



universität
wien

MASTERARBEIT

Titel der Masterarbeit

Kristallstrukturbestimmung von Lannonit
 $\text{Mg}_2\text{Ca}_4\text{Al}_4(\text{SO}_4)_8\text{F}_8 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$

Verfasserin

Lydia Strohmayer, BSc.

angestrebter akademischer Grad

Master of Science (MSc.)

Wien, 2014

Studienkennzahl lt. Studienblatt: A 066 815

Studienrichtung lt. Studienblatt: Erdwissenschaften

Betreuerin / Betreuer: Ao. Univ.-Prof. Dr. Christian L. Lengauer

Inhaltsverzeichnis

1. Kurzfassung	Seite 4
2. Einleitung.....	Seite 5
2.1. Bildung von Lannonit.....	Seite 5
2.1.1. Bildung von Lannonit in der Lone Pine Mine (New Mexico).....	Seite 6
2.1.2. Bildung von Lannonit in der Grube Anna (Deutschland)	Seite 7
3. Material	Seite 9
4. Untersuchungsmethoden.....	Seite 10
4.1. Kristalloptik.....	Seite 10
4.2. Elektronenstrahlmikroanalyse (EPMA)	Seite 10
4.3. Pulver-Röntgen-Diffraktometrie (pXRD)	Seite 11
4.4. Einkristall-Röntgen-Diffraktometrie (sXRD) und Strukturverfeinerung.....	Seite 11
4.5. Raman-Spektroskopie	Seite 14
4.6. IR-Spektroskopie	Seite 14
5. Ergebnisse	Seite 15
5.1. Kristalloptik.....	Seite 15
5.2. Elektronenstrahlmikroanalyse (EPMA)	Seite 16
5.3. Pulver-Röntgen-Diffraktometrie (pXRD)	Seite 17
5.4. Einkristall-Röntgen-Diffraktometrie (sXRD)	Seite 20
5.4.1. Einkristall-Röntgen-Diffraktometrie bei Raumtemperatur	Seite 20
5.4.1.1. Position der Wasserstoffatome.....	Seite 25
5.4.2. Einkristall-Röntgen-Diffraktometrie bei Tieftemperatur	Seite 27
5.4.3. Vergleich mit sXRD von Wilcoxit	Seite 30
5.5. Raman-Spektroskopie	Seite 31
5.6. IR-Spektroskopie	Seite 35

5.6.1. Vergleich mit IR-Spektroskopie von Wilcoxit	Seite 36
6. Diskussion.....	Seite 38
7. Danksagung	Seite 39
8. Abstract	Seite 40
9. Verzeichnisse	Seite 41
9.1. Literaturverzeichnis.....	Seite 41
9.2. Internetquellen.....	Seite 41
9.3. Verwendete Software und Programme	Seite 42
9.4. Tabellenverzeichnis	Seite 42
9.5. Abbildungsverzeichnis.....	Seite 43
10. Anhang	Seite 45
10.1. Shelxl-97 Auszüge aus der Verfeinerung der Messung bei Raumtemperatur.....	Seite 45
10.2. Shelxl-97 Auszüge aus der Verfeinerung der Messung bei Tieftemperatur	Seite 49
11. Lebenslauf	Seite 52

1. Kurzfassung

Lannonit wurde erstmals 1983 von Williams und Cesbron als neues Fluorsulfat aus der Lone Pine Mine, New Mexico beschrieben. Die chemische Formel wurde damals als $\text{HMg}_2\text{Ca}_4\text{Al}_4(\text{SO}_4)_8\text{F}_9 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ bekannt gegeben. Williams und Cesbron leiteten aus Pulver-Röntgen Daten eine tetragonale Symmetrie ab, konnten jedoch keine Kristallstruktur ermitteln. Blaß und Strehler berichteten 1993 über einen zweiten Fund von Lannonit in der Grube Anna, in Alsdorf bei Aachen. Dort entstand Lannonit in Folge von Verwitterungsprozessen auf einer durch Selbstentzündung brennenden Steinkohlehalde. Im Zuge der vorliegenden Masterarbeit sind die Kristalle aus der Grube Anna untersucht worden.

Lannonit bildet farblose Plättchen mit quadratischer Form aus. Diese sind sub-parallel bis Rosetten-ähnlich miteinander verwachsen. Die Kristalle sind optisch einachsig positiv mit $n_o = 1.458(2)$ und $n_e = 1.478(2)$. Die Kristallstruktur besteht aus einer tetragonal *I*-zentrierte Zelle mit $a = 6.860(1) \text{ \AA}$, $c = 28.053(5) \text{ \AA}$ und $V = 1320.3(4) \text{ \AA}^3$. Strukturverfeinerungen in verschiedenen Raumgruppen ergaben schließlich *I4/m* als korrekte Raumgruppe ($R1_{\text{all}} = 4.27\%$). Die Struktur kann durch eine säulenartige Sequenz entlang [001] aus CaFO_5 - $\text{AlF}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ - $\text{MgF}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ - $\text{AlF}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ - CaFO_5 Oktaedern beschrieben werden. Diese Oktaeder werden durch das F miteinander über Ecken verknüpft und durch ungeordnete SO_4 Tetraeder abgeschlossen. Weitere SO_4 Tetraeder verbinden benachbarte CaFO_5 Oktaeder über Ecken. Diese zwei Tetraederarten sind auch im Raman-Spektrum deutlich sichtbar, denn bei der symmetrischen Streckschwingung treten zwei scharfe Banden bei 996 und 1014 cm^{-1} auf.

Das Resultat aus den optischen Untersuchungen der Brechungsindizes und aus der Strukturverfeinerung der Röntgendaten ist ein reduzierter H_2O und F Gehalt, der schließlich zur korrigierten chemischen Formel $\text{Mg}_2\text{Ca}_4\text{Al}_4(\text{SO}_4)_8\text{F}_8 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ für Lannonit führt.

2. Einleitung

Lannonit und Wilcoxit sind erstmals 1983 von Williams und Cesbron als zwei neue Fluorsulfate aus der Lone Pine Mine, Catron County in New Mexico beschrieben worden.¹ Beide Minerale treten dort als Verwitterungsprodukt des primär pyritreichen Erzes auf. Die Mohs Härte wurde mit 2 und die Dichte mit 2.22 g/cm^3 angegeben. Die chemische Formel wurde mit $\text{HMg}_2\text{Ca}_4\text{Al}_4(\text{SO}_4)_8\text{F}_9 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ beschrieben und mit Hilfe von Pulver-Röntgen-Daten konnte eine tetragonale Symmetrie festgestellt werden. Aufgrund der schlechten Qualität des Materials konnten jedoch keine Informationen über die genaue Struktur von Lannonit gewonnen werden.²

Ein zweiter Fund von Lannonit wurde 1993 von Blaß und Strehler beschrieben.³ In der Grube Anna, bei Alsdorf im Aachener Steinkohlerevier (Deutschland) bildet sich Lannonit als Verwitterungsprodukt in Folge eines Haldenbrandes, der durch Selbstentzündung entstanden ist. Blaß und Strehler beschreiben Lannonit als farblose, tafelige, zu Rosetten gruppierte Kristalle, die nach einer Röntgenanalyse sehr gut mit dem Pulverdiagramm für Lannonit übereinstimmen. Aufgrund von Substanzmangel konnten jedoch keine weiteren und genaueren Untersuchungen durchgeführt werden und die Benennung als Lannonit erfolgte deshalb unter Vorbehalt.⁴

Neue Funde im Jahr 2005 ermöglichten weitere Röntgen- und chemische Analysen und so konnte die Identifikation des Lannonits bestätigt werden. Somit handelt es sich in der Grube Anna um das weltweit zweite festgestellte Vorkommen von Lannonit.⁵

In der vorliegenden Masterarbeit wurden nur Proben aus der Grube Anna zur Strukturbestimmung verwendet.

2.1. Bildung von Lannonit

Obwohl sich Lannonit in beiden Fällen als Verwitterungsprodukt bildet, sind die Prozesse die zur Bildung führen in beiden Fundorten völlig unterschiedlich. Während sich Lannonit in der Lone Pine Mine, New Mexico (USA) aufgrund der Verwitterung des primär pyritreichen Erzes bildet,⁶ kommt es in der Grube Anne, Aachener Steinkohlerevier (Deutschland) nur aufgrund eines selbst entzündeten Haldenbrandes zur Verwitterung des umliegenden Gesteins und

¹ Williams, S. A.; Cesbron, F. P. (1983): Wilcoxite and lannonite, two new fluosulphates from Catron County, New Mexico. *Mineralogical Magazine*, 47: 37-40.

²Ebenda.

³ Blaß, G.; Strehler, H. (1993): Mineralbildungen in einer durch Selbstentzündung brennenden Bergehalde des Aachener Steinkohlereviere. *Mineralienwelt* 4(4), Seite 41.

⁴Ebenda.

⁵Witzke, T.; de Wit, F.; Kolitsch, U.; Blaß, G. (2013): Mineralogy of the burning Anna I Coal-Mine Dump, Alsdorf, Germany. Kapitel 7, Seite 30

in: Stracher, G. B., Prakash, A. and Sokol, E. V.: Coal and Peat Fires: A Global Perspective, Volume 3: Case studies-coal fires. Elsevier (**in press**).

⁶ Williams, S. A.; Cesbron, F. P. (1983): Wilcoxite and lannonite, two new fluosulphates from Catron County, New Mexico. *Mineralogical Magazine*, 47: Seite 37.

zur Bildung von Lannonit.⁷ In den folgenden zwei Unterkapiteln werden die besonderen Umstände, die zur Bildung von Lannonit führen, sowohl für die Lone Pine Mine, als auch für die Grube Anna näher beschrieben.

2.1.1. Bildung von Lannonit in der Lone Pine Mine, New Mexico (USA)

Die Lone Pine Mine ist ein kleines Bergwerk, welches im Catron County im US- Bundesstaat New Mexico liegt (siehe Abbildung 1). In der Vergangenheit ist in dieser Mine Gold in geringen Mengen abgebaut worden.⁸



Abbildung 1: Lage der Lone Pine Mine im Catron County, New Mexico, USA.

Quelle der Abbildung: <https://maps.google.at>. Abgerufen am 12.11.2013.

Das Gold tritt zusammen mit Pyrit und gediegenem Tellur in einer markanten verkieselten Struktur auf. Der Stollen schneidet pyrit- und fluoritreiche Gänge sowie Brekzien. Ein Komplex an verschiedenen Sulfaten bildet sich in diesen Brekzien.⁹ Darum erscheint es wahrscheinlich, dass sich die Sulfate im umliegenden Gestein ohne menschlichen Eingriff gebildet haben. Wegen ihrer leichten Wasserlöslichkeit, wurden sie in den Stollen geschwemmt, wo sie sich angereichert haben.¹⁰

Die Sulfate bilden sich nicht nur in den Brekzien, sondern auch in Wasserbecken am Stollenboden oder als Beschlag der Stollenwände.¹¹

⁷ Blaß, G.; Strehler, H. (1993): Mineralbildungen in einer durch Selbstentzündung brennenden Bergehalde des Aachener Steinkohlereviere. Mineralienwelt 4(4): 35-42.

⁸ Williams, S. A.; Cesbron, F. P. (1983): Wilcoxite and lannonite, two new fluosulphates from Catron County, New Mexico. Mineralogical Magazine, 47: Seite 37.

⁹ Ebenda.

¹⁰ Ebenda.

¹¹ Ebenda.

Gips ist das am meisten auftretende Sulfat, welches entweder in der Form von winzigen Nadeln das Gestein bedeckt, oder sich als dünne Krusten in bereits austrocknenden Wasserbecken formt.¹² Khademit, $\text{Al}(\text{SO}_4)\text{F} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, tritt gelegentlich in Form von dicken weißen Krusten auf, jedoch scheint das Auftreten nur saisonal zu sein, da es nur während des Sommers gefunden wurde.¹³

Wilcoxit, $\text{MgAl}(\text{SO}_4)_2\text{F} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$,¹⁴ und Lannonit, $\text{Mg}_2\text{Ca}_4\text{Al}_4(\text{SO}_4)_8\text{F}_8 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$,¹⁵ sind das ganze Jahr über stabil. Während Wilcoxit dicke Krusten in ausgetrockneten Becken bildet, kann sich Lannonit nur an oder nahe fluoritreicher Gesteine als weiße Ausblühungen, die mit Gips verwachsen sind, bilden (siehe Abbildung 2).¹⁶



Abbildung 2: Weiße Krusten von Lannonit von der Lone Pine Mine. Quelle der Abbildung: <http://webmineral.com/data/Lannonite.shtml#UoINF-X1Qpd> abgerufen am 12.11.2013.

2.1.2. Bildung von Lannonit in der Grube Anna, Alsdorf (Deutschland)

Die Grube Anna bei Alsdorf ist ein traditionsreiches Bergwerk und liegt im Aachener Steinkohlerevier. Das Aachener Steinkohlerevier war das älteste europäische Steinkohlerevier im Mittelalter. Der Steinkohleabbau wurde erstmals 1113 in den Annalen der Augustinerabtei Klosterrath erwähnt.¹⁷

¹²Williams, S. A.; Cesbron, F. P. (1983): Wilcoxite and lannonite, two new fluosulphates from Catron County, New Mexico. Mineralogical Magazine, 47: Seite 37.

¹³Williams, S. A.; Cesbron, F. P. (1983): Wilcoxite and lannonite, two new fluosulphates from Catron County, New Mexico. Mineralogical Magazine, 47: Seite 37 und 39.

¹⁴Peterson, R. C.; Joy, B.R. (2013): Wilcoxite $\text{MgAl}(\text{SO}_4)_2\text{F} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$, from Rico, Colorado: Occurrence and Crystal Structure. The Canadian Mineralogist, 51: Seite 107.

¹⁵Oberwandling, L.; Pristacz, H.; Kolitsch, U.; Lengauer, C. L. (2013): Structural characterization of lannonite from the Anna mine, Alsdorf, Germany. Mitteilungen der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft, 159: Seite 105.

¹⁶Williams, S. A.; Cesbron, F. P. (1983): Wilcoxite and lannonite, two new fluosulphates from Catron County, New Mexico. Mineralogical Magazine, 47: Seite 37.

¹⁷Blaß, G.; Strehler, H. (1993): Mineralbildungen in einer durch Selbstentzündung brennenden Bergehalde des Aachener Steinkohlereviere. Mineralienwelt 4(4), Seite 35.

Die Grube Anna wurde von 1854 bis 1983 industriell abgebaut und förderte zu Spitzenzeiten täglich 8.000 Tonnen Steinkohle.¹⁸

Der älteste Teil der großen Bergehalde an der B 57 in Richtung Aachen (siehe Abbildung 3) soll sich bereits Ende der 1960er/Anfang der 1970er Jahren selbst entzündet haben und schwelt heute noch an mehreren Stellen.¹⁹

Da in solchen Schwelnestern ähnliche Bedingungen wie in kleinen Fumarolen oder Gaszügen von Vulkanen herrschen, sind schwelende Halden von großer mineralogischer Bedeutung.²⁰

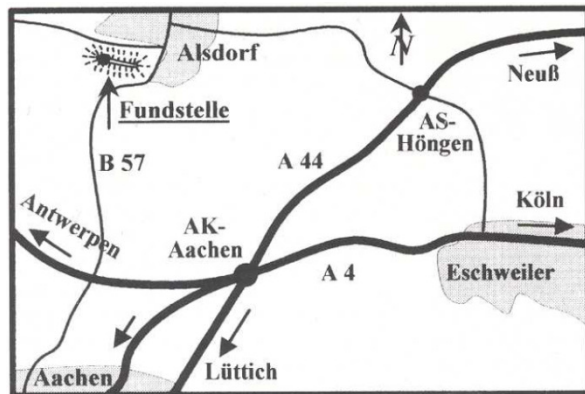


Abbildung 3.: Grube Anna bei Alsdorf. Der älteste Teil der Bergehalde, der sich selbst entzündet hat und in dem zahlreiche Minerale gefunden wurden, ist mit einem schwarzen Punkt markiert.

Quelle der Abbildung: Blaß, G.; Strehler, H. (1993): Mineralbildungen in einer durch Selbstentzündung brennenden Bergehalde des Aachener Steinkohlereviers. Mineralienwelt 4(4), Seite 35.

Es gibt mehrere Bedingungen, die zur Selbstentzündung einer Bergehalde führen. Ein wesentlicher Faktor ist jedoch ein extrem fein verteilter Pyrit/Markasit, der in der Kohle eingelagert ist. Die Oxidation von Pyrit/Markasit durch feuchte Luft ist ein stark exothermer Vorgang, bei dem eine große Energiemenge als Wärme freigesetzt wird.²¹ Wenn diese freigesetzte Wärme nicht schnell genug entweicht, kann es zu einem Wärmestau kommen. Dabei werden Temperaturen erreicht, die zur Entzündung der Kohle ausreichen.²²

In einer entzündeten Bergehalde können unter günstigen Umständen Temperaturen erreicht werden, die sich von vulkanischen Erscheinungen kaum unterscheiden. Und bei diesen hohen Temperaturen kann es zur direkten Oxidation des Pyrits (entzündet sich bei 400-500 °C) kommen, die wieder zusätzliche Wärme erzeugt und den Brand begünstigt.²³

Ist eine Bergehalde einmal entzündet, dann brennt sie solange brennbares Material vorhanden ist. Dies kann mehrere Jahrzehnte bis Jahrtausende dauern.²⁴

Zur Bildung von Lannonit kommt es durch die Kristallisation aus Lösungen.²⁵ Durch den Brand werden zahlreiche leichtflüchtige Komponenten aus der Kohle und dem Nebengestein

¹⁸Blaß, G.; Strehler, H. (1993): Mineralbildungen in einer durch Selbstentzündung brennenden Bergehalde des Aachener Steinkohlereviers. Mineralienwelt 4(4), Seite 35.

¹⁹Ebenda.

²⁰Blaß, G.; Strehler, H. (1993): Mineralbildungen in einer durch Selbstentzündung brennenden Bergehalde des Aachener Steinkohlereviers. Mineralienwelt 4(4), Seite 36.

²¹Blaß, G.; Strehler, H. (1993): Mineralbildungen in einer durch Selbstentzündung brennenden Bergehalde des Aachener Steinkohlereviers. Mineralienwelt 4(4), Seite 36 und 37.

²²Blaß, G.; Strehler, H. (1993): Mineralbildungen in einer durch Selbstentzündung brennenden Bergehalde des Aachener Steinkohlereviers. Mineralienwelt 4(4), Seite 37.

²³Ebenda.

²⁴Ebenda.

mobilisiert und verschiedene Gase freigesetzt.²⁶ So werden H_2O , CO , CO_2 , SO_2 , SO_3 , SeO_2 , H_2S , H_2Se , HCl , HBr , HF , NH_3 , S , Se , SiF_4 , MoO_3 und aromatische Kohlenwasserstoffe als Gase abgegeben. Zusätzlich werden As, Sb, Bi, Ge, Sn, Pb, Cd, Hg, In, Te und B über die Gasphase transportiert.²⁷ Gase wie HCl , SO_2 , SO_3 , CO_2 etc. werden in Wasser gelöst und bilden saure bis sehr saure Lösungen, die das umliegende Gestein zersetzen.²⁸

Durch die Zersetzung von Glimmern, Kaolinit und Tonmineralen, Feldspäten oder Karbonaten gelangen die Kationen K, Na, Ca, Mg, Fe und Al in die Lösungen. Das überwiegende Anion in diesen sauren Lösungen ist das Sulfat.²⁹

Sulfat entsteht aus dem zersetzten und oxidierten Pyrit.³⁰

Andere Anionen wie das Fluorid spielen in den Lösungen an der Haldenoberfläche nur eine untergeordnete Rolle. Ist dieses jedoch enthalten, kann es zur Auskristallisation von Lannonit $\text{Mg}_2\text{Ca}_4\text{Al}_4(\text{SO}_4)_8\text{F}_8 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ kommen.³¹

3. Material

Die Lannonit Kristalle aus der Grube Anna bilden farblose Plättchen mit quadratischer Form. Die Kristalle sind mikroskopisch klein (die meisten sind ca. $200 \times 200 \times 10 \mu\text{m}$ groß) und sub-parallel bis rosettenähnlich miteinander verwachsen. (siehe Abbildungen 4, 5 und 6). Obwohl Lannonit sehr viel Wasser enthält (26 Gew.% H_2O), ist das Material über längere Zeiträume stabil. Die Kristalle eignen sich für optische und spektroskopische Untersuchungen, sowie für Analysen mit Röntgenstrahlung.

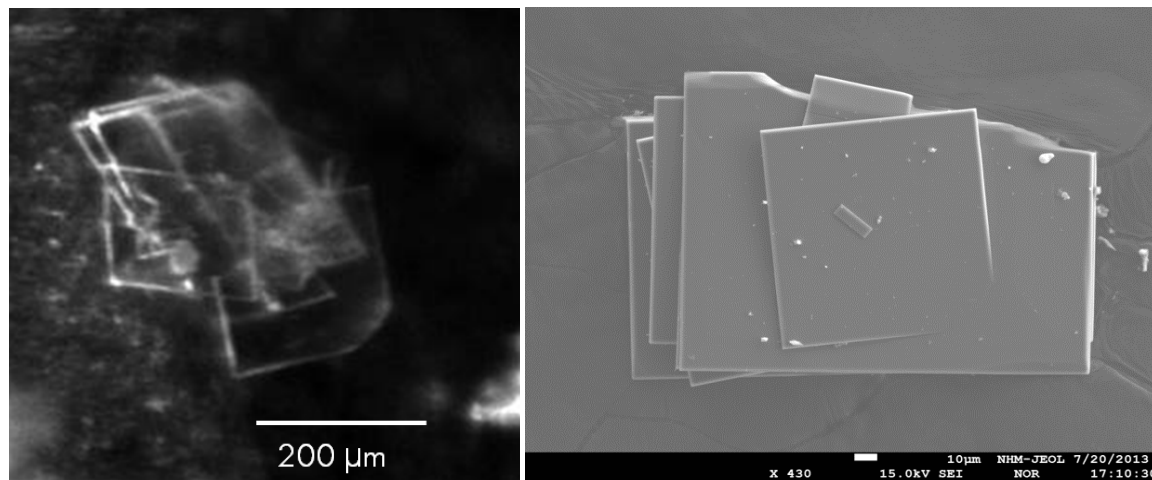


Abbildung 4 und 5: Lannonit Plättchen, die sub-parallel bis rosettenähnlich miteinander verwachsen sind.

²⁵Witzke, T.: Minerale von brennenden Halden, Gruben und Flözen. <http://tw.strahlen.org/burningdumps.html> abgerufen am 21.03.2013.

²⁶Ebenda.

²⁷Ebenda.

²⁸Ebenda.

²⁹Ebenda.

³⁰Blaß, G.; Strehler, H. (1993): Mineralbildungen in einer durch Selbstentzündung brennenden Bergehalde des Aachener Steinkohlereviere. Mineralienwelt 4(4), Seite 37.

³¹Witzke, T.: Minerale von brennenden Halden, Gruben und Flözen. <http://tw.strahlen.org/burningdumps.html> abgerufen am 21.03.2013.

