

Strukturverfeinerung von Sodalith, $\text{Na}_8\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$

VON J. LÖNS UND H. SCHULZ

Mineralogisches Institut der Universität, 2 Hamburg 13, Grindelallee 48, Deutschland

(Eingegangen am 22. Dezember 1966)

Sodalite crystallizes in space group $P\bar{4}3n$. Least-squares refinement of the structure determined by Pauling in 1930 has been carried out with three-dimensional film data. With the final atomic parameters and isotropic temperature factors the unweighted R value was 0.082. The Si-O distance is 1.628 Å, the Al-O distance 1.728 Å. The Si/Al distribution is ordered to a great extent.

Einleitung

Den Mineralen der Sodalithreihe (Sodalith, Nosean, Hauyn, Lasurit) liegt ein gemeinsames Bauprinzip zu Grunde. Es wurde 1930 von Pauling durch die Bestimmung der Sodalithstruktur ermittelt. SiO_4 - und AlO_4 -Tetraeder bilden eine Gerüststruktur mit der Zusammensetzung $(\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24})^{6-}$. Die Elementarzelle enthält zwei Hohlräume, in die Kationen und Anionen zum Ladungsausgleich eingelagert sind. Das Zentrum jedes Sodalithkäfigs ist von einem Cl-Ion besetzt, das tetraedrisch von vier Na-Ionen umgeben ist, so dass sich für den Inhalt der Elementarzelle die Formel $\text{Na}_8[\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24}]\text{Cl}_2$ ergibt. Im Gegensatz zum Sodalith besitzen die übrigen Glieder dieser Reihe meist fehlgeordneten Gitterbau (Saalfeld, 1959; 1961; Schulz, 1964; Schulz & Saalfeld, 1965).

Als mögliche Raumgruppe des Sodaliths zog Barth (1926, 1927) zunächst $P\bar{4}3n$ in Betracht. Diese Raumgruppe legte auch Pauling (1930) seiner Strukturbestimmung zu Grunde. Später forderten Barth (1932) und Below (1952) jedoch die Raumgruppe $P\bar{4}3m$. Beide wiesen auf die Isomorphiebeziehung zwischen Sodalith und Nosean hin.

Mineraldaten

Für die eigenen Untersuchungen ist ein blau gefärbter Sodalith aus Bolivien verwendet worden. Der Brechungsindex wurde mit dem Mikrorefraktometer zu $n = 1.483 \pm 0.002$ bestimmt. Der Röntgenabsorptionskoeffizient beträgt bei idealer Zusammensetzung für Kupferstrahlung $\mu = 85,1$ [cm^{-1}] und für Molybdänstrahlung $\mu = 9,3$ [cm^{-1}]. Eine Spektralanalyse zeigte nur geringfügige Abweichungen von der idealen Zusammensetzung. Eine nasschemische Analyse führte zu dem Si/Al-Verhältnis von 1:1. Eine Guinier-Rückstrahlaufnahme ergab die Gitterkonstante $a_0 = 8.870 \pm 0.004$ Å.

Raumgruppe

Die Auswertung von Weissenbergaufnahmen mit Molybdänstrahlung führte zur erwarteten Laueklasse $m\bar{3}m$ und zu dem einzigen Auslöschungsgesetz: hhl nur mit $l = 2n + 1$ ausgelöscht. Unter Voraussetzung der

Kristallklasse $\bar{4}3m$ folgt daraus die Raumgruppe $P\bar{4}3n$. Im Gegensatz zur Raumgruppe $P\bar{4}3m$ gestattet sie eine geordnete Verteilung der Si- und Al-Atome.

Intensitätsmessung

Für die Weissenbergaufnahme mit Zr-gefilterter Molybdänstrahlung wurde ein kugelförmiger Kristall mit 0.31 ± 0.015 mm Durchmesser benutzt. Unter Anwendung der 'multiple film'-Methode konnten 482 von Null verschiedene symmetrieunabhängige Reflexe registriert werden. Die Schwärzungen im Reflexmaximum wurden photometrisch vermessen, in Intensitäten verwandelt und mit Lorentz-, Polarisations- und α_1 - α_2 -Aufspaltungsfaktoren versehen. Die Verzerrung der Reflexe der höheren Schichten ist nach Phillips (1954) berichtigt worden. Wegen des geringen Wertes für μR (0.13) konnte auf eine Absorptionskorrektur verzichtet werden. Die Umrechnung der Schwärzungen in korrigierte Intensitäten wurde von uns programmiert. Im Falle einer ausreichenden Anzahl symmetrieäquivalenter Reflexe ist die Standardabweichung bestimmt und graphisch über dem zugehörigen F_o -Wert aufgetragen worden. Die auf diese Weise erhaltene Kurve diente zur Bestimmung der Standardabweichungen aller Reflexe.

