

Die Bestimmung der Kristallstruktur von Trimerit $\text{CaMn}_2(\text{BeSiO}_4)_3$ und das Trimeritgesetz der Verzwillingung

Von K. H. KLASKA und O. JARCHOW

Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität Hamburg

(Eingegangen am 5. Juli 1976)

Abstract

The crystal structure of the mineral trimerite was determined and refined to $R = 0.033$. The crystals are monoclinic, space group $P2_1/n$, with four formula units per unit cell of the dimensions: $a = 8.09_8 \text{ \AA}$, $b = 7.61_3 \text{ \AA}$, $c = 14.06_5 \text{ \AA}$, $\beta = 90^\circ$. The crystals are triple twins with composition planes (110) and ($\bar{1}\bar{1}0$). An interpretation is given by aid of the crystal structure.

Trimerite is composed of an ordered Be,Si tetrahedral framework with two different sorts of channels in the direction of the b axis containing the Ca and Mn cations. The structure is derived from the beryllonite structure.

Auszug

Die Kristallstruktur des Minerals Trimerit $\text{CaMn}_2(\text{BeSiO}_4)_3$ wurde bestimmt und bis zu $R = 0,033$ verfeinert. Die Kristalle sind monoklin, die Raumgruppe ist $P2_1/n$, mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle und den Gitterkonstanten: $a = 8,09_8 \text{ \AA}$, $b = 7,61_3 \text{ \AA}$, $c = 14,06_5 \text{ \AA}$, $\beta = 90^\circ$. Die vorhandenen Kristalle treten ausschließlich als Drillinge mit den Verwachsungsebenen (110) und ($\bar{1}\bar{1}0$) auf. Eine Erklärung dieser Erscheinung wird mit Hilfe der Kristallstruktur gegeben.

Trimerit baut ein geordnetes (Be,Si)-Tetraedergerüst auf mit zwei Sorten von Kanälen entlang der b -Achse, in denen die Ca- und Mn-Kationen geordnet verteilt sind. Die Gerüststruktur läßt sich aus der Beryllonit-Struktur herleiten.

Einführung

Das Mineral Trimerit mit der chemischen Zusammensetzung $\text{CaMn}_2(\text{BeSiO}_4)_3$ ist ein Vertreter der Silikatgerüststrukturen vom allgemeinen Formeltyp $\text{Me}(\text{XYO}_4)$, wobei X und Y für zwei Sorten tetraedrisch-koordinierter Kationen steht und Me die unterschiedlich großen Hohlräume des (XYO_4) -Gerüsts besetzt. Für alle Tetraedergerüststrukturen ist das Verhältnis $\text{O} : (\text{X} + \text{Y}) = 2,0$ charakteristisch.

Durch verschiedenartige Verknüpfung und Koordinierung der Tetraeder entsteht eine Vielzahl von Strukturtypen unterschiedlichen Verzerrungsgrades, wobei der Strukturtyp und der Verzerrungsgrad des Gerüsts in starkem Maße von der Größe der Me-Atome abhängen, wie CHUNG (1972) zeigen konnte.

Die bisher bekannt gewordenen Gerüststrukturen vom Formeltyp $\text{Me}(\text{XYO}_4)$ lassen sich aus folgenden drei Grundtypen herleiten:

1. Tridymit-Typ,
2. *Icmm*-Typ,
3. Beryllonit-Typ.

Im Sinne BUERGERS (1954) werden solche Strukturen, die sich nur durch geringe Deformation und unterschiedliche Kationenbesetzung voneinander unterscheiden, ansonsten aber auf den gleichen Grundtyp zurückführen lassen, als „stuffed derivatives“ bezeichnet. Alle drei Strukturtypen bauen sich aus Tetraederdoppelschichten mit Sechseringen von hexagonaler oder pseudo-hexagonaler Symmetrie auf. Beispiele für den Tridymit-Typ sind: Nephelin, $\text{Na}_3\text{K}[\text{AlSiO}_4]_4$ (HAHN und BUERGER, 1955); Kalsilit, KAlSiO_4 (PERROTTA und SMITH, 1965); für den *Icmm*-Typ: RbAlSiO_4 und CsAlSiO_4 (KLASKA und JARCHOW, 1973, 1975) und für den Beryllonit-Typ: Beryllonit, NaBePO_4 (GOLOVASTIKOV, 1961) und Trimerit (diese Arbeit). Weitere Vertreter des Beryllonit-Typs sind in Tab. 1 aufgeführt.

Tabelle 1. Vertreter des Beryllonit-Typs

Verbindung	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	β	Literatur
Beryllonit, NaBePO_4	8,16 Å	7,79 Å	14,08 Å	90°	GOLOVASTIKOV, 1961
	8,178	7,818	14,114	90	GIUSEPPETTI, 1973
Esperit $\text{Ca}_3\text{Pb}(\text{ZnSiO}_4)_4$	$2 \times 8,814$	8,270	$2 \times 15,26$	90	MOORE, 1965
Trimerit	$2 \times 8,055$	7,60	$2 \times 13,925$	90	AMINOFF, 1926
$\text{CaMn}_2(\text{BeSiO}_4)_3$	$2 \times 8,07$	7,62	$2 \times 13,96$	90,06	MOORE, 1965
	8,09 ₈	7,61 ₃	14,06 ₅	90	*
NaAlSiO_4	8,58 ⁹	8,14 ₆	15,03 ₃	89,89	} KLASKA, 1974
NaAlGeO_4	8,76 ₆	8,23 ₇	15,38 ₇	90,62	
NaGaSiO_4	8,65 ₅	8,17 ₅	15,19 ₈	89,87	
NaGaGeO_4	8,84 ₉	8,24 ₉	15,57 ₄	90,14	

Raumgruppe ist in allen Fällen $P 1 2_1/n 1$.

* KLASKA und JARCHOW, 1974.

