© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;www.zobodat.at

Original-Mitteilungen an die Redaktion.

Über Struktur und Symmetrie der Mineralien Anatas, Rutil, Zirkon und Xenotim.

Von **A. Johnsen** in Kiel.

Mit 5 Textfiguren.

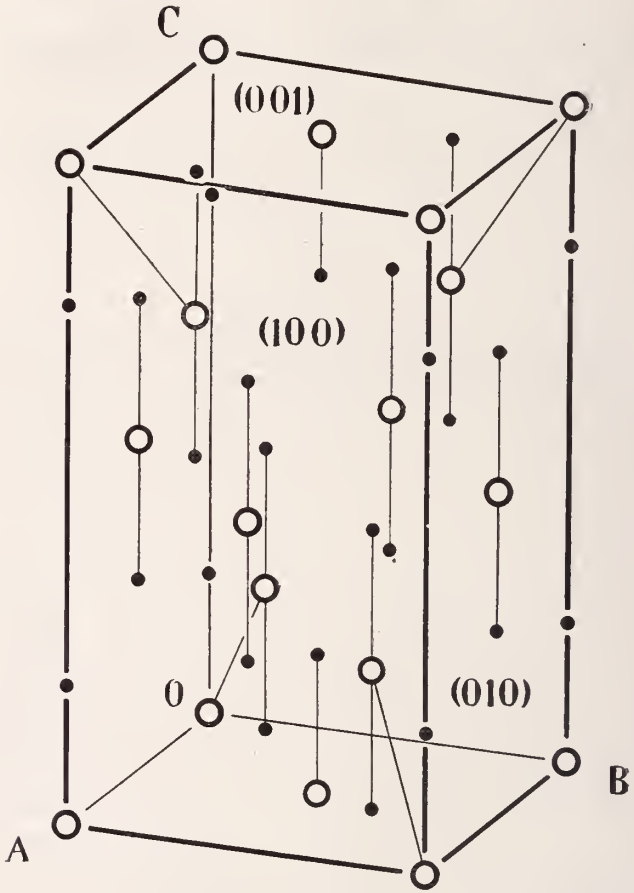
I. Einleitung.

Jede irgendwie ermittelte Kristallstruktur hat dreierlei Proben zu bestehen: eine chemische, eine physikalische und eine kristallographische; sie muß nämlich erstens mit der empirischen chemischen Formel, zweitens mit dem spezifischen Gewicht und drittens mit den Winkeln und der morphologischen Symmetrie der Kristallart harmonieren. Die kristallographische Forderung zerfällt demnach in zwei Teile. Einmal sollen jeder möglichen Kristallfläche oder Kristallkante Gitterebenen oder Gitterlinien parallel laufen, was eine Übereinstimmung der Gitterkonstanten mit den morphologischen Konstanten und der Gittersymmetrie mit dem Kristallsystem des Kristalles bedeutet; dann aber soll auch die Struktursymmetrie mit der Symmetrieklasse der Kristallgestalt in Einklang stehen. Über diesen Einklang sei folgendes bemerkt. Oft lassen sich einer bestimmten Struktur oder Atomanordnung mehrere Raumgruppen zuweisen, indem man die gedachte Symmetrie der Atome variiert. Diese n Raumgruppen Γ sind dann aber stets n Symmetriegruppen G eines einzigen Kristallsystems, nämlich desjenigen der Kristallart, isomorph. Dieser Isomorphie-Begriff bedeutet, daß jeder Spiegelungsebene einer Gruppe G eine Schar von Spiegelungsebenen oder Gleitspiegelungsebenen einer Gruppe Γ parallel ist, ebenso jeder m-zähligen Drehungsachse bzw. Drehspiegelungsachse von G eine Schar gleichzähliger Drehungs- oder Schraubungsachsen bzw. Drehspiegelungsachsen von Γ.

Von diesen n Raumgruppen Γ hat man nur diejenigen in Betracht zu ziehen, deren isomorphe Symmetriegruppen G als Untergruppen in der aus den Kristallformen abgeleiteten Symmetriegruppe G' stecken, einschließlich des Grenzfalles, daß eine der Gruppen G identisch mit G' ist. Diese Darlegung stützt sich auf die Tatsache, daß die Struktursymmetrie G als die wahre Symmetrie der Kristallform anzusehen ist und daß letztere zwar eine höhere, nicht aber eine niedrigere Symmetrie vorzutäuschen vermag.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

Nun hat L. Vegard[1] nach dem Bragg'schen Verfahren die Struktur der Mineralien Anatas, Rutil, Zirkon und Xenotim ermittelt und daraufhin ihre Struktursymmetrie für identisch mit der ihnen seither zugeschriebenen Formsymmetrie erklärt[2].



