

Verfeinerung der Struktur von Azurit, $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$, durch Neutronenbeugung

Von F. ZIGAN und H. D. SCHUSTER

Institut für Kristallographie der Universität Frankfurt am Main

(Eingegangen am 12. November 1971)

Abstract

Positional and anisotropic temperature parameters are refined using 482 observed reflection intensities. Application of an angle-independent extinction correction — minimum extinction factor 0.6 — yields $R = 0.024$.

Three different angle-independent extinction-correction functions prove to be about equally good when applied, while a theoretical comparison with the limiting cases $2\theta = 0$ and $2\theta = \pi$ predicts different suitability.

The proton is located on one of four tetrahedral bond directions at the hydroxyl-oxygen atom. No hydrogen bond is indicated in the proton position.

Auszug

Die Verfeinerung aller Ortsparameter und anisotropen Temperaturparameter mit 482 beobachteten Reflexintensitäten konvergiert unter Anwendung einer winkelunabhängigen Extinktionskorrektur — Extinktionsfaktor bis 0,6 — bei $R = 0,024$.

Drei verschiedene winkelunabhängige Extinktionskorrekturfunktionen erweisen sich in der Anwendung als ungefähr gleichgut, obwohl ein theoretischer Vergleich mit den Grenzfällen $2\theta = 0$ und $2\theta = \pi$ unterschiedliche Eignung voraussagt.

Das Proton besetzt eine von vier tetraedrischen Bindungsrichtungen am Hydroxyl-Sauerstoffatom. Für eine Wasserstoffbrückenbindung gibt es in der Protonenposition kein Anzeichen.

Einleitung

Die Kristallstruktur des Azurit, $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$, wurde 1958 von GATTOW und ZEMANN durch Röntgenuntersuchung bestimmt¹. Danach gehört die Struktur zur Raumgruppe $P2_1/c$ (Auslöschungen:

¹ G. GATTOW und J. ZEMANN, Neubestimmung der Kristallstruktur von Azurit, $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$. Acta Crystallogr. **11** (1958) 866–872.

$0k0$ mit ungeradem k , $h0l$ mit ungeradem l) und hat die Zelldimensionen

$$a = 5,00 \text{ \AA}; b = 5,85 \text{ \AA}; c = 10,35 \text{ \AA}; \beta = 92^\circ 20'.$$

Eine Elementarzelle enthält zwei Formeleinheiten: zwei Cu-Atome in spezieller 2-zähliger, vier Cu-Atome in allgemeiner 4-zähliger Lage, alle planar quadratisch umgeben von je vier O-Atomen. Von diesen sind je zwei Angehörige einer CO_3 -Gruppe, je zwei — drei Cu-Atomen benachbarte — Partner eines H-Atoms. Die zunächst auf Grund strukturchemischer Überlegungen vermuteten H-Positionen² konnten 1965 von TILLMANNs und ZEMANN durch Messung des Ultrarot-Pleochroismus verifiziert werden³. Zur weiteren Verfeinerung unterzogen wir einen Azurit-Einkristall einer Neutronenbeugungsuntersuchung.

Bei einer ersten derartigen Untersuchung hatte SCHUSTER⁴ zwar die von TILLMANNs und ZEMANN angegebene OH-Bindungsrichtung im Prinzip bestätigt, jedoch mit einer Abweichung von ca. 10° , welche deutlich die für die Ultrarotmessung angegebene Fehlergrenze überschreitet. Die deshalb erwünschte größere Zuverlässigkeit einer neuen Untersuchung erforderte unter anderem eine sorgfältige Extinktionskorrektur. Bei deren Berechnung gingen wir davon aus, daß reine Sekundärestinktion vorlag und daß außerdem die Abhängigkeit vom Beugungswinkel und von der Kristallorientierung vernachlässigt werden durfte. Die für diesen Fall von ZACHARIASEN 1967 angegebene Korrekturformel⁵ beruht, wie zunächst WERNER⁶ und später ausführlicher ZIGAN⁷ nachwies, auf einer fehlerhaften Lösung des Beugungsproblems. Deshalb vermieden wir zunächst ihre Anwendung. In der genannten Arbeit erörterte ZIGAN u.a. ein die Riemannsche Integrationsmethode nutzendes Lösungsverfahren, das eventuell als

² J. ZEMANN, Die Kristallchemie des Kupfers. Fortschr. Mineral. **39** (1961) 59—68.

³ E. TILLMANNs und J. ZEMANN, Messung des Ultrarot-Pleochroismus von Mineralien. I. Der Pleochroismus der OH-Streckfrequenz in Azurit. N. Jahrb. Miner., Monatsh. **1965** 228—231.

⁴ H. D. SCHUSTER, Untersuchung der Kristallstruktur von Azurit, $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ mit Neutronenstrahlen. Diplomarbeit Frankfurt, 1969.

⁵ W. H. ZACHARIASEN, A general theory of x-ray diffraction in crystals. Acta Crystallogr. **23** (1967) 558—564.

⁶ S. A. WERNER, On ZACHARIASEN's 1967 paper on the general theory of x-ray diffraction in crystals. Acta Crystallogr. A **25** (1969) 639.

⁷ F. ZIGAN, Ein Beitrag zur mathematischen Behandlung der Sekundärestinktion. N. Jahrb. Miner., Monatsh. **1970**, 374—384.

Grundlage einer Korrekturformel dienen könnte. Da die betreffende Lösung noch nicht vorliegt, verwendeten wir schließlich eine einfache halbempirische Korrekturformel und führten außerdem eine vergleichende Rechnung mit der Formel von ZACHARIASEN aus. Beide Rechnungen führten trotz der bestehenden Mängel auf die gleiche befriedigende Zuverlässigkeit.

Die neue Strukturuntersuchung reproduzierte — insbesondere hinsichtlich des Wasserstoffs — unsere ersten Resultate. Inzwischen haben ZEMANN und BERAN⁸ die Ultrarotuntersuchung mit einer anderen Probe wiederholt und das alte Resultat korrigiert. Danach stimmt die OH-Schwingungsrichtung mit der von uns gefundenen OH-Bindungsrichtung überein. Die früher von uns⁹ in Betracht gezogene Möglichkeit, daß diese beiden Richtungen merklich auseinanderfallen¹⁰, ist also beim Azurit offenbar nicht verwirklicht.

