

Sitzung der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse
vom 14. Jänner 1954

Sonderabdruck aus dem Anzeiger der math.-naturw. Klasse der
Österreichischen Akademie der Wissenschaften, Jahrgang 1954, Nr. 1

(Seite 1 bis 4)

Das wirkl. Mitglied Machatschki übersendet eine kurze,
bei ihm am 23. Dezember 1953 eingelangte Mitteilung:

„Bemerkungen zur kristallchemischen Konstitution
des Kleinites.“ Von Haymo Heritsch.

G. Switzer, K. J. Murata, J. J. Fahey und W. F. Fos-
hag [1] haben, fußend auf der Bestimmung der Kristallstruktur
der Millonschen Base durch W. N. Lipscomb [2], die Kristall-
struktur des Mosesites bekannt gegeben. Danach besteht der
Mosesit im wesentlichen aus einem dreidimensional unendlichen
Tetraedergerüst von $[\text{Hg}_2\text{N}]^{+1}$ im Cristobalittypus. In diesem
löcherigen Gerüst sind die Anionen Cl^- , SO_4^{2-} , MoO_4^{2-} usw. eingebaut.

Vor einigen Jahren habe ich versucht, die Lage der Queck-
silberionen im Kleinit zu bestimmen [3]. Es liegt nun nahe, den
Kleinit ebenfalls in diesem Sinne, und zwar so aufzufassen, daß
bei Kleinit ein dreidimensional unendliches Gerüst von $[\text{Hg}_2\text{N}]_{1+}$
in der geometrischen Anordnung des Hochtridymites vorliegt.
In den in einer solchen Struktur befindlichen großen Kanälen
hätten dann auch große Anionen Platz.

Die bis jetzt an Kleinit bekannten Daten sprechen durchaus
für eine solche Möglichkeit:

1. Gitterkonstanten. Hochcristobalit hat ein a_0 von
7.12 Å (zitiert nach H. Strunz [4]), Mosesit (Switzer usw. [1])
ein solches von 9.524 Å, das ist: $9.524 \text{ Å} = 7.12 \text{ Å} \times 1.338$.
Die entsprechenden Werte für Hochtridymit sind $a_0 = 5.03 \text{ Å}$
und $c_0 = 8.22 \text{ Å}$ (zitiert nach H. Strunz [4]), die Werte für
Kleinit sind [3] $a_0 = 13.56 \text{ Å} = 2 \times 5.03 \text{ Å} \times 1.348$ und $c_0 =$
 $= 11.13 \text{ Å} = 8.22 \text{ Å} \times 1.354$.

In [3] ist auf die Pseudoperiode an Kleinit mit der Hälfte von a_0 hingewiesen. Kleinit und Hochtridymit kristallisieren in derselben Raumgruppe D_{6h}^4 . Der Übergang von der SiO_2 -Modifikation in die entsprechende Struktur mit einem $[\text{Hg}_2\text{N}]$ -Gerüst wird also durch einen fast gleichen Faktor bewerkstelligt.

2. Lage der Quecksilberionen. In [3] habe ich an Kleinit versucht, die Lage der Quecksilberionen durch trial and error festzulegen, wobei ich die Annahme machte, daß die anderen Ionen in ihrem Streuvermögen gegenüber Quecksilber zu vernachlässigen sind. Eine bestimmte theoretische Vorstellung für den Aufbau der Struktur wurde nicht gemacht. Ein Vergleich mit meiner seinerzeit publizierten Zeichnung ([3], Abb. 1) zeigt nun, daß tatsächlich eine Ähnlichkeit mit der Hochtridymitstruktur vorliegt. In $z = 0$ befindet sich eine Lage von Quecksilberionen [Punktlage (k) und (i)] entsprechend einer Lage von Sauerstoffionen, wie sie auch am Hochtridymit vorkommt. Die Punktlage (h) mit $x = \frac{1}{6}$ stellt die Verbindung der Tetraeder nach der Z-Richtung her. Allerdings müßte zur vollständigen Analogie mit der Hochtridymitstruktur noch die Punktlage (f) $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4}$ besetzt sein. Eine entsprechende Struktur, die dann auch die Pseudoperiode $\frac{a_0}{2}$ zur wirklichen Periode machen würde, wurde seinerzeit auch berechnet und gab auch relativ gute Intensitätsübereinstimmung, aber nicht so gute Intensitätsübereinstimmung, wie die in [3] publizierte Anordnung.

Die in [3] nur als lückenhaft besetzt angenommenen Punktlagen (a) und (h) mit $x = \frac{1}{2}$ liegen in den Löchern der Hochtridymitstruktur und müßten, falls die Übereinstimmung mit der Hochtridymitstruktur zutrifft, nicht durch Quecksilber sondern durch Anionen besetzt sein. Es wäre durchaus möglich, daß durch die Berücksichtigung der Anionen diese Umstellung in den Quecksilberkoordinaten möglich gemacht wird und daß die tatsächliche Periode a_0 durch eine entsprechende Verteilung der Anionen erklärt wird. In dieser Richtung sollen in nächster Zeit die Untersuchungen geführt werden.

