

## 35. Über die Hydroxidhalogenide $\text{Me}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ , -Br, -J zweiwertiger Metalle (Me = Mg, Ni, Co, Cu, Fe, Mn)

von H. R. Oswald und W. Feitknecht

(30. XI. 63)

### 1. Einleitung

Kürzlich wurde über Hydroxidchloride  $\text{MeOHCl}$  einer Reihe zweiwertiger Metalle berichtet [1]<sup>1)</sup>. Die meisten der dort behandelten Metalle bilden ausserdem Verbindungen der Zusammensetzung  $3\text{Me}(\text{OH})_2, \text{MeCl}_2$  oder  $\text{Me}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ , die teilweise schon früher beschrieben worden sind (vgl. FEITKNECHT [2]).

Nach Erfahrungen beim Kupfer waren auch entsprechende Hydroxidbromide und -jodide weiterer Metalle zu erwarten. Das kristallchemische Interesse an der ganzen Verbindungsgruppe veranlasste uns, eine möglichst grosse Anzahl ihrer Vertreter rein darzustellen und vergleichend zu bearbeiten. Dabei gelang es, eine Reihe neuer Verbindungen aufzufinden oder schon bekannte in kristalliner Form herzustellen. Wegen geringer Kristallisationstendenz oder Polymorphie mussten sehr verschiedenartige Bildungsbedingungen herangezogen werden. Die als Mineralien vorkommenden Kupferhydroxidchloride wurden besonders eingehend untersucht. Diese und andere Vertreter sind häufig als Korrosionsprodukte anzutreffen. Die Präparate wurden vor allem durch vollständige Interpretation der RÖNTGEN-Pulverdiagramme charakterisiert, die vorwiegend auf der GUINIER-Kamera nach DE WOLFF [3] aufgenommen wurden. Die Indizierung der Diagramme erfolgte nach der rechnerischen Methode von DE WOLFF [4], die auch bei niedriger Symmetrie erfolgreich ist.

### 2. Die untersuchten Verbindungen

Die Gitterkonstanten (s. Tab. 1) wurden mit reinstem KCl als Eichsubstanz bestimmt [5]. Die Strichdiagramme der wichtigsten, vollständig indizierten RÖNTGEN-Aufnahmen sind in den Fig. 1 und 2 zusammengestellt.

2.1. *Hydroxidhalogenide des zweiwertigen Kupfers.* Die Verbindung  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  tritt in drei polymorphen Modifikationen auf:  $\alpha\text{-Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  (identisch mit dem seltenen Mineral Botallackit),  $\gamma\text{-Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  (identisch mit Paratacamit) und  $\delta\text{-Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  (identisch mit Atacamit). Eine weitere, von FEITKNECHT & MAGET [6] als  $\beta\text{-Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  bezeichnete Form konnte jetzt röntgenographisch als ein Gemisch von Atacamit und Paratacamit identifiziert werden (Vgl. Fig. 2.10).

$\alpha\text{-Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  (Fig. 1.1, Tab. 1.1) stellt die unbeständigste der drei Modifikationen dar. Sie bildet sich nach TOBLER [7] unter bestimmten Bedingungen aus  $\text{CuCl}_2$ - und  $\text{NaOH}$ -Lösungen intermediär in feintelligem, stark fehlgeordnetem Zustand, wogegen natürlicher Botallackit [8] vollständig kristallisiert ist. Es ist uns gelungen, synthetischen Botallackit auf zwei Arten vollständig kristallin zu erhalten.

a) Bei 48-stündiger Behandlung von synthetischem Brochantit ( $3\text{Cu}(\text{OH})_2, \text{CuSO}_4$ ) oder Antlerit ( $2\text{Cu}(\text{OH})_2, \text{CuSO}_4$ ) mit gesättigter  $\text{NaCl}$ -Lösung bei Zimmertemperatur werden die Sulfat-Ionen topochemisch vollständig durch Chlorid-Ionen ersetzt. Da die letzteren einen bedeutend kleineren Raum einnehmen, wird verständlich, dass auf diese Weise die unbeständigste, weitaus am wenigsten dicht gepackte  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ -Modifikation in relativ grossen Teilchen und un-

<sup>1)</sup> Die Ziffern in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 288.

Tabelle 1. Gitterdaten der Verbindungen  $Me_3(OH)_3X$

Verbindung	Symmetrie und Strukturtyp	Raumgruppe	Gitterdimensionen (Å)	Schichtabstand (Å)	Z	V (Å <sup>3</sup> )	V/Me <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> X (Å <sup>3</sup> )	Autor
1. $\alpha$ -Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> Cl (Botallackit)	monoklin	$C_{2h}^2-P2_1/m$	$a = 5,64_0$ $b = 6,13_8$ $c = 5,72_4$ $\beta = 93^\circ 15'$	5,71 <sub>7</sub>	2	197,9	98,9 <sub>5</sub>	O. & F.
2. $\gamma$ -Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> Cl (Paratacamit)	hexagonal-rhomboedrisch	$D_{3d}^5-R\bar{3}m$	$a = 13,67$ $c = 14,04$	5,44 <sub>3</sub>	24	2272	94,6	O. & F.
3. $\delta$ -Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> Cl (Atacamit)	orthorhombisch	$D_{2h}^{16}-Pnam$	$a = 6,01_5$ $b = 9,12_0$ $c = 6,84_5$	5,47 <sub>5</sub>	4	375,5	93,9	O. & F.
4. Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> Br	monoklin (Botallackit-Typ)	$C_{2h}^2-P2_1/m$	$a = 5,64_0$ $c = 6,05_6$	6,04 <sub>7</sub>	2	209,3	104,6 <sub>5</sub>	O. & F.
5. Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> J	monoklin (Botallackit-Typ)	$C_{2h}^2-P2_1/m$	$a = 5,65_3$ $c = 6,56_0$	6,15 <sub>7</sub> 6,53 <sub>3</sub>	2	227,4	113,7	O. & F.
6. $\alpha$ -Co <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> Cl	hexagonal, C6-Typ	$[D_{3d}^5-P\bar{3}m1]^*$	$a = 3,22$ $c = 5,56$	5,56	1/2	51,1	102,2	O. & F.
7. $\beta$ -Co <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> Cl	hex.-rhomboedrisch (ähnl. Paratacamit)	$D_{3d}^5-R\bar{3}m$	$a = 6,84_0$ $c = 14,50$	5,48 <sub>0</sub>	6	587,5	97,9	O. & F.
8. $\alpha$ -Co <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> Br	monoklin (Botallackit-Typ)	$C_{2h}^2-P2_1/m$	$a = 5,61_2$ $c = 5,94_4$ $\beta = 91^\circ 30'$	5,94 <sub>0</sub>	2	214,9	107,4 <sub>5</sub>	O. & F.
9. $\beta$ -Co <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> Br	hex.-rhomboedrisch ( $\beta$ -Co <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> Cl-Typ)	$D_{3d}^5-R\bar{3}m$	$a = 6,98_0$ $c = 14,68$	5,59 <sub>0</sub>	6	619,4	103,2	O. & F.
10. Co <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> J	monoklin (Botallackit-Typ)	$C_{2h}^2-P2_1/m$	$a = 5,62_4$ $c = 6,46_6$ $\beta = 94^\circ 50'$	6,44 <sub>0</sub>	2	233,6	116,8	O. & F.
11. $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> Cl	hexagonal, C6-Typ	$[D_{3d}^5-P\bar{3}m1]^*$	$a = 3,32$ $c = 5,52$	5,52	1/2	52,7	105,4	KELLER [23]
12. $\beta$ -Fe <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> Cl	hex.-rhomboedrisch ( $\beta$ -Co <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> Cl-Typ)	$D_{3d}^5-R\bar{3}m$	$a = 6,93_9$ $c = 14,71$	5,56 <sub>1</sub>	6	613,4	102,2	O. & F.

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Verbindung	Symmetrie und Strukturtyp	Raumgruppe	Gitterdimensionen	Schichtabstand (Å)	Z	V (Å <sup>3</sup> )	V/Me <sub>3</sub> (OH) <sub>3</sub> X (Å <sup>3</sup> )	Autor
13. Fe <sub>3</sub> (OH) <sub>3</sub> Br	monoklin (Botallackit-Typ)	C <sub>2h</sub> <sup>2</sup> -P2 <sub>1</sub> /m	a = 5,74 <sub>7</sub> c = 5,88 <sub>1</sub>	b = 6,56 <sub>8</sub> β = 91°21'	2	221,8	110,9	O. & F.
14. Fe <sub>3</sub> (OH) <sub>3</sub> J	monoklin (Botallackit-Typ)	C <sub>2h</sub> <sup>2</sup> -P2 <sub>1</sub> /m	a = 5,77 <sub>3</sub> c = 6,43 <sub>4</sub>	b = 6,58 <sub>5</sub> β = 94°56'	2	243,7	121,8	O. & F.
15. α-Mn <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> Cl	hexagonal, C6-Typ	[D <sub>3d</sub> <sup>8</sup> -P $\bar{3}$ m1]*	a = 3,37	c = 5,55	1/2	54,6	109,2	RIBI [24]
16. β-Mn <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> Cl (Kempit)	orthorhombisch (Atacamit-Typ)	D <sub>2h</sub> <sup>16</sup> -Pnam	a = 6,47 <sub>3</sub> c = 7,11 <sub>6</sub>	b = 9,52 <sub>0</sub>	4	438,5	109,6	O. & F.
17. Mn <sub>3</sub> (OH) <sub>3</sub> Br	orthorhombisch (Atacamit-Typ)	D <sub>2h</sub> <sup>16</sup> -Pnam	a = 6,56 <sub>2</sub> c = 7,23 <sub>1</sub>	b = 9,65 <sub>7</sub>	4	458,2	114,6	O. & F.
18. Mn <sub>3</sub> (OH) <sub>3</sub> J	monoklin (Botallackit-Typ)	C <sub>2h</sub> <sup>2</sup> -P2 <sub>1</sub> /m	a = 5,89 <sub>3</sub> c = 6,49 <sub>9</sub>	b = 6,75 <sub>9</sub> β = 93°02'	2	258,5	129,2	O. & F.
19. α-Ni <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> Cl	hexagonal, C6-Typ	[D <sub>3d</sub> <sup>8</sup> -P $\bar{3}$ m1]*	a = 3,19	c = 5,51	1/2	48,5	97,0	O. & F.
20. β-Ni <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> Cl	orthorhombisch (Atacamit-Typ)	D <sub>2h</sub> <sup>16</sup> -Pnam	a = 6,17 <sub>6</sub> c = 6,70 <sub>7</sub>	b = 9,07 <sub>4</sub>	4	375,9	94,0	O. & F.
21. Ni <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> Br	monoklin (Botallackit-Typ)	C <sub>2h</sub> <sup>2</sup> -P2 <sub>1</sub> /m	a = 5,50 <sub>2</sub> c = 5,83 <sub>9</sub>	b = 6,35 <sub>9</sub> β = 90°47'	2	204,0	102,0	O. & F.
22. Ni <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> J	monoklin (Botallackit-Typ)	C <sub>2h</sub> <sup>2</sup> -P2 <sub>1</sub> /m	a = 5,54 <sub>7</sub> c = 6,41 <sub>7</sub>	b = 6,38 <sub>6</sub> β = 94°32'	2	226,6	113,3	O. & F.
23. α-Mg <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> Cl	hexagonal, C6-Typ	[D <sub>3d</sub> <sup>8</sup> -P $\bar{3}$ m1]*	a = 3,24 <sub>7</sub>	c = 5,73 <sub>3</sub>	1/2	52,3	104,7	F. u. HELD [29]
24. β-Mg <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> Cl	orthorhombisch (Atacamit-Typ)	D <sub>2h</sub> <sup>16</sup> -Pnam	a = 6,24 <sub>3</sub> c = 6,86 <sub>6</sub>	b = 9,18 <sub>7</sub>	4	394,0	98,5	O. & F.

