

Polymorphe Umwandlungen von Quecksilber(II)-jodid unter Anwendung hoher Drücke*

Von

Helga Mikler

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 25. März 1971)

Polymorphous Transformations of Mercury(II)-Iodide at High Pressures

By X-ray diffraction studies with a high pressure camera at room temperature and pressures up to 120 kbar three modifications of HgI_2 could be detected. The tetragonal one, stable up to 15 kbar, and the orthorhombic, stable between 15 and approximately 75 kbar, are already known. Above 80 kbar the X-ray patterns indicate the existence of a new high pressure modification. They can be indexed hexagonal with the space group $P\bar{3}c1$, $Z = 4$, with the lattice constants $a = 4.22$ and $c = 23.70 \text{ \AA}$.

Aus Röntgenaufnahmen mit einer Hochdruckkamera bei Raumtemp. lassen sich im Druckbereich bis zu 120 kbar insgesamt drei Modifikationen des HgJ_2 nachweisen. Die bis 15 kbar beständige tetragonale und die zwischen 15 und etwa 75 kbar beständige orthorhombische Modifikation sind bereits bekannt. Über 80 kbar weisen die Röntgenaufnahmen auf die Existenz einer neuen Hochdruckmodifikation. Sie lassen sich hexagonal mit der Raumgruppe $P\bar{3}c1$, $Z = 4$, indizieren. Für die Gitterparameter ergibt sich $a = 4.22$ und $c = 23.70 \text{ \AA}$.

Quecksilber(II)-jodid kristallisiert bei Zimmertemperatur und normalem Druck in einer roten tetragonalen Modifikation. Bei 131°C erfolgt¹ Umwandlung in eine gelbe orthorhombische, die bis zum Schmelzpunkt stabil bleibt. Nach Untersuchungen von *Bridgman*² ändert sich die Umwandlungstemperatur mit dem Druck, durchläuft bei 5000 atm ein Maximum (180°C) und liegt bei Zimmertemperatur unter einem Druck von 13 000 bis 14 000 atm. Letzteres Resultat wurde von *Wiederhorn*³ und *Zahner* und *Drickamer*⁴ durch Untersuchung der Druckabhängigkeit der optischen Absorptionskante bestätigt. Weiters

* Herrn Prof. Dr. H. Nowotny gewidmet.

wurden Anzeichen für eine weitere Umwandlung bei 146° C und 42 000 atm gefunden⁵, sowie möglicherweise Knickpunkte in der Scherfestigkeit—Druck-Kurve, die vielleicht auf Modifikationsänderungen hindeuten.

Als Beitrag zur Klärung dieses Problems wurde Quecksilber(II)-jodid mittels einer Hochdruckröntgenkamera bei Zimmertemperatur untersucht.

Experimenteller Teil

Kamera: Es wurde eine Hochdruckröntgenkamera Modell XKB 100 der Firma MRC verwendet. Sie arbeitet nach folgendem Prinzip: In einer Druckzelle wird durch Anschluß an eine Druckflasche ein bestimmter Gasdruck eingestellt. Dadurch preßt ein mit ihr fest verbundener Diamant von der Form eines Kegelstumpfes („piston diamond“) mit plangeschliffener Deckfläche (0,5 mm Durchmesser) die eingebrachte Substanz gegen einen zweiten Diamanten („anvil diamond“) mit größerer Planfläche (1,0 mm Durchmesser). Der auf die Probe wirkende Druck ist dann durch das Produkt aus eingestelltem Gasdruck und dem Verhältnis der beiden parallelen Flächen des „piston diamond“ gegeben. Letzteres beträgt 7500 und ist implizit im Skalenaufdruck des angeschlossenen Manometers berücksichtigt, so daß die Enddrücke direkt abgelesen werden können.

Die Druckzelle enthält außerdem Eintrittsblende und Austrittsspalt für den Röntgenstrahl, welcher „piston diamond“, Probe und „anvil diamond“ in dieser Reihenfolge durchsetzt. Die Registrierung der gebeugten Strahlung erfolgt in einer Planfilmkassette, welche hinter der Hochdruckkamera aufgestellt ist. Kamera und Filmkassette sind auf einer Schiene montiert, die gegen das Austrittsfenster der Röntgenröhre unter 45° geneigt ist. Eine Mikrometerschraube gestattet die Verschiebung der Planfilmkassette um einen definierten Betrag (Δd), so daß der *Braggsche Winkel* (2ϑ) auch ohne Kenntnis des Abstandes Film—Probe (d) aus zwei aufeinanderfolgenden Aufnahmen aus der Bedingung $\operatorname{tg} 2\vartheta = \Delta r / \Delta d$, worin Δr die Verschiebung eines Reflexes am Film bedeutet, berechnet werden kann. Von dieser Möglichkeit wurde jedoch im vorliegenden Fall wegen der langen Belichtungszeit nicht Gebrauch gemacht.

