

46. Die Kristallstrukturbestimmung des monoklinen, basischen Kupfernitrates $\text{Cu}_4(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_6$ II¹⁾.

von W. Nowacki und R. Scheidegger.

(13. XII. 51.)

In einer früheren Arbeit²⁾ „Zur Kristallographie des monoklinen, basischen Kupfernitrates, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$. I.“ wurden die morphologischen und kristalloptischen Daten sowie Gitterkonstanten und Raumgruppe bestimmt. Letztere sind: $a = 5,57_6 \pm 0,00_2$, $b = 6,05_0 \pm 0,00_2$, $c = 6,89_6 \pm 0,00_3$ Å., $\beta = 94^\circ 30' \pm 6'$, $V = 231,9$ Å³; $C_{2h}^2 - P2_1/m$. Die nach der Schwebemethode (Mischung von Methylenjodid und Wasser) ermittelte Dichte beträgt $d(21^\circ) = 3,32$ gem⁻³ [Wells & Penfield³⁾ 3,378]; hieraus folgt $Z = 1$ Formeleinheit $\text{Cu}_4(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_6$ in der Elementarzelle und die röntgenographische Dichte zu $d_{\text{röntg.}} = 3,33$ gem⁻³.

Mittels eines Leeds-Weissenberg-Goniometers wurden folgende Schichtebenen aufgenommen: 0kl, 1kl, 2kl, 3kl, h0l, h1l, h2l, h3l, h4l, hk0, hk1, hk2, hk3, hk4 und hk5 (CuK-Strahlung) [Indizierung von 1135 Reflexen, die 569 verschiedenen Netzebenen entsprechen]. Von (hkl), (h0l) sind alle Ordnungen, von (0k0) nur diejenigen mit $k = 2n$ vorhanden (Raumgruppe $C_{2h}^2 - P2_1/m$). Dies gilt nicht für (030) auf Weissenberg-Diagrammen (0kl), wo dieser Reflex äusserst schwach beobachtet wurde (vgl. I.). Wir erklären seine Existenz analog den Verhältnissen beim Claudetit As_2O_3 mit $C_{2h}^2 - P2_1/m$, wo Buerger⁴⁾ ebenfalls (0k0) mit $k =$ ungerade sehr schwach antraf und dies auf eine Deformation der leicht biegsamen Kristalle (extreme Schichtstruktur) zurückführte.

Es wurde versucht, die Struktur aus Projektionen allein zu bestimmen. Von den (0kl), (h0l) und (hk0) wurden nach dem Multipelfilm-Verfahren von Robertson⁵⁾ Vierfilmaufnahmen hergestellt. Der Filmfaktor f , d. h. das Verhältnis I_0/I_1 der Intensität I_0 des normal auffallenden Primärstrahls zur Intensität I_1 , des durch einen Film (ohne Papier) hindurchgegangenen Röntgenstrahles wurde für „No-

¹⁾ Mitteilung Nr. 58 von W. N. und Mitarbeitern [Vortrag: Schweiz. Chem. Ges. in Bern, 25. Febr. 1951 (Angew. Ch. **63**, 194 (1951)), und 2. Internat. Kongress für Kristallographie in Stockholm, 27. Juni bis 5. Juli 1951]; kurze Mitt.: Exper. **7**, 454 (1951).

²⁾ W. Nowacki & R. Scheidegger, Acta Cryst. **3**, 472 (1950); als I. zit.

³⁾ H. L. Wells & L. S. Penfield, Am. J. Sci. **30**, 50 (1885) [Ref. in Z. Krist. **11**, 303 (1886), und C. Hintze, Handbuch der Mineralogie, Bd. 1, Abt. 3, erste Hälfte, S. 2743. Berlin und Leipzig, de Gruyter].

⁴⁾ M. J. Buerger, Acta Cryst. **3**, 87 (1950).

⁵⁾ J. M. Robertson, J. scient. Instr. **20**, 175 (1943).

Screen“ Eastman-Kodak-Filme zu 3,7 bestimmt¹⁾. Die Schätzung der Intensitäten erfolgte auf logarithmische Weise mit $f = 3,7$ als Basis. Die Intensitäten wurden mittels der Kurven von Lu^2) auf $|F|^2$ -Werte umgerechnet; die Absorption wurde — ähnlich wie von *Aebi*³⁾ beim Bromid — nicht berücksichtigt. Die relativen $|F|$ -Werte der drei Zonen *a*, *b* und *c* sind in der Tab. 3 unter $|F|_{\text{beob.}}$ enthalten.

Mittels der $|F|^2$ -Werte wurden in der Raumgruppe $C_{2h}^2-P2_1/m$ die zweidimensionalen *Patterson*-Synthesen $P(u, v)$, $P(v, w)$ und $P(w, u)$ nach den Formeln

$$P(u, v) = \sum_{h=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} |F'(h, k, 0)|^2 \cos 2\pi hu \cdot \cos 2\pi kv$$

$$P(v, w) = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} |F'(0, k, l)|^2 \cos 2\pi kv \cdot \cos 2\pi lw$$

$$P(w, u) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{h=0}^{\infty} [|F'(h, 0, l)|^2 + |F'(h, 0, \bar{l})|^2] \cos 2\pi lw \cdot \cos 2\pi hu$$

$$- \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{h=1}^{\infty} [|F'(h, 0, l)|^2 - |F'(h, 0, \bar{l})|^2] \sin 2\pi lw \cdot \sin 2\pi hu,$$

welche sich aus der allgemeinen Formel

$$P(u, v, w) = \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} |F'(h, k, l)|^2 \cos 2\pi (hu + kv + lw)$$

ergeben, berechnet. Der *Patterson*-Raum des Kristallraumes der Symmetrie $C_{2h}^2-P2_1/m$ hat nach einem Satze von *Nowacki*^{4) 5)} seinerseits die Symmetrie C_{2h}^1-P2/m , woraus die Symmetrien von $P(u, v)$, $P(v, w)$, $P(w, u)$ bzw. zu C_{2v}^1-p2mm , C_{2v}^1-p2mm , C_2^1-p2 folgen. Der Apostroph ' deutet auf richtige Berücksichtigung der Flächenhäufigkeit hin. Diese Synthesen, wie auch die später zu besprechenden *Fourier*-Synthesen, wurden ausschliesslich mittels Lochkarten und der *International Business Machines* ausgeführt, nach einem System, das *W. Nowacki*^{5) 6)} im Institute von Professor *L. Pauling*⁷⁾ in Pasadena (Calif.) kennengelernt hatte. Diese Karten ergeben die *P*-Werte in Intervallen von 1/60. In den Fig. 1 und 2 sind die *Patterson*-Projektionen $P(u, v)$ und $P(v, w)$ abgebildet. Die hohen Maxima 1, 2 und 9 bestimmen die Lage der Cu-Atome eindeutig zu:

$$Cu_I = (2a) 000, 0 \frac{1}{2} 0 \text{ und } Cu_{II} = (2e) = x \frac{1}{4} z, \bar{x} \frac{3}{4} \bar{z} \left(x = \frac{1}{2}, z = 0 \right) = \frac{1}{2} \frac{1}{4} 0, \frac{1}{2} \frac{3}{4} 0.$$

¹⁾ Wir danken Herrn P.-D. Dr. *W. Minder* (Radium-Institut des Inselspitals) für diese Bestimmung bestens.

