

260. Die Kristallstruktur von  $\text{CuOHCl}^1)$ 

von Y. Iitaka, S. Locchi und H. R. Oswald

(6. X. 61)

**1. Einleitung.** – Das Kupfer(II)-hydroxidchlorid I der Formel  $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{CuCl}_2$  oder  $\text{CuOHCl}$  wurde erstmals von ROUSSEAU<sup>2)</sup> durch hydrothermale Synthese aus  $\text{CuCl}_2$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$  und Magnesit oder Marmor bei  $250^\circ$  hergestellt. FEITKNECHT & MAGET<sup>3)</sup> bestätigten diese Angaben und zeigten, dass statt Magnesit oder Marmor auch  $\text{CuO}$  verwendet werden kann. Vorläufige Arbeiten über die kristallographischen Eigenschaften der Verbindung wurden von NOWACKI & MAGET<sup>4)</sup> und von OSWALD & FEITKNECHT<sup>5)</sup> durchgeführt. Auf Grund von Pulveraufnahmen kamen die letzteren Autoren zum Schluss, dass der von AEBI<sup>6)</sup> aus theoretischen Überlegungen hergeleitete schematische Strukturvorschlag für  $\text{CuOHCl}$  prinzipiell richtig sei. Im Hinblick auf das grosse Interesse, das heute den Koordinationsverhältnissen des Kupfer-(II)-Ions entgegengebracht wird, wurde eine vollständige Kristallstruktur-Untersuchung dieser Verbindung mit Einkristallen durchgeführt.

**2. Experimentelles.** – Die Kristalle wurden durch 72stündige hydrothermale Synthese bei  $250^\circ$  aus 10 g  $\text{CuCl}_2$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$  und 1 g  $\text{CuO}$  hergestellt und durch Auswaschen mit warmem Äthanol isoliert. Die chemische Analyse ergab innerhalb der Fehlergrenzen die Zusammensetzung  $\text{CuOHCl}$ . Die olivgrünen, monoklinen Kristalle sind ziemlich dicke, sechseckige, zum Teil verzwilligte oder verwachsene Platten. Die Plattenebene entspricht der (001)-Fläche. (Nach unserer Aufstellung werden gegenüber NOWACKI & MAGET<sup>4)</sup> die  $a$ - und  $c$ -Achsen vertauscht.) Zwei Kristalle mit je ungefähr 0,05 mm Durchmesser wurden für die WEISSENBERG-Aufnahmen verwendet. Der eine wurde zur Aufnahme der ( $0kl$ )-Reflexe um die  $a$ -Achse gedreht, der zweite um die  $b$ -Achse, was die ( $h0l$ ), ( $h1l$ ), ( $h2l$ ) und ( $h3l$ )-Reflexe ergab. Ein dritter Kristall der gleichen Grösse wurde zur Aufnahme der ( $h\bar{h}0$ )-Reflexe auf der Präcessionskamera nach BUERGER verwendet. Die WEISSENBERG-Aufnahmen erfolgten mit ungefilterter Kupferstrahlung, und die BUERGER-Aufnahmen wurden mit ungefilterter Mo-Strahlung hergestellt.

Die aus diesen Aufnahmen erhaltenen Gitterkonstanten und systematischen Auslöschungen [( $h0l$ ) für  $h = \text{ungerade}$ , ( $0k0$ ) für  $k = \text{ungerade}$ ] stimmen mit der von NOWACKI & MAGET<sup>4)</sup> und OSWALD & FEITKNECHT<sup>5)</sup> ermittelten monoklinen Elementarzelle überein:

$$\begin{array}{ll} a = 5,55_5 \pm 0,002 \text{ \AA} & b = 6,67_1 \pm 0,004 \text{ \AA} \\ c = 6,12_7 \pm 0,002 \text{ \AA} & \beta = 114^\circ 53' \pm 2' \end{array}$$

$$\text{Raumgruppe } C_{2h}^5 - P 2_1/a$$

Die Gitterkonstanten wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate mit 32 ( $h0l$ )- und 29 ( $0kl$ )-Reflexen aus WEISSENBERG-Aufnahmen erhalten: sie stimmen sehr

1) Mitt. Nr. 126, Abteilung für Kristallographie und Strukturlehre, Mineralogisches Institut, Universität Bern.

2) M. G. ROUSSEAU, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. 170, 1262 (1890).

3) W. FEITKNECHT & K. MAGET, Helv. 32, 1639 (1949).

4) W. NOWACKI & K. MAGET, Experientia 88, 55 (1952).

5) H. R. OSWALD & W. FEITKNECHT, Helv. 44, 847 (1961).

6) F. AEBI, Acta crystallogr. 7, 26 (1954).

gut mit denjenigen aus Pulveraufnahmen mit KCl-Eichung<sup>5)</sup> überein. Das röntgenographische Achsenverhältnis beträgt:  $a : b : c = 0,8327 : 1 : 0,9184$  und stimmt befriedigend mit dem von NOWACKI & MAGET<sup>4)</sup> optisch gemessenen überein:  $a : b : c = 0,8308 : 1 : 0,9165$ . Die Elementarzelle enthält 4 Formeleinheiten  $\text{CuOHCl}$ ; ihr Volumen beträgt  $205,9_5 \text{ \AA}^3$ . Damit ergibt sich eine berechnete Dichte von  $3,77 \text{ g cm}^{-3}$ , während von OSWALD & FEITKNECHT<sup>5)</sup>  $3,76 \text{ g cm}^{-3}$  gemessen wurden. Die Intensitäten wurden aus integrierten WEISSENBERG-Aufnahmen mit verschiedenen Belichtungszeiten bestimmt. Es erfolgten Korrekturen für LORENTZ- und Polarisationsfaktor, dagegen wurde keine Absorptionskorrektur angebracht. In einem späteren Stadium wurden zur Vermeidung der Extinktion die Intensitäten der stärksten Reflexe aus Pulveraufnahmen auf der GUINIER-Kamera nach DE WOLFF<sup>7)</sup> verwendet. Dabei wurden Fehler durch Orientierung und Absorption möglichst vermieden. Die Pulveraufnahmen wurden mit  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung und mit verschiedenen Belichtungszeiten hergestellt.