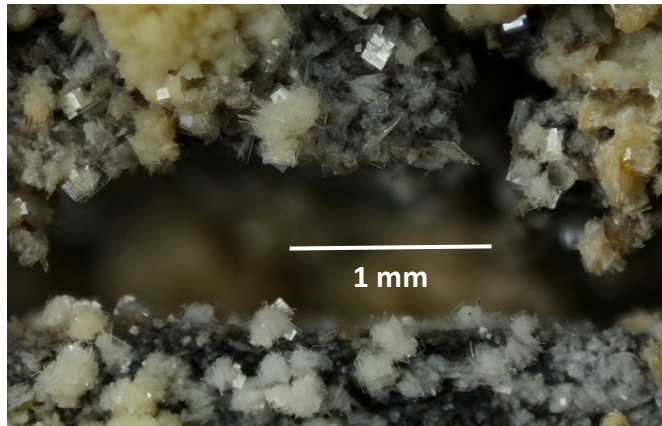


Abbildung 6: Farblose Lannonitkristalle am Gestein aus der Grube Anna. Quelle der Abbildung: <http://www.mindat.org/photo-351703.html> abgerufen am 20.03.2013. Maßstab selbst ergänzt.

4. Untersuchungsmethoden

Um die Kristallstruktur von Lannonit zu bestimmen, wurden verschiedene Methoden herangezogen. So wurden die Kristalle optisch, mit einer Elektronenstrahlmikrosonde, mittels Pulver- sowie Einkristall-Röntgen-Diffraktometrie untersucht. Spektroskopische Analysen sind sowohl mit einem Raman-Spektroskop, als auch mit einem IR-Spektroskop durchgeführt worden. In den folgenden Unterkapiteln werden die einzelnen Untersuchungsmethoden, sowie die Messbedingungen näher beschrieben.

4.1. Kristalloptik

Die Lannonit Kristalle wurden untersucht, um den Brechungsindex zu bestimmen. Dafür ist ein Leitz Ortholux mit Spindeltisch verwendet worden. Dazu wurde zuerst ein Lannonit Plättchen mit einem zwei Komponentenkleber auf einen dünnen Glasfaden fixiert. Unter dem Mikroskop wurde dieser mit einem Goniometerkopf auf dem Spindeltisch befestigt und der Glasfaden mit dem Kristall in eine gegenüber liegende Mikroküvette geführt. In diese Küvette wurden zuvor Cargille Refractive Index Liquids (Series: RF, Cat: 18002, Set: RF 1/2), von denen der Brechungsindex bekannt ist, getropft. War der Kristall in der Immersionsflüssigkeit „eingebettet“, konnte man mit Hilfe der Becke-Linie den Brechungsindex bestimmen. Um zu verifizieren, dass der angegebene Brechungsindex der Refractive Index Liquids mit den Sollwerten auch übereinstimmte, wurden die Flüssigkeiten zusätzlich mit dem Leitz-Jelley Refraktometer kontrolliert.

4.2. Elektronenstrahlmikroanalyse (EPMA)

Die Elektronenstrahlmikroanalyse (engl. Electron probe micro analysis - EPMA³²) wurde auf der Jeol JXA 8530-F Elektronenstrahlmikrosonde des Naturhistorischen Museums Wien, die mit fünf wellenlängendispersiven Spektrometern ausgestattet ist, durchgeführt. Die Beschleunigungsspannung betrug 10kV und der Elektronenstrahl ist auf der Probe

³² Elektronenstrahlmikroanalyse – Wikipedia: <http://de.wikipedia.org/wiki/Elektronenstrahlmikroanalyse> abgerufen am 15.02.2014

defokussiert worden, um Strahlenschäden auf dem Material zu vermeiden. Die Peak-Messzeit für jedes Element betrug 10 s bzw. 5 s für den Background. Die gesammelten Daten wurden abschließend mittels ZAF Korrektur nach Bence und Albee³³ korrigiert.

4.3. Pulver-Röntgen-Diffraktometrie (pXRD)

Pulver-Röntgen-Aufnahmen wurden mit einer Gandolfi Kamera durchgeführt. Mittels einer Gandolfi Kamera ist es möglich, von kleinen Einkristallen das gleiche Beugungsmuster wie von einer pulverförmigen Probe zu erhalten, was von Vorteil ist, wenn man kleine Einkristalle und insgesamt wenig Material zur Verfügung hat.³⁴

Die Lannonitkristalle wurden mit $\text{CuK}\alpha$ Strahlung ($\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$) angeregt und die entwickelte Filmaufnahme (siehe Abbildung 7) wurde anschließend vermessen und ausgewertet.

Aus den Werten der Einkristall-Röntgen-Diffraktometrie ist mit Hilfe des Programms PowderCell³⁵ ein Pulver-Röntgen-Diffraktogramm simuliert worden. Mit Hilfe der berechneten Werte aus dem simulierten Pulver-Röntgen-Diffraktogramm konnten den beobachteten Reflexen die Miller-Indizes hkl zugeordnet werden. Anschließend konnten mit dem Programm UnitCell³⁶ Least-Squares-Verfeinerungen³⁷ der beobachteten Werte durchgeführt werden, so dass sich die beobachteten den berechneten Werten angleichen.



Abbildung 7: Filmaufnahme von Lannonit mittels Gandolfi Kamera.

4.4. Einkristall-Röntgen-Diffraktometrie (sXRD) und Strukturverfeinerung

Einkristall-Röntgen-Diffraktometrie ist sowohl bei Raumtemperatur (RT = 293 K) mit einem STOE StadiVari Vierkreisgoniometer, als auch bei Tieftemperatur (TT = 103 K) mit einem Nonius Kappa Einkristall-Röntgen-Diffraktometer durchgeführt worden. Die Messbedingungen der einzelnen Untersuchungen sind in den Tabellen 1 und 2 aufgelistet.

Die Struktur der Raumtemperaturmessung wurde folgenderweise ermittelt:

³³Bence, A. E.; Albee, A. (1968): Empirical correction factors for the electron microanalysis of silicates and oxides. J. Geol, 76: 382-403.

³⁴Matsuzaki, T.; Shinoda, K. (2004): A Method for Digitizing the X-ray Diffraction Pattern on X-ray Film by Gandolfi Camera. Journal of Geosciences, Osaka City University, 47: Art.1, Seite 1.

³⁵Kraus, W.; Nolze, G. (1996): PowderCell – a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns. Journal of Applied Crystallography, 29: 301-303.

³⁶Holland, T. J. B.; Redfern, S. A. T. (1997): Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics. Mineralogical Magazine, 61: 65-77.

³⁷Cambridge Earth Sciences, UnitCell: a non-linear least squares cell refinement program with regression diagnostics. <http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/crush/astaff/holland/UnitCell.html> abgerufen am 31.01.2014.

Nach der Bestimmung der Raumgruppe wurde die Struktur mit dem Programm Shelxs-97³⁸ mit direkten Methoden gelöst. Anschließend wurden die Kristallstrukturverfeinerungen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (Least-Squares)³⁹ mit dem Programm Shelxl-97⁴⁰ gegen F_o^2 verfeinert. Zuerst wurden die Positionen der schwereren Atome (Mg, Al, S, Ca) mit isotropem Verschiebungs-Parameter verfeinert. Danach wurden die Positionen der leichteren Atome (O, F) aus der Differenz-Fouriersynthese ermittelt und verfeinert. Anschließend wurden die anisotropen Verschiebungsparameter aller Atome zugelassen. Danach war es möglich die Positionen der Wasserstoffatome aus den Maxima der Restelektronendichte (Fourier Peaks) zu bestimmen. Bei der weiteren Verfeinerung der Struktur wurden die Wasserstoffatome (H1MG, H1AL und H2AL) sowie die Sauerstoffatome der ungeordneten SO_4 Tetraeder (OX1, OX2 und OX3) mit „Constraints“ (Zwangsbedingungen)⁴¹ versetzt. So wurden jeweils die atomaren Verschiebungsparameter fixiert, wobei der isotrope Verschiebungsparameter für die Wasserstoffe 0.073(5) und für die Sauerstoffatome 0.029(8) betrug (siehe Tabelle 8, Kapitel 5.4.1). Der atomare Verschiebungsparameter der Sauerstoffatome der ungeordneten SO_4 Tetraeder wurde deshalb fixiert, um zu überprüfen, ob die Positionen zu $\frac{1}{4}$ besetzt sind. Bei den Wasserstoffen wurde der Besetzungsparameter auf 100 % festgesetzt

Ausgehend aus dem Modell der Raumtemperatur wurde auch die Struktur der Tieftemperaturmessung ermittelt. Allerdings war es nicht möglich die Wasserstoffpositionen zu bestimmen. Dies könnte an der schlechteren Qualität des Kristalls liegen, der viel größer war, als der Kristall, an dem die Messung bei Raumtemperatur durchgeführt wurde. So wurden nur die atomaren Verschiebungsparameter der Sauerstoffatome der ungeordneten SO_4 Tetraeder (OX1, OX2 und OX3) fixiert, um zu überprüfen, ob sie auch bei Tieftemperatur zu $\frac{1}{4}$ besetzt sind.

Zur grafischen Darstellung der Kristallstruktur aus beiden Messungen wurden die Programme Mercury 3.1⁴² und Atoms 63⁴³ verwendet.

³⁸Sheldrick, G. M. (1997): Shelxs-97. Program for X-ray Crystal Structure Solution, Universität Göttingen, Göttingen, Deutschland.

³⁹Least squares – Wikipedia: http://en.wikipedia.org/wiki/Least_squares abgerufen am 10.02.2014.

⁴⁰Sheldrick, G. M. (1997): Shelxl-97. Program for X-ray Crystal Structure Solution, Universität Göttingen, Göttingen, Deutschland.

⁴¹Constraint – Wikipedia: <http://de.wikipedia.org/wiki/Constraint> abgerufen am 10.02.2014.

⁴²Macrae, C. F.; Edgington, P. R.; McCabe, P.; Pidcock, E.; Shields, G. P.; Taylor, R.; Towler, M. (2006): Mercury – visualization and analysis of crystal structures. Journal of Applied Crystallography, 39: 453-457.

⁴³Dowty, E. (1999): ATOMS – a computer program for displaying atomic structures. Kingsport TN 37663, U.S.A.

Tabelle 1: Messbedingungen der Einkristall-Röntgen-Diffraktometrie bei Raumtemperatur mittels StoeStadiVari Vierkreisgoniometer.

STOE StadiVari Vierkreisgoniometer	
Temperatur [K]	293
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]	0.71073 (Mo $K\alpha$)
Kristallgröße [μm]	80 x 60 x 5
Messdauer[h]	33.5
Detektorabstand zur Probe[mm]	60.0
2 Theta Bereich [°]	2.00 – 52.66
Messstrategie	Omega-Scans
Integrations Dauer [s]	30.0
Anzahl der Reflexionen	11250

Tabelle 2: Messbedingungen der Einkristall-Röntgen-Diffraktometrie bei Tieftemperatur mittels Nonius Kappa Einkristall-Röntgen-Diffraktometer.

Nonius Kappa Einkristall-Röntgen-Diffraktometer	
Temperatur [K]	103
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]	0.71073 (Mo $K\alpha$)
Kristallgröße [μm]	140 x 120 x 10
Messdauer [h]	24
Detektorabstand zur Probe [mm]	35.0
2 Theta Bereich [°]	2.00 – 41.61
Messstrategie	Omega-Scans
Integrations Dauer [s]	120
Anzahl der Reflexionen	5978

Tabelle 3: Kristallographische Details der Strukturverfeinerung des Lannonits bei Raumtemperatur.

	diese Arbeit	Williams & Cesbron (1983)
a (Å)	6.860(1)	6.84
c (Å)	28.053(5)	28.01
V (Å ³)	1320.3(4)	1310.4
Raumgruppe	$I4/m$	
h , min., max.	-8 , 8	
k , min., max.	-8 , 8	
l , min., max.	-35 , 35	
höchster positive Differenz-Peak (e/Å ³)	0.67	
höchster negative Differenz-Peak (e/Å ³)	-1.19	
Goodness of Fit	1.048	
$R_{1\text{all}}$	0.0427	
$wR2$	0.0947	
$w = 1/[\sigma^2(\text{Fo}^2) + (0.0655 \cdot P)^2 + 0.04 \cdot P]$, wobei $P = [\text{Max}(\text{Fo}^2, 0) + 2\text{Fc}^2]/3$		

4.5. Raman-Spektroskopie

Raman-Spektroskopische Experimente sind mit dem Renishaw RM1000 konfokal Mikro-Raman Spektrometer durchgeführt worden, das mit einem Kanten-Filter zur Unterdrückung der Rayleigh-Linie ausgestattet war. Die Anregung der Lannonitkristalle erfolgte mit einem HeNe Laser bei 632.8 nm (die spektrale Auflösung des Lasers beträgt 3 cm^{-1}). Der Laser ist mit einem 50x/0.75 Objektiv des Leica DMLM Mikroskops auf die Probenoberfläche fokussiert worden und die Raman-Intensitäten wurden mit einem thermoelektrisch gekühlten CCD Array Detektor gesammelt. Mithilfe der Rayleigh-Linie und der 520.5 cm^{-1} Linie eines Si Standards erfolgte die Kalibrierung des Systems. Die Geräteeinstellungen sowie die Datenerfassung sind mit der Software Grams/32 (Galactic Industries Corp.)⁴⁴ durchgeführt worden und zur Bestimmung der Zentren und Breiten der einzelnen Banden wurde die Software PeakFit v4.12 (SeaSolve Software Inc.)⁴⁵ verwendet. Die grafische Darstellung erfolgte mittels Microsoft Excel 2007.

Mit Hilfe der Rayleigh-Linie wurden gerätbedingte Wellenzahl-Verschiebungen untersucht. Da diese jedoch nicht mehr als $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ betrugen, erfolgte keine Korrektur der Spektren.

Die Kristalle wurden auf ein poliertes Messingplättchen gelegt, um kein störendes „Fremd-Spektrum“ zu erhalten und wurden entlang *c* gemessen. Aufgrund der dünnen Plättchen war eine Messung normal zu *c* nicht möglich.

4.6. IR-Spektroskopie

Infrarot-Spektroskopische Untersuchungen wurden mit einem Bruker Tensor 27 FTIR Spectrophotometer, das über eine mid-IR Globar Light Source und einen KBr-Beamsplitter verfügt und an das Hyperion 1000/2000 Mikroskop angeschlossen ist, durchgeführt. Es wurde mit einem 4/0.10 Objektiv, sowie einem (15x) NA 0.4 Kondensor gearbeitet. Dazu wurde ein Lannonitkristall mit einer Fläche von $140 \times 60 \mu\text{m}$ auf eine Aperturblende mit einem Durchmesser von $100 \mu\text{m}$ gelegt. Die Blenden des Mikroskops wurden so weit verkleinert, dass das IR Licht den Kristall möglichst fokussiert im Zentrum durchstrahlte und kein weiteres störendes Licht hinzu dringen konnte. Ebenso wie bei der Raman-Spektroskopie waren auch hier nur Messungen entlang *c* möglich, da die Plättchen zu dünn waren, um sie normal zu *c* zu messen. Gemessen wurde jeweils die Absorption der Probe, wobei sich der Spektralbereich von 4000 bis 500 cm^{-1} erstreckte. Die spektrale Auflösung des Geräts beträgt 4 cm^{-1} . Die einzelnen Intensitäten sind mit einem mit flüssigem Stickstoff gekühlten MCT Quantendetektor gesammelt worden. Es erfolgte zuerst immer eine Hintergrundmessung und erst danach wurde die Probe gemessen. Das Spektrum der Probe wurde durch das Spektrum des Hintergrunds dividiert, wodurch der probenunabhängige Untergrund eliminiert wurde. Die einzelnen Spektren wurden jeweils aus 200 Spektren gemittelt. Die Geräteeinstellungen sowie die Datenerfassung wurden mit der Software Opus

⁴⁴Galactic Industries Corp. (1996): Spectral Notebook – Grams/32. Salem, NH 03079, U.S.A.

⁴⁵SeaSolve Software Inc.: PeakFit – Program for Peak Separation and Analysis. San Jose, CA 95110, U.S.A.

5.5 (Bruker Optics Inc.)⁴⁶ durchgeführt. Zur Bestimmung der exakten Position der Banden wurde die Software PeakFit v4.12 (SeaSolve Software Inc.)⁴⁷ verwendet und die grafische Darstellung erfolgte mittels Microsoft Excel 2007.

5. Ergebnisse

5.1. Kristalloptik

Die optischen Untersuchungen ergaben folgende Brechungsindizes:

für den ordentlichen Strahl: $n_o = 1.458(2)$

für den außerordentlichen Strahl: $n_e = 1.478(2)$

daraus errechnete sich der gemittelte Brechungsindex $n = 1.465$.

Williams und Cesbron beschrieben die Brechungsindizes folgendermaßen:

$n_o = 1.460$ und $n_e = 1.478$.⁴⁸

Das ergab einen gemittelten Brechungsindex $n = 1.466$.

Die Brechungsindizes der beiden Arbeiten sind sich sichtlich sehr ähnlich.

Williams und Cesbron gaben die chemische Formel von Lannonit jedoch als $\text{HCa}_4\text{Mg}_2\text{Al}_4(\text{SO}_4)_8\text{F}_9 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ an.⁴⁹

Wenn man aus dieser Formel die Gewichtsprozent der einzelnen Oxide (p) mit den Werten, die Mandarino (1981)⁵⁰ für diese Oxide beschrieben hat (k), multiplizierte und durch 100 dividierte, ergab dies einen Kc-Wert von 0.229 (siehe Tabelle 4). Mit der Dichte, die Williams und Cesbron mit $2,2 \text{ g/cm}^3$ beschrieben haben⁵¹, berechnete sich damit ein Brechungsindex $n_{\text{cal}} = 1.503$ (siehe Tabelle 4). Dieser ist doch viel höher als der beschriebene gemittelte Brechungsindex $n = 1.466$. Wenn man den „Compatibility Index“ (CI) berechnete, erhielt man mit 0.074 nur ein mäßiger Wert, denn laut Mandarino sollte ein sehr guter CI zwischen 0 und ± 0.019 liegen.⁵²

Wenn man allerdings den Fluor- und Wassergehalt in der Formel senkte, so dass die neue chemische Formel $\text{Mg}_2\text{Ca}_4\text{Al}_4(\text{SO}_4)_8\text{F}_8 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ lautete, dann betrug der berechnete Brechungsindex $n_{\text{cal}} = 1.464$, was sich kaum vom beobachteten Brechungsindex $n = 1.465$ unterscheidet. (Als Wert für die Dichte D_x wurde die Röntgendichte von 2.1 g/cm^3 aus der Einkristall-Röntgen-Diffraktometrie eingesetzt). Mit der neuen Formel nahm auch der „Compatibility Index“ $\text{CI} = -0.00092$ einen sehr guten Wert an⁵³ (siehe Tabelle 5).

⁴⁶Bruker Optics Inc.: Opus – Software for Bruker's Infrared and Raman Instruments. Billerica, MA 01821, U.S.A.

⁴⁷SeaSolve Software Inc.: PeakFit – Program for Peak Separation and Analysis. San Jose, CA 95110, U.S.A.

⁴⁸Williams, S. A.; Cesbron, F. P. (1983): Wilcoxite and lannonite, two new fluosulphates from Catron County, New Mexico. Mineralogical Magazine, 47: Seite 37.

⁴⁹Ebenda.

⁵⁰Mandarino, J.A. (1981): The Gladstone – Dale Relationship: Part IV. The Compatibility Concept and its application. Canadian Mineralogist, 19: 441-450.

⁵¹Williams, S. A.; Cesbron, F. P. (1983): Wilcoxite and lannonite, two new fluosulphates from Catron County, New Mexico. Mineralogical Magazine, 47: Seite 37.

⁵²Mandarino, J.A. (1981): The Gladstone – Dale Relationship: Part IV. The Compatibility Concept and its application. Canadian Mineralogist, 19: Seite 441.

⁵³Ebenda.

Tabelle 4: Berechneter Brechungs- und Compatibility Index (CI) aus den Daten von Williams und Cesbron (1983)⁵⁴.

		mol.wt.		wt%	p	k	kp/100	
MgO	2	40,300	80,600	4,42	4,42	0,225	0,0099	
CaO	4	56,080	224,320	12,29	12,29	0,210	0,0258	
Al ₂ O ₃	2	101,961	203,922	11,17	11,17	0,242	0,0270	
SO ₃	8	80,060	640,480	35,10	35,10	0,177	0,0621	
O=F	-4,5	15,999	-71,996	-3,95	-3,95	0,203	-0,0080	
F	9	19,000	171,000	9,37	9,37	0,047	0,0044	
H ₂ O	32	18,015	576,480	31,59	31,59	0,340	0,1074	
Summe			1824,807	100,00			0,229	Kc
							2,200	D lit
k100			0,0548				1,503	n cal
n cal = 1 + (D lit * Kc)								1,460 n-o lit
Kp = (n lit - 1)/ D lit								1,478 n-e lit
								1,466 n lit
								0,2118 Kp
								0,074 CI(1-Kp/Kc)

Tabelle 5: Berechneter Brechungs- und Compatibility Index (CI) aus der neuen chemischen Formel $\text{Mg}_2\text{Ca}_4\text{Al}_4(\text{SO}_4)_8\text{F}_8 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$.

		mol.wt.		wt%	p	k	kp/100	
MgO	2	40,300	80,600	4,83	4,83	0,225	0,0109	
CaO	4	56,080	224,320	13,43	13,43	0,210	0,0282	
Al ₂ O ₃	2	101,961	203,922	12,21	12,21	0,242	0,0296	
SO ₃	8	80,060	640,480	38,36	38,36	0,177	0,0679	
O=F	-4	15,999	-63,996	-3,83	-3,83	0,203	-0,0078	
F	8	19,000	152,000	9,10	9,10	0,047	0,0043	
H ₂ O	24	18,015	432,360	25,89	25,89	0,340	0,0880	
Summe			1669,686	100,00			0,2211	Kc
							2,100	Dx
k100			0,059892				1,464	n cal
n cal = 1 + (Dx * Kc)								1,458 n-o
Kp = (n lit - 1)/ Dx								1,478 n-e
								1,465 n
								0,2213 Kp
								-0,00092 CI(1-Kp/Kc)

5.2. Elektronenstrahlmikroanalyse (EPMA)

Die Lannonitkristalle erwiesen sich für die Elektronenstrahlmikrosonde als zu instabil, so dass der gebündelte Elektronenstrahl eine thermische Ablation des Untersuchungsmaterials verursachte (siehe Abbildung 8). Messversuche mit einem defokussierten Strahl führten ebenso zu Instabilität des Materials. Daher war eine quantitative Bestimmung der Elemente bzw. der Oxide nicht möglich.

⁵⁴Williams, S. A.; Cesbron, F. P. (1983): Wilcoxite and lannonite, two new fluosulphates from Catron County, New Mexico. Mineralogical Magazine, 47: Seite 37.

Jedoch konnten zumindest qualitativ die Elemente O, F, S, Mg, Al, Ca und Spuren von Cu (0.10 wt.%) nachgewiesen werden.



Abbildung 8: Die durch den Elektronenstrahl beschädigten Lannonit Plättchen. (Messpunkt mit Kreis gekennzeichnet).

5.3. Pulver-Röntgen-Diffraktometrie (pXRD)

Die beobachteten Werte aus der Gandolfi Filmaufnahme stimmen sehr gut mit den berechneten Werten aus dem mittels PowderCell⁵⁵ simulierten Pulver-Röntgen-Diffraktogramm überein. Abbildung 9 zeigt den 2θ -Bereich der Gandolfi Filmaufnahme zusammen mit dem simulierten Pulver-Röntgen-Diffraktogramm.

