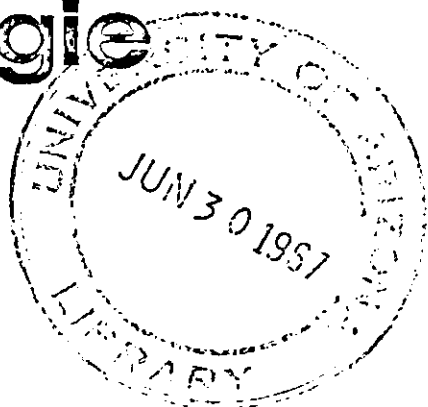


# Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte

Begründet 1807



Herausgegeben von

**K. R. Mehnert** und  
Berlin

**H. O'Daniel**  
Frankfurt a. M.

**Jahrgang 1967 • Heft 4/5 • Seite 95–156**



**E. SCHWEIZERBART'SCHE VERLAGSBUCHHANDLUNG**  
(Nägele u. Obermiller) Stuttgart 1967

|                   |      |     |        |                     |
|-------------------|------|-----|--------|---------------------|
| N. Jb. Miner. Mh. | 1967 | 4/5 | 95—156 | Stuttgart, Mai 1967 |
|-------------------|------|-----|--------|---------------------|

49.058  
481 m

# Neutronenbeugungsmessungen am Brucit

Von F. Zigan und R. Rothbauer, Frankfurt/Main,

Mineralogische Institute: Institut für Kristallographie

Mit 2 Abbildungen und 3 Tabellen im Text

**Zusammenfassung:** Neutronenbeugungsmessungen an Pulver und an einem Einkristall des Brucit ergeben folgendes: Die Isotypie zum  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  bestätigt sich auch bezüglich der Wasserstoffpositionen. Der Abstand zwischen den mittleren Positionen des O- und des H-Kernes beträgt 0,995 Å. Die Wärmeschwingung des H-Kernes ist stark anisotrop mit dem Maximalausschlag quer zur O-H-Bindungsrichtung.

**Summary:** Neutron diffraction measurements with powder and a single crystal of brucite give the following results:

The isotypism with  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  is confirmed also with respect to the hydrogen positions. The distance between the average positions of the O and H nuclei is 0,995 Å. The thermal vibration of the H nucleus is strongly anisotropic with maximum elongation transverse to the O-H bond direction.

## Einleitung

Der Brucit,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , hat eine Schichtstruktur, in der die O-Atome annähernd eine hexagonal dichteste Kugelpackung bilden. Darin besetzen, schichtweise abwechselnd, die Mg-Atome oktaedrische, die H-Atome tetraedrische Lücken. Die Raumgruppe ist  $P\bar{3}m1$ . Die Elementarzelle enthält eine Formeleinheit, mit dem Mg-Ion auf einer  $\bar{3}$ -Achse und den OH-Ionen auf 3-Achsen.

Die Lage der O- und Mg-Atome ist aus Röntgenmessungen bekannt<sup>1)</sup>. Die zunächst theoretisch abgeleiteten H-Positionen<sup>2)</sup> sind durch Kernspinresonanzmessungen bestätigt und verfeinert worden<sup>3)</sup>, wogegen Infrarotmessungen<sup>4)</sup> keine eindeutigen Aussagen lieferten<sup>5, 6, 7)</sup>. Analoge H-Positionen im Portlandit,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , wurden durch Röntgen- und Neutronenbeugung nachgewiesen<sup>8, 9)</sup>.

## Pulvermessungen

Röntgen-Pulvermessungen bestätigten die Raumgruppe und — bei gleichzeitiger Verfeinerung — die Zellparameter.

Das gleiche Resultat lieferten Neutronen-Pulvermessungen an deuteriertem Brucit,  $\text{Mg}(\text{OD})_2$ . Dabei entsprachen die Reflexintensitäten der erwarteten Struktur, und die geringe Intensität des diffusen Untergrundes

ließ auf einen hohen Ordnungsgrad schließen. Für eine Parameterverfeinerung waren diese Messungen aber vor allem wegen des systematischen Zusammenfallens nichtäquivalenter Reflexe ungeeignet.

