

Koordination und Symmetrie substituierter C6-Strukturen vom Typus $A_nB_{2n-x}C_x$

VON FRANZ AEBI

Hilterfingen, Schweiz*

(Eingegangen am 7. Mai 1953, wiedereingereicht am 7. Juli 1953)

A discussion is given of the co-ordination and symmetry relationships which arise in C6-type structures when their composition is changed by substitution from AB_2 to $A_nB_{2n-x}C_x$. The possible co-ordinations and space groups within the limits $1 \leq x \leq n$, $n \leq 4$, are derived for all structures with single-layer unit cells and for two-layer structures with screw axes perpendicular to the layer planes.

Four examples are given to show how the co-ordination and symmetry tables here derived may be applied to the structures of hydroxy salts of divalent metals.

Einleitung

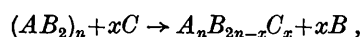
Die vorliegende Studie ging aus der Beschäftigung mit den Strukturen basischer Salze zweiwertiger Metalle hervor. Aus dem gesammelten Versuchsmaterial über basische Salze zweiwertiger Metalle (Feitknecht, 1953) kann geschlossen werden, dass diese häufig Schichtstrukturen bilden, die sich durch Substitutionsoperationen vom C6- oder $Mg(OH)_2$ -Typ ableiten lassen (Aebi, 1950).

Im Folgenden wird der Versuch unternommen, die kristallographisch möglichen Substitutionsoperationen im C6-Typ systematisch zu untersuchen und die daraus resultierenden Koordinations- und Symmetrieverhältnisse abzuleiten.

Grundlagen und Voraussetzungen

(a) Der C6-Typ besteht aus einem einfachprimitiven hexagonalen Grundnetz von A-Atomen, das beidseitig von je einem ebenfalls einfachprimitiv-hexagonalen Netz von B-Atomen umschlossen wird. Die Stellung dieser drei Netze zueinander ist analog derjenigen einer kubisch dichtesten Kugelpackung. Die resultierende Schichtstruktur entspricht der Zusammensetzung AB_2 und ist valenzmässig abgesättigt, wenn $A = A^{+2}$ und $B = B^{-1}$ ist. Jedes A ist pseudo-oktaedrisch von 6 gleich weit entfernten B umgeben, während jedes B gemeinsam 3 A-Atomen angehört.

(b) Die Substitutionen, die hier zu behandeln sind, kommen durch den regelmässigen Ersatz von B^{-1} durch C^{-1} zustande. Aus AB_2 wird $A_nB_{2n-x}C_x/n$, oder:



wo n und x ganze Zahlen bedeuten.

Diese Substitution bringt es mit sich, dass der in Bezug auf A ursprünglich einfachprimitive Elementarbezirk der Schicht durch einen n -fach primitiven ersetzt werden muss. Da n und x ganze Zahlen sind,

gibt es für ein bestimmtes n nur eine beschränkte Anzahl Äquivalenzverhältnisse $B:C$, die sich durch Substitution im n -fach primitiven Elementarbezirk verwirklichen lassen.

Tabelle 1 gibt eine Zusammenstellung der möglichen Werte $B:C$ für $n \leq 6$.

(c) Für die Symmetriebetrachtungen setzen wir zunächst voraus, dass durch den Ersatz von B gegen C das Gitter keinerlei Deformationen erleidet. Der Substituent C soll sich in Bezug auf Platzbedarf und Bindungseigenschaften genau gleich verhalten wie B. Es soll später gezeigt werden, unter welchen Bedingungen diese Forderung dahinfallen kann.

(d) Die Untersuchung kann auf die Fälle $1 \leq x \leq n$ beschränkt werden. Der Elementarbezirk soll also stets mindestens ein C, aber höchstens gleichviele C

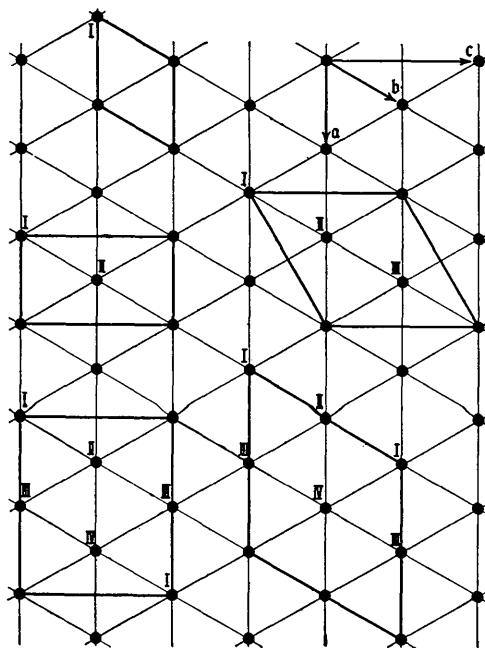


Fig. 1. Höchstsymmetrische Elementarbezirke in einem hexagonalen Netz.

