

Kristallstruktur des Leonits, $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$

D. Jarosch

Institut für Mineralogie und Kristallographie der Universität Wien,
Dr. Karl Lueger-Ring 1, A-1010 Wien, Österreich

Eingegangen am 6. Mai 1985

Leonite / $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ / Crystal structure / Disordered sulphate groups

Abstract. The crystal structure of leonite, $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, was determined using 3-dimensional X-ray single crystal data. Leonite crystallizes in space group $C2/m$ with lattice constants $a = 11.769(3)$, $b = 9.539(3)$, $c = 9.889(3)$ Å, $\beta = 95.31(2)^\circ$. The final weighted R value for 2120 independent reflexions (according to a limit of $\sin \vartheta/\lambda = 0.8 \text{ \AA}^{-1}$) was 0.031. The structure is built up by sulphate groups, interconnected by 6 coordinated Mg and 9 to 10 coordinated K atoms, as well as by hydrogen bonds. One of the two crystallographically different sulphate groups is slightly disordered.

Einleitung

Die bisher veröffentlichten Strukturarbeiten über den Leonit-Typ beschränken sich auf den Manganleonit, $K_2Mn(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$.

Die erste prinzipiell richtige Bestimmung der Atompositionen stammt von Schneider (1961). Schneider arbeitete mit photographischen Methoden, wobei er mit zweidimensionalen Fourier-Projektionen in der Raumgruppe $C2/m$ auf R -Werte zwischen 12,1 und 16,3% verfeinern konnte. Er beobachtete leichte Aufspaltungen einzelner Atompositionen und erwog die Möglichkeit einer Symmetrierniedrigung nach $C2$ oder Cm .

1968 wurde von Srikanta et al. eine Neubearbeitung der Struktur von $K_2Mn(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ mit dreidimensionalen Neutronendaten durchgeführt. Hier konnte mit insgesamt 542 Reflexen ein R -Wert von 9,2% erzielt werden. In dieser Arbeit wurde die bereits erwähnte Aufspaltung von Atompositionen in $C2/m$ bestätigt und durch eine statistische Orientierung einer Sulfatgruppe interpretiert. Ferner wurden die Wasserstoffpositionen, welche bei Schneider (1961) noch unberücksichtigt blieben, festgelegt und das Wasserstoffbrückensystem näher diskutiert.

Tabelle 1. Kristallographische Daten

Raumgruppe:	$C2/m$
Gitterkonstanten:	a 11,769(3) Å b 9,539(3) Å c 9,889(3) Å β 95,31(2)°
Kristallgröße:	0,22 × 0,44 × 0,24 mm ³
Anzahl der unabhängigen Reflexe:	2468
davon nicht verwendet:	
(Reflexe mit $I \leq 2,5 \sigma_I$ und $\Delta F/\sigma_F > 10$)	
ungewichtet:	86
gewichtet:	348
R-Wert: $R = 0,046$ $R_w = 0,031$	

Experimentelles

Leonit-Kristalle wurden nach der von Schneider (1961) beschriebenen Methode aus wäßriger Lösung dargestellt.

Zur Überprüfung der Auslöschungseinheit wurden von einem Einkristall Drehkristall- und Weissenbergaufnahmen mit Cu-Strahlung um die Zone [010] bis zur sechsten Schicht angefertigt. Dabei zeigte sich auch in Langzeitaufnahmen (120 h) keine Verletzung der C-Zentrierung. Die Gitterkonstanten wurden mit Hilfe eines Pulverdiffraktogrammes verfeinert (s. Tab. 1). Die Werte stimmen innerhalb ihrer Fehlergrenzen gut mit den bisher veröffentlichten überein (Schneider, 1961).

Intensitäten für 5094 Reflexe wurden unter Verwendung eines automatischen 2-Kreis-Röntgendiffraktometers (MoK α -Strahlung, Graphit-Monochromator) bis $\sin \vartheta/\lambda = 0,8 \text{ \AA}^{-1}$ gemessen. Die Rotationsachse lag parallel [010].

Für die Berechnungen wurden die Computerprogramme SHELX-76 (Sheldrick, 1976) und SFLS-5 (Prewitt, 1976) verwendet. Die Intensitätswerte äquivalenter Reflexe wurden gemittelt und für Absorption gemäß der Kristallgestalt sowie für Lorentz- und Polarisierungseffekte korrigiert. Die Extinktion wurde entsprechend Zachariasen (1967) berücksichtigt. Streukurven wurden aus den *International Tables for X-ray Crystallography* (1974) entnommen.

