

Die Symmetrie des Rotkupfererzes.

Von **Anni Grün** in Kiel.

Mit 5 Textfiguren.

Inhalt.

1. Erörterung früherer kristallographischer Untersuchungen. p. 85. —
2. Strukturtheoretische Untersuchung. p. 86. — 3. Schluß. p. 97.

1. Erörterung früherer kristallographischer Untersuchungen.

In der älteren Literatur gilt das Rotkupfererz (Cu_2O) auf Grund folgender kristallographischer Untersuchungen für regulär holoedrisch.

W. PHILLIPS¹ zeichnet eine Kombination von $\{100\} \{111\} \{011\} \{210\} \{122\} \{211\} \{321\}$; alle Formen zeigen holoedrische Flächenzahl. MILLER² und BROOKE² führen dieselbe Kombination an und fügen die berechnete Größe der Winkel $(321):(111) = 22^\circ 13'$ und $(321):(100) = 36^\circ 42'$, die wahrscheinlich von BROOKE ermittelt worden sind, hinzu. KOKSCHAROW³ erwähnt aus den Kupfergruben von Gumeschewsk, Gouvernement Perm, an Hand einer Zeichnung Kristalle mit vorherrschendem $\{111\}$ und kleinen Flächen eines unbestimmten 48-Flächners, die aber sehr selten und nicht meßbar waren. GROTH⁴ beschreibt an Kristallen von Katharinenburg wenige und unregelmäßig verteilte Flächen $\{hkl\}$; an einem uns von Herrn Prof. BÜCKING gütigst geliehenen Kristall lag eine solche Fläche anscheinend im Zonenverband mit (111) und $(1\bar{1}2)$, was auf das von MIERS angegebene Symbol (869) führen kann (s. unten).

In Übereinstimmung mit diesen Beobachtungen zeigen Kristalle einer Capritstufe von Gumeschewsk im Ural, die das Kieler mineralogische Institut besitzt, deutlich nur den Antritt einer dreizähligen Achse 6 Flächen $\{hkl\}$, die anscheinend parallel Kanten $[(101) (1\bar{1}2)]$ liegen, also der Form $\{321\}$ angehören können.

¹ W. PHILLIPS, Transact. of the Geol. Society. 1. 23. London 1811.

² H. J. BROOKE and W. H. MILLER, An elementary Introduction to Mineralogy by W. PHILLIPS. New Edition with extensive Alteration and Additions. 223. London 1852.

³ N. v. KOKSCHAROW, Materialien zur Mineralogie Rußlands. 1. 87. Petersburg 1853.

⁴ P. GROTH, Die Mineraliensammlung der Kaiser-Wilhelms-Universität. 72. Straßburg 1878.

Mit Holoedrie sind auch Ätzfiguren im Einklang, die TRAUBE¹ und WALLÉRANT² auf $\{111\}$, $\{110\}$ und $\{100\}$ erhielten. TRAUBE ätzte Kristalle von Wheal Phoenix, Cornwall mit H_2SO_4 , HCl , HNO_3 und KOH ; nur die Figuren auf $\{111\}$ waren deutlich und wurden am besten bei Ätzung mit verdünnter HNO_3 . WALLÉRANT beschreibt auf allen 3 Flächenarten erhaltene Figuren, gibt aber das Ätzmittel nicht an; die Kristalle stammten von Chessy bei Lyon.

Die in der neueren Literatur vertretene Ansicht, der Cuprit sei plagiedrisch, basiert auf Beobachtungen von MIERS³ an etwa 12 Kristallen von Wheal Phoenix in Cornwall mit der Kombination $\{111\}$ $\{100\}$ $\{110\}$ und $\{689\}$. Die Flächen $\{689\}$, die zwar glänzend, aber leicht gekrümmt sind, treten als Plagieder und zwar stets als linkes auf. Drehungsvermögen konnte MIERS nicht feststellen. Desgleichen beschreibt J. F. OEBIKE⁴ Cupritkristalle von plagiedrischer Symmetrie, die aus dem Siegerland stammen; er beobachtete nur rechte Plagieder, deren Indizes allerdings nicht ermittelt werden konnten.

