

Verfeinerung der Struktur des Bayerits, $\text{Al}(\text{OH})_3$ Einschließlich eines Vorschlags für die H-Positionen

Von R. ROTHBAUER, F. ZIGAN und H. O'DANIEL

Mineralogische Institute der Universität Frankfurt am Main:
Institut für Kristallographie

Herrn Professor Dr. Georg Menzer zu seinem 70. Geburtstag gewidmet

(Eingegangen am 5. Mai 1967)

Abstract

The structure of bayerite was refined by the aid of X-ray powder measurements and using the least-square method. In doing so, because of extensive overlap of reflections, a computation program was applied which handles the intensities of single reflections and of whole reflection groups.

The space group is $P2_1/a$. The pseudo-trigonal layer structure, in which the O atoms approximately form a hexagonal closest packing of spheres, is distorted in a way, that the O—O distances are shorter near a single Al atom, and still shorter near two Al atoms. The O—Al—O sandwiches are similar to those in hydrargillite.

Based on neutron-diffraction measurements, a hydrogen arrangement appears possible, in which one third of the hydrogen atoms are placed *approximately within* O layers in octahedral gaps and two thirds occupy tetrahedral gaps *between* the O—Al—O sandwiches.

Auszug

Die Struktur des Bayerits wurde mit Hilfe von Röntgen-Pulvermessungen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Dabei wurde wegen weitgehender Reflexüberschneidungen ein Rechenprogramm angewendet, das mit den Intensitäten von Einzelreflexen sowie von ganzen Reflexgruppen rechnet.

Die Raumgruppe ist $P2_1/a$. Die pseudotrigonale Schichtstruktur, in der die O-Atome annähernd eine hexagonal dichteste Kugelpackung bilden, ist in der Weise verzerrt, daß die O—O-Abstände in der Nachbarschaft eines Al-Atoms und noch mehr in der zweier Al-Atome verkürzt sind. Die O—Al—O-Schichtpakete gleichen weitgehend denen im Hydrargillit.

Auf Grund von Neutronenbeugungsmessungen erscheint eine Wasserstoffanordnung möglich, bei der ein Drittel der Wasserstoffatome *ungefähr in* O-Schichten in oktaedrischen Lücken und zwei Drittel in tetraedrischen Lücken *zwischen* den O—Al—O-Schichtpaketen liegen.

Einleitung

Der Bayerit tritt als stabile Modifikation des chemisch reinen, insbesondere alkalifreien $\text{Al}(\text{OH})_3$ auf¹, auch gemeinsam mit der Modifikation Nordstrandit². Der Hydrargillit, die bei der großtechnischen Herstellung vorwiegend entstehende und auch in der Natur vorherrschende Modifikation, enthält dagegen immer Alkaliionen¹.

Strukturuntersuchungen sind am Bayerit wegen seiner Feinkörnigkeit nur mit Pulvermethoden möglich. Die Struktur wurde bisher meistens als trigonal^{3,4}, nach der Feststellung von Widersprüchen zu diesem Modell⁵ aber auch als rhombisch² oder monoklin⁶ angegeben. Übereinstimmung besteht darin, daß man die Struktur als brucitähnlich ansah, mit dem Unterschied, daß ein Drittel der im Brucit^{7,8}, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, belegten Kationenplätze frei bleibt. Der zunächst naheliegenden Vermutung, auch die Wasserstoffatome seien wie im Brucit angeordnet, widersprechen Protonenspinresonanz-Messungen⁹.

Im Rahmen von Neutronenbeugungsmessungen, die die Verfasser dieser Arbeit zum Zwecke der Wasserstofflokalisierung ausführten, ergab sich die Notwendigkeit, zunächst die Al- und O-Positionen genauer zu bestimmen.

Experimentelles

Diese Bestimmung basierte auf Röntgen-Pulvermessungen. Bei den Messungen, die mit Ni-gelilterter $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung ausgeführt wurden, wurden ein Großwinkelgoniometer Type 1050 der Firma Philips und

¹ H. GINSBERG, W. HÜTTIG und H. STIEHL, Beiträge zum System $\text{H}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$. I. Mitt.: Z. anorg. allg. Chem. **309** (1961) 233–244; II. Mitt.: Z. anorg. allg. Chem. **318** (1962) 238–256.

² B. C. LIPPENS, Structure and texture of aluminas. Proefschrift, Delft 1961.

³ V. MONTORO, Struttura cristallina della bayerite. Ricerca Sci. **13** (1942) 565–571.

⁴ G. YAMAGUCHI and K. SAKAMOTO, Crystal structure of bayerite. Bull. Chem. Soc. Japan **31** (1958) 140.

⁵ W. O. MILLIGAN, Recent x-ray diffraction studies on the hydrous oxides and hydroxides. J. Physic. Colloid Chem. **55** (1951) 497–507.

⁶ A. UNMACK, The structure of bayerite. Abstr. Second Int. Congress of Crystallography, Stockholm 1951.

⁷ G. AMINOFF, Über die Struktur des Magnesiumhydroxydes. Z. Kristallogr. **56** (1921) 506–509.

⁸ F. ZIGAN und R. ROTHBAUER, Neutronenbeugungsmessungen am Brucit. N. Jb. Miner., Monatsh. **1967**, 137–143.

⁹ D. J. KROON and C. VAN DER STOLPE, Positions of protons in aluminium hydroxides derived from proton magnetic resonance. Nature [London] **183** (1959) 944–945.

ein Scintillationszähler mit Linearverstärker und Impulshöhendiskriminator verwendet. Die Aufzeichnung des Diagramms erfolgte durch einen Kompensographen mit vorgeschaltetem Mittelwertmesser.

Die Pulverproben wurden nach der Methode von SCHMÄH¹⁰ hergestellt. Um beim Einfüllen in die Präparatröhrchen Vorzugsorientierungen zu vermeiden, die wegen der stengeligen oder blättchenförmigen Ausbildung der Kristallite leicht vorkommen, wurde das Pulver möglichst locker in Spezialröhrchen eingeschüttet¹¹. Die Röntgendiagramme wurden zunächst auf etwaige Hydrargillit- und Nordstrandit-Reflexe geprüft. Aus den Diagrammen verschiedener Proben wurden zur Auswertung drei ausgewählt, die bezüglich der Intensitätsverhältnisse miteinander gut übereinstimmten und bei denen das gegen die mechanische Probenbehandlung besonders empfindliche Intensitätsverhältnis der beiden Reflexe 001 und 020/110 offenbar einen Grenzwert angenommen hatte. Einer der betreffenden Proben war Korkmehl im Verhältnis 1:1 beigegeben.

