

oxygen bond length is 1.66 Å in OsO₄ with a different type of bonding than in K₂OsO₂Cl₄. Pauling's (1960) covalent radii lead to an Os–O bond distance in the range 1.95 to 2.07 Å, larger than the 1.750 Å found here. From K₂OsCl₆ a value of 2.36 Å was obtained for the Os–Cl bond and Pauling (1960) predicts 2.10 to 2.32 Å. The value of 2.379 Å for Os–Cl in K₂OsO₂Cl₄ indicates a weaker binding which correlates with a stronger Os–O bond.

Table 4. *Pertinent interatomic distances*

A. Interatomic distances within the complex ion	
Os–O	1.750 ± 0.022 Å
Os–Cl	2.379 ± 0.005
O–Cl	2.950 ± 0.022
Cl–Cl	3.365 ± 0.006
B. Intermolecular contact distances	
K ⁺ –O	3.524 ± 0.022 Å
K ⁺ –Cl	3.303 ± 0.005
O ₁ –O ₂	3.489 ± 0.025 (1)
O–Cl ₂	3.675 ± 0.022
Cl ₁ –Cl ₂	3.628 ± 0.006 (2)

(1) To oxygen in nearest neighbor OsO₂Cl₄[–] ion at body-centered position.

(2) Nearest neighbors in *xx* plane.

In a recent paper on the compound, K₂OsO₂(OH)₄, Symons & Lott (1960) discuss the probable structure of this material from crystal field and magnetochemical considerations and conclude that the Os–O bonds should be stronger and shorter than Os–OH (or, also, Os–Cl) bonds. We now have a measurement of the Os–O bond in which case the ligand is Cl. Analysis of the structure of K₂OsO₂(OH)₄ is currently being carried out in this laboratory. It will be interesting to have data from other osmyl compounds in order to

establish a correlation between bond length and bond strength similar to the work done by Zachariasen (1954).

The author would like to gratefully acknowledge the kind help provided by D. T. Cromer, A. C. Larson and R. B. Roof of this laboratory, plus the cooperation of Jack Mann and the T-1 Computer Group.

References

- BERGHUIS, J., HAANAPPEL, IJ. M., POTTERS, M., LOOPSTRA, B. O., MACGILLAVRY, C. H. & VEENENDAAL, A. L. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 478.
- EVANS, H. R. & EKSTEIN, M. G. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 540.
- EVANS, H. T. (1953). *Rev. Sci. Instrum.* **24**, 156.
- FREEMAN, A. J. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 261.
- FRIEDLANDER, G. & KENNEDY, J. W. (1955). *Nuclear and Radiochemistry*. New York: Wiley.
- HEPWORTH, M. A. & ROBINSON, P. L. (1957). *Inorg. Nucl. Chem.* **4**, 24.
- HOARD, J. L. & GRECKO, J. D. (1934). *Z. Kristallogr.* **87**, 100.
- JONES, L. H. (1958). *Spectrochim. Acta*, **10**, 395.
- JONES, L. H. (1959). *Spectrochim. Acta*, **1959**, 409.
- LARSON, A. C. (1960). Private communication.
- MCCULLOUGH, J. D. (1936). *Z. Kristallogr. A*, **94**, 143.
- PAULING, LINUS (1960). *The Nature of the Chemical Bond*. New York: Cornell Univ. Press.
- SYMONS, M. C. R. & LOTT, K. A. K. (1960). *J. Chem. Soc.* **1960**, 973.
- THOMAS, L. H. & UMEDA, K. (1957). *J. Chem. Phys.* **26**, 293.
- WINTREBERT, L. (1903). *Ann. Chim. Phys.* vii, **28**, 44.
- ZACHARIASEN, W. H. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 795.
- ZACHARIASEN, W. H. & PLETTINGER, H. A. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 526.

Acta Cryst. (1961). **14**, 1041

Die Kristallstruktur des Kupferhydroxids, Cu(OH)₂

VON H. JAGGI UND H. R. OSWALD

Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern, Schweiz

(Eingegangen am 6. August 1960 und in überarbeiteter Form am 23. Januar 1961)

The crystal structure of copper hydroxide Cu(OH)₂ has been determined by powder methods (Guinier films and counter goniometer measurements). The unit-cell dimensions are

$$a = 2.949, b = 10.59, c = 5.256 \text{ \AA};$$

space group *Cmcm*(*D*_{2h}¹⁷). The structure is related to that of γ -FeOOH (lepidocrocite), *EO*₄ type. Chains of distorted octahedra form corrugated layers. The copper and each of the two oxygens of the formula occupy crystallographic positions of the same type, 4(c), with different values of the parameters.

In einer kurzen Mitteilung (Oswald & Jaggi, 1960) haben wir über die Elementarzelle des Kupferhydroxids berichtet, die nach der Methode de Wolff (1957)

aus Guinier-Diagrammen ermittelt wurde. In der Zwischenzeit ist es uns gelungen, aus Aufnahmen mit dem Zählrohr-Goniometer die Struktur zu ermitteln.

Verwendet wurde eine Philips-Anlage mit Kupfer-
röhre, Präparatdrehvorrichtung, Proportionalzählrohr
und Diskriminator. Es wurde immer die Summe der
Intensitäten von $K\alpha_1$ und $K\alpha_2$ gemessen. Wo sich
mehrere Linien so stark überschneiden, dass auf dem
Ratemeter-Diagramm keine eindeutige Aufspaltung
und Zuordnung möglich war, wurde der betreffende
Winkelbereich stufenweise mit konstanter Zeit abge-
tastet und nachher graphisch eine Aufspaltung ver-
sucht. Falls dies nicht gelang wurde allen beteiligten
Reflexen zuerst die gleiche Intensität zugeordnet und
später nach den berechneten Intensitäten korrigiert.
Die Auswertung der Kurve erfolgte mit dem Plani-
meter. Mit dem Zählrohr-Goniometer war noch eine
leichte Verbreiterung der meisten Reflexe festzustel-
len.

Die Raumgruppe wurde aus den sicheren Aus-
löschungen (hkl) nur mit $h+k=2n$ und ($00l$) nur mit
 $l=2n$ als $C222_1-D_2^5$ bestimmt. Es zeigte sich später,
dass auch die Auslöschungsregel $h0l$ nur mit $l=2n$
gelten kann. Dies ist aber aus den Pulver-Diagrammen
nicht ersichtlich, da die betreffenden fehlenden Linien
alle von andern überdeckt werden. Die Gitterkonstan-
ten wurden aus Guinier-Aufnahmen bestimmt zu
 $a=2,949 \pm 0,003$, $b=10,59 \pm 0,01$, $c=5,256 \pm 0,005$ Å
mit KCl und Alaun als Eichsubstanzen (gegenüber der
vorläufigen Mitteilung (Oswald & Jaggi, 1960) wurden
 a und b vertauscht) (Tabelle 1). 4 Formeleinheiten in
der Zelle ergeben eine berechnete Dichte von $3,95$
 g.cm.^{-3} während $3,85 \text{ g.cm.}^{-3}$ mit der Verdrängungs-
Methode gemessen wurden.

Tabelle 1. Vergleich der beobachteten und berechneten
 $\sin^2 \theta$ Werte von Guinier-Aufnahmen geeicht mit
KCl und Alaun

Indizierung der endgültigen Aufstellung der Zelle entsprechend

hkl	$\sin^2 \theta_{\text{beob.}}$	$\sin^2 \theta_{\text{ber.}}$	hkl	$\sin^2 \theta_{\text{beob.}}$	$\sin^2 \theta_{\text{ber.}}$
020	0.02117	0.02116	152	0.2865	0.2864
021	0.04267	0.04264	220	0.2941	0.2940
110	0.07353	0.07349	(201		0.2943)
002	0.08589	0.08592	133	0.3089	0.3091
111	0.09494	0.09497	221	0.3153	0.3155
041	0.1061	0.1061	170	0.3275	0.3274
022	0.1072	0.1071	080	0.3385	0.3386
130	0.1159	0.1158	004	0.3434	0.3436
131	0.1373	0.1373	171	0.3492	0.3489
112	0.1595	0.1594	202	0.3587	0.3587
060	0.1905	0.1904	024	0.3645	0.3648
150	0.2005	0.2005	241		0.3789
132	0.2015	0.2017	222	0.3793	0.3799
061	0.2119	0.2119	063	0.3839	0.3837
023	0.2146	0.2145	153	0.3936	0.3938
151	0.2221	0.2220	114	0.4174	0.4171
113	0.2668	0.2668	082	0.4246	0.4245
200	0.2727	0.2728	134	0.4596	0.4594
062	0.2764	0.2763	260	0.4634	0.4632
043	0.2780	0.2779			