Durchführung der Versuche

Alle Aufnahmen erfolgten bei Raumtemp. (etwa 25° C) mit ungefilterter Mo-Strahlung (Siemens Kristalloflex II, 50 kV, 14 mA) und einem Blendendurchmesser von 0,5 mm. Die Belichtungszeiten betragen 24 Stdn. Der Abstand Film—Probe (d) wurde durch Eichaufnahmen mit KCl und ZnO bestimmt. Er betrug 66 mm und wurde in der Folge nicht mehr verändert. Der Beugungswinkel (2ϑ) wurde mit Hilfe der bekannten Beziehung $\operatorname{tg} 2\vartheta = r/d$ durch Vermessung der Abstände (r) der Reflexe vom Mittelpunkt bestimmt.

Bei den ersten Druckversuchen zeigte sich, daß die Proben dem Druck seitlich auswichen. Legt man jedoch ein 0,1 mm dickes Kupferplättchen mit einer Bohrung von 1 mm Durchmesser so über den „anvil diamond“, daß dessen Planfläche freibleibt und füllt die Probe in die so gebildete Vertiefung, dann läßt sich dieser Effekt vermeiden. Allerdings weichen dann die tat-

sächlich auf die Probe wirkenden Drücke von den nominellen ab, wie Testaufnahmen mit KCl, RbCl, CdS und ZnO, deren Umwandlungsdrücke⁶ bekannt sind, ergaben. Es zeigte sich, daß die angezeigten Drücke generell um etwa 20 kbar über den tatsächlichen Umwandlungsdrücken lagen. Deshalb handelt es sich bei allen in der Folge mitgeteilten Druckangaben um in diesem Sinne korrigierte Größen. Die Messungen erstreckten sich bis zu Drücken von 120 kbar. Dabei wurde der Druck jeweils für die Dauer einer Aufnahme konstant gehalten und erst vor jeder weiteren Aufnahme gesteigert.

Das verwendete HgJ₂ war ein Merck (p. a.)-Präparat. Seine Phaseneinheit wurde durch *Debye—Scherrer*-Aufnahmen überprüft (CuK_α). Die aus den Aufnahmen berechneten Gitterparameter stimmten mit den Literaturwerten gut überein (Tab. 1).

Ergebnisse

Die aus Pulveraufnahmen und mit der Hochdruckkamera in unbelastetem Zustand erhaltenen Gitterkonstanten für das tetragonale Quecksilber(II)-jodid sind zusammen mit den Werten anderer Autoren in Tab. 1 wiedergegeben. Die Indizierung ist aus Tab. 2 ersichtlich.

Tabelle 1. Gitterkonstanten von tetragonalem HgJ₂

	<i>Jeffrey und Vlasse</i> ⁷	<i>Bijvoet et al.</i> ⁸	<i>Huggins und Magill</i> ⁹	diese Arbeit	
				Pulverauf- nahmen	Hochdruck- kamera
<i>a</i>	4.361 Å	4.39 kX	4.34 kX	4.36 Å	4.36 Å
<i>c</i>	12.450 Å	12.43 kX	12.34 kX	12.44 Å	12.41 Å

Tabelle 2. Auswertung des tetragonalen HgJ₂

<i>r</i> (mm)	tg 2 ϑ	10 ³ · sin ² $\vartheta_{\text{gef.}}$	10 ³ · sin ² $\vartheta_{\text{ber.}}$	(<i>hkl</i>)	<i>I</i> _{beob.}
10.2	0.1545	5.9	—	β(101)	s
11.6	0.1775	7.6	7.5	(101), β(102)	st
13.3	0.2015	9.9	9.9	(102)	m-st
15.3	0.2318	13.2	14.0	(103)	m
17.4	0.2636	16.6	16.6	(112)	m
19.8	0.3000	21.3	—	β(200), β(114)	m-s
22.5	0.3409	26.7	{26.4 26.6}	{(114) (200)}	sst
23.8	0.3606	29.6	{29.5 29.8}	{(006) (202)}	s
25.5	0.3863	33.8	34.0	(211)	m
26.8	0.4060	37.1	{36.2 36.5}	{(106) (212)}	m

Die Umwandlung in die orthorhombische Modifikation konnte bei etwa 15 kbar beobachtet werden. Diese Modifikation dürfte bei Zimmer-

Tabelle 3. Gitterkonstanten von orthorhombischem HgJ₂

	<i>Jeffrey und Vlasse</i> ⁷	<i>Gorsky</i> ¹⁰	diese Arbeit
<i>a</i>	4.702 Å	4.674 kX	4.70 Å
<i>b</i>	7.432 Å	7.32 kX	7.43 Å
<i>c</i>	13.872 Å	13.76 kX	13.63 Å

Tabelle 4. Auswertung des orthorhombischen HgJ₂

<i>r</i> (mm)	tg 2 ϑ	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta_{\text{gef.}}$	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta_{\text{ber.}}$	(<i>hkl</i>)	<i>I</i> _{beob.}	<i>I</i> _{ber.}	
			8.7	(111)		6.3	
			9.2	(020)		0.5	
			9.8	(021)		0.7	
13.5	0.2045	10.2	10.7	(112)	sss	17.0	
			10.9	(004)		0.9	
14.6	0.2212	12.0	11.9	(022), β (023)	ss	6.4	
15.9	0.2409	14.0	14.1	(113)	sss	7.8	
16.6	0.2515	15.3	15.3	(023)	st	254.9	
18.6	0.2818	18.9	18.9	(114)	ss	14.9	
			20.0	(024)		19.6	
			22.9	(200)		11.5	
21.5	0.3257	24.5	{24.5	{(006)}	sss	{7.3	48.3
			{25.0	{(115)}		{41.0}	
			25.6	(202)		31.2	
22.0	0.3333	26.1	{26.2	{(025)}	s diff.	{49.1	68.7
			{26.3	{(130)}		{19.6}	
23.5	0.3560	29.0	{27.0	{(131)}	m	{18.8	36.2
			{29.1	{(132)}		{17.4}	
			32.0	(220)		0.6	
25.0	0.3787	32.6	{32.5	{(116)}	m-st	{36.0	45.8
			{32.5	{(133)}		{9.6}	
			{32.7	{(221)}		{0.2}	
			33.6	(026)		0.9	
			33.8	(204)		1.5	
			34.8	(222)		2.1	
			36.6	(040)		14.5	
27.0	0.4090	37.1	{37.2	{(134)}	ss diff.	{21.7	41.6
			{37.3	{(041)}		{19.9}	

temperatur bis etwa 75 kbar beständig sein. Die aus Aufnahmen zwischen 35 und 70 kbar berechneten Gitterkonstanten sind in Tab. 3 angeführt. Zum Vergleich enthält diese auch die aus der Literatur bekannten Werte. Die Indizierung und die Ergebnisse der Intensitätsrechnung sind aus Tab. 4 ersichtlich.

Bei Drücken über 80 kbar sind auf den entsprechenden Filmen kleine Linienverschiebungen und ebensolche Intensitätsänderungen im Vergleich zur orthorhombischen Modifikation deutlich feststellbar, wie die

Strichdiagramme der Abb. 1 zeigen. Die naheliegende Annahme einer Umwandlung in eine Cadmium(II)-jodid-Struktur mit $a = 4.22$ und $c = 11.85$ Å wurde durch eine Intensitätsrechnung für die Raumgruppe

