Über Cyanohalogenomercurate der Alkalimetalle

On Cyanohalogenomercurates of Alkali Metals

Gerhard Thiele*

Lehrstuhl für Anorganische Chemie der Universität, Albertstraße 21, D-7800 Freiburg
und

Klaus Brodersen* und Herbert Frohring

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg,
Egerlandstraße 1, D-8520 Erlangen

Z. Naturforsch. **36b**, 180–187 (1981); eingegangen am 29. Oktober 1980

Cyanohalogenomercurates, Mercury Compounds, Cyano Complex, Crystal Structure

The reactions between $\text{Hg}(\text{CN})_2$ and HgX_2 in aqueous solutions of alkali halides MX ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$; $\text{X} = \text{CN}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) lead to mixed cyanohalogenomercurates.

Several compounds gained by crystallisation from aqueous solutions were characterized with X-ray, spectroscopic and thermal methods. The crystal structures of $\text{NaHg}(\text{CN})_2\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{KHg}(\text{CN})_2\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{RbHg}(\text{CN})_2\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ have been determined by X-ray structure analysis with three-dimensional data. The compounds can be characterized as double salts, because the structures consist of $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -units and isolated M^+ and Cl^- ions. The relationship between these structures and those of the non-hydrated compounds are discussed.

Durch eine Reihe von Strukturuntersuchungen an Pseudohalogenometallaten der d^{10} -Kationen konnten wir zeigen, daß der unterschiedliche Platzbedarf der Gegenkationen die Geometrie, Verknüpfung und Bindungsverhältnisse der komplexen Anionen beeinflusst [1–9]. So werden z. B. bei den Alkalidicyano-pseudohalogenomercuraten(II) $\text{MHg}(\text{CN})_2\text{X} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$; $\text{X} = \text{OCN}, \text{SCN}, \text{N}_3$) drei verschiedene Strukturtypen mit unterschiedlichem Kristallwassergehalt und Aufbau gefunden [7, 8]. In den Strukturen sind jeweils $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -Gruppen mit nahezu linearer Geometrie enthalten. Die Pseudohalogenidionen OCN^- , SCN^- und N_3^- bilden dagegen nur schwächere, elektrostatische Wechselwirkungen mit dem Quecksilber aus. Durch Untersuchungen an den entsprechenden Halogenverbindungen $\text{MHg}(\text{CN})_2\text{X}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) wollten wir klären, inwieweit bei diesen Verbindungen ebenfalls ein Einfluß des Gegenkations zu finden ist und ob auch durch Variation des Halogenidanions eine Änderung des strukturellen Aufbaus erreicht werden kann. Die im Laufe dieser Arbeiten dargestellten

und röntgenographisch untersuchten Verbindungen sind in Tab. I aufgeführt.

Auffällig ist, daß bei quaternären Verbindungen ausschließlich die Zusammensetzungen $\text{MHg}(\text{CN})_2\text{X} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ und $\text{MHg}(\text{CN})\text{X}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ gefunden wurden. Die von Harth [21] beschriebenen gemischten Tetracyanohalogenomercurate $\text{M}_2\text{Hg}(\text{CN}, \text{X})_4$ konnten zumindest in kristalliner Form nicht erhalten werden. Hinweise auf das Auftreten solcher Komplexe in Lösungen werden von mehreren Autoren [17, 19, 22–24] aus den Ergebnissen spektroskopischer Messungen abgeleitet.

Bei Kristallisationsversuchen wurden jedoch stets nur Verbindungen der angegebenen Stöchiometrien erhalten. Das überschüssige Alkalihalogenid bzw. -cyanid kristallisierte unumgesetzt aus. Von den Monocyanodihalogenomercuraten(II) MHgX_2CN wurden bisher KHgCl_2CN und KHgBr_2CN beschrieben [15]; eine im Zusammenhang mit diesen Arbeiten durchgeführte Strukturbestimmung zeigte jedoch, daß Monohydrate vorliegen [8].

Von den untersuchten Verbindungen war bisher lediglich $\text{KHg}(\text{CN})_2\text{I}$ strukturell aufgeklärt. Nach Kruse [18] handelt es sich um ein Doppelsalz, da der Aufbau durch annähernd lineare $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -Einheiten und isolierte K-Kationen und I-Anionen charakterisiert werden kann. An der Koordination der K-Kationen sind bevorzugt die N-Atome der

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. G. Thiele oder
Prof. Dr. K. Brodersen.

Tab. I. Cyano-halogenomercurate der Alkalimetalle.

