

forms, {100} and {114}, reported by these authors are the 5th and 9th respectively in a Donnay-Harker list.

Possible natural counterpart

As shown in Table 1 the properties of the very rare mineral, cuprorivaite, described by Minguzzi (1938) as a slightly hydrous calcium copper disilicate with some minor substituents, are so close to those of Egyptian blue that it seems probable that the two are analogues. Some commentators have not recognized cuprorivaite as a valid mineral species. Unfortunately authenticated specimens have not been available for a check.

This work was commenced with the support of the Office of Naval Research and continued with the support of the Committee on Research of the University of California. Thanks are due to Prof. Templeton and the members of his group for permission to duplicate a deck of IBM cards used in the Fourier summations.

References

- BELOV, N. V. (1942). *C. R. (Doklady) Ac. Sci. URSS*, **27**, 139.
 BRASSEUR, H. & RASSENFOSSÉ, A. DE (1938). *Bull. Soc. franç. Minér.* **61**, 129.
 CURTISS, D. H., LYLE, F. K. C. & LINGAFELTER, E. C. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 388.

- DAUBEN, CAROL H. & TEMPLETON, D. H. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 841.
 DONNAY, J. D. H. & HARKER, DAVID (1937). *Amer. Min.* **22**, 446.
 DOUGLASS, R. M. (1958). *Amer. Min.* **43**, 517.
 FISHER, D. J. (1952). *Amer. Min.* **37**, 289.
 FOUQUÉ, F. (1889). *Bull. Soc. franç. Minér.* **12**, 36.
 HARKER, D. (1936). *Z. Kristallogr.* **93**, 136.
 HELMHOLZ, L. (1947). *J. Amer. Chem. Soc.* **69**, 886.
 IVANOV, B. V., ZVETKOV, A. I. & SHUMILO, I. M. (1938). *C. R. (Doklady) Ac. Sci. URSS*, **20**, 685.
 JOPE, E. M. & HUSE, G. (1940). *Nature, Lond.* **146**, 26.
 LARSEN, E. S. & BERMAN, H. (1934). *The microscopic determination of the nonopaque minerals*. U.S. Geol. Surv. Bull. 848.
 LAURIE, A. P., McLINTOCK, W. F. P. & MILES, F. D. (1914). *Proc. Roy. Soc. A*, **89**, 418.
 MACGILLAVRY, C. H., HOOGSCHAGEN, G. & SIXMA, F. L. J. (1948). *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, **67**, 869.
 MICAULT, V. (1881). *Bull. Soc. franç. Minér.* **4**, 82.
 MINGUZZI, C. (1938). *Periodico di Mineralogia*, **3**, 333.
 NOWACKI, W. & SCHEIDDEGER, R. (1952). *Helv. chim. Acta*, **35**, 375.
 PABST, A. (1943). *Amer. Min.* **28**, 372.
 PABST, A. (1957). *Amer. Min.* **42**, 664.
 PABST, A. (1958). *Amer. Min.* **43**, 970.
 ROMERS, C., KETELAAR, J. A. A. & MACGILLAVRY, C. H. (1951). *Acta Cryst.* **4**, 114.
 SCHALLER, W. T. (1929). *Amer. Min.* **14**, 319.
 TEMPLETON, D. H. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 842.
 WELLS, A. F. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 175.

Acta Cryst. (1959). **12**, 739

Die Kristallstruktur von α -Cu(NH₃)₂Br₂

BY F. HANIC

Abteilung für Anorganische Chemie des Chemischen Instituts der Slowakischen Akademie der Wissenschaften in Bratislava, Tschechoslowakei

(Eingegangen am 17. November 1958)

The two forms of Cu(NH₃)₂Br₂ exist. The α -form is monoclinic with

$$a = 8.18, \quad b = 8.15, \quad c = 4.05 \text{ \AA}; \quad \beta = 94.8^\circ;$$

space group $C2/m$; $Z = 2$. The structure of the cubic β -form has been previously described.

The structure of α -Cu(NH₃)₂Br₂ has been determined from powder pattern with the aid of special methods. Planar centrosymmetrical molecules of Cu(NH₃)₂Br₂ are present, with Cu-Br: 2.54 Å, Cu-N: 1.93 Å, \sphericalangle Br-Cu-N: 90°. A close relation to the structure of β -Cu(NH₃)₂Br₂ is also explained.