Experimentelles

Die bei Raumtemperatur untersuchte Probe ist ein natürlicher Azurit-Einkristall aus Tsumeb, begrenzt von mehreren natürlichen Flächen der Zone [010] und zwei parallel zu (010) geschliffenen Flächen, mit 0,139 g Masse und ca. 4 mm Durchmesser und Höhe. Mehrmaliges Eintauchen in flüssigen Stickstoff sollte die Extinktion herabsetzen, hatte aber keine entsprechende Wirkung. Eine quantitative spektroskopische Analyse bestätigte die weitgehende chemische Reinheit der Probe¹¹.

Bei einer Verfeinerung der Zellparameter durch Röntgenuntersuchung einer Azurit-Pulverprobe fanden wir die Werte

$$a = 5,0109(5), \quad b = 5,8485(6), \quad c = 10,345(2) \text{ \AA}; \quad \beta = 92,43(3)^\circ$$

(in Klammern die Fehler der letzten Stelle). Mit diesen Werten wurden die Reflexpositionen für das Neutronendiffraktometer berechnet¹².

⁸ A. BERAN und J. ZEMANN, private Mitteilung, 1971.

⁹ F. ZIGAN und D. SCHUSTER, Neutronenbeugungsmessungen am Azurit, $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$. 12. Diskussionstagung der Sektion für Kristallkunde der DMG, Referat in Z. Kristallogr. **134** (1971) 478.

¹⁰ G. C. PIMENTEL and A. L. McCLELLAN, *The hydrogen bond*. W. H. Freeman & Co., San Francisco and London, 1960, 117.

¹¹ Für die Analyse danken wir Herrn Dr. E. MURAD.

¹² Rechenprogramm von R. ROTHBAUER, Vgl. dazu die Arbeit: Diffraktometerwinkel für blättchenförmige Kristalle. N. Jahrb. Miner. Monatsh. **1969**, 241—254.

Die Neutronenbeugungsmessungen führten wir aus mit einem automatischen Neutronen-Vierkreisdiffraktometer (mechanischer Teil von MAN, Steuerung von DIETZ) am Reaktor FR2 des Kernforschungszentrums Karlsruhe. Alle Kreise dieses Diffraktometers sind in Schritten von $0,01^\circ$ verstellbar. Die Reflexe wurden mit ω - 2θ -Kopplung vermessen, mit variabler Schrittweite derart, daß ca. 10 Schritte auf die volle Halbwertsbreite entfielen.

Bei einer Neutronen-Wellenlänge von $1,039 \text{ \AA}$ wurden bis zum Beugungswinkel $2\theta = 100^\circ$ mit wenigen, durch Betriebsstörungen verursachten Ausnahmen alle unabhängigen Reflexe $0kl$, $h0l$, $hk0$, $1kl$, $h1l$, $hk1$ untersucht. Das ergab 48 unabhängige Intensitätswerte¹³. Nach jeweils 15–20 Messungen wurden ein Testreflex und ein zum vorhergehenden symmetrischer Reflex gemessen. Darüber hinaus haben wir auf die Beobachtung symmetrisch äquivalenter Reflexe verzichtet. Von den in der Raumgruppe $P2_1/c$ ausgelöschten Reflexen wurden einige (darunter alle $0k0$ mit ungeradem k) probehalber aufgenommen. Ihre ausnahmslos sehr kleinen Intensitäten haben wir dem Strahlanteil mit halber Wellenlänge sowie eventueller Umweganregung zugeschrieben.

Strukturverfeinerung

Mit den 482 beobachteten Intensitätswerten I_o^* werden die Strukturparameter in drei Stufen verfeinert. Zunächst werden ohne Extinktionskorrektur Strukturfaktorbeiträge $|F_o^*|$ berechnet, mit denen das von GATTOW und ZEMANN angegebene Strukturmodell in sechs Zyklen durch Minimalisierung von $\sum(|F_o^*| - |F_c|)^2$ verfeinert wird^{14,15}. Das Resultat ist eine Struktur mit theoretischen Struktur-faktoren F_{c1} und theoretischen extinktionsfreien integralen Intensitäten I_{c1} . Der Zuverlässigkeitsindex hat den Wert

$$R_1 = \frac{\sum |F_o^*| - |F_{c1}|}{\sum |F_o^*|} = 0,098.$$

¹³ Auswertungsprogramm von H. BARTL und W. SCHUCKMANN, vgl. dazu die Arbeit: Ein Beitrag zur Datenreduktion. N. Jahrb. Miner., Monatsh. **1966**, 126–130.

¹⁴ Rechenprogramm: W. R. BUSING, K. O. MARTIN and H. A. LEVY, ORFLS, a FORTRAN crystallographic least-squares program. Oak Ridge National Laboratory, Contract No. W-7405-eng-26 (1962).

¹⁵ Rechenprogramm, J. M. STEWART and D. F. HIGH, X-Ray-63 Program System for x-ray crystallography for the IBM 709-7090-7094. University of Maryland, College Park (1965).

Die zweite Stufe berücksichtigt die Extinktion mit der weiter unten diskutierten Korrekturformel

$$I_c^* = a_0 + I_c (1 + a_2 I_c + a_3 I_c^2 + a_4 I_c^3), \quad (1)$$

I_c = extinktionsfreie theoretische integrale Intensität,

I_c^* = extinktionsbehaftete theoretische integrale Intensität.

Mit diesem Ansatz werden in 10 Zyklen die Strukturparameter und die Koeffizienten a_i gemeinsam so verfeinert¹⁶, daß $\sum w(I_o^* - I_c^*)^2$ minimal wird, wobei die I_c nach Vorgabe der Anfangswerte I_{c1} die Endwerte I_{c2} annehmen. Als Gewichtungsfaktoren verwenden wir $w = 1/\sigma_I^2$ mit $\sigma_I^2 = (0,05 \cdot I_o^*)^2 + I_{\min}^2 + \sigma_{\text{stat}}^2$ (I_{\min} = kleinste beobachtete Intensität, σ_{stat} = Fehler aus der Zählstatistik)¹⁷. Strukturparameter und extinktionsfreie Intensitäten der resultierenden Struktur seien F_{c2} und I_{c2} . Die a_i sind u. a. abhängig von der Skalierung der Intensitätswerte. Bei der hier verwendeten (der die Koordinatenwerte in Fig. 3 entsprechen) ergeben sich die Koeffizienten

$$a_0 = 21,6; a_2 = -1,166 \cdot 10^{-4}; a_3 = 9,720 \cdot 10^{-9}; a_4 = -3,002 \cdot 10^{-13}.$$

Für die Rechnung in der dritten Stufe, die nur aus programmtechnischen Gründen anschließt, betrachten wir

$$\frac{I_{c2}}{I_{c2}^*} I_o^* = I_o$$

als beobachtete extinktionsfreie Intensitäten und definieren die auf übliche Weise daraus berechneten Werte $|F_o|$ als beobachtete Strukturparameterbeträge. Mit diesen folgen weitere Verfeinerungszyklen wie in der ersten Stufe. Strukturparameter und extinktionsfreie Intensitäten dieser endgültigen Struktur seien F_{c3} und I_{c3} . Der entsprechende, analog zu R_1 definierte Zuverlässigkeitsindex hat den Wert

$$R_3 = 0,024.$$

Die letztgenannten $|F_o|$ und die F_{c3} sind in Tab. 1 angegeben.