## Einkristallmessungen

### Experimentelles

Neutronenbeugungsmessungen an einem  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Einkristall dienten einer Bestimmung der Orts- und Temperaturparameter der Atomkerne.

Der Kristall wurde aus einem größeren Fundstück, das aus Nordamerika stammt, herausgeschnitten. Er hatte die Gestalt eines rhombischen Plättchens mit den Kantenlängen 0,11, 0,45 und 2,5 cm in den Richtungen [00.1], [21.0] und [01.0]. Die Ausdehnung des bestrahlten Kristallteiles wurde in Richtung der Zählrohr-Schwenkachse auf 0,8 cm beschränkt. Bei einer Wellenlänge von 1,19 Å wurden die Reflexe der Zonen [01.0] und [1 $\bar{1}$ .0] bis zum Beugungswinkel  $2\vartheta = 116^\circ$  vermessen.

Als Meßgerät stand das MAN-Pulverdiffraktometer am Reaktor FR 2 im Kernforschungszentrum Karlsruhe zur Verfügung (Reaktorleistung = 12 MW, mittlerer thermischer Fluß im Moderator =  $1,9 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ ).

### Auswertung

Die aus den Neutronenintensitäten berechneten Fourierprojektionen der Streulänge-Verteilung parallel [01.0] und [1 $\bar{1}$ .0] sind in Abb. 1 dargestellt. Sie bestätigen qualitativ die oben beschriebene Brucit-Struktur. Für eine weitergehende Interpretation reicht jedoch ihre Genauigkeit nicht aus.

Unter Auslassung solcher Reflexe, die wahrscheinlich durch Extinktion und Absorption verfälscht sind, standen 46 unabhängig gemessene relative Intensitätswerte zur Verfügung, die zur zyklischen Verfeinerung der z-Parameter der O- und H-Atome sowie der insgesamt 6 Temperaturparameter aller Atome herangezogen wurden. Die berechneten Daten sind in Tab. 1 und in Abb. 2 zusammengestellt. In Tab. 2 sind die beobachteten mit den berechneten Struktur Faktoren verglichen.

Tab. 1. Resultate für den Brucit,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , bei Zimmertemperatur.

Gitterkonstanten:  $a = 3,142 \pm 0,001 \text{ Å}$ ,  $b = 4,766 \pm 0,002 \text{ Å}$ .

Raumgruppe  $P\bar{3}m1$ .

Ortsparameter  $x, y, z$  und Temperaturparameter  $\beta_{11}, \beta_{33}$  der Atomkerne:

| Atom         | x   | y   | z                   | $\beta_{11}$      | $\beta_{33}$      |
|--------------|-----|-----|---------------------|-------------------|-------------------|
| Mg . . . . . | 0   | 0   | 0                   | $0,000 \pm 0,009$ | $0,003 \pm 0,002$ |
| O . . . . .  | 1/3 | 2/3 | $0,2216 \pm 0,0007$ | $0,007 \pm 0,008$ | $0,010 \pm 0,002$ |
| H . . . . .  | 1/3 | 2/3 | $0,4303 \pm 0,0012$ | $0,099 \pm 0,014$ | $0,010 \pm 0,002$ |