\*) Unter Gleichsetzung der statistisch verteilten Chloridionen mit den Hydroxidionen.

Die Gitterdimensionen sind auf ± 1<sup>0</sup>/<sub>100</sub> und 5' genau, mit Ausnahme von Nr. 6, 11, 15, 19 und 23, wo die Genauigkeit ± 3<sup>0</sup>/<sub>100</sub> beträgt.

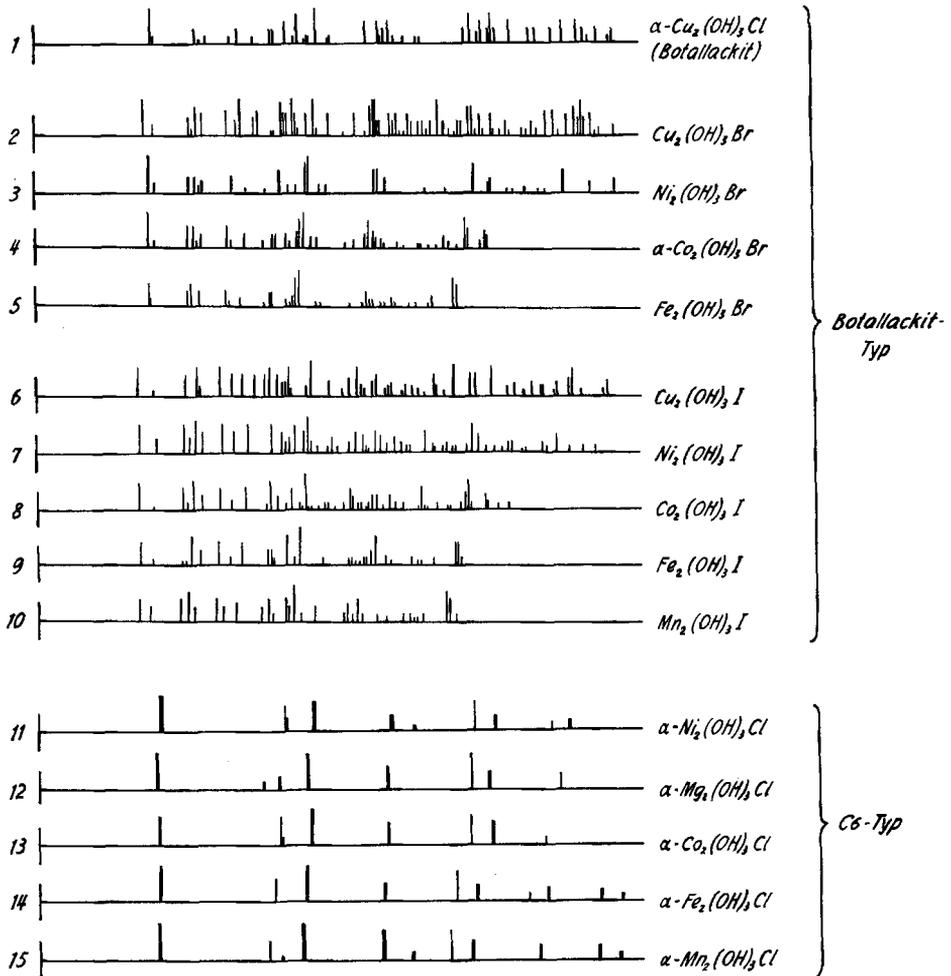


Fig. 1. Röntgen-Pulverdiagramme der  $Me_2(OH)_3X$ -Verbindungen, die im Botallackit- und C6-Typ kristallisieren

Nonius GUINIER-Kamera,  $CuK_{\alpha}$ -Strahlung (die mit  $FeK_{\alpha}$  aufgenommenen Diagramme der Co-, Fe- und Mn-Verbindungen wurden auf  $CuK_{\alpha}$  umgezeichnet). Die Länge der Striche entspricht der relativen Intensität der Reflexe.

begrenzt haltbar hergestellt werden kann. Es wäre denkbar, dass in der Natur vorkommender Botallackit auf ähnliche Weise aus den Oxydationsprodukten sulfidischer Kupfererze entstanden ist.

b) Einleiten von  $CO_2$ -freier Luft in 2N NaCl-Lösungen, in welche rekristallisierte, angeätzte Bleche aus Reinstkupfer eingestellt waren und deren pH vor Versuchsbeginn mit HCl auf ca. 1,0 gebracht worden war. Während des Lufteinleitens stieg das pH innert ca. 40 Std. auf 5, wobei

sich der Botallackit plötzlich aus der Lösung als grasgrüner Niederschlag abschied. Geht man von neutraler NaCl-Lösung aus, so bildet sich stets ein Gemisch von Atacamit und Paratacamit, grösstenteils auf dem Kupferblech. Diese Beobachtungen decken sich mit Angaben von FRONDEL [8], der  $\alpha$ - $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  als pulverigen Niederschlag an Bronzegegenständen gefunden hat, die mit HCl gewaschen und mit Wasser abgespült worden waren.

Die RÖNTGEN-Diagramme des synthetischen Botallackits stimmten restlos überein mit denen des natürlichen Minerals (Botallack Mine, St. Just, Cornwall, off BM 36528). Botallackit kristallisiert in einer monoklinen Schichtstruktur [9] [10], die mit derjenigen von  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Br}$  isotyp ist (AEBI [11] [12]). Zur Herleitung aus dem C6-Typ vgl. Abschn. 3.1.

$\gamma$ - $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  (Fig. 2.1, Tab. 1.2): Wir haben diese Modifikation nach folgenden Methoden erhalten: Unvollständige Fällung von Kupferchloridlösungen mit Lauge, Hydrolyse von  $\text{CuCl}_2$ -Lösungen mit Harnstoff (vgl. [13]), Umsetzung von  $\text{CuOHCl}$  mit Wasser oder  $\text{CuCl}_2$ -Lösungen,

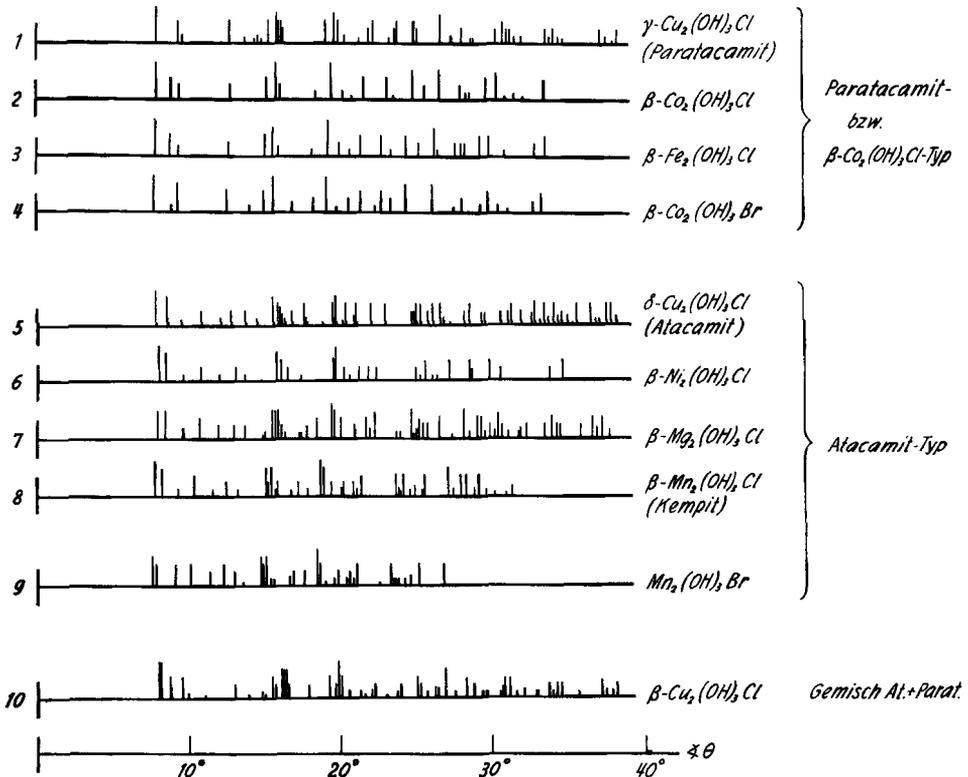


Fig. 2. Röntgen-Pulverdiagramme der  $\text{Me}_2(\text{OH})_3\text{X}$ -Verbindungen, die im Paratacamit- bzw.  $\beta$ - $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ - und Atacamit-Typ kristallisieren

Nonius GUINIER-Kamera,  $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung (die mit  $\text{FeK}_\alpha$  aufgenommenen Diagramme der Co-, Fe- und Mn-Verbindungen wurden auf  $\text{CuK}_\alpha$  umgezeichnet). Die Länge der Striche entspricht der relativen Intensität der Reflexe

Oxydation von  $\text{CuCl}$  an Luft, in Wasser oder in  $\text{CuCl}_2$ -Lösungen, Korrosion von  $\text{Cu}$  in chloridhaltiger Umgebung (vgl. [14]). Oft wurde gleichzeitig ein mehr oder weniger grosser Anteil an  $\delta$ - $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  gebildet. Höhere Konzentrationen an  $\text{CuCl}_2$  (bis 5 M) bei mässigen Temperaturen fördern im allgemeinen die Bildung der  $\delta$ -Modifikation, während bei niederen  $\text{CuCl}_2$ -Konzentrationen (0,1 M  $\text{CuCl}_2$ ) und erhöhter Temperatur die  $\gamma$ -Form bevorzugt entsteht. Bei 200° im Einschlussrohr entstand aus allen  $\gamma/\delta$ - $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ -Gemischen wie auch aus reiner synthetischer oder

natürlicher  $\delta$ -Form bei allen Konzentrationen zwischen 0,1M und 5M  $\text{CuCl}_2$  innert 48–72 Std. reines, grobkristallines  $\gamma\text{-Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ . Diese Form scheint demnach, mindestens bei 200°, beständiger als die Atacamit-Modifikation.

