

# DIE KRISTALLSTRUKTUR VON PEROWSKIT UND VERWANDTEN VERBINDUNGEN.

VON  
TOM. BARTH.

## I. Perowskit.

Das Mineral Perowskit wurde im Jahre 1839 von G. ROSE entdeckt,<sup>1</sup> und als reguläres Mineral beschrieben. Später hat jedoch DES CLOIZEAUX<sup>2</sup> nachgewiesen, dass das Mineral anisotrop ist. Diese optische Anomalie wurde von BEN SAUDE<sup>3</sup> durch „molekulare Spannungen“ zu erklären versucht. Später haben viele Forscher sich mit diesem Mineral beschäftigt, und zuletzt BÖGGILD eingehende Arbeiten darüber veröffentlicht.<sup>4</sup> Er nimmt an, dass die scheinbar regulären Kristalle aus einem Aggregat von kleinen rhombischen Lamellen bestehen. Durch Untersuchungen insbesondere der Zwillingsbildungen, gelang es ihm das Achsenverhältnis  $a:b:c = 0,981 : 1 : 1,4078$  festzulegen. Er hat nämlich der optischen Symmetrieverhältnisse wegen, das Elementarparallelepiped nach (110) statt nach (100) genommen. Man erhält dann für den regulären Kristall  $a:b:c = 1 : 1 : \sqrt{2}$ , entsprechend den von BÖGGILD angegebenen Zahlen.

Es schien mir von Interesse, eine Kristallstrukturuntersuchung nach dem Debye-Scherrer-Verfahren zu unternehmen, in der Hoffnung diese Verhältnisse aufklären zu können. Das  $\text{CaTiO}_3$  ist auch in einer anderen Beziehung von grossem

<sup>1</sup> Ann. d. Physik u. Chem. Bd. 124, 1839, p. 551.

<sup>2</sup> Ann. d. Mines 14, 1858, p. 417.

<sup>3</sup> Zeitschr. f. Krystallographie, 7, 1882, p. 612.

<sup>4</sup> Zeitschr. f. Krystallographie, 50, 1913, p. 417.

Interesse. Nimmt man die Atome als ionisiert an, werden die beiden Metallatome sich den Röntgenstrahlen gegenüber gleichwertig verhalten, indem sie als Ionen dieselbe Edelgasschale repräsentieren.

Da ich mich mit der Strukturermittelung mehrerer Sesquioxyde unter Leitung des Herrn Professor Dr. V. M. GOLDSCHMIDT beschäftigt<sup>1</sup> habe, lag der Gedanke nahe dass die Struktur von  $\text{CaTiO}_3$  in naher Beziehung zu den Sesquioxyden stehen würde, und es wurde deshalb diese Arbeit auf Veranlassung des Herrn Professor GOLDSCHMIDT ausgeführt. Ich möchte auch an dieser Stelle nicht unterlassen meinem hochverehrten Lehrer, Professor GOLDSCHMIDT, für die wertvolle Hilfe und das rege Interesse, das er ständig während der Durchführung der Arbeit gezeigt hat, meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Zur Untersuchung wurde ein Perowskit aus Zermatt (Schweiz) verwendet. Chemische Analysen dieses Vorkommens<sup>2</sup> zeigen ein relativ reines  $\text{CaTiO}_3$  mit Spuren von Eisen.

Die Debye-Scherrer-Aufnahme wurde in einer Camera mit Spaltblende mit dem effektiven Durchmesser 57,45 mm. aufgenommen. Das feinst pulverisierte Mineral wurde in einer Gelatinehülle mit einem inneren Durchmesser von 1,1 mm. angebracht. Der effektive Cameradurchmesser war durch mehrere Aufnahmen von reinem Kochsalz bestimmt worden. Es wurde dabei in der Weise verfahren, dass die erhaltenen rohen Winkel einer Divergenzkorrektur unterzogen wurden, indem vom ausgerechneten Winkelwert eine Konstante abgezogen wurde, bis die erhaltenen Sinusquadrate durch  $(h^2 + k^2 + l^2)$  geteilt, einen annähernd konstanten Wert aufwiesen. (Näheres vergleiche: V. M. GOLDSCHMIDT und L. THOMASSEN: Vidensk. Selsk. skr. Mat.-Nat. Kl. 1923, nr. 2).

Für die Aufnahme wurde eine modifizierte Siegbahn-Hadding-Metallröntgenröhre, mit Cu-antikathode verwendet. Spannung 38 KV, Stromstärke 20 MA, Belichtungsdauer 2 Stunden.

In Tabelle I sind die bei der Ausmessung des Films erhaltenen Daten eingeführt. Es bedeuten: 2d der Abstand des

<sup>1</sup> Vid.-Akad. Skr. M.-N. Kl. 1925 nr. 5 und nr. 7.

<sup>2</sup> HINTZE: Handb. d. Mineralogie. II S. 1649.

äusseren scharfen Randes zweier gleichwertigen Linien in mm.; s die Stäbchendicke;  $\varphi$  der aus  $2d-s$  und dem Cameradurchmesser berechneten, rohen Glanzwinkel; k die von dem Winkel  $\varphi$  abzuziehende konstante Korrektion.

Tabelle I.