Einleitung

Die Existenz zweier Formen des Diammin-Kupferdibromids Cu(NH₃)₂Br₂ wurde vor kurzem von Gažo (1959) nachgewiesen. Diese zwei Formen, α - und β -Cu(NH₃)₂Br₂, unterscheiden sich durch ihre Farbe, ihre Zersetzungstemperatur, sowie durch verschiedene Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln. Beide geben verschiedene Pulverdiagramme. α -Cu(NH₃)₂Br₂

entsteht in Form eines lichtgrünen Pulvers, wenn man einen Strom von trockenem NH₃ in eine Lösung von Cu(NO₃)₂ und LiBr in Aceton einleitet. β -Cu(NH₃)₂Br₂ erhält man in Form eines olivgrünen Pulvers aus Cu(NH₃)₆Br₂ bei vorsichtigem Erwärmen.

Löst man α - oder β -Cu(NH₃)₂Br₂-Pulver in einer konzentrierten wässrigen Lösung von NH₄Br und lässt diese Lösung langsam verdunsten, so entstehen immer olivgrüne nadelförmige Kristalle Cu(NH₃)₂Br₂ kubi-

scher Symmetrie. Die Struktur dieser kubischen Form wurde vor kurzem bestimmt (Hanic & Čakajdová, 1958). Sie ist mit β -Cu(NH₃)₂Br₂ identisch. Die kubischen β -Cu(NH₃)₂Br₂ Kristalle sind nur dann stabil, wenn sie sofort aus der Lösung entfernt werden; sonst zerfallen sie unter der Wirkung der Lösung nach 1–2 Tagen in ein lichtgrünes Pulver, das mit α -Cu(NH₃)₂Br₂ identisch ist.

Um diese interessanten Strukturänderungen zu erklären, wurde eine Strukturbestimmung des



durchgeführt.

Gitterkonstanten und Raumgruppe

Zur Strukturanalyse des α -Cu(NH₃)₂Br₂ wurden Pulverdiagramme verwendet. Die Lagen und integralen Intensitäten der Reflexe wurden photometrisch aus Debye-Scherrer-Aufnahmen (Cu K α -Strahlung, Kammeradius 28,4 mm) und aus Guinier-Aufnahmen ($1^\circ\theta = 4$ mm) bestimmt.

Das Pulverdiagramm des α -Cu(NH₃)₂Br₂ enthält ein System starker und ein System schwacher Interferenzlinien. Die starken Reflexe des α -Cu(NH₃)₂Br₂ stehen in folgendem Zusammenhang mit den Reflexen des kubischen β -Cu(NH₃)₂Br₂:

1. Jedem Reflex der Aequatorschichtlinie der Drehkristallaufnahme des β -Cu(NH₃)₂Br₂ (Drehachse parallel mit einer Kante der Elementarzelle) entspricht auf dem Pulverdiagramm des α -Cu(NH₃)₂Br₂ eine Linie mit sehr ähnlichem Beugungswinkel θ .

2. Jedem Reflex der höheren Schichtlinien entsprechen auf der Pulveraufnahme zwei Linien, die ungefähr symmetrisch zum Reflex liegen und verschiedene Intensitäten besitzen.

So entsprechen den Reflexen des β -Cu(NH₃)₂Br₂, die man h_1h_20 , h_2h_10 , h_10h_2 , h_20h_1 , $0h_1h_2$, bzw. $0h_2h_1$ indizieren kann, auf der Pulveraufnahme des α -Cu(NH₃)₂Br₂ drei Linien, eine mit dem ursprünglichem Reflex übereinstimmend, die anderen symmetrisch dazu, die ver-

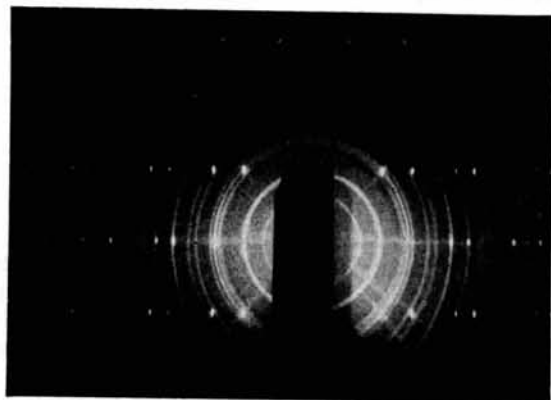


Fig. 1. Drehkristallaufnahme von β -Cu(NH₃)₂Br₂ und Pulveraufnahme von α -Cu(NH₃)₂Br₂ die übereinander gelegt sind. Die beiden Aufnahmen wurden auf derselben Kamera gefertigt.

schiedene Intensitäten besitzen. Dies ist in Fig. 1, an zwei übereinander gelegten Aufnahmen zu sehen, nämlich einer Drehkristallaufnahme von β -Cu(NH₃)₂Br₂ und einer Pulveraufnahme von α -Cu(NH₃)₂Br₂. (Die Aufnahmen wurden auf derselben Kamera gefertigt.)

