

Die Bestimmung einer bei der Entmischung Al_2O_3 -übersättigter *Mg-Al*-Spinelle auftretenden Zwischenstruktur

Von H. JAGODZINSKI

Mit 5 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 3. Juli 1957)

Abstract

During precipitation of *Mg-Al*-spinels supersaturated with Al_2O_3 , a new monoclinic structure is found with a chemical composition very near to pure Al_2O_3 . As many of its X-ray spots coincide with reflections of the spinel or those of the twelve possible twin-positions, the determination of its crystal-structure proved to be very difficult. The structure could be determined in terms of monoclinic deformed close-packing of oxygens with partially filled octahedral holes, applying a method specially developed for this problem. The voids of the incompletely occupied lattice complex form a complicated superstructure. This intermediate structure developed during precipitation may be regarded as the „cubic“ analogue to $\alpha-Al_2O_3$ (corundum), where the cations occupy the octahedral holes of nearly hexagonal close-packing of oxygens.

The new structure shows the typical features of one-dimensional disorder. The dimensions of the statistically occupied unit cell (space group $P2/m$) are

$$a = 9.31 \text{ \AA}, b = 5.64 \text{ \AA}, c = 12.10 \text{ \AA}, \beta = 110^\circ 46'.$$

The a - and c -axes have to be doubled if the one-dimensional disorder shall be included into consideration of the structure.

Zusammenfassung

Während der Entmischung Al_2O_3 -übersättigter *Mg-Al*-Spinelle tritt eine neue monokline Zwischenstruktur auf, deren chemische Zusammensetzung reinem Al_2O_3 sehr nahe steht. Ihre Strukturbestimmung erwies sich als sehr schwierig, weil zahlreiche Koinzidenzen ihrer Interferenzen mit den Reflexen des Spinells und der zwölf möglichen Zwillingsstellungen der Zwischenstruktur auftreten. Nach Überwindung der Schwierigkeiten wurde die Strukturbestimmung mit Hilfe eines speziell für diese Art von Strukturen entwickelten Verfahrens durchgeführt. Die Struktur kann als monoklin deformierte Sauerstoffkugelpackung mit teilweiser Besetzung der oktaedrischen Lücken angesehen werden. Die Leerstellen des unvollständig besetzten Gitterkomplexes bilden

eine recht komplizierte Überstruktur aus. Diese während der Entmischung auftretende Zwischenstruktur kann als „kubisches“ Analogon zum α - Al_2O_3 (Korund) angesehen werden, das sich bekanntlich als deformiert hexagonale Kugelpackung des Sauerstoffs mit teilweiser Besetzung der Oktaederlücken auffassen läßt.

Die Struktur trägt die typischen Kennzeichen einer eindimensionalen Fehlordnung. Die Gitterkonstanten der statistisch besetzten Zelle (Raumgruppe $P2/m$) sind

$$a = 9,31 \text{ \AA}, b = 5,64 \text{ \AA}, c = 12,10 \text{ \AA}, \beta = 110^\circ 46';$$

a - und c -Achse müssen verdoppelt werden, wenn die eindimensionale Fehlordnung mit in die Strukturbetrachtung eingeschlossen werden soll.

1. Einleitung

In einer früheren Arbeit haben SAALFELD und JAGODZINSKI¹ (im folgenden mit I bezeichnet) die Vorgänge bei der Entmischung Al_2O_3 -übersättigter Mg - Al -Spinelle beschrieben. Da erwartet werden mußte, daß der Aufbau der dabei auftretenden Zwischenstruktur einen tieferen Einblick in den komplexen Entmischungsablauf gestatten könnte, wurde die recht schwierige Strukturbestimmung durchgeführt. Die fragliche Zwischenstruktur tritt bei Temperungen oberhalb $900^\circ C$ auf und ist nach den in I mitgeteilten Daten als metastabiler Vorläufer zum eigentlich stabilen Gleichgewicht zwischen Spinellgitter (mit einem ungefähren molekularen Verhältnis MgO zu Al_2O_3 wie 1 : 1) und α - Al_2O_3 anzusehen. Die zeitliche Beständigkeit ist bei etwa $900^\circ C$ praktisch unendlich groß, bei $1400^\circ C$ aber nur wenige Minuten andauernd. Es liegen also die typischen Kennzeichen einer metastabilen Zwischenphase vor. Merkwürdigerweise ist das Auftreten der Zwischenstruktur, die Al_2O_3 mit sehr wenig MgO enthält, an einen Mindestüberschuß von α - Al_2O_3 gebunden. Unterhalb von einem molekularen Mischungsverhältnis $MgO : Al_2O_3 = 1 : 2,5$ wird sie nämlich nicht mehr beobachtet. Die Entmischung erfolgt in diesen Fällen bei erhöhten Temperaturen direkt in $MgAl_2O_4$ und α - Al_2O_3 .

Bei höheren Al_2O_3 -Gehalten tritt in dem von uns untersuchten Temperaturbereich von 900 – $1300^\circ C$ immer die Zwischenstruktur als metastabiler Vorläufer auf. Ihre chemische Zusammensetzung ist vorerst prinzipiell nicht zu ermitteln; trotz sehr feiner Zerpulverungen mit anschließender Zentrifugierung oder Sedimentierung gelang uns keine Trennung von der Spinellrestsubstanz, sondern bestenfalls eine geringe Anreicherung. Da selbst bei einem Mischungsverhältnis

¹ H. SAALFELD und H. JAGODZINSKI, Die Entmischung Al_2O_3 -übersättigter Spinelle. Z. Kristallogr. **109** (1957) 87–109.

$MgO : Al_2O_3 = 1 : 7$ sicher noch Spinellrestsubstanz bei reichlicher Ausbildung der Zwischenstruktur vorhanden ist, muß ihre chemische Zusammensetzung Al_2O_3 sehr nahe kommen. Als Arbeitshypothese, die wir weiter unten aus Elektroneutralitätsgründen einführen werden, nehmen wir $MgAl_{26}O_{40}$, d. h. ein molekulares Mischungsverhältnis $MgO : Al_2O_3$ von 1 : 13 an.

Die Zwischenstruktur wurde bereits von RINNE² beobachtet, jedoch trifft seine Deutung als disperses $\gamma-Al_2O_3$ nicht zu. Die Verwachsungsebene (113) des Spinells wurde aber richtig angegeben. Bei seinen Korrosionshärtemessungen mit dem Sandstrahlgebläse fand EPPLER³, daß bei Temperungen um 1000 °C eine maximale Härte der Spinelle beobachtet wird. Diese Untersuchung wird im wesentlichen durch die neueren Messungen von MANGIN und FORESTIER⁴ bestätigt. Es ist durch die in I mitgeteilten Ergebnisse als gesichert anzusehen, daß diese maximale Härte durch die Ausbildung der Zwischenstruktur bedingt ist. Das ist deswegen merkwürdig, weil bei der Entmischung *Cu*-übersättigter *Al-Cu*-Legierungen zwar ein analoger Entmischungsablauf, aber ein ganz anderes Verhalten der Härte beobachtet wird.

Aus allen diesen Erwägungen schien es wichtig, die genauen Strukturverhältnisse während der Entmischung eingehend zu untersuchen.

2. Auswertung der Röntgenaufnahmen

Die Gitterkonstanten der monoklinen Zwischenstruktur sind:

$$a = 9,31 \text{ \AA}, \quad b = 5,64 \text{ \AA}, \quad c = 12,10 \text{ \AA}, \quad \beta = 110^\circ 46'.$$

Wenn man die Struktur nicht als pseudomonoklin ansieht, kommen die Raumgruppen $P2/m$, $P2$ und Pm in Frage. Dabei ist die Existenz einer eindimensionalen Fehlordnung in der reziproken c^* -Richtung vernachlässigt. Die oben genannten Gitterkonstanten beziehen sich also lediglich auf die im statistischen Sinne besetzte Zelle (vgl. F. HALLA, H. JAGODZINSKI, W. R. RUSTON⁵). Die Einbeziehung der

² F. RINNE, Morphologische und physikalisch-chemische Untersuchungen an synthetischen Spinellen als Beispiel unstöchiometrisch zusammengesetzter Stoffe. N. Jahrb. Min (A) Beil.-Bd. 58 (1928) 43–108.

³ W. F. EPPLER, Über das Härten synthetischer Spinelle. Z. angew. Mineral. 4 (1943) 345–362.

⁴ A. MANGIN et H. FORESTIER, Sur le durcissement par revenu d'une solution solide, sursaturée, trempée, d'alumine dans le spinelle de magnésium. C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. (Paris) 242 (1956) 1893–1895.

