

Die Kristallstruktur des Koenenits, eine Doppelschichtstruktur mit zwei inkommensurablen Teilgittern

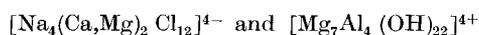
Von R. ALLMANN, H.-H. LOHSE und E. HELNER

Mineralogisches Institut der Universität Marburg/Lahn

(Eingegangen am 7. April 1966)

Abstract

Koenenite $4\text{NaCl} \cdot 4(\text{Mg,Ca})\text{Cl}_2 \cdot 5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{Al}(\text{OH})_3$ is built up of two trigonal substructures:



(space group $R\bar{3}m$ and $P\bar{3}m1$ respectively). In direction of the common c axis ($c = 3 \cdot 10.88 \text{ \AA}$ or $c = 10.88 \text{ \AA}$ respectively) NaCl-like chlorine double layers ($a_{\text{Cl}} = 4.072 \text{ \AA}$) alternate with brucite-like OH double layers ($a_{\text{OH}} = 3.052 \text{ \AA}$). All possible octahedral sites are randomly occupied by the metal ions. The Cl double layers have the following rhombohedral sequence: $-BC-AB-CA-BC-$. Evidence of a common supercell could not be found. The $[100]$ directions of both subcells form an angle of $28.3 \pm .1^\circ$. The distances Me–Cl and Me–OH are 2.79 \AA and 2.02 \AA respectively, the distances between the layers are Cl–Cl = 3.02 \AA , OH–OH = 1.99 \AA and Cl–OH = 2.94 \AA . The double layers of both lattices are held together by their opposite charge and by hydrogen bonds. The reliability index for 215 independent structure factors is $R = 0.056$.

Auszug

Koenenit $4\text{NaCl} \cdot 4(\text{Mg,Ca})\text{Cl}_2 \cdot 5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{Al}(\text{OH})_3$ besteht aus zwei trigonalen Teilstrukturen mit der chemischen Zusammensetzung: $[\text{Na}_4(\text{Ca,Mg})_2\text{Cl}_{12}]^{4-}$ bzw. $[\text{Mg}_7\text{Al}_4(\text{OH})_{22}]^{4+}$. In Richtung der gemeinsamen c -Achse ($c = 10,88 \text{ \AA}$ bzw. dem Dreifachen davon) wechseln NaCl-ähnliche Chlอร์ดoppelschichten ($a_{\text{Cl}} = 4,072 \text{ \AA}$, $R\bar{3}m$) und Brucit-ähnliche OH-Doppelschichten ($a_{\text{OH}} = 3,052 \text{ \AA}$, $P\bar{3}m1$) miteinander ab. Sämtliche vorhandenen Oktaederplätze sind statistisch mit den zur Verfügung stehenden Metallionen besetzt. Die Cl-Doppelschichten haben folgende rhomboedrische Abfolge: $-BC-AB-CA-BC-$. Hinweise für eine gemeinsame Überzelle fehlen. Die $[100]$ -Richtungen der beiden Teilgitter schließen einen Winkel von $28,3 \pm 0,1^\circ$ ein. Die Abstände Me–Cl und Me–OH betragen $2,79$ bzw. $2,02 \text{ \AA}$, die Schichtabstände Cl–Cl = $3,02 \text{ \AA}$, OH–OH = $1,99 \text{ \AA}$ und Cl–OH = $2,94 \text{ \AA}$. Die Doppelschichten der beiden Teilgitter

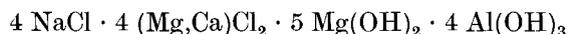
werden durch deren verschiedene elektrostatische Ladung und zum Teil durch Wasserstoffbrücken zusammengehalten. Der Zuverlässigkeitsindex für 215 unabhängige Strukturfaktoren beträgt $R = 0,056$.

Über Vorkommen, Eigenschaften und chemische Formel

Koenenit ist ein semisalinäres Mineral der deutschen Zechsteinsalzlagerstätten (KÜHN, 1951, 1961). Grobkristallin tritt er mit scheiben-, tonnen- und schüppchenförmigem Habitus in Klüften des grauen Salztons und des Anhydrits auf, wo er vorzugsweise mit Steinsalz, Sylvin und Bischofit vergesellschaftet ist. Feinkristallin kommt er in Kalisalzen und Salztönen vor. Bei der Aufbereitung solcher Kalisalze wirkt er als Schlamm bildner (LOHSE, 1957, 1961; KÜHN, 1962).

Die trigonalen Kristalle sind sehr leicht plastisch deformierbar sowie parallel zur Basisfläche (0001) spaltbar und translätierbar. Daher findet man auch nur selten für Röntgenuntersuchungen geeignete, d. h. unverbogene Einkristalle. Die Härte beträgt ungefähr 1–1,5, die Dichte $2,15 \pm 0,1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Dieser Dichtewert wurde mit dem für diese Strukturuntersuchung verwendeten Ca-haltigen Koenenit von Bergmannsseggen (Grube der Wintershall-AG bei Lehrte, Hannover) gemessen. Der für den Ca-freien Koenenit von Justus I bei Volpriehausen im Solling von RINNE (1902) bestimmte Wert von $1,98 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ist sicherlich zu klein und ist höchstwahrscheinlich die Dichte des Umwandlungsproduktes I des Koenenits, für die $2,00 \pm 0,05$ gefunden wurde (LOHSE, 1963). Die Brechungszahlen liegen im Mittel bei $n_o = 1,55$, $n_e = 1,58$. Durch geringe Eisenbeimengungen schwankt die Farbe zwischen farblos über gelblich zu braunrot.

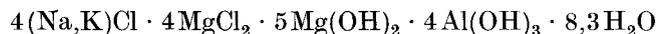
Für die Strukturaufklärung wurde die vereinfachte Formel



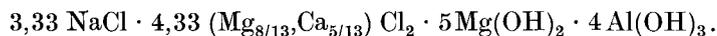
verwendet¹.

KÜHN (1961) hat aus seinen Analysen folgende Formeln abgeleitet:

a) für den Ca-freien Koenenit von Justus I (alte Proben):



b) für den Ca-haltigen Koenenit von Bergmannsseggen (frische Proben):



¹ Der Ersatz von $\frac{1}{3} \text{ Ca}^{2+}$ durch $\frac{2}{3} \text{ Na}^+$ in der Formel b) von KÜHN (1961) fällt weder röntgenographisch noch bezüglich der Dichte ins Gewicht.

Die 8,3 H₂O, die an den alten Proben von Justus I ermittelt wurden, sind als anhaftende Feuchtigkeit zu bewerten. Wegen der Vergesellschaftung des Koenenits mit Steinsalz wurden die 4 NaCl ursprünglich als Verunreinigung angesehen (RINNE, 1902; KÜHN, 1951). HARDER (1957) konnte erstmals zeigen, daß die 4 NaCl zum Koenenitgitter gehören. Aus den angegebenen Formeln folgt (OH):Cl = 22:12 = 1,83. Ein Mittelwert von fünf in der Literatur aufgefundenen Analysen² ergibt $1,80 \pm 0,05$ (LOHSE, 1963a). Wie unten gezeigt wird, ist das (OH):Cl-Verhältnis durch die Struktur bestimmt und muß $1,78 \pm 0,01$ betragen.

