

Die Kristallstruktur des Edelamblygonits $\text{LiAlPO}_4(\text{OH}, \text{F})$

VON WERNER H. BAUR

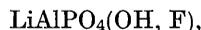
Mineralogisch-Kristallographisches Institut der Universität, Lotzestrasse 16–18, Göttingen, Deutschland

(Eingegangen am 20. April 1959)

The structure of clear, transparent crystals of amblygonite, $\text{LiAlPO}_4(\text{OH}, \text{F})$, from a pegmatite in Newry, Maine has been solved by Patterson projections on [100] and [001] and refined by Fourier and $(F_o - F_c)$ -projections on these zones. The final R -values are: $R_{[100]} = 9.8\%$; $R_{[001]} = 10.7\%$. The structure formula may be written as: $\text{Li}^{[4\text{O}+1\text{OH}, \text{F}]}\text{Al}^{[4\text{O}+2\text{OH}, \text{F}]}\text{PO}_4(\text{OH}, \text{F})$. Space group: $\text{P}\bar{1}$. Cell constants: $a = 5.18$, $b = 7.15$, $c = 5.04$ Å; $\alpha = 112^\circ 07'$, $\beta = 97^\circ 48'$, $\gamma = 67^\circ 53'$. The results are compared with the work of Simonow & Bjelow on amblygonite of poorer quality. It turns out that both structures are very similar but show marked differences in their atomic parameters. These differences are beyond the experimental errors, they are 'highly significant'. In this work Li is found to occupy only one position, which has the coordination number 5. In the work of Simonow & Bjelow Li is found to occupy within the same cavity at random two different positions which are separated by 0.5 Å. There exists the possibility that the crystal from Maine is a low-temperature form, and the poorer crystallized specimen is a high-temperature form of amblygonite.

Einleitung

In der hier vorliegenden Untersuchung wird über die Strukturaufklärung des Edelamblygonits,



berichtet. Diese Arbeit war schon sehr weit vorgeschritten als Simonow & Bjelow (1958) (im Folgenden stets als S&B zitiert) ihre Kristallstrukturbestimmung des Amblygonits veröffentlichten. Die Ergebnisse beider Arbeiten stimmen im Prinzip überein, doch treten einige charakteristische Unterschiede auf, die näher diskutiert werden sollen.

Experimentelles

Untersucht wurde ein Kristall aus dem neuen Pegmatitbruch von Newry, Oxford County, Maine, U.S.A. Laut 'Dana's System' (1951) sind die Edelamblygonitkristalle von Newry 'the finest known'. Näheres über die Kristalle dieses Fundorts steht bei Palache *et al.* (1943). Der Kristall war klar und durchsichtig und zeigte wenige, aber gut ausgebildete Flächen: (110), (011), ($\bar{1}\bar{1}1$), (001), (100). Es wurden aus ihm zwei Platten (von ca. 0,2 mm. Dicke und 1 mm.² Grösse) senkrecht [100] und senkrecht [001] geschliffen. Von diesen Platten wurden Aufnahmereihen auf der Precessionkamera um die Zonenrichtungen [100] und [001] mit $\text{Mo } K\alpha$ -Strahlung (Zr-Filter) und $\text{Ag } K\alpha$ -Strahlung (mit und ohne Pd-Filter) angefertigt. Nach der 'multiple exposure method' wurden diese Aufnahmereihen mit geometrisch steigenden Belichtungszeiten von 0,75 bis 48 Stunden aufgenommen. Bei einem $\bar{\mu} = 30^\circ$ konnten mit Ag -Strahlung Reflexe bis zu einem $\sin \theta/\lambda = 0,90 \text{ \AA}^{-1}$ erfasst werden. In der Zone [100] waren von 148 möglichen Reflexen 134 sichtbar, in [001] von 158 Reflexen 148. Die Intensi-

täten wurden unter Verwendung einer Vergleichsskala visuell geschätzt. Die Lorentz-Polarisationsfaktoren und die $\sin \theta/\lambda$ -Werte wurden graphisch ermittelt. Die Absorption brauchte nicht berücksichtigt zu werden, da sie bei der vorliegenden Untersuchungsmethode für alle Reflexe einer Zone gleich gross ist.

Die Rechnungen wurden zum grossen Teil mittels Lochkarten auf IBM-Maschinen ausgeführt. Die Fourierprojektionen wurden auf einer Tabelliermaschine IBM 421 nach einer leicht modifizierten Beevers-Lipson-Methode summiert. Die Stützpunktdichte war $\frac{1}{60}$ der Gitterkonstanten. Die Strukturformfaktoren wurden auf dem Rechenlocher IBM 602A berechnet.

Gitterkonstanten und Raumgruppe

Aus den Precession-Aufnahmen um [100] und [001] mit $\text{Mo } K\alpha$ - und $\text{Ag } K\alpha$ -Strahlung ergaben sich folgende Gitterkonstanten:

$$\begin{aligned} a &= 5,184 \pm 0,010, \quad b = 7,155 \pm 0,010, \quad c = 5,040 \pm 0,010 \text{ \AA}; \\ \alpha &= 112^\circ 07' \pm 15', \quad \beta = 97^\circ 48' \pm 15', \quad \gamma = 67^\circ 53' \pm 15'; \\ \alpha^* &= 69^\circ 14' \pm 15', \quad \beta^* = 90^\circ 00' \pm 15', \quad \gamma^* = 110^\circ 46' \pm 15'; \\ a:b:c &= 0,725:1:0,704. \end{aligned}$$

Die Übereinstimmung mit den morphologisch bestimmten Werten von Palache *et al.* (1943) ist gut:

$$\begin{aligned} \alpha &= 111^\circ 59\frac{1}{2}', \quad \beta = 97^\circ 46\frac{1}{2}', \quad \gamma = 68^\circ 16\frac{1}{2}'; \\ a:b:c &= 0,7255:1:0,7028. \end{aligned}$$

Die röntgenographische Dichte ist für den Zellinhalt $\text{Li}_2\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH}, \text{F})_2$ (mit $\text{OH}:\text{F} = 1:1$) $d_R = 3,04 \text{ g.cm.}^{-3}$. Nach 'Dana's System' (1951) ist für Amblygonit (F-Endglied) $d_{\text{exp}} \approx 3,11 \text{ g.cm.}^{-3}$, für Montebrazit (OH-Endglied) $d_{\text{exp}} \approx 2,98 \text{ g.cm.}^{-3}$.

