

speak, by the shift of a methyl group; the process of readjustment to a new stable crystal structure includes a change in the coordination to the other structure type.

It is known (Buffagni, Vallarino & Quagliano, 1964) that the blue compound  $\text{Ni}(\text{3,5-dimethylpyridine})_4(\text{ClO}_4)_2$  dissociates in dichloromethane solution to give free perchlorate ions and the diamagnetic and presumably square-planar cation  $\text{Ni}(\text{3,5-dimethylpyridine})_4^{2+}$ . The solution is yellow and nearly identical in its electronic spectrum with a solution of the 3,4-dimethylpyridine complex compound. On the other hand, the blue paramagnetic complex  $\text{Ni}(\text{pyridine})_4(\text{ClO}_4)_2$  appears not to dissociate in dichloromethane (Rosenthal & Drago, 1965), though it does so in nitromethane. These observations are consistent with the notion that secondary valence forces play an important part in determining the type of coordination of nickel(II) for this series of compounds in the solid state.

For the list of computer programs used in this work see part I.

We thank Dr L. Vallarino for supplying a sample of  $\text{Ni}(\text{3,4-dimethylpyridine})_4(\text{ClO}_4)_2$ . One of us (F.M.-A.) gratefully acknowledges the hospitality of the Oak Ridge National Laboratory.

#### References

BUFFAGNI, S., VALLARINO, L. M. & QUAGLIANO, J. V. (1964). *Inorg. Chem.* **3**, 671.

- BUSING, W. R., ELLISON, R. D., LEVY, H. A., KING, S. P. & ROSEBERRY, R. T. (1967). *The Oak Ridge Computer-Controlled X-ray Diffractometer*. Report ORNL-4143, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- CALLERI, M., FERRARIS, G. & VITERBO, D. (1967). *Acta Cryst.* **22**, 468.
- CAVALCA, L., NARDELLI, M. & FAVA, G. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 1139.
- CHIDAMBARAM, R. & BROWN, G. M. (1965). Unpublished work.
- DONOHUE, J. & TRUEBLOOD, K. N. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 414.
- FOX, M. R. & LINGAFELTER, E. C. (1967). *Acta Cryst.* **22**, 943.
- GODYCKI, L. E. & RUNDLE, R. E. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 487.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- MADAULE-AUBRY, F. & BROWN, G. M. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 745.
- MERRITT, L. L., GUARE, C. & LESSOR, A. E. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 253.
- ROSENTHAL, M. R. & DRAGO, R. S. (1965). *Inorg. Chem.* **4**, 840.
- SRIVASTAVA, R. C., LINGAFELTER, E. C. & JAIN, P. C. (1967). *Acta Cryst.* **22**, 922.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175.
- Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions* (1965). Special Publication No. 18. London: The Chemical Society.
- WILLIAMS, D. E., WOHLAUER, G. & RUNDLE, R. E. (1959). *J. Amer. Chem. Soc.* **81**, 755.
- WILSON, A. J. C. (1942). *Nature, Lond.* **150**, 151.
- WOOLFSON, M. M. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 804 (1957).

*Acta Cryst.* (1968). **B24**, 760

## Die Kristallstruktur des Botryogens

VON P. SÜSSE\*

*Mineralogisch-Kristallographisches Institut der Universität Göttingen, Deutschland*

(Eingegangen am 17. April 1967)

Botryogen from the Rammelsberg mine near Goslar (Germany),  $\text{Fe}^{3+}(\text{Zn, Mn, Mg, Fe}^{2+})(\text{SO}_4)_2\text{OH} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , crystallizes in the monoclinic space group  $P2_1/n$ ,  $a_0 = 10.526$ ,  $b_0 = 17.872$ ,  $c_0 = 7.136$  Å,  $\beta = 100.13^\circ$ ,  $Z = 4$ . The crystal structure has been determined by three-dimensional Fourier methods, and has been refined by the full-matrix least-squares technique with isotropic temperature factors (using 933 observed photographic data) to  $R = 0.059$ . All metal ions are surrounded octahedrally by oxygen atoms of OH or  $\text{H}_2\text{O}$ . The bond distances are normal. The  $\text{Fe}^{3+}$  octahedra form infinite chains parallel to the  $c$  axis. Only hydrogen bonds are active between chains. One of the seven water molecules is not linked with any cation.

Der Zn-reiche Botryogen aus dem 'Alten Mann' im Rammelsberg bei Goslar/Harz wurde von Zemann (1961) neu bearbeitet. Nach diesen Untersuchungen hat das Mineral die chemische Zusammensetzung  $\text{M}_I\text{M}_{II}(\text{SO}_4)_2\text{OH} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , mit  $\text{M}_I = \text{Fe}^{3+}$  und  $\text{M}_{II} =$

$(\text{Zn}_{0.47}, \text{Mn}_{0.25}, \text{Mg}_{0.20}, \text{Fe}_{0.08}^{2+})$ , und ist monoklin: Raumgruppe  $P2_1/n(C_{2h}^5)$ . Die rotbraunen Kristalle sind prismatisch nach [001] ausgebildet und erreichen eine Grösse bis zu einigen Millimetern. Die wichtigsten Formen sind {110}, {101}, {120} und {010}. Den Habitus bestimmen {110} und {101}. Die in der genannten Arbeit angegebenen Gitterkonstanten sind:  $a_0 = 10,51 \pm 0,02$ ,  $b_0 = 17,85 \pm 0,03$ ,  $c_0 = 7,14 \pm 0,02$  Å;  $\beta =$

\* Present address: Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts 02139, U.S.A.

