

Die Struktur von Hg_2NHBr_2 *

VON KLAUS BRODERSEN

Chemisches Institut der Universität (Anorganische Abteilung), Tübingen, Deutschland

(Eingegangen am 11. März 1955)

Hg_2NHBr_2 is hexagonal with: $a = 6.97_1 \pm 0.005$ and $c = 6.16_3 \pm 0.005$ kX. There are two molecules in the cell, and the space group is D_3^2-C321 . NH groups and Hg atoms form two-dimensional layers in this structure. Each NH group is surrounded by three Hg atoms, and each Hg atom is bound to two NH groups. The N atoms form tetrahedral sp^3 bonds; therefore the $[\text{Hg}_3(\text{NH})_2]$ layers are slightly puckered. Br^- ions are situated in the holes of the six-cornered layers, $(\text{HgBr}_3)^-$ groups between the layers. The Hg-N distance is 2.13 kX. (in Hg_2NBr 2.06 kX. and in HgNH_2Br 2.17 kX.). The Hg-Br distance in the $(\text{HgBr}_3)^-$ groups is 2.6 ± 0.1 kX. This 'leaf-structure' of Hg_2NHBr_2 completes the structure system of the Hg-N compounds.

1. Einführung

Die lange Zeit umstrittene Konstitution der Präzipitate und der Millonschen Base und ihrer Salze (*Gmelin Kraut's Handbuch*, 1914) ist in neuerer Zeit durch röntgenographische Strukturbestimmungen aufgeklärt worden. Es hat sich dabei ergeben, dass in diesen Quecksilber-Stickstoff-Verbindungen jedes Quecksilberatom an zwei Stickstoffatome durch Atombindungen gebunden ist. In den schmelzbaren Präzipitaten (MacGillavry & Bijvoet, 1936), $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}$ oder Br), treten isolierte $\text{H}_3\text{N}-\text{Hg}-\text{NH}_2$ -Gruppen auf; in den unschmelzbaren Präzipitaten, HgNH_2X (Lipscomb, 1951b; Rüdorff & Brodersen, 1952; Brodersen & Rüdorff, 1954; Nijssen & Lipscomb, 1952), bilden Hg- und N-Atome am Stickstoff gewinkelte Ketten, die beim Chlorid parallel zueinander, beim reinen Bromid unregelmässig orientiert sein können. Bei der Millonschen Base und ihren Salzen (Lipscomb, 1951a; Rüdorff & Brodersen, 1953) sind die Hg- und N-Atome zu einem cristobalit- oder tridymitähnlichen (Hg_2N) -Raumnetz verknüpft, in dessen Hohlräumen die Anionen und (bei Hydraten) die Wassermoleküle Platz haben.

In allen diesen Hg-N-Verbindungen tritt das Stickstoffatom vierbindig auf und bildet sp^3 -Bindungen mit den Hg- bzw. H-Atomen.

In der strukturellen Systematik der Quecksilber-Stickstoff-Verbindungen fehlte bisher ein Typ, bei dem Hg- und N-Atome ein zweidimensionales Netz bilden. Dieser Typus ist bei Verbindungen zu erwarten, die in ihrer Zusammensetzung zwischen HgNH_2X und Hg_2NX stehen. Sie sind schon lange Zeit bekannt als *Quecksilberimidoverbindungen*, Hg_2NHX_2 (Widman, 1910). Es erschien daher lohnend, eine Strukturbestimmung an diesen Verbindungen durchzuführen. Als besonders geeignet erwies sich dazu das Bromid, Hg_2NHBr_2 , das sich verhältnismässig leicht in reinem Zustand darstellen lässt.

2. Darstellung von Hg_2NHBr_2

Zur Darstellung von Hg_2NHBr_2 wurden zwei Methoden angewandt. Beide führten zu röntgenographisch und analytisch identischen Produkten. (1) Ein bestimmtes Volumen (z.B. 400 ml.) einer bei 80°C . gesättigten wässrigen HgBr_2 -Lösung wurde unter starkem Rühren schnell zu dem doppelten Volumen einer 0,1 n Ammoniaklösung, die noch 0,02 n an NH_4Br war, gegeben. Der hellgelbe Niederschlag wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen. (2) 400 ml. 0,033 n Ammoniaklösung, die noch 0,02 n an NH_4Br war, wurden mit 15 ml. einer methanolischen Lösung von 2,75 g. HgBr_2 in einem abgeschlossenen Dreihalskolben bei 18°C . versetzt. Nach 2 stündigem Rühren wurde filtriert, mit Wasser gewaschen und bei 110°C . getrocknet.

