

## Über die Kristallstruktur von $\alpha$ -*AlOOH* (Diaspor) und $\alpha$ -*FeOOH* (Nadeleisenerz).

Von **W. Hoppe**, Prag.

F. J. Ewing hat auf Grund der Paulingschen Koordinations-  
theorie für komplexe Ionenkristalle einen Strukturvorschlag für den  
Diaspor veröffentlicht, der dadurch besonders bemerkenswert ist, daß  
in ihm Wasserstoffbindungen angenommen werden (1). Da Ewing eine  
exakte Bestimmung der  $u$ -Parameter, die für die angenommene Struktur  
entscheidend sind, nicht durchführen konnte und da seine Intensitäts-  
schätzungen an den wichtigen Reflexen ( $h00$ ) offensichtlich durch  
Koinzidenzen entstellt sind, habe ich die Struktur des  $\alpha$ -*AlOOH* und auch  
die analoge des  $\alpha$ -*FeOOH* neu bestimmt, und zwar auf Grund von ge-  
messenen (zum Teil absolut gemessenen) Intensitäten. Es zeigte sich, daß  
der Strukturvorschlag von Ewing bestätigt wird und die von ihm ge-  
suchte Verzerrung der Sauerstoffionenoktaeder vorhanden ist.

Die Kristallstrukturen dieser Stoffe sind bereits vor Ewing von  
F. Ganter (Dissertation Freiburg i. Br. 1930), Deflandre (2), Ta-  
kané (3) und Goldsztaub (4) untersucht worden. Ganter arbeitete  
sich an vier Strukturvorschläge heran, Deflandre gelangt durch struk-  
turgeometrische Betrachtungen (ebenso auch Takané) zu einer ähn-  
lichen dichten Kugelpackung der einzelnen Sauerstoffionen wie Ganter,  
nur mit dem Unterschied, daß Ganter die Sauerstoffparameter nicht  
festlegt, während sie schließlich zu Parametern gelangen, die einer ideali-  
sierten Anordnung der Sauerstoffionen entsprechen, die unter den ge-  
gebenen Bedingungen die größte Symmetrie besitzt. Die Lücken in  
diesem Sauerstoffgerüst ergeben nun, genau so wie bei Ganter, vier  
verschiedene Möglichkeiten zur Unterbringung der Aluminiumionen,  
deren Parameter so große Unterschiede aufweisen, daß schon durch  
grobe Intensitätsbetrachtungen ein Entscheid zwischen diesen Möglich-  
keiten gefällt werden konnte.

Auf ähnliche Weise gelangt auch Goldsztaub zu den Parametern  
für das Nadeleisenerz, das in seiner Struktur dem Diaspor entspricht.

Wenn auch diese Strukturbestimmungen Parameter lieferten, die  
durchaus hinreichend waren, solange nur ein ungefährer Aufbau des  
Kristalles verlangt wurde, mußten sie versagen, wenn wie bei Ewing  
Fragen der chemischen Bindung zur Diskussion standen, die nur durch  
genauere Abstandsbestimmungen zwischen einzelnen Ionen der Ent-  
scheidung näher gebracht werden konnten.

Nach den von L. Pauling entwickelten Ansichten über den Aufbau von Kristallen (5), (6), gibt es für den Aufbau von Ionenkristallen gewisse Postulate, die die theoretische Berechnung von Strukturen erlauben. Es wird z. B. auf Grund der Koordinationstheorie von L. Pauling verlangt, daß die in einem Kristall vorhandenen Anionenoktaeder in einer bestimmten Weise verzerrt werden, wenn sie durch gemeinsame Kanten oder Flächen miteinander verbunden sind. Nadeleisenerz und Diaspor besitzen ein Ionengitter, das nach den erwähnten Strukturbestimmungen aus einem Gerüst von Sauerstoffoktaedern aufgebaut ist, die im Innern das Metallion enthalten. Nach L. Pauling müssen nun diese Sauerstoffoktaeder verzerrt werden in der Weise, daß Kanten, die Oktaedern gemeinsam sind, auf 2,5 Å verkürzt werden. Ewing versuchte deshalb, eine genauere Struktur für den Diaspor aufzustellen. Er konnte aber, wie er selbst betont, eine exakte röntgenographische Bestimmung der  $u$ -Parameter des  $Al$ ,  $O_1$  und  $O_2$  nicht durchführen, da wegen der relativen Kürze der  $X$ -Achse zu wenig Reflexe ( $h00$ ) vermeßbar sind, wobei selbst die wenigen, von Ewing hier geschätzten Intensitäten durch die später erwähnten Koinzidenzen gestört sind. Diese  $u$ -Parameter sind aber im Falle des Diaspors und des Nadeleisenerzes ein indirektes Maß der Verzerrung der Sauerstoffionenoktaeder; solange diese Parameter noch unbestimmt sind, läßt sich über eine eventuell vorhandene Verzerrung nichts sicheres aussagen.

Vom selben Standpunkt ist auch der Vorschlag von Ewing zu beurteilen, Wasserstoffbindung im Diaspor anzunehmen. Auch die Wasserstoffbindung macht sich in der Verkürzung von  $O-O$  Abständen bemerkbar, die aber nicht mit der von der Paulingschen Theorie geforderten Verkürzung in Sauerstoffionenoktaedern zu verwechseln ist, die auch in wasserstofffreien Verbindungen auftritt und auf ganz anderen Ursachen beruht. Näher wird darauf in der Diskussion der erhaltenen Ergebnisse eingegangen.

Es war daher das Ziel dieser Arbeit, eine Neubestimmung der Parameter vorzunehmen, um zur Klärung der Fragen nach dem Zutreffen der Paulingschen Verzerrungsregel und der Wasserstoffbindung für  $\alpha-AlOOH$  und  $\alpha-FeOOH$  beitragen zu können, wobei das Hauptgewicht auf die Bestimmung der wichtigen  $u$ -Parameter verlegt wurde.

#### Einige experimentelle Details.

Zur Bestimmung der Elementarperioden wurde ein Spektograph nach Alexander (7) mit 8 und 13 cm Filmradius verwendet, der mit einer Schwenkvorrichtung versehen ist, die konstante Winkelgeschwindig-

keit gewährleistet. Zur Raumgruppenbestimmung wurden Drehkristallaufnahmen verwendet.

