

# Kristallzucht und Strukturverfeinerung von Quecksilber(II)-amidchlorid – HgClNH<sub>2</sub>

A. Leineweber<sup>1)</sup> und H. Jacobs\*

Dortmund, Lehrstuhl Anorganische Chemie I, Fachbereich Chemie der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 31. März 2000.

**Inhaltsübersicht.** Durch Umkristallisieren von HgClNH<sub>2</sub> („Unschmelzbares Präzipitat“) in wässriger NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Lösung bei 160 °C wurden Einkristalle der Verbindung gezüchtet. Sie wurden für eine röntgenographische Neubestimmung der Kristallstruktur eingesetzt. Die in der Literatur [W. N. Lipscomb, *Acta. Crystallogr.* **1951**, *4*, 266.] anhand von Röntgenpulverdaten abgeleitete Topologie wurde bestätigt. Es resultiert jedoch eine höhere Symmetrie: Raumgruppentyp

Pmma (anstatt Pmm2), a = 6,709(1) Å, b = 4,351(1) Å, c = 5,154(1) Å, Z = 2.

In der Struktur liegen Zick-Zack-Ketten  $\frac{1}{\infty}[\text{Hg}(\text{NH}_2)_{2/2}]^+$  vor. Vier Cl-Atome ergänzen die Koordinationssphäre von Hg zu einem verzerrten Oktaeder. Diese sind über gemeinsame Flächen und Kanten zu Schichten verknüpft  $\frac{2}{\infty}[\text{HgCl}_{4/4}(\text{NH}_2)_{2/2}]$ . Unterschiedliche Schichten sind über Wasserstoffbrücken N–H···Cl verbunden.

## Crystal Growth and Refinement of the Crystal Structure of Mercury(II) Amide Chloride – HgClNH<sub>2</sub>

**Abstract.** Single crystals were prepared by recrystallization of HgClNH<sub>2</sub> from aqueous NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup> solution at 160 °C. They were used for a single-crystal X-ray structure redetermination. The previously reported [W. N. Lipscomb, *Acta. Crystallogr.* **1951**, *4*, 266.] structural topology determined on basis of X-ray powder diffraction data is now confirmed. However, a higher symmetry is found: Space group type Pmma (instead of Pmm2), a = 6.709(1) Å, b = 4.351(1) Å, c = 5.154(1) Å, Z = 2.

The crystal structure contains zig-zag-chains  $\frac{1}{\infty}[\text{Hg}(\text{NH}_2)_{2/2}]^+$ . Four Cl atoms complete the coordination sphere of Hg to a distorted octahedron. These share common faces and edges in layers  $\frac{2}{\infty}[\text{HgCl}_{4/4}(\text{NH}_2)_{2/2}]$ . These layers are connected via hydrogen bonds N–H···Cl.

**Keywords:** Mercury; Crystal structure; Crystal growth; Hydrogen bonds

### Einleitung

Die Chemie von Quecksilber-Ammoniak-Derivaten nimmt eine Sonderstellung in der Chemie des Stickstoffs ein [1]. Sie wird durch die große Stärke der Hg–N-Bindung dominiert und spielt auch beim qualitativ-analytischen Nachweis von Quecksilber im Trennungsgang eine große Rolle [2]. Die Strukturchemie der Ammoniak-Derivate der Quecksilber(II)-halogenide wurde bereits früh intensiv untersucht [1, 3–7].

Wir erhielten Einkristalle des „Unschmelzbaren Präzipitats“ HgClNH<sub>2</sub> durch Umkristallisieren aus NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Lösung bei 160 °C. Die Kristallstruktur wurde bereits anhand von Röntgenpulverdaten bestimmt [4]: Es liegen danach Ketten  $\frac{1}{\infty}[\text{Hg}(\text{NH}_2)_{2/2}]^+$  vor. Vier Cl-Atome ergänzen die Koordinationssphäre von Hg. Die Metrik ist orthorhombisch mit der Symmetrie P2mm (Standardaufstellung: Pmm2) [8]. In der Literatur [6] wird eine dieses Resultat bestätigende

Einkristallstrukturanalyse als „unveröffentlicht“ zitiert. Eine Modifikation von HgBrNH<sub>2</sub> hat eine dem HgClNH<sub>2</sub> isotype Kristallstruktur [7].

