journal of Alloys Compd.*, **2004**, 365, 121-125

- Nagorsen, G.; Lyng, S.; Weiss, A., Zur Konstitution von  $\text{HgSO}_4(\text{HgO})_2$ , *Angewandte Chemie*, **1962**, *74*, 119-119
- Nijssen, L.; Lipscomb, W. N., A Hexagonal Modification of a Salt of Millon's Base, *Acta Crystallographica*, **1954**, *7*, 103-106
- Nockemann, P.; Meyer, G., Bildung von  $\text{NH}_4(\text{Hg}_3(\text{NH})_2)(\text{NO}_3)_3$  und Umwandlung in  $(\text{Hg}_2\text{N})(\text{NO}_3)$ , *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, **2002**, *628*, 2709-2714
- Nolte, M.; Pantenburg, I.; Meyer, G., The monohydrate of basic mercuric nitrate  $[\text{Hg}(\text{OH})](\text{NO}_3)\cdot(\text{H}_2\text{O})$ , *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, **2006**, *632(1)*, 111-113
- Persson, K.; Holmberg, B., Structure of Mercury(II)-Iodide Nitrate, *Acta Crystallographica B*, **1982**, *38*, 900-903
- Picard, J. P.; Baud, G.; Besse, J.-P.; Chevalier, R., Structure de l'Oxyde Double de Mercure et de Rhénium,  $\text{Hg}_5\text{ReO}_{10}$  *Acta Crystallographica B*, **1982**, *41*, 2242-2245
- Puff, H.; Heine, D.; Lieck, G., XIV. Mitteilung über ternäre Quecksilberverbindungen, *Naturwissenschaften*, **1968**, *55*, 298
- Puff, H.; Lorbacher, G.; Heine, D., Quecksilberchalkogen-Fluorosilicate, *Naturwissenschaften*, **1969**, *56*, 461-461
- Ribar, B.; Matkovic, B.; Slijkic, M.; Gabela, F., Die Kristallstruktur von  $\text{Hg}(\text{OH})\text{NO}_3$ , *Zeitschrift für Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie*, **1971**, *134*, 311-318
- Ruedorff, W.; Brodersen, K., Die Struktur der Millonschen Base und einiger ihrer Salze, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, **1953**, *274*, 323-340
- Schmidt, P.; Schöneich, M.; Bawohl, M.; Nilges, T.; Wehrich, R., Thermal analysis detecting equilibrium conditions: The use of the high temperature gas balance for thermogravimetric measurements, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **2012**, *110*, 1511-1521
- Schriewer-Pöttgen, M. S.; Jeitschko, W., The Crystal Structures of Two Mercury Perrhenates, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, **1994**, *620*, 1855-1860
- Schriewer-Pöttgen, M. S. Jeitschko, W., Two Modifications of  $\text{Hg}_5\text{Re}_2\text{O}_{10}$ , *Zeitschrift für Naturforschung, Teil B*, **1995**, *50*, 1335-1339
- Stalhandske, C., The crystal structure of mercury(I,II) bromide oxide,  $\text{Hg}_8\text{O}_4\text{Br}_3$ , *Acta Chemica Scandinavica, Series A*, **1987**, *41*, 576-578
- Tossel, J. A., Calculation of the Energetics for the Oligomerization of Gas Phase  $\text{HgO}$  and  $\text{HgS}$  and for the Solvolysis of Crystalline  $\text{HgO}$  and  $\text{HgS}$ , *Journal of Physical Chemistry A*, **2006**, *110(7)*, 2571-2578
- Vasil'ev, V. I.; Pervukhina, N. V.; Romanenko, G. V.; Magarill, S. A.; Borisov, S. V., New data on the mercury oxide-chloride mineral polyarkovite: the second find, and crystal structure determination, *Canadian Mineralogist*, **1999**, *37*, 119-126
- Voroshilov, Yu. V.; Khudolii, V. A.; Pan'ko, V. V.; Minets, Yu. V., Phase equilibria in the  $\text{HgS} - \text{HgTe} - \text{HgBr}_2$  system and crystal structure of  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Br}_2$  and  $\text{Hg}_3\text{TeBr}_4$ , *Inorganic Materials (USSR)*, **1996**, *32*, 1466-1472
- Weil, M., Schuetteite,  $\text{Hg}_3(\text{SO}_4)_2\text{O}_2$ , a re-investigation, *Acta Crystallographica E*, **2001**, *57*, 98-100
- Weil, M., Hydrothermal single crystal growth and crystal structures of the mercury(II) selenates(VI)  $\text{HgSeO}_4$ ,  $\text{HgSeO}_4\cdot(\text{HgO})$  and  $\text{HgSeO}_4\cdot 2(\text{HgO})$ , *Zeitschrift für Naturforschung, Teil B*, **2002**, *57*, 1043-1050
- Weil, M., Preparation, Thermal Behaviour and Crystal Structure of the Basic Mercury(II) Tetraoxotellurate(VI),  $\text{Hg}_2\text{TeO}_5$ , and Redetermination of the Crystal Structure of Mercury(II) Orthotellurate(VI),  $\text{Hg}_3\text{TeO}_6$ , *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, **2003**, *629*, 653-657
- Weiss, A.; Lyng, S., Zur Chemie des Quecksilbers XII. Zur Kenntnis von basischem Quecksilberchlorat und basischem Quecksilberbromat, *Zeitschrift für Naturforschung, Teil B*, **1960**, *15*, 678-678
- Wickleder, M. S.,  $(\text{Hg}_2)\text{Hg}(\text{OH})_2(\text{ClO}_4)_2$ : das erste gemischtvalente Quecksilberperchlorat, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, **2002**, *628*, 1459-1460
- Zou Jian Ping; Guo Guo Cong; Guo Shengping; Lu Ying Bing; Wu Kejun; Wang Mingsheng; Huang Jinshun, Synthesis, crystal and band structures and optical properties of a new mixed-framework mercury selenide diselenite,  $(\text{Hg}_3\text{Se}_2)(\text{Se}_2\text{O}_5)$ , *Dalton*, **2007**, 4854-4858

## 1.4 Symmetrieaspekte in der Festkörperchemie

Die anorganische Festkörperchemie ist ein Wissenschaftsgebiet mit hoher Multidisziplinarität. Neben den erwähnten Herausforderungen in der chemischen Synthese muss die atomare und elektronische Struktur einer neu synthetisierten Verbindung aufgeklärt werden. Darüber hinaus sind – wie schon angeklungen – mit einer Struktur auf das Engste die physikalischen Eigenschaften einer Verbindung verknüpft. Falls Anhaltspunkte für das Vorhandensein besonderer Eigenschaften vorliegen, müssen diese physikalisch-analytisch erfasst und mit der strukturellen Erkenntnis verknüpft werden.

Falls die neuen Festkörper in kristalliner Form anfallen, steht das Fachgebiet der Kristallographie zwischen Synthese und materialphysikalischer Deutung. Zumindest die Methode der Einkristallröntgenstrukturanalyse ist jedem Festkörperchemiker (und jedem Kristallographen) vertraut. Ein festkörperchemischer Arbeitskreis ohne Zugang zu einem Einkristallröntgendiffraktometer ist schlichtweg nicht denkbar. Das Ergebnis der Durchstrahlung eines Kristalls mit Röntgenlicht ist eine Ansammlung von Bragg-Reflexen in einem Beugungsdatensatz, der mit kristallographischen Methoden zu einer Kristallstruktur dekodiert wird.

Die Kristallographie gilt „unter der Hand“ als abgeschlossene Wissenschaft. In der Tat ist die theoretische Grundlage der Kristallographie – die Symmetrie – in der Mathematik der Gruppentheorie umfassend bewältigt. Auch die Symmetrie zeitabhängiger Phänomene ist mit der sogenannten Darstellungstheorie mathematisch zugänglich. Keineswegs abschließend gelöst ist aber das Problem der Datensammlung und -verarbeitung. Solange das fundamentale Phasenproblem in der Strukturanalyse noch nicht apparativ gelöst worden ist (und bis jetzt gibt es keine Anhaltspunkte auf baldige Durchbrüche), wird der Wettstreit nach akkurateren Messwerten (Detektoroptimierung) und erfolgreicherer Annäherungsalgorithmen zur Überwindung dieses Phasenproblems fortbestehen.

Darüber hinaus nutzt die Abgeschlossenheit der kristallographischen Mathematik nur dem theoretischen Überbau. Die Anwendung gruppentheoretischer Methoden ist im Prinzip einfach, aber auch fehleranfällig. Die große Herausforderung liegt jedoch jenseits des mathematischen Formalismus in der logischen Kombiniertfähigkeit angesichts einer Kristallstrukturanalyse. Dem primären Datensatz ist nämlich keineswegs immer anzusehen, nach welchen gruppentheoretischen Werkzeugen er verlangt.

Kann aus den Beugungsdaten z. B. eines Einkristall-Röntgenstruktur-Experiments eine Elektronendichtekarte für die asymmetrische Einheit des gewählten Raumgruppentyps – also

eine Struktur – ermittelt werden, muss aufmerksam analysiert und gut begründet werden, ob einem vermessenen „idealen Einkristall“ auch eine reale Struktur gegenübersteht. Ist ein „idealer Kristall“ nicht zugänglich, verkompliziert sich die Sache zusätzlich. Dann muss einem „realen Kristallgefüge“ eine idealisierte Struktur abgerungen werden. Vollständig gelingt eine solche Strukturbestimmung nur, wenn die Abweichung von der Kristallidealität als Phänomen und als Gesetzmäßigkeit beschrieben werden kann.

Der erste Fall („idealer Einkristall“) ist in heutiger Zeit mit den zur Verfügung stehenden computergestützten Instrumenten und Hilfsmitteln meist unproblematisch zu bewältigen. Im zweiten Fall („reales Kristallgefüge“) aber kann der Automatismus nicht bis zu einem befriedigenden Ende führen. Hier muss im Sinne kristallographischer Übersicht „Hand“ angelegt werden. Ein Scheitern ist allerdings nicht ausgeschlossen, schließlich gilt grundsätzlich: Methodisch bedingt sind die erhaltenen Messergebnisse nur indirekter Natur. Da die Atome nicht direkt sichtbar gemacht werden, kann es zu Fehlinterpretationen kommen. Zusätzlich bildet die erhaltene Elektronendichtekarte immer das Mittel über alle Elementarzellen des gemessenen „Kristalls“ ab. Systematische Kristallbauanomalien, sowohl mikroskopische als auch makroskopische werden gemittelt und verschleiert.

Kristallbauanomalien können somit die ermittelte Struktur verfälschen oder gar eine Strukturlösung ganz verhindern. Problematisch sind Kristallbauanomalien, die im Beugungsdatensatz nicht offensichtlich sind und auch nicht erkannt werden und Kristallbauanomalien, die im Beugungsdatensatz zwar offensichtlich sind, aber mit den Möglichkeiten des Analysators unaufklärbar bleiben. Folgende Kristallbauanomalien treten auf:

- Da ist zum einen die in der Festkörpersynthese weit verbreitete Zwillings-(Mehrlings-)domänenbildung und Antiphasendomänenbildung innerhalb eines Kristallgefüges, die nach Phasenumwandlung beim Abkühlvorgang auftreten und prinzipiell, meist auch in der gruppentheoretischen Behandlung, von – auch weit verbreiteter – Wachstumsverzwillingung zu unterscheiden sind. Jede Domäne erzeugt ihren eigenen Satz an Bragg-Reflexen. Oft erschwert die teilweise oder vollständige Überlappung der Reflexe verschiedener Domänen die Übersichtlichkeit.
- Schichtstrukturen können Stapelfehlorderungen aufweisen, die bis zu sogenannter turbostratischer Fehlordnung ausgeprägt sein können, so dass der Hauptanteil der Bragg-Reflexe im Beugungsbild verschmiert und eine Strukturlösung mit gängigen Methoden – wenn überhaupt – nur fragmentarisch gelingt.
- Weist innerhalb einer Struktur ein Strukturteil eine andere Periodizität auf als der Rest der Struktur, liegt eine modulierte Struktur vor. Je nachdem, ob das Periodizitätsverhältnis rational ist oder nicht, spricht man von kkommensurabler oder inkommensurabler Modulation. Ist die Modulation kkommensurabel, ist eine Beschreibung als Überstruktur mit vergrößerter Elementarzelle möglich. Charakteristisch für modulierte Strukturen ist das Auftreten von sogenannten Satelliten-Reflexen, in denen Periodizitätsverhältnis und -

ausrichtung zum Ausdruck kommen. Ein Sonderfall dieser modulierten Strukturen sind die Kompositverbindungen. Hier sind zwei kovalente Teilstrukturen elektrostatisch miteinander verbunden, es liegen also Schicht- oder Kanalstrukturen vor. Die Besonderheit ist, dass die Teilstrukturen jeweils eine andere Raumgruppe und verschiedene Gitterparameter haben und so die Modulation entsteht. Gelingt eine Adressierung der Bragg-Reflexe in dem sehr komplexen Beugungsbild, kann jede Teilstruktur getrennt in der jeweiligen Raumgruppe bestimmt werden.

- Statistische Fehlordnung von Atomen, also von Elementarzelle zu Elementarzelle ungeordnete wechselnde Lage- oder Besetzungsfehlordnung, ist auch möglich, aber bei dreidimensional verknüpften Strukturen in den seltensten Fällen realistisch. „Fehlordnung“ ist häufig das Ergebnis vernachlässigter Beschreibung von Zwillings- oder Überstrukturphänomenen. Eine statistische Fehlordnung muss besonders gründlich durch Ausschluss der oben genannten Fälle und durch das Auftreten besonderer Strukturmerkmale gerechtfertigt werden.

Diese grundlegende Auflistung der Kristallbauanomalien wird im Hauptteil der Arbeit (Kapitel 3) an den relevanten Stellen vertieft und konkret ausgearbeitet.

Die Tücken der Methode zeigen sich auch in der großen Anzahl veröffentlichter Strukturen – oft garniert mit wagemutigen kristallchemischen Thesen – die sich im Nachhinein als falsch herausgestellt haben. Wahrscheinlich noch größer ist die Anzahl der Datensätze, die als „unlösbar“ deklariert in den Schubladen liegen. In der Tat sind die Beugungsmuster einiger Datensätze entmutigend, manche von diesen lassen sich aber mit Sachverstand, Erfahrung und Beharrlichkeit entschlüsseln. Weit verbreitet sind Datensätze mit Beugungsmustern, die sich unscheinbar geben, aber eine der oben skizzierten Fallen enthalten.

Bei den in dieser Arbeit erforschten Wirt-Gast-Strukturen sind Kristallbauanomalien eher die Regel als die Ausnahme, und trotz intensiver Beschäftigung mit allen Facetten der „Unordnungsproblematik“ konnten nicht alle Strukturen restlos aufgeklärt werden.

Das hier Angeführte unterstreicht den hohen Stellenwert der Kristallographie als Schlüsselwissenschaft und Bindeglied zwischen Kristallchemie (Synthese) und Kristallphysik (Materialeigenschaft). Auch zeitlich nimmt die Beschäftigung mit kristallographischen Fragestellungen viel Raum ein. Die Kristallographie bleibt damit eines der Fundamente festkörperchemischer Forschung.

In Kapitel 1.3 ist als beschreibendes Ordnungsprinzip von Verbindungsfamilien die Sortierung nach Baugruppen-Motiven durchgeführt worden. Eine zusätzliche, gewinnbringende Möglichkeit der Ordnung stellt die Symmetrie dar. In Symmetrievergleichen lässt sich ausgehend von der höchstsymmetrischen Struktur einer Verbindungsklasse – dem sogenannten Aristotyp – durch Symmetrieabbau die strukturelle Verwandtschaft vieler Familienmitglieder – der sogenannten Hettotypen – erschließen.



Gerade unter materialwissenschaftlichem Aspekt ist die Einordnung von Kristallstrukturen in strukturelle Verwandtschaften wertvoll, da eine Informationsfaltung von strukturellem Symmetrieabbau mit den jeweiligen physikalischen Eigenschaften entscheidende Hinweise auf Zusammenhänge liefern kann. Oft sind die Atombewegungen, die zu einem Symmetrieabbau führen, klein. Werden aber hinter diesen kleinen Veränderungen große physikalische Effekte beobachtet, sind Schlüsse möglich, die bei Einzelbetrachtung nicht in den Fokus geraten wären.

Die Symmetriebeziehungen zwischen verwandten Kristallstrukturen beruhen auf Gruppe-Untergruppe-Betrachtungen [Bärmighausen, 1980]. Das darin formulierte und zugrundeliegende Symmetrieprinzip lautet:

- Im festen Zustand besteht eine ausgeprägte Tendenz nach möglichst hochsymmetrischen Anordnungen der Atome (Atome derselben Sorte suchen äquivalente Positionen in der Struktur).
- Durch spezielle Eigenschaften von Atomen oder deren Baugruppen kann die höchstmögliche Symmetrie oft nicht erreicht werden; aber die Abweichungen von der Idealsymmetrie sind meist recht gering. Als „Störungen“ wirken energetische Effekte: z. B. kovalente Bindungen, Wasserstoffbrückenbindungen, Spin-Kopplungen zwischen Atomen, Jahn-Teller-oder Peierls-Verzerrungen und Packungseffekte, z. B. mehrere Atomsorten pro äquivalente Position, Leerstellen in Atomlagen, Besetzung von Lücken.
- Bei Phasenumwandlungen und bei Festkörperreaktionen, die zu Produkten mit niedrigerer Symmetrie führen, wird die höhere Symmetrie der Ausgangssubstanz oft durch die Bildung von orientierten Domänen indirekt konserviert. Stichworte sind hier einerseits: topotaktisches Gefüge (beschreibt Domänenstruktur innerhalb verwachsener Kristallite) [Kleber, 1967] und andererseits: topotaktische Reaktionen (Teilstrukturen innerhalb der Edukte finden sich auch im Produkt wieder) [Lotgering, 1959].

Gruppe und Untergruppe im hier benutzten Sinne sind jeweils Raumgruppen. Eine Raumgruppe ist eine Menge von Symmetrieoperationen einschließlich der Translationen des definierenden Gitters. Die Elemente einer Raumgruppe können in eine Anzahl Nebenklassen mit je gleich vielen Gruppenelementen zerlegt werden. Eine dieser Nebenklassen wird die Untergruppe. Die Zahl der Nebenklassen ist der Index der Untergruppe. Es gibt translationengleiche, klassengleiche und isomorphe Untergruppen:

- Translationengleiche Untergruppen haben eine niedersymmetrische Kristallklasse. Die Untergruppen haben in etwa gleich große primitive Elementarzellen. Die Raumgruppen zweier Kristallstrukturen werden als translationengleich behandelt, obwohl ihre Gitter nicht genau gleich sind.
- Bei klassengleichen Untergruppen bleibt die Kristallklasse unverändert. Sie haben weniger Translation, also vergrößerte primitive Elementarzellen. Der Vergrößerungsfaktor ist eine kleine ganze Zahl.
- Isomorphe Untergruppen sind klassengleiche Untergruppen vom gleichen Raumgruppentyp wie die Obergruppe.

Bei Gruppe-Untergruppe-Beziehungen erlaubt die grundlegende Mathematik der Gruppentheorie eine systematische Anwendung. Mit den Methoden der Matrizenrechnung hat man einen klaren Formalismus an der Hand, dessen Anwendung Schlussfolgerungen erlaubt, ohne in fundamentale Tiefen der Gruppentheorie eindringen zu müssen.

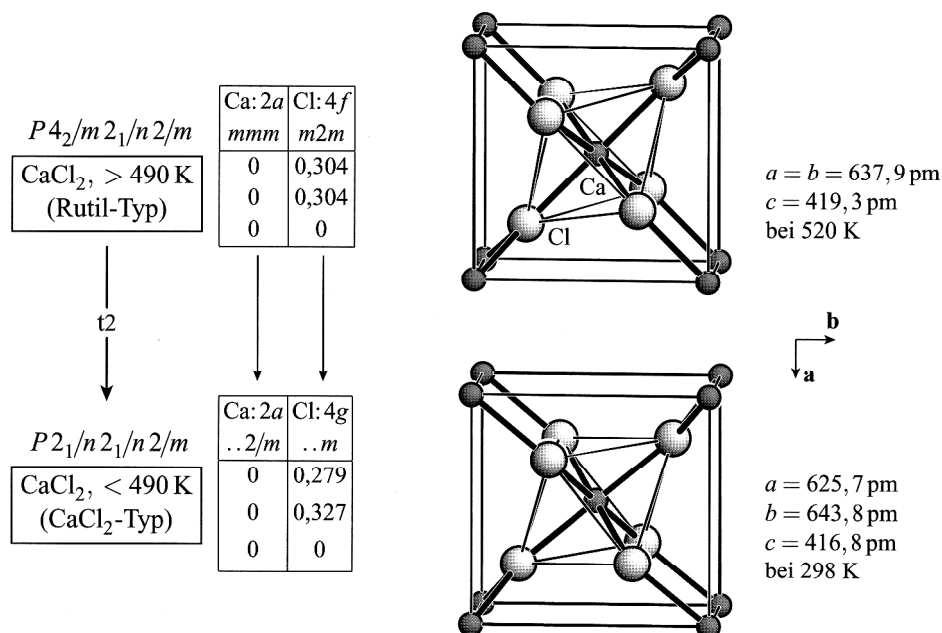
Gruppe-Untergruppe-Beziehungen werden zweckmäßigerweise in Bärnighausen-Stammbäumen aufgestellt. Ein einfaches einstufiges Beispiel behandelt U. Müller in seinem Buch: „Symmetriebeziehungen zwischen verwandten Kristallstrukturen“ [Müller, 2012]. Dort zeigt er eine Symmetriereduktion anhand der Phasenumwandlung von Calciumchlorid  $\text{CaCl}_2$ , die beim Abkühlen von höherer Temperatur bei  $217^\circ\text{C}$  auftritt. Über eine erste Nebenklassenzerlegung tritt eine sogenannte maximale Untergruppe auf, die im Stammbaum mit nur einem Symmetriereduktionsschritt beschrieben werden kann.

Die Physik hinter einer solchen Phasenumwandlung ist freilich komplizierter: Im Festkörper steht jede Atomanordnung im Gleichgewicht zu ihren äußeren Bedingungen (Temperatur, Druck, etc.). Ändern sich diese, ist relativ zu den neuen Umgebungsvariablen vielleicht eine andere Atomanordnung stabiler, es wirkt eine Umwandlungsenthalpie auf das System. Prinzipiell zwei Arten der Relaxation sind zu beobachten, deren wissenschaftliche Beschreibung auf Ehrenfest und Landau zurückgehen und später vielfältig verfeinert wurden [z. B.: Ginzburg, 1965; Izyumov, 1990; Landau - Lifschitz, 1960; Toledano, 1987; Wilson, 1983]:

- Ist für die Umordnung in die energetisch günstigere Modifikation ein erheblicher Umbau der Struktur z. B. mit Bindungsbrüchen und Bindungsneuknüpfungen erforderlich – ist sie also rekonstruktiv – kann die Umwandlung über ein individuelles Intervall, z. B. Zeit- oder Temperaturintervall unterdrückt sein. In diesem Umwandlungs-Hysteresis-Bereich liegen die sogenannten metastabilen Verbindungen. Kommt es schließlich zu Keimbildungen der neuen Phase, die auf Kosten der alten Phase wächst, verläuft die Umwandlung in den umschaltenden Elementarzellen sprunghaft mit Austausch von latenter Wärme mit der Umgebung. Es liegt eine diskontinuierliche Phasenumwandlung vor, die auch als Phasenumwandlung erster Ordnung bezeichnet wird.
- Ändern sich Entropie und Ordnungsparameter kontinuierlich in infinitesimal kleinen Schritten, liegt eine displazive Phasenumwandlung vor. Beim Phasenwechsel ändern sich die Gitterschwingungen, das heißt die kollektive und korrelierte Auslenkung der Atome ändert sich. Ein Schwingungsmodus mit bestimmter Symmetrieeigenschaft – die sogenannte *soft mode* – verschwindet bei einer kritischen Temperatur, man sagt: eine Gitterschwingung friert ein. Die Atome verrutschen etwas im Gefüge und schwingen dann um eine neue Ursprungslage. Die Symmetrie der veränderten Schwingung gehört zu einer anderen Symmetrie-Spezies (andere *Irreduzible Darstellung*). Damit korreliert ist auch ein Wechsel der Raumgruppe. Es liegt eine kontinuierliche Phasenumwandlung vor, die auch als Phasenumwandlung zweiter Ordnung bezeichnet wird.

Beim polymorphen Übergang im Calciumchlorid  $\text{CaCl}_2$  liegt der letztere Fall einer kontinuierlichen Phasenumwandlung (zweiter Ordnung) vor. Beide Strukturen besitzen eine Raumauffüllung mit allseits eckenverknüpften Koordinationsoktaedern (Calcium als Zentralatom). Am Gelenk der Eckenverknüpfung sind die Koordinationsoktaeder unterschiedlich gegeneinander verdreht, so dass die Hochtemperatur-Form im Rutil-Typ mit tetragonalem Kristallsystem und die Tieftemperatur-Form im  $\text{CaCl}_2$ -Typ mit orthorhombischem Kristallsystem auftreten.

Die entscheidende Soft-Mode-Schwingung – die Kippschwingung der Oktaeder gegeneinander – friert bei dieser typischen displaziven Phasenumwandlung ein. Die Schwingung um die neue Ursprungslage gehorcht einer anderen Symmetrie-Rasse (nach der Symbolik von Placzek und Mulliken ein Schritt von  $B_{1g}$  in der Raumgruppe  $P4_2/m2_1/n2/m$  nach  $A_g$  in der Raumgruppe  $P2_1/n2_1/n2/m$ ).

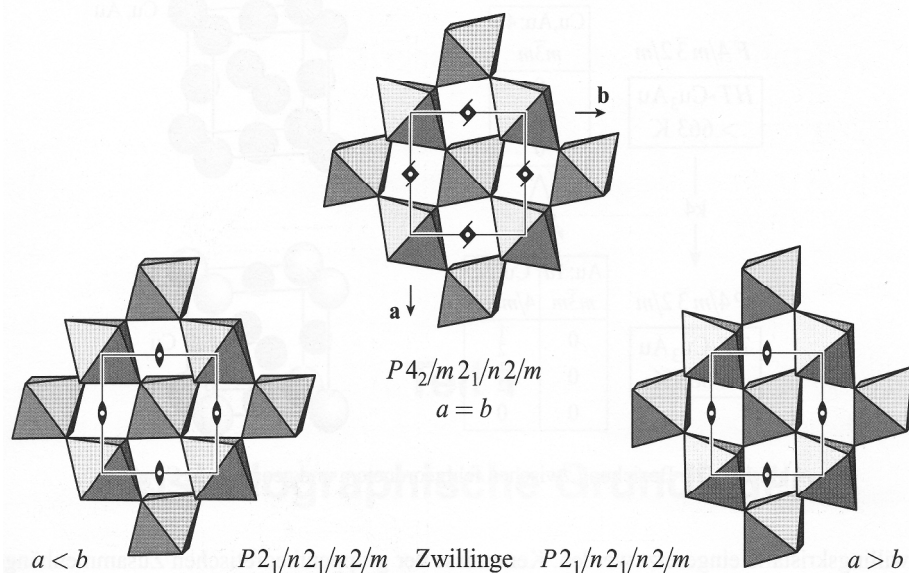


**Abb. 1.19: Die Beziehung zwischen den Modifikationen von Calciumchlorid  $\text{CaCl}_2$**  [Abbildung entnommen aus Müller, 2012]. Visualisierung auf der rechten Seite: Das Koordinationsoktaeder verdreht sich um die Blickrichtung ( $c$ -Achse), und die im Rutil-Typ diagonal durch die Zelle verlaufenden Spiegelebenen entfallen. Linke Seite, zur Erklärung des Bärnighausen-Stammbaums: Ganz links steht von oben nach unten: das Symbol der Raumgruppe, eine Kurzbeschreibung der Kristallstruktur (eingerahmt), im Pfeil: Art und Index der Untergruppe, gegebenenfalls noch Basistransformation und Ursprungsverschiebung, unter dem linken Pfeil steht: Raumgruppenkürzel der Untergruppe, Kurzbezeichnung der niedersymmetrischen Kristallstruktur (eingerahmt). Rechts neben den Raumgruppenkürzeln, sozusagen als zweite Spaltenrubrik, stehen Angaben zu den Atomlagen, nämlich jeweils von oben nach unten: Elementsymbol und Wyckhoff-Symbol, Punktlagensymmetrie, Atomkoordinaten  $x, y, z$ .

Auf der rechten Seite von Abbildung 1.19 ist die bei der Phasenumwandlung stattfindende Verkipfung der Koordinationspolyeder graphisch anhand von je einer Elementarzelle der verschiedenen Modifikationen visualisiert. Auf der linken Seite von Abbildung 1.19 ist die

resultierende Symmetriereduktion als Gruppe-Untergruppe-Beziehung in der Darstellungsweise eines Bärnighausen-Stammbaumes schematisiert.

Bei einem Symmetrieabbau durch derartige Phasenumwandlung können mehrere – hier zwei – sogenannte konjugierte Untergruppen entstehen, also gleichartige aber unterschiedlich orientierte Untergruppen. Je nach Keimbildung und -wachstum kann der Erhalt des Einkristalls nach der Umwandlung verlorengegangen sein. Es liegen verwachsene Domänen vor, an den Domänengrenzen berühren sich die konjugierten Untergruppen. Die bei der Phasenumwandlung weggefallenen Symmetrieelemente sind also im topotaktischen Kristallgefüge konserviert worden, sie wirken als Zwillingselement. Abbildung 1.20 zeigt diesen Sachverhalt anhand der Phasenumwandlung von Calciumchlorid  $\text{CaCl}_2$ .



**Abb. 1.20: Die Bildung von Zwillingsdomänen am Beispiel des Symmetrieabbaus anhand der Modifikationen von Calciumchlorid** [Abbildung entnommen aus Müller, 2012]. Je nachdem, in welche Richtung sich die Koordinationsoktaeder in den Umwandlungs-Keimen ausrichten, entsteht die rechte oder die linke Zwillingsdomäne. Das gemittelte Beugungsbild des topotaktischen Gefüges verhält sich mitunter unauffällig und täuscht nach wie vor Tetragonalität vor. Die Strukturbestimmung in einer tetragonalen Raumgruppe bereitet wegen schlechter Bestimmbarkeit der Atomlagen Ungemach. Die Wahl der richtigen niedersymmetrischen Raumgruppe in Kombination mit dem Einsatz des Zwillingselements rettet die Strukturbestimmung.

Sind aus Gruppe-Untergruppe-Betrachtungen mögliche Untergruppen und damit die Symmetriebeziehungen der Phasen bekannt, sind auch die auftretenden Domänensorten und mögliche Zwillingsgesetze bekannt. Im Beispiel der Phasenumwandlung von Calciumchlorid  $\text{CaCl}_2$  ist das entfallene Symmetrieelement – und damit auch das Zwillingsgesetz – die Spiegelung bezüglich der Raumdiagonalen, die die  $a$ -Achse auf die  $b$ -Achse abbildet.

In Matrizenform lautet das Zwillingsgesetz:

$$(a, b, c) \cdot \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = (a_{\text{twin}}, b_{\text{twin}}, c_{\text{twin}}) \quad \text{bzw.} \quad \begin{pmatrix} h_{\text{Domäne1}} \\ k_{\text{Domäne1}} \\ l_{\text{Domäne1}} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} h_{\text{Domäne2}} \\ k_{\text{Domäne2}} \\ l_{\text{Domäne2}} \end{pmatrix}$$

Eingesetzt in die einschlägigen Strukturverfeinerungsprogramme, kann das aus dem Gruppe-Untergruppe-Formalismus ermittelte Zwillingsselement eine akkurate Kristallstrukturbestimmung ermöglichen.

Wie gezeigt, kann aus der Ausbildung translationengleicher Untergruppen ein topotaktisches Kristallgefüge mit Zwillingsdomänen entstehen. Der Index des Übergangs gibt die Anzahl der konjugierten Untergruppen und damit die Zahl der Zwillingsdomänen an. Der Wegfall z. B. einer dreizähligen Drehachse kann zur Ausbildung von Drillingsdomänen führen, fällt in einem anschließenden Gruppe-Untergruppe-Schritt noch eine Spiegelebene weg, können insgesamt Sechslingsdomänen (Zwillinge von Drillingen) vorkommen.

Bei der Ausbildung klassengleicher Untergruppen gehören diese einer anderen Konjugiertenklasse an (nichtkonjugierte pare Untergruppen). Durch den Wegfall von Translation als Symmetrieoperation (Vergrößerung der primitiven Elementarzelle) sind zueinander ursprungsverschoebene Untergruppen möglich. Im topotaktischen Kristallgefüge können Antiphasendomänen auftreten.

Die eingehende Beschäftigung mit wie auch immer gestörten Kristallgefügen – ein kleiner Teil der vielfältigen Ausprägungen wurde in diesem Abschnitt angerissen – ist nicht bloß akademische Spielerei. Die Struktur-Eigenschaft Wechselbeziehung fordert den auf die Anwendung bedachten Materialchemiker bis an die Grenzen heraus. Oft sind es nämlich nicht ungestörte und geordnete Bulksysteme, die herausragende Eigenschaften zeigen, sondern in der Regel gilt sogar das Gegenteil. Die bahnbrechenden und verblüffenden Eigenschaften zeigen oft Systeme, deren Struktur gestört ist. So ist gerade der Übergang vom Bulk zur Abbruchkante eines Kristalls – also die Kristalloberfläche – besonders aktiv. Die Wichtigkeit des Verständnisses der Prozesse an Oberflächen hat immerhin einen eigenen Wissenschaftszweig entstehen lassen.

Dotierungen, Fehlstellen, Fehlorderungen, etc. – also Aufhebungen der einfachen Verhältnisse – erzeugen Bulk-Eigenschaften, die den Oberflächen-Eigenschaften vergleichbar sind. Der Gewinn an physikalischer Dynamik – gut für die Anwendung – erschwert im Gegenzug erheblich die Strukturaufklärung. Damit über Struktur-Eigenschafts-Wechselbeziehungen nicht nur spekuliert werden kann, müssen zur Strukturaufklärung die Möglichkeiten der Kristallo-

graphie voll ausschöpft werden. Unter diesen Gesichtspunkten sollten Verbindungen mit systematischen Strukturstörungen nicht abschreckend wirken, sondern vielmehr beflügeln.

#### Literatur zu Kapitel 1.4:

- Bärnighausen, H., Group-subgroup relations between space groups: a useful tool in crystal chemistry. *MATCH, Communications in Mathematical Chemistry*, **1980**, 9, 139
- Ginzburg V. L.; Landau L. D., *Zhurnal Eksperimental'noi i Teoreticheskoi Fiziki*, **1950**, 20, 1064. Englische Übersetzung in: Landau, L. D., Collected papers, *Pergamon, Oxford*, **1965**, 546
- Izyumov, Y. A.; Syromyatnikov, V. N., Phase Transition and Crystal Symmetry, *Kluwer Academic Publishers, Dordrecht*, **1990**
- Kleber, W., Über topotaktische Gefüge, *Kristall und Technik*, **1967**, 2, 5
- Landau, L. D.; Lifschitz, E. M., Course of theoretical physics, Vol. 1-10, *Pergamon, Oxford; Butterworth-Heinemann*, **1960 - 1986**
- Lotgering, F. K., Topotactical reactions with ferromagnetic oxides having hexagonal crystal structures, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **1959**, 9, 113
- Müller, U., Symmetriebeziehungen zwischen verwandten Kristallstrukturen, Vieweg + Teubner Verlag, Wiesbaden **2012**
- Toledano, J.-C.; Toledano, P., The Landau Theory of Phase Transition, *World Scientific, Singapore*, **1987**
- Wilson, K. G., The renormalization group and critical phenomena, *Reviews of Modern Physics*, **1983**, 55, 583

## 2 Präparative und analytische Methoden

### 2.1 Präparative Methoden

#### Hydrothermalsynthese

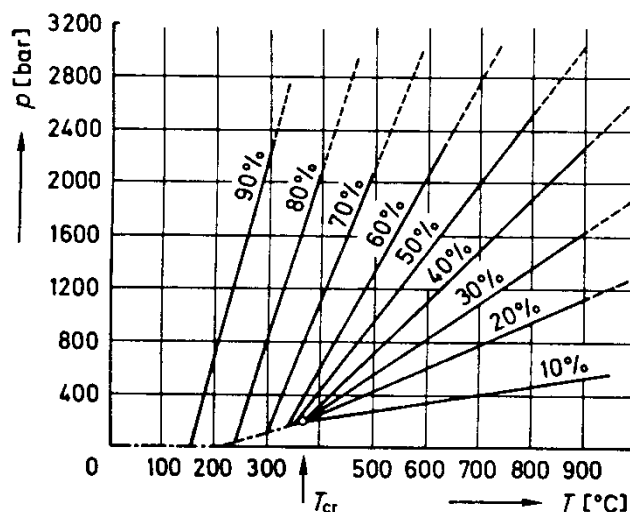
Die Hydrothermalsynthese nutzt Wasser unter Druck und oberhalb seines normalen Siedepunktes, um Reaktionen zwischen Festkörpern zu beschleunigen. Mit geringem apparativem Aufwand lässt sich der Temperatur-Druck-Bereich bis 450°C und 1500 bar abdecken. Im Vergleich zur klassischen Festkörperreaktion ermöglicht die Hydrothermalsynthese höhere Reaktionsgeschwindigkeiten und die Ausbildung großer Kristalle. Eine derartige Reaktionsführung gilt wegen der moderaten Temperaturen als sanft (soft chemistry).

In dem angesprochenen Temperatur-Druck-Bereich sind Reaktanden, die unter Normalbedingungen in Wasser schwerlöslich sind, hinreichend löslich, so dass heterogene Reaktionen stattfinden können. Da das Ionenprodukt des Wassers mit Druck und Temperatur zunimmt – bei 400°C und 1500 bar um den Faktor 100 gegenüber Raumtemperatur – und die Dielektrizitätskonstante des Wassers bei steigender Temperatur abnimmt – von 80 bei Raumtemperatur bis auf weniger als 10 bei 400°C – werden die Reaktanden bevorzugt nicht dissoziativ sondern komplex gelöst. Dabei wirken Wasser und/oder Teile seines Ionenproduktes als Komplexbildner.

Die Komplexbildung ist selbst auch temperaturabhängig, weshalb bei der Hydrothermalsynthese ähnliche Gesetzmäßigkeiten wie für den chemischen Gasphasentransport gelten. Liegt ein Temperaturgradient im Reaktionsgefäß vor, können Stoffe im Temperaturgefälle bei der einen Temperatur aufgelöst und an einem anderen Ort kristallin abgeschieden werden. Ferner eignet sie sich aufgrund vergleichsweise milder Temperaturbedingungen zur Synthese von thermolabilen und metastabilen Verbindungen.

Für die technische Ausführung ist die Druck-Temperatur-Beziehung von Wasser bei konstantem Volumen bedeutsam. Abbildung 2.01 zeigt das pT-Diagramm von Wasser mit dem Befüllungsgrad des Reaktionsgefäßes als Parameter.  $T_{cr}$  ist die kritische Temperatur, oberhalb der ein überkritisches Fluid vorliegt.

Die kritische Temperatur von reinem Wasser ist 374°C. Seine kritische Dichte ist  $0,32 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , die einem Befüllungsgrad des Reaktionsgefäßes von 32% entspricht (wegen des spezifischen Gewichts von Wasser von  $1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ). Heizt man das Reaktionsgefäß mit einem solchen Befüllungsgrad auf, steigt der Meniskus Flüssigkeit-Gas nach oben, wobei die Dichte der



**Abb. 2.01** Druck-Temperatur-Diagramm von Wasser mit dem Befüllungsgrad des Reaktionsgefäßes als Parameter. Die Abbildung wurde der Literatur [Rabenau, 1985] entnommen.

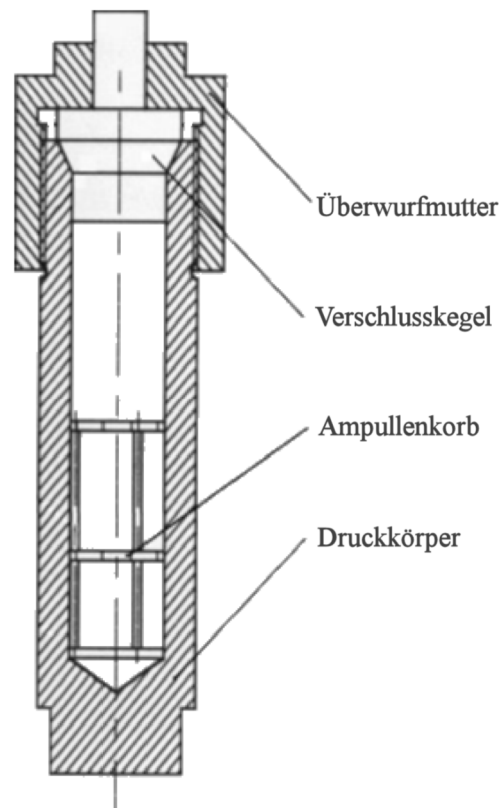
Flüssigkeit sinkt und die Dichte des Gases ansteigt. Bei 374°C, der Meniskus ist gerade am oberen Ampullenende angekommen, treffen sich die beiden Dichten bei  $0,32 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  und der überkritische Zustand ist erreicht. Bei 70% Befüllungsgrad ist schon bei 300°C nur noch eine fluide Phase vorhanden. Je größer der Befüllungsgrad, umso steiler steigt der Druck mit der Temperatur an.

Hydrothermalsynthesen werden in abgeschlossenen Reaktionsgefäßen durchgeführt, die in dieser Arbeit aus abgeschmolzenen Glasampullen bestehen. Dabei ist ein möglicher Druckunterschied zwischen innerhalb und außerhalb der Ampulle zu berücksichtigen, der zum Zerplatzen der Ampulle führen kann. Glasampullen hinreichender Wandstärke können direkt im Ofen aufgeheizt werden. Bei Konstruktion eines geeigneten Seilzugsystems zum kurzzeitigen Herausheben der Ampulle über die Ofenrohröffnung lassen sich die oben angesprochenen Vorgänge der Meniskuswanderung hinter einer Sicherheitsscheibe direkt beobachten. Auch der Reaktionsverlauf und das Kristallwachstum kann so verfolgt werden. Wegen der Unberechenbarkeit der selbst hergestellten Glasampullen und wegen des starken Druckanstiegs der fluiden Phase mit der Temperatur werden aber aus Sicherheitsgründen in der Regel Autoklaven eingesetzt.

Autoklaven sind dickwandige Edelstahlzylinder, die sich nach Bestückung mit einer oder mehreren Ampullen und Einfüllen eines Gegendruckmittels dicht verschließen lassen. Abbildung 2.02 zeigt eine Schnitt-Darstellung des in dieser Arbeit benutzten Autoklaven. Als Gegendruckmittel kommen z. B. niedrigsiedende Alkane zum Einsatz, die beim Aufheizen einen Druck entwickeln, der über dem Innendruck der Ampullen liegen sollte.



Material:	Edelstahl
Innendurchmesser:	36 mm
Außendurchmesser:	60 mm
Länge (Innenraum):	160 mm
Gesamtlänge:	235 mm
Länge (Druckkörper):	195 mm



**Abb. 2.02** Schnitt-Darstellung und Maße des verwendeten Autoklaven.

Die Ampullen werden aus 1,5 m langen Duran-Glasrohren von 12 mm Außendurchmesser und 3,2 mm Wandstärke vor Ort hergestellt. Zunächst werden etwa 150 mm lange Rohrteilstücke einseitig mit einem Gasbrenner zugeschmolzen. Am anderen Ende wird ein Glasrohrstück mit einem Schliff angeschmolzen. Die Edukte, pulverförmige Feststoffe, werden mit Hilfe eines langhalsigen Trichters am Boden der Ampulle abgelegt. Sodann wird Wasser bis zu dem gewünschten Befüllungsgrad eingefüllt. Um das Verschließen der Ampulle zu ermöglichen, muss sie in der vorgesehenen Höhe durch lokale Erwärmung verjüngt werden. Danach wird die Ampulle über den Schliff an eine Vakuumpumpe angeschlossen und das eingefüllte Wasser mit einem Flüssig-Stickstoff-Bad eingefroren. Bei vorsichtiger Erwärmung zieht sich die Verjüngung infolge des angelegten Unterdrucks zu, die Ampulle ist abgeschlossen und kann durch einen leichten händischen Zug dank des Fließverhaltens der heißen Glasmasse von dem Schliffteil getrennt werden. Im gleichen Arbeitsgang wird die Abschmelzstelle der Ampulle „kosmetisch“ behandelt mit dem Ziel, dort eine dem Glasrohr vergleichbare Wandstärke zu erhalten. Ohne die Flamme abzusetzen wird dann ihre Temperatur zurückgenommen, und die Abschmelzstelle über mehrere Minuten getempert, um innere Spannungen im Glas „auszuheilen“. Denn die Stabilität der Ampullen wird wesentlich durch die Qualität der Abschmelzstellen bestimmt.

Für die eigentliche Hydrothermalsynthese wird der Autoklav mit einer oder mehreren Ampullen bestückt, das Gegendruckmittel eingefüllt, der Verschlusskegel aufgesetzt und die Überwurfmutter mit einem Drehmoment von „1 Manneskraft mal 2 m“ angezogen, wobei die Dichtung über den Konus erfolgt. Der Autoklav wird bis zum Anschlag der Überwurfmutter in einen Rohofen gesteckt (cold seal methode). Aus dieser Anordnung resultiert ein Temperaturgefälle entlang des Autoklaven, so dass für die angestrebte Hydrothermalsynthese auch innerhalb der Ampulle ein Temperaturgradient anliegt. Der Ofen wird um etwa 45° geneigt, um die Konvektion innerhalb der Ampulle zu fördern. Üblicherweise wird der Ofen über eine Woche auf einer Temperatur von 300 - 400 °C gehalten. Erfahrungsgemäß ist es zur Ausbildung größerer Kristalle vorteilhaft, den Ofen langsam, d.h. über mehrere Tage, abzukühlen. Nach Öffnen der Ampullen durch Anritzen und Brechen findet man im Fall erfolgreicher Synthese oft einen zusammengebackenen „Kristallkuchen“, aus dem sich das Material für analytische Prozesse gewinnen lässt.

Prinzipiell lässt sich die Wahl des Lösungsmittels den Gegebenheiten anpassen. Der Begriff der Hydrothermalsynthese deckt auch den Einsatz von wässrigen Elektrolyten (Salzlösungen und verdünnte Säuren und Laugen) ab. Die sogenannte Solvothermalsynthese, strenggenommen ein die Hydrothermalsynthese einschließender Überbegriff, bezeichnet den Einsatz nichtwässriger Lösungsmittel. Auch mit einkondensierten Gasen, z. B. Chlor, Schwefeldioxid oder Ammoniak kann eine Solvothermalsynthese durchgeführt werden. Sinnvollerweise wird dazu zerstoßenes Trockeneis als Gegendruckmittel verwendet.

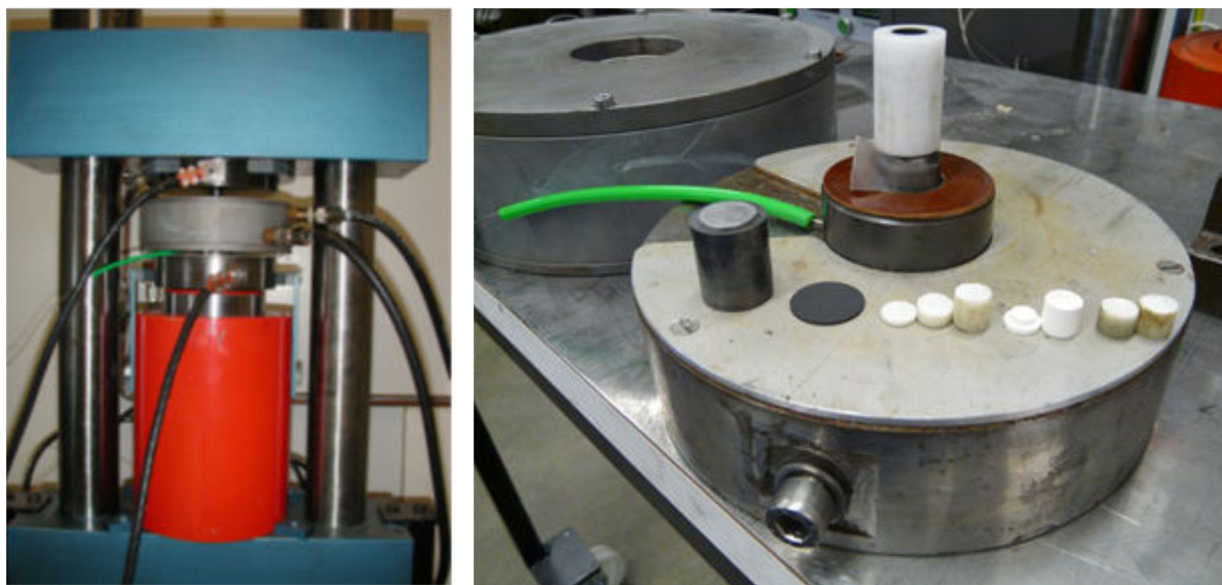
### **Festkörpersynthese**

Die Hydrothermalsynthese kann natürlich nicht eingesetzt werden, wenn ein Edukt oder das angestrebte Produkt hydrolyseempfindlich ist. Will man nicht auf andere Lösungsmittel zurückgreifen, bietet sich die Festkörpersynthese als einfach durchzuführende Alternative an. Einige der in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen wurden nach dieser Methode erhalten. Die Festkörpersynthese ist die direkte Reaktion zweier Edukte im festen Zustand bei hohen Temperaturen. Die Produktkeimbildung findet an den Grenzflächen sich berührender Eduktpartikel statt. Das weitere Wachstum wird bestimmt durch den Materialtransport per Diffusion zu den Wachstumsgrenzschichten. Wegen der Geschwindigkeitsabhängigkeit der Diffusion von der Temperatur erhält man eine vertretbare Wachstumsgeschwindigkeit in der Regel nur bei hoher Temperatur.

Das Containment, in dem die Festkörpersynthese abläuft, ist abhängig von der Empfindlichkeit und Aggressivität der eingesetzten Edukte und reicht von einfachen offenen Korund-Schiffchen bis zu Edelmetall-Hülsen, die aufwendig verschweißt werden. Bei hydrolyseempfindlichen Substanzen hat sich eine zugeschmolzene Duran-Glas-Ampulle wegen der einfachen Präparation und Handhabung bewährt. Für die Beschickung der Ampulle unter wasserfreien Bedingungen ist aber eine Schutzgasapparatur mit Schliffansätzen und separat schaltbarem Vakuumstrang erforderlich. Für die Einwaage der Edukte und später für die Produktmanipulation ist ein Schutzgas-Handschuhkasten hilfreich.

Die Festkörpersynthese ist im Prinzip eine Hochtemperaturmethode, und daher kritisch bei temperaturlabilen Substanzen, zu denen auch viele Quecksilberverbindungen gehören. Da Quecksilberverbindungen aber schon bei tiefen Temperaturen einen hohen Dampfdruck haben, kann ein Reaktionsumsatz unter Beteiligung der Gasphase schon unter relativ moderaten Temperaturbedingungen erwartet werden. Die optimale Temperatur für hinreichend schnelle Produktbildung bei noch unterdrückter Zersetzung muss im Einzelfall empirisch ermittelt werden. Auch kann ein Temperaturgefälle innerhalb der Ampulle ein wirkungsvoller Parameter sein.

In dieser Arbeit wurden einige Festkörpersynthesen unter erhöhtem Druck vorgenommen. Dazu wurde eine von der Hauswerkstatt gefertigte Piston-Zylinder-Pressen benützt. Diese Presse kann einen Druck von 20000 bar aufbauen, und der Probenraum kann kontrolliert bis auf einige hundert Grad Celsius aufgeheizt werden. Die Abbildung 2.03 zeigt Fotos der Presse.



**Abb. 2.03** Fotos der Heiz-Pressen, die für die Festkörpersynthese unter Druck benutzt wurde.

Das linke Foto zeigt den Gesamtaufbau der Apparatur mit druckaufnehmendem Rahmen (blau), Hydraulik (rot) und der Reaktionskammer dazwischen. Diese ist im rechten Foto im Detail dargestellt. Die Abmessungen der Gesamt-Apparatur (linkes Bild) sind 20 × 20 × 100 cm.

Links ist die Presse in „Arbeitsstellung“ während der Synthese zu sehen. Innerhalb des druckaufnehmenden Rahmens steht ein rot lackierter Hydraulikzylinder, mit dem die Presswerkzeuge gegen den Rahmen gedrückt werden. Die beweglichen Teile bestehen aus einer Bodenplatte und einer Deckplatte, erkenntlich an den Stromzuführungen der Heizung. Dazwischen befindet sich ein grau lackierter Hohlkörper, der die Druck-Matrize wasserdicht umgibt. Der so gebildete Hohlraum wird mit Wasser gespült zur Kühlung der Matrize. Die Matrize ist ein Wolframcarbid-Zylinder mit passgenauer Bohrung für die Press-Stempel und nimmt den seitlichen Druck auf. Wolframcarbid wird eingesetzt wegen seiner herausragenden mechanischen Festigkeit.

Anhand des rechten Fotos soll der Aufbau des Probenraums erläutert werden. Im Hintergrund liegt der Hohlkörper mit eingesetzter Matrize, von der nur der obere Rand zu sehen ist. Im Vordergrund liegt die massive Bodenplatte mit dem nach vorne zeigenden Stromanschluss. Auf der Bodenplatte, im Zentrum fixiert, liegt der Unterstempel. Er besteht, ebenso wie der links daneben stehende Oberstempel, aus Wolframcarbid. Der untere, breitere Teil des Unterstempels dient als Auflagefläche für die Matrize, sein oberer Teil hat den Durchmesser des Oberstempels und liegt später innerhalb der Matrize. Auf dem Unterstempel steht ein Zylinder aus gepresstem Natriumchlorid, der in einem vorgelagerten Arbeitsschritt in der Presse hergestellt und mit einer Ausbohrung versehen wird. Natriumchlorid wird als druckübertragendes Medium eingesetzt, da es bei den hier wirkenden Druckkräften fließt und dadurch eine homogene Druckübertragung auf die Probe bewirkt.

Die Bohrung des Natriumchlorid-Zylinders nimmt eine passgenaue Graphithülse auf, die als Heizwiderstand dient. Die Graphithülse nimmt in der Reihenfolge von rechts nach links die auf der Bodenplatte stehenden Teile auf: ein oder zwei Natriumchlorid-Salzkerne, den Probentiegel mit Deckel und weitere Natriumchlorid-Salzkernscheiben zum bündigen Abschluss der Graphithülse. Der Tiegel enthält die Edukte und besteht aus Bornitrid, einem leicht verformbaren und gegenüber vielen Substanzen unreaktiven Material.

Hiernach wird der Hohlkörper mit Matrize vorsichtig über den Natriumchlorid-Zylinder abgesenkt und der Oberstempel in die Matrize eingeschoben. Der Oberstempel wird zum Schutz mit einem weicheren Material belegt, hierfür hat sich eine ausgestanzte Scheibe Aluminiumblech bewährt.

Die Abmessungen des Aufbaus sind so gewählt, dass der Oberstempel zu Beginn gerade etwa einen halben Zentimeter in die Matrize hineinragt. Während des Druckaufbaus schiebt sich dann

der Oberstempel weitere ein- bis eineinhalb Zentimeter in die Matrize hinein und das Innere der Matrize wird entsprechend verdichtet.

Kritischer Punkt dieses Aufbaus ist die Isolation des Heizkreises im Bereich des Presswerkzeuges. Da die anliegende Spannung niedrig ist, kann die Isolierung dünn sein. Eine kleine Verletzung der Isolierschicht führt aber wegen der hohen Ströme sofort zu einem Lichtbogen, der Brennflecken und Schweißnasen an den Presswerkzeugen hinterlässt. Wegen der erforderlichen engen Passgenauigkeit zwischen Matrize und dem in sie hineinragenden Teil des Unterstempels hat sich eine einlagige Tesafilm-Umwicklung des Unterstempels als gangbarer Weg erwiesen. Das Foto zeigt den teilweise abgewickelten Film. Kritisch für die Unversehrtheit dieser Isolationschicht sind das Aufsetzen der schweren und scharfkantigen Matrize und die Bewegung des Salzmantels beim Druckaufbau. An dieser Stelle besteht noch Entwicklungsbedarf. Erste Versuche mit Teflonband statt Tesafilm haben sich nicht bewährt.

Bei einer Betriebsspannung von 12 Volt können bis zu 330 Ampere durch den Heizkreis fließen. Ein Thermoelement im Probenraum (zugeführt durch eine Bohrung im Unterstempel, grün ummantelt) und eine computergestützte Stromsteuerung sorgen für die Temperaturkontrolle im Probenraum.

#### Literatur zu Kapitel 2.1:

- Rabenau, A., Die Rolle der Hydrothermalsynthese in der präparativen Chemie, *Angewandte Chemie*, **1985**, 97, 1017-1032

## 2.2 Analytische Methoden

Die Ausbeute an kristallinem Produktmaterial reichte bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente von nur wenigen verwertbaren Kristallen bis zu einer praktisch quantitativen Umsetzung mit einer Fülle von Kristallen unterschiedlicher Größe. Die vorrangige analytische Arbeit ist die Aufklärung der Kristallstruktur mithilfe der Röntgenbeugung. Dazu wurde ein Kristall geeigneter Größe dem Produktmaterial entnommen. Wenn die Strukturanalyse nicht zugleich zweifelsfrei die chemische Zusammensetzung ergab, wurde die Probe mit Energie-Dispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) untersucht. Eine eisenhaltige Verbindung wurde zudem nach der Methode des „Vibrating Sample Magnetometers“ (VSM) auf seine magnetischen Eigenschaften hin untersucht.

### Röntgenmethoden

Die Durchstrahlung eines Kristalls mit monochromatischem Röntgenlicht ergibt eine Ansammlung von Bragg-Reflexen. Hier wurden diese registriert mit einem "Bruker-Nonius KappaCCD" Röntgendiffraktometer mit "FR590-Plattform" und 1 Megapixel CCD-Chip-Flächendetektor. Die sogenannte Kappa-Geometrie ermöglicht die Drehung des Kristalls vor dem Röntgenstrahl um drei unabhängige Achsen und erlaubt dank der platzsparenden Sockelbauweise die problemlose Heranführung einer Kühleinrichtung unmittelbar an den Kristall. Üblicherweise wird unter Kühlung gemessen, in der Regel bei 123 K. Verwendet wird dazu ein "Oxford-Cryostat, Modell Cryostream 600", mit angeschlossenem Vorratsgefäß für verflüssigten Stickstoff. Ein Trockenluft-Mantelstrom verhindert Eisbildung am kalten Kristall.

Die Handhabung der Kristalle zwischen Synthese und Röntgenanalyse hängt von deren Stabilität ab. Wenn Luftzutritt vermieden werden muss, werden die Kristalle in einem Schutzgashandschuhkasten der Ampulle entnommen und in ein Glas-Markröhrchen eingeschlossen. Wenn die Volatilität einer Kristallkomponente, in der Ampulle durch das Dampfdruckgleichgewicht stabilisiert, den Kristall bei Raumbedingungen zerfallen lässt, muss dessen Handhabung in einer geschlossenen Kühlkette stattfinden. Hierzu wird ein in der Literatur [Kottke, 1993] beschriebenes Verfahren angewandt.

Die Messung am Diffraktometer besteht im Wesentlichen aus drei Schritten. Zunächst werden erste kristallographisch relevante Aspekte des Kristalls erfasst und die Parameter für die Datensammelungs-Routine festgelegt:

- Aus einem Satz von mehreren " $\varphi/\chi$ -scans" [A. J. M. Duisenberg, 2000] wird die Metrik der Elementarzelle bestimmt. Aus diesen ersten Beugungsbildern ergibt sich auch ein erster Eindruck der Kristallqualität.
- Der Habitus des Kristalls wird mit seinen Flächenindizierungen ausgemessen. Hiermit wird indirekt die Plausibilität der gewählten Elementarzelle geprüft, da in der Regel die einhüllenden Kristallflächen, unabhängig von der Tracht des Kristalls, kleine Millersche Indizes  $h$ ,  $k$  und  $l$  aufweisen.
- Die Datenerfassungstiefe wird festgelegt. Dabei wird ein Messbereich über den allgemein geforderten Beugungswinkel von  $2\theta = 55^\circ$  hinaus gewählt, wenn die Beugungsqualität des Kristalls es erlaubt. Auch werden je nach Kristall-Metrik die symmetrieäquivalenten Reflexe der Messung einbezogen, das heißt, die Millersche Reflex-Adressierung läuft durch den ganzen reziproken Raum von  $-h$  bis  $+h$ , von  $-k$  bis  $+k$  und von  $-l$  bis  $+l$ . Dieser Anspruch, den gesamten reziproken Raum des gewählten Winkelbereichs zu erfassen, führt zu hoher Redundanz und Mittelungsoptimierung.
- Die Belichtungszeit pro Bild wird festgelegt. Um ein günstiges Signal-Rausch-Verhältnis zu erhalten, wird eine Belichtungszeit gewählt, die eine detektorseitige Begrenzung („overflow“ für intensitätsstärkste Reflexe) nur knapp unterschreitet.

Im zweiten Schritt wird die Messung gemäß obiger Parameter gestartet. Nach einer vom Steuer-Computer des Diffraktometers berechneten "*Collect*"-Routine [Nonius, 1999] wird der Kristall in kleinen Winkelsegmenten um seine Hauptachsen gedreht und so nach und nach Beugungsbild um Beugungsbild aufgenommen. Zum Erhalt der vollständigen Messdaten werden Messzeiten bis zu einer Woche investiert.

Die Reflexe der Messdaten werden zuletzt mit der Software "HKL2000 (Denzo)" [Otwinowski, 1997], "EvalCCD" [Duisenberg, 2003] oder "Saint" [Bruker, 2007] integriert und, nach Durchlauf der jeweiligen Korrektur-Algorithmen, in einen Datensatz umgewandelt.

Der Experimentator prüft an Zonen-Abbildungen des reziproken Gitters, ob die dargestellten Reflexe verträglich sind mit den zugrunde gelegten Parametern der Elementarzelle. Gegebenenfalls muss die Elementarzelle modifiziert und die Integrations-Routine wiederholt werden. Aus den konstruierten Zonen-Bildern, insbesondere aus den nullten ( $hk0$ ,  $h0l$  und  $0kl$ ) und ersten Schichten ( $hk1$ ,  $h1l$  und  $1kl$ ), kann visuell eine Auswahl möglicher Raumgruppen-Typen ermittelt werden.

### **Vibrating Sample Magnetometer (VSM)**

Die magnetischen Messungen wurden mit einem „Physical Properties Measurement System (PPMS) Model 6000“ mit der Option „Vibrating Sample Magnetometer (VSM)“ der Firma Quantum Design durchgeführt. Die zu messende Materialprobe befindet sich in einem homogenen Magnetfeld, das durch eine supraleitende Magnetspule erzeugt wird und Feldstärken bis

zu 10000 Oersted ermöglicht. Durch Flüssigstickstoffkühlung und Heliumverdampfung kann der Probenraum bis auf 1,9 K abgekühlt werden. Die Probe befindet sich am unteren Ende eines langen Stabes, dem am oberen Ende mit einem Motor eine sinusförmige senkrechte Vibrationsbewegung aufgeprägt wird. Deren Amplitude beträgt 2 mm bei einer Frequenz von 40 Hertz. Die Probe ist von einer kleinen Detektorspule umgeben. Die vom äußeren Magnetfeld magnetisierte, senkrecht schwingende Probe induziert in der Detektorspule eine Spannung, die phasenempfindlich verstärkt wird und so ein Signal des magnetischen Momentes der Probe liefert. Zur Vermessung einer Probe werden üblicherweise Temperaturrampen abgefahren, um eine Aussage über die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Eigenschaften zu erhalten.

### **Energie-Dispersive Röntgenspektroskopie (EDX)**

Qualitative und quantitative Untersuchungen der Zusammensetzung wurden an einem speziellen Rasterelektronenmikroskop durchgeführt. Für die Messung stand ein EDX-Gerät der Firma Zeiss Modell DSM 940 zur Verfügung.

Eine Einschränkung, die in der Methode begründet liegt, ist, dass Elemente kleiner  $Z=11$  nicht nachweisbar sind. Außerdem treten häufig Linienüberlappungen auf, die man jedoch durch Umschalten der Elektronenenergie in vielen Fällen umgehen kann. Diese Möglichkeit, den primären Elektronenstrahl mit 15 kV oder 25 kV zu betreiben, löst aber die Linienüberlappung bei Quecksilber und Schwefel nicht auf, so dass mit dieser Methode eine quantitative Aussage der jeweiligen Anteile nicht möglich ist.