Die RÖNTGEN-Diagramme von  $\gamma\text{-Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  stimmten vollständig mit denjenigen von natürlichem Paratacamit überein (Probe Prof. FRONDEL, von Remolinos, Chile). Die vollständige Kristallstrukturbestimmung von Paratacamit steht noch aus, doch folgt sowohl aus dem Vergleich der Pulverdiagramme (Fig. 2.1 und 2.2) wie aus den von FRONDEL [8] erstmals bestimmten Gitterkonstanten, dass eine sehr enge Beziehung zu der von DE WOLFF [15] beschriebenen Struktur des  $\beta$ -Kobalhydroxidchlorides bestehen muss (vgl. Abschn. 3.2, b und c).

Die grosse Beständigkeit von Paratacamit verglichen mit Botallackit wird verständlich beim Vergleich der Packungsdichten: Eine Formeleinheit  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  nimmt im Paratacamit nur 94,6 Å<sup>3</sup> ein, gegenüber 98,9 Å<sup>3</sup> im Botallackit.

$\delta\text{-Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  (Fig. 2.5; Tab. 1.3): Diese dem natürlichen Atacamit entsprechende Modifikation wird künstlich sehr selten erhalten, konnte von uns aber gelegentlich in Korrosionsprodukten rein beobachtet werden. Ihre Bildung scheint vor allem durch sehr geringe Reaktionsgeschwindigkeit gefördert zu werden. So gelang es, durch äusserst langsame Hydrolyse von harnstoffhaltigen, verdünnten  $\text{CuCl}_2$ -Lösungen bei Zimmertemperatur innert ungefähr Jahresfrist mikrokristallinen, reinen Atacamit zu erhalten. In 0,02M  $\text{CuCl}_2$  entstanden an natürlichen Magnesit-Kristallen innerhalb mehreren Monaten einige Zehntel mm grosse Atacamit-Kristalle. Reiner Atacamit wird auch erhalten, wenn man einer 1M  $\text{CuCl}_2$ -Lösung, die mit Ammoniak im Überschuss versetzt wurde, das Ammoniak durch Erhitzen auf 50° oder durch Aufbewahren über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1:1 bei Zimmertemperatur langsam entzieht. Die RÖNTGEN-Diagramme dieser synthetischen Präparate stimmten vollständig mit denjenigen des natürlichen Atacamits (Mineralog. Institut der Universität Bern, Mte. Christo, Paposo, Chile, Nr. 673) überein. Die Kristallstruktur des Atacamits (WELLS [16]) ist sehr nahe verwandt mit derjenigen des Paratacamits (vgl. Abschn. 3.2 und 3.3). Dementsprechend ist auch die Raumerfüllung praktisch gleich wie bei Paratacamit (93,9 Å<sup>3</sup> pro  $[\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}]$ ). Das häufigere Vorkommen von Atacamit in der Natur, die Bildungsbedingungen bei der Synthese sowie die etwas dichtere Packung machen es wahrscheinlich, dass Atacamit bei Zimmertemperatur stabiler ist als Paratacamit, während die Verhältnisse bei 200° sicher umgekehrt sind.

$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Br}$  (Fig. 1.2; Tab. 1.4): Trotz weitester Variation der Darstellungsarten konnte nur eine einzige Modifikation erhalten werden. Ihre Kristallstruktur (AEBI [12]; verfeinert von OSWALD *et al.* [17]) entspricht derjenigen des Botallackits.

$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{I}$  (Fig. 1.6; Tab. 1.5): Die nach DUBSKÝ *et al.* [18] hergestellte Verbindung besitzt nach OSWALD *et al.* [17] Botallackit-Struktur. Das Bestehen eines Festkörpers, der neben  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen Jodid-Ionen enthält, lässt sich durch die Anordnung der Jodid-Ionen ausschliesslich in den verlängerten Abständen des stark deformierten Koordinationsoktaeders um das Kupfer-Ion erklären (Cu-I 3,08 bzw. 3,13 Å gegenüber 2,88 Å als Summe der Ionenradien). Die früher als «Jodatacamit» bezeichnete Verbindung muss richtigerweise als «Jodbotallackit» bezeichnet werden. Sie wurde allerdings in der Natur bisher nicht festgestellt.

2.2. *Hydroxidhalogenide des zweiwertigen Kobalts.* –  $\beta\text{-Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  (Fig. 2.2; Tab. 1.7): Das bei unvollständiger Fällung von  $\text{CoCl}_2$ -Lösungen mit Lauge entstehende grüne Kobalhydroxidchlorid der Idealformel  $4\text{Co}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CoOHCl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$  (FEITKNECHT & FISCHER [19]), wandelte sich in verdünnter  $\text{CoCl}_2$ -Lösung (0,1M) und bei Zimmertemperatur langsam, bei höherer  $\text{CoCl}_2$ -Konzentration (2M) und erhöhter Temperatur rascher in das rosafarbene  $\beta\text{-Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  um. In besonders grob kristallinem Zustand kann die Verbindung durch mehrtägiges Kochen von Co-Pulver in 1M  $\text{CoCl}_2$ -Lösung im Überschuss, durch Erhitzen von 2M  $\text{CoCl}_2$ -Lösung mit einer gleichen Menge 1M Harnstofflösung auf dem Wasserbad oder durch 72-stündiges Erhitzen der feinteiligen Verbindung in 2M  $\text{CoCl}_2$  auf 300° im Einschlussrohr erhalten werden.  $\beta\text{-Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  kristallisiert hexagonal-rhomboedrisch. (Zur Herleitung der von DE WOLFF [15] aus Pulverdaten bestimmten Kristallstruktur aus dem C19-Typ vgl. Abschn. 3.2, b.)

$\alpha\text{-Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  (Fig. 1.13; Tab. 1.6): Eine  $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ -Modifikation in Atacamit-Typ konnte nie beobachtet werden. Dagegen gelang es, durch topochemische Umsetzung von Kobalhydroxidnitrat II  $[\text{3Co}(\text{OH})_2, \text{Co}(\text{NO}_3)_2]$ , dessen monoklin indiziertes RÖNTGEN-Diagramm in Übereinstimmung mit FEITKNECHT *et al.* [20] auf eine nur leicht deformiert-hexagonale Einfachschichtenstruktur analog derjenigen des monoklinen Kupferhydroxidnitrates [21] schliessen lässt, ein rosa-

farbenes  $\alpha$ - $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  im C6-Typ zu erhalten. Das Co-hydroxidnitrat wandelte sich in gesättigter NaCl-Lösung innert 72 Std. über ein graugrünes Zwischenprodukt in das  $\alpha$ - $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  um, wobei die Nitrat-Ionen quantitativ durch Chlorid-Ionen ersetzt werden. Die einfache hexagonale Zelle enthält eine halbe Formeleinheit [ $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ], d. h. es muss eine statistische Verteilung von Hydroxid- und Chlorid-Ionen angenommen werden. Die Kristallart entspricht der Botallackit-Struktur bei den Kupferhydroxidhalogeniden (vgl. Abschn. 3.1). Erwartungsgemäss ist die Raumerfüllung des  $\alpha$ - $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  mit  $102,2 \text{ \AA}^3$  pro [ $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ] unvollkommener als bei der beständigen  $\beta$ -Form ( $97,9 \text{ \AA}^3$ ). Die  $\alpha$ -Form wandelt sich denn auch unter der Mutterlauge im Laufe einiger Wochen in die  $\beta$ -Modifikation um.

**Kobalhydroxidbromide:** Durch Umsetzung von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  in 2M  $\text{CoBr}_2$ -Lösung bei  $60^\circ$  konnte innerhalb einer Woche das bereits von FEITKNECHT & FISCHER [22] beschriebene rotviolette  $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Br}$  erhalten werden. Die von AEBI [11] vorgeschlagene orthorhombische Elementarzelle vermochte nicht alle Reflexe des RÖNTGEN-Diagramms zu erklären, und die Neuindizierung ergab eine monokline, pseudohexagonale Zelle analog derjenigen des  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Br}$  (Fig. 1.4; Tab. 1.8). Die verglichen mit der Struktur der Kupferverbindung sehr geringe Deformation des pseudohexagonalen Netzes der Kobaltatome ( $a''/a' = 1,005$ , verglichen mit 1,046 bei  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Br}$ ) dürfte durch die Grösse des Bromid-Ions bedingt sein. Auch der Winkel  $\beta$  liegt bei der Kobaltverbindung wesentlich näher bei  $90^\circ$  als beim Kupferhydroxidbromid ( $91^\circ 30'$ ,  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Br}$   $93^\circ 30'$ ). Beim 48-stündigen Erhitzen des monoklinen  $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Br}$  in der Mutterlauge auf  $200^\circ$  erhält man ein heller rosafarbenes Salz der gleichen Zusammensetzung. Sein RÖNTGEN-Diagramm (Fig. 2.4) ist sehr ähnlich demjenigen von  $\beta$ - $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ , und die Indizierung ergab eine dem  $\beta$ -Chlorid entsprechende, hexagonal-rhomboedrische Elementarzelle (Tab. 1.9). Die Auffindung einer zweiten Modifikation von  $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Br}$  ist besonders bemerkenswert, da es bei  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Br}$  nicht gelang, eine entsprechende zweite Kristallart herzustellen. In Analogie zur Bezeichnung der Kobalhydroxidchloride bezeichnen wir die monokline Form als  $\alpha$ -, die rhomboedrische als  $\beta$ - $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Br}$ . Wiederum weist die  $\beta$ -Form eine dichtere Packung auf: Bei  $\alpha$  nimmt eine Formeleinheit [ $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Br}$ ]  $107,4 \text{ \AA}^3$  ein, bei  $\beta$  nur  $103,2 \text{ \AA}^3$ . Die Kristallstruktur beeinflusst deutlich die Form der Kriställchen: Während  $\alpha$ - $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Br}$  dünne, sechseckige Plättchen bildet, besteht die  $\beta$ -Form aus isometrischen Rhomboedern, die den Kristallen von  $\beta$ - $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  ganz entsprechen (vgl. Abschn. 3.3).

**Kobalhydroxidjodid** (Fig. 1.8; Tab. 1.10): Durch Umsetzen einer 1M  $\text{CoJ}_2$ -Lösung (100 ml) mit frisch gefälltem  $\text{Co}(\text{OH})_2$  (1 g) bei  $50^\circ$  erhielten wir eine rot-violette Verbindung  $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{J}$ . Die Kristallstruktur entspricht derjenigen des  $\alpha$ - $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Br}$ , d. h. dem Botallackit-Typ. Auch hier ist die Deformation der pseudohexagonalen Co-Schicht nur gering ( $a''/a' = 1,005$ , verglichen mit 1,045 bei  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{J}$ ). Wohl infolge der Grösse des Jodid-Ions weicht hier der Winkel  $\beta$  mehr von  $90^\circ$  ab als bei  $\alpha$ - $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Br}$  und ist mit  $94^\circ 50'$  nur unwesentlich kleiner als bei  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{J}$  ( $95^\circ 10'$ ).

