

## Zur Kristallstruktur von Strontianit, $\text{SrCO}_3$

Von W. PANNHORST und J. LÖHN

Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität Hamburg

(Eingegangen am 29. Juni 1969)

### Abstract

The structure of strontianite has been refined by least-squares procedures using three-dimensional Weissenberg data. The discrepancy factor is 0.073.

### Auszug

Die Struktur von Strontianit wurde mit Hilfe von dreidimensionalen Weissenberg-Filmdaten nach der Methode der Kleinsten Quadrate verfeinert. Der *R*-Faktor ist 0,073.

Um Strukturbestimmungsmethoden mit Hilfe der Elektronenbeugung zu untersuchen, wurde zu Vergleichszwecken die Struktur von Strontianit röntgenographisch verfeinert. Die Strukturen isomorpher Minerale sind bekannt: Aragonit,  $\text{CaCO}_3$  (BRAGG, 1924; WYCKOFF, 1925); Witherit,  $\text{BaCO}_3$  (COLBY und LACOSTE, 1935); Cerussit,  $\text{PbCO}_3$  (COLBY und LACOSTE, 1933). Von Strontianit wurden die Strontiumkoordinaten bestimmt (ZACHARIASEN, 1928).

Die Raumgruppe dieser Strukturen ist *Pnma*,  $Z = 4$ . Die Dichte von Strontianit beträgt nach Literaturangaben  $3,785 \text{ g/cm}^3$  (SWANSON und FUYAT, 1954).

Für die Untersuchungen wurde ein farbloser, keilförmiger (Grundfläche =  $118 \mu\text{m} \times 34 \mu\text{m}$ , Höhe =  $342 \mu\text{m}$ ) Kristall aus Koenitz bei Saalfeld verwendet. Die Gitterkonstantenbestimmung mit der Buerger-Kamera ergab:  $a = 6,020(\pm 2) \text{ \AA}$ ,  $b = 5,093(\pm 2) \text{ \AA}$ ,  $c = 8,376(\pm 3) \text{ \AA}$ . Strontianit ist, bei dieser Achsenwahl, stets nach (011) verzwillingt.

Um dreidimensionale Daten zu erhalten, wurden Weissenbergaufnahmen mit monochromatischer  $\text{MoK}\alpha_1$ -Strahlung durchgeführt und zwar bis zur 5. Schicht mit [100] als Drehachse. Das Intensitätsverhältnis der Reflexe von beiden Zwillingsindividuen ist etwa 9:1. Für die Verfeinerung wurden nur die Reflexe des stärker streuenden Volumenanteils verwendet. Die Überlagerung von einigen Reflexen

der beiden Individuen ergab keine Beeinträchtigung, da dazu äquivalente Reflexe auf Grund der Symmetrie auch getrennt auftreten.

Nach Umrechnen der photometrierten Schwärzungen in Intensitäten wurde wegen der Verzerrung der Reflexe in den höheren Schichten eine Phillipskorrektur durchgeführt (PHILLIPS, 1954). Danach erfolgten Intensitätskorrektur (KATO, 1967), Absorptionskorrektur (X-ray System, 1965) und Verfeinerung (BUSING, MARTIN und LEVY, 1962).

Es wurde mit isotropen Temperaturfaktoren und ungewichteten Strukturamplituden gerechnet. Unter Verwendung von 203 beobachteten, unabhängigen Reflexen konvergierte das Verfahren bei einem  $R$ -Wert von 0,073. Die beobachteten und berechneten Strukturamplituden sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Beobachtete und berechnete Strukturamplituden  
Alle  $F$ -Werte sind mit dem Faktor 100 multipliziert

