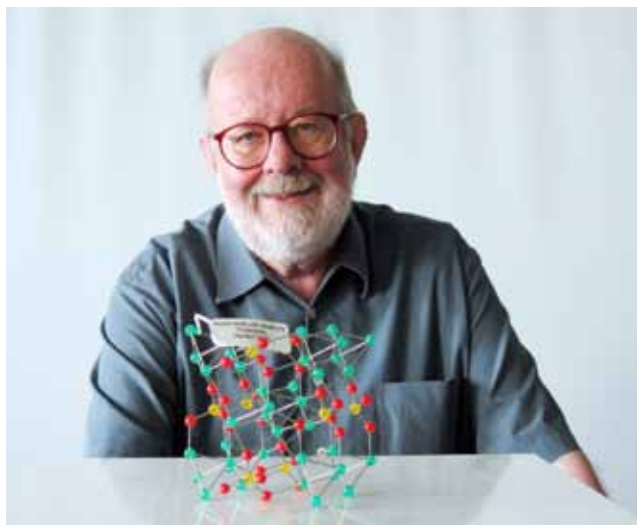


IN MEMORIAM
EMER.O.UNIV.-PROF. DR. PHIL. EKKEHART TILLMANNS
29. JÄNNER 1941 – 30. DEZEMBER 2020

Herta Effenberger

Institut für Mineralogie und Kristallographie, Universität Wien,
Althanstraße 14, 1090 Wien
email: herta.silvia.effenberger@univie.ac.at



Plötzlich und unerwartet ist unser langjähriges Ehrenmitglied, emer.O.Univ.-Prof. Dr. Ekkhart Tillmanns am 30. Dezember 2020, wenige Tage vor Vollendung seines 80. Lebensjahres, im Kreise seiner Familie verstorben. Herr Ekkehart Tillmanns wurde am 29. Jänner 1941 in Münster (Westphalen, Deutschland) geboren. Nach ersten wissenschaftlichen Gehversuchen an den Universitäten in Tübingen (Vordiplomstudium Mineralogie, 1961-1964) und Göttingen (Diplomstudium Mineralogie-Kristallographie, 1964-1966) schloss er 1968 das Studium mit dem Titel Dr.rer.nat. im Fach Mineralogie-Kristallographie in Bochum unter der Betreuung von Prof. Dr. O.W. Flörke ab. Seit Beginn des Studiums war er von Mineralogie und sehr bald auch von Kristallographie derart fasziniert, dass er diesen Disziplinen mehr als ein halbes Jahrhundert treu blieb.

Ein längerer Auslandsaufenthalt führte ihn nach Chicago an die *University of Illinois* (1968-1970). Als bald kehrte er wieder nach Bochum zurück (1970-1974). Nach weiteren Stationen in Mainz (1974-1985) und Würzburg (1985-1991) wurde er als O.Univ.-Professor für Mineralogie und Kristallographie an die *Universität Wien* berufen, wo er ab dem Wintersemester 1991/92 bis zu seiner Emeritierung Ende September 2009 in der Lehre und als Vorstand des gleichnamigen Instituts tätig war. Und da schloss sich der Kreis, hatte er doch lange zuvor das Diplomstudium in Mineralogie-Kristallographie unter der Betreuung von Herrn Prof. Dr. Josef Zemann in Göttingen absolviert, wurde er nun dessen Nachfolger in Wien.

Aus Anlass des 70. Geburtstags von Ekkehart Tillmanns verfassten PERTLIK & ZIRBS (2011) eine ausführliche Zusammenstellung seines beruflichen Werdeganges sowie eine umfassende Würdigung seines wissenschaftlichen Œuvres und Details zur langen Liste der Auszeichnungen und Ehrungen. Diese Autoren geben auch ein vollständiges Schriftenverzeichnis der Originalarbeiten sowie eine Zusammenstellung der Tagungsbeiträge. Daher werden hier als Ergänzung nur die späteren Publikationen Ekkehart Tillmanns im Anhang gelistet. Bis lange nach seiner Emeritierung war Ekkehart Tillmanns im Wissenschaftsbereich aktiv tätig. Sein reicher Erfahrungsschatz war bei Studenten und Kollegen bis zuletzt hoch geschätzt, Diskussionen zu vielfältigen Themen waren für uns alle stets eine große Bereicherung, seine vielfältigen Ratschläge und Empfehlungen waren vielfach sehr hilfreich und wurden immer gerne angenommen.

Ehrungen

Die Publikationsliste Ekkehart Tillmanns ist beeindruckend und lang. Sie umfasst knapp 200 Originalarbeiten publiziert in internationalen Journalen und beinahe ebenso viele Zusammenfassungen von Vorträgen bzw. Poster-Präsentationen. Die hohe Zahl an Konferenzbeiträgen spiegelt die regelmäßige Teilnahme an nationalen und internationalen Tagungen wider; diese sind für Wissenschaftler ein wichtiges Forum für die Information über neueste Forschungsergebnisse und den Austausch mit Fachkollegen. Sein wissenschaftliches Wirken wurde durch zahlreiche Ehrungen gewürdigt. Diese sollen an dieser Stelle nur kurz angeführt werden. Für Details betreffend diese Auszeichnungen und die Abbildung der Urkunden sei auf die ausführliche Zusammenstellung und Beschreibung anlässlich seines 70. Geburtstags hingewiesen (PERTLIK & ZIRBS, 2011). Ekkehart Tillmanns war:

- *Träger des *Distinguished Grantee Awards* des *International Centre for Diffraction Data ICDD* (1998),
- *auswärtiges Mitglied der *Russischen Akademie der Naturwissenschaften* (1999),
- *Mitglied der *Deutschen Akademie der Naturforscher Leopoldina* (2000),
- *Ehrenmitglied der *Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft* (2012),
- *Mitglied zahlreicher wissenschaftlicher Gesellschaften; hier hatte er vielfach Funktionen übernommen.

Die *Österreichischen Akademie der Wissenschaften* verlieh Ekkehart Tillmanns den *Erwin Schrödinger-Preis der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse* (2002). Noch im Juni 2020 hat der Vorstand der *Deutschen Mineralogischen Ge-*



Abb. 1: Die DMG verlieh Ekkehart Tillmanns 2020 die Abraham-Gottlob-Werner-Medaille in Gold. In der Urkunde würdigt die DMG seine besonderen Verdienste um die Förderung der Mineralogischen Wissenschaften. Foto: Prof. Dr. Reinhard X. Fischer.



Abb. 2: Die Abraham-Gottlob-Werner-Medaille in Gold konnte Ekkehart Tillmanns aufgrund der durch Covid-19 bedingten Reisebeschränkungen leider nicht mehr persönlich überreicht werden. Foto: Prof. Dr. Reinhard X. Fischer.

sellschaft (DMG) Ekkehart Tillmanns mit der *Abraham-Gottlob-Werner-Medaille* in Gold ausgezeichnet. Diese wird für große Verdienste um die Förderung der Mineralogischen Wissenschaft verliehen und ist eine der höchsten Auszeichnungen der DMG. Eine feierliche Überreichung der Urkunde (Abb. 1), unterzeichnet vom Vorsitzenden und stellvertretenden Vorsitzenden am 20. Oktober 2020, sowie der *Abraham-Gottlob-Werner-Medaille* (Abb. 2) durch den Präsidenten der DMG, Herrn Prof. Dr. Reinhard X. Fischer, war an der *Universität Wien* geplant. Bedingt durch Covid-19 geschuldeten Reise- und Veranstaltungsbeschränkungen wurde der Festakt in Wien zweimal verschoben. Zuletzt war eine Überreichung der Medaille für den 29. Jänner 2021, also genau zu seinem 80. Geburtstag geplant; dazu ist es zu unser aller großen Bedauerns leider nicht mehr gekommen.

Besonders hat Ekkehart Tillmanns die Benennung eines neuen Minerals von der Roua Kupfermine (Alpes-Maritimes, Frankreich) als „Tillmannsit“ gefreut (SARP et al., 2003). Dieses ist in mehrerer Hinsicht spektakulär: (i) Tillmannsit

hat die exotisch anmutende chemische Zusammensetzung $[\text{Ag}_3\text{Hg}][(\text{V,As})\text{O}_4]$. Die $[\text{Ag}_3\text{Hg}]^{3+}$ -Gruppe besteht aus vier Atomen, die Eckpunkte in einem regelmäßigen Tetraeder repräsentieren. Eine derartige Kationgruppe war damals unbekannt. Zwischenzeitlich wurde zwar das Vanadat-Endglied auch synthetisch dargestellt (WEIL et al., 2005), ein weiteres Mineral mit einer $[\text{Ag}_3\text{Hg}]^{3+}$ -Gruppe wurde allerdings bis heute nicht gefunden, auch wurde keine entsprechende Verbindung synthetisiert. (ii) Das Mineral Tillmannsit kristallisiert in der äußerst selten verifizierten azentrischen tetragonalen Raumgruppe $\bar{4}$. Nur wenige Minerale mit dieser Symmetrie sind bekannt, etwa Cahnit, Schreibersit oder Tugtupit. Auch W-hältiger Wulfenit, kristallisiert in Raumgruppe $\bar{4}$ während das Endglied $\text{Pb}[\text{MoO}_4]$, also Wulfenit im engeren Sinn, die Raumgruppe $I4_1/a$ aufweist (CORA et al., 2000). Kristalle ohne Inversionszentrum haben Ekkehart Tillmanns immer interessiert, er hatte sich vielfach um die Synthese und Strukturaufklärung derartiger Verbindungen bemüht, ermöglichen sie doch interessante physikalische Eigenschaften. (iii) So ungewöhnlich die Zusammensetzung des Tillmannsits ist, es gibt erstaunliche topologische Verwandtschaften zu zwei anderen Mineralen (Abb. 3): Im Tillmannsit sind die $[\text{Ag}_3\text{Hg}]^{3+}$ - und $[(\text{V,As})\text{O}_4]^{3-}$ -Tetraeder in den Richtungen $\langle 100 \rangle$ alternierend gestapelt, in Richtung $[001]$ liegen gleichartige Tetraeder translationsident übereinander. Das Mineral Kuznetsovite, $[\text{Hg}_3][\text{AsO}_4]\text{Cl}$, weist zwar keine tetraedrischen $[\text{Ag}_3\text{Hg}]^{3+}$ -Baueinheiten auf, zeigt aber trotzdem erstaunliche Ähnlichkeiten im atomaren Aufbau ungeachtet der prinzipiell unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung (SOLOV'ÉVA et al., 1991, WEIL, 2001). Kuznetsovite kristallisiert ebenfalls azentrisch aber in der kubischen Raumgruppe $P2_13$. Es werden die $[\text{Ag}_3\text{Hg}]^{3+}$ -Tetraeder des Tillmannsits durch $[\text{Hg}_3]^{4+}$ -Baueinheiten ersetzt, wobei die drei Hg-Atome die Eckpunkte eines Dreiecks besetzen. Allerdings liegen diese beiden Baueinheiten, $[\text{Hg}_3]^{4+}$ -Gruppe und $[\text{AsO}_4]^{3-}$ -Tetraeder, entsprechend kubischer Symmetrie entlang $\langle 100 \rangle$, also entlang aller drei kristallographischen Achsen, immer alternierend vor; zudem werden auf Zwischengitterplätzen zum Ladungsausgleich noch Cl^{1-} -Ionen eingefügt. Ersetzt man wiederum in der Kristallstruktur des Kuznetsovits die $[\text{Hg}_3]^{4+}$ -Dreiecke durch $[\text{Hg}_2\text{Ag}_2]^{4+}$ -Tetraeder und behält die Cl-Positionen bei, ergibt sich das Mineral Rudabányaite, $[\text{Ag}_2\text{Hg}_2][\text{AsO}_4]\text{Cl}$. Auch dieses Mineral kristallisiert azentrisch, jedoch in Raumgruppe $F43c$. Durch die Variation in der Orientierung der Tetraeder – es gibt jeweils zwei kristallographisch verschiedene $[\text{Ag}_2\text{Hg}_2]^{4+}$ - und $[\text{AsO}_4]^{3-}$ -Tetraeder – resultiert ein 8-faches Zellvolumen (EFFENBERGER et al., 2019).

Wirken in nationalen und internationalen Gremien

Herr Tillmanns erhielt auch Auszeichnungen, die mit sehr viel Arbeit verbunden waren. Jedes Manuskript, das in einem international hochrangigen Journal publiziert wird, muss vor der Annahme zum Druck mehrfach auf das Vorliegen von sorgfältig durchgeführten Experimenten, die Vollständigkeit der angeführten Literatur sowie die Richtigkeit der Diskussionen und Schlussfolgerungen geprüft werden, um die Qualität der publizierten Arbeit sicherzustellen und gegebenenfalls Änderungen, Ergänzungen und Korrekturen sowie mitunter eine Zurückweisung zu veranlassen. Für diese Tätigkeiten und Funktionen werden ausschließlich erfahrene und international anerkannte Wissenschaftler mit einer ausgezeichneten

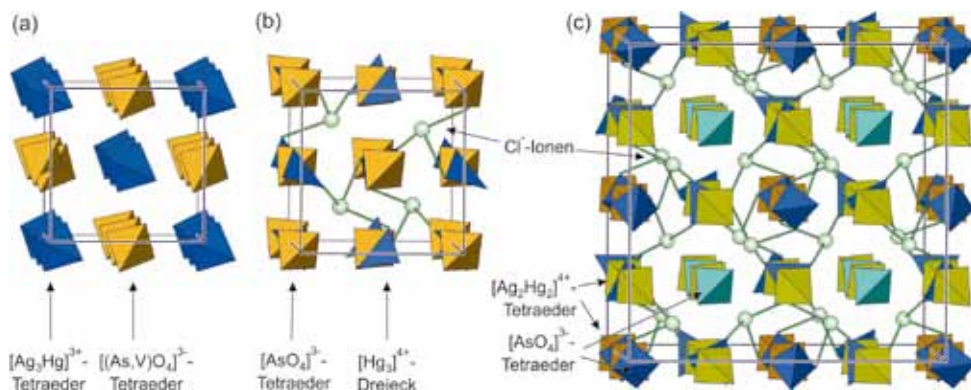


Abb. 3: Tillmannsit: Die Kristallstruktur von (a) Tillmannsit, $[\text{Ag}_3\text{Hg}][(\text{V},\text{As})\text{O}_4]$, tetragonal, Raumgruppe $\bar{1}\bar{4}$, (b) Kuznetsovit, $[\text{Hg}_3][\text{AsO}_4]\text{Cl}$, kubisch, Raumgruppe $P2_13$ und (c) Rudabányait, $[\text{Ag}_2\text{Hg}_2][\text{AsO}_4]\text{Cl}$, kubisch, Raumgruppe $F\bar{4}3c$. Alle drei Projektionsrichtungen sind gering verkippt gegenüber $[001]$ gewählt.

Expertise eingeladen. Das zum Druck eingereichte Manuskript wird von Mitarbeitern des jeweiligen Journals (Mitherausgeber bzw. Editoren) an zumindest zwei Fachkollegen (Reviewer) mit der Bitte um die Erstellung eines Gutachtens gesendet. Ekkehart Tillmanns war:

- * Mitherausgeber der Zeitschrift *Mineralogy and Petrology* (1991-2003),
- * Mitherausgeber der Zeitschrift für Kristallographie (1992-2000),
- * zuerst Associate Editor des *European Journal of Mineralogy*, *EJM* (1996-2001),
- * später Chief Editor des *EJMs* seitens der *European Mineralogical Union (EMU)*. Im Zeitraum von neun Jahren (2002-2010) gingen alleine hier mehr als 250 Manuskripte zur Begutachtung durch seine Hände. Weiters war er
- * Mitglied des Editorial Boards der Zeitschrift *Physics and Chemistry of Minerals* (seit 1999 bis zuletzt) und
- * Gutachter (Reviewer) in zahlreichen mineralogisch und kristallographisch ausgerichteten internationalen Journalen.

