

the Bundesministerium für Forschung und Technologie (project No. 211-4003-03-LU2SIE), all of which are gratefully acknowledged.

References

- ABRAHAMS, S. C. & KEVE, E. T. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 157–165.
 BECKER, P. & COPPENS, P. (1974). *Acta Cryst.* **A30**, 129–147.
 BECKER, P. & COPPENS, P. (1975). *Acta Cryst.* **A31**, 417–425.
 CHIARI, G. & FERRARIS, G. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 2331–2341.
 ERIKSSON, A., BERGLUND, B., TEGENFELDT, J. & LINDGREN, J. (1979). *J. Mol. Struct.* **52**, 107–112.
 ERIKSSON, A. & HERMANSSON, K. (1983). *Acta Cryst.* **B39**, 703–711.
 HAMILTON, W. C. (1964). *Statistics in Physical Science*. New York: Ronald.
 HENNING, J. (1988). Thesis, Univ. of Siegen, Germany.
 JOHNSON, C. K. (1976). *ORTEPII*. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
 KARTHA, G. (1952a). *Acta Cryst.* **5**, 845–846.
 KARTHA, G. (1952b). *Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A*, **36**, 501–529.
 KELLERSOHN, TH., DELAPLANE, R. G. & OLOVSSON, I. (1991). *Z. Naturforsch. Teil B*, **46**, 1635–1640.
 KELLERSOHN, TH., LUTZ, H. D., GONSCHOREK, W. & WEITZEL, H. (1990). *Z. Kristallogr.* **193**, 71–78.
 LUNDGREN, J. O. (1982). *DUPALS*. Report UUIB-B13-04-05. Univ. of Uppsala, Uppsala, Sweden.
 LUTZ, H. D. (1988). *Struct. Bonding (Berlin)*, **69**, 97–125.
 LUTZ, H. D., ALICI, E. & BUCHMEIER, W. (1986). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **535**, 31–38.
 LUTZ, H. D., ALICI, E., KELLERSOHN, TH. & KUSKE, P. (1990). *Z. Naturforsch. Teil B*, **45**, 587–592.
 LUTZ, H. D., CHRISTIAN, H. & ECKERS, W. (1985). *Spectrochim. Acta*, **41A**, 637–642.
 LUTZ, H. D. & HENNING, J. (1987). *The Proceedings of the Interaction of Water in Ionic and Nonionic Hydrates*, edited by H. KLEEBERG, pp. 69–70. Berlin: Springer Verlag.
 LUTZ, H. D., KELLERSOHN, TH. & VOGT, TH. (1990). *Acta Cryst.* **C46**, 979–981.
 LUTZ, H. D. & LANGE, N. (1990). *J. Mol. Liq.* **46**, 255–259.
 MANOTTI LANFREDI, A. M., PELLINGHELLI, M. A., TIRIPICCHIO, A. & TIRIPICCHIO CAMELLINI, M. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 679–682.
 PETŘÍČEK, V., MALÝ, K., KRATCHOVÍL, B., PODLAHOVÁ, J. & LOUB, J. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 2130–2132.
 SEARS, V. F. (1986). *Neutron Scattering, Methods of Experimental Physics*, Vol. 23, edited by K. SKÖLD & D. L. PRICE, pp. 521–550. New York: Academic Press.
 SHELDRIK, G. (1976). *SHELX76*. Program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.
 SIKKA, S. K., MOMIN, S. N., RAJAGOPAL, H. & CHIDAMBARAM, R. (1968). *J. Chem. Phys.* **48**, 1883–1890.
 THORNLEY, F. R. & NELMES, R. J. (1974). *Acta Cryst.* **A30**, 748–757.

Acta Cryst. (1992). **B48**, 172–178

Berechnung der Anzahl möglicher Strukturtypen für Verbindungen mit dichtest gepackter Anionenteilstruktur. I. Das Rechenverfahren

VON ULRICH MÜLLER

Fachbereich Chemie der Universität, Hans-Meerwein-Strasse, D-3550 Marburg, Deutschland

(Eingegangen am 15. Juni 1991; angenommen am 8. November 1991)

Abstract

For compounds $A_a B_b C_c \dots X_x Y_y Z_z \dots$, in which the atoms X, Y, Z, \dots form a close-packed arrangement and the remaining atoms occupy voids of this packing, a general procedure to calculate the number of possible structure types depending on space-group symmetry is given. The calculation follows White's theorem as stated by McLarnan [*Z. Kristallogr.* (1981), **155**, 227–245]. Crystallographic group-subgroup relationships and specifically the numbers of conjugate subgroups have to be considered; special problems concerning conjugate subgroups are outlined. As an example, a calculation is presented for hexagonal close-packing of X atoms and other atoms occupying octahedral voids for possible structure types having a unit cell that is enlarged by a factor of three relative to the close-packing unit cell (H cell).

0108-7681/92/020172-07\$03.00

Einleitung

Bei der systematischen Erfassung und Ordnung von Kristallstrukturen ist es nützlich, auch in der Natur noch nicht aufgefundenen Strukturtypen zu betrachten. Deren Kenntnis kann nicht nur bei der Strukturbestimmung neuer Verbindungen hilfreich sein, sondern durch Vergleich mit bekannten Strukturen können Gesetzmäßigkeiten für das Auftreten bestimmter Strukturmerkmale aufgedeckt werden. Die Herleitung möglicher, hypothetischer wie auch bekannter Strukturtypen kann durch ein systematisches Durchprobieren aller Varianten unter Einhaltung bestimmter Bedingungen erfolgen. Dies ist für eine Reihe von Verbindungstypen bereits durchgeführt worden. Für Verbindungen $M_m X_n$, bei denen die X Atome für sich eine dichteste Kugelpackung bilden, sind unter anderen folgende Arbeiten zu nennen: Beck (1967); Deblieck,

© 1992 International Union of Crystallography

Tendeloo & Landuyt (1985); Hägg (1943); Hauck, Henkel & Mika (1988); Hellner (1979, 1986); Lima-de-Faria (1965); Lima-de-Faria & Figueiredo (1969a,b); Müller (1978, 1979, 1981, 1986); Smirnova (1956); Wells (1984).

