

Die Kristallstruktur von Tiefquarz SiO_2 und Aluminiumorthoarsenat AlAsO_4 .

Von F. Machatschki in Tübingen.

Inhalt. Die Atomkoordinaten für Tiefquarz und für den »Polyquarz« AlAsO_4 wurden innerhalb enger Fehlergrenzen bestimmt.

I. Tiefquarz.

In den Fortschritten der Mineralogie, Kristallographie und Petrographie¹⁾ habe ich kurz die Endergebnisse meiner Untersuchung über die Einzelheiten der Struktur des Tiefquarzes gebracht. Es war dies eine notwendige Vorarbeit für die nähere Bestimmung der Struktur des Aluminiumorthophosphates und Aluminiumorthoarsenates, welche Verbindungen als »Polyquarze« mit verdoppelter Hauptachse und gesetzmäßiger Verteilung der Al^{+3} - und As^{+5} - (bzw. P^{+5} -) Ionen über die Positionen der Si^{+4} -Ionen im Tiefquarz aufzufassen sind²⁾ 3). Da in der Elementarzelle des letzteren nur 3 Siliciumpositionen vorhanden sind, bedingt der genannte gesetzmäßige Ersatz eine Verdopplung des Elementarkörperinhaltes, welche sich in einer Verdopplung der c -Achse äußert, wie dies aus einer Anzahl schwacher Zusatzinterferenzen in den Röntgendiagrammen zu erkennen ist.

Eine Neubearbeitung der Struktur des Tiefquarzes war notwendig, weil die bisher darüber vorliegenden Angaben stark auseinandergehen, weil ferner die am weitestgehenden durchgearbeitete Untersuchung von R. E. Gibbs⁴⁾ noch zwei Möglichkeiten offenläßt und schließlich weil eine weitere Unklarheit durch eine offenbar irriige Auslegung der etwas undurchsichtigen Strukturbeschreibung von R. E. Gibbs im Strukturbericht I (Seite 201) entstanden ist.

Es kann vorausgeschickt werden, daß sich meine Ergebnisse am meisten der einen der von R. E. Gibbs offengelassenen Möglichkeiten nähern, was vorauszusehen war, da dessen Angaben wenigstens teilweise auf einer Anzahl von relativen Intensitätsmessungen beruhen:

Raumgruppe D_3^4 (bzw. die enantiomorphe Raumgruppe D_3^6).

Punktlagen (D_3^4):

3Si in $u00$, $\bar{u}\bar{u}\frac{1}{3}$, $0u\frac{2}{3}$

6O in xyz	$y - x, \bar{x}, z + \frac{1}{3}$	$\bar{y}, x - y, z + \frac{2}{3}$
$x - y, \bar{y}, \bar{z}$	$y, x, \frac{2}{3} - z$	$\bar{x}, y - x, \frac{1}{3} - z$.

1) Bericht über die Tübinger Tagung der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft im September 1935; Fortschr. Min. Krist. Petr. **20** (1936) 45.

2) Huttenlocher, H. F., Z. Kristallogr. **90** (1935) 508—516.

3) Machatschki, F., Z. Kristallogr. **90** (1935) 314—321.

4) Gibbs, Reginald E., Proc. Roy. Soc. London (A) **110** (1926) 443—455.

Von den beiden, aus den Strukturdaten von R. E. Gibbs zu berechnenden Sätzen von Koordinaten sei der eine angeführt:

$$\begin{array}{cccc} u & x & y & z \\ 0,46 = 166^\circ & 0,44 = 158^\circ & 0,28 = 101^\circ & 0,11 = 40^\circ. \end{array}$$

Ich selbst fand:

$$\begin{array}{cccc} u & x & y & z \\ 0,469 = 169 \pm 1^\circ & 0,403 = 145 \pm 2^\circ & 0,253 = 91 \pm 2^\circ & 0,122 = 44 \pm 2^\circ. \end{array}$$

Ich hätte es bei dem eingangs erwähnten kurzen Bericht bewenden lassen können, wenn nicht inzwischen eine Arbeit von Pei-Hsiu Wei¹⁾ über die Struktur des Tiefquarzes erschienen wäre. Dieser Autor kam durch Auswertung von Schwenkaufnahmen zum grundsätzlich selben Ergebnis wie ich. An Koordinatenwerten gibt er an:

$$\begin{array}{cccc} u & x & y & z \\ 167,5 \pm 1,5^\circ & 150 \pm 5^\circ & 100 \pm 5^\circ & 40 \pm 5^\circ. \end{array}$$

Meine Werte liegen nur für y außerhalb der von P.-H. Wei angegebenen, weiten Fehlergrenzen, und diese Abweichung soll nun besprochen werden.

