

Die Kristallstruktur der Cadmium- und Quecksilber-Diammin-Dihalogenide.

Von C. H. Mac Gillavry und J. M. Bijvoet in Amsterdam.

Bei den Verbindungen $M(NH_3)_2X_2$ (wo $M = Cd, Hg$; $X = Cl, Br$) bilden Halogen und Ammoniak ein mehr oder weniger verzerrtes Cäsiumchloridgitter. Cd und Hg sind zwischen zwei Ammoniakgruppen eingelagert zu linearen Komplexen NH_3-M-NH_3 . Mit zunehmender Regelmäßigkeit des Halogen-Ammoniakgitters in der Folge $Cd(NH_3)_2Cl_2 - Cd(NH_3)_2Br_2 - Hg(NH_3)_2Cl_2$ steigt die Fähigkeit zur Zwillingsbildung. Der Einfluß der Zwillingsstruktur auf die Diffraktion bei verschiedenen Größen der einzelnen Orientierungsgebiete wird diskutiert.

Bei der Strukturbestimmung der Diammine der Cadmium- und Quecksilberdihalogenide ergab sich, daß diese Strukturen der des $CuCl_2(H_2O)_2$ nahe verwandt sind. Letztere wurde vor kurzem von Harker¹⁾ beschrieben und unabhängig von uns²⁾ bestimmt. Wir wollen mit einer kurzen Nebeneinanderstellung von unsren und Harkers Resultaten beginnen.

Die Struktur des $CuCl_2(H_2O)_2$.

Zelle $7,40 \cdot 8,06 \cdot 3,74 \text{ \AA}^3$, innerhalb unsrer Fehlergrenze übereinstimmend mit Harkers Werten: $7,38 \cdot 8,04 \cdot 3,72$.

Raumgruppe $D_{2h}^7 - Pbnm$.

Atomlagen: Cu : $000 \quad \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$

Cl : $u0v \quad \bar{u}0\bar{v} \quad \frac{1}{2} -u, \frac{1}{2}, v \quad u \div \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \bar{v}$

H_2O : $0u_10 \quad 0\bar{u}_10 \quad \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - u_1, 0 \quad \frac{1}{2}, u_1 + \frac{1}{2}, 0$ m. $u_1 \sim \frac{1}{4}$.

Der von Harker¹⁾ angegebene Parameterwert $u_{Cl} = 0,250 \pm 0,005$ scheint uns etwas zu hoch. Daß u_{Cl} nicht exakt $= \frac{1}{4}$ sein kann, ergibt sich aus den Reflexen hkl mit $h = \text{gerade}$, $k = \text{ungerade}$. Der Strukturfaktor ist für diese Reflexe $S = 4F_{Cl} \sin 2\pi u_{Cl}h \sin 2\pi v_{Cl}l$. In dem Falle $u_{Cl} = \frac{1}{4}$ wären alle diese Reflexe ausgelöscht. Nun sind auf unseren Diagrammen einige dieser Reflexe deutlich, wenn auch sehr schwach, wahrzunehmen:

811 und 831 sehr schwach auf Drehdiagramm um [001].

652 und 632 sss auf Drehdiagramm um [110].

844 sss und 812 ss auf Drehdiagramm um [010].

1) Harker, D., Z. Kristallogr. **93** (1936) 136.

2) Bijvoet, J. M., und Mac Gillavry, C. H., Chem. Weekbl. **32** (1935) 346.

Hiermit in Übereinstimmung wurde bei den Reflexen $1kl$, $3kl$, $5kl$ usw. mit $k =$ ungerade ein deutliches Alternieren der Intensitäten gefunden, z. B.

$$110 \text{ mst, } 310 \text{ ms, } 510 \text{ m, } 710 \text{ —, } 910 \text{ m.}$$

Wäre $u_{Cl} = \frac{1}{4}$, so würde der Beitrag des Chlors zu diesen Reflexen $= 0$ sein. Dasselbe gilt für H_2O wegen $u_1 \sim \frac{1}{4}$, so daß alle Reflexe hkl mit h und k ungerade denselben Strukturfaktor haben würden, nämlich $2F_{Cu}$. Als besten Wert fanden wir

$$u_{Cl} = 0,239 \pm 0,003.$$

Unser Parameterwert $v_{Cl} = 0,378 \pm 0,006$ stimmt mit demjenigen Harkers ($0,370 \pm 0,040$) innerhalb der Genauigkeitsgrenzen überein.

Die Struktur von $Cd(NH_3)_2Cl_2$ und $Cd(NH_3)_2Br_2$.

Über die Diammine der Cadmiumhalogenide waren keine kristallographischen Daten bekannt. Die Verbindungen wurden durch langsames Verdunsten einer ammoniakalischen $CdCl_2$ -, bzw. $CdBr_2$ -Lösung als weiße, meist stark verzwilligte Nadeln erhalten.

a) $Cd(NH_3)_2Cl_2$. Aus den Diagrammen ergab sich für das $Cd(NH_3)_2Cl_2$ eine rhombische quasitetragonale Zelle mit den Dimensionen:

$$a = 8,18 \quad b = 8,29 \quad c = 3,96 \text{ \AA.}$$

Sie enthält 2 Moleküle $Cd(NH_3)_2Cl_2$ entsprechend der Dichte¹⁾ $D = 2,681$. Ausgelöscht sind alle Reflexe mit $h + k =$ ungerade. Die Zelle ist also basiszentriert.

