



新型配合物 $\text{Mn}_2\text{Hg}_4(\text{SCN})_{12}$ 的合成与晶体结构分析

李广慧^{*1} 方 奇² 薛 刚² 于文涛²

(¹ 天津商学院材料科学与工程研究所, 天津 300134)

(² 山东大学晶体材料国家重点实验室, 济南 250100)

关键词: $\text{Mn}_2\text{Hg}_4(\text{SCN})_{12}$; 合成; 晶体结构

中图分类号:

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)01-0091-04

Synthesis and Crystal Structure of New Coordination Compound $\text{Mn}_2\text{Hg}_4(\text{SCN})_{12}$

LI Guang-Hui^{*1} FANG Qi² XUE Gang² YU Wen-Tao²

(¹Institute of Materials Science and Engineering, Tianjin University of Commerce China, Tianjin 300134)

(²State Key Laboratory of Crystal Materials, Institute of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100)

Abstract: A new inorganic coordination compound $\text{Mn}_2\text{Hg}_4(\text{SCN})_{12}$ was synthesized. The grown crystals were characterized by elemental analysis, infrared spectroscopic analysis and powder crystal X-ray diffraction in detail. The crystal structure of $\text{Mn}_2\text{Hg}_4(\text{SCN})_{12}$ was determined by single-crystal X-ray diffraction. It belongs to monoclinic system, $P2_1/c$ space group. The cell dimensions are: $a=1.171\ 6\ \text{nm}$, $b=1.431\ 05\ \text{nm}$, $c=2.105\ 1\ \text{nm}$, $\beta=100.738^\circ$, and $Z=4$. In the structure of it, half of Mn^{2+} cations have five-coordinate number, and other half of Mn^{2+} cations have six-coordinate number; $3/4$ of Hg^{2+} cations are coordinated by four SCN^- , $1/4$ of Hg^{2+} cations are coordinated by three SCN^- and one NCS^- , all the coordination geometry of Hg^{2+} show slightly distorted tetrahedrons. CCDC: 244939.

Key words: $\text{Mn}_2\text{Hg}_4(\text{SCN})_{12}$; synthesis; crystal structure

共生晶体和固溶体晶体是比较普遍存在的现象。在自然状态下,由于温度、压力、介质成分的多样性和复杂性,使同一种矿物的成分、结构、形态、物理性质随产出环境不同而有所差异,甚至导致矿物种的变化,或者发生多种矿物晶体的共生现象。例如,在硫化物热液矿床中,如果环境富硫,产出的是 NaCl 型结构的黄铁矿 FeS_2 , 如果环境中硫不足,产出的是 NiAs 型结构的磁黄铁矿 $\text{Fe}_{1-x}\text{S}^{[1]}$ 。与此相似,在合成晶体研究中,人们对多元组分之间的相互作用、相图与相结构等进行了深入的研究^[2],一些非化学计量比的重要功能晶体被相继开发出来,如铌酸

锶钡 $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ 、铌酸锶钡钾钠 $(\text{K}_x\text{Na}_{1-x})_2(\text{Sr}_y\text{Ba}_{1-y})_{n-2}\text{Nb}_2\text{O}_6$ 、铌酸钾锂 $\text{K}_2\text{Li}_{2-x}\text{Nb}_{5+2x}\text{O}_{15+2x}$ 等晶体。其中,铌酸锶钡钾钠晶体的形状与其组成有关^[3]在研究非线性光学晶体 $\text{MnHg}(\text{SCN})_4$ ^[4]的生长实验中,有意识改变生长溶液中主要成分 Mn^{2+} 、 Hg^{2+} 和 SCN^- 的配比,以研究对晶体生长的影响。实验发现,在 Hg 适当过量的条件下,出现了 $\text{Mn}_2\text{Hg}_4(\text{SCN})_{12}$ 与 $\text{MnHg}(\text{SCN})_4$ 两种晶体共生的现象, $\text{Mn}_2\text{Hg}_4(\text{SCN})_{12}$ 晶体是一种新晶体,用单晶 X 射线衍射方法测定了它的结构,其空间群为 $P2_1/c$,两种共生晶体在成分、结构上存在着明显的差异。

