

## Die Kristallstruktur und die Verzwillingung von $\text{RbAlSiO}_4$

Von R. KLASKA und O. JARCHOW

Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität Hamburg

(Eingegangen am 21. September 1974, in endgültiger Form am 16. Juni 1975)

### Abstract

Crystals of the compound  $\text{RbAlSiO}_4$  were synthesized hydrothermally. The space group is  $Pc2_1n$  with the lattice dimensions  $a = 9.22_6 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.33_7 \text{ \AA}$ ,  $c = 8.74_1 \text{ \AA}$  and  $Z = 4$ . All crystals are triple twins with twinning-planes (110) and (130). A structural interpretation is given.

The crystal structure of the pseudo-hexagonal  $\text{RbAlSiO}_4$  has been determined and refined by the least-squares method to an  $R$  index of 2.6% considering extinction and using 370 three-dimensional diffractometer data.

$\text{RbAlSiO}_4$  is composed of an ordered Si,Al framework with channels of six-membered rings in direction of the  $c$  axis. These cavities contain the Rb cations. The crystal structure is derived from the type of tetrahedral framework with the symmetry  $Icmm$ . The mean values of the cation-oxygen distances are  $\text{Si-O} = 1.61_8 \text{ \AA}$  and  $\text{Al-O} = 1.73_8 \text{ \AA}$ .

### Auszug

Durch Hydrothermalsynthesen wurden Kristalle der Zusammensetzung  $\text{RbAlSiO}_4$  gezüchtet. Die Raumgruppe ist  $Pc2_1n$  mit den Gitterkonstanten  $a = 9,22_6 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,33_7 \text{ \AA}$ ,  $c = 8,74_1 \text{ \AA}$  und  $Z = 4$ . Die Kristalle treten ausschließlich als Drillinge mit (110) und (130) als Zwillings Ebenen auf. Eine strukturelle Erklärung wird gegeben.

Die Kristallstruktur des pseudo-hexagonalen  $\text{RbAlSiO}_4$  wurde bestimmt und bis zu einem  $R$ -Wert von 2,6% nach der Methode der kleinsten Quadrate auf Grund von 370 dreidimensionalen Diffraktometerdaten unter Berücksichtigung der Extinktion verfeinert.

$\text{RbAlSiO}_4$  besteht aus einem geordneten (Si,Al)-Gerüst mit Kanälen aus entlang der  $c$ -Achse verknüpften Sechseringen. Diese Kanäle nehmen die Rb-Kationen auf. Die Struktur wird von dem Tetraedergerüsttyp mit der Symmetrie  $Icmm$  hergeleitet. Die mittleren Kation-Sauerstoff-Abstände sind  $\text{Si-O} = 1,61_8 \text{ \AA}$  und  $\text{Al-O} = 1,73_8 \text{ \AA}$ .

### Einführung

Kristalle der Zusammensetzung  $\text{Me}[\text{AlSiO}_4]$  bilden verschiedene Gerüststrukturen, die zur Gruppe der Feldspatvertreter gerechnet werden. Unterschiede im Bauprinzip der Tetraedergerüststrukturen

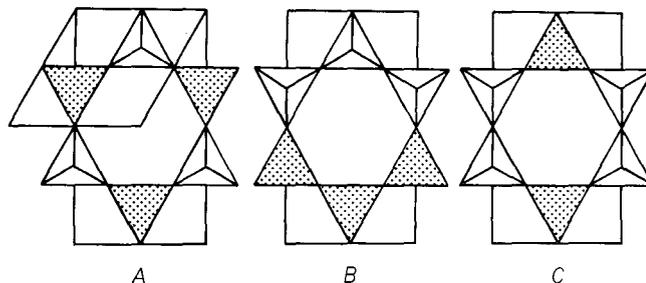


Fig. 1. A: Tridymit-Typ, B: *Icmm*-Typ, C: *Immm*-Typ, nach HAHN, LOHRE und CHUNG (1969)

hängen eng mit der Größe der Kationen (Me=Na, K, Rb, Cs usw.) zusammen. Durch deren unterschiedlichen Raumbedarf und eventuelle Polarisierung werden unterschiedliche Deformationen und Verzerrungen am Gerüst hervorgerufen. Dies führt zu mehreren möglichen Grundtypen (CHUNG, 1972) der Gerüststrukturen, die von HAHN, LOHRE und CHUNG (1969) als Tridymit-Typ, *Icmm*-Typ und *Immm*-Typ bezeichnet wurden (Fig. 1). Für die Grundtypen wird zwischen Al und Si kein Unterschied gemacht, und die Kationen Me bleiben unberücksichtigt. Topologisch unterscheiden sich die drei Grundtypen durch die Lage der Tetraeder und die Richtung ihrer Spitzen in bezug auf die *c*-Richtung, nach  $+c$  oder  $-c$  hin (Fig. 1).

Bei Volumengleichheit aller drei Grundtypen gibt es neben diesen Unterschieden in der Tetraederanordnung vor allem Unterschiede im freien Durchmesser der Hohlräume, in denen die Me-Kationen Platz finden. Untersuchungen von CHUNG (1972) bestätigen, daß, bei gleichen Gerüstatomen, allein die Kationengröße von Me den Grundtyp bestimmt. Werden die Betrachtungen von CHUNG auf  $\text{RbAlSiO}_4$  angewandt, so ist als Struktur dieser Verbindung der *Icmm*-Typ zu erwarten.