Von den wenigen beobachtbaren Basisreflexen sind die ungeraden Ordnungen ausgelöscht. Weil die beiden Cadmiumatome wegen der Basiszentrierung in einer Ebene senkrecht zur c -Achse liegen, ergibt sich also, daß das Chlor in der c -Richtung ungefähr halbwegs zwischen zwei Cadmiumebenen eingelagert ist.

(200), (600), (1000) sind schwach oder nicht beobachtet, während (400) und (800) stark sind. In der a -Richtung müssen Chlor und Cadmium also einen Parameterunterschied von ungefähr $\frac{1}{4}$ aufweisen.

In der b -Richtung scheint die Anordnung der Cadmium- und Chloratome parameterfrei zu sein: die Intensitäten der Reflexe hkl und $h, k + 2, l$ stimmen im allgemeinen überein. Einige kleine Abweichungen dieser Regel bei Reflexen mit kleinem Glanzwinkel können dem Einfluß des Ammoniaks zugeschrieben werden.

Bei der Durchsicht aller rhombischen basiszentrierten Raumgruppen ergibt sich, daß nur die folgenden Kombinationen in Frage kommen:

1) Biltz, W., und Mau, C., Z. anorg. allg. Chem. **148** (1925) 170.

A. $C_{2v}^{11} - Cmm$.Atomlagen $(000 - \frac{1}{2}\frac{1}{2}0) +$ Cl : 000 Cl : $x_2 0 z_2$ $\bar{x}_2 0 z_2$ mit $x_2 \sim \frac{1}{4}$; $z_2 \sim \frac{1}{2}$ NH_3 : $0 y_3 z_3$ $0 \bar{y}_3 z_3$ mit $y_3 \sim \frac{1}{4}$; $z_3 \sim 0$.B. $C_{2v}^{14} - Amm$. Nach passender Koordinatenvertauschung: Cl : 000 Cl : $x_2 y_2 \frac{1}{2}$ $\bar{x}_2 y_2 \frac{1}{2}$ mit $x_2 \sim \frac{1}{4}$; $y_2 \sim 0$ NH_3 in zwei zweizähligen Lagen: $0 y_3 0$ mit $y_3 \sim \frac{1}{4}$ bzw. $\sim \frac{3}{4}$.C. $D_2^6 - C222$ oder $D_{2h}^9 - Cmmm$. Cl : 000 Cl : $x_2 0 \frac{1}{2}$ $\bar{x}_2 0 \frac{1}{2}$ mit $x_2 \sim \frac{1}{4}$ NH_3 : $0 y_3 0$ $0 \bar{y}_3 0$ mit $y_3 \sim \frac{1}{4}$.

Im Falle B muß das NH_3 zwei zweiwertige Lagen einnehmen, weil die vierzähligen Lagen der Raumgruppe C_{2v}^{14} wegen räumlicher und Intensitätsbedingungen ausgeschlossen sind: Da die c -Achse nur 3,96 Å beträgt, muß das NH_3 wie das Chlor, in den Spiegelebenen (001) liegen. Bei den dieser Bedingung genügenden vierzähligen Lagen sind die NH_3 ebenso wie die Chloratome zwischen den Spiegelebenen $(100)_0$ und $(100)_{\frac{1}{2}}$ eingeschlossen. Mit Rücksicht auf die Lage des Chlors und den Halbmesser des Ammoniaks ($\sim 1,7$ Å) ist $x y 0$ $\bar{x} y 0$ usw. mit $x \sim \frac{1}{4}$ und $y \sim \frac{1}{4}$ noch die räumlich günstigste Lage für das NH_3 . Der Abstand $Cl - NH_3$ ist dann höchstens ~ 3 Å, während dieser Abstand z. B. in $Ni(NH_3)_6 Cl_2$ minimal 3,5 Å beträgt. Außerdem verträgt sich diese Lage nicht mit den gefundenen Intensitäten: es wurde z. B. (200) schwach, (220) nicht beobachtet, während S_{200} stärker berechnet wird als S_{220} . Dagegen berechnet man aus den unter B angegebenen Atomlagen: $S_{200} \sim 2F_{Cl} + 4F_{NH_3} - 4F_{Cl} > 0$ und $S_{220} \sim 2F_{Cl} - 4F_{NH_3} - 4F_{Cl} \sim 0$.

Von den drei Möglichkeiten ist C offenbar ein Spezialfall von A und von B. Die Anordnung der Atome in der a -Richtung ist in den drei Fällen dieselbe. Die Entscheidung zwischen den Kombinationen A, B und C kommt also auf die genaue Bestimmung eines eventuellen Parameters y_2 oder z_2 hinaus.

Die Bestimmung der Parameter wurde durch verschiedene Umstände erschwert. Erstens fielen Reflexe hkl und khl mit wenig verschiedenem h und k zusammen wegen des kleinen Unterschiedes zwischen a - und b -Achse. Drehung um eine Achse senkrecht zu [001], wobei diese Reflexe auf verschiedene Schichtlinien zu liegen kommen sollten, half hier nicht: es ergab sich nämlich, daß auch scheinbar unverzwilligte Kristalle sehr oft aus zwei Zwillingsorientierungen bestehen. Diese Zwillingsbildung

