Über die Kristallstruktur des Bazzit und ihre Beziehungen zu der des Beryll

Autor(en): **Bergerhoff, G. / Nowacki, W.**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen = Bulletin suisse de minéralogie et pétrographie**

Band (Jahr): **35 (1955)**

Heft 2

PDF erstellt am: **19.03.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-27856

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

Über die Kristallstruktur des Bazzit und ihre Beziehungen zu der des Beryll[1])

Von *G. Bergerhoff* (Bonn, z. Zt. Bern) und *W. Nowacki* (Bern)

In einer vorangehenden Arbeit (HUTTENLOCHER, HÜGI, NOWACKI (1954)) wurde über röntgenographische und spektrographische Untersuchungen an schweizerischem Bazzit berichtet und gesagt, dass der Bazzit wahrscheinlich im Prinzip einen Beryllstrukturtyp mit Besetzung der Kanäle aufweist. Dies wird in der vorliegenden Publikation auf Grund von Fouriersynthesen genauer begründet. Unabhängig davon ist das Problem von G. PEYRONEL (1954a, b) an italienischem Material bearbeitet worden.

Unter der Bezeichnung „Beryll" sind verschiedene Mineralien bekannt, die teilweise erhebliche Abweichungen von der von BRAGG und WEST (1926) in ihrer Arbeit über die Bestimmung der Kristallstruktur des Berylls angegebenen Idealzusammensetzung ($Be_3Al_2Si_6O_{18}$) haben (ZAMBONINI und CAGLIOTI 1928). In der Tat lässt diese Struktur sowohl eine zusätzliche Einlagerung von Ionen in ihren Kanälen zu als auch einen isomorphen Ersatz, wozu wohl in erster Linie die Aluminiumionen in Frage kommen. Zur Untersuchung dieser Verhältnisse wurden ein von JAKOB (1938) analysierter Beryll und das Mineral Bazzit röntgenographisch parallel untersucht. Von beiden Mineralien lagen Weissenberg-Multipel-Aufnahmen (durch H. BÜRKI und G. F. BONSMA hergestellt) vor, und zwar:

1. Beryll	1.1	Drehachse = c Äquator
	1.2	„ = a_1 „
2. Bazzit	2.1	„ = c „
	2.2	1. Schichtlinie
	2.3	2. „
	2.4	3. „
	2.5	4. „
	2.6	Drehachse = a_1 Äquator

[1]) Mitt. Nr. 85, Abt. für Kristallographie und Strukturlehre, Min. Petr. Institut Universität Bern.

Dabei waren die Bazzitaufnahmen um die beiden Drehachsen mit zwei verschiedenen Individuen hergestellt worden, die allerdings aus der gleichen Stufe stammten (Ing. O. HAGER, Val Strem, GR). Die Intensitäten wurden visuell mit Hilfe einer Skala geschätzt, welche auf dem gleichen Filmmaterial nach dem Multipel-Verfahren hergestellt war. Hierbei wird ein Kristallreflex mit steigenden Belichtungszeiten nebeneinander abgebildet, wobei diese so gewählt werden, dass nach der elften Belichtung die Schwärzung auf dem zweiten Film infolge der Absorption des ersten Films gerade gleich der Schwärzung des ersten Bildes auf dem ersten Film ist. Entsprechend ist das Verhältnis von zweitem und drittem, drittem und viertem Film. Auf diese Weise ergibt sich eine lineare Schwärzungszunahme mit $\log I$, die sich an Hand einer Tabelle für $\log I = x \log 4{,}4$ (x = Schwärzung, 4,4 = Absorptionsfaktor des Kodak-no-screen-Films) in die Intensität I umrechnen lässt.

Die Auswertung der Drehkristall- und Weissenbergaufnahmen hatte für Beryll die früheren Messungen bestätigt:

1. Beryll D_{6h}^2—$P\,6/mcc$ $a = 9{,}22$ $c = 9{,}18$ Å

für Bazzit folgende Konstanten ergeben:

2. Bazzit D_{6h}^2—$P\,6/mcc$ $a = 9{,}50$ $c = 9{,}18$ Å

Danach konnte für Bazzit eine dem Beryll analoge Struktur erwartet werden.

Die geschätzten Intensitäten wurden mit Hilfe der Beziehung

$$I = |F|^2 \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{\sin 2\vartheta} \frac{\sin \vartheta}{(\sin^2 \vartheta - \sin^2 \nu)^{1/2}} \tag{1}$$

