

Acta Cryst. (1964). **17**, 1613

Über die Struktur des Vanthoffits. Von WERNER FISCHER und ERWIN HELLNER, *Mineralogisches Institut der Universität Kiel, Deutschland*

(Eingegangen am 9. März 1964)

Röntgenographische Untersuchungen an synthetischem Vanthoffit $\text{MgSO}_4 \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_4$ (Synthese: Kühn, 1958) ermöglichten die Aufklärung der Struktur dieses Minerals. Aus Guinieraufnahmen ergaben sich die Gitterkonstanten

$$a_0 = 9,797 \pm 0,003, \quad b_0 = 9,217 \pm 0,003, \quad c_0 = 8,199 \pm 0,003 \text{ \AA}; \\ \beta = 113,5 \pm 0,1^\circ, \quad Z = 2,01 \pm 0,02.$$

Weissenbergaufnahmen zeigten die charakteristischen Auslöschungen der Raumgruppe $P2_1/c$. Beide Aufnahmearten lieferten keinen Hinweis auf die von Kühn (1958) behauptete schwache Triklinität.

Zu bemerken ist, dass die röntgenographische Aufstellung (R) nicht übereinstimmt mit der morphologischen (M), wie man sie nach Kühn (1958) erhält, wenn man $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ansetzt. Die Transformation $M \rightarrow R$ der Miller'schen Indizes bzw. der Basisvektoren im Kristallraum wird gegeben durch die Matrix

$$P = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \bar{1} \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Die Intensitätsmessungen wurden an Kristallkugeln auf einem Einkristall-Zählrohrgoniometer ('equi-inclination'-Prinzip) unter Benutzung von monochromatisierter $\text{Cu K}\alpha$ -Strahlung ausgeführt.

Die Strukturbestimmung erfolgte mit Hilfe der statistischen Methode nach Hauptman & Karle (1953). Hierfür wurden von 1319 Strukturfaktoren 210 mit $|E|^2 \geq 2$ sowie weitere 140 mit $|E|^2 \geq 1$ ausgewählt, die zur ersten Gruppe in der $\bar{h}kl$ -Relation stehen, und deren Vorzeichen über Σ_1 -, Σ_2 - und Σ_3 -Formel ermittelt. Mit den gefundenen Vorzeichen der F_{hkl} wurde eine dreidimensionale Fouriersynthese berechnet, aus welcher ein Strukturvorschlag mit einem R -Faktor von 0,341 entnommen werden konnte. Die Parameterverfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate (berechnet auf einer IBM 704 mit Hilfe des Programms von Busing & Levy) führte zu den in der Tabelle 1 angegebenen Parametern. Die Fehler ΔF wurden dabei nach einer hyperbolischen Fehlerverteilungsfunktion

Tabelle 1. *Atomkoordinaten für Vanthoffit*

Atom	x/a	y/b	z/c	Temperaturfaktor (\AA^2)
Mg	0,000	0,000	0,000	$0,86 \pm 0,08$
Na(1)	$0,3108 \pm 5$	$0,0155 \pm 5$	$0,4676 \pm 6$	1,19
Na(2)	0,4453	0,1516	0,0910	2,02
Na(3)	0,8891	0,1382	0,3164	1,57
S(1)	$0,1400 \pm 2$	$0,3053 \pm 3$	$0,2246 \pm 3$	$0,50 \pm 0,06$
O(1)	$0,0309 \pm 7$	$0,1845 \pm 8$	$0,1546 \pm 9$	$1,21 \pm 0,12$
O(2)	0,1366	0,3972	0,0762	1,23
O(3)	0,0956	0,3938	0,3433	1,38
O(4)	0,2887	0,2461	0,3201	1,63
S(2)	0,6615	0,3529	0,3471	$0,58 \pm 0,06$
O(5)	0,6692	0,1926	0,3601	$1,49 \pm 0,12$
O(6)	0,6479	0,4150	0,5026	1,51
O(7)	0,8011	0,4063	0,3338	1,24
O(8)	0,5376	0,3971	0,1830	1,40

