

atom was 0.7 Å from it and is ascribed to an H atom. For the remaining hydrogen-bonded NO—O linkages one would expect an H some 0.8 Å from the NO atom in the direction of the O(2) atom, with a more complicated situation for the other two hydrogen bonds. In fact, only cylinders of electron density were observed along all three vectors and the remaining H atoms were thus placed at the midpoints of the vectors. The inclusion of the remaining six H atoms reduced *R* to a final value of 7.3%.*

Discussion. Final positional parameters are given in Table 1. Fig. 1 is a packing diagram and Fig. 2 is a view of the phthalate ion showing the atom numbering, bond angles and distances. The most interesting feature of the molecule is the hitherto unobserved disposition of the carboxylic acid groups, the planes of which are almost perpendicular to, and almost coplanar with, that of the aromatic ring (the angles being 85 and 7°). It may be interesting to compare the shape of the phthalate ion in this salt to that in barium dihydrogen diphthalate, unit-cell data for which are given in Table 2; the very short *b* axis requires that the phthalate ion be almost planar in the Ba salt.

* Lists of structure factors and thermal parameters have been deposited with the British Library Lending Division as Supplementary Publication No. SUP 32400 (5 pp.). Copies may be obtained through The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, England.

Acta Cryst. (1977). **B33**, 1596–1598

Alkalifreies wasserhaltiges β -Al₂O₃

VON KATSUO KATO* UND HORST SAALFELD

*Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität Hamburg, 2000 Hamburg 13,
Grindelallee 48, Deutschland (BRD)*

(Eingegangen am 20. Oktober 1976; angenommen am 4. Januar 1977)

Abstract. Ideal formula 3H₂O.11Al₂O₃, hexagonal, *P6₃/mmc*, *a* = 5.600 (1), *c* = 22.702 (1) Å, *Z* = 1, *D_x* = 3.166 g cm⁻³. Crystals were obtained by boiling β -Al₂O₃ crystals in concentrated H₂SO₄. The spinel blocks characteristic of the β -Al₂O₃ or magnetoplumbite-type structures are joined by an intermediate layer containing an O atom, O(5), and a water molecule distributed at random in the 6(*h*) positions with *x* = 0.3746 (8) and 0.6474 (16) respectively. An H atom

* Zur Zeit: Mukizaishitsu Kenkyusho (National Institute for Researches in Inorganic Materials) Karakake, Sakura-mura, Ibaraki-ken 300-31, Japan.

As a conclusion to this series this author is unable to relate the contribution of the O atoms to the total intensities of the monochromating reflexions in various acid phthalates to the size of the anomalous peaks observed in them at energies close to the *K α* radiation of O (Mattson & Ehlert, 1966).

Corrigendum

The author thanks Fiedler (1976) who queried the *x* coordinate of C(4) in part II of this series (Smith, 1975c); it should read 0.422 (2) and not 0.442 (2).

References

- CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.
DOEDENS, R. J. & IBERS, J. A. (1967). *Inorg. Chem.* **6**, 204–210.
FIEDLER, R. (1976). Private communication.
GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
MATTSON, R. A. & EHLERT, R. C. (1966). *Advanc. X-ray Anal.* **9**, 471–486.
SMITH, R. A. (1975a). *Acta Cryst.* **B31**, 1773–1775.
SMITH, R. A. (1975b). *Acta Cryst.* **B31**, 2508–2509.
SMITH, R. A. (1975c). *Acta Cryst.* **B31**, 2345–2347.

might be connected to each O(5) atom to form a hydrogen bond between O(5) and the nearest water molecule. The Al—O(5)—Al angle is 157.6° instead of 180° as in pure β -Al₂O₃.

Einführung. Die hier untersuchten Kristalle stammen aus dem Arbeitsmaterial von Saalfeld, Matthies & Datta (1968) und besitzen keinen spektralanalytisch nachweisbaren Rest von Na₂O, jedoch einen gewissen Unterschuss an H₂O gegenüber der Idealzusammensetzung. Die Gitterkonstanten wurden mit Hilfe einer Weissenberg-Aufnahme (Cu *K α* ₁, 1,54050, Cu *K α* ₂

