

Festkörperstrukturen

DOI: 10.1002/ange.200600690

HgI₂·As₄S₄: ein Addukt aus HgI₂-Molekülen und unverzerrten As₄S₄-Käfigen**

Michael F. Bräu und Arno Pfitzner*

Professor Herbert Jacobs zum 70. Geburtstag gewidmet

Kupfer(I)-halogenide wurden in den vergangenen Jahren als präparatives Hilfsmittel zur Synthese von neutralen und niedrig geladenen Molekülen von Elementen der fünften und sechsten Hauptgruppe genutzt. Ausgehend von Arbeiten von Rabenau et al.^[1-3] sowie Möller und Jeitschko^[4] konnte gezeigt werden, dass sich eine ganze Reihe von Phosphor-,^[5] Phosphorchalkogenid-^[6] und heteroatomaren Chalkogenmolekülen^[7] in einer Kupferhalogenidmatrix synthetisieren lässt. Auch gemischte Phosphor-Arsen-Polymeren sind auf diese Weise zugänglich.^[8] Maßgeblich für den Erfolg dieses Synthesewegs sind eine katalytische Wirkung von Cu⁺ und die strukturelle Flexibilität des Kupferhalogenids. Auch ein stabilisierender Einfluss auf die eingelagerten Moleküle kann nicht ausgeschlossen werden. So zerfallen z. B. heteroatomare $\infty^1[SeTe]$ - und $\infty^1[STe]$ -Ketten bei der Abtrennung des Kupferhalogenids unter Freisetzung unter anderem von elementarem Tellur. Dagegen lassen sich aus (CuI)₈P₁₂ und (CuI)₃P₁₂ nach Entfernen des Kupferhalogenidgerüsts die Phosphorpolymere $\infty^1[P8]P4(4)$ [bzw. $\infty^1[P10]P2$] erhalten.^[9] Analog können die isostrukturellen, arsensubstituierten Polymere isoliert werden.^[8]

Nachdem es gelungen war, eine ganze Reihe von zuvor unbekannten Phosphorchalkogeniden in einer Kupferiodid-Matrix herzustellen,^[6] war die Synthese von Komplexen mit binären Käfigen As₄Q₄ (Q = S, Se) als neutralen Liganden an einem Übergangsmetall die nächste Aufgabe. Bisher konnten diese Moleküle, die auch in Form von Mineralien bekannt sind, nicht ohne Fragmentierung in komplexere Strukturen eingebaut werden.^[10] Üblicherweise treten bei der Umsetzung von Übergangsmetallverbindungen mit diesen Käfigmolekülen eine Spaltung der As-As-Bindungen oder weitere Fragmentierungen auf. Als Metallionen kommen für solche Reaktionen nach dem bisherigen Kenntnisstand am ehesten d¹⁰-Ionen in Frage, wobei derzeit nur von Cu¹⁺ eine größere Zahl solcher Addukte bekannt ist, aber auch d⁰-Ionen als Koordinationspartner sind in Analogie zu den Phosphorchalkogenid-Addukten prinzipiell denkbar.^[11] Um die Bildung von Pnikogen-Halogen-Bindungen möglichst unwahr-

scheinlich zu machen, sollten die Metalle in Form der entsprechenden Iodide vorliegen. Hier berichten wir über erste Befunde für das System HgI₂-As₄S₄.

Quecksilber bildet Halogenide der Zusammensetzung Hg₂X₂ und HgX₂, die in molekularer Form als lineare Moleküle X-Hg-Hg-X bzw. X-Hg-X vorliegen. Diese Moleküle sind bei Raumtemperatur jedoch nur für X = Cl und Br im Festkörper stabil. Dagegen bildet HgI₂ außer einer gelben, aus solchen Molekülen aufgebauten Hochtemperaturform noch zwei weitere Modifikationen, die aus Schichten von eckenverknüpften HgI₄-Tetraedern aufgebaut sind.^[12] Die rote Modifikation ist bei Raumtemperatur stabil. Bei Temperaturerhöhung geht diese rote Form in die orangefarbene über, um sich dann bei noch höheren Temperaturen in die gelbe umzuwandeln.

