

einer um  $\text{Ag}_2$  gelegten Einheitskugel gebildet wird. Der kleinste Ag–Ag-Abstand beträgt 3,15 Å.

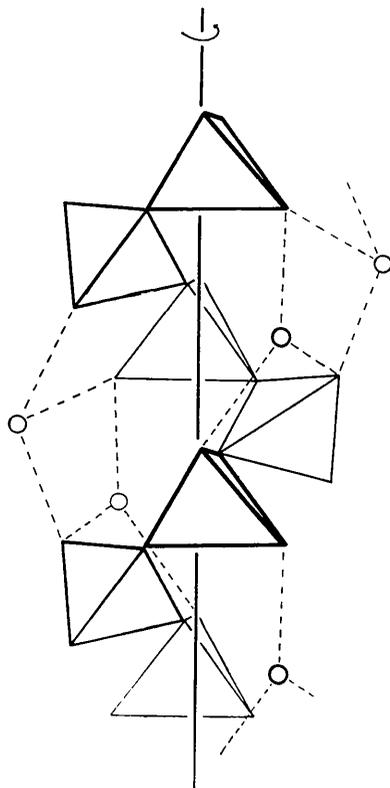


Fig. 5. Stabilisierung der Einzelkette durch die zugeordneten Ag-Atome. Die Darstellung entspricht der  $(x, y)$ -Projektion.

#### Die Gesamtstruktur

Von den 5 nächsten Sauerstoff-Atomen jedes Ag-Atoms gehören drei zur einen Nachbarkette, die beiden

anderen zu je einer der beiden anderen Nachbarketten. Man kann also jedes Ag-Atom einer bestimmten Kette zuordnen, zu der es besonders viele Bindungen besitzt. Die Struktur dieser Kette wird durch die Ag-Atome stabilisiert: In Kettenrichtung liegende Ag–O-Bindungen verknüpfen aufeinanderfolgende Windungen der Spirale, und senkrecht zur Kettenrichtung liegende Ag–O-Bindungen wirken einem Aufwickeln der Spirale entgegen (Fig. 5).

Frau Prof. K. Boll-Dornberger, die die vorliegende Untersuchung ermöglichte und Herrn Prof. E. Thilo, der die Untersuchung anregte und die Substanz zur Verfügung stellte, danke ich für Diskussionen.

Die Rechenarbeiten führten im wesentlichen Herr W. Pfab und Herr G. Lindemann durch, denen ich auch an dieser Stelle dafür danke.

#### Literatur

- BERGHUIS, J., HAANAPPEL, I. J. M., POTTERS, M., LOOPSTRA, B. O., MACGILLAVRY, C. H. & VEENENDAAL, A. L. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 478.  
 BERTAUT, E. F. (1958). *Fortschr. Min.* **36**, 119.  
 BOOTH, A. D. nach COCHRAN, W. & LIPSON, H. (1953). *The Determination of Crystal Structures*, p. 288. London: MacMillan.  
 COCHRAN, W. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 65.  
 CORBRIDGE, D. E. C. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 308.  
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 65.  
 HAMILTON, W. C. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 185.  
 JOST, K. H. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 392.  
 KITAIGORODSKIJ, A. J. (1954). *Trudij Inst. Krist. Akad. Nauk USSR.* **10**, 10.  
 THOMAS, L. H. & UMEDA, K. (1957). *J. Chem. Phys.* **26**, 293.  
 TOMIIC, Y. & STAM, C. H. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 126.  
 ZACHARIASEN, W. H. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 68.

*Acta Cryst.* (1961). **14**, 784

## Neubestimmung der Kristallstruktur des Mangan-Leonits, $\text{K}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

VON W. SCHNEIDER

*Mineralogisch-Kristallographisches Institut der Universität Göttingen, Deutschland*

(Eingegangen am 16. August 1960)

The redetermination of Anspach's structure for manganese-leonite,  $\text{K}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , has shown that it is fundamentally wrong. A closer approximation to the atomic arrangement was determined by means of two-dimensional Fourier and  $(F_o - F_c)$  projections, leading to  $R$  values of  $R_{[010]} = 14.3\%$ ,  $R'_{[010]} = 16.3\%$ ,  $R_{[001]} = 12.1\%$ , and  $R'_{[001]} = 14.2\%$ . The manganese atoms are surrounded by octahedra consisting of 4  $\text{H}_2\text{O}$  molecules and 2 oxygen atoms, which belong to different sulphate tetrahedra. The interatomic distances are of the usual order of magnitude. The possibility of further refinement is discussed.

#### Einleitung

1939 bestimmte Anspach für das zum Salzmineral Leonit isotype Mangansalz  $\text{K}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  eine

Struktur, in der das Mangan eine unregelmässige Koordination mit mehr als den zu erwartenden 6 Sauerstoff- oder Wassernachbarn aufwies. Da der

Vergleich zwischen beobachteten und berechneten Röntgenintensitäten das Modell nach Anspach (1939) sehr schlecht belegt, erschien eine Neubearbeitung der Struktur besonders interessant. Es zeigte sich, dass die Struktur prinzipiell anders gebaut ist.

### Experimentelles

Aus äquimolaren Lösungen der Sulfate wurde bei Zimmertemperatur der Mangan-Leonit  $K_2Mn(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$  und bei ca. 90 °C. der Magnesium-Leonit  $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$  synthetisiert. Das Mangansalz bildete sich in Kristallen bis zu 5 cm Grösse in dicktafligem Habitus nach (100). Der Magnesium-Leonit kristallisiert erheblich schlechter, doch konnten durch Impfen der gesättigten Lösung Kristalle des gleichen Habitus bis zur Grösse von 1 cm. in ihrer grössten Ausbildungsrichtung erhalten werden. Alle Kristalle bilden Zwillinge nach (100).

Debye-Scherrer-Aufnahmen zeigten die Isotypie der beiden Salze und die Identität des Magnesiumsalzes mit einer natürlichen Probe von Leonit. Die Gitterkonstanten wurden an kleinen Kristallbruchstücken beider Substanzen mit Weissenberg-Aufnahmen um [010] und [001] bestimmt. Zur Strukturanalyse wurden von geschliffenen Platten senkrecht [001] und senkrecht [010] des Mangan-Leonits nach der 'multiple exposure'-Methode Precession-Aufnahmen mit Mo- und Ag-Strahlung gemacht. Vom Magnesium-Leonit wurde ein zylindrisch geschliffenes Bruchstück zu Weissenberg-Aufnahmen um [010] mit Mo-Strahlung verwandt.

Die Bestimmung der Intensitäten erfolgte auf photometrischem Wege. Die Absorption konnte bei beiden Substanzen vernachlässigt werden. Die  $F_o$  der 5 stärksten Reflexe wurden, da sie eindeutig durch Extinktionseffekte geschädigt waren in einem späteren Stadium der Verfeinerung um 15% angehoben.