100°00' ± 15'. Der Zweck der vorliegenden Arbeit ist die Bestimmung und Beschreibung der Kristallstruktur dieses Minerals.

### Die Verfeinerung der Gitterkonstanten

Das Pulverdiagramm des Botryogens wurde mit einem Zählrohrdiffraktometer aufgenommen: Winkelgeschwindigkeit  $\frac{1}{8}$  Grad/min, Papiervorschub 100 mm/Grad, Fe  $K\alpha$ -Strahlung, Si-Pulver als innerer Standard. Die aus dieser Aufnahme entnommenen  $2\theta(hkl)$ -Werte dienten als Daten bei der Verfeinerung der Gitterkonstanten nach der Methode der Kleinsten Quadrate. Als Ergebnis wurden folgende Gitterkonstanten mit Standardabweichungen erhalten:

$$\begin{aligned} a_0 &= 10,526 \pm 0,004 \text{ \AA} \\ b_0 &= 17,872 \pm 0,007 \\ c_0 &= 7,136 \pm 0,004 \\ \beta &= 100,13 \pm 0,04^\circ \end{aligned}$$

Achsenverhältnis  $a:b:c=0,5890:1:0,3993$ .

Bei einem Zellvolumen von 1321,6 Å<sup>3</sup> und einem Molekulargewicht von 444,88 ergibt sich mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle eine berechnete Dichte von  $\rho(\text{calc})=2,23_5 \text{ g.cm}^{-3}$ . Die experimentelle Dichte ist (Zemann, 1961):  $\rho(\text{exp})=2,19 \text{ g.cm}^{-3}$ .

### Messung der Reflexdaten

Der zur Messung herangezogene Kristall hatte die Form eines quadratischen Prismas und war nach der  $c$ -Achse gestreckt. Er hatte folgende Abmessungen:  $0,075 \times 0,080 \times 0,225 \text{ mm}^3$ . Die  $hkl$ -Reflexe wurden mit Hilfe einer integrierenden Weissenberg-Kamera nach der 'multiple-exposure-method' aufgenommen und photometrisch ausgewertet. Als Drehachse des Kristalls diente die  $c$ -Achse. Mit Fe  $K\alpha$ -Strahlung

wurde der reziproke Gitterbereich bis  $\sin \theta/\lambda=0,5 \text{ \AA}^{-1}$  erfasst. Zum vorläufigen Angleich der Reflexe der einzelnen Schichtlinien wurden  $(0kl)$ -Daten aus Precession-Aufnahmen (Mo  $K\alpha$ -Strahlung) herangezogen. Eine Extinktions- und Absorptionskorrektur ( $\mu \cdot \bar{r}=0,6$ ) wurde nicht durchgeführt. Tabelle 1 gibt einen Überblick über die einzelnen Gruppen der gemessenen Reflexdaten.

Tabelle 1. Übersicht über die gemessenen Reflexdaten

Reflexgruppe	Anzahl der Daten	Signatur in Tabelle 3	Bemerkung
$a$	933		Beobachtete und gemessene Daten
$b$	13	*	Reflexe mit den stärksten Intensitätswerten. $F(\text{obs})$ unsicher, wahrscheinlich zu niedrig.
$c$	333	$H$	Unbeobachtete Reflexe. $F(\text{obs})$ nach Hamilton (1955).
$d$	2	-	Reflexe liegen im toten Winkel der Kamera.

### Bestimmung der Struktur und Verfeinerung der Parameter

Aus einer dreidimensionalen Pattersonsynthese konnte zunächst die Lage von  $M_I$ ,  $M_{II}$ ,  $S(1)$  und  $S(2)$  bestimmt werden. Zwei anschließende Zyklen von Strukturfaktorrechnungen und Fouriersynthesen führten dann zur eindeutigen Bestimmung der Ortskoordinaten aller Sauerstoffe bzw.  $H_2O$  und  $OH$ .

Die Verfeinerung der Parameter wurde nach der Methode der Kleinsten Quadrate mit isotropen Tem-