Maßstab $= 1 \times 10^8$. ○ = Ti, ● = 0.

Fig. 1. Anatas.

Daß diese Feststellung für Anatas, Rutil und Xenotim, nicht aber für Zirkon zutrifft, soll im folgenden durch Ableitung der Raumgruppen gezeigt werden.

[1] L. Vegard, Philos. Magaz. 32. p. 68 u. 505. 1916.
[2] L. Vegard, l. c. p. 77, 81, 511 u. 517.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;www.zobodat.at

II. Anatas (TiO_2).

Fig. 1 zeigt alle Ti-Atome ○ und O-Atome ●, die in und auf einer flächenzentrierten tetragonalen Säule $\{100\}$ $\{001\}$ liegen; sie bestimmen zwei Ti-Gitter nach flächenzentrierten tetragonalen Säulen $\{100\}$ $\{001\}$ und vier ebensolche O-Gitter. Es herrscht also die Schoenflies'sche Translationsgruppe Γ_q'. Die drei Kanten jener Säule nennen wir $\mathfrak{a}_1$ (// X), $\mathfrak{a}_2$ (// Y) und c (// Z). Dann ist $|\mathfrak{a}_1| = |\mathfrak{a}_2| = a = 5{,}27$ Ångströmeinheiten und $|c| = c = 9{,}37$ Å.; $\frac{c}{a}$ ergibt sich somit als identisch mit dem morphologischen Achsenverhältnis der Anataskristalle.

In Fig. 1 ist $OA = \mathfrak{a}_1$, $OB = \mathfrak{a}_2$ und $OC = c$. Wählen wir die drei Parameter $\mathfrak{a}_1$, $\mathfrak{a}_2$, c eines der beiden Ti-Gitter als Koordinatentripel, so wird es in das andere Ti-Gitter sowie die vier O-Gitter durch folgende fünf Verschiebungsvektoren t übergeführt:

$t_2 = \frac{\mathfrak{a}_1 + \mathfrak{a}_2 + c}{4}$, $t_3 = c \cdot \frac{l}{c}$, $t_4 = -c \cdot \frac{l}{c}$, $t_5 = t_2 + c \cdot \frac{l}{c}$,

$t_6 = t_2 - c \cdot \frac{l}{c}$, wo $l = 1{,}95$ Å. der Abstand zwischen einem Ti-Atom und dem unmittelbar darüber oder darunter gelegenen O-Atom ist.

Als Raumgruppe ergibt sich $\mathfrak{D}^{19}_{4,h}$. Sie enthält Spiegelungsebenen // $\{110\}$, Gleitspiegelungsebenen // $\{100\}$ und // $\{001\}$, zweizählige Drehungsachsen sowie auch rechte und linke Schraubungsachsen // [001], zweizählige Drehungsachsen nebst Schraubungsachsen // [110] und // [100] sowie auch Inversionszentren. Die Strukturs ymmetrie ist also tetragonal holoedrisch (ditetragonal bipyramidal).

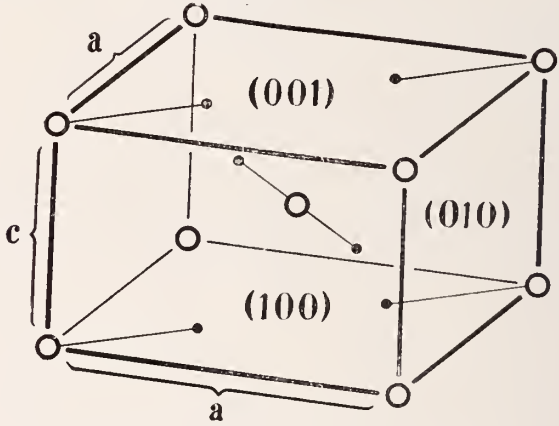
Die Minimalsymmetrie des Ti-Atoms ist tetragonal sphenoidisch-hemiedrisch (tetragonal skalenoedrisch) mit den beiden Spiegelungsebenen // $\{110\}$ des Anatas, diejenige des O-Atoms ist rhombisch hemimorph (rhombisch pyramidal) mit den beiden Spiegelungsebenen // $\{110\}$ des Anatas.