⁵ F. HALLA, H. JAGODZINSKI and W. R. RUSTON, One-dimensional disorder in dodecahydrotriphenylene, $C_{18}H_{24}$. Acta Crystallogr. 6 (1953) 478–486.

eindimensionalen Fehlordnung in die Strukturdiskussion wird weiter unten durchgeführt werden.

Die Beziehungen zwischen Spinell- und Zwischenstruktur-Gitterkonstanten sind gemäß I durch folgende Gleichungen gegeben:

$$\begin{aligned} a_1 &= \frac{3+2\Delta}{4(1+\Delta)} (a_{1s} + a_{2s} + \frac{3}{3+2\Delta} a_{3s}) \\ a_2 &= \frac{1}{2} (-a_{1s} + a_{2s}) \\ a_3 &= \frac{1+4\Delta}{4(1+\Delta)} (a_{1s} + a_{2s} - \frac{6}{1+4\Delta} a_{3s}), \end{aligned} \quad (1)$$

mit a_i = Basisvektoren der Zwischenstruktur,
 a_{is} = Basisvektoren des Spinells
 und $\Delta = 0,018$.

Die durch die Gleichungen (1) festgelegte Matrix A gibt auch das Transformationsverhalten der Flächenindizes von kubischen auf monokline Achsen an. Selbstverständlich sind die auf das kubische Koordinatensystem bezogenen Flächenindizes im allgemeinen irrational. Die Matrix A und ihre Reziproke A^{-1} sind für das Ausschuchen der Koinzidenzmöglichkeiten aller auftretenden Reflexe von großer Wichtigkeit; A^{-1} sei deswegen hier mit aufgeführt:

$$A^{-1} = \begin{pmatrix} 3/5 & -1 & 1/5 \\ 3/5 & +1 & 1/5 \\ 1 + \frac{4\Delta}{5} & 0 & \frac{3+2\Delta}{5} \end{pmatrix} \quad (2)$$

Die Bestimmung der überhaupt möglichen Koinzidenzen mit den Reflexen des Spinellgitters einerseits und den 12 verschiedenen möglichen Zwillingslagen andererseits war neben der exakten Indizierung der Beugungsbilder eine der umfangreichsten Arbeiten, weil die kubische Symmetrie des Spinells natürlich zu der in (1) angegebenen noch 23 weitere Aufstellungen erzeugt. Allerdings sind die je 12 zueinander zentrosymmetrischen hier als gleichwertig anzusehen. Die Gleichungen (1) wurden aus Einkristallaufnahmen bestimmt, deren Genauigkeit für die Winkelmessung bekanntlich nicht sehr hoch ist. Auch die genauere Festlegung der Gitterkonstanten mit Hilfe der in I, Tab. 1, beschriebenen Pulveraufnahmen nach dem GUINIER-Verfahren verfeinert nur die Gitterkonstanten selbst, aber nicht ihre Beziehungen zum Spinellwirtgitter. Aus diesen Gründen müssen vielmehr auch die innerhalb der Meßgenauigkeit der Einkristallaufnahmen liegenden „Pseudokoinzidenzen“ ermittelt werden.

Tabelle 1. *Berechnete und geschätzte Intensitäten der diffusen Reflexe (50l) und (70l) (Bezogen auf die große Zelle)*

Indizes	berechnet	geschätzt	Indizes	berechnet	geschätzt
(5.1. $\overline{10}$)	0,1	—	(7.1. $\overline{10}$)	16,4	<i>s</i>
(51 $\overline{8}$)	2,9	<i>s</i>	(71 $\overline{8}$)	0,0	—
(51 $\overline{6}$)	14,5	<i>m-st</i>	(71 $\overline{6}$)	0,0	—
(51 $\overline{4}$)	23,3	<i>st</i>	(71 $\overline{4}$)	0,2	<i>s</i>
(51 $\overline{2}$)	0,4	<i>s</i>	(71 $\overline{2}$)	14,3	<i>m</i>
(510)	3,3	<i>ss</i>	(710)	22,1	<i>st</i>
(512)	1,4	<i>m</i>	(712)	0,5	<i>ss</i>
(514)	17,0	<i>st</i>	(714)	0,1	—
(516)	18,9	<i>m</i>	(716)	1,0	<i>ss</i>
(518)	1,3	<i>s</i>	(718)	13,1	<i>s</i>
(5.1.10)	0,3	—	(7.1.10)	14,5	<i>s</i>

Relativ einfach ist aber die Frage zu beantworten, welche Reflexe der Zwischenstruktur mit einer Spinellinterferenz koinzidieren. Dieses Problem löst man unmittelbar mit Hilfe der Matrix A^{-1} (2), die unsere monoklinen Flächenindizes auf die kubischen Achsen des Spinellgitters transformiert. Kommen bei der Lösung fast-ganzzahlige Indizes heraus, so liegt eine echte oder eine Pseudokoinzidenz vor. Die Durchführung der Aufgabe führt generell auf folgende Bedingungsgleichung für Pseudokoinzidenzen der Zwischenstruktur- und Spinellreflexe:

$$3h_m + l_m = 0 \pmod{5}, h_m, l_m = \text{monokline Indizes.} \quad (3)$$

Für echte Koinzidenzen gilt dagegen die in (3) enthaltene Beziehung

$$2h_m - l_m = 0, \text{ bzw. } l_m = 2h_m. \quad (4)$$

Für die genaue Messung der Intensitäten ist auch die umgekehrte Frage wichtig: Gibt es Spinellreflexe, die mit keinem der möglichen Zwischenstrukturreflexe koinzidieren? Dieses Problem wird in analoger Weise mit Hilfe der Gleichungen (1) gelöst. Für die Indizes des jeweils gewählten Spinellreflexes müssen aber alle Vertauschungsmöglichkeiten und Vorzeichenwechsel der Klasse $m3m(O_h)$ in die Gleichungen (1) eingesetzt werden. Unter Berücksichtigung der zusätzlichen scharfen Reflexe auf den diffusen Gitterstäben ($h_m, l_m =$ halbzahlige) kommt man zu dem Schluß, daß jeder der beobachteten Spinellreflexe mit einem Reflex der Zwischenstruktur fast exakt koinzidiert, obwohl „mathematische“ Koinzidenzen nur für die Interferenzen ($h_s h_s h_s$) ($h_s, k_s, l_s =$ Spinellindizes) vorliegen. Selbst auf den

Pulveraufnahmen nach dem sehr genauen GUINIER-Verfahren sind diese Pseudokoinzidenzen nicht zu trennen, zumal die Spinellinterferenzen immer etwas unscharf sind.

Umständlicher ist die Frage zu beantworten, welche zusätzlichen Koinzidenzen durch die 12 Zwillingsstellungen (mit röntgenographisch verschiedenen Reflexlagen) hervorgerufen werden. Hierzu transformiert man die monoklinen Indizes mit Hilfe von (2) auf die kubischen Achsen. Auf die so erhaltenen, im allgemeinen Falle irrationalen Indizes wendet man alle Vertauschungen und Vorzeichenwechsel von $m3m$ an; man erhält dabei insgesamt nur 22 für uns wesensverschiedene Lösungen. (Die identische und die jeweiligen zentrosymmetrischen Lösungen sind uninteressant.) Jede der 22 Lösungen wird nun in (1) eingesetzt; kommt dabei eine (fast) ganzzahlige Lösung heraus, so liegt eine (Pseudo-)Koinzidenz vor. In der 0-ten reziproken Netzebene $[110]$ des Spinells, in der für zwei Orientierungen der Zwischenstruktur die Reflexe $(h_m 0 l_m)$ auftreten, wurden insgesamt über 200 ungleichwertige Reflexe für eine einzige Orientierung beobachtet. Da alle auf mögliche Koinzidenzen mit Zwillingsreflexen untersucht werden müssen, erkennt man daraus annähernd, welche Schwierigkeiten allein für die Auswertung der Röntgenaufnahmen überwunden werden müssen.