(ϑ = Glanzwinkel, ν = Equiwinkel, $\sin \nu = n\lambda/2d$, d = Gitterkonstante aus den Schichtlinienabständen), d. h. ohne Berücksichtigung der Absorption in relative Strukturamplituden $|F|$ umgerechnet. Für die α_1–α_2-Aufspaltung wurde korrigiert, indem die beobachteten Intensitäten mit einem Faktor multipliziert wurden, der von der sichtbar werdenden Aufspaltung bei $\sin^2 \vartheta = 0{,}5$ bis zur sichtbaren Trennung bei $\sin^2 \vartheta = 0{,}8$ von 1 bis 1,5 linear mit $\sin^2 \vartheta$ zunahm. Nicht beobachtete Intensitäten wurden mit der Hälfte des noch eben beobachtbaren Intensitätswertes eingesetzt. Ein Versuch, die $|F|$-Werte des Bazzits durch eine WILSON-Statistik mit Hilfe der Beziehung

$$\ln \frac{\Sigma \overline{f_i^2}}{|F_{beo}|^2} = 2B \frac{\sin^2 \vartheta}{\lambda^2} \tag{2}$$

auf eine absolute Basis zu bringen, führte nicht zum Ziel, da die Anzahl der Äquatorreflexe zu gering ist. Es konnten jedoch die Reflexe der c- und a-Zonen auf Grund der gemeinsamen $(0k\bar{k}0)$-Reflexe jeweils angeglichen werden. Hierbei fiel auf, dass beim Bazzit die Abweichungen der $(0k\bar{k}0)$-Schwärzungen auf den Filmen 2.1 und 2.6 ausserhalb der Fehlergrenzen lagen, worauf wir später noch zurückkommen werden.

Unter Verwendung der von BRAGG und WEST (1926) bzw. BELOW und MATWEJEWA (1950/51) für die Beryll-Struktur angegebenen Vorzeichen wurden nun

Tabelle 1. *Koordinaten und Höhen der Maxima bei Bazzit und Beryll*

Projektion	Bazzit				Beryll				
	2.11 //c	2.12 //c*)	2.21 //a	2.22 //a*)	1.11 //c	1.21 //a	Mittel	Below (1950)	Bragg (1926)
6 Be in (*f*) ½, 0, ¼									
Höhe d. Max.	2×205	2×265	s. u.	s. u.	2×235	s. u.			
4 Al in (*c*) ⅓, ⅔, ¼									
Höhe d. Max.	2×760	2×1705	810	1560	2×515	570			
Ordnungszahl	15	15	15	15					
12 Si in (*l*)									
$z=0$ $x=$	0,371	0,370	0,366	0,382	0,381	0,384	0,382	0,39	0,39
$y=$	0,111	0,102	0,093	0,102	0,120	0,115	0,118	0,12	0,12
Höhe d. Max.	550	1270	(?)	1200	560	640			
12 O_I in (*l*)									
$z=0$ $x=$	0,277	0,280	—	(0,277)	0,294	—	0,294	0,30	0,30
$y=$	0,201	0,203	—	(0,201)	0,242	—	0,242	0,24	0,24
Höhe d. Max.	350	560	—	—	280	—			
24 O_{II} in (*m*)									
$x=$	0,482	0,483	0,493	0,500	0,500	0,497	0,499	0,503	0,48
$y=$	0,134	0,135	0,122	0,125	0,146	0,140	0,143	0,143	0,15
$z=$	—	(0,144)	0,140	0,144	—	0,138	0,138	0,138	0,15
Höhe d. Max.	2×260	2×580	300	500	2×225	300			
2 Atome in (*a*) 0, 0, ¼			+Be	+Be		+Be			
Höhe d. Max.	2×400	2×820	=460	=390	2×190	=300			
Ordnungszahl	9	10							
$R=$	0,36	0,26	0,32	0,24					

*) = Projektion mit zugespitzten und modifizierten $|F|$-Werten; Maximahöhen nicht mit den übrigen Projektionen vergleichbar.

mit Hilfe von Lochkarten Fourier-Synthesen für Beryll und Bazzit berechnet. Aus der allgemeinen Formel für die Elektronendichte $\rho\,(xyz)$ eines Kristalls

$$\rho\,(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{-\infty}^{+\infty}\sum\sum |F\,(hkl)| \cos\,[2\,\pi\,(hx+ky+lz) - \alpha\,(hkl)] \qquad (3)$$

ergibt sich unter Berücksichtigung des Symmetriezentrums, der Relativität der Intensitäten und bei Beschränkung auf eine Projektion der gesamten Elementarzelle:

$$\rho\,(xy) = \sum_{0}^{+\infty}\sum \pm |F\,(hk0)| \cos\,2\,\pi\,(hx+ky). \qquad (4)$$

Hieraus erhält man durch eine goniometrische Umformung schliesslich:

$$\rho\,(xy) = \sum_{0}^{\infty}\sum A_{hk} \cos 2\pi hx \cos 2\pi ky - B_{hk} \sin 2\pi hx \sin 2\pi ky \qquad (5)$$

mit $$A_{hk} = F\,(\bar{h}k) + F\,(hk) \text{ und } B_{hk} = F\,(\bar{h}k) - F\,(hk) \qquad (6)$$

Die Berechnung der Fouriersummen (1.11 Beryll $//c - 2.11$ Bazzit $//c$) unter Verwendung der ($hki0$)-Reflexe führte zu Bildern ähnlich der Fig. 1 (unten). Die Koordinaten der Maxima und ihre Höhen sind in Tab. 1 zusammengestellt. Wie aus der Höhe der Siliziummaxima hervorgeht, sind sie trotz der relativen Intensitäten für Beryll und Bazzit vergleichbar.