1,54434 Å, Filmdurchmesser 114,6 mm) nach der Extrapolationsmethode bestimmt. Die Abszissenfunktion war $\cos^2 \theta$. Die Intensitäten wurden an einem Kristall der Größe $0,13 \times 0,16 \times 0,28$ mm mittels Weissenberg-Aufnahmen um die a -Achse mit $\text{Cu-K}\alpha$ - und $\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung photometrisch gesammelt. Die Reflexe hhl mit $l \neq 2n$ waren systematisch ausgelöscht. Die Aufnahmen zeigten im Vergleich mit denen des unbehandelten $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ nur geringe Unterschiede. Von den theoretisch erfassbaren 2693 unabhängigen Reflexen hatten 1212 eine messbare Intensität. Ausser der L_p -Korrektur wurden die Intensitäten soweit erforderlich auf Absorption sowie auf α_1 - α_2 -Aufspaltung und Reflexverzerrung wegen Filmtranslation und Primärstrahldivergenz (Phillips, 1954) korrigiert.

Der erste Strukturvorschlag mit der Raumgruppensymmetrie $P6_3/mmc$, bei dem in die $2(d)$ -Lage statt Na-Atome ein Sauerstoffatom O(6) gelegt war und die anderen Atome wie im $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Beever & Ross, 1937) verblieben, führte nach der Verfeinerung mit dem *ORFLS*-Programm (Busing, Martin & Levy, 1962) zu einem R -Wert von 0,073 für 283 Intensitäten [$R = \Sigma(|F_o| - |F_c|) / \Sigma|F_o|$]. Die enorm grossen Temperaturfaktorkoeffizienten des O(5)- und des O(6)-Atoms legten allerdings die statistische Verteilung dieser Atome auf den $6(h)$ -Lagen nahe. Die Verfeinerung eines entsprechend geänderten Strukturvorschlags anhand von 1204 Intensitätsdaten ergab einen R -Wert von 0,066. Einführung der anisotropen Temperaturfaktoren verbesserte den R -Wert zu 0,058; für alle 1212 beobachteten Reflexe* betrug der R -Wert 0,067. Die Parameterwerte sind in Tabelle 1

* Bei der letzten Verfeinerung wurden acht Intensitätsdaten ausgelassen, die hauptsächlich wegen Extinktion stark von den berechneten Werten abwichen. Die Liste der Strukturamplituden ist bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32411: 21 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, England.

angeführt. Bei der Verfeinerung wurden noch 11 Angleichungsfaktoren freigegeben. Zwischen ihnen und den Atomparametern gab es keine grossen Korrelationen, die das Verfeinerungsergebnis beeinträchtigen würden. Dagegen korrelierten die Parameter des O(5)- bzw. des O(6)-Atoms relativ stark miteinander, so dass ihre Ortsparameter von ihren Temperaturfaktorkoeffizienten getrennt verfeinert wurden. Es lässt sich auf diese Korrelationen zurückführen, dass der in Tabelle 1 angeführte x -Parameter des O(5)-Atoms von dem aus Fig. 1 abgelesenen Wert 0,369 um einen kleinen Betrag abweicht.

Es wurden die aus den *International Tables for X-ray Crystallography* (1962) entnommenen Atomformfaktoren für neutrale Atome verwendet. Die Intensitätsdaten wurden bei der letzten Verfeinerung so gewichtet, dass diejenigen mit $F_o \leq 16$ ein Einheitsgewicht und die anderen ein Gewicht von $16/F_o$ erhielten.

Die Fig. 1 und 2 stellen jeweils einen Schnitt parallel (001) und (110) der Elektronendichteverteilung dar. Während Fig. 1 die angenommenen Atomlagen richtig wiedergibt, sind die auffälligen Nebenmaxima in Fig. 2

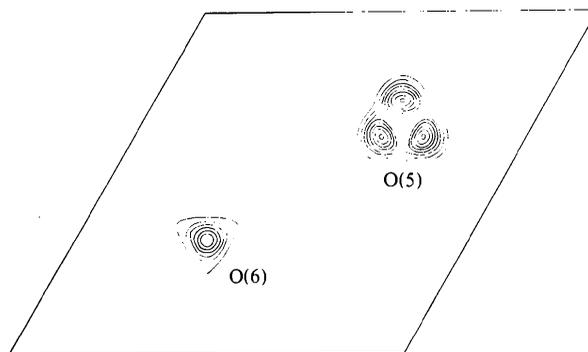


Fig. 1. (001)-Schnitt der Elektronendichteverteilung bei $z = \frac{1}{4}$.

