

## Zur Kristallstruktur von Bastnäsit, (Ce, La- -)FCO<sub>3</sub>.

Von

Ivar Oftedal.

Mit 1 Textfigur.

In einer früheren Arbeit<sup>1)</sup> wurde für den Bastnäsit die folgende Kristallstruktur vorgeschlagen:

Hexagonale Elementarzelle mit den Dimensionen

$$c = 4,859 (\pm 0,004) \text{ \AA}, \quad a = 7,094 (\pm 0,007) \text{ \AA}, \quad c/a = 0,685.$$

Diese Zelle enthält 3 Moleküle  $RF\text{CO}_3$ . Raumgruppe  $D_{3h}^3$  · Punktlagen<sup>2)</sup>:

3 *R* in 3-zähliger Lage (*f*) mit *u* gleich (oder sehr nahe gleich)  $\frac{1}{3}$ ;

9 *O* in 6-zähliger Lage (*i*) mit  $u \sim \frac{2}{3}$ ,  $v \sim \frac{3}{10}$ ;

und 3-zähliger Lage (*g*) mit  $u \sim \frac{1}{2}$ ;

3 *C* in 3-zähliger Lage (*g*) mit  $u \sim \frac{2}{3}$ ;

3 *F* in 2-zähliger Lage (*c*) und 1-zähliger Lage (*a*).

Es wurden Pulveraufnahmen und eine Laueaufnahme benutzt. Nur die *R*-Lagen konnten aus den Röntgendaten direkt bestimmt werden. Für die Unterbringung der übrigen Ionen mußten verschiedene Annahmen gemacht werden. Trotzdem mußte die Struktur als in der Hauptsache richtig angesehen werden. Wegen Einzelheiten muß auf die frühere Arbeit verwiesen werden. Die Struktur besteht aus einander kongruenten *RF*-Schichten, welche mit *CO*<sub>3</sub>-Schichten abwechseln. Die Ebenen der *CO*<sub>3</sub>-Gruppen sind senkrecht zu den Schichten. (Siehe die Figur in der früheren Arbeit.)

Da die oben angegebene Zelle nicht einwandfrei als die wahre Elementarzelle angesehen werden konnte, war eine erneute Prüfung der Struktur erwünscht. Als ich 1930 in The Mineralogical Laboratory, Cambridge (England) arbeitete, konnte eine solche Prüfung vorgenommen werden. An Material aus der gleichen Lokalität wie früher (W. Cheyenne Cañon, Colorado) wurden einige gute Schaukelaufnahmen

1) I. Oftedal, Über die Kristallstruktur von Bastnäsit, Z. Krist. **72**, 239ff. 1929. 2) R. W. G. Wyckoff, »The Analytical Expression usw.«, Washington 1922.

hergestellt. Als Strahlungsquelle diente eine Shearer-Röhre mit Kupferantikathode. Im übrigen wurde ein von Herrn J. D. Bernal konstruiertes und von der Firma W. G. Pye & Co. in Cambridge ausgeführtes »Universal X-Ray Photo-goniometer«<sup>1)</sup> benutzt. Der Radius der zylindrischen Kamera betrug 3,0 cm. Es wurden die folgenden Aufnahmen gemacht, alle mit Schaukelung über 15°: Schaukelung um die *c*-Achse, *a*-Achse und die Achse senkrecht zu beiden — je eine Aufnahme; ferner zwei Aufnahmen zur Beobachtung der Ordnungen von 0001. Es wurde somit keine Vollständigkeit beabsichtigt. Wie wir sehen werden, wäre übrigens in diesem Falle eine solche Vollständigkeit ziemlich zwecklos, indem die Schaukelaufnahmen überhaupt nur äußerst wenige neue Daten enthalten.

