

Verfeinerung der Kristallstruktur von Benitoit $\text{BaTi}[\text{Si}_3\text{O}_9]$

Von KARL FISCHER

Lehrstuhl für Kristallographie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken

(Eingegangen am 24. März 1966)

Abstract

The crystal structure of benitoite has been refined on the basis of powder and single-crystal diffractometer data. ZACHARIASEN's original structure has been fully confirmed. For the least-squares refinement, three-dimensional intensity data with $l = 2n + 1$ were used. Thus, the Si_3O_9 part of the structure could be refined with high accuracy neglecting the presence of heavy cations. The standard deviations of atomic distances were in the range of .002 to .004 Å, those of bond angles were .1 to .5°. Anisotropic mean-square vibrational amplitudes were determined with σ between 3 and 6 percent. With these results, a rough relative estimation of binding forces could be obtained. The effect of thermal vibration on bond lengths, computed on a purely geometrical basis, has been demonstrated.

Auszug

Bei der eingehenden Verfeinerung der Kristallstruktur von Benitoit, insbesondere hinsichtlich des Si_3O_9 -Anteils, wurde das Prinzip des Strukturvorschlags von ZACHARIASEN vollauf bestätigt. Bindungsabstände mit Standardabweichungen σ zwischen 0,002 und 0,004 Å, Bindungswinkel mit σ von 0,1 bis 0,5° sowie mittlere quadratische anisotrope Schwingungsamplituden der einzelnen Atome mit einem σ von 3 bis 6% gestatteten eine kristalchemische Interpretation und eine qualitative Abschätzung relativer Bindungskräfte. Der Einfluß der thermischen Schwingungen auf die (rein geometrisch ermittelten) Bindungsabstände konnte gezeigt werden.

I. Einleitung und Problemstellung

Die detaillierte Untersuchung der von ZACHARIASEN (1930) publizierten Kristallstruktur des Benitoits, $\text{BaTi}[\text{Si}_3\text{O}_9]$, wurde aus zwei Gründen in Angriff genommen. Einmal sollten hierbei an einer möglichst wenig komplizierten Silikatstruktur Erfahrungen aus folgenden Gebieten gesammelt werden:

1. Genauigkeit und Reproduzierbarkeit von Intensitätsmessungen am Pulver und Einkristall, insbesondere unter erschwerenden Bedingungen (starke Absorption, leichte Atome neben schweren),

2. Möglichkeiten und Grenzen der Verfeinerung anisotroper Temperaturfaktoren,
3. Möglichkeiten und Grenzen der Verfeinerung von Atomstreu-
kurven.

Hierfür schien das Mineral Benitoit sehr geeignet: Es enthält leichte Atome neben schweren. Die schweren Atome ihrerseits besetzen spezielle Punktlagen, die für sich allein Anlaß zu zusätzlichen, über die spezifischen Raumgruppen-Auslöschungen hinausgehenden gesetzmäßigen „Auslöschungen“ geben, so daß die Möglichkeit gegeben war, die leichten Atome unabhängig von den schweren zu untersuchen.

Zum anderen bestand auch ein rein strukturelles Interesse, nachdem auf Grund der Arbeiten von DORNBERGER, LIEBAU und THILO (1955) die Kristallstruktur des Wollastonits $\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$, die ebenfalls wie die des Benitoits eine Dreiringstruktur sein sollte, zugunsten einer Kettenstruktur revidiert werden mußte.

II. Material und Gitterkonstanten

Es stand ein mehrere Millimeter großer, homogener und glasklarer, blaßblau gefärbter Kristall von San Benito, Californien, zur Verfügung¹. Aus ihm wurde alles Untersuchungsmaterial gewonnen, sowohl für die Pulver-, als auch für die Einkristallmessungen.

Mit einem Philips-Norelco-Zählrohrpulverdiffraktometer wurden die mit Cu-Strahlung im Rückstrahlbereich erhaltenen Reflexe ($\sin \theta > 0,90$) zur genauen Bestimmung der Gitterkonstanten verwendet. Hierzu wurde ein Verfahren nach der Methode der kleinsten Quadrate angewandt. Als Resultat ergab sich

$$a = 6,641_0 \pm 0,0007; c = 9,759_7 \pm 0,0010 \text{ \AA},^2$$

bezogen auf die Wellenlängen $1,54051 \text{ \AA}$ für $\text{CuK}\alpha_1$ und $1,54433 \text{ \AA}$ für $\text{CuK}\alpha_2$.