Endlich erwähnt M. E. CHUARD⁵ von Bronzewaffen der Pfahlbauzeit, die dem Einfluß des Wassers ausgesetzt waren, kleine Tetraeder von Cuprit.

Wollte man alle obenerwähnten Beobachtungen in Einklang bringen, so müßte man den Cuprit für regulär tetartoedrisch erklären.

2. Strukturtheoretische Untersuchung.

Die Symmetrie eines Kristalls ist die Resultante aus drei Komponenten: Lage der Atome, Symmetrie der Atome und Orientierung der Atome. Röntgenometrisch ist nur die Lage der Atome festzustellen.

Wir wollen nun untersuchen, welchen regulären Raumgruppen die von W. H. und W. L. BRAGG⁶ ermittelte Lage der Cuprit-Atome angepaßt werden kann, wenn wir diesen Atomen jede mögliche Symmetrie und jede mögliche Orientierung erteilen.

Alle regulären Strukturen lassen sich in kleinste kongruente Würfel *II* auflösen, die entweder primitiv oder raumzentriert oder flächenzentriert sind. Je nach der Raumgruppe, die dem Cuprit entspricht, besitzen seine in und auf einem Würfel *II* liegenden

¹ H. TRAUBE, N. Jahrb. f. Min. etc. Beil.-Bd. X, 455. 1895/96.

² FR. WALLÉRANT, Bull. de la Soc. franç. de Min. 21. 235. Paris 1898.

³ H. A. MIERS, Phil. Mag. 18. Ser. V. 2. 127. 1884.

⁴ J. F. OEBIKE, Kristallographische Untersuchungen an westfälischen Kupfererzen. Inaug.-Diss. Münster 1915. 41.

⁵ M. E. CHUARD, Compt. rend. 113, 2. 194. 1891.

⁶ W. H. BRAGG and W. L. BRAGG, X-Rays and Crystal Structure. 155. London 1915.

Atome verschiedene „Wertigkeitszahlen“ w und verschiedene „Gleichartigkeitszahlen“ n' . Die Wertigkeitszahl w gibt an, durch wieviele Operationen einer Raumgruppe ein Atom in sich selbst übergeführt wird. Die Gleichartigkeitszahl n' gibt an, in wieviele Atome des Würfels *II* ein Atom desselben durch die Operationen der Raumgruppe übergeführt wird. Nach A. SCHOENFLIES¹ besteht zwischen der Flächenzahl N der allgemeinsten Kristallform einer Kristallart, der Anzahl n gleichartiger Atome eines primitiven Parallelepipedes und der Wertigkeit w derselben die Beziehung $w = \frac{N}{n}$. Die obige Größe n' ist im einfachen Würfelgitter gleich n , im raumzentrierten gleich $2n$ und im flächenzentrierten gleich $4n$, so daß für diese drei Gitter

$$w = \frac{N}{n}, \quad w = \frac{2N}{n'}, \quad w = \frac{4N}{n'} \text{ ist.}$$

Die Lage der Atome des Cuprit ist nach W. H. und W. L. BRAGG folgende: Die O-Atome bilden zwei einfache Würfelgitter derart, daß raumzentrierte Würfel entstehen; in jedem dieser letzteren liegen um das Zentrum in Diagonalviertelpunkten vier Cu-Atome, so wie die Ecken eines Tetraeders; die Cu-Atome bilden daher vier einfache Würfelgitter. Die Kantenlänge der Würfel beträgt² $4,29 \times 10^{-8}$ cm.

Die obige Beschreibung stellt nur die Lage der Atome dar, sagt aber nichts über deren Parallelstellung oder Nicht-Parallelstellung, kurz Orientierung, aus, und ebensowenig über die Atomsymmetrie. Jene Atomlagen lassen sich z. B. auch deuten als vier flächenzentrierte O-Würfelgitter nebst acht flächenzentrierten Cu-Würfelgittern oder auch als acht raumzentrierte O-Würfelgitter nebst sechzehn ebensolchen Cu-Gittern.

Wir machen die Annahme, daß der kleinste in seinen Ecken von O-Atomen besetzte Würfel das „charakteristische Paralleloeder“ *II* der Cupritstruktur sei, d. h. daß er das kleinste, die Symmetrie der Cupritstruktur besitzende Paralleloeder darstelle. Jener Würfel umfaßt $\frac{8}{8} + 1$ O-Atome, die in den Ecken und im Zentrum von *II* liegen, und 4 Cu-Atome in den Mittelpunkten von vierein der acht Teilwürfel *II*/8, in die man den Würfel *II* zerschneiden kann.

