

XXV. Über die Struktur des Magnesiumhydroxydes.

Von

G. Aminoff in Stockholm.

Verfasser hat früher eine Bestimmung¹⁾ der Atomanordnung in Kristallen von $Mn(OH)_2$ und $Mg(OH)_2$ veröffentlicht. Die Strukturen wurden mit Hilfe von Lauediagrammen bestimmt. Es stellte sich heraus, daß die beiden Hydrate völlig analoge Strukturen besitzen, welche wie folgt beschrieben werden können: Elementarparallelepiped Γ_h , enthaltend 4 Mol. $R(OH)_2$; R -Atome: $\left[\begin{smallmatrix} 0 & 0 & 0 \end{smallmatrix}\right]$, O -Atome $\left[\begin{smallmatrix} 2 & 1 & 2 \end{smallmatrix}\right]$, $\left[\begin{smallmatrix} 1 & 2 & 1 \end{smallmatrix}\right]$.

Durch freundliches Entgegenkommen von Dr. A. Hedvall in Örebro hat Verfasser einen Debye-Film von (gefälltem) Magnesiumhydroxyd²⁾ erhalten. Der Film ist im physikalischen Laboratorium von Lund hergestellt. Die Expositionszeit dauerte 60 Min. bei 10–20 M.-Amp. und 35–40 000 Volt. Antikathode von Fe.

Die Berechnung dieses Films hat, was die Art und die Dimensionen des Elementarparallelepipeds anbelangt, die früheren, mit der Lauemethode erhaltenen Resultate des Verfassers vollkommen bestätigt. Die Prüfung, ob die Linien des Debye-Films sich mit dem oben angegebenen Strukturvorschlag vereinigen lassen, wurde folgendermaßen ausgeführt:

Der quadratische Ausdruck für $\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ kann im Falle eines hexagonalen Elementarparallelepipeds geschrieben werden als:

$$\sin^2 \frac{\vartheta}{2} = \frac{k_{11}}{4} (H^2 + J^2 + HJ) + \frac{k_{33}}{4} L^2. \quad (1)$$

H , J und L sind hier die Bravais'schen Indizes *hkl* multipliziert mit 1, 2, 3, ..., je nach der Ordnung der Interferenz. Die kristallographischen Achsen bilden 120° miteinander. Ferner ist

$$k_{11} = \frac{\lambda^2}{d_{100}^2}; \quad k_{33} = \frac{\lambda^2}{d_{001}^2};$$

1) Geol. Fören. Förh. 41 (1949), S. 405.

2) Getrocknet bei + 40°

wo d_{100} und d_{001} die Schichtenabstände zwischen den resp. Ebenen $10\bar{4}0$ und $00(0)1^1$ sind.

Für ein Molekül $Mg(OH)_2$ in Γ_h wird nun aus dem Achsenverhältnis $a:c = 1:1,524$, $c = 4,75 \text{ \AA. E.}$, $a = 3,13 \text{ \AA. E.}$, $d_{100} = 2,74 \text{ \AA. E.}$ berechnet. Für $Fe_\alpha = 1,93 \text{ \AA. E.}$ und $Fe_\beta = 1,75 \text{ \AA. E.}$ werden dann die quadratische Ausdrücke erhalten:

$$Fe_\alpha: \quad \sin^2 \frac{\vartheta}{2} = 0,1268(H^2 + J^2 + HJ) + 0,0443 L^2, \quad (4a)$$

$$Fe_\beta: \quad \sin^2 \frac{\vartheta}{2} = 0,1043(H^2 + J^2 + HJ) + 0,0339 L^2. \quad (4b)$$

Beobachtete und nach 4a bzw. 4b berechnete Interferenzlinien sind aufgeführt in Tabelle 1.

Tabelle 1.