* Früher Institut für anorganische und physikalische Chemie der Universität Bern, Schweiz.

Tabelle 1. Auftretende Äquivalenzverhältnisse B/C in Elementarbezirken von $A_n B_{2n-x} C_x$, für $n \leq 6$

n	$(2n-x) : x$											
	1 : 1	7 : 5	3 : 2	5 : 3	2 : 1	7 : 3	3 : 1	4 : 1	5 : 1	7 : 1	9 : 1	11 : 1
1	1/1						—					
2	2/2					—	3/1	—				
3	3/3				4/2	—	—	—	5/1			
4	4/4			5/3	—	—	6/2	—	—	7/1		
5	5/5		6/4	—	—	7/3	—	8/2	—	—	9/1	
6	6/6	7/5	—	—	8/4	—	9/3	—	10/2	—	—	11/1

Tabelle 2. Höchstsymmetrische Elementarbezirke im n -fach primitiven hexagonalen Netz, für $n \leq 6$

Bezeichnungen nach Fig. 1.

n	Netz-Translationsgruppen (τ_1, τ_2)					
	Hexagonal		Orthogonal		Schiefwinklig	
	τ_1	τ_2	τ_1	τ_2	τ_1	τ_2
1	a	b	—	—	—	—
2	—	—	a	c	—	—
3	a+b	c	—	—	—	—
4	2a	2b	2a	c	—	—
5	—	—	—	—	a+2b	b+c
6	—	—	3a	c	—	—

wie B enthalten. Die Fälle $x > n$ können dann als B -Substitutionen einer Verbindung AC_2 ohne weiteres abgeleitet werden. Der Fall $x = 0$ ist der $C6$ -Typ selbst.

(e) Die meisten Untersuchungen werden nur für $n \leq 4$ durchgeführt, da eine Tabellierung für grössere n zuviel Raum beanspruchen würde und Strukturen mit $n > 4$ seltener sind. Die angewandten Verfahren lassen sich im Bedarfsfalle leicht auf grössere n ausdehnen.

Höchstsymmetrische Elementarbezirke und Translationsgruppen

Der in Bezug auf A n -fach primitive Elementarbezirk einer $A_n B_{2n-x} C_x$ -Schicht wird durch eine vom Vektorenpaar (τ_1, τ_2) dargestellte Translationsgruppe abgegrenzt. Von allen denkbaren (τ_1, τ_2) interessieren vorallem diejenigen, die zu den höchstsymmetrischen Elementarbezirken mit kleinstem Umfange gehören. In Fig. 1 sind diese in der Regel hexagonalen oder orthogonalen Elementarbezirke für $n \leq 4$ eingetragen.

Tabelle 2 stellt die zugehörigen Netz-Translationsvektoren zusammen.

Allgemein gilt für beliebiges n :

n	Höchstsymmetrischer Elementarbezirk
$n = m^2; 3m^2$	Hexagonal
$n = 2p \neq m^2; 3m^2$	Orthogonal
$n = 2p+1 \neq m^2; 3m^2$	Schiefwinklig
$(n, m, p$ ganze Zahlen)	

Für $n = 4$ ist sowohl die hexagonale wie die orthogonale Translation möglich, sodass beide Fälle behandelt werden müssen. Die in Fig. 1 angegebenen Grundvektoren a, b, c , sowie die Numerierung der

A -Atome ($A_1 \dots A_n$) werden in den weiteren Betrachtungen beibehalten.

Koordinationsverhältnisse

Ersetzt man im $C6$ -Typ B teilweise durch C , so entstehen um die A -Atome herum gemischte (B, C) -Koordinationsoktaeder. Die Möglichkeiten für die Gruppierung von B und C um $(A_1 \dots A_n)$ sind beschränkt und werden durch die Grössen n, x und (τ_1, τ_2) bestimmt. Die Übersicht über alle denkbaren Gruppierungen erhält man auf folgendem Wege:

Man betrachtet an einem einzelnen hexagonal-einfachprimitiven B -Netz für die vorgegebenen Werte von $n, x, (\tau_1, \tau_2)$ alle ausführbaren C -Substitutionen und stellt die so erhaltenen (B, C) -Netze geordnet zusammen (Tabelle 3). Diese Netze werden nun paarweise miteinander kombiniert und mit einem dazwischengelagerten A -Netz zu einer $C6$ -Schicht zusammengestellt (Tabelle 4). Die Gesamtheit aller Zweierkombinationen der (B, C) -Netze mit gleichem (τ_1, τ_2) ergibt ihrerseits auch sämtliche möglichen koordinativen Gruppierungen von B und C um $(A_1 \dots A_n)$. Um die gemachte Voraussetzung $1 \leq x \leq n$ zu berücksichtigen genügt es, bei der Kombination der Netze $(B, C)'$ und $(B, C)''$ nur diejenigen Netztypen von Tabelle 3 zu wählen, für die die Beziehungen