Im ternären System Quecksilber/Arsen/Halogen ist die Familie der Quecksilberpnikogenhalogenide bekannt, die unterschiedliche Zusammensetzungen und Strukturen haben.^[13] In den ternären Verbindungen Hg₃Q₂X₂ (Q = S, Se, Te; X = F, Cl, Br, I) sind Hg₃Q-Pyramiden über Ecken miteinander verbunden, sodass ein-, zwei- oder dreidimensionale Netzwerke gebildet werden.^[14] Die Lücken in diesen kationischen Netzwerken werden von den Halogenidgegenionen besetzt. In den quaternären Verbindungen Hg₃AsQ₄X (Q = S, Se; X = Cl, Br, I) werden Hg₃Q-Pyramiden von AsQ₃-Einheiten zu kationischen Schichten verknüpft, zwischen denen die Halogenidgegenionen eingelagert sind.^[15] In all diesen Verbindungen beobachtet man ausschließlich kovalente Bindungen zwischen Quecksilber und den Chalkogenatomen, aber keine Koordination der Halogenidionen an Quecksilber. Über Addukte aus Quecksilberhalogeniden und molekularen Arsenchalkogeniden wurde bisher ebenfalls nicht berichtet.

Die Kristallstruktur von HgI₂·As₄S₄ konnte röntgenographisch bestimmt werden. Im Kristall liegen nahezu lineare HgI₂-Moleküle neben As₄S₄-Käfigen vor. Betrachtet man die Koordinationssphäre des Quecksilberatoms, so stellt man fest, dass zusätzlich zu den Iodidionen zwei Schwefelatome eines As₄S₄-Käfigs im Abstand von 2.984 und 3.236 Å an Quecksilber koordinieren. Diese Addukte bilden zentrosymmetrische Dimere, in denen die Quecksilberatome jeweils von einem weiteren Schwefelatom aus einem Nachbarkäfig im Abstand von 3.596 Å koordiniert werden (Abbildung 1). Diese unregelmäßige Umgebung des Quecksilberatoms hat zur Folge, dass die I-Hg-I-Einheiten mit 165.92° deutlich

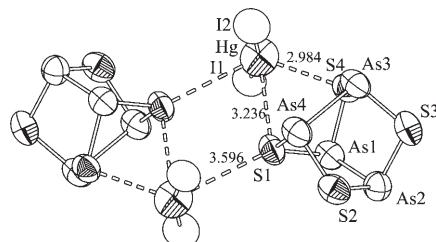


Abbildung 1. Koordination der Hg-Atome durch I und As₄S₄-Käfige in HgI₂·As₄S₄. Gezeigt sind zwei lineare Moleküle HgI₂ mit den beiden koordinierenden As₄S₄-Käfigmolekülen. ---: Abstände mit $d(Hg-S)$ in Å. Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 80%.

[*] M. F. Bräu, Prof. Dr. A. Pfitzner
Universität Regensburg
Institut für Anorganische Chemie
Universitätsstraße 31, 93040 Regensburg (Deutschland)
Fax: (+49) 941-943-4983
E-mail: arno.pfitzner@chemie.uni-regensburg.de
[**] Wir danken Prof. Dr. H. Haeuseler und Regina Stötzel, Universität Siegen, für die Aufnahme der Raman-Spektren.

stärker abgewinkelt sind als in gelbem Quecksilberiodid mit 178.3° . Abbildung 2 zeigt die dreidimensionale Anordnung der dimeren Einheiten in der Kristallstruktur. Die Schwerpunkte der Dimere bilden das Motiv einer kubisch dichten Kugelpackung. Die kleinsten Abstände zwischen den Dimeren treten zwischen Schwefelatomen auf und sind größer als 3.7 \AA .

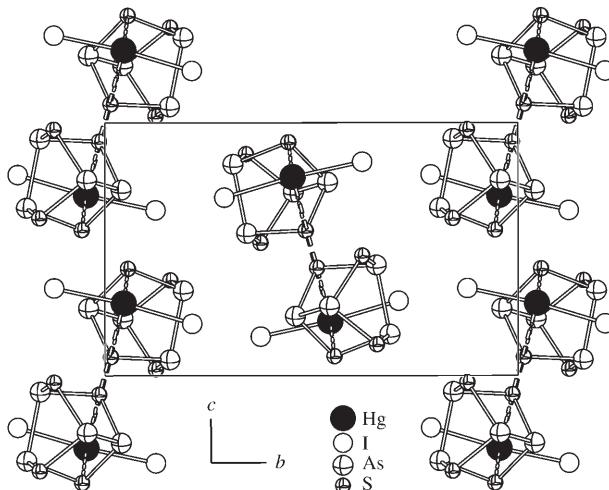


Abbildung 2. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{HgI}_2\cdot\text{As}_4\text{S}_4$. Die Schwerpunkte der in Abbildung 1 dargestellten Dimere bilden in der Kristallstruktur das Motiv einer verzerrten kubisch dichten Kugelpackung.