Der grösste Teil der numerischen Berechnungen — Fourier-Synthesen, Strukturformeln und interatomare Abstände — wurde auf dem elektronischen Rechner IBM 650 vorgenommen. Zur Strukturfaktorrechnung wurden die Streukurven nach Viervoll & Øgrim (1949) und Berghuis *et al.* (1955) verwandt.

### Gitterkonstanten und Raumgruppe

Die Gitterkonstanten bestimmten sich für den Mangan-Leonit zu

$$a = 12,03 \pm 0,03, \quad b = 9,61 \pm 0,02, \quad c = 9,98 \pm 0,04 \text{ \AA}; \\ \beta = 95,0 \pm 0,3^\circ;$$

und für das Magnesiumsalz zu

$$a = 11,78 \pm 0,04, \quad b = 9,53 \pm 0,03, \quad c = 9,88 \pm 0,03 \text{ \AA}; \\ \beta = 95,4 \pm 0,3^\circ.$$

Die Werte für den Mangan-Leonit stehen in guter Übereinstimmung mit den von Anspach bestimmten

Konstanten. Die Elementarzelle enthält 4 mal die Formeleinheit.

Die systematischen Auslöschungen lassen als charakteristische Raumgruppen  $C2/m$ ,  $Cm$  und  $C2$  erkennen. Den Berechnungen liegt die Raumgruppe  $C2/m$  zugrunde, aber es ist möglich dass die wahre Symmetrie niedriger ist.

Untersuchungen auf Piezoelektrizität und Pyroelektrizität blieben ohne Ergebnis.

### Gang der Strukturbestimmung

Aus den Patterson-Projektionen des Mangan-Leonits parallel [010] und [001] liess sich kein befriedigendes Strukturmodell ableiten, da, wie es sich später herausstellte, starke Überlagerungen schwacher Vektoren das Bild verschleierten. Erst eine Differenz-Patterson-Projektion ( $F^2_{(Mn-Leonit)} - F^2_{(Mg-Leonit)}$ ) brachte ein Strukturmodell, das den Intensitäten entsprach und kristallchemisch wahrscheinlich war. Dieses Modell wurde mit Hilfe von  $F_o$ - und  $(F_o - F_c)$ -Synthesen unter Verwendung isotroper Temperaturfaktoren für jede Atomart ( $B_{Mn} = 1,2$ ;  $B_K = 2,1$ ;  $B_S = 1,4$ ;  $B_O = B_{H_2O} = 2,4$ ) bis auf einen  $R$ -Wert von  $R = 14,3\%$  für 240 beobachtete Reflexe der Zone [010] und auf den  $R$ -Wert von  $R = 12,1\%$  für 80 beobachtete Reflexe der Zone [001] verfeinert. Setzt man für die nicht beobachteten Intensitäten die für eine zentrische Projektion wahrscheinlichen Werte  $I = \frac{1}{3} I_{min}$ . (Hamilton, 1955) ein, so ergibt sich der Gesamt  $R$ -Wert der Zone [010] als  $R' = 16,3\%$  und in der Zone [001] als  $R' = 14,2\%$ . Die  $R$ -Werte enthalten alle Reflexe des Bereiches bis zu  $\sin \theta / \lambda = 0,85 \text{ \AA}^{-1}$ . Bei höheren Glanzwinkeln sind keine messbaren Intensitäten auf Grund des starken Abfalls der Intensitäten nach aussen hin zu erwarten.

Tabelle 1. Parameterwerte für Mn-Leonit

Atomart	Punktlage	$x$	$y$	$z$
2 Mn(1)	2(a)	0	0	0
2 Mn(2)	2(d)	0	0,500	0,500
8 K	8(j)	0,171	0,263	0,248
4 S(1)	4(i)	0,293	0	0,045
4 S(2)	4(i)	0,290	0,500	0,478
8 O(1)	8(j)	0,337	0,127	0,111
8 O(2)	8(j)	0,334	0,373	0,412
4 O(3)	4(i)	0,172	0	0,051
4 O(4)	4(i)	0,184	0,500	0,100
4 O(5)	4(i)	0,169	0,500	0,439
4 O(6)	4(i)	0,191	0	0,376
8 H <sub>2</sub> O(1)	8(j)	0,460	0,162	0,353
4 H <sub>2</sub> O(2)	4(g)	0	0,225	0
4 H <sub>2</sub> O(3)	4(i)	0,496	0,500	0,223

Die abschliessenden Parameter zeigt Tabelle 1. Die Abschätzung für den mittleren Fehler der Atomschwerpunkte (standard deviation) nach Lipson & Cochran (1953) ergab für K:  $\pm 0,01 \text{ \AA}$ , für S:  $\pm 0,01 \text{ \AA}$  und für O:  $\pm 0,03 \text{ \AA}$ .

Zur besseren Belegung der Isotypie zwischen Mangan- und Magnesium-Leonit wurde auch vom Mag-

nesiumsals die Projektion parallel [010] bis auf  $R=18\%$  verfeinert. Es ergaben sich nur geringfügige Parameteränderungen gegenüber dem Mangan-Leonit.

### Beschreibung der Struktur

Fig. 1 zeigt die Fourier-Projektionen parallel [010] und [001], Fig. 2 die Atomschwerpunkte parallel [010]. Die Tabelle 2 bringt die wichtigsten interatomaren Abstände und Valenzwinkel.

