

(Mitteilung aus dem Mineralogischen Institut Tübingen.)

Kristallstruktur des Aluminiumorthophosphates $AlPO_4$.

Von

H. F. Huttenlocher in Bern.

(Mit 3 Textfiguren.)

Kristalle von $AlPO_4$, hergestellt aus Natriumaluminatlösung und überschüssiger Phosphorsäure bei 250° , zeigen die morphologischen Eigenschaften von Quarz. Die Kristallstruktur stimmt ebenfalls mit der von Quarz weitgehend überein. Der Elementarkörper mit $a = 4,93 \text{ \AA}$ und $c = 2 \times 5,47 \text{ \AA}$ entspricht dem in der c -Achse verdoppelten von Quarz. Ein den Angaben von M. Strada voll entsprechendes $AlPO_4$ -Produkt konnte nicht gefunden werden.

Die kristallchemischen Eigenschaften von Al^{+2} und P^{+5} verglichen mit denen von Si^{+4} lassen eine Übereinstimmung der Kristallstruktur von $AlPO_4$ mit einer oder mehreren Modifikationen von SiO_2 ($SiSiO_4$) möglich erscheinen. Daß A. de Schulten¹⁾ $AlPO_4$ in Form von kleinen hexagonalen Kristallen darstellen konnte, spricht dafür, daß diese Modifikation von SiO_2 Hoch- oder Tiefquarz ist. Ferner konnte F. Machatschki²⁾ soeben zeigen, daß das Aluminiumorthoarsenat $AlAsO_4$, das kristallchemisch mit $AlPO_4$ vergleichbar ist, eine dem Quarz weitgehend analoge Kristallstruktur besitzt. — M. Strada³⁾ gibt für $AlPO_4$ allerdings eine dem Cristobalit ähnliche Struktur an, jedoch konnte von uns für diese Annahme keine Bestätigung gefunden werden.

Es wurde versucht, für die oben genannte Vermutung Beweise zu erbringen. — Gelingt es, die vermutete Übereinstimmung hinsichtlich Kristallmorphologie und Kristallstruktur darzutun, so ist damit gezeigt, daß auch im Aluminiumorthophosphat dem Al^{+3} wie dem P^{+5} eine tetraedrische Vier-Koordination zukommt, wie dies von einer größeren Anzahl von Silikaten her bekannt ist.

1) de Schulten, A., Sur la production de l'orthophosphate neutre d'aluminium cristallisé. C. R. Acad. Sci. **98** (1884) 1583—1584.

2) Machatschki, F., Über die Struktur des $AlAsO_4$. Z. Krist. **90** (1935) in Druck.

3) Strada, M., La struttura cristallina di alcuni fosfati ed arseniati di metalli trivalenti, I. Fosfato ed arseniato di alluminio. Gazz. chimica ital. **64** (1934) 653 bis 662.

I. Darstellung des Aluminiumorthophosphates.

Es wurden zwei Wege eingeschlagen:

1. Fällung aus Ammoniumalaun durch Ammonphosphat nach Zugabe von *Na*-Acetat. Das so erhaltene ursprünglich gallertige Produkt ist nach Trocknung und Glühen im Tiegel bei 600° nur wenig kristallin und ist größtenteils beim Erhitzen in salzsaurer Lösung löslich. Das Unlösliche gibt zunächst nur schlechte Linien im Film, deren Qualität sich bei Erhöhung der Temperatur (bis 1200°) merklich steigert.

Die Anordnung selbst der Linien bleibt bis zu dieser Temperatur stets dieselbe. Sie konnte aber keineswegs mit den von Strada gemachten Angaben in Übereinstimmung gebracht werden.