	Na	K	Rb	Cs
		KHg(CN) ₂ Cl [9, 14, 25] Cmcm; Z = 4; a = 398; b = 1644; c = 923	RbHg(CN) ₂ Cl [9] Cmcm; Z = 4; a = 404; b = 1686; c = 933	CsHg(CN) ₂ Cl [12] P 4 ₂ ; Z = 16; a = 947; c = 3790
Cl	NaHg(CN) ₂ Cl · H ₂ O [9–11] Pbca; Z = 8 a = 1178; b = 606; c = 1838	KHg(CN) ₂ Cl · H ₂ O [9, 12, 13] Pnma; Z = 4; a = 897; b = 422; c = 1886	RbHg(CN) ₂ Cl · H ₂ O* [9, 12] Cmcm; Z = 4 a = 442; b = 1903; c = 884	—
	—	KHgCl ₂ CN · H ₂ O [9, 15] Pmmm; Z = 2; a = 442; b = 1699; c = 446	—	—
	—	KHg(CN) ₂ Br [9–13] Cmcm; Z = 4; a = 415; b = 1640; c = 943	RbHg(CN) ₂ Br [12] Cmcm; Z = 4; a = 424; b = 1688; c = 946	CsHg(CN) ₂ Br [12] Cmcm; Z = 4; a = 429; b = 1757; c = 965
Br	NaHg(CN) ₂ Br · 2 H ₂ O [9, 12, 16]	KHg(CN) ₂ Br · H ₂ O [9] Pnma; Z = 4 a = 924; b = 434; c = 1858	RbHg(CN) ₂ Br · H ₂ O [9] Cmcm; Z = 4; a = 456; b = 1870; c = 909	—
	—	KHgBr ₂ CN · H ₂ O [9, 15] Pmmm; Z = 2; a = 466; b = 1753; c = 455	—	—
	—	KHg(CN) ₂ I [18, 19] Cmcm; Z = 4; a = 441; b = 1619; c = 969	RbHg(CN) ₂ I [20] Cmcm; Z = 4; a = 454; b = 1863; c = 964	CsHg(CN) ₂ I [20] Cmcm; Z = 4; a = 463; b = 1733; c = 983
I	NaHg(CN) ₂ I · 2 H ₂ O [17] P 1; Z = 1	—	—	—

* Im Falle von RbHg(CN)₂Cl existiert ein weiteres Hydrat bisher unbekannter Zusammensetzung und Struktur.

CN-Gruppen beteiligt. Das I-Ion bildet nur sehr schwache, elektrostatische Wechselwirkungen mit den Kationen aus. Wie aus Tab. I zu ersehen ist, kristallisieren die meisten wasserfreien Verbindungen im Strukturtyp des KHg(CN)₂I, lediglich die Natriumverbindungen [9] und CsHg(CN)₂Cl [12] bilden Ausnahmen. In der Literatur sind das wasserfreie NaHg(CN)₂Cl [14, 25] und das Monohydrat NaHg(CN)₂Br · H₂O [10–11] erwähnt, jedoch ergab die röntgenographische und thermische Analyse der unter den von den Autoren angegebenen Bedingungen dargestellten Präparate die in Tab. I aufgeführten Zusammensetzungen. Die Chlorodicyanomercurate des Kaliums und Rubidiums waren bisher nur als Monohydrate bekannt. Die wasserfreien Verbindungen sind relativ instabil, jedoch gelangen eine Darstellung durch Entwässerung der Monohydrate und der Nachweis der Isotypie zum KHg(CN)₂I-Typ [9].

Experimentelle Angaben

Die in Tab. I angegebenen Dicyano-halogenomercurate(II) wurden entweder durch Kristallisation aus wäßrigen Lösungen oder durch thermische

Entwässerung der Hydrate gewonnen und durch Elementaranalyse sowie durch thermische, schwingungsspektrometrische und röntgenographische Untersuchungen eindeutig charakterisiert. Die Zusammensetzungen konnten im Falle von NaHg(CN)₂Cl · H₂O, KHg(CN)₂Cl · H₂O und RbHg(CN)₂Cl · H₂O durch vollständige Röntgenstrukturanalysen bestätigt werden.

Zur Analyse wurde Quecksilber durch Fällung als HgS gravimetrisch bestimmt, Halogenid mit potentiometrischer Endpunktbestimmung als Silberhalogenid. Der Alkaligehalt wurde nach dem Verfahren der Atomabsorption, der Gehalt an C, H und N nach den Methoden der Mikroanalyse bestimmt. Zur Analyse des thermischen Verhaltens wurde mit Hilfe eines Thermoanalyzers (Fa. NETZSCH, Modell 429) ein thermischer Abbau im N₂-Strom vorgenommen, bei dem simultan TG- und DTA-Kurven in normaler und differenzierter Form registriert wurden. Zur Aufnahme der Schwingungsspektren dienten ein Gitterspektrometer (PERKIN-ELMER 621; KBr-Preßlinge und Nujol-bzw. Tripfenverreibung), ein Fourier-Spektrometer (POLYTEC FIR 30) und ein Raman-Spektrometer (CARY 82), das mit einem Krypton-Ionen-Laser betrieben wurde. Zur Charakterisierung der Verbindungen und zur Identifizierung von Gemischen wurden GUINIER-Aufnahmen angefertigt (GUI-

