Acta Cryst. (1971). B27, 248

Untersuchung des Vorgangs der Strukturveränderung des Dickits bei Entwässerung. Von SHIN'ICHI IWAI, HIDEO TAGAI und TAKAYUKI SHIMAMUNE, Research Laboratory of Engineering Materials, Tokyo Institute of Technology, Ohokayama, Meguro, Tokyo, Japan

(Eingegangen am 15. Dezember 1968 und wiedereingereicht am 30. September 1970)

A two-dimensional structure analysis of dickite heated at 535°C has revealed that hydroxyl groups in the original structure have been partly expelled from its octahedral sheets in which they formed a particular set of shared edges, resulting in a change in coordination of aluminum atoms from six to four, while the general structural skeleton has been nearly preserved.

Die Strukturveränderung des Dickits $(Al_2Si_2O_5(OH)_4,$ monoklin, Raumgruppe Cc, $a=5,150\pm0,001$, $b=8,940\pm0,001$, $c=14,424\pm0,002$ Å, $\beta=96^{\circ}44'\pm1'$, Z=4) (Newnham, 1961) bei der Entwässerung wurde hauptsächlich mit der Einkristallmethode röntgenographisch untersucht. Bisher sind eine ganze Reihe von Berichten über die Veränderung des Kaolins bei der Erhitzung erschienen; über die Strukturveränderung beim Erhitzen wurden schon von Tscheischwili, Büssem & Weyl (1939), insbesondere über Metakaolin, Studien angestellt, und neulich ist eine Unter-**B** 1chung über den ganzen Verlauf des Kaolinitzerfalls von Brindley & Nakahira (1959) systematisch durchgeführt worden. Ein ähnliches Modell wie das letztere is kürzlich auch von Pampuch (1966) in seinem Studium des Metakaolins durch die Infrarotbestrahlungsanalyse vorgeschlagen worden. Jedoch bleiben noch einige Frage offen, denn die Kristallinität des Kaolins wird im Verlauf der Entwässerung besonders im Metakaolin schlechter, und deswegen ist es schwer, die Veränderung beim Erhitzen auf experimentellem Wege eingehend nachzuweisen.

In diesem Fall wurde ein gut kristallisierter Dickit, eine polymorphe Modifikation des Kaolins, als Probematerial

Tabelle	1.	Die	berechnete	und	beobachtete	Stru	kturfaktoren	von	unerhitztem	sowie	bei	535°C
2 Stunden erhitztem Dickit												

