# チオシアン酸水銀金属塩と固体液

飯　塚　正　勝*

# Metallic Mercuric Thiocyanates and Solid Solutions

Masakatsu Iizuka

**抄　録**

鏡検分析に主要な試薬である，チオシアン酸水銀アンモンによる沈殿生成物のチオシアン酸水銀カドミュウム，$CdHg(SCN)_4$，チオシアン酸水銀銅，$CuHg(SCN)_4$，チオシアン酸水銀ニッケル，$NiHg_2(SCN)_6$ の結晶構造と，これらの間に見られる固溶体について考察した．結晶庄構造を（References参照）次に示す．これらの実験は，著者が行ったものである．

結晶構造解析は，回析X線による等角傾斜法，及びプリセッション写真を用いた．

## 1．チオシアン酸水銀カドミュウム，$CdHg(SCN)_4$

空間群　$I\bar{4}$

格子定数は，

$a = 11.48$ Å　$c = 4.33$ Å

である．

密度の観測値は，3.062 g /cc，

計算値は，3.079 g /cc で，

これらはよく一致しいる．

Zは，2である．

各原子の位置は，次の表1，及び図1の通りである．

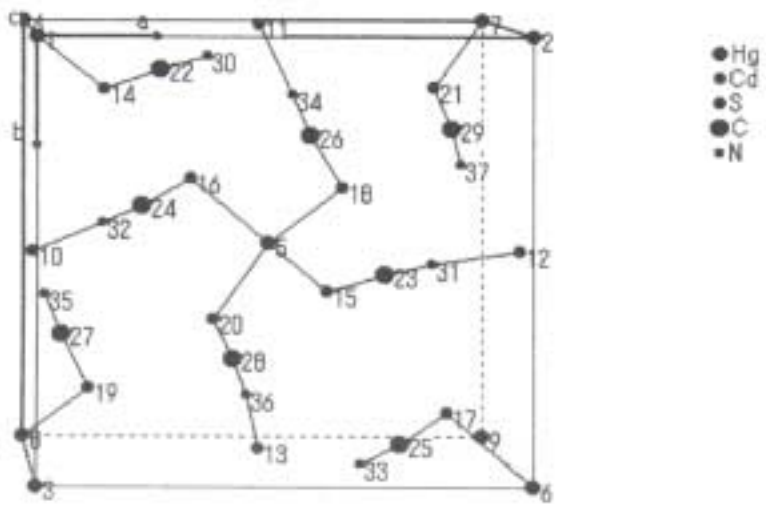
表1

Coordinates of atoms in CdHg(SON)$_4$

| Atom | Equipoint | x | y | z |
|---|---|---|---|---|
| Hg | 2a | 0 | 0 | 0 |
| Cd | 2c | 0 | 1/2 | 1/4 |
| S | 8g | 0.1469 | 0.1335 | 0.2901 |
| C | 8g | 0.2562 | 0.0804 | 0.1180 |
| N | 8g | 0.3454 | 0.0477 | 0.0228 |

*いいづか　まさかつ　文教大学教育学部

図1




チオシアン酸水銀亜鉛，$ZnHg(SCN)_4$ の粉末X線の反射は，チオシアン酸水銀カドミュウムの反射とよく一致しているので，これらの構造は同じものと考えられる．チオシアン酸水銀亜鉛の格子定数は

