

## Kristallstruktur und Infrarot-Absorptionsspektrum von synthetischem Monohydrocalcit, $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Herta Effenberger

Institut für Mineralogie und Kristallographie,  
Universität Wien, A-1010 Wien, Österreich

(Eingegangen 29. Oktober 1980. Angenommen 10. Februar 1981)

*Crystal Structure and Infrared Absorption Spectrum of Synthetic Monohydrocalcite,  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$*

The crystal structure of synthetic monohydrocalcite was solved with *Patterson* and *Fourier* syntheses and refined for the subcell with  $a' = 6.0931(9) \text{ \AA}$ ,  $c' = 7.5446(18) \text{ \AA}$ , space group  $\text{P}3_121$  or  $\text{P}3_221$ ,  $Z = 3$  to  $R_w = 0.039$ . Very weak superstructure reflections define a cell with  $a = a' \cdot \sqrt{3}$  and  $c = c'$ , space group  $\text{P}3_1$  or  $\text{P}3_2$ ,  $Z = 9$ . The superstructure results from ordering of the  $\text{CO}_3$  groups and was refined with rigid carbonate groups to  $R_w = 0.086$ . The interpretation of the IR spectrum is in agreement with the results of the X-ray structure analysis.

(*Keywords: Carbonate;  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , crystal structure; IR spectrum*)

### Einleitung

Das Mineral Monohydrocalcit wurde in den letzten Jahren von mehreren Lokalitäten bekannt<sup>1-4</sup>, findet sich jedoch auch in Blasensteinen von Meerschweinchen<sup>5</sup>. Wie bei synthetischem Material<sup>6,7</sup> handelt es sich fast immer um feinkristallines Material, an dem röntgenographische Einkristalluntersuchungen meist nicht möglich sind. Die Synthese von Einkristallen gelang zuerst *Lippmann*<sup>8</sup> aus einer wäßrigen, mit  $\text{KOCN}$  versetzten  $\text{CaSO}_4$ — $\text{MgSO}_4$ -Lösung. Bei Zimmertemperatur bilden sich aus dieser Lösung innerhalb einiger Monate Kristalle von wenigen Zehntel Millimeter Durchmesser.

Einen Vortragsbericht über die Kristallstruktur von Monohydrocalcit haben *Kohatsu* und *McCauley*<sup>9</sup> veröffentlicht. Sie geben darin einige interatomare Abstände der Unterstruktur, aber weder Punktlagen noch Atomparameter an und weisen zwar auf das Vorliegen einer

Überstrukturzelle hin, bestimmen von dieser die Gitterparameter jedoch keine Raumgruppe. Der angegebene niedrige  $R$ -Wert läßt darauf schließen, daß diesen Autoren das Bauprinzip der Unterstruktur bekannt war. Sie vermuteten jedoch auf Grund eines langen C—O-Abstandes von 1,367 Å (ohne Fehlerangabe) und der Interpretation eines IR-Spektrums das Vorliegen eines  $\text{HCO}_3^-$ -Ions neben  $\text{OH}^-$ . Eine ausführlichere Publikation dieser Autoren scheint nicht erfolgt zu sein. Im Zusammenhang mit Arbeiten zur Kristallchemie der Karbonate sowie zur Klärung der Überstruktur war eine detailliertere Bearbeitung von Monohydrocalcit angezeigt (vgl. die vorläufige Publikation<sup>10</sup>).

### Experimentelles und Bestimmung der Kristallstruktur

Für die Ermittlung der Röntgenbeugungsintensitäten diente synthetisches Material<sup>8</sup>. Der zur Messung verwendete Kristall hatte rhomboedrische Gestalt und wies eine Kantenlänge von 0,12 mm auf. Größere Kristalle zeigten durchwegs eine starke Verbreiterung der Reflexprofile. Zur Überprüfung der Auslöschungseinheit wurden *Weissenberg*-Filmaufnahmen angefertigt. Diese zeigten das Vorliegen einer Unterstrukturzelle ( $a', c'$ ) mit der Lauesymmetrie  $\bar{3}2/m$ ; als Raumgruppe wurde aus den durch die Auslöschungseinheit möglichen Raumgruppen  $D_3^4$ — $P3_121$  oder  $D_3^6$ — $P3_221$  durch die Strukturbestimmung gefunden;  $Z = 3$ . Die Überstrukturzelle wird durch das zusätzliche Auftreten einiger weniger und sehr schwacher Reflexe charakterisiert. Sie ist um  $30^\circ$  um die Zone  $[001]$  gegenüber der Unterstrukturzelle gedreht ( $a = a' \cdot \sqrt{3}$ ,  $c = c'$ ;  $Z = 9$ ), hat die *Laue*-symmetrie  $\bar{3}$  und die Raumgruppe  $C_3^2$ — $P3_1$  oder  $C_3^3$ — $P3_2$ .