Die 4 Cu müssen in der Elementarzelle eine der
beiden vierzähligen Lagen $4a$ ($x, 0, 0$, etc.) oder $4b$
($0, y, \frac{1}{4}$, etc.) besetzen. Die zusätzliche Auslöschung
für $4a, 0kl$ nur mit $l=2n$, ist aber nicht erfüllt. Da die

Cu die Intensität der reflektierten Strahlung zum
grösseren Teil bestimmen dürften, kommt also nur
noch $0, y, \frac{1}{4}$ etc. in Frage. Der noch freie Parameter y
kann nun leicht auf einige wenige mögliche Werte
reduziert werden. Für diese spezielle Lage ist die
Grösse des Strukturfaktors proportional dem $\cos 2\pi ky$
für die Reflexe mit $l=2n$ und proportional dem
 $\sin 2\pi ky$ für $l=2n+1$. Aus der Tatsache dass die
Reflexe 020, 021, 022 stark, 060, 061, 041 mittel und
040 sehr schwach sind kann nun geschlossen werden,
dass y entweder $1/16$ oder $3/16$ sein muss. Aus den
Intensitäts-Verhältnissen der $h1l$, $h3l$ und $h5l$ -Reflexe
kann nun noch zwischen diesen beiden Möglichkeiten
unterschieden werden. Die Intensität der Reflexe mit
geradem l muss für $y=1/16$ für $h1l$ grösser, für $h3l$
und $h5l$ kleiner sein als für die entsprechenden Reflexe
mit $l=2n+1$. Für $y=3/16$ sind diese Verhältnisse
gerade umgekehrt. Beobachtet wurden für $h1l$ und
 $h3l$ die für $y=3/16$ geforderten Beziehungen, während
für $h5l$ keine Unterschiede festgestellt werden konn-
ten. Dies zeigt, dass der Wert $y=3/16=0.1875$ eher
etwas zu gross ist, so dass vorläufig angenommen wird:
 $y=0,18 \pm 0,02$. Letztere Überlegungen zur Lage der
Cu gelten nicht nur für die Raumgruppe $C222_1-D_2^5$
sondern auch für $Cmcm-D_{2h}^{17}$. Über die Lage der
Sauerstoffe konnten in diesem Stadium keine Aus-
sagen gemacht werden, da ihr relativ kleiner Beitrag
keine offensichtlichen Veränderungen der Intensitäten
hervorrufft.

Wenn man annimmt, dass die 8 Sauerstoffe kristallo-
graphisch gleichwertig sind, so müssen sie in der all-
gemeinen Punktlage $8c$ (x, y, z , etc.) liegen. Unter der
Annahme, dass die kürzesten Kupfer-Sauerstoff-Ab-
stände $1,7$ Å und die kürzesten Sauerstoff-Sauerstoff-
Abstände $2,3$ Å seien, lassen sich nun die für x, y, z
noch möglichen Werte berechnen. Es zeigt sich, dass
sie ungefähr folgende Werte haben müssen, um mit
den Kupfer in $0; 0,18; 0$ etc. die obenstehenden Mini-
malabstände zu haben: $x=0, y=0,37, z=\frac{1}{4}$.

Es wurde nun zuerst eine dreidimensionale Patter-
son-Synthese berechnet. Doch liess sich diese nicht in
Übereinstimmung bringen mit den oben geforderten
Lagen der Sauerstoffe. Nachdem die Intensitäten mit
Hilfe einer Wilson-Statistik auf ungefähre absolute
Basis gebracht und ein angenäherter Temperaturfak-
tor bestimmt worden war, wurde eine F -Rechnung
für sämtliche Reflexe und der Schnitt $x=0$ durch
die dreidimensionale Elektronendichte berechnet. Es
zeigte sich nun sofort, dass die Verwendung der Kup-
fer-Lagen (aus Patterson verbessert auf $0,182$) allein
eine bessere Übereinstimmung ergibt als Kupfer und
Sauerstoff in den oben angegebenen Lagen. Aus der
Fourier-Synthese mit den Kupferlagen allein konnten
die Sauerstofflagen abgeleitet werden. Es zeigt sich,
dass kristallographisch die Sauerstoffe in zweimal 4
gleichwertige zerfallen, die die gleiche spezielle Lage
besetzen wie die Kupfer, nur mit $y=0,567$ und
 $y=0,800$. In einigen Verfeinerungsschritten wurden
nun die Koordinaten der Kupfer und Sauerstoffe sowie