Es stellt sich die Frage nach den Bindungen zwischen den HgI_2 -Molekülen und den As_4S_4 -Käfigen. Erste Hinweise darauf kann man aus der Kristallstruktur erwarten. Alle Atome in diesem Feststoff besetzen die allgemeine Lage $4e$ in der Raumgruppe $P2_1/c$, sodass die ideale Symmetrie des As_4S_4 -Käfigs nicht durch die Raumgruppensymmetrie vorgegeben ist. Die Punktgruppe D_{4d} des freien Moleküls bleibt in der Adduktverbindung $\text{HgI}_2\cdot\text{As}_4\text{S}_4$ nahezu erhalten. Die intramolekularen Abstände im Käfig zeigen nur einen sehr geringen Einfluss durch die Koordination des Schwefelatoms an das Quecksilberatom. So sind die Abstände $d(\text{S}-\text{As})$ für die Schwefelatome S1 und S4 nur um ca. 0.02 \AA gegenüber denen der nicht koordinierenden Atome S2 und S3 vergrößert. Dabei ist der Einfluss bei S4 etwas stärker als bei S1, was auf den kleineren Abstand $d(\text{Hg-S4}) = 2.984 \text{ \AA}$ gegenüber $d(\text{Hg-S1}) = 3.236 \text{ \AA}$ zurückzuführen ist. Legt man das Zehnfache der Standardabweichung als Kriterium an, so sind die Abstände $d(\text{S}-\text{As})$ nicht signifikant verschieden. Gleiches gilt für die Abstände $d(\text{As}-\text{As})$; die Unterschiede sind minimal. Im Vergleich zu gelbem HgI_2 sind die Abstände $d(\text{Hg-I})$ von ca. 2.60 \AA nicht signifikant verändert, wenn man die höhere Temperatur für die Strukturbestimmung an gelbem HgI_2 berücksichtigt. Wie bereits erwähnt, ist der Bindungswinkel I-Hg-I mit 165.92° jedoch deutlich verkleinert.

Da interatomare Abstände allein kein echtes Kriterium für die Stärke einer Bindung sind, sollten Raman-Spektren weiteren Aufschluss über den Einfluss der Koordination des As_4S_4 -Käfigs an Quecksilber liefern. In früheren Untersu-

chungen konnte gezeigt werden, dass die Schwingungsfrequenzen von solchen eingelagerten molekularen Einheiten sehr empfindlich auf die Bindungswechselwirkungen mit der Umgebung reagieren.^[16] Das Raman-Spektrum der Titelverbindung ist in Abbildung 3 gezeigt, Tabelle 1 gibt die Zuordnung der beobachteten Moden an. Die Bande für die lineare Strettschwingung der HgI_2 -Einheit bei 139 cm^{-1} ist nur

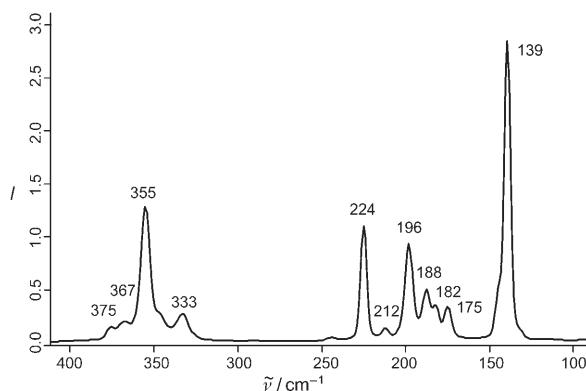


Abbildung 3. Raman-Spektrum von $\text{HgI}_2\cdot\text{As}_4\text{S}_4$, Auflösung = 2 cm^{-1} , Messtemperatur 25°C . Die Peaks entsprechen den Spektren von As_4S_4 und gelbem HgI_2 .

Tabelle 1: Vergleich der Raman-Frequenzen für $\text{HgI}_2\cdot\text{As}_4\text{S}_4$ und Realgar (alle Frequenzen in cm^{-1}).

