

Über die Struktur des Durangit $NaAlF[AsO_4]$.

Von P. Kokkoros, Athen (z. Z. Tübingen).

1. Einleitung.

Die nunmehr schon oft beobachtete Verwandtschaft im Gitterbau zwischen Silikaten und Arsenaten bzw. Phosphaten macht die Strukturbestimmung von Arsenaten und Phosphaten unbekanntem Aufbaues interessant, da dabei unter Umständen neue Fälle von Bauähnlichkeiten zwischen Verbindungen dieser Gruppen festgestellt werden können. Besonders in solchen Fällen, wo kristallographische oder kristallchemische Analogien eine Strukturanalogie vermuten lassen, hat eine vollständige Strukturbestimmung zunächst vom kristallchemischen Standpunkt aus ein Interesse. Ferner kann, wenn ein zu einem bekannten ähnlicher Strukturtypus vorliegt, wobei die strukturell entsprechenden Bausteine verschiedene Streuvermögen besitzen, die Richtigkeit dieses Strukturtypus nochmals auf Grund von neuen experimentellen Daten bestätigt werden.

Die Kristallstruktur von Titanit wurde von W. H. Zachariasen¹⁾ bestimmt. Das Mineral Durangit ($NaAlF[AsO_4]$) weist eine dem Titanit ($CaTiO[SiO_4]$) und dem Tilasit ($CaMgF[AsO_4]$) entsprechende Summenformel auf; die beiden letzteren Mineralien gehören nach H. Strunz²⁾ zum selben Strukturtypus. Weiter bestehen kristallographische Ähnlichkeiten zwischen Titanit und Durangit im Achsenverhältnis und im pseudo-hexagonalen Charakter der *b*-Achse beider Mineralien. Diese Ähnlichkeiten führen zu der Vermutung, daß Durangit zum Strukturtypus von Titanit gehört. Um diese Frage zu klären, wurde die Strukturbestimmung von Durangit vorgenommen. Vorliegende Arbeit enthält die Ergebnisse dieser Untersuchung.

Der Durangit kristallisiert monoklin-holoedrisch. Nach den kristallographischen Messungen von Des Cloizeaux³⁾ ist $a : b : c = 0,77158 : 1 : 0,82449$ und $\beta = 115^\circ 13'$. Im folgenden wird zunächst diese Achsenaufstellung nach Des Cloizeaux angewendet werden.

2. Dimensionen der Elementarzelle und Raumgruppe.

Das Untersuchungsmaterial stammt aus dem Vorkommen von Durango in Mexiko. Eine Anzahl von mehrere Zentimeter großen Kri-

1) W. H. Zachariasen, Z. Kristallogr. **73** (1930) 7.

2) H. Strunz, Z. Kristallogr. **96** (1937) 7.

3) Ann. Chim. Physique IV (1875) 401.

stallen wurden von der Firma Krantz (Bonn) besorgt¹⁾. Die meisten Kristalle waren durch die Kristallformen $\{110\}$ und $\{111\}$ begrenzt, bei einigen waren noch Flächen (010), (100) und (111) vorhanden. Da diese Kristalle wegen ihrer Größe (3—6 mm Durchmesser) zur Herstellung von Drehkristallaufnahmen nicht geeignet waren, wurden davon prismatische Stücke etwa 1 mm dick und 3 mm lang parallel zu den Kanten [001] und [101] und zu der Richtung [010] abgeschnitten. Die Justierung nach diesen Richtungen wurde röntgenographisch durch Versuchsaufnahmen erreicht. Es wurden davon Drehkristallaufnahmen und Weißenberg-aufnahmen der Äquatorlinie unter Anwendung von $Cu-K$ -Strahlung erhalten. An Hand dieser Diagramme sind folgende kristallometrische Daten ermittelt worden:

$$a = 6,53 \pm 0,01 \text{ \AA} \quad b = 8,46 \pm 0,01 \text{ \AA} \quad c = 7,00 \pm 0,02 \text{ \AA} \quad \beta = 115^\circ,$$

woraus das Achsenverhältnis $a : b : c = 0,7716 : 1 : 0,8273$ in guter Übereinstimmung mit den von Des Cloizeaux kristallographisch ermittelten Werten folgt.

Bei der Berechnung der Anzahl Z der Moleküle im Elementarkörper wurde, gemäß den in der Literatur angegebenen Analysen von Durangit²⁾, annäherungsweise etwa $\frac{1}{5}$ des Al als durch Fe ersetzt betrachtet. So findet man auf Grund eines Dichtewertes von 4,0 $Z = 4,03 \sim 4$.

Es sind folgende Reflexe beobachtet worden:

$$hkl \text{ nur mit } h + k = 2n$$

$$h0l \text{ nur mit } h = 2n \text{ und } l = 2n$$

$$0k0 \text{ nur mit } k = 2n.$$

Tabelle I.

