

Wachstumsviellinge bei Tridymit

Autor(en): **Flörke, Otto W.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **43 (1963)**

Heft 1: **Festschrift Robert L. Parker : zu seinem 70. Geburtstag : 1. Mai
1963**

PDF erstellt am: **18.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-33441>

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.

Wachstumsviellinge bei Tridymit

Von *Otto W. Flörke* (Zürich)¹⁾

Zusammenfassung

Die Wachstumsviellinge lassen sich durch die experimentell gestützte Annahme deuten, dass die Tridymitkristalle aus Cristobalitkeimen herauswachsen. Die {0001}-Flächen der Tridymitindividuen legen sich dabei parallel zu den {111}-Flächen der Cristobalitkeime. Das ergibt das Zwillingsgesetz nach {30 $\bar{3}$ 4}. Ist der Cristobalitkeim selbst nach {111} verzwillingt, dann verzwillingen die daraus weiterwachsenden Tridymitindividuen nach {10 $\bar{1}$ 6}, weil sich hier die Sauerstoffteilgitter der Zwillingsebenen am günstigsten fortsetzen. Auch ideal ausgebildete hexagonale Tridymittafeln sind oft nach diesen Gesetzen polysynthetisch verzwillingt.

Abstract

Multiple twinning of tridymite can be explained by the experimental proofed assumption, that the growth of Tridymite starts from Cristobalite nuclei. The {0001}-faces of the Tridymite twin-individuals lie parallel to the {111}-faces of the Cristobalite nuclei, thus making twins according to the {30 $\bar{3}$ 4}-law. If the cristobalite nucleus itself is twinned by the {111}-law (spinel twin), the forthgrown Tridymites are twinned by the {10 $\bar{1}$ 6}-law continuing the oxygen-lattices of the individuals in the best way. Even ideal crystallized hexagonal plates of Tridymite are polysynthetic twinned by these laws.

G. VOM RATH (1915) nannte die von ihm 1868 entdeckte neue Kristallart des SiO₂ wegen der häufigen und charakteristischen Viellinge „Tridymit“. Er sagte auch schon, dass sich die Zwillingsebenen oft unter Winkeln durchkreuzen, die dem Oktaederwinkel von 70° 32' sehr nahe kommen (1886). Diese Beobachtungen wurden von anderen Forschern bestätigt (z. B. G. BOERIS 1901, E. MALLARD 1890 und J. BECKENKAMP 1901). Übereinstimmend wurden als Zwillingsebenen {30 $\bar{3}$ 4} und {10 $\bar{1}$ 6} gemessen. Beide Ebenen treten nicht als Wachstumsflächen auf. An

¹⁾ Institut für Kristallographie und Petrographie der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

diesen Zwillingsgesetzen ist ungewöhnlich, dass sie keine einfachen Indizes haben und (G. VOM RATH 1886) dass durch Viellingsbildung kubische Formen vorgetäuscht werden können.

Im folgenden Text soll nur die Rede von Wachstumswillingen sein. Die durch die displazive Hoch-Tief-Umwandlung verursachte Zwillingsbildung wird hier nicht in Betracht gezogen, weil das Wachstum nach bisheriger Kenntnis ausschliesslich oberhalb der displaziven Umwandlungen von Tridymit und Cristobalit erfolgt. Aus diesem Grund werden auch die Überlegungen nur auf die Struktur und Symmetrie der Hoch-Formen bezogen. Die Winkelmessungen erfolgten allerdings bei Raumtemperatur an den Tief-Formen. Weiter ist zu bemerken, dass das Achsenverhältnis $a:c$ für Tridymit nach eigenen röntgenographischen Messungen 1,64 ist (eine genauere Messung ist nicht möglich, weil es je nach Art der Fremdionen von Kristall zu Kristall schwankt. Für hexagonal aufgestellten Cristobalit ist das Verhältnis 1,621.

