

Die Kristallstruktur von $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$ und $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$

VON F. HANIC

Zur Zeit Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Institut für Kristallstrukturanalyse, Berlin-Adlershof, An der Rudower Chaussee, Deutschland

UND I. A. ČAKAJDOVA

*Abteilung für Anorganische Chemie des Chemischen Institutes der Slowakischen Akademie der Wissenschaften**(Eingegangen am 28. April 1958)*

The isomorphous compounds $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{X}_2$ with X either Br or Cl crystallize in the cubic system with $a = 4.068 \text{ \AA}$ for the Br-compound, $a = 3.907 \text{ \AA}$ for the Cl-compound, $Z = \frac{1}{2}$. The structure may be described as a NH_4X -structure in which NH_4^+ has been replaced by NH_3 and the Cu-atoms occupy the centres of the cube-faces, statistically, with average weight $\frac{1}{2}$. Each Cu-atom lies midway between two NH_3 groups, whereas each NH_3 group is attached to one Cu-atom only. All Cu-atoms and NH_3 -groups thus are present as complex ions $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{++}$ with linear *sp*-hybridization. Average distances Cu-N: 2.034 \AA ; Cu-Br: 2.876 \AA . An explanation of the structure of $(\text{NH}_4)_2 \left[\text{Cu} \begin{smallmatrix} \text{Br}_4 \\ (\text{NH}_3)_2 \end{smallmatrix} \right]$ is also given.

Einleitung

Strukturen verschiedener Diammin-dihalogenverbindungen vom allgemeinen Typ $M(\text{NH}_3)_2\text{X}_2$ wurden schon mehrfach untersucht. Bei diesen Verbindungen können die Struktureinheiten $M(\text{NH}_3)_2\text{X}_2$ als isolierte Moleküle mit quadratischer oder tetraedrischer Koordination vorhanden sein oder als unendliche Ketten, in welchen die Struktureinheiten $M(\text{NH}_3)_2\text{X}_4$ mit oktaedrischer Koordination gemeinsame Kanten oder Ecken haben (MacGillavry & Bijvoet, 1936). Es interessierte uns die Frage, zu welchem Typ die Kupferkomplexe gehören.

Darstellung von $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$ und $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$

Zuerst wurden die Pulverpräparate von $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$ und $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ nach Gažo (1957) hergestellt. Diese Verbindungen entstehen beim Einleiten eines trockenen Stromes von NH_3 in die Lösung von $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ und LiBr bzw. LiCl in Aceton in Form eines lichtgrünen bzw. lichtblauen Pulvers. Die Kristalle von $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$ und $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ wurden durch Lösen des Pulvers in einer konzentrierten wässrigen Lösung von NH_4Br bzw. NH_4Cl und durch langsames Verdunsten dieser Lösung erhalten. Es bilden sich dünne Nadelchen von olivgrüner bzw. lichtblauer Farbe, die nach [100] (Diammin-Kupferdibromid), bzw. nach [111] (Diammin-Kupferdichlorid) ausgewachsen sind.

Gitterkonstanten

Aus Drehkristall-, Precession- und Weissenberg-aufnahmen ($\text{Cu K}\alpha$ -Strahlung) ergab sich für $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$ und $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ eine kubische Elementarzelle mit den Dimensionen, die in der Tabelle 1 wiedergegeben sind.

Tabelle 1. *Elementarzellen von $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$ und $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$*

	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$
a (kX.)	$4,068 \pm 0,005$	$3,907 \pm 0,005$
ρ (g.cm. ⁻³) _{ber.}	3,200	2,364
Z	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$

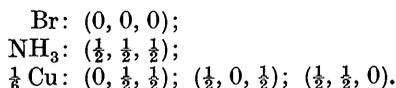
 ρ = berechnete Werte für die Dichte. Z = Zahl der Moleküle in der Elementarzelle.

Keine systematische Auslöschung war erkennbar. Die Intensitäten wurden photometrisch bestimmt.