Nummer	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ gemessen	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ berechnet	φ	Indizes	n	Schwär- zung	λ
1	0,046	0,044	0,005	(0001)	1	2	Fe_α
2	0,143	$\begin{Bmatrix} 0,138 \\ 0,136 \end{Bmatrix}$	0,005	$\begin{Bmatrix} (10\bar{1}1) \\ (0004)_2 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 6 \\ 4 \end{Bmatrix}$	2	$\begin{Bmatrix} Fe_\beta \\ , \end{Bmatrix}$
		$\begin{Bmatrix} 0,165 \\ 0,168 \end{Bmatrix}$		$\begin{Bmatrix} (0004)_2 \\ (10\bar{1}1) \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 4 \\ 6 \end{Bmatrix}$	6	$\begin{Bmatrix} Fe_\alpha \\ , \end{Bmatrix}$
3	0,174	0,168	0,006	(10 $\bar{1}$ 1)	6		Fe_β
4	0,247	0,240	0,007	(10 $\bar{1}$ 2)	6	4	Fe_α
5	0,298	0,292	0,006	(10 $\bar{1}$ 2)	6	5	Fe_α
6	0,349	0,343	0,006	(11 $\bar{2}$ 0)	3	4	Fe_β
7	0,353	0,347	0,006	(11 $\bar{2}$ 1)	6	4	Fe_β
		$\begin{Bmatrix} 0,372 \\ 0,380 \end{Bmatrix}$		$\begin{Bmatrix} (0004)_3 \\ (11\bar{2}0) \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 4 \\ 3 \end{Bmatrix}$	5	$\begin{Bmatrix} Fe_\alpha \\ , \end{Bmatrix}$
8	0,387	0,380	0,007	(11 $\bar{2}$ 0)	3		Fe_β
9	0,415	$\begin{Bmatrix} 0,410 \\ 0,417 \end{Bmatrix}$	0,005	$\begin{Bmatrix} (10\bar{1}3) \\ (1010)_2 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 6 \\ 3 \end{Bmatrix}$	2	$\begin{Bmatrix} Fe_\beta \\ , \end{Bmatrix}$
10	0,427	0,422	0,005	(11 $\bar{2}$ 1)	6	3	Fe_α
11	0,451	$\begin{Bmatrix} 0,449 \\ 0,451 \end{Bmatrix}$	0,004	$\begin{Bmatrix} (11\bar{2}2) \\ (20\bar{2}1) \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 6 \\ 6 \end{Bmatrix}$	4	$\begin{Bmatrix} Fe_\beta \\ , \end{Bmatrix}$
12	0,505	$\begin{Bmatrix} 0,499 \\ 0,507 \end{Bmatrix}$	0,006	$\begin{Bmatrix} (10\bar{1}3) \\ (10\bar{1}0)_2 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 6 \\ 3 \end{Bmatrix}$	3	$\begin{Bmatrix} Fe_\alpha \\ , \end{Bmatrix}$
		$\begin{Bmatrix} 0,546 \\ 0,549 \end{Bmatrix}$		$\begin{Bmatrix} (11\bar{2}2) \\ (20\bar{2}1) \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 6 \\ 6 \end{Bmatrix}$	3	$\begin{Bmatrix} Fe_\alpha \\ , \end{Bmatrix}$
13	0,554	0,549	0,007	(20 $\bar{2}$ 1)	6		Fe_α
14	0,675	0,672	0,003	(10 $\bar{1}$ 1) ₂	6	4	Fe_α
15	0,786	0,788	0,002	(10 $\bar{1}$ 4)	6	2	Fe_α
16	0,880	$\begin{Bmatrix} 0,879 \\ 0,888 \end{Bmatrix}$	0,004	$\begin{Bmatrix} (20\bar{2}3) \\ (21\bar{3}0) \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 6 \\ 6 \end{Bmatrix}$	3	$\begin{Bmatrix} Fe_\alpha \\ , \end{Bmatrix}$
17	0,926	0,929	0,003	(21 $\bar{3}$ 1)	12	3	Fe_α

1) Vgl. A. Johnsen, Neues Jahrbuch für Mineralogie usw. 1918, S. 244.

Die Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Sinusquadraten ist befriedigend (mittlere Abweichung = 0,005). Manche Interferenzlinien liegen einander so nahe, daß sie als eine Linie aufgefaßt werden. Folgende Linien fehlen:

Tabelle 2.

