

# NOTIZ ÜBER DIE KRISTALLSTRUKTUR VON PHENAKIT, WILLEMIT UND VERWANDTEN VERBINDUNGEN

VON  
WILLIAM ZACHARIASEN

Die vorliegende Mitteilung enthält einige vorläufige Ergebnisse einer Strukturuntersuchung der Verbindungen  $\text{Be}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{BeF}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  und  $\text{Li}_2\text{WO}_4$ , die vom Verfasser im Mineralogischen Institut der Universität Oslo in Angriff genommen ist.

Phenakit ( $\text{Be}_2\text{SiO}_4$ ) und Willemit ( $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ) kristallisieren bekanntlich trigonal-rhomboedrisch mit einem Achsenverhältnis  $c/a = 0,66$  bis  $0,67$ .  $\text{Li}_2\text{BeF}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  und  $\text{Li}_2\text{WO}_4$  sind nach den Untersuchungen von V. M. GOLDSCHMIDT mit diesen Silikaten isomorph<sup>1</sup>.

Für die Überlassung von DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen der drei letzten Verbindungen spreche ich Herrn Professor V. M. GOLDSCHMIDT meinen ergebensten Dank aus. Natürliches Material von Phenakit und Willemit wurde mir aus der Sammlung des Mineralogischen Museums durch Herrn Professor J. SCHEDELIG zur Verfügung gestellt, wofür ich ebenfalls zu Dank verpflichtet bin.

Da ich hoffe später eine ausführliche Mitteilung veröffentlichen zu können, ist in den folgenden Tabellen nur eine kleine Auswahl des reichhaltigen Beobachtungsmaterials zusammengestellt.

Vom Phenakit (Kragerö) wurden sowohl Laue-Diagramme als Pulverphotogramme aufgenommen in der Absicht die Molekülanzahl der Elementarzelle mit aller Sicherheit festzustellen.

---

<sup>1</sup> Die Gesetze der Krystallochemie, Geochem. Verteilungsgesetze d. Elemente VII, Vid. Akad. Skr. Mat.-Nat. Kl. No. 2. 1926, Oslo.

In den Tabellen 1, 2 und 3 sind einige Ergebnisse einer Drehaufnahme um die  $c$ -Achse zusammengestellt. Das Diagramm zeigt 4 deutliche Schichtlinien, welche den Reflexen  $h i k 0$ ,  $h i k 1$ ,  $h i k 2$  und  $h i k 3$  entsprechen. Sämtliche Reflexe  $h i k 1$  und  $h i k 2$  treten mit kleiner Schwärzung auf, und da sie in dem Pulverphotogramm gar nicht beobachtet wurden, sind die Ergebnisse der Ausmessung und Berechnung dieser Schichtlinien in den Tabellen nicht mitgenommen.

Drehdiagramm von Phenakit (Kragersø)  
um die  $c$ -Achse.

$$2r = 91 \text{ mm.}$$

$$\text{Cu Str. } \lambda = 1,54 \text{ \AA}$$

Tabelle 1. *Ermittlung der  $c$ -Achse.*

n	2d in mm.	$\frac{2d}{2r}$	c in \AA
1	17,5	0,192	8,16
2	36,5	0,401	8,27
3	61,5	0,676	8,27