Unter den zahlreichen Koordinatensätzen, die ich durchgearbeitet hatte, befand sich auch einer, der den Mittelwerten von P.-H. Wei fast genau entsprach. Ich mußte ihn aber auf Grund der Intensitätsberechnungen verwerfen und dies besonders unter Benutzung von Pulverdiagrammen, in welchen sich die Intensitäten ja überhaupt besser vergleichen lassen als in Schwenkaufnahmen, die natürlich in anderer Beziehung wertvollste Dienste leisten. Es handelte sich dabei um den Koordinatensatz: $u = 169^\circ$, $x = 151^\circ$, $y = 101^\circ$, $z = 40^\circ$. Mit diesem Koordinatensatz berechnete sich die Intensität von $(11\bar{2}1)$ zu hoch; diese Interferenz ist sowohl in Pulveraufnahmen wie in Drehkristallaufnahmen eine der schwächsten bei kleinen Glanzwinkeln; man mußte also einen Koordinatensatz finden, der die berechnete Intensität von $(11\bar{2}1)$ verhältnismäßig herabsetzt, ohne dabei das Intensitätsverhältnis anderer benachbarter schwacher Interferenzen zu stören. Ich bringe in nachstehender Übersicht die in Frage kommenden Interferenzen nach steigender beobachteter Intensität geordnet und daneben die Änderung ihrer Intensität bei Zunahme der Koordinatenwerte in dem in Frage kommenden Bereich dem Vorzeichen und dem Grade nach²⁾:

1) Wei, Pei-Hsiu, Z. Kristallogr. **92** (1935) 355—362.

2) Die Einklammerung soll bedeuten, daß die Intensitätsänderung im ange deuteten Sinn nur sehr geringfügig ist.

Tabelle I.

	Beob. Int.	$u+$	$x+$	$y+$	$z+$
11 $\bar{2}1$	ss—	—	+	+++	—
20 $\bar{2}1$ 20 $\bar{2}1$	ss+	+++	++	(+)	(—)
20 $\bar{2}0$	s—	+	(—)	++	=
20 $\bar{2}2$ 20 $\bar{2}2$	s	—	(+)	+	(+)

Aus der Tabelle geht hervor, wie die Koordinatenwerte abzuändern sind, um im Rahmen der durch die übrigen Reflexe gegebenen Grenzen die Intensitäten dieser benachbarten schwachen Reflexe in das richtige Verhältnis zu bringen. Zur Erläuterung diene folgende Tabelle, in der für die genannten Reflexe die mit verschiedenen Koordinatensätzen berechneten Intensitäten zusammengestellt sind. Sie beziehen sich auf eine Pulveraufnahme mit Eisenstrahlung:

1. Berechnete Intensitäten mit dem Koordinatensatz von P.-H. Wei.
2. Berechnete Intensitäten mit $u=169^\circ$, $x=151^\circ$, $y=101^\circ$, $z=40^\circ$.
3. Berechnete Intensitäten mit $u=167\frac{1}{2}^\circ$, $x=150^\circ$, $y=100^\circ$, $z=43^\circ$.
4. Berechnete Intensitäten mit dem von mir endgültig angenommenen Koordinatensatz.

Tabelle II.

Beob. Int.	Berechnete Intensitäten								
	1	2	3	4					
11 $\bar{2}1$	ss—	12,5	11,8	11,1	6,8				
20 $\bar{2}1$ 20 $\bar{2}1$	ss+	6,8 3,4	10,2	8 3	11	7,0 2,9	9,9	5,4 4,0	9,4
20 $\bar{2}0$	s—	17,9	20	20	11,8				
20 $\bar{2}2$ 20 $\bar{2}2$	s	5,1 13,2	18,3	4,4 12,6	17	4,3 15,0	19,3	2,0 11,6	13,6

Unter Berücksichtigung all dieser Umstände kam ich schließlich zu dem oben genannten Koordinatensatz, der (4.) die berechneten Intensitäten am besten in das richtige Verhältnis zu den beobachteten bringt.