Um sich ein Bild über den Umfang des Problems zu machen und um sicher zu sein, bei der Herleitung möglicher Strukturtypen keine Möglichkeit übersehen haben, ist es zweckmäßig, ihre Anzahl auf unabhängigem Wege zu berechnen. Die Gesamtzahl der unter vorgegebenen Bedingungen möglichen Strukturtypen kann mit Hilfe des Hauptsatzes von Pólya (1937) ermittelt werden. Für Verbindungen MX_2 mit hexagonal-dichtester Packung der X -Atome wurde dies von McLarnan (1978) durchgeführt. Bei der Berechnung nach Pólya werden alle Möglichkeiten erfaßt, auch solche die kristallchemisch unsinnig sind. Kristallchemisch sinnvolle Strukturtypen sind überwiegend (nicht immer) solche mit einer möglichst hohen Symmetrie, bei denen Atome der gleichen Art eine möglichst geringe Anzahl von nichtäquivalenten Positionen einnehmen. Die Berechnung der Anzahl von Strukturmöglichkeiten je nach Symmetrie ist mit Hilfe des Satzes von White (1974, 1975) möglich. Die Anwendung des Satzes von White auf kristallographische Probleme wurde von McLarnan (1981a) dargelegt. McLarnan (1981b,c) hat die Methode auf Schichtsilicate und auf die Stapelvarianten von dichtesten Kugelpackungen, McLarnan & Baur (1982) haben sie auf Wurtzit-Derivate angewandt. Eine andere Betrachtungsweise, nämlich die Erfassung von verknüpften Polyedern durch Graphen und die Anwendung des Satzes von Pólya darauf, wurde von Hawthorne (1983) beschrieben.

Im folgenden wird dargelegt, wie mit Hilfe des Satzes von White in der von McLarnan (1981a) beschriebenen Art die Anzahl der möglichen Strukturtypen für Verbindungen $A_aB_bC_c\dots X_xY_yZ_z\dots$ berechnet werden kann. Dabei sollen die Atome X, Y, Z, \dots eine dichteste Kugelpackung bilden und die übrigen Atome Lücken in dieser Packung besetzen. Abweichungen der Symmetrie infolge von Verzerrungen der Kugelpackung oder weil die Atome in den Lücken aus ihren Ideallagen herausgerückt sind, werden nicht berücksichtigt. Solche Varianten können nachträglich betrachtet werden, wenn man sich für die Deformationen eines bestimmten Strukturtyps interessiert. Das nachfolgend beschriebene Verfahren war von uns bereits in kurzer Form vorgestellt worden (Müller & Conradi, 1986).

Konjugierte Untergruppen

G_1 sei die Raumgruppe einer dichtesten Kugelpackung von X -Atomen. Wenn ein Teil dieser Atome

durch andere Atome substituiert wird und/oder wenn ein Teil der Lücken in dieser Packung mit weiteren Atomen besetzt wird, erniedrigt sich die Symmetrie auf irgendeine Untergruppe von G_1 . Auch die Vergrößerung der primitiven Elementarzelle der Kugelpackung um einen Faktor Ξ ist mit einer Symmetrierniedrigung durch den Fortfall von Translationssymmetrie verbunden. Um den Satz von White anzuwenden, muß eine Liste aller in Betracht kommenden Untergruppen von G_1 nach fallender Ordnung erstellt werden. Dazu ist es zweckmäßig, einen Stammbaum von Gruppe-Untergruppe-Beziehungen aufzustellen, in der Art wie dies von Bärnighausen (1980) zur Erfassung von Symmetrieverwandtschaften ausgearbeitet wurde. Für jede Untergruppe G_i muß ermittelt werden, wieviele konjugierte Untergruppen es davon bezüglich der Obergruppe G_1 gibt; sie werden Konjugierte zu G_i in G_1 genannt und bilden zusammen eine Konjugiertenklasse. Von jeder Konjugiertenklasse wird im Stammbaum nur ein Repräsentant aufgeführt. Die Zahl der Konjugierten zu G_i in G_1 bezeichnen wir mit $[G_i]$.

Beim Umgang mit den konjugierten Untergruppen können tückische Stolpersteine auftreten, weshalb sie etwas näher betrachtet werden sollen. Konjugierte Untergruppen zu G_i in G_1 sind solche Untergruppen von G_1 , die über eine Symmetrieeoperation von G_1 äquivalent sind. Hierfür gibt es mehrere Möglichkeiten:

1. Die Konjugierten zu G_i unterscheiden sich in der Orientierung ihrer Zellen, die Orientierungen lassen sich durch eine Symmetriechse oder -ebene von G_1 ineinander überführen. Beispiel: rhombische Untergruppen einer hexagonalen Obergruppe (Fig. 1).

