

## Struktur- und Überstrukturuntersuchungen an Nosean-Einkristallen

Von HEINZ SCHULZ \*

Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität Hamburg

(Eingegangen am 5. Mai 1967)

### Abstract

All the atomic positions in the noselite structure contribute to the satellite reflections, which are caused by cations in the structure cages. The position of these cations is determined by the occupation of the cage centres with a  $\text{SO}_4$  group: they are displaced from their normal position if each of the two cages in the unit cell contains a  $\text{SO}_4$  group. In the case when only one cage center is occupied, displacement of the cations is considerably smaller.

### Auszug

Zu den beobachteten Satellitenreflexen tragen alle Atomlagen der Noseanstruktur bei. Die Satellitenreflexe werden verursacht durch die Kationen in den Strukturhohlräumen, deren Lage von der Besetzung der Käfig-Zentren mit einer  $\text{SO}_4$ -Gruppe abhängt: Die Kationen zeigen eine Lagenfehlordnung, wenn beide Hohlräume einer Elementarzelle eine Gruppe enthalten. Die Fehlordnung tritt nicht auf, wenn jeweils ein Hohlraumzentrum frei bleibt.

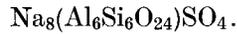
### I. Allgemeines

Die Minerale der Sodalithgruppe, Sodalith, Nosean und Hauyn, sind kubisch kristallisierende Gerüstsilikate. Das Bauprinzip, dem die Raumgruppe  $P\bar{4}3n$  zugrunde liegt, fand PAULING (1930) bei der Strukturbestimmung des Sodaliths. Das Gerüst aus  $(\text{SiAl})\text{O}_4$ -Tetraedern mit der Zusammensetzung  $(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})^{6-}$  bildet je Elementarzelle zwei Hohlräume, in die zum Ladungsausgleich beim Sodalith acht Na-Ionen und zwei Cl-Ionen eingelagert sind. Die Cl-Ionen, die die Zentren der Käfige besetzen, sind von je vier Na-Ionen tetraeder-

---

\* Jetzige Anschrift: Eidg. Technische Hochschule, Institut für Kristallographie und Petrographie, CH-8006 Zürich, Sonneggstraße 5.

förmig umgeben. Der Nosean enthält statt der beiden Cl-Ionen eine  $\text{SO}_4$ -Gruppe. Er hat daher die Idealzusammensetzung



PAULING gab für den Nosean die beiden Raumgruppen  $P\bar{4}3n$  und  $P\bar{4}3m$  an, weil er keine Aussage über die Verteilung der  $\text{SO}_4$ -Gruppen machen wollte. Hierüber kam es später zwischen BARTH (1932, 1933) und MACHATSCHKI (1933, 1934) zu unterschiedlichen Auffassungen.

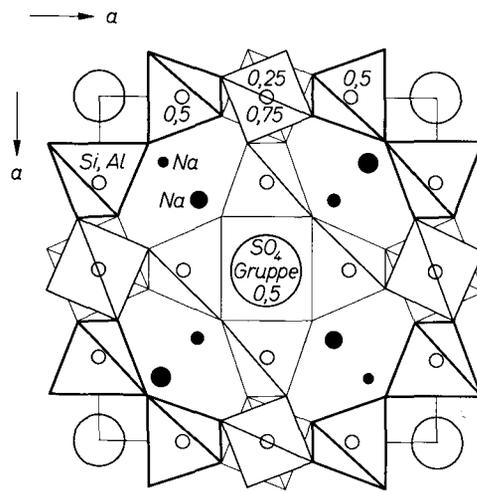


Fig. 1. Schematische Darstellung der Noseanstruktur

BARTH besetzte nur die Strukturhohlräume um die Zentren (000) und wurde damit zur Raumgruppe  $P\bar{4}3m$  geführt. MACHATSCHKI hielt dagegen eine statistische Verteilung über alle Käfige für wahrscheinlicher (Fig. 1) und konnte deshalb die Raumgruppe  $P\bar{4}3n$  wählen, die im Gegensatz zu  $P\bar{4}3m$  eine geordnete Verteilung der (SiAl)-Atome gestattet. Strukturuntersuchungen von SAALFELD (1959) an natürlichen Noseanen aus dem Laacher-See-Gebiet ergaben die Raumgruppe  $P\bar{4}3m$ . Einkristallaufnahmen zeigten an einem Teil der Reflexe diffuse Satelliten (Fig. 2), die durch Tempern bei  $700^\circ\text{C}$  verschwanden. SCHULZ (1964) und SCHULZ und SAALFELD (1965) fanden, daß bei den getemperten Noseankristallen aus dem Laacher-See-Gebiet die  $\text{SO}_4$ -Gruppen auf beide Käfige mit unterschiedlicher Besetzungswahrscheinlichkeit verteilt sind und die Sauerstoffatome der  $\text{SO}_4$ -Gruppe sowie die Natrium-Atome mehrere Lagen einnehmen können.

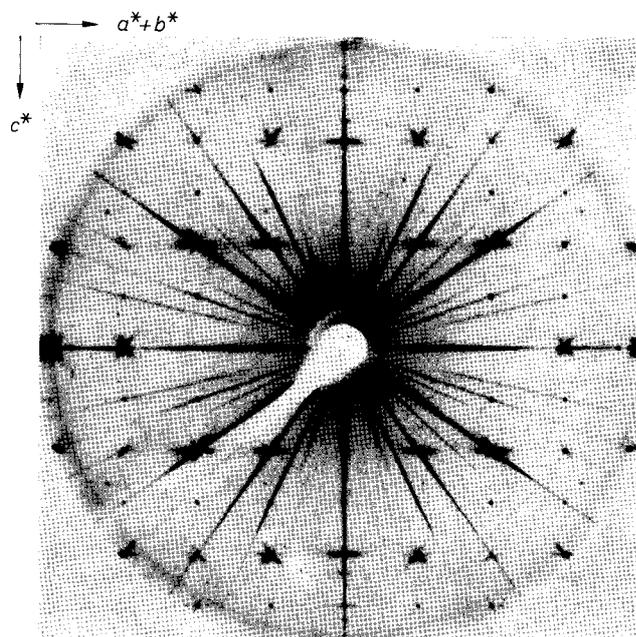


Fig. 2. Nosean. Präzessionsaufnahme der Schicht  $(hhl)$ , Cu-Strahlung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Struktur und Überstruktur ungetemperter Noseankristalle.

## II. Betrachtungen zum Bauprinzip

Die ähnlichen Gitterkonstanten der Minerale der Sodalith-Reihe und die gleiche Zusammensetzung ihres Gerüsts ( $\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}$ ) machen eine gleiche Gerüststruktur wahrscheinlich. Nosean kristallisiert aber in einer anderen Raumgruppe als die Minerale Sodalith und Hauyn. Auch die Intensitätsverteilung über die Hauptreflexe weist deutliche Unterschiede auf. Beim Sodalith und Hauyn sind die Reflexe mit  $h + k + l = 2n + 1$  wesentlich schwächer als die Reflexe mit  $h + k + l = 2n$ , beim Nosean sind sie den mittelstarken Reflexen mit gerader Index-Summe vergleichbar. Dies gilt auch für die in der Raumgruppe  $P\bar{4}3n$  verbotenen Reflexe  $h00$ . So haben z. B. die Reflexe 100 und 110 fast gleiche Intensität.

Im folgenden wird die Struktur des Sodaliths (LÖNS und SCHULZ, 1967) mit Strukturvorstellungen für einen Nosean mit der idealen Zusammensetzung  $\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})\text{SO}_4$  verglichen. Eine Gegenüberstellung der Punktlagen und Koordinaten enthält die Tabelle 1.

Das Bauprinzip, dem die Raumgruppe  $P\bar{4}3n$  zugrunde liegt, liefert eine Erklärung für die Intensitätsverteilung des Sodaliths (und damit Hauyns). Die sechs Si- und die sechs Al-Atome des Gerüsts besetzen die Punktlagen  $6c$  und  $6d$ , die nicht innenzentriert sind. Zusammen bilden die (Si, Al)-Atome aber ein innenzentriertes Gitter.

Tabelle 1. Vergleich zwischen den Strukturparametern von Sodalith und einem Nosean idealer Zusammensetzung

	Sodalith		Nosean (ideale Zusammensetzung)	
Raumgruppe	$P\bar{4}3n$		$P\bar{4}3m$	
Chemische Zusammensetzung	$\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})\text{Cl}_2$		$\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})\text{SO}_4$	
Atome	Punktlagenbezeichnung	Freie Koordinaten	Punktlagenbezeichnung	Freie Koordinaten
6 Al	$6c$	$x = 0,140$ $y = 0,149$ $z = 0,439$	} $12h$ $12i$ $12i$	$x = 0,250$
6 Si	$6d$			$x = 0,145$
24 O	$24i$			$z = 0,439$
8 Na	$8e$	$x = 0,190$	$4e$ $4e$	$x$ } $0,16-0,23$
2 Cl	$2a$	—	—	—
1 S	—	—	$1a$	—
4 O	—	—	$4e$	$x = 0,095$

Beiträge zu den Reflexen mit ungerader Index-Summe werden nur durch den Unterschied im Streuvermögen verursacht. Sie können bei den folgenden Betrachtungen vernachlässigt werden. Die Gerüst-Sauerstoffatome nehmen die allgemeine Lage ein. Sie liegen sehr nahe der Gleitspiegelebene  $n$  und sind daher fast innenzentriert. Das drückt sich in den sehr ähnlichen  $x$ - und  $y$ -Koordinaten aus. Die Abweichung wird nur durch den unterschiedlichen Abstand der Sauerstoff- von den Silizium- und Aluminium-Atomen verursacht. Nur die Sauerstoffatome liefern einen Beitrag zu den Reflexen mit  $h + k + l = 2n + 1$ . Da die restlichen Atome (2 Cl und 8 Na) die innenzentrierten Lagen  $2a$  und  $8e$  besetzen, ist die Gesamtstruktur des Sodaliths nahezu innenzentriert.