**3. Strukturbestimmung.** – Die Atomformfaktoren wurden nach der dreiteiligen GAUSS'schen Entwicklungsformel (FORSYTH & WELLS<sup>8)</sup>) berechnet. Die Koeffizienten der Formel wurden für Kupfer ( $\text{Cu}^0$ ) und Chlor ( $\text{Cl}^0$ ) entsprechend den Streufaktoren von VIERVOLL & ØGRIM<sup>9)</sup>, für Sauerstoff ( $\text{O}^0$ ) entsprechend denjenigen von BERGHUIS *et al.*<sup>10)</sup> eingesetzt.

Es wurde vorerst das schematische Strukturmodell nach AEBI<sup>6)</sup> angenommen und daraus die Strukturformfaktoren der ( $0kl$ )-Reflexe für die Kupferatome berechnet ( $F_{\text{ber.}}$ ). Durch Vergleich mit den  $F_{\text{beob.}}$  ergab sich ein offensichtlich zu hoher  $R$  (= Reliability)-Index von 79%, was durch wenig genaue Lage der schweren Atome erklärt wurde. Dann wurden auf einem VON ELLER-Photosummatoren PATTERSON-Projektionen angefertigt. Die Projektion entlang der  $a$ -Achse ergab die ungefähre Lage der Kupferatome, die nicht genau in der (001)-Ebene, sondern mit einer Abweichung von ca.  $0,2 \text{ \AA}$  nach oben und nach unten in einer schwach gewellten Schicht liegen. Mit den nach dieser neuen Annahme berechneten Strukturformfaktoren der ( $0kl$ )-Reflexe für Kupferatome wurde nun ein  $R$ -Wert von 56% erhalten.

Die PATTERSON-Projektionen entlang der  $a$ - und  $b$ -Achse ergaben auch die ungefähren Lagen der Cl-Atome.

Die Lagen der Sauerstoff-Atome wurden aus den PATTERSON-Projektionen nicht deutlich ersichtlich. Sie wurden aber aus den drei FOURIER-Synthesen entlang der  $a$ -,  $b$ - und  $c$ -Achse und aus Differenz-FOURIER-Synthesen klar angezeigt. In diesem Stadium wurden unter Berücksichtigung der Cu-, Cl- und Sauerstoff-Atome für die ( $0kl$ )-, ( $h0l$ )- und ( $hk0$ )-Ebenen  $R$ -Werte von 27,4%, 27,3% und 28,3% erhalten.

Die weitere Verfeinerung der Struktur wurde mit Hilfe der drei Differenz-FOURIER-Synthesen entlang der  $a$ -,  $b$ - und  $c$ -Achse ausgeführt, wobei sich  $R$ -Werte von 19,3% ( $0kl$ ), 21,6% ( $h0l$ ), 20,7% ( $h1l$ ), 25,4% ( $h2l$ ) und 25,0% ( $hk0$ ) ergaben. In diesem Stadium wurde bemerkt, dass die Intensitäten der stärksten Reflexe durch Extinktion beeinflusst waren. Aus diesem Grund wurden 18 ( $0kl$ ), 11 ( $h0l$ ), 3 ( $h1l$ ) und 12 ( $h2l$ )-Reflexe ausgeschlossen. Die verbleibenden 213

<sup>7)</sup> P. M. DE WOLFF, *Acta crystallogr.* 1, 207 (1948).

<sup>8)</sup> J. B. FORSYTH & M. WELLS, *Acta crystallogr.* 12, 412 (1959).

<sup>9)</sup> H. VIERVOLL & O. ØGRIM, *Acta crystallogr.* 2, 277 (1949).

<sup>10)</sup> J. BERGHUIS *et al.*, *Acta crystallogr.* 8, 478 (1955).

(0kl), (h0l), (h1l), (h2l)-Reflexe wurden einer dreidimensionalen «Kleinst-Quadrate»-Verfeinerung unterworfen. Das Programm dazu wurde für die «BULL-Gamma AET»-Rechenanlage geschrieben, um die Funktion

$$\sum w(hkl) [F_{\text{beob.}}^2(hkl) - F_{\text{ber.}}^2(hkl)]^2$$

unter Anwendung von diagonalen Annäherungen zu minimalisieren. Dabei ist auch die Verfeinerung eines individuellen, isotropen Temperaturfaktors für jedes Atom eingeschlossen. Den einzelnen Reflexen wurden folgende «Gewichte» zugeordnet:

$$w(hkl) = \frac{1}{F_{\text{beob.}}^4(hkl)}, \text{ wenn } |F_{\text{beob.}}(hkl)| > 4 F_{\text{beob. min.}}$$

$$w(hkl) = \frac{1}{256 F_{\text{beob. min.}}^4}, \text{ wenn } |F_{\text{beob.}}(hkl)| \leq 4 F_{\text{beob. min.}}$$

Dabei entspricht  $F_{\text{beob. min.}}$  dem kleinsten beobachtbaren  $F_{\text{beob.}}$ -Wert, der mit 5,0 eingesetzt wurde.