$a = 11.06$ Å　$c = 4.43$ Å

である．

2．チオシアン酸水銀銅，$CuHg(SCN)_4$ の結晶構造

空間群　Pbcn

格子定数は，

$a = 9.04$ Å　$b = 7.63$ Å　$c = 15.18$ Å

である．

密度の観測値は，　3.1451 g /cc，

計算値は，　3.1697 g /cc で，

これらはよく一致しいる．

Zは，4である．

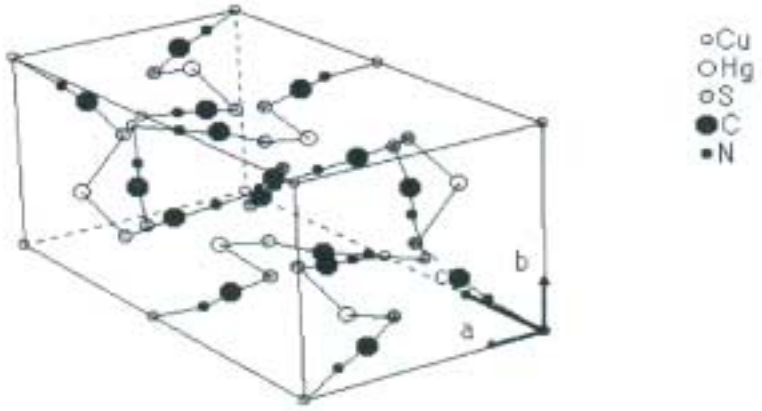
各原子の位置は，次の表2，及び図2の通りである．

表2

Coordinates of atoms in CdHg(SON)$_4$

| Atom | Equipoint | x | y | z |
|---|---|---|---|---|
| Cu | 4a | 0 | 0 | 0 |
| Hg | 4c | 0 | 0.54561 | 1/4 |
| S(1) | 8d | 0.21097 | 0.31532 | 0.23567 |
| C(1) | 8d | 0.15256 | 0.19159 | 0.14900 |
| N(1) | 8d | 0.09471 | 0.10899 | 0.10518 |
| S(2) | 8d | 0.49449 | 0.16440 | 0.40670 |
| C(2) | 8d | 0.32863 | 0.09160 | 0.44281 |
| N(2) | 8d | 0.18115 | 0.05497 | 0.46913 |