Ekkehart Tillmanns war auch Vertreter in nationalen und internationalen Fachverbänden:

- * Mitglied des Beirates der *Deutschen Mineralogischen Gesellschaft*, *DMG* (1985-1987),
- * Mitglied des *Nationalkomitees für Kristallographie der DMG* (1985 bis 1991),
- * Vertreter der *DMG* im Vorstand der *Arbeitsgruppe Kristallographie (AGKr)*, der Vorläuferorganisation der heutigen *Deutschen Gesellschaft für Kristallographie (DGK)* (1988 bis 1991),
- * Mitglied des Vorstandes der *Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft* (1992-1997) und Vorsitzender (1996-1997),
- * Nach der Organisation einer sehr gelungenen Tagung der *International Mineralogical Association (IMA)* in Budapest im August 2010 wurde er deren Präsident (2010-2012).

Lehre

Ekkehart Tillmanns war seit dem Beginn seiner beruflichen Universitätslaufbahn in den akademischen Unterricht eingebunden. Zuerst nur begleitend, jedenfalls seit seiner Habilitation in Bochum (1973) hielt er regelmäßig Vorlesungen und leitete Seminare und Praktika. Die von ihm gehaltenen Lehrveranstaltungen waren stets durch die Vermittlung essentiellen Basiswissens gekennzeichnet. Darüber hinaus legte er großen Wert auf die Vermittlung neuester Forschungsergebnisse, die durch seine intensive Tagungs- und Kongressteilnahmen geprägt waren. Die Themen seiner Vorlesungen waren vielfältig, aber stets in seinen Interessengebieten gelegen. Studienanfänger führte er in die Grundbegriffe der Mineralogie und Kristallographie sowie in das Bestimmen von Mineralen und von Kristallsymmetrien ein. Für fortgeschrittene Semester hielt er Vorlesungen aus Kristallchemie und Kristallphysik, um die Stereochemie und Topologie von natürlichen und synthetischen, anorganischen und organischen Kristallen aufzuzeigen sowie einen Einblick in die Prinzipien der Festkörperchemie zu geben. Insbesondere fokussierte er im Unterricht auf die Beziehungen zwischen der Kristallstruktur und den physikalischen Eigenschaften. Die Studenten erhielten somit einen fundierten Überblick über die strukturellen Variationen, Stabilitäten und Umwandlungen von Festkörpern, basierend auf der tensoriellen Beschreibung kristalliner Substanzen. Die Bestimmung der Kristallstruktur mit Pulver- und Einkristallmethoden, teilweise komplettiert durch spektroskopische Untersuchungsmethoden sowie die Analyse des physikalischen Verhaltens, war ihm stets ein großes Anliegen, ist sie doch essentiell für die Charakterisierung einer Phase, sei es ein Mineral oder eine im Labor hergestellte Verbindung.

Auch der Konnex zur praxisorientierten Wissenschaft war Ekkehart Tillmanns stets wichtig. Spezielle Vorlesungen betrafen die Material- und Rohstoffforschung sowie das breite industriell-technische Anwendungsspektrum der Zeolithminerale, synthetisch hergestellter mikro- und mesoporöser Phasen sowie von Verbindungen mit speziellen physikalischen Eigenschaften. Es war ihm ein großes Anliegen, den Studenten eine möglichst breit gefächerte Ausbildung zukommen zu lassen. Damit waren die Chancen für den Berufseinstieg nach Abschluss des Studiums auch in wirtschaftlich schwieriger gewordenen Zeiten immer möglich.

In diesem Zusammenhang darf seine stete Loyalität nicht nur den Kollegen und Mitarbeitern sondern auch den Studenten gegenüber nicht unerwähnt bleiben. Er hatte immer ein offenes Ohr und nahm sich ausreichend Zeit, um jede Art von kleinen und größeren Anliegen, seien es persönliche oder wissenschaftliche, mit allen Betroffenen ausreichend zu diskutieren und auf die individuellen Bedürfnisse einzugehen. Wo immer er konnte war er bemüht zu unterstützen und zu helfen. Auch versuchte er das Arbeitsklima am Institut für alle angenehm und kollegial zu gestalten und förderte ein respektvolles Zusammengehörigkeitsgefühl. Als eines von vielen Beispielen sei an dieser Stelle angeführt: Sein Geburtstag am 29. Jänner weist jedenfalls in Österreich eine deutliche Koinzidenz mit dem Ende der Vorlesungen im Wintersemester am 31. Jänner auf. Er richtete es stets so ein, dass die Abschlussklausur der Lehrveranstaltung für die Erstsemestrigen am späten Vormittag des (oder zumindest möglichst nahe zum) 29. Jänner stattfand; im Anschluss daran lud er die Gruppe zu einem gemeinsamen Mittagstisch ein.

Das Budget von Diplomanden und Dissertanten versuchte er durch deren Mitarbeit bei der Anfertigung von Referenzdiagrammen für die Röntgen-Pulverdiffraktometrie aufzubessern. Proben neuer Phasen (und von Mineralen) waren am Institut vorhanden bzw. wurden von Kollegen befreundeter Institute zur Verfügung gestellt. Studenten fertigten die normierten Röntgen-Pulverdiagramme an. Das *International Centre for Diffraction Data (ICDD)* war an belastbaren Diagrammen für die Aufnahme in die Datenbank interessiert und finanzierte diese. Die Einnahmen kamen den Studenten zugute, überdies war es eine angewandte Tätigkeit, die in einem engen Zusammenhang mit dem Studium stand.

Schwerpunkte der wissenschaftlichen Tätigkeit

Der Schwerpunkt der wissenschaftlichen Forschung Ekkehart Tillmanns war stets in der Kristallchemie und Kristallphysik von Mineralen sowie von anorganischen Verbindungen angesiedelt und blieb es auch bis zuletzt. Besonderes Interesse galt insbesondere materialwissenschaftlichen Themen. Untergeordnet beschäftigte er sich wegen der guten Kristallisationseigenschaften und der kontrollierbaren Synthese azentrischer Kristallstrukturen mit organischen Substanzen; Ziel war z.B. die Untersuchung von kristalloptischen Eigenschaften. Die von Herrn Tillmanns favorisierte experimentelle Analyse ist die Aufklärung der Kristallstrukturen durch Röntgenbeugung und zwar sowohl mit Einkristall- als auch mit Pulvermethoden. Es war vielleicht ein frühes Omen, dass er das Abitur am Röntgengymnasium in Remscheid-Lennep (Deutschland) ablegte. Daneben waren ihm spektroskopische Methoden wichtig, hatte er doch am Beginn seiner Laufbahn bei Josef Zemann in Göttingen im Rahmen seiner Diplomarbeit über die Streckfrequenz der Hydroxylgruppen im Azurit, $\text{Cu}_3(\text{OH})_2[\text{CO}_3]_2$, gearbeitet. Später hat er sich für die Verankerung der Spektroskopie am *Institut für Mineralogie und Kristallographie* durch die Schaffung einer eigenen Professorenstelle eingesetzt.

Die Entdeckung der Beugung von Röntgenstrahlen an Kristallen durch Max von Laue (1912) und seinen beiden Mitarbeitern Walter Friedrich und Paul Knipping sowie der darauf folgenden Bestimmungen erster Kristallstrukturen durch Sir William Henry und Sir William Lawrence Bragg ermöglichte die Bestimmung der Atomanordnung vorerst allerdings nur von relativ einfachen Strukturtypen aus pulverförmigen Proben. Mitte der 20er Jahre des letzten Jahrhunderts lernte man, dass mittels Röntgenbeugungsexperimenten an Einkristallen auch komplexere Atomanordnungen bestimmt werden können. Über viele Jahrzehnte erfolgte die Kristallstrukturanalytik mit zunehmend aufwändigeren, später auch mit rechnerunterstützten Geräten fast ausschließlich an Einkristallen. Röntgenographische Untersuchungen an Pulvern dienten hauptsächlich der qualitativen und semiquantitativen Phasenanalyse. Allerdings stehen nicht von allen Substanzen genügend große Kristalle für detaillierte strukturelle Untersuchungen zur Verfügung. Ein lange gehegter Wunsch war, aus pulverförmigem Probenmaterial signifikante Information zur Atomanordnung zu erhalten.

Die Pulverdiffraktometrie wurde in den 80er Jahren des letzten Jahrhunderts national und international zunehmend wichtiger, nicht nur im Forschungsbereich sondern vor allem in der Industrie, wo sie heute für die automatisierte Phasenanalyse und die Kontrolle der Ausgangs- und Endprodukte unentbehrlich ist. Dazu beigetragen

haben die technischen Entwicklungen der Geräte, sowie der Steuer- und der Auswerte-Software. Leistungsfähigere, zuletzt auch ortsempfindliche Detektoren und vor allem die Auswertung der Messdaten mittels neuer Rechnergenerationen haben die Untersuchung polykristalliner Substanzen revolutioniert; mit der Entwicklung der Rietveld-Methode war eine belastbare Phasenanalyse gegeben. Dabei wird das experimentell ermittelte Beugungsspektrum der Probe nicht nur mit Referenzdiagrammen, sondern mit dem theoretischen, aus der bekannten Kristallstruktur, berechneten Diagramm verglichen. Sowohl qualitative als auch quantitative Details der Zusammensetzung sind mit höherer Präzession und Aussagekraft bestimmbar. Dies ist für die Rohstoff- und Produktkontrolle in vielen Industriesparten heute Routine geworden. Des Weiteren ist es nun endlich möglich, auch aus polykristallinen Proben Details der Atomanordnung zu ermitteln. Diese Entwicklung ist heute noch nicht abgeschlossen, stehen doch mit anderen Strahlenquellen (etwa Elektronen-, Synchrotron- oder Neutronenstrahlung) sowie wiederum sensitiverer Detektoren weitreichendere Optionen für wissenschaftliche und technologischen Fragestellungen zur Verfügung. Bereits früh hat Ekkehart Tillmanns das Potential dieser Methode der Untersuchung an pulverförmigen Proben erkannt und sich für eine moderne Anwendung der Pulverdiffraktometrie in der Forschung eingesetzt. So war beispielsweise die Zusage der Anschaffung eines derartigen modernen Röntgenpulverdiffraktometers im Rahmen der Berufung an die *Universität Wien* im Jahre 1990 wesentlich für den Antritt der Professur. Während seiner aktiven Zeit in Wien war Ekkehart Tillmanns bemüht diese Arbeitsrichtung durch die Anschaffung neuer und aktueller Geräte zu modernisieren und auszuweiten. Somit ist heute die Möglichkeit von Untersuchungen in einem weiten Temperaturbereich sowie unter Schutzgasatmosphäre am Institut für Mineralogie und Kristallographie der *Universität Wien* gegeben.

Die Charakterisierung von Mullit-Precursoren, Kristallzüchtung aus wässrigen Lösungen, Synthese azentrisch kristallisierender Salze und das Studium möglicher interessanter physikalischer und optischer Eigenschaften waren nur einige seiner vielen Arbeitsgebiete. Neben der eigentlichen Strukturaufklärung und der Anwendung von röntgenkristallographischen Methoden waren es insbesondere die Kristallstruktur-Eigenschaftsbeziehungen, die ihn begeisterten. Bei materialwissenschaftlich wichtigen Materialklassen, wie z.B. natürlicher Zementphasen oder Mullit-Precursoren, leistete er bedeutende Beiträge für die anwendungsorientierte Mineralogie. Technisch relevante Aspekte von Kristallen führten im Weiteren zu Arbeiten im Bereich der physikalischen Kristallographie, wo er sich unter anderem mit azentrischen Solvatkristallen oder organischen Salzen und deren kristalloptischen Eigenschaften befasste. Die gezielte Synthese azentrischer Kristalle durch den Einsatz von organischen Ausgangssubstanzen hatte Ekkehart Tillmanns im Hinblick auf die technologische Bedeutung über viele Jahre extensiv mit seinen Mitarbeitern und variierenden Arbeitsgruppen verfolgt.

Neben den technologischen Aspekten war er an der Charakterisierung und der Aufklärung der Kristallstruktur zahlreicher Minerale beteiligt. Eine Zusammenstellung neuer Minerale, die Ekkehart Tillmanns gemeinsam mit Kollegen beschrieb bzw. deren chemische Formel oder Kristallsymmetrie revidierte, sind in Tabelle 1 angeführt. Beides ist für die Charakterisierung eines

Tabelle 1: Erstbeschreibungen, Bestimmungen von Kristallstrukturen und Revisionen von Mineralformeln durch Ekkehart Tillmanns und Co-Autoren.

Mineral	Chemische Formel	Symmetrie	Literatur
Jankovicit	$\text{Ti}_3\text{Sb}_9(\text{As,Sb})_4\text{S}_{22}$	triklin, $P\bar{1}$	CVETKOVIĆ et al. (1995), LIBOWITZKY et al. (1995), BALIĆ-ŽUNIĆ et al. (2015)
Brenkit	$\text{Ca}_2[\text{CO}_3]\text{F}_2$	rhombisch, $Pbcn$	HENTSCHHEL et al. (1978)
Batiferrit	$\text{Ba}[\text{Ti}_2\text{Fe}^{2+}_2\text{Fe}^{3+}_8]\text{O}_{19}$	hexagonal, $P6_3/mmc$	LENGAUER et al. (2001)
Heftetjernit	ScTaO_4	monoklin, $P2/c$	KOLITSCH et al. (2010)
Shakhovit	$[\text{Hg}_2]^{2+}_2[\text{Sb}^{3+}_2\text{O}_3(\text{OH})_3]$	monoklin, Im	VASIL'EV et al. (1980), TILLMANNs et al. (1982), PAL'CHIK et al. (1984)
Hannebachit	$\text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	rhombisch, $Pbna$	HENTSCHHEL et al. (1985)
Orschallit	$\text{Ca}_3[\text{SO}_3]_2[\text{SO}_4] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	trigonal, $R\bar{3}c$	WEIDENTHALER et al. (1993)
Nanlingit	$\text{Na}(\text{Ca,Li,Na})_6(\text{Mg,Fe})_{12}[\text{AsO}_3]_2[\text{Fe}(\text{AsO}_3)_6]\text{F}_{14}$	trigonal, $R\bar{3}m$	YANG et al. (2011)
Brandholzit	$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})]_6[\text{Sb}(\text{OH})_6]_2$	trigonal, $P3$	FRIEDRICH et al. (2000)
Nickenicht	$\text{Na}_{0,76}\text{Ca}_{0,41}\text{Cu}_{0,39}(\text{Mg}_{0,89}\text{Fe}_{0,11})(\text{Mg}_{1,56}\text{Fe}_{0,44})[\text{AsO}_4]_3$	monoklin, $C2/c$	AUERNHAMMER et al. (1993)
Dreyerit	$\text{Bi}[\text{VO}_4]$	tetragonal, $I4_1/amd$	DREYER & TILLMANNs (1981)
Hentschelit	$\text{CuFe}^{3+}_2[\text{PO}_4]_2(\text{OH})_2$	monoklin, $P2_1/n$	SIEBER et al. (1987a,b)
Cornubit	$\text{Cu}_5[\text{AsO}_4]_2(\text{OH})_4$	triklin, $P\bar{1}$	SIEBER et al. (1984), TILLMANNs et al. (1985)
Bearthit	$\text{Ca}_2\text{Al}[\text{PO}_4]_2(\text{OH})$	monoklin, $P2_1/m$	DREYER & TILLMANNs (1981)
Arsenbrackebuschit	$\text{Pb}_2\text{Fe}^{3+}[\text{AsO}_4]_2(\text{OH})$	monoklin, $P2/m$	HOFMEISTER & TILLMANNs (1978)
Arsentsumebit	$\text{Pb}_2\text{Cu}[(\text{As,S})\text{O}_4]_2(\text{OH})$	monoklin, $P2_1/m$	ZUBKOVA et al. (2002)
Tsumcorit	$\text{PbZn}_2[\text{AsO}_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	monoklin, $C2/m$	TILLMANNs & GEBERT (1973)
Allanpringit	$\text{Fe}_3[\text{PO}_4]_2(\text{OH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	monoklin, $P2_1/n$	KOLITSCH et al. (2006)
Sailaufit	$(\text{Ca,Na},\square)_2\text{Mn}_3\text{O}_2[\text{AsO}_4]_2[\text{CO}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	monoklin, Cm	WILDNER et al. (2003)
Wadalit	$\text{Ca}_{12}[\text{Al}_8\text{Si}_4\text{Fe}_2\text{O}_{32}]\text{Cl}_6$	kubisch, $I\bar{4}3d$	MIHAJLOVIĆ et al. (2004)
Rondorfit	$\text{Ca}_8\text{Mg}[\text{SiO}_4]_4\text{Cl}_2$	kubisch, $Fd\bar{3}m$	MIHAJLOVIĆ et al. (2004)
Abswurbachit	$\text{CuMn}^{3+}_6[\text{SiO}_4]\text{O}_8$	tetragonal, $I4_1/acd$	REINECKE et al. (1991)
Ternesit	$\text{Ca}_5[\text{SiO}_4]_2[\text{SO}_4]$	rhombisch, $Pnma$	IRRAN et al. (1997)
Byelorussit	$\text{NaMnBa}_2\text{Ce}_2(\text{TiO})_2[\text{Si}_4\text{O}_{12}]_2(\text{F,OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$	rhombisch, $Ama2$	ZUBKOVA et al. (2004)
Hezuolinit	$(\text{Sr,SEE})_4\text{Zr}(\text{Ti,Fe}^{3+},\text{Fe}^{2+})_2\text{Ti}_2\text{O}_8[\text{Si}_2\text{O}_7]_2$	monoklin, $C2/m$	YANG et al. (2012)