Die erste Kleinst-Quadrate-Verfeinerung brauchte drei Zyklen, wobei der  $R$ -Wert von 15,6% auf 13,1% fiel. Dann wurden die ausgeschlossenen Reflexe für die Extinktion korrigiert. Zum Teil wurden hierzu die Intensitäten aus Pulveraufnahmen verwendet (siehe Abschn. 2). Diese Reflexe sind in Tabelle 1, welche die beobachteten und die zuletzt berechneten Strukturformeln enthält, mit «\*» bezeichnet. Diejenigen Reflexe, deren Intensitäten wegen Koinzidenzen nicht mit Sicherheit aus

Tabelle 1. Vergleich von gemessenen und berechneten Strukturformeln für CuOHCl  
Die negativen Indices und Werte sind statt mit «-» mit «0» bezeichnet

h	k	l	F <sub>beob.</sub>	F <sub>ber.</sub>	h	k	l	F <sub>beob.</sub>	F <sub>ber.</sub>	h	k	l	F <sub>beob.</sub>	F <sub>ber.</sub>	h	k	l	F <sub>beob.</sub>	F <sub>ber.</sub>
0	0	0	100	100	0	0	0	100	100	0	0	0	100	100	0	0	0	100	100
0	0	1	151	151	0	0	1	151	151	0	0	1	151	151	0	0	1	151	151
0	0	2	116	116	0	0	2	116	116	0	0	2	116	116	0	0	2	116	116
0	0	3	71	71	0	0	3	71	71	0	0	3	71	71	0	0	3	71	71
0	0	4	27	27	0	0	4	27	27	0	0	4	27	27	0	0	4	27	27
0	0	5	13	13	0	0	5	13	13	0	0	5	13	13	0	0	5	13	13
0	0	6	7	7	0	0	6	7	7	0	0	6	7	7	0	0	6	7	7
0	0	7	4	4	0	0	7	4	4	0	0	7	4	4	0	0	7	4	4
0	0	8	3	3	0	0	8	3	3	0	0	8	3	3	0	0	8	3	3
0	0	9	2	2	0	0	9	2	2	0	0	9	2	2	0	0	9	2	2
0	0	10	1	1	0	0	10	1	1	0	0	10	1	1	0	0	10	1	1
0	1	0	151	151	0	1	0	151	151	0	1	0	151	151	0	1	0	151	151
0	1	1	116	116	0	1	1	116	116	0	1	1	116	116	0	1	1	116	116
0	1	2	71	71	0	1	2	71	71	0	1	2	71	71	0	1	2	71	71
0	1	3	27	27	0	1	3	27	27	0	1	3	27	27	0	1	3	27	27
0	1	4	13	13	0	1	4	13	13	0	1	4	13	13	0	1	4	13	13
0	1	5	7	7	0	1	5	7	7	0	1	5	7	7	0	1	5	7	7
0	1	6	4	4	0	1	6	4	4	0	1	6	4	4	0	1	6	4	4
0	1	7	3	3	0	1	7	3	3	0	1	7	3	3	0	1	7	3	3
0	1	8	2	2	0	1	8	2	2	0	1	8	2	2	0	1	8	2	2
0	1	9	1	1	0	1	9	1	1	0	1	9	1	1	0	1	9	1	1
0	1	10	0	0	0	1	10	0	0	0	1	10	0	0	0	1	10	0	0
0	2	0	151	151	0	2	0	151	151	0	2	0	151	151	0	2	0	151	151
0	2	1	116	116	0	2	1	116	116	0	2	1	116	116	0	2	1	116	116
0	2	2	71	71	0	2	2	71	71	0	2	2	71	71	0	2	2	71	71
0	2	3	27	27	0	2	3	27	27	0	2	3	27	27	0	2	3	27	27
0	2	4	13	13	0	2	4	13	13	0	2	4	13	13	0	2	4	13	13
0	2	5	7	7	0	2	5	7	7	0	2	5	7	7	0	2	5	7	7
0	2	6	4	4	0	2	6	4	4	0	2	6	4	4	0	2	6	4	4
0	2	7	3	3	0	2	7	3	3	0	2	7	3	3	0	2	7	3	3
0	2	8	2	2	0	2	8	2	2	0	2	8	2	2	0	2	8	2	2
0	2	9	1	1	0	2	9	1	1	0	2	9	1	1	0	2	9	1	1
0	2	10	0	0	0	2	10	0	0	0	2	10	0	0	0	2	10	0	0
0	3	0	151	151	0	3	0	151	151	0	3	0	151	151	0	3	0	151	151
0	3	1	116	116	0	3	1	116	116	0	3	1	116	116	0	3	1	116	116
0	3	2	71	71	0	3	2	71	71	0	3	2	71	71	0	3	2	71	71
0	3	3	27	27	0	3	3	27	27	0	3	3	27	27	0	3	3	27	27
0	3	4	13	13	0	3	4	13	13	0	3	4	13	13	0	3	4	13	13
0	3	5	7	7	0	3	5	7	7	0	3	5	7	7	0	3	5	7	7
0	3	6	4	4	0	3	6	4	4	0	3	6	4	4	0	3	6	4	4
0	3	7	3	3	0	3	7	3	3	0	3	7	3	3	0	3	7	3	3
0	3	8	2	2	0	3	8	2	2	0	3	8	2	2	0	3	8	2	2
0	3	9	1	1	0	3	9	1	1	0	3	9	1	1	0	3	9	1	1
0	3	10	0	0	0	3	10	0	0	0	3	10	0	0	0	3	10	0	0
0	4	0	151	151	0	4	0	151	151	0	4	0	151	151	0	4	0	151	151
0	4	1	116	116	0	4	1	116	116	0	4	1	116	116	0	4	1	116	116
0	4	2	71	71	0	4	2	71	71	0	4	2	71	71	0	4	2	71	71
0	4	3	27	27	0	4	3	27	27	0	4	3	27	27	0	4	3	27	27
0	4	4	13	13	0	4	4	13	13	0	4	4	13	13	0	4	4	13	13
0	4	5	7	7	0	4	5	7	7	0	4	5	7	7	0	4	5	7	7
0	4	6	4	4	0	4	6	4	4	0	4	6	4	4	0	4	6	4	4
0	4	7	3	3	0	4	7	3	3	0	4	7	3	3	0	4	7	3	3
0	4	8	2	2	0	4	8	2	2	0	4	8	2	2	0	4	8	2	2
0	4	9	1	1	0	4	9	1	1	0	4	9	1	1	0	4	9	1	1
0	4	10	0	0	0	4	10	0	0	0	4	10	0	0	0	4	10	0	0
0	5	0	151	151	0	5	0	151	151	0	5	0	151	151	0	5	0	151	151
0	5	1	116	116	0	5	1	116	116	0	5	1	116	116	0	5	1	116	116
0	5	2	71	71	0	5	2	71	71	0	5	2	71	71	0	5	2	71	71
0	5	3	27	27	0	5	3	27	27	0	5	3	27	27	0	5	3	27	27
0	5	4	13	13	0	5	4	13	13	0	5	4	13	13	0	5	4	13	13
0	5	5	7	7	0	5	5	7	7	0	5	5	7	7	0	5	5	7	7
0	5	6	4	4	0	5	6	4	4	0	5	6	4	4	0	5	6	4	4
0	5	7	3	3	0	5	7	3	3	0	5	7	3	3	0	5	7	3	3
0	5	8	2	2	0	5	8	2	2	0	5	8	2	2	0	5	8	2	2
0	5	9	1	1	0	5	9	1	1	0	5	9	1	1	0	5	9	1	1
0	5	10	0	0	0	5	10	0	0	0	5	10	0	0	0	5	10	0	0
1	0	0	151	151	1	0	0	151	151	1	0	0	151	151	1	0	0	151	151
1	0	1	116	116	1	0	1	116	116	1	0	1	116	116	1	0	1	116	116
1	0	2	71	71	1	0	2	71	71	1	0	2	71	71	1	0	2	71	71
1	0	3	27	27	1	0	3	27	27	1	0	3	27	27	1	0	3	27	27
1	0	4	13	13	1	0	4	13	13	1	0	4	13	13	1	0	4	13	13
1	0	5	7	7	1	0	5	7	7	1	0	5	7	7	1	0	5	7	7
1	0	6	4	4	1	0	6	4	4	1	0	6	4	4	1	0	6	4	4
1	0	7	3	3	1	0	7	3	3	1	0	7	3	3	1	0	7	3	3
1	0	8	2	2	1	0	8	2	2	1	0	8	2	2	1	0	8	2	2
1	0	9	1	1	1	0	9	1	1	1	0	9	1	1	1	0	9	1	1
1	0	10	0	0	0	0	10	0	0	0	0	10	0	0	0	0	10	0	0
1	1	0	151	151	1	1	0	151	151	1	1	0	151	151	1	1	0	151	151
1	1	1	116	116	1	1	1	116	116	1	1	1	116	116	1	1	1	116	116
1	1	2	71	71	1	1	2	71	71	1	1	2	71	71	1	1	2	71	71
1	1	3	27	27	1	1	3	27	27	1	1	3	27	27	1	1	3	27	27
1	1	4	13	13	1	1	4	13	13	1	1	4	13	13	1	1	4	13	13
1	1	5	7	7	1	1	5	7	7	1	1	5	7	7	1	1	5	7	7
1	1	6	4	4	1	1	6	4	4	1	1	6	4	4	1	1	6	4	4
1	1	7	3	3	1	1	7	3	3	1	1	7	3	3	1	1	7	3	3
1	1	8	2	2	1	1	8	2	2	1	1	8	2	2	1	1	8	2	2
1	1	9	1	1	1	1	9	1	1										