Für die photographischen Intensitätsmessungen wurden Spektrometernaufnahmen von angeschliffenen Kristallen hergestellt. Dieses Verfahren setzt voraus, daß genügend große und gleichmäßige Kristalle der zu untersuchenden Substanz vorhanden sind, was leider bei dem zur Verfügung stehenden Kristallmaterial nur in sehr beschränktem Maße der Fall war, so daß die Genauigkeit der Messungen nicht sehr groß ist. Beim Diaspor konnte sogar die Vermessung der ( $h00$ ) Reflexe nicht so sicher erfolgen, daß bei den wenigen Reflexen  $u$ ,  $u_1$  und  $u_2$  hätten bestimmt werden können. Diese wurden daher durch Intensitätsmessungen an Pulveraufnahmen bestimmt, die gleichzeitig als Kontrolle für die Richtigkeit der Struktur verwendet wurden. Hier ist es allerdings schwieriger, die Korrektur für Absorption anzubringen, da sie im Gegensatz zu den Spektrometermessungen winkelabhängig ist. Dafür entfällt wieder der Einfluß der primären und sekundären Extinktion, wenn die Korngröße klein genug gewählt wird.

Aus dem Diasporpulver, das durch Zerreiben unter Wasser hergestellt worden war, wurde unter Zusatz einer äußerst geringen Menge Klebemittels (Kanadabalsam) in einer Kapillare ein genau zylinderförmiges Stäbchen von bekanntem Radius gepreßt und dessen prozentualer Diasporgehalt bestimmt. Aus diesen Daten und dem linearen Absorptionskoeffizienten konnte dann auf bekannte Weise der Absorptionsfaktor des Pulverpräparates berechnet werden. Beim Nadeleisenerz war dieser Weg nicht gangbar, da für einen Vollzylinder aus Nadeleisenerz die Absorption zu groß gewesen wäre. Durch Beimischen von viel amorphen Kohlenstoff, der eine vernachlässigbare Absorption besitzt und lockeres Einfüllen dieses Gemisches in ein Markröhrchen, konnte die Absorption des Präparates so klein gehalten werden, daß sie überhaupt zu vernachlässigen war.

Für die zur Intensitätsmessung vorgenommenen Spektrometernaufnahmen wurde ebenfalls der schon erwähnte Spektrograph von Alexander verwendet. Hier erwies es sich als vorteilhaft, den von Hevesy und Alexander im »Praktikum der chemischen Analyse mit Röntgenstrahlen« vorgeschlagenen Kristallträger zu verwenden, da er gestattet, die Kristalle schnell auszuwechseln, was besonders für Absolutmessungen von Vorteil ist. Er mußte etwas abgeändert werden, um den Kristall durch besondere Justierschrauben auch in der Ebene des Kristallhalters bewegen zu können. Da die verwendeten Kristalle klein waren, wurde der Primärstrahl durch zwei 0,4 mm-Blenden ausgeblendet. Das Kriställchen

mußte dann mit Hilfe photographischer Aufnahmen des Primärfleckes genau einjustiert werden.

Um konstante Röntgenstrahlintensität zu erhalten, wurde in üblicher Weise die verwendete Röntgenröhre — eine Metalix-Feinstrukturöhre mit *Mo*-Antikathode — mit einer großen Akkumulatorenatterie geheizt, die Hochspannung konstant gehalten und der Spektrograph mit einem Synchronmotor geschwenkt.

Höhere und niedere Ordnungen der einzelnen Reflexserien konnten je nach ihrem Intensitätsverhältnis verschieden lange belichtet werden. Außerdem wurde bei der Untersuchung des Nadeleisenerzes auf jedem Film unterhalb der eigentlichen Aufnahme eine *NaCl*-Aufnahme aufbelichtet, um mit den bekannten Reflexwerten von Steinsalz die erhaltenen relativen Intensitätswerte in Absolutwerte umrechnen zu können.

Durch die verschieden lange Belichtung starker und schwacher Reflexe erwies es sich später als überflüssig, mit Schwärzungsskalen zu arbeiten, da man glatt im linearen Gebiet der photographischen Emulsion auskam.

Mit einem lichtelektrischen Mikrophotometer wurden die einzelnen Reflexe punktweise ausphotometriert und die unter der Schwärzungskurve liegende Fläche planimetriert.

### Die Elementarzelle und die Raumgruppe.

Bei der Überprüfung der in der Literatur verzeichneten Angaben ergaben sich die Kanten des Elementarkörpers in sehr guter Übereinstimmung mit den Werten Ganters:

Diaspor:	Nadeleisenerz:
$a = 4,42 \text{ \AA}$	$a = 4,59 \text{ \AA}$
$b = 9,44 \text{ \AA}$	$b = 10,0 \text{ \AA}$
$c = 2,84 \text{ \AA}$	$c = 3,03 \text{ \AA}$

Auch die Bestimmung der Raumgruppe durch Auslöschungsgesetze führte in Einklang mit den früheren Messungen zu  $V_h^{16}$ . Es wurde ein Symmetriezentrum als Koordinatenursprung gewählt. Im allgemeinen Falle ergibt sich eine 8-zählige Punktlage:

$$\begin{aligned}
 uvz; \quad & -u - v \ z + \frac{1}{2}; \quad \frac{1}{2} - u \ \frac{1}{2} + v \ \frac{1}{2} - z; \quad \frac{1}{2} + u \ \frac{1}{2} - v \ -z; \quad - - u - v - z; \\
 & u \ v \ \frac{1}{2} - z; \quad \frac{1}{2} + u \ \frac{1}{2} - v \ \frac{1}{2} + z; \quad \frac{1}{2} - u \ \frac{1}{2} + v \ z.
 \end{aligned}$$

Bei Annahme eines Ionengitters können die Sauerstoffionen aus Raumgründen nur in den Spiegelebenen liegen. Daher nehmen die 8 Sauerstoff-

ionen, die in einer Elementarzelle enthalten sind, nicht eine 8-zählige, sondern zwei 4-zählige Punktlagen ein:

$$u_1 v_1 \frac{1}{4}; -u_1 - v_1 \frac{3}{4}; \frac{1}{2} - u_1 \frac{1}{2} + v_1 \frac{1}{4}; \frac{1}{2} + u_1 - v_1 \frac{3}{4}.$$

$$u_2 v_2 \frac{1}{4}; -u_2 - v_2 \frac{3}{4}; \frac{1}{2} - u_2 \frac{1}{2} + v_2 \frac{1}{4}; \frac{1}{2} + u_2 \frac{1}{2} - v_2 \frac{3}{4}.$$

Da vier  $\alpha\text{-AlOOH}$  ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) in einer Elementarzelle vorhanden sind, ergibt sich auch für das Metallion eine 4-zählige Punktlage.