In der großen Tabelle (III) nun bringe ich den Intensitätsvergleich für alle Linien einer Pulveraufnahme mit Kupferstrahlung und für eine Schwenkaufnahme. In der Tabelle sind angeführt:

1. Indizes. — 2. Beobachtete Intensitäten in der Pulveraufnahme. — 3. Mit dem Koordinatensatz $u=169^\circ$, $x=145^\circ$, $y=91^\circ$, $z=44^\circ$ berechnete Intensitäten. — 4. Beobachtete Intensitäten in Schwenkaufnahmen. — 5. Zugehörige $|F|$ -Werte, ebenfalls berechnet mit meinem endgültigen Koordinatensatz.

Tabelle III.

Intensitäten von Tiefquarz in Pulver- und Schwenkaufnahmen.

1.	2.	3.	4.	5.	1.	2.	3.	4.	5.	
10 $\bar{1}$ 0	s+	28	stst-	13,3	22 $\bar{4}$ 2		\sim 0	sss	2,0	
10 $\bar{1}$ 1	ststst	82	stst	25,0	30 $\bar{3}$ 3	sss?	2	2	ss	9,3
$\bar{1}$ 011		161	243	stst	37,2	3033		\sim 0	sss	0,2
11 $\bar{2}$ 0	s	24	s+	17,1	31 $\bar{4}$ 2	s	7	24	st-	10,5
10 $\bar{1}$ 2	s+	23	s+	17,2	$\bar{3}$ 1 $\bar{4}$ 2		17		st	17,2
$\bar{1}$ 012		3	26	s-	6,8	40 $\bar{4}$ 0	sss+	6	s+	14,7
11 $\bar{2}$ 1	ss	9	s-	8,0	10 $\bar{1}$ 5		3			
20 $\bar{2}$ 0	s-	16	s	15,3	$\bar{1}$ 015	s-	12	25		
20 $\bar{2}$ 1	ss+	7	s	10,2	40 $\bar{4}$ 1	diff.	10		st	22,1
$\bar{2}$ 021		6	13	s-	9,8	$\bar{4}$ 041		\sim 0	sss	1,1
1122	st+	76	stst	26,1	2134	s-	18	18		
0003	—	3	—		$\bar{2}$ 134		0,5			
2022		3	s-	7,4	22 $\bar{4}$ 3	ss	12	st-	14,0	
$\bar{2}$ 022	s+	16	st	17,9	40 $\bar{4}$ 2		2	ss	7,3	
1013		\sim 0	28	sss	0,8	$\bar{4}$ 042		3	s	9,1
$\bar{1}$ 013		9	s+	13,6	1125	s	9	21		
21 $\bar{3}$ 0	sss-	3	ss	5,4	31 $\bar{4}$ 3		3	ss	6,6	
21 $\bar{3}$ 1	st	31	stst	18,8	$\bar{3}$ 143		4	s	8,1	
$\bar{2}$ 131		31	62	stst	18,9	3034		2		
1123	ss	11	s	15,6	3034	ss	3	14		
30 $\bar{3}$ 0	sss	4	ss+	10,1	32 $\bar{5}$ 0		9	s	11,8	
21 $\bar{3}$ 2		10	s	11,5	20 $\bar{2}$ 5		\sim 0			
$\bar{2}$ 132		24	st	18,4	$\bar{2}$ 025	s	0,3	21		
2023	stst	42	stst	34,1	32 $\bar{5}$ 1		0,2			—
$\bar{2}$ 023		10	109	st	17,0	$\bar{3}$ 251	20	s+	17,4	
30 $\bar{3}$ 1		\sim 0	sss	3	41 $\bar{5}$ 0		1	sss	4,2	
$\bar{3}$ 031		23	st+	25,3	32 $\bar{5}$ 2		12	s	12,7	
1014	ss	12			$\bar{3}$ 252	st	2	sss	4,6	
$\bar{1}$ 014		3	15		4043		diff.	8	52	s
30 $\bar{3}$ 2	s	16	st	22,3	$\bar{4}$ 043		8	s-	14,5	
$\bar{3}$ 032		8	24	st	15,1	41 $\bar{5}$ 1		18	s+	15,3
22 $\bar{4}$ 0	ss	16	st	22,2	$\bar{4}$ 151		3	ss	6,2	
21 $\bar{3}$ 3	s	17	st	16,4	2244	sss		6		
$\bar{2}$ 133		7	24	s+	10,3	0006		3		
2241	st-	7	s	10,6	21 $\bar{3}$ 5	s	2	24		
1124		21	51		$\bar{2}$ 135			19		
3140	diff.	23	st	19,1	3144	s-	9	15		
3141	s-	7	s	11,2	$\bar{3}$ 144		6			
$\bar{3}$ 141			13	st-	14,7	10 $\bar{1}$ 6		4		
2024	sss	3			$\bar{1}$ 016	s-	\sim 0	19		
$\bar{2}$ 024		\sim 0	3		41 $\bar{5}$ 2		diff.		5	s
					$\bar{4}$ 152		10	s	10,1	