Dann und nur dann ist eine Raumgruppe mit der Cupritstruktur verträglich, wenn den Ecken und dem Zentrum von *II* einerseits und den Zentren von *II*/8 andererseits kein weiterer Punkt als gleichwertig zugeordnet ist.

In die folgenden Tabellen III—VII sind die Gleichartigkeitszahlen n' und die Wertigkeitszahlen w , die einer Anzahl

¹ A. SCHOENFLIES, Zeitschr. f. Krist. 54. 545. 1915.

² A. JOHNSEN, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik. 14. 105. 1917.

charakteristischer Punkte von II in den verschiedenen regulären Raumgruppen¹ zukommen, eingetragen; und zwar betrachten wir das Zentrum und die Ecken von II , sowie vier der Zentren von $II/8$. Benennt man die acht Teilwürfel von II mit 1, 2, 3, ... 8, wie es Fig. 1 zeigt, so bezeichne T_r die Zentren von 1, 3, 5 und 7 T_1 die Zentren von 2, 4, 6 und 8. Die übrigen Abkürzungen $II/64$, A und B werden erst p. 97 erklärt. Außerdem sind in den Tabellen gleichwertige Punkte durch Klammern zusammengefaßt, wobei naturgemäß ein Klammerinhalt sich oft aus mehreren in der

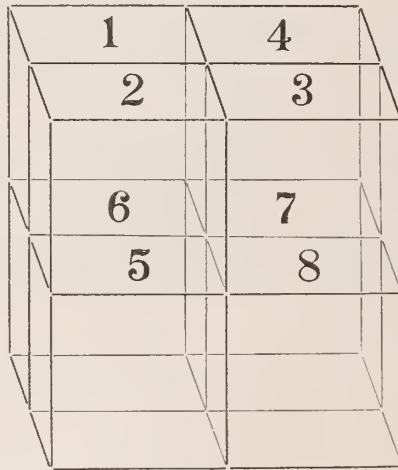


Fig. 1.

Tabelle getrennten Gitterpunkten zusammensetzen muß. Die verschiedenen Teile sind dadurch als zusammengehörig gekennzeichnet, daß sie auf einer und derselben horizontalen Geraden liegen.

Es ergibt sich mit Hilfe der Tabellen, daß nur fünf Raumgruppen mit der Atomanordnung des Cuprits verträglich sind: die tetartoedrische Gruppe \mathcal{T}^1 , die tetraedrische Gruppe \mathcal{T}_d^1 , die pentagonale Gruppe \mathcal{T}_h^2 , die plagiedrische Gruppe O^{22} und die holoedrische Gruppe O_h^1 . Die Gleichartigkeitszahlen für das charakteristische Paralleloeder II , die den Atomen in diesen Gruppen zukommen, sind in Tabelle I eingetragen.

¹ A. SCHOENFLIES, Kristallsysteme u. Kristallstruktur. 534. Leipzig 1891.

² Die Gruppe O^2 ist von A. JOHNSEN, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik. 14. Tabelle, 1917 und vorher von P. NIGGLI, dies. Centrabl. 1916. 504 (nebst Tabelle), für den Cuprit angenommen worden. An gleicher Stelle führt P. NIGGLI eine Reihe der in den Tabellen III—VII verzeichneten Punktwertigkeiten an.

Tabelle I.

	\mathfrak{T}^1	\mathfrak{T}_d^1	\mathfrak{T}_h^2	O^2	O_h^4
O	1 + 1	1 + 1	2	2	2
Cu	4	4	4	4	4

In den Gruppen \mathfrak{T}^1 und \mathfrak{T}_d^1 bilden die O-Atome zwei ungleiche Arten, was wohl recht unwahrscheinlich ist. Wir betrachten daher als allein mit der gegebenen Struktur verträgliche Raumgruppen die pentagonale \mathfrak{T}_h^2 , die plagiedrische O^2 und die holodrische O_h^4 . Die entsprechenden „Minimalsymmetrien“ der Atome sind:

Tabelle II.