Tabelle 2. Die wichtigsten interatomaren Abstände und Valenzwinkel

(a) Oktaeder um Mn(1)		
$2 \times \text{Mn}(1)-\text{O}(3)$	2,08 Å	
$2 \times \text{Mn}(1)-\text{H}_2\text{O}(2)$	2,16	$\angle \text{H}_2\text{O}(3)-\text{Mn}(1)-\text{O}(3)$ 82°
$2 \times \text{Mn}(1)-\text{H}_2\text{O}(3)$	2,22	$\angle \text{H}_2\text{O}(3)-\text{H}_2\text{O}(2)-\text{H}_2\text{O}(3)'$ 88
$4 \times \text{O}(3)-\text{H}_2\text{O}(2)$	2,99	
$2 \times \text{O}(3)-\text{H}_2\text{O}(3)$	2,83	
$2 \times \text{O}(3)-\text{H}_2\text{O}(3)'$	3,25	
$4 \times \text{H}_2\text{O}(2)-\text{H}_2\text{O}(3)$	3,10	
(b) Oktaeder um Mn(2)		
$2 \times \text{Mn}(2)-\text{O}(5)$	2,16 Å	
$4 \times \text{Mn}(2)-\text{H}_2\text{O}(1)$	2,17	$\angle \text{H}_2\text{O}(1)-\text{Mn}(2)-\text{O}(5)$ 88°
$4 \times \text{O}(5)-\text{H}_2\text{O}(1)$	3,01	$\angle \text{H}_2\text{O}(1)-\text{Mn}(2)-\text{H}_2\text{O}(1)'$ 88
$4 \times \text{O}(5)-\text{H}_2\text{O}(1)'$	3,11	
$2 \times \text{H}_2\text{O}(1)-\text{H}_2\text{O}(1)$	3,10	
$2 \times \text{H}_2\text{O}(1)-\text{H}_2\text{O}(1)'$	3,00	
(c) S(1)O <sub>4</sub> -Tetraeder		
$2 \times \text{S}(1)-\text{O}(1)$	1,46 Å	
$1 \times \text{S}(1)-\text{O}(3)$	1,46	$\angle \text{O}(1)-\text{S}(1)-\text{O}(1)'$ 114°
$1 \times \text{S}(1)-\text{O}(4)$	1,49	$\angle \text{O}(1)-\text{S}(1)-\text{O}(3)$ 108
$1 \times \text{O}(1)-\text{O}(1)'$	2,43	$\angle \text{O}(1)-\text{S}(1)-\text{O}(4)$ 110
$2 \times \text{O}(1)-\text{O}(3)$	2,36	$\angle \text{O}(3)-\text{S}(1)-\text{O}(4)$ 108
$2 \times \text{O}(1)-\text{O}(4)$	2,42	
$1 \times \text{O}(3)-\text{O}(4)$	2,39	
(d) S(2)O <sub>4</sub> -Tetraeder		
$2 \times \text{S}(2)-\text{O}(2)$	1,50 Å	
$1 \times \text{S}(2)-\text{O}(5)$	1,47	$\angle \text{O}(2)-\text{S}(2)-\text{O}(2)'$ 108°
$1 \times \text{S}(2)-\text{O}(6)$	1,45	$\angle \text{O}(2)-\text{S}(2)-\text{O}(5)$ 105
$1 \times \text{O}(2)-\text{O}(2)'$	2,43	$\angle \text{O}(2)-\text{S}(2)-\text{O}(6)$ 104
$2 \times \text{O}(2)-\text{O}(5)$	2,36	$\angle \text{O}(5)-\text{S}(2)-\text{O}(6)$ 110
$2 \times \text{O}(2)-\text{O}(6)$	2,48	
$1 \times \text{O}(5)-\text{O}(6)$	2,39	
(e) K-Koord.-Polyeder		
$1 \times \text{K}-\text{O}(1)$	2,83 Å	
$1 \times \text{K}-\text{O}(2)$	2,66	
$1 \times \text{K}-\text{O}(3)$	3,19	
$1 \times \text{K}-\text{O}(4)$	2,72	
$1 \times \text{K}-\text{O}(5)$	2,96	
$1 \times \text{K}-\text{O}(6)$	2,82	
$1 \times \text{K}-\text{H}_2\text{O}(1)$	2,91	
$1 \times \text{K}-\text{H}_2\text{O}(2)$	3,09	
$1 \times \text{K}-\text{H}_2\text{O}(3)$	3,28	

Die beiden kristallographisch ungleichwertigen Manganatome sind schwach verzerrt oktaedrisch von je 4 Wassermolekülen und 2 Sauerstoffen umgeben. Das Wasser bildet eine quadratische Koordination um das Mangan im mittleren Abstand von 2,18 Å.

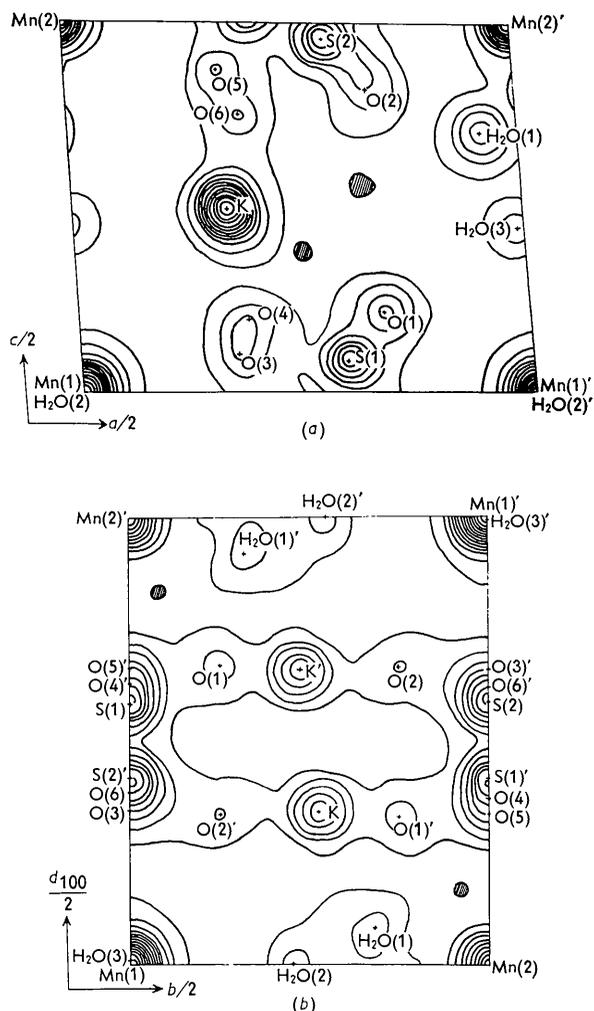
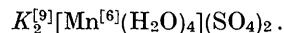


Fig. 1. Fourier-Projektion parallel [010] (a) und [001] (b). Die Höhenschichtlinien sind im Abstände von 10 e.Å<sup>-2</sup> gezeichnet. Gebiete scheinbarer negativer Elektronendichte sind schraffiert. Konvergenz-Faktor:  $\exp[-1,5(\sin \theta/\lambda)^2]$ .

Die Sauerstoffe, die einander gegenüberliegende Ecken der Oktaeder bilden, verknüpfen jedes Oktaeder mit je 2 kristallographisch gleichwertigen Sulfat-tetraedern. Die Gruppen werden durch Bindungen zum Kaliumatom zusammengehalten. Das Kalium hat 9 Nachbarn im Abstände von 2,66 Å bis 3,28 Å in unregelmässiger Koordination. Weitere Kalium-Sauerstoff-Abstände sind grösser als 3,7 Å. Die Strukturformel nach Machatschki (1947) lautet also



Die Gestalt der Sulfatgruppe weicht im Rahmen der Genauigkeit nicht wesentlich von der Tetraedergestalt ab. Der Mittelwert der SO-Abstände ermittelt sich zu 1,475 Å.

Tabellen 3 und 4 zeigen gute Übereinstimmungen der beobachteten und berechneten Strukturformeln.

