

Röntgengraphische Untersuchungen an chemische anomalen Zirkonen

Autor(en): **Brandenberger, E.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen
= Bulletin suisse de minéralogie et pétrographie**

Band (Jahr): **17 (1937)**

Heft 1

PDF erstellt am: **06.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-16665>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Röntgenographische Untersuchungen an chemisch anomalen Zirkonen

von *E. Brandenberger* (Zürich)

Die in der vorangehenden Arbeit von J. JAKOB mitgeteilten, so überraschenden Ergebnisse zur Chemie der Zirkone legten eine röntgenographische Bearbeitung des zur chemischen Analyse verwendeten Materials nahe. Eine solche, auf Anregung von Herrn Professor JAKOB unternommen, musste umso erwünschter erscheinen, als die bisherigen röntgenometrischen Untersuchungen durchwegs an chemisch nicht näher definiertem Material „Zirkon“, dem stets die Formel $ZrSiO_4$ zugeschrieben wurde, ohne diese durch eine chemische Analyse zu erhärten, vorgenommen worden waren (1—4). Ja die Durchsicht der vorliegenden Literatur zeigt, dass nicht einmal durchgängig die Dichte der zur Strukturbestimmung benutzten Kristalle ermittelt, sondern bis auf einen Fall¹⁾ lediglich der Literaturwert 4,7 übernommen wurde. Erst vor kurzem ist eine Arbeit von K. CHUDOBA und M. v. STACKELBERG (5) erschienen, welche die Klärung der Beziehungen zwischen Dichteanomalien und Kristallstruktur beim Zirkon zum Ziele hat. Auch dort wird noch von dem „chemisch mit $ZrSiO_4$ so wohl definierten Mineral Zirkon“ gesprochen, eine Auffassung, welche durch die Resultate der JAKOB'schen Untersuchung offenbar als widerlegt gelten muss. Nach diesen Feststellungen ist heute der Strukturvorschlag für die Kristallart Zirkon mit grösster Reserve zu betrachten, indem die Formel $ZrSiO_4$ zum mindesten für zahlreiche Zirkone sicherlich nicht zutreffen wird.

Nachdem zunächst Pulverdiagramme der Zirkone I—III²⁾ zeigten, dass deren Röntgeninterferenzen weitgehend übereinstimmen, wurde am Zirkon III (Miask) eine eingehendere Untersuchung in Angriff ge-

¹⁾ W. BINKS bestimmte die Dichte seines für Spektrometeruntersuchungen verwendeten Kristalls. Die zur Herstellung der Pulveraufnahme benutzten Kristalle hingegen wurden auch von diesem Autor nicht durch ihre Dichte näher gekennzeichnet.

²⁾ Bezeichnung wie bei J. JAKOB, dort auch die näheren Fundortsangaben.

nommen. Die Probe Zirkon IV schied für eine röntgenometrische Bearbeitung aus, da dieselbe zufolge ihres metamikten Aufbaus ein nur sehr verwaschenes Diagramm von starker Streustrahlung überlagert lieferte³⁾, während Zirkon I sich röntgenometrisch und optisch als Gemenge von Zirkon und Albit erwies⁴⁾.

Tabelle 1: Zirkon III
(Cu-K_α-Strahlung)

Nr.	I	ϑ	sin ² ϑ		(hkl)	VEGARD		BINKS	
			beob.	ber.		ϑ	I	ϑ	I
1	mst	10°0'	0.0302	0.0302	(101)			10,05°	m +
2	st	13 33	549	544	(200)	13,59°	70	13,53	ststst
3	s	16 57	850	846	(211)			17,02	s -
4	st	17 51	938	938	(112)	17,77	50	17,82	st
5	sm	19 18	1092	1088	(220)	19,23	10	19,23	s
6	sm	20 24	1215	1210	(202)	20,33	5	20,43	s -
7	m	21 57	1397	1390	(301)	21,79	30	21,85	m -
8	mb	23 57	1648	1635	(103)	23,67	30	23,75	s +
9	m	26 8	1940	1934	(321)	26,02	20	26,12	s -
10	st	26 46	2030	2026	(312)	26,60	100	26,75	stst
11	m	27 49	2180	2179	(213)	27,69	40	27,93	m +
12	ss	29 56	2490	2478	(411)	29,73	10	29,82	s -
13	ss	31 0	2653	2664	(004)				
14	m	31 30	2730	2723	(303)	31,25	35	31,52	m
15	m	33 57	3120	3114	(332)	33,65	60	33,98	m
16	m	34 30	3208	3208	(204)	34,12	30	34,33	s +
17	sm	36 45	3579	3566	{ (431) (501)	36,67	15	36,72	s -
18	m	37 42	3740	3752	(224)	37,46	20	37,75	s +
19	ss	38 8	3810	3811	(413)				
20	m	40 24	4201	4202	(512)	40,02	25	40,55	m -
21	ss	41 0	4304	4298	(105)	40,86	10	41,34	s -
22	ss	41 24	4373	4352	(440)				
23	m	44 0	4826	4840	(404)	43,68	30	44,20	s +
24	m	44 24	4895	4899	{ (433) (503)	44,05	40	44,54	s
25	m	46 36	5280	5290	(532)	46,14	50	46,82	m -
26	m	47 9	5375	5384	(424)	46,61	50		
27	m	47 33	5444	5443	(523)	47,13	40		

