

Kristallstruktur und Kernmagnetische Resonanz von $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

VON W. VOGT UND H. HAAS*

Institut für Physikalische Chemie der J. W. Goethe Universität, Frankfurt/Main, Deutschland

(Eingegangen am 26. August 1969)

The crystal structure of $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ has been determined from three sets of zero-level X-ray diffractometer data. The space group is $P\bar{1}$ with two formula units in the unit cell. The lattice parameters are $a=11.810$, $b=9.054$, $c=8.911$ Å, $\alpha=118.88^\circ$, $\beta=109.89^\circ$ and $\gamma=89.42^\circ$. The structure was solved by the heavy-atom method and refined by least-squares. The final R value for the 692 observed independent reflexions was 0.123. The chlorine atom positions were verified by nuclear magnetic resonance measurements. The hydrogen atom positions were found by nuclear magnetic resonance.

Einleitung

Die magnetische Kernresonanz an Festkörpern hat sich als geeignetes Mittel erwiesen, die Bindungsverhältnisse in Kristallen zu untersuchen. Eine genaue Kenntnis der Kristallstruktur ist aber in den meisten Fällen für die Interpretation unerlässlich. Andererseits lassen sich aber auch Information über die Struktur aus den NMR Daten gewinnen. Wir haben eine Verbindung mittlerer Komplexität ausgewählt, um daran die Wechselbeziehung zwischen Kristallstrukturanalyse und NMR zu demonstrieren. $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gehört zu einer Reihe von Cäsium-Metall-Chloriden, die wir (Hartmann, Strehlow & Haas, 1968; Rinneberg, Haas & Hartmann, 1969; Bug, Fleissner, Haas & Hartmann, 1970) seit einigen Jahren untersuchen.

Kristallographische Daten

Die Kristalle wurden aus wässriger Lösung mit stöchiometrischer Zusammensetzung bei 25°C gezogen. Für die Intensitätsmessungen wurden Kugeln von 0,17 Durchmesser geschliffen. Sie mussten ständig in einer Atmosphäre von 70% rel. Luftfeuchtigkeit gehalten werden, die mit einer gesättigten Kochsalz-Zucker-Lösung eingestellt wurde (O'Brien, 1948). Über einer gesättigten $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Lösung herrscht bei 25°C ca. 75% rel. Luftfeuchtigkeit.

Die Gitterkonstanten wurden mit $\text{Cu } K\alpha$ -Strahlung durch Weissenberg-Film-Aufnahmen der drei Äquator-ebenen bestimmt. Aus Einkristalldrehaufnahmen und einer Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate resultierten folgende Parameter mit ihren Standardabweichungen:

$$\begin{array}{ll} a = 11,810 \pm 0,003 \text{ \AA} & \alpha = 118,88 \pm 0,09^\circ \\ b = 9,054 \pm 0,006 & \beta = 109,89 \pm 0,07 \\ c = 8,911 \pm 0,008 & \gamma = 89,42 \pm 0,07 \end{array}$$

Mit einem Formelgewicht von 810,5 und einem Zellvolumen von $792,7 \text{ \AA}^3$ errechnen sich bei einer gemessenen

senen Dichte von $3,46 \text{ g.cm}^{-3}$ zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Damit ist $F(000) = 690$. Zusammen mit vorläufigen Messungen der kernmagnetischen Resonanz konnte gezeigt werden, dass die Raumgruppe $P\bar{1}$ ist, da drei unabhängige Cäsium-Lagen gefunden wurden.

Wir sammelten die Reflexdaten in den drei nullten Schichten mit $\text{Ag } K\alpha$ -Strahlung ($\sin \theta/\lambda \leq 0,40 \text{ \AA}^{-1}$). Für diese Wellenlänge beträgt der lineare Absorptionskoeffizient $108,1 \text{ cm}^{-1}$. Da die Kugeln mit 0,17 mm Durchmesser recht gross waren, musste eine vom Beugungswinkel abhängige Absorptionskorrektur angebracht werden.

Strukturbestimmung

Mit Kernresonanzuntersuchungen konnte man feststellen, dass nur drei inäquivalente Cs-Lagen im $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ existieren. Die röntgenographische Bestimmung des Volumens der Elementarzelle ergab, dass in ihr zwei Formeleinheiten enthalten sind, und dass somit die Raumgruppe $P\bar{1}$ vorliegt. Die Zellkanten wurden so definiert, dass drei spitze Winkel im Ursprung der reziproken Zelle liegen.