Experimentelles

Die untersuchten Kristalle von Trimerit wurden der Sammlung des Mineralogisch-Petrographischen Institutes der Universität Hamburg entnommen. Fundort des leicht rosa gefärbten Materials ist Långban in Schweden. Die Kristalle von Trimerit zeigen unter gekreuzten Nicols eine Anordnung aus Scharen von Zwillingslamellen, die jeweils um 120° bzw. 240° gegeneinander verdreht sind. In einer ausgezeichneten Arbeit über die optischen Eigenschaften von Trimerit untersuchte AMINOFF (1926) u. a. auch die für Trimerit typischen Zwillingserscheinungen.

Die Art der Verzwilligung, das Nichtvorhandensein einer bevorzugten Spaltbarkeit und die Härte des Materials bereiteten einige Schwierigkeiten, aus den Lamellenpaketen ein Einzelindividuum für eine Kristallstrukturuntersuchung herauszupräparieren. Form und Größe der Kristallbruchstücke wurden so ausgesucht, daß eine spätere Absorptionskorrektur entbehrlich war. Die Bestimmung der Gitterkonstanten (Tab. 2) erfolgte mit dem automatischen Einkristalldiffraktometer AED (Siemens).

Tabelle 2. *Physikalische Daten von Trimerit*

$$a = 8,09_8 \text{ \AA}, \quad b = 7,61_3 \text{ \AA}, \quad c = 14,06_5 \text{ \AA}, \quad \beta = 90^\circ$$

Formeleinheiten: 4

Linearer Absorptionskoeffizient für $\text{MoK}\alpha$: $\mu = 41 \text{ cm}^{-1}$

Röntgenogr. Dichte $\rho_x = 3,47 \text{ g/cm}^3$

Die Weissenbergaufnahme der $(h0l)$ -Schicht zeigt für Trimerit eine pseudohexagonale Symmetrie. Die Verwandtschaft zur hexagonalen Symmetrie drückt sich bereits im Achsenverhältnis $a:c \sim 1:\sqrt{3}$ aus. Die Lauesymmetrie $2/m$ und die beobachteten Auswahlregeln, $(h0l)$ mit $h+l = 2n$ und $(0k0)$ mit $k = 2n$ vorhanden, führen eindeutig zu der Raumgruppe $P 1 2_1/n 1$. Daraus ergibt sich für das Mineral Trimerit, $\text{CaMn}_2(\text{BeSiO}_4)_3$, ein Zellinhalt von $Z = 4$.

Für die Kristallstrukturuntersuchung wurden Intensitätsdaten mit Hilfe des „off-line“ betriebenen Einkristalldiffraktometers gesammelt. Als Strahlung wurde $\text{MoK}\alpha$ verwendet. Für die Herstellung der 5-Kanal-Steuerstreifen und die Auswertung der Daten wurden folgende Rechenprogramme benutzt: AST (ECK, KATO, RIECHERT, 1967), NAWAR (ECK, KATO, RIECHERT, 1971). Eine Absorptions-

korrektur wurde wegen der geringen Größe des Kristalls nicht durchgeführt. Nach Abzug der fehlerhaft gemessenen und der als unbeobachtet eingestuften Reflexe standen für eine Strukturuntersuchung 2250 symmetrisch unabhängige Reflexe zur Verfügung.

Strukturmodell und Strukturverfeinerung

Die Kristallstruktur von Beryllonit wurde von GOLOVASTIKOV (1961) aus Projektionsdaten ($h0l$) und ($0kl$) bestimmt. GIUSEPPETTI und TADINI (1973) verfeinerten die Beryllonitstruktur, um genauere kristallchemische Daten zu erhalten. MOORE und RIBBE (1965) führten Untersuchungen an Esperit durch und stellten bereits einige Vorbetrachtungen zu Trimerit an. Sie zeigten dabei die enge Verwandtschaft dieser beiden Minerale zum Beryllonit auf. Erste optische und röntgenographische Untersuchungen an Trimerit hatte bereits AMINOFF (1926) durchgeführt. AMINOFF, wie auch MOORE und RIBBE fanden für Trimerit im Vergleich zum Beryllonit verdoppelte a - und c -Gitterkonstanten. MOORE und RIBBE führten diese Verdoppelung auf eine Überstruktur zurück.

Tabelle 3. *Trimerit, Koordinaten ($\times 10^4$)*

Atom	$x (\Delta x)$	$y (\Delta y)$	$z (\Delta z)$	B
Si(1)	0803(1)	7718(1)	2335(1)	0,40 Å ²
Si(2)	8901(1)	2728(1)	767(1)	0,39
Si(3)	5600(1)	7704(1)	931(2)	0,40
Be(1)	805(6)	1626(7)	2360(3)	0,62
Be(2)	8974(6)	6615(7)	790(3)	0,50
Be(3)	5633(6)	1635(7)	917(3)	0,63
Mn(1)	2384(1)	383(1)	726(1)	0,64
Mn(2)	2592(1)	4633(1)	899(1)	0,55
Ca	7504(1)	18(1)	2492(1)	0,61
O(1)	5766(3)	2586(4)	1939(2)	0,54
O(2)	9212(3)	2607(4)	1909(2)	0,56
O(3)	7475(3)	7585(4)	1354(2)	0,57
O(4)	2522(3)	2531(4)	2030(2)	0,64
O(5)	651(3)	2382(4)	222(2)	0,60
O(6)	4303(3)	2616(4)	216(2)	0,63
O(7)	592(3)	6312(4)	1476(2)	0,79
O(8)	7477(3)	1342(4)	451(2)	0,82
O(9)	4423(3)	6322(4)	1493(2)	0,80
O(10)	776(3)	9678(4)	1846(2)	0,85
O(11)	8214(3)	4697(4)	513(2)	0,79
O(12)	4866(3)	9677(4)	1137(2)	0,78