den Pulveraufnahmen erhalten werden konnten, wurden unter folgender Annahme für die Extinktion korrigiert:

$$I_{\text{beob.korr.}} = I_{\text{beob.}} / (1 - g \cdot I_{\text{beob.}}) \quad (\text{DARWIN}^{11}),$$

wobei  $g$  durch Auftragen von  $\ln(I_{\text{ber.}}/I_{\text{beob.}})$  gegen  $I_{\text{ber.}}$  bestimmt wurde. In Tab. 1 werden diese Reflexe mit «+» bezeichnet.

Die zweite dreidimensionale Kleinst-Quadrate-Verfeinerung schloss alle 345(0kl), (h0l), (h1l), (h2l), (h3l) und (hk0)-Reflexe ein und brauchte drei Zyklen. Der Hergang der Verfeinerung ist in Tab. 2 zusammengefasst.

Tabelle 2. Hergang der zweiten «Kleinst-Quadrate-Verfeinerung»

Zyklus	Anfang	nach 1.	nach 2.	nach 3.
$R_1$	13,04	13,01	13,00	12,98%
$R_2$	15,70	15,64	15,07%	

$$R_1 = \frac{\sum \|F_{\text{beob.}} - F_{\text{ber.}}\|}{\sum |F_{\text{beob.}}|} \times 100 \quad R_2 = \frac{\sum w (F_{\text{beob.}}^2 - F_{\text{ber.}}^2)^2}{\sum w F_{\text{ber.}}^2} \times 100$$

Die endgültigen Atomparameter und die aus den Koeffizienten der Normalgleichungen im letzten Kleinst-Quadrate-Verfeinerungszyklus berechneten mittleren Fehler («standard deviations») sind in Tab. 3 verzeichnet.