Die 4 NaCl und ein Teil des (Mg,Ca)Cl₂ lassen sich durch Wasserbehandlung leicht entfernen, wobei sich eine neue Phase bildet. Nach LOHSE (1963) handelt es sich um das hexagonale „Umwandlungsprodukt I“: $2\text{MgCl}_2 \cdot 5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($a = 3,07 \text{ \AA}$, $c = 15,50 \text{ \AA}$) mit Übergängen zu $3\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{Al}(\text{OH})_3$ (siehe auch ALLMANN und LOHSE, 1966).

Natürlich vorkommender Koenenit ist hygroskopisch, was auf geringen Beimengungen von zusätzlichem MgCl₂ (Bischofit) zu beruhen scheint. Da Luftfeuchtigkeit den Koenenit in kurzer Zeit zerstört, ist es zweckmäßig, diesen in absolutem Alkohol zu waschen. Durch diese Behandlung wird der Bischofit weggelöst, der Koenenit selbst wird nicht angegriffen. Auch gegen mechanische Beanspruchung sind Koenenitkristalle empfindlich. Nach längerem Mörsern tritt NaCl als eigene Phase auf (LOHSE und BURZLAFF, 1960). Dies läßt sich durch Pulveraufnahmen gut verfolgen: Mit zunehmender Mörserzeit treten neben den Koenenitlinien (vgl. Tab.2) NaCl-Linien auf; die Koenenitlinien selbst werden diffuser und schwächer.

Über die Bestimmung der Elementarzelle

Figur 1 zeigt eine Drehaufnahme um [001] mit CuK α -Strahlung. Darauf sind die Gittergeraden 2. Art („row-lines“) des Bernal-Rasters gut zu verfolgen. Legt man $c = 3 \times 10,88 \text{ \AA}$ zugrunde, so treten in den einzelnen „Stäben“ alle Reflexe entweder nur mit $l = 3n$ (so der 2., 3. und 5. Stab) oder mit $l \neq 3n$ auf (so der 1. und 4. Stab), wie das bei rhomboedrischen Gittern der Fall sein muß. Die Drehaufnahme läßt sich aber nicht mit Hilfe eines einfachen rhomboedrischen bzw. hexagonalen Gitters indizieren. Aus den Weissenberg-Aufnahmen ergibt sich, daß der Kristall des Koenenits aus zwei Teilgittern aufgebaut ist,

² Zu den aufgefundenen Analysen wurden vier Moleküle NaCl hinzugezählt, falls die Autoren diese nicht mit berücksichtigt hatten.

die um einen Winkel von $\delta = 28,3^\circ \pm 0,1^\circ$ gegeneinander verdreht sind. Zum Teilgitter I gehören der 1., 3., 4., 6., 8. usw. Gitterstab auf der Drehaufnahme. Die Indizierung kann durchgeführt werden mit folgender Abmessung der rhomboedrischen Elementarzelle (in hexagonaler Aufstellung):

$$a_1 = 4,072 \pm 0,002 \text{ \AA}, c = 32,64 \pm 0,015 \text{ \AA}.$$

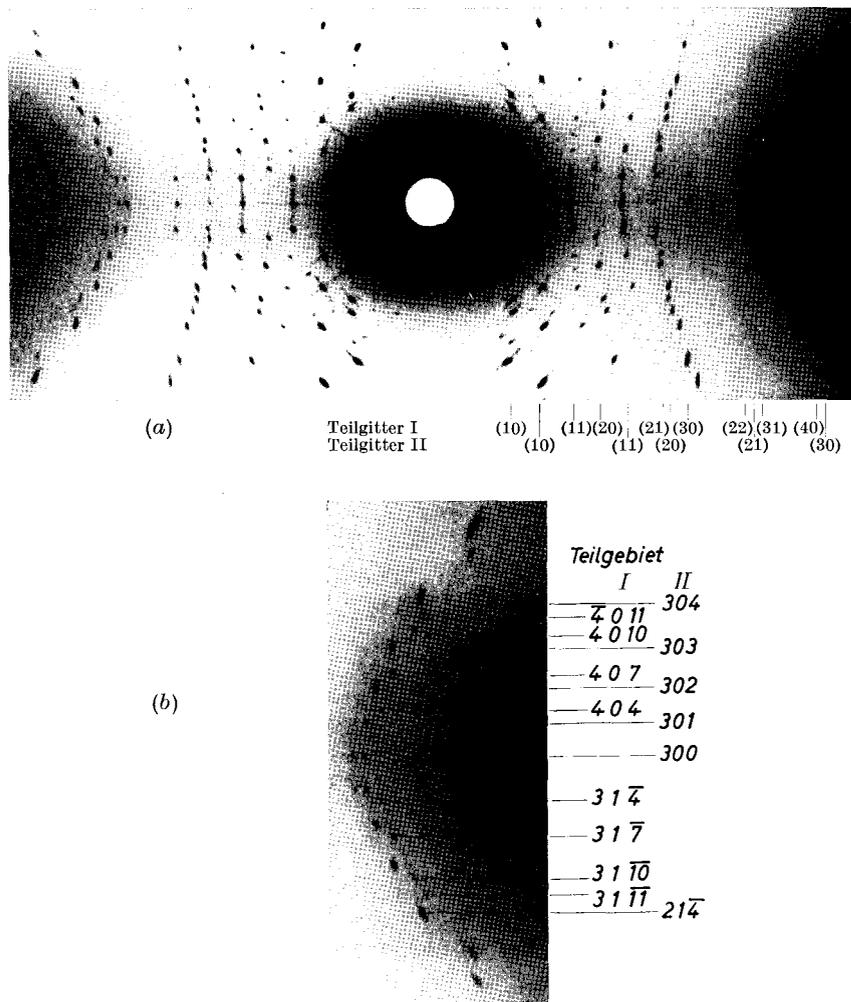


Fig. 1. Drehaufnahme eines Koenitkristalls von Bergmannsseggen um [001]. CuK α -Strahlung. Die Gitterstäbe (hk) und einige Schichtlinien der beiden Teilgitter sind markiert

Die 2., 5., 7. usw. Gittergerade gehören einem einfachen trigonalen Gitter mit den Abmessungen

$$a_{\text{II}} = 3,052 \pm 0,002 \text{ \AA}, \quad c = 10,88 \pm 0,005 \text{ \AA}$$

an. Wegen des Verhältnisses $a_{\text{I}}:a_{\text{II}}$ fallen die Stäbe $(40\bar{4}l)_{\text{I}}$ und $(30\bar{3}l)_{\text{II}}$ nahezu zusammen (Fig. 1).