Dieser Vergleich ermöglichte es, die monokline Symmetrie und folgende Beziehungen zwischen den reziproken Parametern abzuleiten:

$$a^* = b^* \sim \frac{a_0^*}{n_1}, \quad c^* \sim \frac{a_0^*}{n_2}, \quad a^* \sim \frac{n_2}{n_1} c^*, \quad (1)$$

wobei a^* , b^* , c^* die reziproken Parameter des monoklinen α -, a_0^* die des kubischen β -Cu(NH₃)₂Br₂, und n_1 , n_2 ganze Zahlen bedeuten.

Die Beziehungen (1) geben näherungsweise:

$$n_1 a^* = n_1 b^* = n_2 c^* = a_0^*. \quad (2)$$

Betrachten wir Reflexe mit

$$h = n_1 h', \quad k = n_1 k', \quad l = n_2 l' \quad (3)$$

und beziehen sie auf die angenäherte Subzelle mit

$$a^{*'} = n_1 a^*, \quad b^{*'} = n_1 b^*, \quad c^{*'} = n_2 c^*, \quad (4)$$

so ergibt der Vergleich der allgemeinen monoklinen, bzw. kubischen quadratischen Formen

$$r^{*2}(hkl) = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hla^*c^* \cos \beta = \frac{4 \sin^2 \theta(hkl)}{\lambda^2}, \quad (5)$$

$$R^{*2} = R^{*2}(h_1 h_2 h_3) = R^{*2}(h_2 h_1 h_3) = \dots \text{ usw.}$$

$$= a_0^{*2} (h_1^2 + h_2^2 + h_3^2) = \frac{4 \sin^2 \theta(h_1 h_2 h_3)}{\lambda^2} \quad (6)$$

die folgenden Beziehungen:

$$r^{*2}(h_1, h_2, \pm h_3) = R^{*2} \pm a_0^{*2} \cdot 2h_1 h_3 \cos \beta$$

für $h' = h_1, k' = h_2, l' = \pm h_3$
und für $h' = h_3, k' = h_2, l' = \pm h_1$, (7a)

$$r^{*2}(h_2, h_1, \pm h_3) = R^{*2} \pm a_0^{*2} \cdot 2h_2 h_3 \cos \beta$$

für $h' = h_2, k' = h_1, l' = \pm h_3$
und für $h' = h_3, k' = h_1, l' = \pm h_2$, (7b)

$$r^{*2}(h_1, h_3, \pm h_2) = R^{*2} \pm a_0^{*2} \cdot 2h_1 h_2 \cos \beta$$

für $h' = h_1, k' = h_3, l' = \pm h_2$
und für $h' = h_2, k' = h_3, l' = \pm h_1$. (7c)

Diesen Formeln entsprechend ist zu erwarten: *Keine Aufspaltung*, sondern Linie in der ursprünglichen Lage, für Reflexe $h_1 0 0$, oder $0 h_1 0$, oder $0 0 h_1$. *Aufspaltung in 2*, zum ursprünglichen Reflex symmetrisch liegende Linien, für $h_1 = h_2 = h_3$. *Aufspaltung in drei Linien*, eine mit dem ursprünglichen Reflex übereinstimmend, die anderen symmetrisch dazu, für $h_1 = 0$ (oder $h_2 = 0$, oder $h_3 = 0$). *Aufspaltung in 2 Paare von Linien*, jedes Paar symmetrisch zum ursprünglichen Reflex, für $h_1 = h_2 \neq h_3$ (nämlich $h_1, h_1, \pm h_3$ ein Paar und $h_1, h_3, \pm h_1$ das andere Paar).