Gugiait	$\text{Ca}_2\text{Be}[\text{Si}_2\text{O}_7]$	tetragonal, $P\bar{4}2_1m$	YANG et al. (2001)
Combeite	$\text{Na}_4\text{Ca}_4[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$	trigonal, $P3_12_1$ (low), $R\bar{3}m$ (high)	FISCHER & TILLMANN (1983, 1987)
Almarudite	$\text{K}(\square, \text{Na})_2(\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Mg})_2$ $(\text{Be}, \text{Al})_3[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}]$	hexagonal, $P6/mcc$	MIHAJLOVIĆ et al. (2004)
Elpidite	$\text{Na}_2\text{Zr}[\text{Si}_6\text{O}_{15}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	rhombisch, $Pbcm$	GRIGOR'EVA et al. (2011)
Batisite	$\text{Na}_2\text{BaTi}_2\text{O}_2[\text{Si}_4\text{O}_{12}]$	rhombisch, $Imma$	SCHMAHL & TILLMANN (1987); ZOLOTAREV et al. (2017)
Liebauite	$\text{Ca}_3\text{Cu}_3[\text{Si}_9\text{O}_{26}]$	monoklin, $C2/c$	ZÖLLER et al. (1992)
Friedrichbeckite	$\text{K}(\square_{0,5}\text{Na}_{0,5})_2(\text{Mg}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Fe}_{0,1})_2$ $(\text{Be}_{0,6}\text{Mg}_{0,4})_3[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}]$	hexagonal, $P6/mcc$	LENGAUER et al. (2009a)
Paulingite	$(\text{Ca}, \text{K}_2, \text{Ba}, \text{Na})_5$ $[\text{Al}_{10}\text{Si}_{32}\text{O}_{84}] \cdot 34\text{--}44\text{H}_2\text{O}$	kubisch, $Im\bar{3}m$	LENGAUER et al. (1997)
Flörkeite	$\text{NaK}_3\text{Ca}_2[\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	triklin, $P\bar{1}$	LENGAUER et al. (2009b)
Willhendersonite	$\text{KCa}[\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	triklin, $P\bar{1}$	PEACOR et al. (1984), TILLMANN et al. (1984), FISCHER et al. (2008)
Bellbergite	$(\text{K}, \text{Ba}, \text{Sr})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2(\text{Ca}, \text{Na})_4$ $[\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}]_6 \cdot 30\text{H}_2\text{O}$	hexagonal, $P6/mmc$	RÜDINGER et al. (1993)

Minerals (allgemein jeder Phase) unumgänglich; erst die Kenntnis der chemischen Zusammensetzung und gleichzeitig der Atomanordnung definieren sowohl anorganische als auch organische Substanzen. Unter den von Ekkehart Tillmanns untersuchten Mineralen befanden sich mehrere Zeolithe sowie Analoga zu bereits zuvor bekannten Zementphasen. Die Zeolithe faszinierten Herrn Tillmanns auch abseits der Mineralogie, und zwar unter synthetischen und technologischen Aspekten, wo er diese Phasen aus physikalisch-chemischen und topologischen Gesichtspunkten charakterisierte.

Es würde den Rahmen dieses Nachrufs sprengen, alle wissenschaftlichen Arbeiten Ekkehart Tillmanns auch nur überblicksartig zu würdigen. Daher seien hier nur einige – vielleicht mitunter willkürlich gewählte – Themen mit Bezug zur Mineralogie und zu Mineralen erwähnt:

Kristallsymmetrie: Die Symmetrie der Atomanordnung von Kristallen war Ekkehart Tillmanns immer ein großes Anliegen. Als kritischer Leser der in den 80er Jahren des letzten Jahrhunderts publizierten Kristallstrukturen musste er feststellen, dass etwa 3% davon mit einer falschen und stets zu niedrigen Kristallsymmetrie beschrieben wurden (BAUR & TILLMANN, 1986). Er konnte 3 Fehlerkategorien unterscheiden: (i) das Kristallsystem – und somit auch die Lauesymmetrie – sind unrichtig angegeben. Die Lauesymmetrie entspricht der Punktgruppe (= Kristallklasse) einer Phase unter Hinzufügung des, falls nicht vorhandenen, Inversionszentrums. (ii) Das bestimmte Kristallsystem ist zwar richtig, aber

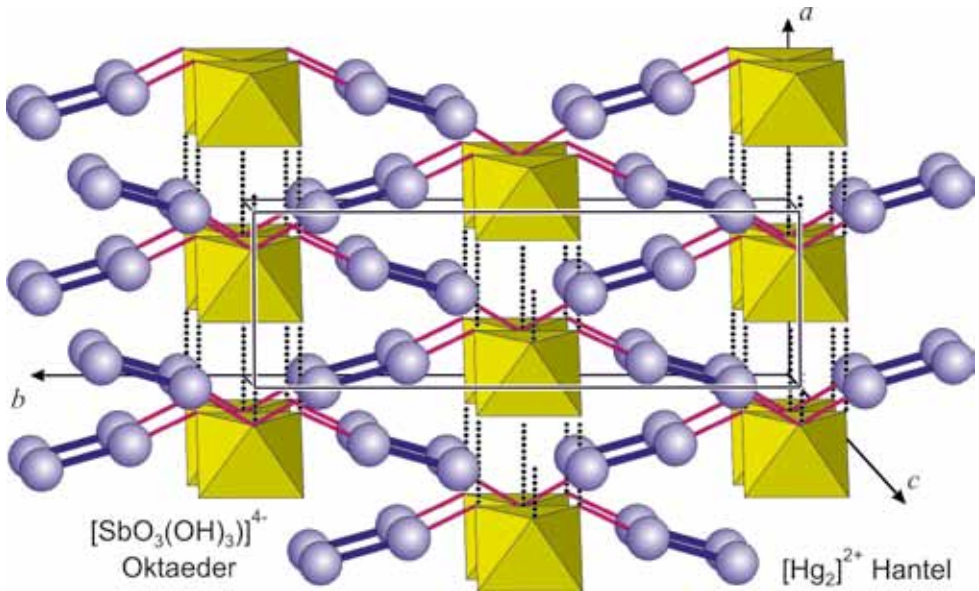


Abb. 4: Die Kristallstruktur von Shakhovit, $[\text{Hg}_2]^{2+}\text{Sb}^{5+}\text{O}_3(\text{OH})_3$. Die inselartig vorliegenden $[\text{SbO}_3(\text{OH})_3]$ -Oktaeder werden über schwache Bindungen zu $[\text{Hg}_2]^{2+}$ -Hanteln und die Wasserstoffbrückenbindungen $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ (punktiert dargestellt) verknüpft.

die Lauesymmetrie ist falsch (lediglich in den wirteligen und dem kubischen Kristallsystem möglich). (iii) Kristallsystem und Lauesymmetrie wurden zwar korrekt bestimmt, aber das Inversionszentrum wurde bei der Kristallstrukturanalyse übersehen. Eine zu niedrig bestimmte Symmetrie wurde vielfach durch die Verwendung automatischer Einkristall-Vierkreisdiffraktometer mit dem damals zur Verfügung stehenden Punktzähler (Szintillationszähler) und dem Verzicht auf eine detaillierte Analyse des Beugungsmusters (des reziproken Raumes) bedingt. Als eines von zahlreichen Beispielen sei das Mineral Shakhovit angeführt, wo zusätzlich auch eine Revision der chemischen Formel notwendig war (Abb. 4). Bestimmten VASIL'EV et al. (1980) ursprünglich Shakhovit als triklin Mineral mit der chemischen Formel $\text{Hg}_8\text{Sb}_2\text{O}_{13}$, konnten TILLMANN et al. (1982) an Material aus Shakhovit nicht nur die chemische Zusammensetzung revidieren - $[\text{Hg}_2]^{2+}_2[\text{Sb}^{5+}\text{O}_3]_3(\text{OH})_3$ – sondern stellten auch monokline Symmetrie fest (Raumgruppe Im). Das Vorliegen von Hydroxylgruppen als eine essentielle Komponente von Shakhovit wurde durch ein Infrarotspektrum zweifelsfrei belegt. Die Kristallstruktur ist durch $[\text{SbO}_3(\text{OH})_3]^{4-}$ -Oktaeder und $[\text{Hg}_2]^{2+}$ -Hanteln charakterisiert. Die Oktaeder werden über Wasserstoffbrücken zu Schichten parallel in (010) verbunden, durch die zweite Koordinationssphäre der Hg-Atome kommt es zur Verknüpfung parallel zu [010]. Aus dieser Atomanordnung ist die Ausbildung der olivgrünen Kristalle zu Plättchen parallel (010) ersichtlich. Es muss erwähnt werden, dass PAL'CHIK et al. (1984) später eine neue Strukturbestimmung publizierten, wobei diese Autoren auf jedwede Zitierung der Korrekturen durch TILLMANN et al. (1982) verzichteten und wiederum fälschlich triklin Symmetrie und die unrichtige Formel angaben.

Bariumtitanate: Viel hatte Ekkehart Tillmanns auch zur Erforschung der Bariumtitanate beigetragen, die eine aus kristallphysikalischer Sicht höchst interessante Stoffgruppe darstellen. Bereits während seiner Dissertation hatte er $\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$ synthetisiert und die Kristallstruktur aufgeklärt (TILLMANN, 1969). Diese Bestimmung war damals sehr aufwendig und zeitraubend. Zur Messung der Reflexdaten dienten zwei Kristalle. Serien von Filmaufnahmen wurden mit integrierenden Präzessions- und Weissenbergkameras hergestellt; ein mehrfaches Wiederholen der einzelnen Aufnahmen mit unterschiedlicher Belichtungszeit war dabei notwendig, um den Linearitätsbereich für die Ermittlung der Beugungsintensitäten zu vergrößern. Hatte man einmal die Beugungsdaten, mussten aus z.T. nur zweidimensionalen Patterson- und Fouriersumationen die Atompositionen bestimmt werden. Können wir heute die erforderlichen Rechnungen mit Hilfe der auf unseren Schreibtischen stehenden Rechnern bequem, rasch und jederzeit durchführen, waren damals Großrechenanlagen erforderlich, die Rechenzeit war stark limitiert und aufgrund der geringen Ressourcen oft nur in den Nachtstunden verfügbar. Die gesamte Prozedur benötigte intensives Arbeiten über mehrere Monate. Die heute zur Verfügung stehenden modernen Apparate sowie die leistungsfähigen Rechnergenerationen und die Weiterentwicklung der Software reduziert die Arbeitszeit für eine Bestimmung von kommensurablen Kristallstruktur im Idealfall auf wenige Stunden bis Tage. Voraussetzung ist ein gut kristallisierter Einkristall – die Suche ist heute wie damals oft eine Herausforderung.

Nach dem Abschluss der Dissertation konnte Ekkehart Tillmanns mehrere Bariumtitanate sowie Bariumsilikate darstellen und kristallchemisch charakterisieren. Seine Habilitationsschrift fasste eine Vielzahl derartiger Phasen zusammen. Einzelne Vertreter sind als Elektrokeramiken technologisch von Interesse. So finden sie als Piezoelemente und Keramikkondensatoren Anwendung oder zeichnen sich durch ferroelektrische Eigenschaften mit ausgeprägten Hysteresekurven und hohen Dielektrizitätskonstanten aus. Die einzelnen Phasen können dabei sehr komplexe kristallchemische Eigenschaften haben. Beispielsweise kristallisiert BaTiO_3 in zahlreichen, teils azentrischen, teils zentrosymmetrischen Modifikationen; der Modifikationswechsel wird durch Temperaturänderungen induziert. Azentrität verursacht ein Dipolmoment und eine Polarisation, bei Zentrosymmetrie verliert der Kristall das Dipolmoment und der Kristall ist somit nicht mehr ferroelektrisch. Dieses Verhalten ist für diverse Applikationen von Interesse, es muss zuvor allerdings das jeweilige Verhalten unter den jeweiligen Temperaturbedingung detailliert bekannt sein.