#### Literatur zu Kapitel 2.2:

- Bruker, "SAINT", Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, **2007**
- Duisenberg, A.J.M.; Hooft, R.W.W.; Schreurs, A.M.M.; Kroon, J., Accurate cells from area-detector images, *Journal of Applied Crystallography*, **2000**, 33, 893-898
- Duisenberg, A.J.M.; Kroon-Batenburg, L.M.J.; Schreurs, A.M.M., An intensity evaluation method: EVAL-14, *Journal of Applied Crystallography*, **2003**, 36, 220-229
- Kottke, T.; Stahlke, D., Crystal handling at low temperatures, *Journal of Applied Crystallography*, **1993**, 26, 615-619
- Nonius, "Collect" data collection software, Nonius B.V., Delft, Niederlande, **1999**
- Otwinowski, Z.; Minor, W., Processing of X-ray Diffraction Data Collected in Oscillation Mode, *Methods in Enzymology, Macromolecular Crystallography, Part A*, **1997**, 276, 307-326



### **3 Quecksilberhaltige Verbindungen mit netzwerkartiger Struktur**

In diesem Kapitel werden die eigenen synthetischen und analytischen Ergebnisse für verschiedene Verbindungen vorgestellt. Dabei geht es dem Autor um folgende Aspekte:

- Ziel der Synthese und wissenschaftlicher Hintergrund
- Gewählte Vorgehensweise, gegebenenfalls mit ihrer Begründung
- Gefundene Ergebnisse: Beschreibung und wichtige Eigenschaften des Produkts

Zentraler Punkt der experimentellen Arbeit ist natürlich das Experiment. Im Hauptteil der Arbeit werden zu den einzelnen Verbindungen die Kernaspekte der Synthese und der Kristallstrukturanalyse präsentiert. Falls die gefundene Struktur Anlass zur Spekulation über besondere physikalische Eigenschaften gibt, schließen sich die Ergebnisse weitergehender Analysen an.

Die Gliederung der Kapitel in Unterkapitel folgt der Systematik von Kapitel 1.3. Damit spiegelt die Abfolge nicht eine tatsächliche oder gemutmaßte wissenschaftliche Relevanz wider, sondern gehorcht einer strukturellen Sortierung gemäß der Dimensionalität des quecksilberhaltigen Wirtgitters. Im Einzelnen behandelt Kapitel 3.1 Verbindungen mit eindimensionalen, Kapitel 3.2 Verbindungen mit zweidimensionalen und Kapitel 3.3 Verbindungen mit dreidimensionalen quecksilberhaltigen Netzwerken. Im Kapitel 4 werden interessante Verbindungen vorgestellt, die im Rahmen der experimentellen Arbeit entstanden, aber kein Quecksilber enthalten. Zu jeder der Verbindungen wird eine einheitliche Darstellung angestrebt, die folgende Punkte unterscheidet:

#### **Allgemeines zum Objekt**

#### **Synthese**

#### **Struktur**

#### **Besonderheiten und Diskussion**

In der Hauptsache sind die gefundenen Verbindungen bisher noch nicht beschrieben worden und haben daher noch keinen Gebrauchsnamen. Die in der Mineralogie aber auch in der organischen Chemie praktizierte Gepflogenheit, neu gefundenen Verbindungen eingängige Trivialnamen zuzuweisen, ist in der Festkörperchemie nicht verbreitet. Zu der Frage, wie die verschiedenen, überwiegend unhandlich zu bezeichnenden Verbindungen im Text angesprochen werden sollen, bevorzugt der Autor den Gebrauch der Summenformel, weil sie immerhin die chemische Zusammensetzung eindeutig angibt.

### 3.1 Quecksilberhaltige Verbindungen mit eindimensionalem Netzwerk

#### 3.1.1 *Edoyleirit* = Quecksilbersulfid-chromat $\text{Hg}_3\text{S}_2[\text{CrO}_4]$

Mit dieser Arbeit gelingt erstmalig die synthetische Darstellung des Minerals *Edoyleirit*, ein **Quecksilbersulfid-chromat** mit der Summenformel  $\text{Hg}_3\text{S}_2[\text{CrO}_4]$ .

#### Allgemeines zum Objekt

Mineralisches *Edoyleirit* ist sehr selten. Bisher konnten nur einige wenige Kristallit-Nester gefunden werden, und diese exklusiv an einer einzigen Fundstätte. Zwischen der ersten Charakterisierung [Erd, 1993] und der Strukturbestimmung [Burns, 1999] liegen immerhin sechs Jahre, was belegt, wie schwierig geeignetes Material für eine Strukturanalyse zu finden ist. Es musste für die Strukturanalyse auf einen „microcrystal“ [Burns, 1999] zurückgegriffen werden, der ein für das Analyseverfahren grenzwertig kleines Volumen von etwa  $400 \mu\text{m}^3$  hatte.

Über die Strukturbestimmung hinaus wurde der Kristallchemie von *Edoyleirit* bisher keine erkennbare Beachtung geschenkt. Das ist zumindest verwunderlich, bedenkt man die redox-chemische Brisanz dieser Verbindung. Sie stellt eines der wenigen Beispiele dar, in der ein starkes Reduktionsmittel und ein starkes Oxidationsmittel nebeneinander in einem Kristall vorliegen. Die „Sulfophilie“ des Quecksilbers, aber eventuell auch strukturelle Beiträge durch den Netzwerkverbund von Quecksilber und Schwefel, stabilisieren offensichtlich das sulfidische  $\text{S}^{-II}$  neben dem chromatischen  $\text{Cr}^{+VI}$ . Neben dieser Quecksilbervermittlung ist dem Autor keine andere Möglichkeit bekannt, wie die beiden Ionensorten in einem Kristall vereint werden könnten.

Die bemerkenswerte Ionen-Koexistenz begründete das festkörperchemische Interesse an dieser Verbindung. Ziel der eigenen Forschungsaktivität war es, die Synthesebedingungen der Natur zu entschlüsseln und darüber hinaus größere Mengen dieser Verbindung gezielt herzustellen.

Das extrem seltene natürliche Vorkommen gibt den ersten Hinweis über die Bildungsparameter dieser Verbindung. Die Systemvariablen Druck, Temperatur und Art der Edukte müssen in einem Syntheseverfahren so abgestimmt werden, dass ein – offensichtlich kleines – Fenster mit thermodynamischer Bildungskontrolle getroffen wird.

Die geographische Lage des Fundorts, die Quecksilber-Mine in Clear Creek, San Benito Co., Kalifornien, besitzt besondere geologische Gegebenheiten. Aufsteigende quecksilberhaltige

Sedimente vulkanischen Ursprungs treffen auf plattentektonische Verscherungen der San-Andreas-Verwerfung.

Die komplexe Geochemie dieser Region begünstigt offensichtlich die einzigartige Paragenese quecksilberhaltiger Minerale. Neben elementarem Quecksilber und Quecksilbersulfid HgS (Zinnober), die damals kommerziell in dieser Mine abgebaut wurden, sind hier viele neue Quecksilberminerale gefunden worden, einige von diesen ausschließlich hier. Neben den Druck- und Temperaturzuständen in diesen Gesteinsformationen spielt scheinbar auch Wasser bei der Mineralienbildung eine Rolle. In kleinen Gesteinshohlräumen, sogenannten Drusen, kann es als Lösungsmittel wirken. Dabei liegen wahrscheinlich hydrothermale Bedingungen vor, das heißt ein Temperaturbereich oberhalb 100 °C und ein Druckbereich oberhalb 1 bar.

### Synthese

Die vorangegangenen Überlegungen legen es nahe, die künstliche Herstellung von  $\text{Hg}_3\text{S}_2[\text{CrO}_4]$  mittels der Hydrothermalsynthese zu versuchen. Statt in natürlichen Gesteins-Drusen werden die Edukte und Wasser in dickwandige Glas-Ampullen eingeschlossen und erhitzt wie in Kapitel 2.1 beschrieben.

Erste Versuche, das System frei von Fremdatomsorten zu halten durch den Einsatz von Quecksilbersulfid HgS und Chrom(VI)-Oxid  $\text{CrO}_3$  als Edukte, führten nicht zu dem gewünschten Ergebnis. Weder Zinnober (HgS) noch das Anhydrid der Chromsäure ( $\text{CrO}_3$ ) sind geeignete Edukte. Chromsäure löst sich zwar sehr gut in Wasser, aber die Lösung reagiert stark sauer. Die unerwünschte Redoxreaktion Sulfid-Sulfat/Chrom(VI)-Chrom(III) ist in diesem sauren Milieu nicht zu verhindern. Einzelheiten dazu finden sich im späteren Kapitel 3.2.3 in den Ausführungen zur Verbindung Quecksilber(I)/Quecksilber(II)-oxidsulfat  $(\text{Hg}_2)_4\text{HgO}_2(\text{SO}_4)_3$ .

Schließlich gelingt die Synthese in einem Reaktionssystem mit Quecksilbersulfid-chlorid  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$  und Ammoniumchromat  $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ , eingesetzt in der Stöchiometrie 1:1,5. Wasser fungiert als Lösungsmittel unter folgenden hydrothermalen Bedingungen: Wasserfüllstand in den Ampullen ca. 80 %, Ofentemperatur 350 °C, Ampullen-Innendruck etwa 1000 bar. Um ein Zerbersten der Ampullen zu verhindern, wird autoklaviert. Bei geeignet gewählten Reaktionszeiten und Abkühlraten ist ein praktisch quantitativer Umsatz möglich. Nach Abspülen von Ammoniumsalz-Resten liegt die Verbindung in prachtvollen kanariengelben Kristallen vor.

Entscheidend für das Gelingen der Umsetzung ist zweierlei:

- Zum einen ist die zwingend notwendige Unterdrückung von Redox-Reaktionen zurückzuführen auf den neutralen pH-Wert dieses Reaktionssystems. Wässrige Ammoniumchromat-Lösungen haben den pH-Wert 7.
- Zum anderen wirkt ein Template-Effekt des Edukts  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ . Die schon in der Summenformel erkennbare Verwandtschaft zwischen dem Edukt  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$  und dem Produkt  $\text{Hg}_3\text{S}_2[\text{CrO}_4]$  zeigt sich auch in der Struktur. Das Edukt besitzt eine der Zielverbindung ähnliche Quecksilbersulfid-Netzwerkstruktur. Während der Umsetzung findet eine Art Metathese-Reaktion statt. Das einwertige Chlorid-Ion wird dem Netzwerk entzogen und bildet mit dem Ammonium-Ion eine Ammoniumchlorid-Salzlösung. Das zweiwertige Chromat-Ion lagert sich in das Quecksilbersulfid-Netzwerk ein, welches umgebaut wird, um den neuen energetischen und sterischen Ansprüchen zu genügen. Das Löslichkeitsprodukt von  $\text{Hg}_3\text{S}_2[\text{CrO}_4]$  und der Chromat-Ionen-Überschuss von 1:1,5 ziehen das Gleichgewicht vollständig auf die Seite der Zielverbindung.

## Struktur

Für die Strukturanalyse wurde ein semi-empirisch absorptionskorrigierter, skaliertes Datensatz verwendet [Otwiński, Minor, 1997], aus dem die Lage der Schweratome mit direkten Methoden gelöst werden konnte. Zur Strukturverfeinerung wurde das Programm shelx197 [Sheldrick, 2008] eingesetzt, dem der Algorithmus nach den kleinsten Fehlerquadraten [Scheringer, 1965] implementiert ist.

Eine ausführliche Beschreibung der Struktur kann der Literatur entnommen werden [Burns, 1999]. Da in der vorliegenden Arbeit aber ein im Volumen um den Faktor 500 größerer und gut ausgebildeter Einkristall verwendet wird, können hier verfeinerte Werte angegeben werden. Tabelle 3.01 zeigt die kristallographischen Daten des synthetischen  $\text{Hg}_3\text{S}_2[\text{CrO}_4]$  und vergleicht diese mit den Daten, die Burns an gefundenem Mineral bestimmt hat. Die fraktionellen Atomkoordinaten werden in Tabelle 3.02 den Daten von Burns gegenübergestellt. Die neu ermittelten Atom-Abstände und Winkel sind im Anhang aufgelistet.

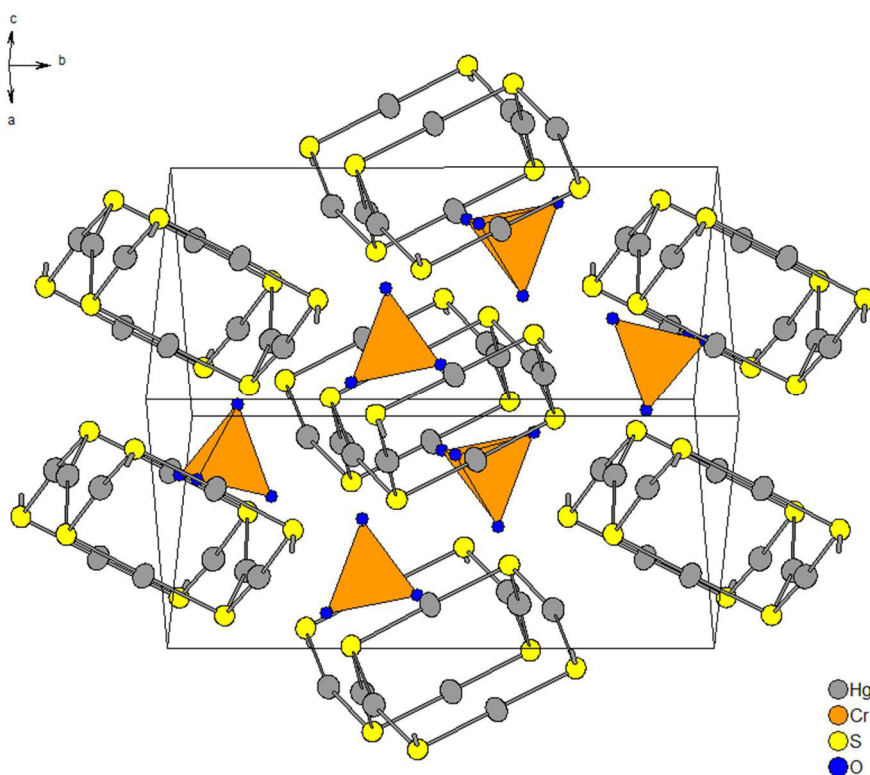
**Tabelle 3.01** Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von  $\text{Hg}_3\text{S}_2[\text{CrO}_4]$ . Dem synthetischen *Edoyleirit* dieser Arbeit sind zum Vergleich Literaturwerte des geschürften Kristalls gegenübergestellt (*kursiv*).

Summenformel <i>Edoyleirit</i>	$\text{Hg}_2\text{S}_3[\text{CrO}_4]$	
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, $P2_1/c$ (Nr. 14)	
Gitterkonstanten	$a = 753,3(1) \text{ pm}$ $b = 1483,7(1) \text{ pm}$ $c = 746,4(1) \text{ pm}$ $\beta = 118,717(2)^\circ$ $V = 731,68(5) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$	$(a = 752,43(4) \text{ pm})$ $(b = 1483,25(8) \text{ pm})$ $(c = 746,28(4) \text{ pm})$ $(\beta = 118,746(1)^\circ)$ $(V = 730,6(1) \cdot 10^6 \text{ pm}^3)$
Zahl der Formeleinheiten	4	
Dichte (berechnet)	8,625 $\text{g/cm}^3$	
Kristallfarbe / Form	gelb / prismatisch	
Kristallabmessungen	0,072 × 0,068 × 0,044 $\text{mm}^3$ (0,04 × 0,005 × 0,002) $\text{mm}^3$	
Diffraktometer	BRUKER-NONIUS-Kappa-CCD	
Röntgenstrahlung	Mo-K $\alpha$ , $\lambda = 71,073 \text{ pm}$	
Messtemperatur	293 K	(RT?)
Messbereich	$6,2 \leq 2\theta \leq 60,1^\circ$	( $3 \leq 2\theta \leq 55^\circ$ )
Zahl der gemessenen Reflexe	22753	(3760)
Zahl der unabhängigen Reflexe	2154	(1470)
Zahl der Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	1737	(1193)
$R_{\text{int}}$	7,28 % für Laueklasse 2/m	(6,8 %)
Zahl der Reflexe in der Verfeinerung	2154	(1705)
Zahl der verfeinerten Parameter	91	(67)
Verhältnis Reflexe / Parameter	23,67	
Absorptionskoeffizient	$\mu = 64,71 \text{ mm}^{-1}$	
Absorptionskorrektur	semi-empirisch: multiscan	
minimale/maximale Transmission	0,0109/0,0617	
<i>Gütefaktoren:</i>		
R( F ) für alle Reflexe	4,62 %	
R( F ) für 1737 Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	3,08 %	(7,9 %)
wR(F <sup>2</sup> )	6,51 %	
GooF	1,132	(1,31)
max./min. Restelektronendichte	1,36 / -1,58 $\text{e} \cdot 10^{-6} \cdot \text{pm}^{-3}$	

**Tabelle 3.02** Atomlagen der asymmetrischen Einheit ( $\frac{1}{4}$  der Elementarzelle) der Struktur von *Edoyleirit*, angegeben als fraktionelle Koordinaten bezüglich der Gitterparameter des Achsensystems. Den in dieser Arbeit ermittelten Daten von synthetischem *Edoyleirit* werden die Literaturwerte gegenübergestellt (*kursiv*). In der letzten Spalte sind die isotropen Auslenkungsparameter angegeben. Sie sind berechnet, und zwar aus der Spur der  $3 \times 3$  Matrix der anisotropen Auslenkungsparameter. Die Werte der anisotropen Auslenkungsparameter und Angaben zu ausgewählten Abständen und Winkeln befinden sich im Anhang.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}$
Hg1	0,1683(1) ( <i>0,1673(2)</i> )	0,0428(1) ( <i>0,0432(1)</i> )	0,3684(1) ( <i>0,3681(2)</i> )	0,0384(1) ( <i>0,0265(4)</i> )
Hg2	0,1034(1) ( <i>0,1033(2)</i> )	0,1439(1) ( <i>0,1437(1)</i> )	-0,0809(1) ( <i>-0,0814(2)</i> )	0,0386(1) ( <i>0,0256(4)</i> )
Hg3	0,5951(1) ( <i>0,5952(2)</i> )	0,1636(1) ( <i>0,1633(1)</i> )	0,3974(1) ( <i>0,3976(2)</i> )	0,0374(1) ( <i>0,0374(4)</i> )
Cr1	0,6211(2) ( <i>0,6200(8)</i> )	0,0962(9) ( <i>0,0959(4)</i> )	0,8922(2) ( <i>0,8917(8)</i> )	0,0298(3) ( <i>0,016(2)</i> )
S1	0,2399(3) ( <i>0,240(1)</i> )	0,1859(2) ( <i>0,1865(6)</i> )	0,2684(3) ( <i>0,268(1)</i> )	0,0314(4) ( <i>0,018(2)</i> )
S2	-0,0683(3) ( <i>-0,069(1)</i> )	0,1039(2) ( <i>0,1034(7)</i> )	-0,4324(3) ( <i>-0,431(1)</i> )	0,0309(4) ( <i>0,021(2)</i> )
O1	0,493(2) ( <i>0,491(5)</i> )	0,126(1) ( <i>0,123(2)</i> )	0,008(1) ( <i>0,007(5)</i> )	0,051(2) ( <i>0,04(1)</i> )
O2	0,690(1) ( <i>0,693(5)</i> )	0,189(1) ( <i>0,191(2)</i> )	0,818(1) ( <i>0,820(5)</i> )	0,053(2) ( <i>0,04(1)</i> )
O3	0,487(1) ( <i>0,487(5)</i> )	0,033(1) ( <i>0,033(2)</i> )	0,693(1) ( <i>0,698(5)</i> )	0,054(2) ( <i>0,05(1)</i> )
O4	0,826(1) ( <i>0,824(4)</i> )	0,038(1) ( <i>0,036(2)</i> )	0,039(1) ( <i>0,037(4)</i> )	0,050(2) ( <i>0,03(1)</i> )

Abbildung 3.01 verdeutlicht den Aufbau der Struktur von  $\text{Hg}_3\text{S}_2[\text{CrO}_4]$ .



**Abb. 3.01** Struktur einer erweiterten Elementarzelle von Quecksilbersulfid-chromat  $\text{Hg}_3\text{S}_2[\text{CrO}_4]$  (*Edoyleirit*). Der Blick der Abbildung geht in etwa entlang der Stabpackung der Quecksilbersulfid-Zick-Zack-Bänder. In die Zwicker der rechtwinkligen Wirtnetzwerk-Bänder ist jeweils die Basisfläche eines Chromat-Tetraeders eingebettet. Durch Verkipfung der Zick-Zack-Bänder kann eine stabile Packung erreicht werden.

Die Quecksilber- und Schwefel-Atome bilden als kationischer Wirt ein Netzwerk aus. Zick-zack-förmige Bänder arrangieren sich, gegeneinander verkippt, zu einer hexagonalen Stabpackung. Die geometrische Ausprägung der Baugruppen dieses Netzwerkes ist im Einklang mit vergleichbaren Verbindungen dieser Klasse: Nahezu linear koordiniertes Quecksilber verknüpft dreibindigen Schwefel. Die Winkel am Schwefel-Atom sind nahe bei  $90^\circ$ .

Die Chromat-Ionen bilden reguläre Tetraeder aus, deren Basisflächen jeweils unter den Dächern der Zick-Zack-Bänder liegen. Die Tetraederspitzen zeigen in die durch die Verkipfung der Bänder eröffneten Hohlräume. Die Chromat-Ionen sind als Gäste eingebettet, wobei die Atom-Atom-Abstände zwischen Wirt (hier relevant: Quecksilber) und Gast (hier relevant: Sauerstoff) sehr lang bleiben und das Gastmolekül deutlich nur zur nächsten, erweiterten Koordinationssphäre des Quecksilbers gehört.

### **Besonderheiten und Diskussion**

Als Besonderheit dieser Verbindung ist die große Redox-Potential-Differenz zwischen den Baueinheiten hervorzuheben. Das Spannungsfeld zwischen der Oxidationskraft des Chromat-Ions und der Reduktionskraft des Sulfid-Ions ist normalerweise bei der Synthese und im Kristall nicht aufrechtzuerhalten.

Hier aber liegt nun eine der ganz wenigen Möglichkeiten vor, einen angeregten System-Zustand in Kristallform "einzufrieren". Vor allem konnte eine Syntheseroute gefunden werden, die ein Relaxieren dieser instabilen Koexistenz während des – in diesem Sinne heiklen – Kristallisationsvorgangs unterdrückt. Dabei wird offensichtlich durch die starke kovalente Bindung des Schwefels an das Quecksilber das Reduktionsverlangen des Sulfid-Ions gehemmt.

Unter gleichen experimentellen Bedingungen sollte das isotyp kristallisierende Quecksilbersulfid-sulfat  $\text{Hg}_3\text{S}_2(\text{SO}_4)$  synthetisiert werden können. Das gemischtvalente Auftreten der beiden Ladungsextreme des Schwefels in einem Kristall ist immerhin akademisch reizvoll. In der Literatur wurde  $\text{Hg}_3\text{S}_2(\text{SO}_4)$  [Puff, 1963] zwar erwähnt, wobei sogar durch die Angabe von Gitterkonstanten das Vorhandensein kristallinen Materials suggeriert wurde. Doch wurden weder über die Synthese noch über die Kristallstruktur weitere Angaben gemacht.

In der Absicht,  $\text{Hg}_3\text{S}_2(\text{SO}_4)$  mit der eigenen Syntheseroute herzustellen, wurde Ammonium-Chromat  $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$  durch Ammonium-Sulfat  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  als Edukt ersetzt. Erste Versuche führten jedoch nicht zum Erfolg, vermutlich, weil sich  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  leicht sauer in Wasser löst,

was die Redox-Potentiale ungünstig beeinflusst. Diese Reaktion führte zwar zu einigen schönen gelben Kristallen, die aber nicht das angestrebte Produkt waren.

#### Literatur zu Kapitel 3.1:

- Burns, P. C., The structure of Edoylerite determined from a microcrystal, *Canadian Mineralogist*, **1999**, *37*, 113-118
- Erd, R. C.; Roberts, A. C.; Bonardi, M.; Criddle, A. J.; LePage, Y.; Gabe, E. J., Edoylerite: a New Mineral from the Clear Creek Claim, San Benito County, California, *The Mineralogical Record*, **1993**, *24*, 471-475
- Otwinowski, Z.; Minor, W., Processing of X-ray Diffraction Data Collected in Oscillation Mode, *Methods in Enzymology, Macromolecular Crystallography, Part A*, **1997**, *276*, 307-326
- Puff, H., Zur Kenntnis einiger Quecksilber-Chalkonium-Verbindungen, *Angewandte Chemie*, **1963**, *75*, 681
- Scheringer, C., Strukturverfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate mit den freien Parametern von Molekülen und mit Nebenbedingungen, *Acta Crystallographica*, **1965**, *19*, 513-520
- Sheldrick, G. M., A short history of SHELX, *Acta Crystallographica Section A. Foundations of Crystallography*, **2008**, *64*, 112-122



## 3.2 Quecksilberhaltige Verbindungen mit zweidimensionalem Netzwerk

### 3.2.1 Quecksilbersulfid-oxidochloridoferrat $\text{Hg}_3\text{S}_2[\text{FeOCl}_3]$

Als Verbindung mit einem zweidimensionalen  $\text{Hg}_3\text{S}_2$ -Wirtnetzwerk konnte  $\text{Hg}_3\text{S}_2[\text{FeOCl}_3]$ , dargestellt werden. Es handelt sich um eine bisher nicht beschriebene Verbindung, die zusätzlich neuartige Struktur motive enthält.

#### Allgemeines zum Objekt

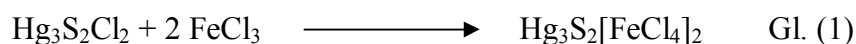
Im vorangegangenen Kapitel hat sich  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$  als ein nützliches Edukt erwiesen. Mit diesem konnte anhand einfacher Syntheseführung die dort angestrebte Wirt-Gast-Verbindung gebildet werden. Nochmals zusammengefasst sind die Vorteile dieses Edukts:

- die bereits vorhandene Ausprägung eines Quecksilber-Schwefel-Netzwerkes, nutzbar im Sinne eines Template-Effektes,
- die Beweglichkeit der Chlorid-Ionen, nutzbar im Sinne von leichter Substitution.

Dieses Edukt soll bei der folgenden Synthese genutzt werden. Es gibt somit die Zusammensetzung des Wirtnetzwerkes vor, das auch aus  $[\text{Hg}_3\text{S}_2]^{2+}$ -Baugruppen besteht.

Das Forschungsinteresse wendet sich also dem Einbau neuer Gäste zu. Erstrebenswert sind Gäste, die interessante physikalische Eigenschaften in die Verbindung einbringen. So sollte zunächst ein Gast eingebaut werden, der ein magnetisches Verhalten zeigt. Die Ausprägung des magnetischen Verhaltens sollte nicht weiter spezifiziert oder geplant sein, lediglich einige ungepaarte Elektronen sollten Bestandteil des Gastes sein. Hier lag der Griff zum Element Eisen nahe. Ein Eisen(III)-Komplex im High-Spin-Zustand bringt mit fünf ungepaarten Elektronen immerhin die maximal mögliche Ausbeute mit. Auch unter dem Gesichtspunkt, Neuland zu betreten, ist ein Eisen-Komplex interessant, da die bisher bekannten Quecksilber-chalkogenid-Netzwerkstrukturen „eisenfrei“ sind. Überhaupt sind erst wenige Verbindungen bekannt, die, neben anderen Bestandteilen, die Elemente Eisen und Quecksilber vereinen; lediglich eine Handvoll Kristallstrukturen sind beschrieben worden [Baird, 1967, Fourquet, 1985, Mauro, 1987, Nguyen, 1997, Yan, 1999, Olenev, 2003].

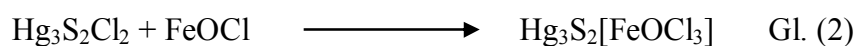
In einem ersten Versuch wurde Eisen(III)-chlorid  $\text{FeCl}_3$  als Gast-Bildner eingesetzt gemäß der Reaktionsgleichung



Dieser Ansatz hat den Reiz, dass ein Gast-Austausch – also die vollständige Entfernung der Chlorid-Ionen aus dem Edukt – nicht nötig ist, da diese in die in situ entstehenden, komplexen Anionen  $[\text{FeCl}_4]^-$  eingebunden werden. Die Synthese kann ohne Bildung von Nebenprodukten ablaufen.

Der Synthese-Versuch mittels eines Festkörperansatzes gemäß Gl. (1) war erfolglos, wahrscheinlich aus sterischen Gründen: Das Produkt-Anion  $[\text{FeCl}_4]^-$  ist voluminös, bringt aber nur eine negative Ladung mit. Das  $[\text{Hg}_3\text{S}_2]^{2+}$ -Netzwerk muss zu seinem Ladungsausgleich die gleiche Anzahl der größeren  $[\text{FeCl}_4]^-$ -Ionen aufnehmen, wie es zuvor kleinere Chlorid-Ionen beherbergte. Ein für diese Anforderung nötiger Umbau der Netzwerkteilstruktur scheint nicht möglich zu sein.

Deshalb wurden im zweiten Versuch zwei Cl-Atome des Gast-Eduktes durch ein O-Atom ersetzt gemäß der Gl. (2)



Das bei der Synthese resultierende komplexe Oxidochloridoferrat-Anion ist jetzt zweifach negativ geladen und sollte somit besser in das Wirt-Gitter einzubauen sein. Auch bei dieser Synthesepaltung entstehen keine Nebenprodukte.

Die Hydrolyseempfindlichkeit des Eduktes FeOCl verbietet allerdings eine Reaktionsführung über eine Hydrothermalsynthese, die im vorherigen Kapitel erfolgreich bei der Synthese von *Edoyleirit* eingesetzt werden konnte. Um andere Lösungsmittel-Systeme, deren Verhalten nicht vorausgesagt werden kann, zu vermeiden, sollte eine Festkörperreaktion versucht werden.

## Synthese

Die Synthese nach Gl. (2) war erfolgreich. Die Verbindung entsteht in einer Festkörperreaktion bei der moderaten Temperatur von 350°C in einer abgeschlossenen Glasampulle.

Besonders schön ausgebildete, transparente, braune, sargdeckelförmige Kristalle von  $\text{Hg}_3\text{S}_2[\text{FeOCl}_3]$  wachsen an der Glaswand auf der kälteren, der Ofenöffnung zugewandten, aber deutlich innerhalb des Ofens befindlichen Seite der Ampulle. Offensichtlich spielen Gasphasen-Spezies – sowohl  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$  als auch FeOCl sind sublimierbar – beim Synthesemechanismus eine Rolle.

Mit dem beschriebenen Verfahren kann  $\text{Hg}_3\text{S}_2[\text{FeOCl}_3]$  reproduzierbar und als dominierendes Hauptprodukt hergestellt werden. Lediglich einige farblose Kristalle und etwas dunkelgraues amorphes Konglomerat finden sich als Nebenprodukte.

### **Struktur**

Mit einem visuell makellosen Kristall wurde am Diffraktometer ein Datensatz aufgenommen und aus diesen Daten schließlich eine Struktur bestimmt. Dabei wird ein nicht zu großer Kristall ausgewählt, um übermäßige Absorption zu vermeiden. Das Beugungsbild zeigt hexagonale Metrik. Aber erst nach Aufklärung einer intrinsisch angelegten Zwillingsproblematik, einem Abstieg in die orthohexagonale Metrik und Wahl einer zentrierten orthorhombischen Raumgruppe lässt sich eine Struktur der Zusammensetzung  $\text{Hg}_3\text{S}_2[\text{FeOCl}_3]$  lösen und verfeinern. Dazu wurden die Programme *Superflip* [Palatinus, 2006] für die Strukturlösung und JANA2006 [Petricek, 2006] zur Strukturverfeinerung benutzt.

Die folgenden Tabellen geben Auskunft über die Daten zur Kristallstrukturbestimmung (Tabelle 3.03) und die fraktionellen Atomkoordinaten (Tabelle 3.04) [weitere Einzelheiten zu den Strukturdaten siehe Tabellen im Anhang].

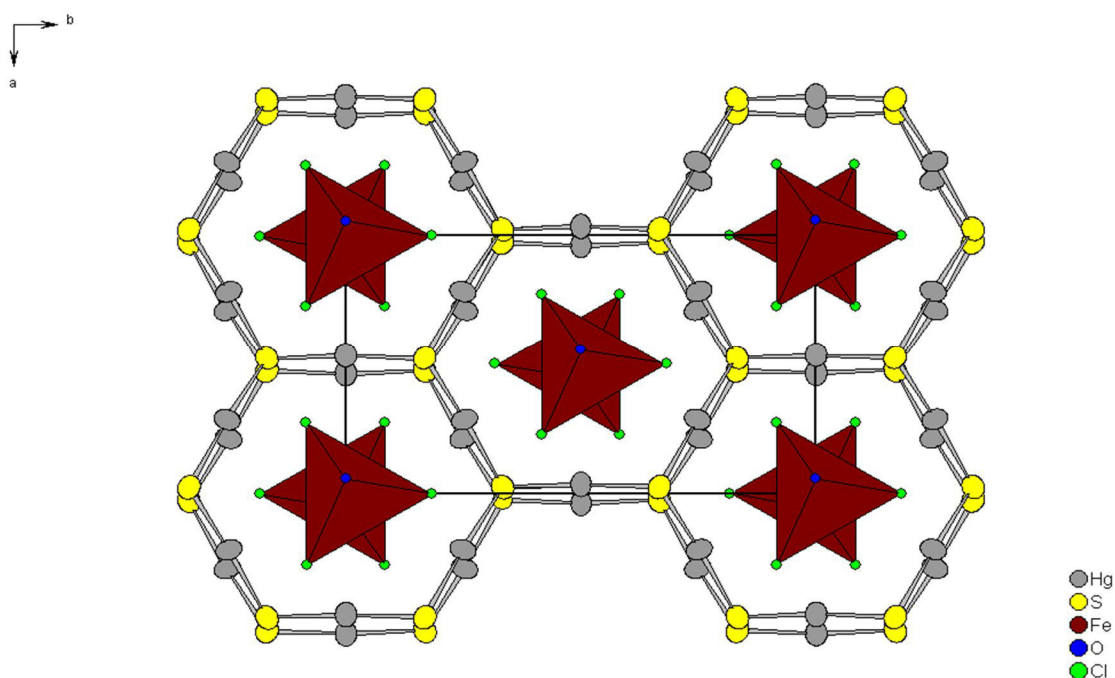
**Tabelle 3.03** Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von  $\text{Hg}_3\text{S}_2[\text{FeOCl}_3]$ 

Summenformel	$\text{Hg}_2\text{S}_3[\text{FeOCl}_3]$
Kristallsystem, Raumgruppe	Orthorhombisch, $C222_1$ (Nr.19)
<i>Gitterkonstanten</i>	$a = 743,8(1) \text{ pm}$ $b = 1273,4(1) \text{ pm}$ $c = 1046,9(1) \text{ pm}$ $V = 991,63(5) 10^6 \text{ pm}^3$
Zahl der Formeleinheiten	4
Dichte (berechnet)	$5,654 \text{ g/cm}^3$
Kristallfarbe / Form	braun / prismatisch
Kristallabmessungen	$0,07 \times 0,02 \times 0,02 \text{ mm}^3$
Diffraktometer	BRUKER-NONIUS-KappaCCD
Röntgenstrahlung	Mo-K $\alpha$ , $\lambda = 71,073 \text{ pm}$
Messtemperatur	123 K
Messbereich	$5,8 \leq 2\theta \leq 55^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe	26369
Zahl der unabhängigen Reflexe	790
Zahl der Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	772
$R_{\text{int}}$	16,92 % für Laueklasse $2/m2/m2/m$ (ohne Absorptionskorrektur: 31,65 %)
Zahl der Reflexe in der Verfeinerung	790
Zahl der verfeinerten Parameter	51
Verhältnis Reflexe / Parameter	15,5
Absorptionskoeffizient	$\mu = 48,90 \text{ mm}^{-1}$
Absorptionskorrektur	numerisch: analytisch
minimale/maximale Transmission	0,072 / 0,43
Flack x Parameter	-0,08(7)
<i>Gütefaktoren:</i>	
$R( F )$ für alle Reflexe	5,83 %
$R( F )$ für 1737 Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	5,69 %
$wR(F^2)$	16,05 %
Goof	1,077
max./min. Restelektronendichte	$3,93 / -3,72 \text{ e} \cdot 10^{-6} \cdot \text{pm}^{-3}$

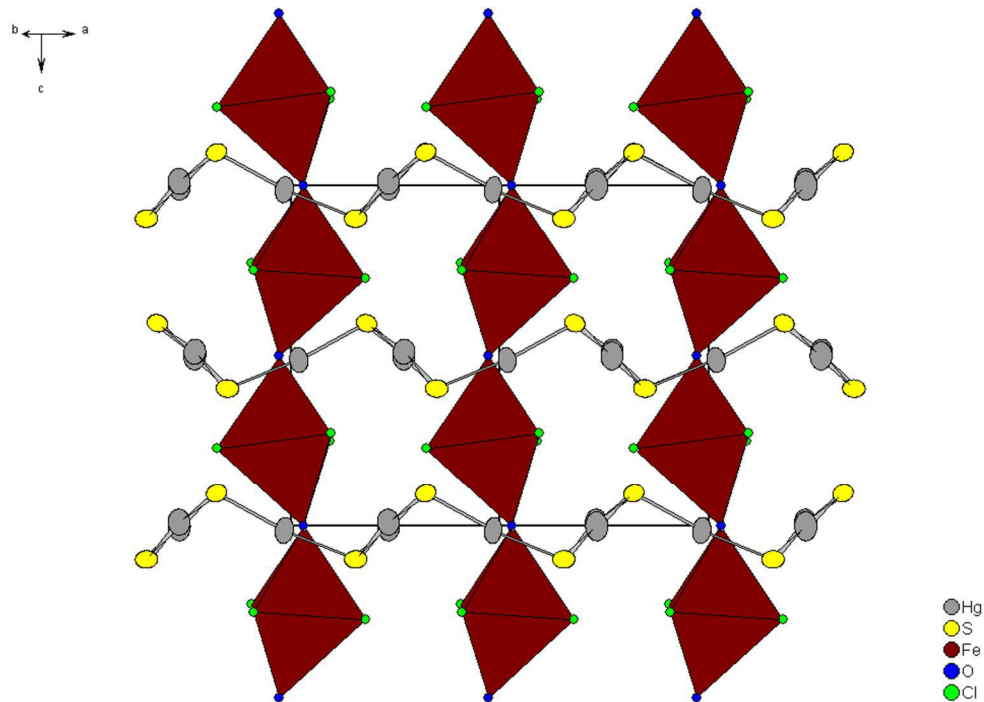
**Tabelle 3.04** Atomlagen der asymmetrischen Einheit ( $\frac{1}{4}$  der Elementarzelle) der Struktur von  $\text{Hg}_3\text{S}_2[\text{FeOCl}_3]$ , angegeben als fraktionelle Koordinaten bezüglich der Gitterparameter des orthorhombischen Achsensystems. Die isotropen Auslenkungsparameter  $U_{\text{iso}}$  sind berechnet, und zwar aus der Spur der  $3 \times 3$  Matrix der anisotropen Auslenkungsparameter. Die Werte der anisotropen Auslenkungsparameter und Angaben zu ausgewählten Abständen und Winkeln befinden sich im Anhang.

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{iso}}$
Hg1	0,537(1)	0	0	0,0608(1)
Hg2	0,286(1)	0,251(1)	0,012(1)	0,0548(1)
Fe1	0	0,001(1)	$\frac{1}{4}$	0,0246(1)
O1	0,946(3)	0	0	0,011(3)
Cl1	0	0,819(2)	$\frac{1}{4}$	0,065(5)
Cl2	0,773(2)	0,585(1)	0,227(1)	0,051(2)
S1	0,025(2)	0,332(1)	0,096(1)	0,041(2)

Einen makroskopischen Eindruck der Struktur geben die folgenden Projektionen entlang zweier ausgezeichnete kristallographischer Hauptachsen. Die Abbildungen sind aus den gefundenen fraktionellen Atomkoordinaten entstanden, wobei Abbildung 3.02 entlang der kristallographischen  $c$ -Achse  $[001]$  und Abbildung 3.03 in Richtung  $[110]$  ( $a/b$ -Flächendiagonale) blicken. Die Blickrichtungen stehen orthogonal zueinander.



**Abb. 3.02**  $\text{Hg}_3\text{S}_2[\text{FeOCl}_3]$ . Gezeigt ist die Wirt-Gast-Beziehung dieser Verbindung. Die Projektion entlang der  $c$ -Achse der Elementarzelle (dünne, schwarze Linien) ist dargestellt. Quecksilber und Schwefel bilden ein zweifach positiv geladenes Wirtnetzwerk, das in Schichten auftritt. Durch die nahezu deckungsgleiche Schichtabfolge dieses Wirtgitters bilden sich Kanäle entlang der  $c$ -Achse der Elementarzelle aus. Diese Kanäle nehmen als Gast den zweifach negativ geladenen Ferrat-Komplex auf. Das Bild verdeutlicht die klare räumliche Trennung zwischen Wirt-Gitter und Gast-Komplex. Quecksilber und Schwefel sind mit anisotropen Schwingungsellipsoiden dargestellt. Die Größe der dargestellten Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50 %.



**Abb. 3.03  $\text{Hg}_3\text{S}_2[\text{FeOCl}_3]$ . Der Blick senkrecht zu den Wirt-Kanälen verdeutlicht den Bau der beiden Strukturteile.** Die Projektion entlang der Diagonalen [110] der Elementarzelle (dünne, schwarze Linien) ist dargestellt. Die kondensierten Quecksilbersulfid-Waben des Wirt-Gitters bilden Schichten in Sesselkonformation mit der Schichtabfolge AB. Die Gaststruktur bildet einen Strang verknüpfter trigonal-bipyramidaler Polyeder aus. Die voluminöse Polyeder-Basis aus Eisen-Atom und äquatorialen Chlor-Atomen liegt jeweils zwischen den Quecksilbersulfid-Schichten. Die polyederverknüpfenden, axial stehenden Sauerstoff-Atome liegen in Höhe der Quecksilbersulfid-Schichten. Innerhalb eines Strangs sind die Polyeder leicht gegeneinander verkippt: die Polyeder-Hauptachsen durch das zentrale Eisen-Atom stehen in einem Winkel von  $160,7^\circ$  zueinander.

Die Struktur von  $\text{Hg}_3\text{S}_2[\text{FeOCl}_3]$  besteht aus zwei geladenen Teilstrukturen, in denen, für sich genommen, jeweils starke kovalente Bindungsanteile vorherrschen.

Quecksilber und Schwefel bilden die eine Teilstruktur und als solche ein Wirt-Gitter aus gestapelten Schichten. Jede dieser Schichten bildet ein Netzwerk aus kondensierten Sechseckwaben. Verknüpfende Elemente sind die dreibindigen Schwefel-Atome. Annähernd linear koordiniertes Quecksilber befindet sich auf allen Kantenmitten der Sechseckwaben und weitet so deren Maschen auf. Kleinste Baueinheit dieses Wabennetzwerkes ist das pyramidal gebaute, einfach positiv geladene  $\text{SHg}_{3/2}$ . Der Index  $3/2$  bedeutet hier in der Art einer Niggli-Schreibweise, dass jedes Schwefel-Atom drei Quecksilber-Nachbarn hat, die aber nur halb zählen, weil die andere Hälfte schon dem nächsten Schwefel zugeordnet wird.

Der Hg-S-Hg-Winkel von  $103^\circ$  der Pyramidenspitze liegt etwas über der oberen Grenze des für Quecksilber-Schwefel-Netzwerke typischen Bereichs. Die Waben der Schichten nehmen aber noch eine ausgeprägte Sessel-Konformation an. Vergleichbare Schichten zeigt die

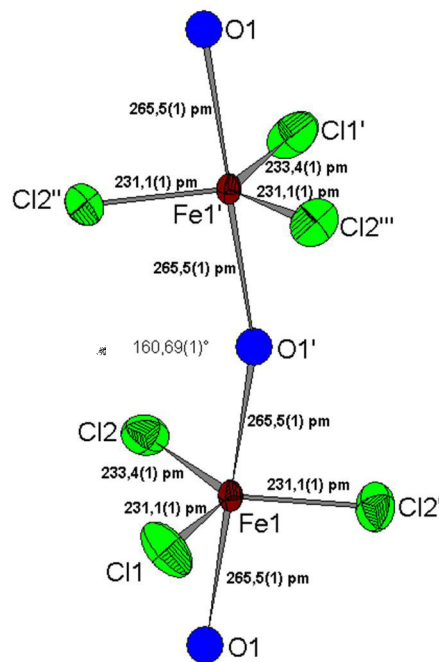
Verbindung Quecksilbersulfid-hexafluoridosilikat  $\text{Hg}_3\text{S}_2[\text{SiF}_6]$  [Puff, 1969] und, in einer verzerrten Variante, Quecksilbersulfid-hexachloridozirkonat  $\text{Hg}_3\text{S}_2[\text{ZrCl}_6]$  [Beck, 2003]. Diese Verbindungen wurden in Kapitel 1.3, Abbildung 1.14 und Abbildung 1.15, vorgestellt. In ihnen ist die Schichtabfolge AA verwirklicht (mittlerer Schichtabstand: 470 pm).

Im Gegensatz dazu ist hier die Schichtabfolge AB, was ein bisher noch nicht beschriebenes Strukturmotiv ist. Der mittlere Schichtabstand ist 523,5 pm. Alternierend nähern sich die Schwefel-Atome mal bezüglich der nächst höheren Schicht, mal bezüglich der nächst niedrigeren Schicht bis auf den Van-der-Waals-Abstand an. Die repulsiven Kräfte dieser kurzen Schwefel-Kontakte erklären den vergrößerten mittleren Schichtabstand (verglichen mit der Schichtabfolge AA).

Die Quecksilber-Schwefel-Abstände von 236,1(1) pm und 236,9(1) pm der praktisch linearen ersten Koordinationssphäre entsprechen den Literaturwerten vergleichbarer Verbindungen. Die Abweichung von der Linearität der Koordination um  $7,2^\circ$  ist ebenfalls repräsentativ.

Die Gast-Teilstruktur stellt ein bemerkenswertes neues Strukturmotiv dar. In den weiten Kanälen, die durch die Stapelung der Wirtnetzwerk-Schichten entstehen, arrangieren sich  $\text{FeOCl}_3$ -Einheiten zu polymeren Verbänden, die jeweils über ihre Spitzen verknüpfte Stränge aus trigonalen Bipyramiden bilden. In Abbildung 3.02 und Abbildung 3.03 wurde eine Darstellung mit geschlossenen Polyeder-Flächen gewählt, wobei die Flächen wegen des zentralen Eisen-Atoms braun eingefärbt sind.

Innerhalb eines Polyeders bilden jeweils ein Eisen-Atom und drei Chlor-Atome die Basisfläche. Die axial stehenden Sauerstoff-Atome verknüpfen die Polyeder nach Art einer  $\mu$ -oxo-Verknüpfung. Entlang der Stränge zeigen die Polyeder-Baugruppen eine Verkippung zueinander, was zu einer Zick-Zack-Anordnung im Strang führt. Abbildung 3.04 zeigt im Detail einen Ausschnitt dieses Gast-Stranges. Die einzelnen Bindungslängen sind jeweils angegeben, sowie der Verkippungswinkel zwischen den Polyeder-Baugruppen. Die Eisen-Chlor-Abstände liegen im Bereich der Literaturwerte für Eisen(III)-Chlor-Verbindungen. Auffällig ist aber der lange Eisen-Sauerstoff-Abstand, der dem Sauerstoff eine ungewöhnliche Valenz zuweist. Das wird weiter unten diskutiert.



**Abb. 3.04**  $\text{Hg}_3\text{S}_2[\text{FeOCl}_3]$ : Ein Ausschnitt des Gast-Stranges, der die trigonal-bipyramidale Koordinationsumgebung der Eisen-Atome zeigt. Äquatorial angeordnet sind drei Chlor-Atome, axial stehen mit langem Abstand zwei Sauerstoff-Atome. Dies ist eine für Eisen-Atome bisher nicht bekannte Koordinationsfigur. Besonders ungewöhnlich ist der lange axiale Fe-O-Abstand. Über diese lange Fe-O-Fe Bindung wird eine bei 36 K einsetzende magnetische Kopplung vermittelt. Die Größe der dargestellten Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50 %. Die Sauerstoffatome sind mit einem isotropen Auslenkungsparameter verfeinert und als Kugeln dargestellt.

Betrachtet man die Anordnung der Teilstrukturen zueinander, findet man, dass die Atome des Gast-Stranges mindestens um  $1 \text{ \AA}$  weiter vom Quecksilber-Atom entfernt sind als Schwefel. Das belegt die schwache elektrostatische Koordination zwischen den beiden Teilstrukturen und rechtfertigt die in den Abbildungen getroffene Wahl der Bindungsstriche sowie die übergeordnete Bezeichnung als Wirt-Gast-Struktur.

## Besonderheiten und Diskussion

### a) Sauerstoff als Brückenelement

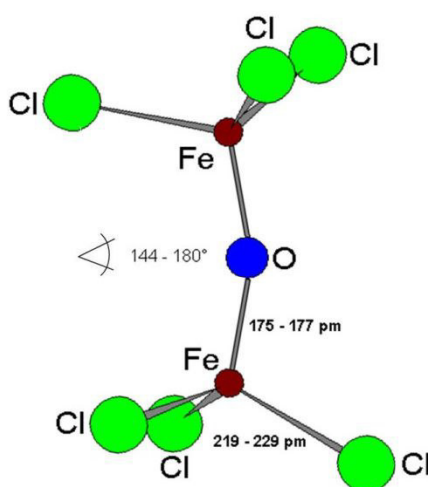
Anhand Abbildung 3.04 lässt sich zuerst als wichtigster Punkt das strukturell Neue dieser Verbindung diskutieren. Dergestalt zu einem polymeren Strang verknüpft sind Chlor/Sauerstoff-Eisenkomplexe bisher nicht bekannt. War in Kapitel 3.1.1 bei der Synthese des Minerals *Edoyleirit* das Potential des quecksilberhaltigen Wirt-Systems bezüglich der Redox-Stabilisierung bemerkenswert, ist es hier als neuer Aspekt die Realisierbarkeit struktureller Unikate.



Sauerstoffverbrückte Eisen-Atome sind natürlich keine Besonderheit in der Chemie des dreiwertigen Eisens. So ist die wässrige Chemie des Fe(III) geprägt von hydrolytischer Polymerisation, wobei dreidimensionales Bulkmaterial von Eisenoxid/hydroxid entsteht. Unter dezidiertem Hydrolyse in kaum wässrigen Lösungsmittelgemischen oder unter anderwärtig gesteuertem Sauerstoffübertrag waren bisher molekulare, also abgeschlossene, sauerstoffverbrückte Eisenkomplexe zugänglich. Überwiegend wurden zweikernige Eisenkomplexe beschrieben.

Die Struktur dieser zweikernigen  $\mu$ -oxo-di-Eisen(III)-Komplexe wurde erstmals an einer Verbindung mit einem chelatisierenden Salicylidenderivat untersucht [Pfeiffer, 1933]. Ähnliche Schiff'sche Basen als Liganden bilden bis heute einen Schwerpunkt der molekularen  $\mu$ -oxo-di-Eisen(III)-Komplex-Forschung. Derartige Verbindungen dienen gemeinhin als biomimetische Modellkomplexe für körpereigene Nicht-Häm-Eisenproteine [z. B. Stenkamp, 1984, Scarrow, 1986].

Mit Chlor-Liganden bilden sich  $\mu$ -oxo-di-Eisen(III)-hexachlorido-Komplexe. Über 40 Kristallstrukturen dieser Komplexe wurden in der Zeit von 1978 bis 2011 beschrieben [Drew, 1978, Chygorin, 2011]. Der prinzipielle Aufbau dieser Komplexe ist in Abbildung 3.05 gezeigt. Der Variationsbereich der Abstands- und Winkelwerte all dieser Kristallstrukturen ist angegeben. Sowohl die Eisen-Sauerstoff- als auch die Eisen-Chlor-Abstände sind auf einen schmalen Wertebereich begrenzt. Der Winkelbereich der  $\mu$ -oxo-Verknüpfung variiert zwischen  $144^\circ$  und  $180^\circ$ .



**Abb. 3.05** Schematische Darstellung des Aufbaus eines  $\mu$ -oxo-verknüpften Dimers. Der Winkel am zwischen den beiden Sauerstoff-Eisen-Bindungen weist in der Literatur eine große Bandbreite auf.

Vergleicht man die neue polymere Koordinationsfigur (Abbildung 3.04) mit dem zweikernigen Komplex (Abbildung 3.05) ist der stark verlängerte Eisen-Sauerstoff-Abstand bemerkenswert. Um 90 pm ist dieser Abstand gegenüber der dimeren Form aufgeweitet und beträgt in der Kette 265,5 pm. Für das Eisen-Atom ändert sich der Valenzzustand kaum. Es wandert aus der tetraedrischen Koordination heraus in die aus Chlor-Atomen aufgespannte trigonale Grundfläche und gleicht seine Valenz durch die polymerische Verknüpfung mit dem nächsten Sauerstoff-Atom wieder aus. Der Sauerstoff, ein formal zweifach negativ geladenes, „hartes“ Ion, besitzt allerdings nun im polymeren Verbund keine kurzen, starken Bindungen mehr. Ein dermaßen isoliertes, nur von schwachen ausgleichenden Valenzen flankiertes Sauerstoff-Atom ist ungewöhnlich. Deshalb wird im Folgenden dieser Strukturteil besonders diskutiert.

Mittels einer EDX-Untersuchung kann der Sauerstoffanteil der Verbindung wegen  $Z < 11$  nicht aufgeklärt werden. Somit stützt sich die vorgeschlagene Zusammensetzung bezüglich der kritischen Stelle der Sauerstoff-Brücke auf die Bewertung der Beugungsdaten und Überlegungen zum Syntheseverlauf.

Aus der Differenzfourierkarte folgt eine Elektronendichte von etwa zehn Elektronen an der fraglichen Position. Dieser Wert hat zwar eine gewisse Unsicherheit, weil das Signal-zu-Rausch-Verhältnis an dieser Stelle niedrig ist. Dies ist so

- zum einen wegen der benachbart stehenden elektronenreichen Quecksilber-Atome, die die Fourierkarte mit ausgeprägten Abbrucheffekten aufrauen,
- zum anderen wegen der Verzwilligung des gemessenen Kristallgefüges. Ein Herausrechnen dieser mehrfachen Verzwilligung anhand der richtigen Zwillingsgesetze kann den Untergrund der Fourierkarte nicht vollständig glätten.

Aber die Elektronendichte dieser etwa zehn Elektronen muss von einem elektronegativen Element bereitgestellt werden. Dafür kommen nur am Prozess beteiligte Atomsorten in Frage, also entweder Chlor, Schwefel oder Sauerstoff.

Im Folgenden wird diskutiert, warum die Verbindung mit einem alleinstehenden Sauerstoff-Atom an dieser Position vorgeschlagen wird:

1. Wird ein Chlor-Atom dem Verfeinerungsprogramm vorgegeben, erreicht man eine stabile Verfeinerung erst bei Unterbesetzung der Lage. Gleiches gilt für Schwefel. Ein Sauerstoff-Atom an dieser Position lässt sich unter Annahme einer isotropen Schwingungsbewegung stabil verfeinern. Die Verfeinerung mit anisotropen Koeffizienten der

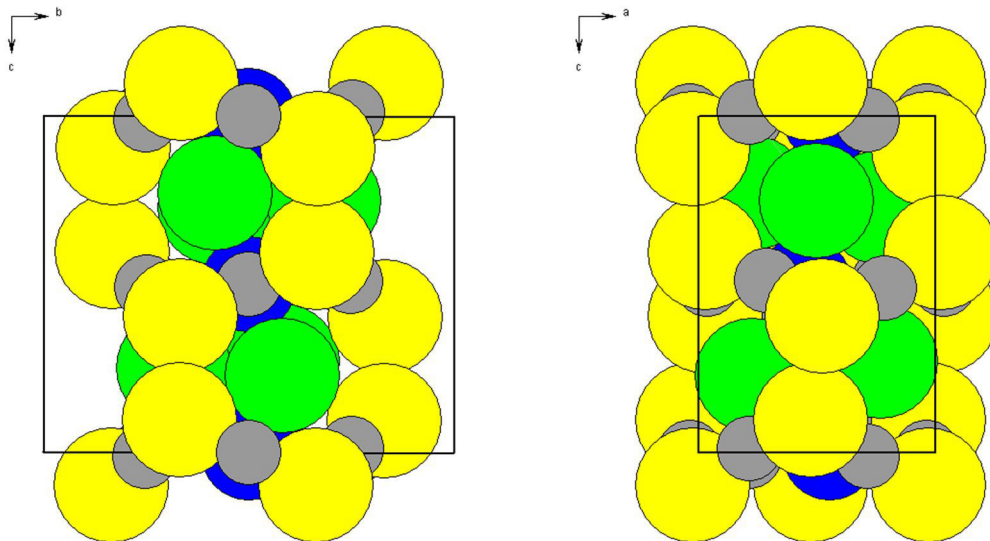
thermischen Auslenkung führt allerdings zu ungünstigen (nicht positiven) Werten bei einigen Schwingungs-Auslenkungsparametern. So verbleibt die Behandlung des Sauerstoff-Atoms in der Verfeinerung mit einem isotropen Auslenkungsparameter.

2. Aus der chemischen Argumentation kommt Schwefel nicht in Frage, da es als Sulfid-Ion in komplexen Verbindungen neben einem Quecksilber-Netzwerk nicht vorgefunden wird. Chlor erscheint unwahrscheinlich, kann aber nicht ganz ausgeschlossen werden. Für Sauerstoff gelten derartige Restriktionen nicht.
3. Aus Gründen des elektronischen Ausgleichs läge bei Chlor als Brücken-Element ein zweiwertiges Eisen im Gast-Komplex vor. Dafür müsste im Syntheseprozess eine Redox-Reaktion stattfinden. Das bedingt ausgleichend das Vorhandensein einer oxidierten Spezies. In den eingesetzten Edukten  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{FeOCl}$  kommt nur das Sulfid-Ion als Reduktionsmittel in Frage, welches theoretisch zu elementarem Schwefel oder zu Sulfat-Verbindungen oxidiert werden kann. Ein repräsentativer Reihenversuch von Zellbestimmungen an 20 der farblosen Kristalle der ersten Nebenphase zeigt, dass es sich in allen Fällen um umkristallisiertes, nicht umgesetztes Edukt  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$  handelt. Das dunkelgraue amorphe Konglomerat der zweiten Nebenphase zeigt in der EDX-Analyse nur Linien für die Elemente Fe und Cl. Für eine Oxidation von Schwefel in stöchiometrischer Dimension gibt es also keine Anhaltspunkte.
4. Man könnte die langen Abstände an der Sauerstoff-Brücke dadurch erklären, dass die Härte des  $\text{O}^{2-}$  durch ein Proton abgeschwächt wird. Anstelle des Sauerstoffs läge eine Hydroxid-Gruppe vor. Ein Protonen-Eintrag in der erforderlichen Größenordnung ist aber unplausibel weil Edukt-Herstellung, Synthese und Analytik in einer geschlossenen Schutzgas-Kette erfolgten, also kein Proton zur Verfügung steht. Auch die Redox-Diskussion unter 3. spricht dagegen.
5. Ein starkes Argument für die Sauerstoff-Annahme leitet sich aus den für die Synthese eingesetzten notwendigen Edukten ab. Versucht man die Synthese anhand Gl. (1) durchzuführen, erhält man keine Produkte entsprechend der Zusammensetzung  $\text{Hg}_3\text{S}_2[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_4]$ . Erst Edukte mit Sauerstoff [s. Gl (2)] führen zu einer praktisch quantitativen Ausbeute der hier diskutierten Kristalle.

In der Summe erhärten diese Beobachtungen das Vorhandensein eines Sauerstoff-Atoms als Brückenglied und die Formel  $\text{Hg}_3\text{S}_2[\text{FeOCl}_3]$ .

Nachdem nun Sauerstoff als wahrscheinliches Brückenelement identifiziert ist, soll der lange Eisen-Sauerstoff-Abstand als Folge der Atomanordnung der vorgeschlagenen Struktur erklärt werden.

Abbildung 3.06 zeigt ein Kalottenmodell der Struktur, das den angenähert realistischen Platzbedarf der jeweiligen Atom-Sorte veranschaulicht.



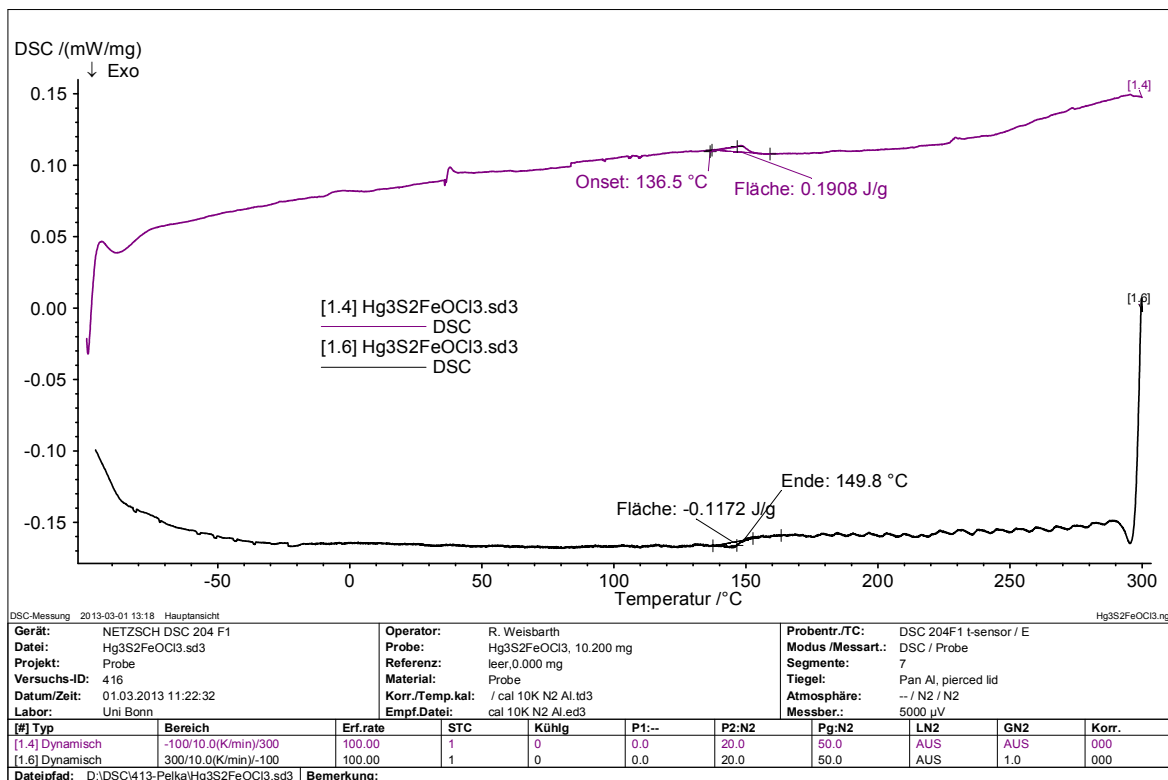
**Abb. 3.06** Kalottenmodell von  $\text{Hg}_3\text{S}_2[\text{FeOCl}_3]$ , das den Platzbedarf der jeweiligen Atom-Sorte zeigt. Die wechselseitige Beeinflussung der voluminösen, gelb eingezeichneten Sulfid-Ionen – wirtseitig – und der voluminösen, grün eingezeichneten Chlorid-Ionen – gastseitig – bestimmt die Struktur. Die grauen Quecksilber-Ionen, die Eisen-Ionen (verdeckt durch die Chlor-Ionen) und die blauen Sauerstoff-Ionen spielen für den Raumbedarf eine untergeordnete Rolle.

Die Packung der Schwefel-Atome bestimmt den Schichtabstand. Die alternierende Schichtung der Wirt-Teilstruktur eröffnet die richtige Anzahl und Größe von Hohlräumen in der Schwefel-Packung, in denen die Chlor-Atome den Platz finden, den sie benötigen. Auch für die Eisen-Atome wird dadurch die Position in der Elementarzelle festgelegt. Im Verbindungsschwerpunkt zweier Eisen-Atome befinden sich jeweils die Sauerstoff-Atome. Der ungewöhnliche Abstand zwischen Eisen und Sauerstoff ergibt sich aus der Summe dieser sterischen Gegebenheiten.