### Die Bestimmung der Parameter von Diaspor.

Ein Bild der unverzerrten Struktur des Diaspors gibt Fig. 1 und 2. Es sind deutlich die einzelnen Sauerstoffoktaeder mit dem Aluminiumion im Zentrum zu erkennen. Fig. 2 zeigt gleichzeitig, daß alle auf den Spiegel-

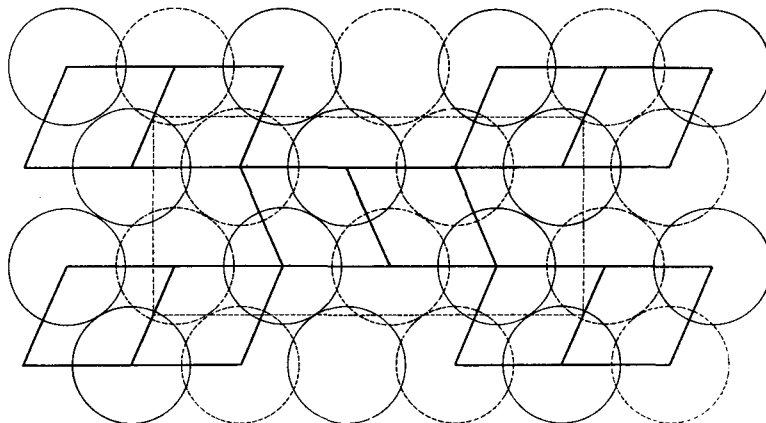


Fig. 1. Dichte Sauerstoffionenpackung der idealen Struktur von Diaspor. Projektion auf die  $a$ - $b$ -Ebene. Die strichlierten Kreise entsprechen Sauerstoffionen in  $z = -\frac{1}{2}$ , die ausgezogenen in  $z = +\frac{1}{2}$ . Die einzelnen Sauerstoffionen sind durch die stark ausgezogenen Verbindungslinien zu Oktaedern zusammengefaßt. Die Elementarzelle ist strichliert eingezeichnet.

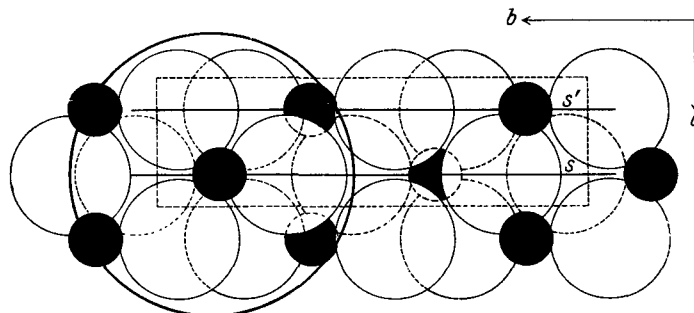


Fig. 2. Ideale Struktur von Diaspor in Projektion auf die  $b$ - $c$ -Ebene. Die einzelnen Oktaeder, von denen eines durch den großen Kreis umschrieben wird, sind auf eine Oktaederfläche projiziert.  $s$  und  $s'$  sind Spiegelebenen.

ebenen liegenden Ionen für (00*l*) einen normalen Intensitätsabfall liefern müssen.

Eine Aufnahme der angeschliffenen Fläche (00*l*) bestätigte diese Erwartung (Tab. I).

Tab. I. Ermittlung der relativen Intensitäten an (00*l*) von Diaspor.

Indizes	$\Theta$	$\sin \vartheta/\lambda$	$f_{Al} + 2f_o$	Intensität	
				berechnet	gemessen
002	3,6	0,35	13	30	25
004	1,45	0,7	4,4	1,4	3
006	1,02	1,05	2	0,2	0,8

Die Werte für die verwendeten Atomformfaktoren  $f_{Al}$ ,  $f_{Fe}$  und  $f_o$  sind den für die Strukturanalyse von silikatähnlichen Mineralen bestimmten Tabellen von Bragg (8) entnommen. Der Wert für den Winkelfaktor  $\Theta$  (Polarisationsfaktor und Lorentzfaktor) wurde nach der für Spektrometeraufnahmen gültigen Formel

$$\Theta = \frac{1 + \cos^2 \vartheta}{\sin 2 \vartheta}$$

berechnet.

Die Bestimmung der Parameter  $v$ ,  $v_1$  und  $v_2$  folgt aus den Aufnahmen von der Fläche (0*l*0). Es konnten zwanzig Ordnungen gemessen werden. Das Ergebnis dieser Messungen steht in guter Übereinstimmung mit den Werten von Ewing (Tab. II).

Tab. II. Ermittlung der relativen Intensitäten an (0*k*0) an Diaspor.

Indizes	$\Theta$	$\sin \vartheta/\lambda$	Intensität	
			berechnet	gemessen
020	13,22	0,106	5,4	4,5
040	6,45	0,21	7,3	8,15
060	4,0	0,32	4,7	4,8
080	2,92	0,43	1,2	0,35
0100	2,1	0,53	2,1	3,0
0120	1,68	0,64	0,15	0,62
0140	1,35	0,75	0,48	0,75
0160	1,12	0,85	0,03	0
0180	1,00	0,96	0,07	0,06
0200	1,02	1,05	0,15	0,42

Die Formel für die geometrische Strukturamplitude der Raumgruppe  $V_h^{16}$  lautet nach (9), umgeformt für unsere abweichende Aufstellung des Kristallgitters:

$$A = \cos 2\pi \left( h u + \frac{h+k}{4} \right) \cos 2\pi \left( k v - \frac{h+k+l}{4} \right) \cos 2\pi \left( z + \frac{l}{4} \right)$$

$$B = 0.$$

Da das Gitter Symmetriezentren enthält, entfällt die Unbestimmtheit des Strukturfaktors in bezug auf seine Phase (Fortfall des imaginären Gliedes  $B$ ). Die gesamte geometrische Strukturamplitude ergibt sich also, da außerdem  $z = \frac{1}{4}$  (Lage der Aluminiumionen in den Spiegelebenen) zu:

$$A_{u,v} = \cos 2\pi \left( h u + \frac{h+k}{4} \right) \cos 2\pi \left( k v - \frac{h+k+l}{4} \right).$$