Tabelle 2 (Fortsetzung)

2θ°	hkl	I _o	I _c	F _o	F _c	2θ°	hkl	I _o	I _c	F _o	F _c
		0,8 ≤ sin ² θ < 0,9									
127,34	2,10,0	57	60	13	13	138,44	0,10,4	10	10	12	12
127,75	283			7	8	138,53	370			4	-3
128,07	264			18	19	138,93	085			6	-7
128,48	205			—	—	141,13	2,10,2			10	-11
128,89	313			16	17	141,35	136			22	25
130,51	2,10,1	41	48	22	24	142,36	245	14	14		
131,66	225	61	86	17	-18	142,41	371	119	142	17	-18
131,84	352			20	-26						
133,12	194			11	-10						
134,12	116			7	-7						
134,29	0,12,2			22	22	5	-6				
135,45	333	32	34	8	-8	143,73	1,11,3	1	—	3	1
135,93	046			4	2	151,91	353	6	29	6	-14
137,02	175			18	-19	155,97	284	133	204	18	-26
						155,98	0,12,3			13	13
						157,14	372			3	3
				158,09	1,13,0	17	-19				
				158,28	314	6	6				
				158,50	066	14	-15				
		0,9 ≤ sin ² θ < 0,97									

* Intensitätsverteilung nachträglich verbessert in Richtung berechnete Werte. † Intensitätsverteilung auf Grund der berechneten Werte.

$$a = 2,949 \pm 0,003 \text{ \AA} \quad (3,06)$$

$$b = 10,59 \pm 0,01 \quad (12,51)$$

$$c = 5,256 \pm 0,005 \quad (3,87)$$

Z = 4

$$a:b:c = 0,2785:1:0,4963 \quad (0,245:1:0,309)$$

$$\text{Dichte: ber.} = 3,95, \text{ beob. } 3,85 \text{ g.cm.}^{-3}.$$

Auslöschungen:

$$hkl \text{ nur mit } h+k=2n$$

$$h0l \text{ nur mit } l=2n$$

Raumgruppe $Cmcm-D_{2h}^{17}$

Cu und O in 4(c)

$$(0, 0, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0) + 0, y, \frac{1}{4}; 0, \bar{y}, \frac{3}{4}$$

mit $y = 0,1825 \pm 0,001$ für Cu ($y = 0,178$ für Fe_{III})
 $y = 0,565 \pm 0,003$ für O_I ($y = 0,575$ für OH)
 $y = 0,802 \pm 0,003$ für O_{II} ($y = 0,788$ für O)

Temperaturfaktor $B = 0.819$.

In Tabelle 2 sind die beobachteten und berechneten Intensitäten und Strukturformfaktoren zusammengestellt. Die nach der Formel

$$R = \frac{\sum |x_{\text{beob.}}| - |x_{\text{ber.}}|}{\sum |x_{\text{ber.}}|}$$

berechneten Zuverlässigkeitsfaktoren ergeben durch Einsetzen der Sauerstoffe gegenüber den nur mit Kupfer berechneten Werten folgende Verbesserungen:

Für $x = \text{Intensität}$ 0,51 auf 0,24 und
für $x = \text{Strukturformfaktor}$ von 0,23 auf 0,11.

Der letzte Wert ist etwas zu optimistisch, da ja bei einigen nicht aufgelösten Linien die Totalintensität auf die einzelnen Reflexe im Verhältnis der berechneten Intensitäten verteilt wurde. Der mit den Intensitäten berechnete Wert ist hingegen objektiv.

