

# Die Kristallstruktur des Berzeliit (Ca, Na)<sub>3</sub>(Mg, Mn)<sub>2</sub>[AsO<sub>4</sub>]<sub>3</sub>.

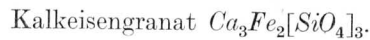
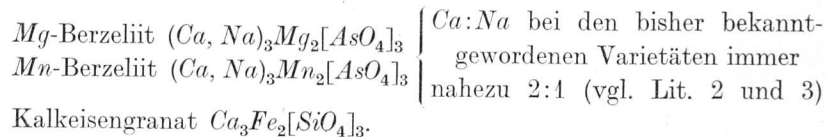
Von

W. Bubeck und F. Machatschki in Tübingen.

## Zusammenfassung.

Es wurden mit möglichster Genauigkeit die Sauerstoffparameter im Kristallgitter des Mg-Berzeliit (Ca, Na)<sub>3</sub>Mg<sub>2</sub>[AsO<sub>4</sub>]<sub>3</sub> bestimmt; sie ergaben sich zu:  $x = -15 \pm 1^\circ$ ,  $y = 19 \pm 1^\circ$ ,  $z = 56 \pm 1^\circ$ ; die früher von F. Machatschki angenommene Isomorphie zwischen Berzeliit und Granat konnte so voll bewiesen werden; in sehr guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von G. E. R. Schulze über den Abstand As—O im Kristallgitter von BAsO<sub>4</sub> ergab sich für diesen Abstand (tetraedrische Koordination) beim Berzeliit ein Wert von  $1.68 \pm 0.04 \text{ \AA}$ ; dieser ist somit um etwa 0.1 Å größer als der Abstand Si—O in den SiO<sub>4</sub>-Tetraedern der Silikate.

Der eine der beiden Verf. konnte vor einigen Jahren (1) sehr triftige Gründe dafür vorbringen, daß das Arsenat Berzeliit mit den Silikaten der Granatgruppe isomorph sei und daß daher die bis dahin für den Berzeliit in irgendeiner Form gebrauchte Orthoarsenatformel (Ca, Mg, Mn)<sub>3</sub>As<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, die offenbar auf Grund unvollständiger Analysen für dieses seltene Mineral aufgestellt worden war, keine Gültigkeit habe; die Formel des Berzeliit sei analog der Formel des Granat zu schreiben:



Mit obigen Berzeliitformeln steht die Analyse des »Natronberzeliites« von R. Mauzelius (4) und die neuen Berzeliitanalysen von G. K. Almström (bei St. Landergren (2)) in guter Übereinstimmung.

Damit war wohl zum erstenmal die Möglichkeit einer Isomorphie zwischen Silikaten und Arsenaten zumindest sehr wahrscheinlich gemacht, während einige Fälle von Isomorphie zwischen Silikaten und Phosphaten (z. B. Zirkon  $ZrSiO_4$ —Xenotim  $YPO_4$ ) schon früher bekannt waren.

Wie ein Blick in die neuere Buchliteratur zeigt, hat die genannte, von einem der beiden Verf. vertretene Auffassung wenig Zustimmung gefunden; wir finden für den Berzeliit folgende Formeln: H. Jung (im Hwb. d. Naturw. I, 1931, 805)  $[AsO_4]_2(Ca, Mg, Mn)_3$ ; E. S. Simpson (in A Key to Mineral groups . . ., London 1932, 9)  $(Ca, Mg)_3(AsO_4)_2$ ;

A. N. Winchell (in Elements of Opt. Miner. London 1933, 123)  $Ca_3(Mg, Mn)_3[AsO_4]_4$ ; E. S. Larsen and H. Berman (in The Micr. Determ. of the Nonop. Minerals, 2. ed., Washington 1934, 55, 56, 57)  $3 CaO \cdot 3 (Mg, Mn)O \cdot 2 As_2O_5$ ; also stets Formeln, die auf die einfache Orthoarsenatformel zurückgehen und die insbesondere dem *Na*-Gehalt nicht Rechnung tragen. Wahrscheinlich wurden die Unterlagen für die Aufstellung der neuen Formel als zu wenig tieferschürfend erachtet. Es muß ja zugegeben werden, daß bisher die Behauptung von der Isomorphie zwischen Granat und Berzeliit unter Außerachtlassung der alten Analysen nur auf Grund der Ähnlichkeit der Gitterkonstanten, des Elementarzelleninhaltes und auf Grund eines allgemeinen Vergleiches von Pulveraufnahmen aufgestellt wurde, während die die Behauptung vollbeweisende Intensitätsberechnung noch ausstand. Diese konnte seinerzeit nicht durchgeführt werden, da für die röntgenographische Untersuchung nur eine kleine Probe von Berzeliit zur Verfügung stand, deren Zusammensetzung in den Einzelheiten nicht bekannt war.

Wir haben den Herren Prof. P. Quensel und Dr. St. Landergren sehr dafür zu danken, daß sie uns von dem von G. K. Almström analysierten Material Proben zur Verfügung stellten, so daß wir nun an Material von bekannter Zusammensetzung die Frage der Beziehungen zwischen Berzeliit und Granat neu überprüfen und auch die Sauerstoffparameter festlegen konnten.

Die zweite Frage, deren Beantwortung sich gleichzeitig ergeben sollte, war die nach der Dimensionierung der tetraedrischen  $AsO_4$ -Gruppe im Vergleich zur Größe der  $SiO_4$ -Gruppe in den Silikaten. Dazu mußten die Sauerstoffparameter innerhalb möglichst enger Fehlergrenzen bestimmt werden. Dies gelingt auch unter Berücksichtigung einiger auf eine Änderung der Sauerstoffparameter sehr empfindlich reagierender Interferenzen. Diese Frage wurde schon von G. E. R. Schulze (5) behandelt; er fand anlässlich der Strukturbestimmung von  $BAsO_4$ , einer tetragonalen Kristallart, die in ihrem Aufbau dem Hohercristobalit  $\propto (SiO_2)$  sehr nahe steht, einen  $As-O$ -Abstand von  $1,66 \pm 0,1 \text{ \AA}$ ; wir kamen zu einem ganz ähnlichen Wert, nur glauben wir, die Fehlergrenzen nicht unwesentlich enger angeben zu können.

Die Gitterkonstanten und Schmelzpunkte der Berzeliite in ihrer Abhängigkeit vom Verhältnis  $MgO : MnO$  werden von W. Bubeck an anderer Stelle behandelt (6). Für die volle Strukturbestimmung verwendeten wir das uns zur Verfügung stehende *MnO*-ärmste Glied der