Für den gesamten Strukturfaktor gilt schließlich die Formel:

$$F = f_{Al} \cdot A_{u,v} + f_0 \cdot A_{u_1 v_1} + f_0 \cdot A_{u_2 v_2}.$$

Zur Berechnung der relativen Intensitätswerte aus den Strukturfaktoren geht man in bekannter Weise nach der kinematischen Theorie vor:

$$I \sim F^2 \cdot \Theta.$$

Aus den Reflexen höherer Ordnung wird zuerst der Aluminiumparameter  $v$  unter Vernachlässigung von  $v_1$  und  $v_2$  bestimmt. Durch Hinzuziehen der Intensitätswerte für die niederen Ordnungen ergeben sich dann auch die anderen Parameter wie bei Ewing zu:

$$v = +0,146 \quad v_1 = -0,20 \quad v_2 = -0,052.$$

Um die Parameter  $u$ ,  $u_1$  und  $u_2$  zu bestimmen, wurden Aufnahmen der Pinakoidfläche ( $h00$ ) herangezogen. Da aber zu wenig Reflexe vermeßbar waren und keine Absolutmessungen gemacht werden konnten, war hier keine Entscheidung möglich (Tab. III).

Tab. III. Ermittlung der relativen Intensitäten an ( $h00$ ) von Diaspor.

Indizes	$\Theta$	Intensität		Intensität geschätzt von Ewing	Intensität berechnet mit Parametern von	
		berechnet	gemessen		Ewing	Deflandre
200	5,95	4,76	3,1	0,23	1,4 <sup>1)</sup>	2,46
400	2,67	5,8	5,8	5,8	5,8	5,8
600	1,51	0,0	—	—	0,0	0,0
800	1,04	0,21	0,26	—	0,10	0,19

Diese Tabelle enthält die von uns gemessenen Intensitäten sowie geschätzte Intensitätswerte von Ewing; außerdem wurden noch mit den

1) Der von Ewing angegebene berechnete Wert für (200) ist wesentlich kleiner, was wohl auf einen Rechenfehler zurückzuführen ist.

Parametern von Deflandre und Ewing theoretische Intensitäten berechnet. In der dritten Kolonne dieser Tabelle sind schließlich die später durch Pulveraufnahmen gewonnenen Parameter  $u$ ,  $u_1$  und  $u_2$  zur Berechnung von Intensitäten verwendet worden.

In Tab. III fällt vor allem der abnorm niedrige Wert für (200) von 0,23 auf, der von Ewing geschätzt wurde und sich mit keiner Parameterannahme recht erklären läßt. Sein Zustandekommen erklärt sich dadurch, daß Ewing den Kristall um die  $c$ -Achse schwenkte, wie in seiner Arbeit angegeben ist. Bei der großen Länge der  $b$ -Achse koinzidiert aber dann der (200), (400), (600), . . . Reflex mit dem (210), (410), (610), . . . Reflex bei  $Mo$ -Strahlung praktisch vollkommen, so daß da natürlich die Intensitätsmessung gestört wird. Es konnte auch gezeigt werden, daß sich das Verhältnis der Intensitäten zugunsten des Ergebnisses von Ewing verschieben, wenn die berechneten (200) und (210), bzw. (400) und (410), (600) und (610), . . . Intensitäten addiert werden.

Es muß daher bei Aufnahmen von ( $h00$ ) sowohl beim Diaspor, wie auch beim Nadeleisenerz, für den das gleiche gilt, um die  $b$ -Achse geschwenkt werden.

Da aber, wie schon erwähnt, trotzdem aus der Messung ( $h00$ ) von Diaspor keine Parameter bestimmt werden konnten, wurde der Versuch gemacht, auf Grund von Pulveraufnahmen eine Bestimmung der Parameter  $u$ ,  $u_1$  und  $u_2$  vorzunehmen (Tab. IV).

Tab. IV.  
Auswertung einer Pulveraufnahme von Diaspor.

Indizes	$\Theta'$	$A(\vartheta)$	$I$	$F_{\text{exper.}}$	$F_{\text{theor.}}$	$F_1$	$F_2$	$F_3$	$F_4$
020	73	7,1	22,7	2,09	2,84	2,84	2,84	2,84	2,84
110	51,5	7,15	287	6,3	7,15	7,44	7,53	6,06	7,30
120	32,5	7,32	30	2,5	2,5	2,08	1,98	1,97	2,66
130	19,7	7,65	116	6,22	5,81	6,73	5,67	8,12	5,51
111	15,5	7,85	273	7,47	7,51	6,96	7,80	6,75	7,67
121	11,5	8,08	200	7,32	7,12	7,23	7,01	7,39	6,85
140	11,1	8,15	175	9,88	10,37	10,14	9,88	10,34	9,25
131	9,79	8,45	120	1,9	1,38	1,76	1,07	2,98	1,01
041	8,72	8,6	40	5,2	4,81	4,78	4,78	4,78	4,78
211	7,59	8,85	100	6,25	4,76	4,08	4,87	2,02	5,47
141	7,25	9,0	22	2,92	1,83	1,55	1,52	1,53	1,95
221	6,79	9,1	240	9,82	9,62	10,22	9,92	10,75	9,38
240	6,54	9,2	50	6,49	6,04	7,22	6,87	7,28	6,45
060	6,10	9,3	25	6,5	4,89	4,89	4,89	4,89	4,89
231	5,77	9,45	34	3,93	3,87	2,65	3,32	2,87	4,17



Die Intensität eines Pulverreflexes ergibt sich nach der Formel:

$$I = F^2 \cdot \Theta' \cdot z \cdot A(\vartheta)$$

wobei  $F$  den temperaturkorrigierten Strukturfaktor,  $z$  die Flächenhäufigkeitszahl,  $A(\vartheta)$  den Absorptionsfaktor und

$$\Theta' = \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{\sin^2 \vartheta \cos \vartheta}$$

den Winkelfaktor für Pulver- und Drehkristallaufnahmen bedeutet.