Reflexe, die sehr nah bei einander liegen, wie die Reflexe $\{006\}$ und $\{112\}$, sowie die Reflexe $\{008\}$, $\{107\}$ und $\{200\}$, erschienen auf der Filmaufnahme nur als ein breiter Beugungsring (siehe Abbildung 9). Mit Hilfe der Miller-Indizes hkl aus der simulierten Pulveraufnahme konnten diese jedoch mit dem Programm UnitCell⁵⁶ getrennt verfeinert werden. Die verfeinerten Werte für den Netzebenenabstand d stimmen sehr gut mit den berechneten Werten überein (siehe Tabelle 6).

Die stärksten Reflexe treten bei $d = 13.99 \text{ \AA}$ $\{002\}$, $d = 4.84 \text{ \AA}$ $\{110\}$, $d = 3.98 \text{ \AA}$ $\{114\}$, $d = 3.45 \text{ \AA}$ $\{107\}$ und $d = 3.43 \text{ \AA}$ $\{200\}$ auf (siehe Tabelle 6).

⁵⁵Kraus, W.; Nolze, G. (1996): PowderCell – a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns. Journal of Applied Crystallography, 29: 301-303.

⁵⁶Holland, T. J. B.; Redfern, S. A. T. (1997): Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics. Mineralogical Magazine, 61: 65-77.

Auch bei Williams und Cesbron lagen die stärksten Reflexe bei $d = 13.98 \text{ \AA}$ {002}, $d = 4.84 \text{ \AA}$ {110}, $d = 3.98 \text{ \AA}$ {114} und bei $d = 3.456 \text{ \AA}$ {107}⁵⁷ (siehe Tabelle 7).

Aus der Verfeinerung ergaben sich die Zellparameter:

$$a = 6.848(8)\text{\AA}, c = 28.014(5)\text{\AA} \text{ und } V = 1314.05(6)\text{\AA}^3.$$

Williams und Cesbron beschrieben die Zellparameter ähnlich mit:

$$a = 6.84 \text{ \AA} \text{ und } c = 28.01 \text{ \AA}.^{58}$$

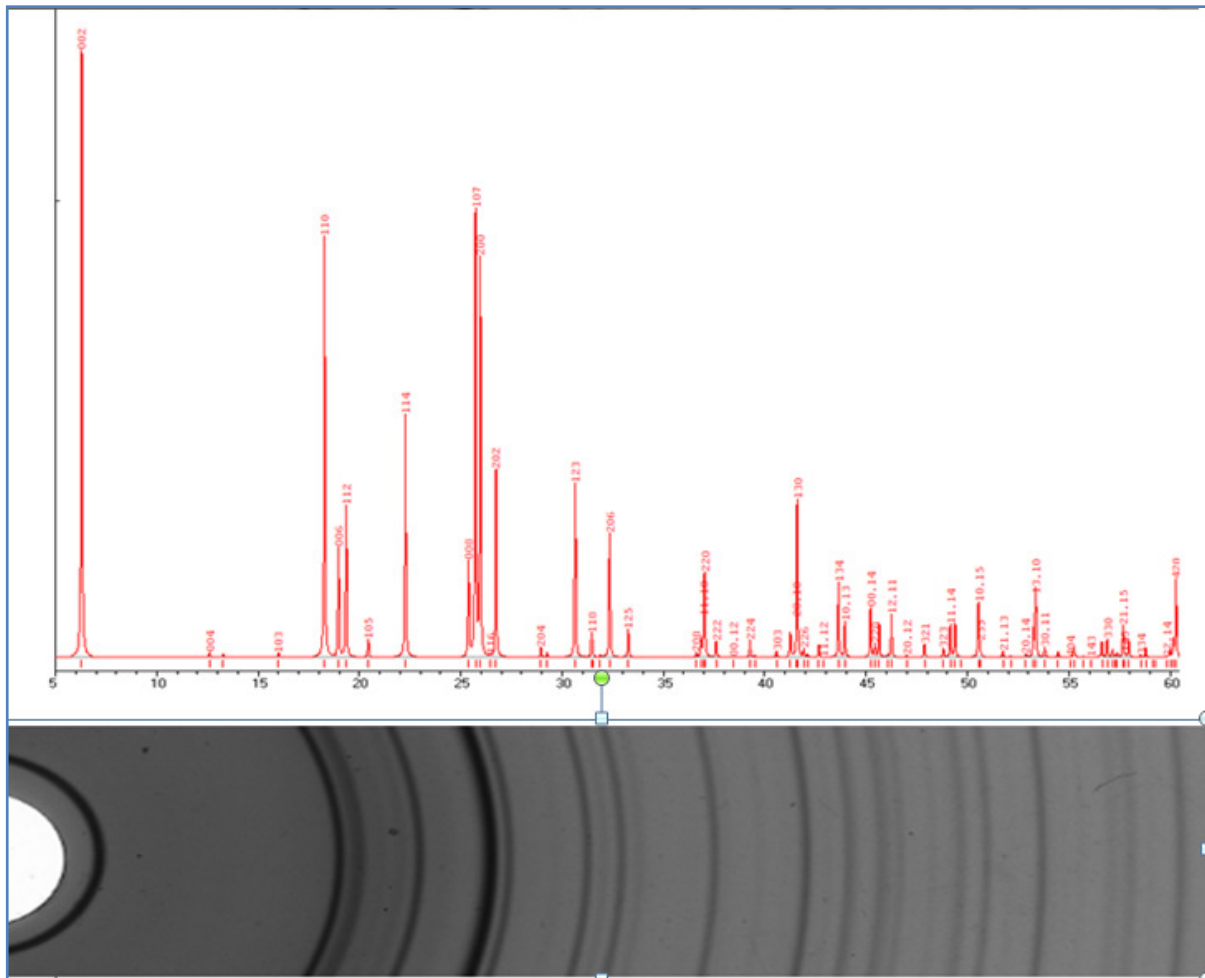


Abbildung 9: Der 2 θ -Bereich der Gandolfi Filmaufnahme unter dem simulierten Pulver-Röntgen-Diffraktogramm.

⁵⁷Williams, S. A.; Cesbron, F. P. (1983): Wilcoxite and lannonite, two new fluosulphates from Catron County, New Mexico. Mineralogical Magazine, 47: Seite 39.

⁵⁸Ebenda.

Tabelle 6: Pulver-Röntgen Daten von Lannonit.

Beobachtete Werte				Berechnung mit PowderCell ⁽¹⁾					
n	I obs	d obs	d cal ⁽²⁾	I cal	d cal		h	k	l
1	100	13,54	13,99	100	14,03		0	0	2
2	60	4,84	4,84	65	4,85		1	1	0
3	20	4,61	4,66	18	4,68		0	0	6
			4,58	23	4,58		1	1	2
4	40	3,98	3,98	38	3,99		1	1	4
5	90	3,43	3,50	16	3,51		0	0	8
			3,45	68	3,46		1	0	7
			3,43	62	3,43		2	0	0
6	30	3,33	3,33	30	3,33		2	0	2
7	20	2,91	2,91	27	2,92		2	1	3
8	20	2,76	2,76	20	2,77		2	0	6
9	20	2,43	2,42	13	2,43		2	2	0
10	20	2,17	2,17	25	2,17		1	3	0
11	10	2,07	2,07	12	2,07		1	3	4
12	5	1,99	1,99	2	1,99		2	2	8
13	3	1,96	1,98	5	1,99		3	0	7
14	2	1,85	1,86	1	1,86		3	2	3
15	5	1,81	1,80	9	1,80		1	0	15
16	10	1,72	1,71	7	1,71		4	0	0
17	5	1,59	1,59	5	1,60		1	2	15
18	10	1,54	1,53	12	1,53		2	4	0
19	5	1,47	1,47	6	1,47		3	1	14
20	3	1,45	1,44	4	1,45		3	0	15

⁽¹⁾ basierend auf den Ergebnissen aus der Einkristallstrukturverfeinerung

⁽²⁾ aus Least-Squares Verfeinerung mit dem Programm UnitCell⁵⁹

⁵⁹Holland, T. J. B.; Redfern, S. A. T. (1997): Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics. Mineralogical Magazine, 61: 65-77.

**TABLE IV. X-ray powder data for lannonite.
114 mm camera, Cr-K α**

$I_{\text{est.}}$	$d_{\text{meas.}}$	$d_{\text{calc.}}$	hkl	$I_{\text{est.}}$	$d_{\text{meas.}}$
10	13.98	14.00	002	3	2.420
7	4.840	4.838	110	1	2.183
4	4.666	4.668	006	3	2.164
3	4.570	4.573	112	2	2.068
1	4.334	4.334	015	2	2.054
5	3.980	3.980	114	2	2.000
3	3.857	3.856	016	1	1.982
3	3.501	3.501	008	2	1.957
7	3.456	3.454	017	2	1.848
3	3.417	3.421	020	1	1.840
5	3.325	3.323	022	3	1.801
4	2.908	2.907	213	3	1.712
1	2.835	{ 2.836 2.833	118		
			019		
4	2.760	2.759	026		

Tabelle 7: Die Pulver-Röntgen Daten von Williams und Cesbron (1983).

Quelle der Abbildung: Williams, S. A.; Cesbron, F. P. (1983): Wilcoxite and lannonite, two new fluosulphates from Catron County, New Mexico. Mineralogical Magazine, 47: Seite 39.

5.4. Einkristall-Röntgen-Diffraktometrie (sXRD)

5.4.1. Einkristall-Röntgen-Diffraktometrie bei Raumtemperatur

Die Auslöschungsbedingungen aus der Einkristall-Röntgen-Diffraktometrie bei Raumtemperatur ergaben eine innenzentrierte tetragonale Zelle mit den Zellparametern:

$$a = 6.860(1) \text{ \AA}, c = 28.053(5) \text{ \AA} \text{ und } V = 1320.3(4) \text{ \AA}^3.$$

Williams und Cesbron beschrieben in ihrer Arbeit die Zelle ebenfalls als tetragonal mit den Zellparametern:

$$a = 6.84 \text{ \AA} \text{ und } c = 28.01 \text{ \AA}.^{60}$$

Die nachfolgenden Strukturverfeinerungen, die an den Raumgruppen der Laue Klasse $4/m$ angewendet wurden, führten schließlich zur korrekten Raumgruppe $I4/m$ (Raumgruppe Nr. 87), wobei der Wert $R1_{\text{all}}$ 4.27% betrug.

Genauso wie bei den optischen Untersuchungen, ergaben die Strukturverfeinerungen einen reduzierten H_2O und F Gehalt, so dass die chemische Formel von Lannonit mit $\text{Mg}_2\text{Ca}_4\text{Al}_4(\text{SO}_4)_8\text{F}_8 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ nun als korrekt angenommen werden kann.

⁶⁰Williams, S. A.; Cesbron, F. P. (1983): Wilcoxite and lannonite, two new fluosulphates from Catron County, New Mexico. Mineralogical Magazine, 47: Seite 37.

Tabelle 8: Atompositionen, Besetzung (Occ.) in Prozent und die isotropen Verschiebungsparameter (U_{eq}) von Lannonit (Raumgruppe Nr. 87) bei Raumtemperatur.

Atom	x	y	z	Mp ⁽¹⁾	Wl ⁽²⁾	Occ.(%)	U_{eq}
Mg	0	0	0	2 <i>a</i>		100	0.022(10)
Al	0	0	0.132(5)	4 <i>e</i>		100	0.016(5)
Ca	0	0	0.275(6)	4 <i>e</i>		100	0.015(16)
F1	0	0	0.070(03)	4 <i>e</i>		100	0.025(10)
F2	0	0	0.195(6)	4 <i>e</i>		100	0.021(9)
S1	0	0	0.408(2)	4 <i>e</i>		100	0.026(9)
S3	0	½	¼	4 <i>d</i>		100	0.016(0)
O1S1	0	0	0.356(0)	4 <i>e</i>		100	0.053(5)
O2CA	-0.060(3)	0.336(03)	0.280(5)	16 <i>i</i>		100	0.024(5)
OW1	-0.136(6)	0.270(6)	0	8 <i>h</i>		100	0.045(5)
OW2	0.263(8)	-0.082(4)	0.133(01)	16 <i>i</i>		100	0.044(0)
OX1	0.212(8)	0.043(9)	0.428(9)	16 <i>i</i>		28	0.029(8)
OX2	0.037(4)	0.202(03)	0.419(15)	16 <i>i</i>		27	0.029(8)
OX3	0.124(19)	-0.136(03)	0.428(5)	16 <i>i</i>		24	0.029(8)
H1MG	-0.196(0)	0.321(5)	-0.023(15)	16 <i>i</i>		100	0.073(5)
H1AL	0.321(8)	-0.110(8)	0.158(9)	16 <i>i</i>		100	0.073(5)
H2AL	0.298(3)	-0.151(17)	0.114(0)	16 <i>i</i>		100	0.073(5)

⁽¹⁾ Multiplicity gemäß den International Tables for Crystallography.⁶¹

⁽²⁾ Wyckoff letter gemäß den International Tables for Crystallography.⁶²

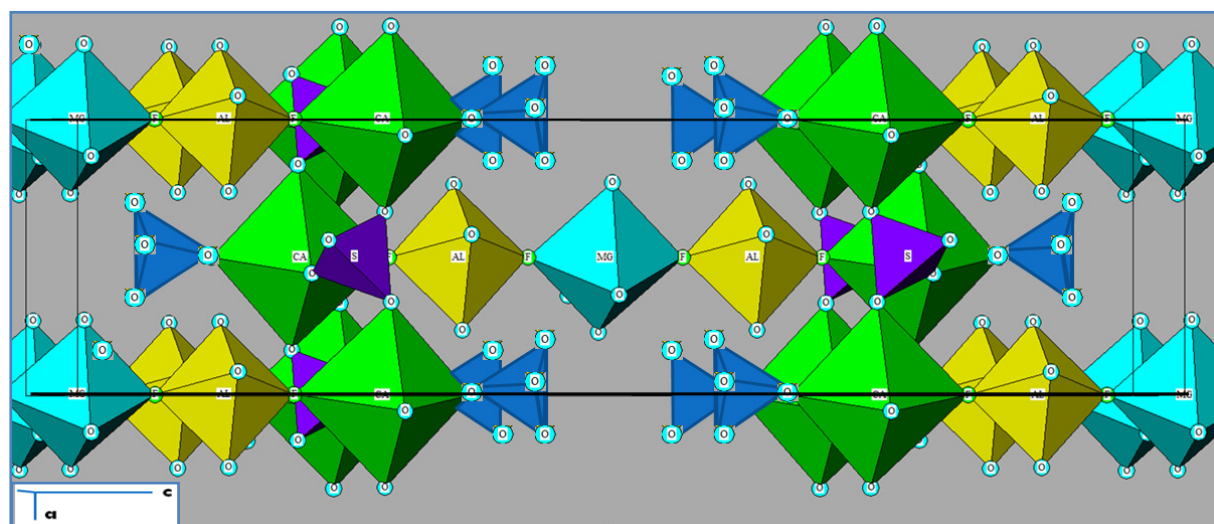


Abbildung 10: Das Hauptmotiv der Struktur von Lannonit bilden entlang [001] aufgefüdelte und durch F eckenverknüpfte CaFO_5 (grün) – AlF_2O_4 (gelb) – MgF_2O_4 (hellblau) – AlF_2O_4 (gelb) – CaFO_5 (grün) Oktaeder, die durch ungeordnete SO_4 Tetraeder (dunkelblau) abgeschlossen werden. Geordnete SO_4 Tetraeder (violett) verknüpfen benachbarte CaFO_5 Oktaeder (grün) über Ecken. Blickrichtung normal zu c.

⁶¹Hahn, T. (1995): International Tables for Crystallography, Volume A, Space-Group Symmetry. 4th Edition, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Niederlande, Seite 347.

⁶²Ebenda.

Kristallstrukturbestimmung von Lannonit $\text{Mg}_2\text{Ca}_4\text{Al}_4(\text{SO}_4)_8\text{F}_8 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$

Abbildung 11 (rechts): Geordnete SO_4 Tetraeder (violett) verknüpfen benachbarte CaFO_5 Oktaeder (grün) über Ecken. Blickrichtung normal zu **c**.

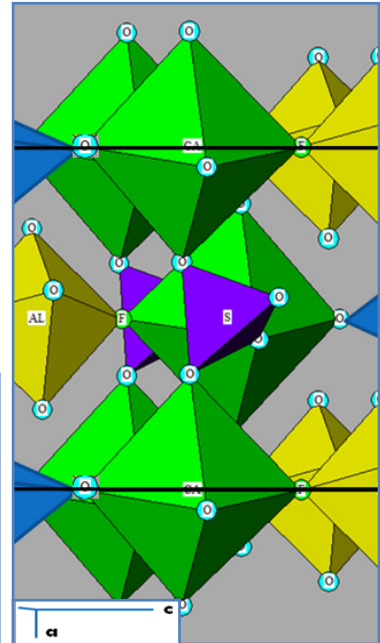


Abbildung 12 (unten): Die ungeordneten SO_4 Tetraeder bei Raumtemperatur bestehen aus einem fixen zentralen S und einem O Atom (O1S1) an der Spitze der Tetraeder. Die drei Sauerstoffe (OX1, OX2 und OX3) der Tetraeder-Basis repräsentieren eine Teilbesetzung.

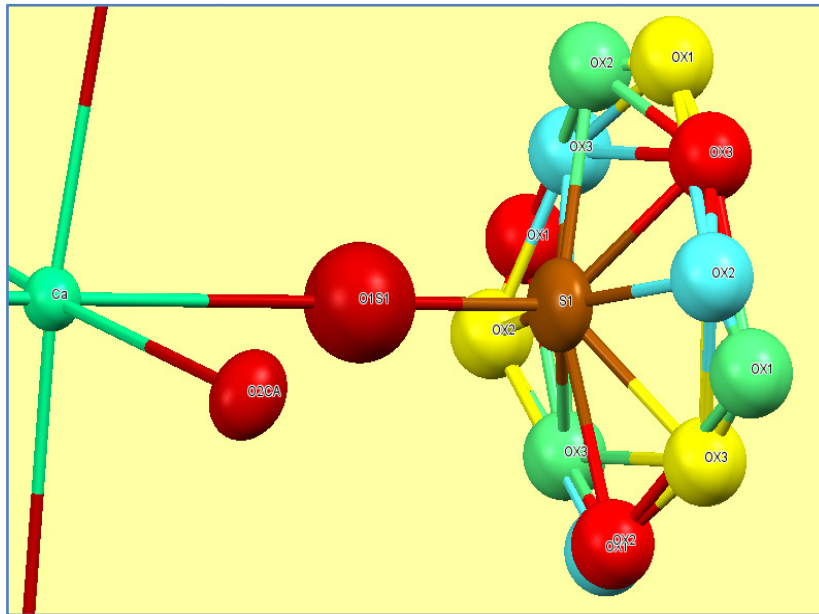


Abbildung 13 (unten): Elementarzelle des Lannonits entlang **c**. Man blickt auf die zwölf teilbesetzten Sauerstoffpositionen (dunkelblau) der ungeordneten SO_4 Tetraeder. In Violett die Sauerstoffatome der geordneten SO_4 Tetraeder. Orange die Schwefel Atome der beiden SO_4 Tetraeder. Blau sind die Sauerstoffe der Mg-Oktaeder, gelb sind die Sauerstoffe der Al-Oktaeder, grün ist das Ca-Atom. Die Wasserstoffe sind in Grau gehalten.

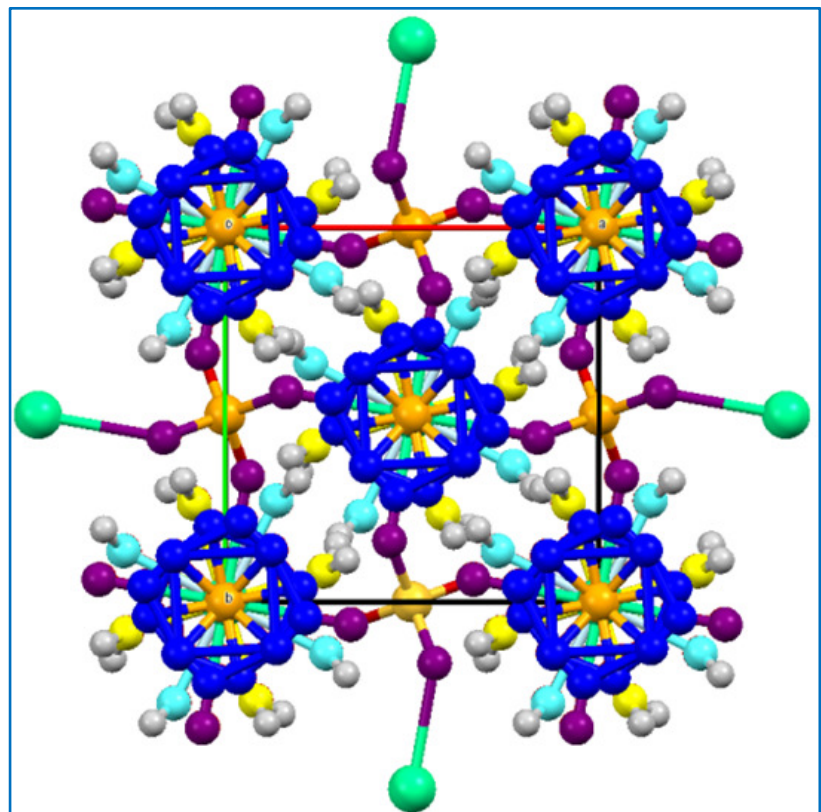


Abbildung 14 (rechts): Symmetrieeoperationen der Raumgruppe $I4/m$ (Nr. 87) gemäß den International Tables for Crystallography.⁶³ Quelle der Abbildung: <http://img.chem.ucl.ac.uk/sgp/medium/087az1.htm> abgerufen am 07.02.2014.

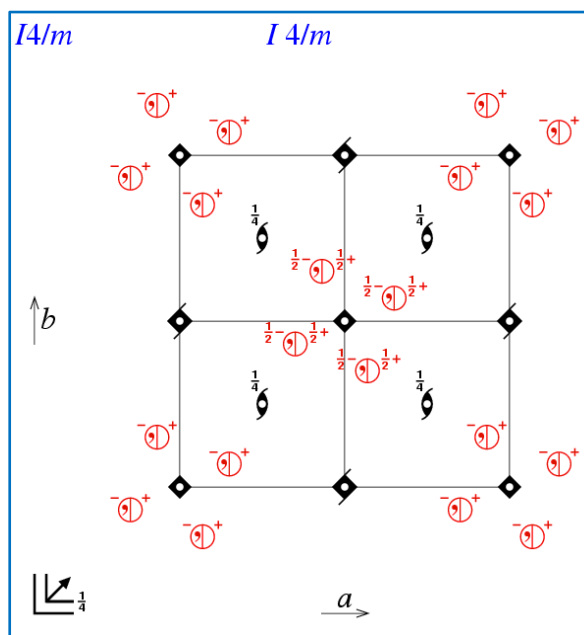


Tabelle 9: Die Abstände zwischen den jeweiligen Atomen der MgF_2O_4 , AlF_2O_4 und CaFO_5 Oktaeder, sowie der geordneten und ungeordneten SO_4 Tetraeder sind den „Soll Abständen“ nach Shannon (1976)⁶⁴ gegenübergestellt.