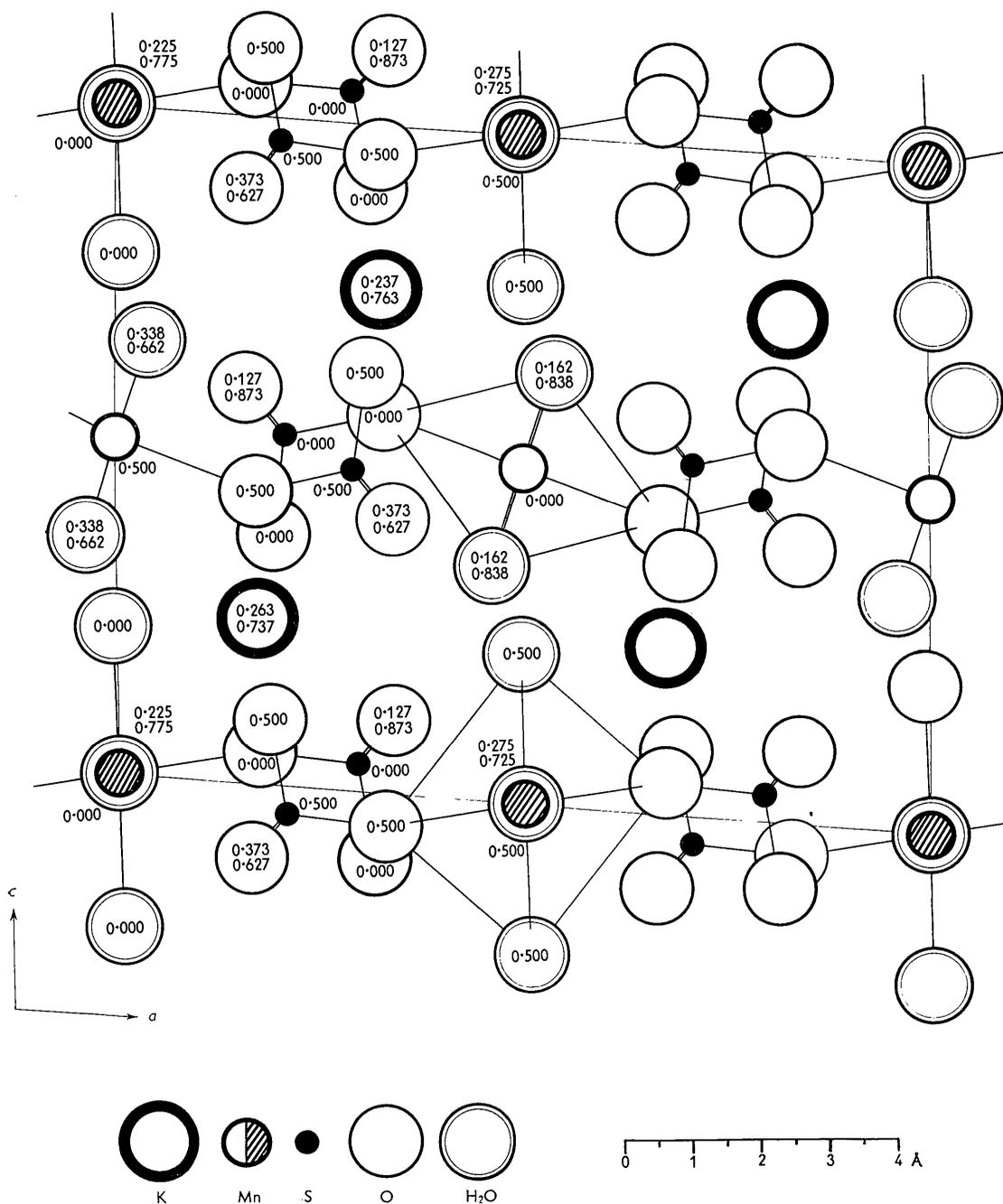


Fig. 2. Projektion der Atom Schwerpunkte parallel [010].

Zusammen mit der kristallchemischen Wahrscheinlichkeit dieses Modelles belegen die relativ niedrigen *R*-Werte die Richtigkeit der gefundenen Struktur. Der für das Modell nach Anschau mit den *F<sub>o</sub>* dieser Arbeit berechnete *R*-Wert der Zone [010] für denselben Bereich der Reflexe beläuft sich auf 67%. Das Modell entspricht also nicht der wahren Struktur.

#### Diskussion der Struktur

Der Vergleich mit anderen Sulfatstrukturen — Monomethyl-Aluminium-Alaun nach Okaya *et al.* (1957), Gips nach Atoji & Rundle (1958), Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O nach Larson & Helmholz (1954), Kieserit MgSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O nach Leonhardt & Weiss (1957), Blödit Na<sub>2</sub>Mg(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O

Tabelle 3. Vergleich der beobachteten und berechneten Struktur Faktoren der Zone [010]