Ausgehend von den von Schneider (1961) für den Manganleonit gefundenen Parametern wurde die Struktur zunächst in der Raumgruppe $C2/m$ ohne statistische Besetzung verfeinert. Aufspaltungen der Atompositionen von O2 und O6 in Fourier-Schnitten sowie die für diese Atome abnorm stark elongierten Schwingungsellipsoide führten zu dem Versuch, die Struktur in den azentrischen Untergruppen $C2$ bzw. Cm zu verfeinern. Dabei zeigte sich letztlich, daß in diesen Raumgruppen nur unbefriedigende Er-

Tabelle 2. Ortskoordinaten und anisotrope Temperaturparameter ($\times 10^5$)

Atom	Punkt- lage	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
K	8j	0,16770(3)	0,26352(3)	0,24977(2)	333(2)	500(3)	623(3)	20(2)	11(2)	-127(2)
Mg1	2a	0,0	0,0	0,0	146(4)	312(7)	300(7)	0	-7(4)	0
Mg2	2d	0,0	0,5	0,0	161(4)	283(7)	248(7)	0	17(4)	0
S1	4i	0,20766(3)	0,5	-0,04331(4)	160(2)	316(3)	223(3)	0	16(2)	0
S2	4i	0,21118(3)	0,0	-0,48089(4)	159(2)	299(3)	231(3)	0	16(2)	0
O1	8j	0,1591(1)	0,3736(1)	-0,0433(4)	419(6)	449(9)	481(9)	-128(6)	37(6)	-66(7)
O2a	8j	0,1519(2)	0,0975(3)	-0,4004(2)	330(12)	594(21)	558(20)	137(14)	74(12)	-93(17)
O2b	8j	0,1737(2)	0,1467(2)	-0,4515(3)	489(16)	381(18)	750(24)	147(14)	-9(15)	-149(17)
O3	4i	0,1687(1)	0,0	0,0543(2)	197(8)	890(18)	794(17)	0	-53(9)	0
O4	4i	0,1821(2)	0,5	0,0978(1)	818(14)	683(16)	302(11)	0	199(10)	0
O5	4i	0,1648(1)	0,5	0,4387(1)	179(7)	696(14)	438(11)	0	45(7)	0
O6	8j	0,1891(2)	0,0236(2)	0,3732(2)	493(12)	614(42)	299(12)	-28(13)	-51(9)	97(14)
OW1	8j	0,0400(1)	0,3429(1)	-0,3585(1)	320(6)	429(8)	370(8)	76(6)	-7(5)	42(6)
OW2	4g	0,0	0,2184(2)	0,0	412(10)	420(13)	909(17)	0	273(10)	0
OW3	4i	0,0149(1)	0,0	-0,2090(1)	375(9)	993(19)	371(12)	0	96(8)	0
H1	8j	0,073(2)	0,273(2)	-0,387(2)	0,4(4)					
H2	8j	0,074(2)	0,359(3)	-0,275(2)	1,6(5)					
H3	8j	0,049(2)	0,271(2)	-0,024(2)	0,6(4)					
H4	4i	0,075(4)	0,0	-0,268(5)	5,0(12)					
H5	4i	0,042(3)	0,0	0,275(4)	1,0(7)					

(Für die Atome H1 bis H5 sind isotrope B-Werte angegeben)

Anisotrope Temperaturparameter sind von der Form: $T = \exp[-(h^2 \beta_{11} + \dots + 2hk \beta_{12} \dots)]$

^a Halb besetzt

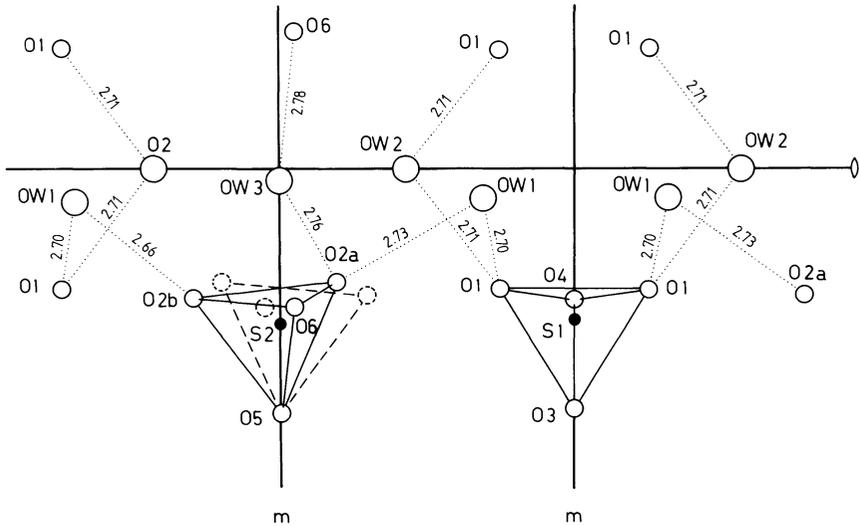


Abb. 1. Übersicht über das Wasserstoffbrückensystem. Projektion eines Strukturdetails parallel [001]. (Abstände in Å)

gebnisse zu erzielen sind. Es wurde somit das gleiche Strukturmodell wie von Srikanta et al. (1968) gewählt; das bedeutet die Beibehaltung der zentrischen Raumgruppe $C2/m$ mit einer statistischen Besetzung der Position der Atome O2 und O6¹.