²⁾ *Ch. S. Lu*, Rev. scient. Instr. **14**, 331 (1943).

³⁾ *F. Aebi*, Helv. **31**, 369 (1948) [Bas. Cu-Bromid].

⁴⁾ *W. Nowacki*, Schweiz. Min. Petr. Mitt. **30**, 147, 304 (1950).

⁵⁾ *W. Nowacki*, *Fouriersynthese von Kristallen und ihre Anwendung in der Chemie*, Birkhäuser, Basel, 1952.

⁶⁾ *W. Nowacki*, *Chimia* **2**, 274 (1948).

⁷⁾ *P. A. Shaffer, Jr., V. Schomaker & L. Pauling*, J. chem. Phys. **14**, 648, 659 (1946); supplementary notes I, II, III.

Eigensymmetrie = $C_4-\bar{1}$ und C_2-m . Die Cu-Atome bilden ein pseudohexagonales Netz $(001)_0$ mit $a' = 3,03$, $a'' = 3,17\text{\AA}$, $\alpha = 118^{\circ}28'$. Die Interpretation der übrigen Maxima der Patterson-Synthesen ist nicht eindeutig. Aus der vermuteten Analogie mit dem Bromid und wegen des Vorhandenseins eines schweren Atoms (Cu) im Nullpunkt des Kristallraumes wurden versuchsweise folgende Zuordnungen angenommen:

Tabelle 1.
Interpretation der Patterson-Diagramme.

Maximum	Abstände	Koordinatenwahl für Vorzeichenberechnung
6, 8 Fig. 1 } 3, 5 Fig. 2 }	$\text{Cu}_{\text{I}}-\text{OH}_{\text{II}}$	$\text{OH}_{\text{II}} = (4f) = xyz; \bar{x}y\bar{z};$ $\bar{x}, \frac{1}{2} + y, \bar{z}; x, \frac{1}{2} - y, z$
4 Fig. 1 } 4 Fig. 2 }	$\text{Cu}_{\text{II}}-\text{OH}_{\text{II}}$	$(x = 0,333, y = 0, z = 0,167)$
4 Fig. 1	$\text{Cu}_{\text{I}}-\text{OH}_{\text{I}}$	$\text{OH}_{\text{I}} = (2e) = x \frac{1}{4} z; \bar{x} \frac{3}{4} \bar{z}$
4 Fig. 2	$\text{Cu}_{\text{II}}-\text{OH}_{\text{I}}$	$(x = 0,867, z = 0,833)$

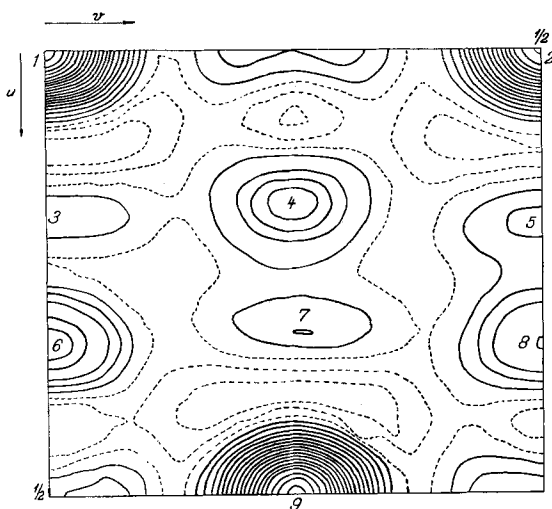


Fig. 1.

Patterson-Projektion $P(u,v)$ des basischen Kupfernitrates. Die gestrichelten Linien geben negative P -Werte an (relative Basis).

Die Nitratgruppe scheint parallel der yz -Ebene zu liegen. Es wurde angenommen, dass ihr Schwerpunkt (N) eine zum Br-Teilchen im Bromid ($x_{\text{Br}} = 0,208, z_{\text{Br}} = 0,375$) entsprechende Lage habe mit $\text{O}_{\text{I}} = (2e)$ ($x = 0,200, z = 0,200$), $\text{O}_{\text{II}} = (4f)$ ($x = 0,200, y = 0,078, z = 0,462$), $\text{N} = (2e)$ ($x = 0,200, z = 0,375$) [gleichseitiges Dreieck mit $\text{N}-\text{O}_{\text{I}} = \text{N}-\text{O}_{\text{II}} = 1 \cdot 21\text{\AA}$, $\sphericalangle \text{O}_{\text{II}}-\text{N}-\text{O}_{\text{I}} = \sphericalangle \text{O}_{\text{II}}-\text{N}-\text{O}_{\text{II}} = 120^{\circ}$].

Mit diesen Voraussetzungen wurden jetzt die Strukturamplituden $F(h,k,0)$, $F(0,k,l)$ und $F(h,0,l)$ berechnet, so dass den beobachteten $|F|$ -Werten ihre Vorzeichen zugeordnet werden konnten. [Bei der Berechnung des Beitrages der $(\text{NO}_3)^{-1}$ -Gruppe wurde deren Resonanz-

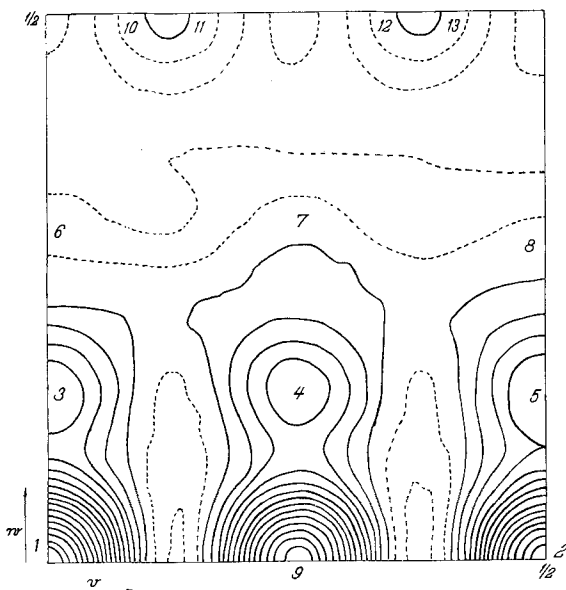


Fig. 2.

