

Die Kristallstruktur des Nickelbromids und -jodids.

Von

J. A. A. Ketelaar in Amsterdam.

Über die Struktur des Nickelbromids und -jodids liegen zur Zeit keine Angaben vor. Die Untersuchung dieser Verbindungen erschien wichtig, weil dadurch eine Lücke im Strukturschema der Dihalogenide beseitigt werden konnte.

Die Herstellung der Präparate geschah in der Weise, daß Lösungen von Nickelhydroxyd oder -carbonat in wäßriger Brom- und Jodwasserstoffsäure auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft wurden. Für die Röntgenaufnahmen wurden die Substanzen wegen ihrer Zerfließlichkeit in dünnwandigen Lindemannröhrchen eingeschlossen.

Nickelbromid.

Nickelbromid wurde auf die obengenannte Weise als ein ockerfarbiges, hygroskopisches Pulver erhalten. Durch Umkristallisieren aus Alkohol und Trocknen bei 140° wurde ein reines wasserfreies Präparat erhalten, wie aus den Nickelbestimmungen hervorging. Die Röntgenogramme (Tab. II) dieses Präparats waren freilich identisch mit denen des nicht umkristallisierten Produktes.

Durch Sublimation in einer *HBr*-Atmosphäre bei Rotglut wurde das Nickelbromid in Form schillernder Blättchen erhalten. Eine Pulveraufnahme dieses Präparats ist in Tab. I wiedergegeben.

Aus den Aufnahmen des sublimierten Nickelbromids geht hervor, daß dieses die Kristallstruktur des *CdCl₂*-Typus besitzt, mit den Elementarabständen:

Hexagonaler Elementarkörper

$$a = 3,715 \pm 0,04 \text{ \AA}, c = 18,30 \pm 0,04 \text{ \AA}, \frac{c}{a} = 4,93. \text{ Anz. d. Moleküle } Z = 3.$$

Rhomboedrischer Elementarkörper

$$a = 6,465 \pm 0,02 \text{ \AA}, \alpha = 16^\circ 40'. \text{ Anzahl der Moleküle } Z = 1.$$

Die berechnete Dichte beträgt $d = 5,25$, während pyknometrisch $d = 5,10$ gefunden wurde.

1) W. Biltz und E. Birk, Z. anorg. Ch. **127**, 37. 1923.

In Übereinstimmung mit der $CdCl_2$ -Struktur wurden nur Reflexionen beobachtet, welche die Rhomboederbedingung erfüllen. Die Anordnung der Atome im Grundrhomboeder ist:

$$Ni: 000; \quad 2 Br: uuu, \bar{u}\bar{u}\bar{u}.$$

Mit einem Parameterwert $u = 0,255 \pm 0,003$ für die Br -Atome ergibt sich eine gute Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten, wie aus Tab. I hervorgeht. Wegen des Vorherrschens der Basisflächen im Pulver sind die Reflexionen dieser sowie diejenigen an Flächen mit geringer Neigung gegenüber diesen Begrenzungsflächen (z. B. 401.19) in der Intensität bevorzugt. Zwecks genauere Festlegung der Intensitätsverhältnisse der verschiedenen Ordnungen der Basis wurden Aufnahmen gemacht, wo diese Tatsache noch mehr ausgenutzt wurde, in dem die blättchenförmigen Kristallmassen zwischen zwei Mikroskopdeckgläschen unter Druck zerrieben wurden. Die Aufnahmen eines solchen Gläschens zeigten die erwarteten Einkristallreflexionen der Basisflächen; die Prismenreflexionen waren dagegen fast vollständig verschwunden.

Die Berechnung geschah mit der Formel:

$$S = F_{Ni} + 2 F_{Br} \cos 2\pi u (h + k + l)$$

In der 6. Spalte der Tab. I ist angegeben S^2 , berechnet mit $F_{Ni} = 4$ und $F_{Br} = \frac{4}{3}$.

Die Röntgenogramme des nicht sublimierten Nickelbromids weichen aber beträchtlich ab von denen des sublimierten Produktes¹⁾. Es handelt sich um eine Wechselstruktur, eine Schwankung zwischen dem $CdCl_2$ -Typus und dem CdJ_2 -Typus, wie diese vor kurzem von Bijvoet und Nieuwenkamp bei $CdBr_2$ gefunden wurde. Für eine Diskussion dieser Struktur sei auf diese Arbeit verwiesen²⁾. Wie dort angegeben, läßt sich die Wechselstruktur auf einen hexagonalen Elementarkörper beziehen, welcher nur $\frac{1}{3}$ Molekül $NiBr_2$ enthält.

