

Hexahydroxostannate Fe, Mn, Co, Mg, Ca[Sn(OH)₆] und deren Kristallstruktur

VON H. STRUNZ UND B. CONTAG

Institut für Mineralogie (Kristall-, Mineral- und Gesteinskunde), Technische Universität Berlin,
Berlin-Charlottenburg, Deutschland

(Eingegangen am 12 Januar 1960)

The synthetic compounds Fe, Mn, Co, Mg, Ca[Sn(OH)₆] have the space-group symmetry O_h^1-Pn3m with $a_0 = 7.79, 7.88, 7.78, 7.77, 8.13_5$ Å respectively and $Z = 4$. The atomic parameters of Fe[Sn(OH)₆] are for 4 Sn: (b) 0, 0, 0 etc., for 4 Fe: (c) $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ etc., for 24 OH: (k) x, x, z etc. with $x = 0.056, z = 0.248$. There is a good agreement between observed and calculated intensities. All cations are bound to 6 (OH) in pseudo-octahedral coordination.

Die Entdeckung des Germanates Stottit (Strunz *et al.*, 1958) und die 1958/59 durchgeführten ersten Versuche, entsprechende Ge- und Sn-Verbindungen künstlich herzustellen, führten zur Synthese der Verbindungen FeSn(OH)₆ (grünlich-grau), MnSn(OH)₆ (hellbraun), CoSn(OH)₆ (rosarot), MgSn(OH)₆ (weiss) und CaSn(OH)₆ (weiss). Wir erhielten diese Stannate durch Umsetzung von K₂Sn(OH)₆ mit

FeCl₂.4 H₂O, MnCl₂.4 H₂O, CoCl₂.6 H₂O,
MgCl₂.6 H₂O und CaCl₂.6 H₂O

in wässriger alkalischer Lösung, Filtern und Waschen mit Kalilauge und Wasser, sowie Trocknen bei 90 °C. Um hierbei die Oxidation von Fe²⁺ und Mn²⁺ zu vermeiden, arbeiteten wir in diesen Fällen mit Stickstoff als inerter Atmosphäre.

Die Röntgenaufnahmen der genannten 5 Substanzen sind der Aufnahme von Stottit analog (Fig. 1). Wäh-

rend jedoch Stottit tetragonal, mit grosser Annäherung an kubische Symmetrie, kristallisiert, lassen sich die Aufnahmen der Stannate eindeutig kubisch indizieren. Die Gitterkonstanten sind aus Tabelle 1, die Indizierungen aus Tabelle 2 ersichtlich.

Tabelle 1. Gitterkonstanten

a_0 : experimentell nach der asymmetrischen Methode,
 $'a_0'$: additiv aus den Ionenradien,
 $'a_0' - a_0$: Differenz,
 x, z : für OH, gefunden durch Herausrücken der (OH) aus der Geraden

	a_0 (beobachtet)	$'a_0'$ (additiv)	$'a_0' - a_0$	x	z
Fe[Sn(OH) ₆]	7.79 Å	8.18 Å	0.39	0.0562	0.248
Mn[Sn(OH) ₆]	7.88	8.30	0.42	0.0577	0.244
Co[Sn(OH) ₆]	7.78	8.14	0.36	0.0536	0.250
Mg[Sn(OH) ₆]	7.77	8.02	0.25	0.0445	0.254
Ca[Sn(OH) ₆]	8.13 ₅	8.68	0.54 _b	0.0654	0.232