		NaHg(CN) ₂ Cl · H ₂ O	KHg(CN) ₂ Cl · H ₂ O	RbHg(CN) ₂ Cl · H ₂ O
Raumgruppe		Pbca	Pnma	Cmcm
Formeleinheiten		8	4	4
Gitterkonstante	<i>a</i>	1177,9(6)	897,1(3)	441,6(2)
in pm	<i>b</i>	606,0(4)	422,1(2)	1903,5(6)
	<i>c</i>	1838,0(9)	1885,5(7)	883,8(4)
Elementarzellvolumen		1311,2	714,0	742,9
in 10 ⁶ pm ³				
<i>d</i> _{pyk} in g/cm ³		3,32	3,15	3,39
<i>d</i> _{rö} in g/cm ³		3,33	3,21	3,50
Abmessungen in μm		141 × 130 × 119	152 × 131 × 103	107 × 96 × 82
	μ	125,58	218,77	166,09
Scanbereich		22°	24°	22°
gemessene Reflexe		7459	2774	1665
unabhängige Reflexe		1164	586	391
R-Wert		6,7	6,2	7,2
gewicht. R-Wert		4,3	5,2	3,9

Tab. II.
Kristalldaten der
Dicyanochloro-
mercurate.

NIER-de WOLF II-Kammer der Fa. NONIUS; Standard Pb(NO₃)₂; Cu-Kα-Strahlung). Die ungefähren Abmessungen der Elementarzellen und die Raumgruppen der Verbindungen wurden durch Einkristallaufnahmen mit WEISSENBERG- und Precession-Technik ermittelt. Die genauen Zellabmessungen ergaben sich durch Least-Squares-

Verfeinerung aus den GUINIER-Daten. Zur Strukturanalyse wurden Einkristalle auf dem Einkristalldiffraktometer (PHILIPS PW 1100; Scintillationszähler; Impulshöhenanalysator; Graphitmonochromator) mit Mo-Kα- bzw. Ag-Kα-Strahlung im θ - 2θ -Scanmodus vermessen. Die Intensitäten wurden unter Anbringung der üblichen PLG-Korrektu-

Tab. III. Orts- und Temperaturparameter von NaHg(CN)₂Cl · H₂O.

Atom	Wyckoff Notierung	<i>x</i> u ₁₁ u ₁₂	<i>y</i> u ₂₂ u ₁₃	<i>z</i> u ₃₃ u ₂₃
Hg	8c – 1	0,11328(3) 0,0227 (2) –0,0005 (2)	0,16447(8) 0,0374 (3) –0,0035 (1)	0,24045(2) 0,0237 (3) –0,0014 (2)
Cl	8c – 1	0,3562 (2) 0,0159(10) –0,0012 (9)	0,1629 (4) 0,0291(12) –0,0003(10)	0,2148 (2) 0,0389(14) 0,0001(11)
Na	8c – 1	0,3394 (4) 0,0326(17) 0,0007(17)	0,0349 (7) 0,0366(20) 0,0006(16)	0,4847 (2) 0,0374(20) –0,0025(17)
O	8c – 1	0,3275 (7) 0,0383(27) –0,0019(25)	0,3797(11) 0,0313(27) –0,0029(25)	0,5454 (4) 0,0370(27) –0,0011(24)
Cl	8c – 1	0,0582 (7) 0,0208(28) –0,0017(26)	0,1596(14) 0,0155(27) –0,0018(26)	0,1356 (5) 0,0305(29) –0,0027(27)
N1	8c – 1	0,0262 (8) 0,0364(28) –0,0002(28)	0,1522(15) 0,0403(30) –0,0018(28)	0,0770 (5) 0,0374(29) –0,0035(28)
C2	8c – 1	0,1495 (8) 0,0201(27) 0,0046(27)	0,1734(15) 0,0239(29) –0,0096(27)	0,3505 (6) 0,0345(30) –0,0010(27)
N2	8c – 1	0,1699 (8) 0,0456(29) 0,0007(29)	0,1837(14) 0,0409(30) –0,0115(28)	0,4093 (5) 0,0328(29) –0,0069(28)

Tab. IV. Orts- und Temperaturparameter von KHg(CN)₂Cl · H₂O.

Atom	Wyckoff Notierung	<i>x</i> u ₁₁ u ₁₃	<i>y</i> u ₂₂	<i>z</i> u ₃₃
Hg	4c – m	0,51815(8) 0,0356 (5) 0,0018 (4)	0,25 0,0429 (5)	0,24861(4) 0,0227 (5)
Cl	4c – m	0,2646 (5) 0,0311(22) –0,0016(19)	0,75 0,0341(25)	0,2389 (4) 0,0426(27)
K	4c – m	0,2792 (6) 0,0603(27) –0,0108(23)	0,75 0,0434(26)	0,4790 (3) 0,0562(27)
Cl	4c – m	0,5497(18) 0,0172(41) 0,0061(41)	0,25 0,0591(44)	0,1409(11) 0,0288(41)
N1	4c – m	0,5644(20) 0,0450(42) 0,0110(41)	0,25 0,0880(45)	0,0811 (9) 0,0309(41)
C2	4c – m	0,4856(17) 0,0137(41) –0,0053(40)	0,25 0,0810(45)	0,3572(12) 0,0285(42)
N2	4c – m	0,4674(17) 0,0307(42) –0,0017(40)	0,25 0,0976(45)	0,4169(10) 0,0296(41)
O	4c – m	0,2263(15) 0,0537(41)	0,25 0,0447(42)	0,5705 (8) 0,0360(40)

