

Doppelschichtstrukturen mit brucitähnlichen Schichtionen $[Me(II)_{1-x}Me(III)_x(OH)_2]^{x+}$

Von RUDOLF ALLMANN

Mineralogisches Institut der Universität, Deutschhausstraße 10, 355 Marburg

Herrn Professor Walter Feitknecht gewidmet

Abstract

By introducing trivalent ions Me^{3+} into brucite-like layers $Me(II)(OH)_2$, layer ions $[Me(II)_{1-x}Me(III)_x(OH)_2]^{x+}$ can be obtained. In these layer ions the charge compensation of an O^{2-} -ion by the metal ions is in the average $1 + \frac{x}{2}$, leaving only a bond strength of $1 - \frac{x}{2}$ for the O—H bond, i. e. the charge of H^+ must partly be compensated by additional anions X^- . This is possible by forming hydrogen bonds $O-H \cdots X$ or, with interfering H_2O , $O-H \cdots OH-H \cdots X$. The additional anions and water molecules are forming interlayers $[xX \cdot nH_2O]^{x-}$ interleaved between the brucite-like mainlayers. The water molecules can be removed reversibly without destroying the double layer structure.

Three main types of double layers structures have been found.

- 1) The pyroaurite-sjögrenite type with random distribution of Me^{2+} and Me^{3+} (range about $0.2 \leq x \leq 0.4$). The a -lattice constant is about 3 Å. The approximate formula of both minerals is $[Mg_6Fe_2(OH)_{16}] \cdot [CO_3 \cdot \sim 4H_2O]$. They differ only in the stacking mode of the layers.
- 2) The type of the laminar calcium aluminates with ordered main layers $[Ca_2Me(III)(OH)_6]^+$, $a_0 \sim 5,8 \text{ \AA} = \sqrt{3} \cdot 3,35 \text{ \AA}$. The Ca-ions in these layers are $\sim 0,6 \text{ \AA}$ off the center of the $Ca(OH)_6$ -octahedron in direction to an H_2O molecule of the interlayer, such obtaining the coordination number 7.
- 3) Double layer structures with two kinds of layer ions: chlorites, lithiophorite, koenenite, valerite.

Finally a structure is proposed for the green basic cobalt bromide $[4Co(OH)_2 \langle \cdots \rangle CoBr \cdot OH \cdot nH_2O]$.

Einleitung

Unter den basischen Doppelsalzen von zwei- und dreiwertigen Metallen befindet sich eine große Anzahl von kristallinen Verbindungen, die von FEITKNECHT¹ als *Doppelschichtenstrukturen* bezeichnet wurden und die im folgenden *Doppelschichtstrukturen* genannt werden sollen. Diese Verbindungen sind aus brucitähnlichen Schichten $Me(OH)_2$ – im weiteren Hauptschichten H genannt – aufgebaut, zwischen die regelmäßig Zwischenschichten Z eingeschoben sind, so daß die Schichtabfolge $\cdots HZH ZH Z \cdots$ vorliegt. FEITKNECHT² hatte für diese Doppelschichtstrukturen das Symbol



vorgeschlagen, im folgenden wird dafür die einfachere Formulierung $[H] \cdot [Z]$ gewählt, z. B. $[Mg_6Fe_2(OH)_{16}]^{2+} \cdot [CO_3 \cdot 4H_2O]^{2-}$ für das Mineral Pyroaurit.

Die Zwischenschichten sind häufig nicht stöchiometrisch zusammengesetzt; vor allem kann das Kristallwasser leicht und reversibel aus den Zwischenschichten entfernt werden, ohne daß sich die Kristallstruktur wesentlich ändert. Bei einer Röntgenstrukturbestimmung ist besonders der Sachverhalt störend, daß

¹ W. FEITKNECHT, *Z. angew. Chem.* 49 (1936) 24.

² W. FEITKNECHT, *Helv. Chim. Acta* 21 (1938) 766.

die Kristalle oft submikroskopisch klein sind und sich leicht verbiegen lassen. In einigen Fällen liegt darüber hinaus eine unregelmäßige Stapelfolge der Schichten vor, so daß nur bestimmte Reflexgruppen ($00l$ und $hk0$) scharf auftreten, während die übrigen Reflexe unscharf werden oder ganz verschwinden.

Zu den angedeuteten Schwierigkeiten bei der Gewinnung geeigneter Röntgendaten kommen häufig noch Unsicherheiten chemischer Natur. So läßt sich oft nicht eindeutig entscheiden, ob es sich bei dem analytisch bestimmten Wassergehalt um Kristallwasser oder um adsorbiertes Wasser handelt. Außerdem kann in den Hauptschichten $\text{Me}(\text{OH})_2$ das Verhältnis $\text{Me}(\text{II}) : \text{Me}(\text{III})$ in weiteren Grenzen ($\sim 4 : 1$ bis $3 : 2$) schwanken. Die Feinkörnigkeit vieler Substanzen mit Doppelschichtstruktur steht auch einer genaueren Dichtebestimmung im Wege, ohne die sich aber der Inhalt einer Elementarzelle nicht berechnen läßt.

Alle diese Schwierigkeiten erklären, warum zwischen der Entdeckung und der genaueren Strukturaufklärung der ersten Doppelschichtstrukturen mehr als dreißig Jahre vergangen sind. Die Untersuchungen der letzten Zeit erlauben es aber nun für Doppelschichtstrukturen, die brucitähnliche Schichtionen $[\text{Me}(\text{II})_{1-x}\text{Me}(\text{III})_x(\text{OH})_2]^{x+}$ enthalten, ein allgemeines Strukturprinzip aufzustellen. Dagegen ist ein genauer Einblick in den Aufbau des grünen basischen Kobaltbromids $[4 \text{Co}(\text{OH})_2 \leftarrow \text{CoBr}(\text{OH}) \cdot \text{aq}] - \text{dieses}$ enthält nur zweiwertige Kationen – bis heute noch nicht gelungen obwohl dies die erste Doppelschichtverbindung ist, über die FEITKNECHT³ berichtete.

Im folgenden soll kurz auf das allgemeine Strukturprinzip von Doppelschichtverbindungen mit Schichtionen $[\text{Me}(\text{II})_{1-x}\text{Me}(\text{III})_x(\text{OH})_2]^{x+}$ eingegangen und danach eine Übersicht über die drei auftretenden Strukturtypen gegeben werden, über:

1. den Pyroaurit-Sjögrenit-Typ
2. den Typ der laminaren Calcium-Aluminate
3. Doppelschichtstrukturen mit zwei Arten von Schichtionen

Die Bedeutung der Wasserstoffbindung für die Existenz von Schichtionen $[\text{Me}(\text{OH})_2]^{x+}$

Trotz sehr ähnlicher Schichtstrukturen wird zwischen $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (Brucit) und $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Hydrargillit oder Bayerit) keine Mischkristallbildung beobachtet. Bei Untersuchungen im System $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ ⁴ erhält man unter 120°C stets ein Gemisch von $\text{Mg}(\text{OH})_2$ und $\text{Al}(\text{OH})_3$. Bei höheren Temperaturen geht $\text{Al}(\text{OH})_3$ in AlOOH über; aber erst über 380°C entsteht Spinell, MgAl_2O_4 , die einzige Phase in dem genannten System, die Mg und Al gleichzeitig enthält. Die Nichtmischbarkeit von $\text{Mg}(\text{OH})_2$ und $\text{Al}(\text{OH})_3$ findet sich sogar in den

«Oktaeder-Schichten» der Glimmer wieder: diese sind entweder dioktaedrisch [vom $\text{Al}(\text{OH})_3$ abgeleitet] oder trioktaedrisch [vom $\text{Mg}(\text{OH})_2$ abgeleitet].

Um so verwunderlicher ist es nun, daß man trotzdem sehr leicht stabile Mischphasen erhalten kann, wenn man dem System $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ irgendein Magnesiumsalz zusetzt, z. B. MgCO_3 ⁴, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ⁴ oder MgCl_2 ⁵. Es entstehen dann Verbindungen von der Art des Hydrotalkits, $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}]^{2+} \cdot [\text{CO}_3 \cdot \sim 4\text{H}_2\text{O}]^{2-}$.

Wie läßt sich das erklären? Faßt man das OH -Ion als Pseudohalogenion mit der Ladung -1 auf, so kann es nach der elektrostatischen Valenzregel von PAULING⁶ tatsächlich nur an zwei oktaedrisch koordinierte Me^{3+} (Bindungsstärke $\text{Me}-\text{OH} = \frac{1}{2}$) oder an drei oktaedrisch koordinierte Me^{2+} (Bindungsstärke $\text{Me}-\text{OH} = \frac{1}{3}$) gebunden sein [wie im $\text{Al}(\text{OH})_3$ bzw. $\text{Mg}(\text{OH})_2$]. Eine Umgebung eines OH -Ions mit z. B. $2\text{Mg} + 1\text{Al}$ würde dagegen eine Ladungskompensation von $(2 \cdot \frac{1}{3} + \frac{1}{2}) = 1 \frac{1}{6}$ erfordern.

