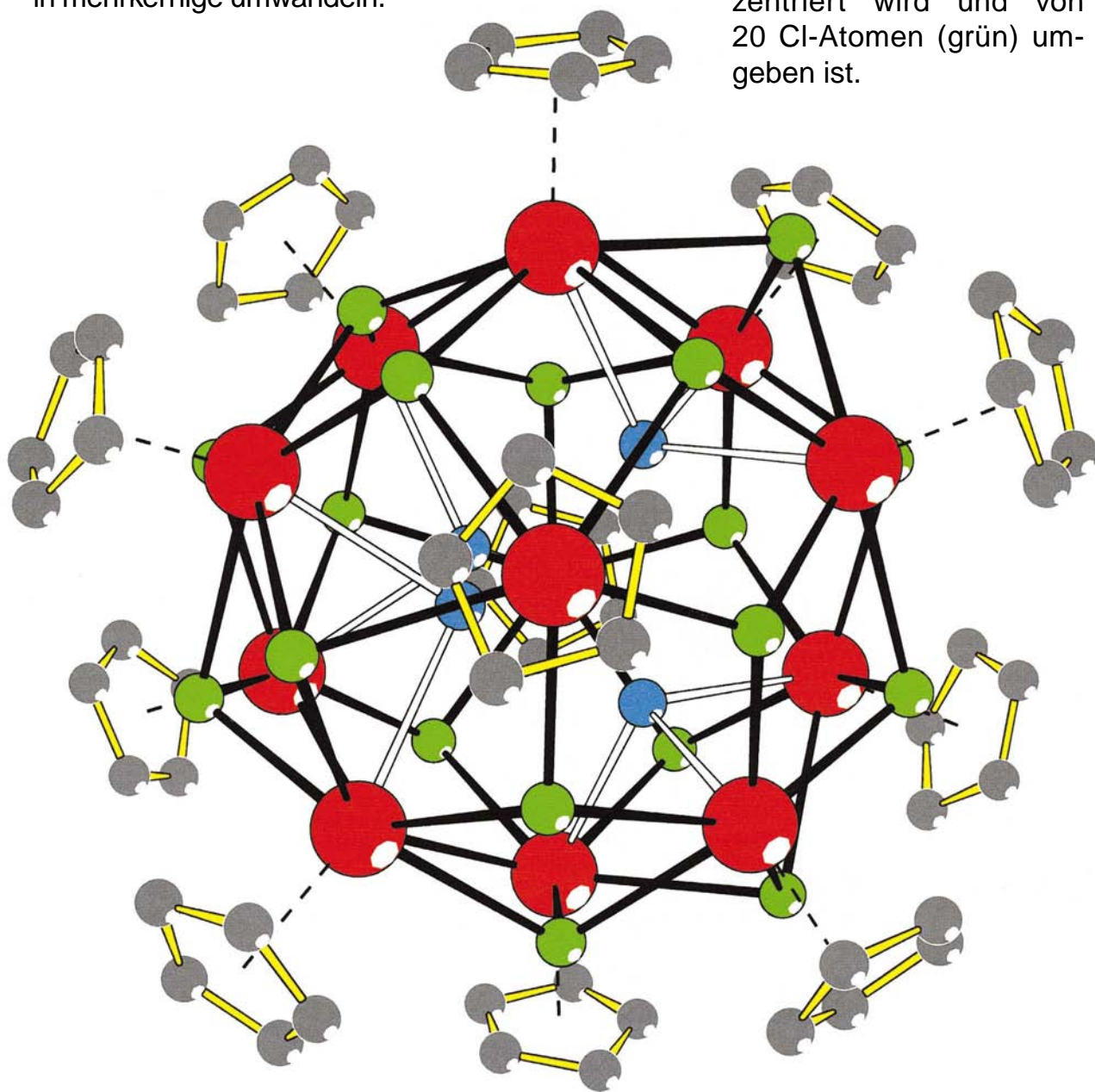


Einfach durch Umkristallisieren in einem nichtkoordinierenden Lösungsmittel lassen sich einkernige Seltenerdmetallkomplexe mit Tetrahydrofuran-Liganden in mehrkernige umwandeln.

So ist aus $[\text{CpSmCl}_2(\text{thf})_3]$ der zwölkernige Komplex $[\text{Cp}_{12}\text{Sm}_{12}\text{Cl}_{24}]$ mit ikosaedrischem Metallgerüst (rot) zugänglich, das von einem Cl_4 -Tetraeder (blau) zentriert wird und von 20 Cl-Atomen (grün) umgeben ist.



Mehr über diesen Weg zum Aufbau von Mehrkernkomplexen erfahren Sie auf den Seiten 92 bis 94.

