Die Kristallstruktur des Quecksilberchlorids *HgCl*₂.

Von

H. Brækken in Trondheim und W. Scholten in Amsterdam. (Mit 5 Textfiguren.)

Quecksilberchlorid kristallisiert nach Groth rhombisch bipyramidal. In einer früheren Untersuchung¹) wurde versucht, die Struktur dieser Verbindung zu bestimmen, und zwar mit dem Ergebnis, daß sie mit 4 Molekülen pro Zelle der Raumgruppe *Pmnb* (V_{k}^{16}) angehört, wobei sämtliche Atome vierzählige Lagen in den Spiegelebenen einnehmen. Eine Bestimmung der Parameter wurde damals nicht versucht. Jetzt sind mittels neuer Drehaufnahmen und Goniometeraufnahmen die Gitterkonstanten präzisiert, die Raumgruppenbestimmung verschärft und die Strukturparameter bestimmt worden.

Gitterkonstanten. Eine Präzisionsbestimmung der Gitterkonstanten nach früher beschriebenen Methode²) ergab:

$a = 5{,}963 \pm 0{,}005~{ m \AA}$	b = 12,735	$h\pm 0,005~{ m \AA}$	c = 4,325	\pm 0,005 Å
hieraus:	a:b:c =	0,4682:1:0	,3395,	
nach Groth (umgerechn	net):	0,4674 : 1 : 0	,3391.	

Auslöschungen und Raumgruppe. An einem sehr großen Material wurden folgende Auslöschungsgesetze festgestellt:

Pyramiden	(h k l),	keine systematische Auslöschungen
Prismen	(0 k l),	keine systematische Auslöschungen
	(h 0 l),	ausgelöscht für $h+l$ ungerade
	(hk0),	ausgelöscht für k ungerade

Pinakoide wurden demgemäß nur in gradzahliger Ordnung beobachtet.

Falls die bipyramidale Symmetrie als richtig angenommen wird, geben diese Auslöschungen die Raumgruppe Pmnb. Eine systematische Untersuchung sämtlicher möglichen Raumgruppen — auf deren Darlegung wir hier verzichten — bestätigte überdies die unten in der Raum-

¹⁾ Brækken, H., und Harang, L., Z. Kristallogr. 68 (1928) 132.

²⁾ Brækken, H., Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten nach der Drehkristallmethode. Det Konglige Norske Videnskabs Selskap Forhandlingar. Bd. 4, Nr. 64, 192 (1928).

gruppe Pmnb gefolgerte Lage der Hg-Atome als die einzige mit den Intensitätsverhältnissen verträgliche.

Bestimmung der Punktlagen. a) Lage der Hg-Atome. Die Hg-Atome können nur die vierzählige Lage besetzen:

 $0 uv; \frac{1}{2} \frac{1}{2} - u \bar{v}; 0 u + \frac{1}{2} \frac{1}{2} - v; \frac{1}{2} \bar{u} v + \frac{1}{2} \dots (I)$ mit

$$S = F \cdot \cos 2\pi \left\{ \frac{1}{4}(h_1 + h_3) + u h_2 \right\} \cdot \cos 2\pi \left\{ \frac{1}{4}(h_2 + h_3) + v h_3 \right\}.$$

Daß die Anordnung der schweren Hg-Atome in der a-Richtung parameterfrei ist, wird von den Intensitäten bestätigt: die Intensitäten der Reflexe hkl und h + 2kl stimmen weitgehend überein (Fig. 4).



Fig. 4. Drehdiagramm um [400]. Zeigt die Übereinstimmung der Intensitäten J(0kl) = J(2kl) und J(1kl) = J(3kl). Um den Vergleich zu erleichtern sind einige der übereinstimmenden Stellen mit × bezeichnet.