Tabelle 1. Pulverdiagramm von α -Cu(NH₃)₂Br₂

hkl	$\sin^2 \theta_{\text{exp}}$	$\sin^2 \theta_{\text{teor.}}$	F_o	F_c	I_o	I_c
110	0,0178	0,0178	50	+65		
020	0,0358	0,0357		+154	11,000	14,400
200		0,0363		-53		
001				-48		
11 $\bar{1}$	0,0510	0,0511	73	+80		
111		0,0571	—	+2		
20 $\bar{1}$	0,0658	0,0659	178	+184		
220	0,0715	0,0713		-88	23,600	14,600
021		0,0719		-83		
201		0,0778	0,0779	164		
130	0,0892	0,0891		+50	1360	2860
310				+19		
22 $\bar{1}$		0,1013	0,1015	133		
221	0,1134	0,1136	124	+122		
31 $\bar{1}$		0,1164	—	+36		
13 $\bar{1}$	0,1224	0,1224	59	+65		
131		0,1284	—	-3		
311	0,1342	0,1344	96	+99		
400	0,1427	0,1426		+154	33,600	24,500
040				+159		
002		0,1450	0,1451	142		
11 $\bar{2}$		0,1546	—	-12		
330		0,1604	—	+13		
40 $\bar{1}$	0,1693	0,1669		-44	11,600	13,000
20 $\bar{2}$		0,1688		-33		
112		0,1690		+107		
420				+118		
240	0,1786	0,1783		-44	14,800	17,500
041		0,1799		-40		
022		0,1807	0,1808	111		
33 $\bar{1}$		0,1877	—	-3		
401		0,1909	—	-24		
202		0,1928	—	-14		
42 $\bar{1}$	0,2057	0,2025		-70	31,700	36,200
22 $\bar{2}$		0,2044		-59		
331		0,2057		+86		
24 $\bar{1}$		0,2085		+143		
31 $\bar{2}$	0,2154	0,2162	47	+76		
241	0,2213	0,2205	143	+131		
421		0,2266		-48		
13 $\bar{2}$	0,2267	0,2283		-16	2360	3400
222		0,2284		-29		
510		0,2321	0,2318			
150				+49	8000	7880
132	0,2403	0,2403	93	+95		
312		0,2532		-34		
51 $\bar{1}$	0,2526	0,2530		+29	2230	2000
40 $\bar{2}$		0,2637		+131		
15 $\bar{1}$		0,2642	0,2650			
151		0,2710		+4	7460	12,400
511		0,2830		-25		
440	0,2855	0,2852		+128	27,200	30,200
042		0,2877		+115		

Aufspaltung in 3 Paare von Linien, jedes Paar symmetrisch zum ursprünglichen Reflex, für $h_1 \neq h_2 \neq h_3$.

Nach der Beziehung (1) sind noch weitere Aufspaltungen der Linien zu erwarten, die bei grösseren $\sin \theta/\lambda$ -Werten wirklich auf den Guinier-Aufnahmen beobachtbar sind. Es gilt nämlich:

$$r^*(h_100) = r^*(0h_10) \neq r^*(00h_1) \\ \text{für } h' = h_1; \text{ für } k' = h_1; \text{ für } l' = h_1; \quad (8a)$$

$$r^*(h_1h_20) = r^*(h_2h_10) \neq r^*(0h_1h_2) \neq r^*(0h_2h_1) \\ \text{für } h' = h_1, k' = h_2; \text{ für } h' = h_2, k' = h_1; \\ \text{für } k' = h_1, l' = h_2; \text{ für } k' = h_2, l' = h_1; \quad (8b)$$

$$r^*(h_1h_10) \neq r^*(0h_1h_1) \quad \text{für } h' = k' = h_1; \\ \text{für } k' = l' = h_1. \quad (8c)$$

Aus den Lagen der schwachen Linien im Pulverdiagramm des α -Cu(NH₃)₂Br₂ konnten dann die Werte von n_1 und n_2 bestimmt werden. Es ergaben sich aus den Lagen und Aufspaltungen der starken Linien für die Gitterkonstanten des α -Cu(NH₃)₂Br₂ folgende Werte:

$$a = 8,18 \pm 0,01, \text{ \AA}; \quad \beta = 94,8 \pm 0,2^\circ. \\ b = 8,15 \pm 0,01, \quad Z = 2; V = 269,3 \text{ \AA}^3; \\ c = 4,054 \pm 0,005 \quad \rho_{\text{ber.}} = 3,200 \text{ g.cm.}^{-3}.$$

In Tabelle 1 sind zum Vergleich die berechneten und beobachteten Werte für $\sin^2 \theta$ zusammengestellt. Aus dieser Tabelle ergeben sich auch folgende Auslöschungsregeln: von den Reflexen hkl sind nur die mit $h+k=2n$ vorhanden. Von den Reflexen $h0l$ fehlen darum alle mit ungeraden h , von den Reflexen $0k0$ die mit ungeraden k .

Im monoklinen System ergeben diese Auslöschungen als mögliche Raumgruppen $C2$, Cm und $C2/m$. Weitere Anhaltspunkte ergeben sich aus folgender Beobachtung: Soweit zwei oder drei Linien h_0kl_0 mit gleichem h_0 und l_0 aufgelöst sind, d.h. nicht mit anderen Linien koinzidieren, sind die beobachteten Beträge der Strukturformfaktoren nicht allzu verschieden (siehe Tabelle 2).