Aus Filmaufnahmen konnte man in der $b^* - c^*$ -Ebene erkennen, dass nur für $k = 2n$ Reflexe merklicher Intensität vorhanden sind. Deshalb war es möglich, die Strukturbestimmung nur mit den Reflexen der drei nullten Schichten des reziproken Gitters vorzunehmen. Die Vermessung eines kompletten dreidimensionalen Datensatzes wäre mit den oben beschriebenen Mitteln wegen der schlechten Haltbarkeit des Kristalls nicht möglich gewesen.

Mit der Raumgruppe $P\bar{1}$ und der zusätzlichen Andeutung einer Symmetriebedingung in der oben definierten $b - c$ -Ebene reduzierten sich die anfänglich 9 Ortsparameter der Cs-Atome auf 5, von denen mit Hilfe der Patterson-Projektionen in der $a - b$ -Ebene 4 und in der $a - b$ -Ebene einer bestimmt werden mussten.

Fig. 1 stellt eine Parallelprojektion der Elementarzelle längs a auf die $b - c$ -Ebene dar. Hier findet man die oben beschriebene 'Symmetriebedingung' bestätigt. Für die Schweratome kann die Zellprojektionen bei

* Zuschriften an: H. Haas, Lawrence Radiation Laboratory Nuclear Chemistry Division, Berkeley/California, U.S.A.

$b/2$ geteilt werden, wenn man die kleinste nicht periodische Einheit erhalten möchte. Nimmt man in der $b-c$ -Ebene eine allgemeine Cs-Lage an, so folgt eine zweite durch Translation um $b/2$. Die verbleibende dritte Cs-Lage muss dann eine spezielle sein und zwar $y=\frac{1}{4}$, $z=\frac{1}{2}$, damit die Translation um $b/2$ der Inversion an der Zellmitte entspricht. Das Cs-Atom in dieser Lage wurde in der $a-b$ -Ebene als Ausgangsposition für die Erklärung der zugehörigen Patterson-Projektion benutzt, sodass mit den beiden anderen Cs-Lagen die Hauptmaxima quantitativ bestätigt werden konnten. Die z -Koordinaten der beiden Cs-Atome allgemeiner Lage reduzieren sich somit auf eine Koordinate, die aus der Patterson-projektion auf die $a-c$ -Ebene gefunden werden konnte.

Zur Verfeinerung der Cs-Lagen mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (vollständige Matrix) wurden nur die Reflexe mit $\sin \theta/\lambda \geq 0,28 \text{ \AA}^{-1}$ benutzt, um den grösseren Anteil des Cäsiums am Streuvermögen hoher Ordnungen zu berücksichtigen. Die Cäsiumatome erreichten Lagen, die mit einem Fehler von $\pm 0,2 \text{ \AA}$ von den endgültigen abweichen. Die anschließende Differenz-Fouriersynthese erlaubte schon eine Lokalisierung der Kupferatome und dreier Chloratome bei einem R von 0,34.* Im nächsten Schritt konnten drei weitere Chloratome lokalisiert werden. In zwei Zyklen erreichte die Verfeinerung ein R von 0,20, und zwei Sauerstoffatome und zwei Chloratome in spezieller Lage waren in der Differenz-Fouriersynthese erkennbar. Mit isotropen Temperaturfaktoren

$$* R = \frac{\sum_{i=1}^n |F_o - F_c|}{\sum_{i=1}^n |F_o|}, \quad n = \text{Anzahl der Reflexe.}$$

verfeinerte die Struktur auf $R=0,123$, wobei 41 Reflexe unberücksichtigt bleiben mussten.

Tabelle 1. Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren

	x	y	z	B
Cs(1)	-0,0199 (4)	0,0691 (6)	0,7896 (6)	2,5
Cs(2)	0,4083 (5)	0,2456 (8)	0,5046 (7)	3,0
Cs(3)	0,1798 (4)	0,5663 (6)	0,7943 (6)	2,5
Cu(1)	0,3028 (7)	0,935 (1)	0,704 (1)	1,9
Cu(2)	0,2006 (8)	0,558 (1)	0,291 (1)	1,9
Cl(1)	0,124 (2)	0,341 (3)	0,291 (3)	3,6
Cl(2)	0,114 (2)	0,747 (3)	0,502 (2)	2,5
Cl(3)	0,0	0,5	0,0	2,0
Cl(4)	0,290 (2)	0,766 (3)	0,305 (3)	3,3
Cl(5)	0,392 (2)	0,713 (3)	0,669 (3)	3,4
Cl(6)	0,275 (1)	0,005 (3)	0,015 (2)	2,2
Cl(7)	0,219 (2)	0,151 (3)	0,683 (2)	3,1
Cl(8)	0,5	0,5	0,0	4,2
O(1)	0,315 (3)	0,419 (5)	0,176 (5)	1,2
O(2)	0,466 (4)	0,083 (5)	0,826 (5)	1,2