Abweichungen von der Idealsymmetrie sind vor allem auf Verzerrungen der Gerüststruktur zurückzuführen, die sich bei Anpassung des Hohlraumes an die Kationengröße von Rb ergeben. Weiterhin findet Symmetrierniedrigung dadurch statt, daß es in  $\text{RbAlSiO}_4$  zwei Sorten von Gerüstkationen gibt, gegenüber nur einer Sorte im idealen *Icmm*-Typ. Die resultierende niedrigere Symmetrie steht jedoch immer in Untergruppenbeziehung zur Idealsymmetrie.

Verbindungen, die sich nur durch geringe Deformationen und unterschiedliche Kationenbesetzung voneinander unterscheiden, strukturell aber zum gleichen Grundtyp gehören, werden von BUERGER

(1954) „stuffed derivatives“ bezeichnet. Bekannte Beispiele für den Typ *A* (Tridymit-Typ) liefern die Strukturen von Nephelin,  $\text{Na}_3\text{K}[\text{AlSiO}_4]_4$  (HAHN und BUEGER, 1955), und Kalsilit,  $\text{KAlSiO}_4$  (PERROTTA und SMITH, 1965). Im Sinne dieser Bezeichnungsweise läßt sich  $\text{RbAlSiO}_4$  als „stuffed derivative“ des *Icmm*-Typs beschreiben.

### Synthese und optische Untersuchungen

$\text{RbAlSiO}_4$  wurde bei Hydrothermal-Versuchen in Stahlautoklaven synthetisiert (REESE, 1970). Bei Temperaturen von 450–500°C und Drucken von 500–550 bar wuchsen innerhalb von 14 Tagen Kristalle bis zu 0,3 mm Größe. Der Silikatgerüstanteil wurde unter Beibehaltung stöchiometrischer Verhältnisse im Überschuß hinzugegeben.

Unter dem Mikroskop zeigen die Kristalle, in Richtung der Prismenzonenachse [001] betrachtet, gesetzmäßige Verwachsungen von sechs um je 60° um [001] gedrehte Sektoren; die drei Paare von diametral gegenüberliegenden Sektoren weisen die typische Sanduhr-Auslöschung auf.

Die Kristalle bilden vorwiegend hexagonale Prismen  $\{11\bar{2}0\}$ . Nur in ganz seltenen Fällen, bei geringeren Wachstumsgeschwindigkeiten, werden Pyramidenflächen und allgemeinere Flächen beobachtet. Charakteristisch ist der tafelig-prismatische Habitus.

Die Brechungsindizes (Tab. 1) wurden nach der Doppelvariationsmethode von EMMONS bestimmt, die die Veränderung des Brechungsindex mit der Temperatur und mit der Wellenlänge benutzt.

Die nach der Schwebemethode ermittelte experimentelle Dichte von  $\text{RbAlSiO}_4$  weicht von der röntgenographisch bestimmten für  $Z = 4$  nur unwesentlich ab.

Tabelle 1. *Physikalische Daten von  $\text{RbAlSiO}_4$*

---

$a = 9,22_6 \text{ \AA}$ ,	$b = 5,33_7 \text{ \AA}$ ,	$c = 8,74_1 \text{ \AA}$
Formeleinheiten: 4		
Linearer Absorptionskoeffizient für $\text{CuK}\alpha$ : $\mu = 209 \text{ cm}^{-1}$		
Exper. Dichte $\rho_{\text{exp}} = 3,14 \text{ g/cm}^3$		
Röntgenogr. Dichte $\rho_{\text{r\ddot{o}}\text{s}} = 3,16 \text{ g/cm}^3$		
Brechungsindex $n = 1,539$ bis $1,542$		

### Gitterkonstanten und Raumgruppe

Die Gitterkonstanten von  $\text{RbAlSiO}_4$  wurden mit dem automatischen Einkristalldiffraktometer AED (Siemens) nach der differentiellen Meßmethode ermittelt. Eine Gitterkonstantenverfeinerung nach der

Methode der kleinsten Quadrate mit 110 Reflexen lieferte die Gittergrößen  $a$ ,  $b$  und  $c$  in Tab. 1; die Achsenwahl war durch die hexagonale Metrik der verzwilligten Kristalle beeinflusst.

Aus Präzessions- und Weissenbergaufnahmen folgen als Auswahlregeln der Reflexe für einen rhombischen Kristall:  $0kl$  mit  $l = 2n$  und  $hk0$  mit  $h + k = 2n$ . Aus den Beobachtungen, daß alle Reflexe  $hkl$  mit  $h + k + l = 2n + 1$  besonders schwach sind, kann auf eine Pseudosymmetrie  $Icmm$  für die am stärksten streuenden Atome geschlossen werden.

Als mögliche Raumgruppen kommen  $Pc2_1n$  und  $Pcmn$  in Frage. Doch die Anzahl der Formeleinheiten und die erfahrungsgemäß niedrige Eigensymmetrie der Tetraeder in nephelinartigen Verbindungen favorisieren die Raumgruppe  $Pc2_1n$ , die durch die Verfeinerung auch eindeutig bestätigt wird.

#### Intensitätsdaten

Dreidimensionale Intensitätsdaten wurden nach der integrierenden Fünfwert-Meßmethode (HOPPE, 1969) mit Ni-gefilterter  $CuK\alpha$ -Strahlung am AED gesammelt. Für die Messung wurde aus einem einkristallinen Sektor eines pseudohexagonalen Prismas eine Kugel mit  $R = 0,006$  cm ( $\mu R = 1,25$ ) geschliffen und eine Absorptionskorrektur unter Verwendung der in den International tables, Bd. II (1967), aufgeführten Kurven durchgeführt. Nach der Datenreduktion standen 370 unabhängige, eindeutig vorhandene Reflexe zur Verfügung, wobei als Signifikanzkriterium  $I_{netto} > 3 \sigma$  gesetzt wurde mit  $\sigma$  als Standardabweichung für die Poissonverteilung der Intensitäten.