Tab. V. Orts- und Temperaturparameter von $\text{RbHg}(\text{CN})_2\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Atom	Wyckoff Notierung	x u_{11}	y u_{22} u_{23}	z u_{33}
Hg	4a – 2/m	0 0,0448 (4)	0 0,0357 (8) 0,0004 (4)	0 0,0503 (4)
Rb	4c – mm	0 0,0346 (9)	0,7251 (1) 0,0813(19) 0	0,25 0,0785(13)
Cl	4c – mm	0 0,0365(19)	0,1045(10) 0,0703(37) 0	0,25 0,0423(19)
O	4c – mm	0 0,0652(45)	0,3263 (9) 0,0433(48) 0	0,25 0,0858(46)
C	8f – m	0 0,0468(40)	0,1045(10) 0,0330(48) 0,0060(40)	0,0244(12) 0,0391(42)
N	8f – m	0 0,0701(43)	0,1667 (9) 0,0491(48) 0,0010(41)	0,0356(12) 0,0541(43)

ren in Strukturparametern umgerechnet, die Modelle der Strukturen mit FOURIER-Methoden entwickelt und die Parameter durch LEAST-Squares-Rechnungen verfeinert. Die zur Berechnung der Atomformfaktoren benötigten Koeffizienten und Dispersionskorrekturen wurden den Internationalen Tabellen entnommen. Bei der Verfeinerung wurden anisotrope Temperaturfaktoren ($T = \exp. [-2\pi^2/(a^{*2}U_{11}h^2 + b^{*2}U_{22}k^2 + c^{*2}U_{33}l^2 + 2a^*b^*U_{12}hk + 2a^*c^*U_{13}hl + 2b^*c^*U_{23}kl)]$), Gewichte ($w \sim 1/\sigma^2 F + 0,0001 F^2$) und eine isotrope

Extinktionskorrektur ($F_{\text{kor}} = F_{\text{ber}} (1 - \kappa \cdot F^2/\sin \vartheta)$) eingeführt. Die Kristalldaten der Verbindungen sowie die Orts- und Temperaturparameter sind in den Tabn. II–V zusammengestellt. Tabellen der Strukturparametern können bei den Autoren angefordert werden. Die R-Werte sind definiert als $R = \Sigma \Delta / \Sigma F_0$ und $R_w = \Sigma \Delta W^{1/2} / \Sigma F_0 W^{1/2}$ mit $\Delta = |F_0| - |F_c|$.

Strukturbeschreibung

Die für die Strukturdiskussion interessanten Abstände und Winkel wurden unter Verwendung der in Tabn. II–V angegebenen Parameter berechnet und in der Tab. VI aufgeführt. Aus den Ortep-Zeichnungen der Elementarzellen in den Abbn. 1–3

Abb. 1. Elementarzelle von $\text{NaHg}(\text{CN})_2\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

ist der Aufbau der Verbindungen aus nahezu linearen, isolierten $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -Molekülen, isolierten Chloridanionen und Alkalikationen sowie Kristallwassermolekülen zu erkennen.

Die enge Verwandtschaft der Strukturen legt eine gemeinsame Diskussion nahe. Übereinstimmend wird bei den drei Strukturen die lineare Ko-

Abstände	$\text{NaHg}(\text{CN})_2\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{KHg}(\text{CN})_2\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{RbHg}(\text{CN})_2\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$
Hg–C1	201,9 (9)	205,0(20)	200,1(21)
Hg–C2	205,4(10)	206,8(22)	
C1–N1	110,2(14)	113,6(27)	118,9(26)
C2–N2	113,3(12)	113,8(28)	
Hg–Cl	287,7 (2)	306,5 (4)	312,5(39)
	307,0 (3)	310,8 (4)	
	308,9 (3)		
	311,3 (2)		
M–N1	255,1(10)	300,3(17)	311,4(26)
	256,5(10)	307,3(13)	325,4(33)
	253,2(10)	294,5(12)	
	257,4(10)	363,4(18)	
M–OH ₂	236,5 (8)	276,7(11)	295,1(14)
	243,2 (9)		
Winkel			
C1–Hg–C2	173,3 (3)	179,8 (2)	180
Hg–C1–N1	178,3 (3)	178,4(16)	177,0(10)
Hg–C2–N2	178,1 (3)	179,9(13)	

Tab. VI. Wichtige Abstände und Winkel in den Strukturen von $\text{NaHg}(\text{CN})_2\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{KHg}(\text{CN})_2\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{RbHg}(\text{CN})_2\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Abb. 2. Elementarzelle von $\text{KHg}(\text{CN})_2\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Abb. 3. Elementarzelle von $\text{RbHg}(\text{CN})_2\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

ordination des Quecksilbers durch die beiden kovalent gebundenen Cyanidgruppen durch zusätzliche, überwiegend elektrostatisch geprägte Kontakte mit vier Chloridionen zu der eines extrem gestauchten Oktaeders ergänzt. Auffälligerweise nehmen die Chloridionen nicht direkt an der Koordination der Alkali-Gegenkationen teil, da in der 1. Koordinationssphäre nur die N-Atome von kovalenten $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -Gruppen und Wassermoleküle zu finden sind. Mit steigender Ionengröße wird dabei die Koordinationszahl von sechs auf acht erhöht. Im Falle des kleinen Na-Kations werden bei $\text{NaHg}(\text{CN})_2\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ *cis*-konfigurierte $[\text{Na}(\text{NC})_4(\text{OH}_2)_2]$ -Oktaeder gebildet (s. Abb. 4), die über gemeinsame Kanten zu Schichten verknüpft sind. Bei den größeren K-