Aus Schwenkaufnahmen allein ließe sich zwischen dem Strukturvorschlag von P.-H. Wei und dem meinen kaum eine Entscheidung treffen.

Zum Schlusse sei noch in einer Tabelle ein Vergleich zwischen den aus meinem Strukturvorschlag berechneten und den von R. E. Gibbs ionometrisch ermittelten Intensitäten gegeben. Verglichen werden wiederum die $|F|$ -Werte unter Berücksichtigung des Umstandes, daß sich die gemessenen Werte auf Palladiumstrahlung beziehen. Die berechneten Intensitäten sind so umgerechnet, daß für $10\bar{1}1$ beobachteter und berechneter Wert gleich werden:

Tabelle IV.

Quarz; berechnete Intensitäten (2.), verglichen mit den von R. E. Gibbs ionometrisch gemessenen (1.) Intensitäten.

	1.	2.		1.	2.
$10\bar{1}0$	7,3	6,1	$30\bar{3}2$	4,7	5,5
$20\bar{2}0$	5,0	5,0	$\bar{3}032$	3,8	3,2
$30\bar{3}0$	2,5	2,7	$50\bar{5}2$	st	4,1
$10\bar{1}1$	10,0	10,0	$\bar{5}052$	s	0,5
$\bar{1}011$	13,0	15,2	$10\bar{1}3$	0 ¹⁾	0,2
$20\bar{2}1$	4,1	3,3	$\bar{1}013$	3,8	3,9
$\bar{2}021$	2,6	2,9	$20\bar{2}3$	6,5	8,8
$30\bar{3}1$	0 ¹⁾	0,7	$\bar{2}023$	4,6	4,4
$\bar{3}031$	6,1	6,6	$30\bar{3}3$	2,0	1,9
$10\bar{1}2$	4,9	6,0	$\bar{3}033$	1,1	0,5
$\bar{1}012$	3,5	2,4	$11\bar{2}0$	5,7	6,0
$20\bar{2}2$	3,5	2,1	2240	4,1	5,3
$\bar{2}022$	5,5	5,1	0003	3,0	2,6 ²⁾
			0006	3,0	2,9
			0009	2,5	2,5

Die in den Tabellen gebrachten Intensitätsvergleiche sowie weitere Unterlagen (Drehkristallaufnahmen mit Kupfer- und Molybdänstrahlung, Laueaufnahmen), auf deren nähere Anführung ich hier verzichten kann, sprechen mit Sicherheit dafür, daß die von mir angegebenen Koordinatenwerte innerhalb der Fehlergrenzen richtig sind. Es wäre nur noch anzuführen, daß mit den Koordinatenwerten $u = 169^\circ$, $x = 144^\circ$, $y = 92^\circ$ und $z = 45^\circ$ sämtliche Abstände $Si - O$ gleich $1,605 \text{ \AA}$ werden, während die Kantenlängen der $Si - O$ -»Tetraeder« zwischen $2,55$ und $2,69 \text{ \AA}$ schwanken; der Winkel zwischen zwei $Si - O$ -Bindungen bei O beträgt dann $143\frac{1}{2}^\circ$.

1) In den Schwenkaufnahmen »sehr schwach« erkennbar.