Es wurde zuerst mit Parametern:

$$u = -0,036 \quad u_1 = +0,25 \quad u_2 = -0,25 \quad (F_3 \text{ in Tab. IV})$$

die den Annahmen von Deflandre entsprechen und einer kompakten, nicht verzerrten Sauerstoffionenordnung Rechnung tragen, für die Ebenen (020) bis (231) der Strukturfaktor berechnet und mit den aus den Pulveraufnahmen bestimmten Strukturfaktoren verglichen (Fig. 3).

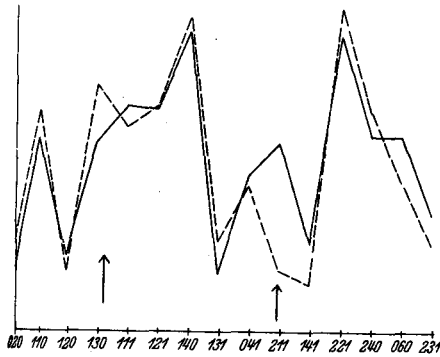


Fig. 3.

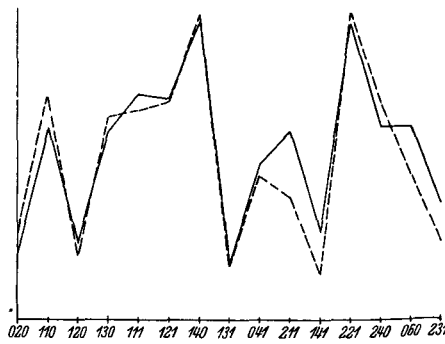


Fig. 4.

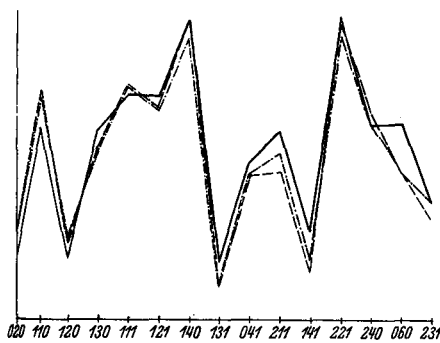


Fig. 5.

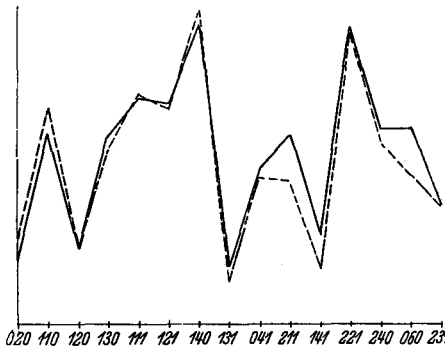


Fig. 6.

Fig. 3–6. Darstellung der einzelnen Strukturfaktoren der wichtigsten Reflexe einer Pulveraufnahme von Diaspor, die verschiedenen angenommenen Parametern entsprechen.

Es ergab sich keine sehr gute Übereinstimmung, an den mit Pfeilen bezeichneten Stellen sind größere Abweichungen feststellbar. Nun wurde versucht, ob durch Annahme einer Verzerrung der Sauerstoffoktaeder sich das Ergebnis verbessern läßt und mit den von Ewing auf Grund der Koordinationstheorie vorgeschlagenen Werten

$$\begin{aligned} u &= -0,036 & u_1 &= +0,27 \\ u_2 &= -0,21 & (F_1 \text{ in Tab. IV}) \end{aligned}$$

neue Strukturfaktoren berechnet. Fig. 4 zeigt, daß hier die Übereinstimmung schon wesentlich besser ist. Durch die Verschiebung werden vor allem die Strukturfaktoren von (130), (411), (121); (131) und (211) stark verändert, welche die schlechteste Übereinstimmung gezeigt hatten, während die übrigen Reflexe nur wenig beeinflusst werden. Wie sich die Strukturfaktoren bei noch stärker angenommener Verzerrung verhalten, wurde mit den Parametern



Fig. 7. Relative Intensitäten der restlichen vermeßbaren Intensitäten von Diaspor, gemessen und mit den endgültigen Parametern berechnet.

$$u = -0,036 \quad u_1 = +0,30 \quad u_2 = -0,20 \quad (F_2 \text{ in Tab. IV})$$

geprüft (Fig. 5). Hier ist jedoch die Verzerrung anscheinend schon zu groß gewählt, wie die Reflexe (130), (411) und (121) beweisen.

In welcher Weise eine Vergrößerung von  $u$  auf den Gang der Intensitäten einwirkt, zeigt die strichpunktierte Kurve in Fig. 5, die den Strukturfaktoren der Parameter

$$u = -0,048 \quad u_1 = +0,30 \quad u_2 = -0,20 \quad (F_4 \text{ in Tab. IV})$$

entspricht. Abweichungen von den Werten  $F_2$  in Tab. IV ergeben sich vor allem für den Reflex (211), ferner auch für (120), (210) und (231), die auf ein größeres  $u$  als zuerst angenommen hinweisen.

Für die endgültigen Parameter ergeben sich schließlich als die wahrscheinlichsten Werte (Fig. 6 und 7, Tab. IV):

$$u = -0,044 \quad u_1 = +0,29 \quad u_2 = -0,21.$$

### Die Bestimmung der Parameter von Nadeleisenerz.

Am Nadeleisenerz wurden absolute Intensitätsmessungen vorgenommen, deren Vorteil sich bekanntlich bei Parameterbestimmungen mit weniger Intensitäten besonders günstig auswirkt. Allerdings erweist es

sich als nachteilig, daß beim Nadeleisenerz durch das hohe Streuvermögen des Eisens der Einfluß der Sauerstoffionen, auf deren Parameterbestimmung es ja bei der Beantwortung der gestellten Fragen gerade ankommt, auf die Intensität des reflektierten Strahles nicht sehr groß ist.

Auch beim Nadeleisenerz ergab sich, daß die Eisenionen in den Spiegelebenen liegen und daher einen maximalen Beitrag zur Intensität für (00*l*) liefern (Tab. V).

Tab. V. Strukturfaktoren aus den absoluten Intensitäten für (00*l*) des Nadeleisenerzes.

