

nung, d.h. teilweise N-Koordination an Cu, auf. Der endgültige R -Wert mit 4135 Reflexen beträgt $R = 6,3\%$ ($R_w = 6,9\%$).

Die untersuchten Kristalle wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. D. Reinen, FB Chemie, Marburg, hergestellt.

Literatur

1. Klauderman, K. A., Hamilton, W. C., Bernal, I.: Inorg. Chim. Acta **23**, 117–129 (1977)

H.-H. Bartsch und W. Hoffmann (Inst. f. Mineralogie der Universität Münster). **Untersuchungen zur Ionenleitfähigkeit an Verbindungen mit Vanthoffitstruktur.**

Vanthoffit, $\text{Na}_6\text{Mg}(\text{SO}_4)_4$, entsteht in der Natur ab etwa 50°C als relativ seltenes Mineral in Salzlagerstätten. In derben Massen findet man Einkristalle von einigen Millimetern Größe. Synthetisch wurden Kristalle nach zwei Methoden hergestellt. Aus Schmelzen mit stöchiometrischer Zusammensetzung wachsen beim Abkühlen durch Umkristallisation einer primär gebildeten Mischkristallphase bis zu $0,5\text{ mm}$ große Einkristalle. Oberhalb 46°C [1] bildet sich die Verbindung aus chloridhaltigen Lösungen.

Eine erste Charakterisierung der Struktur erfolgte von Fischer und Hellner [2]. Danach gewährleisteten die Natriumionen den Zusammenhalt von parallel zu b , c angeordneten Schichteneinheiten. Zur genaueren strukturellen Deutung wurden bei Raumtemperatur an einem durch Umkristallisation gewonnenen Einkristall Röntgendaten gesammelt. Die Gitterkonstanten betragen $a = 9,777(1)$, $b = 9,190(1)$, $c = 8,192(1)$ Å, $\beta = 113,54(1)^\circ$, die Raumgruppe ist $P2_1/c$. Der gegenwärtige Stand der Verfeinerung liefert $R = 0,042$.

Die Anordnung der Bausteine läßt eine hohe anisotrope Mobilität der Natriumionen erwarten. Von natürlichen und umkristallisierten Proben wurden zunächst Pulverpreßlinge hergestellt, um erste Werte der spezifischen Ionenleitfähigkeit σ an einem automatisierten Meßplatz [3] zu ermitteln. An natürlichen Proben findet man $\sigma = 1,0 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ bei 400°C mit einer Aktivierungsenergie von $E = 1,0\text{ eV}$. Synthetische Preßlinge liefern $\sigma = 5,0 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ mit $E = 1,2\text{ eV}$. Werte der gleichen Größenordnung sind von Substanzen mit $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{I})$ -Struktur bekannt [4]. Die Aktivierungsenergie liegt dort jedoch etwas niedriger. Der Verlauf der Meßkurven und die strukturelle Deutung des Leitungsverhaltens werden näher erläutert.

Herrn Dr. M. Hänisch, Museum des Instituts für Mineralogie und Petrographie der Universität Hamburg, sei für die Überlassung von natürlichen Vanthoffitproben gedankt.

Literatur

1. Autenrieth, H., Braune, G.: Kali und Steinsalz **3**, 85 (1960)
2. Fischer, W., Hellner, E.: Acta Crystallogr. **17**, 1613 (1964)
3. Roth, G., Nagel, W., Böhm, H.: Z. Kristallogr. **159**, 105 (1982)
4. Höfer, H. H., Eysel, W., von Alpen, U.: J. Solid State Chem. **36**, 365 (1981)

H. P. Beck und R. Haberkorn (Inst. f. Anorg. Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg). **Hochdruck-Pulverdiffraktometrie mit ortsempfindlichem Detektor.**

Für die Röntgenbeugung unter wählenden Drücken an Pulvern oder Einkristallen eignen sich Stempel-Amboß-Apparaturen in unterschiedlicher Bauweise [1]. Einkristalluntersuchungen auf konventionellen Vierkreis-Diffraktometern mit speziellen Meßroutinen sind möglich, aber sehr zeitaufwendig (s. z. B. [2]). Pulverdaten werden meist nach dem Prinzip der energiedispersiven Messung mit stehendem Detektor gewonnen. Die relativ geringe Auflösung beschränkt die Anwendbarkeit der Methode auf hochsymmetrische Strukturen.

Wir berichten über ein Gerätesystem auf der Basis des MZ IV der Fa. Seifert, das mit einem Vierkreisgoniometer, einem ortsempfindlichen Detektor (OED) und einem DEC LSI 11/73-Rechner ausgerüstet ist. Durch die größere Beweglichkeit der Hochdruckzelle gegenüber konventionellen Zweikreisystemen lassen sich Textureffekte und Nachteile des kleinen Probenvolumens teilweise kompensieren. Die Verwendung des OED-Systems bringt größere Empfindlichkeit – d. h. schnelle Akkumulation der Daten – und dennoch hohe Auflösung der Spektren. Für die Steuerung des Goniometers, für die Datenübertragung vom OED-System und für die rechnerische Auswertung haben wir ein eigenes komplettes *software*-Paket entwickelt, mit dem auch konventionelle Meßroutinen wie Flachpräparatetechnik in Reflektion und Transmission oder Kapillartechnik durchgeführt und ausgewertet werden können. Erste Meßergebnisse mit diesem System (konventionelle Messungen und solche unter hohen Drücken) und Besonderheiten der Datenmanipulation (Fitprozeduren, Glättungsfunktionen etc.) sind Schwerpunkte dieser Präsentation.

Literatur

1. Hazen, R. M., Finger, L. W.: *Comparative Crystal Chemistry*, J. Wiley and Sons, Chichester-New York-Brisbane-Toronto-Singapore, 1982
2. Beck, H. P., Limmer, A., Denner, W., Schulz, H.: Acta Crystallogr. **B39**, 401–404 (1983)