¹⁶ Rechenprogramm, P-KLQU, Methode der kleinsten Quadrate (BUSING, LEVY, PENN), Rechenprogramm betreut von Dr. W. H. PENN, Deutsches Rechenzentrum, Darmstadt.

¹⁷ Gewichtssystem nach R. ROTHBAUER, Vgl. dazu die Arbeit: Untersuchung eines $2M_1$ -Muskovits mit Neutronenstrahlen. N. Jahrb. Miner., Monatsh. 1971, 143–154.

Nach dem gleichen Verfahren verläuft eine zweite Rechnung, bei der eine Korrektur mit dem Extinktionsfaktor nach ZACHARIASEN⁵ Verwendung findet:

$$I_c^* = a_0' + \frac{I_c}{\sqrt{1 + 2\beta I_c}}. \quad (1a)$$

Das liefert mit den Korrekturparametern

$$a_0' = 19,2; \quad \beta = 1,618 \cdot 10^{-4}$$

ohne wesentliche Unterschiede wieder die zuerst berechnete Struktur und ebenfalls $R_3 = 0,024$.

Die verwendeten Streulängen betragen¹⁸:

$$\text{H: } -0,378; \quad \text{C: } 0,661; \quad \text{O: } 0,578; \quad \text{Cu: } 0,790 [10^{-12} \text{ cm}].$$

Allerdings werden — u. a. wegen möglicher Substitution einiger Atomarten — die Besetzungswahrscheinlichkeiten der Cu-, H- und O(4)-Atome mitverfeinert, was einer Verfeinerung der Streulängen entspricht. Die daraus u. a. resultierende effektive Streulänge des Kupfers kommt mit $0,767 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$ neueren Angaben¹⁹ ($0,76 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$) wesentlich näher als der Ausgangswert.

Beschreibung und Diskussion der Struktur

Die unter Verwendung der Korrekturformel (1) berechneten Parameter der symmetrisch nichtäquivalenten Atome sind in Tab. 2 angegeben. Zwei Projektionen der Struktur zeigt Fig. 1. Hier und im folgenden sind Atome A in symmetrisch äquivalenten Lagen folgendermaßen benannt (A = Cu(1), Cu(2), C, . . .):

$$\begin{array}{ll} \text{A} : & x, y, z; \quad \text{A}'' : 1-x, 1-y, 1-z; \\ \text{A}' : & 1-x, y + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}-z; \quad \text{A}''' : \quad x, \frac{1}{2}-y, z + \frac{1}{2} \text{ außer für O(4), H;} \\ \text{A}' : & 1-x, y - \frac{1}{2}, \frac{1}{2}-z; \quad \text{A}''' : \quad x, \frac{3}{2}-y, z + \frac{1}{2} \text{ für O(4), H.} \end{array}$$

Diese Atome liegen in derselben Zelle. Atome in Nachbarzellen tragen die Kennzeichnung:

$$\text{A(a): } x-1, y, z; \quad \text{A(b): } x, y-1, z; \quad \text{A(d): } x-1, y-1, z$$

(analog für A', A'', A''').

¹⁸ International tables for x-ray crystallography, III. The Kynoch Press, Birmingham (1962).

¹⁹ The Neutron Diffraction Commission: Coherent neutron scattering amplitudes. Acta Crystallogr. A **25** (1969) 391–392.

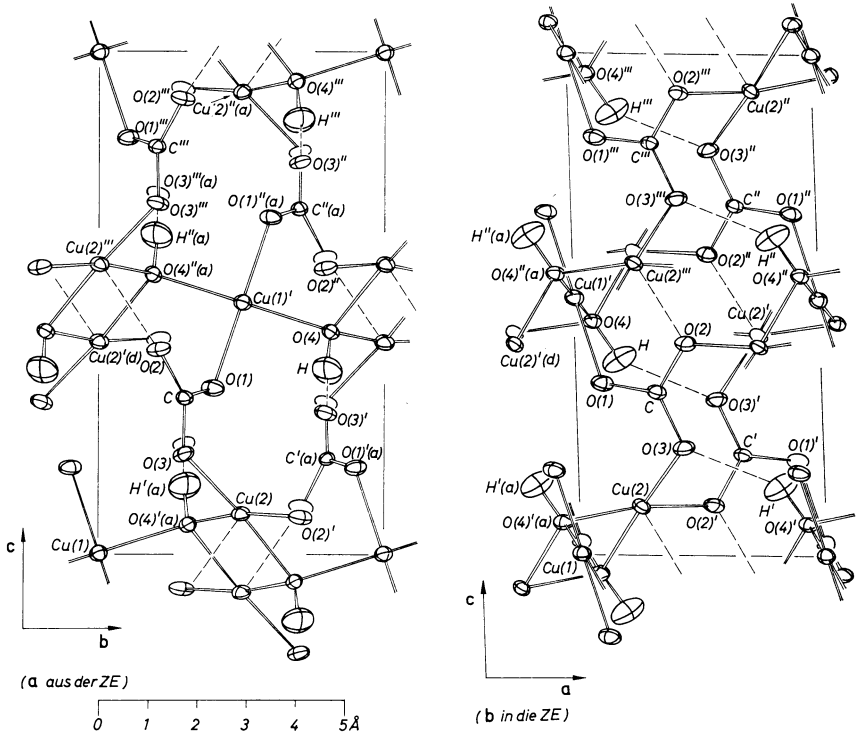


Fig. 1. Projektionen der Struktur senkrecht auf (100) und unter 92° auf (010). (Die leichte Abweichung von den üblichen Projektionsrichtungen verhindert, daß die parallel [100] bzw. [010] aufeinanderfolgenden Atome sich decken.) Die Schwingungsellipsoide umgrenzen 74% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Doppelstriche: Bindungen der CO₃-Gruppe und der planar-quadratischen Koordinationen um Cu(1) und Cu(2). Gestrichelt: Bindung von Cu(2) zur fünften Koordinationsstelle O(2) und lange Bindung der Wasserstoffbrücke