Verfeinerung

Die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate wurde mit dem Program von Busing, Martin & Levy (1959) ausgeführt. Der Strukturvorschlag von Pauling und übliche individuelle isotrope Temperaturfaktorkoeffizienten dienten als Ausgangswerte. Verfeinert wurden die Atomkoordinaten des Sauerstoffes und Natriums, die isotropen Temperaturfaktorkoeffizienten und die Schichtgleichfaktoren. Die Besetzungswahrscheinlichkeit ist für jede Atomlage gleich eins gesetzt worden. Aus den Standardabweichungen berechnete das Programm die absoluten Gewichte der F_o -Werte.

Ergebnisse der Verfeinerung

Nach Abschluss der Verfeinerungsrechnungen betragen die Werte für den gewichteten und ungewichteten R -Faktor 0.077 bzw. 0.082.

Tabelle 1 enthält die F_0 - und F_C -Werte. In Tabelle 2 sind für alle Punktlagen die Paulingschen und die verfeinerten Atomkoordinaten sowie die isotropen Temperaturfaktorkoeffizienten angegeben. Mit den neuen Koordinaten wurden die Abstände und Winkel zwischen den Atomen bestimmt (Tabelle 3). Innerhalb eines SiO_4 - bzw. AlO_4 -Tetraeders treten zwei verschiedene O-O-Abstände auf. Nach Smith & Bailey (1963) kann aus dem mittleren (Si, Al)-O-Abstand der Al- bzw. Si-Gehalt der tetraedrischen Lagen ermittelt

werden. Danach ergeben sich für die Si- und Al-Punktlagen die ungefähren Al-Besetzungswahrscheinlichkeiten 0,1 und 0,9. Die Si/Al-Verteilung kann somit als nahezu geordnet angesehen werden.

Für die Anregung und Förderung dieser Arbeit sprechen wir Herrn Professor Dr Saalfeld unseren herzlichen Dank aus. Frau U. Michalski und Herrn Dr Mathies danken wir für die Durchführung der chemischen Analyse, Herrn Dr Datta für die Durchführung

