

## Strukturverfeinerung und Zwillingsgesetz am Zn-D'Ansit

H. Burzlaff und H.-H. Grube

Institut für Angewandte Physik, Lehrstuhl für Kristallographie  
Universität Erlangen-Nürnberg, D-8520 Erlangen, Bundesrepublik Deutschland

Eingegangen am 22. Juni 1979

**Abstract.** All crystals of Zn-D'Ansit  $\text{ZnSO}_4 \cdot 3 \text{NaCl} \cdot 9 \text{Na}_2\text{SO}_4$  are twinned. The structure could be refined to  $R = 4.5\%$  using the approximate space group  $I\bar{4}3d$  ( $a_0 = 1591.32(5)$  pm,  $Z = 4$ ). In this case the Wyckoff position 16(c) xxx must be occupied by 12  $\text{Na}^+$  and 4  $\text{Zn}^{2+}$ -ions statistically. The discussion of some temperature factors, the difference fourier map and the distribution of cations indicate the space group  $R3c$ . Optical properties and the discussion of thermal parameters for atoms on the threefold axis indicate the most probable space group  $Cc$ . Final  $R$ -value is 3.6%.

### 1. Einleitung

Solov'eva (1956) fand bei Untersuchungen im reziproken Salzpaar  $\text{MgCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{Cl}_2 + \text{MgSO}_4$  einen homogenen Bodenkörper mit der angeblichen Zusammensetzung  $9 \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$ , der mit dem Arbeitsnamen „Nonasulfat“ bezeichnet wurde. Bei Untersuchungen über Gleichgewichte im gleichen System fanden Autenrieth und Braune (1958) ein Salz der Zusammensetzung  $\text{MgSO}_4 \cdot 3 \text{NaCl} \cdot 9 \text{Na}_2\text{SO}_4$  mit dem Brechungsindex  $n_{\text{Na}} = 1.489$ . Aus Pulveraufnahmen bestimmten sie die Gitterkonstanten  $a_0 = 1590$  pm und errechneten bei einer Dichte  $D = 2.655$  vier Formeleinheiten je Elementarzelle. Die Autoren vermuteten Übereinstimmung mit einem von Goergey (1907) in Tirol gefundenen Mineral und nannten es D'Ansit (zu Ehren von J. D'Ans). Weitere Untersuchungen von Strunz (1958) bestätigten die Ergebnisse von Autenrieth und Braune und führten auf eine wahrscheinliche Raumgruppe  $I\bar{4}3m$ . Burzlaff (1961) bewies, daß „Nonasulfat“ und D'Ansit identisch sind. Weiter stellte er durch isomorphen Ersatz Mn- und Zn-D'Ansit her und korrigierte unter Verwendung der Pattersonfunktion die Raumgruppe auf  $I\bar{4}3d$ . Gegen dieses Postulat sprechen folgende Gründe:

1. In der Raumgruppe  $I\bar{4}3d$  existiert keine 4-zählige Punktlage für die Verteilung der  $Me^{2+}$ -Ionen.

2. Optische Untersuchungen zeigten schwache, aber deutliche Doppelbrechung mit optisch zweiachsigem Charakter. Alle D'Ansit-Kristalle sind Durchdringungsviellinge.

3. Bei allen röntgenographischen Untersuchungen traten Reflexe auf, die gegen die Raumgruppe  $I\bar{4}3d$  verstießen.

Trotz dieser Widersprüche wurde wegen der Verteilung der Maxima in der Pattersonfunktion die Bestimmung einer Näherungsstruktur in  $I\bar{4}3d$  für möglich gehalten, dabei wurde eine Besetzung der 16-zähligen Punktlage 16(c) xxx durch 4  $Me^{2+}$ - und 12  $Na^{+}$ -Ionen angenommen. Die Röntgenstrukturbestimmung wurde am Zn-D'Ansit mit Filmintensitäten durchgeführt und endete mit einem  $R$ -Wert von 15.7% (Burzlaff, 1961; Burzlaff und Hellner, 1961).