Tabelle 3. Atom-Parameter (in Achsenbruchteilen), individuelle Temperaturfaktoren u. mittlere Fehler

	$x$	$y$	$z$	$B$
Cu	0,25408 ± 0,0025 Å	0,11730 ± 0,0034 Å	- 0,03188 ± 0,0023 Å	1,29 ± 0,04
Cl	0,32196 ± 0,0040 Å	0,41011 ± 0,0051 Å	- 0,31204 ± 0,0036 Å	0,79 ± 0,07
O	0,15493 ± 0,0131 Å	0,34931 ± 0,0149 Å	0,12268 ± 0,0112 Å	1,00 ± 0,20

**4. Diskussion der Struktur.** – Die Projektionen der Struktur von CuOHCl entlang der  $a$ -,  $b$ - und  $c$ -Achse sind in Fig. 1 (a), (b) und (c) dargestellt. Die Struktur lässt sich ähnlich wie diejenige von  $\beta$ -ZnOHCl<sup>12)</sup> aus dem C6-Typ ableiten: Verzerrt-hexagonale Schichten von Kupferatomen parallel (001), die beidseitig von gemischten, geordneten Anionenschichten umgeben sind. Jedes Kupferatom ist mit 3 OH-Gruppen und 3 Cl-Atomen koordiniert. Die Schichtenfolge ist jedoch anders als bei  $\beta$ -ZnOHCl, wo die Elementarzelle zwei durch eine Gleitebene verbundene ZnOHCl-Schichten enthält. Bei CuOHCl ist dagegen nur eine CuOHCl-Schicht pro Zelle vorhanden, gleich wie beim  $\alpha$ -ZnOHCl, das auch die gleiche Raumgruppe besitzt. Diese Anordnung wird deshalb weiter unten als die  $\alpha$ -Form bezeichnet.

Das von AEBI<sup>6)</sup> aus theoretischen Betrachtungen über die Symmetrie substituierter C6-Strukturen vorgeschlagene schematische Modell von CuOHCl wurde durch unsere Strukturbestimmung bestätigt. Darüber hinaus ergab sich die genaue

<sup>12)</sup> H. E. FORSBERG & W. NOWACKI, Acta chem. scand. 13, 1049 (1959).

Koordination um die Kupferatome herum. Diese liegen nicht mehr in einer vollkommenen Ebene wie in  $Mg(OH)_2$  (Brucit) oder in  $\beta-ZnOHCl$ . Sie sind beidseitig um ca.  $0,177 \text{ \AA}$  nach oben und nach unten aus der mittleren Ebene verschoben und bilden so eine leicht gewellte Schicht. Die drei OH-Gruppen und die Cl-Atome bilden

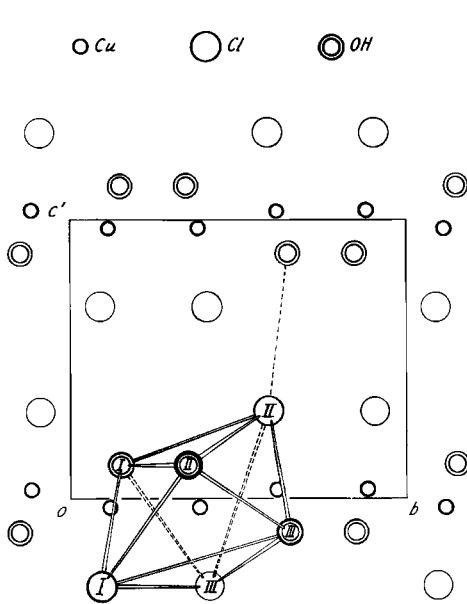


Fig. 1a. *CuOHCl*, Projektion entlang *a*

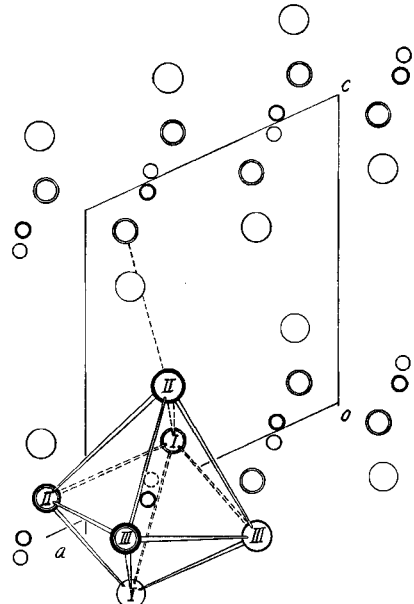


Fig. 1b. *CuOHCl*, Projektion entlang *b*

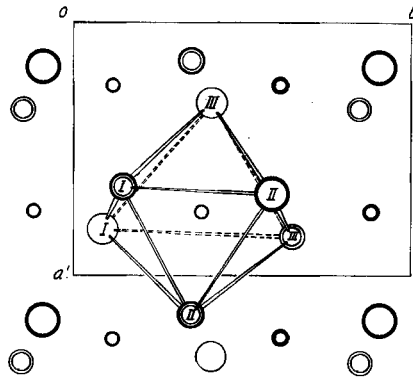


Fig. 1c. *CuOHCl*, Projektion entlang *c*

ein verzerrtes Oktaeder um jedes der vier kristallographisch gleichwertigen Kupferatome. Tabelle 4 enthält die interatomaren Abstände und Winkel innerhalb dieses Oktaeders. Die mittleren Fehler der Atomabstände betragen:  $0,007 \text{ \AA}$  für Cu-Cu,  $0,009 \text{ \AA}$  für Cu-Cl,  $0,023 \text{ \AA}$  für Cu-O,  $0,011 \text{ \AA}$  für Cl-Cl,  $0,024 \text{ \AA}$  für Cl-O,  $0,032 \text{ \AA}$  für O-O.