Im Gegensatz zu den Halogenionen kann nun ein Hydroxyion tatsächlich Ladungen > 1 kompensieren, wenn nämlich die Stärke der OH -Bindung dafür entsprechend < 1 wird, d. h. wenn das Wasserstoffatom teilweise durch ein anderes, stark elektronegatives Atom X gebunden wird. In einer Wasserstoffbrücke $\text{O}-\text{H} \cdots \text{X}$ liegt genau dieser Sachverhalt vor. Für lineare Wasserstoffbrücken $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ ⁷ erhält man schon bei $d(\text{O} \cdots \text{O}) = 2,81 \text{ \AA}$ eine Schwächung δ der $\text{O}-\text{H}$ -Bindung von $\delta = \frac{1}{6}$ (genauer: die Grenzformel $\text{O}^- \cdots \text{H}-\text{O}^+$ ist bei $d = 2,81 \text{ \AA}$ zu $\delta = \frac{1}{6}$ am mesomeren Zustand der Wasserstoffbindung beteiligt. $\delta = \frac{1}{3}$ bei $\sim 2,5 \text{ \AA}$). Tatsächlich wurden beim Hydrotalkit $[\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}]^{2+} \cdot [\text{CO}_3 \cdot \sim 3\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ Wasserstoffbrücken $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ von $d = 2,84 \text{ \AA}$ Länge gefunden (Tabelle 1).

Beim Vorhandensein von Wasserstoffbrücken lassen sich also Al^{3+} -Ionen in Brucitschichten einbauen. Man erhält dann Schichtionen $[\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2]^{x+}$, die für sich allein nicht existieren können. Zum Ladungsausgleich sind viel mehr Anionen X^- nötig, die zugleich als Akzeptoren der notwendigen Wasserstoffbrücken $\text{O}-\text{H} \cdots \text{X}$ oder, unter Zwischenschaltung eines H_2O , $\text{O}-\text{H} \cdots \text{OH}-\text{H} \cdots \text{X}$ fungieren können ($\delta = x/2$). Das gleiche gilt für andere Schichtionen wie $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]^{+}$. Die Anionen bilden zusammen mit dem Kristallwasser die Zwischenschichten $[x\text{X}^- \cdot n\text{H}_2\text{O}]^{x-}$.

In diesen Doppelschichtstrukturen kann Mg durch andere zweiwertige Metalle $\text{Me}(\text{II})$, wie Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Zn und Cd, besetzt werden und Al durch $\text{Me}(\text{III})$, wie Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ga. Am variabelsten ist aber das Anion X^- der Zwischenschicht: $\text{X}^- = \text{Cl}^-$, Br^- , J^- ,

³ H.-H. LOHSE, Habilitationsschrift, Kiel 1963.

⁶ L. PAULING, *J. Amer. Chem. Soc.* 51 (1929) 1010.

⁷ E. R. LIPPENCOTT und R. SCHROEDER, *J. Chem. Physics* 23 (1955) 1099.

³ W. FEITKNECHT und W. LOTMAR, *Z. Kristallogr.* 91 (1935) 136.

⁴ D. M. ROY, R. ROY und E. F. OSBORN, *Amer. J. Sci.* 251 (1953) 337.

NO_3^- , ClO_3^- , ClO_4^- , OH^- , JO_3^- , $\frac{1}{2}(\text{CO}_3^{2-}, \text{SO}_4^{2-}, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{WO}_4^{2-}, \text{CrO}_4^{2-})$, $\frac{1}{3}[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ und eine große Anzahl organischer Anionen (z. B. Pikrat).

Die Zwischenschicht kann aber auch selbst ein Schichtion sein. Als die bekannteste Mineralgruppe mit zwei Sorten von Schichtionen seien hier nur die Chlorite genannt, z. B. $[\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+ \cdot [\text{Mg}_3(\text{OH})_2/\text{Si}_3\text{AlO}_{10}]^-$.

Doppelschichtstrukturen vom Pyroaurit-Sjögrenit-Typ

Sind die Kationen Me^{2+} und Me^{3+} ungefähr gleich groß, wie z. B. Mg^{2+} und Al^{3+} , so können diese innerhalb der brucitähnlichen Hauptschicht statistisch geometrisch äquivalente Oktaederplätze besetzen. Man erhält dann Doppelschichtstrukturen mit nur einem Kation pro Elementarmasche ($a_0 \sim 3,1 \text{ \AA}$). Die beiden Typ-Mineralie *Pyroaurit* und *Sjögrenit* haben die gleiche Summenformel¹⁶ $[\text{Mg}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}]^{2+} \cdot [\text{CO}_3 \cdot \sim 4\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ und unterscheiden sich nur in der Stapelung der Hauptschichten (Abb. 1).

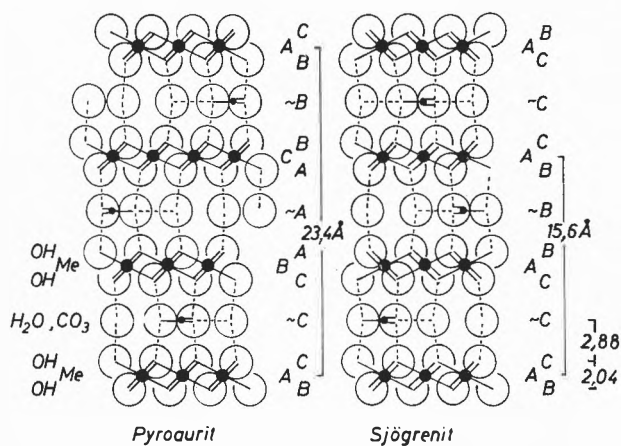


Abb. 1. (110)-Projektionen der Pyroaurit- und der Sjögrenit-Struktur. Die gestrichelten Linien entsprechen Wasserstoffbrücken, die Buchstaben A, B und C den Lagen der drei 3-zähligen Achsen

Bezeichnet man in einer trigonalen Zelle, die Lage der drei 3-zähligen Achsen mit A, B und C ($x, y = 0,0; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}$ bzw. $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}$), so haben die OH-Gruppen der Hauptschichten im rhomboedrischen Pyroaurit die Schichtabfolge $--BC-CA-AB-BC--$ mit drei Hauptschichten pro Elementarzelle ($c_0 = 3c'$), während der hexagonale Sjögrenit nur zwei Hauptschichten pro Zelle hat ($c_0 = 2c'$) mit der Abfolge $--BC-CB-BC--$. Die Sauerstoffatome der Zwischenschicht (H_2O bzw. CO_3) befinden sich in jedem Fall ungefähr in der Mitte der OH-Gruppen zweier benachbarter Hauptschichten^{8, 9, 10, 11, 12}.

Die Hauptschichten $[\text{Me}(\text{II})_{1-x}\text{Me}(\text{III})_x(\text{OH})_2]^{x+}$ sind wie beim Brucit aufgebaut und bestimmen die Größe der Gitterkonstante a_0 . Dagegen wird die Dicke c' des Doppelschichtpaketes von der Zusammensetzung der Zwischenschicht $[x\text{X}^- \cdot n\text{H}_2\text{O}]^{x-}$ bestimmt. Die untere Grenze für c' läßt sich mit ungefähr $7,6 \text{ \AA}$ abschätzen (für die Hauptschicht $4,8 \text{ \AA}$ wie im Brucit und $2,8 \text{ \AA}$ für eine einfache Wasserschicht). Für einfache anorganische Anionen wird c' nicht viel größer als 11 \AA (vgl. Tabelle 3).

Die Zwischenschichten sind stark ungeordnet und ergeben bei einer Fourier-Synthese nur eine unscharfe, verschmierte Elektronenwolke^{8, 9, 10}. Immerhin läßt sich aber erkennen, daß die Sauerstoffatome der Zwischenschicht $\sim 0,5 \text{ \AA}$ von der Verbindungslinie der direkt benachbarten OH-Gruppen entfernt sind. Durch dieses Herausrücken geht der bei idealer Lage gestreckte und daher unwahrscheinliche Winkel $\text{OH}-\text{H}_2\text{O}-\text{OH}$ auf ungefähr 160° zurück. Entsprechend der Formel $[\text{Mg}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}] \cdot [\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ kommen auf 16 Elementarmaschen der Zwischenschicht ungefähr $8\text{H}_2\text{O}$ und 2CO_3 , 2 von 16 Elementarmaschen bleiben unbesetzt (Abb. 2, Nachrechnungen¹² sprechen für $9\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_3 + 1$ Leerstelle). Das Herausrücken der Sauerstoffatome kann entweder in 3^9 (in Abb. 2 angenommen) oder in $6^8, 10, 11, 12$ möglichen Richtungen erfolgen. Jedes O der Zwischenschicht ist Akzeptor zweier Wasserstoffbindungen, die von den OH-Gruppen der Hauptschichten ausgehen (Abb. 1). Innerhalb der Zwischenschicht treten weitere Wasserstoffbrücken von den H_2O -Molekülen zu den CO_3 -Gruppen auf.

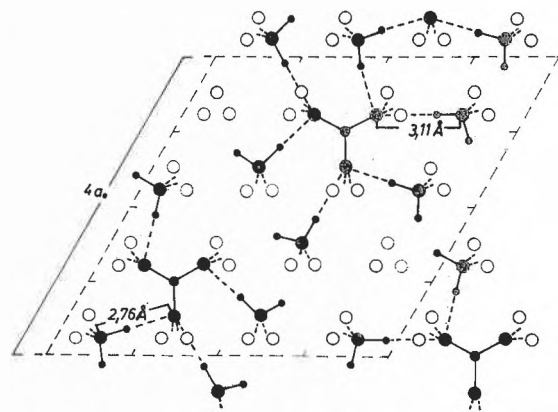


Abb. 2. Mögliche Verteilung von acht Wassermolekülen und zwei CO_3 -Gruppen auf $4 \cdot 4 = 16$ Elementarmaschen einer Sjögrenit-Zwischenschicht. Die leeren Kreise entsprechen anderen möglichen Lagen für die Sauerstoffatome, die gestrichelten Linien Wasserstoffbindungen

Die Potentialschwelle zwischen den verschiedenen Lagen ist sicherlich so flach, daß die Atome der Zwischenschicht leicht ihre Plätze wechseln können. So findet man eine große Mobilität des Kristallwassers. Dieses kann sehr leicht und reversibel durch einfaches Erwärmen bis 200°C aus den Pyroaurit- bzw. Sjögrenit-Kri-

⁸ R. ALLMANN und H.-H. LOHSE, *Neues Jb. Min. Mh.* 1966, 161.