Orlova und Yanat'eva (1963) unternahmen im gleichen System bei 100°C erneut Kristallisationsversuche und beschäftigten sich außerdem mit der Differentialthermoanalyse am D'Ansit. Die zur Kristallzüchtung angegebenen Daten stimmen sehr gut mit denen vorhergegangener Autoren überein. Über natürliches Vorkommen von D'Ansit im Salzstaub auf Sylt berichtet Radzewski (1968). Yihna, Weitian und Kegin (1975) beschreiben ein natürliches Vorkommen von D'Ansit in China, berichten über Untersuchungen am D'Ansit und stellen für natürliches und synthetisches Kristallmaterial keine Unterschiede fest. In ihrer Arbeit werden chemische Zusammensetzung, Gitterkonstanten und Raumgruppe, Kristallform, Härte, Dichte, optisches Verhalten, IR-Spektrum, DTA-Verhalten und Wasserlöslichkeit untersucht. Ihre Daten stimmen im wesentlichen mit den Aussagen früherer Autoren überein. Sie beobachten ebenfalls Doppelbrechung, allerdings gelangen sie auf Grund der Auslöschungen zur Raumgruppe  $I4_132$ . Wegen der Diskrepanzen und im Hinblick auf die seit 1960 verbesserten meßtechnischen Möglichkeiten wurde das Problem erneut experimentell bearbeitet.

## 2. Kristallzüchtung, Differentialthermoanalyse, Hochtemperaturpulver-Diffraktometrie und Optik

Für die Untersuchungen wurden Kristalle nach dem bekannten Verfahren synthetisiert (Solov'eva, 1956; Autenrieth und Braune, 1958; Burzlaff, 1961). Durch isomorphen Ersatz konnte neben den bisher bekannten Mg-, Mn- und Zn-D'Ansiten noch Cu-, Ca- und Co-D'Ansit gezüchtet werden. Außerdem wurden Mischkristallreihen zwischen Co – Mn, Co – Zn, Co – Cu, Cu – Mn und Cu – Zn-D'Ansiten beobachtet. Alle untersuchten Systeme zeigten eine gute Mischbarkeit. DTA-Untersuchungen – vorgenommen am Zn-D'Ansit – ergaben beim 1. Aufheizzyklus zwei endotherme Effekte, einen sehr schwachen bei  $255^{\circ} \pm 10^{\circ}C$ , einen sehr starken bei  $455^{\circ} \pm 10^{\circ}C$ , beim ersten Abkühlzyklus drei exotherme Effekte, bei  $420^{\circ} \pm 10^{\circ}C$  und  $305^{\circ} \pm 10^{\circ}C$

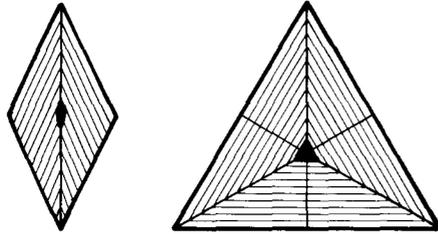


Abb. 1. Schematische Darstellung der Verzwilligung längs der Achsen  $\bar{4}(a)$  und  $3(b)$

beide deutlich erkennbar, sowie einen schwächeren bei  $195^\circ \pm 10^\circ\text{C}$ . Von diesen 5 Extrema kann lediglich das bei  $255^\circ$  erklärt werden. Hierbei handelt es sich um die Umwandlung von „Tieftemperatur“-D'Ansit in „Hochtemperatur“-D'Ansit. Diese Aussage stimmt mit den von Burzlaff am Mg-D'Ansit auf dem Heitzisch durchgeführten optischen Untersuchungen überein, die am Mg-D'Ansit oberhalb von  $265^\circ\text{C}$  optische Isotropie ergeben. Bei mehrmaligem Aufheizen tritt das Maximum bei  $255^\circ$  nicht mehr auf, statt dessen werden zusätzliche endotherme Effekte bei  $215^\circ \pm 10^\circ\text{C}$ ,  $355^\circ \pm 10^\circ\text{C}$  und  $280^\circ \pm 10^\circ\text{C}$  beobachtet. Die parallel durchgeführten Hochtemperatur-Pulveraufnahmen bestätigten die Umwandlung von „Tieftemperatur“- in „Hochtemperatur“-D'Ansit, denn bei den Aufnahmen oberhalb  $260^\circ\text{C}$  traten die in der Tieftemperaturphase vorhandenen, gegen  $I\bar{4}3d$  verstoßenden Reflexe (882) und (10.10.2) nicht mehr auf. Zwischen  $390^\circ\text{C}$  und  $460^\circ\text{C}$  zersetzt sich der Zn-D'Ansit sehr langsam in ZnO,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und einen nicht identifizierbaren Rest. Es lassen sich die beiden thermischen Effekte bei  $195^\circ\text{C}$  und  $215^\circ\text{C}$  als Umwandlung von  $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{III})$  in  $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{I})$  interpretieren, die anderen Extrema ließen sich nicht erklären.