Zur genauen Bestimmung der Gitterparameter wurden auf einem Vierkreisdiffraktometer (Philips, PW 1100, Meßprogramm LAT,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung) die Lagen von 24 Reflexen bestimmt. Aus den  $2\theta$ -Werten wurden mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate  $a$  und  $c$  verfeinert (Tab. 1). Die erhaltenen Parameter stehen innerhalb des Fehlers mit den Literaturangaben<sup>4, 8–11</sup> in Übereinstimmung.

Die Röntgenbeugungsintensitäten wurden auf einem automatischen Zweikreisdiffraktometer (Stoe-Stadi-2) bis  $\sin \theta/\lambda = 0,7 \text{ \AA}^{-1}$  durch Mehrfachmessung ermittelt ( $\omega$ -scan,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator). Es konnten dabei im selben Meßbereich für die Unterstruktur (Überstruktur) 478 (1235) Reflexe beobachtet werden, von denen 408 (634) ein  $F_0 > 3\sigma(F_0)$  bzw. 363 (441) ein  $F_0 > 5\sigma(F_0)$  hatten. Der Datensatz wurde für die *Lorentz*- und *Polarisation*seffekte sowie für die Absorption gemäß der Kristallgestalt korrigiert. Die Streukurven für neutrale Atome und die Werte  $\Delta f'$  und  $\Delta f''$  wurden den „International Tables for X-ray Crystallography“<sup>12</sup> entnommen.

Zur Lösung der Unterstruktur wurde eine *Pattersonsum*mation berechnet, die unmittelbar die Lagen von Kalzium und von zwei Sauerstoffen [O (1) und O *w*] ergab. Die beiden weiteren Atompositionen [O (2) und C; Besetzungsdichte jeweils 0,5] wurden aus einer anschließenden *Fouriersum*mation bestimmt. Sämtliche Ortsparameter und die anisotropen Temperaturparameter (Kohlenstoff isotrop)

Tabelle 1. *Kristalldaten von Monohydrocalcit, CaCO<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O*

	Unterstrukturzelle	Überstrukturzelle
$a'$ bzw. $a$	6,0931 (9) Å	10,5536 (16) Å
$c' \equiv c$	7,5446 (18) Å	7,5446 (18) Å
Zellinhalt	3 {CaCO <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O}	9 {CaCO <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O}
Raumgruppe	D <sub>3</sub> <sup>4</sup> —P <sub>3</sub> 121 bzw. D <sub>3</sub> <sup>6</sup> —P <sub>3</sub> 21	C <sub>3</sub> <sup>2</sup> —P <sub>3</sub> 1 bzw. C <sub>3</sub> <sup>3</sup> —P <sub>3</sub> 2
$\rho_{\text{exp}} = 2,38 \text{ g cm}^{-3}$ [8]	$\rho_{\text{rönt}} = 2,41 \text{ g cm}^{-3}$	$\mu_{\text{MoK}\alpha} = 17,5 \text{ cm}^{-1}$

wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate (volle Matrix) verfeinert. Der gewichtete *R*-Wert ( $\sigma$ -Wichtung) beträgt dabei letztlich 0,039, der konventionelle *R*-Wert 0,067 für alle Reflexe mit  $F_0 > 3\sigma(F_0)$ . Da keine auffallenden Anisotropien der Temperaturparameter auftraten, wurde angenommen, daß für das Zustandekommen der Überstrukturreflexe im wesentlichen die Ordnung des Sauerstoffs O (2) und des Kohlenstoffs der Karbonatgruppe verantwortlich sind.

Zur Klärung der Überstruktur wurde von den für die Unterstruktur gefundenen und entsprechend transformierten Atomparametern ausgegangen. Die Lagen der drei nun kristallographisch verschiedenen Karbonatgruppen wurden durch Vergleich von Strukturfaktorrechnungen, *Fourier*- und *Differenzfouriersum*mationen sowie Strukturverfeinerungen für die theoretisch möglichen Modelle gefunden. Da die große Zahl an sehr schwachen Reflexen eine konventionelle Verfeinerung für alle Strukturparameter nicht zuließ, wurde wie folgt vorgegangen: Die Karbonatgruppen wurden mit planar trigonaler Symmetrie und einem C—O-Abstand von 1,287 Å (= Mittelwert der C—O-Abstände der Verfeinerung in der Unterstrukturzelle) als starre Gruppen verfeinert. Auf Grund der starken Pseudosymmetrie traten bei gleichzeitiger Freigabe aller Ortsparameter vorerst starke Kopplungen auf. Daher wurden zuerst jeweils nur die Atomparameter verfeinert, die einer Unterstrukturzelle entsprochen haben. Erst im letzten Stadium der Strukturverfeinerung wurden die Parameter der