Die *Beryll-Projektion* (1.11) liefert Koordinaten[2]), diepraktisch gleich den von Below und Matwejewa (1950/51) in ihrer Wiederholung der Braggschen Berylluntersuchung angegebenen sind. Es tritt jedoch in der Lage $x = y = 0$ ein zusätzliches Maximum auf, das in seiner Höhe den O_I-Atomen ungefähr gleicht. Rechnet man die von Jakob (1938) für den untersuchten Beryll angegebene Analyse unter der Voraussetzung eines vollständigen Sauerstoffgerüstes von 36 Atomen in der Zelle (ohne Berücksichtigung des Wassers) in Molzahlen um, so erhält man für den Inhalt einer Elementarzelle folgende Formeleinheit

$$\mathrm{Be_{5,68}\ Al_{4,10}\ Si_{11,92}\ (Li_{0,1}\ Na_{0,44}\ K_{0,05})\ O_{36} + (H_2O)_{1,2}}$$

(Theoretisch: $\mathrm{Be_6\ \ Al_4\ \ Si_{12}\ \ O_{36}}$)

Die Leerstellen des Kationengerüstes, deren Anzahl sicher ausserhalb der Fehlergrenzen liegt, liessen sich durch die Alkaliionen auffüllen. Deren Grösse bedingt jedoch eine Bevorzugung des Aluminiumplatzes, für den sich aus den Koordinaten gegenüber Sauerstoff ein Abstand von 1,95 Å errechnet, gegenüber der Summe der Ionenradien von $r_{Al} + r_O = 1{,}89$ Å. Ein Teil des Aluminiums müsste dann sowohl Silizium als auch Beryllium isomorph vertreten, ein Fall, der für das Silizium geläufig, für das Beryllium ausser beim Milarit (Ito u. a. 1952, Below und Tarchowa 1949) (Al, Be, Si am Be-Platz (Ito u. a. 1952)) meist nur umgekehrt bekannt ist. Eine Stütze dieser Annahme liegt in der Vergrösserung des Be-O-Abstandes auf 1,67 gegenüber dem theoretischen Wert 1,56 (s. Tab. 2). Überschüssige Alkaliionen werden zusammen mit dem Wasser den Platz in dem durch die SiO_4-Tetraeder gebildeten Kanal besetzen und das Fouriermaximum in $x = y = 0$ verursachen. Aus dieser Strukturauffassung ergibt sich folgende Formeleinheit:

$$\mathrm{(Be_{5,68}\ Al_{0,32})\ (Al_{3,7}\ R_{0,3})\ (Si_{11,92}\ Al_{0,08})\ O_{36} + (R_{0,29}\ (H_2O)_{1,2})}$$

(Theoretisch: $\mathrm{Be_6\ \ Al_4\ \ Si_{12}\ \ O_{36}}$ (Kanal))

[2]) Die Koordinaten wurden als Mittelpunkte der innersten Niveaulinien gewählt.

Tabelle 2. *Atomabstände im Bazzit und Beryll in* Å

	Bazzit (*a*)	Bazzit (*c*)	Beryll	theoretisch (n. GOLDSCHMIDT)
$Si-O_I$ (1)	1,68	1,57	1,70	1,61
$Si-O_I$ (2)	1,71	1,65	1,45	
$Si-O_{II}$	1,68	1,63	1,60	
O_{II} (*a*) $-O_{II}$ (*b*)	2,64	2,64	2,53	2,64
O_I (1) $-O_I$ (2)	2,36	2,38	2,51	
O_I (1) $-O_{II}$	2,88	2,67	2,78	
O_I (2) $-O_{II}$	2,84	2,74	2,49	
$Al-O_{II}$	2,10	2,10	1,95	1,89 (Sc: 2,15)
O_{II} (1) $-O_{II}$ (2)	2,28	2,52	2,45	
O_{II} (2) $-O_{II}$ (3)	3,16	3,16	2,88	
O_{II} (1) $-O_{II}$ (3)	3,07	2,81	2,84	
$Be-O_{II}$	1,54	1,68	1,67	1,56
O_{II} (2) $-O_{II}$ (4)	2,38	2,74	2,65	

Die *Bazzit-Projektion* (2.11) unterscheidet sich von der Beryllprojektion nur durch eine Veränderung der Koordinaten und der Höhe der Maxima in $x=y=0$ und $x={}^1/_3$, $y={}^2/_3$. Damit wird die erwartete Isotypie zwischen Beryll und Bazzit bestätigt. Nach einer halbquantitativen spektroskopischen Analyse (HUTTENLOCHER u. a. 1954) enthält der untersuchte Bazzit ca. 3% Sc neben den Komponenten des Berylls und geringen Mengen Mg, Fe, Ba, Ca, Na. Diese zusätzlichen Atome müssen für die Erhöhung der Maxima in $x=y=0$ und $x={}^1/_3$, $y={}^2/_3$ verantwortlich sein. Ein roher Vergleich der Maxima untereinander und mit denen der Beryllprojektion macht es wahrscheinlich, dass die Lage $x=y=0$ durch ein Atom der Ordnungszahl 9, die Lage $x={}^1/_3$, $y={}^2/_3$ durch ein Atom der Ordnungszahl 15 besetzt ist (hierbei können sich selbstverständlich verschiedene Atomsorten in ihrer Wirkung addieren). Eine Berechnung der Strukturamplituden unter Benutzung der gefundenen Koordinaten und der zusätzlichen Atome führte zu einer mittleren Abweichung beobachteter und berechneter $|F|$-Werte von

$$R=\frac{\sum_{hkl}\left||F_{beo}|-|F_{ber}|\right|}{\sum_{hkl}|F_{beo}|}=36\%. \tag{7}$$