2) Mit $z = 43\frac{1}{2}^\circ$ statt 44° berechnet sich das Intensitätsverhältnis $0003 : 0006 : 0009$ zu $2,8 : 2,8 : 2,5$; mit $z = 40^\circ$ aber zu $3,8 : 2,0 : 2,8$; ersteres Verhältnis entspricht dem von Gibbs gemessenen am besten, letzteres sehr schlecht.

Fig. 1 erläutert die nahen Beziehungen zwischen Hoch- und Tiefquarz; ersterer ist nach dem Strukturvorschlag von R. W. G. Wyckoff¹⁾ dargestellt. Die einem Teil der Atomschwerpunkte in der Projektion beigezeichneten Zahlen kennzeichnen die Höhenlage in bezug auf die Hauptachse, ausgedrückt in Phasenwinkeln; dargestellt ist eine über zwei Elementarkörper sich erstreckende Doppelschraube von SiO_4 -Tetraedern; selbstverständlich entspricht einem Si -Atom in Höhe 600° auch ein solches in Höhe 240° usw.

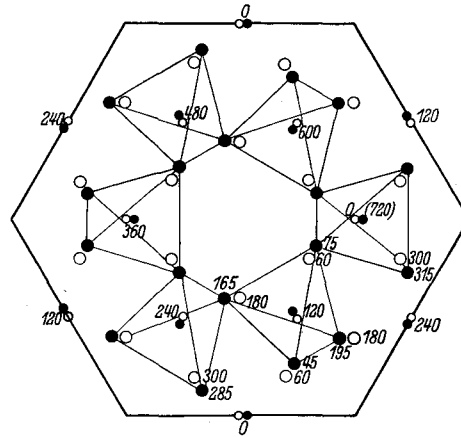


Fig. 1. Projektion der Hochquarz- und Tiefquarzstruktur auf (0001). Leere Kreise Hochquarz; ausgefüllte Kreise Tiefquarz; kleine Kreise Si ; große Kreise O .

II. Aluminiumorthoarsenat.

In der eingangs genannten vorläufigen Mitteilung erwähnte ich kurz, daß eine Überschlagsrechnung gezeigt habe, daß die Struktur des Tiefquarzes mit dessen Koordinatenwerten unmittelbar auf die Struktur des Aluminiumorthoarsenates übertragen werden könne. Die Struktur der letzteren Verbindung unterscheidet sich von der des Tiefquarzes, abgesehen von einer zwei- bzw. dreiprozentigen Vergrößerung der Gitterkonstanten²⁾ dadurch, daß wie beim Aluminiumorthophosphat³⁾ die c -Achse des Elementarkörpers verdoppelt anzusetzen ist; daraus geht hervor, daß sich die Al - und As -Atome nicht regellos über die drei im Elementarkörper des Tiefquarzes vorhandenen Si -Positionen verteilen, sondern in gesetzmäßiger Weise, und zwar so, daß von den Kationenlagen parallel (0001) abwechselnd die eine mit Al -, die andere mit As -Ionen besetzt ist; die Nötigung zur Verdopplung der c -Achse ergab sich aus einigen schwachen, in den Pulverdiagrammen (die Substanz konnte bisher nur mikrokristallin dargestellt werden) von $AlAsO_4$ zusätzlich auftretenden Linien, welche mit der der Größe des Elementarkörpers des Tiefquarzes entsprechenden quadratischen Form nicht gedeutet werden können.

Ich halte diese Feststellung der gesetzmäßigen Verteilung der Al^{+3} - und As^{+5} -Ionen auf die Positionen der Si^{+4} -Ionen des Tiefquarzes für wesent-

1) Wyckoff, Ralph W. G., Z. Kristallogr. **63** (1926) 507—537.

2) Machatschki, l. c. 3) Huttenlocher, l. c.

lich, weil sie zeigt, daß bei größeren Wertigkeitsunterschieden beim Vorliegen einfach stöchiometrischer Verhältnisse eine gesetzmäßige Kationenverteilung selbst bei praktisch gleicher Raumbeanspruchung im Sinne der Entstehung einer Überstruktur erreicht wird; diese Beobachtung, die in Pulverdiagrammen nur durch die Beachtung ganz schwacher Zusatzinterferenzen zu machen ist, steht in einem gewissen Gegensatz zu einigen in letzter Zeit von anderen Autoren gemachten Angaben, nach welchen sich in analogen Fällen die Kationen regellos verteilen würden; ich denke dabei besonders an die Steinsalzstrukturen von $LiFeO_2$ u. Li_2TiO_3 ; ich halte derartige Bildungen für bei gewöhnlicher Temperatur höchstens bedingt stabile Mischkristalle.