Parameterwert u. Die Reflexe (020), (060), (0400), (0440) sind sehr schwach oder nicht bemerkt, während (040), (080), (0,12,0), (0,46,0) stark sind. Dies verlangt:

$$u = \pm \frac{1}{8}, \pm \frac{3}{8}.$$

Dieser Wert muß als ziemlich genau angesehen werden, da die Reflexe (0,10,0) und (0,14,0) äußerst schwach oder ganz ausgelöscht sind.

Parameterwert v. Um v zu bestimmen, betrachten wir die Reflexe (h0l). Die Reflexe (101), (301), (501), (701) und (004), (204), (404) sind sämtlich schwach oder ausgelöscht:

 $J(101) = \sin 2\pi v \sim 0; \quad v \sim 0 \text{ oder } \frac{1}{2}$ $J(004) = \cos 2\pi 4 v \sim 0; v \sim \pm \frac{1}{16}, \frac{3}{16}, \frac{5}{16}, \frac{7}{16},$ also $v = \frac{1}{1-\frac{1}{16}}$ oder $\frac{7}{16}$.

Zeitschr. f. Kristallographie. 89, Band.

449

Die verschiedenen Kombinationen dieser Parameterwerte u und v ergeben dieselbe räumliche Anordnung der Hg-Atome. Wir schreiben:

$$u_{Hg} = \frac{3}{8}, \ v_{Hg} = \frac{1}{16}.$$

Die Richtigkeit der so gefundenen Atomlagen wird von einer Drehaufnahme um [212] (Fig. 2) bestätigt: Schichtlinien mit Index 0, 4, 8 sind stark, solche mit Index 4, 3, 5, 7, 9 sind schwach, die mit Index 2, 4, 6 sind ausgelöscht. Auf der Gerade [212] müssen sich somit die Hg-Atome im Abstand 0, $\frac{1}{4}$, 1, $4\frac{1}{4}$... folgen, was mit der gefundenen Anordnung übereinstimmt.



Fig. 2. Drehdiagramm um [212] mit auffallenden Intensitätsunterschieden der verschiedenen Schiehtlinien.

b) Lage der *Cl*-Atome. Den *Cl*-Atomen kommt entweder eine achtzählige Lage außerhalb der Spiegelebenen (100) zu, oder zwei vierzählige Lagen (I) in denselben.

Die Lage außerhalb der Spiegelebenen ist auf Grund geometrischer sowie röntgenographischer Überlegung zu verwerfen: Die ganze Länge der *a*-Achse (5,96 Å) genügt wohl schon nicht für den Raumbedarf zweier *Cl*-Ionen in tuv und luv. Diese Anordnung wird ganz unhaltbar, wenn man bedenkt, daß t klein sein muß wegen der großen Genauigkeit, mit der die Intensitätsregel J(hkl) = J(h + 2kl) erfüllt ist.

Demnach liegen auch die Cl-Atome in den Spiegelebenen; sie besetzen zwei vierzählige Lagen (I) mit den Parametern:

 u_1 , v_1 für Cl_1 und u_2 , v_2 für Cl_2 .

In einem Ionengitter wäre der Abstand Hg—Cl etwa 2,9 Å, der Abstand Cl—Cl 3,60 Å. Mit diesen Abständen erweist es sich als unmöglich, die Ionen unterzubringen. Dies legt die Annahme eines Molekül-

450

gitters nahe; Molekülbildung fanden wir auch schon in der $HgBr_2$ -Struktur.

Der Abstand Hg—Cl in einem Molekülgitter läßt sich schwer voraussagen. Vergleich der Ionenradien der Halogene mit den bekannten Abständen:

läßt für den Abstand Hg—Cl die Annahme eines Mindestwertes von 2,2 Å verantwortbar erscheinen. In HgJ_2 , $HgBr_2$ und vielen andern Schichten- und Molekülgittern hat sich der Abstand angrenzender Halogenionen als ziemlich konstant gleich dem doppelten Ionenradius erwiesen; wir fordern also für die kleinste Entfernung zweier Cl-Ionen $2\times 1,7 = 3,4$ Å.