Tabelle 4. *Anisotrope Temperaturfaktorkoeffizienten der Form* $(\beta_{11}h^2 + \dots + \beta_{12}hk + \dots)$

Atom	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Si(1)	0,00121(9)	0,00261(12)	0,00040(3)	−0,00004(9)	0,00010(4)	−0,00009(5)
Si(2)	114(9)	273(13)	38(3)	— 6(9)	14(4)	2(5)
Si(3)	119(9)	266(12)	41(3)	0(9)	21(4)	2(5)
Be(1)	0,0023(4)	0,0038(6)	64(15)	0,0003(5)	−0,0001(2)	−0,0003(2)
Be(2)	22(4)	32(6)	43(14)	— 6(4)	0(2)	— 2(2)
Be(3)	20(4)	33(6)	76(15)	— 7(5)	3(2)	1(2)
Mn(1)	0,00275(6)	0,00201(8)	84(2)	0,00030(5)	0,00034(3)	−0,00002(3)
Mn(2)	301(6)	172(7)	57(2)	4(5)	— 27(3)	— 10(3)
Cu	273(7)	145(9)	96(2)	3(6)	13(3)	— 6(4)
O(1)	0,0018(2)	0,0035(3)	55(8)	−0,0002(3)	18(11)	— 25(13)
O(2)	22(2)	36(3)	45(8)	3(3)	1(11)	10(13)
O(3)	18(2)	32(3)	70(8)	— 0(3)	— 6(11)	— 20(13)
O(4)	19(2)	38(3)	75(8)	— 2(3)	— 10(11)	27(14)
O(5)	22(2)	33(3)	66(8)	6(3)	33(11)	37(14)
O(6)	26(2)	33(3)	49(8)	4(3)	1(11)	— 1(13)
O(7)	29(3)	37(3)	99(9)	4(3)	— 34(12)	— 42(14)
O(8)	28(3)	37(4)	101(9)	— 4(3)	24(13)	— 44(14)
O(9)	36(3)	36(3)	79(9)	— 8(3)	38(12)	1(14)
O(10)	44(2)	22(3)	87(9)	— 1(3)	35(13)	— 1(14)
O(11)	33(3)	26(3)	108(9)	0(3)	— 19(12)	15(14)
O(12)	32(3)	28(3)	110(9)	5(3)	11(12)	— 9(14)

Tabelle 5. Beobachtete und berechnete Strukturamplituden

Table with columns for observed and calculated structure amplitudes (Fo, Fc) for various Miller indices (h, k, l). The table lists values for each index pair and compares observed (Fo) and calculated (Fc) amplitudes.

der Gitterkonstanten a und c zeigten lediglich verzwillingte bzw. verdrillingte Kristalle, die in der $(h1l)$ -Schicht eine doppelte Anzahl von Reflexen gegenüber dem Einkristall aufwiesen.

Raumgruppe und Gitterkonstanten sowie der Aufbau der chemischen Formel wiesen auf die enge Verwandtschaft zum Beryllonit hin. Es lag daher nahe, die von GOLOVASTIKOV (1961) bestimmte Beryllonitstruktur, als Modell für eine Verfeinerung von Trimerit zu verwenden. Ausgangspunkt waren dabei die von GOLOVASTIKOV für Beryllonit angegebenen Koordinaten. Dabei wurde P durch Si und Na durch Ca und Mn ersetzt. Alle Atome besetzen allgemeine Lagen. Da die asymmetrische Einheit des Beryllonits drei Na-Lagen enthält, ist es im Falle des Trimerits möglich Ca und Mn in ihrem in der chemischen Formel vorliegenden Verhältnis auf diese Lagen zu verteilen, ohne daß notwendigerweise eine Überstruktur auftreten muß.

Das vorgegebene Strukturmodell bestätigte sich. Nach mehreren Verfeinerungszyklen mit dem Least-squares-Programm ORFLS (BUSING, MARTIN, LEVY, 1962) ergab sich für den Ausdruck $R = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$ ein Wert von $R = 0,033$. Die verfeinerten Atomkoordinaten und ihre anisotropen Temperaturfaktoren sind in Tab. 3 und Tab. 4 enthalten. In Tab. 5 sind die beobachteten und berechneten Strukturamplituden aufgeführt.

Strukturbeschreibung

Der Inhalt der Elementarzelle läßt sich durch die Formel $\text{Ca}_4\text{Mn}_8(\text{BeSiO}_4)_{12}$ ausdrücken. Trimerit hat ein Tetraedergerüst, in dem die Ecken aller Tetraeder verknüpft und die Tetraederzentren alternierend jeweils mit Be und Si besetzt sind. Das bedeutet, es sind nur Tetraeder mit unterschiedlich besetzten Tetraederzentren miteinander verknüpft.

Fig. 1 zeigt die a,c -Projektion der Trimeritstruktur. Aus dieser Abbildung läßt sich auch der Gerüstaufbau klar erkennen. Die Struktur besteht aus Tetraederdoppelschichten senkrecht $[010]$ und durchgehenden Hohlkanälen in Richtung $[010]$, in denen die Ca- und Mn-Atome angeordnet sind. Auf Grund der Eigensymmetrie bzw. Pseudosymmetrie lassen sich zwei Arten von Kanälen unterscheiden, die auch in typischer Weise von den vorhandenen zwei Atomarten Ca und Mn besetzt werden.