Zähligkeit	Eigen-symm.	Lage	Koordinaten
4	C_i	(a)	$000; 00\frac{1}{2}; \frac{1}{2}\frac{1}{2}0; \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$
		(b)	$0\frac{1}{2}0; 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}; \frac{1}{2}0\frac{1}{2}; \frac{1}{2}00$
		(c)	$\frac{1}{4}\frac{1}{4}0; \frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{2}; \frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{2}; \frac{3}{4}\frac{3}{4}0$
		(d)	$\frac{3}{4}\frac{1}{4}0; \frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{2}; \frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{2}; \frac{1}{4}\frac{3}{4}0$
	C_2	(e)	$0y\frac{1}{4}; 0\bar{y}\frac{3}{4}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{4}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, \frac{3}{4}$
	C_1	(f)	$xyz; \bar{x}\bar{y}\bar{z}; \bar{x}, y, \frac{1}{2} - z; x\bar{y}, \frac{1}{2} + z; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, z;$ $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, \bar{z}; \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y,$ $\frac{1}{2} + z$

1) An dieser Stelle ist auch Herrn Prof. Ramdohr für seine Bereitwilligkeit, aus den Sammlungen des Berliner Mineralogischen Museums Durangitkristalle zur Verfügung zu stellen, sehr zu danken.

2) Hintze, Handbuch der Mineralogie I 4, 631.

Nach diesen Auswahlregeln liegt die Raumgruppe C_{2h}^6 vor. In der normierten Aufstellung dieser Raumgruppe gehen die Gleitspiegelebenen // 010 mit der Gleitkomponente $c/2$ durch $b = 0$ bzw. $\frac{1}{2}$, diejenige mit den Gleitkomponenten $\frac{a}{2} + \frac{c}{2}$ durch $b = \frac{1}{4}$ bzw. $\frac{3}{4}$. Durch $a = 0$ bzw. $\frac{1}{2}$ gehen zweizählige Achsen // zu [010] in $z = \frac{1}{4}$ bzw. $\frac{3}{4}$.

Die zu dieser Raumgruppe gehörenden Punktlagen sind in Tabelle I zusammengestellt.

Die allgemeine Formel des Strukturfaktors ist:

$$\begin{aligned} F_1 &= 8 \cos 2\pi (hx + lz) \cos 2\pi ky \text{ für } l = 2n \\ F_2 &= -8 \sin 2\pi (hx + lz) \sin 2\pi ky \text{ für } l = 2n + 1. \end{aligned}$$

3. Strukturbestimmung.

Die Elementarzelle enthält 4 Einheiten $NaAlF[AsO_4]$; es sind also 4 Na , 4 Al , 4 F , 4 As und 16 O -Atome im Elementarkörper zu verteilen. Wegen der tetraedrischen Gestalt der AsO_4 -Gruppe ist eine 4-zählige Lage für die As -Atome nur auf den Digyren möglich. Abgesehen von den O -Atomen, welche in allgemeiner Lage liegen, können die anderen Atome entweder in Symmetriezentren (Punktlagen $a-d$ der Tabelle I) oder auf den Digyren (Punktlage e) liegen. Es wäre zunächst die Lage der As -Atome auf den Digyren zu bestimmen (1 Freiheitsgrad); damit würde aus den Dimensionen des AsO_4 -Tetraeders, welche aus mehreren Strukturbestimmungen bekannt sind¹⁾, eine vorläufige Lage der O -Atome festgelegt werden können. Es wurde vorgezogen, unabhängig von jeder Annahme über die Struktur von Durangit direkt die röntgenographischen Daten zu benutzen. Die Tatsache, daß bei diesem Mineral die am stärksten streuenden Atome die As -Atome sind und beträchtlich in dieser Hinsicht die anderen Atome übertreffen, machte es möglich, eine Patterson-Synthese zu versuchen, um die Lage der As -Atome festzustellen. Wenn man eine Projektion der Symmetrieelemente der betreffenden Raumgruppe auf (001) betrachtet, wird sich aus einem As -Atom auf der 2-zähligen Achse (Oy) mit einer Koordinate y_{As} wegen der Gleitspiegelebene in $y = \frac{1}{4}$ in der Projektion ein As -Atom in der Lage $\frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y_{As}$ ergeben. Der Vektor zwischen beiden Atomen sollte auf der entsprechenden Projektion der F_{hko}^2 -Serien ein Maximum mit den Koordinaten $x = \frac{1}{2}, y = \frac{1}{2} - 2y_{As}$ bringen. Da es sich nur um die Lage dieses starken Maximums handelte, konnte man eine solche Projektion an Hand von relativen F_{hko}^2 -Werten durchführen, welche aus den Schwärzungen der entsprechenden Reflexe eines Weißberg-Diagrammes erhalten wurden. Die Schwärzungen, und aus diesen die

1) F. Machatschki, Z. Kristallogr. **90** (1935) 44; **94** (1936) 230.

