

Die Wasserstoffpositionen im Bayerit, $\text{Al}(\text{OH})_3$ *

F. Zigan, W. Joswig und N. Burger¹

Institut für Kristallographie und Mineralogie der Universität,
Senckenberg Anlage 30, D-6000 Frankfurt/M. 1, FRG und ¹Institut Laue-Langevin,
Grenoble, Frankreich

Eingegangen am 4. August 1978

Abstract. With $\text{Al}(\text{OD})_3$ powder at room temperature and at 4 K, a neutron diffraction measurement was carried out, which served for the determination of hydrogen positions and for a refinement of the whole structure. A reliability factor $R = 6.2\%$ was obtained for room temperature and with one isotropic temperature factor for each element. Compared to earlier statements, the lattice constant c had to be doubled, and the space group had to be redefined as $P2_1/n$ -instead of $P2_1/a$. The additional reflexions substantiating these new specifications can be observed in the neutron diagram, but not in the X-ray diagram. In accordance with this, the AlO_3 arrangement fits approximately to the former specifications of crystal symmetry, to which, in a pure geometrical sense, the hydrogen arrangement is in fundamental contrast.

Among the six symmetrically independent hydrogen atoms, three are located in weak hydrogen bonds within the same oxygen layer, the other ones form hydrogen bonds of medium strength between adjacent oxygen layers. From the bonding geometry of the hydrogen bonds, it can be qualitatively concluded, that the oxygen-oxygen interactions induced by the hydrogen bonds fit easily into the higher pseudo symmetry of the AlO_3 arrangement.

Auszug. Mit $\text{Al}(\text{OD})_3$ -Pulver bei Zimmertemperatur und bei 4 K wurde eine Neutronenbeugungsmessung ausgeführt, die zur Bestim-

*Im Gedenken an Herrn Professor Dr. Herbert O'Daniel (1903–1977)

mung der Wasserstoffpositionen und zu einer Verfeinerung der Gesamtstruktur diene. Für Zimmertemperatur und mit einem isotropen Temperaturfaktor für jedes Element wurde dabei ein Zuverlässigkeitsfaktor $R = 6,2\%$ erzielt. Gegenüber früheren Angaben mußte die Gitterkonstante c verdoppelt und die Raumgruppe mit $P2_1/n$ – statt $P2_1/a$ – neu festgelegt werden. Die diese Neufestlegungen begründenden zusätzlichen Reflexe sind im Neutronendiagramm, aber nicht im Röntgendiagramm zu beobachten.

Im Einklang damit genügt die AlO_3 -Anordnung annähernd der früheren Festlegung der Kristallsymmetrie, welcher die Wasserstoffanordnung rein geometrisch grundsätzlich widerspricht.

Von den sechs symmetrisch unabhängigen Wasserstoffatomen liegen drei in schwachen Wasserstoffbrücken innerhalb derselben Sauerstoffschicht, die anderen bilden mittelstarke Wasserstoffbrücken zwischen benachbarten Sauerstoffschichten. Aus der Bindungsgeometrie der Wasserstoffbrücken kann man qualitativ schließen, daß sich die durch die Wasserstoffbrücken vermittelten Sauerstoff-Sauerstoff-Wechselwirkungen, ohne weiteres in die höhere Pseudosymmetrie der AlO_3 -Anordnung einfügen.

Einleitung

Bei der Untersuchung des Bayerit ist man nach wie vor auf Pulverproben angewiesen. In verschiedenen Röntgenarbeiten konnten in der Vergangenheit Elementarzelle sowie Al- und O-Positionen im wesentlichen bestimmt werden, wobei die Angaben bezüglich der Raumgruppe anfangs variierten (Literatur s. Rothbauer, Zigan und O'Daniel, 1967). Eine zuverlässige Lokalisierung der Wasserstoffatome stand noch aus. Sie ist Gegenstand der vorliegenden Neutronenbeugungsarbeit.

In unserem Institut haben schon vor einigen Jahren Rothbauer, Zigan und O'Daniel (1967) den Bayerit mit Röntgen- und Neutronenbeugung untersucht. Die Röntgenuntersuchung lieferte die Gitterkonstanten, auf die weiter unten noch bezug genommen wird, und ergab die Raumgruppe $P2_1/a$. Die Neutronenmessung [mit $\text{Al}(\text{OH})_3$ und mit $\text{Al}(\text{OD})_3$] bot im Rahmen ihrer beschränkten Auflösung keinen Anlaß zu widersprechenden Folgerungen. Bei der Verfeinerung der AlO_3 -Teilstruktur aufgrund des Röntgenpulverdiagramms wurden ältere Strukturangaben im Prinzip bestätigt, doch im Detail

korrigiert. Der aus dem Neutronendiagramm abgeleitete Vorschlag für die Wasserstoffpositionen ist aber nach unserer heutigen Kenntnis unrealistisch.

Experimentelles

Kürzlich haben wir am Diffraktometer D1A im Institut Laue-Langevin, Grenoble, mit $\text{Al}(\text{OD})_3$ bei Zimmertemperatur und bei 4 K je ein Neutronenpulverdiagramm aufgenommen, dessen Auflösung die des früheren Diagramms erheblich übertrifft. In Abbildung 1 ist das Diagramm für Zimmertemperatur dargestellt.

Eine Beschreibung des Diffraktometers (Multicountersystem) haben Hewat und Bailey (1976) gegeben. Unsere Messung erfolgte bei einer Wellenlänge von $1,9063 \text{ \AA}$ in Schritten von $0,05^\circ$ mit einer Meßdauer von ca. 30 s pro Schritt und Detektor. Das Volumen der Probe, die nach dem Verfahren von Schmäh (1946) hergestellt worden war, betrug ca. $3,2 \text{ cm}^3$. Der anisotrope Untergrund des Diagramms ist nach früheren Erfahrungen möglicherweise zum Teil auf eine nach der Herstellung der Probe verbliebene Rest-Feuchtigkeit zurückzuführen.