(Effektiver Cameradurchmesser = 57,45 mm.).

*Perowskit.*

Nr.	Berechnet nach der kubischen Symmetrie					Berechnet nach rhombischer Symmetrie mit Bögglids Achsenverhältnis			
	2d—s:	k = 17' sin <sup>2</sup> ( $\varphi-k$ )	Strahlung	Indizes	Intensität			sin <sup>2</sup> ( $\varphi-k$ )	Indizes
					beob.	berech. Atom	Ion		
1	31,4	-	$\beta$	(110)	-	-	-	-	
2	33,9	2-0,0411	$\alpha$	(110)	8	11,5	7	4-0,0206	(200)(020)(112)
3	41,7	3-0,0415	$\alpha$	(111)	1÷	2,0	5,5	6-0,0207	(022)(202)
4	43,4	-	$\beta$	(100)2	-	-	-	-	
5	48,4	4-0,0410	$\alpha$	(100)2	7	10,0	10,0	8-0,0205	(220)(004)
6	-	-	$\alpha$	(210)	0	< 1,0	< 1,0	-	
7	54,15	-	$\beta$	(112)	-	-	-	-	
8	60,4	6-0,0413	$\alpha$	(112)	8	6,5	4,0	12-0,0207	(204)(024)
9	63,0	-	$\beta$	(110)2	-	-	-	-	
10	70,6	8-0,0410	$\alpha$	(110)2 (332)	8	8,5	8,5	16-0,0205	(400)(040)(224)
11	-	-	$\alpha$	(221)	0	< 1,0	< 1,0	-	
12	80,4	10-0,0411	$\alpha$	(013)	6	4,0	2,0	20-0,0206	(116)(332)(420)(240)
13	-	-	$\alpha$	(311)	0	< 1,0	2,5	-	
14	88,0	-	$\beta$	(123)	-	-	-	-	
15	90,8	12-0,0412	$\alpha$	(111)2	2	4,0	4,0	24-0,0206	(404)(044)
16	-	-	$\alpha$	(320)	0	< 1,0	< 1,0	-	
17	99,6	14-0,0412	$\alpha$	(123)	6	6,5	4,0	28-0,0206	(512)(152)(424)(244)
18	108,8	16-0,0409	$\alpha$	(100)4	1	3,0	3,0	32-0,0205	(008)(440)
19	-	-	$\alpha$	(322) (410)	0	< 1,0	< 1,0	-	
20	119,35	18-0,0411	$\alpha$	(110)3 (114)	6	6,0	3,5	36-0,0206	(600)(060)(532)(352) (208)(028)(336)

Mittelwert d. Sinusquadrate 0,04113, (die schwachen, unscharfen Linien sind aus der Berechnung fortgelassen).

Sämtliche Linien lassen sich durch Annahme einer regulären Struktur erklären.

Die Würfelkante ist

$$a_0 = \frac{n \lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 \sin \varphi} = n \cdot 3,795 \text{ \AA}^0,$$

worauf später näher eingegangen wird.

Die Anzahl Moleküle  $m$ , im Elementarwürfel ist

$$m/n^3 = \frac{a_0^3 \cdot \text{sp. Gew.}}{1.64 \cdot \text{mol. Gew.}} = 0,974 \quad \text{indem sp. Gew.} = 3,98^1$$

gesetzt wurde. Es liegen keine Gründe vor,  $n$  grösser als 1 anzunehmen, auch lässt sich ein Lauediagramm restlos durch diese Annahme erklären. Es steht demnach fest, dass im Elementarwürfel 1 Molekul  $\text{Ca TiO}_3$  enthalten ist.

Es können die 3 Sauerstoffatome alle gleichwertig sein, zwei gleichwertig, oder alle drei ungleichwertig.

Unter Berücksichtigung sämtlicher drei Fälle kommen die Positionen:

(1a), (1b), (3a), oder (1a), (1b), (3b) in Betracht.<sup>2</sup> Nimmt man Ca in [000] an, erhält man für Ti  $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}]$  für sämtlich in Frage kommende Raumgruppen. Für die drei Sauerstoffatome erhält man die zwei Möglichkeiten (3a):  $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0]$ ,  $[\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}]$ ,  $[0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}]$  und (3b):  $[\frac{1}{2} 00]$ ,  $[0 \frac{1}{2} 0]$ ,  $[00 \frac{1}{2}]$ . Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Positionen lässt sich jedoch nicht durch die Intensitätsberechnung treffen, und zwar aus dem früher angeführten Grund, wegen der Gleichwertigkeit der Calcium und Titan-ionen. Dies wird besonders leicht ersichtlich durch Vertauschung der Position für Ca und Ti, wobei die beiden Möglichkeiten für die O-atome gleichzeitig vertauscht werden.

Eine Diskussion der elektrostatischen Anziehung erlaubt jedoch den Schluss zu ziehen, dass die Position der O-atome

<sup>1</sup> Hintze loc. cit. S. 1647.

<sup>2</sup> Diese Zahlen beziehen sich auf WYCKOFFS Tabellen: The Analytical Expression of the Results of the Theory of Space-Groups: Carnegie Inst. Publ. nr. 318, Washington 1922.

mit grösster Wahrscheinlichkeit gleich (3a):  $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0]$ ,  $[\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}]$ ,  $[0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}]$  gesetzt werden darf.