Die Berechnung der F , Intensitäten, Patterson- und Fourier-Synthesen erfolgte auf einem elektronischen Rechengerät des Typs Bull Gamma 3B-AET (Jaggi, 1961). Die hierzu nötigen Programme wurden noch auf Grund der Annahme der Raumgruppe $C222_1$ aufge-

stellt. Da diese ohne grosse Abänderung auch nach der Aufteilung der Sauerstoffe in 2 kristallographisch verschiedene Arten benutzt werden konnten, wurde darauf verzichtet für die definitive Raumgruppe $Cmcm$ neue Programme aufzustellen und alle Berechnungen für die nicht zentrosymmetrische Raumgruppe durchgeführt. Es zeigte sich, dass die Vorzeichen nur durch die Cu allein bestimmt werden. Die Atomformfaktoren wurden nach Vand *et al.* (1957) berechnet.

Die durch Vermindern der R -Werte verfeinerten Atomlagen stimmen mit denjenigen aus der letzten Fourier-Synthese nicht genau überein, was darauf zurückzuführen sein dürfte, dass die Anzahl der Reflexe relativ klein ist. Es wurden daher für die Intensitäts- und Abstands-Berechnungen nicht die aus der Fourier-Synthese gewonnenen Werte eingesetzt. Es ergibt sich dadurch eine grössere Unsicherheit in den Parameterwerten als gewöhnlich.

	Zur F -Rechnung verwendet, gibt kleinere R -Werte	Aus Fourier
	$y =$	
Cu	0.1825	0.183 ₀
O _I	0.565	0.563
O _{II}	0.802	0.805

Eine weitere Unsicherheit in den Lagen und Abständen ergibt sich dadurch, dass für den Temperaturfaktor für alle Atome der gleiche symmetrische Wert gewählt wurde. Die Sauerstoff-Atome schwingen aber sicher stärker als die Kupfer und zudem sind sicher alle Schwingungen asymmetrisch. Auf der 3-dimensionalen Fourier-Synthese zeigt sich zwischen den beiden Sauerstoffen mit kleinem Abstand (2,51 Å) eine hantelförmige Erhöhung des Untergrundes. Es könnte sich hier um ein Wasserstoff handeln, das senkrecht zur Ebene des Rechtecks, das vier Sauerstoffe um das Kupfer herum bilden, schwingt. Über die Lage des andern Wasserstoffatoms kann nichts ausgesagt werden. Das Koordinations-Polyeder des Kupfers ist ein

stark orthorhombisch deformiertes Oktaeder. Fig. 1, Tabelle 3.

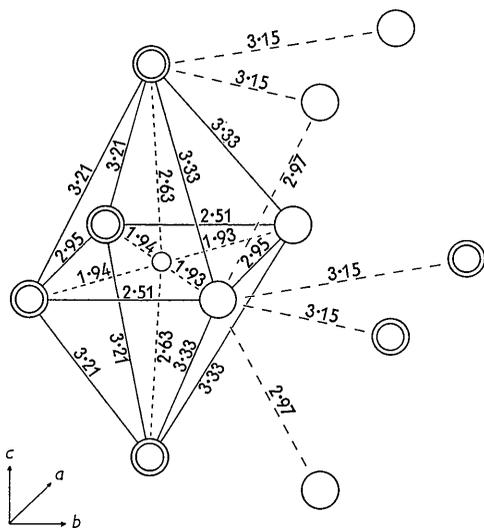


Fig. 1. Ein Koordinationsoktaeder des Kupfers und einige Sauerstoffe der benachbarten Schicht. Kleiner Kreis: Kupfer. Grosse einfache Kreise: O_I. Grosse doppelte Kreise: O_{II}.

Tabelle 3. Umgebung und Abstände der drei Atomarten

(Die Buchstaben entsprechen der Bezeichnung der Strukturberichte beim γ -FeOOH)

Cu	2 O _I	in 1,93 Å	e	} stark verzerrtes Oktaeder
	2 O _{II}	in 1,94	d'	
	2 O _{II}	in 2,63	d'	
	2 Cu	in 2,95	i'	
	4 Cu	in 3,34	i	
O _I	2 O _I	in 3,75	e'	
	2 Cu	in 1,93 Å	e	
	1 O _{II}	in 2,51	h'	
	2 O _I	in 2,95	i'	
	2 O _I	in 2,97	f	
	2 O _{II}	in 3,15	h''	
O _{II}	4 O _{II}	in 3,33	h	
	2 Cu	in 3,75	e'	
	2 Cu	in 1,94 Å	d	
	1 O _I	in 2,51	h'	
	2 Cu	in 2,63	d'	
	2 O _{II}	in 2,95	i'	
	2 O _I	in 3,15	h''	
4 O _{II}	in 3,21	g		
4 O _I	in 3,33	h		