Zur Analyse wurde die Substanz in Salzsäure gelöst, und Hg als HgS gravimetrisch bestimmt. Die Br-Bestimmung erfolgte nach Carius und die des Stickstoffs durch Verbrennung der Substanz nach Dumas.

	Analysenwerte		
	Hg (%)	Br (%)	N (%)
Berechnet	69,65	27,75	2,43
Gefunden	69,9	27,9	2,5

Das Hg_2NHBr_2 ist im Gegensatz zu anderen Hg-N-Verbindungen gegenüber Wasser auch bei kurzem Kochen vollkommen stabil. Durch Aceton tritt jedoch langsam Zersetzung unter Herauslösen von HgBr_2 ein. Stärker zersetzend wirkt bei langer Einwirkung Methanol. Es hinterbleibt dann eine orangefarbene Substanz, deren Röntgendiagramm dem des $4 \text{Hg}_2\text{NBr} \cdot \text{HgBr}_2$ sehr ähnlich ist.

3. Strukturbestimmung

Die Darstellung von Hg_2NHBr_2 führt stets zu einem mikrokristallinen Pulver. Es gelang trotz zahlreicher Versuche nicht, für Drehaufnahmen geeignete grosse

* Siehe Brodersen & Rüdorff (1955).

Kristalle zu erhalten. Die Pulveraufnahmen (Tabelle 1) wurden mit Cu $K\alpha$ -Strahlung in Debye-Kameras mit den Radien 28,65 mm. und 57,29 mm. sowie in einer Guinier-Kamera angefertigt.

Eine Bestimmung des Kristallsystems unter dem Polarisationsmikroskop* ergab die Zugehörigkeit zum hexagonalen System. Die Indizierung der Debyeogramme erfolgte mit Hilfe der Hullschen Kurven nach Fehér (1941), wobei die pyknometrisch unter Octan bei 22° C. bestimmte Dichte von $7,23 \pm 0,08$ g.cm.⁻³ zu Hilfe genommen wurde. Aus den gefundenen Gitterkonstanten,

$$a = 6,971 \pm 0,005, \quad c = 6,165 \pm 0,005 \text{ kX.},$$

errechnete sich eine Dichte von $7,32_8$ g.cm.⁻³ für zwei Formeleinheiten Hg_2NHBr_2 pro Elementarkörper.

Die Ebenenstatistik führte zu keinen systematischen Auslöschungen, sodass als Raumgruppen nur in Frage kommen:

$$C_{3i}^1, C_3^1, D_{3d}^{1,3}, D_3^{1,2}, C_{3v}^{1,2}, C_{6h}^1, C_6^1, C_{3h}^1, D_{6h}^1, D_6^1, C_{6v}^1, D_{3h}^{1,3}.$$

Bei der Raumgruppenbestimmung und der Festlegung der Atomlagen wurde von der mit dem chemischen Verhalten der Verbindung in Einklang stehenden Annahme ausgegangen, dass eine Imidoverbindung vorliegt, d.h. dass der Wasserstoff am Stickstoff gebunden ist. Setzt man weiterhin voraus, dass hier ebenso wie in den anderen Hg-N-Verbindungen tetraedrische sp^3 -Bindungen an den N-Atomen und lineare N-Hg-N-Bindungen mit einem Hg-N-Abstand von etwa 2,1 kX. vorliegen, so resultiert ein gewelltes $[\text{Hg}_3(\text{NH})_2]^{++}$ -Sechsecknetz, in dem die Hg-Atome auf den Sechseckkanten liegen und die NH-Gruppen die Ecken besetzen. Die hexagonale a -Achse dieses Sechsecknetzes, die sich zu 6,84 kX. berechnet, stimmt mit dem Wert der Gitterkonstanten $a = 6,97_1$ kX. praktisch überein.

In der Zelle sind dann ausserdem noch 1 Hg- und 4 Br-Atome unterzubringen, die als $(\text{HgBr}_4)^{-}$ -Gruppen, als $\text{HgBr}_2 + 2 \text{Br}^-$ oder als $(\text{HgBr}_3)^- + \text{Br}^-$ auftreten könnten. Die beiden erstgenannten Anordnungen möglichkeiten liessen sich auf Grund der Intensitäten und auch wegen der auftretenden Platzschwierigkeiten ausschliessen, so dass nur die Aufteilung in $(\text{HgBr}_3)^-$ und Br^- übrig blieb. Für die Br^- -Ionen bieten die Sechseckmitten des $[\text{Hg}_3(\text{NH})_2]^{++}$ -Netzes genügend Platz. Die $(\text{HgBr}_3)^-$ -Gruppen müssen wegen des Intensitätsverlaufs der $(00l)$ -Interferenzen auf $\frac{1}{2}c$ liegen. Von den $(00l)$ -Interferenzen treten nämlich (002) und (004) im Debyeogramm stärker auf als die mit ungeradem l .