Fe_{α}		Fe_{β}	
$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$	Indizes	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$	Indizes
0,127	(1070)	0,034	(0004)
0,661	(0004) ₄	0,104	(1070)
0,752	(1123)	0,305	(0004) ₃
		0,544	(0004) ₄
		0,553	(1071) ₂ (Fällt mit Nr. 13 in Fe_{α} zusammen. Vgl. Tab. 1.)
		0,649	(1123)
		0,648	(1074)
		{ 0,723	(2023)
		{ 0,730	(2130)
		0,764	(2134)

Für diese Interferenzen muß also der Strukturfaktor nahezu oder gleich Null sein. Um zu probieren, ob dies der Fall ist, ist die Kenntnis von der Lage der Sauerstoffatome erforderlich. In der früheren Arbeit des Verfassers wurden die Parameter derselben an den dreizähligen Achsen zu ungefähr $\frac{2}{3}$ und $\frac{7}{8}$ bestimmt. Mit diesen Koordinaten berechnet werden die Strukturfaktoren für die fehlenden Linien folgende ($Mg=12$, $O=8$):

$$(1070) \quad (\text{in der 1. und 2. Ordnung}): (Mg - O)^2 = 16.$$

Die Intensität derselben wird also in der 1. Ordnung proportional zu $\frac{|S|^2}{r^2 d^2} = 16^1$. Daß diese Intensität zu schwach ist, um auf der Platte einregistriert zu werden, ist leicht einzusehen bei einem Vergleich mit (1120), deren Strukturfaktor $|S|^2 = (Mg + 2O)^2 = 784$ ist und deren Intensität also $= \frac{784}{1 \times 3} = 264$ ist. Das Vorhandensein einer Linie, entsprechend (1070), würde demnach voraussetzen, daß eine Intensität gleich etwa $\frac{1}{16}$ von der der (1120)-Linie auf dem Film sichtbar wäre, was wohl ausgeschlossen sein dürfte. Hiermit fällt natürlich die Möglichkeit weg, daß Fe_{β} eine (1070)-Linie abgeben sollte.

1) Wenn hier abgesehen wird von dem Faktor $(1 + \cos^2 \vartheta)$ wie auch von Temperatur- und Absorptionsfaktoren. Die Zahl der zusammenwirkenden Netzebenen, n , ist für (1070) und (1120) gleich ($= 3$).

(0004). Die Ausdrücke $n \frac{|S|^2}{r^2 d^2}$ für (0004) in der 1., 2., 3. und 4. Ordnung verhalten sich wie 246:2,2:4,8:36,9. Da schon die (0004)₁-Linie schwach ist, kann nicht erwartet werden, daß die übrigen Ordnungen auf der Platte registriert sind. In den Linien *N:ris* 2, 3 und 8 (Tab. 4) rührt also keine Schwärzung von (0004) her.

(11 $\bar{2}$ 3) $|S|^2 = 16$, die offenbar zu klein ist.

(10 $\bar{1}$ 4), (20 $\bar{2}$ 3), (24 $\bar{3}$ 1) für *Fe β* . Ob diese *Fe β* -Reflexe auf dem Film zu finden sind, läßt sich nicht mit Sicherheit entscheiden. Der Film ist nämlich auf diesem Gebiet nicht deutlich genug für die Bestimmung der Lage schwacher Linien.

Aus der Anordnung der Sauerstoffatome, die vom Verfasser in der oben zitierten Arbeit angegeben wurde, kann also das Nichtvorhandensein der in Tab. 2 angeführten Linien erklärt werden.

Es verdient hervorgehoben zu werden, daß eine Bestimmung der Lage der Sauerstoffatome aus dem Debyefilm sich bedeutend schwieriger gestaltet als aus einem Lauediagramm. Auf dem Debyefilm fallen nämlich (da das Elementarparallelepiped hexagonal ist) die den positiven und negativen Formen angehörenden Linien (10 $\bar{1}$ 4, 04 $\bar{1}$ 4; 10 $\bar{1}$ 2, 04 $\bar{1}$ 2; usw.) zusammen. Da die Bestimmung der Atomlagen innerhalb des Elementarparallelepipeds gerade auf einen Vergleich der Schwärzung bei positiven und negativen Formen basiert werden muß, liegt es auf der Hand, daß hier die Laumethode der Debyemethode überlegen ist.

Stockholms Högskolas Mineralogiska Institut. Mai 1924.