Im Nosean stehen den sechs Si- und sechs Al-Atomen keine eigenen sechszähligen Lagen zur Verfügung. Sie müssen gemeinsam die zwölfzählige Lage  $12h$  einnehmen, so daß nicht mehr zwischen Si- und Al-Atomen unterschieden werden kann.

Die 24 Gerüst-Sauerstoffatome werden auf zwei Punktlagen  $12i$  mit den Koordinaten  $x_1x_1z_1$  und  $x_2x_2z_2$  verteilt. Sie lassen sich annähernd aus den Sauerstoffkoordinaten  $x,y,z$  der Sodalithstruktur bestimmen:

$$x_1 = (x + y)/2, \quad z_1 = z, \quad x_2 = x_1 + 0,5, \quad z_2 = z_1 + 0,5.$$

Die Gerüst-Sauerstoffatome müssen demnach im Nosean eine streng innenzentrierte Lage einnehmen, wenn sie der Anordnung im Sodalith möglichst entsprechen sollen. Eine Abweichung von der Innenzentrierung ist natürlich möglich, da die beiden Lagen unabhängig sind; aber auch dann wären die Si—O- und Al—O-Abstände gleich, was im Widerspruch zu kristalchemischen Beobachtungen steht. Sie lassen sich jedoch durch Verzwillingung innerhalb eines kohärent streuenden Bereiches erklären. Die beim Sodalith geschilderte periodische Anordnung der Gerüstatome kann in eine gleichwertige übergehen, wenn die Al- und Si-Atome ihre Plätze vertauschen. Die Sauerstoffatome liegen dann auf der anderen Seite der Gleitspiegelebene  $n$  spiegelbildlich zu ihrer alten Lage. Zusammen bilden sie eine 18zählige innenzentrierte Lage mit  $\{110\}$  als Spiegelebenen. Werden die durch die Spiegelebene verbundenen Sauerstoffatome als eine Atomlage betrachtet, so ergibt sich die Gerüst-Sauerstofflage des Noseans.

Die acht Na-Atome nehmen im Nosen zwei vierzählige Punktlagen  $4e$  mit den Koordinaten ein, die jeweils einer tetraederförmigen Anordnung der Atome auf den Raumdiagonalen entsprechen. Die Differenz der beiden Koordinaten kann mehr oder weniger stark von 0,5 abweichen, wodurch die acht Na-Atome nicht mehr eine innenzentrierte Anordnung besitzen.

Den  $SO_4$ -Gruppen stehen in jeder Elementarzelle zwei Käfig-Zentren mit den Koordinaten  $[000]$  und  $[\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}]$  zur Verfügung. Es ist denkbar, daß die Gruppen immer nur einen Käfig besetzen (BARTH, 1932), z. B. den Käfig mit dem Zentrum  $[000]$ , d. h., die Besetzungswahrscheinlichkeit des Punktes  $[000]$  durch ein Schwefelatom ist gleich Eins, die des Punktes  $[\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}]$  gleich Null. Die  $SO_4$ -Gruppen könnten aber auch innerhalb eines kohärent streuenden Bereiches beide Anordnungsmöglichkeiten mit unterschiedlicher Besetzungswahrscheinlichkeit realisieren. So ist theoretisch ein gleitender Über-

gang von einer periodischen Anordnung der  $\text{SO}_4$ -Gruppen bis zu einer im Mittel innen-zentrierten Verteilung (MACHATSCHKI, 1933) möglich (dies entspricht der Besetzungswahrscheinlichkeit 0,5 für beide Käfig-Zentren). Die  $\text{SO}_4$ -Sauerstoffatome, die den Schwefel tetraederförmig umgeben, können die vierzählige Lage  $4e$  einnehmen. Weitere Anordnungsmöglichkeiten sind denkbar und werden später diskutiert. Eine weitgehend geordnete Struktur würde voraussetzen, daß die  $\text{SO}_4$ -Gruppen bevorzugt eine Käfigart besetzen und die acht Na-Atome sich um sie gruppieren. Dann ist der Käfiginhalt nicht mehr innen-zentriert; für ihn gilt nicht mehr die Gleitspiegelebene  $n$ .

### III. Chemismus

Aus Literaturanalysen von Noseanen (Laacher See) sowie durch eigene Mikrosonden-Untersuchungen sowie Spektralanalysen der Elemente Na, Ca, K, S und Cl am Einkristallmaterial wurde der Elementarzelleninhalt bestimmt. Der Standard für die Sondenuntersuchungen war ein Hauyn aus Niedermendig mit bekannter Zusammensetzung. Es wurde weiter versucht, durch Vergleich aller Nosean-Analysen aus dem Handbuch von DOELTER (1917) die chemische Variabilität von Noseanen abzuschätzen.

Die Literaturanalysen zeigen, daß das Verhältnis Si:Al größer als Eins ist. Das Ergebnis liegt außerhalb der Fehlergrenze, da die Analysen von verschiedenen Analytikern ausgeführt wurden und die naßchemischen Methoden häufig zu große Al-Gewichtsanteile ergeben. Nosean vom Laacher See enthält je Elementarzelle etwa 6,25 Si- und 5,75 Al-Atome (Tab. 2).

Tabelle 2. Literaturanalysen von Noseanen aus dem Laacher-See-Gebiet

	Atome je Elementarzelle						
	Si	Al	Na	Ca	S	Cl	H <sub>2</sub> O
	6,3	5,7	7,9	0,1	0,9	0,2	1,1
	6,2	5,8	7,6	0,2	0,9	0,2	0,4
Mittelwert	6,25	5,75	7,75	0,15	0,9	0,2	0,75

Bei einem Nosean idealer Zusammensetzung befinden sich in jeder Elementarzelle acht Na-Atome. Fast alle Literaturanalysen führen aber zu kleineren Zahlen, auch wenn die Ca- und K-Anteile hinzuaddiert werden. Sie schwanken zwischen 8,0–6,5 Na-Atomen und 8,0–6,9 (Na, Ca, K)-Atomen je Elementarzelle. Die Mittelwerte

aus Elektronensonde und Spektralanalyse für das hier untersuchte Material ergeben 6 Na-, 0,2 Ca- und 0,2 K-Atome je Elementarzelle (Tab. 3).

Die verschiedenen Analysenergebnisse für die  $\text{SO}_4$ -Gruppen kommen dem idealen Wert (d.h. eine Gruppe je Elementarzelle) nahe. Sie schwanken zwischen 0,9 und 1,2  $\text{SO}_4$ -Gruppen. Der untersuchte Kristall enthält etwa 1,1 S- und 0,1 Cl-Atome in der Elementarzelle (Tab. 3).

Tabelle 3. *Mikrosonden- und spektralchemische Untersuchungen an Noseanen aus dem Laacher Seegebiet*

	Atome je Elementarzelle				
	Na	Ca	K	S	Cl
Mikrosonde 1	6,8	0,3	0,2	1,0	0,1
Mikrosonde 2	5,3	0,3	0,1	1,1	
Spektralchemische Analyse	5,1	0,1	0,2		
Mittelwert	5,7	0,23	0,17	1,05	0,1

Für die Strukturuntersuchungen liefern die Analysen drei wesentliche Ergebnisse:

1. Das Verhältnis Si:Al ist größer als 1.
2. Die Summe der (Na, Ca, K)-Atome in einer Elementarzelle ist kleiner als 8 (bei dem untersuchten Kristall  $\sim 6,5$ ).
3. Nosean enthält je Elementarzelle 0,9–1,2 S-Atome bzw.  $\text{SO}_4$ -Gruppen und 0,0–0,2 Cl-Atome, Summe S + Cl  $\sim 1$  (bei dem untersuchten Kristall  $\sim 1,2$ ).

#### IV. Intensitätsmessung und Satelliten-Anordnung in den Röntgenaufnahmen

Von Kristallkugeln (Durchmesser  $150 \mu$  und  $350 \mu$ ) wurden Weissenbergaufnahmen mit Ni-gelilterter Cu-Strahlung angefertigt. Die Aufnahmen der kleineren Kugel dienten zur Intensitätsmessung der Hauptreflexe, die der größeren Kugel zur Messung der Satellitenreflexe. Die Schwärzungen wurden in üblicher Weise in Intensitäten umgewandelt und mit  $PL$  korrigiert. Für den größeren Kristall war auch eine Absorptionskorrektur erforderlich, da der lineare Absorptionskoeffizient für Nosean und  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung bei idealer Zusammensetzung  $76,8 \text{ cm}^{-1}$  beträgt. Als relatives Maß ihres Fehlers erhielt eine

Gruppe mittelstarker Hauptreflexe ( $F_{\min} \leq F_{\text{mittel}} \leq F_{\max}$ ) den Wert Eins. Für  $F_o > F_{\max}$  wurde der Fehler gleich  $F_o/F_{\max}$ , für  $F_o < F_{\min}$  gleich  $F_{\min}/F_o$  gesetzt.