h0l	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	h0l	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	h0l	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	h0l	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>
2,0	86,5	-100,9	14,3	( 5,9)	7,7	12,7	17,6	12,0	8,11	( 5,9)	- 19,1
4,0	86,5	73,0	16,3	( 5,9)	- 6,8	14,7	( 5,9)	5,1	8,11	( 5,9)	- 0,1
6,0	285,5	298,0	18,3	20,6	- 13,7	16,7	( 5,9)	- 0,5	10,11	( 5,9)	7,6
8,0	77,8	- 66,6	0,4	131,4	127,1	18,7	9,2	8,9	12,11	( 5,9)	1,1
10,0	57,9	57,3	2,4	22,7	24,4	2,7	61,7	53,7	14,11	29,4	- 16,3
12,0	53,7	54,9	4,4	72,2	65,8	4,7	101,2	- 95,1	16,11	( 5,5)	9,0
14,0	31,3	15,2	6,4	76,8	69,3	6,7	58,4	65,1	2,11	50,0	59,8
16,0	( 5,9)	3,6	8,4	35,7	38,5	8,7	( 5,5)	- 5,0	4,11	50,0	- 47,3
18,0	39,9	38,6	10,4	65,1	58,2	10,7	25,6	- 19,0	6,11	( 5,9)	5,0
20,0	( 5,9)	9,2	12,4	44,5	38,3	12,7	38,2	38,2	8,11	( 5,9)	15,1
0,1	( 1,6)	- 2,8	14,4	42,0	41,3	14,7	18,5	- 14,1	10,11	25,6	- 24,3
2,1	68,9	64,0	16,4	16,8	11,0	16,7	( 5,9)	7,3	0,12	22,7	32,3
4,1	113,8	-110,1	18,4	47,0	34,2	0,8	99,9	105,6	2,12	30,6	28,7
6,1	15,1	13,9	20,4	( 5,5)	7,6	2,8	30,2	25,3	4,12	13,9	- 11,5
8,1	35,7	36,7	2,4	17,6	23,1	4,8	39,9	49,7	6,12	47,0	54,1
10,1	46,2	- 41,9	4,4	94,0	102,0	6,8	85,6	88,1	8,12	( 5,9)	- 5,2
12,1	29,4	31,9	6,4	100,8	103,0	8,8	37,4	11,6	10,12	( 5,9)	8,7
14,1	19,7	16,9	8,4	19,3	29,2	10,8	29,0	32,2	12,12	37,4	37,0
16,1	19,3	- 12,3	10,4	70,5	78,6	12,8	38,2	38,1	14,12	( 5,5)	- 6,0
18,1	16,0	14,8	12,4	39,0	36,9	14,8	19,7	4,1	16,12	26,0	19,7
20,1	( 5,9)	3,0	14,4	19,3	27,1	16,8	11,8	15,1	2,12	23,9	22,6
2,1	46,6	- 50,1	16,4	18,5	18,9	18,8	21,8	16,9	4,12	26,0	23,0
4,1	128,9	121,4	18,4	22,7	21,3	2,8	20,6	29,4	6,12	16,0	28,5
6,1	31,9	31,7	0,5	( 4,2)	16,5	4,8	16,8	8,7	8,12	38,2	33,5
8,1	( 4,6)	5,8	2,5	115,9	115,8	6,8	52,5	67,5	10,12	( 5,9)	- 4,9
10,1	73,9	74,0	4,5	( 4,6)	1,1	8,8	( 5,5)	8,9	12,12	33,2	35,7
12,1	( 5,0)	- 4,8	6,5	11,8	3,7	10,8	( 5,9)	4,2	0,13	23,9	- 13,5
14,1	11,8	- 7,2	8,5	113,4	108,6	12,8	32,7	46,1	2,13	15,1	18,1
16,1	35,3	28,6	10,5	53,7	- 56,6	14,8	( 5,9)	3,9	4,13	( 5,9)	- 1,5
18,1	16,8	- 16,2	12,5	21,8	26,4	16,8	21,4	13,7	6,13	( 5,9)	- 1,8
20,1	( 5,9)	2,2	14,5	29,0	22,8	0,9	21,4	7,1	8,13	25,6	21,8
0,2	127,2	125,5	16,5	34,8	- 32,2	2,9	34,0	56,0	10,13	( 5,9)	- 7,5
2,2	17,6	27,4	18,5	16,8	18,4	4,9	13,0	- 32,4	12,13	17,6	10,9
4,2	154,5	158,7	20,5	( 5,0)	4,5	6,9	29,0	- 9,9	2,13	( 5,9)	1,5
6,2	50,8	42,6	2,5	15,1	- 29,0	8,9	47,4	56,1	4,13	( 5,9)	6,3
8,2	65,1	69,2	4,5	24,8	27,5	10,9	54,6	- 59,3	6,13	( 5,9)	- 2,0
10,2	86,5	84,1	6,5	32,3	42,0	12,9	36,1	29,7	8,13	( 5,9)	- 3,7
12,2	24,4	- 21,4	8,5	74,3	- 78,3	14,9	5,9	10,5	10,13	( 5,5)	13,1
14,2	64,7	65,0	10,5	50,0	54,7	16,9	15,1	- 17,6	0,14	( 5,9)	- 8,9
16,2	( 5,9)	- 1,0	12,5	( 5,5)	9,2	18,9	23,1	18,9	2,14	57,5	64,2
18,2	9,2	8,3	14,5	35,3	- 33,1	2,9	21,8	8,8	4,14	( 5,9)	1,4
20,2	22,7	20,9	16,5	49,1	46,9	4,9	( 5,5)	20,6	6,14	25,6	19,1
2,2	( 2,9)	2,3	18,5	16,8	- 14,5	6,9	53,8	51,3	8,14	17,6	24,1
4,2	66,3	69,7	0,6	30,6	- 41,1	8,9	22,7	- 30,3	10,14	15,1	10,7
6,2	10,5	1,0	2,6	124,3	137,7	10,9	15,1	26,7	2,14	22,7	26,7
8,2	28,1	22,4	4,6	81,4	86,4	12,9	21,4	15,9	4,14	43,2	47,4
10,2	74,3	78,3	6,6	57,9	- 63,8	14,9	23,9	- 28,9	6,14	16,8	- 18,2
12,2	18,5	- 24,8	8,6	74,3	80,3	16,9	16,0	- 9,6	8,14	32,7	37,0
14,2	62,6	63,0	10,6	49,1	36,9	0,10	26,9	- 14,5	0,15	11,8	- 7,0
16,2	19,3	18,4	12,6	39,0	- 32,3	2,10	42,4	50,7	2,15	( 5,5)	- 12,4
18,2	9,2	5,4	14,6	52,9	55,2	4,10	26,9	29,0	4,15	( 5,5)	15,3
20,2	33,2	28,1	16,6	10,5	11,0	6,10	16,8	17,7	6,15	15,1	11,3
0,3	35,3	36,4	18,6	( 5,9)	2,5	8,10	39,5	37,1	2,15	11,8	19,7
2,3	57,1	- 77,6	20,6	26,0	22,7	10,10	33,6	29,4	4,15	( 5,5)	- 10,2
4,3	126,8	143,2	2,6	92,8	114,5	12,10	( 5,9)	15,5	6,15	( 5,0)	0,9
6,3	26,9	- 31,0	4,6	133,5	142,8	14,10	29,0	21,1	0,16	11,8	17,6
8,3	39,0	- 43,8	6,6	33,6	- 32,0	16,10	19,7	18,8	2,16	13,0	18,3
10,3	19,7	27,6	8,6	57,5	70,9	2,10	47,0	53,60	4,16	( 5,5)	- 4,4
12,3	( 5,5)	- 5,2	10,6	66,3	62,5	4,10	26,0	31,3	6,16	33,6	34,7
14,3	23,1	- 24,5	12,6	30,2	- 25,3	6,10	( 5,9)	- 3,8	2,16	( 5,0)	2,4
16,3	20,6	17,1	14,6	34,4	39,6	8,10	57,1	60,9	4,16	11,8	13,8
18,3	( 5,5)	- 11,7	16,6	19,3	19,4	10,10	15,1	12,4			
2,3	172,1	196,5	0,7	57,1	- 39,8	12,10	18,5	19,9			
4,3	61,3	- 78,3	2,7	46,6	- 41,3	14,10	26,9	26,3			
6,3	30,2	35,6	4,7	41,6	37,4	0,11	19,7	- 18,8			
8,3	30,2	36,4	6,7	64,7	- 53,1	2,11	23,9	- 13,9			
10,3	24,4	- 32,1	8,7	35,7	39,8	4,11	38,2	47,7			
12,3	( 5,5)	- 8,2	10,7	( 5,5)	- 10,8						

nach Romanowa (1958) und Giglio (1958) und Langbeinit  $Mg_2K_2(SO_4)_3$  nach Zemann & Zemann (1957) — zeigt, dass die Struktur des Leonits gut in das Bild passt, das kristallchemisch von den genannten Strukturen entworfen war. Die Sulfatgruppe ist im Rahmen der Genauigkeit vergleichbar mit denen, wie sie in

diesen Strukturen bestimmt worden ist: als leicht deformiertes Tetraeder mit einem mittleren SO-Abstand von 1,48 Å. Die 6-Koordination für das Magnesium in sulfatischen Salzmineralen wurde schon im Kieserit, Langbeinit und Blödit beschrieben. Wie im Blödit koordiniert das Wasser planar das 2-wertige

