

PHASE TRANSITIONS OF LEONITE-TYPE MINERALS
AND SYNTHETIC COMPOUNDS

by

Birgit Hertweck

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades an der
Formal- und Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Wien

Institut für Mineralogie und Kristallographie
Wien, April 2002

Abstract

Reversible low-temperature phase transitions in leonite-type compounds, $K_2Me^{2+}(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (Me = Mg, Mn, Fe), were investigated by single-crystal X-ray and neutron diffraction, as well as by optical, calorimetric, and FTIR/Raman spectroscopic measurements. The results are discussed in terms of the structural changes during the transformation processes, the role of the hydrogen bonds, and the thermodynamic classification according to Landau theory.

The mineral leonite, $K_2Me^{2+}(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, gives the name for a group of isotypic sulphate minerals and synthetic compounds. Mereiterite, $K_2Fe(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, is another mineral of the group; "Mn-leonite", $K_2Mn(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, is a synthetic member. The leonite-type structure is composed of sulphate tetrahedra and MeO_6 octahedra. The cause for the phase transitions of leonite-type compounds is a dynamic disorder of sulphate groups at room temperature ($C2/m$), that freeze to an ordered structure ($I2/a$) at 269(1) K in leonite. At 121(1) K the crystal structure switches to another ordered polytype ($P2_1/a$). The Mn analogue shows the same polytypic succession with transition temperatures at 205(1) K and 169(1) K. The disordered room temperature structure of the isotypic mineral mereiterite transforms directly to the ordered $P2_1/a$ structure at 277(1) K. Transition temperatures and the progress of the transitions were determined by birefringence data and differential scanning calorimetry.

The two low-temperature crystal structures of leonite have been determined from single-crystal X-ray diffraction data and refined to $R = 2.36 \%$ at 170 K in space group $I2/a$ ($a = 11.780(2) \text{ \AA}$, $b = 9.486(2) \text{ \AA}$, $c = 19.730(4) \text{ \AA}$, $\beta = 95.23(3)^\circ$, $V = 2195.6(7) \text{ \AA}^3$) and to $R = 2.30 \%$ at 100 K in space group $P2_1/a$ ($a = 11.778(2) \text{ \AA}$, $b = 9.469(2) \text{ \AA}$, $c = 9.851(2) \text{ \AA}$, $\beta = 95.26(1)^\circ$, $V = 1094.0(3) \text{ \AA}^3$).

The two low-temperature crystal structures of "Mn-leonite" have been determined and refined to $R = 2.72 \%$ at 185 K in space group $I2/a$ ($a = 12.035(2) \text{ \AA}$, $b = 9.549(2) \text{ \AA}$, $c = 19.839(4) \text{ \AA}$, $\beta = 94.99(3)^\circ$, $V = 2271.3(8) \text{ \AA}^3$) and to $R = 2.37 \%$ at 110 K in space group $P2_1/a$ ($a = 12.031(1) \text{ \AA}$, $b = 9.531(1) \text{ \AA}$, $c = 9.902(1) \text{ \AA}$, $\beta = 95.02(1)^\circ$, $V = 1131.1(3) \text{ \AA}^3$).

The low-temperature crystal structure of mereiterite has been determined and refined to $R = 2.19\%$ at 185 K in space group $P2_1/a$ ($a = 11.834(1) \text{ \AA}$, $b = 9.502(1) \text{ \AA}$, $c = 9.913(2) \text{ \AA}$, $\beta = 94.88(1)^\circ$, $V = 1111.3(2) \text{ \AA}^3$). In addition, the room temperature crystal structures of leonite, "Mn-leonite" and mereiterite have been redetermined and refined to $R = 2.43\%$, 2.28% and 1.96% , respectively. A modular description of the crystal structures has been established to point out the changes during the phase transitions, leading from a dynamic disordered room temperature structure ($C2/m$) to ordered low-temperature structures ($I2/a$, $P2_1/a$).

