

Struktur und Fehlordnung des Vaterits*

Von H. J. MEYER

Mineralogisch-Petrologisches Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 28. September 1967)

Abstract

Single-crystal photographs of vaterite (μ CaCO₃) show numerous diffuse streaks $\parallel c^*$ with maxima which require an increase in the previous lattice parameter a by a factor $\sqrt{3}$ to 7.15 Å, and doubling (sometimes trebling) of c to 16.94 Å; moreover satellite reflections were observed. The structure of vaterite can be considered as a disordered stacking sequence of single layers of trigonal symmetry which are mostly related by glide reflections and sometimes by a screw operation $\parallel c$. Sequences of two layers AA' and of four layers $AA'BB'$ may be considered as states of order which are approached; the partial sequences $ABAB$ and $A'B'A'B'$ correspond to the principle of the hexagonal closest packing. For a more exact treatment one has to consider the deformations of the primitive hexagonal partial lattice array of the calcium atoms also. The average structure agrees in general with KAMHI's proposal; but the CO₃ group has to be centered around (j) of space group $P6_3/mmc$ with an occupancy of one sixth only. The least-squares refinement reduced R to 0.115. The oxygen atoms form distorted cubes around the calcium atoms. Conclusions are drawn concerning the structures of rare-earth borates and of the bastnaesite-vaterite series.

Auszug

Einkristallaufnahmen des Vaterits (μ -CaCO₃) zeigen zahlreiche diffuse Gitterstäbe $\parallel c^*$ mit Maxima, die eine Vergrößerung der bisherigen Gitterkonstanten a um den Faktor $\sqrt{3}$ auf 7,15 Å und Verdoppelung von c auf 16,94 Å (z.T. auch Verdreifachung) verlangen; ferner wurden Satellitenreflexe beobachtet. Die Vateritstruktur ist als fehlgeordnete Packungsfolge von Einzelschichten trigonaler Symmetrie aufzufassen. Dabei sind benachbarte Schichten überwiegend durch Gleitspiegelungen, daneben auch durch Schraubungen $\parallel c$ korreliert. Als angestrebte Ordnungszustände können eine Zweischichtfolge $AA' \dots$ und eine Vierschichtfolge $AA'BB' \dots$ angesehen werden; die Teilfolgen $ABAB \dots$ und $A'B'A'B' \dots$ entsprechen dem Prinzip der hexagonalen dichtesten

* Vgl. H. J. MEYER, Bildung und Morphologie des Vaterits, Z. Kristallogr. 121 (1965) 220–241, im folgenden als I zitiert.

Kugelpackung. Bei genauerer Betrachtung sind auch Deformationen des primitiv-hexagonalen Ca-Teilgitters zu berücksichtigen. — Die gemittelte Struktur stimmt weitgehend mit KAMHIS Vorschlag überein; jedoch ist für die CO_3 -Gruppe die zu einem Sechstel besetzte Punktlage (j) der Raumgruppe $P6_3/mmc$ anzunehmen. Die „least-squares“-Verfeinerung erreichte $R = 0,115$. — Als Sauerstoff-Koordinationspolyeder sämtlicher Calciumatome ergeben sich verzerrte Würfel. Folgerungen für die Strukturen der Seltenerdborate und der Bastnäsit-Vaterit-Reihe werden gezogen.

A. Röntgenuntersuchungen

Pulveraufnahmen

Eine Zusammenstellung von Pulverdaten des Vaterits aus der Literatur gaben LEVIN, ROTH und MARTIN (1961). Die Indizierung erfolgte bei den meisten Autoren nach v. OLSHAUSEN (1924) hexagonal mit den Gitterkonstanten $a_0 \approx 4,1 \text{ \AA}$, $c_0 \approx 8,5 \text{ \AA}$, entsprechend 2 CaCO_3 Zellinhalt. Einzelne, schwache und diffuse Interferenzen lassen sich jedoch erst nach Vergrößerung der Elementarzelle auf $a = a_0 \cdot \sqrt{3}$, $c = 2 c_0$, $Z = 12$ indizieren; diese „große Zelle“ erweist sich auch auf Grund der Einkristallaufnahmen meist als zweckmäßig (vgl. KAMHI, 1963; MEYER, 1963). Die angegebenen Reflexintensitäten differieren bei verschiedenen Autoren; dies ist in erster Linie auf verschiedene Texturen der Präparate entsprechend dem jeweiligen Somatoidhabitus (nadelig, tafelig, sphärolithisch, vgl. I) zurückzuführen.

Für eigene Untersuchungen wurden drei Fällungen aus I, Tab. 2 gewählt: $\gamma 50''$ und 45 wurden durch „Schwereretrennung“ von Calcit und Aragonit gereinigt (vgl. I), bis auf wenige Mikron zerkleinert und nach der Methode von FLÖRKE und SAALFELD texturfrei gemacht; 3a1 konnte direkt vermessen werden. Guinieraufnahmen dieser Präparate (Jagodzinski-Kammer, $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung) zeigen erhebliche Untergrundschwärzungen sowie unterschiedliche Linienschärfen; sehr scharf sind nur die Basisreflexe. Die seit langem bekannte verwaschene Interferenz bei $2,25 < d < 2,36 \text{ \AA}$ läßt nunmehr eine Aufspaltung in einzelne Linien erkennen, die sich mit Hilfe der erwähnten „großen“ Zelle indizieren lassen. Die Aufspaltung ist am deutlichsten bei Präparat 45, das auch sonst die relativ schärfsten Linien und den geringsten Schwärzungsuntergrund zeigt; es folgen 3a1 und schließlich $\gamma 50''$, bei dem die „Bande“ völlig diffus ist. Im Rückstrahlbereich sind fast alle Interferenzen unscharf; die Gitterkonstanten mußten daher aus den gut vermeßbaren und eindeu-

tig indizierten Reflexen, vor allem des Vorstrahlbereichs, durch Ausgleichsrechnung gewonnen werden. Mit Silicium als Eichsubstanz ergaben sich

$$a = 7,148 \pm 0,008, \quad c = 16,949 \pm 0,036 \text{ \AA} \quad \text{für } \gamma 50'',$$

$$a = 7,155 \pm 0,002, \quad c = 16,936 \pm 0,007 \text{ \AA} \quad \text{für } 3a1,$$

$$a = 7,151 \pm 0,001, \quad c = 16,937 \pm 0,002 \text{ \AA} \quad \text{für } 45,$$

d.h. im Gegensatz zu den Diskrepanzen der Literatur (vgl. LEVIN *et al.*) trotz der verschiedenen Herstellungsverfahren praktisch die gleichen Werte.

Die integralen Reflexintensitäten wurden mit Hilfe eines Zählrohrdiffraktometers (Fabrikat Berthold) mit zusätzlicher Monochromatisierung des reflektierten Strahls (vgl. JUMPETZ, 1962) gemessen (CuK α -Strahlung). Obgleich Textureffekte auszuschließen sind, erscheinen insbesondere die Basisreflexe von $\gamma 50''$ erheblich schwächer als die der beiden anderen Präparate. Dies ist, wie auch die geringe Reflexschärfe und der hohe Untergrund der Guinieraufnahmen, offenbar auf sehr starke Gitterstörungen infolge der extremen Herstellungsbedingungen (vgl. I) des Präparates $\gamma 50''$ zurückzuführen und könnte, im Einklang mit Weissenberg-Aufnahmen seiner „Linearsomatoide“, als „anisotroper Teilchengrößeneffekt“ gedeutet werden. Als Grundlage für eine Strukturbestimmung wurden daher nur die recht gut übereinstimmenden Intensitäten von 45 und 3a1 verwendet.

Tabelle 1. Netzebenenabstände und Intensitäten in Pulveraufnahmen von Vaterit mit neuer und alter Indizierung (gemessen mit CuK α -Strahlung und Quarz-Monochromator)

d	I/I ₁	Neue Aufstellung			alte Aufstellung			d	I/I ₁	Neue Aufstellung			alte Aufstellung										
		h	k	l	h	k	l			h	k	l	h	k	l								
4,23	21	0	0	4	0	0	2	1,788	4	2	2	0	2	0	0	1,278	15	4	1	4	2	1	2
3,57	57	1	1	0	1	0	0	1,749	1	2	2	2	2	0	1	1,192	2	3	3	0	3	0	0
3,30	100	1	1	2	1	0	1	1,707	1	?	?	-	-	-	1,181	1	3	3	2(?)	3	0	1	
2,73	94	(1 1 4)			1	0	2	1,647	26	(2 2 4)		2	0	2		1,167	5	3	0	12	1	1	6
2,32	6	2	1	1	-	-	-	1,585	5	4	0	1	-	-	1,148	10	3	3	4	3	0	2	
2,29	2	2	0	5	-	-	-	1,511	1	3	1	3(?)	-	-	1,140	12	4	1	8	2	1	4	
2,22	6	1	1	6	1	0	3	1,478	7	3	0	8	1	1	4	1,108	7	2	2	12	2	0	6
2,16	4	2	1	3	-	-	-	1,416	1	0	0	12	0	0	6	1,056	3	0	0	16	0	0	8
2,117	15	0	0	8	0	0	4	1,366	8	2	2	8	2	0	4	1,035	1	3	3	8	3	0	4
2,065	62	3	0	0	1	1	0	1,353	7	4	1	0	2	1	0	1,032	1	6	0	0	2	2	0
1,858	26	3	0	4	1	1	2	1,334	7	4	1	2	2	1	1	1,018	10	1	1	16	1	0	8
1,823	72	1	1	8	1	0	4	1,313	13	1	1	12	1	0	6	0,942	6	3	0	16	1	1	8

In Tab. 1 sind die *d*-Werte und Intensitäten der Vaterit-Interferenzen, gemittelt aus den Messungen an den drei Präparaten, zusammen mit der alten und der neuen Indizierung wiedergegeben.

Einkristallaufnahmen

Das Fehlen geeigneter Kristalle (vgl. I) bildete lange Zeit ein Hindernis für Strukturuntersuchungen am Vaterit; die von McCONNELL (1960) (mit Elektronenbeugung), MEYER (1959) und KAMHI (1963) erhaltenen Diagramme waren nur wenig informativ.

Für die Einkristallaufnahmen dieser Arbeit wurde ein Mikrofokus-Röntgengenerator (Fabrikat Hilger and Watts) eingesetzt, der in Verbindung mit engen Glaskapillaren als Kollimatoren hohe Strahlungsdichten am Ort des Kristalles bei geringem Strahlquerschnitt ermöglicht. Die Aufnahmen wurden, meist mit Ni-gefilterter $CuK\alpha$ -Strahlung, auf einem integrierenden Weissenberg-Goniometer nach WIEBENGA angefertigt, das zur Erleichterung der Justierung mit einer verbesserten Kollimatorhalterung (für deren Konstruktion ich Herrn Kollegen E. A. JUMPERTZ danke) sowie einem 75-fach vergrößernden Mikroskop versehen war.

Als Untersuchungsobjekte standen zunächst die optisch scharf auslöschenden, dendritisch ausgebildeten, maximal 50μ langen und 6μ starken Nadelsomatoide von $\gamma 50''$ (I, Fig. 10) zur Verfügung, deren Drehaufnahmen durchaus den Charakter von — allerdings erheblich gestörten — Einkristallaufnahmen haben; auf Weissenberg-Aufnahmen um die Nadelachse $[00\cdot1]$ sind die Reflexe dagegen um ca. 6 bis 8° in Richtung der Kamerabewegung auseinandergezogen. Diese „Linearsomatoide“ lassen sich also als subparallele Verwachsungen von möglicherweise plättchenförmigen Teilbereichen auffassen, deren c -Achsen (Plättchen-Normalen) streng parallel ausgerichtet sind, deren a -Achsenrichtungen jedoch innerhalb des angegebenen Winkelbereichs streuen (MEYER, 1959). Es ließen sich von ihnen trotz enormer Expositionszeiten nur schwach belichtete Aufnahmen erhalten. Unter dem Einfluß der Röntgenstrahlung wandeln sie sich beschleunigt (in Calcit?) um; dies äußert sich in einer kontinuierlichen Abnahme der Reflexintensitäten und dem Hinzutreten neuer und scharfer (zu den Vateritreflexen nicht korrelierter) Interferenzpunkte zu dem sonst recht diffusen Vateritdiagramm; gleichzeitig beobachtet man ein „Herauswachsen“ eigenartiger dünnlaminarer Gebilde aus dem Somatoidkörper, deren Natur jedoch nicht näher untersucht wurde.

Die „Schneesterne“ von Präparat 45 (vgl. I, Fig. 1 und 11) mit maximal 50μ Durchmesser und 2 bis 3μ Dicke ergaben informationsreiche, praktisch streng orientierten Einkristallen entsprechende

Dreh- und Weissenberg-Aufnahmen der Lauesymmetrie $6/mmm$. Sie zeigen bereits neben den bekannten „scharfen“ Interferenzen zusätzliche reziproke Gitterstäbe mit zahlreichen schwachen Reflexen, die in $[00\cdot1]$ -Richtung diffus verschmiert und mit Hilfe der „großen“ Elementarzelle mit $Z = 12$ zu indizieren sind.