Unter Voraussetzung eines reinen Ionengitters berechnet sich nach dem Gesetz von Coulomb die Kraft zwischen  $\text{Ca}^{++}$  und  $\text{O}^{--}$  zu

$$K_{\text{Ca}} = \frac{e_1 \cdot e_2}{r_1^2} = \frac{4 e^2}{r_1^2} \quad (\text{I})$$

(wo  $e_1$  und  $e_2$  die elektrostatische Ladung des  $\text{Ca}$  — resp. des  $\text{O}$ -Ions darstellen, und  $r_1$ , die Summe der Wirkungsradien der beiden Ionen).

Für die Kraft zwischen  $\text{Ti}^{+++}$  und  $\text{O}^{--}$  erhält man ganz analog

$$K_{\text{Ti}} = \frac{e_1 e_3}{r_2^2} = \frac{8 e^2}{r_2^2} \quad (\text{II})$$

(wo  $e_3$  die Ladung des  $\text{Ti}$ -ions darstellt).

Für die Raumgruppe (3b) errechnet sich das Verhältnis der Abstände  $\text{Ca} \rightarrow \text{O}$  zu  $\text{Ti} \rightarrow \text{O}$  gleich  $1: \sqrt{2}$ . Durch Einsetzung dieses Verhältnisses in die Gleichungen (I) und (II) erhält man:

$$K_{\text{Ca}} = K_{\text{Ti}}$$

Auf einem Sauerstoffion wirken also 6 senkrecht auf einander stehende, gleichgrosse Kräfte, wie in Fig. 1 schematisch dargestellt ist.

Die Resultierende ist gleich Null, und infolgedessen Gleichgewicht vorhanden. Durch Anwendung des Principes der virtuellen Verschiebungen wird aber sofort ersichtlich, dass die Gleichgewichtslage eine labile ist, denn die Resultierende wird das Ion in der Lage (3a) bringen. Hier ist die Gleichgewichtslage stabil, denn durch Verschiebung aus dieser Lage

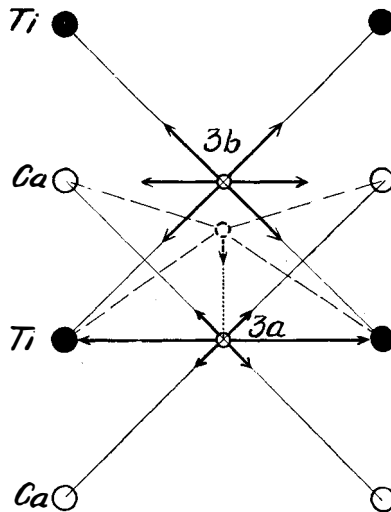


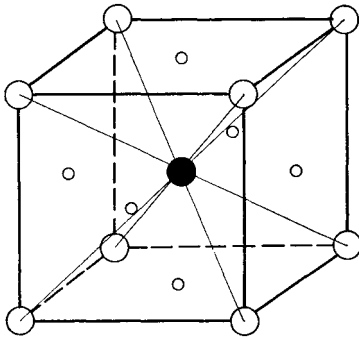
Fig. 1.

entsteht gleich eine Resultierende die das O-ion der Lage (3a) zurückzwingen will.

Die Struktur ist damit folgendermassen festgelegt.

$$\text{Ca: } [000], \text{ Ti: } [\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}], \text{ O: } [\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0], [\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}], [0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}].$$

Die Übereinstimmung zwischen den nach dieser Struktur berechneten und den beobachteten Intensitäten ist eine befriedigende. Die Berechnung der Intensitäten erfolgte nach der Formel:



$$I = \frac{A^2 + B^2}{h^2 + k^2 + l^2} \cdot s \cdot \frac{1 + \cos^2 2\varphi}{2 \cos \varphi}$$

Dass die Perowskitstruktur sich als scheinbar reguläres Punktsystem erklären lässt, liegt in der geringen Abweichung der Achsenverhältnisse des rhombischen Elementarparallelepipeds von dem Regulären. Die Unterschiede in der Lage der Reflexionslinien auf dem Film liegen für die betreffende pseudo-

Fig. 2. Elementarwürfel des Perowskits. kubische Raumgruppe (nach BÖGGILD)<sup>1</sup> und die reine kubische innerhalb der Fehler der Messung, worauf später näher eingegangen wird.

Für die rhombische Raumgruppe errechnet sich die quadratische Form unter Benutzung der Achsenverhältnisse von BÖGGILD zu

$$\sin^2 \varphi = \frac{n^2 \lambda^2}{4 b_0^2} (1,024 h^2 + k^2 + 0,503 l^2)$$

Die letzten Kolonnen der Tabelle I geben eine Zusammenstellung der beobachteten Linien für das rhombische System ausgerechnet.