Die Kristallstruktur von hydratisiertem Tonerde-Zement, ermittelt aus Röntgenpulverdaten**

Francesc Guirado,* Salvador Galí, Servando Chinchón und Jordi Rius

Seit dem Einstürzen der Dachkonstruktionen dreier Schulgebäude in Großbritannien in den Jahren 1973 und 1974 ist die Verwendung von Tonerde-Zement (*high alumina cement*, HAC) – dies ist ein sehr schnell abbindender Zement mit hohem Aluminiumoxid-Gehalt – in vorgefertigten, mechanisch bereits belasteten Betonbauelementen umstritten. Auch in anderen Ländern kam es zu Zwischenfällen, und erst 1990 stürzte in Barcelona ein Apartmentgebäude ein. Die bedeutenden technischen Merkmale von Tonerde-Zement sind die gegenüber Portland-Zement bessere Beständigkeit gegen Sulfate, gute refraktorisches Eigenschaften (d.h. Hitze- und Flammfestigkeit) und vor allem die schnelle Festigkeitszunahme beim Verarbeiten, die eine schnellere Arbeitsweise ermöglicht. Allerdings verändert sich das Material anschließend auf komplexe, bisher nicht gut verstandene Weise, was schließlich zu den Unfällen führte. Die in HAC hauptsächlich vorliegende Phase ist CaAl_2O_4 ; daneben sind $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$, $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ sowie geringe Mengen an $\text{Ca}_2\text{AlSiO}_7$ und Ca_7SiO_4 vorhanden. Nach dem Abbinden des Zements mit Wasser liegt CaAl_2O_4 als metastabile hexagonale Phase vor, die derzeit fälschlicherweise als $\text{CaAl}_2\text{O}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (kurz CAH_{10}) bezeichnet wird; des weiteren sind etwas $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ sowie eine amorphe Phase vorhanden. Die im Zementbrei dominante kristalline Phase CAH_{10} , die die wertvollen Eigenschaften des Zements bedingt, wandelt sich langsam in eine neue kubische Phase mit der Struktur von Hydrogranat

sowie Gibbsit und Wasser um. Diese unvermeidliche Umwandlung ist erst nach mehreren Jahren abgeschlossen, wobei die Umwandlungsgeschwindigkeit von der Feuchtigkeit und der Temperatur abhängt. Resultate dieser recht langsamen Umwandlung sind eine Zunahme der Betonporosität und ein Verlust an mechanischer Belastbarkeit. Dieser kontinuierliche Festigkeitsverlust wird wahrscheinlich durch chemische Reaktionen verursacht, die durch die Porosität erleichtert werden und auch nach der vollständigen Umwandlung ablaufen. Seit 1990 wurde in Katalonien viel Arbeit darauf verwendet, das wahre Ausmaß der Festigkeitsprobleme von HAC-Beton in Gebäuden zu ermitteln. Dabei stellte sich heraus, daß die Phase CAH_{10} nur unzureichend charakterisiert war und daß die Bestimmung der Kristallstruktur viel dazu beitragen würde, das Verhalten dieser Phase in Beton zu verstehen, und damit auch von großer praktischer Bedeutung wäre.

Die Hydratisierung von CaAl_2O_4 unterhalb von 20°C führt zu einem nicht trennbaren Gemisch einer amorphen und einer kristallinen Phase mit der Gesamtzusammensetzung $\text{CaAl}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \approx 5-8$). Alle Versuche, die kristalline Phase rein zu erhalten, schlugen fehl, so daß sowohl die relativen Anteile der beiden Phasen in dem Gemisch als auch ihre individuellen Zusammensetzungen und ihr Wassergehalt unbekannt blieben. Um hier Klarheit zu gewinnen, mußte eine vollständige Verfeinerung der Struktur gelingen. Die schlechte Qualität des kristallinen Materials war hierfür ein zusätzliches Hindernis, so daß die Struktur trotz der ersten Erwähnung der Phase durch Assarsson im Jahr 1933^[1] noch ungelöst war. Nichtsdestoweniger wurden in mehreren Arbeiten Teilinformationen über die Struktur mitgeteilt, die mit unterschiedlichen Analyseverfahren erhalten worden waren (^{27}Al -NMR, IR, Thermogravimetrie TG, Röntgenpulverdiffraktometrie XRD^[2-5]). Den NMR-Daten zufolge sollten die Aluminiumzentren leicht verzerrt oktaedrisch von OH-Gruppen umgeben sein; man ging davon aus, daß die Struktur, ähnlich wie bei Gibbsit, Ringe aus $\text{Al}(\text{OH})_6$ -Oktaedern mit gemeinsamen Kanten enthält. IR-Spektren von CAH_{10} zufolge sind in der Struktur sowohl Wassermoleküle als auch OH^- -Ionen vorhanden. Thermogravimetrische und thermodiffraktometrische Untersuchungen der Kinetik des Wasserverlustes bei steigenden Temperaturen ergaben, daß eine kleine Menge des Kristallwassers bei ca. 94°C abgegeben wird, ohne daß sich die Struktur signifikant ändert. Man nahm an, daß sich dieses Kristallwasser auf Zwischenschichtplätzen befindet. Ein weiterer, viel bedeutenderer Wasserverlust bei ca. 126°C führt zum Zusammenbruch der Kristallstruktur.^[6]