Tabelle 2. *Atomparameter und anisotrope Temperaturparameter (Kohlenstoff CaCO<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O)\**

Atom	Punktlage	Besetzungs- dichte	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$\beta_{11}$
Ca	3 (a)	1,0	0,2769 (2)	0	1/3	0,0122 (5)
O <i>w</i>	3 (b)	1,0	0,6027 (10)	0	5/6	0,021 (3)
O (1)	6 (c)	1,0	0,4560 (6)	0,2744 (8)	0,0696 (5)	0,010 (2)
O (2)	6 (c)	0,5	0,0691 (17)	—0,0504 (21)	0,7856 (9)	0,006 (3)
C	6 (c)	0,5	0,7188 (24)	—0,0261 (32)	0,3636 (21)	
H	6 (c)	1,0	0,552	0,095	0,916	

\* Die Standardabweichungen wurden in Einheiten der letzten Stelle in feintert.  $ATF = \exp. [- (h^2 \beta_{11} + k^2 \beta_{22} + l^2 \beta_{33} + 2hk \beta_{12} + 2hl \beta_{13} +$

gesamten Zelle gleichzeitig, aber auch dann noch mit starren Karbonatgruppen verfeinert. Der gewichtete  $R_w$ -Wert für die Reflexe mit  $F_0 > 3\sigma(F_0)$  beträgt 0,086, der konventionelle  $R$ -Wert 0,139. Die relativ hohen Zuverlässigkeitsquotienten resultieren aus den schwachen Intensitäten der Überstrukturreflexe.

Die Atom- und Temperaturparameter sind in Tabelle 2 bzw. Tabelle 3 für die beiden Verfeinerungen angegeben. Listen zum Vergleich der beobachteten und berechneten Strukturparameter wurden am Institut für Mineralogie und Kristallographie der Universität Wien hinterlegt und werden auf Anforderung zugesandt.

### Diskussion der Kristallstruktur

Eine Projektion der Kristallstruktur von Monohydrocalcit ist in Abb. 1 dargestellt. Wichtige interatomare Abstände und Bindungswinkel sind für die Unterstruktur in Tabelle 4, für die Überstruktur in Tabelle 5 angegeben.

#### *Unterstruktur*

Ca und O *w* liegen auf der zweizähligen Achse. O (1) besetzt die allgemeine Punktlage und bildet zwei Sauerstoffe der Karbonatgruppe, wobei die zweizählige Achse durch den Mittelpunkt der O (1)—O (1)-Kante geht. O (2) und C besetzen jeweils eine allgemeine Punktlage zu

*isotrop) aus der Verfeinerung in der Unterstrukturzelle (Raumgruppe P3<sub>1</sub>21) von*

$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$	$B_{\text{equiv}}$ bzw. $B_{\text{iso}}$
0,0090 (8)	0,0083 (2)	= $\beta_{22}$	-0,0001 (2)	= $2\beta_{13}$	1,23
0,013 (3)	0,010 (1)	= $\beta_{22}$	0,004 (1)	= $2\beta_{13}$	1,76
0,012 (2)	0,010 (1)	0,006 (1)	0,002 (1)	0,002 (1)	1,60
0,028 (6)	0,010 (2)	0,009 (3)	-0,004 (2)	-0,008 (2)	1,96
					1,13

Klammern angeführt. Die Ortsparameter von Wasserstoff wurden nicht ver-  
2 *kl*  $\beta_{23}$ ].

50%. Für die Karbonatgruppe existieren zwei mögliche Lagen, deren Ordnung in der Überstrukturzelle belegt werden konnte.

Ca ist von acht Sauerstoffen umgeben, wobei zwei gemeinsame O—O-Kanten zwischen dem Ca-Koordinationspolyeder und einer Karbonatgruppe vorliegen. Die Ca—O-Abstände zu den Sauerstoffen der Karbonatgruppen betragen zwischen 2,41 Å und 2,47 Å (Mittelwert: 2,448 Å), zwei Nachbarn sind Wassermoleküle (Ca—O<sub>w</sub> = 2,49 Å). Die Koordinationsfigur von Kalzium ist als verzerrtes tetragonales Antiprisma beschreibbar und entspricht den üblichen Erfahrungen. Im zweiten Kalziumkarbonathydrat, dem Ikait<sup>13</sup>, CaCO<sub>3</sub> · 6 H<sub>2</sub>O, ist Ca von zwei Sauerstoffen einer Karbonatgruppe und von sechs Wassermolekülen umgeben. Achtekoordination von Kalzium in Karbonaten kennt man weiters z. B. von Gaylussit, CaNa<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 5 H<sub>2</sub>O, bzw. von Pirssonit, CaNa<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O<sup>14</sup>, von Benstonit<sup>15</sup>, Ba<sub>6</sub>Ca<sub>6</sub>Mg(CO<sub>3</sub>)<sub>13</sub>, oder von Paralstonit<sup>16</sup>, BaCa(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Die einzelnen C—O-Bindungslängen von 1,26 Å, 1,28 Å und 1,32 Å (Mittelwert: 1,287 Å) entsprechen unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen den Werten, die man aus gut belegten Strukturen für die CO<sub>3</sub>-Gruppe kennt.