Die bisher bekannten Gitterkonstanten sind: $a = 6,61; c = 9,73 \text{ \AA}$ (ZACHARIASEN, 1930).

Da die beiden schweren Atomarten der Struktur, Ba und Ti, sich in den speziellen Punktlagen $2e$ bzw. $2c$ der Raumgruppe $P\bar{6}c2$ mit

¹ Herrn Prof. Dr. A. PREISINGER, Wien, sei auch an dieser Stelle herzlich gedankt für die Überlassung des Materials.

² Alle in dieser Arbeit durch \pm angegebenen Fehlergrenzen sind *einfache* Standardabweichungen (estimated standard deviations).

den Koordinaten $\frac{2}{3}\frac{1}{3}0$, $\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{2}$ bzw. $\frac{1}{3}\frac{2}{3}0$, $\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{2}$ befinden, liefern sie keinen Beitrag zu den Reflexen mit $l = 2n + 1$. Für eine möglichst genaue Verfeinerung des Si_3O_9 -Anteils der Struktur nach der Methode der kleinsten Quadrate erschien es zweckmäßig, nur diese Reflexe zu benutzen. Denn Fehler in den nicht sehr genau bekannten Streukurven von Ba und Ti würden als systematische Fehler die Verfeinerung nicht unwesentlich beeinflussen.

III. Intensitätsmessungen

1. Pulvermessungen

Das Material wurde zunächst grob gepulvert und durch ein Sieb von 0,16 mm Maschenweite getrieben. Anschließend wurde das Pulvern so lange fortgesetzt, bis durch weiteres, intensives Verreiben im Achatmörser keine Veränderungen der relativen Intensitäten der ersten Pulverlinien des Zählrohrdiagrammes erkennbar waren. Aus dem so erhaltenen Material wurde ein Pulverpräparat für das Philips-Norelco-Diffraktometer unter Beachtung aller einschlägigen Vorsichtsmaßregeln hergestellt.

Die Intensitätsmessung erfolgte mit Ni-gedilterter Cu-Strahlung bei einer Winkelgeschwindigkeit von $\frac{1}{12}^\circ/\text{Minute}$ und einem Papieranschub von 1600 mm/Stunde. Als Strahlungsempfänger diente ein Ar-gefülltes Geiger-Müller-Zählrohr. Der durch die Totzeit des Zählrohrs beschränkte Linearitätsbereich wurde beachtet. Es wurden Diagramme mit verschiedenen Meßbereichen aufgenommen, um starke und schwache Intensitäten erfassen zu können. Die relativen integralen Intensitäten wurden durch Planimetrieren der Maxima über dem Untergrund gewonnen; sie wurden in üblicher Weise mittels Flächenhäufigkeits-, Polarisations- und Lorentzfaktor korrigiert. Eine Absorptionskorrektur war nicht notwendig, da die Präparatdicke mehr als ausreichend war, um maximale Beugungsintensität zu erhalten.

2. Einkristallmessungen

a) Material

Aus einem möglichst isometrischen Bruchstück des oben erwähnten Kristalls wurde nach der Methode von BOND (1951) eine Kugel geschliffen. Ihr Durchmesser wurde im Mittel zu $d = 0,299_3$ mm mit einer mittleren quadratischen Abweichung $\sigma = 0,0034$ mm gemessen; die größte Abweichung Δd_{max} vom Mittelwert betrug $\pm 0,006$ mm,

Tabelle 1. *Absorptionsdaten*

	für Cu-Strahlung	Mo-Strahlung	
μ	595 cm ⁻¹	73,3 cm ⁻¹	
μ_R	8,90	1,09 ₅	
$\mu (R \pm \Delta R_{\max})$	9,08 bzw. 8,73	1,11 ₇ bzw. 1,07 ₃	
A_R^*	940	4,67	} für $\theta = 0^\circ$
$A_R^* \pm \Delta R_{\max}$	988 bzw. 878	4,81 bzw. 4,54	
A_R^*	23,8	3,24	} für $\theta = 90^\circ$
$A_R^* \pm \Delta R_{\max}$	24,2 bzw. 23,3	3,29 bzw. 3,18 ₅	

d. h. etwa 2⁰/₀. Für die Absorptionskorrektur nach den „International tables“, Volume II, 302 ff. ergeben sich die in Tab. 1 aufgeführten Daten.