Natürlich gebildete Phasen im quasibinären System BaO-TiO_2 sind Barioperovskit (BaTiO_3) sowie die bisher nicht benannten Minerale mit der Zusammensetzung BaTi_3O_7 und Ba_2TiO_4 . Ekkehart Tillmanns hat einige Minerale, die diese chemischen Elemente als Hauptkomponenten enthalten, zusammen mit Kollegen bearbeitet. Dazu gehört das neu beschriebene Mineral Batiferite mit der idealen Formel $\text{Ba}[\text{Ti}_2\text{Fe}^{2+}_2\text{Fe}^{3+}_8]\text{O}_{19}$, (LENGAUER et al., 2001, Raumgruppe $P6_3/mmc$). Von Byelorussit, $\text{NaMnBa}_2\text{Ce}_2(\text{TiO})_2[\text{Si}_4\text{O}_{12}]_2(\text{F,OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$, konnte er die Kristallstruktur bestimmen (ZUBKOVÁ et al., 2004, Raumgruppe *Ama2*) und jene von Batisit, $\text{Na}_2\text{BaTi}_2\text{O}_2[\text{Si}_4\text{O}_{12}]$, verfeinern (SCHMAHL & TILLMANN, 1987; ZOLOTAREV et al., 2017); Raumgruppe *Imma*). Die Komplexität dieser

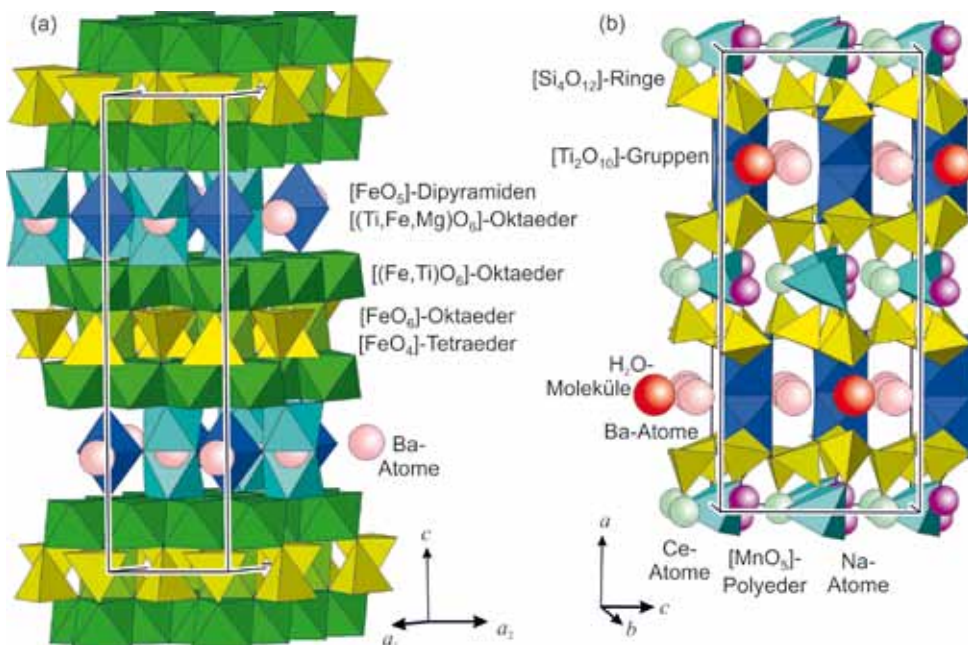


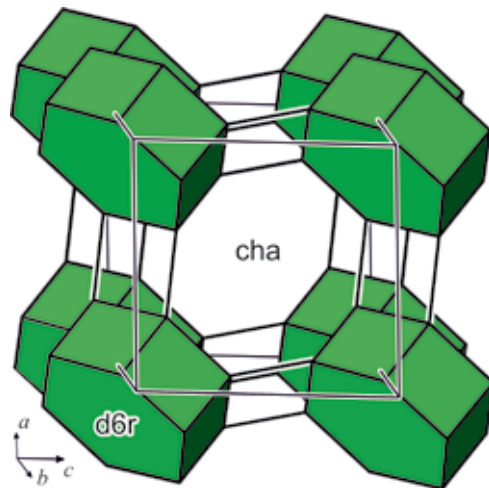
Abb. 5: Minerale mit Ba^{2+} - und Ti^{4+} -Kationen, von denen Ekkehart Tillmanns gemeinsam mit Kollegen die Kristallstrukturen bearbeitete: (a) Batiferriite, $\text{Ba}[\text{Ti}_2\text{Fe}^{2+,3+}_{10}\text{O}_{19}]$ und (b) Batisit, $\text{Na}_2\text{BaTi}_2\text{O}_2[\text{Si}_4\text{O}_{12}]$.

Minerale sei an den ersten beiden Beispielen veranschaulicht (Abb. 5). Von Batiferriit sind mehrere Fundpunkten in der westlichen Eifel bekannt (Üdersdorf, Graulai und Altburg, Deutschland); es ist das Ba-Ti-Analog zu Magnetoplumbit, $\text{Pb}(\text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{3+})_{12}\text{O}_{19}$. Die nach (0001) tafelig ausgebildeten Kristalle spiegeln die Atomanordnung wider: Es gibt Doppelschichten, wobei die erste aus einer Kombination von $(\text{Fe},\text{Ti})\text{O}_6$ -Oktaedern und FeO_4 -Tetraedern, die zweite aus $(\text{Ti},\text{Fe},\text{Mg})\text{O}_6$ -Oktaedern und FeO_5 -Dipyramiden sowie den Ba-Atomen aufgebaut ist. Letztere liegen in einer [12]-Koordination gegenüber Sauerstoffatomen vor, die schwachen Ba–O Bindungskräfte sind für die tafelige Ausbildung und gute Spaltbarkeit nach {0001} verantwortlich. Auch die Atomanordnung im Byelorussit ist hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung schichtartig, wobei die Silikattetraeder zu selten beobachteten $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$ -Ringen verknüpft vorliegen. An dieser Stelle muss angemerkt werden, dass zwar Ringsilikate mit selbständigen und nur über weitere Kationen verknüpften $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$ -Ringen rar sind, jedoch in einem komplexen Tetraederverband durchaus häufig anzutreffen sind, wie etwa in der Feldspatgruppe. Diese in Byelorussit parallel (100) angeordneten 4er-Ringe werden einerseits über Ti_2O_{10} -Gruppen, $\text{Ba}^{[11]}$ -Atome und H_2O -Moleküle, andererseits über MnO_5 -Polyeder sowie die $\text{Na}^{[6]}$ - und $\text{Ce}^{[9]}$ -Atome verknüpft. Damit erhält man eine Kristallstruktur, die aus drei verschiedenen Lagen unterschiedlicher Zusammensetzung aufgebaut ist. Hier ist zu bemerken, dass Byelorussit eine perfekte Spaltbarkeit parallel zu {001} ausweist, also senkrecht zu dem zuvor beschriebenen Lagen unterschiedlicher Zusammensetzung; dies ist durch die Verknüpfung der hoch koordinierten Atome Ba und Ce sowie die einwertigen Na^+ -Ionen bedingt, die in Richtung [001] eine nur schwache Bindung bedingen.

Zeolithe: Zeolithe sind eine Gruppe von Mineralen und synthetischen Verbindungen, deren Kristallstrukturen durch einen Tetraederverband charakterisiert sind. Meist sind es $[\text{SiO}_4]^{4-}$ - und $[\text{AlO}_4]^{3-}$ -Tetraeder, die ein anionisches Gerüst bilden. Eine derartige dreidimensionale Verknüpfung liegt wohl auch bei anderen Gerüstsilikaten wie etwa den Feldspaten vor. Das Charakteristikum von Zeolithen ist, dass alle O-Atome des Tetraedergerüsts Brückensauerstoffatome zwischen zwei Tetraedern darstellen. Jedes Si- bzw. Al-Atom ist mit vier weiteren $[\text{SiO}_4]^{4-}$ - oder $[\text{AlO}_4]^{3-}$ -Tetraedern verknüpft. Dadurch wird ein Poren- und Kanalsystem gebildet, das den Austausch von Atomen und kleinen Molekülen ermöglicht. Die Absättigung des negativ geladene Silikat-Aluminatgerüst erfolgt durch Kationen, im wesentlichen Alkali- und Erdalkaliatome; des Weiteren sind kleine Moleküle, etwa Wassermoleküle, ein regelmäßig vorhandener Gast in den Hohlräumen des Tetraederverbandes (Wirtsgitter). Zeolithe erlauben einen Austausch dieser Kationen und ein leichtes Austreiben der schwach gebundenen Sorbate. Die technischen Anwendungen sind vielfältig und betreffen u.A. Katalysatoren, Molekularsiebe, selektiven Ionentausch, Adsorption von Ionen und Molekülen, Trockenmittel bis zu Futtermittelzusätzen oder die reversible Entwässerung verbunden mit Kälte- bzw. Wärmeentwicklung. Im Alltag sind Zeolithe vor allem in Waschmitteln allgegenwärtig. Die Flexibilität der Gerüste bietet vielfältige Möglichkeiten durch gezielte Einflussnahme bei der Synthese, etwa durch Variation der chemischen Ausgangssubstanzen oder der thermischen Behandlung, die Eigenschaften zu modellieren und für die jeweilige Anwendung zu optimieren. Der leichte Austausch der Sorbate hat zur Folge, dass die chemische Formel insbesondere von Mineralen oft mit einer gewissen Unsicherheit angegeben werden muss, da der Einbau der jeweiligen Gastmoleküle nicht streng definierbar ist. Bei einigen Vertretern kann bereits die Luftfeuchtigkeit Einfluss auf den Wassergehalt nehmen.

Zeolithe sind nicht nur technologisch von großer Wichtigkeit, sondern werden von Mineraliensammlern gerne z.B. in basaltischen Hohlräumen gesucht. Spektakuläre Ausstellungsstücke sind in Mineraliensammlungen häufig anzutreffen und oft der Stolz von Museen. Ekkehart Tillmanns hat – neben vielen Arbeiten an synthetisch hergestellten Zeolithen – mehrfach auch natürliches Material bearbeitet. Reiche Fundmöglichkeiten für Zeolithe sind die Mineralvorkommen nahe seiner langjährigen Wirkungsstätte an der Universität Mainz. In Steinbrüchen der Eifel-Basalte in der Umgebung von Mayen bei Koblenz wurde beispielsweise der Willhendersonit, $\text{KCa}[\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, gefunden (PEACOR et al., 1984, TILLMANNS et al., 1984, FISCHER et al., 2008). Die Typ-Lokalität liegt allerdings in Umbrien (Italien). Willhendersonit kristallisiert topologisch ident mit dem Chabasit, $(\text{Ca}, \text{K}_2, \text{Na}_2)_2[\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Da Zeolithe oft sehr komplexe Kristallstrukturen aufweisen, beschränkt man sich bei der graphischen Darstellung meist auf die Verknüpfung der $[\text{SiO}_4]^{4-}$ - bzw. $[\text{AlO}_4]^{3-}$ -Tetraeder. Jedes Si^{4+} - bzw. Al^{3+} -Atom ist von vier O^{2-} -Atomen tetraedrisch koordiniert, sämtliche O-Atome des Gerüsts ihrerseits verbinden jeweils zwei Tetraederzentren. Zur Darstellung gelangen zwecks der deutlich besseren Übersichtlichkeit anstelle der Si/Al–O–Si/Al Verknüpfung lediglich die Si/Al–Si/Al-Verbindungslinien, also die Verbindungen der Tetraederzentren. Zudem sind die jeweiligen Verknüpfungsschemata der Tetraeder leichter zu erkennen. Die Kristallstrukturen der Zeolithe werden durch

Abb. 6: Die Kristallstruktur von Willhendersonit, $\text{KCa}[\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$. An den Ecken der Elementarzelle sind die doppelstöckigen 6er-Ringe (d6r) in grün dargestellt. In der Mitte entsteht dadurch der große, von (Erd-)Alkalien und Wassermolekülen besetzte Chabasit-Käfig (cha). Die Si- und Al-Atome liegen geordnet und alternierend vor; dargestellt sind nur die Si–O–Al-Verbindungslinien.



Käfige definiert, wobei die Tetraederzentren deren Eckpunkte bilden. Kommt es durch Besetzung dieser Käfige mit wechselnden Gastatomen, kleinen Molekülen, sowie durch den Wechsel zwischen Ordnung bzw. statistischer Besetzung der Tetraederzentren mit Si- und Al-Atomen oder durch Änderung der äußeren Bedingungen (z.B. Temperatur, Druck, umgebende Atmosphäre) zu Verzerrungen der Kristallstruktur, bleibt die Topologie erhalten und die Zuordnung zum jeweiligen Zeolith-Typ ist eindeutig definiert. In der Kristallstruktur von Willhendersonit bilden insgesamt 12 derartige Tetraeder einen sogenannten doppelstöckigen Sechsering (d6r), der an den Eckpunkten der triklinen Elementarzelle angeordnet ist (Abb. 6). Damit ergibt sich zusätzlich ein großer Käfig, der nach dem Mineral Chabasit benannte „Chabasit-Käfig“ (cha). Im Chabasit selbst kann dieser (dominant) mit Na-, K-, Mg-, Ca- bzw. Sr-Atomen besetzt sein. Durch die statistische Besetzung der Tetraederzentren resultiert eine hoch symmetrische trigonale Atomanordnung (Raumgruppe $R\bar{3}m$). Unterschiedliche Besetzung der Käfige, ein geändertes Si:Al-Verhältnis, vor allem aber die Ordnung der Al- und Si-Atome in den einzelnen Tetraederzentren wie im Willhendersonit führt zu einer Symmetriereduktion, die Atomanordnung ist hier lediglich triklin (Raumgruppe $P\bar{1}$). Ordnung bedingt stets ein Alternieren der Al^{3+} - und Si^{4+} -Kationen. Die Topologie des Wirtsgitters ist trotz der unterschiedlichen Kristallsymmetrie ident. Im Detail sind die Symmetrieänderungen sehr komplex und würden den Rahmen dieser Arbeit sprengen. Es soll hier lediglich auf die vielfältigen Probleme bei der Bearbeitung dieser Substanzgruppe sowie das Interesse der Modellierung bei technologischen Anwendungen und speziellen Anforderungen hingewiesen werden.

Ein Neufund eines Zeoliths mit der chemischen Formel $\text{NaK}_3\text{Ca}_2[\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32}]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ aus ebenfalls den Basalten um Mayen benannten LENGAUER et al. (2009b) zu Ehren von Otto Flörke (*2.8.1926) als Flörkeit. Er hatte Ekkehart Tillmanns bei der Abfassung der Dissertation in Bochum betreut und wurde später sein Mentor während der Arbeiten zur Habilitation. Otto Flörke hatte selbst sehr viel zur Kenntnis der SiO_2 -Modifikationen beigetragen. Flörkeit repräsentiert ein triklin

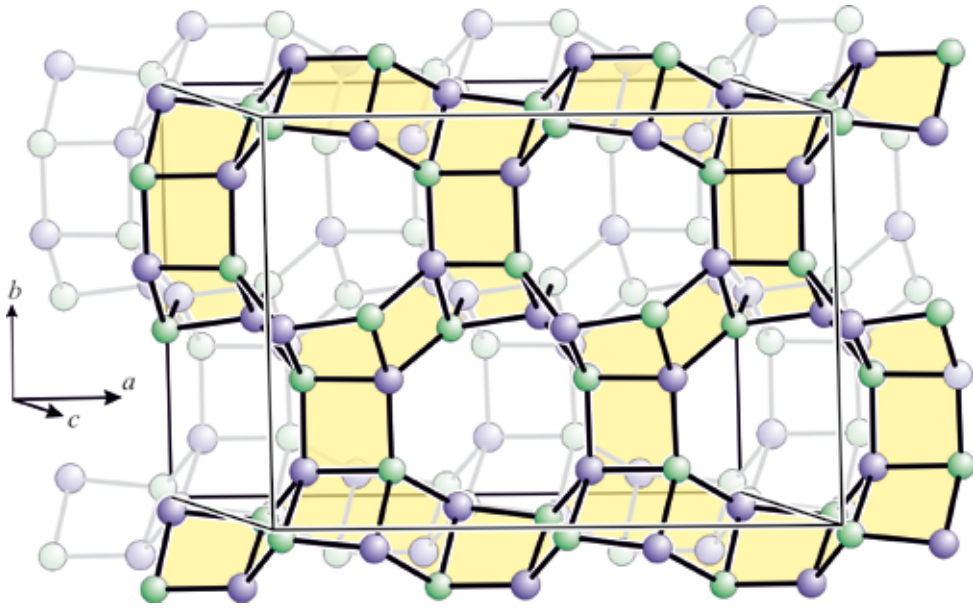


Abb. 7: Die Kristallstruktur von Flörkeite, $\text{NaK}_5\text{Ca}_2[\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32}]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Die Al- (blau) und Si-Atome (grün) liegen streng geordnet vor. Die sich kreuzenden Tetraederketten – gebildet aus über Kanten verknüpften 4er-Ringen – sind gelb hinterlegt. Dargestellt sind nur die Al- und Si-Atome sowie die Si–O–Al-Verbindungslinien.

verzerres Analogon zum monoklin kristallisierenden Phillipsit, $(\text{Ca}_{0,5}\text{K}, \text{Na}, \text{Ba}_{0,5})_6[\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Die Unterschiede in der Kristallsymmetrie sind im Wesentlichen durch eine Ordnung der Si- bzw. Al-Atome in den Tetraederzentren bedingt. Die Kristallstruktur ist dominiert von der Verknüpfung der $[(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4]$ -Tetraeder zu 4er-Ringen: Diese werden über gegenüberliegende Kanten zu drei etwa senkrecht zueinander verlaufende Ketten verbunden; die weitere Verknüpfung dieser Baueinheiten ergibt ein dreidimensionales Gerüst (Abb. 7). Dadurch entstehen wiederum große Käfige, diese beherbergen die Alkali- bzw. Erdalkaliatome sowie die Wassermoleküle.