Indizes	$\sin \vartheta/\lambda$	$\Theta$	$I \cdot 10^6$	$F_{\text{exper.}}$	$F_{\text{berechn.}}$
002	0,33	3,93	91	20	20,7
004	0,66	1,59	11	11	10,3
006	1,00	1,00	2,4	6,5	6,2

Die absoluten Intensitäten wurden aus den relativen durch Normierung mit dem bekannten (400) und (600) Reflex von Steinsalz gewonnen, die auf dem Film unter der eigentlichen Aufnahme aufbelichtet wurden.

Zur Berechnung der Strukturfaktoren aus den absoluten Intensitätswerten diente die Formel:

$$F = V \left( J \cdot 4 \mu \cdot \frac{m^2 c^4}{e^4 3} \cdot \frac{\sin 2 \vartheta}{1 + \cos^2 2 \vartheta} \right)^{\frac{1}{2}}$$

wobei  $J$  = reflektierte Intensität,  $V$  = Volumen des Moleküls,  $\mu$  = Absorptionskoeffizient,  $e$  = elektrisches Elementarquantum,  $m$  = Masse eines Elektrons und  $c$  = Lichtgeschwindigkeit.

Die Auswertung der Aufnahme (0*k*0), bei der analog wie beim Diaspor vorgegangen wurde, ergab für das Nadeleisenerz die Parameter:

$$v = +0,146 \quad v_1 = -0,2 \quad v_2 = -0,047.$$

Tab. VI. Strukturfaktoren aus den absoluten Intensitäten des Nadeleisenerzes für (0*k*0).

Indizes	$\sin \vartheta/\lambda$	$\Theta$	$I \cdot 10^6$	$F_{\text{exper.}}$	$F_{\text{berechn.}}$
020	0,1	13,95	8	3,18	4,45
040	0,2	6,83	37	9,8	11,57
060	0,3	4,4	24	9,8	11,09
080	0,4	3,13	—	—	2,37
0100	0,5	2,35	9,3	8,46	10,32
0120	0,6	1,83	0,1	1,4	1,78
0140	0,7	1,46	3,4	6,4	7,74
0160	0,8	1,21	0,07	1	3,5
0180	0,9	1,05	0,73	3,5	4,46
0200	1,0	1,0	1,44	5,05	5,49
0220	1,1	1,07	—	—	1,08

Ein Versuch, die 10 absolut vermessenen Ordnungen von ( $h00$ ) zu einer Parameterbestimmung auszunützen, führte tatsächlich zu einer Festlegung der Parameter  $u$ ,  $u_1$  und  $u_2$ . Es ließ sich eindeutig eine starke Abweichung dieser Parameter von den Werten der »idealen« Struktur feststellen, die auch im Falle des Nadeleisenerzes zu einer Annahme verzerrter Sauerstoffionenoktaeder führen muß (Tab. VII).

Tab. VII.  
Strukturfaktoren aus den absoluten Intensitäten  
des Nadeleisenerzes für ( $h00$ ).

Indizes	$\sin \vartheta/\lambda$	$\Theta$	$I \cdot 10^6$	$F_{\text{exper.}}$	$F_{\text{berechn.}}$	$F$ berechn. mit den Parametern Goldsztaubs
200	0,22	6,42	18,8	7,1	6,25	3,75
400	0,43	2,81	5,76	6,0	5,77	9,23
600	0,65	1,61	0,21	1,5	0,25	2,89
800	0,87	1,08	1,82	5,4	4,9	4,96
1000	1,09	1,06	0,07	1,1	4,66	4,66

Es ergaben sich die folgenden Parameter:

$$u = -0,045 \quad u_1 = +0,31 \quad u_2 = -0,20.$$

Es zeigt sich deutlich, daß die Annahme anderer  $u$ -Parameter als der gewählten zu ganz anderen Intensitätswerten führt, als die gemessenen ergeben. Berechnet man z. B. mit den von Goldsztaub angegebenen Parametern, die auf unsere Aufstellung des Kristallgitters umgerechnet wurden, die Intensitäten von ( $h00$ ), so ergeben sich die in Tab. VII in der letzten Spalte angeführten Werte. Wie man deutlich erkennen kann, ist der Unterschied der Strukturfaktoren so groß, daß er sogar eine beträchtliche qualitative Nichtübereinstimmung einzelner Intensitäten bewirkt.

Zur Kontrolle der bestimmten Parameter wurden an einem Kristall von Nadeleisenerz auch die ( $110$ ) Ebene angeschliffen und die entsprechenden Reflexe vermessen. In Tab. VIII ist das Ergebnis dieser Messung enthalten.

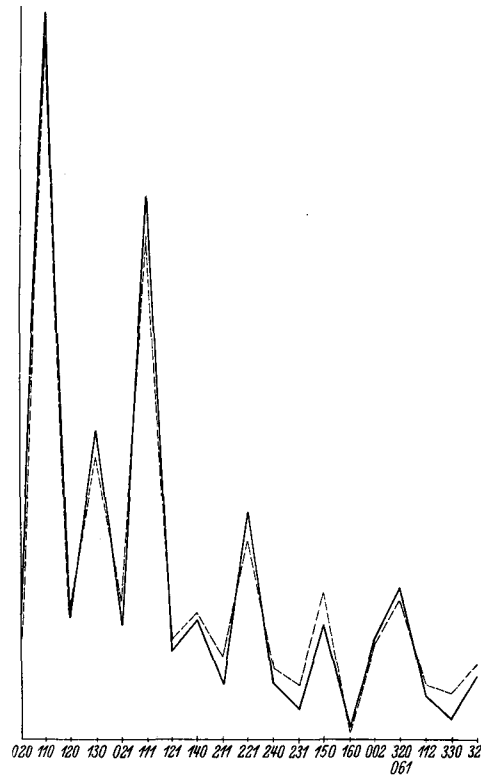
Außerdem wurde die erste Schichtlinie der Aufnahme ( $h00$ ) ausgemessen und die relativen Intensitäten bestimmt. Das war möglich, da bei Schwenkung um die  $b$ -Achse die 0. und 1. Schichtlinie auf dem Diagramm knapp übereinanderliegen.