Die Abmessungen dieses Elementarkörpers sind:

$$a = 2,11 \pm 0,005 \text{ \AA}, \quad c = 6,08 \pm 0,01 \text{ \AA}, \quad Z = \frac{1}{3}.$$

1) Erst durch Erhitzung auf 600° geht die Wechselstruktur über in die $CdCl_2$ -Struktur des sublimierten Produktes. Auch $NiBr_2$, erhalten durch thermische Zersetzung von $Ni(NH_3)_6Br_2$, zeigt das Röntgenogramm der Wechselstruktur mit denselben Elementarabständen.

2) J. M. Bijvoet und W. Nieuwenkamp, Z. Krist. **86**, 466. 1933.

Tabelle I. Pulverdiagramm von $NiBr_2$ (sublimiert), $CuK\alpha$ -Strahlung, Kameraradius 2,84 cm.

Abst. in mm ¹⁾	$10^3 \sin^2 \Theta$ beob.	$10^3 \sin^2 \Theta$ berechnet	hkl	hhl	Intensität		
			hexagonal	rhomboedrisch	berechn. νS^2	beob. $\Sigma \nu S^2$ acht.	
7,3	16,1	15, 9	0003	111	3	3	st.
—	—	58, 8	10 $\bar{1}$ 1	100	5	5	—
14,6	63,2	64, 0, 63, 6	10 $\bar{1}$ 2, 0006	110, 222	17+5	22	s. st.
17,1	86,5	85,5	10 $\bar{1}$ 4	211	80	80	m. st.
—	—	101	10 $\bar{1}$ 5	221	2	2	—
22,4	145	143, 143	10 $\bar{1}$ 7, 0009	322, 333	15+0	15	s.
24,5	171	170, 171	10 $\bar{1}$ 8, 11 $\bar{2}$ 0	332, 1 $\bar{1}$ 0	78+80	158	st.
25,8	190	187	11 $\bar{2}$ 3	210	49	49	s.
28,9	234	232, 234, 234, 236	20 $\bar{2}$ 1, 10 $\bar{1}$ 10, 11 $\bar{2}$ 6, 20 $\bar{2}$ 2	11 $\bar{1}$, 433, 321, 200	5+14+31+17	67	m. s.
30,3	254	255, 257	00012, 20 $\bar{2}$ 4	444, 220	24+80	104	s. st.
31,4	271	271, 273	10 $\bar{1}$ 11, 20 $\bar{2}$ 5	443, 311	22+2	24	m. s.
—	—	314, 315	11 $\bar{2}$ 9, 20 $\bar{2}$ 7	432, 331	1+15	16	—
36,0	345	342	20 $\bar{2}$ 8	422	78	78	m. s.
—	—	355	10 $\bar{1}$ 13	445	0	0	—
39,0	396	398	00015	555	10	10	m. s.
39,5	404	402, 403, 406, 407	21 $\bar{3}$ 1, 10 $\bar{1}$ 14, 20 $\bar{2}$ 10, 2132	210, 554, 442, 1 $\bar{1}$ $\bar{2}$	40+12+14+34	70	s. +
40,9	429	426, 428	11 $\bar{2}$ 12, 21 $\bar{3}$ 4	543, 310	145+160	305	st.
41,7	443	443, 444	20 $\bar{2}$ 11, 21 $\bar{3}$ 5	533, 320	22+4	26	s. s.
—	—	486	21 $\bar{3}$ 7	421	30	30	—
45,7	512	510, 513, 514	10 $\bar{1}$ 16, 21 $\bar{3}$ 8, 3030	655, 431, 2 $\bar{1}$ $\bar{1}$	66+156+80	302	st. +
46,6	528	527, 530	20 $\bar{2}$ 13, 30 $\bar{3}$ 3	553, 300, 22 $\bar{1}$	0+10+10	20	s.
49,2	573	568, 569, 572, 575, 577, 577	10 $\bar{1}$ 17, 11 $\bar{2}$ 15, 00018, 20 $\bar{2}$ 14, 30 $\bar{3}$ 6, 21 $\bar{3}$ 10	665, 654, 666, 644, 330, 411, 532	1+59+3+12+16+16+29	136	m.
52,4	627	624	21 $\bar{3}$ 11	542	43	43	s. -
—	—	657	30 $\bar{3}$ 9	225, 441	0,5+0,5	1	—
55,9	685	682, 687	20 $\bar{2}$ 16, 22 $\bar{4}$ 0	664, 220	66+80	146	m.
56,4	694	695, 698	10 $\bar{1}$ 19, 21 $\bar{3}$ 13	766, 643	38+0	38	m.
—	—	703	22 $\bar{4}$ 3	31 $\bar{1}$	19	19	—
—	—	740	20 $\bar{2}$ 17	755	1	1	—
59,9	748	743, 746, 746, 750, 751	11 $\bar{2}$ 18, 31 $\bar{4}$ 1, 21 $\bar{3}$ 14, 22 $\bar{4}$ 6, 31 $\bar{4}$ 2	765, 22 $\bar{1}$, 653, 420, 310	19+10+24+31+34	118	m. s.
61,1	766	766, 769, 772	10 $\bar{1}$ 20, 30 $\bar{3}$ 12, 31 $\bar{4}$ 4	776, 633, 522, 32 $\bar{1}$	59+73+73+160	365	st.
62,4	786	782, 788	00021, 31 $\bar{4}$ 5	777, 410	1+4	5	s.
—	—	830, 831	22 $\bar{4}$ 9, 31 $\bar{4}$ 7	531, 430	1+30	31	—
68,3	863	853, 857, 867	21 $\bar{3}$ 16, 31 $\bar{4}$ 8, 20 $\bar{2}$ 19	754, 521, 775	132+156+38	326	st. br. mehrf.