### b) Verzwillingung

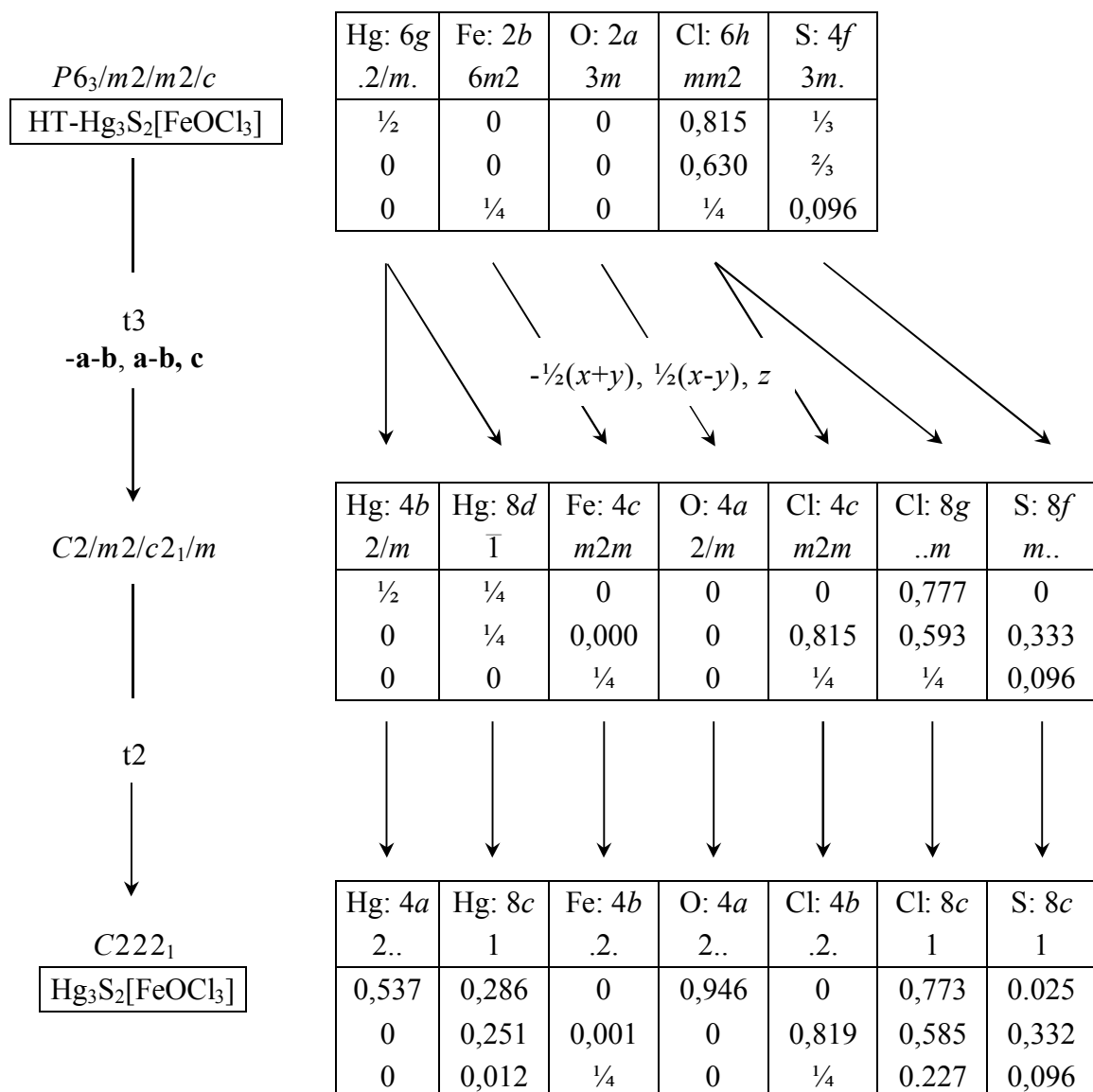
Im Folgenden wird die systematische Verzwillingung der Kristalle von  $\text{Hg}_3\text{S}_2[\text{FeOCl}_3]$  besprochen.

Ein Phasenübergang ist ein zuverlässiges Indiz für das Vorliegen einer systematischen Verzwilligung. Tatsächlich zeigt eine DSC-Messung, siehe Abbildung 3.07, einen Phasenübergang bei 136,5 °C. Dieser Phasenübergang vollzieht sich kontinuierlich und reversibel (Phasenumwandlung 2. Ordnung) und rührt von einer leichten Verschiebung der Atome beim Abkühlen.



**Abb. 3.07 DSC-Messung zur Ermittlung der Phasenumwandlungstemperatur.** Aufgetragen ist die Wärmetönung als Funktion der Temperatur. Gemessen wurden eine Aufheizkurve (pink) und eine Abkühlkurve (schwarz).

Die Wärmetönung am Umwandlungsbereich beträgt nur  $130 \pm 50$  J/mol. Die Verschiebung der Atome führt aus kristallographischer Sicht zu einem Symmetrieabbau. Unterhalb der Umwandlungstemperatur, also auch bei der Temperatur der Röntgen-Messung (123 K), verhindern der leichte Schichtversatz der Wirt-Teilstruktur und die zick-zack-förmige Verkippung im Polyederstrang der Gast-Teilstruktur eine hohe hexagonale Symmetrie. Oberhalb der Umwandlungstemperatur, also auch während der Synthese, liegt diese hohe Symmetrie vor. Die dortige idealisierte Raumgruppe, die aus exakter Schichtstapelung und unverkipptem Polyederstrang resultiert, ist  $P6_3/mmc$ . Die Abweichung der aus der Röntgenmessung resultierenden Atomlagen von dieser hohen Symmetrie ist klein. Im Beugungsbild bleibt die hexagonale Metrik konserviert. Ein Gruppe-Untergruppe Zusammenhang lässt sich in einem Bärnighausen-Stammbaum (Abbildung 3.08) verdeutlichen.



**Abb. 3.08 Erklärung der systematischen Verzwilligung** der Kristallgefüge von Hg<sub>3</sub>S<sub>2</sub>[FeOCl<sub>3</sub>]. Anhand eines *BÄRNIGHAUSEN-Stammbaums* ist der Symmetrieabstieg in zwei Schritten von einer – wahrscheinlich beim Kristallwachstum vorliegenden – Hochsymmetriephase zur Realstruktur der erkalteten Kristalle gezeigt.

Die Phasenumwandlung beim Abkühlen wirkt sich auch auf die Strukturbestimmung aus. Im Temperaturbereich der Phasenumwandlung entsteht aus dem Einkristall ein Kristallgefüge von *Viellingsdomänen*. Da die Phasenumwandlung systematisch ist, stehen für die Aufnahmen der Röntgenstrukturdaten nur verzwilligte Kristalle zur Verfügung, mit den einschlägigen Konsequenzen bei der Kristallstrukturlösung und -verfeinerung (s. Kapitel 1.4).

Die 3×3-Matrizen, die die Domänen ineinander überführen, lauten:

$$\begin{pmatrix} h_{\text{Domäne2}} \\ k_{\text{Domäne2}} \\ l_{\text{Domäne2}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \overline{0,5} & \overline{1,5} & 0 \\ 0,5 & \overline{0,5} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h_{\text{Domäne1}} \\ k_{\text{Domäne1}} \\ l_{\text{Domäne1}} \end{pmatrix} \leftrightarrow 120^\circ \parallel c^* ;$$

$$\begin{pmatrix} h_{\text{Domäne3}} \\ k_{\text{Domäne3}} \\ l_{\text{Domäne3}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \overline{0,5} & 1,5 & 0 \\ \overline{0,5} & 0,5 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h_{\text{Domäne1}} \\ k_{\text{Domäne1}} \\ l_{\text{Domäne1}} \end{pmatrix} \leftrightarrow 300^\circ \parallel c^* ;$$

$$\begin{pmatrix} h_{\text{Domäne4}} \\ k_{\text{Domäne4}} \\ l_{\text{Domäne4}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \overline{0,5} & 1,5 & 0 \\ \overline{0,5} & \overline{0,5} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h_{\text{Domäne1}} \\ k_{\text{Domäne1}} \\ l_{\text{Domäne1}} \end{pmatrix} \leftrightarrow 240^\circ \parallel c^* ;$$

$$\begin{pmatrix} h_{\text{Domäne5}} \\ k_{\text{Domäne5}} \\ l_{\text{Domäne5}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0,5 & \overline{1,5} & 0 \\ 0,5 & 0,5 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h_{\text{Domäne1}} \\ k_{\text{Domäne1}} \\ l_{\text{Domäne1}} \end{pmatrix} \leftrightarrow 60^\circ \parallel c^* ;$$

$$\begin{pmatrix} h_{\text{Domäne6}} \\ k_{\text{Domäne6}} \\ l_{\text{Domäne6}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \overline{1} & 0 & 0 \\ 0 & \overline{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h_{\text{Domäne1}} \\ k_{\text{Domäne1}} \\ l_{\text{Domäne1}} \end{pmatrix} \leftrightarrow 180^\circ \parallel c^*$$

Die Anteile der einzelnen Domänen für das gemessene Kristallgefüge sind in folgender Tabelle zusammengefasst:

Domäne	Prozent-Anteil
Hauptdomäne (0°)	48,40
120°	9,03
300° (120° + 180°)	3,39
240°	24,55
60° (240° + 180°)	5,73
180°	38,08

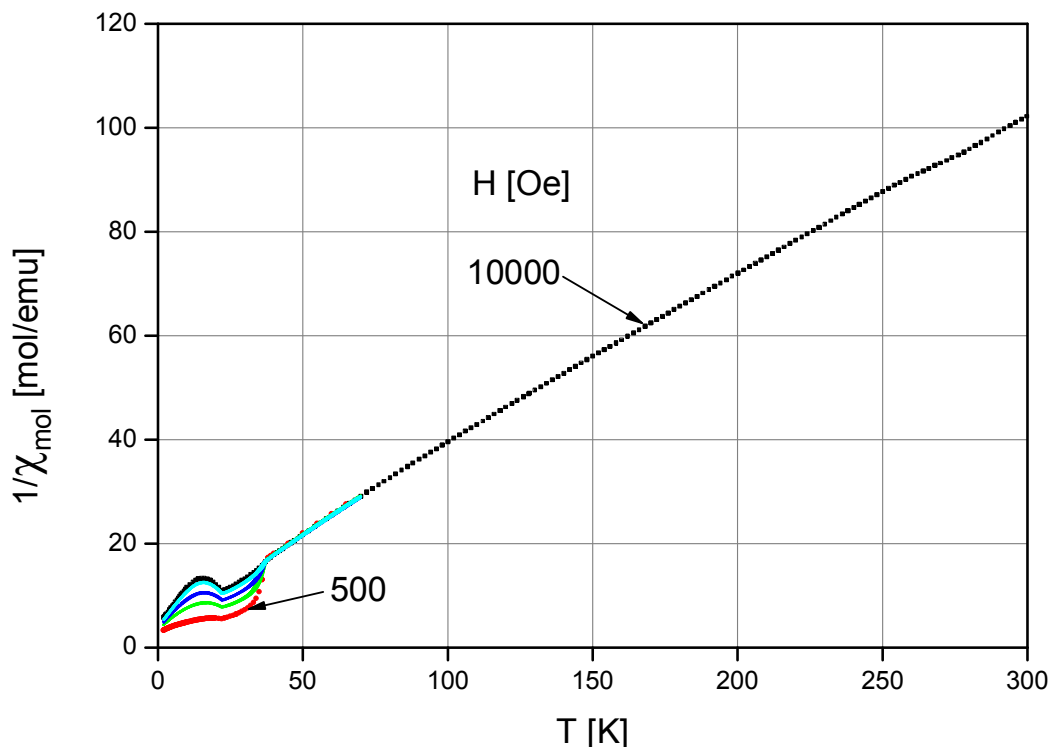
### c) magnetisches Verhalten

Wie eingangs in diesem Kapitel beschrieben, war das Ziel, in das Hg<sub>3</sub>S<sub>2</sub>-Wirtnetzwerk einen Gast mit magnetischem Verhalten einzubauen. Zur Untersuchung der magnetischen Eigenschaften von Hg<sub>3</sub>S<sub>2</sub>[FeOCl<sub>3</sub>] wurde die in Kapitel 2.2 beschriebene Apparatur eingesetzt. Gemessen wurde an einer pulverförmigen Probe das magnetische Moment M als Funktion der Temperatur T bei fünf verschiedenen Magnetfeldstärken H.

Aus dem magnetischen Moment  $M$ , der Feldstärke  $H$  und der Molzahl  $n$  der untersuchten Probe wird die molare Suszeptibilität  $\chi_{\text{mol}}$  ermittelt gemäß  $\chi_{\text{mol}} = M/(n \cdot H)$ . In Abbildung 3.09 ist der Kehrwert  $1/\chi_{\text{mol}}$  der molaren Suszeptibilität gegen die Temperatur  $T$  aufgetragen.

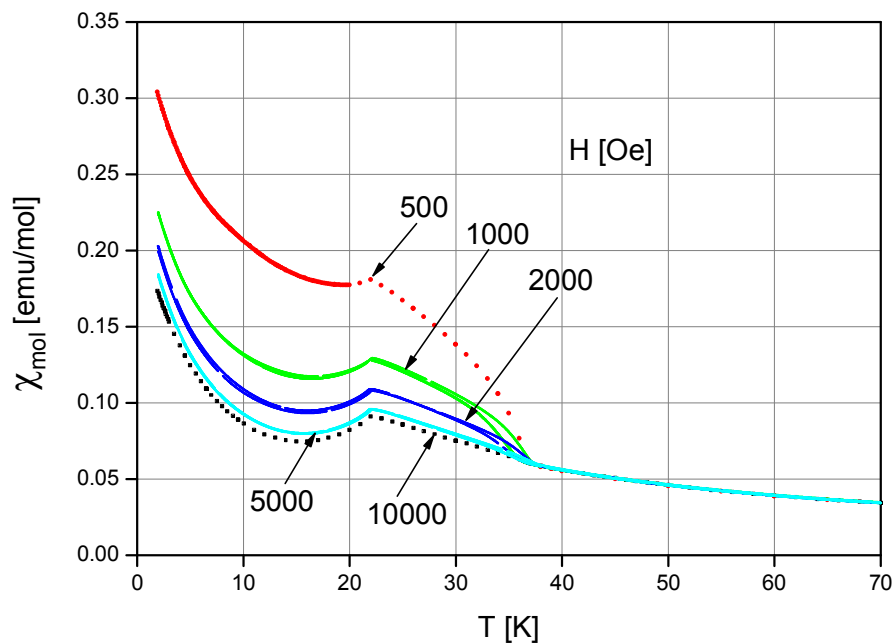
Auffällig ist eine Magnetfeldabhängigkeit bei  $T < 37$  K. Für die höheren Temperaturen ist  $1/\chi_{\text{mol}}$  unabhängig von  $H$ . Im Temperaturbereich 37 bis 300 K ist der Verlauf von  $1/\chi_{\text{mol}}$  nicht streng linear. Trotzdem kann das Verhalten als paramagnetisch angesehen werden, wobei allerdings das effektive magnetische Moment  $\mu_{\text{eff}}$  von 4.2 Bohrschen Magnetonen (BM) bei 40 K auf 4.8 BM bei 300 K ansteigt.

Diese Werte weichen vom Literatur-Wert von 5,9 BM für Eisen(III) mit fünf ungepaarten Elektronen ab [Landolt-Börnstein, 2013; Hatfield, 1983]. Das widerspricht aber nicht dem Befund des dreiwertigen Eisens, da z. B. im Holleman-Wiberg steht: „Im Falle oxoverbrückter high-spin-Komplexe des dreiwertigen Eisens liegen die magnetischen Momente vielfach deutlich unterhalb des erwarteten Werts von 5,9 BM, da zum Teil eine Kopplung der Eisen-Elektronenspins in mehrkernigen Komplexen über das Brückensauerstoffatom erfolgt („Superaustausch“).“ [Holleman-Wiberg, 1995]



**Abb. 3.09** Kehrwert  $1/\chi_{\text{mol}}$  der molaren Suszeptibilität als Funktion der Temperatur  $T$ . Die Messreihe wurde bei  $H = 10000$  Oe und Zimmertemperatur gestartet und bis auf 2 K heruntergefahren (schwarz). Die Temperaturrampen zwischen 2 und 70 K wurden bei Feldstärken von 5000 Oe (türkis) und 2000 Oe (blau) zweimal, bei 1000 Oe (grün) sogar viermal durchfahren. Die kleinste Feldstärke war 500 Oe (rot).





**Abb. 3.10** Molare Suszeptibilität  $\chi_{\text{mol}}$  als Funktion der Temperatur  $T$ . Meist sind die Messpunkte so eng, dass ein kontinuierlicher Eindruck des Kurvenverlaufs entsteht. Die Messungen sind sehr gut reproduzierbar.

Zur näheren Betrachtung der Magnetfeldabhängigkeit bei tiefen Temperaturen ist in Abbildung 3.10 die molare Suszeptibilität  $\chi_{\text{mol}}$  im Temperaturbereich 2 bis 70 K mit der magnetischen Feldstärke als Parameter dargestellt. Die Magnetfeldabhängigkeit der  $\chi_{\text{mol}}$ -Kurven setzt bei absteigenden Temperaturrampen bei 36,1 K ein und endet bei aufsteigenden Temperaturrampen bei 37,1 K. Bei 22 K knicken die Kurven ab. Dieser Wendepunkt ist scharf ausgebildet und einheitlich für alle Feldstärken. Bei weiter fallendem  $T$  nimmt  $\chi_{\text{mol}}$  ab, geht durch ein Minimum, und steigt schließlich steil an.

Zur Erklärung dieses Verhaltens wurde in der Literatur nach einem Material gesucht, das den  $\text{FeOCl}_3$ -Strängen nahekommt. Es wurde jedoch weder ein Material ähnlicher Zusammensetzung noch ein Material ähnlicher Struktur gefunden. Es wird deshalb eine eigene Deutung anhand von Hinweisen aus der Literatur versucht.

Der Anstieg von  $\chi_{\text{mol}}$  mit fallendem  $T$ , der bei 36.1 K einsetzt, sowie die Magnetfeldabhängigkeit lassen auf Ferromagnetismus schließen [Earnshaw, 1968], was die Hysterese zwischen 36 und 37 K stützt (sichtbar in den Messkurven für 1000 und 2000 Oe). Dieser Ferromagnetismus im Temperaturbereich 22 bis 37 K könnte von einer ferromagnetischen Kopplung innerhalb der Stränge herrühren. Der Knick in der  $\chi_{\text{mol}}$ -Kurve, wie er hier bei 22 K vorliegt, kann als der Übergang zu antiferromagnetischer Kopplung gedeutet werden [Carlin,

1986]. Gewisse Substanzen mit primär antiferromagnetischem Verhalten zeigen einen "weichen Ferromagnetismus" aufgrund des Verkantens ("canting") der Spins in einer Kette [Carlin, 1986], [Greeney, 1989]. Das Verkanten der  $\text{FeOCl}_3$ -Polyeder ist in Abbildung 3.03 deutlich erkennbar. Bei den vorliegenden  $\text{FeOCl}_3$ -Ketten kann eine antiferromagnetische Kopplung zwischen benachbarten Ketten bestehen. Die Literatur berichtet über das Auftreten antiferromagnetisch gekoppelter ferromagnetischer Ketten in  $\text{KFeCl}_3$  bei 16 K [Gurewitz, 1974]. Unterhalb 22 K kann die Überlagerung zweier Effekte angenommen werden. Läge reiner Antiferromagnetismus vor, müsste  $\chi_{\text{mol}}$  mit der Temperatur monoton fallen [Carlin, 1986]. Vermutlich überlagern sich Antiferromagnetismus und Ferromagnetismus. Für Ferromagnetismus auch in diesem Temperaturbereich sprechen die Magnetfeldabhängigkeit der  $\chi_{\text{mol}}$ -Profile sowie die aus den Messpunkten für 1000 und 2000 Oe erkennbare Hysterese. Anscheinend dominiert mit fallender Temperatur der Ferromagnetismus.

Die magnetischen Messungen zeigen jedenfalls, dass mit  $\text{Hg}_3\text{S}_2[\text{FeOCl}_3]$  ein Material mit ungewöhnlichen magnetischen Eigenschaften vorliegt.

#### Literatur zu Kapitel 3.2.1:

- Baird, H. W.; Dahl, L. F. The crystal and molecular structure of  $(\text{BrHg})_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ , *Journal of Organometallic Chemistry*, **1967**, 7, 503-514
- Beck, J.; Hedderich, S., Expanded polycationic mercury - chalcogen networks in the layered compounds  $\text{Hg}_3\text{E}_2(\text{MX}_6)$  (E = S, Se; M = Zr, Hf; X = Cl, Br), *Journal of Solid State Chemistry*, **2003**, 172, 12-16
- Carlin, R. L., Magnetochemistry, *Springer-Verlag, Berlin*, **1986**, 121 u. 148
- Chygorin, E. N.; Petrusenko, S. R.; Kokozay, V. N.; Smal, Y. O.; Omelchenko, I. V.; Shishkin, O. V., Hexakis(dimethylformamide- $\kappa\text{O}$ )manganese(II)  $\mu$ -oxido-bis[trichloridoferrate(III)], *Acta Crystallographica Section E*, **2011**, E67, m1563-m1564
- Drew, M. G. B.; McKee, V.; Nelson, S. M., Crystal and Molecular Structure and some Properties of Pyridinium  $\mu$ -Oxo-bis[trichloroferrate(III)]-Pyridine, *Journal of the Chemical Society., Dalton Transaction*, **1978**, 80-84
- Earnshaw, A., Introduction to Magnetochemistry, *Academic Press, London*, **1968**, 43 u. 106
- Fourquet, J. L.; Courant, E.; Chevalier, P.; de Pape, R., Structure of Mercury(II) Iron(III) Fluoride Dihydrate,  $\text{HgFeF}_5(\text{H}_2\text{O})_2$ , *Acta Crystallographica, Section C: Crystal Structure Communications*, **1985**, 41, 165-167
- Greeney, R. E.; Landee, C. P.; Zhang, J. H.; Reiff, W. M., One-dimensional Ising ferromagnet  $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]\text{FeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : Magnetic properties, crystal structure, and Mössbauer spectroscopy, *Physical Review B*, **1989**, 39, 12200-12214.
- Gurewitz, E.; Makovsky, J.; Shaked, H., Neutron-diffraction study of the magnetic structure of  $\text{KFeCl}_3$ , *Physical Review B*, **1974**, 9, 1071-1976.
- Hatfield, W. E.; Estes, W. E.; Marsh, W. E.; Pickens, M. W.; ter Haar, L. W.; Weller, R. R., The Synthesis and Static Magnetic Properties of First-Row Transition-Metal Compounds with Chain Structures, in "Extended Linear Chain Compounds", Vol. 3, ed. by Miller, J. S., *Plenum Press New York*, **1983**
- Holleman, A. F.; Wiberg, E., Lehrbuch der Anorganischen Chemie, *de Gruyter, Berlin, New York*, **1995**, 101, 1529
- "The Landolt-Börnstein Database", *Springer* **2013**, <http://www.springermaterials.com/docs/index.html>.
- Mauro, A. E.; de Almeida Santos, R. H.; Gambardella, M. T. P.; Francisco, R. H. P., Synthesis and solid-state structural characterization of bis(thiocyanatemercury)tetracarbonyliron, *Polyhedron*, **1987**, 6, 1273-1277
- Nguyen, N.; Groult, D.; Boullay, P.; Michel, C.; Raveau, B., New mixed valent ferrites  $(\text{Tl}_{1.5}\text{Hg}_{0.5})\text{Sr}_{3-x}\text{Ba}_x\text{Fe}_2\text{O}_9 - d$  ( $0 < x < 2$ ) with the Tl-2212-type structure, *Journal of Solid State Chemistry*, **1997**, 132, 308-314

- Olenev, A. V.; Oleneva, O. S.; Lindsjoe, M.; Kloo, L. A.; Shevelkov, A. V.; Coordinated and clathrated guests in the  $(\text{Hg}_6\text{As}_4)^{(4+)}$  framework. Synthesis, structure and properties of  $(\text{Hg}_6\text{As}_4)(\text{CrBr}_6)\text{Br}$ ,  $(\text{Hg}_6\text{As}_4)(\text{Fe}_{0.8}\text{Hg}_{0.2}\text{Br}_6)$ , and  $(\text{Hg}_6\text{As}_4)(\text{FeBr}_6)\text{Hg}_{0.6}$ , *Chemistry - A European Journal*, **2003**, *9*, 3201-3208
- Palatinus L.; Chapuis G., Superflip - a computer program for the solution of crystal structures by charge flipping in arbitrary dimensions. *Journal of Applied Crystallography*, **2006**, *40*, 786-790
- Petricek, V.; Dusek, M.; Palatinus, L., Jana2006. The crystallographic computing system. Institute of Physics, Praha, Czech Republic **2006**
- Pfeiffer, P.; Breith E.; Lübbe E.; Tsumaki T., Tricyclische orthokondensierte Nebervalenzringe ; *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, **1933**, *503*, 84
- Puff, H.; Lorbacher, G.; Heine, D., Quecksilberchalkogen-Fluorosilicate, *Naturwissenschaften*, **1969**, *56*, 461-461
- Scarrow, R. C.; Maroney, M. J.; Palmer, S. M.; Que, L. Jr.; Salowe, S. P.; Stuppe, J., EXAFS studies of the B2 subunit of the ribonucleotide reductase from E. coli, *Journal of the American Chemical Society*, **1986**, *108*, 6832-6834
- Stenkamp, R. E.; Sieker, L. C.; Jensen, L. H., Binuclear iron complexes in methemerythrin and azidomethemerythrin at 2.0-Å resolution, *Journal of the American Chemical Society*, **1984**, *106*, 618-622
- Yan, Y.-X.; Fang, Q.; Yu, W.-T.; Yuan, D.-R.; Tian, Y.-P.; Williams, I. D.; Cai, Z. G., Synthesis, structure and non-linear optical properties of  $\text{FeHg}(\text{SCN})_4$  and  $\text{MnHg}(\text{SCN})_4$ , *Hua Hsueh Hsueh Pao*, **1999**, *57*, 1257-1261

### 3.2.2 Quecksilberoxid-nitrat-hydrat $\text{Hg}_3\text{O}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und – möglicherweise – Quecksilberoxid-ferrat $\text{Hg}_5\text{O}_4[\text{FeO}_4]_x$

#### Vorbemerkung

Nach dem erfolgreichen Einbau eines Eisenkomplexes bei  $\text{Hg}_3\text{S}_2[\text{FeOC}_3]$  sollte in diesem Versuch ein weiteres Eisen-Molekül-Ion in ein Wirtnetzwerk eingebaut werden. Anknüpfend an die Erkenntnis der Redox-Stabilisierung des im Kapitel 3.1.1 besprochenen *Edoylerits*, bestand der Plan, höhere Oxidationsstufen des Eisens mit einem quecksilberhaltigen Wirtnetzwerk zu stabilisieren. Gemeint sind die Oxidationsstufen (IV) bis (VI) des Eisens, die mit vier Sauerstoff-Atomen ein tetraedrisch gebautes Molekül-Ion bilden und für die der Sammelbegriff „Ferrate-Anion“ gebräuchlich ist.

Wie weiter unten im Abschnitt „Synthese“ geschildert, entstanden bei der durchgeführten Reaktion zwei farblich deutlich zu unterscheidende Produkte, nämlich gelbe und rote Kristalle.

Es sei vorausgeschickt, dass die gelben Kristalle eindeutig als  $\text{Hg}_3\text{O}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  identifiziert werden konnten. Die Vermutung, dass es sich bei den roten Kristallen um die gewünschte **Quecksilberoxid-ferrat**-Verbindung handelt, konnte allerdings nicht bewiesen werden. Im Folgenden werden die Untersuchungen zu beiden Verbindungen vorgestellt.

### Allgemeines zum Objekt

Die beschrittene Syntheseführung speist sich aus Überlegungen zur angestrebten Quecksilberoxid-ferrat-Verbindung:

Ferrat-Komplexe bilden sich aus Eisen(III)-Salzen in einem stark basischen und stark oxidierend wirkenden wässrigen Milieu. Ein solches Milieu gilt es nachzustellen. Gleichzeitig müssen hydrothermale Bedingungen vorliegen, um die Ausbildung des quecksilberhaltigen Wirtnetzwerkes zu ermöglichen.

Sulfidische Quecksilbernetzwerke, z. B. aus  $[\text{Hg}_3\text{S}_2]^{2+}$ -Baugruppen, sind unter diesen Bedingungen aus eigener Erfahrung nicht beständig. Daher soll direkt ein oxidisches Netzwerk angestrebt werden, das sich während der Synthese gleichzeitig mit den Ferrat-Anionen bildet und diese umschließt und stabilisiert.

Die Flexibilität des Quecksilber-Oxid-Netzwerkes soll hierbei entscheidend zum Syntheserfolg beitragen. Schließlich ist offen, welches Ferrat-Anion erreichbar ist. Unter Gesichtspunkten der Ferrat-Komplex-Ladung ist das Ferrat(VI)  $[\text{FeO}_4]^{2-}$  am leichtesten einzubauen. Es bleibt aber fraglich, ob solch eine hohe Oxidationsstufe des Eisens erreicht werden kann. Ist nur das Ferrat(V)  $[\text{FeO}_4]^{3-}$  oder gar nur das Ferrat(IV)  $[\text{FeO}_4]^{4-}$  zugänglich, muss zum Valenzausgleich der Quecksilberanteil im Wirtnetzwerk ansteigen. Dies ist einerseits durch stärkere Vernetzung oder andererseits durch Ausbildung abzweigender Seitenketten möglich. Prinzipiell möglich ist außerdem eine Ausdünnung der Gastkonzentration, sofern die strukturelle Stabilität gewährleistet bleibt.

### Synthese

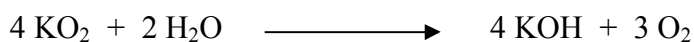
Als Quecksilber- und Eisen-Edukte wurden die Nitrate  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ausgewählt. Beide sind gut wasserlöslich und bringen mit dem Nitrat-Ion ein nicht reduzierend wirkendes Ion in das System ein. Stöchiometrisch wurde ein dreifacher Quecksilberüberschuss gegenüber dem Eisen-Anteil gewählt, um die Ausbildung quecksilberreicher Wirtnetzwerke zu fördern. Oxidationsmittel zur Bildung des Ferrat-Anions sollte eine große Menge in situ gebildeten Sauerstoffs  $\text{O}_2$  sein. Gelöst wurden die Edukte daher nicht in Wasser, sondern in 35%-iger wässriger Wasserstoffperoxid-Lösung.

Die wässrige Lösung aus Edukt-Salzen und Wasserstoffperoxid wurde in eine oben offene Ampulle eingefüllt und in einem Flüssig-Stickstoff-Bad eingefroren. In die Ampulle wurde

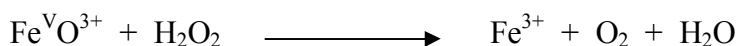
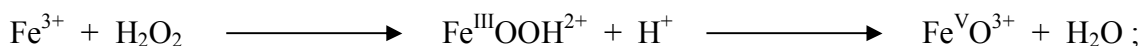
nun eine kurze Glaskapillare eingeschoben und auf die gefrorene Lösung aufgesetzt. Diese Glaskapillare, am unteren Ende zugeschmolzen und oben offen, war mit festem Kalium-superoxid  $\text{KO}_2$  als weiterem Sauerstofflieferanten gefüllt.

Noch im gefrorenen Zustand wurde die Ampulle mitsamt der eingeschobenen  $\text{KO}_2$ -Glaskapillare zugeschmolzen. Der hierfür benötigte leichte Unterdruck wurde von einer Vakuum/Schutzgas-Apparatur zur Verfügung gestellt und über einen an die Ampulle angeschmolzenen Schliffansatz vermittelt. Die Ampulle mit der weiterhin gefrorenen Lösung wurde in den Autoklaven gestellt. Als Gegendruckmittel wurde zerstoßenes Trockeneis  $\text{CO}_2$  um die Ampulle herum und bis unter den Rand des Autoklaven eingestreut. Nach zügigem Verschließen wurde der Autoklav stehend in der „cold seal“-Methode auf  $300^\circ\text{C}$  erhitzt.

Bei dieser Syntheseführung entstehen die basischen Bedingungen und die oxidierende Sauerstoff-Matrix erst im Autoklaven, wenn die Edukt-Lösung auftaut und Wasser mit dem Kaliumsuperoxid in Berührung kommt. Das Kaliumsuperoxid zersetzt sich in der nun wässrigen Umgebung und dient der drastischen Erhöhung der Sauerstoffmenge und zur Einstellung der stark basischen Bedingungen gemäß der folgenden Gleichung.



Zusätzlich wirken die Quecksilber- und Eisen-Ionen katalytisch beim Zerfall des Wasserstoffperoxids in Wasser und Sauerstoff, zum Beispiel gemäß:



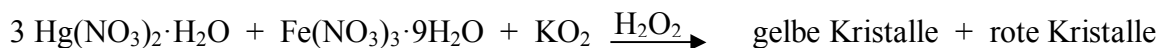
Da die basische Synthese-Lösung unter der gewählten hydrothermalen Prozessführung die Glaswand der Ampulle stark angreift, wurde die Synthese-Dauer auf vier Tage begrenzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Autoklav zunächst nur minimal geöffnet, um den starken Überdruck des Gegendruckmittels  $\text{CO}_2$  langsam abzubauen.

Die innere Glaswand der Ampulle zeigt die erwartete, aus der Korrosion resultierende milchige Trübung. Vor allem an der Stelle der eingeschobenen Kapillare war ein ausgeprägter Materialabtrag makroskopisch sichtbar. Die Ampulle wurde mit dem Glasschneider angeritzt, wobei Sicherheitsmaßnahmen (Gesichtsschutz, Stahlnetzhandschuhe) wegen des hohen Sauerstoff-Innendrucks beachtet wurden. Nach Einfrieren der Ampulle in einem Flüssig-

Stickstoff-Bad gelingt das Aufbrechen der Ampulle an der Anritzstelle ohne Zerbersten. Das Entweichen des Sauerstoff-Überdrucks war merklich.

Wie schon erwähnt, fanden sich zwei kristalline Produkte in der Ampulle. Das Hauptprodukt waren kanariengelbe Kristalltafeln. Daneben ließen sich einige intensiv rot gefärbte Kristallplättchen separieren.

Die schematische Reaktionsgleichung der Synthese lautet:



### Struktur der gelben Kristalle

Mit einem Kristall passender Größe wurde am Diffraktometer ein Datensatz aufgenommen. Dieser beinhaltet eine Verzwilligung, die in diesem Fall eine Wachstumsverzwilligung war und die sich systematisch in allen Kristallen der gelben Phase zeigte. Eine ausführlichere Behandlung dieser Verzwilligung erfolgt weiter unten im Abschnitt Besonderheiten. Die besten Ergebnisse wurden mit einem semi-empirisch absorptionskorrigierten, skalierten Datensatz erzielt [Otwinski, Minor, 1997], aus dem die Lage der Schweratome mit direkten Methoden gelöst werden konnte. Zur Strukturverfeinerung wurde das Programm shelx197 [Sheldrick, 2008] verwendet, in das der Algorithmus nach den kleinsten Fehlerquadraten [Scheringer, 1965] implementiert ist. Schließlich konnte eine Struktur bestimmt werden. Sie entspricht der Zusammensetzung  $\text{Hg}_3\text{O}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Die folgenden Tabellen geben Auskunft über die Daten zur Kristallstrukturbestimmung (Tabelle 3.05) und die fraktionellen Atomkoordinaten (Tabelle 3.06) [weitere Einzelheiten zu den Strukturdaten siehe Tabellen im Anhang].

**Tabelle 3.05**  $\text{Hg}_3\text{O}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , kristallographische Daten und Angaben zu dessen Strukturbestimmung.

Summenformel	$\text{Hg}_3\text{O}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, $P\bar{1}$ (Nr.2)
Gitterkonstanten	$a = 691,6 (1) \text{ pm}$ $\alpha = 99,949 (2)^\circ$ $b = 695,1 (1) \text{ pm}$ $\beta = 97,871 (2)^\circ$ $c = 1013,1 (1) \text{ pm}$ $\gamma = 119,607 (2)^\circ$
Zellvolumen	$V = 402,7 (5) 10^6 \text{ pm}^3$
Zahl der Formeleinheiten	2
Dichte (berechnet)	$6,380 \text{ g/cm}^3$
Kristallfarbe / Form	gelb / tafelförmig
Kristallabmessungen	$0,13 \times 0,09 \times 0,04 \text{ mm}^3$
Diffraktometer	BRUKER-NONIUS-Kappa-CCD
Röntgenstrahlung	Mo-K $\alpha$ , $\lambda = 71,073 \text{ pm}$
Messtemperatur	123 K
Messbereich	$6,8 < 2\theta < 55,1^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe	13690
Zahl der unabhängigen Reflexe	1845
Zahl der Reflexe mit $F_0 > 2\sigma(F_0)$	1698
$R_{\text{int}}$	7,76 %
Zahl der Reflexe in der Verfeinerung	1845
Zahl der verfeinerten Parameter	127
Verhältnis Reflexe / Parameter	14,53
Absorptionskoeffizient	$\mu = 57,06 \text{ mm}^{-1}$
Absorptionskorrektur	Multiscan (semi-empirisch)
minimale/maximale Transmission	0,016/0,133
<i>Gütefaktoren:</i>	
$R( F )$ für alle Reflexe	4,60 %
$R( F )$ für 1737 Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	4,23 %
$wR(F^2)$	10,79 %
Goof	1,115
max. /min. Restelektronendichte	$7,42 / -3,85 \text{ e} \cdot 10^{-6} \cdot \text{pm}^{-3}$

**Tabelle 3.06**  $\text{Hg}_3\text{O}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , Atomlagen einer asymmetrischen Einheit, angegeben als fraktionelle Koordinaten bezüglich der Gitterparameter des Achsensystems. Die isotropen Auslenkungsparameter  $U_{\text{iso}}$  sind berechnet, und zwar aus der Spur der  $3 \times 3$  Matrix der anisotropen Auslenkungsparameter. Die Werte der anisotropen Auslenkungsparameter und Angaben zu ausgewählten Abständen und Winkeln befinden sich im Anhang.

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{iso}}$
Hg(1)	0,4053(1)	-0,0004(1)	0,1914(1)	0,033(1)
Hg(2)	0,9064(1)	0,5034(1)	0,2045(1)	0,028(1)
Hg(3)	0,9083(1)	0,0071(1)	0,210(1)	0,030(1)
O(1)	0,719(2)	0,147(2)	0,143(1)	0,033(2)
O(2)	0,099(2)	-0,141(2)	0,248(1)	0,033(2)
O(3)	0,235(2)	-0,458(2)	0,074(1)	0,039(2)
O(4)	0,551(2)	-0,439(2)	0,156(1)	0,039(2)
O(5)	0,231(2)	0,227(2)	0,074(1)	0,041(2)
O(6)	0,659(2)	-0,060(2)	0,394(2)	0,060(3)
O(7)	0,783(2)	0,545(2)	0,643(1)	0,055(3)
O(8)	0,576(3)	0,346(3)	0,428(2)	0,081(4)
O(9)	0,909(3)	0,653(3)	0,469(2)	0,096(5)
N(1)	0,344(2)	-0,553(2)	0,105(2)	0,034(2)
N(2)	0,759(2)	0,516(2)	0,515(2)	0,042(3)

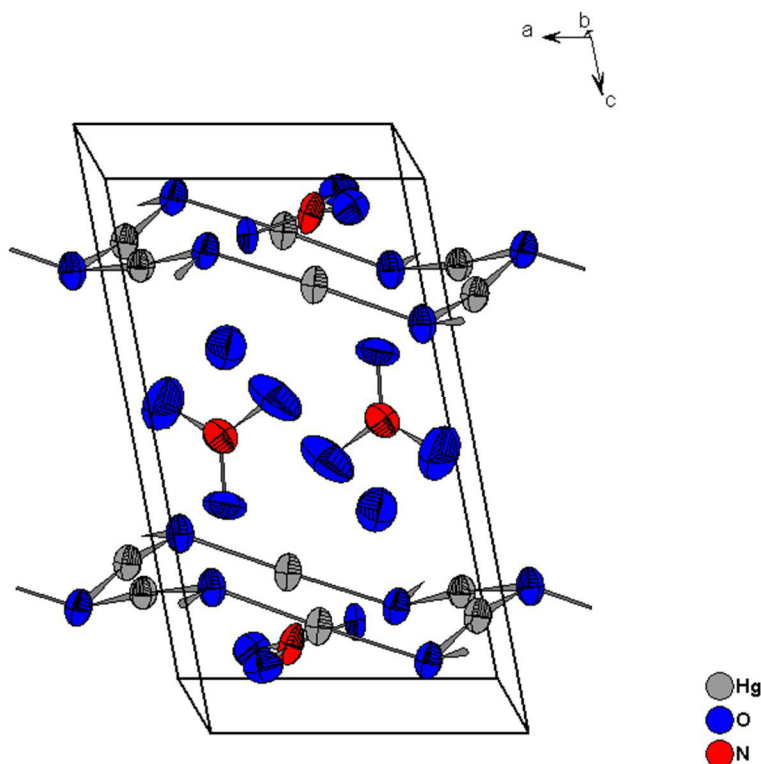
Aus den in Tabelle 3.06 angegebenen Atomlagen ergibt sich die in Abbildung 3.11 gezeigte Atom-Anordnung. Die Darstellung geht etwas über die Füllung einer Elementarzelle hinaus, um das Bauprinzip des Wirtnetzwerkes andeuten zu können.

Wie im zuvor vorgestellten  $\text{Hg}_3\text{S}_2[\text{FeOCl}_3]$  bildet das Wirtnetzwerk gewellte Schichten aus kondensierten Sechseckwaben in Sesselkonformation. Partner-Element des Quecksilbers ist in diesem Fall der Sauerstoff. Der Wechsel von Schwefel zu Sauerstoff geht einher mit einer Vergrößerung der O-Hg-O-Winkel auf  $115^\circ$  (S-Hg-S-Winkel in  $\text{Hg}_3\text{S}_2[\text{FeOCl}_3]$ :  $103^\circ$ ). Die daraus folgende Abflachung der Schicht-Wellung beim Übergang zu den leichteren Homologen steht in Übereinstimmung mit Beobachtungen vergleichbarer Verbindungen.

Die von den gewellten Wirt-Schichten aufgespannten Räume beherbergen die Nitrat-Ionen und das Kristallwasser. Es gibt zwei kristallographisch verschiedene Lagen der Nitrat-Ionen in diesen Räumen. Eine Sorte reicht in die Kavitäten der Sechseckwaben hinein, die andere Sorte steht zwischen den Wirt-Schichten.



Zwischen den Quecksilber-Atomen des Quecksilberoxid-Netzwerkes und den Nitratgruppen gibt es keinen Kontakt, der kürzer als 264 pm ist; die Bezeichnung als Wirt-Gast-Struktur ist also gerechtfertigt. Der trigonal-planare Bau und die Abstände innerhalb der Nitrat-Gruppen sind regulär. Aufgrund fehlender sterischer Restriktionen und/oder als Folge der ungenauen Bestimmbarkeit aufgrund der Verzwilligung zeigen die Atome der Nitrat-Gruppen etwas vergrößerte anisotrope Temperaturparameter.

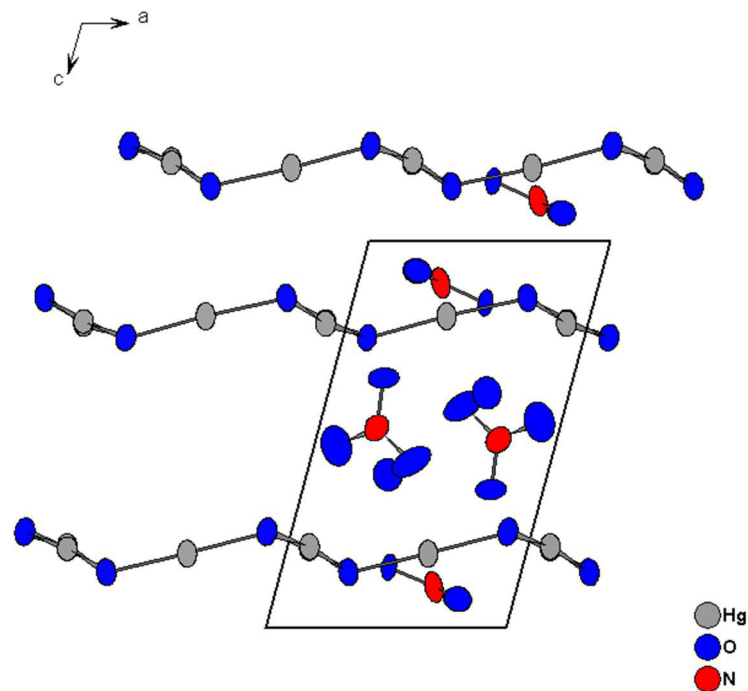


**Abb.3.11 Struktur von  $\text{Hg}_3\text{O}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .** Die Fortführung der  $\text{Hg}_3\text{O}_2$ -Wirt-Struktur ist mit Bindungsrümpfen angedeutet. In der zentrosymmetrischen Struktur gibt es zwei kristallographisch unabhängige Nitrat-Gast-Anionen, die sich jeweils verschieden relativ zum Wirtnetzwerk ausrichten. Alle Atome sind mit anisotropen Auslenkungsparametern gezeigt (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Abbildung 3.12 verdeutlicht den Verlauf der Wirt-Schichten in Bezug auf die Lagen der Nitrat-Ionen. Die Quecksilber-Atome jeder Wirt-Schicht liegen in guter Näherung in einer Ebene parallel zu der von den Achsen  $a$  und  $b$  aufgespannten Fläche. Senkrecht zu diesen Ebenen, also parallel zur  $c^*$ -Achse, lässt sich ein mittlerer Schichtabstand der gewellten Wirt-Schichten bestimmen.

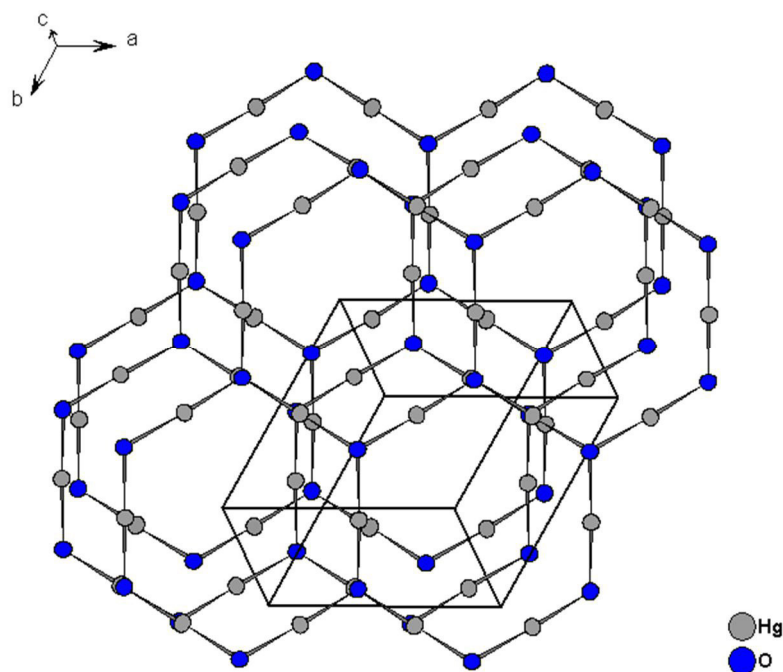
Zwischen den Wirt-Schichten liegt kein äquidistanter Abstand vor. Die Wirt-Teilstruktur hat also die Stapelfolge AB. Der Schichtabstand von A nach B beträgt etwa 575 pm und der Schichtabstand weitergehend von B nach A beträgt 380 pm.

Zwischen den Schichten mit dem größeren Abstand befindet sich noch ein Sauerstoff-Atom des Kristallwassers. Die Protonen des Wassers konnten nicht lokalisiert werden.



**Abb.3.12** Struktur von  $\text{Hg}_3\text{O}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , Blick entlang der *b*-Achse. Die gewellten Quecksilberoxid-Schichten erscheinen in dieser Seitenansicht als Zick-Zack-Ketten. Auffällig sind die unterschiedlichen Abstände zwischen den Schichten.

Die Stapelung der Schichten zeigt Abbildung 3.13 mit einem Blick senkrecht zu den Schichtebenen. Zur Verdeutlichung der Schichtfolge sind die Gastmoleküle nicht eingezeichnet.



**Abb. 3.13** Stapelung der Schichten der Wirt-Teilstruktur in  $\text{Hg}_3\text{O}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Der Blick geht entlang der *c*\*-Achse. Gezeigt sind dieselben drei Schichten wie in Abb. 3.12. Diese Projektion senkrecht zu den gewellten Schichten verdeutlicht deren Verschiebung gegeneinander, die visuell keinem einfach zu erfassenden Gesetz folgt.

Es ist keine Ausbildung von Kanälen zu erkennen, weil die Ebenen senkrecht zur Stapelabfolge versetzt sind. Im Wechselspiel mit Lage und trigonal-planarem Bau der Nitrat-Ionen führt dieser Versatz zu einer homogenen elektrostatischen Einbindung der Gast-Moleküle.

Jedes Nitrat-Sauerstoff-Atom hat benachbarte Quecksilber-Atome in einem klar abgegrenzten Abstandsbereich zwischen 264 pm und 283 pm. Der Versatz der Schichten gegeneinander und die zwei unterschiedlichen Schichtabstände führen zu einer niedrigen Gesamt-Symmetrie der Struktur.

### **Besonderheiten zu den gelben Kristallen**

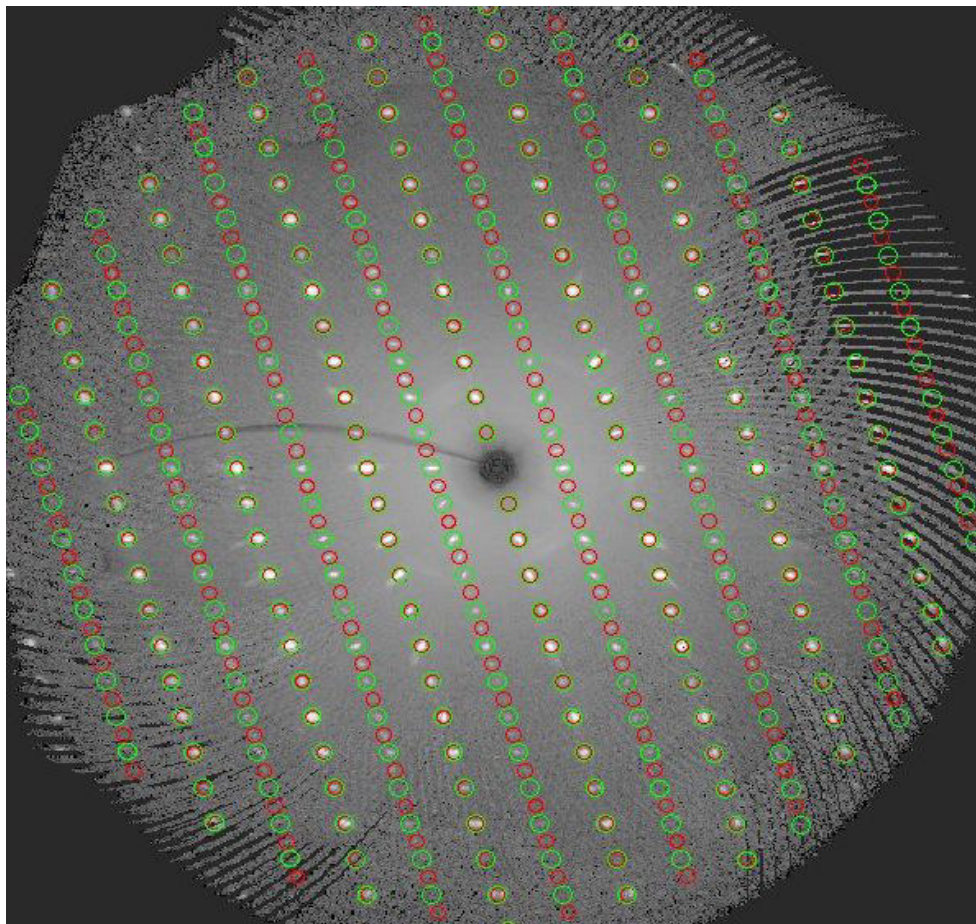
In der Verbindungsklasse mit Quecksilberoxid bzw. -hydroxid-Baugruppen ist die Kombination mit Nitrat-Ionen als Gegen-Ionen am häufigsten vertreten [Ribar, 1971; Behm, 1983; Brodersen, 1985 (2x); Kamenar, 1986; Weil, 2005 (2x); Nolte, 2006]. Solche basische Quecksilbernitrate haben anscheinend ein größeres Forschungsinteresse gefunden. Trotzdem wurde über die hier vorgestellte Verbindung  $\text{Hg}_3\text{O}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  bisher nicht berichtet. Es sei daran erinnert, dass diese Verbindung als „Nebenprodukt“ einer Synthese entstanden ist, die auf eine Quecksilberoxid-ferrat-Verbindung hinzielte. Möglicherweise ist der hohe Sauerstoffdruck unter stark basischen Bedingungen für die Synthese von  $\text{Hg}_3\text{O}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  entscheidend.

Der direkte Vergleich des hier synthetisierten  $\text{Hg}_3\text{O}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  mit dem in Kapitel 1.3, Abbildung 1.12, vorgestellten  $\text{Hg}_3\text{O}_2(\text{NO}_3)_2$  [Behm, 1983] liegt nahe, weil beide Verbindungen aus  $\text{Hg}_3\text{O}_2$ -Schichten aufgebaut sind. Insbesondere der Gesichtspunkt, wie der Platzbedarf zweier Nitrat-Ionen vom jeweiligen Netzwerkbau zur Verfügung gestellt wird, soll hier angesprochen werden. In  $\text{Hg}_3\text{O}_2(\text{NO}_3)_2$  gewinnt die Struktur Raum durch starke Wellung der  $\text{Hg}_3\text{O}_2$ -Schichten, die aus einer Kondensation in Boot-Konformation entsteht. In der hier vorgestellten Verbindung wird der Raumgewinn durch Aufweitung des Schichtabstandes und Erniedrigung der Symmetrie erreicht. Möglicherweise ist der hier vorgefundene Verbund unter Normalbedingungen metastabil. Jedenfalls war zu beobachten, dass sich die in einer Petrischale offen verwahrten Kristalle im Laufe einiger Monate zersetzen.

Eine stabile Verbindung ist wieder möglich, wenn man die Waben aufweitet. Zu beobachten ist dies bei  $(\text{Hg}_2)\text{Hg}_2\text{O}_2(\text{NO}_3)_2$  [Brodersen, 1985], das auch Quecksilberoxid-Schichten mit sesselförmiger Wabenkonformation enthält. Bei dieser gemischtvalenten Verbindung ist durch den Ersatz von  $\text{Hg}^{2+}$  durch eine  $(\text{Hg}_2)^{2+}$ -Hantel die sterische Interaktion mit den Nitrat-Ionen entspannt und die Schichten stehen wieder enger zusammen.

### Verzwilligung

Eine intrinsisch auftretende Wachstumsverzwilligung bei den Kristallen der Verbindung  $\text{Hg}_3\text{O}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  konnte qualitativ aufgeklärt werden. Abbildung 3.14 zeigt exemplarisch eine Schicht des Beugungsgitters eines der gemessenen gelben Kristalle. Visuell lassen sich zwei Domänen-Ausrichtungen erkennen, in Abbildung 3.14 nachträglich grün bzw. rot markiert. Bezogen auf die grün markierte Hauptdomäne verlaufen die  $k$ -Äste horizontal, die  $l$ -Äste leicht verkippt vertikal durch das Schichtbild. Die Miller-Adressierung der rot markierten Reflexe ist komplexer. Die Metrik der Elementarzelle und die Art der Verzwilligung bewirken, dass Reflexe in jedem zweiten  $l$ -Ast überlappen. Es liegt eine nicht-meroedrische Verzwilligung vor, die durch die regelmäßige systematische Überlappung der Reflexe auch als partiell pseudo-meroedrisch (die französische Kristallographie-Schule spricht von „reticular pseudo-meroedric“, also einem netzartigen Reflexüberlappungsbild) bezeichnet werden kann.



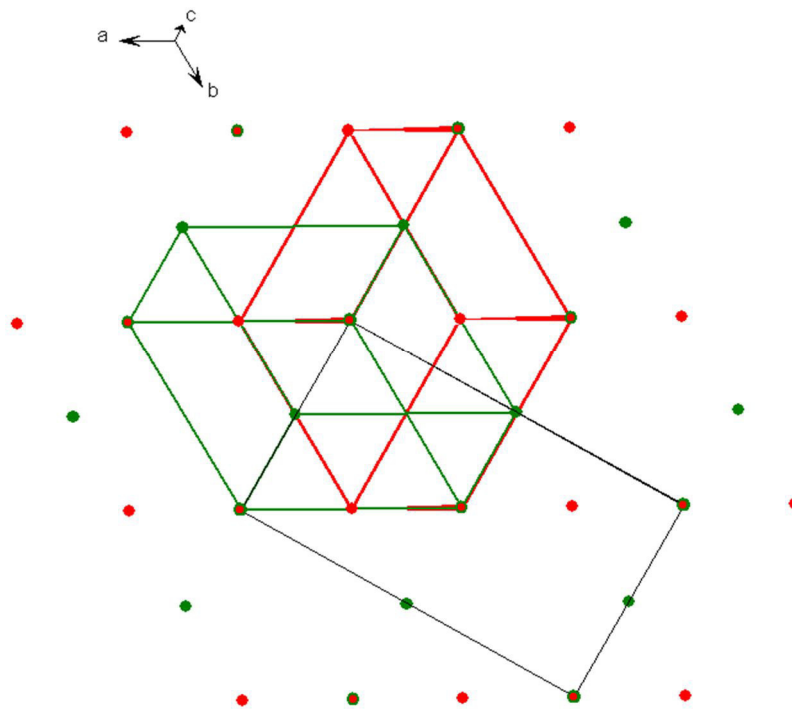
**Abb. 3.14** Beugungsbild der  $0kl$ -Schicht von  $\text{Hg}_3\text{O}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Ein typisches Muster partiell pseudo-meroedrischer Verzwilligung liegt vor. Die Metrik der Elementarzelle und die Art der Verzwilligung bewirken, dass die Hälfte der Reflexe überlappt. Die Intensitätsmaxima (Reflexe) sind nachträglich manuell farblich markiert worden. Die Hauptdomäne ist grün, die Zwillingsreflexe sind rot markiert.

Benutzt man alle grün markierten Reflexe zur Strukturbestimmung, lässt sich die Struktur trotz der durch Überlappung verfälschten Reflexintensitäten lösen. Nach Durchführung einer semi-empirischen Absorptionskorrektur ergeben sich die Tabellen 3.05 und 3.06, aus denen auch die Strukturbilder 3.11 bis 3.13 generiert wurden. Es ist bemerkenswert, wie in diesem Fall die Verzwilligung durch die Absorptionskorrektur kompensiert wird. Lediglich ein einzelner Artefakt-Peak von  $7,4 \cdot 10^{-6} \cdot \text{pm}^{-3}$  in Nachbarschaft eines Nitrat-Stickstoff-Atoms verbleibt in der Fourierkarte.

Die Abbildung der grün markierten auf die rot markierten Reflexe gelingt mit einer  $180^\circ$ -Drehung um die *b*-Achse. Damit ist ein mögliches Zwillingsgesetz gefunden. Ein gemäß dieser Gesetzmäßigkeit erstellter HKLF 5-Datensatz und ein entsprechender Rechenalgorithmus bringt allerdings keine Verbesserung in der Strukturverfeinerung. Im Gegenteil, Gütefaktoren und anisotrope Auslenkungsparameter verschlechtern sich sogar signifikant.

Dieser Befund erklärt sich aus der Metrik des der Struktur zugrundeliegenden Gitters. Die Metrik des Gitters besitzt nämlich weitere Symmetriezusammenhänge, die neben einer Drehung um die *b*-Achse die Ausbildungen zusätzlicher Zwillingsdomänen ermöglichen. Abbildung 3.15 verdeutlicht die Zusammenhänge anhand der Gitterpunkte im Realraum. Die über die partiell pseudo-meroedrische Verzwilligung erzeugten Gitterpunkt-Orbits sind farblich unterschieden.

Für Abb. 3.15 wurde eine der Abb. 3.14 visuell ähnliche Ansicht gewählt – jetzt aber als Projektion des dreidimensionalen Gitters des Realraums. Verfolgt man die Projektionsmuster der Gitterpunkte in ihrer etwas nach links verkippten Abfolge, findet man dicht besiedelte Äste, bei denen sich rote und grüne Gitterpunkte äquidistant abwechseln. Daneben liegen ausgedünnte Äste, bei denen rote und grüne Gitterpunkte zusammenfallen. Durch den reziproken Zusammenhang der Abbildung 3.14 und 3.15 ist ein direkter Vergleich der beiden Abbildungen zwar nicht möglich, die Verzwilligung ist aber sowohl in den Reflex-Schichten des Beugungsbildes als auch im dreidimensionalen Realraum repräsentiert. So haben in der Projektions-Abbildung 3.15 die Äste, bei denen rote und grüne Gitterpunkte zusammenfallen, eine andere Höhe als die Äste, bei denen rote und grüne Gitterpunkte getrennt sind. Durch den Höhenunterschied lassen sich die dreidimensionalen Elementarzellen aufspannen, die als grünes bzw. rotes Parallelepiped eingezeichnet sind.



**Abb. 3.15 Beschreibung der Verzwilligung der  $\text{Hg}_3\text{O}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Kristallgefuge.** Es wird der Bezug der Domänen zueinander gezeigt. Die Hauptdomäne ist mit grünen Gitterpunkten und als grüne Elementarzelle gezeichnet. Durch partiell pseudo-meroedrische Zwillingsgesetze werden die grünen Gitterpunkte auf die roten Gitterpunkte abgebildet. Die zugehörige rote Elementarzelle ist auch eingezeichnet. Die Blickrichtung der Abbildung ist die  $c^*$ -Achse der grünen Elementarzelle und die  $-c^*$ -Achse der roten Elementarzelle. Der schwarze Quader kennzeichnet zusätzlich eine höhere orthorhombische Metrik innerhalb des grünen (bzw. roten) Gitters, deren zweizählige Drehsymmetrien zusätzliche Zwillingselemente darstellen können.

Neben einer  $180^\circ$ -Drehung um die  $b$ -Achse überführt auch eine dreizählige Drehachse parallel zur Bildblickrichtung das grüne in das rote Gitter. So zeigt beispielsweise eine  $120^\circ$ -Drehung um die  $c^*$ -Achse das gleiche, sich netzartig partiell überlappende Beugungsbild wie eine  $180^\circ$ -Drehung um die  $b$ -Achse, natürlich mit anderer Beziehung in der  $hkl$ -Adressierung. Die zugrundeliegenden Zwillingsgesetze lauten in ihrer  $3 \times 3$ -Matrix:

$$\begin{pmatrix} h_{\text{rot}} \\ k_{\text{rot}} \\ l_{\text{rot}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \bar{1} & \bar{1} & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & \bar{0,5} & \bar{1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h_{\text{grün}} \\ k_{\text{grün}} \\ l_{\text{grün}} \end{pmatrix} \leftrightarrow 180^\circ \parallel b; \quad \begin{pmatrix} h'_{\text{rot}} \\ k'_{\text{rot}} \\ l'_{\text{rot}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ \bar{1} & \bar{1} & 0 \\ 1 & 0,5 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h_{\text{grün}} \\ k_{\text{grün}} \\ l_{\text{grün}} \end{pmatrix} \leftrightarrow 120^\circ \parallel c^*$$

Dass mehrere nicht-meroedrische Verzwilligungen zum gleichen Beugungsbild führen, ist gerade für eine triklone Struktur keineswegs selbstverständlich, sondern liegt hier in der

höheren Metrik des Gitters begründet. Abbildung 3.15 verdeutlicht diese höhere Metrik mit der schwarz umrandeten Zelle, gültig für das grüne Gitter (für das rote Gitter muss entsprechend eine andere Lage gewählt werden). Es handelt sich um eine orthohexagonale Zell-Aufstellung mit entsprechend neuen Absteckungen in der  $a, b$ -Fläche und mit der  $c^*$ -Achse – die durch die besondere Metrik regelmäßig mit weiteren Gitterpunkten besetzt ist – als dritte orthogonale Richtung. Die schwarz umrandete Zelle besitzt zusätzliche Gitterpunkte auf allen Flächenmitten, der Bravais-Typ ist also  $oF$ . Da die Struktur keine orthorhombische Symmetrie hat, führt die orthorhombische Metrik des Gitters zu weiteren Möglichkeiten pseudo-meroedrischer Verzwilligung. Jeweils zwei der drei  $180^\circ$ -Drehungen um die Hauptachsen der schwarzen Zelle können gleichzeitig Zwillingselement sein. Bezogen auf die grüne Ausgangselementarzelle fallen z. B. die grünen Gitterpunkte wieder auf die grünen Gitterpunkte bei den Zwillingsgesetzen:

$$\begin{pmatrix} h'_{grün} \\ k'_{grün} \\ l'_{grün} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \bar{1} & 0 \\ \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h_{grün} \\ k_{grün} \\ l_{grün} \end{pmatrix} \leftrightarrow 180^\circ \parallel [\bar{1} 1 0]; \quad \begin{pmatrix} h''_{grün} \\ k''_{grün} \\ l''_{grün} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h_{grün} \\ k_{grün} \\ l_{grün} \end{pmatrix} \leftrightarrow 180^\circ \parallel c^*$$

In Kombination mit den oben angeführten nicht-meroedrischen Zwillingsgesetzen ergibt sich, dass jeder Kristall ein vielfach verzwilligtes Gefüge besitzt. Energetisch scheint das plausibel, bleibt doch bei den Beziehungen aller Domänen zueinander die Parallelität der Wirt-Schichtebenen über die Domänengrenzen hinweg erhalten.