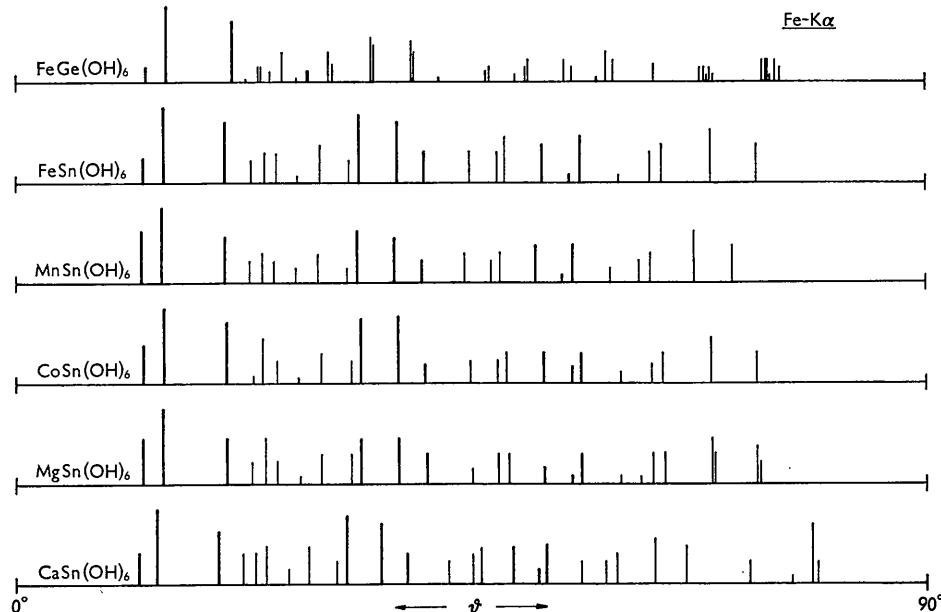


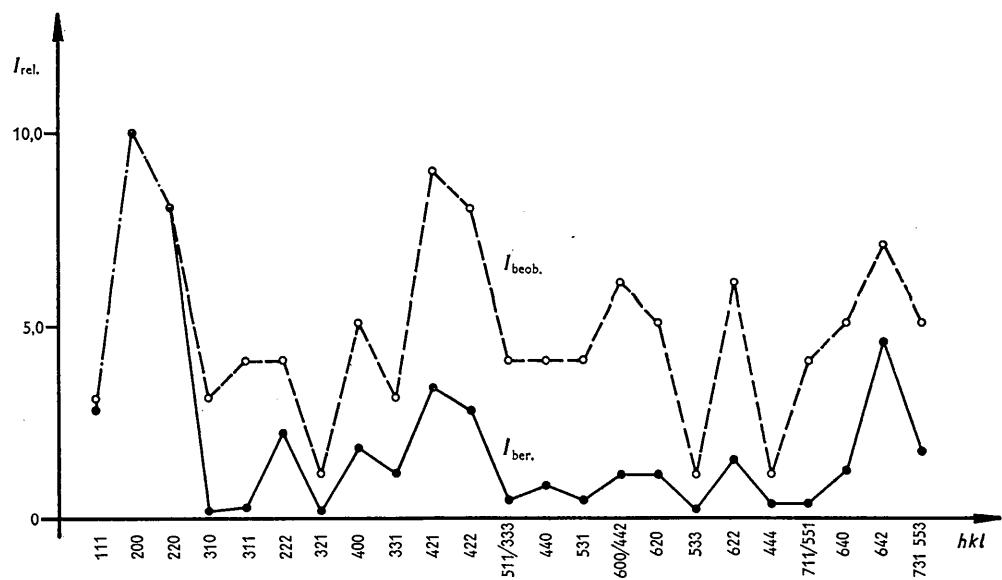
Fig. 1. Schematische Wiedergabe der Pulverdiagramme.

Tabelle 2. Indizierung der Pulverdiagramme für Fe[Ge(OH)₆] und die 5 untersuchten Stannate