Zur Sicherstellung der Ergebnisse von Burzlaff wurden von ca. 6 mm großen Mg-D'Ansit Kristallen Schlitze senkrecht zur  $\bar{4}$ -Achse und senkrecht zur 3-zähligen Achse angefertigt. Die Schlitze parallel zu (100) zeigten, wie bei den Untersuchungen von Burzlaff, daß der D'Ansit nach  $(110)_{\text{kub}}$  verzwilligt ist (Abb. 1 a). Bei parallel zu (111) geschliffenen Kristallen konnten, wie Abb. 1 b veranschaulicht, deutlich 3 Bereiche unterschieden werden. Die Grenzlinien traten klar hervor und trafen sich in der 3-zähligen Achse. In der Mitte jeder dieser Bereiche war weniger deutlich eine weitere Zwillingsgrenze zu erkennen.

### Strukturverfeinerung

Auf einem Einkristalldiffraktometer Y 290 (Fa. Hilger und Watts) wurden mit monochromatischer Mo-K $\alpha$ -Strahlung jeweils ca. 18000 Reflexe am Mg- und Zn-D'Ansit gemessen. Beide Kristalle waren zu Kugeln von  $0.40 \pm 0.04\text{ mm}$  (Mg) bzw.  $0.38 \pm 0.03\text{ mm}$  (Zn) geschliffen worden. Beim

**Tabelle 1.** Verteilung der Meßwerte der symmetrisch äquivalenten Reflexe zu {631}

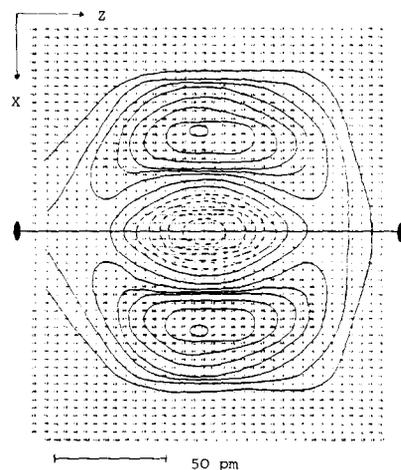
<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>I</i>	Delta- <i>I</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>I</i>	Delta- <i>I</i>
			32559	303	1	-6	3	35377	352
-6	-3	1+	30828	318	1	-3	6	35714	355
-6	-1	3+	30377	314	1	3	6+	30453	315
-6	1	3	34488	345	1	6	3+	30529	317
-6	3	1	35115	350	3	-6	1	36063	356
-3	-1	6+	30068	312	3	-1	6	36557	361
-3	-6	1+	29971	312	3	-1	6	36557	361
-3	1	6	34958	349	3	1	6+	30645	317
-3	6	1	35046	350	3	6	1+	29914	312
-1	-6	3+	30017	312	6	-3	1	35627	355
-1	-6	3+	30017	312	6	-1	3	35508	353
-1	3	6+	30643	317	6	1	3+	30057	312
-1	3	6	35576	353	6	3	1+	29986	314
-1	6	3	35145	350					

Mg-D'Ansit wurden alle Reflexe zwischen  $0^\circ$  und  $28^\circ$   $\vartheta$  gemessen, die zu 453 symmetrisch unabhängigen Reflexen zusammengefaßt wurden. Beim Zn-D'Ansit wurden in einer Halbkugel alle Reflexe zwischen  $0^\circ$  und  $35^\circ$   $\vartheta$  gemessen, die 810 unabhängige Reflexe ergaben. Dabei ließ sich selbst am Zn-D'Ansit nachweisen, daß der betreffende Kristall ein Zwilling sein muß. Als Beispiel sollen die symmetrisch äquivalenten Reflexe zu {631} angegeben werden. Die 24 Meßwerte zerfallen jeweils in zwei gleiche Teilmengen mit den Mittelwerten von 30253 bzw. 35431 Counts, die jede für sich eine sehr gute Übereinstimmung der einzelnen Meßwerte aufweisen, die Mittelwerte der Teilmengen weichen jedoch oberhalb der Signifikanzgrenze voneinander ab (siehe Tabelle 1).