1) Korrigiert für Stäbendicke.

Zum Vergleich seien auch die Abmessungen des Elementarkörpers vom gleichen Inhalt wie jener des sublimierten Nickelbromids im $CdCl_2$ -Typus angegeben.

Wechselstruktur: $a = 3,65 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $c = 18,24 \pm 0,03 \text{ \AA}$

$CdCl_2$ -Struktur: $a = 3,71^5 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $c = 18,30 \pm 0,04 \text{ \AA}$.

Vergleichen wir diese beide Formen, so fällt auf, daß die Abmessungen in Richtung der hexagonalen c -Achse praktisch übereinstimmen, in Richtung der a -Achse jedoch ein Unterschied besteht, und zwar hat die Wechselstruktur den kleineren Elementarkörper und somit die größere Dichte. Diese ist $d_{R\bar{6}} = 5,45$, während sublimiertes Nickelbromid die Dichte $d_{R\bar{6}} = 5,25$ besitzt.

Die Beugung erfolgt bei der Wechselstruktur an einem hexagonalen Gitter mit:

$$\frac{1}{3} Ni: 000; \frac{2}{3} Br: 00u, 00\bar{u}.$$

Tabelle II. Pulverdiagramm von $NiBr_2$ (Wechselstruktur)
 $CuK\alpha$ -Strahlung Kameraradius 2,84 cm.

Abstand in mm ¹⁾	$10^3 \sin^2 \Theta$ beobachtet	$10^3 \sin^2 \Theta$ berechnet	$h k l$	Intensität νS^2	
				berechnet	beobachtet
7,2	16	16	0001	3	m. s.
14,6	64	64	0002	5	m. s.
—	—	144	0003	1	—
25,0	178	178	10 $\bar{1}$ 0	80	st.
26,2	196	186	10 $\bar{1}$ 1	16	s.
29,5	241	242	10 $\bar{1}$ 2	32	m. s.
30,4	256	256	0004	26	m. s.
—	—	322	10 $\bar{1}$ 3	4	—
39,1	398	400	0005	6	s. s.
41,3	434	434	10 $\bar{1}$ 4	156	st.
46,9	534	534	11 $\bar{2}$ 0	80	m. st.
48,3	558	560	11 $\bar{2}$ 1	16	s. s. s.
49,3	575	576, 578	0006, 10 $\bar{1}$ 5	39	m. s ⁺
50,6	597	598	11 $\bar{2}$ 2	32	m. s.
—	—	678	11 $\bar{2}$ 3	4	—
57,7	714	712	20 $\bar{2}$ 0	80	m. st.
—	—	728	20 $\bar{2}$ 1	16	—
60,2	752	754	10 $\bar{1}$ 6	29	s. s.
61,9	778	776	20 $\bar{2}$ 2	32	s.
—	—	784	0007	0	—
62,6	789	790	11 $\bar{2}$ 4	156	st.