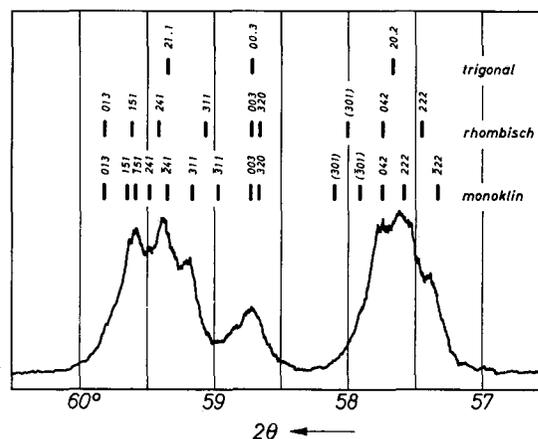


Fig. 1. Ausschnitt aus dem Röntgen-Pulverdiagramm mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung. Unter Annahme einer monoklinen, einer rhombischen und einer trigonalen Elementarzelle sind die theoretischen Reflexpositionen eingezeichnet. Gitterkonstanten a, b, c und β für die monokline Zelle wie im Text angegeben; für die rhombische Zelle gleiche a, b, c ; für die trigonale gleiches c , jedoch $a_{\text{trig}} = \sqrt{ab/\sqrt{3}}$.
Eingeklammert: Bei $P2_1/a$ ausgelöscht

¹⁰ H. SCHMÄH, Einfache Darstellung von gut durchgebildetem Bayerit. Z. Naturf. 1 (1946) 323–324. — Wir danken Herrn Dr. H.-J. KUZEL für die Herstellung dieser Proben und des weiter unten erwähnten deuterierten Bayerits.

¹¹ W. v. ENGELHARDT, Über die Möglichkeit der quantitativen Phasenanalyse von Tonen mit Röntgenstrahlen. Z. Kristallogr. 106 (1955) 430–459.

Gitterkonstanten und Raumgruppe

Die Pulverdiagramme des Bayerits können bei Annahme der von UNMACK vorgeschlagenen Elementarzelle und Raumgruppe vollständig indiziert werden, wogegen die Annahme einer höheren Symmetrie^{3,4,2} den Meßergebnissen widerspricht. Dies zeigt ein Ausschnitt aus dem Pulverdiagramm (Fig. 1).

Aus den Beugungswinkeln eines Pulverdiagramms wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate folgende, mit den Angaben von UNMACK⁶ weitgehend übereinstimmende Gitterkonstanten berechnet:

$$a = 5,062 \pm 0,001; \quad b = 8,671 \pm 0,002; \quad c = 4,713 \pm 0,001 \text{ \AA}$$

$$\beta = 90,27 \pm 0,03^\circ$$

Die Auslöschungen bestätigen die Raumgruppe $P2_1/a$.

Auswertung

Auf Grund der Pulverintensitäten wurden, ausgehend von den Parameterwerten eines idealisierten trigonalen Strukturmodells⁴, nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate die Ortsparameter und die isotropen Temperaturparameter der Al- und O-Atome verfeinert. Die Fehlerminimierung wurde durch das Programm P-KLQU/O¹² gesteuert und wie alle anderen hier angegebenen Rechnungen auf der elektronischen Rechenanlage des Deutschen Rechenzentrums in Darmstadt ausgeführt.

Es war nicht möglich, das Fehlerverfahren wie üblich auf die Strukturfaktorbeträge anzuwenden, da diese wegen unauflösbarer Reflexüberlappungen in vielen Fällen nicht feststellbar waren (vgl. Fig. 1 und 2). Deshalb wurde ein Verfahren entwickelt, das direkt mit den Intensitäten rechnet, wobei jede Intensität auch die Gesamtintensität einer ganzen Reflexgruppe sein kann¹³.

Die drei ausgewählten Pulverdiagramme lieferten 82 Intensitätswerte (vgl. Tab. 1). Reflexe, die sich mit Nachbarn nur wenig überlappen, wurden durch Probieren graphisch aufgelöst. Reflexen mit unbeobachtbar kleiner Intensität, die aber nicht zu den systematisch ausgelöschten gehören, wurde die Hälfte des minimal überhaupt fest-

¹² P-KLQU/O, Methode der kleinsten Quadrate (BUSING, LEVY, PENN), Rechenprogramm, betreut von Dr. W. H. PENN, Deutsches Rechenzentrum, Darmstadt.

¹³ R. ROTHBAUER, Untersuchung der Kristallstrukturen von Bruceit, Mg(OH)₂, und Bayerit, Al(OH)₃, mit Röntgen- und Neutronenstrahlen. Diplomarbeit, Frankfurt 1966.