**2.3. Hydroxidhalogenide des zweiwertigen Eisens. –  $\alpha$ - und  $\beta$ - $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ :** Nach KELLER [23] wurde aus Eisen(II)-chloridlösungen und NaOH unter Luftausschluss ein Eisenhydroxidchlorid im C6-Typ erhalten, das als  $\alpha$ - $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  bezeichnet werden kann, obschon analytisch oft höhere Hydroxidgehalte gefunden wurden (Fig. 1.14; Tab. 1.11). Unter der Mutterlauge erfolgte rasche Umwandlung in das weisse, bedeutend oxydationsbeständigere  $\beta$ - $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  (nach KELLER «Eisen(II)-hydroxidchlorid III»). Selbst vielwöchige Alterung bei  $80^\circ$  ergab nur sehr feinteilige Produkte, deren RÖNTGEN-Filme nicht auswertbar waren. Durch Kochen von 1 g Carboneisen BAKER in 100 ml 1,5M  $\text{FeCl}_2$ -Lösung während 40 Std. unter Luftausschluss wurde die weisse Verbindung vollkristallin erhalten. Das RÖNTGEN-Diagramm entspricht demjenigen von  $\beta$ - $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  und konnte analog hexagonal-rhomboedrisch indiziert werden (Fig. 2.3; Tab. 1.12). Die Kristallform des  $\beta$ - $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  ist sehr ähnlich derjenigen der Kobaltverbindung. Eine Formeleinheit  $\beta$ - $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  nimmt  $102,2 \text{ \AA}^3$  ein, während die unbeständige  $\alpha$ -Modifikation den Wert  $105,4 \text{ \AA}^3$  ergibt.

**$\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Br}$ :** Die Herstellung dieser neuen Verbindung erfolgte analog zu derjenigen von  $\beta$ - $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  durch 48–72stündiges Kochen unter Rückfluss von 1 g Carboneisen in 100 ml 1M bis 2M  $\text{FeBr}_2$ -Lösung unter völligem Luftausschluss. In gröber kristallinem Zustand wurde die Verbindung erhalten, wenn die unter Rückfluss gekochten Ansätze in der Mutterlauge im Autoklaven unter Stickstoff bei Temperaturen bis zu  $360^\circ$  und  $\text{N}_2$ -Drucken bis 310 at während 48–72 Std. gealtert wurden. Zu einem gleichartigen Produkt gelangten wir, wenn in das Pt-Gefäss des

Autoklaven direkt das Fe-Pulver und die 2M FeBr<sub>2</sub>-Lösung gegeben wurden, worauf die Luft vollständig durch N<sub>2</sub> unter Druck verdrängt und der Autoklav auf 300–360° erhitzt wurde. Bei allen Versuchen wurde stets die gleiche Kristallart Fe<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Br als weisses, leicht oxydierbares Pulver erhalten. Leicht anoxydiert sind die Produkte grünlich oder bräunlich, ohne dass sich dabei das RÖNTGEN-Diagramm (Fig. 1.5) ändert. Es konnte analog dem Botallackit-Typ vollständig indiziert werden. Die Gitterdimensionen (Tab. 1.13) sind ähnlich denjenigen von α-Co<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Br, wobei auffällt, dass die in der Schichtebene der Metallatome liegenden Achsenabschnitte *a* und *b* entsprechend dem grösseren Ionenradius des Fe<sup>2+</sup>-Ions grösser sind als bei der Co-Verbindung, der Schichtabstand aber geringer. Die Deformation der pseudohexagonalen Schicht (*a''/a'* = 1,008) und der Winkel *β* sind ähnlich wie bei α-Co<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Br. Sämtliche Versuche, durch Variation der Herstellungsbedingungen ein zweites Fe<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Br im Paratacamit- oder Atacamit-Typ herzustellen, waren erfolglos.

Fe<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>J: Diese neue Verbindung wurde wie Fe<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Br durch 48-stündiges Kochen von 1 g Carbylisen in 100 ml 2M FeJ<sub>2</sub>-Lösung und Luftausschluss hergestellt. Sie stellt ein weisses, leicht oxydierbares Pulver dar. Das RÖNTGEN-Diagramm (Fig. 1.9) ist ähnlich demjenigen des Co<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>J und konnte im Botallackit-Typ vollständig indiziert werden (Tab. 1.14). Wie bei den entsprechenden Kobaltverbindungen ist die pseudohexagonale Schicht der Metallatome beim Jodid gegenüber dem Bromid nur wenig aufgeweitet und kaum deformiert, (*a''/a'* = 1,009). Der Winkel *β* ist bei Fe<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>J mit 94° 56' praktisch gleich wie bei Co<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>J, also grösser als bei den Bromiden. Die Achsenabschnitte innerhalb der Metallschicht sind bei Fe<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>J wiederum grösser als bei Co<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>J, der Schichtabstand aber kleiner, wie dies auch bei den Bromiden der Fall ist.

2.4. Hydroxidhalogenide des zweiwertigen Mangans. – α- und β-Mn<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl: Nach RIBI [24] entsteht bei der unvollständigen Fällung verdünnter MnCl<sub>2</sub>-Lösungen mit Lauge eine fehlgeordnete, instabile Verbindung variabler Zusammensetzung [Mn<sub>2</sub>(OH)<sub>3,34</sub>Cl<sub>0,66</sub> bis Mn<sub>2</sub>(OH)<sub>3,18</sub>Cl<sub>0,82</sub>]. Diese kristallisiert im C6-Typ, wie Mn(OH)<sub>2</sub>. Die von RIBI «Manganhydroxidchlorid III» genannte Verbindung muss nach unserer Bezeichnungsweise α-Mn<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl heissen (Fig. 1.15; Tab. 1.15). Unter der Mutterlauge geht diese Verbindung in das stabile, stöchiometrisch zusammengesetzte β-Mn<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl über, das beim Fällen in höheren Mangankonzentrationen auch direkt erhalten werden kann. Die RÖNTGEN-Filme des durch Fällung erhaltenen Produktes erlauben keine Indizierung, selbst wenn es bei 100° gealtert wird. Dagegen konnte aus 1 g reinstem Mn-Pulver durch 48-stündiges Kochen in 100 ml 1,5M MnCl<sub>2</sub> unter Luftausschluss ein weisses, vollkristallines β-Mn<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl erhalten werden. Bei 72-stündigem Erhitzen des Produktes auf 200° in der Mutterlauge traten ausser einer Vergrösserung der Kriställchen keine Änderungen ein. Die Verbindung konnte auch durch langsame Hydrolyse einer 1M MnCl<sub>2</sub>-Lösung mit einer gleichen Menge 1M Harnstoff-Lösung unter Stickstoff bei 80° auf dem Wasserbad erhalten werden, war aber mit MnCO<sub>3</sub> (Rhodochrosit) verunreinigt. Das RÖNTGEN-Diagramm von β-Mn<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl ist demjenigen von Atacamit sehr ähnlich und konnte mit einer analogen, orthorhombischen Elementarzelle indiziert werden (Fig. 2.8; Tab. 1.16).

Das von ROGERS [25] [26] optisch gemessene Achsenverhältnis eines bisher ausschliesslich in Alum Rock Park, Sta. Clara, Calif. USA, gefundenen Minerals «Kempit» Mn<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl stimmt mit dem Achsenverhältnis unseres β-Mn<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl gut überein:

	<i>a</i> : <i>b</i> : <i>c</i>
Kempit, optisch (nach ROGERS):	0,677 : 1 : 0,747
β-Mn <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> Cl, röntgenographisch:	0,679 : 1 : 0,747
Atacamit, röntgenographisch:	0,658 : 1 : 0,749

Das bisher fehlende RÖNTGEN-Diagramm von Kempit deckte sich restlos mit demjenigen von β-Mn<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl, doch war das Mineral (U.S. National Museum, Washington, Cat. No. R 1352) stark mit anderen Mn-Verbindungen vergesellschaftet (vgl. [26]).

Auch in der Dichte stimmt unser synthetischer Kempit (*D*<sub>röntg</sub> = 2,97<sub>3</sub>, *D*<sub>exp</sub> = 2,96 gcm<sup>-3</sup>) mit dem Mineral (*D*<sub>exp</sub> = 2,94 gcm<sup>-3</sup>, vgl. [26]) überein. Wenn der natürliche Kempit als grün beschrieben wurde, während unsere synthetischen Kristalle weiss sind, so ist zu sagen, dass das von uns untersuchte natürliche Material grösstenteils ebenfalls helle Kriställchen neben einzelnen grün oder braun gefärbten enthielt. Die grüne Färbung dürfte von geringen Verunreinigungen oder beginnender Oxydation stammen. So ist auch reines synthetisches Mn(OH)<sub>2</sub> weiss, während es als Mineral Pyrochroit ebenfalls oft grün oder braun gefärbt gefunden wird. Versuche, durch

Mischfällung Kupferatome in synthetischen Kempit einzubauen misslangen, da das zweiwertige Kupfer durch das zweiwertige Mangan reduziert wurde.

$Mn_2(OH)_3Br$ : Durch Kochen von 1 g Mn-Pulver in 100 ml 1,5M  $MnBr_2$ -Lösung (48 Std., Luftausschluss) konnte die neue Verbindung  $Mn_2(OH)_3Br$  als grobkristallines Pulver erhalten werden. Das RÖNTGEN-Diagramm (Fig. 2.9) konnte mit der Elementarzelle des Atacamit-Typs indiziert werden. Die Gitterdimensionen (Tab. 1.17) sind verglichen mit denjenigen des  $\beta$ - $Mn_2(OH)_3Cl$  gleichmässig aufgeweitet, so dass die Achsenverhältnisse der Verbindungen fast übereinstimmen:

$$\begin{aligned} Mn_2(OH)_3Br: a : b : c &= 0,679:1:0,750 \\ \beta-Mn_2(OH)_3Cl: a : b : c &= 0,679:1:0,747 \end{aligned}$$

Die *c*-Achse von  $Mn_2(OH)_3Br$  ist demnach etwas stärker verlängert als *a* und *b*.

$Mn_2(OH)_3Br$  stellt das erste Hydroxidbromid im Atacamit-Typ dar. Die Leichtigkeit, mit der sich die Verbindung bildet, ist bemerkenswert. Es gelang nicht, eine  $\alpha$ -Modifikation im Botallackit-Typ zu erhalten.