Die Struktur ist aufgebaut aus CO₃-Gruppen sowie Koordinationspolyedern um Cu(1) und Cu(2), in denen jeweils vier O-Atome planar quadratisch um die Cu-Atome liegen. Bezüglich der ausführlichen Beschreibung verweisen wir auf GATTOW und ZEMANN¹. Tab. 3 gibt Atomabstände und Bindungswinkel an. Darin sind als Nachbarn des Cu(1)' die gleichen Atome aufgezählt wie bei den genannten Autoren. Der Cu(2)'''-Koordinationspolyeder haben wir noch O(1)''(d) hinzugerechnet. Sein Abstand vom Cu-Atom ist zwar um 12% größer als der des O(1)''', aber seine Abstände zu den O-Atomen der planar quadratischen Koordination sind gleichmäßiger und ihr Maximalwert gegenüber dem des O(1)''' nur 20% größer. Die O-Atome dieser quadratischen

Koordination liegen mit dem Cu(2)-Atom nicht genau in einer Ebene, was daraus hervorgeht, daß ihre am Cu(2)-Atom gemessenen Winkel gegen O(2) alle deutlich kleiner als 90° sind. Dagegen ist wegen des Inversionszentrums im Cu(1)-Atom dessen Viererkoordination ideal planar.

Die Atomparameter stimmen weitgehend überein mit denen in der Arbeit von GATTOW und ZEMANN. Außerhalb des dort genannten Fehlerbereichs (0,004) liegen einige Sauerstoff-Ortsparameter [besonders x von O(4), y von O(2)]. Ein hier nicht im einzelnen beschriebener Vergleich zeigt die Tendenz, daß mit unseren Daten einige Koordinationen der ideal regelmäßigen etwas näher kommen. Dies gilt für die CO₃-Gruppe, die Viererkoordinationen der beiden Cu-Atome und die Lage des O(2) am Cu(2)'''. Die verbleibenden Abweichungen von der Idealkoordination liegen in allen Fällen außerhalb der Fehlergrenze.

Tabelle 2a. *Relative Lageparameter x, y, z und Temperaturparameter β_{ij}*
 {Temperaturfaktor = $\exp [-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$ }
 Zusätzlich sind noch die isotropen Temperaturparameter B angegeben, die aus einer anderen Verfeinerung folgen. Eingeklammerte Ziffern (auch in den anderen Tabellen): Fehler der letzten Dezimalstelle

Atom	x	y	z	B
Cu(1)	0	0	0	0.56 Å ² (6)
Cu(2)	0.2502 (2)	0.4986 (1)	0.08340 (6)	0.64 (4)
C	0.3289 (2)	0.2999 (2)	0.31827 (7)	0.59 (4)
O(1)	0.1036 (3)	0.3995 (2)	0.33158 (9)	0.90 (4)
O(2)	0.4501 (3)	0.2080 (2)	0.41727 (9)	0.79 (4)
O(3)	0.4313 (3)	0.2960 (2)	0.20736 (9)	0.75 (4)
O(4)	0.0727 (2)	0.8115 (2)	0.44530 (9)	0.76 (5)
H	0.1802 (5)	0.8005 (4)	0.3694 (2)	1.71 (9)

Tabelle 2a. (Fortsetzung)

Atom	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Cu(1)	0.0075 (5)	0.0043 (3)	0.00112 (8)	-0.0016 (5)	0.0003 (1)	0.0003 (1)
Cu(2)	0.0063 (3)	0.0050 (2)	0.00113 (6)	-0.0005 (3)	-0.00065 (9)	0.00040 (7)
C	0.0082 (4)	0.0050 (2)	0.00098 (6)	0.0017 (4)	-0.0002 (1)	0.00009 (9)
O(1)	0.0124 (5)	0.0095 (3)	0.00129 (6)	0.0053 (5)	-0.00001 (9)	-0.0004 (1)
O(2)	0.0100 (4)	0.0095 (3)	0.00115 (6)	0.0040 (5)	0.0002 (1)	0.0008 (1)
O(3)	0.0104 (4)	0.0092 (3)	0.00128 (6)	0.0032 (6)	0.0006 (1)	0.0010 (1)
O(4)	0.0082 (4)	0.0053 (3)	0.00151 (8)	0.0010 (4)	-0.0002 (1)	-0.0005 (1)
H	0.023 (1)	0.0157 (7)	0.0034 (2)	-0.001 (1)	0.0040 (3)	-0.0010 (3)

Tabelle 2b. Effektive, mit den verfeinerten Besetzungswahrscheinlichkeiten berechnete Streulängen der Atome Cu(1), Cu(2), O(4) und H

	Cu(1)	Cu(2)	O(4)	H	
b	0,767 (6)	0,766 (5)	0,586 (5)	-0,368 (5)	(10^{-12} cm)

Die in dieser Untersuchung in erster Linie interessierende Lage des Protons ist in Fig. 2 besonders dargestellt. Das Proton besetzt eine von vier tetraedrischen Bindungsrichtungen am Atom O(4)''(a). Auf den drei anderen Richtungen liegen Cu-Atome in etwa gleichen Abständen. Die Standardabweichung der sechs Bindungswinkel vom idealen Tetraederwinkel ($109,47^\circ$) beträgt $5,7^\circ$, wobei der Winkel zwischen den beiden Cu(2)-Atomen der kleinste ist. Seine Winkelhalbierende und das Atom Cu(1)' definieren eine Quasi-Symmetrieebene der O-Umgebung. Gegen diese Ebene ist die OH-Bindungsrichtung nur um $0,8^\circ$ [zu Cu(2)'(d) hin] geneigt. Die Neigung der OH-Richtung gegen die Normale auf dem Cu-Dreieck beträgt ins-

Tabelle 2c. *Wurzeln der mittleren Auslenkungsquadrate (root-mean-square deviation) in den Hauptrichtungen 1, 2, 3*