Eine von uns durchgeführte Einkristallstrukturanalyse ergab, daß Strukturlösung und -verfeinerung in einer Obergruppe von Pmm2, nämlich Pmma möglich sind. Es resultieren jedoch keine Veränderungen in der Topologie der Kristallstruktur. Deshalb seien hier die Ergebnisse der von uns durchgeführten Strukturuntersuchung zusammen mit wenigen Kommentaren wiedergegeben.

### Darstellung

1,0 g HgCl<sub>2</sub> (3,7 mmol; 99%, Aldrich) und 0,78 g NH<sub>4</sub>Cl (15 mmol; >99,8%, Merck) wurden in 20 ml H<sub>2</sub>O gelöst. Unter Rühren wurden tropfenweise 2,8 ml 2 M Natronlauge (aus NaOH-Plätzchen, 99% p. a., Roth) zugegeben. Der Niederschlag wurde in der Mutterlauge noch 3 d gerührt und dann abgesaugt. Ca. 0,5 ml Mutterlauge und etwas Niederschlag wurden in ein Glasröhrchen (d = 5 mm) einbracht und abgeschmolzen. Das Röhrchen wurde 3 Wochen auf

\* Professor Dr. Herbert Jacobs  
Lehrstuhl Anorg. Chemie I  
Fachbereich Chemie  
Universität  
D-44221 Dortmund  
e-mail: jacobs@pop.uni-dortmund.de

<sup>1)</sup> Derzeitige Adresse: Max-Planck-Institut für Metallforschung, Seestraße 92, 70174 Stuttgart

160 °C erhitzt und anschließend abgekühlt. Das uneinheitliche Reaktionsprodukt enthielt u. a. Aggregate aus farblosen, plättchenförmigen Kristallen und sowie mikrokristalline, gelbe Anteile.

### Einkristallstrukturanalyse

Ein farbloser Kristall wurde in einer Glaskapillare ( $d = 0,1$  mm) mit Silikonfett befestigt und daran eine orientierende Messung auf einem Einkristalldiffraktometer CAD4 (Fa. Enraf-Nonius, Delft, NL) mit  $\text{AgK}\alpha$ -Strahlung durchgeführt. Sie bestätigte die bekannte [4] orthorhombisch

**Tabelle 1** Details zur Einkristallstrukturanalyse von  $\text{HgClNH}_2$

Formel	$\text{HgClNH}_2$
Molgewicht (in g/mol)	252,07
Raumgruppentyp (Nr.), Z	$\text{Pmma}$ (51), 2
Diffraktometer	CAD4
Strahlung	$\text{AgK}\alpha$
Wellenlänge (in Å)	0,5608
Elementarzelle	
a (in Å)	6,709(1)
b (in Å)	4,351(1)
c (in Å)	5,154(1)
Zellvolumen (in Å <sup>3</sup> )	150,45(5)
röntgen. Dichte (in g/cm <sup>3</sup> )	5,56
Kristallgröße (in mm <sup>3</sup> )	$0,175 \times 0,125 \times 0,075$
Scanmodus	$\omega/\theta$
Meßbereichbereich, $\theta$ (in °)	3–30
h; k; l	$\pm 11; \pm 7; \pm 9$
Zahl gemessener Reflexe	3370
Zahl symmetrieunabhängiger Reflexe	513
davon $I > 2\sigma(I)$	374
Zahl freier Parameter	17
Absorptionskorrektur	$\psi$ -scan, zwei Reflexe, Schrittweite 10°
minimale Transmission (in %)	20
rez. Absorptionskoeffizient	
$1/\mu$ (in mm)	0,035
Extinktionskoeffizient <sup>a)</sup>	0,039(6)
$R_{\text{int}}$ (alle Reflexe)	0,045
$R1(I > 2\sigma(I))/R$ (alle)	0,029/0,040
$wR2(I > 2\sigma(I))/wR$ (alle)	0,084/0,092
Max/min Differenzdichte (in e/Å <sup>3</sup> )	5,8/-3,3