Wir benützen jetzt noch ein Intensitätskriterium: In der Reihe der Reflexe 0*k*0 fällt die große Intensität von 080 gegenüber 040 und 0420 auf. Sie kann nur von den *Cl*-Atomen herrühren. Wir dürfen somit annehmen, daß der Parameterwert u wenigstens eines der *Cl*-Atome um $\frac{1}{8}$ von den *Hg*-Parameterwerten verschieden ist, und also $0, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}$ oder $\frac{3}{4}$ beträgt.

Dieser und den räumlichen Bedingungen genügen nur zwei Anordnungen:

Beide liefern eine recht befriedigende Packung und Koordination. Es stellte sich aber heraus, daß nur für die Lagen A eine geeignete Präzisierung der v-Parameter Übereinstimmung mit den Intensitäten eines Drehdiagramms um [240] ergeben konnte.

c) Röntgenographische Einschränkung der Parameterwerte. Um zur Verwertung der Intensitäten brauchbare Drehdiagramme zu erhalten wurden Zylinder angefertigt, aus großen aus der Schmelze erhaltenen Kristallen, wie dies von Nieuwenkamp und Bijvoet für $PbBr_2$ angegeben wurde¹). Bei Zylindern hat man keine unregelmäßige Absorption zu befürchten, und die Diagramme (Fig. 3) bewähren sich gut zur genauen Bestimmung der Atomparameter.

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

^{29*}



Fig. 3. Zylinderdrehdiagramm um [001], mit Indizierung und Angabe der berechneten Intensitäten.

Mittels zwei Zylinderdrehdiagramme um [001] und [210] konnten die Parameterwerte eingeschränkt werden zu:

Hg	Cl_1	Cl_2
$u = 0,376 \pm 0,003$	$u_1 = 0,517 \pm 0,008$	$u_2 = 0,742 \pm 0,008$
$v=0,053\pm0,008$	$v_1 = 0,375 \pm 0,03$	$v_2 = 0.78 \pm 0.03$.

Es wird völlige Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten erhalten¹). Ein Beispiel hierfür gibt die Fig. 3.

Diskussion der Struktur. Die $HgCl_2$ -Struktur zeigt ein Molekülgitter mit fast genau geradlinigen Molekülen. Die Anordnung in (100)-Ebenen ist der des $HgBr_2$ sehr ähnlich. Die Aufeinanderfolge dieser Ebenen ist aber sehr verschieden: In $HgBr_2$ bilden die Moleküle eine Art Schichtengitter mit Hg-Ebenen (010)₀ und (010)₁²); in $HgCl_2$ sind die Hg-Atome über die Ebenen (010)_k, $\frac{1}{6}, \frac{1}{5}, \frac{1}{5}$ verteilt. Dies erklärt den



Fig. 4. Strukturmodell von $HgCl_2$ mit (120) horizontal (Spaltungsebene).

Unterschied in der (010)-Spaltbarkeit: für $HgBr_2$ sehr vollkommen, für $HgCl_2$ unvollkommen. Die Schichtenfolge der (120)-Ebenen (Fig. 4) erklärt die gute Spaltung des $HgCl_2$ nach (120) — (in Groths Bezeichnung (011)). Diese verschiedene Packung der Moleküle erklärt sich aus dem Unterschied der Polarisierbarkeiten des Chlors und des Broms: Beim stärker polarisierbaren Brom resultiert eine Art Schichtengitter, beim Cl wird eine gleichmäßige Verteilung angestrebt. Die Struktur-

- 1) Für zahlenmäßige Belegung siehe W. Scholten, Diss. Amsterdam.
- 2) Die Vertikalachse des Modelles der Fig. 5c wird hier als b-Achse bezeichnet in Übereinstimmung mit der Benennung der Achsen beim $HgCl_2$.

modelle aller Mercurihalogenide findet man in Fig. 5 nebeneinandergestellt, nach zunehmender Polarisierbarkeit des Anions geordnet.