1) Korrigiert für Stäbchendicke.

S^2 wird berechnet mit der Formel: $S = F_{Ni} + 2F_{Br} \cos 2\pi ul$ mit $F_{Ni} = 1$ und $F_{Br} = \frac{4}{3}$ und einem Parameterwert $u = 0,258 \pm 0,005$. Auch hier ist die Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten sehr gut, wodurch die von Bijvoet und Nieuwenkamp aufgestellte Wechselstruktur eine weitere Bestätigung findet.

Tabelle III. Pulverdiagramm von NiJ_2 , $CuK\alpha$ -Strahlung, Kameraradius 2,47 cm.

Abstand in mm ¹⁾	$10^3 \sin^2 \Theta$		hkl		Intensität	
	beob.	berechnet	hexagonal ²⁾	rhomboedr.	vS^2 ber.	beobacht.
6,1	15	14	0003	411	12	m. st.
11,8	56	55,5	0006	222	18	s. st.
12,1	59	58	1012	110	54	s.
13,9	77	77	1014	211	150	s. st.
17,9	126	125	0009	333	2	s.
19,7	150	151	1018	332	150	st.
20,1	157	156	1120	110	150	st.
23,2	205	206	10110	433	54	s.
23,7	213	212, 214	1126, 2022	321, 200	162	m. s.
24,2	221	222	00012	444	50	m.
24,9	233	234	2024	220	150	m. s.
30,8	307	307	2028	422	150	m. s.
31,1	347	347	00015	555	2	s ⁻
31,7	358	354, 362	10114, 20210	554, 442	108	s.
32,4	372	372	2432	112	108	s ⁺
32,7	378	378	11212	543	300	m. st.
33,3	390	389	2134	310	300	m. st.
36,2	447	446	10116	655	150	m. s.
37,1	467	466	3030	211	150	m. s.
38,8	500	498	00018	666	18	m. s.
39,2	508	510	20214	644	54	s.
39,9	522	518, 523	21310, 3036	532, 330, 411	216	m. s.
43,8	600	602	20216	664	150	s.
45,0	624	624	2240	220	150	s.
46,5	654	654	11218	765	108	s.
47,1	665	666, 667	21314, 10120	653, 776	162	m. s.
48,0	682	679, 680, 683	00021, 2246, 3142	777, 420, 310	218	m.
48,5	691	690	30312	633, 552	300	m. s.
49,0	701	701	3144	321	300	m.
52,0	755	758	21316	754	300	m.
53,0	772	770	3148	521	300	m.

1) Korrigiert für Stäbchendicke.

2) Reflexionen hkl mit $l \neq 2p$, ausgenommen die Basisreflexionen, wurden nicht beobachtet und sind fortgelassen.

Nickeljodid.

Nickeljodid wurde wie oben beschrieben erhalten als eine schwarze, dem Jod ähnliche Masse.

In Tab. III ist eine Pulveraufnahme wiedergegeben. Die Struktur ist, wie beim Nickelbromid, vom $CdCl_2$ -Typus; Andeutungen einer Wechselstruktur wurden hier jedoch nicht erhalten.

Die Abmessungen des Elementarkörpers sind:

Hexagonaler Elementarkörper:

$$a = 3,895 \pm 0,01 \text{ \AA}, c = 19,63 \pm 0,04 \text{ \AA}, \frac{c}{a} = 5,04, Z = 3.$$

Rhomboedrischer Elementarkörper:

$$a = 6,92 \pm 0,02 \text{ \AA}, \alpha = 16^\circ 20', Z = 1.$$

Die berechnete Dichte beträgt $d = 6,36$, während in der Literatur $d = 5,83^1)$ angegeben wird.

Zum Unterschied von Nickelbromid werden bei Nickeljodid fast ausschließlich Reflexionen mit geradem Index l beobachtet. Eine Ausnahme bilden die Basisreflexionen 0009, 00015 und (00021). Das Vorkommen dieser Reflexionen mit kleinem Strukturfaktor ist wohl dem Vorherrschen der Basisflächen im Pulver zuzuschreiben.

Aus den beobachteten Intensitäten läßt sich der Parameter der Jodatome zu $u = 0,250 \pm 0,005$ bestimmen. Bei der Berechnung von S^2 nach der Formel auf S. 27 wurde $F_{Ni} = 1$ und $F_J = 2$ gesetzt.