3. Abstandsverhältnisse. Bei der von mir vorgeschlagenen [3] Verteilung der Quecksilberionen in Kleinit treten regelmäßige Tetraeder auf. Zwischen den Hg-Ionen erscheinen dabei Abstände von $3 \cdot 39 \text{ \AA}$, was einem Abstand vom Tetraederzentrum zum Hg-Ion von $2 \cdot 08 \text{ \AA}$ entspricht. W. Lipscomb [2] fand in der Millonschen Base den Abstand Hg—N mit $2 \cdot 07 \text{ \AA}$.

4. Spezifisches Gewicht. Wenn auch die vorliegenden Daten für das spezifische Gewicht (A. Sachs [5], W. F. Hillebrand und W. T. Schaller [6]) voneinander abweichen, so wird man doch den exakteren Bestimmungen von Hillebrand und Schaller den Vorzug geben können. Danach gelten dann folgende Werte: Kleinit, $d = 7.9-8.0$ (Hillebrand und Schaller [6]), Mosesit, $d = 7.72$ (Switzer usw. [1]). Die Werte des spezifischen Gewichtes liegen, so wie in Hochtridymit und Hochcristobalit, nahe nebeneinander.

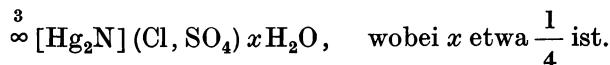
5. Chemische Analyse. Kleinit ist durch Hillebrand und Schaller [6] sehr genau analysiert worden. Bildet man das Mittel aus sämtlichen Einzelbestimmungen (vgl. [6], S. 465), so erhält man die Werte der Tabelle I, 1. Kolonne, die schon eine große Ähnlichkeit mit den Werten des Mosesites aufweisen [1].

Tabelle I

	Gewichts- prozente	Atomproportionen	
Hg ²⁺	85.82	0.428	$2 \times 0.212 = 0.424$
Cl	7.23	0.204	$1 \times 0.212 = 0.212$
SO ₄	3.18	0.033	$1 \times 0.212 = 0.212$
N	2.61	0.186	
H ₂ O	1.03	0.057	$0.25 \times 0.212 = 0.053$
	99.87		

Die zweite Kolonne der Atomproportionen zeigt, daß auch im Kleinit ein Verhältnis der Hg-Ionen zu den N-Ionen ungefähr wie 2 : 1 vorliegt, und zwar stimmt dieses Verhältnis etwas besser als im Mosesit. Diese Ionen würden dann ein dreidimensional unendliches Gerüst $[\text{Hg}_2\text{N}]$ in der Form des Hochtridymites aufbauen. In den großen Lücken liegen die Cl- und SO₄-Ionen. Infolge des kleinen Wassergehaltes kommt zum Unterschied von den Verhältnissen bei Mosesit nicht ein ganzes Wassermolekül auf ein $[\text{Hg}_2\text{N}]$, sondern nur ein Viertel eines Wassermoleküls. Allerdings ist für den Wassergehalt zu bemerken, daß nach Ansicht von Hillebrand und Schaller ([6], S. 456/7) die Wasserbestimmung wegen der dem Analysenmaterial beigemengten Verunreinigungen nicht allzu genau ist. Übrigens könnten auch Beimengungen das Verhältnis von Hg zu N etwas zu ungunsten des theoretisch zu fordernden Verhältnisses 2 : 1 verschoben haben.

Zusammenfassung. Abschließend ist zu sagen, daß die bis jetzt bekannten Daten von Kleinit darauf hinweisen, daß Kleinit ein Strukturanalagon zu Hochtridymit darstellt, ebenso wie der Mosesit [1], bzw. die Millionsche Base [2] ein Strukturanalogen zu Hochcristobalit ist. Um diese Behauptung für den Kleinit zu erhärten, muß allerdings noch eine genauere Strukturbestimmung für Kleinit vorliegen, die ich in der nächsten Zeit zu unternehmen gedenke. Im Hinblick auf eine solche außerordentlich wahrscheinliche Strukturanalogie wäre die Formel des Kleinites folgendermaßen zu schreiben:



Graz, 22. Dezember 1953

Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität.

Literatur:

- [1] G. Switzer, K. J. Murata, J. J. Fahey und W. F. Foshag, Amer. Min. 38 (1953), 1225.
 - [2] W. N. Lipscomb, Acta Cryst. 4 (1951), 156.
 - [3] H. Heritsch, Tscherm. Min. Petr. Mitt. (dritte Folge), 1 (1949), 300.
 - [4] H. Strunz, Mineralog. Tabellen (zweite Auflage), Leipzig 1949.
 - [5] A. Sachs, Sitzungsber. Akad. Berlin 21. XII. (1905), 1091; N. Jb. I (1907), 194; Zentralbl. f. Min. etc., 1906, 201.
 - [6] W. F. Hillebrand und W. T. Schaller, Zs. Krist. 47 (1910), 444.
-