Tabelle 1. Atomparameter ($\times 10^4$)

Der anisotrope Temperaturfaktor ist wie folgt ausgedrückt: $\exp\{-[h^2\beta_{11} + (k^2 + hk)\beta_{22} + l^2\beta_{33} + (hl + 2kl)\beta_{23}]\}$. Standardabweichungen sind in Klammern.

Atom	Punktlage	x	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{23}
Al(1)	12(k)	1677,6 (8)	-1060,2 (3)	34 (1)	26 (1)	2,1 (1)	-0,2 (3)
Al(2)	4(f)	—	244,4 (5)	23 (1)	*	1,7 (1)	0
Al(3)	4(f)	—	1729,6 (5)	37 (2)	*	1,1 (1)	0
Al(4)	2(a)	—	—	27 (2)	*	0,8 (2)	0
O(1)	12(k)	1569 (1)	494,2 (5)	41 (2)	24 (3)	1,7 (1)	-0,8 (5)
O(2)	12(k)	5017 (2)	1448,4 (6)	33 (2)	44 (3)	2,9 (1)	0,4 (7)
O(3)	4(f)	—	-553,6 (11)	33 (3)	*	1,7 (2)	0
O(4)	4(e)	—	1401,9 (10)	39 (3)	*	1,1 (2)	0
O(5)†	6(h)	3746 (8)	—	173 (20)	107 (20)	0,5 (4)	0
O(6)†	6(h)	6474 (16)	—	169 (49)	134 (79)	0,7 (9)	0

* $\beta_{22} = \beta_{11}$.

† Besetzungswahrscheinlichkeit für O(5): $\frac{1}{3}$; für O(6): 0,131 (8).

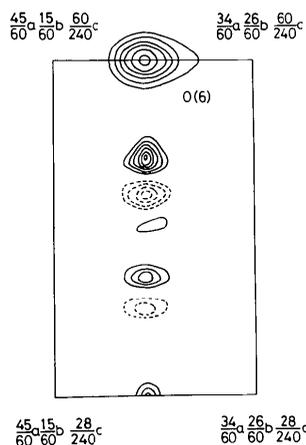


Fig. 2. (110)-Schnitt der Elektronendichteverteilung bei $x = \frac{2}{3}$, $y = \frac{1}{3}$.

problematisch. Es ist jedoch fraglich, ob sie überhaupt auf gewisse strukturelle Störungen zurückzuführen sind. Sie erscheinen nämlich ausschliesslich auf der speziellen Gittergerade $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, z$, wo sich bei Fouriersynthesen die F_o -Fehler anhäufen können. Vor allem sind ihre integrierten Werte erheblich geringer als der des entsprechenden Hauptmaximums, und zwar selbst bei Annahme einer Unterbesetzung. Verfeinerungsversuche mit der Raumgruppe $P6_3mc$ führten zu keinem vernünftigen Ergebnis (Kato, 1968).

Diskussion. Das O(6)-Atom gehört offensichtlich zum Wassermolekül, das während der Säurebehandlung in den Kristall eindrang. Aus der verfeinerten Besetzungswahrscheinlichkeit der O(6)-Lage errechnet sich die Zusammensetzung der untersuchten Probe zu $1,79\text{H}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$. Wird diese Sauerstofflage bis zur kristallchemisch möglichen Grenze (Besetzungswahrscheinlichkeit $\frac{1}{3}$) besetzt, so muss der Kristall einen Zellinhalt von $3\text{H}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ besitzen. Dies stimmt mit der von Saalfeld, Matthies & Datta (1968) durch Entwässerungs- und Rehydratationsversuche ermittelten Tatsache überein, dass diese Verbindung maximal $3\text{H}_2\text{O}$ pro $11\text{Al}_2\text{O}_3$ enthalten kann. Die Darstellungsreaktion ist demnach formal als Austausch von Na^+ gegen H_3O^+ aufzufassen. Über die Wasserstofflagen lassen sich noch keine Angaben machen. Jedoch weisen der von den obigen Autoren beobachtete stufenartige Entwässerungsvorgang sowie die Reversibilität der ersten Entwässerungsstufe schon darauf hin, dass zwei Wasserstoffatome zumindest nach der erfolgten ersten Entwässerungsstufe unmittelbar an das Aluminatgerüst gebunden sein müssen. Ein solches Wasserstoffatom ist wahrscheinlich an das O(5)-Atom gebunden und schlägt vermutlich eine Wasserstoffbrücke zwischen O(5) und O(6). Das O(5)-Atom bildet eine gemeinsame Ecke zweier AlO_4 -