Diskussion der Struktur.

Die Kristallstruktur des Nickelbromids und des Nickeljodids gehört dem $CdCl_2$ -Typus an. Die Brom- bzw. Jodatome befinden sich in fast regelmäßiger kubisch dichtester Kugelpackung. Diese Struktur bildet ein Schichtengitter, indem Schichten bestehend aus zwei Anionenschichten, welche eine Ebene besetzt durch Metallatome einschließen, und Schichten bestehend aus zwei unmittelbar aufeinander folgenden Anionenebenen miteinander abwechseln.

Der Parameter u der Jodatome in NiJ_2 weicht nicht merkbar ab von dem Idealwert $u = 0,25$; die Ebenen der Anionen sind alle äquidistant. Bei dem sublimierten $NiBr_2$ und ebenfalls bei der Wechselstruktur ist der Parameter jedoch $u = 0,255$ bzw. $u = 0,258$. Der Abstand zweier Ebenen von Bromatomen beiderseits einer Ebene von Nickelatomen ist geringer als der Abstand zwischen zwei unmittelbar aufeinander folgenden Anionenebenen. Diese Abweichung der Äquidistanz dürfte ihren Grund

1) W. Biltz und E. Birk, loc. cit.

S^2 wird berechnet mit der Formel: $S = F_{Ni} + 2F_{Br} \cos 2\pi ul$ mit $F_{Ni} = 1$ und $F_{Br} = \frac{4}{3}$ und einem Parameterwert $u = 0,258 \pm 0,005$. Auch hier ist die Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten sehr gut, wodurch die von Bijvoet und Nieuwenkamp aufgestellte Wechselstruktur eine weitere Bestätigung findet.

Tabelle III. Pulverdiagramm von NiJ_2 , $CuK\alpha$ -Strahlung.
Kameraradius 2,47 cm.

Abstand in mm ¹⁾	$10^3 \sin^2 \Theta$		$h k i l$		Intensität vS^2 ber.	beobacht.
	beob.	berechnet	hexagonal ²⁾	rhomboedr.		
6,1	45	44	0003	411	42	m. st.
11,8	56	55,5	0006	222	48	s. st.
12,1	59	58	10 $\bar{1}$ 2	410	54	s.
13,9	77	77	10 $\bar{1}$ 4	211	150	s. st.
17,9	126	125	0009	333	2	s.
19,7	150	151	10 $\bar{1}$ 8	332	150	st.
20,1	157	156	11 $\bar{2}$ 0	4 $\bar{1}$ 0	150	st.
23,2	205	206	10 $\bar{1}$ 10	433	54	s.
23,7	213	212, 214	11 $\bar{2}$ 6, 20 $\bar{2}$ 2	321, 200	162	m. s.
24,2	221	222	00012	444	50	m.
24,9	233	234	20 $\bar{2}$ 4	220	150	m. s.
30,8	307	307	20 $\bar{2}$ 8	422	150	m. s.
31,1	347	347	00015	555	2	s ⁻
31,7	358	354, 362	10 $\bar{1}$ 14, 20 $\bar{2}$ 10	554, 442	108	s.
32,4	372	372	21 $\bar{3}$ 2	11 $\bar{2}$	108	s ⁺
32,7	378	378	11 $\bar{2}$ 12	543	300	m. st.
33,3	390	389	21 $\bar{3}$ 4	310	300	m. st.
36,2	447	446	10 $\bar{1}$ 16	655	150	m. s.
37,1	467	466	30 $\bar{3}$ 0	2 $\bar{1}$ 1	150	m. s.
38,8	500	498	00018	666	48	m. s.
39,2	508	510	20 $\bar{2}$ 14	644	54	s.
39,9	522	518, 523	21 $\bar{3}$ 10, 30 $\bar{3}$ 6	532, 330, 411	216	m. s.
43,8	600	602	20 $\bar{2}$ 16	664	150	s.
45,0	624	624	22 $\bar{4}$ 0	2 $\bar{2}$ 0	150	s.
46,5	654	654	11 $\bar{2}$ 18	765	108	s.
47,1	665	666, 667	21 $\bar{3}$ 14, 10 $\bar{1}$ 20	653, 776	162	m. s.
48,0	682	679, 680, 683	00021, 22 $\bar{4}$ 6, 31 $\bar{4}$ 2	777, 420, 310	218	m.
48,5	691	690	30 $\bar{3}$ 12	633, 552	300	m. s.
49,0	701	701	31 $\bar{4}$ 4	32 $\bar{1}$	300	m.
52,0	755	758	21 $\bar{3}$ 16	754	300	m.
53,0	772	770	31 $\bar{4}$ 8	521	300	m.

