

Strukturdaten von Gahnit, ZnAl_2O_4

Von H. SAALFELD *

Mineralogisches Institut der Universität Saarbrücken

(Eingegangen am 1. April 1963)

Abstract

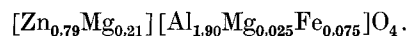
The mineral gahnite (ideal composition ZnAl_2O_4) has a well ordered "normal" spinel structure up to 1200°C as revealed by single-crystal x-ray work using monochromatized Mo radiation. Oxygen parameters are determined.

Auszug

Das Mineral Gahnit (ideale Zusammensetzung ZnAl_2O_4) kristallisiert im gut geordneten „normalen“ Spinelltyp, wie Einkristalluntersuchungen mit streng monochromatischer Mo-Strahlung erwiesen. Tempern bei 1200°C ergab keine meßbaren Unterschiede gegenüber unbehandeltem Material. Die Sauerstoffparameter wurden bestimmt.

Das Mineral Gahnit (ideale Zusammensetzung: ZnAl_2O_4) zeigt im Kernresonanzspektrum ungewöhnliche Signalaufspaltungen¹, so daß eine ergänzende Strukturüberprüfung angeraten schien. Die Durchsicht der Literatur lieferte lediglich den Hinweis, daß Gahnit wahrscheinlich Normalstruktur besitzt, d. h. Zn wird auf Tetraederlücken sitzen, während Al oktaedrisch koordiniert ist. Angaben über den Sauerstoffparameter fehlen.

Der vorliegende Spinell war idiomorph nach {111} gewachsen und entstammt einem Talkschiefer (Falun, Schweden). Die chemische Analyse eines anderen Kristalls aus gleichem Handstück führt unter Zugrundelegung der Normalstruktur zu folgender Zusammensetzung:



Genau genommen handelt es sich um einen Mischkristall, bei dem etwa 20% Zn durch Mg ersetzt sind.

* Jetzige Anschrift: Mineralogisches Institut der Universität Hamburg.

¹ Persönliche Mitteilung von Herrn Priv.-Doz. Dr. St. HAFNER (Zürich).

Art der Untersuchung

Die genaue Bestimmung der Gitterkonstanten erfolgte mit Guinier-Rückstrahlaufnahmen. Von Einkristallen (0,01 mm) wurden Präzessions- und Weissenberg-Aufnahmen der Zone [110] angefertigt. Hierbei sind die Weissenberg-Aufnahmen mit streng monochromatischer Mo-Strahlung (Quarzmonochromator) aufgenommen worden. Nach Fotometrierung der Reflexe wurden die Korrekturen (P, L , Absorption) berücksichtigt und Fouriersynthesen der Projektion [110] gerechnet. Mit Temperversuchen bei 1000° und 1200°C sollte festgestellt werden, ob eine mögliche Kationenumordnung erfolgt.

Ergebnisse

Gitterkonstante: $a = 8,099 \pm 0,002 \text{ \AA}$.

Die Fourierprojektionen bestätigen die kubische Spinellsymmetrie. Stehende Einkristallaufnahmen mit streng monochromatischer Strahlung zeigen im Gegensatz zu Mg-Al-Spinellen keinerlei diffuse Reflexe, was auf einen gut geordneten Kristall hinweist. Durch Integration der Elektronendichten wurde die Lückenbesetzung quantitativ bestimmt. Hieraus geht einwandfrei hervor, daß Gahnit normale Kationenverteilung besitzt, d. h. alle Zn-Atome sitzen in Tetraederlücken.

Tabelle 1. Beobachtete und berechnete Strukturamplituden

h k l	F _o	F _c	h k l	F _o	F _c	h k l	F _o	F _c	h k l	F _o	F _c	h k l	F _o	F _c
0 0 4	16	13	3 3 1	7	-5	5 5 9	-	-	8 8 0	12	14	10 10 8	3	-4
8	21	22	3	11	-12	11	5	5	2	-	1	10	-	-
12	-	2	5	12	12	13	5	-5	4	2	2	12	-	2
16	7	7	7	5	4	15	-	-1	6	-	1			
			9	-	-2				8	10	10	11 11 1	-	-2
1 1 1	4	3	11	4	-5	6 6 0	9	-9	10	-	-	3	2	-2
3	16	17	13	5	5	2	3	2	12	-	1	5	2	2
5	16	-16	15	2	2	4	5	7	14	-	-	7	-	2
7	4	-3				6	2	2	16	4	4			
9	-	1	4 4 0	28	32	8	6	-6				12 12 0	7	6
11	6	6	2	-	-	10	-	1	9 9 1	-	-	2	-	1
13	7	-6	4	7	6	12	3	4	3	6	6	4	-	1
15	3	-2	6	-	-	14	-	-	5	6	-6	6	-	1
			8	16	17	16	2	-3	7	-	-1	8	5	5
2 2 0	16	-16	10	-	-				9	-	-			
2	3	-3	12	-	2	7 7 1	3	-3	11	3	3	13 13 1	-	-
4	12	12	14	-	-	3	5	-6	13	4	-4	3	3	3
6	2	2	16	7	6	5	5	6				5	3	-3
8	9	-8				7	4	3	10 10 0	5	-5			
10	3	2	5 5 1	-	-	9	-	-2	2	-	1	14 14 0	3	-3
12	5	5	3	13	11	11	2	-2	4	3	3			
14	2	1	5	12	-11	13	3	3	6	-	-	16 16 0	2	3
16	2	-3	7	-	-2									

R-Wert: 0,088,

O-Parameter $x = 0,241 \pm 0,001$ (Nullpunkt im Zentrum)
 $0,384 \pm 0,001$ (Nullpunkt in $\bar{4}3m$)

Atomabstände (Zn,Mg)—O 1,88 Å (4-Koordination)
 Al—O 1,96 Å (6-Koordination).

Es fällt auf, daß bei etwa gleichem Ionenradius von Zn^{2+} und Mg^{2+} der entsprechende Mg—O-Abstand im Mg—Al-Spinell 1,92 Å beträgt, also größer ist als der Zn—O-Abstand in Gahnit. Andere Zn-Verbindungen zeigen bei 4-Koordination einen Zn—O-Abstand von etwa 2,0 Å, also auch größer als in Gahnit. Möglicherweise hängt der geringere Zn—O-Abstand in Gahnit mit dem Bindungszustand des Zn zusammen.

Ein mehrstündiges Erhitzen bei 1000°C verursacht keine Veränderung der Intensitäten des Gahnits, was bei einem Koordinationswechsel des Zn zu erwarten wäre. Selbst bei 1200°C ändert sich hieran nichts. Im Gegensatz zum Mg-Al-Spinell bleibt die normale Kationenverteilung auch bei höherer Temperatur erhalten.

Die Untersuchung hat gezeigt, daß der Grund für das abweichende Kernresonanz-Spektrum von Gahnit sicher nicht in der Kationenverteilung liegt, sondern anders gedeutet werden muß.

Herrn Priv.-Doz. Dr. St. HAFNER danke ich für die Überlassung eines Gahnitkristalls. Die chemische Analyse wurde von Herrn Priv.-Doz. Dr. M. WEIBEL (Zürich) durchgeführt. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft bin ich für die Bereitstellung von Sachbeihilfen sehr zu Dank verpflichtet.

Berichtigung

In der Mitteilung über „Beziehungen zwischen der Apatit-Struktur und der Struktur der Verbindungen vom Mn_5Si_3 -(D_{8h}-)Typ“ von H. WONDRA TSCH EK, L. MERKER und K. SCHUBERT, Z. Kristallogr. **120** (1964) 393—395 muß es auf S. 394 heißen:

(Zeile 9:) $4 \text{Pb}_I: (f) \frac{1}{3}\frac{2}{3}z$ mit $z = 0$ statt $4 \text{Pb}_I: (e) \frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{4}$,

(Zeile 18:) $4 \text{Mn}_I: (d) \frac{1}{3}\frac{2}{3}0$ statt $4 \text{Mn}_I: (e) \frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{4}$.

Der Inhalt der Arbeit wird davon im übrigen nicht berührt.