Tabelle 2. Beobachtbare Liniengruppen hkl , $hk'l$, ...

hkl	$F_{\text{beob.}}$	hkl	$F_{\text{beob.}}$
002	142	20 $\bar{1}$	178
022	111	22 $\bar{1}$	133
11 $\bar{1}$	73	201	164
13 $\bar{1}$	59	221	124
		241	143
111	—	31 $\bar{1}$	—
131	—	33 $\bar{1}$	—
151	—		

Das ist zu erwarten, wenn zwei Br und ein Cu-Atom die gleichen y -Koordinaten besitzen (die übrigen Br und Cu ergeben sich aus diesen durch die C -Zentrierung). Dies ist der Fall, wenn die Br und Cu spezielle Punktlagen auf einer Spiegelebene senkrecht zur b -Achse einnehmen. Das Ergebnis der Strukturanalyse rechtfertigt die Annahme der Raumgruppe $C2/m$ und folgender Punktlagen

$$\begin{aligned} &0, 0, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0+ \\ \text{Cu in } 2a: &0, 0, 0; \\ \text{Br in } 4i: &x_{\text{Br}}, 0, z_{\text{Br}}; \bar{x}_{\text{Br}}, 0, \bar{z}_{\text{Br}}. \end{aligned}$$

Bei dieser Anordnung der Cu- und Br-Atome kann das N-Atom nur eine spezielle 4-zählige Lage auf einer Symmetrieachse besetzen; denn die vierzähligen Lagen auf der Symmetrieebene sind wegen sterischer Hinderung nicht möglich. Wegen der sicher vorhandenen Bindung Cu-N muss $x_{\text{N}}=x_{\text{Cu}}$ und $z_{\text{N}}=z_{\text{Cu}}$ sein, und es ergibt sich für N

$$\text{N: } 4g \ 0, y_{\text{N}}, 0; 0, \bar{y}_{\text{N}}, 0+0, 0, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0.$$

Bestimmung der Atomkoordinaten

Der Wert $y_{\text{N}}=0,25_0$ wurde als erste Näherung angenommen; er entspricht einem Cu-N-Abstand von 2,038 Å, der innerhalb der Grenzen (1,99–2,06 Å) der Cu-N-Abstände liegt, die bei verschiedenen Komplexverbindungen gefunden wurden. Die Koordinaten x_{Br} und z_{Br} wurden mit Hilfe einiger Nullreflexe bestimmt, und zwar wurde die Tatsache verwendet, dass die Reflexe 111, 31 $\bar{1}$, 11 $\bar{2}$, 330, 401 und 202, deren θ -Werte von θ -Werten aller anderen Reflexe hinreichend

verschieden sind, trotzdem nicht beobachtet werden konnten. (Weitere Reflexe, die dieser Bedingung auch genügten, sich aber im h und l Wert von einem der angegebenen Reflexe nicht unterscheiden, wurden nicht herangezogen). Die Strukturformfaktoren dieser Reflexe wurden mit Beever-Lipson-Streifen nach der Formel

$$F_{hkl}(x_{\text{Br}}, z_{\text{Br}}) = A + B (\cos 2\pi h x_{\text{Br}} \cos 2\pi l z_{\text{Br}} + \sin 2\pi h x_{\text{Br}} \sin 2\pi l z_{\text{Br}}) \quad (9)$$

mit

$$\begin{aligned} A &= 2f_{\text{Cu}} + 4f_{\text{N}} \cos \frac{1}{2}k\pi \\ B &= 4f_{\text{Br}} \end{aligned}$$