Das Verhältnis der berechneten und beobachteten $|F|$-Werte als Mittel in Intervallen von 0...0,2; 0,2...0,4; 0,4...0,6; 0,6...0,8; 0,8...1,0 $\sin^2\vartheta$ gegen $\sin^2\vartheta$ aufgetragen ergibt die Beziehung

$$F_{beo}=F_{ber}\cdot 5{,}4\cdot e^{-B\frac{\sin^2\vartheta}{\lambda^2}} \tag{8}$$

mit $B=0{,}986$ als Temperaturfaktor.

Zur Verbesserung der Koordinaten wurde nun eine neue Synthese (2.12) berechnet (Fig. 1 unten) unter Verwendung der neuen Vorzeichen (von 43 hatten sich 6 geändert), ferner einer Modifikation der $|F|$-Werte und Ergänzung der beobachteten $|F|$-Werte durch berechnete über die Grenze der Cu-Strahlung hinaus bis $\frac{\sin\vartheta}{\lambda} = 1{,}1$; $\sin^2\vartheta = 2{,}88$. Nach DONOHUE und TRUEBLOOD (1952) und PATTERSON (1935) lassen sich bei Patterson-Synthesen merklich schärfere Maxima und daher eine bessere Auflösung nahe beieinander liegender Atome erzielen, wenn die $|F|^2$-Werte mit einer Funktion

$$M' = \frac{1}{\hat{f}^2} \cdot \sin^4\vartheta \, e^{-2D'\sin^2\vartheta} \tag{9}$$

multipliziert werden. Hierbei bewirkt die unitäre Atomformamplitude $\hat{f} = \Sigma f_i / \Sigma Z_i$ (f = Atomformamplitude, Z = Zahl der Elektronen eines Atoms) die Zuspitzung der Maxima; $\sin^4\vartheta$ erteilt den Reflexen mit höheren Glanzwinkeln ein grösseres Gewicht und zur Erzielung hinreichender Konvergenz muss mit D' ein künstlicher Temperaturfaktor eingeführt werden. Entsprechendes wird bei Fourier-Synthesen durch die Funktion

$$M = \frac{1}{\hat{f}} \cdot \sin^2\vartheta \cdot e^{-D\sin^2\vartheta} \tag{10}$$

erreicht. Wählt man D so, dass bei $\vartheta = 90°$ $M = 1$ wird, so liegt das Maximum der Funktion M bei $\vartheta = 90°$, d. h. bei alleiniger Verwendung beobachteter $|F|$-Werte ist die Konvergenz sehr schlecht; bei Verwendung zusätzlicher $|F|$-Werte erhalten diese Näherungswerte ein unverhältnismässig hohes Gewicht. Benutzt man in M jedoch kleinere Potenzen von $\sin\vartheta$, so rückt das Maximum der Funktion zu kleineren ϑ-Werten und wird gleichzeitig grösser, so dass die eben geschilderten Nachteile verringert werden. Zur Berechnung der Synthese (2.12) wurden die $|F|$-Werte mit der Funktion

$$M = \frac{1}{\hat{f}} \cdot \sqrt{\sin\vartheta} \cdot e^{-D\sin^2\vartheta} \tag{11}$$

modifiziert, wobei D für die beobachteten $|F|$-Werte 1,4 beträgt, für die berechneten um den natürlichen Temperaturfaktor $B/\lambda^2 = 0{,}4$ grösser ist.

Das Ergebnis der Synthese zeigt Fig. 1. Gegenüber vorher ist die Auflösung insbesondere der Atome O_I wesentlich besser; die sich aus äquivalenten Punktlagen ergebenden Koordinaten stimmen besser überein und die inneren Niveaulinien sind praktisch kreisförmig. Ein Vergleich der Maxima untereinander führt zu einem Atom mit $Z = 15$ in $x = {}^1/_3$, $y = {}^2/_3$ und einem Atom mit $Z = 10$ in $x = y = 0$. Eine Berechnung auf Grund dieser Annahme[3]) und mit den Koordinaten der Tabelle 1 (Proj. 2.12) ergibt eine mittlere Abweichung von $R = 26\%$ (Tab. 3).

[3]) Nimmt man an, dass Al nur durch Sc ersetzt wird, so entspricht $Z = 15$ der Zusammensetzung $Al^{3+}_{0,375}\,Sc^{3+}_{0,623}$. Die Atomformamplitude wurde diesem Verhältnis entsprechend gewählt. Der schwach polaren Si-O-Bindung wurde dadurch Rechnung getragen, dass die Atomformamplituden für Si (3+) und O (1−) benutzt wurden, wie es schon BRAGG und WEST in ihrer Arbeit getan hatten.