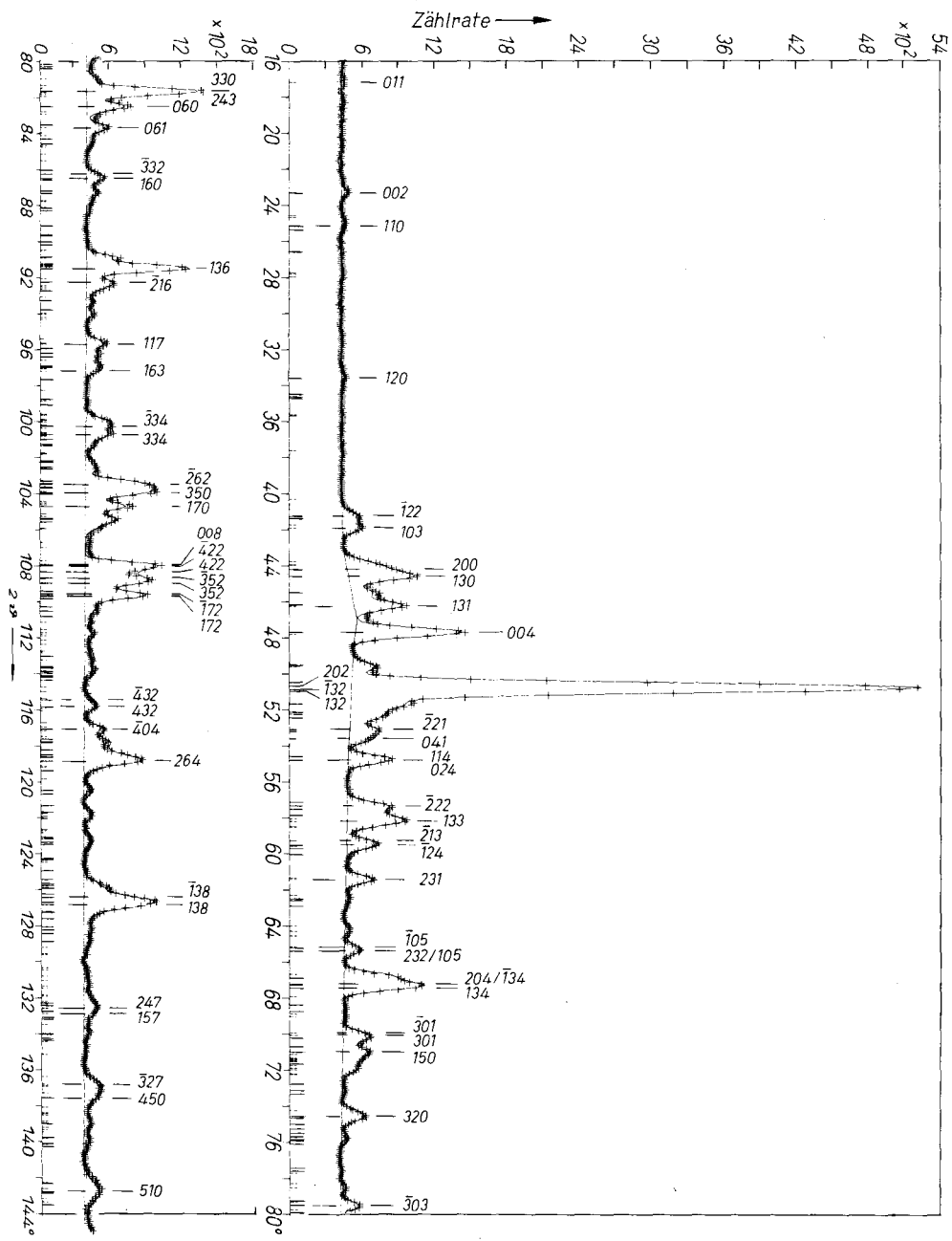
Kristallsymmetrie

Eine erste Konsequenz der Auswertung ist eine Erniedrigung der bisher angegebenen Kristallsymmetrie in folgendem Sinne:

1. Die Gitterkonstante c ist zu verdoppeln.
2. Die Raumgruppe ist – bei Erhaltung der Achsenaufstellung – als $P2_1/n$ neu festzusetzen.

Die Verfeinerung der Gitterkonstanten ergibt bei Zimmertemperatur $a = 5,0626(2)$, $b = 8,6719(2)$, $c = 9,4254(3) \text{ \AA}$, $\beta = 90,26(1)^\circ$, bei 4 K $a = 5,0473(2)$, $b = 8,6478(2)$, $c = 9,3787(3) \text{ \AA}$, $\beta = 90,29(1)^\circ$ (In Klammern: Standardfehler der letzten Stelle).

Diese Gitterkonstanten sind, wenn man c durch $c/2$ ersetzt, praktisch die gleichen wie bei der früheren Messung. Die angegebene Raumgruppe entspricht den beobachteten Auswahlregeln: $(0k0)$ nur mit $k = 2n$, $(h0l)$ nur mit $h + l = 2n$. Bei der Bezeichnung der Gitterparameter und der Raumgruppe erachten wir die Beibehaltung der alten Achsenaufstellung als zweckmäßig.



F. Zigan et al.: Wasserstoffpositionen im Bayerit

In Abbildung 1 sind die Positionen von Reflexen mit geradem und mit ungeradem l verschieden gekennzeichnet. Die Reflexe mit ungeradem l würden mit dem ursprünglichen, halben Wert der Gitterkonstanten c nicht vorkommen. Eine Anzahl von Intensitätsmaxima, zu denen nur solche Reflexe beitragen, ist deutlich zu erkennen.

Ein Röntgendiagramm mit dem bei der neuen Neutronenmessung verwendeten $\text{Al}(\text{OD})_3$ -Pulver entsprach wiederum der früheren Festlegung von Zellgröße und Raumgruppe.

Aus diesen Eigenarten des Röntgen- und des Neutronendiagramms kann man vorwegnehmend folgern, daß die AlO_3 -Teilstruktur im großen ganzen auch der früheren, die Wasserstoffordnung dagegen nur der neuen Festsetzung der Kristallsymmetrie genügt. Wendet man die neue Festsetzung auf alle Atome an, so gibt es nun vierzehn – statt früher sieben – unabhängige Atompositionen. Die sechs unabhängigen Wasserstoffpositionen manifestieren sich, wie Schuster (1977) festgestellt hat, im IR-Spektrum durch sechs Absorptionsmaxima im Bereich der OH-Streckfrequenzen.