	\mathfrak{T}_h^2	O^2	O_h^4
O	reg. tetartoedr.	reg. tetartoedr.	reg. tetraedr.
Cu	rhomboedr. tetartoedr.	rhomboedr. tra- pezoedr.	rhomboedr. hol.

Dementsprechend zeigt Fig. 2 die pentagonale, Fig. 3 und 4 zwei enantiomorphe plagiedrische und Fig. 5 die holodrische Cupritstruktur derart, daß die minimalen Atomsymmetrien durch geeignete Polyeder gekennzeichnet sind.

Diese Ergebnisse wurden gewonnen auf Grund der Annahme, daß der kleinste in seinen Ecken mit O-Atomen besetzte Würfel das „charakteristische Paralleloeder“ *II* sei, d. h. das kleinste die volle Symmetrie der Cupritstruktur besitzende Paralleloeder, darstelle. Es ist jedoch denkbar, daß erst $8, 8^2, 8^3 \dots$ dieser Würfel ein *II* ausmachen.

Stellt beispielsweise erst ein Komplex von acht solchen Würfeln das charakteristische Paralleloeder *II* dar, so umfaßt dieses 16 O-Atome, die in Ecken, Zentrum, Flächen- und Kantenmitten von *II*, sowie in allen Zentren von *II*/8 liegen, und 32 Cu-Atome, welche Zentren von Teilwürfeln *II*/64 besetzt halten. Dann ergeben sich naturgemäß andere Raumgruppen als unter der obigen Annahme eines möglichst kleinen charakteristischen Paralleloeders. Diese Raumgruppen können leicht mit Hilfe der Tabellen III—VII aufgesucht werden, in denen außer den vorhin betrachteten Punkten auch die Flächen- und Kantenmitten von *II*, sowie die Zentren von *II*/64 berücksichtigt sind. Dabei sind folgende Abkürzungen gebraucht: Teilt man jeden der Würfel *II*/8 wieder in 8 Teilwürfel, die, wie vorher die Teilwürfel *II*/8, nach Fig. 1 mit 1, 2, 3 . . . 8 benannt werden, so sind diese kleinsten Würfel durch $1_1, 1_2, \dots, 1_8; 2_1, 2_2, \dots, 2_8; \dots, 8_1, 8_2, \dots, 8_8$ genügend gekennzeichnet. Dann bedeuten:

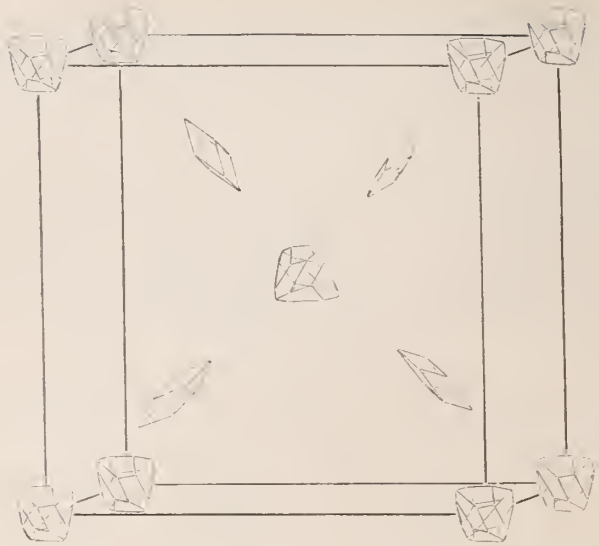


Fig. 2.

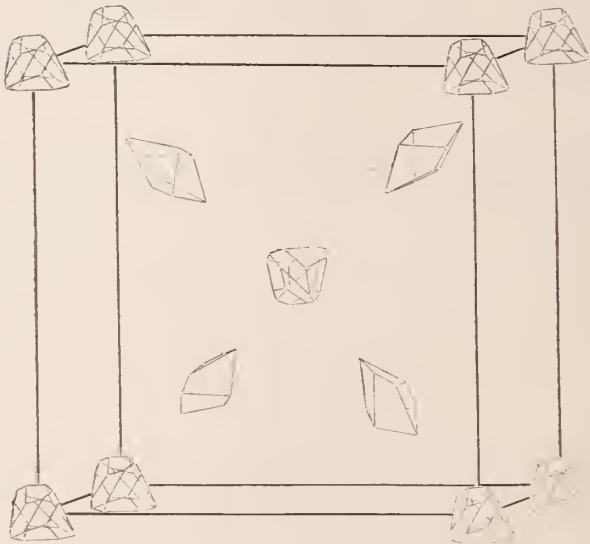


Fig. 3.

