

Über die Kristallstruktur von α -*AlOOH* (Diaspor) II. (Fourieranalyse.)

Von **W. Hoppe**, Prag.

In einer früheren Arbeit¹⁾ über die Struktur von Diaspor wurden durch relative Intensitätsmessungen an angeschliffenen Flächen von Diaspor-kristallen und an Pulverreflexen nach der Methode der sukzessiven Näherung die Parameter für die Aluminium- und Sauerstoffionen bestimmt. Es ließ sich eine Verzerrung der den Kristall aufbauenden Sauerstoffionenoktaeder feststellen und außerdem erschien auch das Auftreten von Wasserstoffbindung im Diaspor als wahrscheinlich und in Übereinstimmung mit den Messungen.

Da für die Beantwortung dieser Fragen eine erhebliche Genauigkeit in der Bestimmung der Parameter erforderlich ist, wurden in Fortführung der genannten Arbeit und gleichzeitig zu ihrer Kontrolle absolute Intensitäten für eine große Anzahl von Reflexen bestimmt und eine zweidimensionale Fourieranalyse des Kristalles in Projektion auf eine geeignete Ebene berechnet.

Durchführung der Messungen.

Die Intensitätsmessungen wurden durchwegs auf photographischem Weg vorgenommen. Da eine Fourierprojektion auf die Ebene (001) geplant war, die sich als Spiegelebene für diesen Zweck hervorragend eignet — es liegen in der Projektion nur gleichartige Ionen übereinander — so genügt es, Reflexe von (*hk*0) auszumessen.

Die, der Fundstätte von Chester entstammenden Kristalle²⁾ haben einen nach der *c*-Achse nadelförmig gestreckten Habitus. Für die Messungen wurden Kristalle mit einem Gewicht von ca. 0,001 g und einem beinahe kreisförmigen Querschnitt von 0,1 mm ausgewählt. Sie boten den Vorteil, daß der Einfluß der Absorption nicht sehr groß war und leicht nach den für zylinderförmige Kristalle geltenden Tabellen in den Internationalen Tabellen eliminiert werden konnte.

1) Z. Kristallogr. (A) **103** (1940) 73—89.

2) Für Überlassung von Diaspor-kristallen bin ich dem Nationalmuseum in Prag zu Dank verpflichtet.

Bei Verwendung der Bademethode — kleiner Kristall vollkommen umspült vom Primärstrahl — können prinzipiell bei Justierung des Kristalls in Richtung der c -Achse alle in Frage kommenden Reflexe auf einer Aufnahme erhalten werden. Ausgewertet wurden nicht Drehkristallaufnahmen, sondern Aufnahmen mit dem Röntgengoniometer nach Weissenberg-Böhm, die bekanntlich die Reflexe in einer für die Photometrierung wesentlich geeigneteren Form liefern, da diese über die ganze Filmfläche verteilt sind und gleichzeitig die Grundschwärzung auf ein Minimum reduziert wird. Um vergleichbare Bedingungen zu schaffen, wurde die Röntgenstrahlintensität der Röhre konstant gehalten und das Röntgengoniometer durch einen Synchronmotor angetrieben. Besondere Vorsichtsmaßnahmen waren für das Entwickeln dieser großen Filme notwendig, um eine gleichmäßige Entwicklung zu gewährleisten (Pinselentwicklung). Eine eigene Schwärzungsskala auf den Filmen wurde nicht aufgenommen, sondern es wurde in ihrem linearen Gebiet gearbeitet und durch Aufnahmen mit verschiedener Belichtungszeit die Auswertbarkeit starker und schwacher Reflexe sichergestellt.

Außer Aufnahmen mit $CuK\alpha$ -Strahlung wurden auch Aufnahmen mit $MoK\alpha$ -Strahlung vorgenommen, um noch weitere Reflexe erfassen zu können. Hier wurden allerdings die Intensitäten nur geschätzt, da die hier auftretende starke Streustrahlenschwärzung eine genaue Photometrierung des Filmes unmöglich machte.