Da die Elementarzellenparameter von CAH_{10} bereits bekannt waren,^[4] konnten dem Röntgenpulverdiffraktogramm die integrierten Intensitäten mit der modifizierten LeBail-Methode^[7] unter Verwendung des Programms AJUST^[8], mit dem das gesamte Profil angepaßt werden kann, entnommen werden. In der erhaltenen Reflexliste waren die $(00l)$ -Reflexe mit $l = 2n + 1$ systematisch abwesend und Reflexe des Typs $(h - hl)$ sowie $(h - 2hl)$ mit $l = 2n + 1$ vorhanden. Demzufolge kommen die Raumgruppen $P6_322$ (182), $P6_3/m$ (176) und $P6_3$ (173) in Frage. Während die Raumgruppe $P6_322$ die Laue-Symmetrie $6/mmm$ aufweist, gehören die Raumgruppen $P6_3/m$ und $P6_3$ zur Laue-Klasse

[*] Dipl.-Geol. F. Guirado

Servei de Recursos Científics, Universitat Rovira i Virgili
Plaça Imperial Tàrraco, 1, E-43005 Tarragona (Spanien)
Telefax: Int. + 77/55 95 97
E-mail: fgg@src.urv.es

Prof. Dr. S. Galí
Dept. Cristallografia i Mineralogia
Universitat de Barcelona c/Martí i Franquès, s/n.
E-08028 Barcelona (Spanien)
Telefax: Int. + 3/402 13 40
E-mail: gali@natura.geo.ub.es

Dr. S. Chinchón
Dept. Construccions Arquitectòniques,
Universitat d'Alacant Ap. Correus 9, E-03080 Alacant (Spanien)
Telefax: Int. + 6/590 36 77
E-mail: s.chinchon@ua.es

Dr. rer. nat. J. Rius
Institut de Ciència de Materials de Barcelona
Consell Superior d'Investigacions Científiques
Campus de la UAB, E-08193 Bellaterra (Spanien)
Telefax: Int. + 3/580 57 29
E-mail: jordi.rius@icmab.es

[**] Diese Arbeit wurde durch die Dirección General de Enseñanza Superior der spanischen Regierung (PB95-0115) und durch die Dirección General de la Recerca der katalanischen Regierung (SGR-00460, 1995) unterstützt. Wir danken Prof. J. Rodríguez-Carvajal für die Möglichkeit zur Durchführung von Neutronenbeugungsmessungen und dem Servei Científic Tècnic der Universitat von Barcelona für technische Unterstützung.

6/*m*. Dies bedeutet, daß sich Reflexe der Typen *hkl* und *khl* in *P*_{6₃}/*m* und *P*_{6₃} systematisch überlappen. Ein erster Versuch, die Struktur in *P*_{6₃}22 zu lösen, war nicht erfolgreich. Daher versuchten wir die Strukturlösung unter der Annahme von *P*_{6₃}-Symmetrie. Die Anpassung des gesamten Profils unter Verwendung der Laue-Symmetrie 6/*m* lieferte aus 158 Reflexen ($2\theta_{\max} = 51.3^\circ$, $d_{\min} = 1.78 \text{ \AA}$) 30 aufgelöste integrierte Intensitäten. Bei sich systematisch überlappenden Reflexen wurden gleichverteilte Intensitäten angenommen.^[9]

Die Struktur wurde mit der SUMF-Tangens-Formel (SUMF-TF)^[10] gelöst, die im Programm XLENS^[11] implementiert ist. Die Elektronendichtekarte mit den besten Residualwerten ist in Abbildung 1 gezeigt; dieser Karte konnten die Lagen des Ca²⁺- und des OH⁻-Ions sowie die des an das Ca²⁺-Ion gebundenen Wassermoleküls entnommen werden. Erstaunlicherweise lieferte die Karte keine Hinweise auf die Lage des Al³⁺-Ions, so daß diese aus kristallchemischen Betrachtungen abgeleitet wurde. Die Tatsache, daß die unter Annahme von *P*_{6₃}-Symmetrie erhaltene Elektronendichtekarte ein Symmetriezentrum aufweist, ist ein Hinweis darauf, daß die richtige Raumgruppe *P*_{6₃}/*m* ist.

