

Zur Struktur basischer Salze mit pseudohexagonalen Schichtengittern

VON FRANZ AEBI

Institut für anorganische und physikalische Chemie der Universität Bern, Schweiz

(Eingegangen am 27. Januar 1950)

It is shown that a number of basic salts with the formula $\text{MeX}_2 \cdot 3\text{Me}(\text{OH})_2$ or $\text{Me}_2\text{X}(\text{OH})_3$ crystallize in layer structures, related to the hexagonal $C6$ - or $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -type. This relation is described in the case of $\text{CuBr}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$, whose structure has recently been determined. Further, an unstable modification of $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ is found to be isotypical or isomorphous with the bromide, and its cell dimensions are given. Lastly, the structure of $\text{CoBr}_2 \cdot 3\text{Co}(\text{OH})_2$ is discussed, with the result that it also is related to the layer structure of the type described, but probably in a more complicated manner.

Einleitung

Schon vor längerer Zeit wies Feitknecht (1936) darauf hin, dass viele basische Salze der Zusammensetzung $\text{MeX}_2 \cdot 3\text{Me}(\text{OH})_2$ oder $\text{Me}_2\text{X}(\text{OH})_3$ schichtgitterartige Strukturen haben müssen, die die Elementarzelle des hexagonalen $C6$ - oder $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Typs in mehr oder weniger vollkommener Form als Bauelement enthalten. Dies geht einerseits aus der ausgeprägten Blättchengestalt der Kristalle hervor. Andererseits haben die Einzelkristalle meist eine verzerrt hexagonale Begrenzung und lagern sich in vielen Fällen zu sechszähligen Aggregaten zusammen. Die stärkeren Linien der röntgenographischen Pulveraufnahmen können mit mehr oder weniger grosser Annäherung einer hexagonalen Elementarzelle zugeordnet werden, die ein Viertel des Formelgewichts enthält. Die Dimensionen dieser Teilzelle weichen von denjenigen der im $C6$ -Typ kristallisierenden Hydroxyde meist nur in der c Richtung wesentlich ab.

Aus diesen Beobachtungen zog Feitknecht den Schluss, dass die Gesamtstruktur dieser Salze eine Metallschicht hexagonaler Konfiguration enthalten müsse, um die herum die OH und X in einer nicht näher bekannten Weise gruppiert seien.

Die pseudohexagonale Struktur des basischen Kupferbromids, $\text{CuBr}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$

Die Struktur dieses Salzes wurde kürzlich von Aebi (1948) mit Hilfe von Einkristallaufnahmen und Fourier Methoden vollständig bestimmt. Die Projektion entlang $[100]$ ist in Fig. 1 wiedergegeben. Das Resultat bestätigt die Theorie Feitknechts insofern, als tatsächlich ein abgewandelter $C6$ -Typ vorliegt. Sämtliche Cu bilden eine Schicht von pseudohexagonalem Bau, um die herum die OH und Br gruppiert sind.

Die von Feitknecht als hexagonal angenommene Teilzelle hat in Wirklichkeit zwei verschieden lange a' Achsen. Ferner liegen die Kupferschichten nicht senkrecht übereinander, sondern die c' Achse der Teilzelle bildet mit a'_1 einen Winkel von $93\frac{1}{2}^\circ$. Die wirkliche

Elementarzelle ist also monoklin und erstreckt sich über vier nebeneinander liegende pseudohexagonale Strukturelemente. Sie enthält demnach ein Formelgewicht $\text{CuBr}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$. Zwischen der wirklichen monoklinen Elementarzelle (ungestrichen) und der

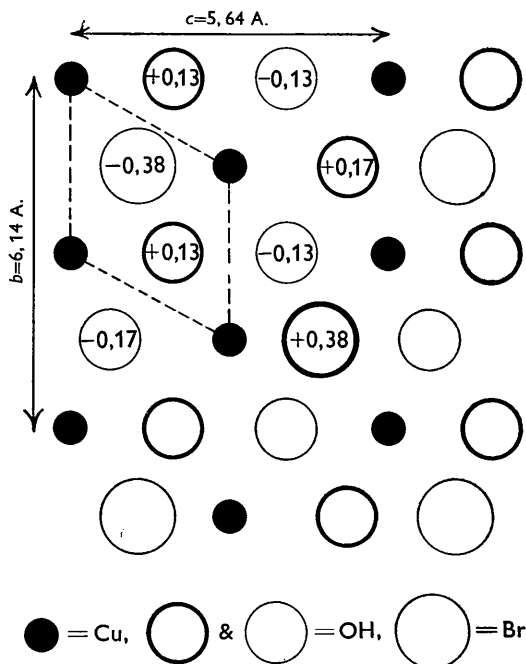


Fig. 1. Struktur von $\text{CuBr}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$. Projektion entlang $[100]$. Punktierte Linien = a' -Achsen der pseudohexagonalen Teilzelle.