läßt sich als Spiegelung gegen (110) als Zwillingssebene beschreiben. (Nur einige sehr dünne Nadeln zeigten auf dem Reflexgoniometer das röntgenographisch gefundene Achsenverhältnis $a : b = 0,987 : 1$.) In einem solchen Zwilling läuft nun die Achse $[hkl]$ in der einen Orientierung praktisch parallel der Achse $[khl]$ in der anderen Orientierung, so daß in den Drehdiagrammen die Reflexe hkl und khl doch wieder auf dieselben Schichtlinien kommen. Und zwar sind dabei die Intensitäten noch von dem unbekanntem Mengenverhältnis der beiden Zwillingsorientierungen abhängig. Nur im Drehdiagramm um $[001]$ hat dieses Mengenverhältnis keinen Einfluß auf die Intensitäten, da die Richtung der Achse $[001]$ in den beiden Orientierungen dieselbe ist. Eine zweite Schwierigkeit war, daß die Kristalle zu klein waren, um sie abzdrehen. Da das schwere Cadmium die Strahlung stark absorbiert, kann man also die Intensitäten der Drehdiagramme nur unter Vorbehalt verwenden¹⁾. Doch gelang es, die Parameter x_2 und y_2 aus dem Drehdiagramm um $[001]$ ziemlich genau zu bestimmen. Der Absorption wurde in folgender Weise Rechnung getragen: Als Begrenzungsflächen treten die Prismenebenen (110) stark hervor. Da die a - und b -Achsen praktisch gleich groß sind, schließen die Ebenen (hkl) und (khl) ungefähr gleiche Winkel mit (110) ein, und es werden also die Reflexe (hkl) und (khl) ungefähr gleich stark von der Absorption geschwächt. Bei jeweiligem Vergleich von $(hk0)$ und $(kh0)$ — insoweit diese getrennt vorkommen, also erst bei ziemlich großem Unterschied zwischen h und k — wurde die beste Übereinstimmung zwischen wahrgenommener Intensität und berechnetem νS^2 gefunden (s. Tab. I) bei den Parameterwerten

$$Cl: x_2 = 0,226 \pm 0,005$$

$$y_2 = 0$$

$$NH_3: y_3 \sim \frac{1}{4}, \text{ bzw. (für Fall B) } y_3 \sim \frac{1}{4}; y_3 \sim \frac{3}{4}.$$

Tabelle I. $Cd(NH_3)_2Cl_2$: Vergleich der Intensitäten $(hk0)$ und $(kh0)$. Drehdiagr. um $[001]$.

hkl	νS^2	Int.	hkl	νS^2	Int.	hkl	νS^2	Int.
150	24	s	370	7	ss	480	26	s÷
510	40	ms	730	3	—	490	43	s
060	17	s	080	17	ss÷	840	16	s
600	6	sss	800	10	ss	910	26	s
170	16	ss	280	4	sss-	390	5	—
710	3	—	820	14	ss÷	930	25	s-
						0100	12	ss
						1000	5	—

1) Nicuwenkamp, W., und Bijvoet, J. M., Z. Kristallogr. **84** (1932) 49.

In Anbetracht des Ergebnisses $y_2 = 0$ dürfen wir also den Fall B ausschalten. Um zwischen Fall A und C entscheiden zu können, versuchten wir einen eventuellen Parameter z_2 aus den Pulverdiagrammen zu bestimmen. Es ergab sich dabei, daß viele Reflexe auch in dem Pulverdiagramm noch so stark durch Absorption geschwächt werden, daß es unmöglich war, einen passenden Wert z_2 zu finden. Dies wird verursacht durch die sehr große Spaltbarkeit nach (110), wodurch auch im Achatmörser zerkleinertes Pulver noch immer überwiegend die Form dünner Nadelchen besitzt, wie unter dem Mikroskop zu sehen war. In einem solchen Pulver, welches hauptsächlich aus der c -Achse parallelen Nadeln besteht, werden Reflexe an Ebenen, deren Normale einen kleinen Winkel mit der c -Achse einschließen, besonders bei kleinem Glanzwinkel stark absorbiert. Um diesen Einfluß der Absorption zu beseitigen, wurde das Pulver in einem Glasschliff sehr fein zerrieben. Das Resultat war überraschend. Es wurden z. B. die folgenden Intensitätsunterschiede zwischen den beiden Pulverdiagrammen wahrgenommen:

hkl	Intensitäten des Pulvers zerkleinert im	
	a) Achatmörser	b) Glasschliff
110	st	st
111	s	m
002	sss	s-
330	s	sss
420 + 041	m	s+
022 + 202	ss	s
440	m	s÷
042	ss	s
402 + 350	ss	s÷
624	m	ms-
223	s	ms

Es ergab sich nun, daß das Diagramm des im Glasschliff gepulverten $Cd(NH_3)_2Cl_2$ sich interpretieren ließ mit obengenannten Parametern und $z_2 = \frac{1}{2} \pm 0,05$; $z_3 \sim 0$. S. Tab. II.

Es wurde dabei bestätigt, daß die Anordnung der Cadmium- und Chloratome in der b -Richtung parameterfrei ist, wie es die Fälle A und C fordern. Dagegen läßt sich das Vorhandensein eines Parameters z_2 bzw. z_3 nicht ausschließen.

Tabelle II. Pulverdiagramm von $Cd(NH_3)_2Cl_2$. CrK-Strahlung.

hkl		νS^2	Intensität geschätzt	hkl		νS^2	Intensität geschätzt
α	β			α	β		
140		10	st	451		6	sss
	020	2	—	511		2	—
020		6	m	440		10	s ¹⁾
200		2	—	042		11	s
001		2	—	402		10	—
	411	3	ss	350		2	—
411		11	m	530		7	ss
	201	6	s	332		4	—
220		0	—	060		3	ss
021		0	—		512	3	—
	130	2	st	441		3	—
201		24	—	600		1	sss
130		7	—		261	3	—
310		3	ms	242		3	—
	221	4	—	422		11	s
	311	4	mst	351		10	s
221		18	—	531		2	—
131		9	mst	003		1	—
311		17	—	260		0	—
040		9	ms	061		0	—
400		7	—	620		1	—
002		8	s—	601		7	—
330		3	sss ¹⁾		313	2	—
112		11	s		442	4	ms
240		2	—	113		5	—
041		2	—	023		0	—
	241	6	s÷	203		9	ms
420		7	—	152		7	—
401		3	—	512		12	—
022		8	s	261		12	m
202		2	—	621		9	ms
331		14	ms	223		12	ms
241		24	—	133		5	—
421		1	mst	313		9	—
150		5	ss	442		14	st
510		8	—	170		3	—
	440	2	s—				
132		9	—				
312		4	s÷				
	042	2	—				