Es wurde die Aufstellung von Palache *et al.* (1943) übernommen. S&B verwenden eine andere Aufstel-

Tabelle 1. *Parameterwerte für Edelamblygonit, LiAlPO₄(OH, F)*

Atomart	Punktlage	Parameter		
		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
P	2(<i>i</i>)	0,358	0,267	0,941
O _I	2(<i>i</i>)	0,236	0,425	0,784
O _{II}	2(<i>i</i>)	0,325	0,391	0,269
O _{III}	2(<i>i</i>)	0,213	0,103	0,842
O _{IV}	2(<i>i</i>)	0,670	0,160	0,856
F, OH	2(<i>i</i>)	0,959	0,225	0,360
Li	2(<i>i</i>)	0,615	0,305	0,560
Al _I	1(<i>a</i>)	0,000	0,000	0,000
Al _{II}	1(<i>g</i>)	0,000	0,500	0,500

lung. Die Transformationsmatrix von S&B zu Palache *et al.* ist: 001/100/ $\bar{1}$ 10. Auf Grund der morphologischen Entwicklung gaben schon Palache *et al.* (1943) als Raumgruppe $P\bar{1}-C_2^1$ an. Nach der Methode von Howells *et al.* (1950) wurde eine Intensitätsstatistik für die Zone [100] angefertigt. Das Ergebnis dieser Statistik spricht für $P\bar{1}$.

Gang der Strukturbestimmung

Die Pattersonprojektionen parallel [100] und [001] wiesen relativ wenige Überlagerungen auf und konnten ohne irgendwelche Schwierigkeiten sofort gelöst

werden. Die beiden Al-Atome besetzen die speziellen Punktlagen 1(*a*): 0, 0, 0 und 1(*g*): 0, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, alle übrigen Atome sind auf der allgemeinen Punktlage 2(*i*): *xyz*, $\bar{x}\bar{y}\bar{z}$. Bereits ein erster Vergleich von F_o und F_c mit den rohen Parametern aus der Patterson ergab einen *R*-Wert von ca. 25% (noch ohne Berücksichtigung des Li). Durch schrittweise Verfeinerung mittels Fourier- und ($F_o - F_c$)-Projektionen wurden die Parameter der Tabelle 1 erhalten. Die Abschätzung (Lipson & Cochran, 1953) für den mittleren Fehler (standard deviation) der Atomschwerpunkte ergab für P: $\pm 0,002$ Å, für Al: $\pm 0,005$ Å, für Li: $\pm 0,016$ Å, für O bzw. (OH, F): $\pm 0,005$ Å. Der mittlere Fehler beträgt also (ausser für das Li) höchstens 0,001 der Elementarkantenlänge. Die mit diesen Parametern berechneten Strukturaktoren F_c sind in Tabelle 2 und 3 den beobachteten Strukturaktoren F_o gegenübergestellt. Die eingeklammerten F_o -Werte sind nicht beobachtet worden. An ihrer Stelle steht der wahrscheinliche Wert in einer zentrosymmetrischen Projektion ($I = \frac{1}{3} I_{\min.}$; Hamilton, 1955). Zur Berechnung der F_c wurden für Li⁺, Al³⁺, O und (OH,F)(OH:F=1:1) die Streuwerte von Berghuis *et al.* (1955), für P von Viervoll & Øgrim (1949) benutzt. Allerdings mit der Modifizierung, dass dem P die formale Ladung 1+ und dem Sauerstoff 1- gegeben wurde. Die F_c ent-

Tabelle 2. *Vergleich von F_o und F_c der Okl-Reflexe*

<i>kl</i>	F_o	F_c									
08	1,8	1,3	26	11,2	12,2	53	7,3	7,3	77	5,2	5,4
07	3,6	-2,5	27	4,8	4,9	52	1,8	-2,7	78	3,2	-3,3
06	2,4	2,6	28	1,2	0,4	51	3,3	2,7	83	6,1	6,8
05	(0,5)	0,0	37	0,7	1,1	50	(0,4)	0,2	82	6,9	6,3
04	5,0	4,3	36	3,5	-3,5	51	0,7	0,9	81	6,0	5,6
03	2,5	-1,8	35	5,6	-6,2	52	11,8	-12,7	80	8,3	7,8
02	3,3	2,2	34	5,2	-4,1	53	7,5	8,3	81	(0,5)	0,5
01	13,5	13,2	33	5,7	4,5	54	4,1	-3,5	82	5,3	4,7
17	7,5	9,6	32	(0,4)	0,8	55	4,5	-4,3	83	2,8	-2,6
16	5,7	5,9	31	10,6	10,5	56	5,6	-5,2	84	(0,5)	0,4
15	8,8	9,5	30	4,3	-3,4	57	2,2	1,5	85	4,4	-4,1
14	3,7	-5,4	31	2,3	1,5	58	4,0	5,2	86	3,0	-2,6
13	12,3	12,6	32	6,3	5,8	65	1,4	-2,1	87	2,7	-2,3
12	21,6	22,4	33	17,2	17,3	64	(0,5)	-0,4	92	(0,4)	-0,8
11	17,8	18,1	34	14,4	16,7	63	5,5	-5,1	91	0,8	-1,7
10	3,9	-3,3	35	14,1	15,7	62	2,5	2,9	90	4,3	-3,2
11	8,4	8,8	36	4,0	-4,4	61	10,6	-11,3	91	(0,5)	0,1
12	14,8	-16,2	37	3,7	3,2	60	3,9	-4,0	92	5,2	-4,7
13	6,0	-5,3	38	(0,5)	0,0	61	3,6	4,2	93	1,2	-0,5
14	9,0	-8,2	46	1,9	1,3	62	8,8	8,5	94	6,6	-7,4
15	(0,5)	-0,4	45	0,9	1,2	63	(0,5)	0,1	95	5,9	5,5
16	1,5	2,3	44	7,5	7,1	64	5,8	5,7	96	4,1	4,0
17	1,8	1,7	43	10,9	11,1	65	1,7	1,5	97	1,4	1,4
18	1,4	-1,5	42	12,6	12,6	66	9,1	9,1	101	2,5	-2,8
27	3,4	3,0	41	3,5	2,6	67	6,9	7,3	100	3,4	3,2
26	1,3	0,1	40	8,5	8,3	68	6,9	7,3	101	2,0	-1,8
25	1,7	-1,8	41	1,6	0,3	74	(0,5)	0,3	102	2,4	1,7
24	7,5	7,5	42	19,7	23,6	73	1,2	-2,0	103	5,7	5,7
23	7,4	-7,6	43	4,5	4,3	72	3,0	-2,9	104	8,7	9,7
22	4,3	4,1	44	(0,4)	0,1	71	10,4	10,1	105	1,2	0,4
21	3,0	2,7	45	3,2	-3,0	70	5,6	5,7	106	6,3	6,1
20	5,6	-5,1	46	(0,5)	0,6	71	11,1	10,5	107	4,5	4,6
21	12,2	-12,4	47	7,8	-9,4	72	7,5	8,0	111	10,7	11,6
22	10,5	-9,9	48	2,9	-2,3	73	7,8	6,9	112	5,1	5,2
23	5,3	-5,4	56	2,6	2,9	74	5,4	4,9	113	2,8	1,6
24	11,8	12,4	55	9,9	11,0	75	7,1	6,5	114	2,1	1,8
25	6,5	6,7	54	5,6	5,5	76	1,5	1,3	115	3,6	3,5