1. Kanalsysteme der Eigensymmetrie $P\ 1\ 2_1\ 1$ und der Pseudosymmetrie $P(1)\ 6_3\ (1)$, die von Ca besetzt werden.

2. Kanalsysteme der Eigensymmetrie $P 1$, die von Mn-Atomen besetzt werden.

Die $[\text{BeSiO}_4]$ -Sechseringe in der Umgebung eines Ca-Atoms zeigen die Tetraederspitzenfolge u, o, u, o, u, o (Fig. 1), wobei u = unten ($-b$) und o = oben ($+b$) bedeutet. Diese Baueinheiten stehen in enger Beziehung zur Tridymitstruktur. Eine ganz andere Tetraederspitzenfolge

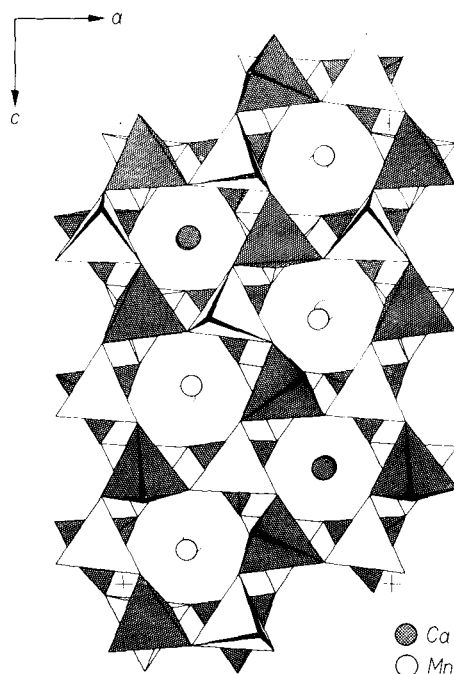


Fig. 1. a,c -Projektion der Trimeritstruktur

mit u, u, o, o, u, o zeigen hingegen die Sechseringe in der Umgebung der Mn-Atome.

Benachbarte Tetraederschichten sind durch die gemeinsamen Sauerstoffatome O(10), O(11), O(12) und ihre symmetrisch äquivalenten Lagen miteinander verknüpft.

Die Abstände und Winkel im Tetraedergerüst des Trimerits sind in Tab. 6 aufgeführt. Die Mittelwerte der Abstände Be—O und Si—O sind mit denen ähnlicher Verbindungen vergleichbar. Während die individuellen Abstände Be—O und Si—O nur eine geringe Streuung aufweisen, deuten die individuellen Winkel O—Be—O und O—Si—O mit ihren Werten zwischen minimal 103° und maximal 116° bei

Tabelle 6. *Abstände und Winkel*

Si(1)O ₄ -Tetraeder		Winkel O—Si(1)—O	
Si(1)—O(7)	1,623(3) Å	O(7)—Si(1)—O(4)	115,9(1)°
—O(4)	1,629(3)	—O(1)	110,0(1)
—O(1)	1,633(3)	—O(10)	106,6(2)
—O(10)	1,643(3)	O(4)—Si(1)—O(1)	107,4(1)
<hr/>		—O(10)	108,7(1)
Mittelwert	1,632 Å	O(1)—Si(1)—O(10)	107,9(1)
O(1)—O(4)	2,630(4) Å	<hr/>	
—O(10)	2,649(4)	Mittelwert	109,4°
—O(7)	2,668(4)		
O(4)—O(10)	2,604(4)		
—O(7)	2,757(4)		
O(7)—O(10)	2,620(4)		
<hr/>			
Mittelwert	2,655 Å		
Si(2)O ₄ -Tetraeder		Winkel O—Si(2)—O	
Si(2)—O(8)	1,625(3) Å	O(8)—Si(2)—O(2)	110,1(2)°
—O(2)	1,628(3)	—O(5)	112,5(2)
—O(5)	1,633(3)	—O(11)	107,0(2)
—O(11)	1,639(3)	O(2)—Si(2)—O(5)	108,7(1)
<hr/>		—O(11)	108,6(2)
Mittelwert	1,631 Å	O(5)—Si(2)—O(11)	109,8(2)
O(2)—O(5)	2,649(4) Å	<hr/>	
—O(11)	2,653(4)	Mittelwert	109,5°
—O(8)	2,666(4)		
O(5)—O(11)	2,618(4)		
—O(8)	2,709(4)		
O(8)—O(11)	2,624(4)		
<hr/>			
Mittelwert	2,653 Å		
Si(3)O ₄ -Tetraeder		Winkel O—Si(3)—O	
Si(3)—O(9)	1,625(3) Å	O(9)—Si(3)—O(3)	109,4(2)°
—O(3)	1,633(3)	—O(6)	114,3(2)
—O(6)	1,633(3)	—O(12)	107,1(2)
—O(12)	1,641(3)	O(3)—Si(3)—O(6)	107,9(2)
<hr/>		—O(12)	108,9(2)
Mittelwert	1,633 Å	O(6)—Si(3)—O(12)	109,2(2)
O(3)—O(6)	2,640(4) Å	<hr/>	
—O(12)	2,663(4)	Mittelwert	109,5°
—O(9)	2,659(4)		
O(6)—O(12)	2,626(4)		
—O(9)	2,737(4)		
O(9)—O(12)	2,627(4)		
<hr/>			
Mittelwert	2,658 Å		

Tabelle 6. (Fortsetzung)