Das aus der Elektronendichtekarte abgeleitete Strukturmodell wurde als Startstruktur für die Rietveld-Verfeinerung mit dem Programm FULLPROF^[12] verwendet. Zur Beschreibung der individuellen Reflexprofile wurde eine Pearson-VII-Funktion verwendet, wobei eine Winkelvariation der Mischparameter zugelassen wurde. Reflexe unterhalb von 30° (2θ) wurden hinsichtlich vorhandener Asymmetrien mit dem von Berar und Baldinozzi vorgeschlagenen Modell^[13] korrigiert, und Reflexe innerhalb der 2θ -Intervalle $5-9^\circ$ und $70-100^\circ$ wurden für die Verfeinerung nicht verwendet. Wegen der wenigen Intensitätsdaten und der vielen beteiligten Atome wurden geometrische Beschränkungen bezüglich der Kation-Anion-Abstände eingeführt: $d_{\text{Ca-O}} = 2.468(7) \text{ \AA}$ (mittlerer Abstand für die Koordinationszahl 8) und $d_{\text{Al-O}} = 1.91(6) \text{ \AA}$ (mittlerer Abstand für die Koordinationszahl 6). Die konventionellen Rietveld-Residualwerte^[14] betrugen nach der Verfeinerung $R_p = 16.7$, $R_{wp} = 18.0$, $R_B = 8.6$ und $\chi^2 = 3.5$. Das Ergebnis ist in Abbildung 2 zu sehen. In Tabelle 1 sind die verfeinerten Atomkoordinaten von CAH₁₀, das besser als $[\text{CaAl}_2(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 1.84\text{H}_2\text{O}$ formuliert werden sollte, angegeben. Die Besetzungsparameter der zwei „freien“ Wassermoleküle wurden verfeinert, nachdem unterschiedliche isotrope Temperaturfaktoren für einzelne Atomgruppen in die Verfeinerung eingeführt waren.

Die Struktur basiert auf ringförmigen Baueinheiten aus drei kantenverknüpften Ca(OH)₆(H₂O)₂-Polyedern bei $z = 1/4$, die über zwei Al(OH)₆-

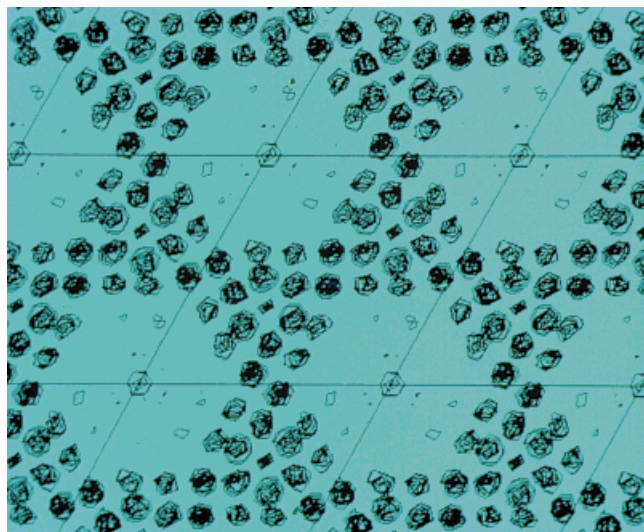


Abb. 1. Elektronendichtekarte für CAH₁₀ in [001]-Richtung, wie sie durch Anwenden der SUMF-TF auf die gleichverteilten Intensitäten erhalten wurde, die dem Röntgenpulverdiagramm bis zu einer Auflösung von 1.78 \AA entnommen wurden. Ein wesentliches Merkmal der Struktur, der große, in *c*-Richtung verlaufende Kanal, ist deutlich zu erkennen. Die Graphik wurde mit dem FAN-Programm^[20] erstellt.

Oktaeder lateral an die nächsten, bei $z = 3/4$ und $z = -1/4$ befindlichen Baueinheiten geknüpft sind. Jedes Oktaeder hat eine Kante mit zwei calciumhaltigen Polyedern und eine mit zwei benachbarten Oktaedern gemeinsam (Abb. 3), wodurch Zickzackketten aus Aluminium-Oktaedern entlang der *c*-

