

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

Temperaturfaktor und absolute Basis genauer bestimmt.

Diese spezielle Lage aller Atome (ausser Wasserstoff) bedingt nun die zusätzliche, schon vermutete Auslöschung $h0l$ nur mit $l=2n$. Dies wirkt sich dahin aus, dass noch andere Raumgruppen möglich werden, nämlich $Cmc2_1-C_{2v}^{12}$; $C2cm-C_{2v}^{16}$ und $Cmcm-D_{2h}^{17}$. Von diesen besitzt die letzte ein Symmetriezentrum und es zeigt sich, dass die Struktur des Kupfer-

hydroxids in ihr beschrieben werden kann. Die gleiche Raumgruppen-Symmetrie und Punktlagenbesetzung hat auch Lepidokrokit γ -FeOOH EO_4 -Typ (*Strukturbericht* 1937). Die Struktur des Kupferhydroxids kann als verzerrtes Lepidokrokitgitter bezeichnet werden.

Die Struktur des Kupferhydroxids kann folgendermassen beschrieben werden: (Fehler geschätzt; in Klammern die entsprechenden Werte für γ -FeOOH nach Ewing (1935),

Tabelle 2. Vergleich der beobachteten (I_o) und berechneten (I_c) Intensitäten und Struktur Faktoren (F_o , bzw. F_c)

2 θ° für Cu $K\alpha$ (1,5418 Å) berechnet											
2 θ°	hkl	I_o	I_c	F_o	F_c	2 θ°	hkl	I_o	I_c	F_o	F_c
0,0 $\leq \sin^2 \theta < 0,1$											
16,74	020	3020	2443	81	-73	85,44	134	155	171	44	-49
23,85	021	3260	2682	86	-78	85,88	260	155	171	36	32
31,49	110	61	144	16	24	86,21	203	76	79	21	-21
33,86	040	3	5	5	-7	88,35	261	76	79	30	31
34,12	002	2147	1811	145	-133	88,64	223	6	8	15	-17
35,93	111	468	976	36	-52	89,72	190	6	8	15	-17
0,1 $\leq \sin^2 \theta < 0,2$											
38,06	041	352	330	47	45	92,19	191	100	75	24	20
38,23	022	506	544	56	58	92,48	173	100	75	35	31
39,83	130	1045	1518	85	-102	93,43	0,10,0	37	31	22	20
43,54	131	123	216	23	30	93,76	083	37	31	12	12
47,11	112	45	90	15	-21	94,01	064	87	89	31	28
48,83	042	4	3	6	6	95,16	154	87	89	40	40
51,80	060	168	110	65	52	95,76	262	131	107	29	-27
0,2 $\leq \sin^2 \theta < 0,3$											
53,25	150	1136	1483	58	79	95,90	0,10,1	131	107	40	36
53,43	132	1136	1483	77	82	95,94	243	131	107	27	-23
54,87	061	145	80	45	-34	96,78	025	37	21	37	-27
55,22	023	259	185	61	52	99,63	192	7	12	12	15
56,27	151	259	273	44	45	0,6 $\leq \sin^2 \theta < 0,7$					
62,26	113	172	160	40	39	102,88	115	171	153	24	-22
63,04	200	210	173	90	82	103,00	280	171	153	50	-42
63,49	062	200	164	49	-44	103,41	0,10,2	171	153	18	-17
63,69	043	200	164	39	-36	103,60	204	171	153	46	44
64,77	152	339	412	59	-65	103,92	310	47	57	11	10
65,74	220	47	70	31	-39	104,19	045	47	57	22	21
65,78	201	47	70	31	-39	105,55	281	47	57	10	-10
0,3 $\leq \sin^2 \theta < 0,4$											
67,62	133	37	36	20	-20	106,11	224	47	57	19	-21
68,41	221	105	153	35	-42	106,48	311	47	57	19	-21
69,88	170	2	2	8	-7	107,92	135	65	56	13	12
71,23	080	142	93	84	-68	108,39	263	65	56	17	16
71,84	004	103	98	72	70	108,99	330	65	56	37	-35
72,48	171	122	133	40	-41	110,14	174	1	1	4	-4
73,52	240	5	5	5	-4	111,51	084	55	49	39	-38
73,67	202	159	186	64	-68	111,62	331	55	49	13	11
73,82	081	13	13	13	-16	112,48	193	16	14	16	-15
74,38	024	33	42	30	-34	0,7 $\leq \sin^2 \theta < 0,8$					
76,07	241	29	29	29	31	113,40	282	127	118	38	37
76,18	222	144	163	31	33	113,87	244	127	118	4	-3
76,63	063	144	163	24	24	114,38	312	127	118	11	-9
77,81	153	67	68	32	-33	114,78	1,11,0	40	31	32	31
0,4 $\leq \sin^2 \theta < 0,5$											
80,10	172	13	15	7	6	116,55	0,10,3	40	31	29	-28
80,54	114	13	15	13	14	117,20	065	40	31	19	-14
81,40	082	132	107	64	58	117,52	1,11,1	18	21	3	-2
81,83	044	132	107	5	-4	118,51	155	18	21	16	18
83,59	242	1	1	4	4	119,67	350	87	92	29	30
0,5 $\leq \sin^2 \theta < 0,6$											
92,19	191	100	75	24	20	119,84	332	87	92	30	31
92,48	173	100	75	35	31	121,75	0,12,0	22	43	7	7
93,43	0,10,0	37	31	22	20	122,55	351	22	43	12	17
93,76	083	37	31	12	12	123,29	006	22	43	26	-35
94,01	064	87	89	31	28	124,69	0,12,1	9	10	16	-16
95,16	154	87	89	40	40	126,24	1,11,2	72	69	28	-28
95,76	262	131	107	29	-27	126,25	026	72	69	18	17
95,90	0,10,1	131	107	40	36						
95,94	243	131	107	27	-23						
96,78	025	37	21	37	-27						
99,63	192	7	12	12	15						

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

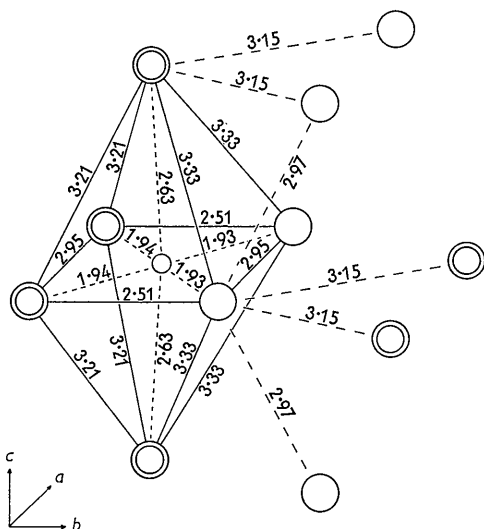


Fig. 1. Ein Koordinationsoktaeder des Kupfers und einige Sauerstoffe der benachbarten Schicht. Kleiner Kreis: Kupfer. Grosse einfache Kreise: O_I. Grosse doppelte Kreise: O_{II}.

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.