

Acta Cryst. (1953). **6**, 99

Tief-LiAlSiO₄ (Eukryptit). Von HELMUT G. F. WINKLER, *Mineralogisches Institut der Universität, Marburg/Lahn, Deutschland*

(Eingegangen am 17. September 1952)

Die Struktur von LiAlSiO₄-Kristallen, welche aus der Schmelze gezogen worden sind, ist von mir mitgeteilt worden (Winkler, 1948). Seinerzeit wurde geglaubt, dass es sich bei diesen Kristallen um solche handele, die mit dem Mineral Eukryptit identisch seien. Roy & Osborn (1950) haben jedoch gezeigt, dass aus der Schmelze erhaltene Kristalle die Hochtemperatur-Modifikation, β-LiAlSiO₄, darstellt, welche nicht identisch mit Eukryptit ist; aber die hydrothermal zwischen 300 und 800° C. entstandene Tief-Modifikation, α-LiAlSiO₄, ist es. Die enantiotrope polymorphe Umwandlung geht sehr langsam bei 972±10° C. vor sich.

Dr Roy hat mir freundlicherweise einige sehr kleine α-Kristalle zur Verfügung gestellt, die röntgenographisch mittels Einkristall-, Pulver- und Laue-Methode untersucht wurden. Es wurde quarzreflektierte monochromatische Cu Kα Strahlung (1,5418 Å) verwendet. Es ergab sich:

Rhomboedrisches Gitter: $a_{rh.} = 8,37 \text{ \AA}$, $\alpha = 107^\circ 52'$;
hexagonale Aufstellung: $a_0 = 13,53_0 \text{ \AA}$, $c_0 = 9,04_1 \text{ \AA}$,
 $c/a = 0,668$;

Inhalt der rhomboedrischen Elementarzelle 6LiAlSiO₄;
 $D_x = 2,63 \text{ g.cm.}^{-3}$;

die experimentell nach der Schwebemethode bestimmte Dichte ergab 2,67 g.cm.⁻³. Die Laue-Symmetrie ist eindeutig $\bar{3}$. Die Raumgruppe des α-LiAlSiO₄ ist $R\bar{3}$; alle Atome besetzen die sechszählige allgemeine Punktlage.

Die Struktur des α-LiAlSiO₄ (Eukryptit) ist die des Phenakit-Typs. Die einander entsprechenden Interferenzen von Phenakit, Eukryptit und Willemit sind bezüglich Lage und Intensität sehr gut miteinander vergleichbar. Die Raumgruppe des hier untersuchten α-LiAlSiO₄ ist dieselbe wie bei den dem Phenakit-Typ angehörenden Substanzen, die Atomparameter werden weitgehend den für Phenakit von Bragg & Zachariasen (1930) bestimmten Werten entsprechen, die Achsenverhältnisse sind einander sehr ähnlich, so dass man mit Laves (1944) von Isotypie sprechen kann.

Im Vergleich mit Phenakit, Be₂[SiO₄], bzw. Willemit, Zn₂[SiO₄], treten beim Eukryptit 1 Li⁺+1 Al³⁺ an die Stelle der jeweils von vier Sauerstoffen umgebenen 2 Be²⁺ bzw. 2 Zn²⁺, so dass der Eukryptit als Inselsilikat angesehen werden kann, mit der Strukturformel LiAl[SiO₄]. Die Gitterdimensionen des Be₂[SiO₄] sind

daher etwas kleiner, diejenigen des Zn₂[SiO₄] etwas grösser als die des α-LiAl[SiO₄] (Tabelle 1).

Aus der Zugehörigkeit des α-LiAlSiO₄ zum Phenakit-Typ wird die höhere Dichte und die höhere mittlere Brechzahl gegenüber der dem Hochquarz-Typ angehörenden Hoch-Modifikation, β-LiAlSiO₄, verständlich. Auch die stärkere Doppelbrechung und ihr positiver Charakter beim α-LiAlSiO₄ wird wegen der im Phenakit-Typ vertikal ziehenden Ketten von dicht gepackten Sauerstoffen plausibel. Beim β-LiAlSiO₄ ist die optische Anisotropie wesentlich geringer als bei der Tiefmodifikation und der optische Charakter der sehr schwachen Doppelbrechung ist negativ, wofür von Winkler (1948) die Gründe angegeben worden sind (Tabelle 2).

Dieser immerhin erhebliche Unterschied im optischen Verhalten der beiden Modifikationen, der einer der Gründe für diese Untersuchung war, wird nun aus der unterschiedlichen Struktur verständlich.

Die interessante strukturelle Betrachtung der Art der polymorphen Umwandlung wird demnächst erfolgen.

Nach Fertigstellung dieser Untersuchung wurde mir freundlicherweise von Cl. Frondel ein Auszug aus einer Arbeit von Mary E. Mrose 'On the eucryptite-problem' übersandt, die der American Mineralogical Society im kommenden Herbst vorgetragen werden wird. Mrose gelangt zu der Raumgruppe $R\bar{3}m$, die den von mir untersuchten Kristallen nicht zukommt; ausserdem sind die von ihr bestimmten Identitätsabstände etwas kleiner als die von mir gefundenen. Es könnte das dadurch erklärlich sein, dass die von Mrose untersuchten Kristalle die Zusammensetzung Li_{4,9}Al_{6,5}Si_{5,9}O₂₄ haben und nicht LiAlSiO₄. Dass durch relativ geringe Abweichungen in der chemischen Zusammensetzung die Raumgruppe verändert werden kann, dürfte auch durch die von Buerger (1948) bzw. mir (Winkler, 1948) hergestellten Kristalle von β-LiAlSiO₄ erwiesen sein.

Literatur

- BRAGG, W. L. & ZACHARIASEN, W. H. (1930). *Z. Kristallogr.* **72**, 518.
BUERGER, M. J. (1948). *Amer. Min.* **33**, 751.
LAVES, F. (1944). *Chemie*, **57**, 30.
ROY, R., ROY, D. M. & OSBORN, E. F. (1950). *J. Amer. Ceram. Soc.* **33**, 152.
WINKLER, H. G. F. (1948). *Acta Cryst.* **1**, 27.

Tabelle 1

	c_0 (Å)	a_0 (Å)	c/a	$a_{rh.}$ (Å)	α
Be ₂ [SiO ₄], Phenakit	8,24	12,45	0,661	7,70	108° 01'
α-LiAl[SiO ₄], Eukryptit	9,04	13,53	0,668	8,37	107° 52'
Zn ₂ [SiO ₄], Willemit	9,36	13,97	0,670	8,65	107° 45'

Tabelle 2

	D_x	ω	ϵ	$\epsilon - \omega$	Struktur
Tief-LiAlSiO ₄ (Eukryptit)	2,63	1,572	1,587	+0,015	Phenakit-Typ, $R\bar{3}$
Hoch-LiAlSiO ₄	2,31	1,524	1,514	-0,005	Hochquarz-Typ, $C6_2$