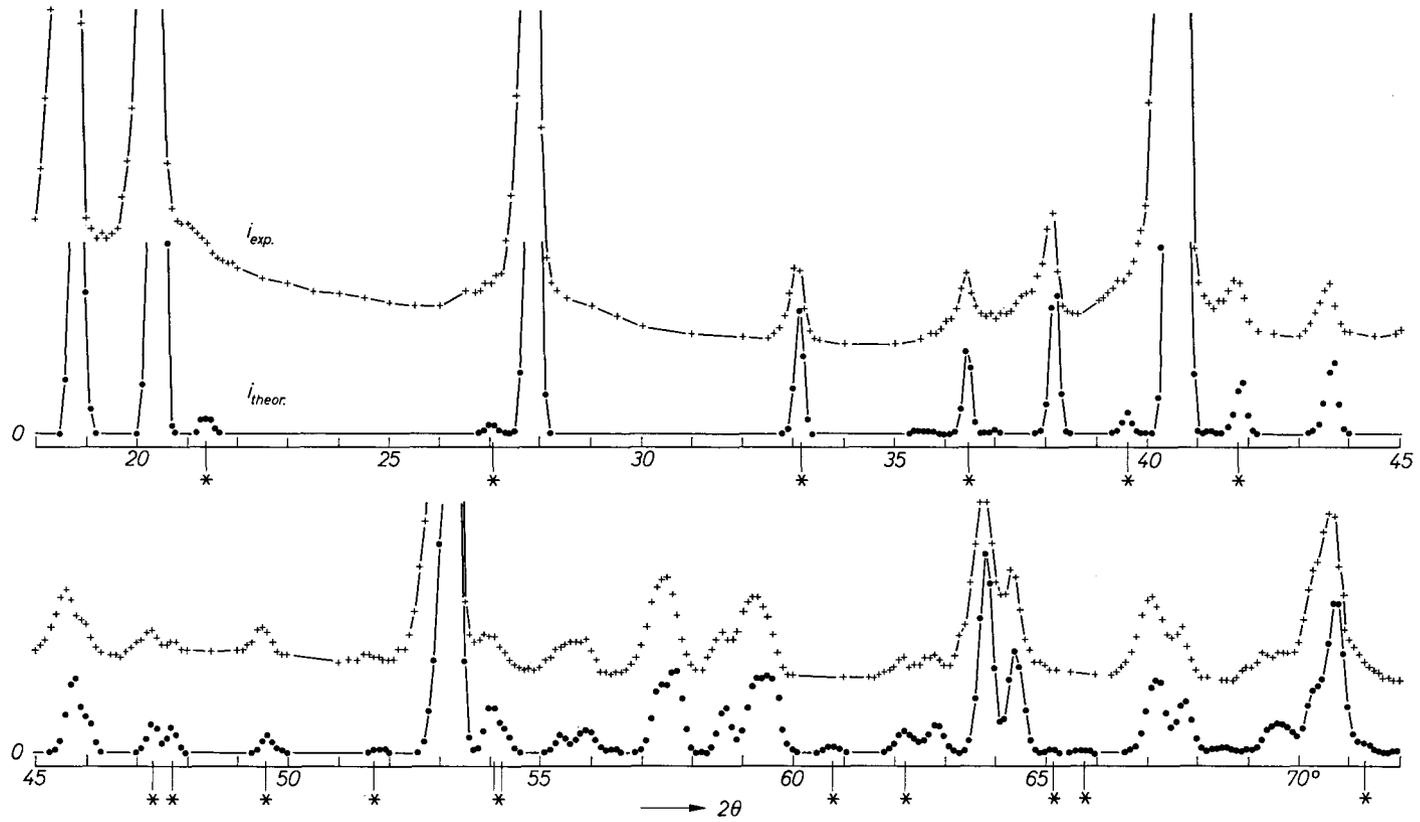


Fig. 2. Das der Meßreihe 3 entsprechende gemessene (i_{exp}) und das berechnete (i_{theor}) Röntgen-Pulverdiagramm. Cu $K\alpha$ -Strahlung. (Das ursprünglich kontinuierlich registrierte Röntgendiagramm wurde als eine Folge von Stützstellen nachgezeichnet)

Tabelle 1. Zum Röntgen-Pulverdiagramm (CuK α).

Alle in der Raumgruppe P2₁/a möglichen Reflexe mit den theoretischen Werten von 2 θ und d und mit der Flächenhäufigkeitszahl Z . Experimentelle und theoretische Intensitätswerte I_{exp} und I_{th} der aufgelösten Reflexgruppen, in willkürlichen Einheiten, für jede Meßreihe unabhängig normiert