Bindungslängen der Oktaeder			Bindungslängen der Tetraeder		
MgF_2O_4 Oktaeder			SO_4 Tetraeder geordnet		
	Abstand [Å]	Abstand [Å] nach Shannon		Abstand [Å]	Abstand [Å] nach Shannon
Mg -			S3 -		
2x F1	1.965(3)	Mg – F 1.98	4x O2CA	1.473(17)	S – O 1.47
4x OW1	2.080(3)	Mg – O 2.08			
AlF_2O_4 Oktaeder			SO_4 Tetraeder ungeordnet		
	Abstand [Å]	Abstand [Å] nach Shannon		Abstand [Å]	Abstand [Å] nach Shannon
Al -			S1 -		
F1	1.753(3)	Al – F 1.82	O1S1	1.466(6)	S – O 1.47
F2	1.768(3)	Al – O 1.895	4x OX3	1.386(9)	
4x OW2	1.896(2)		4x OX2	1.443(9)	
			4x OX1	1.560(9)	
CaFO_5 Oktaeder					
	Abstand [Å]	Abstand [Å] nach Shannon			
Ca -					
F2	2.245(3)	Ca – F 2.285			
O1S1	2.255(5)	Ca – O 2.35			
4x O2CA	2.346(18)				

⁶³Hahn, T. (1995): International Tables for Crystallography, Volume A, Space-Group Symmetry. 4th Edition, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Niederlande, Seite 346.

⁶⁴Shannon, R. D. (1976): Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. Acta Crystallographica, 32: 751-176.

Die Struktur kann folgendermaßen charakterisiert werden: Das Hauptmotiv bilden über das Fluor eckenverknüpfte CaFO_5 – AlF_2O_4 – MgF_2O_4 – AlF_2O_4 – CaFO_5 Oktaeder, die entlang [001] symmetriebedingt angeordnet sind und durch ungeordnete SO_4 Tetraeder abgeschlossen werden. Weitere SO_4 Tetraeder verknüpfen benachbarte CaFO_5 Oktaeder über Ecken entlang [010] und bilden somit ein stabiles dreidimensionales Gerüst (siehe Abbildungen 10 und 11).

Das [6]-fach koordinierte Magnesium befindet sich im Ursprung auf der Punktlage (0,0,0). Bedingt durch die Symmetrieoperationen der Raumgruppe $I4/m$ tritt das Mg auch im Inversionszentrum auf der Punktlage $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ und in den restlichen Ecken der Elementarzelle auf. Es wird von vier Sauerstoffen (OW1) und zwei Fluor Atomen (F1) umgeben. Der Abstand zwischen dem Mg und den OW1 Sauerstoffatomen beträgt 2.080(3) Å und zwischen dem Mg und den F1 Atomen 1.965(3) Å. Das Fluor stellt gemeinsame Ecken mit dem Al-Oktaeder dar und verbindet die beiden Oktaeder symmetriebedingt durch die Spiegelebene entlang [00-1] und [001].

Auch das Aluminium ist [6]-fach koordiniert und befindet sich auf der Punktlage (0,0,z) bzw. bedingt durch die Spiegelsymmetrie auf (0,0,-z). Es wird von vier Sauerstoffen (OW2) und zwei Fluor Atomen (F1 und F2) umgeben. Dabei beträgt der Abstand zwischen dem Al und den OW2 Sauerstoffatomen 1.896(2) Å und zwischen Al und F1 1.753(3) Å, sowie 1.768(3) Å zwischen Al und F2. Das F1 stellt das bereits erwähnte Brücken-Fluor Atom zum Mg-Oktaeder dar, während das F2 als Brücken-Fluor Atom zum Ca-Oktaeder fungiert.

Das ebenfalls [6]-fach koordinierte Kalzium hat die Punktlagen (0,0,z) bzw. (0,0,-z) und wird von fünf Sauerstoffen (O1S1 und 4xO2CA) sowie dem Brücken-Fluor (F2) umgeben. Der Abstand zum Fluoratom beträgt 2.245(3) Å, während die Bindung zu den O2CA Sauerstoffatomen 2.346(18) Å und zum O1S1 Sauerstoffatom 2.555(5) Å lang ist. Das O1S1 Sauerstoffatom fungiert als Brückenatom zu den ungeordneten SO_4 Tetraedern, die die „Kette“ abschließen.

Die ungeordneten SO_4 Tetraeder können mit vier Tetraedern beschrieben werden, wobei das Schwefel (S1) und das O1S1 Sauerstoff Atom, das die Spitze des Tetraeders bildet, voll besetzt sind. Die restlichen zwölf Sauerstoffpositionen der Tetraeder Basis (4xOX1, 4xOX2 und 4xOX3) repräsentieren die Unordnung und sind jeweils zu einem Viertel besetzt (siehe Abbildung 12 und Tabelle 8). Die Bindungslängen der Tetraeder-Basis-Sauerstoffatome zum S1 Schwefelatom variieren stark zwischen 1.386(9) Å (OX3) und 1.560(9) Å (OX1). Laut Shannon sollte der S – O Abstand jedoch 1.47 Å betragen.⁶⁵

Die geordnete SO_4 Tetraeder befinden sich auf den 4-zähligen Schraubenachsen (vergleiche Abbildungen 13 und 14) und verbinden die benachbarten CaFO_5 Oktaeder über Ecken (siehe Abbildungen 10 und 11). Dabei nimmt das [4]-fach koordinierte S3 Schwefelatom die

⁶⁵Shannon, R. D. (1976): Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallographica*, 32: 751-176.

spezielle Punktlage $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4})$ ein und wird von vier Sauerstoffatomen (O2CA) umgeben. Der Abstand beträgt $1.473(17) \text{ \AA}$, der perfekt mit dem Wert von Shannon übereinstimmt.⁶⁶

Die Bindungslängen der MgF_2O_4 , AlF_2O_4 und CaFO_5 Oktaeder, sowie der geordneten und ungeordneten SO_4 Tetraeder sind in Tabelle 9 angegeben und wurden mit den Werten für interatomare Abstände aus der Publikation von Shannon (1976)⁶⁷ verglichen. Die Abstände der Oktaeder stimmen sehr gut überein, außer bei den Brücken-Fluor Atomen, die die Oktaeder untereinander verknüpfen, und dem O1S1 Brücken-Sauerstoff-Atom, an dem die ungeordneten SO_4 Tetraeder haften.

Während die S – O Abstände bei den geordneten SO_4 Tetraedern sehr gut mit den „Soll Werten“ von Shannon überein stimmen, variieren sie bei den ungeordneten SO_4 Tetraedern stark. Der Abstand zwischen dem O1S1 Sauerstoff Atom, das die Tetraeder Spitze bildet und dem S3 Schwefel Atom stimmt sehr gut mit den Werten von Shannon überein. Der Abstand zu den Tetraeder-Basis-Sauerstoffpositionen reicht jedoch von 1.386 bis $1.560 \text{ \AA}$ (siehe Tabelle 9).

5.4.1.1. Position der Wasserstoffatome

An den Sauerstoffen der AlF_2O_4 und MgF_2O_4 Oktaeder befinden sich stark gebundene Wasserstoffe und bilden letztendlich $\text{AlF}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ und $\text{MgF}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ Oktaeder (siehe Abbildungen 15 und 16). Die Bindungslängen zwischen den Wasserstoff und Sauerstoff Atomen sind in Tabelle 10 dargestellt. Der H – O – H Winkel beträgt bei den Mg-Oktaedern 110° und bei den Al-Oktaedern 121° .

Die O – H $\cdots$ O Abstände wurden im Programm Mercury 3.1 (Cambridge Crystallographic Data Centre)⁶⁸ ausgemessen und sind in Tabelle 11 dargestellt.

Dabei handelt es sich bei O $\cdots$ O Abständen zwischen 2.50 und $2.70 \text{ \AA}$ um starke Wasserstoffbindungen und bei O $\cdots$ O Abständen ab $2.70 \text{ \AA}$ um schwache Wasserstoffbindungen.⁶⁹

Im Lannonit treten sowohl starke H Bindungen:

OW2 – H2AL $\cdots$ OX1 (O $\cdots$ O Abstand = $2.595 \text{ \AA}$),
OW2 – H2AL $\cdots$ OX3 (O $\cdots$ O Abstand = $2.7 \text{ \AA}$) und
OW1 – H1MG $\cdots$ OX3 (O $\cdots$ O Abstand = $2.670 \text{ \AA}$)

⁶⁶Shannon, R. D. (1976): Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. Acta Crystallographica, 32: 751-176.

⁶⁷Ebenda.

⁶⁸Macrae, C. F.; Edgington, P. R.; McCabe, P.; Pidcock, E.; Shields, G. P.; Taylor, R.; Towler, M. (2006): Mercury – visualization and analysis of crystal structures. Journal of Applied Crystallography, 39: 453-457.

⁶⁹Libowitzky, E. (1999): Correlation of O – H stretching frequencies and O – H $\cdots$ O hydrogen bond lengths in minerals. Monatshefte für Chemie, 130: Seite 1048.

als auch schwache H Bindungen:

OW2 – H1AL ... O2CA (O ... O Abstand = 2.766 Å),
 OW2 – H2AL ... OX2 (O ... O Abstand = 2.803 Å),
 OW1 – H1MG ... OX2 (O ... O Abstand = 2.846 Å) und
 OW1 – H1MG ... OX1 (O ... O Abstand = 2.925 Å) auf (siehe Tabelle 11).

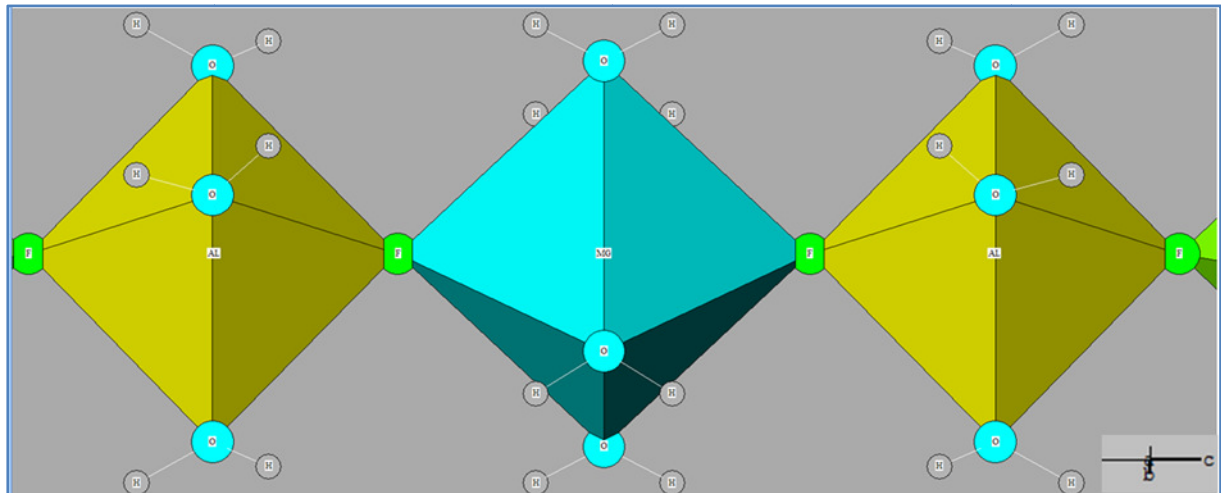


Abbildung 15: Die Wasserstoffe sitzen an den Sauerstoffen der AlF_2O_4 und MgF_2O_4 Oktaeder und bilden letztendlich $\text{AlF}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ und $\text{MgF}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ Oktaeder.

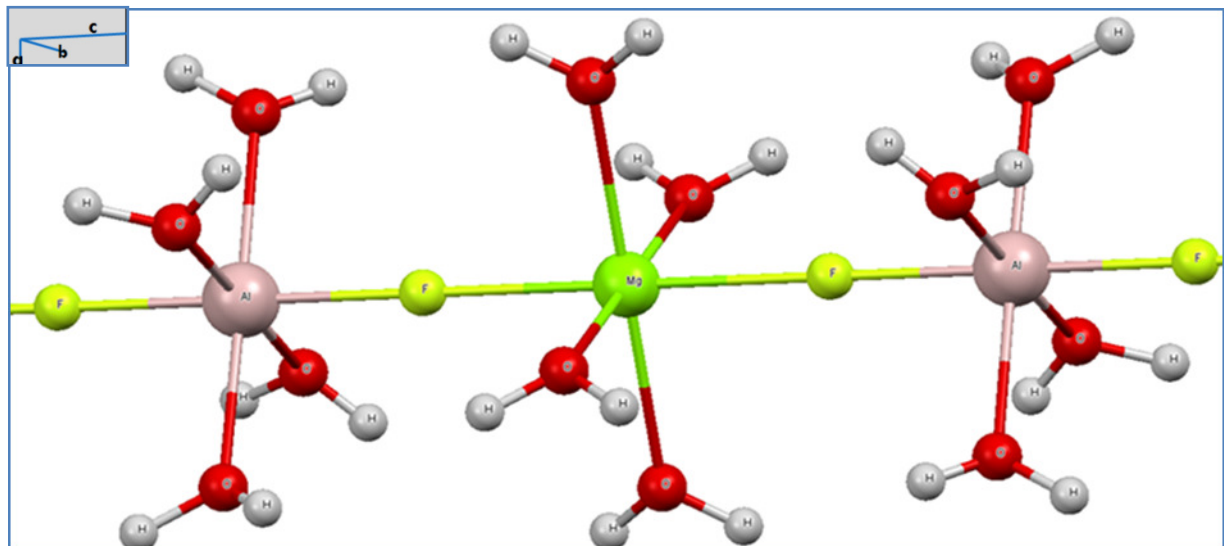


Abbildung 16: Position der Wasserstoffe an den Mg- und Al-Oktaedern. Grau sind die Wasserstoffe, rot die Sauerstoffe. Rosa sind die Al-Atome und grün das Mg-Atom, die F-Atome, welche die Oktaeder untereinander verknüpfen sind gelb.

Tabelle 10 (rechts): Die O – H Abstände der Mg- und Al-Oktaeder, sowie die dazugehörigen H – O – H Winkel.

Wasserstoffpositionen		
im Mg-Oktaeder		
OW1 -	Abstand	H - O - H Winkel
Mg	2.080(3)	110°
2x H1MG	0.842(4)	
im Al-Oktaeder		
OW2 -	Abstand	H - O - H Winkel
Al	1.896(2)	121°
H1AL	0.851(6)	
H2AL	0.751(5)	

	O – H Abstand	O ... O Abstand
H1AL – O2CA	1.914	
OW2 – O2CA		2.766
H2AL – OX1	1.871	
OW2 – OX1		2.595
H2AL – OX2	2.140	
OW2 – OX2		2.803
H2AL – OX3	1.960	
OW2 – OX3		2.702
H1MG – OX1	2.129	
OW1 – OX1		2.925
H1MG – OX2	2.011	
OW1 – OX2		2.846
H1MG – OX3	1.856	
OW1 – OX3		2.670

Tabelle 11 (links): O – H ... O Abstände zwischen den Wasserstoffen der Al- und Mg-Oktaeder und den Sauerstoffen der ungeordneten SO_4 Tetraeder, sowie des Ca-Oktaeders.

5.4.2. Einkristall-Röntgen-Diffraktometrie bei Tieftemperatur

Aufgrund der ungeordneten SO_4 Tetraeder wurde noch eine weitere Einkristall Messung bei 103 K durchgeführt, da sich die Frage stellte, ob sich die Tetraeder bei tieferen Temperaturen ordnen würden. Diese Hypothese konnte jedoch nicht bestätigt werden. Folgende Zellparameter wurden auf dem Nonius Kappa Einkristall-Röntgen Diffraktometer gemessen:

$$\begin{array}{llll}
 a = 6.856(9) \text{ \AA}, & c = 28.026(3) \text{ \AA}, & V = 1317.7(3) \text{ \AA}^3 & \text{bei 293 K und} \\
 a = 6.830(1) \text{ \AA}, & c = 28.016(8) \text{ \AA}, & V = 1306.9(5) \text{ \AA}^3 & \text{bei 103 K } (R_{1\text{all}} = 5.15\%).
 \end{array}$$

Das entspricht einer geringen Verkleinerung der Zellparameter um:

$$\Delta a = - 0.39 \%, \quad \Delta c = - 0.034 \%, \quad \Delta V = - 0.82 \%.$$

Zum Vergleich: Die Einkristall-Röntgen Messung am STOE StadiVari Vierkreisgoniometer bei Raumtemperatur ergab folgende Zellparameter:

$$a = 6.860(1) \text{ \AA}, \quad c = 28.053(5) \text{ \AA}, \quad V = 1320.3(4) \text{ \AA}^3.$$

Diese kleinen Unterschiede in den Zellparametern können einerseits auf die Verwendung von zwei verschiedenen Geräten zurückgeführt werden, andererseits war der Kristall, der für die Messungen am Nonius Kappa Einkristall-Röntgen Diffraktometer verwendet worden ist, größer und von schlechterer Qualität, als der Kristall, der mit dem STOE StadiVari Vierkreisgoniometer gemessen wurde.

Das ändert aber nichts daran, dass die ungeordneten SO_4 Tetraeder auch bei Tieftemperatur ungeordnet blieben (siehe Abbildung 17). Auch die interatomaren Abstände der einzelnen Polyeder änderten sich nur geringfügig (siehe Tabellen 13 und 14).

In Tabelle 13 sind jeweils die Bindungslängen der Oktaeder bei Raumtemperatur denen bei Tieftemperatur gegenübergestellt. Ebenso sind in Tabelle 14 die Bindungslängen der SO_4 Tetraeder bei Raumtemperatur denen bei Tieftemperatur gegenübergestellt. Während bei den Oktaedern und den geordneten SO_4 Tetraedern kaum eine Änderung beobachtbar ist, kann bei den ungeordneten SO_4 Tetraedern eine Ausweitung bei Tieftemperatur festgestellt werden (siehe Tabelle 14).

Tabelle 12: Atompositionen, Besetzung (Occ.) in Prozent und die isotropen Verschiebungsparameter (U_{eq}) von Lannonit (Raumgruppe Nr. 87) bei Tieftemperatur.

Atom	x	y	z	Mp ⁽¹⁾	Wl ⁽²⁾	Occ.(%)	U_{eq}
Mg	0	0	0	2	<i>a</i>	100	0.016(8)
Al	0	0	0.132(6)	4	<i>e</i>	100	0.010(3)
Ca	0	0	0.275(4)	4	<i>e</i>	100	0.010(8)
F1	0	0	0.070(06)	4	<i>e</i>	100	0.014(0)
F2	0	0	0.195(5)	4	<i>e</i>	100	0.012(3)
S1	0	0	0.408(5)	4	<i>e</i>	100	0.020(2)
S3	0	½	¼	4	<i>d</i>	100	0.012(8)
O1S1	0	0	0.355(6)	4	<i>e</i>	100	0.047(4)
O2CA	0.064(4)	0.337(05)	0.280(6)	16	<i>i</i>	100	0.014(6)
OW1	-0.272(16)	0.137(5)	0	8	<i>h</i>	100	0.032(04)
OW2	0.266(6)	0.080(7)	0.132(7)	16	<i>i</i>	100	0.035(11)
OX1	0.199(9)	0.025(03)	0.420(6)	16	<i>i</i>	27	0.014(11)
OX2	0.053(04)	0.216(2)	0.429(8)	16	<i>i</i>	23	0.014(11)
OX3	0.138(03)	-0.122(5)	0.427(9)	16	<i>i</i>	25	0.014(11)

⁽¹⁾ Multiplicity gemäß den International Tables for Crystallography.⁷⁰

⁽²⁾ Wyckoff letter gemäß den International Tables for Crystallography.⁷¹

⁷⁰Hahn, T. (1995): International Tables for Crystallography, Volume A, Space-Group Symmetry. 4th Edition, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Niederlande, Seite 347.

⁷¹Ebenda.

Tabelle 13: Vergleich der interatomaren Abstände der Oktaeder bei Raumtemperatur (RT) und Tieftemperatur (TT).

Bindungslängen der Oktaeder			
MgF ₂ O ₄ Oktaeder (RT)		MgF ₂ O ₄ Oktaeder (TT)	
Mg -	Abstand[Å]	Mg -	Abstand[Å]
2x F1	1.965(3)	2x F1	1.963(6)
4x OW1	2.080(3)	4x OW1	2.083(6)
AlF ₂ O ₄ Oktaeder (RT)		AlF ₂ O ₄ Oktaeder (TT)	
Al -	Abstand[Å]	Al -	Abstand[Å]
F1	1.753(3)	F1	1.752(7)
F2	1.768(3)	F2	1.763(8)
4x OW2	1.896(2)	4x OW2	1.902(5)
CaFO ₅ Oktaeder (RT)		CaFO ₅ Oktaeder (TT)	
Ca -	Abstand[Å]	Ca -	Abstand[Å]
F2	2.245(3)	F2	2.240(7)
O1S1	2.255(5)	O1S1	2.247(11)
4x O2CA	2.346(18)	4x O2CA	2.348(4)

Tabelle 14: Vergleich der interatomaren Abstände der SO₄ Tetraeder bei Raumtemperatur (RT) und Tieftemperatur (TT).

Bindungslängen der Tetraeder			
SO ₄ Tetraeder geordnet (RT)		SO ₄ Tetraeder geordnet (TT)	
S3 -	Abstand[Å]	S3 -	Abstand[Å]
4x O2CA	1.473(17)	4x O2CA	1.473(4)
SO ₄ Tetraeder ungeordnet (RT)		SO ₄ Tetraeder ungeordnet (TT)	
S1 -	Abstand[Å]	S1 -	Abstand[Å]
O1S1	1.466(6)	O1S1	1.480(11)
4x OX3	1.386(9)	4x OX1	1.373(2)
4x OX2	1.443(9)	4x OX3	1.417(2)
4x OX1	1.560(9)	4x OX2	1.634(4)

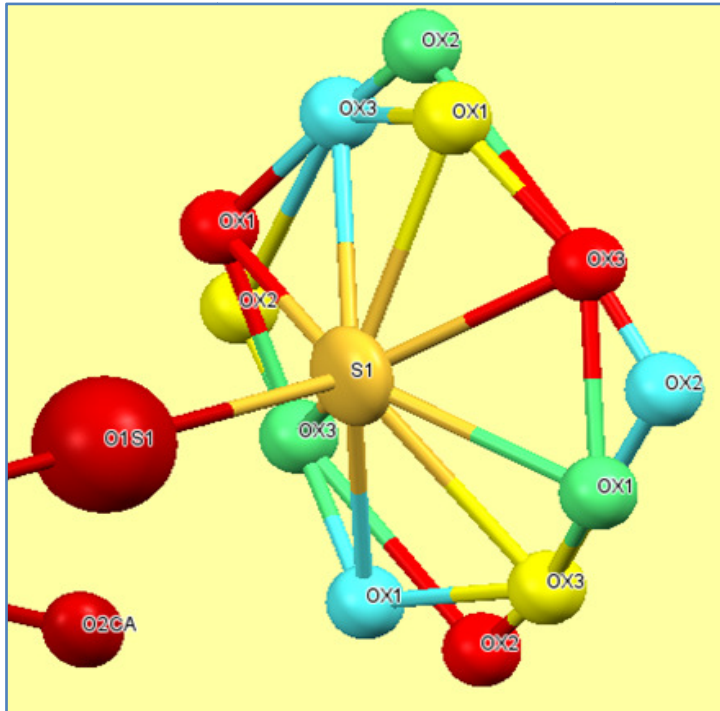


Abbildung 17: Die ungeordneten SO_4 Tetraeder bei Tieftemperatur bestehen aus einem voll besetzten zentralen S und einem O Atom (O1S1) an der Spitze der Tetraeder. Die drei Sauerstoffe (OX1, OX2 und OX3) der Tetraeder-Basis sind teil besetzt.