Die Zahlen 1, 2, 3 bezeichnen die Größen-Reihenfolge (vgl. a. Fig. 2a)
 In Klammern: Standardfehler der letzten Stelle

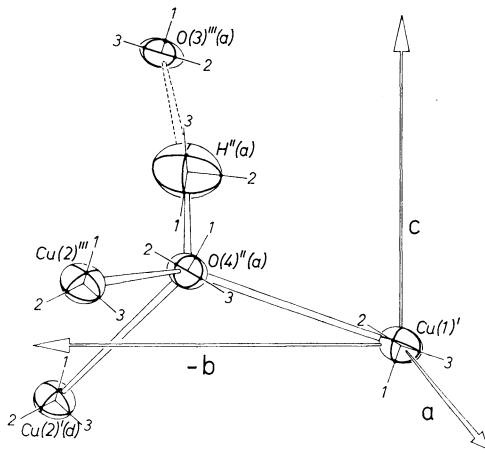
Atom	Richtung	(RMSD) Wurzel des mittleren Auslenkungs- quadrats	Atom	Richtung	(RMSD) Wurzel des mittleren Auslenkungs- quadrats
Cu(1)	1	0,070(4) Å	O(2)	1	0,074(3) Å
	2	0,084(3)		2	0,094(4)
	3	0,106(4)		3	0,145(3)
Cu(2)	1	0,069(3)	O(3)	1	0,078(2)
	2	0,088(3)		2	0,099(4)
	3	0,102(3)		3	0,142(3)
C	1	0,072(2)	O(4)	1	0,084(3)
	2	0,084(3)		2	0,094(3)
	3	0,111(3)		3	0,110(3)
O(1)	1	0,081(3)	H	1	0,111(4)
	2	0,092(4)		2	0,162(5)
	3	0,155(3)		3	0,189(4)

gesamt $3,8^\circ$. Daß diese Neigung zu Cu(1)' hin geht, steht im Einklang mit der Abstandsverkürzung zwischen den beiden Cu(2)-Atomen, welche die elektrostatische Abstoßung aus der Richtung dieser Atome verstärkt.

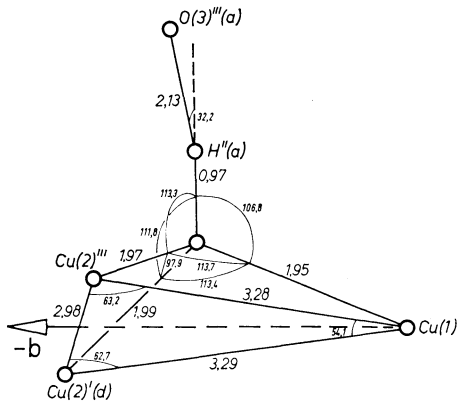
Für andere Einflüsse auf die OH-Bindungsrichtung, etwa die einer Wasserstoffbrückenbindung zu dem die Quasisymmetrie störenden Atom O(3)'''(a), liegen in der Protonenposition keine Anzeichen vor. Der in Tab. 3 angegebene Abstand von 0,973 Å zwischen O(4)''(a) und H''(a) ist der Abstand der mittleren O- und H-Positionen. Unter Anwendung der Schwingungskorrektur von BÜSING und LEVY²⁰ folgt daraus ein mittlerer OH-Abstand von 0,995 Å. Der O—O-Abstand beträgt 3,002 Å. Diese Werte sind für eine Wasserstoffbrücke extrem^{21–23}.

²⁰ W. R. BÜSING and H. A. LEVY, The effect of thermal motion on the estimation of bond length from diffraction measurements. *Acta Crystallogr.* **17** (1964) 142–146 (vgl. auch Anm.²⁴).

²¹ M. ATOJI and R. E. RUNDLE, Neutron diffraction study of gypsum, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *J. Chem. Physics* **29** (1958) 1306–1311.



a)



b)

Fig. 2. Umgebung des Atoms $O(4)''(a)$. a) Schwingungsellipsoide (74%) mit Hauptachsenschnitten und mit Hauptachsenrichtungen 1, 2, 3. Bezeichnungen 1, 2, 3 wie in Tab. 2c. Der Nullpunkt des eingezeichneten Koordinatenkreuzes ist willkürlich in das Atom $Cu(1)'$ gelegt. b) Abstände [Å] und Winkel [Grad] (schematisch)

²² G. E. BACON, Applications of neutron diffraction in chemistry. Pergamon Press, Oxford, London, New York, Paris (1963), 47.

²³ H. BARTL, Untersuchung der Wasserstoffbindung in Zunyit, $Al_{12}(OH, F)_{18}[AlO_4][Si_5O_{16}]Cl$, durch Neutronenbeugung. N. Jahrb. Miner., Monatsh. 1970, 552–557.

Die Temperaturschwingung des H-Atoms ist stark anisotrop mit einem Winkel von $7^\circ \pm 3^\circ$ zwischen der OH-Bindungsrichtung und der kurzen Normalschwingungsachse (vgl. Fig. 2a sowie — auch bezüglich der anderen Atome — Fig. 1). Diese beiden Richtungen sind gegen die (010)-Ebene um $3,8^\circ$ und $7^\circ \pm 4^\circ$ geneigt. Ihre zur (010)-Ebene parallelen Komponenten bilden mit der [001]-Richtung Winkel von $33,6^\circ \pm 0,1^\circ$ und $27,4^\circ \pm 2,3^\circ$.

Es sei noch auf die Ultrarotabsorption eingegangen. Während die aus dem Beugungsexperiment berechnete H-Schwingung eine Bewegung im ruhenden Koordinatensystem ist, geben Ultrarotmessungen

Tabelle 3

Atom-(Kern-)Abstände und Bindungswinkel in verschiedenen Umgebungen

In den matrixartigen Feldern stehen oberhalb der Hauptdiagonalen die Abstände, unterhalb die Winkel, jeweils mit dem betreffenden Zentralatom als Scheitel

