

Redetermination of Hg₂I₂

Mohammed Kars,^{a*} Thierry Roisnel,^b Vincent Dorcet,^b
Allaoua Rebbah^a and Otero-Díaz L. Carlos^c

^aUniversité Houari-Boumedienne, Faculté de Chimie, Laboratoire Sciences des Matériaux, Bp 32 El-Alia Bab-Ezzouar, Algeria, ^bCentre de Diffractométrie X, Sciences Chimiques de Rennes, UMR 6226 CNRS Université de Rennes 1, Campus de Beaulieu, Avenue du Général Leclerc, France, and ^cDepartamento Inorgánica, Facultad C.C. Químicas, Universidad Complutense, 28040 Madrid, Spain
Correspondence e-mail: mkarsdz@yahoo.fr

Received 21 November 2011; accepted 31 December 2011

Key indicators: single-crystal X-ray study; $T = 150$ K; mean $\sigma(\text{Hg}-\text{Hg}) = 0.001$ Å; R factor = 0.039; wR factor = 0.044; data-to-parameter ratio = 28.1.

The crystal structure of mercurous iodide, Hg₂I₂, has been determined previously from X-ray powder diffraction data [Havighurst (1926). *J. Am. Chem. Soc.* **48**, 2113–2125]. The results of the current redetermination based on single-crystal X-ray diffraction data provide more precise geometrical data and also anisotropic displacement parameters for the Hg and I atoms, which are both situated on positions with site-symmetry $4mm$. The structure consists of linear dimers I–Hg–Hg–I extending along the c axis with an Hg–Hg distance of 2.5903 (13) Å. The overall coordination sphere of the Hg⁺ atom is a considerably distorted octahedron. The crystal specimen under investigation was twinned by non-merohedry with a refined twin domain fraction of 0.853 (14):0.147 (14).

Related literature

The structures of the mercurous halides Hg₂X₂ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) were originally determined from X-ray powder data by Havighurst (1926). Studies based on single crystals for $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ were reported by Dorm (1970) and for $X = \text{F}$ also by Grdenić & Djordjević (1956) and Schrötter & Müller (1992). For the physical properties of mercurous halides, see: Zado-khin & Solodovnik (2004); Markov *et al.* (2007, 2010); Taylor *et al.* (2011). For theoretical studies of the structures of mercurous halides, see: Liao & Zhang (1995); Liao & Schwarz (1997).

Experimental

Crystal data

Hg₂I₂ $M_r = 654.98$

Tetragonal, $I4/mmm$
 $a = 4.8974$ (9) Å
 $c = 11.649$ (2) Å
 $V = 279.40$ (9) Å³
 $Z = 2$

Mo $K\alpha$ radiation
 $\mu = 65.76$ mm⁻¹
 $T = 150$ K
 $0.10 \times 0.06 \times 0.04$ mm

Data collection

Bruker APEXII CCD
diffractometer
Absorption correction: multi-scan
(*TWINABS*; Bruker, 2006)
 $T_{\min} = 0.024$, $T_{\max} = 0.072$

448 measured reflections
253 independent reflections
164 reflections with $I > 3\sigma(I)$
 $R_{\text{int}} = 0.056$

Refinement

$R[F^2 > 3\sigma(F^2)] = 0.039$
 $wR(F^2) = 0.044$
 $S = 1.47$
253 reflections

9 parameters
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 4.99$ e Å⁻³
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -4.73$ e Å⁻³

Table 1

Selected bond lengths (Å).

Hg1–I1	2.7266 (17)	Hg1–I1 ⁱ	3.5000 (9)
--------	-------------	---------------------	------------

Symmetry code: (i) $-x - \frac{1}{2}, y - \frac{1}{2}, -z + \frac{1}{2}$.