Strukturberechnung

Ausgehend von der bekannten AlO_3 -Anordnung und der neu festgestellten Kristallsymmetrie sowie unter Bezugnahme auf die bekannte Wasserstoff-Bindungsgeometrie im Hydrargillit (Megaw, 1934; Saalfeld und Wedde, 1974; Zigan et al., 1977a) haben wir verschiedene Vorschläge für die Wasserstoffpositionen konstruiert und aufgrund des Pulverdiagramms Verfeinerungen durchgeführt. Verfeinert wurden die Ortskoordinaten aller Atome, ein isotroper Temperaturparameter für jede Atomsorte, sowie der Skalenfaktor. Ein streuwinkelabhängiger Untergrund wurde geeignet gewählt. Die Verfeinerung

Abb. 1. Neutronen-Pulverdiagramm des Bayerits, $\text{Al}(\text{OD})_3$, bei Zimmertemperatur ($\lambda = 1,9063 \text{ \AA}$). Kreuze: Gemessene Zählraten (Mittelwert von mehreren, maximal zehn Zählern. Der Übersichtlichkeit halber ist nur jeder zweite Meßpunkt eingezeichnet). Obere Kurve: Theoretisches Diagramm. Untere Kurve: Untergrund. Auf der 2θ -Skala sind die Positionen aller nicht systematisch ausgelöschten Reflexe angegeben, für gerade l mit langen, für ungerade l mit kurzen Strichen. Einige Reflexpositionen sind besonders gekennzeichnet und mit den Millerschen Indizes versehen. Es handelt sich dabei jeweils um Reflexe, die innerhalb des betreffenden Streuwinkelbereichs die größten Intensitätsanteile liefern

wurde mit dem Rietveld-Programm (Hewat, 1974) zur Auswertung von Pulverdiagrammen durchgeführt.

Die folgenden Resultate beziehen sich auf Zimmertemperatur. Eine Verfeinerung der Tieftemperaturmessung ($T = 4 \text{ K}$) bestätigte die Ergebnisse der Zimmertemperaturmessung.

Alle vorgeschlagenen Wasserstoffanordnungen, die als Grundlage einer Verfeinerung dienen, waren Varianten eines Systems von Wasserstoffbrücken, das aus Ketten $\dots \text{OH} \dots \text{OH} \dots$ besteht und der sp^3 -Hybridisierung der Sauerstoffatome Rechnung trägt. Ein solches Schema ist vom Hydrargillit bekannt. Unter den verschiedenen Modellen zeichnet sich das nachfolgend beschriebene deutlich aus. In seinem Fall ergab die Verfeinerung einen Zuverlässigkeitsfaktor

$$R_{(1)} = 6,2\%$$

gegenüber dem mindestens etwa doppelt so großen Wert in den übrigen Fällen. Außerdem haben hier, im Gegensatz zu den anderen Modellen, alle Atomabstände, Bindungswinkel und Temperaturparameter übliche Werte. Die Einführung individueller und auch anisotroper Temperaturparameter bewirkte zwar eine weitere geringfügige Verminderung des R -Wertes, ergab aber bei den Temperaturparametern unrealistische Differenzierungen.

Allgemeiner Aufbau der Struktur und AlO_3 -Anordnung

Die errechneten Atomparameter sind in Tabelle 1 angegeben. Abbildung 2 zeigt einen Ausschnitt aus einer Schicht von AlO_6 -Koordinationsoktaedern, Abbildung 3 illustriert die Bindung zwischen zwei derartigen Schichten. Bezüglich der Aluminium- und Sauerstoffanordnungen bestätigen die dargestellten Resultate qualitativ das schon bekannte Bild. Aus den neu bestimmten Wasserstoffpositionen ist zu schließen, daß alle symmetrisch unabhängigen Wasserstoffatome Bestandteile von Wasserstoffbrücken sind. Drei dieser Atome gehören zu verzweigten, schwachen Brücken innerhalb derselben Sauerstoffschicht, die anderen drei bilden unverzweigte, mittelstarke Wasserstoffbrücken zwischen benachbarten AlO_3 -Schichten. Insgesamt entspricht das System der Wasserstoffbrücken dem im vorigen Abschnitt beschriebenen Schema, das den Strukturvorschlägen zugrunde lag. Die isotropen Temperaturparameter haben Werte im Bereich des üblichen.

Tabelle 1. Relative Ortsparameter x , y , z und isotrope Temperaturparameter B (bei Zimmertemperatur). Temperaturfaktor = $\exp(-B \sin^2 \vartheta / \lambda^2)$. In Klammern: Standardfehler der letzten Dezimalstellen. Streulängen: $b_{\text{Al}} = 0,345$, $b_{\text{O}} = 0,580$, $b_{\text{H}} = 0,63(1)$ (10^{-12} cm)

Atom	x	y	z	$B(\text{\AA}^2)$
Al(1)	0,5114(21)	0,1642(13)	0,0004(12)	1,31(12)
Al(2)	0,0326(20)	0,3315(13)	-0,0015(12)	
O(1)	0,1299(10)	0,5072(6)	0,3875(7)	0,50(5)
O(2)	0,3573(12)	0,3254(6)	0,1020(6)	
O(3)	0,7122(10)	0,3057(6)	0,3829(6)	
O(4)	0,8819(10)	0,4928(6)	0,1111(7)	
O(5)	0,6578(10)	0,6747(6)	0,3988(6)	
O(6)	0,2829(10)	0,6938(6)	0,1142(6)	
H(1)	0,0527(11)	0,5020(7)	0,2940(7)	1,84(6)
H(2)	0,3162(11)	0,3034(7)	0,2064(6)	
H(3)	0,7458(12)	0,2750(7)	0,2883(6)	
H(4)	0,6934(11)	0,4657(5)	0,1285(6)	
H(5)	0,5602(11)	0,5833(6)	0,3883(6)	
H(6)	0,3598(10)	0,6006(8)	0,1523(6)	

In den Abbildungen wie auch an anderen Stellen tragen äquivalente Atome in den Positionen

$$(x, y, z), (\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z), (\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z), (1 - x, 1 - y, -z)$$

die *Normalbezeichnungen* $A(k)$, $A(k')$, $A(k'')$, $A(k''')$. Ein Index a , \bar{a} etc. in der Form $A(k)_a$, $A(k')_{\bar{a}}$ oder ähnlich bedeutet eine Translation um den Gittervektor \mathbf{a} , $-\mathbf{a}$ etc.

Zu der in Abbildung 3 dargestellten halben Elementarzelle erhält man die andere Hälfte durch Inversion am Punkt $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Es fällt jedoch auf, daß die Aluminium- und Sauerstoffanordnung auch in bezug auf den Punkt $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4})$ annähernd inversionssymmetrisch ist. Eine solche, auch nach dem Röntgendiagramm erwartete, zusätzliche Inversionssymmetrie würde die früher angegebene Kristallsymmetrie wiederherstellen. Es sei kurz erörtert, in welchem Maße die AlO_3 -Anordnung diese höhere Symmetrie einhält.