Beide Datensätze wurden auf Absorption korrigiert und ließen sich anisotrop bis zu einem *R*-Wert von 4.5% verfeinern. Eine Differenz der Elektronendichteverteilung von Mg- und Zn-D'Ansit zeigte nur für die Punktlage 16(c) xxx ein deutliches Maximum. Damit ist die Vermutung bestätigt, daß die  $\text{Me}^{2+}$ -Ionen in der Näherungsstruktur statistisch auf die Punktlage 16(c) zu verteilen sind. Um diese statistische Besetzung zu simulieren, wurden für die folgenden Rechnungen die Formfaktorkurve aus einem Viertel des Formfaktors des  $\text{Me}^{2+}$ -Ions und drei Vierteln des Formfaktors des  $\text{Na}^+$ -Ions zusammengesetzt. Die statistische Verteilung der  $\text{Me}^{2+}$ - und  $\text{Na}^+$ -Ionen auf der 16-zähligen Punktlage konnte nicht die Ursache für die Verzwilligung sein, deshalb wurden die Temperaturfaktoren eingehender untersucht. Bei den Anionen,  $\text{SO}_4^{2-}$  und  $\text{Cl}^-$  zeigten sich keine signifikanten Abweichungen von den üblichen Werten. Ein Vergleich der Temperaturfaktoren der Kationen zeigt für die Hauptachsenparameter des Natriums auf der allgemeinen Punktlage sowie der statistisch besetzten

**Tabelle 2.** Zn-D'Ansit,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 3 \text{NaCl} \cdot 9 \text{Na}_2\text{SO}_4$ . RG:  $I\bar{4}3d$ ;  $a_0 = 1591.32(5)$  pm. Ortsparameter und Temperaturfaktoren des berechneten Strukturmodells; vor den thermischen Parametern ist 0,0 einzusetzen. Standardabweichung (in Einheiten der letzten Dezimalen)

Atom	$x$	$y$	$z$	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{23}$	$\beta_{13}$	$\beta_{12}$
Na/Zn	,3296(2)	,3296(2)	,3296(2)	0282(8)	0282(8)	0282(8)	004(1)	004(1)	004(1)
Cl	,25000(0)	,37500(0)	,00000(0)	0160(5)	0133(3)	0160(5)	0000(0)	0000(0)	0000(0)
S 1	,25000(0)	,26832(5)	,50000(0)	0192(3)	0100(2)	0115(2)	0000(0)	-0017(2)	0000(0)
S 2	,4607(1)	,4607(1)	,4607(1)	0127(4)	0127(4)	0127(4)	0009(5)	0009(5)	0009(5)
Na 1	,37494(8)	,34862(8)	,11774(8)	0203(4)	0214(4)	0175(4)	-0020(4)	-0029(4)	0025(4)
Na 2	,5178(2)	,2456(5)	,4568(1)	038(2)	030(1)	0138(1)	000(1)	-0011(8)	-005(2)
O 1	,0883(2)	,4744(2)	,4637(2)	057(1)	042(1)	028(1)	-009(1)	022(1)	-021(1)
O 2	,2322(1)	,0339(1)	,4261(1)	0223(9)	0179(7)	0223(8)	0049(7)	-0006(7)	-0001(6)
O 3	,0177(1)	,3227(1)	,0727(1)	030(1)	031(1)	027(1)	-0172(9)	-0004(9)	-0062(9)
O 4	,4079(7)	,4079(7)	,4079(7)	081(7)	081(7)	081(7)	-030(5)	-030(5)	-030(5)



**Abb. 2.**  
Differenzfouriersynthese; Umgebung des  
Na<sup>+</sup>-Ion. Koordinaten  $x = 0,5$ ,  $y = 0,25$ ,  
 $z = 0,457$

Punktlage keinerlei Besonderheiten. Dagegen ist  $\beta_{11}$  des Na<sup>+</sup>-Ions auf der 2-zähligen Achse um den Faktor 5 größer als normal. Zur Klärung dieser Abweichung wurde eine Differenzfouriersynthese gerechnet. Abbildung 2 zeigt ein deutliches Minimum auf der 2-zähligen Achse und Maxima darunter und darüber. Aus diesem Sachverhalt wurde geschlossen, daß im wesentlichen das Na<sup>+</sup>-Ion gegen die kubische Symmetrie verstößt. Dieses Natrium wurde entsprechend Abb. 2 aufgespalten, auf eine allgemeine Punktlage gesetzt und mit dem Besetzungsfaktor  $\frac{1}{2}$  versehen. Der Datensatz ließ sich dann bis zu einem  $R$ -Wert von 3,6% verfeinern (Tabelle 2), danach stimmten die Temperaturfaktoren der Metallatome hinreichend gut überein. Durch diesen Befund ist sichergestellt, daß die Drehachse 2 nur zur Zwillingsymmetrie gehören kann, was eine Herleitung des Zwillingsgesetzes durch Symmetrieüberlegungen gestattet.