Be(1)O ₄ -Tetraeder		Winkel O—Be(1)—O	
Be(1)—O(4)	1,619(6) Å	O(4)—Be(1)—O(2)	112,0(3)°
—O(2)	1,620(5)	—O(9)	116,0(3)
—O(9)	1,640(6)	—O(10)	105,6(3)
—O(10)	1,650(6)	O(2)—Be(1)—O(9)	111,2(3)
<hr/>		—O(10)	103,3(3)
Mittelwert	1,632 Å	O(9)—Be(1)—O(10)	107,6(3)
O(2)—O(9)	2,690(4) Å	<hr/>	
—O(4)	2,686(4)	Mittelwert	109,3°
—O(10)	2,566(4)		
O(4)—O(10)	2,604(4)		
—O(9)	2,765(4)		
O(9)—O(10)	2,656(4)		
<hr/>			
Mittelwert	2,661 Å		
Be(2)O ₄ -Tetraeder		Winkel O—Be(2)—O	
Be(2)—O(3)	1,627(6) Å	O(3)—Be(2)—O(11)	104,0(3)°
—O(11)	1,632(6)	—O(5)	110,4(3)
—O(5)	1,643(6)	—O(7)	111,9(3)
—O(7)	1,644(6)	O(5)—Be(2)—O(11)	106,2(3)
<hr/>		—O(7)	115,2(3)
Mittelwert	1,637 Å	O(7)—Be(2)—O(11)	108,4(3)
O(3)—O(11)	2,568(4) Å	<hr/>	
—O(5)	2,685(4)	Mittelwert	109,4°
—O(7)	2,710(4)		
O(5)—O(11)	2,618(4)		
—O(7)	2,776(4)		
O(7)—O(11)	2,656(4)		
<hr/>			
Mittelwert	2,668 Å		
Be(3)O ₄ -Tetraeder		Winkel O—Be(3)—O	
Be(3)—O(1)	1,612(6) Å	O(1)—Be(3)—O(6)	112,0(3)°
—O(6)	1,641(6)	—O(12)	105,4(3)
—O(12)	1,645(6)	—O(8)	110,8(3)
—O(8)	1,647(6)	O(6)—Be(3)—O(12)	106,1(3)
<hr/>		—O(8)	114,7(3)
Mittelwert	1,636 Å	O(8)—Be(3)—O(12)	107,1(3)
O(1)—O(12)	2,590(4) Å	<hr/>	
—O(8)	2,683(4)	Mittelwert	109,4°
—O(6)	2,697(4)		
O(6)—O(12)	2,626(4)		
—O(8)	2,767(4)		
O(8)—O(12)	2,648(4)		
<hr/>			
Mittelwert	2,669 Å		

Tabelle 6. (Fortsetzung)

		Winkel Be—O—Si	
Si(1)—Be(2)	2,761(5) Å	Be(3)—O(1)—Si(1)	122,2(2)°
—Be(3)	2,842(5)	Be(1)—O(2)—Si(2)	122,4(2)
—Be(1)	2,901(5)	Be(2)—O(3)—Si(3)	122,8(2)
—Be(1')	2,975(5)	Be(1)—O(4)—Si(1)	126,5(2)
Mittelwert	2,870 Å	Be(2)—O(5)—Si(2)	119,5(2)
Si(2)—Be(3)	2,782(5) Å	Be(3)—O(6)—Si(3)	119,6(2)
—Be(2)	2,830(5)	Be(2)—O(7)—Si(1)	115,4(2)
—Be(1)	2,846(5)	Be(3)—O(8)—Si(2)	116,5(2)
—Be(2')	2,960(5)	Be(1)—O(9)—Si(3)	116,9(2)
Mittelwert	2,855 Å	Be(1)—O(10)—Si(1)	129,2(2)
Si(3)—Be(1)	2,783(5) Å	Be(2)—O(11)—Si(2)	129,7(2)
—Be(3)	2,830(5)	Be(3)—O(12)—Si(2)	131,3(2)
—Be(2)	2,862(5)	Mittelwert	122,7°
—Be(3')	2,993(5)		
Mittelwert	2,867 Å		
Mn(1)—O(10)	2,113(3) Å	Mn(2)—O(9)	2,133(3) Å
—O(8)	2,116(3)	—O(11)	2,152(3)
—O(12)	2,160(3)	—O(7)	2,217(3)
—O(5)	2,188(3)	—O(4)	2,258(3)
—O(6)	2,412(3)	—O(6)	2,280(3)
—O(4)	2,460(3)	—O(5)	2,513(3)
	Ca—O(3)	2,449(3) Å	
	—O(2)	2,452(3)	
	—O(1)	2,456(3)	
	—O(1')	2,532(3)	
	—O(3')	2,540(3)	
	—O(2')	2,544(3)	
	—O(10)	2,814(3)	
	—O(12)	2,874(3)	
	—O(11)	2,876(3)	

Trimerit auf eine starke Verzerrung des Tetraedergerüsts hin. Die Mittelwerte der Winkel O—Be—O und O—Si—O stimmen jedoch genau mit den theoretischen Tetraederwinkeln überein; sie betragen 109,4°. Weitere Indizien für die starke Verzerrung des Gerüsts sind die mittleren Tetraederverknüpfungswinkel Be—O—Si und die Verkipfungswinkel der Tetraederbasisflächen zweier entlang der *b* Achse

verknüpfter Tetraeder. Der mittlere Tetraederverknüpfungswinkel ergibt einen Wert von $122,7^\circ$, der damit erheblich niedriger liegt, als der bisher bekannter gestopfter Tridymit-Strukturen wie z. B. Nephelin, der einen mittleren Tetraederverknüpfungswinkel von $140,4^\circ$ aufweist. Dabei sind die Tetraederverknüpfungswinkel innerhalb einer Schicht parallel der a,c -Ebene mit Werten zwischen $115,4^\circ$ und $126,5^\circ$ kleiner, als die entsprechenden Winkel zwischen den Tetraederschichten, mit Werten um 130° . Die Winkel Be—O—Si und die Abstände Be—Si sind in Tab. 6 aufgeführt.

Die Basisflächen zweier entlang der b -Achse verknüpfter Tetraeder sind um 47° gegeneinander verkippt. In der Orientierung der Basisflächen zweier derart verknüpfter Tetraeder sind folgende Extremstellungen möglich:

1. Die Seiten der dreieckigen Basisfläche des einen Tetraeders laufen parallel zu den entsprechenden Seiten der Basisfläche des mit ihm entlang $[010]$ verknüpften Tetraeders. Diese Anordnung wird als „eclipsed“-Stellung bezeichnet, dabei liegen die Ecken beider Basisflächen genau übereinander und bilden ein trigonales Prisma.
2. Die beiden dreieckigen Basisflächen sind um 60° gegeneinander verdreht. Diese Stellung wird als „staggered“ bezeichnet. Die entstehende Figur ist ein trigonales Antiprisma.