<sup>1</sup> Loc. cit.

$$\begin{aligned}
 \text{Man erhält: } b_0 &= 5,366 \text{ \AA}^0 \\
 a_0 &= 0,9881 \cdot b_0 = 5,302 \text{ \AA}^0 \\
 c_0 &= 1,4078 \cdot b_0 = 7,554 \text{ \AA}^0 \\
 \frac{m}{n^3} &= \frac{a_0 b_0 c_0 \cdot \text{sp. Gew.}}{1,64 \cdot \text{mol. Gew.}} = 3,90
 \end{aligned}$$

Es liegen keine Gründe vor  $n$  gröſser als 1 anzunehmen. Fig. 3 zeigt das rhombische Elementarparallelepiped. Man sieht wie die pseudokubischen Elementarwürfel von dem rhombischen Parallelepiped umschlossen werden. Dies Parallelepiped enthält also 4 Moleküle  $\text{CaTiO}_3$ .

Es ist aber leicht einzusehen, dass dies Parallelepiped zu gross ist. Denn es setzt sich aus zwei kongruenten Halfen zusammen.

Dies bedeutet nur, dass das von BÖGGILD bestimmte Achsenver-

hältnis nicht das natürliche für Perowskit ist. Die C-Achse soll nur den halben Wert haben, wobei man zu folgender Proportion gelangt:  $a : b : c = 9,881 : 1 : 0,7039$ . Es wird  $c_0 = 3,777 \text{ \AA}^0$ . Die Zahl der Moleküle im Elementarparallelepiped wird dann gleich *zwei*, die also zusammen zehn Atome enthalten. Die für diese Atome berechneten Positionen sind:

$$\begin{aligned}
 \text{Ca: } & [0 \frac{1}{2} 0], [\frac{1}{2} 0 0] \\
 \text{Ti: } & [0 0 \frac{1}{2}], [\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}] \\
 \text{O: } & [0 0 0], [\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0] \text{ und} \\
 & [\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{2}], [\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{2}], [\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{2}], [\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{2}].
 \end{aligned}$$

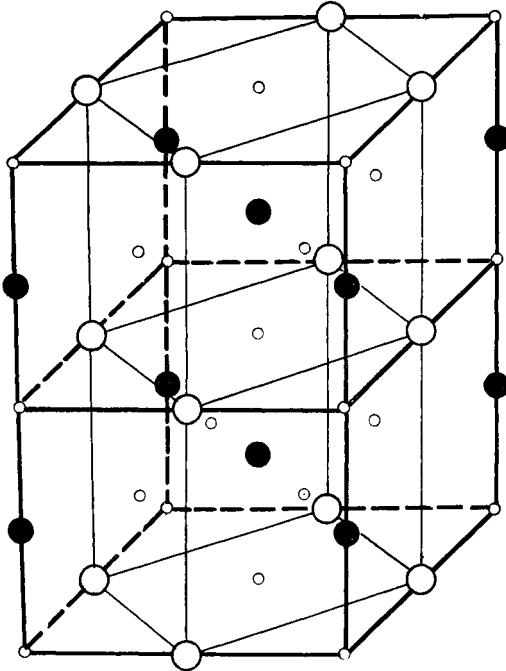


Fig. 3. Das rhombische Elementarparallelepiped mit Achsenverhältnis 0,9881 : 1 : 1,4078.

Dies entspricht den rhombischen Translationsgruppen

$$V_h^4 \text{ und } V_h^{19}$$

beide zur bipyramidalen Klasse gehörend.

Eine nähere Betrachtung der entworfenen rhombischen Translationsgruppe, zeigt dass von den sechs Sauerstoffatomen nur vier gleichwertig sein können, in Gegensatz zu dem bei der Diskussion der kubischen Translationsgruppe erhaltenen Resultat. Man könnte deshalb daran denken dem Mineral die chemische Formel  $(\text{CaO}, \text{TiO}_2)$  zuzuschreiben statt  $\text{Ca TiO}_8$ , falls überhaupt derartige Schlussfolgerungen aus gittergeometrischen Argumenten chemische Berechtigung besitzen, was aber immerhin zweifelhaft erscheint.

Aus der Tabelle I ist ersichtlich, dass die berechneten Intensitäten mit den für nicht ionisiertes Gitter berechneten am besten in Einklang zu bringen sind. Vielleicht dürfte bei höherer Temperatur das reguläre Mineral in ionisierter Form auskristallisieren, und bei tieferer Temperatur eine Umwandlung erfahren, indem die Elektronen zu ihren ursprünglichen Atomen zurückgehen, wobei gleichzeitig die O-Atome ungleichwertig werden. Es resultiert ein Doppeloxyd mit rhombischer Symmetrie.

## II. Dysanalyt.

Dysanalyt, ein mit dem Perowskit nahe verwandtes Mineral, wurde von A. KNOPP<sup>1</sup> im Jahre 1877 als besonderes Mineral beschrieben. Es zeigt ebenfalls pseudokubische Symmetrie, und enthält als Hauptbestandteil  $\text{Ca TiO}_8$  und ausserdem in nicht geringen Mengen  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{FeO}$ , und zu einem geringen Betrage seltene Erden; bisweilen auch  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ .

Für die Strukturbestimmung benutzte ich Dysanalyt aus Magnet Cove, Arkansas, dessen chemische Zusammensetzung aus einer Analyse von F. W. MAR<sup>2</sup> hervorgeht. Als Kontrolle

<sup>1</sup> Zeitschr. f. Kristallographie I, 1877, p. 284.