Fig. 5. Strukturmodelle von HgF_2 -Koordinationsgitter; H_GCl_2 -Molekülgitter, kein Schichtengitter; $HgBr_2$ -Molekül- und Schichtengitter; HgJ_2 -Schichtengitter ohne Molekülbildung.

Der Abstand Hg—Cl innerhalb eines Moleküls beträgt in unserer Struktur 2,2₅ Å, in guter Übereinstimmung mit dem von Bergmann und Engel¹) aus dem Dipolmoment berechneten Wert (2,40 Å) und in genauer Übereinstimmung mit dem neuerdings von Braune und Knoke mittels Elektroneninterferenz für dampfförmiges $HgCl_2$ gefundenen Wert 2,20 Å²). Der Abstand Cl—Cl aufeinanderfolgender Moleküle (3,4 Å) ist etwas kleiner als der doppelte Goldschmidtsche Ionenradius (4,81 Å). Eine Übersicht über die Abstände in den 4 Halogeniden gibt Tab. I. Die Abstände Hal—Hal kommen dem doppelten

Т	a	b	e]	10	e	Ι	•
Т	а	D	e	16	Э.	T	

Atomabstän	de in Å	in den	vier M	ercurihal	ogeniden,	HgX_2	
Am Molekül bestimmt	Hg-F	Hg—Cl	Hg—B	r Hg—J	CI—CI	Br—Br	J-—J
strahlen		2,20	2,40	2,55			
Aus d. Kristallstruktur	$2,41 \\ Hg^{2+}$	2,25	2,50	2,75	3,4	3,7	4,2
Radius (Goldschmidt)	1,08 F^- 1,33			 	1,81	1,96	2,20

1) Bergmann und Engel, Z. physik. Chem. (B) 13 (1931) 247.

2) Braune, H., und Knoke, S., Z. physik. Chem. (B) 23 (1933) 163.

Ionenradius sehr nahe, die Verkürzung der Abstand Hg—Hal beim Übergang zu den Molakülstrukturen zeigt die stark deformierende Wirkung des Hg-Ions.

Wir möchten hervorheben, daß die Untersuchung von jedem von uns unabhängig durchgeführt wurde. Schließlich möchte der eine von uns (W. Scholten) Herrn Dr. J. M. Bijvoet für seine wertvolle Ratschläge bei der Arbeit herzlichst danken.

Zusammenfassung.

Elementarzelle:

$$\begin{split} \mathbf{a} &= 5,963 \pm 0,005 \text{ Å} \qquad \mathbf{b} = 42,735 \pm 0,005 \qquad \mathbf{c} = 4,325 \pm 0,005.\\ \text{Raumgruppe: } Pmnb \ (V_h^{16}).\\ \text{Atomlagen: } 0\,u\,v,\ \frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,-\,u\,\bar{v},\ 0\,u\,+\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,-\,v,\ \frac{1}{2}\,\bar{u}\,v\,+\,\frac{1}{2}.\\ IIg:\,u\,=\,0,376\,\pm\,0,003,\ v\,=\,0,053\,\pm\,0,008\\ Cl_1:\,u_1\,=\,0,547\,\pm\,0,008,\ v_1\,=\,0,375\,\pm\,0,03\\ Cl_2:\,u_2\,=\,0,742\,\pm\,0,008,\ v_2\,=\,0,778\,\pm\,0,03 \end{split}$$

Die Struktur ist eine Molekülstruktur mit geradlinigen Molekülen ClHgCl. Kein Schichtengitter des $HgBr_2$ -Typus, in Einklang mit der geringeren Polarisierbarkeit des Cl.

Physikalisches Institut der Techn. HochschuleTrondheim (Norwegen).

Laboratorium voor Kristallografie der Universität Amsterdam.

Eingegangen am 27. Mai 1934.