Es ist schwierig, eine hinreichend kleine gemeinsame Zelle zu finden, wenn man das Achsenverhältnis $a_{\text{I}}^2:a_{\text{II}}^2 = 4,072^2:3,052^2 = 1,78 \pm 0,01$ und den Wert von $\delta = 28,3^\circ \pm 0,1^\circ$ als Verdrehungswinkel der beiden Teilgitter berücksichtigt³. HARDER (1957) hat eine gemeinsame trigonale Zelle mit $a = 16,12 \text{ \AA}$ und $c = 10,88 \text{ \AA}$ angenommen; a_{I} ist in dieser Zelle $\frac{1}{4}[100]$ und $a_{\text{II}} = \frac{1}{3}[210]$. Daraus ergibt sich $a_{\text{I}}^2:a_{\text{II}}^2 = 27:16 = 1,687$ und $\delta = 30^\circ$ ⁴. Daher kann diese gemeinsame Zelle nur als eine grobe Näherung angesehen werden, die außerhalb der Fehlergrenzen liegt; abgesehen davon muß HARDERS Wert für c verdreifacht werden. Innerhalb der ermittelten Fehlerintervalle für $a_{\text{I}}^2:a_{\text{II}}^2$ und δ wurden rein rechnerisch nur die beiden folgenden trigonalen Zellen mit $a < 70 \text{ \AA}$ als mögliche gemeinsame Zellen des Koenenitgitters gefunden (siehe Fig. 2):

1. $a = 34,72 \text{ \AA}$ $c = 32,64 \text{ \AA}$ $a_{\text{I}} = \frac{1}{73} [8 \bar{1} 0]$ $a_{\text{II}} = \frac{1}{129} [13.5.0]$ $\delta = 28,24^\circ$ $a_{\text{I}}^2:a_{\text{II}}^2 = 129:73 = 1,767$	2. $a = 67,14 \text{ \AA}$ $c = 32,64 \text{ \AA}$ $a_{\text{I}} = \frac{1}{271} [10.\bar{9}.0]$ $a_{\text{II}} = \frac{1}{271} [1 0 0]$ $\delta = 28,26^\circ$ $a_{\text{I}}^2:a_{\text{II}}^2 = 484:271 = 1,786$
Raumgruppe: $R\bar{3}$	Raumgruppe: $P\bar{3}$

Es wurden jedoch keine Überstrukturreflexe festgestellt, die eine dieser Möglichkeiten für eine gemeinsame Zelle bestätigt hätten. Deshalb läßt sich auch keine Beziehung zwischen den Anfangspunkten der beiden Teilgitter angeben.

³ Bei Änderung der Aufstellung kann δ natürlich ebenso $31,7^\circ$ betragen. Bei unserer gewählten Indizierung muß der Kristall aber um $28,3^\circ$ im positiven Sinne in einem Rechtssystem um $[001]$ gedreht werden, damit $[100]_{\text{h}}$ in $[100]_{\text{r}}$ übergeht.

⁴ Diese Zelle ist in Fig. 3 von LOHSE *et al.* (1963) angenommen.

Im Verlauf der weiteren Untersuchung wurde daher davon abgesehen, die Strukturbestimmung mit einer gemeinsamen Zelle durchzuführen. Trotz Beibehaltung der beiden Teilgitter konnte die Struktur aufgeklärt werden. In Tab. 1 sind die d -Werte der Interferenzlinien einer Pulveraufnahme von unzersetztem Koenenit aufgeführt und

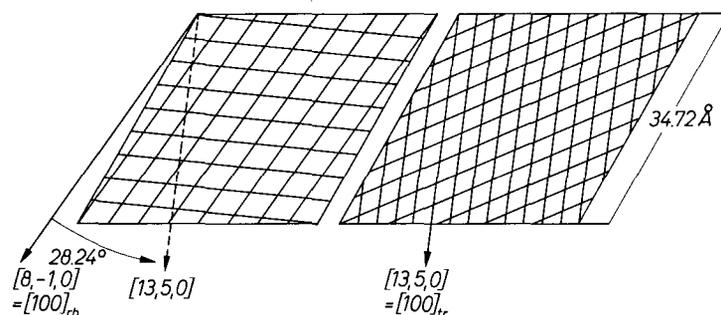


Fig. 2. Lage der beiden Teilgitter in der kleinsten möglichen gemeinsamen Überzelle mit $a = 34,72 \text{ \AA}$

Tabelle 1. *Guinier-Aufnahme des Koenenits von Bergmannsseen*
(Leicht zerrieben, $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung.) Die Indizierung erfolgte getrennt für beide Teilgitter (siehe Text)

d	$I_{\text{gesch.}}$	I		II		d	$I_{\text{gesch.}}$	I		II		d	$I_{\text{gesch.}}$	I		II	
		h k · l	h k l	h k · l	h k l			h k · l	h k l	h k · l	h k l						
10,8 Å	25	0 0 · 3	0 0 1	2,57 Å	35		1 0 1					1,70 Å	5	0 1 · 17			
5,43	100	0 0 · 6	0 0 2	2,35	25	1 0 · 10	1 0 2						5	2 0 · 5			
3,62	17	0 0 · 9	0 0 3	2,28	23	0 1 · 11						1,65	5	0 2 · 7			
3,49	5	1 0 · 1		2,14	17		1 0 3					1,55	5	0 0 · 21	0 0 7		
3,44	10	0 1 · 2		2,04	50	1 1 · 0							5	0 2 · 10			
3,23	10	1 0 · 4		1,99	36	1 1 · 3						1,53	25			1 1 0	
3,05	5	0 1 · 5		1,94	5	0 1 · 14						1,51	17	2 0 · 11	1 1 1		
2,82	25	1 0 · 7		1,90	5		1 0 4					1,50	10			1 0 6	
2,73	5	0 0 · 12	0 0 4	1,80	5	0 0 · 18	0 0 6					1,49	10			1 1 2	
2,64	10		1 0 0	1,73	5	0 2 · 4						1,41	10	2 0 · 14			

getrennt nach den beiden Teilgittern indiziert. Alle bisher in der Literatur wiedergegebenen Pulverdiagramme von Koenenit stammen in Wirklichkeit von Umwandlungsprodukten des Koenenits.

Zur Messung und Korrektur der Röntgenintensitäten

Erst nach längerem Suchen wurde ein unverbogenes, dicktafeliges, hellgelbes Bruchstück eines Koenenit-Einkristalls gefunden, das relativ scharfe Reflexe gab (0,24 mm Dicke, 0,2–0,3 mm Durchmesser). An dem Bruchstück waren nur die Basisflächen $\{0001\}$ ausgebildet. Dieser Kristall wurde um $[001]$ drehbar aufgesetzt. Die Intensitäten wurden auf einem Einkristallgoniometer mit monochromatischer $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung⁵ nach der equi-inclination-Weissenberg-Methode manuell gemessen.

