

Sitzung der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse
vom 11. Oktober 1979

Sonderabdruck aus dem Anzeiger der math.-naturw. Klasse der
Österreichischen Akademie der Wissenschaften, Jahrgang 1979, Nr. 6

(Seite 145 bis 147)

Das wirkl. Mitglied Josef Zemann legt eine von ihm gemeinsam mit Erich Zobetz, Gernot Heger und Horst Völlenknecht verfaßte Arbeit für den Anzeiger vor:

„Strukturbestimmung eines OH-reichen Topases.“
(Aus dem Institut für Mineralogie und Kristallographie der Universität Wien, dem Institut für Angewandte Kernphysik I des Kernforschungszentrums Karlsruhe und dem Institut für Mineralogie, Kristallographie und Strukturechemie der Technischen Universität Wien.)

Die wesentlichen Züge der Atomanordnung im Topas, $\text{Al}_2(\text{F}, \text{OH})_2\text{SiO}_4$, sind seit langem bekannt (Alston und West, 1928, 1929; Pauling, 1928). Von einem aufgrund der Gitterkonstanten sehr F-reichen Topas liegt durch Ladell (1965) eine sorgfältige 3-dimensionale röntgenographische Strukturverfeinerung vor (vgl. auch Ribbe und Gibbs, 1971, sowie Ribbe und Rosenberg, 1971).

Bekannterweise geht der OH-Einbau anstelle von F im Topas nur etwa bis zu einem Drittel. Im Zusammenhang mit der Messung des Pleochroismus der OH-Streckfrequenz in Topas und seiner kristallchemischen Interpretation durch Gebert und Zemann (1965) erschien uns die Strukturbestimmung eines möglichst OH-reichen Topases interessant. Dazu boten sich wasserklare Kriställchen aus dem Untersulzbachtal (Hohe Tauern, Salzburg) an (Meixner, 1961, 1978), die nach einer Elektronenstrahlmikrosonden-Analyse die Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{F}_{1,44}(\text{OH})_{0,56}\text{SiO}_4$ haben. Sie sind optisch homogen und zeigen keinerlei Sektorenteilung (vgl. z. B. Akizuki et al., 1979); im optischen Verhalten wurden keine Hinweise auf eine niedrigere Symmetrie als orthorhombisch gefunden.

Es wurde zunächst eine 3-dimensionale röntgenographische Strukturverfeinerung durchgeführt (Philips PW 1100 Diffraktometer), anschließend eine mit 3-dimensionalen Neutronenbeugungsdaten. Für letztere ergab sich mittels der Methode der kleinsten Quadrate für 1021 Reflexe in der Raumgruppe $Pbnm$ ein konventioneller Zuverlässigkeitsindex $R = 0,028$. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Die interatomaren Abstände und die thermischen Schwingungen entsprechen der allgemeinen Erfahrung; die recht starke und beträchtlich anisotrope Schwingung des Wasserstoffs ist wohl damit zu erklären, daß aufgrund der interatomaren Abstände keine deutlichen Wasserstoffbrücken ausgebildet sind. Wichtig erscheint uns das Ergebnis, daß sich für die Punktlage, die mit $(F_{0,72}O_{0,28})$ besetzt ist, keine außergewöhnlich große Anisotropie der thermischen Schwingung ergibt: Daraus ist zu schließen, daß beim teilweisen Ersatz von F durch OH in der Atomanordnung des Topases lokal keine nennenswerten Lageveränderungen der Atome entstehen.

Die Lage der H-Atome entspricht im wesentlichen jener, welche Gebert und Zemann (1965) aus dem Ultrarotpleochroismus erschlossen haben: sie ist nun physikalisch eindeutig gesichert und beträchtlich genauer bekannt.

Tabelle 1

Hydroxyl-reicher Topas. Ergebnisse der Strukturbestimmung mit Neutronenbeugungsdaten. (Standardabweichungen in Klammern und Einheiten der letzten Ziffer.)

Raumgruppe: $Pbnm-D_{2h}^{16}$; Gitterkonstanten: $a = 4,6651(11)$, $b = 8,8381(39)$, $c = 8,3984(65)$ Å; $Z = 4$.