<sup>2</sup> Am. Journ. of Science vol. 40, 1890, p. 403.



wurde ein Röntgenspektrogramm des untersuchten Materials aufgenommen.<sup>1</sup> Die hierbei benutzte Apparatur ist von L. THOMASSEN<sup>2</sup> beschrieben. — Kupfer-antikateode. Drehkristall NaCl.

Die Resultate sind in Tab. II angegeben.

Tabelle II.  
Linienverzeichnis des

*Dysanalyts.*

Nr.		Intensität	Nr.		Intensität
1	2 Cu $K\alpha_2$	} 5	8	Cu $K\alpha$	10
2	2 Cu $K\alpha_1$		9	Cu $K\beta$	10
3	2 Cu $K\beta$	3	10	Ta $L\alpha$	0
4	Ti $K\alpha$	8	11	Sr $K\alpha$	1
5	Ti $K\beta$	} 5	12	Sr $K\beta$	0
	Va $K\alpha$		13	Nb $K\alpha$	4
6	Va $K\beta$	1	14	Nb $K\beta$	2
7	Fe $K\alpha$	4			

Hierzu sei noch bemerkt, dass aus dem Fehlen der Spektrallinien der seltenen Erden auf völlige Abwesenheit derselben nicht geschlossen werden darf; denn die zu erwartende geringe Menge der seltenen Erden verteilt sich auf eine Anzahl verschiedener Elemente, deren Emissionintensitäten für sich allein zu gering sind um sich bei diesem Versuch geltend machen zu können. Eine Anreicherung der Erden auf chemischen Weg wurde nicht vorgenommen. Von Interesse ist der nicht geringe Gehalt an SrO, jedenfalls über 1<sup>0</sup>/<sub>10</sub>, dass auf diese Weise zum ersten Male in einem Dysanalyt nachgewiesen wurde. Dies gilt auch für Vanadium, dessen  $K\beta$ -Linie sogar sichtbar ist. Tantal-Linien sind hingegen nicht sichtbar.

Natrium lässt sich bei unserer Versuchsanordnung nicht nachweisen. Zusammenfassend kann man sagen, dass Dysanalyt vorwiegend ein  $\text{CaTiO}_3$  ist, in welchem Ca zum Teil durch Fe und Sr isomorph vertreten ist. Dazu kommen noch erhebliche

<sup>1</sup> Nach der Methode von A. HADDING. Der erste der mit Röntgenstrahlen analysiert hat. Ingeniörvetenskapsakademiets Handl. No. 11. 1922.

<sup>2</sup> Statens Raastofkomité's Publ. No. 21. (Im Druck).

Mengen  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  und  $\text{Na}_2\text{O}$ , welche, wie im Folgenden gezeigt werden soll, als  $\text{NaNbO}_3$  eingehen.

Eine Debye-Scherrer-Aufnahme wurde von diesem Material aufgenommen. Die Apparatur und die Expositionsdaten waren wie für Perowskit.

Die Resultate sind in Tabelle III aufgeführt.

Tabelle III.

Effektiver Cameradurchmesser = 57,45 mm.

*Dysanalyt.*

Nr.	2d—s	$k = 18' \sin^2 (\varphi \div k)$	Strahlung	Indizes	Intensität beob.
1	30,4		$\beta$	(110)	
2	33,65	2·0,04033	$\alpha$	(110)	8
3	36,6		$\beta$	(100) <sub>2</sub>	
4	47,9	4·0,04013	$\alpha$	(100) <sub>2</sub>	7
5	53,4		$\beta$	(110) <sub>2</sub>	
6	59,75	6·0,04047	$\alpha$	(112)	8
7	70,1	8·0,04051	$\alpha$	(110) <sub>2</sub>	8
8	79,65	10·0,04042	$\alpha$	(013)	6
9	85,8		$\beta$	(123)	
10	89,4	12·0,04067	$\alpha$	(111) <sub>2</sub>	2
11	98,5	14·0,04046	$\alpha$	(123)	6
12	102,9		$\beta$	$\left\{ \begin{array}{l} (110)_3 \\ (114) \end{array} \right.$	
13	109,9	16·0,04014	$\alpha$	(100) <sub>4</sub>	1
14	118,1	18·0,04050	$\alpha$	$\left\{ \begin{array}{l} (110)_3 \\ (114) \end{array} \right.$	6

Mittelwert d. Sinusquadr. = 0,04046 (linie nr. 10 und nr. 13) sind der Unschärfe wegen aus der Rechnung fortgelassen.

Die berechneten Intensitäten sind denen des Perowskits gleich.

Die Struktur von Dysanalyt ist der des Perowskits direkt analog. Die Würfelkantenlänge ist etwas grösser.

$$a_0 = 3,826 \text{ \AA}^0.$$

Trotzdem die entworfene Struktur ausser jedem Zweifel zu stehen schien, wurde jedoch als weiterer Beleg ein Lauediagramm senkrecht zu (100) aufgenommen. Der benutzte Schnitt hatte eine Dicke von etwa 0,2 mm., und bestand nicht aus mehreren doppelbrechenden Lamellen, sondern zeigte eine

gleichmässige, schwache Doppelbrechung [ $\gamma' \div \alpha' = \text{ca. } 0,002$ , ausl. Richt.  $\neq (001)$ ].