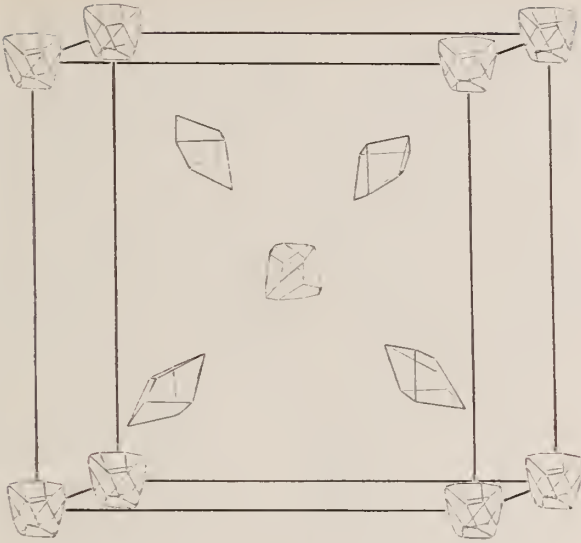


Fig. 4.

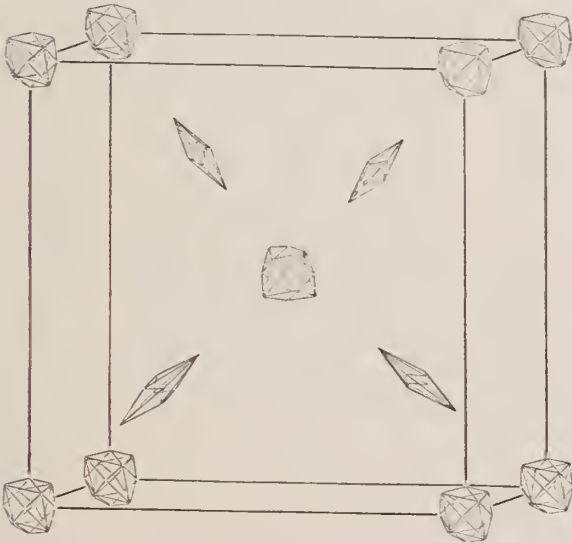


Fig. 5.

Tabelle IV. Pentagonale Hemiedrie. $N = 24$.

Symbol der Raum- gruppe	Beziehung zwischen n' und n	H			$H/8$			$H/64$							
		Zentrum	Ecken	Flächen- mitten	Kanten- mitten	Zentren	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	A_6	A_7	A_8	
\mathcal{Z}_h^1	$n' = n$	$n' = 1$ $w = 24$	$n' = 1$ $w = 24$	$n' = 3$ $w = 8$	$n' = 3$ $w = 8$	T_1 $n' = 8$ $w = 3$	A_1 $n' = 8$	A_2 $n' = 8$	A_3 $w = 3$	A_4 $w = 3$	A_5 $n' = 24$	A_6 $n' = 24$	A_7 $w = 1$	A_8 $w = 1$	
\mathcal{Z}_h^2	$n' = n$	$n' = 2$ $w = 12$	$n' = 4$ $w = 6$	$n' = 6$ $w = 4$	$n' = 4$ $w = 4$	$n' = 4$ $w = 6$ $w = 6$	$n' = 8$	$n' = 8$	$w = 3$	$w = 3$	$n' = 24$	$n' = 24$	$w = 1$	$w = 1$	
\mathcal{Z}_h^3	$n' = 4n$	$n' = 4$	$n' = 4$ $w = 24$	$w = 24$	$w = 24$	$n' = 8$ $w = 12$	$n' = 16$	$n' = 16$	$n' = 32$	$n' = 32$	$w = 3$	$w = 3$	$w = 3$		
\mathcal{Z}_h^4	$n' = 4n$		$n' = 8$ $w = 12$	$n' = 8$ $w = 12$	$n' = 8$ $w = 12$		$n' = 16$	$n' = 16$	$n' = 16$	$n' = 32$	$w = 6$	$w = 6$	$w = 3$		
\mathcal{Z}_h^5	$n' = 2n$	$n' = 2$ $w = 24$	$n' = 6$ $w = 24$	$n' = 6$ $w = 8$	$w = 8$	$n' = 8$ $w = 6$	$n' = 16$	$n' = 16$	$n' = 16$	$w = 3$	$w = 3$	$n' = 48$	$n' = 48$	$w = 1$	
\mathcal{Z}_h^6	$n' = n$	$n' = 4$	$n' = 4$ $w = 6$	$w = 6$	$w = 6$	$n' = 8$ $w = 3$	$n' = 8$	$n' = 8$	$n' = 8$	$w = 3$	$w = 3$	$n' = 24$	$n' = 24$	$w = 1$	
\mathcal{Z}_h^7	$n' = 2n$	$n' = 8$	$w = 6$	$w = 6$	$w = 6$	$n' = 8$ $w = 6$	$n' = 16$	$n' = 16$	$w = 3$	$w = 3$	$n' = 48$	$n' = 48$	$w = 1$		

