

Zur Kristallstruktur kristalliner Hydroxyde

Von Robert Fricke

Laboratorium für anorganische Chemie
der Technischen Hochschule Stuttgart

(Z. Naturforschg. 3a, 62 [1948]; eingegangen am 21. Januar 1948)

Bisher wird vielfach noch die Ansicht vertreten, daß das OH'-Ion als ein besonders leicht polarisierbares Ion sich in der Reihe F', Cl', Br', J' etwa dem Jodion an die Seite stellen lasse und daß demzufolge die Hydroxyde alle in Schichtengittern kristallisierten. Tatsächlich kristallisierten ja auch viele Hydroxyde in ausgesprochenen Schichtengittern, wie z. B. Ca(OH)₂, Cd(OH)₂, Co(OH)₂, Fe(OH)₂, Mg(OH)₂, Mn(OH)₂, Ni(OH)₂ und α -Zn(OH)₂ im C₆-Typ des CdJ₂¹ oder auch der Hydargillit Al(OH)₃² und das LiOH³.

Doch ist seit längerem bereits die Struktur eines Hydroxydes, und zwar des stabilsten Zn(OH)₂ [ϵ -Zn(OH)₂], aufgeklärt, welches absolut nicht als Schichtengitter aufgefaßt werden kann⁴. Hier ist jedes Metallion etwas verzerrt tetraedrisch von 4 OH' umgeben, während jedes OH' als nächste Nachbarn 2 Metallionen und 2 OH' hat.

Absolut keine Schichtengitter bilden weiter die in jüngster Zeit genügend großkristallin erhaltenen und in ihrer Struktur aufgeklärten Hydroxyde des Y und der Lanthaniden vom Typ Me(OH)₃⁵. Hier ist jedes Metallion in erster Sphäre von 9 OH' umgeben, von denen 6 besonders eng benachbart in zwei Gruppen von je 3 ein gleichseitiges Dreieck bildenden OH' über und unter dem Metallion liegen (dabei ein trigonales Prisma bildend), während die drei anderen, etwas entfernteren OH' der ersten Sphäre um das Metallion den gleichen c-Index haben, also auf gleicher „Höhe“ liegen wie das Metallion, und jedes zu einem anderen OH'-Dreieck gehört. Die hexagonale Elementarzelle enthält 2 Moleküle Me(OH)₃ (vgl. Abb. 1).

Ebenfalls absolut kein Schichtengitter bilden die isotypen Hydroxyde Sc(OH)₃ und In(OH)₃. Sie kristallisieren regulär mit 8 Molekülen Me(OH)₃ in der teilweise raumzentrierten Elementarzelle⁶. Ihre Struktur⁷ ist in Abb. 2 wiedergegeben.

Man erkennt hier, wie je 12 OH' als Dreiecke zu Ikosaëdern zusammengefaßt sind, während jedes Metallion oktaëdrisch von 6 OH' umgeben ist.

Die Besonderheit der beiden zuletzt angeführten Strukturen, nämlich die Zusammenfassung der OH' zu geschlossenen Gruppen, kann nur verstanden werden auf Grund der Wasserstoffbindung zwischen den einzelnen O-Ionen. Jeder Wasserstoff ist hier zwei O gemeinsam⁸.

Hydroxyde bilden also in vielen Fällen kein Schich-

¹ R. Fricke-Hüttig, Hydroxyde und Oxyhydrate, Akad. Verlags-Gesellsch. Leipzig 1937, insbesondere S. 503 ff.

² H. D. Megaw, Z. Kristallogr. 87, 185 [1934].

³ Th. Ernst, Z. physik. Chem., Abt. B, 20, 65 [1933].

⁴ H. D. Megaw, Z. Kristallogr. 90, 283 [1935]; R. B. Corey u. R. W. Wyckoff, Z. Kristallogr. 86, 8 [1933]; K. Pestrecov, Z. Kristallogr. 91, 505 [1935].

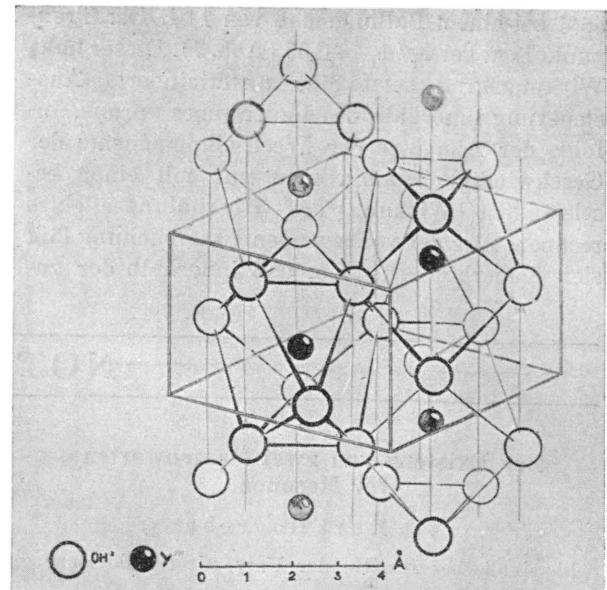


Abb. 1.

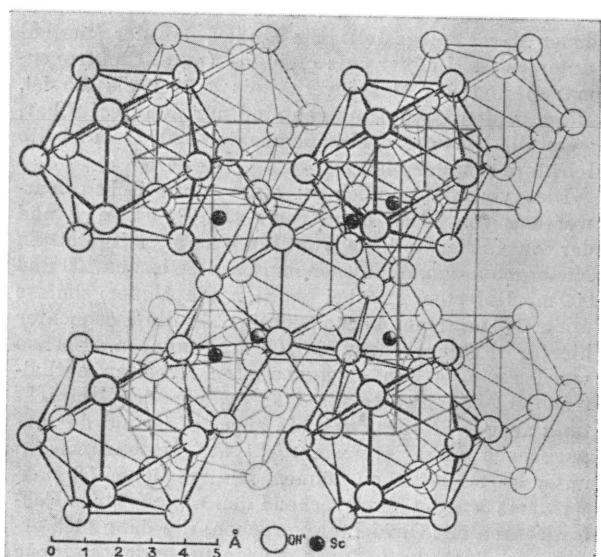


Abb. 2.

tengitter, weil sich das OH' nicht ohne weiteres mit einem *einfachen*, gut polarisierbaren Ion, wie dem J', vergleichen läßt.

⁵ R. Fricke u. A. Seitz, Z. anorg. allg. Chem. 254, 107 [1947]; K. Schubert u. A. Seitz, Z. anorg. allg. Chem. 254, 116 [1947].

⁶ R. Fricke u. A. Seitz, Z. anorg. allg. Chem. 255, 13 [1947]; vgl. auch Z. Naturforschg. 2a, 535 [1947].

⁷ K. Schubert u. A. Seitz, Z. anorg. allg. Chem. 256, Heft 4 [1948].

⁸ J. D. Bernal u. H. D. Megaw, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A, 151, 384 [1935].