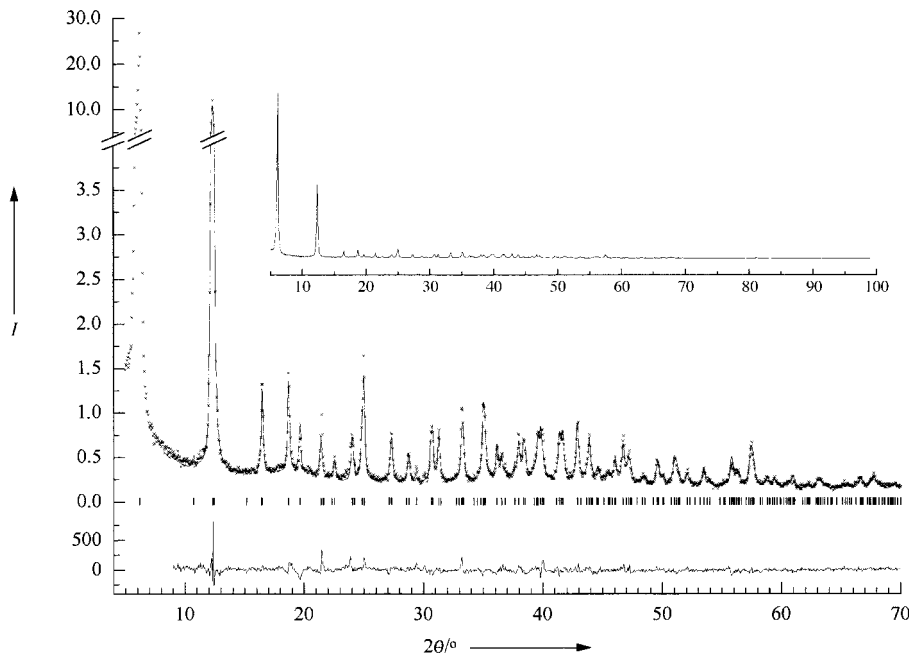


Abb. 2. Berechnetes (Einschub) und experimentell erhaltenes (Kreuze) Röntgenpulverdiagramm von $[\text{CaAl}_2(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 1.84\text{H}_2\text{O}$ sowie Differenzprofil (unten). Angegeben ist die Intensität *I* in 10^3 . Meßbedingungen: Winkelbereich $5-100^\circ$ (2θ), Schrittweite 0.05° (2θ), Zähldauer 15 s. Für Reflexe unterhalb 24° (2θ) wurde eine Überstrahlungskorrektur durchgeführt; der erste Reflex bei sehr kleinem Winkel konnte nicht ausreichend gut korrigiert werden und wurde daher nicht zur Verfeinerung verwendet. Reflexe oberhalb von 70° (2θ) wurden ebenfalls nicht verwendet. Die kurzen senkrechten Striche unter dem Beugungsmuster zeigen die Positionen der Bragg-Reflexe an.

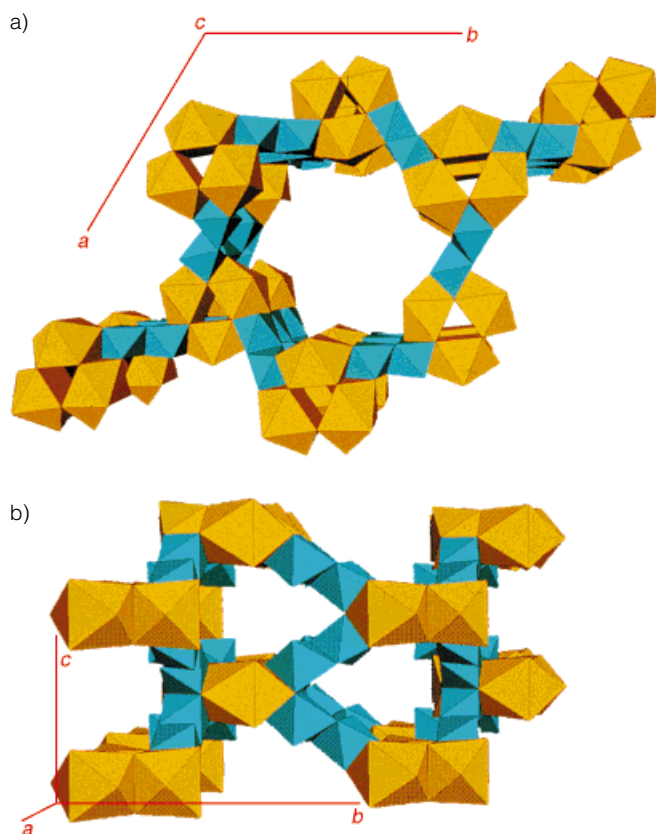


Abb. 3. Ansicht der Struktur von $[\text{CaAl}_2(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 1.84 \text{H}_2\text{O}$ a) entlang der c - und b) entlang der a -Achse. Dreigliedrige, ringförmige Baueinheiten aus Polyedern (orange) mit Calcium-Zentralatomen sind wechselseitig über parallel zur c -Achse verlaufende Ketten aus Oktaedern (blau) mit Aluminium-Zentralatomen verbunden. Die am Aufbau der Kristallstruktur nicht beteiligten Wassermoleküle, die sehr große Temperaturfaktoren aufweisen, befinden sich in drei Arten von Hohlräumen. Der bedeutendste ist der entlang der c -Achse verlaufende Tunnel, dessen Achse auf der 6_3 -Schraubenachse liegt und das O7-Wassermolekül (siehe Tabelle 1) enthält. Man beachte in (b) die parallel zur c -Achse verlaufenden Ketten aus aluminiumhaltigen Oktaedern sowie die sich in a -Richtung erstreckenden Hohlräume. Auf den Höhen $z = 1/4$ und $z = 3/4$ (hier allerdings um 60° gedreht) sind sich dreifach kreuzende Tunnel vorhanden. In diesen Hohlräumen befinden sich die O8-Wassermoleküle (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1. Verfeinerte Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren $[\text{\AA}^2]$ von $[\text{CaAl}_2(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 1.84 \text{H}_2\text{O}$.