Um gute Auflösungen zu erzielen, haben wir nur sehr kleine Kristalle untersucht. Glücklicherweise fanden wir auch einen Kristall, bei dem 4 Orientierungen der Zwischenstruktur dominierten, so daß die Drehung um eine der Richtungen $[110]$ des Spinells eine Aufnahme mit deutlichem Schichtliniencharakter lieferte. Diese Aufnahme (vgl. Abb. 7 in I), die wir anschließend mit einem Gerät nach McLACHLAN⁶ entzerrten, diente uns als Basis für die Intensitätsschätzung und die Ausschaltung der Koinzidenzen; natürlich wurden auch Dreh- und Schwenkaufnahmen desselben Kristalls mit zur Auswertung herangezogen. Auf diese Weise wurden die Intensitäten $(h_m 0 l_m)$ gemessen. Trotz dieser Genauigkeit in der Auswertung blieben noch etwa 30 koinzidierende Reflexe übrig, für die keine Intensitätsschätzung durchgeführt werden konnte. Darunter befanden sich unter anderen die gemäß (4) exakt koinzidierenden Reflexe $(h_m 0 \bar{2}h_m)$. Einige der noch übrig bleibenden Koinzidenzen konnten mit Hilfe von Pulveraufnahmen ausgeschaltet werden, da hier die Glanzwinkelmessung um

⁶ D. McLACHLAN JR. and R. H. WOOLLEY, The mechanical transformation of WEISSENBERG pictures to undistorted theta lattices. Rev. Sci. Instr. **24** (1953) 872.

etwa eine Größenordnung genauer ist als für Einkristallverfahren. Auch die aus den WEISSENBERG-Aufnahmen (0-ter und höherer Schichtlinien) ermittelten vorläufigen Intensitäten wurden selbstverständlich dazu herangezogen. Das war nötig, weil bei Pulveraufnahmen zwar eine Reihe von Koinzidenzen ausgeschaltet wird, aber auch neue Koinzidenzen hineinkommen. Trotzdem blieben noch ca. 15 unsichere Reflexe übrig. Es gibt grundsätzlich kein sicheres Verfahren, diese Intensitäten zu messen. Selbst eine Auswertung nach der Art einer quantitativen Röntgenanalyse muß scheitern, wenn der Chemismus unbekannt ist, und wenn außerdem kein Spinellreflex ohne Koinzidenz mit der Zwischenstruktur gefunden wird. Da sich aber unter diesen restlichen Koinzidenzen alle wichtigen Reflexe befinden, mußte ein Ausweg gesucht werden, der wenigstens eine ungefähre Abschätzung gestattet. Zunächst wurde daher der Gehalt an Spinellsubstanz auf folgende Weise annähernd bestimmt. Die Einkristalle mit dem höchsten Überschuß ($MgO : Al_2O_3 = 1 : 7$) haben sicher noch Spinellrestsubstanz, auch wenn die Ausbildung der Zwischenstruktur vollständig ist. Da aber bei Beibehaltung der dichtesten Sauerstoffpackung 40 O^{-2} -Ionen in die Zelle passen, kommen nur die Zusammensetzungen $Mg_4Al_{24}O_{40}$ ($MgO : Al_2O_3 = 1 : 6$) oder $MgAl_{26}O_{40}$ ($MgO : Al_2O_3 = 1 : 13$) in Frage, wenn man nur eine streng geordnete Struktur zugrunde legen will. Dafür sprechen zunächst die Überstrukturerscheinungen. Es würde jedoch für die folgenden Betrachtungen nicht allzuviel ausmachen, wenn die Zwischenstruktur eine noch Al_2O_3 -reichere chemische Zusammensetzung hätte. Nach der in I mitgeteilten Beziehung zwischen der Gitterkonstanten des Spinells und dem molaren Mischungsverhältnis läßt sich aus der Gitterkonstantenmessung die Zusammensetzung $MgO : Al_2O_3$ ermitteln; Arbeitshypothese ist dabei, daß der Strukturzustand des Spinells dem Zustand ohne Einlagerung der Zwischenstruktur entspricht. Diese Gitterkonstante beträgt (bei allen Mischungsverhältnissen) etwa 7,98 Å und führt auf ein ungefähres Mischungsverhältnis von 1 : 2,5 (vgl. Abb. 1 in I). Legt man diesen Wert für den Spinellanteil des Strukturgemisches zugrunde, so lassen sich die Mengenanteile der beiden Komponenten berechnen; denn es besteht die Beziehung⁷

$$2,5 x + 13 (1 - x) = a$$

$$x = \frac{13 - a}{10,5} \quad (5)$$

⁷ Eine ausführlichere Darstellung der folgenden Überlegungen erfolgt in allgemeiner Form demnächst.

mit $x =$ Molenbruch des Spinells $1:2,5$ und $1-x =$ Molenbruch der Zwischenphase; a gibt das molekulare Verhältnis $MgO:Al_2O_3 = 1:a$ der untersuchten Proben wieder.

Messen wir in einer DEBYE-SCHERRER-Aufnahme das Intensitätsverhältnis zwischen einer nicht koinzidierenden Linie der Zwischenstruktur I_z' und einer koinzidierenden Linie $I_k = I_s + I_z$ ($I_s =$ Intensitätsanteil des Spinells, $I_z =$ Intensitätsanteil der Zwischenstruktur), so gilt bei gleichen Absorptionskoeffizienten für die beiden Komponenten

$$\frac{I_k}{I_z'} = \frac{I_z - I_s}{I_z'} + \frac{1}{c} \frac{I_s}{I_z'} \quad (6)$$

mit $c = \frac{(1-x)M_{13}}{M_a}$, M_{13} , $M_a =$ Molekulargewicht der Zwischenstruktur bzw. des Spinells $1:a$.

Gl. (6) entnimmt man, daß sich das Verhältnis I_s/I_z ohne weiteres aus mindestens zwei Messungen mit verschiedenen Gewichtsanteilen berechnen läßt. Am günstigsten kann man diese Aufgabe für den Spinellreflex (222) durchführen, da er eine einigermaßen vergleichbare Intensität mit den Reflexen der Zwischenstruktur besitzt. Für diese Messung haben wir absichtlich nicht Material mit hohem Mischungsverhältnis $MgO:Al_2O_3$ verwendet, da es zu Inhomogenitäten neigt (vgl. I). Für das Verhältnis I_s/I_z erhielten wir für den Reflex (222) des Spinells ungefähr den Wert 0,8. Die Intensitätsanteile der Zwischenstruktur zu den Linien, die mit den Spinellinterferenzen koinzidieren, haben wir nun durch Abziehen der anteiligen Spinellintensität ermittelt. Es ist klar, daß bei diesem Verfahren besonders dann relativ starke Fehler auftreten müssen, wenn der Anteil des Spinells zum Koinzidenzreflex dominiert; leider war das bei der Mehrzahl der Reflexe der Fall. Berücksichtigt man weiterhin die in das Verfahren hineingesteckten Hypothesen, so muß man damit rechnen, daß die so ermittelten Intensitäten beträchtliche Fehler haben. Abgesehen davon, blieben eine Reihe von Koinzidenzen mit den Zwillinglagen unkorrigierbar.

Die Intensitätsmessung der Reflexe erfolgte mit halbstufig gezeichnetem Schwärzungsfilm; die Eichung wurde mit streng monochromatischer Strahlung durch Änderung der Belichtungszeit vorgenommen. Eine saubere Photometrierung wäre bei einer großen Zahl von Reflexen, wegen der dicht benachbarten störenden Reflexe, kaum möglich gewesen. Selbstverständlich wurden die so gewonnenen Intensitätswerte durch Polarisations- und LORENTZ-Faktor dividiert.

3. PATTERSON- und FOURIER-Synthese längs [010]

Alle Vorzeichenbestimmungsmethoden haben zur Voraussetzung, daß die Intensitäten der stärksten Reflexe einigermaßen genau bekannt sein müssen. Wie in Abschnitt 2 aber bereits erwähnt wurde, sind gerade die intensivsten Reflexe der Zwischenstruktur mit relativ großen Meßfehlern behaftet. Aus diesem Grunde scheidet eine Strukturbestimmung nach den üblichen Verfahren von vornherein aus. Es wurde daher der folgende spezielle Weg für die Strukturbestimmung gewählt:

Mit den auf die oben beschriebene Weise ermittelten Intensitäten wurde zunächst die PATTERSON-Synthese durchgeführt; die Berechnung erfolgte mit Hilfe eines FOURIER-Synthetisators nach HOPPE-PANNKE⁸. Abb. 1 zeigt die Projektion mit Höhenschichtlinien in willkürlichem Maßstab.

Entfaltungsversuche der in Abb. 1 wiedergegebenen Projektion führten nur dann zu einem einigermaßen plausiblen Modell, wenn man vornehmlich die oktaedrischen Lücken einer monoklin deformierten Sauerstoff-Kugelpackung besetzt. Da die Zahl der zur Verfügung stehenden Kationen bei weitem nicht ausreicht, um alle oktaedrischen Lücken aufzufüllen, müßte dann eine geeignete Überstruktur der Lücken gefunden werden.