1) Korrigiert für Stäbchendicke.

2) Reflexionen $hkil$ mit $l \neq 2p$, ausgenommen die Basisreflexionen, wurden nicht beobachtet und sind fortgelassen.

Nickeljodid.

Nickeljodid wurde wie oben beschrieben erhalten als eine schwarze, dem Jod ähnliche Masse.

In Tab. III ist eine Pulveraufnahme wiedergegeben. Die Struktur ist, wie beim Nickelbromid, vom $CdCl_2$ -Typus; Andeutungen einer Wechselstruktur wurden hier jedoch nicht erhalten.

Die Abmessungen des Elementarkörpers sind:

Hexagonaler Elementarkörper:

$$a = 3,89^5 \pm 0,01 \text{ \AA}, \quad c = 19,63 \pm 0,04 \text{ \AA}, \quad \frac{c}{a} = 5,04, \quad Z = 3.$$

Rhomboedrischer Elementarkörper:

$$a = 6,92 \pm 0,02 \text{ \AA}, \quad \alpha = 16^\circ 20', \quad Z = 1.$$

Die berechnete Dichte beträgt $d = 6,36$, während in der Literatur $d = 5,83^1)$ angegeben wird.

Zum Unterschied von Nickelbromid werden bei Nickeljodid fast ausschließlich Reflexionen mit geradem Index l beobachtet. Eine Ausnahme bilden die Basisreflexionen 0009, 00015 und (00024). Das Vorkommen dieser Reflexionen mit kleinem Strukturfaktor ist wohl dem Vorherrschen der Basisflächen im Pulver zuzuschreiben.

Aus den beobachteten Intensitäten läßt sich der Parameter der Jodatome zu $u = 0,250 \pm 0,005$ bestimmen. Bei der Berechnung von S^2 nach der Formel auf S. 27 wurde $F_{Ni} = 1$ und $F_J = 2$ gesetzt.

Diskussion der Struktur.

Die Kristallstruktur des Nickelbromids und des Nickeljodids gehört dem $CdCl_2$ -Typus an. Die Brom- bzw. Jodatome befinden sich in fast regelmäßiger kubisch dichtester Kugelpackung. Diese Struktur bildet ein Schichtengitter, indem Schichten bestehend aus zwei Anionenschichten, welche eine Ebene besetzt durch Metallatome einschließen, und Schichten bestehend aus zwei unmittelbar aufeinander folgenden Anionenebenen miteinander abwechseln.

Der Parameter u der Jodatome in NiJ_2 weicht nicht merkbar ab von dem Idealwert $u = 0,25$; die Ebenen der Anionen sind alle äquidistant. Bei dem sublimierten $NiBr_2$ und ebenfalls bei der Wechselstruktur ist der Parameter jedoch $u = 0,255$ bzw. $u = 0,258$. Der Abstand zweier Ebenen von Bromatomen beiderseits einer Ebene von Nickelatomen ist geringer als der Abstand zwischen zwei unmittelbar aufeinander folgenden Anionenebenen. Diese Abweichung der Äquidistanz dürfte ihren Grund

1) W. Biltz und E. Birk, loc. cit.

haben in den anziehenden Kräften, welche zwischen den positiven Nickel- und den negativen Bromebenen wirken.

Unten sind die gefundenen Abstände zusammen mit den entsprechenden Größen in den Kristallstrukturen von $CoBr_2$ und von CoJ_2 , welche zu dem CdJ_2 -Typus¹⁾ gehören, aufgeführt. Unter den Abständen zweier Anionen sind drei verschiedene Fälle zu unterscheiden:

1. Abstand zwischen zwei Ionen innerhalb einer Ebene;
2. Abstand zwischen zwei Ionen in benachbarten Ebenen, beiderseits einer Nickelebene;
3. Abstand zwischen zwei Ionen in unmittelbar aufeinander folgenden Ebenen.

