

DULJINA KOVALENTNE VEZE ŽIVA-KLOR

Drago Grdenić

Oba halogenida žive — sublimat i kalomel — sadrže kovalentno (homeopolarno) vezani klor. To dokazuju mnoga kemijska i fizička svojstva tih spojeva. Vodene otopine sublimata imaju na primjer neznatnu elektrolitičku vodljivost. Sublimat se razmjerno lako topi u organskim otapalima i ima nisku vrijednost energije kristalne rešetke. Kristalna rešetka kako sublimata tako i kalomela nije jonska, već prava molekularna rešetka, što je ustanovljeno difrakcijom rentgenskih zraka. Kristalna rešetka tih spojeva građena je od kompaktno pakovanih molekula formule HgCl_2 u slučaju sublimata i Hg_2Cl_2 u slučaju kalomela. Molekule i jednog i drugog halogenida su linearne. Električni dipol-momenat ima vrijednost nula u oba slučaja.

Za razumijevanje prirode kovalentne veze od presudnog je značenja poznavanje međuatomskog razmaka veze (duljina veze). Međuatomski razmaci u molekulj mogu se u principu mjeriti različitim fizičkim metodama. Najvažnije su metode difrakcije rentgenskih zraka na kristalu i difrakcije elektrona na parama. Kod iole složenijih molekula vodi uglavnom prva metoda do cilja. Međuatomski razmaci u molekulama sublimata i kalomela mjereni su također tim metodama. Evo pregled rezultata.

Koordinate atoma u kristalnoj rešetki kalomela dobio je prvi R. J. Havighurst¹⁾). Kako se u ono vrijeme nije još toliko pazilo na veličinu međuatomskih razmaka, ostali su njegovi podatci izraženi na uobičajen način u formi parametara kristalne rešetke, i bili potpuno zaboravljeni. Ni jedan od kasnijih istraživača ne spominje Havighurstove rezultate. Treba još istaknuti, da je Havighurst bio među prvim istraživačima, koji su upotrebili Fourierovu sintezu funkcije elektronske gustoće u kristalu. On je iz dobivenih maksimuma mogao neposredno i vrlo točno odrediti razmake između živinog i klorovog, te živinog i živinog atoma. Zbog toga se podaci, koje je dobio Havighurst, mogu preuzeti sa sigurnošću. Ako se iz parametara rešetke što ih on daje izračuna razmak živa-klor, dobije se vrijednost 2,51 Å.

Gotovo istovremeno kao i Havighurst dobio je jednake vrijednosti i E. Hylleraas, ali samo metodom »trial and error-a«²⁾. I njegova je radnja kasnije također zaboravljena. Po-

¹⁾ R. J. Havighurst, J. Amer. Chem. Soc., 48, 2113 (1926).

²⁾ E. Hylleraas, Physikal. Z., 26, 811 (1925); Z. Physik, 36, 859 (1926).

slije toga nije više bilo rentgenskih istraživanja kalomela, već samo jedno elektronografsko, koje ću niže spomenuti.

Međuatomski razmak Hg-Cl u sublimatu određen rentgenskom strukturnom analizom iznosi $2,25 \text{ \AA}$ ³⁾.

Metodom elektronske difrakcije na parama sublimata mjeren je razmak Hg-Cl u tri navrata. H. Braune i S. Knoke⁴⁾ daju vrijednost $2,28 \text{ \AA}$. A. H. Gregg i dr.⁵⁾ dobili su istom metodom za isti razmak vrijednost $2,34 \text{ \AA}$. Razlika između prvog i drugog rezultata prelazi granice točnosti upotrebijene metode. Konačno su opet istom metodom izmjerili razmak Hg-Cl u sublimatu L. R. Maxwell i V. M. Mosley⁶⁾ i dobili vrijednost $2,27 \pm 0,03 \text{ \AA}$.

Metodom rentgenske strukturne analize mjereni su razmaci Hg-Cl i u drugim živinim spojevima. Tako je na primjer Johanson⁷⁾ za taj razmak u klor-merkuri-alkil-merkaptidima našao vrijednost $2,36 \text{ \AA}$, a Harmsen⁸⁾ nalazi u $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{HgCl}_2$ razmak od $2,34 \text{ \AA}$.