pseudohexagonalen Teilzelle (gestrichen) bestehen die Beziehungen:

$$a'_1 = \frac{1}{2}b, \quad a'_2 = \frac{1}{2}\sqrt{\left(\frac{1}{4}b^2 + c^2\right)}, \quad c' = a.$$

Die Gitterdimensionen betragen:

$$a = 6,06, \quad b = 6,14, \quad c = 5,64 \text{ \AA.}, \quad \beta = 93^\circ 30',$$

und für die pseudohexagonale Teilzelle

$$a'_1 = 3,07, \quad a'_2 = 3,21, \quad c' = 6,06 \text{ \AA.}$$

Die Struktur einer instabilen Modifikation des basischen Kupferchlorids, $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$

Nach Feitknecht & Maget (1949) entsteht bei der Reaktion von frischgefälltem $\text{Cu}(\text{OH})_2$ mit CuCl_2 -Lösung zuerst ein instabiles basisches Salz der Zusammensetzung $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$. Dieses geht unter der Mutterlauge in ein metastabiles Produkt gleicher Zusammensetzung über.* Von diesen beiden Salzen zeigt nur das instabile die beschriebenen Anzeichen eines schichtgitterartigen Aufbaus. Es wurde deshalb versucht, seine Struktur näher zu bestimmen. Da nur sehr feindisperses und fehlgeordnetes Material erhältlich ist, liessen sich einzig Pulveraufnahmen gewinnen, die einen starken Intensitätsabfall zeigten. Das erhaltene Pulverdiagramm war demjenigen des $\text{CuBr}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ sehr ähnlich, sodass auf eine Isotypie oder gar Isomorphie der beiden Salze geschlossen werden darf. Es gelang, mit Hilfe einer indizierten Aufnahme des Bromids auch sämtliche Reflexe des Chlorids monoklin zu indizieren. Das Resultat ist in Tabelle 1 zusammengestellt. Als Zellendimensionen wurden gefunden:

$$a = 5,73, \quad b = 6,11, \quad c = 5,65 \text{ \AA}, \quad \beta = 93^\circ 45',$$

und für die pseudohexagonale Teilzelle

$$a'_1 = 3,06, \quad a'_2 = 3,22, \quad c' = 5,73 \text{ \AA}.$$

Die Genauigkeit der Bestimmung beträgt nicht mehr als $\pm 0,02 \text{ \AA}$, bzw. $\pm 15'$.

Tabelle 1. Pulveraufnahme von $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$, instabile Modifikation

114 mm. Debye-Scherrer Kamera. Kupfer $K\alpha$ Strahlung.

$J_{\text{rel.}}$	$\sin^2 \theta_{\text{beob.}}$	$\sin^2 \theta_{\text{ber.}}$	hkl
<i>sst</i>	0,018	0,018	100
<i>ssw</i>	0,035	0,035	011
<i>ssw</i>	0,055	0,055	111
<i>sw</i>	0,071	0,072	200
<i>sw</i>	0,075	0,075	002
<i>m</i>	0,082	0,082	120
<i>st</i>	0,096	0,096	201
<i>ssw</i>	0,097	0,098	102
<i>sst</i>	0,102	0,103	121
<i>ssw</i>	0,116	0,114	112
<i>sw</i>	0,139	0,138	202
<i>sw</i>	0,150	0,150	221
<i>sw</i>	0,158	0,159	221
<i>ssw</i>	0,180	0,179	310
<i>st</i>	0,231	0,232	023
<i>ssw</i>	0,245	0,243	123
<i>m</i>	0,254	0,254	040
<i>sw</i>	0,272	0,272	140
<i>sw</i>	0,328	0,327	104

sst=sehr stark, *st*=stark, *m*=mittel, *sw*=schwach, *ssw*=sehr schwach.