Tabelle 1 stellt die Atomkoordinaten und die isotrope Temperaturfaktoren dar. In Klammern sind die Standardabweichungen der jeweils letzten Stelle angegeben. Die tatsächlichen Fehler sind etwas grösser. Die Temperaturfaktoren sind relativ gross, was zum Teil mit der Unstabilität der Substanz erklärt werden kann.

In Tabelle 2 stehen die Atomabstände der Cu-Koordinationsoktaeder. In Tabelle 3 sind die Cs-Cl-Abstände der beiden 12-koordinierten Cs-Polyeder angegeben. Cs(2) ist im Bezug auf die Cl-Nachbarn 8-koordiniert. Tabelle 4 stellt die Cs-Cl-Abstände des 8-koordinierten Cs(1) dar. Die Abstände entsprechen annähernd denen in der CsCl-Struktur.

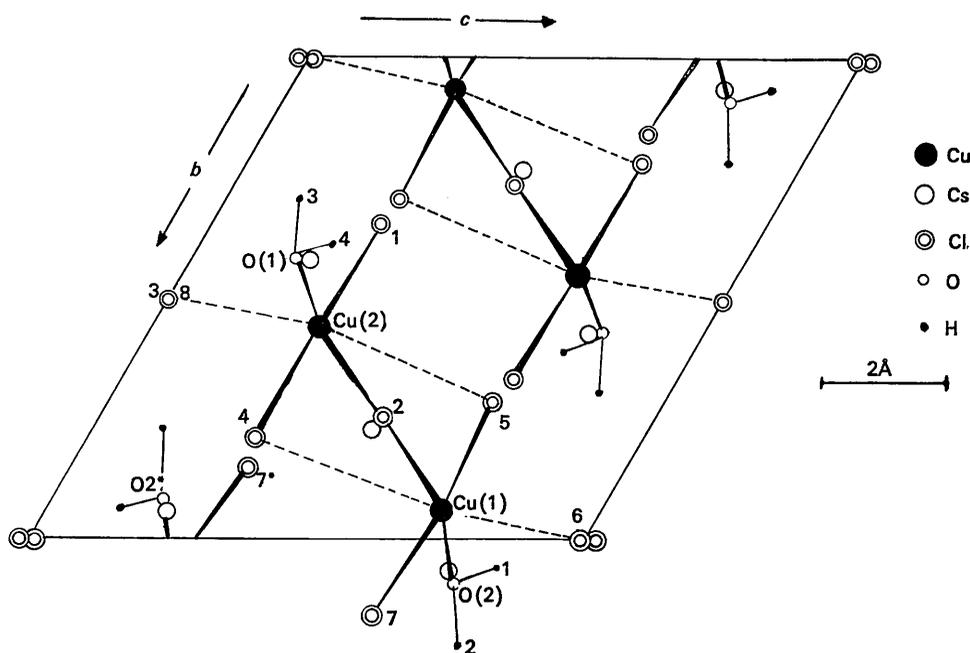


Fig. 1. Projektion der Elementarzelle längs der a -Achse auf die $b-c$ -Ebene. Die Atome sind numeriert wie in den Tabellen.

Kernmagnetische Resonanz

Einkristalle wurden nach dem Verdunstungsverfahren bei 25°C gezüchtet. An allen Kristallen waren die Flächen (100), (001), (11 $\bar{1}$), (010) und (1 $\bar{1}\bar{1}$) ausgebildet. Daneben wurden beobachtet: (1 $\bar{1}\bar{0}$), (1 $\bar{1}\bar{1}$), (101), (110) und (111). Der grösste Kristall (ca. 12 × 10 × 8 mm) wurde in einem Zweikreisgoniometer (Hartmann, Fleissner & Sillescu, 1965) bei Zimmertemperatur vermessen. Zum Schutz gegen Wasserverlust wurde er

mit einer dicken Schicht Epoxydharz umgeben, nachdem die Orientierung der Kristallachsen mit einem optischen Reflexgoniometer bestimmt war. Die Richtungen der kristallographischen Achsen im Laborsystem, das zur Beschreibung der Kernresonanzdaten benutzt wurde, waren:

$$\begin{array}{ll} a: \varphi = 69,5^\circ & \theta = 47,0^\circ \\ b: \varphi = 136,0 & \theta = 112,0 \\ c: \varphi = 248,0 & \theta = 63,0 \end{array}$$