Tab. VIII. Struktur Faktoren aus den absoluten Intensitäten des Nadeleisenerzes für  $(hk0)$ 

Indizes	$\sin \theta/\lambda$	$\Theta$	$I \cdot 10^6$	$F_{\text{exper.}}$	$F_{\text{theor.}}$
110	0,12	11,55	36	7,34 <sup>1)</sup>	13,94
220	0,24	5,65	4,8	3,89	4,04
330	0,36	3,50	25	11,0	11,80
440	0,48	2,47	1,7	3,48	3,55
550	0,60	1,83	—	—	1,0
660	0,72	1,39	—	—	0,62
770	0,84	1,13	0,9	3,7	2,67
880	0,96	1,03	—	—	1,41
990	1,04	1,05	—	—	1,64

Als letzte Kontrolle für die Richtigkeit der Struktur wurden zwei Pulveraufnahmen ausgewertet, für die Eisenstrahlung verwendet wurde; die eine, welche kürzer belichtet wurde, lieferte die Werte für die intensiven Reflexe, die andere wurde länger belichtet, um auch die schwächeren Intensitäten messen zu können. Der Umrechnungsfaktor war durch das Intensitätsverhältnis gleichindizierter mittelstarker Reflexe auf beiden Aufnahmen gegeben (Fig. 8).

Fig. 8. Relative Intensitäten von Pulveraufnahmen von Nadeleisenerz, gemessen und mit den gefundenen Parametern berechnet.



1) Die starke Abweichung vom theoretischen Wert ist auf den zu kleinen Kristall zurückzuführen, der bei diesem kleinen Glanzwinkel der Bedingung, daß die Projektion der Kristallfläche in Richtung des Primärstrahles größer sein müsse als der Primärstrahlquerschnitt, nicht mehr genügte.

Tab. IX. Relative Intensitäten für die Ebenen ( $h10$ ) von Nadeleisenerz.

Indizes	$\sin \theta/\lambda$	$\Theta$	rel. $I$	theor. $I$
210	0,21	6,4	7,3	5,2
410	0,42	2,8	22	34
610	0,64	1,6	2	5
810	0,86	1,1	—	1,8
1010	1,1	1,1	—	0,15

### Diskussion der Struktur.

Wie Fig. 1 und 2 zeigt, stellt die »ideale Struktur« des Diaspors und des Nadeleisenerzes, die den früheren Strukturbestimmungen zugrundegelegt wurde, eine dichte Kugelpackung der Sauerstoffionen dar, die in zwangloser Weise und in guter Übereinstimmung die Kanten des Elementarkörpers ergibt. Die Metallionen haben eine 4-zählige Punktlage inne und sitzen in Lücken des Sauerstoffionengitters in den Spiegelebenen. Das Aluminium und das Eisen haben in diesen Verbindungen, wie sich schon auf dem Verhältnis der Ionenradien ergibt, die Koordinationszahl 6. Es bilden sich um jedes Metallion Oktaeder aus, in deren Mitte das Metallion sitzt. (In Fig. 2 ist ein solches Oktaeder durch den dick ausgezogenen Kreis abgegrenzt.) Ein jedes Sauerstoffion ist drei Oktaedern gemeinsam.

In der vorliegenden Arbeit ergab sich auf Grund von röntgenographischen Daten ohne anderweitige Voraussetzungen als wesentlichster, durch die Parameter bedingter Unterschied der wahren Struktur von der »Idealstruktur« eine Verzerrung dieser Sauerstoffoktaeder, wie sie auch Ewing auf Grund der Koordinationstheorie von Pauling für den Diaspor vorgeschlagen hat.

In Fig. 9 ist für das Nadeleisenerz ein Bild dieser Struktur gegeben. Die Projektion ist in der Richtung der  $c$ -Achse durchgeführt. Die strichliert gezeichneten Kreise geben die Ionen in der Ebene  $z = -\frac{1}{4}$ , die ausgezogenen in  $z = +\frac{1}{4}$  wieder. Die Mittelpunkte der Sauerstoffionen sind miteinander verbunden, um die einzelnen Oktaeder besser herauszugeben. Ein Maß für die Größe der Verzerrung gibt Tab. X.

Die Kanten  $BC$  und  $BC'$  (Bezeichnung nach Fig. 9), die je zwei Oktaedern gemeinsam sind, werden im Falle des Diaspors auf 2,48 Å, im Falle des Nadeleisenerzes auf 2,56 Å verkürzt, die Kanten  $BE$ ,  $BE'$ ,  $FE$ ,  $FE'$ ,  $FC$ ,  $FC'$  sind ungefähr gleich lang geblieben (2,78 Å bei Diaspor und 2,94 Å bei Nadeleisenerz), während die Kanten  $EE'$  und  $CC'$  auf 2,84, bzw. 3,03 Å verlängert werden.

Tab. X. Interatomare Abstände innerhalb der einzelnen Oktaeder für Diaspor und Nadeleisenerz.

Diaspor		Nadeleisenerz	
$EC, E'C'$	2,62 Å	$EC, E'C'$	2,85 Å
$BE, BE'$	2,78 Å	$BE, BE'$	2,94 Å
$FE, FE'$	2,80 Å	$FE, FE'$	2,94 Å
$FC, FC'$	2,76 Å	$FC, FC'$	2,95 Å
$BC, BC'$	2,48 Å	$BC, BC'$	2,56 Å
$EE', CC'$	2,84 Å	$EE', CC'$	3,03 Å
<hr/>			
$IB$	1,99 Å	$IB$	2,05 Å
$IC, IC'$	2,03 Å	$IC, IC'$	2,42 Å
$IE, IE'$	1,86 Å	$IE, IE'$	2,02 Å
$IF$	1,84 Å	$IF$	1,89 Å

Bisher wurde immer von der Lage des Sauerstoffes gesprochen, ohne auf die Lage des Wasserstoffes einzugehen. Bekanntlich ist eine direkte Feststellung des Wasserstoffes auf Grund von röntgenographischen Daten