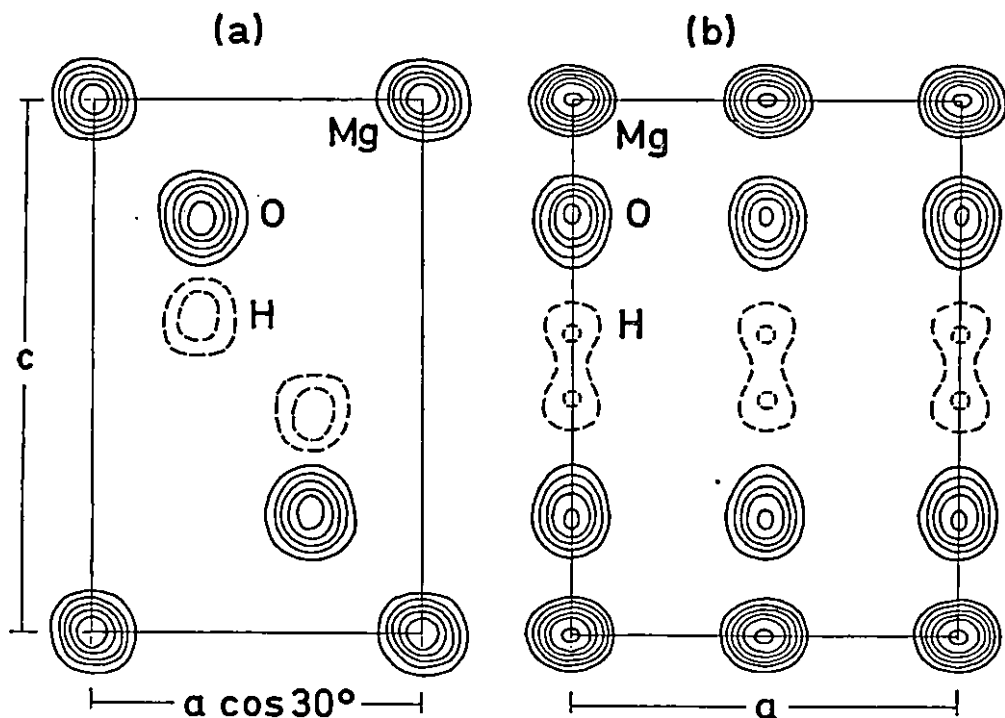


Abb. 1. Fourier-Projektionen der Streulängenverteilung im Brucit,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Gestrichelt: Streulängendichte negativ. a) Projektion parallel  $[01.0]$ . Niveaudifferenz zwischen benachbarten Linien und Niveau auf den äußersten Linien der Atome  $\pm 5,7 \cdot 10^{-13} \text{ cm}/\text{\AA}^2$ . b) Projektion parallel  $[11.0]$ . Niveaudifferenzen  $4,3 \cdot 10^{-13} \text{ cm}/\text{\AA}^2$ , äußerste Linien bei  $\pm 3,4 \cdot 10^{-13} \text{ cm}/\text{\AA}^2$ .

Tab. 2. Beobachtete und berechnete Struktur Faktoren,  $F(o)$  und  $F(c)$ . Die Fehler entsprechen einem R-Faktor von 8%.