Aus den Schaukelaufnahmen ergeben sich die folgenden Identitätsabstände:

$$\begin{aligned} & c\text{-Achse } 9,7 \text{ \AA}, \quad a\text{-Achse } 7,1 \text{ \AA}, \\ & \text{Achse senkrecht zu } c \text{ und } a \text{ } 12,3 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

Die früher gegebene *c*-Achse (und somit der Inhalt der Zelle) ist somit zu verdoppeln. Mit Benutzung der genaueren Werte erhält man für die neue Elementarzelle

$$c = 9,718 (\pm 0,008) \text{ \AA}, \quad a = 7,094 (\pm 0,007) \text{ \AA}, \quad c/a = 1,370.$$

Diese Zelle muß also 6 Moleküle *RFCO*<sub>3</sub> enthalten. Die folgende Tabelle zeigt die aus der *c*-Schaukelaufnahme gewonnenen Daten. Die Tabelle enthält alle Indizes, welche mit Sicherheit in das Gebiet der Aufnahme fallen. Die Intensitätsangaben sind nur ganz grobe Schätzungen. Die *hkl* sind abgekürzte hexagonale Indizes — *hkl* anstatt *hk* ( $\div (h+k)$ )*l*. Für die ungeraden Ordnungen der Basis liegen wahrscheinlich wirkliche Auslöschungen vor, denn diese Reihe war sehr gut beobachtbar. Ob auch andere gesetzmäßige Auslöschungen vorkommen, läßt sich aber nicht sagen. In der Tabelle sind sowohl die *h0l* als die *hhl* abwesend, falls *l* ungerade ist; man sieht jedoch sofort, daß diese Auslöschungen sehr wohl nur scheinbar sein können. In der ganzen Aufnahme wurden Indizes mit *l* ungerade überhaupt nur zweimal einwandfrei beobachtet. Dies bedeutet offenbar, daß die Mehrzahl der vorkommenden Interferenzen dieser Art so schwach sind, daß sie keine sichtbaren Schwärzungen verursachen konnten. Es ist selbstverständlich, daß die einzelnen *hkl* mit *l* ungerade für die Strukturbestimmung ganz nutzlos sind. Andererseits folgt aus der fast vollständigen Abwesenheit derselben, daß

1) J. D. Bernal, J. Scient. Instr. 4. 1927; 5. 1928; 6. 1929.

die früher benutzte Zelle mit der halben  $c$ -Achse eine sehr angenäherte Beschreibung der Struktur gestatten muß, daß also die obere und die untere Hälfte der neuen Elementarzelle nur sehr wenig voneinander verschieden sein können. Dies deutet darauf hin, daß die früher vorgeschlagene Struktur sehr nahe richtig ist.

$hkl$	Int.	$hkl$	Int.	$hkl$	Int.	$hkl$	Int.	$hkl$	Int.
				112	m			114	st
200	—	201	—	202	—			204	—
		211	ss	212	—	213	—	214	—
								224	st
								304	st
310	—	311	sss?	312	—	313	—	314	sss
320	—	321	—	322	—	323	ss	324	ss
330	st	331	—	332	st				
								404	—
410	st	411	—	412	st	413	—	414	st
								424	ss
430	ss	431	—	432	—				
						443	—	444	st
		501	—	502	ss	503	—	504	ss
510	—					513	sss?	514	ss
520	st	521	—	522	st	523	—	524	st
				532	ss	533	—	534	—
600	st	601	—	602	st				
610	ss	611	—	612	s	613	—	614	—
620	ss								
						703	—		
710	st	711	—	712	st				

Für die Ordnungen der Basis ergeben die übrigen Aufnahmen:

001	—	003	—	005	—
002	sst	004	sst	006	st

Aus der Tabelle sieht man, daß die Pseudozelle mit 1 Molekül  $RF\text{CO}_3$  sehr hervortritt. Sämtliche starken Flecke haben nämlich Indizes von der Form  $h \div k$  gleich 0 oder durch 3 teilbar,  $l$  gerade. Andererseits sind sämtliche Indizes dieser Art durch starke Flecke vertreten. Hieraus folgt schon die früher gegebene Anordnung der  $R$ . Da außerdem sämtliche Indizes anderer Form, sogar für die höchsten Glanzwinkel (Ordnungen), nur durch sehr schwache Flecke vertreten sind, müssen für die  $R$  die »Ideallagen« dieser Pseudozelle sehr nahe erfüllt sein, in der Tat so nahe, daß eine Bestimmung der etwaigen Abweichungen auf Grund der Aufnahmen erfolglos sein wird. Wir dürfen daher annehmen, daß

diese Ideallagen exakt erfüllt sind. In der neuen Elementarzelle können sie z. B. folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$6 R \text{ in } 000; 00\frac{1}{2}; \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, 0; \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}.$$

Eine solche Anordnung ist in vielen hexagonalen Raumgruppen möglich. Zur Beschränkung der Anzahl von Möglichkeiten haben wir erstens die volle hexagonale Symmetrie der Laueaufnahme<sup>1)</sup>. Wir nehmen diese hohe Symmetrie als feststehend an, obwohl sehr kleine nicht beobachtbare Abweichungen noch möglich sind. Ferner dürfen wir nach obigem die Abwesenheit der ungeraden Ordnungen von 001 als festgestellt ansehen. Von Indizes der Formen  $h0l$  und  $hhl$  können für  $l$  ungerade eine oder beide Arten abwesend sein. Schließlich haben wir die Tatsache, daß der Bastnäsit sehr starke piezoelektrische Eigenschaften aufweist; dies wurde auf meine Veranlassung von Herrn Dr. W. A. Wooster in Cambridge festgestellt. Der Bastnäsit gehört also zu einer Kristallklasse, welche polare Richtungen aufweist. Es kommen hiernach die folgenden Kristallklassen in Betracht:  $D_{3h}$ ,  $C_{6v}$  und  $D_6$ . Falls nur die ungeraden Ordnungen der Basis abwesend sind, ist  $D_6^6$  die einzig mögliche Raumgruppe. Falls die  $h0l$  mit  $l$  ungerade abwesend sind, sind die möglichen Raumgruppen  $D_{3h}^2$  und  $C_{6v}^3$ . Falls die  $hhl$  mit  $l$  ungerade abwesend sind, sind  $D_{3h}^4$  und  $C_{3v}^4$  möglich. Falls schließlich die beiden Bedingungen gleichzeitig erfüllt sind, ist  $C_{6v}^2$  die einzig mögliche Raumgruppe. In allen diesen Raumgruppen ist die obige Anordnung der  $R$  möglich. Wie wir aber gesehen haben, müssen wir vermuten, daß die beiden Hälften (die obere und die untere) der neuen Elementarzelle auch im Hinblick auf die übrigen Ionen sehr ähnlich sind. Die Zelle soll z. B. 18  $O$  enthalten, und wir müssen annehmen, daß eine wesentlich verschiedene Anordnung derselben in den beiden Hälften deutlich bemerkbar sein würde. Wir wollen also annehmen, daß die Mehrzahl der  $O$  in den beiden Hälften ähnliche Lagen einnehmen. Da hierbei die Verwendung von 12-zähligen Lagen kaum vermieden werden kann, wollen wir dieselben so wählen, daß die Anordnungen derselben in der oberen und der unteren Hälfte der Zelle identisch gemacht werden können. Auf ein strenges Vorgehen müssen wir hier verzichten. Wir benutzen die Ergebnisse der früheren Arbeit<sup>2)</sup> betreffs der allgemeinen Verteilung und Orientierung der  $CO_3$ -Gruppen. Die 12-zähligen Lagen müssen sich hiernach auf 4 Ebenen senkrecht zur  $c$ -Achse verteilen, und zwar kommen im Idealfall besonders Lagen der folgenden Art in Betracht:

1) Oftedal, l. c. 242.      2) Oftedal, l. c. 243f.