Der maximal mögliche relative Fehler, bedingt durch die Absorptionskorrektur, beträgt also

für	Cu-Strahlung	Mo-Strahlung	
$\theta = 0^\circ$	6,6 ⁰ / ₀	3,0 ⁰ / ₀	} der F^2 - Werte
$\theta = 90^\circ$	2,1 ⁰ / ₀	1,5 ⁰ / ₀	

und damit etwa halb soviel für die $|F|$ -Werte.

Um dies auch experimentell zu bestätigen, wurde je ein Reflex der nullten Schicht bei den 12 äquivalenten Stellungen des Kristalls gemessen. Ergebnis:

1. mit Cu-Strahlung, Geiger-Zähler
 $\sigma_I = 7,2^0/0$, größte Abweichung vom Mittelwert 12,3⁰/₀
2. mit Mo-Strahlung, Geiger-Zähler
 $\sigma_I = 3,4^0/0$, größte Abweichung vom Mittelwert 6,0⁰/₀
3. mit Mo-Strahlung, Szintillationszähler, Energiediskriminierung
 $\sigma_I = 2,4^0/0$, größte Abweichung vom Mittelwert 4,1⁰/₀.

Daß die experimentell gefundenen maximalen Abweichungen etwa um den Faktor 2 höher liegen als die oben auf Grund des Absorptionsfehlers berechneten, ist nicht verwunderlich, da auch andere Fehlerquellen dabei eine Rolle spielen.

b) Intensitätsmessungen

Sie wurden mit Hilfe eines Einkristalldiffraktometers nach dem Äquinklinations-Prinzip (BUERGER, 1956; HAHN, 1960) bei feststehendem Detektor und bewegtem Kristall durchgeführt. Für die

Messung mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung diente als Strahlungsempfänger ein Geiger-Müller-Zählrohr wie bei den Pulvermessungen. Schwache Reflexe wurden durch kalibrierte Aluminium-Folien so weit geschwächt, daß die in das Zählrohr eintretende Impulsfrequenz niedrig genug war, um eine Linearität der Anzeige sicherzustellen. Die Kalibrierung der Aluminium-Folien erfolgte durch direkten Vergleich integraler Intensitäten von Reflexen, die mit und ohne Folie gemessen worden waren. Zur Messung mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung wurde ein Szintillationszähler verwendet, dessen Ausgangsimpulse hinsichtlich ihrer Energie diskriminiert wurden. Sämtliche Einkristall-Intensitäten wurden in üblicher Weise mittels Polarisations-, Lorentz- und Absorptionsfaktor korrigiert.

3. Vergleich der Meßergebnisse

Die mit den verschiedenen Meßverfahren erhaltenen $|F|$ -Werte wurden — nach Normierung auf berechnete Strukturaktoren einer bereits weitgehend verfeinerten Struktur — wie folgt miteinander verglichen: Gegeben seien zwei für ein bestimmtes hkl in zwei Arbeitsgängen gemessene Werte (Absolutbeträge) $F_{1,hkl}$ und $F_{2,hkl}$ mit dem Mittelwert F_{hkl} . Es werden ermittelt:

$$\Delta_{hkl} = |F_{1,hkl} - F_{2,hkl}|$$

$$\delta_{hkl} = \left| \frac{F_{1,hkl} - F_{2,hkl}}{F_{1,hkl} + F_{2,hkl}} \right| = \frac{\Delta_{hkl}}{2 \cdot F_{hkl}}.$$

Liegen für eine Anzahl n verschiedener hkl solche Wertepaare F_1 und F_2 vor, so kann man einen Eindruck von der Güte der Übereinstimmung zwischen den beiden Meßreihen 1 und 2 erhalten, wenn man

$$r = \frac{\sum_1^n \Delta_{hkl}}{\sum_1^n (F_1 + F_2)_{hkl}} = \frac{\sum_1^n \Delta_{hkl}}{2 \cdot \sum_1^n F_{hkl}}$$

berechnet. Dies entspricht einer Art R -Faktor, wobei der *Mittelwert* jeweils eines Wertepaares $F_{1,hkl}$ und $F_{2,hkl}$ die Rolle des berechneten F -Wertes übernimmt.