Data collection: *APEX2* (Bruker, 2006); cell refinement: *SAINT* (Bruker, 2006); data reduction: *SAINT* and *CELL_NOW* (Bruker, 2006); program(s) used to solve structure: *SIR97* (Altomare *et al.*, 1999); program(s) used to refine structure: *JANA2006* (Petříček *et al.*, 2006); molecular graphics: *DIAMOND* (Brandenburg & Putz, 2005); software used to prepare material for publication: *JANA2006*.

Supplementary data and figures for this paper are available from the IUCr electronic archives (Reference: WM2566).

References

- Altomare, A., Burla, M. C., Camalli, M., Cascarano, G. L., Giacovazzo, C., Guagliardi, A., Moliterni, A. G. G., Polidori, G. & Spagna, R. (1999). *J. Appl. Cryst.* **32**, 115–119.
- Brandenburg, K. & Putz, H. (2005). *DIAMOND*. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.
- Bruker (2006). *APEX2*, *SAINT*, *CELL_NOW* and *TWINABS*. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Dorm, E. (1970). *J. Chem. Soc. D*, pp. 466–467.
- Grdenić, D. & Djordjević, C. (1956). *J. Chem. Soc.* pp. 1316–1319.
- Havighurst, R. J. (1926). *J. Am. Chem. Soc.* **48**, 2113–2125.
- Liao, M. S. & Schwarz, W. H. E. (1997). *J. Alloys Compd.* **246**, 124–130.
- Liao, M. S. & Zhang, Q. (1995). *J. Mol. Struct. (THEOCHIM)*, **358**, 195–203.
- Markov, Yu. F., Knorr, K. & Roginski, E. M. (2007). *Ferroelectrics*, **359**, 82–93.
- Markov, Yu. F., Roginski, E. M. & Wallacher, D. (2010). *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* **74**, 1198–1202.
- Petříček, V., Dušek, M. & Palatinus, L. (2006). *JANA2006*. Institute of Physics, Praha, Czech Republic.
- Schrötter, F. & Müller, B. G. (1992). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **618**, 53–58.
- Taylor, R. E., Bai, S. & Dybowski, C. (2011). *J. Mol. Struct.* **987**, 193–198.
- Zado-khin, B. S. & Solodovnik, E. V. (2004). *Phys. Solid State*, **46**, 2110–2114.

supporting information

Acta Cryst. (2012). E68, i11 [doi:10.1107/S1600536811056339]

Redetermination of Hg₂I₂

Mohammed Kars, Thierry Roisnel, Vincent Dorcet, Allaoua Rebbah and Otero-Díaz L. Carlos

S1. Comment

Les cristaux d'halogénures de mercure(I) de formulation Hg₂X₂ (X = F, Cl, Br et I) sont connus pour leurs propriétés physiques anisotropes (acousto-optiques, biréfringences *etc.*). Ces dernières années, ces composés ont fait l'objet de nombreux travaux, essentiellement pour leurs propriétés dynamiques (Zadokhin & Solodovnik, 2004), ferroélastiques (Markov *et al.* 2007, 2010) et résonances magnétiques nucléaires (NMR) (Taylor *et al.*, 2011). La présence de liaisons Hg—Hg, qui est l'une des caractéristiques de ce type de composé a suscité plusieurs études quant à la nature et aux propriétés de ces liaisons (Liao & Zhang, 1995; Liao & Schwarz, 1997). La structure de ces halogénures a été déterminée au préalable par diffraction des rayons X sur poudre (Havighurst, 1926), puis sur monocristal pour Hg₂X₂ (X: F, Cl et Br) par Dorm (1970) et pour Hg₂F₂ par Schrötter & Müller (1992). La structure de Hg₂I₂ est analogue à celle des autres halogénures, elle est caractérisée par des chaînes linéaires I—Hg—Hg—I le long de l'axe *c* (Fig. 1). A la différence des autres halogénures formés par les ions Hg₂⁺² et X⁻, l'iode de mercure(I) Hg₂I₂ quant à lui est caractérisé par des dimères 'HgI' (Grdenić & Djordjević, 1956).