2. Die primitive Elementarzelle von G_i ist um einen Faktor $\Xi \geq 3$ größer als die von G_1 . Die Konjugierten unterscheiden sich darin, welche Auswahl der Symmetrieelemente, die in G_1 symmetrieäquivalent sind, bei der Zellvergrößerung fortfällt. Anders gesagt: stellt man die Elementarzellen der Untergruppen nach den üblichen Konventionen auf, so unterscheidet sich die Lage des Zellursprungs der Konjugierten relativ zum Gitter von G_1 (Fig. 2); in G_1 sind die Lagen des Zellursprungs wegen der

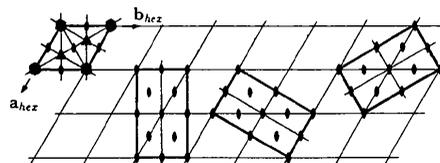


Fig. 1. Bei Fortfall der drei- und sechszähligen Achsen einer trigonalen oder hexagonalen Raumgruppe ergeben sich drei konjugierte rhombische (C -zentrierte) Untergruppen mit unterschiedlicher Orientierung.

kürzeren Translationsvektoren symmetrieäquivalent (Fig. 2). Nicht immer führen Zellvergrößerungen zu einer Vermehrung der konjugierten Untergruppen. Ist der Ursprung von G_i in einer Richtung nicht durch die Symmetrie fixiert, so ergeben sich bei Zellen, die in dieser Richtung vergrößert sind, keine neuen Konjugierten. Bei bestimmten hexagonalen Untergruppen, deren Zelle als H -Zelle gegenüber der Zelle von G_1 verdreifacht ist, gibt es nur eine Konjugierte; Fig. 3 zeigt ein Beispiel.

3. Wenn G_i monoklin oder triklin ist und G_1 einem höheren Kristallsystem angehört, so können bei einer

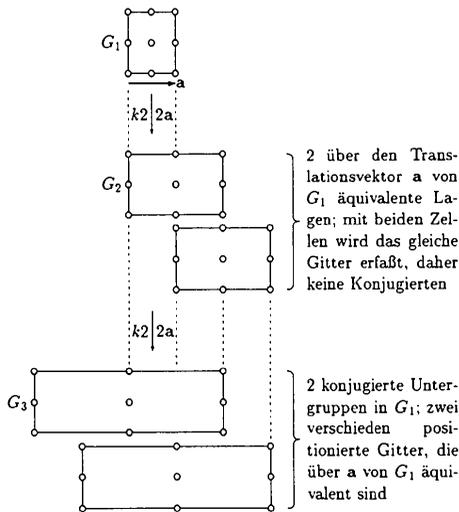


Fig. 2. Beispiel für das Auftreten von konjugierten Untergruppen bei Zellvergrößerung.

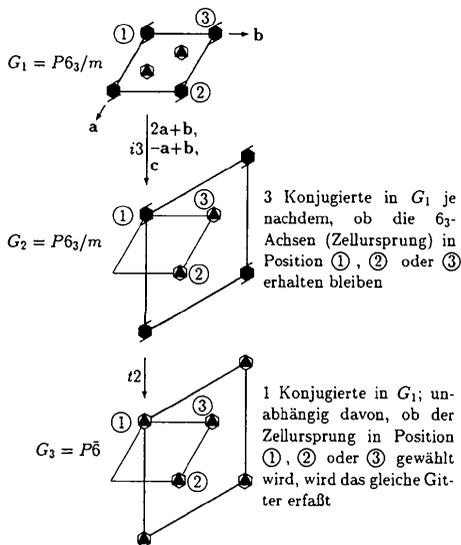


Fig. 3. Es gibt drei konjugierte Untergruppen zu G_2 in G_1 , die sich durch ihre Ursprungslage unterscheiden, zu G_3 in G_1 gibt es jedoch nur eine Konjugierte.

Zellvergrößerung in bestimmten Fällen Konjugierte zu G_i mit unterschiedlicher Orientierung auftreten (Fig. 4).

Ein allgemeines Verfahren zur Ermittlung der Anzahl der Konjugierten zu G_i in G_1 wird von Koch (1984) und von Wondratschek (1987b) angegeben. Man muß den euklidischen Normalisator von G_i , $N_E(G_i)$, und den Normalisator von G_i in G_1 , $N_{G_1}(G_i)$, ermitteln. $N_{G_1}(G_i)$ ist diejenige Raumgruppe, welche die Schnittmenge der Symmetrieelemente von G_1 und $N_E(G_i)$ enthält, $N_{G_1}(G_i) = N_E(G_i) \cap G_1$. Das ist die höchstsymmetrische Obergruppe von G_i , die sowohl Untergruppe von G_1 wie von $N_E(G_i)$ ist. Der Index von $N_{G_1}(G_i)$ in G_1 ist gleich der Anzahl der Konjugierten zu G_i in G_1 (Fig. 5 links).

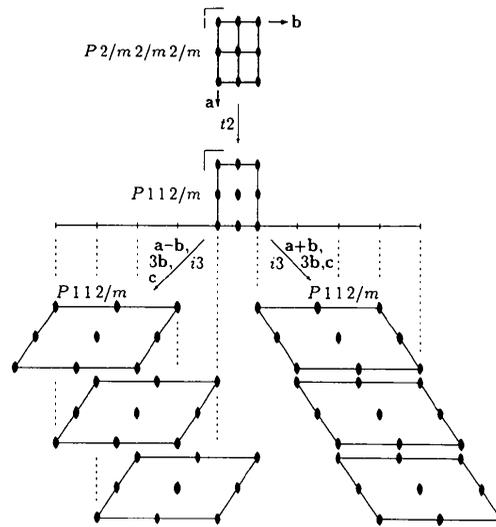


Fig. 4. Beispiel für das Auftreten von sechs konjugierten monoklinen Untergruppen einer rhombischen Obergruppe: je drei verschiedene Ursprungslagen bei zwei verschiedenen Neigungen der monoklinen Zellen.

