

Atomanordnung und Strukturverfeinerung von Cancrinit

Von O. JARCHOW

Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität Hamburg

(Eingegangen am 15. Juli 1965)

Abstract

X-ray photographs of (Ca, Na)CO₃ cancrinites show diffuse satellites with the indices ($hkl \pm \frac{3}{4}$). The examined crystals from Litchfield, U.S.A., have the space group $P6_3$ and the lattice dimensions $a = 12.75 \text{ \AA}$ and $c = 5.14 \text{ \AA}$.

The crystal structure has been determined—independently of all previous structure assumptions—from the relation of the transformation hauyn—cancrinite and refined on three-dimensional data by the least-squares method to $R = 0.089$.

The structure is composed of an ordered Si, Al framework with channels around the threefold axis and the axis 6_3 ; the other cations and anions as Na, Ca, H₂O, CO₃ etc. are enclosed in these channels.

Auszug

Röntgenaufnahmen von (Ca, Na)CO₃-Cancriniten zeigen neben scharfen Reflexen diffuse Satelliten mit den Indizes ($hkl \pm \frac{3}{4}$). Der untersuchte Cancrinit von Litchfield, U.S.A., hat die Raumgruppe $P6_3$ und die Gitterkonstanten $a = 12,75$ und $c = 5,14 \text{ \AA}$.

Die Kristallstruktur wurde — unabhängig von allen bisherigen Strukturvorschlägen — aus der Transformationsbeziehung Hauyn—Cancrinit bestimmt und nach der Methode der kleinsten Quadrate bis zu einem R -Faktor von 8,9% dreidimensional verfeinert.

Die Struktur besteht aus einem geordneten Si, Al-Gerüst mit Kanälen um die 3zähligen Achsen und um die Achsen 6_3 , in denen weitere Kationen und Anionen, wie Na, Ca, H₂O, CO₃ u. a., enthalten sind.

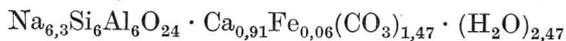
Einführung

In der systematischen Mineralogie wird der Cancrinit zusammen mit Davyn, Wischnewit und Mikrosommit den hexagonalen Feldspatvertretern zugeordnet. Die aufgeführten Substanzen und ihre vielen Zwischenglieder lassen sich vom strukturellen Gesichtspunkt alle

als Glieder der Cancrinitreihe beschreiben. Ihnen allen liegt das gleiche Bauprinzip zugrunde, eine $\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24}$ -Gerüststruktur, in der verschiedene Anionen- und Kationen Gruppen eingelagert werden können. Entsprechend ihrem unterschiedlichen Raumbedarf verursachen diese Einlagerungen eine schwache, unterschiedliche Deformation der einzelnen Gitter. Es scheint daher sinnvoller, die Einlagerungen in Beziehung zur Grundstruktur zu setzen und diese Beziehung auch namentlich zu kennzeichnen, wie: Karbonat-Cancrinit, Sulfat-Cancrinit, usw.

Während man den Cancrinit früher allein als Zersetzungsprodukt des Nephelins ansah, gilt es heute als sicher, daß er zum großen Teil als selbständige magmatische Ausscheidung unter hohem CO_2 -Druck entstanden ist. Dafür sprechen die Syntheseversuche von EITEL (1922, 1954), BARRER und WHITE (1952), WYART und MICHEL-LEVY (1949), LITVIN und DEMJANETS (1961), EDGAR und BURLEY (1963), EDGAR (1964), REESE (1965) u.a. Versuche von BARRER and FALCONER (1956) über die Ionenaustauschenschaften des Cancrinites bestätigen — ebenso wie die Syntheseversuche — die variable chemische Zusammensetzung der Cancrinite bei annähernd gleichbleibender Struktur. Zum gleichen Ergebnis führen chemische Analysen natürlicher Cancrinite verschiedener Fundorte.

Für die vorliegende röntgenographische Untersuchung wurde Material unterschiedlicher Vorkommen (Litchfield, U.S.A., Ilmengebirge und Barkevitz, Norwegen) getestet. Die Strukturanalyse erfolgte an dem Material aus Litchfield. Die chemische Analyse dieses Vorkommens ergab die Zusammensetzung



(die Analyse wurde auf der Basis $\text{Si} + \text{Al} = 12$ berechnet). Wie die Strukturanalyse zeigt, wird diese Formelschreibweise den strukturellen Besonderheiten des Cancrinites nicht gerecht, da es sich hier um eine fehlgeordnete Einlagerungsverbindung handelt. So zeigen Röntgenaufnahmen aller drei Vorkommen neben den scharfen Reflexen noch schwache, diffuse Satellitenreflexe. Aus einer Strukturanalyse unter Einbeziehung nur scharfer Reflexe, wie es in dieser Arbeit ausschließlich geschieht, folgt die röntgenographisch bestimmte Zusammensetzung $\text{Na}_6[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

In einer späteren Untersuchung soll der Zusammenhang zwischen verschiedenen Einlagerungen und den Satellitenreflexen geklärt werden.

Gitterkonstanten und Raumgruppe

Die Gitterkonstanten von Cancrinit wurden aus Weissenberg- und Präzessions-Aufnahmen bestimmt. Für die hexagonale Aufstellung gilt

$$a = 12,75 \text{ \AA} \pm 0,02 \quad c = 5,14 \text{ \AA} \pm 0,03.$$

Auf Grund der variablen chemischen Zusammensetzung und der Ungenauigkeit der chemischen Analyse läßt sich die Gesamtzahl der Elektronen pro Elementarzelle nicht mit Sicherheit angeben. Der lineare Absorptionskoeffizient von Cancrinit ist

$$\mu \approx 100 \text{ für } \text{CuK}\alpha \text{ und } \mu \approx 11 \text{ für } \text{MoK}\alpha.$$

Präzessions- und Weissenberg-Aufnahmen verschiedener Richtungen zeigen bei starker Überbelichtung neben scharfen Reflexen noch diffuse Satelliten, die nur eine l -Abhängigkeit erkennen lassen. Sie liegen im Abstand $\pm \frac{3}{7} c^*$ von den scharfen Reflexen verschoben und können durch Indizes der Form $(h k l \pm \frac{3}{7})$ beschrieben werden. Eine Intensitätsbeziehung zwischen scharfen und diffusen Reflexen ist nicht ersichtlich. Für die Reflexsymmetrie der Satelliten wird beobachtet

$$|F_{h k l + \frac{3}{7}}| \neq |F_{h k l - \frac{3}{7}}|.$$

Aus den scharfen Reflexen folgt als einzige Auslöschungsregel: $(00l)$ mit $l = 2n$ vorhanden. Diese Regel, zusammen mit der beobachteten Reflexsymmetrie der scharfen Reflexe $|F_{hkl}| \neq |F_{khl}|$, führt auf die Auslöschungseinheit $6/mP6_3/-$. Als mögliche Raumgruppen kommen $P6_3$ und $P6_3/m$ in Betracht. Wie die Symmetrie des reziproken Raumes zeigt, ist die Abweichung von der höhersymmetrischen Laueklasse $6/mmm$ nicht sehr stark.