### Zwillingsgesetz

Es ist anzunehmen, daß die Lageabweichungen von der kubischen Symmetrie nicht nur beim Na<sup>+</sup>-Ion auftreten, vielmehr können auch andere Strukturteile, wie das SO<sub>4</sub>-Tetraeder auf der 3-zähligen Achse geringfügig betroffen sein (Tabelle 3). Die wahre Raumgruppe ist daher unter den Untergruppen von  $I\bar{4}3d$  zu suchen.  $I\bar{4}3d$  besitzt 4 konjugierte Untergruppen  $R3c$ . In der Untergruppe  $R3c$  gibt es zwei Punktlagen, eine mit der Zähligkeit 2 und der Punktsymmetrie 3, eine mit der Zähligkeit 6 und der Punktsymmetrie 1 bezogen auf die primitive Aufstellung. Berücksichtigt man den Volumenfaktor 2 beim Übergang von der Ober- zur Untergruppe, so lassen sich hier die Me<sup>2+</sup>-Ionen geordnet auf die spezielle Punktlage verteilen. Von der Verteilung der Kationen her ist also die Untergruppe  $R3c$  die erste mögliche

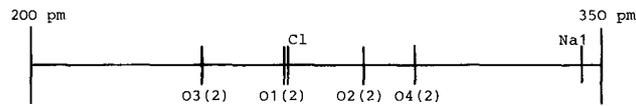
**Tabelle 3.** Winkel und Abstände in den  $(\text{SO}_4)^{2-}$ -Tetraedern (in pm)

Abstände:	S <sub>1</sub> –O <sub>2</sub>	146,7(2)		
	O <sub>2</sub>	146,7(2)		
	O <sub>3</sub>	147,1(3)		
	O <sub>3</sub>	147,1(3)		
Winkel:	O <sub>2</sub> –S <sub>1</sub> –O <sub>2</sub>	111,0(1)	Abstände:	O <sub>2</sub> –O <sub>2</sub> :241,9(3)
	O <sub>2</sub> –S <sub>1</sub> –O <sub>3</sub>	109,5(2)		O <sub>2</sub> –O <sub>3</sub> :240,0(4)
	O <sub>2</sub> –S <sub>1</sub> –O <sub>3</sub>	109,3(3)		O <sub>2</sub> –O <sub>3</sub> :239,7(4)
	O <sub>2</sub> –S <sub>1</sub> –O <sub>3</sub>	109,3(3)		O <sub>2</sub> –O <sub>3</sub> :239,7(4)
	O <sub>2</sub> –S <sub>2</sub> –O <sub>3</sub>	109,5(2)		O <sub>2</sub> –O <sub>3</sub> :240,0(4)
	O <sub>3</sub> –S <sub>1</sub> –O <sub>3</sub>	108,0(2)		O <sub>3</sub> –O <sub>3</sub> :238,1(4)
Abstände:	S <sub>2</sub> –O <sub>1</sub>	145,1(4)		
	O <sub>1</sub>	145,1(4)		
	–O <sub>1</sub>	145,1(4)		
	–O <sub>4</sub>	145,5(13)		
Winkel:	O <sub>1</sub> –S <sub>2</sub> –O <sub>1</sub>	113,7(2)	Abstände:	O <sub>1</sub> –O <sub>1</sub> :242,9(5)
	O <sub>1</sub> –S <sub>2</sub> –O <sub>1</sub>	113,7(2)		O <sub>1</sub> –O <sub>1</sub> :242,9(5)
	O <sub>1</sub> –S <sub>2</sub> –O <sub>4</sub>	104,8(5)		O <sub>1</sub> –O <sub>4</sub> :230,3(13)
	O <sub>1</sub> –S <sub>2</sub> –O <sub>1</sub>	113,7(2)		O <sub>1</sub> –O <sub>1</sub> :242,9(5)
	O <sub>1</sub> –S <sub>2</sub> –O <sub>4</sub>	104,8(5)		O <sub>1</sub> –O <sub>4</sub> :230,3(13)
	O <sub>1</sub> –S <sub>2</sub> –O <sub>4</sub>	104,8(5)		O <sub>1</sub> –O <sub>4</sub> :230,0(13)