⁹ L. INGRAM und H. F. W. TAYLOR, *Mineral. Mag.* 36 (1967) 465.

¹⁰ R. ALLMANN, *Acta Crystallogr. B* 24 (1968) 972.

¹¹ R. ALLMANN und H. P. JEPSEN, *Neues Jb. Min. Mh.* 1969, 544–51.

¹² R. ALLMANN, *Neues Jb. Min. Mh.* 1969, 522–8.

Tabelle 1. Vergleich einiger physikalischer und kristallographischer Daten von Pyroaurit, Sjögrenit (beide $[\text{Mg}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}] \cdot [\text{CO}_3 \cdot \sim 4,5 \text{H}_2\text{O}]$) und Hydrotalkit von Věžná ($[\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}] \cdot [\text{CO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}]$)

	Pyroaurit ^{10,12}	Sjögrenit ^{8,12}	Hydrotalkit ¹¹
Raumgruppe	$R\bar{3}m$	$P6_3/mmc$	$R\bar{3}m$
a_0 [Å]	3,11	3,11	3,05
c_0 [Å]	23,41 = $3c'$	15,61 = $2c'$	22,81 = $3c'$
c' [Å]	7,803	7,805	7,603
Z (Mol/Zelle)	$3/8 = 3\text{Me}$	$2/8 = 2\text{Me}$	$1/2 = 3\text{Me}$
D_m [g · cm ⁻³]	$\left\{ \begin{array}{l} 2,13 \\ 2,14^{16} \end{array} \right.$	2,11	2,09
D_x [g · cm ⁻³]	$\left\{ \begin{array}{l} 2,10 (4\text{H}_2\text{O}) \\ 2,16 (5\text{H}_2\text{O}) \end{array} \right.$	2,10 (4H ₂ O)	$\left\{ \begin{array}{l} 2,03 (2\text{H}_2\text{O}) \\ 2,11 (3\text{H}_2\text{O}) \end{array} \right.$
n_o	1,564 ¹⁶	1,573 ¹⁶	1,523 bis 1,531 ¹⁷
n_E	1,543 ¹⁶	1,550 ¹⁶	1,519 bis 1,529 ¹⁷
Δ	-0,021 ¹⁶	-0,023 ¹⁶	-0,002 bis (-0,004) ¹⁷
Atomabstände [Å]			
Me—OH (6x)	2,065	2,06	2,03
OH—OH	$\left\{ \begin{array}{l} 2,72 \\ 3,11 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 2,72 \\ 3,11 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 2,67 \\ 3,05 (= a_0) \end{array} \right.$
OH—H ₂ O bzw. OH—CO ₃	2,93	2,92	2,84
H ₂ O—CO ₃ (innerhalb Zw)	2,76 bis 3,11	2,76 bis 3,11	2,71 bis 3,05
\sphericalangle OH—H ₂ O—OH	158°	160°	160°
Schichtabstände [Å]			
OH—OH	2,04	2,04	2,00
OH—Z	2,88	2,88	2,80

stallen entfernt werden¹³, ohne daß die Kristallstruktur zusammenbricht, d.h. es handelt sich um zeolithisches Wasser. Bei einem synthetischen «Hydrotalkit», $\sim [\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}] \cdot [\text{CO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}]$, konnte das Kristallwasser (~ 12 Gew.-%) ebenfalls durch Erwärmen auf 200°C vollständig ausgetrieben werden¹⁴. Bei 100°C war bereits ein Drittel des Kristallwassers entwichen, d.h. bei einer chemischen Analyse sollten solche Verbindungen nicht bei 100°C vorgetrocknet werden. Über 200°C beginnt die Dehydroxylation und der Austritt von CO₂.

Da sich die beiden Modifikationen erst in der Anordnung der zweitnächsten und zum Teil auch erst der drittnächsten Nachbarn unterscheiden, sind ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften so ähnlich (Tabelle 1), daß die Existenz zweier Modifikationen erst mit Hilfe der Röntgenbeugung erkannt wurde^{15,16}. Sogar in den Röntgendiagrammen ist ein Teil der Reflexe identisch, nämlich alle Reflexe mit $h-k = 3n$. Beide Modifikationen kommen oft miteinander verwachsen vor, (z.B. in Langban, Schweden). Dabei scheint es, daß Sjögrenit die Hochtemperaturform und der später kristallisierende Pyroaurit die Tieftemperaturform ist¹⁰. Dafür spricht auch, daß bei Fällungsreaktionen bei Zimmertemperatur stets Doppelschichtverbindungen vom Pyroaurit-Typ entstehen.

Im Gegensatz zu Brucit und Hydrargillit (für beide $\Delta = +0,021$) ist die Lichtdoppelbrechung bei Pyroaurit und Sjögrenit negativ. Dafür ist vor allem die starke optische Anisotropie der flach liegenden CO₃-Gruppen verantwortlich. Warum die Doppelbrechung beim Hydrotalkit von Vezna geringer ist, läßt sich schlecht abschätzen.

Es soll an dieser Stelle ausdrücklich darauf hingewiesen werden, daß das Verhältnis Me (II) : Me (II) nicht durch die Struktur festgelegt ist und in einem weiten Bereich von 4 : 1 ($x = 0,2$) bis 3 : 2 ($x = 0,4$) schwanken kann. FRONDEL¹⁶ hat zwar für alle Mineralien der Pyroaurit-Sjögrenit-Gruppe dieses Verhältnis auf 3 : 1 ($x = 0,25$) festgesetzt und die Gitterkonstanten verdoppelt. In diesem Falle könnten sich Mg und Fe geordnet in der Hauptschicht verteilen. Durch Einkristalluntersuchungen läßt sich diese Verdoppelung der Gitterkonstanten aber nicht bestätigen. Außerdem wurden inzwischen auch Mineralanalysen bekannt, die vom Verhältnis 3 : 1 abweichen (siehe Hydrotalkit, Tabelle 1, $x = 0,33$). Selbst aus den Analysen von FRONDEL¹⁶ ergeben sich x -Werte zwischen 0,234 und 0,296 (0,282 nach¹³).

In den Tabellen 2 und 3 sind die bisher bekannten Doppelschichtverbindungen vom Pyroaurit-Sjögrenit-Typ zusammengestellt. Zuerst werden die Minerale aufgezählt, danach die synthetischen Verbindungen dieses Typs, soweit diese zwei- und dreiwertige Metalle gleich-

¹³ P. G. ROUXHET und H. F. W. TAYLOR, *Chimia* 23 (1969) 480–5.

¹⁴ G. J. ROSS und H. KODAMA, *Amer. Mineral.* 52 (1967) 1036.

¹⁵ G. AMINOFF und B. BROOME, *Handl. Kungl. Sven. Vetensk. Akad.* 9 (1930) 3, Nr. 5, 23.

¹⁶ C. F. FRONDEL, *Amer. Mineral.* 26 (1951) 295.

¹⁷ P. ČERNÝ, *Casopis Mineralogického Musea, Vědy Přírodní* 48 (1963) 23.

Tabelle 2. Doppelschicht-Mineralerale $[\text{Me (II)}_{1-x}\text{Me (III)}_x(\text{OH})_2] \cdot [x\text{X} \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ a) *Pyroaurit-Typ* ($Z = 3, c_0 = 3c'$)

Name	Me (II)	Me (III)	x	X	n	a_0 (Å)	c_0 (Å)	c' (Å)
Hydrotalkit ^{16, 11, 17}	Mg	Al	0,25	½ CO ₃	0,5	3,07	23,12	7,71
Hydrotalkit ^{9, 10, 12}	Mg	Al	0,33	½ CO ₃	0,33	3,05	22,81	7,60
Pyroaurit	Mg	Fe	0,25	½ CO ₃	0,5	3,11	23,41	7,80
Stichtit ¹⁶	Mg	Cr	0,25	½ CO ₃	0,5	3,10	23,24	7,75
Revesit ¹⁸	Ni	Fe	0,25	½ CO ₃	?	?	?	?
Eardleyit ¹⁹	Ni, Zn	Al	0,25	½ CO ₃	0,5	?	?	?
Unbenannt ²⁰	Mg	Ni, Fe	0,25	OH	?	3,07	22,74	7,58
Unbenannt ²¹	Mg	Ni, Fe	0,25	OH	?	3,12	{ 23,19 { (23,79) ²²	{ 7,73 { (7,93) ²²
Iowait ^{23, 24}	Mg	Fe	0,20	Cl	0,6	3,12	24,25	8,08
UI ²⁵ (aus Koenenit)	Mg	Al	0,3	Cl	?	3,06	22,8	7,6

b) *Sjögrenit-Typ* ($Z = 2, c_0 = 2c'$)

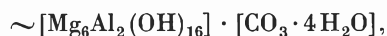
Manasseit ¹⁶	Mg	Al	0,25	½ CO ₃	0,5	3,07	15,37	7,69
Sjögrenit ^{8, 9, 12}	Mg	Fe	0,25	½ CO ₃	0,5	3,11	15,61	7,81
Barbertonit ¹⁶	Mg	Cr	0,25	½ CO ₃	0,5	3,09	15,55	7,78
UI ⁸ (aus Koenenit)	Mg	Al	0,36	Cl	0,6	3,06	15,6	7,8

zeitig enthalten. Alle Angaben beziehen sich auf die Formel



Die angegebenen Werte für x sind die von den Autoren angenommenen Idealwerte. Synthetische Verbindungen, die sich eindeutig dem Sjögrenit-Typ zuordnen lassen, wurden noch nicht gefunden. Bei einigen Substanzen aus Tabelle 3 ist auch die Zuordnung zum rhomboedrischen Pyroaurit-Typ zweifelhaft, da sich nur 00l- und $hk0$ -Reflexe beobachten ließen. In allen Fällen läßt sich aus den Pulverdiagrammen aber c' (= d -Wert der ersten Linie) und a_0 ablesen [= doppelter d -Wert der (110)-Linie bei 1,5 Å, meist stärkere Doppellinie (110) + (113)]. Die Basisreflexe 00l eines Pulverdiagramms genügen schon, um mit Hilfe einer eindimensionalen Fourier-Synthese $\rho(z)$ Auskunft über die wichtigsten Strukturdaten zu erhalten^{8, 11} (die x - und y -Koordinaten der meisten Atome sind durch die Symmetrie fixiert).