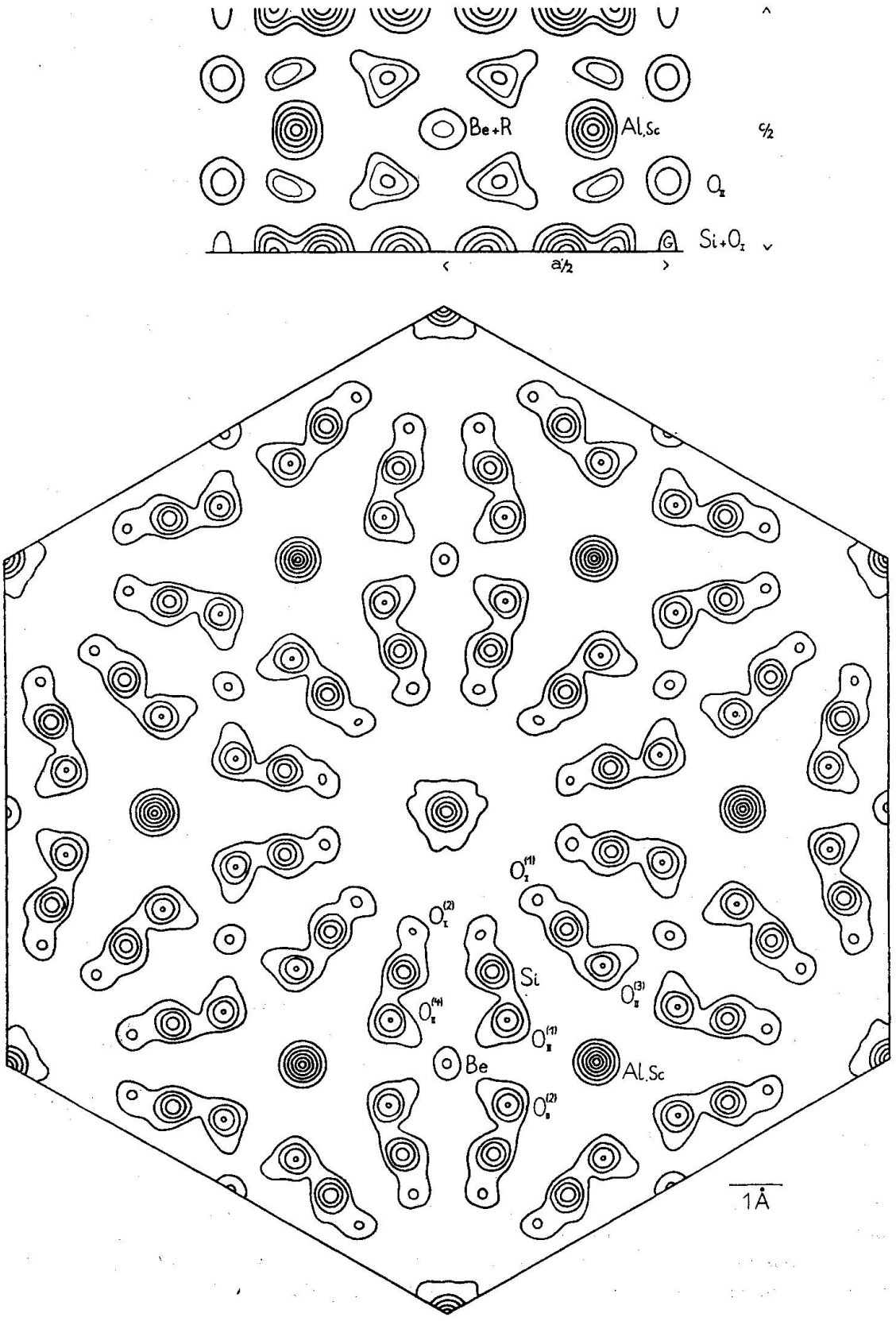


Fig. 1.

Tabelle 3. *Beobachtete und mit Koordinaten der Fouriersynthese 2.12 berechnete $|F|$-Werte der (hki0)-Zone (Bazzit c)*

*hki*0	F_{ber}	$\lvert F_{beo}\rvert \cdot e^{B \sin^2 \vartheta/\lambda^2}$	*hki*0	F_{ber}	$\lvert F_{beo}\rvert \cdot e^{B \sin^2 \vartheta/\lambda^2}$
10.0	− 42	47	22.0	+34	43
20.0	− 34	16	23.0	−17	22
30.0	+ 42	68	24.0	+27	25
40.0	− 51	51	25.0	+79	72
50.0	−104	100	26.0	+19	8
60.0	+ 54	41	27.0	− 2	12
70.0	− 50	35	28.0	+26	38
80.0	+ 69	51	29.0	−14	17
90.0	+ 16	19	33.0	−35	18
10′0.0	− 3	20	34.0	−18	14
11.0	− 10	2	35.0	−26	22
12.0	+ 18	22	36.0	+35	27
13.0	+ 34	25	37.0	+13	6
14.0	+110	103	38.0	+ 6	3
15.0	− 10	3	44.0	− 3	17
16.0	− 28	15	45.0	+10	12
17.0	+ 17	17	46.0	−21	28
18.0	− 18	20	47.0	+16	18
19.0	− 47	36	48.0	−14	2
1′10.0	+ 63	57	55.0	+61	57
			56.0	−53	35
			57.0	0	2
			66.0	+92	82