Rentgenska strukturna analiza kristala metil-merkuri-klorida i etil-merkuri-klorida⁹⁾ dala je u oba slučaja za razmak Hg-Cl vrijednost $2,50 \pm 0,03 \text{ \AA}$. Ta je vrijednost dobivena iz projekcije rasporeda elektronske gustoće, koji je određen dvodimenzionalnom Fourierovom sintezom. Izlazi dakle, da duljina veze Hg-Cl u molekuli kalomela kao i u molekuli alkil-merkuri-klorida ima istu vrijednost. Može se zaključiti, da je i priroda veze u oba slučaja ista. To uostalom dokazuje i tok krivulje elektronske gustoće uzduž veze Hg-Cl, koji je gotovo jednak kod kalomela (prema Havighurstu loc. cit.) i kod metil- i etil-merkuri-klorida.

Postoje dakle bez sumnje dvije različite duljine Hg-Cl veze: jedno je duljina te veze u kalomelu i u alkil-merkuri-kloridima, a druga, znatno kraća (cca 10%) u sublimatu.

Za normalnu kovalentnu vezu redovito je ispunjeno pravilo aditivnosti kovalentnih radiusa. Za kovalentni radius živinog atoma uzima se Paulingova¹⁰⁾ vrijednost od $1,48 \text{ \AA}$.

³⁾ H. Braekken i W. Scholten, Z. Kryst., 89, 488 (1934) sa referencama ranijih radova.

⁴⁾ H. Braune i S. Knoke, Z. physikal. Chem., B 23, 163 (1933).
⁵⁾ A. H. Gregg, G. C. Hampson, G. J. Jenkins, P. L. F. Sutton i L. E. Sutton, Trans. Faraday Soc., 33, 852 (1937).

⁶⁾ L. R. Maxwell i V. M. Mosley, Physical Rev., 57, 21 (1940).

⁷⁾ A. Johanson, Arhiv Kemi, Min. Geol., A 13, 1 (1939).

⁸⁾ E. J. Harmsen, Z. Kryst., 100, 208 (1938).

⁹⁾ D. R. Grdenić i A. I. Kitajgorodskij, Журнал физической химии, 23, 1161 (1949).

¹⁰⁾ L. Pauling i M. L. Huggins, Z. Kryst., 87, 205 (1934).

a za kovalentni radius klorovog atoma općenito je prihvaćena vrijednost od $0,99 \text{ \AA}^{11}$). Suma tih radiusa daje $2,47 \text{ \AA}$ za duljinu normalne kovalentne veze Hg-Cl. Ta je vrijednost bliska vrijednosti $2,50 \text{ \AA}$ za kalomel i alkil-merkurikloride, što pokazuje da je Hg-Cl veza u tim spojeva uglavnom normalna kovalentna veza, ali da ima u malom procentu jonski karakter, jer je nešto duža.

Od interesa je poznavanje točnog skraćenja Hg-Cl veze pri prelazu od kalomela k sublimatu. Kako sam gore naveo elektro-nografski se podaci razilaze iako se može zaključiti, da su ispravnije one vrijednosti, koje su bliže rentgenografski dobivenom podatku. Uza sve to smatrao sam potrebnim ponoviti mjerenje Hg-Cl razmaka u sublimatu rentgenografskom metodom, i to iz slijedećih razloga.

Molekule sublimata leže u kristalnoj rešetki u ravninama simetrije paralelnim plohama (100). Slijedi, da će refleksi $0kl$ biti najosjetljiviji na razmak između atoma žive i klora. Te reflekse upravo nisu mjerili Braekken i Scholten⁹⁾ nego su mjerili reflekse $hk0$. Oni te reflekse nisu mjerili zato, jer rompski prizmatski kristali sublimata rastu uzduž [001] i imaju igličastu formu. Ne mogu se dobiti dobri rentgenogrami rotirajućeg kristala oko osi [100], koja je poprijeko duljini kristala. Odlučio sam snimiti upravo reflekse $0kl$, što sam i uspio.

Htio sam nadalje ustanoviti, do kog se stepena točnosti mogu fiksirati koordinate atoma klora (dakle lakog atoma) u rešetki, koja sadrži atome žive (teške atome) na osnovu čisto rentgenskih podataka, ne obazirući se na okolnosti geometrijske prirode. Do sada se u mogućnost određivanja položaja lakih atoma u blizini teških uglavnom sumnjalo. U radnji posvećenoj kristalnoj strukturi alkil-merkuri-klorida⁹⁾ dokazana je mogućnost lokalizacije lakih atoma, i to ne samo klora nego i ugljika uz atom žive, ali uz uvjet, da su refleksi točno mjereni, da je uzet u obzir faktor apsorpcije i da se provede Fourier-ova sinteza funkcije elektronske gustoće. Moram ovdje odmah istaknuti da Fourierova projekcija ni na jednu od tri plohe u slučaju sublimata ne bi dovela do cilja. Molekule su naime tako razmještene, da bi samo trodimenzionalna Fourierova sinteza dala neposredno razmak Hg-Cl. Pomoću strukturnih amplituda dobivenih iz refleksa $0kl$ nastojao sam dakle sa što više pažnje provesti »trial and error«. Metoda i tok istraživanja opisani su u eksperimentalnom dijelu.