Eingehendere Intensitätsberechnungen zeigten später, daß die Koordinatenwerte des Tiefquarzes nicht genau auf das Aluminiumorthoarsenat übertragen werden können. Das Intensitätsverhältnis zwischen einzelnen Pulverdiagrammlinien erfordert gewisse geringfügige Abänderungen. So ergibt z. B. die unmittelbare Übertragung der Tiefquarzkoordinaten für die ziemlich schwache Interferenz (2240) eine etwas höhere berechnete Intensität als für die nahe benachbarte, viel kräftigere Linie ($\bar{1}014 + 10\bar{1}4$); solche Abweichungen erforderten kleine Korrekturen an den Koordinatenwerten; deshalb sollen für $AlAsO_4$ die Strukturdaten besonders angegeben werden, wenn sie auch in nicht so engen Fehlergrenzen wie beim Tiefquarz gehalten werden können; sind doch hier 8 Freiheitsgrade zu ermitteln. Die endgültigen Strukturdaten für $AlAsO_4$ sind:

$$a = 5,03 \text{ \AA}, c = 11,22 \text{ \AA}, c/a = 2,23 \text{ ber. Dichte } 3,34.$$

Drei $AlAsO_4$ in der Elementarzelle.

Raumgruppe D_3^4 (oder die enantiomorphe Raumgruppe D_3^6).

Atomlagen (D_3^6):

$$\begin{array}{lll} 3 Al \text{ in } u00 & 0u\frac{1}{3} & \bar{u}\bar{u}\frac{2}{3} \text{ mit } u = 164 \pm 3^\circ. \\ 3 As \text{ in } u'0\frac{1}{2} & 0u'\frac{1}{6} & \bar{u}'\bar{u}'\frac{1}{6} \text{ mit } u' = 164 \pm 2^\circ. \\ 6 O_I \text{ in } xyz & y-x, \bar{x}, z + \frac{2}{3} & \bar{y}, x-y, z + \frac{1}{3}; \\ & x-y, \bar{y}, \bar{z} & y, x, \frac{1}{3}-z & \bar{x}, y-x, \frac{2}{3}-z. \\ & \text{mit } x = 146 \pm 3^\circ, y = 99 \pm 3^\circ, z = 24 \pm 3^\circ. \\ 6 O_{II} \text{ ebenso mit } x' = 146 \pm 3^\circ & y' = 99 \pm 3^\circ & z' = 204 \pm 3^\circ. \end{array}$$

Wie die nachstehende Tabelle (V) zeigt, ist die Übereinstimmung zwischen den geschätzten und den mit obigen Strukturdaten berechneten Intensitäten eine sehr befriedigende. In der Kolonne: Berechn. Intens. 1 wurden der Berechnung die Koordinatenwerte: $u = u' = 164^\circ$, $x = x' = 146^\circ$, $y = y' = 99^\circ$, $z = 24^\circ$, $z' = 204^\circ$ zugrunde gelegt; in der Kolonne: Berechn. Intens. 2 dagegen die Koordinatenwerte: $u = u' = 166^\circ$, $x = x' = 145^\circ$, $y = y' = 100^\circ$, $z = 25^\circ$, $z' = 205^\circ$. Die Daten zeigen, daß die geschätzten Intensitäten eine Entscheidung zwischen den

Tabelle V. Berechnete und geschätzte Intensitäten für $AlAsO_4$ (Pulveraufnahme, mit Kupferstrahlung).