$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$				7im Temp		535°C					7im 7	Temn	535°C	
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$,	,	,		iemp.	555			,	,		unp.	150	
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	n	ĸ	1		$ F_0 $	Fc	Fol	n	ĸ	1	Fc	Fo	Fel	$ F_0 $
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	0	0	2	44,2	42,0	52,6	56,6	0	4	10	27,5	29,3	14,6	13,9
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	0	0	4	75,2	77,2	86,1	82,4	0	4	11	5,0	6,8	4,4	3,0
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	0	0	6	44,0	44,0	42,0	44,7	0	4	12	21,6	24,4	10,4	10,9
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	0	0	8	36,4	34,2	37,0	39,7	0	4	13	3,2	3,9	3,1	4,0
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	0	0	10	43,6	40,0	44,7	41,7	0	4	14	14,1	14,7	17,2	16,9
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	0	0	12	46,6	44,0	25,7	24,8	0	4	15	3,0	2,0		
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	0	0	14	22,7	19,5	26,5	26,8	0	4	16	13,8	14,7		
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	0	0	16	31,0	29,3	27,6	24,8							
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$								0	6	0	82,4	87,9	71,5	79,5
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	0	2	0	15,3	15,6	21,3	20,8	0	6	1	4,2	4,9	3,0	3,0
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	0	2	1	20,5	23,4	7,2	4,0	0	6	2	53,5	60,6	27,3	26,8
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	0	2	2	44,6	43,0	44,0	41,7	. 0	6	3	5,4	3,9	4,0	3,0
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	0	2	3	16,0	17,6	11,4	9,9	0	6	4	27,0	25,4	30,0	29,8
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	0	2	4	24,7	29,3	10,1	9,9	0	6	5	3,7	3,9	3,9	3,0
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	0	2	5	15,1	14,7	26,7	27,8	0	6	6	24,3	19,5	22,9	23,8
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	0	2	6	14,2	15,6	18,5	17,9	0	6	7	4,5	4,9	5,8	5,0
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	0	2	7	12,9	10.7	25.5	24,8	0	6	8	27.5	29,3	17,7	14,9
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	0	2	8	14,2	13.7	17.6	16,9	0	6	9	3,3	3,9	7,1	5,0
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	0	2	9	17.1	16.6	12.6	11.9	0	6	10	39.9	43,0	34,4	33,8
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	0	. 2	10	7.5	5,9	3.3	4,0	0	6	11	4.8	3,9	3,8	3,0
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	0	2	11	15.4	14.7	7.9	9.9	0	6	12	35.6	35.2	26.6	26.8
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	0	2	12	16.7	11.7	10.1	9.9	0	6	13	4.1	3.9	- , -	,
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	0	2	13	15.1	13.7	9.2	9.9	0	6	14	18.9	19.5		
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	Ō	$\overline{2}$	14	15.2	18.6	14.1	13.9	-			, ,	,.		
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	Õ	2	15	7.6	7.8	,-	,.	0	8	0	19.4	24.4	13.9	18.9
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	Ō	2	16	7.3	3.9			Ō	8	1	10.9	10.7	8.2	10.9
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	•	-		.,-	- ,-			ŏ	8	2	13.4	18.6	2,1	3.0
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	0	4	0	9.3	9.8	15.2	15.9	Ő	8	3	10.9	11.7	3.6	3.0
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	ŏ	4	Ť	11.5	11.7	10,1	8.9	ŏ	8	4	14.2	9.8	7.7	5.0
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	Õ	4	2	16.7	13.7	7.8	7.0	õ	8	5	12.9	13.7	8.5	8.9
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	ŏ	4	3	11.0	11.7	13.4	12.9	ŏ	8	6	16.0	16.6	7.8	9,1
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	ŏ	4	4	27.2	25.4	21.0	20,9	ŏ	8	7	11.6	11.7	9.5	8.9
0 4 6 17,4 15,6 14,6 14,9 0 8 9 7,7 7,8 3,2 5,0 0 4 7 17,3 19,5 16,7 14,9 0 8 9 7,7 7,8 3,2 5,0 0 4 7 17,3 19,5 16,7 14,9 0 8 10 9,7 9,8 11,5 9,9 0 4 8 30,9 31,3 18,9 16,9 0 8 11 9,0 9,8 0 4 9 9.5 9.8 8.3 5.0 0 8 12 18.1 19.5	ŏ	4	5	12 1	14 7	11.9	12.9	ŏ	Ř	8	17.8	19 5	12.7	18.8
0 4 7 17,3 19,5 16,7 14,9 0 8 10 9,7 9,8 11,5 9,9 0 4 8 30,9 31,3 18,9 16,9 0 8 11 9,0 9,8 0 4 9 9,5 9,8 8,3 50 0 8 12 18,1 19,5	ŏ	4	6	174	15.6	14.6	14.9	ň	8	ğ	77	7.8	3,2	5.0
0 4 8 30,9 31,3 18,9 16,9 0 8 11 9,0 9,8 0 4 9 95 98 83 50 0 8 12 181 195	ň	4	7	173	19,5	167	14.9	0	8	10	97	9,0	11 5	9,0
0 4 9 95 98 83 50 - 0.8 12 181 195	ŏ	1	Ŕ	30.9	31 3	18.9	16.9	0	8	11	9'n	9,8	11,5	,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,
	ŏ	⊿	ğ	95	9.8	83	5.0	· 0	8	12	18 1	19.5		

benutzt. Die verwendeten Kristalle aus Shókó-zan, Hiroshima, Japan hatten sechseckigen Querschnitt und waren ungefähr $0.05 \times 0.05 \times 0.01$ mm gross.

Die Proben wurden bei fünf verschieden Temperaturen zwischen 450 °C und 535 °C jeweils 2 Stunden lang gebrannt. Die Gewichtsabnahme bei 535 °C Erhitzung beträgt etwa 11,2%, während die Gesamtgewichtsabnahme dieses Dickits bei vollem Wasseraustritt experimentell 14,1%ausmachte.

Die durch die Diffraktometer-Aufnahmen mit Hilfe von orientierten Pulverpräparaten erhaltenen eindimensionalen Elektronendicht-Projektionen auf die c Achse wurden mit den Atomanordnungen, die jedesmal von der eine Temperaturstufe darunter liegenden Probe verfeinernd erhalten wurden, berechnet, indem die der Gewichtsabnahme bei Entwässerung entsprechende Anzahl von Sauerstoffatomen auf den betreffenden Plätzen im Dickitgitter weggelassen wurde. Die Projektionen auf die b Achse wurden mit 0k0Reflexen der Äquator-Weissenberg-Aufnahmen erhalten. Für die beiden Fälle wurde Cu $K\alpha$ -Strahlung verwendet. Die Reflexintensität wurde nach dem Multiplen Film-Verfahren an den Standardskalen visuell gemessen.