Tabelle 2. Interatomare Abstände (Å) und Winkel (°)

Al(1)—O(1 ^{iv})	2,034 (2)	O(1 ^{vi})—Al(1)—O(1 ^{iv})	80,74 (6)
Al(1)—O(2 ^v)	1,829 (2)	O(1 ^{vi})—Al(1)—O(2 ^v)	90,08 (6)
Al(1)—O(3)	1,975 (2)	O(1 ^{vi})—Al(1)—O(3)	88,77 (6)
Al(1)—O(4 ^{vi})	1,803 (2)	O(1 ^{vi})—Al(1)—O(4 ^{vi})	83,53 (7)
Al(2)—O(1)	1,803 (2)	O(2 ^v)—Al(1)—O(2 ^{viii})	98,49 (7)
Al(2)—O(3)	1,812 (3)	O(2 ^v)—Al(1)—O(3)	85,54 (6)
Al(3)—O(2)	1,753 (2)	O(1)—Al(2)—O(1 ⁱⁱ)	110,59 (6)
Al(3)—O(5)	1,794 (2)	O(1)—Al(2)—O(3)	108,33 (6)
Al(4)—O(1)	1,890 (2)	O(2)—Al(3)—O(2 ⁱⁱ)	107,53 (7)
O(5 ⁱⁱ)—O(6 ⁱⁱ)	2,646 (13)	O(2)—Al(3)—O(5)	98,46 (18)
O(6 ⁱ)—O(2 ⁱⁱ)	2,774 (6)	O(1)—Al(4)—O(1 ⁱ)	88,37 (6)
O(6 ⁱⁱ)—O(2 ⁱⁱⁱ)	2,931 (5)	O(1)—Al(4)—O(1 ^{vi})	91,63 (6)

Symmetrieoperationen

(i)	$x,$	$-x,$	$z;$	(v)	$1 - x,$	$x,$	$-z$
(ii)	$x,$	$1 - x,$	$z;$	(vi)	$2x,$	$x,$	$-z$
(iii)	$x,$	$-1 + 2x,$	$z;$	(vii)	$-1 + 2x,$		$-z$
(iv)	$-x,$	$x,$	$-z;$				

Tetraeder und verbindet somit die Spinellblöcke, welche die charakteristischen Baueinheiten der Strukturen des $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ - bzw. Magnetoplumbit-Typs sind. Die Bindungen Al(3)—O(5)—Al(3') bilden einen Winkel von $157,6^\circ$, während sie im $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ gestreckt sind.

Die interatomaren Abstände und Winkel sind in Tabelle 2 angeführt. Beim Abschätzen ihrer Standardabweichungen wurden die Korrelationen unter verschiedenen Parametern nicht berücksichtigt.

Die Rechnungen der Absorptionskorrektur und der Fouriersynthesen wurden mit Hilfe der Programme im X-RAY 63 (Stewart & High, 1965) an der Rechenanlage IBM 7094 des Deutschen Rechenzentrums Darmstadt, die anderen Rechnungen an der TR4 im Rechenzentrum der Universität Hamburg durchgeführt. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung der Rechenzeit im Deutschen Rechenzentrum. Einer der Verfasser (KK) dankt dem Deutschen Akademischen Austauschdienst für das Stipendium zum Studium in Hamburg.

Literatur

- BEEVERS, C. A. & ROSS, M. A. S. (1937). *Z. Kristallogr.* **97**, 59–66.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Bd. III, S. 202–207. Birmingham: Kynoch Press.
- KATO, K. (1968). Dissertation. Univ. Hamburg.
- PHILLIPS, D. C. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 746–751.
- SAALFELD, H., MATTHIES, H. & DATTA, S. K. (1968). *Ber. dtsh. keram. Ges.* **45**, 212–215.
- STEWART, J. M. & HIGH, D. (1965). X-RAY 63 Program System for X-ray Crystallography for the IBM 709–7090–7094. Departments of Chemistry, Univ. of Washington and Maryland.