$$\text{Mittel } c = 8,23 \text{ \AA}$$

Tabelle 2. *Ermittlung der a-Achse.*

2 d in mm.	Int. beob.	$\frac{\vartheta}{2}$	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2} = (h^2 + hk + k^2) \frac{\lambda^2}{3a^2}$	h i k 0
27,5	ss	7,11	0,015 = 1 × 0,0150	10 $\bar{1}$ 0
43,5	s	12,13	0,044 = 3 × 0,0147	11 $\bar{2}$ 0
45,0	s-ss	12,61	0,048 = $\beta$ 20 $\bar{2}$ 0	
50,0	st	14,19	0,060 = 4 × 0,0150	20 $\bar{2}$ 0
66,0	s-ss	19,23	0,108 = $\beta$ 30 $\bar{3}$ 0	
73,5	st	21,59	0,135 = 9 × 0,0150	30 $\bar{3}$ 0
88,5	s-st	26,31	0,196 = 13 × 0,0151	3140
96,5	s	28,83	0,233 = $\beta$ 32 $\bar{5}$ 0	
100,5	ss	30,09	0,251 = $\beta$ 41 $\bar{5}$ 0	
107,5	st	32,29	0,285 = 19 × 0,0150	32 $\bar{5}$ 0
113,5	s-st	34,18	0,316 = 21 × 0,0150	41 $\bar{5}$ 0
116,0	s	34,97	0,329 = $\beta$ 33 $\bar{6}$ 0	
125,0	s	37,80	0,376 = 25 × 0,0150	50 $\bar{5}$ 0
130,5	st st	39,53	0,405 = 27 × 0,0150	33 $\bar{6}$ 0
133,5	ss	40,47	0,421 = 28 × 0,0150	42 $\bar{6}$ 0
141,5	s	42,99	0,465 = 31 × 0,0150	51 $\bar{6}$ 0
152,5	s	46,46	0,525 = $\beta$ 61 $\bar{7}$ 0	
155,0	s	47,24	0,539 = 36 × 0,0150	60 $\bar{6}$ 0
157,5	s-st	48,03	0,553 = 37 × 0,0150	43 $\bar{7}$ 0
163,5	s-ss	49,92	0,585 = 39 × 0,0150	52 $\bar{7}$ 0
165,5	s	50,55	0,596 = $\beta$ 70 $\bar{7}$ 0, $\beta$ 53 $\bar{8}$ 0	
174,5	st st	53,39	0,644 = 43 × 0,0150	61 $\bar{7}$ 0
184,5	s	56,53	0,695 = $\beta$ 71 $\bar{8}$ 0	
189,0	s	57,94	0,718 = 48 × 0,0150	44 $\bar{8}$ 0
192,0	st st	58,89	0,733 = 49 × 0,0150	70 $\bar{7}$ 0, 53 $\bar{8}$ 0
194,5	s	59,68	0,745 = $\beta$ 54 $\bar{9}$ 0	
199,5	s-ss	61,25	0,769 = $\beta$ 63 $\bar{9}$ 0	
202,0	st	62,04	0,781 = 52 × 0,0150	62 $\bar{8}$ 0
211,0	s	64,87	0,820 = $\beta$ 72 $\bar{9}$ 0	
220,0	st st	67,71	0,856 = 57 × 0,0150	71 $\bar{8}$ 0
231,5	s	71,32	0,897 = $\beta$ 81 $\bar{9}$ 0	

$$\sin^2 \frac{\vartheta}{2} = (h^2 + hk + k^2) \cdot 0,0150. \quad a = 7,26 \text{ \AA}$$

Tabelle 3. *Reflexe h i k l*.

2 d in mm.	Int. beob.	$\frac{\vartheta}{2}$ in Graden	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ gef.	Fläche	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ ber.
43,5	s-st	20,25	0,120	11 $\bar{2}$ 3	0,122
68,5	s	25,35	0,183	21 $\bar{3}$ 3	0,184
78,5	s-st	27,65	0,215	30 $\bar{3}$ 3	0,213
91,5	s	30,8	0,262	22 $\bar{4}$ 3	0,259
105,5	ss	34,3	0,318	40 $\bar{4}$ 3	0,319
117,5	st st	37,3	0,367	32 $\bar{5}$ 3	0,365
124,0	st st	39,1	0,398	41 $\bar{5}$ 3	0,395
137,5	st	42,6	0,458	50 $\bar{5}$ 3	0,456
147,5	st	45,2	0,504	42 $\bar{6}$ 3	0,501
156,5	s	47,7	0,547	51 $\bar{6}$ 3	0,547
173,5	s-ss	52,0	0,621	60 $\bar{6}$ 3	0,623
176,5	ss	52,7	0,633	43 $\bar{7}$ 3	0,638
184,5	st	55,3	0,676	52 $\bar{7}$ 3	0,668
199,5	st st st	58,5	0,727	61 $\bar{7}$ 3	0,729
221,0	st	63,5	0,801	44 $\bar{8}$ 3	0,804
226,5	st	64,6	0,816	70 $\bar{7}$ 3,53 $\bar{8}$ 3	0,819

Wir erhalten demnach für Phenakit  $a = 7,26 \text{ \AA}$ ,  $c = 8,23 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 1,13$ . Genauere Zahlen können nun, wenn die angenäherten Dimensionen der Elementarzelle bekannt sind, aus den Pulverphotogrammen gewonnen werden.