図2




3．チオシニアン酸水銀ニッケル，$NiHg_2(SCN)_6$ の結晶構造

空間群　　Pnnm

格子定数は，

a＝7.36 Å　b＝18.98 Å　c＝12.85 Å

である．

密度の観測値は，2.9798ｇ/cc，

計算値は，2.9904ｇ/cc で，

これらはよく一致しいる．

Ｚは，４である．

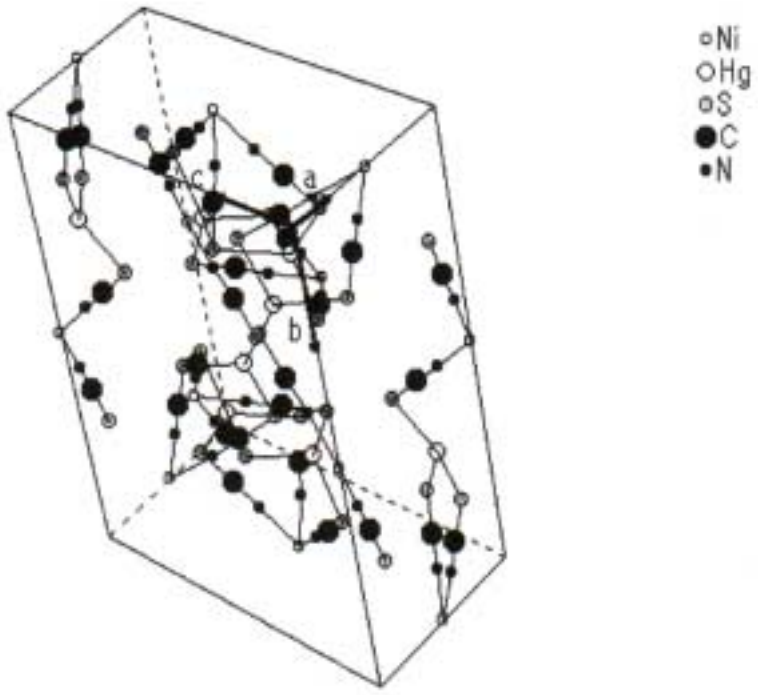
各原子の位置は，次の表３，及び図３の通りである．

表3

Coordinates of atoms in $CdH_2(SON)_6$

| Atom | Equipoint | x | y | z |
|---|---|---|---|---|
| Ni( 1 ) | 2c | 0 | 1 / 2 | 0 |
| Ni( 2 ) | 2d | 0 | 1 / 2 | 1 / 2 |
| Hg | 8h | 0.04874 | 0.21283 | 0.15573 |
| S( 1 ) | 4g | 0.24002 | 0.21010 | 0 |
| C( 1 ) | 4g | 0.322 | 0.135 | 0 |
| N( 1 ) | 4g | 0.395 | 0.085 | 0 |
| S( 2 ) | 4g | 0.31674 | 0.26192 | 1 / 2 |
| C( 2 ) | 4g | 0.381 | 0.172 | 1 / 2 |
| N( 2 ) | 4g | 0.427 | 0.105 | 1 / 2 |
| S( 3 ) | 8h | 0.11045 | 0.32013 | 0.25702 |
| C( 3 ) | 8h | 0.072 | 0.381 | 0.172 |
| N( 3 ) | 8h | 0.048 | 0.427 | 0.101 |
| S( 4 ) | 8h | 0.03104 | 0.09486 | 0.22754 |
| C( 4 ) | 8h | 0.190 | 0.061 | 0.150 |
| N( 4 ) | 8h | 0.311 | 0.035 | 0.092 |

図3




チオシアン酸水銀カドミュウムと，チオシアン酸水銀亜鉛の構造は，前述のようによく似ているので，カドミュウムイオンと亜鉛イオンを交換する固溶体を作る．（4図)
図において，$(Cd_2 + 1, Zn^2 + 1)$ のX線粉末回析線は，$CdHg(SCN)_4$ と $ZnHg(SCN)_4$ の間にある．

チオシアン酸水銀カドミュウムと，チオシアン酸水銀ニッケルとは，固溶体を作る範囲は狭い．ニッケルイオンが1で，カドミュウムイオンの量を変化させると，カドミュウムイオンが10のときは，ほとんどチオシアン酸水銀カドミュウムのX線粉末回析線のパターンになる．

また，カドミュウムイオンが0.25以下になると，チオシアン酸水銀ニッケルのX線粉末回析線のパターンになる．
カドミュウムイオンが2のときは，その両者の回析線が存在する．（5図)
同じようなことは，チオシアン酸水銀（亜鉛，銅）などにもみられる．（6図）