5.4.3. Vergleich mit sXRD von Wilcoxit

Wilcoxit, $\text{MgAl}(\text{SO}_4)_2\text{F} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$,⁷² ist dem Lannonit von der Chemie her sehr ähnlich und wurde erstmals 1983 von Williams und Cesbron gemeinsam mit Lannonit entdeckt und beschrieben.⁷³

Im Gegensatz zu Lannonit kristallisiert Wilcoxit in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit den Zellparametern $a = 6.644(1) \text{ \AA}$, $b = 6.749(2) \text{ \AA}$, $c = 14.892(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 79.664(4)^\circ$, $\beta = 80.113(4)^\circ$, $\gamma = 62.487(3)^\circ$ und $V = 579.6(2) \text{ \AA}^3$.⁷⁴

Die Kristallstruktur besteht aus isolierten SO_4 Tetraedern, $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6$ Oktaedern und $\text{Al}(\text{H}_2\text{O},\text{F})_6$ Oktaedern, die über lose Wasser Moleküle durch Wasserstoffbindungen mit einander verbunden werden (siehe Abbildung 18).⁷⁵

Dieses „lose“ Gerüst aus isolierten Tetraedern und Oktaedern, die nur über Wasserstoffbindungen zusammengehalten werden, im Vergleich zu den über Ecken verknüpften Tetraedern und Oktaedern und den stark gebundenen Wasserstoffen im Lannonit könnte ein Grund für das unterschiedliche thermische Verhalten von Wilcoxit und Lannonit sein. Während Wilcoxit schon unter der geringsten Wärmeeinwirkung schmilzt,

⁷²Peterson, R.C.; Joy, B.R.(2013): Wilcoxite $\text{MgAl}(\text{SO}_4)_2\text{F} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$, from Rico, Colorado: Occurrence and Crystal Structure. The Canadian Mineralogist, 51: Seite 107.

⁷³Williams, S. A.; Cesbron, F. P. (1983): Wilcoxite and lannonite, two new fluosulphates from Catron County, New Mexico. Mineralogical Magazine, 47: Seite 37.

⁷⁴Peterson, R.C.; Joy, B.R.(2013): Wilcoxite $\text{MgAl}(\text{SO}_4)_2\text{F} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$, from Rico, Colorado: Occurrence and Crystal Structure. The Canadian Mineralogist, 51: Seite 112.

⁷⁵Peterson, R.C.; Joy, B.R.(2013): Wilcoxite $\text{MgAl}(\text{SO}_4)_2\text{F} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$, from Rico, Colorado: Occurrence and Crystal Structure. The Canadian Mineralogist, 51: Seiten 110 und 111.

bleibt Lannonit stabil. So berichteten Peterson und Joy, dass Wilcoxit bereits unter einer Mikroskop Lampe zu schmelzen begann.⁷⁶

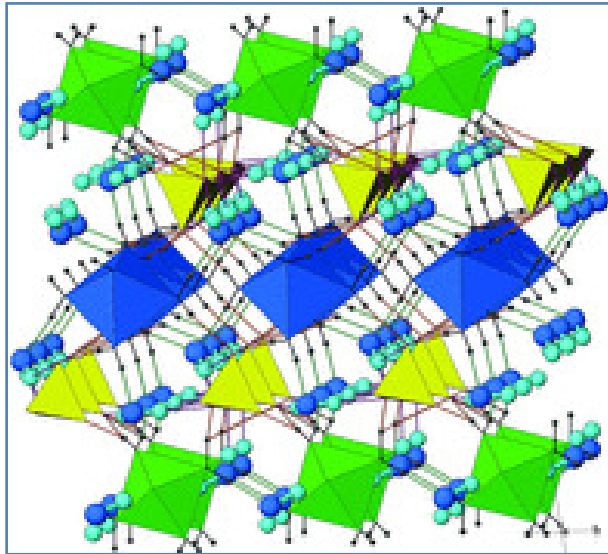


Abbildung 18: Die Kristallstruktur von Wilcoxit (Blickrichtung entlang der a Achse) besteht aus Al- (grün) und Mg-Oktaedern (blau) und SO_4 Tetraedern (gelb), welche durch Wassermoleküle (blau) über ein Netzwerk von Wasserstoffbindungen zusammen gehalten werden.

Quelle der Abbildung: Peterson, R.C.; Joy, B.R.(2013): Wilcoxite $\text{MgAl}(\text{SO}_4)_2\text{F} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$, from Rico, Colorado: Occurrence and Crystal Structure. The Canadian Mineralogist, 51: Seite 111.

5.5. Raman-Spektroskopie

Das Raman-Spektrum zeigt zwei scharfe Banden bei 1014 cm^{-1} und 996 cm^{-1} , sowie zwei weitere Banden bei 1145 cm^{-1} und 1120 cm^{-1} (siehe Abbildung 19).

Jubb beschreibt in seiner Dissertation den Bereich zwischen 950 und 1250 cm^{-1} als den Bereich der S – O Streckschwingungen.⁷⁷

Daraus kann geschlossen werden, dass es sich bei den Banden bei 1014 und 996 cm^{-1} um die symmetrischen Streckschwingungen ν_1 der beiden SO_4 Tetraeder, während es sich bei den Banden bei 1145 und 1120 cm^{-1} um die antisymmetrischen Streckschwingungen ν_3 handelt. Die Banden der Knickschwingungen ν_2 der beiden SO_4 Tetraeder liegen bei 440 und 456 cm^{-1} . Liu, Wang und Freeman haben mehrere Ca-Sulfate wie Gips, Bassanit und Anhydrit untersucht und kommen auf ähnliche Werte für die symmetrischen und antisymmetrischen Streckschwingungen (ν_1 und ν_3) sowie für die Knickschwingungen ν_2 der SO_4 Tetraeder.⁷⁸

In Abbildung 20 sind die Banden der symmetrischen und antisymmetrischen Streckschwingung sowie die Banden der Knickschwingungen dargestellt. Die zwei verschiedenen Tetraeder (geordnet und ungeordnet) sind im Spektrum gut sichtbar. So bestehen sowohl die symmetrischen Streckschwingungen bei 1014 und 996 cm^{-1} und die

⁷⁶Peterson, R.C.; Joy, B.R.(2013): Wilcoxite $\text{MgAl}(\text{SO}_4)_2\text{F} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$, from Rico, Colorado: Occurrence and Crystal Structure. The Canadian Mineralogist, 51: Seiten 110 und 111.

⁷⁷Jubb, A. M. (2012): Vibrational Spectroscopic Investigations of Sulfate Behavior at Environmental Interfaces. Dissertation. Ohio State University, Seite 50.aus: <https://research.chemistry.ohio-state.edu/allen/files/2012/06/Jubb-Dissertation.pdf> abgerufen am 6.12.2013.

⁷⁸Liu, Y.; Wang, A.; Freeman, J.J.(2009): Raman, MIR and NIR Spectroscopic Study of Calcium Sulfates: Gypsum, Bassanite and Anhydrite. <http://www.lpi.usra.edu/meetings/lpsc2009/pdf/2128.pdf> abgerufen am 6.12.2013.

antisymmetrischen Streckschwingungen bei 1145 und 1120 cm^{-1} als auch die Knickschwingungen bei 456 und 440 cm^{-1} jeweils aus zwei Banden (siehe Abbildung 20).

Tabelle 15 zeigt zudem noch die Halbwertsbreite FWHM^{79} (full width at half maximum) zu jeder Bande.

Die Knickschwingungsbande ν_2 von Wasser liegt bei 1664 cm^{-1} , was für Wassermoleküle typisch ist.⁸⁰ Die O – H Streckschwingungen treten im Bereich zwischen 1600 und 3700 cm^{-1} auf. Je nachdem ob die H Bindungen stark (O ... O Abstände zwischen 2.50 und 2.70 Å) oder schwach sind (O ... O Abstände $> 2.70\text{ Å}$) treten sie zwischen 1600 und 3200 cm^{-1} (starke Bindungen) oder über 3200 cm^{-1} (schwache Bindungen) auf.⁸¹

Im Lannonit treten sowohl starke H Bindungen:

OW2 – H2AL ... OX1 (O ... O Abstand = 2.595 Å),
OW2 – H2AL ... OX3 (O ... O Abstand = 2.7 Å) und
OW1 – H1MG ... OX3 (O ... O Abstand = 2.670 Å)

als auch schwache H Bindungen:

OW2 – H1AL ... O2CA (O ... O Abstand = 2.766 Å),
OW2 – H2AL ... OX2 (O ... O Abstand = 2.803 Å),
OW1 – H1MG ... OX2 (O ... O Abstand = 2.846 Å) und
OW1 – H1MG ... OX1 (O ... O Abstand = 2.925 Å) auf (siehe Tabelle 11 im Kapitel 5.4.1).

Deshalb weist das Raman-Spektrum Banden bei 3468 und 3312 cm^{-1} , sowie breite Banden bei 3039 und 2486 cm^{-1} auf (siehe Abbildung 19 und 21). Da jedoch die Banden der O – H Schwingungen im Vergleich zu den SO_4 Schwingungsbanden im Raman-Spektrum nur sehr schwach ausgebildet sind (besteht Lannonit doch zu 25% aus Wasser!), sind noch weitere Messungen mit einem IR Spektroskop durchgeführt worden.

⁷⁹Full width at half maximum – Wikipedia: http://en.wikipedia.org/wiki/Full_width_at_half_maximum abgerufen am 07.02.2014.

⁸⁰Gesing, T. M.(1999): Bildung, Strukturen, Eigenschaften und Phasenbeziehungen von Zinkarsenat-, Gallosilikat- und Alumosilikat- Sodalithen, Cancriniten und verwandten Verbindungen. Habilitationsschrift. Seite 33. <http://www.ckfs.uni-bremen.de/Publikationen/offen/L020.pdf> abgerufen am 6.12.2013.

⁸¹Libowitzky, E.(1999): Correlation of O – H Stretching Frequencies and O – H ... O Hydrogen Bond Lengths in Minerals. Monatshefte für Chemie, 130: Seite 1048.

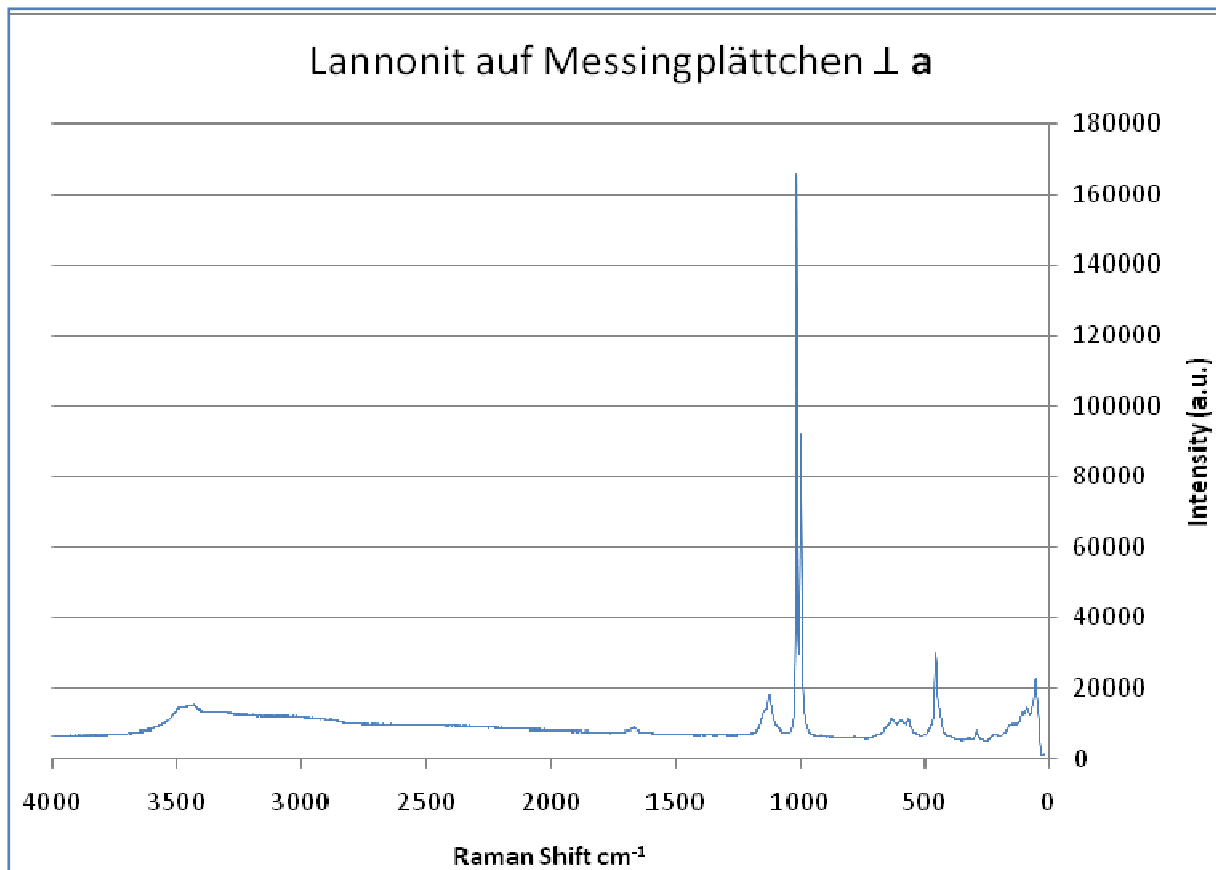


Abbildung 19: Raman-Spektrum von Lannonit entlang c gemessen.

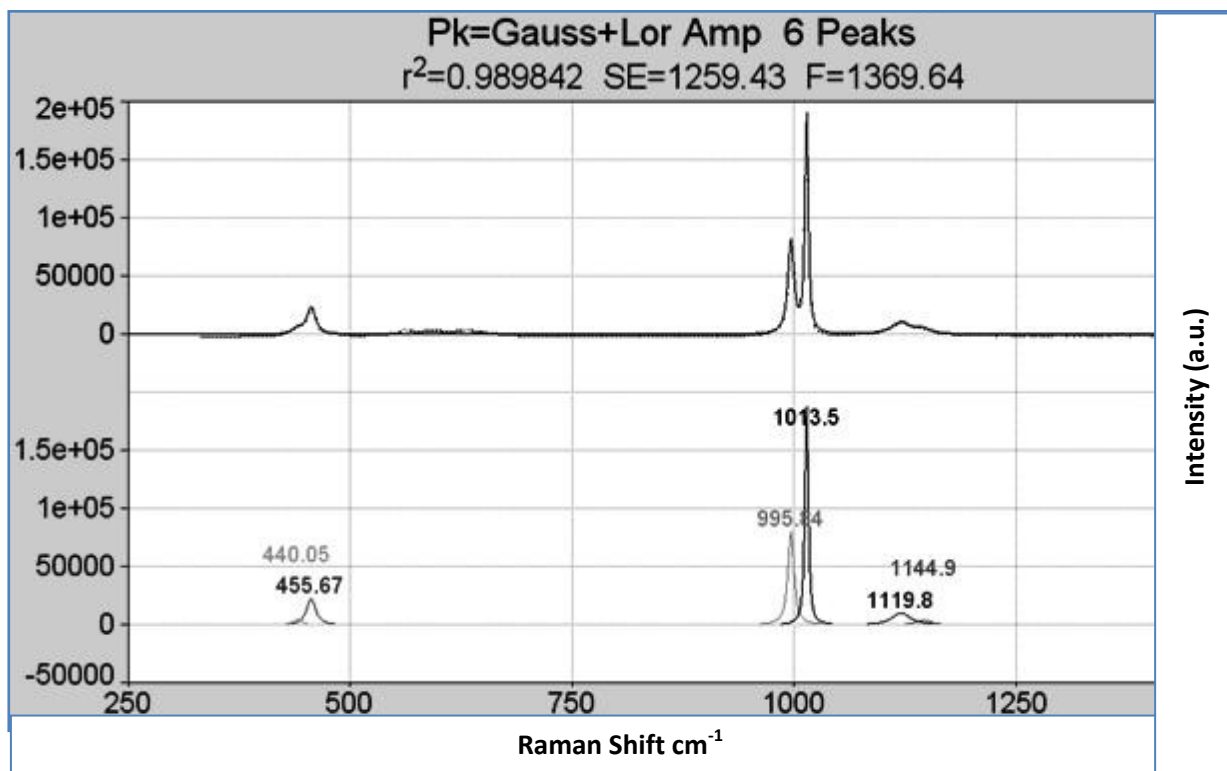


Abbildung 20: Der Bereich der SO_4 Schwingungen mittels PeakFit v4.12 (SeaSolve Software Inc.)⁸² dargestellt.

⁸²SeaSolve Software Inc.: PeakFit – Program for Peak Separation and Analysis. San Jose, CA 95110, U.S.A.

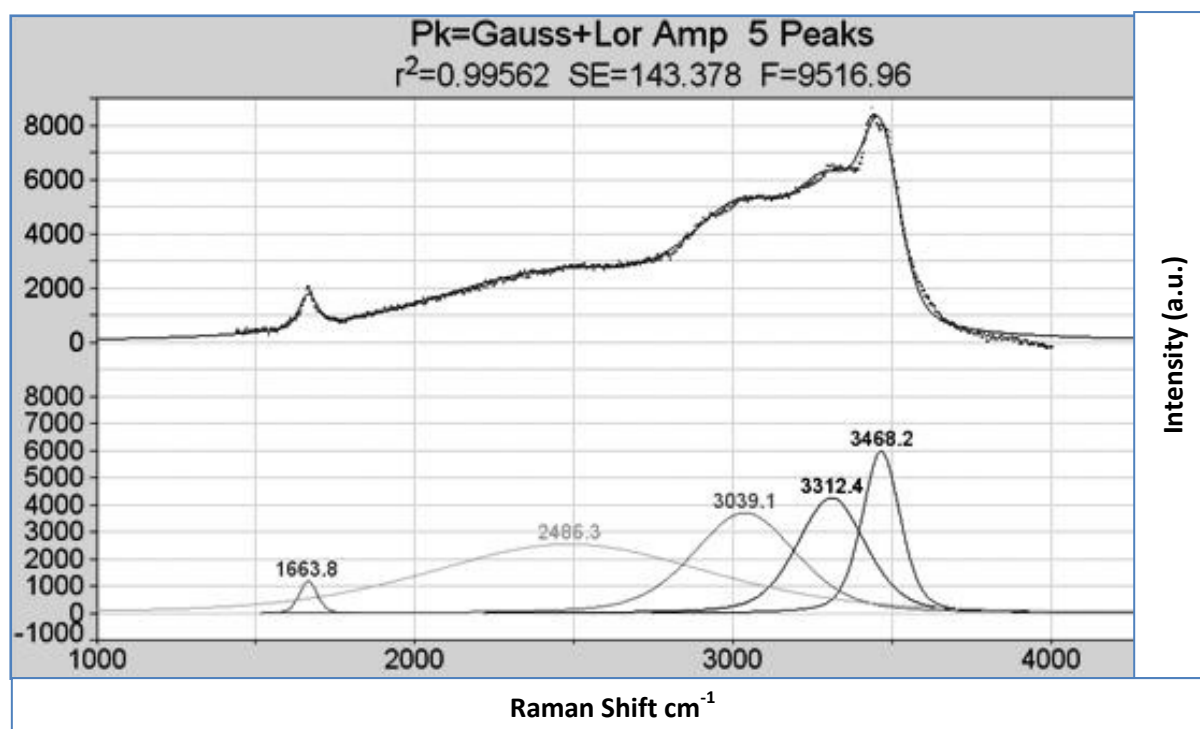


Abbildung 21: Der Bereich der O – H Schwingungen aus dem Raman-Spektrum mit PeakFit v4.12 (SeaSolve Software Inc.)⁸³ dargestellt. Die H_2O Knickschwingung liegt bei 1664 cm^{-1} . Die restlichen Banden werden den O – H Streckschwingungen zugeordnet.

Tabelle 15: Positionen der einzelnen Schwingungsbanden sowie ihre Halbwertsbreite (FWHM).

Schwingungen	cm^{-1}	FWHM
SO_4 Knickschwingungen	443	21
	557	12
Symmetrische SO_4 Streckschwingungen	996	8
	1015	6
Antisymmetrische SO_4 Streckschwingungen	1120	28
	1147	28
H_2O Knickschwingungen	1664	20
O - H Streckschwingungen	2486	641
	3039	397
	3312	255
	3468	142

⁸³SeaSolve Software Inc.: PeakFit – Program for Peak Separation and Analysis. San Jose, CA 95110, U.S.A.

5.6. IR-Spektroskopie

Im Gegensatz zum Raman-Spektrum zeigt das IR-Spektrum (Abbildung 22) deutliche O – H Streckschwingungsbanden bei 3431, 3314 und 3229 cm^{-1} , die auf schwache H-Bindungen zurückzuführen sind, sowie eine Bande bei 3029 cm^{-1} , die auf starke H-Bindungen zurückzuführen ist.⁸⁴ Die Absorptionsbande der Knickschwingungen ν_2 der H_2O Moleküle liegt bei 1676 cm^{-1} .⁸⁵

In Abbildung 23 sind die einzelnen Banden der O – H Streckschwingungen, sowie die Bande der H_2O Knickschwingungen dargestellt.

Im Vergleich zur Raman-Spektroskopie gibt es IR-Spektrum keine Aufteilung der SO_4 Schwingungsbanden auf die zwei verschiedenen SO_4 Tetraeder, sondern es tritt jeweils nur eine symmetrische Streckschwingungsbande ν_1 bei 996 cm^{-1} und nur eine antisymmetrische Streckschwingungsbande ν_3 bei 1113 cm^{-1} auf.⁸⁶

In Tabelle 16 sind die Positionen der einzelnen Absorptionsbanden sowie ihre Halbwertsbreite (FWHM)⁸⁷ aufgelistet.