$$\begin{array}{lll}
 u u v; & 0 \bar{u} v; & \bar{u} 0 v; \\
 u u \bar{v}; & 0 \bar{u} \bar{v}; & \bar{u} 0 \bar{v}; \\
 u, u, \frac{1}{2} - v; & 0, \bar{u}, \frac{1}{2} - v; & \bar{u}, 0, \frac{1}{2} - v; \\
 u, u, v + \frac{1}{2}; & 0, \bar{u}, v + \frac{1}{2}; & \bar{u}, 0, v + \frac{1}{2}.
 \end{array}$$

Von den oben aufgezählten Raumgruppen gestattet nur  $D_{3h}^4$  solche Lagen, und zwar durch Spezialisierung der 12-zähligen Lagen ( $i^1$ ).  $D_{3h}^4$  ist somit wahrscheinlich die Raumgruppe des Bastnäsites. Es ist natürlich möglich, daß diese 12-zähligen Lagen in der allgemeinen Form ( $xyz$  usw.) zu benutzen sind; es ist jedoch nach obigem zu vermuten,

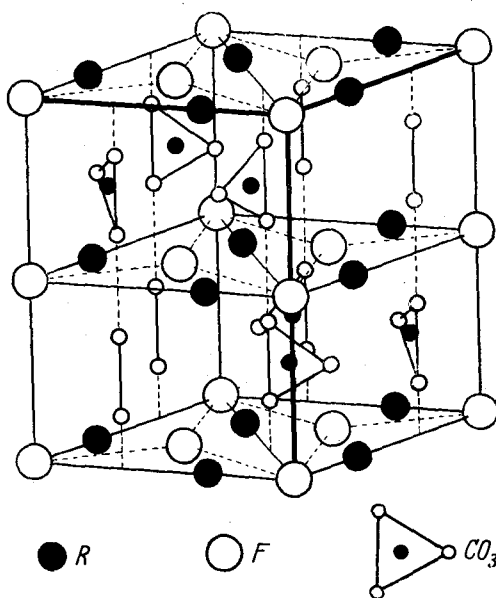


Fig. 1. Elementarzelle von Bastnäsit. Idealstruktur. Die gewählte Orientierung der  $CO_3$ -Gruppen dürfte die plausibelste sein.

daß die spezielle Form jedenfalls sehr nahe gilt. Im Hinblick auf die schon festliegenden  $R$  ist der plausibelste Wert des Parameters  $u$  etwa  $\frac{1}{3}$  (oder  $\frac{2}{3}$ ). Der Parameter  $v$  ist durch die Größe der  $CO_3$ -Gruppen bestimmt. Es ist klar, daß die speziellen Lagen (mit  $uvw$  statt  $xyz$ ) keinen Anlaß zu Interferenzen mit ungeradem Index  $l$  geben können. — Für die übrigen  $6O$  und für die  $6C$  kommen die 6-zähligen Lagen ( $h$ ) in Betracht. Sie gestatten auch die Bildung von ebenen gleichseitigen

1) Wyckoff, l. c. 160.

$CO_3$ -Gruppen mit den 12-zähligen  $O$  und sind somit sehr plausibel. Die Lagen ( $h$ ) sind:

$$u, v, \frac{1}{4}; \quad v - u, \bar{u}, \frac{1}{4}; \quad \bar{v}, u - v, \frac{1}{4}; \quad v, u, \frac{3}{4}; \quad \bar{u}, v - u, \frac{3}{4}; \quad u - v, \bar{v}, \frac{3}{4}.$$