図4
X-ray powder pattern of cadmium zinc mercuric thiocyanate

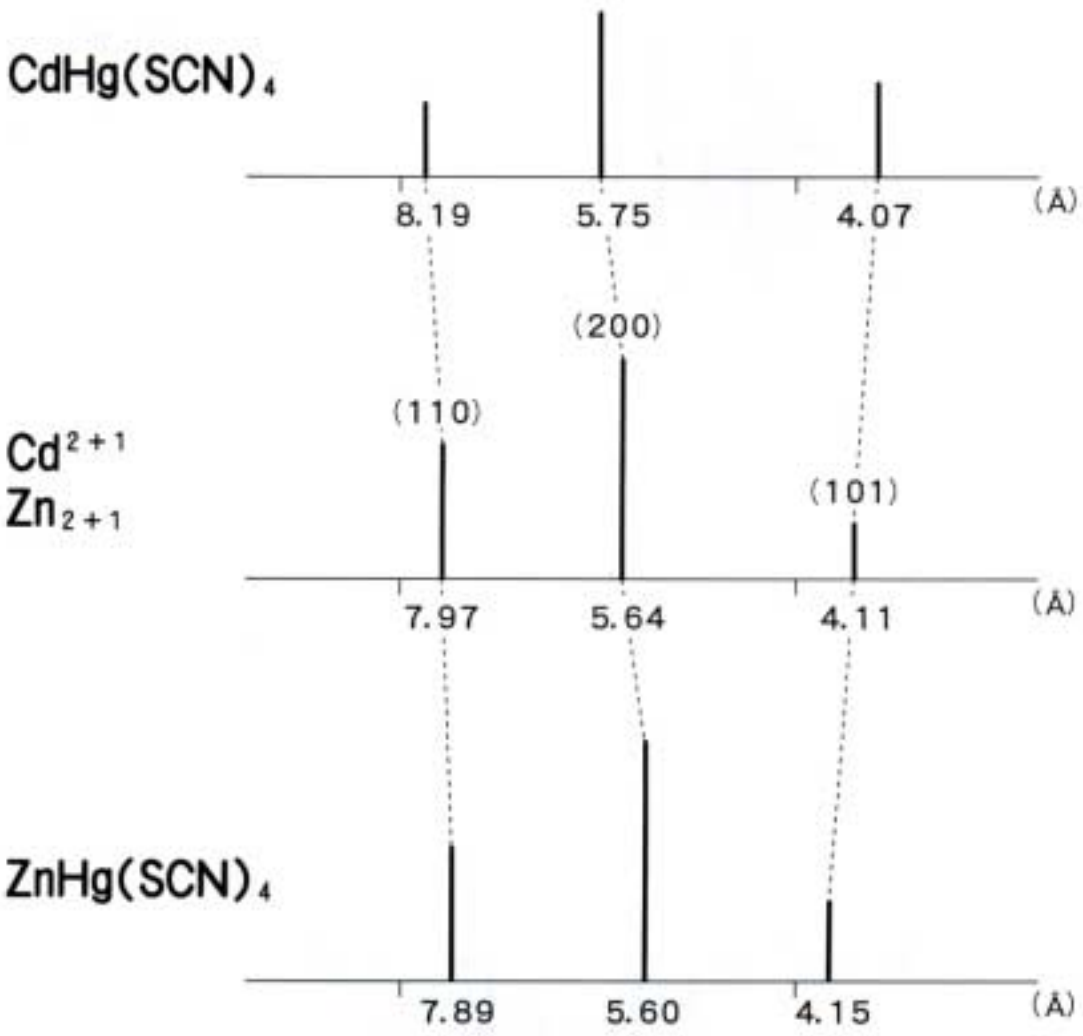


図5