收稿日期:2004-04-02。收修改稿日期:2004-09-23。

*通讯联系人。E-mail: liguanghuiemail@vip.sina.com

第一作者:李广慧,男,36岁,博士,副教授;研究方向:晶体材料研究。

1 晶体合成

晶体合成主要原料为: NH_4SCN , $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, 纯度为 A.R. 级。反应母液的制备是将非计量的硫氰酸铵(NH_4SCN)溶液与硝酸汞($\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$)溶液混合, 使之充分反应后, 再加入硝酸锰($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$)溶液, 用盐酸(HCl)调溶液 $\text{pH} \approx 3$ 。将以上配置好的生长母液置于恒温箱中, 采用恒温蒸发法生长晶体, 恒定温度为 $40\text{ }^\circ\text{C}$, 控制精度为 $0.1\text{ }^\circ\text{C}$ 。

经过 20 d 的生长周期, NH_4SCN 、 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 配比分别为 1:1.25:1、1.25:1.5:1 和 1:1.25:1.5 的生长母液中结晶出两种共生晶体, 即 $\text{Mn}_2\text{Hg}_4(\text{SCN})_{12}$ 晶体与 $\text{MnHg}(\text{SCN})_4$ 晶体共生。两种晶体的颜色和形态明显不同, $\text{Mn}_2\text{Hg}_4(\text{SCN})_{12}$ 晶体呈淡绿色, 由平行双面与斜方柱构成聚形, $\text{MnHg}(\text{SCN})_4$ 晶体呈桔红色, 由四方柱与四方四面体构成聚形^[9]。

2 元素分析

对合成产物进行 C、H、N、S、Mn、Hg 元素分析。C、H、N 用 Perkin-Elmer2400 型自动元素分析仪测定, Mn、Hg 用 JXA-8800R 型电子探针分析。分析结果列于表 1 中, 同时列出了 $\text{MnHg}(\text{SCN})_4$ 的 C、N、S 计算值, 以便于比较。元素分析表明, 两种共生晶体组成元素相同, 但成分含量不同。

3 晶体结构

选用大小为 $0.15\text{ mm} \times 0.11\text{ mm} \times 0.08\text{ mm}$ 的单晶, 在 Bruker P4 四圆衍射仪上用 $\text{Mo K}\alpha$ 射线进行衍射数据收集。扫描范围: $1.97^\circ \leq \theta \leq 25.00^\circ$, $-13 \leq h \leq 1$, $-1 \leq k \leq 17$, $-24 \leq l \leq 25$ 。共收集衍射点 7 655 个, 其中独立衍射点 6 083 个, 379 个 $I > 2\sigma(I)$ 的可观察点用于结构解析。衍射强度数据经 Psi-san 校正。用直接法得到全部非氢原子坐标。用全矩阵最小二乘法对结构进行优化, 并对非氢原子采用各向异性热参数, 最终偏离因子 $R=0.0584$, $wR=0.1160$ 。电子密度残余峰值和谷值分别为 $1\,373\text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 和 $-1\,053\text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 。

结构式: $\text{Mn}_2\text{Hg}_4(\text{SCN})_{12}$, $M_r=1\,609.20$, 晶体属于单斜晶系, $P2_1/c$ 空间群, $a=1.171\,61(17)\text{ nm}$, $b=1.431\,05(18)\text{ nm}$, $c=2.105\,1(3)\text{ nm}$, $\beta=100.738(16)^\circ$, $V=3.467\,7(8)\text{ nm}^3$, $Z=4$, $F(000)=2\,872$, $D_c=3.082\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\mu=19.102\text{ mm}^{-1}$, $T=293(2)\text{ K}$ 。 $\text{Mn}_2\text{Hg}_4(\text{SCN})_{12}$ 晶体的键长和键角见表 2。