Die Tabellen 4 und 5 enthalten die Ergebnisse der Ausmessung und Berechnung zweier Pulveraufnahmen, von Phenakit und Willemit.

Tabelle 4. *Linienverzeichnis einer Pulveraufnahme von Phenakit, Kragerö.*Fe Str. Fe K $\alpha$  = 1,934 Å. Effektiver Kameradurchmesser 57,45 mm.

2 d in mm.	Int. beob.	$\frac{\theta}{2}$	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ gef.	Fläche	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ ber.
32,6	s	15,42	0,0707	1120	0,0717
34,3	ss	16,26	0,0783	$\beta$ 2020	0,0787
37,9	st	18,06	0,0961	2020	0,0957
42,5	s-ss	20,35	0,1210	$\beta$ 10T3	0,1214
45,5	ss	21,85	0,1385	$\beta$ 2130	0,1377
47,0	st	22,60	0,1477	10T3	0,1477
49,0	ss	23,60	0,1602	$\beta$ 1123	0,1608
50,1	s-st	24,15	0,1674	2130	0,1675
51,5	ss	24,84	0,1765	$\beta$ 3030	0,1771
54,2	st	26,19	0,1948	1123	0,1955
57,1	st	27,64	0,2152	3030	0,2154
60,4	ss	29,28	0,2392	$\beta$ 2133	0,2396
62,5	s	30,33	0,2550	$\beta$ 3140	0,2558
65,6	ss	31,88	0,2790	$\beta$ 3033	0,2789
67,2	s	32,68	0,2916	2133	0,2913
69,6	s-st	33,87	0,3106	3140	0,3111
73,1	st	35,62	0,3392	3033	0,3392
77,7	ss	37,92	0,3777	$\beta$ 3250	0,3747
81,6	st	39,86	0,4112	2243	0,4110
84,1	ss	41,11	0,4324	3143	0,4349
86,8	st	42,46	0,4556	3250	0,4547
89,1	st	43,60	0,4757	$\beta$ 3253	0,4757
91,3	st	44,70	0,4948	0006	0,4950
92,2	s	45,15	0,5027	4150	0,5025
94,0	s	46,05	0,5183	10T6	0,5189
96,8	ss	47,44	0,5425	$\beta$ 2136	0,5448
101,1	st st	49,59	0,5797	3253	0,5785
102,5	s-ss	50,29	0,5918	2026	0,5907
106,7	st	52,38	0,6274	4153	0,6264
109,3	st	53,68	0,6492	3360	0,6461
111,0	st	54,53	0,6633	2136	0,6625

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0,02393 (h^2 + hk + k^2) + 0,01377 l^2$$

Tabelle 5. *Linienverzeichnis für Willemitt, Franklin Furnace.*

Cu Str. Cu K $\alpha$  = 1,539 Å. Effektiver Kameradurchmesser  
57,60 mm.

2 d in mm.	Int. beob.	$\frac{\theta}{2}$	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ gef.	Fläche	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ ber.
23,9	s-st	11,04	0,0367	1120	0,0366
24,8	s	11,50	0,0398	$\beta$ 2020	0,0398
27,3	st	12,73	0,0486	2020	0,0488
30,3	s	14,22	0,0604	$\beta$ 1013	0,0600
32,5	s	15,32	0,0698	$\beta$ 2130	0,0695
33,3	st	15,71	0,0733	1013	0,0733
35,8	st	16,95	0,0850	2130	0,0854
36,8	ss	17,46	0,0900	$\beta$ 3030, $\beta$ 2023	0,0895
40,6	st	19,35	0,1098	3030 2023	0,1098, 0,1099
42,5	sss	20,29	0,1203	$\beta$ 2133	0,1193
44,0	s	21,04	0,1289	$\beta$ 3140	0,1291
45,7	s	21,88	0,1389	$\beta$ 3033	0,1392
46,9	s	22,48	0,1462	2133	0,1465
48,9	s-st	23,47	0,1586	3140	0,1586
50,8	st	24,42	0,1709	3033	0,1709
55,0	ss	26,51	0,1992	$\beta$ 0006	0,2004
56,4	s	27,20	0,2089	$\beta$ 4150 2243, $\beta$ 4043 $\beta$ 1016	0,2075, 0,2089
57,9	s	27,95	0,2197	3143	0,2197
59,5	s	28,75	0,2314	3250	0,2318
60,4	ss	29,19	0,2379	$\beta$ 3253	0,2385
61,5	s	29,74	0,2461	0006	0,2443
62,9	s-st	30,44	0,2566	4150, 4043, 1016	0,2562, 0,2563, 0,2565
64,5	s	31,23	0,2688	$\beta$ 3360, $\beta$ 2136	0,2685
67,5	st st	32,73	0,2924	3253	0,2929
69,2	s-ss	33,57	0,3058	5050	0,3050
70,6	st	34,27	0,3171	4153	0,3173
72,2	st	35,06	0,3300	3360, 2136	0,3294, 0,3297
78,1	ss	38,00	0,3791	5160	0,3782
79,6	s-ss	38,74	0,3916	3363, 2246	0,3905, 0,3907

