Na₂HgS₂ und K₂HgS₂, zwei Thiomercurate mit isolierten Anionen

Na₂HgS₂ and K₂HgS₂, Two Thiomercurates with Discrete Anions

Kurt O. Klepp* und Karl Prager

Abteilung für Allgemeine und Anorganische Chemie, Universität Linz,
Altenbergerstraße 69, A-4040 Linz, Österreich

Z. Naturforsch. **47b**, 491–496 (1992); eingegangen am 9. September 1991

Thiomercurate(II), Crystal Structure

Na₂HgS₂ and K₂HgS₂ were obtained as colourless, tabular crystals by reacting the alkali sulfides Na₂S and K₂S with red HgS at 970 K. Both compounds are orthorhombic: Na₂HgS₂, oP40, s.g. Pbca with $a = 18.24(2) \text{ \AA}$, $b = 7.494(5) \text{ \AA}$, $c = 7.237(5) \text{ \AA}$, $Z = 8$; K₂HgS₂, oP20, s.g. Pbcm with $a = 10.697(6) \text{ \AA}$, $b = 7.958(8) \text{ \AA}$, $c = 7.272(9) \text{ \AA}$, $Z = 4$. Their crystal structures were determined from four circle diffractometer data and refined anisotropically to conventional R -factors of 0.056 (Na₂HgS₂) and 0.062 (K₂HgS₂) for 945 and 485 reflections with $F_o^2 > 3\sigma(F_o^2)$, resp. The crystal structures represent new structure types. They are closely related with each other and can be derived from hcp-arrays of the chalcogen-atoms. Characteristic feature is the formation of discrete, almost linear [S–Hg–S]^{2–}-dithiomercurate anions with average HgS-bond lengths of 2.31 Å.

Einleitung

Obwohl Thiomercurate(II) schon seit langem bekannt sind [1], liegen bis jetzt nur wenige Strukturuntersuchungen für diese Verbindungen vor. In ihnen zeigt das d¹⁰-System Hg(II), dem fast ausschließlich linear-koordiniertem Au(I) und dem vorwiegend tetraedrisch koordiniertem Tl(III) benachbart, eine bemerkenswerte koordinative Variationsbreite, die sich ja bereits in den Modifikationen des binären Sulfids HgS manifestiert [2, 3].

So liegen in K₆HgS₄ und Rb₆HgS₄ [4] isolierte tetraedrische Thiomercuratgruppen vor. Die Struktur von Ba₂HgS₃ ist durch unendliche Ketten aus eckenverknüpften HgS₄-Tetraedern charakterisiert [5]. Eine pseudo-eindimensionale Struktur wird auch in K₂Hg₃S₄ [6] gefunden. Hier sind HgS₄-Tetraeder über linear koordinierte Hg-Atome zu unendlichen Ketten verbrückt. Ketten mit verzerrt trigonal koordiniertem Hg werden in BaHgS₂ [7] angetroffen. In Na₂Hg₃S₄ [8] sind derartige Ketten über linear koordinierte Quecksilberatome zu Schichten verknüpft. Im bislang quecksilberreichsten Thiomercurat K₂Hg₆S₇ [6] bilden verzerrte HgS₄-Tetraeder ein dreidimensionales zeolithähnliches Netzwerk, dessen weite Kanäle durch linear koordiniertes Hg in zwei Hälften geteilt werden.

Untersuchungen im kationenreichen Gebiet der quasibinären Schnitte Na₂S–HgS und K₂S–HgS führten zu den neuen Verbindungen Na₂HgS₂ und K₂HgS₂, deren Strukturen im folgenden vorgestellt werden.

Experimentelles

Darstellung

Zur Darstellung der Titelverbindungen wurde von rotem HgS (99,9%, Merck) und den Alkali-monosulfiden ausgegangen. Na₂S wurde durch vorsichtiges Entwässern des frisch hergestellten, mehrfach unter strengem Sauerstoffausschluß umkristallisierten Hydrats, Na₂S·9 H₂O, hergestellt. Zur Darstellung von K₂S wurde frischdestilliertes Kaliummetall (99,9) mit S (99,99) in flüssigem Ammoniak umgesetzt. Die zur röntgenographischen Überprüfung dieser Präparate über Guinier-Aufnahmen (CuKα) angefertigten Pulverdiagramme waren frei von Fremddlinien.

Stöchiometrische Gemenge der entsprechenden binären Ausgangsverbindungen wurden unter einem Vakuum von 10^{–2} Pa in Quarzglasampullen eingeschmolzen und langsam auf 970 K erhitzt. Nach mehrtägigem Tempern wurden die Proben schließlich mit einer Kühlrate von 3 K h^{–1} auf R.T. gebracht. Die Reaktionsprodukte waren nahezu farblos. Sie sind stark hygroscopisch und lösen sich bereits in geringen Wassermengen unter Bildung farbloser Lösungen, aus denen beim Ansäuern spontan HgS ausgefällt wird. Beim Verdunsten der Lösungen kristallisieren offensichtlich mehrere hydratisierte Phasen aus, die jedoch vorerst nicht weiter untersucht wurden.

* Sonderdruckanforderungen an Ass.-Prof. Doz. Dr. Kurt Otto Klepp.

Strukturbestimmung

Erste röntgenographische Untersuchungen über Drehkristall- und Weissenbergaufnahmen (CuK α -Strahlung) ergaben für beide Verbindungen orthorhombische Symmetrie. Die systematischen Auslöschungen für die Reflexgruppen $0kl$: $k \neq 2n$, $h0l$: $l \neq 2n$ und hkh : $h \neq 2n$ führten für Na₂HgS₂ direkt zur zentrosymmetrischen Raumgruppe Pbca. Bei K₂HgS₂ waren auf Grund der seriellen Auslöschungen $0kl$: $k \neq 2n$ und $h0l$: $l \neq 2n$ die Raumgruppen Pbcm bzw. Pbc2 in Betracht zu ziehen.

Zur Strukturbestimmung wurden zwei Kristalle mit den ungefähren Abmessungen 0,125×0,10×0,10 mm³ (Na₂HgS₂) und 0,10×0,075×0,125 mm³ (K₂HgS₂) in dünnwandige Glaskapillaren eingeschmolzen. Die Bestimmung der Reflexintensitäten erfolgte über ω -2 θ scans an einem rechnergesteuerten Vierkreisdiffraktometer (Enraf-Nonius CAD4, MoK α -Strahlung, Graphitmonochromator). Es wurde jeweils ein Oktant der Reflexionssphäre im Bereich $2^\circ < 2\theta < 54^\circ$ vermessen. Die Auswertung der periodisch vermessenen Intensitätskontrollreflexe ergab keinen Hinweis auf eine einsetzende Zersetzung der Kristalle während des Zeitraums der Datensammlung.

Die Bestimmung der Kristallstrukturen erfolgte über direkte Methoden [9], wobei für K₂HgS₂ – auf Grund der Statistik der normalisierten Struktur-
faktoren – von der zentrosymmetrischen Raum-

gruppe Pbcm ausgegangen wurde. Die Schweratomlagen konnten aus E-Synthesen entnommen werden, die Positionen der restlichen Atome wurden über Differenzfouriersynthesen bestimmt. Die Verfeinerungen der Kristallstrukturen konvergierten in der anisotropen Verfeinerung rasch auf konventionelle *R*-Werte von 0,056 bzw. 0,062. Anschließend Differenzfouriersynthesen waren kon-
turlös. Numerische Angaben zu den Berechnungen sind zusammen mit den kristallographischen Daten in Tab. I wiedergegeben.

Der in der Verfeinerung von K₂HgS₂ für das Atom K(2) erhaltene Temperaturfaktor ist infolge des hohen U₃₃-Terms von 0,17(1) Å² sehr groß. Verfeinerungen in der acentrischen Raumgruppe führten hier jedoch zu einem qualitativ vergleichbaren Ergebnis, so daß die zentrosymmetrische Raumgruppe letztlich beibehalten wurde. Wie weiter unten diskutiert, läßt sich der hohe Temperaturfaktor von K(2) über seine ungewöhnliche Koordination deuten.

Sämtliche Berechnungen erfolgten mit Programmen des kristallographischen Programmpakets MolEN [10]. Atomformfaktoren für die neutralen Atome und Korrekturfaktoren für anomale Dispersion wurden den International Tables [11] entnommen. Absorptionseffekte wurden näherungsweise durch sphärische Absorptionskorrekturen (Na₂HgS₂: $\mu_R = 1,7$; K₂HgS₂: $\mu_R = 1,3$) berücksichtigt. Die endgültigen Lageparameter und äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren sind in Tab. II aufgelistet. Weitere Einzelheiten zur

	Na ₂ HgS ₂	K ₂ HgS ₂
Pearson Symbol	oP40	oP20
Gitterkonstanten		
<i>a</i> (Å)	18,24(2)	10,697(6)
<i>b</i> (Å)	7,494(5)	7,958(8)
<i>c</i> (Å)	7,237(5)	7,272(9)
Raumgruppe	Pbca (Nr. 61)	Pbcm (Nr. 57)
Zellinhalt	8	4
Zellvolumen (Å ³)	989,2	619,0
Theor. Dichte (g/cm ⁻³)	4,17	3,68
Relative Formelmasse	310,70	342,92
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{MoK}\alpha}$ (cm ⁻¹)	319	268
Thetabereich	1–27°	1–27°
Scanbreite	1,0°+0,35° tan θ	0,8°+0,35° tan θ
max. Scandauer (s)	120	120
Symmetrieunabhängige Reflexe	1182	822
$F_o^2 > 3\sigma(F_o^2)$	945	485
Verfeinerte Parameter	46	20
$R = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	0,056	0,062
$R_w = [\Sigma w(F_o - F_c)^2 / \Sigma w F_o ^2]^{1/2}$	0,065	0,065
Wichtungsschema	$w = [\sigma(I)^2 + (0,01 \cdot F_o^2)^2]^{-1/2}$	
max. Restelektronendichte (e/Å ³)	2,3	1,6

Tab. I. Kristallographische Daten und Angaben zur Struktur-
analyse von Na₂HgS₂ und
K₂HgS₂.

Atom	Wyckoff Lage	x	y	z	B _{eq}
(a) Na ₂ HgS ₂					
Na(1)	8c	0,5558(4)	0,270(1)	0,498(1)	2,4(2)
Na(2)	8c	0,6972(4)	0,454(1)	0,170(1)	2,7(2)
Hg	8c	0,38988(4)	0,1523(1)	0,7275(1)	1,81(1)
S(1)	8c	0,5502(3)	0,9228(7)	0,7431(7)	1,84(8)
S(2)	8c	0,6774(3)	0,3910(7)	0,7964(7)	2,09(9)
(b) K ₂ HgS ₂					
K(1)	4c	0,3960(7)	0,75000	0,50000	3,5(2)
K(2)	4d	0,1100(8)	0,547(1)	0,25000	6,4(4)
Hg	4d	0,2872(1)	0,3373(2)	0,75000	3,57(4)
S(1)	4d	0,3931(8)	0,419(1)	0,25000	3,3(3)
S(2)	4d	0,1642(9)	0,575(2)	0,75000	4,0(3)

Tab. II. Lageparameter und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren* für Na₂HgS₂ und K₂HgS₂ (Standardabweichungen in Klammern).

Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information m.b.H., D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 56107, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Diskussion

Interatomare Abstände und Bindungswinkel für Na₂HgS₂ und K₂HgS₂ sind in Tab. III bzw. Tab. IV zusammengefaßt. Projektionen der Elementarzellen entlang [001] sind in Abb. 1a bzw. Abb. 1b wiedergegeben.

Mit Na₂HgS₂ und K₂HgS₂ konnten zwei neue, strukturell eng verwandte Thiomercurate gefunden werden, deren charakteristische Baueinheiten von hantelförmigen, nahezu linear gebauten [S–Hg–S]^{2–}-Gruppen gebildet werden. Die Hg–S-Bindungslängen der nicht streng symmetrisch gebauten Anionen betragen für beide Verbindungen 2,31 Å, sind also signifikant kürzer als der Hg–S-Bindungsabstand im roten HgS (2,368 Å) [3]; die Bindungswinkel variieren von 176,2(2)° (Na₂HgS₂) bis 174,2(4)° (K₂HgS₂). Diskrete [S–Hg–S]^{2–}-Gruppen sind bis jetzt nur im Thiomercurat BaHgS₂ [7] angetroffen worden, wo sie zusammen mit kettenförmigen Anionen $\frac{1}{\infty}$ –[–Hg(S)S–]^{2–} die anionische Teilstruktur aufbauen (d_{Hg–S} 2,335 Å, S–Hg–S 165°).

In beiden Strukturen sind die Alkalikationen Na(1) bzw. K(1) verzerrt oktaedrisch koordiniert. Der mittlere K(1)–S-Abstand entspricht mit

Tab. III. Abstände (in Å) und ausgesuchte Bindungswinkel für Na₂HgS₂.

Na(1)–S(2)	2,910(9)
Na(1)–S(1)	2,919(9)
Na(1)–S(1)	2,948(1)
Na(1)–S(1)	2,971(9)
Na(1)–S(1)	3,142(1)
Na(1)–S(2)	3,218(9)
Na(1)–Hg	3,553(8)
Na(1)–Hg	3,617(9)
Na(1)–Hg	3,643(8)
Na(1)–Hg	3,688(9)
Na(1)–Na(2)	3,31(1)
Na(1)–Na(1)	3,62(1)
Na(1)–Na(1)	3,62(1)
Na(1)–Na(2)	3,76(1)
Na(1)–Na(1)	4,00(1)
Na(2)–S(2)	2,72(1)
Na(2)–S(2)	2,76(1)
Na(2)–S(2)	2,76(1)
Na(2)–S(1)	2,878(9)
Na(2)–Hg	3,423(9)
Na(2)–Hg	3,597(9)
Na(2)–Hg	3,671(8)
Na(1)–Na(2)	3,31(1)
Na(1)–Na(2)	3,76(1)
S(1)–Na(2)–S(2)	96,5(3)°
S(1)–Na(2)–S(2)	96,7(3)°
S(2)–Na(2)–S(2)	98,4(3)°
S(2)–Na(2)–S(2)	113,4(3)°
S(2)–Na(2)–S(2)	120,4(4)°
S(1)–Na(2)–S(2)	125,6(4)°
Hg–S(1)	2,308(5)
Hg–S(2)	2,312(5)
Hg–S(1)	3,386(6)
Hg–S(1)	3,614(5)
Hg–Hg	3,895(1)
Hg–Hg	3,895(1)
S(1)–Hg–S(2)	176,2(2)°

Tab. IV. Abstände (in Å) und ausgesuchte Bindungswinkel für K_2HgS_2 .

K(1)–S(2)	3,37(1)	2×
K(1)–S(1)	3,197(9)	2×
K(1)–S(1)	3,192(9)	2×
K(1)–Hg	3,923(3)	2×
K(1)–Hg	3,903(6)	2×
K(1)–K(1)	3,637(5)	2×
K(1)–K(2)	3,90(1)	2×
K(2)–S(2)	3,06(2)	
K(2)–S(2)	3,08(1)	
K(2)–S(1)	3,19(1)	
K(2)–S(2)	3,701(2)	2×
K(2)–Hg	3,59(1)	
S(2)–K(2)–S(1)*	97,7(4)°	
S(2)–K(2)–S(2)*	119,2(4)°	
S(2)–K(2)–S(1)*	143,2(5)°	
Hg–S(2)	2,30(1)	
Hg–S(1)	2,32(1)	
Hg–S(1)	3,873(3)	
Hg–S(1)	3,921(9)	
Hg–Hg	3,902(9)	2×
S(2)–Hg–S(1)	174,2(4)°	

* Bindungswinkel in der Äquatorialebene der trigonalen Bipyramide.

3,253 Å weitgehend der Summe der Ionenradien [12] (3,27 Å), der mittlere Na(1)–S-Abstand ist mit 3,02 Å deutlich größer als die Radiensumme (2,79 Å). Die Atome Na(2) und K(2) sind unterschiedlich koordiniert. Na(2) liegt in tetraedrischer ($d_{\text{Na}(2)}\text{–S}$ 2,78 Å), K(2) hingegen in einer – für Kalium ungewöhnlichen – trigonal-bipyramidalen Schwefelkoordination vor. Die axialen K(2)–S-Abstände sind hier mit 3,70 Å wesentlich größer als die äquatorialen (Abb. 2) und ermöglichen eine erhöhte Amplitude der Atomschwingung in dieser Richtung.

Die Kristallstrukturen von Na_2HgS_2 und K_2HgS_2 lassen sich formal von verzerrten *hdp*-Anordnungen der Chalkogenatome herleiten. Die hexagonal dichtgepackten Chalkogen-Schichten verlaufen jeweils parallel zur (001)-Ebene, sie sind in Na_2HgS_2 leicht gewellt, in K_2HgS_2 hingegen streng planar aufgebaut. In beiden Strukturen wird die Hälfte der Oktaederlücken der hexagonalen Packung durch die Alkalikationen Na(1) bzw. K(1) besetzt. Dabei bilden die besetzten Oktaeder durch

Abb. 1. Projektionen der Kristallstruktur von Na_2HgS_2 (a) und K_2HgS_2 (b) entlang [100]. (a): $z_{\text{Na}(1)} \approx 0, 1/2$, $z_{\text{Na}(2)} \approx 0,17, \pm 0,57$, alle anderen $z \approx \pm 1/4$. (b): $z_{\text{K}(1)} = 0, 1/2$, alle anderen $z = \pm 1/4$.

Abb. 2. Trigonal-bipyramidale Koordination der Kaliumionen $\text{K}(2)$ in K_2HgS_2 (Abstände in Å).

Abb. 3. Perspektivische Darstellung der polaren Schichten der eckenverknüpften $\text{Na}(2)\text{-S}_4$ -Tetraeder in Projektion entlang $[001]$. $\text{Na}(1)$ und Hg sind durch große bzw. kleine volle Kreise wiedergegeben. Hg-S -Bindungen sind hervorgehoben.

Verknüpfung über gemeinsame Flächen und Kanten gewellt, parallel zu (100) verlaufende Schichten aus. Die Oktaederschichten sind in Na_2HgS_2 über Schichten aus eckenverknüpften, durch $\text{Na}(2)$ besetzten Schwefeltetraedern miteinander verbunden. Die in bezug auf die $[001]$ -Richtung polaren Tetraederschichten zeigen alternierend entgegengesetzte Ausrichtung (Abb. 3), so daß die Identitätsperiode a zwei Schichten umfaßt. In der Kristallstruktur von K_2HgS_2 sind – bei prinzipiell ähnlichem Aufbau – die $\text{K}(2)$ -Ionen aus den Zentren der Tetraeder auf die Basisfläche versetzt, und besetzen so die Zentren der von zwei Tetraedern gebildeten, trigonal-bipyramidalen Lücken. Die $\text{K}(2)$ -Ionen liegen somit ebenso wie die Thiomercuratgruppen auf Spiegelebenen, so daß die Identitätsperiode a hier im Vergleich zu Na_2HgS_2 nur mehr halb so groß ist. Zwischen den Raumgruppen Pbcm von K_2HgS_2 und Pbca von Na_2HgS_2 besteht eine klassengleiche Gruppen-Untergruppenbeziehung mit $a' = 2a$ [13].

Die Hg -Atome besetzen in den Strukturen von Na_2HgS_2 und K_2HgS_2 jeweils die den Atomen $\text{Na}(1)$ bzw. $\text{K}(1)$ abgewandte, äquatoriale Kante der aus zwei unbesetzten Tetraedern gebildeten trigonalen Bipyramide und erreichen so ihre (annähernd) lineare Koordination. Die S-Hg-S -Hanteln bilden zugleich zwei *cis*-ständige Kanten der unbesetzten Oktaeder, wodurch sich ihre in Projektion auf (001) ersichtliche, gekreuzte Anordnung zwanglos ergibt.

Ein Vergleich der Zellmetrik von Na_2HgS_2 und K_2HgS_2 mit dem Modell einer hexagonal dichten Anionenpackung zeigt, daß die Achsverhältnisse $a/4b$ (Na_2HgS_2) bzw. $a/2b$ (K_2HgS_2) mit 0,6088 bzw. 0,672 größer sind, als der für eine unverzerrte Packung errechnete Wert von $1/\sqrt{3} = 0,577$. Diese Abweichung ist bei K_2HgS_2 besonders ausgeprägt, da sich hier $\text{K}(2)$ und Hg in c -Richtung auf derselben Höhe ($z = 0,25$ bzw. $0,75$) befinden und die Kation-Kation-Abstoßung folglich zu einer stärkeren Aufweitung der a -Achse führt. Mit $3,59(1)$ Å ist $d_{\text{K}(2)\text{-Hg}}$ der kürzeste Kation-Kation-Abstand in der Kristallstruktur.

Wir danken dem Österreichischen Bundesministerium für Wissenschaft und Forschung und dem Linzer Hochschulfonds für die Ermöglichung dieser Arbeit.

- [1] Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim, Quecksilber, Teil B, **3**, 989 (1968).
- [2] K. L. Aurivilius, Acta. Chem. Scand. **18**, 1552 (1964).
- [3] P. Auvray und F. Genet, Bull. Soc. Fr. Minér. Crist. **96**, 218 (1973).
- [4] H. Sommer und R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. **443**, 201 (1978).
- [5] H. D. Rad und R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. **483**, 7 (1981).
- [6] M. G. Kanatzidis und Y. Park, Chemical Materials **2**, 99 (1990).
- [7] H. D. Rad und R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. **483**, 18 (1981).
- [8] K. O. Klepp, J. Less-Common Met., im Druck.
- [9] P. Main *et al.*, Multan 82, a System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-Ray Diffraction Data, University of York, England (1982).
- [10] MoLEN, An Interactive Structure Solution Procedure, Enraf-Nonius, Delft (1990).
- [11] J. A. Ibers und W. C. Hamilton (Herausg.): International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. IV, The Kynoch Press, Birmingham (1974).
- [12] L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, Verlag Chemie, Weinheim (1976).
- [13] Th. Hahn (Herausg.): International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. A, D. Reidel, Dordrecht (1983).