⁵ $\lambda (\text{CuK}\alpha_1) = 1,54051 \text{ \AA}$.

sen. Bei feststehendem Szintillationszähler wurde der Kristall durch die Reflexionsstellung gedreht. Es konnten 2θ -Werte bis 140° und μ -Werte bis 50° eingestellt werden. In diesem Bereich lagen von allen 204 beobachtbaren unabhängigen Reflexen (76 des trigonalen und 128 des rhomboedrischen Gitters) nur drei unter der Beobachtungsgrenze; diese sind in Tab. 3 mit $< F_{\min}$ angegeben. Bei diesen Messungen wurde auch die Stellung des Kristalls bei maximaler Intensität neu bestimmt; daraus konnte der Winkel $\delta = 28,3^\circ$ zwischen den beiden Teilgittern mit einem Fehler von $\pm 0,1^\circ$ bestimmt werden.

Wegen der vorhandenen 3-zähligen Achse konnten von jedem Reflex drei bzw. sechs verschiedene Meßwerte erhalten werden. Diese wurden vor Berechnung der Strukturaktoren gemittelt, wodurch der Meßfehler klein gehalten werden konnte. Die Standardabweichungen der Intensitätsmittelwerte liegen bei 10% für die mittleren und stärkeren Reflexe; für die schwächeren Reflexe steigen die Meßfehler bis 30% an. Für die Strukturaktoren (in Tab. 3) ist also mit einem Meßfehler von ungefähr 5–10% zu rechnen. Dieser Wert wird durch den endgültigen R -Wert bestätigt. Außerdem wurden noch elf (000 l)-Reflexe bei stehendem Kristall gemessen und über Präzessions-Aufnahmen an die anderen Reflexe angeglichen. Diese elf Werte wurden bei der Verfeinerung nicht mit benutzt.

Die gefundene Symmetrie der beiden reziproken Teilgitter ist etwas größer, als es die für beide gleiche Laue-Gruppe $\bar{3}m$ erfordert: nicht nur für die Reflexe hkl , sondern für alle Reflexe hkl mit $h-k=3n$ stimmen $F(hkl)$ und $F(hk\bar{l})$ überein. In den Tabellen 3b und 3c fehlen deshalb auch für die Gitterstäbe $30l$ die Reflexe mit negativen l -Indices. Die Intensitätsfolge stimmt sowohl für die Gitterstäbe mit $h-k=3n$ einerseits, als auch für die Gitterstäbe mit $h-k \neq 3n$ andererseits überein.

Wie schon oben erwähnt wurde, konnten keine Hinweise auf eine gemeinsame Zelle gefunden werden. Deshalb wurde die weitere Strukturbestimmung unter der Annahme zweier sich durchdringender Teilstrukturen vorgenommen (Tab. 2). Das bedeutet, daß nur zu den Intensitäten der (000 l)-Reflexe beide Gitter gemeinsam beisteuern; bei allen anderen Reflexen befindet sich jeweils nur ein Teilgitter in Reflexionsstellung.

Zur Berechnung der angegebenen Teildichten wurde $Me_{Cl} = \frac{1}{9}(6Na + 2Ca + 1Mg)$ und $Me_{OH} = (\frac{1}{11}7Mg + 4Al)$ gesetzt. Die berechnete Dichte des Koenenits von Bergmannssegen ist gleich der Summe dieser Teildichten $2,162 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Dieser Wert stimmt gut mit dem der ge-

messenen Dichte ($2,15 \pm 0,01 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) überein. Die Röntgengichte des Ca-freien Koenenits beträgt $2,124 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Der Massenschwächungs-Koeffizient zur Berechnung des Absorptionsfaktors beträgt für den kalziumhaltigen Koenenit und für $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung $\mu = 127 \text{ cm}^{-1}$. Dieser Wert wurde aus den μ/ρ -Werten der International Tables, Band III, 1962, Tab. 3.2.2A berechnet. Da durch die Mittelung der Intensitätswerte der Einfluß der unregelmäßigen Kristallbegrenzung (Kristallformfaktor) schon weitgehend ausgeglichen wird, wurde die Absorptionskorrektur für eine Kugel mit $\mu \cdot R = 1,5$ ($R \sim 0,12 \text{ mm}$) angewandt. Diese entspricht mit maximal 3% Abweichung einer Exponentialfunktion nach $(\sin^2\theta)/\lambda^2$ und äußert sich praktisch nur in einer Anhebung des allgemeinen Temperaturfaktors B um $0,70 \text{ \AA}^2$.

Die Kristallstruktur-Analyse

Aus der Metrik der Elementarzellen und der chemischen Formel des Koenenits ergeben sich folgende Hinweise für eine Strukturbestimmung:

1. Die Gitterkonstante a des rhomboedrischen Teilgitters ($a_{\text{I}} = 4,072 \text{ \AA}$) entspricht dem Cl—Cl-Abstand in der NaCl-Struktur $a/\sqrt{2} = 3,98 \text{ \AA}$. Die Gitterkonstante a des trigonalen Teilgitters ($a_{\text{II}} = 3,052 \text{ \AA}$) andererseits entspricht dem OH—OH-Abstand in der Struktur des Brucits $= a = 3,13 \text{ \AA}$.

2. Das Anionenverhältnis in Koenenit $\text{NaCl} \cdot 4\text{MgCl}_2 \cdot 5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{Al}(\text{OH})_3$ beträgt $\text{OH}:\text{Cl}^- = 22:12 = 1,83$; es ist im Rahmen des Analysenfehlers gleich dem Verhältnis der Elementarmaschen der Teilgitter. Diese werden durch die a -Vektoren aufgespannt und ihr Verhältnis beträgt $4,072^2:3,052^2 = 1,78$.

Tabelle 2. *Aufspaltung der Formel des Koenenits auf zwei Teilgitter*
Koenenit⁶: $4\text{NaCl} \cdot 4(\text{Mg}_{\frac{2}{3}}\text{Ca}_{\frac{1}{3}})\text{Cl}_2 \cdot 5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{Al}(\text{OH})_3$

Cl-Teilgitter:	OH-Teilgitter:
$[\text{Na}_4(\text{Ca}_{\frac{2}{3}}\text{Mg}_{\frac{1}{3}})_2\text{Cl}_{12}]^{4-}$	$[\text{Mg}_7\text{Al}_4(\text{OH})_{22}]^{4+}$
Raumgruppe: $R\bar{3}m$	$P\bar{3}m1$
$a: 4,072 \pm 0,002 \text{ \AA}$	$3,052 \pm 0,002 \text{ \AA}$
$c: 3 \cdot (10,88 \pm 0,005 \text{ \AA})$	$10,88 \pm 0,005 \text{ \AA}$
$V: 3 \cdot (156,2 \text{ \AA}^3)$	$87,76 \text{ \AA}^3$
Zellinhalt: 3MeCl_2	$1\text{Me}(\text{OH})_2$
Teildichte: $1,040 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$1,122 \text{ g/cm}^{-3}$

⁶ Die hier wiedergegebene chemische Formel gilt für den Ca-haltigen Koenenit von Bergmannsseen, der für die vorliegenden Untersuchungen verwendet wurde.