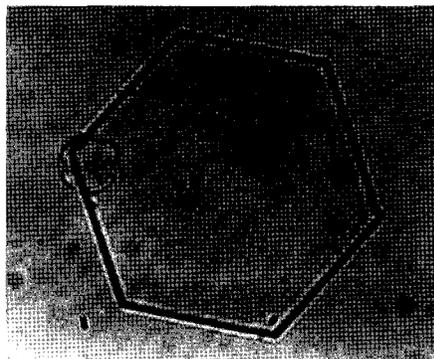


Fig. 1. Ebenflächig begrenzter Vateritkristall von Präparat W 1, Durchmesser ca. 50μ (Aufnahme R. WEGMANN)

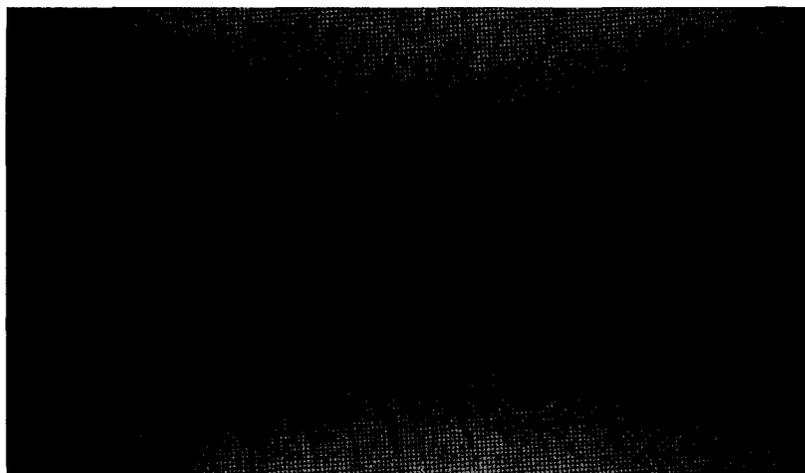


Fig. 2. Drehaufnahme eines Vateritkristalls von Präparat W 1 um $[00\cdot1]$ ($\text{CuK}\alpha$ -Strahlung, Ni-Filter)

Noch erheblich bessere Diagramme mit guter Reflexausbildung im gesamten $\text{CuK}\alpha$ -Bereich und niedrigem Untergrund ergaben tafelig-prismatische Kristalle der Präparate W 1 und W 2 (Fig. 1) die von Herrn WEGMANN (1966) nach dem Verfahren von LIPPMANN

(1960) (Hydrolyse von Cyanat, vgl. I) bei 90 bzw. 100 °C erhalten wurden. Die Fig. 2 bis 4 zeigen von W1 eine Drehaufnahme um $[00\cdot1]$, von W2 eine Drehaufnahme und eine Weissenberg-Aufnahme um $[10\cdot0]$. Mit einem Kristall von W1 wurden ferner „integrierte“ Dreh- und Weissenberg-Diagramme um $[00\cdot1]$ mit $\text{CuK}\alpha$ - und teilweise auch mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung hergestellt und die relativen Intensitäten durch photometrischen Vergleich mit einer Schwärzungsskala

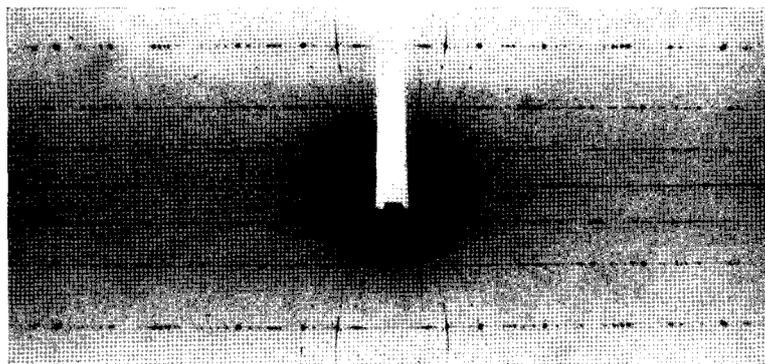


Fig. 3. Drehaufnahme eines Vateritkristalls von Präparat W2 um $[10\cdot0]$; man erkennt schwache „Satellitenreflexe“ ($\text{CuK}\alpha$ -Strahlung, Ni-Filter)

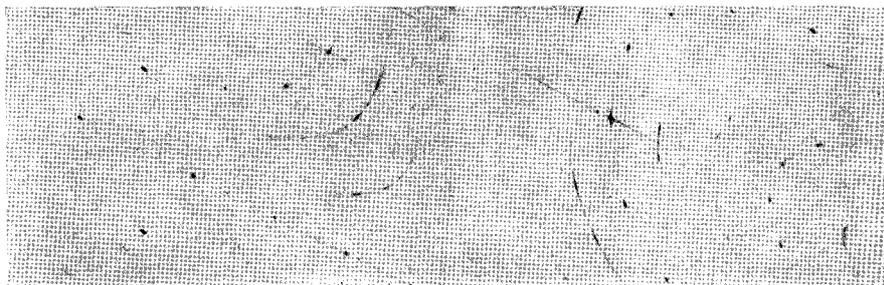


Fig. 4. Weissenbergaufnahme der nullten Schichtlinie eines Vateritkristalls von Präparat W2 um $[10\cdot0]$ ($\text{CuK}\alpha$ -Strahlung, Ni-Filter)

ermittelt. Von den in Tab. 2 angegebenen Strukturamplituden der „scharfen“ Reflexe basieren die größeren auf den Zählrohrmessungen an Pulvern (vgl. S. 185), die kleineren auf den Einkristallmessungen, deren Werte (abgesehen von Polarisations- und Lorentz-Korrekturen) durch einen winkelabhängigen Faktor $A \cdot \exp\{-B(h^2 + hk + k^2) - Cl^2\}$ an die Pulverdaten angepaßt wurden. Absorptionseinflüsse wurden nicht gesondert berücksichtigt.

Tabelle 2. Experimentelle und theoretische Strukturfaktoren des Vaterits auf Grund der Parametersätze (1) und (2) (vgl. Tab. 3)

h	k	l	F ₀	w	F _c ⁽¹⁾	F _c ⁽²⁾	h	k	l	F ₀	w	F _c ⁽¹⁾	F _c ⁽²⁾	h	k	l	F ₀	w	F _c ⁽¹⁾	F _c ⁽²⁾
1	1	0	45,7	^a	49,3	49,5	0	0	8	71,5	^b	66,1	68,3	3	0	16	31,2	^c	27,3	26,7
3	0	0	86,8	^a	83,6	83,5	1	1	8	70,8	^a	67,1	68,3	2	2	16	14,6	^f	15,9	15,3
2	2	0	28,4	^a	27,0	26,4	3	0	8	26,3	^b	27,2	26,4	4	1	16	7,8	^g	12,3	11,2
4	1	0	19,0	^b	14,6	13,0	2	2	8	29,2	^b	32,6	30,9	3	3	16	11,4	^g	12,0	11,2
3	3	0	28,4	^c	26,1	25,9	4	1	8	16,5	^e	22,9	22,0	6	0	16	14,1	^g	10,1	9,8
6	0	0	18,6	^c	18,8	18,4	3	3	8	10,8	^f	11,7	11,6	0	0	20	16,1	^g	16,3	17,3
5	2	0	10,0	^e	9,9	10,4	6	0	8	7,4	^f	8,1	7,7	1	1	20	15,7	^g	22,4	23,0
4	4	0	5,4	^e	5,0	5,6	5	2	8	7,0	^g	9,1	8,8	1	1	2	43,5	^a	44,8	45,1
7	1	0	2,3	^f	3,0	3,9	4	4	8	7,1	^g	8,7	9,3	2	2	2	16,2	^e	-10,2	-10,0
0	0	4	42,7	^a	42,5	43,0	0	0	12	26,0	^b	22,0	22,5	4	1	2	14,0	^f	9,3	9,7
1	1	4	57,9	^a	61,8	62,0	1	1	12	48,7	^a	43,9	44,2	3	3	2	7,5	^a	3,4	3,6
3	0	4	45,2	^a	49,1	48,5	3	0	12	17,5	^f	22,6	21,7	1	1	6	22,0	^c	23,0	22,4
2	2	4	49,7	^e	46,0	44,3	2	2	12	28,2	^c	28,8	28,3	2	2	6	17,0	^f	-13,7	-13,6
4	1	4	33,0	^d	25,5	25,5	4	1	12	23,1	^c	19,8	19,1	4	1	6	0	^g	2,6	2,4
3	3	4	24,5	^b	19,0	18,8	3	3	12	10,1	^f	11,3	10,5	3	3	6	0	^g	2,3	2,3
6	0	4	12,2	^e	12,6	13,5	6	0	12	13,4	^g	5,3	5,2	1	1	10	0	^g	1,2	1,6
5	2	4	11,2	^e	11,0	11,2	5	2	12	13,7	^g	8,9	9,1	2	2	10	0	^g	1,5	1,5
4	4	4	6,0	^e	5,7	6,4	0	0	16	37,9	^c	46,9	49,1	4	1	10	0	^g	1,1	1,8
7	1	4	1,0	^f	4,1	4,7	1	1	16	30,2	^c	25,8	26,1	1	1	18	5,7	^g	5,2	5,4

Gewichte:

a) $w = w_a = \frac{|F_{110}|^2}{|F_{hkl}|^2}$ (aus Zählrohrdiffraktogramm)

b) $w = 0,5 w_a$

c) $w = 0,25 w_a$

d) $w = 0,1 w_a$

e) $w = w_{\max} = 3,0$

f) $w = 0,5 w_{\max}$

g) $w = 0,25 w_{\max}$

Reflexausbildung und Auslöschungen

Die Einkristallaufnahmen des Vaterits ergeben das typische Bild einer eindimensionalen Fehlordnung mit schwachen, zu diffusen Stäben auseinandergezogenen Interferenzen für $h \not\equiv k \pmod{3}$ und meist kräftigen und im wesentlichen scharfen Reflexen für $h \equiv k \pmod{3}$. Allerdings zeigen auch diese „scharf“ ausgebildeten Gitterstäbe schwache durchgehende Striche. Auf der Drehaufnahme Fig. 3 erkennt man ferner außerhalb der Schichtlinien sehr schwache und scharfe Interferenzpunkte (Satelliten), die sich meistens an die stärksten Reflexe des Diagramms anschließen. Auf Weissenberg-Aufnahmen mit weit geöffneter Schichtlinienblende ist diese Zuordnung nicht mehr erkennbar; die Anordnung der „Satelliten“ im reziproken Raum ist kompliziert und kann in dieser Arbeit nicht näher untersucht werden. Aufnahmen anderer Kristalle zeigen statt der Satelliten zusätzliche Striche.

Die Reflexe mit $h \equiv k \pmod{3}$ sind nur für $l = 2n$ vorhanden (Auslöschungsregel 1). Eine spezielle Auslöschungsregel 2: „ $3h.0.l$ nur mit $l = 4$ vorhanden“ ist streng lediglich für $00l$ erfüllt. Jedoch erscheinen die Interferenzen $302 \dots$ usw. nur als flache Maxima auf den sehr schwachen diffusen Stäben. Die Reflexe $00l$ ließen auf lang belichteten Weissenberg-Aufnahmen mit monochromatischer Strah-

lung keinerlei Streifen oder Ausschwänzungen erkennen; dem entspricht auch ihre Schärfe auf den Guinieraufnahmen (vgl. S. 184).

Die diffusen Interferenzen mit $h \not\equiv k \pmod{3}$ sind mit $l = 2n + 1$ im allgemeinen stärker als mit $l = 2n$. Die Ausbildung der Stäbe ist für verschiedene Fällungen, ja bereits für verschiedene Kristalle desselben Präparates unterschiedlich. Z. B. zeigen Fig. 2 und 4 zusätzliche, einer Gitterperiode $c = 3c_0$ entsprechende Reflexpunkte. Diese Reflexe sind möglicherweise durch geordnete Gitterbereiche verursacht, die in Verwachsung mit stark fehlgeordneten Bereichen ein äußerlich einheitliches Kristallindividuum bilden.

Das obengenannte Auslöschungsverhalten ist mit keiner Raumgruppe verträglich und nur im Zusammenhang mit der Fehlordnung zu verstehen (vgl. HALLA, JAGODZINSKI und RUSTON, 1953). Berücksichtigt man nur die „scharfen“ Reflexe mit $h \equiv k \pmod{3}$ und kehrt zu der „alten“ Indizierung mit den Gitterkonstanten a_0 und c_0 zurück, so verbleibt lediglich die (transformierte) Auslöschungsregel 2': „ $h^0h^0l^0$ nur mit $l^0 = 2n$ vorhanden“, bzw. streng erfüllt 2'a: „ $00l^0$ nur mit $l^0 = 2n$ vorhanden“, entsprechend Gleitspiegelebenen c parallel $\{10\bar{1}0\}$ (alte Aufstellung), bzw. Schraubenachsen 6_3 . Diskutierbare Raumgruppen sind danach $P6_3/mmc$, $P6_3mc$ und $P\bar{6}2c$.