$\sin^2 \theta$ ber.	Ind.	Intensität			gesch.	$\sin^2 \theta$ ber.	Ind.	Intensität			gesch.	
		ber. 1.	ber. 2.	gesch.				ber. 1.	ber. 2.	gesch.		
0,0493	α 10 $\bar{1}$ 0	55		58	s	0,3790	β 21 $\bar{3}$ 4	(21)	(21)			
0,0567	α 10 $\bar{1}$ 1	49	67	47	s+		β 20 $\bar{2}$ 6	(24)	(45)	(24)	(45) ss	
	α 1011	18		20		0,3833	α 20 $\bar{2}$ 5	3		2		
0,0644	β 10 $\bar{1}$ 2	(39)	(127)	(40)	(120)	st	α 2025	1	4	1	3 —	
	β 1012	(88)		(80)			α 10 $\bar{1}$ 7	7		7		
0,0670	α 0003	22		22	?	0,4419	α 1017	3		3		
0,0790	α 10 $\bar{1}$ 2	156	508	168	508	ststst	α 21 $\bar{3}$ 3	4	60	3	52 ^s diff.	
	α 1012	352		340			α 2133	4		3		
0,1163	α 10 $\bar{1}$ 3	3,5	7	4	8	?	0,4157	α 11 $\bar{2}$ 6	42	36		
	α 1013	3,5		4			0,4280	β 10 $\bar{1}$ 8	(8)	(8)	(8)	(12) sss
0,1206	β 11 $\bar{2}$ 0	(11)		(11)	sss		β 21 $\bar{3}$ 5	(4)	(12)	(4)		
0,1355	β 10 $\bar{1}$ 4	(16)		(15)	sss	0,4440	α 30 $\bar{3}$ 0	0,5		1	—	
0,1480	α 11 $\bar{2}$ 0	46		46	s	0,4514	α 30 $\bar{3}$ 1	9	9	9	9 sss	
0,1554	α 11 $\bar{2}$ 1	23		24	ss		α 3031	~0	~0	~0		
0,1608	β 20 $\bar{2}$ 0	(18)		(18)	sss	0,4590	β 30 $\bar{3}$ 4	(10)		(11)		
0,1683	α 10 $\bar{1}$ 4	66	66	62	63	s+	0,4643	α 21 $\bar{3}$ 4	4	6		
	α 1014	0,5		1			α 2134	80	184	78	190 stst	
0,1777	α 11 $\bar{2}$ 2	37		39	ss+	0,4650	α 20 $\bar{2}$ 6	57		60		
0,1973	α 20 $\bar{2}$ 0	72		75	st-		α 2026	33		35		
0,2047	α 20 $\bar{2}$ 1	1	4	1	3	—	0,4737	α 30 $\bar{3}$ 2	1	67	~0	65 st
	α 2021	3		2			α 3032	66		65		
0,2150	α 11 $\bar{2}$ 3	11		10			β 22 $\bar{4}$ 2	(8)		(7)		
0,2176	β 11 $\bar{2}$ 4	(28)	43	(30)	44	ss (diff.)	0,5082	β 11 $\bar{2}$ 8	(12)	(13)		
	β 0006	(4)		(4)			0,5106	α 11 $\bar{2}$ 7	6	(26)	7	(27) sss+
0,2270	α 20 $\bar{2}$ 2	~0	6	1	6	—	0,5110	α 30 $\bar{3}$ 3	~0	~0		
	α 2022	6		5			α 3033	~0	~0	~0		
0,2353	α 10 $\bar{1}$ 5	5	18	5	17	sss+	0,5251	α 10 $\bar{1}$ 8	14	15		
	α 1015	13		12			α 1018	18	46	17	46 st diff.	
0,2643	α 20 $\bar{2}$ 3	14	28	14	28	ss	0,5313	α 21 $\bar{3}$ 5	12	12		
	α 2023	14		14			α 2135	2		2		
0,2670	α 11 $\bar{2}$ 4	110	124	114	128	st	0,5600	α 20 $\bar{2}$ 7	0,5	0,5		
0,2677	α 0006	14		14			α 2027	1	43	1	44 st	
0,3056	β 21 $\bar{3}$ 2	(28)		(28)	ss		0,5630	α 30 $\bar{3}$ 4	36	43	35	
0,3163	α 20 $\bar{2}$ 4	11	54	10	49	s+	α 3034	6		8		
	α 2024	32		28			0,5920	α 2240	21		24	ss
0,3170	α 10 $\bar{1}$ 6	2	9	2	9	s+	0,5994	α 2241	4	7	3	6 —
	α 1016	9		9			0,6026	α 0009	3	7	3	
0,3340	α 11 $\bar{2}$ 5	10	20	10	19	sss	0,6130	α 21 $\bar{3}$ 6	37	54	36	53 st
0,3380	β 11 $\bar{2}$ 6	(10)		(9)			α 2136	17		17		
0,3453	α 21 $\bar{3}$ 0	8		7	—		0,6217	α 2242	31	81	27	80 st++
0,3527	α 21 $\bar{3}$ 1	2	20	3	20	sss+	0,6238	α 11 $\bar{2}$ 8	50	81	53	
	α 2131	18		17			0,6300	α 30 $\bar{3}$ 5	~0	7	~0	7 —
0,3750	α 21 $\bar{3}$ 2	72	110	70	112	st	α 3035	7	7	7		
	α 2132	38		42			0,6413	α 3140	71		65	st+