Neutron diffraction, locating nuclei of atoms rather than electron densities, is an excellent method to investigate the hydrogen bonds, which influence the cooperative arrangement of tetrahedra during the phase transitions. Single-crystal Time-Of-Flight (TOF) neutron diffraction data of "Mn-leonite" were obtained. The refined atomic positional parameters from neutron diffraction data confirm the X-ray diffraction data obtained at identical temperatures. An O–H...O distance – infrared frequency correlation, calculated from the experimental data of neutron diffraction and IR spectroscopy, provides information on distortion and dynamic proton behaviour of the O–H...O bond system.

Complementary the low-temperature phase transitions of leonite-type compounds were investigated by temperature-dependent measurements of single-crystal X-ray reflection intensities, as well as by differential scanning calorimetry and by optical methods. Analyses of the X-ray intensities and of the excess birefringence reveal that the displacive $I2/a \leftrightarrow P2_1/a$ phase transition of leonite and "Mn-leonite" are of a first order type. According to Landau theory the $C2/m \leftrightarrow I2/a$ (leonite, "Mn-leonite") and $C2/m \leftrightarrow P2_1/a$ (mereiterite) order-disorder transitions are tricritical with a critical exponent of 0.20–0.22.

In case of dynamic behaviour of molecular units such as H_2O or SO_4 in crystal structures, infrared spectroscopy provides data that are complementary to those from X-ray or neutron diffraction. The distortion of the structure as a function of temperature, mainly due to the rotation of the sulphate groups in the leonite-type compounds, leads to slight changes of the forces surrounding the rigid units. These may be related to variations of the widths and the positions of Raman and infrared (IR) absorption bands in the range of the O–H and SO_4 vibrational modes.

Raman and IR spectra of leonite-type compounds were recorded between 295 and 80 K, confirming the succession of structural phase transitions. The $C2/m \leftrightarrow I2/a$ (leonite, "Mn-leonite") and $C2/m \leftrightarrow P2_1/a$ (mereiterite) phase transitions are characterised by non-linear shifts of the peak positions as a function of temperature in IR and Raman spectra. Evaluation of the peak widths of the sulphate modes in the IR and Raman spectra by autocorrelation analysis show non-linear decreases of the width parameters, confirming a tricritical ordering process according to the Landau order parameter. The values of the critical exponent between 0.22 and 0.30 are in good agreement with the evaluation of the birefringence data and the X-ray diffraction measurements, establishing a critical exponent of 0.20–0.22. The $I2/a \leftrightarrow P2_1/a$ first order transition of leonite and "Mn-leonite" is characterised by sudden effects in the vibrational spectra such as peak shifts or the appearance of additional peaks. In contrast to the order-disorder phase transition the first order transitions do not strongly affect the FWHMs of the Raman and IR absorption bands.

Kurzfassung

Reversible Tieftemperaturphasenumwandlungen in Leonit-isotypen Verbindungen, $K_2Me^{2+}(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (Me = Mg, Mn, Fe), wurden mittels Röntgen- und Neutroneneinkristalldiffraktometrie sowie optischer, kalorimetrischer und FTIR- bzw. Ramanspektroskopischer Messungen untersucht. Die Ergebnisse werden hinsichtlich der strukturellen Änderungen während der Umwandlungsprozesse, der Rolle der Wasserstoffbrückenbindungen, und der thermodynamischen Klassifikation nach Landau diskutiert.