Tabelle 3. Vergleich von F_o und F_c der $hk0$ -Reflexe

hk	F_o	F_c									
08	5,3	3,6	28	(0,4)	-0,1	51	9,7	10,4	84	2,8	3,0
07	5,5	-5,3	29	5,7	5,5	50	(0,4)	0,2	83	7,5	8,5
06	9,6	9,1	37	0,9	1,2	51	5,8	-5,0	82	0,7	1,0
05	8,4	8,5	36	(0,5)	0,5	52	9,9	10,2	81	4,6	4,7
04	3,0	2,5	35	8,1	8,1	53	2,6	2,9	80	8,2	7,8
03	16,1	23,4	34	4,9	-4,7	54	2,6	2,4	81	0,7	0,3
02	5,4	-4,2	33	5,0	-4,4	55	2,9	2,4	82	7,7	7,1
01	4,6	4,1	32	8,5	8,6	56	3,8	-2,8	83	5,7	5,4
18	6,0	-6,6	31	1,9	2,0	57	4,4	4,4	84	4,0	-3,1
17	1,7	-2,2	30	4,3	-3,4	58	3,0	2,6	85	6,1	4,7
16	3,8	3,4	31	12,7	-12,8	59	3,5	-2,5	86	4,8	4,3
15	5,1	-4,8	32	8,5	-8,5	65	(0,4)	-1,2	87	(0,4)	-0,1
14	0,4	-1,1	33	8,6	7,9	64	4,4	3,7	88	2,9	1,7
13	6,0	-5,9	34	2,0	-2,5	63	0,7	1,0	92	(0,4)	-0,9
12	4,5	-4,6	35	9,0	-9,2	62	7,1	6,6	91	5,2	5,1
11	11,5	14,5	36	1,0	-0,1	61	3,3	2,8	90	4,3	-3,2
10	3,9	-3,3	37	1,7	-1,7	60	3,9	-4,0	91	5,6	6,7
11	8,4	-8,2	38	(0,4)	0,7	61	9,9	9,4	92	5,1	5,6
12	10,5	10,7	39	2,9	1,4	62	9,9	10,6	93	9,5	-10,6
13	1,4	1,6	46	6,0	5,5	63	4,9	3,6	94	5,9	6,3
14	0,9	2,2	45	3,0	3,2	64	5,8	5,0	95	7,1	7,3
15	7,4	7,2	44	3,4	2,6	65	2,4	2,3	96	6,7	-6,8
16	2,8	-2,6	43	11,3	12,6	66	9,4	9,4	97	2,3	2,1
17	1,4	2,1	42	9,3	10,5	67	8,1	8,7	98	0,9	-0,9
18	3,8	4,0	41	8,3	8,5	68	(0,4)	-0,7	101	2,6	2,9
27	5,4	4,4	40	8,5	8,3	69	6,7	4,6	100	3,4	3,2
26	(0,5)	0,3	41	6,0	6,3	74	4,6	-4,4	101	6,6	5,9
25	6,4	5,5	42	16,3	18,2	73	2,7	3,3	102	0,7	-1,0
24	6,4	6,2	43	8,6	9,0	72	2,3	1,9	103	4,7	5,5
23	4,0	-4,4	44	2,9	-3,0	71	11,6	-13,4	104	9,4	9,3
22	10,2	10,6	45	11,0	10,9	70	5,6	5,7	105	(0,4)	0,9
21	2,4	1,9	46	3,3	3,0	71	3,9	3,5	106	5,3	4,5
20	5,6	-5,1	47	2,3	-2,2	72	11,8	-12,9	107	5,2	5,5
21	14,9	23,1	48	9,4	8,2	73	3,6	3,1	111	3,8	-4,1
22	8,9	-8,4	49	1,2	-1,9	74	1,9	-1,9	112	1,8	-1,6
23	5,9	-5,5	56	1,7	2,1	75	6,5	-5,7	113	1,8	2,1
24	17,4	24,1	55	7,6	-7,8	76	5,2	5,1	114	4,2	-5,3
25	1,3	1,2	54	4,8	4,3	77	3,4	-2,6	115	1,6	2,8
26	0,9	-0,9	53	1,7	1,3	78	2,4	-2,6	116	5,6	3,9
27	11,2	11,2	52	7,0	-6,5						