Zur Bestimmung der z-Parameter des Sauerstoffatoms zweiter Art und der Atome im Kanal wurden nun mit Hilfe der Reflexe der Aufnahmen 1.2 und 2.6 Fourierprojektionen parallel der a-Achse von Beryll (1.21) und Bazzit (2.21) berechnet. In erster Näherung wurden hierbei wieder die Vorzeichen, die von Bragg und West (1926) bzw. Below und Matwejewa (1950) für die Beryllstruktur angegeben waren, benutzt. Auf Grund der Raumgruppensymmetrie vereinfacht sich Formel (5) für die relative Elektronendichte wegen $F(\bar{h}l) = F(hl)$ zu:

Fig. 1. Oben: Fourierprojektion des Bazzit (a) auf die Ebene senkrecht zur a-Achse mit modifizierten und zugespitzten $|F|$-Werten.

Unten: Fourierprojektion des Bazzit (c) auf die hexagonale Basis mit modifizierten und zugespitzten $|F|$-Werten.

Die Äquidistanz der stark ausgezogenen Niveaulinien beträgt 300, das niedrigste Niveau 200 relative Einheiten; beim Aluminiumatom der unteren Projektion ist nur jede zweite Niveaulinie gezeichnet. R = Teilchen im Kanal, G = unreelles Maximum.

$$\rho\,(xz) = \sum_{0}^{\infty}\sum \pm |F(hl)| \cos 2\pi hx \cdot \cos 2\pi lz \qquad (12)$$

Die Summation liefert Bilder, die der Fig. 1 (oben) ähnlich sind. Die Koordinaten und die Höhen der Maxima sind in Tab. 1 zusammengestellt. Wie auf Grund der Raumverhältnisse zu erwarten war, findet sich das Teilchen im Kanal in der Höhe $z = \frac{1}{4}$. Hier fällt es allerdings in der Projektion mit Beryllium zusammen. Ferner fallen Sauerstoffmaxima erster Art so nahe neben Siliziummaxima, dass sie nicht von diesen getrennt werden und sogar die Siliziummaxima teilweise erheblich verstärken. In der Bazzitprojektion tritt ausserdem ein zusätzliches Maximum bei $x = 0{,}5$; $y = 0{,}13$; $z = 0$ auf, das jedoch auf Grund der Raumverhältnisse als „Geist" betrachtet werden muss, der durch den verhältnismässig starken Abbrucheffekt entsteht. Hierdurch werden die Siziliummaxima der Bazzitprojektion in ihrer Höhe noch stärker verfälscht.

Für den *Beryll* stimmen die aus den beiden Projektionen erhaltenen Koordinaten relativ gut untereinander und mit den von Below und Matwejewa angegebenen überein. Die daraus sich ergebenden Atomabstände sind in Tab. 2 aufgeführt; die Besetzung der Gitterplätze wurde schon vorher diskutiert.

Bei der *Bazzit*projektion fiel ein starkes Schwanken äquivalenter Maxima sowohl in der Lage als auch in der Höhe auf. Dies ist nicht nur eine Folge der unsicheren Vorzeichen, sondern auch der einfacheren Formel (12) zur Berechnung der Elektronendichte. Während in Gleichung (5) die beobachteten $|F|$-Werte bis zu zwölfmal mit verschiedenen Frequenzen bzw. als cos- und sin-Funktionen eingehen, treten sie in Gleichung (12) nur einmal auf. Der Ausgleich der Messfehler in den $|F|$-Werten wird dadurch viel geringer. Aus diesem Grunde wurde den Koordinaten der Projektion 2.11 ein grösseres Gewicht beigelegt und mit ihrer Hilfe und den z-Parametern 0,14 für O_{II} und 0,25 für das Kanalatom die $|F|$-Werte der Projektion parallel der a-Achse berechnet. Die Übereinstimmung betrug nur $R = 0{,}32$. Zur Verschärfung der Koordinatenbestimmung wurde nun auch diese Projektion mit zugespitzten und modifizierten $|F|$-Werten berechnet (s. Gl. (11)). Diese Projektion (2.22) ist in Abb. 1 (oben) dargestellt; die Koordinaten und Höhen der Maxima zeigt Tab. 1. Die Übereinstimmung beobachteter und mit den Atomen und Koordinaten der Tab. 1 berechneter $|F|$-Werte beträgt $R = 0{,}24$ (Tab. 4).