Für die Aufnahme diente eine Coolidge-Röhre mit Wolfram-antikatode. Expositionszeit  $1\frac{1}{2}$  Stunden, 68 KV. 3 MA.

Der Schnitt war nicht genau  $\perp (100)$  orientiert, sondern wich ca.  $1^\circ$  von dieser Richtung ab.

Das Lauediagramm zeigte deshalb für dieselben Flächen nicht die gleichen Intensitäten in allen Quadranten; einzelne Flächen fehlen sogar in einigen Quadranten.

Tabelle IV.

Die im Lauediagramm vom Dysanalyt nach (001) auftretenden Strukturflächen.

Indizes	$n\lambda$	Inten- sität	Indizes	$n\lambda$	Inten- sität
(211)	0,84	1	(332)	1,33	2
( $\bar{2}\bar{1}1$ )	0,84	1	( $\bar{3}\bar{3}2$ )	1,33	2
(301)	0,84	3	(532)	0,75	1
(321)	0,66	3	( $\bar{5}\bar{3}2$ )	0,74	1
( $\bar{3}\bar{2}1$ )	0,51	3	(441)	0,25	2
(411)	0,46	3	( $\bar{4}\bar{4}1$ )	0,18	0
( $\bar{4}\bar{1}1$ )	0,41	3	(221)	0,88	2
(431)	0,33	2	( $\bar{2}\bar{2}1$ )	0,84	2
( $\bar{4}\bar{3}1$ )	0,27	1	(331)	0,45	2
(501)	0,25	1	( $\bar{3}\bar{3}1$ )	0,36	1
(521)	0,24	1	(401)	0,43	1
( $\bar{5}\bar{2}1$ )	0,20	0	(421)	0,39	1
(541)	0,19	1	( $\bar{4}\bar{2}1$ )	0,33	1
( $\bar{5}\bar{4}1$ )	0,15	0			

Durch Betrachtung der Tabelle IV sieht man, dass eben dieses Verhalten als Beweis für die Richtigkeit der Kantenlänge des Elementarwürfels gelten darf; denn die kleinste wirk-  
same Wellenlänge wird  $\lambda_{\text{min.}} = 0,19 \text{ \AA}$ , welches 68 K.V. entspricht.

Dieses Diagramm erlaubt aber nicht über die Symmetrieverhältnisse genauere Schlüsse zu ziehen. Es wurde deshalb ein Lauediagramm nach (111) aufgenommen. Das Präparat

war fast genau  $\perp$  (111). Die für die höchstsymmetrischen, regulären Kristalle charakteristische ditrigonale Symmetrie kommt hier deutlich zum Vorschein. Es kommen also hier nur die Klassen Te, O und Oi in Frage, und zwar lassen sich die Möglichkeiten, durch Betrachtung der in Tab. IV angeführten Indizes, auf die Raumgruppen Te—1, O—1 und Oi—1, be-

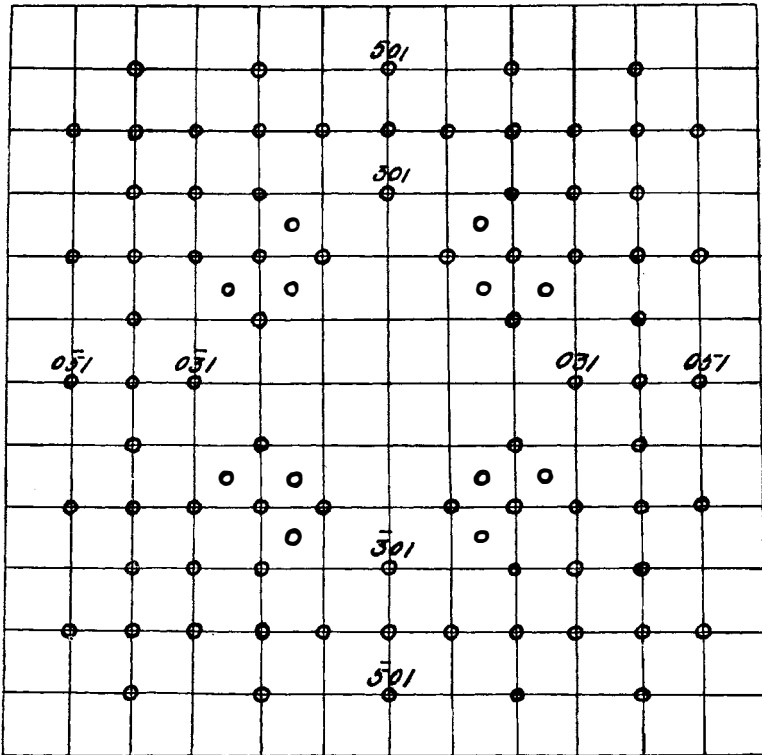


Fig. 4. Gnomonische Projektion der im Lauediagramm vom Dysanalyt nach (100) auftretenden Strukturflächen.

schränken. Eine weitere Entscheidung lässt sich nicht treffen; alle drei Raumgruppen führen eindeutig zu demselben bereits beschriebenen Punktsystem.