Diese Oktaeder sind über die kurzen Kanten des Basis-Rechteckes zu Ketten längs *a* und diese über die kürzeren Bipyramiden-Kanten zu gewellten Schichten senkrecht zu *b* zusammengefügt. Ewing (1935) gibt ein Bild der Struktur des Lepidokrokits. Wenn man sich die Wellung der Schichten etwas gestreckt vorstellt, gibt dieses die Verhältnisse beim Kupferhydroxid recht gut wieder.

Aus elektronenmikroskopischen und Elektronenbeugungsaufnahmen folgt, dass *a* Nadelachse und *b*

die Richtung der kleineren Dicke der Nadeln ist, was mit den obigen Resultaten in Einklang steht.

Aus dem *Ultrarotspektrum** von Cu(OH)₂ geht hervor, dass im Kupferhydroxid zwei verschiedene Arten von OH-Gruppen enthalten sein müssen:

Durch starke Wasserstoffbrücken verknüpfte OH-Gruppen mit einer Valenzfrequenz ν von 3260 cm.⁻¹.

Praktisch freie oder nur sehr schwach verknüpfte OH-Gruppen mit $\nu = 3580$ cm.⁻¹.

Bei der Auswertung nach Glemser *et al.* (1956) erhält man im ersten Fall einen O-O-Abstand von ca. 2,6 Å, im zweiten Fall einen solchen von ca. 3 Å, was gut mit dem vorliegenden Struktur-Vorschlag übereinstimmt.

Eine von Hartert & Glemser (1956) aufgestellte Beziehung zwischen den Valenz-Frequenzen ν und den Knick-Frequenzen δ , bei welchen der Wasserstoff senkrecht zur OH-Valenz-Richtung schwingt, können auch die Metall-Sauerstoff Abstände bestimmt werden. Die Kombination der beiden OH-Valenz-Frequenzen mit den beiden festgestellten Knick-Frequenzen (935 und 685 cm.⁻¹) führt in unserem Fall zu zwei sehr ähnlichen kürzesten Cu-O-Abständen von ca. 2,0 Å, was ebenfalls in Übereinstimmung mit unserem Struktur-Vorschlag steht. Der nächstgrössere Cu-O-Abstand von 2,63 Å kann in dem uns zugänglichen Frequenz-Bereich nicht zu einer Knick-Frequenz führen.

Herrn Prof. Dr. W. Feitknecht möchten wir für seine wertvolle Unterstützung bestens danken. Der Schweizerische Nationalfonds hat dem einen von uns (H. J.) die Durchführung dieser Arbeit ermöglicht. Die Berechnungen wurden im Institut für angewandte Mathematik der Universität Bern durchgeführt. Deswegen Leiter Prof. W. Nef und seinem Assistenten Dr. R. Hüusser sei für wertvolle Ratschläge gedankt.

Literatur

- EWING, F. J. (1935). *J. Chem. Physics*, **3**, 420.
 GLEMSER, O. & HARTERT, E. (1956). *Z. Elektrochem.* **60**, 746.
 HARTERT, E. & GLEMSER, O. (1956). *Z. anorg. Chem.* **283**, 111.
 JAGGI, H. (1961) in: *Computing Methods and the Phase Problem in X-ray Crystal Analysis*. p. 9-11. Edited by Pepinsky, R., Robertson, J. M. & Speakman, J. C. Oxford: Pergamon Press.
 OSWALD, H. R. & JAGGI, H. (1960). *Chimia*, **14**, 22.
Strukturbericht (1937). **3** für 1933-35, 66, 376.
 VAND, V., EILAND, P. F. & PEPINSKY, R. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 303.
 WOLFF, P. M. DE (1957). *Acta Cryst.* **10**, 590.

* Eigene Aufnahmen auf Perkin-Elmer Infracord Mod. 137 (KBr-Pastillen-Technik) sowie Aufnahmen von Prof. O. Glemser, Göttingen (KBr- und Nujol-Präparation), für die hier bestens gedankt sei.