¹¹⁾ Vidi na primjer: L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, 2nd ed. Ithaca, N. Y. 1944, str. 164.

Iako se koordinate klorovih atoma, koje sam dobio razlikuju od onih Braekkena i Scholtena, ipak nema razlike u vrijednosti međuatomskog razmaka Hg-Cl. Rezultat je 2,25 Å. Razlika je ipak u tome što je ta vrijednost sada potvrđena drugim mjerenjem, koje se od prvog razlikuje, pa se i iznos 2,25 Å za duljinu veze Hg-Cl može smatrati pouzdanim. Ako se uzme sredina iz elektronografskih podataka 2,27 Å i 2,28 Å i rentgenografskih, onda za duljinu Hg-Cl veze u sublimatu imamo $2,26 \pm 0,02$ Å.

Osim spomenutih razmaka Hg-Cl veze nalazimo u literaturi također razmak 2,23 Å za Hg-Cl u kalomelu. Taj su razmak dobili L. R. Maxwell i V. M. Mosley¹²⁾ mjerenjem elektronske difrakcije na parama kalomela kod 200°C. Oni smatraju, da se pare kalomela sastoje od monomernih molekula HgCl. Međutim sastav kalomelovih para ispod 200°C još je uvijek u pitanju. Dokazano je doduše¹³⁾, da u parama potpuno suhog kalomela ispod 200°C nema slobodne žive, ali se pojavljuje već iznad te temperature kao rezultat disocijacije: $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 = \text{Hg} + \text{HgCl}_2$. Magnetska mjerenja običnim metodama mogla su odlučiti samo iznad temperature 250°C, tako da eventualna prisutnost paramagnetičnih molekula HgCl ispod 200°C nije mogla biti dokazana¹³⁾. Osim toga Gucker i Munch ističu, da su u slučaju neznatnih tragova vlage mogli dokazati disocijaciju kalomelovih para na živu i sublimat već kod temperatura iznad 100°. Slijedi dakle, da nije isključeno, da se podatak od 2,23 Å što ga daju Maxwell i Mosley odnosi na međuatomski razmak u molekulama sublimata. To tim više, kako oni ističu, što se difrakciona slika nije razlikovala od difrakcione slike za troatomne molekule. Radi li se pak zaista o monomernim molekulama HgCl u parama kalomela kod temperature od 200°C, tada bi bilo od interesa to dokazati i drugim metodama. Svakako bi bilo od interesa ustanoviti, može li veza koja sadrži nesporeni, »anti-bondig« elektron biti za 10% skraćena od normalne kovalentne veze.

Iz svega ovoga izlazi, da do sada postoje sigurno utvrđena dva ekstremna razmaka Hg-Cl. Jedno je razmak u kalomelu i alkil-merkuri-kloridima, koji iznosi 2,50 Å i za 0,03 Å je veći od sume kovalentnih radija, a drugo je razmak u sublimatu 2,26 Å za 8% kraći od sume kovalentnih radija.

Zanimivo je, da u molekulama kalomela, uz produženi Hg-Cl razmak postoji Hg-Hg razmak od 2,52 Å (Havighurst,

¹²⁾ F. T. Gucker, Jr. i R. H. Munch, J. Amer. Chem. Soc., 59, 1275 (1937).

¹³⁾ P. W. Selwood i R. Preckel, J. Amer. Chem. Soc., 62, 3055 (1940).

loc. cit.), koji je za čitavih 0,44 Å kraći od sume kovalentnih radija.

Razmatranje o prirodi kovalentne veze u molekulama živinih halogenida, na bazi međuatomskih razmaka, energije veze i drugih podataka, biti će saopćeno kasnije.