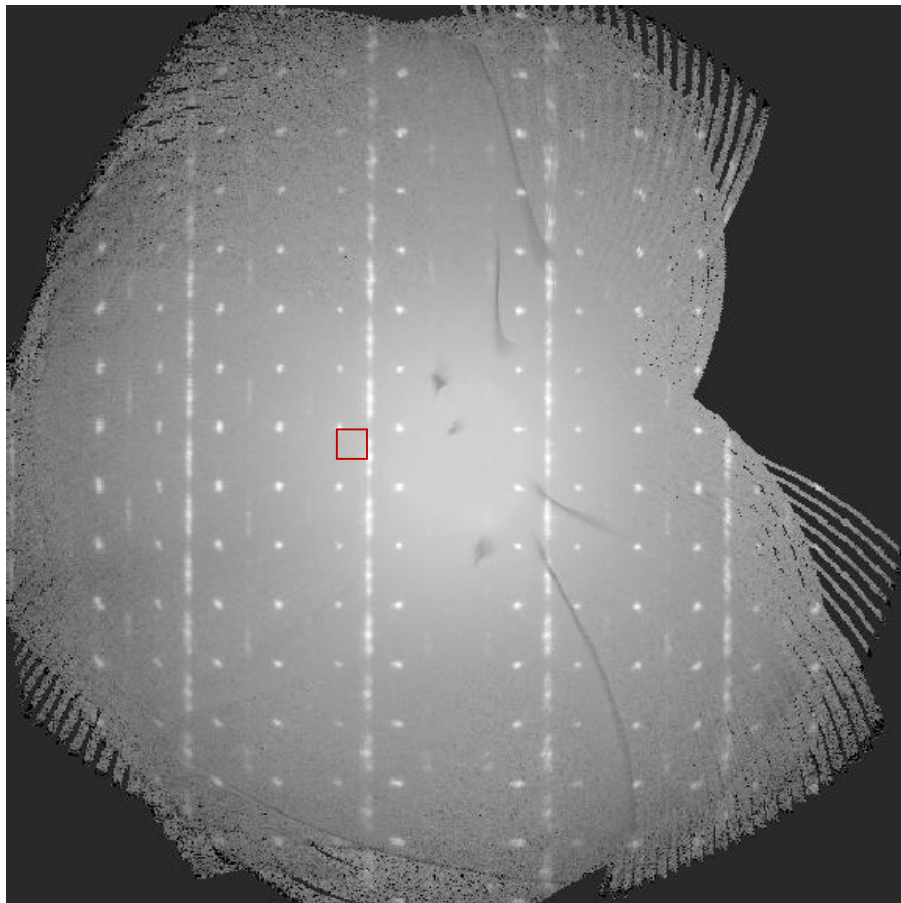
Gleichzeitiges Auftreten von nicht-meroedrischer (ein Teil der Reflexe überlappt) und pseudomeroedrischer (alle Reflexe überlappen) Verzwilligung ist mit den heute verfügbaren Verfeinerungs-Programmen noch nicht quantitativ aufschlüsselbar. Jedes einzelne Zwillingsgesetz – isoliert betrachtet – bestätigt sich in der Verfeinerung zu einem signifikanten Prozentsatz, führt aber in dieser Vereinfachung zu schlechteren Güteparametern. Da ein derartiges Verzwilligungsproblem also nicht handhabbar ist, bleibt es hier bei der qualitativen Darstellung der Verzwilligungslogik. Deren quantitative Auswertung und Implementierung in den Rechenprozeß ist glücklicherweise für die detaillierte Aufklärung der Struktur nicht zwingend notwendig.



### Struktur der roten Kristalle

Das Ziel des Syntheserversuches war, höhere Oxidationsstufen des Eisens zu erzeugen und einzubauen. Weil alle bekannten Ferrat-Verbindungen eine intensiv rote Farbe haben, galt den roten Kristallplättchen besonderes Interesse. Mit einem visuell transparenten Plättchen wurde am Diffraktometer unter Kühlung ein Datensatz aufgenommen. Obwohl das Plättchen dünn war, streute es so stark, dass innerhalb kurzer Zeit die Messung beendet war.

Nach routinemäßiger Bearbeitung der Daten zeigen die Schicht-Arrangements des Beugungsgitters besondere Auffälligkeiten. Dabei handelt es sich nicht um zufällige Eigenschaften dieses einen gemessenen Kristalls, sondern um intrinsisch angelegte Kristallbauanomalien, da die Datensätze zweier weiterer Kristallplättchen dieser Phase die gleichen Beugungsmuster aufweisen. Abbildung 3.16 zeigt die Auffälligkeiten des Beugungsgitters anhand der  $1k$ -Schicht.



**Abb. 3.16**  $1k$ -Schichtaufnahme des Beugungsbildes eines Kristallplättchens der „roten Phase“. In horizontaler Richtung verläuft die  $k$ -Koordinate, in vertikaler Richtung die  $l$ -Koordinate. Neben scharfen Reflexen sind entlang der  $l$ -Äste Überstruktur-Phänomene zu sehen in Form streifenförmiger Verschmierung der Intensität über die ganze entsprechende Zone. Eine mögliche zentrierte reziproke Elementarzelle, die allerdings die Anomalien außer Acht lässt, ist eingezeichnet (rotes Rechteck).



Entlang jedes zweiten  $l$ -Astes sind zweierlei Überstruktur-Phänomene zu sehen, die sich überlagern. Zum ersten ist die zugrundeliegende Struktur entlang der kristallographischen  $c$ -Achse stapelfehlgeordnet, und zwar turbostratisch, also nicht periodisch erfassbar. Das zeigt sich durch streifige Verschmierung der Reflexe. Zum zweiten suggeriert die deutlich inhomogene Intensitätsverteilung innerhalb dieser streifigen Verschmierung eine pseudo-periodische Überstruktur mit verdoppelter  $c$ -Achse, deren Abfolge im gestapelten Kristallgefüge also häufiger auftritt.

Für die vergrößerte Elementarzelle dieser Pseudo-Überstruktur findet sich allerdings wegen unlogischer Auslöschungssystematik kein überzeugender Raumgruppentyp. Ignoriert man die Überstruktur-Phänomene, lässt sich aus den isolierten scharfen Reflexen und den Hauptmaxima der Streifen eine zentrierte Elementarzelle mit orthogonaler Metrik ableiten. Die Gitterparameter betragen  $a = 6,09 \text{ \AA}$ ,  $b = 11,59 \text{ \AA}$ ,  $c = 11,72 \text{ \AA}$  (in Abbildung 3.16 als rotes Kästchen eingezeichnet sind die  $b^*$ - und  $c^*$ -Achse der reziproken Zelle). Für diese Elementarzelle sind die systematischen Auslöschungen logisch und stehen wahlweise für die zentrosymmetrische Raumgruppe  $I2/b2/a2/m$ , bzw. deren nicht-zentrosymmetrisches Pendant  $Iba2$ .

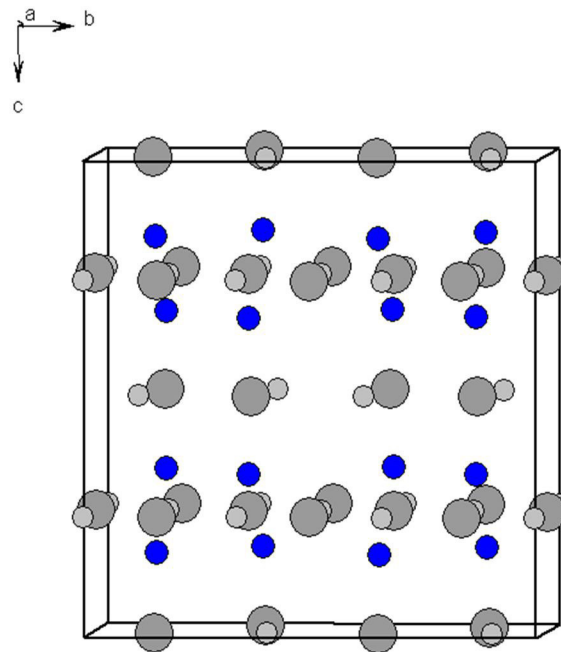
Eine Strukturlösung ist in der Raumgruppe  $I2/b2/a2/m$  möglich. Nach Verfeinerungsschritten ergeben sich an den in Abbildung 3.17 eingezeichneten Positionen drei klar abgegrenzte Elektronendichte-Gruppen:

- sehr hohe Elektronendichte repräsentiert durch dunkelgraue Kugeln,
- mittlere Elektronendichte repräsentiert durch hellgraue Kugeln,
- niedrige Elektronendichte repräsentiert durch blaue Kugeln.

Weitere signifikante Restelextronendichten sind nicht zu finden.

Aus Elektronendichteverhältnis, Stöchiometrie und Koordination kann man schließen, dass die dunkelgrauen Kugeln Quecksilber und die blauen Kugeln Sauerstoff repräsentieren. Zusammen ergeben sie eine plausible neuartige Quecksilberoxid-Wirt-Struktur, die weiter unten noch genauer beschrieben wird.

Wichtet man die dunkelgrauen Kugeln auf die Elektronenanzahl von Quecksilber, besitzen die hellgrauen Kugeln mittlerer Elektronendichte etwa die Elektronenzahl von Eisen-Atomen, auch die Position in den Hohlräumen des Wirtnetzwerkes ist verträglich mit dem Platzbedarf eines Ferrat-Tetraeders. Entsprechende Elektronendichten für die Sauerstoff-Atome des Ferrat-Komplexes sind aus der Differenzfourierkarte allerdings nicht lokalisierbar. Aus Aspekten des nötigen Ladungsausgleiches mit dem Wirtnetzwerk kann auch nicht jede hellgrau eingezeichnete Elektronendichte einem Eisen-Atom, respektive Ferrat-Ion, entsprechen.

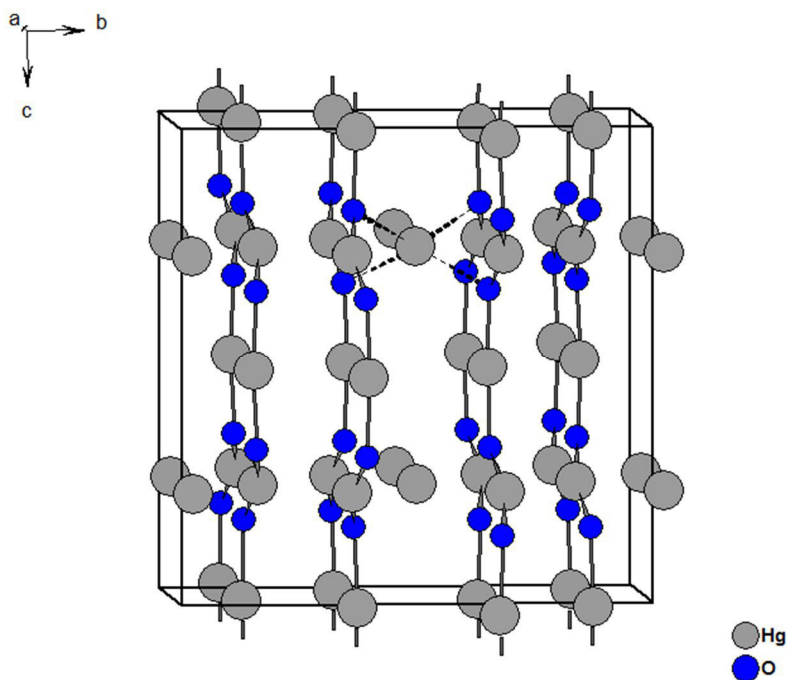


**Abb. 3.17** Aus dem Datensatz der roten Kristalle ermittelte Elektronendichten. Positionen größter Elektronendichte sind als dunkelgraue Kugeln visualisiert, absteigend folgen die hellgrauen und die blauen mit mittlerer bzw. kleiner Elektronendichte.

Es sei vorweggenommen, dass eine komplette Struktur aus der Daten-Beschaffenheit nicht abzuleiten ist. Ebenso wenig kann eine abschließende akkurate Summenformel für diese Verbindung angegeben werden. Der Aufbau des Quecksilberoxid-Netzwerkes kann aber als gesichert angesehen werden. Damit liegt immerhin eine Information über ein bemerkenswertes Wirtnetzwerk vor. Weitergehende Analytiken zur Aufklärung des vorliegenden Gastes waren aufgrund des sehr begrenzt vorhandenen und instabilen Materials nicht möglich.

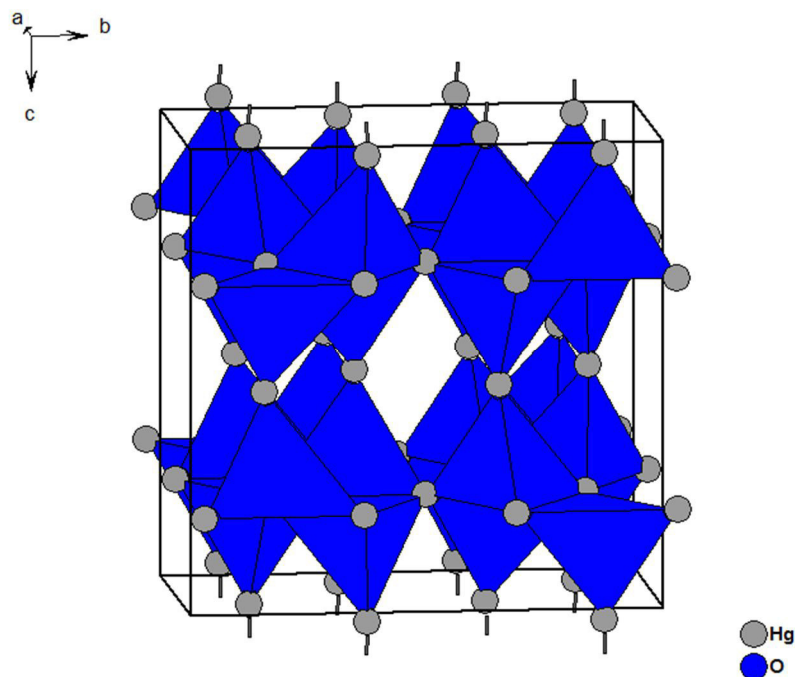
Im Folgenden werden die Befunde der Elektronendichte-Fourierkarte diskutiert, die auch die Grenzen der Methode der Röntgenstrukturanalyse bei Vorliegen starker Fehlordnung aufzeigen. Bei einem derartigen Beugungsbild werden durch die Fokussierung auf die Hauptreflexe entscheidende (symmetriebrechende) Intensitäten nicht integriert, die für das Auffinden leichter Atome, beispielsweise der Sauerstoffatome des potentiellen Ferrat-Ions, nötig sind. Andererseits resultiert aus diesem Beschnitt oft eine Elektronendichte-Fourierkarte mit ausgeprägten Artefakten, die im Falle einer örtlichen Überlagerung reale Informationen verdecken. Beide Fälle liegen hier vor und verhindern eine vollständige Aufklärung der Struktur. Auch Versuche, mit einer doppelten, vierfachen oder achtfachen Überstruktur (mit entsprechend verlängerter  $c$ -Achse) zusätzliche Intensität einzusammeln, um die entscheidende Differenzierung zu erlangen, waren nicht erfolgreich und sollen hier keinen Eingang finden.

Auf der Habenseite steht die Quecksilberoxid-Teilstruktur, die sich plausibel aus den Daten ableiten lässt. Deren grundsätzlicher Aufbau soll zunächst beschrieben werden. Abbildung 3.18 zeigt eine mögliche Darstellungsform des Netzwerks. Dafür sind die hellgrau eingefärbten mittleren Elektronendichten nicht berücksichtigt worden. Man erkennt Zick-Zack-Ketten mit Plateau-Stufen aus alternierenden HgO-Einheiten, die entlang der  $c$ -Achse verlaufen. Die Ketten stehen entlang der  $a$ -Achse gestaffelt ineinander und haben relativ zur  $b$ -Achse und zur  $c$ -Achse einen Versatz. Innerhalb dieser Ketten ist das Quecksilber linear koordiniert und der Quecksilber-Sauerstoff-Abstand liegt im Bereich der kurzen regulären 200 pm. Darüber hinaus – und das ist eine beachtenswerte strukturelle Neuerung – gibt es noch eine zusätzliche Quecksilber-Lage, deren Sauerstoff-Koordinationsumgebung ein abgeflachtes Tetraeder ist. Dieses Quecksilberatom verbindet je vier der HgO-Ketten. Der Valenzausgleich für dieses ungewöhnlich koordinierte, verbindende Quecksilberatom wird durch Streckung der tetraedrischen HgO-Abstände auf 230 pm erreicht. Hier ist die quecksilbertypische Unterscheidung in kovalente und elektrostatische Koordination aufgehoben. In Abbildung 3.18 ist exemplarisch ein tetraedrischer Satz Bindungen gestrichelt eingezeichnet.



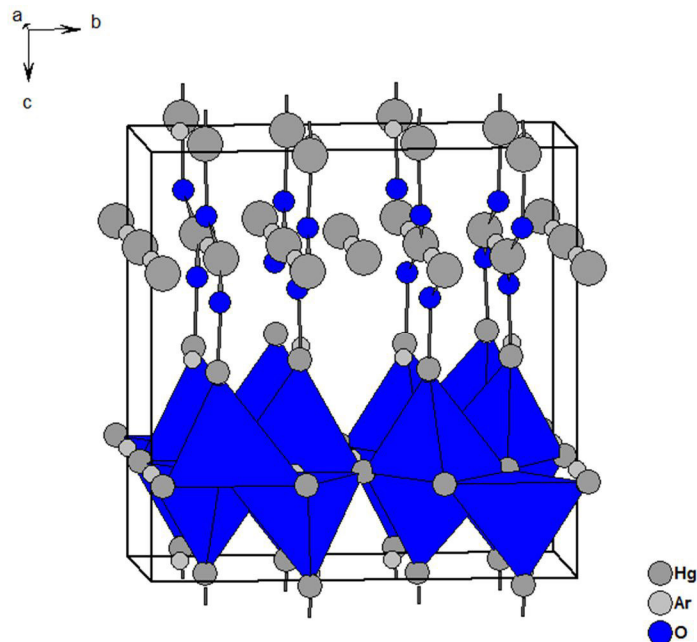
**Abb. 3.18 Teilstruktur aus den in Abbildung 3.17 gefundenen Elektronendichten.** Für diese Teilstruktur wurden die hellgrauen Elemente mittlerer Elektronendichte weggelassen. Die dargestellten Elektronendichten wurden den Atomsorten Quecksilber und Sauerstoff zugeordnet. Typische kurze HgO-Kontakte sind mit durchgezogenen Bindungsstrichen versehen. Man sieht gestaffelt stehende Plateau-Zick-Zack-Ketten mit linear koordiniertem Quecksilber. Eine Quecksilberlage zeigt beispielhaft eine abgeflachte tetraedrische Koordination, dargestellt mit gestrichelten Bindungslinien.

Eine andere mögliche Darstellungsform betrachtet die Koordinationsfiguren um die Sauerstoff-Atome. Dafür wird der kürzeste HgO-Abstand zwischen den HgO-Ketten mit einbezogen. Dieser Abstand ist mit 270 pm zwar schon deutlich aufgeweitet, liegt aber einerseits noch im Bereich der bindenden Wechselwirkung und erklärt sich andererseits aus sterischen Gründen, die sich aus der einzigartigen Ausprägung der Quecksilberoxid-Teilstruktur ergeben. Abbildung 3.19 zeigt das sich ausbildende Polyeder-Verknüpfungsmuster. Jedes Sauerstoff-Atom ist verzerrt tetraedrisch von Quecksilber umgeben. Diese Tetraeder bilden einen dreidimensionalen Verbund. Entlang der *b*-Achse verlaufen Zick-Zack-Bänder aus kantenverknüpften Tetraedern, deren Spitzen alternierend nach oben und nach unten zeigen. Im Bereich dieser Kantenverknüpfung finden sich die langen HgO-Abstände von 270 pm, die nötig sind, damit sich die Tetraederzentren nicht zu nahe kommen. Die Zick-Zack-Bänder sind über je zwei Spitzen pro Tetraeder mit den Nachbarbändern verknüpft, so dass sich eine  $\text{Hg}_5\text{O}_4$ -Wirt-Struktur mit ausgeprägten Hohlräumen bildet. In *b*-Richtung sind die Bänder enger verknüpft als in *c*-Richtung, so dass die Beschreibung als in *c*-Richtung gestapelte Schichten hilfreich ist. Beim Blick entlang der *c*-Achse stehen die Tetraederecken der Schicht der oberen Elementarzellenhälfte mit dem vergleichbaren Pendant der Schicht der unteren Elementarzellenhälfte in Deckung, auf Höhe  $\frac{1}{2}$  ist senkrecht zur *c*-Achse eine Spiegelebene vorhanden.



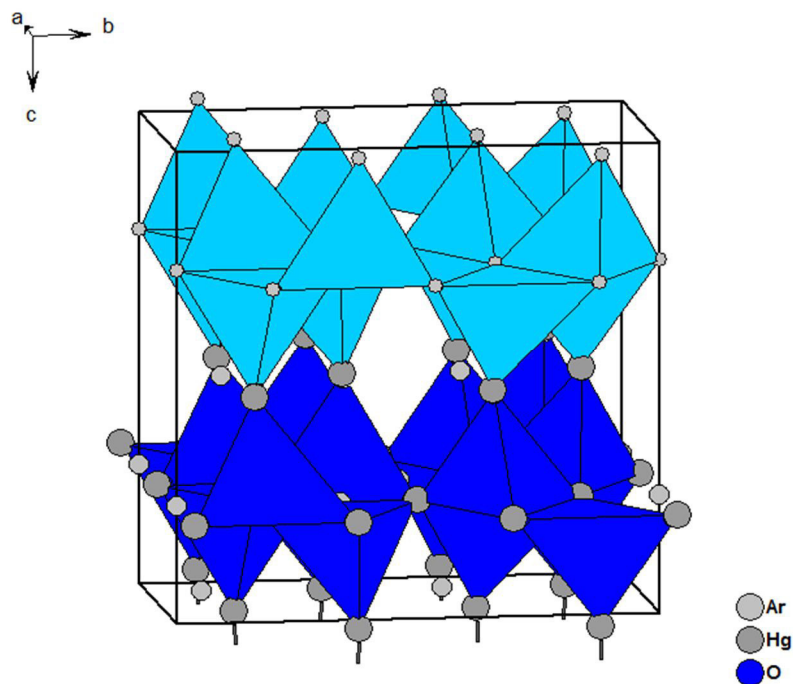
**Abb. 3.19 Teilstruktur als dreidimensionales Tetraeder-Verknüpfungsmuster.** Quecksilber-Atome belegen die Ecken der Tetraeder, im Tetraederzentrum befindet sich jeweils Sauerstoff. In *a-b*-Ebene liegt Kanten- und Eckenverknüpfung der Tetraeder vor, deren Spitzen alternierend nach oben und nach unten zeigen. In *c*-Richtung sind diese Schichten über die Ecken der Tetraederspitzen zu Schichtstapeln verknüpft. Beim Blick entlang der *c*-Achse liegen die jeweils vergleichbaren Atome der Schicht in der oberen Elementarzellenhälfte mit denen in der unteren Elementarzellenhälfte in Deckung. Die Stapelfolge ist AA.

Eine akkuratere Beschreibung dieser Teilstruktur und eine Erklärung des Befundes der turbostratischen Fehlordnung ergeben sich unter Berücksichtigung der zusätzlichen Elektronendichten mittleren Gewichtes. In Abbildung 3.20 sind diese Elektronendichten wieder als hellgrauen Kugeln mit aufgenommen, zusätzlich wurden die geometrischen Polyeder in der oberen Elementarzellenhälfte entfernt. Es zeigt sich, dass die hellgrauen Kugeln das gleiche relative Lagemuster wie die dunkelgrauen Kugeln besitzen, nur räumlich verschoben. Außerdem können im Bereich der Tetraeder-Grundflächen (Höhe  $c = 1/4$ ,  $c = 3/4$ ) nicht gleichzeitig dunkelgraue neben hellgrauen Kugeln vorkommen, da ihr Abstand voneinander unzulässig klein wäre. Diese Befunde sind verträglich mit der Deutung der hellgrauen Kugeln als Teil eines baugleichen Quecksilber-Netzwerks, das hier als Artefakte aus der nicht aufgelösten Stapelfehlordnung sichtbar wird.



**Abb. 3.20 HgO-Teilstruktur, teilweise als dreidimensionales Tetraeder-Verknüpfungsmuster dargestellt,** in Vorbereitung auf Abbildung 3.21. Die Positionen mittlerer Elektronendichten sind als hellgraue Kugeln eingezeichnet und mit Ar für Artefakt bezeichnet.

Abbildung 3.21 verdeutlicht den Übergang in die andere Stapelvariante. Diesmal sind aus der oberen Elementarzellenhälfte die dunkelgrauen Kugeln entfernt worden. Ohne dass die Sauerstoffatome ihre Positionen signifikant verändern müssen, findet sich auch mit den hellgrauen Kugeln eine tetraedrische Koordination und ein Polyeder-Verknüpfungsmuster, das dem schon beschriebenen gleicht. Die Tetraeder sind zur Unterscheidung jetzt hellblau eingefärbt. Im Übergang von der einen in die andere Stapelvariante verschwindet die Spiegelebene senkrecht zur  $c$ -Achse in Höhe  $c = 1/2$ , da die Tetraederecken jetzt beim Blick entlang der  $c$ -Achse gestaffelt stehen.



**Abb. 3.21** Teilstruktur als dreidimensionales Tetraeder-Verknüpfungsmuster in der Minoritäts-Stapelfolge AB. Die hellblauen Tetraeder repräsentieren den alternativen Verlauf des HgO-Netzwerkes über die Quecksilber-Atome auf den Artefakt-Lagen (Ar). Beim Blick entlang der  $c$ -Achse liegen die jeweils vergleichbaren Atome der Schicht in der oberen Elementarzellenhälfte zu denen in der unteren Elementarzellenhälfte versetzt.

Bezeichnet man die dunkelblau eingefärbte Schicht als Schicht A und die hellblau eingefärbte Schicht als Schicht B, sind die Grenzfälle die Stapelfolgen AA (bzw. BB) und AB. Aber auch alle Zwischenvarianten bis hin zum Verlust eines periodischen Musters sind verwirklicht, wie die Verschmierung der Reflexe in (reziproker) Stapelrichtung zeigt.

Eine Lagefehlordnungs-Verfeinerung entsprechend aufeinander bezogener Quecksilberatome jeweils einer dunkelblau und hellblau visualisierten Schicht ergibt einen Minoritätsanteil von 12 % für die hellblau visualisierten Lagen.

Und wo sind jetzt die Gäste? Die sind wegen Elektronendichteüberlagerungen und Orientierungsfehlordnungen nicht direkt zu sehen. In der Ebene  $c = 0$  und  $c = \frac{1}{2}$  finden die Gast-Komplexe ihren optimalen Platz und zwar in den Hohlräumen, wo auch das dem Quecksilber zugeordnete Elektronendichte-Artefakt auftritt. An diesen Positionen gesellt sich zu der Lagefehlordnung der Quecksilber-Atome also noch eine Besetzungsfehlordnung. Dazu kommt noch eine deutliche Unterbesetzung an Gast-Molekülen, die – gesetzt den Fall, es handelt sich tatsächlich um Ferrat-Ionen – nötig ist, um eine neutrale Verbindung zu erhalten. Das zentrale Eisen-Atom des Ferrat-Ions liegt also auf den Quecksilber-Artefakt-Lagen. Das tetraedrische Sauerstoffgerüst ist nicht als Elektronendichte auflösbar. Je nachdem, welche Stapelfolge den

Hohlraum aufspannt, also AA, AB, BA oder BB, kann eine unterschiedliche Orientierung des komplexen Gast-Anions erwartet werden. Das Gast-Molekül tritt also in vielfacher Fehlordnung auf. In Konsequenz geht damit eine klare Bestimmung der Gast-Teilstruktur verloren.

### Besonderheiten zu den roten Kristallen

Es fügt sich in die Thematik dieser Arbeit, dass gerade das Gerüst der Wirt-Struktur bestimmbar ist. Ein Netzwerk aus Quecksilber und Sauerstoff neuartiger Ausprägung liegt vor.

Die Syntheseplanung war ausgerichtet auf den Erhalt einer Quecksilberoxid-ferrat-Verbindung. Einige Beobachtungen nähren den Verdacht, dass es sich bei den roten Kristallen tatsächlich um eine solche handeln könnte, auch wenn deren Zusammensetzung und Struktur bezüglich des Ferrat-Einbaus ungesichert bleibt. Die Indizien sollen hier nicht überbewertet werden, daher nur kurz eine Auflistung der Punkte.

Die Argumente, die für die Ferrat-Version sprechen, sind:

- Die intensiv-rote Farbe der Kristalle spricht für die Anwesenheit eines Ferrat-komplexes in der Verbindung.
- Die Kristalle waren an Luft nur kurze Zeit stabil und zerfielen dann zu einer gelbbraunen Substanz, was ebenfalls zu instabilen Ferrat-Molekülen passt.

### Literatur zu Kapitel 3.2.2:

- Behm, H., Trimercury Dinitrate Dioxide,  $\text{Hg}_3\text{O}_2(\text{NO}_3)_2$ , *Acta Crystallographica C*, **1983**, 39, 1319-1321
- Brodersen, K.; Liehr, G.; Schottner, G., Kristallstruktur des  $\text{Hg}_{10}(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_6$ , *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, **1985**, 529, 15-21
- Brodersen, K.; Liehr, G.; Schottner, G., Kristallstruktur des  $\text{Hg}_4\text{O}_2(\text{NO}_3)_2$ , *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, **1985**, 531, 158-166
- Kamenar, B.; Matkovic-Calogovic, D.; Nagl, A., Structural study of the system  $\text{Hg}_2\text{O}-\text{N}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ ; crystal structures of three basic mercury(I) nitrates - hydrolysis products of mercury(I) nitrate dehydrate, *Acta Crystallographica C*, **1986**, 42, 385-389
- Otwinowski, Z.; Minor, W., Processing of X-ray Diffraction Data Collected in Oscillation Mode, *Methods in Enzymology, Macromolecular Crystallography, Part A*, **1997**, 276, 307-326
- Ribar, B.; Matkovic, B.; Slijkic, M.; Gabela, F., Die Kristallstruktur von  $\text{Hg}(\text{OH})\text{NO}_3$ , *Zeitschrift für Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie*, **1971**, 134, 311-318
- Scheringer, C., Strukturverfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate mit den freien Parametern von Molekülen und mit Nebenbedingungen, *Acta Crystallographica* **1965**, 19, 513-52
- Sheldrick, G. M., A short history of SHELX, *Acta Crystallographica Section A. Foundations of Crystallography*, **2008**, 64, 112-122
- Weil, M., Crystal structure of the mixed-valent basic mercury nitrate  $\text{Hg}(\text{I})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{Hg}(\text{II})(\text{OH})(\text{NO}_3) \cdot \text{Hg}(\text{II})(\text{NO}_3)_2 \cdot 4(\text{Hg}(\text{II})\text{O})$ , *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, **2005**, 631, 1346-1348
- Weil, M., Crystal structure and thermal behaviour of the mixed-valent basic mercury nitrate  $\text{Hg}(\text{I})_2(\text{OH})(\text{NO}_3) \cdot (\text{Hg}(\text{II})\text{O})$ , *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, **2005**, 631, 829-831

### 3.2.3 Quecksilber(I)/Quecksilber(II)-oxidsulfat $(\text{Hg}_2)_4\text{HgO}_2(\text{SO}_4)_3$

#### Allgemeines zum Objekt

Wie in Kapitel 3.1.1 beschrieben, wurde die Synthese des Quecksilbersulfid-Chromats  $\text{Hg}_3\text{S}_2[\text{CrO}_4]$ , welches dem Mineral *Edoyleirit* entspricht, zunächst durch die hydrothermale Umsetzung von Quecksilber(II)-Sulfid  $\text{HgS}$  und Chrom(VI)-oxid  $\text{CrO}_3$  versucht. Im sauren Milieu dieser Synthese laufen komplexe Redox-Reaktionen ab, die unter anderem eine quantitative Reduktion des  $\text{CrO}_3$  und Oxidation des Sulfides zur Folge haben, sodass die Synthese von  $\text{Hg}_3\text{S}_2[\text{CrO}_4]$  auf diesem Wege nicht gelang. Dafür entstand reproduzierbar eine große Menge an Kristallen der quecksilberreichen, gemischtvalenten Verbindung **Quecksilber(I)/Quecksilber(II)-oxidsulfat  $(\text{Hg}_2)_4\text{HgO}_2(\text{SO}_4)_3$** , die in diesem Kapitel beschrieben wird.

#### Synthese

Als Edukte wurden rotes Quecksilber(II)-Sulfid  $\text{HgS}$  (Zinnober) und Chrom(VI)-oxid  $\text{CrO}_3$  eingesetzt. Festes  $\text{HgS}$  und eine wässrige Lösung von  $\text{CrO}_3$  wurden in eine oben offene Ampulle eingefüllt und in einem Flüssig-Stickstoff-Bad eingefroren. Noch im gefrorenen Zustand wurde die Ampulle zugeschmolzen. Der hierfür benötigte leichte Unterdruck wurde von einer Vakuum/Schutzgas-Apparatur zur Verfügung gestellt und über einen an die Ampulle angeschmolzenen Schliffansatz vermittelt.

Die Ampulle wurde in den Autoklaven gestellt. Nach Einbringen des Gegendruckmittels n-Pentan und Verschließen wurde der Autoklav stehend nach der „cold seal“-Methode auf  $300^\circ\text{C}$  erhitzt. Bei dieser Syntheseführung herrschen in der Ampulle stark saure Bedingungen und die Oxidationskraft des Chrom(VI) unterstützt die Bildung von  $(\text{Hg}_2)_4\text{HgO}_2(\text{SO}_4)_3$ . Für die Reaktion lässt sich folgende Gleichung formulieren:

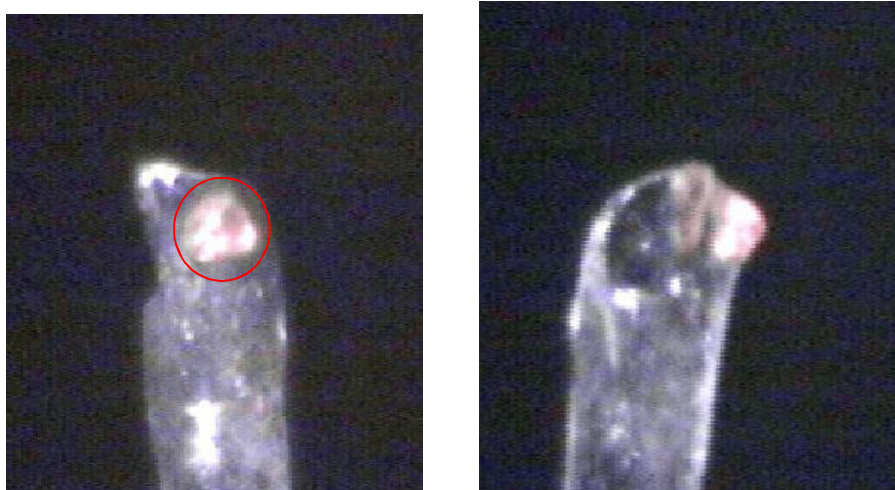


Die Kristallkeime des  $(\text{Hg}_2)_4\text{HgO}_2(\text{SO}_4)_3$  bildeten sich auf Ablagerungen von Chrom(III)-oxid, welches als ein Nebenprodukt entstand. Die Kristalle sind daher alle einseitig mit teilweise eingewachsenem grünem Chrom(III)-oxid verunreinigt. Auf der nicht verunreinigten Seite zeigen die Kristalle prismatischen Habitus mit komplex ausgeführter Tracht. Die Kristallflächen springen im Bereich der Chrom(III)-oxid-Verunreinigungen mitunter etwas ein, was die Ausprägung der Kristallgefüge als Wachstumsviellinge schon visuell erkennen lässt.



## Struktur

Die Strukturbestimmung wird mit dem Kristallit in Abbildung 3.19 durchgeführt. Es handelt sich um ein ca. 0,07 mm × 0,07 mm × 0,04 mm großes Bruchstück eines größeren Kristallgefüges. Die Verunreinigung mit Chrom(III)-oxid ist mechanisch abgetrennt worden.



**Abb. 3.22** Kristallit der Verbindung Quecksilber(I)/Quecksilber(II)-oxidsulfat  $(\text{Hg}_2)_4\text{HgO}_2(\text{SO}_4)_3$ . Der gelbe Kristallit haftet mit Öl oben auf einer Glaskapillare des Goniometerkopfes. Gezeigt sind zwei Ansichten. Im Reflexspiel des Auflichts ist der Facettenreichtum der Tracht erkennbar.

Die Daten des Diffraktometers wurden in diesem Fall mit den Programmen APEX2 [Bruker, 2007] und SAINT [Bruker, 2007] konfiguriert. Die Kristallstrukturbestimmung gelang mit dem Programm JANA2006 [Petricek, 2006], in dem zur Strukturlösung das Programm *Superflip* [Palatinus, 2006] und zur Strukturverfeinerung der Algorithmus nach den kleinsten Fehlerquadraten [Scheringer, 1965] implementiert sind.

Die Strukturlösung von Quecksilber(I)/Quecksilber(II)-Oxid-Sulfat  $(\text{Hg}_2)_4\text{HgO}_2(\text{SO}_4)_3$  gelingt in der Raumgruppe  $P12_1/c1$  (Nr. 14) mit den (ortho-hexagonalen) Gitterkonstanten  $a = 1710,2(4)$  pm,  $b = 990,4(2)$  pm,  $c = 966,1(2)$  pm,  $\beta = 90,047(5)^\circ$ . Exakte Orthohexagonalität liegt vor, wenn das a/b-Verhältnis  $\sqrt{3} = 1,732$  (hier  $a/b = 1,727$ ) entspricht und alle Winkel  $90^\circ$  betragen. Die Strukturverfeinerung – insbesondere die Darstellung praktisch unverzerrter Sulfat-Tetraeder und das Erreichen passabler Gütefaktoren  $R$  – gelingt erst befriedigend unter Vorgabe von Zwillingsgesetzen, die die Domänenstruktur des Kristallgefüges repräsentieren. Dazu mehr im Kapitel „Besonderheiten“.

Die folgenden Tabellen geben Auskunft über die Daten zur Kristallstrukturbestimmung (Tabelle 3.07) und die fraktionellen Atomkoordinaten (Tabelle 3.08) [weitere Einzelheiten zu den Strukturdaten siehe Tabellen im Anhang].

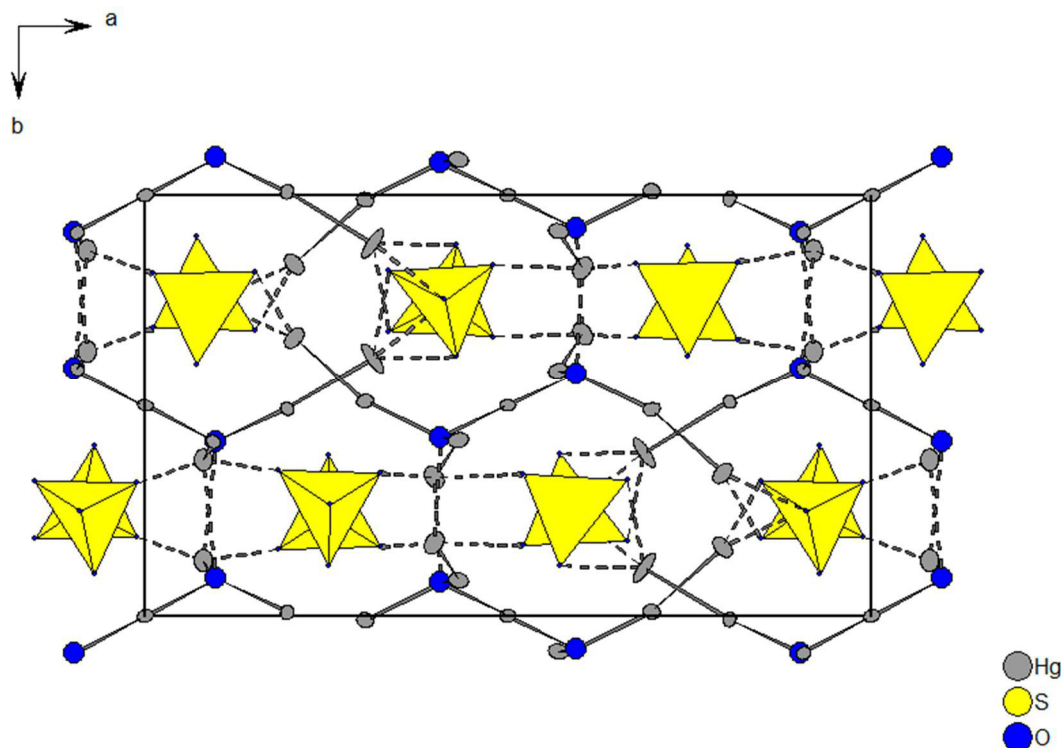
**Tabelle 3.07**  $(\text{Hg}_2)_4\text{HgO}_2(\text{SO}_4)_3$ : Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichung beziehen sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle.

Summenformel	$(\text{Hg}_2)_4\text{HgO}_2(\text{SO}_4)_3$
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, $P2_1/c$ (Nr.14)
Gitterkonstanten	$a = 1710,2(4)$ pm $b = 990,4(2)$ pm $c = 966,1(2)$ pm $\beta = 90,047(5)^\circ$
Zellvolumen	$V = 1636,3(5) 10^6 \text{ pm}^3$
Zahl der Formeleinheiten	4
Dichte (berechnet)	$8,625 \text{ g/cm}^3$
Kristallfarbe / Form	orange / prismatisch
Kristallabmessungen	$0,072 \times 0,068 \times 0,044 \text{ mm}^3$
Diffraktometer	BRUKER-NONIUS-Kappa-CCD
Röntgenstrahlung	Mo-K $\alpha$ , $\lambda = 71.073 \text{ pm}$
Messtemperatur	123 K
Messbereich	$2,4 < 2\theta < 60,8^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe	31526
Zahl der unabhängigen Reflexe	3752
Zahl der Reflexe mit $F_0 > 3\sigma(F_0)$	13443
$R_{\text{int}}$	32,2 % für Laueklasse $2/m$ , gemittelt über ganzes Kristallgefüge ohne Berücksichtigung der Zwillingsdomänen
Zahl der Reflexe in der Verfeinerung	31526
Zahl der verfeinerten Parameter	173
Verhältnis Reflexe / Parameter	16.43
Absorptionskoeffizient	$\mu = 84,55 \text{ mm}^{-1}$
Absorptionskorrektur	keine
Gütefaktoren:	
$R( F )$ für alle Reflexe	16,20%
$R( F )$ für 5342 Reflexe mit $F_0 > 3\sigma(F_0)$	9,89%
$wR(F^2)$	26,59%
GooF	1,04
max. /min. Restelektronendichte	$2,74 / -1,96 \text{ e} \cdot 10^{-6} \cdot \text{pm}^{-3}$

**Tabelle 3.08**  $(\text{Hg}_2)_4\text{HgO}_2(\text{SO}_4)_3$ : Atomlagen einer asymmetrischen Einheit, angegeben als fraktionelle Koordinaten bezüglich der Gitterparameter des Achsensystems. In der letzten Spalte sind die isotropen Auslenkungsparameter angegeben. Sie sind berechnet, und zwar aus der Spur der  $3 \times 3$  Matrix der anisotropen Auslenkungsparameter. Die Werte der anisotropen Auslenkungsparameter und Angaben zu ausgewählten Abständen und Winkeln befinden sich im Anhang.

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{iso}}$
Hg1	0	0	0	0,0090(5)
Hg2	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	0,0106(5)
Hg3	0,0933(1)	0,9120(2)	0,3106(2)	0,0105(4)
Hg4	0,0803(1)	0,8685(2)	0,5664(2)	0,0166(4)
Hg5	0,1950(1)	0,9918(2)	0,9970(2)	0,0115(4)
Hg6	0,3124(1)	0,1145(2)	0,8990(2)	0,0272(5)
Hg7	0,3023(1)	0,0095(2)	0,4609(2)	0,0128(4)
Hg8	0,2045(1)	0,1626(2)	0,5791(2)	0,0180(4)
Hg9	0,4301(1)	0,9157(2)	0,1746(2)	0,0132(4)
Hg10	0,3975(1)	0,8280(2)	0,9376(2)	0,0170(4)
S1	0,0800(5)	0,2429(8)	0,7963(8)	0,007(2)
S2	0,2522(5)	0,7354(8)	0,1947(8)	0,005(2)
S3	0,4129(5)	0,2583(9)	0,6848(8)	0,009(2)
O1	0,092(2)	0,914(2)	0,085(2)	0,017(5)
O2	0,410(2)	0,922(2)	0,398(2)	0,004(4)
O3	0,151(2)	0,318(2)	0,737(2)	0,002(4)
O4	0,009(2)	0,322(3)	0,760(3)	0,022(6)
O5	0,074(2)	0,100(2)	0,752(2)	0,001(4)
O6	0,086(2)	0,248(2)	0,950(2)	0,006(4)
O7	0,249(2)	0,736(2)	0,038(2)	0,010(5)
O8	0,323(2)	0,662(3)	0,238(3)	0,019(6)
O9	0,253(1)	0,879(2)	0,246(2)	0,002(5)
O10	0,182(2)	0,662(2)	0,249(2)	0,010(5)
O11	0,482(2)	0,163(3)	0,228(3)	0,018(6)
O12	0,338(2)	0,327(2)	0,741(2)	0,003(4)
O13	0,424(2)	0,116(2)	0,741(2)	0,012(5)
O14	0,414(2)	0,251(2)	0,531(2)	0,007(4)

Aus den in Tabelle 3.08 angegebenen Atomlagen ergibt sich die in Abbildung 3.23 gezeigte Atom-Anordnung. In der gewählten Blickrichtung sind der Kanäle bildende Wabenaufbau der Quecksilberoxid-Teilstruktur und die Stapelung der Sulfat-Ionen in diesen Kanälen zu sehen.



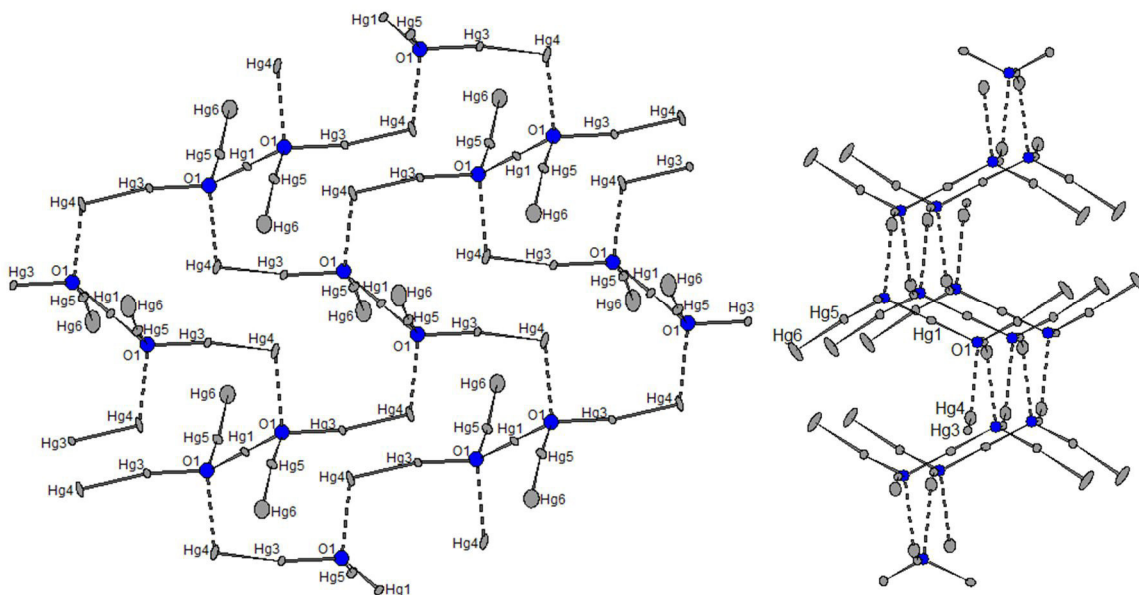
**Abb. 3.23 Kristallstruktur von  $(\text{Hg}_2)_4\text{HgO}_2(\text{SO}_4)_3$ .** Gezeigt ist eine erweiterte Elementarzelle (schwarzer Kasten) in Blickrichtung der  $c$ -Achse. Das Quecksilberoxid-Netzwerk bildet gewellte Schichten, die sich entlang der Blickrichtung ausbreiten. Aufgebaut sind sie aus  $(\text{Hg}_2)\text{-O-Hg-O-(Hg}_2)$ -Einheiten. Als weiteres Element zweigen an den Sauerstoff-Atomen  $(\text{Hg}_2)$ -Hanteln ab. Die scheinbare Wabenstruktur des Netzes entsteht durch die räumliche Anordnung dieser Einheiten. In den kanalartigen Hohlräumen dieses Wirtes sind die Gast-Sulfat-Ionen gestapelt. Zusätzlich zu den kovalenten linearen (Standard-)Bindungen sind an den Stellen, wo Quecksilber nicht linear abgesättigt ist, die alternativen Koordinationen mit gestrichelten Bindungslinien markiert.

Das Quecksilberoxid-Netzwerk enthält  $\text{Hg}^{2+}$ -Einheiten und  $(\text{Hg}_2)^{2+}$ -Hanteln, es liegt also eine gemischtvalente Verbindung vor. Die  $\text{Hg}^{2+}$ -Einheiten und die Hälfte der  $(\text{Hg}_2)^{2+}$ -Hanteln sind mit Sauerstoff zu Zyklen arrangiert, die ihrerseits zu gewellten Schichten kondensiert sind. Die Ausbreitungsrichtung dieser Schichten verläuft parallel zur  $b$ - $c$ -Fläche.

Die andere Hälfte der  $(\text{Hg}_2)^{2+}$ -Hanteln zeigt als abzweigende Glieder direkt und ausschließlich auf Gast-Moleküle. In Abbildung 3.23 kreuzen sich diese abzweigenden  $(\text{Hg}_2)^{2+}$ -Hanteln – in der Höhe versetzt – und vervollständigen den wabenförmigen Eindruck des Quecksilberoxid-Netzwerks entlang der  $c$ -Blickrichtung. Die endständigen Quecksilber-Atome der verlinkenden  $(\text{Hg}_2)^{2+}$ -Hanteln besitzen bezüglich der Lage einige Freiheiten; die resultierenden und nicht aufgelösten Lagefehlern führen zu vergrößerten anisotropen Auslenkungsparametern.

Alle  $(\text{Hg}_2)^{2+}$ -Hanteln sind nur zu einer Seite hin mit einer kurzen linearen Bindung an die netzwerk-integrierten Sauerstoff-Atome angebunden. Diese kurzen Bindungen haben die typische Länge von etwa 200 pm und besitzen einen hohen Kovalenzanteil. Zur anderen Seite ist die Valenz der  $(\text{Hg}_2)^{2+}$ -Hantel mit mehreren Sauerstoff-Atomen koordinativ abgesättigt, folgerichtig mit verlängerten Bindungsabständen. Diese Bindungen haben vermehrt elektrostativen Anteil und sind in den Abbildungen 3.23 und 3.24 mit gestrichelter Linie eingezeichnet. Eine klar abgesetzte und rahmende Struktur des Wirtnetzwerks ist aufgeweicht zugunsten einer verlinkten Einbindung der Gast-Ionen.

Die Sulfat-Gäste lassen sich stabil mit isotropen Auslenkungsparametern der beteiligten Sauerstoff-Atome verfeinern. Die leichte Verzerrung des Tetraeder-Habitus und einige nicht positiv definierte Tensoren beim Versuch der Verfeinerung mit anisotroper Auslenkung resultieren aus der eingeschränkten Datenklarheit infolge der komplexen Verzwilligung.

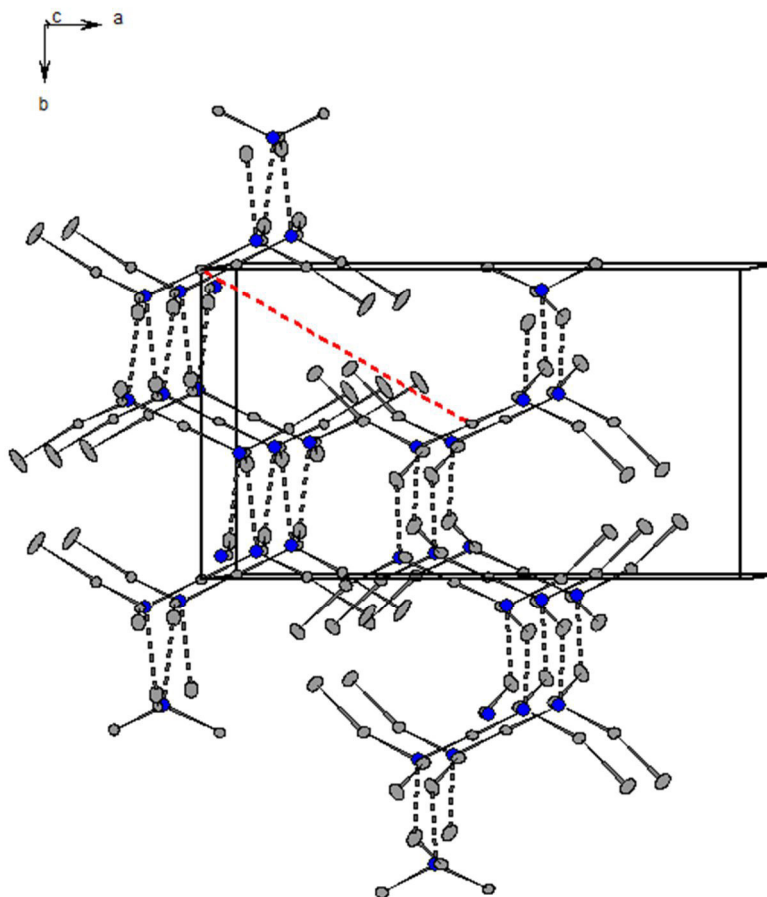


**Abb. 3.24** Aufbau einer Quecksilberoxid-Wirt-Schicht in der Verbindung  $(\text{Hg}_2)_4\text{HgO}_2(\text{SO}_4)_3$  betrachtet aus zwei Blickwinkeln. Es sind zyklische Arrangements aus Quecksilber und Sauerstoff und  $(\text{Hg}_2)$ -Hanteln als Verzweigungsglieder vorhanden. Die Zyklen aus Quecksilber und Sauerstoff kondensieren zu gewellten Schichten, von denen die abzweigenden Hanteln in den freien Raum ragen. Neben den kovalenten linearen (Standard-)Bindungen sind zum Aufbau der Schichten auch aufgeweitete Bindungen mit deutlich elektrostatischem Charakter zu finden (gestrichelte Bindungslinien).

Abbildung 3.24 zeigt den Aufbau einer Quecksilberoxid-Wirt-Schicht aus zwei Blickwinkeln. Aufgebaut sind die Schichten aus  $(\text{Hg}_2)_2\text{-O-Hg-O-(Hg}_2)_2$ -Einheiten, in denen eine überwiegend kovalente Bindung vorherrscht - symbolisiert mit durchgezogenen Bindungsstrichen. Die Verknüpfung dieser Einheiten zu gewellten Schichten geschieht über eine vierte freie Koordinationsstelle der Sauerstoff-Atome, welches damit ein gestreckt tetraedrisches Koordi-

nationsmuster erhält. Die gestrichelt eingezeichneten Bindungen zu den Quecksilber-Atomen der Tetraederspitzen signalisieren auch hier, dass sich in Koordination zu diesen Quecksilber-Atomen noch weitere Sauerstoff-Atome der Gast-Moleküle befinden.

Innerhalb der Kristallstruktur sind zwei kristallographisch unabhängige Schichten mit praktisch identischem Aufbau vorhanden. Wie diese Schichten in der Elementarzelle arrangiert sind, zeigt Abbildung 3.25.



**Abb. 3.25** Arrangement der Quecksilberoxid-Wirt-Schichten in der Verbindung  $(\text{Hg}_2)_4\text{HgO}_2(\text{SO}_4)_3$ . In der gefundenen Raumgruppe  $P2_1/c$  sind die Schichten kristallographisch unabhängig. Der mit roter gestrichelter Linie eingezeichnete Verschiebungsvektor  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$  korreliert die Schichten miteinander. Diese Korrelation zeigt, dass die Wirt-Teilstruktur fast den höheren Symmetriegrad der Raumgruppe  $C2/c$  erreicht.

Die gestrichelt eingezeichnete rote Linie zeigt den Verschiebungsvektor an, der beide Schichten ineinander überführt. Dieser Vektor  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$  entspricht einer Translation, wie sie in  $C$ -zentrierten Gittern auftritt. Tatsächlich erfüllt die Quecksilberoxid-Teilstruktur in guter Übereinstimmung die symmetrischen Anforderungen der  $C$ -zentrierten Raumgruppe  $C2/c$ , die eine Obergruppe der gefundenen Raumgruppe  $P2_1/c$  ist. Für die gesamte Struktur ist die hohe Symmetrie der Raumgruppe  $C2/c$  nicht möglich, da sie ein Inversionszentrum im Zentrum der Gast-Moleküle verlangt, was mit deren tetraedrischer Form nicht vereinbar ist.

Als denkbare Alternative zur gefundenen Raumgruppe  $P2_1/c$  und mit der tetraedrischen Form der Gastmoleküle vereinbar ist die nicht-zentrosymmetrische Untergruppe  $Cc$ . Die Ausrichtung der Sulfat-Tetraeder, genauer, die Stellung der Tetraederspitzen zueinander, wäre dann unterschiedlich. In der Raumgruppe  $Cc$  gelingt allerdings keine stabile Verfeinerung. Auch das komplexe Beugungsbild ist nur erklärbar, wenn keine systematischen Auslöschungen einer  $C$ -Zentrierung angenommen werden. Eine schrittweise Analyse des Beugungsbildes ist Thema des folgenden Kapitels.

### **Besonderheiten und Diskussion**

$(\text{Hg}_2)_4\text{HgO}_2(\text{SO}_4)_3$  wird hier den zweidimensionalen Wirt-Strukturen zugeordnet. Abweichend zu den bisher besprochenen Strukturen ist hier aber der schichtartige Aufbau des Wirtes erweitert durch verlinkende Einheiten. Die Trennung zwischen Wirt und Gast ist deshalb nicht mehr so eindeutig wie in den zuvor besprochenen Verbindungen. Im Kern bleibt aber das zur Beschreibung herangezogene Modell einer Wirt-Gast-Struktur erhalten. Alternativ ist eine andere Struktur-Aufteilung möglich, nämlich in  $\text{HgO}$ - und  $(\text{Hg})_2\text{SO}_4$ - Einheiten; ein Doppelsalz klassischer Ausprägung liegt allerdings weder stöchiometrisch noch strukturell vor.

### Verzwilligung

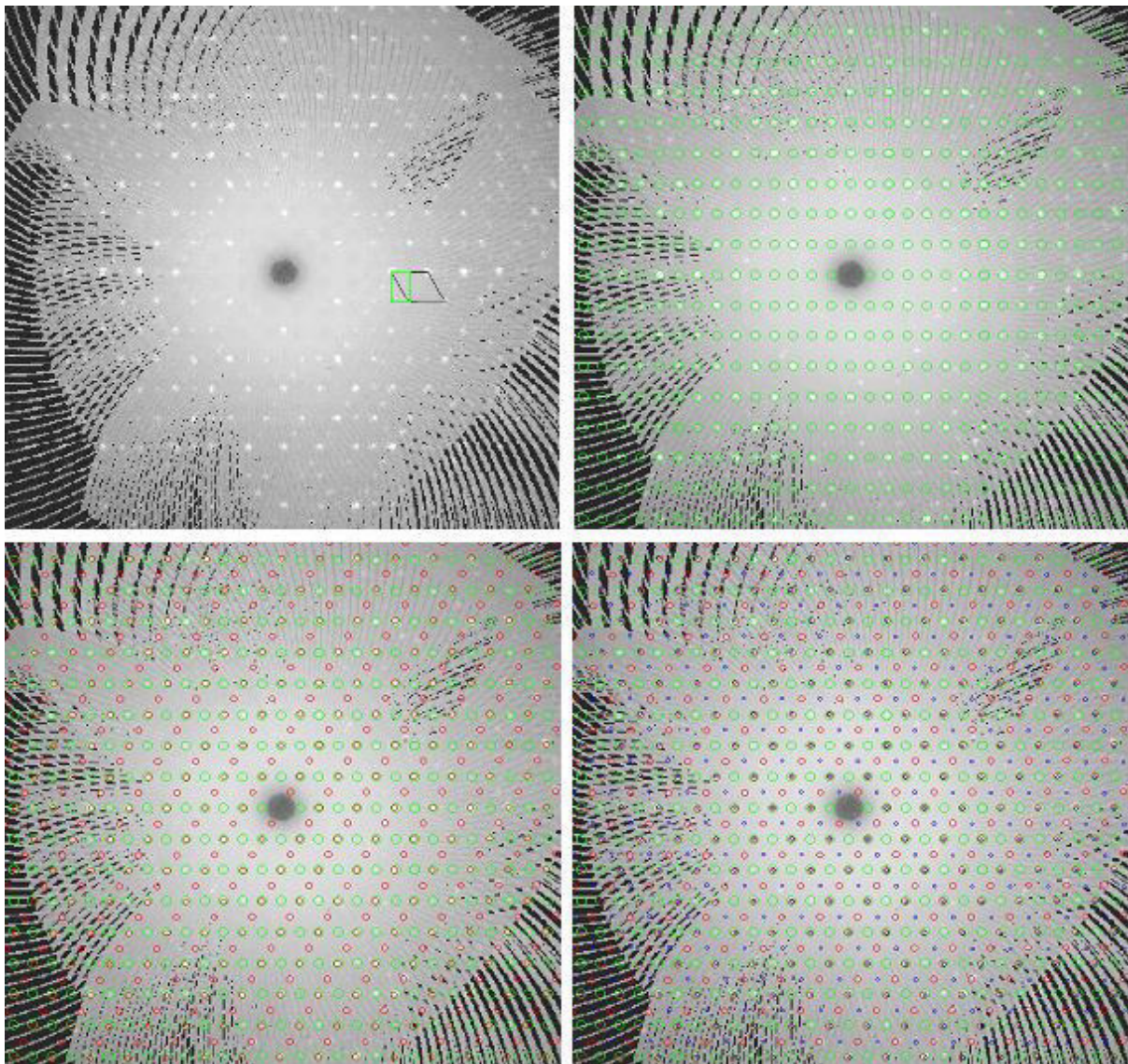
Für die Strukturlösung und -verfeinerung dieser Verbindung mussten einige systematisch in den Kristallen angelegte Fallen ausgeräumt werden. Das beispielhaft gewählte Bild eines Kristalls (Abbildung 3.22) zeigt schon die komplexe Tracht, die ein komplexes topotaktisches Gefüge aus verwachsenen Domänen erwarten lässt.

Bemerkenswert ist, dass die Farbe der synthetisierten Kristalle von fahlem gelb bis zu kräftigem orange reicht. Der Grund für die farbliche Bandbreite ist unklar. Klassischer Dichroismus ist bei Drehung der Kristalle nicht zu beobachten. Sowohl die fahlgelben als auch die orangefarbenen Exemplare zeigen in der Röntgenstrukturanalyse die gleichen Beugungsbilder. Die verschiedenfarbigen Kristalle besitzen auch die gleiche Struktur. Eine anfangs getroffene Unterscheidung der Kristallsorten in verschiedene Raumgruppentypen –  $Cc$  für einen fahlgelben Kristall und  $P2_1/c$  für einen orangefarbenen Kristall – bestätigte sich später nicht. Es wurden zunächst zur Vermeidung übermäßiger Absorption zu kleine Kristalle vermessen, bei denen die vielen schwachen Reflexe nicht aus dem Untergrund hervortraten. Wie oben erwähnt, lassen die Schweratomlagen Interpretationsspielraum für beide Raumgruppentypen.



Alle Kristalle sind systematische Wachstumsviellinge. Vielleicht kann die Farbe der einzelnen Individuen mit verschiedener Ausprägung der topotaktischen Gefüge und/oder mit Kristallbaufehlern an den Domänengrenzen erklärt werden.

Der Grund für die systematische Verwachsung – und im Umkehrschluss der Schlüssel für das Auffinden der richtigen Raumgruppe und der Zwillingsgesetze – ist zum einen in der Metrik des Gitters und zum anderen in der Struktur selber zu suchen.



**Abb. 3.26** Ableitung des richtigen Bravais-Typs aus dem Kristallgefüge von  $(\text{Hg}_2)_4\text{HgO}_2(\text{SO}_4)_3$ . Gezeigt ist viermal die  $hk0$ -Schicht des Beugungsbildes. Die hexagonale Metrik des Beugungsbildes (schwarz eingezeichnete Elementarzelle) ist verletzt durch schwache Reflexe. Dies führt zu einer orthogonalen Metrik (grüne Elementarzelle), deren zugehörige erwartete Reflexlagen von der Diffraktometer-Software als grüne Kreise prognostiziert werden. Zusätzlich auftretende Intensitäten, die durch orthogonale Metrik nicht abgedeckt sind, erklären sich aus der partiell pseudomeroedrischen Verzwillingung einer Drehung um  $120^\circ \parallel c^*$ -Achse (mit roten Kreisen unterlegte erwartete Reflexpositionen) sowie einer Drehung um  $240^\circ \parallel c^*$ -Achse (entsprechend blaue Kreise). Damit sind alle Reflexpositionen des Beugungsbildes erklärbar.



Der richtige Bravais-Typ ist im Beugungsbild verschleiert, da eine Vielzahl schwacher Reflexe einer direkten Zuordnung entgegensteht. Abbildung 3.26 verdeutlicht den Sachverhalt. Gezeigt ist viermal die  $hk0$ -Schicht des Beugungsbildes, jeweils mit zusätzlichen Informationen farblich modifiziert.

Auffällig sind zwei unterschiedliche Gewichtungen in der Reflexintensität: Es gibt Reflexe starker Intensität, die einer hexagonalen Metrik gehorchen. Aus diesen Reflexen resultiert die in Abbildung 3.26 schwarz eingezeichnete Elementarzelle. Zusätzlich gibt es – bezogen auf die hexagonale Metrik – auf halber Strecke der  $a^*$ -Achse,  $b^*$ -Achse und der Vektoraddition  $a^* + b^*$  jeweils zusätzliche Reflexe schwacher Intensität.