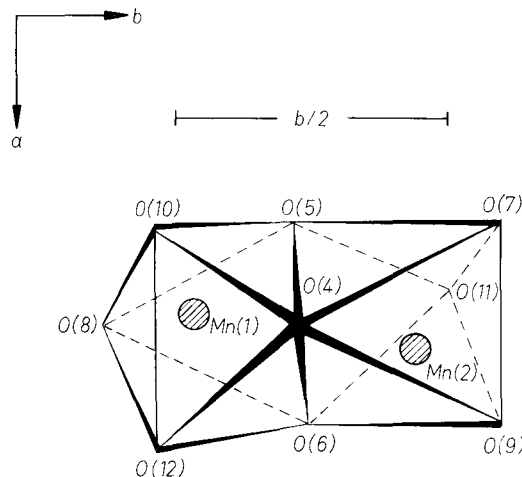


Fig. 2. Koordinationspolyeder von Mn

Bei Trimerit sind die entsprechenden Tetraeder um $50,3^\circ$ aus der „eclipsed“-Stellung verdreht und somit als fast „staggered“ zu bezeichnen.

Im Trimerit befindet sich Ca in den hochsymmetrischen Kanälen, während Mn die niedrigsymmetrischen Kanäle der zweiten Sechseringsorte besetzt. Die Me—O-Koordination ist dabei abhängig von der Art des Sechseringhohlkanals, in dem sich das Me-Atom befindet. Die Koordinationspolyeder von Mn(1) und Mn(2) bilden in den niedrigsymmetrischen Kanälen parallel b isolierte Paare von verzerrten Oktaedern, wobei die paarbildenden Oktaeder über die aus den

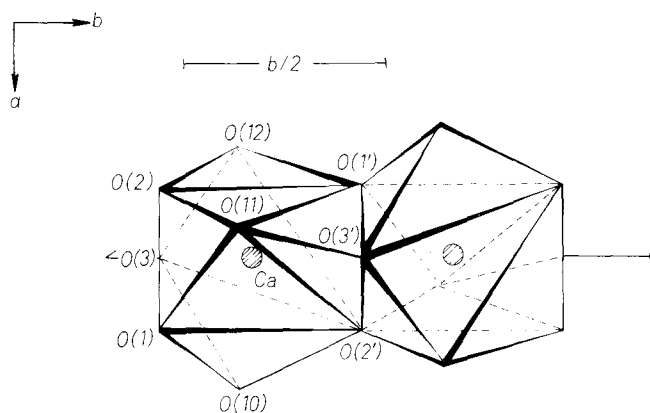


Fig. 3. Koordinationspolyeder von Ca

Sauerstoffatomen O(4), O(5), O(6) gebildete Fläche miteinander verknüpft sind (Fig. 2). Die Mn—O-Bindungslängen liegen zwischen $2,113 \text{ \AA}$ und $2,513 \text{ \AA}$ (Tab. 6). Ca liegt nahe einer 2_1 -Achse, die durch die Mitte der hochsymmetrischen Sechseringe verläuft und wird von neun Sauerstoffatomen koordiniert (Fig. 3). Davon liegen die drei Sauerstoffatome O(10), O(11) und O(12), die zwei übereinander liegende Tetraederschichten miteinander verknüpfen, in etwa der gleichen Höhe y wie das Ca-Atom. Sie haben mit $2,814 \text{ \AA}$, $2,874 \text{ \AA}$ und $2,876 \text{ \AA}$ größere Abstände zum Ca als die übrigen sechs Sauerstoffatome mit Bindungslängen von $2,449 \text{ \AA}$ bis $2,554 \text{ \AA}$. Alle individuellen Me—O-Abstände sind aus Tab. 6 zu ersehen. Ferner wurde für Trimerit eine Berechnung der elektrostatischen Bindungskräfte nach der Methode von BROWN und SHANNON (1973) durchgeführt, um die Bindungs-

Tabelle 7. *Elektrostatistische Bindungskräfte von Trimerit*

	Si(1)	Si(2)	Si(3)	Be(1)	Be(2)	Be(3)	Ca	Mn(1)	Mn(2)	Σ	
O(1)	0,997					0,533	0,220 0,259			2,009	
O(2)		1,008		0,516				0,215 0,262			2,001
O(3)			1,000		0,513				0,217 0,264		
O(4)	1,008			0,517			0,196	0,288			2,009
O(5)		0,995			0,492		0,332	0,178		1,997	
O(6)			1,000			0,493	0,214	0,276		1,983	
O(7)	1,025				0,491			0,313		1,829	
O(8)		1,017				0,486		0,412		1,915	
O(9)			1,022	0,490					0,391	1,903	
O(10)	0,970			0,478			0,130	0,416		1,994	
O(11)		0,978			0,507		0,116		0,372	1,973	
O(12)			0,978			0,488	0,117	0,360		1,943	
Σ	4,000	3,998	4,000	2,001	2,003	2,000	1,800	1,930	1,818	23,550	

anteile Me—O der nächsten Nachbarn zu ermitteln (Tab. 7). Gleichzeitig läßt sich mit dieser Methode die Richtigkeit einer Strukturbestimmung überprüfen.

Das Gesetz der Verzwilligung von Trimerit

Werden Bruchstücke von Trimerit im Polarisationsmikroskop betrachtet, so zeigen diese durchweg eine typische Zwillingslamellierung, etwa wie sie Fig. 4 schematisch wiedergibt. Die auffällige pseudo-hexagonale Tendenz der Lamellensysteme steht zweifellos mit der Metrik des Trimerits in Beziehung $a:c \sim 1:\sqrt{3}$.