Tabelle 4. *Interatomare Abstände und Winkel innerhalb eines Cu-Oktaeders*

Cu-Cl <sub>I</sub>	2,72 <sub>0</sub> Å	∠ Cl <sub>III</sub> -Cu-OH <sub>I</sub>	90,3°
Cu-Cl <sub>II</sub>	2,69 <sub>8</sub> Å	∠ OH <sub>I</sub> -Cu-OH <sub>II</sub>	99,2°
Cu-Cl <sub>III</sub>	2,29 <sub>0</sub> Å	∠ OH <sub>II</sub> -Cu-OH <sub>III</sub>	82,6°
Cu-OH <sub>I</sub>	2,00 <sub>0</sub> Å	∠ OH <sub>III</sub> -Cu-Cl <sub>III</sub>	91,6°
Cu-OH <sub>II</sub>	2,03 <sub>2</sub> Å	∠ Cl <sub>I</sub> -Cu-Cl <sub>III</sub>	88,0°
Cu-OH <sub>III</sub>	1,99 <sub>0</sub> Å	∠ Cl <sub>I</sub> -Cu-OH <sub>I</sub>	83,3°
Cl <sub>III</sub> -OH <sub>I</sub>	3,06 <sub>0</sub> Å	∠ Cl <sub>I</sub> -Cu-OH <sub>II</sub>	78,5°
OH <sub>I</sub> -OH <sub>II</sub>	3,07 <sub>7</sub> Å	∠ Cl <sub>I</sub> -Cu-OH <sub>III</sub>	110,3°
OH <sub>II</sub> -OH <sub>III</sub>	2,66 <sub>2</sub> Å	∠ Cl <sub>II</sub> -Cu-Cl <sub>III</sub>	94,9°
OH <sub>III</sub> -Cl <sub>III</sub>	3,08 <sub>7</sub> Å	∠ Cl <sub>II</sub> -Cu-OH <sub>I</sub>	82,1°
Cl <sub>I</sub> -Cl <sub>III</sub>	3,50 <sub>4</sub> Å	∠ Cl <sub>II</sub> -Cu-OH <sub>II</sub>	101,1°
Cl <sub>I</sub> -O <sub>I</sub>	3,19 <sub>4</sub> Å	∠ Cl <sub>II</sub> -Cu-OH <sub>III</sub>	84,3°
Cl <sub>I</sub> -O <sub>II</sub>	3,06 <sub>0</sub> Å	∠ Cl <sub>I</sub> -Cu-Cl <sub>II</sub>	165,1°
Cl <sub>I</sub> -O <sub>III</sub>	3,90 <sub>3</sub> Å	∠ Cl <sub>III</sub> -Cu-OH <sub>II</sub>	162,3°
Cl <sub>II</sub> -Cl <sub>III</sub>	3,68 <sub>8</sub> Å	∠ OH <sub>I</sub> -Cu-OH <sub>III</sub>	166,3°
Cl <sub>II</sub> -O <sub>I</sub>	3,13 <sub>4</sub> Å		
Cl <sub>II</sub> -O <sub>II</sub>	3,67 <sub>8</sub> Å		
Cl <sub>II</sub> -O <sub>III</sub>	3,19 <sub>4</sub> Å		

Tabelle 5. *Koordination um das Kupferatom in einigen Kupferverbindungen*

Verbindung	Abstände zwischen Kupferatom und den umgebenden Atomen in Å				Autor
	Kurze Abstände (verzerrtes Quadrat)		Lange Abstände		
CuCl <sub>2</sub>	4 Cl	2,30	2 Cl	2,95	WELLS <sup>13)</sup>
CuCl <sub>2</sub> , 2 H <sub>2</sub> O	[2 O]	1,925	2 Cl	2,98	PETERSON & LEVY <sup>14)</sup>
	[2 Cl]	2,275			
K <sub>2</sub> CuCl <sub>4</sub> , 2 H <sub>2</sub> O	[2 O]	1,97	2 Cl	2,95	WELLS <sup>13)</sup>
	[2 Cl]	2,32			
CsCuCl <sub>3</sub>	4 Cl	2,30	2 Cl	2,65	WELLS <sup>13)</sup>
3 Cu(OH) <sub>2</sub> , CuCl <sub>2</sub> (Atacamit)	4 OH	2,02	2 Cl	2,76	WELLS <sup>13)</sup>
	4 OH	2,00	[1 Cl]	2,76	
			[1 OH]	2,36	
3 Cu(OH) <sub>2</sub> , CuCl <sub>2</sub> (Botallackit synth.)	[2 OH]	1,86	2 Cl	2,76	
	[2 OH]	1,95			
	4 OH	1,97	[1 Cl]	2,86	WORONOWA & WEINSTEIN <sup>15)</sup>
			[1 OH]	2,37	

Drei OH-Gruppen und ein Cl-Atom umgeben das Kupferatom in einem verzerrten Quadrat, und zwei weitere Cl-Atome befinden sich beidseitig des Quadrates in beträchtlich grösserer Entfernung vom Kupferatom. Die bekannte [4 + 2]-Koor-

<sup>13)</sup> A. F. WELLS, *Acta crystallogr.* **2**, 175 (1949).