Die Position des Wasserstoffatoms konnte in einer abschließend gerechneten Differenzfouriersumimation nicht gefunden werden. Jedes O<sub>w</sub> hat vier Sauerstoffnachbarn O (1), die allein nach den O<sub>w</sub>—O (1)-Bindungslängen prinzipiell als Wasserstoffbrücken zu berücksichtigen

Tabelle 3. Atomparameter und isotrope Temperaturparameter für die Verfeinerung aus der Überstrukturzelle (P3<sub>1</sub>) von CaCO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O\*

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B$			
Ca (1)	0,1853 (7)	[0,1846]	0,0879 (7)	[0,0923]	1/3	[1/3]	1,4 (1)
Ca (2)	0,8413 (7)	[0,8513]	0,4235 (7)	[0,4256]	0,3271 (10)	[1/3]	1,2 (1)
Ca (3)	0,5259 (5)	[0,5179]	0,7641 (5)	[0,7590]	0,3398 (12)	[1/3]	0,3 (1)
O w (1)	0,392 (2)	[0,4018]	0,191 (2)	[0,2009]	0,835 (3)	[5/6]	0,6 (2)
O w (2)	0,066 (2)	[0,0685]	0,541 (2)	[0,5342]	0,824 (3)	[5/6]	1,6 (3)
O w (3)	0,748 (2)	[0,7351]	0,877 (2)	[0,8676]	0,849 (3)	[5/6]	1,3 (3)
O (1—1)	0,206 (2)	[0,2125]	0,240 (2)	[0,2435]	0,064 (3)	[0,0696]	1,6 (2)
O (1—2)	0,020 (2)	[0,0310]	0,245 (2)	[0,2435]	0,936 (3)	[0,9304]	1,6 (2)
O (1—3)	0,885 (2)	[0,8792]	0,587 (2)	[0,5768]	0,088 (2)	[0,0696]	0,9 (1)
O (1—4)	0,701 (2)	[0,6976]	0,579 (2)	[0,5768]	0,936 (2)	[0,9304]	0,9 (1)
O (1—5)	0,547 (2)	[0,5459]	0,899 (2)	[0,9102]	0,066 (3)	[0,0696]	2,0 (2)
O (1—6)	0,370 (2)	[0,3643]	0,912 (2)	[0,9102]	0,927 (3)	[0,9304]	2,0 (2)
O (2—1)	0,060 (2)	[0,0629]	0,062 (2)	[0,0567]	0,879 (3)	[0,8811]	1,6 (2)
O (2—2)	0,660 (2)	[0,6604]	0,400 (2)	[0,3899]	0,123 (2)	[0,1189]	0,9 (1)
O (2—3)	0,401 (2)	[0,3962]	0,723 (2)	[0,7233]	0,879 (3)	[0,8811]	2,0 (1)
C (1)	0,092 (2)	[0,1024]	0,179 (2)	[0,1788]	0,965 (3)	[0,9698]	1,6 (2)
C (2)	0,750 (2)	[0,7430]	0,516 (2)	[0,5121]	0,038 (3)	[0,0303]	0,9 (1)
C (3)	0,429 (2)	[0,4358]	0,836 (2)	[0,8454]	0,973 (3)	[0,9698]	2,0 (2)
H (1)		[0,336]		[0,216]		[0,916]	
H (2)		[0,003]		[0,549]		[0,916]	
H (3)		[0,670]		[0,882]		[0,916]	

\* Die Standardabweichungen sind in runden Klammern in Einheiten der letzten Stelle angegeben. Das Atom Ca (1) wurde in  $z/c = 1/3$  zur Fixierung des Ursprungs der Elementarzelle festgehalten. Die Werte in eckigen Klammern sind die Parameter, die sich aus der entsprechenden Transformation der Atomparameter der Verfeinerung in der Unterstrukturzelle P3<sub>1</sub>21 ergeben. Alle Atome besetzen die Punktlage 3 (a) und haben eine Besetzungsdichte von 1,0 in P3<sub>1</sub>.

sind. Zwei dieser O w—O (1) sind Kanten im Koordinationspolyeder um Kalzium und können daher als Wasserstoffbrücken ausgeschlossen werden. Die verbleibenden zwei O w—O (1)-Abstände entsprechen mit 2,78 Å ebenso wie ihr Winkel O (1)—O w—O (1) mit 160° der Geometrie von einem H<sub>2</sub>O-Molekül. Demnach kann bei Annahme einer gestreckten O—H...O-Bindung mit einem O—H-Abstand von 1,00 Å die Besetzung der Position 6 (c) mit  $x = 0,552$ ,  $y = 0,095$  und  $z = 0,916$  in der Unterstrukturzelle für das Wasserstoffatom angenommen werden. Die Berechnung der Bindungsstärken<sup>17</sup> ergibt dann: Ca...2,04; C...3,97; O (1)...2,25 bzw. 2,30; O (2)...1,73; O w...1,95.