B. Strukturbestimmung des Vaterits

Prinzip der Struktur

Mit Hilfe der „scharfen“ Reflexe $h, h-3n, l$ wurden einige Schnitte der dreidimensionalen Patterson-Funktion berechnet (Fig. 5). Das starke Maximum in $00\frac{1}{2}$ entspricht Ca—Ca-Abständen, mithin einem hexagonal-primitiven Teilgitter der Calciumionen. Die Maxima in $\frac{1}{3}\frac{2}{3}0,12$ und $\frac{1}{3}\frac{2}{3}0,38$ sind $2,28 \text{ \AA}$ voneinander entfernt und bilden offenbar zwei Sauerstofflagen O(2) der CO_3 -Gruppe ab. Dementsprechend ist das Bild des dritten Sauerstoffatoms O(1) und des Kohlenstoffatoms etwa in der Patterson-Ebene $w = 1/4$ zu suchen. Nach Fig. 5b verteilen sich diese Atome offenbar statistisch auf mehrere Lagemöglichkeiten und sind zunächst nicht näher lokalisierbar. D. h. (a_0, c_0) ist als Elementarzelle einer „gemittelten“ Struktur aufzufassen. Für die Pseudozelle ergibt sich mit der Auslöschungsregel 2', sowie aus Gründen der Raumerfüllung und Ladungsverteilung, die in Fig. 6 gezeigte „versetzte“ Anordnung von O—O-Gruppierungen. Die Vateritstruktur kann demnach als eine Variante des NiAs-Typs aufgefaßt werden (MEYER, 1959): Die Calciumionen bilden (entsprechend dem Ni) ein angenähert hexagonal-primitives Gitter,

die Carbonatgruppen nehmen die Positionen einer parallel $[00\cdot1]$ gedehnten hexagonal-dichtesten Kugelpackung ein. Je zwei Sauerstoffatome eines CO_3^{2-} -Ions liegen jeweils etwa auf der Mittellinie eines

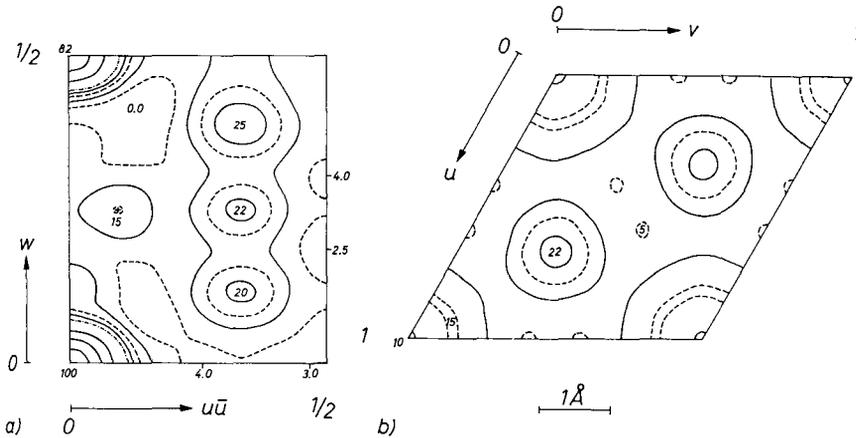


Fig. 5. Pattersonfunktion des Vaterits. a) Schnitt $u \bar{u} w$; b) Schnitt $u v \frac{1}{4}$ (bezogen auf kleine Zelle); ausgezogene Linien: 10, 20, 45, 65, 85%; gestrichelt: 5, 15; strichpunktiert 25% des Nullmaximums; eingetragene Werte: Maxima ($> 10\%$) und Minima ($< 10\%$)

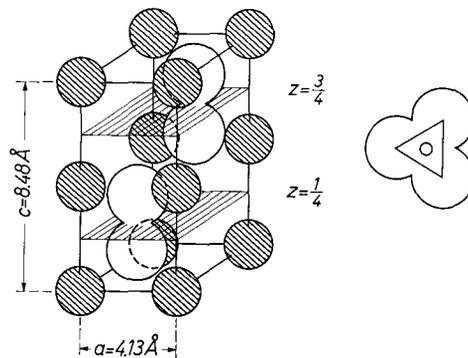


Fig. 6. Strukturprinzip des Vaterits (kleine Zelle). Von der CO_3 -Gruppe sind zunächst nur zwei Sauerstoffatome lokalisierbar

von sechs Ca^{2+} gebildeten Prismas und umgeben ihrerseits die Ca^{2+} -Ionen verzerrt-oktaedrisch. Die Positionen des dritten Sauerstoff- und des Kohlenstoffatoms werden im folgenden unter Berücksichtigung der Fehlordnung diskutiert; dabei ergibt sich in jedem Fall die Zahl 8 für die Koordination des Calciums. Die Ebenen der CO_3^{2-} -Ionen liegen stets parallel zur $[00\cdot1]$ -Richtung des Gitters; dies wurde bereits

1945 von BUNN aus dem optisch-positiven Charakter des Vaterits erschlossen. Wie in I gezeigt, lassen sich die Brechungsindices mit dieser Annahme richtig vorausberechnen*.

Qualitative Schlüsse aus den diffusen Interferenzen

Das eindimensional fehlgeordnete Gitter des Vaterits sei als eine Stapelfolge identisch gebauter, streng zweidimensional in sich geordneter „Schichten“ aufgefaßt, die sich lediglich durch ihre Lagen unterscheiden. Eine „Schicht“ sei aus einer Ca-Netzebene und der (in der z -Richtung) nachfolgenden CO_3 -Netzebene gebildet. Wegen der „versetzten“ Anordnung der CO_3 -Gruppen zerfällt die Gesamtheit der Lagemöglichkeiten in zwei Klassen ($G = K + K'$), von denen für ein bestimmtes Schichtniveau jeweils nur die eine realisierbar ist, die andere in den beiden angrenzenden Schichten; K und K' alternieren innerhalb der Schichtfolge (z.B. erscheint K für ungerade, K' für gerade Schichtnummern).

Jedem Schichtatom ist gemäß Auslöschungsgesetz $2a'$ ein identisches Atom mit gleichem z -Parameter (bzw. $z + \frac{1}{2}$) in der Nachbarschicht zugeordnet. Diese Bedingung ist für eine statistische Folge der möglichen Schichtlagen nur dann erfüllt, wenn sich zwei Sauerstoffatome einer Carbonatgruppe $\text{O}(2)$ in gleichem Abstand von der Ebene $z = \frac{1}{4}$ und das dritte $\text{O}(1)$ sowie das Kohlenstoffatom in der Ebene selbst befinden (Ca in $z = 0$). Nach Patterson-Synthese, optischen Daten und „least-squares“-Verfeinerung (siehe S. 205) liegen ferner die beiden $\text{O}(2)$ in der $[00\cdot1]$ -Richtung „senkrecht“ übereinander; d.h. $z = \frac{1}{4}$ ist eine Spiegelebene für das einzelne CO_3 -Netz.

Wegen des Vorhandenseins der Gitterstäbe mit $h - k \neq 3n$ wird eine 3CaCO_3 enthaltende Netzmasche mit hexagonaler Metrik und der Gitterkonstanten $a = a_0/\sqrt{3}$ angenommen. Für $h - k = 3n$ werden jeweils drei durch die Translationen $\pm (\frac{1}{3}; \frac{2}{3})$ korrelierte Unterklassen K_i bzw. K_i' (hinsichtlich der Strukturfaktoren) ununterscheidbar ($K_1 + K_2 + K_3 = K$); jede Unterklasse K_i enthält, wie die Diffusität auch dieser Gitterstäbe zeigt, mehr als eine Lagemöglichkeit.

Im folgenden sei zunächst das Ca-Teilgitter als ideal hexagonal-primitiv angenommen; die Fehlordnung betreffe also nur die CO_3 -Netze. Setzt man ferner voraus, daß die Positionen der einzelnen

* Korrekturzusatz: An Kristallen der Präparates *W2* wurden $\epsilon = 1,659$, $\omega = 1,559$ gemessen (R. WEGMANN); sie stehen damit am Ende der von DONNAY und DONNAY (1967) angegebenen Reihe von Vaterit-Somatoiden mit verschiedenen Wassergehalten.

CO_3^{2-} -Ionen innerhalb einer Schicht geometrisch gleichwertig sind, so ist die Anzahl möglicher Schichtlagen gleich der Zähligkeit der Punktlage der Carbonatgruppe in der „gemittelten Strukturzelle“ ($a_0; c_0$), entsprechend der höchstsymmetrischen Raumgruppe $P6_3/mmc$ (vgl. S. 190) und der speziellen Position (j) in $x, y, \pm \frac{1}{4}$ usw., also 12.

Die Struktur des einzelnen CO_3 -Netzes wird durch eine Kombination aus CO_3 -Positionen der „gemittelten Zelle“ gebildet. Die Annahme einer einzigen CO_3 -Position ergibt eine niedersymmetrische Schicht gemäß Fig. 7, die die Auslöschung sämtlicher Interferenzen

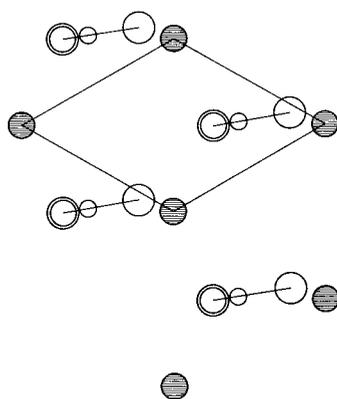


Fig. 7. Früher vorgeschlagene niedersymmetrische Schichtstruktur (MEYER, 1959); Doppelkreise: zwei O(2); einzelner offener Kreis: O(1); kleiner Kreis: C; schraffiert: Ca

mit $h-k = 3n \pm 1$ fordert. Nach Auffindung dieser Reflexe mußte daher ein früherer Vorschlag einer aus solchen Schichten aufgebauten Struktur (MEYER, 1959) aufgegeben werden. — Durch Kombination dreier durch eine Trigyre korrelierter CO_3 -Lagen erhält man die in Fig. 8a gezeigte Anordnung, die nunmehr als Struktur des CO_3 -Netzes vorgeschlagen wird. [Dieser Vorschlag entspricht einer seinerzeit geforderten Verzwilligung (Verdrillingung) der vorgenannten Struktur, jedoch in molekularen Dimensionen.]

Die — den zwölf Punktlagen der gemittelten Zelle entsprechenden — zwölf möglichen Lagen dieser Schicht werden durch eine der Punktgruppe $6mm$ isomorphe Gruppe $\{a, b, c, \dots\}$ von zwölf Operatoren ineinander übergeführt, die aus den Elementen **a**: Translation $\frac{2}{3}\frac{1}{3}0$, **b**: Spiegelung an der Ebene $(11\bar{2}0)$ durch den Nullpunkt und **c**: Spiegelung an $(\bar{1}100)$ erzeugt wird. Die Elemente **ab** („a nach b“) und **a²b** sind

Spiegelungen an einer der Ebenen $(\bar{2}110)$ oder $(1\bar{2}10)$, ac und a^2c Spiegelungen an $(10\bar{1}0)$ oder $(01\bar{1}0)$; bc ist eine 180° -Drehung, abc und a^2bc sind 60° -Drehungen im oder gegen den Uhrzeigersinn um $[0,0]$. Es gilt $ab = ba$, $ac = ca^2$, $abc = bca^2$, $a^3 = b^2 = c^2 = (ac)^2 = (bc)^2 = (abc)^2 = (ab)^6 = e$ (Identität).