3. Der Koenenit enthält genau doppelt so viel ($12 + 22 = 34$) Anionen wie Kationen ($4 + 4 + 5 + 4 = 17$) und läßt sich deshalb als eine, wenn auch kompliziert aufgebaute, AB_2 -Schichtstruktur interpretieren.

Es lag daher nahe, für das rhomboedrische Teilgitter NaCl-ähnliche Cl-Doppelschichten und für das trigonale Teilgitter brucitähnliche OH-Doppelschichten anzunehmen, in denen alle Oktaederlücken mit den zur Verfügung stehenden Metallionen besetzt sind. Die kleineren Kationen ($7\text{Mg} + 4\text{Al}$) gehören dabei dem OH-Teilgitter, die größeren [$4\text{Na} + 2(\text{Ca},\text{Mg})$] dem Cl-Teilgitter an (siehe Tab. 2).

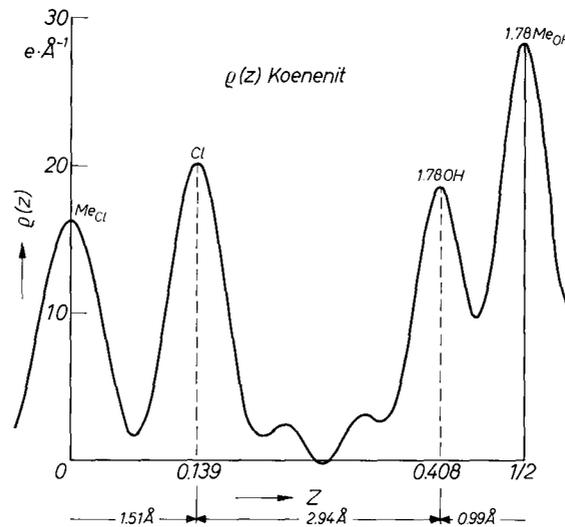


Fig. 3. Eindimensionale Fouriersynthese $\varrho(z)$ des Koenenits bezogen auf die Grundfläche des Cl-Teilgitters ($a = 4,07 \text{ \AA}$)

Aus einer eindimensionalen Pattersonsynthese und einer anschließenden Fouriersynthese (Fig. 3), welche mit Hilfe der $(00l)$ -Reflexe berechnet wurde (Tab. 3a) konnten die z -Parameter der einzelnen Schichten bestimmt werden. Bezogen auf $c = 10,88 \text{ \AA}$ kommen in einer Zelle gerade eine Cl- und eine OH-Doppelschicht vor. Wählt man für die Me_{Cl} -Atome den Parameter $z = 0$, so ergeben sich folgende Parameter:

Me_{Cl}	in $z = 0$
Cl	in $z = \pm 0,139$
OH	in $z = \pm 0,408$
Me_{OH}	in $z = 1/2$.

Aus Symmetriegründen müssen die Kationen auf Punktlagen mit der Punktsymmetrie $\bar{3}$ und die Anionen auf Punktlagen mit der Punktsymmetrie 3 liegen. Aus der Verfeinerung folgen als endgültige Parameter die Werte in Tab. 4. Mit diesen Parametern wurden folgende R -Werte erhalten:

$$\begin{aligned} 11 (000l)\text{-Reflexe} & R = 5,8\% \\ 76 (\text{OH})\text{-Reflexe} & R = 5,1\% \text{ (trigonales Teilgitter)} \\ 128 \text{ Cl-Reflexe} & R = 5,9\% \text{ (rhomboedrisches Teilgitter)} \\ \hline 215 \text{ Reflexe insgesamt} & R = 5,6\% \end{aligned}$$

Tabelle 3a. Vergleich der berechneten und beobachteten (0001)-Reflexe des Koenenits
Indizierung bezogen auf $a = 10,88 \text{ \AA}$, $K = 57,8$, $K' = 1,78 \cdot 57,8$

1	F _o	F _c (gesamt)	K·F _c (Cl)	K'·F _c (OH)	1	F _o	F _c (gesamt)	K·F _c (Cl)	K'·F _c (OH)
0	-	5640	2760	2880	6	861	822	853	- 31
1	560	- 565	1957	-2522	7	922	871	1073	- 202
2	1923	1947	314	1633	8	1202	1182	756	426
3	1380	-1500	- 791	- 709	9	341	- 328	221	- 549
4	579	- 629	- 717	88	10	436	396	- 160	556
5	279	221	93	128	11	810	- 688	- 216	- 472

Tabelle 3b. Vergleich der beobachteten und berechneten Reflexe der Cl-Teilstruktur des Koenenits
($K = 57,8$)

h k l	F _o	K·F _c	h k l	F _o	K·F _c	h k l	F _o	K·F _c	h k l	F _o	K·F _c	h k l	F _o	K·F _c
1 0 -32	300	293	1 1 12	348	-361	0 2 25	349	360	3 0 0	664	696	1 3 -5	158	-109
-29	< 30	7	15	80	98	28	487	481	3	521	528	- 2	126	-103
-26	264	-271	18	606	592	31	363	352	6	164	155	1	106	100
-23	200	-214	21	788	765	2 1 -32	158	177	9	164	-142	4	340	350
-20	243	272	24	567	555	-29	< 30	5	12	186	-164	7	435	456
-17	908	962	27	146	169	-26	149	-144	15	64	64	10	341	345
-14	1370	1385	30	105	-116	-23	119	-109	18	517	332	13	123	111
-11	1115	1110	0 2 -32	260	226	-20	149	155	21	454	436	16	93	- 72
- 8	215	166	< 30	- 1	-17	511	502	27	24	334	323	19	112	- 92
- 5	652	-754	-26	210	-197	-14	683	679	2 2 0	520	524	4 0 -17	167	229
- 2	682	-780	-23	160	-151	-11	529	523	3	426	399	-14	266	303
1	312	234	-20	204	202	- 8	126	123	6	134	121	-11	206	234
4	1464	1457	-17	765	677	- 5	225	-215	9	126	-102	- 8	68	64
7	1864	1891	-14	958	931	- 2	211	-206	12	146	-118	- 5	76	- 76
10	1263	1313	-11	767	725	4	623	619	15	57	53	- 2	94	- 72
13	335	322	- 8	180	157	7	815	806	18	231	257	1	89	82
16	309	-337	- 5	344	-341	10	647	601	21	308	336	4	303	270
19	349	-368	1	237	213	13	196	180	24	238	251	7	381	351
22	38	40	4	873	881	16	172	-145	1 3 -23	69	- 52	10	306	267
25	430	479	7	1148	1143	19	209	-174	22	40	31	13	30	30
28	659	634	10	853	839	22	40	31	-20	137	99	16	60	- 48
31	415	460	13	234	241	25	274	277	-17	381	295	3 2 -5	64	- 51
1 1 0	1311	1443	16	212	-206	28	351	369	-14	438	393	- 2	66	- 48
3	1083	1070	19	245	-248	31	303	272	-11	332	302	1	70	69
6	313	269	22	41	35				- 8	92	78	4	185	211
9	346	-336												