EKSPERIMENTALNI DIO

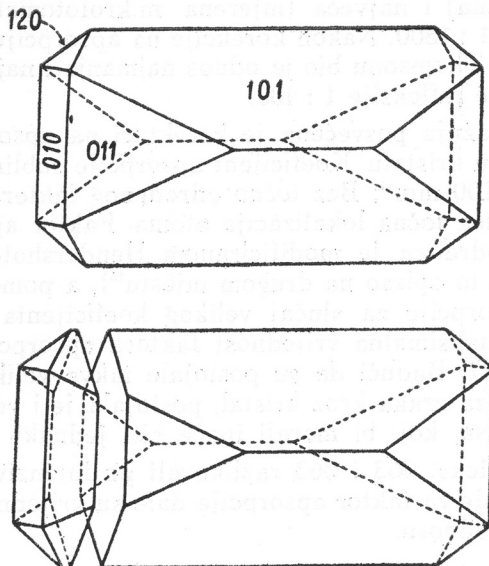
Kristali sublimata dobiveni kristalizacijom iz vodene, alkoholne ili alkoholno-vodene otopine imaju podjednaki habitus. Sve su to kristali rompsko bipiramidalne klase izduženi u smjeru osi [001] (izbor osi po Braekken-u i Scholten-u, loc. cit), uglavnom bez drugih pobočnih ploha osim {110}. I kristali sublimata, koje spominje Groth¹⁴⁾ također su svi izduženi po [001] iako bogatiji na formama. Moja je namjera bila dobiti dovoljno široki kristal i otpiliti mu uski dio paralelno (001). Tako bi dobio umjetnu kristalnu prizmu dulju u smjeru [100] nego u ostala dva smjera, koja bi se mogla okretati u uskom snopu rentgenskih zraka. Međutim svi iole veći kristali dobiveni iz alkohola bili su šuplji i svaki pokušaj brušenja svršio je neuspjehom.

Poslije toga, učinjen je čitav niz pokušaja kristalizacije iz drugih organskih otapala, čistih i u smjesi. Iz eterske otopine, kojoj je dodano malo etanola, uz vrlo polagano isparavanje otapala, dobiveni su kristali, kojih habitus do sada još nije opisan. To su dovoljno široki (2 do 3 mm prosječno, no bilo je i do 5 mm) plosnati kristali. Ispitivanje na goniometru, kao i kontrolni rentgenski snimci pokazali su, da su kristali izduženi po osi [010], široki u smjeru [100] (vidi sliku 1.). Takvi kristali upravo su mi bili i potrebni. Na kristalima su razvite plohe {010}, {120}, {011} i {101}.

Objekt za snimanje priređen je na ovaj način. Na objektom stakalcu rastalio sam nekoliko kapi tvrdog kanadskog balzama. U balzam sam pritisnuo kristal tako da je cijelom svojom plohom (010) dodirivao plohu stakalca. Kad se je balzam ukurutio zalio sam sve tek razmekšanim balzomom, držeći sve na metalnoj podlozi da se brže hladi. Sad sam brusio paralelno (010), dakle paralelno plohi stakla pomoću praška od korunda na staklenoj podlozi upotrebivši mjesto vode zasićenu otopinu sublimata. Brusio sam do debljine od cca 0,3 mm. Poslije toga bi otapao balzam u kloroformu i ispitivao odbrusak pod mikroskopom. U većini slučajeva objekti su se polomili budući da ploha

¹⁴⁾ P. Groth, Chemische Krystallographie, I, Leipzig 1906, str. 215.

kalavosti (120) upravo siječe plohu brušenja. Nakon desetak neuspjelih pokušaja dobio sam objekt, koji je potpuno zadovoljio. Imao je trapezni presjek okomito na [100] sa paralelnim stranicama 0,25 i 0,46 mm, te kosom stranicom 0,35 mm. Visina dobi-vene prizme u smjeru osi [100] bila je 2 mm. Mogla se je vrlo dobro justirati na kameri i dala vrlo dobar rentgenogram rotacije oko [100].



Sl. 1.

Snimljeno je ukupno 21 rentgenogram oscilacije u intervalu od 10° sa prekrivanjem od 2° pomoću filtriranih Cu-K_α zraka pri struji od 12 mA kroz cijev i naponom od 35 kV. Svi rentgenogrami razvijeni su istovremeno jednakim trajanjem razvijanja. Zajedno s njima razvijeni su i snimci refleksa 400 kamene soli sa različitim trajanjem ekspozicije pomoću kojih je kasnije određena karakteristika filma. Fotometriiranje refleksa ekvatorijalne linije izvršeno je mikrofotometrom. Fotometrijska krivulja svakog refleksa korigirana je pomoću krivulje pocrnjenja za dati film i uslove razvijanja, a koju sam dobio iz mjerenja pocrnjenja na refleksima kamene soli. Maksimalno pocrnjenje kod refleksa sublimata bilo je oko 2. Svim refleksima određena je integralna refleksija planimetriranjem površine, što ju zatvara korigirana fotometrijska krivulja iznad mreže na filmu. Integralna refleksija određena je za 72 refleksa *0kl* od 76 mogućih u navedenim uslovima snimanja. Od toga je kod 16 najslabijih