Bei exakter Einhaltung könnte man durch eine Symmetrieoperation jeweils folgende Punkte ineinander überführen: Al(2) in Al(1), O(4) in O(1), O(5) in O(2) und O(6) in O(3). Nach Ausführung der

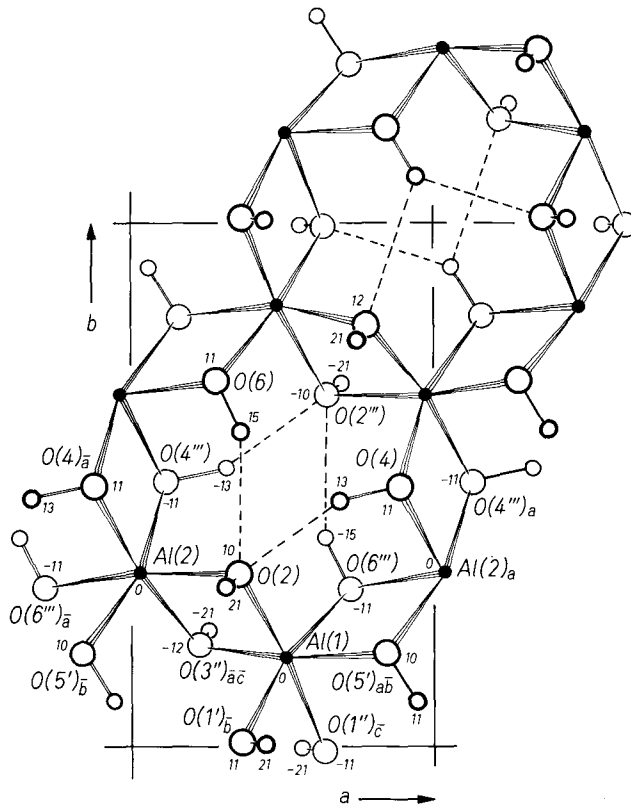


Abb. 2. Schicht von AlO_6 -Koordinationsoktaedern, projiziert in c -Richtung. Die eingetragenen Atombezeichnungen werden in den Tabellen 2 ff. verwendet. Dort sind die (hier durch kleine Kreise dargestellten) Wasserstoffatome entsprechend den zugehörigen Sauerstoffatomen bezeichnet. Neben den Atomprojektionen ist $100 \cdot z$ angegeben. Der dargestellte Teil der Struktur enthält (nichtäquivalente) Inversionszentren bei $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ und $(1, 1, 0)$

betreffenden Operationen verbleiben aber folgende Koordinatendifferenzen: Für die beiden Al-Positionen

$$|\Delta x| = 0,0212, |\Delta y| = 0,0043, |\Delta z| = 0,0019,$$

für die drei Paare von Sauerstoffpositionen im Mittel

$$\sqrt{(\Delta x)^2} = 0,0114, \sqrt{(\Delta y)^2} = 0,0006, \sqrt{(\Delta z)^2} = 0,0020.$$

Wir vergleichen dies mit den Standardfehlern der Koordinatendiffe-

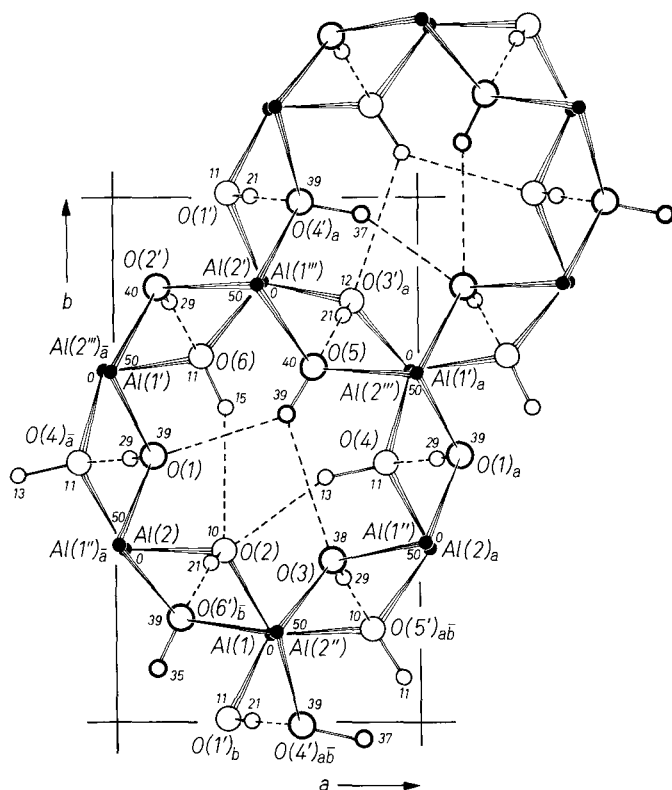


Abb. 3. Bindungsverhältnisse zwischen zwei Al-Schichten. Darstellung und Bezeichnungen entsprechend Abbildung 2. Die (äquivalenten) Punkte $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4})$ und $(1, 1, \frac{1}{4})$, um welche sich die dargestellte Teilstruktur gruppiert, sind keine Inversionszentren

renzen, dem $\sqrt{2}$ -fachen der Standardfehler σ_x etc. der Koordinaten nach Tabelle 2. Die betreffenden Werte sind für Al

$$\sqrt{2} \sigma_x = 0,0030, \sqrt{2} \sigma_y = 0,0018, \sqrt{2} \sigma_z = 0,0017,$$

für die Sauerstoffatome

$$\sqrt{2} \sigma_x^2 = 0,0014, \sqrt{2} \sigma_y^2 = 0,0009, \sqrt{2} \sigma_z^2 = 0,0009.$$

Danach entsprechen die y - und z -Differenzen ungefähr den betreffenden Standardfehlern, während die x -Differenzen etwa um eine Größenordnung darüber liegen.