Patterson-Projektion $P(v,w)$ des basischen Kupfernitrates. Die gestrichelten Linien geben negative P -Werte an (relative Basis).

konstitution berücksichtigt (*L. Pauling*¹⁾). Die (N—O)-Bindungen haben in diesem Radikal teilweise kovalenten Charakter, so dass dem Stickstoff die formale Ladung + 1 und dem Sauerstoff die Ladung $-2/3$ zukommt.] Hierauf wurden die zweidimensionalen *Fourier*-Projektionen $\rho(x,y)$ und $\rho(y,z)$ ausgeführt (Fig. 3 und 4).

$$\begin{aligned} \rho(x,y) &= \sum_{\substack{h=0 \\ (k=2n)}}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} 4 F'(h,k,0) \cos 2\pi hx \cdot \cos 2\pi ky \\ &\quad - \sum_{\substack{h=1 \\ (k=2n+1)}}^{\infty} \sum_{k=1}^{\infty} 4 F'(h,k,0) \sin 2\pi hx \cdot \sin 2\pi ky \\ \rho(y,z) &= \sum_{\substack{k=0 \\ (k=2n)}}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} 4 F'(0,k,l) \cos 2\pi ky \cdot \cos 2\pi lz \end{aligned}$$

¹⁾ *L. Pauling*, The nature of the chemical bond, p. 194. Cornell Univ. Press, Ithaca (N.Y.), 1939.

$$\begin{aligned}
 & - \sum_{\substack{k=1 \\ (k=2n+1)}}^{\infty} \sum_{l=1}^{\infty} 4 F'(0, k, l) \sin 2\pi ky \cdot \sin 2\pi lz \\
 \varrho(z, x) = & \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{h=0}^{\infty} \{ [F(h, 0, l) + F(\bar{h}, 0, l)] \cos 2\pi lz \cdot \cos 2\pi hx \\
 & + [F(\bar{h}, 0, l) - F(h, 0, l)] \sin 2\pi lz \cdot \sin 2\pi hx \}
 \end{aligned}$$

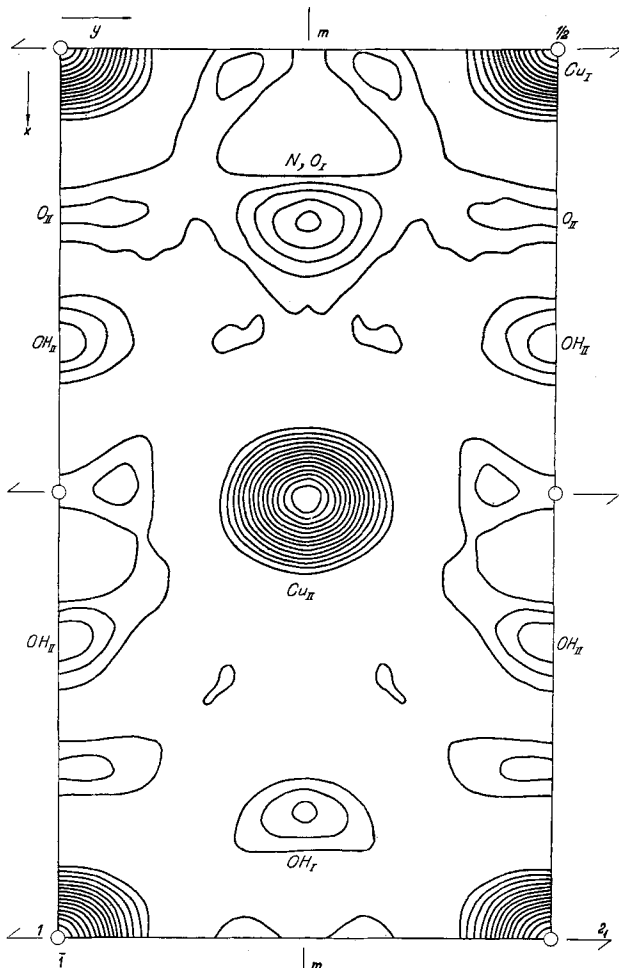


Fig. 3.

Fourier-Projektion $\varrho(x, y)$ des basischen Kupfernitrats (relative Basis).

Die Beziehungen $F(h, k, 0) = F(\bar{h}, \bar{k}, 0) = F(\bar{h}, k, 0) = F(h, \bar{k}, 0)$ für $k = 2n$ und $F(h, k, 0) = F(\bar{h}, \bar{k}, 0) = -F(\bar{h}, k, 0) = -F(h, \bar{k}, 0)$ für $k = 2n + 1$ ergeben sich aus einem allgemeinen Satz von Nowacki¹⁾ über die Symmetrie des F -Körpers und aus den speziellen Verhältnissen

¹⁾ W. Nowacki, Schweiz. Min. Petr. Mitt. 30, 147, 304 (1950).

der Raumgruppe $C_{2h}^2-P2_1/m$. Sie liefern von der Grundgleichung für den zentrosymmetrischen Fall

$$\rho(x, y, z) = \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F(h, k, l) \cos 2\pi(hx + ky + lz)$$