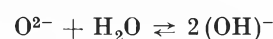
Synthetischer Hydrotalkit¹⁴,



wurde durch Dialyse aus dem entsprechenden Chlorid hergestellt (1 Monat bei 60°C in destilliertem Wasser). Die CO₃-Gruppen wanderten erst bei der Dialyse ein und

stammen aus dem CO₂ der Luft. Aus diesem Grunde sind die Formeln der Doppelhydroxide (X = OH) in Tabelle 3 mit Vorsicht zu betrachten, soweit die Synthesen nicht ausdrücklich unter CO₂-Ausschluß erfolgten. Es scheint, daß die CO₃-Gruppe besonders fest in Doppelschichtverbindungen eingebaut wird und diese dadurch stabilisiert.

Einige Autoren benutzen Formeln wie 4Ni(OH)₂ · NiOOH · $x\text{H}_2\text{O}$ ³⁷ oder 4Mg(OH)₂ · FeOCl · $x\text{H}_2\text{O}$ ²³. Nach diesen Formeln müßten also in der Zwischenschicht O²⁻-Ionen neben Wassermolekülen vorkommen. Das erscheint sehr unwahrscheinlich, da das Gleichgewicht



bei normaler Temperatur fast völlig auf der rechten Seite liegt. Die obigen Formeln sollten daher besser so geschrieben werden: 4Ni(OH)₂ · Ni(OH)₃ · $(x-1)\text{H}_2\text{O}$ bzw. 4Mg(OH)₂ · Fe(OH)₂Cl · $(x-1)\text{H}_2\text{O}$ (s. Tabellen 2, 3).

Die Infrarotspektren der Doppelschichtverbindungen vom Pyroaurit-Typ sind sich sehr ähnlich^{13, 14, 38}. Die OH-Valenzbande des «Hydrotalkits»¹⁴ bei 3480 cm⁻¹ (bzw. des Pyroaurits¹³ bei 3450 cm⁻¹) entspricht nach⁷ einer Wasserstoffbrücke mit O···O = 2,9 Å. Das stimmt gut mit dem gefundenen Wert von 2,92 Å überein, der beim Pyroaurit gefunden wurde (Tabelle 1). Eine Schulter bei 3000 cm⁻¹ («Hydrotalkit») bzw. 3100 bis 3200 cm⁻¹ (Pyroaurit) läßt sich den H₂O-Streckschwingungen zuschreiben und entspricht einem O···O-Abstand von 2,7 bzw. 2,75 Å. Dieser Abstand kann den Wasserstoffbrücken H₂O···CO₃ innerhalb der Zwischenschicht zugeordnet werden (Abb. 1, Abb. 2: 2,76 Å). Die übrigen Banden zwischen 1700 und 1300 cm⁻¹ gehören zu den CO₃-Valenzschwingungen. Beim Iowait²³, liegt die OH-Bande bei 3,0 μ (3330 cm⁻¹); weitere Banden fehlen.

¹⁸ J. WHITE, E. P. HENDERSON und B. MASON, *Proceedings of the IMA Meeting, Cambridge 1966*.

¹⁹ B. J. ANDERSON und J. A. WHELAN, *Amer. Mineral.* 47 (1962) 807.

²⁰ J. L. JAMBOR und R. W. BOYLE, *Canad. Mineral.* 8 (1964) 116.

²¹ D. M. LAPHAM, *Amer. Mineral.* 50 (1965) 1708.

²² S. C. LEA und A. L. MACKAY, *Notice 148* (1967) Mineralogical Society London, abstract (g).

²³ D. W. KOHLS und J. L. RODDA, *Amer. Mineral.* 52 (1967) 1261.

²⁴ R. ALLMANN und J. D. H. DONNAY, *Amer. Mineral.* 54 (1969) 296.

²⁵ W. BERDESINSKI, *Neues Jb. Min. Abh.* 84 (1952) 147.

Tabelle 3. Synthetische Doppelverbindungen $[Me(II)_{1-x}Me(III)_x(OH)_2] \cdot [xX \cdot nH_2O]$ vom Pyroaurit-Typ (Angaben vor 1948 in kX)

Me(II)	Me(III)	x	X	n	a_0 [Å]	c_0 [Å]	c' [Å]
Mg	Al	0,25	$\frac{1}{2}CO_3$	0,5	3,05	23,20	7,70 ⁴
Mg	Al	0,25	NO_3	0,25	3,26	23,91	7,97 ⁴
Mg	Al	0,25	$\frac{1}{2}CO_3$	0,5	3,06	23,61	7,87 ^{14,26}
Mg	Al	0,25	$\frac{1}{2}CO_3$	0	3,05	19,9	6,63 ^{14,26}
Mg	Al	0,2 bis 0,4	Cl	0,6 bis 0,2	3,06	?	8,10 bis 7,71 ⁶
Mg	Al	0,4	Cl	0 (?)	3,06	25,38 bis 22,68	8,46 bis 7,65 ²⁵
Mg	Al	0,2 bis 0,25	(Cl, OH)	0 bis 0,17	3,09	23,7	7,9 ²⁷
Mg	Al	0,2 bis 0,4	OH (?)	?	3,09	23,7	7,90 ²⁸
Mg	Al	0,2	OH	?	3,06	(23,85)	7,95 ²⁹
Mg	Al	0,3	OH	?	3,04	(22,89)	7,63 ²⁹
Mg	Mn	0,4	OH (?)	?	3,07	23,4	7,8 ¹⁰
Mg	Fe	0,2	OH (?)	?	3,13	23,5	7,83 ³⁰
Zn	Al	0,2	OH	?	3,10	23,4	7,8 ³⁰
Zn	Al	0,2 bis 0,8 (?)	(OH, Cl)	?	3,04 bis 3,08	22,2 bis 23,4	7,4 bis 7,8 ³¹
Zn	Al	0,33 bis 0,44	(OH, Br)	?	3,06 bis 3,10	23,1 bis 24,3	7,7 bis 8,1 ³¹
Zn	Al	0,2	NO_3	?	3,08	?	9,04 ³¹
Zn	Al	0,45	($\frac{1}{2}SO_4$, OH)	0	3,04	?	8,68 ³¹
Zn	Al	0,4	($\frac{1}{2}SO_4$, OH)	?	3,09 (a')	?	11,06 ³¹
Mn	Al	0,4	OH	?	3,18	?	7,65 ³⁰
Mn	Al	0,34	OH	?	3,19	?	~7,9 ³²
Mn	Al	0,34 bis 0,5	Cl	?	3,19	?	~7,9 ³²
Mn	Mn	0,5	OH	OH	3,20	?	7,7 ³⁰
Mn	Fe	0,5	OH	?	3,20	?	7,9 ³⁰
Fe	Fe	0,2	Cl	?	3,22	24,0	8,0 ³³
Fe	Fe	0,2	Cl	?	3,20	24,21	8,07 ³⁴
Fe	Fe	0,33	$\frac{1}{2}CO_3$	0,5	3,17 (a' ?)	22,8	7,60 ³⁵
Fe	Fe	?	Cl	?	3,17	23,3	7,76 ³⁵
Fe	Fe	?	$\frac{1}{2}CO_3$, Cl	?	3,19	22,1	7,57 ³⁵
Co	Al	0,2	OH	?	3,12	23,7	7,9 ³⁰
Co	Fe	~0,4	OH	?	3,10	23,1	7,7 ³⁰
Co	Co	0,2	OH	?	3,07	23,4	7,8 ³⁰
Co	Co	0,2	Cl	?	3,08	23,7	7,9 ³³
Co	Co	0,2	Br	?	3,08	23,7	7,9 ³³
Co	Co	0,2	NO_3	?	3,06	23,7	7,9 ³³
Co	Co	0,22	NO_3	0	3,12	?	8,05 ³⁶
Ni	Al	0,2	OH	?	3,05	?	7,8 ³⁶
Ni	Ni	0,14 bis 0,44	OH	0,96 bis 0,31	3,07	23,2 bis 23,9	7,73 bis 7,97 ³⁷
Ni	Ni	0,2	Br	?	3,05	24,3	8,1 ³⁷

Der Typ der laminaren Calcium-Aluminate

Unterscheiden sich Me^{2+} und Me^{3+} stärker in ihrer Größe, wie z. B. Ca und Al, so nehmen die verschiedenen Kationen anders als bei Pyroaurit-Sjögrenit geometrisch verschiedene Plätze ein. Eine Elementarmasche der Hauptschicht enthält dann zwangsläufig mehrere Kationen. Die größte Gruppe dieser Verbindungen bilden die plättchenförmigen Ca-Al-Hydroxidsalze mit Hauptschichten der Zusammensetzung $[Ca_2Al(OH)_6]^+$ und drei Kationen pro Elementarmasche ($a_0 \sim 5,8 \text{ \AA} = \sqrt{3} \cdot 3,35 \text{ \AA}$, vgl. Tabelle 4). Al kann darin durch Fe ($a_0 \sim 5,7$ bis $5,9 \text{ \AA}$), Cr ($a_0 \sim 5,8$ bis $5,9 \text{ \AA}$) oder Ga ($a_0 = 5,84 \text{ \AA}$) ersetzt werden³⁹. Ein Ersatz von Ca^{2+} durch andere Kationen Me^{2+} wurde bei diesen Strukturen noch nicht beobachtet (abgesehen von einigen nicht stöchiometrischen Cd-Verbindungen⁴⁰).