Tabelle 1. *Beobachtete und berechnete Strukturfaktoren*

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
0	0	2	19,3	20,1	4	0	20	5,5	5,0	6	5	0	3,7	3,9	9	6	19	2,2	1,9	13	5	14	3,6	3,6
0	0	0	19,3	19,9	4	1	9	7,2	8,5	7	5	1	21,4	23,5	9	5	2	23,5	23,5	11	5	18	2,2	1,6
0	0	6	43,7	46,3	4	1	11	9,0	9,8	6	5	2	0,8	0,5	9	7	1	1,4	2,0	13	7	14	1,1	3,4
0	0	8	24,5	25,6	4	1	17	3,2	2,9	6	5	3	7,7	7,3	9	7	2	8,2	8,4	13	7	18	1,8	1,6
0	0	10	0,8	1,7	4	2	6	10,7	10,5	6	5	7	12,5	12,7	9	7	4	6,5	7,2	13	8	0	2,2	1,7
0	0	12	22,6	23,9	4	2	7	2,4	3,1	6	5	9	4,9	4,9	9	8	0	3,6	2,6	13	8	1	4,8	5,6
0	0	14	11,1	11,7	4	2	8	12,0	11,9	6	5	11	8,6	8,6	9	8	3	10,4	10,9	13	9	2	1,7	3,4
0	0	16	14,9	13,6	4	2	9	0,8	1,8	6	5	13	6,2	6,0	9	8	5	4,9	5,1	13	9	2	3,6	3,6
0	0	20	8,3	7,8	4	2	10	3,7	3,8	6	5	15	3,6	3,8	9	8	11	2,6	3,3	13	9	4	5,1	5,3
1	0	2	4,9	4,3	4	2	12	10,5	9,2	6	5	17	4,0	3,4	9	8	13	2,3	2,0	13	10	1	6,7	5,8
1	0	3	19,8	19,4	4	2	14	9,6	9,5	6	6	0	9,8	1,1	9	9	2	7,9	7,2	13	10	3	5,5	5,0
1	0	4	2,3	1,1	4	2	16	6,5	6,9	6	6	2	25,9	28,4	9	9	2	5,2	5,7	13	11	2	4,7	3,9
1	0	5	5,3	5,1	4	3	0	1,1	0,9	6	6	4	8,6	8,7	9	9	6	6,6	7,1	13	10	7	2,2	2,3
1	0	6	3,0	1,2	4	3	1	14,7	14,3	6	6	6	19,0	20,1	9	9	8	5,7	5,9	13	10	9	2,8	1,9
1	0	7	3,7	3,7	4	3	5	4,4	4,3	6	6	8	13,0	13,6	9	9	10	6,2	5,7	13	10	11	1,8	2,5
1	0	8	2,2	2,1	4	3	6	2,1	2,8	6	6	10	12,4	12,1	9	9	12	3,8	3,6	13	10	15	2,3	2,0
1	0	9	4,9	4,7	4	3	7	2,6	2,7	6	6	14	12,8	12,5	10	2	18	5,3	5,7	13	11	2	4,8	3,4
1	0	10	2,0	3,0	4	3	8	0,8	0,9	6	6	18	4,7	4,3	10	2	22	3,5	4,5	13	11	4	4,0	3,8
1	0	12	3,0	2,1	4	3	9	5,6	5,7	6	6	20	2,0	2,8	10	4	0	16,5	18,7	13	11	6	5,3	5,2
1	0	13	6,0	5,8	4	3	11	3,3	3,2	6	6	22	3,2	4,1	10	5	17	1,9	2,4	13	12	1	3,2	2,8
1	0	15	5,3	5,7	4	3	13	4,6	4,9	7	0	15	3,9	3,0	10	6	0	5,0	5,1	13	13	2	4,6	4,4
1	0	19	3,0	2,4	4	3	15	4,9	4,9	7	0	17	8,3	8,3	10	6	2	17,5	19,1	13	14	4	3,5	3,1
1	1	2	45,9	49,2	4	3	17	4,7	4,1	7	1	14	5,5	5,1	10	6	18	5,8	5,2	13	13	8	3,4	3,5
1	1	4	38,1	38,2	4	3	19	3,2	2,9	7	1	18	4,5	4,0	10	7	1	8,4	8,4	14	6	4	2,0	2,4
1	1	6	12,6	11,9	4	4	0	55,1	59,4	7	2	13	6,9	7,2	10	7	3	13,8	14,7	14	6	18	4,0	4,1
1	1	8	17,5	18,6	4	4	2	33,4	35,7	7	2	15	5,8	5,4	10	7	5	2,8	2,8	14	8	0	6,5	6,4
1	1	10	16,0	16,7	4	4	4	44,3	47,8	7	2	17	1,7	2,7	10	7	7	1,7	1,7	14	9	1	7,1	6,9
1	1	12	5,8	4,6	4	4	6	11,9	11,6	7	3	12	2,8	2,7	10	7	9	1,7	2,1	14	9	7	4,8	4,3
1	1	14	4,1	3,5	4	4	8	24,5	25,8	7	3	16	2,9	3,2	10	8	0	7,2	7,5	14	10	0	7,1	7,1
1	1	18	6,5	5,5	4	4	10	7,6	7,8	7	4	1	12,7	13,5	10	8	2	4,0	5,5	14	10	2	7,8	8,3
2	0	4	22,2	22,8	4	4	12	17,4	17,7	7	4	11	3,8	2,8	10	8	4	2,7	3,9	14	10	6	8,4	7,7
2	0	5	2,0	1,0	4	4	16	12,0	11,9	7	5	0	5,2	5,5	10	9	3	8,4	8,9	14	11	1	3,9	3,9