Nach dem von BOND (1951) angegebenen Verfahren wurden kugelförmige Kristalle von ca. 0,12 mm \varnothing geschliffen und aus Weissenberg-Aufnahmen mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung sowie aus Präzessionsaufnahmen mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung die Intensitätswerte von 523 Reflexen ermittelt. Bei den Weissenberg-Aufnahmen wurde die „multiple-film“-Technik angewandt. Verschiedene Schichtlinien wurden zunächst näherungsweise über Präzessionsaufnahmen untereinander angeglichen und später — bei der Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate — über das Programm von BUSING, MARTIN und LEVY (1962) weiter angenähert. Die Intensitäten sind dann durch Spitzenmessung

photometrisch bestimmt und mit Lorentz-, Polarisations- und α -Aufspaltungsfaktoren korrigiert worden. Eine Absorptionskorrektur wurde nicht durchgeführt.

Gang der Strukturbestimmung

Für die Gerüststruktur des Cancrinit gibt es zwei Strukturvorschläge. PAULING (1930) schlägt eine $\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24}$ -Gerüststruktur vor, die als Bauelemente Sechser-Ringe enthält. PAULING legt seinem Vorschlag die von GOSSNER und MUSGNUG (1930) angegebene Symmetrie $P6_3/mmc$ zugrunde, die jedoch nicht zutrifft. Über die Kationenlagen werden von PAULING keine Angaben gemacht. Eine weitere Strukturarbeit über den Cancrinit stammt von den Japanern KOZU und TAKANE (1935). Aus Laue- und Drehkristallaufnahmen sowie auf Grund von Packungsüberlegungen schlossen KOZU und TAKANE auf die Raumgruppe $P6_3$. Nach diesen Autoren besteht die Cancrinitstruktur aus $(\text{Si},\text{Al})_6\text{O}_{12}$ -Ringen, die mit ihrem Schwerpunkt auf den 6_3 -Achsen liegen und in Richtung der c -Achse zu langen Röhren verknüpft sind. Untereinander sind diese Röhren durch Na, Ca verbunden, während der Schwerpunkt der CO_3 -Gruppen auf der dreizähligen Achse liegen soll. Dieser Strukturvorschlag führt zu bemerkenswert kurzen Si—Si oder Si—Al Abständen von $2,57 \text{ \AA}$, die bisher in keiner Silikatstruktur beobachtet wurden. Ein Vergleich $F_o - F_c$ mit $140 hk0$ -Reflexen erhöhte den Zweifel an der Richtigkeit dieses Strukturvorschlages. Der R -Faktor lag bei 80% . Ein neuer Ansatz für eine Strukturanalyse des Cancrinit wurde aus der engen Strukturbeziehung des Cancrinit zur Sodalithreihe gewonnen (JARCHOW, 1962, 1963). Bezieht man den kubischen Hauyn oder Nosean auf ein hexagonales System mit der Raumdiagonalen als c -Achse, so liegt ein dreifach-primitives Gitter zugrunde, während Cancrinit ein einfach-primitives Gitter besitzt. Es ergeben sich folgende geometrische Beziehungen, auf die schon GOSSNER und MUSSGNUG (1930) hinwiesen:

Cancrinit ($P6_3$)	=	Hauyn (kub., $P\bar{4}3m$)	=	Hauyn (hex., $P3m$)
a	=	$a' \sqrt{2}$	=	a
c	=	$\frac{1}{3} a' \sqrt{3}$	=	$\frac{1}{3} c'$

Die enge strukturelle Verwandtschaft kommt auch in den Intensitäten zum Ausdruck. Vergleicht man die $(hk0)$ -Reflexe des Cancrinit mit den Hauyn-Reflexen einer Äquatorschicht $\perp [111]_{\text{kub}}$, so fällt auf, daß

sämtliche Hauynreflexe mit einem Drittel der Cancrinitreflexe nicht nur geometrisch, sondern auch intensitätsmäßig übereinstimmen (Fig.1).

Ein Unterschied besteht hinsichtlich der Reflexsymmetrie. Sie lautet beim Hauyn $|F_{HK0}| = |F_{KH0}|$, entsprechend der Projektions-symmetrie $3m$.

Sind $H, K, 0$ die Indizes von Hauyn und h, k die Indizes von Cancrinit, so besteht zwischen den Reflexen mit $2H + K = h$ und $-H + K = k$ eine Intensitätsbeziehung. Eine Auswahl der Cancrinitreflexe nach

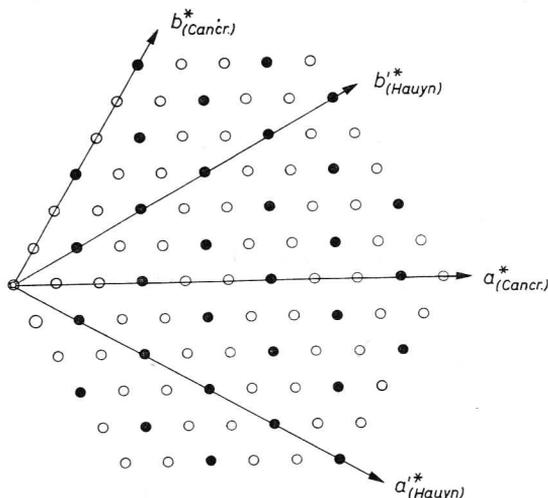


Fig.1. Verteilung der Reflexe von Cancrinit und Hauyn (in hexagonaler Aufstellung). \circ \bullet Cancrinitreflexe h, k ; \bullet Hauynreflexe H, K

diesen Regeln ist identisch mit der Wahl einer Überlagerungsstruktur, in der die gesamte Cancrinitstruktur abgebildet wird. Da sich die Achsen wie die Indizes transformieren, ergeben sich die Verschiebungsvektoren der überlagerten Bilder unmittelbar aus den Indizesbeziehungen

$$\frac{a-b}{3} = A, \quad \frac{a+2b}{3} = B,$$

wenn a, b die Translationsvektoren von Cancrinit sind und A, B diejenigen der Hauynprojektion. Zur Abbildung gelangt dann

$$\frac{1}{3} [\varrho(xy) + \varrho(\frac{1}{3} + x, -\frac{1}{3} + y) + \varrho(\frac{1}{3} + x, \frac{2}{3} + y)].$$

Figur 2 veranschaulicht den Zusammenhang zwischen der Cancrinit-Überlagerungsstruktur und der Hauynprojektion in Rich-

tion $[111]_{\text{kub}}$. Gezeichnet ist die schematische Hauynprojektion mit den Höhenangaben für die z -Koordinaten der verschiedenen Sechsering-Schwerpunkte. Danach lassen sich im Hauyn drei verschiedene Ringsäulen unterscheiden. Jede Säule enthält Ringe im Abstand $c/2$. Werden jedoch ausschließlich Reflexe der nullten Schicht von Hauyn verwendet, so sind die z -Koordinaten gleich Null zu setzen, und es