Um die schwachen Reflexe in einem einzigen Gitter zu erfassen, wäre eine Verdoppelung der Gitterkonstanten  $a$  und  $b$  nötig. Eine derartige Vervierfachung des Elementarzellenvolumens unter Beibehaltung der hexagonalen/trigonalen Metrik ist für die vorliegende Intensitätsverteilung unlogisch, denn die symmetrieäquivalenten Reflexe sind im Beugungsbild nicht hinreichend intensitätsgleich. Das bestätigt ein schlechter  $R_{\text{int}}$ -Wert für die hexagonale/trigonale Metrik.

Alternativ führt ein Symmetrieabstieg in „orthohexagonale Metrik“ zu verdoppeltem Zellvolumen (grün eingezeichnete Elementarzelle). Die zugrundeliegende Struktur bedingt zwar einen primitiven Bravais-Typ, aber systematisch intensitätsschwach bleiben alle Reflexe, deren Summe  $h' + k'$  ungerade ist. Eine  $C$ -Zentrierung ist für signifikante Teile des Elementarzellinhalts angenähert (Pseudosymmetrie). Als neue Laue-Klassen kommen  $2/m2/m2/m$  oder drei unterschiedliche  $2/m$  mit einem monoklinen Winkel von  $\approx 90^\circ$  in Frage, je nachdem, ob der Symmetrieabstieg aus einer hexagonalen oder einer trigonalen Metrik erfolgt.

Mit der Diffraktometer-Software lässt sich ein raumfüllendes Raster (Gitter) für die orthogonale Elementarzelle darstellen (die grünen Kreise markieren die erwarteten Positionen). Man sieht, dass mit diesem Gitter nicht alle Intensitäten abgedeckt werden. Ausgehend vom Gedanken eines Kristallgefüges mit verschiedenen orientierten Domänen wird nach superpositionierenden Drehungen des Rasters gesucht. Der ursprünglichen hexagonalen/trigonalen Metrik folgend, führt eine Drehung um  $120^\circ$ , bzw. um  $240^\circ$  um die pseudohexagonale Achse zu einem Reflexlagenmuster, das in den unteren Teilbildern der Abbildung 3.26 mit roten ( $120^\circ$ ) und blauen ( $240^\circ$ ) Kreisen beschrieben ist. Damit sind alle Reflexlagen erklärbar. Es liegt eine partiell pseudomeroedrische Verdrillung vor.

Für eine stabile Verfeinerung aller Atom-Lagen - besonders der kritischen Sulfat-Sauerstoff-Atome - ist zusätzlich zur Verdrillung das Anbringen einer weiteren Verzwilligung nötig.

Die Wahl der Raumgruppe  $P2_1/c$  mit dem monoklinen Winkel von  $\approx 90^\circ$  gibt zusätzlich mögliche Verzwilligungs-Parameter frei. Benutzt man die zweizählige Drehachse parallel zur  $c$ -Achse als Zwillingsgesetz dieser pseudomeroedrischen Verzwilligung, gelingt eine sprunghafte Verbesserung der Verfeinerung. Die Verzwilligung wirkt kumulativ auf alle Domänen des zuvor erläuterten Drillings, so dass insgesamt ein Zwilling vom Drilling, also ein Sechsling im Kristallgefüge ausgebildet ist. Im extremen Fall setzt sich die Intensität der überlappenden Reflexe aus den Beiträgen von sechs Domänen zusammen.

Die  $3 \times 3$ -Matrizen, welche die Domänen ineinander überführen, lauten:

$$\begin{pmatrix} h_{\text{Domäne 2}} \\ k_{\text{Domäne 2}} \\ l_{\text{Domäne 2}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \overline{0,5} & 0,5 & 0 \\ 1,5 & \overline{0,5} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h_{\text{Domäne 1}} \\ k_{\text{Domäne 1}} \\ l_{\text{Domäne 1}} \end{pmatrix} \leftrightarrow 240^\circ \parallel c^* ;$$

$$\begin{pmatrix} h_{\text{Domäne 3}} \\ k_{\text{Domäne 3}} \\ l_{\text{Domäne 3}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \overline{0,5} & \overline{0,5} & 0 \\ 1,5 & \overline{0,5} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h_{\text{Domäne 1}} \\ k_{\text{Domäne 1}} \\ l_{\text{Domäne 1}} \end{pmatrix} \leftrightarrow 120^\circ \parallel c^* ;$$

$$\begin{pmatrix} h_{\text{Domäne 4}} \\ k_{\text{Domäne 4}} \\ l_{\text{Domäne 4}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \overline{0,5} & 0,5 & 0 \\ 1,5 & 0,5 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h_{\text{Domäne 1}} \\ k_{\text{Domäne 1}} \\ l_{\text{Domäne 1}} \end{pmatrix} \leftrightarrow 60^\circ \parallel c^* ;$$

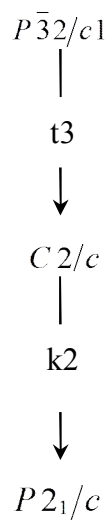
$$\begin{pmatrix} h_{\text{Domäne 5}} \\ k_{\text{Domäne 5}} \\ l_{\text{Domäne 5}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \overline{0,5} & \overline{0,5} & 0 \\ 1,5 & 0,5 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h_{\text{Domäne 1}} \\ k_{\text{Domäne 1}} \\ l_{\text{Domäne 1}} \end{pmatrix} \leftrightarrow 300^\circ \parallel c^* ;$$

$$\begin{pmatrix} h_{\text{Domäne 6}} \\ k_{\text{Domäne 6}} \\ l_{\text{Domäne 6}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \overline{1} & 0 & 0 \\ 0 & \overline{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h_{\text{Domäne 1}} \\ k_{\text{Domäne 1}} \\ l_{\text{Domäne 1}} \end{pmatrix} \leftrightarrow 180^\circ \parallel c^*$$

Die Anteile der einzelnen Domänen für das gemessene Kristallgefüge sind in folgender Tabelle zusammengefasst:

Domäne	Prozent-Anteil
Hauptdomäne ( $0^\circ$ )	38,08
$120^\circ$	0
$300^\circ$ ( $120^\circ + 180^\circ$ )	24,55
$240^\circ$	10,71
$60^\circ$ ( $240^\circ + 180^\circ$ )	9,03
$180^\circ$	17,36

Beim Kristallwachstum ist der Aufbau zum Viellingsdomänengefüge scheinbar energetisch zwanglos möglich. Tatsächlich ist die Nähe zu einer hohen trigonalen Symmetrie in weiten Teilen der Struktur angelegt. Eine Gruppe-Untergruppe-Beziehung ist zwar hypothetisch, zeigt aber die energetische Passgenauigkeit der verschiedenen Domänenorientierungen. Das Schema der Abbildung 3.27 gibt den Symmetrie-Zusammenhang wieder – von der pseudo-dreizähligen Symmetrie, die für weite Teile der Struktur näherungsweise gilt, über die Pseudo- $C$ -Zentrierung, die für die Schweratome gültig ist, bis zur gefundenen Raumgruppe  $P2_1/c$ .

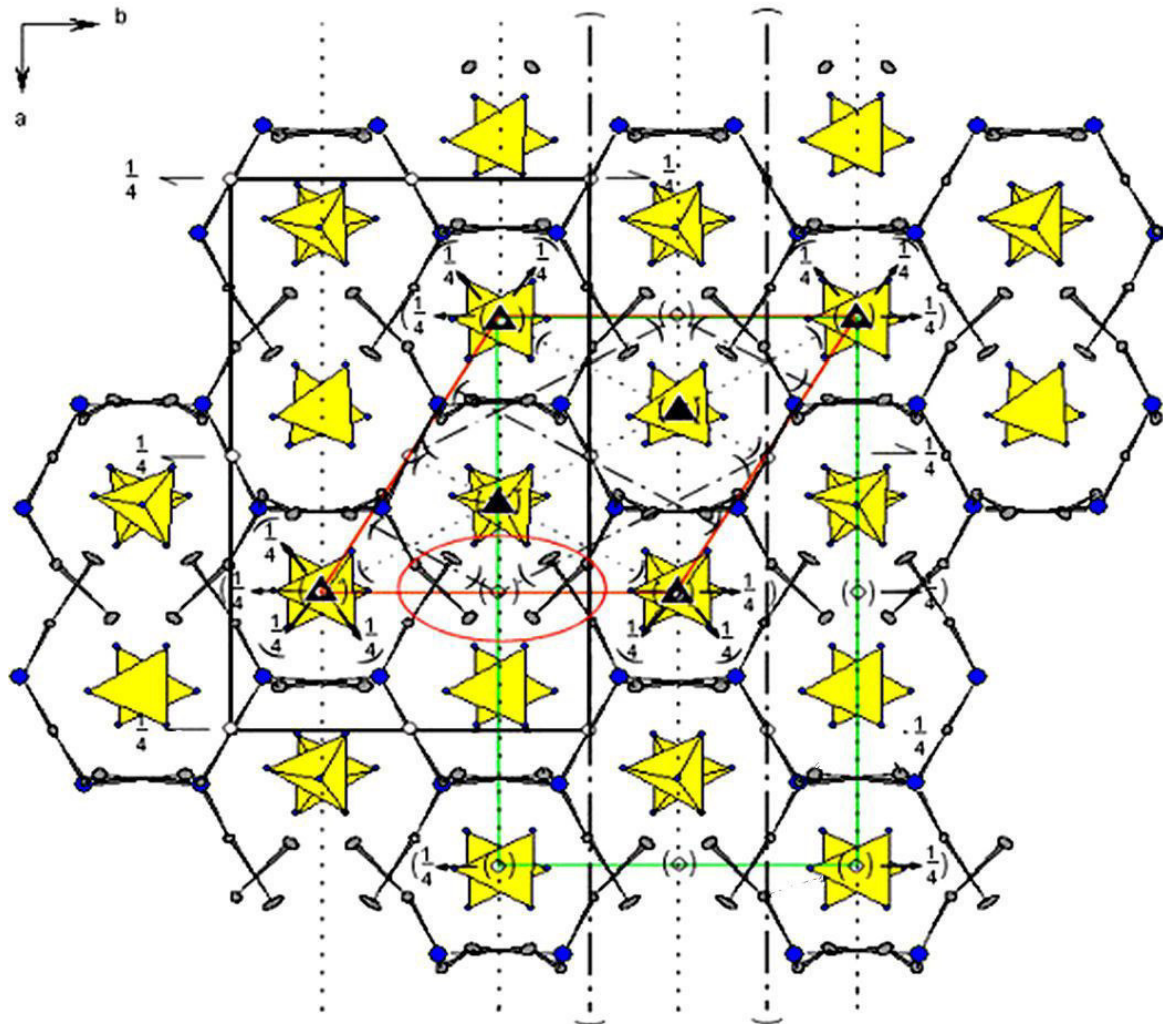


**Abb. 3.27** Schematische Darstellung des hypothetischen Symmetriezusammenhangs zwischen der Hochsymmetrie-Raumgruppe  $P\bar{3}2/c1$  und der gefundenen Raumgruppe  $P2_1/c$ . Für die Übergänge wird die konventionelle Darstellungsform verwendet.

Diese schematische Betrachtung wird visualisiert in Abbildung 3.28. In eine Projektion der Struktur auf die  $a$ - $b$ -Fläche sind die drei dem Stammbaum-Schema von Abbildung 3.27 folgenden Elementarzellen eingezeichnet – die trigonale Zelle rot, die  $C$ -zentrierte Zelle grün und die primitive, zur Struktur gehörende Zelle schwarz. Zusätzlich sind die Symmetrieelemente der zugehörigen Raumgruppen in Hermann-Mauguin-Symbolik eingetragen. Dabei sind die Symmetrien, die die Obergruppen von  $P2_1/c$  zusätzlich aufweisen, in Klammern gesetzt, da sie Pseudo-Symmetrien sind.

Die dreizählige Symmetrie wird eingeschränkt durch den Strukturteil innerhalb des eingezeichneten roten Ovals, was aber energetisch keine Barriere für die Mehrlingsbildung beim Kristallwachstum darstellt.

Die Symmetrie der  $C$ -Zentrierung wird eingeschränkt dadurch, dass die Geometrie der Gast-Moleküle unter anderem nicht die gebotene doppelte Dichte an Inversionszentren erlaubt.



**Abb. 3.28** Zur visuellen Verdeutlichung der Neigung zur Mehrlingsbildung von  $(\text{Hg}_2)_4\text{HgO}_2(\text{SO}_4)_3$ . Blick entlang der  $c$ -Achse, die auch die relative Bezugsrichtung für die Domänenorientierungen ist. Die Symbole für die Pseudosymmetrien, die den Domänenbezug wiedergeben, sind eingeklammert. Die aus den Pseudosymmetrien resultierenden Elementarzellen sind verschiedenfarbig dargestellt. Das rote Oval kennzeichnet die Stelle, an der die trigonale Symmetrie am auffälligsten gebrochen wird.

Diese Verbindung ist ein prototypisches Beispiel für die Fallen und Schwierigkeiten, die bei der indirekten Methodik der Röntgenstrukturanalyse auftreten können. Die Mehrlingsbildung beim Kristallaufbau erzeugt ein Beugungsbild, das nicht einfach zu interpretieren ist. Nur durch geschickte Wahl der kristallographischen Vorgaben kann die Analyse konsistent durchgeführt werden.

Mit der reproduzierbaren Synthese ist eine stabile Verbindung mit gemischtvalent auftretendem Quecksilber als Wirt-Gast-Struktur gelungen. In gewisser Weise ist dieses Ergebnis eine Fortführung früherer Synthesen, bei denen eine Verbindung mit gleichen Baugruppen, aber mit anderem Hg(I)/Hg(II)-Verhältnis entstand [Pelka, 2005].

Literatur zu Kapitel 3.2.3:

- Bruker, Apex2, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, **2007**
- Bruker, Saint, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, **2007**
- Palatinus L.; Chapuis G., Superflip - a computer program for the solution of crystal structures by charge flipping in arbitrary dimensions. *Journal of Applied Crystallography*, **2006**, 40, 786-790
- Pelka, A, Hydrothermalsynthese und Kristallstruktur eines gemischt-valenten Quecksilber-oxid-sulfats, *Diplomarbeit, Bonn*, **2005**
- Petricek, V.; Dusek, M.; Palatinus, L., Jana2006. The crystallographic computing system. Institute of Physics, Praha, Czech Republic **2006**
- Scheringer, C., Strukturverfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate mit den freien Parametern von Molekülen und mit Nebenbedingungen, *Acta Crystallographica*, **1965**, 19, 513-520

### 3.2.4 Quecksilberoxid-Iodat $\text{Hg}_{25}\text{O}_{18}(\text{IO}_3)_{14}$

Als Verbindung mit einem Quecksilberoxid-Wirtnetzwerk konnte  $\text{Hg}_{25}\text{O}_{18}(\text{IO}_3)_{14}$  dargestellt werden. Es handelt sich um eine bisher nicht beschriebene Verbindung. Sie wird hier den zweidimensionalen Wirt-Gast-Strukturen zugeordnet. Es liegt allerdings kein abgeschlossenes Wirtnetzwerk vor. Vielmehr gibt es hier, wie beim  $(\text{Hg}_2)_4\text{HgO}_2(\text{SO}_4)_3$  (Kap. 3.2.3) Verzweigungsglieder, die eine direkte Verbindung mit den Gastmolekülen haben.

#### Allgemeines zum Objekt

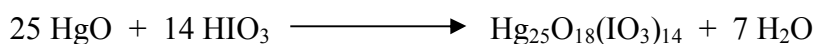
Gemäß der Idee, nicht-zentrosymmetrische Gäste mit Quecksilberoxid-Netzwerken zu kombinieren (siehe Seite 6, Kap. 1), wurde hier als Gast das pyramidal gebaute Iodat-Ion ausgewählt.  $\text{IO}_3^-$  ist ein voluminöses Anion, das wegen seines Platzbedarfs und in Kombination mit seiner einwertigen Valenz wohl nicht mehr in die Kavitäten der bekannten Quecksilberoxid-Wirtnetzwerke passt. Daher stand bei den Vorüberlegungen auch im Fokus, ob die postulierte Flexibilität von Quecksilberoxid-Wirtnetzwerken sich bestätigt und hier eine neuartige Netzwerk-Struktur realisiert wird.

Im Gegensatz zu einigen vorher beschriebenen Verbindungen konnte die Synthese plangenaue durchgeführt werden. Die Synthese führt zu Kristallen der Quecksilberoxid-Iodat-Verbindung ohne Nebenphasen. Tatsächlich ist die Struktur der Ergebnisverbindung neu und zeigt durchaus Überraschendes.

### Synthese

Als Edukte wurden Quecksilber(II)-Oxid HgO und Iodsäure HIO<sub>3</sub> eingesetzt. Festes HgO und eine wässrige Lösung von HIO<sub>3</sub> wurden in eine oben offene Ampulle eingefüllt und in einem Flüssig-Stickstoff-Bad eingefroren. Noch im gefrorenen Zustand wurde die Ampulle bei Unterdruck zugeschmolzen und in den Autoklaven verbracht. Nach Einbringen des Gegendruckmittels n-Pentan und Verschließen wurde der Autoklav stehend nach der „cold seal“-Methode auf 350°C erhitzt. In der Ampulle herrschen stark saure Bedingungen.

Die Reaktion läuft nach der Gleichung ab:



Hg<sub>25</sub>O<sub>18</sub>(IO<sub>3</sub>)<sub>14</sub> bildete sich in Form gelber prismatischer Kristalle, die einen perlmuttartigen Glanz besitzen.

### Struktur

Die Strukturbestimmung wurde mit einem ca. 0,1 mm × 0,08 mm × 0,06 mm großen Kristall durchgeführt. Die Daten des Diffraktometers wurden mit dem Programm "HKL2000 (Denzo)" [Otwinowski, 1997] konfiguriert. Die Kristallqualität oder die Kristallabmessungen waren wohl nicht optimal, wodurch der Datensatz nur mäßige interne Gütefaktoren (R<sub>int</sub>) zeigte. Für eine Verzwilligung gab es keine Anhaltspunkte.

Die Kristallstrukturlösung gelang mit direkten Methoden, die in dem Programm shelxs93 [Sheldrick, 2008] implementiert sind. Die Strukturverfeinerung nach dem Algorithmus der kleinsten Fehlerquadrate [Scheringer, 1965] wurde mit dem Programm shelxl97 [Sheldrick, 2008] durchgeführt.

Die folgenden Tabellen geben Auskunft über die Daten zur Kristallstrukturbestimmung (Tabelle 3.09) und über die fraktionellen Atomkoordinaten (Tabelle 3.10) [weitere Einzelheiten zu den Strukturdaten siehe Tabellen im Anhang].

**Tabelle 3.09**  $\text{Hg}_{25}\text{O}_{18}(\text{IO}_3)_{14}$ : Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichung beziehen sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle.

Summenformel	$\text{Hg}_{25}\text{O}_{18}(\text{IO}_3)_{14}$
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, $P\bar{1}$ (Nr.2)
Gitterkonstanten	$a = 907,24(2)$ pm $\alpha = 95,275(2)^\circ$ $b = 1111,19(2)$ pm $\beta = 100,217(1)^\circ$ $c = 1595,90(3)$ pm $\gamma = 90,508(2)^\circ$
Zellvolumen	$V = 1576,11(5) 10^6 \text{ pm}^3$
Zahl der Formeleinheiten	1
Dichte (berechnet)	$8,167 \text{ g/cm}^3$
Kristallfarbe / Form	gelb / prismatisch
Kristallabmessungen	$0,105 \times 0,083 \times 0,064 \text{ mm}^3$
Diffraktometer	BRUKER-NONIUS-Kappa-CCD
Röntgenstrahlung	Mo-K $\alpha$ , $\lambda = 71,073 \text{ pm}$
Messtemperatur	123 K
Messbereich	$6,1 < 2\theta < 48,2^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe	35282
Zahl der unabhängigen Reflexe	5019
Zahl der Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	4133
$R_{\text{int}}$	19,35 %
Zahl der Reflexe in der Verfeinerung	5019
Zahl der verfeinerten Parameter	411
Verhältnis Reflexe / Parameter	12,21
Absorptionskoeffizient	$\mu = 67,58 \text{ mm}^{-1}$
Absorptionskorrektur	Numerisch (Analytisch)
minimale/maximale Transmission	0,004 / 0,061
<i>Gütefaktoren:</i>	
$R( F )$ für alle Reflexe	4,59%
$R( F )$ für 4133 Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	3,95%
$wR(F^2)$	15,99%
GooF	1,084
max. /min. Restelektronendichte	$4,42 / -7,94 \text{ e} \cdot 10^{-6} \cdot \text{pm}^{-3}$

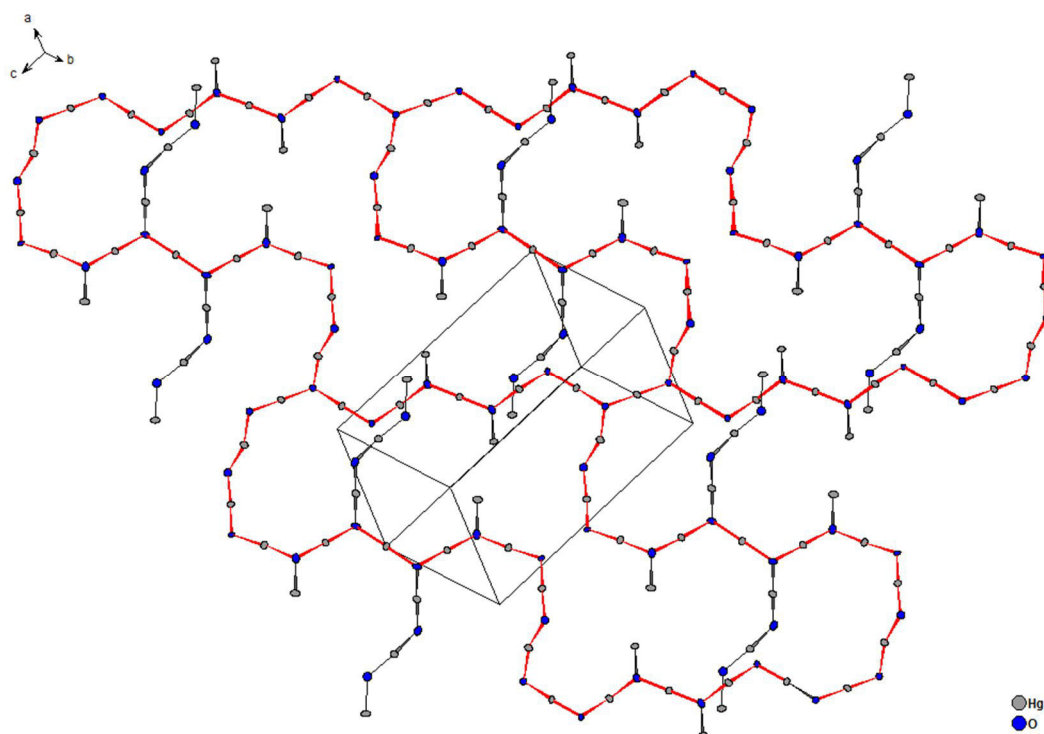
**Tabelle 3.10**  $\text{Hg}_{25}\text{O}_{18}(\text{IO}_3)_{14}$ : Atomlagen einer asymmetrischen Einheit, angegeben als fraktionelle Koordinaten bezüglich der Gitterparameter des Achsensystems. Die isotropen Auslenkungsparameter  $U_{\text{iso}}$  sind berechnet, und zwar aus der Spur der  $3 \times 3$  Matrix der anisotropen Auslenkungsparameter. Die Werte der anisotropen Auslenkungsparameter und Angaben zu ausgewählten Abständen und Winkeln befinden sich im Anhang.

Atom	x	y	z	$U_{\text{iso}}$
Hg(1)	0,1370(1)	0,1043(1)	0,4770(1)	0,020(1)
Hg(2)	0,3288(1)	0,1179(1)	0,3068(1)	0,023(1)
Hg(3)	0,4431(1)	0,3523(1)	0,4482(1)	0,025(1)
Hg(4)	½	0	½	0,019(1)
Hg(5)	0,7471(1)	0,2444(1)	0,484(1)	0,022(1)
Hg(6)	0,1690(1)	-0,2002(1)	0,1536(1)	0,020(1)
Hg(7)	-0,875(1)	0,4808(1)	0,1996(1)	0,025(1)
Hg(8)	0,1817(1)	0,2957(1)	0,1481(1)	0,019(1)
Hg(9)	0,95(2)	-0,2226(1)	0,3362(1)	0,037(1)
Hg(10)	0	0	0	0,018(1)
Hg(11)	0,5979(1)	0,3031(1)	0,2351(1)	0,024(1)
Hg(12)	0,2974(1)	0,4417(1)	0,6342(1)	0,020(1)
Hg(13)	-0,3413(1)	0,3623(1)	0,6689(1)	0,021(1)
Hg(14)	0	½	0	0,022(1)
I(1)	0,4383(2)	0,206(2)	0,1025(1)	0,015(1)
I(2)	-0,2437(2)	0,7569(2)	0,866(1)	0,015(1)
I(3)	0,3719(2)	0,1457(2)	0,7105(1)	0,015(1)
I(4)	0,5521(2)	0,4718(2)	-0,1069(1)	0,018(1)
I(5)	0,736(2)	0,4304(2)	0,4045(1)	0,015(1)
I(6)	-0,911(2)	0,801(2)	0,2403(1)	0,017(1)
I(7)	-0,2269(2)	0,2099(2)	0,4394(1)	0,015(1)
O(1)	0,999(2)	0,390(2)	0,995(2)	0,016(4)
O(2)	0,820(2)	0,117(2)	-0,434(2)	0,019(5)
O(3)	0,509(2)	0,556(2)	0,4092(2)	0,018(5)
O(4)	0,352(2)	0,191(2)	0,1964(2)	0,019(4)
O(5)	0,160(2)	-0,282(3)	0,2601(2)	0,034(6)
O(6)	-0,66(2)	0,134(2)	0,5168(2)	0,023(5)
O(7)	0,414(3)	-0,53(2)	0,1963(2)	0,029(6)
O(8)	-0,343(2)	0,215(2)	0,5198(2)	0,018(4)
O(9)	0,210(2)	0,197(2)	0,6354(2)	0,016(4)



O(10)	0,214(2)	0,339(2)	0,4694(2)	0,030(6)
O(11)	0,507(3)	0,152(2)	0,6405(2)	0,025(5)
O(12)	0,3380(20)	0,97(2)	0,4324(2)	0,025(5)
O(13)	-0,402(3)	0,289(2)	0,3646(2)	0,026(5)
O(14)	-0,180(3)	0,828(2)	0,30(2)	0,039(7)
O(15)	-0,98(2)	0,546(2)	0,3245(2)	0,021(5)
O(16)	0,180(3)	0,436(2)	0,3189(2)	0,026(5)
O(17)	-0,97(3)	0,643(2)	0,1055(2)	0,028(5)
O(18)	0,680(2)	0,377(2)	0,1362(2)	0,024(5)
O(19)	0,621(2)	0,94(2)	0,1465(2)	0,026(5)
O(20)	0,514(2)	-0,112(2)	0,472(2)	0,024(5)
O(21)	0,67(3)	0,10(3)	0,3020(2)	0,038(6)
O(22)	-0,161(3)	0,858(2)	0,1762(2)	0,032(6)
O(23)	-0,17(3)	0,108(2)	0,1473(2)	0,028(6)
O(24)	0,417(3)	0,292(2)	0,7711(2)	0,022(5)
O(25)	0,713(3)	0,381(2)	-0,78(2)	0,035(6)
O(26)	0,598(3)	0,528(2)	-0,201(2)	0,033(6)
O(27)	-0,271(3)	0,65(2)	0,384(2)	0,028(5)
O(28)	0,613(3)	0,597(2)	-0,288(2)	0,034(6)
O(29)	0,130(3)	0,568(3)	0,470(2)	0,039(6)
O(30)	-0,81(3)	0,235(3)	0,294(2)	0,043(7)

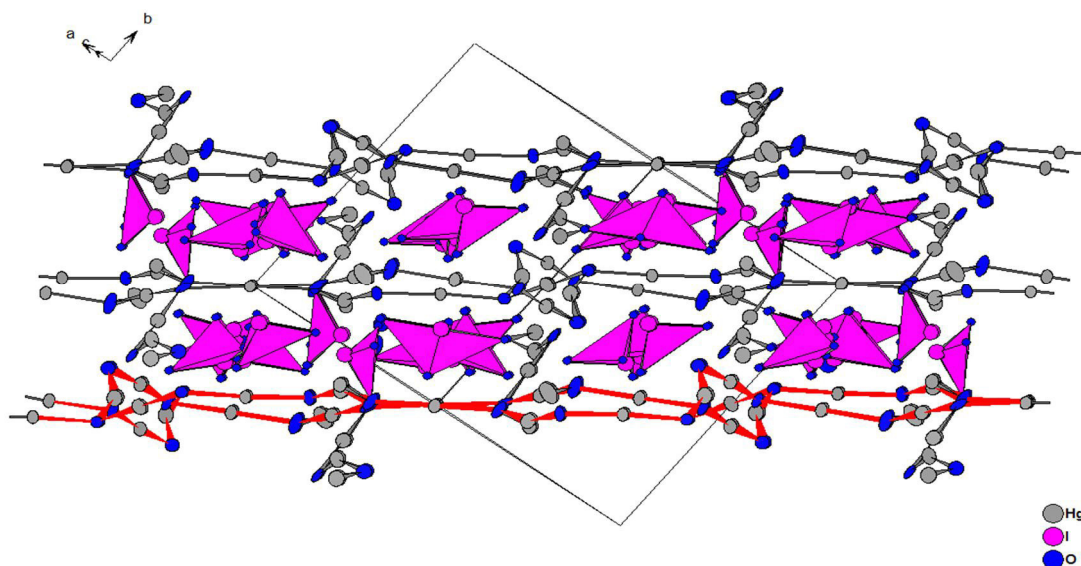
Aus den Atomlagen der Tabelle 3.10 lässt sich die Struktur visualisieren. Es liegt eine Wirt-Gast Struktur mit zweidimensionalem Wirt-Gitter vor. In Abbildung 3.29 wird die Wirt-Struktur anhand einer einzelnen Schicht dargestellt.



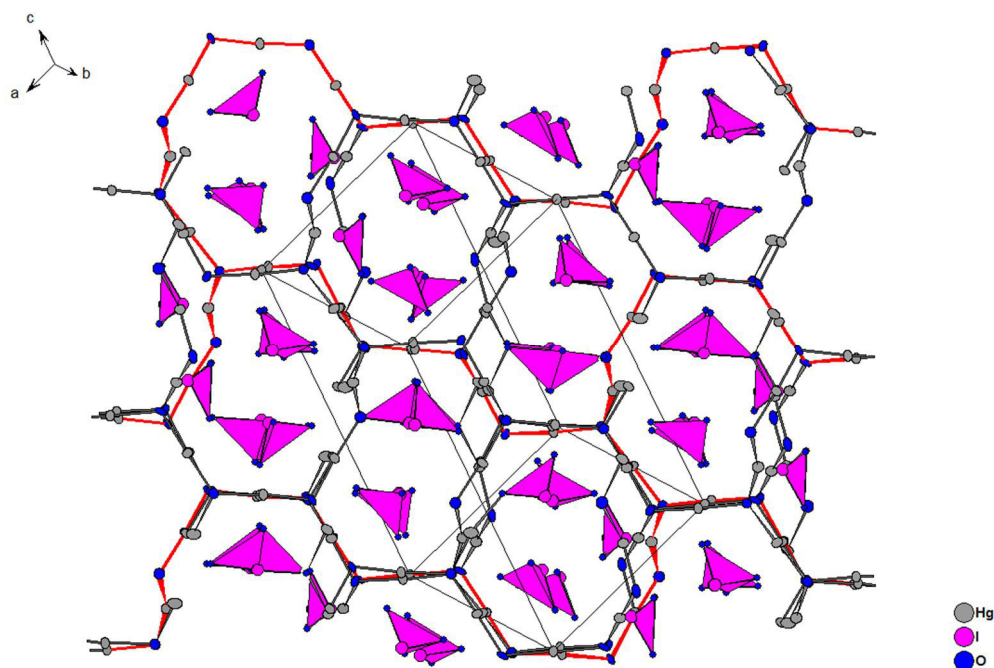
**Abb. 3.29** Eine Schicht der Quecksilberoxid-Teilstruktur von  $\text{Hg}_{25}\text{O}_{18}(\text{IO}_3)_{14}$ . Folgt man den rot markierten Bindungen, erkennt man wiederkehrende geschlossene Zyklen aus Quecksilber-Sauerstoff-Elementen. Die grauen Bindungen kennzeichnen Verzweigungsglieder, deren offenes Ende zu den Gastmolekülen (Iodat) führt. Diese sind hier nicht dargestellt. Das mit schwarzen Linien eingezeichnete Parallelepiped stellt die Elementarzelle dar.

Es gibt wiederkehrende vielgliedrige zyklische Einheiten neben Verzweigungsgliedern. Die Bindungen in den Zyklen sind rot eingefärbt, während die Bindungen der Verzweigungsglieder dunkelgrau bleiben. Im Verhältnis 2:1 gibt es kurze und lange Verzweigungsglieder. Sie stellen eine Verbindung zu einigen der Gast-Moleküle her.

Die Abbildungen 3.30 und 3.31 vermitteln einen makroskopischen Eindruck der visuell komplex anmutenden Gesamtstruktur mit Schichtabfolge und Gästen. Die Schichten des Wirt-Gitters mit der Schichtabfolge ABC sind weitgehend planar mit Ausnahme der langen Verzweigungsglieder, die abwechselnd nach oben und unten in den Gäste-Raum ragen. Der Schichtversatz ist derart angeordnet, dass sich achtgliedrige Kolonnaden bilden, was in Abbildung 3.31 erkennbar ist. Die Iodat-Gäste finden in diesen Kolonnaden ihren Platz, wobei sie alle zwischen den Schichten bleiben (Abbildung 3.30).



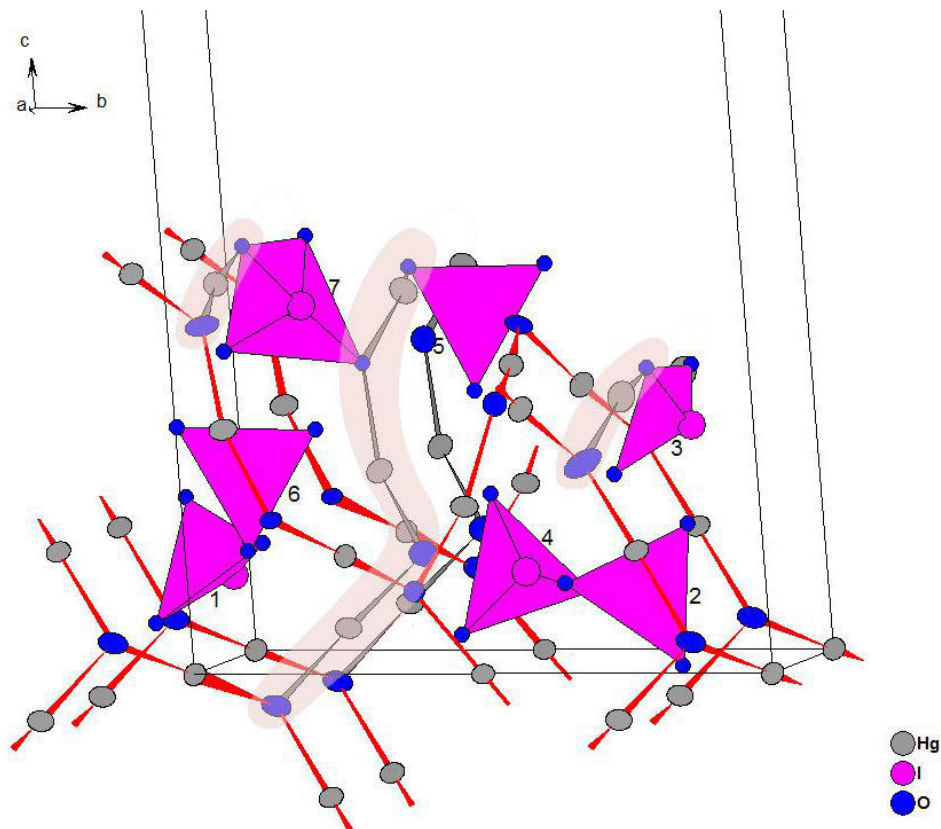
**Abb. 3.30** Blick entlang der *a-c*-Flächendiagonalen und parallel zur Schichtung von  $\text{Hg}_{25}\text{O}_{18}(\text{IO}_3)_{14}$ . Gezeigt ist die Schichtabfolge ABC, wobei die Schicht A diejenige aus Abbildung 3.29 ist (rote Bindungen). Außerdem erkennt man die Anordnung der Gäste, dargestellt als dreiseitige Pyramiden (lila) in den Kavitäten.



**Abb. 3.31** Blick senkrecht zur Schichtung, um das Ordnungsprinzip der Struktur zu verdeutlichen. Die Anordnung der Schichten ist so gewählt, dass äquivalente Quecksilber-Atome übereinander liegen. Dadurch bilden sich Kanäle aus, in denen sich die Gäste befinden.

In Abbildung 3.32 werden die vom Wirtnetzwerk ausgehenden Verzweigungsglieder farblich hinterlegt hervorgehoben. Wie oben erwähnt gibt es pro asymmetrischer Einheit eine lange, über drei Quecksilber-Atome reichende Kette neben zwei kurzen, nur aus einem Quecksilber-Atom bestehende Verzweigungen. Die Enden sind jeweils an Sauerstoff-Atome von Gast-Molekülen gebunden. Dabei zeigen die Quecksilber-Atome nahezu lineare Koordination, was

auf kurze kovalente Kontakte zwischen den Quecksilber-Atomen und den angebenen Iodat-Molekülen hinweist. Es handelt sich um die Moleküle mit den Iod-Nummern 3, 5 und 7. Die übrigen Iodate, Nr. 1, 2, 4 und 6, haben keine kovalente Bindung zum Quecksilber-Netzwerk, sind also „echte“ Gäste.



**Abb. 3.32** Detailansicht der Struktur von  $\text{Hg}_{25}\text{O}_{18}(\text{IO}_3)_{14}$ . Gezeigt ist eine erweiterte asymmetrische Einheit, insbesondere die Einbindung bzw. Anbindung der sieben kristallographisch unterschiedlichen Iodat-Moleküle in die Wirt-Struktur. Die Bindungen des geschlossenen Wirt-Zyklus sind wieder rot eingefärbt. Die Verzweigungsketten sind farblich hinterlegt. Für die Beschreibung im Text sind die Iodat-Gäste durchnummeriert.

Die Iodate Nr. 1 – 6 sind regulär gebaut. Das Iodat Nr.7 ist über zwei Brücken kovalent an das Netzwerk gebunden und zeigt einen ungewöhnlichen, wippenförmigen Bau mit vier Sauerstoff-Atomen. Im „Wippenfuß“ sind der I-O-Abstand und der Winkel regulär, im linearen „Wippenbalken“ sind die I-O-Abstände stark aufgeweitet, wobei ein Sauerstoff-Atom mit langem Abstand auch Bestandteil des Hg-O-Netzwerkes ist. Dieses Sauerstoff-Atom hat offensichtlich einen dirigierenden Einfluss auf Iod-Atom Nr.7. Als Folge wird die reguläre trigonal-pyramidale Form aufgehoben. Eine Fehlordnung des Iod-Atoms wird nicht beobachtet.

Im Anhang wird jedes Iodat-Molekül samt seiner erweiterten Koordinationssphäre genauer betrachtet. Hier wird aus Gründen der Übersichtlichkeit auf eine solche detaillierte Ausführung verzichtet.

### Besonderheiten und Diskussion

Der beschriebene komplex-verschachtelte Aufbau der Wirt-Struktur zeigt eindrucksvoll die Fähigkeit des Hg-O-Netzes, sich an individuelle Gäste anpassen zu können. Wegen der geringen Ladungsdichte und des großen Volumens der Iodat-Anionen ist eine „klassische“ geschlossene Sechseckwaben-Struktur (siehe z. B.  $\text{Hg}_3\text{O}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , Kap. 3.2.2) vermutlich energetisch nicht mehr realisierbar. Das System weicht aus zu großen n-gliedrigen Zyklen mit Verzweigungsketten und kovalenten Bindungen zu den Gast-Molekülen.

Im Vergleich zur Verbindung  $(\text{Hg}_2)_4\text{HgO}_2(\text{SO}_4)_3$  aus dem vorherigen Kapitel, wo die Gast-Moleküle mit überwiegend elektrostatischen Bindungsanteilen an die Verzweigungsglieder angebunden sind, zeigt  $\text{Hg}_{25}\text{O}_{18}(\text{IO}_3)_{14}$  einen weiteren Aspekt der Anpassungsfähigkeit des Quecksilberoxid-Netzwerkes.

#### Literatur zu Kapitel 3.2.4:

- Otwinowski, Z.; Minor, W., Processing of X-ray Diffraction Data Collected in Oscillation Mode, *Methods in Enzymology, Macromolecular Crystallography, Part A*, **1997**, 276, 307-326
- Scheringer, C., Strukturverfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate mit den freien Parametern von Molekülen und mit Nebenbedingungen, *Acta Crystallographica*, **1965**, 19, 513-520
- Sheldrick, G. M., A short history of SHELX, *Acta Crystallographica Section A. Foundations of Crystallography*, **2008**, 64, 112-122

### 3.3 Quecksilberhaltige Verbindungen mit dreidimensionalem Netzwerk

#### 3.3.1 Quecksilberoxid-iodidosulfat-hydrat $\text{Hg}_4\text{O}_2\text{I}_2(\text{SO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$

Die quaternäre Verbindung Quecksilberoxid-iodidosulfat-hydrat  $\text{Hg}_4\text{O}_2\text{I}_2(\text{SO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$  konnte synthetisiert und strukturell aufgeklärt werden. Die  $\text{Hg}_2\text{O}$ -Wirt-Teilstruktur bildet ein dreidimensionales Netzwerk, und zwar erstmals mit einem Strukturmotiv, das vergleichbar ist mit der  $\text{SiO}_2$ -Modifikation des *Tridymits*.

#### Allgemeines zum Objekt

Zielsetzung der Syntheseplanung war, beim Bau eines Quecksilberoxid -Netzwerkes zwei Gast-Sorten, hier Iodid und Sulfat, anzubieten. Die zugrunde liegende Fragestellung war: Lässt sich ein Quecksilberoxid -Netzwerk finden, das beiden Gästen nebeneinander ihren individuellen Platz zur Verfügung stellt? Oder konkurrieren die beiden Gast-Sorten und es lassen sich nur die (altbekannten) ternären thermodynamischen Senken  $\text{Hg}_2\text{OI}$  und  $\text{Hg}_3\text{O}_2(\text{SO}_4)$  (*Schüttheit*) realisieren?

Um den individuellen Ansprüchen der Gast-Ionen zu genügen, sollte das Quecksilberoxid-Netzwerk während der Synthese um die Gäste gebaut werden. Das schien vielversprechender, als ein schon vorhandenes Netzwerk eines Edukts als topotaktische Blaupause vorzulegen und nebst Gast-Metathese eine neue quaternäre Verbindung zu erreichen. Die hydrothermale Synthese sollte so modifiziert werden, dass immer „reaktive“ Quecksilber-Ionen für den vernetzenden Bau des Quecksilberoxid-Wirtes vorhanden sind. Zu diesem Zweck wurde als zusätzliches Edukt Quecksilbercyanid  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  verwendet, welches sich im sauren Medium des Reaktionsraumes nach und nach in situ zersetzen sollte.

Als nach erfolgreicher Synthese die Struktur vorlag, konnten weiterführende strukturvergleichende Überlegungen angeschlossen werden: Strukturell hat das  $\text{Hg}_2\text{O}$ -Wirtnetzwerk in  $\text{Hg}_4\text{O}_2\text{I}_2(\text{SO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$  einen entsprechenden Aufbau wie das  $\text{Hg}_2\text{N}$ -Wirtnetzwerk im Mineral *Kleitit*,  $\text{Hg}_4\text{N}_2\text{Cl}(\text{SO}_4)_{1/2}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Die Gast-Ionen sind entsprechend auch dort ein Halogenid (Chlor statt Iod) und das Sulfat-Ion, das aber – wegen verminderter Ladung des Quecksilbernitrid-Netzwerkes – nur in halbierter Gast-Dichte vorliegt.

Bisher ist die exakte Struktur dieses in Deutschland und den USA zu findenden Minerals noch unklar [Giester, 1996; Origlieri]. Eine synthetische Herstellung von Kristallen des Minerals, konnte im Rahmen dieser Arbeit gelingen. Die Strukturanalyse dieser Kristalle bestätigt eine sehr komplexe Fehlordnung, die systematisch in allen Kristallgefügen auftritt und wohl auch

in den früheren Untersuchungen an gefundenem Mineral eine vollständige Strukturbestimmung verhindert hat.

Mit der hier gelungenen Synthese und Strukturentschlüsselung von  $\text{Hg}_4\text{O}_2\text{I}_2(\text{SO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$  liegen für eine dem *Kleinit* verwandte Verbindung relevante Daten vor. Angewandt auf *Kleinit* erlauben diese Informationen präzisere Aussagen über die Struktur dieses Minerals. Im Abschnitt Besonderheiten soll diskutiert werden, wie die Analyse der strukturellen Querverbindungen neue Erkenntnisse für die vollständige Entschlüsselung der *Kleinit*-Struktur bringen könnten.

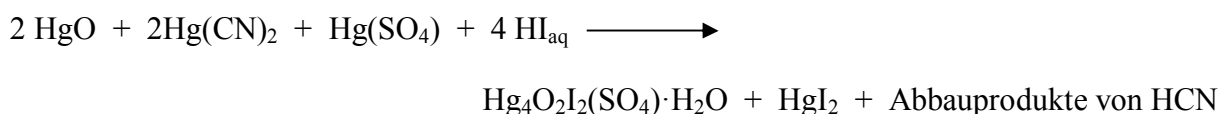
### Synthese

Entsprechend der Zielsetzung wurden als Quecksilber-Edukte  $\text{HgO}$ ,  $\text{Hg}(\text{SO}_4)$  und  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  ausgewählt. Das Sulfat-Ion sollte die erste Gast-Sorte sein, als zweite wurde Iod ausgewählt, das als 65%ige wässrige Iodwasserstofflösung HI eingebracht wurde. Die saure Form des Iod-Eintrags wurde bewusst gewählt, um eine Reaktion mit  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  zu forcieren.

Die festen Quecksilber-Edukte wurden in eine oben offene Ampulle vorgelegt. Beim Einfüllen der Iodwasserstoffsäure schäumte eine milchig gelbliche Substanz auf. Der Schaum war von fester Struktur und blockierte zunächst einen weiteren Zutritt der Flüssigphase zum Bodenkörper. Erst im Autoklaven vollzieht sich durch den Druckanstieg die vollständige Durchmischung.

Wie bei allen Hydrothermalsynthesen wurde die Ampulle in einem Flüssig-Stickstoff-Bad eingefroren und unter vermindertem Ampulleninnendruck zugeschmolzen. Die Ampulle mit dem weiterhin gefrorenen Inhalt wurde in den Autoklaven gestellt. Als Gegendruckmittel wurde zerstoßenes Trockeneis  $\text{CO}_2$  um die Ampulle herum und bis unter den Rand des Autoklaven eingestreut. Nach zügigem Verschließen wurde der Autoklav stehend in der „cold seal“-Methode auf  $300^\circ\text{C}$  erhitzt.

Die Reaktionsgleichung der Synthese lautet:



Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Autoklav zunächst nur minimal geöffnet, um den starken Überdruck des Gegendruckmittels  $\text{CO}_2$  langsam abzubauen. Die Ampulle wurde

mit dem Glasschneider angeritzt, in einem Flüssig-Stickstoff-Bad eingefroren und im Abzug (wegen eventueller HCN-Reste) aufgebrochen.

Neben transparenten orangen Kristallen von  $\text{Hg}_4\text{O}_2\text{I}_2(\text{SO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$  befanden sich als Nebenprodukte  $\text{HgI}_2$ -Kristalle und lange farblose Fasern in der Ampulle, die aber nicht weiter untersucht wurden.

### Struktur

Mit einem der entstandenen Kristalle wurde am Diffraktometer ein Datensatz aufgenommen und aus diesen Daten mit *Superflip* [Palatinus 2006] und *JANA 2006* [Petricek, 2006] eine Struktur bestimmt. Das Signal-zu-Rausch-Verhältnis des Beugungsbildes war bei keinem der getesteten Kristalle hoch und die Reflexprofile waren durch eine ausgeprägte Kristall-Mosaizität verschmiert, so dass zur Strukturbestimmung nur Daten mäßiger Qualität zur Verfügung standen.

Nach einigen Versuchen gelang eine schlüssige Strukturbeschreibung schließlich in der Raumgruppe  $Pbn2_1$ , einer Nicht-Standardaufstellung von  $Pna2_1$ .  $Pbn2_1$  wird nicht in die Standardaufstellung umgestellt, damit später (im Kapitel Besonderheiten) ein Gruppe-Untergruppe-Zusammenhang klarer dargestellt werden kann.

Die folgenden Tabellen geben Auskunft über die Daten zur Kristallstrukturbestimmung (Tabelle 3.11) und die fraktionellen Atomkoordinaten (Tabelle 3.12) [weitere Einzelheiten zu den Strukturdaten siehe Tabellen im Anhang].



**Tabelle 3.11**  $\text{Hg}_4\text{O}_2\text{I}_2(\text{SO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$ , kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung.

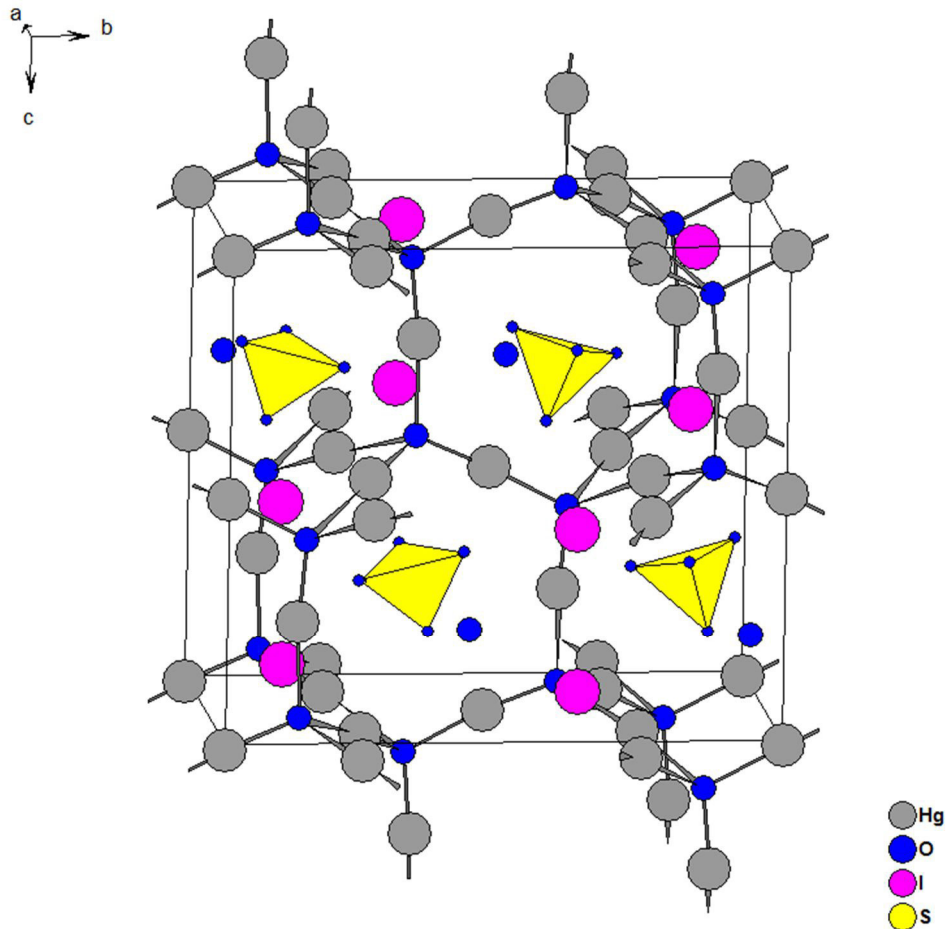
Summenformel	$\text{Hg}_4\text{O}_2\text{I}_2(\text{SO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, $Pbn2_1$ (Nr.33), Nicht-Standardaufstellung von $Pna2_1$
Gitterkonstanten	$a = 757,1(2)$ pm $b = 1306,59(4)$ pm $c = 1176,55(4)$ pm
Zellvolumen	$V = 1163,83(8)$ $10^6$ pm <sup>3</sup>
Zahl der Formeleinheiten	4
Dichte (berechnet)	6,756 g/cm <sup>3</sup>
Kristallfarbe / Form	orange / prismatisch
Kristallabmessungen	$0,136 \times 0,03 \times 0,012$ mm <sup>3</sup>
Diffraktometer	BRUKER-NONIUS-Kappa-CCD
Röntgenstrahlung	Mo-K $\alpha$ , $\lambda = 71,073$ pm
Messtemperatur	123 K
Messbereich	$6,22 < 2\theta < 55,42^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe	13477
Zahl der unabhängigen Reflexe	1402
Zahl der Reflexe mit $F_0 > 3\sigma(F_0)$	447
$R_{\text{int}}$	52,8 %
Zahl der Reflexe in der Verfeinerung	1402
Zahl der verfeinerten Parameter	110
Verhältnis Reflexe / Parameter	12,74
Absorptionskoeffizient	$\mu = 58,08$ mm <sup>-1</sup>
Absorptionskorrektur	-
minimale/maximale Transmission	0,06 / 0,55
Gütefaktoren:	
R( F ) für alle Reflexe	28,57 %
R( F ) für 5342 Reflexe mit $F_0 > 3\sigma(F_0)$	7,76 %
wR(F <sup>2</sup> )	12,25 %
Goof	1,50

**Tabelle 3.12**  $\text{Hg}_4\text{O}_2\text{I}_2(\text{SO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$ : Atomlagen einer asymmetrischen Einheit, angegeben als fraktionale Koordinaten bezüglich der Gitterparameter des Achsensystems. Die isotropen Auslenkungsparameter  $U_{\text{iso}}$  sind berechnet, und zwar aus der Spur der  $3\times 3$  Matrix der anisotropen Auslenkungsparameter.

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{iso}}$
Hg1	-0,028(2)	-0,0014(7)	0,0080(9)	0,031(4)
Hg2	0,745(2)	-0,271(1)	0,000(2)	0,034(4)
Hg3	0,253(4)	-0,2406(8)	0,015(2)	0,055(5)
Hg4	-0,022(7)	-0,1284(3)	0,2571(8)	0,030(7)
I1	0,530(9)	-0,128(2)	0,077(1)	0,07(1)
I2	0,035(5)	-0,366(2)	-0,094(2)	0,09(2)
S1	0,246(4)	0,109(2)	0,268(4)	0,018(8)
O1	0,00(2)	0,131(5)	-0,052(5)	0,01(2)
O2	-0,03(2)	-0,142(5)	0,092(5)	-0,01(2)
O3	0,28(1)	0,083(6)	0,382(6)	0,03(2)
O4	0,159(9)	0,029(6)	0,208(6)	0,03(2)
O5	0,41(2)	0,12(2)	0,22(2)	0,03(8)
O6	0,17(2)	0,215(6)	0,26(2)	0,06(3)
O7	-0,20(2)	0,045(8)	0,315(9)	0,04(3)

Aus den in Tabelle 3.12 angegebenen Atomlagen ergibt sich die in Abbildung 3.33 gezeigte Atom-Anordnung in  $\text{Hg}_4\text{O}_2\text{I}_2(\text{SO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Die Ableitung der Quecksilberoxid-Teilstruktur vom hexagonalen (anti-)Tridymit ist in Kapitel 1.3, Abbildung 1.16 bereits visualisiert worden. Das Wirtnetzwerk stellt Hohlräume für die Gast-Anionen zur Verfügung, die sich sowohl entlang der  $a$ -Achse als auch entlang der  $c$ -Achse als wabenförmige Kanäle erstrecken.

Die Schwerpunkte der Sulfat-Ionen reihen sich in den Kanälen auf, welche die Wirt-Struktur entlang der  $a$ -Achse bilden. Hier befindet sich auch das Kristallwasser. Im Gegensatz dazu befinden sich die Iodid-Gäste in dieser Blickrichtung eingebettet in den Kanalmantel. Pro Elementarzelle sind für die Sulfat-Ionen prinzipiell zwei Höhen in  $a$ -Richtung möglich. Es zeigt sich, dass die in Abbildung 3.33 links liegenden Sulfat-Ionen die Höhe  $\frac{1}{4}$  und die rechts liegenden Sulfat-Ionen die Höhe  $\frac{3}{4}$  besetzen. Diese Verteilung der Lagen wird später im Kapitel Besonderheiten noch diskutiert, auch im Zusammenhang mit der Untersuchung von *Kleinit*.

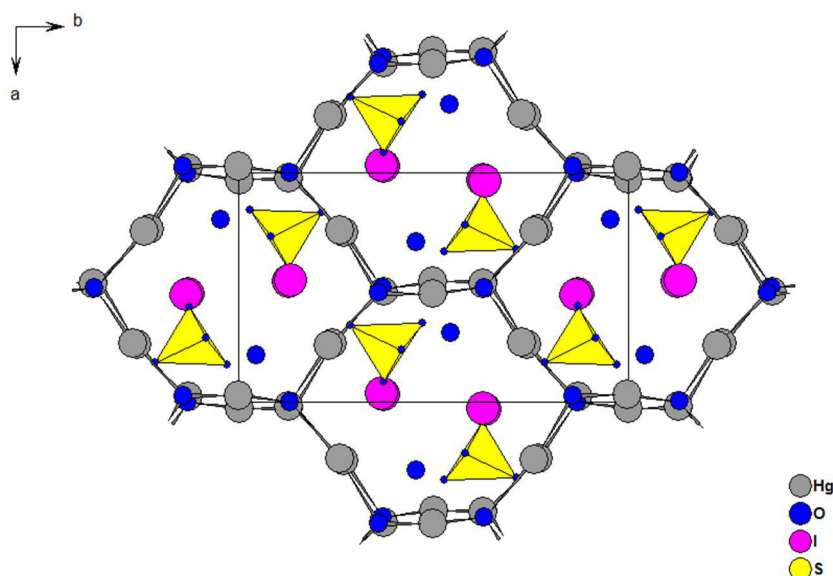


**Abb. 3.33 Gesamtstruktur von  $\text{Hg}_4\text{O}_2\text{I}_2(\text{SO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$ .** Man erkennt den dreidimensionalen Aufbau des  $\text{Hg}_2\text{O}$ -Netzwerkes nach Art des (*anti*-)Tridymit. Das Wirtnetzwerk stellt Hohlräume für die Gast-Anionen zur Verfügung. Diese Hohlräume sind kanalartig ausgeprägt. Die Abbildung zeigt die Kanäle, die entlang der *a*-Achse verlaufen und in denen sich die Sulfat-Anionen und das Kristallwasser (repräsentiert durch alleinstehende O-Atome) abwechseln. Das mit schwarzen Linien eingezeichnete Parallelepiped kennzeichnet die (orthohexagonale) Elementarzelle.

In der dazu senkrechten Ansicht, in Abbildung 3.34, in der die Kanäle in Richtung der *c*-Achse gezeigt werden, kann man die Lage der Gäste relativ zu diesen Kanal-Achsen erkennen.

Alle Gäste liegen innerhalb der Kanal-Kavitäten. Auffällig ist der Versatz aus der Kanalachse sowohl der Sulfat- als auch der Iodid-Gäste. Ein Grund dafür ist, dass pro translationsperiodischem Kanalsegment acht Gäste (viermal Iod, zweimal Sulfat und zweimal Kristallwasser) untergebracht werden, was auch aus sterischen Gründen nur im Versatz möglich ist.

Die tetraedrische Quecksilber-Umgebung des Sauerstoffs ist im Netzwerk verändert, indem paarweise zwei Bindungen mit regulärem und zwei mit deutlich aufgeweitetem Abstand zu beobachten sind. Diese Verzerrung wird vermutlich durch die Größe der Iod-Atome und der hohen Packungsdichte der Gäste verursacht.



**Abb. 3.34** Blick entlang der *c*-Achse der Struktur von  $\text{Hg}_4\text{O}_2\text{I}_2(\text{SO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Die Abbildung zeigt die Kanäle, die entlang dieser Richtung verlaufen. Die Gäste befinden sich aus dieser Perspektive innerhalb der Kanäle. Die sterische Wechselwirkung führt zu einer versetzten Anordnung. Das Wirtnetzwerk zeigt eine Verzerrung im Sinne einer Aufweitung einzelner Bindungslängen.

### Besonderheiten und Diskussion

Die Anordnung der Reflexpunkte im Beugungsbild von  $\text{Hg}_4\text{O}_2\text{I}_2(\text{SO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$  zeigt hexagonale Metrik, die Verteilung der Reflex-Intensitäten erlaubt aber nur die orthogonale Laueklasse  $2/m2/m2/m$ . In der orthogonalen Aufstellung ist das Achsenverhältnis  $b/a = 1,726$ , was dem exakten orthohexagonale Achsenverhältnis  $b/a = \sqrt{3} = 1,732$  nahe ist. Vermutlich durch die voluminösen Iod-Gäste, die das Wirtnetzwerk hinreichend verzerren, wird eine Domänenbildung (typisch als Verdrillung an pseudo-hexagonaler Metrik) beim Kristallwachstum unterdrückt.

Der Datensatz suggeriert durch systematische Auslöschungen die Raumgruppe  $C2/m2/c2_1/m$ . Eine Beschreibung der Sulfat-Gäste ohne Fehlorderungen gelingt aber erst in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pbn2_1$ , die eine Untergruppe von  $C2/m2/c2_1/m$  ist. Die Symmetriestiefen folgen einem Gruppe-Untergruppe-Zusammenhang, so dass für die Darstellung ein Bärnighausen-Stammbaum benutzt werden kann.

Von der Raumgruppe  $C2/m2/c2_1/m$  gelangt man in zwei Schritten mit einem translationengleichen Übergang, gefolgt von einem klassengleichen Übergang, in die Raumgruppe  $Pbn2_1$ . In dieser Raumgruppe gelingt unter Verwendung eines Inversionszwillingselementes eine schlüssige Ausordnung der vier Sulfat-Ionen auf vier der vormals acht Plätze. Der Symmetrie-

abstieg ermöglicht dem Sulfat-Tetraeder zusätzlich zu dieser Ausordnung weitere erforderliche Freiheitsgrade in seiner Ausrichtung (Verkipfung). Die Kristallwasser-Lagen sind aus Platzgründen nicht in den Stammbaum aufgenommen worden. Abbildung 3.35 zeigt den Verlauf des Symmetrieabstieges.

Eine verwandte Summenformel wie die hier betrachtete Verbindung  $\text{Hg}_4\text{O}_2\text{I}_2(\text{SO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$  besitzt auch das Mineral *Kleinit*, beschrieben als  $\text{Hg}_4\text{N}_2\text{Cl}(\text{SO}_4)_{0,5}\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Statt eines Quecksilberoxid-Netzwerks liegt in *Kleinit* das Quecksilbernitrid-Netzwerk einer Schiff'schen Base vor, das Gast-Halogen ist Chlor statt Iod. Da der Stickstoff in diesem Netzwerk eine andere Ladung mitbringt, führt schon die halbe Gastdichte zur Ladungsneutralität der Verbindung.

Von *Kleinit* liegt kein strukturell leicht zu analysierendes Probenmaterial vor, weil das Kristallgefüge eine systematische multiple Verzwilligung aufweist. So bleibt in der Literatur [Giester, 1996] die Strukturbeschreibung größtenteils unaufgeklärt, weil nicht die richtige Raumgruppe und die richtigen Zwillingsgesetze ermittelt werden konnten.

Die Hg-N-Teilstruktur weist die gleiche (anti-)Tridymit-Struktur auf, die verzerrt auch bei  $\text{Hg}_4\text{O}_2\text{I}_2(\text{SO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$  gefunden wurde. Unverzerrt besitzt der Wirt also die hohe Symmetrie der hexagonalen Raumgruppe  $P6_3/m2/m2/c$ .

Dementsprechend kann die Wirt-Struktur in der hochsymmetrischen Raumgruppe  $P6_3/m2/m2/c$  abgebildet werden. Die Lagen der Gäste allerdings bleiben bei Lösungsversuchen in dieser hochsymmetrischen Raumgruppe unbestimmt.

Da die Vermutung naheliegt, dass die Halogenid- und Sulfat-Ionen im Wirtnetzwerk von *Kleinit* die gleichen Positionen besetzen wie im Wirtnetzwerk von  $\text{Hg}_4\text{O}_2\text{I}_2(\text{SO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$ , können die Ergebnisse dort als Aufhänger für eine strukturelle Neubetrachtung von *Kleinit* gelten. Durch Vergleich der beiden Verbindungen soll im Folgenden gezeigt werden, in welche Richtung die bisherige Raumgruppeneinordnung von *Kleinit* korrigiert werden muss. Im Rahmen dieser Arbeit konnten auch *Kleinit*-Kristallgefüge synthetisiert werden, so dass die Problematik bei der Strukturanalyse an einem eigenen Datensatz untersucht werden konnte.