Raumgruppe für den D'Ansit. Die Drehachsen 2 erscheinen dort als Zwillingsymmetrieelemente, und jeder scheinbare Einkristall wäre ein Durchdringungsvierling mit dem Zwillingsgesetz (222). Diese Aussage steht noch nicht in Übereinstimmung mit dem optischen Befund der Zweiachsigkeit und dem Auslöschungsverhalten der Zwillinge (siehe Abb. 1). Zur Erklärung des optischen Sachverhaltes ist ein weiterer Symmetrieabbau erforderlich, der zur monoklinen Raumgruppe *Cc* führt. Das Zwillingsgesetz ist in diesem Fall (23). Ein solches Verhalten ließe sich selbst mit verbesserten Röntgendaten nur sehr schwer nachweisen. In Anbetracht des Aufwandes erschien eine Wiederholung des Experiments mit Berücksichtigung der einzelnen Zwillingsgrößen nicht vertretbar. Die nachfolgende kristallchemische Diskussion macht jedoch einen weiteren Symmetrieabbau plausibel. Die Abb. 3 und 4 zeigen für das Na<sup>+</sup>-Ion auf der 2-zähligen Achse die neun Na<sup>+</sup>-Anionen-Abstände vor und nach dem Splitting sowie das Koordinationspolyeder. Bei der Betrachtung der Abstände ist zu erkennen, daß es nach der Aufspaltung 7 kürzere und 2 längere Abstände gibt. Das Koordinationspolyeder nach dem Splitting veranschaulicht, daß zwei Lagen entstehen, die stabiler sind als die Position auf der 2-zähligen Achse. Dies scheint der Hauptgrund für die Zwillingsbildung zu sein. Wie von Burzlaff beschrieben, führt schon geringe mechanische Beanspruchung bei homogenen Bereichen zur erneuten Verzwilligung. Bei der Hochtemperaturmodifikation des D'Ansit ist durch

**Tabelle 4.** Besetzung und Lageparameter nach dem Symmetrieabbau von  $I\bar{4}3d$  nach  $R3c$  ( $a_r = 13,881 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 109,47^\circ$ ;  $a_h = 22,505 \text{ \AA}$ ,  $c_h = 13,881 \text{ \AA}$ )

$I\bar{4}3d$						$R3c$					
4 Zn +	12 Na	3	(16c)	0,3296	0,3296	0,3296	6 Zn	(6a)	0,0000	0,0000	0,0000
							18 Na	31 (18b)	0,7272	0,1136	0,4544
	12 Cl		(12a)	0,2500	0,3750	0,0000	18 Cl	(18b)	0,9583	0,7917	0,7575
	24 S	1	(24d)	0,2500	0,2683	0,5000	18 S	11 (18b)	0,0894	0,1606	0,0197
							18 S	12 (18b)	0,7439	0,0061	0,3286
	16 S	2	(16c)	0,4607	0,4607	0,4607	6 S	21 (6a)	0,0000	0,0000	0,2621
							18 S	22 (18b)	0,5524	0,0262	0,3670
	48 Na	1	(48e)	0,3749	0,3486	0,1177	18 Na	11 (18b)	0,9055	0,8373	0,9017
							18 Na	12 (18b)	0,7613	0,2461	0,6132
							18 Na	13 (18b)	0,9936	0,7636	0,5781
							18 Na	14 (18b)	0,3397	0,1530	0,2702
	48 Na	2	(48e)	0,5178	0,2456	0,4568	18 Na	21 (18b)	0,8889	0,0501	0,1542
(Besetzungsfaktor $\frac{1}{2}$ )							18 Na	22 (18b)	0,9415	0,6196	0,1881
	48 O	1	(48e)	0,0883	0,4744	0,4637	18 O	11 (18b)	0,2538	0,1215	0,0250
							18 O	12 (18b)	0,7951	0,1529	0,1076
							18 O	13 (18b)	0,7291	0,3955	0,6224
							18 O	14 (18b)	0,2219	0,3300	0,6081
	48 O	2	(48e)	0,2322	0,0339	0,4261	18 O	21 (18b)	0,9985	0,1954	0,8023
							18 O	22 (18b)	0,8585	0,9831	0,5222
							18 O	23 (18b)	0,6907	0,6153	0,2578
							18 O	24 (18b)	0,4522	0,2061	0,7808
	48 O	3	(48e)	0,0177	0,3227	0,0727	18 O	31 (18b)	0,1200	0,9530	0,6162
							18 O	32 (18b)	0,0231	0,3866	0,4224
							18 O	33 (18b)	0,7618	0,6832	0,8290
							18 O	34 (18b)	0,0951	0,9952	0,4956
	16 O	4	(16c)	0,4079	0,4079	0,4079	6 O	41 (6a)	0,0000	0,0000	0,1566
							18 O	42 (18b)	0,6228	0,0614	0,4022