Calcium-Aluminate und Calcium-Aluminium-Hydroxidsalze bilden sich beim Abbinden von Zement in Anwesenheit von Calciumsalzen (z. B. Gips) und wurden deshalb von verschiedenen Autoren untersucht. FEIT-

KNECHT und BUSER^{41, 42} unterscheiden dabei nadelförmige Verbindungen $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaX_2 \cdot mH_2O$ (z. B. Ettringit mit $X_2 = SO_4$ und $m = 32$) und plättchen-

²⁶ R. ALLMANN, *Amer. Mineral.* 53 (1968) 1057.

²⁷ W. FEITKNECHT und F. HELD, *Helv. Chim. Acta* 27 (1944) 1495.

²⁸ W. FEITKNECHT und M. GERBER, *Helv. Chim. Acta* 25 (1942) 131.

²⁹ M. M. MORTLAND und M. C. GASTUCHE, *C. R. Acad. Sci. Franc.* 255 (1962) 2131.

³⁰ W. FEITKNECHT, *Helv. Chim. Acta* 25 (1942) 555.

³¹ F. SIEGFRIED, Dissertation, Bern 1955.

³² E. RIBI, Dissertation, Bern 1948.

³³ W. FEITKNECHT, *Fortschr. Chem. Forsch.* 2 (1953) 670.

³⁴ J. D. BERNAL, D. R. DASGUPTA und A. L. MACKAY, *Clay Minerals Bull.* 4 (1959) 15.

³⁵ P. P. STAMPFL, *Corros. Sci.* 9 (1969) 185; Dissertation, Stuttgart 1968.

³⁶ W. FEITKNECHT, *Kolloid-Z.* 92 (1940) 257 und 93 (1940) 66.

³⁷ O. GLEMSEK und J. EINERHAND, *Z. anorg. allg. Chem.* 261 (1950) 26 und 43.

³⁸ F. A. MUMPTON, H. W. JAFFE und C. S. THOMPSON, *Amer. Mineral.* 50 (1965) 1893.

³⁹ H. J. KUZEL, *Zement, Kalk, Gips* 57 (1968) 493.

⁴⁰ R. AMANN, Dissertation, Bern 1953.

⁴¹ W. FEITKNECHT und H. W. BUSER, *Helv. Chim. Acta* 32 (1949) 2289.

⁴² W. FEITKNECHT und H. W. BUSER, *Helv. Chim. Acta* 34 (1951) 128; auch *Chimia* 4 (1951) 261.

förmige (laminare) Hydroxidsalze $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaX}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$. Hier interessieren nur die letzteren, da diese eine Doppelschichtstruktur $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+ \cdot [x \cdot n\text{H}_2\text{O}]^-$ besitzen [$n = (m - 6)/2$].

Legt man den Schwerpunkt der Betrachtung auf die $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ -Gruppen (Abb. 3), so kann man das Ca-Al-Doppelhydroxid auch als Ca-Aluminat bezeichnen. Diese Aluminate werden meist durch einen teilweisen Ersatz der OH-Gruppen der Zwischenschicht durch $1/2 \text{CO}_3$ stabilisiert. Das bisher einzige Mineral aus der Gruppe der laminaren Ca-Al-Hydroxidsalze ist der Hydrocalumit^{43, 44}, $[\text{Ca}_{16}\text{Al}_8(\text{OH})_{48}] \cdot [(\text{OH})_6 \cdot \text{CO}_3 \cdot 21\text{H}_2\text{O}]$ (monoklin pseudohexagonal mit $a' = 5,7 \text{ \AA}$, $c' = 7,8 \text{ \AA}$).

Alle Kristalle dieses Typs sind hexagonal oder pseudo-hexagonal. a_0 liegt meist bei $5,75 \text{ \AA}$ und beträgt damit ungefähr das $\sqrt{3}$ -fache des a_0 -Wertes der $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Struktur ($a_0 = 3,59$; $5,75 = \sqrt{3} \cdot 3,32$). c' schwankt je nach dem Anion X und dem Wassergehalt zwischen $6,9$ und $12,7 \text{ \AA}$. Die hexagonalen Kristalle haben fast immer rhomboedrische Raumgruppen mit $c_0 = 3,6$ oder $12 \cdot c'$. Die monoklinen, pseudohexagonalen Kristalle enthalten meist zwei Doppelschichtpakete pro Zelle ($c_0 = 2 \cdot c' / \cos \beta$).

Neuere Strukturuntersuchungen am $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6] \cdot [\text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ ⁴⁴ und am $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6] \cdot [\frac{1}{2}\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ ⁴⁵ zeigen übereinstimmend, daß sowohl Al^{3+} als auch Ca^{2+} in der Hauptschicht untergebracht sind, daß aber die Ca-Ionen um $\sim 0,57 \text{ \AA}$ aus ihrem Oktaedermittelpunkt herausgerückt sind (Abbildungen 3 und 4). Dadurch vergrößert sich der Ca-Ca-Abstand von $3,32$ auf $3,51 \text{ \AA}$. Die Al-Ionen sitzen auf $\bar{3}$ -Punktlagen in $z = 0$ und bilden daher ziemlich regelmäßige $\text{Al}(\text{OH})_6$ -Oktaeder ($\text{Al-OH} = 1,91 \text{ \AA}$, $\text{OH-OH} = 2,57$ und $2,82 \text{ \AA}$, $\text{Al-Ca} = 3,38 \text{ \AA}$).

Die Hauptschichten $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+$ (Abb. 3) lassen sich deswegen sowohl als etwas deformierte brucitähnliche Schichten beschreiben, als auch als eine Schicht von Aluminat-Ionen $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$, in deren Lücken Ca-Ionen eingebaut sind. Die Umgebung der Ca-Ionen ist nicht mehr oktaedrisch (Abb. 4). Die beiden OH-Dreiecke über- und unterhalb eines Ca-Ions sind verschieden groß ($\text{OH-OH} = 3,28$ bzw. $4,00 \text{ \AA}$), und das Calciumion ist

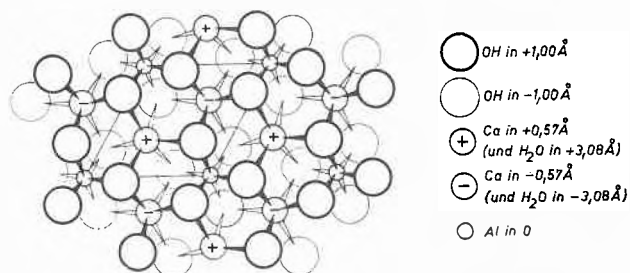


Abb. 3. (001)-Projektion einer $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]$ -Schicht

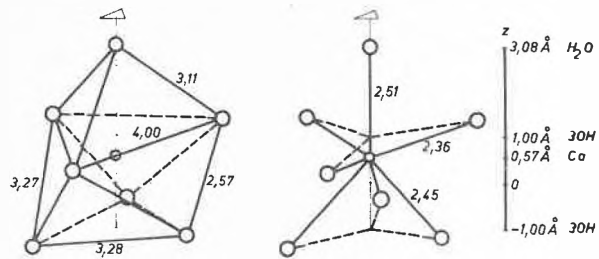


Abb. 4. Koordinationspolyeder der Ca-Ionen in den laminaren Ca-Al-Hydroxidsalzen. Links: Polyederkanten $\text{O} \cdots \text{O}$; rechts: Ca-O-Abstände

um $0,57 \text{ \AA}$ in Richtung auf das größere Dreieck aus $z = 0$ herausgerückt und nähert sich einem H_2O der Zwischenschicht auf $2,51 \text{ \AA}$. Die Koordinationszahl von Ca^{2+} erhöht sich dadurch auf 7, und die Überschußladung der Hauptschicht braucht nur noch zum Teil durch Wasserstoffbrücken zwischen Haupt- und Zwischenschicht kompensiert zu werden.

Schätzt man die Bindungsstärke BS der Ca-O-Bindungen mit der Formel $BS(\text{Ca-O}) = \frac{2}{7} \cdot \frac{3,25 - d}{0,83}$ ⁴⁶ ab, so betragen diese für die drei verschiedenen Abstände $BS = 0,31$ ($d = 2,36 \text{ \AA}$), $0,27$ ($d = 2,45 \text{ \AA}$) und $0,25$ ($d = 2,51 \text{ \AA}$). Weiterhin ist $BS(\text{Al-OH}) = 0,5$. Die OH-Gruppen haben also innerhalb der Hauptschicht statt $1,17$ nur eine Ladung von $1,08$ ($= 0,50 + 0,31 + 0,27$) zu kompensieren. Dafür genügen nach⁷ schon relativ schwache Wasserstoffbrücken $\text{OH} \cdots \text{O}$ (Zwischenschicht) mit $d(\text{O} \cdots \text{O}) \sim 3,1 \text{ \AA}$ (gefunden $\text{OH} \cdots \text{OSO}_3 = 2,90$ bzw. $2,92 \text{ \AA}$ für 50% der OH-Gruppen). Die restliche Überschußladung der Hauptschicht wird direkt vom Ca über das Wassermolekül der Zwischenschicht durch mittelstarke Wasserstoffbrücken auf die Anionen der Zwischenschicht übertragen (z. B. $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{OSO}_3 = 2,73 \text{ \AA}$ ⁴⁵).