In diesen Lagen liegt wahrscheinlich die Ursache der Verdoppelung der  $c$ -Achse. Der Unterschied zwischen den beiden Hälften der Elementarzelle sollte hiernach darin bestehen, daß die  $CO_3$ -Gruppen etwas verschieden orientiert sind, wie es aus der Figur zu ersehen ist. Aus der Figur ließe sich auch eine plausibelste Orientierung der  $CO_3$ -Gruppen und somit ungefähre Werte von  $u$  und  $v$  angeben. Ich möchte hier keine bestimmten Zahlenwerte vorschlagen. Nur läßt sich sagen, daß in beiden Fällen (für die  $O$  und für die  $C$ )  $u$  und  $v$  voneinander verschieden sein müssen, und daß weder  $u$  noch  $v$  gleich Null sein kann. Ich glaube, daß die wenigen und gerade sichtbaren Flecke mit ungeradem Index  $l$  hierdurch die natürlichste Erklärung finden. Für die  $6F$  bleiben nun nur die 6-zähligen Lagen ( $g$ ) übrig, und zwar — nachdem die  $CO_3$  festgelegt sind — mit  $u$  gleich etwa  $\frac{2}{3}$  (oder  $\frac{1}{3}$ ). Hierdurch entsteht genau die früher gegebene Anordnung, — regelmäßig gebaute  $RF$ -Ebenen senkrecht zur  $c$ -Achse, wie ich sie auch in den Strukturen von Tysonit<sup>1)</sup>, Parisit, Synchysit und auch Kordylit<sup>2)</sup> vermuten mußte. Die Lagen ( $g$ ) sind:

$$u u 0; \quad 0 \bar{u} 0; \quad \bar{u} 0 0; \quad u u \frac{1}{2}; \quad 0 \bar{u} \frac{1}{2}; \quad \bar{u} 0 \frac{1}{2}.$$

Es sei bemerkt, daß diese  $F$ -Lagen und die angegebenen  $R$ -Lagen vielleicht zu vertauschen sind; hierüber läßt sich nichts Sicheres sagen. Übrigens wird die Struktur hierdurch nicht wesentlich abgeändert. Da eine sehr genaue Beschreibung der Struktur auf Grundlage unserer Daten unmöglich ist, ist die Frage somit belanglos. Zu bemerken ist ferner, daß die angegebenen  $R$ -Lagen in  $D_{3h}^4$  in der folgenden Form gegeben sind:

$$2 R \text{ in } (a) 0 0 0; \quad 0 0 \frac{1}{2}, \quad 4 R \text{ in } (f) \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, u; \quad \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \bar{u}; \\ \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2} - u; \quad \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, u + \frac{1}{2},$$

wobei  $u$  gleich 0 ist. Falls diese Lagen von den  $F$  eingenommen sind, braucht der Parameter natürlich nicht gleich 0 zu sein. Dann würden auch die 4-zähligen  $F$  zu Interferenzen mit ungeradem Index  $l$  Anlaß geben können. Der Parameter ist aber wahrscheinlich gleich oder sehr nahe gleich 0; bedeutende Abweichungen hiervon erscheinen fast undenkbar.

1) Z. physikal. Ch. (B) 5, 272ff. 1929 und ebenda (B) 1931.

2) Z. Krist. 1931.

Wie man sieht, ist die früher vorgeschlagene Bastnäsitstruktur durch diese Untersuchung fast ungeändert geblieben. Es muß angenommen werden, daß die neue Struktur den wahren Verhältnissen sehr nahe kommt. Aus den Intensitätsberechnungen der früheren Arbeit<sup>1)</sup> folgt, daß die Struktur die beobachteten Tatsachen ganz gut zu erklären vermag; die vorgenommenen Änderungen werden diese Ergebnisse nicht merkbar beeinflussen können. Genauere Parameterbestimmungen für die  $F$  und die  $CO_3$  auf Grundlage der vorhandenen Daten müssen als zwecklos angesehen werden. Die ziemlich deutlichen Abweichungen von der kleinsten Pseudozelle (mit 1 Mol.  $RFCO_3$ ) deuten darauf hin, daß der Parameter  $u$  der 12-zähligen  $O$  nicht genau gleich  $\frac{1}{3}$  ist.