Allgemeine Aussagen zur Extinktionstheorie lassen den Schluß zu, daß einfach gebaute Strukturen wie  $RbAlSiO_4$ , das nur aus wenigen Koordinationspolyedern besteht, oft große Idealkristallbereiche besitzen und dann stärkere Extinktionseffekte zeigen. Dieser Effekt ist in  $RbAlSiO_4$  ausgeprägt und macht sich vor allem im niedrigen Thetabereich bei starken Reflexen bemerkbar, wo erhebliche Abweichungen von der Proportionalität

$$\langle |F_o|^2 \rangle \propto \sum f_j^2$$

auftreten, die sich in hohen negativen Werten für  $\Delta F = |F_o| - |F_c|$  äußern. Eine Extinktionskorrektur wurde auf Grund der Arbeiten von ZACHARIASEN (1967 und 1968) durchgeführt, wofür die Formel  $y = (1 + 2x)^{-1/4}$  herangezogen wurde. Die Größe  $x$  bedeutet in der

Formel einen additiven Parameter zur Absorption und schreibt sich

$$x = \frac{1 + \cos^4 2\theta}{1 + \cos^2 2\theta} \cdot \frac{\bar{T}}{\sin 2\theta} \cdot \left( \frac{e^2 \cdot \lambda}{m_e c^2 V_E} \right)^2 \cdot |F_c|^2 \cdot r'$$

mit  $\bar{T}$  als Weglängenkorrektur für den abgebeugten Röntgenstrahl durch den Kristall (Berechnung nach der Absorptionskorrektur, s. o.),  $e$ ,  $m_e$  und  $c$  als Naturkonstanten im elektrostatischen CGS-System,  $V_E$  als Elementarzellenvolumen,  $\lambda$  als benutzte Wellenlänge bei der Messung und  $r'$  als eine Funktion von  $r$ ,  $g$  und  $\lambda$

$$r' = r \cdot [1 + (r/\lambda g)^2]^{-1/2}$$

mit  $r$  als Idealkristall-Mosaikradius,  $r'$  als Extinktionswert und

$$g = \frac{1}{2\sigma \sqrt{2\pi}},$$

wobei  $\sigma$  die Standardabweichung der Mosaikverdrehung beschreibt. Bei der Annahme eines großen Mosaikradius  $r$  und  $\lambda \approx 1,0 \text{ \AA}$  gilt  $r \lambda^{-1} \gg g$ , wobei  $g$  klein ist (Typ I nach ZACHARIASEN). Hierdurch vereinfacht sich die obige Formel zu  $r' \approx \lambda g$ .

Die Berechnung und Verfeinerung über ein von KATO (1971, unveröffentlicht) erstelltes Unterprogramm EXTINC zum ORFLS (BUSING, MARTIN und LEVY, 1962) führte zu einem Extinktionswert  $r' = 0,52_3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$ . Eine zusätzliche Vermessung des Kristalls mit einer anderen Wellenlänge ( $\text{MoK}\alpha$ ) brachte einen weiteren für dieses  $\lambda$  spezifischen Extinktionswert  $r'$ . Aus beiden Größen ließ sich der Idealkristall-Mosaikradius  $r$  über die Formel

$$r = r_1' r_2' \cdot \sqrt{(\lambda_1^2 - \lambda_2^2) / (\lambda_1^2 r_2'^2 - \lambda_2^2 r_1'^2)}$$

zu  $r = 0,3_1 \cdot 10^4 \text{ \AA}$  bestimmen.

Durch die Berücksichtigung der Extinktion verbesserte sich der  $R$ -Wert von  $6,5^0/0$  auf  $2,6^0/0$ , ohne die Koordinaten für die Atomlagen zu verändern.

### Strukturbestimmung und Verfeinerung

Das Achsenverhältnis  $a:b = \sqrt{3}:1$  zeigt die enge Verwandtschaft von  $\text{RbAlSiO}_4$  zu hexagonalen Vertretern dieses Formeltyps wie Nephelin und Tridymit. Als eine Variante der allgemeinen Tridymitstruktur beschreibt DOLLASE (1969)  $\text{NH}_4\text{LiSO}_4$  mit zu  $\text{RbAlSiO}_4$  vergleichbaren Gitterkonstanten. Die Struktur entspricht genau dem

*Icmm*-Typ (Fig. 1B) nach HAHN, LOHRE und CHUNG. Für  $\text{RbAlSiO}_4$  wurden die transformierten Koordinaten von  $\text{NH}_4\text{LiSO}_4$  als Modell benutzt.

Die Raumgruppe  $Pc2_1n$  weist eine vierzählige Punktlage auf. Da die Molekülanzahl  $Z$  ebenfalls 4 ist, brauchten für  $\text{RbAlSiO}_4$  lediglich sieben Atomlagen in der asymmetrischen Einheit bestimmt zu werden. Die Gesamtzahl der Parameter (Atomlagen, anisotrope Temperaturfaktorkoeffizienten, Skalierungsfaktor und Extinktionswert) beschränkte sich auf 62. Die Koordinaten  $x, y, z$  von Si und Al wurden wegen ihrer pseudoinnenzentrierten Lage zueinander nicht gemeinsam in der Least-squares-Rechnung freigegeben, weil dies zu starken Korrelationen führte. Mit 370 Beobachtungen war eine fünffache Überbestimmung des Gleichungssystems für die Verfeinerungsrechnung gewährleistet.