<sup>a)</sup> Korrekturfaktor für  $F_c$ :  $[1 + 0,001 \cdot x \cdot F_c^2 \cdot \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4}$

**Tabelle 2** Punktlagen und verfeinerte Lageparameter der Atome in  $\text{HgClNH}_2$  ( $\text{Pmma}$ )

Atom	Wyckoff-site	x	y	z	$U_{\text{eq}}^{\text{a)}$ , $U_{\text{iso}}(\text{H})$ (in Å <sup>2</sup> )
Hg	2a	0	0	0	0,0227(2)
Cl	2f	$1/4$	$1/2$	0,7242(4)	0,0265(5)
N	2e	$1/4$	0	0,237(1)	0,022(1)
H	4k	$1/4$	0,16(2)	0,38(2)	0,07(4)

<sup>a)</sup>  $U_{\text{eq}} = 1/3 (U_{11} + U_{22} + U_{33})$

**Tabelle 3** Komponenten des  $U_{ij}$ -Tensors resultierend aus der Einkristallstrukturverfeinerung von  $\text{HgClNH}_2$

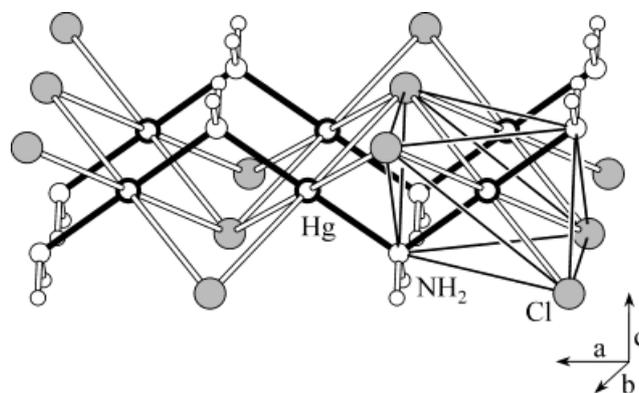
Atom	$U_{11}$ (in Å <sup>2</sup> )	$U_{22}$ (in Å <sup>2</sup> )	$U_{33}$ (in Å <sup>2</sup> )	$U_{13}$ (in Å <sup>2</sup> )
Hg	0,0171(2)	0,0278(2)	0,0231(2)	0,0005(1)
Cl	0,0343(11)	0,0222(6)	0,0230(9)	0
N	0,024(3)	0,023(2)	0,020(3)	0

primitive Metrik. Daraufhin wurde ein Datensatz gesammelt. Eine Analyse der Reflexauslöschungen favorisierte die Raumgruppentypen  $\text{P2}_1\text{ma}$  ( $\text{Pmc2}_1$ ) und  $\text{Pmma}$ . In  $\text{Pmma}$  wurde mit Pattersonmethoden [9] eine Quecksilberlage ermittelt. Durch sukzessive Strukturverfeinerung [10] und Analyse von Differenzfourierdichten wurden die Lagen von Cl, N und letztendlich von H bestimmt. Details zur Datensammlung und zu Ergebnissen der Strukturverfeinerung sind in den Tabellen 1–3 zusammengefaßt.

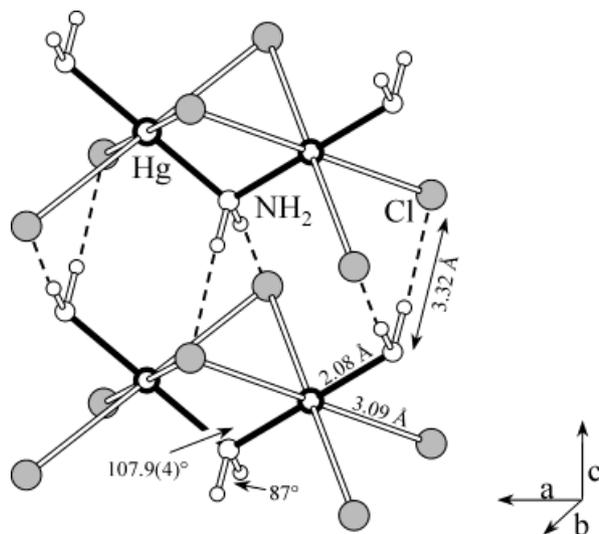
### Diskussion

Eine röntgenographische Neubestimmung der Kristallstruktur von  $\text{HgClNH}_2$  anhand eines hydrothermal gezüchteten Einkristalls ergab eine höhere Raumgruppensymmetrie als bisher angenommen [4]. Außerdem wurde die Lage der H-Atome der Amidionen bestimmt.