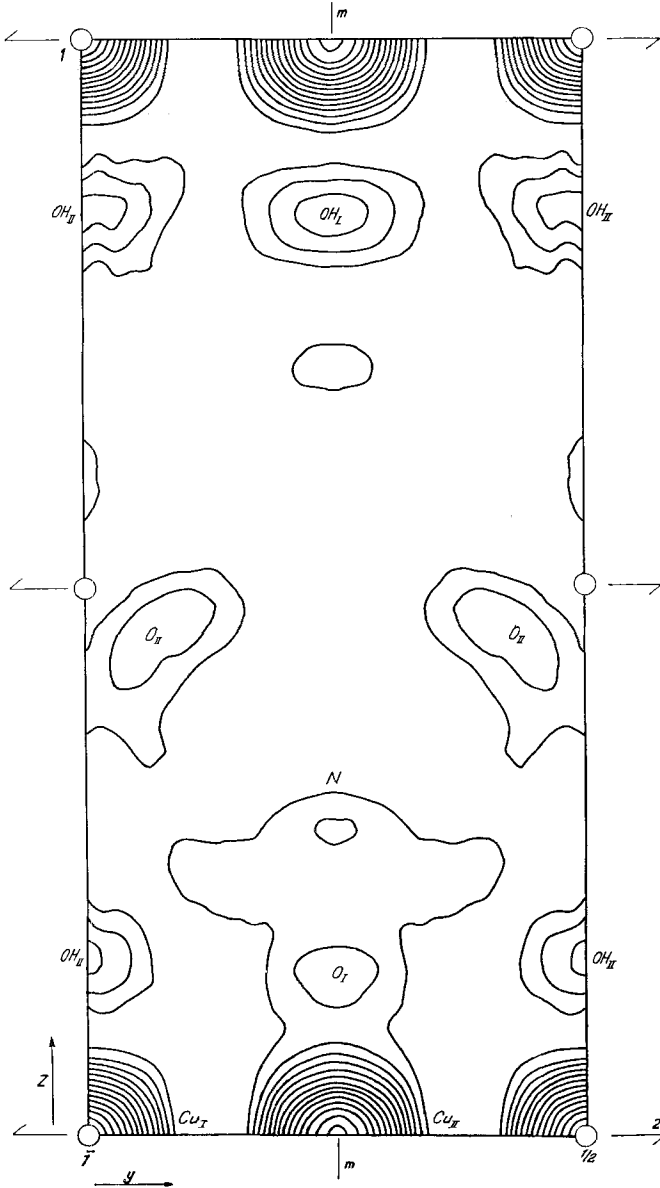


Fig. 4.

Fourier-Projektion $\rho(y, z)$ des basischen Kupfernitratcs (relative Basis).

ausgehend, obige Gleichungen. Für $\varrho(x,y)$ standen 29 relative $F(h,k,0)$, für $\varrho(y,z)$ 44 relative $F(0,k,l)$ -Werte zur Verfügung.

Diese beiden Projektionen lieferten die Parameter

$$\text{Cu}_I = (2a) = 000, 0 \frac{1}{2} 0$$

$$\text{Cu}_{II} = (2e) = x \frac{1}{4} z, \bar{x} \frac{3}{4} \bar{z} \text{ mit } x = \frac{1}{2} = 0,500, z = 0$$

$$\text{OH}_{II} = (4f) = xyz, \dots \text{ mit } x = 0,333, y = 0, z = 0,842$$

$$\text{OH}_I = (2e) = x \frac{1}{4} z, \bar{x} \frac{3}{4} \bar{z} \text{ mit } x = 0,867, z = 0,833.$$

Die genaue Lage und Grösse der NO_3 -Gruppe konnte wegen der Vorherrschaft der Cu- und OH-Teilchen mittels dieser *Fourier*-Projektionen nicht bestimmt werden. Die folgenden Überlegungen und Berechnungen basieren daher auf der trial and error-Methode.

Bei den meisten bis jetzt untersuchten Kupfersalzen besitzt das Cu-Teilchen „verzerrt-oktaedrische“ Umgebung, d. h. die Koordinationszahl ist $4 + 2$ oder $4 + (1 + 1)$, mit 4 nächsten Nachbarn in ebener quadratischer Anordnung ($3d4s4p^2$ -Bindung, planar) in kurzem Abstand und zwei Teilchen in grösserer Distanz.

Die Nitratgruppe wurde bisher planar, meist als gleichseitiges Dreieck mit einem Abstand $\text{N}-\text{O} = 1,19$ bis $1,25 \text{ \AA}$, wenn im Kristall keine Wasserstoffbindungen $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ vorkommen (bester Wert wohl $1,22 \text{ \AA}$), und $\text{N}-\text{O} = 1,24$ bis $1,33 \text{ \AA}$, wenn solche Bindungen vorhanden sind, gefunden¹⁾²⁾. In letzterem Fall kann dann die Radikalforn von einem gleichseitigen Dreieck abweichen²⁾. Der berechnete $\text{N}-\text{O}$ -Abstand beträgt $1,23 \text{ \AA}$ ³⁾. Die mittels Elektronenbeugung an Gasen bestimmten Abstände und Winkel [Methylnitrat CH_3NO_3 , Fluornitrat FNO_3 ⁴⁾, HNO_3 ⁵⁾] lassen sich nicht ohne weiteres mit den in Kristallen gefundenen vergleichen. Im folgenden wurde als Form stets ein gleichseitiges Dreieck angenommen.

Für eine Lage der Nitratgruppe parallel der xy -Ebene liefern die *Patterson*-Synthesen keinen Hinweis (auch wäre dies stereochemisch äusserst unwahrscheinlich); ebenso nicht parallel der zx -Ebene, und zwar sowohl mit der Spitze des NO_3 -Dreiecks nach „oben“ (d. h. O_{II} ungefähr in den OH-Ebenen) wie nach „unten“ (d. h. O_I ungefähr

¹⁾ *J. Gundermann*, Diss. Darmstadt 1934 [$\text{R} \cdot \text{NO}_3 \cdot 5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{R} = \text{NH}_4, \text{LiH}_2\text{O}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$]; *N. Elliott*, *Am. Soc.* **59**, 1380 (1937) [NaNO_3]; verschiedene Arbeiten, referiert in den Strukturberichten I—VII (1939); *J. A. A. Ketelaar & B. Strijk*, *R.* **64**, 174 (1945) [NaNO_3 , Hochtemp.-Mod.]; *T. H. Goodwin & J. Whetstone*, *Soc.* **1947**, 1455 [$\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{III})$]; *P. E. Tahvonen*, *Annales Acad. Sci. Fennicae, Ser. A., I. Math.-Physica* (Helsinki) Nr. **42**, 1—25 (1947); *ibid.* Nr. **43**, 1—18 (1947); *ibid.* Nr. **44**, 1—20 (1947) [NaNO_3]; *Snomalaisen tied. toim* (Helsinki) *A I* **44** (1947) (*Chem. Abstr.* **42**, 5770f) [KNO_3].

²⁾ *J. R. C. Duke & F. J. Llewellyn*, *Acta Cryst.* **3**, 305 (1950) [$\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2 \text{HNO}_3$]; *V. Luzzati*, *ibid.* **4**, 120 (1951) [HNO_3]; *ibid.* **4**, 239 (1951) [$\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$].

³⁾ *L. Pauling*, *The nature of the chemical bond*, p. 194. Cornell Univ. Press, Ithaca (N.Y.), 1939.

⁴⁾ *L. Pauling & L. O. Brockway*, *Am. Soc.* **59**, 13 (1937) [CH_3NH_3 ; FNH_3].