refleksa određena vizuelnom procjenom. Osim toga snimljeno je i izmjereno 55 refleksa tipa $Ok\bar{l}$ i $Ok\bar{l}$, koji su odlično poslužili kao kontrola za faktor apsorpcije, budući da za kristal sublimata vrijedi jednakost strukturnih amplituda $|F_{Ok\bar{l}}| = |F_{Ok\bar{l}}|$ i $|F_{Ok\bar{l}}| = |F_{Ok\bar{l}}|$, pa su im i korigirane integralne refleksije morale biti jednake. Korektura Thomsonovim i Lorentzovim faktorom izvršena je na uobičajeni način. Najmanja vrijednost integralne refleksije (vizuelna ocjena) i najveća (mjerena mikrofotometrom) odnose su se kao 1 : 1800. Nakon korekcije na apsorpciju i korekcije po Lorentzu i Thomsonu bio je odnos najmanje i najveće vrijednosti integralne refleksije 1 : 400.

Osobita pažnja posvećena je korekturi na apsorpciju rentgenskih zraka u kristalu. Koeficijent apsorpcije sublimata vrlo je velik i iznosi 100 mm^{-1} . Bez točno određenog faktora apsorpcije bila bi nemoguća točna lokalizacija atoma. Faktor apsorpcije za sve refleksije određen je modificiranom Hendershotovom metodom kako sam to opisao na drugom mjestu¹⁵⁾, a pomoću formula za faktor apsorpcije za slučaj velikog koeficijenta apsorpcije. Minimalna i maksimalna vrijednost faktora apsorpcije odnosile su se kao 1 : 27. Budući da su postojale takve velike razlike u uslovima prolaza zraka kroz kristal, postojala je i velika razlika u jačini refleksa, koji bi morali inače biti jednaki. Tako su se na primjer refleksa $0\bar{6}3$ i 063 razlikovali po intenzivnosti za 10 puta. No formule za faktor apsorpcije dale su vrijednosti faktora upravo u tom odnosu.

H. Braekken i W. Scholten³⁾ daju ove koordinate živinih i klorovih atoma u kristalnoj rešetki:*

za Hg	$y = 0,126 \pm 0,003;$	$z = 0,053 \pm 0,008$
za Cl ₁	$y = 0,267 \pm 0,008;$	$z = 0,375 \pm 0,03$
za Cl ₂	$y = 0,492 \pm 0,008;$	$z = 0,778 \pm 0,03$

¹⁵⁾ D. Grdenić, Glasnik matematičko-fizički i astronomski (Periodicum mathematico-physicum et astronomicum Societatis scientiarum naturalium Croatiae), II 4, 149 (1949).

* Što se tiče ostalih podataka o kristalnoj rešetki sublimata vidi radnju Braekkena i Scholtena. Radi orijentacije citiram samo ove podatke. Kristali sublimata pripadaju rompskoj holoedriji sa prostornom grupom $D_{2h}^{16} - Pmn\bar{2}$ i sa elementarnom stanicom: $a = 5,96 \text{ \AA}; b = 17,7 \text{ \AA}; c = 4,33 \text{ \AA}$. U elementarnoj stanici nalaze se 4 molekule HgCl_2 . Opći položaj u ovoj prostornoj grupi je osmerokrat. Kako su u elementarnoj stanici nađene samo 4 molekule, to one moraju ležati u jednom od elemenata makro-simetrije, to jest ili u centrima ili u ravninama simetrije. Nađeno je da leže u ravninama simetrije koje su paralelne s (100). Rešetka je prema tome određena s dva parametra y i z , dok je $x = \frac{1}{4}, \frac{3}{4}$.

Položaji živinog atoma su van diskusije. Veličina strukturne amplitude kod svih refleksa ovisi u prvom redu o koordinatama atoma žive. Kad se uvrste koordinate klorovih atoma prema *Braekken* i *Scholten* u nema dobrog slažanja sa izmjerenim vrijednostima. To neslažanje dolazi osobito do izražaja kod nekih refleksa. Tako se na primjer izračunate strukturne amplitude F_{0100} i F_{0140} * odnose kao 1 : 10 (s uračunatim temperaturnim faktorom). Na rentgenogramu je međutim refleks 0100 jasno vidljiv iako je vrlo slab, dok se refleks 0140 uopće nije pojavio. Pri tome je apsorpcija u prvom slučaju nešto veća nego u drugom. Pri izboru koordinata klorovih atoma pošao sam od pretpostavke da je na svaki način $F_{0140} \leq F_{0100}$. Neki sigurniji rezultat iz refleksa *0k0* neda se izvući zbog toga, jer je položaj klorovih atoma takav, da u slučaju, kad su valovi rasijani na živinim atomima u protivnim fazama, tada se i valovi rasijani na klorovim atomima međusobno slabe. Koordinata *z* ne može se dovoljnom točnošću odrediti iz refleksa *00l* jer su mogla biti izmjerena samo dva. Zato sam potražio one reflekske, kod kojih se amplitude valova rasijanih na atomima žive poništavaju, a ukupni intenzitet refleksa sastoji se od valova rasijanih na klorovim atomima. Takav je na primjer refleks 024. Računska vrijednost strukturne amplitude F_{024} za koordinate *Braekken* i *Scholten* a suviše je velika i refleks 024 morao bi biti svega dva puta slabiji od 025, a u stvari je 4 puta slabiji. Takovom probom kod svih refleksa i višekratnim izborom koordinata klorovih atoma dobio sam konačno vrijednosti, koje su na zadovoljavajući način davale tok intenzivnosti refleksa *0kl* u skladu sa izmjerenim vrijednostima. To su:

za Hg	$y = 0,126 \pm 0,002;$	$z = 0,050 \pm 0,004$
za Cl ₁	$y = 0,255 \pm 0,005;$	$z = 0,406 \pm 0,015$
za Cl ₂	$y = 0,496 \pm 0,005;$	$z = 0,806 \pm 0,015$

Kako se razabire, jedino su koordinate klorovog atoma Cl₁ izvan granica, što ih daju *Braekken* i *Scholten*. Ponavljam, međutim, da sam koordinate klorovih atoma u blizini živinih mogao odrediti iz čisto rentgenografskih podataka i da su geometrijska razmatranja bila od drugostepene važnosti. Klorovi, kao i drugi lakši atomi mogu se odrediti u blizini atoma žive uz uvjet, da se integralna refleksija vrlo točno izmjeri i provede sigurna korektura na faktor apsorpcije.

* Strukturna amplituda ima vrijednost:

$$F_{0kl} = 2 \sum f [\cos 2\pi (ky + lz) + \cos \pi (k + l) \cdot \cos 2\pi (ky - lz)],$$

a sumiranje se odnosi na atome Hg, Cl₁ i Cl₂, dakle treba uzeti odgovarajući atomni faktor *f* i pripadne koordinate *yz*.

Prilažem tabelu izračunatih vrijednosti strukturnih amplituda ($F_{\text{calc.}}$) na osnovu gornjih koordinata i strukturnih amplituda dobivenih iz izmjerenih integralnih refleksija ($F_{\text{obs.}}$). Tem-

peraturni faktor $e^{-B\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2}$ uzet je sa značenjem $B = 3,5 \cdot 10^{-16}$, a nađene vrijednosti strukturnih amplituda pomnožene su konstantnim faktorom i tako priravnane izračunatim vrijednostima, koje su izražene u elektronskim jedinicama. Vrijednosti atomskih faktora za različiti Braggovski kut uzete su iz tabela¹⁶⁾. Anizotropija temperaturnog faktora nije uzeta u obzir iako, čini se, ona dolazi do izražaja. Kod refleksa *Ok0* bilo bi bez sumnje bolje slaganje s izmjerenim vrijednostima, da je uzet temperaturni faktor s nešto većom konstantom B . $F_{\text{obs.}}$, označene zvjezdicom nisu mogle biti izmjerene, jer se nisu pripadni refleksi pojavili na filmu zbog velike apsorpcije. Vrijednosti $F_{\text{obs.}}$ u zagradama dobivene su iz integralnih refleksija ocjenjenih vizuelno, dok su ostale mjerene fotometrom, kako sam to prije opisao.

Faktor korelacije $R = \frac{\sum \{ ||F_{\text{calc.}}| - |F_{\text{obs.}}| \}}{\sum |F_{\text{obs.}}|}$ ima vrijednost $R = 0,14$.