III. Rutil (TiO_2).

Die Fig. 2 zeigt alle Ti-Atome ○ und alle O-Atome ●, die in und auf einer primitiven tetragonalen Säule $\{100\}$ $\{001\}$ liegen; sie bestimmen zwei Ti-Gitter nach einfachen tetragonalen Säulen $\{100\}$ $\{001\}$ und vier ebensolche O-Gitter. Es herrscht also die Schoenflies'sche Translationsgruppe Γ_q. Die drei Kanten jener Säule seien wieder $\mathfrak{a}_1$ (// X), $\mathfrak{a}_2$ (// Y) und c (// Z) genannt. Dann ist $|\mathfrak{a}_1| = |\mathfrak{a}_2| = a = 4{,}52$ Å. und $|c| = c = 2{,}91$ Å.; $\frac{c}{a}$ wird demnach identisch mit dem morphologischen Achsenverhältnis des Rutils. Wählen wir die Parameter $\mathfrak{a}_1$, $\mathfrak{a}_2$, c eines der beiden Ti-Gitter als Koordinatentripel, so wird es in das andere Ti-Gitter

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;www.zobodat.at

sowie die vier O-Gitter durch folgende fünf Verschiebungsvektoren t übergeführt: $t_2 = \frac{a_1 + a_2 + c}{2}$, $t_3 = \frac{a_1 + a_2}{a\sqrt{2}} \cdot l$, $t_4 = -\frac{a_1 + a_2}{a\sqrt{2}} \cdot l$, $t_5 = t_2 - \frac{a_1 - a_2}{a\sqrt{2}} \cdot l$, $t_6 = t_2 - \frac{a_2 - a_1}{a\sqrt{2}} \cdot l$, wo $l = 1{,}99$ Å. der Abstand Ti—O in den Richtungen [110] ist.



Maßstab $= 1 \times 10^8$. ○ = Ti. ● = O.

Fig. 2. Rutil.

Als Raumgruppe ergibt sich $\mathfrak{D}_{4h}^{14}$. Sie enthält Spiegelungsebenen // {110} und // {001}, Gleitspiegelungsebenen // {100}, zweizählige Drehungsachsen sowie vierzählige Schraubungsachsen, die zugleich zweizählige Drehungsachsen sind, // [001], Drehungsachsen // [110] und Schraubungsachsen // [100] sowie Inversionszentren.

Die Strukturs ymmetrie ist hiernach tetragonal holoedrisch (ditetragonal bipyramidal).

Die Minimalsymmetrie des Ti-Atoms ergibt sich als rhombisch holoedrisch (rhombisch bipyramidal) mit den Spiegelungsebenen // {001} und // {110} des Rutils, diejenige des O-Atoms als rhombisch hemimorph (rhombisch pyramidal) mit der zweizähligen Achse // [110] oder // [1$\bar{1}$0] des Rutilkristalls.