Nach Abschluß der Verfeinerung, unter Berücksichtigung der Extinktion und der anisotropen Temperaturschwingung, betrug der Faktor  $R = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$  für alle beobachteten Reflexe 0,026. Die Tabellen 2a und 2b zeigen die Endergebnisse für die Koor-

Tabelle 2a.  $\text{RbAlSiO}_4$ , Koordinaten ( $\times 10^4$ )

Atom	$x(\Delta x)$	$y(\Delta y)$	$z(\Delta z)$
Rb	2037(1)	5003(9)	5009(2)
Si	840(2)	— 184(20)	1939(2)
Al	4166(2)	— 170(20)	3128(2)
O(1)	848(6)	— 176(20)	100(6)
O(2)	— 311(7)	—2247(10)	2569(9)
O(3)	381(7)	2566(10)	2568(9)
O(4)	2436(8)	— 957(10)	2535(8)

Tabelle 2b. Anisotrope Temperaturfaktorkoeffizienten der Form  
( $\beta_{11}h^2 + \dots + \beta_{12}hk + \dots$ )

Atom	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
Rb	0,0060(1)	0,0145(3)	0,0031(1)	—0,0034(2)	0,0000(1)	0,0000(4)
Si	13(3)	15(7)	2(2)	2(5)	— 2(2)	4(6)
Al	13(3)	25(9)	4(2)	— 4(6)	— 4(2)	3(9)
O(1)	72(7)	0,008(2)	13(5)	9(16)	1(6)	13(28)
O(2)	25(7)	5(4)	39(10)	—12(14)	15(8)	—17(13)
O(3)	27(7)	4(4)	33(10)	6(12)	— 3(8)	— 9(13)
O(4)	24(6)	0,011(2)	47(7)	0(17)	—12(6)	— 8(15)

Tabelle 3. Beobachtete und berechnete Strukturamplituden

h k l	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	h k l	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	h k l	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	h k l	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	h k l	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	h k l	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>
0 0 2	58	95	1 4 6	61	62	3 0 9	367	376	4 2 4	206	193	6 0 0	623	640	7 4 3	648	629
6	981	985	7	210	221	10	73	79	5	71	66	1	27	28	5	115	114
8	470	488	1 5 0	401	396	3 1 0	1482	1508	6	171	167	2	504	504	7 5 0	360	376
10	755	755	1	60	61	2	600	653	7	55	57	3	50	44	2	227	240
0 1 3	22	0	2	529	534	4	715	676	8	337	351	4	123	65	8 0 0	587	598
4	24	28	3	51	54	6	1059	1046	4 3 1	430	436	6	229	225	1	56	60
6	68	61	4	499	499	7	29	24	3	985	951	7	46	47	2	285	289
8	60	57	5	72	78	8	193	174	5	201	189	8	405	394	3	62	62
10	52	60	6	256	254	10	690	724	6	48	48	6 1 1	704	728	4	355	345
0 2 4	915	899	1 6 1	122	130	3 2 1	735	745	7	587	585	3	688	698	5	60	61
6	1384	1560	3	337	349	2	19	15	4 4 0	71	57	5	584	580	6	469	468
8	142	105	2 0 0	244	275	3	632	636	1	65	66	6	78	77	7	17	19
10	866	911	1	91	84	5	622	612	2	342	327	7	502	497	8 1 1	601	612
0 3 6	79	76	2	1368	1394	6	95	87	3	47	47	8	34	34	3	72	77
8	72	75	3	57	53	7	425	417	4	204	203	6 2 0	667	678	5	721	721
0 4 0	1505	1498	4	543	581	8	69	66	5	90	93	2	511	515	6	23	26
2	310	324	5	107	100	9	420	416	6	40	31	4	198	171	7	177	177
4	867	854	6	531	538	3 3 0	1386	1340	4 5 1	294	304	6	195	189	8 2 0	541	539
6	770	787	8	670	665	1	43	45	3	660	650	7	21	21	1	60	60
8	275	265	10	266	260	2	163	165	5	240	244	8	348	347	2	258	260
0 5 6	61	65	2 1 1	1148	1139	3	26	26	4 6 0	137	149	6 3 1	576	574	3	56	56
0 6 0	700	709	2	26	25	4	682	658	2	342	346	3	566	551	4	324	319
2	418	430	3	196	211	5	41	40	5 0 1	1191	1240	5	487	475	5	54	55
4	515	521	4	30	30	6	720	698	3	397	420	6	67	67	6	440	436
1 0 1	159	144	5	1155	1109	8	94	81	4	29	27	7	414	410	8 3 1	520	515
3	707	685	6	84	80	9	24	28	5	1292	1278	6 4 0	452	461	3	82	75
4	54	59	7	255	244	3 4 1	469	483	7	389	392	1	37	39	5	644	638
5	373	332	9	273	276	3	496	487	9	458	467	2	255	249	8 4 0	501	504
6	71	67	10	73	79	5	372	370	5 1 1	422	411	3	38	40	2	109	115
7	512	505	2 2 0	873	879	6	59	58	1	45	45	4	177	175	9 0 1	231	229
9	255	237	2	563	599	7	378	379	2	372	374	5	35	35	3	229	224
10	66	68	4	942	933	8	36	41	3	36	38	6	270	277	5	197	199
1 1 0	420	430	5	58	58	3 5 0	842	831	4	191	166	6 5 1	385	386	6	74	75
1	95	86	6	224	207	1	39	43	5	34	33	2	19	16	9 1 0	165	170
2	1518	1532	8	823	808	2	82	78	6	138	119	3	370	370	1	50	51
3	34	34	10	129	112	3	47	48	7	28	26	7 0 1	344	356	2	607	612
4	679	714	2 3 1	786	780	4	400	395	8	225	226	3	878	887	3	35	42
5	126	120	3	155	164	5	27	25	9	45	43	5	58	44	4	349	338
6	614	625	3	907	885	6	537	541	5 2 1	1036	1058	6	32	33	5	40	40
8	762	750	6	67	65	3 6 1	286	297	3	392	409	7	544	551	6	50	39
10	303	317	7	192	184	2	17	15	5	1117	1089	8	27	26	9 2 1	232	212
1 2 1	172	154	9	218	232	3	263	271	6	41	41	7 1 0	754	776	3	213	212
2	17	18	2 4 0	41	32	4 0 0	385	413	7	422	415	1	46	45	5	184	185
3	705	692	1	50	50	3	22	22	9	557	569	2	314	301	9 3 0	45	47
4	33	37	2	955	939	2	113	131	5 3 0	404	408	3	29	28	2	554	541
5	443	427	3	42	42	4	556	563	1	50	46	4	447	442	4	270	271
6	77	73	4	254	254	5	94	94	2	457	456	5	79	81	10 0 0	486	481
7	395	383	5	63	66	6	188	161	3	56	54	6	375	368	4	21	11
9	122	121	6	466	469	7	40	39	4	200	193	8	120	119	2	387	389
10	66	72	8	389	406	8	554	564	5	55	57	7 2 1	515	322	4	281	261
1 3 0	578	601	2 5 1	470	483	10	109	111	6	184	185	3	803	791	5	25	31
1	44	46	3	196	190	4 1 1	520	543	8	172	182	5	94	88	10 1 1	58	65
2	977	989	5	609	615	2	25	21	5 4 1	739	750	6	27	29	3	342	339
3	46	41	6	33	34	3	1210	1190	3	274	271	7	484	489	4	19	19
4	682	689	2 6 0	296	304	5	170	172	5	865	849	7 3 0	422	434	10 2 0	616	615
5	51	53	2	401	408	6	77	73	6	31	32	1	60	61	2	200	191
6	416	413	3 0 1	835	862	7	734	719	7	272	274	2	161	166	10 3 1	40	51
7	48	46	3	816	821	9	472	465	5 5 0	42	48	3	47	47	11 0 1	128	127
8	672	671	5	611	599	4 2 0	255	239	2	57	52	4	227	226	11 1 0	558	561
1 4 1	144	141	6	93	87	1	45	41	3	17	15	5	71	73	2	191	194
3	482	474	7	570	557	2	633	629	4	169	170	6	386	377			
5	316	316	8	74	65	3	46	47	5	20	21	7 4 1	244	237			