<sup>14)</sup> S. W. PETERSON & H. A. LEVY, *J. chem. Physics* **26**, 220 (1957).

<sup>15)</sup> A. A. WORONOWA & B. K. WEINSTEIN, *Kristallografija* **3**, 444 (1958).

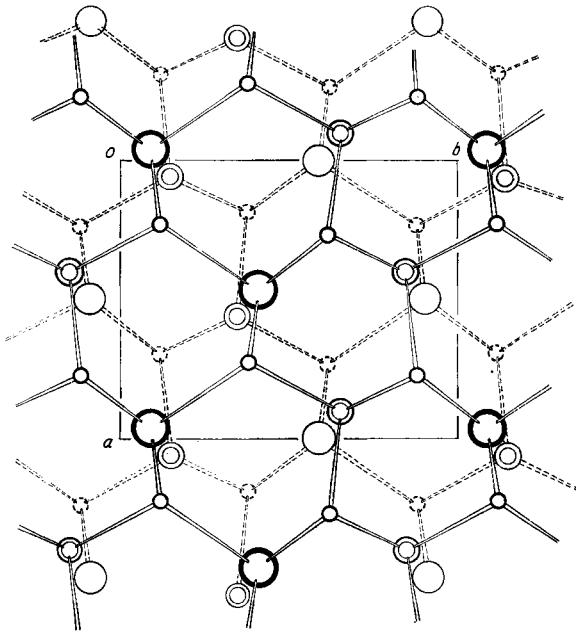


Fig. 2a. Schichtpackung für  $\alpha$ -CuOHCl

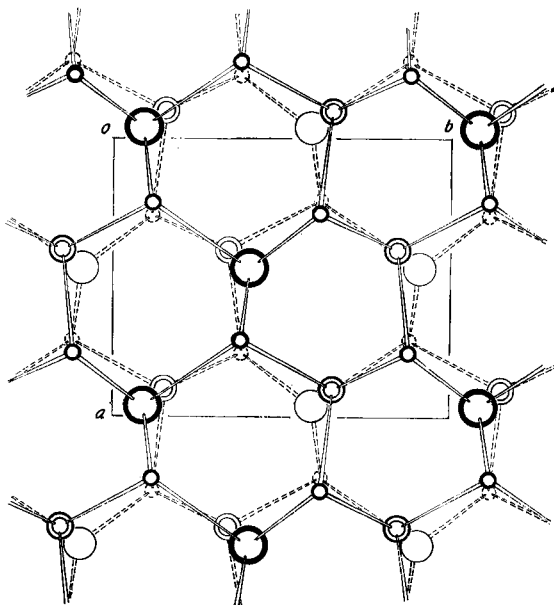


Fig. 2b. Schichtpackung für  $\beta$ -CuOHCl (hypothetische Struktur)

dination des zweiwertigen Kupfers muss in diesem Fall als  $[(3 \text{ OH} + 1 \text{ Cl}) + 2 \text{ Cl}]$  geschrieben werden. Es ist von Interesse, diese Koordination mit den in anderen, ähnlich zusammengesetzten Kupferverbindungen gefundenen Anordnungen zu vergleichen (vgl. Tab. 5).

Die Koordination des  $\text{CuOHCl}$  ( $3 \text{ OH} + 1 \text{ Cl}$ ) innerhalb des Quadrates um das Kupferatom ist bis jetzt nicht beschrieben worden. Die in  $\text{CuOHCl}$  gefundenen Abstände zwischen Cu und OH und Cu und Cl sind aber in guter Übereinstimmung mit schon bekannten Strukturen der Anordnung (2 + 2) oder 4 gleicher Partner. Der längere Cu-Cl-Abstand stimmt auch mit den entsprechenden Abständen der 3 letzten Verbindungen der Tab. 5 überein, ist aber deutlich kürzer als bei den 3 ersten.

Die von OSWALD & FEITKNECHT<sup>5)</sup> erwähnte Tatsache, dass  $\text{CuOHCl}$  verglichen mit anderen  $\text{MeOHCl}$ -Salzen (z. B.  $\alpha$ - und  $\beta$ - $\text{ZnOHCl}$ ) eine verkürzte *a*- und eine verlängerte *b*-Achse besitzt, steht in engem Zusammenhang mit der Koordination um das Kupferatom: die beiden verlängerten Cu-Cl-Abstände im deformierten Oktaeder erstrecken sich nahezu parallel der *b*-Achse (vgl. Fig. 1, a und c).

Der relativ kurze Cu-Cl-Abstand (2,30 Å) innerhalb des deformierten Quadrates um das Kupferatom dürfte dafür verantwortlich sein, dass  $\text{CuOHCl}$  nicht intensiv grün oder blau-grün gefärbt ist wie andere Kupferhydroxidsalze, sondern eine olivgrüne Farbe besitzt.