X-ray powder patterns of cadmium nickel mercuric thiocyanate

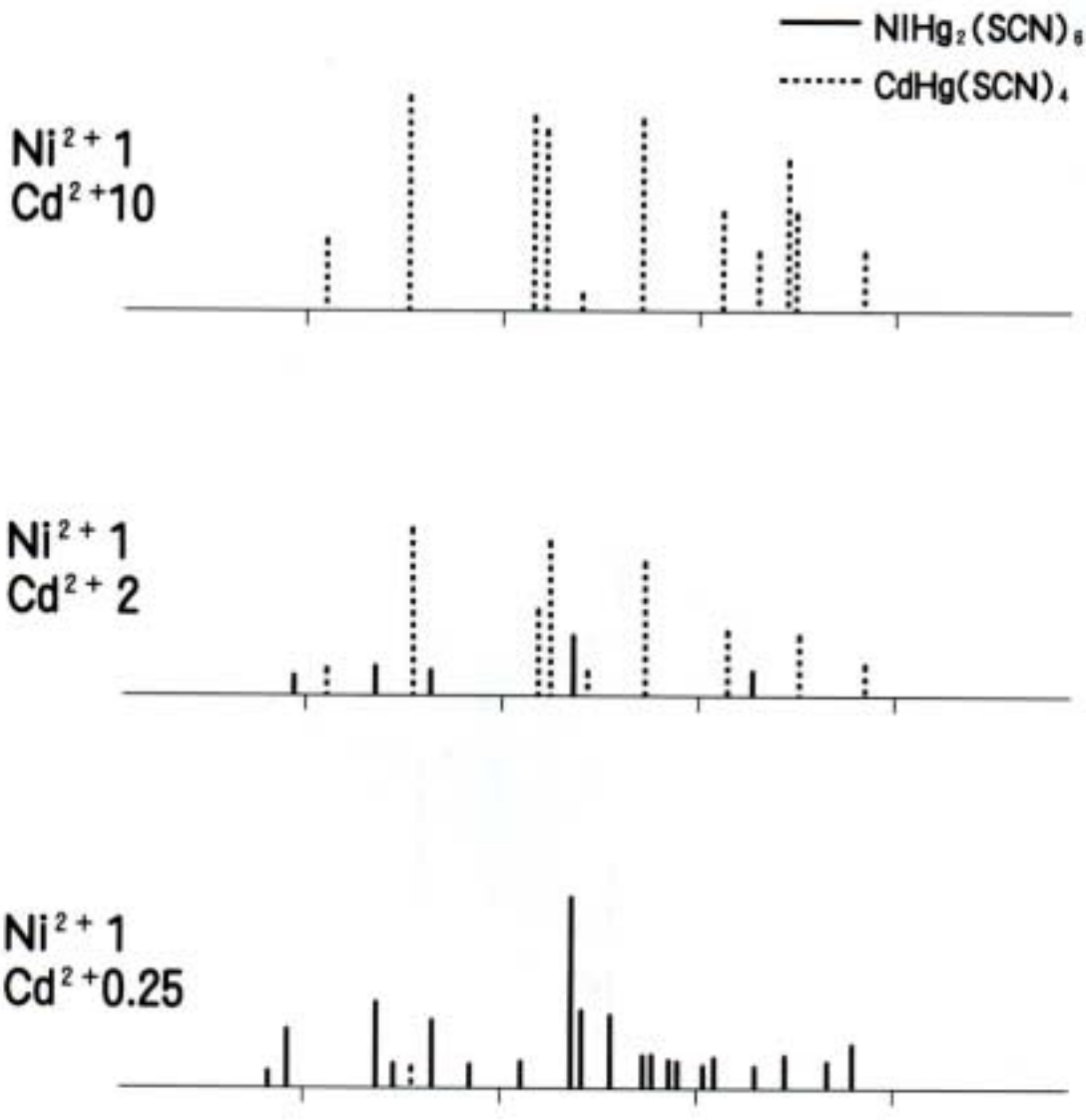
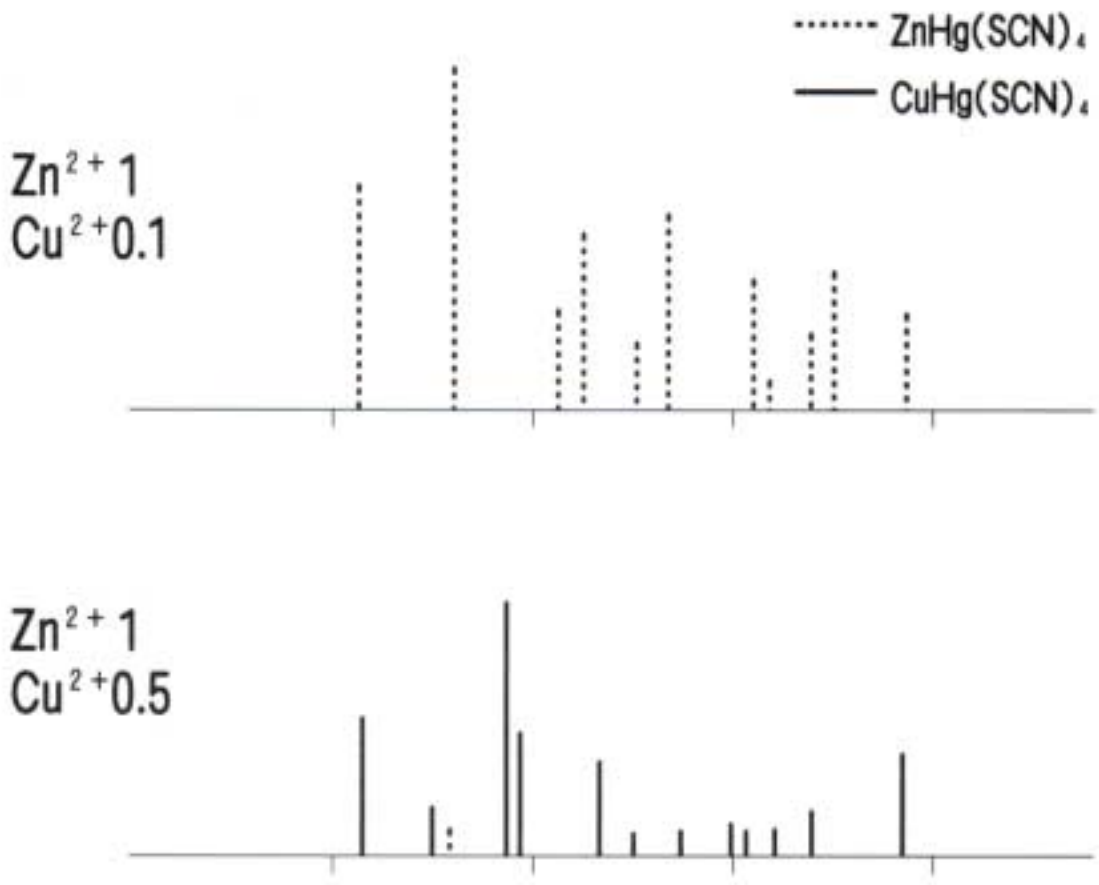