Zuordnung	Intensität	$\text{HgI}_2\text{As}_4\text{S}_4$	Realgar ^[17]
$\nu(\text{As-S})$	sehr schwach	375	376
$\nu(\text{As-S})$	sehr schwach	367	370
$\nu(\text{As-S})$	stark	355	355
$\nu(\text{As-S})$	schwach	333	330
$\omega(\text{As-S})$	stark	225	222
$\delta(\text{As-S})$	sehr schwach	212	212
$\delta(\text{As-S-As})$	stark	196	196
$\nu(\text{As-As})$	schwach	188	184
–	sehr schwach	182	–
$\nu(\text{As-As})$	schwach	175	173
$\nu(\text{HgI}_2)$	sehr stark	139	–

wenig verschieden von der in gelbem HgI_2 bei 133 cm^{-1} , wobei die unterschiedlichen Temperaturen der Messungen berücksichtigt werden müssen. Die Frequenzen der Moden des As_4S_4 -Käfigs des Addukts $\text{HgI}_2\cdot\text{As}_4\text{S}_4$ und des freien Käfigs stimmen innerhalb der Messgenauigkeit überein.^[18] Das Raman-Spektrum des Addukts lässt sich somit als Kombination der Spektren von gelbem HgI_2 und Realgar deuten. In Einklang mit den Strukturdaten zeigt also auch die Schwingungsspektroskopie, dass in dieser Verbindung die beiden molekularen Einheiten nur sehr schwache Bindungswechselwirkungen miteinander eingehen.

Abschließend bleibt die Frage zu beantworten, warum in der hier beschriebenen Verbindung erstmals kein kationisches Gerüst aus Quecksilber und Schwefel gebildet wird, sondern im Unterschied zu allen anderen in diesen Systemen bekannten Verbindungen die Bildung molekularer Fragmente bevorzugt ist. Basierend auf den bisher vorliegenden Daten zu Verbindungen in den ternären und quaternären

Systemen $Hg_3Q_2X_2$ bzw. Hg_3AsQ_4X hätte man erwarten können, dass sich bevorzugt Hg-S-Bindungen und ein polypolykationisches Netzwerk unter Beteiligung von Arsen bilden. Offensichtlich ist die Gesamtenergie des Systems, die bei der gewählten, thermodynamisch kontrollierten Reaktionsführung ausschlaggebend sein sollte, aber günstiger, wenn die ansonsten bei Raumtemperatur nicht stabilen linearen HgI_2 -Moleküle schwach von As_4S_4 -Käfigen koordiniert sind. Wie die strukturellen und spektroskopischen Untersuchungen zeigen, sind die Bindungen zwischen diesen beiden molekularen Einheiten aber sehr schwach. So ist es erstmals gelungen, den As_4S_4 -Käfig als intakten und unverzerrten Liganden zu erhalten.

Experimentelles

Bei der Umsetzung von HgI_2 (Merck, 99.9 %), grauem Arsen (Merck, 99.999 %) und Schwefel (Merck, 99.9995 %) im Molverhältnis 1:4:4 in evakuerten Quarzglasampullen wird $HgI_2 \cdot As_4S_4$ erhalten. Die Ausgangsverbindungen werden zunächst bei 400 °C aufgeschmolzen und anschließend bei 200 °C zwei Wochen getempert. $HgI_2 \cdot As_4S_4$ entsteht in guter Ausbeute in Form orangefarbener Kristalle neben rotem HgI_2 und As_4S_4 . Es zerfällt sich peritektisch bei 212 °C. Die Verbindung entsteht nicht direkt aus einer Schmelze der Ausgangsverbindungen.

Röntgenstrukturanalyse und kristallographische Daten: $HgI_2As_4S_4$, $M = 882.31 \text{ g mol}^{-1}$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 9.433(3)$, $b = 14.986(9)$, $c = 11.624(5) \text{ \AA}$, $\beta = 127.72(2)^\circ$, $V = 1299(1) \text{ \AA}^3$ (Zellkonstanten aus Pulverdaten, Transmission, STOE STADI P), $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 4.509 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 1528$, $T = 293 \text{ K}$, $\lambda(Mo_K\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$. Die Einkristallstrukturanalyse wurde an einem STOE IPDS I durchgeführt: 16111 gemessene Reflexe, 2244 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int.}} = 0.0616$). Absorptionskorrektur mit X-Red^[19] nach Optimierung der Kristallgestalt mit X-Shape,^[20] Strukturlösung mit SIR92,^[21] Verfeinerung mit SHELX97,^[22] 100 Parameter, $R1(I \geq 2\sigma(I)) = 0.0380$, $wR2(I \geq 2\sigma(I)) = 0.0861$, $R1(\text{alle}) = 0.0479$, $wR2(\text{alle}) = 0.0899$, $GooF = 1.073$, Restelektronendichte = 1.675/-1.051 \AA^{-1} . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-416258 angefordert werden.

Raman-Spektren wurden aufgenommen mit einem Bruker-RFS100/S-FT-Spektrometer, ausgestattet mit einem Nd:YAG-Laser ($\lambda = 1064 \text{ nm}$) und einem mit flüssigem Stickstoff gekühlten Germanium-Detektor.