Cu(1)-Umgebung

	O(1)	O(4)	O(1)''(a)	O(4)''(a)	O(2)	O(2)''	O(3)'	O(3)'''
Cu(1)'	1,930 (1)	1,946 (1)	1,930 (1)	1,946 (1)	2,983 (1)	3,323 (1)	4,029 (2)	3,447 Å (1)
O(1)		2,689 (2)			2,219 (2)	4,066 (2)	3,324 (2)	4,310 (2)
O(4)	87,82° (5)		2,793 (2)		4,020 (2)	2,733 (2)	3,002 (2)	4,774 (2)
O(1)''(a)	180	92,18 (3)		2,793 (2)	4,508 (2)	3,607 (2)	5,373 (2)	3,554 (2)
O(4)''(a)	92,18 (3)	180	87,82 (5)		3,035 (2)	4,712 (2)	5,570 (2)	2,923 (2)
O(2)	48,05 (5)	107,43 (4)	131,95 (5)	72,57 (4)		3,834 (3)	3,729 (3)	3,006 (2)
O(2)''	97,90 (5)	55,30 (4)	82,10 (5)	124,70 (4)	74,89 (4)		3,006 (2)	3,729 (3)
O(3)'	55,06 (5)	45,41 (4)	124,94 (5)	134,59 (4)	62,16 (3)	47,07 (2)		5,578 (2)
O(3)'''	102,91 (6)	122,06 (4)	77,09 (4)	57,93 (4)	55,18 (3)	66,82 (3)	96,20 (2)	

Tabelle 3. (Fortsetzung)

Cu(2)-Umgebung

	O(4)(b)	O(4)''(a)	O(3)'''	O(2)''(b)	O(2)	O(1)'''	O(1)''(d)
Cu(2)'''	1,990 (1)	1,965 (1)	1,943 (1)	1,938 (2)	2,358 (1)	2,761 (1)	3,089 Å (2)
O(4)(b)		2,597 (2)		2,733 (2)	3,014 (2)	4,335 (2)	2,793 (2)
O(4)''(a)	82,07° (6)		2,923 (2)		3,035 (2)	3,006 (2)	3,640 (2)
O(3)'''	175,36 (6)	96,83 (6)		2,808 (2)	3,006 (2)	2,212 (2)	4,440 (2)
O(2)''(b)	88,16 (6)	169,86 (6)	92,69 (6)		3,004 (2)	3,920 (2)	3,607 (2)
O(2)	87,33 (5)	88,68 (5)	88,14 (5)	88,16 (6)			
O(1)'''	131,03 (6)	76,95 (5)	52,66 (5)	111,86 (5)	135,05 (5)		3,511 (1)
O(1)''(d)	62,37 (4)	89,27 (5)	122,19 (5)	88,60 (5)	149,62 (5)	73,52 (3)	

CO(3)-Gruppe

O(1)-Umgebung

	O(1)	O(2)	O(3)		C	Cu(2)'(d)	Cu(1)'
C	1,283 (2)	1,286 (1)	1,277 Å (1)	O(1)	1,283 (2)	3,089 (2)	1,930 Å (2)
O(1)		2,219 (2)	2,212 (2)	C			2,807 (1)
O(2)	119,5° (1)		2,230 (1)	Cu(2)'(d)	101,8° (1)		
O(3)	119,6 (1)	120,9 (2)		Cu(1)'	120,4 (1)	78,16 (5)	

Tabelle 3. (Fortsetzung)

O(2)-Umgebung			O(3)-Umgebung				
	C	Cu(2)'''	Cu(2)'(b)		C	H'	Cu(2)
O(2)	1,286 (1)	2,358 (1)	1,938 Å (2)	O(3)	1,277 (1)	2,133 (3)	1,943 Å (1)
C			2,900 (1)	C			2,707 (1)
Cu(2)'''	127,0° (1)			H'	137,9° (1)		
Cu(2)'(b)	126,4 (1)	91,84 (6)		Cu(2)	112,8 (1)	98,9 (1)	

O(4)-Umgebung

	H''(a)	Cu(1)'	Cu(2)'''	Cu(2)'(d)
O(4)''(a)	0,973 (2)	1,946 (1)	1,965 (1)	1,990 Å (2)
H''(a)		2,415 (2)	2,514 (3)	2,518 (2)
Cu(1)'	106,8° (2)		3,275 (1)	3,290 (1)
C(2)'''	113,3 (2)	113,71 (7)		2,983 (2)
Cu(2)'(d)	111,8 (2)	113,40 (5)	97,93 (6)	

Winkel im Dreieck

Cu(1)'—Cu(2)'''—Cu(2)'(d)

Cu(1)'	54,05° (3)
Cu(2)'''	63,22 (3)
Cu(2)'(d)	62,72 (3)

H-Brücke

	O(4)''(a)	O(3)'''(a)
H''(a)	0,973 (2)	2,133 Å (3)
O(4)''(a)		3,002 (2)
O(3)'''(a)	147,8° (2)	

Tabelle 3. (Fortsetzung)

Weitere H-Umgebung

	O(1)''	O(2)''(a)	O(1)''(d)	O(2)''(d)
H''(a)	2,406 (3)	3,745 (3)	3,544 (3)	2,774 Å (3)

bei passender Frequenz im wesentlichen Auskunft über die Schwingung des H-Atoms relativ zum O. Bei Variation der Polarisationsrichtung von Strahlung mit einer der OH-Streckschwingung entsprechenden Frequenz tritt maximale Absorption auf, wenn die Polarisationsrichtung zur betreffenden Schwingungsachse oder — wie beim Azurit — zu deren mittlerer Richtung parallel ist. Diese Polarisationsrichtung liegt nach kürzlich von BERAN und ZEMANN ausgeführten Messungen⁸, durch welche frühere Ergebnisse korrigiert wurden, im Azurit parallel zur (010)-Ebene und um $35^\circ \pm 5^\circ$ gegen die [001]-Richtung geneigt.

Bezüglich der H-Schwingung — relativ zum Kristall oder zum O-Atom — läßt sich zusammenfassend feststellen, daß die kurze Normalschwingungsachse angenähert parallel zur OH-Bindungsrichtung liegt, wie es bei einer Hydroxylbindung zu erwarten ist. Die kleine Abweichung, deren Richtung der im Diaspor entspricht²⁴, dürfte als Indiz für eine (geknickte) H-Brückenbindung nicht ausreichen*. Allerdings liegt auch die von TILLMANN'S und ZEMANN³ im Absorptionsmaximum gemessene Frequenz von 3430 cm^{-1} etwas unterhalb derjenigen für eine einfache Hydroxylbindung und deutet damit auf eine schwache Brückenbindung hin.

Bemerkungen zur Extinktionskorrektur

In Gleichung (1) ist

$$y = 1 + a_2 I_c + a_3 I_c^2 + a_4 I_c^3 \quad (2)$$

der Sekundärextinktions-Faktor. Darin bedeutet die Konstante 1, daß y gegen 1 geht für I gegen Null. Die Verwendung der extinktions-

²⁴ W. R. BUSING and H. A. LEVY, A single crystal neutron diffraction study of diaspor, AlO(OH). Acta Crystallogr. **11** (1958) 798—803.

