

References

- McLEAN, A. D. & YOSHIMINE, M. (1967). *IBM J. Res. Dev. Suppl.: Tables of Linear Molecular Wave Functions*.
 REES, B. (1976). *Acta Cryst.* A32, 483–488.
 REES, B. & MITSCHLER, A. (1976). *J. Am. Chem. Soc.* 98, 7918–7924.
 STEVENS, E. D. & COPPENS, P. (1975). *Acta Cryst.* A31, 612–619.
 STEVENS, E. D. & COPPENS, P. (1976). *Acta Cryst.* A32, 915–917.

Acta Cryst. (1978). A34, 256–267

Strukturmöglichkeiten für Pentahalogenide mit Doppeloktaeder-Molekülen (MX_5)₂ bei dichtester Packung der Halogenatome

VON ULRICH MÜLLER

*Escuela de Química, Universidad de Costa Rica, San José, Kosta Rika**

(Eingegangen am 26. Oktober 1976; angenommen am 3. Oktober 1977)

The crystal structures of the dimeric pentahalides (MX_5)₂ have a close-packed arrangement of halogen atoms in which one fifth of the octahedral holes are occupied by metal atoms. From considerations of the geometrical possibilities of arranging the molecules and thereby resulting symmetry restrictions, the possible space groups and structures are elucidated with the aid of group-subgroup relationships. It is shown that only certain space groups can be achieved. Among the centrosymmetric space groups these include: 1. $C2/m$, $C2/c$ and $C1$ for hexagonal close packing when octahedral holes are occupied between layers A and B but not between B and A ; 2. $Pnma$, $Pn\bar{m}n$, $Pnab$, $C2/m$, $P2_1/m$, $P2_1/m$, $P2_1/a$ and $P\bar{1}$ for h.c.p. when holes between all pairs of layers are occupied; 3. $P2_1/m$, $P2_1/a$ and $P\bar{1}$ for the double hexagonal close packing; 4. $I4_1/a$, $Bbmb$, $Fddd$ and the monoclinic and triclinic space groups for cubic close packing. The more important arrangements are illustrated and their expected cell dimensions are given. The results are compared with the known structures of the pentachlorides of Nb, Ta, Mo, W, U and Re, ($NbBr_5$)₂, β -($PaBr_5$)₂, and also (WCl_4)₂ and (WBr_4)₂. It is deduced that the previously published structure of niobium pentaiodide is probably in error. Predictions are made for likely structures of (TaI_5)₂, α -($PaBr_5$)₂, (PaI_5)₂ and (UBr_5)₂.

Bei Bemühungen in der Vergangenheit, Verwandtschaftskriterien für Kristallstrukturen aufzustellen und die Strukturen systematisch zu ordnen, wurden Symmetriebeziehungen meist nur wenig beachtet. Erst nachdem Neubüser & Wondratschek (1966, 1969) eine Liste der Gruppe-Untergruppe-Beziehungen der kristallographischen Raumgruppen vorgelegt haben, wurde von Bärnighausen (1975) damit begonnen, systematische Strukturvergleiche aufgrund von Symmetriebetrachtungen anzustellen (Bärnighausen, Klee & Wondratschek, 1975). Die Anstrengungen konzentrierten sich bisher darauf, Strukturähnlichkeiten verschiedener Verbindungen aufzuzeigen, deren Symmetrie über Gruppe-Untergruppe-Beziehungen verwandt ist. Diese Beziehungen lassen sich aber auch heranziehen, um vorauszusagen, welche Raumgruppen überhaupt möglich sind, wenn eine Verbindung gegebener Zusammensetzung unter Einhaltung bestimmter Randbedingungen kristallisieren soll. Dies geschieht nachfolgend am Beispiel der Pentahalogenide

mit dimerer Molekülstruktur (MX_5)₂. Diese Molekülstruktur ist charakteristisch für Metallpentahalogenide mit Ausnahme der Fluoride (weitere Ausnahmen sind bekannt, z.B. $SbCl_5$, $PaCl_5$).

Randbedingungen

Bei der Herleitung von möglichen Kristallstrukturen für (MX_5)₂-Moleküle sollen folgende Randbedingungen gelten:

1. Die Halogenatome X sollen eine hexagonal-, doppelt-hexagonal- oder kubisch-dichteste Kugelpackung annehmen.

2. Die Metallatome M sollen Oktaederlücken dieser Packung besetzen, wobei die Stöchiometrie festsetzt, dass es ein Fünftel aller Oktaederlücken sein muss.

3. Damit der Aufbau aus (MX_5)₂-Molekülen gewährleistet ist, müssen immer die Lücken zweier benachbarter Oktaeder mit gemeinsamer Kante besetzt werden, die Lücken aller weiteren Nachbaroktaeder müssen unbesetzt bleiben.

Bei Einhaltung dieser Randbedingungen sind nur

* Gegenwärtige Adresse: Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Lahnberge, D-3550 Marburg, Deutschland.

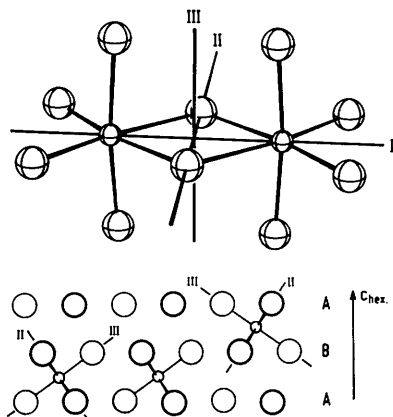


Fig. 1. Oben: Gestalt eines $(MX_3)_2$ -Moleküls und Lage seiner zweizähligen Achsen I, II und III. Unten: Neigung der Achsen II und III relativ zur c -Achse der hexagonal-dichtesten Kugelpackung, wenn man längs Achse I blickt; die Neigung zwischen Schicht A und B ist spiegelbildlich zu der zwischen B und A.

bestimmte Orientierungsmöglichkeiten für die Moleküle realisierbar, und nur bestimmte Symmetrieelemente der Kugelpackung können erhalten bleiben. Damit die Besetzung von 1/5 der Oktaederlücken möglich ist, muss die Elementarzellen über ein ganzes Vielfaches von 5 Oktaederlücken verfügen. Die Elementarzellen der unter 1. genannten Kugelpackungen mit zwei bzw. vier Oktaederlücken müssen also um einen entsprechenden Faktor vergrößert werden.

Hexagonal-dichteste Packung der Halogenatome

Bei dieser Packungsart haben zwei Oktaeder nur dann eine gemeinsame Kante, wenn die Verbindungslinie

zwischen ihren Mittelpunkten senkrecht zur hexagonalen c -Achse liegt; diese Verbindungslinie entspricht der zweizähligen Molekülachse I durch die M -Atome (Fig. 1). Sie fällt mit einer zweizähligen Achse der Kugelpackung zusammen [Punktlage 12(i) der Raumgruppe $P6_3/mmc$]. Die anderen beiden zweizähligen Molekülachsen sind um $35,3^\circ$ bzw. $-54,7^\circ$ gegen die c -Achse geneigt und stimmen in ihrer Richtung mit keinem Symmetrieelement der Kugelpackung überein. Deshalb ist die maximal mögliche, kristallographisch bedingte Molekülsymmetrie $2/m$. Zwei Moleküle, deren Achsen I parallel sind, haben entgegengesetzte Neigung, wenn sich das eine im Schichtbereich AB, das andere im Bereich BA befindet (Fig. 1).

Die Besetzung der Oktaederlücken zwischen den Schichten ABAB... kann nach folgenden zwei Arten unterschieden werden:

1. Zwischen Schicht A und B werden 2/5 aller Lücken besetzt und zwischen B und A bleiben alle frei

Es entstehen so Schichtpakete $A\gamma_{2/5}B\Box$,* innerhalb derer es, wie sich geometrisch zeigen lässt, nur eine einzige Anordnungsmöglichkeit für die Moleküle gibt: sie müssen alle translatorisch gleichwertig sein (Fig. 2a). Das Schichtpaket hat die Schichtsymmetrie $C12/m(1)$ (Symbol nach Dornberger-Schiff, 1956; Bohm & Dornberger-Schiff, 1967). Die Schichtpakete lassen sich in unendlich vielen Varianten stapeln, und zwar so, dass sie untereinander parallel oder um 120°

* Das Symbol $\gamma_{2/5}$ soll die Besetzung von Oktaederlücken zu 2/5 andeuten, die in Projektion dort liegen, wo bei Schichtenfolge ABC Atome der Schicht C lägen. Das Schottky-Symbol \Box steht für die Schicht unbesetzter Oktaederlücken zwischen B und A.