Die Anordnung der Satelliten um die Hauptreflexe wurde aus Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen (Ni-gefilterte Cu-Strahlung) ermittelt. In einigen Fällen sind schwache oder fehlende Satellitenreflexe mit streng monochromatischer Strahlung (Quarz-Monochromator) überprüft worden.

## V. Deutung der Satellitenreflexe

### 1. Art und Richtung der Gitterstörung

Ungetemperte Noseankristalle zeigen auf Weissenbergaufnahmen parallel zu den Richtungen  $\mathbf{a}^* \pm \mathbf{b}^*$ ,  $\mathbf{b}^* \pm \mathbf{c}^*$ ,  $\mathbf{a}^* \pm \mathbf{c}^*$  Überstrukturerscheinungen (Satelliten), auf die SAALFELD (1959) hinwies. Eine Anzahl von Reflexen ist von mehreren diffusen Satelliten umgeben. Der Abstand zwischen den Schwärzungsmaxima der Satelliten und dem Hauptreflex entspricht einer Entfernung von 45 Å im reellen Raum. Berücksichtigt man die Satelliten-Ausdehnung, dann liegt ein Intervall von 35 Å bis 60 Å vor.

Die beschriebenen Reflex-Anordnungen in bestimmten Schichten des reziproken Gitters sind symmetrie-äquivalent. Um die Fehlordnungerscheinungen einfach schildern zu können, werden die Vektoren  $\mathbf{a}'^*$ ,  $\mathbf{b}'^*$  und  $\mathbf{c}'^*$  eingeführt. Es sind die in höheren Schichten des reziproken Gitters zu  $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$  und  $\mathbf{c}^*$  entsprechenden Hauptrichtungen.

Die ( $hk0$ )-Schicht des reziproken Gitters (vgl. Fig. 6a) zeigt für Satelliten- und Hauptreflexe gleiche Symmetrie, d. h. die Richtungen  $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$  und  $\mathbf{a}^* + \mathbf{b}^*$  sind für beide Reflexgruppen Spiegelgeraden. Die Satelliten liegen den Richtungen  $\mathbf{a}^*$  und  $\mathbf{b}^*$  nahezu parallel. Im asymmetrischen Teil einer ( $hk0$ )-Schicht wurden die Intensitäten der jeweils stärksten Satellitenreflexe geschätzt und wie die zugehörigen Hauptreflexe indiziert. Die für die Fehlordnung verantwortlichen Atome können jetzt mit den „normalen“ Mitteln der Strukturanalyse bestimmt werden.

Mit den Satellitenintensitäten (Tab. 4) wurde zunächst eine Patterson-Synthese gerechnet (Fig. 3). Der asymmetrische Teil zeigt eine Anzahl breitgezogener und flacher Maxima sowie drei hohe und scharfe Maxima mit den Koordinaten (0,00; 0,25), (0,00; 0,50), (0,25; 0,25). Eine Deutung aller Maxima fällt schwer, da es sich beim Nosean

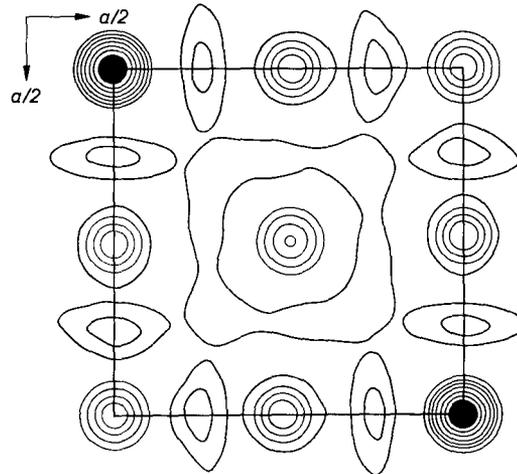


Fig. 3. Patterson-Synthese mit den Intensitäten der Satelliten (willkürlicher Maßstab)

um eine hochsymmetrische Struktur aus annähernd gleich streuenden Atomen handelt. Da aber das Strukturprinzip bekannt ist, konnten von allen Atomlagen schematische Patterson-Synthesen (Punkt-Patterson) angefertigt werden, in denen die Vektoren innerhalb und zwischen den Lagen und deren Gewichte zu sehen sind. Durch Überlagern dieser Bilder können der gerechneten Synthese ähnliche Maxima-Verteilungen entstehen. Dabei zeigte sich, daß die Vektoren zwischen den Gerüstatomen das Patterson-Diagramm der Satelliten ausreichend erklären: Nur die zwischen den (Si, Al)-Atomen auftretenden Vektoren sind für die Hauptmaxima der Patterson-Synthese

Tabelle 4. Intensitäten der Satellitenreflexe

$H$	$K$	$L$	$I_s$	$H$	$K$	$L$	$I_s$
0	2	0	9	2	10	0	32
0	4	0	144	3	3	0	72
0	5	0	22	3	5	0	27
0	6	0	220	3	7	0	53
0	8	0	441	4	4	0	225
1	1	0	68	4	8	0	231
1	3	0	21	4	10	0	23
1	5	0	9	5	7	0	49
1	7	0	24	7	9	0	10
2	7	0	13	8	8	0	144
2	8	0	52				

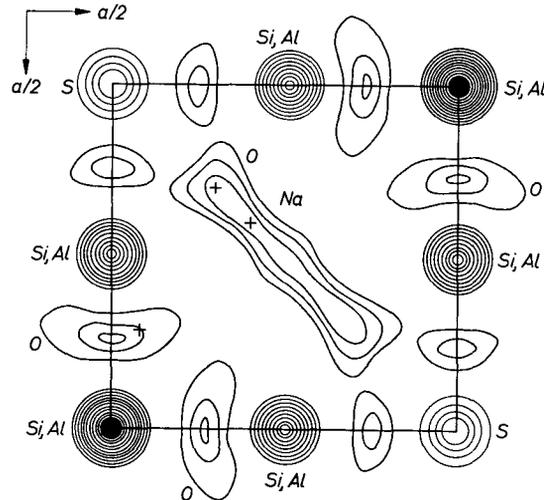


Fig.4. Fouriersynthese mit den  $F_o$ -Werten der Satelliten (willkürlicher Maßstab)

verantwortlich. Unter Berücksichtigung der gesamten Reststruktur finden sich einige, die ebenfalls zu ihnen führen oder in ihrer Nähe liegen. Die Summe ihrer Gewichte ist aber kleiner als die Gewichte der (Si, Al)-Vektoren und kleiner als ähnliche Summen innerhalb der flachen Maxima. Daraus folgt, daß die (Si, Al)-Atome zu den Satelliten-Reflexen beitragen, d.h. innerhalb des (Si, Al)-Teilgitters tritt eine statistische Überperiode auf. Eine Beteiligung der (Si, Al)-Atome an der Überstruktur läßt sich auch aus einer einfachen Durchsicht der Satelliten-Intensitäten (Tab. 4) schließen. Die stärksten Intensitäten treten an Reflexen auf, bei denen alle (Si, Al)-Atome mit gleicher Phase streuen, d.h. an Reflexen mit  $h = 4n$ ,  $k = 4m$  ( $l = 0$ ;  $n, m$  ganzzahlig).

Die flachen Maxima in der Fig. 3 ließen sich ausreichend gut durch die (Si, Al)—O- und O—O-Vektoren des Gerüsts erklären. Dies bedeutet, daß auch die Gerüst-Sauerstoffatome einen Beitrag zu den Satelliten leisten.

Nachdem die für die Fehlordnung verantwortlichen Strukturanteile bekannt waren, konnte mit den  $F_o$ -Werten der Satelliten eine Fourier-Synthese gerechnet werden (Fig. 4). Die Atome des Gerüsts sind innenzentriert (Si, Al) und statistisch innenzentriert (Sauerstoff). Daher können nur die Vorzeichen der Reflexe mit  $h + k + l = 2n$  berechnet werden. Die Kreuze innerhalb der Abbildung geben die

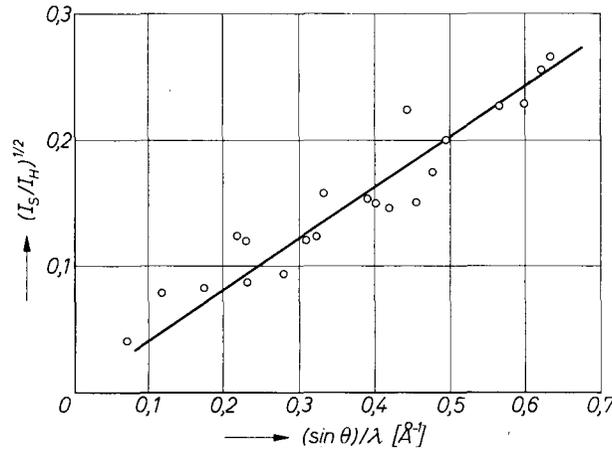


Fig. 5. Abhängigkeit von  $(I_s/I_H)^{1/2}$  von  $(\sin \theta)/\lambda$ .  $I_s$  = Satelliten- durch Hauptreflex-Intensität

Koordinaten der Strukturfaktorrechnung an. Außer den so gekennzeichneten Maxima treten weitere symmetrieunabhängige Maxima in  $(0\ 0)$  und auf der Diagonale der Projektion auf. Da an diesen Stellen in der  $(001)$ -Projektion der Nosean-Struktur die S- und Na-Atome liegen, folgt daraus ihre Beteiligung an der Überstruktur. Wie ein Vergleich der Figuren 4 und 10 zeigt, sind die Höhen aller Maxima relativ zueinander in beiden Synthesen gleich. Eine Ausnahme bildet das langgezogene Na-Maximum. Die Hauptreflexsynthese hat an der Stelle  $(0,25; 0,25)$  ein Minimum im Gegensatz zur Satellitenreflexsynthese. Im Kapitel Schlußbetrachtungen wird versucht, diesen Unterschied zu begründen. Der Vergleich der Fouriersynthesen zeigt, daß alle Atome der Struktur eine statistische Überperiode haben oder, anders formuliert, keine Atomlage der Nosean-Struktur hat eine strenge Periodizität, die den Dimensionen der Subzelle folgt.