h k l	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	h k l	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	h k l	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	h k l	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	h k l	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	h k l	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>
0 0 4	608	589	0 7 3	413	380	1 6 8	328	328	2 5 3	596	545	3 5 7	402	385	4 6 2	210	192
6	768	834	0 8 0	430	405	1 7 1	364	318	5	288	270	3 6 2	374	325	4	248	192
8	365	454	6	347	347	5	364	339	7	225	226	4	404	372	6	331	302
10	256	302	0 9 3	299	285	1 8 2	340	332	9	374	381	3 7 1	433	396	4 7 3	395	365
12	420	513	0 10 0	299	285	4	300	275	2 6 0	556	462	5	266	245	5 0 4	619	622
0 1 3	1095	1101	1 0 3	392	330	2 0 4	505	493	2	304	254	7	309	292	5	279	287
5	353	353	4	1090	1171	6	723	800	4	295	248	3 8 2	269	230	8	348	433
7	291	282	5	298	280	8	243	275	6	363	348	4 0 4	371	334	10	275	297
9	442	530	8	509	642	12	284	325	2 7 1	227	199	6	375	665	5 1 5	533	562
0 2 0	1101	1121	10	326	323	2 1 3	942	1010	3	421	382	4 1 2	133	132	7	386	421
2	883	745	1 1 2	215	163	5	493	477	2 8 0	370	290	3	829	833	11	279	299
4	420	427	4	217	193	7	389	396	3 0 4	369	402	5	362	367	5 2 1	286	252
6	1102	1096	5	694	696	9	475	541	8	328	393	7	357	313	2	686	624
12	355	414	7	339	391	2 2 0	1003	1037	10	374	479	9	412	497	3	134	145
0 3 1	322	463	11	325	377	1	163	137	3 1 2	161	120	4 2 0	842	809	4	433	479
3	840	788	1 2 1	292	238	2	425	443	5	816	788	2	305	283	8	395	388
5	194	208	2	1248	1156	4	467	467	7	596	606	3	202	157	10	310	327
9	526	551	3	314	270	5	167	158	11	311	354	4	386	343	5 3 1	534	499
0 4 0	1223	1119	4	657	708	6	382	385	13	276	307	6	460	461	7	428	459
2	280	259	8	579	545	4	388	369	3 2 2	451	457	4 3 1	363	338	7	337	366
4	377	353	10	415	473	2 3 0	179	116	4	757	797	3	708	715	5 4 1	159	106
6	584	630	1 3 1	714	700	1	478	454	8	431	436	5	365	346	2	487	441
8	262	284	2	288	238	3	827	814	10	278	272	7	340	328	4	453	443
12	358	400	5	618	650	5	412	429	3 3 1	868	824	9	423	398	5	176	178
0 5 1	151	97	7	451	482	6	251	236	3	174	126	4 4 0	473	478	8	318	335
3	624	632	1 4 2	676	644	7	373	381	5	520	543	1	234	203	5 5 1	450	396
5	270	256	4	705	688	9	490	440	7	476	532	2	337	328	5	339	318
7	261	247	8	468	465	2 4 0	632	604	11	366	381	4	282	251	7	304	292
9	306	334	1 5 1	395	341	1	232	180	3 4 2	599	586	6	447	473	5 6 2	361	341
0 6 0	620	588	4	169	153	2	462	422	4	420	373	4 5 1	401	346	4	311	297
2	307	252	5	422	388	4	378	340	8	308	311	3	518	490	5 7 1	307	258
4	261	213	7	363	382	6	534	537	10	349	353	5	254	207	5	299	261
6	529	534	1 6 2	540	479	2 5 0	351	273	3 5 1	641	545	9	390	368	5 8 2	263	228
0 7 1	285	232	4	426	403	1	460	401	5	561	536	4 6 0	451	408			

Neben den 203 beobachtbaren Reflexen gibt es etwa 180 nicht-beobachtbare. Setzt man für die Strukturamplituden dieser Reflexe die Hälfte des kleinsten, beobachteten Wertes an, so verändern sich die Parameter mit Ausnahme der des C-Atoms nur innerhalb der Fehlergrenzen. Der zugehörige  $R$ -Wert beträgt 0,139. In Tab. 2 sind die Parameter angegeben, die man bei Verwendung der 203 gemessenen Reflexe erhält, sowie ein Vergleich mit den isomorphen Karbonaten. Die geringe Intensität so vieler Reflexe wird durch die Struktur bedingt. Die Sr-Atome, die mit Abstand die größte Streuung verur-

Tabelle 2. *Gitterkonstanten und Parameter der isomorphen Karbonate des Aragonit-Typs*

	Aragonit CaCO <sub>3</sub> WYCKOFF(1925)	Strontianit SrCO <sub>3</sub> ZACHARIASEN (1928)	Strontianit SrCO <sub>3</sub> (1970)	Witherit BaCO <sub>3</sub> COLBY, LACOSTE (1935)	Cerussit PbCO <sub>3</sub> COLBY, LACOSTE (1933)
Gitterkonstanten	<i>a</i> 5,72 <i>b</i> 4,94 <i>c</i> 7,94	6,10 5,13 8,42	6,020 (± 2) 5,093 (± 2) 8,376 (± 3)	6,39 (± 2) 5,28 (± 2) 8,83 (± 2)	6,15 (± 1) Å 5,17 (± 1) Å 8,47 (± 1) Å
Atom (Punktlage)					
Kation (4c)	<i>x</i> 0,75 <i>y</i> 0,25 <i>z</i> 0,42 <i>B</i>	0,750 0,250 0,403(± 6)	0,7583(± 7) 0,2500 0,4159(± 3) 0,77 (± 2)	0,752 0,250 0,417	0,750 0,250 0,417
C(1) (4c)	<i>x</i> 0,92 <i>y</i> 0,25 <i>z</i> 0,75 <i>B</i>		0,920 (± 6) 0,250 0,758 (± 3) 0,81 (± 36)	0,905 0,250 0,750	0,903 0,250 0,764
O(1) (4c)	<i>x</i> 0,92 <i>y</i> 0,25 <i>z</i> 0,92 <i>B</i>		0,905 (± 4) 0,250 0,913 (± 3) 1,10 (± 27)	0,905 0,250 0,889	0,903 0,250 0,909
O(2) (8d)	<i>x</i> 0,92 <i>y</i> 0,48 <i>z</i> 0,67		0,912 (± 3) 0,469 (± 2) 0,681 (± 1) 0,76 (± 19)	0,905 0,452 0,680	0,903 0,449 0,691