FeGe(OH) ₆ (tetragonal)				FeSn(OH) ₆ (kubisch)				MnSn(OH) ₆ (kubisch)		CoSn(OH) ₆ (kubisch)		MgSn(OH) ₆ (kubisch)		CaSn(OH) ₆ (kubisch)	
Nr.	I	d	hkl	Nr.	hkl	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d
1	2	4,3420	111	1	111	5	4,437	7	4,500	5	4,444	6	4,461	4	4,629
2	10	3,7696	206	2	200	10	3,840	10	3,890	10	3,845	10	3,871	10	4,013
3	6	2,6547	220	3	220	8	2,7365	6	2,748	8	2,730	6	2,724	7	2,856
4	0,5	2,4996	221												
5	2	2,3815	310	4	310	3	2,4499	3	2,467	1	2,431	5	2,447	4	2,546
6	2	2,3584	103												
7	2,5	2,2683	311	5	311	4	2,3269	4	2,3484	6	2,347	6	2,325	4	2,4195
8	4	2,1667	222	6	222	4	2,2296	3	2,2492	5	2,227	5	2,228	5	2,319
9	0,5	2,0762	203												
10	1,5	2,0101	312	7	321	1	2,0728	2	2,0845	0,5	2,065	1	2,059	2	2,147
11	1,5	2,0057	215												
12	4	1,8829	400	8	400	5	1,9358	4	1,9483	4	1,927	4	1,931	5	2,010
13	2,5	1,8613	004												
14	6	1,6850	420	9	331	3	1,7799	2	1,7900	3	1,770	4	1,771	3	1,8465
15	5	1,6697	204	10	420	9	1,7336	7	1,7430	8,5	1,729	6	1,730	9	1,801
16	5,5	1,5369	422	11	422	8	1,5826	6	1,5955	9	1,582	6	1,580	8	1,6460
17	4	1,5280	224												
18	0,5	1,4496	511/333	12	511/333	4	1,4948	5	1,5032	2,5	1,496	4	1,489	4	1,5199
19	1,5	1,3336	440	13	440	4	1,3721	4	1,3847	3	1,371	2	1,3665	3	1,4267
20	2	1,3259	404												
21	1	1,2742	531	14	531	4	1,3113	3	1,3238	3	1,311	4	1,3090	4	1,3665
22	2	1,2566	600	15	600	6	1,2949	4	1,3051	4	1,292	4	1,2878	5	1,3470
23	3	1,2512	006												
24	3	1,1923	620	16	620	5	1,2279	5	1,2394	4	1,2267	3	1,2246	5	1,2794
25	2	1,1812	206												
26	4	1,1368	622	17	533	1	1,1855	1	1,1968	2	1,1819	1	1,1822	2	1,2362
27	3	1,1284	226	18	622	6	1,1713	5	1,1821	4	1,1699	4	1,1688	5	1,2221
28	2,5	1,08525	444	19	444	1	1,1125	2	1,1323	1,5	1,1204	1	1,1207	3	1,1697
29	2	1,0466	640	20	711/551	4	1,0895	5	1,1007	2,5	1,0877	4	1,0870	3	1,1380
30	2	1,0435	640 ^{a1} /604 ^{a1}	21	640	5	1,0789	4	1,0893	4	1,0775	4	1,0758	4	1,1250
31	1		604 ^{a2}												
32	2	1,0425	405 ^{a2}												
33	1		406 ^{a2}												
34	3	1,00788	642 ^{a2}	22	642	7	1,0399	7	1,0515	6	1,0392	6	1,0383	6	1,0852
35	3	1,00566	624 ^{a1}												
36	3		642 ^{a1}												
37	1		624 ^{a2}												
38	5	1,00164	246 ^{a2}												
39	2		246 ^{a1}												
			246 ^{a2}	25	731	5	1,0155	5	1,0255	4	1,0117	5	1,0114	5	1,0581

Als hkl -Reflexe treten, abgesehen von einer einzigen Ausnahme, nur solche mit $h+k$, $h+l$ und $k+l=2n$ auf. Der abweichende Reflex (321) ist sehr schwach,

kann aber mit Sicherheit auf allen Aufnahmen beobachtet werden. Reflexe $hk0$ sind nur mit $h+k=2n$ vorhanden. Somit ist die Raumgruppe $O_h^4 Pn3m$.

Fig. 2. Beobachtete und errechnete Intensitäten für Fe[Sn(OH)₆].

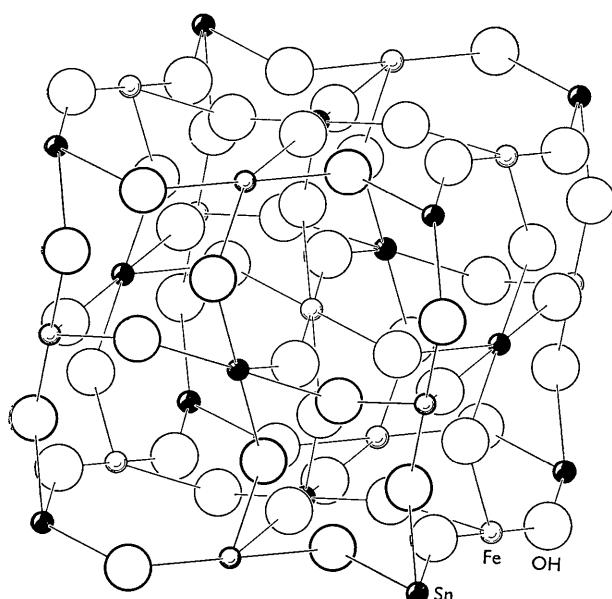


Fig. 3. Die Kristallstruktur von $\text{Fe}[\text{Sn}(\text{OH})_6]$.