Intensitäten, wurden nach dem in einer früheren Arbeit geschilderten Vorgang ermittelt¹⁾. Das Ergebnis dieser Projektion ist in Fig. 1 dargestellt. Das starke Maximum, das zu erwarten war, liegt in $2\pi x = 180^\circ$, $2\pi y = 56^\circ$, was auf eine y -Koordinate des As -Atomes von 62° schließen läßt. [Da über die z -Koordinate bei dieser Projektion nichts angegeben wird, kann die ermittelte Koordinate (56°) entweder dem y oder dem $\frac{1}{2} - y$ der Punktlage (e) in Tabelle I entsprechen.] Das Vorhandensein von negativen Werten in bestimmten Teilen dieser Projektion (gestrichelt

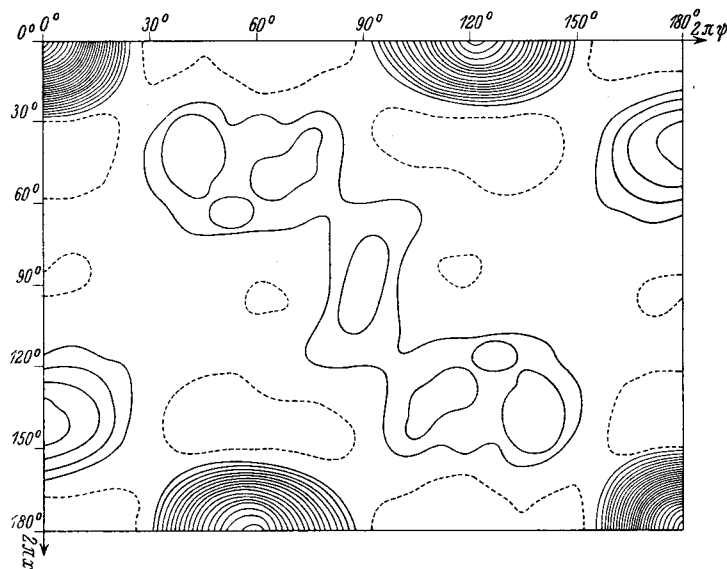


Fig. 1. Patterson-Synthese in der Projektion auf (001).

abgegrenzte Flächen in Fig. 1) ist teils auf die beschränkte Anzahl der zur Verfügung stehenden F_{hko}^2 -Werte, teils auf die Anwendung eines zu kleinen relativen F_{000}^2 -Wertes zurückzuführen. Aus dieser Projektion sind auch weitere Schlüsse zu ziehen. Würden die auf den Klinogleitspiegeln liegenden Symmetriezentren [Punktlagen (c) und (d) der Tabelle I] besetzt sein, dann sollte in Fig. 1 ein Maximum, wenn auch mit niedrigerem Werte, in $2\pi x = 180^\circ$, $2\pi y = 90^\circ$ vorhanden sein; dieses fehlt aber. Würden die übrigen Symmetriezentren (a) und (b) beide gleichzeitig besetzt sein, dann sollte in Fig. 1 ein Maximum in $2\pi x = 180^\circ$, $2\pi y = 90^\circ$ vorhanden sein; statt dessen kommen an dieser Stelle negative Werte vor. Daraus kann man folgende Schlüsse für die Lage der Al - bzw. Na - und

1) P. Kokkoros, Z. Kristallogr. **96** (1937) 422.