Tabelle VI. Plagiedrische Hemiedrie. $N = 24$.

Symbol der Raumgruppe	H		H/8		H/24								
	Zentrum	Ecken	Flächenmitten	Kantenmitten	Zentren	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅	A ₆	A ₇	A ₈
O ¹	n' = 1 w = 24	n' = 4 w = 24	n' = 3 w = 8	n' = 3 w = 8	T _v n' = 8 w = 3	n' = 8	n' = 8 w = 3	n' = 8 w = 3	n' = 3 w = 3	n' = 24 w = 1	n' = 24 w = 1	n' = 24 w = 1	n' = 24 w = 1
O ²	n' = 2 w = 12	n' = 6 w = 12	n' = 6 w = 4	n' = 4 w = 4	n' = 4 w = 6	n' = 8	n' = 8 w = 3	n' = 8 w = 3	n' = 3 w = 3	n' = 24 w = 1	n' = 24 w = 1	n' = 24 w = 1	n' = 24 w = 1
O ³	n' = 4 w = 4	n' = 4 w = 24	n' = 4 w = 24	n' = 4 w = 24	n' = 8 w = 12	n' = 16	n' = 16 w = 3	n' = 16 w = 3	n' = 32 w = 3	n' = 32 w = 3	n' = 32 w = 3	n' = 32 w = 3	n' = 32 w = 3
O ⁴	n' = 2 w = 24	n' = 8 w = 12	n' = 8 w = 12	n' = 8 w = 12	n' = 8 w = 6	n' = 16	n' = 16 w = 3	n' = 16 w = 3	n' = 32 w = 6	n' = 32 w = 6	n' = 32 w = 6	n' = 32 w = 6	n' = 32 w = 6
O ⁵	n' = 2 w = 24	n' = 6 w = 8	n' = 6 w = 8	n' = 6 w = 8	n' = 8 w = 6	B ₁	B ₂	B ₃	B ₄	B ₅	B ₆	B ₇	B ₈
O ⁶	n' = 8 w = 3	n' = 8 w = 3	n' = 8 w = 3	n' = 8 w = 3	n' = 4 w = 6	n' = 4 w = 6	n' = 4 w = 6	n' = 4 w = 6	n' = 4 w = 6	n' = 12 w = 2	n' = 12 w = 2	n' = 24 w = 1	n' = 24 w = 1
O ⁷	n' = 8 w = 3	n' = 8 w = 3	n' = 8 w = 3	n' = 8 w = 3	n' = 8 w = 6	n' = 8 w = 6	n' = 8 w = 6	n' = 8 w = 6	n' = 4 w = 6	n' = 24 w = 1	n' = 24 w = 1	n' = 12 w = 2	n' = 12 w = 2
O ⁸	n' = 16 w = 3	n' = 16 w = 3	n' = 16 w = 3	n' = 16 w = 3	n' = 6 w = 6	n' = 6 w = 6	n' = 6 w = 6	n' = 6 w = 6	n' = 8 w = 6	n' = 24 w = 2	n' = 24 w = 2	n' = 24 w = 2	n' = 24 w = 2