Die prinzipielle Anordnung der schwereren Atome Hg, N, Cl zueinander ist durch vorhergehende Unter-



**Abb. 1** Oktaederschichten  ${}^2_{\infty}[\text{HgCl}_{4/4}(\text{NH}_2)_{2/2}]$  in  $\text{HgClNH}_2$ . Die Zick-Zack-Ketten  ${}^1_{\infty}[\text{Hg}(\text{NH}_2)_{2/2}]^+$  sind hervorgehoben.



**Abb. 2** Darstellung verbindender Kontakte  $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$  zwischen Oktaederschichten  ${}^2_{\infty}[\text{HgCl}_{4/4}(\text{NH}_2)_{2/2}]$  in  $\text{HgClNH}_2$ .

**Tabelle 4** Abstände (in Å) und Winkel (in °) in HgClNH<sub>2</sub>

Hg–N	2 × 2,075(4)
Hg–Cl	4 × 3,093(1)
N–H	2 × 0,98(12)
N(–H) ⋯ Cl	2 × 3,322(6)
<hr/>	
N–Hg–N	180
Hg–N–Hg	107,9(4)
H–N–H	87(10)
N–H ⋯ Cl	176(9)

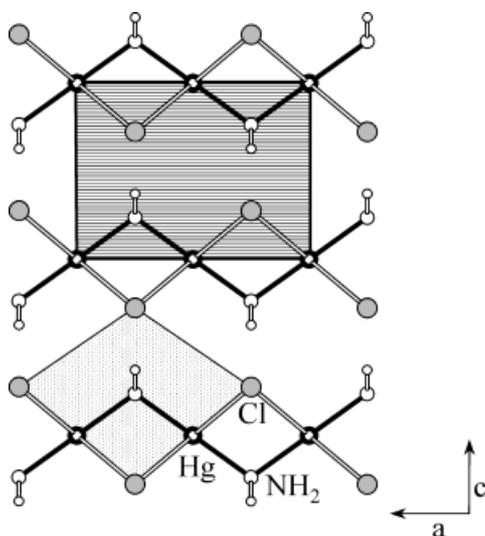
suchungen richtig ermittelt worden [4]. Daher sei hier auch auf die dort gebrachten Ausführungen zur Diskussion der Kristallstruktur verwiesen.

Abbildung 1 zeigt Zick-Zack-Ketten  $\infty[\text{Hg}(\text{NH}_2)_{2/2}]^+$ . Die bezüglich N lineare Koordination von Hg ist durch 4 Cl ergänzt. Dadurch resultieren stark verzerrte Oktaeder, die entlang [100] flächen-, entlang [010] kantenverknüpft sind und Schichten  $\infty[\text{HgCl}_{4/4}(\text{NH}_2)_{2/2}]$  parallel (001) bilden. Diese Schichten sind untereinander durch kurze N–H ⋯ Cl-Kontakte (3.322(6) Å) verbunden, für die ein wasserstoffbrückenartiger Bindungscharakter naheliegt (Abbildung 2, Tabelle 4).

Die besondere Rolle der Hg–N- gegenüber anderen Metall–N-Bindungen zeigt sich in einem Vergleich mit Kristallstrukturen analoger Verbindungen. Zwar sind keine Strukturanalysen anderer Amid-Halogenide eines zweiwertigen Metalls bekannt, zum Vergleich können jedoch Ammine der Zusammensetzung  $\text{M}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  (M = Mg [11], Mn–Co [11], Ni [13]) herangezogen werden: Auch hier ist M zweifach durch N und vierfach durch Cl koordiniert. In  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  ist der Ni–N-Abstand mit 2,09 Å sehr ähnlich dem hier gefundenen. Dagegen unterscheiden sich die Abstände Ni–Cl und Hg–Cl mit 2,51 Å und 3,09 Å erheblich. Darin drückt sich zum einem die starke Affinität von  $\text{Hg}^{2+}$  zu N als Elektronendonator aus, andererseits die Tendenz von  $\text{Hg}^{2+}$  zu einer niedrigen Koordination. So enthält festes  $\text{HgBr}_2$  stark verzerrte  $\text{CdI}_2$ -artige Schichten unter Ausbildung von zwei kurzen und vier langen Hg–Br-Abständen [14].