a) Vor dem Splitting



b) Nach dem Splitting

Abb. 3. Anionen-Abstände zum  $\text{Na}^{+2}$ -Ion vor und nach dem Splitting

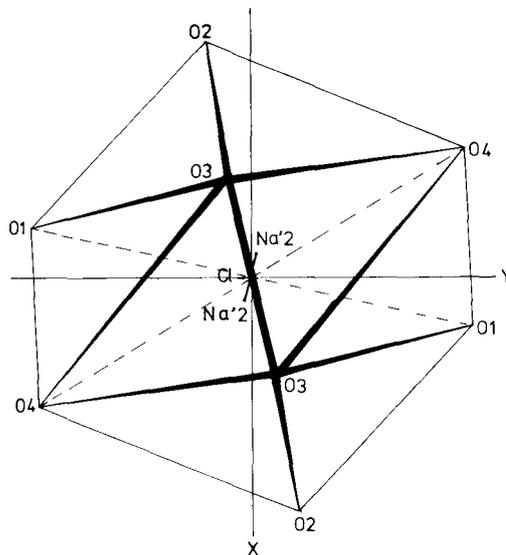
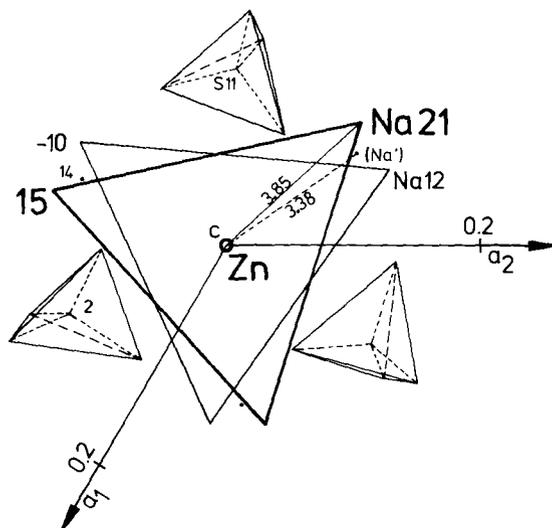


Abb. 4. Koordinationspolyeder um das  $\text{Na}^{+2}$ -Ion. Koordinaten  $x = 0,5$ ,  $y = 0,25$ ,  $z = 0,457$ ; Nullpunkt: Lage des  $\text{Na}^{+2}$ -Ions vor dem Splitting. Spitze der hexagonalen Pyramide ist das  $\text{Cl}^-$ -Ion.  $\text{Na}'$  = Lage des  $\text{Na}^{+2}$ -Ion nach dem Splitting

thermische Bewegung eine Besetzung beider Lagen im statistischen Mittel gleich wahrscheinlich. Diskutiert man eine geordnete Verteilung der Zn-Atome in der Raumgruppe  $R3c^1$ , so läßt sich über die Betrachtung der Metall-Metall-Abstände eine wahrscheinlich bessere Näherungsstruktur mit Fixierung der aufgespalten Na-Punktlage erreichen. Abbildung 5 zeigt die

<sup>1</sup> Für einen diesbezüglichen Hinweis möchten wir Herrn Prof. Dr. von Schnering sehr herzlich danken



**Abb. 5.** Koordinationsfigur der Metallatome für Zn bei hexagonaler Aufstellung. Die Zahlen links geben die z-Parameter an (in  $n/100$ ). Für das Na 21 ist die zweite (unwahrscheinliche) Position (Na') gestrichelt eingezeichnet