Das Mineral Leonit, $K_2Me^{2+}(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, ist namensgebend für eine Gruppe isotypen Sulfatminerale und synthetischer Verbindungen. Mereiterit, $K_2Fe(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, stellt ein weiteres Mineral der Gruppe dar; "Mn-Leonit", $K_2Mn(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, ist ein synthetischer Vertreter. Die Leonitstruktur besteht hauptsächlich aus Sulfattetraedern und MeO_6 Oktaedern. Die Ursache der Phasenumwandlungen der Leonit-isotypen Verbindungen ist eine dynamische Unordnung der Sulfatgruppen in der Raumtemperaturstruktur ($C2/m$), die beim Abkühlen in einer geordneten Struktur ($I2/a$) erstarren. Bei Leonit liegt diese Umwandlungstemperatur bei 269(1) K. Bei 121(1) K klappt die Tieftemperaturstruktur in eine andere geordnete Phase um ($P2_1/a$). Die analoge Mn-Verbindung zeigt die gleiche Phasenabfolge mit Umwandlungstemperaturen bei 205(1) K und 169(1) K. Die Raumtemperaturstruktur von Mereiterit geht bei 277(1) K direkt in die geordnete $P2_1/a$ Struktur über. Die Bestimmung der Phasenumwandlungstemperaturen und des Verlaufes der Umwandlungen erfolgte mittels Doppelbrechungsmessungen und Differential Scanning Kalorimetrie.

Zwei Tieftemperatur-Kristallstrukturen von Leonit wurden mittels Röntgeneinkristalldiffraktometrie bestimmt und verfeinert auf $R = 2.36 \%$ bei 170 K in Raumgruppe $I2/a$ ($a = 11.780(2) \text{ \AA}$, $b = 9.486(2) \text{ \AA}$, $c = 19.730(4) \text{ \AA}$, $\beta = 95.23(3)^\circ$, $V = 2195.6(7) \text{ \AA}^3$) und auf $R = 2.30 \%$ bei 100 K in Raumgruppe $P2_1/a$ ($a = 11.778(2) \text{ \AA}$, $b = 9.469(2) \text{ \AA}$, $c = 9.851(2) \text{ \AA}$, $\beta = 95.26(1)^\circ$, $V = 1094.0(3) \text{ \AA}^3$).

Zwei Tieftemperatur-Kristallstrukturen von "Mn-Leonit" wurden bestimmt und verfeinert auf $R = 2.72 \%$ bei 185 K in Raumgruppe $I2/a$ ($a = 12.035(2) \text{ \AA}$, $b = 9.549(2) \text{ \AA}$, $c = 19.839(4) \text{ \AA}$, $\beta = 94.99(3)^\circ$, $V = 2271.3(8) \text{ \AA}^3$) und auf $R = 2.37 \%$ bei 110 K in Raumgruppe $P2_1/a$ ($a = 12.031(1) \text{ \AA}$, $b = 9.531(1) \text{ \AA}$, $c = 9.902(1) \text{ \AA}$, $\beta = 95.02(1)^\circ$, $V = 1131.1(3) \text{ \AA}^3$).

Die Tieftemperatur-Kristallstruktur von Mereiterit wurde bestimmt und verfeinert auf $R = 2.19 \%$ bei 185 K in Raumgruppe $P2_1/a$ ($a = 11.834(1) \text{ \AA}$, $b = 9.502(1) \text{ \AA}$, $c = 9.913(2) \text{ \AA}$, $\beta = 94.88(1)^\circ$, $V = 1111.3(2) \text{ \AA}^3$). Außerdem wurden die Raumtemperaturkristallstrukturen von Leonit, "Mn-Leonit" and Mereiterit neu bestimmt und verfeinert auf $R = 2.43 \%$, 2.28% , und 1.96% . Eine modulare Beschreibung der Struktur wurde verwendet, um die Veränderungen während der Phasenumwandlungen zu verdeutlichen, die von einer dynamisch ungeordneten Struktur ($C2/m$) zu einer geordneten Tieftemperaturstruktur ($I2/a$, $P2_1/a$) führen.