Aus dem obigen ist ersichtlich, dass die beiden untersuchten Minerale Perowskit und Dysanalyt strukturell sehr nahe verwandt sind. Chemisch unterscheidet sich Dysanalyt vom Perowskit hauptsächlich durch den Gehalt an  $\text{NaNbO}_3$ .

### III. Natriumniobat.

P. J. Holmquist<sup>1</sup> hat das  $\text{NaNbO}_3$  kristallographisch untersucht, und gefunden, dass es pseudokubisch kristallisiert. Es lag nahe im Dysanalyt einen Mischkristall zwischen  $\text{CaTiO}_3$  und  $\text{NaNbO}_3$  zu vermuten, und es war deshalb von Interesse, auch die Struktur des Natriumniobats zu untersuchen.

Das Natriumniobat wurde dargestellt durch Aufschluss von reiner Niobsäure (Kahlbaum) mit Überschuss von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in einem Platintiegel während einer Stunde. Die Schmelze wurde

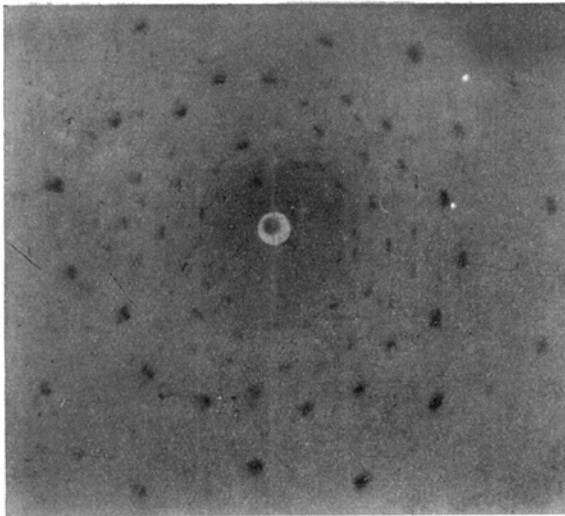


Fig. 5. Lauediagramm vom Dysanalyt nach (111).

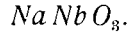
mit wenig kaltem Wasser ausgelaugt, wobei das  $\text{NaNbO}_3$  ungelöst zurückbleibt. Nach kurzem Waschen mit kaltem Wasser wurde filtriert und in einem Platintiegel über einem Teclubrenner geglüht. Das nach diesem Verfahren erhaltene  $\text{NaNbO}_3$  stellt ein ausserordentlich feinkristallinisches Pulver dar. Es zeigt sich unter dem Mikroskop als doppelbrechend.

Es wurde eine Debye-Scherrer-Aufnahme mit Eisenantikateode, aber sonst mit derselben Apparatur und denselben Expositionsdaten wie für Perowskit und Dysanalyt gemacht.

Die Resultate der Ausmessung befinden sich in Tab. V.

<sup>1</sup> Bull. Geol. Inst. Uppsala Vol. 3, 1898, p. 181.

Tabelle V.  
(Effektiver Cameradurchmesser 57,45 mm.).



Nr.	Berechnet nach dem kubischen System				Berechnet nach rhomb. System, mit Achsen verh. $a:b:c = 1:1:\frac{1}{2}\sqrt{2}$				
	$2d \div s$	$k = 19' \sin^2(\varphi - k)$	Strahlung	Indizes	Intensität			$\sin^2(\varphi \div k)$	Indizes
					beob.	berech. Atom	Ion		
1			$\beta$	(100)					
2	29,5	1-0,0620	$\alpha$	(100)	4	7,6	6,7	2-0,0310	(001), (110)
3			$\beta$	(110)					
4	42,0	2-0,0621	$\alpha$	(110)	6	9,2	6,2	4-0,0311	(200), (111)
5	?	?	$\alpha$	(111)	0	0,1	0,0		
6			$\beta$	(200)					
7	60,4	4-0,0625	$\alpha$	(200)	4	5,7	5,7	8-0,0312	(220), (002)
8	68,5	5-0,0622	$\alpha$	(210)	4	4,6	4,2	10-0,0311	(310), (112)
9	76,15	6-0,0623	$\alpha$	(211)	5	5,2	3,5	12-0,0312	(311), (022)
10			$\beta$	(220)					
11			$\beta$	(300) (221)					
12	90,45	8-0,0621	$\alpha$	(220)	5	5,8	5,8	16-0,0311	(400), (222)
13	97,6	9-0,0621	$\alpha$	(300) (221)	3	3,6	3,3	18-0,0311	(003), (330) (123), (401)
14	105,0	10-0,0622	$\alpha$	(310)	4	4,2	2,9	20-0,0311	(113), (331) (420)
15	112,2	11-0,0621	$\alpha$	(311)	1	0,1	0,0	22-0,0311	(023)
16			$\beta$	(123)					
17	120,1	12-0,0621	$\alpha$	(222)	3	4,6	4,6	24-0,0311	(402)

Mittelwert d. Sinusquadrate = 0.06215.