Tabelle 4. R -Werte

Zone	R_I (nach Tabelle 2 und 3)	R_{II} (bei Berechnung von F_c wurde das Li ausgelassen)		R_{III} (bei Berechnung von F_c wurde das Li statistisch verteilt auf die Positionen von Simonow & Bjelow (1958))			
[100]	{ Mit allen Reflexen	10,0	(9,7)	12,8	(11,8)	10,7	(10,1)
	{ Unter Auslassung von 042	9,8	(9,4)	12,8	(11,8)	10,5	(9,8)
[001]	{ Mit allen Reflexen	12,5	(12,3)	16,1	(15,7)	14,0	(13,7)
	{ Unter Auslassung von 030, 210, 240	10,7	(10,4)	14,7	(14,2)	12,3	(12,0)

halten keinen Temperaturfaktor: $B=0,00$. Wie die R_I -Werte aus Tabelle 4 zeigen, ist die Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung sehr gut. Die Zahlen in Klammern geben den R -Wert an, den man erhält wenn man die nicht beobachteten Reflexe aus der Berechnung auslässt. Die jeweils stärksten Reflexe, in der Zone [100] ist es 042, in [001] sind es 030, 210 und 240, sind ganz offenkundig durch Extinktionseffekte verfälscht. Daher sind in Tabelle 4 auch die R -Werte, die bei Nichtberücksichtigung dieser Reflexe resultieren, aufgeführt.

Die Bestimmung eines so schwach streuenden Atoms wie Li neben viel stärker streuenden Atomen erfordert besondere Sorgfalt in der Ermittlung und Auswertung der Intensitäten. Das Li trat bereits in den Fourierprojektionen sehr deutlich auf. Um jedoch Abbrücheffekte, die die Position des Li verschieben könnten, auszuschließen, wurden für beide Zonen ($F_o - F'_c$)-Projektionen gerechnet, bei denen das F'_c ohne den Beitrag des Li berechnet wurde. Diese beiden Projektionen sind in Fig. 1 dargestellt. Die Elektronendichte der Li-Atome ist in beiden Projektionen deutlich

höher als die Unruhe im Untergrund. Die stärksten 'Geister' erreichen nur etwa 25% der Höhe des Li-Atoms. Auch die Unterschiede in den R -Werten R_I und R_{II} sind überzeugend, da sie 3–4% betragen (s. Tabelle 4). Die Li-Positionen sind somit als gut belegt anzusehen. — Auf eine Veröffentlichung der Abbildungen von Fourierprojektionen wurde verzichtet, da bei R -Werten von etwa 10% die $(F_o - F_c)$ -Synthesen viel mehr über die erreichte Genauigkeit aussagen, als es Fourierprojektionen können.

Beschreibung der Struktur

Die schematischen Zeichnungen der Fig. 2 veranschaulichen die Strukturzusammenhänge. Das P-Atom ist tetraedrisch von 4 Sauerstoffen umgeben. Die beiden kristallographisch verschiedenen Al-Atome sind, mit nur schwacher Verzerrung, oktaedrisch von 4 Sauerstoffen und 2(OH, F) koordiniert. Die Oktaeder um die Al hängen über (OH, F) miteinander zusammen und bilden gewinkelte Ketten parallel [011]. Die PO₄-

Tetraeder verbinden über ihre Kante O_{II}-O_{III} je zwei AlO₄(OH, F)₂-Oktaeder der gleichen Kette miteinander. Mit den beiden anderen Sauerstoffen O_I und O_{IV} verknüpfen sie je eine weitere parallel laufende Kette mit der ersten. In diesem Gerüst von AlO₄(OH, F)₂-Oktaederketten und den sie verbindenden PO₄-Tetraedern gibt es nur gemeinsame Ecken zwischen den Polyedern, aber keine gemeinsamen Kanten. — Das (OH, F) ist planar ziemlich gleichmässig von drei Kationen, 2 Al und 1 Li, umgeben. — Das Li-Atom ist von 4 Sauerstoffen und 1(OH, F) in einer stark verzerrten trigonalen Dipyramide umgeben. In Tabelle 5 sind in Klammern die Winkelwerte für die ideale trigonale Dipyramide angegeben. Das Li-Koordinationspolyeder hat mit dem PO₄-Tetraeder die Kante O_I-O_{IV} gemeinsam und mit dem Al_{II}-Koordinationspolyeder die Kanten O_I-O_{II} und O_I'-(OH, F).

Die wichtigsten Atomabstände und Winkel sind in Tabelle 5 zusammengefasst. Die mittleren Fehler der Atomabstände werden auf $\pm 0,01$ Å geschätzt. Die Abstände zu Li haben jedoch einen mittleren Fehler