Strada versuchte im Anschluß an die Untersuchungen von Schulze¹⁾ auch dem von ihm auf ähnliche Weise gewonnenen $AlPO_4$ eine tetragonale »Hochochistobalit«-Struktur ($a/c = 1,362$) zuzuordnen. Die aus den Stradaschen Gitterkonstanten für die von ihm angegebenen Indizes-tripel berechneten $\sin^2 \theta$ -Werte führen allerdings mehrfach zu einer bedeutenden Abweichung gegenüber den von ihm beobachteten $\sin^2 \theta$ Werten, so daß schon aus diesem Grunde Vergleiche mit seinen Angaben nichts Entscheidendes aussagen können. — Jedenfalls läßt sich das von uns auf diesem Wege erhaltene Produkt nicht im Sinne der von Strada vorgeschlagenen Struktur deuten.

Es gelang auch nicht, die von Schulze über BPO_4 bekanntgegebenen Glanzwinkel mit unseren Filmen in Beziehung zu setzen.

Dagegen sei bemerkt, daß die erhaltenen Diagramme sich vollständig decken mit solchen, die von geglühtem, kristallisiertem $AlPO_4$ abstammen, das nach der 2. Methode erhalten worden ist und vermutlich ebenfalls das Röntgenbild einer Hochmodifikation von $AlPO_4$ darstellen.

In keinem Falle gelang es auf diesem Wege $AlPO_4$ zu erhalten, das mit dem nach der 2. Methode erreichten sicheren $AlPO_4$ direkt identisch gewesen wäre.

Nähere Aussagen über dieses Produkt können noch nicht gemacht werden. Indizierungsversuche ergaben keine eindeutigen Resultate.

2. Reaktion einer konz. *Na*-Aluminatlösung auf konz. Orthophosphorsäure. Diese führt nach mehrstündigem Erhitzen bei ca. 250° im geschlossenen Rohr zu einem weißen kristallinen Produkt, das je nach den vorgelegenen Mischungsverhältnissen aus reinem $AlPO_4$ oder aus Mischungen von diesem mit verschiedenen andern Phosphaten

1) Schulze, G. E. R., Die Kristallstruktur von BPO_4 und $BasO_4$. Z. physik. Chem. (B) **24** (1934) 215—240.

oder gar aus den letzteren allein besteht. Dies ist das Vorgehen von Schulten, der auf diese Weise die schon erwähnten hexagonalen Prismen erhalten hat, ohne aber weitere kristallographische Angaben darüber zu machen.

Der Prozeß dürfte stufenweise verlaufen unter Bildung von intermediären Phosphaten, die durch weitere Zugabe von H_3PO_4 wieder aufgelöst werden. Die erfolgreichsten Mischungsverhältnisse lagen bei ca. 1:1 Phosphorsäure und *Na*-Aluminatlösung. Die mit dem $AlPO_4$ ausfallenden anderen Phosphatsalze lassen sich vermöge ihrer bedeutend größeren Löslichkeit leicht entfernen, so daß reines Aluminiumorthophosphat übrigbleibt.

Den im weiteren auf die Verbindung $AlPO_4$ sich beziehenden Untersuchungen lag stets ein auf diesem Wege gewonnenes Material zugrunde.

Pulverdiagramme des so hergestellten $AlPO_4$ können mit den nach dem Stradaschen Verfahren gewonnenen Pulvern und den von diesem Autor darüber gemachten Angaben wieder nicht verglichen werden. Sie stimmen dagegen weitgehend mit denjenigen von Tiefquarz überein. Demgegenüber muß dann aber auch wieder auf die Analogie im Pulverdiagramm des auf 1460° erhitzten kristallisierten Produktes mit dem aus dem ersterwähnten Verfahren erlangten kristallinen Pulver hingewiesen werden. Diese Diagramme stimmen vollkommen miteinander überein.

II. Morphologie des Makrokristalls.

1. Äußeres Aussehen.

Es lassen sich zwei Extremtypen auseinanderhalten:

a) Langnadelige bis feinstrahlige oder schlanke hexagonale Prismen mit Terminalbegrenzung durch Rhomboeder (Fig. 1). Sehr häufig verschmälern sich die Prismen sehr stark nach einem Ende hin, was als Ausdruck strahliger Aggregation (Sternquarz!) angesehen werden muß; dann sind sie nur einseitig terminal begrenzt. Solche sich zuschärfenden Prismen zeigen oft fächerförmig angelagerte Subindividuen (Fig. 1).

In Einzelfällen konnte Alternierung von Prismen mit Rhomboedern festgestellt werden (Oszillationsstreifung wie bei Quarz). Neben Kristallen mit meßbaren Prisma/Rhomboeder-Winkeln herrschen solche mit kontinuierlichen Übergängen von Prisma zu Rhomboeder vor, so daß einfach eine allmähliche Zuspitzung der Kristalle resultiert. Ob dies Lösungserscheinungen zuzuschreiben ist, ist nicht entschieden. Vereinzelt wurde auch Endbegrenzung durch eine einzige Rhomboederfläche beobachtet.

Die Einzelindividuen sind wasserklar durchsichtig; die größten Kriställchen haben ca. 1,5 mm Länge und 0,14 mm Durchmesser. Bei der weitaus größten Mehrzahl bewegen sich die Größenverhältnisse um 0,5 mm Länge und 0,06 mm Dicke und merklich darunter.

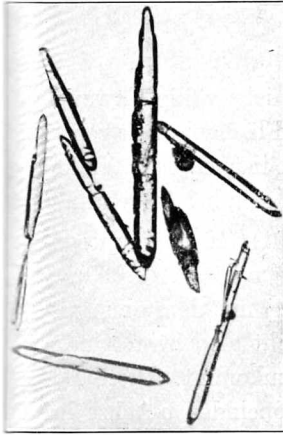


Fig. 1.



Fig. 2.



Fig. 3.

Fig. 1. Schlanke hexagonale Prismen von $AlPO_4$. Terminale Rhomboederbegrenzung z. T. sichtbar, meist aber gerundete Flächenbegrenzung. Rechts und links vom großen Kristall in der Mitte zwei Individuen mit Neigung zu Szepterausbildung. Verschmälerung nach einem Ende und fächerförmige Agglomeration von Subindividuen rechts und links am Bildrand. Vergr. 30 mal.

Fig. 2. Gedrungene prismatische Kristalle mit doppelendigen, ineinanderfließenden Rhomboederflächen. Vergr. 15 mal.

Fig. 3. Garben-, bündel- und kugelartige Aggregationen und Durchwachsungen. Vergr. 15 mal.

b) Kurze, gedrungene Kristalle mit häufig ganz unterdrücktem Prisma; durch die Begrenzung der dominierenden beidseitigen Rhomboeder entsteht korundartiger Habitus mit linsig-elliptischem Umriß (Fig. 2). Hier sind gerundete Formen erst recht vorherrschend infolge des Ineinanderfließens der beiden Endrhomboeder, denen sich auch Gegenrhomboeder hinzugesellen können. Länge der Individuen bis 1 mm, Dicke 0,2 bis 0,4 mm.

Die beiden Extremtypen sind durch Übergänge miteinander verbunden. Die strahlig-nadligen stehen fast immer in Zusammenhang mit radialstrahlig-kugeligen Agglomerationen oder bündelartigen Durchwachsungen (Fig. 3). Die gedrungene kurzprismatische und elliptisch konzentrierte entstehen vorzugsweise aus Lösungskonzentrationen, die in der

Hauptsache leichtlösliche andere Alumophosphate ausgeschieden haben. Durch Agglomeration und radialstrahlige Durchwachsung entstehen Störungen in der vollkommenen prismatischen Entwicklung, wodurch Neigung zu Szepterausbildung angestrebt wird (Fig. 4).

Die Übereinstimmung mit Quarzmorphologie ist also eine vollständige.

2. Kristallographische Daten.

Die goniometrische Ausmessung konnte wegen nicht völlig einwandfreier Reflexe der Rhomboederflächen (Rundung der Flächen) nicht genau durchgeführt werden; sie konnte nur Näherungswerte liefern. Der Winkel $(10\bar{1}1)/(10\bar{1}0)$ betrug im Mittel $21^\circ 05'$. Daraus ergibt sich bei Anwendung der Formel $\operatorname{tg} x \cdot \frac{1}{2}\sqrt{3} = c$ [Winkel $x = \text{Winkel } (0001)/(10\bar{1}0)$] ein ungefähres Achsenverhältnis $c/a = 2,246 = 2 \times 1,123$ (Quarz = $1 \times 1,099$).

Die hier angenommene Rhomboederfläche $(10\bar{1}1)$ mit dem oben angegebenen Winkel zum Prisma von $21^\circ 05'$ entspricht also beim Quarz der Fläche $(20\bar{2}1)$, da letzterer der Winkel $21^\circ 29'$ zukommt. Diese Beziehung steht in Zusammenhang mit der zu verdoppelnden c -Achse im Elementarkörper, wie sich weiter unten ergeben wird.

Physikalische Daten:

Spez. Gew. $D^{23^\circ} = 2,560$ (Schwebemethode in verd. $KHgJ$ -Lösung)

Molek. Volumen = 47,66.

Lichtbrechung $\epsilon_D = 1,530$ } Einbettungsmethode.
 $\omega_D = 1,524$ } (Nelkenöl — Cedernölmischung).

Doppelbrechung $\Delta = 0,006$.

Beim Reiben für die Pulverpräparate beobachtet man eine erhebliche Härte. Spaltbarkeit wurde keine wahrgenommen.

Auch dies sind alles Daten, welche die nahen Beziehungen zum Kristalltypus Quarz deutlich dartun.

Schmelzpunkt: Bei 1460° wurde noch kein Schmelzen festgestellt, dagegen Umlagerung in eine schwach doppelbrechende bis isotrope Substanz mit Lichtbrechung von $1,465 \pm 0,002$. Die früheren Kristallumrisse sind noch erkenntlich, aber deformiert. Auf die Übereinstimmung dieser mutmaßlichen Hochmodifikation mit Alumophosphat, das nach der Methode 1 gewonnen wird, wurde oben hingewiesen.

Chemisches Verhalten: $AlPO_4$ ist eine schwer lösliche Verbindung. Die Kristalle zeigen in salzsaurer Lösung 1:5 auch nach längerem Digerieren kaum Lösungserscheinungen. Das sind gegenüber den bei der Alumophosphatherstellung sich etwa außerdem noch bildenden Produkten charakteristische Merkmale.

III. Röntgenographische Untersuchung.

Zur Indizierung und zum Vergleich mit Quarz wurden Pulveraufnahmen mit Fe - und Cu -Strahlung ausgeführt; ferner wurden Drehkristalldiagramme ebenfalls mit Fe - und Cu -Strahlung hergestellt. Die Drehung geschah um $[0001]$ und um $[10\bar{1}0]$. Endlich belegte eine Durchstrahlung in Richtung $[0001]$ im Lauediagramm den trigonalen Charakter der kristallisierten Substanz.

Die Pulveraufnahmen zeigten in auffälliger Weise die Linien des Quarzes. Es ist auch in den beigegebenen Tabellen die Indizierung gemäß Quarz und mit Benutzung des Achsenverhältnisses von Quarz durchgeführt worden, woraus die Übereinstimmung eine ganz offensichtliche wird.

Tabelle I. Linienverzeichnis der Pulveraufnahme von $AlPO_4$ Cu -Strahlung; Ni -Filter; Kammerdurchmesser = 57,3 mm.

Intensität gesch.	2θ korrigiert	$\sin^2\theta$ korrigiert	Indizes	$\sin^2\theta$ theoretisch	$\sin^2\theta$ theoretisch für Quarz	Intensität geschätzt für Quarz
—	—	—	00.1	—	0,0204	—
9	20,8	0,0325	10.0	0,0325	0,0329	s
2	22,4	0,0377	(10.1)	0,0375	—	—
?	25,0	0,0468	(00.3)	0,0450	—	—
12	26,8	0,0537	10.1	0,0525	0,0533	ststst
—	—	—	00.2	—	0,0815	—
6	36,6	0,0985	11.0	0,0975	0,0987	s
6	39,2	0,1125	10.2	0,1125	0,1144	s
2	40,1	0,1175	11.1	0,1175	0,1191	sss
6	42,3	0,1301	20.0	0,1301	0,1319	s
4	45,8	0,1514	20.1	0,1501	0,1520	ss
10	50,0	0,1786	11.2	0,1775	0,1792	st ⁺
?	?	?	00.3	0,1800	0,1834	—
7	54,7	0,2111	{ 20.2	0,2100	0,2131	s ⁺
			{ 10.3	0,2125	0,2163 ¹⁾	sss
1	57,0	0,2277	21.0	0,2277	0,2304	sss
10	60,0	0,2500	21.1	0,2477	0,2507	st
4	63,8	0,2792	11.3	0,2775	0,2822	ss
1	65,5	0,2926	30.0	0,2927	0,2962	ss
			{ 21.2	0,3077	0,3119	stst
	{ 67,7	0,3102	{ 20.3	0,3101	0,3151	} stst
12	{ 68,1	0,3135	{ 30.1	0,3127	0,3166	
	—	—	00.4	—	0,3264	—
5	72,9	0,3529	10.4	0,3525	0,3590	ss
6	75,4	0,3739	30.2	0,3727	0,3777	s ⁺
3	77,5	0,3917	22.0	0,3903	0,3950	s
			{ 21.3	0,4077	0,4138	} s ⁺
6	79,5	0,4088	{ 22.1	0,4136	0,4153	

1) In Drehkristallaufnahme nicht beobachtet.

Tabelle I (Fortsetzung).

Intensität gesch.	2θ korrigiert	$\sin^2\theta$ korrigiert	Indizes	$\sin^2\theta$ theoretisch	$\sin^2\theta$ theoretisch für Quarz	Intensität geschätzt für Quarz
6	80,5	0,4175	11.4	0,4175	0,4248	?
6 ⁺	81,2	0,4235	31.0	0,4228	0,4279	st
4	83,7	0,4451	31.1	0,4428	0,4482	st
?	?	?	20.4	0,4501	0,4577	—
1	87,0	0,4738	{ 22.2	0,4704	0,4765 ¹⁾	ss
			{ 30.3	0,4727	0,4797	—
7	90,6	0,5052	31.2	0,5028	0,5094	st
—	—	—	00.5	—	0,5095	—
2 ⁻	92,5	0,5218	40.0	0,5248	0,5266	ss
3	93,5	0,5305	10.5	0,5325	0,5424	s
4	95,5	0,5479	{ 40.1	0,5409	0,5467	s
			{ 21.4	0,5477	0,5565	st
4	98,2	0,5713	22.3	0,5703	0,5784	—
4	101,8	0,6022	{ 40.2	0,6004	0,6082	—
			{ 31.3	0,6028	0,6115	—
?	?	?	30.4	0,6127	0,6125	—
2	103,9	0,6201	32.0	0,6180	0,6251	—
5	106,2	0,6395	32.1	0,6380	0,6455	—
1	119,9	0,6865	41.0	0,6831	0,6919	—
8	114,1	0,7041	{ 32.2	0,6981	0,7067	—
			{ 40.3	0,7005	0,7102	—
			{ 41.1	0,7031	0,7113	—
?	?	?	22.4	0,7104	0,7212	—
3	116,9	0,7262	21.5	0,7277	0,7403	—
3	118,9	0,7416	31.4	0,7428	0,7541	—
3 ⁻	121,7	0,7627	41.2	0,7631	0,7725	—
1	125,2	0,7882	30.5	0,7927	0,8061	—
—	—	—	32.3	—	0,8087	—
1	128,1	0,8133	50.0	0,8132	0,8225	—
1	131,5	0,8313	50.1	0,8332	0,8429	—
4	133,6	0,8448	40.4	0,8404	0,8530	—
4	136,2	0,8608	41.3	0,8631	0,8745	—
2	138,5	0,8745	33.0	0,8783	0,8883	—
5	140,8	0,8875	22.5	0,8903	0,9048	—
3	141,8	0,8930	50.2	0,8932	0,9041	—
3	144,3	0,9048	33.1	0,8983	0,9087	—
2 ⁻	145,6	0,9120	42.0	0,9108	0,9212	—
1	148,4	0,9260	31.5	0,9228	0,9377	—
5	149,8	0,9328	42.1	0,9308	0,9416	—
2	150,7	0,9360	32.4	0,9380	0,9515	—

Zwecks Übereinstimmung mit Quarz wurde der Indizierung die halbierte *c*-Achse zugrunde gelegt; Reflexe, die sich so nicht indizieren lassen, sind durch Schrägdruck gekennzeichnet.

1) In Drehkristallaufnahme nicht beobachtet.

2) In Drehkristallaufnahme alle 3 beobachtet.

Es zeigten sich aber im Bereiche kleiner 2ϑ -Werte einige Reflexe, die zunächst nicht ohne weiteres indiziert werden konnten. Einesteils stellten sie sich als Absorptionsverdoppelung heraus, eine Erscheinung, auf welche Levin und Ott¹⁾ hingewiesen haben und die sich gerne bei schwach absorbierenden Substanzen einstellt u. a. auch bei Quarz.

Andernteils aber konnte einer dieser Reflexe nur durch Annahme einer gegenüber Quarz verdoppelten c -Achse erklärt werden. Er ist in Tab. I durch Kursivdruck hervorgehoben. Eine zweite, in Tab. I ebenso gekennzeichnete Linie ist unsicher. Die Indices dieser beiden Linien sind auf die verdoppelte c -Achse bezogen.

Tabelle II. Pulveraufnahme von $AlPO_4 + NaCl$ ²⁾, Fe -Strahlung, Kammerdurchmesser = 57,3 mm.

$2d$	2ϑ	theoret. korrigiert		$\sin^2 \vartheta$	Indizes	theoretisch $\sin^2 2\vartheta$ ³⁾
		2ϑ für $NaCl$	2ϑ			
27,0	26,4		26,14	0,0511	10.0	0,0512
34,2	33,6		33,35	0,0823	10.1	0,0824
	40,40 <i>NaCl</i>	40,19				
46,8	46,2		46,01	0,1527	11.0	0,1537
50,2	49,6		49,50	0,1753	10.2	0,1760
51,6	51,0		50,83	0,1842	11.1	0,1849
54,5	53,9		53,73	0,2042	20.0	0,2050
58,9	58,3+ <i>NaCl</i>	58,14	58,14	0,2361	20.1	0,2362
64,4	63,8		63,64	0,2779	11.2	0,2785
71,0	70,4		70,25	0,3310	10.3	0,3320
	73,2 <i>NaCl</i>	73,05				
78,0	77,4		77,29	0,3900	21.1	0,3897
83,3	82,7		82,63	0,4358	11.3	0,4346
	86,84 <i>NaCl</i>	86,84				
88,7	88,1		88,1	0,4834	21.2	0,4835
89,2	88,6		88,6	0,4878	20.3	0,4858
96,5	95,9		95,9	0,5514	10.4	0,5508
	100,41 <i>NaCl</i>	100,41				
103,9	103,3		103,3	0,6150	22.0	0,6150
106,9	106,3		106,3	0,6403	21.3	0,6396
108,5	107,9		107,9	0,6537	11.4	0,6530
110,0	109,4		109,4	0,6660	31.0	0,6660
113,8	113,2		113,2	0,6969	31.1	0,6970
	114,62 <i>NaCl</i>	114,63				
126,1	125,5		125,5	0,7903	31.2	0,7910

1) Levin, I. u. Ott, E., Observations concerning the structure of interference lines obtained by the powder method. Z. Krist. **84** (1932) 166—169.

2) β -Linien sind weggelassen. $a = 4,93 \pm 0,01$ Å; $c = 2 \times 5,47 \pm 0,01$ Å.

3) $Q_a = 0,05125$; $Q_c = 0,03120$.

Erst bei Drehkristallaufnahmen um [0001] machten sich die zusätzlichen, eine Verdoppelung der c -Achse verlangenden Reflexe, auf Zwischenschichtlinien angeordnet, zahlreicher bemerkbar, in Intensität und Zahl gegenüber den Reflexen auf den Hauptschichtlinien zurücktretend.

Die Gitterkonstanten wurden aus einem Pulverdiagramm berechnet (Fe -Strahlung), wobei dem Pulver zur Korrektur $NaCl$ beigemischt war (Tab. II). Ihre Werte lauten: $a = 4,93 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $c = 2 \times 5,47 \pm 0,01 \text{ \AA}$; $c/a = 2,22 = 2 \times 1,11$.

Die Berechnung von n erforderte ebenfalls wieder Verdoppelung des Elementarkörpervolumens, da sonst keine Annäherung an eine ganze Zahl erreicht worden wäre. Gleich wie Quarz würde sich sonst der Inhalt des Elementarkörpers auf $3 \times AlPO_4/2$ berechnen, woraus man auf eine statistische Verteilung der Al^{+3} und P^{+5} -Ionen hätte schließen müssen.

Anzahl der Formeleinheiten: $n \sim 3$.

Die gefundenen Werte für die Gitterkonstanten sind in beifolgender Übersicht vergleichsweise mit denjenigen von Quarz und von $AlAsO_4$ zusammen aufgeführt:

	a	c	c/a	ber. Dichte	Mol. Vol.
Quarz (W. R. G. Wyckoff)	4,90 \AA	5,39 \AA	1,10	2,65	37,4 \AA^3
$AlPO_4$	4,93 \AA	$2 \times 5,47 \text{ \AA}$	$2 \times 1,11$	2,56	$2 \times 38,4 \text{ \AA}^3$
$AlAsO_4$ (F. Machatschki)	5,03 \AA	$2 \times 5,61 \text{ \AA}$	$2 \times 1,11$	3,34	$2 \times 40,9 \text{ \AA}^3$

Die Durchindizierung der Drehkristallaufnahmen ergab ähnlich wie bei Quarz, abgesehen davon, daß der Basisreflex nur in durch drei teilbaren Ordnungen auftritt, keine gesetzmäßigen Auslöschungen. Damit stehen bei der völlig gesicherten Annahme der Kristallklasse D_3 die Raumgruppen D_3^3 bis D_3^6 zur Verfügung, zwischen denen nur durch eingehende Intensitätsdiskussion entschieden werden kann, welche auch beim Tiefquarz noch nicht durchgeführt ist.

Nach diesen Ergebnissen darf die Übereinstimmung im Kristallbau von $AlPO_4$ (wie von $AlAsO_4$) und Tiefquarz als erwiesen angesehen werden; unter dem Vorbehalt, daß der hälftige Ersatz der Si -Atome des Quarzes durch die dem Si^{+4} in der Raumbeanspruchung ähnlichen, aber untereinander in Wertigkeit um zwei Stufen verschiedenen Kationen Al^{+3} und P^{+5} (bzw. As^{+5}) eine Verdopplung des Inhaltes des Elementarkörpers bedingt, welche in einer Verdopplung der c -Achse der hexagonalen Elementarzelle zum Ausdruck kommt.

Herrn Prof. F. Machatschki, der mich zu dieser Erörterung veranlaßte, sei hiernit der herzlichste Dank ausgesprochen, besonders auch dafür, mich bei dieser Gelegenheit in die Methodik der Strukturanalyse eingeführt zu haben.

Tübingen, Mineralog. Institut, Februar 1935.

Eingegangen am 25. Februar 1935.