Tabelle 3c. Vergleich der beobachteten und berechneten Reflexe der OH-Struktur des Koenenits
($K' = 1,78 \cdot 57,8$)

h k l	F _o	K'·F _c	h k l	F _o	K'·F _c	h k l	F _o	K'·F _c	h k l	F _o	K'·F _c
1 0 -10	62	83	1 0 10	286	294	0 2 -4	950	944	2 1 -4	658	667
- 9	66	- 60	1 1 0	1249	1363	- 3	1026	-1004	- 3	702	- 702
- 8	195	132	2	1164	-1240	- 2	900	896	- 2	620	629
- 7	278	- 347	2	893	925	0	622	- 650	- 1	462	- 473
- 6	781	710	3	368	- 550	0	323	364	0	292	295
- 5	1233	-1153	4	235	250	1	135	- 156	1	176	- 164
- 4	1543	1542	5	108	- 103	2	95	104	2	150	126
- 3	1722	-1690	6	125	104	3	204	- 207	3	214	- 185
- 2	1547	1477	7	200	- 201	4	366	394	4	332	303
- 1	939	- 946	8	306	316	5	599	- 573	5	438	- 422
0	286	314	9	371	- 394	6	680	669	6	503	491
1	156	127	10	400	404	7	663	- 651	7	444	- 483
2	313	- 199	0 2 -10	47	73	8	589	540	8	386	409
3	127	- 66	- 9	59	- 64	9	407	- 381	9	30	30
4	490	484	- 8	180	123	10	217	225	3 0 0	654	649
5	796	- 838	- 7	282	- 271	2 1 -8	92	103	1	598	- 601
6	998	1003	- 6	469	497	- 7	197	- 212	2	470	474
7	1003	- 959	- 5	777	- 748	- 6	382	371	3	327	- 315
8	678	768				- 5	556	- 540	4	169	- 178
9	566	- 521							5	90	- 100

In Tab. 3 a—c sind die gemessenen und berechneten Struktur­faktoren gegenübergestellt. Für die Anionen wurden die Atomfaktoren von Cl^- bzw. O^- benutzt, für die Metallionen die gemittelten Kurven $\frac{1}{3}(6\text{Na}^+ + 2\text{Ca}^{2+} + 1\text{Mg}^{2+})$ bzw. $\frac{1}{7}(7\text{Mg}^{2+} + 4\text{Al}^{3+})$ (alle Werte aus den International Tables III, 1962, Tab. 3.3.1 A). Die Struktur­faktoren der OH-Struktur wurden mit 1,78, entsprechend dem Verhältnis der Maschen der Elementarzellen multipliziert ($a_{\text{rh}}^2 : a_{\text{tr}}^2 = 1,78$).

Tabelle 4. Endgültige Parameter der beiden Teilstrukturen des Koenenits

Atom	x	y	z	B_{hko}	B_{00l}	\bar{B}
a) Cl-Teilgitter ($c = 32,64 = 3 \cdot 10,88 \text{ \AA}$, $a = 4,072 \text{ \AA}$, $R\bar{3}m$)						
Me_{Cl}	0	0	0	$2,1 \pm 0,2$	$2,8 \pm 0,2$	$2,3 \text{ \AA}^2$
Cl	$2/3$	$1/3$	$0,04636 \pm 7$	$3,8 \pm 0,1$	$3,2 \pm 0,1$	3,6
b) OH-Teilgitter ($c = 10,88 \text{ \AA}$, $a = 3,052 \text{ \AA}$, $P\bar{3}m1$)						
Me_{OH}	0	0	$1/2$	$0,6 \pm 0,1$	$2,8 \pm 0,1$	$1,0 \text{ \AA}$
OH	$2/3$	$1/3$	$0,4086 \pm 4$	$1,4 \pm 0,2$	$3,1 \pm 0,2$	1,8

Die β_{ik} -Werte der anisotropen Temperaturfaktoren sind auf B_{hko} und B_{00l} umgerechnet worden (d. h. auf Temperaturfaktorwerte senkrecht und parallel zu [001]). Der mittlere Temperaturfaktor \bar{B} wurde nach $\bar{B}^3 = B_{hko}^2 \cdot B_{00l}$ berechnet. Es fällt auf, daß die B_{00l} alle ungefähr gleich groß sind ($\approx 3,0$), während die B_{hko} größere Unterschiede zeigen. Sicherlich geben die berechneten Werte nicht nur die eigentlichen Temperaturschwingungen wieder. Vielmehr werden sich darin auch statistische Abweichungen aus den Ideallagen widerspiegeln.

Die Strukturbeschreibung des Koenenits

Die Struktur des Koenenits besteht aus brucitähnlichen OH- und NaCl-ähnlichen Cl-Doppelschichten, die in Richtung [001] abwechselnd aufeinander folgen. Alle Oktaederlücken sind statistisch mit den zugehörigen Metallionen besetzt. Die OH-Doppelschichten folgen mit einer Translationsperiode von $c = 10,88 \text{ \AA}$ aufeinander, während die dazwischen liegenden Cl-Doppelschichten eine rhomboedrische Abfolge haben. Ihre Translationsperiode beträgt daher $c = 3 \cdot 10,88 \text{ \AA}$. In Fig. 4 ist dieser Sachverhalt schematisch gezeigt. Außerdem sind dort die Schichtabstände und die Lagen A, B und C der Schichten in den Teilgittern angegeben.

Die sich aus den Koordinaten (Tab. 4) ergebenden Abstände sind in Tab. 5 zu finden, wo die entsprechenden Werte der NaCl- bzw. Brucit- und Hydrargillitstrukturen zum Vergleich angegeben sind.