1) Die Spaltflächen (410) treten noch etwas zu stark hervor. Die Struktur-faktoren sind berechnet mit den Streuvermögen nach James und Brindley für Cd und Cl . Für NH_3 wurden die Werte für NH_2 verwendet, die Wyckoff aus der Struktur des Harnstoffs berechnet hat (Z. Kristallogr. **81** (1932) 402).

b) $Cd(NH_3)_2Br_2$. Das $Cd(NH_3)_2Br_2$ steht in Groths Chemischer Krystallographie als kubisch verzeichnet. Daß dies nicht richtig ist, stellte sich aus den Drehdiagrammen heraus, die mit einer tetragonalen Zelle $a = 6,05$, $c = 4,13$ Å indiziert werden können. Diese Zelle enthält ein Molekül $Cd(NH_3)_2Br_2$. $D_{\text{röntgen.}} = 3,34$ $D_{\text{lit.}} = 3,350$. Alle ein- und zweizähligen Lagen in sämtlichen tetragonalen Raumgruppen nehmen in (001) Projektion nur die Stellen 00 , $\frac{1}{2}0$, $0\frac{1}{2}$, und $\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ ein. Es sollten daher alle Reflexe $hk0$ mit geradem h und k die gleiche Intensität haben. Dies ist keineswegs der Fall: 200 m, 400 st, 420 sss usw. Auch bei Verdoppelung der Zelle gelang es nicht, eine passende tetragonale Struktur zu finden. Es fiel uns jedoch auf, daß die Diagramme des $Cd(NH_3)_2Br_2$ eine große Ähnlichkeit mit denen des $Cd(NH_3)_2Cl_2$ zeigen, während auch die Dimensionen der verdoppelten Zelle $a = 8,55$; $c = 4,13$ Å ungefähr eine Ersetzung in $Cd(NH_3)_2Cl_2$ von Cl durch Br entsprechen. Auch äußere Gestalt und Spaltbarkeit der Kristalle stimmen überein. Es liegt daher auf der Hand anzunehmen, daß das $Cd(NH_3)_2Br_2$ der Chlorverbindung isomorph ist und rhombische Symmetrie besitzt.

Optisch ließ sich dies nicht nachweisen, weil keine eindeutige Achsenfigur erhalten werden konnte. Ein Schiebold-Sauterdiagramm¹⁾ des Äquators um [001] ergab rein tetragonale Symmetrie. Dies braucht aber nichts über die wahre Symmetrie der Zelle auszusagen: Bei $Cd(NH_3)_2Cl_2$ wurde nämlich sehr oft Zwillingsbildung nach (110) gefunden. Nun kann man annehmen, daß die Bromverbindung zwar rhombisch, aber wegen des Achsenverhältnisses $a : b = 1$ in jedem Kristallindividuum sehr oft nach (110) verzwillingt ist. Dann reflektiert eine Ebene (hkl) in der einen Orientierung immer zu gleicher Zeit wie (khl) in der anderen Orientierung, so daß ein Schiebold-Sauterdiagramm tetragonale Symmetrie aufweist.

Während sich also in dieser Weise nicht entscheiden läßt, ob die Struktur des $Cd(NH_3)_2Br_2$ rhombisch oder tetragonal ist, liefert die Annahme der Isomorphie mit $Cd(NH_3)_2Cl_2$ eine gute Interpretation der Intensitäten, wie aus Tab. III hervorgeht. Die Parameter wurden dabei bestimmt zu

$$\begin{array}{ll} Br: & x_2 = 0,233 \pm 0,005 \\ & z_2 \sim \frac{1}{2} \end{array} \qquad \begin{array}{ll} NH_3: & y_3 \sim \frac{1}{4} \\ & z_3 \sim 0. \end{array}$$

Auch hier litt die Zuverlässigkeit der beobachteten Intensitäten unter der unregelmäßigen Absorption: es wurden wiederum erhebliche Intensitätsunterschiede zwischen im Glasschliff und im Achatmörser gepul-

1) S. Internationale Tabellen II, 677.

vertem $Cd(NH_3)_2Br_2$ gefunden. Es wurden daher in der Tab. III die Intensitäten des im Glasschliff hergestellten Pulvers verzeichnet.