2	0	6	12,7	12,8	4	4	18	3,2	3,9	7	5	1	1,6	2,2	10	9	5	7,2	6,5	14	11	3	5,7	5,1
2	0	8	28,1	28,4	5	0	13	3,8	4,0	7	5	2	14,5	15,1	10	9	7	5,0	4,5	14	11	5	2,2	1,7
2	0	9	0,8	3,3	5	0	15	2,8	3,0	7	5	14	5,8	4,7	10	10	0	4,6	4,2	14	11	15	2,0	2,1
2	0	10	8,2	7,7	5	0	19	2,0	2,1	7	6	0	0,8	1,9	10	10	2	12,3	12,0	14	12	2	5,9	6,0
2	0	12	7,2	6,8	5	1	10	8,8	8,7	7	6	1	9,4	9,4	10	10	4	7,5	7,7	14	14	4	3,2	3,4
2	1	3	23,6	23,6	5	1	12	6,6	6,4	7	6	2	1,9	1,8	10	10	6	9,1	9,6	14	14	6	4,4	4,4
2	1	4	1,6	3,0	5	1	14	5,5	5,3	7	6	3	10,4	10,3	10	10	8	3,0	3,0	14	15	5	6,2	6,2
2	1	5	15,1	14,8	5	1	16	2,9	3,0	7	6	4	0,8	1,3	10	10	10	13,3	12,3	15	7	6	2,2	2,9
2	1	6	1,9	1,4	5	2	9	17,8	18,3	7	6	8	3,7	4,0	10	10	14	2,6	3,2	15	8	1	4,7	4,6
2	1	7	25,3	26,1	5	2	11	6,6	6,6	7	6	9	9,7	10,4	10	10	18	4,0	4,5	15	9	2	3,9	3,2
2	1	8	14,8	15,2	5	2	13	7,4	7,4	7	6	11	7,3	7,2	11	5	18	2,4	2,5	15	10	1	5,4	5,3
2	1	10	0,8	1,5	5	2	15	7,7	7,0	7	6	13	5,0	4,2	11	6	0	2,7	3,9	15	10	3	2,1	3,0
2	1	11	6,8	6,7	5	2	17	3,2	2,8	7	7	0	11,0	11,4	11	6	1	14,3	15,5	15	10	5	3,1	2,6
2	1	13	9,2	9,6	5	2	19	5,4	4,5	7	7	2	13,9	15,1	11	6	17	2,5	2,5	15	11	6	3,2	3,4
2	1	15	7,7	7,6	5	3	0	22,3	22,5	7	7	4	14,1	14,4	11	7	0	6,9	7,2	15	12	5	3,7	3,1
2	1	17	1,9	2,3	5	3	2	12,1	12,1	7	7	6	3,3	3,3	11	7	2	5,8	5,3	15	15	2	2,0	2,4
2	1	19	4,5	3,9	5	3	8	2,4	2,0	7	7	8	4,0	4,3	11	8	1	3,4	3,0	16	8	0	10,3	10,9
2	1	21	2,2	2,7	5	3	10	9,9	10,2	7	7	10	4,0	3,6	11	8	3	3,5	3,6	16	8	6	5,3	5,3
2	2	0	0,4	1,2	5	3	12	6,5	5,9	7	7	12	3,5	3,8	11	8	5	6,5	6,0	16	8	14	2,2	3,0
2	2	2	48,2	52,6	5	3	14	8,2	7,4	7	7	14	9,9	8,7	11	8	17	2,8	2,5	16	8	16	3,3	3,9
2	2	4	20,1	19,9	5	4	0	16,3	16,3	8	0	16	10,2	10,0	11	9	3	8,5	8,6	16	9	1	5,1	3,8
2	2	6	28,5	29,4	5	4	3	3,5	3,5	8	0	18	3,2	4,1	11	9	2	8,9	9,6	16	9	7	2,7	3,6
2	2	8	12,4	12,8	5	4	0	1,1	1,1	8	0	20	6,2	6,5	11	9	4	1,6	2,1	16	10	0	2,5	2,3
2	2	10	18,1	19,0	5	4	1	19,9	20,9	8	2	16	4,4	3,3	11	9	6	2,5	2,9	16	10	2	1,9	2,1
2	2	12	12,1	11,8	5	4	2	2,4	2,7	8	2	15	1,3	1,7	11	10	1	4,9	4,9	16	10	4	3,5	4,1
2	2	14	14,3	14,5	5	4	4	2,6	2,5	8	2	17	3,4	3,7	11	10	3	4,0	4,1	16	10	6	0,9	1,1
2	2	16	3,0	4,1	5	4	7	9,3	10,2	8	4	14	5,0	4,7	11	10	5	6,3	5,8	16	11	1	3,2	3,6
2	2	18	6,8	6,6	5	4	8	0,8	0,6	8	4	16	7,1	6,5	11	10	7	7,1	6,4	16	12	0	6,4	6,6
2	2	22	4,9	5,0	5	4	9	2,2	2,3	8	4	20	4,8	5,2	11	11	0	2,2	0,8	16	12	2	3,9	2,6
3	0	7	23,2	24,7	5	4	10	2,9	2,8	8	5	1	5,3	6,1	11	11	2	5,6	5,6	16	12	4	5,9	5,9
3	0	11	6,9	6,8	5	4	11	5,0	4,9	8	5	15	2,8	2,7	11	11	4	2,6	2,2	16	12	8	4,9	4,6
3	0	13	3,9	4,1	5	4	13	4,7	3,8	8	5	17	2,7	2,9	11	11	6	3,1	3,9	16	13	3	2,0	2,4
3	0	21	3,2	3,0																				