CCDC:244939。

$\text{Mn}_2\text{Hg}_4(\text{SCN})_{12}$ 分子结构见图 1。根据 Pearson 的软硬酸碱规则和 Klopman 给出的电子授受作用方法, 一般情况下, Hg^{2+} 只与 SCN^- 中的 S 配位, Mn^{2+} 只与 SCN^- 中的 N 配位, 而 $\text{Mn}_2\text{Hg}_4(\text{SCN})_{12}$ 晶体的中心离子 Hg^{2+} 与 Mn^{2+} 的配位却与此有较大差异。由表 2 数据可知, $\text{Hg}(1)$ 与 4 个 SCN^- 配位成畸变四面体, $\text{Hg}(2)$ 与 3 个 SCN^- 和 1 个 NCS^- 配位成畸变四面体, $\text{Hg}(1)$ 与 $\text{Hg}(2)$ 之间通过 $\text{Hg}(1)\text{--S}(4)\text{--Hg}(2)$ 键和 $\text{Hg}(1)\text{--SCN--Hg}(2)$ 键相联系, 其中 $\text{Hg}(2)\text{--S}(4)$ 键长 ($0.296\,3\text{ nm}$) 大于 $\text{Hg}(1)\text{--S}(4)$ 键长 ($0.278\,2\text{ nm}$)。 $\text{Hg}(3)$ 与 $\text{Hg}(4)$ 分别与 4 个 SCN^- 配位成畸变四面体, $\text{Hg}(3)$ 与 $\text{Hg}(4)$ 之间通过 $\text{Hg}(3)\text{--S}(7)\text{--Hg}(4)$ 键和 $\text{Hg}(3)\text{--S}(8)\text{--Hg}(4)$ 键相联系, 其中 $\text{Hg}(3)\text{--S}(7)$ 键长 ($0.291\,7\text{ nm}$) 大于 $\text{Hg}(4)\text{--S}(7)$ 键长 ($0.267\,8\text{ nm}$), $\text{Hg}(3)\text{--S}(8)$ 键长 ($0.280\,5\text{ nm}$) 大

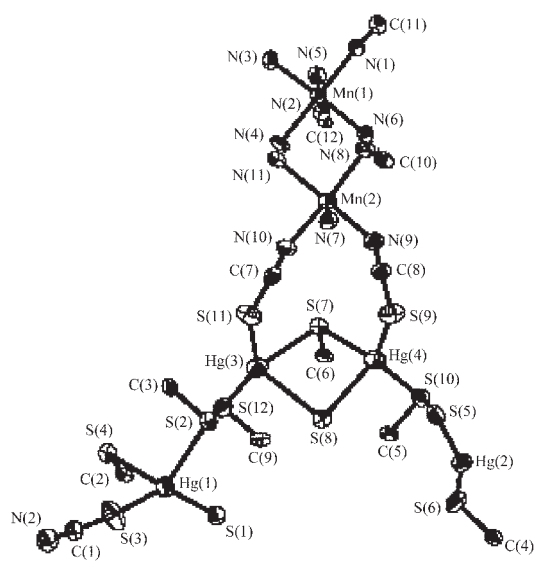


图 1 晶体中的 $\text{Mn}_2\text{Hg}_4(\text{SCN})_{12}$ 分子结构图
Fig.1 Molecular structure of $\text{Mn}_2\text{Hg}_4(\text{SCN})_{12}$

表 1 元素分析
Table 1 Elemental analysis

	C / w%	N / w%	S / w%	Mn/Hg / (n/n)
$\text{Mn}_2\text{Hg}_4(\text{SCN})_{12}$ Found	8.53	10.88	23.02	0.48
$\text{Mn}_2\text{Hg}_4(\text{SCN})_{12}$ Calcd.	8.96	10.44	23.91	0.5
$\text{MnHg}(\text{SCN})_4$ Calcd.	9.84	11.48	26.29	1

表 2 $\text{Mn}_2\text{Hg}_4(\text{SCN})_{12}$ 晶体的主要键长和键角Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles ($^\circ$) for $\text{Mn}_2\text{Hg}_4(\text{SCN})_{12}$