Überstruktur

In der Überstrukturzelle bringt die Verfeinerung z. T. starke Abweichungen der interatomaren Abstände und Bindungswinkel gegenüber den Ergebnissen der Verfeinerung in der Unterstrukturzelle (vgl.

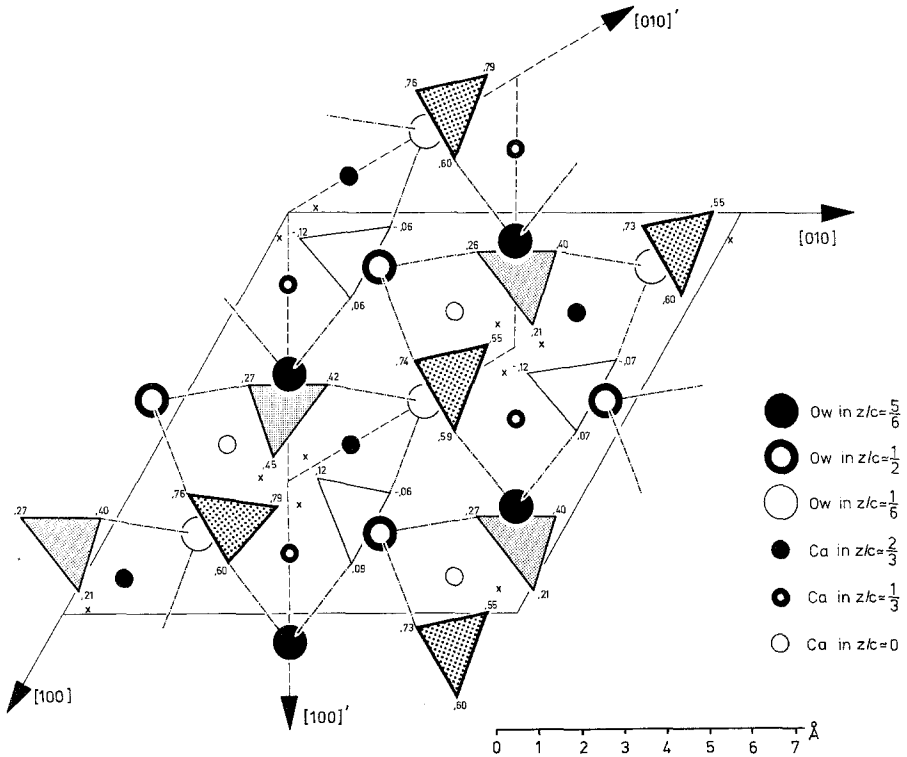


Abb. 1. Projektion der Kristallstruktur von  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  parallel  $[001]$ . Die Unterstrukturzelle ist strichliert eingezeichnet. Höhenangaben der Sauerstoffe der Karbonatgruppen selbst sind als Dreiecke dargestellt, die Wasserstoffbrücken strichpunktiert. Die unbesetzten Positionen von O(2) der Punktlage 6(c) in Raumgruppe  $P3_121$  sind in der Überstruktur mit  $\times$  gekennzeichnet

Tab. 5). Allerdings muß auf Grund der nur sehr schwachen und wenigen mit ausreichender Genauigkeit beobachtbaren Reflexe, die für die Vergrößerung der Elementarzelle verantwortlich sind, sowie auf Grund der starken Pseudosymmetrie angenommen werden, daß die rechnerisch ermittelten Standardabweichungen zu klein sind und die

Tabelle 4. *Interatomare Abstände (in Å) und Bindungswinkel (in °) für die Verfeinerung von  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  in  $\text{P3}_121$  (Unterstrukturzelle). Die O—O-Abstände des Ca-Koordinationspolyeders wurden nur unter 3,3 Å angegeben*

*Ca-Koordination*

Ca—O (1) = 2,473 (4) (2 ×)  
 Ca—O (1) = 2,439 (6) (2 ×)  
 Ca—O (2) = 2,460 (13) (1 ×)  
 Ca—O (2) = 2,407 (15) (1 ×)  
 Ca—O<sub>w</sub> = 2,490 (1) (2 ×)