* Anmerkung bei der Korrektur: Neuere Überlegungen sprechen wiederum mehr dafür, die Neigung der kurzen Normalschwingungsachse gegenüber der OH-Bindungsrichtung auch hier als Folge einer schwachen Wasserstoffbrückenbindung anzusehen. Vgl. dazu: F. ZIGAN, Die Normalschwingungsrichtungen des Protons in einer geknickten Wasserstoffbrücke, Ber. Bunsenges. physik. Chem. [erscheint demnächst].

freien integralen Intensität I_c als unabhängige Variable entspricht dem Auftreten des betreffenden spezifischen Reflexionsvermögens in den Differentialgleichungen des Beugungsproblems. Die mathematische Gestalt der Korrekturfunktion bietet angemessene Angleichungsmöglichkeiten hinsichtlich des Funktionsverlaufs. Nicht berücksichtigt wird die Abhängigkeit vom Beugungswinkel und von der Kristallorientierung, was — beispielsweise auch auf Grund numerischer Resultate von HAMILTON²⁵ — dann berechtigt erscheint, wenn der Kristall in gewissem Maße isotrop und die Extinktion nicht zu stark

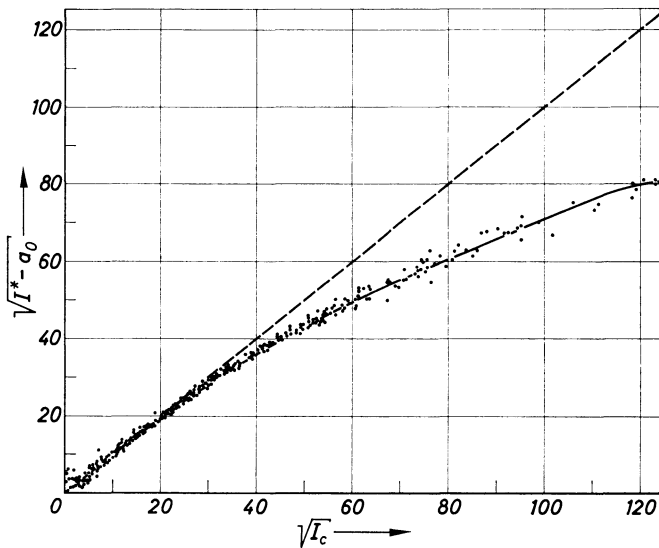


Fig. 3. Extinktionskorrektur. Abhängigkeit der extinktionsbehafteten Intensität I^* von der theoretischen Intensität I_c . Punkte: $I^* = I_o^*$, beobachtete Intensitäten. Kurve: $I^* = I_c^*$ gemäß Gl. (1)

ist. Im übrigen ist der Ansatz unabhängig von speziellen Voraussetzungen. Eine zusätzliche Absorptionskorrektur erscheint überflüssig, da man von dieser im vorliegenden Fall nur eine geringe, ungefähr gleichmäßige Minderung aller Intensitäten zu erwarten hat, die sich im Skalenfaktor äußert. Die bei der Optimierung trotz Untergrundkorrektur nicht verschwindende Konstante a_0 in Gl. (1) interpretieren wir als einen mittleren Beitrag von Nebeneffekten, z. B. Reflexion mit halber Wellenlänge, Umweganregung, inelastische

²⁵ W. C. HAMILTON, Secondary extinction corrections for cylindrical crystals. Acta Crystallogr. 16 (1963) 609—611.

Streuung. Diese Deutung steht im Einklang damit, daß auch für die verbotenen Reflexe eine geringe nichtverschwindende Intensität beobachtet wurde.

Fig. 3 zeigt den Zusammenhang zwischen den extinktionsfreien und den wirklichen Intensitäten, I und I^* . Dabei sind wegen einer gleichmäßigeren Verteilung der Meßpunkte die Quadratwurzeln aufgetragen. Die Punkte bezeichnen die Meßwerte $I^* = I_0^*$ über den theoretischen Werten $I = I_{e2}$ nach der zweiten Verfeinerungsstufe. Die Kurve beschreibt die Korrekturfunktion.

In einem früheren Bericht⁹ über die Verfeinerung des Azurits hatten wir für den Extinktionsfaktor y ein Polynom zweiter Ordnung angegeben, das mit $R = 0,029$ eine annähernd gleichgute Zuverlässigkeit erbrachte. Ein Polynom zweiter Ordnung verwendeten auch ELLISON, JOHNSON und LEVY²⁶ mit gutem Erfolg, interpretierten jedoch die Polynomkoeffizienten auf eine Weise, die nach unseren folgenden Ausführungen nur bedingt richtig ist.

Mit den oben angegebenen a_i lautet der Ausdruck (2) nach Einführung der Variablen $\xi = a_2 I_c$

$$y = 1 - \xi + 0,715 \xi^2 - 0,189 \xi^3. \quad (3)$$

Der Extinktionsfaktor in (1a) hat mit $\beta I_c = \xi$ die Form

$$y_{2a} = \frac{1}{\sqrt{1 + 2\xi}} = 1 - \xi + 1,5 \xi^2 - 2,5 \xi^3 + \dots \quad (3a)$$

Die Koeffizienten in (3) und (3a) sind nicht ohne weiteres vergleichbar, denn eine Identifizierung der Polynomglieder mit den ausgeschriebenen ersten Gliedern der Reihe ist nur dann erlaubt, wenn innerhalb des ganzen betrachteten ξ -Bereiches die in der Reihe vernachlässigten Glieder klein genug sind. Dies ist hier nicht der Fall. Für einige starke Reflexe ist nämlich $y \approx 0,6$, mit (3a) $\xi \approx 0,9$ und $\xi^4 \approx 0,6$, was nicht vernachlässigt werden kann. Hinsichtlich der formalen Gleichheit der linearen Glieder in (3) und (3a) ist zu beachten, daß wegen $|a_2| \neq \beta$ bei gegebenem I_c die Größen ξ in beiden Gleichungen nicht identisch sind. Bei der Angleichung der Korrekturformeln im Bereich hinreichend kleiner ξ sollte dieser Unterschied natürlich aufgehoben sein.