La présente redétermination par diffraction des rayons X sur monocristal, fournit plus de précisions sur les distances interatomiques, ainsi que sur les paramètres d'agitation thermiques (ADP's). Les liaisons Hg—Hg [2.5903 (13) Å] et Hg—I [2.7266 (17) Å] sont différentes de celles observées par Havighurst (1926) [respectivement 2.694 et 2.682 Å]. Quatre longues distances Hg—I de 3.5000 (9) Å sont aussi observées, donnant aux atomes de Hg un environnement octaédrique distordu (Fig. 2). Les résultats obtenus sur monocristal montrent une tendance des différentes liaisons à varier selon l'électronégativité de l'halogène (Havighurst, 1926). En effet, la liaison Hg—halogène augmente du fluor à l'iode d'environ 0.58 et 0.78 Å respectivement pour la courte et la longue distance: Hg—F [2.14 (2) et 2.715 (5) Å]; Hg—Cl [2.43 (4) et 3.209 (6) Å]; Hg—Br [2.71 (2) et 3.32 (1) Å] et Hg—I [2.7266 (17) et 3.5000 (9) Å]; quant à liaison Hg—Hg, elle augmente seulement de 0.08 Å: F [2.507 (1) Å]; Cl [2.526 (6) Å]; Br [2.49 (1) Å] et I [2.5903 (13) Å]. Ceci contredit en partie les conclusions de Liao & Zhang, (1995) and Liao & Schwarz (1997), selon lesquelles la liaison Hg—Hg est indépendante de l'électronégativité de l'halogène. Toutefois une redétermination structurale de Hg₂Br₂ semble nécessaire pour confirmer cette tendance. Enfin, il faut remarquer que comme pour les autres halogénures de mercures(I), l'agitation thermique (ADP's) autour du mercure *U*₁₁(Hg) est supérieure à *U*₃₃(Hg), alors qu'autour de l'iode elle est comparable à celles des autres halogènes.

S2. Experimental

Les monocristaux de Hg₂I₂ ont été obtenus lors des essais de synthèse du clathrate I₈Hg₁₀Ge₃₆, à partir d'un mélange d'éléments purs et en présence de HgO et WO₃ comme agents précurseurs. Le mélange broyé puis scellé dans un tube en quartz, est porté à une température de 1073 K pendant environ 10 jours. Des cristaux de la phase α-Ge ont été aussi identifiés.

S3. Refinement

La structure a été déterminée par isotopie aux halogénures de mercure(I) dans le groupe d'espace $I4/mmm$. Le cristal étudié correspond à une macle non-mériédrique, constitué de deux individus mis en évidence par le programme *CELL_NOW* (Bruker, 2006) avec une matrice de macle de $[0.137\ 0.983\ 0.053, 0.984\ -0.149\ 0.038, 0.250\ 0.262\ -0.988]$.

La structure a été affinée avec *JANA2006* en utilisant un fichier de type *HKL5* créé par le programme *TWINABS* (Bruker, 2006) et contenant la contribution de ces deux individus. En fin d'affinement, la fraction en volume des composants est de: 0.853 (14): 0.147 (14), et la carte de densité électronique est de: $\rho_{\max} = 4.99\ e\ \text{\AA}^{-3}$ (localisée à 0.88 Å de I) et $\rho_{\min} = -4.73\ e\ \text{\AA}^{-3}$ (localisée à 1.99 Å de Hg).