Reflexe						Intensitäten der Reflexgruppen						Reflexe						Intensitäten der Reflexgruppen					
h	k	l	2 θ	d	Z	Meßreihe 1	Meßreihe 2	Meßreihe 3	Meßreihe 1	Meßreihe 2	Meßreihe 3	h	k	l	2 θ	d	Z	Meßreihe 1	Meßreihe 2	Meßreihe 3	Meßreihe 1	Meßreihe 2	Meßreihe 3
						I_{exp}	I_{th}	I_{exp}	I_{th}	I_{exp}	I_{th}							I_{exp}	I_{th}	I_{exp}	I_{th}	I_{exp}	I_{th}
0 0 1	18,81°	4,713 Å	2	6040	5980	9090	8820	7670	7340			-1 2 3	65,72°	1,420 Å	4	5	12	6	12	5	10		
1 1 0	20,30	4,372 Å	4	4810	4420	6840	6440	5870	5280			1 2 3	65,90	1,416 Å	4	5	1	6	1	5	0		
0 2 0	20,47	4,336 Å	2									0 5 2	66,94	1,397 Å	4	15	5	15	3	15	4		
0 1 1	21,44	4,141 Å	4	40	30	70	37	67	31			-3 3 1	67,10	1,394 Å	4	371	322	599	500	403	322		
1 2 0	27,06	3,293 Å	4	45	23	46	39	17	16			3 3 1	67,27	1,391 Å	4								
-1 1 1	27,75	3,212 Å	4	1790	2060	2650	2970	2080	2410			1 6 0	67,32	1,390 Å	4								
1 1 1	27,87	3,195 Å	4									0 6 1	67,76	1,382 Å	4	196	197	311	295	162	187		
0 2 1	27,94	3,191 Å	4									0 3 3	67,84	1,380 Å	4								
-1 2 1	33,11	2,703 Å	4	232	267	286	323	262	270			-2 5 1	68,42	1,370 Å	4	5	5	7	7	5	2		
1 2 1	33,21	2,695 Å	4									2 5 1	68,54	1,368 Å	4	5	17	7	22	5	15		
2 0 0	35,44	2,531 Å	2	3	3	8	9	5	6			-3 1 2	69,11	1,358 Å	4	14	11	15	11	18	5	5	
1 3 0	35,74	2,510 Å	4	4	3	5	8	5	8			3 1 2	69,45	1,352 Å	4								
0 3 1	36,43	2,464 Å	4	169	133	228	141	250	196			-2 4 2	69,49	1,352 Å	4	145	185	246	301	144	188		
2 1 0	36,97	2,430 Å	4	3	4	5	6	8	2			2 4 2	69,71	1,348 Å	4								
0 0 2	38,16	2,356 Å	2	290	352	386	407	310	337			-1 5 2	69,73	1,347 Å	4								
0 1 2	39,60	2,274 Å	4	77	43	66	38	54	49			1 5 2	69,85	1,345 Å	4								
-2 0 1	40,33	2,234 Å	2									-2 0 3	70,32	1,338 Å	2								
2 0 1	40,50	2,225 Å	2									-1 6 1	70,57	1,333 Å	4								
-1 3 1	40,65	2,218 Å	4	6630	7410	9650	9810	7470	7690			-1 3 3	70,59	1,333 Å	4	1090	960	1570	1410	1150	839		
1 3 1	40,73	2,213 Å	4									1 6 1	70,63	1,332 Å	4								
2 2 0	41,27	2,186 Å	4	7	5	6	3	6	7			2 0 3	70,66	1,332 Å	2								
0 4 0	41,63	2,168 Å	2	10	1	8	0	10	0			3 4 0	70,69	1,332 Å	4								
-2 1 1	41,71	2,164 Å	4	10	22	10	14	12	24			1 3 3	70,76	1,330 Å	4								
2 1 1	41,87	2,156 Å	4	145	120	252	197	165	116			-2 1 3	71,28	1,322 Å	4	28	51	102	73	35	41		
-1 1 2	43,52	2,078 Å	4									2 1 3	71,62	1,317 Å	4								
1 1 2	43,67	2,071 Å	4	162	183	274	285	182	205			-3 2 2	71,99	1,311 Å	4	7	6	7	7	5	5		
0 2 2	43,68	2,070 Å	4									3 2 2	72,33	1,305 Å	4	7	0	7	0	5	0		
1 4 0	45,48	1,993 Å	4	20	3	10	0	10	2			-3 4 1	73,82	1,283 Å	4	144	142	266	245	179	129		
-2 2 1	45,64	1,986 Å	4	228	193	339	302	268	239			3 4 1	73,98	1,280 Å	4								
2 2 1	45,79	1,980 Å	4									-2 2 3	74,12	1,278 Å	4								
0 4 1	46,05	1,969 Å	4	124	103	154	125	82	77			2 2 3	74,45	1,273 Å	4								
-1 2 2	47,33	1,919 Å	4	88	70	108	85	105	71			0 4 3	74,53	1,272 Å	4								
1 2 2	47,47	1,914 Å	4									4 0 0	74,99	1,265 Å	2	5	0	6	1	6	1		
2 3 0	47,72	1,904 Å	4	35	51	56	73	30	66			2 6 0	75,72	1,255 Å	4	46	48	86	71	59	44		
-1 4 1	49,59	1,837 Å	4	112	44	172	47	104	41			4 1 0	75,92	1,252 Å	4								
1 4 1	49,66	1,834 Å	4									-3 3 2	76,68	1,242 Å	4	5	8	5	4	5	3		
0 3 2	49,89	1,826 Å	4	5	3	6	5	6	5			3 3 2	77,02	1,237 Å	4	5	2	5	2	5	1		
-2 3 1	51,67	1,768 Å	4	20	4	23	4	16	7			-1 4 3	77,18	1,235 Å	4	5	9	5	9	5	7		
2 3 1	51,80	1,763 Å	4									1 4 3	77,35	1,233 Å	4	5	0	7	2	7	0		
-2 0 2	52,92	1,729 Å	2									0 6 2	77,40	1,232 Å	4	5	1	7	1	7	0		
2 0 2	53,19	1,721 Å	2	2590	3010	4080	4250	2780	2980			-2 5 2	77,97	1,224 Å	2	81	106	142	155	81	84		
-1 3 2	53,21	1,720 Å	4									-4 0 1	78,02	1,224 Å	2								
1 3 2	53,34	1,716 Å	4									2 5 2	78,19	1,221 Å	2								
-2 1 2	54,04	1,695 Å	4	80	126	108	152	84	125			4 0 1	78,24	1,221 Å	2								
2 1 2	54,31	1,688 Å	4	69	59	93	92	46	57			4 2 0	78,70	1,215 Å	4								
3 1 0	55,43	1,656 Å	4	63	37	78	70	39	47			-2 3 3	78,77	1,214 Å	4	495	397	801	568	556	325		
2 4 0	55,79	1,646 Å	4	81	46	106	112	77	41			-2 6 1	78,81	1,213 Å	4								
1 5 0	56,00	1,641 Å	4	93	57	152	39	82	55			2 6 1	78,91	1,212 Å	4								
0 5 1	56,49	1,628 Å	4	7	2	6	2	6	5			-4 1 1	78,95	1,212 Å	4								
-2 2 2	57,33	1,606 Å	4									2 3 3	79,10	1,210 Å	4								
2 2 2	57,58	1,599 Å	4	587	480	879	766	616	479			3 5 0	79,12	1,209 Å	4								
0 4 2	57,74	1,595 Å	4									4 1 1	79,16	1,209 Å	4								
3 2 0	58,66	1,572 Å	4									1 7 0	79,61	1,203 Å	4								
0 0 3	58,72	1,571 Å	2	150	159	261	216	171	141			0 7 1	80,02	1,198 Å	4	55	79	157	124	64	64		
-3 1 1	58,97	1,565 Å	4									-1 6 2	80,05	1,198 Å	4								
3 1 1	59,16	1,560 Å	4									1 6 2	80,16	1,196 Å	4								
-2 4 1	59,35	1,556 Å	4									0 0 4	81,65	1,178 Å	2								
2 4 1	59,48	1,553 Å	4	514	528	814	814	499	531			-4 2 1	81,70	1,178 Å	4								
-1 5 1	59,59	1,550 Å	4									4 2 1	81,91	1,175 Å	4								
1 5 1	59,65	1,549 Å	4									-3 5 1	82,14	1,172 Å	4	343	282	581	445	382	226		
0 1 3	59,77	1,546 Å	4									3 5 1	82,31	1,170 Å	4								
-1 4 2	60,76	1,523 Å	4	22	26	25	34	7	21			0 1 4	82,56	1,168 Å	4								
1 4 2	60,89	1,520 Å	4	8	6	13	1	12	0			-1 7 1	82,68	1,166 Å	4								
-3 2 1	62,09	1,494 Å	4	89	96	128	134	87	81			0 5 3	82,73	1,166 Å	4								
3 2 1	62,27	1,490 Å	4									-3 4 2	83,12	1,161 Å	4	10	6	15	5	15	5		
-2 3 2	62,55	1,484 Å	4	10	16	10	18	10	21			4 3 0	83,28	1,159 Å	4	5	1	7	1	7	2		
-1 1 3	62,71	1,480 Å	4									3 4 2	83,44	1,157 Å	4	5	0	6	0	6	0		
2 3 2	62,80	1,478 Å	4									-3 1 3	84,79	1,142 Å	4								
0 2 3	62,87	1,477 Å	4	109	98	169	147	115	102			-1 1 4	85,12	1,139 Å	4								
1 1 3	62,89	1,477 Å	4									-2 4 3	85,16	1,138 Å	4								
3 3 0	63,82	1,457 Å	4	800	739	1150	1060	878	682			3 1 3	85,27	1,137 Å	4	180	156	295	276	202	134		
0 6 0	64,41	1,445 Å	2	501	413	646	524	418	352			0 2 4	85,29	1,137 Å	4								
2 5 0	65,15	1,431 Å																					

Tabelle 1. (Fortsetzung)