dinaten und die anisotropen Temperaturfaktoren mit ihren Standardabweichungen. In Tab. 3 sind die 370 beobachteten und berechneten Strukturamplituden aufgeführt.

### Strukturbeschreibung

In der Struktur von RbAlSiO<sub>4</sub> sind Si und Al tetraedrisch von Sauerstoff umgeben. Hierbei teilt ein SiO<sub>4</sub>-Tetraeder jede seiner vier Ecken mit einem AlO<sub>4</sub>-Tetraeder und umgekehrt. Die Fig. 2a zeigt die *a,b*-Projektion der Struktur. Aus der ursprünglichen Nephelinstruktur wurde eine einheitliche Kanalstruktur in *c*-Richtung mit der der Pseudosymmetrie *Icmm* gemäßen Tetraederverknüpfung im Sechsering (Fig. 1B). Die sechseckigen Kanalumrisse werden verzerrt,

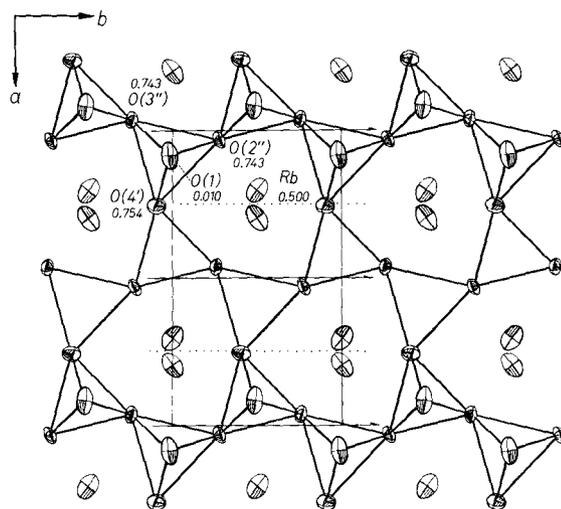


Fig. 2a.  $a,b$ -Projektion von  $\text{RbAlSiO}_4$ . Es ist nur eine Tetraederschicht gezeichnet

wobei die Tetraederschwerpunkte noch die Lagen der Ecken eines gleichseitigen Sechsecks beibehalten. Diese Sechseringe belegen „wellen- oder sesselförmig“ die  $a,b$ -Ebene mit dem Wellenvektor in  $a$ -Richtung. Die Wellenfront ist parallel  $b$ . Die in  $c$ -Richtung übereinanderliegenden Sechseringe decken sich in der  $a,b$ -Projektion, wobei je drei  $\text{SiO}_4$ - bzw.  $\text{AlO}_4$ -Tetraeder eines Rings (mit den Spitzen nach oben) mit den entsprechenden  $\text{AlO}_4$ - bzw.  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern der darüberliegenden Tetraederschicht (mit nach unten gerichteten Spitzen) paarweise verknüpft sind. Die übrigen drei Tetraeder des Rings sind durch ihre nach unten gerichteten Spitzen in der gleichen Weise mit Tetraedern der darunterliegenden Schicht verbunden.