Im Gegensatz zu den Beryllprojektionen zeigen die Bazzitprojektionen parallel der c- und parallel der a-Achse Abweichungen voneinander sowohl in den Koordinaten als auch in den Höhen der Maxima, die ausserhalb der Fehlergrenze liegen. Diese Tatsache muss ihre Ursache in der unterschiedlichen Zusammen-

Tabelle 4. *Beobachtete und mit Koordinaten der Fouriersynthese 2.22 berechnete F-Werte der (0$k\bar{k}l$)-Zone (Bazzit a)*

0$k\bar{k}l$	F_{ber}	$\lvert F_{beo}\rvert \cdot e^{B \sin^2 \vartheta/\lambda^2}$	0$k\bar{k}l$	F_{ber}	$\lvert F_{beo}\rvert \cdot e^{B \sin^2 \vartheta/\lambda^2}$
00.2	+104	120	01.4	+ 41	35
00.4	+117	182	02.4	− 91	74
00.6	+158	165	03.4	+103	122
00.8	+198	200	04.4	+ 3	7
00.10	+ 8	9	05.4	− 28	28
01.0	− 63	49	06.4	− 29	30
02.0	− 4	16	07.4	+ 1	10
03.0	+ 23	83	08.4	− 27	9
04.0	− 72	52	09.4	+ 11	7
05.0	− 95	111	0'10.4	+ 25	4
06.0	+ 16	47	01.6	+ 10	14
07.0	− 42	45	02.6	− 11	15
08.0	+ 77	70	03.6	− 33	23
09.0	− 21	25	04.6	− 34	25
0'10.0	+ 56	21	05.6	− 30	33
01.2	+ 66	72	06.6	− 77	70
02.2	− 62	54	07.6	+ 2	9
03.2	− 11	10	08.6	+ 52	64
04.2	− 6	7	09.6	− 62	40
05.2	− 12	7	01.8	− 20	17
06.2	−114	123	02.8	− 18	20
07.2	+ 18	13	03.8	+ 37	53
08.2	+ 12	35	04.8	− 33	35
09.2	− 55	55	05.8	− 50	57
0'10.2	+ 42	52	06.8	+ 5	18
			07.8	− 21	32
			01.10	+ 34	32
			02.10	− 34	24
			03.10	+ 3	8
			04.10	0	7
			05.10	0	5

setzung der beiden zur Untersuchung gelangten Kristallindividuen haben. (Es wurde bereits darauf aufmerksam gemacht, dass die Reflexe (0$k\bar{k}$0) auf den Aufnahmen 2.1 und 2.6 nicht in Übereinstimmung gebracht werden konnten.) Schon bei der Präparation der Kristalle für die Aufnahme war aufgefallen, dass die blaue Farbe des Bazzits nicht im ganzen Individuum einheitlich ist. Wenn auch die Ursache der Färbung ungeklärt ist, weist die Uneinheitlichkeit doch auf einen zonaren Aufbau hin. Es musste deshalb versucht werden, sämtliche Parameter aus Aufnahmen mit jeweils einem Kristall zu ermitteln. Für den Bazzit (*a*) (er lieferte die Projektion parallel der *a*-Achse) fehlten die Koordinaten der O_I-Atome, da die zugehörigen Maxima durch die höheren Siliziummaxima verdeckt wurden. Es wurde deshalb eine Projektion berechnet, für die der Beitrag der Siliziumatome

von den beobachteten und auf absolute Basis gebrachten $|F|$-Werten subtrahiert war. Da die verbleibenden Maxima sich jedoch nicht eindeutig genug vom Untergrund abhoben, sind die angenommenen O_I-Parameter in Tab. 1 in Klammern aufgeführt. Für den Bazzit (*c*) (er lieferte die Projektion parallel der *c*-Achse) fehlte der *z*-Parameter des O_{II}-Atoms. Die Schichtlinienaufnahmen 2.2 bis 2.5, die zu dessen Bestimmung zur Verfügung standen, sind auf Grund der Strukturamplitude

$$A_{O_{II}} = 8 \cos 2\pi lz\,[2 \cos \pi k\,(x+y) \cos \pi k\,(x-y) + \cos 2\pi k\,(x-y)] \qquad (13)$$

in ihren $|F|$-Werten ganz unempfindlich für geringe Parameterschwankungen. Mit $z = 0{,}14$ ergibt sich eine Übereinstimmung berechneter und beobachteter $|F|$-Werte von $R = 0{,}27$ für die zweite Schichtlinie, ein Wert, der sich bei einer Parameterschwankung selbst von 5% praktisch nicht ändert. Auf Grund des Fehlens des relativ sicheren Anteils der Atome in speziellen Punktlagen an den $|F|$-Werten der ersten Schichtlinie beträgt die Übereinstimmung dort nur $R = 0{,}36$, ändert sich mit *z* jedoch auch praktisch nicht.

Auf Grund der geschilderten Schwierigkeiten — unbekannte und schwankende Zusammensetzung des Bazzits — wird eine bessere Übereinstimmung berechneter und beobachteter $|F|$-Werte als die mit 26 bzw. 24% erzielte nicht zu erreichen sein. Wenn auch dadurch die Parameterbestimmung keinen allzu grossen Anspruch auf Genauigkeit erheben kann, so fallen doch beim Vergleich der Atomabstände und der Maximahöhen einige ausserhalb der Fehlergrenzen liegende Unterschiede zwischen Beryll und Bazzit ins Auge.