Tabela 1

<i>Ok</i> l	$F_{\text{calc.}}$	$F_{\text{obs.}}$	<i>Ok</i> l	$F_{\text{calc.}}$	$F_{\text{obs.}}$	<i>Ok</i> l	$F_{\text{calc.}}$	$F_{\text{obs.}}$
020	+ 3	0	035	— 7	(15)	084	+ 13	(19)
040	— 162	133	041	— 4	0	091	+ 83	75
060	+ 6	0*	042	— 157	176	092	— 29	0*
080	+ 206	191	043	+ 1	0	093	+ 40	(27)
0100	— 6	(4)	044	— 33	38	094	— 32	35
0120	— 58	62	045	0	0	0101	— 35	(32)
0140	+ 5	0	051	— 143	138	0102	— 20	(14)
0160	+ 50	38	052	+ 98	97	0103	— 47	45
002	+ 155	128	053	— 31	40	0104	+ 5	0
004	+ 20	(<30)	054	+ 58	54	0111	— 76	80
011	+ 179	146	055	— 8	0	0112	— 38	(34)
012	— 53	50	061	+ 59	(61)	0113	— 18	(22)
013	+ 77	74	062	— 22	0*	0114	— 30	38
014	— 52	65	063	+ 75	89	0121	— 5	12
015	— 8	0	064	+ 10	24	0122	— 57	54
021	— 83	85	065	+ 40	43	0123	+ 1	0
022	— 39	34	071	+ 104	106	0131	— 39	36
023	— 107	89	072	+ 36	(<40)	0132	+ 34	(<36)
024	+ 12	(13)	073	+ 56	69	0133	— 11	14
025	— 51	58	074	+ 31	39	0141	+ 17	(20)
031	— 195	200	075	— 4	0*	0142	— 5	0
032	— 105	125	081	— 11	(7)	0151	+ 29	(29)
033	— 36	49	082	+ 90	98	0152	+ 11	19
034	— 65	68	083	— 6	0	0161	— 5	0

¹⁶⁾ Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen, II, Berlin 1935. str. 571.

Izračuna li se razmak atoma žive i klora u jednoj molekuli iz nadjenih koordinata, dobije se za Cl_1 veličina 2,24 Å i za Cl_2 2,26 Å, što znači, uzevši sredinu, 2,25 Å.

Klorovi atomi susjednih molekula dodiruju se na van der Waalsovom radiusu 1,755 Å, a klorovi i živini na radiusima 1,50 Å za živu i 1,74 Å za klor. Van der Waalsov radius žive jednak je dakle već ranije nađenom kod alkil-merkuri-klorida⁹⁾, dok je van der Waalsov radius klora nešto manji od vrijednosti 1,80 Å koja se obično uzima. Ovi su radiusi nađeni kod atoma koji se dodiruju kako unutar sloja tako i između susjednih slojeva.

Neka analiza točnosti rezultata ne može se dati. Integralne refleksije mjerene su maksimalnom točnošću koja se može postići kod fotografskih metoda (cca 10%). Ako se iz srednjih otklona vrijednosti atomskih koordinata izračuna vjerojatna srednja pogreška za razmak Hg-Cl izlazi $\pm 0,012$. Kako tu međutim ne vrijedi potpuno statistički zakon, može se uzeti za vjerojatnu pogrešku dva do tri puta toliko. Zato navodim za točnost $\pm 0,03$ Å.

Na kraju dužnost mi je zahvaliti prof. dr. Mladenu Pačiću, direktoru fizičkog instituta prirodoslovno-matematskog fakulteta, koji mi je stavio na raspolaganje rentgenski uređaj i sve potrebne aparate. Osobita hvala također i ing. Albertu Pregerniku, šefu tonskog odjela Jadran-filma, koji mi je susretljivo prepustio upotrebu mikrofotometra.

KEMIJSKI INSTITUT
PRIRODOSLOVNO-MATEMATSKOG FAKULTETA
UNIVERZITETA U ZAGREBU

i
FIZIČKI INSTITUT
PRIRODOSLOVNO-MATEMATSKOG FAKULTETA
UNIVERZITETA U ZAGREBU

Primljeno 2. kolovoza 1950.

ABSTRACT

The Covalent Bond Length of Mercury-Chlorine

by

D. Grdenić

There are in the literature several data on Hg-Cl bond length. They have been obtained either by X-ray diffraction on crystals or by electron diffraction on vapours of mercury halides.

X-ray analysis of the crystal structure of calomel was carried out by R. J. Havighurst¹⁾. He found a molecular lattice built up of

linear Hg_2Cl_2 molecules and determined the exact coordinates of atoms using the two-dimensional Fourier synthesis of the electron density function. These coordinates give for the Hg-Cl bond length in the calomel molecule a value of 2,51 Å.

Almost the same value for this bond length ($2,50 \pm 0,03$ Å) has been found by D. Grdenić and A. I. Kitaigorodskij⁹⁾ in molecules of CH_3HgCl and $\text{C}_2\text{H}_5\text{HgCl}$.

The value of 2,50 Å tallies well with the sum of covalent radii (2,47 Å, if 1,48 Å is taken as the covalent radius of Hg^{10}) and 0,99 Å as that of Cl^{11}) meaning that Hg-Cl bond in these compounds may be considered as a genuine single covalent bond. The increase in length for 0,3 Å points to a certain amount of ionic character.

