

ZEITSCHRIFT FÜR KRISTALLOGRAPHIE

KRISTALLGEOMETRIE, KRISTALLPHYSIK,
KRISTALLCHEMIE

BEGRÜNDET VON P. v. GROTH

UNTER MITWIRKUNG VON

G. AMINOFF-STOCKHOLM
SIR W. H. BRAGG-LONDON
W. L. BRAGG-MANCHESTER
G. FRIEDEL-STRESSBURG
V. M. GOLDSCHMIDT-OSLO
K. HONDA-SENDAI
F. M. JAEGER-GRONINGEN

A. JOFFÉ-LENINGRAD
ST. KREUTZ-KRAKAU
SIR H. A. MIERS-LONDON
C. PALACHE-CAMBRIDGE (MASS.)
W. J. VERNADSKY-LENINGRAD
R. W. G. WYCKOFF-NEW YORK
F. ZAMBONINI-NEAPEL

Herausgegeben von

P. Niggli

P. P. Ewald / K. Fajans / M. v. Laue

BAND 72



1930

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H. / LEIPZIG

IX. Über die Kristallstruktur von Bastnäsit.

Von

Ivar Oftedal in Oslo.

(Mit 2 Textfiguren.)

Inhaltsangabe. Mittels Pulveraufnahmen und einer Laueaufnahme wird für den Bastnäsit ($Ce, La \dots$) $RF\text{CO}_3$, eine Kristallstruktur abgeleitet, die von der Beobachtung gestützt wird und wahrscheinlich in der Hauptsache richtig ist. Die Lagen der Metallionen werden eindeutig bestimmt, während sich die für die übrigen Ionen angegebenen Lagen zum Teil auf plausible Annahmen stützen, indem sie das Aussehen der Röntgenbilder nur wenig beeinflussen können. Die Gitterkonstanten des Bastnäsit werden angegeben.

Durch Liebenswürdigkeit des Herrn Professor Dr. V. M. Goldschmidt standen mir einige kleine Stücke von Bastnäsit von W. Cheyenne Canon, Colorado¹⁾ zur Verfügung. Der Bastnäsit war mit Tysonit verwachsen. Über eine röntgenographische Untersuchung des Tysonit ist früher berichtet worden²⁾. Die Stücke von Bastnäsit stellten homogene Kristallfragmente dar, zeigten aber keine sicheren Kristallflächen und keine deutliche Spaltbarkeit. Zur Untersuchung der Kristallstruktur wurden Pulveraufnahmen und eine Laueaufnahme verwendet. Die Aufnahmen wurden im Mineralogischen Institut der Universität Oslo (Vorstand Prof. Goldschmidt) hergestellt. Das für die Laueaufnahme benutzte kleine Kristallfragment wurde mittels der optischen Achse orientiert.

Die Pulveraufnahmen lassen sich, wie die Tabelle 4 zeigt, mittels einer ziemlich kleinen hexagonalen Elementarzelle restlos indizieren. Eine genauere Bestimmung der Gitterkonstanten zeigt die Tabelle 2. Diese Zelle muß 4 Molekül $RF\text{CO}_3$ enthalten, denn daraus berechnet sich die Dichte von Bastnäsit zu 4,89. Die direkt bestimmten Dichten liegen zwischen 4,83 und 5,20. Da nun das Streuvermögen der $R(La, Ce \text{ usw.})$ gegenüber denjenigen der übrigen Ionen die ganz überwiegende Rolle spielt, muß das Aussehen der Pulveraufnahmen in erster Näherung vom R -Gitter allein bestimmt sein. Daraus folgt (indem man R z. B. in 0 0 0 festlegt), daß die Strukturamplitude für sämtliche überhaupt möglichen Indizes hkl näherungsweise den gleichen Wert R (Streuvermögen von R) annehmen muß. Die Pulveraufnahmen müssen somit keine gesetzmäßigen Aus-

1) Die Stücke waren bei der Firma Ward's Natural Science Establishment, New York eingekauft.

2) I. Oftedal, Über die Kristallstruktur von Tysonit und einigen künstlich dargestellten Lanthanidenfluoriden, Z. phys. Chem. 1929.

lösungen aufweisen, und die Intensitäten der Linien müssen angenähert im Verhältnis der entsprechenden Häufigkeitsfaktoren stehen. Dies ist, wie man aus der Tabelle 1 ersieht, tatsächlich auch der Fall (die der Basis entsprechenden Linien sind im Einklang hiermit äußerst schwach). Obschon die obige Zelle sehr wohl eine Pseudozelle sein kann (und tatsächlich ist), kann man somit hierdurch die Anordnung der R als festgestellt ansehen. Die R besetzen die acht Ecken einer Zelle von der obigen Größe und Gestalt. Jede andere Anordnung würde eine größere Zelle zur Deutung der Pulveraufnahmen verlangen (wenn man von sehr kleinen Verschiebungen absieht).

Tabelle 1. Bastnäsit.

Kupferstrahlung, $\lambda_{\alpha} = 1,539 \text{ \AA}$. Kameradurchmesser 57,45 mm.

Intensität beobachtet	$2d-s$ mm	φ Grad	hkl	$\sin^2 \varphi$	
				gefunden	berechnet
m.	26,2	12,58	100	0,0475	0,0480
s.	29,4	14,17	101 $_{\beta}$		
st.	32,6	15,77	101	,0738	,0735
s. s.	38,6	18,77	002	,1035	,1020
s.	41,3	20,11	110 $_{\beta}$		
s. —	42,2	20,56	102 $_{\beta}$		
s.	44,7	21,81	111 $_{\beta}$		
st.	45,7	22,31	110	,1441	,1440
st. —	46,6	22,76	102	,1498	,1499
st.	49,8	24,36	111	,1702	,1695
s. s.	50,8	24,85	201 $_{\beta}$		
m.	53,1	26,00	200	,1921	,1920
s. s.	54,3	26,60	112 $_{\beta}$		
st.	56,7	27,80	201	,2175	,2175
s. s.	58,0	28,45	103 $_{\beta}$		
m.	60,6	29,75	112	,2463	,2459
m.	64,7	31,79	103	,2775	,2773
st.	66,8	32,84	202 (+ 211 $_{\beta}$)	,2941	,2939
s. s. —	68,3	33,59	113 $_{\beta}$		
m.	72,0	35,43	210	,3360	,3360
st. +	75,2	37,03	211	,3627	,3615
m.	76,5	37,68	113	,3738	,3733
m.	82,1	40,48	203	,4215	,4213
s.	83,4	41,12	300 (+ 302 $_{\beta}$)	,4325	,4320
st.	83,9	41,37	212	,4367	,4379
st.	86,2	42,52	104	,4567	,4557
			301		,4575

$$\sin^2 \varphi = 0,0480 (h^2 + hk + k^2) + 0,0255 l^2.$$

$$c = 4,82 \text{ \AA}, \quad a = 4,06 \text{ \AA}, \quad c/a = 1,19.$$

Korrektion: $\div 0,50$ Grad.

Tabelle 2.

Bastnäsit + Ag.

Kupferstrahlung, $\lambda_{\alpha} = 1,539 \text{ \AA}$. Kameradurchmesser 58,05 mm.

Intensität beobachtet	$2d - s$ mm	φ' Grad	Ag		φ korr.	hkl	$\sin^2 \varphi$	
			hkl	φ theor.			gefunden	berechnet
s.	26,0	12,81			12,51	100	0,0469	0,0471
m. +	32,3	15,92			15,62	101	,0725	,0722
m.	39,4	19,41	111	19,08				
m. +	45,6	22,47	(200	22,17)	22,11	110	,1446	,1443
m.	46,6	22,96			22,60	102	,1477	,1474
m. +	49,6	24,44			24,06	111	,1662	,1664
m. +	56,7	27,94			27,53	201	,2137	,2135
s. +	60,7	29,90			29,47	112	,2420	,2416
s. +	64,8	31,93			31,48	103	,2728	,2728
m.	66,4	32,72	220	32,26				
s. +	66,9	32,96			32,50	202	,2887	,2887
s.	72,0	35,48			35,02	210	,3293	,3296
m. +	75,1	37,01			36,55	211	,3547	,3547
s. +	76,6	37,74			37,28	113	,3670	,3670
m. +	79,6	39,22	311	38,75				
m. (d.)	84,1	41,44	(222	40,84)	40,97	212	,4299	,4299
s. +	86,3	42,53			42,05	104	,4485	,4484
						301		,4489

(d.) diffus, doppelt.

$$\sin^2 \varphi = 0,04709 (h^2 + hk + k^2) + 0,02508 l^2.$$

$$c = 4,859 \text{ \AA}, \quad a = 4,095 \text{ \AA}, \quad c/a = 1,187.$$

Fehlergrenzen etwa $\pm 0,004 \text{ \AA}$.

Die Laueaufnahme zeigt nun, daß die obige Zelle nur eine Teilzelle sein muß. Siehe die Fig. 4. Das in die Projektion eingetragene Liniennetz entspricht der kleinsten Zelle, die zur Indizierung der Aufnahme ausreicht. Diese Zelle ist gegen die ursprüngliche um 30° gedreht und besitzt mit Beibehaltung der alten c -Achse das dreifache Volumen. Die neue a -Achse ist somit gleich der alten mal $\sqrt{3}$, d. h. gleich $7,094 \text{ \AA}$. Das Achsenverhältnis der neuen Zelle ist $0,6849$, in befriedigender Übereinstimmung mit dem von R. Koechlin¹⁾ angegebenen Wert $0,67986$ ²⁾. Mit dieser

1) Tschermaks Min. Petr. Mitt. **31**, 529 (1912).

2) Es sei bemerkt, daß dies eine Stütze dafür, daß die am Bastnäsit beobachteten Formen wirklich dem Bastnäsit zukommen, liefert. Bekanntlich ist z. T. behauptet worden, daß diese Formen dem Tysonit eigen seien. Gleichzeitig sieht man aber, daß, wie u. a. von Koechlin (l. c.) angenommen worden ist, zwischen den Kristallformen von Tysonit und Bastnäsit eine sehr nahe Beziehung besteht, was die häufige Parallelverwachsung der beiden Mineralien erklärt. Dabei sind die Kristallstrukturen der beiden Mineralien durchaus verschieden (Ofstedal, l. c.)

Zelle berechnet sich die kleinste in der Laueaufnahme auftretende Wellenlänge zu etwa $0,48 \text{ \AA}$, was der benutzten Röhrenspannung (etwa 68 KV) gut entspricht. Diese kleinste Wellenlänge tritt z. B. bei Flecken mit Indizes 6394 und einer Zentraldistanz von 12 mm (bei 5 cm Plattenabstand) auf. Es finden sich somit keine Anzeichen dafür, daß eine noch größere Zelle zu benutzen ist, und wir nehmen daher an, daß wir hiermit die wahre Elementarzelle des Bastnäsit gefunden haben. Durch die Laue-

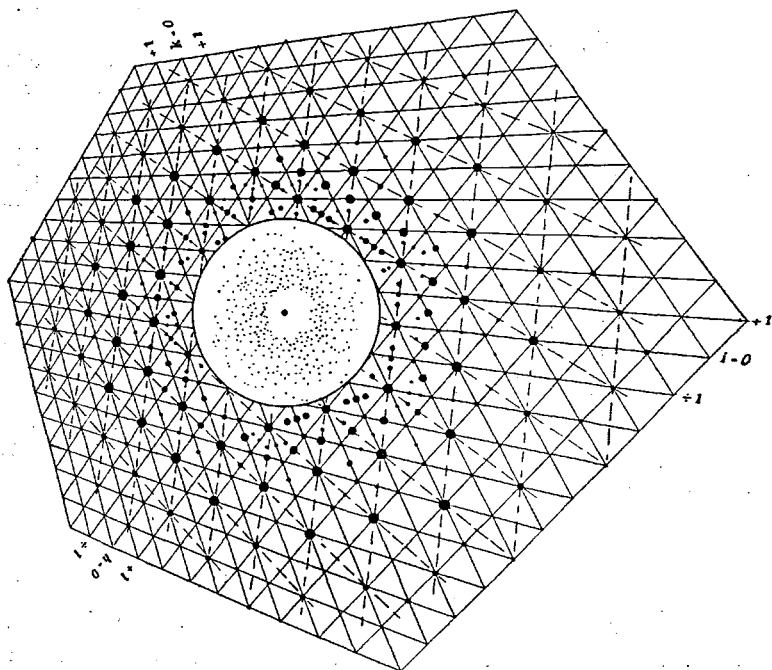


Fig. 4. Gnomonische Projektion der Laueaufnahme von Bastnäsit. Strahlengang beinahe senkrecht zur Basis. Die Intensitätsverhältnisse sind in der Projektion näherungsweise angegeben.

aufnahme wird auch die früher gefundene Anordnung der R bestätigt. Das gestrichelt angedeutete Liniennetz in der Projektion entspricht der kleinen Zelle, deren Ecken von den R gebildet werden, und man sieht, daß die Schnittpunkte dieses Netzes im Gebiet erster Ordnung (auf die kleine Zelle bezogen) lückenlos mit starken Flecken besetzt sind, und daß die Intensitätsverteilung bei diesen Flecken im wesentlichen nur eine Funktion der Zentraldistanz ist, und der Energieverteilung im primären Röntgenstrahlbündel entspricht, daß also der Strukturfaktor überall beinahe denselben Wert besitzen muß, was eben durch diese Anordnung gefordert wird. Ähnliches gilt im Gebiet zweiter Ordnung (fortdauernd

auf die kleine Zelle bezogen), wie man aus der Projektion direkt ersieht. Eine Verifikation dieser Verhältnisse im einzelnen ist kaum erforderlich.

In unserer neuen Elementarzelle, die also 3 Moleküle $RF\text{CO}_3$ enthalten soll, wird die gefundene Anordnung der R z. B. folgendermaßen beschrieben:

$$3R \text{ in } 000; \frac{1}{3}\frac{2}{3}0; \frac{2}{3}\frac{1}{3}0.$$

Hier sind aber die $3R$ untereinander nicht gleichwertig. Wir wollen annehmen, daß sie gleichwertig sein sollen. Man erreicht dies mittels einer Verschiebung des Koordinatenanfangspunktes, die unsere Punktlagen auf die folgenden transformiert:

$$3R \text{ in } uu0; 0\bar{u}0; \bar{u}00, \text{ mit } u \text{ gleich } \frac{1}{3}.$$

Im Hinblick auf die volle hexagonale Symmetrie der Laueaufnahme, die in der Fig. 4 deutlich zum Vorschein kommt und somit kaum bezweifelt werden kann, sind Lagen dieser Art die einzigen, die unsere R -Lagen als Spezialfall enthalten können¹⁾. Wie aus den obigen Ausführungen hervorgeht muß der Parameter jedenfalls sehr nahe gleich $\frac{1}{3}$ sein. Für die Beschreibung der Bastnäsitstruktur kommt hiernach nur eine einzige Raumgruppe in Betracht, nämlich D_{3h}^3 (Wyckoff, S. 159). Mittels dieser Raumgruppe sollen also — außer den $3R$ — $3F$, $3C$ und $9O$ in der Elementarzelle untergebracht werden. Ein strenges Vorgehen auf Grundlage röntgenographischer Daten allein wird hier kaum zum Ziel führen können. Wir machen daher einige Annahmen, die auf Grund früherer Erfahrungen durchaus plausibel oder gar nahezu notwendig erscheinen. Erstens sind die C und O zu ebenen oder nahezu ebenen CO_3 -Gruppen zusammenzufassen, und zweitens müssen die Ebenen dieser Gruppen, da der Bastnäsit optisch positiv ist, nicht zur c -Achse senkrecht stehen, sondern wahrscheinlich der c -Achse parallel sein. Ferner ist anzunehmen, daß der Abstand $C-O$ in den CO_3 -Gruppen etwa $1,25 \text{ \AA}$ beträgt, und daß das von den O einer solchen Gruppe gebildete Dreieck ganz oder nahezu gleichseitig ist. Außerdem ist darauf Rücksicht zu nehmen, daß die Ionenabstände der Struktur überhaupt plausible Werte annehmen müssen. Für die Unterbringung der O müssen hiernach die folgenden 6-zähligen Lagen benutzt werden:

$$6O \text{ in } uv\bar{v}; 0\bar{u}v; \bar{u}0v; uu\bar{v}; 0\bar{u}\bar{v}; \bar{u}0\bar{v}.$$

Der Parameter u muß hier etwa $\frac{2}{3}$ betragen, denn mit diesem Wert werden die kleinsten Abstände $R-O_6$ einander gleich, und zwar von

1) Siehe z. B. Ralph W. G. Wyckoff, The Analytical Expression of the Results of the Theory of Space-Groups. Washington 1922, weiter unten als »Wyckoff« zitiert.

maximaler Größe (siehe Fig. 2). Der Parameter v muß nach den obigen Abmessungen der CO_3 -Gruppen etwa $1,35 \text{ \AA}$ oder $\frac{5}{8}$ betragen. Hierdurch wird der kleinste Abstand $R-O_6$ gleich $2,72 \text{ \AA}$. Wir können somit, wenn nötig, den Parameter v etwas kleiner wählen (was eine kleine Verzerrung der CO_3 -Gruppen zur Folge haben wird). Die Einfügung der übrigen $3O$ kann nun nur mittels der folgenden Lagen in plausibler Weise geschehen:

$$3O \text{ in } uu\frac{1}{2}; 0\bar{u}\frac{1}{2}; \bar{u}0\frac{1}{2}.$$

Mittels dieser Lagen müssen auch die $3C$ festgelegt werden, denn dadurch erhält man ebene, zur Grundfläche senkrecht stehende CO_3 -

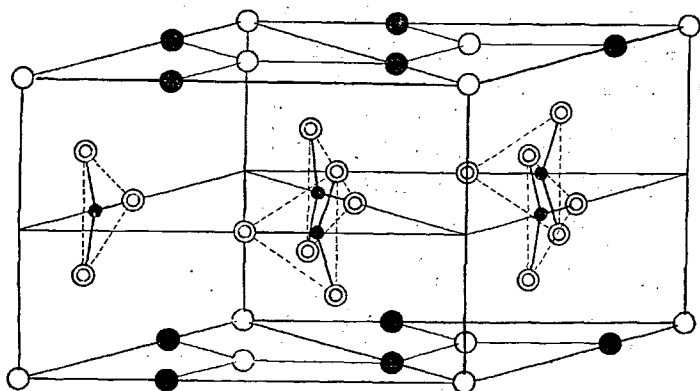


Fig. 2. Elementarzelle von Bastnäsit. Die F (leere Kreise) und R (große schwarze Kreise) bilden zusammen Schichten, die durch die CO_3 -Gruppen voneinander getrennt sind. (O : doppelte Kreise, C : kleine schwarze Kreise.)

Gruppen. Mit Benutzung unserer Annahmen über Größe und Gestalt der CO_3 -Gruppen berechnen sich die folgenden Parameterwerte:

Für $O_3 u$ gleich $2,86 \text{ \AA}$ oder etwa $\frac{2}{3}$.

Für $C u$ gleich $4,41 \text{ \AA}$ oder etwa $\frac{1}{4}$.

Der kleinste Abstand $R-O_3$ wird hierdurch gleich $2,48 \text{ \AA}$. Setzt man voraus, daß die kleinsten Abstände $R-O_6$ und $R-O_3$ mehr einander gleich sein sollen, so müssen hiernach die letzteren Parameter beide etwas größer gewählt werden, während der Parameter v (bei O_6) gleichzeitig etwas vermindert wird. Hierdurch kann der kleinste Abstand $R-O$ auf etwa $2,6 \text{ \AA}$ gebracht werden. Die Abstände $R-C$ sind alle sehr viel größer als diese Werte. Diese Unterbringung der C und O muß somit als durchaus plausibel angesehen werden. Schließlich sollen die $3F$ ins Gitter eingefügt werden. Hier stößt man aber auf

Schwierigkeiten. Es ist nämlich nicht möglich, die F in einer solchen Weise unterzubringen, daß die zu erwartenden Ionenabstände¹⁾ erreicht werden. Für die F können offenbar keine der zur Verfügung stehenden dreizähligen Lagen benutzt werden, denn dadurch würden sowohl die R als die O den F sehr nahe kommen. Man muß somit für die F $(2 + 1)$ -zählige Lagen wählen. Es sind die folgenden Fälle möglich:

$2F$ in $\frac{1}{3}\frac{2}{3}0$; $\frac{2}{3}\frac{1}{3}0$ oder $\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{2}$; $\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{2}$.

$4F$ in 000 oder $00\frac{1}{2}$.

Von diesen Fällen von zweizähligen Lagen muß der zweite als ausgeschlossen angesehen werden, indem er allzu kleine Abstände zwischen den beiden Kationen F und O (weniger als $2,3 \text{ \AA}$) zur Folge hat. Demnach muß der erste Fall benutzt werden. Hierdurch wird der kleinste Abstand F_2-O gleich etwa $2,7 \text{ \AA}$. Dagegen muß man für den Abstand $R-F_2$ einen bedeutend kleineren Wert als erwartet werden sollte, zulassen, nämlich $2,365 \text{ \AA}$. Selbst mit Benutzung einer Raumgruppe mit niedrigerer Symmetrie, nämlich entweder D_2^2 mit den zweizähligen Lagen $(\frac{1}{3}\frac{2}{3}u; \frac{2}{3}\frac{1}{3}u)$ oder C_2^1 mit den $(1 + 1)$ -zähligen Lagen $(\frac{1}{3}\frac{2}{3}u; \frac{2}{3}\frac{1}{3}v)$, was eventuell noch denkbar wäre, läßt sich dieser Abstand nicht wesentlich vergrößern. Es ist somit offenbar unmöglich mit Beibehalt unserer Elementarzelle diesen kurzen Abstand los zu werden. Daß die wahre Elementarzelle noch größer ist, ist, wie oben erörtert, wenig wahrscheinlich; es wäre denkbar, daß die c -Achse zu verdoppeln sei, die hierdurch erhaltene Zelle bietet jedoch der benutzten gegenüber keine Vorteile betreffs Möglichkeiten plausibler Anordnungen. Wir nehmen daher an, daß unsere F_2 -Lagen als die plausibelsten die richtigen sind. Für das dritte F kann sowohl die erste wie die zweite der obigen Stellungen benutzt werden. Wir benutzen die erste, 000 . Dadurch wird die Lage dieses F dem R -Gitter gegenüber analog denjenigen der beiden übrigen F . Der kleinste Abstand F_1-O wird von der Größenordnung $2,7 \text{ \AA}$. Die gegenseitige Koordination von R und F ist eine 3—3-Koordination. In diesen niedrigen Koordinationszahlen dürfte die Erklärung des besprochenen kurzen Abstandes $R-F$ liegen.

Prüft man diese Anordnung mittels einer Intensitätsberechnung, so erhält man zwar eine angenäherte Übereinstimmung mit der Beobachtung. Es zeigt sich jedoch zweckmäßiger, die CO_3 -Gruppen ein wenig im oben erwähnten Sinne zu verschieben und vielleicht verzerren. Dadurch werden auch, wie erwähnt, die Abstände $R-O_6$ und $R-O_3$ mehr einander gleich. Der Parameter u der O_6 ist dabei vielleicht ein wenig

¹⁾ V. M. Goldschmidt, Geochemische Verteilungsgesetze VII, Videnskapsselsk. Skr. 1926, oder »Kristallbau und chemische Zusammensetzung«, Ber. 60, 1268f. 1927.

größer als $\frac{2}{3}$ zu wählen (wodurch die Abstände benachbarter R und O_6 zweierlei Arten werden). Die Struktur wird dann wie folgt beschrieben.

$$\begin{array}{ll}
 3R \text{ in } uu0; 0\bar{u}0; \bar{u}00. & u = \frac{1}{3}. \\
 6O \text{ in } uuv; 0\bar{u}v; \bar{u}0v; uu\bar{v}; 0\bar{u}\bar{v}; \bar{u}0\bar{v}. & u \leq \frac{2}{3}, v \sim \frac{3}{10}. \\
 3O \text{ in } uu\frac{1}{2}; 0\bar{u}\frac{1}{2}; \bar{u}0\frac{1}{2}. & u \sim \frac{1}{2}. \\
 3C \text{ in } uu\frac{1}{2}; 0\bar{u}\frac{1}{2}; \bar{u}0\frac{1}{2}. & u \sim \frac{2}{3}. \\
 2F \text{ in } \frac{1}{3}\frac{2}{3}0; \frac{2}{3}\frac{1}{3}0. & \\
 1F \text{ in } 000. &
 \end{array}$$

Inwiefern hierdurch Übereinstimmung mit der Beobachtung erreicht wird, zeigen die Tabellen 3 und 4. In der Tabelle 3 ist bei der Intensitätsberechnung nur das R -Gitter berücksichtigt, so daß die hier auftretenden Abweichungen zwischen berechneten und beobachteten Intensitäten von dem Einfluß der übrigen Ionen herrühren müssen. Diese Abweichungen sind, wie früher erwähnt, nicht sehr bedeutend, und sie werden mit zunehmendem Glanzwinkel allmählich weniger auffallend, bis sie zuletzt nicht mehr nachweisbar sind (Verlauf der F -Kurven). In der Tabelle 4 ist die Intensitätsberechnung für das Gebiet der deutlichen Abweichungen mit Benutzung der gesamten obigen Struktur wiederholt worden. Man sieht, daß die berechneten Intensitäten hier der Tabelle 3 gegenüber in der richtigen Richtung verschoben sind. Die erreichte Übereinstimmung muß als befriedigend bezeichnet werden; sie ließe sich vielleicht mittels kleiner Änderungen der Parameterwerte noch etwas verbessern. Die vorgeschlagene Struktur wird somit von der Beobachtung gestützt, und wir müssen annehmen, daß sie die wahren Verhältnisse in der Hauptsache richtig darstellt.

Tabelle 3.

Intensitätsvergleich für Pulveraufnahmen von Bastnäsit.

Bei der Berechnung nur das Metallgitter berücksichtigt.

Alte hkl	Neue hkl	$(A^2 + B^2) \cdot j$	Int. beob.	Alte hkl	Neue hkl	$(A^2 + B^2) \cdot j$	Int. beob.
400	440	6	m.	202	222	12	st.
404	444	12	st.	210	440	12	m. +
002	002	2	s.s.	214	444	24	st. +
440	300	6	st.	413	303	12	m.
402	442	12	st. —	203	223	12	m.
444	304	12	st.	300	330	6	s.
200	220	6	m. —	004	004	2	0
204	224	12	st.	212	442	24	st. +
003	003	2	0	404	444	12	} st. +
442	302	12	m. +	304	334	12	
403	443	12	m.				

Tabelle 4.

Intensitätsvergleich für Pulveraufnahmen von Bastnäsit.

Sämtliche Ionen berücksichtigt. Von Indizes, welche sich nicht aus den »alten hkl « der Tabelle 3 ableiten lassen, wird abgesehen, indem ja die entsprechenden Linien nicht sichtbar sind. Die Streuvermögen sind proportional den entsprechenden Atomnummern gesetzt worden ($R=60$, $F=9$, $O=8$, $C=6$). Ein genaueres Verfahren (mit Benutzung der R -Kurven) wird hier kaum zweckmäßig sein, da ja die zu prüfenden Lagen größtenteils nur angenähert angegeben werden konnten. Auch ist der Bereich der in Betracht kommenden Glanzwinkel ziemlich eng (siehe Tabelle 1).

(Neue) hkl	Strukturamplitude	j	$(A^2 + B^2) \cdot j$	Int. beob.
300	$3R + 5O + 3C + 3F$	6	70	st.
412	$-\frac{3}{2}R + 1,4O - 1,5C + 3F +$ $+ i \cdot (-2,6R - 4,2O + 2,6C)$	12	68	st. —
304	$3R - 0,8O - 3C + 3F$	12	67	st.
224	$-\frac{3}{2}R - 2,1O + 1,5C + 3F +$ $+ i \cdot (2,6R + 1,6O + 2,6C)$	12	79	st.
302	$3R - 6O + 3C + 3F$	12	63	m. +
413	$-\frac{3}{2}R - 1,4O + 1,5C + 3F +$ $+ i \cdot (-2,6R + 4,2O - 2,6C)$	12	47	m.
222	$-\frac{3}{2}R + 5,4O - 1,5C + 3F +$ $+ i \cdot (2,6R + 4,2O - 2,6C)$	12	62	st.
440	$-\frac{3}{2}R - 4O - 1,5C + 3F +$ $+ i \cdot (-2,6R + 5,2O + 2,6C)$	12	42	m. +

Der Bastnäsit sollte hiernach in der ditrigonal-bipyramidalen Klasse kristallisieren. Piezoelektrizität ist somit zu erwarten; dies konnte bisher leider nicht nachgeprüft werden. Da die kristallographischen Daten sehr spärlich sind, läßt sich daraus keine sichere Aussage über die Kristallklasse des Bastnäsits machen. Es ist behauptet worden, daß das Mineral rhomboedrisch ist¹⁾.

Zusammenfassung.

Eine Pulveraufnahme von Bastnäsit ließ sich mittels einer hexagonalen Elementarzelle restlos indizieren. Mit Rücksicht auf vorhandene Dichtangaben ergab sich, daß diese Zelle 4 Molekül $RF\text{CO}_3$ enthalten mußte. Hierdurch waren die R schon eindeutig festgelegt, indem dieselben den übrigen Ionen gegenüber das ganz überwiegende Streuvermögen besitzen.

1) A. Lacroix, Bl. Soc. Min. 35, 108. 1912 und Minér. Madagascar 1, 237. 1922.

Die sich ergebende Anordnung der R wird durch die Intensitätsverteilung in der Pulveraufnahme bestätigt. Aus einer Laueaufnahme folgt nun, daß die wahre Elementarzelle des Bastnäsits wenigstens 3 Moleküle $RF\text{CO}_3$ enthalten muß, daß also die obige Zelle eine Pseudozelle ist. Da die Zelle mit 3 Molekülen durchaus mit der Laueaufnahme vereinbar ist, wurde sie als die richtige angenommen. Die Abmessungen dieser Zelle sind nach einer Präzisionsmessung die folgenden:

$$c = 4,859 \text{ \AA}, \quad a = 7,094 \text{ \AA}, \quad c/a = 0,685,$$

Fehlergrenzen bei c und a etwa $\pm 0,004 \text{ \AA}$ bzw. $0,007 \text{ \AA}$. Das kristallographisch bestimmte Achsenverhältnis ist $0,67986$.

Mit Benutzung plausibler Annahmen wurden die F , C und O neben dem schon vorhandenen R -Gitter in dieser Zelle untergebracht. Die so erhaltene Struktur wurde mittels einer Intensitätsberechnung geprüft, wodurch eine befriedigende Übereinstimmung mit der Beobachtung erreicht wurde. Es wurde daher angenommen, daß diese Struktur in der Hauptsache richtig ist. Die Struktur wird wie folgt beschrieben (Siehe Wyckoffs Tabellen, S. 159): Gewöhnliche hexagonale Achsen. Raumgruppe D_{3h}^3 .

3 R in 3-zähligen Lagen (f) mit Parameter u gleich $\frac{1}{3}$.

9 O in 6-zähligen Lagen (z) mit u gleich etwa $\frac{2}{3}$, v gleich etwa $\frac{3}{10}$
+ 3-zähligen Lagen (g) mit u gleich etwa $\frac{1}{3}$.

3 C in 3-zähligen Lagen (g) mit u gleich etwa $\frac{2}{3}$.

3 F in 2-zähligen Lagen (e) + 4-zähligen Lagen (a).

Der Bastnäsit sollte hiernach zur ditrigonal-bipyramidalen Klasse gehören. Piezoelektrizität ist somit zu erwarten.

Oslo, Min.-geol. Museum, August 1929.

Eingegangen am 1. September 1929.