Die Wasserstoffmoleküle der Zwischenschicht sind wie bei Pyroaurit-Sjögrenit nicht strukturnotwendig. Durch Erhitzen von $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ ⁴⁷ = $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6] \cdot [\text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ ⁴⁴ auf 150°C kann das Kristallwasser bereits vollständig, aber reversibel entfernt werden. Nur c_0 verringert sich dabei ein wenig. Eins der drei Wassermoleküle wird schon bei 50°C abgegeben. Die beiden anderen werden für die 7er-Koordination des Calciums gebraucht und werden deshalb bis $\sim 100^\circ\text{C}$ festgehalten. Beim Erhitzen über 150°C beginnt die Zersetzung der OH-Gruppen und die Bildung einer wasserärmeren Phase ohne Doppelschichtstruktur $[4\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ neben $\text{Ca}(\text{OH})_2]$ ⁴⁷.

Die Stapelung der Hauptschichten hängt von der Dicke der Zwischenschichten ab. Enthalten diese nicht zu große Anionen, wie OH^- oder Cl^- , oder flache Anionenkomplexe, wie CO_3^{2-} , so können sich wie in Pyroaurit-Sjögrenit Wasserstoffbindungen von einem Anion

⁴³ C. E. TILLEY, H. D. MEGAW und M. H. HEY, *Mineral. Mag.* 23 (1934) 607.

⁴⁴ S. J. AHMED und H. F. W. TAYLOR, *Nature* 215 (1967) 622.

⁴⁵ R. ALLMANN, *Neues Jb. Min. Mh.* 1968, 140.

⁴⁶ G. DONNAY und R. ALLMANN, *Amer. Mineralog.* 1970, im Druck.

⁴⁷ F. G. BUTLER, L. S. DENT GLASSER und H. F. W. TAYLOR, *J. Amer. Ceram. Soc.* 42 (1959) 121.

Tabelle 4. Vergleich der Gitterkonstanten und z-Koordinaten von sechs verschiedenen Verbindungen vom Typ der laminaren Calcium-Aluminate

Formel	3 CaO ⁴⁴ · Al ₂ O ₃ · Ca(OH) ₂ · 12 H ₂ O	3 CaO ⁴⁵ · Al ₂ O ₃ · CaSO ₄ · 12 H ₂ O	3 CaO ⁴⁶ · Al ₂ O ₃ · CaJ ₂ · 10 H ₂ O	3 CaO ⁴⁸ · Al ₂ O ₃ · CaBr ₂ · 10 H ₂ O	α-3 CaO ⁴⁸ · Al ₂ O ₃ · CaCl ₂ · 10 H ₂ O	3 CaO ⁴⁸ · Ga ₂ O ₃ · CaBr ₂ · 10 H ₂ O
oder	[Ca ₂ Al(OH) ₆] · [OH · 3 H ₂ O]	[Ca ₂ Al(OH) ₆] · [½ SO ₄ · 3 H ₂ O]	[Ca ₂ Al(OH) ₆] · [J · 2 H ₂ O]	[Ca ₂ Al(OH) ₆] · [Br · 2 H ₂ O]	[Ca ₂ Al(OH) ₆] · [Cl · 2 H ₂ O]	[Ca ₂ Ga(OH) ₆] · [Br · 2 H ₂ O]
Raumgruppe	R $\bar{3}c$	R $\bar{3}$	R $\bar{3}$	R $\bar{3}c$	C2/c	R $\bar{3}$
a ₀	5,73	5,76	5,77	5,76	9,96 = $\sqrt{3} \cdot 5,75$	5,84
c ₀	47,16	26,79	26,57	49,06	16,84	24,39
b ₀	—	—	—	—	5,74	—
β	—	—	—	—	110,5°	—
c'	7,86	8,93	8,86	8,18	7,90	8,13
z(Al)	0	0	0	0	0	0
z(Ca)	0,57	0,57	0,57	0,63	0,63	0,55
z(OH)	1,01	0,99	1,00	0,99	1,00	1,00
z(H ₂ O)	3,12	3,08	3,00	3,02	3,05	3,08
z(X)	3,93	{ 3,23 3,83	4,43	4,09	3,95	4,06

gleichzeitig zu den OH-Gruppen beider benachbarter Hauptschichten ausbilden. Nimmt man für die OH-Gruppen statt $x:y = 0,25; -0,05$ die idealen Parameter $1/3:0$ an, so kann man zur Beschreibung der OH-Lagen auf die Untereinzele mit $a' = 3,23 \text{ \AA}$ übergehen ($a_0 = \sqrt{3} \cdot a'$). Für dünnere Zwischenschichten ergibt sich dann in dieser Untereinzele die OH-Abfolge $--BC-CB-BC-CB-BC-CB--$ (wie bei Sjögrenit). Für die wahre Zelle ist das nur in den Raumgruppen $R\bar{3}c$, $R3c$ und $R32$ möglich ($c_0 = 6c'$, vgl. 1. und 4. Verbindung in Tabelle 4). Das monokline α -3CaO · Al₂O₃ · CaCl₂ · 10H₂O (Tabelle 4) nimmt über $28 \pm 2^\circ\text{C}$ ebenfalls die Raumgruppe $R\bar{3}c$ an⁴⁸.

Ist die Zwischenschicht dicker, wie z. B. bei $[\frac{1}{2}\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]^-$ oder bei $[\text{J} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^-$ (s. Tabelle 4) so wird die raumsparendere Schichtabfolge $--CB-CB-CB--$ bevorzugt, die in den Raumgruppen $R\bar{3}$ oder $R3$ verwirklicht werden kann ($c_0 = 3c'$, Abb. 5).

Trotz der verschiedenen Stapelung sind die Abmessungen der Hauptschicht $[\text{Ca}_2\text{Me(III)(OH)}_6]^+$ einschließlich der beiden H₂O, die zur Ausbildung der 7er-

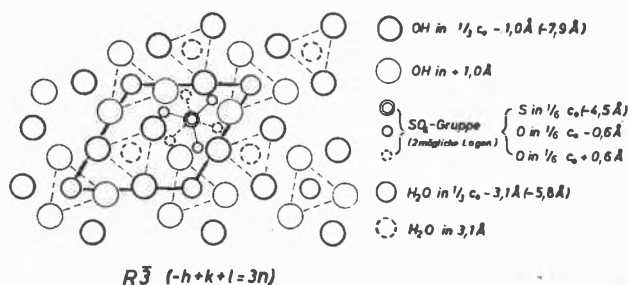


Abb. 5. Stapelung der $[\text{Ca}_2\text{Al(OH)}_6]$ -Schichten in Raumgruppe $R\bar{3}$ (001-Projektion). Die Dreiecke geben die der Zwischenschicht in $z = 1/6$ zugewandten Basen der Al(OH)_6 -Oktäeder an. Die zu den Ca-Koordinationspolyedern der jeweils anderen Hauptschicht gehörenden Wassermoleküle liegen gerade über bzw. unter diesen Dreiecken

⁴⁸ H. J. KUZEL, persönliche Mitteilung 1968.

Koordination der Ca-Ionen benötigt werden, ziemlich konstant. Dies ist gut in Tabelle 4 zu erkennen, in der die absoluten z-Koordinaten von sechs Verbindungen verglichen werden. Für die beiden ersten liegt eine vollständige Strukturbestimmung vor, die z-Werte der vier anderen wurden aus den Basisreflexen 00l berechnet⁴⁸.

Die Zwischenschichten sind geordneter als bei Pyroaurit-Sjögrenit. Schichten $[\text{X} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^-$ sind völlig geordnet. Bei $[\text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}]^-$ konnte die Lage des dritten Kristallwassers noch nicht bestimmt werden⁴⁴. Bei $[\frac{1}{2}\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]^-$ kommt die SO_4 -Gruppe statistisch nur in jeder zweiten Elementarmasche vor und nimmt dann jeweils eine von zwei möglichen Lagen an (Abb. 5). Zwei Wassermoleküle liegen fest, die restlichen gehen paarweise in die nicht von SO_4 besetzten Elementarmaschen.

Außer dem Hydrocalumit⁴³ und dem α - $[\text{Ca}_2\text{Al(OH)}_6] \cdot [\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ ⁴⁸ sind alle bisher gefundenen Verbindungen vom Typ des laminaren Calcium-Aluminats hexagonal. Für alle ist a_0 ziemlich konstant (5,72 bis 5,95 Å), c' schwankt zwischen 6,9 Å bei wasserfreien Verbindungen (ein Fall⁵¹ mit $c' = 5,66 \text{ \AA}$) und 10,95 Å für $\text{X} = \text{ClO}_4$ ⁴¹. Für organische Anionen wurden noch größere c' -Werte berichtet (z. B. Pikrat⁴², $c' = 12,7 \text{ \AA}$). Über folgende Verbindungen wurde bisher in der Literatur berichtet:

- 1) Me(III) = Al: X = OH ($n = 3, 2,5, 0^{51}; 6, 3(\beta), 3(\alpha), 2, 0^{52}; 3(\alpha), 3(\beta), 0^{47}; 3^{53}$); X = (Cl, OH) ($n = 0^{53}$); X = (OH, $\frac{1}{2}\text{CO}_3$) ($n = 3^{44}$); X = Cl ($n = 2,1, 0^{42}; 2^{50}$); X = Br ($n = 1,9, 0^{42}; 2^{48}$); X = J ($n = 1,3, 0^{42}; 2^{48}$); X = NO₃ ($n = ?^{53}; 2,3^{42}; 2^{48}$); X = ClO₃⁴²; X = BrO₃ ($n = 2^{48}$); X = JO₃ ($n = 2,9^{42}$); X = ClO₄^{41,42}; X = MnO₄⁴²; X = Al(OH)₄ ($n = 3(\alpha), 3(\beta), 0^{52}$); X = $\frac{1}{2}\text{SO}_4$ ($n = 3^{42}, 3^{54}, 2,9^{49}, 5^{48}, 3^{45}$); X = $\frac{1}{2}\text{CrO}_4$ ($n = ?^{42}, 3^{48}$); X = $\frac{1}{2}\text{WO}_4$ ⁴²; X = $\frac{1}{2}\text{S}_2\text{O}_3$ ⁴²; X = $\frac{1}{2}\text{Fe(CN)}_6$ ⁴²; X = $\frac{1}{4}\text{SO}_4 + \frac{1}{2}\text{Cl}$ ($n =$

⁴⁹ H. J. KUZEL, *Neues Jb. Min. Mh.* 1965, 193.