Zone  $[01.0]$

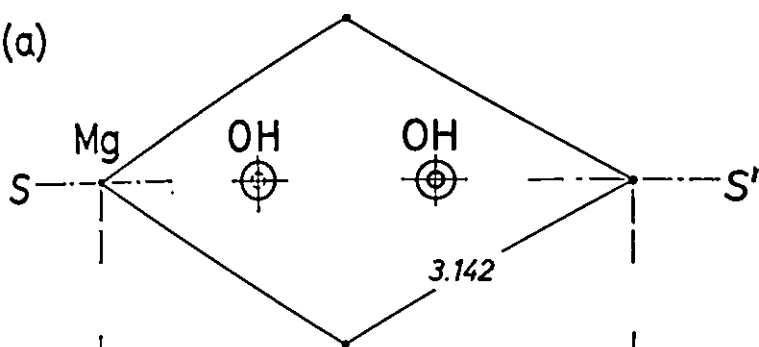
| $h$       | $k$ | $l$ | $ F(o) $ | $F(c)$ | $h$       | $k$ | $l$ | $ F(o) $ | $F(c)$ |
|-----------|-----|-----|----------|--------|-----------|-----|-----|----------|--------|
| 1         | 0   | 0   | 3,51     | 3,04   | $\bar{2}$ | 0   | 3   | 18,42    | 18,84  |
| 0         | 0   | 2   | 8,77     | -9,70  | 0         | 0   | 5   | 8,33     | 8,71   |
| 1         | 0   | 1   | 6,62     | -5,92  | 3         | 0   | 0   | 14,02    | 13,12  |
| $\bar{1}$ | 0   | 1   | 9,54     | 8,47   | 1         | 0   | 5   | 0,81     | 2,28   |
| 1         | 0   | 2   | 3,74     | 4,89   | $\bar{1}$ | 0   | 5   | 5,76     | 4,34   |
| $\bar{1}$ | 0   | 2   | 19,33    | 20,31  | 3         | 0   | 1   | 10,24    | 10,05  |
| 0         | 0   | 3   | 1,79     | 1,69   | $\bar{3}$ | 0   | 1   | 10,28    | 10,05  |
| 2         | 0   | 0   | 2,49     | 2,28   | 3         | 0   | 2   | 6,42     | -6,34  |
| 2         | 0   | 1   | 10,80    | 9,71   | $\bar{3}$ | 0   | 2   | 6,37     | -6,34  |
| $\bar{2}$ | 0   | 1   | 6,18     | -5,55  | 0         | 0   | 6   | 6,20     | 5,93   |
| 0         | 0   | 4   | 15,88    | 13,80  | 3         | 0   | 3   | 0,78     | 0,98   |
| 2         | 0   | 2   | 18,86    | 18,47  | $\bar{3}$ | 0   | 3   | 0,95     | 0,98   |
| $\bar{2}$ | 0   | 2   | 4,74     | 5,43   | 2         | 0   | 5   | 5,01     | 4,88   |
| 1         | 0   | 4   | 2,06     | 1,60   | $\bar{2}$ | 0   | 5   | 1,62     | 1,08   |
| $\bar{1}$ | 0   | 4   | 1,00     | 0,53   | 1         | 0   | 6   | 3,94     | -3,09  |
| 2         | 0   | 3   | 3,80     | -4,20  | $\bar{1}$ | 0   | 6   | 11,35    | 12,95  |

Zone  $[1\bar{1}0]$ 

| h | k | l | $ F(o) $ | $F(c)$ |
|---|---|---|----------|--------|
| 0 | 0 | 2 | 8,92     | -9,70  |
| 0 | 0 | 3 | 1,78     | 1,69   |
| 1 | 1 | 0 | 12,18    | 11,06  |
| 1 | 1 | 1 | 13,13    | 12,38  |
| 1 | 1 | 2 | 8,45     | -8,30  |
| 0 | 0 | 4 | 16,05    | 13,80  |
| 1 | 1 | 3 | 1,49     | 1,35   |
| 0 | 0 | 5 | 8,37     | 8,71   |

| h | k | l | $ F(o) $ | $F(c)$ |
|---|---|---|----------|--------|
| 1 | 1 | 5 | 9,08     | 9,44   |
| 0 | 0 | 6 | 6,21     | 5,93   |
| 2 | 2 | 0 | 12,92    | 13,69  |
| 2 | 2 | 1 | 8,86     | 9,29   |
| 2 | 2 | 2 | 5,51     | -5,65  |
| 1 | 1 | 6 | 4,34     | 4,83   |
| 2 | 2 | 3 | 1,01     | 0,89   |

(a)



(b)