Wenn unsere Grundannahme richtig ist, so ist die Struktur von einem steinsalzähnlichen $Al-O$ -Gitter her zu beschreiben, dessen Elektronendichtefunktion mit $f(AIO)$ bezeichnet sei. Die auf die monokline Zelle der Zwischenstruktur bezogene PATTERSON-Projektion dieser hypothetischen Struktur ist schematisch in Abb. 2 wiedergegeben. Bezeichnen wir mit f_{Al} die Elektronendichtefunktion des Aluminiumions Al^{3+} , mit f_O diejenige des O^{2-} , so repräsentiert in Abb. 2 jeder geschlossene Kreis $40 \widetilde{f_{Al}^2} + 40 \widetilde{f_O^2}$ ($\sim^2 =$ Faltungsquadrat), jeder offene Kreis aber $\widetilde{f_{Al}f_O}$. (Es sind 40 O^{2-} und 40 Al^{3+} in der hypothetischen Struktur vorhanden.) Nimmt man aus dieser Struktur eine bestimmte Anzahl von Al -Ionen mit einer vorgegebenen Anordnung heraus (ihre Elektronendichte sei $f(L)$), so erhält man für zentrosymmetrische $f(L)$ die PATTERSON-Projektion dieser neuen Anordnung in der Form

$$[\widetilde{f(AIO) - f(L)}]^2 = \widetilde{f(AIO)^2} - 2\widetilde{f(AIO)f(L)} + \widetilde{f(L)^2}. \quad (7)$$

⁸ W. HOPPE und K. PANNKE, Eine mechanische Analogierechenmaschine für die ein- und mehrdimensionale FOURIER-Synthese und -Analyse. Z. Kristallogr. **107** (1956) 451–463.

In Gl. (7) stellt das erste Glied auf der rechten Seite die PATTERSON-Projektion des steinsalzähnlichen Gitters dar, das dritte Glied ist gleichbedeutend mit der PATTERSON-Projektion der Anordnung der herausgenommenen Al -Ionen. Das zweite Glied kann man mit Hilfe der folgenden Überlegung übersehen: Die Faltung der Elektronendichtefunktion eines Al -Ions in einer Oktaederlücke mit $f(Al-O)$ ergibt ein zu Abb. 2 ganz analoges Bild von zwei Arten von Maxima. Das eine entspricht $\widetilde{f_{Al}}^2$, das zweite $\widetilde{f_{Al}f_O}$. Sind in der Struktur also n Lücken vorhanden, so ist gemäß Gl. (7) ihre PATTERSON-Projektion aus zwei Anteilen zusammensetzen.

1. Der erste Anteil entspricht der Projektion der Abb. 2, wobei jedem geschlossenen Kreis $(40-2n)\widetilde{f_{Al}}^2 + 40\widetilde{f_O}^2$ und jedem offenen Kreis $(80-2n)\widetilde{f_{Al}f_O}$ entsprechen [1. und 2. Glied in Gl. (7)].

2. Der zweite Anteil besteht aus der PATTERSON-Projektion der nicht mit Al -besetzten Oktaederlücken [3. Glied in Gl. (7)].

Der zweite Anteil liefert aber nur Maxima an den Stellen der geschlossenen Kreise der Abb. 2. Der Vergleich dieser Forderung stimmt ungefähr mit dem Projektionsbild der Abb. 1 überein, denn die Höhen der den offenen Kreisen in Abb. 2 entsprechenden Maxima sind in Abb. 1 fast alle gleich. Erscheinen sie gelegentlich kleiner, so sind sie auch etwas mehr verschmiert; das kann man mit der Verzerrung gegenüber dem idealisierten Modell deuten. Die Zahl n muß dabei mit 13 angegeben werden, da wir den Chemismus $Al_{26}MgO_{40}$ annehmen und da insgesamt 27 der 40 Kationenplätze zu besetzen sind; Mg und Al dürfen wegen der gleichen Elektronenzahl ihrer Ionen annähernd gleichgesetzt werden. Die Höhen der Maxima kann man nun durch einige Faltungsüberlegungen der Atomform-Funktionen abschätzen. Aus anderen, hier im Institut durchgeführten FOURIER-Projektionen mit recht genauen Intensitätsmessungen ist bekannt, daß die Höhen der Maxima von f_{Al} und f_O sich etwa wie 2 : 1 verhalten. Nimmt man weiterhin an, daß sich die beiden Elektronendichte-Funktionen annähernd durch GAUSS-Funktionen beschreiben lassen $e^{-\alpha^2(x^2+y^2)}$, so lauten die beiden normierten Funktionen (sie müssen den gleichen Integralwert besitzen, weil Al^{3+} und O^{2-} je 10 Elektronen haben)

$$f_{Al} = \frac{\alpha_1^2}{\pi} e^{-\alpha_1^2(x^2+y^2)}, \quad f_O = \frac{\alpha_1^2}{2\pi} e^{-\frac{1}{2}\alpha_1^2(x^2+y^2)}.$$

Die gefalteten Funktionen lassen sich nun aus den obigen Gleichungen berechnen:

Es ist:

$$\begin{aligned} \widetilde{f}_{Al}^2 &= \frac{\alpha_1^2}{2\pi} e^{-1/2 \alpha_1^2 (x^2 + y^2)}, & \widehat{f}_{Al} f_O &= \frac{\alpha_1^2}{3\pi} e^{-1/3 \alpha_1^2 (x^2 + y^2)}, \\ \widetilde{f}_O^2 &= \frac{\alpha_1^2}{4\pi} e^{-1/4 \alpha_1^2 (x^2 + y^2)}. \end{aligned} \quad (8)$$

Die Maxima verhalten sich also wie 1 : 0,67 : 0,5. Mit diesen Werten lassen sich die Anteile der einzelnen Faltungen zu unserer theoretischen Struktur ohne weiteres ermitteln. Wenn unsere Vorstellung richtig ist, dann müssen die Maxima *a* (geschlossene Kreise in Abb. 2) aus wenigstens $14 \widetilde{f}_{Al}^2 + 40 \widetilde{f}_O^2$ bestehen, d. h. sie müssen eine relative Höhe von mindestens 34 ($14 + 20$) haben. Die Maxima *b* (offene Kreise in Abb. 2) bestehen aber auf alle Fälle aus $54 \widehat{f}_{Al} f_O$; das entspricht einer relativen Höhe von etwa 36. Die Maxima *a* erhöhen sich aber noch um den Beitrag des 3. Gliedes der Gl. (7), welcher natürlich für alle Maxima verschieden groß ist. Leider sind nun die Maxima der PATTERSON-Projektion mit den besprochenen Höhen nicht direkt vergleichbar, weil die gefalteten Elektronendichtefunktionen immer „breiter“ sind als die erzeugenden Funktionen. Sie verursachen also für jedes Maximum einen Untergrund, den man abziehen müßte; dazu kommt noch der „Untergrund“-Fehler durch die sicher fehlerhafte Eingabe des Gliedes $|F(000)|^2$. Da aber in unserer Strukturvorstellung die Maxima *b* gleich hoch sein müssen, kann man diese Höhe abzüglich des Untergrundes als Eichwert ansehen. In der Tat schwanken die Maxima *b* in Abb. 1 nur wenig um den Wert 14,0. Dieser Höhe — abzüglich eines noch unbekanntes Wertes — sollte also unsere normierte Höhe 36 entsprechen. Andererseits besteht die Funktion $f(L)$ in Gl. (7) aus etwa 13 f_{Al} ; $f(\widetilde{L})^2$ enthält also insgesamt 169 Faltungsquadrate \widetilde{f}_{Al}^2 (hier ist $f_{Mg} = f_{Al}$ gesetzt). Aus diesen Überlegungen gewinnt man den ungefähren Anschluß an das PATTERSON-Diagramm, wenn man die Arbeitshypothese einführt, daß die besprochene Untergrundkorrektur für jedes Maximum etwa gleich ist. Abb. 3a gibt die auf diese Weise gewonnene Verteilung der 169 \widetilde{f}_{Al}^2 im PATTERSON-Diagramm wieder, die nun noch entfaltet werden müssen, um einen näherungsweise richtigen Strukturvorschlag zu geben. Es lassen sich eine ganze Reihe von Strukturvorschlägen für die Lückenverteilung im steinsalzähnlichen Gitter finden, welche innerhalb der möglichen Fehler ein der Abb. 3a entsprechendes PATTERSON-Diagramm liefern. Abb. 3b, d zeigen zwei herausgegriffene ähnliche Strukturvorschläge,

Abb. 3 c, e geben die PATTERSON-Projektionen dieser beiden Strukturvorschläge wieder. Da wir mit zentrosymmetrischen Anordnungen eine recht gute Übereinstimmung gefunden haben, können wir die Frage der Zentrosymmetrie in dieser Projektion im positiven Sinne entscheiden.