Reflexe				Intensitäten der Reflexgruppen						Reflexe				Intensitäten der Reflexgruppen									
h	k	l	2θ	d	z	Meßreihe 1		Meßreihe 2		Meßreihe 3		h	k	l	2θ	d	z	Meßreihe 1		Meßreihe 2		Meßreihe 3	
						I _{exp}	I _{th}	I _{exp}	I _{th}	I _{exp}	I _{th}							I _{exp}	I _{th}	I _{exp}	I _{th}	I _{exp}	I _{th}
-4	0	2	87,18°	1,117 Å	2							3	6	0	89,14°	1,098 Å	4	5	3	7	7	6	3
-3	2	3	87,50	1,114	4							0	7	2	89,25	1,096	4	5	3	7	4	6	3
4	0	2	87,61	1,113	2	85	124	131	179	85	94	4	4	0	89,62	1,093	4	10	37	26	48	10	25
2	7	0	87,62	1,113	4							0	3	4	89,81	1,091	4	5	1	9	1	7	1
-1	2	4	87,84	1,110	4							0	8	0	90,57	1,084	2	5	17	18	39	6	19
3	2	3	87,99	1,109	4																		
-2	6	2	88,00	1,109	4	265	229	465	345	258	176												
1	2	4	88,05	1,108	4																		
-4	1	2	88,09	1,108	4																		
2	6	2	88,22	1,107	4																		
4	1	2	88,52	1,104	4																		

stellbaren Intensitätswertes (und ein ebenso großer Intensitätsfehler) zugeordnet. Die Intensitätsfehler, nach denen bei dem Fehlerverfahren die Gewichtungsfaktoren bemessen wurden, wurden von Fall zu Fall geschätzt. Als Atomformfaktoren lagen der Rechnung diejenigen von Al³⁺ und O⁻ zugrunde¹⁴. Es wurde vorausgesetzt, daß das Al-Atom und die drei O-Atome der asymmetrischen Einheit allgemeine, vierzählige Lagen der Raumgruppe $P2_1/a$ einnehmen. Die Parameterberechnung wurde für jedes Pulverdiagramm einzeln ausgeführt.

Um die Resultate außer in bezug auf die Intensitätswerte auch hinsichtlich des Kurvenverlaufs innerhalb der Reflexgruppen prüfen zu können, wurde mit Hilfe eines hierfür entwickelten Rechen- und Zeichenprogramms¹³ das zu der gefundenen Struktur gehörige Pulverdiagramm gezeichnet (vgl. Fig. 2). Das Programm stellt jeden Einzelreflex als Gaußsche Fehlerkurve dar. Außer den zur Berechnung der Strukturdaten erforderlichen Daten sind die Wellenlänge und die als Funktion des Beugungswinkels tabellierte Halbwertsbreite in die Rechnung einzugeben. Das Diagramm wird punktweise auf die normalen Ausgabeblätter der IBM-Rechenanlage gedruckt.

Obwohl die Approximation eines Röntgenreflexes durch eine Gaußsche Fehlerkurve nicht sehr gut ist, insbesondere unter Berücksichtigung der α_1, α_2 -Aufspaltung, reicht sie hier aus. Bei höheren Genauigkeitsansprüchen muß man mit einer anderen Reflexform rechnen.

Resultate

Das Ergebnis der Parameterverfeinerung ist in Tab. 2 und Fig. 3 wiedergegeben. Der Temperaturparameter B entspricht dem Ansatz $\exp[-B/(4d^2)]$ für den Temperaturfaktor der Atomstreuamplitude (d = Netzebenenabstand). Obwohl fraglich ist, ob man den Werten von B hier eine Bedeutung für die Struktur beimessen kann, sind sie der Vollständigkeit halber angegeben. Zu jedem Atom mit der Position

¹⁴ International tables for x-ray crystallography, Vol. III. The Kynoch Press, Birmingham, 1962; p. 203.

Tabelle 2. Orts- und Temperaturparameter der Al- und O-Atome; Einzelwerte für die drei Meßreihen und Mittelwerte

Atom	Parameter	Meßreihe 1	Meßreihe 2	Meßreihe 3	Mittelwert
Al, 1	<i>x</i>	0,528 ± 0,002	0,527 ± 0,002	0,527 ± 0,002	0,527 ± 0,002
	<i>y</i>	0,167 ± 0,002	0,166 ± 0,002	0,168 ± 0,002	0,167 ± 0,002
	<i>z</i>	-0,017 ± 0,002	-0,013 ± 0,002	-0,016 ± 0,002	-0,015 ± 0,002
	<i>B</i>	2,1 ± 0,4	1,6 ± 0,3	3,0 ± 0,4	2,2 ± 0,5 Å ²
O, 2	<i>x</i>	0,366 ± 0,004	0,364 ± 0,004	0,366 ± 0,005	0,365 ± 0,004
	<i>y</i>	-0,011 ± 0,002	-0,011 ± 0,002	-0,012 ± 0,002	-0,011 ± 0,002
	<i>z</i>	0,223 ± 0,011	0,210 ± 0,008	0,212 ± 0,010	0,215 ± 0,006
	<i>B</i>	1,3 ± 0,8	2,5 ± 0,8	3,4 ± 1,0	2,4 ± 1,0 Å ²
O, 3	<i>x</i>	0,206 ± 0,005	0,202 ± 0,004	0,204 ± 0,005	0,204 ± 0,004
	<i>y</i>	0,173 ± 0,003	0,181 ± 0,003	0,173 ± 0,004	0,176 ± 0,003
	<i>z</i>	0,778 ± 0,009	0,777 ± 0,006	0,777 ± 0,007	0,777 ± 0,006
	<i>B</i>	3,0 ± 0,7	2,1 ± 0,6	4,0 ± 0,8	3,0 ± 1,0 Å ²
O, 4	<i>x</i>	0,343 ± 0,004	0,347 ± 0,003	0,343 ± 0,004	0,344 ± 0,003
	<i>y</i>	0,310 ± 0,003	0,306 ± 0,002	0,307 ± 0,003	0,308 ± 0,002
	<i>z</i>	0,229 ± 0,007	0,228 ± 0,005	0,230 ± 0,006	0,229 ± 0,006
	<i>B</i>	0,8 ± 0,6	0,2 ± 0,5	1,5 ± 0,7	0,8 ± 0,7 Å ²

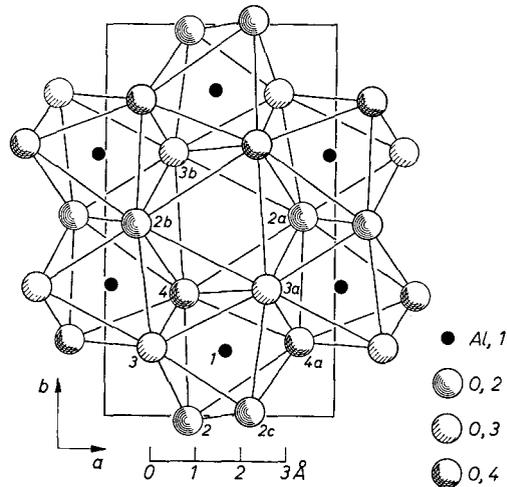


Fig. 3. Struktur des Bayerits in der Projektion parallel [001]; Al- und O-Atome. Zu verschiedenen O-Schichten gehörige Atome sind verschieden stark gezeichnet, symmetrische Atome gleichartig schraffiert. Numerierung wie in Tab. 2. Danach bilden die eingezeichneten Atome eine Schichtenfolge Al—O—O

x, y, z existieren in der Elementarzelle noch drei symmetrisch äquivalente mit den Positionen $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, z$; $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, 1 - z$ und $1 - x, 1 - y, 1 - z$.