Früher war schon gesagt worden, dass dem Tridymitwachstum immer ein Cristobalitstadium vorausgeht. Diese Aussage wird durch die Ergebnisse zahlreicher Kristallisationsversuche unter den verschiedensten Bedingungen und in den verschiedensten Systemen gestützt (FLÖRKE 1955 und 1959a). — Cristobalit, der im reinen System SiO_2 eine günstigere Strukturanordnung zeigt als Tridymit²⁾, bildet meistens nur winzige Kriställchen aus, die oft miteinander zu Dendriten verwachsen. Die sehr langsam wachsenden $\{111\}$ -Flächen bilden eine geschlossene Form und verdrängen alle rascher wachsenden Flächen (FLÖRKE 1955 und 1959a). Stellen sich — beim SiO_2 unter aktiver Mithilfe geeigneter Fremdionen — lokal strukturelle Umlagerungen zur Anordnung des Tridymits ein, dann kann das Wachstum neu belebt werden. Die Basisflächen $\{0001\}$ von Tridymit sind strukturell analog aufgebaut wie die $\{111\}$ -Flächen von Cristobalit, das Basispinakoid bildet aber eine offene Form und kann deshalb nicht alle schneller wachsenden Flächen verdrängen. Das ist der Grund, dass Tridymit meistens dünntafelig nach der Basis kristallisiert. Diese Überlegungen lehnen sich eng an eine Arbeit von H. JAGODZINSKI (1954) an, der die Kristallisation von SiC aus der Gasphase betrachtete. Im Hinblick auf die Keimbildungsverhältnisse besteht kein prinzipieller Unterschied zwischen Kristallisation aus der Gasphase und aus Lösungen (Mineralisatorschmelzen, magmatische Restschmelzen). Möglicherweise

²⁾ O. W. FLÖRKE: Crystal chemistry and structural anomalies of SiO_2 and AlPO_4 . Gordon-Research-Conference "Solid state studies in ceramics", Meriden N. H., USA, 2. 8. 1962.

sind übrigens die natürlichen Vorkommen von Tridymit ebenfalls aus der Gasphase auskristallisiert (chemische Transportreaktionen). Von FLÖRKE (1959a) wurde auch gezeigt, dass — bedingt durch unvollkommene Ausheilprozesse zwischen den Cristobalit-Dendritästen — beim Weiterwachsen der Tridymitkristalle oft charakteristische Hohlräume entstehen, die früher als Auflösungserscheinungen gedeutet wurden. Die räumliche Ausdehnung der Dendriten schliesslich ist der Grund dafür, dass sich oft mehrere Tridymittafeln parallel überlagern (Bild 18 in FLÖRKE 1959a).

Die strukturelle Korrespondenz zwischen den $\{111\}$ -Flächen von Cristobalit, den $\{0001\}$ -Flächen von Tridymit und auch den $\{10\bar{1}1\}$ -Flächen von Quarz spielt bei den paramorphen Umwandlungen und den dabei auftretenden Orientierungen eine beherrschende Rolle (FLÖRKE 1959b). Schon E. MALLARD (1890) beschrieb anhand der Paramorphosen von Quarz nach Tridymit aus den Euganeen die Tendenz des Quarzes, sich mit den positiven Rhomboederflächen parallel zu den Basisflächen der ursprünglichen Tridymitkristalle zu legen. G. VOM RATH (1887) beschrieb eine Parallelverwachsung von Cristobalit mit einem Tridymit-zwilling, wobei die Basisfläche eines Tridymitindividuums parallel zu einer Oktaederfläche des Cristobalitkristalls lag. Ähnliche Verwachsungen beschrieb auch P. RAMDOHR (1920).

Weil die Zwillingsgesetze bisher nur an natürlichen Tridymitvorkommen bestimmt worden waren, aus den eigenen Arbeiten aber viele makroskopisch verzwillingte künstliche Kristalle vorlagen, wurde dieses Material ebenfalls goniometrisch vermessen, wobei ganz ähnliche Winkel wie an den natürlichen Kristallen gemessen ($70^\circ 30'$, $35^\circ 15'$)³⁾, d. h. die oben erwähnten Zwillingsgesetze bestätigt wurden. Unter den im dritten Absatz gemachten Voraussetzungen lassen sich diese Verzwilligungen erklären; folgende Fälle sind denkbar:

1. Tridymitindividuum I mit (0001) parallel (111) des Cristobalitkeims, Tridymitindividuum II mit $(000\bar{1})$ parallel $(11\bar{1})$ des gleichen Cristobalitkeims. Die Basisebenen beider Individuen schneiden sich unter einem Winkel von $70^\circ 32'$ (oder $109^\circ 28'$). Der Zwilling hat die im HINTZE (1915) auf S. 1456 in Fig. 450 dargestellte Form. Zwillingsenebene ist $\{30\bar{3}4\}$.