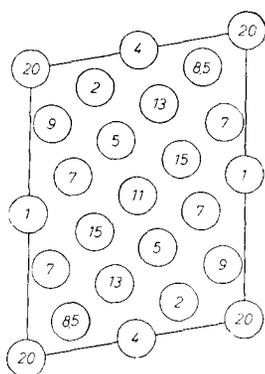


Abb. 3a

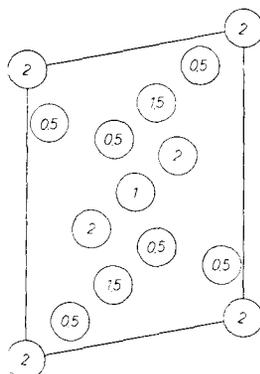


Abb. 3b

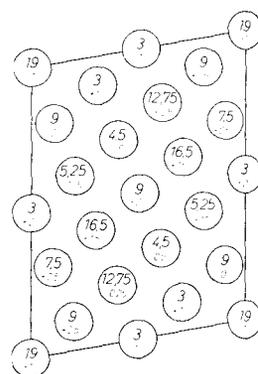


Abb. 3c

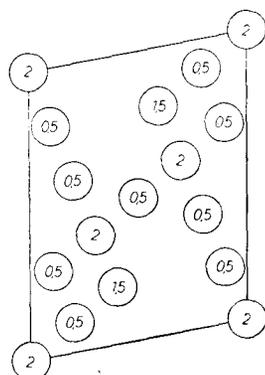


Abb. 3d

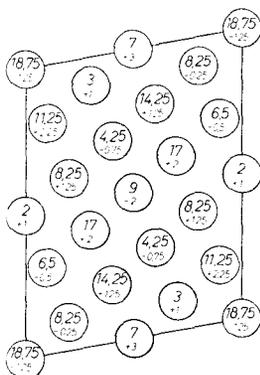


Abb. 3e

Abb. 3. Auswertung der PATTERSON-Projektion

- a) Umrechnung der Abb. 1 auf Höheneinheiten (vgl. den Text)
- b) Modell 1 für die Lückenverteilung
- c) PATTERSON-Projektion des Modells 1
- d) Modell 2 für die Lückenverteilung
- e) PATTERSON-Projektion des Modells 2

Mit den Modellvorschlägen für die Lückenverteilung der Abb. 3b wurde nun die Vorzeichenberechnung durchgeführt, und die erste FOURIER-Analyse berechnet. Aus dieser Analyse wurden dann die richtigen Atomkoordinaten aufgesucht, die Vorzeichen erneut berechnet und die Verfeinerung durchgeführt. Dieses Verfahren wurde insgesamt viermal angewendet; auf diese Weise erhielten wir das Projektionsbild der Abb. 4a, das die Atomlagen der Sauerstoffionen und der Kationen gut erkennen läßt. Die Intensitäten wurden mit einem künstlichen Temperaturfaktor „gedämpft“, da aus technischen Gründen nur mit

Cu - K_α -Strahlung erfaßbare Reflexe verwendet werden konnten. Aus diesem Grunde und wegen der Gitterspannungen während der Ausbildung der Zwischenstruktur entspricht das relative Höhenverhältnis von f_{Al} zu f_O nicht mehr dem oben erwähnten Wert 2 : 1. Die Höhe 8 dürfte ungefähr einer doppelten Al -Besetzung entsprechen; eine Viertelbesetzung müßte demnach die Höhe 2 besitzen. Aus der in Abb. 4a wiedergegebenen FOURIER-Projektion ist nicht überall mit Sicherheit zu entnehmen, welche Kationendichten wirklich vorliegen. Wir wollen daher diese Frage auf die weiter unten erfolgende Strukturdiskussion verschieben und wollen zunächst die beobachtete eindimensionale Fehlordnung diskutieren, da diese in mancher Beziehung Auskunft über die möglichen Kationenbesetzungen geben kann.

4. Die eindimensionale Fehlordnung

WEISSENBERG-Aufnahmen um $[010]$ zeigen in den ungeraden Schichtlinien (ungerades k) diffuse „Gitterstäbe“ für die Interferenzen $h =$ halbzahlig. Die „Gitterstäbe“ verlaufen parallel zur reziproken c^* -Achse. Das beweist die Existenz einer eindimensionalen Lagenfehlordnung⁹, d. h. geordnete Schichtpakete der gleichen Art mit strenger Translation in der a - und b -Richtung des monoklinen Kristalls können mehrere mögliche Lagen zueinander besetzen. Dadurch wird die Periode in der reziproken c^* -Richtung gestört (vgl. die WEISSENBERG-Aufnahme der Abb. 7 in I). Will man alle diffusen Reflexe mit in die Strukturbeschreibung einschließen, so muß man neue Gitterkonstanten a' , b' , c' einführen, mit $a' = 2a$, $b' = b$, $c' = 2c$, $\beta' = \beta$; $h' = 2h$, $k' = k$, $l' = 2l$. In dieser neuen Beschreibung des Kristalls gelten also die Auslöschungsregeln: $(h'k'l')$ ausgelöscht für $k' =$ gerade und $h', l' =$ ungerade, $(h'k'l')$ ausgelöscht für $k' =$ ungerade, $h' =$ gerade, $l' =$ ungerade. Auf den diffusen reziproken Gittergraden gibt es keine zusätzlichen Auslöschungsregeln. Im Gegenteil, es werden scharfe Reflexe für $l' =$ ungerade beobachtet. Dieser experimentelle Befund läßt sich wohl nur mit Hilfe einer überlagerten Fernordnung deuten, denn die intensiven diffusen Reflexe treten für $l' =$ gerade auf.

In der Aufstellung der monoklinen Struktur¹⁰ sind die entsprechenden Schichtpakete des Spinells flächenzentriert (vgl. Abb. 4b). Die

⁹ H. JAGODZINSKI, Eindimensionale Fehlordnung und ihr Einfluß auf die Röntgeninterferenzen. I. Berechnung des Fehlordnungsgrades aus den Röntgenintensitäten. Acta Crystallogr. 2 (1948) 201–207.

¹⁰ Bezogen auf die große Zelle! Die kleinere Zelle erhält man erst durch die Projektion auf die a, c -Ebene.