Der Me—Cl-Abstand ist im Koenenit um 1% kleiner als im NaCl, der Me—OH-Abstand sogar um 3,5% kleiner als im Brucit. Beide Verkürzungen sind durch die im Koenenit teilweise höheren Ladungen der Metallionen bedingt. Im Vergleich mit NaCl und Brucit ist der Koenenit in Richtung [001] gestaucht. Dagegen ist das Chloridteilgitter in der

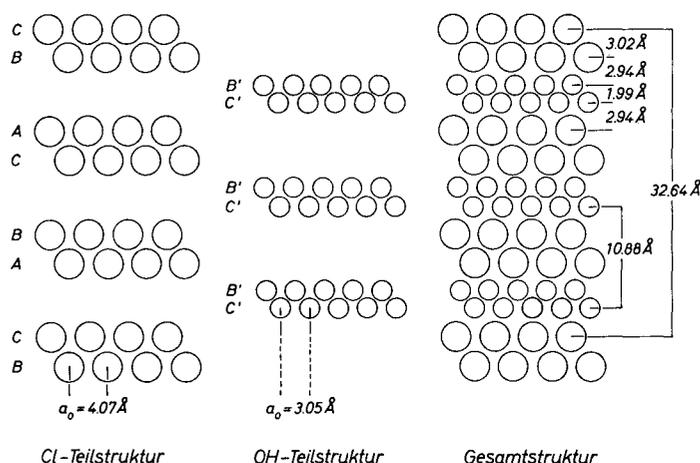


Fig. 4. Schematische Darstellung der beiden Teilstrukturen des Koenenits. Mit A , B , C werden die drei Lagen $xy = 0, 0; \frac{1}{3}, \frac{2}{3}$ bzw. $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}$ bezeichnet

Ebene (001) aufgeweitet, während das OH-Teilgitter auch in dieser Ebene gestaucht ist. Daraus resultiert der kurze OH—OH-Abstand von 2,66 Å. Der Radius des Sauerstoffions beträgt hier nur maximal 1,33 Å.

Da die einwertigen Na-Ionen alle dem Cl-Teilgitter und die dreiwertigen Al-Ionen dem OH-Teilgitter angehören, sind die beiden Teilstrukturen negativ bzw. positiv geladen. Die Cl- und OH-Doppelschichten werden durch diese verschiedenen elektrostatischen Ladungen zusammengehalten. Sicherlich liegen zwischen einem Teil der Chlor- und der Hydroxylionen Wasserstoffbrückenbindungen vor, da einige der OH—Cl-Abstände kleiner als die Summe der Ionenradien ($\approx 3,2$ Å) sein müssen. Dieses Problem wurde jedoch nicht untersucht. Wegen dieser relativ schwachen Bindungen bedarf es keiner großen Kräfte, um die (0001)-Ebenen der beiden Teilgitter gegeneinander zu

Tabelle 5. Die Abstände im Koenenit und zum Vergleich die Abstände im NaCl, Brucit und Hydrargillit

	Cl-Teilgitter	NaCl	
Me—Cl	2,79 Å (6)	2,82 Å (6)	
Cl—Cl	{4,07 (6) 3,83 (3)	3,98 (12)	
Schichtabstand Cl—Cl	3,02 (1)	3,25 (2)	
	OH-Teilgitter	Brucit Mg(OH) ₂	Hydrargillit Al(OH) ₃
Me—OH	2,02 Å (6)	2,09 Å (6)	1,89 Å (6)
OH—OH	{3,05 (6) 2,66 (3)	{3,13 (6) 2,77 (3)	{2,79 (6) 2,77 (2) 2,49 (1)
Schichtabstände			
OH—OH	1,99 (1)	2,10 (1) 2,64 (1)	2,12 (1) 2,73 (1)
OH—Cl	2,94 (1)	—	—

verschieben, wodurch die makroskopischen Eigenschaften wie Translatierbarkeit, Biegsamkeit und Spaltbarkeit gut erklärt werden. Die OH-Doppelschichten sind stabiler als die Cl-Doppelschichten, wie aus dem Verhalten gegenüber Mörsern und Wassereinwirkung zu erkennen ist (LOHSE, 1963 a).

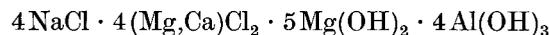
Der Abstand benachbarter Cl- und OH-Schichten beträgt 2,94 Å. Da die beiden Teilgitter praktisch inkommensurabel sind, schwankt der Cl—OH-Abstand von 2,94 Å — in diesem Fall liegen sich Cl und OH direkt gegenüber — bis maximal 3,77 Å. Der maximale Abstand tritt auf, wenn ein OH einer Lücke der Cl-Schicht gegenüberliegt, d. h. wenn 1 OH + 3 Cl eine Tetraederlücke bilden. Bei der zweiten Möglichkeit für eine Tetraederlücke zwischen den Cl- und OH-Schichten (3 OH + 1 Cl) sind die Abstände Cl—OH = 3,44 Å groß. Wegen der Lage der beiden Teilgitter zueinander sind zwischen den Cl- und OH-Schichten alle Übergänge zwischen diesen Tetraederlücken und einer Lücke mit der Koordinationszahl 6 möglich. Drei OH und drei Cl bilden dabei zwei Dreiecke, die 28,3° oder 31,7° gegeneinander verdreht sind, so daß diese Konfiguration weder als oktaedrisch noch als trigonal-prismatisch beschrieben werden kann. Die drei kürzeren Cl—OH-Abstände betragen dabei 3,16 bzw. 3,20 Å. Wie die Fourierprojektion $\rho(z)$ (Fig. 3) zeigt, ist keine dieser Lücken zwischen den beiden Teilstrukturen besetzt.

Der kleinstmögliche Wert (2,94 Å) für den OH—Cl-Abstand ist in der Koenenitstruktur aber sicherlich nicht verwirklicht. Vielmehr werden Chlorionen, die OH-Ionen direkt gegenüberliegen, etwas auf die nächste Lücke in der OH-Schicht ausweichen. Ermöglicht wird dieses Herausrücken durch die im Vergleich zu anderen Strukturen recht großen Cl—Cl-Abstände von 4,07 Å innerhalb einer Schicht. Im CdCl₂ beträgt Cl—Cl z. B. nur 3,85 und 3,76 Å (PAULING und HOARD, 1930).

Dieses Abweichen einiger Chlorionen aus ihrer Ideallage spiegelt sich in dem hohen Temperaturfaktor $B_{hk0} = 3,8 \text{ Å}^2$ für das Chlor wider. Dieser Temperaturfaktor entspricht einer mittleren statistischen Abweichung aus der Ruhelage von $\bar{u} = 0,22 \text{ Å}$. Nimmt man nun eine statistisch noch mögliche Abweichung von 0,6 Å an, so vergrößert sich der minimale Cl—OH-Abstand von 2,94 auf 3,00 Å; damit kommt der Wert in eine Größenordnung, die man für eine Wasserstoffbrückenbindung Cl···H—O erwarten kann. So fanden NOWACKI und SILVERMAN (1961) im Zn₅(OH)₈Cl₂ · H₂O einen Cl···H—O-Abstand von 3,09 Å. Die Summe der Ionenradien für Cl und OH beträgt jedoch 3,2 Å. Diesen Wert findet man z. B. im CdOHCl: Cl—OH = 3,22 Å (HOARD und GRENKO, 1934). Der Mittelwert der Cl—OH-Abstände im Koenenit liegt ebenfalls bei 3,2 Å.