Für die Rb-Atome ist zwischen den Tetraederschichten genügend Platz in den Kanälen vorhanden.

Diese Verknüpfungsanordnung führt zu „Tetraeder-Doppelketten“ entlang  $b$  mit einer Viertelabstufung in  $a$ -Richtung, wodurch in Blickrichtung  $b$  fast rechteckige Achterringe entstehen (Fig. 2b).

Charakteristisch sind für  $\text{RbAlSiO}_4$  wie auch für entsprechende nephelinartige Phasen, die stabilen „Tetraederketten“ parallel  $b$ . Die Spitzen aller Tetraeder einer jeden Kette sind gleichgerichtet. Die Richtung wechselt jedoch in einer  $a,b$ -Schicht von Kette zu Kette mit der Gegenrichtung ab. Entlang dieser Ketten wird für Rb oder andere Kationen, der Größe entsprechend durch Variation der Tetraeder-

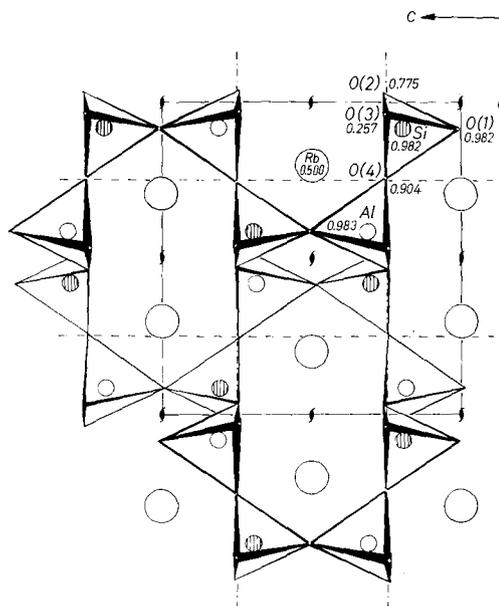


Fig. 2b.  $a,c$ -Projektion, in  $a$ -Richtung als Vierer-, „Doppelkette“ und in  $c$ -Richtung als Vierer-, „Einfachkette“ beschreibbar

verknüpfungsfolge, zwischen den Ketten Platz geschaffen. Hierdurch wird Rb aus der zentralen Lage im Hohlkanal herausgerückt, wodurch sich die Koordinationszahl von acht auf elf erhöht [(Rb—O)-Abstände von 2,91 Å bis 3,54 Å, Tab. 4]. Die Koordinationsfigur bildet ein unsymmetrisches Prisma mit vier Prismenflächen. Die beiden Basisflächen des Prismas werden von den Sauerstoffatomen  $O(2'')$ ,  $O(3'')$ ,  $O(4')$ ,  $O(3')$  und  $O(3)$ ,  $O(2)$ ,  $O(4)$ ,  $O(2''')$  gebildet. Eine Prismenfläche bildet mit  $O(1')$  eine Pyramide, während über einer weiteren Prismenfläche  $O(1''')$  und  $O(1')$  liegen.

Als Strukturbesonderheit ergeben sich fast geradlinige Si—O—Al-Bindungen parallel der  $c$ -Richtung, die sonst recht selten beobachtet werden. Der entsprechende Winkel beträgt  $179,3^\circ$ , während die Lote auf die Tetraederbasisflächen mit der Bindungsrichtung einen Winkel von  $2,8^\circ$  bilden. Wie aus Fig. 2a zu entnehmen ist, hat das verbindende Sauerstoffatom  $O(1)$  eine besonders große Temperaturschwingung senkrecht zur Richtung Si—O—Al. Infolge des Bindungswinkels von fast  $180^\circ$  ist der Abstand Si—Al mit 3,33 Å im Durchschnitt um 0,25 Å größer als bei den (Si—Al)-Abständen innerhalb eines Sechseringes. Hier beträgt der vergleichbare Winkel etwa  $151^\circ$  (Tab. 4), und die Abstände