Die Lagen seien folgendermaßen bezeichnet: Ausgangslage **1**, aus ihr durch a bzw. a^2 hervorgehend **2** und **3**, hieraus durch die Spiegelung b **1'**, **2'** und **3'**, aus diesen sechs durch c schließlich $\bar{1}$, $\bar{2} = ca1$, $\bar{3}$, $\bar{1}'$,

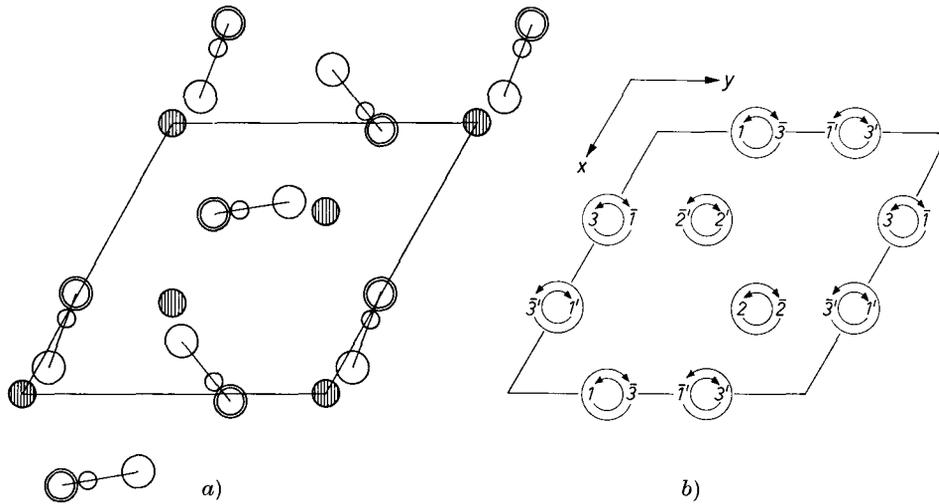


Fig. 8. a) Neuer Vorschlag für die Schichtstruktur (MEYER, 1963), Lage **1**; b) Charakterisierung der 12 möglichen Schichtlagen durch Lage und „Dreh-sinn“ ihrer dreizähligen Achsen

$\bar{2}'$, $\bar{3}'$. Bei dieser Reihenfolge ist der für die Zuordnung einer Lage k zu einer Lage i maßgebende Operator Θ_{ik} allgemein durch eine 12×12 -Matrix

$$(\Theta_{ik}) = \begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} & \mathbf{C} & \mathbf{F} \\ \mathbf{B} & \mathbf{A} & \mathbf{F} & \mathbf{C} \\ \widetilde{\mathbf{C}} & \widetilde{\mathbf{F}} & \widetilde{\mathbf{A}} & \widetilde{\mathbf{B}} \\ \widetilde{\mathbf{F}} & \widetilde{\mathbf{C}} & \widetilde{\mathbf{B}} & \widetilde{\mathbf{A}} \end{pmatrix} \text{ mit } \mathbf{A} = \begin{pmatrix} e & a & a^2 \\ a^2 & e & a \\ a & a^2 & e \end{pmatrix},$$

$\mathbf{B} = b\mathbf{A}$, $\mathbf{C} = c\mathbf{A}$, $\mathbf{F} = bc\mathbf{A}$ gegeben. Die zwölf Lagen sind eindeutig durch die Lagen der dreizähligen Achsen der Netze und deren „Dreh-sinn“ bestimmt (vgl. Fig. 8b).

Eine weitere, der vorigen isomorphe Gruppe von Operatoren $\{\mathbf{d}, \mathbf{b}, \mathbf{c} \dots\}$, die die zwölf Schichtlagen ineinander überführen, erhält man, wenn man die Translation \mathbf{a} durch die Zweidrittel-Drehung um $[00]$ gegen den Uhrzeigersinn \mathbf{d} ersetzt. Hier gilt $\mathbf{d}^2\mathbf{b} = \mathbf{bd}$, $\mathbf{d}^2\mathbf{c} = \mathbf{cd}$, $\mathbf{d}^3 = (\mathbf{db})^2 = (\mathbf{dc})^2 = (\mathbf{dbc})^6 = \mathbf{e}$. Die für die Zuordnung der Lagen bestimmenden Operatoren erhält man aus der Matrix

$$(\Theta'_{ik}) = \begin{pmatrix} \mathbf{A}' & \mathbf{B}' & \mathbf{C}' & \mathbf{F}' \\ \widetilde{\mathbf{B}}' & \widetilde{\mathbf{A}}' & \widetilde{\mathbf{F}}' & \widetilde{\mathbf{C}}' \\ \widetilde{\mathbf{C}}' & \widetilde{\mathbf{F}}' & \widetilde{\mathbf{A}}' & \widetilde{\mathbf{B}}' \\ \mathbf{F}' & \mathbf{C}' & \mathbf{B}' & \mathbf{A}' \end{pmatrix},$$

wobei \mathbf{A}' , \mathbf{B}' , \mathbf{C}' , \mathbf{F}' aus \mathbf{A} , \mathbf{B} , \mathbf{C} , \mathbf{F} durch Substitution von \mathbf{a} durch \mathbf{d} entstehen.

In der Stapelfolge benachbarte Schichten sind stets durch Operatoren korreliert, die \mathbf{b} als Faktor enthalten, d.h. \mathbf{b} entspricht dem Übergang aus der Klasse $K = \{\mathbf{1}, \mathbf{2}, \mathbf{3}, \bar{\mathbf{1}}, \bar{\mathbf{2}}, \bar{\mathbf{3}}\}$ in die Klasse $K' = \{\mathbf{1}', \mathbf{2}', \mathbf{3}', \bar{\mathbf{1}}', \bar{\mathbf{2}}', \bar{\mathbf{3}}'\}$. Jede Unterklasse K_i (bzw. K'_i) mit $i = \mathbf{1}, \mathbf{2}$ oder $\mathbf{3}$ enthält zwei Lagen \mathbf{i} und $\bar{\mathbf{i}}$ (\mathbf{i}' und $\bar{\mathbf{i}}'$). Die Übergänge \mathbf{b} , \mathbf{ab} und $\mathbf{a}^2\mathbf{b}$ sind unter sich geometrisch äquivalent (Gleitspiegelungen), desgleichen \mathbf{bc} , \mathbf{abc} und $\mathbf{a}^2\mathbf{bc}$ (Inversionen bzw. Schraubungen um zweizählige Achsen in $[00]$, $[\frac{1}{6}\frac{1}{3}]$ oder $[\frac{1}{3}\frac{1}{6}]$). Fig. 9a und 9b zeigen die beiden Arten der Zuordnung; man erkennt für die Calciumatome fünf verschiedene, zum Teil unsymmetrische Koordinationen durch je ein O(1) der darüber und der darunter liegenden CO_3 -Schicht. (Hieraus ist bereits eine systematische Deformation des Ca-Teilgitters abzuleiten.)

KAMHI plaziert bei seiner Behandlung der „average structure“ die Carbonatgruppen auf die sechszählige Punktlage (h) , d.h. auf die Spiegelebene. Dies würde in unserer Darstellung Identität der Operatoren \mathbf{e} und \mathbf{c} bedeuten und im Widerspruch mit den beobachteten diffusen Stäben für $h-k = 3n$ stehen.

Mit obiger Näherung wird das diffuse Verhalten der Gitterstäbe h , $h-3n$, l sowie das Auftreten „verbotener“ Reflexe $h0l$ mit $l=4n+2$ durch einen statistischen Wechsel der Zuordnungen mittels Gleitspiegelungen (\mathbf{b}) und Schraubungen (\mathbf{bc}) erklärt. Lediglich für $h=k$ werden diese beiden Arten der Korrelation ununterscheidbar; es wären also hier – im Gegensatz zur Beobachtung – keine diffusen Stäbe erlaubt. Die Lagenmannigfaltigkeit ist daher nochmals zu vergrößern.

In zweiter Näherung sei nun eine Deformation der vorgenannten Netzstruktur unter Verlust ihrer dreizähligen Symmetrie zugelassen.

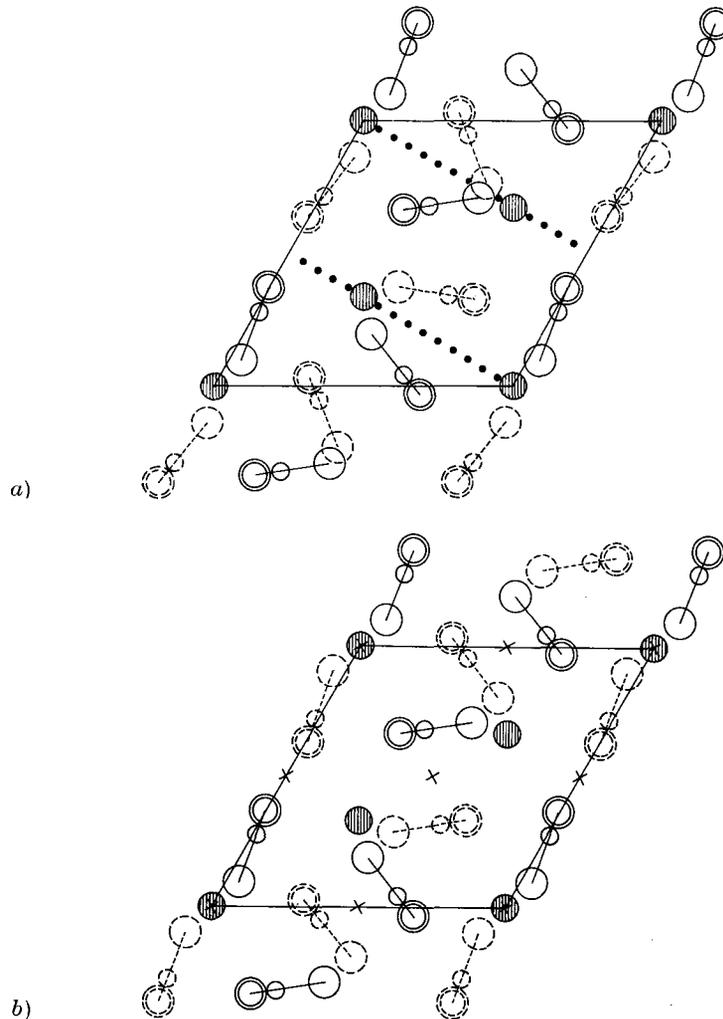


Fig.9. Zuordnung benachbarter Schichten *a*) durch eine Gleitspiegelung [\mathbf{ab} , verbindend Lagen $\mathbf{1}$ (ausgezogen) und $\mathbf{2}'$ (gestrichelt)]; *b*) durch eine Schraubung bzw. Inversion [\mathbf{bc} , verbindend Lagen $\mathbf{1}$ (ausgezogen) und $\bar{\mathbf{1}}'$ (gestrichelt)]

Dadurch ergibt sich eine Verdreifachung der Lagenmannigfaltigkeit G (S. 192) ($G \rightarrow G + G_+ + G_-$) und eine $\{\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c} \dots\}$ und $\{\mathbf{d}, \mathbf{b}, \mathbf{c} \dots\}$ umfassende Operatorgruppe $\{\mathbf{a}, \mathbf{d}, \mathbf{b}, \mathbf{c} \dots\}$ der Ordnung 36; mit den zusätzlichen Beziehungen $\mathbf{da} = \mathbf{ad}$, $(\mathbf{adb})^6 = (\mathbf{adc})^6 = (\mathbf{adbc})^6 = \mathbf{e}$.

Durch Superposition dreier durch \mathbf{a} und \mathbf{a}^2 korrelierter Lagen (entsprechend dem Spezialfall $h-k=3n$) erhält man eine Über-

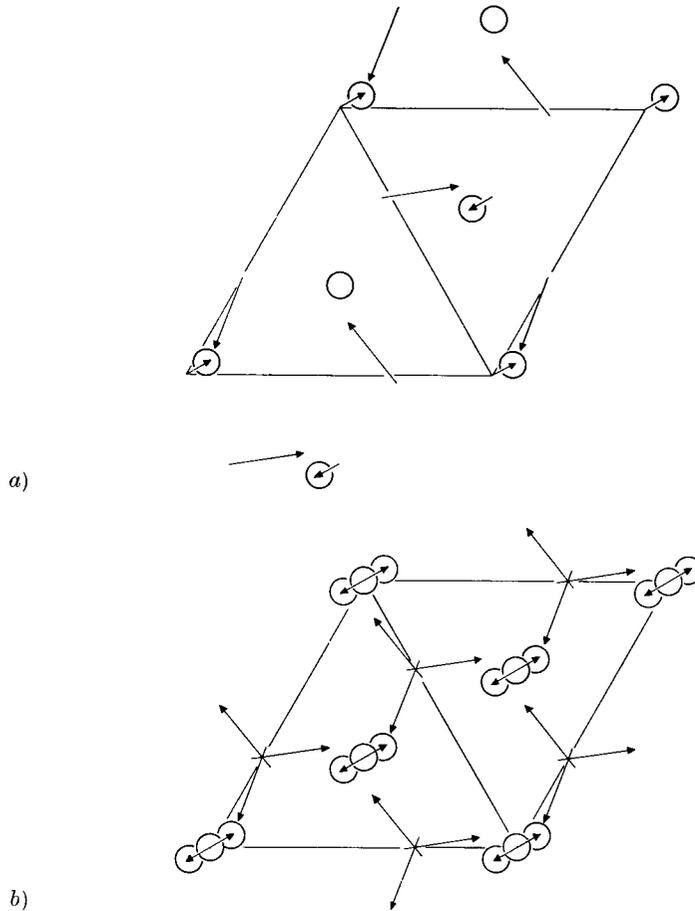


Fig. 10. a) Einzelschicht mit Deformation des Ca-Teilgitters, Lage **1**; b) Superpositionstruktur aus den drei Einzelschichten **1**, **2** und **3**: Superpositionslage **1** (schematisch, lange Pfeile symbolisieren CO_3 -Gruppen gemäß Fig. 8a)

lagerungsstruktur mit der kleineren Gitterkonstante a_0 ; ihre möglichen Lagen sind **1**, $\mathbf{1}_+$ = $\mathbf{d1}$, $\mathbf{1}_-$ = $\mathbf{d}^2\mathbf{1}$; hieraus durch **b**: $\mathbf{1}'$, $\mathbf{1}'_+$, $\mathbf{1}'_-$; aus diesen sechs durch **c**: $\bar{\mathbf{1}}$, $\bar{\mathbf{1}}_+$, $\bar{\mathbf{1}}_-$, $\bar{\mathbf{1}}'$, $\bar{\mathbf{1}}'_+$, $\bar{\mathbf{1}}'_-$. Für diese Reihenfolge ergeben sich die Operatoren der Lagenzuordnung wiederum aus der Matrix (Θ'_{ik}) . Da für $h = k$ nun in den Klassen K und K' je drei Schichtlagen unterscheidbar sind, ist eine qualitative Erklärung auch dieser diffusen Stäbe gegeben.