Tabelle III. Pulverdiagramm von $Cd(NH_3)_2Br_2$. CuK_α -Strahlung.

hkl	rS^2	geschätzte Int.	hkl	rS^2	geschätzte Int.
110	14	m	641, 461, 333	34+1+14	ms
200, 020, 001	0+19+0	mst	622, 262	0+1	—
111	12	ms	730, 370	0+1	—
220, 201, 021	4+60+2	st	423, 243	1+41	s
310, 130	2+10	ms	731, 371	23+13	s
221	56	st	800, 080, 543, 153	7+10+0+4	ss
311, 131	27+10	m	552, 712, 172	18+0+8	s
400, 040	21+23	mst	820, 280, 801, 081	10+0+0+0	—
002	22	s	004	9	—
330	2	sss ¹⁾	642, 462	0+29	s
112	16	ss	114, 443	8+0	—
420, 240, 401, 041	24+0+0+0	s	660	0	—
202, 022	0+27	s	821, 281, 204, 024,	0+35+16+0	ms
331	22	s	533, 353	+1+12	
421, 241	2+71	mst	750, 570	0+8	—
222	4	—	603, 063, 732, 372	14+1+0+2	ss
510, 150	15+7	s	661, 224	24+1	ss
312, 132	3+13	ss	751, 571, 314, 134,	21+1+2+7	ms
511, 151	1+7	sss	623, 263	+23+28	
440	28	ms ⁻¹⁾	840, 480, 802, 082	11+14+11	s (breit)
402, 042	27+30	ms		+16	
530, 350	13+1	ss-	910, 190	12+4	—
332	3	—	841, 481	0+0	—
600, 060, 441	0+11+0	sss	404, 044	14+15	ss
422, 242	38+0	s	822, 282	18+0	sss
531, 351, 003	1+17+0	ss	911, 191	0+4	—
620, 260	0+1	—	334	2	—
601, 061, 113	21+1+6	s	424, 244, 553, 713,	25+0+0+19	s
203, 023, 512, 152	25+1+23	s (breit)	173	+4	
	+10		662	0	—
621, 261	31+38	m	930, 390	12+1	—
223	37	s	643, 463, 752, 572	24+0+0+15	s
313, 133	15+5	—	931, 391, 514, 154	0+10+14+7	ss
442	42	ms	733, 373, 842, 482	18+10+18	ms
550, 710, 170	11+0+5	—		+24	
532, 352, 640, 460	21+3+0+17	ss (breit)	770	0	—
602, 062	0+0	—	912, 192	21+6	ss
551, 711, 171, 403,	1+25+5+0	s	1000, 0100, 860,	0+7+9+0	s
043	+0		680, 444	+24	

1) Die Spaltflächen (110) treten zu stark hervor.

Tabelle III (Fortsetzung).

hkl	νS^2	geschätzte Int.	hkl	νS^2	geschätzte Int.
771, 803, 083, 534, 354	18+0+0+14 +2	s	1021, 2101, 624, 264	12+25+0+0	s
1020, 2100	0+0	—	115	4	—
1001, 0101, 861, 681, 604, 064	7+0+0+21 +0+10	s	663, 205, 025 753, 573	20+13+0 16+0	s ss
950, 590	11+7	—	772, 225	0+24	ss
823, 283, 932, 392, 005	0+26+21+1 +0	s			

Der Vergleich der berechneten und beobachteten Intensitäten zeigt, daß man zu der Annahme der rhombischen Struktur berechtigt ist. In jeder Reflexionsrichtung fallen zwei Reflexe hkl und khl der rhombischen Zelle zusammen, so daß sich die Intensitäten hkl und khl summieren. Dies ist nicht nur bei Pulver der Fall (Addition der Streuung verschiedener Kristalle), sondern auch — infolge der Zwillingsbildung nach (110) — beim Drehkristall: hier summieren sich die Intensitäten hkl und khl der verschiedenen Orientierungen im »Einkristall«. Dadurch entsteht immer ein tetragonales Diffraktionsbild. Die wahre rhombische Symmetrie verrät sich nur bei der Analyse der Intensitäten dieses tetragonalen Musters.

Die hier beschriebene Struktur der Cadmiumdiamminhalogenide gleicht in mancher Hinsicht der Struktur des $CuCl_2(H_2O)_2$. Halogen und Ammoniak bilden ein quasikubisches raumzentriertes Gitter, während die Cadmiumatome jeweils zwischen zwei Ammoniakgruppen eingelagert sind. Bei den Cadmiumdiamminen ist jedoch die Deformation der Cäsiumchlorid ähnlichen Stapelung von Halogen und NH_3 weit geringer als beim $Cl-H_2O$ -Gitter in $CuCl_2(H_2O)_2$. Statt der flachen Viererkoordination von zwei Wassermolekülen und zwei Chlor um das Kupfer ist das Cadmium, außer von den zwei NH_3 , von vier Halogenionen in gleicher Entfernung umgeben.

Die Atomabstände sind:

$$\begin{array}{ll}
 Cd - Cl & = 2,71 \text{ \AA} & Cd - Br & = 2,86 \text{ \AA} \\
 Cd - NH_3 & = 2,1 & Cd - NH_3 & = 2,1 \\
 NH_3 - Cl & = 3,4 & NH_3 - Br & = 3,6
 \end{array}$$

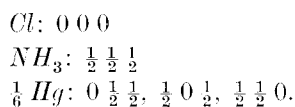
Die Abstände zwischen Cadmium und Halogen sind dieselben wie in $CdCl_2$ und $CdBr_2$. Der Abstand $Cd - NH_3$ ist sehr klein.

Die Struktur von $Hg(NH_3)_2Cl_2$ und $Hg(NH_3)_2Br_2$ ¹⁾.

Das Pulverdiagramm des $Hg(NH_3)_2Cl_2$ mit Kupferstrahlung ist äußerst einfach und enthält nur 10 Linien. Es kann kubisch indiziert werden mit einer Periode von 4,06 Å. Es fehlen alle Reflexe mit gemischten Indizes, was auf ein flächenzentriertes Gitter hindeutet. Berücksichtigt man in erster Näherung nur die Streuung des Quecksilbers, so würde man also 4 Moleküle pro Zelle erwarten. Statt dessen enthält die Zelle gemäß der von Biltz und Mau²⁾ gemessenen Dichte nur ein halbes Molekül. Es läßt sich bei Vergrößerung der Zelle zu $a = 2 \cdot 4,06$ oder $a = 4 \cdot 4,06$ keine kubische Struktur finden, bei der alle in dem Diagramm fehlenden Reflexe ausgelöscht sind. Ebenso wenig gelang dies bei tetragonalen Zellen von verschiedenen Dimensionen.