Tabelle 5. Gemessene und berechnete Strukturfaktoren

h	k	l	$F_o$	$F_c$	h	k	l	$F_o$	$F_c$	h	k	l	$F_o$	$F_c$	h	k	l	$F_o$	$F_c$
0	2	0	36,2	38,0	0	1	0	39,2	41,3	3	3	0	93,5	99,5	3	4	0	3,0	-1,4
4			93,0	98,6	3			19,3	-19,0	5			40,5	40,6	6			5,0	5,2
6			89,2	92,5	5			36,0	39,5	7			50,3	-49,6	8			15,2	12,6
8			83,5	85,0	7			16,9	-15,9	9			13,1	-17,4	10			5,0	-4,8
10			7,6	-6,8	9			13,1	14,0	11			8,6	-13,3					
1	1	0	58,2	61,6	11			0,0	2,6	4	4	0	120,0	123,7	4	5	0	19,4	19,0
3			56,6	55,7	1	2	0	11,9	8,0	6			24,0	29,1	7			0,0	-1,8
5			30,6	30,9	4			13,7	11,8	8			76,2	71,5	9			8,7	7,2
7			32,0	-32,2	6			10,7	5,5	10			21,2	27,3					
9			16,5	-11,2	8			3,0	1,9	5	5	0	4,0	-10,9	5	6	0	12,0	8,6
11			8,5	-8,9	10			6,0	7,5	7			40,1	-30,1	8			4,0	-4,0
2	2	0	10,3	-10,7						9			11,7	-14,5	10			4,0	11,8
4			11,6	10,6	2	3	0	31,6	37,5	6	6	0	11,3	-12,3	6	7	0	4,0	3,8
6			16,3	-19,2	5			22,3	-17,4	8			11,8	18,3	7	8	0	0,0	3,4
8			46,6	37,3	7			24,2	22,0	7	7	0	0,0	0,5	7	8	0	0,0	9,7
10			25,2	-21,7	9			3,0	-3,2	8	8	0	12,2	-14,4					
					11			0,0	4,0	8	8	0	46,0	44,5					

Für die beobachteten Interferenzen:

$R = 0,074$

$R = 0,148$

Für alle möglichen Interferenzen:

$R = 0,074$

$R = 0,213$

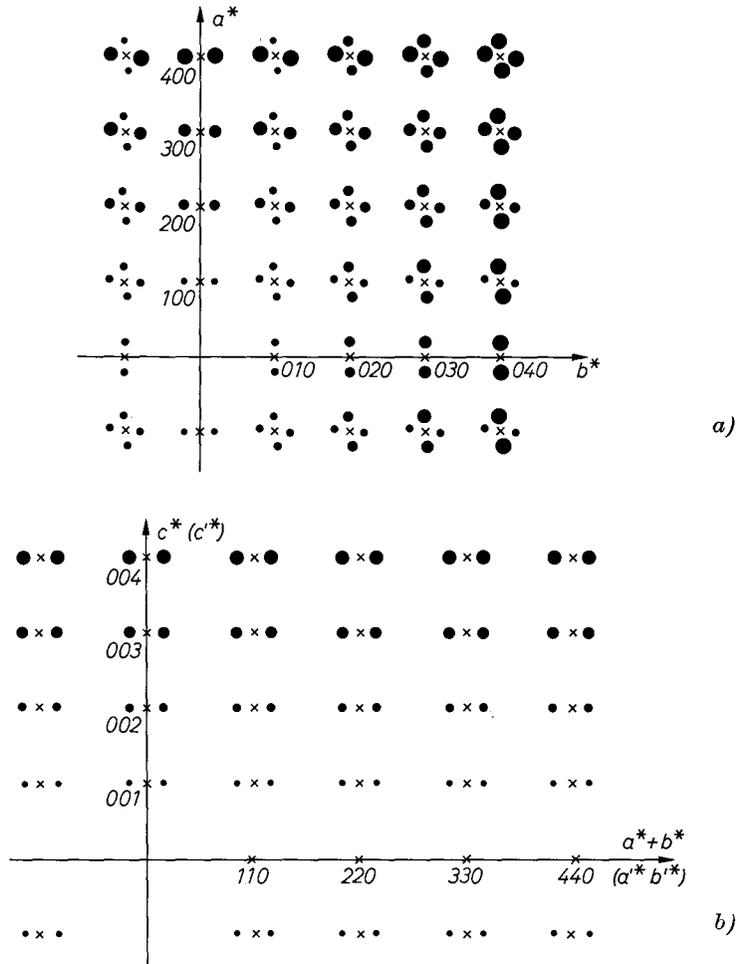


Fig. 6a und 6b. Schematische Darstellung reziproker Gitterebenen

Die Deutung des Satelliten-Patterson-Diagramms kann durch die Verhältnisse der Satelliten- zu den Hauptreflexintensitäten bestätigt werden. In der Fig. 5 ist  $(I_s/I_H)^{1/2}$  gegen  $(\sin \theta)/\lambda$  aufgetragen. Durch die Punkte läßt sich in ausreichender Näherung eine Gerade legen. Demnach streuen alle Strukturanteile in die Satelliten. Wenn das nicht der Fall wäre, dürften nur die Reflexe Satelliten haben, zu denen die an der Überstruktur beteiligten Atome merkbar beitragen. Wie aber Vergleich zwischen Tab. 4 und Tab. 5 zeigt, sind alle mittelstarken Hauptreflexe auch in Tab. 5 vorhanden.

In Fig. 6a und 6b sind Aufnahmen reziproker Gitterebenen von Nosean-Kristallen schematisch dargestellt. Sie zeigen die Anordnung der Satellitenreflexe. In Fig. 6b sind nur die Satelliten eingezeichnet, die auf Geraden parallel zu  $\mathbf{a}^* + \mathbf{b}^*$  bzw.  $\mathbf{a}'^* + \mathbf{b}'^*$  liegen. Die Kreisflächen sind ein Maß für das Intensitätsverhältnis der Satelliten zu den Hauptreflexen. Bei der Deutung der Satellitenreflexe wird angenommen, daß es sich um einfach harmonische Überperioden handelt, die unabhängig voneinander sind. Die etwas unterschiedlichen Intensitäten der Reflexe eines Satellitenpaares, die z. T. beobachtet wurden, und die Statistik der Überperiode werden im folgenden nicht berücksichtigt.

DEHLINGER (1927) und KOCHENDÖRFER (1939) untersuchten eine einfach harmonische longitudinale Gitterstörung, DEHLINGER (1927) eine einfach harmonische transversale Gitterstörung. Die Ansätze und die für die folgenden Betrachtungen wesentlichen Ergebnisse ihrer Arbeiten sind in Tab. 6 zusammengefaßt. Neben den Hauptreflexen treten Satelliten auf, deren Abstand vom Hauptreflex auf die Überstrukturperiode und deren Intensität relativ zum Hauptreflex auf die Störungsamplitude schließen läßt. Die Gitterstäbe, auf denen die Satelliten liegen, geben die Richtung der Überperiode an. Durch die Art, wie sich die relative Intensität auf diesen Stäben ändert, kann zwischen longitudinaler und transversaler Störung unterschieden werden. Bei einer longitudinalen Störung wächst die relative Intensität längs dieser Stäbe, und zwar mit wachsendem Abstand von der Ebene, die senkrecht zu ihnen liegt und durch den Nullpunkt des reziproken Gitters geht. Bei einer transversalen Störung bleibt die relative Intensität auf den Stäben konstant.

Wird die Quadratwurzel aus den relativen Intensitäten in Abhängigkeit von  $h$  bzw.  $k$  (siehe Tab. 6) für  $A \leq 0,01$  aufgetragen, so ergibt sich in guter Näherung eine Gerade, deren Steigung durch die Störungsamplitude bestimmt wird. Bei einer transversalen Störung geht die Gerade durch den Nullpunkt des Koordinatensystems.