$$\begin{aligned} \Sigma B' + \Sigma B'' &= 3(2n-x), \\ \Sigma C' + \Sigma C'' &= 3x \end{aligned}$$

gelten. Durch die gesonderte Aufführung der zyklischen Vertauschungen von $A_1 \dots A_n$ in Tabelle 3 wird den Parallelverschiebungsmöglichkeiten der (B, C) -Netze in der Kombination Rechnung getragen. Die in Tabelle 4 nicht aufgeführten Netzkombinationen führen entweder zu Anordnungen, die sich durch Trans-

Tabelle 3. Anordnungsmöglichkeiten des Substituenten C in einem n-fach primitiven hexagonalen B-Netz der Translationsgruppe (τ_1, τ_2) , für $n \leq 4$

n	Translationsgruppe (τ_1, τ_2)	Netztyp	Koordinative Stellung zu A*				ΣB	ΣC	
			A _I	A _{II}	A _{III}	A _{IV}			
1	$\tau_1 = a$ $\tau_2 = b$	1. a ₁	C ₃	—	—	—	0	3	
		1. b ₁	B ₃	—	—	—	3	0	
2	$\tau_1 = a$ $\tau_2 = c$	2. a ₁	C ₃	C ₃	—	—	0	6	
		2. b ₁	BC ₂	B ₂ C	—	—	3	3	
		2. b ₂	B ₂ C	BC ₂	—	—	3	3	
		2. c ₁	B ₃	B ₃	—	—	6	0	
3	$\tau_1 = a+b$ $\tau_2 = c$	3. a ₁	C ₃	C ₃	C ₃	—	0	9	
		3. b ₁	BC ₂	BC ₂	BC ₂	—	3	6	
		3. c ₁	B ₂ C	B ₂ C	B ₂ C	—	6	3	
		3. d ₁	B ₃	B ₃	B ₃	—	9	0	
4	$\tau_1' = 2a$ $\tau_2 = 2b$ oder: $\tau_1' = 2a$ $\tau_2 = c$	4. a ₁	C ₃	C ₃	C ₃	C ₃	0	12	
		4. b ₁	C ₃	BC ₂	BC ₂	BC ₂	3	9	
		4. b ₂	BC ₂	C ₃	BC ₂	BC ₂	3	9	
		4. b ₃	BC ₂	BC ₂	C ₃	BC ₂	3	9	
		4. b ₄	BC ₂	BC ₂	BC ₂	C ₃	3	9	
		4. c ₁	BC ₂	B ₂ C	BC ₂	B ₂ C	6	6	
		4. c ₂	B ₂ C	BC ₂	B ₂ C	BC ₂	6	6	
		4. d ₁	B ₃	B ₂ C	B ₂ C	B ₂ C	9	3	
		4. d ₂	B ₃ C	B ₃	B ₂ C	B ₂ C	9	3	
		4. d ₃	B ₂ C	B ₂ C	B ₃	B ₂ C	9	3	
		4. d ₄	B ₂ C	B ₂ C	B ₂ C	B ₃	9	3	
		4. e ₁	B ₃	B ₃	B ₃	B ₃	12	0	
		$\tau_1 = 2a$	4. c ₃	BC ₂	BC ₂	B ₂ C	B ₂ C	6	6
		$\tau_2 = c$	4. c ₄	B ₂ C	BC ₂	BC ₂	B ₂ C	6	6
	4. c ₅	B ₂ C	B ₂ C	BC ₂	BC ₂	6	6		
	4. c ₆	BC ₂	B ₂ C	BC ₂	BC ₂	6	6		

* Die Gruppierung der (B, C) ist bezogen auf das darunterliegende A-Netz des C6-Typs.

lation oder Drehung in die tabellierten überführen lassen oder der Bedingung $1 \leq x \leq n$ nicht genügen.

Fig. 2 ist als Beispiel der orthogonale Schichttyp 4. c₃c₅ dargestellt.

Symmetrieeigenschaften der Schichttypen

Die letzte Spalte von Tabelle 4 gibt zusätzlich die in den postulierten Schichttypen realisierbaren Symmetrieelemente an, wobei für $n = 4$ sowohl die hexagonale wie die orthogonale Translation berücksichtigt ist. Die erste Zahl der Symmetriesymbole gibt die Drehachsen senkrecht zur Schichtebene an. $1/2/m$ bedeutet zum Beispiel, dass senkrecht zur Schichtebene keine mehrzähligen Drehachsen vorhanden sind, dass aber in der Schichtebene Digyren und senkrecht zu denselben und zur Schichtebene Spiegelebenen bestehen. Allgemein sind senkrecht zur Schichtebene nur die Symmetrieelemente 3, m und c, in der Schichtebene 2 und 2₁ möglich, solange die substituierte Schicht als solche betrachtet wird.