Tabelle 4. *Abstände und Winkel*

im SiO <sub>4</sub> -Tetraeder		im AlO <sub>4</sub> -Tetraeder	
Si—O(1)	1,607(5) Å	Al—O(1')	1,724(6) Å
—O(2)	1,626(7)	—O(2')	1,743(9)
—O(3)	1,623(8)	—O(3')	1,757(9)
—O(4)	1,615(7)	—O(4)	1,730(8)
Mittelwert	1,618 Å	Mittelwert	1,738 Å
O(1)—O(2)	2,649(10) Å	O(1')—O(2')	2,852(10) Å
—O(3)	2,642(10)	—O(3')	2,859(10)
—O(4)	2,617(9)	—O(4)	2,777(9)
O(2)—O(3)	2,647(9)	O(2')—O(3')	2,841(9)
—O(4)	2,626(8)	—O(4)	2,872(8)
O(3)—O(4)	2,670(8)	O(3')—O(4)	2,830(8)
Mittelwert	2,642 Å	Mittelwert	2,839 Å
Winkel O—Si—O		Winkel O—Al—O	
O(1)—Si—O(2)	110,1(4)°	O(1')—Al—O(2')	110,7(5)°
—O(3)	109,7(5)	—O(3')	110,5(4)
—O(4)	108,6(3)	—O(4)	107,0(3)
O(2)—Si—O(3)	109,1(3)	O(2')—Al—O(3')	108,6(3)
—O(4)	108,3(4)	—O(4)	111,6(4)
O(3)—Si—O(4)	111,1(4)	O(3')—Al—O(4)	108,5(4)
Mittelwert	109,5°	Mittelwert	109,5°
Abstände Si—Al		Abstände Rb—O	
Si—Al	3,239(2) Å	Rb—O(1')	3,384(9) Å
—Al'''	3,090(8)	—O(1''')	3,518(6)
Si'—Al	3,331(2)	Rb'—O(1)	3,230(9)
Si'''—Al	3,078(8)	Rb—O(2''')	3,537(8)
Mittelwert	3,185 Å	—O(2)	3,376(7)
Winkel Si—O—Al		—O(2'')	2,910(2)
Si—O(1)—Al	179,3(4)°	—O(3')	3,517(7)
Si—O(4)—Al	151,1(5)	—O(3)	2,930(7)
		—O(3'')	3,360(2)
		—O(4)	3,076(7)
		Rb'—O(4)	3,123(7)

Si—Al sind auf 3,08 Å verkürzt. Da sich dieser Winkel im Sechsering wiederholt, läßt sich für den Ring eine höhere Symmetrie vermuten, die einen möglichen hochsymmetrischen Zwillingskeim liefern könnte.

### Verzwilligung

Alle Kristalle zeigen sich im Mikroskop als gesetzmäßige Verwachsungen mit typischen Auslöschungen der hexagonalen Sektoren. Als Laue-Symmetrie solcher Drillinge (Sechslinge) resultiert bei Volumengleichheit der Individuen  $6/mmm$ , sonst bleibt nur  $2/m$ .

Rb ordnet sich — etwa innerhalb der Fehlergrenzen — zu einer innenzentrierten Lage. Diese Pseudoinnenzentrierung eines starken Streuers führt dazu, daß alle Reflexe  $h + k + l = 2n$  stark sind. Alle übrigen sind sehr schwach, denn sie werden durch die geringen Streuunterschiede der  $\text{SiO}_4$ - und  $\text{AlO}_4$ -Tetraeder erzeugt.

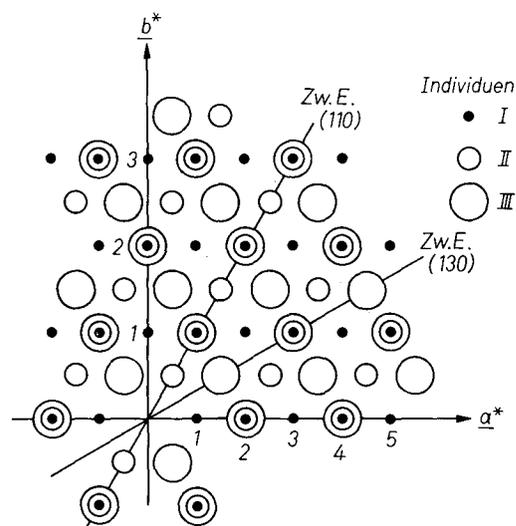


Fig. 3. Reflexüberlagerung für  $hkl$ ,  $h + k = 2n$ . Reflexverdreifachung für  $hkl$ ,  $h + k = 2n + 1$  infolge von Verzwilligung nach (110) und (130)

Bei Verzwilligung werden die Reflexe  $hkl$ ,  $h + k = 2n$  der Zwillingsindividuen in sich übergeführt, während die Reflexanzahl für  $hkl$ ,  $h + k + l = 2n + 1$  sich verdreifacht (Fig. 3). Nur in der  $hk0$ -Schicht tauchen keine Reflexe mit  $h + k = 2n + 1$  auf.

Röntgenographisch sind die Zwillinge durch das Ebenengesetz nach (110) und (130) (rhombische Indizierung) zu deuten, was einer sechszähligen Achse parallel  $c$  entspricht.

Die mikroskopischen Beobachtungen zeigen durchweg Verwachsungen von Sektoren, die offensichtlich von einem hochsymmetrischen Keim aus wachsen. Eine strukturelle Deutung geht daher von Pseudo-

symmetrien der Struktur aus, die mit der mikroskopischen Beobachtung übereinstimmen. Pseudosymmetrische Strukturelemente finden sich z.B. in den Kanälen parallel  $c$ . Abgesehen von den Tetraederspitzen in den  $\pm c$ -Richtungen, liegen alle Sauerstoffatome in  $a, b$ -Schichten bei  $z = 0$  und  $z = 1/2$  und bilden, für sich allein betrachtet, eine „quasi-Überstruktur“ mit  $c/2$ . Die den Kanal formenden Sauerstoffatome bilden ein angenähert ditrigonales Prisma mit der Gitterkonstanten  $c/2$  und der Eigensymmetrie  $P3(1)(m)$  (Fig. 2a, 4). Daraus