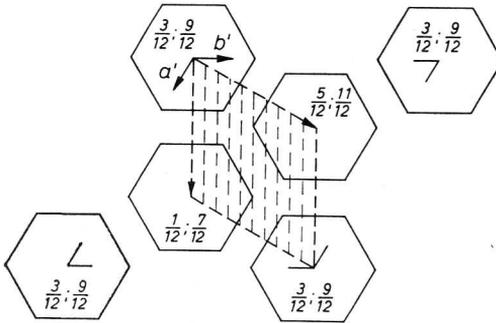


Fig. 2. Schematische Projektion der $(\text{Si}, \text{Al})_6\text{O}_{12}$ -Ringe von Hauyn auf (111) . Die gestrichelte Zelle stellt die Überlagerungsstruktur für Hauyn und Cancrinit dar

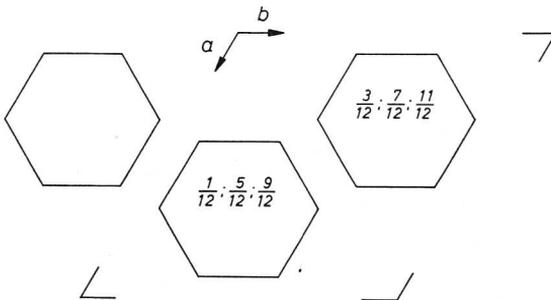


Fig. 3. Schematische Projektion der Cancrinitstruktur

resultiert daraus die kleinere, gestrichelte Zelle, die somit eine gemeinsame Überlagerungsstruktur des Cancrinites und Hauyns darstellt. Macht man die plausible Annahme, daß die $(\text{Si}, \text{Al})_6\text{O}_{12}$ -Ringe der Hauynstruktur als stabile Bauelemente auch in der Cancrinitstruktur enthalten sind, so ergibt sich die endgültige Cancrinitstruktur durch Umschichtung der Sechser-Ringe aus der Hauynstruktur. Diese Umschichtung hat so zu erfolgen, daß aus der dreifach-primitiven Elementarzelle des Hauyns eine einfach-primitive Cancrinitzelle entsteht. Berücksichtigt man ferner noch, daß die Gitterkonstante

$C_{\text{Cancr}} = 5,14 \text{ \AA}$ gerade der Höhe eines Sechser-Ringes entspricht, so bleibt praktisch nur eine Umordnungsmöglichkeit der Sechser-Ringe übrig, die Fig.3 schematisch wiedergibt.

Die Zahlenangaben innerhalb der Ringe geben die z -Komponenten der Ringe wieder, die hier auf c_{hex} von Hauyn bezogen sind. Aus den drei Ringsäulen des Hauyns mit den Ringabständen $c/2$ werden zwei Ringsäulen mit den Ringabständen $c/3$ im Cancrinit. Diese Transformation hat, wie beobachtet, die Änderung der c -Gitterkonstanten von Hauyn zur Folge. Betrachtet man nur die Ringschwerpunkte, so entspricht die Hauyn-Cancrinit-Transformation dem Übergang von der kubischen in eine hexagonal dichteste Packung.

Verfeinerung der Modellstruktur

Auf Grund der ermittelten Hauyn-Cancrinit-Transformation wurde eine erste Phasenbestimmung für das $(\text{Si,Al})_{12}\text{O}_{24}$ -Gerüstmodell durchgeführt. Eine weitere Verfeinerung geschah über Fourier-Projektionen $\rho(xy)$ und $\rho(xz)$, aus denen auch auf die Lage weiterer Kationen geschlossen werden konnte (Fig.4). Die CO_3 -Gruppen liegen danach mit dem C-Atom als Schwerpunkt auf der 6_3 -Achse. Sechs weitere Maxima innerhalb des Hohlkanals um die 6_3 -Achsen wurden sechs Na-Atomen in allgemeiner Lage zugeordnet. Zwei stärkere Maxima

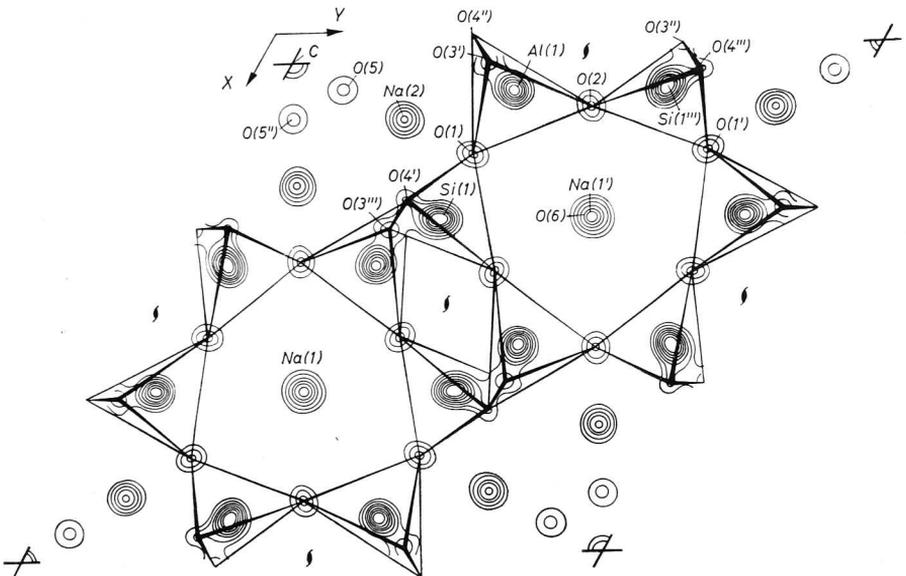


Fig. 4. $\rho(xy)$ -Projektion von Cancrinit

auf den dreizähligen Achsen sind zunächst zwei Ca-Atomen zugeordnet worden, um der Symmetrieforderung dieser speziellen Lage zu genügen. Eine mögliche statistische Verteilung von Ca und CO_3 , wie sie auf Grund des niederen CaCO_3 -Gehaltes zu vermuten war, wurde erst im späteren Verfeinerungsstadium berücksichtigt. In sechs "least squares" Zyklen nach dem Programm von BUSING, MARTIN und LEVY (1962) wurden 29 Atomparameter, 12 individuelle isotrope Temperaturfaktoren sowie 7 Schichtangleichungsfaktoren variiert.