Abb. 4. Koordination des Na-Ions im $\text{NaHg}(\text{CN})_2\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

und Rb-Kationen bilden vier N-Atome von $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -Gruppen und zwei O-Atome von Kristallwassermolekülen ein trigonales Prisma, vor dessen Seiten ein bzw. zwei Stickstoffatome liegen.

Vergleichende Betrachtung

Gemeinsames Strukturmerkmal aller bisher untersuchten Dicyanohalogeno(pseudohalogeno)-mercurate $\text{MHg}(\text{CN})_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{OCN}, \text{SCN}, \text{N}_3$) ist das Auftreten von $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -Hanteln als Teil von gestauchten $\text{Hg}(\text{CN})_2\text{X}_{4/4}$ -Oktaedern [7, 9, 18]. Auch bei den Chlorverbindungen $\text{NaHg}(\text{CN})_2\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{KHg}(\text{CN})_2\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{RbHg}(\text{CN})_2\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ entsprechen die Bindungsabstände innerhalb der $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -Einheiten den Erwartungen für kovalente Bindungen. Sie weichen nur geringfügig von den Abständen im binären $\text{Hg}(\text{CN})_2$ ab [26]. Die Hg-Cl-Abstände werden im Bereich von 288–313 pm gefunden. Sie sind im Vergleich zur Summe der Ionenradien (330 pm) deutlich verkürzt, liegen jedoch wesentlich über den Abständen im kovalenten HgCl_2 -Molekül (226 pm) [27]. Durch Kantenverknüpfung sind die Oktaeder über die Chloratome zu $[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{Cl}_{4/4}]$ -Schichten verbunden, ähnlich wie beim tetragonalen $\alpha\text{-NH}_4\text{HgCl}_3$ [28]. Während jedoch dort die Achsen der kovalenten HgCl_2 -Gruppen exakt senkrecht auf der Ebene der Oktaeder stehen, sind bei den Dicyanohalogeno(pseudohalogeno)-mercuraten die $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -Hanteln zur Ebene der Oktaederschichten gekippt, so daß gewellte Schichten entstehen [7, 9, 18]. Außerdem sind in diesen Strukturen noch die aufeinanderfolgenden Oktaederschichten in unterschiedlicher Weise parallel zueinander verschoben. Durch diese Verschiebungen werden die Wechselwirkungen der $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -Gruppen untereinander und die Koordinationen der Alkalikationen beeinflusst, nicht jedoch die nähere Umgebung der Halogenid(Pseudohalogenid)-Anionen. Im Falle des hochsymmetrischen $\alpha\text{-NH}_4\text{HgCl}_3$ ist das NH_4 -Kation von acht Cl-Atomen aus acht HgCl_2 -Einheiten würfelförmig umgeben ($\text{NH}_4\text{-Cl} = 338$ pm), während die restlichen, elektrostatisch an Hg gebundenen Chloridionen innerhalb der Oktaederschicht nicht zur Koordination beitragen ($\text{NH}_4\text{-Cl} = 397$ pm). Dieses Prinzip wird auch bei den Dicyanohalogenomercuraten beibehalten, bei denen die Koordination der Gegenkationen nahezu ausschließlich von den N-Atomen der kovalenten $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -Hantel bewirkt wird. Im Falle der hier untersuchten Chloromercurate tragen

zusätzlich die eingelagerten Kristallwassermoleküle zur Koordination bei.

Die Metrik der Elementarzelle von $\text{NaHg}(\text{CN})_2\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ läßt sich aus der Verwandtschaftsbeziehung zum tetragonalen $\alpha\text{-NH}_4\text{HgCl}_3$ herleiten: $a' = 2(a + b)$; $b' = (a - b)$; $c' = 2c$. Ein wesentlicher Unterschied ist jedoch darin zu suchen, daß die $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -Hanteln gegenüber der Normalen der Oktaederschichten um *ca.* 15° in Richtung auf die *a*-Achse geneigt sind. Unter Berücksichtigung der Hg-Cl -Abstände von *ca.* 0,3 nm können bei Annahme der würfelförmigen Umgebung des $\alpha\text{-NH}_4\text{HgCl}_3$ -Typs für die Na-NC -Abstände Werte von *ca.* 0,36 nm abgeschätzt werden. Durch die beobachtete Kippung der Hanteln werden die Bindungen zu vier N-Atomen verstärkt – die beobachteten Abstände von *ca.* 256 pm entsprechen der Summe der Ionenradien – und außerdem wird Platz für die Einlagerung von einem Mol Kristallwasser geschaffen. Die Koordination des Natriums wird zu einem $\text{Na}(\text{NC})_4(\text{OH}_2)_2$ -Oktaeder mit *cis*-Konfiguration ergänzt. Hierbei entspricht die Anordnung der CN-Gruppen von jeweils zwei aufeinanderfolgenden $\frac{2}{3}[\text{HgCl}_{4/4}(\text{CN})_2]$ -Oktaederschichten und der eingelagerten Wassermoleküle dem Motiv von zwei Schichten einer dichtesten Kugelpackung, in der $\frac{2}{3}$ der Oktaederlücken durch die Na-Kationen belegt sind. Ähnlich wie bei den in Schichtstrukturen kristallisierenden Trihalogeniden sind die Koordinationsoktaeder der Gegenkationen über gemeinsame Kanten zu $\frac{2}{3}[\text{Na}(\text{NC})_{4/2}(\text{OH})_{2/2}]$ -Schichten verknüpft.