Koordination eines Zn-Atoms in der rhomboedrischen Raumgruppe bei hexagonaler Aufstellung. Die erste Koordinationssphäre der Metall-Metall Nachbarn bildet in etwa ein trigonales Prisma, das geringfügig verzerrt ist. Das Basisdreieck unterhalb des Zn-Atoms wird von Na-Atomen gebildet, die in  $I43d$  ohne Aufspaltung auf der allgemeinen Punktlage verfeinert werden konnte. Beim Übergang zur rhomboedrischen Raumgruppe zerfällt die allgemeine Punktlage der kubischen Raumgruppe in 4 Besetzungen der allgemeinen Punktlage in  $R3c$ . Für die aufgespaltenen kubische Punktlage  $4 \times \frac{1}{4}$  können von diesen 4 Besetzungen nur zwei tatsächlich eingenommen werden. Eine von ihnen bildet das Dreieck oberhalb der Zn-Position und gehört dann zur ersten Koordinationssphäre. Die andere ergibt Nachbarschaften in zweiter Koordination. Durch die Aufspaltung entstehen für diese Atome zwei Lagemöglichkeiten, die sich in ihrem Abstand zum Zn-Atom um  $0,58 \text{ \AA}$  unterscheiden. Wegen der abstoßenden Kräfte zwischen  $\text{Zn}^{2+}$ - und  $\text{Na}^+$ -Ionen ist es wahrscheinlich, daß der längere Abstand tatsächlich vorliegt. Eine Rechnung zeigt, daß sich die abstoßenden Kräfte bei erster Koordination um 25%, bei zweiter Koordination um 10% verringern. Tabelle 4 gibt die unter diesen Annahmen festgesetzten Koordinaten für eine Struktur in der Raumgruppe  $R3c$  ( $a_r = 13,881 \text{ \AA}$ ,  $\alpha_r = 109,47^\circ$ ;  $a_h = 22,505 \text{ \AA}$ ,  $c_h = 13,881 \text{ \AA}$ ) wieder. Da zur Nachbarschaft des  $\text{Na}^+$ -Ions auf der 2-zähligen Achse auch Sauerstoffatome des  $\text{SO}_4$ -Tetraeders auf der 3-zähligen Achse gehören, ruft die Lageänderung in der

Tiefemperaturform eine geringfügige Störung des  $\text{SO}_4$ -Tetraeders auf der Drehachse 3 hervor. Diese Störung ist auch in den Temperaturfaktoren der an diesem  $\text{SO}_4$ -Tetraeder beteiligten Sauerstoffe abzulesen, die deutlich, aber noch nicht signifikant höher sind. Das Temperaturverhalten in Verbindung mit den optischen Befunden läßt für den D'Ansit die Raumgruppe  $Cc$  als wahrscheinlich erscheinen.

Nach Abschluß aller experimentellen und rechnerischen Arbeiten gelang es unter etwas veränderten experimentellen Bedingungen, Mn-D'Ansite mit rhomboedrischen Habitus zu züchten, doch zeigten Filmaufnahmen auch dieser Kristalle keinerlei Abweichung von der kubischen Metrik.

### Literatur

- Autenrieth, H., Braune, G.: Ein neues Salzmineral, seine Eigenschaften, sein Auftreten und seine Existenzbedingungen im System der Salze ozeanischer Salzablagerungen. *Naturwissenschaften* **45**, 362 (1958)
- Burzlaff, H.: Zur Struktur des D'Ansit. Dissertation, Universität Kiel (1961)
- Burzlaff, H., Hellner, E.: Zur Struktur des D'Ansit. *Z. f. Elektrochemie* **65**, 565 (1961)
- Georgy, R.: Salzvorkommen aus Hall in Tirol. *Tscherm. Min.-Petr. Mitt.* **26**, 132 (1907); **28**, 341 (1909)
- Orlova, B. T., Yant'eva, O. K.: Reaction of salts in the  $\text{Mg}-\text{Na}-\text{Cl}-\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$  system at  $100^\circ\text{C}$ . *Russ. J. Inorg. Chemistry* **8**, 929 (1963)
- Radziwski, O. E.: Feine Teilchen (Stäube) in Natur und Technik, ihre Bestimmung als Verunreinigung und der Nachweis von Fluorverbindungen in der Luft. *Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft* **45**, 551 (1968)
- Solov'eva, J.: Neues Doppelsulfat,  $9\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$ . Arbeit des WNJJG; Reihe 31 (1956)
- Strunz, H.: Kristallographie von D'Ansit, ein auf marin-sedimentären Lagerstätten zu erwartendes Salz. *Neues J. b. Mineralog. Mh.* **7-8**, 152 (1958)
- Yihua, Q., Weitian, H., Kegin, C.: Mineralogische Studie über D'Ansit, ein seltenes Salzmineral; erster Fund in China. *Acta Geologica Sinica* S. 180 (1975)