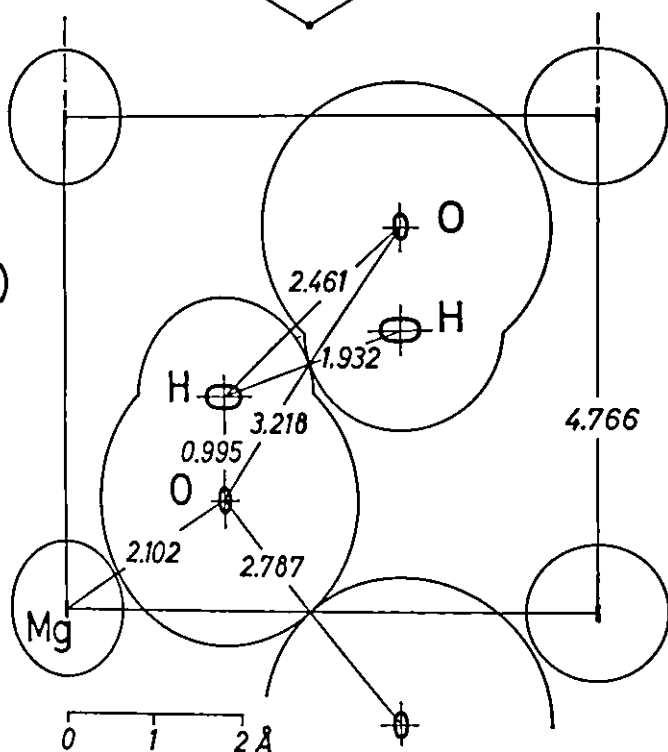


Abb. 2. Elementarzelle des Brucit,  $Mg(OH)_2$ , bei Zimmertemperatur. a) Projektion parallel  $[00.1]$ , b) Schnitt  $SS'$ . Der Radius der Kreise um die Mg- und O-Kerne ist der Ionenradius. Die Kreise um die H-Kerne sind so gezeichnet, daß sie einander berühren. In den Ellipsen um die O- und H-Kerne ist die Länge der Zentralstrahlen gleich der Wurzel aus dem mittleren Quadrat der thermischen Auslenkung. Die Zahlen geben Abstände in Å an.

Für die Streulängen der Kerne sind folgende Werte verwendet worden<sup>10)</sup>:

$$b_{\text{Mg}} = 5,36; b_{\text{O}} = 5,78; b_{\text{H}} = -3,78 \cdot 10^{-13} \text{cm.}$$

Die Temperaturparameter  $\beta_{ik}$  entsprechen dem allgemeinen Ansatz<sup>11)</sup>

$$\exp[-(h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + 2hk\beta_{12} + 2kl\beta_{23} + 2hl\beta_{13})]$$

für den Temperaturfaktor der Atom-Streuamplitude, worin beim Brucit wegen der Punktsymmetrie der Atomlagen<sup>12)</sup>

$$\beta_{13} = \beta_{23} = 0, \beta_{11} = \beta_{22} = 2\beta_{12}.$$

Bei der Optimalrechnung wurden die gemessenen Intensitätswerte nach ihrem geschätzten Standardfehler gewichtet. Alle numerischen Rechnungen wurden mit Hilfe des Systembandes X-RAY-63 auf der elektronischen Rechenanlage im Deutschen Rechenzentrum in Darmstadt ausgeführt<sup>13)</sup>.

### Diskussion

Die bekannten Eigenschaften der Brucit-Struktur wurden bestätigt, einschließlich des O-H-Abstandes, der hier mit  $0,995 \pm 0,008 \text{ \AA}$  gegenüber  $0,98 \pm 0,02 \text{ \AA}$  bei Kernspinresonanzexperimenten<sup>9)</sup> ermittelt wurde. Die weiteren Einzelheiten seien im Vergleich mit dem als isotyp bekannten  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  diskutiert<sup>9)</sup>; vgl. Tab. 3.

Tab. 3. Abstände  $r(\text{A}, \text{B})$  zwischen verschiedenen Kernen und thermische Auslenkungen des H-Kernes in  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  und  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ <sup>9)</sup>.  $u_{x,y}(\text{H})$ ,  $u_z(\text{H})$  = Wurzeln aus dem mittleren Auslenkungsquadrat des H-Kernes senkrecht und parallel zur z-Richtung.