Nach Abschluß der ersten Verfeinerungsstufe betrug der Faktor

$$R = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}$$

für alle beobachteten Reflexe 0,10₇. Die Änderung der Atomkoordinaten war im letzten Zyklus wesentlich kleiner als die Standardabweichung, so daß von weiteren Verfeinerungszyklen keine wesentliche Verbesserung der Atomparameter zu erwarten war. Lediglich die Temperaturfaktoren von CaCO_3 zeigten nach dem letzten Zyklus abnorm hohe Werte zwischen $B = 4$ bis 7, während die aller übrigen Atome zwischen $B = 0,7$ bis 1,8 lagen. Die hohen Temperaturfaktoren für CaCO_3 können wenigstens zum Teil als zu hohe Belastung dieser Lagen gedeutet werden. Bei der weiteren Verfeinerung wurde neben den Atomkoordinaten speziell der f_j -Anteil variiert und für die F_o -Werte folgendes Gewichtsschema eingeführt:

$$\begin{aligned} \sqrt{w} &= F_o/10 F_{\min} & \text{für } F_o \leq 10 F_{\min} \\ \sqrt{w} &= 10 F_{\min}/F_o & \text{für } F_o \geq 10 F_{\min}. \end{aligned}$$

Nach sechs weiteren Zyklen unter den abgeänderten Bedingungen sank der R -Faktor auf 0,096. Während alle Atomkoordinaten praktisch unverändert blieben, erfuhren die Temperaturfaktoren und Streuanteile von CO_3 und Ca die größte Veränderung. Für Ca und CO_3 ergibt sich aus der Rechnung ein f_j -Anteil, der gerade einem Molekül CaCO_3 pro Elementarzelle entspricht. Wegen des gegenüber zwei Na-Atomen annähernd gleichen Streuvermögens eines Ca-Atoms kann nicht mit Sicherheit entschieden werden, ob die dreizähligen Achsen von einem Ca-Atom statistisch oder von zwei Na-Atomen geordnet besetzt werden. Da auch die übrigen Na-Atome in allgemeiner Lage keine Erhöhung des Streuvermögens zeigen, verbleiben folgende Möglichkeiten zur Deutung der Ca-Verteilung:

- a) Die Verteilung der Ca-Atome erfolgt statistisch auf die Na-Plätze in allgemeiner Lage und ist mit einem Ladungsausgleich

gekoppelt, so daß zwei Na-Atome durch ein Ca-Atom ersetzt werden. Diese Annahme würde mit dem ermittelten Streuanteil aller Na-Lagen übereinstimmen.

- b) Auf Grund der Fehlordnung steckt ein gewisser Streuanteil in den Satellitenreflexen und im Untergrund. Dieser Fall erfordert zur Klärung eine quantitative Analyse der Satellitenreflexe, die in einer gesonderten Arbeit durchgeführt wird.

Tabelle 1

Atom	Anzahl der Atome pro Elementarzelle aus dem Streuanteil	x (σx)	y (σy)	z (σz)	Temperaturfaktor B (σB)
Si	6	0,0750 (0,002)	0,4124 (0,002)	0,7500 (0,008)	0,73 ₈ (0,06)
Al	6	0,3272 (0,0002)	0,4101 (0,0002)	0,750 ₈ (0,0008)	0,74 ₁ (0,06)
Na ₂ (Ca)	6	0,1232 (0,0004)	0,2486 (0,0004)	0,2920 (0,0014)	1,74 ₃ (0,14)
Na ₁ (Ca)	2	0,666 ₇ —	0,333 ₃ —	0,1440 (0,0028)	2,54 (0,18)
O ₁	6	0,2039 (0,0007)	0,4045 (0,0007)	0,6589 (0,0022)	1,38 (0,14)
O ₂	6	0,1141 (0,0008)	0,5623 (0,0008)	0,7229 (0,0023)	1,60 (0,15)
O ₃	6	0,0269 (0,0007)	0,3485 (0,0007)	0,0619 (0,0020)	1,06 (0,14)
O ₄	6	0,3150 (0,0008)	0,3587 (0,0008)	0,0407 (0,0022)	1,53 (0,15)
C	~ 1	0,0 —	0,0 —	0,6835 (0,010)	2,21 (0,90)
O ₅	~ 3	0,0584 (0,0016)	0,1200 (0,0016)	0,6857 (0,0042)	2,45 (0,43)
H ₂ O	~ 2	0,6150 (0,0038)	0,3130 (0,0050)	0,6492 (0,014)	3,80 (1,6)