⁵⁾ *R. Maxwell & V. M. Mosley*, *J. chem. Phys.* **8**, 738 (1940) [HNO_3].

in den OH-Ebenen). Für den ersten Fall ($//zx$) würden sich auch O_I-O_{II} -Abstände von 1,77–2,09 Å, für den zweiten ($//zx$) R -Indizes der a - bzw. c -Zone von 0,55 bzw. 0,33 ergeben. Dabei ist der „Zuverlässigkeitsindex R “ (*reliability index*) als

$$R = \frac{\sum_{hkl} ||F_{\text{beob.}}| - |F_{\text{ber.}}||}{\sum |F_{\text{beob.}}|}$$

definiert; R -Werte über 0,3 deuten auf eine nicht hinreichend genau bestimmte Struktur hin.

Die Lage der NO_3 -Gruppe parallel der yx -Ebene mit Spitze nach „oben“ (d. h. O_{II} ungefähr in den OH-Ebenen) wäre mit den *Patterson*-Synthesen verträglich; hingegen würden sich damit Cu_I-O_{II} -Abstände von 1,61–1,79 Å ergeben, im Widerspruch zu den Erfahrungen $(Cu-O)_{\text{min.}} \approx 2,0$ Å. Somit bleibt als letzte Möglichkeit die Lage parallel der yx -Ebene mit Spitze nach „unten“ (d. h. O_I ungefähr in den OH-Ebenen). Für diese Anordnung wurden nun fünf verschiedene Parameterkombinationen zugrunde gelegt und jedesmal für die Zonen die R -Werte berechnet (Tab. 2). Dabei beziehen sich diese R -Indizes und die angegebenen Parameter auf eine Struktur mit einem „kleinen“ NO_3 -Dreieck, d. h. $N-O = 1,21$ Å. Bei den $O_{II}-OH_{II}$ -Abständen bezieht sich der grössere auf dieses „kleine“ Dreieck, der kleinere auf das „grosse“ Dreieck mit $N-O = 1,30$ Å bei einer fixierten Lage des O_I (auf den Spiegelebenen).

Nr. 1 kommt wegen der grossen R -Werte und weil in diesem Falle Cu_{II} die Koordinationszahl fünf in 1. Sphäre hat, nicht in Frage. Nr. 2 hat bessere R -Indizes, liefert aber immer noch einen sehr kurzen $Cu_{II}-O_I$ -Abstand. Nr. 4 und 5 geben plausible Abstände, aber schlechte R -Werte; ausserdem traten bei allen berechneten *Fourier*-Synthesen $\rho(x, y)$ die O_I - und N -Maxima immer bei $x = 0,200$ auf. Die wahrscheinlichste Annahme scheint Nr. 3 zu sein, derzufolge die Parameter der NO_3 -Gruppe (kleines Dreieck)

	x	y	z
O_I	0,200	0,250	0,217
N	0,200	0,250	0,391
O_{II}	0,200	0,076	0,479

werden, was zu den Abständen $OH_{II}-O_{II} = 2,60$ bis $2,46$ Å für den angenommenen Abstand $N-O = 1,21$ bis $1,30$ führt. Es ist nahelegend, diese $OH_{II}-O_{II}$ -Distanzen als *Wasserstoffbindungen* $O-H \cdots O$ zu interpretieren (vgl. unten). Eine Zusammenstellung von $(O-H \cdots O)$ -Abständen in Kristallstrukturen¹⁾ ergibt $2,54$ – $2,76$ Å. In Tab. 3 sind die zur Berechnung der R -Werte nötigen Daten $|F_{\text{beob.}}|$ und $|F_{\text{ber.}}|$ (für Struktur Nr. 3) für alle Reflexe $(0kl)$, $(h0l)$ und $hk0$ mit den $(\sin \theta)/\lambda$ -Grössen zusammengestellt.

¹⁾ L. Pauling, The nature of the chemical bond, p. 194. Cornell Univ. Press, Ithaca (N. Y.), 1939.

Tabelle 2.
Übersicht über Abstände und *R*-Werte für verschiedene Parameter

Nr.	O _I	N	O _{II}	Cu _I -Umgebung	Cu _{II} -Umgebung	O _{II} -HO _{II}	<i>R</i> -Werte für Zone		
							<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
1	x = 0,200 y = 0,250 z = 0,167	x = 0,200 y = 0,250 z = 0,341	x = 0,200 y = 0,076 z = 0,429	Cu _I · { 2 OH _I = 2,00Å 2 OH _{II} = 2,08 2 O _I = 2,29	Cu _{II} · 1 OH _I = 2,27 4 OH _{II} = 2,05 1 O _I = 1,96	2,92 — 2,77	0,36 (0,34)	(0,29)	(0,24)
2	x = 0,200 y = 0,250 z = 0,200	x = 0,200 y = 0,250 z = 0,375	x = 0,200 y = 0,076 z = 0,462	Cu _I · { 2 OH _I = 2,00 2 OH _{II} = 2,08 2 O _I = 2,29	Cu _{II} · 1 OH _I = 2,27 4 OH _{II} = 2,05 1 O _I = 2,11	2,71 — 2,57	0,28 (0,28)	0,27 (0,26)	(0,24)
3	x = 0,200 y = 0,250 z = 0,217	x = 0,200 y = 0,250 z = 0,391	x = 0,200 y = 0,076 z = 0,479	Cu _I · { 2 OH _I = 2,00 2 OH _{II} = 2,08 2 O _I = 2,35	Cu _{II} · 1 OH _I = 2,27 4 OH _{II} = 2,05 1 O _I = 2,18	2,60 — 2,46	0,26 (0,29)	0,22 (0,26)	0,24 (0,24)
4	x = 0,183 y = 0,250 z = 0,200	x = 0,183 y = 0,250 z = 0,375	x = 0,183 y = 0,076 z = 0,462	Cu _I · { 2 OH _I = 2,00 2 OH _{II} = 2,08 2 O _I = 2,24	Cu _{II} · 1 OH _I = 2,27 4 OH _{II} = 2,05 1 O _I = 2,16	2,73 — 2,59	— (0,28)	—	0,27 (0,28)
5	x = 0,167 y = 0,250 z = 0,200	x = 0,167 y = 0,250 z = 0,375	x = 0,167 y = 0,076 z = 0,462	Cu _I · { 2 OH _I = 2,00 2 OH _{II} = 2,08 2 O _I = 2,20	Cu _{II} · 1 OH _I = 2,27 4 OH _{II} = 2,05 1 O _I = 2,23	2,75 — 2,60	— (0,28)	—	0,38 (0,37)

Anmerkung: Die in Klammern () angegebenen *R*-Werte beziehen sich auf ein (NO₃)⁻¹-Radikal mit rein heteropolarer Konstitution N⁺⁵O₃⁻².