Abbildung 3 zeigt eine Projektion der Kristallstruktur auf (010), die die erwähnten Oktaederschichten erkennen läßt. Angedeutet ist zusätzlich der Zusammenhang der Anordnung von N und Cl mit einer CsCl-Struktur. Diese ist partiell durch Hg aufgefüllt. Dabei nehmen N und Cl die Rolle von Ti und Ca in der Perowskitstruktur ein, und Hg besetzt geordnet 1/3 der O-Positionen. Für  $\text{HgBrNH}_2$  ist neben einer zu  $\text{HgClNH}_2$  isotypen Modifikation [7], mit bezüglich Hg geordneter Struktur auch eine bezüglich Hg ungeordnete bekannt [5]. Darauf wird in [15] mit thermodynamischen Untersuchungen eingegangen.

Abschließend sei noch darauf hingewiesen, daß  $\text{HgClNH}_2$  bezüglich der Lage der nicht-H-Atome punktlagengleich mit den Verbindungen  $\text{RbAuTe}$  bzw.  $\text{CsAuTe}$  [16] ist (Hg → Au, Cl → Rb/Cs, Te → N).



**Abb. 3** Beziehung der Elementarzelle von  $\text{HgClNH}_2$  (Pmma, waagrecht schraffiert) zur CsCl-Anordnung aus Cl und N (Grundfläche einer CsCl-Zelle, gepunktet). Die Hg- und N-Atome liegen auf  $y = 0$ , die H-Atome auf  $y = \pm 0,16$  und die Cl-Atome auf  $y = 1/2$ .

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeit mit Sachbeihilfen.

## Literatur

- [1] D. Breiting, K. Brodersen, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 379; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1970**, *9*, 357.
- [2] G. Jander, E. Blasius, *Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie*, S. Hirzel Verlag, Leipzig, **1988**.
- [3] C. H. MacGillavry, J. M. Bijvoet, *Z. Kristallogr.* **1936**, *94*, 231.
- [4] W. N. Lipscomb, *Acta Crystallogr.* **1951**, *4*, 266.
- [5] W. Rüdorff, K. Brodersen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1952**, *270*, 145.
- [6] W. N. Lipscomb, *Analyt. Chem.* **1953**, *25*, 737.
- [7] L. Nijssen, W. N. Lipscomb, *Acta Crystallogr.* **1952**, *5*, 604.
- [8] Th. Hahn (Ed.), *International Tables for Crystallography*, Vol. A, *Space Group Symmetry*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1995**.
- [9] G. M. Sheldrick, SHELXS 86, Program for crystal structure solution, University of Göttingen, **1986**.
- [10] G. M. Sheldrick, SHELXL 93, Program for crystal structure refinement, University of Göttingen, **1993**.
- [11] A. Leineweber, M. W. Friedriszik, H. Jacobs, *J. Solid State Chem.* **1999**, *147*, 229.
- [12] A. Leineweber, M. W. Friedriszik, H. Jacobs, R. Eßmann, G. Böttger, F. Fauth, P. Fischer, *Z. Kristallogr. Suppl.* **1999**, *16*, 46.
- [13] A. Leineweber, H. Jacobs, *J. Solid State Chem.* **2000**, *152*, 381.
- [14] V. I. Pakhomov, A. V. Goryunov, I. N. Ivanova-Korfini, A. A. Boguslavskii, Sh. R. Lotfullin, *Zh. Neorg. Khim.* **1990**, *36*, 2476.
- [15] R. D. Worswick, D. F. Mayers, L. A. K. Staveley, *J. Chem. Soc. Farad. Trans.* **1971**, 539.
- [16] W. Bronger, H. U. Kathage, *J. Alloys Compds.* **1992**, *184*, 87.