F -Atome ziehen: Die Punktlagen (c) und (d) sind nicht besetzt. Die Punktlagen (a) und (b) können nicht beide besetzt sein. An Hand dieser Daten kann man eine Projektion des Gitters von Durangit auf $(001) // [001]$ versuchen. Legen wir das Zentrum eines As -Atomes auf einer Digyre in $2\pi y = 62^\circ$. Das AsO_4 -Tetraeder liegt so, daß eine seiner 2zähligen Achsen mit der Digyre zusammenfällt. Nach den Dimensionen des AsO_4 -Tetraeders im Verhältnis zu der b -Achse von Durangit sollten die zwei dem Ursprung zunächst liegenden O -Atome (im folgenden mit O_A bezeichnet) eine Koordinate $2\pi y \sim 20^\circ$, die zwei übrigen nach der anderen Seite des As -Atomes (mit O_B bezeichnet) eine Koordinate $2\pi y \sim 105^\circ$ haben. Auf diese Digyre sind zwei Symmetriezentren projiziert in $2\pi y = 0^\circ$ und $2\pi y = 180^\circ$. Das erste soll unbesetzt sein, sonst hätte ein Atom in $2\pi y = 0^\circ$ im Zusammenhang mit dem As -Atom in $2\pi y = 62^\circ$ auf der Patterson-Projektion (Fig. 1) ein Maximum in $2\pi x = 0$, $2\pi y = 62^\circ$ erzeugt; statt dessen treten dort negative Werte auf. Dagegen ist ein Atom in $2\pi y = 180^\circ$ nicht auszuschließen. Es würde mit dem As -Atom ein Maximum auf der Digyre in $2\pi y = 118^\circ$ erzeugen, was von dem Maximum des As - As -Vektors verdeckt würde. Eine solche Annahme wird nun tatsächlich durch die Ausbreitung dieses Maximums gestützt. So ist von den vier 4zähligen Punktlagen in den Symmetriezentren allein diese besetzt. Zwischen den Kationen Na^+ und Al^{3+} , von denen diese Lage besetzt werden könnte (wegen der zu großen Nähe von O^{-2} -Anionen kommt das F^{-1} -Anion nicht in Frage), ist aus räumlichen Gründen nur das Al -Atom dazu geeignet. Für die Na^+ - und F^- -Ionen bleiben dann nur die 4zähligen Lagen auf den Digyren übrig. Setzt man die F^- -Anionen auf der Projektion in die Nähe der Al^{3+} -Kationen, so findet man leicht durch Drehung des AsO_4 -Tetraeders um die 2zählige Achse eine Stelle, wo jedes Al (in $z = 0$ bzw. $\frac{1}{2}$) von 6 Anionen in der Form eines verzerrten Oktaeders umgeben ist, nämlich von 4 O^{-2} und 2 zentrosymmetrisch liegenden F^- -Anionen in $z = \frac{1}{4}$ bzw. $\frac{3}{4}$. Nun bleibt auf den Digyren eine Lage für das Na^+ -Kation, in der es von 6 O^{-2} und einem F^{-1} umgeben ist. Diese auf direktem Wege aus den röntgenographischen Daten abgeleitete

Tabelle II. Vorläufige Atomlagen.

	x	y	z	Symmetrie
As	0	$y_{As} (\sim 62^\circ)$	$\frac{3}{4}$	C_2
Al	0	$\frac{1}{2}$	0	C_i
Na	0	y_{Na}	$\frac{1}{4}$	C_2
F	0	y_F	$\frac{1}{4}$	C_2
O_A	x_A	y_A	z_A	C_1
O_B	x_B	y_B	z_B	C_1

Atomverteilung muß also die Strukturverhältnisse beim Durangit grundsätzlich wiedergeben. Die in vorstehender Tabelle II angegebenen vorläufigen Atomlagen entsprechen Atomen, die in einer Viertelmasche der Projektion liegen, aus der sich durch die Symmetrioperationen der Raumgruppe die Anordnung in der ganzen Zelle ergibt. Die zugehörigen Koordinaten entsprechen daher nicht denen in der Tabelle I.

4. Parameterbestimmung.

Nach Tabelle II sind im ganzen 9 Parameter zu bestimmen. Es wurde zuerst versucht, die x - und y -Koordinaten der Atome in einer Projektion auf $(001) //$ zu $[001]$ zu ermitteln. An Hand der oben angegebenen Daten über die wahrscheinliche Lage des AsO_4 -Tetraeders und der übrigen Atome wurde versucht, durch Verstellung ihrer Lage innerhalb bestimmter Grenzen eine Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten F_{hko} -Werten zu erreichen. Nachdem die Bedingung annäherungsweise

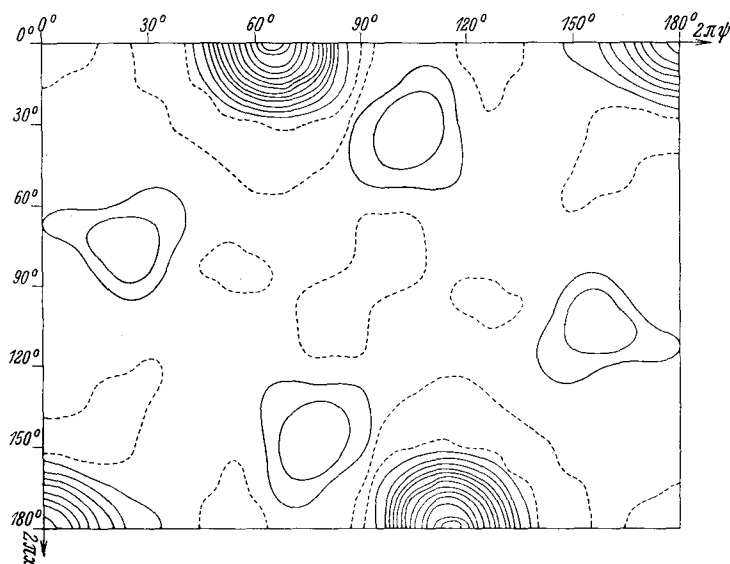


Fig. 2. Fourier-Synthese der Elektronendichte in der Projektion auf (001) .