⁵⁰ H. J. KUZEL, *Neues Jb. Min. Mh.* 1966, 193.

⁵¹ O. GLEMSER, *Fortschr. Chem.* 2 (1951) 273.

⁵² M. H. ROBERTS, *J. Appl. Chem.* 7 (1957) 543.

⁵³ W. FEITKNECHT und M. GERBER, *Helv. Chim. Acta* 25 (1942) 106.

- ³⁵⁰, zwei Arten von Zwischenschichten); $X = \frac{1}{2}NO_3 + \frac{1}{2}Cl$ ($n = 2^{48}$, zwei Arten von Zw.).
- 2) $Me(III) = Fe$: $X = OH$ ($n = 3,5^{55}, ?^{39}$); $X = Cl$ ($n = ?^{55}, 2^{39}$); $X = Br^{55}$; $X = NO_3$ ($n = 2^{55}$); $X = ClO_4^{55}$; $X = \frac{1}{2}SO_4$ ($n = 3^{39}$).
- 3) $Me(III) = Cr$: $X = OH^{53}$; $X = Cl$ ($n = 2^{39}$); $X = \frac{1}{2}SO_4$ ($n = 3^{39}$).
- 4) $Me(III) = Ga$: $X = Br$ ($n = 2^{48}$).

Während man Mg-Al-Doppelverbindungen nur als mikrokristalline Pulver erhält, kann man von den Ca-Al-Doppelverbindungen bis zu 1 mm große Einkristalle erhalten, wenn man im Autoklaven über 100°C arbeitet^{49,50}. So wurden vom $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ bei 150°C und 2000 bar Wasserdruck nach einer Woche klare Kristalle erhalten, die neben $\{001\}$ die Rhomboederflächen $\{501\}$, $\{201\}$, $\{101\}$ und $\{401\}$ aufwiesen⁴⁵.

Die Anionen der Zwischenschicht lassen sich leicht austauschen⁴². Durch Schütteln in 1 m NaCl-Lösung geht das Hydroxidnitrat in einem Tag vollständig in das Hydroxidchlorid über. Die Rückreaktion ist sogar schon in 2 Stunden beendet. Beide Umwandlungen sind zweiphasig, d. h. c' ändert sich sprunghaft von 7,8 Å (Chlorid) auf 8,6 Å (Nitrat). Die Umwandlung des rosa gefärbten Hydroxidpermanganats in das farblose Hydroxidchlorid ließ sich sogar unter dem Mikroskop beobachten⁴².

Besonders reaktiv und trotzdem leicht herstellbar ist das reine Hydroxid $[Ca_2Al(OH)_6] \cdot [OH \cdot nH_2O]$ (von Zementfachleuten Tetracalciumaluminathydrat genannt). Die OH-Gruppen der Zwischenschicht werden sehr leicht gegen andere Anionen ausgetauscht und außerdem kann das H_2O durch andere elektroneutrale Moleküle ersetzt werden, sofern diese Wasserstoffbrücken ausbilden können. Dieser Austausch erfolgt in allen Zwischenschichten und nicht nur an der Kristalloberfläche. Dadurch hat das Tetracalciumaluminathydrat eine enorm hohe Speicherkapazität: die anlagerungsfähige Oberfläche aller Hauptschichten beträgt ungefähr 1000 m²/g! So können die OH-Gruppen der Zwischenschicht fast 100prozentig durch Baycillin-Anionen (modifiziertes Penicillin) ersetzt werden. c' erhöht sich dabei von ungefähr 7,9 Å auf 14,7 Å (persönliche Mitteilung von Herrn W. DOSCH, Mainz). Für die Schichtkationen $[Al_2Ca(OH)_6]^+$ sind ähnliche Anwendungen denkbar wie für die heute schon viel benutzten Schichtanionen aus der Gruppe der Tonminerale.

Doppelschichtstrukturen mit zwei Arten von Schichtionen

Während bei den bisher besprochenen Doppelschichtverbindungen die Zwischenschicht aus isolierten Anionen und Wassermolekülen besteht, sind bei einigen Mineralen auch die Zwischenschichten als Schichtionen ausgebildet: Lithiophorit⁵⁶, $[Al_2Li(OH)_6]^+$, $[Mn(IV)_{2,5}Mn(II)_{0,5}O_6]^-$ ($c' = 9,39$ Å) hat oxidische

Zwischenschichten; die Chlorite, z. B. $[Mg_2Cr(OH)_6]^+$, $[Mg_3(OH)_2/AlSi_3O_{10}]^-$ (Kämmererit⁵⁷, $c' = 14,33$ Å), haben silicatische, Vallerit⁵⁸, $[Mg_2Al(OH)_6]^+$, $[(Fe,Cu)_4S_4]$ ($x' = 11,37$ Å) hat sulfidische und Koenenit⁵⁹, $[Mg^7Al_4(OJ)_{22}]^{4+} \cdot [Na_4Mg_2Cl_{12}]^{4-}$ ($c' = 10,88$ Å) hat chloridische Zwischenschichten.

Lithiophorit kann annähernd durch eine rhomboedrische Zelle mit $a_0 = 2,92$, $c_0 = 3 \cdot 9,39$ Å beschrieben werden ($\sim R3m$, genau $C2/m$). Sowohl (Al, Li) als auch [Mn(IV), Mn(II)] sind in den beiden Schichtarten statistisch verteilt ($Me-O = Me-OH = 1,94$ Å; $OH \cdots O = 2,76$ Å). Die Abfolge der OH und O ist $\cdots CB(BA)AC(CB)BA(AC)CB \cdots$.

Bei den Chloriten haben neuere Strukturbestimmungen übereinstimmend ergeben, daß diese nicht aus ungeladenen Brucit- und Talkschieben^{60,61} aufgebaut sind, sondern daß Schichtionen vorliegen. In den Schichten $[Mg_{1-x}Me(III)_x(OH)_2]^{*+}$ muß x aber nicht genau $\frac{1}{3}$ betragen, sondern kann zwischen $0,2 < x < 0,35$ schwanken. Beim Kämmererit⁵⁷ ist die Hauptschicht geordnet: $Mg-OH = 2,07$ Å, $Cr-OH = 2,01$ Å. Die Länge der Wasserstoffbrücken zwischen beiden Schichtarten beträgt im Mittel $OH \cdots O = 2,90$ Å (2,92 Å bei einem Korundophilit⁶² und 2,85 Å bei einem Ripidolit⁶³). Beim Cookeit⁶⁴ treten Hauptschichten $[Al_2Li(OH)_6]^+$ auf und dioktaedrische Zwischenschichten $[Al_2(OH)_2/AlSi_3O_{10}]^-$ mit $c' = 14,10$ Å. Ähnlich wie die Chlorite sind die Vermiculite⁶⁵ aufgebaut.

Beim Koenenit⁵⁹ und Vallerit⁵⁸ sind die Hauptschichten wie beim Pyroaurit-Sjögrenit-Typ aufgebaut: $[Mg_{1-x}Al_x(OH)_2]^{*+}$ mit $x = 0,36$ bzw. $0,32$ ($a' = 3,05$ bzw. $3,07$ Å). Beide Strukturen zeichnen sich dadurch aus, daß sich durch Röntgenbeugung keine Elementarzelle ermitteln läßt, in der sich die Haupt- und Zwischenschichten gleichzeitig beschreiben lassen, d. h. die beiden verschiedenen Ebenennetze sind inkommensurabel (a_0 der Zwischenschicht beim Koenenit = 4,07 Å, beim Vallerit = 3,79 Å).

Innerhalb der Meßgenauigkeit der Gitterkonstanten ($\pm 0,002$ Å beim Koenenit) lassen sich natürlich gemeinsame Überzellen konstruieren (z. B. beim Koenenit mit $a_0 = 34,72$ Å und 73 Cl- bzw. 129 OH-Ionen pro Elementarmasche und beim Vallerit mit $a_0 = 64,46$ Å und $21^2 = 441$ OH-Ionen bzw. $17^2 = 289$ Sulfid-Ionen pro Elementarmasche). Röntgenographisch lassen sich aber weder diese noch andere Überzellen nachweisen. Die Röntgendiagramme der beiden Mineralien sehen vielmehr aus wie eine Überlagerung der Diagramme der jeweils zwei Teilstrukturen. Nur zu den Basisreflexen

⁵⁷ B. E. BROWN und S. W. BAILEY, *Amer. Mineral.* 48 (1963) 42.

⁵⁸ H. T. EVANS und R. ALLMANN, *Z. Kristallogr.* 127 (1968) 73.

⁵⁹ R. ALLMANN, H.-H. LOHSE und E. HELLMER, *Z. Kristallogr.* 126 (1968), 7.

⁶⁰ L. PAULING, *Proc. Acad. Sci. USA*, 16 (1930) 578.

⁶¹ R. C. MCMURCHY, *Z. Kristallogr.* 88 (1934) 420.

⁶² H. STEINFINK, *Acta Crystallogr.* 11 (1958) 191 und 195.