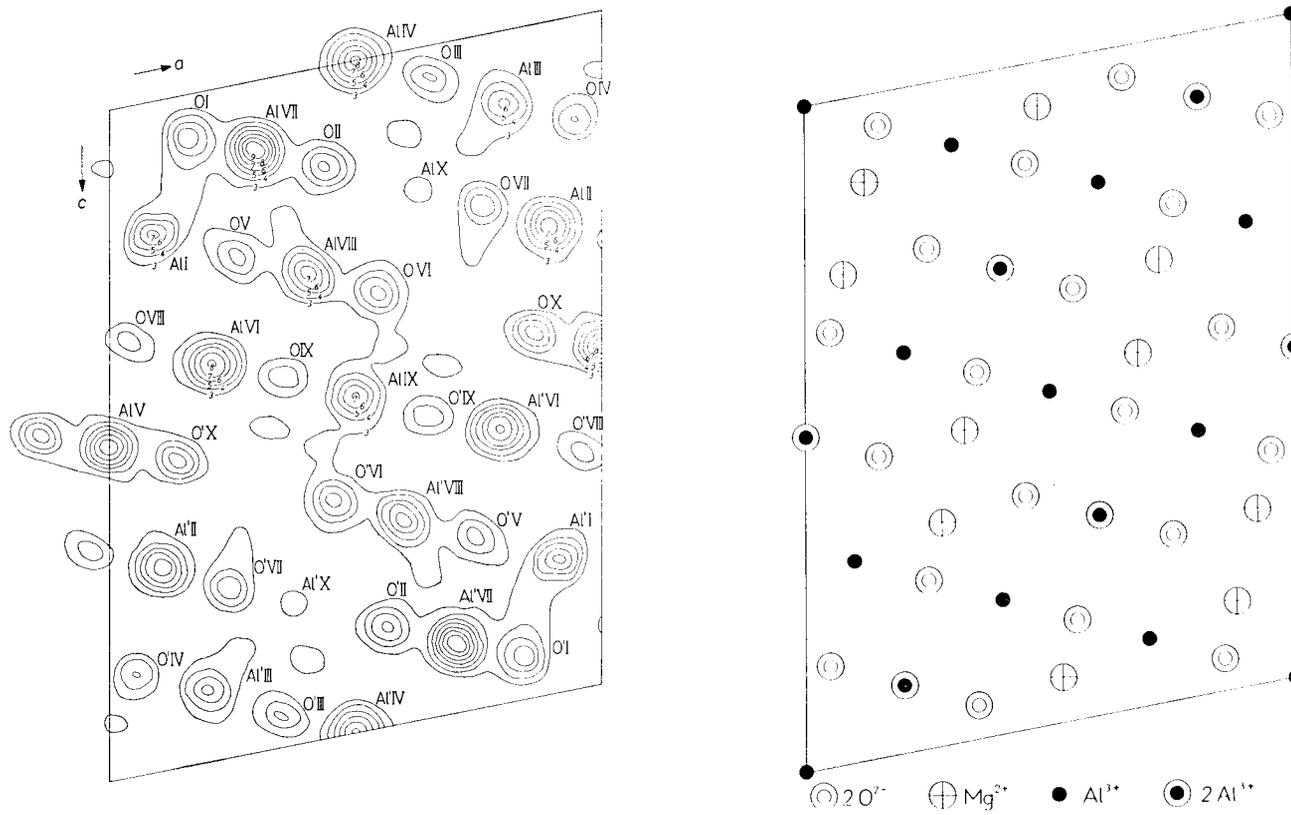


Abb. 4. a) FOURIER-Projektion der Zwischenstruktur längs $[010]$ oder $[110]_s$. b) Projektion des Spinells längs $[110]$

Aufeinanderfolge im Spinellgitter entspricht einer Folge $ABAB$, wobei die Lage B um $\frac{1}{2}$, 0 (oder $0, \frac{1}{2}$) gegenüber A verschoben ist. Die Spinellstruktur ist also in dieser Aufstellung allseitig flächenzentriert; Reflexe mit gemischten Indizes dürfen daher nicht auftreten. Auf den diffusen Gitterstäben mit $h', k' = \text{ungerade}$, können in diesem Falle nur Reflexe mit $l' = \text{ungerade}$ vorhanden sein. Die diffusen Reflexe der monoklinen Zwischenstruktur treten aber für $l' = \text{gerade}$ auf, d. h. die Zwischenstruktur strebt eine Ordnung $AA \dots$ bzw. $BB \dots$ an. Im Sinne dieses Ordnungszustandes treten eine ganze Reihe von Baufehlern auf (ungefähr jede 3. bis 4. Schicht ein Fehler). Diese Fehler befinden sich nun offensichtlich bevorzugt an solchen Stellen, an denen der ursprüngliche Spinell eine abweichende Lage hatte. Da der Spinell aber ferngeordnet war, ist die der Zwischenstruktur aufgeprägte Fernordnung der Baufehler verständlich. Im Sinne dieser Deutung sind also die Interferenzen $h', k', l' = \text{ungerade}$ nicht typisch für die Zwischenstruktur und können daher vernachlässigt werden.

Die merkwürdige experimentelle Tatsache, daß nur Reflexe mit $h', k' = \text{ungerade}$ diffus sind, erfordert eine etwas komplizierte Deutung. Die statistische Verschiebung um $a/2$ (oder $b/2$) einer in der a, b -Ebene flächenzentrierten Schicht (Abb. 5a) würde alle scharfen und diffusen Interferenzen mit $h' + k' = \text{ungerade}$ auslöschen; damit würde es nur diffuse Reflexe für $h', k' = \text{ungerade}$ und nur scharfe Interferenzen für $h', k' = \text{gerade}$ geben. Dem widerspricht aber die Beobachtung von scharfen Reflexen für $k' = \text{ungerade}$ und $h', l' = \text{gerade}$. Ein Ausweg läßt sich dadurch finden, daß man die zugrunde liegende Schicht als nicht vollkommen flächenzentriert ansieht. Sie besitzt vielmehr auch Strukturanteile, die in der a -Richtung kantenzentriert sind. Legt man dann eine Lagenstatistik mit $a/2$ zugrunde, so bleiben die kantenzentrierten Teile von dieser Statistik unberührt und liefern nur scharfe Reflexe für $h' = \text{gerade}$ (Abb. 5b). Mit dieser Annahme erhält man eine vollständige Deutung des Verhaltens der diffusen und scharfen Reflexe.

Um ein klares Bild der vorliegenden Verhältnisse zu gewinnen, betrachten wir die FOURIER-Projektion der Abb. 4a. Jede doppelt besetzte oder leere Kationenlage würde also für unsere Statistik ausfallen, weil diese Lagen genau im Sinne einer Kantenzentrierung in der b -Richtung besetzt sind. Alle halbbesetzten Kationenlagen könnten jedoch zu unserer Statistik beitragen, wie es Abb. 5 schematisch zeigt. Daraus könnte man den etwas voreiligen Schluß ziehen, daß im Sinne

der hier diskutierten eindimensionalen Lagen-Fehlordnung nur voll-, halb- und nichtbesetzte Kationengeraden zu diskutieren sind. Zusätzliche Statistiken könnten aber durchaus dadurch bedingt sein, daß innerhalb der geordneten Schicht die Kationen zueinander flächenzentrierte Lagen mit der Wahrscheinlichkeit $1/2$ einnehmen, wie das Abb. 5c schematisch veranschaulicht. Für die Interferenzen $h' + k' =$ gerade würde diese zusätzliche Fehlordnung belanglos sein, da hier

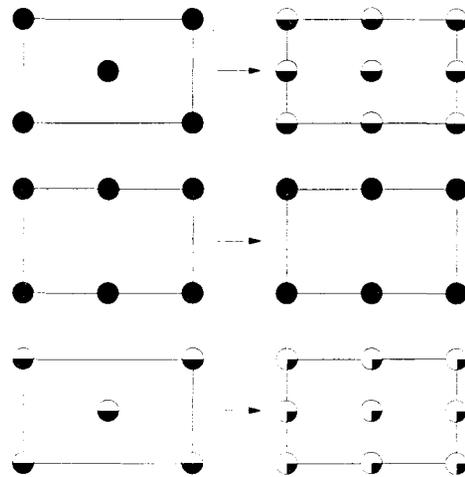


Abb. 5. a) Ein flächenzentriertes Netz geht durch die Lagenstatistik ($a/2$ oder $b/2$) in ein einfach primitives Netz mit halbierten Gitterkonstanten über. b) Ein a -kantenzentriertes Netz ändert sich bei einer Lagenstatistik ($a/2$) nicht. c) Ein statistisch mit der Wahrscheinlichkeit $\frac{1}{2}$ besetztes flächenzentriertes Netz verhält sich wie das Netz in Abb. 5a mit der Besetzungswahrscheinlichkeit $\frac{1}{4}$

die Phasenunterschiede fortfallen. Es wäre dann die Fehlordnung eindimensional für $h', k' =$ ungerade, völlig unterdrückt für $h', k' =$ gerade, jedoch dreidimensional für $h', k' =$ gemischt. Damit würde sich diese diffuse Intensität über ganze Gebiete des reziproken Raumes verteilen und praktisch kaum zu entdecken sein. Da die analoge Fehlordnung auch mit Kationen-Löchern erzeugt werden kann, müßte man also Kationenlagen mit den Besetzungswahrscheinlichkeiten $\frac{1}{4}$ und $\frac{3}{4}$, ja sogar völlig statistische Besetzungen im Sinne einer dreidimensionalen Fehlordnung zulassen. Hierdurch wird die genaue Auslegung der FOURIER-Analyse der Abb. 4a sehr schwierig, denn die Höhenschwankungen der Maximumlagen können wegen der Intensitätsungenauigkeiten kaum völlig eliminiert werden. Die Berechnung