erfüllt war, wurden die Vorzeichen der berechneten F_{hko} -Werte benützt und an Hand der beobachteten F_{hko} -Werte eine zweidimensionale Fourier-Synthese der Projektion der Elektronendichte auf (001) parallel zu $[001]$ durchgeführt. Diese Projektion wird durch Fig. 2 dargestellt. Das As -Atom ist dort durch ein starkes Relief gekennzeichnet, dessen Gipfel in $2\pi x = 0$, $2\pi y = 65^\circ$ liegt. Die Lage der Na -Atome wird von

der Projektion der *As*-Atome verdeckt. Dasselbe gilt für die Lage der *F*-Atome, die in der Projektion wieder sehr nahe bei den *Al*-Atomen liegen. Ihre Anwesenheit wird nur in einer Verlängerung des Reliefs der *Al*-Atome nach der Richtung der *b*-Achse ausgeprägt. Die Lagen der *O_A*- und *O_B*-Atome sind deutlich abgebildet, man erhält daraus als Koordinaten:

$$x_A = 75^\circ, \quad y_A = 24^\circ, \quad x_B = 33^\circ, \quad y_B = 104^\circ.$$

Auf Grund dieser Koordinaten wurden durch einige »trial and error«-Versuche¹⁾ über die Lage der *Na*- und *F*-Atome, die aus der Fourier-Projektion nur ungenau zu entnehmen war, die endgültigen *x*- und *y*-Koordinaten aller Atome ermittelt. Um die noch unbekanntenen *z*-Koordinaten der *O_A*- und *O_B*-Atome zu bestimmen, wurden aus den Reflexen einer Weißenbergaufnahme der Äquatorlinie eines um [101] gedrehten Kristallschnittes die entsprechenden F_{hkl} -Werte (mit $|h| = |l|$) erhalten und aus diesen die *z*-Parameter durch »trial and error«-Versuche ermittelt. Die beste Übereinstimmung wurde durch folgende Kombination von Atomkoordinaten erreicht (Tabelle III).

Tabelle III.

	$2\pi x$	$2\pi y$	$2\pi z$	x/a	y/b	z/c	Lage
<i>As</i>	0	114°	90°	0	0,317	0,25	(e)
<i>Al</i>	0	0	0	0	0	0	(a)
<i>Na</i>	0	240	90	0	0,667	0,25	(c)
<i>F</i>	0	340	90	0	0,944	0,25	(e)
<i>O_A</i>	75°	156	150	0,208	0,433	0,417	(f)
<i>O_B</i>	33	76	35	0,092	0,211	0,097	(f)

Bei der Bestimmung der in dieser Tabelle angegebenen Koordinaten wurde als Ursprung (000) die Lage (a) eines *Al*-Atomes angenommen, was in bezug auf die obige Diskussion (Tabelle II) eine Versetzung des Ursprunges um $\frac{1}{2}a$ bedeutet. Die Koordinaten sind somit denen der Tabelle I entsprechend. Ein Vergleich zwischen den berechneten und beobachteten *F*-Werten wird in den Tabellen IV und V gegeben. Wie durch diese Daten und die Kurven der Fig. 3 veranschaulicht wird, ist die Übereinstimmung gut. Außer unbedeutenden Abweichungen bei einigen Reflexen, die bei der Bestimmung der *F*-Werte auf photographischem Wege innerhalb der Fehlergrenzen liegen, verlaufen im ganzen beide Kurven dicht beieinander, so daß man auf die Richtigkeit der angenommenen Struktur und der ermittelten Atomlagen schließen kann.

1) Bei der Berechnung wurde $\frac{1}{3}$ der *Al*-Atome als durch *Fe* ersetzt betrachtet.

Tabelle IV. Röntgengoniometeraufnahme der Äquatorlinie um die c -Achse.

Reflexe $hk0$	Fhk_0 beob.	Fhk_0 berech.	Indiz.nach d. Titanit- achsen- aufstellg.	Reflexe $hk0$	Fhk_0 beob.	Fhk_0 berech.	Indiz.nach d. Titanit- achsen- aufstellg.
110	14	— 17	$\bar{1}\bar{1}1$	530	130	— 121	$\bar{5}35$
020	23	— 28	0 $\bar{2}$ 0	080	75	— 78	080
200	120	+ 180	202	370	18	— 13	373
130	100	— 152	$\bar{1}31$	460	70	+ 83	$\bar{4}64$
220	70	— 56	$\bar{2}22$	280	46	— 40	$\bar{2}82$
040	31	+ 30	0 $\bar{4}$ 0	600	99	+ 100	$\bar{6}06$
310	28	— 31	313	550	56	+ 43	555
240	25	+ 28	$\bar{2}42$	620	0	— 2	$\bar{6}26$
330	154	— 157	333	190	64	— 78	$\bar{1}91$
150	29	+ 25	$\bar{1}51$	640	0	+ 5	$\bar{6}46$
400	105	+ 146	404	480	63	51	484
420	0	+ 7	424	710	12	— 13	$\bar{7}17$
060	82	+ 89	0 $\bar{6}$ 0	570	55	— 49	575
350	66	+ 53	353	390	44	— 49	393
260	102	118	$\bar{2}62$	0.10.0	45	+ 40	0.10.0
440	12	+ 7	444	730	80	— 103	$\bar{7}37$
510	17	+ 17	515	2.10.0	35	+ 45	2.10.2
170	18	— 13	$\bar{1}71$	660	67	+ 75	$\bar{6}66$

Tabelle V. Röntgengoniometeraufnahme der Äquatorlinie um $[101]$.