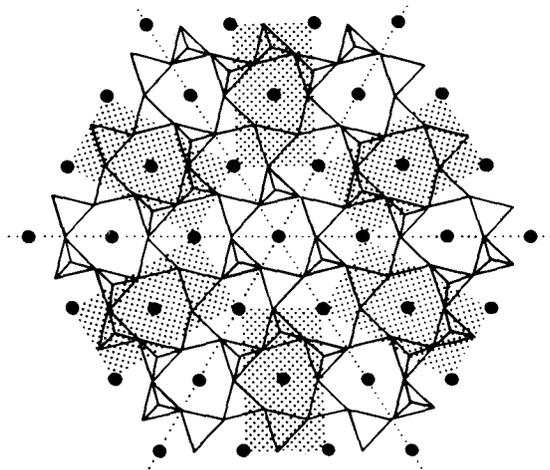


Fig. 4. Strukturelle Verzwilligung von  $\text{RbAlSiO}_4$  durch Gleitebenen  $c$ , Drillings-symmetrie  $P31c$

ergeben sich einige Möglichkeiten, höhersymmetrische Tetraederverknüpfungen herzuleiten, ohne die Lage der „Grenz-Sauerstoffatome“ verändern zu müssen.

Ausgehend von dem Kanal parallel  $c$  bildet der umgebende Sechsering einen Keim mit der hexagonalen Eigensymmetrie  $P3(1)(c)$  (Fig. 4), während die Symmetrie des gleichen Ringes im Einkristall  $P(c)(1)1$  (rhombisch) ist. Alle Symmetrieelemente des Sechslings, die nicht gleichzeitig Symmetrieelemente des Einkristalls sind, lassen sich als Zwillingsoperationen deuten. Dies sind die dreizählige Achse und zwei Scharen von Gleitebenen  $c$ , die nicht parallel zur Gleitebene  $c$  in  $Pc2_1n$  verlaufen, sondern diese unter einem Winkel von  $\pm 60^\circ$  schneiden.

In der Fig. 4 sind der hochsymmetrische Keim, die Zwillings Ebenen  $c$  und die Lagen der Einheitszellen in den verschiedenen Individuen eingezeichnet. Benachbarte Individuen werden durch Gleitebenen  $c$  ineinander überführt, die sich nach  $60^\circ$  wiederholen. Zu bemerken ist, daß Individuen, die nach  $180^\circ$  Drehung gegenüberliegen, sich immer durch eine Gleitebene  $c$  der Einzelindividuen ineinander überführen lassen. Gegenüberliegende Sektoren können folglich zu einem Einzelindividuum gehörig betrachtet werden. Aus dem Sechsling wird bei dieser Betrachtungsweise ein Drilling. Diese Bezeichnung läßt sich auch aus der maximalen Symmetrie eines Drillings herleiten, die  $P3(1)(c)$  in hexagonaler Aufstellung heißt.

Die maximale Symmetrie sagt nichts über die Laueklasse des Viellings aus, weil die Symmetrie der Einzelindividuen nicht voll darin enthalten ist. Um die Laueklasse volumengleicher Viellinge zu bestimmen, genügt es, der Symmetrie der Laueklasse  $mmm$  des Einzelindividuums eine dreizählige Achse hinzuzufügen, woraus  $6/mmm$  resultiert, in Übereinstimmung mit den Beobachtungen.

Von besonderem Interesse wären noch die Zwillingsgrenzen. Wird von einer Grenzschicht verlangt, daß sie gleichzeitig beiden Individuen angehört, dann trifft dies für die Rb-Atome nur zu, wenn sie beide auf der Zwillingsgleitebene  $c$  liegen. Dadurch unterscheidet sich aber die Grenzschicht strukturell von entsprechenden Schichten des Einzelindividuums geringfügig. Eventuell ist die beobachtete bevorzugte Spaltbarkeit an den Grenzschichten ein Hinweis auf strukturelle Abweichungen in der Grenzschicht, jedoch können diese Betrachtungen nicht als signifikant angesehen werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung dieser Untersuchung.

#### Literatur

- M. J. BUERGER (1954), The stuffed derivatives of the silica structures. *Amer. Mineral.* **39**, 600–614.
- W. R. BUSING, K. O. MARTIN and H. A. LEVY (1962), ORFLS, a FORTRAN crystallographic least-squares program. Oak Ridge National Laboratory Report TM 305, Oak Ridge, Tennessee.
- S. J. CHUNG (1972), Tetraedergerüste bei Fluoberyllaten und Sulfaten, Dissertation T. H. Aachen.
- W. A. DOLLASE (1969),  $\text{NH}_4\text{LiSO}_4$ : a variant of the general tridymite structure. *Acta Crystallogr. B* **25**, 2298–2303.
- TH. HAHN and M. J. BUERGER (1955), The detailed structure of nepheline,  $\text{KNa}_3\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}$ . *Z. Kristallogr.* **106**, 308–338.

- TH. HAHN, G. LOHRE and S. J. CHUNG (1969), A new tetrahedral framework structure in sulfates and fluoberyllates. *Naturwiss.* **56**, 459.
- W. HOPPE (1969), Electronic and mechanical sources of error in diffractometry. *Acta Crystallogr. A* **25**, 67–76.
- A. J. PERROTTA and J. V. SMITH (1965), The crystal structure of kalsilite,  $\text{KAlSiO}_4$ . *Min. Mag.* **35**, 588–595.
- H. H. REESE (1970), Kationenabhängige Phasenumwandlungen bei den Zeolithmineralen der Sodalith- und Cancrinitgruppe. Dissertation Universität Hamburg.
- W. H. ZACHARIASEN (1967), A general theory of x-ray diffraction in crystals. *Acta Crystallogr.* **23**, 558–564.
- W. H. ZACHARIASEN (1968), Experimental tests of the general formula for the integrated intensity of a real crystal. *Acta Crystallogr. A* **24**, 212–216.