Für diese Strukturannahme ergab sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen berechneten und gefundenen Intensitäten (vgl. dazu Tabelle 1) in der Raumgruppe

 D_3^2-C321

mit den Atomlagen:

1 Hg: 1(b) 0, 0, $\frac{1}{2}$.

3 Hg: 3(e) $x, 0, 0; 0, x, 0; \bar{x}, \bar{x}, 0$; mit $x = \frac{1}{2}$.

1 Br: 1(a) 0, 0, 0.

3 Br: 3(f) $x, 0, \frac{1}{2}; 0, x, \frac{1}{2}; \bar{x}, \bar{x}, \frac{1}{2}$; mit $x = 0,37 \pm 0,02$.

2 N: 2(d) $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \bar{z}$; mit $z = 0,113$.

Der Parameter in 2(d) für die N-Atome folgte aus dem Tetraederwinkel am N-Atom. Die Bestimmung des

Tabelle 1. Pulveraufnahme von Hg_2NHBr_2

(Cu $K\alpha$ -Strahlung)			
hkl	$\sin \theta_{\text{ber.}}$	$(I \times 10^6)_{\text{ber.}}$	$I_{\text{gef.}}$
001	0,125	1,9	1
100	0,127	0,3	7
101	0,179	22,7	1
110	0,221	4,0	8
002	0,250	39,3	10
111	0,254	13,0	0
200	0,255	71,3	7
102	0,281	0,3	1
201	0,284	39,6	0
112	0,334	6,9	10
210	0,338	0,5	5
202	0,358	123,1	0
211	0,360	26,1	1
003	0,375	1,4	1
300	0,383	7,5	1
103	0,397	14,6	5
301	0,403	37,4	0
212	0,420	1,1	1
113	0,435	10,2	5
220	0,442	40,0	3
203	0,455	26,0	6
302	0,458	11,4	3
221	0,459	44,1	3
310	0,460	0,6	8
311	0,477	22,2	0
004	0,499	21,1	4
213	0,506	18,2	3
222	0,507	66,6	0
400	0,510	35,3	0
104	0,516	0,3	4
312	0,524	1,5	3
401	0,525	26,2	0
303	0,536	29,7	6
114	0,546	3,9	7
320	0,556	1,0	3
204	0,561	84,5	0
402	0,568	63,3	1
321	0,570	26,3	1
223	0,580	35,5	0
410	0,585	3,3	1
313	0,594	16,1	0
411	0,598	16,6	0
214	0,603	0,8	0
322	0,610	1,3	0
005	0,624	0,1	0
304	0,629	6,8	0
403	0,634	21,5	2
412	0,636	5,6	0
105	0,637	8,2	0
500	0,638	0,8	1
501	0,651	13,4	0
115	0,662	7,1	0
330	0,662	3,5	2
224	0,667	48,4	

* Herrn Dr Weisskirchner vom Mineralogischen Institut der Universität Tübingen sei hierfür gedankt.

Parameters der Br-Atome in 3(f) gelang folgendermassen: In der Fig. 3 ist der berechnete Intensitätsverlauf einiger Interferenzen gegen die Änderung des Parameters aufgetragen. Man erkennt, dass die Interferenzen (300) und (110), die beide mit der gleichen Intensität sehr schwach im Debyeogramm auftreten, nur dann eine merklich grössere berechnete Intensität erhalten als die nicht im Debyeogramm sichtbare Interferenz (003), wenn der Parameter kleiner ist als 0,4. Aus dem Intensitätsverhältnis der Interferenzen (221)/(310)/(302) zur Interferenz (220) entnimmt man, dass der Wert des Parameters kleiner sein muss als 0,39; denn im Debyeogramm wird die Interferenz (220) mit geringerer Intensität als die bei etwa gleichem θ liegenden Interferenzen (221)/(310)/(302) beobachtet. Die Festlegung des kleinstmöglichen Wertes des Parameters erfolgte aus der Überlegung, dass der Hg-Br Abstand in der (HgBr₃)-Gruppe nicht kleiner werden kann als der entsprechende Abstand im HgBr₂, also 2,50 kX. (Verweel & Bijvoet, 1931). Der Parameter der Br-Atome in 3(f) ergab sich somit zu $0,37 \pm 0,02$.