Zur zeichnerischen Reproduzierung der in Tabelle 4 beschriebenen Koordinations- und Symmetrieverhältnisse genügt es, in das hexagonale Grundnetz der A-Atome die Translation (τ_1, τ_2) , die Lage von A₁...A_n und die Gruppierung von B und C um ein beliebiges A_i einzutragen. Die Plätze der übrigen B und C im Elementarbezirk, sowie die Symmetrieelemente ergeben sich durch die Gruppierungsvorschrift der Tabelle 4 und die Deckoperationen zwangsläufig. In

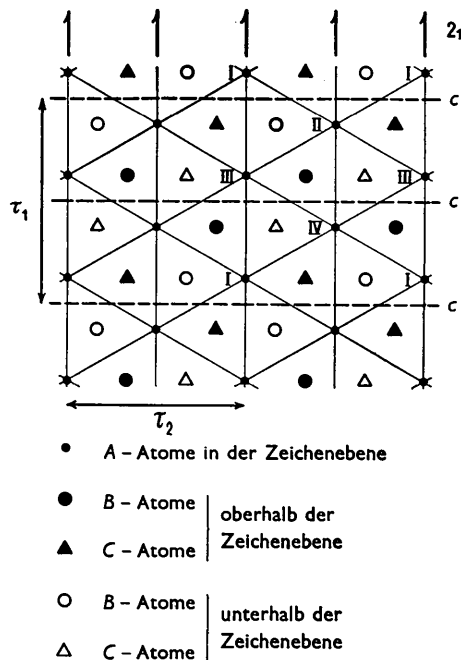


Fig. 2. Grundriss des Schichttyps 4. c₃c₅ aus Tabelle 4, verwirklicht in der Struktur von CuClOH.

Die Raumgruppen substituierter C6-Strukturen

Aus den substituierten Schichten der Tabelle 4 lassen sich auf mannigfaltige Weise räumliche Schichtstrukturen aufbauen. Wir wollen davon nur folgende zwei einfachen Klassen untersuchen:

(a) Die Translation τ_3 umfasst nur eine Schicht, wobei τ_3 so gelegt werden soll, dass die in der Schicht realisierbaren Symmetrieelemente dem Gitter erhalten bleiben. Je nach Lage und Art dieser Symmetrieelemente wird die Richtung von τ_3 entweder 2, 1 oder 0 Freiheitsgrade besitzen.

(b) Parallel zu τ_3 wird zusätzlich eine zweizählige Schraubenachse eingeführt. Damit wird die Elementarzelle zweischichtig und τ_3 muss auf der Schichtebene senkrecht stehen.

Die in Gruppe (a) auftretenden einschichtigen Strukturen sind entweder triklin, monoklin oder rhomboedrisch. In Tabelle 5 ist dargestellt, welche Raumgruppen den verschiedenen Schichttypen entsprechen. Die Zuordnung der Raumgruppen zu den Schichttypen der einschichtigen Strukturen ist eindeutig.

Die Raumgruppen der zweischichtigen Strukturen der Gruppe (b) leiten sich aus den einschichtigen von Gruppe (a) durch das Hinzufügen einer zweizähligen Schraubenachse senkrecht zur Schichtebene ab. Wie aus Tabelle 5 hervorgeht, entstehen dadurch monokline, orthorhombische und hexagonale Raumgruppen, deren Zuordnung zu den Schichttypen in den orthorhombischen Fällen mehrdeutig sein kann. Schichttypen mit hexagonaler Translation ohne dreizählige Achsen führen zu orthorhombisch-basisflächenzentrierten Raumgruppen mit doppeltem Zellinhalt, wobei die Zuordnung in allen Fällen eindeutig ist.

Übergang zu realen Strukturen: Gitterdeformationen

Unsere Voraussetzungen haben für die Substitution gleiche Raumbeanspruchung und gleiche Bindungseigenschaften für B und C gefordert, damit keine Deformation des ideal-hexagonalen Grundnetzes eintreten kann. In den wirklichen Strukturen wird dieser

Tabelle 4. Koordinationsmöglichkeiten und Symmetrieelemente in substituierten C6-Schichten $A_n B_{2n-x} C_x$ für $n \leq 4$ und $1 \leq x \leq n$