Auf weitere mögliche Komplikationen, insbesondere die Unterscheidung mehrerer Schichtarten, sei hier nicht mehr eingegangen.

Auch innerhalb der zweiten Näherung sei hinfert lediglich eine Deformation des Ca-Teilgitters angenommen, und zwar für die drei Ca der Netzmasche die Verrückungen 000 ; $x\bar{x}0$ und $\bar{x}x0$ aus der Lage **1** (vgl. Fig. 10a); diese würden im Falle $\mathbf{c} \equiv \mathbf{e}$ den drei (zwei) möglichen Koordinationen der Ca durch die $O(1)$ (vgl. Fig. 9) entsprechen. Die zugehörige Superpositionsstruktur zeigt Fig. 10b.

Quantitative Diskussion der Fehlordnung

Zur Berechnung der Intensitäten I der diffusen Reflexe kann auf die von WILSON (1942), HENDRICKS und TELLER (1942), JAGODZINSKI (1954), KAKINOKI und KOMURA (1952, 1954) sowie ALLEGRA (1964) entwickelte Theorie der eindimensionalen Fehlordnung zurückgegriffen werden; im folgenden werden meist die Symbole von JAGODZINSKI verwendet. Es gilt

$$I(h, k, \zeta) \sim \sum_{n=-(N-1)}^{N-1} (N - |n|) \overline{F F_n^*} \exp(2\pi i n \zeta), \quad (1)$$

mit

$$\overline{F F_n^*} = \sum_{i, k} p_i P_{ik}^{(n)} F_i F_k^* \quad (2)$$

und $\zeta = l/4$ für ganzzahlige l . Hierbei ist p_i die (apriori-) Wahrscheinlichkeit, eine Schicht der Lage i mit dem Strukturfaktor $F_i(h, k, \zeta)$ anzutreffen, $P_{ik}^{(m)}$ die Wahrscheinlichkeit dafür, daß auf eine Lage i in der m -ten Folgeschicht die Lage k folgt, N die Gesamtzahl der Schichten. Die Mittelwertbildung muß über alle möglichen Lagen i, k erfolgen.

a) Erste Näherung: Ca-Teilgitter ideal hexagonal-primitiv

Für den Strukturfaktor der Ausgangslage ergibt sich gemäß Fig. 8a, wenn man den Koordinatenursprung $z = 0$ in die Spiegelebene verlegt (Ca in $z = \pm \frac{1}{2}$, $c = c_0/2$):

$$F_1 = \sum_{r=1}^5 f_r \cos 2\pi \zeta z_r \sum_{s=1}^3 \exp[2\pi i (hx_{rs} + ky_{rs})] \quad (3)$$

(f_r : Atomformfaktor mal Temperaturfaktor,

$$\begin{aligned} x_{r1} &= x_r, & y_{r1} &= y_r, \\ x_{r2} &= \frac{2}{3} - x_r + y_r, & y_{r2} &= \frac{1}{3} - x_r, \\ x_{r3} &= \frac{1}{3} - y_r, & y_{r3} &= \frac{2}{3} + x_r - y_r. \end{aligned} \quad (4)$$

Durch Vertauschung von x_{rs} und y_{rs} , entsprechend \mathbf{c} , erhält man hieraus $F_{\bar{1}}$. Ferner gelten die Beziehungen

$$\begin{aligned} F_1 &= \varepsilon F_2 = \varepsilon^* F_3 = F_{\bar{1}}^* = \varepsilon F_{\bar{2}}^* = \varepsilon^* F_{\bar{3}}^* \\ F_{\bar{1}} &= \varepsilon^* F_{\bar{2}} = \varepsilon F_{\bar{3}} = F_{1'}^* = \varepsilon^* F_{2'}^* = \varepsilon F_{3'}^* \\ \left[\varepsilon &= \exp \frac{2\pi i}{3} (h - k) \right]. \end{aligned} \quad (5)$$

α) *Gitterstäbe* $h, h - 3n, \zeta$. Hier wird $F_1 = F_2 = F_3$ usw.; effektiv sind daher nur vier Lagen, bzw. die Strukturfaktoren $F_1, F_{1'}, F_{\bar{1}}, F_{\bar{1}'}$ und die vier Operatoren $\mathbf{e}, \mathbf{b}, \mathbf{c}, \mathbf{bc}$ zu unterscheiden.

Es sind acht verschiedene Komplexionen zweier benachbarter Schichtlagen $\mathbf{i k}$ erlaubt: $\mathbf{11'}, \mathbf{1\bar{1}'}', \mathbf{\bar{1}\bar{1}'}', \mathbf{\bar{1}1'}', \mathbf{1'1}, \mathbf{1'\bar{1}}, \mathbf{\bar{1}'1}, \mathbf{\bar{1}'\bar{1}}$. Bei einer angenommenen Reichweite der Wechselwirkung (JAGODZINSKI, 1954) $s = 2$ erhält man (unter Berücksichtigung der angegebenen Reihenfolge) für deren Nachfolgewahrscheinlichkeiten $P_{ik/lm}^{(1)}$ die Matrix

$$\mathbf{P}^{(1)} = \begin{pmatrix} \mathbf{OM} \\ \mathbf{MO} \end{pmatrix} \text{ mit } \mathbf{M} = \begin{pmatrix} \sigma & 1-\sigma & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \tau & 1-\tau \\ 1-\tau & \tau & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1-\sigma & \sigma \end{pmatrix} \quad (6)$$

und $P_{1'1/11'}^{(1)} \equiv \sigma, P_{\bar{1}'1/\bar{1}\bar{1}'}^{(1)} \equiv \tau$. Die Lösungen der charakteristischen Gleichung $|\mathbf{P} - \lambda \mathbf{E}| = 0$ lauten

$$\begin{aligned} \pm 1, \pm \lambda_1 &= \pm (1 - \sigma - \tau), \pm \lambda_2 = \pm (d + w), \pm \lambda_3 = \pm (d - w), \\ d &= \frac{\sigma - \tau}{2}, w = (d^2 - \lambda_1^2)^{1/2}. \end{aligned} \quad (7)$$

Für die Schichtstatistik ergibt sich, wenn man anstelle der Lagenfolge \mathbf{ik} den zugehörigen Folgeoperator $\mathbf{\Theta}_{ik}$ setzt

$$\begin{aligned} P_e^{(2m)} &= 1 - P_c^{(2m)} = \frac{1}{2} + \sum_{r=1}^3 C_r \lambda_r^{2m}, \\ P_b^{(2m+1)} &= 1 - P_{bc}^{(2m+1)} = \frac{1}{2} + \sum_{r=1}^3 D_r \lambda_r^{2m+1}, \\ P_e^{(2m+1)} &= P_c^{(2m+1)} = P_b^{(2m)} = P_{bc}^{(2m)} = 0; \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} C_1 &= \frac{(\sigma - \tau)(\sigma^2 - \tau^2)}{2(2 - \sigma - \tau)[2(1 - \sigma - \tau)(2 - \sigma - \tau) - (\sigma - \tau)^2]}, \\ C_2 &= C_3 = \frac{1}{4}(1 - 2C_1), \\ D_1 &= \frac{\tau^2 - \sigma^2}{2(2 - \sigma - \tau)[(\sigma - \tau)^2 - (1 - \sigma - \tau)^2 - 3(1 - \sigma - \tau)]}, \\ D_2 &= D_3 = \frac{3(\sigma + \tau - \sigma\tau) - 2 - \frac{1}{2}(\sigma^2 - \tau^2)}{(2 - \sigma - \tau)[(\sigma - \tau)^2 - (1 - \sigma - \tau)^2 - 3(1 - \sigma - \tau)]}. \end{aligned} \quad (9)$$

Mit $F_1 = F_1^*$, $F_{\bar{1}} = F_{\bar{1}}^*$ werden

$$\begin{aligned} \overline{FF_{2m}^*} &= \frac{1}{2} (|F_1|^2 + |F_{\bar{1}}|^2) P_e^{(2m)} + \operatorname{Re}(F_1 F_{\bar{1}}^*) (1 - P_e^{(2m)}) \\ &= \frac{1}{4} |F_1 + F_{\bar{1}}|^2 + \frac{1}{2} |F_1 - F_{\bar{1}}|^2 \sum_{r=1}^3 C_r \lambda_r^{2m}, \end{aligned} \quad (10a)$$

$$\begin{aligned} \overline{FF_{2m+1}^*} &= \operatorname{Re}(F_1 F_{\bar{1}}) P_b^{(2m+1)} + \frac{1}{2} \operatorname{Re}(F_1^2 + F_{\bar{1}}^2) (1 - P_b^{(2m+1)}) \\ &= \frac{1}{4} \operatorname{Re}(F_1 + F_{\bar{1}})^2 - \frac{1}{2} \operatorname{Re}(F_1 - F_{\bar{1}})^2 \sum_{r=1}^3 D_r \lambda_r^{2m+1} \end{aligned} \quad (10b)$$

und (für gerade und hinreichend große N ; Ergebnis für ungerade N effektiv gleich)

$$I(h, k, \zeta) \sim [|F_1 + F_{\bar{1}}|^2 + \cos 2\pi \zeta \cdot \operatorname{Re}(F_1 + F_{\bar{1}})^2] \cdot \frac{\sin^2 \pi \zeta N}{2 \sin^2 2\pi \zeta} + I_d, \quad (11)$$

$$I_d = \frac{N}{2} \sum_{r=1}^3 \frac{[|F_1 - F_{\bar{1}}|^2 \cdot C_r (1 + \lambda_r^2) - 2 \operatorname{Re}(F_1 - F_{\bar{1}})^2 \cdot D_r \lambda_r \cos 2\pi \zeta] \cdot (1 - \lambda_r^2)}{1 - 2\lambda_r^2 \cos 4\pi \zeta + \lambda_r^4}.$$

Wir erhalten also scharfe Maxima entsprechend einer „gemittelten Strukturzelle“ (a_0, c_0) mit der Raumgruppe $P6_3/mmc$, über diffusen Streifen, die vor allem von $(F_1 - F_{\bar{1}})$ abhängen. Für die Reichweite $s = 1$ wird $\sigma = P_{1'1/1'}^{(1)} = 1 - \tau = P_{\bar{1}'1/\bar{1}'}^{(1)} = P_{11'}^{(1)}$,

$$\lambda_1 = \lambda_3 = 0, \quad \lambda_2 = 2\sigma - 1, \quad C_2 = D_2 = \frac{1}{2}, \quad (12)$$

und in I_d verbleibt lediglich der zweite Summand.

Die Intensitätsverteilung der Stäbe, insbesondere 30ζ und 60ζ , wird mit $\sigma \approx 0.5$; $\tau \approx 0.23$ ungefähr richtig wiedergegeben, d.h. die Gleitspiegelungen sind gegenüber den Schraubungen (Inversionen) bevorzugt. Die diffusen Stäbe $h = k$ werden durch vorliegende Näherung allerdings nicht erklärt ($F_1 = F_{\bar{1}}$).

β) *Gitterstäbe* $h, h - 3n \pm 1, \zeta$. Für $s = 2$ ergibt sich aus der geometrischen Anschauung (vgl. Fig. 8b)

$$P_{i1'/1'k}^{(1)} = P_{i2'/2'k}^{(1)} = P_{i3'/3'k}^{(1)}, \quad (13a)$$

$$P_{i\bar{1}'/\bar{1}'k}^{(1)} = P_{i\bar{2}'/\bar{2}'k}^{(1)} = P_{i\bar{3}'/\bar{3}'k}^{(1)} \quad \text{usw.} \quad (13b)$$

Zusätzlich sei

$$P_{i1'/1'k}^{(1)} = P_{i\bar{1}'/\bar{1}'k}^{(1)}, \quad P_{i1/1k}^{(1)} = P_{i\bar{1}/\bar{1}k}^{(1)} \quad (14)$$

angenommen, d.h. ein völliger „Zerfall“ der Schichtfolge in zwei statistisch unabhängige, „alternierende“ Systeme — ein „geradzahliges“ und ein „ungeradzahliges“. [Eine Aufspaltung gemäß

Gl. (13a) fanden bereits HALLA, JAGODZINSKI und RUSTON beim Dodekahydrotriphenylen; unter der — hier nicht zutreffenden — Voraussetzung $\mathbf{e} \equiv \mathbf{e}$ könnte ihr Formalismus direkt übernommen werden.]