Reflexe $\bar{h}\bar{k}l$	$F\bar{h}\bar{k}l$ beob.	$F\bar{h}\bar{k}l$ berech.	Indiz.nach d. Titanit- achsen- aufstellg.	Reflexe $\bar{h}\bar{k}l$	$F\bar{h}\bar{k}l$ beob.	$F\bar{h}\bar{k}l$ berech.	Indiz.nach d. Titanit- achsen- aufstellg.
$\bar{1}\bar{1}1$	78	+ 81	110	$\bar{1}71$	42	+ 45	170
202	100	— 108	200	515	57	+ 45	510
$\bar{1}31$	17	— 14	130	535	30	— 28	530
$\bar{2}22$	43	+ 41	220	373	44	— 43	370
313	41	— 53	310	$\bar{4}64$	80	+ 83	460
242	73	+ 75	240	$\bar{2}82$	104	+ 103	280
$\bar{1}51$	0	— 4	150	606	42	— 38	600
333	17	+ 19	330	555	20	— 19	550
404	160	+ 184	400	$\bar{1}91$	42	+ 39	190
424	34	— 30	420	$\bar{6}26$	50	+ 51	620
$\bar{2}62$	15	— 28	260	646	38	+ 42	640
353	16	+ 18	350	484	69	— 60	480
444	26	+ 25	440	393	34	— 39	390

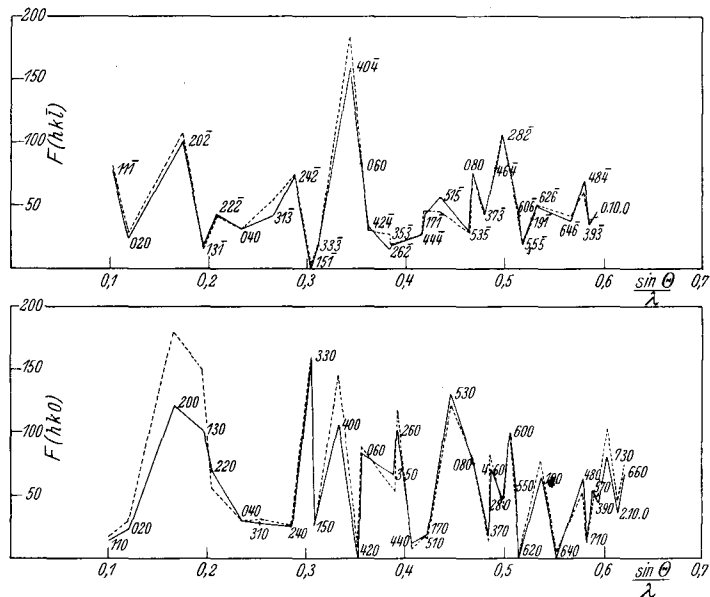


Fig. 3. Vergleich der berechneten (---) und der beobachteten (—) F -Werte.

5. Diskussion der Struktur.

Vergleich mit Titanit.

Die Struktur ist projektionsmäßig in der Fig. 4 unter Bezug auf die Des Cloizeauxsche Achsenaufstellung dargestellt (die Fourier-Projektion der Fig. 2 ist mit der Viertelmasche zu vergleichen, welche die Punkte $\frac{1}{2} 0$, $\frac{1}{2} \frac{1}{2}$, $1 \frac{1}{2}$ und $1,0$ als Ecken hat). Sie enthält als Koordinationspolyeder AsO_4 -Tetraeder, AlO_4F_2 -Oktaeder und NaO_6F -Polyeder. Die O^{-2} -Zentren befinden sich in einem Abstand $1,68 \text{ \AA}$ vom As^{5+} -Zentrum und bilden ein fast reguläres Tetraeder um dieses letztere. Die Abstände zwischen den Anionen im Tetraeder sind $O_A-O_A = 2,72 \text{ \AA}$, $O_B-O_B = 2,86 \text{ \AA}$, $O_A-O_B = 2,70 \text{ \AA}$ bzw. $2,77 \text{ \AA}$. Die Abstände zwischen Kation und Anionen im AlO_4F_2 -Oktaeder sind: $Al-F = 1,81 \text{ \AA}$, $Al-O_A = 1,81 \text{ \AA}$, $Al-O_B = 1,90 \text{ \AA}$; zwischen den Anionen: $O_A-F = 2,52 \text{ \AA}$ bzw. $2,63 \text{ \AA}$, $O_B-F = 2,82 \text{ \AA}$ bzw. $2,60 \text{ \AA}$, $O_A-O_B = 2,71 \text{ \AA}$ bzw. $2,58 \text{ \AA}$. Der Abstand $O_A-F = 2,52$ ist etwas kleiner, als nach den Ionenradien zu erwarten wäre. Diese Abweichung kann auf einer Ungenauigkeit bei der Parameterbestimmung der Anionen beruhen. Wegen ihres kleinen Streuvermögens hat eine kleine Verstellung ihrer Lage keinen so merklichen Einfluß auf die berechneten Intensitäten, um sich bei der angewendeten Methode der Intensitätsmessungen bemerkbar zu machen. So muß man bei den angegebenen Koordinaten für die