In der Fig. 6b, der schematischen Darstellung einer Ebenenfolge, liegen die Satelliten auf Stäben mit  $l = \text{const.}$  Auf den Stäben bleibt die relative Intensität konstant. Der Stab mit  $l = 0$  weist keine Satelliten auf. Da die Figur eine Ebenenfolge darstellt, lassen sich die Satelliten nur durch eine transversale Gitterstörung erklären. Sie hat die Richtung  $\mathbf{a} + \mathbf{b}$ , die Amplitude hat die Richtung  $\mathbf{c}$ . Anders formuliert: Die Störungsebene wird durch die Vektoren  $(\mathbf{a} + \mathbf{b}, \mathbf{c})$  gebildet. In Kristallen mit kubischer Symmetrie ist diese Ebene mit

Tabelle 6. *Ergebnisse der Satellitentheorie für Überstrukturen mit longitudinaler und transversaler Störungsamplitude*

Autoren	Longitudinale einfach-harmonische Gitterstörung	Transversale einfach-harmonische Gitterstörung
	DEHLINGER (1927) KOCHENDÖRFER (1939)	DEHLINGER (1927)
Ansatz für die Störung $0 < m < M$	$x_m = x[1 + a^* \sin(2\pi m/M)]$	$y_m = y[1 + a^* \sin(2\pi m/M)]$
Richtung der Störung	<b>a</b>	<b>a</b>
Ort des Satellitenreflexes 1. Ordnung $h, k, l = \pm 1, \pm 2, \dots$	$h' = h \pm (1/M), k, l$	$h' = h \pm (1/M), k, l$
Intensitätsverhältnis $I_r$ des Satellitenreflexes 1. Ordnung zum Haupt-Reflex für $A \ll 1$	$I_r = \frac{J_1^2(2\pi h' A)}{J_0^2(2\pi h A)}$	$I_r = \frac{J_1^2(2\pi k A)}{J_0^2(2\pi k A)}$
Bezeichnungen	$J_0, J_1$ Besselfunktionen 0. und 1. Ordnung $M$ Größe der Überperiode bezogen auf die Subzelle $A$ Amplitude der Störung $x, y, z$ Atomkoordinaten $x_m, y_m, z_m$ Atomkoordinaten in der $m$ -ten Elementarzellenreihe in Richtung <b>a</b> <b>a, b, c</b> Elementarzellen-Vektoren im reellen Raum	

fünf anderen gleichwertig, d. h., durch Überlagerung von sechs verschiedenen Satellitengruppen entsteht die Anordnung der Satelliten um die Hauptreflexe.

Die Fig. 7a ist eine schematische Darstellung aller Gitterebenen aus den Vektoren (**a**\*, **b**\*). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde nur eine Gruppe von Störungsebenen eingezeichnet, und zwar die gleiche wie in Fig. 6b. Sie wird aus den Vektoren (**a**\* + **b**\*, **c**\*) gebildet. Für ein konstantes  $l$  sind alle Intensitätsverhältnisse gleich (vgl. Fig. 6). Deshalb haben in der Fig. 7a auch alle Satellitenkreise den gleichen Durchmesser. Die relativen Intensitäten verändern sich aber von Ebene zu Ebene, und zwar nehmen sie mit steigendem  $l$  zu. In der Ebene mit  $l = 0$  haben sie den Wert Null. Eine Weissenberg-

Aufnahme erfaßt ein Volumen, das innerhalb der gestrichelten Linien liegen kann. Sie überführt es in eine ebene Darstellung, die einer senkrechten Projektion dieses Raumes (Fig. 7b) auf die  $(0kl)$ -Ebene nahekommt. Fig. 7b zeigt, daß in Richtung  $\mathbf{b}^*$  keine Satelliten liegen dürfen. Dies gilt nicht nur für die  $(0kl)$ -Ebene, sondern für alle  $(hkl)$ -Ebenen mit  $h = \pm 1, \pm 2, \dots$ . Auf den Achsen  $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$  und  $\mathbf{a}'^*$ ,

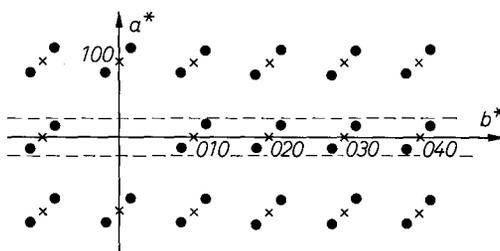


Fig. 7a

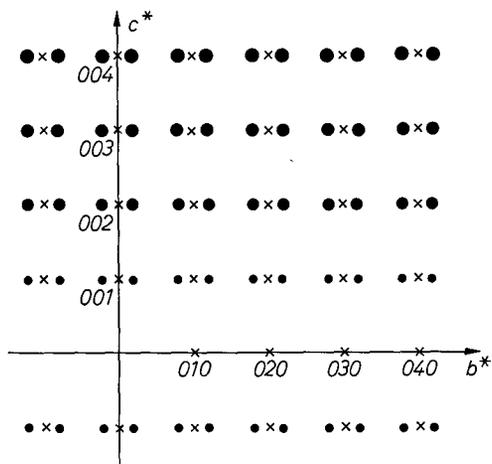


Fig. 7b

Fig. 7a und 7b. Schematische Darstellung reziproker Gitterebenen

$\mathbf{b}'^*, \mathbf{c}'^*$  wurden auch keine Satelliten beobachtet. Aus der Fig. 7b ist weiter zu entnehmen, daß auf Geraden parallel  $\mathbf{b}^*$  die relativen Intensitäten konstant sind und in Richtung  $\mathbf{c}^*$  mit wachsendem  $l$  steigen. Weissenberg-Aufnahme einer  $(0kl)$ -Schicht ist die Überlagerung von zwei in Fig. 7b dargestellten Projektionen, die um  $90^\circ$  gegeneinander gedreht sind. Durch die Überlagerung entsteht ein Bild, wie es Fig. 6a zeigt. Die  $\mathbf{b}^* \pm \mathbf{c}^*$ -Richtung wird dadurch zu einer Spiegelgeraden.

Bisher wurden von sechs Störungsebenen vier betrachtet, und zwar die Ebenen  $(\mathbf{b}^* \pm \mathbf{a}^*, \mathbf{c}^*)$  und  $(\mathbf{c}^* \pm \mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*)$ . Es bleiben die Ebenen  $(\mathbf{c}^* \pm \mathbf{b}^*, \mathbf{a}^*)$  zu untersuchen. In ihnen wächst die relative Satellitenintensität mit steigendem  $h$ , d.h. mit wachsendem Abstand von der  $(0kl)$ -Schicht. In der  $(0kl)$ -Schicht selbst ist sie Null. In ihr dürfen deshalb keine Satelliten parallel zur Richtung  $\mathbf{b}^* \pm \mathbf{c}^*$  auftreten. In parallelen Schichten mit  $h = 0$  sollten sie dagegen zu finden sein, was auch tatsächlich der Fall ist.

Die Anordnung der Satellitenreflexe um die Hauptreflexe läßt sich also mit einer transversalen Gitterstörung in Richtung  $\mathbf{a} + \mathbf{b}$  und der Amplitudenrichtung  $\mathbf{c}$  vereinbaren. Andere Annahmen werden durch sie widerlegt, so z.B. die Annahme einer longitudinalen Gitterstörung. In diesem Fall müßten sich die relativen Intensitäten auf den Stäben, auf denen sie liegen, verändern. Sie bleiben aber konstant.

## 2. Größe der Störampplitude

Nachdem Art und Richtung der Gitterstörung bekannt waren, konnte die Größe der Störungsamplitude bestimmt werden. Dazu wurden die Satellitenintensitäten  $I_S$  durch die Hauptreflexintensitäten  $I_H$  dividiert und alle  $I_S/I_H$  mit gleichem  $h$  zu einem Mittelwert zusammengefaßt. Die Größen  $(I_S/I_H)^{1/2}$  sind in Fig.8 über  $k$  aufgetragen. Vom Nullpunkt aus läßt sich durch die Punkte eine Gerade legen. Für kleine  $k$  liegen die Meßpunkte über der Geraden, so als ob die „wahre“ Kurve nicht durch den Nullpunkt geht, sondern die positive Ordinate schneidet. Dann müßte auch für  $k = 0$  Satelliten-

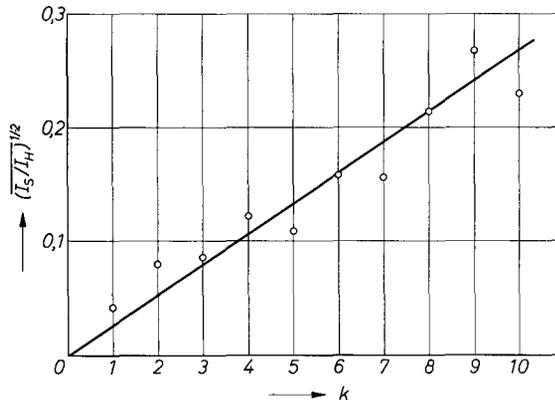


Fig. 8. Abhängigkeit von  $(\bar{I}_r)^{1/2}$  von  $k$

intensität vorhanden sein. Die unsichere Intensitätsaussage der schwachen  $I_s$  läßt eine solche Behauptung jedoch nicht zu.