A_1	die Zentren von	$1_1, 3_3, 5_5$ und 7_7 ;
A_2	"	" $2_2, 4_4, 6_6$ und 8_8 ;
A_3	"	" $1_8, 3_6, 5_4$ und 7_2 ;
A_4	"	" $2_7, 4_5, 6_3$ und 8_1 ;
A_5	"	" $1_3, 1_5, 1_7, 3_1, 3_5, 3_7, 5_1, 5_3, 5_7, 7_1, 7_3$ und 7_5 ;
A_6	"	" $2_1, 2_3, 2_5, 4_1, 4_3, 4_5, 6_1, 6_3, 6_5, 8_3, 8_5$ und 8_7 ;
A_7	"	" $1_2, 1_4, 1_6, 3_2, 3_4, 3_6, 5_2, 5_4, 5_6, 7_4, 7_6$ und 7_8 ;
A_8	"	" $2_4, 2_6, 2_8, 4_2, 4_6, 4_8, 6_2, 6_4, 6_6, 8_2, 8_4$ und 8_6 ;
B_1	-	" $1_5, 3_3, 5_7$ und 7_1 ;
B_2	"	" $2_1, 4_7, 6_3$ und 8_5 ;
B_3	"	" $1_4, 3_6, 5_2$ und 7_8 ;
B_4	-	" $2_3, 4_5, 6_6$ und 8_4 ;
B_5	"	" $1_1, 1_3, 1_7, 3_1, 3_5, 3_7, 5_1, 5_3, 5_7, 7_3, 7_5$ und 7_7 ;
B_6	-	" $2_3, 2_5, 2_7, 4_3, 4_5, 4_7, 6_1, 6_3, 6_7, 8_1, 8_3$ und 8_7 ;
B_7	"	" $1_2, 1_6, 1_8, 3_2, 3_6, 3_8, 5_4, 5_6, 5_8, 7_4, 7_6$ und 7_8 ;
B_8	"	" $2_2, 2_4, 2_6, 4_4, 4_6, 4_8, 6_2, 6_4, 6_6, 8_2, 8_4$ und 8_6 .

Man kann fortfahren, den Bereich *II* immer größer zu wählen. Eine Zusammensetzung von 8^{13} kleinsten Würfeln gibt aber ein *II* von der Größenordnung 10^{-11} cm³, womit bereits die Größe der durch WILHELM OSTWALD'S Impfersuche gemessenen Kristallkeime erreicht ist. Es hat daher keinen Sinn, noch größere Bereiche *II* in Betracht zu ziehen.

Dazu kommt, daß bereits bei einem aus $8^2 = 64$ kleinsten Würfeln aufgebautem *II* die Symmetrieebenen und die Inversionszentren zu weit auseinanderrücken. Es würden dann nämlich die tetraedrisch angeordneten Cu-Atome weder durch Spiegelung noch durch Inversion ineinander übergeführt werden.

Die von W. H. und W. L. BRAGG ermittelte Struktur ist also mit der pentagonalen und mit der plagiédrischen Hemiedrie sowie mit der Holoedrie des regulären Systems verträglich.

3. Schluß.

Der Cuprit kann aus strukturtheoretischen Gründen nicht wohl für tetraedrisch oder tetartoedrisch erklärt werden; die von CHUARD (l. c.) beobachteten Tetraeder dürften also eine zufällige Verzerrung von Oktaedern gewesen sein.

Die pentagonale Hemiedrie darf aus der Reihe der möglichen Symmetrien von Rotkupfererz deswegen ausgeschlossen werden, weil niemals Anzeichen dafür beobachtet wurden.

Die Entscheidung, ob Cuprit plagiédrisch oder holoedrisch ist, sowie Entscheidungen über die Symmetrie der Kristallarten überhaupt, werden mit Sicherheit wohl erst dann getroffen werden können, wenn es gelungen ist, die Symmetrie der Atome experimentell festzustellen.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Centralblatt für Mineralogie, Geologie und Paläontologie](#)

Jahr/Year: 1918

Band/Volume: [1918](#)

Autor(en)/Author(s): Grünh Anni

Artikel/Article: [Die Symmetrie des Rotkupfererzes. 85-97](#)