Tabelle 3.

Vergleich der beobachteten und berechneten $|F|$ -Werte für Struktur Nr. 3.

$(\sin \vartheta)/\lambda$	0kl	$ F_{\text{beob.}} $	$ F_{\text{ber.}} $	$(\sin \vartheta)/\lambda$	h0l	$ F_{\text{beob.}} $	$ F_{\text{ber.}} $
0,074	001	12,5	10,8	0,074	001	6,4	10,8
107	011	1,5	0,9	097	100	1,1	1,2
146	002	6,0	9,4	118	10 $\bar{1}$	0,9	0,3
163	012	2,6	2,1	124	101	1,9	2,4
163	020	1,8	0,5	146	002	9,2	9,4
173	021	3,2	0,2	173	10 $\bar{2}$	3,6	1,6
211	003	3,7	3,1	173	102	1,8	2,6
211	022	1,0	1,6	179	200	7,6	4,2
227	013	1,1	0,2	189	20 $\bar{1}$	11,3	12,0
251	031	0,6	0,3	189	201	4,9	4,9
269	023	0,5	1,5	211	003	4,5	3,1
279	032	1,9	0,7	227	20 $\bar{2}$	11,3	9,7
285	004	6,9	7,4	232	202	6,8	5,7
295	014	1,3	0,5	232	10 $\bar{3}$	1,8	2,0
320	033	0,8	0,7	237	103	1,0	0,6
322	040	9,1	9,8	264	300	0,8	1,6
329	024	1,4	0,1	274	30 $\bar{1}$	2,1	0,6
329	041	9,1	8,3	279	20 $\bar{3}$	8,3	10,2
351	042	5,3	4,7	279	203	6,3	9,2
354	005	5,8	7,2	284	10 $\bar{4}$	1,7	1,1
366	015	2,0	1,1	284	301	1,6	2,5
372	034	0,8	0,5	285	004	7,9	7,4
386	043	5,4	4,9	294	30 $\bar{2}$	2,0	3,6
395	025	1,6	1,4	304	104	2,1	1,6
417	006	5,9	7,8	314	302	0,7	1,7
423	035	0,8	0,0	329	20 $\bar{4}$	7,8	4,1
430	044	3,1	4,6	329	30 $\bar{3}$	0,7	0,1
430	052	0,9	0,8	348	40 $\bar{1}$	6,0	3,3
434	016	0,9	0,5	353	10 $\bar{5}$	2,2	2,0
459	053	0,8	0,2	353	204	7,3	8,2
482	045	6,9	6,9	353	303	1,3	0,6
494	036	0,8	1,3	354	005	7,1	7,2
497	007	4,1	4,9	354	400	7,1	6,0
504	017	0,8	0,5	367	401	9,1	7,3
538	046	6,2	5,6	367	40 $\bar{2}$	4,9	6,6
538	055	0,7	0,7	376	30 $\bar{4}$	2,0	1,0
556	037	1,3	1,3	381	105	2,5	1,4
570	008	4,4	5,9	381	20 $\bar{5}$	5,2	5,1
576	018	0,8	0,7	390	40 $\bar{3}$	6,9	6,4
591	028	0,4	0,1	395	402	6,5	7,3
591	056	0,6	0,3	408	304	1,4	1,6
595	047	6,2	4,9	417	006	6,9	7,8
604	065	1,1	0,4	417	106	2,5	0,4
624	038	0,5	0,2	417	205	6,4	6,6

Die Daten für die wahrscheinlichste Struktur des basischen Kupfernitrats (kleines NO_3 -Dreieck) sind demnach:

$$a = 5,57_6 \pm 0,00_2, \quad b = 6,05_6 \pm 0,00_2, \quad c = 6,89_6 \pm 0,00_3 \text{ \AA}, \quad \beta = 94^\circ 30' \pm 6', \\ V = 231,9 \text{ \AA}^3; \text{ Raumgruppe} = C_{2h}^2 - P2_1/m.$$

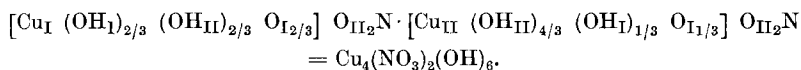
Punktlagen	Parameter		
	x	y	z
$\text{Cu}_I = (2a) = 000, 0 \frac{1}{2} 0$	0	0	0
$\text{Cu}_{II} = (2e) = x \frac{1}{4} z, \bar{x} \frac{3}{4} \bar{z}$	0,500	0,250	0
$\text{OH}_I = (2e)$	0,867	0,250	0,833
$\text{OH}_{II} = (4f) = xyz, \dots$	0,333	0	0,842
$\text{O}_I = (2e)$	0,200	0,250	0,217
$\text{N} = (2e)$	0,200	0,250	0,391
$\text{O}_{II} = (4f)$	0,200	0,076	0,479

Abstände: $\text{Cu}_I - \text{Cu}_I = 3,03$, $\text{Cu}_{II} - \text{Cu}_{II} = 3,03$, $\text{Cu}_I - \text{Cu}_{II} = 3,17$, $\text{Cu}_I - \text{OH}_{II} = 2,08$, $\text{Cu}_I - \text{OH}_I = 2,00$, $\text{Cu}_I - \text{O}_I = 2,35$, $\text{Cu}_{II} - \text{OH}_{II} = 2,05$, $\text{Cu}_{II} - \text{OH}_I = 2,27$, $\text{Cu}_{II} - \text{O}_I = 2,18$, $\text{OH}_{II} - \text{OH}_{II} = 3,03$, $\text{OH}_{II} - \text{OH}_I = 4,97$, $\text{OH}_{II} - \text{O}_{II} = 2,60$ (bis 2,46), $\text{OH}_I - \text{O}_{II} = 2,94$ (bis 2,78), $\text{N} - \text{N} = 4,01$; $\text{N} - \text{O} = 1,21$ (bis 1,30), $\text{O} - \text{O} = 2,10$ (bis 2,25) (angenommen).