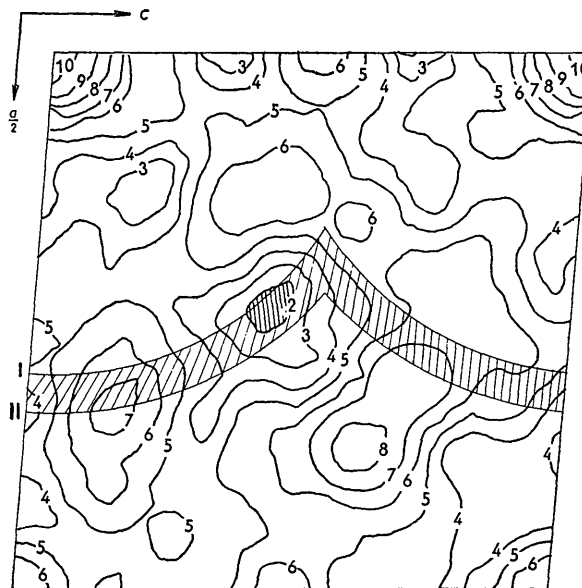


Fig. 2. Von den Strukturformfaktoren F_{111} , $F_{31\bar{1}}$, $F_{11\bar{2}}$, F_{330} , F_{401} und F_{202} berechnete Summe S (nach der Formel (9)) als Funktion von x_{Br} und z_{Br} aufgetragen. Die Werte für einige Schichtlinien sind durch 10^{-2} multipliziert. Minimum der S -Werte bei $x_{\text{min.}}=0,238$ und $z_{\text{min.}}=0,436$ gibt die Koordinaten des Bromatoms an. Die Lage des Minimumwertes hat einen Abstand vom Ursprung, der zwischen den Summen der Kovalenten Radien (I) und der Ionenradien (II) des Kupfer- und Bromatoms liegt.

berechnet und die Summe S ihrer Beträge als Funktion von x_{Br} und z_{Br} aufgetragen (siehe Fig. 2). Die Gebiete mit kleinen Funktionswerten geben dann die mit den Nullreflexen verträglichen Wertepaare für x_{Br} , z_{Br} an. Ein weiterer Anhaltspunkt ergibt sich aus den annähernd bekannten Summen der kovalenten Radien (2,43 Å) und der Ionenradien (2,72 Å) des Kupfer und Brom; das Minimum der S -Werte bei $x=0,238$, $z=0,436$ hat, wie man sieht, einen Abstand vom Ursprung, der zwischen diesen beiden Summen liegt. Diese Koordinaten (und das oben angegebene y_{N}) wurden einer Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate zugrunde gelegt, zu der nur die F_{hkl} -Werte der 22 aufgelösten, d.h. nicht mit anderen koinzidie-

renden Linien herangezogen wurden. Tabelle 3 zeigt das Ergebnis dieser Verfeinerung.

Tabelle 3. Atomkoordinaten

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Cu	0	0	0
Br	0,237	0	0,448
N	0	0,237	0

Den Vergleich zwischen den berechneten $F_{\text{ber.}}$ und beobachteten $F_{\text{beob.}}$ Strukturfaktoren der aufgelösten Reflexe, sowie zwischen den Intensitäten der zusammenfallenden Reflexe enthält die Tabelle 2. Für die 22 aufgelösten Reflexe ergab sich ein *R*-Wert:

$$R = \frac{\sum | |F_{\text{beob.}}| - |F_{\text{ber.}}| |}{\sum |F_{\text{beob.}}|} \quad (10)$$

0,15 (0,07 ohne Nullreflexen); unter Fortlassung des Beitrags der NH_3 -Gruppen zu $F_{\text{ber.}}$ ist für die gleichen 22 Reflexe $R=0,24$.

Es wurde auch ein *R*-Faktor gerechnet, bei welchem für jede der Mehrfachlinien anstatt $|F_{\text{beob.}}|$ wie üblich $\sqrt{I_{\text{beob.}}}$ und für $|F_{\text{ber.}}|$ der Wert von $\sqrt{\sum I_{\text{ber.}}}$ gesetzt wurde. Auf diese Weise erhöht sich die Anzahl der für die Berechnung des *R*-Faktors verwendeten Daten um etwa 50%. Der so berechnete *R*-Faktor beträgt 0,13.

Beschreibung der Struktur

Fig. 3(a) zeigt die Projektion der Atomschwerpunkte der Elementarzelle von $\alpha\text{-Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$ nach [010]; Fig. 3(b) zeigt die der analogen Doppelzelle von $\beta\text{-Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$. Der Umwandlungsvorgang lässt sich als Ordnungsvorgang mit nachfolgender Verzerrung des kubischen Gitters beschreiben.

Die Struktur von $\alpha\text{-Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$ stellt einen Übergang zur molekularen Anordnung dar. Für die Struktur ist die Anwesenheit der planaren zentrosymmetrischen Einheiten $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$ charakteristisch, in denen die NH_3 -Gruppen und Br-Atome in trans-Lage das Kupferatom in der Entfernung $\text{Cu-N} \sim 1,93 \text{ \AA}$ und $\text{Cu-Br}: 2,54 \text{ \AA}$ umgeben.