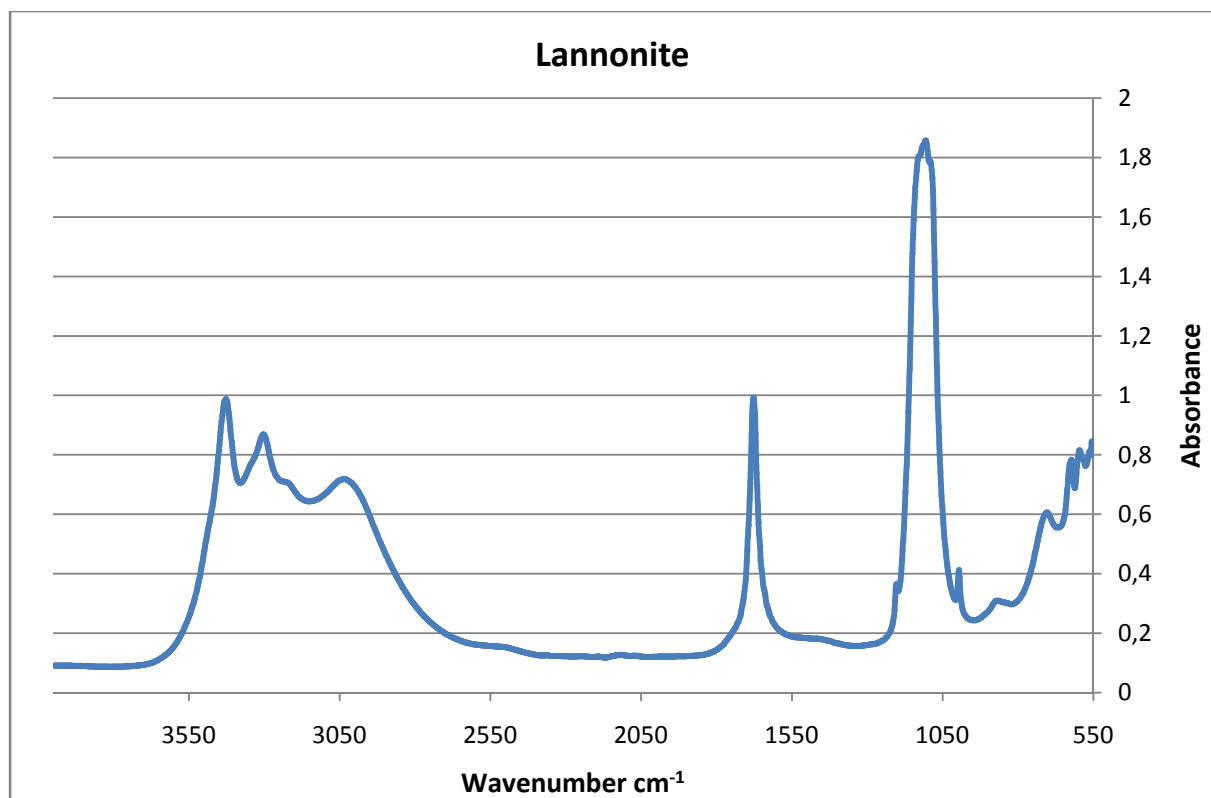


Abbildung 22: IR-Spektrum von Lannonit entlang c gemessen. Die O – H Streckschwingungsbanden liegen zwischen 3500 und 2800 cm^{-1} , die H_2O Knickschwingungsbande bei 1676 cm^{-1} . Die Absorptionsbande der symmetrischen SO_4 Streckschwingung tritt bei 996 cm^{-1} auf und die Absorptionsbande der antisymmetrischen Streckschwingung bei 1113 cm^{-1} .

⁸⁴Vgl. Kapitel 5.5 sowie Tabelle 16 auf Seite 36.

⁸⁵Vgl. Kapitel 5.5 sowie Tabelle 16 auf Seite 36.

⁸⁶Vgl. Kapitel 5.5 sowie Tabelle 16 auf Seite 36.

⁸⁷Full width at half maximum – Wikipedia: http://en.wikipedia.org/wiki/Full_width_at_half_maximum abgerufen am 07.02.2014.

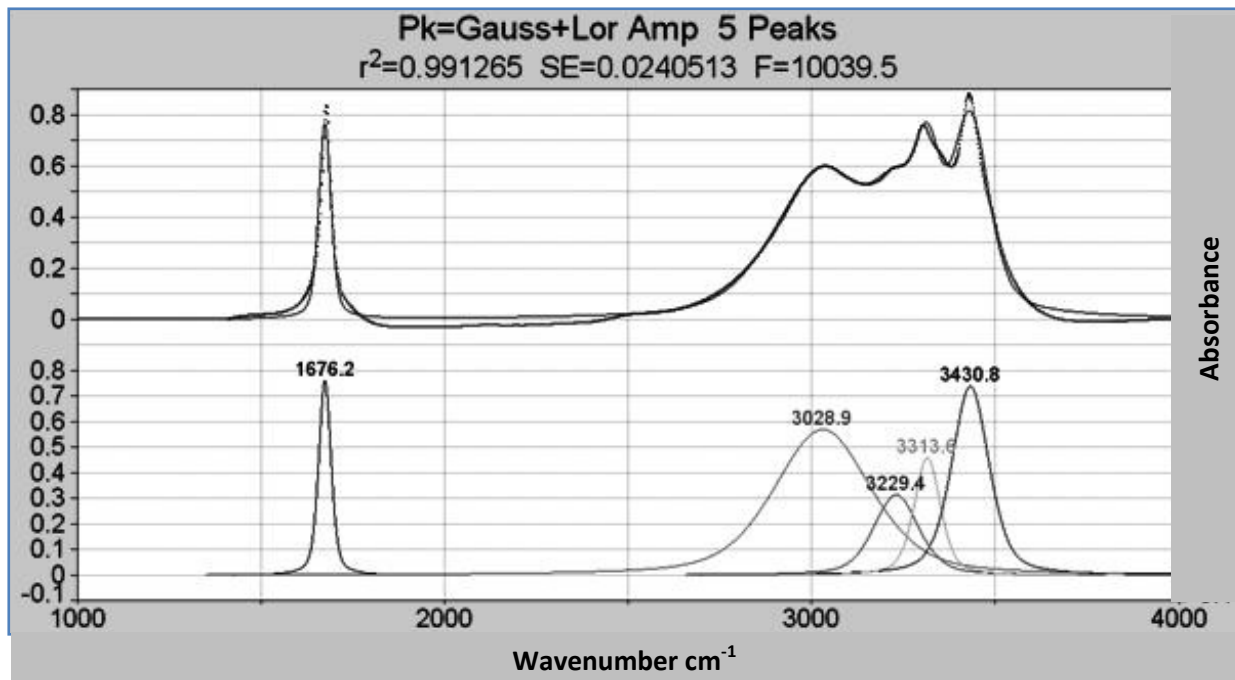


Abbildung 23: Bereich der O – H Schwingungen aus dem IR-Spektrum. Die Absorptionsbande der H_2O Knickschwingung liegt bei 1676 cm^{-1} und die Absorptionsbanden O – H Streckschwingungen zwischen 3029 und 3431 cm^{-1} .

Tabelle 16: Position der einzelnen Schwingungsbanden und ihre Halbwertsbreite (FWHM).

Schwingungen	cm^{-1}	FWHM
Symmetrische SO_4 Streckschwingungen	996	21
Antisymmetrische SO_4 Streckschwingungen	1113	92
H_2O Knickschwingungen	1676	39
O - H Streckschwingungen	3029	312
	3229	144
	3314	85
	3430	120

5.6.1. Vergleich mit Wilcoxit

Beim Wilcoxit ($\text{MgAl}(\text{SO}_4)_2\text{F} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$) treten im IR-Spektrum ebenso Banden bei 3400 cm^{-1} und 2900 cm^{-1} auf, die den O – H Streckschwingungen zugeschrieben werden (siehe Abbildung 24).⁸⁸ Wobei die Bande bei 3400 cm^{-1} zu den schwach gebundenen losen Wasser Molekülen in der Kristallstruktur des Wilcoxits gerechnet wird. Während die Bande bei 2900 cm^{-1} den

⁸⁸Peterson, R.C.; Joy, B.R.(2013): Wilcoxite $\text{MgAl}(\text{SO}_4)_2\text{F} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$, from Rico, Colorado: Occurrence and Crystal Structure. The Canadian Mineralogist, 51: Seite 110.

stark gebundenen Wasser Molekülen, die die Koordinations-Polyeder von Magnesium und Aluminium bilden, zugeordnet wird.⁸⁹ Die H_2O Knickschwingung tritt beim Wilcoxit bei ca. 1640 cm^{-1} auf und ähnlich wie beim Lannonit tritt bei 1100 cm^{-1} die antisymmetrische Streckschwingung der SO_4 Tetraeder auf⁹⁰ (siehe Abbildung 24).

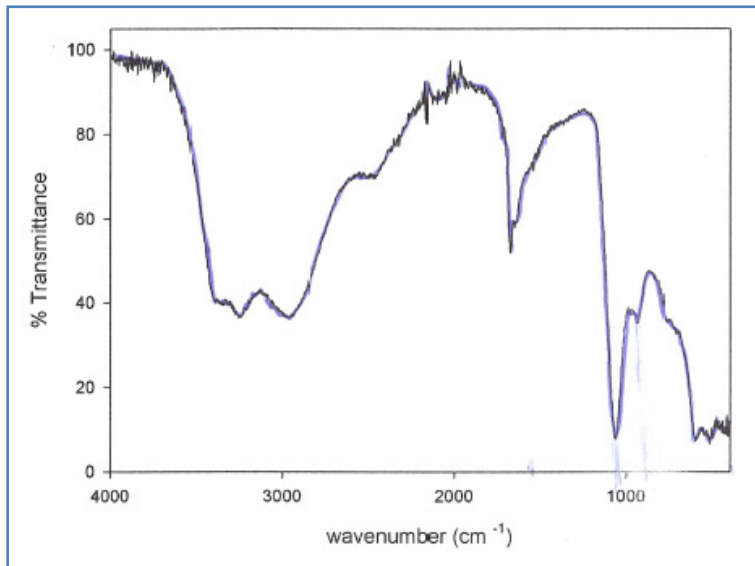


Abbildung 24: IR-Spektrum von Wilcoxit aus Rico, Colorado. Quelle der Abbildung:

Peterson, R.C.; Joy, B.R.(2013): Wilcoxite $\text{MgAl}(\text{SO}_4)_2\text{F} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$, from Rico, Colorado: Occurrence and Crystal Structure. The Canadian Mineralogist, 51: Seite 111.

⁸⁹Peterson, R.C.; Joy, B.R.(2013): Wilcoxite $\text{MgAl}(\text{SO}_4)_2\text{F} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$, from Rico, Colorado: Occurrence and Crystal Structure. The Canadian Mineralogist, 51: Seite 110.

⁹⁰Ebenda.

6. Diskussion

Gegenüber der Erstbeschreibung von Williams und Cesbron, die die chemische Formel für Lannonit mit $\text{HMg}_2\text{Ca}_4\text{Al}_4(\text{SO}_4)_8\text{F}_9 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ angaben,⁹¹ erfolgte im Zuge dieser Masterarbeit eine Neudefinition des H_2O Gehalts um -25 % und des F Gehalts um -11 %, was zur neuen chemischen Formel $\text{Mg}_2\text{Ca}_4\text{Al}_4(\text{SO}_4)_8\text{F}_8 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ führte.

Dieses Resultat wurde erstens durch die optische Untersuchung der Brechungsindizes erlangt, wo der beobachtete Brechungsindex nahezu ident mit dem aus der neuen chemischen Formel berechneten Brechungsindex ist und der Compatibility Index CI mit -0.00092 einen sehr guten Wert annimmt.⁹² Und zweitens bestätigten die Einkristall-Röntgen-Diffraktometrie Untersuchungen mit einem $R1_{\text{all}}$ -Wert von 4.27% sowie einem „Goodness of Fit“ (GooF) Wert von 1.048 die Gültigkeit der neuen Formel.

Dieses Beispiel zeigt, dass es durchaus interessant ist, bereits erforschte und beschriebene Minerale ein zweites Mal zu untersuchen und die beschriebenen Ergebnisse zu überprüfen.

Ein weiterer Diskussionspunkt sind die ungeordneten SO_4 Tetraeder, die auch bei Verfeinerungen in den anderen Raumgruppen der Laue Klasse $4/m$, ja sogar in der triklinen Raumgruppe $P1$ ungeordnet blieben. Selbst bei Tieftemperaturbedingungen (bei 103K) konnte kein Ordnen der Tetraeder nachgewiesen werden.⁹³

Dass es in der Kristallstruktur von Lannonit allerdings zwei verschiedene SO_4 Tetraeder (geordnete und ungeordnete SO_4 Tetraeder) gibt, wird im Raman-Spektrum deutlich sichtbar. Sowohl die antisymmetrischen und symmetrischen SO_4 Streckschwingungen als auch die SO_4 Knickschwingungen bestehen aus zwei Banden. Am deutlichsten ist das bei den symmetrischen SO_4 Streckschwingungen zu sehen, wo zwei scharfe Banden bei 996 und 1014 cm^{-1} auftreten.

⁹¹Williams, S. A.; Cesbron, F. P. (1983): Wilcoxite and lannonite, two new fluosulphates from Catron County, New Mexico. Mineralogical Magazine, 47:Seite 37.

⁹²Vgl. Kapitel 5.1.

⁹³Vgl. Kapitel 5.4.1. und 5.4.2.

7. Danksagung

Mein herzlicher Dank gilt Christian L. Lengauer für die Betreuung dieser Arbeit. Weiters möchte ich Uwe Kolitsch für das Probenmaterial und die Voruntersuchungen, sowie Dan Topa für die Durchführung der Mikrosondenanalytik danken. Meinen Dank möchte ich auch Gerald Giester, Thomas Pippinger und Katharina Scheidl für deren Unterstützung am Nonius Kappa Einkristall-Röntgen-Diffraktometer, sowie am STOE StadiVari Vierkreisgoniometer aussprechen. Für die Unterstützung am Renishaw RM1000 Raman Gerät bin ich Helmut Pristacz sowie Eugen Libowitzky sehr dankbar, dem ich weiters auch noch meinen Dank für die Betreuung am IR-Spektroskop aussprechen will.

Großer Dank gebührt auch meinem Ehemann Florian Strohmayer sowie meinen Eltern Ludmila und Hermann Oberwandling für die emotionale als auch finanzielle Unterstützung während meines Studiums.

8. Abstract

STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF LANNONITE FROM THE ANNA MINE, ALSDORF, GERMANY

Oberwandling, L.¹, Pristacz, H.¹, Kolitsch, U.^{2,1}, Lengauer, C.L.¹

¹Institut für Mineralogie und Kristallographie, Universität Wien – Geozentrum,
Althanstrasse 14, 1090 Wien, Austria

²Mineralogisch-Petrographische Abteilung, Naturhistorisches Museum Wien
Burgring 7, 1010 Wien, Austria.
e-mail: christian.lengauer@univie.ac.at

Lannonite and wilcoxite were first described by WILLIAMS & CESBRON (1983) as two new fluosulfates from the Lone Pine mine, New Mexico, where both occur as weathering products of the primary pyrite-rich ore. The chemical formula was reported to be $\text{HMg}_2\text{Ca}_4\text{Al}_4(\text{SO}_4)_8\text{F}_9 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ and a tetragonal symmetry without centering was derived from X-ray powder data. Due to the quality of the type material, however, no structural information could be obtained for both minerals. Recently PETERSON & JOY (2013) presented a detailed structural description of wilcoxite, $\text{MgAl}(\text{SO}_4)_2\text{F} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$.

A second finding of lannonite from the Anna Mine, Alsdorf near Aachen, Germany, was reported by BLASS & STREHLER (1993), where lannonite is formed during the burning and weathering process of a coal dump after spontaneous ignition, i.e. mobilization of volatile components from the coal and formation of acidic solutions, which decompose the surrounding rock. Beside several ammonium and sulfate minerals, e.g. ammoniojarosite, anhydrite, or thermessaite- (NH_4) , selenium is also observed in the lannonite-bearing paragenesis. The title compound occurs as clear, colourless, optically uniaxial, tetragonal (square) platelets, which are suitable for single-crystal X-ray investigations at ambient temperature. Even though lannonite has a reported H_2O content of 32 wt.%, it is a stable mineral with Mohs hardness of about 2 and a reported density of 2.22 g/cm^3 .

The extinction conditions revealed a tetragonal *I*-centered cell ($a = 6.860(1)$, $c = 28.053(5)$ Å, $V = 1320.3(4)$ Å³), and consecutive structure refinements applying the space groups of Laue class $4/m$ revealed the correct space group to be $I4/m$ ($R_{1\text{all}} = 4.25\%$). The first outcome of the refined structure model is a reduced H_2O and F content leading to $\text{Mg}_2\text{Ca}_4\text{Al}_4(\text{SO}_4)_8\text{F}_8 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ as the corrected chemical formula for lannonite (D_x of 2.100 g/cm^3) from this locality. The structure can be described by a columnar sequence along $[001]$ of F-linked CaFO_5 - $\text{AlF}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ - $\text{MgF}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ - $\text{AlF}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ - CaFO_5 octahedra terminated by positionally disordered SO_4 tetrahedra. These columns are interlinked by a second type of SO_4 tetrahedra, connecting neighbouring CaFO_5 octahedra.

The crystal-structure determination, together with optical and chemical-analytical data and Raman spectroscopy of the material will be presented and discussed. We thank Mr. Frank de Wit for kindly providing the samples studied.

BLASS, G., STREHLER, H. (1993): Mineralien-Welt, 4(4), 35-42.
PETERSON, R.C., JOY, B.R. (2013): Canad. Mineral., 51, 107-117.
WILLIAMS, S.A., CESBRON, F.P. (1983): Mineral. Mag., 47, 37-40.

9. Verzeichnisse

9.1. Literaturverzeichnis

- Blaß, G.; Strehler, H. (1993): Mineralbildungen in einer durch Selbstentzündung brennenden Bergehalde des Aachener Steinkohlereviers. *Mineralienwelt* 4(4): 35-42.
- Bence, A. E.; Albee, A. (1968): Empirical correction factors for the electron microanalysis of silicates and oxides. *J. Geol.*, 76: 382-403.
- Hahn, T. (1995): *International Tables for Crystallography, Volume A, Space-Group Symmetry*. 4th Edition, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Niederlande: 346, 347.
- Libowitzky, E. (1999): Correlation of O – H Stretching Frequencies and O – H ... O Hydrogen Bond Lengths in Minerals. *Monatshefte für Chemie*, 130: 1047-1059.
- Mandarino, J.A. (1981): The Gladstone – Dale Relationship: Part IV. The Compatibility Concept and its application. *Canadian Mineralogist*, 19: 441-450.
- Matsuzaki, T.; Shinoda, K. (2004): A Method for Digitizing the X-ray Diffraction Pattern on X-ray Film by Gandolfi Camera. *Journal of Geosciences, Osaka City University*, 47: Art.1, 1.
- Oberwandling, L.; Pristacz, H.; Kolitsch, U.; Lengauer, C. L. (2013): Structural characterization of lannonite from the Anna mine, Alsdorf, Germany. *Mitteilungen der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft*, 159: 105.
- Peterson, R.C.; Joy, B.R. (2013): Wilcoxite $\text{MgAl}(\text{SO}_4)_2\text{F} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$, from Rico, Colorado: Occurrence and Crystal Structure. *The Canadian Mineralogist*, 51:107-117.
- Shannon, R. D. (1976): Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallographica*, 32: 751-176.
- Williams, S. A.; Cesbron, F. P. (1983): Wilcoxite and lannonite, two new fluosulphates from Catron County, New Mexico. *Mineralogical Magazine*, 47: 37-40.
- Witzke, T.; de Wit, F.; Kolitsch, U.; Blaß, G. (2013): Mineralogy of the Burning Anna I Coal-Mine Dump, Alsdorf, Germany. Kapitel 7:
in: Stracher, G. B., Prakash, A. and Sokol, E. V.: *Coal and Peat Fires: A Global Perspective, Volume 3: Case studies–coalfires*. Elsevier (**in press**).

9.2. Internetquellen

- <http://de.wikipedia.org/wiki/Constraint>
- <http://de.wikipedia.org/wiki/Elektronenstrahlmikroanalyse>
- http://en.wikipedia.org/wiki/Full_width_at_half_maximum
- http://en.wikipedia.org/wiki/Least_squares
- <http://img.chem.ucl.ac.uk/sgp/medium/087az1.htm>
- <http://tw.strahlen.org/burningdumps.html>
- <http://webmineral.com/data/Lannonite.shtml#UoINF-X1Qpd>
- <http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/crush/astaff/holland/UnitCell.html>
- <http://www.ckfs.uni-bremen.de/Publikationen/offen/L020.pdf>

- <http://www.lpi.usra.edu/meetings/lpsc2009/pdf/2128.pdf>
- <http://www.mindat.org/photo-351703.html>
- <https://maps.google.at>
- <https://research.chemistry.ohio-state.edu/allen/files/2012/06/Jubb-Dissertation.pdf>

9.3. Verwendete Software und Programme

- Bruker Optics Inc.: Opus – Software for Bruker's Infrared and Raman Instruments. Billerica, MA 01821, U.S.A.
- Dowty, E. (1999): ATOMS – a computer program for displaying atomic structures. Kingsport TN 37663, U.S.A.
- Galactic Industries Corp. (1996): Spectral Notebook – Grams/32. Salem, NH 03079, U.S.A.
- Holland, T. J. B.; Redfern, S. A. T. (1997): Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics. Mineralogical Magazine, 61: 65-77.
- Kraus, W.; Nolze, G. (1996): PowderCell – a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns. Journal of Applied Crystallography, 29: 301-303.
- Macrae, C. F.; Edgington, P. R.; McCabe, P.; Pidcock, E.; Shields, G. P.; Taylor, R.; Towler, M. (2006): Mercury – visualization and analysis of crystal structures. Journal of Applied Crystallography, 39: 453-457.
- SeaSolve Software Inc.: PeakFit – Program for Peak Separation and Analysis. San Jose, CA 95110, U.S.A.
- Sheldrick, G. M. (1997): Shelxs-97. Program for X-ray Crystal Structure Solution, Universität Göttingen, Deutschland.
- Sheldrick, G. M. (1997): Shelxl-97. Program for X-ray Crystal Structure Solution, Universität Göttingen, Deutschland.