$Mn_2(OH)_3J$ : Diese neue Verbindung wurde durch 48-std. Kochen von 1 g Mn-Pulver in 100 ml 2M  $MnJ_2$ -Lösung unter Luftausschluss als weisses Kristallpulver erhalten. Alterung unter der Mutterlauge im Autoklaven bei Temperaturen bis 290° und Drucken bis 300 at ergaben grössere Kristalle der gleichen Kristallart. Die RÖNTGEN-Diagramme (Fig. 1.10) wurden nach dem Botallackit-Typ vollständig indiziert (Tab. 1.18). Entsprechend dem grösseren Radius des  $Mn^{2+}$ -Ions sind die Gitterdimensionen gegenüber denjenigen von  $Co_2(OH)_3J$  und  $Fe_2(OH)_3J$  aufgeweitet. Die Deformation der pseudohexagonalen Metallschicht (1,005) ist noch geringer als bei den Co- und Fe-Verbindungen, ebenso der Winkel  $\beta$  (93° 02').

2.5. *Nickelhydroxidhalogenide*. -  $\alpha$ - und  $\beta$ - $Ni_2(OH)_3Cl$ : FEITKNECHT & COLLET [27] haben ein Nickelhydroxidchlorid II der Zusammensetzung  $NiCl_2 \cdot 1,93-4,27Ni(OH)_2$  beschrieben, das wie  $Ni(OH)_2$  im C6-Typ unter statistischem Ersatz wechselnder Mengen Hydroxid-Ionen durch Chlorid-Ionen kristallisiert. Dieses von uns jetzt als  $\alpha$ - $Ni_2(OH)_3Cl$  bezeichnete Salz erhielten wir durch 24-std. Behandlung von 14 g  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  mit 5 ml 4N NaOH bei 200°, wobei die von FEITKNECHT & COLLET mitgeteilte Elementarzelle bestätigt wurde (Fig. 1.11; Tab. 1.19). Die gelbgrüne Verbindung kristallisiert in hexagonalen Plättchen von ca. 500 Å Durchmesser (vgl. Fig. 3.1).

Durch zweimonatiges Kochen von 1 g kathodisch aus  $NiCl_2$ -Lösung abgeschiedenem Nickelschwamm in 100 ml 1,5M  $NiCl$ -Lösung unter Rückfluss entstand ein hellgrünes Salz der Zusammensetzung  $Ni_2(OH)_3Cl$ , dessen RÖNTGEN-Film (Fig. 2.6) und Elementarzelle (Tab. 1.20) sehr ähnlich denjenigen des Atacamits sind. Diese neue Verbindung, die wir als  $\beta$ - $Ni_2(OH)_3Cl$  bezeichnen, kristallisiert in ca. 0,1  $\mu$  grossen prismatischen Teilchen, die denjenigen feinteiliger Atacamit-Präparate gleichen. Das gleiche Produkt konnte auch hydrothermal (500 mg NiO mit 30 ml 1M  $NiCl_2$ , 48 Std. bei 220°) erhalten werden, war aber dann mit  $\alpha$ - $Ni_2(OH)_3Cl$  und höher basischen Nickelhydroxidchloriden verunreinigt.

$Ni_2(OH)_3Br$ : Durch unvollständige Fällung von  $NiBr_2$ -Lösungen mit NaOH und anschließende Alterung im Einschlussrohr bei 200° und Mutterlaugekonzentrationen von 0,5 bis 2,5M  $NiBr_2$  haben FEITKNECHT & COLLET [28] unter anderem eine gelb-grüne Verbindung  $Ni_2(OH)_3Br$  erhalten («Nickelhydroxidbromid I»). Aus der Indizierung der RÖNTGEN-Diagramme wurde auf das Vorliegen des C6-Typs geschlossen und statistische Verteilung der Bromid-Ionen angenommen. Wir haben durch 24-stündige Umsetzung von 0,5 g  $Ni(OH)_2$  in 20 ml 4N  $NiBr_2$ -Lösung bei 300° und 400 at Druck unter Stickstoff ein mikrokristallines, hellgrünes Salz der Zusammensetzung  $Ni_2(OH)_3Br$  erhalten, dessen RÖNTGEN-Diagramm in den intensiven Reflexen mit demjenigen von FEITKNECHT & COLLET übereinstimmt. Die vollständige Indizierung ergab den Botallackit-Typ (Fig. 1.3; Tab. 1.21), wobei die Deformation der hexagonalen Schichten jedoch innerhalb der Fehlergrenzen gleich null ist. Auch der Winkel  $\beta$  ist nur wenig von 90° verschieden (90° 47'). Die gegenüber dem C6-Typ vervierfachte Elementarzelle ergibt klar eine geordnete Verteilung der Bromid-Ionen.

$Ni_2(OH)_3J$ : Diese neue Verbindung konnte entsprechend bei 300° und 400 at Druck unter Stickstoff aus 2M  $NiJ_2$ -Lösung mit  $Ni(OH)_2$  innert 24 Std. in Form von oliv-grünen, aggregierten Plättchen von ca. 0,1 mm Grösse erhalten werden. Der RÖNTGEN-Film gleicht sehr stark demjenigen von  $Co_2(OH)_3J$  und konnte analog dem Botallackit-Typ indiziert werden (Fig. 1.7; Tab.

1.22). Die Deformation der pseudohexagonalen Schichten ist wie bei  $\text{Ni}_2(\text{OH})_3\text{Br}$  ausserordentlich klein ( $a''/a' = 1,002$ ), der Winkel  $\beta$  weicht aber mit  $94^\circ 32'$  stärker von  $90^\circ$  ab.

2.6. *Magnesiumhydroxidchloride*. Aus  $\text{MgO}$  und  $\text{MgCl}_2$ -Lösung wurde von FEITKNECHT & HELD [29] die Verbindung  $3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7-8\text{H}_2\text{O}$  erhalten. Präparative Untersuchungen von WALTER-LÉVY [30] und die Strukturbestimmung von DE WOLFF & WALTER-LÉVY [31] ergaben eine Bänderstruktur mit 8  $\text{H}_2\text{O}$ , die nach FEITKNECHT [2] aus dem C6-Typ ableitbar ist. Beim Entwässern geht die Verbindung über ein 6- und ein 4-Hydrat in ein kristallwasserfreies Salz im C6-Typ über. Dieses von FEITKNECHT & HELD [29] als «Mg-hydroxidchlorid II C» bezeichnete Produkt entspricht den  $\alpha$ - $\text{Me}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ -Salzen von Co, Fe, Mn und Ni (Fig. 1.12; Tab. 1.23).

WALTER-LÉVY & BIANCO [32] beschrieben eine bei erhöhter Temperatur erhaltene Verbindung  $3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , die nach DE WOLFF & KORTLAND [33] Atacamit-Struktur besitzt. In Wirklichkeit ist diese sehr hygroskopische Verbindung, die wir mit  $\beta$ - $\text{Mg}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  bezeichnen, wasserfrei. Wir konnten sie aus  $\text{MgO}$  und überschüssigem  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  im Einschlussrohr bei  $300^\circ$  synthetisieren und die Angaben über die Gitterdimensionen von DE WOLFF & KORTLAND bestätigen (vgl. Fig. 2.7; Tab. 1.24). Das Achsenverhältnis ist praktisch gleich wie bei  $\beta$ - $\text{Ni}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ .  $\beta$ - $\text{Mg}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  ist mit  $98,5 \text{ \AA}^3$  pro Formeleinheit deutlich dichter gepackt als die  $\alpha$ -Form ( $104,7 \text{ \AA}^3$  pro  $[\text{Mg}_2(\text{OH})_3\text{Cl}]$ ).

Kristallwasserfreie Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{Mg}_2(\text{OH})_3\text{Br}$  und  $\text{Mg}(\text{OH})_3\text{J}$  konnten bisher nicht erhalten werden.

### 3. Diskussion und Ergebnisse

Sämtliche festgestellten Strukturtypen lassen sich auf das Schichtengitter des  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ - oder C6-Typs zurückführen. Durch Verschiebung eines Teiles der Metallatome zwischen die Schichten können die Schichtstrukturen in Raumgitterstrukturen übergehen.

3.1. *Schichtstrukturen*. – a) *C6-Typ*: Bei den Hydroxidchloriden bilden alle besprochenen Metalle bis auf Cu eine  $\alpha$ - $\text{Me}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ -Modifikation im C6-Typ, indem ein Teil der OH-Ionen der Hydroxide statistisch durch Chlorid-Ionen ersetzt sind. Die Produkte sind feinteilig, besitzen stets ein mehr oder weniger stark fehlgeordnetes Kristallgitter und weisen wechselnde Zusammensetzung auf (vgl. [23][24][27][29]). Das Koordinationsoktaeder um das Metallatom kann nur wenig deformiert sein.

b) *Botallackit-Typ*: Der Botallackit-Typ stellt ein Schichtengitter mit *geordneten* Anionenschichten dar. Bei dem vorliegenden Bauprinzip und einem Verhältnis der Liganden von 3:1 können nicht alle Metallatome eine gleichartige Koordination haben. Von den vier Metallatomen der Elementarzelle sind zwei nahezu quadratisch von 4 OH- und zwei weiter entfernten Halogenid-Ionen, die anderen beiden ebenfalls fast quadratisch von 4 OH- und je einem weiter entfernten OH- bzw. Halogenid-Ion umgeben. Im Gegensatz zum C6-Typ ermöglicht der Botallackit-Typ bei  $\alpha$ - $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  die für das Kupfer-Ion typische (4 + 2)-deformierte Oktaeder-Koordination. Dies bringt aber eine rhombische Deformation der hexagonalen Metallionenschicht, sowie eine geringe Neigung der c-Achse mit sich.

$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Br}$  und  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{J}$  kristallisieren ausschliesslich im Botallackit-Typ, desgleichen auch  $\text{Ni}_2(\text{OH})_3\text{Br}$ ,  $\text{Ni}_2(\text{OH})_3\text{J}$ ,  $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Br}$ ,  $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{J}$ ,  $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{J}$  und  $\text{Mn}_2(\text{OH})_3\text{J}$ . Das  $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Br}$  ist dimorph, wobei die  $\alpha$ -Form im Botallackit-Typ kristallisiert, während keine  $\text{Mn}_2(\text{OH})_3\text{Br}$ -Modifikation im Botallackit-Typ gefunden werden konnte.