In Tabelle 1 wird das Ergebnis der Vermessung einer vom Zirkon III stammenden Pulveraufnahme, welche ausgezeichnete Linien-schärfe aufwies, mitgeteilt. Der Vergleich mit den von L. VEGARD und W. BINKS gleichfalls mit Cu-K-Strahlung beobachteten Inter-

³⁾ Das Material durch Glühen zu normalisieren, gelang nicht.

⁴⁾ J. JAKOB wird in einer spätern Arbeit auf diesen Umstand und die ihm widersprechende Analyse vom Zirkon I zurückkommen.

ferenzen zeigt, dass der Zirkon III ein Röntgendiagramm ergibt, welches als „normales Zirkondiagramm“ zu gelten hat⁵⁾. Unter der Annahme, die von diesen Autoren verwendeten Zirkonkristalle hätten in ihrer chemischen Zusammensetzung tatsächlich der Formel $ZrSiO_4$ entsprochen, würde die beim Zirkon III bestehende chemische Anomalie sich demnach in den Röntgeninterferenzen nicht wesentlich äußern. Ebensogut können aber die von VEGARD und BINKS benutzten Kristalle gleichfalls zu den chemisch anomalen Zirkonen gehören, so dass ein Vergleich der Interferenzen chemisch anomaler Zirkone mit jenen eines Zirkons der formelmässigen Zusammensetzung $ZrSiO_4$ zur Zeit überhaupt nicht möglich ist.

Die Gitterkonstanten des Zirkons III berechnen sich zu $a = 6,60 \pm 0,01$ Å, $c = 5,99 \pm 0,01$ Å ($c/a = 0,907$); sie liegen wenig über den bisher ermittelten Werten, welche als die normalen gelten: $a = 6,58$ Å, $c = 5,93$ Å. Zusammen mit der von JAKOB bestimmten Dichte $\rho = 4,532$ und der Analyse des Zirkons III folgen hieraus als Atomanzahlen im Elementarparallelepiped:

		Kationen	Anionen (O^{2-})
SiO_2	3,66	Si^{4+} 3,66	7,32
Zr_2O_3	2,01	Zr^{3+} 4,02	6,03
Fe_2O_3	0,06	Fe^{3+} 0,12	0,18
Na_2O	0,30	Na^+ 0,60	0,30
K_2O	0,05	K^+ 0,10	0,05
H_2O	0,19		0,19
		8,50	14,07

Demgegenüber ist der bisher in der Zirkonstruktur angenommene elementare Atombestand $4 Si + 4 Zr = 8$ Kationen gegenüber 16 Sauerstoffatomen. Im Zirkon III ist somit ein Manko an Anionen von sehr angenähert einem Achtel vorhanden, während die Kationenzahl um genau $1/16$ vergrössert erscheint. Die Anzahl 14 der Sauerstoffatome pro Elementarzelle steht mit einem Ersatz der Formel $Zr_2Si_2O_8$ durch die Formel $Zr_2Si_2O_7 (= Zr_2O_3 \cdot 2 SiO_2)$, welche Einheit in der Elementarzelle zweimal enthalten ist, in Einklang. Von den Kationen erfüllen jedoch nur die Zr-Atome genau die aus obiger Formel folgende zahlenmässige Beziehung, indem in Übereinstimmung mit derselben in der Tat 4,02 Zr-Atome sich im Elementarkörper befinden und das Verhältnis Zr:O sehr genau den verlangten Wert 2:7 annimmt. Unter den übrigen Kationen scheinen rationale Beziehungen nicht zu bestehen, was besonders im Hinblick auf das koordinativ

⁵⁾ Auch mit den in (5) publizierten Daten über Pulveraufnahmen an Zirkonen besteht Übereinstimmung.