Aufbauend auf den Symmetrieüberlegungen zu  $\text{Hg}_4\text{O}_2\text{I}_2(\text{SO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$  kann *Kleinit* diskutiert werden. Das Gitter der Reflexpunkte von *Kleinit* zeigt, wie beim  $\text{Hg}_4\text{O}_2\text{I}_2(\text{SO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$ , hexagonale Metrik. Der Unterschied besteht aber in der Verteilung der Reflex-Intensitäten, die im *Kleinit* scheinbar der hexagonale Laueklasse  $6/m2/m2/m$  genügen. Die Aufnahme des hypothetischen Aristotyps  $P6_3/m2/m2/c$  in Abbildung 3.35 stellt somit die Verbindung von der hochsymmetrischen Form laut Literatur und der hier gefundenen Symmetrie in  $\text{Hg}_4\text{O}_2\text{I}_2(\text{SO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$  her.

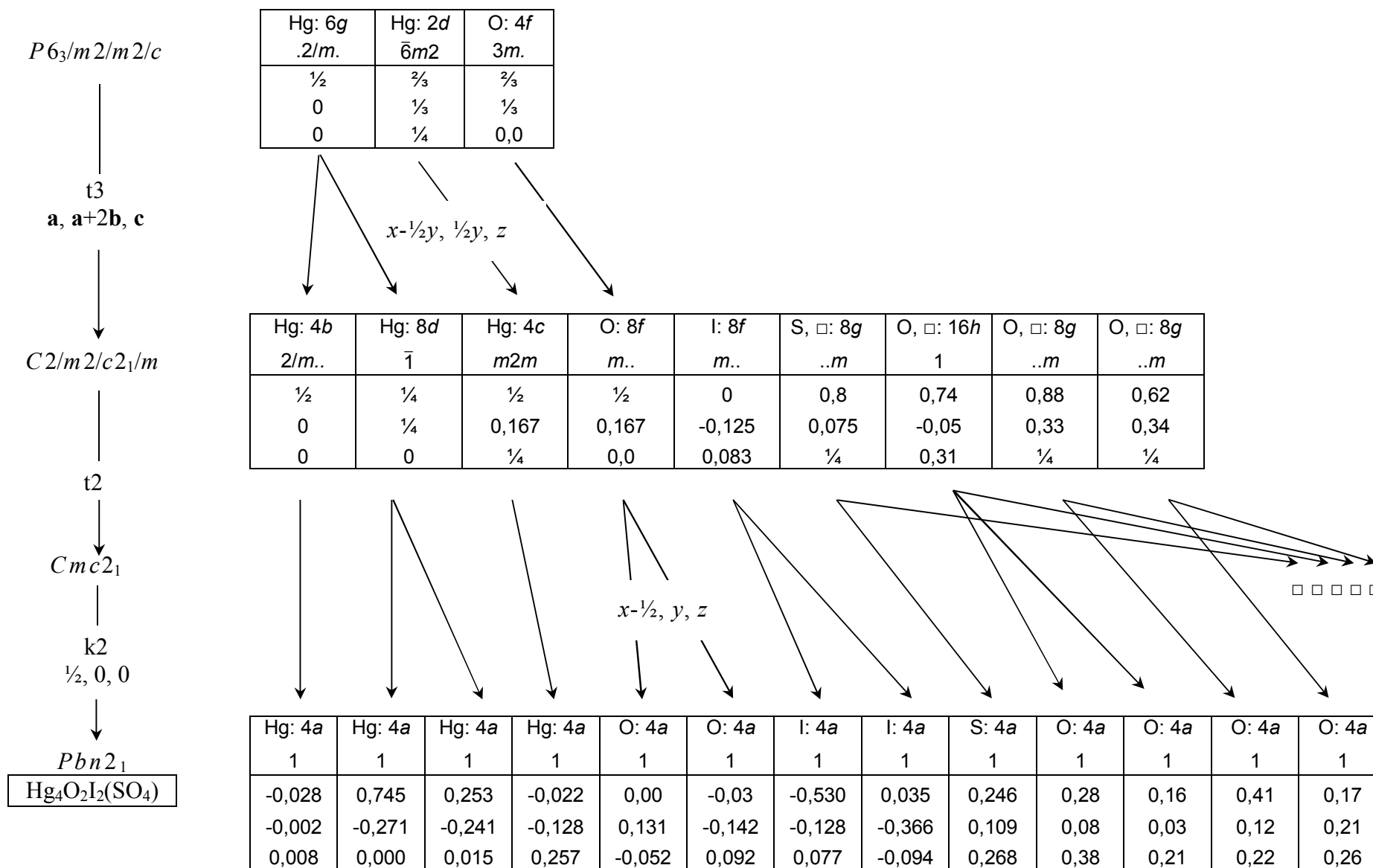


Abb. 3.35 Bärnighausen-Diagramm von  $\text{Hg}_4\text{O}_2\text{I}_2(\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$  zur Erklärung der Symmetriebeziehungen und Klassifizierung des Minerals *Kleinitt*

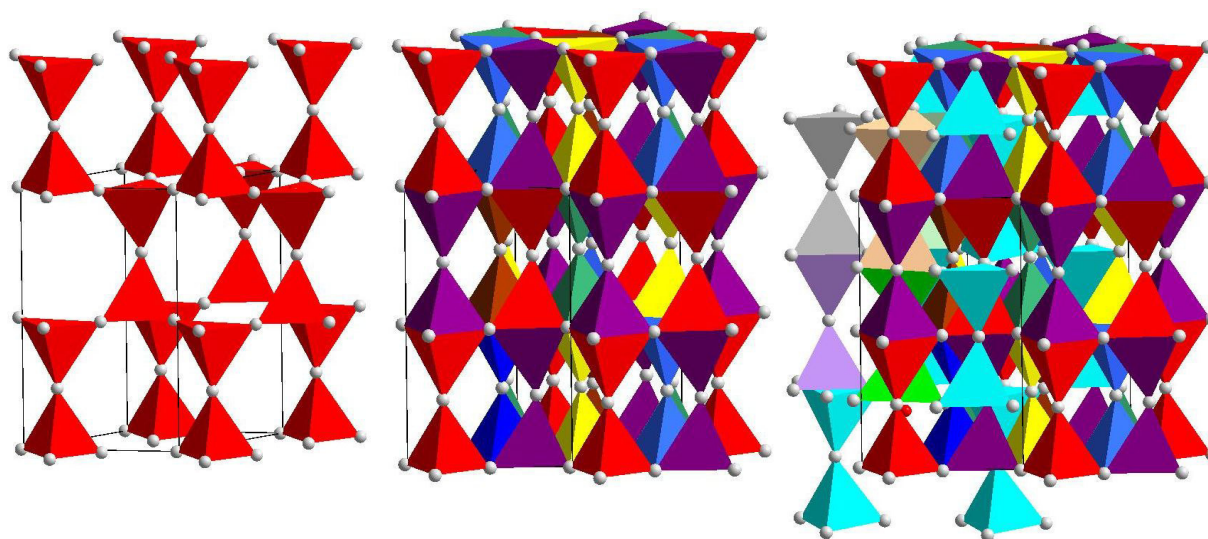
Aus dem Bärnighausen-Stammbaum geht hervor, wie die Raumgruppe  $Pbn2_1$  – bei ortho-hexagonalem Achsenverhältnis – als Untergruppe von  $P6_3/m2/m2/c$  ableitbar ist. Bei  $\text{Hg}_4\text{O}_2\text{I}_2(\text{SO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$  tritt dieser Aristotyp nicht auf, wohl aber als verzwilligte gemittelte Artefakt-Struktur im *Kleitit*-Domänen-Gefüge.

Grundlegend für die Wahl der richtigen Elementarzelle des *Kleitit* ist die Wahl einer ortho-hexagonalen Metrik unter Symmetrierniedrigung. Diese nötige Symmetrierniedrigung wird in den Datensätzen von *Kleitit* durch Verdrillungen um die pseudo-hexagonale Achse systematisch verschleiert.

Gelingt nun mit diesem Wissen eine vollständige Bestimmung der *Kleitit*-Struktur? Aus den eigenen Datensätzen wurde eine Strukturlösung von *Kleitit* in der Raumgruppe  $Pbn2_1$  und unter Berücksichtigung der entsprechenden Viellingsgesetze (Zwilling vom Drilling) versucht. Damit sind die Datensätze jedoch noch nicht konsistent lösbar. Es verbleibt ein nicht zuordenbares Artefakt-Schema in der Elektronendichtekarte.

Zum Verständnis der Artefaktsystematik wurde eine Strukturlösung ganz ohne Symmetriestriktionen durchgeführt. In der „symmetriefreien“ Raumgruppe  $P1$  zeigen sich alle Artefakte ausschließlich durch die Mittelung der Domänenausrichtung im Kristallgefüge. In der folgenden Bildfolge sind nach und nach alle Elektronendichten berücksichtigt: Ausgehend von den Hauptelektronendichten ergibt sich im linken Teilbild von Abbildung 3.36 das Netzwerk des Wirt-Teilgitters (anti-Tridymit). Als Darstellungsart wird ein Tetraeder-Verknüpfungsmuster gewählt.

Nimmt man nun Elektronendichteartefakte hinzu, bilden sich Muster, die wieder anti-Tridymit-Strukturen ergeben, deren Lagen aber verschoben zu den Elektronendichten der Hauptdomäne auftreten. Zunächst lassen sich fünf solcher zusätzlichen Muster finden, die im mittleren Bild in Abbildung 3.36 farblich unterschieden visualisiert sind. Die relativen Lagen von Artefaktmustern zur Haupt-Elektronendichte-Struktur zeigen die typische Tortenanordnung eines Sechslings (Zwilling vom Drilling). Das mittlere Bild zeigt damit schon alle Domänen, die aus der Gruppe-Untergruppe-Betrachtung und dem dazugehörigen Bärnighausen-Stammbaum (Abbildung 3.35) zu erwarten sind.



**Abb. 3.36** Interpretation der gefundenen Elektronendichten der Artefakt-Struktur von *Kleinit*, zunehmend komplettiert in drei Teilbildern. Insbesondere wird die Verschachtelung des Wirt-Gitters in der gemittelten Struktur deutlich.

Wenn die jetzt verbleibenden Elektronendichten sämtlich den Gäste Sulfat/Chlor zuzuordnen wären, könnte das für  $\text{Hg}_4\text{O}_2\text{I}_2(\text{SO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$  entwickelte Konzept auch für *Kleinit* greifen. Es finden sich aber aus den verbleibenden Elektronendichten die Artefaktmuster zu weiteren sechs anti-Tridymit-Strukturen. Im rechten Teilbild ist die resultierende Gesamtanordnung aller Elektronendichten untergebracht. Die sechs weiteren anti-Tridymit-Strukturen – mit einem Versatz von  $\frac{1}{4}$  der  $c$ -Achse – sind pastellfarben ausgemalt. Das komplette Artefaktmuster besteht daher aus insgesamt zwölf ineinander verschachtelten anti-Tridymit-Strukturen. Jede ist in einer anderen Farbe dargestellt. Elektronendichten, die Gästen zugeordnet werden können, werden entweder überlagert oder treten nicht aus dem Untergrundrauschen hervor.

Daraus ist zu schließen, dass das Kristallgefüge von *Kleinit* systematisch aus zwölf Orientierungsdomänen zusammengesetzt ist (hinzu kommen eventuell noch Antiphasendomänen). Auf den Bärnighausen-Stammbaum übertragen bedeutet das, dass noch ein weiterer translationgleicher Symmetrieabbau ergänzt werden muss. Die wahre Raumgruppe des *Kleinits* hat also höchstens eine monokline Symmetrie.

Die richtige Raumgruppe und der komplette Satz von Zwillingsgesetzen wurden im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht ermittelt, da eine intensivere Beschäftigung mit *Kleinit* nicht im Fokus stand.



Zwar ist das für  $\text{Hg}_4\text{O}_2\text{I}_2(\text{SO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$  entwickelte Konzept für Kleinit nicht vollständig übertragbar, der Einsatz des erstellten Stammbaums stellt aber einen wichtigen ersten Schritt zum tieferen Verständnis für die Strukturbeschreibung von *Kleinit* dar.

### Anhang zur Synthese von *Kleinit* $\text{Hg}_4\text{N}_2\text{Cl}(\text{SO}_4)_{0,5}$

Diese Verbindung, *Kleinit*, entstand beim Versuch, gemäß der Synthese von *Edoyleirit* [s. Kap. 3.1.1] das Chromat durch Sulfat zu ersetzen, um zum  $\text{Hg}_3\text{S}_2[\text{SO}_4]$  zu gelangen. Dieser Syntheseversuch schlug fehl. Stattdessen entsteht in diesem Reaktionssystem *Kleinit*. Eingesetzt wird Quecksilbersulfid-chlorid  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$  und Ammoniumsulfat  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , in der Stöchiometrie 1:1,5. Wasser fungiert als Lösungsmittel. Unter den folgenden hydrothermalen Bedingungen – Wasserfüllstand in den Ampullen ca. 80 %, Ofentemperatur 350 °C, Ampullen-Innendruck etwa 1000 bar – entstanden nur einige wenige gelbe Kristalle (neben einer großen Menge farbloser), die zunächst hoffnungsvoll das  $\text{Hg}_3\text{S}_2[\text{SO}_4]$  erwarten ließen, sich aber nach genauer Analyse als *Kleinit* herausstellten. Offenbar verdrängt der Stickstoff des Ammonium-Ions den Schwefel aus dem Netzwerk, ein Vorgang, der in der analogen Synthese des *Edoyleirits* nicht beobachtet wird. Eine wässrige Lösung von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  hat einen etwas kleineren pH-Wert als das  $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ -Pendant. Wie schon berichtet, ist der Netzwerkschwefel bei hydrothormaler Reaktionsführung redox-instabil in sauren Medien. Als  $\text{S}^0$  steht er nicht mehr dem Quecksilber als Netzwerkpartner zur Verfügung. Seine Rolle übernimmt dann Stickstoff.

### Literatur zu Kapitel 3.3:

- Bruker, Apex2, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, **2007**
- Bruker, Saint, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, **2007**
- Giester, G.; Mikenda, W.; Pertlik, F., Kleinite from Terlingua, Brewster County, Texas: investigations by single crystal X-ray diffraction, and vibrational spectroscopy, *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte*, **1996**, 49-56
- Palatinus, L.; Chapuis, G., Superflip - a computer program for the solution of crystal structures by charge flipping in arbitrary dimensions. *Journal of Applied Crystallography*, **2006**, 40, 786-790
- Petricek, V.; Dusek, M.; Palatinus, L., Jana2006. *The crystallographic computing system*. Institute of Physics, Praha, Czech Republic, **2006**
- Origlieri, M., <http://ruff.info/kleinite/names/asc/R060179>
- Scheringer, C., Strukturverfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate mit den freien Parametern von Molekülen und mit Nebenbedingungen, *Acta Crystallographica*, **1965**, 19, 513-520

## 4 Verbindungen mit Zinn, insbesondere Hochdruckmodifikation von Zinn(II)-Iodid

Thema dieser Arbeit sind im Wesentlichen quecksilberhaltige Netzwerke. Im Rahmen der Experimente entstanden jedoch auch interessante nicht-quecksilberhaltige Verbindungen, von denen drei in diesem Kapitel näher beleuchtet werden sollen.

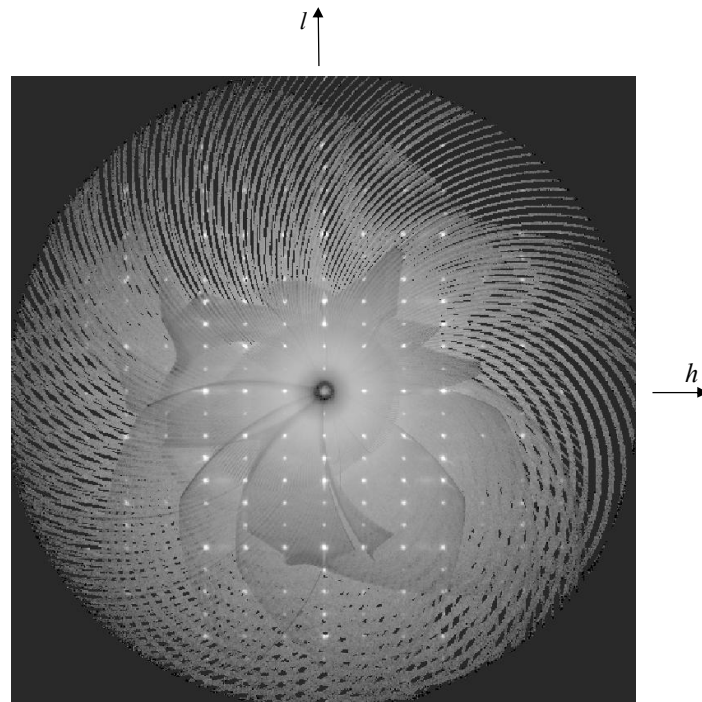
Der Versuch, komplexe Zinnhalogenid-Anionen in positiv geladene Quecksilber-Chalkogen-Netzwerke einzubauen, führte nicht zu auswertbaren Ergebnissen. Die wenigen bei einem Versuch aus flüssigem  $\text{SnCl}_4$  erhaltenen schön ausgebildeten braunen Kristalle lösten sich bereits im Reaktionsmedium wieder auf und waren nicht reproduzierbar.

Stattdessen entstanden neuartige Zinn-Verbindungen, die Anlass zu weiteren Untersuchungen gaben. Davon passt das erste Ergebnis in gewisser Weise zum Thema der Arbeit, da hier erstmals ein Netzwerk aus Zinn und Iod vorliegt. Für das zweite Beispiel  $\text{NH}_4\text{SnI}_3$  sind isotype Verbindungen mit den großen Alkali-Kationen Rb und Cs bekannt. Hier ist es gelungen das kleine  $\text{NH}_4$ -Kation einzubauen. Weitere Versuche zu dieser Verbindungsklasse führten zu einer neuen binären Phase, die die Besonderheit dieses Kapitels ist und deshalb als Titel-Verbindung ausgewählt wurde.

### 4.1 Negativ geladenes Zinn(II)-iodid-Wirtnetzwerk $\text{Sn}_8\text{I}_{19}^{3-}$

Das Zinn(II)-iodid-Netzwerk entsteht als negativ geladene Teilstruktur bei der Reaktion:  $\text{HgS} + \text{HgO} + \text{SnI}_2 + \text{HI}_{\text{aq}}(57\%)$ . Man erhält gelbe Kristalle, von denen bisher nur das negativ geladene Wirt-Gitter strukturell bestimmt werden konnte. Über die ladungsausgleichenden Gäste wird hier keine Aussage gemacht.

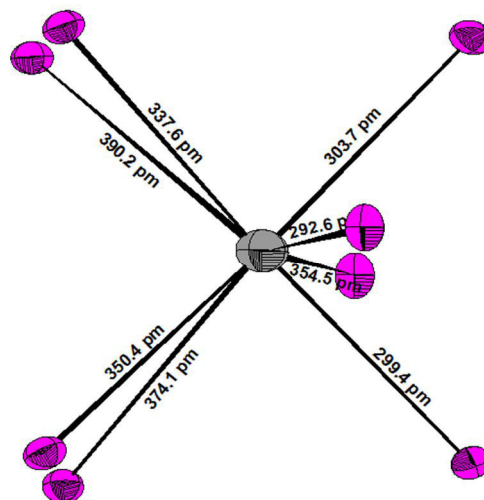
Aus den gefundenen Gitterparametern  $a = 8,7293 \text{ \AA}$ ;  $b = 8,7293 \text{ \AA}$ ;  $c = 15,5570 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ;  $V = 1184,31 \text{ \AA}^3$  und den systematischen Auslöschungen im Datensatz resultiert die Raumgruppe  $I4/m2_1/c2_1/m$ . Für eine Strukturlösung und Verfeinerung bewährt sich diese hohe Symmetrie-Gruppe jedoch nicht. Beste Gütefaktoren der Verfeinerung wurde in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  erreicht, wobei die Zuordnung zu bestimmten Elementen bei den Gästen offen bleibt. Eine zwingende Ausordnung der Gast-Ionen liegt nicht vor. Die diffusen Streuungen zwischen den scharfen hellen Reflexpunkten in Abbildung 4.01 werden durch die Unordnung in diesen Teilen der Struktur erzeugt.



**Abb. 4.01 Die Schichtaufnahme  $h0l$  des Beugungsbildes** weist auf die Schwierigkeiten bei der Bestimmung der Struktur hin. Die ausgeprägte diffuse Streuung, die sich als verschmierte Intensität zwischen den Hauptreflexen zeigt, folgt aus einer Unordnung in Teilen der Struktur.

Berücksichtigt man alle Elektronendichten, soweit bei den Gästen möglich, erhält man Gütefaktoren von  $R1 = 4,3 \%$ ;  $wR2 = 11,0 \%$ . Das heißt, die gefundene Struktur, soweit untersucht, ist verlässlich.

Abbildung 4.02 zeigt die Basis-Baugruppe, aus dem das Zinn-Iodid-Netzwerk aufgebaut ist. Es zeigt sich eine Koordinationsfigur mit stark unterschiedlichen Bindungslängen, die aus der Elektronenkonfiguration des Zinns mit einem nicht bindenden Elektronenpaar resultiert und für zweiwertiges Zinn typisch ist.

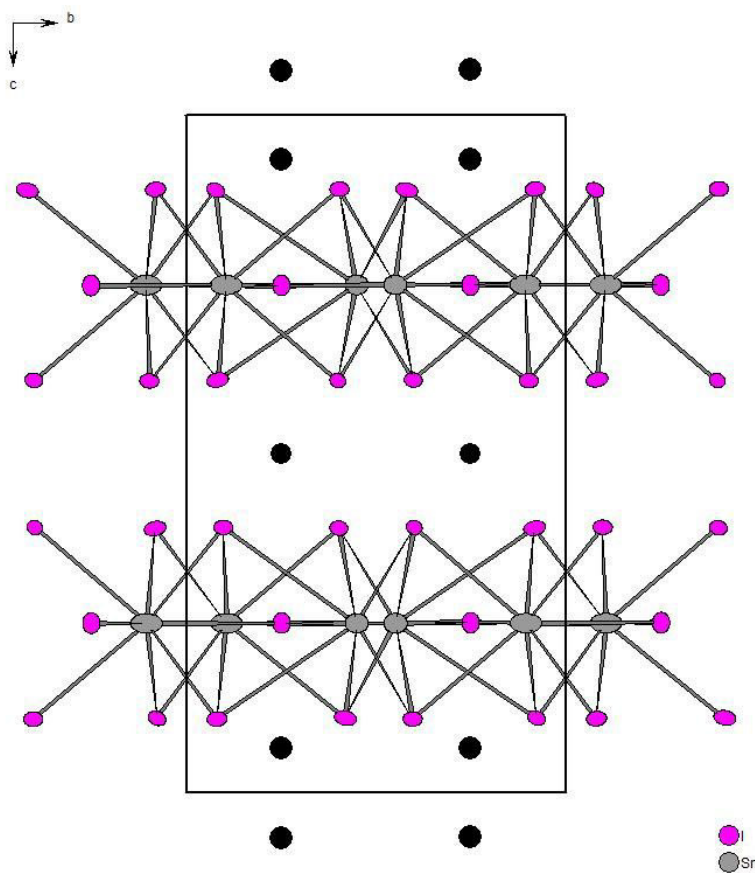


**Abb. 4.02 Detailansicht der Baugruppen des Netzwerks mit Zinn (grau) und Iod (violett).** Zinn(II)-typisch ist seine Koordinationsfigur als zweifach überkapptes trigonales Prisma (oder: quadratisches Antiprisma)

Aus dieser Baugruppe wird ein zweidimensionales Netzwerk geknüpft, dessen negativ geladene Schichten locker gestapelt sind, wie Abbildung 4.03 zeigt.

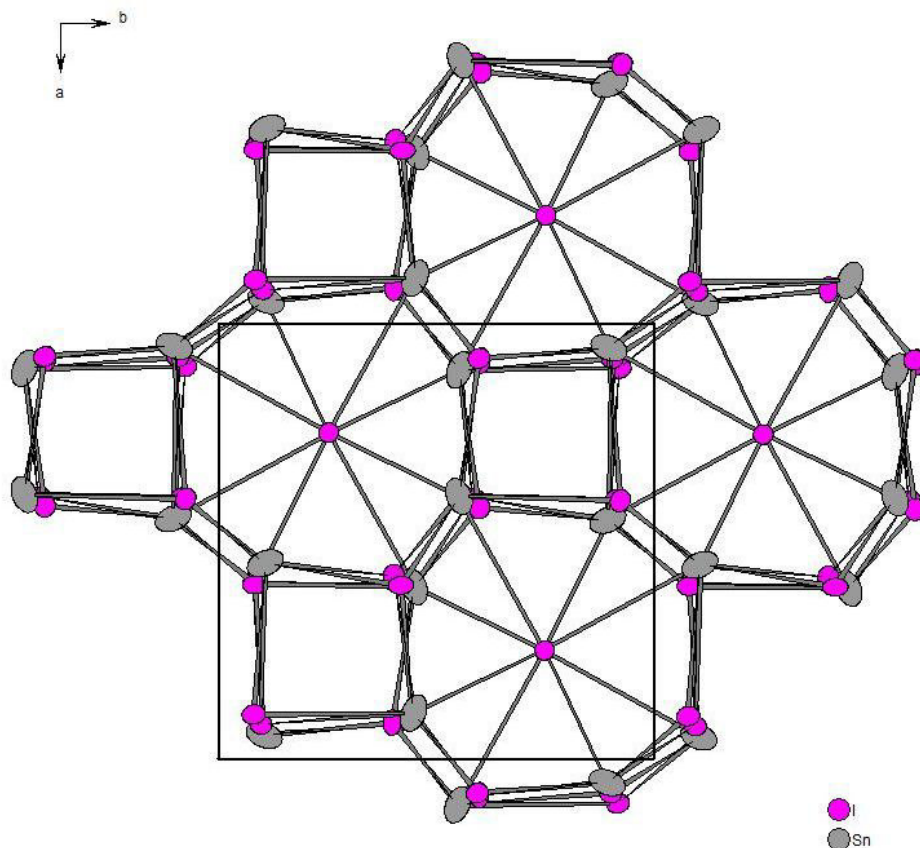
Zwischen den Schichten befinden sich die positiv geladenen Strukturteile, die Gästen zugeordnet werden. Die schwarzen Punkte in der Abbildung symbolisieren die Positionen erhöhter Elektrodichte.

Die Ausbildung einer Schichtstruktur ist ungewöhnlich in der Familie der Zinnhalogenide und wird auf das Vorhandensein der Gäste zurückgeführt. Bei der in Kapitel 4.3 vorgestellten Zinn-Verbindung wird aus der obigen Baugruppe ein dreidimensionales Netzwerk geknüpft, was diese Vermutung untermauert.



**Abb. 4.03 Blick auf das Zinn(II)-iodid-Netzwerk entlang der a-Achse.** Man erkennt deutlich die Schichten des Netzwerkes mit Zinn (grau) und Iod (violett). Nicht ermittelt wurde, welche Arten von Kationen sich hinter den hier schwarz dargestellten Punkten verbergen.

Abbildung 4.04 verdeutlicht das resultierende Netzwerk mit Blick entlang der (pseudo)-tetragonalen Achse. Die Schichten sind um den Vektor der halben Diagonale gegeneinander verschoben, so dass eine Art Kanalstruktur ausgebildet ist.



**Abb. 4.04** Sicht auf die *a-b*-Ebene des Zinn(II)-iodid-Netzwerkes. Erkennbar ist die aufgeweitete Struktur, die die Ähnlichkeit zu den Netzwerken im Hauptteil dieser Arbeit deutlich macht. Man sieht die Pseudo-Vierzähligkeit der Struktur.

Die zum Wirtnetzwerk gehörenden Iod-Atome im Zentrum des achteckigen Käfigs sind unterbesetzt. Eine Verfeinerung mit freigegebenem Besetzungsparameter für diese Lage ergibt eine nur 75%ige, unregelmäßige Besetzungsdichte. Auch die „Gäste“ befinden sich auf den Achsen der achteckigen Kanalsegmente. Die Besetzung dieser Iod-Lagen beeinflusst die Platzierung der Gäste. Dies gehorcht keiner Periodizität, was die diffusen Streuungen im Beugungsbild plausibel macht und die genaue Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Gäste verhindert.

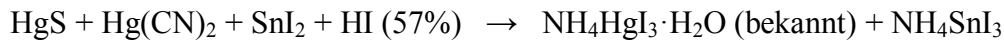
Die Summenformel für das Netzwerk lautet pro Elementarzelle  $\text{Sn}_8\text{I}_{19}^{3-}$ . Zum Ladungsausgleich müssen die Gäste also pro Elementarzelle eine Ladung von +3 mitbringen. Aufgrund der eingesetzten Edukte können die Gäste Quecksilber, Zinn, Schwefel, Sauerstoff und Wasserstoff enthalten. Eine Elementanalyse der vermessenen Kristalle ergab neben Zinn und Iod auch kleine Anteile von Quecksilber und Schwefel.

Diese Verbindung ist ein erstes Beispiel für ein zinn-basiertes Netzwerk mit ausgeprägter Schichtstruktur und lässt Potential für interessante physikalische Eigenschaften vermuten.

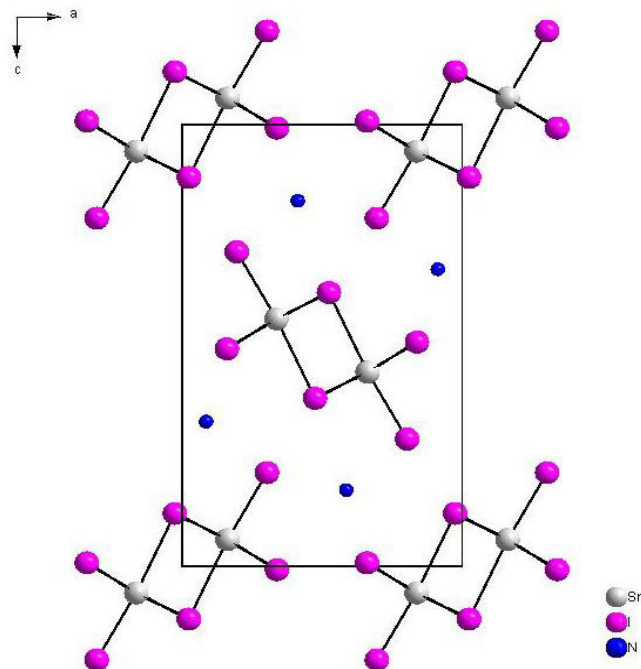
## 4.2 Ammonium-Iodidostannat(II) $\text{NH}_4\text{SnI}_3$

Auf hydrothermale Wege konnte als ein Nebenprodukt  $\text{NH}_4\text{SnI}_3$  hergestellt werden. Die Verbindung wird in die Arbeit hier aufgenommen, weil sie 1. neu ist und 2. auf die im nächsten Unterkapitel genauer beschriebene Hochdruckmodifikation von Zinn(II)-iodid überleitet.

Mit der Synthese nach



wurden gutausgebildete hellorange Kristalle von  $\text{NH}_4\text{SnI}_3$  erhalten, die in einer Strukturlösung mit ausgezeichneten Gütefaktoren aufgeklärt werden konnten. Abbildung 4.05 gibt die Struktur wieder.



**Abb. 4.05** Strukturbild zu  $\text{NH}_4\text{SnI}_3$ . Die Protonenpositionen des Ammonium-Ions können neben dem schweren Zinn und Iod nicht stabil aus der Differenzfouriersynthese extrahiert werden.

Isostrukturell zu dieser Verbindung kristallisieren die entsprechenden Salze mit Rb und Cs. Die nachfolgende Tabelle vergleicht die Gitterkonstanten und das Zellvolumen:

$\text{NH}_4\text{SnI}_3$	$\text{RbSnI}_3$ [Thiele, 2010]	$\text{CsSnI}_3$ [Chung, 2012]
$a = 1022,23(5) \text{ pm}$	$a = 1018,4(2) \text{ pm}$	$a = 1034,9(1) \text{ pm}$
$b = 471,50(2) \text{ pm}$	$b = 474,7(1) \text{ pm}$	$b = 476,3(1) \text{ pm}$
$c = 1717,68(9) \text{ pm}$	$c = 1730,9(3) \text{ pm}$	$c = 1768,4(2) \text{ pm}$
$V = 827,89(7) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$	$V = 836,8 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$	$V = 871,76(2) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$

Vor allem die  $c$ -Gitterkonstante zeigt Flexibilität bei Vergrößerung der Kationenradien. Die Verbindungsfamilie bevorzugt große Alkali-Ionen. Die entsprechenden Kalium- und Natriumsalze

sind unbekannt. Die Anordnung der  $\text{SnI}_3$ -Doppelstränge gibt – durch die van-der-Waals-Abstände der Iod-Atome – das Minimalvolumen als Hohlräume für die Kationen vor. Unter Normalbedingungen sind Kalium bzw. Natrium wohl zu klein, um dann noch genügend Bindungskräfte aufzubauen.

Eine detaillierte Strukturbeschreibung kann der Literatur zu  $\text{RbSnI}_3$  entnommen werden [Thiele, 2010].

Die Verbindung mit dem Pseudoalkalimetall Ammonium, die hier mit moderatem (hydrothermale) Druck realisiert werden konnte, gelang, obwohl das Ammonium-Ion in der Größe vergleichbar ist mit dem Kalium-Ion. Offensichtlich gelingt es mit Veränderung der Umgebungsvariablen Druck diese Verbindung metastabil zu erzeugen.

In einem Folgeexperiment wurde versucht, mit höherem Druck auch die Kaliumverbindung zugänglich zu machen. Dies gelang nicht. Es entstand jedoch eine neue Hochdruckmodifikation von Zinn(II)-Iodid, die im nächsten Kapitel beschrieben wird.

### 4.3 Die Hochdruckmodifikation von Zinn(II)-iodid

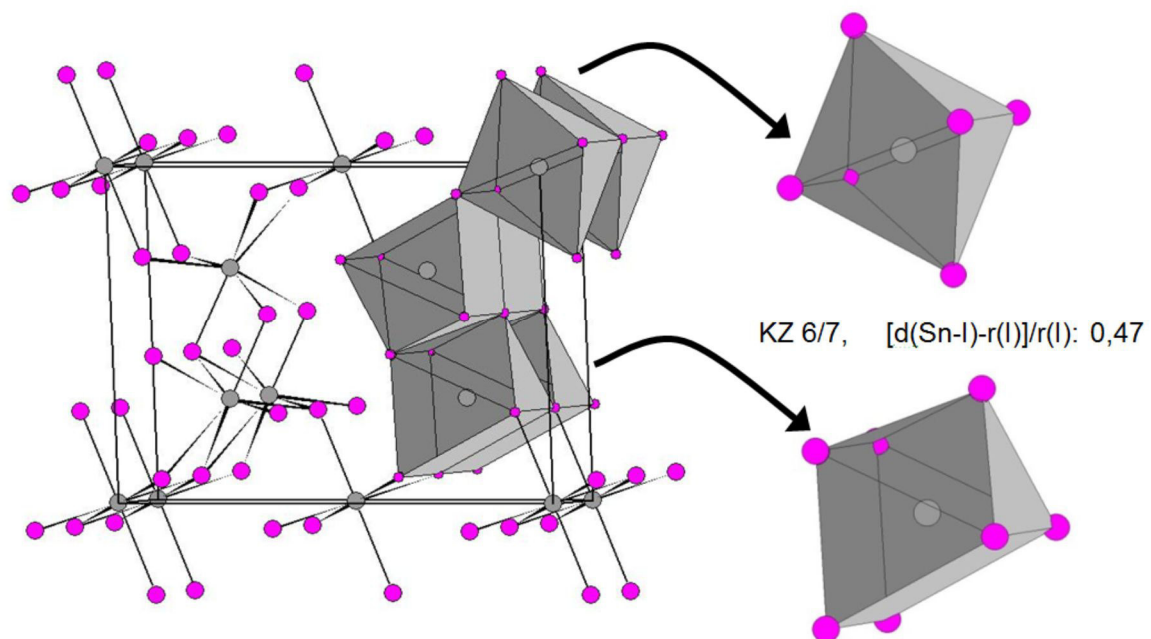
Aus den Ausgangsstoffen  $\text{SnI}_2$  und KI konnten aus einem Druckexperiment (ca. 20000 bar, 673K) erstmals orangefarbene Einkristalle einer bisher nicht beschriebenen Modifikation des  $\text{SnI}_2$  gewonnen und strukturell aufgeklärt werden. Gearbeitet wurde mit der Piston-Zylinder-Presse, die in Kapitel 2 beschrieben wurde.

Als allgemeine Einführung kann gesagt werden, dass die binären Strukturen zweiwertiger Metalle mit Iod hauptsächlich von den Packungsbeschränkungen des Iods und den Radien der Metall-Ionen bestimmt sind. Man findet für binäre Metall-Iodide dreidimensionale Raumnetzstrukturen mit unterschiedlichen Koordinationszahlen (KZ) der Metallkomponenten:

- KZ = 4, tetraedrische Metall-Koordination:  $\text{BeI}_2$  kristallisiert isotyp zur  $\text{SiS}_2$ -Struktur ( $\text{Be}^{2+}$ -Ionenradius: 0,41 Å)
- KZ = 6, oktaedrische Metall-Koordination: Weit verbreitet ist der  $\text{CdI}_2$ -Strukturtyp (realisiert bei Metall-Ionenradien von 0,8 Å bis 1,2 Å, gegebenenfalls Jahn-Teller-verzerrt). Binäre Iod-Verbindungen von  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ge}^{2+}$ , vieler Übergangsmetalle und der späten Lanthanoide kristallisieren in diesem Strukturtyp
- KZ = 7, einfach überkapptes trigonales Prisma: Den  $\text{YbCl}_2$ -Strukturtyp findet man bei binären Iod-Verbindungen von  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Sm}^{2+}$  und  $\text{Eu}^{2+}$  (Metall-Ionenradien: um 1,35 Å)
- KZ = 9, dreifach überkapptes trigonales Prisma: Der bei den niederen Homologen (F, Cl, Br) weit verbreitete  $\text{PbCl}_2$ -Strukturtyp kann im Falle des Iods nur für  $\text{BaI}_2$  realisiert werden ( $\text{Ba}^{2+}$ -Radius: 1,5 Å)



Die Struktur der  $\text{SnI}_2$ -Modifikation unter Normaldruck nimmt insofern eine Sonderstellung ein, als dass sich Struktur motive des  $\text{CdI}_2$ -Strukturtyps und des  $\text{YbCl}_2$ -Strukturtyps abwechseln [Howie, 1972] (Ionenradius  $\text{Sn}^{2+}$ : 1,12 Å, mittlere Koordinationszahl KZ = 6,66). Abbildung 4.06 zeigt, wie diese Struktur aus oktaedrischen und einfach überkappten trigonal-prismatischen Einheiten aufgebaut ist. Der auf den Iod-Radius normierte mittlere effektive Radius von Zinn beträgt 0,47. Diese Angabe wird benutzt, um die Größe der Koordinationssphäre des zentralen Metall-Atoms unabhängig von der Halogensorte zu charakterisieren.



**Abb. 4.06 Kristallstruktur von  $\text{SnI}_2$  unter Standardbedingungen.** Ein Teil der Struktur wird als Polyedermuster dargestellt, um die Anordnung der Struktur motive zu verdeutlichen. Der auf Iod normierte mittlere interatomare Abstand beträgt in dieser Struktur 0,47, was später wichtig ist für eine Betrachtung der Abhängigkeit des Druckes vom Abstand.

Diese  $\text{SnI}_2$ -Modifikation kann man als braunes Kristallpulver kaufen. Es wurde als Edukt neben der gleichen molaren Menge Kalium-Iodid im Versuchsansatz mit der Piston-Zylinder-Presse eingesetzt. Bei anliegendem Druck, einer Temperatur von 400°C und der Anwesenheit von Kalium-Iodid entstehen Kristalle einer neuen Modifikation von Zinn(II)-Iodid. Vor der Druckentlastung wird die Heizung abgestellt, wodurch der Probenraum schnell abkühlt. Wie aus dem Experimentablauf abzuleiten ist, bleibt die gebildete metastabile Phase bei abgestellter Heizung unter Druck stabil. Die Druckentspannung vollzog sich schlagartig.

Im Reaktionskuchen lässt sich die neue, orangefarbene Modifikation visuell vom grau-braunen Ausgangsgemenge unterscheiden. Im Laufe einer Stunde färben sich die Kristalle der neuen Modifikation dunkelgrau und verändern ihren Habitus bis zum Zerfall in Pulver. Durch Kühlung

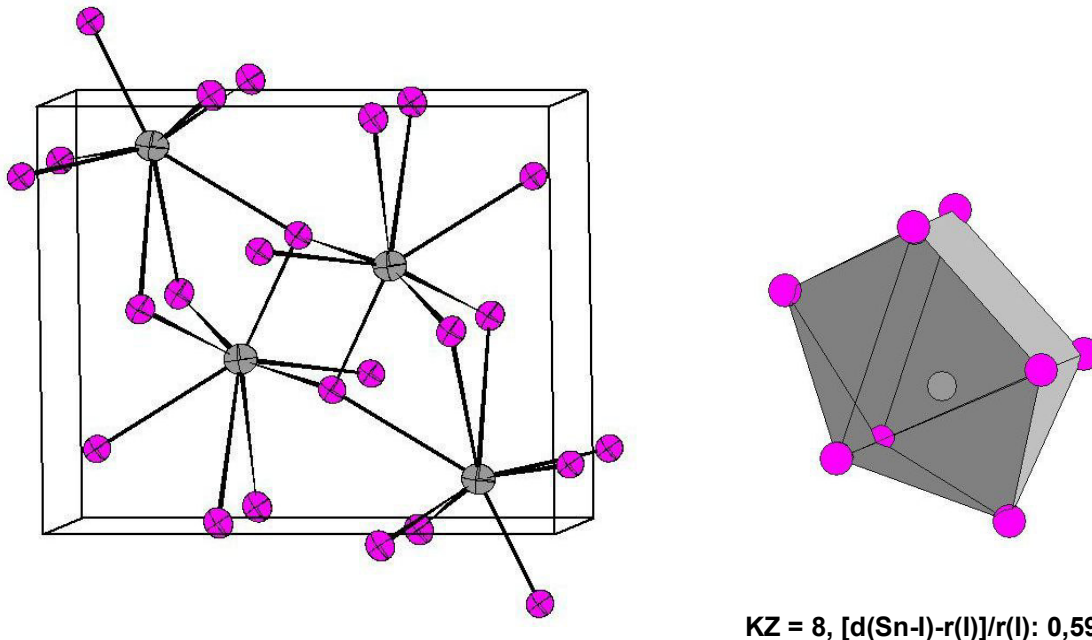


auf 123 K konnte die Umwandlung eines Kristalls gestoppt und ein qualitativ mäßiger Einkristalldatensatz aufgenommen werden, der eine gute Strukturlösung ergibt.

Aus der Strukturlösung ergibt sich die Kristallstruktur, die in den Abbildungen 3.46 und 3.47 dargestellt ist. Im Gegensatz zur Normaldruck-Modifikation liegt hier ein Verknüpfungsmuster einer Polyedersorte vor. Die Polyeder sind zweifach-überkappte trigonale Prismen, Hochdruck-SnI<sub>2</sub> kristallisiert isotyp zu Normaldruck-SnBr<sub>2</sub>.

Das Zinn hat hier die Koordinationszahl KZ = 8. Betrachtet man die oben aufgeführte Liste möglicher Koordinationszahlen in binären Metall-Iodiden, kann mit dieser Verbindung eine Lücke geschlossen werden.

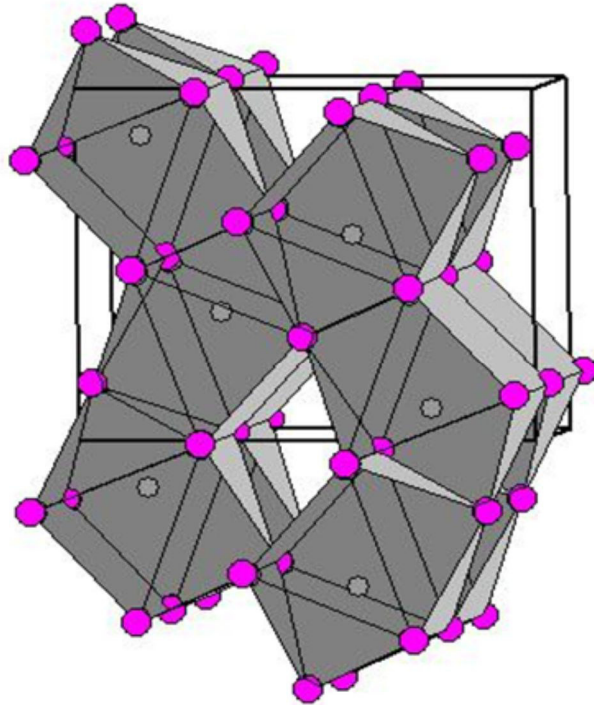
Die erweiterte Elementarzelle in Abbildung 4.07 verdeutlicht die stimmige Strukturanalyse anhand der anisotropen Auslenkungsparameter. Die Baugruppentypen sind isotyp zu denen des negativ geladenen Zinn(II)-iodid Wirtnetzwerks aus Kapitel 4.1 (siehe Abbildung 4.02). Auch hier sind durch den „Lone-Pair“-Effekt die Zinn-Iod-Abstände sehr inhomogen. Der auf den Iod-Radius normierte mittlere effektive Radius von Zinn beträgt jetzt 0,59. Damit gehorcht die Hochdruckmodifikation dem sogenannten Druck-Abstand-Paradoxon. Durch die Erhöhung der Koordination gewinnt das zentrale Metall mehr Raum trotz höherer Dichte des Materials.



**Abb. 4.07** Kristallstruktur der Hochdruckmodifikation von SnI<sub>2</sub>. Der auf Iod normierte mittlere interatomare Abstand beträgt in dieser Struktur 0,59.

Das Polyederverknüpfungsmuster der Abbildung 4.08 verdeutlicht den Aufbau aus gewellten Schichten und deren Verknüpfung über gemeinsame Dreiecksflächen.

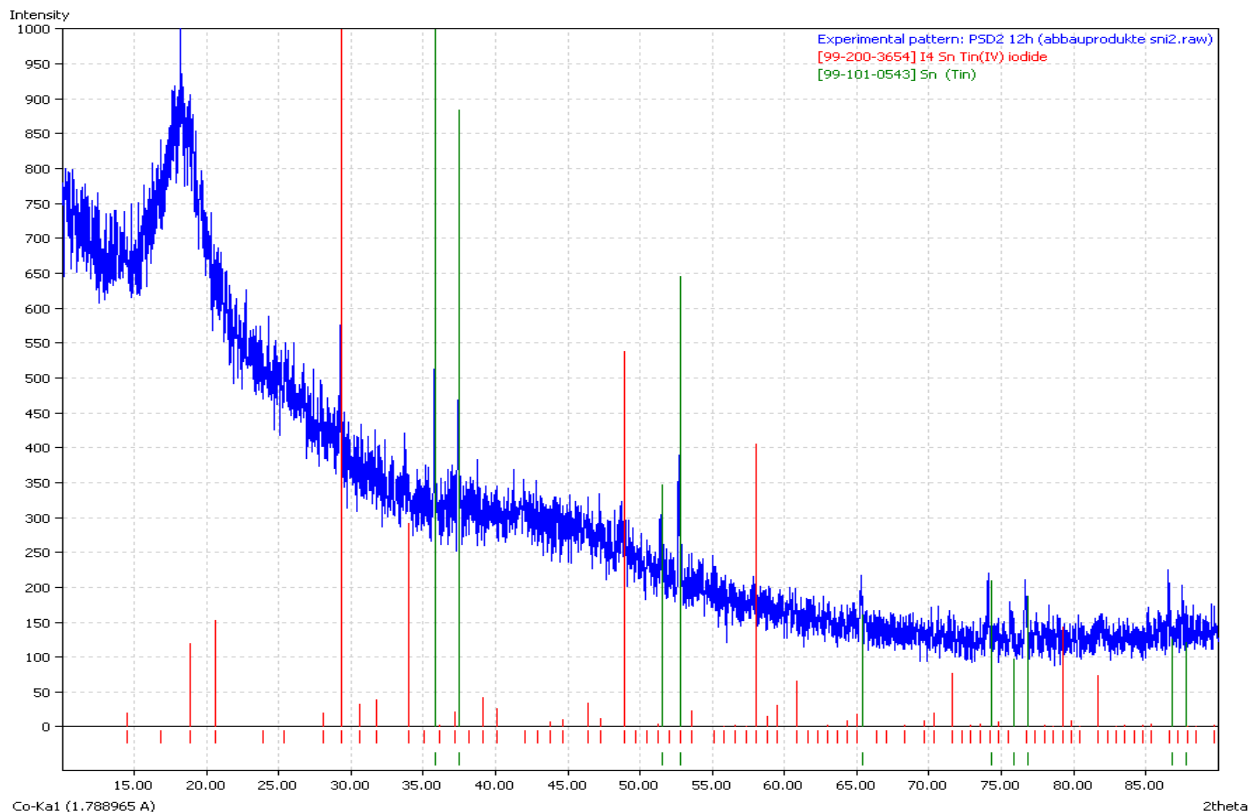
Die neue Modifikation entsteht aus einer Phasenumwandlung 1.Ordnung metastabil und nicht reversibel.



**Abb. 4.08** Kristallstruktur der Hochdruckmodifikation von  $\text{SnI}_2$  in der Darstellung als Polyederverknüpfungsmuster.

Nach spontaner Druckentspannung findet Zerfall statt. Mit einigen Zerfalls-Fragmenten wurden anhand eines Pulverexperiments die Endprodukte des Zerfalls analysiert. Unter Disproportionierung zerfällt HD- $\text{SnI}_2$  in  $\text{Sn}^0$  und  $\text{SnI}_4$ . Abbildung 4.09 zeigt das aufgenommene Diffraktogramm mit unterlegten Peaks für Zinn und Zinn(IV)-Iodid.

Die metastabile Modifikation hält bei hier praktizierter spontaner Druckentlastung nicht lange, da sich vermutlich sofort Keime aus elementarem Zinn in den Kristallen gebildet haben. Eventuell kann durch sehr langsame Druckentlastung die Hochdruckmodifikation für längere Zeit bei Normaldruck konserviert werden.



**Abb. 4.09** Diffraktogramm, das aus einigen wenigen Krümeln der Zerfallsprodukte gemessen wurde. Die unterlegten „Peak“-Lagen sind offiziellen Datenbanken entnommen.

Von einigen Verbindungen, insbesondere von  $\text{SrI}_2$  [Lui, 1989],  $\text{BaI}_2$  [Beck, 1983] und den Lanthanoid-diiodiden [Beck, 1992; Krings, 2009] sind in Druckexperimenten metastabile Phasen erhalten worden. Neu kann in diese Reihe jetzt auch die Polymorphie des  $\text{SnI}_2$  aufgenommen werden.

#### Literatur zu Kapitel 3.4:

- Beck, H. P., A structure refinement of the high pressure modification  $\text{BaI}_2$ -II, *Journal of Solid State Chemistry*, **1983**, 47, 328-332
- Beck, H. P.; M. Schuster, High-pressure transformations of  $\text{NdI}_2$ , *Journal of Solid State Chemistry*, **1992**, 100, 301-306
- Chung, I.; Song, J.-H.; Im, J.; Androulakis, J.; Malliakas, C. D.; Li, H.; Freeman, A. J.; Kenney, J. T.; Kanatzidis, M. G.,  $\text{CsSnI}_3$ : Semiconductor or Metal? High Electrical Conductivity and Strong Near-Infrared Photoluminescence from a Single Material. High Hole Mobility and Phase-Transitions, *Journal of the American Chemical Society*, **2012** 134, 8579-8587
- Howie, R.A.; Moser, W.; Trevena, I.C., The crystal structure of tin(II) iodide, *Acta Crystallographica*, **1972**, 28, 2965-2971
- Krings, M.; Wessel, M.; Dronskowski, R., Eul<sub>2</sub>, a low-temperature europium(II) iodide phase, *Acta Crystallographica C*, **2009**, 65, 166-168
- Liu, G.; Eick, H. A., The structure of a metastable form of  $\text{SrI}_2$  by the X-Ray rietveld procedure, *Journal of Less Common Metals*, **1989**, 156, 237-245
- Thiele, G.; Serr, B. R., Crystal structure of rubidium triiodostannate(II),  $\text{RbSnI}_3$ , *Zeitschrift für Kristallographie*, **2010**, 210, 64-64

## Resümee

### zur Verbindungsklasse

Eine Motivation dieser Arbeit war, die Flexibilität des Quecksilber-Chalkogen-Netzwerks zu erforschen. Tatsächlich konnte eine ausgeprägte Flexibilität gefunden werden. Diese erstreckt sich auf die Architektur des Netzwerks, wie in den jeweiligen Strukturbeschreibungen gezeigt wurde. Diese erstreckt sich aber auch auf Quecksilber-Chalkogen-Verhältnis des Wirtes. Die folgende Auflistung zeigt die große Bandbreite dieses Verhältnisses:

- **1,25:1** in Quecksilberoxid-ferrat  $\text{Hg}_5\text{O}_4(\text{FeO}_4)$  mit  $[\text{Hg}_{1,25}\text{O}]^{0,5+}$ -Wirt
- **1,39:1** in Quecksilberoxid-iodat  $\text{Hg}_{25}\text{O}_{18}(\text{IO}_3)_{14}$  mit  $[\text{Hg}_{1,39}\text{O}]^{0,78+}$ -Wirt
- **1,5:1** in Quecksilberoxid-nitrat-monohydrat  $\text{Hg}_3\text{O}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  mit  $[\text{Hg}_{1,5}\text{O}]^+$ -Wirt
- **2:1** in Quecksilberoxid-iodidosulfat-hydrat  $\text{Hg}_4\text{O}_2\text{I}_2(\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$  mit  $[\text{Hg}_2\text{O}]^{2+}$ -Wirt
- **5:1** in Quecksilber(I)/Quecksilber(II)-oxidsulfat  $(\text{Hg}_2)_4\text{HgO}_2(\text{SO}_4)_3$  mit  $[(\text{Hg}_2)_2\text{Hg}_{0,5}\text{O}]^{3+}$ -Wirt

Mit steigendem Quecksilberanteil erhöht sich auch die Ladung des Wirtes. Ein Quecksilber-Chalkogen-Netzwerk ist offensichtlich als Wirt in der Lage, sich dem Gast nicht nur architektonisch sondern auch in der Ladungswalenz anzupassen. Dieser Aspekt ist durch die vorliegende Arbeit verdeutlicht worden.

Starke Reduktionsmittel und starke Oxidationsmittel sind normalerweise nicht in einem Kristall koexistent. Eine solche Verbindung konnte in dieser Arbeit mit  $\text{Hg}_3\text{S}_2[\text{CrO}_4]$  vorgestellt werden. Die erfolgreiche Synthese vereint  $\text{S}^{2-}$  und  $\text{CrO}_4^{2-}$  in einem Kristall. Es ist die Sulfophilie des Quecksilbers, die hinsichtlich der Redox-Stabilisierung diese Verbindung ermöglicht.

Hier eröffnet sich ein spannendes Forschungsfeld im Bereich sonst unvereinbarer Ladungsextreme. Es müsste beispielsweise auch möglich sein, das sechswertige Chrom durch andere Übergangsmetalle hoher Ladung auszutauschen, was zu interessanten neuartigen Materialeigenschaften führen könnte, ähnlich dem in der Arbeit vorgestellten  $\text{Hg}_3\text{S}_2[\text{FeOCl}_3]$ . Akademisch reizvoll ist zum Beispiel der Sulfid-Sulfat-Co-Kristall  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{SO}_4$ .

## **Zur Struktur**

Durch geschickten Einsatz fortschrittlicher kristallographischer Instrumente konnten die zunächst auftretenden Behinderungen bei der Bestimmung der Kristallstruktur in ein erfolgreiches Konzept gewandelt werden.

Die Struktur einer Verbindung ist ein Schlüssel für weiterführende Entwicklungen und sollte daher sorgfältig bestimmt und beschrieben werden. In der hier präsentierten Arbeit wurde dieser Aspekt besonders berücksichtigt. Der kausale Zusammenhang zwischen einer Atomanordnung und einer physikalischen Eigenschaft ist mitunter komplex, wobei sich aus Strukturverwandtschaften Material-Charakteristika herauskristallisieren können.

Schlussfolgerungen, die schließlich sogar in einer Anwendung münden können, sind oft erst nach Aufbau eines Fundus ähnlicher Verbindungen möglich. Ein Ziel dieser Arbeit war daher, einen signifikanten Beitrag zu einem solchen Fundus zu leisten.

## **zur Einbettung in die aktuelle Forschung**

Es wurden in dieser Arbeit mehrere neue Vertreter der Quecksilber-Chalkogen-Netzwerkfamilie synthetisiert. Sie belegen die große Konformationsbreite des Quecksilber-Nichtmetall-Netzwerks.

Anders als zum Beispiel bei starren silikatischen Zeolith-Netzwerken existiert hier eine ausgeprägte räumliche Anpassungsfähigkeit des Quecksilber-Nichtmetall-Wirtnetzwerks an die Anforderungen des Gastes. In Kombination mit der großen elektrostatischen Varianz ist dies *das* Alleinstellungsmerkmal dieser Verbindungsklasse. Die Variabilität wird über den Kondensationsgrad und die Dimensionalität des Netzwerks gesteuert. Dieser strukturelle Effekt ist in der Literatur bisher nicht explizit gewürdigt worden.

Die systematische Darstellung dieser Arbeit ist für die Katalogisierung der Verbindungsklasse hilfreich. Die eingesetzte Methodik der Synthese kann übertragen werden auf andere Verbindungsklassen, bei denen es sich um anwendungsnähere Systeme handelt.

Der kristalline Aufbau mit flexiblen Hohlräumen gibt Anlass zur Vermutung, dass man unterschiedlichste Substanzen einlagern kann, die dann über einen geeigneten Mechanismus wieder abgegeben bzw. ausgetauscht werden können. Vergleichbar zu den momentan intensiv untersuchten kationischen Superionenleitern bieten die hier besprochenen Verbindungen das Potential, vergleichbare Eigenschaften auf Basis von anionischen Ionenleitern zu verwirklichen. Solche Ionenleiter benötigen ein stabiles Kationen-Teilgitter. Wenn das Anionen-Teil-

---

gitter (Gäste) durch eine Defektstruktur Platzwechselfvorgänge mit sehr kleinen Aktivierungsenergien (ca. 5 kJ/mol) durchführen kann, dann kann eine hohe Ionenleitfähigkeit auch mit Anionen erreicht werden. Die hier synthetisierten Verbindungen stellen als grobmaschige Netzwerke Diffusionspfade zur Verfügung.

# Anhang

## Inhalt

Anhang Übersicht.....	A1
A.1 Anisotrope Auslenkungsparameter, ausgewählte Abstände und Winkel .....	A2
A.1.1 Quecksilbersulfid-chromat $\text{Hg}_3\text{S}_2[\text{CrO}_4]$ .....	A2
A.1.2 Quecksilbersulfid-oxidochloridoferrat $\text{Hg}_3\text{S}_2[\text{FeOCl}_3]$ .....	A4
A.1.3 Quecksilberoxid-nitrat-hydrat $\text{Hg}_3\text{O}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .....	A6
A.1.4 Wirtstruktur $[\text{Hg}_5\text{O}_4]^{2+}$ .....	A8
A.1.5 Quecksilber(I)/Quecksilber(II)-oxidsulfat $(\text{Hg}_2)_4\text{HgO}_2(\text{SO}_4)_3$ .....	A10
A.1.6 Quecksilberoxid-Iodat $\text{Hg}_{25}\text{O}_{18}(\text{IO}_3)_{14}$ .....	A14
Iodat und weitere Koordinationssphäre um I3:.....	A19
Iodat und weitere Koordinationssphäre um I4:.....	A22
Iodat und weitere Koordinationssphäre um I5:.....	A24
Iodat und weitere Koordinationssphäre um I6:.....	A26
Iodat und weitere Koordinationssphäre um I7:.....	A28
A.1.7 Quecksilberoxid-iodidosulfat-hydrat $\text{Hg}_4\text{O}_2\text{I}_2(\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ .....	A30
A.1.8 Negativ geladenes Zinn(II)-iodid-Wirtnetzwerk .....	A32
A.1.9 Ammonium-Iodidostannat(II) $\text{NH}_4\text{SnI}_3$ .....	A36
A.1.10 Hochdruckmodifikation von Zinn(II)-Iodid.....	A38
A.2 Ausgangs-Chemikalien .....	A40
A.2.1 Käufliche Chemikalien .....	A40
A.2.2 Dargestellte Ausgangs-Chemikalien.....	A41
A.3 Exemplarisches Beispiel für das präparative Vorgehen anhand von Quecksilbersulfid- chromat $\text{Hg}_3\text{S}_2[\text{CrO}_4]$ .....	A43

## Übersicht Anhang

Im Anhang werden zu den Verbindungen des Hauptteils jeweils die Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter und ausgewählte Abstände und Winkel in tabellarischer Form angegeben. Zum besseren Verständnis dieser Tabellen ist eine Abbildung eines repräsentativen Strukturausschnitts beigefügt, in die die entsprechenden Atomnummerierungen aufgenommen sind. Der jeweilige Symmetrie-Code jedes abgebildeten Atoms ist gegebenenfalls als hochgestellte römische Zahl vermerkt und am Ende der Winkel-Abstands-Tabelle aufgeschlüsselt.

Im Anschluss an diesen Teil sind die verwendeten Ausgangs-Chemikalien zusammengestellt. Einige dieser Verbindungen mussten im Rahmen dieser Arbeit erst aus einfacheren Edukten hergestellt werden. Für sie sind in knapper Form die präparativen Vorgehensweisen erläutert.

Im letzten Teil des Anhangs wird exemplarisch für Quecksilbersulfid-chromat  $\text{Hg}_3\text{S}_2[\text{CrO}_4]$  das präparative Vorgehen der in dieser Arbeit benutzten Hydrothermalsynthese protokolliert.

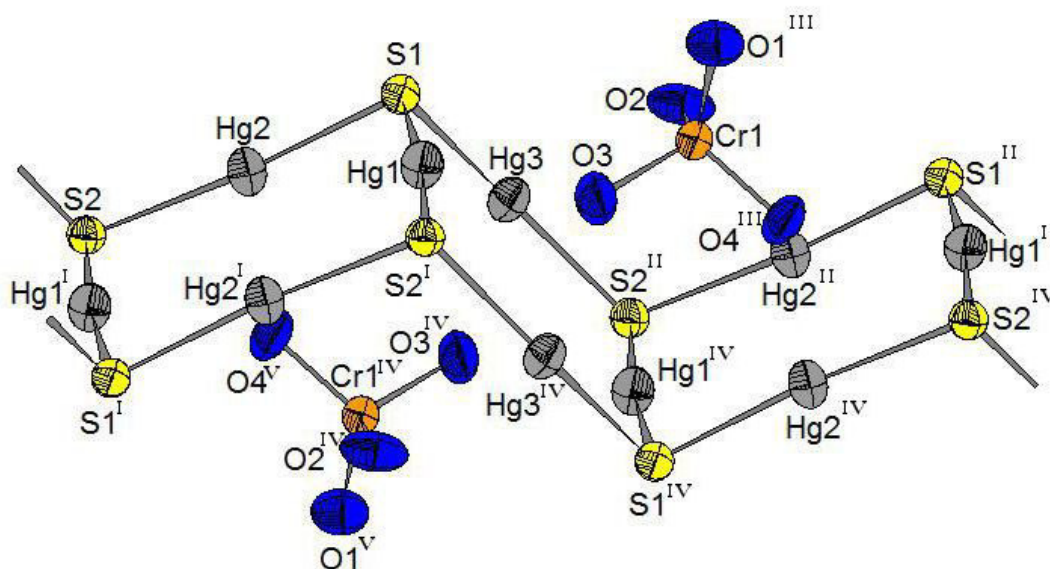


## A.1 Anisotrope Auslenkungsparameter, ausgewählte Abstände und Winkel

### A.1.1 Quecksilbersulfid-chromat $\text{Hg}_3\text{S}_2[\text{CrO}_4]$

**Tabelle A.01** Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter / $\text{\AA}^2$  zur Struktur von  $\text{Hg}_3\text{S}_2[\text{CrO}_4]$  aus Kapitel 3.1.1

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Hg1	0,038(1)	0,035(1)	0,038(1)	0,003(1)	0,014(1)	-0,004(1)
Hg2	0,039(1)	0,042(1)	0,031(1)	-0,002(1)	0,012(1)	-0,005(1)
Hg3	0,03(1)	0,039(1)	0,039(1)	0,004(1)	0,013(1)	0,001(1)
Cr1	0,028(1)	0,031(1)	0,028(1)	0,000(1)	0,011(1)	0,001(1)
S1	0,031(1)	0,03(1)	0,031(1)	-0,001(1)	0,013(1)	0,001(1)
S2	0,03(1)	0,032(1)	0,031(1)	-0,002(1)	0,014(1)	-0,001(1)
O1	0,054(4)	0,057(4)	0,06(4)	-0,001(4)	0,04(4)	0,004(4)
O2	0,082(5)	0,029(3)	0,079(5)	-0,001(3)	0,062(5)	0,000(3)
O3	0,06(5)	0,041(4)	0,038(4)	-0,005(3)	0,005(3)	0,001(3)
O4	0,031(3)	0,042(4)	0,054(4)	0,001(3)	0,000(3)	0,004(3)



**Abb. A.01** Quecksilbersulfid-chromat  $\text{Hg}_3\text{S}_2[\text{CrO}_4]$  (*Edoyleirit*). Abbildung zur Zuordnung der Abstände und Winkel in Tabelle A.02.