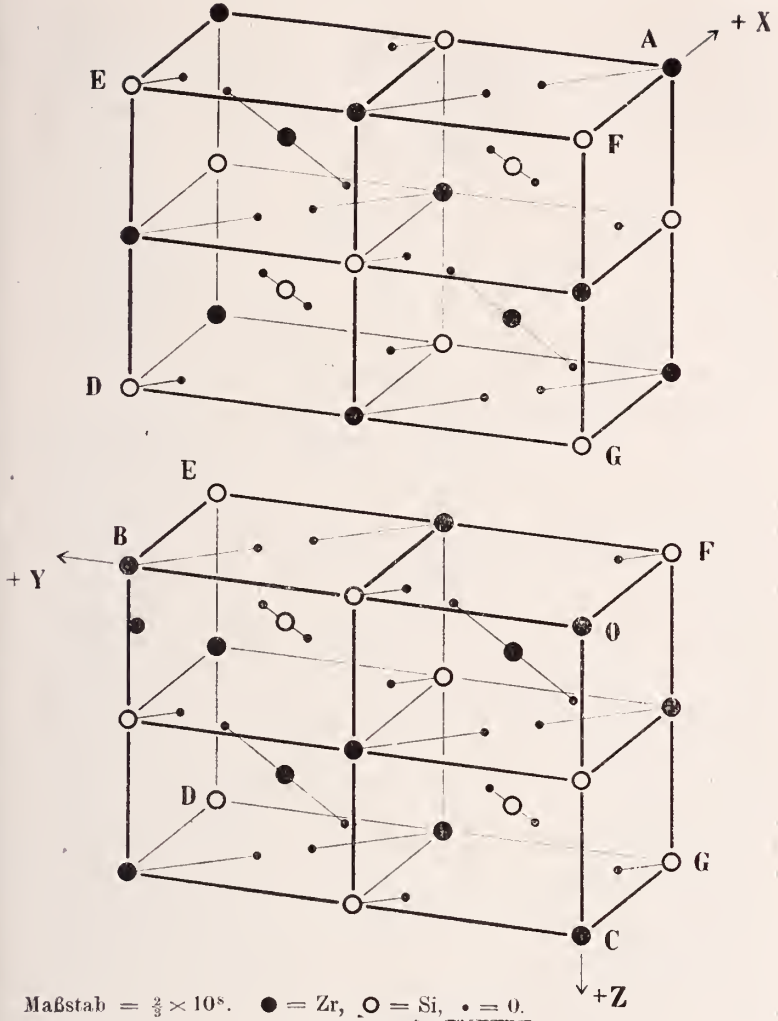
Für Zinnstein, dessen Strukturkonstanten nach L. Vegard gleich $a = 4{,}67$, $c = 3{,}14$ und $l = 2{,}08$ Å. sind, gilt im übrigen das gleiche wie für Rutil.

IV. Zirkon ($ZrO_2 . SiO_2$).

Die Fig. 3 [1] zeigt alle Si-Atome ○, Zr-Atome ● und O-Atome •, die in und auf einer flächenzentrierten tetragonalen Säule {100} {001}

[1] Die beiden Teilfiguren berühren sich in den 4 Punkten D, E, F, G.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;www.zobodat.at



Maßstab $= \frac{2}{3} \times 10^8$. ● = Zr, ○ = Si, • = 0.

Fig. 3. Zirkon.

liegen; sie bestimmen zwei Zr-Gitter nach flächenzentrierten tetragonalen Säulen $\{100\}\{001\}$, zwei ebensolche Si-Gitter und acht ebensolche O-Gitter. Die Translationsgruppe ist also Γ_9'. Die drei Kanten jener Säule seien wieder $\mathfrak{a}_1$ (// X), $\mathfrak{a}_2$ (// Y) und $\mathfrak{c}$ (// Z) genannt. Dann ist $|\mathfrak{a}_1| = |\mathfrak{a}_2| = a = 9{,}20$ Å. und $|\mathfrak{c}| = c = 5{,}87$ Å., wo $\frac{c}{a}$ identisch mit dem morphologischen Achsenverhältnis der Zirkonkristalle und c bzw. a sehr nahezu gleich 2 c bzw. 2 a des

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;www.zobodat.at

Rutils oder des Zinnsteins ist. Wählen wir die drei Parameter a_1, a_2, c eines der beiden Zr-Gitter als Koordinatentripel, so wird es in das zweite Zr-Gitter, die beiden Si-Gitter und die acht O-Gitter durch folgende elf Verschiebungsvektoren t übergeführt:

$$t_2 = \frac{a_1 + a_2 + c}{4}, \quad t_3 = \frac{a_1}{2}, \quad t_4 = t_3 + t_2, \quad t_5 = \frac{a_1 - a_2}{a\sqrt{2}} \cdot l_1,$$

$$t_6 = \frac{a_1 - a_2}{a\sqrt{2}} \cdot l_1, \quad t_7 = t_2 + \frac{a_1 + a_2}{a\sqrt{2}} \cdot l_1, \quad t_8 = t_2 - \frac{a_1 + a_2}{a\sqrt{2}} \cdot l_1,$$

$$t_9 = t_3 + \frac{a_1 - a_2}{a\sqrt{2}} \cdot l_2, \quad t_{10} = t_3 - \frac{a_1 - a_2}{a\sqrt{2}} \cdot l_2, \quad t_{11} = t_4 + \frac{a_1 + a_2}{a\sqrt{2}} \cdot l_2,$$

$$t_{12} = t_4 - \frac{a_1 + a_2}{a\sqrt{2}} \cdot l_2,$$ wo $l_1 = 2{,}71$ Å. und $l_2 = 1{,}08$ Å. die Abstände Zr—O und Si—O in den Richtungen [110] sind.