Die Genauigkeit der Resultate läßt sich außer aus den angegebenen Parameterfehlern und den betreffenden Abweichungen zwischen den drei Meßreihen auch an Hand der berechneten und gemessenen Intensitätswerte in Tab. 1 und der entsprechenden Diagramme in Fig. 2 beurteilen. Als allgemeines Fehlermaß sei an Stelle des üblichen, aber hier nicht angebbaren R -Faktors ein ähnlicher Ausdruck verwendet:

$$R^* = \frac{\sum |I_{\text{exp}} - I_{\text{th}}|}{\sum I_{\text{exp}}}.$$

Er hat für die einzelnen Meßreihen die Werte

$$R^* = 0,12; 0,09; 0,11.$$

Diskussion

Die Struktur des Bayerits (siehe Fig. 3) ist aus Schichtpaketen aufgebaut, die annähernd senkrecht zur c -Achse liegen und aus je drei Einzelschichten in der Folge O—Al—O bestehen. Die Sauerstoffatome bilden annähernd eine hexagonale dichteste Kugelpackung. Der Gesamtaufbau des Bayerits ähnelt auf die in der Einleitung beschriebene Weise dem des Brucits. Die Gitterkonstanten c beider Strukturen unterscheiden sich um wenig mehr als 1% (Brucit: $c = 4,766 \text{ \AA}$).

Die Verzerrung der pseudo-trigonalen Anordnung gegenüber der streng trigonalen äußert sich im Pulverdiagramm (Fig. 2) besonders auffällig an den mit einem Stern gekennzeichneten Reflexen. Diese Reflexe wären bei einer trigonalen Struktur oder einer C -flächenzentrierten Struktur, in welche die trigonale bei einer bloßen Deformation der Elementarzelle überginge, nicht vorhanden.

Die Untergrundhöhe des gemessenen Diagramms in Fig. 2 ist für den Bayerit keineswegs charakteristisch, denn bei anderen Messungen, die jedoch wegen möglicher Orientierungseffekte unzuverlässig schienen, war der Untergrund wesentlich niedriger (siehe Fig. 1). Mögliche Ursache für den höheren Untergrund bei den hier gezeigten Meßergebnissen ist außer den Eigenarten der bei diesen Messungen verwendeten anderen Zähler ein geringer Feuchtigkeitsgehalt der betreffenden Proben, von dem man jedoch annehmen darf, daß er nicht in die Struktur eingebaut wird, da hinsichtlich der Reflexpositionen und abgesehen von solchen Intensitätsunterschieden, die als Orientierungseffekte gedeutet werden können, keine Differenzen gegenüber anderen Messungen bestehen.

Die O—Al—O-Schichtpakete des Bayerits ähneln in ihrem inneren Aufbau weitgehend denjenigen, aus denen auch der Hydrargillit^{15,16} aufgebaut ist. Im Hydrargillit liegen jedoch benachbarte Schichtpakete so übereinander, daß die einander berührenden beiderseitigen O-Schichten in der Projektion parallel [001] ungefähr zur Deckung kommen. Außerdem bilden erst zwei Schichtpakete eine Periode. Der Hydrargillit ist ebenfalls monoklin, mit der Raumgruppe $P2_1/n$, und die parallel [001] ausgeführten Projektionen des Bayerits (Fig. 3) und des Hydrargillits¹⁶ (Fig. 5) lassen sich annähernd zur Deckung bringen. Die b-Achsen der beiden monoklinen Strukturen liegen dann jedoch senkrecht zueinander.

In Tab. 3 sind — mit den gleichen Atombezeichnungen wie in Fig. 3 — alle Abstände zwischen nächsten Nachbaratomen im Bayerit zusammengestellt. Neben den Al—O-Abständen (VI) sind fünf Typen von O—O-Abständen unterschieden: Gemeinsame Kanten zweier Al-zentrierter O-Oktaeder (I), Kanten nur eines solchen Oktaeders in einer O-Schicht (III) und zwischen zwei O-Schichten desselben O—Al—O-

Tabelle 3. *Atomabstände im Bayerit*. Ein Strich (') hinter der Atombezeichnung bedeutet, daß die z-Koordinate des Atoms $z - 1$ statt z ist

I.		II.		III.	
Atome	Abstand	Atome	Abstand	Atome	Abstand
2—2c'	2,46 ± 0,04 Å	3'—2	2,75 ± 0,04 Å	3—2c	2,61 ± 0,03 Å
3'—4	2,52 ± 0,04	4—3a'	2,81 ± 0,04	4—4a	2,72 ± 0,03
		4—2b'	2,82 ± 0,04	3—2b	2,74 ± 0,04
				4—2	2,77 ± 0,03
				3—3a	2,84 ± 0,03
				2—4a	3,00 ± 0,03
IV.		V.		VI.	
Atome	Abstand	Atome	Abstand	Atome	Abstand
4—2a	3,17 ± 0,03 Å	3—4	2,92 ± 0,04 Å	1—2c'	1,74 ± 0,03 Å
4—3b	3,20 ± 0,04	2—2c	3,01 ± 0,04	1—3a'	1,90 ± 0,03
3b—2a	3,22 ± 0,03	4—3a	3,16 ± 0,04	1—3'	1,90 ± 0,03
		2—3	3,21 ± 0,04	1—4	1,92 ± 0,03
		4—2b	3,24 ± 0,04	1—4a	1,98 ± 0,03
				1—2	2,06 ± 0,03

¹⁵ H. SAALFELD, Strukturen des Hydrargillits und der Zwischenstufen beim Entwässern. N. Jb. Miner., Abhandl. **95** (1961) 3—87.

¹⁶ H. D. MEGAW, The crystal structure of hydrargillite, Al(OH)₃. Z. Kristallogr. **87** (1934) 185—204.