Tabelle 2. *Atomabstände der Cu-Koordinationsoktaeder*

In Klammern sind die Standardabweichungen der letzten Stelle angegeben.
Das Zeichen * bedeutet, dass hier die Cl-Atome der benachbarten Cu-Cl-Komplexe gemeint sind.

Cu(1)–Cu(2)	3,45 (1) Å	Cl(2)–Cl(4)	3,24 (3) Å
Cu(1)–Cl(4)	3,16 (2)	Cl(2)–Cl(5)	3,21 (3)
Cu(1)–Cl(5)	2,20 (2)	Cl(4)–Cl(5)	3,42 (3)
Cu(1)–Cl(2)	2,35 (2)	Cl(6)–Cl(7)	3,73 (4)
Cu(1)–Cl(6)	2,74 (2)	Cl(1)–O(1)	3,01 (5)
Cu(1)–Cl(7)	2,25 (2)	Cl(3)–O(1)	3,74 (4)
Cu(1)–O(2)	1,98 (4)	Cl(6)–O(2)	3,54 (5)
Cu(2)–Cl(2)	2,41 (2)	Cl(7)–O(2)	2,96 (5)
Cu(2)–Cl(4)	2,09 (2)	Cl(1)–Cl(3)	3,51 (3)
Cu(2)–Cl(5)	3,03 (3)	O(1)–Cl(6)*	3,26 (3)
Cu(2)–Cl(1)	2,18 (3)	O(1)–Cl(5)*	3,59 (4)
Cu(2)–Cl(3)	2,71 (1)	O(1)–Cl(8)*	3,46 (5)
Cu(2)–O(1)	2,04 (4)	O(2)–Cl(6)*	3,19 (3)
		O(2)–Cl(8)*	3,28 (4)

Tabelle 3. *Cs–Cl-Abstände der beiden 12-koordinierten Cs-polyeder*

Atompaar	Abstand	Atompaar	Abstand
Cs(2)–Cl(5)	3,77 Å	Cs(3)–Cl(2)	3,65 Å
Cs(2)–Cl(8)	3,70	Cs(3)–Cl(5)	3,58
Cs(2)–Cl(7)	3,50	Cs(3)–Cl(3)	3,50
Cs(2)–Cl(1)	3,60	Cs(3)–Cl(8)	3,80
Cs(2)–Cl(4)	3,42	Cs(3)–Cl(1)	3,59
Cs(2)–Cl(6)	3,37	Cs(3)–Cl(6)	3,45
Cs(2)–Cl(4')	3,58	Cs(3)–Cl(4'')	3,82
Cs(2)–Cl(5')	3,37	Cs(3)–Cl(2')	3,71
Cs(2)–O(1)	3,68	Cs(3)–Cl(7)	3,46
Cs(2)–O(2)	3,81	Cs(3)–Cl(1')	3,71
Cs(2)–O(1')	4,48	Cs(3)–O(1)	4,16
Cs(2)–O(2')	3,76	Cs(3)–O(2')	4,39

Tabelle 4. *Cs–Cl Abstände des 8-koordinierten Cs(1)*

Cs(1)–Cl(1)	3,55 Å	Cs(1)–Cl(6)	3,60 Å
Cs(1)–Cl(2)	3,65	Cs(1)–Cl(6')	4,19
Cs(1)–Cl(3)	3,38	Cs(1)–Cl(7)	3,48
Cs(1)–Cl(4)	3,53	Cs(1)–Cl(7')	3,62