1. Das auf spektroskopischem Wege gefundene Scandium ersetzt im Bazzit das Aluminium zu etwa $^2/_3$ (unter Vernachlässigung der anderen spektroskopisch als Spuren bestimmte Elemente). Dies entspricht einem Scandiumgehalt von ca. 10%. Hierdurch tritt eine Vergrösserung des Atomabstandes auf 2,10 Å gegenüber der Radiensumme $r_{Al} + r_O = 1{,}89$ Å und dem Atomabstand im Beryll von 1,95 Å ein.
2. Das durch Scandium oder Alkalimetall verdrängte Aluminium vermag wahrscheinlich in beschränktem Masse im Bazzit (*c*) und im Beryll Beryllium zu ersetzen. Hierdurch wird der Atomabstand Be-O vom theoretischen Wert 1,56 Å auf 1,68 bzw. 1,67 Å vergrössert. Im Bazzit (*a*) ist dies nicht der Fall. Der Atomabstand beträgt nur 1,54 Å.
3. Beryll und Bazzit enthalten in dem durch die SiO_4-Tetraeder gebildeten Kanal zusätzliche Atome und in nichtstöchiometrischem, wechselndem Verhältnis Wasser. Diese Atome lassen sich durch ihr Fouriermaximum erkennen, dessen Höhe von Beryll über Bazzit (*a*) zu Bazzit (*c*) zunimmt.

Die röntgenographische Untersuchung von Beryll und Bazzit zeigte, dass beide Mineralien ein und denselben schon von Bragg und West

(1926) aufgefundenen Gittertyp besitzen. Dieser ist durch ein Sauerstoffionengerüst gekennzeichnet, in dem jedoch sowohl die Kationenplätze als auch die gebildeten, der Struktur eigenen Kanäle durch die verschiedensten Ionen oder auch Neutralteile auf definierten Plätzen besetzbar sind. Unter „*Beryll*" ist damit ein bestimmter *Silikatgittertyp* zu verstehen, dem Mineralien weit variierender Zusammensetzung und schliesslich auch der *Bazzit* angehören, der als *Sc-Beryll* bezeichnet werden sollte.

Der eine von uns (G. B.) dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Auslandsstipendium. Wir danken Herrn Ing. O. Hager (Bern) für einige Kristalle seiner Bazzitstufe, Herrn Prof. J. Jakob (Zürich) für die Beryllprobe und der „*Stiftung Dr.* Joachim de Giacomi *der S. N. G.*" für Unterstützung bestens.

Summary

The mineral bazzite is isotypical with beryl. The lattice constants of bazzite from Val Strem (Switzerland) are $a = 9{,}50$, $c = 9{,}18$ Å [beryl from S. Dacota (Calif.): $a = 9{,}22$, $c = 9{,}18$ Å]; space group for both = D_{6h}^2—$P\,6/mcc$. Scandium, found spectroscopically, replaces Al to about $^2/_3$, corresponding to a Sc-content of about 10%, the distance Al, Sc-O being 2,10 Å against 1,95 Å in beryl ($r_{Al} + r_O = 1{,}89$ Å). The Al-atoms replaced by Sc or alcalies may probably replace sometimes in bazzite and beryl the Be-atoms (Be-O = 1,68, 1,67; $r_{Be} + r_O = 1{,}56$ Å). Additional atoms and water molecules are situated in the channels of the structure of bazzite and beryl. These particles are visible in the Fourier projections as maxima the height of which increase from beryl to bazzite. Bazzite may be preferably called a Sc-beryl.

Literatur

Below, N. W. und Matwejewa, R. G. (1950): Dokl. Akad. Nauk SSSR. *73*, 299 (C. A. *45*, 3679d), und (1951): Trudy Inst. Krist. *6*, 69 (C. A. *47*, 7956d).

Below, N. W. und Tarchowa, T. N. (1949): Dokl. Akad. Nauk SSSR. *69*, 365 (C. A. *45*, 7922i), und (1951): Trudy Inst. Krist. *6*, 83 (C. A. *47*, 7956f).

Bragg, W. L. und West, J. (1926): Proc. Roy. Soc. London [A], *111*, 691.

Donohue, J. und Trueblood, K. N. (1952): Acta Cryst. *5*, 414.

Huttenlocher, H., Hügi, Th. und Nowacki, W. (1954): Schweiz. Min. Petr. Mitt. *34*, 501.

Ito, T., Morimoto, N. und Sadanaga, R. (1952): Acta Cryst. *5*, 209.

Jakob, J. (1938): Schweiz. Min. Petr. Mitt. 18, 607.

Patterson, A. L. (1935): Z. Krist. *90*, 517.

Peyronel, G. (1954a): Acta Cryst. *7*, 631 (Vortragsreferat).

— (1954b): Chimica Industria *36*, 749.

Zambonini, F. und Caglioti, V. (1928): Gazz. chim. Ital. *58*, 131.

Eingegangen: 9. September 1955.