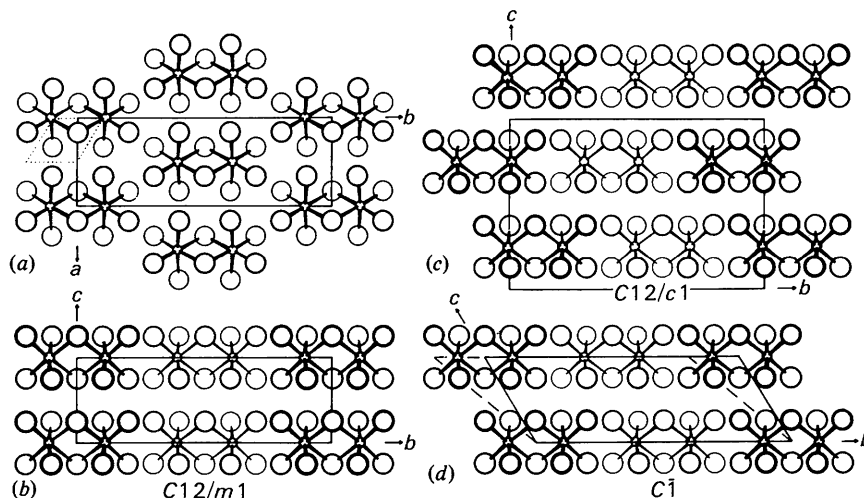


Fig. 2. (a) Einzige Anordnungsmöglichkeit für $(MX_3)_2$ -Moleküle zwischen Schicht A und B einer dichtesten Packung von X-Atomen, wenn 2/5 aller Oktaederlücken besetzt werden (Schichtpaket $A\gamma_{2/5}B\Box$). Punktirt angedeutet: Basisfläche der Elementarzelle für die hexagonal-dichteste Packung von X-Atomen. (b) bis (d): Verschiedene Stapelvarianten des Schichtpakets bei hexagonal-dichtester Packung der X-Atome. Bei (d) sind zwei Varianten angegeben: ausgezogen mit $\alpha = 121,5^\circ$, gestrichelt (man denke sich das obere Schichtpaket noch weiter nach links geschoben) mit $\alpha = 140,8^\circ$.

gegenseitig verdreht sind. Für die nachfolgende Betrachtung sei vereinbart, dass b_{hex} die vorzugsachse sei; d.h. im Falle der Parallelstapelung soll sie mit der Richtung der zweizähligen Achsen der Schichtpakete übereinstimmen, im Falle einer abwechselnden Hin- und Herverdrehung der Schichtpakete sei b_{hex} die

Richtung, welche den 120° -Winkel zwischen den Schichtpaketrichtungen halbiert.

In allen Schichtpaketen sind immer nur gleichartig geneigte Moleküle vorhanden und deshalb müssen alle Symmetrieelemente der Kugelpackung entfallen, welche verkehrt geneigte Moleküle erzeugen würden. Das sind

Tabelle 1. Zu erwartende Gitterkonstanten für die Packung $A\gamma_{2/5}B\Box$ von $(MX_5)_2$ -Molekülen bei Annahme einer unverzerrten hexagonal-dichtesten Packung von Halogenatomen und Vergleich mit bekannten Strukturen

Zur Art der Packung und Zellorientierung vgl. Fig. 2. Wenn nicht anders angegeben, sind Werte für Pentachloride aufgeführt. Angenommener Cl-Radius: 1,80 Å. Für Bromide sind a , b und c um 8%, für Jodide um 19% gegenüber den Werten für Chloride zu erhöhen. Wie sich die Gitterkonstanten als Vektorsumme aus den hexagonalen Basisvektoren ergeben, kann aus dem Stammbaum in Fig. 3 entnommen werden.

Verbindung	Raumgruppe	Fig.	*	a	b	c	α	β	γ
Jodid (PaJ_5) $_2$ †	$C12/m1$	2(b)	$2/m$	6,24 Å	18,0 Å	5,88 Å	90°	90°	90°
	$C12/m1$	2(b)	$2/m$	7,45	21,5	7,02	90	90	90
	?	?	?	7,22	21,20	6,85	90	90	90
(W SCL_4) $_2$ ‡	$C12/c1$	2(c)	1	6,24	18,0	11,76	90	90	90
	$C\bar{1}$	2(d)	$\bar{1}$	6,24	18,0	6,89	121,5	90	90
	$C\bar{1}$	2(d)	$\bar{1}$	6,09	18,12	6,92	114,9	94,0	86,6
	$C\bar{1}$	2(d)	$\bar{1}$	6,24	18,0	9,30	140,8	90	90
(UCl_5) $_2$ §	$C\bar{1}$	2(d)	$\bar{1}$	6,35	18,93	9,65	141,5	89,1	89,9

* Kristallographisch bedingte Molekülsymmetrie.

† Struktur unbekannt (Maddock, Toms & Fox, 1968); vgl. auch Tabelle 2.

‡ Umgerechnet aus den Originaldaten (Drew & Mandyczewsky, 1970) von der Aufstellung $P\bar{1}$ durch Zelltransformation $\mathbf{a} = \mathbf{a}_0$, $\mathbf{b} = 2\mathbf{a}_0 - 2\mathbf{c}_0$, $\mathbf{c} = \mathbf{c}_0$. Im Original sind die Winkel α und γ falsch angegeben, sie müssen durch ihre Komplemente auf 180° ersetzt werden (Structure Reports for 1970, 1975).

§ Umgerechnet aus den Originaldaten (Müller & Koltisch, 1974) von der Aufstellung $P\bar{1}$ nach $\mathbf{a} = \mathbf{c}_0$, $\mathbf{b} = 2\mathbf{a}_0 + 2\mathbf{b}_0 + \mathbf{c}_0$, $\mathbf{c} = \mathbf{b}_0$.

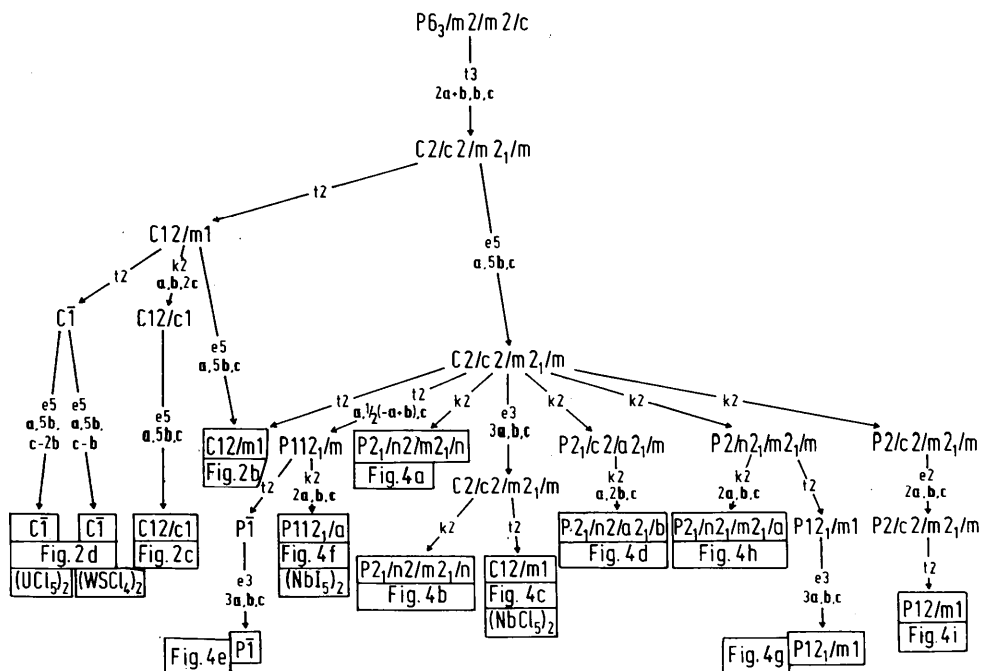


Fig. 3. Stammbaum der Gruppe-Untergruppe-Beziehungen für den Symmetrieabbau beim Übergang von der hexagonal-dichtesten Kugelpackung zu den in Fig. 2 und 4 illustrierten Strukturmöglichkeiten. Zur Art der Darstellung siehe Anhang.

alle zweizähligen Dreh- und Schraubenachsen, die nicht parallel, und alle Spiegel- und Gleitspiegelebenen, die nicht senkrecht zu b_{hex} verlaufen, ausserdem 6_1 - und 6_5 -Achsen. Dreizählige Drehachsen, und damit auch 6_3 , 6 und 3 können nicht erhalten bleiben, weil sie mit der Schichtsymmetrie nicht vereinbar sind.*

Um zu ermitteln, welche Raumgruppen realisiert

* Eine detaillierte Liste von Symmetrieelementen, die nicht erhalten bleiben können, und deren Begründung ist bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 33071: 10 pp.) hinterlegt. Dort findet sich auch eine generelle Zusammenstellung der Raumgruppentypen, die für $(MX_5)_2$ -Strukturen in Betracht zu ziehen sind. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, England.

werden können, müssen von allen Untergruppen der Kugelpackungsraumgruppe $P6_3/m2/m2/c$ diejenigen gestrichen werden, welche nicht erhaltbare Symmetrieelemente besitzen. Es ergibt sich dann, dass $P3_121$, $P3_221$, $C12/m1$ sowie Untergruppen davon als mögliche Raumgruppen übrig bleiben. Davon sind $C12/m1$, $C12/c1$ und $C1$ diejenigen, welche die einfachsten Stapelvarianten zulassen. Sie sind in Fig. 2 illustriert; Tabelle 1 gibt die zugehörigen, zu erwartenden Gitterkonstanten an. Der Symmetrieabbau und die damit verbundenen Zellveränderungen beim Übergang von der Kugelpackung zur $(MX_5)_2$ -Struktur ist für die in Fig. 2 wiedergegebenen Strukturen im linken Teil von Fig. 3 schematisiert.