Man konnte so durch die Weissenberg-Böhm-Aufnahmen relative Intensitätswerte erhalten, die durch Vergleich mit einigen auch absolut gemessenen Reflexen auf absolute Intensitäten umgerechnet wurden. Diese absolut gemessenen Reflexe wurden nach der in der oben zitierten Arbeit angegebenen Weise durch Spektrometernaufnahmen an Diasporplatten gewonnen.

Um weitere absolute Intensitätswerte zu gewinnen und gleichzeitig eine Korrektur für die sekundäre Extinktion zu erhalten, wurden Pulveraufnahmen für die stärksten Reflexe nach dem Bragg-Brentano-Verfahren unter Zumischung von $NaCl$ -Pulver als Vergleichsubstanz ausgemessen. Leider streuten hier die Werte ziemlich stark — was vielleicht auf die leicht eintretende teilweise Orientierung des Diasporpulvers zurückzuführen ist — und außerdem ließ sich auch für die starken Reflexe verschiedener Netzebenen auf Grund von Pulver- und Kristallaufnahmen keine einigermaßen gleiche Extinktionskonstante bestimmen, was auf primäre Extinktion des verwendeten Diasporkriställchens schließen läßt. Daher wurde von einer rechnerischen Berücksichtigung der Extinktion abgesehen und nur für die stärksten Reflexe an Stelle der zu niedrigen durch Einkristallmessungen

gefundenen Struktur Faktoren, die durch Pulvermessungen gegebenen Struktur Faktoren verwendet. Das ist hier ohne weiteres zulässig, da aus der Fourieranalyse nur auf die Lage der Maxima geschlossen werden sollte.

Zur Photometrierung der Röntgengoniometer- und der Spektrometernaufnahmen wurde ein »integrierendes Photometer« verwendet:

Der Schwärzungsfleck wird durch den Lichtstrahl eines lichtelektrischen Photometers punktweise abgetastet. Mit einem normalen Mikrophotometer kann man nur den Schwärzungsverlauf längs einer Linie punktweise ausmessen. Gibt man diesem Mikrophotometer noch eine Mikrometerschraube, die es gestattet, den Film auch normal zu der gewöhnlichen Tribschraube des Filmhalters des Photometers zu bewegen, so kann man nun den Schwärzungsfleck angefangen von seinem unteren Ende, in parallelen Bahnen in einem Abstand von ca. 0,1—0,2 mm abtasten. Man erhält also mit einem Photometer, das einen Mikrometerkreuztisch mit zwei zueinander senkrechten Mikrometerschrauben hat, die Schwärzungsverteilung eines solchen Fleckes in Form eines Flächenrasters. Gestattet das Photometer, die Schwärzung direkt am Galvanometer abzulesen, so kann die Schwärzung eines jeden Punktes weniger der Grundschwärzung des Filmes direkt mit einer einfachen Addiermaschine addiert werden und man erhält so eine sehr gute Schätzung der Gesamtschwärzung und damit der Intensität des Reflexes. Stellt man das Mikrophotometer so ein, daß die Grundschwärzung des Filmes der Schwärzung Null des Mikrophotometers entspricht, so können die einzelnen Galvanometerablesungen direkt addiert werden und die Photometrierung eines Reflexes dauert nur wenige Minuten.

Ergebnisse der Messungen.

In Tab. I sind die auf Weißenberg-Böhm-Aufnahmen bestimmten relativen Intensitäten, die durch Normierung mit absoluten Spektrometernaufnahmen gewonnenen absoluten Struktur Faktoren und die aus den durch Fourieranalyse bestimmten Parametern berechneten Struktur Faktoren an-

Tabelle I. Verzeichnis der Struktur Faktoren ($hk0$).

Indices	I_{relativ}	$F_{\text{exper.}}$	$F_{\text{berechn.}}$
110	2520	6,4 ¹⁾	+ 7,55
120	390	2,6 ¹⁾	+ 2,57
130	1170	5,8 ¹⁾	— 5,94
140	2080	9,5 ¹⁾	— 10,38

1) An Stelle der Einkristallmessungen wurden hier die entsprechenden Pulverwerte genommen.