(Im  $\text{Ca}(\text{OH})_2$   $a = 3,5918 \pm 0,0003 \text{ \AA}$ ,  $b = 4,9063 \pm 0,0007 \text{ \AA}$ )

|                          | $r(\text{O}, \text{H}) [\text{\AA}]$ | $r(\text{H}, \text{H}) [\text{\AA}]$ | $r(\text{M}, \text{O}) [\text{\AA}]$ | $u_{x,y}(\text{H}) [\text{\AA}]$ | $u_z(\text{H}) [\text{\AA}]$ |
|--------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------|------------------------------|
| $\text{Mg}(\text{OH})_2$ | $0,995 \pm 0,008$                    | $1,932 \pm 0,004$                    | $2,102 \pm 0,003$                    | $0,19 \pm 0,02$                  | $0,11 \pm 0,01$              |
| $\text{Ca}(\text{OH})_2$ | $0,936 \pm 0,003$                    | $2,202 \pm 0,003$                    | $2,371 \pm 0,001$                    | $0,232 \pm 0,003$                | $0,130 \pm 0,005$            |

Der um ca. 6 % größere O-H-Abstand im Brucit dürfte auf die stärkere statische Polarisationswirkung des kleineren Mg-Ions zurückzuführen sein. Es ist zu beachten, daß der angegebene O-H-Abstand der Abstand der mittleren Kernpositionen ist, der sich bei der hier vorliegenden thermischen Schwingung merklich von dem mittleren Kernabstand unterscheidet<sup>9)</sup>. Letzterer hat im  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  den Wert<sup>9)</sup>  $0,984 \text{ \AA}$  und nach analoger Rechnung im  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  den Wert  $1,030 \text{ \AA}$ . Mit der Streckung des O-H-Kernabstandes gegenüber dem  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  geht eine Verkürzung des Abstandes benachbarter H-Kerne um ca. 12 % einher. Dieser ist im Brucit um etwa 20 % kleiner als der doppelte van-der-Waals-Radius ( $1,2 \text{ \AA}$ )<sup>14)</sup>.

Im Zusammenhang mit der Gestalt des OH-Ions sei auf die Licht-Doppelbrechung des Brucit hingewiesen, die im Gegensatz zu der des  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sowie auch des  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  und des  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  positiv ist. Zur Erklärung kann man sich vorstellen<sup>15)</sup>, daß der bekannten Tendenz wirteliger Schichten zu negativer Doppelbrechung — mit der Schichtnormalen als optischer Achse — in allen diesen Hydroxiden eine anisotrope optische Polarisierbarkeit des OH-Ions entgegenwirkt, die in Richtung der Schichtnormalen ein Maximum besitzt. Im  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  überwiegt dieser Einfluß. Dies würde damit im Einklang stehen, daß mit der Streckung des OH-Ions die Anisotropie seiner optischen Polarisierbarkeit zunähme.

Bei der Wärmeschwingung in beiden Substanzen besteht weitgehende Übereinstimmung hinsichtlich der H-Kerne, insbesondere bezüglich der Anisotropie der Auslenkung. Während auch die Auslenkungen der O-Kerne noch vergleichbar sind, läßt sich über den Mg-Kern nur sagen, daß er wahrscheinlich nicht weiter als die O-Kerne ausschwingt.

Unser besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. H. O'DANIEL für die Anregung und Förderung dieser Arbeit. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Hilfe und der Gesellschaft für Kernforschung in Karlsruhe für die Bereitstellung der experimentellen Einrichtungen sowie für wertvolle technische Unterstützung.