Das einzige Pentahalogenid, von dem bekannt ist,

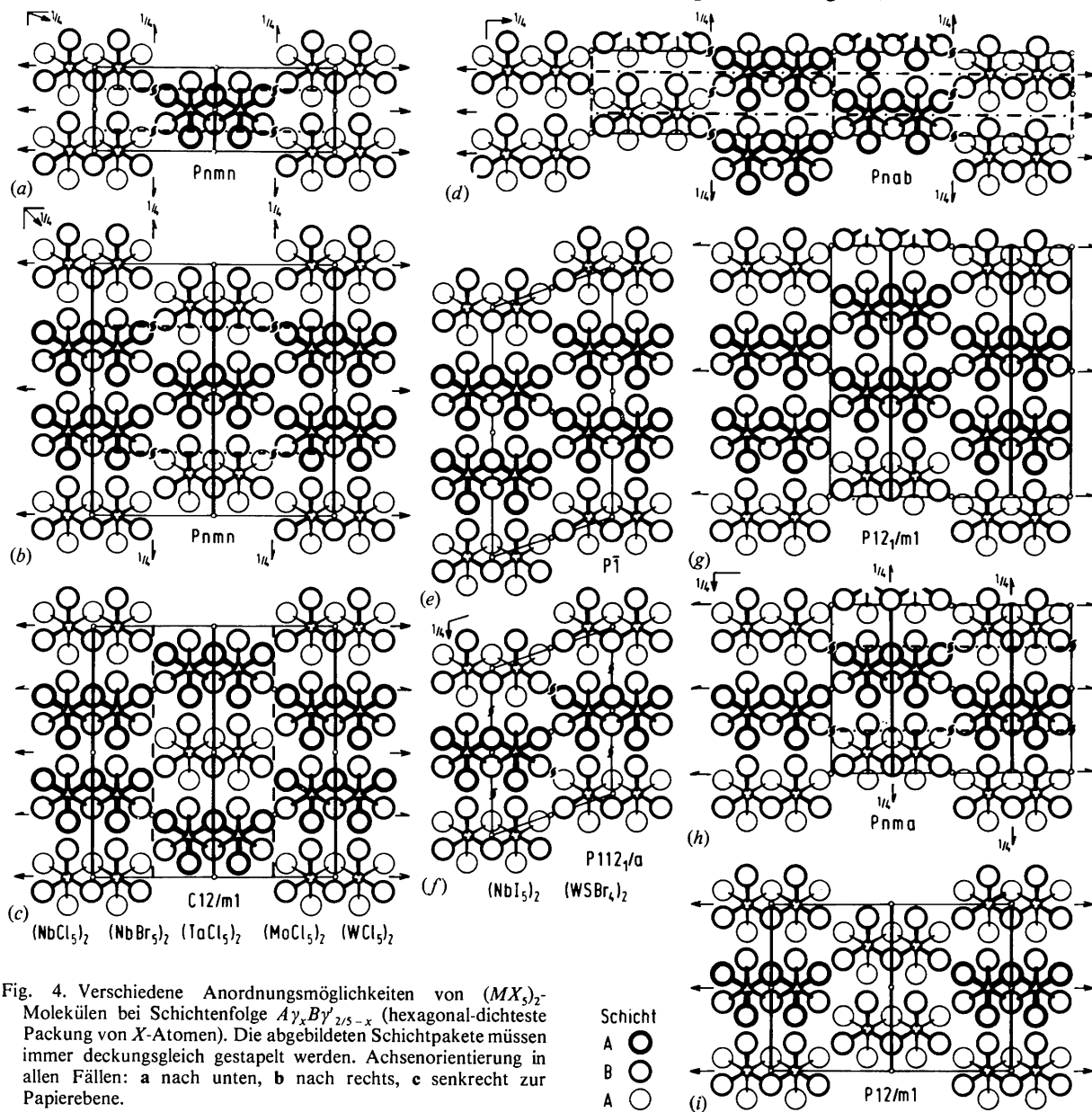


Fig. 4. Verschiedene Anordnungsmöglichkeiten von $(MX_5)_2$ -Molekülen bei Schichtenfolge $A\gamma_x B\gamma_{2/5-x}$ (hexagonal-dichteste Packung von X-Atomen). Die abgebildeten Schichtpakete müssen immer deckungsgleich gestapelt werden. Achsenorientierung in allen Fällen: a nach unten, b nach rechts, c senkrecht zur Papierebene.

Schicht
A ●
B ○
A ○

dass es eine der dargelegten Strukturmöglichkeiten wahrnimmt, ist das Uranpentachlorid in seiner triklinen Modifikation [$C\bar{1}$, Fig. 2(d); Müller & Kolitsch (1974)]. Seine Daten sind in Tabelle 1 mit aufgenommen, ebenso die von $(WCl_5)_2$, welches auch zu dieser Strukturgruppe zu zählen ist (Drew & Mandyczewsky, 1970). Möglicherweise gehört auch das Protactiniumpentajodid mit einer Struktur gemäss Fig. 2(b) ($C12/m1$) dazu; eine sichere Entscheidung kann nicht getroffen werden, weil nur die Gitterkonstanten bekannt sind (Maddock, Toms & Fox, 1968) und diese auch mit der Struktur gemäss Fig. 4(a) ($Pn\bar{m}n$) vereinbar sind.

2. Sowohl zwischen Schicht A und B wie zwischen B und A werden Oktaederlücken besetzt (Schichtenfolge $A\gamma_x B\gamma'_{2/5-x}$)

Die dichteste Packung ist nur realisierbar, wenn die $M-M$ -Vektoren aller $(MX_5)_2$ -Moleküle untereinander parallel sind. Nur so ist es geometrisch möglich, dass in der Schicht B jedes Atom zu einem

oder nur einem Molekül gehört. Die $M-M$ -Richtung möge wieder mit b_{hex} übereinstimmen. Senkrecht dazu sind Spiegel- und Gleitspiegelebenen, parallel dazu zweizählige Dreh- und Schraubenachsen möglich. Weil die Neigung der Moleküle zwischen Schicht A und B spiegelbildlich zu der zwischen B und A ist (Fig. 1), können aber auch in anderen Richtungen Gleitspiegelebenen und zweizählige Schraubenachsen auftreten, sofern die Besetzung der Oktaederlücken zwischen den Schichten zu gleichen Teilen erfolgt (Schichtenfolge $A\gamma_{1/5} B\gamma'_{1/5}$). Im Schichtpaket $A\gamma_x B\gamma'_{2/5-x}$ ($x \neq 0, 2/5$) kann es beliebig viele Anordnungsmöglichkeiten für die Moleküle geben, aber die Stapelung der Schichtpakete muss immer deckungsgleich sein. Dies ist notwendig, weil das Schichtpaket, je nachdem, ob die Oktaederlücken zwischen Schicht A und B oder zwischen B und A besetzt sind, nach 'unten' bzw. 'oben' ausgebuchtet ist und mit dem folgenden Schichtpaket 'einrasten' muss. Die deckungsgleiche Stapelung und die Parallelorientierung aller $M-M$ -Vektoren lässt keine drei- und sechszähligen Achsen zu (weitere Details siehe Fussnote auf S. 259). Streicht man von den

Tabelle 2. Zu erwartende Gitterkonstanten für die Packung $A\gamma_x B\gamma'_{2/5-x}$ von $(MX_5)_2$ -Molekülen und Vergleich mit bekannten Strukturen

Zur Art der Packung und Zellorientierung vgl. Fig. 4. Wenn nicht anders angegeben, sind Werte für Pentachloride aufgeführt. Angenommener Cl-Radius: 1,80 Å. In der Spalte x ist der Wert für x in $A\gamma_x B\gamma'_{2/5-x}$ angegeben. Der Winkel α beträgt in allen Fällen 90°.