Tabelle 2. Die verfeinerten Atomparameter mit Standardabweichungen

	$x$	$\sigma(x) \cdot 10^4$	$y$	$\sigma(y) \cdot 10^4$	$z$	$\sigma(z) \cdot 10^4$	$B$	$\sigma(B) \cdot 10^2$
$M_I(1)$	0,0000		0,0000		0,0000		1,43 Å <sup>2</sup>	(05) <sup>2</sup> Å <sup>2</sup>
$M_I(2)$	0,0000		0,0000		0,5000		1,53	(05)
$M_{II}$	0,4078	(02)	0,1821	(01)	0,3485	(03)	1,63	(04)
$S(1)$	0,0929	(03)	0,1385	(02)	0,2799	(04)	0,19	(05)
$S(2)$	0,7085	(03)	0,0685	(02)	0,8845	(04)	0,25	(05)
$O(1)$	0,0110	(07)	0,1059	(04)	0,1106	(11)	0,84	(15)
$O(2)$	0,2162	(08)	0,1613	(05)	0,2330	(12)	1,47	(17)
$O(3)$	0,1175	(08)	0,0807	(04)	0,4290	(12)	1,26	(16)
$O(4)$	0,0247	(08)	0,2019	(05)	0,3440	(13)	1,97	(17)
$O(5)$	0,7432	(08)	0,1148	(05)	0,7291	(12)	1,48	(16)
$O(6)$	0,8075	(07)	0,0085	(05)	0,9309	(13)	1,23	(16)
$O(7)$	0,7077	(08)	0,1128	(05)	0,0542	(12)	1,88	(18)
$O(8)$	0,5829	(08)	0,0338	(05)	0,8219	(12)	1,45	(16)
$OH$	0,0219	(07)	0,0432	(04)	0,7510	(11)	1,05	(15)
$H_2O(1)$	0,4516	(08)	0,1161	(05)	0,1273	(13)	1,81	(17)
$H_2O(2)$	0,5975	(08)	0,2055	(05)	0,4582	(13)	2,02	(18)
$H_2O(3)$	0,3374	(08)	0,2473	(05)	0,5570	(12)	1,81	(17)
$H_2O(4)$	0,8318	(08)	0,0617	(05)	0,4213	(12)	1,58	(17)
$H_2O(5)$	0,9129	(08)	0,2246	(05)	0,6719	(12)	1,89	(17)
$H_2O(6)$	0,2068	(09)	0,1606	(05)	0,8244	(14)	2,53	(20)
$H_2O(7)$	0,4036	(09)	0,0888	(05)	0,5264	(14)	2,47	(20)

Tabelle 3. Beobachtete und berechnete Struktur faktoren des Botryogens vom Rammelsberg