Tabelle 2. Beobachtete und berechnete Strukturamplituden

h k l	F _o	F _e	h k l	F _o	F _e	h k l	F _o	F _e	h k l	F _o	F _e
1 0 0	8,7	5,0	6 7 0	1,5	0,7	7 4 1	9,3	10,2	3 5 2	11,0	6,5
2	14,1	16,2	7	1,5	0,5	8	58,1	55,9	4	11,6	11,9
3	94,8	93,4	8	14,7	11,7	1 5 1	8,4	10,9	5	9,1	9,7
4	107,2	105,8	9	13,4	12,3	2	23,8	27,2	6	39,7	31,5
5	33,5	31,2	10	10,4	9,9	3	47,5	40,1	7	18,2	16,2
6	23,4	21,9	1 8 0	5,7	5,5	4	14,0	11,6	8	5,3	4,4
7	18,8	18,4	2	33,8	35,4	5	7,8	6,7	9	5,1	6,8
8	34,8	36,4	3	16,7	19,3	6	21,0	20,1	10	11,4	13,8
9	47,8	51,4	4	9,4	9,7	7	22,0	16,2	2 6 2	13,1	11,3
10	5,7	2,2	5	4,8	4,1	8	13,9	12,7	5	60,0	52,7
11	34,0	33,3	6	3,7	6,6	9	29,1	27,5	4	29,3	27,4
12	36,3	38,5	7	2,3	0,8	10	16,4	18,5	5	24,4	25,1
13	20,1	16,2	8	56,9	52,3	1 6 1	39,7	40,2	1 7 2	57,0	56,2
14	3,7	3,9	9	3,3	0,8	2	44,1	46,4	2	11,9	11,9
15	26,8	26,5	1 9 0	5,0	4,9	3	8,0	10,3	5	11,7	11,4
2 1 0	28,5	32,8	2	1,3	1,3	4	13,7	15,8	4	32,5	37,7
3	15,1	16,9	3	10,0	9,1	5	20,7	15,7	5	25,6	20,2
4	12,7	12,3	4	11,7	11,9	2 7 1	14,4	12,2	1 8 2	14,8	13,8
5	11,7	11,9	5	3,3	3,0	3	28,3	27,3	2	25,3	21,5
6	10,0	8,4	6	21,8	20,8	4	7,9	8,6	3	13,2	12,5
7	48,2	44,0	7	6,7	6,0	5	38,3	34,7	4	33,5	33,1
8	3,3	1,4	8	1,7	2,1	1 8 1	44,5	42,5	2 9 2	7,8	4,2
9	3,7	3,3	9	12,5	12,8	2	21,4	21,2	3	6,9	7,9
10	27,5	26,9	1 10 0	5,7	6,6	3	19,9	19,1	4	7,6	7,5
11	6,7	6,7	2	12,7	14,5	4	52,4	52,9	5	10,1	10,1
12	6,7	6,1	3	16,3	18,3	5	25,3	24,4	1 10 2	15,6	15,3
13	22,4	22,1	4	3,3	2,0	1 9 1	14,1	16,4	2	14,8	12,3
14	6,7	7,5	5	7,7	8,9	2	13,5	10,7	3	30,7	31,1
1 2 0	10,0	7,7	6	7,7	9,0	3	7,3	4,6	4	12,8	11,7
2	11,7	11,7	7	11,7	16,7	5	27,3	24,9	5	7,8	7,4
3	15,1	15,2	7 11 0	20,1	17,2	2 1 0 1	10,2	9,7	11 2	2,2	2,4
4	10,4	11,7	2	6,7	5,7	2	8,6	8,1	2	2,8	2,4
5	41,5	42,3	3	3,3	4,3	3	12,7	15,9	3	14,3	13,2
6	6,7	7,8	4	10,0	8,3	1 11 1	18,4	21,7	1 12 2	7,0	7,3
7	40,5	41,4	5	15,7	20,8	2	11,2	7,6	2	13,6	11,8
8	21,1	29,2	6	3,3	1,8	3	8,0	8,8	3	38,9	35,9
9	3,3	4,7	1 12 0	3,3	3,1	4	27,8	31,4	3	12,4	17,3
10	10,4	12,3	2	11,7	10,8	1 12 1	14,8	13,5	4	73,4	75,6
11	3,3	2,4	3	13,4	14,3	2	12,1	10,9	5	21,2	25,8
12	6,7	6,9	4	13,4	23,3	1 13 1	3,4	4,8	6	10,5	7,2
13	3,3	0,7	4 13 0	13,4	10,8	0 0 2	20,0	5,7	7	51,1	47,1
14	6,7	9,5	2	5,7	4,2	1	20,1	13,2	8	43,9	44,1
1 3 0	20,1	25,0	3	6,7	7,5	2	17,5	21,4	9	8,9	8,5
2	21,1	22,1	4	5,7	7,3	3	34,0	54,0	10	16,1	17,8
3	110,5	111,3	5 14 0	6,7	6,7	4	67,3	64,7	11	24,7	26,1
4	33,5	36,6	6	6,7	6,6	5	28,5	27,7	12	1,3	49,5
5	43,9	44,9	2	11,7	10,9	6	70,7	69,1	3	33,4	33,7
6	24,5	23,3	3 0 1	28,0	26,3	7	19,4	20,6	4	12,7	17,7
7	19,8	22,5	4	72,3	79,3	8	30,5	32,7	5	22,4	19,5
8	27,8	28,8	5	44,1	49,7	9	27,7	28,0	6	25,7	25,5
9	30,1	31,9	6	32,1	27,0	10	13,0	13,0	7	18,2	19,8
10	18,1	16,7	7	62,2	56,7	11	15,9	16,3	0 2 3	29,4	35,8
11	3,3	3,1	8	87,6	94,5	12	36,5	37,9	1	54,7	50,7
12	37,9	32,9	9	10,4	8,8	13	6,7	6,0	2	10,7	9,0
13	11,7	10,6	10	23,0	27,5	1 2	12,0	12,9	3	33,5	39,9
1 4 0	21,1	26,8	11	43,8	44,5	2	14,8	20,7	4	17,4	17,4
2	14,7	16,9	12	13,6	14,2	3	13,8	12,3	5	14,4	10,9
3	24,5	27,7	13	9,1	11,8	4	33,6	36,7	6	37,4	45,9
4	79,4	77,5	0 1 1	70,4	70,6	5	7,0	2,4	7	21,4	20,6
5	3,3	2,3	1	9,8	9,4	6	7,0	7,8	8	10,7	8,4
6	23,8	23,4	2	69,5	69,4	7	38,6	40,0	9	14,4	12,9
7	44,9	36,5	3	40,6	42,9	8	12,7	14,2	10	21,6	19,9
8	20,4	21,2	4	35,6	37,3	9	8,6	8,7	1 3 3	49,7	44,3
9	13,4	14,1	6	40,6	44,6	10	21,6	19,6	2	32,2	34,9
10	7,0	7,9	7	6,4	8,1	1 2 2	13,2	18,8	4	52,5	50,3
11	13,4	9,2	8	24,5	22,0	2	11,5	11,5	5	43,2	39,4
12	29,5	27,3	9	20,2	21,8	3	42,6	48,9	6	11,0	9,8
13	6,7	5,9	10	27,7	27,2	4	19,3	21,0	8	11,4	12,7
1 5 0	11,7	10,7	11	8,6	7,6	5	21,8	19,6	9	10,8	10,7
2	11,7	11,1	0 2 1	14,6	14,0	6	12,9	13,9	10	13,5	14,5
3	26,8	29,4	1	63,6	70,0	7	23,4	24,9	2 4 3	23,2	21,3
4	6,0	5,1	2	6,4	2,7	8	26,5	25,0	3	43,2	38,3
5	15,4	12,7	3	42,6	45,7	9	9,9	6,4	4	3,2	3,6
6	33,2	29,1	4	13,5	13,2	11	16,2	13,4	5	11,1	10,8
7	3,3	1,1	5	17,9	17,8	1 3 2	11,3	9,8	6	16,0	16,8
8	1,7	2,0	6	45,7	47,5	2	40,6	45,5	8	38,9	39,3
9	6,7	4,8	7	22,2	22,5	3	39,3	34,3	5 5 3	33,9	31,3
10	22,1	22,0	8	28,3	29,7	4	24,0	20,3	4	11,8	10,6
11	1,7	0,4	9	10,7	7,5	5	28,5	23,5	5	7,3	6,8
12	1,7	0,4	10	12,8	15,0	6	54,0	46,1	6	25,8	21,3
2 6 0	12,7	8,7	1 3 1	32,2	30,3	7	9,7	6,2	7	11,1	12,6
3	29,5	29,9	2	37,7	40,8	8	18,8	18,0	9	23,5	25,3
4	26,8	24,9	3	2,6	2,7	9	22,0	23,2	1 6 3	15,7	15,8
5	18,4	16,7	4	49,0	42,8	10	26,6	26,7	2	39,6	45,9
6	11,3	9,7	5	65,0	55,3	11	17,9	17,7	3	11,0	10,7
7	6,5	4,7	6	7,3	7,9	1 4 2	44,0	44,7	4	20,9	18,6
8	1,0	0,8	7	33,7	31,6	2	18,5	19,6	5	17,8	16,5
9	13,7	9,1	8	27,2	26,3	3	16,8	15,0	2 7 3	12,3	12,8
10	3,3	2,4	10	11,0	10,9	4	80,2	78,9	3	6,7	6,0
11	2,7	2,8	11	6,3	6,7	5	19,7	17,0	5	34,2	28,2
12	3,3	3,1	1 4 1	38,1	41,6	6	29,5	28,5	1 8 3	13,5	18,1
2	20,1	24,4	2	18,3	20,0	7	30,7	32,0	2	13,5	12,5
3	14,1	13,4	3	35,0	30,0	8	35,2	32,4	3	6,7	6,9
4	20,2	19,3	4	11,3	10,1	9	18,4	17,1	4	37,9	38,3
5	10,0	13,0	5	15,3	13,6	1 5 2	6,6	4,5	1 9 3	13,7	13,5
			6	15,3	13,6	2	29,4	31,1	2	21,3	20,9

Tabelle 2 (Fortsetzung)