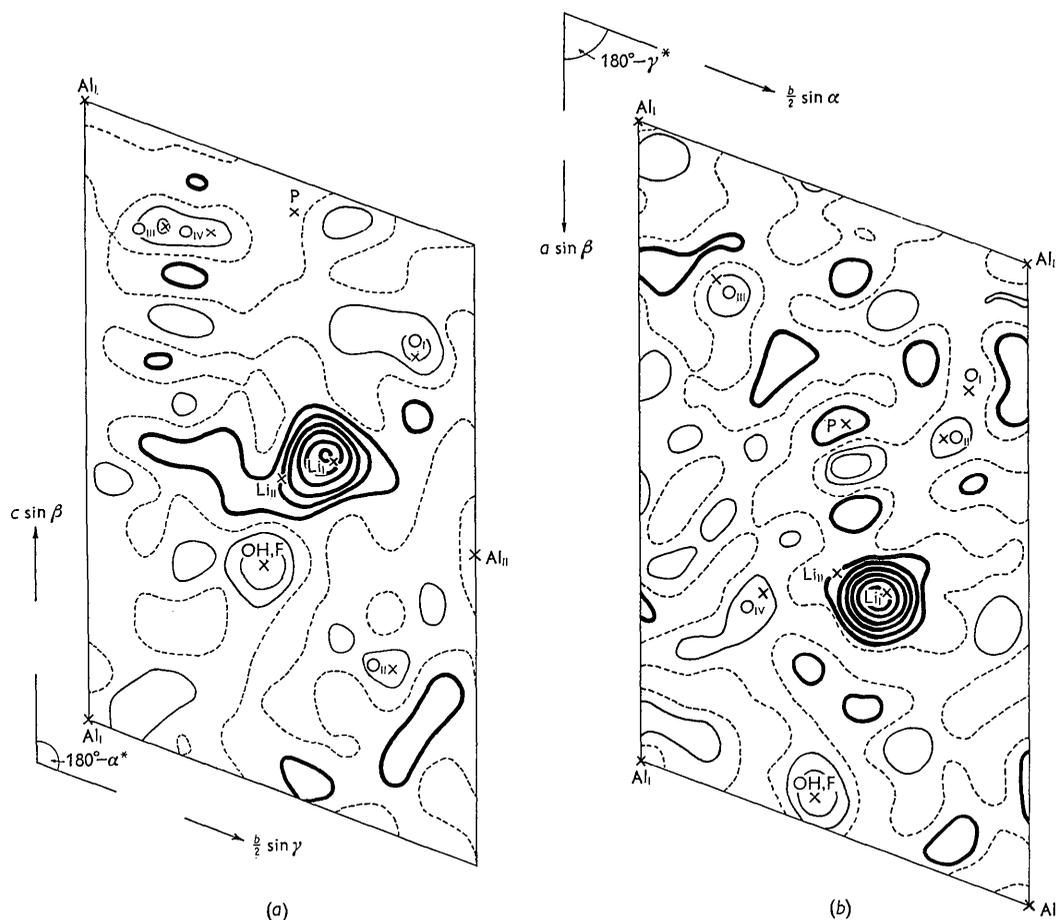


Fig. 1. $(F_o - F_c)$ -Projektion parallel [100] (a), und [001] (b). Die Höhenschichtlinien sind im Abstände von 1 e.Å⁻² gezeichnet. Die Null-Linie ist gestrichelt, die Linien im positiven Bereich sind stark ausgezogen, in negativen Gebieten dünn ausgezogen. Die Schwerpunkte der Atome sind eingetragen.

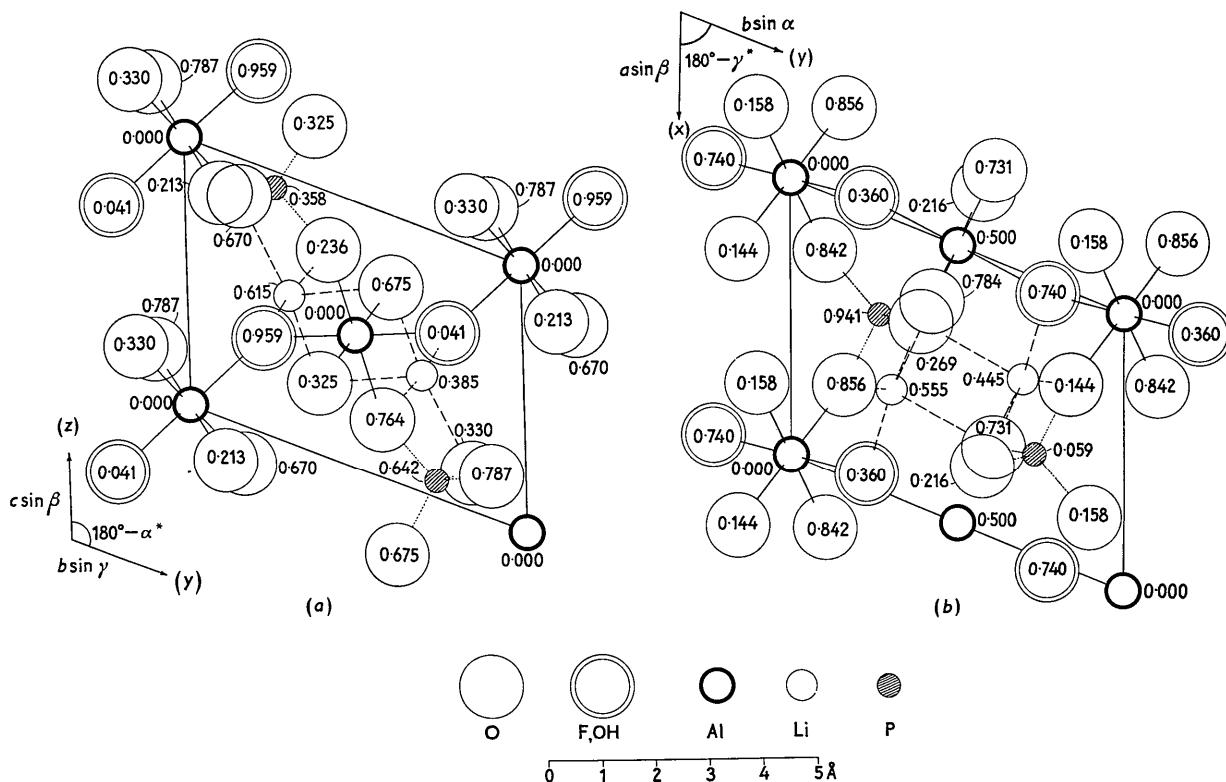


Fig. 2. Projektion der Atomschwerpunkte parallel [100] (a), und [001] (b). Die Verbindungen im PO_4 -Tetraeder sind punktiert, im $\text{AlO}_4(\text{OH}, \text{F})_2$ -Oktaeder ausgezogen, im Li-Koordinationspolyeder gestrichelt gezeichnet. Einige sich überlagernde O-Atome sind durchgezeichnet, so dass aus der Zeichnung nicht hervorgeht welches von ihnen höher liegt: je nachdem welches Koordinationspolyeder man betrachtet muss man sich das O-Atom entsprechend liegend denken.