Die relative Intensität der Satellitenreflexe 1. Ordnung errechnet sich bei einer transversalen Überperiode aus

$$I_r = \frac{J_1^2(2\pi k A)}{J_0^2(2\pi k A)} \text{ (siehe Tab. 6).}$$

$(I_r)^{1/2}$  ist also eine Funktion von  $kA$ . Aus Fig. 8 kann für ein bestimmtes  $k$  die Größe  $(I_r)^{1/2}$  entnommen werden, dann aus einer  $F$ -kurve  $I_r(kA)$  der Wert für  $kA$  und damit die Störungsamplitude  $A$ . Sie beträgt 0,008 (bezogen auf die Gitterkonstante  $a$ ). Hierbei handelt es sich um eine mittlere Amplitude, da die ganze Struktur an der Überstruktur beteiligt ist. Eine Aufteilung auf die einzelnen Atomlagen ist nicht möglich.

## VI. Strukturuntersuchungen auf der Grundlage der Hauptreflexe

Für die Strukturuntersuchungen wurden die  $F$ -Werte einer  $hk0$ -Schicht benutzt, da die  $(00l)$ -Projektion der Nosean-Struktur ein Zentrum hat. Die Kleinste-Quadrate-Verfeinerungen gingen von den Strukturparametern eines Noseans idealer Zusammensetzung aus, wie er im Kapitel II geschildert wurde (siehe Tab. 1). Für das Gerüst wurde die Zusammensetzung  $(Al_6Si_6O_{24})$  angenommen. Die Atomlagemultiplikatoren aus den Ausgleichsrechnungen für die Atome im Käfig sind hierauf bezogen. Die Verfeinerungen wurden getrennt für  $F$ -Werte mit  $h+k=2n$  ( $l=0$ ) [ $F_o(1)$ -Werte] und  $h+k=2n+1$  ( $l=0$ ) [ $F_o(2)$ -Werte] durchgeführt. Bei den Rechnungen mit den  $F_o(2)$ -Werten, zu denen nur der Käfiginhalt beiträgt, wurde der Angleichsfaktor aus der Rechnung mit den  $F_o(1)$ -Werten übernommen, so daß auch in diesem Fall die Atomlagenmultiplikatoren variiert

Tabelle 7. Strukturparameter der

Atome	Punkt- lage	Koor- dinaten	Freie Koordinaten für $F_o(hkl)$ mit	
			$h+k+l=2n$	$h+k+l=2n+1$
12 (Si, Al)	$12h$	$x \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	$x = 0,250$	
24 O	$12i$	$x x z$	$x = 0,149 \pm 0,001$ $z = 0,458 \pm 0,001$	
$2 \times 4$ Na	$4e$	$x x x$	$x = 0,203 \pm 0,002$	$x = 0,206 \pm 0,002$
1 S	$1a$	000		
4 O	$4e$	$x x x$	$x = 0,100 \pm 0,005$	$x = 0,09 \pm 0,01$

werden konnten. Temperaturfaktor und Atomlagenmultiplikator einer Lage wurden nur getrennt in mehreren aufeinanderfolgenden Zyklen zur Verfeinerung freigegeben. In Tab. 7 sind die Ergebnisse der Verfeinerung für beide Reflexgruppen aufgeführt, in Tab. 8 die Abstände und Winkel im (Si, Al) $O_4$ -Tetraeder.

Die Temperaturfaktoren der Gerüstatome sind größer als im Sodalith (LÖNS und SCHULZ, 1967) und größer als in geordneten Silikaten. In Kapitel II wurde darauf hingewiesen, daß die Atomlage  $12i$  der Gerüst-Sauerstoffatome als Mittelbildung über eine 48zählige Lage aufgefaßt werden kann, deren einzelne Punkte mit der Besetzungswahrscheinlichkeit  $1/2$  von den Sauerstoffatomen besetzt werden. In Sodalith haben die Gerüst-Sauerstoffatome einen Temperaturfaktor von  $0,9 \text{ \AA}^2$ , in Nosean dagegen von  $1,9 \text{ \AA}^2$  (siehe Tab. 7). Durch den großen Unterschied zwischen ihnen wird die Vermutung gestützt, daß im Nosean in kleinen Bereichen ein geordnetes Gerüst vorliegt, das durch die Spiegelebene der Raumgruppe  $P\bar{4}3m$  in eine gleichwertige, ebenfalls geordnete Anordnung überführt wird. Die Ursache der Verzwilligung sind Platzwechselforgänge der Si- und Al-Atome. Die Voraussetzung hierfür, ein Si-Überschuß gegenüber Al im Gerüst, ist beim Nosean gegeben (siehe Kapitel III).

Die acht Na-Atome tragen zu allen Reflexen bei. Sie wurden auf zwei Punktlagen  $4e$  mit den Koordinaten  $x = \pm 0,2$  gelegt. Sie sitzen dann auf den Raumdiagonalen und bilden zwei Tetraeder, in deren Mittelpunkt (bei Berücksichtigung aller Reflexe) der Punkt  $[000]$  liegt. Bei Rechnungen mit  $F(hk0)$ -Daten fallen die beiden Lagen zusammen. Getrennte Verfeinerungen mit den  $F_o(1)$ - und  $F_o(2)$ -Werten zeigen die tatsächliche Verteilung der 8 Na-Atome. Sind z. B. 6 Na-Atome auf zwei vierzählige Lagen  $4e$  mit den Koordinaten  $\pm x$  verteilt,

*verfeinerten Nosean-Struktur*

Atomlagenmultiplikator für $F_o(hkl)$ mit		Individueller isotroper Tempe- raturfaktor für $F_o(hkl)$ mit	
$h+k+l=2n$	$h+k+l=2n+1$	$h+k+l=2n$	$h+k+l=2n+1$
1,0		$0,9 \pm 0,2 \text{ \AA}^2$	
1,0		$1,9 \pm 0,4$	
$0,78 \pm 0,04$	$0,43 \pm 0,02$	$8 \pm 1$	$0,8 \pm 0,4 \text{ \AA}^2$
$1,2 \pm 0,1$	$0,90 \pm 0,07$	$6 \pm 2$	$2,2 \pm 0,8$
$1,2 \pm 0,2$	$0,24 \pm 0,06$	$12 \pm 3$	$3 \pm 3$

Tabelle 8. *Abstände und Winkel im (Al, Si)O<sub>4</sub>-Tetraeder*

(Si, Al)–O	1,676 Å	(Si, Al)–O–(Si, Al)	146,5°
O–O	2,794 Å	O–(Si, Al)–O	112,9 <sup>b</sup>
			106,1°

die restlichen beiden auf die entsprechenden innenzentrierten Lagen, so ergibt die Verfeinerung mit den  $F_o(2)$ -Werten 4 Na-Atome mit den Koordinaten  $\pm x$ . Die Rechnungen mit den  $F_o(1)$ -Werten unterscheiden nicht zwischen den Na-Koordinaten  $x$  oder  $x + 0,5$ , sie liefern aber die Gesamtzahl der Na-Atome pro Elementarzelle. Die Strukturparameter der Na-Atome aus den Rechnungen mit  $F_o(1)$ - und  $F_o(2)$ -Werten sind unterschiedlich (Tab. 7). Bei annähernd gleichen Koordinaten weichen die Besetzungswahrscheinlichkeiten und Temperaturfaktoren stark voneinander ab. Die Besetzungswahrscheinlichkeit aus den  $F_o(1)$ -Werten entspricht 7 Na-Atomen pro Elementarzelle. Sie sind offensichtlich über mehrere Lagen verteilt, da sie einen isotropen Temperaturfaktor von  $B = 8 \text{ \AA}^2$  haben. Eine Verfeinerung mit den  $F_o(2)$ -Werten ergibt annähernd vier Na-Atome. Der Unterschied zwischen beiden Reflexgruppen beträgt 3 Atome, d.h. über die gesamte Struktur gemittelt sind um den Punkt [000] etwa 5,5 Na-Atome gruppiert, der Rest, etwa 1,5 Atome um den Punkt  $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}]$ . Der niedrige Na-Temperaturfaktor aus den  $F_o(2)$ -Werten zeigt, daß die 4 Na-Atome, die nicht innenzentriert liegen, den Punkt mit  $x = 0,207$  auf der Raumdiagonalen einnehmen, die restlichen Na-Atome haben hiervon abweichende Koordinaten. Ihre möglichen Werte können durch Abstandsüberlegungen abgeschätzt werden. Die Na-Atome sind normalerweise zwischen 2,3 Å und 2,7 Å von den koordinierenden O-Atomen entfernt, der Mittelwert liegt bei 2,4 Å.