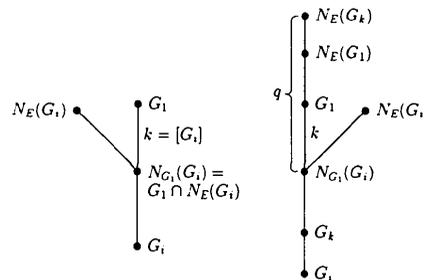


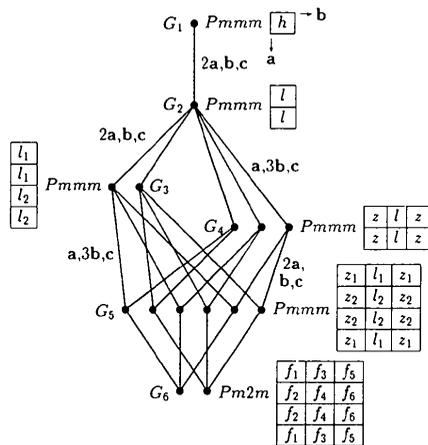
Fig. 5. Links: Gruppe-Untergruppe-Beziehungen zwischen der Obergruppe G_1 , ihrer Untergruppe G_i und deren euklidischem Normalisator $N_E(G_i)$. Der Index k der Symmetriereduktion von G_1 nach $N_{G_1}(G_i)$ ist gleich der Anzahl der Konjugierten zu G_i in G_1 , $[G_1]$. Rechts: $G_k =$ Untergruppe von G_1 und Obergruppe von G_i , $G_1 \geq G_k > G_i$ mit $N_E(G_k) \geq N_E(G_i)$ und der höchsten Symmetrie für $N_E(G_k)$. $q =$ Anzahl der äquivalenten (konjugierten und nichtkonjugierten) Untergruppen zu G_i .

Euklidische Normalisatoren für alle Raumgruppen wurden in den *International Tables for Crystallography* von Koch & Fischer (1987) tabelliert. Vorsicht: es sind nur die euklidischen Normalisatoren ohne spezielle Metrik der Elementarzelle tabelliert. Euklidische Normalisatoren von rhombischen Raumgruppen, deren Zellenmetrik einem höhersymmetrischen Kristallsystem entspricht, entsprechen je nach Metrik dem (ebenfalls tabellierten) affinen Normalisator oder einer

Raumgruppe, die Untergruppe des affinen und Obergruppe des tabellierten euklidischen Normalisators ist. Euklidische Normalisatoren von triklinen und monoklinen Raumgruppen bei spezieller Zellenmetrik wurden von Koch & Müller (1990) tabelliert.

Für jedes Paar von Raumgruppen G_i und G_j , $G_i \geq G_j$, kann angegeben werden, wie viele der Konjugierten zu G_i in G_1 zugleich Untergruppen von G_j sind (G_j ist ein Repräsentant seiner Konjugiertenklasse). Diese Zahl bezeichnen wir mit $[G_i \subseteq G_j]$. Sie läßt sich nicht so einfach wie $[G_i]$ ermitteln, mit etwas Erfahrung und Intuition läßt sie sich jedoch schnell feststellen. Man muß sich dabei bewußt sein, welche der oben aufgeführten Ursachen (Zellorientierung, Zellvergrößerung) für das Auftreten der Konjugierten verantwortlich sind. Fig. 6 zeigt ein Beispiel, bei dem sich die Konjugierten durch Zellvergrößerung vermehren, am Schluß aber wieder weniger werden, weil der Ursprung dann in einer Richtung nicht mehr fixiert ist. Verfolgt man die Striche, so erkennt man zum Beispiel, warum beide der Konjugierten zu G_6 in G_1 Untergruppen von (einem Repräsentanten von) G_4 sind, aber nur eine davon Untergruppe von G_3 ist. Schneller ist meist zu übersehen, wie viele der Konjugierten zu G_j Obergruppen von (einem Repräsentanten von) G_i sind; diese Zahl bezeichnen wir mit $[G_j \supseteq G_i]$. Aus Fig. 6 folgt z.B. $[G_4 \supseteq G_5] = 1$ und $[G_4 \supseteq G_6] = 3$.

Ein weiterer Punkt muß beachtet werden: nicht alle Untergruppen, die das gleiche Raumgruppensymbol und eine gleich große Zelle haben, sind zueinander in G_1 konjugiert; es kann sich um *verschiedene äquivalente* Raumgruppen handeln, die gegebenenfalls alle im Stammbaum der Gruppe-Untergruppe-Beziehungen auftauchen müssen (siehe Beispiel in Fig. 7). Mit äquivalenten Raumgruppen zu G_i sind hier solche Raumgruppen gemeint, die im Sinne der Definition von Koch (1984) euklidisch-äquivalent bezüglich derjenigen Raumgruppe G_k sind, die Obergruppe von G_i ist und deren euklidischer Normalisator $N_E(G_k)$ die höchste Symmetrie hat und der zugleich Obergruppe von $N_E(G_1)$ ist, $N_E(G_k) \geq N_E(G_1)$; G_k kann mit G_1 identisch sein. Die Gesamtzahl der äquivalenten Untergruppen (konjugierte plus nichtkonjugierte) kann nach einem Verfahren von Koch (1984) ermittelt werden: Sie entspricht dem Index von $N_{G_1}(G_i)$ in $N_E(G_k)$ (q in Fig. 5).