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
5 9 3	10,4	10,0	9 2 4	10,5	7,3	2 8 4	20,7	21,4	2 4 5	19,7	17,8
5 2	23,5	24,9	1 3 4	7,0	4,5	3	18,6	17,0	3	9,5	9,8
2 10 3	16,4	14,5	2	35,1	30,9	4	18,9	19,4	5	5,1	5,0
3	14,9	15,9	3	19,2	17,3	1 9 4	9,1	7,6	1 5 5	15,4	11,8
1 11 3	14,3	13,2	4	28,3	23,5	2	12,7	10,3	2	8,4	7,6
2	10,1	6,4	5	13,8	12,7	1 10 4	5,7	7,1	3	27,1	23,8
0 0 4	101,5	92,7	6	25,5	25,2	2	12,3	15,0	5	3,1	2,4
2	19,4	24,1	7	7,1	5,1	0 5	11,4	10,4	1 6 5	20,2	19,0
3	28,6	26,7	8	22,9	22,7	2	14,3	14,3	2	16,2	17,2
4	40,1	39,4	9	9,1	10,8	3	18,6	20,6	3	9,1	10,7
5	24,1	26,2	1 4 4	21,3	17,7	4	38,0	37,3	4	19,9	23,3
6	28,3	30,3	2	27,7	26,4	5	12,7	11,5	1 7 5	3,9	1,6
7	1,5	2,8	3	17,1	13,7	6	12,4	12,8	2	14,2	12,9
8	20,9	23,1	4	33,1	33,4	7	4,6	4,5	3	11,9	14,4
9	13,0	13,0	6	13,0	14,8	8	41,0	37,6	1 8 5	17,3	16,7
10	11,5	9,8	7	16,5	18,8	9	5,1	4,0	0 0 6	46,5	45,1
11	14,2	13,4	1 5 4	17,5	16,0	1 1 5	10,9	6,6	1	10,2	10,0
0 1 4	10,7	10,9	2	30,6	31,8	2	21,0	23,8	2	14,6	15,6
1	44,5	45,7	3	10,2	9,4	3	11,8	12,1	3	28,3	28,5
2	10,9	13,2	4	7,8	6,3	5	15,0	13,9	4	22,6	21,8
4	14,1	14,3	5	30,6	26,4	6	23,2	23,2	5	10,7	10,6
5	23,2	22,2	6	13,9	17,2	1 2 5	24,1	23,2	1 1 6	21,3	22,1
6	10,2	9,5	7	7,6	10,3	2	7,2	4,9	2	7,7	6,3
7	8,2	8,4	1 6 4	10,9	9,3	3	19,3	20,7	4	10,1	8,0
8	10,9	13,2	2	11,7	9,0	4	14,8	14,8	1 2 6	3,6	3,9
9	11,1	10,4	3	32,8	31,2	5	7,7	5,4	2	23,2	25,6
1 2 4	9,1	11,8	4	13,0	12,2	6	12,1	13,4	3	13,5	13,2
2	34,1	37,3	5	10,4	10,5	1 3 5	18,4	17,2	4	11,3	11,6
3	29,4	32,1	1 7 4	27,7	26,2	2	18,5	17,4	1 3 6	4,1	5,4
4	21,8	21,5	2	10,9	11,4	4	13,6	13,2	2	11,7	11,9
5	22,6	22,3	3	11,7	9,8	5	32,6	32,2	3	9,7	9,7
6	9,2	6,7	4	24,1	25,1	6	9,1	9,8	1 4 6	10,4	11,8
7	17,7	16,6	5	6,6	7,8	7	12,1	16,6	2	8,0	6,7
8	18,3	17,0	1 8 4	14,3	14,6	1 4 5	6,8	6,1	1 5 6	12,1	14,9

Im bisherigen Verlauf der Strukturverfeinerung wurde noch keine Annahme über die Lage der chemisch nachgewiesenen 2 bis 3 Moleküle H₂O gemacht. Ein erster Anhalt dafür ergab sich aus der vollständigen Differenzsynthese $\rho_0(xy) - \rho_c(xy)$, die mit den Phasen aus $R = 0,096$ gerechnet wurde. Danach ergaben sich die stärksten Restmaxima auf den dreizähligen Achsen und schwächere auf den Lagen von CO₃ und Na. Das Restmaximum auf den dreizähligen Achsen wurde zunächst als OH- bzw. H₂O-Beitrag eines Na—OH—Na- oder Na—H₂O—Na-Stabes gedeutet, dessen Stabrichtung parallel c verläuft. In weiteren vier Verfeinerungszyklen wurden die Ausgangskordinaten des O-Atoms auf eine allgemeine Lage in Nähe einer dreizähligen Achse gelegt und variiert. Diese — zunächst hypothetische Lage — erwies sich auch nach Abschluß der Verfeinerung als reell, da der f_j -Anteil dieser Lage etwa 2 H₂O ergibt.

In Tabelle 1 sind alle Koordinaten nebst den Streuanteilen der verschiedenen Gitterkomplexe aufgeführt. Eine Gegenüberstellung des röntgenographisch bestimmten Zellinhalts mit der chemischen Analyse zeigt vor allem im CO₃-, H₂O- und — mit Einschränkung — im Na-Gehalt eine Diskrepanz. Eine einfache Erklärung hierfür gäbe die Annahme, daß alle Streuanteile bislang ausschließlich aus den scharfen Reflexen berechnet wurden, und daß die Differenz in den diffusen Maxima zu suchen ist. Die größte Diskrepanz zur chemischen Analyse zeigen die CO₃-Lagen, die demnach den größten Beitrag zu

den diffusen Reflexen liefern müßten. Eine Einbeziehung der diffusen Reflexe in die Strukturanalyse bringt möglicherweise auch eine Verbesserung des R -Faktors für die scharfen Reflexe, der für alle beobachteten Werte 0,089 beträgt. Eine Gegenüberstellung von F_0 und F_c bringt Tab. 2.

Strukturbeschreibung

Cancrinit besteht aus einer geordneten Gerüststruktur, die sich aus den kubischen Feldspatvertretern Nosean, Hauyn, Sodalith durch einfache Umschichtung der $(\text{Si}, \text{Al})_6\text{O}_{12}$ -Baugruppen ergibt. Die Transformation erfolgt analog dem Übergang einer kubischen in eine hexagonale Schichtfolge. Die Gerüststruktur bildet relativ weite Hohlkanäle um die 6_3 -Achsen sowie engere Kanäle um die dreizähligen Achsen, in denen weitere Molekülgruppen eingelagert sind (Fig. 4). Für die Verteilung der Einlagerungen trifft die Pseudosymmetrie $P6_3mc$ oder $P6_3/mmc$ zu, ebenfalls für einen Teil des Gerüsts. Eine Abweichung von der höheren Symmetrie wird deutlich in O_3 und O_4 , die nicht durch eine Spiegelebene verbunden sind. Bei einer Symmetrieebene senkrecht c ($P6_3/m$) müßten sich die Atome in der Projektion überlagern. Das ist nicht der Fall.