Zusammen mit Mitarbeitern hat Ekkehart Tillmanns (LENGAUER et al., 1997) auch den Paulingit bearbeitet. Paulingit, $(\text{Ca}_{2,57}\text{K}_{2,28}\text{Ba}_{1,39}\text{Na}_{0,38})(\text{Al}_{11,55}\text{Si}_{30,59}\text{O}_{84})\cdot 27\text{H}_2\text{O}$, weist unter den natürlich vorkommenden Zeolithen die Elementarzelle mit dem größten bekannten Volumen auf; dieses wird nur von einigen wenigen synthetisch hergestellten Zeolithen übertroffen. Daraus resultiert die komplexe Atomanordnung; Paulingit kristallisiert kubisch (Raumgruppe $Im\bar{3}m$). Die Erstbeschreibung von Paulingit erfolgte bereits durch KAMB & OKE (1960); neben vielen anderen Arbeiten über Paulingit sei hier auf die erste Untersuchung der Kristallstruktur durch GORDON et al. (1966) verwiesen. LENGAUER et al. (1997) haben für den Paulingit nicht nur die Kristallstruktur verfeinert, erstmals die Kationen Ca, K, Ba und Na, sowie die Wassermoleküle lokalisiert, sondern auch das thermische Verhalten, insbesondere das De- und Rehydrationsverhalten untersucht. Dieser Zeolith hat einen extrem komplexen Aufbau, der eine detaillierte Untersuchung in den 60er Jahren des letzten Jahrhunderts nicht ermöglichte. Entlang $\langle 100 \rangle$

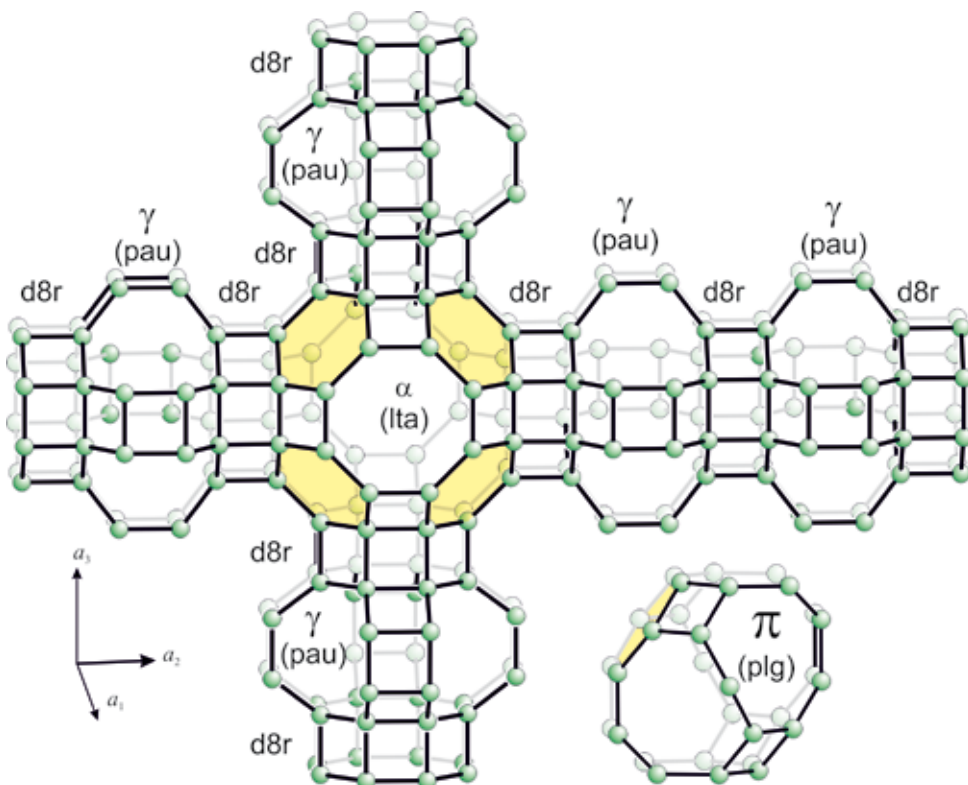


Abb. 8: Die Zeolithkäfige in der Kristallstruktur von Paulingit, $(\text{Na}_2\text{K}_2\text{CaBa})_3(\text{Al}_{10}\text{Si}_{32}\text{O}_{84}) \cdot 34\text{H}_2\text{O}$. Über die gelb hinterlegten 6er-Ringe werden die π -Käfige mit den α -Käfigen verknüpft. Dargestellt sind nur die Si- bzw. Al-Atome sowie die Si/Al–O–Si/Al-Verbindungslinien.

sind zwei große Käfige (α und γ) alternierend angeordnet und jeweils über einen doppelstöckigen 8er-Ring ($d8r$) verknüpft. Entlang $\langle 110 \rangle$ wiederum sind die α -Käfige durch jeweils zwei π -Käfige verknüpft (Abb. 8).

Den einzelnen in Zeolithen auftretenden Käfigen werden Namen zugeordnet; die Bezeichnung erfolgt mit einem Kürzel, dieses wird oft nach dem Auftreten im jeweiligen Mineral gewählt. Es muss allerdings darauf hingewiesen werden, dass sich die Nomenklatur im Laufe der Zeit geändert hat. Die „*International Zeolite Assoziation*“ (IZA; <http://www.iza-online.org/>) ist um eine einheitliche Bezeichnung sowohl der bei Zeolithen auftretenden Kristallstruktur- als auch der beobachteten Käfigtypen bemüht. Dies ermöglicht, wie bereits oben erwähnt, die topologische Charakterisierung auch bei unterschiedlich verzerrten Gerüsten mit verschiedener Kristallsymmetrie, sei es aufgrund von variierender Besetzung der Käfige mit Gastionen bzw. -molekülen, der jeweiligen Gerüstkationen (Al- und Si-Atome) oder im Verlauf von thermischer Behandlung. Auch die *Commission on New Minerals and Mineral Names* (CNMMN) der *International Mineralogical Association* (IMA) war um eine einheitliche Nomenklatur und Klassifikation der

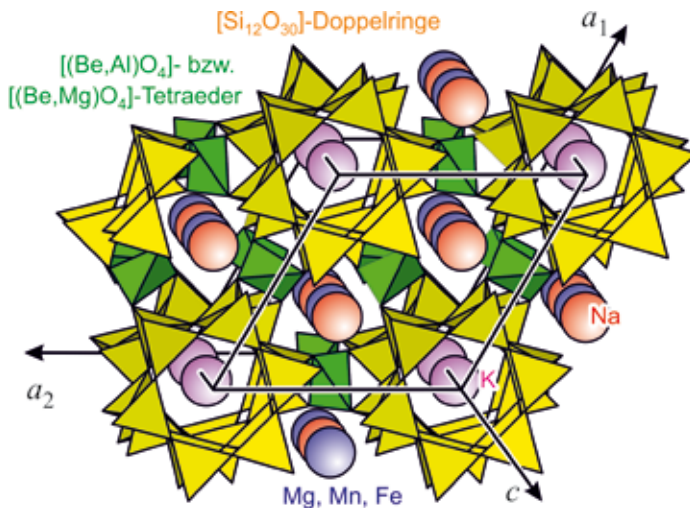


Abb. 9: Die Kristallstruktur zweier Vertreter der Milarit-Osumilit-Gruppe: $A^{[12]}B^{[9]}_2M^{[6]}_2T_3[Si_{12}O_{30}]$: Friedrichbeckit [$A = K$, $B = (\square, Na)$, $M = (Mg, Mn, Fe)$, $T = (Be, Mg)$], bzw. Almarudit, [$A = K$, $B = (\square, Na)$, $M = (Mn, Fe, Mg)$, $T = (Be, Al)$].

als Minerale bekannten Zeolithe bemüht. Dazu wurde ein Sub-Komitee gegründet, dem auch Ekkehart Tillmanns angehörte (COOMBS et al., 1997, 1998). Ekkehart Tillmanns wurde aufgrund seiner zahlreichen Arbeiten über natürliche und synthetische Zeolithe immer wieder zu Vorträgen eingeladen. Einer, den er am 27. April 2004 vor der *Chemisch-Physikalischen Gesellschaft* an der *Universität Wien* gehalten hat, kann unter <https://phaidra.univie.ac.at/view/o:50890> nachgehört werden.

An weiteren Silikaten seien hier Almarudit, $K(\square_{0,8}Na_{0,2})(Mn_{0,5}Fe_{0,3}Mg_{0,2})(Be_{0,7}Al_{0,3})[Si_{12}O_{30}]$, und Friedrichbeckit, $K(\square_{0,5}Na_{0,5})(Mg_{0,8}Mn_{0,1}Fe_{0,1})(Be_{0,6}Mg_{0,4})[Si_{12}O_{30}]$, erwähnt (MIHAJLOVIĆ et al., 2004; LENGAUER et al., 2009a). In beiden Fällen handelt es sich um neu beschriebene Minerale vom Bellerberg (Eifel, Deutschland). Die Ähnlichkeit der chemischen Formel lässt eine enge Verwandtschaft erwarten. Tatsächlich handelt es sich in beiden Fällen um Vertreter der Mineralgruppe Milarit / Osumilit (Abb. 9). Die hexagonalen Kristalle (Raumgruppensymmetrie $P6/mcc$) weisen sog. doppelstöckige Sechseringe als Silikat-Baueinheit auf: 12 Silikat-tetraeder sind zu dieser charakteristischen Gruppe verknüpft. Weitere Tetraeder, $[(Be,Al)O_4]$ bzw. $[(Be,Mg)O_4]$, verknüpfen die $[Si_{12}O_{30}]$ -Doppelringe zu einem dreidimensionalen Gerüstverband. In den großen Kanälen entlang $[001]$ werden weitere Kationen, meist Alkalielemente, selten Wassermoleküle, eingebaut. Es ist zu bemerken, dass die beiden Tetraedertypen durch einerseits das vierwertige Siliziumkation, andererseits die nur zwei- und dreiwertigen Kationen Beryllium, Magnesium bzw. Aluminium gekennzeichnet sind. Aufgrund der unterschiedlich großen Ionenradien und damit unterschiedlich großer Tetraeder ist aus kristallchemischen Gründen kein Atomaustausch zwischen diesen Positionen möglich. Die Mineralnamen stehen in einem engen Zusammenhang mit der *Universität Wien* bzw. der *ÖMG*: Der Mineralname Almarudit wurde zu Ehren der

Universität Wien nach den Anfangsbuchstaben ihres ursprünglichen Namens „**Alma Mater Rudolphina Vindobonensis**“ gewählt. Sie wurde von Herzog Rudolf IV mit Stiftungsurkunde vom 12. März 1365 gegründet und ist die älteste Universität im heutigen deutschen Sprachraum und die drittälteste in Mitteleuropa (nach der – ursprünglich ebenfalls deutschsprachigen – Karls-Universität in Prag und der Jagiellonen-Universität in Krakau).

Friedrich Becke (*1855, †1931) studierte in Wien bei Gustav Tschermak von Seysenegg Mineralogie und Petrographie. Nach Stationen in Czernowitz und Prag kam er 1898 als dessen Nachfolger an die *Universität Wien* zurück, wo er bis 1927 wirkte und für das Studienjahr 1918/1919 zum Rektor gewählt wurde. Er war eines der Gründungsmitglieder der *Wiener Mineralogischen Gesellschaft* (ab 1946 *Österreichische Mineralogische Gesellschaft*). Eine ihrer höchsten Auszeichnungen ist die ihm zu Ehren benannte Friedrich-Becke-Medaille; sie wird an Persönlichkeiten, die sich um die mineralogische Wissenschaft oder um den Verein selbst hervorragende Verdienste erworben haben, verliehen. Für sein Grab am Weidlinger Friedhof bei Wien übernahm die ÖMG die Wahrung des Nutzungsrechts mittlerweile für 20 Jahre und konnte hierdurch das Grab als Gedenkstätte ihres berühmten Mitglieds retten. Insbesondere hatte sich Ekkehart TILLMANNNS sowie Richard Göd in seiner Funktion als Präsident der ÖMG für die Übernahme der Kosten eingesetzt (vgl. dazu KRICKL, 2018). Die Becke'sche Lichtlinie ist allen Studenten der Erdwissenschaften unter der Merkregel „beim Heben des Tubus tritt die helle Lichtlinie in das höher-brechende Medium (3H-Regel)“ bestens bekannt. Sie entsteht durch Beugungsphänomene an der Phasengrenze und dient der Brechzahlbestimmung nach der Immersionsmethode bzw. dem relativen Vergleich der Brechzahlen zweier aneinander grenzender Phasen im (Polarisations-) Mikroskop.