Tabelle 5. Atomabstände und Winkel

(a) PO_4 -Tetraeder:

P-O _I	1,52 Å
P-O _{II}	1,55
P-O _{III}	1,52
P-O _{IV}	1,55
O _I -O _{II}	2,51
O _I -O _{III}	2,48
O _I -O _{IV}	2,43
O _{II} -O _{III}	2,51
O _{II} -O _{IV}	2,55
O _{III} -O _{IV}	2,54

∠ O _I -P-O _{II}	110°
∠ O _I -P-O _{III}	109
∠ O _I -P-O _{IV}	105
∠ O _{II} -P-O _{III}	110
∠ O _{II} -P-O _{IV}	110
∠ O _{III} -P-O _{IV}	112

(b) Koordinationsoktaeder um das Al_I:

Al _I -O _{III}	1,92 Å (2 ×)		
Al _I -O _{IV}	1,89 (2 ×)		
Al _I -F, OH	1,91 (2 ×)		
O _{III} -O _{IV}	2,70 (2 ×)	∠ O _{III} -Al _I -O _{IV}	90°
O _{III} -O _{IV}	2,70 (2 ×)	∠ O _{III} -Al _I -O _{IV}	90
F, OH-O _{IV}	2,72 (2 ×)	∠ F, OH-Al _I -O _{IV}	91
F, OH-O _{IV}	2,62 (2 ×)	∠ F, OH-Al _I -O _{IV}	87
F, OH-O _{III}	2,77 (2 ×)	∠ F, OH-Al _I -O _{III}	93
F, OH-O _{III}	2,62 (2 ×)	∠ F, OH-Al _I -O _{III}	87

(c) Koordinationsoktaeder um das Al_{II}:

Al _{II} -O _I	1,86 Å (2 ×)		
Al _{II} -O _{II}	1,92 (2 ×)		
Al _{II} -F, OH	1,91 (2 ×)		
O _I -O _{II}	2,65 (2 ×)	∠ O _I -Al _{II} -O _{II}	90°
O _I -O _{II}	2,73 (2 ×)	∠ O _I -Al _{II} -O _{II}	93
F, OH-O _I	2,66 (2 ×)	∠ F, OH-Al _{II} -O _I	90

F, OH-O _I	2,67 (2 ×)	∠ F, OH-Al _{II} -O _I	90
F, OH-O _{II}	2,75 (2 ×)	∠ F, OH-Al _{II} -O _{II}	92
F, OH-O _{II}	2,66 (2 ×)	∠ F, OH-Al _{II} -O _{II}	88

(d) Koordinationspolyeder um das Li:

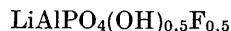
Li-O _I	2,12 Å		
Li-O _{IV}	2,05		
Li-F, OH	1,95		
Li-O _{II}	2,11		
Li-O _{II}	2,14		
O _I -O _{IV}	2,43	∠ O _I -Li-O _{IV}	71° (90°)
O _I -F, OH	4,06	∠ O _I -Li-F, OH	174 (180)
O _I -O _{II}	2,65	∠ O _I -Li-O _{II}	78 (90)
O _I -O _{II}	3,10	∠ O _I -Li-O _{II}	93 (90)
O _{IV} -F, OH	3,33	∠ O _{IV} -Li-F, OH	113 (90)
O _{IV} -O _{II}	3,84	∠ O _{IV} -Li-O _{II}	134 (120)
O _{IV} -O _{II}	3,65	∠ O _{IV} -Li-O _{II}	121 (120)
O _{II} -O _{II}	3,06	∠ O _{II} -Li-O _{II}	92 (120)
O _{II} -F, OH	3,09	∠ O _{II} -Li-F, OH	98 (90)
O _{II} -F, OH	2,66	∠ O _{II} -Li-F, OH	81 (90)

(e) Zusammenhänge zwischen den Koordinationspolyedern:

P-Al _I	3,20 Å	∠ P-O _{IV} -Al _I	136°
P-Al _I	3,22	∠ P-O _{III} -Al _I	139
P-Al _{II}	3,25	∠ P-O _I -Al _{II}	148
P-Al _{II}	3,12	∠ P-O _{II} -Al _{II}	128
Al _I -Al _{II}	3,51	∠ Al _I -F, OH-Al _{II}	134
Li-Al _I	3,22		
Li-Al _{II}	2,99		
Li-Al _{II}	2,92		
Li-P	2,63		

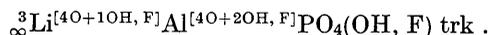
von $\pm 0,03$ Å. Der mittlere P-O-Abstand im Tetraeder beträgt 1,534 Å. Zum Vergleich seien die besten Literaturwerte genannt: im $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ist $\text{P-O} = 1,53_6$ Å (Tenzer *et al.*, 1958); im KH_2PO_4 ist $\text{P-O} = 1,53_8 \pm 0,005$ Å (Bacon & Pease, 1953). Allerdings ist der am Amblygonit festgestellte Wert von 1,534 Å aus etwas streuenden Werten gemittelt. Der Unterschied der Längen zwischen $\text{P-O}_I = \text{P-O}_{III} = 1,51_8$ Å und $\text{P-O}_{II} = \text{P-O}_{IV} = 1,55_1$ Å beträgt 0,03₃ Å, ist mehr als dreimal so gross wie der mittlere Fehler und somit nach Cruickshank (1949) als 'highly significant' zu bezeichnen. Auffällig ist auch, dass die dem PO_4 -Tetraeder und dem Li-Koordinationspolyeder gemeinsame Kante $\text{O}_I\text{-O}_{IV}$ besonders kurz ist, nämlich 2,43 Å, gegenüber einem mittleren O-O-Abstand im PO_4 -Tetraeder von 2,52 Å. — Das Mittel der Al-O und Al-(OH, F)-Abstände ist 1,90₁ Å. In der Literatur werden für Al-O in oktaedrischer Koordination angegeben: Al-O = 1,90₄ Å im LaAlO_3 (Geller, 1957); Al-O = 1,90 Å im AlCuO_2 (Delorme, 1956). Meistens werden Abstände Al-O = 1,92–1,94 Å angegeben, doch handelt es sich dabei um weniger gut belegte Strukturen. Das Mittel der Li-O und Li-(OH, F)-Abstände beträgt 2,08 Å. Vergleichbare Abstände werden in der Literatur nicht genannt, da eine 5-Koordination des Li ausser beim Amblygonit, bisher nicht beschrieben worden ist. Li zeigt in tetraedrischer Koordination einen Abstand Li-O = 1,97 Å (Li_2CO_3 , Zemann, 1957), in oktaedrischer Koordination Li-O = 2,25 Å ($\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$, Wadswley, 1957). Der Li-O-Abstand für 5-Koordination liegt erwartungsgemäss zwischen diesen beiden Werten. — Ein weiteres, sechstes Sauerstoffatom befindet sich erst 2,73 Å vom Li entfernt. Man muss hier also tatsächlich von einer 5-Koordination sprechen.