Unabhängig von der Reichweite s gilt $\overline{FF_{2m+1}^*} = 0$, da die Operatoren \mathbf{b} , \mathbf{ab} , $\mathbf{a^2b}$ bzw. \mathbf{bc} , \mathbf{abc} , $\mathbf{a^2bc}$ geometrisch gleichwertig und daher gleich wahrscheinlich sind (siehe S. 195) und die Summe dreier Produkte $F_i F_k^* \left(1 + e^{\frac{2\pi i}{3}} + e^{-\frac{2\pi i}{3}}\right)$ verschwindet. Zur Berechnung der $\overline{FF_{2m}^*}$ wird entsprechend den Zuordnungsoperatoren Θ_{ik} (S. 194) die Matrix der Wahrscheinlichkeiten $P_{ik}^{(2)}$ aufgestellt mit den Variablen $P_e^{(2)}$, $P_a^{(2)} = P_a^{(2)}$, $P_c^{(2)}$, $P_{ac}^{(2)}$ und $P_{a^2c}^{(2)}$ ($P_e^{(2)} + 2P_a^{(2)} + P_c^{(2)} + P_{ac}^{(2)} + P_{a^2c}^{(2)} = 1$). Für die übrigen Operatoren mit \mathbf{b} als Faktor ist $P_{ik}^{(2)} = 0$. Man erhält vier — abgesehen vom Vorzeichen — verschiedene Eigenwerte der Matrix:

$$\begin{aligned} \kappa_0 &= 1, \quad \kappa_1 = 2\chi - 1, \quad \kappa_{2,3} = \eta \pm \vartheta \quad \text{mit} \quad \chi = P_e^{(2)} + 2P_a^{(2)}, \\ \eta &= P_e^{(2)} - P_a^{(2)}, \\ \vartheta^2 &= \frac{1}{2} [(P_c^{(2)} - P_{ac}^{(2)})^2 + (P_{ac}^{(2)} - P_{a^2c}^{(2)})^2 + (P_{a^2c}^{(2)} - P_c^{(2)})^2]. \end{aligned} \quad (15)$$

Mit den Konstanten

$$\begin{aligned} C_{ik}^0 &= C_e^1 = \frac{1}{2} C_e^2 = \frac{1}{2} C_e^3 = C_a^1 = -C_a^2 = -C_a^3 = -C_c^1 = -C_{ac}^1 = -C_{a^2c}^1 = \frac{1}{6}, \\ C_c^2 &= -C_c^3 = \frac{3P_c^{(2)} + \chi - 1}{6\vartheta}, \quad C_{ac}^2 = -C_{ac}^3 = \frac{3P_{ac}^{(2)} + \chi - 1}{6\vartheta}, \\ C_{a^2c}^2 &= -C_{a^2c}^3 = \frac{3P_{a^2c}^{(2)} + \chi - 1}{6\vartheta} \end{aligned} \quad (16)$$

ergeben sich die

$$P_{ik}^{(2m)} = \sum_{r=0}^3 C_{ik}^r \kappa_r^m \quad (17)$$

und mit den F_i [vgl. Gl. (5)]

$$\begin{aligned} \overline{FF_{2m}^*} &= \frac{1}{2} (|F_1|^2 + |F_{\bar{1}}|^2) (P_e^{(2m)} + \varepsilon^* P_a^{(2m)} + \varepsilon P_{a^2}^{(2m)}) \\ &\quad + \frac{1}{3} \operatorname{Re} (F_1 F_{\bar{1}}^*) (1 + \varepsilon + \varepsilon^*) (P_c^{(2m)} + P_{ac}^{(2m)} + P_{a^2c}^{(2m)}) \\ &= \frac{1}{2} (|F_1|^2 + |F_{\bar{1}}|^2) (P_e^{(2m)} - P_a^{(2m)}) = \frac{1}{4} (|F_1|^2 + |F_{\bar{1}}|^2) (\kappa_2^m + \kappa_3^m) \end{aligned} \quad (18)$$

für $h - k \neq 3n$ [für $h - k = 3n$ resultiert Gl. (10a)]. Als Intensitätsformel erhält man

$$\begin{aligned} (h, k, \zeta) &\sim \frac{N}{4} (|F_1|^2 + |F_{\bar{1}}|^2) \sum_{r=2}^3 \frac{1 - \kappa_r^2}{1 - 2\kappa_r \cos 4\pi \zeta + \kappa_r^2} \\ &= \frac{N}{2} (|F_1|^2 + |F_{\bar{1}}|^2) \frac{(1 - \eta^2 + \vartheta^2)(1 + \eta^2 - \vartheta^2 - 2\eta \cos 4\pi \zeta)}{4\vartheta^2 + (1 + \eta^2 - \vartheta^2)(1 + \eta^2 - \vartheta^2 - 4\eta \cos 4\pi \zeta) + 4(\eta^2 - \vartheta^2) \cdot (\cos 4\pi \zeta)^2}. \end{aligned} \quad (19)$$

Für den Fall $s = 1$ ergeben sich $\eta = \vartheta = 0$, also gleichmäßig geschwärtzte Stäbe. Für $\mathbf{e} \rightarrow \mathbf{c}$ wird $\chi = \varkappa_1 = 1$; $\varkappa_{2,3} = \eta$ und Gl. (19) geht in die entsprechende Formel bei HALLA, JAGODZINSKI und RUSTON für deren Fall „ $\sigma = 1$ “ über.

Setzt man $I/(|F_1|^2 + |F_{\bar{1}}|^2) = Q_g$ (für $\cos 4\pi\zeta = 1$) bzw. $= Q_u$ (für $\cos 4\pi\zeta = -1$), so ergibt sich für das Verhältnis der „ungeradzahlig“ zu den „geradzahlig“ Maxima:

$$\frac{Q_u}{Q_g} = \frac{(1-\eta)^2 - \vartheta^2}{(1+\eta)^2 - \vartheta^2}.$$

Aus den diffusen Stäben $h - k = 3n$ läßt sich entnehmen:

$$P_e^{(2)} + 2P_a^{(2)} = \chi = \frac{\sigma(1-\tau) + (1-\sigma)\tau}{2-\sigma-\tau} \approx 0,4 \leq 1 - \vartheta.$$

Mit $P_e^{(2)} = 0$ wird $P_a^{(2)} = -\eta = 0,2$; setzt man ferner etwa $P_{ac}^{(2)} \approx P_{a^2c}^{(2)} \approx 0$, so wird $\vartheta \approx 0,6$ und $\frac{Q_u}{Q_g} \approx 4$ in befriedigender Übereinstimmung z.B. mit Fig. 2. Die Maxima in Fig. 4 mit $\zeta = \frac{1}{6}, \frac{1}{3} \dots$ lassen sich in der vorliegenden Näherung noch nicht wiedergeben.

b) *Zweite Näherung* (Deformation des Ca-Teilgitters, vgl. S. 198)

Die Behandlung muß hier auf den Fall $h - k = 3n$ beschränkt bleiben. Aus geometrischen Gründen (vgl. Fig. 10b) gilt

$$\begin{aligned} P_{11'_+}^{(1)} &= P_{11'_-}^{(1)}, & P_{1\bar{1}'_+}^{(1)} &= P_{1\bar{1}'_-}^{(1)}, & \text{ferner} \\ P_{11_+}^{(2)} &= P_{11_-}^{(2)}, & P_{1\bar{1}_+}^{(2)} &= P_{1\bar{1}_-}^{(2)}. \end{aligned}$$

Weitere Gleichheitsbeziehungen der Wahrscheinlichkeiten $P_{ik}^{(1)}$ ergeben sich aus der Operatorenmatrix (\mathbf{O}_{ik}') (vgl. S. 195). Die Eigenwerte der Matrix $\mathbf{P}^{(1)}$ sind (analog zum vorigen Abschnitt, jedoch mit veränderter Bedeutung) $\pm \lambda_i$, mit

$$\lambda_0 = 1, \quad \lambda_1 = 2\chi - 1, \quad \lambda_{2,3} = \eta \pm \vartheta$$

und

$$\chi = P_{11'}^{(1)} + 2P_{11'_+}^{(1)}, \quad \eta = P_{11'}^{(1)} - P_{11'_+}^{(1)}, \quad \vartheta = P_{1\bar{1}'}^{(1)} - P_{1\bar{1}'_+}^{(1)}. \quad (15')$$

Als Konstanten ergeben sich für $P_{ik}^{(2m+1)} = \sum_{r=0}^3 C_{ik}^r \lambda_r^{2m+1}$:

$$\begin{aligned} C_{ik}^0 &= C_{11'}^1 = \frac{1}{2} C_{11'}^2 = \frac{1}{2} C_{11'}^3 = C_{11'_+}^1 = -C_{11'_+}^2 = -C_{11'_+}^3 \\ &= -C_{1\bar{1}'}^1 = \frac{1}{2} C_{1\bar{1}'}^2 = -\frac{1}{2} C_{1\bar{1}'}^3 = -C_{1\bar{1}'_+}^1 = -C_{1\bar{1}'_+}^2 = C_{1\bar{1}'_+}^3 = \frac{1}{6} \end{aligned} \quad (16')$$

und für $P_{ik}^{(2m)} = \sum_{r=0}^3 C_{ik}^r \lambda_r^{2m}$:

$$\begin{aligned} C_{ik}^0 &= C_{11}^1 = \frac{1}{2} C_{11}^2 = \frac{1}{2} C_{11}^3 = C_{11+}^1 = -C_{11+}^2 = -C_{11+}^3 \\ &= -C_{11}^1 = \frac{1}{2} C_{11}^2 = -\frac{1}{2} C_{11}^3 = -C_{11+}^1 = -C_{11+}^2 = C_{11+}^3 = \frac{1}{6}. \end{aligned}$$

Die Strukturfaktoren werden durch die Deformation des Ca-Teilgitters verändert: bezeichnet man die durch Gl. (3) und (4) gegebenen Werte mit F_i^0 , so ergibt sich (vgl. Fig. 10b) für $h \equiv k \pmod{3}$:

$$F_1 = F_1^0 - 4f_{ca} \cos \pi \zeta \sin^2 \pi x (h - k) = F_1^0 + \varphi.$$

Die gleiche Korrektur φ ist für alle übrigen Lagen aus G anzubringen. Für G_+ und G_- gilt entsprechend

$$\begin{aligned} \varphi_+ &= -4f_{ca} \cos \pi \zeta \cdot \sin^2 \pi x (2h + k), \\ \varphi_- &= -4f_{ca} \cos \pi \zeta \cdot \sin^2 \pi x (h + 2k). \end{aligned}$$

Die Summation [Gl. (2)] ergibt dann

$$\begin{aligned} \overline{FF}_{2m}^* &= \left| \frac{1}{2} (F_1^0 + F_{\bar{1}}^0) + \frac{1}{3} (\varphi + \varphi_+ + \varphi_-) \right|^2 + \frac{1}{4} |F_1^0 - F_{\bar{1}}^0|^2 \lambda_1^{2m} + \omega \lambda_2^{2m} \\ \overline{FF}_{2m+1}^* &= \operatorname{Re} \left[\frac{1}{2} (F_1^0 + F_{\bar{1}}^0) + \frac{1}{3} (\varphi + \varphi_+ + \varphi_-) \right]^2 \\ &\quad - \frac{1}{4} \operatorname{Re} (F_1^0 - F_{\bar{1}}^0)^2 \lambda_1^{2m+1} + \omega \lambda_2^{2m+1} \end{aligned} \quad (10')$$

mit

$$\omega = \frac{1}{9} [(\varphi - \varphi_+)^2 + (\varphi_+ - \varphi_-)^2 + (\varphi_- - \varphi)^2].$$

Die Intensität ist

$$\begin{aligned} I(h, k, \zeta) &\sim \{ |F_1^0 + F_{\bar{1}}^0 + \frac{2}{3} (\varphi + \varphi_+ + \varphi_-)|^2 + \cos 2\pi \zeta \cdot \operatorname{Re} [F_1^0 + F_{\bar{1}}^0 \\ &\quad + \frac{2}{3} (\varphi + \varphi_+ + \varphi_-)]^2 \} \cdot \frac{\sin^2 \pi \zeta N}{\sin^2 2\pi \zeta} \\ &\quad + \frac{N}{4} \frac{[|F_1^0 - F_{\bar{1}}^0|^2 (1 + \lambda_1^2) - 2 \operatorname{Re} (F_1^0 - F_{\bar{1}}^0)^2 \cdot \lambda_1 \cos 2\pi \zeta] (1 - \lambda_1^2)}{1 - 2 \lambda_1^2 \cos 4\pi \zeta + \lambda_1^4} \\ &\quad + N \cdot \omega \frac{1 - \lambda_2^2}{1 - 2 \lambda_2 \cos 2\pi \zeta + \lambda_2^2}. \end{aligned} \quad (11')$$

Für $x = 0$ geht Gl. (11') in Gl. (11) im Falle $s = 1$ über. Eine Erhöhung von ω über den durch Gl. (10') gegebenen Wert wäre durch Deformation des CO_3 -Teilgitters zu erreichen.