(A) <i>n</i>	(B) $2n-x$	(C) <i>x</i>	Schichttyp (vgl. Tabelle 3)	Oktaedrische Gruppierung um A				Translationsgruppe und Symmetrieelemente	
				A_I	A_{II}	A_{III}	A_{IV}	Hexagonal	Orthogonal
1	1	1	$1.a_1b_1$	C_3^* B_3	—	—	—	$3m$	—
2	2	2	$2.a_1c_1$	C_3 B_3	C_3 B_3	—	—	(= $1.a_1b_1$)	
			$2.b_1b_1$	BC_2 BC_2	B_2C B_2C	—	—	—	$1\ 2/m$
			$2.b_1b_2$	BC_2 B_2C	B_2C BC_2	—	—	—	$1\ 2_1/m$
3	1	2	$2.b_1c_1$	BC_2 B_3	B_2C B_3	—	—	—	$1\ m$
			3	3	$3.a_1d_1$	C_3 B_3	C_3 B_3	C_3 B_3	—
					$3.b_1c_1$	BC_2 B_2C	BC_2 B_2C	BC_2 B_2C	—
4	2	3	$3.b_1d_1$	BC_2 B_3	BC_2 B_3	BC_2 B_3	—	$3m$	—
			$3.c_1c_1$	B_2C B_2C	B_2C B_2C	B_2C B_2C	—	$1\ 2$	—
	5	1	$3.c_1d_1$	B_2C B_3	B_2C B_3	B_2C B_3	—	$3m$	—
4	4	4	$4.a_1e_1$	C_3 B_3	C_3 B_3	C_3 B_3	C_3 B_3	(= $1.a_1b_1$)	
			$4.b_1d_1$	C_3 B_3	BC_2 B_2C	BC_2 B_2C	BC_2 B_2C	$3m$	$1m$
			$4.b_1d_2$	C_3 B_2C	BC_2 B_3	BC_2 B_2C	BC_2 B_2C	$1m$	$1\ 1\ 1$
			$4.b_1d_3$	C_3 B_2C	BC_2 B_2C	BC_2 B_3	BC_2 B_2C	(= $4.b_1d_2$)	$1\ 2/m$

* C_3
 B_3 ist zu vervollständigen zu: $\begin{matrix} C & C & C & \text{(oben)} \\ & \diagdown & / & \\ & A & & \\ & / & \diagdown & \\ B & B & B & \text{(unten)} \end{matrix}$; die räumliche Stellung der B und C ergibt sich aus der Translationsgruppe (τ_1, τ_2) zwangsläufig.

Tabelle 4 (Fortsetzung)

(A) n	(B) $2n-x$	(C) x	Schichttyp (vgl. Tabelle 3)	Oktaedrische Gruppierung um A				Translationsgruppe und Symmetrieelemente	
				A_I	A_{II}	A_{III}	A_{IV}	Hexagonal	Orthogonal
4	4	4	4. c_1c_1	BC_2	B_2C	BC_2	B_2C	(= 2. b_1b_1)	
			4. c_1c_2	BC_2	B_2C	BC_2	B_2C	(= 2. b_1b_2)	
			4. c_1c_3	BC_2	B_2C	BC_2	B_2C	—	1 1 1
			4. c_3c_3	BC_2	BC_2	B_2C	B_2C	—	1 2/c
			4. c_3c_4	BC_2	BC_2	B_2C	B_2C	—	1 1 1
			4. c_3c_5	BC_2	BC_2	B_2C	B_2C	—	1 2 ₁ /c
5	3	4. b_1e_1	C_3	BC_2	BC_2	BC_2	3m	1m	
		4. c_1d_1	B_3	B_3	B_3	B_3	1m	1m	
		4. c_2d_1	BC_2	B_2C	BC_2	B_2C	1m	1m	
		4. c_3d_1	B_3	BC_2	B_2C	B_2C	—	1 1 1	
		4. c_4d_1	BC_2	BC_2	B_2C	B_2C	—	1 1 1	
		4. c_5d_1	B_3	B_2C	B_2C	B_2C	—	1 1 1	
6	2	4. c_1e_1	BC_2	B_2C	BC_2	B_2C	(= 2. b_1c_1)		
		4. c_3e_1	B_3	B_3	B_3	B_3	—	1c	
		4. d_1d_1	BC_2	BC_2	B_2C	B_2C	$\bar{3}m2$	1 2/m	
		4. d_1d_2	B_3	B_2C	B_2C	B_2C	1 2 ₁ /m	1 1 1	
		4. d_1d_3	B_2C	B_2C	B_2C	B_2C	1 2 ₁ /m	1 1 1	
		4. d_1d_3	B_3	B_2C	B_2C	B_2C	(= 4. d_1d_2)	1 2 ₁ /m	
7	1	4. d_1e_1	B_3	B_2C	B_2C	B_2C	3m	1m	
			B_3	B_3	B_3	B_3			

Fall nie vorliegen, sondern es ist mit Gitterdeformationen zu rechnen. Ferner besteht die Möglichkeit, dass der Substituent C nicht kugelsymmetrisch ist, sondern eine bestimmte Eigensymmetrie aufweist, wie dies z. B. bei den Anionen NO_3 , ClO_4 oder N_3 der Fall ist. Solche nicht kugelsymmetrische C lassen sich nur dann in einen bestimmten Schichttyp einführen, wenn Lage und Eigensymmetrie von C den Symmetrieelementen der Raumgruppe nicht widersprechen.