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	B_i	Besetzung
Ca	$6h$	0.5185(7)	0.2791(8)	1/4	2.9(4)	1
Al	$12i$	0.5795(8)	0.4969(7)	0.068(1)	1.5(2)	1
O1	$12i$	0.623(1)	0.410(1)	0.072(2)	3.3(3)	1
O2	$12i$	0.403(1)	0.235(1)	0.039(2)	4.0(8)	1
O3	$12i$	0.521(1)	0.574(1)	0.072(2)	3.3(3)	1
O4	$12i$	0.330(1)	0.436(1)	0.090(2)	3.3(3)	1
O5	$6h$	0.663(1)	0.565(2)	1/4	3.3(3)	1
O6	$6h$	0.505(2)	0.428(2)	1/4	3.3(3)	1
O7	$12i$	0.000(3)	0.249(4)	0.921(3)	25(1)	0.71(7)
O8	$6h$	0.316(5)	0.567(3)	1/4	25(1)	0.42(4)

Achse erzeugt werden. Diese ungewöhnliche Verknüpfung von Atomen führt zu einer extrem offenen Struktur mit einem großen Kanal in c -Richtung, dessen zentrale Achse die 6_3 -Schraubenachse ist. In Tabelle 2 sind die nach der Methode

Tabelle 2. Metall-Sauerstoff-Abstände L [\AA] (steil) und nach der Methode von Allmann^[15] bestimmte Bindungswerten v (kursiv) der Sauerstoffatome; es gilt $L(v) = L(1) - 2k \lg v$. Die $L(1)$ - und $2k$ -Werte für Ca und Al sind 1.896 und 0.95 bzw. 1.644 und 0.88. Für die Berechnung des Ladungsaustausches in H-Brücken (Δe) wurden die H-Bindungsstärken nach Zachariasen^[19] zugrundegelegt. In der letzten Spalte ist angegeben, zu welcher Art von Atomgruppe das jeweilige Sauerstoffatom gehört. Die Koordinationszahlen von Al und Ca sind 6 bzw. 8.

O-Atom	Ca^{2+}	Al^{3+}	$\Sigma v^{[a]}$	Δe	$\Sigma v_{\text{kor.}}^{[b]}$	Typ
O1	2.46, 2.44 ^[c]	1.89	–	–	–	OH^-
	0.25, 0.27	0.53	1.05	–	1.05	
O2	2.41 ^[c]	–	–	–	–	H_2O
	0.29	–	0.29	–0.28	0.01	
O3	–	1.93, 1.87	–	–	–	OH^-
	–	0.47, 0.55	1.02	–	1.02	
O4	–	1.87	–	–	–	OH^-
	–	0.55	0.55	+0.28	0.83	
O5	2.57	1.97 ^[d]	–	–	–	OH^-
	0.20	0.43	1.06	–	1.06	
O6	2.56	1.91 ^[d]	–	–	–	OH^-
	0.20	0.497	1.19	–	1.19	
$\Sigma v^{[e]}$	2.02	3.03				

[a] Σv = Summe über die Bindungswerten eines Anions. [b] $\Sigma v_{\text{kor.}}$ = Summe über die Bindungswerten eines Anions unter Berücksichtigung des Ladungsaustausches in H-Brücken. [c] Zwei Bindungen pro Kation. [d] Zwei Bindungen pro Anion. [e] Σv = Summe über die Bindungswerten eines Kations. $\text{O}(4) \cdots \text{O}(2) = 2.66(4) \text{\AA} \approx 0.28$ Valenzeinheiten.

von Allmann^[15] berechneten Summen der elektrostatischen Bindungswerten der Sauerstoffzentren von $\text{CaAl}_2(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_2$ aufgeführt, was es ermöglicht, die chemische Natur der einzelnen Sauerstoffzentren zu bestimmen. Es zeigt sich, daß alle am starren Teil der Struktur beteiligten Sauerstoffzentren als Hydroxygruppen vorliegen, außer O2, das zu einem fest an ein Ca^{2+} -Ion gebundenen Wassermolekül gehört. Das andere in der Struktur vorhandene Wassermolekül befindet sich auf teilweise besetzten Positionen an den Calciumeinheiten (O8) oder im Kanal (O7) (siehe Tabelle 1). Die Gegenwart von Wasser an den Calciumeinheiten erklärt die leichte Verkürzung der c -Achse um ca. 2 % bei 94°C . Die teilweise Besetzung sowie der abnorm hohe Temperaturfaktor des im Kanal befindlichen Wassermoleküls weisen auf das denkbare Vorhandensein anderer fehlgeordneter Wassermoleküle im Kanal hin.

Das $\text{Ca}(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_2$ -Polyeder ähnelt den $\text{Ca}(\text{OH})_8$ -Einheiten, die in Hydrogranat ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_6$)^[16, 17] sowie in Ettringit ($\text{Ca}_6(\text{Al}(\text{OH})_6)_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26 \text{H}_2\text{O}$)^[18] vorkommen. Die Struktur des ersten ist kompakter, da jedes $\text{Ca}(\text{OH})_8$ -Polyeder vier Kanten mit vier verschiedenen $\text{Ca}(\text{OH})_8$ -Polyedern und ebenso vier weitere Kanten mit vier $\text{Al}(\text{OH})_6$ -Polyedern gemeinsam hat. Diese sind von sechs $\text{Ca}(\text{OH})_8$ -Polyedern umgeben. Die langsame Umwandlung von CAH_{10} in $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_6$ und Gibbsit (und Wasser) verläuft unter Beibehalten der ersten Koordinationssphäre, d. h. ohne vollständige Zerstörung der ursprünglichen Struktur. Allerdings ist CAH_{10} bei Anwesenheit von Umgebungswasser in Normalatmosphäre sehr instabil und wandelt sich schnell in Calcit und Aluminiumhydroxid um.