Verbindung	Raumgruppe	Fig.	*	x	a	b	c	β	γ
Jodid (PaJ ₅) ₂ ^(a)	$Pn\bar{m}n$	4(a)	2/m	1/5	6,24 Å	18,0 Å	5,88 Å	90°	90°
	$Pn\bar{m}n$	4(a)	2/m	1/5	7,45	21,5	7,02	90	90
	?		?	?	7,22	21,20	6,85	90	90
Jodid (TaJ ₅) ₂ ^(b)	$Pn\bar{m}n$	4(b)	$2 \times 2/m; 4 \times m$	1/5	18,7	18,0	5,88	90	90
	$Pnab$	4(d)	2	1/5	6,24	36,0	5,88	90	90
	$Pnma$	4(h)	m	1/5	12,48	18,0	5,88	90	90
	$Pnma$	4(h)	m	1/5	14,9	21,5	7,02	90	90
	$Pnma$?	?	13,95	20,10	6,65	90	90
(NbCl ₅) ₂ ^(c) (TaCl ₅) ₂ ^(c) (MoCl ₅) ₂ ^(d) (WCl ₅) ₂ ^(e) Bromid (NbBr ₅) ₂ ^(c,d)	$C12/m1$	4(c)	$2 \times 2/m; 4 \times m$	2/15	18,7	18,0	5,88	90	90
	$C12/m1$	4(c)	$2 \times 2/m; 4 \times m$	2/15	18,30	17,96	5,89	90,6	90
	$C12/m1$	4(c)	$2 \times 2/m; 4 \times m$	2/15	18,30	17,96	5,89	90,6	90
	$C12/m1$	4(c)	$2 \times 2/m; 4 \times m$	2/15	17,31	17,81	6,08	95,7	90
	$C12/m1$	4(c)	$2 \times 2/m; 4 \times m$	2/15	17,30	17,60	6,07	95,5	90
	$C12/m1$	4(c)	$2 \times 2/m; 4 \times m$	2/15	20,3	19,50	6,37	90	90
	$C12/m1$	4(c)	$2 \times 2/m; 4 \times m$	2/15	19,20	18,55	6,10	90,1	90
	$P12/m1$	4(i)	$2 \times 2/m; 2 \times m$	3/10	12,48	18,0	5,88	90	90
	$P12_1/m1$	4(g)	m	2/15	18,7	18,0	5,88	90	90
	Bromid (WSBr ₄) ₂ ^(e) Jodid (NbJ ₅) ₂ ^(h)	$P112_1/a$	4(f)	$\bar{1}$	1/5	12,48	9,52	5,88	90
$P112_1/a$		4(f)	$\bar{1}$	1/5	13,52	10,32	6,37	90	109,1
$P112_1/a$		4(f)	$\bar{1}$	1/5	12,78	9,64	6,02	90	109,2
$P112_1/a$		4(f)	$\bar{1}$	1/5	14,9	11,37	7,02	90	109,1
$P112_1/a$		4(f)	$\bar{1}$	1/5	13,88	10,58	6,58	90	109,1
	$P\bar{1}$	4(e)	$1 \times \bar{1}; 2 \times 1$	2/15	18,7	9,52	5,88	90	109,1

* Kristallographisch bedingte Molekülsymmetrie.

Literatur: (a) Struktur unbekannt (Maddock, Toms & Fox, 1968); vgl. auch Tabelle 1. (b) Struktur unbekannt (Rolsten, 1958). (c) Zalkin & Sands (1958). (d) Sands & Zalkin (1959). (e) Boorman, Greenwood, Hildon & Whitfield (1967). (f) Dorschner & Dehaud (1967). (g) Drew & Mandyczewsky (1970). (h) Littke & Brauer (1963); siehe dazu Text.

Untergruppen von $P6_3/m2/m2/c$ alle diejenigen, welche nicht erhaltbare Symmetrieelemente besitzen, so verbleiben als mögliche Raumgruppentypen: $C12/m1$ und deren Untergruppen bei Schichtenfolge $A\gamma_x B\gamma'_{2/5-x}$ mit beliebigem Wert für x ; zusätzlich $P2_1/n2/m2_1/n$, $P2_1/n2_1/m2_1/a$, $P2_1/n2/a2_1/b$, $P112_1/a$, $P112_1/b$, $P2_12_12_1$ und deren Untergruppen bei Schichtenfolge $A\gamma_{1/5} B\gamma'_{1/5}$.

Für einige der möglichen zentrosymmetrischen Raumgruppen sind Anordnungsmöglichkeiten der Moleküle in Fig. 4 wiedergegeben. Die dazugehörigen einzelnen Schritte der Symmetriereduktion finden sich im rechten Teil von Fig. 3. Tabelle 2 führt die zu erwartenden Gitterkonstanten im Vergleich zu bekannten Strukturen auf. Es fällt dabei auf, dass der Strukturtyp des $(\text{NbCl}_5)_2$ von der Natur bevorzugt wird; von einem weiteren Strukturtyp sind bisher Vertreter bekannt, nämlich $(\text{NbJ}_5)_2$ und $(\text{WSBr}_4)_2$. Das $(\text{NbJ}_5)_2$ wird hier dazugerechnet, obwohl es nach Littke & Brauer (1963) nicht einen dimeren, sondern einen polymeren Aufbau haben soll. Diese Angabe ist nach den heutigen Erkenntnissen wahrscheinlich falsch. Die Autoren konnten aus experimentellen Gründen keine vollständige Strukturbestimmung durchführen und mussten die Lage der Nb-Atome willkürlich annehmen. Dafür gibt es im Einklang mit den Gitterkonstanten und der Raumgruppe zwei Möglichkeiten, eine, die zur Molekülstruktur nach Fig. 4(f), und eine, die zu Ketten von eckenverknüpften Oktaedern führt. Letzteres kann als unwahrscheinlich gelten, denn es wäre der einzige Fall dieser Art bei einem nicht fluoridischen Pentahalogenid; auch vom Jod ist die Tendenz zur Kantenverknüpfung von Oktaedern inzwischen erwiesen (z.B. im $[(\text{OC})_4\text{MoJ}]_2$, Boese & Müller, 1976). Nach den Gitterkonstanten zu urteilen, könnte $(\text{PaJ}_5)_2$ ein Vertreter der Struktur nach Fig. 4(a) sein (Maddock, Toms & Fox, 1968). Gitterkonstanten und Raumgruppe sprechen beim Tantalpentajodid für eine Struktur nach Fig. 4(h) (Rolsten, 1958).

Doppelt-hexagonal-dichteste Packung der Halogenatome

Die Packung mit der Schichtenfolge $ABAC$ hat ebenfalls die Symmetrie $P6_3/mmc$, unterscheidet sich aber in der Lage des Zellursprungs: während er bei der hexagonal-dichtesten Kugelpackung in einer Oktaedermitte liegt, fällt er bei der doppelt-hexagonal-dichtesten Packung mit der Lage eines X -Atoms zusammen. Auch hier müssen die $M-M$ -Vektoren aller $(MX_5)_2$ -Moleküle senkrecht zur c -Achse liegen; die schräg zur c -Achse orientierten, kantenverknüpften Oktaederpaare im Schichtbereich BAC können nicht für die Moleküle genutzt werden, weil dann die Schicht A das 4/3-fache an Halogenatomen wie B und C

aufnehmen müsste. Ein weiterer Unterschied zur hexagonal-dichtesten Kugelpackung ergibt sich in der Abfolge, wie die Moleküle bezüglich der c -Achse geneigt sind: in den Schichtenpaaren BA wie auch AC sind sie nach der einen Seite, in den Schichtenpaaren CA und AB nach der anderen Seite geneigt (zur Erläuterung des Begriffs 'Neigung' vgl. Fig. 1). Bezeichnet man die Molekülneigung nach der einen Seite mit $+$, die nach der anderen mit $-$, so gilt für die doppelt-hexagonal-dichteste Packung die Stapelfolge $++---$ (die hexagonal-dichteste Packung hat die Stapelfolge $+-$; die Symbole sind identisch mit der Hagg'schen Bezeichnung der Kugelpackungen). Während es bei der hexagonal-dichtesten Packung möglich war, lauter gleich geneigte Moleküle zu stapeln, gelingt dies bei der doppelt-hexagonalen Packung nicht, denn es kann in Stapelrichtung maximal eine Schicht von Oktaederlücken frei bleiben, die folgende muss wieder besetzt werden. Die Abfolge $++---$ bedingt sogar, dass notwendigerweise immer gleich viele $+$ wie $-$ geneigte Moleküle vorhanden sein müssen.

Es können wieder zwei Packungsvarianten unterscheiden werden: $A\gamma_{2/5} B\alpha A\beta_{2/5} C\alpha$ und $A\gamma_x B\bar{\gamma}_{2/5-x} A\beta_x C\beta_{2/5-x}$ ($x \neq 0; \frac{2}{3}$). Bei der ersteren liegen Schichtpakete vom Typ wie in Fig. 2(a) vor, die zueinander parallel oder gegenseitig verdreht gestapelt sein können. Bei der zweiten Packungsvariante sind die Moleküle der benachbarten Schichten so ineinandergeschachtelt, dass ihre Packung nur möglich ist, wenn alle $M-M$ -Vektoren parallel sind; ihre Richtung sei vereinbarungsgemäss \mathbf{b} . Weil immer Oktaederlücken der Lagen β wie auch γ besetzt sein müssen, sind die Moleküle immer versetzt zueinander gepackt, und dies bedingt eine erhebliche Symmetrierniedrigung. Zum Beispiel können 2_1 -Achsen parallel zu a_{ort} nie erhalten bleiben: 2_1 -Achsen, die von β - zu β' -Lage schrauben, fallen nicht mit solchen zusammen, die von γ - zu γ' -Lage schrauben, und 2_1 -Achsen, die von β - zu γ -Lage schrauben, sind nicht möglich, weil die

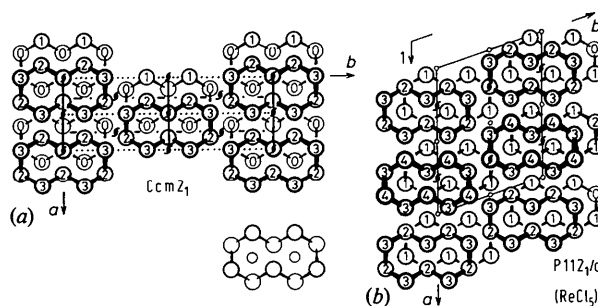


Fig. 5. Zwei Anordnungsmöglichkeiten für $(MX_5)_2$ -Moleküle bei doppelt-hexagonal-dichtester Packung der X -Atome. Die Verbindungslinien zwischen den Atomen symbolisieren nicht chemische Bindungen, sondern eine 'Molekülumrandung', wie in der Mitte unten angedeutet. Die Zahlen geben die Höhenlage der Atome als Vielfache von $\frac{1}{4}c$ an.