Ein besonders spektakuläres Silikat wurde von Ekkehart Tillmanns Herrn Friedrich Liebau (*1926, †2011) gewidmet (ZÖLLER et al. 1992). Er war an der *Christian-Albrechts-Universität zu Kiel* Professor für Mineralogie und Kristallographie. Über viele Jahrzehnte beschäftigte er sich mit der Topologie der Kristallstrukturen von Silikaten und entwickelte ein Klassifikationsschema, das sowohl bei Mineralen als auch synthetisch dargestellten Phasen Anwendung findet. Seine Monographie ist bis heute das allgemein anerkannte Lehrbuch zur Kristallstruktur von Silikaten und dient als Referenz für deren Nomenklatur (LIEBAU, 1985). Liebauit, $\text{Ca}_3\text{Cu}_5[\text{Si}_9\text{O}_{26}]$, wurde am Sattelberg (Kruft bei Neuwied, Eifel, Deutschland) gefunden und kristallisiert monoklin (Raumgruppensymmetrie $C2/c$). Die Silikattetraeder sind senkrecht zur monoklinen b-Achse in Richtung $[10\bar{1}]$ eindimensional verknüpft (Abb. 10). Diese bestehen aus ringartigen Verknüpfungsmustern, die aus sechs Silikattetraedern aufgebaut werden, und durch lineare, aus drei Silikattetraedern bestehende Kettenstücke. Durch die zweimalige nicht translationsidenten Aneinanderreihung dieser Baueinheiten ergibt sich eine Periodizität von 18 Silikattetraedern; die geradlinige Kettenlänge, ohne Berücksichtigung der zu den 6er-Ringen führenden Verzweigungen, beträgt 14 Silikattetraeder. Nach LIEBAU (1985) ist diese Verknüpfung als zyklisch verzweigte 14er-Einfachkette („*loop branched single chain silicate*“) zu bezeichnen, wobei Bezug auf die Verknüpfung zu Ketten mit Verzweigungen, die ihrerseits zu Ringen verknüpft werden Bezug

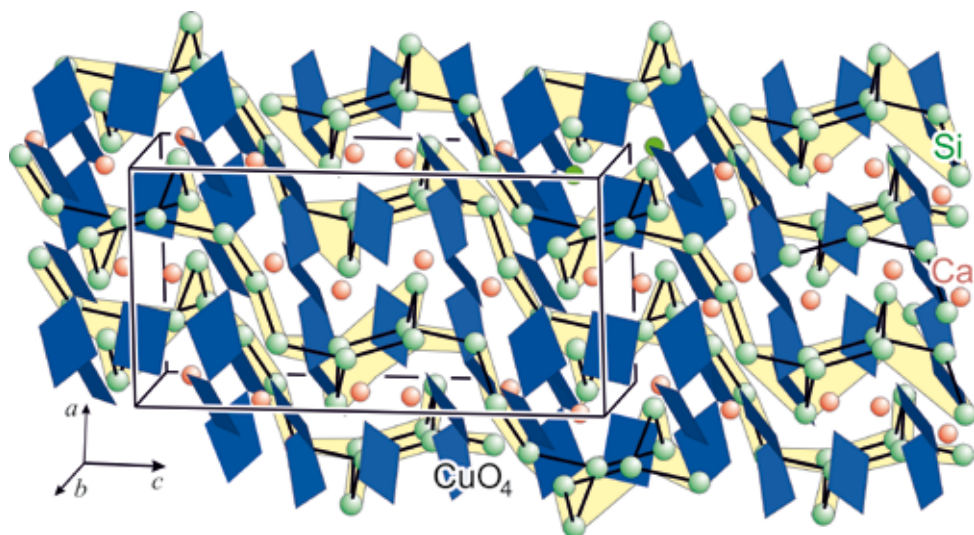


Abb. 10: Liebauit, $\text{Ca}_3\text{Cu}_5[\text{Si}_9\text{O}_{26}]$: Dargestellt sind die Si-Atome sowie die Si–O–Si-Verbindungslinien. Die eindimensionale Verknüpfung der Silikattetraeder (gelb hinterlegt) verläuft in Richtung $[10\bar{1}]$ und besteht abwechselnd aus Kettenstücken und 6er-Ringen. Die CuO_4 -Quadrate werden einerseits über Ecken zu Ketten verknüpft, andererseits liegen sie inselartig vor.

genommen wird. Dieses sehr komplexe Verknüpfungsschema bei Silikaten wurde bisher nur im Liebauit gefunden.

Diese $[\text{Si}_9\text{O}_{26}]^{16-}$ -Ketten werden über die Ca^{2+} - und Cu^{2+} -Ionen verknüpft. Zweiwertige Cu-Atome weisen durch ihre Elektronenkonfiguration eine bemerkenswerte Stereochemie auf. In den meisten Kristallstrukturen – so auch im Liebauit – werden sie durch vier Sauerstoffatome quadratisch koordiniert. Zwei weitere Liganden können zu einer gestreckten tetragonalen Dipyramide (vielfach auch gestrecktes Oktaeder) ergänzen (Jahn-Teller-Effekt); oft fehlen diese, oder es tritt nur ein zusätzlicher Ligand auf, wodurch sich eine tetragonal pyramidale Koordination ergibt. Die Besonderheit dieser Koordination bedingt, dass trotz der Vielzahl an bekannten natürlichen und synthetischen Verbindungen Substitutionen der Cu^{2+} -Ionen kaum auftreten. Im Liebauit sind 4/5 der CuO_4 -Quadrate über O-Atom-Ecken zu zwei symmetrieäquivalenten sich kreuzenden Ketten in Richtung $[110]$ und $[\bar{1}\bar{1}0]$ verknüpft. 1/5 der CuO_4 -Quadrate liegt inselartig vor. Erst unter Berücksichtigung der zweiten Koordinationssphäre mit den wesentlich schwächeren, d.h. längeren, Cu–O-Bindungen ergibt sich ein dreidimensionales Gerüst der $\text{Cu}^{[4+1]}\text{O}_5$ - und $\text{Cu}^{[4+2]}\text{O}_6$ -Polyeder.

Im Gegensatz zu der vielfältigen Verwendung von Sulfiten, den Salzen der schwefeligen Säure, in der chemischen Industrie sowie in der Nahrungsmittelindustrie, sind Minerale mit $(\text{SO}_3)^{2-}$ -Ionen extrem selten. Bisher kennt man lediglich Gravegliait ($\text{Mn}^{2+}\text{SO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), Hannebachit ($\text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$), Scotlandit (PbSO_3), Orschallit ($\text{Ca}_3[\text{SO}_3]_2[\text{SO}_4] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), Hielscherit ($\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6[\text{SO}_4][\text{SO}_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), Kollerit, $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}^{3+}[\text{SO}_3]_2(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$, sowie die isochemischen Minerale Albertinit und Fleisstalit, $(\text{Fe}^{2+}[\text{SO}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O})$. Im Thaumazit ($\text{Ca}_3[\text{CO}_3][\text{SO}_4][\text{Si}(\text{OH})_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), kann die Karbonatgruppe partiell durch $(\text{SO}_3)^{2-}$ -Ionen substituiert werden und bildet somit einen kontinuierlichen Übergang zu Hielscherit. Neben dem

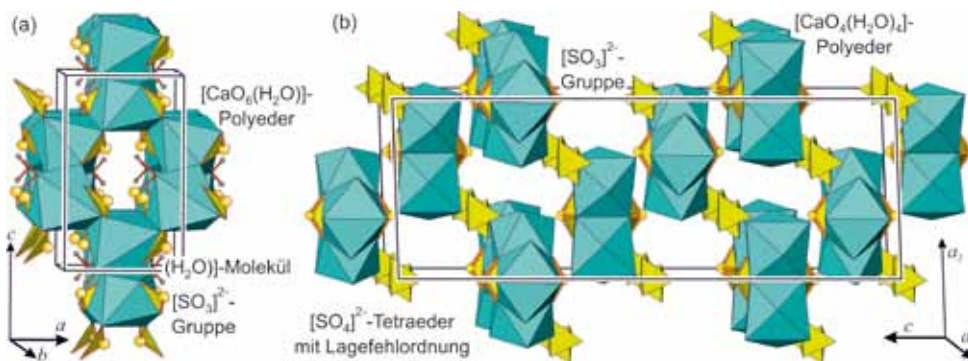


Abb. 11: Die Kristallstrukturen von (a) Hannebachit, $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ und (b) Orschallit, $\text{Ca}_3(\text{SO}_3)_2(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Im Hannebachit werden CaO_7 -Koordinationspolyeder über Ecken und Kanten dreidimensional verknüpft, im Orschallit ergeben sich lediglich Ca_3O_{18} -Ringe. In beiden Kristallstrukturen ist der Platzbedarf des einsamen Elektronenpaares der Sulfatgruppe verifiziert.

Auftreten von S^{4+} -Kationen in Sulfiten sind diese auch im Mineral Abenakiit-(Ce) ($\text{Na}_{26}\text{Ce}_6[\text{CO}_3]_6[\text{SO}_2][\text{PO}_4]_6\text{O}[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$) beschrieben worden. Von dieser kleinen Gruppe an Mineralen haben Tillmanns und Mitarbeiter gleich zwei Vertreter erstmals beschrieben, nämlich Hannebachit und Orschallit (HENTSCHEL et al., 1985; WEIDENTHALER et al., 1993). Auch hier ist ein Bezug zur Eifel gegeben: Beide Minerale finden sich in Form von kleinen, farblosen Kristallen in Hohlräumen der Melilith-Nephelin-Leucit-Lava des Vulkankomplexes bei Hannebach. Sie treten im selben Gesteinskomplex, jedoch stets in verschiedenen Hohlräumen auf. Die S^{4+} -Ionen sind trigonal pyramidal von drei Sauerstoffatomen koordiniert. Die Koordinationsfigur wird durch das einsame und nicht bindende Elektronenpaar ergänzt: Dadurch ergibt sich formal eine tetraedrische Koordination, die oft auch als $[\text{SO}_3\text{E}]^{2-}$ geschrieben wird, wobei E für das nicht bindende Elektronenpaar steht. Sein Platzbedarf kontrolliert die Kristallstruktur: Im rhombischen Hannebachit (Abb. 11a) werden parallel zu $[010]$ verlaufende Kanäle einerseits von den einsamen Elektronenpaaren besetzt, andererseits queren Wasserstoffbrückenbindungen. POSTL et al. (2007) beschrieben Hannebachit kürzlich auch von einem Vorkommen in Österreich: im Häüyn-Nephelinit des Stradner Kogels im oststeirischen Vulkangebiet kommt Hannebachit gemeinsam mit Phillipsit-K, Calcit, Motukoreait sowie untergeordnet Gismondin, Chabasit und Baryt vor.

Die Kristallstruktur des trigonal kristallisierenden Orschallits ist komplexer aufgebaut (Abb. 11b). Es liegen wiederum über gemeinsame O–O-Kanten verknüpfte CaO_8 -Polyeder vor, die allerdings lediglich Dreieringe bilden. Beidseitig dieser Ringe ist das S^{4+} -Atom lokalisiert; die O-Atome der Sulfatgruppe repräsentieren gleichzeitig Ecken in zwei CaO_8 -Polyedern. Alle anderen O-Atome dieses Clusters gehören zu Wassermolekülen. Diese $\text{Ca}_3[\text{SO}_3]_2(\text{H}_2\text{O})_{12}$ -Cluster weisen hohe lokale Symmetrie auf (Punktgruppe $\bar{6}m2$) und werden über Wasserstoffbrücken zu Sulfatgruppen, die eine Lagefehlordnung aufweisen, untereinander verbunden. In den großen Zwischnräumen ist Platz für das einsame Elektronenpaar gegeben.

Zuletzt sei noch auf das Mineral Hentschelit, $\text{CuFe}^{3+}_2[\text{PO}_4]_2(\text{OH})_2$ hingewiesen, welches SIEBER et al. (1987a,b) erstmals beschrieben und strukturell

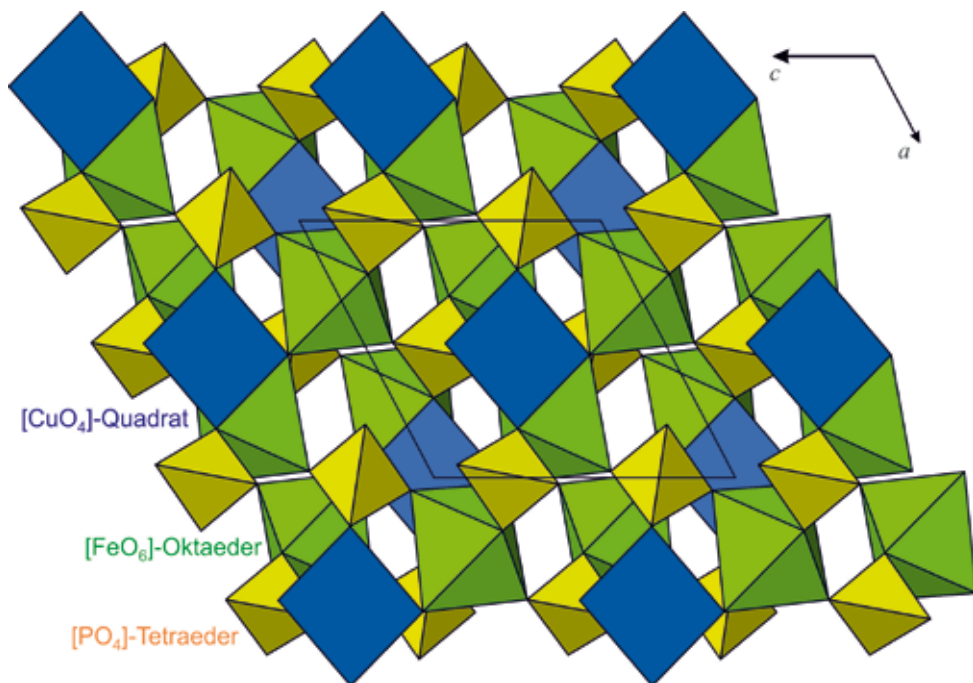


Abb. 12: Im Hentschelit, $\text{CuFe}^{3+}_2[\text{PO}_4]_2(\text{OH})_2$, liegen die $[\text{CuO}_4]$ -Quadrate ungefähr senkrecht zur Projektionsrichtung und werden über Kanten mit den $[\text{FeO}_6]$ -Oktaedern und $[\text{PO}_4]$ -Tetraedern dominant parallel zu (010) verknüpft. Daraus resultiert die Flexibilität der Kristallstruktur, die eine selten beobachtete Substitution der tetragonalen Dipyramiden $\text{Cu}^{[4+2]}\text{O}_6$ durch Oktaeder gestattet.

charakterisierten. Wurde zuvor erwähnt, dass Cu^{2+} -Kationen extrem selten in einer Kristallstruktur andere Kationen ersetzen, gehört der Hentschelit zu diesen raren Ausnahmen. Hentschelit kristallisiert monoklin (Raumgruppe $P2_1/n$) und ist isotyp mit Lazulith ($\text{MgAl}_2[\text{PO}_4]_2(\text{OH})_2$), Barbosalit ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2[\text{PO}_4]_2(\text{OH})_2$), Scorzalith ($\text{MgAl}_2[\text{PO}_4]_2(\text{OH})_2$) und Wilhelmkleinit ($\text{ZnFe}_2[\text{AsO}_4]_2(\text{OH})_2$). Das Cu-Atom in Hentschelit hat eine $[4+2]$ -Koordination mit relativ kurzen Abständen zu den beiden das $[\text{CuO}_4]$ -Quadrat ergänzenden Liganden. Die $[\text{CuO}_4]$ -Quadrate sind um etwa $\pm 30^\circ$ gegenüber (010) verkippt, die längeren Cu–O-Bindungen weisen einen Winkel von $\sim 16^\circ$ gegenüber [010] auf. Zudem sind die $[\text{FeO}_6]$ -Oktaeder und $[\text{PO}_4]$ -Tetraeder vorwiegend parallel zu (010) verknüpft. Dadurch ist die Kristallstruktur in Richtung [010] relativ flexibel und ermöglicht die Substitution der elongierten $[\text{Cu}^{[5+2]}\text{O}_6]$ -Dipyramiden durch $[\text{FeO}_6]$ -, $[\text{MgO}_6]$ - oder $[\text{ZnO}_6]$ -Oktaeder; der Gitterparameter b ändert sich dabei signifikant um bis zu 7 %. Die Kristallstruktur kann hier durch eine Expansion vorwiegend in Richtung [010] auf die besonderen Bedürfnisse der Stereochemie von Cu^{2+} -Kationen reagieren. Erwähnenswert ist die Verknüpfung der $[\text{CuO}_4]$ -Quadrate über gegenüberliegende O–O-Kanten mit zwei $[\text{Fe}^{3+}\text{O}_6]$ -Oktaedern (Abb. 12). Generationen von Studenten wurden am Hentschelit mit den Grundbegriffen der Ermittlung einer Kristallstruktur vertraut. SIEBER et al. (1978a) hatten die Kristallstruktur mittels Patterson- und Fouriersumationen gelöst und verfeinert. Da die Bestimmung relativ einfach und als didaktisch wertvoll erachtet wurde, mussten jedes Jahr die Teilnehmer an den einschlägigen Kursen Ekkehart Tillmanns eine neuerliche Bestimmung vornehmen.