O (1)—O (1) = 3,203 (6)  
 O (1)—O (2) = 2,192 (17)<sup>a</sup>  
 O (1)—O (2) = 2,901 (11)  
 O (1)—O (1) = 2,185 (7)<sup>a</sup>  
 O (1)—O<sub>w</sub> = 2,982 (7)  
 O (2)—O (2) = 2,742 (12)  
 O (2)—O<sub>w</sub> = 3,028 (17)  
 O (2)—O<sub>w</sub> = 3,258 (10)  
 O (2)—O<sub>w</sub> = 3,027 (17)

O (1)—Ca—O (1) = 81,4 (2)  
 O (1)—Ca—O (2) = 52,8 (3)  
 O (1)—Ca—O (2) = 72,9 (3)  
 O (1)—Ca—O (1) = 53,2 (3)  
 O (1)—Ca—O<sub>w</sub> = 74,4 (2)  
 O (2)—Ca—O (2) = 68,6 (5)  
 O (2)—Ca—O<sub>w</sub> = 75,4 (3)  
 O (2)—Ca—O<sub>w</sub> = 83,4 (3)  
 O (2)—Ca—O<sub>w</sub> = 76,4 (3)

*Karbonatgruppe*

C—O (1) = 1,281 (19)  
 C—O (1) = 1,261 (19)  
 C—O (2) = 1,321 (26)

O (1)—O (1) = 2,185 (7)<sup>a</sup>  
 O (1)—O (2) = 2,192 (12)<sup>a</sup>  
 O (1)—O (2) = 2,300 (13)

O (1)—C—O (1) = 119 (1)  
 O (1)—C—O (2) = 115 (1)  
 O (1)—C—O (2) = 126 (1)

*Sauerstoffe und Wasserstoffbrücken*

O (1)—Ca = 2,473 (4)  
 O (1)—Ca = 2,439 (6)  
 O (1)—C = 1,281 (19)<sup>b</sup>  
 O (1)—C = 1,261 (19)<sup>b</sup>

O (2)—Ca = 2,407 (15)  
 O (2)—Ca = 2,460 (13)  
 O (2)—C = 1,321 (26)

O<sub>w</sub>—Ca = 2,490 (4) (2 ×)  
 O<sub>w</sub>—O (1) = 2,874 (6) (2 ×)<sup>c</sup>

O (1)—O<sub>w</sub>—O (1) = 106 (1)

<sup>a</sup> Gemeinsame O—O-Kante zwischen Karbonatgruppe und Ca-Koordinationspolyeder.

<sup>b</sup> Jeweils nur eine Position besetzt.

<sup>c</sup> Wasserstoffbrücken.



Tabelle 5. Interatomare Abstände (in Å) und Bindungswinkel (in °) für die Verfeinerung von  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  in der Raumgruppe  $\text{P}\bar{3}_1$  (Überstrukturzelle). Die rechnerisch ermittelten Standardabweichungen wurden in runden Klammern angeführt, in eckigen die Abstände bei Verfeinerung in der Unterstrukturzelle ( $\text{P}\bar{3}_121$ )

$\text{Ca}(1)\text{---}0(1\text{---}1) = 2,53(2)$	$[2,473]$	$\text{Ca}(2)\text{---}0(1\text{---}3) = 2,37(2)$	$[2,473]$	$\text{Ca}(3)\text{---}0(1\text{---}1) = 2,36(3)$	$[2,439]$
$\text{Ca}(1)\text{---}0(1\text{---}2) = 2,47(3)$	$[2,473]$	$\text{Ca}(2)\text{---}0(1\text{---}4) = 2,59(2)$	$[2,473]$	$\text{Ca}(3)\text{---}0(1\text{---}2) = 2,42(3)$	$[2,439]$
$\text{Ca}(1)\text{---}0(1\text{---}3) = 2,41(2)$	$[2,439]$	$\text{Ca}(2)\text{---}0(1\text{---}5) = 2,63(3)$	$[2,439]$	$\text{Ca}(3)\text{---}0(1\text{---}5) = 2,45(2)$	$[2,473]$
$\text{Ca}(1)\text{---}0(1\text{---}4) = 2,38(3)$	$[2,439]$	$\text{Ca}(2)\text{---}0(1\text{---}6) = 2,49(4)$	$[2,439]$	$\text{Ca}(3)\text{---}0(1\text{---}6) = 2,44(3)$	$[2,473]$
$\text{Ca}(1)\text{---}0(2\text{---}1) = 2,39(3)$	$[2,460]$	$\text{Ca}(2)\text{---}0(2\text{---}2) = 2,37(3)$	$[2,460]$	$\text{Ca}(3)\text{---}0(2\text{---}3) = 2,52(3)$	$[2,460]$
$\text{Ca}(1)\text{---}0(2\text{---}1) = 2,46(3)$	$[2,407]$	$\text{Ca}(2)\text{---}0(2\text{---}2) = 2,45(3)$	$[2,407]$	$\text{Ca}(3)\text{---}0(2\text{---}3) = 2,50(3)$	$[2,407]$
$\text{Ca}(1)\text{---}0w(3) = 2,34(2)$	$[2,490]$	$\text{Ca}(2)\text{---}0w(1) = 2,50(2)$	$[2,490]$	$\text{Ca}(3)\text{---}0w(2) = 2,40(3)$	$[2,490]$
$\text{Ca}(1)\text{---}0w(3) = 2,50(3)$	$[2,490]$	$\text{Ca}(2)\text{---}0w(1) = 2,57(3)$	$[2,490]$	$\text{Ca}(3)\text{---}0w(2) = 2,64(3)$	$[2,490]$
$0w(1)\text{---}0(1\text{---}1) = 2,85(4)$	$[2,874]$	$0w(2)\text{---}0(1\text{---}3) = 2,96(4)$	$[2,874]$	$0w(3)\text{---}0(1\text{---}5) = 2,78(4)$	$[2,874]$
$0w(1)\text{---}0(1\text{---}2) = 2,69(3)$	$[2,874]$	$0w(2)\text{---}0(1\text{---}4) = 2,86(3)$	$[2,874]$	$0w(3)\text{---}0(1\text{---}6) = 3,09(3)$	$[2,874]$
$0(1\text{---}1)\text{---}0w(1)\text{---}0(1\text{---}2) = 109(1)$	$[106]$	$0(1\text{---}3)\text{---}0w(2)\text{---}0(1\text{---}4) = 109(1)$	$[106]$	$0(1\text{---}5)\text{---}0w(3)\text{---}0(1\text{---}6) = 101(1)$	$[106]$