N(1)-Mn(1)	0.222 0(16)	N(10)-Mn(2)	0.217 0(18)	S(6)-Hg(2)	0.236 1(5)
N(2)-Mn(1)	0.223 2(17)	N(11)-Mn(2)	0.218 6(18)	S(7)-Hg(4)	0.267 8(5)
N(3)-Mn(1)	0.219 9(17)	N(12)-Hg(2)#8	0.260 2(18)	S(7)-Hg(3)	0.291 7(5)
N(4)-Mn(1)	0.221 7(16)	S(1)-Hg(1)	0.246 7(5)	S(8)-Hg(4)	0.268 4(5)
N(5)-Mn(1)	0.222 9(16)	S(2)-Hg(1)	0.260 0(5)	S(8)-Hg(3)	0.280 5(5)
N(6)-Mn(1)	0.219 4(17)	S(3)-Hg(1)	0.244 6(6)	S(9)-Hg(4)	0.242 3(6)
N(7)-Mn(2)	0.208 6(17)	S(4)-Hg(1)	0.278 2(5)	S(10)-Hg(4)	0.250 1(5)
N(8)-Mn(2)	0.214 6(17)	S(4)-Hg(2)#8	0.296 3(5)	S(11)-Hg(3)	0.239 9(5)
N(9)-Mn(2)	0.220 4(18)	S(5)-Hg(2)	0.239 1(5)	S(12)-Hg(3)	0.243 2(5)
C(11)-N(1)-Mn(1)	173.3(17)	C(5)-S(10)-Hg(4)	95.6(6)	N(11)-Mn(2)-N(9)	154.4(7)
C(12)-N(2)-Mn(1)	176.7(17)	C(7)-S(11)-Hg(3)	101.9(6)	S(3)-Hg(1)-S(1)	137.4(2)
C(3)#2-N(3)-Mn(1)	178.2(16)	C(9)-S(12)-Hg(3)	97.3(6)	S(3)-Hg(1)-S(2)	114.3(2)
C(4)#1-N(4)-Mn(1)	178.2(17)	N(6)-Mn(1)-N(3)	176.2(6)	S(1)-Hg(1)-S(2)	96.91(17)
C(6)#7-N(5)-Mn(1)	152.5(16)	N(6)-Mn(1)-N(4)	87.8(6)	S(3)-Hg(1)-S(4)	97.2(2)
C(10)-N(6)-Mn(1)	158.3(16)	N(3)-Mn(1)-N(4)	89.6(6)	S(1)-Hg(1)-S(4)	103.27(17)
C(2)#3-N(7)-Mn(2)	161.6(15)	N(6)-Mn(1)-N(1)	93.2(6)	S(2)-Hg(1)-S(4)	103.11(15)
C(9)#7-N(8)-Mn(2)	173.9(17)	N(3)-Mn(1)-N(1)	89.4(6)	S(6)-Hg(2)-S(5)	153.8(2)
C(8)-N(9)-Mn(2)	146.6(18)	N(4)-Mn(1)-N(1)	178.5(7)	S(6)-Hg(2)-N(12)#10	103.8(5)
C(7)-N(10)-Mn(2)	163.2(17)	N(6)-Mn(1)-N(5)	92.6(6)	S(5)-Hg(2)-N(12)#10	95.2(5)
C(5)#7-N(11)-Mn(2)	172.3(16)	N(3)-Mn(1)-N(5)	90.4(6)	S(6)-Hg(2)-S(4)#10	100.5(2)
C(1)-N(12)-Hg(2)#8	120.9(16)	N(4)-Mn(1)-N(5)	92.8(6)	S(5)-Hg(2)-S(4)#10	99.24(15)
C(10)#1-S(1)-Hg(1)	101.6(7)	N(1)-Mn(1)-N(5)	88.2(6)	N(12)#10-Hg(2)-S(4)	83.7(4)
C(3)-S(2)-Hg(1)	94.8(6)	N(6)-Mn(1)-N(2)	87.9(6)	S(11)-Hg(3)-S(12)	144.9(2)
C(1)-S(3)-Hg(1)	100.6(7)	N(3)-Mn(1)-N(2)	89.3(6)	S(11)-Hg(3)-S(8)	108.2(2)
C(2)-S(4)-Hg(1)	97.2(7)	N(4)-Mn(1)-N(2)	90.2(6)	S(12)-Hg(3)-S(8)	102.14(16)
C(2)-S(4)-Hg(2)#8	96.0(7)	N(1)-Mn(1)-N(2)	88.7(6)	S(11)-Hg(3)-S(7)	95.37(17)
Hg(1)-S(4)-Hg(2)#8	119.03(17)	N(5)-Mn(1)-N(2)	176.9(6)	S(12)-Hg(3)-S(7)	105.69(18)
C(11)#5-S(5)-Hg(2)	100.0(7)	N(7)-Mn(2)-N(8)	110.4(7)	S(8)-Hg(3)-S(7)	82.94(14)
C(4)-S(6)-Hg(2)	101.0(7)	N(7)-Mn(2)-N(10)	95.9(7)	S(9)-Hg(4)-S(10)	128.5(2)
C(6)-S(7)-Hg(4)	98.2(6)	N(8)-Mn(2)-N(10)	153.6(7)	S(9)-Hg(4)-S(7)	108.95(17)
C(6)-S(7)-Hg(3)	102.6(7)	N(7)-Mn(2)-N(11)	105.4(7)	S(10)-Hg(4)-S(7)	109.20(18)
Hg(4)-S(7)-Hg(3)	88.44(13)	N(8)-Mn(2)-N(11)	86.8(6)	S(9)-Hg(4)-S(8)	112.1(2)
C(12)#9-S(8)-Hg(4)	100.8(7)	N(10)-Mn(2)-N(11)	87.6(6)	S(10)-Hg(4)-S(8)	101.23(16)
C(12)#9-S(8)-Hg(3)	97.3(7)	N(7)-Mn(2)-N(9)	99.1(6)	S(7)-Hg(4)-S(8)	89.95(15)
Hg(4)-S(8)-Hg(3)	90.72(14)	N(8)-Mn(2)-N(9)	91.2(6)		
C(8)-S(9)-Hg(4)	98.5(7)	N(10)-Mn(2)-N(9)	82.9(7)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1: $-x, y+1/2, -z+1/2$; #2: $-x, -y+2, -z$; #3: $-x, y-1/2, -z+1/2$; #4: $x, -y+3/2, z+1/2$; #5: $-x, -y+1, -z$; #6: $x-1, -y+3/2, z-1/2$; #7: $x, -y+3/2, z-1/2$; #8: $x, y+1, z$; #9: $x+1, -y+3/2, z+1/2$; #10: $x, y-1, z$.