Der eigentliche Grund, warum die höhere Symmetrie im Cancrinit nicht erfüllt sein kann, liegt in der geordneten Si-Al-Verteilung, die die höhere Symmetrie $P6_3mc$ und $P6_3/mmc$ ausschließt. In allen Fällen, in denen die höhere Lauesymmetrie $6/mmm$ trotzdem beobachtet wird, ist dies ein Hinweis auf eine gemittelte (averaged) Struktur. Alle zusätzlichen Symmetrieelemente zu $P6_3$ rühren in den gemittelten Strukturen von Zwillingsoperationen her, wie z. B. mc in $P6_3mc$. Da bei einer Verzwilligung Si-Al- oder Si-Si-Tetraeder gegenüber Al-Al-Tetraedern energetisch günstiger sind, muß das Verhältnis $\text{Si}:\text{Al} > 1$ werden. Die geordnete Si-Al-Verteilung für Cancrinit folgt aus den mittleren Al—O- und Si—O-Abständen (SMITH und BAILEY, 1963; FISCHER und MEIER, 1964). Nach der Erfahrung ist der Rauminhalt eines AlO_4 -Tetraeders größer als der eines SiO_4 -Tetraeders, so daß die mittleren Abstände der Tetraeder einen Hinweis auf die Si(Al)-Verteilung geben. Für das Tetraeder I beträgt dieser Mittelwert: Si—O = 1,61₇ Å und für das Tetraeder II: Al—O = 1,75₃ Å. Beide Werte liegen nahe den von SMITH und BAILEY (1963) angegebenen Werten (1,61 Å und 1,75 Å) für eine geordnete Si:Al-Verteilung im Verhältnis 1:1.

Tabelle 3. Abstände und Winkel

im AlO_4 -Tetraeder		im SiO_4 -Tetraeder	
$\text{Al}(1)-\text{O}(1)$	$= 1,76_1 \text{ \AA}$	$\text{Si}(1)-\text{O}(1)$	$= 1,60_0 \text{ \AA}$
$-\text{O}(2)$	$= 1,72_4 \text{ \AA}$	$-\text{O}(2)$	$= 1,65_1 \text{ \AA}$
$-\text{O}(3')$	$= 1,76_4 \text{ \AA}$	$-\text{O}(3'')$	$= 1,61_2 \text{ \AA}$
$-\text{O}(4'')$	$= 1,76_4 \text{ \AA}$	$-\text{O}(4''')$	$= 1,60_3 \text{ \AA}$
Mittelwert	$1,75_3 \text{ \AA} \pm 0,01$	Mittelwert	$1,61_7 \text{ \AA} \pm 0,01$
$\text{O}(1)-\text{O}(2)$	$= 2,78_9 \text{ \AA}$	$\text{O}(1')-\text{O}(2)$	$= 2,60_9 \text{ \AA}$
$-\text{O}(3')$	$= 2,87_9 \text{ \AA}$	$-\text{O}(3'')$	$= 2,59_3 \text{ \AA}$
$-\text{O}(4'')$	$= 2,83_7 \text{ \AA}$	$-\text{O}(4''')$	$= 2,62_8 \text{ \AA}$
$\text{O}(2)-\text{O}(3')$	$= 2,92_5 \text{ \AA}$	$\text{O}(2)-\text{O}(3'')$	$= 2,67_2 \text{ \AA}$
$-\text{O}(4'')$	$= 2,92_1 \text{ \AA}$	$-\text{O}(4''')$	$= 2,70_8 \text{ \AA}$
$\text{O}(3')-\text{O}(4'')$	$= 2,79_0 \text{ \AA}$	$\text{O}(3'')-\text{O}(4''')$	$= 2,58_2 \text{ \AA}$
Mittelwert	$2,85_7 \text{ \AA} \pm 0,02$	Mittelwert	$2,63_2 \text{ \AA} \pm 0,02$
Winkel O—Al—O		Winkel O—Si—O	
$\text{O}(1)-\text{Al}(1)-\text{O}(2)$	$= 106,4^\circ$	$\text{O}(1')-\text{Si}(1''')-\text{O}(2)$	$= 108,2^\circ$
$-\text{O}(3')$	$= 109,5^\circ$	$-\text{O}(3'')$	$= 106,1^\circ$
$-\text{O}(4'')$	$= 107,2^\circ$	$-\text{O}(4''')$	$= 100,9^\circ$
$\text{O}(2)-\text{Al}(1)-\text{O}(3')$	$= 115,3^\circ$	$\text{O}(2)-\text{Si}(1''')-\text{O}(3'')$	$= 111,9^\circ$
$-\text{O}(4'')$	$= 113,7^\circ$	$-\text{O}(4''')$	$= 112,6^\circ$
$\text{O}(3')-\text{Al}(1)-\text{O}(4'')$	$= 104,5^\circ$	$\text{O}(3'')-\text{Si}(1''')-\text{O}(4''')$	$= 106,8^\circ$
Abstände Al—Si		Winkel Al—O—Si	
$\text{Al}(1)-\text{Si}(1')$	$= 3,08_3 \text{ \AA}$	$\text{Al}(1)-\text{O}(4'')-\text{Si}(1')$	$= 134,2^\circ$
$-\text{Si}(1'')$	$= 3,09_1 \text{ \AA}$	$-\text{O}(3')-\text{Si}(1'')$	$= 134,2^\circ$
$-\text{Si}(1)$	$= 3,23_3 \text{ \AA}$	$-\text{O}(1)-\text{Si}(1)$	$= 147,6^\circ$
$-\text{Si}(1''')$	$= 3,27_3 \text{ \AA}$	$-\text{O}(2)-\text{Si}(1''')$	$= 151,7^\circ$
Abstände Na(Ca)—O			
$\text{Na}(2)-\text{O}(1)$	$= 2,55_4 \text{ \AA}$	$3 \times \text{Na}(1)-\text{O}(1)$	$= 2,89_8 \text{ \AA}$
$-\text{O}(3)$	$= 2,44_4 \text{ \AA}$	$3 \times \text{Na}(1)-\text{O}(2)$	$= 2,45_7 \text{ \AA}$
$-\text{O}(4)$	$= 2,46_4 \text{ \AA}$	$\text{Na}(1)-\text{H}_2\text{O}$	$= 2,58 \text{ \AA}$
$-\text{O}(3''')$	$= 2,89_5 \text{ \AA}$	$-\text{O}(3')$	$= 4,52_9 \text{ \AA}$
$-\text{O}(4'')$	$= 2,92_7 \text{ \AA}$	$-\text{O}(4')$	$= 4,32_9 \text{ \AA}$
$-\text{O}(5)$	$= 2,44_7 \text{ \AA}$		
$-\text{O}(5'')$	$= 2,40_3 \text{ \AA}$		
$-\text{O}(5''')$	$= 2,40 \text{ \AA}$		

Nach den in Tab. 3 angegebenen Abständen nimmt O_2 eine Sonderstellung ein. Der Abstand $Si-O_2 = 1,65_2 \text{ \AA}$ ist bei weitem der größte Abstand im SiO_4 -Tetraeder, während der Abstand $Al-O_2 = 1,72_4$ den kleinsten im AlO_4 -Tetraeder darstellt. Diese Sonderstellung des O_2 -Atoms wird durch seine besondere Koordination erklärt. O_2 liegt mit $Na(Ca)$ fast in einer Ebene (Fig. 4) und hat ein $Na(Ca)$ -Atom zum Nachbarn, während alle übrigen Gerüstsauerstoffe von zwei $Na(Ca)$ -Atomen unmittelbar benachbart sind.