Die Betrachtung von Tabelle 5 zeigt, dass die Forderung eines ideal-hexagonalen Grundnetzes bei den meisten Schichttypen durch keine Symmetrieeigenschaften gerechtfertigt wird. Ausser der selbstverständlichen Festlegung, dass B und C nicht in der gleichen Ebene parallel zum A -Netz zu liegen brauchen, kann man also bei den meisten Strukturen noch Deformationen des hexagonalen Grundnetzes einführen, ohne die Gesetze der betreffenden Raumgruppe zu verletzen.

Die in Betracht kommenden Deformationen des Grundnetzes sind in Fig. 3 dargestellt. Die Beziehungen zwischen den Grundvektoren des Netzes lauten:

Ideal hexagonal: $|a| = |b|$; $|c| = |a|/3$;
(Fig. 3(a)) $\sphericalangle(a, c) = 90^\circ$
Orthogonal deformiert: $|a| \neq |b|$; $|c| = |a|/3$;
(Fig. 3(b)) $\sphericalangle(a, c) = 90^\circ$
Schiefwinklig deform.: $|a| \neq |b|$; $|c| = |a|/3$;
(Fig. 3(c)) $\sphericalangle(a, c) \neq 90^\circ$

Von den in Tabelle 5 aufgeführten 33 Schichttypen führen 7 zu rhomboedrischen und hexagonalen Raumgruppen, sodass in diesen Fällen Deformationen nicht zulässig sind. Schiefwinklige Deformationen nach Fig. 3(c) lassen sich bei denjenigen 6 Schichttypen einführen, die zu den Raumgruppen $P1$ und $P2_1$ gehören. Alle übrigen 20 Schichttypen gestatten eine orthogonale Deformation nach Fig. 3(b).

Anwendung auf die Strukturen der Hydroxysalze

Die in Tabelle 4 und 5 zusammengestellten Koordinations- und Symmetrieverhältnisse ermöglichen einen Überblick über die bei gegebenen n , x und (τ_1, τ_2)

Tabelle 5. Ableitung der Raumgruppen substituierter C6-Strukturen vom Typ $A_n B_{2n-x} C_x$ für $n \leq 4$

(A) n	(B) $2n-x$	(C) x	Schicht- Translations- gruppe (τ_1, τ_2)	Schichttyp (vgl. Tabelle 4)	Symmetrie- elemente der Schicht	Mögliche Raumgruppen				
						Einschichtige Strukturen			Zweischichtige Strukturen, mit $\tau_3 \perp (\tau_1, \tau_2); 2_1 \parallel \tau_3$	
						τ_3 frei	$\tau_3 \parallel m(c)$	$\tau_3 \perp (\tau_1, \tau_2)$		
1	1	1	$\tau_1 = a; \tau_2 = b$	1. $a_1 b_1$	3m	—	—	C3m	C6mc	
2	2	2	$\tau_1 = a$	2. $b_1 b_1$	1 2/m	—	P2/m	—	Pmna; Pmca; Pmnn	
	2	2	$\tau_2 = c$	2. $b_1 b_2$	1 2 ₁ /m	—	P2 ₁ /m	—	Pnma	
	3	1		2. $b_1 c_1$	1m	—	Pm	—	Pmc; Pmn	
3	4	2	$\tau_1 = a+b$	3. $b_1 d_1$	3m	—	—	H3m	C6cm	
	5	1	$\tau_2 = c$	3. $c_1 d_1$	3m	—	—	H3m	C6cm	
2·3	2·3	2·3	$\tau_1 = 3a^*$	3. $b_1 c_1$	1m	—	Cm	—	Cmc	
	2·4	2·2	$\tau_2 = c$	3. $c_1 c_1$	1 2	—	C2†	—	C2 ₁ 22	
4	4	4	$\tau_1 = 2a$	4. $b_1 d_1$	1m	—	Pm	—	Pmc; Pmn	
	4	4	$\tau_2 = c$	4. $b_1 d_2$	1 1 1	P1	—	—	P2 ₁	
	4	4		4. $b_1 d_3$	1 2/m	—	P2/m	—	Pmna; Pmca; Pmnn	
	4	4		4. $c_1 c_3$	1 1 1	P1	—	—	P2 ₁	
	4	4		4. $c_2 c_3$	1 2/c	—	P2/c	—	Pnna; Pbcm; Pbcn	
	4	4		4. $c_3 c_4$	1 1 1	P1	—	—	P2 ₁	
	4	4		4. $c_3 c_5$	1 2 ₁ /c	—	P2 ₁ /c	—	Pbcn; Pbca; Pnma	
	5	3		4. $b_1 e_1$	1m	—	Pm	—	Pmc; Pmn	
	5	3		4. $c_1 d_1$	1m	—	Pm	—	Pmc; Pmn	
	5	3		4. $c_2 d_1$	1m	—	Pm	—	Pmc; Pmn	
	5	3		4. $c_3 d_1$	1 1 1	P1	—	—	P2 ₁	
	5	3		4. $c_5 d_1$	1 1 1	P1	—	—	P2 ₁	
	6	2		4. $c_3 e_1$	1c	—	Pc	—	Pca; Pna	
	6	2		4. $d_1 d_1$	1 2/m	—	P2/m	—	Pmna; Pmca; Pmnn	
	6	2		4. $d_1 d_2$	1 1 1	P1	—	—	P2 ₁	
	6	2		4. $d_1 d_3$	1 2 ₁ /m	—	P2 ₁ /m	—	Pnma	
	7	1		4. $d_1 e_1$	1m	—	Pm	—	Pmc; Pmn	
	4	4	4	$\tau_1 = 2a$	4. $b_1 d_1$	3m	—	—	C3m	C6mc
		5	3	$\tau_2 = 2b$	4. $b_1 e_1$	3m	—	—	C3m	C6mc
		6	2		4. $d_1 d_1$	3m2	—	—	C3m	C6/mmc
		7	1		4. $d_1 e_1$	3m	—	—	C3m	C6mc
2·4	2·4	2·4	$\tau_1 = 2a^*$	4. $b_1 d_2$	1m	—	Cm	—	Cmc	
	2·5	2·3	$\tau_2 = 2c$	4. $c_1 d_1$	1m	—	Cm	—	Cmc	
	2·5	2·3		4. $c_2 d_1$	1m	—	Cm	—	Cmc	
	2·6	2·2		4. $d_1 d_2$	1 2 ₁ /m	—	C2 ₁ /m	—	Cmca	