Strukturbestimmung

Die kleinen Dimensionen der Kristalle in der Richtung senkrecht zur Achse erlaubten den Absorptionseffekt zu vernachlässigen, und es war nur nach Lorentz- und Polarisationsfaktor zu korrigieren. Aus den Intensitäten konnten die Werte U_{hkl} nach Lipson & Cochran (1953) berechnet und diese zur Ableitung der Vorzeichen der F_{hkl} mit Hilfe der Ungleichungen benützt werden. Dabei ergab sich für alle F_{hkl} mit $h+k+l = 2n$ ein positives Vorzeichen, für alle F_{hkl} mit $h+k+l = 2n+1$ das gleiche Vorzeichen, das positiv gewählt wurde. Damit wurde die Lage des Ursprungs willkürlich festgelegt. Der isotrope Temperaturfaktor und der Umrechnungsfaktor von relativen auf absolute F_o wurde in erster Näherung mit Hilfe der Wilson'schen Methode (1942) bestimmt. Bei $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$ ergaben Patterson- und Fourier-Projektionen $P(u, v)$ und $\rho(x, y)$ die Atomlagen $(0, 0)$; $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$; $(\frac{1}{2}, 0)$; $(0, \frac{1}{2})$ mit relativen Gewichten von ungefähr 5:3:1:1. Verallgemeinerte Patterson- und Fourier-Projektionen $P_1(u, v)$ und $\rho(x, y)$ desselben Stoffes zeigten ein positives Maximum im Ursprung, negative Maxima in $(\frac{1}{2}, 0)$ und $(0, \frac{1}{2})$; das Maximum in $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ ist fast ganz

verschwunden (es ist hier nur ein sehr kleiner negativer Wert geblieben). Daraus konnten folgende Schlüsse gezogen werden: für das Atom in (0, 0) gilt $z = 0$, für Atome in $(\frac{1}{2}, 0)$ und $(0, \frac{1}{2})$ ist $z = \frac{1}{2}$; daraus folgt wegen der kubischen Symmetrie ein weiteres gleichartiges Atom in $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ und schliesslich ein Atom in $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ von ähnlichem Gewicht. Als Struktur ergibt sich also:



Zur Berechnung der Strukturamplituden wurden die Atomstreurollen für Cu^{2+} , Br nach den *Internationalen Tabellen* (1935) und für NH_3 nach Pauling (1933) benutzt. Der isotrope Temperaturfaktor, dessen B -Wert sich aus der Steigung der Geraden von $\ln(F_o/F_c)$ gegen $\sin^2 \theta/\lambda^2$ ergab, betrug

$$\exp |-5,0 (\sin^2 \theta/\lambda^2)|.$$

Einen Vergleich zwischen F_o und F_c für $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$ gestattet die Tabelle 2.

Tabelle 2. Vergleich zwischen F_o und F_c für $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$

hkl	F_o	F_c	hkl	F_o	F_c
100	18,9	19,3	320	14,4	13,2
200	37,5	39,5	420	20,7	24,5
300	19,1	14,0	330	14,1	16,0
400	27,2	25,7	111	28,2	30,9
500	7,7	10,9	211	21,7	19,2
110	30,0	30,9	311	22,9	24,8
210	19,7	15,8	411	15,7	15,7
310	13,3	19,5	221	13,7	14,0
410	10,7	12,3	321	17,3	17,3
510	9,9	14,3	421	11,2	11,7
220	35,6	31,8	331	21,2	20,5

F_o = experimentelle Werte von F_{hkl} .
 F_c = berechnete Werte von F_{hkl} .

Der Diskrepanzfaktor ($R = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|$) beträgt $R = 0,10$.

Für $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ wurde eine Patterson- und Fourier-Projektion nach [111] (Nadelachse) berechnet. Die Lage der Maxima und ihre relative Höhe bestätigten die Vermutung, dass diese Verbindung isomorph zu $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$ kristallisiert. Einen Vergleich zwischen F_o und F_c für $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ enthält die Tabelle 3.

Tabelle 3. Vergleich zwischen F_o und F_c für $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$

hkl	F_o	F_c
110	13,7	14,9
211	11,7	10,0
220	18,0	19,7
321	9,2	7,2
330	9,4	6,7
422	9,8	13,3

Der Diskrepanzfaktor ist $R = 0,18$.