Die Typlokalität von Hentschelit sind silifizierter Barytgänge in einem aufgelassenen Quarzsteinbruch in der Nähe von Reichenbach (Odenwald, Deutschland). Das Mineral wurde zu Ehren von Herrn Dr. Gerhard Hentschel (Hessisches Landesamt für Bodenforschung, Wiesbaden, Deutschland) benannt. Herr Hentschel ist ein ausgewiesener Kenner der Mineralogie und der Mineralfundstellen der Eifel (HENTSCHEL, 1987). Er hat sehr viel zur Kenntnis und Beschreibung der dort vorkommenden Minerale beigetragen. Er konnte zahlreiche neue Minerale aus der Eifel selbst sowie aus dem näheren und weiteren Umfeld auffinden, charakterisieren und zusammen mit Kollegen beschreiben.

Mit dem Ableben Ekkehart Tillmanns in den letzten Tagen des Jahres 2020 geht eine Ära für die Erdwissenschaften und die Kristallographie zu Ende, sein Tod bedeutet für die Wissenschaft einen schmerzlichen Verlust. Ekkehart Tillmanns hat durch seine zahlreichen Arbeiten viel zur Kenntnis der Kristallchemie und Kristallphysik von Mineralen und anorganischen Verbindungen sowie der Kristallstruktur-Eigenschaften-Beziehungen beigetragen. Seine Freunde und Kollegen bedauern in tiefer Verbundenheit den Verlust eines großartigen Wegbegleiters. Die *Österreichische Mineralogische Gesellschaft* wird Ekkehart Tillmanns stets ein ehrendes Andenken bewahren. Sein Name wird durch seine vielen wissenschaftlichen Publikationen und das ihm gewidmete Mineral Tillmannsit national und international immer präsent bleiben.

Literatur

- AUERNHAMMER, M., EFFENBERGER, H., HENTSCHEL, G., REINECKE, T. & TILLMANN, E. (1993): Nickenichite, a new arsenate from the Eifel, Germany. – *Min. Petr.* 48, 153-166.
- BALIĆ-ŽUNIĆ, T., MOĀLO, Yu., KARANOVIC, L. & BERLEPSCH, P. (2015): The solid solutions of rebulite and jankovičite in the phase system $Tl_2S-As_2S_3-Sb_2S_3$. – *Macedonian J. Chem. Chem. Eng.* 34, 125-132.
- BAUR, W. & TILLMANN, E. (1986): How to avoid unnecessarily low symmetry in crystal structure determinations. – *Acta Cryst.* B42, 95-111.
- COOMBS, D.S., ALBERTI, A., ARMBRUSTER, T., ARTIOLI, G., COLELLA, C., GALLI, E., GRICE, J.D., LIEBAU, F., MANDARINO, J.A., MINATO, H., NICKEL, E.H., PASSAGLIA, E., PEACOR, D.R., QUARTIERI, S., RINALDI, R., ROSS, M., SHEPPARD, R.A., TILLMANN, E. & VEZZALINI, G. (1997, 1998): Recommended nomenclature for zeolite minerals: Report of the Subcommittee on Zeolites of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names. – *Can. Min.* 35, 1571-1601; *Eur. J. Min.* 10, 1037-1081.
- CORA, I., CZUGLER, M., DÓDONYA, I. & REČNIK, A. (2011): On the symmetry of wulfenite ($Pb[MoO_4]$) from Mežica (Slovenia). – *Acta Cryst.* C67, i33-i35.
- CVETKOVIĆ, L., BORONIKHIN, V.A., PAVIĆEVIĆ, M.K., KRAJNOVIĆ, D., GRŽETIĆ, I., LIBOWITZKY, E., GIESTER, G. & TILLMANN, E. (1995): Jankovičite, $Tl_5Sb_9(As,Sb)_4S_{22}$, a new Tl-sulfosalt from Allchar, Macedonia. – *Min. Petr.* 53, 125-131.

- DREYER, G. & TILLMANN, E. (1981): Dreyerite: ein natürliches, tetragonales Wismutvanadat von Hirschhorn, Pfalz. – N. Jb. Min., Mh. 1981, 151-154.
- EFFENBERGER, H., SZAKÁLL, S., FEHÉR, B., VÁCZI, T. & ZAJZON, N. (2019): Rudabányaite, a new mineral with a $[Ag_2Hg_3]^{4+}$ cluster cation from the Rudabánya ore deposit (Hungary). – Europ. J. Min. 31, 537-547.
- FISCHER, R.X., KAHLENBERG, V., LENGAUER, C.L. & TILLMANN, E. (2008): Thermal behavior and structural transformation in the chabazite-type zeolite willhendersonite, $KCaAl_3Si_3O_{12} \cdot 5H_2O$. – Amer. Min. 93, 1317-1325.
- FISCHER, R.X. & TILLMANN, E. (1983): Die Kristallstrukturen von natürlichem $Na_2Ca_2Si_3O_9$ vom Mt. Shaheru (Zaire) und aus dem Mayener Feld (Eifel). – N. Jb. Min., Mh. 1983, 49-59.
- FISCHER, R.X. & TILLMANN, E. (1987): Revised data for combeite, $Na_2Ca_2Si_3O_9$. – Acta Cryst. C43, 1852-1854.
- FRIEDRICH, A., WILDNER, M., TILLMANN, E. & MERZ, P.L. (2000): Crystal chemistry of the new mineral brandholzite, $Mg(H_2O)_6(Sb(OH)_6)_2$, and of the synthetic analogues $M^{2+}(H_2O)_6[Sb(OH)_6]_2$ ($M^{2+} = Mg, Co$). – Amer. Min. 85, 593-599.
- GRIGOR'EVA, A.A., ZUBKOVA, N.V., PEKOV, I.V., KOLITSCH, U., PUSHCHAROVSKY, D.Y., VIGASINA, M.F., GIESTER, G., ĐORĐEVIĆ, T., TILLMANN, E. & CHUKANOV, N.V. (2011): Crystal chemistry of elpidite from Khan Bogdo (Mongolia) and its K- and Rb-exchanged forms. – Kristallografiya 56, 890-899.
- GORDON, K.E., SAMSON, S. & KAMB, W.B. (1966): Crystal structure of the zeolite paulingite. Science 154, 1004-1007.
- HENTSCHEL, G. (1987): Die Mineralien der Eifelvulkane, 2nd ed. Weise, München, Germany.
- HENTSCHEL, G., LEUFER, U. & TILLMANN, E. (1978): Brenkit, ein neues Kalzium-Fluor-Carbonat von Schellkopf/Eifel. – N. Jb. Min., Mh. 1978, 325-329.
- HENTSCHEL, G., TILLMANN, E. & HOFMEISTER, W. (1985): Hannebachite, natural calciumsulfite hemihydrate, $CaSO_3 \cdot 1/2H_2O$. – N. Jb. Min., Mh. 1985, 241-250.
- HOFMEISTER, W. & TILLMANN, E. (1978): Strukturelle Untersuchungen an Arsenbrackebuschit. – Tschermaks Min. Petr. Mitt. 25, 153-163.
- IRRAN, E., TILLMANN, E. & HENTSCHEL, G. (1997): Ternesite, $Ca_3(SiO_4)_2SO_4$, a new mineral from the Ettringer Bellerberg/Eifel, Germany. – Min. Petr. 60, 121-132.
- KAMB, W.B. & OKE, W.C. (1960): Paulingite, a new zeolite, in association with erionite and filiform pyrite. – Amer. Min. 45, 79-91.
- KOLITSCH, U., BERNHARDT, H.J., LENGAUER, C.L., BLASS, G. & TILLMANN, E. (2006): Allanpringite, $Fe_3(PO_4)_2(OH)_3 \cdot 5(H_2O)$, a new ferric iron phosphate from Germany, and its close relation to wavellite. – Europ. J. Min. 18, 793-801.

- KOLITSCH, U., KRISTIANSEN, R., RAADE, G. & TILLMANNNS, E. (2010): Heftetjernite, a new scandium mineral from the Heftetjern pegmatite, Tordal, Norway. – *Europ. J. Min.* 22, 309-316.
- KRICKL, R. (2018): Friedrich Beckes letzte Ruhestätte. – *Mitt. Österr. Min. Ges.* 164, 141-160.
- LENGAUER, C.L., GIESTER, G. & TILLMANNNS, E. (1997): Mineralogical characterization of paulingite from Vinarická Hora, Czech Republic. – *Min. Mag.* 61, 591-606.
- LENGAUER, C.L., HRAUDA, N., KOLITSCH, U., KRICKL, R. & TILLMANNNS, E. (2009a): Friedrichbeckeite, $K(\square_{0.5}\text{Na}_{0.5})_2(\text{Mg}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Fe}_{0.1})_2(\text{Be}_{0.6}\text{Mg}_{0.4})_3(\text{Si}_{12}\text{O}_{30})$, a new milarite-type mineral from the Bellerberg volcano, Eifel area, Germany. – *Min. Petr.* 96, 221-232.
- LENGAUER, C.L., KOLITSCH, U. & TILLMANNNS, E. (2009b): Flörkeite, $\text{K}_3\text{Ca}_2\text{Na}(\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32}) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, a new phillipsite-type zeolite from the Bellerberg, East Eifel volcanic area, Germany. – *Europ. J. Min.* 21, 901-913.
- LENGAUER, C.L., TILLMANNNS, E. & HENTSCHEL, G. (2001): Batiferferrite, $\text{Ba}[\text{Ti}_2\text{Fe}_{10}\text{O}_{19}]$, a new ferrimagnetic magnetoplumbite-type mineral from the Quaternary volcanic rocks of the western Eifel area, Germany. – *Min. Petr.* 71, 1-19.
- LIBOWITZKY, E., GIESTER, G., TILLMANNNS, E. (1995): The crystal structure of jankovičite, $\text{Ti}_5\text{Sb}_9(\text{As},\text{Sb})_4\text{S}_{22}$. – *Europ. J. Min.* 7, 479-487.
- LIEBAU, F. (1985): Structural chemistry of silicates: structure, bonding and classification. – Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo.
- MIHAJLOVIĆ, T., LENGAUER, C.L., NTAFLLOS, T., KOLITSCH, U. & TILLMANNNS, E. (2004): Two new minerals, rondorfite, $\text{Ca}_8\text{Mg}[\text{SiO}_4]_4\text{Cl}_2$, and almarudite, and a study of iron-rich wadalite, $\text{Ca}_{12}[(\text{Al}_8\text{Si}_4\text{Fe}_2)\text{O}_{32}]\text{Cl}_6$, from the Bellerberg (Bellberg) volcano, Eifel, Germany. – *N. Jb. Min., Abh.* 179, 265-294.
- PAL'CHIK, N.A., ANTIPIN, M.Y., VASIL'EV, V.I., POTEKHIN, K.A. & STRUCHKOV, Y.T. (1984): The crystal structure of shakhovite Hg_4SbO_6 . – *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 278, 108-111.
- PEACOR, D.R., DUNN P.J., SIMMONS W.B., TILLMANNNS, E. & FISCHER, R.X. (1984): Willhendersonite, a new zeolite isostructural with chabazite. – *Am. Min.* 69, 186-189.
- PERTLIK, F. & ZIRBS, W. (2011): Würdigung – Gewidmet dem Ordentlichen Universitätsprofessor und Vorstand des Institutes für Mineralogie und Kristallographie an der Universität Wien von 1991 bis 2009, Ekkehart Tillmanns, eine Würdigung anlässlich der Vollendung seines 70. Lebensjahres. – *Mitt. Österr. Min. Ges.* 157, 163-191.
- POSTL, W., BERNHARD, F. & BOJAR, H.-J. (2007): Hannebachit aus dem Steinbruch am Stradner Kogel bei Wilhelmsdorf, Steiermark – erster Nachweis eines Sulfits in Österreich. – *Joannea Min.*, 4, 115-125.

- REINECKE, T., TILLMANNS, E. & BERNHARDT, H.J. (1991): Abswurmbackite, $\text{CuMn}_6[\text{O}_8/\text{SiO}_4]$, a new mineral of the braunite group: natural occurrence, synthesis, and crystal structure. – N. Jb. Min., Abh. 163, 117-143.
- RÜDINGER, B., TILLMANNS, E. & HENTSCHEL, G. (1993): Bellbergite – a new mineral with the zeolite structure type EAB. – Min. Petr. 48, 147-152.
- SARP, H., PUSHCHAROVSKY, D.Y., MACLEAN, E.J., TEAT, S.J. & ZUBKOVA, N.V. (2003): Tillmannsite, $(\text{Ag}_3\text{Hg})(\text{V,As})\text{O}_4$, a new mineral: its description and crystal structure. – Eur. J. Min., 15, 177-180.
- SCHMAHL, W.W. & TILLMANNS, E. (1987): Isomorphic substitutions, straight Si-O-Si geometry, and disorder of tetrahedral tilting in batisite, $(\text{Ba,K})(\text{K,Na})\text{Na}(\text{Ti,Fe,Nb,Zr})\text{Si}_4\text{O}_{14}$. – N. Jb. Min., Mh. 1987, 107-118.
- SIEBER, N.H.W., HOFMEISTER, W., TILLMANNS, E. & ABRAHAM, K. (1984): Neue Mineraldaten für Kupferphosphate und -arsenate von Reichenbach/Odw. – Fortschr. Min. 62, 231-232.
- SIEBER, N.H.W., TILLMANNS, E. & HOFMEISTER, W. (1987a): Structure of hentschelite, $\text{CuFe}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$, a new member of the lazulite group. – Acta Cryst. C43, 1855-1857.
- SIEBER, N.H.W., TILLMANNS, E. & MEDENBACH, O. (1987b): Hentschelite, $\text{CuFe}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$, a new member of the lazulite group, and reichenbachite, $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$, a polymorph of pseudomalachite, two new copper phosphate minerals from Reichenbach, Germany. – Amer. Min. 72, 404-408.
- SOLOV'eva, L.P., TSYBULYA, S.V., ZABOLOTNYI, V.A. & PAL'CHIK, N.A. (1991): Determination and refinement of the structure of the kuznetsovite mineral from powder diffraction data. – Kristallografiya, 36, 1292-1294.
- TILLMANNS, E. (1969): Die Kristallstruktur von $\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$. – Acta Cryst., B25, 1444-1452.
- TILLMANNS, E., FISCHER, R.X. & BAUR, W.H. (1984): Chabazite-type framework in the new zeolite willhendersonite, $\text{KCaAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{12} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. – N. Jb. Min., Mh. 1984, 547-558.
- TILLMANNS, E. & GEBERT, W. (1973): The crystal structure of tsumcorite, a new mineral from the Tsumeb Mine, S.W. Africa. – Acta Cryst. B29, 2789-2794.
- TILLMANNS, E., HOFMEISTER, W. & PETITJEAN, K. (1985): Cornubite, $\text{Cu}_5(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_4$, first occurrence of single crystals, mineralogical description and crystal structure. – Bull. Geol. Soc. Finland 57, 119-127.
- TILLMANNS, E., KRUPP, R. & ABRAHAM, K. (1982): New data on the mercury antimony mineral shakhovite: Chemical composition, unit cell and crystal structure. – Tschermarks Min. Petr. Mitt. 30, 227-235.
- VASIL'EV, V.I., LAVRENT'EV, Y.G. & PAL'CHIK, N.A. (1980): Shahovite, $\text{Hg}_8\text{Sb}_2\text{O}_{13}$, a new supergene mineral. – Geol. Geofizika 1980, 128-132.