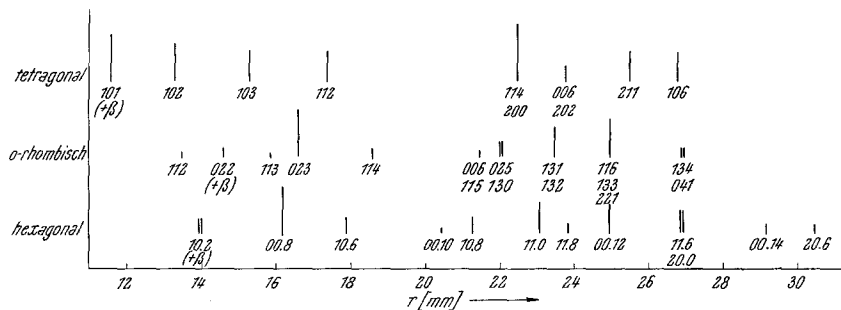


Abb. 1. Strichdiagramm der Modifikationen von HgJ_2

Tabelle 5. Auswertung des hexagonalen HgJ_2

r (mm)	$\text{tg } 2\vartheta$	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta_{\text{gef.}}$	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta_{\text{ber.}}$	(hkl)	$I_{\text{beob.}}$	$I_{\text{ber.}}$
14.0	0.2121	10.9	10.4	($10\bar{1}2$), β (0008)	s diff.	3.3
			13.1	($10\bar{1}4$)		0.3
16.2	0.2454	14.4	14.4	(0008)	st	9.4
17.9	0.2712	17.5	17.6	($10\bar{1}6$)	s	2.6
20.5	0.3106	22.4	22.5	(000 10)	sss	0.2
21.3	0.3227	23.9	23.9	($10\bar{1}8$)	s	7.5
23.1	0.3500	28.4	28.4	($11\bar{2}0$)	m	12.4
23.9	0.3681	29.6	29.3	(1122)	ss	3.4
			{32.0	{($11\bar{2}4$)		0.2}
			{32.0	{($10\bar{1} 10$)}		0.2}
25.0	0.3787	32.6	32.4	(000 12)	m	2.9
			{36.5	{($11\bar{2}6$)}		6.0}
26.9	0.4076	37.1	{37.9	{($20\bar{2}0$)}	s-m diff.	2.0}
			38.8	($20\bar{2}2$)		0.6
			41.5	($20\bar{2}4$)		0.04
			41.9	($10\bar{1} 12$)		0.005
			42.8	($11\bar{2}8$)		1.2
29.8	0.4516	43.9	44.1	(000 14)	ss	1.3
30.5	0.4621	46.1	46.0	($20\bar{2}6$)	ss	1.1

C_{6v}^4 — $C6mc$ widerlegt. Die Reflexe lassen sich jedoch hexagonal mit $a = 4.22$ und $c = 23.70$ Å indizieren. Die gefundenen Löschungen weisen auf die Raumgruppe D_{3d}^4 — $P\bar{3}c1$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Eine Intensitätsrechnung mit den Atomlagen (d) für Hg, J_I und J_{II} unter der Annahme $z_{\text{Hg}} = 0$, $z_{J_I} = 0.132$ und $z_{J_{II}} = 0.368$ ergibt eine im wesentlichen zufriedenstellende Übereinstimmung

zwischen berechneten und beobachteten Intensitäten (Tab. 5). Dazu muß bemerkt werden, daß die berechneten Intensitäten der $(11\bar{2})$ -Reflexe etwas stärker sind als die beobachteten. Der Grund dafür dürfte in der den freien Parametern anhaftenden Unsicherheit zu suchen sein. Eine Änderung letzterer war jedoch wegen der geringen Zahl der Linien und der gegebenen Filmqualität nicht möglich.

Dem Institutsvorstand, Herrn Prof. Dr. *K. Komarek*, bin ich für wertvolle Diskussionen und sein Interesse an dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

Literatur

- ¹ *R. Dworsky* und *K. L. Komarek*, *Mh. Chem.* **101**, 976 (1970).
- ² *P. W. Bridgman*, *Proc. Amer. Acad. Arts Sci.* **51**, 55 (1915).
- ³ *S. Wiederhorn*, Diss. Univ. Illinois (1960); *Gmelins Hb. d. Anorg. Chem.*, 8. Aufl., Nr. 34, Teil B, Lief. 2 (1967).
- ⁴ *J. C. Zahner* und *H. G. Drickamer*, *Phys. Chem. Solids* **11**, 92 (1959).
- ⁵ *P. W. Bridgman*, *Proc. Amer. Acad. Arts Sci.* **72**, 45 (1936).
- ⁶ *W. A. Basset*, *T. Takahashi* und *P. W. Stook*, *Rev. Sci. Inst.* **38**, 37 (1967).
- ⁷ *G. A. Jeffrey* und *M. Vlasse*, *Inorg. Chem.* **6**, 396 (1967).
- ⁸ *J. M. Bijvoet*, *A. Claassen* und *A. Karssen*, *Koninkl. Acad. Wetenschap. Amsterdam Proc.* **29**, 529 (1926).
- ⁹ *M. L. Huggins* und *P. L. Magill*, *J. Amer. Chem. Soc.* **49**, 2357 (1927).
- ¹⁰ *W. S. Gorsky*, *Physik. Z. Sowjetunion* **5**, 367 (1934).