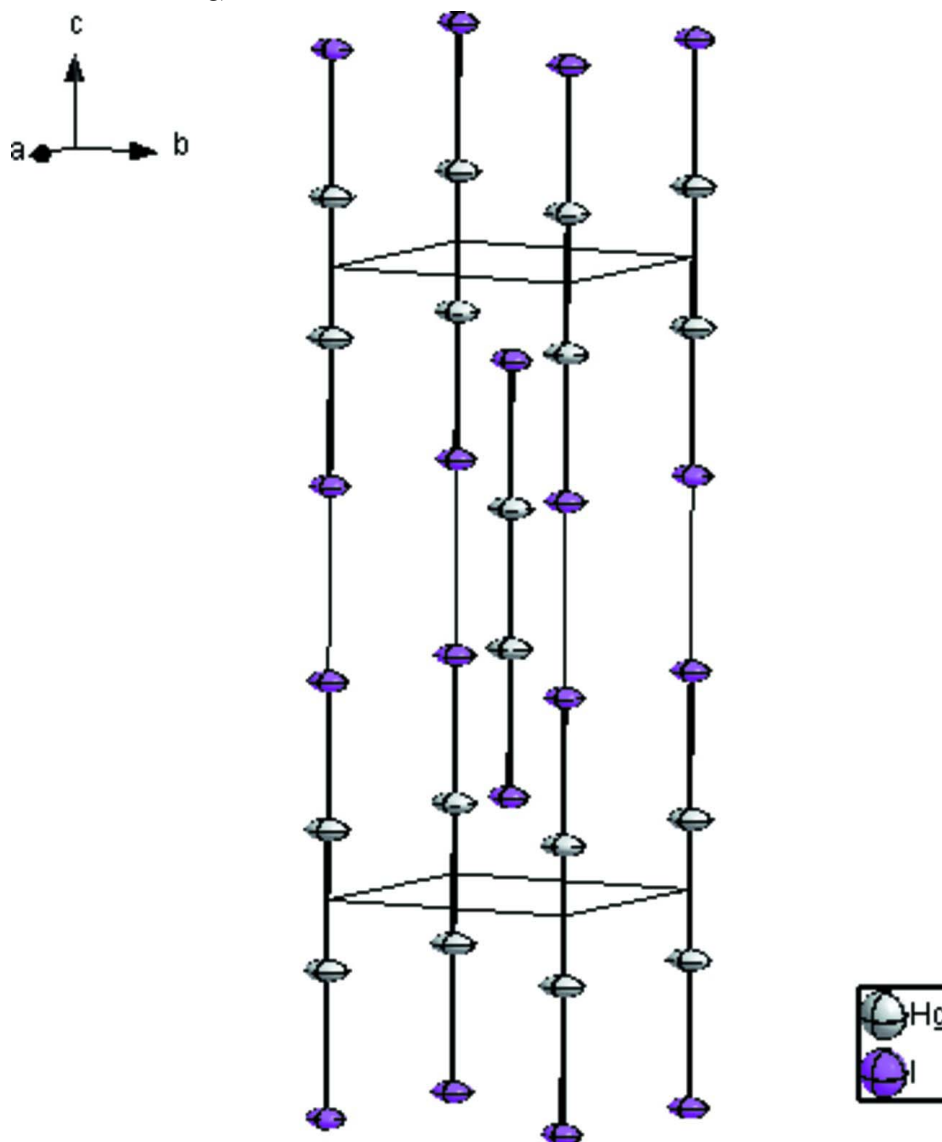
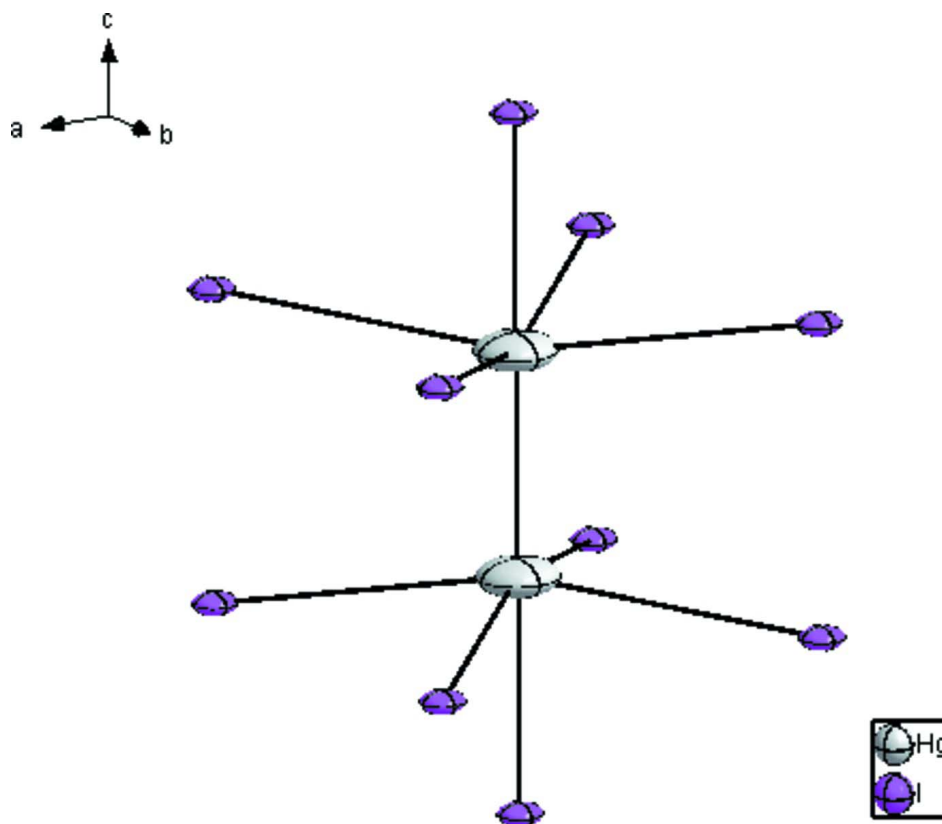