- $[G_3] = 2$: zwei mögliche Ursprungslagen (0, 0, 0 und 0, 1, 0 von G_1)
- $[G_4] = 3$: drei mögliche Ursprungslagen (0, 0, 0; 0, 1, 0 und 0, 2, 0 von G_1)
- $[G_5] = 6$: sechs mögliche Ursprungslagen
- $[G_6] = 2$: zwei mögliche Ursprungslagen (0, 0, 0 und 1, 0, 0 von G_1 ; Ursprung in Richtung b nicht fixiert)
- $[G_5 \subseteq G_3] = 3$ $[G_5 \subseteq G_4] = 2$
- $[G_6 \subseteq G_3] = 1$ $[G_6 \subseteq G_4] = 2$ $[G_6 \subseteq G_5] = 1$

Fig. 6. Beispiel für Gruppe-Untergruppe-Beziehungen unter Berücksichtigung aller konjugierten Untergruppen in G_1 . Jeder Punkt symbolisiert eine der Konjugierten zu G_i in G_1 . Punkte auf gleicher Höhe repräsentieren jeweils eine Konjugiertenklasse. Die Buchstaben in den Kästen symbolisieren Atomlagen (Wyckoff-Symbole), die sich aus der Lage $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ von G_1 entwickeln.

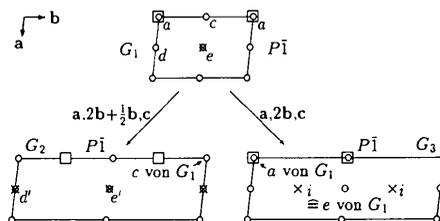


Fig. 7. Die beiden äquivalenten Untergruppen G_2 und G_3 sind nicht konjugiert in G_1 , da sie nicht durch eine Symmetrioperation von G_1 ineinander überführbar sind. Aus dem Inversionszentrum in der Wyckoff-Lage e von G_1 (durch \times markiert) werden zwei symmetriunabhängige, zentrosymmetrische Lagen d' und e' in G_2 , dagegen werden es zwei symmetrieäquivalente, nicht zentrosymmetrische Lagen i in G_3 .

Beschreibung des Rechenverfahrens

Es seien: $|G_j|$ = Ordnung der Raumgruppe G_j ; $[G_j] =$ Anzahl der Konjugierten zu G_j in G_1 ; $[G_i \subseteq G_j] =$ Anzahl der Konjugierten zu G_i in G_1 , die auch Untergruppen von G_j sind; $[G_j \supseteq G_i] =$ Anzahl der Konjugierten zu G_j in G_1 , die Obergruppen von G_i

sind; $I_j = |G_1|/|G_j| = \text{Index von } G_j \text{ in } G_1$; $g = \text{Symmetrie-Elemente von } G_1, g \in G_1$; $\chi(\text{Bed}) = \text{Charakteristische Funktion, d.h. } \chi(\text{Bed}) = 1 \text{ wenn die Bedingung Bed erfüllt ist und } \chi(\text{Bed}) = 0 \text{ wenn sie nicht erfüllt ist.}$

Die Matrix **M** hat die Elemente (McLarnan, 1981a; White, 1975):

$$m_{ij} = I_j \frac{|G_i \subseteq G_j|}{|G_i|} = I_j \frac{|G_j \supseteq G_i|}{|G_j|} = \frac{1}{|G_j|} \sum_{g \in G_j} \chi(gG_i g^{-1} \subseteq G_j).$$

Ob man m_{ij} mit Hilfe von $[G_i \subseteq G_j]$, $[G_j \supseteq G_i]$ oder durch die letztgenannte Summe berechnet, ist jeweils eine Frage der Zweckmäßigkeit. Zur Programmierung für einen Rechner bietet sich die Summe an.

Die Inverse von **M** ist **B** = **M**⁻¹. Sowohl **M** wie **B** sind Dreiecksmatrizen, d.h. die obere rechte Ecke besteht jeweils aus Nullen. Für das Beispiel des Stammbaums von Abb. 6 lauten sie:

$$\begin{array}{l} \begin{array}{c} G_1 \\ G_2 \\ G_3 \\ G_4 \\ G_5 \\ G_6 \end{array} \begin{array}{c} [G_i] \\ 1 \\ 1 \\ 2 \\ 3 \\ 6 \\ 2 \end{array} \begin{array}{cccccc} G_1 & G_2 & G_3 & G_4 & G_5 & G_6 \\ 1 & 2 & 4 & 6 & 12 & 24 \end{array} \end{array} = I_j$$

$$\begin{array}{l} \begin{array}{c} G_1 \\ G_2 \\ G_3 \\ G_4 \\ G_5 \\ G_6 \end{array} \begin{array}{c} 1 \\ 1 \\ 2 \\ 3 \\ 6 \\ 2 \end{array} \begin{pmatrix} 1 & & & & & \\ 1 & 2 & & & & \\ 1 & 2 & 2 & & & \\ 1 & 2 & 0 & 2 & & \\ 1 & 2 & 2 & 2 & 2 & \\ 1 & 2 & 2 & 6 & 6 & 12 \end{pmatrix} \end{array} = \mathbf{M}$$

$$\begin{array}{l} \begin{pmatrix} 1 & & & & & \\ -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & & & & \\ 0 & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & & & \\ 0 & -\frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} & & \\ 0 & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \\ 0 & 0 & \frac{1}{6} & 0 & -\frac{1}{4} & \frac{1}{12} \end{pmatrix} \end{array} = \mathbf{B}.$$