Tabelle 4. Mittelwerte der verschiedenen Abstandstypen im Hydrargillit¹⁶ und im Bayerit

Abstandstyp Abstand im	I	II	III	IV	V	VI
Hydrargillit	2,49	2,77	2,79	3,20	2,79	1,89 Å
Bayerit	2,49	2,79	2,78	3,20	3,11	1,92 Å

Schichtpaketes (II), Kanten eines leeren O-Oktaeders in einer O-Schicht (IV) und Abstände zwischen O-Atomen verschiedener Schichtpakete (V).

Die Abstände stimmen weitgehend mit analogen Abständen im Hydrargillit¹⁶ und auch im Diaspor, AlOOH¹⁷, überein. Tab. 4, in der die Mittelwerte der verschiedenen Abstandstypen angegeben sind, demonstriert dies bezüglich des Hydrargillits, wobei erwartungsgemäß die Abstände des Typs V eine Ausnahme bilden.

Hervorgehoben sei, daß die gemeinsamen Kanten Al-zentrierter Oktaeder (I) im Bayerit und im Hydrargillit besonders kurz sind, was auch im Diaspor sowie im Rutil, Anatas, Brookit und Korund seine Parallelen hat. Besonders lang sind im Bayerit dagegen die Kanten des Al-fernsten, den Punkt $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ umgebenden Oktaeders. Dieses ist mit den Kantenlängen, deren Unterschiede gegenüber dem Mittelwert 3,20 Å innerhalb der Fehlergrenze liegen, auffallend regelmäßig gebaut.

Bemerkung zu den Wasserstoffpositionen

Der Aufbau des Al—O-Gerüsts gibt keinen Hinweis auf die H-Positionen. Für den Hydrargillit folgerten BERNAL und MEGAW¹⁸ aus der Kürze der O—O-Abstände des Typs V, daß dort H-Brücken vorlägen, wozu allerdings spätere Protonenspinresonanz-Messungen von KROON und VAN DER STOLPE⁹ in Widerspruch stehen. Ein analoger Schluß von EWING¹⁷ bezüglich H-Brücken im Diaspor (O—O-Abstand 2,650 Å) ist durch Neutronenbeugungsmessungen von BUSING und LEVY¹⁹ bestätigt worden. Im Bayerit sind aber von denjenigen O—O-Verbindungsstellen, die nicht Kanten Al-zentrierter Oktaeder sind und auf denen sich deshalb H-Brücken befinden könnten, nur O(3)—O(4)

¹⁷ F. J. EWING, The crystal structure of diaspor. *J. Chem. Physics* **3** (1935) 203—207.

¹⁸ J. D. BERNAL and H. D. MEGAW, The function of hydrogen in intermolecular forces. *Proc. Roy. Soc. [London] A* **151** (1935) 384—420.

¹⁹ W. R. BUSING and H. A. LEVY, A single crystal neutron diffraction study of diaspor, AlO(OH). *Acta Crystallogr.* **11** (1958) 798—803.

und $O(2)-O(2c)$ für H-Brücken nicht eindeutig zu lang. Ihre Längen liegen jedoch an der oberen Grenze der Abstandswerte, bei denen in anderen Substanzen noch H-Brücken gefunden wurden^{20,21}.

Mit dem Ziel der Wasserstoff-Lokalisierung wurden Neutronenbeugungsmessungen an normalem und deuteriertem Bayerit durchgeführt. Das deuterierte Bayeritpulver stammte ebenfalls aus der Herstellung nach dem Verfahren von SCHMÄH, wobei das verwendete Wasser 99,66 Mol-% D_2O enthielt. Das Röntgendiagramm des deuterierten Bayerits war mit dem des normalen identisch.

Mit dem Neutronen-Pulverdiagramm des deuterierten Bayerits wurden mit Hilfe des oben beschriebenen Zeichenprogramms verschiedene Modelle für die D-Anordnung geprüft und auf die gleiche Weise wie die Al- und O-Positionen verfeinert. Das Diagramm des normalen Bayerits war wegen des hohen Untergrundes und der kleinen Streuamplitude des H-Kernes für eine Parameterverfeinerung nicht geeignet.

Das Resultat der Verfeinerung (siehe Tab. 5 und Fig. 4) ist jedoch noch mit Unsicherheit behaftet. Die Genauigkeit ist dadurch beeinträchtigt, daß infolge stärkerer Reflexüberlappungen im Neutronendiagramm nur 50 Reflexgruppen aufgelöst werden konnten. Eine weitere Erschwerung bedingte der auch bei der deuterierten Probe nicht unbeträchtliche Untergrund. Da dieselbe Probe im Röntgendiagramm einen sehr niedrigen Untergrund zeigte (etwa wie in Fig. 1) und da außerdem der Untergrund beim $Mg(OD)_2$, das mit schwerem Wasser gleicher Qualität hergestellt worden war, auf demselben Neutronendiffraktometer wesentlich niedriger ausfiel, ist als Ursache für den hohen Untergrund eine gewisse statistische Unordnung der Wasserstoffatome nicht auszuschließen. Bei der Parameterverfeinerung wurde jedoch nur mit festen D-Positionen gerechnet. Für die Berücksichtigung einer statistischen Verteilung und für die damit verbundene größere Parameterzahl würden Anzahl und Genauigkeit der vorliegenden Meßdaten nicht ausreichen. Dies trifft auch bei einer Symmetrierniedrigung der D-Positionen zu.

Bei den geprüften Strukturmodellen wurde der O—D-Abstand jeweils mit ca. 1,0 Å angenommen. Die drei unabhängigen D-Kerne erhielten zumeist Lagen zwischen den O—Al—O-Schichtpaketen und dabei unter anderen folgende, der Symmetrie $P2_1/a$ entsprechende Orientierungen gegenüber den O-Atomen des zentralen O-Oktaeders:

²⁰ G. E. BACON, Applications of neutron diffraction in chemistry. Pergamon Press, Oxford, London, New York, Paris, 1963; p. 47.

²¹ M. ATOJI and R. E. RUNDLE, Neutron diffraction study of gypsum, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. J. Chem. Physics 29 (1958) 1306—1311.

- (1) Verbindungslinien O—D in c -Richtung (wie im Brucit),
- (2) D-Kerne auf den Raumdiagonalen des Oktaeders,
- (3) ein Kern wie (1), zwei Kerne wie (2),
- (4) zwei Kerne wie (1), ein Kern wie (2).

Bei den Modellen (3) und (4) wurden jeweils verschiedene Verteilungen geprüft.