AMINOFF (1926) bestimmte die Orientierung dieser Lamellen aus der Lage der optischen Achsenebenen. Er leitete daraus das Zwillingsgesetz her, das besagt, daß alle Lamellen durch Drehungen von 60° um die b -Achse ineinander überführbar sind und nicht durch ein Ebenengesetz. Die von AMINOFF und vorher schon von FLINK (1891) und BRÖGGER (1891) gemachten optischen Beobachtungen zur Verzwilligung von Trimerit lassen sich nunmehr strukturell deuten. Hierzu ist in Fig. 5 ein größerer Bereich einer Tetraederschicht der Trimeritstruktur gezeichnet. Durch Strichelung markiert sind darin zwei Baueinheiten hervorgehoben, die eventuell als Zwillingsgrenzen, in Frage kommen. Beide Schichten sind nicht symmetrisch äquivalent, sondern nur zufällig strukturell gleich. Bezeichnet man die Richtung

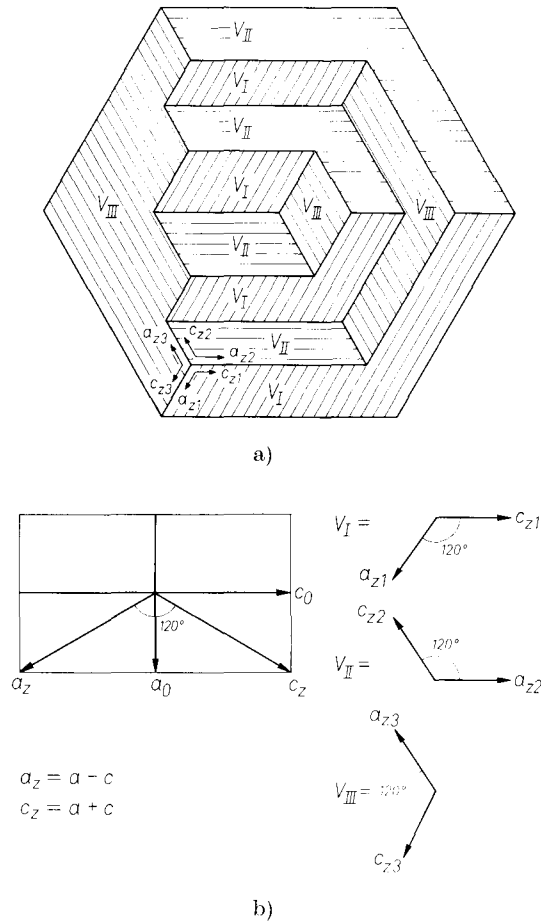


Fig.4. Schematische Darstellung der polysynthetischen Verzwilligung

der einen Grenzschicht mit $+a_z = a - c$, die andere mit $+c_z = a + c$, so haben die Grenzschichten die Schichteigensymmetrien $p 1 2_1/a_z 1$ und $p 1 2_1/c_z 1$. Beide Grenzschichten schneiden sich in einem Hohlkanal der Pseudosymmetrie $P 1 6_3 1$; sie lassen sich durch Drehung von 120° um die 3-zählige Achse 6_3 zur Deckung bringen, wobei immer $+a_z$ mit $+c_z$ zur Deckung gebracht werden muß, da sich $+a_z$ und $-a_z$ bzw. $+c_z$ und $-c_z$ innerhalb der Schicht strukturell eindeutig unterscheiden. Durch alternierende Wiederholung von $+c_{z1}$, $+a_{z2}$, $+c_{z1}$, $+a_{z2}$ entsteht eine Zwillingslamellierung der Orientierung V_I, V_{II} , wie sie Fig.4 zeigt. Wird c_{z3} mit a_{z1} zur Deckung gebracht,

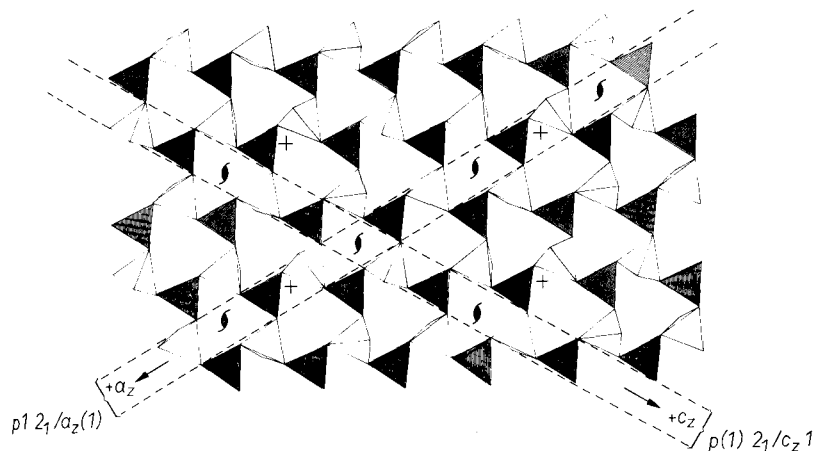


Fig. 5. Mögliche Verwachsungsgrenzschichten bei Trimerit

so ergibt sich eine dritte Orientierung V_{III} , die zusammen mit einer der bereits erwähnten Orientierungen V_I und V_{II} weitere Zwillingslamellensysteme bilden, die sich unter Winkeln von 120° schneiden.