- WEIDENTHALER, C., TILLMANNS, E. & HENTSCHEL, G. (1993): Orschallite, $\text{Ca}_3(\text{SO}_3)_2\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, a new calcium-sulfite-sulfate-hydrate mineral. – *Min. Petr.* 48, 167-177.
- WEIL, M. (2001): Preparation and crystal structures of $(\text{Hg}_3)(\text{PO}_4)\text{Cl}$, $(\text{Hg}_3)(\text{AsO}_4)\text{Cl}$ and $(\text{Hg}_3)(\text{AsO}_4)\text{Br}$ – mercury compounds with the triangular Hg_3^{4+} cluster. – *Z. Naturforsch.* 56b, 753-758.
- WEIL, M., TILLMANNS, E. & PUSHCHAROVSKY, D.Y. (2005): Hydrothermal single-crystal growth in the systems Ag/Hg/X/O ($\text{X} = \text{V}^{\text{V}}, \text{As}^{\text{V}}$): crystal structures of $(\text{Ag}_3\text{Hg})\text{VO}_4$, $(\text{Ag}_2\text{Hg}_2)(\text{VO}_4)_2$, and $(\text{Ag}_2\text{Hg}_2)(\text{HgO}_2)(\text{AsO}_4)_2$ with the unusual tetrahedral cluster cations $(\text{Ag}_3\text{Hg})^{3+}$ and $(\text{Ag}_2\text{Hg}_2)^{4+}$ and crystal structure of AgHgVO_4 . – *Inorg. Chem.* 44, 1443-1451.
- WILDNER, M., TILLMANNS, E., ANDRUT, M. & LORENZ, J. (2003): Sailaufite, $(\text{Ca}, \text{Na}, \square)_2\text{Mn}_3\text{O}_2(\text{AsO}_4)_2(\text{CO}_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, a new mineral from Hartkoppe hill, Ober-Sailauf (Spessart mountains, Germany), and its relationship to mitridatite-group minerals and pararobertsite. – *Europ. J. Min.* 15, 555-564.
- YANG, Z., FLECK, M., PERTLIK, F., TILLMANNS, E. & TAO, K. (2001): The crystal structure of natural gugiaite, $\text{Ca}_2\text{BeSi}_2\text{O}_7$. – *N. Jb. Min., Mh.* 2001, 186-192.
- YANG, Z.M., GIESTER, G., DING, K.S. & TILLMANNS, E. (2011): Crystal structure of nanlingite - the first mineral with a $(\text{Fe}(\text{AsO}_3)_6)$ configuration: – *Europ. J. Min.* 23, 63-71.
- YANG Z., GIESTER, G., DING K. & TILLMANNS, E. (2012): Hezuolinite, $(\text{Sr}, \text{R EE})_4\text{Zr}(\text{Ti}, \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+})_2\text{Ti}_2\text{O}_8(\text{Si}_2\text{O}_7)_2$, a new mineral species of the chevkinite group from Saima alkaline complex, Liaoning Province, NE China. – *Europ. J. Min.* 24, 189-196.
- ZÖLLER, M.H., TILLMANNS, E. & HENTSCHEL, G. (1992): Liebauite, $\text{Ca}_3\text{Cu}_5\text{Si}_9\text{O}_{26}$, a new silicate mineral with 14er single chain. – *Z. Krist.* 200, 115-126.
- ZOLOTAREV Jr., A.A., ZHITOVA, E.S., GABDRAKHMANOVA, F.A., KRZHIZHANOVSKAYA, M.G., ZOLOTAREV, A.A. & KRIVOVICHEV, S.V. (2017): Batisite, $\text{Na}_2\text{BaTi}_2(\text{Si}_4\text{O}_{12})\text{O}_2$, from Inagli massif, Aldan, Russia: crystal-structure refinement and high-temperature X-ray diffraction study. – *Min. Petrol.* 111, 843-851.
- ZUBKOVA, N.V., PUSHCHAROVSKII, D.Y., GIESTER, G., TILLMANNS, E., PEKOV, I.V. & KLEIMENOV, D.A. (2002): The crystal structure of arsumebite, $\text{Pb}_2\text{Cu}((\text{As}, \text{S})\text{O}_4)_2(\text{OH})$. – *Min. Petr.* 75, 79-88.
- ZUBKOVA, N.V., PUSHCHAROVSKII, D.Y., GIESTER, G., TILLMANNS, E., PEKOV, I.V. & KROTOVA, O.D. (2004): Crystal structure of byelorussite-(Ce) $\text{NaMnBa}_2\text{Ce}_2(\text{TiO})_2(\text{Si}_4\text{O}_{12})_2(\text{F}, \text{OH})\text{H}_2\text{O}$. – *Kristallografiya* 49, 1061-1065.

Dank

Herr Prof. Dr. Reinhard X. Fischer (Bremen, Deutschland) stellte freundlicherweise die Abbildungen der Abraham-Gottlob-Werner-Medaille in Gold und der Urkunde

der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft zu Verfügung, wofür ich mich sehr herzlich danken möchte. Mein bester Dank gilt Herrn Ing. Wolfgang Zirbs für die Überlassung des Fotos von Ekkehart Tillmanns vor einem Modell des Minerals Tillmannsit am Beginn dieses Nachrufs sowie für Hinweise zur Literatur und Herrn Prof. Dr. Christian L. Lengauer für Erläuterungen zur Nomenklatur der Zeolithe.

Anhang 1: Schriftenverzeichnis von Ekkehart Tillmanns, soweit bei PERTLIK & ZIRBS (2011) nicht gelistet

Eine vollständige Liste der Publikation (Originalarbeiten und Tagungsbeiträge) Ekkehart Tillmanns im Zeitraum 1965-2010 findet sich bei PERTLIK & ZIRBS (2011). An dieser Stelle werden lediglich die späteren Veröffentlichungen angeführt.

Originalarbeiten

ZUBKOVA, N.V., PUSHCHAROVSKY, D.Y., GIESTER, G., SMOLIN, A.S., TILLMANNS, E., BRANDSTÄTTER, F., HAMMER, V., PERETYAZHKO, I.S., SAPOZHNIKOV, A.N. & KASHAEV, A.A. (2002): Bismutocolumbite, $\text{Bi}(\text{Nb}_{0.79}\text{Ta}_{0.21})\text{O}_4$, stibiocolumbite, $\text{Sb}(\text{Nb}_{0.67}\text{Ta}_{0.33})\text{O}_4$, and their structural relation to the other ABO_4 minerals with stibiotantalite (SbTaO_4) structure – N. Jb. Min., Mh. 2002, 145-159.

WIERZBICKA-WIECZOREK, M., KOLITSCH, U. & TILLMANNS, E. (2010): $\text{Ba}_2\text{Gd}_2(\text{Si}_4\text{O}_{13})$: a silicate with finite Si_4O_{13} chains. – Acta Cryst. C66, i29-i32.

ERTL, A., DRAGANITS, E., GRASEMANN, B., NTAFLLOS, T., GIESTER, G. & TILLMANNS, E. (2011): Synkinematic growth of tourmaline on brittle-ductile normal faults, Despotiko island, Aegean sea, Greece. – Can. Min. 49, 105-116.

PEKOV, I.V., OLYSYCH, L.V., CHUKANOV, N.V., ZUBKOVA, N.V., PUSHCHAROVSKY, D.Y., VAN, K.V., GIESTER, G. & TILLMANNS, E. (2011): Crystal chemistry of cancrinite-group minerals with an AB-type framework: a review and new data. I. Chemical and structural variations. – Can. Min. 49, 1129-1150.

YANG, Z.M., GIESTER, G., DING, K.S. & TILLMANNS, E. (2011): Crystal structure of nanlingite - the first mineral with a $(\text{Fe}(\text{AsO}_3)_6)$ configuration. – Europ. J. Min. 23, 63-71.

GRIGOR'EVA, A.A., ZUBKOVA, N.V., PEKOV, I.V., KOLITSCH, U., PUSHCHAROVSKY, D.Y., VIGASINA, M.F., GIESTER, G., DORDEVIĆ, T., TILLMANNS, E. & CHUKANOV, N.V. (2011): Crystal chemistry of elpidite from Khan Bogdo (Mongolia) and its K- and Rb-exchanged forms. – Kristallografiya 56, 890-899.

ERTL, A., KOLITSCH, U., DYAR, M.D., HUGHES, J.M., ROSSMAN, G.R., PIECZKA, A., HENRY, D.J., PEZZOTTA, F., PROWATKE, S., LENGAUER, C.L., KÖRNER, W., BRANDSTÄTTER, F., FRANCIS, C.A., PREM, M. & TILLMANNS, E. (2012): Limitations of Fe^{2+} and Mn^{2+} site occupancy in tourmaline: Evidence from Fe^{2+} - and Mn^{2+} -rich tourmaline. – Amer. Min. 97, 1402-1416.

- ERTL, A., SCHUSTER, R., HUGHES, J.M., LUDWIG, T., MEYER, H.-P., FINGER, F., DYAR, M.D., RUSCHEL, K., ROSSMAN, G.R., KLÖTZLI, U., BRANDSTÄTTER, F., LENGAUER, C.L. & TILLMANNNS, E. (2012): Li-bearing tourmalines in Variscan granitic pegmatites from the Moldanubian nappes, Lower Austria. – *Europ. J. Min.* 24, 695-715.
- ERTL, A. & TILLMANNNS, E. (2012): The [9]-coordinated X site in the crystal structure of tourmaline-group minerals. *Z. Krist. – Cryst. Mat.* 227, 456-459.
- YANG, Z., GIESTER, G., DING K. & TILLMANNNS, E. (2012): Hezuolinite, $(\text{Sr, REE})_4\text{Zr}(\text{Ti, Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+})_2\text{Ti}_2\text{O}_8(\text{Si}_2\text{O}_7)_2$, a new mineral species of the chevkinite group from Saima alkaline complex, Liaoning Province, NE China. – *Europ. J. Min.* 24, 189-196.
- ERTL, A., GIESTER, G., SCHÜSSLER, U., BRÄTZ, H., OKRUSCH, M., TILLMANNNS, E. & BANK, H. (2013): Cu- and Mn-bearing tourmalines from Brazil and Mozambique: crystal structures, chemistry and correlations. – *Min. Petr.* 107, 265-279.
- TILLMANNNS, E. (2013): Mineralogie und Kristallographie an der Universität Wien. Zum 90. Geburtstag von Josef Zemann. – *Schriften des Vereins zur Verbr. naturwiss. Kenntnisse in Wien* 151-152, 107-120.
- TILLMANNNS, E. (2013): Dedicated to emer. o. Univ. Prof. Dr. Josef Zemann on the occasion of his 90th birthday. – *Min. Petr.* 107, 149-151.
- WIERZBICKA-WIECZOREK, M., TOBBENS, D.M., KOLITSCH, U. & TILLMANNNS, E. (2013): Simultaneous presence of $(\text{Si}_3\text{O}_{10})^{8-}$ and $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$ groups in new synthetic mixed sorosilicates: $\text{BaY}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{Si}_3\text{O}_{10})$ and isotypic compounds, studied by single-crystal X-ray diffraction, Raman spectroscopy and DFT calculations. – *J. Solid State Chem.* 207, 94-104.
- ERTL, A., VERESHCHAGIN, O.S., GIESTER, G., TILLMANNNS, E., MEYER, H.-P., LUDWIG, T., ROZHDESTVENSKAYA, I.V. & FRANK-KAMENETSKAYA, O.V. (2015): Structural and chemical investigation of a zoned synthetic Cu-rich tourmaline. – *Can. Min.* 53, 209-220.
- HAUSSÜHL, E., HAUSSÜHL, S. & TILLMANNNS, E. (2015): Elastic, thermoelastic and piezoelectric properties of 11 new bis(alkylammonium) and bis(polyalkylammonium) zirconiumbis(nitritotriacetates). – *Z. Krist. – Cryst. Mater.* 230, 657-666.
- ERTL, A., KOLITSCH, U., DYAR, M.D., MEYER, H.-P., ROSSMAN, G.R., HENRY, D.J., PREM, M., LUDWIG, T., NASDALA, L., LENGAUER, C.L., TILLMANNNS, E. & NIEDERMAYR, G. (2016): Fluor-schorl, a new member of the tourmaline supergroup, and new data on schorl from the cotype localities. – *Europ. J. Min.* 28, 163-177.
- OKRUSCH, M., Ertl, A., SCHÜSSLER, U., TILLMANNNS, E., BRÄTZ, H. & BANK, H. (2016): Major and trace element chemistry of gem-quality Cu-bearing tourmalines from Brazil, Mozambique and Nigeria. – *J. Gem.* 35, 120-139.

- TILLMANNS, E. (2017): Minerals. Their Constitution and Origin, 2nd edition. By WENK, H.-R. & BULAKH, A., book review. – *Acta Cryst.* B73, 321.
- ERTL, A., HENRY, D.J. & TILLMANNS, E. (2018): Tetrahedral substitutions in tourmaline: A review. – *Europ. J. Min.* 30, , 465-470.
- ERTL, A., TOPA, D., GIESTER, G., ROSSMAN, GR., TILLMANNS, E. & KONZETT, J. (2019) : Sr-bearing high-pressure tourmaline from the Kreuzeck Mountains, Eastern Alps, Austria. – *Europ. J. Min.* 31, 791-798.

Tagungsbeiträge

- ERTL, A. & TILLMANNS, E. (2011): Tourmaline - still a Mystery. – XVII Int. Conf. Cryst. Chem., X-Ray Diff. Spect. stud. Min., Abstracts, St. Petersburg, Russia.
- ERTL, A. & TILLMANNS, E. (2011): Das Rätsel der „ungeordneten“ Turmaline. – Joint Meeting of Germ. Cryst. Soc., Germ. Min. Soc. & Austr. Min. Soc., Salzburg, Austria, Abstracts, 33-34.
- WIERZBICKA-WIECZOREK, M., KOLITSCH, U. & TILLMANNS, E. (2011): A novel crystal structure type shown by a flux-grown tetragonal Ba-Y-silicate and its isotypic Ho-analogue. – Joint Meeting, DGK, DMG & ÖMG, Salzburg, Austria, Abstracts, 100.
- TILLMANNS, E. & ERTL, A. (2012): The [9]-coordinated X site in the crystal structure of tourmaline-group minerals. *Acta Min.-Petr.*, Abstracts 7, 42 and 137.
- ERTL, A., TILLMANNS, E., SCHUSTER, R., HUGHES, JM., MEYER, H-P., LUDWIG, T. & MALI, H. (2013): Tetrahedrally-coordinated Al in Mn-rich liddicoatite from a pegmatite-marble contact in the Austroalpine basement units. – Joint Meeting, DMG & Geol. Vereinig., Tübingen, Germany, Abstracts, 80.
- ERTL, A., TILLMANNS, E., SCHUSTER, R. & BRANDSTÄTTER, F. (2014): Al-Mg and Al-Fe disorder in metamorphic tourmaline. – 92nd Annual Meeting DMG, Jena, Abstracts, 260.
- ERTL, A. & TILLMANNS, E. (2014): Jahn-Teller effect in tourmaline. – 21st Gen. Meeting IMA, Gauteng, South Africa, Abstracts, 323.
- ERTL, A., TILLMANNS, E. & GIESTER, G. (2015): The role of Ca in Al-, Li- and ¹⁴B-bearing tourmalines. – *Z. Krist., Suppl.* 35, 128.
- ERTL, A. & TILLMANNS, E. (2016): Tetrahedrally-coordinated boron in synthetic Mg-rich UHP tourmaline. – 24th Croat.-Sloven. Cryst. Meeting, Bol, Croatia, Abstracts, 58.
- ERTL, A. & TILLMANNS, E. (2017): Tetrahedral substitutions in tourmaline and their applications in petrology. – Tourmaline 2017, Int. Symp., Czech Republic, Abstracts, 30-32.
- ERTL, A., GIESTER, G. & TILLMANNS, E. (2018): Tetrahedrally-coordinated boron in Fe-bearing dravite from a metamorphic schist from Brandrücken, Weinebene, Koralpe, Styria, Austria. – 26th Croat.-Sloven. Cryst. Meeting, Porec, Croatia, Abstracts, 58.