Indices	I_{relativ}	$F_{\text{exper.}}$	$F_{\text{berechn.}}$
150	147	2,35	— 2,05
160	41	1,37	— 1,12
170	678	6,06	+ 5,78
180	10	0,77	+ 0,30
190	111	2,48	— 2,59
1.10.0	8	0,60	+ 0,73
1.11.0	630	4,17	— 3,28
200	93	2,25	— 1,52
210	3	0,30	+ 0,68
220	57	1,53	— 1,46
230	22	0,89	+ 0,56
240	1020	6,51	— 6,60
250	620	5,48	— 5,62
260	251	3,69	+ 3,95
270	47	1,58	— 0,97
280	515	5,40	+ 4,80
290	215	3,20	+ 3,09
2.10.0	435	3,80	— 3,54
310	14	0,90	+ 0,73
320	365	4,26	+ 4,77
330	710	6,04	— 6,30
340	20	1,05	+ 0,86
350	14	0,90	+ 1,35
360	222	3,60	— 3,44
370	245	3,27	+ 3,22
380	420	4,28	+ 4,00
390	12	0,6	+ 0,21
400	340	4,46	+ 3,68
410	570	5,78	+ 5,47
420	42	1,57	— 0,96
430	140	2,79	+ 2,53
440	14	0,83	— 1,15
450	132	2,57	— 2,89
460	76	1,77	+ 1,21
470	206	2,59	+ 1,86
510	78	1,67	+ 1,00
520	640	4,60	+ 4,36
530	100	1,68	+ 1,23
540	278	2,42	— 2,30
020	605	2,61	— 3,38
040	950	4,91	— 5,16
060	460	4,46	+ 4,57
080	12	0,83	— 1,32
0.10.0	480	4,76	— 4,35

geführt. Für die Reflexe (110), (120), (130) und (140) wurden an Stelle der zu niedrigen Werte aus den Einkristallmessungen die entsprechenden Pulvermessungen verwendet.

Die Werte in Tab. II beruhen auf geschätzten Intensitäten. Sie streuen daher ziemlich stark. Für die Bestimmung der Vorzeichen wurden mit den

Tabelle II.

Weitere Strukturfaktoren (hkl), bestimmt mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung.

Indices	$F_{\text{exper.}}$	$F_{\text{berechn.}}$
1.12.0	0,65	+ 0,30
2.11.0	0,92	- 1,35
3.12.0	2,90	- 2,89
490	2,0	+ 2,11
4.11.0	0,7	- 1,53
550	2,3	- 0,87
560	2,4	- 1,94
580	2,4	+ 2,26
590	2,1	- 0,84
5.12.0	1,8	- 2,03
650	3,4	- 2,92
690	2,6	+ 2,34
0.12.0	2,0	- 1,16