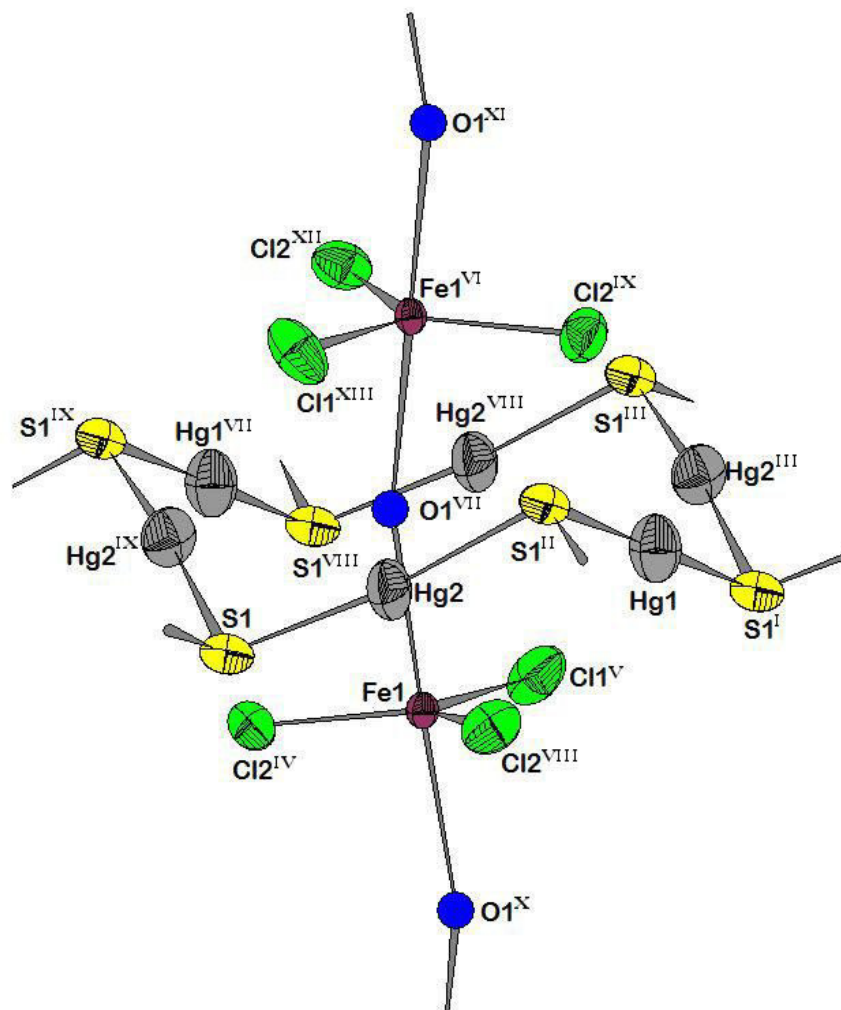
**Tabelle A.02** Ausgewählte Abständen /Å und Winkel /° zur Struktur von **Hg<sub>3</sub>S<sub>2</sub>[CrO<sub>4</sub>]** aus Kapitel 3.1.1

Atome	Abstand	Atome	Winkel	Atome	Winkel
Hg1-S1	2,398(2)	S1-Hg1-S2 <sup>I</sup>	173,94(7)	Hg1-S1- Hg2	93,75(8)
Hg1-S2 <sup>I</sup>	2,424(2)			Hg2 <sup>II</sup> -S2 <sup>II</sup> -Hg3 <sup>II</sup>	111,66(9)
Hg2-S1	2,380(2)	S2-Hg2-S1	173,77(7)	Hg2 <sup>II</sup> -S2 <sup>II</sup> -Hg1 <sup>IV</sup>	93,59(7)
Hg2-S2	2,377(2)			Hg2-S1-Hg3	102,48(8)
Hg3-S1	2,391(2)	S1-Hg3-S2 <sup>II</sup>	163,63(8)	Hg3-S1-Hg1	97,34(8)
Hg3-S2 <sup>II</sup>	2,394(2)			Hg3-S2 <sup>II</sup> -Hg1 <sup>IV</sup>	94,98(7)
Cr1-O1 <sup>III</sup>	1,635(7)	O1 <sup>III</sup> -Cr1-O2	108,4(4)		
Cr1-O2	1,661(7)	O1 <sup>III</sup> -Cr1-O3	111,7(4)		
Cr1-O3	1,640(7)	O1 <sup>III</sup> -Cr1-O4 <sup>III</sup>	112,9(4)		
Cr1-O4 <sup>III</sup>	1,646(7)	O3-Cr1-O2	109,3(4)		
		O3-Cr1-O4 <sup>III</sup>	105,9(4)		
		O4 <sup>III</sup> -Cr1-O2	108,6(4)		

<sup>I</sup>) -x, -y, -z<sup>II</sup>) x+1, y, z+1<sup>III</sup>) x, y, z+1<sup>IV</sup>) -x+1, -y, -z+1<sup>V</sup>) -x+1, -y, -z

A.1.2 Quecksilbersulfid-oxidochloridoferrat  $\text{Hg}_3\text{S}_2[\text{FeOCl}_3]$ **Tabelle A.03** Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter / $\text{\AA}^2$  zur Struktur von  $\text{Hg}_3\text{S}_2[\text{FeOCl}_3]$  aus Kapitel 3.2.1

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Hg1	0,053(2)	0,04(2)	0,084(3)	0,002(3)	0	0
Hg2	0,036(1)	0,058(1)	0,066(1)	-0,004(3)	0,004(1)	0,008(1)
Fe1	0,019(4)	0,018(3)	0,024(3)	0	0,000(2)	0
Cl1	0,08(2)	0,04(1)	0,07(2)	0	-0,036(1)	0
Cl2	0,049(9)	0,056(8)	0,047(6)	0,014(7)	-0,002(6)	-0,012(7)
S1	0,05(8)	0,045(7)	0,031(5)	-0,008(7)	0,000(5)	-0,004(7)

**Abb. A.02** Quecksilbersulfid-oxidochloridoferrat  $\text{Hg}_3\text{S}_2[\text{FeOCl}_3]$ . Abbildung zur Zuordnung der Abstände und Winkel in Tabelle A.04.

**Tabelle A.04** Ausgewählte Abständen /Å und Winkel /° zur Struktur von  $\text{Hg}_3\text{S}_2[\text{FeOCl}_3]$  aus Kapitel 3.2.1

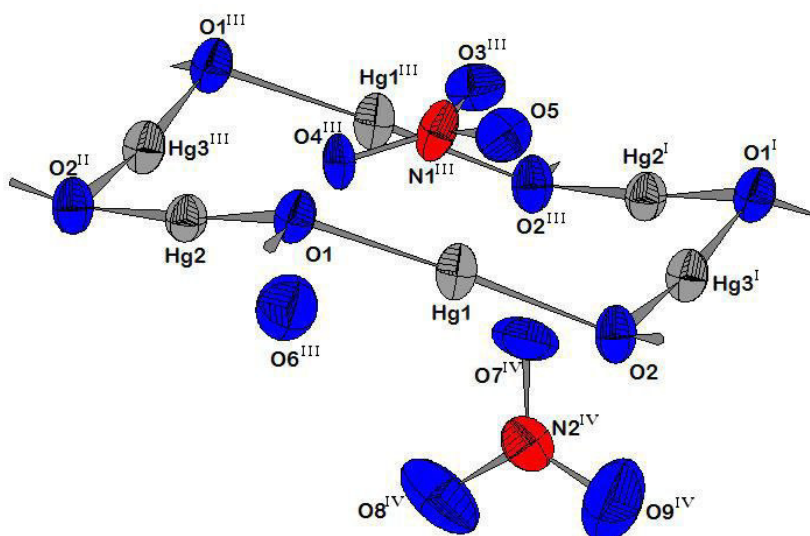
Atome	Abstand	Atome	Winkel	Atome	Winkel
Hg1-S1 <sup>I</sup>	2,36(2)	S1 <sup>I</sup> -Hg1-S1 <sup>II</sup>	176,3(6)	Hg1-S1 <sup>I</sup> -Hg2 <sup>III</sup>	103,2(5)
Hg1-S1 <sup>II</sup>	2,36(2)				
Hg2-S1	2,36(2)	S1-Hg2-S1 <sup>II</sup>	172,9(3)	Hg2-S1 <sup>II</sup> -Hg1	102,1(5)
Hg2-S1 <sup>II</sup>	2,37(2)			Hg2-S1-Hg2 <sup>IX</sup>	104,0(5)
Fe1-Cl1 <sup>V</sup>	2,35(3)	Cl2 <sup>VIII</sup> -Fe1-Cl1 <sup>V</sup>	117,7(6)		
Fe1-Cl2 <sup>VIII</sup>	2,30(2)	Cl2 <sup>IV</sup> -Fe1-Cl1 <sup>V</sup>	117,7(6)		
Fe1-Cl2 <sup>IV</sup>	2,30(2)	Cl2 <sup>VIII</sup> -Fe1-Cl2 <sup>IV</sup>	124,6(1)		
Fe1-O1 <sup>VII</sup>	2,65(2)				
Fe1-O1 <sup>X</sup>	2,65(2)	O1 <sup>VII</sup> -Fe1-O1 <sup>X</sup>	179,3(1)	Fe1-O1 <sup>VII</sup> -Fe1 <sup>VI</sup>	161,0(1)

I)  $x+1/2, y-1/2, z$ II)  $x+1/2, -y+1/2, -z$ III)  $x, -y, -z$ IV)  $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$ V)  $x, y-1, z$ VI)  $-x, -y, z-1/2$ VII)  $x-1, y, z$ VIII)  $x-1/2, y-1/2, z$ IX)  $x-1/2, -y+1/2, -z$ X)  $-x+1, -y, z+1/2$ XI)  $-x+1, -y, z-1/2$ XII)  $-x+1/2, -y+1/2, z-1/2$ XIII)  $-x, -y+1, z-1/2$

### A.1.3 Quecksilberoxid-nitrat-hydrat $\text{Hg}_3\text{O}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

**Tabelle A.05** Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter / $\text{\AA}^2$  zur Struktur von  $\text{Hg}_3\text{O}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  aus Kapitel 3.2.2

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Hg1	0,025(1)	0,028(1)	0,048(1)	0,013(1)	0,013(1)	0,014(1)
Hg2	0,026(1)	0,024(1)	0,036(1)	0,011(1)	0,009(1)	0,013(1)
Hg3	0,027(1)	0,026(1)	0,043(1)	0,012(1)	0,012(1)	0,016(1)
O1	0,027(4)	0,029(4)	0,047(5)	0,017(4)	0,015(3)	0,016(3)
O2	0,026(4)	0,022(4)	0,049(5)	0,011(3)	0,009(3)	0,011(3)
O3	0,05(5)	0,048(5)	0,036(5)	0,016(4)	0,014(4)	0,036(4)
O4	0,015(3)	0,046(5)	0,045(5)	0,013(4)	0,008(3)	0,009(3)
O5	0,047(5)	0,033(5)	0,04(5)	0,007(4)	0,013(4)	0,02(4)
O6	0,055(6)	0,063(7)	0,067(8)	0,024(6)	0,02(6)	0,032(6)
O7	0,058(6)	0,085(8)	0,026(5)	0,014(5)	0,005(4)	0,044(6)
O8	0,077(9)	0,08(1)	0,06(8)	-0,02(7)	-0,02(7)	0,046(8)
O9	0,069(9)	0,09(1)	0,10(1)	0,033(9)	0,039(8)	0,014(8)
N1	0,03(5)	0,031(5)	0,061(6)	0,025(5)	0,025(5)	0,023(4)
N2	0,038(6)	0,044(6)	0,043(7)	0,01(5)	0,004(5)	0,022(5)



**Abb. A.03** Quecksilberoxid-nitrat-hydrat  $\text{Hg}_3\text{O}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Abbildung zur Zuordnung der Abstände und Winkel in Tabelle A.06.

**Tabelle A.06** Ausgewählte Abständen /Å und Winkel /° zur Struktur von  $\text{Hg}_3\text{O}_2(\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$  aus Kapitel 3.2.2

Atome	Abstand	Atome	Winkel	Atome	Winkel
Hg1-O1	2,061(8)	O2-Hg1-O1	177,5(3)	Hg1-O1-Hg2	114,3(4)
Hg1-O2	2,058(8)			Hg1 <sup>III</sup> -O1 <sup>III</sup> -Hg3 <sup>III</sup>	111,5(4)
Hg2-O1	2,066(8)	O1-Hg2-O2 <sup>II</sup>	174,9(3)	Hg2 <sup>I</sup> -O1 <sup>I</sup> -Hg3 <sup>I</sup>	113,1(4)
Hg2-O2 <sup>II</sup>	2,068(8)			Hg1 <sup>III</sup> -O <sup>III</sup> -Hg2 <sup>I</sup>	116,8(4)
Hg2 <sup>I</sup> -O7 <sup>IV</sup>	2,66 (1)			Hg1-O2-Hg3 <sup>I</sup>	115,3(4)
Hg3 <sup>I</sup> -O2	2,078(8)	O2 <sup>IV</sup> -Hg3 <sup>I</sup> -O1 <sup>I</sup>	172,0(3)	Hg2-O2 <sup>II</sup> -Hg3 <sup>III</sup>	114,4(4)
Hg3 <sup>I</sup> -O1 <sup>I</sup>	2,090(8)				
Hg3 <sup>I</sup> -O6 <sup>III</sup>	2,66(2)				
N1 <sup>III</sup> -O3 <sup>III</sup>	1,27(2)	O3 <sup>III</sup> -N1 <sup>III</sup> -O4 <sup>III</sup>	120,8(10)		
N1 <sup>III</sup> -O4 <sup>III</sup>	1,22(2)	O3 <sup>III</sup> -N1 <sup>III</sup> -O5	117,2(10)		
N1 <sup>III</sup> -O5	1,27(2)	O4 <sup>III</sup> -N1 <sup>III</sup> -O5	121,9(10)		
N2 <sup>IV</sup> -O7 <sup>IV</sup>	1,25(2)	O7 <sup>IV</sup> -N2 <sup>IV</sup> -O8 <sup>IV</sup>	121,2(14)		
N2 <sup>IV</sup> -O8 <sup>IV</sup>	1,28(2)	O7 <sup>IV</sup> -N2 <sup>IV</sup> -O9 <sup>IV</sup>	121,0(14)		
N2 <sup>IV</sup> -O9 <sup>IV</sup>	1,23(2)	O8 <sup>IV</sup> -N2 <sup>IV</sup> -O9 <sup>IV</sup>	117,8(16)		

I) x-1, y, z

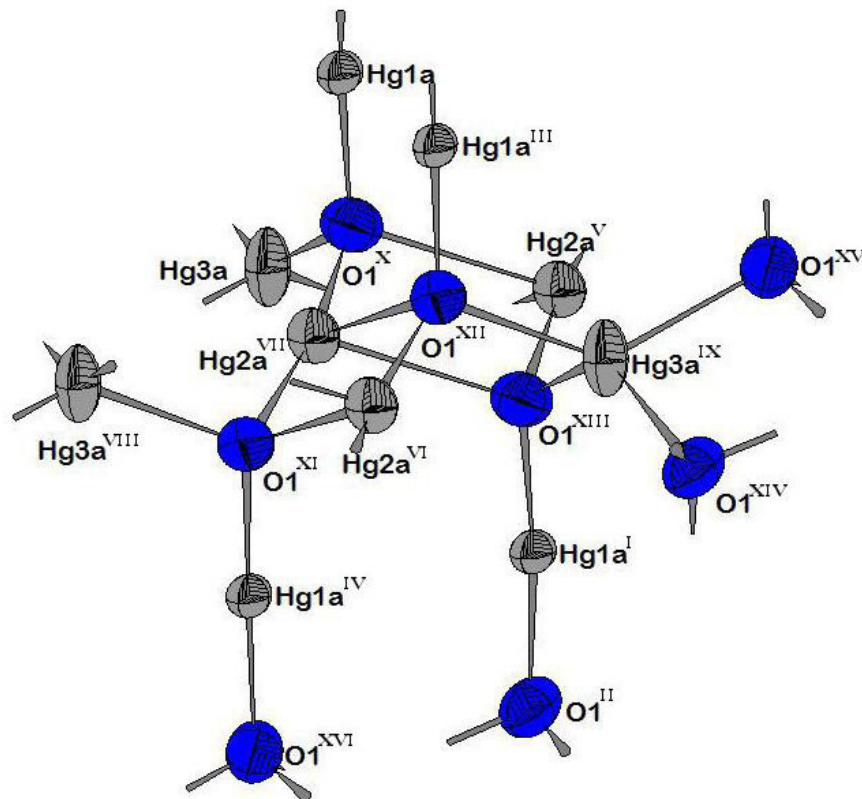
II) x+1, y+1, z

III) x, y+1, z

IV) -x+1, -y+1, -z+1

A.1.4 Wirtstruktur  $[\text{Hg}_5\text{O}_4]^{2+}$ **Tabelle A.07** Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter / $\text{\AA}^2$  zur Quecksilberoxid-Teilstruktur zu  $\text{Hg}_5\text{O}_4[\text{FeO}_4]_x$  aus Kapitel 3.2.2

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Hg1a	0,037(1)	0,018(1)	0,018(1)	0	0	0,000(1)
Hg2a	0,021(1)	0,029(1)	0,034(1)	0	-0,002(1)	0
Hg3a	0,029(1)	0,02(1)	0,065(2)	0	0	0
O1	0,04 (1)	0,03(1)	0,04(1)	0,003(8)	0,008(9)	0,004(6)

**Abb. A.04**  $[\text{Hg}_5\text{O}_4]^{2+}$ , Quecksilberoxid-Teilstruktur zu  $\text{Hg}_5\text{O}_4[\text{FeO}_4]_x$ . Abbildung zur Zuordnung der Abstände und Winkel in Tabelle A.08.

**Tabelle A.08** Ausgewählte Abständen /Å und Winkel /° der Quecksilberoxid-Teilstruktur zu  $\text{Hg}_5\text{O}_4[\text{FeO}_4]_x$  aus Kapitel 3.2.2

Atome	Abstand	Atome	Winkel	Atome	Winkel
Hg1a <sup>I</sup> -O1 <sup>II</sup>	1,99(2)	O1 <sup>II</sup> -Hg1a <sup>I</sup> -O1 <sup>XIII</sup>	172,5(1)	Hg1a <sup>IV</sup> -O1 <sup>XI</sup> -Hg2a <sup>VI</sup>	113,6(1)
Hg1a <sup>I</sup> -O1 <sup>XIII</sup>	1,99(2)			Hg1a <sup>IV</sup> -O1 <sup>XI</sup> -Hg2a <sup>VII</sup>	115,6(1)
Hg2a <sup>VII</sup> -O1 <sup>X</sup>	2,03(2)	O1 <sup>X</sup> -Hg2a <sup>VII</sup> -O1 <sup>XI</sup>	168,9(1)	Hg1a <sup>IV</sup> -O1 <sup>XI</sup> -Hg3a <sup>VIII</sup>	114,9(9)
Hg2a <sup>VII</sup> -O1 <sup>XI</sup>	2,03(2)	O1 <sup>X</sup> -Hg2a <sup>VII</sup> -O1 <sup>XII</sup>	108,4(1)	Hg2a <sup>VI</sup> -O1 <sup>XI</sup> -Hg2a <sup>VII</sup>	98,97(2)
Hg2a <sup>VII</sup> -O1 <sup>XII</sup>	2,75(2)	O1 <sup>X</sup> -Hg2a <sup>VII</sup> -O1 <sup>XIII</sup>	81,0(1)	Hg2a <sup>VI</sup> -O1 <sup>XI</sup> -Hg3a <sup>VIII</sup>	100,6(1)
Hg2a <sup>VII</sup> -O1 <sup>XIII</sup>	2,75(2)	O1 <sup>XI</sup> -Hg2a <sup>VII</sup> -O1 <sup>XII</sup>	81,0(1)	Hg2a <sup>VII</sup> -O1 <sup>XI</sup> -Hg3a <sup>VIII</sup>	111,0(1)
		O1 <sup>XI</sup> -Hg2a <sup>VII</sup> -O1 <sup>XIII</sup>	108,4(1)		
		O1 <sup>XII</sup> -Hg2a <sup>VII</sup> -O1 <sup>XIII</sup>	71,4(1)		
Hg3a <sup>IX</sup> -O1 <sup>XII</sup>	2,31(2)	O1 <sup>XII</sup> -Hg3a <sup>IX</sup> -O1 <sup>XIII</sup>	86,1(1)		
Hg3a <sup>IX</sup> -O1 <sup>XIII</sup>	2,31(2)	O1 <sup>XII</sup> -Hg3a <sup>IX</sup> -O1 <sup>XIV</sup>	113,9(1)		
Hg3a <sup>IX</sup> -O1 <sup>XIV</sup>	2,31(2)	O1 <sup>XII</sup> -Hg3a <sup>IX</sup> -O1 <sup>XV</sup>	131,4(1)		
Hg3a <sup>IX</sup> -O1 <sup>XV</sup>	2,31(2)	O1 <sup>XIII</sup> -Hg3a <sup>IX</sup> -O1 <sup>XIV</sup>	131,4(1)		
		O1 <sup>XIII</sup> -Hg3a <sup>IX</sup> -O1 <sup>XV</sup>	113,9(1)		
		O1 <sup>XIV</sup> -Hg3a <sup>IX</sup> -O1 <sup>XV</sup>	86,1(1)		

I)  $-x+1/2, -y+1/2, z+1/2$ V)  $-x+1/2, -y+1/2, z-1/2$ IX)  $-x+1/2, -y+1/2, -z+1/2$ XIII)  $-x+1, -y+1, -z+1$ II)  $-x+1, -y+1, z$ VI)  $-x-1/2, -y+1/2, z-1/2$ X)  $x-1/2, y-1/2, z-1/2$ XIV)  $x-1, y, -z+1$ III)  $x-1/2, -y+1/2, -z$ VII)  $x, y, -z+1$ XI)  $-x+1/2, y-1/2, -z+1$ XV)  $-x+1, y, z-1/2$ IV)  $-x, y, -z+1/2$ VIII)  $x-1, y, z$ XII)  $x-1, -y+1, z-1/2$ XVI)  $-x+1/2, y-1/2, z$



A.1.5 Quecksilber(I)/Quecksilber(II)-oxidsulfat (Hg<sub>2</sub>)<sub>4</sub>HgO<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>**Tabelle A.09** Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter /Å<sup>2</sup> zur Struktur von (Hg<sub>2</sub>)<sub>4</sub>HgO<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> aus Kapitel 3.2.3

	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
Hg1	0,0105(9)	0,0100(8)	0,0066(8)	-0,0016(7)	-0,0026(7)	0,0025(7)
Hg2	0,0121(9)	0,0102(8)	0,0094(9)	0,0005(7)	-0,0019(7)	-0,0031(7)
Hg3	0,0149(7)	0,0091(6)	0,0076(6)	-0,0004(5)	-0,0016(5)	0,0008(5)
Hg4	0,0188(8)	0,0240(7)	0,0069(6)	-0,0012(6)	-0,0004(5)	0,0048(5)
Hg5	0,0117(6)	0,0121(6)	0,0109(6)	-0,0012(5)	-0,0001(5)	0,0029(5)
Hg6	0,0232(9)	0,0398(10)	0,0185(8)	-0,0198(7)	0,0037(6)	0,0061(7)
Hg7	0,0144(7)	0,0126(6)	0,0116(6)	0,0006(5)	0,0000(5)	-0,0029(5)
Hg8	0,0196(8)	0,0195(7)	0,0148(7)	0,0078(6)	0,0039(6)	-0,0034(6)
Hg9	0,0197(7)	0,0120(6)	0,0079(6)	0,0013(6)	-0,0051(5)	-0,0020(5)
Hg10	0,0176(8)	0,0257(8)	0,0076(6)	-0,0046(6)	-0,0008(5)	-0,0071(6)
S1	0,009(4)	0,009(4)	0,003(4)	0,003(3)	0,005(3)	0,005(3)
S2	0,007(4)	0,007(4)	0,001(4)	0,008(3)	-0,004(3)	-0,004(3)
S3	0,016(5)	0,013(4)	-0,001(4)	-0,003(3)	0,004(3)	-0,003(3)

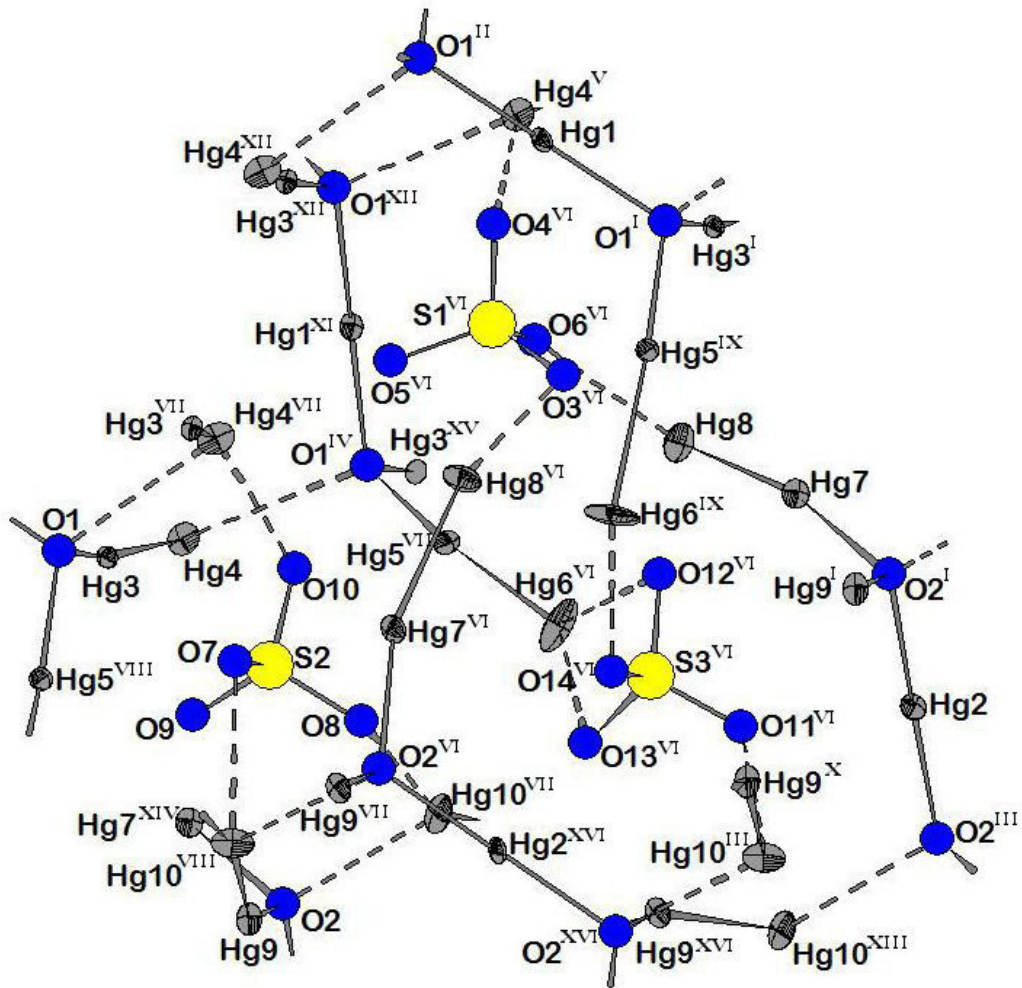


Abb. A.05 Quecksilber(I)/Quecksilber(II)-oxidsulfat  $(\text{Hg}_2)_4\text{HgO}_2(\text{SO}_4)_3$ . Abbildung zur Zuordnung der Abstände und Winkel in Tabelle A.10.

Tabelle A.10 Ausgewählte Abständen /Å und Winkel /° zur Struktur von  $(\text{Hg}_2)_6\text{Hg}_3\text{O}_4(\text{SO}_4)_5$  aus Kapitel 3.2.3

Atome	Abstand	Atome	Winkel	Atome	Winkel
Hg1-O1 <sup>I</sup>	1,97(2)	O1 <sup>I</sup> -Hg1-O1 <sup>II</sup>	180	Hg1-O1 <sup>I</sup> -Hg3 <sup>I</sup>	115,4(9)
Hg1-O1 <sup>II</sup>	1,97(2)			Hg1 <sup>XI</sup> -O1 <sup>VI</sup> -Hg4	110,3(8)
Hg2-O2 <sup>I</sup>	1,98(2)	O2 <sup>I</sup> -Hg2-O2 <sup>III</sup>	180	Hg1-O1 <sup>I</sup> -Hg5 <sup>IX</sup>	110,0(9)
Hg2-O2 <sup>III</sup>	1,98(2)			Hg3 <sup>XII</sup> -O1 <sup>XII</sup> -Hg4 <sup>V</sup>	93,2(7)
Hg3-O1	2,18(2)	Hg4-Hg3-O1	169,1(5)	Hg3-O1-Hg5 <sup>VIII</sup>	113,6(8)
Hg3-Hg4	2,518(2)			Hg4-O1 <sup>IV</sup> -Hg5 <sup>VII</sup>	113,5(7)

Hg4-O1 <sup>IV</sup>	2,32(3)	Hg3 <sup>V</sup> -Hg4 <sup>V</sup> -O4 <sup>VI</sup>	143,5(8)	Hg2-O2 <sup>I</sup> -Hg7	111,8(9)
Hg4 <sup>V</sup> -O4 <sup>VI</sup>	2,32(3)	Hg3 <sup>VII</sup> -Hg4 <sup>VII</sup> -O10	130,7(4)	Hg2-O2 <sup>I</sup> -Hg9 <sup>I</sup>	112,3(8)
Hg4 <sup>VII</sup> -O10	2,49(2)			Hg2-O2 <sup>III</sup> -Hg10 <sup>XIII</sup>	112,0(8)
Hg5 <sup>VIII</sup> -O1	2,10(2)	Hg6-Hg5-O1	172,8(5)	Hg7 <sup>VII</sup> -O2 <sup>VI</sup> -Hg9 <sup>VI</sup>	115,5(8)
Hg5 <sup>IX</sup> -Hg6 <sup>IX</sup>	2,532(2)			Hg7 <sup>XIV</sup> -O2-Hg10 <sup>VII</sup>	106,5(7)
Hg6 <sup>VI</sup> -O12 <sup>VI</sup>	2,62(2)	Hg5 <sup>VII</sup> -Hg6 <sup>VI</sup> -O12 <sup>VI</sup>	127,2(4)	Hg9-O2-Hg10 <sup>VII</sup>	97,8(7)
Hg6 <sup>VI</sup> -O13 <sup>VI</sup>	2,44(2)	Hg5 <sup>VII</sup> -Hg6 <sup>VI</sup> -O13 <sup>VI</sup>	149,0(5)		
Hg6 <sup>IX</sup> -O14 <sup>VI</sup>	2,53(2)	Hg5 <sup>IX</sup> -Hg6 <sup>IX</sup> -O14 <sup>VI</sup>	127,3(4)		
Hg7-O2 <sup>I</sup>	2,12(2)				
Hg7-Hg8	2,530(2)	Hg8-Hg7-O2 <sup>I</sup>	161,2(5)		
Hg8 <sup>VI</sup> -O3 <sup>VI</sup>	2,35(2)	Hg7 <sup>VI</sup> -Hg8 <sup>VI</sup> -O3 <sup>VI</sup>	160,4(4)		
Hg8-O6 <sup>VI</sup>	2,54(2)	Hg7-Hg8-O6 <sup>VI</sup>	121,0(4)		
Hg9-O2	2,19(2)				
Hg9-Hg10 <sup>VIII</sup>	2,513(2)	Hg10 <sup>VIII</sup> -Hg9-O2	151,1(5)		
Hg10 <sup>VII</sup> -O2	2,51(2)	Hg9 <sup>VIII</sup> -Hg10-O2	117,4(4)		
Hg10 <sup>VII</sup> -O8	2,31(3)				
Hg10 <sup>III</sup> -O11 <sup>VI</sup>	2,61(3)	Hg9 <sup>X</sup> -Hg10 <sup>III</sup> -O11 <sup>VI</sup>	111,8(7)		
S1 <sup>VI</sup> -O3 <sup>VI</sup>	1,54(2)	O3 <sup>VI</sup> -S <sup>VI</sup> -O4 <sup>VI</sup>	107,6(1)		
S1 <sup>VI</sup> -O4 <sup>VI</sup>	1,49(3)	O3 <sup>VI</sup> -S1 <sup>VI</sup> -O5 <sup>VI</sup>	114,2(1)		
S1 <sup>VI</sup> -O5 <sup>VI</sup>	1,48(2)	O3 <sup>VI</sup> -S1 <sup>VI</sup> -O6 <sup>VI</sup>	107,6(1)		
S1 <sup>VI</sup> -O6 <sup>VI</sup>	1,49(2)	O4 <sup>VI</sup> -S1 <sup>VI</sup> -O5 <sup>VI</sup>	112,3(2)		
		O4 <sup>VI</sup> -S1 <sup>VI</sup> -O6 <sup>VI</sup>	105,8(2)		
		O5 <sup>VI</sup> -S1 <sup>VI</sup> -O6 <sup>VI</sup>	109,0(1)		
S2-O7	1,51(2)	O7-S2-O9	109,0(1)		
S2-O8	1,47(3)	O7-S2-O10	108,9(1)		
S2-O9	1,51(2)	O7-S2-O8	108,4(1)		
S2-O10	1,50(2)	O9-S2-O10	110,5(1)		
		O9-S2-O8	111,4(1)		
		O10-S2-O8	108,7(1)		
S3 <sup>VI</sup> -O11 <sup>VI</sup>	1,48(3)	O11 <sup>VI</sup> -S3 <sup>VI</sup> -O12 <sup>VI</sup>	109,7(1)		

S3 <sup>VI</sup> -O12 <sup>VI</sup>	1,56(2)	O11 <sup>VI</sup> -S3 <sup>VI</sup> -O13 <sup>VI</sup>	106,8(1)		
S3 <sup>VI</sup> -O13 <sup>VI</sup>	1,52(2)	O11 <sup>VI</sup> -S3 <sup>VI</sup> -O14 <sup>VI</sup>	107,3(1)		
S3 <sup>VI</sup> -O14 <sup>VI</sup>	1,49(2)	O12 <sup>VI</sup> -S3 <sup>VI</sup> -O13 <sup>VI</sup>	112,5(1)		
		O12 <sup>VI</sup> -S3 <sup>VI</sup> -O14 <sup>VI</sup>	112,3(1)		
		O13 <sup>VI</sup> -S3 <sup>VI</sup> -O14 <sup>VI</sup>	108,0(1)		

I)  $x, y-1, z$ II)  $-x, -y+1, -z$ III)  $-x+1, -y+1, -z+1$ IV)  $x, -y+\frac{3}{2}, z+\frac{1}{2}$ V)  $-x, -y+1, -z+1$ VI)  $x, -y+\frac{1}{2}, z-\frac{1}{2}$ VII)  $x, -y+\frac{3}{2}, z-\frac{1}{2}$ VIII)  $x, y, z-1$ IX)  $x, y-1, z-1$ X)  $-x+1, -y+1, -z$ XI)  $-x, -y+\frac{1}{2}, -z+\frac{1}{2}$ XII)  $-x, y-\frac{1}{2}, -z+\frac{1}{2}$ XIII)  $-x+1, y-\frac{1}{2}, -z+\frac{3}{2}$ XIV)  $x, y+1, z$ XV)  $x, -y+\frac{3}{2}, z+\frac{1}{2}$ XVI)  $-x+1, y-\frac{1}{2}, -z+\frac{1}{2}$

A.1.6 Quecksilberoxid-Iodat  $\text{Hg}_{25}\text{O}_{18}(\text{IO}_3)_{14}$ **Tabelle A.11** Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter / $\text{Å}^2$  zur Struktur von  $\text{Hg}_{25}\text{O}_{18}(\text{IO}_3)_{14}$  aus Kapitel 3.2.4

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Hg1	0,016(1)	0,024(1)	0,022(1)	0,002(1)	0,008(1)	0,005(1)
Hg2	0,021(1)	0,031(1)	0,017(1)	0,004(1)	0,006(1)	0,002(1)
Hg3	0,022(1)	0,03(1)	0,026(1)	-0,001(1)	0,011(1)	0,006(1)
Hg4	0,016(1)	0,023(1)	0,018(1)	0,004(1)	0,003(1)	0,003(1)
Hg5	0,024(1)	0,027(1)	0,017(1)	0,001(1)	0,006(1)	0,003(1)
Hg6	0,021(1)	0,024(1)	0,016(1)	0,005(1)	0,005(1)	0,002(1)
Hg7	0,028(1)	0,031(1)	0,017(1)	0,002(1)	0,008(1)	0,007(1)
Hg8	0,017(1)	0,019(1)	0,019(1)	0,003(1)	0,002(1)	0,005(1)
Hg9	0,049(1)	0,032(1)	0,039(1)	0,01(1)	0,03(1)	0,017(1)
Hg10	0,017(1)	0,02(1)	0,019(1)	0,004(1)	0,001(1)	0,003(1)
Hg11	0,025(1)	0,028(1)	0,023(1)	0,007(1)	0,011(1)	0,008(1)
Hg12	0,017(1)	0,023(1)	0,019(1)	0,002(1)	0,006(1)	0,005(1)
Hg13	0,016(1)	0,023(1)	0,023(1)	0,006(1)	0,002(1)	0,004(1)
Hg14	0,031(1)	0,022(1)	0,015(1)	0,004(1)	0,009(1)	0,007(1)
I1	0,013(1)	0,02(1)	0,014(1)	0,003(1)	0,003(1)	0,003(1)
I2	0,016(1)	0,014(1)	0,014(1)	-0,001(1)	0,004(1)	0,001(1)
I3	0,015(1)	0,016(1)	0,014(1)	-0,001(1)	0,003(1)	0,000(1)
I4	0,019(1)	0,016(1)	0,017(1)	-0,002(1)	0,004(1)	-0,001(1)
I5	0,016(1)	0,015(1)	0,015(1)	-0,001(1)	0,005(1)	0,000(1)
I6	0,02(1)	0,016(1)	0,015(1)	0,000(1)	0,004(1)	0,000(1)
I7	0,015(1)	0,014(1)	0,016(1)	-0,004(1)	0,006(1)	0,000(1)
O2	0,007(9)	0,03(1)	0,02(1)	-0,003(9)	0,004(8)	-0,008(9)
O3	0,01(9)	0,03(1)	0,01(1)	-0,004(9)	0,001(8)	0,009(9)
O4	0,03(2)	0,02(1)	0,01(1)	0,003(9)	0,003(8)	0,01(9)

O5	0,02(1)	0,06(2)	0,03(1)	0,02(1)	0,01(1)	0,01(1)
O7	0,03(1)	0,04(2)	0,01(1)	0,01(1)	-0,01(1)	0,01(1)
O9	0,006(9)	0,03(1)	0,02(1)	0,009(9)	0,002(8)	0,003(8)
O10	0,02(1)	0,04(1)	0,04(2)	-0,01(1)	0,02(1)	0,01(1)
O11	0,03(1)	0,04(1)	0,01(1)	0,01(1)	0,014(9)	0,01 (1)
O12	0,02(1)	0,04(2)	0,02(1)	0,01(1)	-0,002(9)	-0,001(9)
O14	0,02(1)	0,03(1)	0,08(2)	-0,01(1)	0,017(1)	-0,004(1)
O16	0,05(1)	0,02(1)	0,02(1)	0,006(9)	0,02(1)	0,00(1)
O18	0,01(1)	0,03(1)	0,02(1)	0,00(1)	-0,009(9)	0,001(9)
O19	0,02(1)	0,03(1)	0,03(1)	-0,01(1)	-0,009(9)	0,003(9)
O21	0,02(1)	0,06(2)	0,04(2)	0,02(1)	-0,01(1)	-0,01(1)
O22	0,04(1)	0,02(9)	0,03(1)	-0,02(1)	-0,02(1)	0,01 (1)
O25	0,04(1)	0,04(2)	0,02(1)	0,001(1)	-0,01(1)	0,01(1)
O26	0,04(1)	0,03(1)	0,03(1)	0,02(1)	0,01(1)	0,02(1)
O27	0,03(1)	0,01(1)	0,02(1)	-0,00(1)	0,01(1)	-0,01(1)

Im Hauptteil wurde detailliert auf das Quecksilberoxid-Wirtnetzwerk dieser Verbindung eingegangen. Eine vergleichbare Betrachtung der einzelnen Iodat-Gäste wurde hierhin in den Anhang verschoben um im Hauptteil die quecksilberbezogene zusammenhängende Darstellung nicht zu unterbrechen.

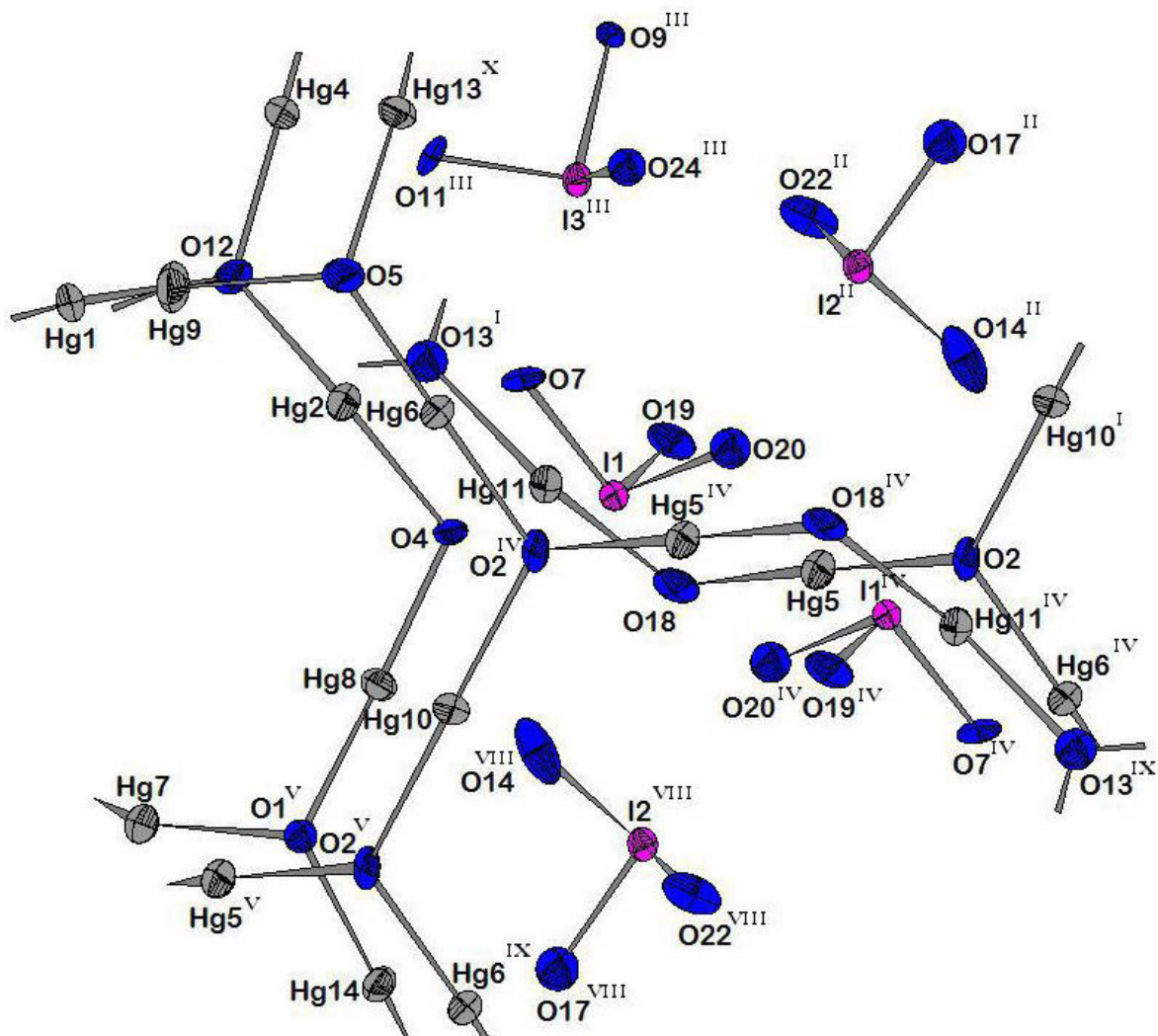
Tatsächlich ist die Gesamtstruktur von  $\text{Hg}_{25}\text{O}_{18}(\text{IO}_3)_{14}$  visuell komplex zu erfassen. Wegen der niedrigen Symmetrie der Struktur sind sieben kristallographisch unterschiedliche Iodat-Baugruppen in ihrer individuellen Umgebung zu betrachten. Ins Zentrum der folgenden Einzeldarstellungen ist das jeweilige Iodat-Ion gestellt zuzüglich der nächsten Koordinationssphäre.

Um die Iod-Atome 1, 2, 4 und 6 bilden sich reguläre, isolierte Iodat-Ionen aus. Sie haben keine kovalente Bindung zum HgO-Netzwerk, sind also „echte“ Gäste.

Die Iodat-Ionen 3 und 5 haben zwar eine reguläre Form, jeweils ein Sauerstoff-Atom ist aber kovalent an das Netzwerk gebunden.

Das Iodat Nr.7 ist über zwei Brücken kovalent an das Netzwerk gebunden und zeigt einen ungewöhnlichen, wippenförmigen Bau mit vier Sauerstoff-Atomen. Im „Wippenfuß“ sind der I-O-Abstand und der Winkel regulär, im linearen „Wippenbalken“ sind die I-O-Abstände stark aufgeweitet, wobei ein Sauerstoff-Atom ins Hg-O-Netzwerk integriert ist. Beide sind wohl so positioniert, dass sie eine gleichwertige Einflussphäre auf das zentrale Iod-Atom ausüben. Als Folge wird die reguläre trigonal-pyramidale Form aufgehoben. Eine Fehlordnung des Iod-Atoms wird nicht beobachtet.

### Iodat und weitere Koordinationssphäre um I1:



**Abb. A.06**  $\text{Hg}_{25}\text{O}_{18}(\text{IO}_3)_{14}$ . Abbildung zur Zuordnung der Abstände und Winkel in Tabelle A.12. Im Zentrum der Darstellung liegt das Iod-Atom I1.

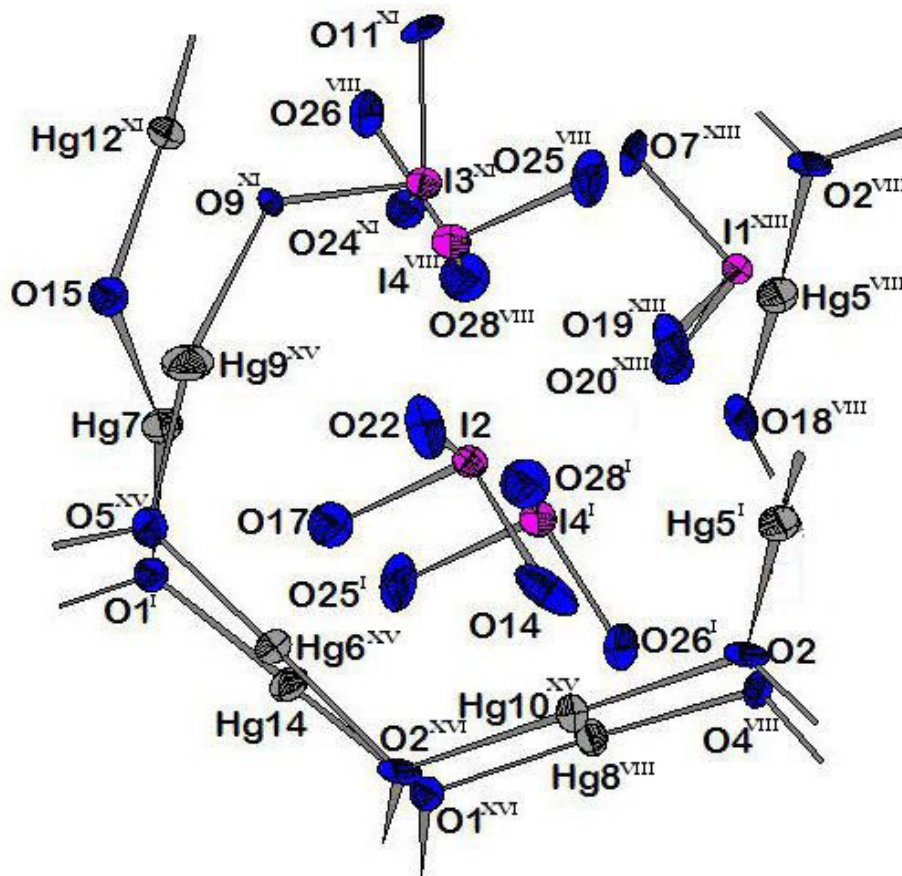
**Tabelle A.12** Ausgewählte Abständen /Å und Winkel /° zur Veranschaulichung der Koordination des **I1** in der Verbindung **Hg<sub>25</sub>O<sub>18</sub>(IO<sub>3</sub>)<sub>14</sub>** aus Kapitel 3.2.4

Atome	Abstand		Atome	Winkel		Atome	Winkel
Hg1-O12	2,06(2)					Hg8-O1 <sup>V</sup> -Hg7	109,4(9)
Hg2-O4	2,05(2)		O12-Hg2-O4	161,7(9)		Hg8-O1 <sup>V</sup> -Hg14	122,2(9)
Hg2-O12	2,03(2)					Hg7-O1 <sup>V</sup> -Hg14	111,0(9)
Hg4-O12	2,05(2)						
Hg5-O2	2,14(2)		O2-Hg5- O18	177,2(9)		Hg5-O2-Hg10 <sup>I</sup>	118,4(9)
Hg5-O18	2,11(2)					Hg6 <sup>IV</sup> -O2-Hg5	109,3(9)
Hg6-O2 <sup>IV</sup>	2,08(2)		O5-Hg6-O2 <sup>IV</sup>	179,4(9)		Hg6 <sup>IV</sup> -O2-Hg10 <sup>I</sup>	117,1(9)
Hg6-O5	2,01(1)						
Hg7-O1 <sup>V</sup>	2,08(2)					Hg8-O4-Hg2	115,5(9)
Hg8-O4	2,03(2)		O4-Hg8-O1 <sup>V</sup>	175,3(8)			
Hg8-O1 <sup>V</sup>	2,05(2)					Hg1-O12-Hg4	115,1(9)
Hg9-O5	2,05(2)					Hg2-O12-Hg4	122,2(9)
Hg10-O2 <sup>V</sup>	2,16(2)		O2 <sup>IV</sup> -Hg10-O2 <sup>V</sup>	180		Hg2-O12-Hg1	117,1(9)
Hg10-O2 <sup>IV</sup>	2,16(2)						
Hg11-O13 <sup>I</sup>	2,09(2)		O13 <sup>I</sup> -Hg11-O18	151,7(8)		Hg11-O18-Hg5	112,9(9)
Hg11-O18	2,09(2)						
Hg13 <sup>X</sup> -O5	2,08(2)						
Hg14-O1 <sup>V</sup>	2,09(2)						
I1-O7	1,82(2)		O7-I1-O19	97,7(9)			
I1-O19	1,83(2)		O7-I1-O20	95,8(9)			
I1-O20	1,85(2)		O19-I1-O20	95,9(9)			

<sup>I</sup>) x+1, y, z<sup>II</sup>) x+1, y-1, z<sup>III</sup>) -x+1, -y, -z+1<sup>IV</sup>) -x+1, -y, -z<sup>V</sup>) x-1, y, z<sup>VIII</sup>) -x, -y+1, -z<sup>IX</sup>) -x, -y, -z<sup>X</sup>) -x, -y, -z+1



## Iodat und weitere Koordinationssphäre um I2:



**Abb. A.07**  $\text{Hg}_{25}\text{O}_{18}(\text{IO}_3)_{14}$ . Abbildung zur Zuordnung der Abstände und Winkel in Tabelle A.13. Im Zentrum der Darstellung liegt das Iod-Atom I2.

**Tabelle A.13** Ausgewählte Abständen /Å und Winkel /° zur Veranschaulichung der Koordination des I2 in der Verbindung  $\text{Hg}_{25}\text{O}_{18}(\text{IO}_3)_{14}$  aus Kapitel 3.2.4

Atome	Abstand		Atome	Winkel		Atome	Winkel
Hg5 <sup>I</sup> -O2 <sup>XIII</sup>	2,14(2)					Hg5 <sup>I</sup> -O2 <sup>XIII</sup> -Hg10 <sup>XV</sup>	118,4(9)
Hg6 <sup>XV</sup> -O5 <sup>XV</sup>	2,01(2)		O5 <sup>XV</sup> -Hg6 <sup>XV</sup> -O2 <sup>XVI</sup>	179,4(9)		Hg6 <sup>XV</sup> -O5 <sup>XV</sup> -Hg9 <sup>XV</sup>	118,9(9)
Hg6 <sup>XV</sup> -O2 <sup>XVI</sup>	2,08(2)					Hg6 <sup>XV</sup> -O2 <sup>XVI</sup> -Hg10 <sup>XV</sup>	117,1(9)
Hg7-O15	2,08(2)		O15-Hg7-O1 <sup>I</sup>	157,9(8)		Hg12 <sup>XI</sup> -O15-Hg7	120,9(9)
Hg7-O1 <sup>I</sup>	2,08(2)					Hg7-O1 <sup>I</sup> -Hg14	111,0(9)
Hg8 <sup>VIII</sup> -O4 <sup>VIII</sup>	2,03(2)		O4 <sup>VIII</sup> -Hg8 <sup>VIII</sup> -O1 <sup>XVI</sup>	175,3(8)			
Hg8 <sup>VIII</sup> -O1 <sup>XVI</sup>	2,05(2)					Hg8 <sup>VIII</sup> -O1 <sup>XVI</sup> -Hg14	122,2(9)
Hg9 <sup>XV</sup> -O5 <sup>XV</sup>	2,05(2)		O5 <sup>XV</sup> -Hg9 <sup>XV</sup> -O9 <sup>VIII</sup>	154,0(9)			
Hg9 <sup>XV</sup> -O9 <sup>VIII</sup>	2,14(2)						
Hg10 <sup>XV</sup> -O2 <sup>XIII</sup>	2,16(2)		O2 <sup>XVI</sup> -Hg10 <sup>XV</sup> -O2 <sup>XIII</sup>	180			
Hg10 <sup>XV</sup> -O2 <sup>XVI</sup>	2,16(2)						
Hg14-O1 <sup>I</sup>	2,09(2)		O1 <sup>I</sup> -Hg14-O1 <sup>XVI</sup>	180			
Hg14-O1 <sup>XVI</sup>	2,09(2)						
I2-O22	1,78(2)		O22-I2-O14	99,5(9)			
I2-O14	1,78(3)		O22-I2-O17	94,1(9)			
I2-O17	1,85(2)		O14-I2-O17	99,3(9)			

I) x+1, y, z

VIII) -x, -y+1, -z

XI) -x, -y+1, -z+1

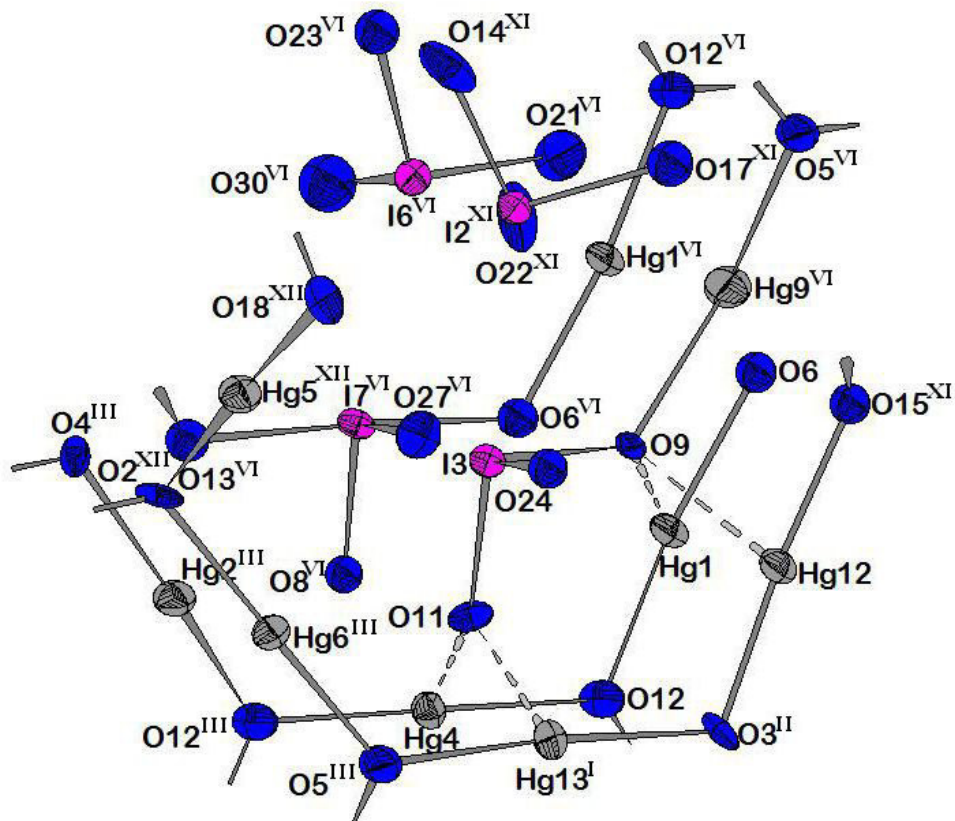
XIII) x-1, y+1, z

XIV) -x-1, -y+1, -z+1

XV) x, y+1, z

XVI) -x+1, -y+1, -z

**Iodat und weitere Koordinationssphäre um I3:**



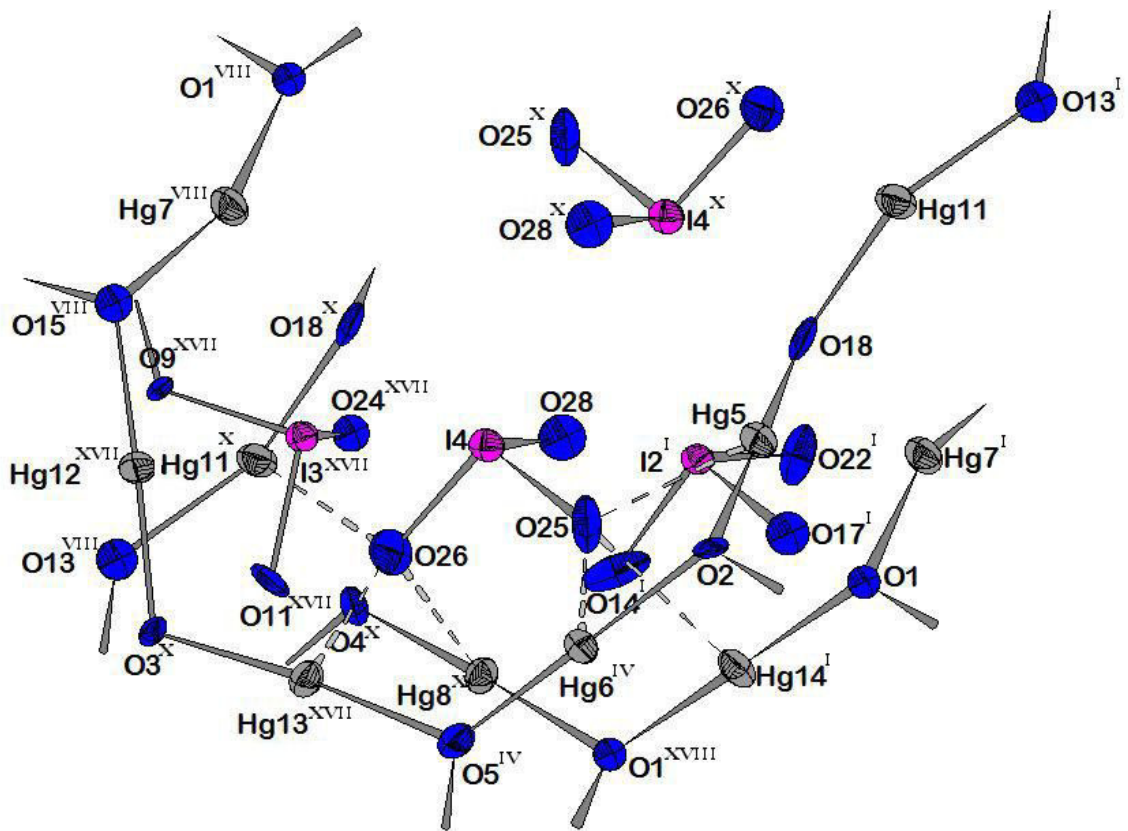
**Abb. A.08**  $\text{Hg}_{25}\text{O}_{18}(\text{I}_3)_{14}$ . Abbildung zur Zuordnung der Abstände und Winkel in Tabelle A.14. Im Zentrum der Darstellung liegt das Iod-Atom  $\text{I}3$ .

**Tabelle A.14** Ausgewählte Abständen /Å und Winkel /° zur Veranschaulichung der Koordination des **I3** in der Verbindung **Hg<sub>25</sub>O<sub>18</sub>(IO<sub>3</sub>)<sub>14</sub>** aus Kapitel 3.2.4

Atome	Abstand	Atome	Winkel	Atome	Winkel
Hg1-O6	2,07(2)	O12-Hg1-O6	172,7(9)	Hg6 <sup>III</sup> -O2 <sup>XII</sup> -Hg5 <sup>XII</sup>	109,3(9)
Hg1-O12	2,06(2)			Hg12-O3 <sup>II</sup> -Hg13 <sup>I</sup>	111,9(9)
Hg1-O9	2,61(2)			Hg6 <sup>III</sup> -O5 <sup>III</sup> -Hg13 <sup>I</sup>	124,3(9)
Hg2 <sup>III</sup> -O12 <sup>III</sup>	2,03(2)	O12 <sup>III</sup> -Hg2 <sup>III</sup> -O4 <sup>III</sup>	161,7(9)	Hg2 <sup>III</sup> -O12 <sup>III</sup> -Hg4	122,2(9)
Hg2 <sup>III</sup> -O4 <sup>III</sup>	2,05(2)			Hg4-O12-Hg1	115,1(9)
Hg4-O12	2,05(2)	O12-Hg4-O12 <sup>III</sup>	180		
Hg4-O12 <sup>III</sup>	2,05(2)			I3-O9-Hg9 <sup>VI</sup>	124,9(9)
Hg4-O11	2,67(2)			I3-O9-Hg1	122,8(9)
Hg5 <sup>XII</sup> -O2 <sup>XII</sup>	2,14(2)	O18 <sup>XII</sup> -Hg5 <sup>XII</sup> -O2 <sup>XII</sup>	177,2(9)		
Hg5 <sup>XII</sup> -O18 <sup>XII</sup>	2,11(2)				
Hg6 <sup>III</sup> -O5 <sup>III</sup>	2,01(2)	O5 <sup>III</sup> -Hg6 <sup>III</sup> -O2 <sup>XII</sup>	179,4(9)		
Hg6 <sup>III</sup> -O2 <sup>XII</sup>	2,08(2)				
Hg9 <sup>VI</sup> -O5 <sup>VI</sup>	2,05(2)	O5 <sup>VI</sup> -Hg9 <sup>VI</sup> -O9	154,0(9)		
Hg9 <sup>VI</sup> -O9	2,14(2)				
Hg12-O3 <sup>II</sup>	1,99(2)	O3 <sup>II</sup> -Hg12-O15 <sup>XI</sup>	175,1(9)		
Hg12-O15 <sup>XI</sup>	2,04(2)				
Hg12-O9	2,14(2)				
Hg13 <sup>I</sup> -O3 <sup>II</sup>	2,07(2)	O3 <sup>II</sup> -Hg13 <sup>I</sup> -O5 <sup>III</sup>	175,0(9)		
Hg13 <sup>I</sup> -O5 <sup>III</sup>	2,08(2)				
Hg13 <sup>I</sup> -O11	2,66(2)				
I3-O11	1,80(2)	O11-I3-O24	97,7(9)		
I3-O24	1,81(2)	O11-I3-O9	96,6(9)		
I3-O9	1,85(2)	O24-I3-O9	95,9(9)		

<sup>I)</sup> x+1, y, z<sup>II)</sup> -x+1, -y+1, -z+1<sup>III)</sup> -x+1, -y, -z+1<sup>VI)</sup> -x, -y, -z+1<sup>XI)</sup> -x, -y+1, -z+1<sup>XII)</sup> x, y, z+1

## Iodat und weitere Koordinationssphäre um I4:



**Abb. A.09**  $\text{Hg}_{25}\text{O}_{18}(\text{IO}_3)_{14}$ . Abbildung zur Zuordnung der Abstände und Winkel in Tabelle A.15. Im Zentrum der Darstellung liegt das Iod-Atom I4.