Obwohl die Anwesenheit der schweren Br-Atome und die begrenzte Zahl der F_{hkl} die genaue Bestimmung der Koordinate des N-Atoms erschweren, ist es möglich die Bindung Cu-N als kovalent bezeichnen. Der interatomare Abstand Cu-Br: $2,54 \text{ \AA}$ überschreitet nur wenig die Summe der kovalenten Radien der Cu- und Br-Atome ($r_{\text{Br}}=1,11 \text{ \AA}$ nach Pauling (1940), $r_{\text{Cu}}=1,32 \text{ \AA}$ nach Harker (1936) und zeugt für einen wesentlichen kovalenten Anteil an der Bindung Cu-Br. In diesem Sinne ist es möglich von den 'Molekülen' $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$ in der Struktur $\alpha\text{-Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$ zu reden, die so für Kupfer (II)-Verbindungen typische sp^2 -Hybridisierung erzeugen.

Die Moleküle $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$ sind in der Struktur parallel angeordnet und folgen nacheinander in der Richtung der *c*-Achse (Fig. 3(a)). Die Neigung von 49° der Moleküle zu dieser Achse nähert die Br-Atome den

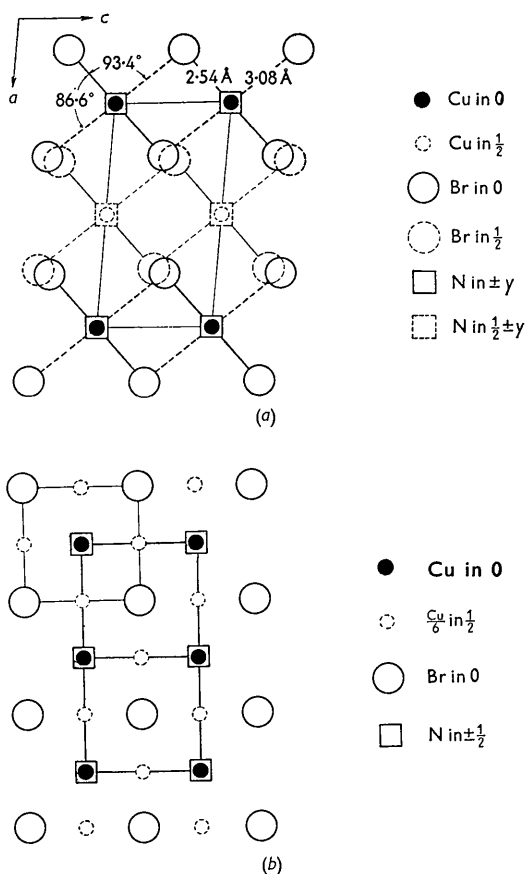


Fig. 3. (a) Die Struktur von $\alpha\text{-Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$. Projektion der Atomschwerpunkte nach [010]. (b) Die Struktur von $\beta\text{-Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$. Projektion der Atomschwerpunkte nach einer der Kanten der Elementarzelle. Zwei Elementarzellen sind dargestellt. Ursprüngliche Anordnung der Atome ist links oben mit dünnen ausgezogenen Linien begrenzt.

Cu-Atomen der benachbarten Moleküle bis zum Abstand $3,08 \text{ \AA}$, der grösser ist, als die Länge der ioni-schen Bindung Cu-Br ($2,72 \text{ \AA}$). Durch diese zwei Br-Atome wird die Koordination der Cu-Atome auf die oktaedrische ergänzt, wobei der Valenzwinkel $\angle \text{Br-Cu-Br}: 93,4^\circ$ bzw. $86,6^\circ$ und $\angle \text{Br-Cu-N}: 90^\circ$ beträgt (Fig. 3(a)).

Jedes Br-Atom ist in der Struktur $\alpha\text{-Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$ durch 6 nächste benachbarte Br-Atome oktaedrisch umgeben, wobei die Oktaeder leicht verzerrt sind. Für die Br-Br Abstände betragen die Werte: $3,88; 4,05 (2 \times); 4,27 \text{ \AA}$. In der Struktur $\beta\text{-Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$ sind die Br-Br Abstände in der ähnlichen, aber regulären oktaedrischen Anordnung: $4,068 \text{ \AA}$.

Um NH_3 -Gruppen besetzen 8 Br-Atome die Ecken eines verzerrten Würfels in folgenden Abständen: $3,19 (2 \times); 3,51 (2 \times); 3,64 (2 \times); 3,80 (2 \times) \text{ \AA}$. Die 4 nächsten Br-Atome umgeben NH_3 -Gruppen tetraedrisch. Der Br-N Abstand in der Struktur $\beta\text{-Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$ beträgt $3,523 \text{ \AA}$.

Der nächste Cu-Cu Abstand in der Struktur von $\alpha\text{-Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$ ist $4,05 \text{ \AA}$.