$Br-Br$	1.	$NiBr_2$ subl.	$3,71^5 \text{ \AA}$,	$NiBr_2$ Wechselstr.	$3,65 \text{ \AA}$,	$CoBr_2$	$3,72 \text{ \AA}$
	2.	»	» $3,58 \text{ \AA}$,	»	» $3,62 \text{ \AA}$,	»	$3,74 \text{ \AA}$
	3.	»	» $3,95 \text{ \AA}$,	»	» $3,78 \text{ \AA}$,	»	$3,74 \text{ \AA}$
$J-J$	1.	NiJ_2	$3,89^5 \text{ \AA}$,	CoJ_2	$3,96 \text{ \AA}$		
	2.	und 3.	NiJ_2	$3,97 \text{ \AA}$,	CoJ_2	$4,03 \text{ \AA}$	
$Ni-Br$	subl.	$2,58 \text{ \AA}$,	Wechselstr.	$2,57 \text{ \AA}$,	$Co-Br$	$2,64 \text{ \AA}$	
$Ni-J$		$2,78 \text{ \AA}$,	$Co-J$	$2,83 \text{ \AA}$.			

In Übereinstimmung mit dem Befund in anderen Verbindungen ist das Nickelion etwas kleiner als das Kobaltion. Dieser Unterschied beträgt $0,06 \text{ \AA}$ und $0,07 \text{ \AA}$, während V. M. Goldschmidt $0,04 \text{ \AA}$ angibt. Eine Berechnung des Radius des Ni^{2+} -Ions ist nicht statthaft, wegen des Einflusses der Polarisierung.

Während also die Kristallstrukturen des Nickelbromids und des Nickeljodids dem $CdCl_2$ -Typus angehören, kristallisieren die entsprechenden Kobaltverbindungen in der CdJ_2 -Struktur. Vom kristallchemischen Standpunkte betrachtet erscheint dieser Unterschied überraschend.

Im allgemeinen wird ja angenommen, das Auftreten der $CdCl_2$ - oder der CdJ_2 -Struktur sei bedingt durch den Unterschied in der Polarisierung der Anionen, indem der CdJ_2 -Typus bei leichter polarisierbaren Ionen³⁾ vorkommt. Diese Hypothese wird gestützt durch die verschiedene Ladungsverteilung in beiden Strukturen. Die Coulomb-

1) A. Ferrari und F. Georgi, Rend. Accad. Lincei **9**, 4134. 1929; **10**, 522. 1929.

2) Nach eigenen Aufnahmen sind die Elementarabstände des $CoBr_2$ $a = 3,72 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $c = 6,44 \pm 0,02 \text{ \AA}$, während A. Ferrari und F. Georgi (loc. cit.) fanden $a = 3,68 \text{ \AA}$, $c = 6,42 \text{ \AA}$. Andeutungen einer Verdoppelung der c -Achse, wie O. Hassel (Z. physikal. Ch. (B) **22**, 333. 1933) bei CdJ_2 beobachtete, wurden nicht erhalten.

3) Diese Betrachtungen gelten auch für eine nach den Angaben von O. Hassel (loc. cit.) abgeänderte CdJ_2 -Struktur.

sche Energie ist in der $CdCl_2$ -Struktur geringer, die Polarisationsenergie aber umgekehrt größer als in der CdJ_2 -Struktur. Bei starker Polarisierung wird also die zweite Struktur stabil sein. Der geringe Unterschied zwischen der Größe des Ni -Ions und des Co -Ions vermag den beobachteten Unterschied in den Kristallstrukturen nicht zu erklären, weil gerade das Ni -Ion das kleinere der beiden ist.

Aus der Stabilität der $CdCl_2$ -Struktur von $NiBr_2$ und NiJ_2 würde man schließen, daß die Kraftwirkung, welche das Nickelion auf die umgebenden Anionen ausübt, geringer ist als diejenige, welche vom Kobaltion ausgeht. Bei Ionen mit Edelgasstruktur wäre ein solcher Unterschied schwer zu erklären; Ni^{2+} und Co^{2+} besitzen jedoch eine unabgeschlossene äußere Elektronenschale. Im Grundzustand zählt Ni^{2+} zwei, Co^{2+} aber drei unkompenzierte Elektronenspins. Vielleicht dürfen wir in dieser Tatsache eine Erklärung für den Unterschied in dem polarisierenden Kraftfeld beider Ionen erblicken¹⁾. Dieser Erklärungsmöglichkeit widerspricht jedoch, daß $MgBr_2$ und MgJ_2 beide CdJ_2 -Struktur haben, obgleich das Mg^{2+} -Ion Edelgasstruktur und somit keinen Spin besitzt und übrigens von der gleichen Größe wie das Ni^{2+} -Ion ist.