Da sich in der kleinen Zelle nur ein halbes Molekül befindet, können diese Zellen nicht alle identisch aufgebaut sein. Wir können nun Übereinstimmung mit den gefundenen Intensitäten erlangen, wenn es gelingt, $n Hg + 2n Cl + 2n NH_3$ in einer solchen Weise über $2n$ Zellen zu verteilen, daß im Mittel die Ecken und Flächenmitten mit Gitterpunkten von ungefähr demselben Streuvermögen belegt sind. Nun geht aus den Daten von James und Brindley hervor, daß das Streuvermögen des Quecksilbers über das ganze Diffraktionsgebiet ungefähr 6mal größer ist als dasjenige des Chlors. Wenn also das Chlor in jeder Zelle die Lage 000 einnimmt und die Quecksilberatome unregelmäßig über die Stellen $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$, $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$ und $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ verteilt sind, wobei im Mittel nur $\frac{1}{6}$ dieser Stellen besetzt ist, so werden in der Tat alle Reflexe mit gemischten Indizes ausgelöscht. Die regellos verteilten Quecksilberatome streuen dann nämlich in der Weise, als ob alle Stellen $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$, $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$ und $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ mit Gitterpunkten belegt wären, deren Streuvermögen $\frac{1}{6}$ des Hg beträgt, d. h. dem des Chlors gleich ist. Ein ähnlicher Fall einer regellosen Verteilung, die eine Röntgenperiode kleiner als das Molekularvolumen ergibt, wurde bei der Wechselstruktur des $CdBr_2$ gefunden und ausführlich diskutiert³⁾.

In dem Chlor-Quecksilbergitter bleibt für das Ammoniak nur Raum übrig in der Mitte der Zelle, so daß die Struktur sich in folgender Weise angeben läßt (Fig. 1):



1) Vgl. die vorläufige Mitteilung: J. M. Bijvoet und C. H. MacGillavry, Nature **134** (1934) 849. 2) Biltz und Mau, l. c.

3) Bijvoet, J. M., und Nieuwenkamp, W., Z. Kristallogr. **86** (1933) 466.

Abgesehen von dem schwachen Einfluß des NH_3 muß das Diagramm identisch sein mit dem eines einfachen flächenzentrierten Gitters. Ein direkter Vergleich mit dem Diagramm des Silbers ($a = 4,08$) zeigt, daß dies in der Tat der Fall ist. (Fig. 2.) Ein merkwürdiges Resultat, da einerseits die Zelle 4 Silberatome enthält, andererseits sich bei $Hg(NH_3)_2Cl_2$ nur ein halbes Hg -Atom in einer Zelle derselben Dimension befindet.

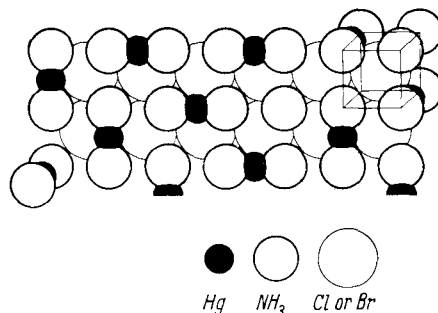


Fig. 1. Struktur des $Hg(NH_3)_2Cl_2$. In dem raumzentrierten NH_3 - Cl -Gitter sind $n/2$ Quecksilberatome regellos über $3n$ Gitterstellen $0 \frac{1}{2} 0$ verteilt.

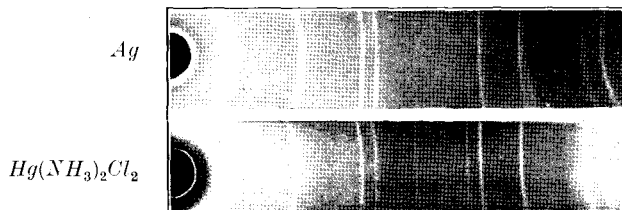


Fig. 2. Vergleich der Pulverdiagramme von Ag und $Hg(NH_3)_2Cl_2$.

Eine Bestätigung dieser Struktur lieferte die Untersuchung des isomorphen $Hg(NH_3)_2Br_2$. Die Zelle mit Kante $a = 4,23 \text{ \AA}$ enthält gleichfalls nur ein halbes Molekül $Hg(NH_3)_2Br_2$. Im Pulverdiagramm sind die Reflexe mit gemischten Indizes nicht ganz ausgelöscht, in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß F_{Hg} nicht $6 \cdot F_{Br}$ ist. In der Tab. IV sind die aus oben beschriebener Anordnung berechneten Intensitäten mit den beobachteten zusammengestellt.

Nach dem Vorangehenden hätten $Hg(NH_3)_2Cl_2$ und $Hg(NH_3)_2Br_2$ eine typische »averaged structure«. Wir versuchten eine geordnete Modifikation zu erhalten, wie dies bei $CdBr_2$ möglich war. Die Wechselstruktur ist bei diesem Stoffe keine Gleichgewichtsform und geht von selbst in die geordnete Modifikation ($CdCl_2$ -Typus, s. Fußnote 3, S. 240) über. Dagegen sind bei AgJ ¹⁾ und Ag_2HgJ_4 ²⁾ die »averaged structures« oberhalb einer bestimmten Temperatur stabil. Bei den Diamminquecksilberhalogeniden gelang es überhaupt nicht, eine geordnete Modifikation zu erhalten: sowohl

1) Strock, L. W., Z. physik. Chem. (B) 25 (1934) 441.

