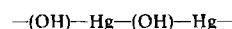


Strukturchemie des Quecksilbers

Von Drago Grdenić^[*]

Bis vor kurzem^[1] war als einzige Quecksilberverbindung mit rein ionischer Struktur nur Quecksilber(II)-fluorid bekannt, das in der kubischen CaF_2 -Struktur kristallisiert. Jetzt kennt man auch ternäre Fluoride mit Perowskit-Struktur sowie Fluorometallate mit VF_3 - oder LiSbF_6 -Struktur^[2], in denen das Quecksilber oktaedrisch koordiniert ist. In allen anderen Verbindungen, sogar in sauerstoffhaltigen wie dem Oxid, Oxid-halogeniden, Hydroxid-halogeniden und Salzen von Oxosäuren, ist Quecksilber kovalent gebunden und befindet sich innerhalb eines unregelmäßigen Koordinationspolyeders. Dies trifft auch für Quecksilber(II)-hydroxid-fluorid zu^[3], das kettenartige Kationen



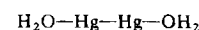
mit $\text{Hg}-\text{O}$ -Bindungslängen von 2.06 Å enthält.

In den Molekülen oder Komplexen gehen vom Quecksilber entweder zwei kolineare, drei koplanare oder vier tetraedrische Bindungen aus. Diese Bindungen, mit denen sich die charakteristische^[4] Koordination am Quecksilber beschreiben läßt, entsprechen ungefähr der Summe der kovalenten Radien, wenn man für den kovalenten Radius des Quecksilbers 1.30, 1.37 bzw. 1.48 Å einsetzt. Ein individueller Komplex mit einem oktaedrisch koordinierten Quecksilberatom ist noch nicht bekannt. Die charakteristische lineare oder trigonale Koordination des Quecksilbers wird in der Kristallstruktur zur effektiven^[4] Koordination mit der Koordinationszahl vier, fünf bzw. sechs vervollständigt; es liegt dann ein „verzerrtes“ Tetraeder, eine „verzerrte“ trigonale Bipyramide bzw. ein „verzerrtes“ Oktaeder vor. Bei der effektiven Koordination werden alle Atome berücksichtigt, deren Abstand zu Hg kleiner als die Summe der van-der-Waals-Radien ist, wobei 1.50 Å als van-der-Waals-Radius des Quecksilbers angenommen wird.

Durch die Komplettierung der Koordination wird die Länge der charakteristischen Bindungen weniger beeinflusst als die Winkel zwischen ihnen, besonders bei der „tetraedrischen“ effektiven Koordination. Die kolinearen charakteristischen Bindungen bleiben in vielen Kristallstrukturen

die beiden kürzesten Bindungen; die zusätzlichen Bindungen bei der „oktaedrischen“ effektiven Koordination sind entweder alle gleich lang oder gewöhnlich paarweise gleich lang. Die äquatorialen Winkel am Quecksilber weichen von 90° ab; das zentrosymmetrisch verzerrte Oktaeder ist jedoch recht häufig. Die Kolinearität der $\text{Hg}-\text{C}$ -Bindungen bleibt auch in den Kristallstrukturen von symmetrischen Organoquecksilberverbindungen erhalten und wird durch die Liganden nur leicht beeinflusst. Substitution im organischen Teil des Moleküls kann sowohl auf die Kolinearität der $\text{Hg}-\text{C}$ -Bindungen als auch auf die Koplanarität eventuell vorhandener aromatischer Ringe einwirken.

Nach neueren Befunden^[5] gibt es keine Korrelation zwischen der Elektronegativität der Liganden und der Länge der $\text{Hg}-\text{Hg}$ -Bindungen in Quecksilber(I)-Verbindungen. $\text{Hg}-\text{Hg}$ -Abstände von 2.495 bis 2.540 Å, Mittelwert 2.508 Å, wurden in dreizehn Kristallstrukturen gefunden. Diese Abstände sind geringer als die Summe der kovalenten Radien (1.30 Å) für kolineare Bindungen in Quecksilber(II)-Verbindungen; die Verkürzung beruht wahrscheinlich auf dem $d_{\pi}-p_{\pi}$ -Anteil der $\text{Hg}-\text{Hg}$ -Bindung. Die Koordination um Hg in Quecksilber(I)-Verbindungen zeigt keinerlei Gesetzmäßigkeiten. Alle bekannten Strukturen hydratisierter Quecksilber(I)-Salze enthalten die Oxoniumgruppierung



mit 2.14 bis 2.20 Å langen $\text{Hg}-\text{O}$ -Bindungen. Chelatliganden oder Anionen von Oxosäuren sind nicht symmetrisch an das $\text{Hg}-\text{Hg}$ -Ion koordiniert. In Hg^{I} -Arsenat^[6] betragen die minimalen $\text{Hg}-\text{O}$ -Abstände 2.16 bis 2.23 Å, an Quecksilber(I)-trifluoracetat^[7] beobachtet man 2.14 Å. Interessanterweise kennt man bis jetzt keine Organoquecksilberverbindung mit $\text{Hg}-\text{Hg}-\text{C}$ -Bindung.

[GDCh-Ortsverband Gießen, am 5. Dezember 1972] [VB 367]

[*] Prof. Dr. D. Grdenić
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Universität
YU-41000 Zagreb, Ul. soc. revolucije 8 (Jugoslawien)

[1] D. Grdenić in K. H. Wedepohl: Handbook of Geochemistry. Springer-Verlag, Berlin 1969, Bd. II/1, S. 80-A-1.

[2] R. Hoppe et al., Z. Anorg. Allg. Chem. 368, 271 (1969); 369, 212 (1969); 376, 261 (1970); 392, 1 (1972).

[3] D. Grdenić u. M. Sikirica, Inorg. Chem., im Druck.

[4] D. Grdenić, Quart. Rev. Chem. Soc. 19, 303 (1965).

[5] E. Dorm, Chem. Commun. 1971, 466.

[6] B. Kamenar u. B. Kaitner, persönliche Mitteilung.

[7] M. Sikirica u. D. Grdenić, noch unveröffentlicht.