Die Sonderstellung des Kupfers äussert sich klar, wenn das Mass für die rhombische Deformation der Metallionenschicht ( $a''/a'$ , vgl. FEITKNECHT [2]) und der Winkel  $\beta$  verglichen werden. Die Tabelle 2 zeigt, dass die Deformation der Metallschicht für

Tabelle 2. *Deformation der pseudohexagonalen Metallschicht ( $a''/a'$ ) und Winkel  $\beta$  für die Hydroxidhalogenide im Botallackit-Typ*

Verbindung	$a''/a'$	Winkel
$\alpha$ -Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> Cl	1,046	93° 15'
Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> Br	1,046	93° 30'
Ni <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> Br	1,000	90° 47'
$\alpha$ -Co <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> Br	1,005	91° 30'
Fe <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> Br	1,008	91° 21'
Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> J	1,045	95° 10'
Ni <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> J	1,002	94° 32'
Co <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> J	1,005	94° 50'
Fe <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> J	1,009	94° 56'
Mn <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> J	1,005	93° 02'

die verschiedenen Hydroxidhalogenide ein und desselben Metalls praktisch konstant ist. Bei den Nickelsalzen ist sie fast unmessbar klein, bei den Co- Fe- und Mn-Salzen gering, bei den Cu-Salzen bedeutend grösser. Der Winkel  $\beta$  nimmt mit zunehmender Grösse des Halogenid-Ions zu, ist aber ebenfalls bei den Nickelsalzen am kleinsten, bei den Kupfersalzen am grössten. Aus den Strukturbestimmungen an Botallackit bzw. Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Br und Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>J folgt, dass eine Verkürzung der *a*- und *c*-Achsenabschnitte bzw. eine Verlängerung der *b*-Achse der (4 + 2)-Deformation der Koordinationsoktaeder um die Metallatome entgegen wirken müsste. Wie die Achsenverhältnisse zeigen, ist dies z. B. bei den Nickelsalzen verglichen mit den Kupferverbindungen ausgeprägt der Fall (Tab. 3).

Tabelle 3. *Vergleich der Achsenverhältnisse der Kupfer- und Nickelhydroxidbromide bzw. -jodide*

	$a : b : c$
Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> Br	0,918 : 1 : 0,986
Ni <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> Br	0,866 : 1 : 0,920
Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> J	0,917 : 1 : 1,065
Ni <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> J	0,869 : 1 : 1,003

Es darf also auch ohne vollständige Strukturberechnung angenommen werden, dass bei den Hydroxidhalogeniden der übrigen Metalle die Zentralatome bedeutend regelmässiger Koordinationsoktaeder aufweisen als die Kupferatome.

Die Tatsache, dass bei den untersuchten Hydroxidchloriden mit Ausnahme der Cu-Verbindungen der C6-Typ, bei den Bromiden und Jodiden aber der Botallackit-Typ bevorzugt wird, erklärt sich dadurch, dass das Chlorid-Ion dem Hydroxid-Ion in der Grösse am nächsten kommt und daher die statistische Verteilung begünstigt.

3.2. *Raumgitterstrukturen.* – a) *Atacamit-Typ:* In der rhombischen Atacamit-Struktur (WELLS [6]) lassen sich Schichten parallel (011) und (0 $\bar{1}$ 1) abgrenzen, die denjenigen der Einfachschichtengitter entsprechen. Dabei ist aber jedes vierte Metallatom zwischen diese Schichten verschoben, wodurch die Bindung zwischen den Schichten verstärkt wird und die reine Netzstruktur in eine Raumgitterstruktur übergeht. Die Anionen bilden Schichten mit schwach deformierter hexagonaler Kugelpackung, wobei der Ersatz der Hydroxid- durch Halogenid-Ionen geordnet erfolgt und der Anionenverteilung in der Botallackit-Struktur entspricht. Die Koordination der

Metallatome ist sehr ähnlich wie dort: Die Hälfte der Kupferatome ist durch 4 OH-Ionen in Form eines schwach verzerrten Quadrats und 2 weiter entfernte Halogenid-Ionen koordiniert, die andere Hälfte ist ebenfalls von 4 nahezu quadratisch angeordneten OH- und je einem OH-Ion und einem Halogenid-Ion in wesentlich grösserem Abstand umgeben. Wie im Botallackit-Typ besitzen also sämtliche Kupferatome eine deformiert oktaedrische (4 + 2)-Koordinat.

Auch bei den Hydroxidchloriden der übrigen untersuchten Metalle besteht eine starke Neigung, aus der  $\alpha$ -Schichtstruktur in die Raumgitterstruktur überzugehen:  $\beta$ -Mg<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl,  $\beta$ -Ni<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl und  $\beta$ -Mn<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl kristallisieren ebenfalls im Atacamit-Typ. Bei den Hydroxidbromiden ist die Neigung zum Übergang in Raumgitterstrukturen geringer; lediglich Mn<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Br kristallisiert im Atacamit-Typ.

Ein Vergleich der Achsenverhältnisse zeigt, dass wie beim Botallackit-Typ die Kupferverbindung eine Sonderstellung einnimmt (Tab. 4).

Tabelle 4. Vergleich der Achsenverhältnisse der Hydroxidhalogenide im Atacamit-Typ

	<i>a</i> : <i>b</i> : <i>c</i>
Atacamit( $\delta$ -Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> Cl)	0,658 : 1 : 0,749
$\beta$ -Mg <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> Cl	0,680 : 1 : 0,739
$\beta$ -Ni <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> Cl	0,681 : 1 : 0,740
$\beta$ -Mn <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> Cl	0,679 : 1 : 0,747
Mn <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> Br	0,679 : 1 : 0,750

Während die  $\beta$ -Hydroxidchloride von Mg, Ni und Mn unter sich sehr ähnliche Achsenverhältnisse zeigen, fällt die Kupferverbindung durch eine deutlich verkürzte *a*-Achse auf. Die genaue Betrachtung der Atacamit-Struktur ergibt, dass die bei den Mg-, Ni- und Mn-Salzen festgestellten Verschiebungen einer (4 + 2)-Deformation der Koordinationsoktaeder entgegen wirken. In der Tat wurden bei der Strukturbestimmung an  $\beta$ -Mg<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl durch DE WOLFF & KORTLAND [33] fast undeformierte Koordinationsoktaeder gefunden, wobei natürlich die Verlängerung der Mg-Cl-Abstände gegenüber den Mg-OH-Abständen infolge des grösseren Chlorid-Ions berücksichtigt werden muss. Wie beim Botallackit-Typ ist auch hier trotz unterschiedlichen Koordinationspolyedern der gleiche Strukturtyp möglich.

b)  $\beta$ -Co<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl-Typ: Trotz der unterschiedlichen Symmetrie ist der Typ stark verwandt mit der Atacamit-Struktur, wie die Kristallstrukturbestimmung von  $\beta$ -Co<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl durch DE WOLFF [15] gezeigt hat.

Es lassen sich Metallionen-Schichten parallel (001) abgrenzen, wobei wiederum  $\frac{1}{4}$  der Metall-Ionen zwischen die Schichten verschoben sind. Die Anionenschichten sind beidseitig der Metallschichten angeordnet und bilden eine kubisch dichteste Packung wie im CdCl<sub>2</sub>- oder C19-Typ. Der Ersatz der OH- durch Halogenid-Ionen erfolgt ebenfalls geordnet, aber nach einem etwas anderen Bauprinzip als in der Botallackit- bzw. Atacamit-Struktur (vgl. FEITKNECHT [2]). Es entstehen so noch ausgeprägtere, deformiert hexagonale Schichten parallel (101), die sehr ähnlich den Schichten parallel (011) und (0 $\bar{1}$ 1) im Atacamit sind. Infolge der etwas anderen Anionenverteilung ist ein Kobalt-Atom oktaedrisch von sechs OH-Ionen in gleichen Abständen umgeben, während drei Kobalt-Atome von je vier OH-Ionen in nahezu gleichen Abständen und je zwei Chlorid-Ionen umgeben sind. Die Co-Cl-Abstände entsprechen mit 2,53 Å der

Summe der Ionenradien und sind wesentlich kleiner als die Cu-Cl-Abstände im Botallackit bzw. Atacamit (2,76 und 2,75 bzw. 2,74 und 2,75 Å). Aus den ähnlichen Gitterdimensionen darf geschlossen werden, dass die ebenfalls im  $\beta\text{-Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ -Typ kristallisierenden Verbindungen  $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  und  $\beta\text{-Co}_2(\text{OH})_3\text{Br}$  auch nur wenig deformiert-oktaedrische Koordinationen aufweisen.

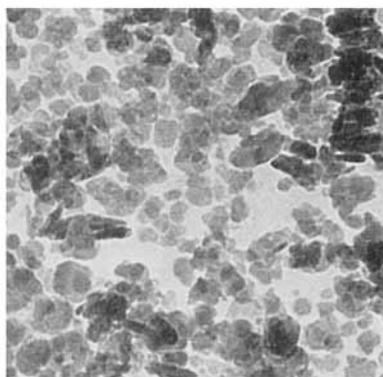
c) *Paratacamit-Typ*: RÖNTGEN-Diagramm und Gitterdimensionen von  $\gamma\text{-Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  (Paratacamit) sind sehr ähnlich denjenigen des  $\beta\text{-Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ -Typs. Paratacamit besitzt zwar ein ungefähr verdoppeltes «*a*», doch stellte bereits FRONDEL [8] bei der Gitterkonstantenbestimmung fest, dass eine «ausgeprägte Pseudozelle mit  $a/2$ » bestehen muss. Die hartnäckige Verzwilligung sowohl natürlicher wie synthetischer Paratacamit-Kristalle hat bisher eine Strukturbestimmung verunmöglicht, doch darf angenommen werden, dass die Achsenverdopplung lediglich durch geringe Unterschiede vor allem in der Anionenanzahl bedingt ist. Die Kupferatome dürften dadurch auch hier die bevorzugte (4 + 2)-deformiert oktaedrische Koordination erhalten (1/4 mit 4 + 2 OH, 3/4 mit 4OH und 2Cl). Die Tatsache, dass kein anderes Metall ein Hydroxidhalogenid im Paratacamit-Typ bildet, wird so zwanglos erklärt. Beim Atacamit-Typ bewirkt ein Übergang von der (4 + 2)-Koordination der Kupferverbindung zur regelmässiger oktaedrischen der Magnesium-, Nickel- und Mangan-Verbindungen nur eine Verschiebung der Achsenverhältnisse, während beim Paratacamit-Typ die gleiche Änderung der Koordination zu einem neuen, wenn auch ähnlichen Gittertyp führt ( $\beta\text{-Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ -Typ bei Kobalt und Eisen).

3.3. *Zusammenhang zwischen Strukturtyp und Ausbildungsform der Kristalle*. Die elektronenmikroskopische Untersuchung der Präparate ergab einen engen Zusammenhang zwischen Strukturtyp und Ausbildungsform der Kriställchen: Die in den reinen Schichtstrukturen kristallisierenden Verbindungen bilden bevorzugt dünne, hexagonale oder deformiert hexagonale Plättchen parallel den Schichten. Bei den fehlgeordneten  $\alpha\text{-Me}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ -Verbindungen im C6-Typ sind die Kriställchen oft ausserordentlich klein: Beispiel  $\alpha\text{-Ni}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  (Fig. 3.1), während beim deformiert hexagonalen Botallackit-Typ oft lange, dünne Plättchen beobachtet werden: Beispiel  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{J}$  (Fig. 3.2). Die Kristalle sind in der Richtung der *b*-Achse verlängert, also in der Richtung der Oktaederketten, die infolge der Deformation im Gitter hervortreten.