Die gefundene Struktur ist eine typische *Schichtstruktur*. Wie erwähnt, bilden die Cu-Atome ein pseudohexagonales Netz $(001)_0$ mit $a' = 3,03$, $a'' = 3,17 \text{ \AA}$ und $\alpha = 118^\circ 28'$ (Fig. 5—7), zu dessen beiden Seiten sich die OH- und NO_3 -Ionen befinden. Jedes Cu ist deformiert-oktaedrisch von $6 = 4 + 2$ OH- bzw. O-Teilchen umgeben, mit den Abständen:

$$\begin{array}{l} \text{Cu}_I - \left\{ \begin{array}{l} 2 \text{ OH}_I = 2,00 \text{ \AA} \\ 2 \text{ OH}_{II} = 2,08 \\ 2 \text{ O}_I = 2,35 \end{array} \right. \quad \text{Cu}_{II} - \left\{ \begin{array}{l} 4 \text{ OH}_{II} = 2,05 \text{ \AA} \\ 1 \text{ O}_I = 2,18 \\ 1 \text{ OH}_I = 2,27 \end{array} \right. \end{array}$$

Die vier nahe benachbarten Teilchen bilden eine ebene, nahezu quadratische Koordination. Jede Oktaederecke $(\text{OH}_I, \text{OH}_{II}, \text{O}_I)$ gehört zu drei verschiedenen Oktaedern; die stereochemische Formulierung lautet daher:



Die einzelne Oktaederschicht weist die Zusammensetzung $\text{AB}_6/3 = \text{AB}_2$, wie die Schichten im $\text{Mg}(\text{OH})_2 - \text{C}6$ -Typ, auf. *Feitknecht*¹⁾ vermutete schon früher, dass viele basische Salze der Zusammensetzung $\text{MeX}_2 \cdot 3\text{Me}(\text{OH})_2 = \text{Me}_4\text{X}_2(\text{OH})_6$ eine schichtartige Struktur haben müssen, welche die Schicht des hexagonalen C6-Typus mehr oder weniger verzerrt enthält. Es ergab sich dies aus der blättrigen Aus-

¹⁾ W. Feitknecht, Helv. 19, 467 (1936) [Basische Salze zweiwertiger Metalle, Co-Halogenide].

bildungsform der Kristalle und aus der Möglichkeit einer teilweise hexagonalen Indizierung der Pulverdiagramme. Die Anordnungsweise der X und OH um das pseudo-hexagonale Me-Netz blieb aber noch unbekannt.

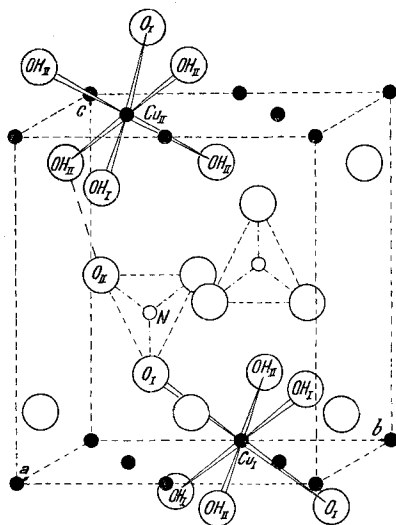


Fig. 5.

Elementarzelle von basischem Kupfernitrat.

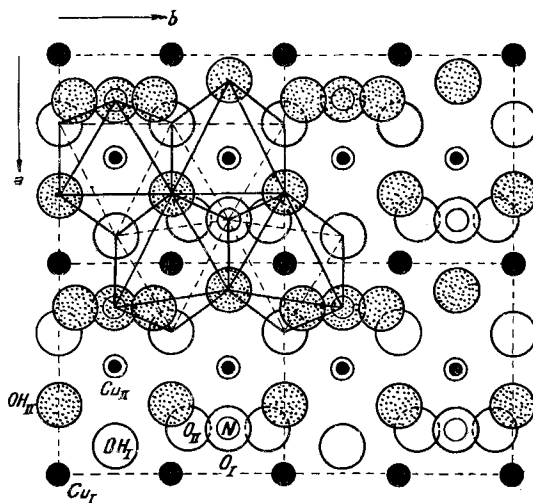


Fig. 6.

Die Struktur von basischem Kupfernitrat parallel [001] projiziert (4 Elementarzellen) [Cu_I, Cu_{II} in der Zeichenebene; leere Kreise unterhalb, punktierte Kreise oberhalb der Zeichenebene].

In der Tat kann die Struktur des basischen Kupfernitrats als Abwandlung des hexagonalen C6-Typus aufgefasst werden [Vervierfachung der Elementarzelle, leichte Deformation der hexagonalen zur monoklinen Symmetrie]. Sie ist mit dem basischen Kupferbromid¹⁾ isotyp; an Stelle der Br-Ionen treten die NO₃-Radikale. Die Figuren 5–7 zeigen eine perspektive Ansicht der Elementarzelle und eine Projektion längs [001] bzw. [100].

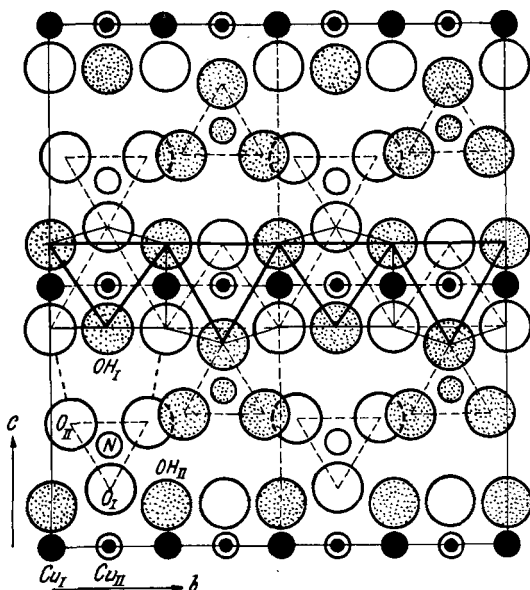


Fig. 7.

Die Struktur von basischem Kupfernitrats parallel [100] projiziert (4 Elementarzellen) [Cu_{II} in der Zeichenebene; leere Kreise hinter, punktierte Kreise vor der Zeichenebene].

Die Abstände (OH)_{II}—O_{II} = 2,60 bis 2,46Å [2,60 gilt für das „kleine“ NO₃-Dreieck (N—O = 1,21), 2,46 für das weniger wahrscheinliche „grosse“ (N—O = 1,30)] werden als Wasserstoffbindungen O—H···O, welche die einzelnen Schichten über die NO₃-Gruppen zusammenhalten, interpretiert.

In Tab. 4 sind die Koordinationsverhältnisse von Cu^{II} in verschiedenen Kristallstrukturen zusammengestellt. Alle diese Verbindungen sind Oktaeder-Schichtstrukturen oder es lassen sich in ihnen Schichten als wesentliche Baumotive herausgreifen. Beim Bandyilit²⁾³⁾ liegen etwas kompliziertere Verhältnisse (Cu-Doppelschichten, Verknüpfung zweier Netze über BO₄-Tetraeder, Verknüpfung der Doppelschichten über Cl-Atome) vor.