Verfeinerung der gemittelten Struktur

Die beobachteten Strukturfaktoren $h, h - 3n, l$ entsprechen nach den Gleichungen (11) bzw. (11a) einer „gemittelten Strukturzelle“ (a_0, c_0). Für die O(2) muß hier (wegen $F_1 \neq F_{\bar{1}}$) die allgemeine Punkt-

Tabelle 3. *Parameter der gemittelten Struktur, ohne Deformation (kursiv: mit Deformation) des Ca-Teilgitters.*

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	β_{11}
Ca	0	0	0	0,0358 ± 30
$(\frac{2}{3}Ca)$	0,0135 ± 30	-0,0135	0	0,0193 ± 30
$(\frac{1}{3}Ca)$	0	0	0	0,0767 ± 170
C	0,3134	0,3806	0,125	-0,0
	0,3138	0,3780	0,125	-0,0
O(1)	0,2911 ± 100	0,5255 ± 85	0,125	0,336 ± 20
	0,2914 ± 120	0,5253 ± 90	0,125	0,309 ± 19
O(2)	0,3245 ± 100	0,3081 ± 100	0,0548 ± 13	0,0116 ± 70
	0,3250 ± 140	0,3044 ± 100	0,0550 ± 15	0,0121 ± 70

lage (*l*) der Raumgruppe $P6_3/mmc$ angenommen werden, die statistisch zu einem Sechstel besetzt ist, für O(1) und C entsprechend (*j*) und für Ca die vollbesetzte Punktlage (*a*).

Unter dieser Voraussetzung erfolgte die Verfeinerung mit Hilfe des (etwas modifizierten) ORFLS, FORTRAN crystallographic least-squares program von BUSING, MARTIN und LEVY auf der Großrechenanlage IBM 7090 des Rheinisch-Westfälischen Instituts für Instrumentelle Mathematik, Bonn. Die Atomformfaktoren für Ca^{2+} , C^+ und O^- wurden aus den „International tables for x-ray crystallography“ entnommen bzw. interpoliert. Wegen teilweiser starker Korrelationen (teilweise bis $> 0,99$) innerhalb der Parametersätze einzelner Atome wurden in jedem Verfeinerungszyklus die errechneten Korrekturen mit einem „Dämpfungsfaktor“ $D < 1$ multipliziert („Verfeinerung in kleinen Schritten“) und extrem korrelierte Parameter in getrennten Zyklen variiert. Falls nötig, wurden indefinit gewordene Temperaturfaktor-Formen $\left| \sum_{i,j} h_i h_j \beta_{ij} \right|$ durch automatisches Nullsetzen negativer β_{ii} und möglichst geringe Änderung der β_{ij} mit $i \neq j$ korrigiert. Die Lage des C-Atoms wurde nach jedem Zyklus als Schwerpunkt der drei O-Positionen bestimmt. Für die Reflexe $h, k, 4n$ und $h, k, 4n + 2$ wurden wegen des zu erwartenden unterschiedlichen Einflusses der Fehlordnung [Gl. (11)] getrennte Skalenfaktoren verfeinert, für $l = 4n + 2$ ergab sich ein um 7 bis 8% höherer Wert.

bezogen auf die große Zelle $a = 7,15$; $c = 16,96 \text{ \AA}$

(Standardabweichungen in Einheiten der letzten angegebenen Stelle)

β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
0,0358	$0,00126 \pm 20$	0,0179	0	0
0,0193	$0,00158 \pm 30$	0,0096	0	0
0,0767	$0,00058 \pm 90$	0,0383	0	0
0,202 \pm 80	-0,0	0,0	0	0
0,198 \pm 90	-0,0	0,0	0	0
0,200 \pm 9	$0,0079 \pm 40$	$0,259 \pm 10$	0	0
0,203 \pm 14	$0,0074 \pm 30$	$0,250 \pm 9$	0	0
0,073 \pm 14	$0,0071 \pm 20$	$-0,013 \pm 13$	$-0,008 \pm 7$	$0,005 \pm 7$
0,072 \pm 15	$0,0070 \pm 16$	$-0,010 \pm 15$	$-0,009 \pm 7$	$0,001 \pm 8$

Mit Einschluß der nicht beobachteten Reflexe wurde $R = 0,115$ erreicht. Tabelle 2 enthält die berechneten und gemessenen Struktur-faktoren, Tabelle 3 die unter Verwendung individueller Gewichte erhaltenen Parameter. Die aus der inversen Matrix berechneten Standardfehler $\sigma_i = \sqrt{c_{ii}}$ (vgl. CRUICKSHANK, 1965) sind im Zusammenhang mit den extremen Korrelationen z.T. ungewöhnlich hoch. Die Fehlerangaben der Tabelle 3 basieren daher auf der direkten Matrix ($\sigma_i = 1/\sqrt{c_{ii}}$); im wesentlichen die gleichen Werte wurden aus der Änderung der Summe der Fehlerquadrate $\Delta_i = [\sum w(F_o - |F_c|)^2]_i - [\sum w(F_o - |F_c|)^2]_{\min}$ bei Änderung des Parameters i um δ_i nach der Formel $\sigma_i = \delta_i/\sqrt{\Delta_i}$ erhalten.

Die Verfeinerung der Ortsparameter des Kohlenstoffs ergibt bei fast unverändertem R eine Verschiebung um $0,2 \text{ \AA}$ aus dem Schwerpunkt in Richtung auf die Verbindungslinie der beiden O(2) (vgl. Patterson-Synthese, Fig. 5), die jedoch wegen ihres enormen Standardfehlers nicht berücksichtigt wurde.

Eine getrennte Variation der beiden O(2)-Lagen führt innerhalb der Fehlergrenzen auf gleiche x - und y -Werte; dies unterstützt die Annahme (vgl. S. 192), daß diese Sauerstoffatome „senkrecht übereinander“ liegen.

Bei einer Deformation des Ca-Teilgitters [vgl. Fig. 10 und Gl. (11a)], d.h. Variation der $x(=\bar{y})$ -Parameter für zwei von drei Ca-Atomen, ergeben sich, wie Tab. 3 und 2 zeigen, nur geringe Änderungen der Parameter und Struktur-faktoren, sowie $R = 0,113$.

Verfeinerung der Netzstruktur

Als Alternative für die durch Fig. 8a und Gl. (4) definierte Netzstruktur (Vorschlag *A*) muß auch die von BRADLEY, GRAF und ROTH (1966) sowie NEWNHAM, REDMAN und SANTORO (1963) für Seltenerdborate vorgeschlagene Lagenkombination *B* der CO₃- (bzw. BO₃-) Gruppen $x, y; y-x, \bar{x}; \bar{y}, x-y$ diskutiert werden. Zur Entscheidung zwischen beiden Vorschlägen wurden die sehr schwachen Intensitäten der Stab-Maxima in $h, k, 2n + 1$ (mit $h-k \neq 3m$) visuell aus Dreh- und Weissenberg-Aufnahmen geschätzt und mit ihnen eine „least-squares“-Verfeinerung durchgeführt. Nach Gl. (19) war hierbei die Summe $\Sigma (\sqrt{2} F_0 - \sqrt{|F_1|^2 + |F_{\bar{1}}|^2})^2$ zu minimalisieren, die jedoch durch $\Sigma [(F_0 - |F_1|)^2 + (F_0 - |F_{\bar{1}}|)^2]$ approximiert wurde. Dabei wurde von den Parameterwerten der Tab. 3 (ohne Deformation des Ca-Teilgitters) ausgegangen; variiert wurden lediglich die Temperaturfaktoren β_{ik} und der Skalenfaktor. Als minimale Diskrepanzfaktoren wurden so 0,374 für Vorschlag *A* und 0,388 für Vorschlag *B* erreicht. Diese hohen *R*-Werte sind einerseits durch die geringe Genauigkeit der Intensitätsschätzung, andererseits durch die noch unzureichende Näherungs-Behandlung der Fehlordnung in Gl. (19) bedingt.

Eine Entscheidung zwischen den Vorschlägen *A* und *B* ist auf Grund obiger Rechnungen noch nicht möglich; jedoch spricht die kristallchemisch wenig wahrscheinliche Sauerstoffkoordination — Koordinationszahl 12 für ein Drittel, Koordinationszahl 6 für zwei Drittel — der großen Kationen *gegen* Vorschlag *B*.

C. Ergebnisse und Diskussion

Die Struktur des Vaterits erweist sich als eine fehlgeordnete Packungsfolge von CaCO₃-Schichten (abgesehen von geringen Deformationen) trigonaler Symmetrie gemäß Fig. 8a. Als angestrebter Ordnungszustand ergibt sich bei vereinfachter Betrachtung ein Zweischiebtrhythmus *AA'*... neben einem Vierschiebtrhythmus *AA'BB'*...; dabei geht *A'* aus *A* durch eine Spiegelebene parallel (11 $\bar{2}$ 0) hervor; die Teilfolgen *ABAB*... und *A'B'A'B'*... entsprechen dem Prinzip der hexagonalen dichtesten Kugelpackung. Eine solche Anordnung ist niedersymmetrisch; durch Störungen der Packungsfolge wird die hexagonale Symmetrie statistisch wiederhergestellt. Offenbar ist diese Wiederherstellung der Symmetrie nicht immer vollständig; hierauf deutet die gelegentliche optische Zweiachsigkeit des Vaterits (vgl. I; die Achsenebene fällt mit der Richtung einer Gleitspiegelebene zusammen).

Ein (rhomboedrischer?) Packungsrhythmus $AA'BB'CC'$... könnte in den auf S. 190 erwähnten Sechsschichtbereichen vorliegen.

Fehlordnungs- und Korngrößeneffekte bedingen offenbar die unterschiedlichen Reflexschärfen und -intensitäten verschiedener Präparate (vgl. S. 184). Hier dürfte der Einbau von Lösungsgenossen-Ionen (z. B. CNS' in γ 50'') oder auch Wassermolekeln „falsche“ Lagen von CO_3 -Gruppen begünstigen und damit die im Prinzip der Vateritstruktur begründete Fehlordnung verstärken. Weitere Zusammenhänge der eindimensionalen Fehlordnung und sonstiger Gitterfehler mit dem somatoiden Kristallwachstum des Vaterits (vgl. I und MEYER, 1966a) sind an anderer Stelle zu diskutieren.

Auch die — schon in der Patterson-Funktion (Fig. 5) zum Ausdruck kommende — starke Anisotropie der Temperaturfaktoren β_{ik} sowie ihre hohen Absolutwerte [formal entsprechend mittleren quadratischen Elongationen u von 0,1 bis 0,3 Å für Ca, 0 bis 0,7 Å für C; 0,3 bis 0,9 Å für O(1); 0,2 bis 0,4 Å für O(2); vgl. Tab. 3] sprechen für Fehlordnungseinflüsse. Für das Sauerstoffatom O(1) ergibt sich ein maximales $u \approx 1$ Å etwa senkrecht zur Ebene der CO_3 -Gruppe; wie groß hier die jeweiligen Anteile einer Drehschwingung um die Achse O(2)—O(2) und einer statistischen Besetzung z. B. der Lagen $\bar{1}$ und $\bar{2}$ sind, ist

Tabelle 4. Atomabstände und Bindungswinkel im Vaterit
(ohne Deformation des Ca-Teilgitters) (vgl. Fig. 11)

O(1) —O(2)a	2,06 ± 0,10 Å	O(1) —O(2)b	3,33	} ± 0,1 Å
O(2)a—O(2)a'	2,38 ± 0,04	—O(2)c	2,91	
Ca —O(1)	2,30	O(2)a—O(2)f	2,94	
—O(2)a	2,70	—O(2)e	3,00	
—O(2)b	2,54	O(2)b—O(2)e	3,22	
—O(2)c	2,45	O(2)c—O(2)f	3,06	
		O(2)a—O(2)b	4,34	
		—O(2)c	4,19	
		O(2)b—O(2)c	3,93	
		—O(2)f	4,98	
		O(2)a—O(1)—O(2)a' = 70,6	± 2,5°	
		O(1) —Ca —O(2)a = 48,1	} ± 2,5° (je zweimal in Fig. 11)	
		O(1) —Ca —O(2)b = 89,0		
		O(1) —Ca —O(2)c = 75,5		
		O(2)a—Ca —O(2)e = 67,7		
		O(2)a—Ca —O(2)f = 69,3		
		O(2)b—Ca —O(2)e = 78,7	} ± 2,5° (je einmal in Fig. 11)	
		O(2)c—Ca —O(2)f = 77,6		

unbekannt; nähere Untersuchungen bei höheren und tieferen Temperaturen werden vorbereitet.