Die chemische Zusammensetzung des untersuchten Edelamblygonits muss ziemlich genau



entsprechen. In den ($F_o - F_c$)-Synthesen sind keine Anzeichen dafür zu entdecken, dass Li in grösserem Umfange durch Na ersetzt wird.* Bereits 5 Mol. % Na, anstelle von Li, hätten bei der erreichten Genauigkeit entdeckt werden müssen. Das Verhältnis von OH zu F ist 1:1 im Rahmen der Genauigkeit der ($F_o - F_c$)-Projektion und der Streukurven für O und für F von Berghuis *et al.* (1955).

Die Strukturformel des untersuchten Edelamblygonits lautet demnach in der Schreibweise von Machatschki (1947):



* Zusatz bei der Korrektur: Eine spektralanalytische Bestimmung, die Herr Dr. K. H. Wedepohl freundlicherweise ausführte, ergab, dass weniger als 0,1 Mol. % des Alkaligehaltes Na sind; das heisst, dass der Na-Gehalt des Edelamblygonits von Newry gegenüber dem Li völlig vernachlässigt werden kann.

Vergleich der Struktur des Edelamblygonits mit der Struktur des Amblygonits von Simonow & Bjelow (1958)

1. Gitterkonstanten

Die Angaben von S&B, transformiert in die hier verwendete Aufstellung, ergeben folgende Werte:

$$\begin{aligned} a &= 5,16, \quad b = 7,21, \quad c = 5,06 \text{ Å}; \\ \alpha &= 113^\circ 12', \quad \beta = 97^\circ 54', \quad \gamma = 67^\circ 31'; \\ a:b:c &= 0,716:1:0,702. \end{aligned}$$

Da keine Fehlergrenzen angegeben worden sind, ist es nicht möglich zu beurteilen ob die Abweichungen in den Gitterkonstanten reell sind.

2. Parameter

S&B geben für die Parameter von P, O und (OH, F) den gleichen mittleren Fehler an, wie er in der vorliegenden Arbeit gefunden worden ist. Unter Berücksichtigung dieser Fehlergrenzen sind die Parameterangaben für den Edelamblygonit mit den Werten die S&B mitteilen nicht vereinbar. In Tabelle 6 sind die Para-

Tabelle 6. Parameter für Amblygonit von Simonow & Bjelow (1958)

Atomart	Punktlage	Parameter		
		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
P	2(<i>i</i>)	0,355	0,262	0,935
O _I	2(<i>i</i>)	0,244 ₅	0,419 ₅	0,776
O _{II}	2(<i>i</i>)	0,316 ₅	0,388 ₅	0,266
O _{III}	2(<i>i</i>)	0,208	0,098	0,841
O _{IV}	2(<i>i</i>)	0,668 ₅	0,151 ₅	0,854
F, OH	2(<i>i</i>)	0,948	0,233	0,357
0,5 Li _I	2(<i>i</i>)	0,605	0,320	0,580
0,5 Li _{II}	2(<i>i</i>)	0,600	0,250	0,505
Al _I	1(<i>a</i>)	0,000	0,000	0,000
Al _{II}	1(<i>g</i>)	0,000	0,500	0,500

meter von S&B, transformiert auf die Zelle von Palache *et al.* (1943) angeführt. Von den 18 Positionsparametern von P, O und (OH, F) sind im Sinne von Cruickshank (1949) 15 'highly significant' verschieden, 1 'possibly significant', 2 'not significant'. Insbesondere sind die Parameterunterschiede bei dem schwersten Atom der Struktur, dem P, als 'highly significant' zu bezeichnen. Im Mittel beträgt die Abweichung 0,005 der Elementarkantenlänge, wobei die maximale Abweichung 0,011 ist. Diese Verschiedenheiten bewirken z.B., dass bei S&B der mittlere Abstand Al-O = 1,88 Å ist, gegen 1,90 Å beim Edelamblygonit. Dagegen ist die PO_4 -Gruppe bei S&B leicht aufgeweitet ($\text{P-O} = 1,54$ Å) gegenüber dem Edelamblygonit ($\text{P-O} = 1,53_4$ Å). Durch den Vergleich der mittleren Abstände werden allerdings die Unterschiede zwischen den Strukturen verwischt. Vergleicht man im PO_4 -Tetraeder und in den $\text{AlO}_4(\text{OH}, \text{F})_2$ -Oktaedern jeden einzelnen Abstand im Edelamblygonit mit dem entsprechenden im Amblygonit von S&B, so zeigt sich, dass von diesen 28 Abständen 12 'highly significant' und 7 'significant' verschieden sind. Der Unterschied zwischen den beiden Strukturen wirkt besonders augenfällig wenn man die

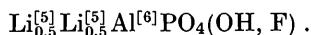
Tabelle 7. *R*-Werte des Edelamblygonits und des Amblygonits von Simonow & Bjelow (1958)

Zone	R_I (F_o und F_c aus Tabelle 2 und 3)	R_{IV} (F_o aus Tabelle 2 u. 3, F_c berechnet mit Parametern von Simonow & Bjelow, s. Tabelle 6)	R_V (zitiert aus Simonow & Bjelow, 1958)
[100]	10,0 (9,7)	18,1 (17,5)	15,2 (10,7)
[001]	12,5 (12,3)	24,3 (23,8)	15,7 (12,5)

R-Werte vergleicht, s. Tabelle 7. Mit den Parametern von S&B und den F_o des Edelamblygonits erhält man die hohen R_{IV} -Werte, welche wesentlich schlechter sind als die R_I dieser Arbeit oder die R_V von S&B.