Die aus den röntgenographischen Angaben berechnete Dichte ρ ist bei α -Cu(NH₃)₂Br₂, sowie β -Cu(NH₃)₂Br₂: 3,200 g.cm.⁻³.

Frau Prof. Dr. K. Boll-Dornberger gilt mein herzlichster Dank für viele klärende Diskussionen und wertvolle Hinweise. Die Arbeit wurde im Institut für Kristallstrukturanalyse der Deutschen Akademie der Wissenschaften beendet. Herrn Gažo möchte ich an

dieser Stelle für die Überlassung des Untersuchungsmaterials herzlich danken.

Literatur

- GAŽO, J. (1959). *Chem.zvesti.* **13**, 3.
 HANIC, F. & ČAKAJDOVÁ, I. A. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 610.
 HARKER, D. (1936). *Z. Kristallogr.* **93**, 136.
 PAULING, L. (1940). *The Nature of Chemical Bond*, p. 179. London: Oxford University Press.

Acta Cryst. (1959). **12**, 744

The Crystal Structure of Cesium Tetrabromozincate, Cs₂ZnBr₄

BY B. MOROSIN AND E. C. LINGAFELTER

Department of Chemistry, University of Washington, Seattle 5, U.S.A.

(Received 26 May 1959)

The crystal structure of Cs₂ZnBr₄ has been determined by three-dimensional Fourier (difference) methods. The structure is essentially the same as that of Cs₂ZnCl₄, with 4 molecules in a cell of dimensions $a_0 = 10.196$, $b_0 = 7.770$, $c_0 = 13.517$ Å, space group *Pnma*. The ZnBr₄⁻² tetrahedron is appreciably distorted by the steric 'pressure' of one neighboring Cs⁺ ion.

Introduction

The crystal structure of Cs₂CoCl₄ has been reported by Poraj-Koshitz (1956) and Cs₂ZnCl₄ has been shown to be isomorphous by Brehler (1957). The reported structure is of the K₂SO₄ type, containing tetrahedral MX₄⁻² ions. Cs₂CuCl₄ has a structure (Helmholtz & Kruh, 1952) which is quite similar except for a marked distortion of the CuCl₄⁻² group. We are at present investigating other structures of the type Cs₂MBr₄ and report at this time the crystal structure of Cs₂ZnBr₄.

Experimental

Crystals of Cs₂ZnBr₄ were grown by evaporation at room temperature of an aqueous solution containing stoichiometric proportions of CsBr and ZnBr₂. The colorless, orthorhombic crystals were lath-like, bounded by (011) and (001) and terminated by (100).

Precession and equi-inclination Weissenberg photographs were taken with copper K α radiation ($\lambda = 1.5418$ Å).

The following cell dimensions were obtained by superimposing NaCl ($a_0 = 5.63874$ Å) rotation photographs on the same films with Cs₂ZnBr₄ rotation and Weissenberg photographs.

$$a_0 = 10.196 \pm 0.018, \quad b_0 = 7.770 \pm 0.006, \\ c_0 = 13.517 \pm 0.023 \text{ Å}.$$

Systematic absences of (*okl*) for *k+l* odd and of (*hk0*) for *h* odd indicated the space group to be *Pnma* or *Pn2₁a*.

Comparison of the axial ratios of Cs₂ZnCl₄ (1.317:1.000:1.755; Brehler, 1957) and Cs₂ZnBr₄ (1.312:1.000:1.730) and also of the general appearance of their Weissenberg photographs suggests that the structures are similar. Therefore the space group *Pnma* with 4 molecules per cell was initially assumed and later verified by the final structure.

Partial three-dimensional data (i.e. *h0l* through *h5l*) were collected by means of a non-integrating Weissenberg camera. The number of observed reflections was 553. The diffraction spots were scanned by means of a photometer and relative peak heights were obtained and used as intensities, being placed on an absolute scale by comparison with calculated values at a later stage of the structure determination.

Correction for absorption was made by interpolation from the table given by Bradley (1935); Lorentz and polarization factors were applied and structure factors calculated using Thomas & Umeda (1957) scattering factors. Calculations were carried out on an IBM type 650 computer.

Determination of the structure

Initial coordinates used were those for Cs₂ZnCl₄ (Brehler, 1957), and refinement of positions and temperature factors proceeded by a few Fourier sections and several difference syntheses. A final reliability index of 0.114* was obtained. The reliability index for special classes of reflections are as follows:

* The table of calculated and observed structure factors may be obtained from E. C. Lingafelter.