* Orthohexagonal-zentrierte Translation mit doppeltem Elementarbezirk.

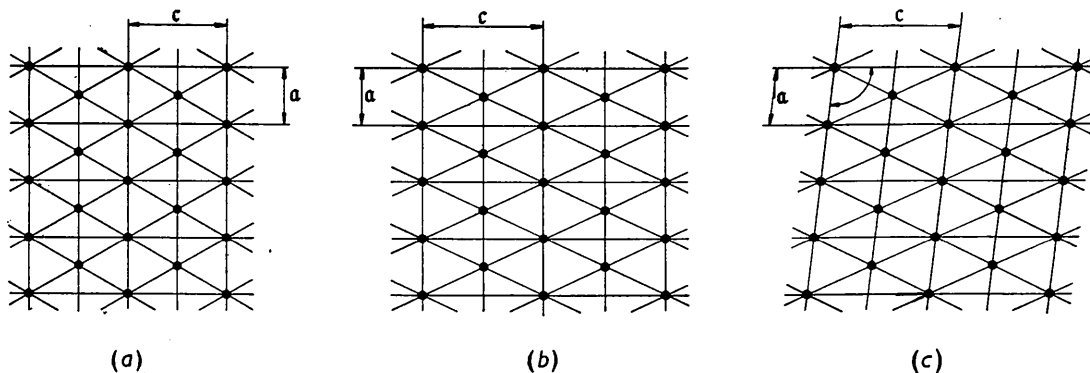
† $\tau_3 \perp 2$.

Fig. 3. Deformationsmöglichkeiten eines hexagonalen Netzes. (a) Ideal hexagonal, (b) orthogonal deformiert, (c) schiefwinklig deformiert.

denkbaren substituierten C6-Strukturen mit ein- und zweischichtiger Elementarzelle. Ein Blick auf die koordinativen Gruppierungen von Tabelle 4 lässt erwarten, dass die Wahrscheinlichkeit der Verwirk-

lichung für die verschiedenen Schichttypen sehr unterschiedlich ist. Im Hinblick auf die Hydroxysalze zweiwertiger Metalle der Zusammensetzung $Me_n OH_{2n-x} X^x$, wo

Me = A, OH = B, X = C, bedeuten,

kann man folgende Faktoren als entscheidend für das Auftreten eines Schichttyps betrachten:

- Die Bindungseigenschaften von A.
- Das Radienverhältnis B:C für kugelsymmetrische C.
- Gestalt und Eigensymmetrie von nicht kugelsymmetrischen C.
- Das Bestreben nach möglichst ausgeglichenen Koordinationsverhältnissen.
- Äussere chemische Einflüsse, die mit den oft 'topochemisch' verlaufenden Bildungsreaktionen der Hydroxysalze zusammenhängen und die bewirken, dass verschiedene Bildungsbedingungen zu verschiedenen metastabilen Modifikationen führen können (Feitknecht, 1953).