leichten Atome mit einer Annäherung bis 3° rechnen, und eine geeignete Versetzung um diesen Betrag wäre genügend, um die Abweichungen aufzuheben. Der Mittelwert der Anionenabstände innerhalb des AlO_4F_2 -Oktaeders beträgt $2,64 \text{ \AA}$, was als befriedigend betrachtet werden kann. Die Abstände im NaO_6F -Polyeder sind $Na-F = 2,35 \text{ \AA}$, $Na-O_A = 2,40 \text{ \AA}$, $Na-O_B = 2,47 \text{ \AA}$ bzw. $2,44 \text{ \AA}$. Jedes O_A^{-2} -Anion hat als nächste Kationen, mit denen es durch Valenzbindungen verbunden ist, ein As^{5+} , ein Al^{3+} und ein Na^+ -Kation. Jedes O_B^{-2} -Anion ein As^{5+} , ein Al^{3+} und zwei Na^+ -Kationen. Jedes F^- -Anion zwei Al^{3+} und ein Na^+ -Kation. Die Valenzabsättigung nach der Paulingschen Regel wird erfüllt. Es ergibt sich für O_A^{-2} : $\frac{5}{4} + \frac{1}{2} + \frac{1}{7} = 1,89$, für O_B^{-2} : $\frac{5}{4} + \frac{1}{2} + \frac{2}{7} = 2,03$, für F^{-1} : $\frac{3}{6} + \frac{3}{6} + \frac{1}{7} = 1,14$, d. h. für die O^{-2} -Anionen ein Wert sehr nahe bei 2, für die F^{-1} -Ionen ein Wert sehr nahe bei 1 (volle Absättigung).

Soll das Gitter von Durangit so aufgestellt werden, daß die Bauähnlichkeit zum Titanit hervortritt, so muß man eine andere Achsenaufstellung wählen¹⁾; man muß nämlich unter Beibehaltung der Achsen a und b als Achse c die Kante $[101]$ (in der Aufstellung nach Des Cloizeaux) nehmen. In Tabelle VI sind die Durangitkoordinaten umgerechnet für die Titanitachsenaufstellung und unter Verlegung des Achsenursprunges auf ein Symmetriezentrum angegeben, daneben die entsprechenden Atomkoordinaten von Titanit nach Zachariasen²⁾ umgerechnet für denselben Ursprung. Die Lage der strukturell entsprechenden Atome ist bis auf einige Grade bei beiden Mineralien dieselbe. Bei dieser Achsenaufstellung prägt sich die Ähnlichkeit zum Titanit auch in der Elementarkörpergestalt aus. Es ist:

$$\text{Durangit } a = 6,53 \text{ \AA}, \quad b = 8,46 \text{ \AA}, \quad c = 7,30 \text{ \AA}, \quad \beta = 119^\circ 22'.$$

$$\text{Titanit } a = 6,55 \text{ \AA}, \quad b = 8,70 \text{ \AA}, \quad c = 7,43 \text{ \AA}, \quad \beta = 119^\circ 43'.$$

Tabelle VI.

	Durangit				Titanit nach Zachariasen		
	$2\pi x$	$2\pi y$	$2\pi z$		$2\pi x$	$2\pi y$	$2\pi z$
<i>As</i>	0°	156°	90°	<i>Si</i>	0°	155°	90°
<i>Al</i>	90	90	0	<i>Ti</i>	90	90	0
<i>Na</i>	0	30	90	<i>Ca</i>	0	30	90
<i>F</i>	0	290	90	<i>O_I</i>	0	$292,5$	90
<i>O_A</i>	15	144	30	<i>O_{III}</i>	10	146	36
<i>O_B</i>	88	194	145	<i>O_{II}</i>	90	194	144

1) Darauf wurde vom Verf. schon in der vorläufigen Mitteilung in Naturwiss. **44** (1937) 717 verwiesen.

2) Z. Kristallogr. **73** (1930) 7.