9.4. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Messbedingungen der Einkristall-Röntgen-Diffraktometrie bei Raumtemperatur mittels StoeStadiVari Vierkreisgoniometer.....	Seite 13
Tabelle 2: Messbedingungen der Einkristall-Röntgen-Diffraktometrie bei Tieftemperatur mittels Nonius Kappa Einkristall-Röntgen Diffraktometer.....	Seite 13
Tabelle 3: Kristallographische Details der Strukturverfeinerung des Lannonits bei Raumtemperatur	Seite13
Tabelle 4: Berechneter Brechungs- und Compatibility Index (CI) aus den Daten von Williams und Cesbron (1983)	Seite 16
Tabelle 5: Berechneter Brechungs- und Compatibility Index (CI) aus der neuen chemischen Formel $\text{Mg}_2\text{Ca}_4\text{Al}_4(\text{SO}_4)_8\text{F}_8 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	Seite 16
Tabelle 6: Pulver-Röntgen Daten von Lannonit	Seite 19

Tabelle 7: Pulver-Röntgen Daten von Williams und Cesbron (1983).....	Seite 20
Tabelle 8: Atompositionen von Lannonit bei Raumtemperatur	Seite 21
Tabelle 9: Interatomare Abstände der Oktaeder und Tetraeder	Seite 23
Tabelle 10: O – H Abstände im Mg-Oktaeder und Al-Oktaeder	Seite 27
Tabelle 11: O – H ... O Abstände	Seite 27
Tabelle 12: Atompositionen von Lannonit bei Tieftemperatur	Seite 28
Tabelle 13: Vergleich der interatomaren Abstände der Oktaeder bei Raum- und Tieftemperatur	Seite 29
Tabelle 14: Vergleich der interatomaren Abstände der Tetraeder bei Raum- und Tieftemperatur	Seite 29
Tabelle 15: Positionen der Schwingungsbanden und ihre Halbwertsbreite (Raman-Spektroskopie).....	Seite 34
Tabelle 16: Positionen der Schwingungsbanden und ihre Halbwertsbreite (IR-Spektroskopie)	Seite 36

9.5. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Lage der Lone Pine Mine im Catron County, New Mexico, USA	Seite 6
Abbildung 2: Weiße Krusten von Lannonit aus der Lone Pine Mine	Seite 7
Abbildung 3: Lage der Fundstelle in der Grube Anna, Alsdorf bei Aachen.....	Seite 8
Abbildung 4 und 5: typische Lannonitplättchen	Seite 9
Abbildung 6: Lannonitkristalle auf dem Gestein aus der Grube Anna	Seite 10
Abbildung 7: Filmaufnahme mittels Gandolfi Kamera.....	Seite 11
Abbildung 8: Instabilität des Materials in der Elektronenstrahlmikrosonde.....	Seite 17
Abbildung 9: Der 2 θ -Bereich der Gandolfi Filmaufnahme unter dem simulierten Pulver Diffraktogramm	Seite 18
Abbildung 10: Hauptmotiv der Struktur von Lannonit (Elementarzelle).....	Seite 21
Abbildung 11: Geordnete SO_4 Tetraeder verknüpfen benachbarte Ca-Oktaeder.....	Seite 22
Abbildung 12: Ungeordnete SO_4 Tetraeder bei Raumtemperatur	Seite 22
Abbildung 13: Elementarzelle des Lannonits entlang c	Seite 22
Abbildung 14: Symmetrioperationen der Raumgruppe $I4/m$	Seite 23

Abbildung 15 und 16: Position der Wasserstoffe	Seite 26
Abbildung 17: Ungeordnete SO_4 Tetraeder bei Tieftemperatur	Seite 30
Abbildung 18: Kristallstruktur von Wilcoxit	Seite 31
Abbildung 19: Raman-Spektrum von Lannonit	Seite 33
Abbildung 20: Banden der SO_4 Schwingungen	Seite 33
Abbildung 21: O – H Streckschwingungen und H_2O Knickschwingung (Raman)	Seite 34
Abbildung 22: IR-Spektrum von Lannonit	Seite 35
Abbildung 23: O – H Streckschwingungen und H_2O Knickschwingung (IR)	Seite 36
Abbildung 24: IR-Spektrum von Wilcoxit	Seite 37

10. Anhang

10.1. Shelxl-97 Auszüge aus der Verfeinerung der Messung bei Raumtemperatur

```

+++++
+  SHELXL-97 - CRYSTAL STRUCTURE REFINEMENT - w95/98/NT/2000 VERSION +
+  Copyright(C) George M. Sheldrick 1993-2001      Release 97-2 +
+  lo12p1b_i4m      started at 16:37:57 on 24-Oct-2013 +
+++++

TITL lo12_p1 in I4/m
CELL 0.71073   6.8600   6.8600  28.0530  90.000  90.000  90.000
ZERR  1.00   0.0010   0.0010   0.0050   0.000   0.000   0.000
LATT  2
SYMM -X, -Y, Z
SYMM -Y, X, Z
SYMM Y, -X, Z
SFAC O H F MG AL S CA
UNIT 56 48 8 2 4 8 4

V =      1320.16      F(000) =      852.0      Mu =      0.98 mm-1      Cell wt =      1669.72      Rho =      2.100

OMIT 0 0 4
L.S. 50
BOND $H
FMAP 2
PLAN 20
ACTA
rem TWIN -1 0 0 0 1 0 0 0 1
rem twin 0 1 0 1 0 0 0 0 -1
rem twin 1 1 0 0 -1 0 0 0 -1
rem TWIN
rem BASF      8.58207
SHEL 13 0.8
WGHT      0.065500      0.039100
FVAR      0.41024      0.07346      0.02983
MG      4      0.000000      0.000000      0.000000      10.12500      0.02480      0.02480 =
      0.01666      0.00000      0.00000      0.00000      0.00000
AL      5      0.000000      0.000000      0.132532      10.25000      0.01811      0.01811 =
      0.01328      0.00000      0.00000      0.00000      0.00000
CA      7      0.000000      0.000000      0.275574      10.25000      0.01557      0.01557 =
      0.01434      0.00000      0.00000      0.00000      0.00000
F1      3      0.000000      0.000000      0.070035      10.25000      0.03102      0.03102 =
      0.01316      0.00000      0.00000      0.00000      0.00000
F2      3      0.000000      0.000000      0.195554      10.25000      0.02533      0.02533 =
      0.01512      0.00000      0.00000      0.00000      0.00000
S1      6      0.000000      0.000000      0.408208      10.25000      0.03305      0.03305 =
      0.01444      0.00000      0.00000      0.00000      0.00000
S3      6      0.000000      0.500000      0.250000      10.25000      0.01403      0.01403 =
      0.01987      0.00000      0.00000      0.00000      0.00000
O1S1      1      0.000000      0.000000      0.355968      10.25000      0.05346
O2CA      1      -0.060303      0.336033      0.280528      11.00000      0.03042      0.01653 =
      0.02644      0.00234      0.00564      -0.00004
OW1      1      -0.136643      0.270627      0.000000      10.50000      0.06298      0.03960 =
      0.03392      0.00000      0.00000      0.02302
OW2      1      0.263796      -0.082388      0.133008      11.00000      0.03046      0.07631 =
      0.02523      0.00124      0.00004      0.02402
OX1      1      0.212799      0.043850      0.428921      0.27803      31.00000
OX2      1      0.037382      0.202032      0.419154      0.26995      31.00000
OX3      1      0.124186      -0.136032      0.428525      0.23301      31.00000
H1MG      2      -0.195992      0.321459      -0.023155      11.00000      21.00000
H1AL      2      0.321745      -0.110839      0.158894      11.00000      21.00000
H2AL      2      0.298330      -0.151175      0.113997      11.00000      21.00000

HKLF 4

covalent radii and connectivity table for lo12_p1 in I4/m
O      0.660
H      0.320
F      0.640
MG      1.600
AL      1.250
S      1.030
CA      1.970

```

Kristallstrukturbestimmung von Lannonit $\text{Mg}_2\text{Ca}_4\text{Al}_4(\text{SO}_4)_8\cdot 24\text{H}_2\text{O}$

1o12_p1 in I4/m

ATOM	x	y	z	sof	U11	U22	U33	U23	U13	U12	Ueq
Mg	0.00000	0.00000	0.00000	0.12500	0.02480	0.02480	0.01666	0.00000	0.00000	0.00000	0.02209
0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00081	0.00081	0.00118	0.00000	0.00000	0.00000	0.00055
Al	0.00000	0.00000	0.13253	0.25000	0.01811	0.01811	0.01328	0.00000	0.00000	0.00000	0.01650
0.00139	0.00000	0.00000	0.00005	0.00000	0.00048	0.00048	0.00069	0.00000	0.00000	0.00000	0.00036
Ca	0.00000	0.00000	0.27557	0.25000	0.01557	0.01557	0.01434	0.00000	0.00000	0.00000	0.01516
0.00091	0.00000	0.00000	0.00003	0.00000	0.00034	0.00034	0.00050	0.00000	0.00000	0.00000	0.00028
F1	0.00000	0.00000	0.07003	0.25000	0.03102	0.03102	0.01316	0.00000	0.00000	0.00000	0.02507
0.00267	0.00000	0.00000	0.00010	0.00000	0.00106	0.00106	0.00144	0.00000	0.00000	0.00000	0.00071
F2	0.00000	0.00000	0.19555	0.25000	0.02533	0.02533	0.01512	0.00000	0.00000	0.00000	0.02193
0.00278	0.00000	0.00000	0.00010	0.00000	0.00099	0.00099	0.00138	0.00000	0.00000	0.00000	0.00066
S1	0.00000	0.00000	0.40821	0.25000	0.03305	0.03305	0.01444	0.00000	0.00000	0.00000	0.02685
0.00129	0.00000	0.00000	0.00005	0.00000	0.00050	0.00050	0.00061	0.00000	0.00000	0.00000	0.00036
S3	0.00000	0.50000	0.25000	0.25000	0.01403	0.01403	0.01987	0.00000	0.00000	0.00000	0.01597
0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00038	0.00038	0.00059	0.00000	0.00000	0.00000	0.00031
O1S1	0.00000	0.00000	0.35597	0.25000	0.05346						
0.00542	0.00000	0.00000	0.00019	0.00000	0.00135						
O2CA	-0.06030	0.33603	0.28053	1.00000	0.03042	0.01653	0.02644	0.00234	0.00564	-0.00004	0.02446
0.00329	0.00029	0.00025	0.00006	0.00000	0.00101	0.00091	0.00095	0.00074	0.00079	0.00070	0.00047
OW1	-0.13664	0.27063	0.00000	0.50000	0.06298	0.03960	0.03392	0.00000	0.00000	0.02302	0.04550
0.00580	0.00059	0.00051	0.00000	0.00000	0.00236	0.00185	0.00170	0.00000	0.00000	0.00168	0.00088
OW2	0.26380	-0.08239	0.13301	1.00000	0.03046	0.07631	0.02523	0.00124	0.00004	0.02402	0.04400
0.00496	0.00036	0.00045	0.00008	0.00000	0.00121	0.00192	0.00113	0.00115	0.00094	0.00120	0.00069
OX1	0.21280	0.04385	0.42892	0.27803	0.02983						
0.01890	0.00136	0.00194	0.00029	0.00811	0.00160						
OX2	0.03738	0.20203	0.41915	0.26995	0.02983						
0.01392	0.00181	0.00134	0.00031	0.00816	0.00160						
OX3	0.12419	-0.13603	0.42853	0.23301	0.02983						
0.01895	0.00164	0.00160	0.00030	0.00649	0.00160						
H1MG	-0.19599	0.32146	-0.02315	1.00000	0.07346						
0.08109	0.00709	0.00686	0.00145	0.00000	0.00932						
H1AL	0.32175	-0.11084	0.15889	1.00000	0.07346						
0.09328	0.00738	0.00779	0.00203	0.00000	0.00932						
H2AL	0.29833	-0.15117	0.11400	1.00000	0.07346						
0.09502	0.00798	0.00770	0.00183	0.00000	0.00932						

Final Structure Factor Calculation for 1o12_p1 in I4/m

Total number of l.s. parameters = 69 Maximum vector length = 511 Memory required = 2177 / 26061

wR2 = 0.0947 before cycle 51 for 696 data and 0 / 69 parameters

Goof = S = 1.048; Restrained Goof = 1.048 for 0 restraints

Weight = 1 / [sigma^2(Fo^2) + (0.0655 * P)^2 + 0.04 * P] where P = (Max (Fo^2, 0) + 2 * Fc^2) / 3

R1 = 0.0324 for 554 Fo > 4sig(Fo) and 0.0427 for all 696 data
wR2 = 0.0947, Goof = S = 1.048, Restrained Goof = 1.048 for all data

occupancy sum of asymmetric unit = 5.16 for non-hydrogen and 3.00 for hydrogen atoms

Kristallstrukturbestimmung von Lannonit $\text{Mg}_2\text{Ca}_4\text{Al}_4(\text{SO}_4)_8\text{F}_8 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$

Bond lengths and angles

Mg -	Distance	Angles										
F1_\$1	1.9647 (0.0027)											
F1	1.9647 (0.0027)	180.00										
OW1_\$4	2.0797 (0.0033)	90.00	90.00									
OW1_\$8	2.0797 (0.0033)	90.00	90.00	180.00								
OW1	2.0797 (0.0033)	90.00	90.00	90.00	90.00	90.00						
OW1_\$1	2.0797 (0.0033)	90.00	90.00	90.00	90.00	90.00	180.00 (0.20)					
	Mg -	F1_\$1	F1	OW1_\$4	OW1_\$8	OW1						
A1 -	Distance	Angles										
F1	1.7532 (0.0030)											
F2	1.7680 (0.0031)	180.00										
OW2_\$2	1.8959 (0.0023)	90.40 (0.08)	89.60 (0.08)									
OW2_\$4	1.8959 (0.0023)	90.40 (0.08)	89.60 (0.08)	90.00 (0.00)								
OW2_\$6	1.8959 (0.0023)	90.40 (0.08)	89.60 (0.08)	90.00 (0.00)	179.19 (0.16)							
OW2	1.8959 (0.0023)	90.40 (0.08)	89.60 (0.08)	179.19 (0.16)	90.00 (0.00)	90.00 (0.00)	90.00 (0.00)					
	A1 -	F1	F2	OW2_\$2	OW2_\$4	OW2_\$6						
Ca -	Distance	Angles										
F2	2.2448 (0.0030)											
O1S1	2.2553 (0.0054)	180.00										
O2CA_\$4	2.3461 (0.0018)	93.40 (0.05)	86.60 (0.05)									
O2CA_\$6	2.3461 (0.0018)	93.40 (0.05)	86.60 (0.05)	173.21 (0.10)								
O2CA	2.3461 (0.0018)	93.40 (0.05)	86.60 (0.05)	89.80 (0.01)	89.80 (0.01)	173.21 (0.10)						
O2CA_\$2	2.3461 (0.0018)	93.40 (0.05)	86.60 (0.05)	89.80 (0.01)	89.80 (0.01)	173.21 (0.10)						
	Ca -	F2	O1S1	O2CA_\$4	O2CA_\$6	O2CA						
F1 -	Distance	Angles										
A1	1.7532 (0.0030)											
Mg	1.9647 (0.0027)	180.00										
	F1 -	A1										
F2 -	Distance	Angles										
A1	1.7680 (0.0031)											
Ca	2.2448 (0.0030)	180.00										
	F2 -	A1										
S1 -	Distance	Angles										
OX3_\$2	1.3862 (0.0090)											
OX3_\$4	1.3862 (0.0090)	80.27 (0.27)										
OX3_\$6	1.3862 (0.0090)	80.27 (0.27)	131.44 (0.70)									
OX3	1.3862 (0.0089)	131.44 (0.70)	80.27 (0.27)	80.27 (0.27)								
OX2_\$4	1.4425 (0.0087)	37.09 (0.52)	116.74 (0.50)	51.31 (0.58)	128.51 (0.56)	128.51 (0.56)						
OX2	1.4425 (0.0088)	51.31 (0.58)	37.09 (0.51)	128.51 (0.56)	116.74 (0.50)	87.40 (0.15)	87.40 (0.15)					
OX2_\$2	1.4425 (0.0088)	116.74 (0.50)	128.51 (0.56)	37.09 (0.51)	51.31 (0.58)	87.40 (0.15)	155.42 (0.71)	87.40 (0.15)				
OX2_\$6	1.4425 (0.0087)	128.51 (0.56)	51.31 (0.58)	116.74 (0.50)	37.09 (0.52)	155.42 (0.71)	87.40 (0.15)	87.40 (0.15)				
O1S1	1.4655 (0.0055)	114.28 (0.35)	114.28 (0.35)	114.28 (0.35)	114.28 (0.35)	102.29 (0.35)	102.29 (0.35)	102.29 (0.35)				
OX1_\$4	1.5997 (0.0090)	28.45 (0.47)	54.30 (0.46)	106.55 (0.45)	125.49 (0.42)	65.15 (0.41)	22.98 (0.38)	139.99 (0.45)				
OX1_\$2	1.5997 (0.0090)	54.30 (0.46)	125.49 (0.42)	28.45 (0.46)	106.55 (0.45)	22.98 (0.38)	105.40 (0.40)	65.15 (0.41)				
OX1	1.5997 (0.0090)	106.55 (0.45)	28.45 (0.46)	125.49 (0.42)	54.30 (0.46)	139.99 (0.45)	65.15 (0.41)	105.40 (0.40)				
	S1 -	OX3_\$2	OX3_\$4	OX3_\$6	OX3	OX2_\$4	OX2	OX2_\$2				
S3 -	Distance	Angles										
O2CA_\$3	1.4730 (0.0017)											
O2CA_\$5	1.4730 (0.0017)	109.76 (0.07)										
O2CA	1.4730 (0.0017)	108.90 (0.14)	109.76 (0.07)									
O2CA_\$7	1.4730 (0.0017)	109.76 (0.07)	108.90 (0.14)	109.76 (0.07)								
	S3 -	O2CA_\$3	O2CA_\$5	O2CA								
O1S1 -	Distance	Angles										
S1	1.4655 (0.0055)											
Ca	2.2553 (0.0054)	180.00										
	O1S1 -	S1										
O2CA -	Distance	Angles										
S3	1.4730 (0.0017)											
Ca	2.3461 (0.0018)	131.78 (0.11)										
	O2CA -	S3										
OW1 -	Distance	Angles										
Mg	2.0797 (0.0033)											
H1MG	0.8422 (0.0423)	125.98 (3.10)										
	OW1 -	Mg										
OW2 -	Distance	Angles										
A1	1.8959 (0.0023)											
H1AL	0.8506 (0.0573)	121.37 (3.37)										
H2AL	0.7505 (0.0536)	118.93 (4.21)	108.35 (5.55)									
	OW2 -	A1	H1AL									
OX1 -	Distance	Angles										
OX2_\$6	0.6253 (0.0093)											
OX3_\$4	0.7623 (0.0107)	123.80 (1.87)										
OX3	1.3756 (0.0133)	31.23 (1.06)	110.07 (1.43)									
S1	1.5997 (0.0090)	64.25 (1.24)	60.02 (0.94)	54.91 (0.54)								
OX2	1.6434 (0.0110)	115.40 (1.64)	9.73 (0.91)	105.51 (0.88)	52.80 (0.47)							
	OX1 -	OX2_\$6	OX3_\$4	OX3	S1							
OX2 -	Distance	Angles										
OX1_\$4	0.6253 (0.0093)											
OX3_\$4	0.9013 (0.0118)	127.69 (1.68)										
OX3_\$2	1.2258 (0.0147)	31.12 (1.11)	113.42 (1.30)									
S1	1.4425 (0.0087)	92.77 (1.41)	68.06 (0.82)	61.97 (0.62)								
OX1	1.6434 (0.0110)	131.11 (1.69)	8.22 (0.81)	112.49 (0.89)	62.05 (0.45)							
	OX2 -	OX1_\$4	OX3_\$4	OX3_\$2	S1							
OX3 -	Distance	Angles										
OX1_\$6	0.7623 (0.0107)											
OX2_\$6	0.9013 (0.0118)	162.04 (1.70)										
OX2_\$2	1.2258 (0.0146)	25.08 (0.88)	138.64 (1.41)									
OX1	1.3756 (0.0133)	159.88 (1.41)	21.08 (0.74)	137.11 (0.95)								
S1	1.3862 (0.0089)	91.53 (1.15)	74.85 (0.87)	66.72 (0.64)	70.79 (0.52)							
OX3_\$6	1.7869 (0.0126)	46.31 (1.14)	123.90 (0.88)	27.57 (0.61)	113.62 (0.51)	49.87 (0.13)						
OX3_\$4	1.7869 (0.0127)	136.30 (1.13)	39.01 (0.94)	114.21 (0.64)	23.62 (0.51)	49.87 (0.13)	90.00 (0.00)					
	OX3 -	OX1_\$6	OX2_\$6	OX2_\$2	OX1	S1	OX3_\$6					

Kristallstrukturbestimmung von Lannonit $\text{Mg}_2\text{Ca}_4\text{Al}_4(\text{SO}_4)_8\text{F}_8 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$

Electron density synthesis with coefficients Fo-Fc

Highest peak 0.67 at 0.0561 0.9460 0.3581 [0.54 A from O1S1]
 Deepest hole -1.19 at 0.0000 1.0000 0.3385 [0.49 A from O1S1]

Mean = 0.00, Rms deviation from mean = 0.08 e/A³, Highest memory used = 2636 / 18796

Fourier peaks appended to .res file

		x	y	z	sof	U	Peak	Distances to nearest atoms (including symmetry equivalents)			
Q1	1	0.0561	-0.0539	0.3581	1.00000	0.05	0.67	0.54 O1S1	1.50 S1	1.99 OX2	2.09 OX2
Q2	1	0.0812	-0.0060	0.3569	1.00000	0.05	0.61	0.56 O1S1	1.54 S1	1.95 OX2	2.22 OX3
Q3	1	0.1962	-0.1691	0.1399	1.00000	0.05	0.24	0.78 OW2	1.02 H2AL	1.09 H1AL	1.79 AL
Q4	1	-0.0165	0.2612	0.4109	1.00000	0.05	0.23	0.60 OX2	0.63 OX1	1.24 OX3	1.49 OX3
Q5	1	-0.3176	0.4079	0.0000	0.50000	0.05	0.21	1.21 H1MG	1.56 OW1	2.07 OX3	2.21 OX1
Q6	1	-0.1182	0.3460	0.2641	1.00000	0.05	0.21	0.61 O2CA	1.39 S3	1.96 O2CA	2.22 H1AL
Q7	1	-0.1202	0.3819	0.0000	0.50000	0.05	0.21	0.77 OW1	0.93 H1MG	2.55 OX1	2.63 OX2
Q8	1	0.1608	0.0632	0.4410	1.00000	0.05	0.20	0.51 OX1	0.57 OX3	0.97 OX2	1.41 OX2
Q9	1	-0.0208	0.4074	0.0000	0.50000	0.05	0.19	1.23 OW1	1.49 H1MG	2.46 OW1	2.47 H1MG
Q10	1	-0.0953	0.3290	0.2896	1.00000	0.05	0.19	0.35 O2CA	1.61 H1AL	1.74 S3	2.38 CA
Q11	1	0.0074	0.2828	0.2661	1.00000	0.05	0.18	0.72 O2CA	1.56 S3	1.96 CA	2.01 O2CA
Q12	1	-0.0310	0.3658	0.0175	1.00000	0.05	0.17	1.09 OW1	1.18 H1MG	1.64 H1MG	2.57 MG
Q13	1	0.5444	-0.1591	0.1604	1.00000	0.05	0.16	1.56 H1AL	1.81 O2CA	2.07 H1AL	2.13 H2AL
Q14	1	0.1176	0.1822	0.4082	1.00000	0.05	0.15	0.65 OX2	0.71 OX3	1.27 OX1	1.29 OX1
Q15	1	0.0271	0.2869	0.3103	1.00000	0.05	0.15	1.08 O2CA	1.80 H1AL	2.20 CA	2.24 S3
Q16	1	0.1545	-0.1216	0.3221	1.00000	0.05	0.15	1.65 O1S1	1.88 CA	1.92 H1AL	1.99 O2CA
Q17	1	0.3605	-0.1197	0.1095	1.00000	0.05	0.14	0.49 H2AL	0.97 OW2	1.41 H1AL	1.71 OX1
Q18	1	0.3263	0.0929	0.1592	1.00000	0.05	0.14	1.40 H1AL	1.47 OW2	2.11 H2AL	2.16 H1AL
Q19	1	0.3004	-0.0684	0.1221	1.00000	0.05	0.14	0.41 OW2	0.61 H2AL	1.08 H1AL	2.13 AL
Q20	1	-0.1980	0.2014	0.2507	1.00000	0.05	0.14	1.56 O2CA	1.89 O2CA	2.06 CA	2.20 O2CA

10.2. Shelxl-97 Auszüge aus der Verfeinerung der Messung bei Tieftemperatur

```
+++++
+  SHELXL-97 - CRYSTAL STRUCTURE REFINEMENT - W95/98/NT/2000 VERSION  +
+  Copyright(C) George M. Sheldrick 1993-2001      Release 97-2  +
+  uwe103k                                           started at 17:14:21 on 10-Oct-2013  +
+++++
```

```
TITL uwe103k in I4/m
CELL 0.71073 6.8300 6.8300 28.0168 90.000 90.000 90.000
ZERR 1.00 0.0010 0.0010 0.0050 0.000 0.000 0.000
LATT 2
SYMM -X, -Y, Z
SYMM -Y, X, Z
SYMM Y, -X, Z
SFAC O H F MG AL S CA
UNIT 56 48 8 2 4 8 4
```