angegebenen Fehler der interatomaren Abstände und Bindungswinkel zu gering eingeschätzt wurden.

Im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit konnte jedoch gezeigt werden, daß die Überstrukturzelle durch die Ordnung der Karbonatgruppe bedingt ist und damit gleichzeitig die Symmetrie nach  $P3_1$  erniedrigt wird.

### Infrarot-Absorptionsspektrum

Das Infrarot-Absorptionsspektrum von  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  wurde von einem Preßling mit KBr als Trägersubstanz auf einem rechnerge-

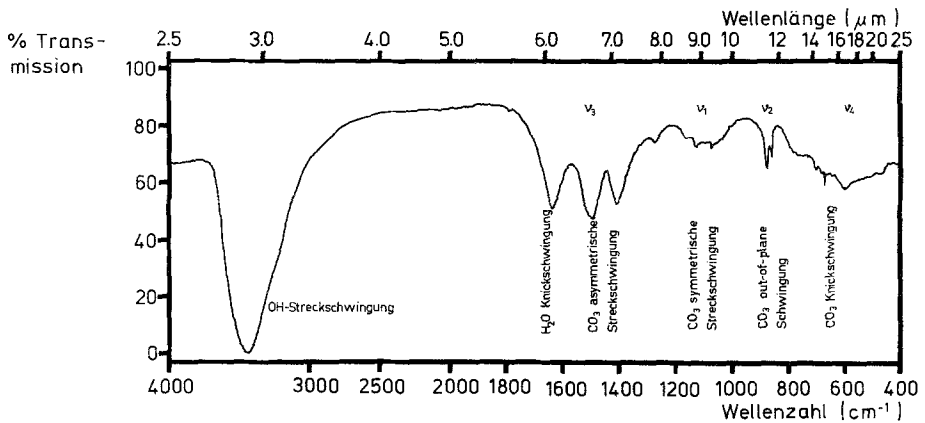


Abb. 2. Infrarot-Absorptionsspektrum von synthetischem Monohydrocalcit,  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (KBr-Preßling)

steuerten Infrarot-Spektrographen 580 B (Perkin-Elmer) gemessen und ist in Abb. 2 dargestellt. Die Banden bei  $3440 \text{ cm}^{-1}$  entsprechen der OH-Streckschwingung und bei  $1634 \text{ cm}^{-1}$  der  $\text{H}_2\text{O}$ -Knickschwingung. Die Schwingungen in der Karbonatgruppe ergeben vier prinzipiell verschiedene Absorptionsbanden, die bei  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  alle beobachtbar sind. Die Banden bei  $1492 \text{ cm}^{-1}$  und  $1405 \text{ cm}^{-1}$  wurden der asymmetrischen Streckschwingung ( $\nu_3$ ) zugeordnet, die bei  $855 \text{ cm}^{-1}$  und bei  $872 \text{ cm}^{-1}$  der „out-of-plane“-Schwingung ( $\nu_2$ ). Beide sind trotz deutlicher Aufspaltung scharf ausgebildet. Im Gegensatz dazu zeigen die symmetrische Streckschwingung ( $\nu_1$ ) zwischen  $1020$  und  $1160 \text{ cm}^{-1}$  sowie die Knickschwingung ( $\nu_4$ ) im Bereich von  $465$  bis  $750 \text{ cm}^{-1}$  sehr breite und mehrfach aufgespaltene Banden, was nicht zuletzt durch starke Fehlernordnungen in der Struktur hervorgerufen werden dürfte.