Anmerkung: bei **B** muß die Summe aller Matrixelemente einer Zeile immer Null ergeben, ausgenommen in der ersten Zeile. Ein zweites Beispiel wird in Abb. 8 vorgestellt: die Elementarzelle der hexagonal-dichtesten Kugelpackung ist um den Faktor $\sqrt{3}$ auf die *H*-Zelle vergrößert; auf wie viele unterschiedliche Arten lassen sich die Oktaederlücken mit ein, zwei oder drei verschiedenen Atomsorten besetzen? In der *H*-Zelle befinden sich *alle* Oktaederlücken sowohl auf dreizähligen Drehachsen wie auch auf zweizähligen Drehachsen in Richtung [120]; diese Symmetrieachsen bleiben deshalb erhalten, gleichgültig ob und womit einzelne Oktaederlücken besetzt werden. Von den Untergruppen der Raumgruppe $P6_3/m2/m2/c$ der Kugelpackung brauchen nur solche berücksichtigt werden, in denen diese Achsen noch vorhanden sind, d.h. die jeweilige Raumgruppe muß $P312$ oder eine ihrer Obergruppen sein. Der entsprechende Stammbaum von Gruppe-Untergruppe-Beziehungen ist in Abb. 9 gezeigt. Die zugehörigen Matrizen **M** und **B** lauten:

$$\begin{array}{l} \begin{array}{c} G_1 \\ G_2 \\ G_3 \\ G_4 \\ G_5 \\ G_6 \\ G_7 \end{array} \begin{array}{c} [G_i] \\ 1 \\ 1 \\ 3 \\ 3 \\ 3 \\ 1 \\ 1 \end{array} \begin{array}{ccccccc} G_1 & G_2 & G_3 & G_4 & G_5 & G_6 & G_7 \\ 1 & 2 & 3 & 6 & 6 & 6 & 12 \end{array} \end{array} = I_j$$

$$\begin{array}{l} \begin{array}{c} G_1 \\ G_2 \\ G_3 \\ G_4 \\ G_5 \\ G_6 \\ G_7 \end{array} \begin{array}{c} 1 \\ 1 \\ 3 \\ 3 \\ 3 \\ 1 \\ 1 \end{array} \begin{pmatrix} 1 & & & & & & \\ 1 & 2 & & & & & \\ 1 & 0 & 1 & & & & \\ 1 & 2 & 1 & 2 & & & \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 2 & & \\ 1 & 0 & 3 & 0 & 0 & 6 & \\ 1 & 2 & 3 & 6 & 6 & 6 & 12 \end{pmatrix} \end{array} = \mathbf{M}$$

$$\begin{array}{l} \begin{pmatrix} 1 & & & & & & \\ -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & & & & & \\ -1 & 0 & 1 & & & & \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & & & \\ 0 & 0 & -\frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} & & \\ \frac{1}{3} & 0 & -\frac{1}{2} & 0 & 0 & \frac{1}{6} & \\ -\frac{1}{6} & \frac{1}{6} & \frac{1}{2} & -\frac{1}{4} & -\frac{1}{4} & -\frac{1}{12} & \frac{1}{12} \end{pmatrix} \end{array} = \mathbf{B}.$$

In Abb. 9 ist in den Bildchen zu jeder Raumgruppe G_i vermerkt, welche der Oktaederlücken untereinander symmetrieäquivalent sind (gleiche Wyckoff-Symbole). Soll eine bestimmte Anzahl der sechs Oktaederlücken besetzt werden, so ist zu berechnen, wieviele Kombinationen hierfür in Einklang mit der Symmetrie von G_i möglich sind. Soll z.B. nur eine Oktaederlücke besetzt werden, so gibt es dafür in der Raumgruppe G_4 zwei Möglichkeiten (Besetzung der Lage *a* oder *b*); in der Raumgruppe G_7 gibt es sechs Möglichkeiten, in den übrigen Raumgruppen keine. Soll von den sechs Oktaederlücken eine mit einem *A*-Atom und eine mit einem *B*-Atom besetzt werden, so gibt es zwei Möglichkeiten in G_4 und 30 in G_7 .

Allgemein ist für eine gegebene chemische Zusammensetzung und für jede Raumgruppe G_i nach den Regeln der Kombinatorik zu berechnen, wieviele Kombinationen es jeweils gibt, um die Atome auf die gegebene Menge von Lücken zu verteilen. Im allgemeinen gibt es verschiedenerlei symmetrie-unabhängige Lücken (Wyckoff-Lagen; Wondratschek, 1987a) von unterschiedlicher Zähligkeit (=Anzahl symmetrieäquivalenter Positionen der Wyckoff-Lage, bezogen auf die *primitive* Elementarzelle). Das kombinatorische Problem entspricht folgender Aufgabe: es sind *N* Kästen (Wyckoff-Lagen) vorhanden, von denen jeder in $Z_n \geq 1$ Abteile (symmetrieäquivalente Positionen) unterteilt ist. In jedem Abteil kann genau eine Kugel untergebracht werden. Eine Menge von Kugeln, die verschiedene Farben haben können (= Atome verschiedener chemischer Elemente), soll in den Kästen untergebracht werden, wobei in die Abteile eines Kastens nur Kugeln der gleichen Farbe kommen dürfen (Wyckoff-Lagen, die unbesetzt bleiben sollen, entsprechen farblosen Kugeln). Auf wieviele verschiedene Arten können die Kugeln in den Kästen untergebracht werden? Eine Formel zur Lösung des

Tabelle 1. Vektoren v und z für die Raumgruppen G_1 bis G_7 (Fig. 9) bei der Besetzung von Oktaederlücken in einer H -Zelle mit hexagonal-dichtest gepackten X -Atomen

Die Komponenten v_i von v entsprechen der Anzahl der Kombinationen bei der Besetzung der Oktaederlücken, die Komponenten z_i von z geben die Anzahl der unabhängigen Strukturtypen in der Raumgruppe G_i für die jeweilige chemische Zusammensetzung an.