Die Symmetrie der Struktur von $\text{KHg}(\text{CN})_2\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Abb. 2) ergibt sich durch Symmetrieabbau aus der von $\text{RbHg}(\text{CN})_2\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ über die Beziehung

$$\text{Cmcm} \xrightarrow{k(2)} \text{Pmcn} \quad (\text{identisch mit Pnma})$$

$$\text{RbHg}(\text{CN})_2\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O} \quad \text{KHg}(\text{CN})_2\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$$

Beide Strukturen sind eng mit dem Aufbau von $\text{KHg}(\text{CN})_2\text{I}$ verwandt; im Falle der Rb-Verbindung liegen die gleichen Raumgruppen Cmcm vor. Im Vergleich zum tetragonalen $\alpha\text{-NH}_4\text{HgCl}_3$ -Typ sind aufeinanderfolgende $[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{Cl}_{4/4}]$ -Schichten um eine halbe Translationsperiode parallel zur Schichtebene verschoben. Wie aus Abb. 5 ersichtlich, werden damit die N–N-Kontakte zwischen Cyanidgruppen aufeinanderfolgender Schichten vermieden. Gleichzeitig wird die würfelförmige Koordination des Gegenkations in eine verzerrt trigonal prismatische überführt und für die Aufnahme von

Abb. 5. Projektion der Elementarzelle von $\text{RbHg}(\text{CN})_2\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

1 mol Kristallwasser Platz geschaffen. Die Position der Wassermoleküle liegen vor zwei Seitenflächen des trigonalen Prismas der N-Atome (bicapped trigonal prism). Die achtfache Umgebung kann auch als tetragonales Antiprisma aufgefaßt werden (Abb. 6).

Abb. 6. Koordination des Rb-Ions im $\text{RbHg}(\text{CN})_2\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Im Falle der Rubidiumverbindung läßt sich das Kristallwasser über P_2O_5 aus dem Kristallgitter entfernen. Die wasserfreien und wasserhaltigen Verbindungen kristallisieren in den gleichen Raumgruppen; die Inhalte der Elementarzellen unterscheiden sich um den Platzbedarf des Kristallwassers. Beim Hydrat handelt es sich um eine Einlagerung in die im $\text{KHg}(\text{CN})_2\text{I}$ -Typ kristallisierende Struktur des $\text{RbHg}(\text{CN})_2\text{Cl}$, da die gleichen Punktlagen besetzt werden. Durch die Einlagerung des Kristallwassers werden die Wechselwirkungen zwischen den Cyanidgruppen im Vergleich zu den wasserfreien Verbindungen stark reduziert, so daß die Faltung der $[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{Cl}_{4/4}]$ -Schicht stark verringert wird (177°).

Die Kaliumverbindung besitzt prinzipiell den gleichen Aufbau, jedoch sind die Baugruppen etwas

deformiert. Während in der Rb-Verbindung das Gegenkation achtfach koordiniert ist, wird bei dem kleineren Kalium eine Cyanidgruppe vor der Seitenfläche des $[\text{K}(\text{CN})_4(\text{OH}_2)_2]$ -Prismas aus der Koordinationssphäre entfernt, so daß eine siebenfache Koordination entsteht.

Durch thermische Behandlung läßt sich auch die Kaliumverbindung entwässern. Im Vergleich zu den wasserfreien Dicyanochloromercuraten der großen Kationen Rubidium und Caesium ist die wasserfreie Kaliumverbindung jedoch deutlich instabiler. Die Strukturuntersuchungen an $\text{KHg}(\text{CN})_2\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{RbHg}(\text{CN})_2\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ erklären den experimentellen Befund, daß die Dicyanochloromercurate aus wäßriger Lösung nur in Form von Hydraten entstehen, die Hydrate der entsprechenden Bromverbindungen nach der Isolierung aus der Mutterlauge spontan ihr Kristallwasser abgeben, während die Iodomercurate nur im wasserfreien Zustand darzustellen sind.