Es gibt keine Zwillingsebene, die eine Lamelle in eine andere überführt, sondern ausschließlich Verwachsungsebenen (110) und $(\bar{1}\bar{1}0)$, die sich durch 120° Drehung um b ineinander überführen lassen. Fig. 6 zeigt, wie sich die polysynthetische Verwachsung von Trimerit im reziproken Raum darstellt. Die Gitter der einzelnen Viellingsorientierungen V_I, V_{II}, V_{III} sind mit unterschiedlichen Symbolen gekennzeichnet. Durch eine Überlagerung aller drei Gitter erhöht sich die Lauesymmetrie von $2/m$ auf $6/m$. Dies gilt jedoch nur unter der Voraussetzung, daß jede der drei Viellingsorientierungen mit im Mittel gleichem Streuvolumen vertreten ist, sonst bleibt die Lauesymmetrie $2/m$ erhalten. Dabei überlagern sich auf Grund der Auswahlregel $h+l=2n$ in der $(h0l)$ -Schicht sämtliche Reflexe der drei Orientierungen V_I, V_{II}, V_{III} . Die $(h1l)$ -Schicht zeigt, daß beim Vielling eine Verdoppelung der Anzahl der Reflexe gegenüber dem Einkristall auftritt. In allen Reflexen $h+l=2n$ überlagern sich V_I, V_{II}, V_{III} , während alle übrigen Reflexe jeweils nur einer Orientierung angehören. Dies bedeutet aber, daß bei Kenntnis der Zwillingsgesetze auch aus Zwillingsdaten eine Strukturverfeinerung möglich ist. Bei Volumengleichheit erübrigt sich eine zusätzliche Skalierung, im anderen Falle sind zusätzliche Skalenfaktoren notwendig.

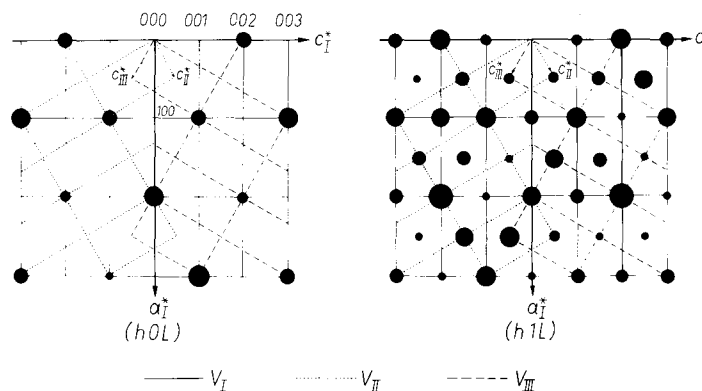


Fig. 6. Darstellung der Verzwilligung von Trimerit im reziproken Raum

Die Frage ob das Trimeritgesetz der Verzwilligung auf Trimerit beschränkt ist, muß verneint werden. Abgesehen von den energetischen Voraussetzungen ist das Trimeritgesetz der Verzwilligung an folgende geometrische Voraussetzungen geknüpft:

1. Rhombisches Gitter.
2. Zwei kongruente Grenzschichten, die nicht durch Symmetrieelemente der Raumgruppe ineinander transformiert werden, sondern allein durch eine Zwillingsdrehung.

Da der Winkel von 120° Drehung bei Trimerit offensichtlich von dem Achsenverhältnis $a:c = 1:\sqrt{3}$ abhängt, sind bei anderen Gitterkonstantenverhältnissen auch andere Drehwinkel denkbar.

Die Autoren danken Dr. J. ECK und Dr. G. ADIWIDJAJA für ihre Hilfe bei der Durchführung der Messung am Diffraktometer und Frä. B. CORNELISEN für die Anfertigung der Zeichnungen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung dieser Untersuchung.

Literatur

- G. AMINOFF (1926), Zur Kristallographie des Trimerits. Geol. Fören. Förh. **48**, 19–43.
- W. C. BRÖGGER (1891), Über die morphotropischen Beziehungen des Pinakolith und des Trimerit zu verwandten Mineralien. Z. Kristallogr. **18**, 377–385.
- I. D. BROWN and R. D. SHANNON (1973), Empirical bond-strength—bond-length curves for oxides. Acta Crystallogr. A **29**, 266–282.
- M. J. BUEGGER (1954), The stuffed derivatives of the silica structures. Amer. Mineral. **39**, 600–614.

- W. R. BUSING, K. O. MARTIN and H. A. LEVY (1962), ORFLS, a FORTRAN crystallographic least-squares program. Oak Ridge National Laboratory Report TM-305, Oak Ridge, Tennessee.
- S. J. CHUNG (1972), Tetraedergerüste bei Fluoberyllaten und Sulfaten. Dissertation T.H. Aachen.
- J. ECK, K. KATO und L. RIECHERT (1967), AST, unveröffentlichtes Computer-Programm.
- J. ECK, K. KATO und L. RIECHERT (1971), NAWAR, unveröffentlichtes Computer-Programm.
- G. FLINK (1891), Über Pinakiolith und Trimerit, zwei neue Mineralien aus den Mangangruben Schwedens. *Z. Kristallogr.* **18**, 361–376.
- G. GIUSEPPETTI and C. TADINI (1973), Refinement of the crystal structure of beryllonite, NaBePO_4 . *Tscherm. Min.-petr. Mitt.* **20**, 1–12.
- N. I. GOLOVASTIKOV (1961), The crystal structure of beryllonite (NaBePO_4). *Kristallografiya* **6**, 909–917 (russ.); *Soviet Physics—Crystallography* **6** (1962) 733–739.
- TH. HAHN and M. J. BUEGER (1955), The detailed structure of nepheline, $\text{KNa}_3\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}$. *Z. Kristallogr.* **106**, 308–338.
- K. H. KLASKA (1974), Strukturuntersuchungen an Tridymitabkömmlingen. Dissertation Universität Hamburg.
- R. KLASKA und O. JARCHOW (1973), Die Kristallstruktur von RbSiAlO_4 . *Naturwiss.* **60**, 299.
- K. H. KLASKA und O. JARCHOW (1974), Zur Kristallstruktur von Trimerit. *Naturwiss.* **61**, 30.
- R. KLASKA und O. JARCHOW (1975), Die Kristallstruktur und die Verzwilligung von RbAlSiO_4 . *Z. Kristallogr.* **142**, 225–238.
- P. B. MOORE and P. H. RIBBE (1965), A study of “calcium-larsenite” renamed esperite. *Amer. Mineral.* **50**, 1170–1178.
- A. J. PERROTTA and J. V. SMITH (1965), The crystal structure of kalsilite, KAlSiO_4 . *Min. Mag.* **35**, 588–595.