Figure 1

Structure de Hg₂I₂ montrant les chaînes linéaire I—Hg—Hg—I le long de l'axe *c*, avec un déplacement des ellipsoïdes à 80% de probabilité.

**Figure 2**

Environnement octaédrique distordu des atomes de Hg, avec un déplacement des ellipsoïdes à 80% de probabilité.

mercury(I) iodide*Crystal data*Hg₂I₂ $M_r = 654.98$ Tetragonal, $I4/mmm$ Hall symbol: $-I42$ $a = 4.8974(9) \text{ \AA}$ $c = 11.649(2) \text{ \AA}$ $V = 279.40(9) \text{ \AA}^3$ $Z = 2$ $F(000) = 532$ $D_x = 7.783 \text{ Mg m}^{-3}$ Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$

Cell parameters from 274 reflections

 $\theta = 4.5\text{--}32.9^\circ$ $\mu = 65.76 \text{ mm}^{-1}$ $T = 150 \text{ K}$

Prism, black

 $0.10 \times 0.06 \times 0.04 \text{ mm}$ *Data collection*Bruker APEXII CCD
diffractometer

Radiation source: X-ray tube

Graphite monochromator

 ω and φ scans

Absorption correction: multi-scan

(TWINABS; Bruker, 2006)

 $T_{\min} = 0.024$, $T_{\max} = 0.072$

448 measured reflections

253 independent reflections

164 reflections with $I > 3\sigma(I)$ $R_{\text{int}} = 0.056$ $\theta_{\max} = 39.6^\circ$, $\theta_{\min} = 3.5^\circ$ $h = -5 \rightarrow 6$ $k = 0 \rightarrow 8$ $l = 0 \rightarrow 20$

Refinement

Refinement on F
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.039$
 $wR(F^2) = 0.044$
 $S = 1.47$
 253 reflections
 9 parameters
 0 restraints
 0 constraints

Weighting scheme based on measured s.u.'s $w = 1/(\sigma^2(F) + 0.0001F^2)$
 $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.0003$
 $\Delta\rho_{\max} = 4.99 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
 $\Delta\rho_{\min} = -4.73 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
 Extinction correction: B-C type 1 Gaussian
 isotropic (Becker & Coppens, 1974)
 Extinction coefficient: 27 (7)