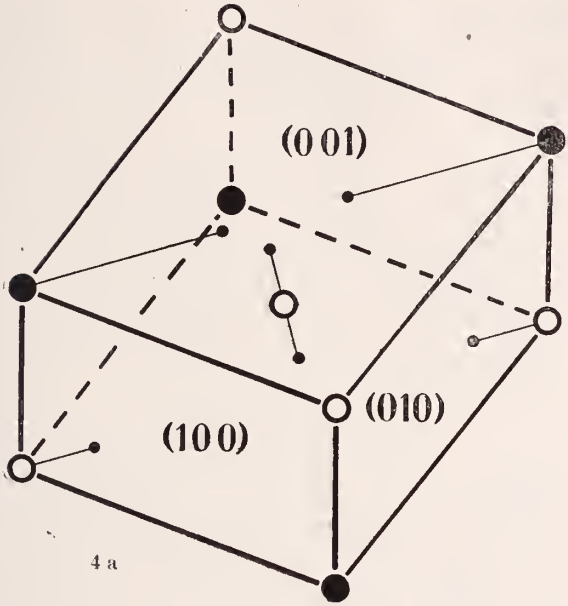
Die höchstsymmetrische der hiermit übereinstimmenden Raumgruppen ist $\mathfrak{S}^{11}_{4,v}$; sie enthält zweizählige Drehungsachsen sowie rechte und linke vierzählige Schraubungsachsen // [001], Spiegelungsebenen // {110} und Gleitspiegelungsebenen // {100}. Symmetrieebenen und Symmetrieachsen // {001} fehlen ebenso wie Inversionszentren und Drehspiegelungsachsen. Die Strukturs ymmetrie des Zirkons ist demnach höchstens tetragonal hemimorph-hemiedrisch (ditetragonal pyramidal). Das ersieht man sofort aus den Fig. 4 a und 4 b. Während nämlich 4 a den vorderen oberen linken Oktanten der Fig. 3 darstellt, kann man Fig. 4 b, die durch Spiegelung von Fig. 4 a an der Ebene {001} entsteht, der Fig. 3 nur dann entnehmen, wenn man diese zuvor um 180° um [110] oder um [1$\bar{1}$0] gedreht hat. Der Strukturausschnitt der Fig. 4 a kommt also durch die Umklappung $\mathfrak{U}_{110}$ um [110] in eine Lage 4 b, die zur ursprünglichen Lage spiegelbildlich in bezug auf {001} ist. Somit muß das Produkt aus $\mathfrak{U}_{110}$ und der Spiegelung $\mathfrak{S}_{001}$ an {001}, also $\mathfrak{U}_{110} \cdot \mathfrak{S}_{001}$, äquivalent einer Symmetrieoperation des Strukturausschnittes der Fig. 4 a sein. Als Symmetrieoperationen von Fig. 4 a findet man außer der Identität 1 eine Umklappung $\mathfrak{U}_{001}$ um [001], eine Spiegelung $\mathfrak{S}_{110}$ an (110) und eine Spiegelung $\mathfrak{S}_{1\bar{1}0}$ an (1$\bar{1}$0). Diesen vier Operationen entsprechen die im folgenden darunter stehenden Substitutionen

1	$\mathfrak{U}_{001}$	$\mathfrak{S}_{110}$	$\mathfrak{S}_{1\bar{1}0}$
x y z	$\bar{x}\,\bar{y}$ z	$\bar{y}\,\bar{x}$ z	y x z