der Intensitäten der diffusen Anteile ergab dann eine annähernde Übereinstimmung mit den experimentell beobachteten, wenn die Punktlagen Al III und Al VII der Abb. 4a in die Statistik der flächenzentrierten Anteile eingehen, d. h. diese liefern die Intensität für die diffusen Interferenzen mit $h', k' =$ ungerade. Wegen der Verdopplung der a -Achse muß mit zwei möglichen Lagen des Symmetriezentrums (bzw. der 2-zähligen Achse) gerechnet werden, nämlich mit den Lagen 0 bzw. $\frac{1}{2}$, und $\frac{1}{4}$ bzw. $\frac{3}{4}$ (bezogen auf die große Zelle). Für eine Berechnung muß man für die Interferenz $h' =$ ungerade — je nach Wahl — mit den Funktionen $\pm \cos$ und $\pm \sin$ rechnen. Die Höhenlage geht dann für $k' =$ ungerade als Faktor ± 1 für die Lagen 0 und $\frac{1}{2}$, oder als Faktor $\pm i$ für die Lagen $\frac{1}{4}$ und $\frac{3}{4}$, ein. Die Intensitäten in Tab. 1 sind mit $+\sin$ für die Lagen VIII und $-\sin$ für die Lage Al III gerechnet (Koordinatenwerte in Tab. 2); die Übereinstimmung mit den geschätzten Intensitäten ist nur qualitativ vorhanden. Das ist nicht verwunderlich, weil mit einer statistischen Besetzung der Kationenlagen natürlich auch eine Verschiebung der umgebenden Anionen eintritt, die streng genommen bei der Intensitätsberechnung hätte berücksichtigt werden müssen. Der FOURIER-Projektion in Abb. 4a kann man aber nur das gemittelte Bild dieser statistischen Verschiebung entnehmen; es ist sehr schwierig, daraus ein einwandfreies Bild für die genauen Ionenlagen zu gewinnen. Für die scharfen Interferenzen $k' =$ ungerade und $h', l' =$ gerade wird hier keine quantitative Interpretation durchgeführt, da die übrigen unvollständigen Besetzungen der Kationenlagen (vgl. Tab. 2) nicht gesichert sind. Außerdem sind diese Intensitäten relativ schwach und dürften daher stark von den Ionenverschiebungen beeinflusst sein. Vermutlich sind die Kationenlagen Al IX und Al X an diesen Intensitäten im Sinne der Kantenzentrierung der a -Achse (Abb. 5b) beteiligt.

5. y -Koordinaten

Die 1. und 3. Schichtlinie der WEISSENBERG-Aufnahme um $[010]$ zeigen sehr ähnliche Intensitäten der scharfen und diffusen Reflexe, die 0- und 2-te sind dagegen weniger ähnlich. Dieses Verhalten entspricht unmittelbar der Strukturvorstellung des idealisierten Modells. Nach Abb. 4 sind die Höhenkoordinaten des idealisierten Modells sowohl für die Anionen als auch für die Kationen 0, $1/4$, $1/2$, $3/4$. Für $k =$ ungerade sind in der idealisierten Struktur die Intensitäten aller (doppelt besetzten) Sauerstoff- und eines Teils der Aluminiumgeraden ausgelöscht, wenn sie streng übereinander liegen. Löschen sie sich

nicht aus, so sind für $k =$ ungerade ihre Intensitäten aber unabhängig von k , wenn ihre y -Koordinaten sich um $1/2$ unterscheiden. Dies gilt, weil die Lagen 0 und $1/2$ stets reelle, die Lagen $1/4$ und $3/4$ stets rein imaginäre Anteile zur Strukturamplitude beitragen (die Schicht selbst ist zentrosymmetrisch). Für $k = 2$ wechselt aber das Vorzeichen der $1/4$ - und $3/4$ -Lagen gegenüber den 0- und $1/2$ -Lagen; das erklärt unterschiedliche Intensität der Reflexe in diesen beiden Schichtebenen. Damit dürften die y -Koordinaten der Ionen besser in den Höhenlagen übereinstimmen, als es im Spinellgitter der Fall ist, denn hier unterscheiden sich die Intensitäten der 1. und 3. Schichtlinie merklich. Mit dieser Überlegung erhalten wir die in Tab. 2 angegebenen Koordinaten der Atome. Die Besetzungsgewichte sind der FOURIER-Projektion entnommen und dürfen sicherlich nur als angenäherte Werte betrachtet werden.

Tabelle 2. *Koordinatenwerte der Ionenlagen
und ihre Besetzungswahrscheinlichkeiten*

(Die zentrosymmetrischen Lagen sind nicht mit aufgeführt.)
Die genauen Besetzungswahrscheinlichkeiten sind nicht ganz sicher

	x	y	z	Besetzungswahrscheinlichkeit	Zahl der Ionen
Al I	0,09	0, $1/2$	0,20	$3/4$?	3
Al II	0,89	$1/4$, $3/4$	0,30	1	4
Al III	0,80	0, $1/2$	0,11	$3/4$	3
Al IV	0,5	0, $1/2$	0	1	2
Al V	0	0, $1/2$	0,5	1	2
Al VI	0,21	$1/4$, $3/4$	0,41	1	4
Al VII	0,30	$1/4$, $3/4$	0,10	1	4
Al VIII	0,39	0, $1/2$	0,30	$3/4$	3
Al IX	0,5	$1/4$, $3/4$	0,5	$1/2$?	1
Al X	0,63	$1/4$, $3/4$	0,21	$1/4$?	1
O I	0,16	0, $1/2$	0,06	1	4
O II	0,48	0, $1/2$	0,15	1	4
O III	0,69	$1/4$, $3/4$	0,05	1	4
O IV	0,94	$1/4$, $3/4$	0,15	1	4
O V	0,26	$1/4$, $3/4$	0,26	1	4
O VI	0,54	$1/4$, $3/4$	0,35	1	4
O VII	0,78	0, $1/2$	0,25	1	4
O VIII	0,04	0, $1/2$	0,35	1	4
O IX	0,35	0, $1/2$	0,45	1	4
O X	0,86	$1/4$, $3/4$	0,46	1	4

6. Diskussion der Kristallstruktur

Wie bereits bei der Ableitung der Struktur aus der PATTERSON-Projektion mehrfach erwähnt wurde, kann die Struktur als eine monoklin verzerrte kubische Kugelpackung der O -Ionen angesehen werden, in welcher ein großer Teil der Oktaederlücken mit Kationen aufgefüllt ist. Tetraederlücken dürften kaum besetzt sein. Die Lücken bilden eine komplizierte Überstruktur, welche noch nicht in allen Einheiten aufgeklärt werden konnte. Die Beziehungen dieses neuen Strukturtyps zur $NaCl$ -Struktur entsprechen etwa denjenigen des $\alpha-Al_2O_3$ zur $NiAs$ -Struktur. Die gefundenen Beziehungen zur Spinellstruktur bestätigen erneut, daß $\gamma-Al_2O_3$ wegen der fehlenden elektrischen Neutralität in kleinen Bereichen extrem instabil sein muß. Der Grundsatz der elektrischen Neutralität möglichst kleiner Bezirke scheint auch für das Auftreten von (001) als Verwachsungsfläche mit $(\bar{1}\bar{1}3)$ des Spinells verantwortlich zu sein. Die FOURIER-Projektion zeigt hier eine recht homogene Ladungsverteilung senkrecht zu diesen Schichten. Der Abstand $Al-O$ schwankt etwas, liegt aber durchwegs bei 1,9 Å und kommt der Summe der Ionenradien sehr nahe. Die Struktur ist als ein Übergangsglied vom kubischen $\gamma-Al_2O_3$ zum hexagonalen $\alpha-Al_2O_3$ anzusehen. Offensichtlich ist für die Umordnung der Sauerstoffpackung eine weit größere Entropieschwankung nötig als für die Umordnung der Kationen. Da die Struktur wegen der eingangs erwähnten Schwierigkeiten nur in groben Zügen aufgeklärt werden konnte, kann nicht mit Sicherheit gesagt werden, ob die Symmetrie streng monoklin und zentrosymmetrisch ist, oder ob diese Symmetrie nur angenähert gilt. Bei der Art der Verwachsung und der Vielfalt der Verzwilligungen konnten trotz des Erfolgs der Strukturanalyse solche Feinheiten nicht mit Sicherheit ermittelt werden. Für die Symmetriebeziehungen der statistisch besetzten Zelle (ohne Berücksichtigung der eindimensionalen Fehlordnung) kann jedoch die Raumgruppe $P 2/m$ angegeben werden. Tab. 3 gibt für die Reflexe $(h_m 0 l_m)$ die beobachteten und berechneten F -Werte; die Übereinstimmung ist unter Berücksichtigung der diskutierten Koinzidenzfehler als tragbar anzusehen.