Unter Berücksichtigung des Erfolgs der obigen eindimensionalen Analyse wurden einige mögliche Modelle, darunter das von Tscheischwili und von Brindley auch sind, entworfen und untersucht. Nachdem die aus diesen Modellen berechneten |Fc| mit den beobachtete Strukturfaktoren $|F_o|$ aus den (0kl) des Dickits bei 535 °C verglichen wurden, wurde hier ein Modell, das die kleinste Abweichung gezeigt hat, aufgenommen. Auf der Tabelle 1 sind die Vergleichswerte der $|F_0|$ mit den $|F_c|$ bei Zim. Temp. sowie bei 535°C dargestellt. Die R-werte betrugen 8,7% bei Zim. Temp. bzw. 8,6% bei 535°C, wobei isotrope Temperaturfaktoren B=1,2 bei Zim. Temp. und 1,6 bei 535°C sind. Mit den beobachteten Strukturfaktoren $|F_0|$ bei 535 °C und mit den aus den Atomanordnungen des Modells erhaltenen Phasenwinkeln wurde die zweidimensionale Fourier-Projektion auf die Ebene (100) berechnet. Für die Probe bei Zim, Temp, wurden die von Newnham (1961) angegebenen Phasenwinkel und die an diesem Dickit experimentell gemessenen Strukturfaktoren $|F_0|$ benutzt. In der Fig. 1 sind die Elektronendichten auf (100) der beiden Proben bei Zim. Temp. sowie bei 535 °C nebeneinander dargestellt. Im Vergleich dieser zwei Projektionen sind es zu sehen, dass das Strukturgerüst des Dickits sich nicht so sehr verändert bleibt, und dass die Elektronendichte bei 535°C an den dem OH(1) und OH(2) betreffenden Plätzen dünner als des Ursprungliches ist, und die Sauerstoffmaxima O(1)sich anisotrop aus der Siliziumnahe in die Siliziumferne verbreitern.

Aus dem obigen Experiment kann man vorschlagen, dass eine Veränderung in den Basisschichten des Dickits im



Fig. 1. Die auf (100) projizierten Elektronendichteverteilungen des Dickits; (a) unerhitzt, (b) bei 535° C erhitzt.

Entwässerungsverlauf unter Wärmeaufnahme wahrscheinlich nach folgendem Schema entsteht:

Ursprüngliche Probe: 6 O-4 Si-4 O+2 (OH)-4 Al-6 (OH)
Teilweise entwässerte Probe: 6 O-4 Si-4 O+
$$x$$
 (OH)-4 Al- y
O+ z (OH)

wo O < x < 2, O < y < 4, O < z < 6 und 2y + x + z = 8 sind; x=0, y=4 und z=0 entsprechen zum vollig entwässerten Zustand. An der Probe bei 535°C wurde es annähernd $x \simeq 1$ und $y+z \simeq 4.5$ von der Dichthöhe des Sauerstoffs in der zweidimensionalen Fourier-Projektion geschätzt.

Im Verlauf der Entwässerung fallen zuerst die an Al gebundenen und an der anderen Seite der Schicht angelagerten Hydroxyle OH(2) ab, und danach die Hydroxyle zwischen Al und Si OH(1): es reagieren also solche Hydroxyl-Paare unter Wasseraustritt, die zwei Al-Oktaederkoordinationen mit gemeinsamen Kanten angehören, Hydroxylionen auf Kanten, die auch zu zwei Al-Oktaeder gehören, deren beiden Ecken ein Hydroxyl und ein O um Si [OH(3)-O(4), OH(4)-O(5)] sind, bleiben dagegen übrig. Dabei gehen die 6-Koordinationsoktaeder von Al infolge dieser Hydroxylabfälle in die 4-Koordinationstetraeder über. Diese Tatsache ist erst von Brindley & McKinstry (1961) durch Röntgenfluoreszenzanalyse erwiesen worden. Die entstehenden Koordinations-Tetraeder verbiegen sich stark. Sie dehnen sich zu (001) parallel aus, ziehen sich zur Basisebene senkrecht zusammen und ordnen sich in einer Kette mit einer gemeinsamen Kante [110]. So weit wie es um diese Versuchung angeht, konnte eine grosse Veränderung an den Atomanordnungen nicht beobachtet werden; so bei einer Erhitzung über 535°C könnte die gefundene wasserärmere Phase, ohne grosse Veränderung der Atomanordnungen zu veranlassen, leicht zum Zustand des s.g. Metakaolins übergehen. Dies stimmt aber gerade mit der Annahme von Tscheischwili, Büssem & Weyl (1939) überein.