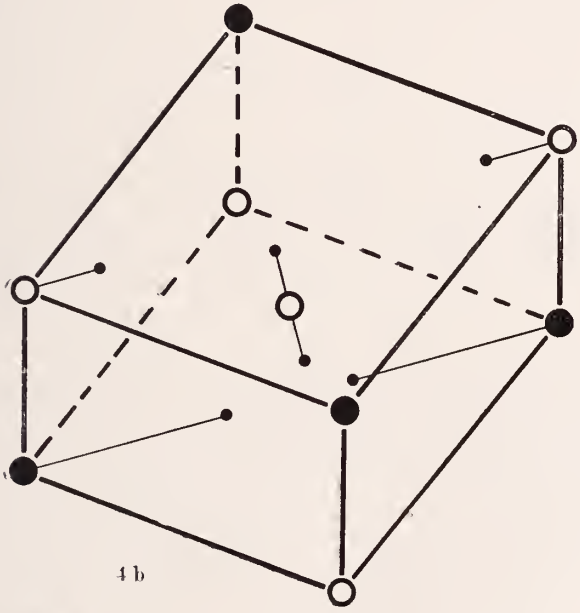
Da nun dem oben genannten Produkt $\mathfrak{U}_{110} \cdot \mathfrak{S}_{001}$ die Substitution y x z entspricht, so ist $\mathfrak{U}_{110} \cdot \mathfrak{S}_{001} = \mathfrak{S}_{1\bar{1}0}$, d. h. jenes Produkt ist äquivalent der Symmetrieoperation $\mathfrak{S}_{1\bar{1}0}$ der Fig. 4 a.

Die Minimalsymmetrie des Zr-Atoms sowie des Si-Atoms ist rhombisch hemimorph (rhombisch pyramidal) mit den Spiegelungsebenen // {110} des Zirkons, diejenige der O-Atome ist monoklin

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;www.zobodat.at



4 a



4 b

Maßstab = 1×10^8. ○ = Si, ● = Zr, • = O

Fig. 4. Zirkon.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;www.zobodat.at

hemiedrisch (monoklin domatisch) mit der Spiegelungsebene // (110) oder // (1$\bar{1}$0) des Zirkons.

Man kann in Analogie zum Rutil den Zirkon auch aus einfachen, nicht zentrierten Prismengittern Γ_q aufgebaut denken; dann ergeben sich 4×12 statt 12 Atomgitter nach Prismen $\{100\}\{001\}$, und die Raumgruppe wird $\mathfrak{S}^{4}_{4,h}$ statt $\mathfrak{S}^{11}_{4,h}$ bei gleicher Symmetrie.

Die Zirkonstruktur verträgt sich außer mit der genannten Symmetriegruppe nur noch mit der hemimorphen Tetartoedrie (tetragonal pyramidale Klasse); in diesem Falle ergibt sich die Raumgruppe $\mathfrak{S}^{6}_{4}$, die ausschließlich durch zweizählige Drehungsachsen und entweder rechte oder linke vierzählige Schraubungsachsen // [001] ausgezeichnet ist. Dann sind die Zr- und Si-Atome monoklin hemimorph (monoklin sphenoidisch) und die O-Atome triklin hemiedrisch (asymmetrisch).

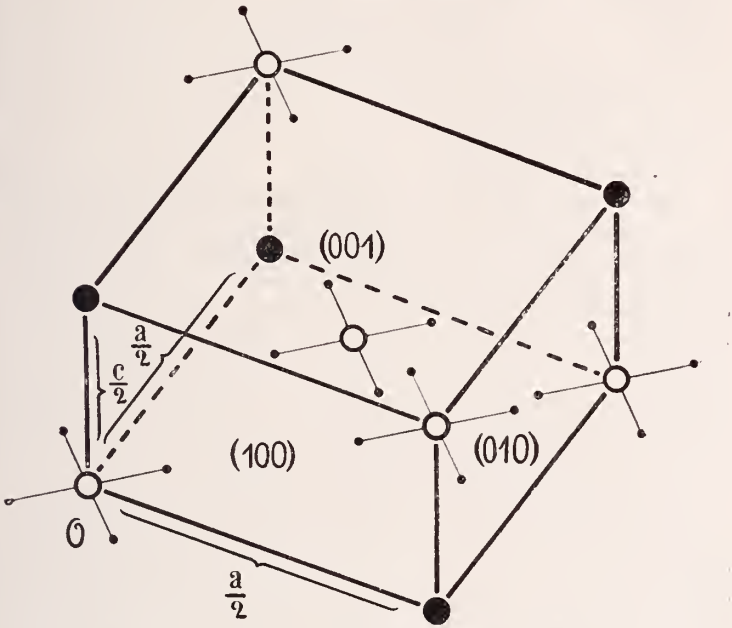
V. Xenotim (YPO_4).