Die Anwendungsmöglichkeiten der hier zusammengestellten Tabellen bei der Diskussion von Strukturen solcher Hydroxysalze soll kurz an einigen Beispielen gezeigt werden.

(a) CdOHCl (Hoard & Grenko, 1934)

Der Struktur liegt der Schichttyp $1.a_1b_1$ der Tabellen 4 und 5 zu Grunde. Für die vorliegenden Verhältnisse ($\tau_1 = a$, $\tau_2 = b$, $n = 1$, $x = 1$) besteht einzig die bei CdOHCl verwirklichte Koordinationsmöglichkeit. Die Symmetrie des Schichttyps ist 3 m. Das hexagonale Grundnetz ist nicht deformiert.

Die Elementarzelle selbst ist zweischichtig mit zusätzlichen zweizähligen Schraubenachsen senkrecht zur Schichtebene, was die Raumgruppe nach Tabelle 5 eindeutig zu $C6mc-C_{6v}^4$ bestimmt.

(b) $Cu_4(OH)_6Br_2$ (Aebi, 1948)

Die Struktur entspricht dem Schichttyp $4.d_1d_3$ mit orthogonaler Translationsgruppe $\tau_1 = 2a$, $\tau_2 = c$. Von den total 5 verfügbaren Schichttypen mit $n = 4$ und $x = 2$ wird derjenige verwirklicht, der als einziger um alle 4 Cu(A) eine quadratische Koordination von 4 enger gebundenen OH(B) gestattet. Die Zelle ist einschichtig mit der Schichtsymmetrie $12_1/m$ und der Raumgruppe $P2_1/m-C_{2h}^2$. Die Translation τ_3 verläuft nicht ganz senkrecht zur Schichtebene und parallel zu m. Das hexagonale Grundnetz ist orthogonal deformiert.

(c) $Cu_4(OH)_6(NO_3)_2$ (Nowacki & Scheidegger, 1952)

Die Struktur ist mit dem unter (b) besprochenen Bromid isotyp. Anstelle des kugelsymmetrischen Br tritt NO_3 als Substituent C auf. Das dreieckförmige NO_3 liegt parallel zu m.

(d) CuOHCl (Nowacki & Maget, 1952)

Für diese im Einzelnen noch unbekannt Struktur geben die Autoren folgende Werte an:

Elementarzelle: $a = 6,11$, $b = 6,67$, $c = 5,51$ Å;

$\beta = 115^\circ 55'$.

Zellinhalt: $z = 4$, also $Cu_4OH_4Cl_4$.

Raumgruppe: $P2_1/c-C_{2h}^5$.

Die Morphologie deutet auf eine Schichtstruktur mit b und c parallel zur Schichtebene. Der Schichtabstand berechnet sich zu $d = 5,49$ Å. Aus diesen Anhaltspunkten darf auf eine substituierte C6-Struktur mit einschichtiger Zelle geschlossen werden. Nach unserer Terminologie wird:

$$b = \tau_1 = 2a; c = \tau_2 = c; a = \tau_3; \\ n = 4 \text{ und } x = 4.$$

Suchen wir in Tabelle 5 die zu diesen Werten gehörenden Schichttypen, so finden wir, dass von den 7 mit $n = 4$, $x = 4$ einzig der Schichttyp $4.c_3c_5$ zur Raumgruppe $P2_1/c$ gehört. Die Koordination von OH und Cl um Cu ist somit eindeutig festgelegt und kann Tabelle 4 entnommen werden. Die Struktur entspricht im Prinzip dem Schema von Fig. 2 und zeichnet sich dadurch aus, dass alle 4 Cu so von je 3 OH und 3 Cl umgeben sind, dass nirgends quadratische Anordnungen gleichartiger Atome um Cu entstehen, aber auch keine Schichten gleicher Atome wie in CdOHCl gebildet werden. Das hexagonale Grundnetz ist orthogonal deformiert.

Literaturverzeichnis

- AEBI, F. (1948). *Helv. chim. Acta*, **31**, 369.
 AEBI, F. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 370.
 FEITKNECHT, W. (1953). 'Die festen Hydroxysalze zweiwertiger Metalle'. *Fortschritte der Chemischen Forschung*, Bd. 2, S. 670. Heidelberg: Springer.
 HOARD, J. L. & GRENKO, J. D. (1934). *Z. Krystallogr.* **87**, 110.
 NOWACKI, W. & MAGET, K. (1952). *Experientia*, **8**, 55.
 NOWACKI, W. & SCHEIDEGGER, R. (1952). *Helv. chim. Acta*, **35**, 375.