

**KRISTALLCHEMISCHE UNTERSUCHUNG DER ARROJADITGRUPPE  
AM BEISPIEL VON SIGISMUNDIT**

von

**Christoph Kolb**

Diplomarbeit zur Erlangung des Magisterrgrades an der  
Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Graz

Institut für Mineralogie und Petrologie  
Graz, Juni 2001

Ausschlaggebend für die Strukturuntersuchung von Sigismundit (Gießhübler Berg, Fischbach, Steiermark) waren Unklarheiten bezüglich der Besetzung von Natrium. Weiters war die Rolle der Übergangsmetalle und des Aluminiums ungelöst. Die Struktur der Arrojadit-Gruppe wird als die "wahrscheinlich komplizierteste Mineralstruktur" bezeichnet. Der Grund liegt in einer ausgedehnten räumlichen Fehlordnung von Positionen, verursacht durch räumliche Behinderung. Die Modellierung der Gesetzmäßigkeiten, die diese Effekte steuern, war ebenso ein Ziel der Studie. Für die Strukturuntersuchung wurde eine Röntgenbeugung an einem Einkristall durchgeführt. Um die Nahordnung dieser fehlgeordneten Struktur zu erfassen, wurde die Röntgenstrukturverfeinerung mit einer Bindungvalenzrechnung kombiniert.

Als Ergebnis dieser Methode zeigte sich, dass die Unklarheiten bezüglich der Besetzung von Natrium mit hoher Wahrscheinlichkeit in einem Fehler der Nomenklaturregeln – und damit in einem Fehler der Strukturuntersuchung des Typusmaterials – begründet sind. Nicht zuletzt aufgrund dieser Erkenntnis konnte die Rolle von Aluminium geklärt werden. Die Verteilung der Übergangsmetalle ergab sich aus der oben beschriebenen Kombinationsmethode (eine reine Röntgenstrukturverfeinerung ist aufgrund der ähnlichen Streuvermögen von Eisen und Mangan nicht zielführend). Alle räumlichen Fehlordnungseffekte konnten untereinander in mathematische Relationen gebracht und aufgeklärt werden.

Im Zuge dieser Arbeit wurde auch eine IR-Studie an einem Pulverpräparat erstellt, wobei das Ergebnis Konsistenzen mit dem Strukturmodell zeigt (weitgehend unabhängige OH-Gruppen, keine  $\text{CO}_3^{2-}$ -Gruppen).

In Sigismundit wird vorwiegend Barium, in der Reihe Arrojadit-Dickinsonit vorwiegend Kalium eingebaut. Die Vektoren, die diesen Austausch ermöglichen, ergeben sich aus einer Kopplung von räumlichen und chemischen Fehlordnungseffekten. Das Ersetzen von Kalium durch Barium geht mit einer Verringerung der Besetzung der M-Positionen einher; der Gehalt an Natrium bleibt weitgehend konstant. Die räumliche Maximalbesetzung bleibt dabei erhalten. Vektoren, die diese Platzwechselvorgänge beschreiben, wurden aufgestellt. Abschließend wurde eine neue Nomenklaturregel vorgeschlagen.