Für die Würfelkante erhält man

$$a_0 = 3,890 \text{ \AA}^0$$

Anzahl Moleküle im Elementarwürfel errechnet sich zu  $m/n^3$   
 $\approx 0,99$  wobei für das spezifische Gewicht,  $d = 4,53^1$  gesetzt wird.

<sup>1</sup> Nach Holmquist. Loc. cit.

Als einzige mögliche Raumgruppe erhält man dieselbe wie für Perowskit.

Die beobachteten Intensitäten zeigen eine gute Übereinstimmung mit den für diese Struktur berechneten. Demnach sind  $\text{CaTiO}_3$  und  $\text{NaNbO}_3$  isomorph mit fast derselben Kantenlänge im Elementarwürfel, und ich halte es für bewiesen, dass Dysanalyt als Mischkristall zwischen  $\text{CaTiO}_3$  und  $\text{NaNbO}_3$  aufzufassen ist. Die Gitterdimensionen stehen auch mit dieser

Annahme in gutem Einklang, was auf Fig. 6 deutlich hervorgeht. Zu demselben Ergebnis gelangt auch HOLMQUIST<sup>1</sup> durch seine Synthesen von Perowskitmineralen. Er diskutiert aber auch die Möglichkeit, dass ein Kalciumniobat von der Formel  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  als Komponente in die Mischkristalle eingehen kann. Wie sich die Struktur unter Voraussetzung einer derartigen Kom-

ponente erklären lässt, soll hier nicht näher diskutiert werden. Ich möchte an dieser Stelle daran erinnern, dass HOLMQUIST für  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  die pseudokubische Symmetrie konstatiert hat.

$\text{NaNbO}_3$  ist nicht eingehend kristallographisch untersucht. Es steht jedoch ausser jedem Zweifel, dass es doppelbrechend ist; und da es demnach sowohl optisch als strukturell dem  $\text{CaTiO}_3$  sehr nahe steht, erscheint mir der Schluss berechtigt, dem  $\text{NaNbO}_3$  auch eine rhombische Kristallstruktur zuzuschreiben, mit einem Achsenverhältnis etwa  $1:1:\frac{1}{2}\sqrt{2}$ .

Tab. V gibt eine Zusammenstellung der Daten der Debye-Aufnahme auch für die rhombische Translationsgruppe.

Die Linie 7 repräsentiert die Reflexion der Flächen  $(110)_2$  und  $(001)_2$ . Würde das Verhältnis der C-Achse zur A-Achse von  $\frac{1}{2}\sqrt{2}$  bedeutend abweichen, müssten die beiden

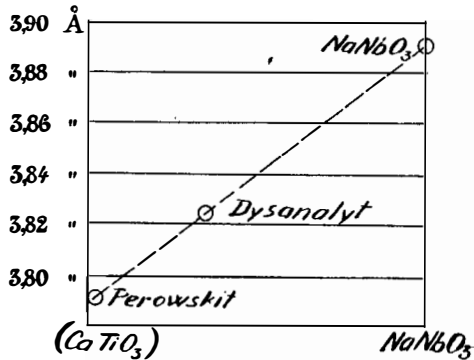


Fig. 6. Die Würfelkantenlängen von Perowskit, Dysanalyt und  $\text{NaNbO}_3$ .

<sup>1</sup> Loc. cit.

Flächen zwei *verschiedene* Linien geben. Der Film zeigt jedoch keine Andeutung einer Doppellinie. Die Breite der Linie gibt den maximalen Abstand der beiden Linien gleich 0,3 mm. an. Das entspricht einem Winkel von  $0^\circ 9'$ , woraus sich  $b:c = 1:\frac{1}{2}\sqrt{2} \pm 0,004$  berechnen lässt.

Die Linien des Perowskitfilms sind deutlich breiter als die entsprechenden des Natriumnibats, und der Film ist ausserdem mit Cu-Strahlung aufgenommen. Deshalb kann die Abweichung von der regulären Symmetrie hier grösser sein, ohne merkbar zu werden. Ich halte es deswegen für berechtigt den Schluss zu ziehen, dass das Verhältnis für  $\text{NaNbO}_3$   $a:b:c = 1:1:\frac{1}{2}\sqrt{2}$  ist, mit einer Abweichung von höchstens 0,004, also ein Achsenverhältnis, das dem kubischen System näher liegt als bei Perowskit.

### Zusammenfassung.

*Perowskit*, *Dysanalyt* und  $\text{NaNbO}_3$  kristallisieren mit pseudokubischer Symmetrie.

Die Kantenlänge des Pseudowürfels (mit einem Moleküle) ist:

Perowskit . . . . .  $a_0 = 3,795 \text{ cm. } 10^{-8}$

Dysanalyt . . . . .  $a_0 = 3,826 \text{ cm. } 10^{-8}$

$\text{NaNbO}_3$  . . . . .  $a_0 = 3,890 \text{ cm. } 10^{-8}$

Die Atompositionen sind für Perowskit:

Ca (000), Ti ( $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ ), O ( $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ ), ( $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$ ), ( $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ ).

Analog hiermit bei den anderen Verbindungen.

Dysanalyt kann als Mischkristall von  $\text{CaTiO}_3$  und  $\text{NaNbO}_3$  aufgefasst werden.

Mineralogisches Institut der Universität,  
Oslo 29. mai 1925.