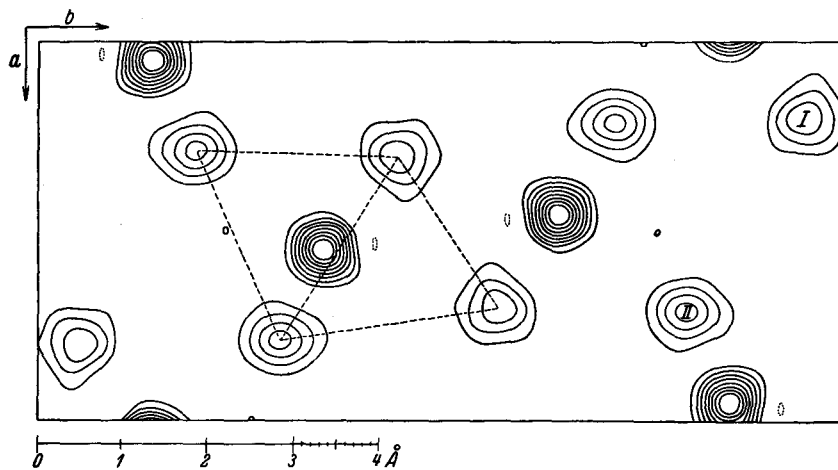


Fig. 1. Zweidimensionale Fourier-Analyse (Konturenkarte) des Kristallgitters von Diaspor in Projektion auf (001). Der Projektionsausschnitt entspricht der Fläche a — b des Elementarkörpers. Die gestrichelten Verbindungsgeraden heben ein verzerrtes Sauerstoffionenoktaeder hervor und entsprechen seinen Kanten. Zwischen den Ionen I und II ist Wasserstoffbindung wahrscheinlich. Der Abstand der einzelnen Höhenlinien beträgt 10 Einheiten, was einem Unterschied in der Elektronendichte von $0,935 \text{ Elektronen}/\text{\AA}^2$ entspricht.

im ersten Teil dieser Arbeit (a. a. O.) bestimmten Parametern Struktur-
faktoren berechnet. Die mit diesen Vorzeichen versehenen experimentell
bestimmten Struktur-*faktoren* dienten dann für die Fourier-Analyse.
Eine Berechnung theoretischer Struktur-*faktoren* mit den Parametern der
Fourier-Analyse (s. Tab. I und II) führte zu den gleichen Vorzeichen.

Eine Umrechnung der Fourier-Projektion auf höhere Rechen-
temperatur, um Abbrucheffekte zu vermeiden¹⁾, wurde nicht vorgenommen,
da die Konturenkarte nur zur Bestimmung der Parameter dienen sollte
und keine weitergehenden Schlüsse für die Elektronendichteverteilung ge-
zogen werden sollten. Trotzdem ist deutlich zu erkennen, daß zwischen
den einzelnen *Al* und *O* keine nennenswerte Elektronendichte vorhanden
ist, was als weiterer Beweis des Aufbaues des Diaspors als Ionenkristall
gelten kann.

Die Parameter sind in sehr guter Übereinstimmung mit den Werten,
die durch sukzessive Näherung erhalten wurden (Tab. III).

Tabelle III. Parameter für Diaspor.

	Erhalten durch sukz. Näherung	Auf Grund der Fourier-Analyse
	$u - 0,044$	$u - 0,048$
<i>Al</i>	$v + 0,146$	$v + 0,146$
	$z + 0,25$	$z (+ 0,25)$
	$u_1 + 0,29$	$u_1 + 0,287$
<i>O</i> ₁	$v_1 - 0,20$	$v_1 - 0,199$
	$z_1 + 0,25$	$z_1 (+ 0,25)$
	$u_2 - 0,21$	$u_2 - 0,198$
<i>O</i> ₂	$v_2 - 0,052$	$v_2 - 0,056$
	$z_2 + 0,25$	$z_2 (+ 0,25)$

Nur bei dem Parameter u_2 ist eine etwas größere Abweichung fest-
zustellen, die jedoch auch hier nur 1% vom Werte, der durch sukzessive
Näherung erhalten wurde, abweicht.

Betrachten wir die einzelnen Atomabstände in der Elementarzelle, so
interessiert uns vor allem der Abstand I—II (Fig. 1). Er ist, wie im ersten
Teil dieser Arbeit auseinandergesetzt wurde, für eine eventuelle Wasser-
stoffbindung verantwortlich. Mit den durch Fourier-Analyse gefundenen

1) R. Brüll, H. G. Grimm, C. Hermann und Cl. Peters, Ann. Physik
34 (1939) 393—445.

Parametern ergibt er sich zu 2,65 Å, was auch weiterhin die Annahme einer mittelstarken Wasserstoffbindung wahrscheinlich macht.

Auch für die Verzerrung der Sauerstoffionenoktaeder ergeben sich die schon im ersten Teil dieser Arbeit mitgeteilten Folgerungen.

Es sei mir gestattet, zum Schluß Herrn Prof. Dr. J. Böhm für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Deutschen Karlsuniversität in Prag.

Eingegangen am 9. Mai 1941.