Translationskomponente der Schraube nie identisch ist mit der Versetzungskomponente zwischen β - und γ -Lage. Weil alle zwei- und dreizähligen Drehachsen der Kugelpackung (einschliesslich $\bar{6}_3$, $\bar{6}$ und $\bar{3}$) durch X-Atome verlaufen, koinzidieren sie nie mit Symmetrieelementen der Moleküle und sind deshalb nicht möglich. Diese und einige weitere Symmetrieeinschränkungen (siehe Fussnote S. 259) lassen unter den Untergruppen von $P6_3/mmc$ folgende Raumgruppentypen als möglich übrig: $Ccm2_1$, $P12_1/m1$, $P112_1/a$, $P112_1/b$, $P\bar{1}$ und deren Untergruppen sowie (im Falle der Schichtenfolge $A\gamma_{2/5}B\alpha\beta_{2/5}C\bar{\square}$) $P6_1$, $P6_5$, $P3_1$ und $P3_2$. In Fig. 6 ist der Symmetrieabbau im einzelnen für zwei Strukturbeispiele angegeben, welche in Fig. 5 illustriert und deren Gitterdaten in Tabelle 3 zu finden sind.

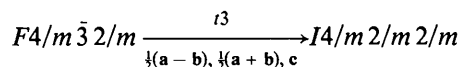
$(ReCl_5)_2$ ist das einzige Pentahalogenid, von dem bisher eine Struktur mit dieser Packungsart der Halogenatome nachgewiesen wurde [Raumgruppe $P112_1/a$, Fig. 5(b); Mucker, Smith & Johnson, 1968]. Nach den Gitterdimensionen zu schliessen, könnte das α -($PaBr_5$)₂ isostrukturell dazu sein (vgl. Tabelle 3; Brown, Petcher & Smith, 1969) und damit auch das $(UBr_5)_2$, dessen Pulverdiagramm nach Lux, Wirth & Bagnall (1970) mit dem des α -($PaBr_5$)₂ übereinstimmt.

Kubisch-dichteste Packung der Halogenatome

Für Doppeloktaeder mit gemeinsamer Kante gibt es sechs Orientierungsmöglichkeiten, die paarweise untereinander senkrecht sind, nämlich so, dass die Verbindungslinien zwischen den Oktaedermitten mit den sechs zweizähligen Achsen übereinstimmen, welche in der kubischen Elementarzelle die Kantenmitten durchstossen. Sämtliche Symmetrieelemente des $(MX_5)_2$ -Doppeloktaeders stimmen mit Symmetrieelementen der Kugelpackung überein, so dass die Erhaltung der vollen Molekülsymmetrie $2/m2/m2/m$ zunächst nicht ausgeschlossen erscheint. Nur Molekül-

achse III (Fig. 1) liegt parallel zu einer der Kanten der kubischen Elementarzelle.

Um die Verhältnisse etwas übersichtlicher aufzuzeigen, ist es nützlich, die Kugelpackung nicht durch ihre kubisch-flächenzentrierte Elementarzelle, sondern durch eine halb so grosse, innenzentrierte tetragonale Zelle zu beschreiben [Fig. 7(b); man kann sich beim Symmetrieabbau den Schritt



vorweggenommen denken]. Die Zelle enthält zwei Oktaederlücken; sie muss um ein Vielfaches von 5 vergrössert werden, um die Möglichkeit zur Besetzung

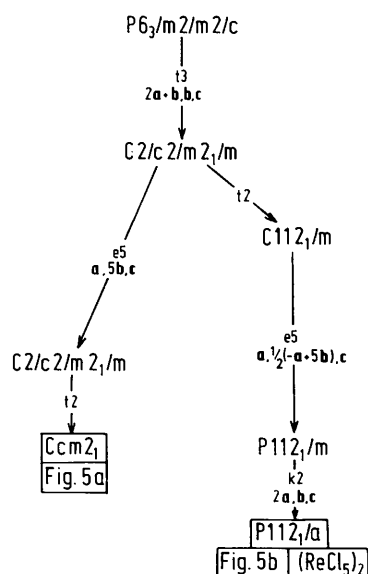


Fig. 6. Stammbaum der Gruppe-Untergruppe-Beziehungen für den Symmetrieabbau zu den in Fig. 5 illustrierten Strukturmöglichkeiten.

Tabelle 3. Zu erwartende Gitterkonstanten für $(MX_5)_2$ -Strukturen bei doppelt-hexagonaler Packung der Halogenatome und Vergleich mit bekannten Strukturen

Zur Art der Packung der Zellorientierung vgl. Fig. 5. Wenn nicht anders angegeben, sind Werte für Pentachloride genannt. Angenommener Cl-Radius: 1,80 Å.

Verbindung	Raumgruppe	Fig.	*	a	b	c	γ
	$Ccm2_1$	5(a)	m	6,24 Å	18,0 Å	11,76 Å	90°
	$P112_1/a$	5(b)	1	12,48	9,52	11,76	109,1
$(ReCl_5)_2$ †	$P112_1/a$	5(b)	1	12,03	9,24	11,54	109,1
Bromid	$P112_1/a$	5(b)	1	13,5	10,3	12,7	109,1
α -($PaBr_5$) ₂ ‡				12,69	9,92	12,82	108

* Kristallographisch bedingte Molekülsymmetrie.

† Mucker, Smith & Johnson (1968).

‡ Struktur unbekannt (Brown, Petcher & Smith, 1969). Als Raumgruppe wird $P112_1/b$ statt $P112_1/a$ angegeben; möglicherweise liegt eine Verwechslung der Achsen vor.

von 1/5 der Lücken zu schaffen. Die Vergrößerung muss so sein, dass dabei die tetragonale Basisfläche um ein ganzes Vielfaches von 5 vergrößert wird, und zwar aus folgendem Grund: $C(n)$ möge die n -te, durch X -Atome verlaufende Ebene senkrecht zur tetragonalen c -Achse sein. Alle $C(n)$ mit geradem n liegen zueinander deckungsgleich, alle mit ungeradem n sind dazu um den Vektor $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ der tetragonalen Zelle versetzt. Ein Molekül kann bezüglich $C(n)$ so angeordnet sein, dass seine Hauptebene mit ihren 6 X -Atomen darin liegt und $C(n-1)$ und $C(n+1)$ je zwei Atome aufnimmt (Fig. 8a), oder es kann schräg dazu liegen, so dass die Ebenen $C(n)$ bis $C(n+3)$ je 1, 4, 4 und 1 X -Atome aufnehmen (Fig. 8b). Weil im ganzen jede $C(n)$ mit gleich vielen X -Atomen besetzt sein muss, müssen die Moleküle versetzt zueinander gestapelt werden, etwa so, wie es in Fig. 9 schematisch angedeutet wird. Fig. 9 lässt erkennen, dass in der Wiederholungseinheit in jeder $C(n)$ ein ganzes Vielfaches von 5 X -Atomen untergebracht werden

muss, bei Orientierung gemäss Fig. 8(a) sogar ein Vielfaches von 10. Fig. 7 zeigt einige Möglichkeiten für die Vergrößerung der tetragonalen Basis.

Die Symmetrie $F4/m\bar{3}2/m$ der Kugelpackung kann nicht voll erhalten bleiben. Die vier- und dreizähligen Drehachsen müssen entfallen, weil sie durch die X -Atome verlaufen; wenn sie erhalten blieben, müssten verschiedene Moleküle gemeinsame Atome haben. Auch alle Spiegelebenen der Kugelpackung verlaufen durch die X -Atome, so dass nur diejenigen, welche mit Spiegelebenen der Moleküle zusammenfallen, bestehen bleiben können. Die genauere Betrachtung der Packungsmöglichkeiten der Moleküle zeigt zusätzlich, dass die notwendige Versetzung der Moleküle nur Spiegelebenen senkrecht zu Molekülachse I zulässt [alle Moleküle müssen dabei parallel ausgerichtet sein; Fig. 9 lässt z.B. erkennen, dass Spiegelebenen parallel zu $C(n)$ nicht möglich sind]. Wenn Spiegelebenen auftreten, so sei vereinbart, dass die Richtung von Molekülachse I mit der von b_{tet} übereinstimmen soll. Zweizählige Drehachsen sind nur möglich, wenn sie parallel zu den Molekülachsen orientiert sind; die schräg dazu liegenden Achsen verlaufen immer irgendwo durch ein Molekül oder so nahe daran, dass es zu Kollisionen zwischen den Molekülen käme (siehe Fussnote S. 259).

Zur Ermittlung der für $(MX_3)_2$ -Strukturen möglichen Raumgruppen müssen von allen nicht-hexagonalen Raumgruppen diejenigen gestrichen werden, welche über nicht erhaltbare Symmetrieelemente verfügen (sämtliche nicht-hexagonalen Raumgruppen sind Untergruppen von $F4/m\bar{3}2/m$). Von den trigonalen Raumgruppen bleiben dann $P3_1, P3_2, P3_1$ und $P3_2$; sie können bei der Packungsart $A\gamma_{2/5}B\beta_{2/5}A\alpha_{2/5}C\alpha$ auftreten, wenn Molekülschichten wie in Fig. 2(a) verdreht zueinander gestapelt werden. Von den tetragonalen Raumgruppen sind nur die folgenden in die engere Betrachtung zu ziehen: $I4_1/a, I4, P4, I4_1, P4_1$ und $P4_3$. Nur die erstere davon ist zentrosymmetrisch; eine Packungsmöglichkeit dafür ist in

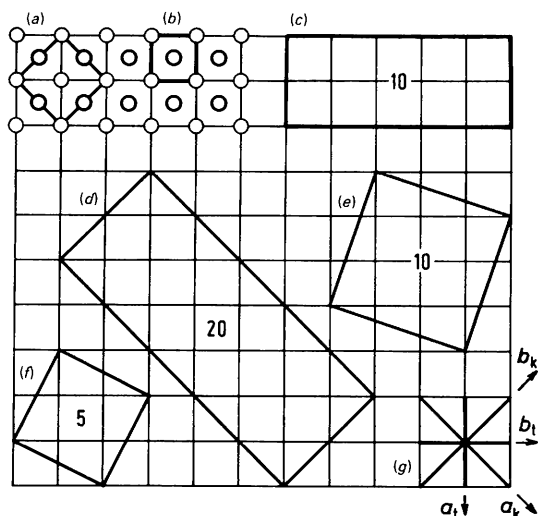


Fig. 7. (a) Kubisch-flächenzentrierte Elementarzelle. (b) Tetragonal-innenzentrierte Zelle für die gleiche Kugelpackung. (c) bis (f) Einige Möglichkeiten zur Vergrößerung von Zelle (b) um Vielfache von fünf. (g) Lage einiger Symmetrieelemente der kubisch-dichtesten Kugelpackung: der Index k bezieht sich auf die kubische, t auf die tetragonale Elementarzelle.

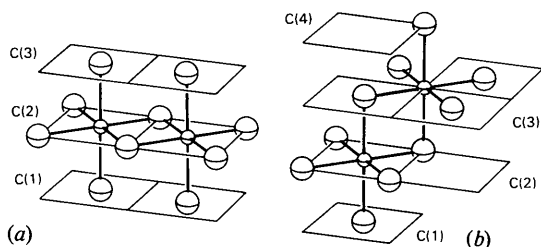


Fig. 8. Mögliche Lagen eines $(MX_3)_2$ -Moleküls relativ zu Ebenen $C(n)$, die senkrecht zur tetragonalen c -Achse liegen.

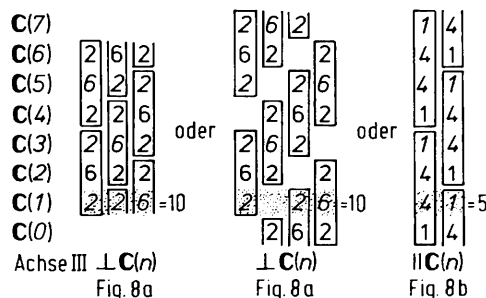


Fig. 9. Schematische Darstellung der Art, wie $(MX_3)_2$ -Moleküle bei kubisch-dichtester Packung der X -Atome gestapelt werden müssen, damit jede Ebene $C(n)$ mit gleich vielen X -Atomen besetzt wird. Eingerahmt: Zahl der X -Atome eines Moleküls pro $C(n)$. Alle $C(n)$ mit geradem n sind untereinander deckungsgleich, ebenso alle mit ungeradem n . Vgl. Fig. 8.

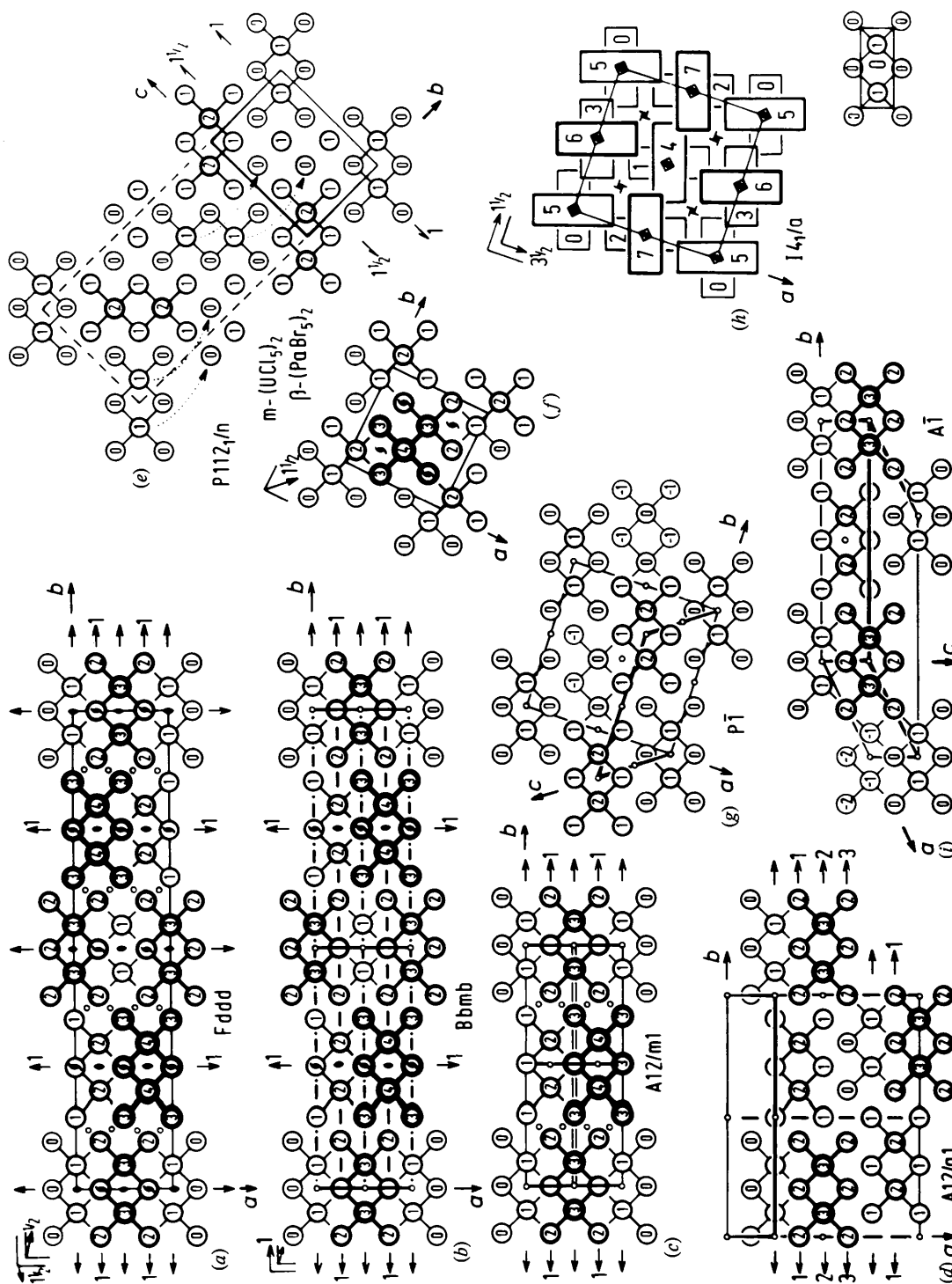


Fig. 10. Verschiedene Anordnungsmöglichkeiten für $(MX_5)_2$ -Moleküle bei kubisch-dichtester Packung der X-Atome. Zur besseren Übersichtlichkeit wurde ein Teil der Symmetrieelemente nicht eingezeichnet. Die Zahlen geben die Höhenlage der Atome bzw. Symmetrieelemente in Blickrichtung an; durch Division mit einem Nenner N ergibt sich daraus die Höhe in der Elementarzelle; es ist $N = 4$ bei (a), (b) und (c), $N = 2$ bei (d), (g), $N = 1$ bei (e), $N = 8$ bei (h). Der Zellsprung befindet sich jeweils in Höhe 0, ausgenommen bei (f) (Höhe $\frac{1}{2}$) und (h) (Höhe $\frac{3}{4}$). Für die Raumgruppe $P112_1/n$ sind zwei Ansichten gezeigt; (e) lässt die Elementarzelle und die Lage der Symmetrieelemente schlecht erkennen, zeigt aber ein Paket von Molekülen, die wie bei den anderen Bildern in der Art von Fig. 8(a) waagrecht liegen; das Paket wird versetzt gestapelt, die punktierten Linien deuten die Versetzung an; (f) zeigt die Elementarzelle mit Molekülen, die wie in Fig. 8(b) schräg zu c liegen. Bei (h) sind die Moleküle nur schematisch angedeutet, das Bildchen rechts unten erläutert die Art der Darstellung. Für die Raumgruppe $A12/a1$ gibt es noch eine zweite Möglichkeit zur Molekülpackung mit den gleichen Gitterdimensionen wie in (d).

Fig. 10(h) gezeigt (bezüglich weiterer Details siehe Fussnote S. 259).

Die Betrachtung von Fig. 7 zeigt, dass orthorhombische Symmetrie nur bei Verlängerung der Achsen oder der Diagonalen der tetragonalen Ausgangsbasis möglich ist [so wie in Fig. 7(c) oder 7(d)], denn nur dann können senkrecht zur Papierebene stehende Symmetrieebenen und parallel zu ihr verlaufende Achsen erhalten werden. Wahrscheinlich ist aber nur der erstere Fall realisierbar, d.h. Verlängerung längs der Achsen a_r und b_r . Für diagonal orientierte Elementarzellen wie in Fig. 7(d) konnte keine Packungsmöglichkeit der Moleküle mit orthorhombischer Symmetrie gefunden werden; ein Beweis für die Unmöglichkeit konnte allerdings bisher nicht erbracht werden. Ausserdem konnten orthorhombische Molekülpackungen nur aufgefunden werden, wenn alle Moleküle parallel ausgerichtet sind mit dem $M-M$ -Vektor in Richtung \mathbf{b} unter Bildung zentrierter Molekülschichten senkrecht zu \mathbf{b} [vgl. Fig. 10(a) und (b); \mathbf{b} sei die Richtung der Zellverlängerung, d.h. \mathbf{b} verläuft in Fig. 7(c) von links nach rechts, \mathbf{c} steht dann senkrecht auf der Papierebene]. Die zentrierten Schichten müssen wegen der notwendigen Versetzung der Moleküle versetzt zueinander gestapelt sein. Solange innerhalb der Molekülschicht alle Moleküle translatorisch gleichwertig sind, d.h. solange ein leichtes gegenseitiges Verkippen oder Verdrehen der Moleküle nicht zugelassen wird, sind nur orthorhombische Raumgruppen mit B -Zentrierung zu berücksichtigen. Gleitspiegelebenen mit Gleitkomponente a oder c existieren zwar innerhalb einer Molekülschicht, sind aber von Molekülschicht zu

Molekülschicht so versetzt, dass sie für die Gesamtstruktur nicht möglich sind. Mit diesen und den oben angegebenen Einschränkungen resultiert dann, dass von allen zentrosymmetrischen orthorhombischen Raumgruppen nur $B2/b2/m2/b$ und $F2/d2/d2/d$ als möglich erscheinen. Fig. 10(a) und (b) zeigen entsprechende Molekülanordnungen. Von den nicht zentrosymmetrischen orthorhombischen Raumgruppen kommen diejenigen in Betracht, die Untergruppen dieser beiden sind. Lässt man das Verkippen der Moleküle zu, so kann die B -Zentrierung aufgehoben werden und Gleitspiegelebenen a und c senkrecht zu \mathbf{b} werden möglich. In diesem Fall können alle Untergruppen von $B2/b2/m2/b$ und $F2/d2/d2/d$ auftreten.

Die eben beschriebenen, zentrierten Molekülschichten können auch mit monokliner Symmetrie gestapelt werden. Dabei bleibt, sofern die Moleküle nicht verkippt werden, die zweizählige Achse längs \mathbf{b} erhalten, die einzigen möglichen zentrosymmetrischen Raumgruppen sind dann $A12/m1$ und $P12/m1$; Fig. 10(c) zeigt eine Molekülanordnung mit der Symmetrie $A12/m1$. Es gibt ausserdem noch eine Reihe von Möglichkeiten, die Moleküle mit monokliner oder trikliner Symmetrie zu packen, alle monoklinen und triklinen Raumgruppen scheinen realisierbar zu sein, einige allerdings nur mit relativ grossen Elementarzellen. Beispiele sind in Fig. 10 dargestellt.

Für Elementarzellen mit kleiner Basisfläche lassen sich alle denkbaren Molekülpackungen systematisch durchprobieren, indem man sich von Schicht $C(n)$ zu $C(n+1)$ vorarbeitet unter Beachtung, dass jede $C(n)$ lückenlos mit X -Atomen besetzt werden muss. Für

Tabelle 4. Zu erwartende Gitterkonstanten für $(MX_3)_2$ -Strukturen bei kubisch-dichtester Packung der Halogenatome und Vergleich mit bekannten Strukturen

Vgl. Fig. 10. Wenn nicht anders angegeben, sind Werte für Pentachloride aufgeführt. Angenommener Cl-Radius: 1,80 Å.

Verbindung	Raumgruppe	Fig.	*	a	b	c	α	β	γ
	$I4_1/a$	10(h)	2	11,38 Å	11,38 Å	20,36 Å	90°	90°	90°
	$Fddd$	10(a)	222	7,20	36,0	10,18	90	90	90
	$Bbmb$	10(b)	2/m; 222	7,20	36,0	10,18	90	90	90
	$A12/m1$	10(c)	2/m	6,24	18,0	6,24	90	109,5	90
	$A12/a1$	10(d)	2	14,40	18,0	6,24	90	54,7	90
	$P112_1/n$	10(e,f)	$\bar{1}$	8,05	8,05	10,18	90	90	90
(NbCl ₅) [†]	$P112_1/n$	10(e,f)	$\bar{1}$	7,80	8,07	10,22	90	90	90,6
(UCl ₅) ₂ [‡]	$P112_1/n$	10(e,f)	$\bar{1}$	7,99	8,48	10,69	90	90	91,5
Bromid	$P112_1/n$	10(e,f)	$\bar{1}$	8,70	8,70	11,00	90	90	90
β -(PaBr ₅) ₂ [§]	$P112_1/n$	10(e,f)	$\bar{1}$	8,39	8,95	11,21	90	90	91,1
	$P\bar{1}$	10(g)	$\bar{1}$	11,38	11,38	6,24	123,2	136,9	90
	$A1$	10(i)	$\bar{1}$	9,52	18,0	6,24	90	102,6	139,1
	$\bar{C}A\bar{1}$	—	$\bar{1}$	7,20	18,0	6,24	90	106,8	120

* Kristallographisch bedingte Molekülsymmetrie.

[†] Zweite Modifikation (Henke, 1977).

[‡] Monokline modifikation (Smith, Johnson & Elson, 1967).

[§] Brown, Petcher & Smith (1969).

[¶] Struktur wie in Fig. 10(i), jedoch mit $\mathbf{a} = \mathbf{a}_r - \mathbf{b}_r - \mathbf{c}_r$.

Basisflächen der fünf- und zehnfach vergrößerten tetragonalen Ausgangsbasis sind alle Anordnungsmöglichkeiten bis auf eine in Fig. 10 aufgenommen [in manchen Fällen sind Koordinatentransformationen zweckmässig, bei denen die ursprüngliche Basisfläche nicht mehr die Elementarzelle begrenzt, z.B. Fig. 10(c) und (i)]. Die in Fig. 10 fehlende Anordnung ist in Tabelle 4 berücksichtigt.

Die Symmetriebeziehungen der in Fig. 10 illustrierten Strukturen finden sich in Fig. 11; die dazugehörigen Gitterdaten sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Nur von dem Strukturtyp mit der kleinstmöglichen Elementarzelle, nämlich dem mit Symmetrie $P112_1/n$ gemäss Fig. 10(e) und (f), sind bisher Vertreter bekannt: monoklines $(\text{UCl}_5)_2$ (Smith, Johnson & Elson, 1967) β - $(\text{PaBr}_5)_2$ (Brown, Petcher & Smith, 1969), sowie eine zweite, neu aufgefundene Modifikation von $(\text{NbCl}_5)_2$ (Henke, 1977).

Die Symmetrie des $(\text{MX}_5)_2$ -Moleküls kann in keinem Fall voll erhalten bleiben. Die maximal mögliche, kristallographisch bedingte Symmetrie ist 222 oder $2/m$.

Auswirkung von Verzerrungen der dichtesten Kugelpackung

Die Grösse der Metallatome M entspricht in der Regel nicht genau der Grösse der Oktaederlücken. In den

meisten Fällen sind die tatsächlichen $M-X$ -Bindungen so kurz, dass die intramolekularen $X \cdots X$ -Abstände den van-der-Waals-Abstand unterschreiten. Der Effekt ist umso ausgeprägter, je kleiner M und je grösser X ist. Er hat zur Folge, dass die berechneten Gitterabmessungen bei Annahme einer unverzerrten Kugelpackung grösser sind als die tatsächlich beobachteten (vgl. Tabelle 2). Auch der umgekehrte Fall kann auftreten, wenn M gross und X relativ klein ist; z.B. liegen im $(\text{UCl}_5)_2$ -Molekül die $\text{Cl} \cdots \text{Cl}$ -Abstände im Bereich des van-der-Waals-Abstands oder etwas darüber, und die Gitterkonstanten sind entsprechend vergrößert (Tabellen 1 und 4); die Verzerrung der idealen Kugelpackung ist in diesem Fall gering. Je Stärker die Verzerrung, desto ungünstiger werden Packungen, in denen die $M-M$ -Richtung aller Moleküle nicht parallel ist. Dies mag erklären, warum die Packung mit Molekülen in verschiedenen Richtungen bisher nur bei Verbindungen beobachtet wurde, bei denen die Verzerrung gering ist [$(\text{UCl}_5)_2$, $(\text{PaBr}_5)_2$]. Dagegen bleibt noch ungeklärt, warum von den aufgezeigten Strukturmöglichkeiten nur so wenige aufgefunden wurden. Erstaunlich ist die Bevorzugung des $(\text{NbCl}_5)_2$ -Typs angesichts seiner ungleichen Besetzung von Oktaederlücken zwischen den Schichten und weil die maximal mögliche Punktsymmetrie $2/m$ nur von einem Drittel der Moleküle genutzt wird.

Verzerrungen der Kugelpackung durch ein leichtes

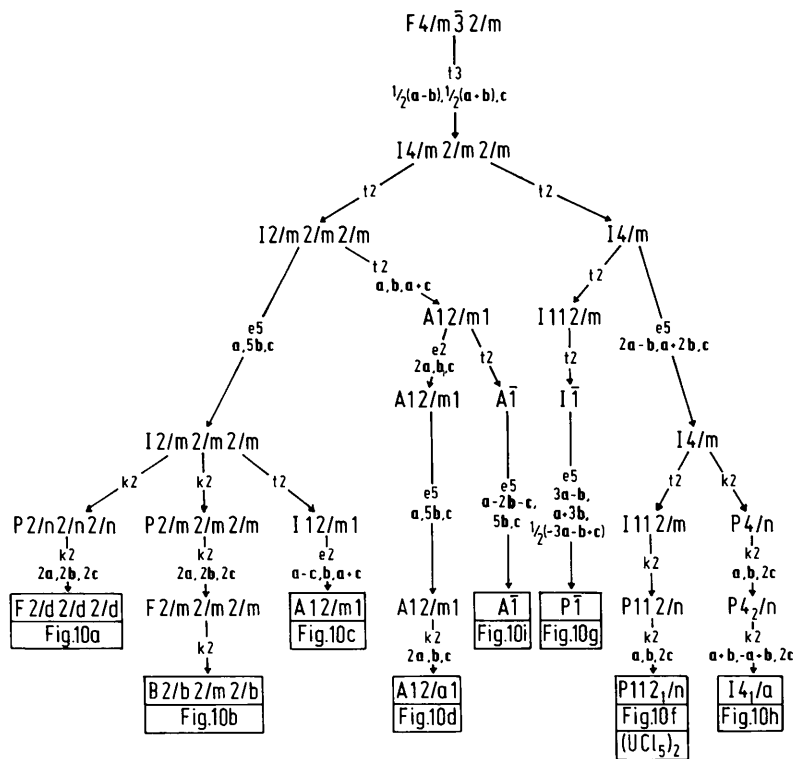


Fig. 11. Stammbaum der Gruppe-Untergruppe-Beziehungen für den Symmetrieabbau beim Übergang von der kubisch-dichtesten Kugelpackung zu den in Fig. 10 illustrierten Strukturmöglichkeiten.

gegenseitiges Verdrehen oder Verkippen der Moleküle sind bisher nicht beobachtet worden. Wahrscheinlich würde diese Art der Verzerrung bei reinen Molekül-gittern immer eine Erniedrigung der Packungsdichte bewirken.

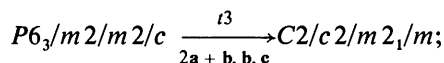
Dem Fonds der Chemischen Industrie danke ich für die Unterstützung dieser Arbeit.

ANHANG

Anmerkungen zur Wiedergabe von Gruppe- Untergruppe-Beziehungen in Stammbäumen

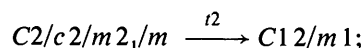
Nach Bärnighausen (1975) wird jeder Schritt der Symmetriereduktion als Übergang von einer Raumgruppe zu einer ihrer *maximalen* Untergruppen mit einem abwärts weisenden Pfeil symbolisiert. Bleiben bei diesem Schritt alle Translationselemente erhalten, so ist die Untergruppe 'translationsegleich', symbolisiert durch den Buchstaben *t* in der Mitte des Pfeils. Fallen Translationen weg, so ist die Untergruppe 'klassengleich' (d.h. von der gleichen Kristallklasse) oder, als Sonderfall davon, 'äquivalent' (d.h. vom gleichen Raumgruppentyp, mit vergrößerter Zelle), symbolisiert durch ein *k* bzw. *e*. Neben dem Typ der Untergruppe wird der Index der Symmetriereduktion angegeben, welcher gleichzeitig auch im Zeilenabstand zwischen den Raumgruppensymbolen zum Ausdruck kommt. Ist eine Vergrößerung der Elementarzelle oder eine Änderung der Achsenorientierung im Spiel, so werden zusätzlich die Basisvektoren der Zelle der maximalen Untergruppe als Vektorsumme der Basisvektoren der höhersymmetrischen Zelle angegeben. Um häufige Zellentransformationen zu vermeiden, benutzt man auch unkonventionelle Aufstellungen für die Raumgruppen, für die man zur besseren Übersicht vorzugsweise die ungekürzten Hermann-Mauguin-Symbole verwendet.

Mit dem Stammbaum kann der schrittweise Symmetrieabbau von der Kugelpackungssymmetrie zu den realisierbaren Raumgruppen dargestellt werden. Man kann sich diesen Abbau so vorstellen, dass man von einer Kugelpackung ausgeht, in welcher alle Oktaederlücken besetzt sind; bei einzelnen Schritten der Symmetriereduktion werden Oktaederlücken freigemacht, so lange, bis eine $(MX_3)_2$ -Molekülstruktur resultiert. Beispiel: Struktur nach Fig. 2(b), Stammbaum in Fig. 3 (links): Schritt 1: Die in allen Oktaederlücken besetzte hexagonal-dichteste Kugelpackung (NiAs-Typ) wird auf orthorhombische Symmetrie reduziert, z.B. durch leichte Dehnung längs **b**:

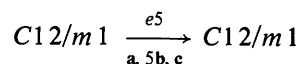


Schritt 2: Alle Oktaederlücken zwischen Schicht *B*

und *A* werden freigemacht, wobei alle Symmetrieelemente ausser denjenigen der Richtung **b** verloren gehen:



Schritt 3: 3/5 der Oktaederlücken zwischen Schicht *A* und *B* werden freigemacht unter Verfünffachung der **b**-Achse:



Literatur

- BÄRNIGHAUSEN, H. (1975). *Acta Cryst.* **A31**, S3.
 BÄRNIGHAUSEN, H., KLEE, W. E. & WONDRAUSCHEK, H. (1975). *Symmetriebeziehungen zwischen verwandten Kristallstrukturen: Anwendungen der kristallographischen Gruppentheorie in der Kristallchemie*. An der Universität Karlsruhe vom 22.–26.9.1975 veranstalteter Kurs (unveröffentlichtes Manuskript).
 BOESE, R. & MÜLLER, U. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 582–586.
 BOHM, J. & DORNBERGER-SCHIFF, K. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 913–933.
 BOORMAN, P. M., GREENWOOD, N. N., HILDON, M. A. & WHITFIELD, H. J. (1967). *J. Chem. Soc. A*, S. 2017–2018.
 BROWN, D., PETCHER, T. J. & SMITH, A. J. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 178–182.
 DORNBERGER-SCHIFF, K. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 600.
 DORSCHNER, R. & DEHAUD, J. (1967). *Bull. Soc. Chim. Fr.* S. 2056–2059.
 DREW, M. G. B. & MANDYCZEWSKY, R. (1970). *J. Chem. Soc. A*, S. 2815–2818.
 HENKE, H. (1977). Unveröffentlicht.
 LITCKE, W. & BRAUER, G. (1963). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **325**, 122–129.
 LUX, F., WIRTH, G. & BAGNALL, K. W. (1970). *Chem. Ber.* **103**, 2807–2813.
 MADDOCK, A. G., TOMS, D. J. & FOX, A. C. (1968). Unveröffentlicht. Zitiert in: BROWN, D. (1968). *Halides of the Transition Elements: Halides of the Lanthanides and Actinides*, p. 212. London: Wiley-Interscience.
 MUCKER, K., SMITH, G. S. & JOHNSON, Q. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 874–879.
 MÜLLER, U. & KOLITSCH, W. (1974). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **410**, 32–38.
 NEUBÜSER, J. & WONDRAUSCHEK, H. (1966). *Krist. Tech.* **1**, 529–543.
 NEUBÜSER, J. & WONDRAUSCHEK, H. (1969). *Maximal subgroups of the space groups*. Privatmitteilung; Institut für Kristallographie der Universität Karlsruhe, Deutschland.
 ROLSTEN, R. F. (1958). *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 2952–2953.
 SANDS, D. E. & ZALKIN, A. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 723–726.
 SMITH, G. S., JOHNSON, Q. & ELSON, R. E. (1967). *Acta Cryst.* **22**, 300–303.
Structure Reports for 1970 (1975). Vol. **35A**, p. 155. Utrecht: Oosthoek, Scheltema & Holkema.
 ZALKIN, A. & SANDS, D. E. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 615–619.