Die Sauerstoffatome einer SO<sub>4</sub>-Gruppe umgeben das S-Atom tetraederförmig. Auf der Punktlage  $4e$  müssen sie wegen des Schwefel-Sauerstoff-Abstandes von 1,5 Å die Koordinaten  $x = \pm 0,098$  (Schwefel in [000]) oder  $x = \pm 0,403$  (Schwefel in  $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}]$ ) haben. Wenn jeder Hohlraum von einer SO<sub>4</sub>-Gruppe besetzt ist, kann die Tetraeder Spitze der einen Gruppe (z. B.  $x = 0,403$ ) auf die Tetraederfläche der anderen zeigen ( $x = -0,097$ ) (siehe Fig. 9). Ein Na-Atom, das an der Tetraederfläche der SO<sub>4</sub>-Gruppe sitzt, wird von 6 Sauerstoffatomen koordiniert (drei vom Gerüst und drei von der SO<sub>4</sub>-Gruppe). Rückt das Na-Atom bis auf  $x = 0,16$  an die Tetraederfläche heran, so hat es von den Sauerstoffatomen der SO<sub>4</sub>-Gruppe in [000] einen Abstand von 2,4 Å, von den Gerüst-Sauerstoffatomen (siehe Tab. 7) 2,7 Å, von

der Tetraederspitze der anderen Gruppe 3,8 Å. Wird das Na-Atom bis auf 2,32 Å an die Gerüst-Sauerstoffatome herangeschoben, so ist  $x = 0,23$ . Der Abstand zu den Sauerstoffatomen der Tetraederfläche beträgt jetzt 3,4 Å, zu dem Sauerstoffatom an der Tetraederspitze 2,7 Å. Wandert das Na-Atom weiter auf die  $\text{SO}_4$ -Gruppe in  $[\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}]$  zu, dann geht die 6-Koordination in eine 4-Koordination über, die aber nur mit vier sehr kurzen Na—O-Abständen von 2,3 Å in  $x = 0,26$  möglich ist. Wenn die  $\text{SO}_4$ -Gruppe in  $[000]$  dem Na-Atom die Tetraederspitze zukehrt, die Gruppe in  $[\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}]$  die Tetraederfläche, dann liegen

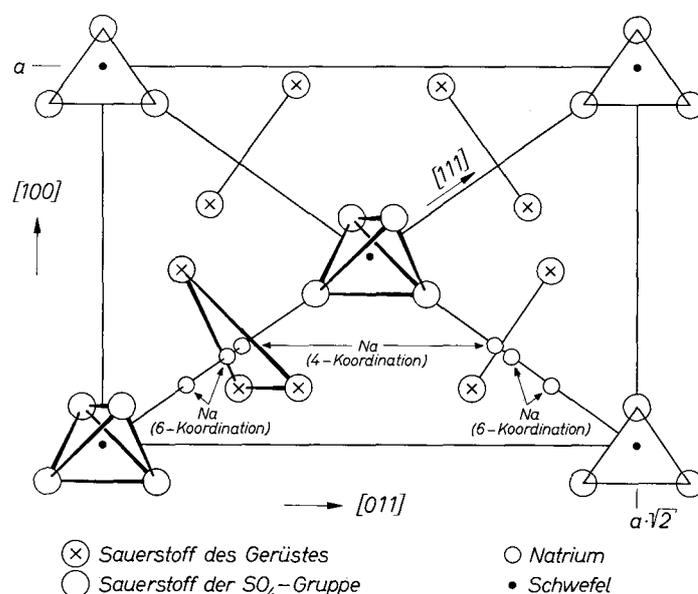


Fig. 9. Koordinationsverhältnisse für die Na-Atome

die Na-Atome jetzt auf  $0,5 + x$ . Das Intervall der möglichen Na-Koordinaten  $x$  für  $x < 0,25$  ist in Fig. 10 eingezeichnet. Wenn jede Elementarzelle nur eine  $\text{SO}_4$ -Gruppe enthält, d. h. jeder zweite Käfig leer ist, werden sich die acht Na-Atome wahrscheinlich bei dieser Gruppe befinden. Ihre Koordinaten ergeben sich aus der Verfeinerung mit den  $F_o(2)$ -Werten. Die Rechnung wurde wiederum in der Punkt-lage  $4e$  durchgeführt. Der zugehörige Temperaturfaktor von  $B = 0,8 \text{ \AA}^2$  zeigt, daß die Na-Atome auf der Raumdiagonale sitzen und die  $\text{SO}_4$ -Gruppe würfelförmig umgeben.

Durch eine Ausgleichsrechnung mit den  $F_o(1)$ -Werten sollte die Verteilung der Na-Atome über ein Intervall bestätigt werden. Die

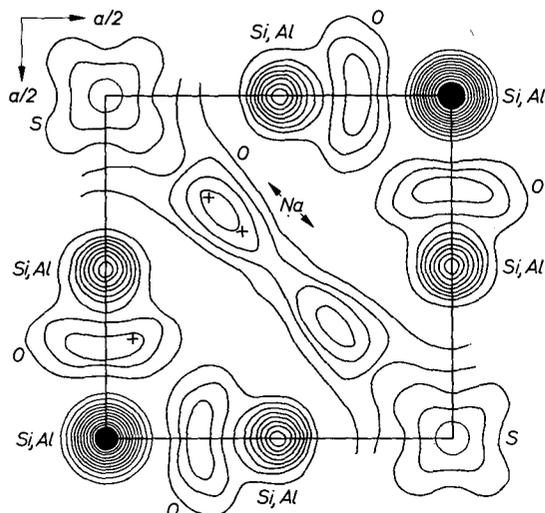


Fig.10. Fouriersynthese mit den Hauptreflexen mit gerader Indexsumme  $[F_o(hkl)$  mit  $h + k + l = 2n$ ]. (Willkürlicher Maßstab)

Na-Atome wurden auf drei Punktlagen aufgeteilt. Die Ergebnisse lauteten  $x = 0,170; 0,202; 0,235$ , wobei die Lage mit  $x = 0,202$  eine fast doppelt so hohe Besetzungswahrscheinlichkeit wie die beiden anderen hatte (gemeinsamer, nicht variiertes individueller Temperaturfaktor  $B = 2 \text{ \AA}^2$ ).

Weitere Informationen über die Nosean-Struktur enthalten die Strukturparameter des S-Atoms. Die Rechnung mit den  $F_o(1)$ -Werten führt zu rund 1,2 S-Atomen in der Elementarzelle, die Rechnung mit den  $F_o(2)$ -Werten zu etwa 0,9 S-Atomen. Daraus folgt, daß ein S-Atom den Punkt  $[000]$  besetzt, der Rest den Punkt  $[\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}]$ , d.h. alle Käfige mit den Zentren  $[000]$  sind mit einer  $\text{SO}_4$ -Gruppe besetzt, die restlichen Gruppen verteilen sich auf die freien Käfige. In beiden Fällen soll der Strukturvorstellung nach das S-Atom im Hohlraumzentrum sitzen. Falls das S-Atom nicht oder nur teilweise im Zentrum sitzt, steigt der Temperaturfaktor entsprechend den Abweichungen an, wie es bei der Verfeinerung mit den  $F_o(1)$ -Werten beobachtet wurde ( $B = 6 \text{ \AA}^2$ ), im Gegensatz zu den  $F_o(2)$ -Werten ( $B = 2 \text{ \AA}^2$ ). Da zu den  $F_o(2)$ -Werten die S-Atome, die innen zentriert sind, nicht beitragen, rücken die S-Atome aus der speziellen Lage nur dann heraus, wenn auch ein Nachbarkäfig mit einer  $\text{SO}_4$ -Gruppe besetzt ist. Die Fouriersynthesen bestätigen diesen Schluß: In der Fig.10

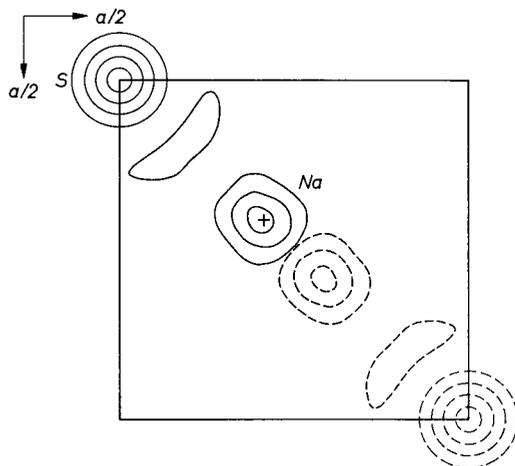


Fig. 11. Fouriersynthese mit den Hauptreflexen mit ungerader Indexsumme  $[F_o(hkl)]$  mit  $h + k + l = 2n + 1$ . (Willkürlicher, aber gleicher Maßstab wie in Fig. 10)

$[F_o(1)$ -Synthese] ist das Schwefel-Atom in Richtung der Projektionsdiagonalen gestreckt. In Fig. 11, der gleichen Synthese mit den  $F_o(2)$ -Werten ist die Projektion des Schwefelatoms kreisförmig.