Ortsparameter:

	Punktlage	x/a	y/b	z/c
8 Al	8(d)	,90516(16)	,13123(9)	,08180(10)
8 $(F_{0,72}O_{0,28})$	8(d)	,90238(11)	,75275(6)	,05972(7)
8 $H_{0,28}$	8(d)	,4973(28)	,2508(19)	,3380(12)
4 Si	4(c)	,39955(19)	,94084(10)	$\frac{1}{4}$
4 O(1)	4(c)	,79413(15)	,53115(8)	$\frac{1}{4}$
4 O(2)	4(c)	,45270(15)	,75610(8)	$\frac{1}{4}$
8 O(3)	8(d)	,78844(10)	,01042(6)	,90724(6)

Anisotrope Temperaturparameter:

$$A.T.F. = \exp \left[-\frac{1}{4} \cdot (B_{11}a^*2h^2 + \dots + 2B_{12}a^*b^*hk + \dots) \right]$$

	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Al	,22(2)	,29(2)	,28(2)	—,01(1)	—,02(2)	,01(2)
$F_{0,72}O_{0,28}$,42(2)	,54(2)	,48(2)	—,19(1)	,04(1)	,08(1)
$H_{0,28}$	3,8(5)	6,3(8)	1,9(3)	3,1(5)	—1,7(3)	—2,3(4)
Si	,13(2)	,29(2)	,19(2)	,00(2)	0	0
O(1)	,25(2)	,41(2)	,32(2)	0,09(1)	0	0
O(2)	,38(2)	,29(2)	,33(2)	,03(1)	0	0
O(3)	,30(1)	,38(1)	,26(1)	,07(1)	—,08(1)	—,02(1)

Hinweise auf eine Ordnung des Fluors und der OH-Gruppen unter Erniedrigung der Symmetrie nach $Pbn2_1$ wurden nicht gefunden; der Versuch einer Strukturverfeinerung in dieser Raumgruppe brachte keine Verkleinerung des R -Wertes.

Die ausführliche Veröffentlichung ist an anderer Stelle vorgesehen. Herrn Prof. Dr. H. Meixner, Salzburg, danken wir herzlich für das Untersuchungsmaterial, Herrn Dr. A. Beran, Wien, für die Mikrosondenanalyse.

Literatur

- Akizuki, M., Hampar, M. S. und Zussman, J. (1979): An explanation of anomalous optical properties of topaz. *Min. Mag.* **43**, 237—241.
- Alston, N. A. und West, J. (1928): The structure of topaz. *Proc. Roy. Soc. (London) A* **121**, 358—367.
- Alston, N. A. und West, J. (1929): The structure of topaz, $[Al(F, OH)_2SiO_4]$. *Z. Krist.* **69**, 149—167.
- Gebert, W. und Zemann, J. (1965): Messung des Ultrarot-Pleochroismus von Mineralien. III. Der Pleochroismus der OH-Streckfrequenz in Topas. *N. Jb. Mineralogie, Mh. Jg.* **1965**, 380—384.
- Ladell, J. (1965): Redetermination of the crystal structure of topaz — a preliminary account. *Norelco Report* **12**, 34—39.
- Meixner, H. (1961): Das Vorkommen schöner Topas-Kristalle in den Hohen Tauern Salzburgs. *Fortschr. Mineral.* **39**, 82—83.
- Meixner, H. (1978): Topas-Kristalle von der Stockeralm im Untersulzbachtal, Salzburg. *Lapis* **3**, Heft 7/8, 58—59.
- Pauling, L. (1928): The crystal structure of topaz. *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S.* **14**, 603—606.
- Ribbe, P. H. und Gibbs, G. V. (1971): The crystal structure of topaz and its relation to physical properties. *Amer. Min.* **56**, 24—30.
- Ribbe, P. H. und Rosenberg, P. E. (1971): Optical and X-ray determinative methods for fluorine in topaz. *Amer. Min.* **56**, 1812—1821.