2) Ketelaar, J. A. A., Z. Kristallogr. 87 (1934) 436.

auf nassem als auf trockenem Wege erhaltene Präparate zeigen immer dasselbe Diagramm ebenso wie mit flüssiger Luft gekühltes Pulver. Die Chlorverbindung wurde tagelang auf 150° C erhitzt, auch geschmolzen und langsam gekühlt, immer mit demselben Resultat. Die Bromverbindung wurde bei 140° in Vacuo sehr langsam sublimiert: es bilden sich dünne Nadelchen von einigen Millimetern Länge. Ein Drehdiagramm zeigte, daß diese Kristalle Rhombendodekaeder sind von derselben Struktur wie das Pulver und nach [114] ausgewachsen.

Tabelle IV. Pulverdiagramme von $Hg(NH_3)_2Cl_2$ und $Hg(NH_3)_2Br_2$.
CuK α -Strahlung.

hkl	$Hg(NH_3)_2Cl_2$		$Hg(NH_3)_2Br_2$	
	νS^2	Int.	νS^2	Int.
100	0	—	1	—
110	1	—	7	ms
111	11	st	22	st+
200	13	st	23	st
210	1	—	3	ss
211	0	—	6	ms
220	17	st	31	st
300}	0	—	3	ss
221}				
310	0	—	4	ss+
311	23	st	43	st
222	10	ms	16	ms±
320	0	—	2	ss
321	0	—	6	s
400	6	s	10	s
410}	0	—	4	ss
322}				
411}	0	—	4	s
330}				
331	18	mst—	34	m
420	20	mst	36	m±
421	0	—	3	sss
332	0	—	2	—
422	17	m	31	m
500}	0	—	2	—
430}				
510}	0	—	5	s+
431}				
511}	21	mst	35	m
333}				

Es ist möglich die Struktur noch unter einem anderen Gesichtspunkt zu betrachten:

Beim Vergleich mit den Cadmiumdiamminen fällt manche Ähnlichkeit zwischen den beiden Strukturen auf: Chlor und Ammoniak bilden hier wie dort ein raumzentriertes Gitter, welches bei den Quecksilberdiamminen streng kubisch, bei den Cadmiumverbindungen etwas deformiert ist. In beiden Fällen ist das Metallatom zwischen zwei Ammoniakgruppen eingelagert. Dabei kann man wohl annehmen, daß auch in den Quecksilberdiamminen jedes NH_3 nur ein Hg zum direkten Nachbar hat, wie es in Fig. 1 gezeichnet wurde. Es wurde nun bei den Cadmiumverbindungen gefunden, daß die Kristalle stark verzwillingt sind. Nehmen wir probeweise an, daß die eigentliche Struktur des $Hg(NH_3)_2Cl_2$ von demselben Typus ist wie die $Cd(NH_3)_2Cl_2$ -Struktur. Ersetzen wir in dieser Anordnung Cd durch Hg , so wird das Quecksilber mit seinem kleineren Radius das NH_3 noch stärker polarisieren, während es zugleich von den benachbarten Ammoniakgruppen noch enger umschlossen ist. Der Einfluß des Metalles auf das Halogen wird abnehmen und die Struktur dem Ammoniumchlorid sehr ähnlich sein. Die Struktur wird dann:

$$\begin{array}{l} \text{Zelle } 8,12 \cdot 8,12 \cdot 4,06. \\ \text{Zahl der Moleküle pro Zelle} = 2 \\ \text{Hg} \quad 0 \ 0 \ 0 \quad \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0 \\ \text{Cl} \quad \frac{1}{4} \ 0 \ \frac{1}{2} \quad \frac{3}{4} \ 0 \ \frac{1}{2} \quad \frac{3}{4} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \quad \frac{1}{4} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \\ \text{NH}_3 \ 0 \ \frac{1}{4} \ 0 \quad 0 \ \frac{3}{4} \ 0 \quad \frac{1}{2} \ \frac{3}{4} \ 0 \quad \frac{1}{2} \ \frac{1}{4} \ 0. \end{array}$$

Diese Anordnung wird sehr leicht zu Zwillingsbildung Anlaß geben. Erstens ist der »Winkelfehler« bei allen Zwillingen, die die kubische Symmetrie ergänzen, gleich null. Zweitens kann das ganze Halogen-Ammoniakgitter unverändert bleiben, da es an sich schon volle kubische Symmetrie besitzt. Nimmt man nun z. B. Zwillingsbildung nach (110), (201) und (021) an, wobei die Verwachsungsebenen immer so liegen sollen, daß das $Cl-NH_3$ -Gitter ungestört bleibt, so kann das Hg , wie man sich leicht überlegt, alle Stellen zwischen zwei benachbarten Ammoniakgruppen einnehmen. Diese drei Zwillingsformen — Spiegelungen an den Rhombendodekaederflächen der kubischen Pseudozelle — sind bei den Diammincadmiumhalogeniden mit großer Häufigkeit beobachtet. Wenn nun die Zwillingsbildungen bei den Quecksilberdiamminen so häufig sind, daß alle Orientierungen innerhalb des Kohärenzgebietes der Strahlung sehr oft vorkommen, so superponieren sich die Streuungsamplituden der einzelnen Orientierungen in ganz ähnlicher Weise wie bei einer vollkommen regellosen Verteilung. Das Kohärenzgebiet des Strahles ist bei nicht-idealen Kristallen gleich der Größe eines Mosaikblöckchens. Die Dimensionen eines unverzwilligten Teiles im Kristall müssen also

sicher um eine Größenordnung kleiner sein als die Dimensionen eines Mosaikblöckchens, also schätzungsweise $\sim 10^2 \text{ \AA} \sim 20$ Zellen. Dagegen muß man beim $Cd(NH_3)_2Br_2$ annehmen, daß das Kohärenzgebiet des Strahles kleiner ist als der mittlere unverzwilligte Kristallteil. Die verschiedenen Orientierungen streuen dann inkohärent: es werden die einzelnen Intensitäten superponiert statt der Amplituden.