2 d in mm.	Int. beob.	$\frac{\theta}{2}$	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ gef.	Fläche	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ ber.
81,0	s	39,44	0,4035	42 $\bar{6}$ 3, 31 $\bar{4}$ 6	0,4027, 0,4029
85,1	s	41,48	0,4387	60 $\bar{6}$ 0, 51 $\bar{6}$ 3, 40 $\bar{4}$ 6	0,4392, 0,4395
86,5	s	42,17	0,4507	43 $\bar{7}$ 0	0,4514
89,5	st	43,67	0,4768	52 $\bar{7}$ 0, 32 $\bar{5}$ 6	0,4758, 0,4761

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0,01220 (h^2 + hk + k^2) + 0,006787 l^2$$

Die aus den Debye-Scherrer-Aufnahmen gefundenen genauesten Zahlen sind:

für Phenakit:  $a = 7,19 \text{ \AA}$ ,  $c = 8,23 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 1,145$

für Willemit:  $a = 8,04 \text{ \AA}$ ,  $c = 9,34 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 1,161$

Weiter ergab sich für

$\text{Li}_2 \text{BeF}_4$ :  $a = 7,60 \text{ \AA}$ ,  $c = 8,85 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 1,165$

Die bisher aufgenommenen Filme von  $\text{Li}_2 \text{MoO}_4$  und  $\text{Li}_2 \text{WO}_4$  gestatten keine genauen Bestimmungen der Gitterdimensionen. Um die interessante Frage zu beantworten, welche der beiden Verbindungen die größten Gitterdimensionen besitzen, beabsichtige ich Filme mit NaCl als Vergleichssubstanz aufzunehmen. Vorläufig können wir für beide Körper

$a = ca 8,20 \text{ \AA}$ ,  $c = ca 9,45 \text{ \AA}$  und  $c/a = ca 1,153$  setzen.

Eine rhomboedrische Elementarzelle kommt nicht in Betracht, da die beobachteten Reflexe die Rhomboederbedingung,  $\frac{2h+k+l}{3} = \dots$  eine ganze Zahl, nicht erfüllen.

Das kristallographische Achsenverhältnis (nach der üblichen Aufstellung) leiten wir von dem röntgenographischen ab, durch Drehung des röntgenographischen Achsensystems  $30^\circ$  um die c-Achse und Verdoppelung der a-Achse<sup>1</sup>.

Wir erhalten somit für Phenakit 0,661, für Willemit 0,670, für  $\text{Li}_2 \text{BeF}_4$  0,673 und für  $\text{Li}_2 \text{MoO}_4$  und  $\text{Li}_2 \text{WO}_4$  ca 0,666.

<sup>1</sup> D. h.  $10\bar{1}1$  nach gewöhnlicher Aufstellung entspricht  $11\bar{2}2$  nach „röntgenographischer“ Aufstellung.

In der Literatur wird für Phenakit  $0,6611^1$ , für Willemit  $0,6679^2$ ,  $0,6697^3$  und  $0,6775^4$  angeführt.