Auf Grund dieser Befunde ist bei der üblichen Zuordnung der Banden (vgl. z. B. <sup>18</sup>) in Übereinstimmung mit den Erwartungen aus

der Strukturbestimmung das Vorliegen von  $\text{H}_2\text{O}$  und nicht die Existenz einer  $\text{HCO}_3^-$ -Gruppe anzunehmen. Ein Absorptionsspektrum von Monohydrocalcit wurde von *Kohatsu* und *McCauley*<sup>9</sup> im Zusammenhang mit einem gefundenen C—O-Abstand von 1,367 Å (ohne Fehler) als Hinweis auf das Vorliegen einer  $\text{HCO}_3^-$ -Gruppe neben  $\text{OH}^-$  gedeutet, allerdings wurde von diesen Autoren weder das Spektrum selbst noch eine Zuordnung bzw. Lage der Banden angegeben. Ein publiziertes Absorptionsspektrum von  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ <sup>5</sup> (Material von einem Blasenstein eines Meerschweinchens) zeigt ein dem hier angegebenen vergleichbares IR-Spektrum.

### Dank

Herrn Prof. Dr. *J. Zemann* gilt mein Dank für zahlreiche Diskussionen, Herrn Doz. Dr. *F. Pertlik* für mannigfache Hilfe. Herr Doz. Dr. *A. Beran* war mir bei IR-Untersuchungen behilflich, Herr Dr. *K. Mereiter* bei der Bestimmung der Gitterkonstanten. Herr Prof. Dr. *F. Lippmann* stellte freundlicherweise sein Originalmaterial zur Verfügung. Es wurden Rechenprogramme von *G. Sheldrick* (SHELX-76) und *C. T. Prewitt* (SFLS-5) verwendet, die von den Herren Dr. *R. Fischer* und Dr. *K. Mereiter* für eine CYBER-73 adaptiert wurden. Rechenzeit stellte das Interuniversitäre Rechenzentrum Wien zur Verfügung. Der Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Arbeiten unterstützte diese Arbeit (Projekt Nr. 3735).

### Literatur

- <sup>1</sup> *Sapozhnikov, D. G., Tsvetkov, A. I.*, Dokl. Akad. Nauk. SSSR **124**, 131 (1959).
- <sup>2</sup> *Semenov, E. I.*, Crystallography **9**, 88 (1964).
- <sup>3</sup> *Fischbeck, R., Müller, G.*, Contrib. Min. Petr. **33**, 87 (1971).
- <sup>4</sup> *Taylor, G. F.*, Amer. Min. **60**, 690 (1975).
- <sup>5</sup> *Skinner, H. C. W., Osbaldiston, G. W., Wilner, A. N.*, Amer. Min. **62**, 273 (1977).
- <sup>6</sup> *Kinsman, D. J. J., Holland, H. D.*, Geochim. Cosmochim. Acta **33**, 1 (1969).
- <sup>7</sup> *McCauley, J. W., Roy, R.*, Amer. Min. **59**, 947 (1974).
- <sup>8</sup> *Lippmann, F.*, Naturwiss. **46**, 553 (1959).
- <sup>9</sup> *Kohatsu, I., McCauley, J. W.*, Amer. Min. **58**, 1102 (1973).
- <sup>10</sup> *Effenberger, H.*, Sixth European Crystallographic Meeting, Barcelona, Spain, Gráf. Salas, 107 (1980).
- <sup>11</sup> *Hull, H., Turnbull, A. G.*, Geochim. Cosmochim. Acta **37**, 685 (1973).
- <sup>12</sup> International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. IV. Birmingham: The Kynoch Press. 1974.
- <sup>13</sup> *Dickens, B., Brown, W. E.*, Inorg. Chem. **9**, 480 (1970).
- <sup>14</sup> *Dickens, B., Brown, W. E.*, Inorg. Chem. **8**, 2093 (1969).
- <sup>15</sup> *Effenberger, H.*, N. Jb. Miner. Abh. **136**, 326 (1979).
- <sup>16</sup> *Effenberger, H.*, N. Jb. Miner. Mh. **1980**, 353 (1980).
- <sup>17</sup> *Brown, I. D., Wu, K. K.*, Acta Cryst. **B32**, 1957 (1976).
- <sup>18</sup> *White, W. B.*, in: The Infrared Spectra of Minerals (*Farmer, V. C.*, Hrsg.), S. 227. Dorking, Surrey: Adlard & Son, Ltd., Bartholomew Press. 1974.