Die Fig. 5 zeigt einen Oktanten der flächenzentrierten Säule $\{100\}$ $\{001\}$ mit allen in und auf ihm liegenden Y-Atomen ●, P-Atomen ○ und O-Atomen •; im übrigen ist die Verteilung der Y- und P-Atome im Xenotim analog derjenigen der Zr- und Si-Atome im Zirkon, aber die Y-Atome sind frei von Sauerstoff, während jedes P-Atom von vier O-Atomen ziemlich eng umgeben ist, so daß die Anordnung — ähnlich wie im Kalkspat — nicht der chemischen Strukturformel $Y\begin{smallmatrix} O \\ O \\ O \end{smallmatrix}P=O$, sondern dem normalen Ionenzerfall entspricht.

Wir haben zwei Y-Gitter nach flächenzentrierten tetragonalen Säulen $\{100\}$ $\{001\}$, zwei ebensolche P-Gitter und acht ebensolche O-Gitter. Die Translationsgruppe ist also Γ_q'. Die drei Kanten jener Säule seien wieder a_1 (// X), a_2 (// Y) und c (// Z) genannt. Dann ist $a_1 = a_2 = a = 9{,}60$ Å. und $c = c = 5{,}94$ Å., wo $\frac{c}{a}$ identisch mit dem morphologischen Achsenverhältnis des Xenotims und a wie c sehr annähernd gleich den betreffenden Werten des Zirkons sind. Wählen wir die drei Parameter a_1, a_2, c eines der beiden P-Gitter als Koordinatentripel, dann wird es in das andere P-Gitter, die beiden Y-Gitter und die acht O-Gitter durch folgende elf Verschiebungsvektoren t übergeführt: $t_2 = \frac{a_1 + a_2 + c}{4}$, $t_3 = \frac{a_1}{2}$, $t_4 = t_3 + t_2$, $t_5 = \frac{a_1 + a_2}{a\sqrt{2}} \cdot l$, $t_6 = -\frac{a_1 + a_2}{a\sqrt{2}} \cdot l$, $t_7 = \frac{a_1 - a_2}{a\sqrt{2}} \cdot l$, $t_8 = -\frac{a_1 - a_2}{a\sqrt{2}} \cdot l$, $t_9 = t_2 + t_5$, $t_{10} = t_2 + t_6$, $t_{11} = t_2 + t_7$, $t_{12} = t_2 + t_8$, wo $l = 1{,}23$ Å. der Abstand P—O in den Richtungen [110] ist.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;www.zobodat.at

Als Raumgruppe des Xenotims ergibt sich diejenige des Anatas, also $\mathfrak{D}_{4,h}^{19}$; die Strukturs ymmetrie ist demnach tetragonal holoedrisch (ditetragonal bipyramidal). Die Minimalsymmetrie der Y- und der P-Atome ist tetragonal sphenoidisch-



Maßstab $= 1 \times 10^8$. O = P, ● = Y, • = 0.

Fig. 5. Xenotim.

hemiedrisch (tetragonal skalenoedrisch) mit den Spiegelungsebenen // {110} des Xenotims, diejenige der O-Atome ist monoklin hemiedrisch (monoklin domatisch) mit der Spiegelungsebene // (110) oder // (1$\bar{1}$0) des Xenotims.

VI. Schluß.

Aus den von L. Vegard mitgeteilten Strukturen der Mineralien Anatas, Rutil, Xenotim und Zirkon folgt, daß die drei erstgenannten Kristallarten nach wie vor als tetragonal holoedrisch (ditetragonal bipyramidal) betrachtet werden dürfen, während der Zirkon entweder in die hemimorphe Hemiedrie (ditetragonal-pyramidale Gruppe) oder in die hemimorphe Tetartoedrie (tetragonal-pyramidale Gruppe) gehört. Daher erscheinen Ätzversuche wie pyroelektrische oder piezoelektrische Prüfungen an Zirkon wünschenswert.

(Eingegangen 28. Dezember 1918.)

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Centralblatt für Mineralogie, Geologie und Paläontologie

Jahr/Year: 1919

Band/Volume: 1919

Autor(en)/Author(s): Johnsen Arrien

Artikel/Article: Über Struktur und Symmetrie der Mineralien Anatas, Rutil, Zirkon und Xenotim. 97-105