2. Drei Tridymitindividuen I, II und III legen sich nach 1. an die

³⁾ Auf sehr präzise Winkelmessungen wurde kein Wert gelegt, weil bei der Hoch-Tief-Umwandlung die $[112]$ -Richtung von Cristobalit und wohl auch die analoge Richtung beim Tridymit um etwa 1% schrumpft, so dass geringe Verkippen der Zwillingsindividuen gegeneinander auftreten können.

(111)-, (11 $\bar{1}$)- und (1 $\bar{1}$ 1)-Ebenen des Cristobalitkeims; es entsteht die im HINTZE (1915) auf S. 1455 in Fig. 447 dargestellte Kombination. Zwillingengesetz ist wieder $\{30\bar{3}4\}$.

3. Vier Tridymitindividuen I, II, III und IV legen sich nach 1. parallel zu den (111)-, (11 $\bar{1}$)-, (1 $\bar{1}$ 1)- und ($\bar{1}$ 11)-Flächen des Cristobalitkeims. Es entsteht die im HINTZE (1915) auf S. 1455 in Fig. 446 dargestellte scheinbar kubische Vierlingsgruppe. Im Gegensatz zu der Deutung G. VOM RATHS (1886) handelt es sich auch hier um Zwillingbildung nach dem Gesetz $\{30\bar{3}4\}$ und nicht um eine Kombination dieses Gesetzes mit dem Gesetz $\{10\bar{1}6\}$.

Berücksichtigt man, dass der Cristobalitkeim selbst nach dem Spinellgesetz $\{111\}$ verzwillingt sein kann, dann ergeben sich weitere Verwachsungsmöglichkeiten für die Tridymite, die sich dann mit ihren Basisebenen noch unter Winkeln von $38^\circ 56'$ (oder $141^\circ 04'$) schneiden sollten. In Wirklichkeit schneiden sie sich aber unter $35^\circ 16'$ (dem halben Winkel $70^\circ 32'$). Dieser Widerspruch zu der Erwartung löst sich bei Betrachtung der Strukturen. Das wird an anderer Stelle anlässlich einer Darstellung von Röntgenuntersuchungen ausführlicher behandelt werden. Bei einer Verwachsung unter einer Ebene, die den Winkel $38^\circ 56'$ halbiert, kann sich das Sauerstoffteilgitter des einen Tridymitindividuums in dem des anderen Individuums nicht gut fortsetzen, wohl aber, wenn die beiden Individuen unter einem Winkel von $35^\circ 16'$ verwachsen, sich also um je etwa 2° zueinanderneigen. Das hängt damit zusammen, dass in der Zweischichtstruktur des Tridymits andere Tetraedergruppierungen vorliegen, als in der Dreischichtstruktur des Cristobalits. Unverkennbar ist in diesem Zusammenhang die Tendenz des Tridymits, durch möglichst häufige, d. h. polysynthetische Verzwillingung möglichst oft Cristobalit-anordnungen der Tetraedergruppen zu schaffen. Auch ideal kristallisierte, ebene und glatte hexagonale Tridymittafeln sind meistens polysynthetisch nach den oben genannten Gesetzen verzwillingt und enthalten dann auch Dreischichtstrukturelemente.