Tabelle 4. Vergleich der beobachteten und berechneten Strukturfaktoren der Zone [001]

hko	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>									
2, 0	86,5	-100,9	9, 3	18,5	-11,5	18, 6	( 5,9)	4,9	14,10	41,5	35,1
4, 0	86,5	73,0	11, 3	( 6,1)	- 6,3	1, 7	( 5,6)	2,2	1,11	( 6,6)	8,8
6, 0	285,5	298,0	13, 3	( 6,4)	- 1,2	3, 7	23,2	- 35,2	3,11	26,6	- 21,4
8, 0	77,8	- 66,6	15, 3	( 6,9)	- 8,6	5, 7	( 5,9)	15,2	5,11	( 6,7)	11,4
10, 0	57,9	57,3	17, 3	( 6,9)	1,8	7, 7	( 6,3)	5,3	7,11	( 6,7)	4,9
12, 0	53,7	54,9	19, 3	( 6,7)	1,8	9, 7	( 6,4)	- 9,8	9,11	17,8	- 11,9
14, 0	31,3	15,2	0, 4	227,8	248,4	11, 7	13,9	13,1	11,11	( 6,7)	7,3
16, 0	( 6,9)	3,6	2, 4	38,6	- 46,6	13, 7	( 6,9)	6,7	13,11	( 6,6)	3,9
18, 0	39,9	38,6	4, 4	102,2	97,1	15, 7	( 6,9)	- 7,2	0,12	72,0	70,4
20, 0	12,0	9,2	6, 4	114,4	122,5	17, 7	( 6,1)	7,1	2,12	( 6,7)	- 5,5
1, 1	( 2,2)	- 4,4	8, 4	16,4	- 13,5	0, 8	178,2	189,6	4,12	36,8	36,3
3, 1	25,2	23,2	10, 4	86,4	95,8	2, 8	37,4	- 50,8	6,12	28,9	30,3
5, 1	19,1	15,2	12, 4	29,7	23,7	4, 8	33,2	30,0	8,12	( 6,7)	- 3,9
7, 1	( 4,9)	7,3	14, 4	30,0	32,0	6, 8	88,2	108,1	10,12	27,5	33,1
9, 1	26,6	27,1	16, 4	12,0	18,9	8, 8	17,8	- 22,9	12,12	( 6,4)	- 0,2
11, 1	( 5,8)	7,3	18, 4	32,1	23,5	10, 8	41,1	45,1	14,12	17,2	- 15,6
13, 1	( 6,4)	9,7	1, 5	( 5,0)	- 1,3	12, 8	27,1	30,3	1,13	( 6,7)	- 7,8
15, 1	( 6,9)	6,3	3, 5	43,3	47,8	14, 8	27,5	19,4	3,13	17,2	19,0
17, 1	( 6,9)	2,6	5, 5	( 5,3)	0,5	16, 8	( 6,3)	5,2	5,13	( 6,7)	- 6,9
19, 1	( 6,7)	1,5	7, 5	( 5,6)	5,5	18, 8	28,0	23,7	7,13	( 6,7)	- 1,5
0, 2	133,0	149,4	9, 5	32,1	35,1	1, 9	( 6,3)	8,7	9,13	20,3	17,5
2, 2	36,0	- 23,3	11, 5	( 6,7)	- 4,2	3, 9	54,4	45,8	11,13	( 5,9)	- 5,0
4, 2	116,4	123,6	13, 5	( 6,7)	8,8	5, 9	( 6,4)	- 1,4	0,14	40,8	40,6
6, 2	36,0	26,2	15, 5	15,6	11,9	7, 9	( 6,7)	- 3,1	2,14	( 6,4)	- 0,1
8, 2	37,7	28,8	17, 5	( 6,9)	2,4	9, 9	28,5	22,3	4,14	26,6	27,9
10, 2	94,0	99,3	19, 5	( 5,9)	2,6	11, 9	19,7	- 12,3	6,14	12,0	17,2
12, 2	27,1	- 29,7	0, 6	120,3	130,8	13, 9	( 6,9)	- 0,8	8,14	( 6,3)	6,4
14, 2	65,2	63,7	2, 6	28,0	23,8	15, 9	( 6,7)	7,9	10,14	25,7	26,9
16, 2	11,0	13,3	4, 6	104,7	98,2	0,10	65,9	56,1	1,15	( 6,1)	8,6
18, 2	( 6,9)	3,4	6, 6	28,8	28,1	2,10	( 6,4)	- 3,2	3,15	( 5,9)	- 9,3
20, 2	25,2	24,9	8, 6	9,9	13,5	4,10	45,8	51,0	5,15	( 5,8)	8,1
1, 3	79,2	69,9	10, 6	66,3	65,1	6,10	15,6	18,3	0,16	34,6	36,1
3, 3	35,7	18,7	12, 6	28,8	- 28,2	8,10	21,6	14,3	2,16	( 5,5)	- 7,7
5, 3	26,6	30,0	14, 6	37,4	44,6	10,10	47,7	51,6	4,16	12,0	13,3
7, 3	( 5,2)	3,2	16, 6	( 6,9)	8,0	12,10	( 6,9)	- 7,7			