Thermische Analysen erfolgten mit einer Setaram TG-DTA in abgeschmolzenen Quarzglasampullen bei einer Heizgeschwindigkeit von 2 K min⁻¹.

Eingegangen am 21. Februar 2006,
veränderte Fassung am 30. März 2006
Online veröffentlicht am 7. Juni 2006

Stichwörter: Arsen · Cokristallisation · Käfigverbindungen · Quecksilber · Strukturaufklärung

Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1995**, *34*, 1647; E. Freudenthaler, A. Pfitzner, *Z. Kristallogr.* **1997**, *212*, 103; A. Pfitzner, E. Freudenthaler, *Z. Naturforsch. B* **1997**, *52*, 199; E. Freudenthaler, A. Pfitzner, *Solid State Ionics* **1997**, *101–103*, 1053.

- [6] A. Pfitzner, S. Reiser, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2451; A. Pfitzner, S. Reiser, H.-J. Deiseroth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 2196; A. Pfitzner, S. Reiser, T. Nilges, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4328; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4160; S. Reiser, G. Brunklaus, J. H. Hong, J. C. C. Chan, H. Eckert, A. Pfitzner, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4228; T. Nilges, S. Reiser, A. Pfitzner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 563; G. Brunklaus, J. C. C. Chan, H. Eckert, S. Reiser, T. Nilges, A. Pfitzner, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 3768; S. Nilges, T. Nilges, H. Haeuseler, A. Pfitzner, *J. Mol. Struct.* **2004**, *706*, 89.
- [7] A. Pfitzner, S. Zimmerer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 969; A. Pfitzner, S. Zimmerer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 853; A. Pfitzner, S. Zimmerer, *Z. Kristallogr.* **1997**, *212*, 203; A. Pfitzner, S. Zimmerer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 982; A. Pfitzner, F. Baumann, W. Kaim, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2057; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1955; J. Stanek, P. Fornal, S. S. Hafner, A. Pfitzner, *Acta Phys. Pol. A* **2001**, *100*(5), 807; T. Nilges, S. Zimmerer, D. Kurowski, A. Pfitzner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2809.
- [8] B. Jayasekera, K. Somaskandan, S. L. Brock, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6902; B. Jayasekera, S. L. Brock, A. Y. H. Lo, R. W. Schurko, G. Nazri, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3762.
- [9] A. Pfitzner, M. F. Bräu, J. Zweck, G. Brunklaus, H. Eckert, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4324; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4228.
- [10] J. Wachter, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 782; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 750.
- [11] H. Nowotnick, K. Stumpf, R. Blachnik, H. Reuter, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 693; A. Pfitzner, D. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [12] M. Hostettler, H. Birkedal, D. Schwarzenbach, *Helv. Chim. Acta* **2003**, *86*, 1410.
- [13] A. Shevel'kov, E. Dikarev, B. Popovkin, *J. Solid State Chem.* **1996**, *126*, 324.
- [14] Yu. Minets, Yu. Voroshilov, V. Panko, *J. Alloys Compd.* **2004**, *367*, 109.
- [15] J. Beck, S. Hedderich, K. Köllisch, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5847.
- [16] A. Pfitzner, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 2032.
- [17] M. Muniz-Miranda, G. Sbrana, P. Bonazzi, S. Menchetti, G. Pratesi, *Spectrochim. Acta Part A* **1996**, *52*, 1391.
- [18] A. Banerjee, J. O. Jensen, J. L. Jensen, *J. Mol. Struct.* **2003**, *662*, 63.
- [19] X-RED, STOE, Darmstadt, **1999**.
- [20] X-SHAPE, Crystal Optimization for Numerical Absorption Correction STOE, Darmstadt, **1999**.
- [21] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Gualandi, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 343.
- [22] G. M. Sheldrick, SHELX 97, Program for the solution and refinement of crystal structures, Göttingen, **1997**.

-
- [1] W. Milius, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *586*, 175.
 - [2] J. Fenner, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1976**, *32*, 3084.
 - [3] W. Milius, A. Rabenau, *Mater. Res. Bull.* **1987**, *22*, 1493.
 - [4] M. H. Möller, W. J. Jeitschko, *J. Solid State Chem.* **1986**, *65*, 178.
 - [5] A. Pfitzner, E. Freudenthaler, *Z. Kristallogr.* **1995**, *210*, 59; A. Pfitzner, E. Freudenthaler, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1784;