### Zusammenfassung.

Wesentlich auf Grundlage einiger Schaukelaufnahmen wird die früher vorgeschlagene Bastnäsitstruktur unter Verdoppelung der  $c$ -Achse in die folgende — übrigens fast identische — abgeändert.

Hexagonale Elementarzelle mit den Dimensionen

$$c = 9,718 \text{ \AA} (\pm 0,008), \quad a = 7,094 \text{ \AA} (\pm 0,007), \quad c/a = 1,370,$$

6 Moleküle  $RFCO_3$  enthaltend. Raumgruppe  $D_{3h}^4$ . Punktlagen:

$$6 R \text{ in } (g) \quad uu0; \quad 0\bar{u}0; \quad \bar{u}00; \quad uu\frac{1}{2}; \quad 0\bar{u}\frac{1}{2}; \quad \bar{u}0\frac{1}{2}. \quad u = \frac{2}{3}.$$

$$6 F \text{ in } (a) \quad 000; \quad 00\frac{1}{2}.$$

$$\text{und } (f) \quad \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, u; \quad \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \bar{u}; \quad \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2} - u; \quad \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, u + \frac{1}{2}. \quad u \sim 0.$$

$$18 O \text{ in } (i) \quad \begin{array}{lll} xyz; & y - x, \bar{x}, z; & \bar{y}, x - y, z; \\ \bar{x}, y - x, \bar{z}; & yx\bar{z}; & x - y, \bar{y}, \bar{z}; \\ x, y, \frac{1}{2} - z; & y - x, \bar{x}, \frac{1}{2} - z; & \bar{y}, x - y, \frac{1}{2} - z; \\ \bar{x}, y - x, z + \frac{1}{2}; & y, x, z + \frac{1}{2}; & x - y, \bar{y}, z + \frac{1}{2}. \end{array}$$

$$x = y \sim \frac{1}{3}, \quad z \sim \frac{1}{7},$$

$$\text{und } (h) \quad \begin{array}{lll} u, v, \frac{1}{4}; & v - u, \bar{u}, \frac{1}{4}; & \bar{v}, u - v, \frac{1}{4}; \\ v, u, \frac{3}{4}; & \bar{u}, v - u, \frac{3}{4}; & u - v, \bar{v}, \frac{3}{4}; \end{array}$$

$u$  und  $v$  beide von Null verschieden und voneinander verschieden; die Zahlenwerte durch die Dimensionen und die Form der  $CO_3$ -Gruppen beschränkt.

6  $C$  in  $(h)$ .  $u$  und  $v$  sind durch die Lagen der  $O$  bestimmt.

Die Richtigkeit dieser Struktur konnte im einzelnen nicht einwandfrei bewiesen werden; sie kommt jedoch wahrscheinlich den wahren Verhältnissen sehr nahe. Die zu erwartende Piezoelektrizität wurde nachgewiesen. Die neue Struktur besteht wie die ältere aus regelmäßig ge-

1) Oftedal, l. c. 247.

bauten  $RF$ -Ebenen, welche mit Schichten aus dazu senkrecht stehenden  $CO_3$ -Gruppen abwechseln. Sämtliche Ionenabstände können mittels passender Parameterwahl plausibel gemacht werden. Es ist möglich, daß die  $R$ -Lagen und die  $F$ -Lagen zu vertauschen sind; hierdurch wird keine wesentliche Änderung der Struktur hervorgerufen, im einzelnen können jedoch die Nachbarschaftsbilder etwas verschieden ausfallen.

Den Herren Prof. Dr. A. Hutchinson und J. D. Bernal möchte ich für die freundliche Aufnahme in The Mineralogical Laboratory in Cambridge meinen besten Dank aussprechen, Herrn Bernal auch für zahlreiche wertvolle Ratschläge und Besprechungen während der Arbeit. Herrn Dr. W. A. Wooster danke ich bestens für die Prüfung der piezoelektrischen Eigenschaften des Bastnäsites.

Oslo, Min.-geol. Museum, Mai 1931.

Eingegangen am 18. Mai 1931.