Tabelle 5. *Quadrupol-Kopplungs-Parameter für ^{35}Cl*

	ν_Q (MHz)*	η	φ (°)†	θ (°)†	ψ (°)†
Cl(1)	11,52 ± 0,02	0,222 ± 0,005	29,2 ± 0,5	–94,0 ± 0,5	73,0 ± 1,0
Cl(3)	6,98 ± 0,02	0,130 ± 0,005	109,0 ± 2,0	170,4 ± 0,5	78,0 ± 2,0
Cl(4)	11,30 ± 0,02	0,136 ± 0,005	28,6 ± 0,5	–88,8 ± 0,5	45,0 ± 1,5
Cl(5)	11,21 ± 0,02	0,177 ± 0,005	77,0 ± 0,8	–128,2 ± 0,5	52,5 ± 1,5
Cl(6)	2,37 ± 0,02	0,385 ± 0,005	143,5 ± 0,5	106,0 ± 0,5	139,0 ± 1,0
Cl(7)	11,44 ± 0,02	0,190 ± 0,005	61,8 ± 0,8	–133,0 ± 0,5	8,0 ± 1,0
Cl(8)	2,75 ± 0,02	0,230 ± 0,005	110,0 ± 0,2	161,0 ± 0,5	91,0 ± 2,0

* $\nu_Q = \sqrt{1 + \eta^2/3} e^2 Qq/2$

† Euler-Winkel für die Transformation Laborsystem–Feldgradientensystem.

Die NMR Apparatur VF 16 der Firma Varian A.G. wurde im Bereich von 4–8 MHz zum Studium der ^1H , ^{35}Cl und ^{133}Cs -Resonanzen verwendet.

^{35}Cl -NMR. Die aus der kernmagnetischen Resonanz des ^{35}Cl im wesentlichen zu bestimmende Grösse ist die Kernquadrupolwechselwirkung. Für kovalent gebundene Chloride ist bekannt, dass die Z-Achse des Quadrupolkopplungstensors in der Bindungsrichtung liegt. Auch für die schwächere Cu–Cl-Bindung ist dies eine ausgezeichnete Näherung (Rinneberg, Haas & Hartmann, 1969).

Bei der Analyse der NMR-Spektren wurden vier Z-Achsen gefunden, die sehr nahe bei den aus der Struktur berechneten Cu–Cl-Richtung der vier Cl-Ionen mit einer kurzen Bindung lagen, was auch zur Bestätigung der gefundenen Kristallstruktur von Bedeutung ist (siehe Tabelle 6). Zur Auswertung wurde ein kleiner Beitrag der magnetischen Verschiebung berücksichtigt. Die Quadrupolkopplungsparameter, die im Laborsystem für Cl(1), Cl(4), Cl(5) und Cl(7) gefunden wurden, sind in Tabelle 5 angegeben.

Die in Tabelle 5 angegebenen Parameter wurden im Rahmen einer Ausgleichsrechnung an die Messergebnisse angeglichen. In Tabelle 6 sind zum Vergleich die Winkel für die Bindungsrichtungen angegeben, wie sie aus der Strukturanalyse resultieren. Sie sind einer stereographischen Projektion entnommen.

Tabelle 6. Euler-Winkel berechnet aus der Struktur, zum Vergleich mit Tabelle 5

	φ	θ	ψ
Cl(1)	30°	-94°	78°
Cl(2)	18	-131	27
Cl(3)	115	165	175
Cl(4)	29	-89	23
Cl(5)	77	-129	77
Cl(6)	146	106	137
Cl(7)	61	-133	11

Drei weitere Cl-Lagen mit wesentlich kleineren Feldgradiententensoren wurden gefunden. Die Zuordnung von Cl(6) ist eindeutig, während Cl(3) und Cl(8) wegen der ähnlichen Z-Achsenrichtungen nur nach der Grösse von e^2Qq unterschieden werden konnten. Dass die Resonanzen des Cl(2) nicht gefunden wurden, ist nach unseren früheren Beobachtungen am CsCuCl_3 (Rinneberg, 1969) verständlich, da sowohl zu Cu(1) als auch zu Cu(2) eine kurze Bindung besteht.