Eine Anordnungsmöglichkeit der  $\text{SO}_4$ -Sauerstoffatome wurde schon im Zusammenhang mit den Na-Atomen besprochen: die Sauerstoffatome umgeben die S-Atome regulär tetraedrisch und sitzen auf den Raumdiagonalen (Punktlage  $4e$ ,  $x = 0,098$ ). Die Fouriersynthese mit den  $F_o(1)$ -Daten zeigt an dieser Stelle kein Maximum, die Fouriersynthese mit den  $F_o(2)$ -Werten nur ein flaches, ringförmig gestrecktes Maximum, in dessen Zentrum der Punkt  $x = y = 0,098$  liegt. Wenn die Elementarzelle nur eine  $\text{SO}_4$ -Gruppe enthält, müssen sich ihre Sauerstoffatome auf die Na-Atome aufteilen. Es ist denkbar, daß die  $\text{SO}_4$ -Sauerstoffatome die Raumdiagonale verlassen und von einem Na-Atom ab- auf das andere zurückgehen. Sie wären dann nicht mehr regulär tetraedrisch angeordnet. Bei einer Projektion auf die  $(001)$ -Ebene entsteht dann beim S-Atom ein annähernd kreisförmiges Maximum mit einem Minimum auf den Zellkanten, wie es Fig. 10 zeigt. In der Synthese mit den  $F_o(1)$ -Werten zieht sich um das S-Atom ein bandförmiges Maximum, das den Sauerstoffatomen der  $\text{SO}_4$ -Gruppe zugeordnet werden könnte. Interessant wird das Band durch ein relativ scharfes Maximum auf der Zellkante in der Nähe des S-Atoms in der Fouriersynthese mit den  $F$ -Werten der Satelliten (Fig. 4). Eine

Fouriersynthese mit diesen  $F$ -Werten zeigt die mittlere Lage der fehlgeordneten Atome. Wenn die Maxima in beiden Synthesen reell sind, folgt für die  $\text{SO}_4$ -Sauerstoffatome eine große Fehlordnungsamplitude und eine Mittellage, deren Projektion auf den Zellkanten liegt, d.h. die Sauerstoffatome schwingen aus dieser Lage heraus auf die Diagonalen der Projektion zu. Dreidimensional bedeutet das (idealisiert) eine Drehung der  $\text{SO}_4$ -Gruppe um die Richtung der vierzähligen Achse um  $90^\circ$ , wobei das  $\text{SO}_4$ -Tetraeder in die Lage des dazu inversen kommt. Die Projektion muß dann das bandförmige Maximum der Fig. 10 zeigen.

### VII. Schlußbetrachtungen

Die Atome in den Strukturhohlräumen haben dann hohe Temperaturfaktoren, die auf fehlgeordnete Lagen schließen lassen, wenn benachbarte Strukturhohlräume eine  $\text{SO}_4$ -Gruppe enthalten und der Käfiginhalt (zumindestens in der [001]-Projektion) innen zentriert ist (siehe Kapitel VI). Die Diskussion über die Sauerstoffatome der  $\text{SO}_4$ -Gruppe ergab, daß sich die  $\text{SO}_4$ -Gruppen offensichtlich in den benachbarten Hohlräumen entsprechend der statistischen Überperiode um die Hauptachse drehen, so daß auf der gleichen Raumdiagonalen abwechselnd ihre Tetraederflächen und Tetraederspitzen liegen. Die acht Na-Atome je Elementarzelle liegen dann direkt über der Tetraederfläche der  $\text{SO}_4$ -Gruppe (Abstand  $\text{SO}_4$ -Sauerstoff-Natrium 2,4 Å) mit ausreichenden Abständen zu den nächsten Gerüst-Sauerstoffatomen (2,7 Å) und umgekehrt. Da zwei  $\text{SO}_4$ -Gruppen je Elementarzelle den acht Na-Atomen acht Tetraederflächen zur Verfügung stellen, sollte eine Anordnung der Na-Atome auf den Raumdiagonalen ohne Beeinflussung anderer Atomlagen möglich sein. Der hohe Na-Temperaturfaktor wäre dann ein Zeichen für die Aufteilung der Na-Atome auf mehrere Lagen innerhalb eines Intervalls. Die  $\text{SO}_4$ -Gruppe wird aber bei innen zentrierter Umgebung in Richtung der Projektionsdiagonalen verschoben (Fig. 10). Daraus wurde gefolgert, daß außer der für die Na-Atome geräumigen 6-Koordination auch die 4-Koordination auftritt, die nur mit vier kurzen Na-Sauerstoffabständen (2,3 Å) möglich ist, solange das S-Atom im Zentrum des Hohlraumes sitzt (siehe Kapitel VI). Durch die Verschiebung der  $\text{SO}_4$ -Gruppe aus dem Käfigzentrum heraus wird demnach eine 4-Koordination mit normalen Na—O-Abständen geschaffen.

Die Fouriersynthese mit den  $F$ -Werten der Satelliten (Fig. 4) enthält gegenüber der gleichen Synthese mit den Hauptreflexen

(Fig. 9) ein zusätzliches Maximum mit  $x = y = 0,25$ . Eine Interpretation des Maximums als Folge der ungenauen  $I_S$  konnte durch systematisches Verändern der  $I_S$  ausgeschlossen werden. Maxima einer Fouriersynthese mit  $F$ -Werten der Satelliten zeigen die mittlere Lage der an der Überstruktur beteiligten Atome; die Höhe der Maxima richtet sich nach der Überstrukturamplitude. Demnach muß das Maximum in  $[0,25; 0,25]$  einer Nosean-Atomlage mit Überstruktur entsprechen. Es läßt sich sinnvoll nur den Na-Atomen zuordnen, d. h., die an der Überstruktur beteiligten Na-Atome liegen im Mittel genau

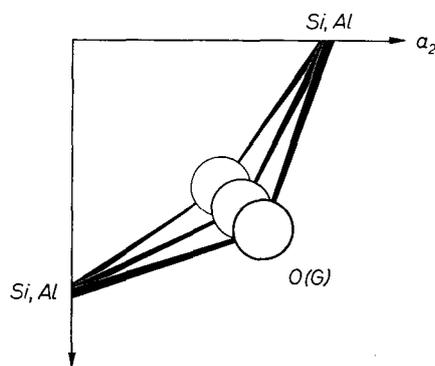


Fig. 12. Invarianz der Bindungsverhältnisse im Gerüst gegen Verschiebungen der Gerüst-Sauerstoffatome

zwischen den Käfigzentren. Zusammen mit den  $SO_4$ -Ergebnissen läßt sich dann folgender Überstrukturmechanismus entwickeln: da durch die Drehung der  $SO_4$ -Gruppe für die Na-Atome teils eine 4-, teils eine 6-Koordination mit entsprechenden Übergängen existiert, kommt es zu einer Verschiebung der Na-Atome auf der Raumdiagonalen. In der 4-Koordination drängt das Na-Atom die  $SO_4$ -Gruppe aus dem Käfigzentrum und beeinflußt das Gerüst. Na-Atome in der Lage  $4e$  mit  $x < 0,25$  haben zu den drei Gerüst-Sauerstoffatomen einen Abstand von nur  $2,29 \text{ \AA}$ . Das Strukturprinzip der Sodalith-Mineralie läßt unterschiedliche Abstände der Gerüst-Sauerstoffatome von der Raumdiagonalen und damit von den Atomen auf ihr zu. Die Bindungswinkel und Abstände brauchen dabei nicht verändert zu werden (siehe Fig. 12). Auf diese Weise kann der Natrium-Sauerstoff-Abstand in der Vierer-Koordination vergrößert werden, wobei sich die Gerüst-atome vorwiegend in Richtung der Zellkanten verschieben. Erfolgt der Einbau eines Na-Atoms zwischen den Gerüst-atomen periodisch

in Richtung [110], so müssen Überstrukturreflexe auftreten, die den beschriebenen ähneln (siehe Kapitel V).

Für die Anregung zu dieser Arbeit, ständiges Interesse und fördernde Diskussionen danke ich Herrn Prof. Dr. H. SAALFELD. Weiter gebührt mein Dank Herrn Prof. Dr. J. FRECHEN, der das Untersuchungsmaterial lieferte. Für spektralchemische Analysen möchte ich Herrn Dr. K. DADDA, für Mikrosonden-Untersuchungen Herrn Dipl.-Phys. J. LÖHN danken. Von der Deutschen Forschungsgemeinschaft wurden die benutzten Röntgengeräte zur Verfügung gestellt, die Rechnungen wurden am Deutschen Rechenzentrum in Darmstadt und am Rechenzentrum der Universität Hamburg durchgeführt.

#### Literaturverzeichnis

- T. W. F. BARTH (1932), The structures of the minerals of the sodalite family. *Z. Kristallogr.* **83**, 405–414.
- T. W. F. BARTH (1933), Zur Hauynformel (Eine Erwiderung). *Zbl. Miner. A* 316–318.
- U. DEHLINGER (1927), Über die Verbreiterung der Debyelinien bei kaltbearbeiteten Metallen. *Z. Kristallogr.* **65**, 615–631.
- C. DOELTER (1917), *Handbuch der Mineralchemie*. Verlag von Theodor Steinkopff, Bd. 2/2, 248.
- A. KOCHENDÖRFER (1939), Linienverbreiterung bei cosinusförmigen Gitterstörungen. *Z. Kristallogr.* **101**, 149–155.
- J. LÖNS und H. SCHULZ (1967), Strukturverfeinerung von Sodalith,  $\text{Na}_8\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$ . *Acta Crystallogr.* **23**, 434–436.
- F. MACHATSCHKI (1933), Zur Hauynformel. *Zbl. Miner. A* 145–150.
- F. MACHATSCHKI (1934), Kristallstruktur von Hauyn und Nosean. *Zbl. Miner. A* 136–144.
- L. PAULING (1930), The structure of sodalite and helvite. *Z. Kristallogr.* **74**, 213–225.
- H. SAALFELD (1959), Untersuchungen über die Nosean-Struktur. *N. Jahrb. Miner. Monatsh.* 38–46.
- H. SCHULZ (1964), Strukturverfeinerung des Noseans und Besonderheiten seiner Atomanordnungen. Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken [Als Photokopie oder als Mikrograph zu beziehen von der Univ. Saarbrücken].
- H. SCHULZ und H. SAALFELD (1965), Zur Kristallstruktur des Noseans,  $\text{Na}_8[\text{So}_4(\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24})]$ . *Tschermaks min. petr. Mitt.* **10**, 225–232.