Die aus der Verfeinerung erhaltene, oben angegebene Strukturformel kann in die Summenformel $\text{CaAl}_2\text{O}_4 \cdot 7.8 \text{H}_2\text{O}$ überführt werden. Diese Zusammensetzung ähnelt stark der

Gesamtzusammensetzung des hydratisierten Produkts (kristalline und amorphe Anteile). Daraus folgt, daß die Zusammensetzungen von amorpher und kristalliner Phase sehr ähnlich sind, was zu Beginn unserer Untersuchungen nicht offensichtlich war.

Experimentelles

Die Ca/Al-Phase wurde durch 200 h Erhitzen eines äquimolaren Gemischs der reinen Reaktanten Al_2O_3 und CaCO_3 auf 1300°C erhalten. Der Reaktionsverlauf wurde periodisch anhand von Röntgenpulveraufnahmen kontrolliert. Das gesinterte Endprodukt wurde zu einem feinen Pulver zermahlen und durch ein $10\text{-}\mu\text{m}$ -Sieb gesiebt. Als optimal hatte sich die Hydratisierung von CaAl_2O_4 bei 5°C mit Wasser im Überschuß erwiesen, wobei in regelmäßigen Intervallen gerührt wurde. Das Endprodukt wurde filtriert, mit Aceton gewaschen und röntgenpulverdiffraktometrisch charakterisiert. Das zur Strukturlösung und -verfeinerung verwendete Pulverdiagramm wurde in Reflexion auf einem hochauflösenden RIGAKU-Pulverdiffraktometer mit Cu-Drehanode und primärseitig angebrachtem, gebogenem Ge(111)-Monochromator erhalten. Der Vergleich mit einem auf einem INEL-X-ray-PS-Diffraktometer in einer Glaskapillare aufgenommenen Röntgenpulverdiagramm bestätigte, daß die Flachbettprobe keine bevorzugt orientierten Kristallite aufwies.

Um eine für die Neutronenbeugung geeignete Probe zu erhalten, wurde die Hydratisierung von CaAl_2O_4 mit deuteriertem Wasser durchgeführt. Die Ergebnisse der Neutronenbeugungsexperimente waren jedoch sehr enttäuschend: In einem sehr intensitätsstarken Untergrund ließen sich nur wenige Reflexe ausmachen, ein deutlicher Hinweis auf hohe thermische und Lagefehlerrichtungen der Deuteriumatome.

Eingegangen am 21. Juli 1997 [Z10715]

Stichwörter: Aluminium • Festkörperstrukturen • Pulverdiffraktometrie • Strukturaufklärung • Zement

- [1] G. Assarsson, *Sveriges Geol. Undersök.* 27 Ser. C **1933**, 379, 22.
- [2] V. W. Gessner, D. Müller, H. J. Behrens, G. Z. Scheler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, 486, 193–199.
- [3] X. Cong, R. J. Kirkpatrick, *J. Am. Ceram. Soc.* **1993**, 76, 409–416.
- [4] F. G. Buttler, H. F. W. Taylor, *Il cemento* **1978**, 75, 147.
- [5] J. Skibsted, E. Henderson, H. J. Jakobsen, *J. Inorg. Chem.* **1993**, 32, 1013–1027.
- [6] F. Guirado, S. Galí, S. Chinchón, *Cement Concrete Res.*, eingereicht.
- [7] J. Rius, J. Sané, C. Miravittles, J. M. Amigó, M. M. Reventós, D. Louër, *Anal. Quím. Int. Ed.* **1996**, 92, 223–227.
- [8] J. Rius, *AJUST: A whole-pattern profile-fitting program for extracting integrated intensities*, Institut de Ciència de Materials de Barcelona, CSIC, **1994**.
- [9] Kristallographische Daten von $[\text{CaAl}_2(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 1.84\text{H}_2\text{O}$: empirische Formel $\text{CaAl}_2\text{O}_4 \cdot 7.8\text{H}_2\text{O}$, M_r 299.2, hexagonal, Raumgruppe $P6_3/m$, $a = b = 16.387(2)$, $c = 8.279(1)$ Å, $Z = 6$, $V = 1925$ Å³, $\rho_{\text{ber}} = 1.548$ g cm⁻³, weißes Pulver, $\lambda = 1.5406$ Å, $T \approx 25^\circ\text{C}$, Meßbereich $5-100^\circ$ (2θ), 1900 Meßpunkte, 30 unabhängige Reflexe, keine Absorptionskorrektur, Rietveld-Verfeinerung an Röntgenpulverdaten mit geometrischen Einschränkungen, dabei verwendeter Meßbereich $9-70^\circ$ (2θ), $R_p = 16.7$, $R_{wp} = 18.0$, $R_B = 8.6$, $\chi^2 = 3.5$, $R_p = 100 \sum |y_{oi} - y_{ci}| / \sum |y_{oi}|$, $R_{wp} = 100 (\sum |y_{oi} - y_{ci}|^2 / \sum |y_{oi}|^2)^{0.5}$, $R_B = 100 \sum |I_k - I_{ck}| / \sum |I_k| = (R_{wp}/R_{exp})^2$.
- [10] J. Rius, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1993**, 49, 406–409.
- [11] J. Rius, *XLENS: A direct methods program based on the SUMF tangent formula*, Institut de Ciència de Materials de Barcelona, CSIC, **1992**.
- [12] J. Rodriguez-Carvajal in *Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr*, Toulouse, Frankreich, **1990**, S. 127.
- [13] J. F. Berar, G. Baldinozzi, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, 26, 128–129.