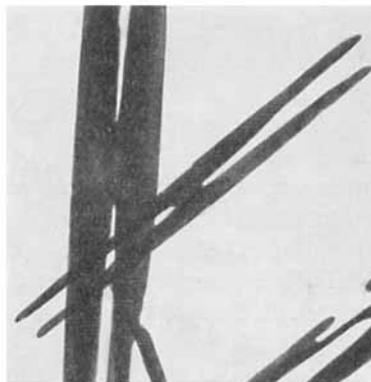
Im Gegensatz zu den dünnen Plättchen oder flachen Nadeln der Verbindungen mit Schichtstrukturen werden bei den Raumgitterstrukturen mehr isometrische Kristalle ausgebildet. Beim Atacamit-Typ sind es Prismen, die den natürlichen Atacamit-Kristallen gleichen (Beispiel  $\beta\text{-Mg}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ , Fig. 3.3), während beim  $\beta\text{-Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ - und beim Paratacamit-Typ bevorzugt derbe, rhomboedrische Formen auftreten (Beispiel  $\gamma\text{-Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ , Fig. 3.4). Das Elektronenmikroskop erweist sich so als wertvolles Hilfsmittel zur Differenzierung und Reinheitsprüfung der Präparate.

3.4. *Vergleich der Schichtabstände, Stabilität und Packungsdichten der verschiedenen Hydroxidhalogenide*. – a) *Schichtabstände*: Es ist interessant, die in Tab. 1 aufgeführten, jeweils dem ersten, sehr intensiven Reflex der RÖNTGEN-Diagramme entsprechenden Schichtabstände miteinander zu vergleichen. Dabei zeigt sich, dass bei den Chloriden die Schichtabstände in den Raumgitterstrukturen deutlich kürzer sind als in den Schichtstrukturen: Bei  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  z. B. 5,47<sub>5</sub> bzw. 5,44<sub>3</sub> Å im Atacamit bzw. Parata-

camit verglichen mit 5,71, Å im Botallackit. Die zwischen die Metallschichten verschobenen Metallatome wirken kontrahierend auf diese. Dies gilt auch für die entsprechenden Bromide: 5,59, Å bei  $\beta$ - $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Br}$  verglichen mit 5,94, Å bei  $\alpha$ - $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Br}$ . Die kontrahierende Wirkung nimmt jedoch mit zunehmender Grösse des Metall-Ions ab (Vergleich von  $\alpha$ - und  $\beta$ - $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  bzw.  $\text{Mn}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  mit  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ). Ein Vergleich der Gitterdimensionen der verschiedenen Halogenide ein und desselben Metalls zeigt, dass sich besonders bei den Schichtengittern die Vergrößerung des Halogenid-Ions fast ausschliesslich auf den Schichtabstand und nur wenig auf die Abstände innerhalb der Schichten auswirkt.



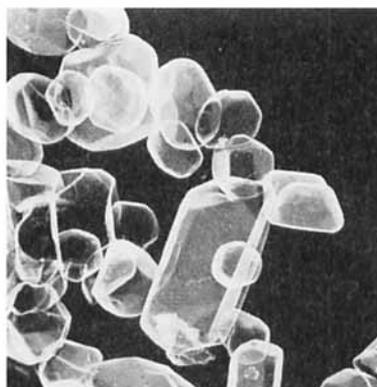
3.1



3.2



3.3



3.4

Fig. 3. Elektronenmikroskopische Aufnahmen charakteristischer  $\text{Me}_2(\text{OH})_3\text{X}$ -Kristalle

3.1 C6-Typ:

$\alpha$ - $\text{Ni}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ , 100000  $\times$   
Einzelne Plättchen stehen senkrecht

3.2 Botallackit-Typ:

$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{J}$ , 5000  $\times$

3.3 Atacamit-Typ:

$\beta$ - $\text{Mg}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ , 10000  $\times$

3.4 Paratacamit- bzw.  $\beta$ - $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ -Typ:

$\gamma$ - $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  (synth. Paratacamit)

Hüllabdruck, 10000  $\times$

b) Die Stabilität der verschiedenen Gittertypen. Die Schichtstrukturen (C6- und Botallackit-Typ) werden mit abnehmendem Verhältnis  $r_{\text{Kation}}/r_{\text{Anion}}$  stabiler. Bei

den Hydroxidjodiden, wo dieser Quotient zwischen 0,320 (Ni) und 0,370 (Mn) liegt, kommt ausschliesslich der Botallackit-Typ vor. Bei den Hydroxidbromiden beträgt er bei Ni und Cu 0,354 bzw. 0,359 und steigt bei Co auf 0,370 und bei Mn auf 0,410 an. Demzufolge kristallisieren die Ni- und Cu-Hydroxidbromide noch im Botallackit-Typ, bei  $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Br}$  wurden der Botallackit-Typ und ein Raumgitter ( $\beta\text{-Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ -Typ) gefunden, und  $\text{Mn}_2(\text{OH})_3\text{Br}$  kristallisiert ausschliesslich im Raumgitter des Atacamit-Typs. Es fällt auf, dass  $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Br}$  lediglich im Botallackit-Typ gefunden wurde, denn  $r_{\text{Kation}}/r_{\text{Anion}} = 0,384$  würde auch eine Modifikation mit Raumgitter zulassen. Bei den Hydroxidchloriden schliesslich mit 0,382 (Ni) bis 0,442 (Mn) sind die Schichtengitter (mit Ausnahme von Cu der C6-Typ) zwar als  $\alpha$ -Modifikation erhältlich, doch sind die Raumgitter viel beständiger.

Ob bei den Raumgittern der Atacamit- oder Paratacamit- bzw.  $\beta\text{-Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ -Typ gebildet wird, ist vom Ionenradius des Metalls unabhängig: Ni, Mg und Mn bevorzugen den Acatamit-Typ, Co und Fe den  $\beta\text{-Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ -Typ. Das gilt für die Hydroxidchloride wie auch, sofern sie gebildet werden, für die Hydroxidbromide. Es ist anzunehmen, dass hier noch nicht näher erforschte, individuelle Eigenschaften der Elektronenhüllen der betreffenden Metalle beteiligt sind.

c) Packungsdichten. In den Fig. 4 und 5 wurden der von je einer Formeleinheit  $\text{Me}_2(\text{OH})_3\text{X}$  eingenommene Raum  $V_Z$  gegen die Ionenradien der betreffenden Metalle bzw. gegen die Anzahl  $d$ -Elektronen der Metall-Ionen von  $\text{Mn}^{2+}$  bis  $\text{Cu}^{2+}$  aufgetragen.

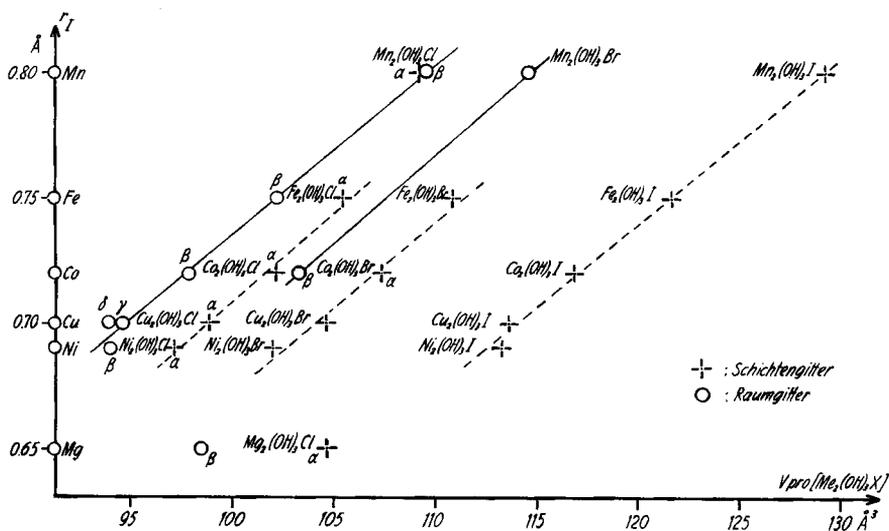


Fig. 4. Raumbeanspruchung  $V$  pro Formeleinheit  $[\text{Me}_2(\text{OH})_3\text{X}]$  gegen die PAULING'schen Ionenradien  $r_I$  der betreffenden Metalle aufgetragen

Dabei wurde in Fig. 4 für das  $\text{Cu}^{2+}$ -Ion versuchsweise ein Radius von 0,70 Å eingesetzt, während von AHRENS [34] rechnerisch 0,72 Å ermittelt wurde. Die Darstellung zeigt, wie die  $\alpha$ -Modifikationen der Hydroxidchloride von Mg bis Fe bedeutend weniger dicht gepackt sind als die Formen im Atacamit- oder Paratacamit-Typ. Besonders auffallend ist die Stellung der  $\text{Mg}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ -Modifikationen, die im Verhältnis zu dem

kleinen Radius des  $Mg^{2+}$ -Ions eine viel zu grosse Raumbeanspruchung aufweisen. Eine analoge Erscheinung wurde bereits in einer früheren Mitteilung über die Verbindungen  $MeOHCl$  festgestellt [1]. Sie kann nach älterer Auffassung durch Anion-Anion-Abstossung infolge der Kleinheit des  $Mg^{2+}$ -Ions erklärt werden (Double-Repulsion nach PAULING [35]), doch dürfte nach neueren Gesichtspunkten die Tatsache der *Kristallfeldstabilisierung* die viel dichtere Packung der entsprechenden Verbindungen insbesondere von Kupfer und Nickel erklären. In der Tat folgen die Kurven der Fig. 5 genau den Erwartungen aus der Kristallfeld-Theorie, die für die Elektronenkonfigurationen  $d^8$  von  $Ni^{2+}$  und  $d^9$  von  $Cu^{2+}$  für die oktaedrische 6- bzw. (4 + 2)-Koordinatation eine besonders grosse Stabilität und dichte Packung im Gitter voraussetzt.

Im Gegensatz zu den Verbindungen  $\alpha$ - und  $\beta$ - $ZnOHCl$  bei den  $MeOHCl$ -Salzen existiert beim  $Zn^{2+}$  ( $d^{10}$ ) keine Verbindung  $Zn_2(OH)_3Cl$ . An deren Stelle tritt die ausserordentlich beständige Verbindung  $4Zn(OH)_2 \cdot ZnCl_2 \cdot H_2O$ , deren von NOWACKI & SILVERMAN [36] durchgeführte Kristallstrukturbestimmung ergeben hat, dass drei der fünf  $Zn$ -Atome eine oktaedrische Sechser-Koordinatation und die restlichen zwei tetraedrische Vierer-Koordinatation aufweisen. Sie lässt sich deshalb nicht mit den hier behandelten Verbindungen vergleichen.

