

## Sitzung der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse vom 14. Dezember 1972

Sonderabdruck aus dem Anzeiger der math.-naturw. Klasse der  
Österreichischen Akademie der Wissenschaften, Jahrgang 1972, Nr. 14

(Seite 317 bis 319)

Das wirkl. Mitglied Josef Zemmann legt eine kurze Mitteilung vor, betitelt:

„Nachweis einer weiteren partiellen Orientierung der  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6$ -Oktaeder in Voltait.“ Von K. Mereiter (Aus dem Institut für Mineralogie und Kristallographie der Universität Wien).

Die Strukturaufklärung des Minerals Voltait  $\text{K}_2\text{Fe}_5^{2+}\text{Fe}_3^{3+}\text{Al}(\text{SO}_4)_{12} \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ , kubisch-hexakisoktaedrisch,  $\text{Fd}3\text{c}-\text{O}_h^8, a_0 = 27,254 \text{ \AA}$ , ergab bisher (Mereiter, 1971, 1972):

Ein dreidimensionales Strukturgerüst der Zusammensetzung



enthält isolierte Hohlräume, die von je einem  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -Koordinationsoktaeder mit vier Orientierungsmöglichkeiten gleicher Besetzungsdichten eingenommen werden.

Abschließende dreidimensionale Differenzfouriersynthesen zeigten darüber hinaus um jedes Aluminium sechs weitere scharfe Elektronendichtemaxima [Punktlage 96 (f), Punktsymmetrie 2,  $x \frac{1}{8} \frac{1}{8}$  usw., mit  $x \sim 0,054$ ; die Punktlage wird im folgenden O (8) W bezeichnet]. Sie umgeben Aluminium im Abstand von  $\sim 1,9 \text{ \AA}$  in Form eines idealen Oktaeders; ihre Höhe entspricht mit  $1,4 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$  etwa  $\frac{1}{10}$  Sauerstoff. Die Maxima überragen die Unruhe im Untergrund um mehr als das Dreifache.

Diese neugefundenen Maxima sind nur so zu deuten, daß ungefähr  $\frac{1}{10}$  der  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6$ -Oktaeder eine eigene Orientierung

einnehmen. Strukturfaktorrechnungen, bei denen  $\frac{9}{10}$  der Al  $(\text{H}_2\text{O})_6$ -Oktaeder statistisch zu gleichen Teilen die vier schon bekannten Orientierungen und  $\frac{1}{10}$  derselben die neue, fünfte Orientierung einnehmen, führten zu einer besseren Übereinstimmung zwischen  $F_0$  und  $F_c$ : R für 726  $F_{hkl}$  mit  $\omega \neq 0$  (vgl. Mereiter, 1972) sank von 0,032 auf 0,030. Da Punktlage 96 (f) nur zu Strukturfaktoren von Reflexen mit  $h + k + l = 4n$  beiträgt, sind die Auswirkungen auf diese Reflexe noch deutlicher (251 Reflexe mit  $\omega \neq 0$ ; R verbesserte sich von 0,033 auf 0,029).

Eine least-squares-Verfeinerung aller Parameter der Al  $(\text{H}_2\text{O})_6$ -Oktaeder (Restriktion: 6 Hydratwasser pro Aluminium  $\triangleq$  96 pro Elementarzelle; Gerüstparameter festgehalten) ergab, daß sie zu  $9 (\pm 1) \%$  in der neugefundenen Orientierung auftreten (Tabelle 1 und 2).

Tabelle 1.

Parameter der Koordinationssauerstoffe von Al nach den Ergebnissen der Verfeinerung. Die Standardabweichungen sind in üblicher Weise in Klammern angeführt.

Atom	Punkt- lage	Beset- zungs- dichte	$x$	$y$	$z$	$B_{\text{isotrop}}$
O (6) W	192 (h)	0,227 (3)	0,0895 (4)	0,1458 (4)	0,0710 (4)	1,6 (5)
O (7) W	192 (h)	0,227 (3)	0,0702 (4)	0,0889 (4)	0,1032 (4)	1,7 (5)
O (8) W	96 (f)	0,09 (1)	0,0541 (14)	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{8}$	2,3 (1,2)

Tabelle 2.

Ausgewählte interatomare Abstände für O (6) W, O (7) W und O (8) W. Die Ortsparameter von O (3) sind:  $x = 0,19473$  (11)  $y = 0,25346$  (10)  $z = 0,14245$  (11) (vgl. Mereiter, 1972, bes. die Anmerkung bei der Korrektur).

O (6) W — Al	1,850 (12) Å
O (6) W — O (3)	2,478 (13)
O (6) W — O (3)'	2,572 (13)
O (7) W — Al	1,884 (12)
O (7) W — O (3)	2,765 (14)
O (7) W — O (3)'	2,805 (14)
O (8) W — Al	1,93 (4)
O (8) W — O (3)	2,51 (5) $2 \times$

Gleichgültig welche Orientierung ein  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6$ -Oktaeder auch einnimmt, fungieren stets alle 12 nächstgelegenen O (3)-Atome als H-Akzeptoren. Folglich besitzt jeder Sauerstoff O (3) alternativ eines der fünf angeführten Atome als Nachbarn: O (6) W (Abstand 2,48 Å), O (6) W' (2,57 Å), O (7) W (2,76 Å), O (7) W' (2,80 Å) oder O (8) W (2,51 Å).

Dieses breite Abstandsspektrum sollte sich auf die Lage von O (3) auswirken. Der vergleichsweise große B-Wert von O (3) ( $B_{\text{iso}} = 2,43$ ) kann als Folge einer durch die Orientierungsunordnung der  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6$ -Oktaeder bewirkten geringfügigen Lagenunordnung erklärt werden. Die kurzen Abstände O (3)—O(6) W und O (3)—O(8) W sind keineswegs als Beweis für annähernd symmetrische Wasserstoffbrücken anzusehen.

Daß die oben gefundene Orientierungsverteilung der  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6$  — Oktaeder von den Wachstumsbedingungen abhängt, erscheint durchaus möglich.

#### Literatur

Mereiter, K., 1971: Orientierungsunordnung der  $\text{Al}(\text{OH}_2)_6$ -Oktaeder in Voltait. Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. Wien 1971, math.-naturw. Kl., 147—148.

Mereiter, K., 1972: Die Kristallstruktur des Voltaits,  $\text{K}_2\text{Fe}_6^{2+}\text{Fe}_3^{3+}\text{Al}(\text{SO}_4)_{12} \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ . Tschermaks Min. Petr. Mitt. 18, 185—202.