于 Hg(4)-S(8)键长(0.268 4 nm)。晶体结构中 Hg^{2+} 均为四配位,配位四面体的畸变程度不同,从大到小的顺序为: Hg(2)配位四面体>Hg(3)配位四面体>Hg(1)配位四面体>Hg(4)配位四面体。晶体结构中 Mn^{2+} 呈现

两种配位, Mn(1)与 6 个 NCS-配位成畸变的八面体, Mn(2)与 5 个 NCS-配位成畸变的四方单锥。Mn(2)配位四方单锥的畸变程度大于 Mn(1)配位八面体的畸变。

由图 2 可见,晶体中的结构单元(见图 1)在(010)平面内联结成二维网状结构层,晶体由这些网状结构层沿[010]方向叠置而成。结构层之间联结力较弱,因此晶体发育成以(010)面为解理面。

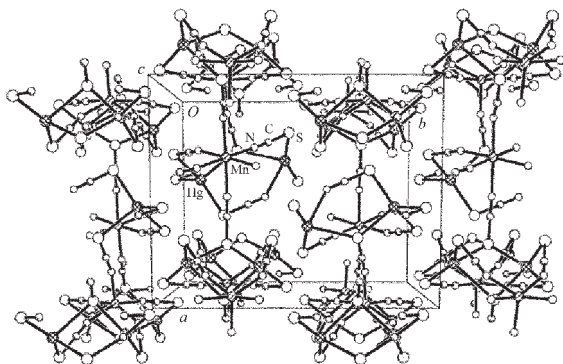


图 2 $\text{Mn}_2\text{Hg}_4(\text{SCN})_{12}$ 沿着 c 轴的堆积图

Fig.2 Packing diagram of $\text{Mn}_2\text{Hg}_4(\text{SCN})_{12}$ along the c axis