Unter Berücksichtigung der entlang der C_4 -Achse verzerrten Koordinationsoktaeder des Cu lassen sich

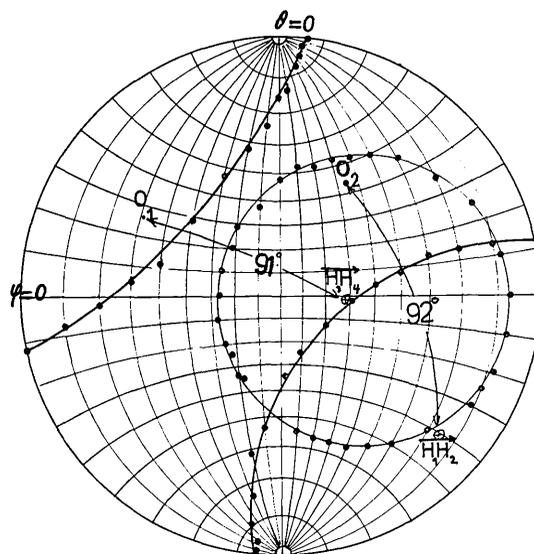


Fig. 2. Die HH-Vektoren bilden mit den CuO-Vektoren einen Winkel von 91° bzw. 92° . Der aus der NMR gefunden Vektor H_1H_2 deckt sich mit dem aus der Struktur berechneten bis auf ein halbes Grad. Die Kreise stellen die 'Zero-Splitting'-Linien dar, für die die Dipol-Dipol-Wechselwirkung verschwindet und nur die Zeemanwechselwirkung beobachtet wird.

die Ergebnisse beschreiben, wenn $\nu_{q(\text{kurz})} \approx 11,5$ MHz und $\nu_{q(\text{lang})} \approx 3,5$ MHz angenommen wird. Auch die Lagen der X- und Y-Achsen lassen sich so qualitativ verständlich machen.

^{133}Cs -NMR. Analog zu einer früheren Arbeit (Hartmann, Strehlow, & Haas, 1968) wurden der Kernquadrupolkopplungstensor und die Z-Komponente des magnetischen Verschiebungstensors bestimmt. Die Parameter sind in Tabelle 7 zusammengefasst. Eine detaillierte Interpretation wurde nicht versucht. Die ^{133}Cs -Daten waren aber bei der Justierung des Kristalls wegen ihrer relativ einfachen Zugänglichkeit von Nutzen.

^1H -NMR. Die Wechselwirkung zwischen den benachbarten H-Atomen eines Wassermoleküls führt zu Aufspaltungen der Protonenresonanz (Pake, 1948). Diese Aufspaltung verschwindet, wenn das äussere Magnetfeld einen Winkel von $54,75^\circ$ mit der HH-Richtung bildet. Es wurden daher die Punkte verschwindender Aufspaltung gesucht und daraus die Richtung bestimmt. Aus der magnetischen Aufspaltung (Feld parallel HH) lässt sich der Proton-Proton-Abstand zu $r_{\text{eff}} = 1,63$ Å berechnen. Im Laborsystem wurde ge-

Tabelle 7. Kernquadrupolkopplung und magnetische Verschiebung für ^{133}Cs

	ν_q (kHz)*	η	φ ($^\circ$)	θ ($^\circ$)	ψ ($^\circ$)	$\sigma_{zz} \dagger (10^{-5})$
Cs(A)	$48,5 \pm 0,1$	$0,80 \pm 0,02$	$161,0 \pm 1$	$100,5 \pm 0,5$	$46,0 \pm 2$	$0,139 \pm 0,05$
Cs(B)	$22,1 \pm 0,1$	$0,22 \pm 0,01$	$8,5 \pm 1$	$-90,0 \pm 0,5$	$45,5 \pm 1$	$0,142 \pm 0,05$
Cs(C)	$30,9 \pm 0,1$	$0,33 \pm 0,01$	$64,5 \pm 1$	$-101,5 \pm 0,8$	$-95,0 \pm 1$	$0,101 \pm 0,04$

* $\nu_q = e^2Qq/14$

† Die Anisotropie der Verschiebung ist sehr klein, so dass $\sigma_{zz} \approx \sigma_{iso}$.

funden:

$$\begin{aligned} \text{H}(3)\text{H}(4) \quad \varphi = 118^\circ \quad \theta = 93,5^\circ \quad H_{\max} = 19,7 \text{ Gauss} \\ \text{H}(1)\text{H}(2) \quad \varphi = 164^\circ \quad \theta = 131,0^\circ \quad H_{\max} = 19,7 \text{ Gauss} \end{aligned}$$

Um mit dieser Information die Lage der H-Atome zu bestimmen, muss noch zusätzliche Information über mögliche H-Brückenbindungen vorhanden sein. Für O(2) wurden zwei kurze O-Cl-Abstände gefunden [zu Cl(6): 3,19 Å und zu Cl(8): 3,28 Å], die fast genau den H-O-H-Winkel des Wassers einschliessen. Nimmt man lineare H-Brücken zu diesen Cl-Atomen an, so sind die berechneten H-Lagen:

$$\begin{aligned} \text{H}(1) \quad x = 0,5486 \quad y = 0,0528 \quad z = 0,8692 \\ \text{H}(2) \quad x = 0,4780 \quad y = 0,2085 \quad z = 0,8721 \end{aligned}$$

Die daraus resultierende HH-Richtung wird durch das Experiment bestätigt (Fig. 2).