Tabelle 2. Abstände im Koordinationsoktaeder um Al(1). Die Standardfehler $\sigma(AB)$ der Abstände $|AB|$ betragen: $\sigma(\text{AlO}) \lesssim 0,013$; $\sigma(\text{OO}) \lesssim 0,009$ Å

	O(1') _{b̄}	O(2)	O(5') _{āb̄}	O(1'') _{c̄}	O(3'') _{āc̄}	O(6'')
Al(1)	1,868	1,867	1,925 Å	1,925	1,890	1,943 Å
O(1') _{b̄}		2,762	2,799	2,504		
O(2)			2,782		2,467	
O(5') _{āb̄}	(a)			(c)		2,411
O(1'') _{c̄}	(b)		2,772	(a)	2,743	2,753
O(3'') _{āc̄}	2,818					2,734
O(6'')		2,745				

Wir gehen noch auf die frühere Röntgenverfeinerung von Rothbauer et al. (1967) ein, bei der die erwähnte höhere Symmetrie vorausgesetzt wurde. In diesem Fall würde man erwarten, daß die Rechnung jeweils die Mitte zwischen den im vorhergehenden Absatz miteinander verglichenen Positionen als scheinbare Atompositionen liefert. Zwischen diesen gemittelten Punkten und den früher bestimmten Atompositionen bestehen folgende Koordinatendifferenzen: Für Al

$$|\Delta x| = 0,005, |\Delta y| = 0,001, |\Delta z| = 0,007,$$

für die drei Sauerstoffatome

$$\sqrt{(\Delta x)^2} = 0,010, \sqrt{(\Delta y)^2} = 0,015, \sqrt{(\Delta z)^2} = 0,009.$$

Dagegen sind die Standardfehler der früheren Verfeinerung für

$$\text{Al} \quad \sigma_x = 0,002, \quad \sigma_y = 0,002, \quad \sigma_z = 0,002,$$

für die drei Sauerstoffatome

$$\sqrt{\sigma_x^2} = 0,004, \sqrt{\sigma_y^2} = 0,002, \sqrt{\sigma_z^2} = 0,003.$$

(Die ursprünglich angegebenen σ_z -Werte wurden entsprechend dem jetzigen doppelten c -Wert halbiert).

Die Standardfehler der neuen Koordinatenwerte spielen hier praktisch keine Rolle, da sie erheblich kleiner sind. Wie die Erörterung

Tabelle 3. Abstände im Koordinationsoktaeder um Al(2). Standardfehler wie in Tabelle 2

	O(4) _a	O(2)	O(5) _b	O(4'')	O(3'') _{ac}	O(6'') _a
Al(2)	1,916	1,908	1,930 Å	1,893	1,855	1,927 Å
O(4) _a		2,812	2,767	2,419		
O(2)			2,917		2,467	
O(5) _b	(a)			(c)		2,411
O(4'')	(b)	2,822		(a)	2,756	2,676
O(3'') _{ac}			2,794			2,688
O(6'') _a	2,794					

zeigt, werden die Differenzen zwischen den alten und neuen Atompositionen durch die angegebenen Fehler nicht abgedeckt.

Die Geometrie der AlO₆-Koordinationsoktaeder wird in den Tabellen 2 und 3 beschrieben. Darin sind die Sauerstoff-Sauerstoffabstände in drei Typen eingeteilt:

- Oktaederkanten in einer Sauerstoff-Schicht,
- zwischen zwei Schichten verlaufende, mit einer oktaedrischen Lücke gemeinsame Kanten,
- zwischen zwei Schichten verlaufende gemeinsame Kanten von zwei Koordinationsoktaedern.

Die O – O-Abstände des gleichen Typs und insbesondere die Al – O-Abstände weisen hier jeweils untereinander geringere Unterschiede auf als bei der früheren Röntgenverfeinerung.

Die Wasserstoffbrücken

Tabelle 4 bezieht sich auf die um den Punkt ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}$) gelegene oktaedrische Lücke und enthält die Abstände von Sauerstoffatomen, die nicht durch Wasserstoffbrücken miteinander verbunden sind, eingeteilt in

- Abstände innerhalb derselben Sauerstoffschicht,
- Abstände zwischen Atomen benachbarter Schichten.

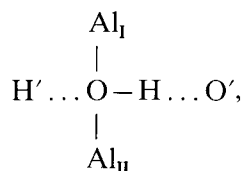
Tabelle 4. Abstände in der oktaedrischen Lücke um $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4})$ zwischen Atomen, die nicht durch Wasserstoffbrücken verbunden sind. Fehler wie in Tabelle 2

	O(3)	O(4)	O(6)	O(2)
O(1)	3,428	(b)	3,142	3,329 Å
O(3)		3,155		3,198
O(5)	(a)	3,340	3,283	
O(4)		(a)	3,498	

Tabelle 5. Abstände und Winkel: a) in der Umgebung von O(1); b) in der Wasserstoffbrücke mit H(1). Im rechten oberen Teil stehen die interatomaren Abstände, im linken unteren Teil die Bindungswinkel am Zentralatom O(1) bzw. H(1). Standardfehler der Abstände: $\sigma(\text{AlAl}) \lesssim 0,016$, $\sigma(\text{OH}) \lesssim 0,009$, $\sigma(\text{AlH}) \lesssim 0,013$ Å, sonst wie in Tabelle 2. Standardfehler der Winkel: $\sigma(\text{Winkel}) \lesssim 0,6^\circ$

	Al(1'') _a	Al(1')	H(1)	H(5)		O(1)	O(4) _a
O(1)	1,925	1,868	0,963	2,276 Å	H(1)	0,963	1,927 Å
Al(1'') _a	0	2,801	2,431		O(1)	0	2,890
Al(1')	97,4°	0	2,418		O(4) _a	177,3°	0
H(1)	110,1	113,4	0				
H(5)	121,5	99,0	113,6	0			
O(4) _a	109,2	112,1					

Angaben zu den Wasserstoffbrücken finden sich in den Tabellen 5 bis 10. Diese enthalten alle relevanten Abstände und Winkel der verschiedenen Konfigurationen des Typs



deren Geometrie jeweils maßgeblich durch die annähernd tetraedrische Anordnung der Bindungsrichtungen am zentralen Sauerstoffatom O bestimmt wird. Zu erweitern ist dieses Konfigurationsschema für das Atom H(5), das Akzeptorbindungen zu zwei Sauerstoffatomen unterhält, sowie für das Atom O(2), das als Akzeptor für zwei Wasserstoffatome fungiert.

