

*Acta Cryst.* (1965). **19**, 1047

**Die Elementarzelle und Raumgruppe von EuOOH.** Von H. BÄRNIGHAUSEN, *Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg, Freiburg i. Br., Deutschland*

(Eingegangen am 23. Juni 1965)

Rau & Glover (1964) geben in einer Arbeit über Europium(III)-hydroxid für die Verbindung EuOOH eine rhombische Elementarzelle mit den Gitterkonstanten  $a=8,235$ ,  $b=11,626$  und  $c=7,453$  Å an, weisen jedoch darauf hin, dass die abgeleiteten Daten wahrscheinlich nicht korrekt sind. In der Tat lässt sich das Pulverdiagramm von EuOOH auf der Basis einer wesentlich kleineren, monoklinen Zelle besser interpretieren, wie im folgenden gezeigt wird.

Das von mir untersuchte EuOOH-Präparat wurde beim Studium des thermischen Abbaus von  $\text{Eu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Bärnighausen, 1966) erhalten, und zwar wandelte sich die letztgenannte Verbindung unter Argon als Schutzgas über die Zwischenstufe  $\text{Eu}(\text{OH})_3$  hinweg in reines EuOOH um, wenn die Temperatur allmählich bis auf  $300^\circ\text{C}$  gesteigert wurde. Bemühungen, ein gut kristallisiertes Präparat durch zweitägiges Erhitzen bei  $400^\circ\text{C}$  zu gewinnen, scheiterten daran, dass EuOOH schon bei dieser Temperatur – wenn auch sehr langsam – in  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (kubische Modifikation C) überging. Nach Rau & Glover (1964) sollte EuOOH bis  $425^\circ\text{C}$  stabil sein.

Zur Ableitung der Kristalldaten dienten Guinieraufnahmen mit  $\text{Cu K}\alpha_1$ -Strahlung, wobei wegen zu geringer Schärfe der Interferenzlinien nur Filme des Vorstrahlbereichs der AEG-Kamera (Hofmann & Jagodzinski, 1955) herangezogen werden konnten. Das Indizierungsverfahren nach de Wolff (1957) führte auf eine primitive monokline Elementarzelle mit den Gitterkonstanten

$$a = 6,109 \pm 0,005, \quad b = 3,748 \pm 0,003, \\ c = 4,347 \pm 0,003 \text{ \AA} \quad \text{und} \quad \beta = 108,6 \pm 0,2^\circ.$$

Fast alle der für dieses Gitter theoretisch möglichen Linien wurden beobachtet (vgl. Tabelle 1). Das Fehlen der Reflexe 010 und 030 deutet auf die serielle Gesetzmässigkeit  $0k0$  nur mit  $k=2n$  hin, so dass die beiden Raumgruppen  $P2_1$  oder  $P2_1/m$  in Betracht kommen. Die zentrosymmetrische Raumgruppe ist aber wahrscheinlicher, da sich die charakteristische Parallele der Intensitäten korrespondierender  $h0l$ - und  $h2l$ -Reflexe sowie korrespondierender  $h1l$ - und  $h3l$ -Reflexe nur dann erklären lässt, wenn man zumindest für die 'schweren' Eu-Atome die spezielle zweizählige Punkt-lage ( $e$ ) der Raumgruppe  $P2_1/m$  annimmt.

Die für zwei Formeleinheiten EuOOH in der Elementarzelle berechnete Dichte beträgt  $6,51 \text{ g.cm}^{-3}$  und liegt erwartungsgemäss zwischen denjenigen von  $\text{Eu}(\text{OH})_3$  und  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , weicht aber erheblich von dem durch Rau & Glover (1964) experimentell ermittelten Wert  $5,85 \text{ g.cm}^{-3}$  ab.

Es sei noch darauf hingewiesen, dass die von Shafer & Roy (1959) näher untersuchten Verbindungen NdOOH, SmOOH und YOOH wahrscheinlich isotyp mit EuOOH sind, wie ein Vergleich der publizierten Netzebenenabstände  $d_0$  zeigt. Einige überzählige Interferenzlinien bei NdOOH konnten als Linien einer hexagonalen Fremdphase erkannt

Tabelle 1. Indizes, gemessene Netzebenenabstände  $d_0$  und grob geschätzte Intensitäten  $I_0$  einer Guinieraufnahme von EuOOH

Intensitätsskala:  $ss$ =sehr schwach,  $s$ =schwach,  $m$ =mittel,  $st$ =stark,  $sst$ =sehr stark.

$hkl$	$d_0$	$I_0$	$hkl$	$d_0$	$I_0$
100	5,81 Å	$m-st$	120	1,780 Å	$ss$
001	4,12	$m$	$\bar{3}11$	1,772	$st$
$\bar{1}01$	4,02	$m-st$	102		
110	3,150	$sst$	310	1,715	$ss$
101	2,944	$m-st$	021	1,706	$ss-s$
200	2,896	$s$	$\bar{3}02$		
$\bar{2}01$	2,834	$s-m$	$\bar{1}21$	1,699	$ss-s$
011	2,773	$m-st$	112	1,602	$ss-s$
$\bar{1}11$	2,742	$st$	121	1,581	$s-m$
210	2,291	$m-st$	220	1,573	$ss$
$\bar{2}11$	2,260	$s$	301	1,564	$s$
$\bar{1}02$	2,172	$m$	$\bar{2}21$		
002	2,060	$s$	312	1,553	$ss$
$\bar{3}01$	2,009	$ss$	401	1,527	$ss-s$
$\bar{2}02$			202	1,472	$ss$
300	1,929	$s$	311	1,445	$ss$
020	1,873	$m$	$\bar{2}03$	1,429	$ss$
211	1,818	$m$	$\bar{1}22$	1,419	$m$
012	1,807	$s-m$	402	1,416	$ss$

und eindeutig der Verbindung  $\text{Nd}(\text{OH})_3$  (Roy & McKinstry, 1953) zugeordnet werden. Die Strukturbestimmung ist vorerst nicht beabsichtigt.

Anmerkung bei der Korrektur. — Durch eine Notiz im Chemischen Zentralblatt (1965), 39–0517, wurde ich auf eine russische Arbeit aufmerksam, in der die Kristalldaten von YOOH angegeben sind (Klewzow, Klewzowa & Scheina, 1964). Ferner erfuhr ich unlängst, dass A. N. Christensen von der Universität Århus (Dänemark) die Isotypie der Verbindungen HoOOH, ErOOH, YbOOH und YOOH nachgewiesen und vollständige Strukturbestimmungen von HoOH und YoOH ausgeführt hat (Christensen, 1965). Die Resultate für EuOOH fügen sich gut in diese Arbeiten ein.

#### Literatur

- BÄRNIGHAUSEN, H. (1966). *Z. anorg. Chem.* Im Druck.  
 CHRISTENSEN, A. N. (1965). *Acta Chem. Scand.* Im Druck.  
 HOFMANN, E.-G. & JAGODZINSKI, H. (1955). *Z. Metallk.* **46**, 601.  
 KLEWZOW, P. W., KLEWZOWA, R. F. & SCHEINA, L. P. (1964). *J. Strukturchem. (UdSSR)*, **5**, 583.  
 RAU, R. C. & GLOVER, W. J. (1964). *J. Amer. Ceram. Soc.* **47**, 382.  
 ROY, R. & MCKINSTRY, H. A. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 365.  
 SHAFER, M. W. & ROY, R. (1959). *J. Amer. Ceram. Soc.* **42**, 563.  
 WOLFF, P. M. DE (1957). *Acta Cryst.* **10**, 590.