H	K	L	F(O)	F(C)	H	K	L	F(O)	F(C)	H	K	L	F(O)	F(C)	H	K	L	F(O)	F(C)	H	K	L	F(O)	F(C)
0	2	0	88.6	83.7	9	3	0	15.2	15.2	7	7	0	7.9	3.3	-7	3	1	94.3	95.0	9	3	2	85.9	82.2
0	4	0	25.6	-27.0	9	3	0	23.3	20.7	7	7	0	7.9	0.2	-7	3	1	94.3	95.0	9	3	2	85.9	82.2
0	6	0	49.3	49.3	9	3	0	66.7	-63.4	7	4	1	39.2	-36.2	-7	5	1	H 7.9	-4.5	5	11	2	H 10.6	11.2
0	8	0	20.0	26.6	9	5	0	22.4	-25.7	7	5	1	32.8	30.9	-7	6	1	74.2	-72.6	5	12	2	H 10.2	14.4
0	10	0	76.9	47.7	9	7	0	47.7	-49.1	7	6	1	22.2	-20.1	-7	7	1	17.7	15.4	5	13	2	H 10.2	14.4
0	12	0	54.5	55.9	9	7	0	70.1	78.9	7	7	0	7.9	7.9	-7	7	1	20.0	25.0	7	0	2	H 10.2	14.4
0	14	0	38.3	41.7	9	8	0	28.3	32.9	7	8	1	21.0	17.3	-7	7	1	12.3	14.5	6	2	2	H 10.2	14.4
0	16	0	77.1	84.6	10	0	0	129.6	137.9	7	9	1	47.1	46.9	-7	10	1	32.6	-35.9	6	3	2	H 10.2	14.4
1	1	0	117.1	121.0	10	1	0	41.0	-44.1	7	10	1	46.0	-45.2	-7	11	1	14.5	-16.9	6	4	2	H 10.2	14.4
1	2	0	22.5	-25.0	10	2	0	31.8	32.1	7	11	1	17.5	-16.9	-7	12	1	14.5	-22.9	6	5	2	H 10.2	14.4
1	3	0	108.2	105.4	10	3	0	17.0	-16.9	7	12	1	16.5	-17.3	-7	13	1	27.6	-31.2	6	6	2	H 10.2	14.4
1	4	0	157.7	153.3	10	4	0	22.6	25.0	8	1	1	28.8	34.0	-8	2	1	37.3	-38.9	6	7	2	H 10.2	14.4
1	5	0	58.3	56.2	10	5	0	95.0	-97.0	8	2	1	37.5	34.0	-8	3	1	74.8	-5.4	6	8	2	H 10.2	14.4
1	6	0	58.7	54.1	10	6	1	86.1	84.6	8	3	1	H 7.5	-9.1	-8	4	1	31.8	33.2	6	9	2	H 10.2	14.4
1	7	0	94.5	91.9	10	7	0	149.9	146.6	8	4	1	H 7.3	-7.6	-8	5	1	32.0	-31.9	6	10	2	H 10.2	14.4
1	8	0	68.5	-67.8	10	8	1	72.5	-73.6	8	5	1	24.0	-22.6	-8	6	1	32.0	-31.9	6	11	2	H 10.2	14.4
1	9	0	94.2	90.8	10	9	0	66.6	73.8	8	6	1	44.5	45.6	-8	7	1	32.0	-31.9	6	12	2	H 10.2	14.4
1	10	0	49.5	49.1	10	10	0	106.3	103.0	8	7	1	44.5	45.6	-8	8	1	6.8	7.9	7	1	2	H 10.2	14.4
1	11	0	H 9.7	-16.7	10	11	0	H 6.0	3.2	8	8	1	H 6.1	0.3	-8	9	1	25.7	-27.1	7	2	2	H 10.2	14.4
1	12	0	H 10.9	-15.1	10	12	0	H 6.9	30.3	8	9	1	21.0	21.9	-8	10	1	40.3	40.8	7	3	2	H 10.2	14.4
1	13	0	93.7	92.5	10	13	0	H 13.5	-136.4	8	10	1	15.4	-15.7	-8	11	1	43.9	43.2	7	4	2	H 10.2	14.4
1	14	0	29.5	-29.9	10	14	0	22.8	-17.4	9	0	0	58.5	59.8	-9	0	1	59.9	-60.6	7	5	2	H 10.2	14.4
1	15	0	56.8	59.1	10	15	0	31.7	-33.9	9	1	1	32.6	-30.0	-9	0	1	H 7.1	8.3	7	6	2	H 10.2	14.4
1	16	0	H 8.5	97.8	10	16	0	H 7.9	2.4	9	2	1	H 6.3	-5.5	-9	1	1	10.2	-12.1	7	7	2	H 10.2	14.4
2	0	0	84.5	97.8	10	16	0	H 7.9	2.4	9	2	1	H 6.3	-5.5	-9	1	1	10.2	-12.1	7	7	2	H 10.2	14.4
2	1	0	H 4.6	9.2	10	17	0	H 7.2	-3.6	9	4	1	H 6.4	-5.9	-9	2	1	9.7	-13.4	7	8	2	H 10.2	14.4
2	2	0	35.2	37.2	10	17	1	19.6	-18.5	9	5	1	H 5.6	12.2	-9	3	1	H 6.5	6.1	7	9	2	H 10.2	14.4
2	3	0	98.2	-100.6	10	17	2	20.3	-22.2	9	6	1	H 7.8	45.4	-9	4	1	H 6.2	-2.5	8	0	2	H 9.9	15.6
2	4	0	40.0	38.4	10	18	0	55.7	-62.4	-11	1	1	H 10.5	178.8	-9	5	1	H 6.2	-2.5	8	1	2	H 9.9	15.6
2	5	0	86.1	85.7	10	19	0	59.6	-61.3	-11	2	1	41.9	-42.7	-9	6	1	14.1	-12.9	8	2	2	H 9.9	15.6
2	6	0	H 7.5	-6.0	10	20	0	H 3.7	-2.0	-11	3	1	124.2	-122.0	-9	7	1	13.1	-16.2	8	3	2	H 9.9	15.6
2	7	0	50.0	50.0	10	21	0	64.9	59.2	-11	4	1	31.9	-34.1	-10	1	1	11.3	8.6	8	4	2	H 9.9	15.6
2	8	0	46.5	-43.9	10	22	0	48.5	46.8	-11	5	1	51.9	-49.6	-10	2	1	31.0	-2.9	8	5	2	H 9.9	15.6
2	9	0	101.0	101.3	10	23	0	H 5.2	0.2	-11	6	1	60.3	55.8	-10	3	1	22.7	21.9	8	6	2	H 9.9	15.6
2	10	0	H 9.9	-15.1	10	24	0	24.4	19.4	-11	7	1	71.2	71.1	-10	4	1	50.6	53.4	8	7	2	H 9.9	15.6
2	11	0	H 6.5	-15.1	10	25	0	H 6.2	2.1	-11	8	1	15.1	-13.6	-10	5	1	27.2	23.4	8	8	2	H 9.9	15.6
2	12	0	69.4	69.9	10	26	0	48.9	-44.5	-11	9	1	15.7	-17.7	-10	6	1	43.9	43.2	8	9	2	H 9.9	15.6
2	13	0	H 7.2	5.6	10	27	0	29.1	-26.7	-11	10	1	39.4	40.4	-10	7	1	114.0	114.8	9	1	2	H 9.9	15.6
2	14	0	H 3.0	5.6	10	28	0	H 7.5	-6.5	-11	11	1	26.4	26.3	-10	8	1	40.2	34.7	9	2	2	H 9.9	15.6
2	15	0	H 8.0	12.6	10	29	0	25.7	-27.1	-11	12	1	31.7	29.1	-10	9	1	129.4	133.1	9	3	2	H 9.9	15.6
3	1	0	93.2	94.4	10	30	0	57.6	60.8	-11	13	1	H 7.9	6.6	-10	10	1	64.6	64.6	9	4	2	H 9.9	15.6
3	2	0	150.7	-189.4	10	31	0	47.2	-48.2	-11	14	1	15.6	-19.6	-10	11	1	52.6	-45.3	9	5	2	H 9.9	15.6
3	3	0	60.9	63.0	10	32	0	45.6	-45.3	-11	15	1	35.7	-36.8	-10	12	1	176.6	180.0	-11	1	2	H 9.9	15.6
3	4	0	63.9	60.9	10	33	0	46.7	-49.0	-11	16	1	28.2	27.5	-10	13	1	60.8	61.1	-11	2	2	H 9.9	15.6
3	5	0	60.6	56.1	10	34	0	14.9	17.2	-11	17	1	17.7	-17.7	-10	14	1	118.7	118.8	-11	3	2	H 9.9	15.6
3	6	0	75.3	73.9	10	35	0	26.5	-28.3	-11	18	1	75.3	-81.6	-10	15	1	60.8	61.1	-11	4	2	H 9.9	15.6
3	7	0	H 8.2	-5.9	10	36	0	157.4	-153.8	-11	19	1	42.3	-45.5	-10	16	1	54.2	-54.4	-11	5	2	H 9.9	15.6
3	8	0	30.6	30.3	10	37	0	56.6	-56.6	-11	20	1	H 4.0	-1.2	-10	17	1	96.3	91.7	-11	6	2	H 9.9	15.6
3	9	0	77.8	76.5	10	38	0	13.6	-13.7	-11	21	1	31.9	-34.1	-10	18	1	94.7	-21.4	-11	7	2	H 9.9	15.6
3	10	0	48.4	44.3	10	39	0	21.9	-18.4	-11	22	1	61.1	-80.4	-10	19	1	48.7	54.1	-11	8	2	H 9.9	15.6
3	11	0	53.0	53.1	10	40	0	26.3	26.2	-11	23	1	62.0	79.2	-10	20	1	H 3.6	9.4	-11	9	2	H 9.9	15.6
3	12	0	27.5	-27.5	10	41	0	H 5.6	-9.6	-11	24	1	56.3	55.3	-10	21	1	43.2	45.1	-11	10	2	H 9.9	15.6
3	13	0	H 10.1	5.1	10	42	0	33.2	-34.2	-11	25	1	85.1	83.7	-11	1	1	56.8	63.5	-11	11	2	H 9.9	15.6
3	14	0	47.7	45.2	10	43	0	54.7	-52.2	-11	26	1	27.6	-28.6	-11	2	1	59.8	56.3	-11	12	2	H 9.9	15.6
3	15	0	36.9	38.6	10	44	0	53.0	53.4	-11	27	1	79.4	-73.5	-11	3	1	14.7	-16.6	-11	13	2	H 9.9	15.6
3	16	0	17.7	-20.7	10	45	0	29.3	28.0	-11	28	1	13.8	-13.8	-11	4	1	14.7	-16.6	-11	14	2	H 9.9	15.6
3	17	0	H 8.9	30.3	10	46	0	H 11.1	-17.6	-11	29	1	21.7	21.3	-11	5	1	54.5	-53.3	-11	15	2	H 10.4	3.3
3	18	0	54.1	55.9	10	47	0	71.0	-67.5	-11	30	1	H 7.0	-6.5	-11	6	1	102.6	103.8	-11	16	2	H 10.4	3.3
3	19	0	129.6	130.7	10	48	0	18.6	22.8	-11	31	1	26.7	22.8	-11	7	1	54.5	-53.3	-11	17	2	H 10.4	3.3
3	20	0	28.3	28.3	10	49	0	46.7	-49.0	-11	32	1	H 7.0	-6.5	-11	8	1	102.6	103.8	-11	18	2	H 10.4	3.3
3	21	0	29.1	27.9	10	50	0	H 6.0	8.5	-11	33	1	65.9	-61.0	-11	9	1	46.1	-41.3	-11	19	2	H 10.4	3.3
3	22	0	67.0	-67.6	10	51	0	28.5	33.1	-11	34	1	35.9	-43.2	-11	10	1	59.1	56.7	-11	20	2	H 10.4	3.3
3	23	0	55.1	53.4	10	52	0	104.6	-108.1	-11	35	1	108.0	120.3	-11	11	1	H 10.3	13.9	-11	21	2	H 10.4	3.3
3	24	0	H 7.4	7.4	10	53	0	75.1	19.7	-11	36	1												