Es lassen sich jetzt folgende weiteren Fälle denken:

4. Das Cristobalitindividuum I habe die gleiche Orientierung wie in den Fällen 1. bis 3., ebenso das Tridymitindividuum I. Mit dem Cristobalitindividuum I ist ein zweites Individuum II nach $\{111\}$ verzwillingt. Ein zweites Tridymitindividuum Sp-I liegt mit seiner (0001)-Fläche parallel zur (111)-Fläche des Cristobalitindividuums II und sollte demnach theoretisch das Tridymitindividuum I unter einem Winkel von $38^\circ 56'$ schneiden. Aus den im vorhergehenden Abschnitt dargelegten Gründen weichen aber beide Individuen um fast 2° zueinander aus der

idealen Lage ab und schneiden sich unter einem Winkel von $35^{\circ} 16'$. Derartige Penetrationszwillinge wurden bei den eigenen künstlichen Kristallen häufig beobachtet, zuweilen sogar an noch nicht vollständig zu Tridymit ausgeheilten Cristobalitdendriten. Ein analoger Kontaktzwilling ist in HINTZE (1915) auf S. 1456 in Fig. 448 dargestellt. Zwillingsgesetz ist $\{10\bar{1}6\}$.

5. Ein nach $\{30\bar{3}4\}$ gebildeter Tridymitzwilling aus Individuum I und II ist mit seinem Individuum I nach 4. mit einem weiteren Individuum Sp-I verwachsen. Es entsteht ein Drilling der Form, wie es in HINTZE (1915) auf S. 1456 in Fig. 452 gezeigt wird.

6. Eine nach 5. analoge Verwachsung mit den Individuen I und II nach $\{30\bar{3}4\}$ und den dazu nach $\{10\bar{1}6\}$ verwachsenen Individuen Sp-I und Sp-II ergibt die in HINTZE auf S. 1456 in Fig. 451 abgebildete Gruppe.

Auf die hier angedeutete Weise kann man alle bisher bei Tridymit beschriebenen Viellingsgruppen konstruieren.

Die Tridymitverzwilligung ist neben der schon früher beschriebenen eindimensionalen Fehlordnung (FLÖRKE 1955) der Grund dafür, dass bis heute noch keine gründliche Strukturbestimmung an Tridymit vorliegt. Nachdem aber beide Phänomene bekannt sind, sollte es auch möglich sein, die Strukturbestimmung durchzuführen. Wichtig ist z. B., dass durch die Zwillingsbildung in den Röntgenaufnahmen eine Verdreifachung und Verdoppelung der a- und c-Achse vorgetäuscht wird und damit die scheinbar vorliegende 6-Schichtstruktur nicht reell ist. Es ist zu prüfen, ob auch die anderen hochperiodischen Strukturen eventuell durch Verzwilligung erklärt werden können; das soll an anderer Stelle geschehen.

Literaturverzeichnis

- BECKENKAMP, J. (1901): Zur Symmetrie der Kristalle. 15. Tridymit, Cristobalit und Quarz. *Z. Krist.* 34, 569—611.
- BOERIS, G. (1901): Ref. *Z. Krist.* 34, 294—298.
- FLÖRKE, O. W. (1955): Strukturanomalien bei Tridymit und Cristobalit. *Ber. Dtsch. Keram. Ges.* 32, 369—381.
- (1959a): Über Kieselsäurekristalle in Gläsern. *Glastechn. Ber.* 32, 1—9.
- (1959b): Regelungserscheinungen bei der paramorphen Umwandlung von SiO_2 -Kristallen. *Z. Krist.* 112, 126—135.
- HINTZE, C. (1915): *Handbuch der Mineralogie*, Bd. I₂, Leipzig.
- JAGODZINSKI, H. (1954): Wachstums- bzw. Umwandelungspolytypie bei SiC und ZnS. *N. Jb. Mineral. Mh.* 209—225.
- MALLARD, E. (1890): Sur la tridymite et la christobalite. *Bull. Soc. franç. Min.* 13, 161—179.

- RAMDOHR, P. (1920): Über die Blaue Kuppe bei Eschwege und benachbarte Basaltvorkommen. *Cbl. Mineral. etc.*, 33—36.
- RATH, G. VOM (1886): Über Tridymit von Neu-Seeland. *Sitz.-Ber. Niederrh. Ges. Nat. Heilk. Bonn*, 256—259.
- (1887): Über Christobalit von Cerro S. Cristobal bei Pachuca (Mexiko). *N. Jb. Mineral. etc. 1*, 198—200.
- (1915): Zitiert in C. HINTZE: *Handbuch der Mineralogie*, Bd. I₂. Leipzig.

Manuskript eingegangen am 7. Januar 1963.