Die Dichten  $2,97—3,00^5$  für Phenakit und  $3,89—4,18^5$  für Willemit entsprechen 6 Molekülen in der hexagonalen Elementarzelle. Umgekehrt fordern 6 Moleküle die Dichten  $2,967$  bzw.  $4,218$ .

### Die Raumgruppe.

Es gilt also, 6 Moleküle in dem Elementarparallelepiped unterzubringen, also 12 Atome der ersten Art, 6 Atome der zweiten Art und 24 Atome der dritten Art. Das Luediagramm von Phenakit (senkrecht zur höchstzähligen Achse) ist in Übereinstimmung mit der Forderung, daß die Symmetrie trigonal-rhomboedrisch ist, wie es in der Literatur angeführt wird.

Mögliche Raumgruppen sind denn  $C_{3i}^1$  und  $C_{3i}^2$ . Da aber  $C_{3i}^2$  eine rhomboedrische Elementarzelle verlangt, kommt nur die Raumgruppe  $C_{3i}^1$  in Betracht.

Die verschiedenen Positionen sind:<sup>6</sup>

1-zählige: a. 000, b.  $00\frac{1}{2}$ .

2-zählige: c. (00 u) (00  $\bar{u}$ ), d.  $\frac{1}{3} \frac{2}{3} u$  ( $\frac{2}{3} \frac{1}{3} \bar{u}$ )

3-zählige: e. ( $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ ) ( $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ ) ( $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$ ), f. ( $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ ) ( $\frac{1}{2} 0 0$ ) ( $0 \frac{1}{2} 0$ )

6-zählige: g. (x y z) (y-x,  $\bar{x}$ , z) ( $\bar{y}$ , x-y, z) ( $\bar{x} \bar{y} \bar{z}$ ) (x-y, x,  $\bar{z}$ ) (y, y-x,  $\bar{z}$ ).

Es liegt also in sehr hohem Grad strukturelle Ungleichwertigkeit vor. So müssen, beispielsweise bei Phenakit, die 24 Sauerstoffatome mindestens in 4 Gruppen zerfallen, die 12 Berylliumatome mindestens in zwei Gruppen, während die Siliziumatome noch alle gleichwertig sein können.

Die Anzahl unabhängiger Parameter ist günstigstenfalls 17. Es ist verständlich, daß eine genaue Strukturermittlung unter derartigen Verhältnissen nicht durchgeführt werden kann; ich hoffe aber in einem späteren Aufsatz ein ganz gutes Bild der Atomanordnung angeben zu können.

<sup>1</sup> KOKSCHAROW, Siehe HINTZE: Handb. d. Mineralogie.

<sup>2</sup> CH. PALACHE und R. P. D. GRAHAM, Zeitsch. f. Krist. 53, 332. 1914.

<sup>3</sup> DES CLOIZEAUX, Vgl. HINTZE: Handb. d. Mineralogie.

<sup>4</sup> DANA: Vgl. HINTZE: Handb. d. Mineralogie.

<sup>5</sup> HINTZE: Handb. der Mineralogie.

<sup>6</sup> Nach den bekannten Tabellen von NIGGLI und WYCKOFF.



**Zusammenfassung.**

Die isomorphen Verbindungen  $\text{Be}_2\text{SiO}_4$  (Phenakit),  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  (Willemit),  $\text{Li}_2\text{BeF}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  und  $\text{Li}_2\text{WO}_4$  kristallisieren trigonal-rhomboedrisch, in der Raumgruppe  $C_{3i}^1$ .

Die Dimensionen der Elementarzelle, welche 6 Moleküle enthält, sind für

$\text{Be}_2\text{SiO}_4$	$a = 7,19 \text{ \AA}$ ,	$c = 8,23 \text{ \AA}$	$c:a = 1,145$
$\text{Zn}_2\text{SiO}_4$	$8,04 \text{ \AA}$	$9,34 \text{ \AA}$	$1,161$
$\text{Li}_2\text{BeF}_4$	$7,60 \text{ \AA}$	$8,85 \text{ \AA}$	$1,165$
$\text{Li}_2\text{MoO}_4$	} $ca 8,20 \text{ \AA}$	} $ca 9,45 \text{ \AA}$	} $ca 1,153$
$\text{Li}_2\text{WO}_4$			

Mineralogisches Institut der Universität, Oslo.

8. August 1926.