Literatur

- BRINDLEY, G. W. & MCKINSTRY, H. A. (1961). J. Amer. Ceram. Soc. 44, 506.
- BRINDLEY, G. W. & NAKAHIRA, M. (1959). J. Amer. Ceram. Soc. 42, 311.
- NEWNHAM, R. E. (1961). Miner. Mag. 32, 683.
- PAMPUCH, R. (1966). Polska. Akad. Nauk Proc. Min. 6, 53. TSCHEISCHWILI, L., BÜSSEM, W. & WEYL, W. (1939). Ber.
- *dtsch. keram. Gesell.* **20**, 249.

Acta Cryst. (1971). B27, 250

Refinement of a linear group: direct refinement of an interatomic bond length. By JAMES A. IBERS, Department of Chemistry, Northwestern University, Evanston, Illinois 60201, U.S.A.

(Received 17 September 1970)

The refinement of a linear, two-atom group to resolve a problem of the disorder of the group is illustrated as is the direct refinement of the interatomic separation of the group atoms.

Since their development (Scheringer, 1963; La Placa & Ibers, 1963, 1965) group refinement procedures have been used extensively in these and other laboratories. Although the major use has been to enable one to include in the model a given feature of the structure that is believed to be known, better than it can be determined in that particular experiment, other important applications have been made. In particular, the group refinement procedure enables one to handle disorder problems that would otherwise be intractable (Bright & Ibers, 1968).

Recently a new application of group refinement to the resolution of a disorder problem was evolved. In this application not only was the disorder of a linear, two-atom group handled successfully, but the interatomic separation of the group atoms was refined directly. Although this application was developed for use on certain nitrosyl complexes of iridium (Mingos & Ibers, 1970) it will be illustrated for the Co(NH₃)₅(NO)²⁺ ion (Pratt, Coyle & Ibers, 1970), where it was also applied. The $Co(NH_3)_5(NO)^{2+}$ ion contains a bent Co-N-O linkage. Crystallographically, mm symmetry is imposed on the ion leading, of course, to disorder of the oxygen atom. In the initial refinement it was assumed that both Co and N (of the NO group) lie on the intersection of the mirror planes. The result of this initial refinement ls shown in Fig. 1(a). Not only is the shape of the thermal ellipsoid of the N atom unreasonable, but the N-O bond length of 0.92 Å is physically impossible. We therefore postulated a disorder in which the N atom is not restricted to mm symmetry, but is allowed to move away from the intersection of the mirror planes. We now indicate how refinement of this disordered N model was carried out by group methods.

Using an adaptation of our earlier notation (La Placa & Ibers, 1965) we write

$$\mathbf{x}(j) = \mathbf{x}_c + \mathbf{P}\mathbf{x}'(j), \quad j = 1, \dots N \tag{1}$$

where the vector $\mathbf{x}(j)$ represents the fractional coordinates of atom j, where \mathbf{x}_c represents the fractional coordinates of the center of the group coordinate system, and where $\mathbf{x}'(j)$ represents the coordinates of atom j in Å in the internal group axial system. In equation (1) the matrix P is given by

$$P = U^{tr}R$$
 (2)

where the rotation matrix R brings about coincidence, except for translation, of this internal group coordinate system with an external orthonormal system A. The system A is related to the crystal axial system a by the relation

$$\mathbf{A} = \mathbf{U}\mathbf{a} \,. \tag{3}$$

The particular form of U adopted in our programs is

$$U = \begin{pmatrix} a^* & b^* \cos \gamma^* & c^* \cos \beta^* \\ 0 & 1/b & 0 \\ 0 & -\cot \alpha/b & \csc \alpha/c \end{pmatrix}$$
(4)

where the symbols have their usual meanings. The form of R adopted here is based on successive counterclockwise rotations, δ , ε , and η , about the internal axes 2, 1, and 3. The group refinement is carried out in the following way: The fractional coordinates $\mathbf{x}(j)$ are derived from the various group parameters, \mathbf{x}_c , and $\mathbf{x}'(j)$. The derivatives of the structure factors F with respect to the group variables are derived by direct propagation of derivatives of F with