In Tab. 4 sind die wichtigsten Atomabstände und Bindungswinkel (für Ca in 000) angegeben. Innerhalb der CO_3 -Gruppe ist der Abstand $\text{O}(1)\text{—O}(2)$ im Vergleich zum Calcit ($2,22 \text{ \AA}$, vgl. CHESIN, HAMILTON und POST, 1965) erheblich verkürzt; $\text{O}(2)\text{—O}(2)$ ist signifikant verlängert, entsprechend einer verstärkten Wechselwirkung mit den benachbarten Ca^{2+} -Ionen. Verschiebt man das C-Atom um $0,14 \text{ \AA}$ aus dem Schwerpunkt in Richtung der Verbindungslinie $\text{O}(2)\text{—O}(2)$, so

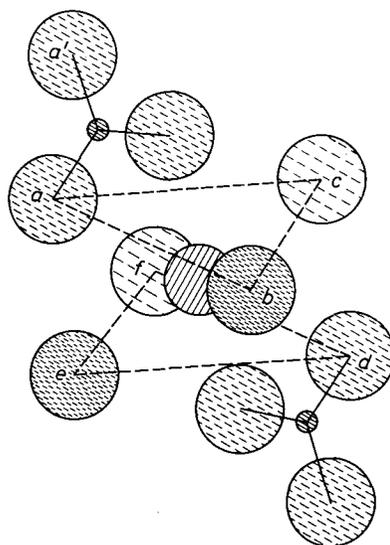


Fig. 11. Sauerstoffkoordination des Calciums in $[000]$ der Fig. 9a: Acht Nachbaratome, die sechs verschiedenen CO_3 -Gruppen angehören und einen verzerrten Würfel bilden (Buchstaben vgl. Tab. 4)

ergeben sich (allerdings unter Vergrößerung des Winkels $\text{O}(2)\text{—C—O}(2)$ auf 141°) als Entfernungen zu den drei O-Atomen jeweils $1,26 \text{ \AA}$ ($1,29 \text{ \AA}$ im Calcit). Der Abstand $\text{Ca—O}(1)$ ist kleiner als die Summe der Ionenradien ($2,38 \text{ \AA}$); bei Berücksichtigung einer Deformation des Ca-Teilgitters (Tab. 3) wird die Diskrepanz vermindert. Eine Verkürzung entsprechender Metall-Sauerstoff-Abstände fanden auch ZEMANN (1957) am Li_2CO_3 (maximal $0,09 \text{ \AA}$) sowie GATTOW und ZEMANN (1958) am Azurit (maximal $\sim 0,18 \text{ \AA}$). Das Koordinationspolyeder des Calciums ist ein Würfel, der nach Fig. 9a und b in fünffach verschiedener Weise verzerrt sein kann. Eine dieser Koordinationen ist in Fig. 11

wiedergegeben, die zugehörigen Bindungsabstände und Winkel in Tab. 4. Nach Mittelung über alle fünf möglichen Koordinationen ergeben sich je sechs „Bindungswinkel“ O(1)—Ca—O(2) von $68,2^\circ$ und O(2)—Ca—O(2) von $72,35^\circ$, im Mittel $70,28^\circ$; im idealen Würfel beträgt der Winkel $70,53^\circ$.

Mit der Aragonitstruktur hat der Vaterit die Herleitung vom NiAs-Typ gemeinsam, allerdings bei Vertauschung von Kationen- und Anionenlagen. Auffällig ist der sperrige Bau des Vaterits, der trotz höherer Koordinationszahl des Calciums eine geringere Dichte als beim Calcit (Koordinationszahl 6) und offenbar auch die geringe Stabilität bedingt. Ist die Vateritstruktur somit bei den Carbonaten auf das instabile Calciumsalz beschränkt, so wird sie bei den Boraten des Yttriums und der Seltenen Erden anscheinend durch die stärkeren Metall-Sauerstoff-Bindungen und vor allem die größere Deformierbarkeit der BO_3^{3-} -Ionen stabilisiert und erscheint daher (bei Normaldruck, vgl. aber MEYER, 1966*b*) vom SmBO_3 bis zum LuBO_3 (LEVIN, ROTH und MARTIN, 1961; BRADLEY, GRAF und ROTH, 1966). Auch bei den Seltenerdboraten ist neben dem Vorschlag von BRADLEY *et al.* (1966) die hier (Fig. 8*a*) vorgeschlagene Schichtstruktur zu diskutieren.

D. Zu den Strukturen der Bastnäsit-Vaterit-Reihe

Wie McCONNELL (1960), MEYER (1959) und SEMENOW (1959) zeigten, ist Vaterit das Endglied der Reihe der Seltenerd-Calcium-Fluorid-Carbonate (DONNAY und DONNAY, 1953) Bastnäsit = RFeCO_3 (B), Parisit = $2\text{RFeCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ (P), Röntgenit = $3\text{RFeCO}_3 \cdot 2\text{CaCO}_3$ (R), Synchisit = $\text{RFeCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ (S); (R: Gemisch von La, Y und Seltenen Erden, z. B. Ce, La, Y, Nd, Sm und Gd in einem untersuchten Parisitkristall von Narsarsuk, Grönland). Hinzu kommt nach SEMENOW noch ein kryptokristallines und hexagonal indizierbares „Mineral X“, dem auf Grund der Gitterkonstanten und Brechungsindices die Zusammensetzung $2\text{RFeCO}_3 \cdot 3\text{CaCO}_3$ zugeschrieben wird (vgl. DONNAY und DONNAY, 1961).

Die Strukturen dieser Minerale sind als Wechsellagerungen von „Bastnäsit“- und „Vaterit“-Schichten aufzufassen. Im Gegensatz zur Vateritstruktur, in der aufeinanderfolgende CO_3 -Schichten durch eine Gleitspiegelebene (bzw. Schraubenachse) versetzt sind („Sprung“), werden die O(2) im Bastnäsit (OFTEDAL, 1931; DONNAY und DONNAY, 1953) stets mit gleichen x - und y -Werten wiederholt („Nicht-Sprung“), dadurch ergibt sich als Koordinationspolyeder eines Seltenerdatoms durch die O(2) ein trigonales Prisma. Nimmt man an, daß in der

weitere Verdreifachung der c -Periode bei P , R und S (DONNAY und DONNAY, 1953) bzw. Verdoppelung bei B und V resultiert dann aus der Einstellung der C- und O(1)-Atome. Die geforderte Zehn-Schichten-Pseudoperiode des „Mineral X“ wird vermutlich durch Fehlordnung gestört. Fehlgeordnete Kristalle fanden DONNAY und DONNAY (1953) ferner beim Parisit, der ebenfalls eine besonders lange c -Periode besitzt.

Der Verfasser dankt Herrn Prof. Dr. A. NEUHAUS für die Förderung der vorhergehenden (I) und dieser Arbeit, Herrn Prof. Dr. H. JAGODZINSKI für wertvolle Diskussionen, Fräulein W. SÜHRING und Herrn R. WEGMANN für technische Mithilfe sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft für eine Sachbeihilfe.

Literatur

- G. ALLEGRA (1964), The calculation of the intensity of x-rays diffracted by monodimensionally disordered structures. *Acta Crystallogr.* **17**, 579–586.
- W. F. BRADLEY, D. L. GRAF and R. S. ROTH (1966), The vaterite-type ABO_3 rare-earth borates. *Acta Crystallogr.* **20**, 283–287.
- C. W. BUNN (1945), *Chemical crystallography*. Oxford. S. 285.
- H. CHESSIN, W. C. HAMILTON and B. POST (1965), Position and thermal parameters of oxygen atoms in calcite. *Acta Crystallogr.* **18**, 689–693.
- D. W. J. CRUICKSHANK (1965) in: J. S. ROLLETT, ed., *Computing methods in crystallography*, Pergamon Press, Kap. 14.
- G. DONNAY and J. D. H. DONNAY (1953), The crystallography of bastnaesite, parisite, roentgenite and synchisite. *Amer. Mineralogist* **38**, 932–963.
- J. D. H. DONNAY et G. DONNAY (1961), Propriétés optiques de la série bastnaesite-vatérite. *Bull. Soc. franç. Minér. Cristallogr.* **84**, 25–29.
- J. D. H. DONNAY and G. DONNAY (1967), Form birefringence in fibers of vaterite, μ - $CaCO_3$. *Carnegie Institution, Year Book* **65**, 300–302.
- O. W. FLÖRKE und H. SAALFELD (1955), Ein Verfahren zur Herstellung texturfreier Röntgen-Pulverpräparate. *Z. Kristallogr.* **106**, 460–466.
- G. GATTOW und J. ZEMANN (1958), Neubestimmung der Kristallstruktur von Azurit, $Cu_3(OH)_2(CO_3)_2$. *Acta Crystallogr.* **11**, 866–872.
- F. HALLA, H. JAGODZINSKI and W. R. RUSTON (1953), One-dimensional disorder in dodecahydrotriphenylene, $C_{18}H_{24}$. *Acta Crystallogr.* **6**, 478–486.
- S. B. HENDRICKS and E. TELLER (1942), X-ray interference in partially ordered layer lattices. *J. Chem. Physics* **10**, 147–167.
- H. JAGODZINSKI (1954), Der Symmetrieeinfluß auf den allgemeinen Lösungsansatz eindimensionaler Fehlordnungsprobleme. *Acta Crystallogr.* **7**, 17–25.
- E. A. JUMPETZ (1962), Die quantitative röntgenographische Gemenge-Analyse mit monochromatisierter Reflexion. *Freiberger Forschungshefte*, Berlin, C 121.
- J. KAKINOKI and Y. KOMURA (1952, 1954), Intensity of x-ray diffraction by a one-dimensionally disordered crystal. *J. Physic. Soc. Japan* **7**, 30–35; **9**, 169–183.

- S. KAMHI (1963), On the structure of vaterite, CaCO_3 . *Acta Crystallogr.* **16**, 770–772.
- E. M. LEVIN, R. S. ROTH and J. B. MARTIN (1961), Polymorphism of ABO_3 type rare earth borates. *Amer. Mineralogist* **46**, 1030–1055.
- F. LIPPMANN (1960), Versuche zur Aufklärung der Bildungsbedingungen von Calcit und Aragonit. *Fortschr. Min.* **38**, 156–161.
- J. D. C. McCONNELL (1960), Vaterite from Ballycraigy, Larne, Northern Ireland. *Mineral. Mag.* **32**, 535–545.
- H. J. MEYER (1959), Über Vaterit und seine Struktur, Vortrag auf der 37. Jahrestagung der Deutschen Mineralog. Gesellschaft. *Fortschr. Min.* **38** (1960) 186–187; *Angew. Chem.* **71**, 678–679.
- H. J. MEYER (1963), Die Kristallstruktur des Vaterits. *Fortschr. Min.* **41**, 158.
- H. J. MEYER (1966*a*), Zum Problem der „polymorphen“ Fällung von Calciumcarbonat. *Chemie-Ingenieur-Technik* **38**, 1101.
- H. J. MEYER (1966*b*), Hochdruckverhalten von Seltenerdboraten. Vortrag auf der 44. Jahrestagung der Deutschen Mineralog. Gesellschaft.
- R. E. NEWHAM, M. J. REDMAN and R. P. SANTORO (1963), Crystal structure of yttrium and other rare-earth borates. *J. Amer. Ceram. Soc.* **46**, 253–256.
- I. OFTEDAL (1931), Über Parisit, Synchronit und Kordylit. *Z. Kristallogr.* **79**, 437–464.
- S. v. OLSHAUSEN (1924), Strukturuntersuchungen nach der Debye-Scherrer-Methode. *Z. Kristallogr.* **61**, 463–514.
- E. I. SEMENOW (1959), [Über ein neues mögliches Fluoridcarbonat der Seltenen Erden]. *Akad. Nauk. SSSR, Inst. mineralogii, geokhimii i kristalloghimii redkikh elementov, Trudy* **2**, 181–186 [russ.].
- R. WEGMANN (1966), Über die Fällungskristallisation der Modifikationen des Calciumcarbonats und ihre morphologische Ausbildung, Diplomarbeit Bonn.
- A. J. C. WILSON (1942), Imperfections in the structure of cobalt, II. Mathematical treatment of proposed structure. *Proc. Roy. Soc. [London]* **A 180**, 277–285.
- J. ZEMANN (1957), Die Kristallstruktur von Li_2CO_3 . *Acta Crystallogr.* **10**, 664–666.