$$\frac{\Delta F}{|F|} = \frac{35 \cdot |F_{\min}| + |F|}{52 \cdot |F_{\min}| + 20|F|}$$

angesetzt. Der abschliessende Verfeinerungs-Zyklus ergab einen Wert von $R = 0,10$ für alle Intensitäten, ein $R = 0,09$ für alle beobachteten F_{hkl} . Der Vergleich der Vorzeichen für die Strukturfaktoren, die nach der statistischen Methode errechnet wurden, zeigte 6,4% Fehlbestimmungen. Die Tabelle der beobachteten und berechneten Intensitäten kann auf Anforderung übersandt werden.

Die Struktur lässt sich in erster Näherung als verzerrte hexagonal dichteste Kugelpackung der SO_4 -Gruppen beschreiben. Ein Viertel der Oktaederrücken ist mit Magnesium besetzt, wodurch die Orientierung der SO_4 -Gruppen derart beeinflusst wird, dass eine fast unverzerrte oktaedrische Sauerstoffumgebung für Mg resultiert. Für die Na-Atome ergeben sich damit drei verschiedene Arten von Lücken im Sauerstoffgerüst mit so komplizierten Umgebungsverhältnissen, dass nur im Falle des Na(1) noch eine Beziehung zur oktaedrischen Umgebung deutlich ist (vergl. Tabelle 2).

Tabelle 2. *Abstände im Vanthoffit in \AA (mittlerer Fehler $\pm 0,02 \text{ \AA}$); dazu einige Winkel in Koordinationspolyedern*

S(1)-O(1)	1,50	S(2)-O(5)	1,48	Mg-O(1)	2,07(2)
-O(2)	1,48	-O(6)	1,46	-O(7')	2,07(2)
-O(3)	1,47	-O(7)	1,50	-O(3')	2,10(2)
-O(4)	1,46	-O(8)	1,47		
O(i)-O(k)	2,40	Sauerstoffabstände innerhalb eines der beiden SO_4 -Tetraeder			
Na(1)-O(5')	2,34	Na(2)-O(4')	2,34	Na(3)-O(1)	2,31
-O(2')	2,36	-O(6')	2,37	-O(5)	2,37
-O(8')	2,36	-O(5)	2,44	-O(2'')	2,44
-O(4)	2,41	-O(8)	2,44	-O(2')	2,54
-O(7')	2,47	-O(6'')	2,45	-O(3')	2,64
-O(8'')	2,52	-O(8')	2,95	-O(7)	2,64
		-O(4)	2,98	-O(6'')	2,75
		-O(3'')	3,24	-O(1')	3,04
				-O(3)	3,06
O(i)-S(1)-O(k)	$109,5 \pm 1,5^\circ$	Winkel innerhalb des SO_4 -Tetraeders um S(1)			
O(i)-S(2)-O(k)	$109,1 \pm 1,5$	Winkel innerhalb des SO_4 -Tetraeders um S(2)			
O(1)-Mg-O(3')	$89,8 \pm 0,5$				
O(7')-Mg-O(3')	$86,4 \pm 0,5$				
O(1)-Mg-O(7')	$94,0 \pm 0,5$				

Der DFG sei für die finanzielle Unterstützung unser Dank ausgesprochen. Sämtliche Rechnungen wurden auf der IBM 704 des Deutschen Rechenzentrums durchgeführt. Herrn Dr. R. Kühn sind wir für die Überlassung des Untersuchungsmaterials verpflichtet.

Literatur

- HAUPTMAN, H. & KARLE, J. (1953). *Solution of the Phase Problem. I. The Centrosymmetric Crystal*. ACA Monograph No. 3.
- KÜHN, R. (1958). *Kali und Steinsalz*, Heft 7, 1958, S. 217-222.