beiden wenig verschiedenen Koordinatensätzen nicht gestatten. Die Intensitätsberechnung erfolgte in der üblichen Weise unter Berücksichti-

gung aller für Pulveraufnahmen in Frage kommenden Faktoren. Als Atomformfaktoren wurden wie für Tiefquarz die von R. W. James und G. W. Brindley¹⁾ angegebenen verwendet, für As^{+5} die vom Verf. berechneten²⁾; wie in den früheren Tabellen sollen auch hier die den geschätzten Intensitäten teilweise beigesetzten Plus- und Minuszeichen geringfügige, aber deutlich erkennbare Verstärkungen, bzw. Abschwächungen gegenüber benachbarten Linien ähnlicher Intensität kennzeichnen³⁾.

Mit den angegebenen Koordinatenmittelwerten sind die $Al-O$ - und $As-O$ -Abstände innerhalb eines »Tetraeders« nicht völlig gleich; jedoch werden mit den innerhalb der Fehlergrenzen liegenden Koordinatenwerten: $u = u' = 164^\circ$, $x = x' = 148^\circ$, $y = y' = 97^\circ$, $z = 23^\circ$, $z' = 203^\circ$ alle $Al-O$ - und $As-O$ -Abstände gleich 1,66 Å. Zum Vergleich diene: Der Abstand $As-O$ für $BAsO_4$ wurde von G. E. R. Schulze⁴⁾ zu 1,66 Å gefunden, für den Berzeliit $(Ca, Na)_3(Mg, Mn)_2[AsO]_3$ von W. Bubeck und dem Verf.²⁾ zu 1,68 Å; der Abstand $Al-O$ beträgt, wie wiederholt festgestellt wurde, bei tetraedrischer Koordination nahe 1,70 Å.

Es kann aber nicht mit Sicherheit behauptet werden, daß bei $AlAsO_4$ die Abstände $Al-O$ streng den Abständen $As-O$ gleich sind; innerhalb der Fehlergrenzen ist es ja möglich, daß der Koordinatenwert u für As etwas von dem für Al verschieden ist; auch können die Koordinatenwerte der die As -Ionen umgebenden Sauerstoffionen etwas von denen der die Al -Ionen umgebenden Sauerstoffionen verschieden sein; es wäre dann nur $u \sim u'$, $x \sim x'$, $y \sim y'$, $z' \sim z + 180^\circ$.

Mit den letztgenannten Koordinatenwerten berechnen sich die $O-O$ -Abstände (»Tetraeder«-Kanten) zu 2,75, 2,74 (je zweimal), 2,66 (je zweimal) und 2,61 Å, was ebenfalls mit anderen Strukturen in gutem Einklang steht; der Winkel zwischen einer $Al-O$ - und einer $As-O$ -Bindung bei O berechnet sich zu $146\frac{1}{2}^\circ$; jedes Sauerstoffion ist einem Arsenion und einem Aluminiumion zugeordnet.

In der Projektion auf (0001) würden die Atomschwerpunkte von $AlAsO_4$ mit denen von Tiefquarz praktisch zusammenfallen (Fig. 1).

1) James, R. W., and Brindley, G. W., Z. Kristallogr. **78** (1931) 470—476.

2) Bubeck, W., und Machatschki, F., Z. Kristallogr. **90** (1935) 44—50.

3) Verglichen mit dem Tiefquarz sind die Interferenzen mit l ungerade als zusätzliche zu betrachten, die Interferenzen mit l gerade entsprechen nach Halbierung von l denen des Tiefquarzes.

4) Schulze, Gustav E. R., Z. physik. Chem. (B) **24** (1934) 215.

Mineralogisches Institut Tübingen, im März 1936.

Eingegangen am 21. März 1936.