Bei der Intensitätsberechnung wurden die winkelabhängigen Streufaktoren von Hg, Br und N, sowie der Lorentz- und Polarisationsfaktor und die Absorption berücksichtigt. Für μR ergab sich ein Wert von 40.

Fig. 1 zeigt die [Hg₃(NH)₂]-Schichten mit den eingelagerten Br⁻-Ionen. Jedes Hg-Atom ist in diesen Schichten an 2 NH-Gruppen mit einem Abstand von 2,13 kX. gebunden. Dieser Wert liegt zwischen den entsprechenden Werten im HgNH₂Br (2,17 kX.) und im Hg₂NBr (2,06 kX.). Ausserdem hat in den Schichten jedes Hg-Atom 2 Br⁻-Ionen und jedes Br⁻-Ion 6 Hg-Atome im Abstand 3,49 kX. zum Nachbarn.

Aus Fig. 2, die die Elementarzelle der Verbindung wiedergibt, ist die Anordnung der (HgBr₃)-Gruppen zwischen den Sechseckebenen zu erkennen. Die Hg-Br-Abstände in den (HgBr₃)-Gruppen sind mit $2,6 \pm 0,1$ kX. etwas grösser als im HgBr₂ (2,5 kX.). Ausserdem haben die Hg-Atome auf $\frac{1}{2}c$ noch zwei weitere Br⁻-Ionen in den darüber und darunter

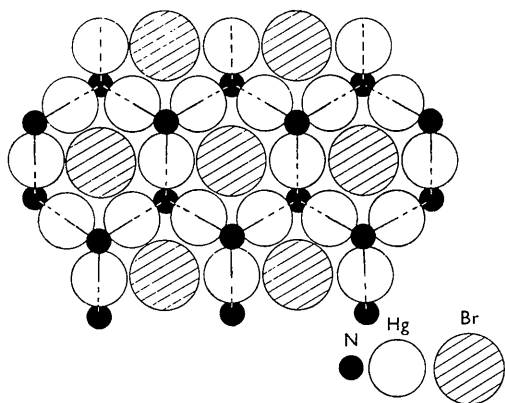


Fig. 1. [(NH)₂Hg₃]-Schicht mit eingelagerten Br⁻-Ionen.

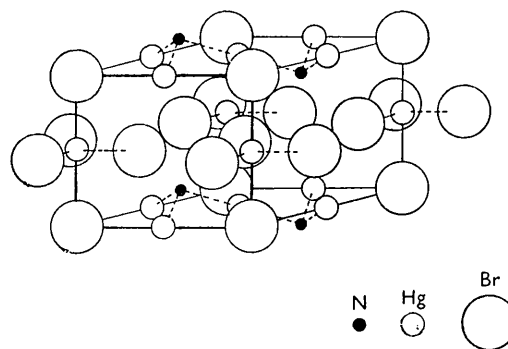


Fig. 2. Elementarzelle von Hg₂NHBr₂. (Die Parameter der N-Atome sind der besseren Übersicht wegen etwas zu gross gezeichnet.)

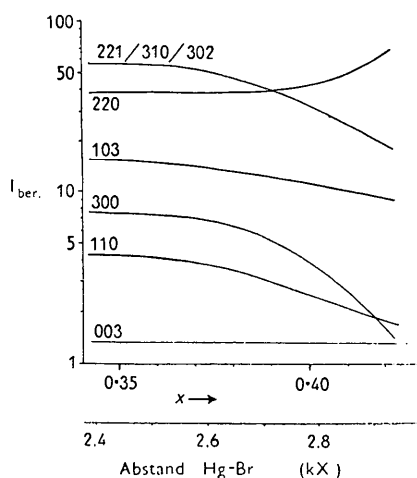


Fig. 3. Der berechnete Intensitätsverlauf einiger Interferenzen in Abhängigkeit vom Parameter der Br-Atome in 3(f) (Änderung des Abstandes Hg-Br in den (HgBr₃)-Gruppen).

liegenden Sechseckmitten im Abstand 3,08 kX. zum Nachbarn. Der nächste Abstand Hg-Br zwischen verschiedenen (HgBr₃)-Gruppen beträgt 4,37 kX.