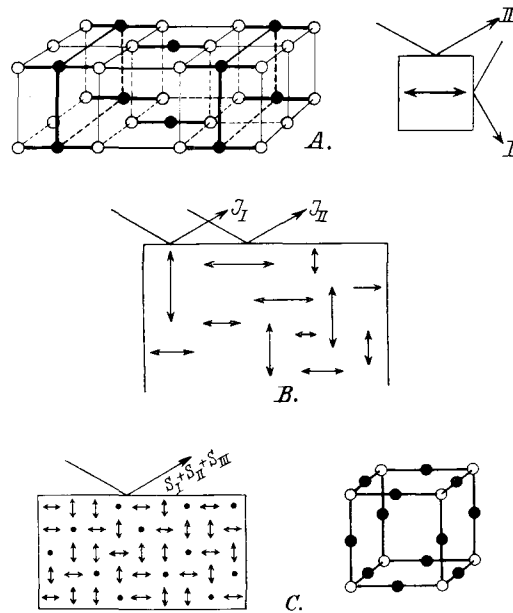


Fig. 3A. Links: Struktur von $Cd(NH_3)_2Cl_2$ (idealisiert, Cl der Übersichtlichkeit wegen nicht eingezeichnet). Rechts: Schematische Darstellung eines Gebietes in der Orientierung der linken Figur. Reflexe I und II haben verschiedene Int. Fig. 3B. Tetragonale Zwillingsstruktur von $Cd(NH_3)_2Br_2$. Summierung der Intensitäten I u. II. Fig. 3C. Links: Kubische Zwillingsstruktur von $Hg(NH_3)_2Cl_2$. Summierung der Amplituden I, II und III. Rechts: Mittlere Lage der Atome, erhalten bei Superposition der verschiedenen Orientierungen im $Hg(NH_3)_2Cl_2$.

silberhalogenide das letzte Glied einer Reihe, die bei $CuCl_2(H_2O)_2$ anfängt und deren Zwischenstufen das $Cd(NH_3)_2Cl_2$ und $Cd(NH_3)_2Br_2$ sind. Vom $CuCl_2(H_2O)_2$ ausgehend wird das Halogen-Ammoniak- (bzw. Wasser-) Gitter immer regelmäßiger, die Abweichungen vom $CsCl$ -

Die Fig. 3 gibt den Sachverhalt schematisch wieder: Fig. 3A zeigt die rhombische Struktur des $Cd(NH_3)_2Cl_2$. In der schematischen Darstellung dieser Struktur (Fig. 3A, rechts) gibt der Pfeil die Richtung der Komplexe NH_3-M-NH_3 an. I und II sind die Reflexe (100) bzw. (010). Fig. 3B stellt die tetragonale Zwillingsbildung nach (110) im $Cd(NH_3)_2Br_2$ dar: die Orientierungsgebiete \updownarrow und \leftrightarrow sind groß gegen ein Mosaikblöckchen. In jeder Reflexionsrichtung summieren sich die Intensitäten I und II. Fig. 3C: die Orientierungsgebiete sind klein gegen das Kohärenzgebiet der Strahlung: $Hg(NH_3)_2Cl_2$. Die Streuungen I, II und III interferieren. Die Diffraktion ist identisch mit der eines Perowskitgitters,

Fig. 3C, rechts.

Nach dieser Anschauung bilden die Diamminqueck-

Typus geringer, während die Häufigkeit der Zwillingsbildung immer zunimmt.

	$CuCl_2(H_2O)_2$	$Cd(NH_3)_2Cl_2$	$Cd(NH_3)_2Br_2$	$Hg(NH_3)_2Cl_2$
Dimensionen d. Zelle	7,40 · 8,06 · 3,74	8,18 · 8,29 · 3,96	8,55 · 8,55 · 4,13	8,12 · 8,12 · 4,06
Achsenverhältnis	0,918 : 1 : 0,463	0,987 : 1 : 0,478	1 : 1 : 0,483	1 : 1 : 0,500
Parameter: x_{Cl}	0,239	0,226	0,233	0,250
z_{Cl}	0,378	0,50	0,50	0,500
Zwillingsformen nach	021	110 021, 201	110 021, 201	110, 021, 201
Häufigkeit d. Zwillingsbildung	$\sim 10^{-8}$	$\sim 10^{-6}$ $\sim 10^{-3}$	$< 10^{-3}$ $\sim 10^{-8}$	$> 10^{-2}$

(Sei in einer Richtung senkrecht zur Zwillingssebene Z die mittlere Zahl der zu einem Orientierungsgebiet gehörenden Zellen. Wir definieren dann die Häufigkeit der Zwillingsbildung als $1/Z$.)

Herrn A. Krenger, Amanuensis, danken wir für die vorzügliche Hilfe bei der Anfertigung der Diagramme.

Amsterdam, Laboratorium f. Kristallographie der Universität.

Eingegangen am 3. April 1936.