	AX	A_2BX_3 AX_3	ABX_2 AX_2	A_3BX_6 AX_6	$ABCX_3$ ABX_3	A_4BCX_6 ABX_6	$A_3B_2CX_6$ A_2BX_6 A_3BX_6 $A_3B_2X_6$	A_3BCDX_6 $ABCX_6$ A_3BCX_6	$A_2B_2CDX_6$ A_2BCX_6 $A_2B_2CX_6$
	v z	v z	v z	v z	v z	v z	v z	v z	v z
$G_1 = P6_3/m2/m2/c$	1 1	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0
$G_2 = P\bar{3}2/m1$	1 0	0 0	2 1	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0
$G_3 = P6_3/m2/c2/m$	1 0	1 1	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0
$G_4 = P\bar{3}12/m$	1 0	3 1	4 1	2 1	6 3	2 1	4 2	0 0	4 2
$G_5 = P6_322$	1 0	3 1	0 0	0 0	6 3	0 0	0 0	0 0	0 0
$G_6 = P\bar{6}c2$	1 0	3 0	0 0	0 0	6 1	0 0	0 0	0 0	0 0
$G_7 = P312$	1 0	15 0	20 1	6 0	90 4	30 2	60 4	120 10	180 14
Zusammen (\triangleq Pólya)	1	3	3	1	11	3	6	10	16

kombinatorischen Problems findet sich bei Müller (1988). Die Berechnung läßt sich maschinell sehr schnell mit Hilfe eines kleinen Rechenprogramms durchführen.*

Die so berechnete Anzahl v_i von Kombinationen entspricht nicht der Anzahl von Strukturmöglichkeiten für die betrachtete chemische Zusammensetzung und Raumgruppe G_i , denn manche der Kombinationen ergeben den gleichen Strukturtyp oder ihre Atomverteilung entspricht der Symmetrie einer Obergruppe von G_i . Die Anzahl z_i der verschiedenen (unabhängigen) Strukturtypen in der Raumgruppe G_i für die betrachtete chemische Zusammensetzung ergibt sich erst durch die Berechnung des Vektors $z = (z_1, z_2, z_3, \dots) = B \cdot v$. Im Vektor $v = (v_1, v_2, v_3, \dots)$ sind die Zahlen der Kombinationen für die Raumgruppen G_i zusammengefaßt.

Soll auch die Kugelpackung selbst aus Atomen verschiedener Sorten bestehen, so ist entsprechend zu verfahren; es wird berechnet, wie viele Kombinationen es zur Verteilung der Atome auf die Kugellagen im Einklang mit der Symmetrie von G_i gibt. Multipliziert mit der Zahl der Kombinationen zur Besetzung der Lücken ergibt sich die Gesamtzahl v_i der Kombinationen.

In Tabelle 1 ist das Ergebnis für verschiedene Zusammensetzungen für das Beispiel der H -Zelle bei hexagonal-dichtester Packung der X -Atome und Besetzung von Oktaederlücken zusammengestellt.

* Der Ausdruck des Rechenprogramms *POLYTOP* in Turbo-Pascal, das eine gegebene Matrix M invertiert, die Anzahl der Kombinationen v_i bei der Besetzung von Atomen auf die Punktlagen der Raumgruppe G_i berechnet und den Vektor z berechnet, wurde beim British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 54700: 7 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Technical Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England. Kopien des Programms auf Diskette (3,5" 1,44 MB oder 720 kB; 5,25" 360 kB oder 1,2 MB) sind gegen Einsendung einer formatierten Diskette vom Autor erhältlich.

Bei der Aufstellung des Stammbaums von Gruppe-Untergruppe-Beziehungen müssen alle Raumgruppen G_i berücksichtigt werden, die im gegebenen Fall vorkommen können oder die als Zwischenglieder notwendig sind, um die Beziehung zwischen einer Raumgruppe und einer nicht-maximalen Untergruppe aufzuzeigen. Andere Raumgruppen können weggelassen werden. Beispiel (Fig. 8 und 9): wie oben bereits ausgeführt, brauchen nur

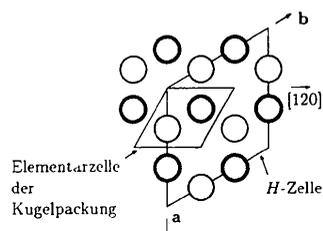


Fig. 8. Hexagonal-dichteste Kugelpackung mit verdreifachter Elementarzelle (H -Zelle). Die Oktaederlücken befinden sich in $0, 0, 0; \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, 0; 0, 0, \frac{1}{3}; \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}$ und $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}$ der H -Zelle. Die Atome der Kugelpackung befinden sich im $z = \frac{1}{4}$ bzw. $z = \frac{3}{4}$.

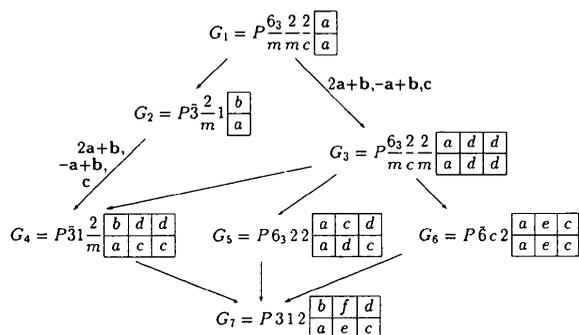


Fig. 9. Gruppe-Untergruppe-Beziehungen für die möglichen Raumgruppen bei Besetzung der Oktaederlücken der H -Zelle von Fig. 8. Kleine Buchstaben = Wyckoff-Symbole für die sechs Oktaederlücken der Zelle, die durch die Kästen symbolisiert werden.

solche Untergruppen von G_1 berücksichtigt zu werden, die Obergruppen von $G_7 = P312$ sind. Die Raumgruppe $G_2 = P\bar{3}2/m1$, deren Elementarzelle noch nicht auf die H -Zelle vergrößert ist, kann nicht weggelassen werden, obwohl man sich nur für die H -Zelle interessiert; G_2 bietet nämlich gegenüber G_1 eine neue Möglichkeit zur Verteilung von Atomen auf die Oktaederlücken. Wird G_2 im Stammbaum von Fig. 8 weggelassen, so ergeben sich für G_6 und G_7 falsche Zahlen. Andererseits kann die Raumgruppe $P\bar{6}m2$ als maximale Untergruppe von G_1 weggelassen werden; sie ergibt gegenüber G_1 keine neue Möglichkeit zur Besetzung der Oktaederlücken (beide Oktaederlücken bleiben symmetrieäquivalent), und sie wird auch nicht als Zwischenglied zwischen G_1 und einer der Raumgruppen der H -Zelle benötigt.