Der Vergleich der Elementardimensionen des Bromids und Chlorids zeigt, dass die Abstände der Cu in der Schicht bei beiden Salzen innerhalb der Fehlergrenzen

* Die Bildungs- und Umwandlungsbedingungen wurden von Tobler (1949) näher untersucht. Nach Feitknecht und Maget wird das zuerst ausfallende Produkt mit $\text{II}\alpha$ bezeichnet. Das Umwandlungsprodukt entspricht dem basischen Salz $\text{II}\gamma$. Letzteres ist wahrscheinlich mit dem von Frondel (1950) beschriebenen Paratakamit identisch.

übereinstimmen. Dagegen ist der Schichtabstand beim Chlorid um $0,33 \text{ \AA}$. kleiner als beim Bromid. Bei Annahme gleicher Struktur müssten sich die Schichten beim Ersatz des Br durch Cl ungefähr um die doppelte Differenz der Radien näherrücken. Die doppelte Differenz der Paulingschen Ionenradien von Br^- und Cl^- beträgt $0,28 \text{ \AA}$. Aus der Struktur des Bromids geht aber hervor, dass der Radius des Br in dieser Schichtstruktur um 20% grösser ist als der Ionenradius. Nehmen wir für Cl den gleichen prozentualen Zuschlag an, so erhalten wir für die doppelte Radiendifferenz $0,34 \text{ \AA}$., was mit der gefundenen Kontraktion gut übereinstimmt.

Es zeigt sich also, dass $\text{CuBr}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ und $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ bei der Entstehung in der Mutterlauge im gleichen Typ kristallisieren. Während diese Struktur beim Bromid stabil ist, wandelt sich das Chlorid über weitere Zwischenstufen (Paratakamit) in den stabilen Atakamit um. Die Struktur des letzteren hat ebenfalls noch eine gewisse Verwandtschaft zu der zuerst entstehenden Schichtstruktur (Wells, 1949).

Zur Struktur des violetten basischen Kobaltbromids, $\text{CoBr}_2 \cdot 3\text{Co}(\text{OH})_2$

Da diese Verbindung in dünnen, sechsseitigen, mikroskopisch kleinen Blättchen kristallisiert und ihr Debye-Scherrer Photogramm eine ziemlich grosse Ähnlichkeit mit denjenigen der beschriebenen Kupfersalze aufweist, wurde auch dieses Salz näher untersucht. Es wurde nach den Angaben von Feitknecht & Fischer (1936) neu dargestellt. Es wurde versucht, durch Vervielfachung der von Feitknecht (1936) angegebenen hexagonalen Teilzelle und durch Erniedrigung der Symmetrie die wirkliche Elementarzelle zu bestimmen. Die Messresultate sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Daraus geht hervor, dass die Linien der

Tabelle 2. Pulveraufnahme von $\text{CoBr}_2 \cdot 3\text{Co}(\text{OH})_2$

114 mm. Debye-Scherrer Kamera. Kobalt $K\alpha$ Strahlung.

$J_{\text{rel.}}$	$\sin^2 \theta_{\text{beob.}}$	$\sin^2 \theta_{\text{ber.}}$	hkl
<i>sst</i>	0,022	0,023	100
<i>sw</i>	0,040	0,042	110
<i>ssw</i>	0,042	0,043	011
<i>sw</i>	0,046	0,047	101
<i>m</i>	0,063	0,066	111
<i>ssw</i>	0,072	—	—
<i>ssw</i>	0,086	—	—
<i>ssw</i>	0,093	0,092	200
<i>ssw</i>	0,096	0,096	002
<i>sw</i>	0,104	0,102	021
<i>m</i>	0,116	{0,115	201
<i>st</i>	0,118	{0,116	012
<i>st</i>	0,118	0,118	102
<i>ssw</i>	0,128	0,124	121
<i>ssw</i>	0,136	0,135	211
<i>m</i>	0,179	0,173	022
<i>m</i>	0,184	0,187	202
<i>m</i>	0,194	0,194	221
<i>m</i>	0,290	0,292	023
<i>sw</i>	0,316	0,310	040

sst=sehr stark, *st*=stark, *m*=mittel, *sw*=schwach, *ssw*=sehr schwach.

Pulveraufnahme folgender rhombischen Elementarzelle zugeordnet werden können:

$$a = 5,90, \quad b = 6,43, \quad c = 5,79 \text{ \AA}.$$

Die pseudohexagonale Teilzelle hat die Dimensionen:

$$a'_1 = 3,22, \quad a'_2 = 3,31, \quad c' = 5,90 \text{ \AA}.$$

Feitknecht und Fischer bestimmten die Dichte zu 3,9. Hieraus ergibt sich $z = 1,04$ für einen Zelleninhalt von einem Formelgewicht.