innerhalb der Fehlergrenzen regelmässige Tetraeder mit einem durchschnittlichen S-O-Abstand von 1,47 Å.

Fig. 1 gibt einen Überblick über das Strukturschema. Die Struktur enthält voneinander isolierte unendliche Ketten von Fe<sup>3+</sup>-Oktaedern, die in Richtung [001] verlaufen. Die Oktaeder sind über OH-'Ecken' miteinander verknüpft; ausserdem werden stufenweise jeweils zwei Oktaeder durch eine Kante des Sulfat(1)-Tetraeders miteinander verbunden (vergl. Fig. 2). An diesen Ketten sitzen, jeweils nur über eine Ecke damit verknüpft, die Sulfat(2)-Gruppen (über O(6) an den M<sub>I</sub>(2)-Oktaedern) und die M<sub>II</sub>-Oktaeder (über O(2) an den Sulfat(1)-Gruppen). Die so entstehenden ziemlich komplizierten Ketten parallel zur c-Achse werden nur über Wasserstoffbrücken miteinander verknüpft.

Eine Sonderstellung nimmt das H<sub>2</sub>O(6) in der Struktur ein. Es ist als einziges Wassermolekül an kein Kation gebunden. Die nächsten Nachbarn des H<sub>2</sub>O(6') in Fig. 1 sind H<sub>2</sub>O(2), O(2'), OH' und H<sub>2</sub>O(3'). Sie umgeben das H<sub>2</sub>O(6') in Form eines verzerrten Tetraeders. Die entsprechenden Abstände und Winkel enthält Tabelle 5.

Die Lage der Wasserstoffe konnte röntgenographisch nicht direkt ermittelt werden. Eine abschliessende dreidimensionale Differenz-Fourier-Synthese mit den Reflexdaten bis  $\sin \theta/\lambda = 0,4 \text{ \AA}^{-1}$  erbrachte keine deutlichen Hinweise auf eventuelle H-Positionen. Es wurde deshalb versucht, auf Grund der Anionen-Abstände ein Schema für die Wasserstoffbrücken aufzustellen. In Tabelle 5 sind unter Ziffer 6 alle kürzesten

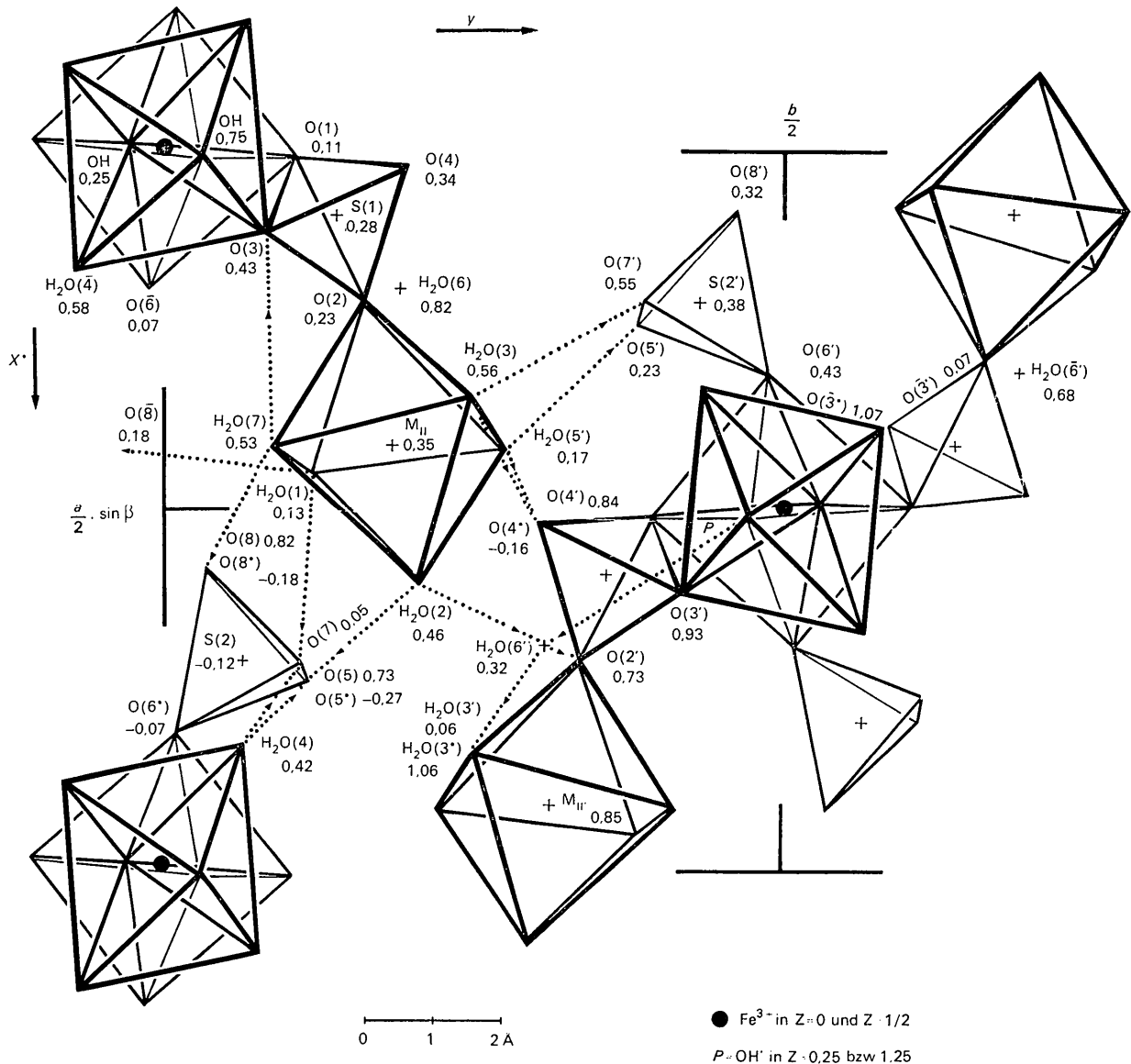


Fig. 1. Das Strukturschema des Botryogens. Projektionsrichtung ist [001]. Das Schema der möglichen Wasserstoffbrücken ist punktiert eingezeichnet. Beigefügt sind die gerundeten z-Parameter.