**Tabelle A.15** Ausgewählte Abständen /Å und Winkel /° zur Veranschaulichung der Koordination des **I4** in der Verbindung **Hg<sub>25</sub>O<sub>18</sub>(IO<sub>3</sub>)<sub>14</sub>** aus Kapitel 3.2.4

Atome	Abstand	Atome	Winkel	Atome	Winkel
Hg5-O2	2,14(2)	O18-Hg5-O2	177,2(9)		
Hg5-O18	2,11(2)				
Hg6 <sup>IV</sup> -O2	2,08(2)	O5 <sup>IV</sup> -Hg6 <sup>IV</sup> -O2	179,4(9)	Hg6 <sup>IV</sup> -O2-Hg5	109,3(9)
Hg6 <sup>IV</sup> -O5 <sup>IV</sup>	2,01(2)				
Hg7 <sup>I</sup> -O1	2,08(2)	O15 <sup>VIII</sup> -Hg7 <sup>VIII</sup> -O1 <sup>VIII</sup>	157,9(8)	Hg7 <sup>I</sup> -O1-Hg14 <sup>I</sup>	111,0(9)
Hg7 <sup>VIII</sup> -O15 <sup>VIII</sup>	2,08(2)				
Hg8 <sup>X</sup> -O1 <sup>XVIII</sup>	2,05(2)	O4 <sup>X</sup> -Hg8 <sup>X</sup> -O1 <sup>XVIII</sup>	175,3(8)		
Hg8 <sup>X</sup> -O4 <sup>X</sup>	2,03(2)				
Hg11-O13 <sup>I</sup>	2,09(2)	O13 <sup>I</sup> -Hg11-O18	151,7(8)		
Hg11-O18	2,09(2)			Hg11-O18-Hg5	112,9(9)
Hg11 <sup>X</sup> -O26	2,63(2)				
Hg12 <sup>XVII</sup> -O3 <sup>X</sup>	1,99(2)	O3 <sup>X</sup> -Hg12 <sup>XVII</sup> -O15 <sup>VIII</sup>	175,1(9)	Hg12 <sup>XVII</sup> -O3 <sup>X</sup> -Hg13 <sup>XVII</sup>	111,9(9)
Hg12 <sup>XVII</sup> -O15 <sup>VIII</sup>	2,04(2)			Hg12 <sup>XVII</sup> -O15 <sup>VIII</sup> -Hg7 <sup>VIII</sup>	120,9(8)
Hg13 <sup>XVII</sup> -O3 <sup>X</sup>	2,07(2)	O3 <sup>X</sup> -Hg13 <sup>XVII</sup> -O5 <sup>IV</sup>	175,0(9)		
Hg13 <sup>XVII</sup> -O5 <sup>IV</sup>	2,08(2)			Hg6 <sup>IV</sup> -O5 <sup>IV</sup> -Hg13 <sup>XVII</sup>	124,3(9)
Hg14 <sup>I</sup> -O1	2,09(2)				
I4-O26	1,79(2)	O26-I4-O28	101,0(9)		
I4-O28	1,79(2)	O26-I4-O25	99,3(9)		
I4-O25	1,80(2)	O28-I4-O25	96,0(9)		

I) x+1, y, z

IV) -x+1, -y, -z

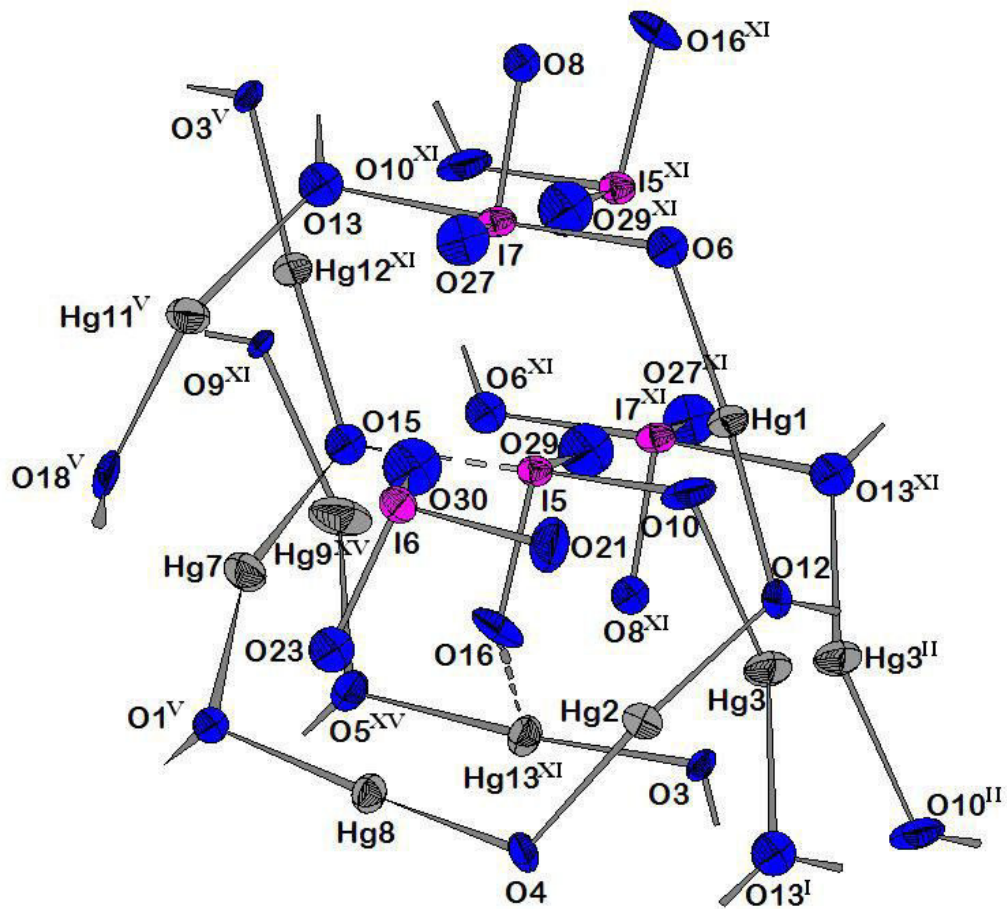
VIII) -x, -y+1, -z

X) -x+1, -y+1, -z

XVII) x, y, z-1

XVIII) -x+2, -y+1, -z

## Iodat und weitere Koordinationssphäre um I5:



**Abb. A.10**  $\text{Hg}_{25}\text{O}_{18}(\text{IO}_3)_{14}$ . Abbildung zur Zuordnung der Abstände und Winkel in Tabelle A.16. Im Zentrum der Darstellung liegt das Iod-Atom I5.

**Tabelle A.16** Ausgewählte Abständen /Å und Winkel /° zur Veranschaulichung der Koordination des I5 in der Verbindung  $\text{Hg}_{25}\text{O}_{18}(\text{IO}_3)_{14}$  aus Kapitel 3.2.4

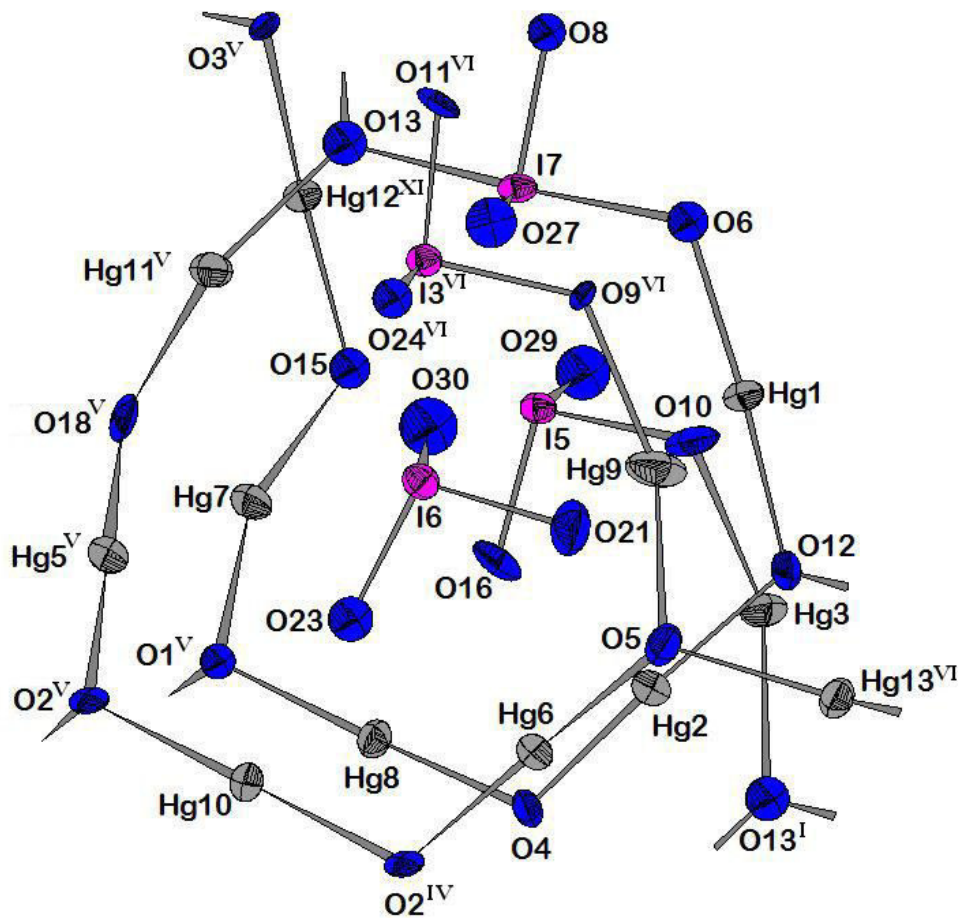
Atome	Abstand	Atome	Winkel	Atome	Winkel
Hg1-O12	2,06(2)	O12-Hg1-O6	172,7(9)	Hg8-O1 <sup>V</sup> -Hg7	109,4(9)
Hg2-O4	2,05(2)	O12-Hg2-O4	161,7(9)	Hg8-O4-Hg2	115,5(9)
Hg2-O12	2,03(2)			Hg9-O5-Hg13 <sup>VI</sup>	110,9(9)
Hg3-O10	2,17(2)	O10-Hg3-O13 <sup>I</sup>	144,4(9)	I5-O10-Hg3	116,5(9)
Hg3-O13 <sup>I</sup>	2,18(2)			Hg2-O12-Hg1	117,1(9)
Hg7-O1 <sup>V</sup>	2,08(2)	O15-Hg7-O1 <sup>V</sup>	157,9(8)	Hg12 <sup>XI</sup> -O15-Hg7	120,9(9)
Hg7-O15	2,08(2)			Hg12 <sup>XI</sup> -O15-I5	113,5(9)
Hg8-O1 <sup>V</sup>	2,05(2)	O4-Hg8-O1 <sup>V</sup>	175,3(8)	Hg7-O15-I5	102,9(9)
Hg8-O4	2,03(2)				
Hg9 <sup>XV</sup> -O5 <sup>XV</sup>	2,05(2)	O5 <sup>XV</sup> -Hg9 <sup>XV</sup> -O9 <sup>XI</sup>	154,0(9)		
Hg9 <sup>XV</sup> -O9 <sup>XI</sup>	2,14(2)				
Hg11 <sup>V</sup> -O13	2,09(2)	O13-Hg11 <sup>V</sup> -O18 <sup>V</sup>	151,7(8)		
Hg11 <sup>V</sup> -O18 <sup>V</sup>	2,09(2)				
Hg12 <sup>XI</sup> -O3 <sup>V</sup>	1,99(2)				
Hg12 <sup>XI</sup> -O15	2,04(2)				
Hg13 <sup>XI</sup> -O3	2,07(2)	O3-Hg13 <sup>XI</sup> -O5 <sup>XV</sup>	175,0(9)		
Hg13 <sup>XI</sup> -O5 <sup>XV</sup>	2,08(2)				
Hg13 <sup>XI</sup> -O16	2,64(2)				
I5-O16	1,81(2)	O29-I5-O16	103,0(9)		
I5-O10	1,87(3)	O29-I5-O10	93,6(9)		
I5-O29	1,79(3)	O16-I5-O10	94,1(9)		
I5-O15	2,31(2)	O29-I5-O15	85,6(9)		
O29-I7 <sup>XI</sup>	2,79(2)	O16-I5-O15	85,6(9)		
O30-I5	2,85(2)	O10-I5-O15	179,1(9)		

<sup>I)</sup> x+1, y, z    <sup>II)</sup> -x+1, -y+1, -z+1    <sup>V)</sup> x-1, y, z    <sup>XI)</sup> -x, -y+1, -z+1

<sup>XV)</sup> x, y+1, z



## Iodat und weitere Koordinationssphäre um I6:



**Abb. A.11**  $\text{Hg}_{25}\text{O}_{18}(\text{IO}_3)_{14}$ . Abbildung zur Zuordnung der Abstände und Winkel in Tabelle A.17. Im Zentrum der Darstellung liegt das Iod-Atom I6.

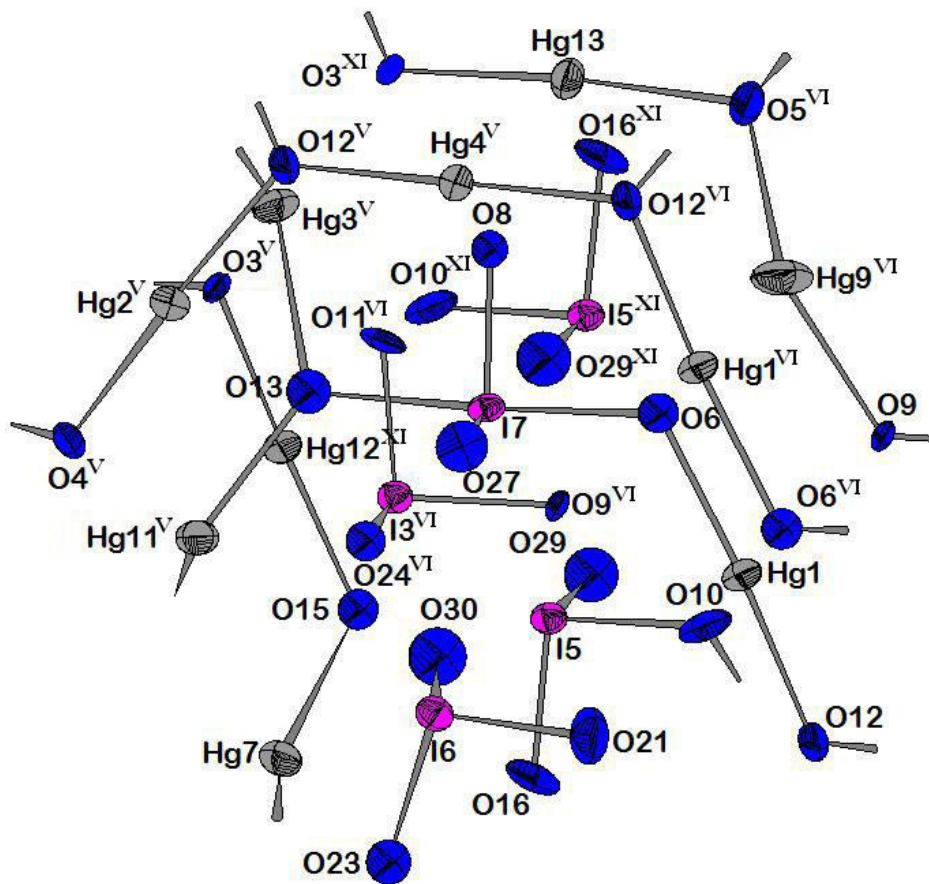
**Tabelle A.17** Ausgewählte Abständen /Å und Winkel /° zur Veranschaulichung der Koordination des I6 in der Verbindung  $\text{Hg}_{25}\text{O}_{18}(\text{IO}_3)_{14}$  aus Kapitel 3.2.4

Atome	Abstand	Atome	Winkel	Atome	Winkel
Hg1-O6	2,07(2)	O12-Hg1-O6	172,7(9)	Hg8-O1 <sup>V</sup> -Hg7	109,4(9)
Hg1-O12	2,06(2)			Hg6-O2 <sup>IV</sup> -Hg10	117,1(9)
Hg2-O4	2,05(2)	O12-Hg2-O4	161,7(9)	Hg5 <sup>V</sup> -O2 <sup>V</sup> -Hg10	118,4(9)
Hg2-O12	2,03(2)			Hg8-O4-Hg2	115,5(9)
Hg2-O21	2,63(2)			Hg6-O5-Hg9	118,9(9)

Hg3-O10	2,17(2)		O10-Hg3-O13 <sup>I</sup>	144,4(9)		Hg6-O5-Hg13 <sup>VI</sup>	124,3(9)
Hg3-O13 <sup>I</sup>	2,18(2)					Hg9-O5-Hg13 <sup>VI</sup>	110,9(9)
Hg5 <sup>V</sup> -O2 <sup>V</sup>	2,14(2)		O18 <sup>V</sup> -Hg5 <sup>V</sup> -O2 <sup>V</sup>	177,2(9)		Hg2-O12-Hg1	117,1(9)
Hg5 <sup>V</sup> -O18 <sup>V</sup>	2,11(2)					Hg12 <sup>XI</sup> -O15-Hg7	120,9(9)
Hg6-O2 <sup>IV</sup>	2,08(2)		O5-Hg6-O2 <sup>IV</sup>	179,4(9)			
Hg6-O5	2,01(2)					I3 <sup>VI</sup> -O9 <sup>VI</sup> -Hg9	124,9(9)
Hg7-O1 <sup>V</sup>	2,08(2)		O15-Hg7-O1 <sup>V</sup>	157,9(8)		I7-O13-Hg11 <sup>V</sup>	121,0(9)
Hg7-O15	2,08(2)					I7-O6-Hg1	118,2(9)
Hg8-O1 <sup>V</sup>	2,05(2)		O4-Hg8-O1 <sup>V</sup>	175,3(8)			
Hg8-O4	2,03(2)						
Hg8-O23	2,74(2)						
Hg9-O5	2,05(2)		O5-Hg9-O9 <sup>VI</sup>	154,0(9)			
Hg9-O9 <sup>VI</sup>	2,14(2)						
Hg9-O21	2,43(2)						
Hg10-O2 <sup>V</sup>	2,16(2)		O2 <sup>V</sup> -Hg10-O2 <sup>IV</sup>	180			
Hg10-O2 <sup>IV</sup>	2,16(2)						
Hg10-O23	2,57(2)						
Hg11 <sup>V</sup> -O13	2,09(2)		O13-Hg11 <sup>V</sup> -O18 <sup>V</sup>	151,7(8)			
Hg11 <sup>V</sup> -O18 <sup>V</sup>	2,09(2)						
Hg12 <sup>XI</sup> -O3 <sup>V</sup>	1,99(2)						
Hg12 <sup>XI</sup> -O15	2,04(2)						
I6-O21	1,81(3)		O23-I6-O21	100,7(9)			
I6-O23	1,78(2)		O23-I6-O30	99,6(9)			
I6-O30	1,84(3)		O21-I6-O30	102,0(9)			

<sup>I</sup>) x+1, y, z<sup>IV</sup>) -x+1, -y, -z<sup>V</sup>) x-1, y, z<sup>VI</sup>) -x, -y, -z+1<sup>XI</sup>) -x, -y+1, -z+1

## Iodat und weitere Koordinationssphäre um I7:



**Abb. A.12**  $\text{Hg}_{25}\text{O}_{18}(\text{IO}_3)_{14}$ . Abbildung zur Zuordnung der Abstände und Winkel in Tabelle A.18. Im Zentrum der Darstellung liegt das Iod-Atom I7.

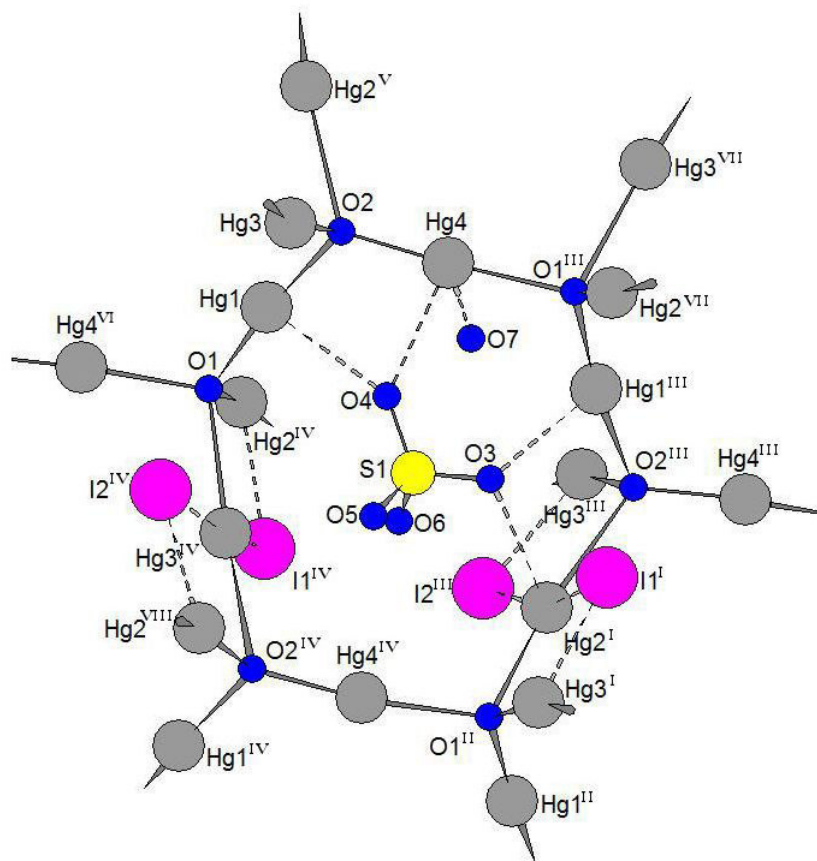
**Tabelle A.18** Ausgewählte Abständen /Å und Winkel /° zur Veranschaulichung der Koordination des I7 in der Verbindung  $\text{Hg}_{25}\text{O}_{18}(\text{IO}_3)_{14}$  aus Kapitel 3.2.4

Atome	Abstand		Atome	Winkel		Atome	Winkel
Hg1-O6	2,07(2)		O12-Hg1-O6	172,7(9)		Hg9 <sup>VI</sup> -O5 <sup>VI</sup> -Hg13	110,9(9)
Hg1-O12	2,06(2)					Hg2 <sup>V</sup> -O12 <sup>V</sup> -Hg4 <sup>V</sup>	122,2(9)
Hg2 <sup>V</sup> -O4 <sup>V</sup>	2,05(2)		O12 <sup>V</sup> -Hg2 <sup>V</sup> -O4 <sup>V</sup>	161,7(9)		Hg4 <sup>V</sup> -O12 <sup>VI</sup> -Hg1 <sup>VI</sup>	115,1(9)
Hg2 <sup>V</sup> -O12 <sup>V</sup>	2,03(2)					Hg11 <sup>V</sup> -O13-Hg3 <sup>V</sup>	131,8(9)
Hg3 <sup>V</sup> -O13	2,18(2)					Hg12 <sup>XI</sup> -O15-Hg7	120,9(9)
Hg4 <sup>V</sup> -O12 <sup>V</sup>	2,05(2)		O12 <sup>V</sup> -Hg4 <sup>V</sup> -O12 <sup>VI</sup>	180			
Hg4 <sup>V</sup> -O12 <sup>VI</sup>	2,05(2)					I7-O6-Hg1	118,2(9)
Hg7-O15	2,08(2)					I7-O13-Hg11 <sup>V</sup>	121,0(9)
Hg9 <sup>VI</sup> -O5 <sup>VI</sup>	2,05(2)		O5 <sup>VI</sup> -Hg9 <sup>VI</sup> -O9	154,0(9)		I7-O13-Hg3 <sup>V</sup>	107,2(9)
Hg9 <sup>VI</sup> -O9	2,14(2)						
Hg11 <sup>V</sup> -O13	2,09(2)						
Hg13-O3 <sup>XI</sup>	2,07(2)		O3 <sup>XI</sup> -Hg13-O5 <sup>VI</sup>	175,0(9)			
Hg13-O5 <sup>VI</sup>	2,08(2)						
I7-O27	1,77(2)		O27-I7-O8	102,7(9)			
I7-O8	1,80(2)		O27-I7-O6	87,8(9)			
I7-O6	1,99(2)		O8-I7-O6	90,2(9)			
I7-O13	2,06(2)		O27-I7-O13	92,7(9)			
O29 <sup>XI</sup> -I7	2,79(3)		O8-I7-O13	86,4(9)			
O27-I3 <sup>VI</sup>	2,72(2)		O6-I7-O13	176,6(9)			

<sup>V</sup>) x-1, y, z<sup>VI</sup>) -x,-y,-z+1<sup>XI</sup>) -x, -y+1, -z+1

A.1.7 Quecksilberoxid-iodidosulfat-hydrat  $\text{Hg}_4\text{O}_2\text{I}_2(\text{SO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$ **Tabelle A.19:** Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter / $\text{\AA}^2$  zur Struktur von  $\text{Hg}_4\text{O}_2\text{I}_2(\text{SO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$  aus Kapitel 3.3.1

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Hg1	0,04(2)	0,032(2)	0,025(2)	-0,032(6)	-0,003(8)	0,005(2)
Hg3	0,132(9)	-0,009(6)	0,04(1)	0,021(7)	0,020(7)	-0,015(7)
Hg4	0,02(2)	0,037(2)	0,032(2)	-0,001(4)	0,001(9)	-0,004(5)
Hg2	0,031(5)	0,017(6)	0,055(8)	-0,004(5)	-0,008(6)	-0,026(8)
I2	0,07(3)	0,11(2)	0,08(1)	0,06(2)	0,01(2)	-0,043(9)
I1	0,06(3)	0,07(1)	0,072(8)	0,03(2)	0,03(2)	0,039(7)

**Abb. A.13**  $\text{Hg}_4\text{O}_2\text{I}_2(\text{SO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Abbildung zur Zuordnung der Abstände und Winkel in Tabelle A.20.

**Tabelle A.20:** Ausgewählte Abständen /Å und Winkel /° zur Struktur von  $\text{Hg}_4\text{O}_2\text{I}_2(\text{SO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$  aus Kapitel 3.3.1

Atome	Abstand	Atome	Winkel	Atome	Winkel
Hg1-O1	1,88(6)	O1-Hg1-O2	171(2)	Hg1-O1-Hg4 <sup>VI</sup>	112(3)
Hg1-O2	2,09(6)			Hg1-O1-Hg2 <sup>IV</sup>	108,5(9)
Hg1-O4	2,77(7)			Hg1-O1-Hg3 <sup>IV</sup>	124(2)
Hg2 <sup>I</sup> -O1 <sup>II</sup>	2,34(4)	O1 <sup>II</sup> -Hg2 <sup>I</sup> -O2 <sup>III</sup>	167(2)	Hg3 <sup>IV</sup> -O1-Hg4 <sup>VI</sup>	105(2)
Hg2 <sup>I</sup> -O2 <sup>III</sup>	2,63(7)			Hg3 <sup>IV</sup> -O1-Hg2 <sup>IV</sup>	98(2)
Hg2 <sup>I</sup> -O3	2,83(8)	O3-Hg2 <sup>I</sup> -O1 <sup>II</sup>	107(2)	Hg4 <sup>VI</sup> -O1-Hg2 <sup>IV</sup>	109(2)
Hg3 <sup>IV</sup> -O1	2,63(5)	O1-Hg3 <sup>IV</sup> -O2 <sup>IV</sup>	169(2)	Hg1-O2-Hg3	105(3)
Hg3 <sup>IV</sup> -O2 <sup>IV</sup>	2,66(8)			Hg1-O2-Hg4	113(3)
Hg4-O1 <sup>III</sup>	2,25(6)	O1 <sup>III</sup> -Hg4-O2	173(3)	Hg1-O2-Hg2 <sup>V</sup>	112(3)
Hg4-O2	1,95(6)			Hg3-O2-Hg4	111(3)
Hg4-O4	2,54(8)			Hg3-O2-Hg2 <sup>V</sup>	94(2)
Hg4-O7	2,7(1)			Hg4-O2-Hg2 <sup>V</sup>	119(3)
Hg2 <sup>I</sup> -I1 <sup>I</sup>	2,64(5)	I2 <sup>III</sup> -Hg2 <sup>I</sup> -I1 <sup>I</sup>	161,6(9)	I2 <sup>III</sup> -Hg2 <sup>I</sup> -O1	106,3(9)
Hg2 <sup>I</sup> -I2 <sup>III</sup>	2,75(4)			I2 <sup>III</sup> -Hg2 <sup>I</sup> -O2 <sup>III</sup>	86,4(9)
				I1 <sup>I</sup> -Hg2 <sup>I</sup> -O1	89,3(9)
				I1 <sup>I</sup> -Hg2 <sup>I</sup> -O2 <sup>III</sup>	79(2)
Hg3 <sup>IV</sup> -I1 <sup>IV</sup>	2,66(6)	I2 <sup>IV</sup> -Hg3 <sup>IV</sup> -I1 <sup>IV</sup>	164,2(9)	I1 <sup>IV</sup> -Hg3 <sup>IV</sup> -O1	82,8(9)
Hg3 <sup>IV</sup> -I2 <sup>IV</sup>	2,66(3)			I1 <sup>IV</sup> -Hg3 <sup>IV</sup> -O2 <sup>IV</sup>	105,9(9)
				I2 <sup>IV</sup> -Hg3 <sup>IV</sup> -O1	84,5(9)
				I2 <sup>IV</sup> -Hg3 <sup>IV</sup> -O2 <sup>IV</sup>	87,9(9)
S1-O3	1,41(8)	O3-S1-O4	112(5)		
S1-O4	1,42(8)	O3-S1-O6	111(5)		
S1-O5	1,39(15)	O3-S1-O5	106(6)		
S1-O6	1,50(8)	O4-S1-O6	118(7)		
		O4-S1-O5	111(6)		
		O6-S1-O5	98(7)		

I)  $-x+1, -y, z+\frac{1}{2}$ II)  $x+\frac{1}{2}, -y+\frac{1}{2}, z+\frac{1}{2}$ III)  $-x, -y, z+\frac{1}{2}$ IV)  $-x+\frac{1}{2}, y+\frac{1}{2}, z$ V)  $x-1, y, z$ VI)  $-x, -y, z-\frac{1}{2}$ VII)  $x-\frac{1}{2}, -y-\frac{1}{2}, z+\frac{1}{2}$ VIII)  $-x+\frac{3}{2}, y+\frac{1}{2}, z$

A.1.8 Negativ geladenes Zinn(II)-iodid-Wirtnetzwerk der Zusammensetzung  $\text{Sn}_8\text{I}_{19}^{3-}$ **Tabelle A.21:** Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter / $\text{\AA}^2$  zur  $\text{Sn}_8\text{I}_{19}^{3-}$ -Teilstruktur aus Kapitel 4.1

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
I1	0,015(1)	0,028(1)	0,012(1)	0,003(1)	0,001(1)	0,000(1)
I2	0,029(1)	0,015(1)	0,011(1)	0,001(1)	0,002(1)	-0,001(1)
I3	0,028(1)	0,015(1)	0,012(1)	0,001(1)	0,003(1)	0,000(1)
I4	0,018(1)	0,021(1)	0,012(1)	0,000(1)	0,000(1)	0,002(1)
I5	0,021(1)	0,018(1)	0,012(1)	0,003(1)	-0,001(1)	-0,003(1)
I6	0,018(1)	0,021(1)	0,012(1)	0,000(1)	0,000(1)	-0,002(1)
I7	0,015(1)	0,027(1)	0,012(1)	-0,004(1)	0,001(1)	-0,001(1)
I8	0,021(1)	0,018(1)	0,012(1)	-0,001(1)	0,000(1)	0,002(1)
Sn1	0,031(1)	0,055(1)	0,021(1)	0,000(1)	0,000(1)	-0,013(1)
Sn2	0,057(1)	0,03(1)	0,021(1)	0,000(1)	0,000(1)	-0,013(1)
Sn3	0,03(1)	0,055(1)	0,021(1)	0,000(1)	0,001(1)	0,012(1)
Sn4	0,054(1)	0,03(1)	0,022(1)	0,000(1)	0,000(1)	0,012(1)
I9	0,009(2)	0,012(1)	0,024(1)	0,001(1)	-0,001(1)	0,006(1)
I10	0,013(1)	0,006(1)	0,023(1)	0,003(1)	-0,001(1)	0,005(1)

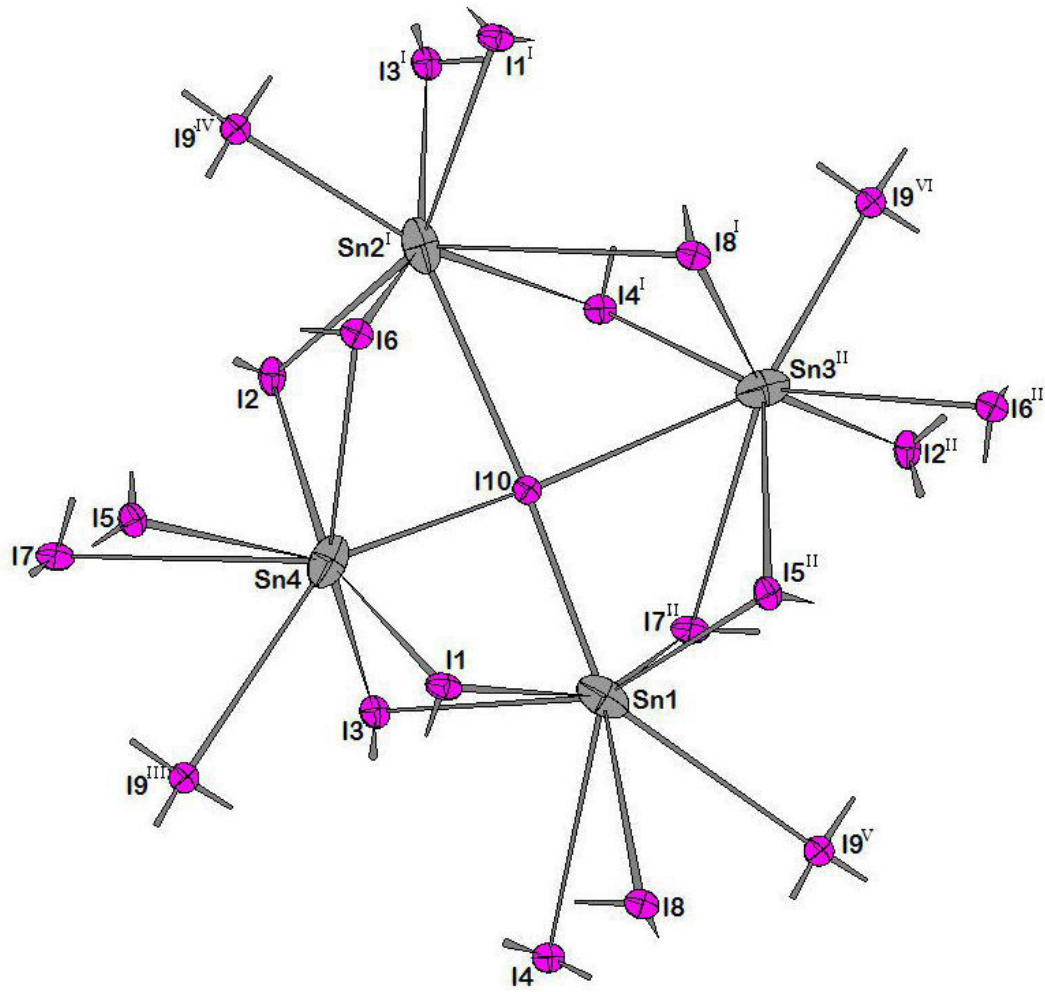


Abb. A.14  $\text{Sn}_8\text{I}_{19}^{3-}$ -Teilstruktur. Abbildung zur Zuordnung der Abstände und Winkel in Tabelle A.22.



**Tabelle A.22:** Ausgewählte Abständen /Å und Winkel /° zur  $\text{Sn}_8\text{I}_{19}^{3-}$ -Teilstruktur aus Kapitel 4.1. Die Winkelangaben wurden auf Winkel um Sn1 und Sn2 beschränkt. Hier wurde jeweils ein kompletter Satz angegeben, um Abweichungen im Einzelnen nachvollziehen zu können. Insbesondere geht es um die Abweichungen von einer tetragonalen Symmetrie.

Atome	Abstand	Atome	Winkel	Atome	Winkel
Sn1-I1	3,504(1)	I1-Sn1-I3	78,46(2)	I3-Sn1-I4	66,16(1)
Sn1-I3	3,376(2)	I1-Sn1-I4	105,12(4)	I3-Sn1-I5 <sup>II</sup>	154,58(1)
Sn1-I4	3,902(4)	I1-Sn1-I5 <sup>II</sup>	91,06(2)	I3-Sn1-I7 <sup>II</sup>	88,86(2)
Sn1-I5 <sup>II</sup>	2,995(5)	I1-Sn1-I7 <sup>II</sup>	156,38(3)	I3-Sn1-I8	111,52(1)
Sn1-I7 <sup>II</sup>	3,037(5)	I1-Sn1-I8	65,41(1)	I3-Sn1-I9 <sup>V</sup>	129,16(1)
Sn1-I8	3,741(2)	I1-Sn1-I9 <sup>V</sup>	128,32(3)	I3-Sn1-I10	74,44(1)
Sn1-I9 <sup>V</sup>	3,541(4)	I1-Sn1-I10	77,23(2)	I5 <sup>II</sup> -Sn1-I7 <sup>II</sup>	92,12(0)
Sn1-I10	2,926(5)	I4-Sn1-I5 <sup>II</sup>	139,25(2)	I5 <sup>II</sup> -Sn1-I8	84,07(2)
		I4-Sn1-I7 <sup>II</sup>	87,41(3)	I5 <sup>II</sup> -Sn1-I9 <sup>V</sup>	75,31(2)
		I4-Sn1-I8	70,06(1)	I5 <sup>II</sup> -Sn1-I10	81,91(2)
		I4-Sn1-I9 <sup>V</sup>	65,24(2)	I7 <sup>II</sup> -Sn1-I8	138,24(2)
		I4-Sn1-I10	138,84(1)	I7 <sup>II</sup> -Sn1-I9 <sup>V</sup>	75,03(3)
		I8-Sn1-I9 <sup>V</sup>	63,75(2)	I7 <sup>II</sup> -Sn1-I10	80,11(2)
		I8-Sn1-I10	139,20(1)	I9 <sup>V</sup> -Sn1-I10	144,51(1)
Sn2 <sup>I</sup> -I1 <sup>I</sup>	3,363(5)	I1 <sup>I</sup> -Sn2 <sup>I</sup> -I2	155,00(1)	I2 <sup>I</sup> -Sn2 <sup>I</sup> -I3 <sup>I</sup>	91,58(1)
Sn2 <sup>I</sup> -I2	3,048(5)	I1 <sup>I</sup> -Sn2 <sup>I</sup> -I3 <sup>I</sup>	78,20(2)	I2 <sup>I</sup> -Sn2 <sup>I</sup> -I4 <sup>I</sup>	84,62(1)
Sn2 <sup>I</sup> -I3 <sup>I</sup>	3,537(5)	I1 <sup>I</sup> -Sn2 <sup>I</sup> -I4 <sup>I</sup>	111,11(3)	I2 <sup>I</sup> -Sn2 <sup>I</sup> -I6	92,74(1)
Sn2 <sup>I</sup> -I4 <sup>II</sup>	3,768(1)	I1 <sup>I</sup> -Sn2 <sup>I</sup> -I6	88,04(1)	I2 <sup>I</sup> -Sn2 <sup>I</sup> -I8 <sup>I</sup>	139,92(1)
Sn2 <sup>I</sup> -I6	3,009(5)	I1 <sup>I</sup> -Sn2 <sup>I</sup> -I8 <sup>I</sup>	65,09(4)	I2 <sup>I</sup> -Sn2 <sup>I</sup> -I9 <sup>IV</sup>	80,36(1)
Sn2 <sup>I</sup> -I8 <sup>II</sup>	3,88(5)	I1 <sup>I</sup> -Sn2 <sup>I</sup> -I9 <sup>IV</sup>	75,09(2)	I2 <sup>I</sup> -Sn2 <sup>I</sup> -I10	75,20(1)
Sn2 <sup>I</sup> -I9 <sup>IV</sup>	2,835(7)	I1 <sup>I</sup> -Sn2 <sup>I</sup> -I10	128,85(3)	I4 <sup>I</sup> -Sn2 <sup>I</sup> -I6	137,96(1)
Sn2 <sup>I</sup> -I10	3,538(8)	I3 <sup>I</sup> -Sn2 <sup>I</sup> -I4 <sup>I</sup>	66,26(1)	I4 <sup>I</sup> -Sn2 <sup>I</sup> -I8 <sup>I</sup>	70,04(1)
		I3 <sup>I</sup> -Sn2 <sup>I</sup> -I6	155,71(1)	I4 <sup>I</sup> -Sn2 <sup>I</sup> -I9 <sup>IV</sup>	139,18(1)
		I3 <sup>I</sup> -Sn2 <sup>I</sup> -I8 <sup>I</sup>	105,04(1)	I4 <sup>I</sup> -Sn2 <sup>I</sup> -I10	63,22(1)

		I <sup>3</sup> -Sn2 <sup>1</sup> -I9 <sup>IV</sup>	76,41(1)	I6-Sn2 <sup>1</sup> -I8 <sup>I</sup>	86,66(1)
		I <sup>3</sup> -Sn2 <sup>1</sup> -I10	128,61(1)	I6-Sn2 <sup>1</sup> -I9 <sup>IV</sup>	80,78(1)
		I <sup>8</sup> -Sn2 <sup>1</sup> -I9 <sup>IV</sup>	138,55(1)	I6-Sn2 <sup>1</sup> -I10	75,51(1)
		I <sup>8</sup> -Sn2 <sup>1</sup> -I10	65,86(1)	I9 <sup>IV</sup> -Sn2 <sup>1</sup> -I10	144,76(1)
Sn3 <sup>II</sup> -I2 <sup>II</sup>	3,378(2)				
Sn3 <sup>II</sup> -I4 <sup>II</sup>	3,033(5)				
Sn3 <sup>II</sup> -I5 <sup>II</sup>	3,375(5)				
Sn3 <sup>II</sup> -I6 <sup>II</sup>	3,407(2)				
Sn3 <sup>II</sup> -I7 <sup>II</sup>	3,716(4)				
Sn3 <sup>II</sup> -I8 <sup>II</sup>	3,008(5)				
Sn3 <sup>II</sup> -I9 <sup>VI</sup>	2,883(9)				
Sn3 <sup>II</sup> -I10	3,539(7)				
Sn4-I11	3,061(2)				
Sn4-I12	3,520(5)				
Sn4-I13	3,013(2)				
Sn4-I15	3,890(2)				
Sn4-I16	3,448(3)				
Sn4-I17	3,855(5)				
Sn4-I9 <sup>III</sup>	3,543(6)				
Sn4-I10	2,924(8)				

I) x+1, y, z

II) x, y+1, z

III) -x+1, -y+1, -z

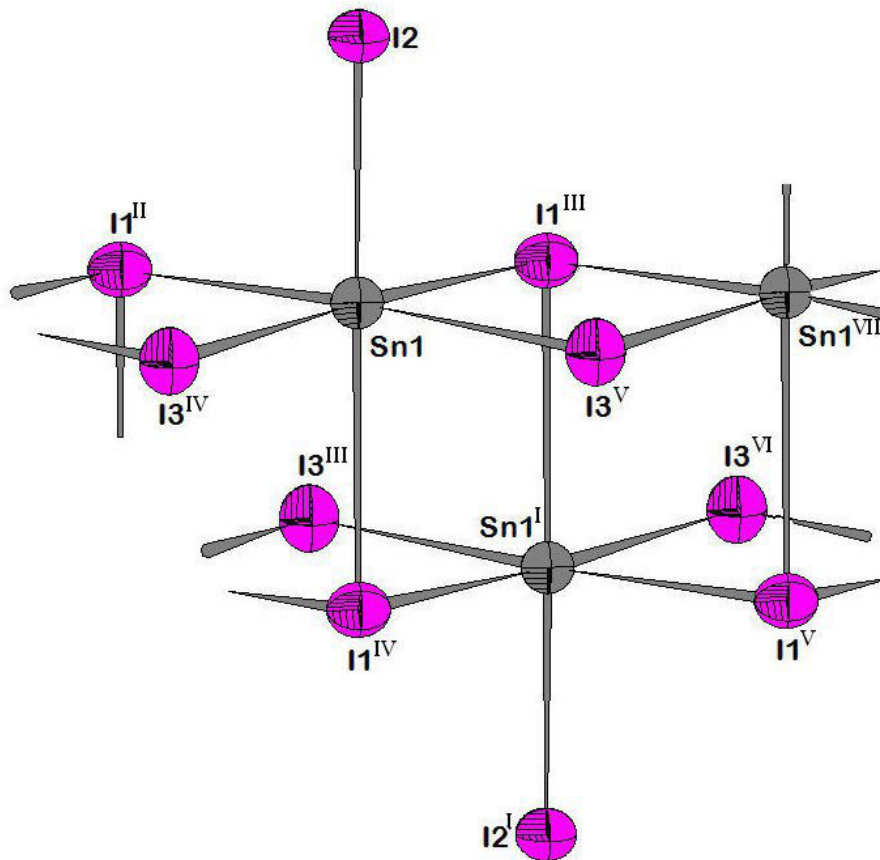
IV) -x+2, -y+1, -z

V) -x+1, -y+2, -z

VI) -x+2, -y+2, -z

A.1.9 Ammonium-Iodidostannat(II)  $\text{NH}_4\text{SnI}_3$ **Tabelle A.23:** Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter / $\text{\AA}^2$  zur Struktur von  $\text{NH}_4\text{SnI}_3$  aus Kapitel 4.2

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Sn1	0,043(1)	0,035(1)	0,035(1)	0	0,003(1)	0
I1	0,041(1)	0,052(1)	0,036(1)	0	-0,003(1)	0
I2	0,055(1)	0,047(1)	0,04(1)	0	0,012(1)	0
I3	0,045(1)	0,045(1)	0,053(1)	0	-0,008(1)	0
N1	0,067(6)	0,048(4)	0,056(4)	0	0,004(4)	0

**Abb. A.15**  $\text{NH}_4\text{SnI}_3$ . Abbildung der  $\text{SnI}_3^-$ -Teilstruktur zur Zuordnung der Abstände und Winkel in Tabelle A.24.

**Tabelle A.24:** Ausgewählte Abständen /Å und Winkel /° zur **Sn1<sub>3</sub><sup>-</sup>**-Teilstruktur aus Kapitel 4.2.

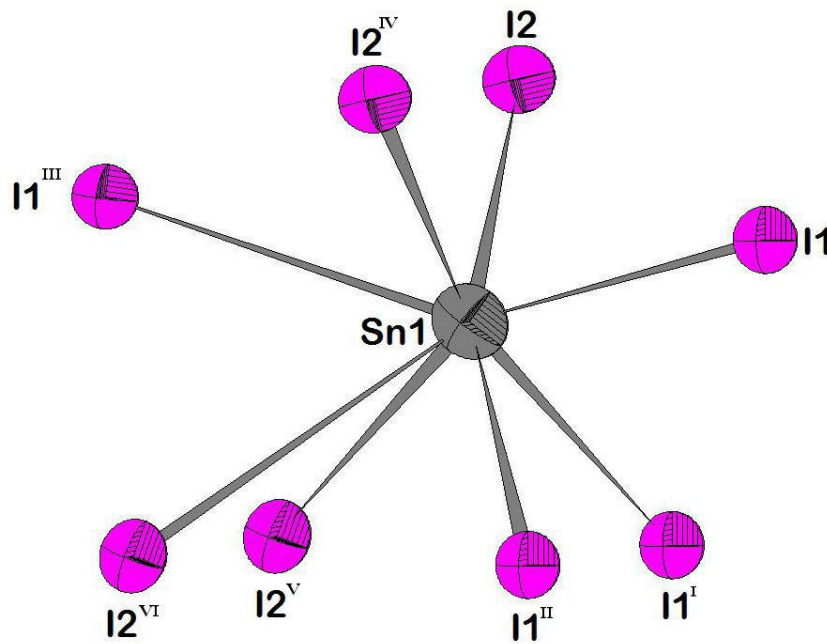
Atome	Abstand		Atome	Winkel		Atome	Winkel
Sn1-I1 <sup>II</sup>	3,2036(5)		I2-Sn1-I1 <sup>III</sup>	90,66(2)		Sn1-I1 <sup>III</sup> -Sn1 <sup>I</sup>	87,61(2)
Sn1-I1 <sup>III</sup>	3,2036(5)		I2-Sn1-I1 <sup>II</sup>	90,66(2)		Sn1-I1 <sup>III</sup> -Sn1 <sup>VII</sup>	94,76(2)
Sn1-I1 <sup>IV</sup>	3,396(1)		I2-Sn1-I3 <sup>IV</sup>	92,61(2)		Sn1 <sup>I</sup> -I3-Sn1 <sup>II</sup>	95,25(2)
Sn1-I2	2,9795(7)		I2-Sn1-I3 <sup>V</sup>	92,61(2)			
Sn1-I3 <sup>I</sup>	3,1913(5)		I1 <sup>VI</sup> -Sn1-I1 <sup>II</sup>	92,39 (2)			
Sn1-I3 <sup>II</sup>	3,1913(5)		I1 <sup>IV</sup> -Sn1-I1 <sup>III</sup>	92,39(2)			
			I1 <sup>IV</sup> -Sn1-I3 <sup>IV</sup>	84,90(1)			
			I1 <sup>IV</sup> -Sn1-I3 <sup>V</sup>	84,90(1)			
			I1 <sup>II</sup> -Sn1-I1 <sup>III</sup>	94,76(1)			
			I1 <sup>II</sup> -Sn1-I3 <sup>IV</sup>	84,90(1)			
			I1 <sup>III</sup> -Sn1-I3 <sup>V</sup>	84,90(1)			
			I3 <sup>IV</sup> -Sn1-I3 <sup>V</sup>	95,25(2)			
			I2-Sn1-I1 <sup>IV</sup>	175,49(2)			
			I3 <sup>IV</sup> -Sn1-I1 <sup>III</sup>	176,71(2)			
			I3 <sup>V</sup> -Sn1-I1 <sup>II</sup>	176,71(2)			

<sup>I</sup>) -x+2, y-½, -z<sup>II</sup>) x+1, y+1, z<sup>III</sup>) x+1, y, z<sup>IV</sup>) -x+1, y+½, -z<sup>V</sup>) -x+1, y-½, -z<sup>VI</sup>) x+1, y-1, z<sup>VII</sup>) x, y-1, z

## A.1.10 Hochdruckmodifikation von Zinn(II)-Iodid

**Tabelle A.25:** Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter  $/\text{\AA}^2$  zur Struktur von **HD-SnI<sub>2</sub>** aus Kapitel 4.3

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Sn1	0,045(2)	0,039(2)	0,055(2)	0	0,002(2)	0
I1	0,036(1)	0,034(2)	0,037(1)	0	-0,002(1)	0
I2	0,045(2)	0,033(2)	0,04(2)	0	0,004(1)	0

**Abb. A.16** HD-SnI<sub>2</sub>. Abbildung der Struktur zur Zuordnung der Abstände und Winkel in Tabelle A.26.

**Tabelle A.26:** Ausgewählte Abständen /Å und Winkel /° zur Struktur von **HD-SnI<sub>2</sub>** aus Kapitel 4.3. Von den vielen Winkeln um das Zinn-Atom sind nur der größte und der kleinste aufgenommen worden. Dazwischen bietet sich ein weites Spektrum, vergleichbar den in Tabelle A.22 dargestellten Werten.

Atome	Abstand	Atome	Winkel	Atome	Winkel
Sn1-I1	2,978(4)	I1 <sup>II</sup> -Sn1-I2	161,9(1)	Sn1-I1-Sn1 <sup>II</sup>	101,1(1)
Sn1-I1 <sup>I</sup>	3,335(3)	I1 <sup>III</sup> -Sn1-I2 <sup>V</sup>	62,9(1)		
Sn1-I1 <sup>II</sup>	3,335(3)				
Sn1-I1 <sup>III</sup>	3,713(3)				
Sn1-I2	3,088(3)			Sn1-I2-Sn1 <sup>VI</sup>	91,3(1)
Sn1-I2 <sup>IV</sup>	3,088(3)				
Sn1-I2 <sup>V</sup>	4,001(4)				
Sn1-I2 <sup>VI</sup>	4,001(4)				

<sup>I</sup>) -x-1, y-1/2, -z+1

<sup>II</sup>) -x+1, y-1/2, -z+1

<sup>III</sup>) x-1/2, -y+1/2, z-1/2

<sup>IV</sup>) x, y+1, z

<sup>V</sup>) x-1/2, -y-1/2, -z+1/2

<sup>VI</sup>) x-1/2, -y+1/2, -z+1/2

## A.2 Ausgangs-Chemikalien

### A.2.1 Käufliche Chemikalien

**Tabelle A.27** Als Edukte verwendete käufliche Chemikalien. Die Reinheit wurde wie auf dem Gebinde angegeben übernommen.

Verbindung	Reinheit	Lieferant
Ammoniumchromat $(\text{NH}_4)_2[\text{CrO}_4]$	chem. pure	Riedel-deHaën
Ammoniumiodid $\text{NH}_4\text{I}$	chem. pure	Riedel-deHaën
Ammoniumsulfat	99,99%	Sigma Aldrich
Eisen(III)-chlorid wasserfrei $\text{FeCl}_3$	zur Synthese	Merck-Schuchardt
Eisen(III)-nitrat nonahydrat $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	pro analysi	Fluka
Eisen(III)-oxid $\text{Fe}_2\text{O}_3$	unbekannt	unbekannt
Iodsäure $\text{HIO}_3$	pro analysi	Fluka
Kaliumiodid $\text{KI}$	suprapur	Merck
Kaliumsuperoxid $\text{KO}_2$	zur Synthese	Merck-Schuchardt
Quecksilber $\text{Hg}$	unbekannt	unbekannt
Quecksilber(II)-acetat $\text{Hg}(\text{C}_2\text{O}_2\text{H}_3)_2$	pro analysi	Merck
Quecksilber(II)-cyanid $\text{Hg}(\text{CN})_2$	99%	Acros Organics
Quecksilber(II)-chlorid $\text{HgCl}_2$	pro analysi, subl.	Merck
Quecksilber(II)-iodid rot $\text{HgI}_2$	99,999%	Aldrich Chem.
Quecksilber(II)-nitrat-dihydrat $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	purum p.a.	Fluka
Quecksilber(II)-oxid gelb $\text{HgO}$	pro analysi	Merck
Quecksilber(II)-sulfid rot $\text{HgS}$	reinst	Merck
Schwefel $\text{S}$	purum, DAB, subl.	Fluka
Zinn(II)-iodid $\text{SnI}_2$	99%	Thoikol / Ventron Division

Das Eisen(III)-oxid wurde einem nicht näher bezeichneten Gebinde entnommen. Es wurde daher an Luft geglüht und seine Reinheit wurde anschließend durch Elementanalyse mittels EDX und durch die Aufnahme eines Pulverdiffraktogramms überprüft.

Die Eisen(III)-chlorid-Charge wurde – um Wasserfreiheit zu gewährleisten – wiederholt sublimiert und anschließend unter Luftausschluss weiterverwendet.

Die Reinheit des elementaren Quecksilbers wurde durch Destillation unter Luftausschluss sichergestellt.

## A.2.2 Dargestellte Ausgangs-Chemikalien

### A 2.2.1 Quecksilber(II)-sulfid HgS schwarz

Neben dem vorhandenen käuflichen roten Quecksilber(II)-sulfid (Zinnober) wurde bei den Synthesen gelegentlich auch frisch hergestelltes schwarzes HgS (Metacinnabarit) eingesetzt. Dieses frisch hergestellte HgS hat sowohl gegenüber der gealterten schwarzen als auch gegenüber der thermodynamisch stabileren roten Modifikation den Vorteil, ein günstigeres Löslichkeitsprodukt in Wasser zu besitzen. Dass der Einsatz von frisch hergestelltem HgS von entscheidendem Vorteil bei der Durchführung einer Hydrothermalsynthese ist, konnte aber nicht abschließend bestätigt werden.

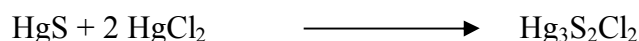
Zwei Verfahren kamen zur Herstellung von Metacinnabarit zum Einsatz:

- In eine leicht wässrige essigsäure Lösung von Quecksilber(II)-acetat  $\text{Hg}(\text{C}_2\text{O}_2\text{H}_3)_2$  wurde einige Zeit durch eine Glasfritte  $\text{H}_2\text{S}$ -Gas eingeleitet. Die Glasfritte diente zur Dispersion der Gasblasen (Oberflächenvergrößerung). Gleichzeitig wird die Lösung gerührt. Es bildet sich sofort nach Beginn der  $\text{H}_2\text{S}$ -Gas-Einleitung ein schwarzer Niederschlag. Das gelöste Quecksilber lässt sich praktisch quantitativ in HgS umsetzen. Nach Filtrieren im Druckgefälle einer Wasserstrahlpumpe wird der Filterrückstand im durchgesaugten Luftstrom getrocknet.
- Auf trockenem Wege wurde schwarzes HgS hergestellt, indem ein Tropfen elementaren Quecksilbers mit der stöchiometrischen Menge Schwefel im Mörser einige Zeit verrieben wird. Das schwarze Produkt enthält allerdings noch nicht weiter definierte Mengen an nicht umgesetztem Quecksilber und Schwefel, deren Vorhandensein sich aber erfahrungsgemäß in der Folgesynthese nicht nachteilig auswirkt. Dieses Verfahren umgeht zudem den langwierigen Trocknungsprozess, bei dem eventuell schon eine erste Alterung des Materials einsetzen kann.



A 2.2.2 Quecksilber(II)-sulfid-chlorid  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ 

In einer Festkörperreaktion unter Beteiligung der Gasphase lässt sich  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$  herstellen:

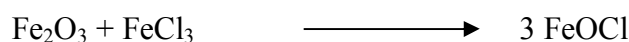


Zinnober und Quecksilber(II)-chlorid werden im Verhältnis 1,1 zu 2 vermischt in eine Glasampulle eingekapselt, wobei darauf geachtet wird, dass eine Seite der Ampulle unkontaminiert bleibt. Bei einer Ofentemperatur von  $300^\circ\text{C}$  wird ein kleines Temperaturgefälle in der Ampulle eingestellt, indem das blanke Ende nahe der Ofenöffnung platziert wird. An diesem kälteren Ampullenende scheidet sich zunächst ein kristallines Gemisch aus dem gewünschten Produkt  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{HgCl}_2$  ab. Um eine vollständige Umsetzung des  $\text{HgCl}_2$  zu erreichen, wird die Ampulle nach etwa einem Tag umgedreht, damit dieses erneut als Gas mit dem restlichen  $\text{HgS}$  reagieren kann. Weil  $\text{HgCl}_2$  und  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$  ähnliche Sublimationstemperaturen besitzen, sublimiert dabei auch das Produkt vom blanken Ende weg. Nach erneutem Umdrehen der Ampulle kristallisiert reines  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$  am blanken Ampullenende aus.

Dabei bildete sich bei einigen Ansätzen die seltene  $\beta$ -Modifikation von  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ . Die Struktur dieser Modifikation ist in der Literatur noch widersprüchlich beschrieben. Im Zuge dieser Arbeit fand eine ausführliche Beschäftigung mit wohlausgebildeten Kristallen dieser  $\beta$ -Modifikation statt. Dabei konnte die systematische Verzwilligung aus der Logik des strukturellen Aufbaus aufgedeckt und die Struktur selbst ermittelt werden. Als Nebenergebnis im Rahmen dieser Arbeit werden Einzelheiten hier nicht veröffentlicht.

A 2.2.3 Eisen(III)-oxidochlorid  $\text{FeOCl}$ 

In einer Festkörperreaktion unter Beteiligung der Gasphase lässt sich  $\text{FeOCl}$  herstellen:



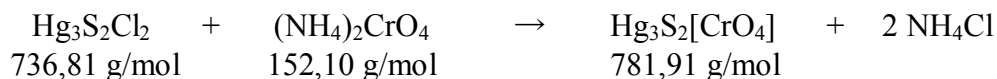
Eisen(III)-oxid und wasserfreies Eisen(III)-chlorid werden unter Ausschluss von Luftzutritt im Verhältnis 1 zu 1 vermischt in eine Glasampulle eingekapselt. Die Ampulle wurde drei Tage bei  $250^\circ\text{C}$  im Ofen gelagert. Dabei bilden sich – mitunter große – dunkelrote Kristallnadeln von  $\text{FeOCl}$  in der Ampulle aus. Aus diesen großen Kristallnadeln wird unter Luftausschluss das Material für die weitere Synthese generiert.

### A.3 Exemplarisches Beispiel für das präparative Vorgehen anhand von Quecksilbersulfid-chromat $\text{Hg}_3\text{S}_2[\text{CrO}_4]$

Für das Nachvollziehen der experimentellen Arbeiten hat sich gezeigt, dass Mengen-, Druck- und Temperatureinstellungen oft einigen Schwankungen unterliegen können, ohne dass das Ergebnis wesentlich beeinflusst wird. Falls beobachtet wurde, dass eine exakte Vorgehensweise wichtig ist, wurde dies im Hauptteil der Arbeit an der jeweils relevanten Stelle angegeben.

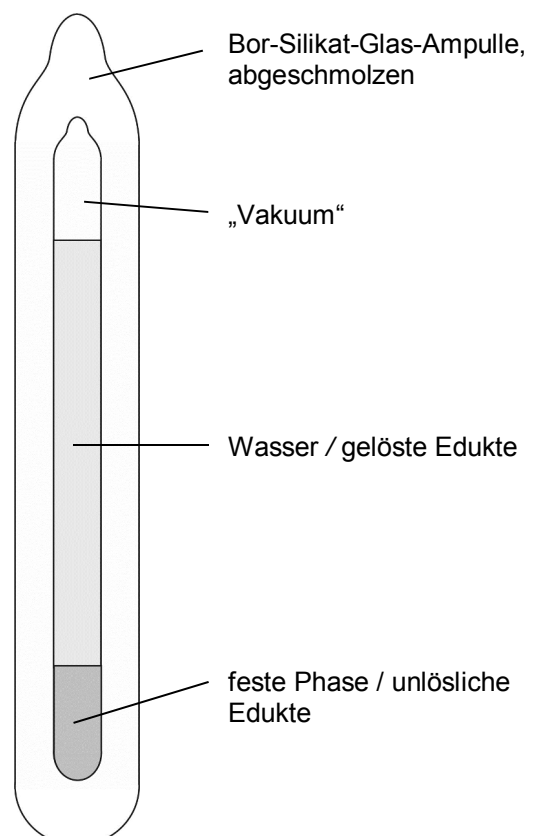
Deshalb soll hier nur exemplarisch eine detaillierte Synthesevorschrift abgehandelt werden, die – mit der oben genannter Einschränkung – für alle Hydrothermalsynthesen dieser Arbeit angewandt werden kann.

Zur Synthese von wohlausgebildeten Kristallen von Quecksilbersulfid-chromat  $\text{Hg}_3\text{S}_2[\text{CrO}_4]$  werden Quecksilbersulfid-chlorid  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$  und Ammoniumchromat  $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$  im stöchiometrischen Verhältnis (1:1,5) eingewogen.



Ansatz: 0,368 g  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$   $\equiv$  0,5 mmol  
0,114 g  $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$   $\equiv$  0,75 mmol

Von einem Glasrohr mit 12 mm  $\varnothing$  und 3,2 mm Wandstärke wird ein 15 cm langes Teilstück abgetrennt und an einem Ende zugeschmolzen. Die Länge wird so gewählt, dass später die Ampulle den Autoklaven ausfüllt. Entsprechend wird die Menge der unlöslichen Edukte so bemessen, dass nach Füllung der Ampulle mit den Edukten, plus des 4-5-fachen Volumens an Wasser, noch ca. 2 cm freier Raum bis zur Abschmelzstelle verbleibt. Über einen an die obere Öffnung angeschmolzenen



Schliffansatz kann das Reaktionsgefäß später an eine Vakuumanlage angeschlossen werden.

Die Edukte werden über einen Trichter mit einer langen Tülle so eingefüllt, dass die obere Öffnung nicht verunreinigt wird. Nun wird Wasser eingefüllt bis die Wassersäule die vorge-sehene Höhe erreicht hat.

Etwa ein Finger breit über der Wassersäule wird das Glasrohr verjüngt. Unterhalb der Ver-jüngung wird die Ampulle in einem flüssigem eingefroren. Danach wird die Vakuumappara-tur eingeschaltet und der Unterdruck genutzt, um unter vorsichtiger Erwärmung bis zur Glas-verflüssigung die Verjüngungsstelle ganz abzuschmelzen. Ohne die Flamme vom Abschmelz-bereich zu entfernen wird die Flammtemperatur erniedrigt, um durch mehrminütiges Tempern Spannungen im Glas abzubauen. Bei dieser ganzen Prozedur bleibt die Ampulle so weit wie möglich in Kontakt mit dem Stickstoff-Bad. Nach Abkühlen der Abschmelzstelle werden Ampulle und Inhalt zügig in warmem Wasser aufgetaut.

Die fertige Reaktionsampulle hat eine Höhe von etwa 11 cm und weist einen Befüllungsgrad von 80 % auf.

Die Beschickung und Handhabung des Autoklaven wird wie in Kapitel 2, Seite 48 beschrie-ben durchgeführt. Die Ofentemperatur wird auf 350 °C eingestellt; dabei kann der Ampullen-Innendruck etwa 1000 bar betragen. Nach sechs Tagen konstanter Temperaturhaltung wird eine Abkühlphase mit einem bestimmten Temperaturprofil eingeleitet. Bei diesem Experi-ment hat sich eine Abkühlrate von 1 °/Stunde bis 150 °C bewährt. Danach wird der Ofen abgeschaltet.

Eine erfolgreiche Synthese zeigt sich im Vorhandensein von kanariengelben Kristallen in der Ampulle. Nach Einfrieren des wässrigen Inhaltes und Anritzen und Aufbrechen des Glas-rohres und nachfolgendem Auftauen können die Kristalle in einer Petrischale separiert und gegebenenfalls bearbeitet werden. Anhaftende Ammoniumsalz-Reste lassen sich leicht abspülen.

Bei den gewählten Reaktionszeiten und Abkühlraten beträgt die Ausbeute über 50 %.