Die Beobachtung eines Unterschiedes in den Elementarabständen bei der Wechselstruktur und der stabilen Struktur des Nickelbromids ist wichtig für die Aufklärung dieser Wechselstruktur. Wie Bijvoet und Nieuwenkamp hervorheben, kann die Wechselstruktur als eine wiederholte Zwillingsbildung der CdJ_2 - oder der $CdCl_2$ -Struktur gedeutet werden. Entweder herrscht die $CdCl_2$ -Struktur vor und haben nur vereinzelte Schichtenpaare die Aufeinanderfolge der CdJ_2 -Struktur, oder es ist das umgekehrte der Fall oder beide Strukturen sind am Aufbau gleich beteiligt. Dabei können die Individuen relativ groß sein, oder jedes Individuum kann nur einige wenige Schichten in ungestörter Folge umfassen. Im zweiten Fall werden beide Strukturen wohl ungefähr zu gleichen Teilen vorhanden sein. Aus dem hervorgehobenen Unterschied in den Elementarabständen der Wechsel- und der $CdCl_2$ -Struktur folgt, daß größere Individuen mit $CdCl_2$ -Struktur in der Wechselstruktur nicht vorkommen. Wahrscheinlich liegt eine ideale Wechselstruktur mit Individuen von sehr geringer Größe vor, denn ein Wiederholungszwilling einer hypothetischen CdJ_2 -Struktur läßt sich zwar nicht ausschließen, ist aber doch wenig plausibel.

1) Nach einer Bemerkung, welche ich Herrn Dr. C. J. Gorter verdanke, hängt damit vielleicht die größere Variabilität der Magnetonezahl des Kobaltions zusammen, welche auch auf stärkere homöopolare oder Polarisationskräfte bei den Kobaltverbindungen hinweist (C. J. Gorter, Diss. Leiden 1932).

Warum aber gerade die Wechselstruktur die größere Dichte hat, läßt sich zur Zeit noch nicht einsehen. Ebenso läßt sich nicht erklären, warum bei Nickeljodid keine Wechselstruktur beobachtet wurde.

Zusammenfassend kann man jedenfalls sagen, daß die kristallochemischen Zusammenhänge in der Gruppe der Dihalogenide noch nicht restlos geklärt sind.

Zusammenfassung.

Sublimiertes $NiBr_2$ und NiJ_2 haben die Kristallstruktur des $CdCl_2$ -Typus mit folgendem Elementarkörper:

$NiBr_2$	Hexagonal: $a = 3,71^5 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $c = 18,30 \pm 0,04 \text{ \AA}$, $Z = 3$; Rhomboedrisch: $a = 6,46^5 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $\alpha = 16^\circ 40'$, $Z = 1$; Parameter: $u = 0,255 \pm 0,003$. Dichte 5,25.
NiJ_2	Hexagonal: $a = 3,89^5 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $c = 19,63 \pm 0,04 \text{ \AA}$, $Z = 3$; Rhomboedrisch: $a = 6,92 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $\alpha = 16^\circ 20'$, $Z = 1$; Parameter $u = 0,250 \pm 0,05$. Dichte 6,36.

Außerdem zeigt nicht sublimiertes $NiBr_2$ eine Wechselstruktur mit den Elementarabständen:

$$a = 2,11 \pm 0,005 \text{ \AA}, c = 6,08 \pm 0,01 \text{ \AA}, Z = \frac{1}{3};$$

$$\text{Parameter } u = 0,250 \pm 0,005. \text{ Dichte } 5,45.$$

Vom kristallchemischen Standpunkte erscheint der Unterschied in der Kristallstruktur von $NiBr_2$ und NiJ_2 einerseits und $CoBr_2$ und CoJ_2 , welche CdJ_2 -Struktur haben, andererseits unerwartet. Auf eine Erklärung durch die verschiedenen Zahlen unkompensierter Elektronenspins der beiden Metallionen Ni^{2+} und Co^{2+} wird hingewiesen. Die Wechselstruktur wird näher charakterisiert als Wiederholungszwilling der $CdCl_2$ - und der CdJ_2 -Struktur, wobei die Individuen nur wenige Schichten der beiden Strukturen umfassen.

Amsterdam, 6. Dezember 1933, Lab. für Allg. und Anorg. Chemie der Universität.

Eingegangen, den 11. Dezember 1933.