- [14] R. A. Young in *The Rietveld Method* (Hrsg.: R. A. Young), *IUCr Monographs on Crystallography*, Vol. 5, Oxford University Press, **1995**, S. 1–39.
- [15] R. Allmann, *Monatsh. Chem.* **1975**, 106, 779–793.
- [16] R. Weiss, D. Grandjean, *Acta Crystallogr.* **1964**, 17, 1329–1330.
- [17] G. A. Lager, T. Armbruster, J. Faber, *Am. Miner.* **1987**, 72, 756–765.
- [18] A. Moore, H. F. W. Taylor, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1970**, 26, 386–393.
- [19] W. H. Zachariasen, *Acta Crystallogr.* **1963**, 16, 385.
- [20] E. A. Vernoslova, V. Lumin, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, 26, 291–294.

Durch vier Wasserstoffbrückenbindungen vermittelte Selbstkomplementarität**

Felix H. Beijer, Huub Kooijman, Anthony L. Spek, Rint P. Sijbesma und E. W. Meijer*

Bei der Selbstorganisation von Molekülen zu definierten Aggregaten gehören Wasserstoffbrückenbindungen zu den nützlichsten Wechselwirkungen.^[1] Stärke und Selektivität dieser Bindungen können dadurch verstärkt werden, daß man definierte Anordnungen von Donoren (D) und Akzeptoren (A) verwendet. Anordnungen von zwei und drei H-Brücken wurden bereits detailliert untersucht, und es zeigte sich, daß ihre Stärke in CDCl_3 von der genauen Positionierung der Donoren und Akzeptoren zueinander abhängt. In dreifach durch H-Brücken gebundenen Komplexen schwanken die Assoziationskonstanten K_a beispielsweise zwischen 10^2-10^3 M^{-1} bei DAD-ADA-Paaren und 10^5-10^6 M^{-1} bei DDD-AAA-Paaren.^[2] Diese Unterschiede beruhen nach Jorgensen^[3] auf sekundären elektrostatischen Wechselwirkungen. Die sich aus dieser Analyse ergebenden Regeln werden heute verbreitet zum Design komplementärer Wirt-Gast-Systeme eingesetzt, die hohe Selektivität, Erkennung und starke Bindungen aufweisen.

Für eine Vielzahl von Anwendungen wie molekularen Behältern^[4] und supramolekularen Röhren^[5] ist Selbstkomplementarität erforderlich. Diese kann offensichtlich nur in Anordnungen mit einer geraden Zahl von H-Brücken auftreten. Es gibt zwar einige Beispiele für selbstkomplementäre Anordnungen mit zwei H-Brücken,^[6] Anordnungen mit vier

[*] Prof. Dr. E. W. Meijer, F. H. Beijer, Dr. R. P. Sijbesma
Laboratory of Organic Chemistry, Eindhoven
University of Technology
P.O. Box 513, 5600 MB Eindhoven (Niederlande)
Telefax: Int. + 40/2472655
E-mail: tgtobm@chem.tue.nl
Dr. H. Kooijman, Dr. A. L. Spek^[+]
Bijvoet Center for Biomolecular Research
Crystal and Structural Chemistry, Universität Utrecht
Padualaan 8, 3584 CH Utrecht (Niederlande)
Telefax: Int. + 30/2533940
E-mail: spea@chem.ruu.nl

[+] Kristallstrukturanalyse

[**] Die Autoren danken H.-J. Luinge, B. Lutz und J. van der Maas, Universität Utrecht, für die IR-spektroskopischen Bestimmung der Dimerisierungskonstanten von **4**. Diese Arbeit wurde von der niederländischen Stiftung für chemische Forschung (SON) mit finanzieller Hilfe von der niederländischen Organisation für wissenschaftliche Forschung (NWO) und von DSM Research gefördert.