Tabelle 5. Die wichtigsten interatomaren Abstände und Winkel

1. Im  $M_{I(1)}$ -Oktaeder

$M_{I(1)}-O(1)$ ( $2 \times$ )	$2,04_6 \pm 0,008 \text{ \AA}$
$O(6)$ ( $2 \times$ )	$2,00_6 \pm 0,006$
$\overline{OH}$ ( $2 \times$ )	$1,98_7 \pm 0,008$
$O(1)-M_{I(1)}-O(6)$	$89,4 \pm 0,3^\circ$
$O(6)-O(1)$	$90,6 \pm 0,3$
$O(1)-\overline{OH}$	$91,2 \pm 0,3$
$\overline{OH}-O(1)$	$88,8 \pm 0,3$
$\overline{OH}-O(6)$	$91,3 \pm 0,3$

2. Im  $M_{I(2)}$ -Oktaeder

$M_{I(2)}-H_2O(4)$ ( $2 \times$ )	$2,02_2 \pm 0,007 \text{ \AA}$
$O(3)$ ( $2 \times$ )	$2,07_8 \pm 0,007$
$\overline{OH}$ ( $2 \times$ )	$1,92_7 \pm 0,008$
$H_2O(4)-M_{I(2)}-O(3)$	$85,2 \pm 0,3^\circ$
$O(3)-H_2O(4)$	$94,8 \pm 0,3$
$\overline{OH}-H_2O(4)$	$88,2 \pm 0,3$
$\overline{OH}-O(3)$	$91,8 \pm 0,3$
$H_2O(3)-\overline{OH}$	$90,2 \pm 0,3$

3. Im  $M_{II}$ -Oktaeder

$M_{II}-H_2O(3)$	$2,12_4 \pm 0,009 \text{ \AA}$
$H_2O(5')$	$2,09_6 \pm 0,009$
$H_2O(1)$	$2,08_6 \pm 0,009$
$H_2O(7)$	$2,10_0 \pm 0,010$
$H_2O(2)$	$2,05_5 \pm 0,009$
$O(2)$	$2,07_4 \pm 0,008$
$H_2O(3)-M_{II}-H_2O(5')$	$91,9 \pm 0,3^\circ$
$H_2O(5')-H_2O(1)$	$87,9 \pm 0,4$
$H_2O(1)-H_2O(7)$	$92,3 \pm 0,4$
$H_2O(7)-H_2O(3)$	$88,0 \pm 0,4$
$H_2O(3)-H_2O(1)$	$172,5 \pm 0,9$
$H_2O(5')-H_2O(7)$	$179,7 \pm (-)$
$H_2O(2)-O(2)$	$178,3 \pm (-)$
$H_2O(1)-O(2)$	$85,8 \pm 0,3$
$H_2O(1)-H_2O(2)$	$94,3 \pm 0,4$
$H_2O(2)-H_2O(3)$	$93,3 \pm 0,3$
$H_2O(3)-O(2)$	$86,7 \pm 0,3$

## 4. In der ersten Sulfat-Gruppe

$S(1)-O(1)$	$1,47_5 \pm 0,009 \text{ \AA}$
$O(2)$	$1,45_4 \pm 0,009$
$O(3)$	$1,47_2 \pm 0,009$
$O(4)$	$1,45_8 \pm 0,009$
$O(1)-S(1)-O(2)$	$109,8 \pm 0,5^\circ$
$O(3)-O(4)$	$110,6 \pm 0,5$
$O(4)-O(1)$	$108,3 \pm 0,5$
$O(3)-O(1)$	$108,6 \pm 0,5$
$O(4)-O(2)$	$111,3 \pm 0,5$
$O(2)-O(3)$	$108,2 \pm 0,5$

## 5. In der zweiten Sulfat-Gruppe

$S(2')-O(5')$	$1,48_0 \pm 0,009 \text{ \AA}$
$O(6')$	$1,49_0 \pm 0,009$
$O(7')$	$1,44_9 \pm 0,009$
$O(8')$	$1,45_8 \pm 0,009$
$O(5')-S(2')-O(6')$	$108,3 \pm 0,5^\circ$
$O(6')-O(7')$	$108,3 \pm 0,5$
$O(7')-O(8')$	$110,5 \pm 0,5$
$O(8')-O(5')$	$109,8 \pm 0,5$
$O(7')-O(5')$	$111,0 \pm 0,5$
$O(6')-O(8')$	$108,9 \pm 0,4$

Tabelle 5 (Fort.)

6. Die kürzesten Sauerstoff-Sauerstoff-Abstände ausserhalb ein und desselben Polyeders

H <sub>2</sub> O(1)–O(8)	2,74 ± 0,01 Å	O(8)–H <sub>2</sub> O(1)–O(7)	99,0 ± 0,4°
O(7)	2,83 ± 0,02		
H <sub>2</sub> O(2)–O(5)	2,77 ± 0,01	O(5)–H <sub>2</sub> O(2)–H <sub>2</sub> O(6')	120,8 ± 0,5
H <sub>2</sub> O(6')	2,89 ± 0,01		
H <sub>2</sub> O(3)–O(7')	2,85 ± 0,01	O(7')–H <sub>2</sub> O(3)–O(4')	89,7 ± 0,4
O(4')	2,74 ± 0,01		
H <sub>2</sub> O(4)–O(5)	2,70 ± 0,01	O(5)–H <sub>2</sub> O(4)–O(7)	117,7 ± 0,4
O(7)	2,86 ± 0,01		
H <sub>2</sub> O(5')–O(5')	2,73 ± 0,02	O(5')–H <sub>2</sub> O(5')–O(4*)	113,5 ± 0,3
O(4*)	2,83 ± 0,01		
H <sub>2</sub> O(6')–OH'	2,85 ± 0,02	OH'–H <sub>2</sub> O(6')–H <sub>2</sub> O(2)	111,9 ± 0,5
H <sub>2</sub> O(2)	2,89 ± 0,01		
H <sub>2</sub> O(6')–O(2')	2,90 ± 0,01	O(2')–H <sub>2</sub> O(6')–H <sub>2</sub> O(3')	134,9 ± 0,4
H <sub>2</sub> O(3')	2,98 ± 0,02		
H <sub>2</sub> O(7)–O(3)	2,97 ± 0,02	O(3)–H <sub>2</sub> O(7)–O(8)	133,7 ± 0,4
O(8)	2,75 ± 0,02		