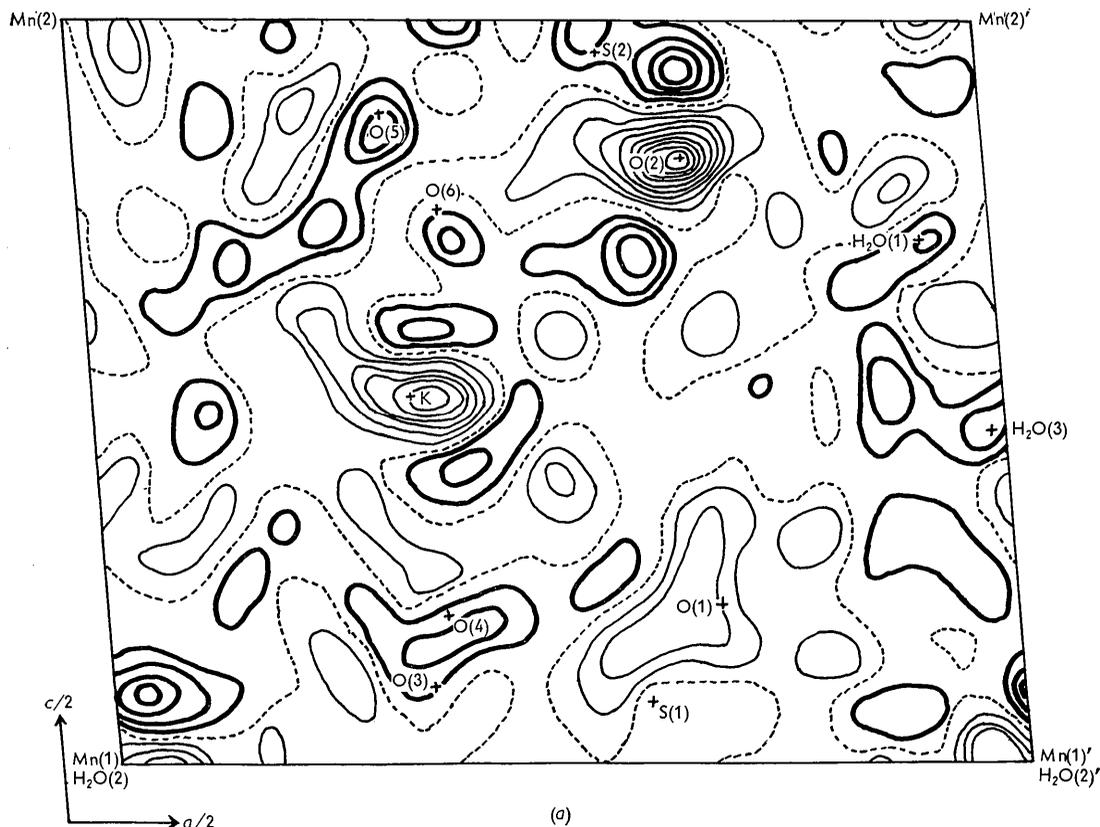


Fig. 3. ( $F_o - F_c$ )-Projektion parallel [010] (a) und [001] (b). Die Höhenschichtlinien sind im Abstände von  $1 \text{ e. \AA}^{-2}$  gezeichnet. Die 0-Linie ist gestrichelt, die Linien im positiven Bereich stark, in negativen Gebieten dünn ausgezogen.

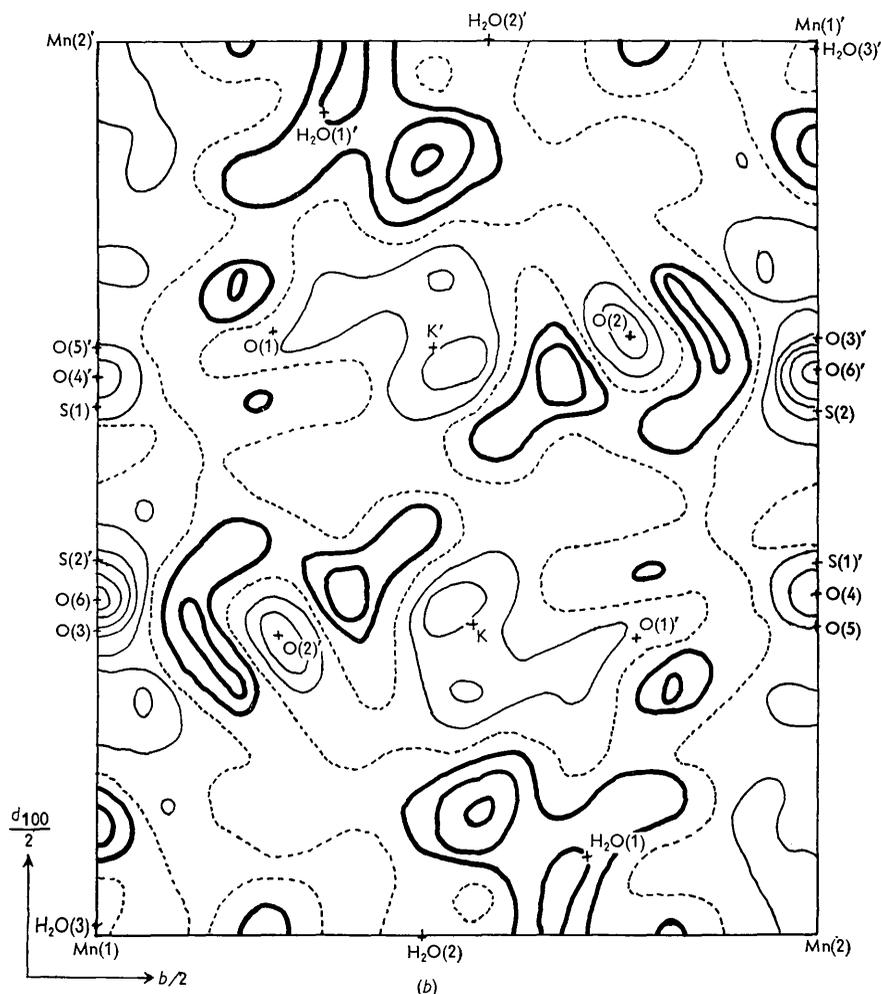


Fig. 3 (b).

Kation, im Gegensatz zur Struktur des  $\text{FeSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  nach Baur (1960), in der die Wassermoleküle nicht in einer Ebene liegen. Die Kaliumkoordination ist in der Variationsbreite ihrer K–O Abstände sehr ähnlich der im Langbeinit (2,78–3,25 Å).

v. d. Heide beschrieb 1893 den Leonit unter dem Namen Kaliumastrakanit. Seitdem haben sich der dem Astrakanit oder Blödit ähnlichen chemischen Zusammensetzung wegen die Namen Kaliumastrakanit und Kaliumblödit als Bezeichnung für das Mineral Leonit gehalten (siehe Hintze, *Handbuch der Mineralogie*, Ergänzungsband 1960, S. 458). Die vorliegende Strukturbestimmung zeigte jedoch, dass sich der Leonit vom Blödit durch prinzipiell andere Bauweise unterscheidet. Natürlich sind die Koordinationen um das Mangan bzw. Magnesium und um den Schwefel ähnlich, doch bedingt die höhere Koordination des Kalium gegenüber der des Natriums eine völlig andere Verknüpfung der Bauelemente zu einem 3-dimensionalen Gitter. Da sich die beiden Substanzen nun auch durch die Morphologien der Kristalle, durch die Gitter-

konstanten, ja sogar durch die Raumgruppen unterscheiden, sollte man die Bezeichnungen Kaliblödit und Kaliastrakanit für den Leonit fallen lassen.