Die Cu-Cu-Abstände innerhalb der  $\text{CuOHCl}$ -Schicht ergeben sich zu:

$$3,39_1 \text{ \AA}; 3,36_1 \text{ \AA}; 3,02_8 \text{ \AA}; 3,29_4 \text{ \AA}; 3,36_1 \text{ \AA}; 3,29_4 \text{ \AA}.$$

Den kürzesten Abständen zwischen den einzelnen Schichten entsprechen die OH-Cl-Bindungen. Dieser Abstand beträgt 3,21<sub>2</sub> Å. In Fig. 2(a) sind die Schichtpackungen für die oben beschriebene  $\alpha$ -Form, in Fig. 2(b) diejenigen für eine hypothetische  $\text{CuOHCl}$ -Struktur entsprechend einer  $\beta$ -Form dargestellt. Die durchgezogenen Linien entsprechen den Cu-Cl- resp. Cu-O-Bindungen der oberen Schicht, die gestrichelten Linien denjenigen der unteren Schicht. Die Cu-Atome der oberen und der unteren Schicht wurden alle dargestellt, von den O- und Cl-Atomen wurden jedoch nur die einander gegenüber liegenden gezeichnet, d. h. von der oberen Schicht die unteren und von der unteren Schicht die oberen. Deutlich sieht man, dass sowohl in der  $\alpha$ - als auch in der  $\beta$ -Form die OH-Cl-Bindungen die Schichten zusammenhalten (vgl. auch Fig. 1a und b).

Herrn Prof. Dr. W. FEITKNECHT danken wir für sein reges Interesse und für die Durchsicht des Manuskripts bestens. Für die Erlaubnis zur Benützung der WEISSENBERG- und der BUERGER-Kamera und für die Durchsicht des Manuskripts sei Herrn Prof. Dr. W. NOWACKI bestens gedankt. Dem Institut für angewandte Mathematik, Universität Bern (Herrn Prof. Dr. W. NEF und Herrn Dr. R. HÜSSER), verdanken wir die Erlaubnis zur Benützung der elektronischen «BULL Gamma AET»-Rechenanlage.

#### SUMMARY

The crystal structure of  $\text{CuOHCl}$  has been determined by X-ray single crystal methods. The structure was refined by FOURIER methods and by three-dimensional «least square» treatment.  $\text{CuOHCl}$  has a monoclinic cell with

$$a = 5,55_5 \quad b = 6,67_1 \quad c = 6,12_7 \text{ \AA}; \quad \beta = 114^\circ 53'; \quad \text{space group } C_{2h}^5 - P 2_1/a.$$



The structure involves deformed octahedral layers of  $\text{CuOHCl}$ , parallel to the (001) plane. Each Cu atom is surrounded nearly quadratically by three OH at a distance of 2,01 Å and by one Cl at 2,30 Å, and by two other Cl atoms at 2,71 Å, completing a deformed coordination octahedron. The layers are connected by weak OH–Cl bonds of 3,21 Å.

Universität Bern  
 Institut für anorganische, analytische  
 und physikalische Chemie  
 Abteilung für Kristallographie und  
 Strukturlehre, Mineralogisches Institut

## 261. Die Kristallstrukturen von $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Br}$ und $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{J}^1$

von H. R. Oswald, Y. Iitaka, S. Locchi und A. Ludi

(6. X. 61)

**1. Einleitung.** – Kupfer(II)-hydroxidbromid der Formel  $3\text{Cu}(\text{OH})_2\cdot\text{CuBr}_2$  oder  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Br}$  entsteht durch langsame Hydrolyse einer Kupfer(II)-bromid-Lösung beispielsweise mit Harnstoff<sup>2)</sup>. Ein entsprechendes Kupfer(II)-hydroxidjodid  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{J}$  kann durch gelindes Erwärmen einer Mischung von sehr verdünnten Kupferacetat- und Kaliumjodid-Lösungen erhalten werden<sup>3)</sup>. Die als smaragdgrünes Pulver beschriebene Verbindung ist in Anlehnung an das analog zusammengesetzte Kupfer(II)-hydroxidchlorid Atacamit als «Jodatacamit» in die Literatur eingegangen. Ausser dem rhombischen Atacamit sind noch zwei weitere Modifikationen von  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  bekannt: Paratacamit (hexagonal) und Botallackit (monoklin)<sup>4)</sup>.

$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Br}$  kristallisiert monoklin. AEBI<sup>5)</sup> bestimmte röntgenographisch die Kristallstruktur von  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Br}$  und wies nach, dass es mit  $\alpha\text{-Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  (Botallackit) isotyp ist. WORONOWA & WEINSTEIN<sup>6)</sup> konnten auf Grund der von AEBI angegebenen Atomparameter von  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Br}$  die Kristallstruktur der synthetischen  $\alpha$ -Modifikation von  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  aus Elektronenbeugungsaufnahmen ermitteln. Die für  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  gefundenen Atomlagen unterschieden sich nur wenig von denjenigen in der Struktur von  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Br}$ . Aus dem Vergleich des monoklin indizierten RÖNTGEN-Pulverdiagrammes von  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{J}$  mit denjenigen des Chlor- und Brom-Botallackits schloss OSWALD<sup>7)</sup>, dass das Jodid im gleichen Strukturtyp kristallisiert wie jene. Es schien uns von Interesse, diese Feststellung durch eine Kristallstruktur-Analyse von  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{J}$  zu bestätigen. Die Kenntnis der Koordinationspolyeder um die Kupferatome und möglichst genauer interatomarer Abstände ist

1) Mitt. Nr. 127 der Abteilung für Kristallographie und Strukturlehre, Mineralogisches Institut, Universität Bern.

2) T. LABANUKROM, Koll. Beih. 29, 82 (1929).

3) O. V. DUBSKÝ, E. TESAŘIK & A. OKAČ, Collect. Trav. chim. Tchécosl. 2, 266 (1930).

4) C. FRONDEL, Mineralog. Mag. 29, 34 (1950).

5) F. AEBI, Helv. 31, 369 (1948).

6) A. A. WORONOWA & B. K. WEINSTEIN, Kristallografija 3, 444 (1958).

7) H. R. OSWALD, Diss. Universität Bern, 1960.