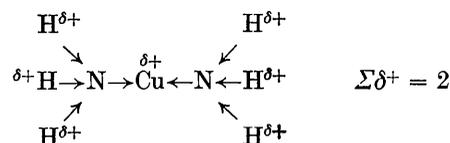
Beschreibung der Struktur

Die Struktur von $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$ lässt sich als eine NH_4Br -Struktur beschreiben, in welcher NH_4^+ durch NH_3 ersetzt und die Mitte einer von sechs Flächen der Elementarzelle von Kupfer statistisch besetzt ist. Das Kupferatom befindet sich dabei zwischen zwei Ammoniakgruppen. So ist jedes Kupferatom oktaedrisch von 4 Br-Ionen und 2 NH_3 umgeben. Der mittlere interatomare Abstand Cu-N beträgt 2,034 Å, kann aber statistisch kürzer oder länger sein. Jede NH_3 -Gruppe gehört nur zu einem Kupferatom. So entsteht eine Komplexion $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{++}$ mit linearer sp Hybridisation.

Der interatomare Abstand Cu-Br ist 2,876 Å. Als Atom- und Ionenradien sind in der Literatur die folgenden Werte angegeben:

$$\begin{aligned} r_{\text{Br}} &= 1,11 \text{ \AA} \text{ nach Pauling (1940),} \\ r_{\text{Cu}} &= 1,32 \text{ \AA} \text{ nach Harker (1936),} \\ r_{\text{Br}} &= 1,95 \text{ \AA} \text{ nach Wells (1950),} \\ r_{\text{Cu}^{2+}} &= 0,77 \text{ \AA} \text{ nach Rigamonti (1947).} \end{aligned}$$

Die Bindung zwischen Kupfer- und Bromatom kann daher nur als eine Ionenbindung angesehen werden. Der besonders grosse Wert dieses Bindungsabstandes lässt sich auch durch die Annahme erklären, dass Ionenbindung nicht nur zwischen Brom und Kupfer, sondern auch zwischen Brom und Ammoniakgruppen vorhanden ist. Dabei nimmt NH_3 einen Teil der Ladung des Kupfers auf:



Diamminkupferdihalogenverbindungen sind mit $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) isostrukturell (MacGillavry & Bijvoet, 1936). Eine sehr nahe Verwandtschaft existiert zwischen Strukturen $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$ und $(\text{NH}_4)_2 \left[\text{Cu} \begin{array}{c} \text{Br}_4 \\ (\text{NH}_3)_2 \end{array} \right]$ (Silberstein, 1937). Die Struktur von $(\text{NH}_4)_2 \left[\text{Cu} \begin{array}{c} \text{Br}_4 \\ (\text{NH}_3)_2 \end{array} \right]$ lässt sich als eine NH_4Br Struktur beschreiben, in der die Hälfte der NH_4^+ durch NH_3 ersetzt ist und in der die Kupferatome statistisch die Flächenmitten aller jener Zellen besetzen, welche NH_3 Gruppen enthalten.

Herrn Gažo möchte ich auch an dieser Stelle für die Herstellung der Präparate herzlich danken. Ich danke Frau Prof. Dr. K. Boll-Dornberger für fruchtbare Diskussion.

Literatur

- GAŽO, J. (1957). Privatmitteilung.
 HARKER, D. (1936). *Z. Kristallogr.* **93**, 136.
Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen (1935), Bd. 2. Berlin: Borntraeger.

LIPSON, H. & COCHRAN, W. (1953). *The Determination of Crystal Structures*, S. 132, 250, 255. London: G. Bell.
 MACGILLAVRY, C. H. & BIJVOET, J. M. (1936). *Z. Kristallogr.* **94**, 231, 249.
 PAULING, L. (1933). *Z. Kristallogr.* **85**, 380.
 PAULING, L. (1940). *The Nature of the Chemical Bond*, S. 179. London: Oxford University Press.

RIGAMONTI, R. (1947). *Atti acad. nazl. Lincei, Classe sci. fis. mat. e nat.* **2**, 446.
 SILBERSTEIN, M. A. (1937). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **205**, 909.
 WELLS, A. F. (1950). *Structural Inorganic Chemistry*, 2nd ed., p. 70. Oxford: University Press.
 WILSON, A. I. C. (1942). *Nature, Lond.* **150**, 152.