sachen, bilden praktisch zwei ineinandergestellte *A*-zentrierte Gitter. Daher wird verständlich, daß die Reflexe mit  $k + l = 2n + 1$  schwach sind. Von den Reflexen, die gleichzeitig die Bedingungen  $h = 2n + 1$  und  $l = 3m$  erfüllen, wurden nur vier beobachtet. Diese Auslöschungsbedingungen sind auf die pseudohexagonale Symmetrie zurückzuführen.

Die Sauerstoffkoordination des Kohlenstoffs ist 3. Die C—O-Abstände betragen C(1)—O(1):  $1,30 \pm 0,05 \text{ \AA}$  und C(1)—O(2):  $1,29 \pm 0,03 \text{ \AA}$ , die Winkel sind  $119,7 \pm 1,5^\circ$  für O(1)—C(1)—O(2) und  $119,8 \pm 1,5^\circ$  für O(2)—C(1)—O(2). Von der CO<sub>3</sub>-Gruppe nimmt man an, daß sie planar ist. Die Rechnung ergibt, daß das C-Atom um etwa  $0,05 \text{ \AA}$  aus der von den Sauerstoffatomen gebildeten Ebene verschoben ist. Legt man die Parameter zugrunde, die man bei Hinzunahme der nicht-beobachteten Reflexe erhält, so ist die Verschiebung doppelt so groß. Dieses Ergebnis kann man verstehen, wenn man berücksichtigt, daß die Strontiumebenen oberhalb und unterhalb der CO<sub>3</sub>-Ebene die verschiedenen Abstände von  $0,95 \text{ \AA}$  und  $2,04 \text{ \AA}$  haben. Die nähergelegenen Sr-Ionen drücken dann das C-Atom, welches positive Ladungsanteile enthält, etwas aus der Ebene heraus.

Die Sauerstoffkoordination des Strontiums ist 9. Die Sr—O-Abstände betragen:  $2,56 \pm 0,04 \text{ \AA}$  (1 Atom),  $2,73 \pm 0,02 \text{ \AA}$  (2 Atome),  $2,65 \pm 0,02 \text{ \AA}$  (2 Atome),  $2,64 \pm 0,02 \text{ \AA}$  (2 Atome),  $2,58 \pm 0,03 \text{ \AA}$  (2 Atome). Daraus ergibt sich ein mittlerer Abstand von  $2,64 \text{ \AA}$ . Der mittlere Abstand für die Koordination 8 beträgt nach den International Tables (1968)  $2,62 \text{ \AA}$ .

Herrn Prof. Dr. H. SAALFELD danken wir vielmals dafür, daß er uns diese Arbeit ermöglicht hat. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für finanzielle Unterstützung.

#### Literatur

- W. L. BRAGG (1924), The structure of aragonite. Proc. Roy. Soc. [London] A **105**, 16–39.
- W. R. BUSING, K. O. MARTIN and H. A. LEVY (1962), ORFLS, a FORTRAN crystallographic least squares program. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- M. Y. COLBY and L. J. B. LACOSTE (1933), The crystal structure of cerussite. Z. Kristallogr. **84**, 299–309.
- M. Y. COLBY and L. J. B. LACOSTE (1935), The crystal structure of witherite. Z. Kristallogr. **90**, 1–7.
- International tables for x-ray crystallography, Vol. III. (1968), p. 261. Kynoch Press, Birmingham.

- K. KATO (1967), Unveröffentlicht, Mineral.-Petrogr. Inst. Univ. Hamburg.
- D. C. PHILLIPS (1954), On the visual estimation of x-ray reflexion intensities from upper-level Weissenberg photographs. *Acta Crystallogr.* **7**, 746–751.
- H. E. SWANSON and R. K. FUYAT (1954), Investigations by x-ray powder data. *Nat. Bureau Standards Circular* 539, Vol. III, 56–57.
- R. W. G. WYCKOFF (1925), Orthorhombic space group criteria and their application to aragonite. *Amer. J. Sci.* **9**, 145–175.
- X-ray System (1965), X-ray 63-program system for x-ray crystallography for the IBM 709-7090-7094. *Dep. Chem., Univ. Washington and Univ. Maryland.*
- W. H. ZACHARIASEN (1928), Untersuchungen über die Kristallstruktur von Sesquioxiden und Verbindungen ABO<sub>3</sub>. *Skr. Akad. Oslo* 1928, No. 4, 1–165.