Tabelle 2. *Punktlagen und Atomkoordinaten des Sodaliths*

	Punktlagen- bezeichnung	Raumgruppe $P\bar{4}3n$		Verfeinerte Parameter	Isotrope Temperatur- faktorkoeffizienten
		Punktlagen	Paulingsche Parameter		
2 Cl	2 (a)	000			1.90 ± 0.04
8 Na	8 (e)	xxx	$x = 0.175$	$x = 0.1777$ ± 0.0004	1.49 ± 0.04
6 Si	6 (d)	$\frac{1}{4}0\frac{1}{2}$			0.35 ± 0.04
6 Al	6 (c)	$\frac{1}{4}\frac{1}{2}0$			0.80 ± 0.07
24 O	24 (i)	xyz	$x = 0.135$ $y = 0.440$ $z = 0.150$	$x = 0.1401$ ± 0.0004 $y = 0.4385$ ± 0.0003 $z = 0.1487$ ± 0.0004	0.89 ± 0.02

der spektralchemischen Analyse. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft gilt unser Dank für die Bereitstellung von Röntengeräten und dem Deutschen Rechenzentrum Darmstadt für die Benutzung der IBM 7090.

Tabelle 3. *Atomabstände und Bindungswinkel*

SiO ₄ -Tetraeder	
Si-O-Abstand:	$1.628 \pm 0.004 \text{ \AA}$
O-O-Abstände:	2.629 ± 0.008 2.714 ± 0.008
O-Si-O-Winkel:	107.7° 113.0
AlO ₄ -Tetraeder	
Al-O-Abstand:	$1.728 \pm 0.004 \text{ \AA}$
O-O-Abstände:	2.806 ± 0.008 2.855 ± 0.008
O-Al-O-Winkel:	108.5° 111.3
Si-O-Al-Winkel:	138.3
Na-Cl-Abstand:	$2.730 \pm 0.004 \text{ \AA}$
Na-O-Abstand:	2.351 ± 0.008

Literatur

- BARTH, T. W. F. (1926). *Norsk. Geol. Tidsskr.* **9**, 40.
 BARTH, T. W. F. (1927). *Skrifter Oslo*, 1. *Math.-Nat. Klasse* Nr. 8.
 BARTH, T. W. F. (1932). *Z. Kristallogr.* **83**, 405.
 BELOW, N. V. (1952). *Miner. Sbornik, Lwowsk, Geol. Obshch.* **6**, 21.
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1959). *ORFLS, A Fortran Crystallographic Least-Squares Program*. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 PAULING, L. (1930). *Z. Kristallogr.* **74**, 213.
 PHILLIPS, D. C. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 746.
 SAALFELD, H. (1959). *Neues Jb. Miner., Mh.* **38**.
 SAALFELD, H. (1961). *Z. Kristallogr.* **115**, 132.
 SCHULZ, H. (1964). Dissertation, Math.-Nat. Fakultät der Universität des Saarlandes.
 SCHULZ, H. & SAALFELD, H. (1965). *Tschermaks Min. Petr. Mitt.* **10**, 225.
 SMITH, J. V. & BAILEY, S. W. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 801.

Acta Cryst. (1967). **23**, 436

Rotation of the Complex Ion in, and Dimorphism of, Aquopentamminecobalt(III) Perchlorate

BY R. O. W. FLETCHER AND I. A. MCDOOM

Division of Physical Sciences (Physics), College of Arts and Science, University of the West Indies, St. Augustine, Trinidad

(Received 3 January 1967)

The crystals of aquopentamminecobalt(III) perchlorate have been reported as being cubic with $a = 11.32$ (units presumably kX). They are now shown to exhibit dimorphism, some being orthorhombic ($Pmn2_1$; $a = 11.37$, $b = 16.74$, $c = 7.79 \pm 0.05 \text{ \AA}$) and the others cubic ($Pn3n$; $a = 22.68 \pm 0.02 \text{ \AA}$). There is no temperature-dependent displacive phase transition. The cubic crystals are shown to be pseudo-face-centred ($Fm3m$; $a = 11.34 \pm 0.01 \text{ \AA}$), and it is suggested that the diffraction effects of this pseudo-symmetry are indeed indicative of ellipsoidal rotation of the complex cation.

Introduction

The crystals of the more common inorganic salts of the hexammine complexes of cobalt and related metals are cubic. So too are many of their mono-substituted derivatives (Hassel & Bödtker Naess, 1928, 1929; Hassel & Kringstad, 1932). In the case of the hexammine

compounds this symmetry is understandable since the hexammine cobalt complex ion has the configuration of a regular octahedron. However, in the mono-substituted ions the octahedron is no longer regular.

It seems that the crystal symmetry of these complex salts depends on (i) the effective symmetry of the complex cation, and (ii) the nature and symmetry of the