⁶³ H. SHIROZU und S. W. BAILEY, *Amer. Mineral.* 50 (1965) 868.

⁶⁴ B. E. BROWN und S. W. BAILEY, *Amer. Mineral.* 47 (1962) 819.

⁶⁵ A. McL. MATHIESON, *Amer. Mineral.* 43 (1958) 216.

⁵⁴ M. H. ROBERTS, *Proceedings of the 4th International Symposium on Cement Chemistry, Washington 1962*, S. 245.

⁵⁵ W. FEITKNECHT, A. LUDI und H. STOLL, *Gazz. Chim. Ital.* 93 (1963) 173.

⁵⁶ A. D. WADSLEY, *Acta Crystallogr.* 5 (1952) 676.

00l tragen beide Schichtarten gleichzeitig und kohärent bei. Damit ist bewiesen, daß es sich bei diesen beiden Mineralien wirklich um einheitliche Phasen handelt und nicht um orientierte Verwachsungen je zweier verschiedener Komponenten. Zwischen den beiden Schichtarten müssen wieder Wasserstoffbrücken auftreten. Im Koeneit beträgt die Länge $\text{OH} \cdots \text{Cl}$ 2,94 bis 3,44 Å, im Valleiriit die Länge $\text{OH} \cdots \text{S}$ (!) 3,11 bis 3,80 Å.

Einige Bemerkungen zur Struktur des grünen Kobalthydroxidbromids

Eine Anzahl von Hydroxidsalzen zweiwertiger Metalle bildet Doppelschichtverbindungen, die ähnliche Röntgendiagramme wie der Pyroaurit-Typ haben. Der erste genauer beschriebene Vertreter dieses Typs ist das grüne basische Kobaltbromid, $\text{Co}_5(\text{OH})_9\text{Br}$, für das FEITKNECHT und LOTMAR³ folgende Formel und Gitterkonstanten angeben: $[\text{4Co}(\text{OH})_2 \langle \cdots \rangle \text{CoBr}(\text{OH})]$, $a_0 = 3,13 \pm 1 \text{ kX}$, $c_0 = 24,7 \pm 1 \text{ kX}$ ($c' = 8,25 \text{ Å}$), $D_m = 3,18 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $Z = 0,76 \approx \frac{3}{4}$.

Für das entsprechende Hydroxidchlorid werden die gleichen Gitterkonstanten angegeben. Der Wassergehalt wurde vernachlässigt. In einer früheren Arbeit wurden aber für die angegebene Formel zusätzlich $4\text{H}_2\text{O}$ festgestellt. Nimmt man denselben Wassergehalt für das Hydroxidbromid an, so geht Z von 0,76 auf 0,67 zurück, d.h. auf eine Elementarzelle kommen 3,33 (statt 3,8) Kobaltionen.

FEITKNECHT und LOTMAR³ nahmen an, daß der ganz-zahlige Anteil $\text{Co}(\text{OH})_2$ die Hauptschichten bildet. Die restlichen Co-Ionen sollten dann zusammen mit dem Kristallwasser OH^- - und den Br^- -Ionen in den Zwischenschichten untergebracht sein. Wegen der Größe vom $c' = 8,25 \text{ Å}$ kann die Zwischenschicht nur eine Atomlage dick sein. Die Vorstellung⁶⁶, daß in der Zwischenschicht oktaederförmige Komplexe $[\text{Co}(\text{OH})_3(\text{OH}_2)_3]$ liegen, kann deshalb nicht zutreffen.

Es ist nun schwer einzusehen, warum sich zwischen geordnete und neutrale Hauptschichten $\text{Co}(\text{OH})_2$ überhaupt noch energetisch ungünstigere Zwischenschichten einschieben sollten. Bei den Strukturen vom Pyroaurit-Typ sind die Zwischenschichten unbedingt notwendig, um für den Ladungsausgleich der positiv geladenen Hauptschichten zu sorgen. Diese Notwendigkeit entfällt bei ungeladenen Schichten $\text{Me}(\text{OH})_2$.

Es gibt nun jedoch eine andere Möglichkeit, um einer brucitähnlichen Schicht eine positive Ladung zu geben, auch wenn nur zweiwertige Kationen zur Verfügung stehen. Es kann nämlich, wie z. B. im $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} = [\text{Zn}_3(\text{Zn})_2(\text{OH})_8]^{2+} \cdot [\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]^{2-}$ ^{67, 68}, ein Teil der Oktaederplätze unbesetzt bleiben und dafür außerhalb der OH^- -Schichten oberhalb und unterhalb jeder Lücke je ein Kation untergebracht werden, d.h. ein Kation Me

kann durch die Gruppierung $\left(\begin{smallmatrix} \text{Me} \\ \text{Me} \end{smallmatrix}\right)$ ersetzt werden. Auf diese Art entstehen Schichten $[\text{Me}_{1-x}\left(\begin{smallmatrix} \text{Me} \\ \text{Me} \end{smallmatrix}\right)_x(\text{OH})_2]^{2x+}$. Die an der Außenseite der Hauptschicht untergebrachten Kationen werden von den OH^- -Gruppen der Hauptschicht nur zur Hälfte abgesättigt, die übrige Ladung muß von der Zwischenschicht kompensiert werden. Wie bei den Brucitschichten haben auch in den eben genannten Hauptschichten alle OH^- -Gruppen drei Kationen als Nachbarn.

Dieses Bauprinzip wird besonders häufig bei Zinkverbindungen (z. B. β -Zinkhydroxid-(2,4)-dinitrophenolat⁶⁹ mit Schichten $[\text{Zn}_9\left(\begin{smallmatrix} \text{Zn} \\ \text{Zn} \end{smallmatrix}\right)_2(\text{OH})_{22}]^{4+}$ und Chalcophanit⁷⁰ mit Schichten $[\text{Mn}_6\left(\begin{smallmatrix} \text{Zn} \\ \text{Zn} \end{smallmatrix}\right)\text{O}_{14}]$ gefunden. Bei diesen sind die Gruppen $\left(\begin{smallmatrix} \text{Zn} \\ \text{Zn} \end{smallmatrix}\right)$ geordnet untergebracht. Die außenliegenden Zinkionen sind durch ionogene (und teilweise auch kovalente) Bindungen sowohl mit der Haupt- als auch mit der Zwischenschicht verbunden, und daher gehören diese Zinkverbindungen nur im weiteren Sinne zu den Doppelschichtverbindungen.

Nimmt man dieses Bauprinzip auch für die Verbindungen vom Typ des grünen basischen Kobaltbromids an – allerdings mit einer ungeordneten Verteilung der Gruppen $\left(\begin{smallmatrix} \text{Co} \\ \text{Co} \end{smallmatrix}\right)$ – so ergeben sich zwanglos wieder geladene Hauptschichten, und solche können nur in Doppelschichtstrukturen existieren. Leider war es bis jetzt noch nicht möglich, diese Theorie mit Hilfe einer Fourier-Projektion $\rho(z)$ zu untermauern, da trotz mehrfacher Versuche vom grünen basischen Kobaltbromid nur die beiden ersten Basisreflexe 00l gemessen werden konnten.

Vorausgesetzt, daß die obige Strukturannahme für $\text{Co}_5(\text{OH})_9\text{Br} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \sim 3,5$) richtig ist, müßte die Formel des grünen basischen Kobaltbromids wie folgt geschrieben werden: $[\text{Co}_{0,89}\left(\begin{smallmatrix} \text{Co} \\ \text{Co} \end{smallmatrix}\right)_{0,11}(\text{OH})_2] \cdot [\text{Br}_{0,22} \cdot 0,78 \text{ H}_2\text{O}]$. Die Abfolge der OH^- -Schichten ist die gleiche wie beim Pyroaurit: $-BC-CA-AB-BC-$. Für die außenliegenden Kobaltionen wird in Analogie zu der genannten Zinkverbindung eine tetraedrische Umgebung ($3 \text{ OH}^- + 1 \text{ Br}$) angenommen.

Diese Arbeit umfaßt in gekürzter Form den Hauptteil meiner Habilitationsschrift (Marburg 1968). Ich möchte meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. E. HELLMER, für seine stete Hilfsbereitschaft beim Zustandekommen dieser Arbeit danken. Ebenso bin ich den folgenden Damen und Herren für wertvolle Anregungen und Diskussionen zu Dank verpflichtet: Dr. G. DONNAY und Prof. Dr. J. D. H. DONNAY, Washington (D. C.); Dr. H. T. EVANS, Washington (D. C.); Dr. H. J. KUZEL, Frankfurt; Prof. Dr. H.-H. LOHSE, Marburg; Prof. Dr. W. NOWACKI, Bern; Dr. J. SILVERMAN, Fort Worth (Texas); Prof. Dr. H. F. W. TAYLOR, Aberdeen (Schottland).

Eine besondere Ehre war es für mich, mit dem Entdecker der Doppelschichtstrukturen, Herrn Prof. Dr. W. FEITKNECHT, zusammenarbeiten zu dürfen, dem ich an dieser Stelle und mit dieser Arbeit meinen herzlichen Dank aussprechen möchte.

⁶⁶ H. KREBS, *Grundzüge der Anorganischen Kristallchemie*, Verlag Enke, Stuttgart 1968, Abb. 150.

⁶⁷ W. NOWACKI und J. SILVERMAN, *Z. Kristallogr.* 115 (1961) 21.

⁶⁸ R. ALLMANN, *Z. Kristallogr.* 126 (1968) 417.

⁶⁹ S. LOCCHI, H. BÜRKI und W. NOWACKI, *Chimia* 15 (1961) 561.

⁷⁰ A. D. WADSLEY, *Acta Crystallogr.* 8 (1955) 165.