Neutronenbeugung lokalisiert Atomkerne, nicht Elektronendichten wie bei der Röntgenbeugung, und stellt daher eine ausgezeichnete Methode zur Untersuchung der Wasserstoffbrückenbindungen dar, die die kooperative Anordnung der Tetraeder während der Phasenumwandlungen beeinflussen. Einkristall-Time-Of-Flight (TOF) -Neutronenbeugungsdaten von "Mn-Leonit" wurden gemessen. Die verfeinerten Atomparameter aus den Neutronendaten bestätigen die Röntgenbeugungsdaten, die bei gleichen Temperaturen gemessen wurden. Die Korrelation der Wasserstoffbrückenlängen mit Infrarotschwingungsfrequenzen, berechnet aus den experimentellen Neutronenbeugungsdaten und IR-spektroskopischen Ergebnissen, ergeben weitere Informationen über Verzerrung und Dynamik der Protonen in den Wasserstoffbrückenbindungen.

Die Untersuchung der Tieftemperaturphasenumwandlungen von Leonit-isotypen Verbindungen wurde ergänzt durch Messung der temperaturabhängigen Veränderung der Röntgenreflexintensitäten, sowie durch Differential Scanning Kalorimetrie und optische Methoden. Die Analyse der Röntgenreflexintensitäten und der Excess-Doppelbrechung zeigt, daß der displazive $I2/a \Leftrightarrow P2_1/a$ Phasenübergang von Leonit und "Mn-Leonit" erster Ordnung ist. Nach Landau-Theorie verhalten sich die Ordnungs-/Unordnungsphasenübergänge $C2/m \Leftrightarrow I2/a$ (Leonit, "Mn-Leonit") und $C2/m \Leftrightarrow P2_1/a$ (Mereiterit) nahezu trikritisch mit einem kritischen Exponenten von 0.20–0.22.

Bei dynamischem Verhalten von Molekülen wie H_2O oder SO_4 in Kristallstrukturen stellt Infrarotspektroskopie eine gute Ergänzung zur Neutronen- oder Röntgenbeugung dar. Die Verzerrung der Struktur als Funktion der Temperatur, hauptsächlich aufgrund der Rotation der Sulfattetraeder, verursacht geringfügige Veränderungen der Bindungsstärken in der Umgebung der Tetraeder. Diese äußern sich in Änderungen der Halbhöhenbreiten und der Lage der Schwingungsbanden im Bereich der O-H und SO_4 -Schwingungen.

Infrarot (IR)- und Ramanspektren der Leonit-isotypen Verbindungen, aufgenommen zwischen 295 und 80 K, bestätigen die Abfolge der strukturellen Phasenübergänge. Die $C2/m \Leftrightarrow I2/a$ (Leonit, "Mn-Leonit") und $C2/m \Leftrightarrow P2_1/a$ (Mereiterit) Ordnungs-/Unordnungsphasenübergänge sind durch nicht-lineare Verschiebung von Bandenlagen als Funktion der Temperatur gekennzeichnet. Auswertung der Bandenbreiten der Sulfatschwingungen mit Hilfe der Autokorrelationsanalyse ergibt eine nicht-lineare Abnahme der Halbhöhenbreitenparameter. Nach dem Landau-Ordnungsparameter wird hiermit ein trikritischer Ordnungsprozess bestätigt. Die Werte des kritischen Exponenten zwischen 0.22 und 0.30 stimmen gut mit der Auswertung der Doppelbrechungs- und Röntgenbeugungsdaten überein, an denen ein kritischer Exponent von 0.20–0.22 bestimmt worden ist. Der $I2/a \Leftrightarrow P2_1/a$ Phasenübergang erster Ordnung von Leonit und "Mn-Leonit" ist charakterisiert durch plötzliche Effekte wie Verschiebungen der Peaklagen oder dem Auftreten zusätzlicher Peaks. Im Gegensatz zu den Ordnungs-/Unordnungsphasenübergängen wirkt sich der Phasenübergang erster Ordnung nicht stark auf die Peakbreiten der Raman und IR-Absorptionsbanden aus.