3. Die Lithium-Position

S&B geben für ihren Amblygonit eine statistische Verteilung des Li auf zwei verschiedene Punktlagen an. Diese beiden Positionen sind ca. 0,5 Å voneinander entfernt und beide ungefähr 5-koordiniert. Dieser Amblygonit wäre also zu schreiben:



Diese statistische Verteilung ist jedoch eigenartig, insofern als Li_I sehr gleichmässig koordiniert ist (mittlerer Li_I -O-Abstand 2,05 Å) während Li_{II} vier Nachbarn mit einem mittleren Abstand von 2,04 Å hat, und der fünfte Sauerstoff 2,34 Å entfernt ist. Elektrostatisch betrachtet, scheinen diese beiden Positionen nicht völlig gleichwertig zu sein. — Im Edelamblygonit dagegen besetzt das Li nur eine einzige 5-koordinierte Position, die sich ungefähr mit der Lage des Li_I von S&B deckt. Es gibt nicht den geringsten Anhaltspunkt dafür, dass in dem untersuchten Edelamblygonit das Li statistisch verteilt ist. In Fig. 1 sind die Positionen Li_I und Li_{II} von S&B eingezeichnet. Sie liegen deutlich neben dem Li des Edelamblygonits. Ausserdem ist R_{III} 0,7 bzw. 1,5% höher als R_I . Bei Berechnung von R_{III} wurden für P, O und (OH, F) die Parameterwerte des Edelamblygonits verwendet, das Li aber wurde auf die beiden Positionen von S&B statistisch verteilt.

Der Vergleich der Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung und der Arbeit von S&B beweist, dass es zwei strukturell leicht verschiedene Amblygonite gibt. Die Kristallstrukturen sind im Prinzip zwar sehr ähnlich, weisen aber Unterschiede auf, die ausserhalb der Fehlergrenzen beider Untersuchungen liegen. Bei dem untersuchten Edelamblygonit handelt es sich um einen frei gewachsenen Kristall. Über die Herkunft des von S&B untersuchten Materials wird von den Autoren leider nichts gesagt. Es soll einen 'vernachlässigbaren Na-Gehalt' gehabt haben und in derber Masse kristallisiert gewesen sein, so dass man es zerschlagen musste, um unter den Splittern Einkristalle zu finden. Diese Kristalle von S&B wiesen einen Temperaturfaktor von $B=0,5$ auf. Man kann daraus schliessen, dass sie leicht gestört waren, jedenfalls im Vergleich mit dem Edelamblygonit. — Es scheint zwei Möglichkeiten der Erklärung für die Unterschiede der beiden Ambly-

gonite zu geben, wobei sich diese beiden Möglichkeiten keineswegs auszuschliessen brauchen. Zum einen kann es sich um verschiedene chemische Zusammensetzungen handeln, z.B. andere Verhältnisse von Li und Na bzw. von F und OH. Zum anderen könnte es sich um eine Tieftemperaturform (Edelamblygonit) und eine Hochtemperaturform (Amblygonit von S&B) handeln, etwa analog dem Tief- und Hoch-Albit, der von Ferguson *et al.* (1958) sehr genau untersucht worden ist. Die Parameterunterschiede zwischen den beiden Formen liegen in beiden Fällen in der gleichen Grössenordnung. Analog wäre auch das Verhalten des Li im Amblygonit, dem Na im Albit. Im Hochalbit ist das Na statistisch auf zwei um 0,6 Å voneinander entfernte Positionen innerhalb einer grösseren Lücke verteilt.

Herrn Prof. Dr. J. Zemann danke ich für viele anregende Diskussionen. Herrn Prof. Cl. Frondel, Harvard University, stellte dankenswerterweise das Untersuchungsmaterial zu Verfügung. Herrn Prof. W. Nowacki, Herrn Dr. H. Jaggi und Herrn Dr. G. F. Bonsma danke ich für die Einführung in die Lochkartenmethoden (während eines Studienaufenthaltes am Mineralogisch-Petrographischen Institut der Universität Bern). Frl. Binder gilt mein Dank für ihre Hilfe bei den numerischen Berechnungen. Für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit wird der Metallgesellschaft A. G., Frankfurt/Main und der Hans-Heinrich-Hütte, Langelsheim gedankt. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat durch apparative Unterstützung des Instituts und durch Sachbeihilfen die Arbeit wesentlich gefördert.

Literaturverzeichnis

- BACON, G. E. & PEASE, R. S. (1953). *Proc. Roy. Soc. A*, **220**, 397.
 BERGHUIS, J., HAANAPPEL, IJ. M., POTTERS, M., LOOPSTRA, B. O., MACGILLAVRY, C. H. & VEENENDAAL, A. L. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 478.
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 65.
Dana's System of Mineralogy (1951). 7th ed., vol. 2. New York-London: Wiley.
 DELORME, C. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 200.
 FERGUSON, R. B., TRAILL, R. J. & TAYLOR, W. M. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 331.
 GELLER, S. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 248.
 HAMILTON, W. C. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 185.
 HOWELLS, E. R., PHILLIPS, D. C. & ROGERS, D. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 210.
 LIPSON, H. & COCHRAN, W. (1953). *The Determination of Crystal Structures*. London: Bell.
 MACHATSCHKI, F. (1947). *Monatsh. Chem.* **77**, 333.
 PALACHE, C., RICHMOND, W. E. & WOLFE, C. W. (1943). *Amer. Min.* **28**, 39.
 SIMONOW, W. I. & BJELOW, N. W. (1958). *Kristallografia*, **3**, 428.
 TENZER, L., FRAZER, B. C. & PEPINSKY, R. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 505.
 VIERVOLL, H. & ÖGRIM, O. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 277.
 WADSLEY, A. D. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 261.
 ZEMANN, J. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 664.