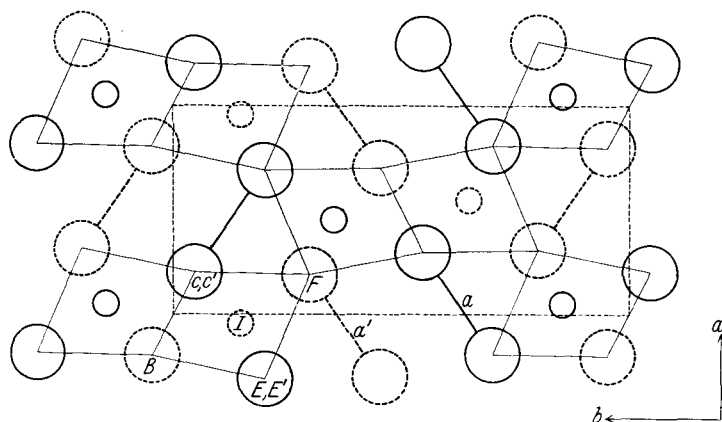


Fig. 9. Die Struktur von Nadeleisenerz in Projektion auf  $a-b$ . Um die einzelnen verzerrten Oktaeder besser herauszuheben, sind die in Frage kommenden Ionen verbunden. Die strichlierten Kreise entsprechen Ionen in  $z = -\frac{1}{2}$ , die ausgezogenen in  $z = +\frac{1}{2}$ . Die Wasserstoffbindung ist analog durch Verbindungsgerade gekennzeichnet (z. B.  $a$  und  $a'$ ). Vgl. auch Fig. 1.

nicht möglich. Man ist daher mit Ewing hier auf Schlüsse mehr indirekter Art angewiesen.

Nimmt man die Existenz von Sauerstoff- und Hydroxylionen an, so

widerspricht die Struktur der ebenfalls von Pauling angestellten »elektrostatischen Valenzregel« (5). Denn diese verlangt, daß

$$\eta = \sum_i \frac{z_i}{v_i},$$

wenn unter  $\eta$  die Ladung des Anions, unter  $z_i$  die Ladungen der einzelnen Kationen, unter  $v_i$  die Koordinationszahlen der Kationen und unter  $i$  die Zahl der das Anion umgebenden Kationen verstanden werden. Danach würden sich für den Diaspor und das Nadeleisenerz Anionen mit der Ladung  $3/2$  ergeben und nicht, wie im Falle eines Vorhandenseins von  $O''$  und  $(OH)'$  das abwechselnde Auftreten von Anionen mit der Ladung 2 und 1. Will man diese Regel beibehalten, so ist man gezwungen, den Anionen die Gestalt  $(OH\frac{1}{2})^{-2/3}$  zu geben, was eventuell durch Auftreten von Wasserstoffbindung erklärt werden könnte.

Während Ewing in der von ihm vorgeschlagenen Struktur für Diaspor Wasserstoffbindung annimmt, hält Bernal und Megaw (10) die Existenz von Wasserstoffbindung oder von sogenannter »Hydroxylbindung« im Diaspor und Nadeleisenerz nicht für wahrscheinlich. Ob die Verfasser damit recht haben, daß das Auftreten einer Bande von  $3 \mu$  im Infrarotspektrum beider Kristalle (11) gegen eine Wasserstoffbindung spricht, mag zweifelhaft sein, da bekanntlich die  $(OH)$ -Bande von  $2,7 \mu$  bei Auftreten von Wasserstoffbindung nicht verschwindet, sondern nur zu längeren Wellen verschoben wird, was z. B. auch in einer neueren Arbeit über Wasserstoffbindung im Eis (12) gezeigt wurde.

Fragt man sich, ob auf Grund zwischenatomarer Abstände eine Wasserstoffbindung angenommen werden kann, so erscheint es zunächst nach Ewing nicht als wahrscheinlich, daß der Wasserstoff wegen der Abstoßung von  $Al'''$  und  $H'$  in den einzelnen Sauerstoffionenoktaedern liegen könnte. Dagegen erscheint eine Lage des  $H$  außerhalb der Oktaeder annehmbar. Betrachtet man daraufhin die entsprechenden interatomaren Abstände, so ergibt sich, daß alle Abstände von Sauerstoffionen außerhalb der Oktaeder beim Diaspor und Nadeleisenerz über dem Wert von  $3 \text{ \AA}$  liegen mit der einen Ausnahme der Abstände  $CH$  und  $DG$  mit den Werten:

$DG, CH$ (Diaspor) . . . . .	2,6 $\text{ \AA}$
$DG, CH$ (Nadeleisenerz) . . . . .	2,67 $\text{ \AA}$

die sogar überhaupt die kürzesten Abstände zweier Sauerstoffionen (außer der verkürzten Kanten des Oktaeders) im ganzen Gitter darstellen und in ihrer Größe den 0—0 Abständen entsprechen, die bereits in vielen Verbindungen mit mittelstarker Wasserstoffbindung gefunden wurden.



Es erscheint daher eine Annahme von Wasserstoffbindung im Diaspor und Nadeleisenerz als durchaus plausibel und in Einklang mit den Messungen.

In Fig. 9 ist der Ort der Wasserstoffbindung durch starke ausgezogene bzw. strichlierte Verbindungslinien zwischen den entsprechenden Ionen gekennzeichnet.

Zum Schluß sei es mir gestattet, meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. J. Böhm für die Anregung zu dieser Arbeit und das fördernde Interesse, das er ihr stets erwies, zu danken.

#### Literatur.

1. F. J. Ewing, *J. chem. Physics* **3** (1935) 203.
2. M. Deflandre, *Bull. Soc. franç. Minéral.* **55** (1932) 140.
3. Takané, *Proc. Imp. Acad. Tokyo* **9** (1933) 113.
4. S. Goldsztaub, *Diss. Paris* 1934; *C. R.* **195** (1932) 964.
5. L. Pauling, *J. Amer. chem. Soc.* **49** (1927) 765; **51** (1929) 1040.
6. L. Pauling, *Z. Kristallogr.* **87** (1934) 205.
7. E. Alexander, *Z. Phys.* **83** (1933) 512.
8. W. L. Bragg und J. West, *Z. Kristallogr.* **69** (1929) 118.
9. Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen.
10. J. D. Bernal und H. D. Megaw, *Proc. Roy. Soc.* **151** (1935) 384.
11. Coblenz, *Publ. Carnegie Inst. Wash.*, No. 65 (1907); No. 35 (1905).
12. G. Bosschietter und Errera, *C. R.* **205** (1937) 560.

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Deutschen Karls-  
universität in Prag.

Eingegangen am 29. August 1940.