²⁶ R. D. ELLISON, C. K. JOHNSON and H. A. LEVY, Glycolic acid: Direct neutron diffraction determination of crystal structure and thermal motion analysis. Acta Crystallogr. B **27** (1971) 333–343.

Zur weiteren Diskussion seien die Grenzfälle $2\theta = 0$ und $2\theta = \pi$ betrachtet, in denen sich der Extinktionsfaktor beispielsweise für einen kugelförmigen Kristall leicht berechnen läßt. Man kann nämlich in diesen Fällen von den bekannten Formeln für die planparallele Platte ausgehen²⁷. Nach BACON²⁸ ist das Verhältnis der Stromdichten des gebeugten und des einfallenden Strahls für den Transmissionsfall mit $2\theta = 0$

$$\mathcal{R} = \frac{1}{2} (1 - e^{-2x}) = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} \frac{2^{n-1}}{n!} x^n, \quad (4)$$

für den Reflexionsfall mit $2\theta = \pi$

$$\mathcal{R} = \frac{x}{1+x} = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} x^n. \quad (5)$$

Darin ist $x = QWt$,

t = Plattendicke,

Q = spezifisches (d.h. auf die Volumeneinheit bezogenes) extinktionsfreies integrales Reflexionsvermögen,

$W = \frac{1}{\eta \sqrt{2\pi}} e^{-A^2/(2\eta^2)}$, Mosaikblock-Verteilungsfunktion,

A = Winkel der reflektierenden Ebene gegen die ideale Reflexionsstellung,

η = Standardabweichung von dieser Stellung.

Bei der Anwendung auf Kristalle von anderer Gestalt gelten (4), (5) für jeden einzelnen Strahl, wobei dann t die Weglänge des Primärstrahls im Kristall bedeutet. Die integrale Intensität eines Reflexes ist

$$I^* = j_0 \iint \mathcal{R} dS dA, \quad (6)$$

j_0 = Primärstromdichte,

S = Strahlquerschnitt.

Bei der Integration der Reihen (4), (5) erhält man in den einzelnen Gliedern

$$\int_{-\infty}^{\infty} W^n dA = \frac{1}{(2\pi)^{n/2} \eta^n \sqrt{n}} \quad (7)$$

²⁷ W. C. HAMILTON, The effect of crystal shape and setting on secondary extinction. *Acta Crystallogr.* **10** (1957) 629–634.

²⁸ G. E. BACON and R. D. LOWDE, Secondary extinction and neutron crystallography. *Acta Crystallogr.* **1** (1948) 303–314.

und (für den kugelförmigen Kristall)

$$\int_S t^n dS = \frac{\pi 2^{n+1}}{n+2} r^{n+2}, \quad (8)$$

$r =$ Kugelradius.

Man drückt die integrale Intensität auch aus durch

$$I^* = j_0 V Q y, \quad (9)$$

$V =$ Kristallvolumen,

$y =$ Extinktionsfaktor ($y \rightarrow 1$ für $V \rightarrow 0$).

Vergleich von (6) und (9) liefert nach Einsetzen der integrierten Summen die Extinktionsfaktoren des kugelförmigen Kristalls:

Für $2\theta = 0$

$$y = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n 3 \cdot 4^n}{(n+1)! (n+3) \sqrt{n+1}} \left(\frac{Q r}{\eta \sqrt{2\pi}} \right)^n, \quad (10)$$

für $2\theta = \pi$

$$y = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n 3 \cdot 2^n}{(n+3) \sqrt{n+1}} \left(\frac{Q r}{\eta \sqrt{2\pi}} \right)^n. \quad (11)$$

Mit

$$\frac{3}{2 \cdot \sqrt{2}} \cdot \frac{Q r}{\eta \sqrt{2\pi}} = \xi,$$

was mit ξ in Gl. (3a) identisch ist, gibt die Ausrechnung für $2\theta = 0$

$$y = 1 - \xi + 0,821 \xi^2 - 0,559 \xi^3 + \dots, \quad (12)$$

für $2\theta = \pi$

$$y = 1 - \xi + 1,232 \xi^2 - 1,676 \xi^3 + \dots. \quad (13)$$

Diesen Gleichungen entnimmt man, daß bei allgemeineren 2θ -Werten in einer Reihenentwicklung von y nach ξ mindestens vom quadratischen Gliede an eine Abhängigkeit vom Beugungswinkel besteht. Will man diese vernachlässigen, so ist — auch in Anbetracht der Resultate von HAMILTON^{25,27} — eine Funktion zu verwenden, die zwischen denen der beiden Grenzfälle liegt. Man erkennt, daß die Funktion y nach (3a) — zumindest für kleine ξ — diese Bedingung verletzt.

Eine einfache Funktion, welche — mindestens für kleine ξ — die gegebenen Grenzen einhält, ist beispielsweise

$$y = \frac{1}{1+\xi} = 1 - \xi + \xi^2 - \xi^3 + \dots. \quad (14)$$

Wir haben deshalb die entsprechende Korrekturfunktion

$$I_c^* = a_0'' + \frac{I_c}{1 + \gamma I_c} \quad (15)$$

ebenfalls angewendet. Die Verfeinerung nach dem auch bei den anderen Rechnungen befolgten Schema ergibt mit

$$a_0'' = 26,5, \quad \gamma = 1,016 \cdot 10^{-4}$$

den gegenüber den anderen Resultaten etwas größeren R -Wert $R_3 = 0,027$.

Bei den Verfeinerungsergebnissen mit allen drei Korrekturfunktionen läßt die Zuordnung der Fehler $|F_o| - |F_{c3}|$ zu den betreffenden Beugungswinkeln trotz weitgehend statistischer Verteilung eine systematische Abhängigkeit erkennen. Die Einführung einer Winkelabhängigkeit der Korrekturfunktion dürfte daher sinnvoll sein.

Unser besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. H. O'DANIEL für die Anregung und Förderung dieser Arbeit. Die Gesellschaft für Kernforschung in Karlsruhe stellte das Neutronenbeugungsdiffraktometer und Meßzeiten am Reaktor FR2 zur Verfügung. Sämtliche Berechnungen sind am Deutschen Rechenzentrum in Darmstadt ausgeführt worden. Für die Begleichung der Rechenkosten danken wir der Wissenschaftlichen Gesellschaft an der J. W. Goethe-Universität in Frankfurt am Main. Das Bundesministerium für Bildung und Wissenschaft ermöglichte die Arbeit durch finanzielle Mittel.