Special details

Refinement. The refinement was carried out against all reflections. The conventional R -factor is always based on F . The goodness of fit as well as the weighted R -factor are based on F and F^2 for refinement carried out on F and F^2 , respectively. The threshold expression is used only for calculating R -factors *etc.* and it is not relevant to the choice of reflections for refinement. The crystal studied was twinned by non-merohedry with a refined twin domain fraction of 0.853 (14): 0.147 (14). The program used for refinement, *Jana2006*, uses the weighting scheme based on the experimental expectations, see `_refine_ls_weighting_details`, that does not force S to be one. Therefore the values of S are usually larger than the ones from the *SHELX* program.

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2)

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Hg1	0	0	0.11118 (6)	0.0263 (2)
I1	0	0	0.34524 (10)	0.0207 (3)

Atomic displacement parameters (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Hg1	0.0356 (4)	0.0356 (4)	0.0078 (3)	0	0	0
I1	0.0271 (6)	0.0271 (6)	0.0079 (5)	0	0	0

Geometric parameters (\AA , $^\circ$)

Hg1—Hg1 ⁱ	2.5903 (13)	Hg1—I1 ⁱⁱⁱ	3.5000 (9)
Hg1—I1	2.7266 (17)	Hg1—I1 ^{iv}	3.5000 (9)
Hg1—I1 ⁱⁱ	3.5000 (9)	Hg1—I1 ^v	3.5000 (9)
Hg1 ⁱ —Hg1—I1	180.0 (5)	I1 ^{iv} —Hg1—I1 ^v	88.795 (15)
Hg1 ⁱ —Hg1—I1 ⁱⁱ	98.34 (2)	Hg1—I1—Hg1 ⁱⁱ	98.34 (2)
Hg1 ⁱ —Hg1—I1 ⁱⁱⁱ	98.34 (2)	Hg1—I1—Hg1 ⁱⁱⁱ	98.34 (2)
Hg1 ⁱ —Hg1—I1 ^{iv}	98.34 (2)	Hg1—I1—Hg1 ^{iv}	98.34 (2)
Hg1 ⁱ —Hg1—I1 ^v	98.34 (2)	Hg1—I1—Hg1 ^v	98.34 (2)
I1—Hg1—I1 ⁱⁱ	81.66 (2)	Hg1—I1—I1 ^{vi}	180.0 (5)
I1—Hg1—I1 ⁱⁱⁱ	81.66 (2)	Hg1 ⁱⁱ —I1—Hg1 ⁱⁱⁱ	88.795 (16)
I1—Hg1—I1 ^{iv}	81.66 (2)	Hg1 ⁱⁱ —I1—Hg1 ^{iv}	88.795 (16)
I1—Hg1—I1 ^v	81.66 (2)	Hg1 ⁱⁱ —I1—Hg1 ^v	163.32 (4)
I1 ⁱⁱ —Hg1—I1 ⁱⁱⁱ	88.795 (15)	Hg1 ⁱⁱ —I1—I1 ^{vi}	81.66 (2)
I1 ⁱⁱ —Hg1—I1 ^{iv}	88.795 (15)	Hg1 ⁱⁱⁱ —I1—Hg1 ^{iv}	163.32 (4)
I1 ⁱⁱ —Hg1—I1 ^v	163.32 (4)	Hg1 ⁱⁱⁱ —I1—Hg1 ^v	88.795 (16)

$I1^{iii}-Hg1-I1^{iv}$	163.32 (4)	$Hg1^{iii}-I1-I1^{vi}$	81.66 (2)
$I1^{iii}-Hg1-I1^v$	88.795 (15)	$Hg1^{iv}-I1-Hg1^v$	88.795 (16)

Symmetry codes: (i) $-x, y, -z$; (ii) $-x-1/2, y-1/2, -z+1/2$; (iii) $-x-1/2, y+1/2, -z+1/2$; (iv) $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$; (v) $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$; (vi) $-x, y, -z+1$.