Obwohl diese letzte Achsenaufstellung aus kristallographischem Grunde vorzuziehen wäre, weil die Pseudohexagonalität der Kristallform für beide Mineralien ausgeprägter hervortritt (β fast 120°), könnte man aus feinbaulichen Gründen für beide Mineralien der Des Cloizeauxschen Durangitaufstellung den Vorzug geben. Wie aus Fig. 4 zu ersehen ist, sind dem vorliegenden Strukturtypus nach dieser Aufstellung entlang der Achse c

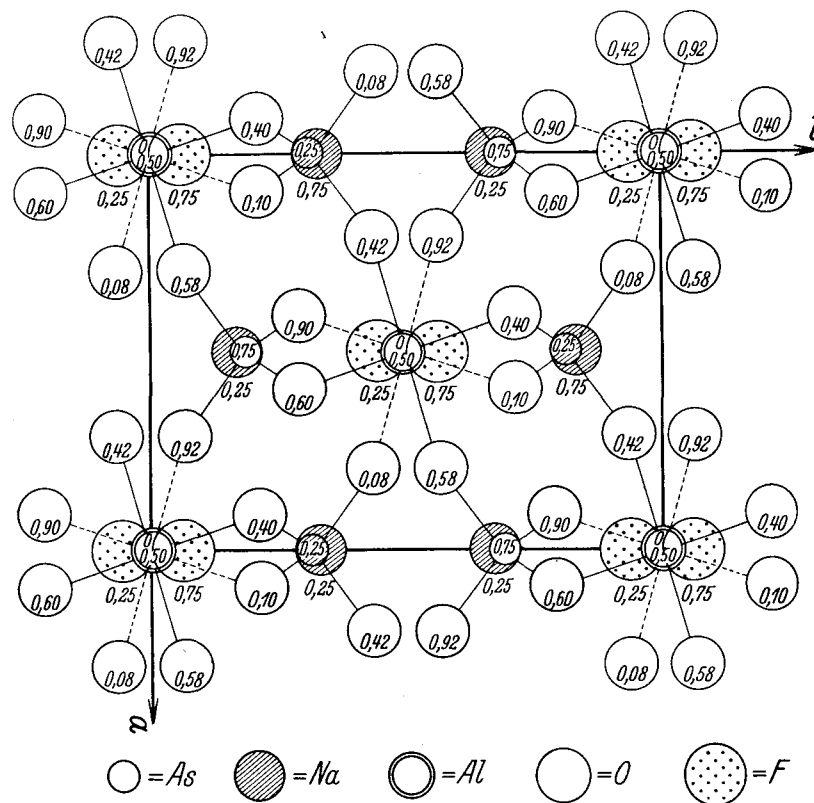


Fig. 4. Projektion des Gitters von Durangit (001).

Ketten von AlO_4F_2 Koordinationsoktaedern zugeordnet, welche durch Verknüpfung übereinanderliegender Polyeder über je ein gemeinsames F^{-1} -Ion (oder O_1^{-2} -Ion beim Titanit) entstehen. Die andere Richtung dagegen ($[101]$ bei Durangit) entspricht keinem charakteristischen Merkmal hinsichtlich des Feinbaues dieses Gittertypus.

Über die zusammen mit G. Hägele und F. Machatschki durchgeführte Synthese von wohlkristallisiertem Durangit wird an anderer Stelle berichtet werden.

6. Zusammenfassung.

An Hand von röntgenographischen Untersuchungen wurde die vollständige Struktur von Durangit bestimmt. Die Raumgruppe ist C_{2h}^6 , die Dimensionen der Elementarzelle nach der Achsenaufstellung von Des Cloizeaux sind:

$$a = 6,53 \text{ \AA}, \quad b = 8,46 \text{ \AA}, \quad c = 7,00 \text{ \AA}, \quad \beta = 115^\circ 13'.$$

Es sind 4 Formeleinheiten $NaAlF[AsO_4]$ im Elementarkörper enthalten.

Die gefundene Struktur ist derjenigen von Titanit sehr ähnlich. Die beiden Mineralien sind isomorph. Um dieselbe Orientierung wie bei Titanit zu erhalten, muß man unter Beibehaltung der Achsen a und b als Achse c beim Durangit die Kante [101] (nach der Des Cloizeauxschen Aufstellung) wählen. Die Dimensionen der Elementarzelle werden dann:

$$a = 6,53 \text{ \AA}, \quad b = 8,46 \text{ \AA}, \quad c = 7,30 \text{ \AA}, \quad \beta = 119^\circ 22'.$$

Die vorliegende Arbeit wurde im Mineralogischen Institut der Universität Tübingen ausgeführt. Herrn Prof. Dr. F. Machatschki möchte ich für die gastfreundliche Aufnahme in seinem Institut, für Förderung der Arbeit durch bereitwillige Überlassung der Hilfsmittel des Institutes und Anregung auch an dieser Stelle meinen besten Dank aussprechen.

Mineralogisches Institut Tübingen, im Dezember 1937.

Eingegangen: 1. Januar 1938.