Ich danke dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- BÄRNIGHAUSEN, H. (1980). *Commun. Math. Chem.* **9**, 139–175.
 BECK, P. A. (1967). *Z. Kristallogr.* **124**, 101–114.
 DEBLIECK, R., TENDELOO, G. V. & LANDUYT, J. V. (1985). *Acta Cryst.* **B41**, 319–329.
 HÄGG, G. (1943). *Arch. Kem. Mineral. Geol.* **16B**, 1–6.
 HAUCK, J., HENKEL, D. & MIKA, K. (1988). *Z. Kristallogr.* **182**, 217–306.
 HAWTHORNE, F. C. (1983). *Acta Cryst.* **A39**, 724–736.
 HELLNER, E. (1979). *Struct. Bonding (Berlin)*, **37**, 61–140.
 HELLNER, E. (1986). *Z. Kristallogr.* **175**, 227–248.
 KOCH, E. (1984). *Acta Cryst.* **A40**, 593–600.
 KOCH, E. & FISCHER, W. (1987). *International Tables for Crystallography*, Bd. A, 2. Aufl., Tabelle 15.3.2., S. 856–864. Dordrecht: Kluwer.
 KOCH, E. & MÜLLER, U. (1990). *Acta Cryst.* **A46**, 826–831.
 LIMA-DE-FARIA, J. (1965). *Z. Kristallogr.* **122**, 359–374.
 LIMA-DE-FARIA, J. & FIGUEIREDO, M. O. (1969a). *Z. Kristallogr.* **130**, 41–53.
 LIMA-DE-FARIA, J. & FIGUEIREDO, M. O. (1969b). *Z. Kristallogr.* **130**, 54–67.
 MCLARNAN, T. J. (1978). *J. Solid State Chem.* **26**, 235–244.
 MCLARNAN, T. J. (1981a). *Z. Kristallogr.* **155**, 227–245.
 MCLARNAN, T. J. (1981b). *Z. Kristallogr.* **155**, 247–268.
 MCLARNAN, T. J. (1981c). *Z. Kristallogr.* **155**, 269–291.
 MCLARNAN, T. J. & BAUR, W. H. (1982). *J. Solid State Chem.* **42**, 283–299.
 MÜLLER, U. (1978). *Acta Cryst.* **A34**, 256–267.
 MÜLLER, U. (1979). *Acta Cryst.* **A35**, 188–193.
 MÜLLER, U. (1981). *Acta Cryst.* **B37**, 532–545.
 MÜLLER, U. (1986). *Acta Cryst.* **B42**, 557–564.
 MÜLLER, U. (1988). *Z. Kristallogr.* **182**, 189–190.
 MÜLLER, U. & CONRADI, E. (1986). *Z. Kristallogr.* **172**, 154–156.
 PÓLYA, G. (1937). *Acta Math.* **68**, 145–254.
 SMIRNOVA, N. L. (1956). *Kristallografiya*, **1**, 165–171; *Sov. Phys. Crystallogr.* **1**, 128.
 WELLS, A. F. (1984). *Structural Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., S. 161–186. Oxford: Clarendon Press.
 WHITE, D. (1974). *Proc. Am. Math. Soc.* **47**, 41.
 WHITE, D. (1975). *Discret. Math.* **13**, 277–295.
 WONDRATSCHEK, H. (1987a). *International Tables for Crystallography*, Bd. A, 2. Aufl., S. 724. Dordrecht: Kluwer.
 WONDRATSCHEK, H. (1987b). *International Tables for Crystallography*, Bd. A, 2. Aufl., S. 730–732. Dordrecht: Kluwer.

Acta Cryst. (1992). **B48**, 178–185

Synthesis and Structure of New Bronchospasmolytic Agents. I

BY S. IANELLI AND M. NARDELLI*

*Istituto di Chimica Generale, Università degli Studi di Parma,
 Centro di Studio CNR per la Strutturistica Diffrattometrica, Viale delle Scienze, I-43100 Parma, Italy*

D. BELLETTI

*Istituto di Strutturistica Chimica, Università degli Studi di Parma,
 Centro di Studio CNR per la Strutturistica Diffrattometrica, Viale delle Scienze, I-43100 Parma, Italy*

AND B. JAMART-GREGOIRE, A. MOUADDIB AND P. CAUBERE

*Laboratoire de Chimie Organique I, UA CNRS n° 457, Université de Nancy I, BP 239,
 54506 Vandoeuvre-Les-Nancy CEDEX, France*

(Received 15 July 1991; accepted 8 October 1991)

Abstract

The crystal structures of two phenylethanolamines showing bronchospasmolytic activity have been

determined at room temperature [293 (2) K]. Crystal data are as follows: 11-morpholinotricyclo[6.3.0.0^{2,7}]-undeca-2,4,6-trien-1-ol (3), $C_{15}H_{19}NO_2$, $M_r = 245.3$, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 10.360$ (5), $b = 12.169$ (5), $c = 12.488$ (4) Å, $\alpha = 95.14$ (10), $\beta = 108.49$ (12), $\gamma =$

* To whom all correspondence should be addressed.