Tabelle 6. Wie Tabelle 5, jedoch für die Umgebung von O(2) H(2)

	Al(1)	Al(2)	H(2)	H(4)	H(6)		O(2)	O(6') _b
O(2)	1,867	1,908	1,025	2,106	2,433 Å	H(2)	1,025	2,005 Å
Al(1)	0	2,825	2,494			O(2)	0	2,996
Al(2)	96,9°	0	2,436			O(6') _b	162,0°	0
H(2)	116,1	108,5	0					
H(4)	98,9	137,6	99,3	0	2,067			
H(6)	146,3	94,4	89,8	53,6	0			
O(6') _b	105,9	105,1						

Tabelle 7. Wie Tabelle 5, jedoch für die Umgebung von O(3) H(3)

	Al(1'')	Al(2'')	H(3)	H(5)		O(3)	O(5') _{ab}
O(3)	1,890	1,855	0,947	2,527 Å	H(3)	0,947	2,028 Å
Al(1'')	0	2,825	2,461		O(3)	0	2,965
Al(2'')	97,9°	0	2,442		O(5') _{ab}	169,9°	0
H(3)	116,3	117,6	0				
H(5)	95,8	116,7	110,0	0			
O(5') _{ab}	113,4	113,1					

Tabelle 8. Wie Tabelle 5, jedoch für die Umgebung von O(4) H(4)

	Al(2''')	Al(2) _a	H(4)	H(1) _a		O(4)	O(2)
O(4)	1,893	1,916	0,997	1,927 Å	H(4)	0,997	2,106 Å
Al(2''')	0	2,942	2,543		O(4)	0	3,027
Al(2) _a	101,1°	0	2,414		O(2)	152,8°	0
H(4)	120,1	107,7	0				
H(1) _a	110,6	110,3	106,7	0			
O(2)	125,0	89,2					

Die beiden zuletzt genannten Atome gehören zu denjenigen Wasserstoffbrücken, die von den Atomen H(4), H(5) und H(6) jeweils zwischen Sauerstoffatomen derselben Schicht gebildet werden. Diese Brücken sind nur schwach und tragen zum Zusammenhalt der Struktur auch deshalb nur wenig bei, weil die beteiligten Sauerstoffatome durch ihre Bindungen innerhalb der Schicht von Al-Koordina-

Tabelle 9. Wie Tabelle 5, jedoch für die Umgebung von O(5) H(5)

	Al(1') _a	Al(2')	H(5)	H(3') _a	O(5)	O(1)	O(3)
O(5)	1,925	1,930	0,939	2,028 Å	H(5)	0,939	2,276
Al(1') _a	0	3,011	2,506		O(5)	0	3,043
Al(2')	102,8°	0	2,449		O(1)	138,4°	0
H(5)	118,0	112,6	0		O(3)	130,2	90,9
H(3') _a	103,7	104,8	113,5	0			0
O(1)	139,2	85,0					
O(3)	84,4	140,2					

Tabelle 10. Wie Tabelle 5, jedoch für die Umgebung von O(6) H(6)

	Al(1''')	Al(2''') _a	H(6)	H(2')	O(6)	O(2)
O(6)	1,943	1,927	0,966	2,005 Å	H(6)	0,966
Al(1''')	0	3,011	2,581		O(6)	0
Al(2''') _a	102,2°	0	2,508		O(2)	138,3°
H(6)	121,4	116,2	0			0
H(2')	107,8	108,0	100,7	0		
O(2)	123,1	87,9				

tionsoktaedern bereits im wesentlichen fixiert sind. Dagegen erfüllen die Atome H(1), H(2) und H(3) die Funktion, durch mittelstarke Wasserstoffbrücken benachbarte Schichten von Al-Koordinationsoktaedern miteinander zu verbinden.

Inwieweit sich in der Bindungsgeometrie der verschiedenen Wasserstoffbrücken OH...O' die allgemein bekannten Gesetzmäßigkeiten widerspiegeln, soll in dieser Arbeit nicht im einzelnen erörtert werden. Erwähnt sei, daß wir die übliche monotone Abhängigkeit des OH-Abstandes von der Länge O...O' der Wasserstoffbrücken hier nicht feststellen können.

Erkennbar ist dagegen ein Einfluß der Bindung H...O' auf die OH-Bindungsrichtung. Verglichen mit der ohne Wasserstoffbrückenbindung zu erwartenden, gegenüber Al_I-O-Al_{II} symmetrischen Ausrichtung der OH-Bindung hat die letztere im allgemeinen die Tendenz, auf das Akzeptoratom O' hin zu schwenken. Das wird in Abbildung 3 am deutlichsten bei H(4), doch sichtbar auch bei H(6)

und H(5); beim letztgenannten, mit zwei Akzeptorbindungen behafteten Atom in der Weise, daß es nach dem zu O(5) nähergelegenen Akzeptoratom ausgerichtet ist.

In den Winkeltabellen äußert sich die beschriebene Ausrichtungstendenz darin, daß $\angle(\text{Al}_I\text{OH}) < \angle(\text{Al}_{II}\text{OH})$, wenn $\angle(\text{Al}_I\text{OO}') < \angle(\text{Al}_{II}\text{OO}')$. Die betreffenden Winkelwerte stehen in den Tabellen 5a bis 10a jeweils an den beiden ersten Stellen der vierten und der letzten (in 9a der vorletzten) Zeile. Die genannten Größenbeziehungen der Winkel sind deutlich ausgeprägt bei H(1), H(4) und H(6). Das Atom H(3) liegt wie das zugehörige Akzeptoratom O(5')_ab praktisch symmetrisch. Dagegen fehlt bei der etwas asymmetrischen Lage von H(2) die entsprechende Asymmetrie des Akzeptoratoms O(6')_b. Auf die Position der beiden Atome H(4) und H(6), deren Abstand voneinander nur 2,067 Å beträgt, hat möglicherweise auch ihre gegenseitige Abstoßung einen Einfluß.

Ergänzend bemerken wir zum Einfluß der Wasserstoffbrückenbindung, daß darauf allgemein schon bei üblichen geknickten Anordnungen die Richtung der OH-Bindung sensibler als ihr Abstand reagiert. Weitere Ausführungen dazu bringen wir im Anhang.