All other values found for Hg-Cl bond length differ considerably from the sum of covalent radii^{7, 8)}. The values for the Hg-Cl bond length in sublimate (HgCl_2) are considerably less than this sum. Electron diffraction data are 2,28 Å⁴⁾, 2,34 Å⁵⁾ and 2,27 Å⁶⁾. The value obtained by H. Braekken and W. Scholten³⁾ using X-ray diffraction method amounted to 2,25 Å. They determined the crystal lattice parameters of sublimate from the rotation diagram with [001] and [210] as rotation axis. Linear molecules lie in the lattice in planes of symmetry parallel to (100) with the parameter $x = \frac{1}{4}, \frac{3}{4}$. Hence it follows that the reflections $0kl$ (rotation axis [100]) will be the most sensitive with respect to the Hg-Cl bond length. However, the crystal habit did not permit exact measurements of these reflections (needles elongated in the direction [001]).

The author succeeded in preparing crystals of a form not described hitherto. The crystals were obtained from a solution in ethyl ether containing some ethanol. They were elongated in the direction [010] and broadened in the direction [100] (fig. 1.). The forms $\{010\}$ $\{120\}$ $\{011\}$ and $\{101\}$ were clearly developed. It was possible to grind this crystal parallel to (010) by placing it on the plane (010) parallel to the plane of an object slide and fixing it with Canada balsam. Thus a prism of trapeziform cross-section was obtained and its X-ray oscillation diagrams about the axis [100] were taken with $\text{CuK}\alpha$ rays. 72 $0kl$ reflexions were obtained from the total of 76 possible ones under these conditions. The intensity of most of these spots was measured with a microphotometer. The photometer curves were corrected by means of density curves of the film. Integrated reflexions were obtained by using a planimeter.

All integral reflections were corrected for absorption by means of formulae. Hendershot's method modified for the case of large μ was used¹⁵⁾.

The values of coordinates thus obtained differ from those given by H. Braekken and W. Scholten only in the case of chlorine atom.

$$\begin{array}{l} \text{Hg} \dots y = 0,126 \pm 0,002; \quad z = 0,050 \pm 0,004 \\ \text{Cl}_1 \dots y = 0,255 \pm 0,005; \quad z = 0,406 \pm 0,015 \\ \text{Cl}_2 \dots y = 0,496 \pm 0,005; \quad z = 0,806 \pm 0,015 \end{array}$$

However, the value of the Hg-Cl bond length comes out to be the same as that of Braekken and Scholten, viz. 2,25 Å (the average between 2,24 Å and 2,26 Å). The obtained van der Waals radii are 1,50 Å for mercury and 1,755 Å for chlorine.

Table of calculated ($F_{\text{calc.}}$) and measured ($F_{\text{obs.}}$) structure amplitudes (in electronic units) is enclosed. $F_{\text{obs.}}$ marked by asterisk relate to reflections which, owing to large absorption, could not be measured. $F_{\text{obs.}}$ in brackets were obtained by visual estimation of intensity.

The temperature factor was taken with the value of constant $B = 3,5$. The anisotropy of the temperature factor was not taken into account, but the accordance of $F_{\text{calc.}}$ and $F_{\text{obs.}}$ would have been better for the reflections $0k0$, had the temperature factor been taken with $B > 3,5$.

The value of $2,26 \pm 0,02$ Å is proposed as the Hg-Cl bond length in sublimate. This is the average between X-ray and electronographic values.

Beside the quoted values there is in the literature a value of $2,23$ Å for the bond length in monomeric HgCl. This value was found by L. R. Maxwell and V. M. Mosley⁶⁾ from diffraction of electrons on calomel at 200°C . Since the composition of calomel vapour at that temperature has not yet been determined^{12, 13)}, it would be interesting to prove the existence of monomeric HgCl molecules also by other methods. If it is the case, the considerable shortening of the bond length in presence of one uncoupled anti-bonding electron would be of great interest.

Thus there are at present two extreme Hg-Cl bond lengths determined accurately. One is the length in calomel and alkyl-mercury(2)-chlorides, which amounts to $2,50$ Å and which is larger than the sum of covalent radii by $0,03$ Å; the other is the bond length of $2,26$ Å in sublimate, 8% shorter than the sum of covalent radii.

It is interesting to note that the Hg-Hg distance in calomel molecules ($2,52$ Å; Havighurst loc. cit.) is shorter for $0,44$ Å than the sum of covalent radii, while the Hg-Cl bond is lengthened.

The nature of the bond in Hg-halides has not been discussed in this paper.

CHEMICAL INSTITUTE
FACULTY OF SCIENCE
and
PHYSICAL INSTITUTE
FACULTY OF SCIENCE
UNIVERSITY OF ZAGREB, CROATIA

[Received, August 2, 1950]