¹⁾ F. Aebi, Helv. **31**, 369 (1948) [Bas. Cu-Bromid].

²⁾ B. Fornaseri, Periodico di Mineralogia (Roma) **19**, 157 (1950).

³⁾ R. L. Collin, Acta Cryst. **4**, 204 (1951) [Bandyilit].

Tabelle 4.

Vergleich der Koordinationsverhältnisse der Cu^{II} -Atome in verschiedenen Kristallstrukturen.

Verbindung	Abstände der nächsten Nachbarn	KZ	Literatur, Bem.
CuCl_2	4 Cl = 2,30 + 2 Cl = 2,95	4 + 2	1)
$\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ = Antofagastit	2 O = 2,01 2 Cl = 2,31 + 2 Cl = 2,98	(2 + 2) + 2	1)
CsCuCl_3	4 Cl = 2,30 + 2 Cl = 2,65	4 + 2	1)
$\text{K}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ = Mitscherlichit	2 O = 1,97 2 Cl = 2,32 + 2 Cl = 2,95	(2 + 2) + 2	1)
$\text{Cu}_4\text{Br}_2(\text{OH})_6$	4 OH = 2,0 + 2 Br = 3,0 oder 4 OH = 2,00 + $\begin{cases} 1 \text{ Br} = 2,8 \\ 1 \text{ OH} = 2,3 \end{cases}$	4 + 2 oder 4 + 1 + 1	2); nach 3) mit instabiler Phase von Atakamit $\text{Cu}_4\text{Cl}_2(\text{OH})_6$ isomorph
$\text{Cu}_4\text{Cl}_2(\text{OH})_6$ = Atakamit	4 OH = 2,02 + 2 Cl = 2,76 oder 4 OH = 2,00 + $\begin{cases} 1 \text{ Cl} = 2,75 \\ 1 \text{ OH} = 2,36 \end{cases}$	4 + 2 oder 4 + 1 + 1	1)
$\text{Cu}_4(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_6$	4 OH = 2,04 + 2 O = 2,35 oder 4 OH = 2,05 + $\begin{cases} 1 \text{ O} = 2,18 \\ 1 \text{ OH} = 2,27 \end{cases}$	4 + 2 oder 4 + 1 + 1	mit dem Bromid isotyp
$\text{CuB}_2\text{O}_4 \cdot \text{CuCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ = Bandyilit	4 O = 1,90 + 2 Cl = 2,77 bzw. 4 OH = 1,98 + 2 Cl = 2,80	4 + 2 4 + 2	4) 5)
$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ = Malachit	2 O, 2 OH = 1,98 + 2 O = 2,71 oder 2 O, 2 OH = 2,01 + 2 O = 2,41	 4 + 2	6)

Wir danken Herrn Prof. Dr. W. Feitknecht für die Anregung zu dieser Arbeit und sein bekundetes Interesse, Herrn Dr. H. Bürki für die Herstellung der Weissenberg-Aufnahmen, Herrn Prof. Dr. M. Schürer für die Benutzung einer Rechenmaschine, der International Business Machines (Extension Suisse) für die Benutzung einer Hollerith-Anlage und der Stiftung zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung an der Bernischen Hochschule für Unterstützung bestens.

1) A. F. Wells, Acta Cryst. 2, 175 (1949) [Atakamit, Übersicht].

2) F. Aebi, Helv. 31, 369 (1948) [Bas. Cu-Bromid].

3) F. Aebi, Acta Cryst. 3, 370 (1950) [Bas. Cu-Bromid und -Chlorid].

4) B. Fornaseri, Periodico di Mineralogia (Roma) 19, 157 (1950).

5) R. L. Collin, Acta Cryst. 4, 204 (1951) [Bandyilit].

6) A. F. Wells, Acta Cryst. 4, 200 (1951) [Malachit].

SUMMARY.

The complete crystal structure of monoclinic basic copper nitrate was determined by means of *Patterson*-, trial and error- and *Fourier*-methods. The lattice constants, space group and atomic coordinates are tabulated on p. 383. The Cu atoms form a pseudo-hexagonal net (001) with Cu—Cu = 3,03 resp. 3,17 Å. Each Cu_I is surrounded by 2 OH_I, 2 OH_{II} and 2 O_I (of NO₃-groups) at the distances 2,00, 2,08 and 2,35 Å (deformed octahedron); each Cu_{II} in an analogous way by 4 OH_{II}, 1 O_I and 1 OH_I at 2,05, 2,18 and 2,27 Å. The structure shows layers of octahedra (of the *C*6-type) CuX_{6/3} = CuX₂ (X = OH_I, OH_{II}, O_I). The distance OH_{II}—O_{II} is 2,46—2,60 Å and is interpreted as a hydrogen bond O—H_{II}···O_{II}. The layers of octahedra are linked together by these H-bonds via the NO₃-groups, which are nearly normal to the layer planes. Contrary to many layer structures this compound is optically positive, apparently a result of the position of the nitrate groups. The crystal structure is isotypical with the basic copper bromide.

Mineralogisch-petrographisches Institut,
Abt. für Kristallographie und Strukturlehre,
Universität Bern.

47. Über Spirocyclo-xanthenyl-(9)-hydantoin-(5')

von Martha Trissler und B. Prijs.

(19. XII. 51.)

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über spirocyclische Hydantoine, über die wir noch berichten werden, interessierten wir uns für die Eigenschaften von Spirocyclo-xanthenyl-(9)-hydantoin-(5') (III). Bei Versuchen, diese Verbindung mit Xanthon (I) als Ausgangsmaterial zu synthetisieren, zeigte es sich, dass die Hydantoin-synthese unter den üblichen Bedingungen¹⁾ nicht zum Ziel führt.

H. R. Henze und Mitarb.²⁾ geben nun ein Verfahren an, nach welchem sonst schwer zugängliche Hydantoine in guter Ausbeute darstellbar sind. Sie ersetzen den verdünnten Alkohol als Lösungsmittel durch Acetamid und erhitzen die Reaktionsmischung im Autoklav.

¹⁾ Zur Methode vgl. *H. Th. Bucherer & V. A. Lieb*, J. pr. 141, 26 (1934).

²⁾ *H. R. Henze & L. M. Long*, Am. Soc. 63, 1936 (1941); *H. R. Henze & L. G. Nunn*, J. Org. Chem. 12, 543 (1947).