Die weiteren vier Winkel im Koordinationstetraeder um H<sub>2</sub>O(6') sind:

H <sub>2</sub> O(2)–H <sub>2</sub> O(6')–H <sub>2</sub> O(3')	91,1 ± 0,3°
H <sub>2</sub> O(3')–OH'	130,1 ± 0,3
OH'–O(2')	95,1 ± 0,4
H <sub>2</sub> O(2)–O(2')	67,0 ± 0,5

Abstände zwischen Sauerstoffen aufgeführt, die für Wasserstoffbrücken in Frage kommen. In Fig. 1 sind sie durch punktierte Linien gekennzeichnet. Nach diesem Wasserstoffbrücken-Schema ist H<sub>2</sub>O(6') in Bezug auf OH' und H<sub>2</sub>O(2) Protonenakzeptor und in Bezug auf H<sub>2</sub>O(3') und O(2') Protonendonator.

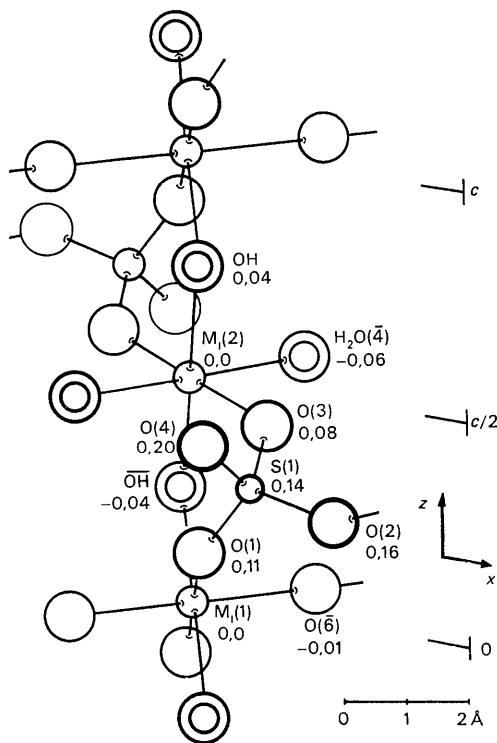


Fig. 2. Verknüpfung der Fe<sup>3+</sup>-Oktaeder-Ketten in Richtung der c-Achse. Projektionsrichtung ist [010]. Beigefügt sind die gerundeten y-Parameter.

Sonst fungieren die Sauerstoffe der Sulfat-gruppen als Akzeptoren, wobei die nur an Schwefel gebundenen O-Atome entweder zwei Wasserstoffbrückenbindungen aufnehmen [O(4) und O(8)] oder drei [O(5) und O(7)]; die Sauerstoffe O(2) und O(3), die ausser an Schwefel auch an M<sub>II</sub> bzw. M<sub>I</sub>(2) koordiniert sind, wirken nach dem angegebenen Schema als Akzeptoren für je eine Wasserstoffbrücke. Die z.T. beträchtlich vom Wert für H<sub>2</sub>O abweichenden Winkel zwischen den 'Wasserstoffbrücken' zeigen, dass die H-Atome mit Sicherheit nicht durchwegs praktisch auf den Verbindungslinien zwischen Donator- und Akzeptor-Sauerstoffen liegen können. Aus der Struktur erklärt sich der Habitus der Kristalle, die prismatisch nach [001] gestreckt sind. Auch die Spaltbarkeit nach {010} und {110}, parallel zu den Ketten, steht mit der Struktur im Einklang.

Herrn Professor Dr. J. Zemmann danke ich vielmals für die Überlassung dieses Themas und des Untersuchungsmaterials vom Rammelsberg, sowie für die Durchsicht des Manuskripts.

Die Rechnungen wurden auf einer IBM 7040-Maschine in Göttingen durchgeführt. Ausser Programmen des Autors wurden solche von Frl. H. v. Mertens, Dr. K. Sahl und Dr. V. Kupčik, dem ich besonders für das Überlassen des Least-squares-Programmes danke, benutzt.

#### Literatur

- BERGHUIS, J., HAANAPPEL, IJ. M., POTTERS, M., LOOPSTRA, B. O., MACGILLAVRY, C. H. & VEENENDAAL, A. L. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 478.  
 DAWSON, B. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 403.  
 HAMILTON, W. C. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 185.  
 WATSON, R. E. & FREEMAN, A. J. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 27.  
 ZEMANN, J. (1961). *Fortschr. Min.* **39**, 84.