Im Falle der besonders stabilen Verbindung $\text{CsHg}(\text{CN})_2\text{I}$ verhindern die voluminösen I-Anionen und Cs-Kationen den engen Kontakt zwischen den CN-Gruppen. Beim Übergang zum Chlorid und Bromid werden diese Strukturen zunehmend destabilisiert, da die Kippungsmöglichkeiten der $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -Einheit eingeschränkt werden [9]. Durch die Einlagerung des Kristallwassers treten die N-N-Kontakte zurück.

Darstellung und Charakterisierung der Verbindungen

$\text{NaHg}(\text{CN})_2\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$

3,0 g $\text{Hg}(\text{CN})_2$ (12 mmol) und 1,4 g NaCl (24 mmol) wurden in 60 ml Wasser klar gelöst. Die Verbindung kristallisierte im Exsikkator über CaCl_2 in durchsichtigen, langen Nadeln aus. Bei einer stöchiometrischen Umsetzung fiel aufgrund der Löslichkeitsverhältnisse ein mit $\text{Hg}(\text{CN})_2$ verunreinigtes Produkt an. Für Einkristalluntersuchungen waren nur extrem langsam gezüchtete Kristalle geeignet, da bei schnellem Wachstum fehlgeordnete Kristalle erhalten wurden.

Analyse [%]

Ber. Na 7,0 Hg 61,0 Cl 10,8 C 7,3 N 8,5 H_2O 5,5,
Gef. Na 6,8 Hg 59,5 Cl 10,8 C 7,3 N 8,6 H_2O 5,8.

Thermischer Abbau

Bei 170 °C gibt die Verbindung ihr Kristallwasser in einem Schritt ab und zerfällt in die binären Ausgangskomponenten.

Schwingungsspektren

IR: 3590 m, 3430 m ($\nu(\text{OH})$); 2195 w, 2183 sh (ν_3); 1612 st ($\delta\text{H}_2\text{O}$); 414 m (ν_4); 334 w (ν_6); 286 w (ν_5); 237 sh, 198 m (Rotationen) 122 m (ν_7); 91 w, 46 m (Translationen).

Raman: 2194 st (ν_1); 2186 m (ν_3); 400 m (ν_2); 344 w (ν_6); 289 m (ν_5) 160 w (Rotation); 79 st, 47 st, 37 sh, 28 m (Translationen).

st = stark, m = mittel, w = schwach, vw = sehr schwach, sh = Schulter.

Soweit nicht anders angegeben, beziehen sich die Schwingungen auf das $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -Molekül.

$\text{KHg}(\text{CN})_2\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$

3,0 g $\text{Hg}(\text{CN})_2$ und 0,9 g KCl (je 12 mmol) wurden in 75 ml Wasser gelöst und im Exsikkator über CaCl_2 eingengt. Die Verbindung kristallisiert in dünnen, farblosen, verwachsenen und luftstabilen Kristallen aus.

Analyse [%]

Ber. Hg 58,1 K 11,3 Cl 10,3 C 8,1 N 8,1 H_2O 5,2,
Gef. Hg 57,8 K 10,9 Cl 10,2 C 7,2 N 7,6 H_2O 5,1.

Thermischer Abbau

$\text{KHg}(\text{CN})_2\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ gibt das Kristallwasser bei 115 °C in einem Schritt ab und geht in $\text{KHg}(\text{CN})_2\text{Cl}$ über.

Schwingungsspektren

IR: 3605 w, 3405 m ($\nu(\text{OH})$); 2170 w (ν_3) 1619 st ($\delta\text{H}_2\text{O}$); 436 w (ν_4); 372 w (ν_6) 158 sh (Rotation); 99 m (ν_7); 88 m (Translation).

Raman: 2186 st, 2178 sh (ν_1); 393 st, 366 sh, 352 sh (ν_2); 291 m (ν_5); 81 st, 64 st (Translation).

$\text{KHg}(\text{CN})_2\text{Cl}$

$\text{KHg}(\text{CN})_2\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurde bei 150 °C in der Trockenpistole entwässert. Es bleibt ein stark hygroskopisches, weißes Pulver von $\text{KHg}(\text{CN})_2\text{Cl}$ zurück. Ansätze in absolutem Methanol wie beim $\text{RbHg}(\text{CN})_2\text{Cl}$ führten zu keiner Umsetzung.

Analyse [%]

Ber. Hg 61,3 K 11,8 Cl 10,8 C 7,1 N 8,2,
Gef. Hg 60,5 K 11,5 Cl 10,7 C 7,3 N 8,5.

Thermischer Abbau

Die Verbindung zerfällt bei 327 °C unter Gasentwicklung in ein schwarzes, voluminöses Zersetzungsprodukt.

Schwingungsspektren

IR: 2190 w (ν_3); 438 m, 430 m (ν_4); 365 w (ν_6), 173 sh (Rotation); 118 st (ν_7); 94 st, 51 w (Translationen).

Raman: 2198 m (ν_1); 414 m (ν_2); 301 m, 278 st (ν_5) 198 w, 121 m (Rotationen) 105 m, 90 st, 63 m (Translationen).