V = 1306.95 F(000) = 852.0 Mu = 0.99 mm⁻¹ Cell wt = 1669.72 Rho = 2.121

OMIT 0 0 4

L.S. 50

BOND \$H

FMAP 2

PLAN 20

ACTA

rem TWIN -1 0 0 0 1 0 0 0 1

rem twin 0 1 0 1 0 0 0 0 -1

rem twin 1 1 0 0 -1 0 0 0 -1

rem TWIN

rem BASF 8.58207

SHEL 15 1.0

WGHT 0.065500 0.039100

FVAR 0.13259 0.01411

MG	4	0.000000	0.000000	0.000000	10.12500	0.01818	0.01818 =
----	---	----------	----------	----------	----------	---------	-----------

		0.01432	0.000000	0.000000	0.000000		
--	--	---------	----------	----------	----------	--	--

AL	5	0.000000	0.000000	0.132584	10.25000	0.01053	0.01053 =
----	---	----------	----------	----------	----------	---------	-----------

		0.00996	0.000000	0.000000	0.000000		
--	--	---------	----------	----------	----------	--	--

CA	7	0.000000	0.000000	0.275422	10.25000	0.01019	0.01019 =
----	---	----------	----------	----------	----------	---------	-----------

		0.01210	0.000000	0.000000	0.000000		
--	--	---------	----------	----------	----------	--	--

F1	3	0.000000	0.000000	0.070058	10.25000	0.01691	0.01691 =
----	---	----------	----------	----------	----------	---------	-----------

		0.00874	0.000000	0.000000	0.000000		
--	--	---------	----------	----------	----------	--	--

F2	3	0.000000	0.000000	0.195489	10.25000	0.01278	0.01278 =
----	---	----------	----------	----------	----------	---------	-----------

		0.01190	0.000000	0.000000	0.000000		
--	--	---------	----------	----------	----------	--	--

S1	6	0.000000	0.000000	0.408448	10.25000	0.02644	0.02644 =
----	---	----------	----------	----------	----------	---------	-----------

		0.00791	0.000000	0.000000	0.000000		
--	--	---------	----------	----------	----------	--	--

S3	6	0.000000	0.500000	0.250000	10.25000	0.01014	0.01014 =
----	---	----------	----------	----------	----------	---------	-----------

		0.01801	0.000000	0.000000	0.000000		
--	--	---------	----------	----------	----------	--	--

O1S1	1	0.000000	0.000000	0.355641	10.25000	0.04736	
------	---	----------	----------	----------	----------	---------	--

O2CA	1	0.064410	0.337051	0.280621	11.00000	0.01767	0.01125 =
------	---	----------	----------	----------	----------	---------	-----------

		0.01540	0.00138	-0.00252	-0.00025		
--	--	---------	---------	----------	----------	--	--

OW1	1	-0.272122	0.137482	0.000000	10.50000	0.02119	0.04903 =
-----	---	-----------	----------	----------	----------	---------	-----------

		0.02698	0.000000	0.000000	0.01424		
--	--	---------	----------	----------	---------	--	--

OW2	1	0.266583	0.080699	0.132736	11.00000	0.02116	0.06440 =
-----	---	----------	----------	----------	----------	---------	-----------

		0.02086	-0.00339	0.00390	-0.01921		
--	--	---------	----------	---------	----------	--	--

OX1	1	0.199906	0.025145	0.420590	0.27330	21.00000	
-----	---	----------	----------	----------	---------	----------	--

OX2	1	0.053092	0.216083	0.429747	0.23213	21.00000	
-----	---	----------	----------	----------	---------	----------	--

OX3	1	0.137967	-0.122491	0.427898	0.24466	21.00000	
-----	---	----------	-----------	----------	---------	----------	--

HKLF 4

Covalent radii and connectivity table for uwe103k in I4/m

O	0.660
H	0.320
F	0.640
MG	1.600
AL	1.250
S	1.030
CA	1.970

Kristallstrukturbestimmung von Lannonit $\text{Mg}_2\text{Ca}_4\text{Al}_4(\text{SO}_4)_8\text{F}_8 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$

uwe103k in I4/m

ATOM	x	y	z	sof	U11	U22	U33	U23	U13	U12	Ueq
Mg	0.00000	0.00000	0.00000	0.12500	0.01794	0.01794	0.01461	0.00000	0.00000	0.00000	0.01683
0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00243	0.00243	0.00399	0.00000	0.00000	0.00000	0.00178
Al	0.00000	0.00000	0.13258	0.25000	0.01040	0.01040	0.01022	0.00000	0.00000	0.00000	0.01034
0.00364	0.00000	0.00000	0.00013	0.00000	0.00167	0.00167	0.00249	0.00000	0.00000	0.00000	0.00129
Ca	0.00000	0.00000	0.27543	0.25000	0.01005	0.01005	0.01232	0.00000	0.00000	0.00000	0.01081
0.00249	0.00000	0.00000	0.00009	0.00000	0.00129	0.00129	0.00183	0.00000	0.00000	0.00000	0.00106
F1	0.00000	0.00000	0.07006	0.25000	0.01657	0.01657	0.00872	0.00000	0.00000	0.00000	0.01395
0.00564	0.00000	0.00000	0.00020	0.00000	0.00283	0.00283	0.00457	0.00000	0.00000	0.00000	0.00202
F2	0.00000	0.00000	0.19549	0.25000	0.01246	0.01246	0.01201	0.00000	0.00000	0.00000	0.01231
0.00688	0.00000	0.00000	0.00025	0.00000	0.00263	0.00263	0.00392	0.00000	0.00000	0.00000	0.00189
S1	0.00000	0.00000	0.40845	0.25000	0.02619	0.02619	0.00824	0.00000	0.00000	0.00000	0.02020
0.00326	0.00000	0.00000	0.00012	0.00000	0.00168	0.00168	0.00217	0.00000	0.00000	0.00000	0.00124
S3	0.00000	0.50000	0.25000	0.25000	0.01007	0.01007	0.01824	0.00000	0.00000	0.00000	0.01279
0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00141	0.00141	0.00202	0.00000	0.00000	0.00000	0.00114
O1S1	0.00000	0.00000	0.35563	0.25000	0.04689						
0.01103	0.00000	0.00000	0.00039	0.00000	0.00325						
O2CA	0.06442	0.33705	0.28063	1.00000	0.01731	0.01096	0.01550	0.00139	-0.00265	-0.00024	0.01459
0.00721	0.00063	0.00064	0.00014	0.00000	0.00275	0.00264	0.00249	0.00186	0.00199	0.00197	0.00135
OW1	-0.27216	0.13749	0.00000	0.50000	0.02078	0.04834	0.02699	0.00000	0.00000	0.01399	0.03204
0.01054	0.00096	0.00108	0.00000	0.00000	0.00399	0.00493	0.00401	0.00000	0.00000	0.00363	0.00202
OW2	0.26657	0.08070	0.13274	1.00000	0.02078	0.06357	0.02097	-0.00338	0.00389	-0.01887	0.03511
0.00811	0.00075	0.00083	0.00015	0.00000	0.00312	0.00400	0.00272	0.00261	0.00217	0.00287	0.00167
OX1	0.19989	0.02503	0.42056	0.27346	0.01393						
0.03160	0.00363	0.00571	0.00074	0.02301	0.00348						
OX2	0.05304	0.21623	0.42979	0.23169	0.01393						
0.06995	0.00715	0.00563	0.00101	0.02712	0.00348						
OX3	0.13803	-0.12249	0.42790	0.24503	0.01393						
0.07672	0.00576	0.00497	0.00065	0.01517	0.00348						

Final Structure Factor Calculation for uwe103k in I4/m

Total number of l.s. parameters = 60 Maximum vector length = 511 Memory required = 2299 / 26061

wR2 = 0.1639 before cycle 51 for 363 data and 0 / 60 parameters

Goof = S = 2.179; Restrained Goof = 2.179 for 0 restraints

Weight = 1 / [sigma^2(Fo^2) + (0.0655 * P)^2 + 0.04 * P] where P = (Max (Fo^2, 0) + 2 * Fc^2) / 3

R1 = 0.0388 for 321 Fo > 4sig(Fo) and 0.0516 for all 363 data

wR2 = 0.1639, Goof = S = 2.179, Restrained Goof = 2.179 for all data

Bond lengths and angles

Mg -	Distance	Angles									
F1_\$4	1.9627 (0.0057)										
F1	1.9627 (0.0057)	180.00									
OW1_\$8	2.0826 (0.0063)	90.00	90.00								
OW1_\$12	2.0826 (0.0063)	90.00	90.00	180.00 (0.16)							
OW1	2.0826 (0.0063)	90.00	90.00	90.00	90.00	90.00					
OW1_\$4	2.0826 (0.0063)	90.00	90.00	90.00	90.00	180.00					
	Mg -	F1_\$4	F1	OW1_\$8	OW1_\$12	OW1					
Al -	Distance	Angles									
F1	1.7518 (0.0068)										
F2	1.7626 (0.0075)	180.00									
OW2_\$6	1.9023 (0.0050)	90.13 (0.17)	89.87 (0.17)								
OW2	1.9023 (0.0050)	90.13 (0.17)	89.87 (0.17)	179.74 (0.34)							
OW2_\$10	1.9023 (0.0050)	90.13 (0.17)	89.87 (0.17)	90.00 (0.00)	90.00 (0.00)						
OW2_\$8	1.9023 (0.0050)	90.13 (0.17)	89.87 (0.17)	90.00 (0.00)	90.00 (0.00)	179.74 (0.34)					
	Al -	F1	F2	OW2_\$6	OW2	OW2_\$10					
Ca -	Distance	Angles									
F2	2.2395 (0.0073)										
O1S1	2.2471 (0.0107)	180.00 (0.00)									
O2CA_\$6	2.3482 (0.0044)	93.56 (0.12)	86.44 (0.12)								
O2CA	2.3482 (0.0044)	93.56 (0.12)	86.44 (0.12)	172.89 (0.23)							
O2CA_\$8	2.3482 (0.0044)	93.56 (0.12)	86.44 (0.12)	89.78 (0.01)	89.78 (0.01)						
O2CA_\$10	2.3482 (0.0044)	93.56 (0.12)	86.44 (0.12)	89.78 (0.01)	89.78 (0.01)	172.89 (0.23)					
S3_\$5	3.4885 (0.0007)	78.22 (0.04)	101.78 (0.04)	18.74 (0.10)	166.49 (0.12)	101.31 (0.11)	80.17 (0.11)				
S3_\$2	3.4885 (0.0007)	78.22 (0.04)	101.78 (0.04)	80.17 (0.11)	101.31 (0.11)	18.74 (0.10)	166.49 (0.12)	87.61 (0.02)			
S3	3.4885 (0.0007)	78.22 (0.04)	101.78 (0.04)	166.49 (0.12)	18.74 (0.10)	80.17 (0.11)	101.31 (0.11)	156.43 (0.08)			
S3_\$3	3.4885 (0.0007)	78.22 (0.04)	101.78 (0.04)	101.31 (0.11)	80.17 (0.11)	166.49 (0.12)	18.74 (0.10)	87.61 (0.02)			
	Ca -	F2	O1S1	O2CA_\$6	O2CA	O2CA_\$8	O2CA_\$10	S3_\$5			
F1 -	Distance	Angles									
Al	1.7518 (0.0068)										
Mg	1.9627 (0.0057)	180.00									
	F1 -	Al									
F2 -	Distance	Angles									
Al	1.7626 (0.0075)										
Ca	2.2395 (0.0073)	180.00									
	F2 -	Al									

Kristallstrukturbestimmung von Lannonit $\text{Mg}_2\text{Ca}_4\text{Al}_4(\text{SO}_4)_8\text{F}_8 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$

S1 -	Distance	Angles								
Ox3_\$10	1.3733 (0.0217)									
Ox3_\$8	1.3733 (0.0218)	133.23 (1.40)								
Ox3_\$6	1.3733 (0.0216)	80.93 (0.52)	80.93 (0.51)	80.93 (0.52)	133.23 (1.40)					
Ox3	1.3733 (0.0216)	80.93 (0.51)	80.93 (0.51)	133.23 (1.40)						
Ox1_\$6	1.4171 (0.0228)	40.11 (1.69)	125.08 (1.81)	46.93 (1.99)	119.53 (1.44)					
Ox1_\$10	1.4171 (0.0228)	46.93 (1.98)	119.53 (1.43)	125.08 (1.82)	40.11 (1.70)	86.72 (0.39)				
Ox1	1.4171 (0.0228)	125.08 (1.81)	40.11 (1.69)	119.53 (1.44)	46.93 (1.99)	152.30 (1.67)	86.72 (0.39)			
Ox1_\$8	1.4171 (0.0228)	119.53 (1.43)	46.93 (1.98)	40.11 (1.70)	125.08 (1.82)	86.72 (0.39)	152.30 (1.67)	86.72 (0.39)		
O1S1	1.4797 (0.0114)	113.39 (0.70)	113.39 (0.70)	113.39 (0.70)	113.39 (0.70)	103.85 (0.84)	103.85 (0.84)	103.85 (0.84)		
Ox2	1.6339 (0.0363)	127.61 (1.10)	25.74 (1.58)	57.06 (1.55)	104.67 (1.45)	103.59 (1.24)	139.15 (1.25)	65.78 (1.27)		
Ox2_\$8	1.6339 (0.0361)	57.06 (1.53)	104.67 (1.44)	25.74 (1.59)	127.61 (1.11)	21.31 (1.27)	103.59 (1.25)	139.15 (1.26)		
Ox2_\$6	1.6339 (0.0362)	25.74 (1.58)	127.61 (1.10)	104.67 (1.45)	57.06 (1.54)	65.78 (1.27)	21.31 (1.27)	103.59 (1.24)		
	S1 -	Ox3_\$10	Ox3_\$8	Ox3_\$6	Ox3	Ox1_\$6	Ox1_\$10	Ox1		
S3 -	Distance	Angles								
O2CA_\$9	1.4726 (0.0042)									
O2CA_\$7	1.4726 (0.0042)	109.85 (0.16)								
O2CA	1.4726 (0.0042)	109.85 (0.17)	108.72 (0.33)							
O2CA_\$11	1.4726 (0.0043)	108.72 (0.33)	109.85 (0.17)	109.85 (0.17)						
Ca_\$2	3.4885 (0.0007)	30.81 (0.17)	80.01 (0.17)	114.30 (0.17)	128.38 (0.17)					
Ca_\$1	3.4885 (0.0007)	114.30 (0.17)	30.81 (0.17)	128.38 (0.17)	80.01 (0.17)	92.39 (0.02)				
Ca_\$3	3.4885 (0.0007)	128.38 (0.17)	114.30 (0.17)	80.01 (0.17)	30.81 (0.17)	156.43 (0.08)	92.39 (0.02)			
Ca	3.4885 (0.0007)	80.01 (0.17)	128.38 (0.17)	30.81 (0.17)	114.30 (0.17)	92.39 (0.02)	156.43 (0.08)	92.39 (0.02)		
	S3 -	O2CA_\$9	O2CA_\$7	O2CA	O2CA_\$11	Ca_\$2	Ca_\$1	Ca_\$3		
O1S1 -	Distance	Angles								
S1	1.4797 (0.0114)									
Ca	2.2471 (0.0107)	180.00								
	O1S1 -	S1								
O2CA -	Distance	Angles								
S3	1.4726 (0.0042)									
Ca	2.3482 (0.0044)	130.45 (0.24)								
	O2CA -	S3								
Ox1 -	Distance	Angles								
Ox2_\$10	0.6030 (0.0263)									
Ox3_\$8	0.9579 (0.0380)	136.25 (4.73)								
Ox3	1.1118 (0.0464)	35.86 (3.81)	118.73 (3.29)							
S1	1.4171 (0.0227)	100.03 (5.30)	67.48 (2.19)	64.46 (2.12)						
Ox2	1.6668 (0.0380)	137.52 (5.34)	4.64 (2.52)	116.91 (2.79)	63.38 (1.23)					
	Ox1 -	Ox2_\$10	Ox3_\$8	Ox3	S1					
Ox2 -	Distance	Angles								
Ox1_\$8	0.6030 (0.0262)									
Ox3_\$8	0.7163 (0.0296)	114.59 (6.58)								
Ox3_\$6	1.4545 (0.0517)	27.09 (2.87)	105.27 (4.59)							
S1	1.6339 (0.0360)	58.66 (4.35)	56.35 (3.23)	52.41 (1.69)						
Ox1	1.6668 (0.0380)	108.70 (5.72)	6.21 (3.17)	100.92 (2.90)	50.84 (1.58)					
	Ox2 -	Ox1_\$8	Ox3_\$8	Ox3_\$6	S1					
Ox3 -	Distance	Angles								
Ox2_\$10	0.7163 (0.0298)									
Ox1_\$10	0.9579 (0.0381)	169.15 (5.67)								
Ox1	1.1118 (0.0463)	29.55 (3.29)	140.04 (4.10)							
S1	1.3733 (0.0216)	97.91 (4.43)	72.41 (2.51)	68.61 (2.02)						
Ox2_\$6	1.4545 (0.0516)	163.30 (4.12)	16.66 (2.06)	138.29 (2.53)	70.53 (1.22)					
Ox3_\$10	1.7825 (0.0288)	141.60 (4.08)	33.16 (2.60)	115.68 (1.92)	49.53 (0.26)	22.81 (1.13)				
Ox3_\$8	1.7825 (0.0288)	51.92 (4.24)	120.19 (2.59)	28.11 (1.60)	49.53 (0.26)	112.70 (1.13)	90.00 (0.01)			
	Ox3 -	Ox2_\$10	Ox1_\$10	Ox1	S1	Ox2_\$6	Ox3_\$10			

Electron density synthesis with coefficients Fo-Fc

Highest peak	0.63	at	0.1961	0.6261	0.5000	[	0.23	A from OW1	]
deepest hole	-0.68	at	0.0000	1.0000	0.3317	[	0.67	A from O1S1	]

Mean = 0.00, Rms deviation from mean = 0.17 e/A³, Highest memory used = 2560 / 13815

Fourier peaks appended to .res file

		x	y	z	sof	U	Peak	Distances to nearest atoms (including symmetry equivalents)											
Q1	1	-0.3225	0.1900	0.0229	1.00000	0.05	0.61	0.81	OW1	1.90	OX3	2.04	OX1	2.16	OX2				
Q2	1	0.3189	0.1705	0.1087	1.00000	0.05	0.47	0.98	OW2	1.59	OX2	1.71	OX3	1.85	OX1				
Q3	1	0.2031	0.1736	0.1354	1.00000	0.05	0.44	0.77	OW2	1.83	AL	2.04	OW2	2.48	F2				
Q4	1	0.0000	0.0000	0.4765	0.25000	0.05	0.33	1.86	OX3	1.91	S1	2.01	OX2	2.09	OX1				
Q5	1	0.3288	0.1141	0.1618	1.00000	0.05	0.33	0.95	OW2	1.80	O2CA	2.51	AL	2.56	F2				
Q6	1	-0.2882	0.3418	0.0000	0.50000	0.05	0.30	1.40	OW1	2.09	OX2	2.10	OX3	2.55	OX1				
Q7	1	-0.4625	0.3239	0.0000	0.50000	0.05	0.30	1.82	OW1	2.08	OX2	2.16	OX3	2.23	OX1				
Q8	1	0.0000	0.0000	0.0512	0.25000	0.05	0.29	0.53	F1	1.43	MG	2.28	AL	2.53	OW1				
Q9	1	-0.2866	0.0194	-0.0419	1.00000	0.05	0.27	1.43	OW1	2.11	F1	2.29	MG	2.47	OX2				
Q10	1	0.0195	0.2868	0.4176	1.00000	0.05	0.27	0.63	OX2	0.67	OX1	1.27	OX3	1.58	OX3				
Q11	1	0.0226	0.0736	0.3579	1.00000	0.05	0.26	0.53	O1S1	1.51	S1	1.98	OX1	2.12	OX3				
Q12	1	0.0495	0.2001	0.4571	1.00000	0.05	0.26	0.77	OX2	1.05	OX3	1.14	OX1	1.61	OX3				
Q13	1	0.2226	0.0864	0.0697	1.00000	0.05	0.24	1.63	F1	1.79	OW2	2.04	OX2	2.16	OX3				
Q14	1	-0.5000	0.0000	-0.0322	0.50000	0.05	0.23	2.03	OW1	2.24	OX2	2.45	OX1	2.84	OX3				
Q15	1	0.2522	0.0785	0.0608	1.00000	0.05	0.23	1.82	F1	1.95	OX2	2.02	OW2	2.14	OX3				
Q16	1	0.1720	0.3542	0.4461	1.00000	0.05	0.23	1.33	OX2	1.60	OX3	1.85	OX1	2.17	OW1				
Q17	1	0.3373	-0.2855	0.4414	1.00000	0.05	0.20	1.80	OX3	1.82	OX2	1.87	F1	1.88	OW1				
Q18	1	0.0000	0.0000	0.4368	0.25000	0.05	0.20	0.79	S1	1.28	OX3	1.45	OX1	1.53	OX2				
Q19	1	0.0000	0.0000	0.0911	0.25000	0.05	0.19	0.59	F1	1.16	AL	2.23	OW2	2.55	MG				
Q20	1	0.1829	-0.1860	0.4257	1.00000	0.05	0.18	0.53	OX3	0.94	OX2	1.09	OX1	1.45	OX1				

11. Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Lydia Strohmayr
Titel: BSc.
Adresse: Fabriksgasse 1/17, 2500 Baden
Telefon: 0676 4020167
e-Mail: lydia.strohmayr@gmx.at
Geburtsdatum: 30.01.1990
Geburtsort: Brno (CZ)
Familienstand: verheiratet
Mädchenname: Oberwanding

Schul Ausbildung

09/1996-07/2000 Volksschule Mauterndorf
09/2000-06/2008 Bundesgymnasium Tamsweg

Studium

10/2008-02/2012 Universität Wien -
Bachelorstudium der Studienrichtung „Erdwissenschaften“
Thema der Bachelorarbeit:
Oberflächendefekte in kubischen Erzmineralen am Beispiel von
Fahlerz, Pentlandit, Ni-Skutterudit und Sphalerit.

Seit 03/2012 Universität Wien-
Masterstudium der Studienrichtung „Erdwissenschaften“
Thema der Masterarbeit:
Kristallstrukturbestimmung von Lannonit
 $\text{Mg}_2\text{Ca}_4\text{Al}_4(\text{SO}_4)_8\text{F}_8 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$

Tutorien

10/2013-01/2014 Tutorin in der Lehrveranstaltung
Mineralkunde II – Lagerstätten bildende Minerale

Weitere Qualifikationen

Sprachkenntnisse Tschechisch (Muttersprache), Englisch (Maturaniveau),
Französisch (Maturaniveau)

Kristallstrukturbestimmung von Lannonit $\text{Mg}_2\text{Ca}_4\text{Al}_4(\text{SO}_4)_8\text{F}_8 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$

EDV-Kenntnisse

Routinierter Umgang mit MS Office & Windows

Zusatzqualifikation

Ausgebildete aktive Berggretterin des Österreichischen
Bergrettungsdienst Landesorganisation Niederösterreich,
Ortsstelle Triestingtal