Die Lage des zweiten Wassermoleküls ist wesentlich ungewisser zu bestimmen, da zu O(1) nur ein Cl-Atom einen besonders kurzen Abstand zeigt [Cl(6): 3,26 Å]. Da aber diese O-Cl-Richtung mit HH fast den theoretischen Winkel von $35,25^\circ$ bildet, ist es sinnvoll, eine lineare H-Brücke in dieser Richtung anzunehmen. Mit dem experimentellen HH-Vektor berechnen sich so die H-Lagen:

$$\begin{aligned} \text{H}(3): \quad x = 0,3020 \quad y = 0,2862 \quad z = 0,1288 \\ \text{H}(4): \quad x = 0,2688 \quad y = 0,3799 \quad z = 0,2384 \end{aligned}$$

Die O(1)-H(2)-Richtung zeigt etwa zwischen die beiden anderen Cl-Nachbarn von O(1) [Cl(5): 3,59 Å und Cl(8): 3,46 Å], was eine schwache gegabelte H-Brücke vermuten lässt.

Das Dreieck H(1)-O(2)-H(2) bildet mit der Cu(1)-O(2)-Richtung einen Winkel von $170,3^\circ$, während das Dreieck des zweiten H_2O -Moleküls mit der Cu(2)-O(1)-Richtung einen Winkel von 89° bildet.

Unser besonderer Dank gebührt Herrn Prof. Dr Hartmann und Herrn Prof. Dr O'Daniel, die unsere Arbeit grosszügig unterstützten. Die Strukturbestimmung wurde im Institut für Kristallographie und die Kernresonanzmessung im Institut für Physikalische Chemie gemacht. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für Sach- und Personalmittel.

Literatur

- BUG, H., FLEISSNER, M., HAAS, H. & HARTMANN, H. (1970). *J. Chem. Phys.* (eingesandt).
 HARTMANN, H., FLEISSNER, M. & SILLESCU, H. (1965). *Theor. Chim. Acta* **3**, 47.
 HARTMANN, H., STREHLOW, W. & HAAS, H., (1968). *Z. Naturforsch.* **23a**, 2029.
 O'BRIEN, F. G. M. (1948). *J. Sci. Instrum.* **25**, 73
 PAKE, G. E. (1948). *J. Chem. Phys.* **16**, 327.
 RINNEBERG, H., HAAS, H. & HARTMANN, H. (1969). *J. Chem. Phys.* **50**, 3064.

Acta Cryst. (1971). B27, 1532

An OD-Disordered Modification of the Calcium Monoborate Dihydrate $\text{Ca}[\text{B}(\text{OH})_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

BY P. SEDLACEK AND K. DORNBERGER-SCHIFF

Zentralinstitut für Physikalische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof, Germany (DDR)

(Received 3 August 1970)

The X-ray diagrams of the crystals under investigation show sharp reflexions and diffuse streaks with maxima on them. The corresponding distribution in reciprocal space is in keeping with the assumption of a disordered OD-structure consisting of two kinds of layers with OD-groupoid family

$$P(1) \frac{2}{c} 1[\cdot\cdot]A(1) \frac{2}{m} 1$$

and translational periods $b = 6.69$, $c = 7.95$ Å, and a layer to layer vector $a = 4.02$ Å with $\beta = 104.9^\circ$. This assumption is confirmed in good approximation by the structure as determined. The structure contains two kinds of ordered domains with space groups $P2/c$ and $I2/c$ and lattice constants $a = 8.04$ and $a = 16.08$ Å, respectively. The structure of these domains is described; atomic positions, bond distances and angles are given. The relation to the modifications previously described by other authors is discussed. The course of the structure determination is described.

1. Introduction

This investigation was undertaken in order to test the possibility of a complete structure determination of a

disordered structure, basing the investigation on the theory of OD structures. The papers by Ozol, Wimba & Jevinsk (1964) and Kravchenko (1964) were not known to us at that time. The relation of the results