RbHg(CN)₂Cl · H₂O

3 g Hg(CN)₂ (12 mmol) und 2,9 g RbCl (24 mmol) wurden in 60 ml Wasser klar gelöst. Beim isothermen Verdunsten der Lösung kristallisierte das Monohydrat in langen durchsichtigen Nadeln aus. Aus einem stöchiometrischen Ansatz der beiden binären Ausgangssubstanzen konnte das Monohydrat nicht erhalten werden.

Analyse [%]

Ber. Rb 21,8 Hg 51,2 Cl 9,1 C 6,1 N 7,2 H₂O 4,6,
Gef. Rb 21,0 Hg 50,0 Cl 8,7 C 5,9 N 6,9 H₂O 4,3.

Thermischer Abbau

Die Verbindung gibt bei 115 °C ihr Kristallwasser in einem Schritt ab und geht in RbHg(CN)₂Cl über.

Schwingungsspektren

IR: 3640 w, 3455 m ($\nu(\text{OH})$); 2180 w (ν_3) 1615 st ($\delta\text{H}_2\text{O}$); 438 st (ν_4); 365 w (ν_6); 131 sh (ν_7); 86 sh, 58 m, 55 w, 47 w, 35 m (Translationen).

Raman: 2182 st (ν_1); 398 m (ν_2); 290 m (ν_5); 93 m, 47 m (Translationen).

RbHg(CN)₂Cl

Je 12 mmol der binären Ausgangsverbindungen wurden in 200 ml absolutem Methanol gelöst. Beim Eindunsten der Lösung scheiden sich durchsichtige, lange Nadeln der angegebenen Zusammensetzung aus, die an der Luft im Laufe mehrerer Tage in das Monohydrat übergehen. Die Verbindung kann auch analog dem KHg(CN)₂Cl durch thermisches Entwässern des Monohydrats dargestellt werden.

Analyse [%]

Ber. Rb 22,9 Hg 53,7 Cl 9,5 C 6,4 N 7,5,
Gef. Rb 22,0 Hg 53,0 Cl 9,4 C 6,1 N 7,0.

Thermischer Abbau

Die Verbindung zersetzt sich bei 346 °C.

Herrn Prof. Dr. K. D. Breitingen danken wir für wertvolle Diskussionen im Zusammenhang mit der Auswertung der Schwingungsspektren, Herrn Dr. G. Liehr für die Durchführung der Messungen am Einkristalldiffraktometer. Dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Unterstützung mit Sachbeihilfen zu Dank verpflichtet.

- [1] G. Thiele u. P. Hilfrich, *Z. Naturforsch.* **30b**, 19 (1978).
- [2] G. Thiele u. P. Hilfrich, *Z. Naturforsch.* **32b**, 1239 (1977).
- [3] G. Thiele u. P. Hilfrich, *Z. Naturforsch.* **33b**, 597 (1978).
- [4] G. Thiele, R. Bauer u. D. Messer, *Naturwissenschaften* **61**, 215 (1974).
- [5] G. Thiele u. D. Messer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **421**, 24 (1976).
- [6] G. Thiele u. D. Messer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **464**, 255 (1980).
- [7] G. Thiele u. P. Hilfrich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **461**, 109 (1980).
- [8] K. Brodersen, H. Frohring u. G. Thiele, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [9] H. Frohring, Dissertation, Univ. Erlangen-Nürnberg 1980.
- [10] A. K. Agrawal u. R. C. Mehrotra, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **336**, 66 (1965).
- [11] R. Varet, *Ann. Chim. Phys.* **8**, 240 (1891).
- [12] P. Hilfrich, Dissertation, Univ. Erlangen-Nürnberg 1977.
- [13] E. Rupp u. S. Goy, *Apotheker-Ztg.* **23**, 373 (1908).
- [14] D. H. Brett, *Phil. Mag.* **12**, 235 (1938).
- [15] A. K. Agrawal u. R. C. Mehrotra, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **317**, 343 (1962).
- [16] A. K. Agrawal u. R. C. Mehrotra, *J. Prakt. Chem.* **33**, 119 (1968).
- [17] S. J. Colman, R. A. Penneman, L. H. Jones u. I. K. Kressin, *Inorg. Chem.* **7**, 1174 (1968).
- [18] F. H. Kruse, *Acta Crystallogr.* **16**, 105 (1966).
- [19] A. K. Agrawal u. R. C. Mehrotra, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **297**, 65 (1958).
- [20] R. Bauer, Dissertation, Univ. Erlangen-Nürnberg 1973.
- [21] T. H. Harth, *Z. Anorg. Chem.* **14**, 323 (1897).
- [22] R. A. Penneman u. L. H. Jones, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **20**, 19 (1961).
- [23] A. K. Agrawal u. R. C. Mehrotra, *Proc. Ind. Acad. Sci. A* **68**, 123 (1968).
- [24] L. Newman u. D. N. Hume, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 5901 (1959).
- [25] R. Poggiolo, *C. R. Acad. Sci.* **23**, 762 (1846).
- [26] R. C. Seecombe u. C. H. L. Kennard, *J. Organomet. Chem.* **18**, 243 (1969).
- [27] D. Grdenic, *Quart. Rev.* **19**, 303 (1965).
- [28] E. J. Harmsen, *Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem.* **100**, 208 (1938).