Zur Erklärung der fast erfüllten Reflexbedingungen für ein flächenzentriertes Gitter, ist der Schluss berechtigt, dass die stark streuenden Metallionen 4 Sn^{+4} und 4 Fe^{+2} in der, in $O_h^4\text{-}Pn3m$ möglichen flächenzentrierten Verteilung

(b) $0, 0, 0; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$
und
(c) $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, 0, 0; 0, \frac{1}{2}, 0; 0, 0, \frac{1}{2}$

vorliegen, während die schwächer streuenden $24(\text{OH})^-$ -Ionen sich in $(k) x, x, z$ etc. mit starker Annäherung an flächenzentrierte Verteilung befinden. Durch Vergleich der Reflexabfolge und Intensitäten mit denjenigen von $\text{Fe}[\text{Ge}(\text{OH})_6]$ (Fig. 1), wovon die Strukturbestimmung mit grosser Verfeinerung vorliegt (Strunz & Giglio, 1959), wird x, x, z nur wenig von $0, 0, \frac{1}{4}$ verschieden sein. Durch Vergleich der beobachteten Gitterdimensionen mit den additiv aus den bekannten Ionenradien gefundenen Werten ist für

$$\text{Fe}[\text{Sn}(\text{OH})_6]: x=0,056, z=0,248.$$

Damit berechnen sich die in Fig. 2 angeführten Intensitäten, deren Übereinstimmung mit der experimentellen Beobachtung gut ist. Sn und Fe sind pseudooktaedrisch von 6 (OH) umgeben; die genannten Stannate sind isotyp, streng genommen homöotyp, mit $\text{Fe}[\text{Ge}(\text{OH})_6]$ und den von Schrewelius (1938) untersuchten Verbindungen $\text{NaSb}(\text{OH})_6$ und $\text{AgSb}(\text{OH})_6$. Die Formeln $\text{MnSnO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSnO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ etc. (Coffeen, 1953) konnten nicht bestätigt werden.

Bei der technischen Auswertung der Röntgenaufnahmen hatten wir dankenswerterweise die Hilfe von Herrn W. Stahn.

Literatur

COFFEEN, S. W. (1953). *J. Amer. Ceram. Soc.* **36**, 207.
SCHREWElius, N. (1938). *Z. anorg. Chem.* **238**, 241.
STRUNZ, H., SÖHNGE, G. & GEIER, B. H. (1958). *Neues Jb. Miner., Mh.* p. 85.
STRUNZ, H. & GIGLIO, M. (1959). *Naturwiss.* **46**, 489.

Acta Cryst. (1960). **13**, 603

Stacking Faults in Iron-Manganese and Cobalt-Nickel

BY J. SPREADBOROUGH*

Department of Metallurgy, University Museum, Oxford, England

(Received 20 July 1959 and in revised form 15 December 1959)

The results of applying the methods which may be used to measure the fault parameters in hexagonal and cubic materials are presented and discussed for a cobalt-nickel alloy. Studies of iron-manganese alloys show that the epsilon phase faults readily; this factor may contribute to the high work-hardening capacity of such alloys.

1. Introduction

Stacking faults have been measured by X-ray methods in both close-packed metallic structures (Warren & Warekois, 1955; Anantharaman & Christian, 1956; Christian & Spreadborough, 1956, 1957; Smallman & Westmacott, 1957). The work reported here is con-

cerned with faults in a Co-Ni hexagonal alloy and in the ϵ -phase in Fe-Mn.

The Co-Ni hexagonal alloy was chosen partly because it was thought likely to contain heavy faulting after deformation and partly because the application of the methods used previously to estimate faulting in hexagonal materials (Fourier analysis and line-breadth measurements) would be interesting for high

* Now at Battelle Memorial Institute, Geneva, Switzerland.