Die aus dem letzten Verfeinerungszyklus resultierenden Ortskoordinaten und anisotropen Temperaturparameter sind in Tabelle 2 gelistet.

Diskussion

Für eine Darstellung des prinzipiellen Aufbaus des Leonit-Typs siehe Schneider (1961) und Srikanta et al. (1968).

Die Magnesium-Atome werden von je zwei Sauerstoff-Atomen und vier Wasser-Molekülen mit einem mittleren Abstand von 2,07 Å umgeben. Für die Kalium-Atome ergeben sich durch die verschiedenen möglichen Orientierungen der $S(2)O_4$ -Gruppe vier unterschiedliche Koordinationen. In allen Fällen sind vier Sulfatgruppen und drei H_2O -Moleküle am Aufbau des Koordinationspolyeders beteiligt. Bei 9-Koordination besitzt das Polyeder zwei, bei 10-Koordination hingegen drei gemeinsame Kanten mit Sulfat-Tetraedern.

¹ Da die Unordnung nur wenige Atome mit geringem Streuvermögen betrifft, müßten Zusatzreflexe bei einer Ordnung entsprechend $P2_1/a$ mit Sicherheit schwach sein. Innerhalb der Genauigkeit der vorliegenden Arbeit wurden keine Hinweise auf eine Symmetrieveränderung dieser Art gefunden

Die Sulfatgruppen bilden leicht deformierte Tetraeder mit einem mittleren S—O Abstand von 1,472 bzw. 1,473 Å. Durch die bereits erwähnte statistische Besetzung der Punktlagen von O2 und O6 wird die dazugehörige Sulfatgruppe um eine Achse längs der Positionen von S2 und O5 leicht verkippt, wobei für das Tetraeder zwei Stellungen mit prinzipiell gleicher Umgebung auftreten.

Die im Wasserstoffbrückensystem auftretenden interatomaren Abstände und Winkel stimmen gut mit den von Chiari und Ferraris (1982) gefundenen Werten überein. Die mittlere Distanz O—OW beträgt 2,73 Å, der mittlere Winkel O—OW—O 99,2°. Den Zusammenhang zwischen der Verkipfung einer der beiden Sulfatgruppen und dem Wasserstoffbrückensystem gibt Abbildung 1 (siehe dazu auch Srikanta et al., 1968).

Ein Vergleich zwischen Leonit und dem isotypen Manganleonit zeigte (mit Ausnahme der Me—O Abstände) sowohl in den interatomaren Abständen und Winkeln als auch in den Abweichungen von der zentrosymmetrischen Struktur sehr gute Übereinstimmung.

Herrn Prof. Dr. J. Zemann danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für wertvolle Diskussionen und die Durchsicht des Manuskripts. Frau Dr. H. Effenberger und Herr Doz. Dr. F. Pertlik waren bei der experimentellen Durchführung behilflich. Die Synthesen wurden aus Mitteln der „Hochschuljubiläumsstiftung der Stadt Wien“ unterstützt. Rechenzeit wurde vom „Interuniversitären EDV Zentrum Wien“ zur Verfügung gestellt².

Literatur

- Chiari, G., Ferraris, G.: The water molecule in crystalline hydrates studied by neutron diffraction. *Acta Crystallogr.* **B38**, 2331—2341 (1982)
- International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. IV, revised and supplementary tables. (Ed. J. A. Ibers, W. C. Hamilton) Birmingham: The Kynoch Press (1974)
- Prewitt, C. T.: SF5LS-5. A structure-factor least-squares program (1966)
- Schneider, W.: Neubestimmung der Kristallstruktur des Manganleonits. *Acta Crystallogr.* **14**, 784—791 (1961)
- Sheldrick, G. M.: SHELX-76. Programm for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England (1976)
- Srikanta, S., Sequeira, A., Chidambaram, R.: Neutron diffraction study of the space group and structure of manganese leonite, $K_2Mn(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$. *Acta Crystallogr.* **B24**, 1176—1182 (1968)
- Zachariasen, W. H.: A general theory of X-ray diffraction in crystals. *Acta Crystallogr.* **23**, 558—564 (1967)

² Weitere Einzelheiten zu dieser Arbeit können beim Fachinformationszentrum Energie-Physik-Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51 571, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden