

XV. Beitrag zur Kenntnis des Kaliophilites.

Von

B. Goßner und F. Mußnug in München.

(Mit 2 Textfiguren.)

Inhaltsübersicht:

Die kristallographischen Eigenschaften des Kaliophilites sind bis jetzt nur mangelhaft bekannt. Auf Grund einer röntgenographischen Untersuchung soll diese Kenntnis erweitert werden. Es ergeben sich dabei gleichzeitig die Grundlagen für eine Erörterung der Beziehungen zu Nephelin. Die endgültige Kennzeichnung des Gitters durch seinen Elementarkörper begegnet im vorliegenden Falle gewissen Schwierigkeiten, die in ähnlicher Weise schon bei anderen Silikaten (Änigmatit, Wollastonit) sich bemerkbar gemacht haben. In vergleichenden Darlegungen über die drei Fälle wird eine Deutung der diese Schwierigkeiten bedingenden Umstände versucht, mit dem Ziele der endgültigen Entscheidung bezüglich der Gitterdimensionen einen gewissen Grad von Wahrscheinlichkeit zuerkennen zu können.

1. Die Gitterkonstanten.

Es stand ein einzelnes Kristallbruchstück vom Vesuv zur Verfügung. Zunächst besteht keine Veranlassung von der bisherigen Art der Aufstellung der Kristalle abzugeben. Bei langprismatischer Ausbildung lassen sie außer $\{10\bar{1}0\}$ keine Formen erkennen.

Einzelne Reflexionen der Basis sind mit 0002, 0004 und 0006 zu bezeichnen. Man erhält daraus $c = 8,59 \text{ \AA}$. Ein Drehspektrogramm, mit $[0001]$ als Drehungsachse und $(10\bar{1}0)$ als Grundfläche für die Schwenkung, ergab den gleichen Wert.

Das oben genannte Drehspektrogramm zeigt auf seiner Null-Schichtlinie eine Reihe von Reflexen von $(10\bar{1}0)$; sie wurden zunächst mit $30\bar{3}0$, $40\bar{4}0$, $60\bar{6}0$ indiziert. Dann wird $a = 9,00 \text{ \AA}$ und der Abstand zweier nächster Netzebenen ist $d = 7,80 \text{ \AA}$. Aus einem guten Drehspektrogramm ergab sich aber $a = 27,01 \text{ \AA}$. Dies ist also der wahre Parameter für diese Richtung. Dann ist aber die Indizierung abzuändern; die Reflexe werden $90\bar{9}0$, $12.0.\bar{1}2.0$, $18.0.\bar{1}8.0$. Nach den üblichen Raumgruppenkennzeichen kommt aber bei hinsichtlich der Selektion allgemeinen Punktlage eine solche Reflexfolge nicht vor.

Hiermit beginnt nun die Schwierigkeit für die richtige Kennzeichnung des Gitters durch seine Translation.

Zu der hier zunächst gewählten Aufstellung gehört ein Elementarkörper mit ungewöhnlich großen Dimensionen, der für ein Silikat von einfacher Zusammensetzung nach den bisherigen Erfahrungen an solchen Stoffen ganz unerwartet kommt. Eine kleinere Gittereinheit erhält man ohne Änderung der Aufstellung nicht. Wir müssen für diesen zweiten denkbaren Fall die Transformation so vornehmen, daß die Form $\{10\bar{1}0\}$ der ersten Aufstellung jetzt zu $\{11\bar{2}0\}$ wird. Es mögen im Folgenden zunächst das Gitter für beide Arten der Aufstellung gekennzeichnet werden:

1. Das an der Kristallumgrenzung beteiligte Prisma wird als $\{1010\}$ genommen. Die aus den Reflexen 0002, 0004, 0006 bzw. 9090, $12.0.\bar{1}2.0$ und $18.0.\bar{1}8.0$ ermittelten Gitterkonstanten sind

$$a = 27,01 \text{ \AA}$$

$$c = 8,59 \text{ \AA}$$

Es ist $a:c = 1:0.318$. Der Elementarkörper enthält 54 Moleküle von der Zusammensetzung SiO_4AlK .

Auf einzelnen Drehspektrogrammen macht sich eine sehr bedeutende Verschiedenheit in der Punktbesetzung und der allgemeinen Entwicklung der Schichtlinien bemerkbar. Es sind die Filme Nr. 1, 2 und 6, welche neben Schichtlinien mit der üblichen starken Punktbesetzung solche mit ganz schwacher Entwicklung aufweisen. Für unsere erste Aufstellung besteht Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Werten, wenn alle Schichtlinien, auch jene mit ganz schwacher Ausbildung, bei der Parameterbestimmung mitgezählt werden. Es wurden folgende Identitätsabstände (in $\text{\AA}$) aus Schichtlinienabständen, hauptsächlich für Zwecke der Kontrolle, bestimmt:

Film Nr. 2 $(0004):(11\bar{2}0) = 46,83 (P_1)$	Film Nr. 6 $(11\bar{2}1):(2\bar{1}\bar{1}1) = 52,62$
• Nr. 3 $(10\bar{1}0):(01\bar{1}0) = 8,64 (P_c)$	$(P_2, \text{ber. } 53,4)$
• Nr. 4 $(0004):(10\bar{1}0) = 27,06$	• Nr. 7 $(10\bar{1}1):(01\bar{1}1) = 28,10$
$\left(P_a, \text{ber. } 27,01 = \frac{P_1}{\sqrt{3}}\right)$	$(P_3, \text{ber. } 28,34)$

Bezüglich der Klassenzugehörigkeit des Kaliophilites besteht zwar nicht volle Sicherheit. Die Erkennung der Raumgruppe wird darum nicht eindeutig sein. Trotzdem erschien es zweckmäßig, die überwiegende Mehrzahl der Reflexe zu indizieren, um aus der zugehörigen Zusammenstellung vielleicht weitere Grundlagen zur Frage nach dem wirklichen Translationsgitter zu erhalten. Im Folgenden seien die indizierten Reflexe mitgeteilt, jeweils unter Voranstellung der durch Zonenbeziehungen gekennzeichneten:

Tabelle 1.
Film Nr. 3:

Schichtlinie Nr.		
0	1	2
5270 (st.)	—	5272 (schw.)
7180 (st.)	—	7182 (schw.)
9090 (st.)	—	9092 (m.)
10.4.14.0 (st.)	—	10.4.14.2 (schw.)
10.4.14.0 (m.)	10.4.14.1 (schw.)	—
10.7.17.0 (m.)	10.7.17.1 (m.)	10.7.17.2 (m.)
14.2.16.0 (schw.)	—	14.2.16.2 (m.)
11.8.19.0 (schw.)	—	11.8.19.2 (m.)
18.0.18.0 (st.)	—	18.0.18.2 (schw.)
16.4.20.0 (m.)	—	16.4.20.2 (m.)

Ferner: 9.3.12.0, 12.0.12.0, 9.6.15.0, 13.1.14.0, 13.4.17.0, 12.6.18.0,
15.3.18.0, 14.5.19.0, 10.10.20.0;
6281 (?), 7.3.10.1 (?);
6392, 8.2.10.2, 12.3.15.2.

Tabelle 2.
Film Nr. 4:

Schichtlinie Nr.						
1	2	3	4	5	6	7
7180 (st.)	—	6390 (m.)	—	8.5.10.0 (schw.)	—	—
10.4.14.0 (m.)	—	9.3.12.0 (m.)	—	8.5.13.0 (schw.)	—	—
13.4.14.0 (m.)	—	12.3.15.0 (schw.)	—	—	—	10.7.17.0 (schw.)
19.1.20.0 (m.)	—	18.3.21.0 (m.)	—	—	—	—
—	5.2.7.0 (m.)	—	4.4.8.0 (schw.)	—	3690	—
—	17.2.19.0 (m.)	—	16.4.20.0 (m.)	—	—	—
—	—	15.3.18.0 (schw.)	—	14.5.19.0 (schw.)	—	—

Ferner: 9090 (st.), 12.0.12.0 (m.), 18.0.18.0 (m.);
6472 (?); 3360 (m.), 13.3.16.1 (st. ?);
10.4.14.0, 12.4.16.1 (m. ?); 6.6.12.0 (st.), 12.6.18.0.

Tabelle 3.

Film Nr. 2:

In der folgenden Tabelle sind die Nummern der Schichtlinien, deren Mitzählung Klammern die auf ein orthohexagonales Achsenkreuz bezogenen Indizes

Schichtlinie Nr.					
0	(1)	(2)	3	(4)	(5)
3630 st.	—	—	—	—	—
—	—	—	(370) 2750 st.	—	—
(080) 4840 st.	—	—	—	—	—
—	—	—	(390) 3960 st.	—	(590) 2970 s. schw.
(0.10.0) 5.10.50 st.	—	(2.10.0) 4.10.6.0 s. schw.	—	(4.10.0) 3.10.7.0 s. schw.	—
—	(1.11.0) 5.11.6.0 s. schw.	—	(3.11.0) 4.11.7.0 schw.	—	—
(0.12.0) 6.12.6.0 st.	—	—	—	—	—
—	—	—	(3.13.0) 5.13.8.0 m.	—	—
(0.14.0) 7.14.7.0 schw.	—	—	—	—	—
—	—	—	(3.15.0) 6.15.9.0 m.	—	—
(0.16.0) 8.16.8.0 m.	—	—	—	—	—
—	—	—	(3.17.0) 7.17.10.0 st.	—	—
(0.18.0) 9.18.9.0 st.	—	(2.18.0) 8.18.10.0 s. schw.	—	—	—
—	—	—	(3.19.0) 8.19.11.0 st.	—	(5.19.0) 7.9.12.0 s. schw.
(0.20.0) 10.20.10.0 m.	—	—	—	—	—

in Frage gestellt wird, durch Klammern () besonders gekennzeichnet. Ferner sind in beigefügt, weil man an ihnen die Zonenbeziehungen besser erkennt.

Schichtlinie Nr.

6	(7)	(8)	9	12	15
0650	—	—	—	—	—
—	—	—	(970) 1780 st.	—	—
(680) 1870 st.	—	—	—	—	—
—	(790) 1980 schw.	—	(990) 0990 st.	—	(15.9.0) 3.9.12.0 m.
(6.10.0) 2.10.8.0 schw.	—	(8.10.0) 1.10.9.0 s. schw.	—	(12.10.0) 1.10.11.0 st.	—
—	—	—	(9.10.0) 1.11.10.0 st.	—	—
(6.12.0) 3.12.9.0 st.	—	(8.12.0) 2.12.10.0 s. schw.	—	(12.12.0) 0.12.12.0 st.	—
—	(7.13.0) 3.13.10.0 s. schw.	—	(9.13.0) 2.13.11.0 m.	—	(15.13.0) 1.13.12.0 st.
(6.14.0) 1.14.10.0 st.	—	—	—	(12.14.0) 1.14.13.0 st.	—
—	—	—	(9.15.0) 3.15.12.0 m.	—	—
(6.16.0) 5.16.11.0 m.	—	—	—	(12.16.0) 2.16.14.0 m.	—
—	—	—	(9.17.0) 1.17.13.0 m.	—	—
(6.18.0) 6.18.12.0 st.	—	—	—	(12.18.0) 3.18.15.0 st.	—
—	(7.19.0) 6.19.13.0 s. schw.	—	(9.19.0) 5.19.14.0 m.	—	(15.19.0) 2.19.17.0 st.
—	—	—	—	(12.20.0) 1.20.16.0 st.	—

Ferner sind noch folgende Reflexe zu nennen, welche durchweg auf den fraglichen Schichtlinien liegen: $(2.12.4) = \bar{5}.12.\bar{7}.4$ (s. schw.), $(2.14.4) = \bar{6}.14.\bar{8}.4$ (s. schw.), $(4.14.4) = \bar{5}.14.\bar{9}.4$ (s. schw.), $(4.15.4) = \bar{7}.15.\bar{8}.4$ (m.), $(0.16.4) = \bar{8}.16.\bar{8}.4$ (s. schw.), $(2.16.4) = \bar{7}.16.\bar{9}.4$ (s. schw.), $(4.16.4) = \bar{6}.16.\bar{10}.4$ (s. schw.), $(6.16.4) = \bar{5}.16.\bar{11}.4$ (s. schw.), $(8.16.4) = \bar{4}.16.\bar{12}.4$ (m.), $(4.17.4) = \bar{8}.17.\bar{9}.4$ (s. schw.), $(3.17.4) = \bar{6}.17.\bar{11}.4$ (m.). Alle diese Reflexe sind nur mit sehr geringen Intensitäten vertreten, mit Ausnahme von zweien, die als mittel gekennzeichnet sind. Diese selbst heben sich durch eine gewisse Unschärfe von der großen Zahl der Einstiche auf den Hauptschichtlinien Nr. 3, 6, 9 und 12 ab.

Zusätzlich sei noch vermerkt, daß von den ungeraden Reflexionen der Basis 0003 sicher auf zwei verschiedenartigen Filmen nicht vorhanden ist. Dagegen fand sich ein Punkt, auf welchen das Zeichen 0005 passen würde. Er tritt gegenüber den sehr starken Reflexen 0002, 0004 und 0006 mit seiner geringen Intensität ganz zurück und ist offenbar als gitterfremd aufzufassen.

Der große Elementarkörper der eben genannten Art ergibt sich mit Notwendigkeit dann, wenn man die schwach entwickelten Schichtlinien auf den Filmen Nr. 1, 2 und 6 ohne Einschränkung als zu Recht bestehend und gittereigen ansieht. Es ergeben sich aber doch Bedenken, ob wir tatsächlich die wahre strukturelle Einheit gefunden haben. Bei keinem Silikate mit einfacher Zusammensetzung ist bis jetzt ein annähernd so großer Elementarkörper angetroffen worden, und selbst Silikaten mit komplizierter Zusammensetzung kommt meist eine verhältnismäßig kleine Gittereinheit zu. Beim Kaliophilit kommt also ein Elementarkörper von solchen Dimensionen ziemlich unerwartet. Diese Tatsache findet natürlich ihren Ausdruck auch in den Indizes der Reflexe, die, bezogen auf dieses Translationsgitter, wenig einfach erscheinen. Von Bedeutung ist vor allem die Reflexfolge $90\bar{9}0$, $12.0.\bar{12}.0$, $18.0.\bar{18}.0$, welche nach den üblichen Raumgruppenkennzeichen sich nicht vorfinden sollte. Die eine Möglichkeit ihrer Deutung, daß etwa nur gewisse spezielle Punktlagen besetzt seien, kommt hier nicht in Betracht. Eine solche Reflexfolge könnte sich vielleicht dann noch finden, wenn mehrere, unter sich strukturell verschiedene Gruppen gleicher Atome bei entsprechender Verteilung im Gitter zusammenwirken würden. Bei Zugehörigkeit zu einer Kristallklasse mit höherer Symmetrie würde sie die etwas ungewöhnliche Art der Aufteilung einer großen Zahl gleicher Atome auf eine größere Mannigfaltigkeit strukturell verschiedenartiger Punktlagen, zum Teil mit sehr verschiedenartiger Minimalsymmetrie, bedingen. Bei Zugehörigkeit zu einer niedriger symmetrischen Klasse, z. B. zu C_6 , würde zwar die Zahl der strukturell verschiedenartigen Gruppen gleicher Atome am größten werden; aber bezüglich der Atomsymmetrie könnte wenigstens Übereinstimmung bestehen. Der größere Elementarkörper wäre also wohl notwendig einer Kristallklasse mit geringerer Symmetrie zuzuordnen. Ein

ungewöhnlicher Fall eines Gitters liegt, auch wenn eine solche Deutung der Reflexfolge möglich wäre, immer vor.

Dieser Umstand im Besonderen und die ungewöhnlichen Dimensionen des Elementarbereiches verursachen Bedenken bezüglich des bisherigen Ergebnisses der röntgenometrischen Untersuchung und vor allem für die Frage, ob im eben beschriebenen Gitter die wahre strukturelle Einheit gefunden ist. Ein kleinerer Elementarkörper, den wir suchen, läßt sich ohne Änderung der Aufstellung des Kristalles, und ohne daß man gleichzeitig bei der Schichtlinienabzählung gewisse Einschränkungen und Bedingungen zuläßt, nicht finden. Die einzige Möglichkeit, unter solchen Voraussetzungen zu einem Elementarkörper von kleineren Dimensionen zu kommen, besteht in folgendem Vorgehen:

2. Das an der Kristallumgrenzung beteiligte Prisma wird als $\{11\bar{2}0\}$ angesehen.

Die zugehörigen Reflexe seien dann $33\bar{6}0$, $44\bar{8}0$, $6.6.\bar{1}2.0$. Die endgültigen Gitterkonstanten, bezogen auf diese Aufstellung¹⁾, sind

$$a = 15,59 \text{ \AA}$$

$$c = 8,59 \text{ \AA}.$$

Es ergibt sich daraus das Achsenverhältnis für den Kaliophilite zu $a:c = 1:0,5524$.

Das Elementarparallelepiped — die zugehörige Basis ist der Rhombus mit $a = 15,59 \text{ \AA}$ und mit dem Winkel $\alpha = 60^\circ$ — enthält 18 Moleküle SiO_4AlK . Die Dichte haben wir für unseren Kristall nach der Schwebemethode zu $s = 2,610$ (Mittel aus zwei Messungen) bestimmt. Eine größere Menge von Natrium im Silikat würde das verhältnismäßig kleine Molekulargewicht im vorliegenden Falle wesentlich beeinflussen. Die vorhandenen Analysen weisen aber nur ganz niedrige Prozentzahlen für diesen Bestandteil auf, so daß sich keine Bedenken dagegen ergeben, den Wert $M = 158,1$ für SiO_4AlK einzusetzen. Es berechnet sich dabei $z = 17,99$.

Diese zweite Mutmaßung bezüglich des Elementarkörpers steht nicht mit allen Beobachtungen in Einklang. Es dürfen dabei gewisse, allerdings schwach entwickelte Schichtlinien bei einzelnen Filmen nicht mitgezählt werden. Es sind die Filme Nr. 4, 2 und 6, welche in dieser Weise auszuwerten sind. Die zuerst mit Nr. 3, 6, 9, 12 bezeichneten Schichtlinien, welche gegenüber den anderen ungleich stärker entwickelt sind, werden jetzt allein berücksichtigt, mit entsprechender Änderung in der Abzählung.

¹⁾ Bezogen auf das orthohexagonale Achsenkreuz werden die Konstanten $a (= b/\sqrt{3}) = 27,01 \text{ \AA}$, $b = 15,59 \text{ \AA}$ und $c = 8,59 \text{ \AA}$. Sie seien hier beigelegt, weil sie die Dimensionen des rhombischen Elementarkörpers darstellen, falls die Kristalle als nur pseudohexagonal sich erweisen sollten.

Die zugehörigen Identitätsabstände (in Å) werden dann $P_1 = 15,61$ ($= \frac{1}{3} \times 46,83$) und $P_2 = 17,54$ ($= \frac{1}{3} \times 52,62$).

Die wesentlich einfacheren Indizes einer Fläche ($h' i' k' l'$) gemäß der neuen Stellung erhält man aus den Indizes ($h i k l$), welche der Beziehung auf den größeren Elementarkörper zukommen, gemäß den Transformationsgleichungen $3h' = 2h + i$, $3i' = -(h + 2i)$ und $l' = l$. Die Mehrzahl der Reflexe in der obigen Tabelle sind einer solchen Umwandlung fähig. Die nicht umwandlungsfähigen Reflexe sind durch ein Fragezeichen gekennzeichnet, soweit diese Eigenschaft nicht schon durch die Lage auf den fraglichen Schichtlinien gegeben ist. Sollte die Unterdrückung schwacher Schichtlinien als zulässig sich erweisen, so ist natürlich auch die Möglichkeit gitterfremder Reflexe gegeben. Außer solchen Reflexen auf den unterdrückten Schichtlinien ist die Zahl klein. Dazu gehören $62\bar{8}1$, $7.3.\bar{1}0.4$, $61\bar{7}2$, $13.3.\bar{1}6.4$, $12.4.\bar{1}6.4$. Sie besitzen auch geringe Intensität. Aber es finden sich auch einige wenige stärkere Einstichpunkte darunter.

Bei dieser Aufstellung ergibt sich allein ein Elementarkörper, der in seinen Dimensionen den Erwartungen entspricht und der bisherigen Kenntnis vom Gitter einfach zusammengesetzter Silikate sich einfügt. Aber er entspricht nicht dem Befund der röntgenometrischen Untersuchung, wenn es nicht gelingen sollte, jenen Umständen, welche diesem Gitter widersprechen, eine befriedigende Deutung zu geben.

Die Bestimmung der Raumgruppe ist beim größeren Elementarkörper wesentlich beeinträchtigt. Wir fanden die ungewöhnliche Reflexfolge für $(10\bar{1}0)$ und kommen damit mit den üblichen Raumgruppenkennzeichen nicht zum Ziel. Diese Einschränkung würde für den kleineren Elementarkörper wohl nicht gelten. Doch ergibt das Verhältnis der Parameter und die Reflexion der Basis, unabhängig von der Gestalt des Elementarkörpers, noch einige Anhaltspunkte zur Frage der System-, Klassen- und Raumgruppenzugehörigkeit.

Was zunächst die Frage einer Zugehörigkeit zum trigonalen System betrifft, so folgt aus der Reflexion der Basis, daß die Translationsgruppe dargestellt ist im hexagonalen Prisma, nicht im Elementarkörper von rhomboedrischer Gestalt. Es wurden die Reflexe 0002 , 0004 und 0006 auf zwei sich überdeckenden Filmen mit verschiedenen Drehungsachsen gefunden, also keine ungeraden Ordnungen. Die Mehrzahl der trigonalen Symmetrieklassen scheidet gemäß den beiden Feststellungen bereits aus, nämlich C_3 , C_{3i} , D_3 . Es bleibt nur die Möglichkeit einer Zuordnung zu wenigen Raumgruppen, nämlich zu C_{3v}^3 und C_{3v}^4 , bzw. D_{3d}^2 und D_{3d}^4 .

Nicht möglich ist ferner eine Zugehörigkeit zu C_{3h} , wohl aber zu D_{3h} in den Raumgruppen D_{3h}^2 und D_{3h}^4 .

Die beiden Klassen C_{3v} und D_{3d} des trigonalen Systemes und dann die Klasse D_{3h} sind angesichts der äußeren Form der Kristalle nicht besonders wahrscheinlich. Es bleiben somit nur noch die fünf Klassen der Hauptabteilung des hexagonalen Systemes. Mit der Reflexion der Basis sind die Raumgruppen C_6^6 , C_{6h}^2 , C_{6v}^2 , C_{6v}^3 und C_{6v}^4 , D_6^6 , D_{6h}^2 , D_{6h}^3 und D_{6h}^4 vereinbar. Die röntgenometrische Untersuchung weist also vorwiegend auf die Zuordnung zum hexagonalen System hin. Reflexe von der Form $(h\ 0\ \bar{h}\ l)$ und $(h\ h\ \bar{2}h\ l)$ sind nur in sehr geringer Anzahl gefunden worden, so daß eine weitere Abgrenzung nicht möglich wird.

Zunächst vermögen wir die Entscheidung der Frage, welcher der beiden beschriebenen Elementarkörper tatsächlich dem Kaliophililit zukomme, nicht mit Bestimmtheit zu treffen, besonders mit Rücksicht auf den Umstand, daß für Unsicherheiten in der Schichtlinienabzählung bereits Fälle, z. B. im Änigmatit und Wollastonit¹⁾ vorliegen. Es möge diese Angelegenheit zuerst weiter unten vergleichenden Erörterungen unterzogen werden. Vielleicht ergibt sich dann eine Antwort auf die Frage nach dem Elementarkörper.

Zusätzlich sei hier noch vermerkt, daß für die erste Aufstellung die Lösung sehr einfach wäre, wenn dem Elementarkörper rhomboedrische Gestalt zukäme. Ein solche Translationengruppe ist aber angesichts der Reflexion der Basis tatsächlich nicht vorhanden.

Wären die Kristalle als nur pseudohexagonal anzusehen, dann würde der kleinere Elementarbereich als der wahrscheinlichere zu gelten haben. Die röntgenographische Untersuchung spricht mehr zugunsten eines wirklich hexagonalen Gitters. Die Übereinstimmung zwischen dem beobachteten und dem auf Grund der Annahme eines hexagonalen Gitters berechneten Parameter P_1 ist so groß, daß man nicht veranlaßt wird, die Kristalle als nur pseudohexagonal zu bezeichnen. Zwillingsbildung, die regelmäßig mit starker Pseudosymmetrie verbunden ist, kann unter dem Mikroskop am Kristallpulver selbst nicht aufgefunden werden. An einem langprismatischen Stücke machte sich zwar die Streifung nach der Hauptrichtung deutlich bemerkbar. Sie steht gleichzeitig in naher Beziehung zu staubartig feinen Einschlüssen, welche sich vorwiegend in dieser Richtung aneinander reihen.

II. Über kristallographische Beziehungen zum Nephelin.

Unbeeinträchtigt durch diesen Mangel in der Sicherheit der Feststellung des Gitters lassen sich nun doch Aussagen bezüglich der Beziehungen des Kaliophilites zum Nephelin ableiten. Die Gitterkonstanten des letzteren sind $c = 8,43\ \text{\AA}$ und $a = 10,05\ \text{\AA}$.

¹⁾ Siehe hierzu B. Goßner und F. Spielberger, Z. Krist. 72, 136. 1929.

Zunächst besteht eine engere kristallographische Verwandtschaft in dem Grade, wie man es vermutet hat, nicht. Isomorphie im engeren Sinne oder eine Verwandtschaft vom Grade des Silikatpaares Albit-Orthoklas liegt nicht vor. Aber gewisse strukturelle Beziehungen zwischen den beiden Alkalisilikaten sind in den Gitterkonstanten doch angedeutet. Die Werte für die c -Achse sind bei Silikaten sehr ähnlich und dabei reflektiert auch die dazu senkrechte Basisfläche jeweils nur in den geraden Ordnungen, was auf die gleiche engere Gruppe von Raumsystemen führt.

Diese Aussagen sind unabhängig von der Art des Gitters, zu dessen Gunsten schließlich die Entscheidung getroffen werden soll. Für den Elementarkörper mit den größeren Dimensionen können sonstige Beziehungen nicht gefunden werden. Dagegen scheint eine weitere Vergleichung¹⁾ noch möglich zu sein, wenn man von der anderen Aufstellung des Kaliophilites (mit $a = 15,59 \text{ \AA}$ und $c = 8,59 \text{ \AA}$) ausgeht.

Die Werte für die a -Achse sind auf den ersten Blick stark verschieden. Aber es ist $\frac{3}{2} \times 10,05$ (Nephelin) $= 15,07 \sim 15,59$ (Kaliophililit). Somit ist $\frac{9}{4} \times \text{Volumen des Nephelins} = \text{Volumen des Kaliophilites}$. Der Elementarkörper des Nephelins enthält acht Moleküle SiO_4AlNa , jener des Kaliophilites dagegen 18 Moleküle SiO_4AlK . Es ist aber $\frac{9}{4} \times 8 = 18$. Die Zahl der Moleküle des Kalisilikates ist also gegenüber dem Nephelin entsprechend der ungefähren Volumenvergrößerung des Elementarkörpers vermehrt.

Die Ähnlichkeit im Molekularvolumen zeigt sich in den beiden Werten $V = 92,2 \times 10^{-24} \text{ ccm}$ für Nephelin und $V = 100,9 \times 10^{-24} \text{ ccm}$ für den Kaliophililit. Es verdient Erwähnung, daß auch wieder die Kaliumverbindung die kleinere Dichte hat.

Man kann beide Silikate auf eine kleinere Einheit des Gitters mit ähnlichen Dimensionen beziehen. Beim Nephelin ist diese Einheit durch die Längen $c = 8,43 \text{ \AA}$ und $a = 5,03 \text{ \AA}$, beim Kaliophililit durch $c = 8,59 \text{ \AA}$ und $a = 5,20 \text{ \AA}$ gekennzeichnet, bei einem Inhalt von jeweils zwei Molekülen des Silikates. Der Unterschied besteht dann in einer verschiedenartigen Wiederholung der Einheit zur Erzeugung des Elementarkörpers. Bei dieser Wiederholung sind die Teilparallelepipede in ihren c -Achsen parallel. Sie vollzieht sich durch Anlagerung in der Richtung der a -Achsen

1) Es scheint außerdem noch eine Beziehung zum Phenakit vorzuliegen. Bezieht man dessen Elementarkörper auf hexagonale Achsen, dann sind seine Dimensionen $a = 12,49 \text{ \AA}$ und $c = 8,26 \text{ \AA}$, bei einem Inhalt von 18 Mol. SiO_4Be_2 . In Übereinstimmung mit der wesentlich größeren Dichte ist also das der gleichen Molekülzahl zukommende Volumen verkleinert; diese Verkleinerung ist fast ausschließlich in der Verkürzung der a -Achse gegeben.

und zwar entsteht der eigentliche Elementarkörper dadurch, daß beim Nephelin in der Richtung der einzelnen a -Achse zwei, beim Kaliophilit dagegen drei solche ähnlich gestaltete Teilkörper aufeinander folgen.

Auf diese Weise kommt also eine recht einfache strukturelle Beziehung zwischen Nephelin und Kaliophilit zum Vorschein, wenn auch die vermutete engere kristallographische Verwandtschaft zwischen den beiden Silikaten sich auf Grund der röntgenometrischen Untersuchung als nicht bestehend erweist.

III. Bemerkungen zur Festlegung der Gitterkonstanten.

In der vorliegenden Untersuchung über das Gitter des Kaliophilites waren wir schließlich geneigt, eine Entscheidung bezüglich der Aufstellung und der Dimensionen zu treffen, die nicht mit allen Beobachtungen im

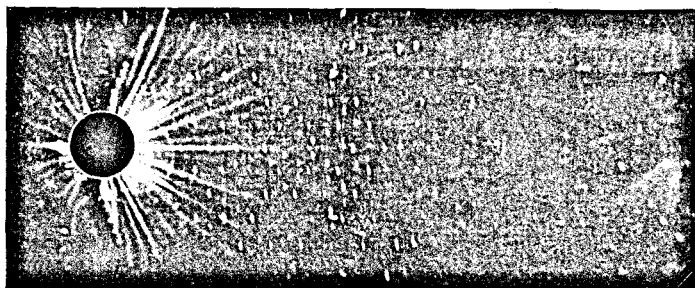


Fig. 1. Film (Nr. 2) zur Bestimmung des Parameters P_1 .

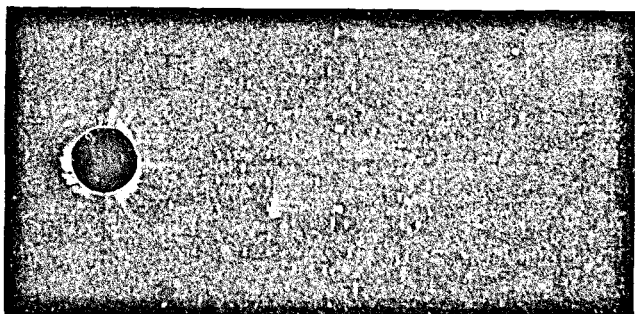


Fig. 2. Film (Nr. 4) des Parameters P_a .

Einklang ist. Wir müssen die Tatsachen, welche diese Entscheidung beeinträchtigen, noch einer eingehenden Erörterung unterziehen, und es wird notwendig sein, den wichtigsten zugehörigen Film in einer Abbildung wiederzugeben.

Fig. 1 stellt den Film dar, welcher mit der Kante $(0001):(11\bar{2}0)$ (bezogen auf den ersten, größeren Elementarbereich) als Drehungsachse und $(11\bar{2}0)$ als Grundfläche bei der Schwenkung hergestellt ist (Nr. 2 in obiger Tabelle). Man erkennt deutlich zwei Arten von Schichtlinien, wenn man diese nach dem Maße ihrer Entwicklung und der Dichte der Punktbesetzung ansieht. Werden die sehr dicht besetzten Schichtlinien als Nr. 1, 2, 3, 4 bezeichnet, dann ist $P_1 = 15,64 \text{ \AA}$. Die ganz wesentlich schwächer angedeuteten Schichtlinien sind nicht gezählt. Bei ihrer Berücksichtigung würde $P_1 = 46,83 \text{ \AA}$ werden.

Bei einem zweiten, hier nicht abgebildeten Film, der der Bestimmung des Identitätsabstandes in der Richtung $(11\bar{2}1):(2\bar{1}\bar{1}1)$ diene, sind ebenfalls ganz schwach besetzte Schichtlinien neben solchen mit dem üblichen Grade der Entwicklung vorhanden. Es wird $P_2 = 52,62 \text{ \AA}$, bzw. $17,54 \text{ \AA}$, je nachdem man die schwächeren Schichtlinien mitzählt oder nicht.

In Fig. 2 möge noch ein Film mit gleichmäßiger Entwicklung der einzelnen Schichtlinien (Film Nr. 4 der obigen Tabelle) wiedergegeben werden. Er diene zur Bestimmung der Länge der Kante $(0001):40\bar{1}0$ bei einer Abzählung der Linienfolge ohne Einschränkung und Vorbehalt.

Die einzige Möglichkeit, den an sich unwahrscheinlichen, großen Elementarkörper zu umgehen, besteht in der Vernachlässigung von Schichtlinien auf gewissen Filmen und zwar nur von solchen Schichtlinien, die gegenüber den restlichen als sehr schwach entwickelt zu bezeichnen sind und zunächst die Vorstellung von zusätzlichen gitterfremden Schichtlinien erwecken. Der einzelne Fall würde bezüglich einer Einschränkungsmöglichkeit in der Abzählung nicht viel besagen. Aber wir sind einer ähnlichen Unsicherheit der Numerierung bei Silikaten bereits wiederholt begegnet, beim Wollastonit, Epididymit, in besonderer Deutlichkeit beim Änigmatit. In allen Fällen wäre das Ergebnis bezüglich des Elementarbereiches wesentlich einfacher und auch zu den Erfahrungen an einer großen Zahl von Silikaten passend, wenn man Schichtlinien, die auf einzelnen Filmen nur verhältnismäßig schwach angedeutet sind, manchmal als gitterfremd bezeichnen könnte. Es entsteht die Frage, ob unter Umständen die Möglichkeit zusätzlicher Schichtlinien überhaupt gegeben sein kann.

Die Existenz der schwächeren Schichtlinien ist natürlich eine Tatsache, die nicht verneint werden kann. Ebenso ist uns die Tatsache bekannt, daß bezogen auf ein bestimmtes Elementarparallelepiped nur ein Ausfall gewisser Reflexionen nach einem einfachen Gesetz, niemals aber ein Hinzukommen solcher möglich ist.

Eine solche Möglichkeit könnte vielleicht im Bau des isomorphen Mischkristalles bedingt sein. Bei einem Mischkristall erscheint der Begriff des Elementarkörpers nicht in gleicher Weise bestimmt, wie beim Kristall des einzelnen Stoffes. Beispielsweise sei beim Silikat SiO_4AlK eine Kante $a = 15,59 \text{ \AA}$. Im Mischkristalle mit etwas Na

für K würde die größere Masse des Gitters in den Si -, O - und Al -Atomen bestehen bleiben. Die Variationen würden in den Orten für Kalium sich einstellen, und es sei etwa auf einer Kante a jedes zehnte K -Atom durch ein Na -Atom besetzt. Der Identitätsabstand in dieser Richtung müßte dann zehnmal so groß sein und würde bei der Größe des Parameters mit Rücksicht auf die Bedingungen für die Beugung sich schließlich der röntgenographischen Bestimmung entziehen. Bei größerer Häufung der Na -Atome könnte man wohl einen Parameter finden, der aber dann ein ganzes Vielfaches der Länge des einfachen Gitters sein würde. Im Gitter eines isomorphen Mischkristalles scheint ganzzahlige Vervielfachung des Identitätsabstandes in einzelnen Richtungen durchaus in den Bereich der Möglichkeit zu kommen. Im Drehspektrogramm würden zu den stärkeren Schichtlinien des ursprünglichen einfachen Gitters in gesetzmäßiger Anordnung weitere Schichtlinien treten. Sie entsprechen verhältnismäßig großen Abständen, können als zusätzlich und gitterfremd angesehen werden und erscheinen darum gegenüber den gittereigenen Schichtlinien durch eine stark abweichende und nur sehr schwache Punktbesetzung gekennzeichnet und dürften meist nur in der Form eines schwachen Streifens mit kaum deutlich unterscheidbaren Einstichen vertreten sein.

Bei einer solchen Vorstellung vom Bau eines Mischkristalles kommt dem Gitter streng genommen der Begriff der Homogenität nur noch bezüglich der Schwerpunkte der Atome zu. Dieser Begriff und die Vorstellung von den Identitätsabständen verliert in der Bestimmtheit der Fassung. Es kann, muß aber vielleicht nicht immer, in zusätzlichen Schichtlinien, welche dem Gitter des einfachen Kristalles nicht eigen sind, oder auch in zusätzlichen Reflexen eine solche Unbestimmtheit bezüglich der Parameter zum Ausdruck kommen. Die Schichtlinien von normaler Stärke und Entwicklung, die als gittereigen bezeichnet wurden, wird man wohl meist erkennen, und sie werden es ermöglichen, das Grundgitter, d. h. das Gitter der einzelnen Mischkristallkomponente, zu erkennen. Dieses Gitter ist auch als dem Mischkristall zukommend zu bezeichnen, allerdings mit einer Einschränkung, die durch gewisse Mängel in der Homogenität gegeben ist. Wesentlich bei dieser Vorstellung ist, daß die Abweichungen von der Homogenität nicht regellos sind, sondern an gleichmäßig im Gitter verteilten Orten sich einstellen. Die Beträge der Abweichung sind ferner nur gering, weil den sich vertretenden Atomen nur geringe Unterschiede in den für die Gitterbildung bestimmenden Eigenschaften zukommen. Dem Mischkristalle kommt auch eine, allerdings in diesem Sinne beschränkte Homogenität zu, deren geringe Mängel den üblichen Beobachtungsmethoden entgehen werden.

Beim Kaliophililit scheinen nun allerdings isomorphe Vertretungen im größeren Umfange nicht wirksam zu sein. Es versagt also der Versuch einer solchen Deutung der als zusätzlich angesehenen Schichtlinien und Reflexe.

Bei einem zweiten Versuche könnte man von gewissen Unvollkommenheiten ausgehen, die dem Atomgitter gegenüber dem idealen Punktgitter im Allgemeinen zukommen. Selbst bei dem Gitter einfachst zusammengesetzter Stoffe werden gewisse Störungen, die schließlich auf eine Beeinträchtigung der Homogenität hinauslaufen, bei der Beurteilung der Intensität der Reflexe in Betracht gezogen. Bei Stoffen von komplizierter Zusammensetzung sind sie in erhöhtem Umfange wirksam. Die weit verbreitete Erscheinung der optischen Anomalien bei solchen Kristallen deutet sogar auf größere Mängel in der Homogenität hin und doch besteht der Begriff des Kristallgitters zu Recht. Die Beugung im Gitter wird dabei schließlich notwendig auch beeinflusst. Die Störungen werden notwendig im Sinne der Vortäuschung eines größeren Elementarbereiches wirken und können somit die Ursache von einzelnen, im allge-

meinen wohl schwachen Reflexen oder auch von Schichtlinien werden. Bei einer gewissen Gesetzmäßigkeit in der Verteilung solcher Störungen bewirken dann die zusätzlichen Reflexe und Schichtlinien die Möglichkeit einer Täuschung bezüglich der wahren Identitätsabstände. Die Bestimmung der wahren Gitterdimensionen erfährt eine gewisse Unsicherheit insofern, als unter Umständen ein Vielfaches der wirklichen Struktureinheit vorgetäuscht wird. Sollten solche Einschränkungen bezüglich des strengen Begriffes der Homogenität zulässig sein, dann sind sie gerade bei Silikaten mit ihrer besonders stofflichen Art und verhältnismäßig komplizierten Zusammensetzung anzunehmen. Bei ihnen ist also die Möglichkeit des Auftretens von meist wohl schwachen, zusätzlichen Reflexen und Schichtlinien gegeben, die in Wirklichkeit nur einem scheinbaren größeren Elementarkörper zukommen, während die Dimensionen des wirklichen Gitters in den stark entwickelten Schichtlinien zu erkennen sind. Kommt dem Mangel im Gitter eine gewisse Gesetzmäßigkeit zu, dann können die zusätzlichen Schichtlinien gesetzmäßig sich den Drehspektrogrammen einfügen. An Stelle des wirklichen Parameter P_1 kann beispielsweise ein scheinbarer Parameter $3P_1$ vorgetäuscht werden. In den sogenannten optischen Anomalien sind Abweichungen von dem angestrebten idealen Gitter in sehr verschiedenartigen Abstufungen und selbst in ziemlich großem Umfang angedeutet. Daß bei diesen Abweichungen selbst noch gewisse Gesetzmäßigkeiten vorkommen, erkennt man an den zwillingsartigen Verwachsungen von gleichmäßig deformierten Teilchen. Neben den Anomalien der gewöhnlichen Optik scheint es noch solche der Beugung, bewirkt durch gewisse Abweichungen vom idealen Punktgitter, zu geben; auch diese Abweichungen und Anomalien sind anscheinend noch von gewissen Gesetzmäßigkeiten beherrscht.

Im vorliegenden Falle des Kaliophilites könnte man schließlich noch daran denken, daß die staubartigen Einschlüsse das Auftreten zusätzlicher Reflexe bewirken. Es ist aber wenig wahrscheinlich, daß auf diese Weise eine gesetzmäßige Verteilung solcher Reflexe zustande komme. Eine solche Vorstellung kann man angesichts der regelmäßigen Verteilung der mutmaßlich zusätzlichen Schichtlinien mit Recht fallen lassen.

Es hat sich also die Wahrscheinlichkeit ergeben, daß gewisse zusätzliche Reflexe auftreten können. Sie entstehen dadurch, daß im Atomgitter nicht streng das ideale Punktgitter erreicht ist, sondern gewisse, ihrerseits wiederum vielleicht gesetzmäßige Störungen und Abweichungen vorkommen. Es können solche Reflexe in größerer Zahl und auf dem Drehspektrogramm mit regelmäßiger Anordnung in der Form von zusätzlichen Schichtlinien sich einstellen. Sie heben sich in der Art der Punktbesetzung deutlich von den gittereigenen Schichtlinien ab. Für einzelne Richtungen wird der Parameter scheinbar ein Vielfaches des dem idealen Punktgitter zukommenden Identitätsabstandes; es wird ein scheinbarer Elementarbereich vorgetäuscht, der größer ist als die strukturelle Einheit, die schließlich dem Kristallbau zukommt und die wirkliche Atomanordnung kennzeichnet.

Nur wenn wir solche Vorstellungen bezüglich zusätzlicher Schichtlinien zulassen, ist es möglich, für gewisse Silikate einen Elementarkörper anzugeben, der den Erfahrungen an einer großen Zahl anderer Silikate entspricht. Erkennt man dem Änigmatit die Gitterkonstanten $a = 10,02 \text{ \AA}$, $b = 14,73 \text{ \AA}$, $c = 10,43 \text{ \AA}$, vielleicht sogar noch $c = 5,22 \text{ \AA}$, zu, dann erhält man vor allem den Elementarkörper mit den üblichen Dimensionen und es besteht Übereinstimmung des Verhältnisses der Parameter mit

dem goniometrisch bestimmten Achsenverhältnis. Die gleiche Übereinstimmung ergibt sich beim Wollastonit (jetzt mit der wahrscheinlichen Raumgruppe C_{2h}^2), wenn man sich für $a = 7,66 \text{ \AA}$ (statt 15,31) entscheidet, also gewisse schwach entwickelte Schichtlinien im Sinne der obigen Vorstellungen bewertet. Beim Kaliophililit bleibt nur dann der Elementarkörper innerhalb der üblichen Dimensionen, wenn man gewisse Schichtlinien als zusätzlich ansieht. Der Fall ist gegeben für $a = 15,59 \text{ \AA}$ und $c = 8,59 \text{ \AA}$, nicht aber für $a = 27,01 \text{ \AA}$, wobei das an der äußeren Umgrenzung beteiligte Prisma als $\{11\bar{2}0\}$ genommen wird.

Auf Grund der obigen Vorstellungen über zusätzliche Schichtlinien glauben wir eine Berechtigung ableiten zu können, uns bei den drei Silikaten für die zuletzt genannte Kennzeichnung des Elementarkörpers zu entscheiden. Diese Entscheidung entspricht vor allem der zu erwartenden größeren Einfachheit im Bau des Gitters, während andererseits für das Hindernis gegen ein solches einfacheres Gitter, für gewisse Einzelheiten der röntgenographischen Untersuchung, die Möglichkeit einer anderen Art der Deutung wahrscheinlich gemacht wurde.

Eingegangen den 20. Dezember 1929.