In Tab. 3 sind die geschätzten F -Werte in Spalte 5 den berechneten F -Werten für zwei Modelle gegenübergestellt. Spalte 4 bezieht sich auf ein Modell mit 3/4-Besetzung der Kationenlagen III und VIII (vgl. Abb. 4a) und 1/2-Besetzung der Lage IX. Spalte 3 dagegen gibt die Intensitäten einer Struktur mit 1/2-Besetzung der Kationenlagen III und VIII wieder. Das erstere der beiden Modelle scheint die Intensitäten in Übereinstimmung mit der FOURIER-Projektion der

Abb. 4a besser wiederzugeben. Da die zwischen 100 und 200 liegenden Hauptamplituden (20 $\bar{6}$) (602) (408) (80 $\bar{4}$) und (4.0. $\bar{1}\bar{2}$), welche — wie oben erwähnt wurde — Koinzidenzreflexe sind, schon Abweichungen bis zu 40 aufweisen, kann für die schwächeren Reflexe keine allzu gute Übereinstimmung erwartet werden. Insbesondere vermuten wir, daß die Parameter der O-Ionen, welche in Abb. 4a nur sehr schwache

Tabelle 3. Berechnete und geschätzte Strukturamplituden für zwei Modelle
Spalte 2 gibt den Anteil der Sauerstoffionen wieder
Der „Zuverlässigkeitsfaktor“ beträgt 0,32 bzw. 0,33

h k l	ΣF_o	$F_{\text{ber}}^{(I)}$	$F_{\text{ber}}^{(II)}$	$ F_{\text{beob}} $	h k l	ΣF_o	$F_{\text{ber}}^{(I)}$	$F_{\text{ber}}^{(II)}$	$ F_{\text{beob}} $
1 0 1	- 4,5	- 36,2	- 37,8	25	4 0 $\bar{7}$	- 5,5	- 29	- 31,5	48
1 0 2	- 4,3	- 25,2	- 19,9	18	5 0 6	+ 6,8	- 19	- 19,3	14,4
2 0 0	- 0,1	+ 8,3	+ 2,3	12	0 0 6	+ 1,8	- 7,4	- 7,8	6,5
2 0 $\bar{1}$	- 14,3	- 48,5	- 47,6	35	6 0 1	+ 1,4	- 20,7	+ 7,9	15
2 0 1	- 1	- 2,6	+ 4,7	18	1 0 8	+ 0,7	- 15,3	- 15	14,2
2 0 2	+ 1,5	+ 3,8	- 4,4	10	6 0 2	+ 50,1	+ 34,6	+ 347,1	122
0 0 3	- 1,9	- 10,9	- 5,9	23	5 0 $\bar{7}$	+ 3,7	+ 11	+ 11,5	12,1
1 0 $\bar{1}$	- 6,1	- 55,2	- 33,8	32	3 0 2	- 5	- 10,5	- 34,4	45,7
2 0 $\bar{2}$	+ 1,6	- 0,8	+ 6,6	14,9	1 0 $\bar{7}$	- 0,2	- 16,1	- 41,4	60
3 0 $\bar{3}$	+ 0,3	+ 8,9	+ 5,5	7	7 0 0	- 0,1	- 13,7	- 14,3	12
3 0 0	+ 3,4	- 29,5	- 22,1	26	1 0 8	+ 5,1	+ 10,5	+ 5,5	14,3
1 0 $\bar{4}$	- 0,7	- 28,5	- 27	16	7 0 $\bar{7}$	+ 2,4	- 29,5	- 33,2	48
0 0 4	- 2,6	0	- 15,3	14,3	5 0 5	- 0,7	- 29,6	- 18,4	22
3 0 1	- 1	+ 17,7	+ 20,1	13	2 0 $\bar{1}\bar{1}$	- 2,7	- 9,4	- 5,7	7,3
2 0 3	- 0,4	- 5,9	+ 2,7	7	0 0 10	- 47,3	+ 34,9	+ 35,2	18
1 0 $\bar{1}$	- 0,4	+ 17,5	+ 15,3	13,1	6 0 5	- 1,4	- 15,4	- 5	17
3 0 3	-	- 40,2	- 48,7	62	4 0 8	+ 42,4	+ 123	+ 121,2	101
3 0 2	- 1,6	- 27,1	- 13,8	43	7 0 $\bar{7}$	- 1	- 18,8	- 16,7	11,7
0 0 4	- 11,7	- 38,1	- 44,7	67	8 0 $\bar{2}$	+ 42,8	+ 109,3	+ 112,5	123
2 0 $\bar{1}$	+ 0,4	+ 12,3	+ 17	25	7 0 1	- 4	- 24	- 18,3	21
4 0 0	- 10,1	+ 11,7	+ 18,7	18	6 0 1	- 20,2	- 37,5	- 38,8	23
3 0 7	- 3,4	+ 7,9	+ 5,7	9	6 0 6	- 0,4	- 3,8	- 10,3	12
1 0 5	- 4,1	- 8,3	- 2,3	6,2	0 0 11	+ 9	+ 5,7	+ 5,7	6,1
3 0 0	- 3,9	- 34,9	- 35	33	7 0 5	- 5,2	- 44,7	- 43,2	33
2 0 $\bar{2}$	+ 20	+ 194,4	+ 137,4	130	6 0 $\bar{7}$	- 12,5	- 17	- 38,6	43,8
3 0 4	+ 1,7	+ 15,5	+ 14,8	12,4	9 0 $\bar{1}$	- 6,4	- 19,6	- 43,5	53
1 0 6	- 3,9	- 17,7	- 12,1	21,3	4 0 $\bar{1}\bar{1}$	+ 33,2	+ 107,5	+ 112,1	103
5 0 $\bar{5}$	+ 2,3	- 15,7	- 13,1	17	1 0 10	+ 3,1	- 12,7	- 8,9	10,5
1 0 $\bar{7}$	- 4,9	- 37,2	- 38	48,3	9 0 3	+ 5	+ 13,3	+ 7,9	6
3 0 5	+ 7,1	- 7,3	- 7,8	10,6	10 0 $\bar{5}$	- 15,9	- 29,2	- 29,3	44
5 0 4	- 0,4	- 18,7	- 17,1	15,1	4 0 $\bar{1}\bar{1}$	-	- 12,9	- 8,5	12,1
0 0 7	- 1,5	+ 2,3	+ 6,5	10,7	9 0 4	+ 1,1	- 15,5	- 3,5	23,2
1 0 $\bar{7}$	+ 1,1	+ 9,2	- 2,3	11,1	7 0 $\bar{1}\bar{0}$	+ 0,9	- 18,2	- 18,3	18,4
5 0 $\bar{5}$	+ 0,1	+ 8,6	- 2,6	15	5 0 $\bar{1}\bar{1}$	- 7,6	- 36,3	- 45,7	33,2
3 0 8	+ 4,7	- 18,6	- 7,3	19	1 0 $\bar{1}\bar{1}$	-	- 15,7	- 14,7	30,8
6 0 3	(+118,0)	- 2,4	- 6,3	21	6 0 $\bar{1}\bar{3}$	- 2,2	- 17,2	- 18,3	17,3
1 0 8	- 5,5	- 27,4	- 16,5	15	2 0 14	+ 28,6	+ 72	+ 85,7	65,7

Maxima liefern, nicht sehr genau sind. Immerhin fällt auf, daß die größten Abweichungen, z. B. für (603) (0.0.10), offenbar dann auftreten, wenn sich vergleichbare F -Werte der Sauerstoffe und Kationen subtrahieren [vgl. Spalte 2 und Spalte 3 in Tab. 3 für die Reflexe (603) und (0.0.10)]. Das kann darauf zurückzuführen sein, daß die als vollbesetzt angenommenen Kationengeraden in Abb. 4a nicht streng diese Bedingung erfüllen, sondern daß im Sinne einer noch weitergehenden Fehlordnung auch Tetraederplätze besetzt sind. Die FOURIER-Projektion zeigt in der Tat kleine Maxima der Höhe 3 an den Stellen der Tetraederlücken. Möglicherweise hängen diese

Abweichungen aber auch mit einer fehlerhaften theoretischen Atomformamplitude für O^{2-} oder Al^{3+} zusammen.

Es gehört zum Wesen dieser Struktur, daß eine genaue Intensitätsberechnung auf klassischem Wege nicht möglich ist. Spinell und Zwischenstruktur sind so innig miteinander verwachsen, daß ihr Beugungsproblem eigentlich nicht voneinander getrennt behandelt werden darf. Das beweisen die systematischen, auch nach den exaktesten Verfahren nicht zu trennenden Koinzidenzen. Wenn in dieser Arbeit trotzdem der klassische Weg beschritten wurde, so muß man sich darüber im klaren bleiben, daß unser Ergebnis nur die Struktur der optisch erfaßbaren Bezirke — und diese nur in groben Zügen — beschreiben kann. Auf die physikalisch-chemischen Besonderheiten dieser Zwischenstruktur wird später noch einzugehen sein.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Förderung der vorliegenden experimentellen Arbeiten; Frl. I. OPPERMANN sei für die Durchführung der PATTERSON- und FOURIER-Analysen herzlich gedankt.

Max-Planck-Institut für Silikatforschung, Würzburg