Das basische Kobaltbromid dürfte somit dem gleichen Strukturtyp angehören wie die beiden besprochenen Kupfersalze. Gegenüber dem basischen Kupferbromid zeigt es einen kleineren Schichtabstand bei gleichzeitiger Vergrößerung der Abstände der Metallionen in der Schicht. Es ist bemerkenswert, dass bis heute kein entsprechendes basisches Kobaltchlorid mit Schichtstruktur dargestellt werden konnte. Bei der Fällung entsteht vielmehr ein dem basischen Kupferchlorid II γ (Paratakamit) strukturell verwandtes Salz.

Der Umstand, dass zwei sehr schwache Linien der

Pulveraufnahme des Kobaltbromids nicht indiziert werden konnten und die nicht sehr gute Uebereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten $\sin^2 \theta$ -Werten lassen vermuten, dass die hier vorgeschlagene Elementarzelle nur eine idealisierte Annäherung an die wirkliche Struktur darstellt.

Herrn Prof. Dr. W. Feitknecht sei hier gedankt für die Ueberlassung von Untersuchungsmaterial und für zahlreiche wertvolle Anregungen.

Literatur

- AEBI, F. (1948). *Helv. chim. Acta*, **31**, 369.
 FEITKNECHT, W. (1936). *Helv. chim. Acta*, **19**, 467.
 FEITKNECHT, W. & FISCHER, G. (1936). *Helv. chim. Acta*, **19**, 448.
 FEITKNECHT, W. & MAGET, K. (1949). *Helv. chim. Acta*, **32**, 1639.
 FRONDEL, C. (1950). *Miner. Mag.* **29**, 34.
 TOBLER, A. (1949). Dissertation, Bern.
 WELLS, A. F. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 175.

Acta Cryst. (1950). **3**, 372

Sur l'Emploi de Monocristaux d'Aluminium dans les Techniques de Focalisation, en particulier dans la Spectrographie X

PAR MADEMOISELLE Y. CAUCHOIS

Laboratoire de Chimie physique de l'Université, Paris 5, France

T. J. TIEDEMA* ET W. G. BURGERS

Laboratoire de Chimie physique de la Technische Hogeschool, Delft, Pays-Bas

(Reçu le 18 janvier 1950)

Plate-shaped aluminium single crystals were prepared with an atomic plane of high density parallel, or perpendicular, to their surface. Such crystals, after suitable plastic bending, followed by an annealing treatment, were used as reflectors in focusing X-ray spectrographs and spectrometers, both of the transmission and of the reflecting type. The intensities of the reflected beams were considerably higher than those obtained with elastically bent crystals of similar resolving power.

1. Depuis la publication de Johann (1931), le développement des méthodes de focalisation a fait faire d'importants progrès à la spectroscopie X, et à la radio-cristallographie. Elles utilisent les lames cristallines courbées, soit par réflexion, pour les grandes longueurs d'onde, selon le principe même de Johann, soit par transmission (Cauchois, 1932, 1933, 1934, 1945) pour toute la gamme des longueurs d'onde inférieures à environ 2Å. Avec les lames cristallines de grande ouverture angulaire, il se produit un défaut de focalisation appréciable. Il peut être surmonté, dans certains cas, par une technique de rodage avant courbure indiquée par Johansson (1933). Le gain d'intensité par

rapport aux appareils classiques à cristaux plans est très grand. Cependant, il est toujours désirable d'accroître encore l'intensité, par un choix convenable du cristal. Nous avons remarqué, depuis longtemps que les cristaux plastiques, comme le sel gemme, ou certains monocristaux métalliques, donnent des faisceaux monochromatiques beaucoup plus intenses que les cristaux élastiques généralement employés: quartz, mica, gypse, calcite, etc. Au Palais de la Découverte, en 1937, par exemple, H. Hulubei et Y. Cauchois pouvaient montrer des spectres d'absorption directement visibles sur un écran fluorescent; ils étaient fournis par des monocristaux d'aluminium courbés. Cependant ces cristaux étaient choisis dans des lames recristallisées où ils étaient formés avec une orientation arbitraire, rarement

* Associé à l'Organisation pour les Recherches Fondamentales dans les Pays-Bas.