Keines der geprüften Modelle führte zu einem passenden theoretischen Pulverdiagramm, und Verfeinerungen dieser Modelle endeten jeweils mit völlig anderen D-Anordnungen. Die besten Resultate liefert

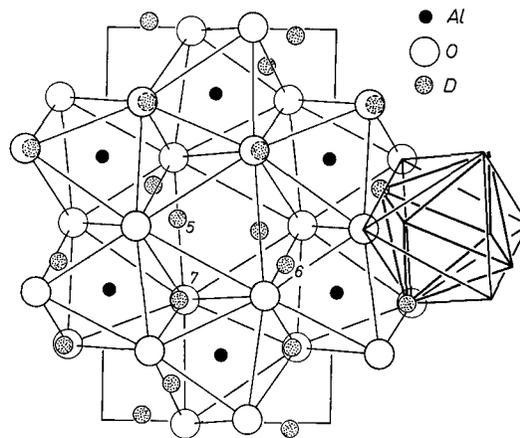


Fig. 4. Struktur des Bayerits einschließlich der D-Atome gemäß Tab. 5. Projektion parallel [001]

Tabelle 5. Ortsparameter x, y, z der D-Kerne und Abstände r (O, D) zum nächsten O-Kern. Parameterfehler 1 bis 2 Einheiten der letzten Stelle. Abstandsfehler einige Prozent

Atom (Kern)	x	y	z	r (O, D)
5	0,32	0,52	0,77	0,95 Å
6	0,79	0,40	0,73	0,83
7	0,32	0,31	0,39	0,77

Tabelle 6. Kleinste D—D-Abstände im zentralen D-Oktaeder. Die Atome 5', 6', 7' sind die zu 5, 6, 7 zentrosymmetrischen

Atome	5—6	5—7	5—6'	5—7'	6—7	6—7'
Abstand	2,6	2,5	2,6	2,5	3,0	2,6 Å

eine Verfeinerung der Modelle (2) und (3). In beiden Fällen ergeben sich ungefähr die gleichen, in Fig. 4 und Tab. 5 beschriebenen D-Positionen, mit denen man ein Pulverdiagramm errechnet, das in den wesentlichen Punkten mit dem gemessenen übereinstimmt (vgl. Fig. 5). Ansätze mit D-Positionen geringerer Symmetrie — beispielsweise mit einer Aufteilung der sechs zu dem zentralen O-Oktaeder gehörigen D-Atome im Verhältnis 3:3 auf die Möglichkeiten (1) und (2) — oder mit den D-Atomen in den Al-Schichten ergeben deutlich schlechtere Resultate.

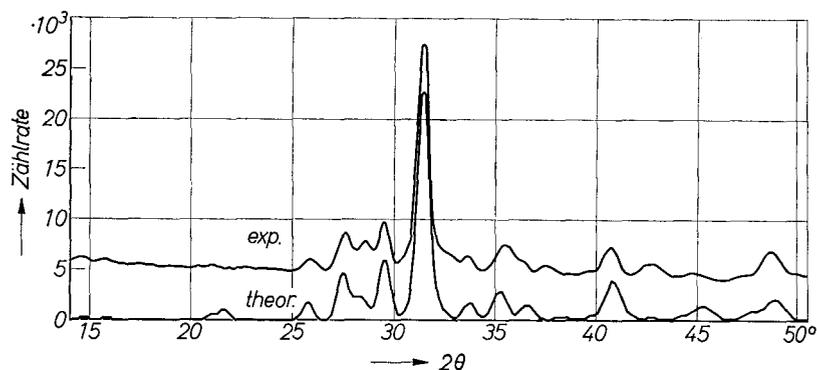


Fig. 5. Ausschnitt aus dem gemessenen und dem berechneten Neutronen-Pulverdiagramm des deuterierten Bayerits, $\text{Al}(\text{OD})_3$. Wellenlänge $1,20 \text{ \AA}$. Messung und Berechnung der Diagramme punktweise in Schritten von $0,1^\circ$. Meßdauer pro Punkt ca. 6,6 Minuten

Nach Fig. 4 und Tab. 5 liegt das D-Atom 5 *ungefähr* in einer O-Schicht innerhalb eines zwei O-Oktaedern gemeinsamen O-Dreiecks, während die anderen D-Atome tetraedrische Lücken *zwischen* den O—Al—O-Schichtpaketen besetzen. Das hier dargestellte Resultat widerspricht unserer früher geäußerten Vermutung²², daß ein Teil der Wasserstoffatome in Brückenbindungen angelagert sei. Die O—D-Abstände sind, wenn man die möglichen Fehler und eine scheinbare Verkürzung durch stark anisotrope thermische Schwingungen²³ berücksichtigt, mit sonst bekannten Werten vergleichbar. Als Anordnungsschema der D-Atome ist ein gegenüber dem O-Oktaeder verdrehtes und etwas verzerrtes Oktaeder erkennbar (vgl. Fig. 4 und

²² H. O'DANIEL, F. ZIGAN, R. ROTHBAUER, H. BARTL und H. J. KUZEL, Neutronenbeugungsuntersuchungen von Brucit $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{Mg}(\text{OD})_2$ und von Bayerit $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Al}(\text{OD})_3$. Acta Crystallogr. **21**, Suppl. (1966) A 66.

²³ W. R. BUSING and H. A. LEVY, Neutron diffraction study of calcium hydroxyde. J. Chem. Physics **26** (1957) 563—568.

Tab. 6). Die dargestellte Anordnung hat gegenüber den anderen geprüften Modellen den Vorzug gleichmäßigerer D—D-Abstände.

Wegen der noch bestehenden Unsicherheit der Resultate, die sich auch in einigen Diskrepanzen in Fig. 5 bemerkbar macht, soll die Arbeit zur Bestimmung der Wasserstoffpositionen weitergeführt werden. Da die genannten Schwierigkeiten im wesentlichen durch die unvermeidlichen Reflexüberlappungen bei der Pulvermethode bedingt sind, lassen sich zuverlässige Resultate unter Umständen nur dann gewinnen, wenn es in Überschreitung der bisherigen Möglichkeiten gelingt, für Röntgen- und Neutronenbeugung geeignete Bayerit-Einkristalle zu finden oder herzustellen²⁴.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Mittel. Der Gesellschaft für Kernforschung in Karlsruhe danken wir für die Bereitstellung des Neutronendiffraktometers am Reaktor FR 2, dem Deutschen Rechenzentrum in Darmstadt für die Ausführung der Rechnungen. Nicht zuletzt danken wir Herrn Dr. H. BARTL für wertvolle Diskussionen.

²⁴ Hierbei wären wir für jeden möglichen Hinweis dankbar.