#### Möglichkeit anisotroper Schwingungen oder Symmetrierniedrigung nach $Cm$

Die Fourier-Projektionen (Fig. 1), besonders aber die Differenz-Fourier-Projektionen ( $F_o - F_c$ ) (Fig. 3) zeigen für O(2), K und Mn(1) oder H<sub>2</sub>O(2) eine deutliche Auslängung der Maxima. Die Frage ist, ob es sich bei diesem Effekt um Aufspaltung der Punktlagen durch eine Symmetrierniedrigung durch Fehlen des Symmetriezentrums handelt oder ob die Atome anisotrop schwingen. Systematische Fehler beim Datensammeln sind weitgehend auszuschließen, da die Verfeinerung des Magnesium-Leonits, dessen Intensitäten nach gänzlich anderer Aufnahmemethode gewonnen wurden, den gleichen Effekt bei denselben Atomen in derselben Größenordnung zeigte. Absorptionseffekte sind bei Precession-Aufnahmen von orientierten Kri-

stallplatten auszuschliessen. Sicher liesse sich der  $R$ -Wert der Struktur durch Einführung anisotroper Temperaturfaktoren um einige Prozente senken, doch wurde der geringen kristalchemischen Wahrscheinlichkeit wegen darauf verzichtet. Die wahrscheinlichste Lösung ist noch eine Symmetrierniedrigung zur Raumgruppe  $Cm$  — in der noch in Frage kommenden Raumgruppe  $C2$  lässt sich die Aufspaltung von Mangan (1) oder  $H_2O(2)$  nicht deuten — in der die Punktlagen nur um wenig, schätzungsweise im Durchschnitt um 0,1 Å aus ihrer zentrischen Lage entfernt sind. Mit 2-dimensionalen Methoden dürfte die Entscheidung darüber wie die Auslängungen der Punktlagen zur erklären sind, schwierig sein. Auch eine 3-dimensionale Verfeinerung innerhalb des Kupferstrahlungsbereiches der Weissenberg-Kamera würde wahrscheinlich zu keinem Ergebnis führen, da sich der Effekt der Aufspaltung erst nach Hinzunahme aller äusseren Reflexe stark hervorhebt. Von einer 3-dimensionalen Verfeinerung im Molybdän-Bereich wurde vorerst abgesehen, da die zu erwartende leichte azentrische Verzerrung des Gitters an den Bauprinzipien der Struktur nichts ändern kann.

Meinem sehr verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. J. Zemann, sei herzlich gedankt für Anleitung und stete Unterstützung bei dieser Arbeit. Herrn Dr. Baur schulde ich Dank für viele klärende Diskussionen, Herrn Prof. Dr. G. A. Jeffrey, und Herrn Dr. Shiono,

University of Pittsburgh, und Herrn Prof. Dr. D. H. Templeton, University of California, Berkeley, für freundliche Überlassung von kristallographischen Rechenprogrammen. Besonderer Dank sei der Deutschen Forschungsgemeinschaft ausgesprochen für finanzielle und apparative Unterstützung.

#### Literaturverzeichnis

- ANSPACH, H. (1939). *Z. Kristallogr.* **101**, 39.  
 ATOJI, M. & RUNDLE, R. E. (1958). *J. Chem. Phys.* **29**, 1306.  
 BAUR, W. H. (1960). *Naturwiss.* **47**, 467.  
 BERGHUIS, J., HAANAPPEL, IJ. M., POTTERS, M., LOOPSTRA, B. O., MACGILLAVRY, C. H. & VEENENDAAL, A. L. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 478.  
 GIGLIO, M. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 789.  
 HAMILTON, W. C. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 185.  
 HEIDE, J. K. v. D. (1893). *Z. Phys. Chem.* **12**, 416.  
 LARSON, A. C. & HELMHOLZ, L. (1954). *J. Chem. Phys.* **22**, 2049.  
 LEONHARDT, J. & WEISS, R. (1957). *Naturwiss.* **44**, 338.  
 LIPSON, H. & COCHRAN, W. (1953). *The Determination of Crystal Structures*. London: Bell.  
 MACHATSCHKI, F. (1947). *Monatsh. Chem.* **77**, 333.  
 OKAYA, Y., AHMED, M. S., PEPINSKY, R. & VAND, V. (1957). *Z. Kristallogr.* **109**, 367.  
 ROMANOWA, I. M. (1958). *Doklady Akad. Nauk SSSR.* **118**, 84.  
 VIERVOLL, H. & ØGRIM, O. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 277.  
 ZEMANN, A. & ZEMANN, J. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 409.

### Short Communications

*Contributions intended for publication under this heading should be expressly so marked; they should not exceed about 1000 words; they should be forwarded in the usual way to the appropriate Co-editor; they will be published as speedily as possible. Publication will be quicker if the contributions are without illustrations.*

*Acta Cryst.* (1961). **14**, 791

**On the structure and polymorphism of potassium iodate,  $KIO_3$ .** By I. NÁRAY-SZABÓ and A. KÁLMÁN, *Central Research Institute for Chemistry of the Hungarian Academy of Sciences, Budapest, XIV., Hungária krt. 114*

(Received 22 November 1960)

Potassium iodate is stated to be cubic ( $a = 4.46$  kX.) with the perovskite-type structure (Goldschmidt, 1926). It has been shown by Náráy-Szabó (1947) that the strongly birefringent and piezoelectric  $KIO_3$  is only pseudocubic and is really monoclinic with  $a \sim b \sim c = 8.92$  kX.,  $\beta \sim 90^\circ$ . On the other hand, Smith & Welch (1960) give it a rhombohedral cell with  $a = 4.410$  Å,  $\alpha = 89.41^\circ$ . Their crystals were extensively twinned and they tried to minimize this effect by slow evaporation just above  $0^\circ C$ .

The lattice of this salt must contain  $IO_3$  radicals which have been found without doubt in  $NaIO_3$  (van Eck & McGillavry, 1943), in  $Ce(IO_3)_4$  (Cromer & Larson, 1956), in  $Ce(IO_3)_4 \cdot H_2O$  (Ibers, 1956) and in  $HIO_3$  (Rogers & Helmholtz, 1941). The small cubic cell of Goldschmidt could not accommodate an  $IO_3$  group with  $I-O = 1.81$  Å as found by the above authors; the iodine would be octahedrally coordinated in it with a distance  $I-O = 2.23$  Å. In  $RbIO_3$ ,  $NH_4IO_3$  and  $CsIO_3$  the distance  $I-O$

would be still larger if the structure would be of the perovskite type with the small cubic cell.

Potassium bromate,  $KBrO_3$ , on the other hand is rhombohedral (Zachariasen, 1928) (type  $GO_7$ ) with  $a = 4.403$  kX. and  $\alpha = 86^\circ$ ; this is very near to the above cell of Smith & Welch (1960). Their crystals could have this type of lattice. The type  $GO_7$  does, however, not belong to the perovskite family (Náráy-Szabó, 1943, 1947), since its structure does not contain a three-dimensional continuous network of octahedra with shared corners. Therefore the type  $GO_7$  could be called a pseudo-perovskite type.

We prepared by slow evaporation at room temperature small cubes of  $KIO_3$  with an edge of a few tenths of millimetres. They are anisotropic, evidently made up of subparallel twin lamellae; their Laue diagram shows only elongated streaks. We succeeded in getting good oscillation diagrams from them with copper radiation; these show the layer lines of the pseudo-cell and between them