### Literatur

1. AMINOFF, G.: Über die Struktur des Magnesiumhydroxydes. — Z. Krist. 56, 506 (1921).
2. BERNAL, J. D., & MEGAW, H. D.: The Function of Hydrogen in Intermolecular Forces. — Proc. Roy. Soc. A 151, 348 (1935).
3. ELLEMAN, D. D., & WILLIAMS, D.: Proton Positions in Brucite Crystals. — J. Chem. Phys. 25, 742 (1956).
4. MARA, R. T., & SUTHERLAND, G. B. B. M.: The Infrared Spectrum of Brucite  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . — J. Opt. Soc. Am. 43, 1100 (1953).
5. PETCH, H. E., & MEGAW, H. D.: Crystal Structure of Brucite  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  and Portlandite  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in Relation to Infrared Absorption. — J. Opt. Soc. Am. 44, 744 (1954).
6. HEXTER, R. M., & DOWS, D. A.: Low-Frequency Librations and the Vibrational Spectra of Molecular Crystals. — J. Chem. Phys. 25, 504 (1956).
7. MARA, R. T., & SUTHERLAND, G. B. B. M.: Crystal Structure of Brucite and Portlandite in Relation to Infrared Absorption. — J. Opt. Soc. Am. 46, 464 (1956).
8. PETCH, H. E.: The Hydrogen Positions in Portlandite,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , as Indicated by Electron Distribution. — Acta Cryst. 14, 950 (1961).
9. BUSING, W. R., & LEVY, H. A.: Neutron Diffraction Study of Calcium Hydroxyde. — J. Chem. Phys. 26, 563 (1957).
10. RINGO, G. R.: Neutron Diffraction and Interference. — Hdb. d. Phys. XXXII (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1957), S. 639.

11. BUSING, W. R., MARTIN, K. O., & LEVY, H. A.: ORFLS, a Fortran Crystallographic Least Squares Program. — Oak Ridge National Laboratory, contract no. W-7405-eng-26 (1962).
12. LEVY, H. A.: Symmetry Relations among Coefficients of the Anisotropic Temperature Factor. — Acta Cryst. 9, 679 (1956).
13. X-Ray-63. Program System for X-Ray Crystallography for the IBM 709-7090-7094. The Departments of Chemistry at the University of Washington, Seattle, and the University of Maryland, College Park. Edition of April 1965.
14. PAULING, L.: Die Natur der chemischen Bindung. — Weinheim (1962), S. 245.
15. WINKLER, H. G. F.: Struktur und Eigenschaften der Kristalle. — Berlin-Göttingen-Heidelberg (1955), S. 262.

Bei der Schriftleitung druckfertig eingegangen am 31. Januar 1967.

#### Anschrift der Verfasser:

Mineralogische Institute der Universität Frankfurt, Institut für Kristallographie,  
6 Frankfurt/Main, Senckenberg-Anlage 30.

---

## Über Spurenelemente in einigen sekundären Uranmineralen Süddeutschlands

Von Essam E. El-Hinnawi, Cairo, und Richard Hofmann, Hannover

Mit 2 Tabellen im Text

**Zusammenfassung:** Es werden 20 sekundäre Uranminerale von 7 verschiedenen Vorkommens Süddeutschland beschrieben und auf ihren Spurenelementgehalt untersucht.

**Summary:** In the present paper, 20 secondary uranium minerals from 7 different localities in Southern Germany are described. In particular, the distribution of the trace elements in these secondary minerals is discussed.

Obwohl schon 1917 PEREIRA-FORJAZ qualitative Spektralanalysen von sekundären Uranmineralen durchführte, sind uns aus der Folgezeit nur wenige entsprechende Untersuchungen bekannt geworden. Es liegt auf der Hand, daß der Spurenelementgehalt in Sekundärmineralen des gleichen Fundortes wegen eines lokal bedingten, unberechenbaren Konzentrationsgefälles der verschiedenen Ionen schon im Handstück schwanken kann. Selbstverständlich wird der Spurenelementgehalt auch von der jeweiligen Paragenese abhängig sein. Uns kommt es in dieser Untersuchung vor allem darauf an, den Spurenelementgehalt in einigen reinen Uranmineralen zu bestimmen und damit einige von FRONDEL (1958) aufgezeigte Lücken zu schließen.