図6

X-ray powder patterns of zinc cupric mercuric thiocyanate



References


Behrens H. Mikrochemisch Methoden. Amsterdam, 1882

Buerger M. J. A new approach to crystal-structure analysis. Acta Cryst. 4,531 (1951)

Chamot E. M. and Mason C. W. Handbook of chemical microscopy New York (1931)

Cruickshank D. W. J. The comparison of theoretical and experimental determinations of molecular structures, with applications to naphthalene and anthracene. Acta Cryst. 6,698 (1953)

Iizuka M. and Sudo T. Crystal structure of cadmium mercuric thiocyanate. Z. Krist. 126,376 (1968)

Jeffery J. W. Crystal strucrure of $CoHg(SCN)_4$ . Nature 159,610 (1947)

Jeffery J. W. An attempt to distinguish between carbon and nitrogen in $CoHg(SCN)_4$ .Acta Cryst. 16,A66 (1963)

Lavine L. R. and Rollett Crystal structure refinement by least-squares with the electro data computer. Acta. Cryst 9,269 (1956)

Lawrence F. D. and Chin H. W. Crystal structure of $(BrMn(CO)_4)_2$ Acta Cryst. 16,611 (1963)

Mann C. K. and Swanson C. L. Cation exchange elution of metallic chlorides by hydrochloric acid. Analyt. Chem. 33,459 (1961)

Sakurai T. A nuclear quadrupole resonance and X-ray study of the crystal structure of tetrachloro-hydroquinone Acta Cryst. 15,443 (1962)

Straumanis M. and Ence E. Uder das System $Zn(Hg(CNS)_4)$-$Cu(Hg(CNS)_4)$. Z. Anorg. Allgem. Chem. 228,334 (1936)

Straumanis M. Die L slichkeit von Cu-Ionen im $Cd(Hg(CNS)_4)$ Z. Anorg. Allgem. Chem. 233,201 (1937)

Sudo T Kobutsu Kagaku. Kyoritsu zensho Tokyo, 1959

Takeuchi Y. and Saito Y. Structure of reineckate complex ion. Bull. Chem. Soc. Japan 29,4,319 (1957)

Vand V., Eiland P. F. and Pepinsky R. Analytical representation of atomic scattering factors. Acta Cryst. 10,303 (1957)

Wilson A. J. C. "The probability distribution of X-ray intensities Acta Cryst. 2,318 (1949)

Wychoff R. W. G. Crystal structures. New York, 1965