4 红外光谱

$\text{Mn}_2\text{Hg}_4(\text{SCN})_{12}$ 晶体的红外光谱($4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$)用 Nicolet·FTIR-170SX 型光谱仪测定。基频区出现特征的 $-\text{C}\equiv\text{N}$ 三键不对称伸缩振动吸收峰,伸缩波数为 2109.4 cm^{-1} 和 2133.5 cm^{-1} 。指纹区出现以下吸收峰: $\nu(\text{C}-\text{S})$ 为 778.5 cm^{-1} 和 717.9 cm^{-1} , $\delta(\text{N}\equiv\text{C}-\text{S})$ 为 447.6 cm^{-1} 和 469.1 cm^{-1} , $2\delta(\text{N}\equiv\text{C}-\text{S})$ 为 895.7 cm^{-1} 和 938.7 cm^{-1} 。与 $\text{AB}(\text{SCN})_4$ (A 为 Mg、Ca、Sr、Ba、Mn、Fe、Cu、Zn、Co、Cd 等, B 为 Co、Zn、Cd、Hg 等)系列配合物不同, $\text{Mn}_2\text{Hg}_4(\text{SCN})_{12}$ 配合物的红外吸收光谱中出现了特征的 717.9 cm^{-1} 吸收峰, 可以作为 $\text{Mn}_2\text{Hg}_4(\text{SCN})_{12}$ 的红外吸收鉴定特征。

5 X 射线粉末衍射谱

X 射线粉末衍射实验在 Rigaku D/MAX-rA 型 X 射线衍射仪上进行, $\text{Cu K}\alpha$ 辐射。采用 TREOR 指标化程序对衍射数据进行了指标化处理, 结果见图 3。

实验中控制 Hg^{2+} 适当过量, 合成出一种以单晶形式出现的新的无机配合物 $\text{Mn}_2\text{Hg}_4(\text{SCN})_{12}$, $\text{Mn}_2\text{Hg}_4(\text{SCN})_{12}$ 晶体与 $\text{MnHg}(\text{SCN})_4$ 晶体呈共生现

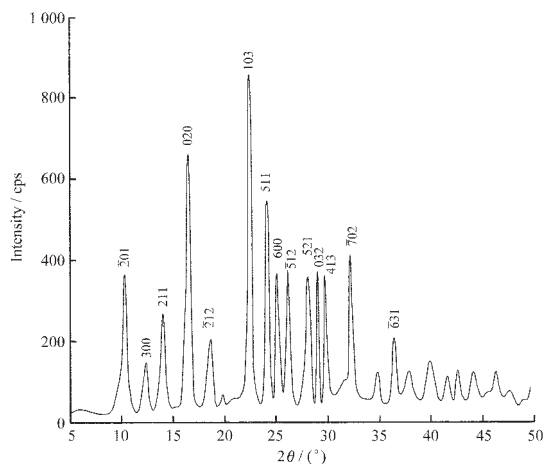


图 3 $\text{Mn}_2\text{Hg}_4(\text{SCN})_{12}$ 的 X 射线粉末衍射图

Fig.3 X-ray powder diffraction pattern of $\text{Mn}_2\text{Hg}_4(\text{SCN})_{12}$

象。结构分析表明, $\text{Mn}_2\text{Hg}_4(\text{SCN})_{12}$ 晶体中同时出现 Mn^{2+} 与 6 个 NCS-配位及 Mn^{2+} 与 5 个 NCS-配位的现象, 即 Mn^{2+} 与 NCS-配位形成畸变八面体和畸变四方单锥两种配位多面体; $3/4$ 的 Hg^{2+} 与 4 个 SCN-配位形成畸变四面体, $1/4$ 的 Hg^{2+} 与 3 个 SCN-和 1 个 NCS-配位形成畸变四面体。红外分析表明, $\text{Mn}_2\text{Hg}_4(\text{SCN})_{12}$ 在指纹区出现与 $\text{AB}(\text{SCN})_4$ 系列配合物不同的波数为 717.9 cm^{-1} 的特征吸收峰。

参考文献:

- [1] WANG Pu(王 濮), PANG Zhao-Lu(潘兆橹), WENG Ling-Bao(翁玲宝). *System Mineralogy, Vol.1*(系统矿物学(上册)). Beijing: Geology Press, **1982**.
- [2] LIANG Jing-Kui(梁敬魁). *Phase Diagram and Phase Structure, Vol.1*(相图与相结构(上册)). Beijing: Science Press, **1993**.
- [3] Chen Huan-Chu, Xu Yu-Huan. *J. Crystal Growth*, **1989**, **96**: 357~362
- [4] YAN Yun-Xing, FANG Qi, YU Wen-Tao. *Acta Chimica Sinica*, **1999**, **57**: 1257~1260
- [5] LI Guang-Hui(李广慧), FANG Qi(方 奇). *Rengong Jingti Xuebao(Journal of Synthetic Crystals)*, **2003**, **3**: 233~236