aktivste Kation Si^{4+} überrascht. Rein formal wird man die Struktur des Zirkon III zunächst folgendermassen deuten: Träger des Gitters ist ein Verband Zr_2O_7 , dessen Überschussladung 8^- im Falle eines reinen Zirkonsilikates durch Einbau von 2 Si-Atomen in geeignete tetraedrische Lücken des Gitterträgers Zr_2O_7 neutralisiert wird. Beim Zirkon III erfolgt abweichend vom Idealbauplan die Absättigung nicht durch Si allein, sondern in untergeordneter Menge werden noch Fe, Na, K zum Valenzausgleich eingelagert, wobei diese letztern Kationen selbstverständlich andere Gitterlücken als die Si-besetzen werden. Damit im Zusammenhang steht dann das Überschreiten der normalen Kationensumme, wobei der Betrag des Kationenüberschusses von genau $1/16$ des Idealwertes sehr wohl eine gittergeometrische Begründung haben kann. Irgendwelche Zusammenhänge eines derartigen Strukturplanes der anomalen Zirkone vom Typus $\text{Zr}_2\text{O}_7\text{Si}_2$ mit der bisher angenommenen Zirkonstruktur ZrSiO_4 zu diskutieren, muss heute in Anbetracht der Unsicherheit dieser letztern als verfrüht erscheinen. Bevor eine solche Abklärung erfolgen kann, ist es notwendig, die Kristallart ZrSiO_4 als solche sicherzustellen und deren Kristallstruktur zu bestimmen.

Anschliessend sollen die für die Zirkone IV und II auf die Basis von 14 Sauerstoffatomen berechneten Atomanzahlen wiedergegeben werden, welche die oben gemachten Erwägungen stützen.

Zirkon IV

		Kationen	Anionen (O^{2-})
SiO_2	3,82	Si^{4+} 3,82	7,64
Zr_2O_3	1,99 ₅	Zr^{3+} 3,99	5,98
Na_2O	0,27	Na^+ 0,54	0,27
K_2O	0,06	K^+ 0,12	0,06
H_2O	0,05		0,05
		<u>8,47</u>	14,00

Zirkon II

		Kationen	Anionen (O^{2-})
SiO_2	3,59 ₅	Si^{4+} 3,59	7,19
Zr_2O_3	2,09	Zr^{3+} 4,18	6,27
Fe_2O_3	0,18	Fe^{3+} 0,36	0,54
		<u>8,13</u>	14,00

Die vollständige Analyse des Zirkon IV zeigt tatsächlich wiederum sehr genau das Verhältnis $\text{Zr}:\text{O} = 2:7$ realisiert, während auch hier die Zahl der Si-Atome zu klein ausfällt und nicht in einem einfachen Verhältnis zur Gesamtanionenzahl steht. Der Überschuss an Kationen

ist auch im Falle des Zirkons IV recht genau $\frac{1}{16}$ über die ideale, der Formel $Zr_2O_7Si_2$ entsprechende Anzahl. Weniger weitgehend ist die Übereinstimmung beim Zirkon II, dessen vollständige chemische Analyse mangels an Material jedoch nicht möglich gewesen ist, was die Abweichungen wenigstens zum Teil erklären dürfte. Angenommen, auch beim Zirkon II bestehe noch ein mässiger Alkaligehalt, so kann ein solcher sehr wohl die Kationensumme auf 8,50 erhöhen und die Zahl der Zr-Atome bezogen auf 14 O-Atome von 4,18 weiter gegen 4 erniedrigen.

Zusammenfassend kann somit gesagt werden: Es besteht ein Zirkonmineral vom Typus $Zr_2O_7Si_2$, wobei heute noch nicht entschieden werden kann, ob dasselbe überhaupt rein beständig ist oder erst durch einen gewissen Fe- und Alkaligehalt stabilisiert wird. Auffallend bleibt ferner die tetragonale Symmetrie der Kristallart, welche trotz des ungewöhnlichen Verhältnisses von 8 resp. 17 Kationen zu 14 resp. 28 Anionen gewahrt bleibt. Im Hinblick darauf ist zu erwarten, dass sich die Struktur von $Zr_2O_7Si_2$ durch statistische Fehlordnung (Vakanz oder zusätzliche Besetzung) aus einer streng tetragonalen Struktur, welche möglicherweise dem klassischen Zirkontypus $ZrSiO_4$ entspricht, ableitet.

LITERATUR

1. L. VEGARD, Norske Vid. Akad. Skr. Oslo I. Math.-nat. Kl. Nr. 11 (1925); Phil. Mag. 1 (1926), 1151; Z. Kristallogr. 67 (1928), 482.
2. W. BINKS, Min. Mag. 21 (1926), 176.
3. O. HASSEL, Z. Kristallogr. 63 (1926), 247.
4. R. W. G. WYCKOFF, Z. Kristallogr. 66 (1927), 73.
5. K. CHUDOBA und M. v. STACKELBERG, Z. Kristallogr. 95 (1936), 230.

Eingegangen: 30. März 1937.