Mit der im Quecksilber(II)imidobromid durch die vorstehende Strukturbestimmung jetzt nachgewiesenen Blattstruktur ist die bisher noch bestehende Lücke in der strukturellen Systematik der Quecksilber-Stickstoff-Verbindungen geschlossen:

Verbindung	Bauelement
Hg(NH ₃) ₂ X ₂	Isolierte H ₃ N-Hg-NH ₃ -Gruppen
HgNH ₂ X	(-NH ₂ -Hg-NH ₂ -Hg-)-Ketten
Hg ₂ NHBr ₃	[Hg ₃ (NH) ₂]-Sechseck-Blattstruktur
Hg ₂ NX	(Hg ₂ N)-Raumnetz

Allen diesen Verbindungen ist gemeinsam, dass der Stickstoff vierbindig auftritt und dass Quecksilber stets an 2 Stickstoffatome gebunden ist. Je nach der Zahl der an ein N-Atom gebundenen Hg-Atome treten isolierte [Hg(NH₃)₂]⁺⁺-Gruppen, (HgNH₂)⁺-Ketten, [Hg₃(NH)₂]⁺⁺-Schichten oder (Hg₂N)⁺-Raumnetze auf.

Herrn Prof. Dr Rüdorff danke ich für wertvolle Diskussionen und apparative Unterstützung.

Literatur

- BRODERSEN, K. & RÜDORFF, W. (1954). *Z. anorg. Chem.* **275**, 141.
 BRODERSEN, K. & RÜDORFF, W. (1955). *Z. Naturforsch.* **9b**, 164.
 FEHÉR, F. (1941). *Z. Elektrochem.* **47**, 369.
Gmelin Kraut's Handbuch der anorganischen Chemie, (1914). Band V(2), S. 531.

- LIPSCOMB, W. N. (1951a). *Acta Cryst.* **4**, 156.
 LIPSCOMB, W. N. (1951b). *Acta Cryst.* **4**, 266.
 MACGILLAVRY, C. H. & BIJVOET, J. M. (1936). *Z. Kristallogr. A*, **94**, 240.
 NIJSSEN, L. & LIPSCOMB, W. N. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 604.
 RÜDORFF, W. & BRODERSEN, K. (1952). *Z. anorg. Chem.* **270**, 145.
 RÜDORFF, W. & BRODERSEN, K. (1953). *Z. anorg. Chem.* **274**, 323.
 VERWEHL, H. J. & BIJVOET, J. M. (1931). *Z. Kristallogr.* **77**, 122.
 WIDMAN, R. (1910). *Z. anorg. Chem.* **68**, 1.

Acta Cryst. (1955). **8**, 726

The Diffraction of X-rays by a Cylindrical Lattice. IV

BY E. J. W. WHITTAKER

Ferodo Limited, Chapel-en-le-Frith, Stockport, England

(Received 15 June 1955)

The previous theoretical work presented in this series is extended to cover diffraction by regular circular cylindrical lattices with an oblique generating lattice, and by helical circular cylindrical lattices.

1. Introduction

The discussion of diffraction by cylindrical lattices in previous papers in this series (Whittaker, 1954, 1955*a*, *b*) has been confined to those cases in which the two-dimensional lattice inscribed on the cylindrical layers is primitive and rectangular and has one axis oriented perpendicular to the cylinder axis. A particular case of diffraction by a helical structure has also been discussed by Jagodzinski & Kunze (1954). Now that the possible types of cylindrical lattices have been enumerated and classified (Whittaker, 1955*c*), the discussion is extended to diffraction by regular cylindrical lattices with an oblique generating lattice, and by those belonging to the helical series. The results for a regular circular cylindrical lattice with a centred generating lattice are readily deduced from the previous discussion of cylindrical structures containing more than one scattering centre associated with each lattice point (Whittaker, 1954, 1955*a*), and they have also been given in a recent paper by Waser (1955). They are therefore not discussed further, but some points of interest which arise in connexion with centred helical lattices are pointed out.

2. The anorthic cylindrical lattice of the first kind

The geometrical characteristics of this lattice type have been defined previously (Whittaker, 1955*c*). Consideration of diffraction by such a lattice completes the diffraction theory for regular circular cylindrical lattices, since the monoclinic lattice of the second kind constitutes a special case obtained by putting $\beta = \frac{1}{2}\pi$. The coordinate systems used are the same as those defined in Part I (Whittaker, 1954).

The coordinates of the lattice point denoted by the set of integers m, v, n are

$$\begin{aligned} \rho &= \rho_m = a_0 + ma, \\ \varphi &= \varphi_{m,v,n} = \frac{bv + nc \cos \alpha}{(a_0 + ma) \sin \beta} + \varepsilon_m, \dagger \\ z &= z_n = nc \sin \alpha, \end{aligned}$$

† The quantity denoted by ε_m is the value of φ for the initial point of the m th cylinder and on the level $n = 0$. This quantity was denoted by δ_m in Part I and by ε_m in Part II. The latter convention is followed here, especially as δ_m is a convenient symbol for another parameter used in the description of helical lattices (Whittaker, 1955*c*).