In einer theoretischen Arbeit hat Giese (1976) für Hydrargillit und für Bayerit jeweils eine Wasserstoffanordnung berechnet, welche – mit gewissen Nebenbedingungen und Korrekturen – die elektrostatische Energie zu einem Minimum macht. Während die Angaben jener Arbeit beim Hydrargillit mit den Resultaten von Beugungsuntersuchungen (Saalfeld und Wedde, 1974; Zigan et al., 1977) gut übereinstimmen, bestehen beim Bayerit Unterschiede, die darauf basieren, daß der Autor zwangsläufig von den alten Symmetrie-Prämissen ausging. Er berücksichtigt zwar auch die sp^3 -Hybridisierung der Sauerstoffatome und die Bildung von Ketten ...OH...OH..., doch führt die Beachtung der alten Symmetrieforderung zu gewissen Unstimmigkeiten mit diesem Schema. Deutlich wird dies vor allem an den Sauerstoffatomen O(1) und O(4)_a (bei Giese beide als O(2) bezeichnet), zwischen denen im Falle der alten Symmetrie ein Inversionszentrum liegt. Dann kann zwischen diesen Atomen die Kette der Wasserstoffbrücken ...OH...OH... nicht fortgesetzt werden. Nach Giese stehen sich an dieser Stelle – im Einklang mit der postulierten Symmetrie, aber weniger plausibel im Hinblick auf die chemische Bindung – zwei einsame Elektronenpaare gegenüber. Die Einbeziehung dieser beiden Atome in das System der Wasserstoffbrückenbindungen geschieht dann über andere Atome,

doch unter starker Verzerrung der für den sp^3 -Bindungszustand erwarteten Sauerstoffumgebung.

Wasserstoffbrücken und AlO_3 -Anordnung

Zu der höheren Pseudosymmetrie der AlO_3 -Teilstruktur stehen die Wasserstoffpositionen im grundsätzlichen Widerspruch. Sie bilden im Verhältnis zur AlO_3 -Teilstruktur eine Art Überstruktur mit der doppelten c -Periode. Daß sie die höhere Symmetrie der AlO_3 -Anordnung kaum stören, erscheint zunächst überraschend. Wir gehen deshalb näher darauf ein.

Entscheidend ist in diesem Zusammenhang die Frage, ob innerhalb zweier Sauerstoff-Atompaaire, die im Sinne einer angenäherten Inversionssymmetrie bezüglich $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4})$ äquivalent sind, vergleichbare Wechselwirkungen bestehen. Die betreffenden Überlegungen basieren darauf, daß in einer Wasserstoffbrücke $OH \dots O'$ die Wechselwirkungskräfte unter gewissen Vereinfachungen beispielsweise als Funktionen des Abstandes $|OO'|$ und des Winkels $\sphericalangle (OHO')$ beschrieben werden können (s. z.B. Moulton and Kromhout, 1956; Huong and Turrell, 1968; Zigan, 1974). Diese Parameter haben, wie die Tabellen 5 bis 10 ausweisen, für Wasserstoffbrücken innerhalb zweier im erklärten Sinne äquivalenter Atompaaire OO' jeweils annähernd gleiche Werte. Im einzelnen betrifft dies jeweils die beiden Wasserstoffbrücken $O(1) H(1) \dots O(4)_{\bar{a}}$ und $O(1)_a H(1)_a \dots O(4)$, $O(2) H(2) \dots O(6')_{\bar{b}}$ und $O(3')_a H(3')_a \dots O(5)$, $O(3) H(3) \dots O(5')_{\bar{a}\bar{b}}$ und $O(2') H(2') \dots O(6)$, $O(4) H(4) \dots O(2)$ und $O(5) H(5) \dots O(1)$, sowie $O(5) H(5) \dots O(3)$ und $O(6) H(6) \dots O(2)$.

Die besagte Äquivalenz ist nun hinsichtlich der Wasserstoffanordnung dadurch gestört, daß jeweils eine der zwei zusammen aufgezählten Wasserstoffbrücken „falsch gepolt“ ist. Um diese Diskrepanz zu beseitigen, wäre es nötig, jeweils eine Sauerstoffposition am Mittelpunkt der betreffenden Sauerstoffpositionen zu invertieren oder an der betreffenden Mittelebene zu spiegeln, was allerdings das Schema der Ketten $\dots OH \dots OH \dots$ zerstören würde. Eine solche Inversion würde andererseits, wenn man jede Wasserstoffbrücke isoliert betrachtet, an den durch die Wasserstoffbrücken vermittelten Sauerstoff-Sauerstoff-Wechselwirkungen nur wenig ändern. Diese Wechselwirkungen sind demnach in der Tat für die im erklärten Sinne äquivalenten Sauerstoff-Atompaaire ungefähr gleich und fügen sich

somit ohne weiteres in die höhere Pseudosymmetrie der AlO_3 -Anordnung ein. Gleiches gilt auch für die Atompaare O(1) O(3) und O(4) O(6) insofern, als keines dieser beiden durch eine eigene Wasserstoffbrücke zusammengehalten wird. Aus diesen Gründen fehlt der geringeren Symmetrie der Wasserstoffpositionen weitgehend die Möglichkeit, sich auf die AlO_3 -Anordnung auszuwirken.

Anhang

Abstands- und Richtungsvariationen in Wasserstoffbrücken

Wir kommen zurück auf die Bemerkung, daß die Richtung der OH-Bindung empfindlicher als ihr Abstand durch den Einfluß der Wasserstoffbrückenbindung beeinflusst wird. Diese Aussage wird experimentell gestützt durch die bisher in einer Reihe von Strukturen beobachteten Abstands- und Richtungsvariationen, wobei allerdings die letzteren nur von wenigen Autoren besonders beachtet und mit der Wasserstoffbrückenbindung in Beziehung gesetzt wurden (z.B. Lehmann, 1974; Zigan, 1974; Zigan et al., 1977 b). Theoretische Angaben, die einen allgemeineren Größenvergleich ermöglichen, finden sich beispielsweise in der zitierten Arbeit von Zigan (1974). Im folgenden soll ein direkter Vergleich aufgrund einer einfachen Abschätzung gegeben werden.