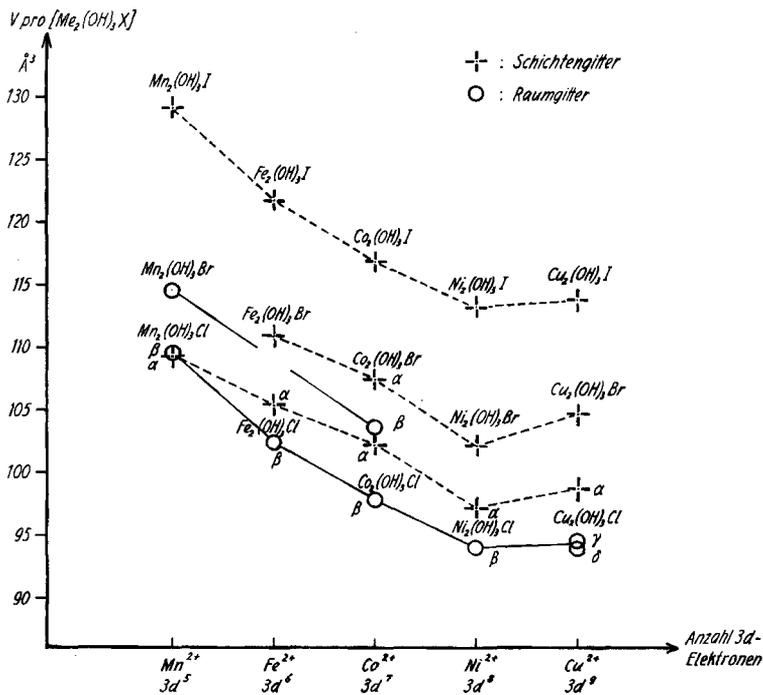


Fig. 5. Raumbeanspruchung  $V$  pro Formeleinheit  $[Me_2(OH)_3X]$  gegen die Anzahl 3d-Elektronen der Metall-Ionen  $Mn^{2+}$  bis  $Cu^{2+}$  aufgetragen

*Verdankungen.* Wir sind folgenden Herren für die freundliche Überlassung von Mineralien-Proben zu grossem Dank verpflichtet: Herrn Prof. C. FRONDEL (Dept. of Mineralogy and Petrography, Harvard University, Cambridge, Mass.) für Paratacamit- und Botallackit-Proben;

Herrn Prof. E. NIGGLI (Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität Bern) für eine Atacamit-Probe; Herrn P. G. EMBREY (British Museum of Natural History, Dept. of Mineralogy, London) für eine Botallackit-Probe; Herrn Dr. G. SWITZER (U.S. National Museum, Washington) für eine Kempit-Probe.

## SUMMARY

The preparations of the 3:1 hydroxide halides  $\text{Me}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ , -Br and -I of Mg, Ni, Cu, Co, Fe and Mn are described, and the corresponding X-ray data registered. The following structures were found: *Layer structures*: (a) C6 type [ $\alpha\text{-Mg}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ,  $\alpha\text{-Ni}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ,  $\alpha\text{-Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ,  $\alpha\text{-Mn}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ]; (b) Botallackite type [ $\alpha\text{-Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  (= synth. Botallackite),  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Br}$ ,  $\text{Ni}_2(\text{OH})_3\text{Br}$ ,  $\alpha\text{-Co}_2(\text{OH})_3\text{Br}$ ,  $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Br}$ ,  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{I}$ ,  $\text{Ni}_2(\text{OH})_3\text{I}$ ,  $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{I}$ ,  $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{I}$ ,  $\text{Mn}_2(\text{OH})_3\text{I}$ ].

*Three dimensional structures*: (a) Atacamite type [ $\delta\text{-Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  (= synth. Atacamite),  $\beta\text{-Ni}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ,  $\beta\text{-Mg}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ,  $\beta\text{-Mn}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  (= synth. Kempite),  $\text{Mn}_2(\text{OH})_3\text{Br}$ ]; (b) Paratacamite type [ $\gamma\text{-Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  = synth. Paratacamite]; (c)  $\beta\text{-Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  type [ $\beta\text{-Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ,  $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ,  $\beta\text{-Co}_2(\text{OH})_3\text{Br}$ ].

The different structure types and their relations to the nature of the metal and the halide ions are discussed. The special crystal chemical behaviour of the divalent copper ion becomes clearly evident. In accordance to the predictions from the crystal field theory, the nickel and copper compounds are the closest packed ones among the whole series.

Universität Bern,  
Institut für anorganische, analytische  
und physikalische Chemie

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. R. OSWALD & W. FEITKNECHT, *Helv.* **44**, 847 (1961).
- [2] W. FEITKNECHT, *Fortschr. chem. Forsch.* **2**, 670-757 (1953).
- [3] P. M. DE WOLFF, *Acta crystallogr.* **1**, 207 (1948).
- [4] P. M. DE WOLFF, *Acta crystallogr.* **10**, 590 (1957).
- [5] H. E. SWANSON & E. TATGE, *Standard X-Ray Powder Patterns*, NBS Circular [1] **539**, 65 (1953).
- [6] W. FEITKNECHT & K. MAGET, *Helv.* **32**, 1639 (1949).
- [7] A. TOBLER, *Diss. Univ. Bern*, 1949.
- [8] C. FRONDEL, *Min. Mag.* **29**, 34 (1950). Vgl. auch DANA's System of Mineralogy 7th Ed, Vol. II, 76 (Wiley & Sons, 1951).
- [9] P. G. EMBREY & R. J. DAVIS, *Brit. Museum of Natural History, London*, private Mitteilung; vgl. *British J. appl. Physics* **8**, 433 (1957).
- [10] A. A. WORONOWA & B. K. WEINSTEIN, *Kristallografija* **3**, 444 (1958).
- [11] F. AEBI, *Acta crystallogr.* **3**, 370 (1950).
- [12] F. AEBI, *Helv.* **37**, 369 (1948).
- [13] T. LABANUKROM, *Koll.-chem. Beih.* **29**, 80 (1929).
- [14] K. LEU, *Diss. Univ. Bern*, 1948; W. FEITKNECHT & W. SCHÜTZ, *Rev. Métallurgie* **52**, 327 (1955).
- [15] P. M. DE WOLFF, *Acta crystallogr.* **6**, 359 (1953).
- [16] A. F. WELLS, *Acta crystallogr.* **2**, 175 (1949).
- [17] H. R. OSWALD, Y. IITAKA, S. LOCCHI & A. LUDI, *Helv.* **44**, 2103 (1961).
- [18] O. V. DUBSKÝ, E. TESAŘIK & A. OKAČ, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* **2**, 266 (1930).
- [19] W. FEITKNECHT & G. FISCHER, *Helv.* **18**, 555 (1935).
- [20] W. FEITKNECHT, A. KUMMER & J. W. FEITKNECHT, *Proc. XVI. IUPAC-Kongress, Paris 1957*, 243.
- [21] W. NOWACKI & R. SCHEIDEGGER, *Helv.* **35**, 375 (1952).

- [22] W. FEITKNECHT & G. FISCHER, *Helv.* 19, 448 (1936).  
[23] G. KELLER, *Diss. Univ. Bern*, 1948.  
[24] E. RIBI, *Diss. Univ. Bern*, 1948.  
[25] A. F. ROGERS, *Bull. geol. Soc. America* 60, 1944 (1949).  
[26] DANA's System of Mineralogy, 7th Ed. Vol. II, 73, Wiley & Sons, 1951.  
[27] W. FEITKNECHT & A. COLLET, *Helv.* 22, 1428 (1939); A. COLLET, *Diss. Univ. Bern*, 1939.  
[28] W. FEITKNECHT & A. COLLET, *Helv.* 22, 1444 (1939).  
[29] W. FEITKNECHT & F. HELD, *Helv.* 27, 1480 (1944).  
[30] L. WALTER-LÉVY, *C. r. hebd. Séances Acad. Sci.* 204, 1943 (1937).  
[31] L. WALTER-LÉVY & P. M. DE WOLFF, *C. r. hebd. Séances Acad. Sci.* 229, 1077, 1232 (1949);  
P. M. DE WOLFF & L. WALTER-LÉVY, *Acta crystallogr.* 6, 40 (1953).  
[32] L. WALTER-LÉVY & Y. BIANCO, *C. r. hebd. Séances Acad. Sci.* 232, 513 (1951).  
[33] P. M. DE WOLFF & D. KORTLAND, *Appl. Sci. Res. [B]* 3, 400 (1953).  
[34] L. H. AHRENS, *Geochim. cosmochim. Acta* 2, 155 (1952).  
[35] L. PAULING, *The Nature of the Chemical Bond*, 2nd Ed., Cornell Univ. Press, 1960.  
[36] W. NOWACKI & J. N. SILVERMAN, *Z. Kristallogr.* 115, 21 (1961).

### 36. Etude des composés d'addition des acides de LEWIS XX [1]<sup>1)</sup>. Composés d'addition de dérivés *para*-substitués de l'acétophénone avec $ZnCl_2$ et $TiCl_4$

par G. P. Rossetti et B. P. Susz

dédié au Professeur D. MONNIER à l'occasion de son 60<sup>e</sup> anniversaire

(29 XI 63)

**Introduction.** – La propriété des cétones consistant à former des composés cristallins avec différents halogénures métalliques est bien connue depuis longtemps [2].

L'étude des composés d'addition de l'acétophénone et de ses dérivés substitués, avec  $HgCl_2$ , a permis à PAOLONI & MARINI-BETTOLO d'établir que seul le groupe carbonyle de la cétone était responsable de la formation du composé d'addition [3]. Ces auteurs, ainsi que SUSZ & coll. [4] et TERENCE & coll. [5], ont mis en évidence un abaissement de la fréquence carbonyle des cétones, provoqué par des déplacements intramoléculaires de charges négatives vers l'accepteur électronique.

Une contribution importante à la connaissance de ces composés a été apportée par STRUCHOV & coll. [6] qui ont déterminé, par diffraction aux rayons X, la structure des composés d'addition de la coumarine avec  $HgCl_2$  et  $HgBr_2$ . Ils ont montré que la liaison du complexe s'établit entre l'oxygène du carbonyle et l'atome de mercure, tandis que la longueur de la liaison C=O augmente. L'allongement de cette liaison doit être accompagné d'une modification de la distribution électronique, qui provoque une diminution de la constante de force et un abaissement de la fréquence carbonyle.

D'autre part, divers auteurs [7] ont démontré que la fréquence carbonyle de l'acétophénone et de ses dérivés *para*-substitués varie régulièrement avec la nature électronique du substituant.

<sup>1)</sup> Les chiffres entre crochet renvoient à la bibliographie, p. 298.