Die $Na_1(Ca)$ -Atome auf den dreizähligen Achsen liegen mit je drei O_1 - und drei O_2 -Atomen fast in einer Ebene, wobei sich die Abstände $Na_1(Ca)-O_2 = 2,46 \text{ \AA}$ und $Na_1(Ca)-O_1 = 2,90 \text{ \AA}$ deutlich unterscheiden. Zwei weitere H_2O -Moleküle liegen längs der dreizähligen Achsen im Abstand $Na_1-OH_2 = 2,58 \text{ \AA}$, so daß Na_1 von fünf nächsten O-Atomen umgeben ist bzw. von acht O-Atomen, wenn O_1 berücksichtigt wird.

Für das Na_2 -Atom in allgemeiner Lage können die O-Atome der Gerüststruktur als feste Nachbarn angesehen werden, weil das Gerüst offenbar eine stabile Baueinheit darstellt, während die Sauerstoffe der CO_3 -Lagen nur mit gewissem Vorbehalt als nächste Nachbarn betrachtet werden können. Nach der Verfeinerung liegt jeweils eine CO_3 -Gruppe in der Elementarzelle, so daß nur eine der beiden durch 6_3 verbundenen Lagen besetzt sein kann. Da jedoch der Einfluß der Fehlordnung auf die CO_3 -Anordnung noch nicht endgültig geklärt ist, wird in den folgenden Koordinationsbetrachtungen eine gleichmäßige Besetzung aller Lagen angenommen. Na_2 ist dann von drei Gerüstsauerstoffen (O'_1 ; O'_3 ; O''_4) im Abstand 2,40 bis 2,60 \AA benachbart. Zwei weitere Gerüstsauerstoffe (O'''_3 ; O''_4) liegen in größerem Abstand von etwa 2,90 \AA . Fast diametral zu den nahen O-Atomen liegen drei O-Atome (O'_5 ; O''_5 ; O'''_5) von CO_3 -Gruppen im Abstand 2,40 bis 2,46 \AA . Bei symmetriegemäßer Verteilung der CO_3 -Gruppen ist somit jedes Na_2 -Atom oktaedrisch von O-Atomen koordiniert.

Die besondere Anordnung der $Na(Ca)$ -Atome innerhalb des weiten Kanals um die 6_3 -Achsen läßt den Schluß zu, daß diese Kationen im wesentlichen zur Kompensation des Ladungsüberschusses der Gerüststruktur dienen. Sie liegen alle auf einem Zylinder mit dem Radius $r_z = 2,70 \text{ \AA}$. Die Zylinderachse läuft parallel c . Setzt man für Na den Radius $r_{Na} = 0,9 \text{ \AA}$ ein, so bleibt ein Hohlkanal mit dem Mindestdurchmesser von 3,6 \AA , der von weiteren Anionen oder Anionengruppen ausgefüllt wird. Die Anionen-Austauscheigenschaften des Cancrinit, die mit einem Kationenaustausch einhergehen kann,

wurde in vielen Syntheseversuchen bestätigt [BARRER und FALCONER (1956); BARRER und MEIER (1959) u.a.]. Unter anderem gelang es, folgende Anionengruppen im Cancrinit einzubauen CO_3^{--} , SO_4^{--} , OH^- und an Kationen Na, K, Ca, Ag, Rb, NH_4 u.a. In der Natur liegen gewöhnlich Mischglieder der Cancrinitreihe vor, die eine richtige Deutung der Ladungsverteilung erschweren. Aus diesem Grunde werden zur Zeit am hiesigen Institut Cancrinitkristalle bekannter Zusammensetzung gezüchtet, um die Untersuchung am reinen Material fortsetzen zu können.

Für die Anregung zu dieser Arbeit und ihre ständige Förderung durch Diskussionen danke ich ganz besonders Herrn Prof. Dr. SAALFELD, Leiter des Institutes. Herrn Dr. DATTA und Herrn Dr. MATTHIES danke ich für die Durchführung der chemischen Analysen. Weiterhin danke ich Herrn MARTIN vom Rechenzentrum der Universität des Saarlandes für die freundliche Einführung und Benutzung der Z 22. Große Teile der erforderlichen Rechenarbeit wurden auf der IBM 7090 des Deutschen Rechenzentrums Darmstadt erledigt, für deren Benutzung ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke.

Literatur

- R. M. BARRER and J. D. FALCONER (1956), Ion exchange in feldspatoids as a solid-state reaction. Proc. Roy. Soc. [London] A **236**, 227–249.
- R. M. BARRER and W. M. MEIER (1959), Exchange equilibria in a synthetic crystalline exchanger. Trans. Faraday Soc. **55**, 130–141.
- R. M. BARRER and E. A. WHITE (1952), The hydrothermal chemistry of sillicates. Part II. J. chem. Soc. [London] **286**, 1561–1571.
- W. L. BOND (1951), Making small spheres. Rev. Sci. Instrum. **22**, 344–345.
- W. R. BUSING, K. O. MARTIN and H. A. LEVY (1962), OR FLS, a FORTRAN crystallographic least-squares program. OakRidge National Laboratory.
- A. D. EDGAR and B. J. BURLEY (1963), Studies on cancrinites, I. Canadian Mineralogist **7**, 631–642.
- A. D. EDGAR (1964), Studies on cancrinites, II. Canadian Mineralogist **8**, 53–67.
- W. EITEL (1922), Über das System $\text{CaCO}_3\text{—NaAlSiO}_4$ (Calcit—Nephelin) und den Cancrinit. N. Jb. Min. **1922**, II, 45–61.
- W. EITEL (1954), The physical chemistry of silicates. Chicago Univ. Press.
- K. FISCHER und W. MEIER (1964), Kristallchemie der Zeolithe. Fortschr. Min. **42**, 50–86.
- B. GOSSNER und F. MUSSGUG (1930), Über Davyn und seine Beziehungen zu Hauyn und Cancrinit. Z. Kristallogr. **73**, 52–60.
- O. JARCHOW (1962), Zur Struktur des Cancrinites. Forsch. Min. **40**, 55–56;
- O. JARCHOW (1963), Die Strukturbestimmung des Cancrinites. Acta Crystallogr., Rome Abstract 2.4.

- S. KÔZU and K. TAKANÉ (1935), Crystal structure of cancrinite from Dôdô in Korea. *Strukturber.* **3**, 150 und 542.
- B. N. LITVIN und L. N. DEMJANEZ (1961), [Die Synthese von Cancrinitekristallen]. *Kristallografia* **6**, 799–800 [russ.]; The synthesis of single crystals of cancrinite, *Soviet Physics—Crystallography* **6** (1962) 643–644.
- L. PAULING (1930), The structure of some sodium and calcium aluminosilicates. *Proc. Nat. Acad. Sci.* **16**, 453–459.
- H. REESE (1965), Die Hydrothermalsynthese von Feldspatvertretern. Diplomarbeit, Min. Inst. Hamburg.
- J. V. SMITH and S. W. BAILEY (1963), Second review of Al—O and Si—O tetrahedral distances. *Acta Crystallogr.* **16**, 801–811.
- J. WYART et M. MICHEL LEVY (1949), Cristallisation des mélanges $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{AlSiO}_4$ en présence d'eau sous pression. *Compt. Rend. Acad. Sci. [Paris]* **229**, 131–133.