Ohne die Brückenbindung hat das Wasserstoffatom eine Grundposition, die durch die Anordnung $\text{Al}_I \text{O Al}_{II}$ festgelegt ist. Unter dem Einfluß der Akzeptorbindung $\text{H} \dots \text{O}'$ erfährt die OH-Bindung eine Änderung Δr ihrer Länge r und eine Richtungsänderung um den Winkel φ , die bei kleinem φ einer seitlichen Auslenkung $w = r\varphi$ des H-Atoms entspricht. In harmonischer Näherung werden die vom Atom O ausgehenden Rückstellkräfte gegeben durch $-\gamma_1 \Delta r$ und $-\gamma_2 w$, worin γ_1 und γ_2 die betreffenden Kraftkonstanten sind. Hat die von O' ausgehende Kraft die Richtung $\overline{\text{HO}'}$ und ist $\theta = 180^\circ - \sphericalangle (\text{OHO}')$, so gilt

$$w/\Delta r = (\gamma_1/\gamma_2) \text{tg } \theta.$$

Aus den üblichen Wellenzahlen $\kappa_1 \approx 3700 \text{ cm}^{-1}$ und $\kappa_2 \approx 800 \text{ cm}^{-1}$ der Streck- und Knickschwingung einer OH-Gruppe erhält man

$$\gamma_1/\gamma_2 = \kappa_1^2/\kappa_2^2 \approx 21.$$

Mit diesen Relationen hat das Verhältnis $w/\Delta r$ für die verschiedenen Wasserstoffatome des Bayerit [H(5) ausgenommen] die folgenden Werte:

Atom	H(1)	H(2)	H(3)	H(4)	H(6)
θ	2,7	18,0	10,1	27,2	41,7°
$w/\Delta r$	1,0	7,0	3,8	11	19

Im Mittel ist danach

$$w/\Delta r = 8,4,$$

wodurch unsere Aussage konkretisiert wird.

Beobachtbar ist die relativ große seitliche Auslenkung w aber nur dann, wenn die Grundrichtung hinreichend definiert ist. Beim Bayerit kann man davon ausgehen, daß diese Grundrichtung symmetrisch zu der Konfiguration $Al_I O Al_{II}$ liegt. Die Differenz der Winkel χ ($Al_I OH$) und χ ($Al_{II} OH$) im konkreten Fall kann dann als ein Maß für den asymmetrischen Anteil der Auslenkung angesehen werden. Den symmetrischen Anteil kann man nur durch einen Vergleich mit anderen Anordnungen feststellen. Hinsichtlich der (kleineren) Längenänderungen Δr ist man dagegen ausschließlich auf den Vergleich mit einer aus anderen Anordnungen ermittelten Grundlänge angewiesen, die zudem noch selbst variieren kann (Zigan, 1977).

Die Verschiedenheit der beiden Komponenten der statischen Auslenkung hat eine qualitative Entsprechung in der bekannten Anisotropie der thermischen Schwingung. Für einen Vergleich legen wir die OH-Relativbewegung zugrunde. Sind u_{10} und u_{20} ihre Amplituden in OH-Richtung und senkrecht dazu, so gilt

$$u_{20}/u_{10} = \sqrt[4]{\gamma_1/\gamma_2} = 2,2.$$

Dieses Verhältnis unterscheidet sich von 1 beträchtlich weniger als der oben angegebene Mittelwert des Verhältnisses $w/\Delta r$. Für die Absolutbewegung des Wasserstoffatoms, welche zusätzlich die mehr isotrope Schwingung des Sauerstoffatoms O einschließt, liegt u_{20}/u_{10} noch näher an 1. Quantitativ gesehen ist demnach die Anisotropie der hier vorkommenden Auslenkungsamplituden bei der statischen Auslenkung wesentlich stärker als bei der thermischen Schwingung.

Nicht unbeachtet bleiben darf noch die Tatsache, daß aufgrund der hier diskutierten Zusammenhänge die OH-Bindungsrichtung

auch gegen andere Einflüsse als die der Brückenbindung außerordentlich empfindlich sein kann. Als ein solcher Einfluß wurde oben die gegenseitige Abstoßung der Atome H(4) und H(6) genannt.

Die Rechnungen zu dieser Arbeit wurden im Institut Laue-Langevin, Grenoble, und im Rechenzentrum der Universität Frankfurt ausgeführt.

Literatur

- R. F. Giese, Jr. (1976), Hydroxyl orientations in Gibbsite and Bayerite. *Acta Crystallogr.* **B 32**, 1719–1723
- A. W. Hewat and I. Bailey (1976), D1A, a high resolution neutron powder diffractometer with a bank of mylar collimators. *Nucl. instr. and methods* **137**, 463–471
- A. W. Hewat (1974), Profile refinement of neutron powder diffraction patterns. *Crystal and magnetic structures*, ILL report 74 H 62 S
- P. V. Huong and G. Turrell (1968), Correlations concerning the stretching and bending frequencies of hydrogen bonded system $\equiv \text{C}-\text{H}\dots\text{Y}$. *J. Molecular Spectr.* **25**, 185–196
- M. S. Lehmann (1974), A semi-empirical potential function for the hydrogen atom in the $\text{N}(\text{sp}^3)-\text{H}\dots\text{O}$ hydrogen bond. *Acta Crystallogr.* **A 30**, 713–720
- H. D. Megaw (1934), The crystal structure of hydrargillite, $\text{Al}(\text{OH})_3$. *Z. Kristallogr.* **87**, 185–204
- W. G. Moulton and R. A. Kromhout (1956), Nuclear magnetic resonance: Structure of amino group. II. *J. chem. Phys.* **25**, 34–37
- A. M. Rietveld (1969), A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Cryst.* **2**, 65–71
- R. Rothbauer, F. Zigan, and H. O'Daniel (1967), Verfeinerung der Struktur des Bayerits, $\text{Al}(\text{OH})_3$. *Z. Kristallogr.* **125**, 317–331
- H. Saalfeld and H. Wedde (1974), Refinement of the crystal structure of gibbsite, $\text{Al}(\text{OH})_3$. *Z. Kristallogr.* **139**, 129–135
- H. Schmäh (1946), Einfache Darstellung von gut durchgebildetem Bayerit. *Z. Naturf.* **1**, 323–324
- H. D. Schuster (1977), persönliche Mitteilung
- F. Zigan (1974), Berechnung der Protonenschwingung in Wasserstoffbrücken, *Ber. Bunsenges. physik. Chemie* **78**, 303–413
- F. Zigan (1977), Zum Einfluß der Metall-Sauerstoff-Bindungen auf die OH-Streckfrequenz in Metall-Hydroxiden und basischen Salzen. *N. Jb. Miner. Mh.* 1977, 455–460
- F. Zigan, W. Joswig, H. D. Schuster, and S. A. Mason (1977a), Neutron diffraction study of malachite and gibbsite and some aspects of hydrogen bonding. Fourth European Crystallographic Meeting, Oxford 1977, *Collected Abstracts*, 607–608 (P.II. 100)
- F. Zigan, W. Joswig, H. D. Schuster and S. A. Mason (1977b), Verfeinerung der Struktur von Malachit, $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, durch Neutronenbeugung. *Z. Kristallogr.* **145**, 412–426