Acta Cryst. (1958). **11**, 612

The Structure of U_3O_8 Determined by Neutron Diffraction

BY ARNE F. ANDRESEN

Joint Establishment for Nuclear Energy Research, Kjeller, Norway

(Received 7 March 1958)

Neutron diffraction diagrams of the orthorhombic form of U_3O_8 show that the structure previously assumed on the basis of X-ray data must be in error. A modified unit cell is derived in which two of the uranium atoms are surrounded by a distorted octahedron of six oxygen atoms at distances of $\text{U}_1\text{-O}_2 = 2.07 \text{ \AA}$ and $\text{U}_1\text{-O}_4 = 2.18 \text{ \AA}$. The other four are surrounded by seven oxygen atoms at distances $\text{U}_2\text{-O}_3 = 2.07 \text{ \AA}$, $\text{U}_2\text{-O}_1 = 2.21 \text{ \AA}$, $\text{U}_2\text{-O}'_4 = 2.17 \text{ \AA}$ and $\text{U}_2\text{-O}'_4 = 2.42 \text{ \AA}$. The symmetry conforms with the orthorhombic space group $D_2^6\text{-C}222$.

Introduction

In the determination of the structures of the uranium oxides based on X-ray data, one has had to rely greatly on spatial considerations for determining the

oxygen positions. Utilizing the more favourable ratio between the coherent scattering amplitudes of uranium and oxygen for neutrons, $b_{\text{U}} = 0.85 \times 10^{-12} \text{ cm.}$ and $b_{\text{O}} = 0.58 \times 10^{-12} \text{ cm.}$, it was found of interest to check some of the proposed structures by means of neutron diffraction.

For the orthorhombic form of U_3O_8 a structure has been proposed by Zachariassen (1945), based on the close relation with the $\alpha\text{-UO}_3$ structure. Fig. 1 shows the projection along the c axis of the proposed unit cell, the dotted lines giving the outlines of the hexagonal UO_3 cell, whose dimensions are (Zachariassen, 1948) $a_0 = 3.971 \pm 0.004 \text{ \AA}$ and $c_0 = 4.168 \pm 0.008 \text{ \AA}$. The a axis of the orthorhombic cell is somewhat less than $\sqrt{3}a_0$ being (Hoekstra *et al.*, 1955) $a = 6.704 \text{ \AA}$, while $b = 11.95 \text{ \AA}$ and $c = 4.142 \text{ \AA}$ are very closely equal to $3a_0$ and c_0 . Thus the only dimensional change taking place on transition from UO_3 to U_3O_8 is a slight contraction along the a axis. To obtain the correct composition the oxygen atoms in the positions $(0, 0, \frac{1}{2})$ and $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ were removed as indicated by the dotted rings. The six uranium atoms of this unit cell are all surrounded by a staggered ring of six oxygen atoms, and four of them are in addition bonded to two oxygen atoms above and below at $z = \frac{1}{2}$, forming linear chains along the c axis.

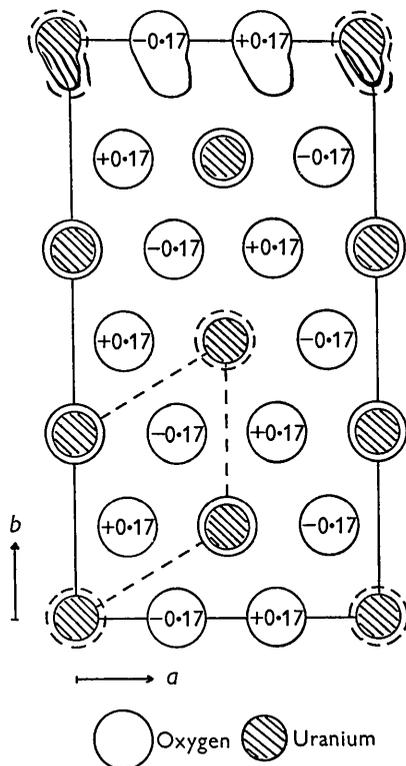


Fig. 1. c axis projection of previously assumed unit cell of U_3O_8 .

Experimental

Neutron powder diffraction diagrams were taken with the automatic diffractometer at the Kjeller reactor JEEP using a cylindrical sample holder of diameter 1 cm. and neutrons of wavelength 1.04 \AA . The resolu-