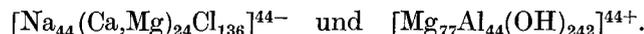
Über den Zusammenhang zwischen Struktur und chemischer Formel

Bei Annahme zweier Teilgitter, aus Cl- bzw. OH-Doppelschichten bestehend, wird das OH:Cl-Verhältnis durch das Verhältnis $a_{\text{I}}^2 : a_{\text{II}}^2 = 1,78$ eindeutig bestimmt. Weiterhin folgt aus der vorgeschlagenen Struktur, daß für die Metallionen genau halb so viel Plätze (= Oktaederlücken) wie Anionen vorhanden sind. Aus der Annahme, daß alle Oktaederlücken auch besetzt sind, folgt zwangsläufig, daß neben den zweiwertigen genau soviel dreiwertige wie einwertige Metallionen vorhanden sein müssen. Mit anderen Worten: Die Anzahl der Mole NaCl und Al(OH)₃ muß übereinstimmen. Die angegebene Formel



erfüllt zwar diese zweite Bedingung, aber das OH:Cl-Verhältnis ist mit 22:12 = 1,83 etwas zu groß. Daher muß im Koenenit der Mg(OH)₂-Gehalt entweder etwas geringer oder der MgCl-Gehalt etwas höher sein als obige Formel angibt. Im ersten Fall könnte das Molverhältnis gleich 6:6:7:6 statt 4:4:5:4 sein (OH:Cl = 32:18 = 1,78), im zweiten gleich 4:4,18:5:4 (OH:Cl = 22:12,36 = 1,78). Da bei Durchsicht der

KÜHNschen Analysen (1961) $\text{Mg}(\text{OH})_2:\text{Al}(\text{OH})_3$ eher etwas größer als kleiner 5:4 ist, erscheint die zweite Möglichkeit wahrscheinlicher. Die Koenenitformel lautet für diesen Fall also: $44\text{NaCl} \cdot 46(\text{Mg},\text{Ca})\text{Cl}_2 \cdot 55\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 44\text{Al}(\text{OH})_3$. Sie spaltet sich folgendermaßen auf die beiden Teilgitter auf:



Als eine brauchbare Näherung schlagen wir auch weiterhin für den Koenenit die einfache Formel $4\text{NaCl} \cdot 4(\text{Mg},\text{Ca})\text{Cl}_2 \cdot 5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{Al}(\text{OH})_3$ vor.

Zur Frage der Bildungsbedingungen des Koenenits

Die Aufeinanderfolge je einer ‚Brucit‘- und einer Chlorid-Doppelschicht kann man sich vielleicht so erklären, daß durch den statistischen Einbau von Al^{3+} -Ionen eine Brucitschicht eine positive Ladung erhält. Dadurch werden Cl^- -Ionen an der Oberfläche dieser positiven OH-Doppelschicht festgehalten, die ihrerseits die Keime für die Cl-Doppelschicht bilden. Diese ist negativ geladen und absorbiert daher hydratisierte Mg- und Al-Ionen, die ihrerseits wieder die Keime für eine Brucitschicht darstellen und so fort.

Das setzt voraus, daß bei der Bildung des Koenenits tonige Bestandteile als Aluminiumlieferant und eine konzentrierte Natrium-Magnesium(Kalzium)-Chloridlösung vorhanden gewesen sind. Die Bildung in Klüften des Salztons spricht für diese Annahme. (Das Aluminiumhydroxyd kann aber auch aus einer hydrolysierten Al-Salzlösung stammen.) Bei hydrothermalen Versuchen, die diesen Bedingungen angepaßt waren, entstand stets das im ersten Abschnitt genannte Umwandlungsprodukt I (LOHSE, 1963a, siehe auch ALLMANN und LOHSE, 1966). Die tiefsten Temperaturen dieser Versuche lagen bei 200°C ; sie sind sicher höher als die Bildungstemperaturen des natürlichen Koenenits.

Die Rechnungen wurden auf der Rechenmaschine Electrologica X 1 des Rechenzentrums der Universität Kiel sowie auf der IBM 704 des Deutschen Rechenzentrums in Darmstadt durchgeführt. Den Leitern der beiden Zentren, Herrn Prof. WEISE und Herrn Dr. GLOWATZKI, sei hierfür gedankt. Neben eigenen Programmen wurde das Least-Squares-Programm von W. R. BUSING und H. A. LEVY, Oak Ridge, 1959, benutzt.

Literatur

- R. ALLMANN und H.-H. LOHSE (1966), Die Kristallstruktur des Sjögrenits und eines Umwandlungsproduktes des Koenenits (=Chlor-Manasseits). *N. Jb. Mineralog., Mh.* **1966**, 161–181.
- H. HARDER (1957), Strukturuntersuchung am Koenenit von Bergmannsseggen. Diss. Kiel.
- J. L. HOARD and J. D. GRENKO (1934), The crystal structure of cadmium hydroxychloride, CdOHCl . *Z. Kristallogr.* **87**, 110–119.
- International tables for x-ray crystallography, III (1962), Birmingham, The Kynoch Press.
- R. KÜHN (1951), Zur Kenntnis des Koenenits. *Neues Jb. Mineralog. Mh.* **1951**, 1–16.
- (1961), Die chemische Zusammensetzung des Koenenits nebst Bemerkungen über sein Vorkommen und über Faserkoenenit. *Neues Jb. Mineralog., Abh.* **97**, 112–141.
- (1962), Problems of geochemistry of salts. Internat. Conference on Saline Deposits. Houston, Texas, 12–16 November 1962. *Geol. Soc. Amer., Special Paper No 88*.
- H.-H. LOHSE (1957), Erfahrungen bei der röntgenographischen Identifizierung semisalinarer und nichtsalinarer Minerale der Salzlagerstätten. Diss. Kiel.
- (1961), Der Koenetit, seine Umwandlungsprodukte und ihre Beziehungen zur Pyroaurit-Sjögrenit-Gruppe. *Fortschr. Mineralog.* **39**, 351–352.
- (1963a), Der Koenenit und seine Umwandlungsprodukte. Habilitationsschrift, Kiel.
- (1963b), Versuch einer Klassifikation der Salzgesteine des Zechsteins mit Hilfe ihrer wasserunlöslichen Bestandteile. *Kali u. Steinsalz* **3**, 402–410.
- H.-H. LOHSE, R. ALLMANN, H. BURZLAFF und E. HELLNER (1963), ‚Rhythmische Kristallisation‘ am Beispiel des Koenenits. *Acta Crystallogr.* **16**, A 138–140.
- H.-H. LOHSE und H. BURZLAFF (1960), Über Salze und Salzgesteine. I. Röntgenographische Untersuchungen am Koenenit. *Neues Jb. Mineralog. Mh.* **1960**, 80–85.
- W. NOWACKI und I. N. SILVERMAN (1961), Die Kristallstruktur von Zinkhydroxychlorid II, $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$. *Z. Kristallogr.* **115**, 21–51.
- L. PAULING and J. L. HOARD (1930), The crystal structure of cadmium chloride. *Z. Kristallogr.* **74**, 546–551.
- F. RINNE (1902), Koenenit. *Cbl. Mineral., Geol., Paläontol.* **1902**, 493–499.