Da die Glieder der Mengen F_1 (und ebenso die der F_2 und F) prinzipiell verschieden sind, kann man natürlich innerhalb keiner dieser Mengen einen Vergleich im Sinne einer Streuung (mittlerer quadratischer Fehler) anstellen in der Absicht, etwas über die Güte der Messungen zu erfahren. Dies wird aber leicht auf folgendem Wege

möglich: Man dividiert alle Werte einer Meßreihe durch den jeweiligen Mittelwert F_{hkl} . Dann liegt eine Reihe von z.B.

$$\frac{F_{1,hkl}}{F_{hkl}} = q_{hkl}$$

vor, die mit den Abweichungen δ_{hkl} um 1 streuen. Man erhält diesen idealen Wert 1 als gewogenes Mittel aller q_{hkl} , wenn man als Gewichte die F_{hkl} benutzt. Diese Bedingung entspricht wegen

$$\sum_1^n F_{hkl} \cdot q_{hkl} = \sum_1^n F_{1,hkl}$$

dem üblichen Vorgehen bei der Normierung der Beobachtungsreihen aufeinander: Man führt sie im allgemeinen so durch, daß

$$\sum_1^n F_{1,hkl} = \sum_1^n F_{2,hkl} = \sum_1^n F_{hkl}$$

ist. Es ist also mit der oben genannten Bedingung keine Einschränkung gegeben. Die Reihe der q_{hkl} wird demnach als eine „Meßreihe“ von Werten mit dem Gewicht F_{hkl} betrachtet. Nunmehr folgt aus der Formel für den mittleren quadratischen Fehler der gewogenen Einzel-„Messung“

$$\sigma_{q,hkl} = \sqrt{\frac{\sum_1^n F_{hkl} \cdot (q_{hkl} - 1)^2}{(n-1) \cdot F_{hkl}}}$$

Einsetzen der oben definierten Größen liefert:

$$\sigma_{q,hkl} = \sqrt{\frac{\sum_1^n \Delta_{hkl} \cdot \delta_{hkl}}{2 \cdot (n-1) \cdot F_{hkl}}}$$

Ersetzt man hierin F_{hkl} durch den Mittelwert \bar{F} der F_{hkl} , so erhält man ein Maß für die Streuung von q , bezogen auf \bar{F} . Multipliziert man dieses $\sigma_{q,\bar{F}}$ mit \bar{F} , dann ergibt sich

$$a = \bar{F} \cdot \sigma_{q,\bar{F}} = \sqrt{\frac{\bar{F} \cdot \sum_1^n \Delta_{hkl} \cdot \delta_{hkl}}{2 \cdot (n-1)}}$$

eine Art mittlerer quadratischer Abweichung der F_1 (und damit auch der F_2) von ihrem Mittelwert F , also eine zweite Aussage über die Reproduzierbarkeit der Messungen.

Es wurden in dieser Weise verglichen:

- a) 75 Reflexe gerader und ungerader Schichtlinien, gemessen jeweils mit Cu-Strahlung am Pulverpräparat bzw. an der Einkristallkugel. Fünfundvierzig Pulvermessungen waren infolge von Koinzidenzen oder sonstiger Schwierigkeiten weniger sicher; die restlichen 30 Messungen erschienen zuverlässig.
- b) 49 Reflexe nur ungerader Schichtlinien, gemessen jeweils am Einkristall mit Cu- bzw. Mo-Strahlung. Die Messung des Reflexes 227 war sehr unsicher; sie lieferte den hohen δ -Wert von 0,60. Es werden die Vergleichsgrößen mit und ohne Berücksichtigung des Reflexes 227 angegeben.
- c) 16 Reflexe der nullten Schichtlinie, gemessen jeweils am Einkristall mit Cu- bzw. Mo-Strahlung.

Das Ergebnis ist in Tab. 2 wiedergegeben.

Tabelle 2

	Vergleich von Pulver- und Einkristallmessungen mit $\text{CuK}\alpha$			Vergleich von Einkristallmessungen mit Cu- bzw. Mo-Strahlung		
	alle l			$l = 2n + 1$		$l = 0$
	genaue Messungen	unsichere Messungen	alle Messungen	ohne (227)	mit (227)	
n	30	45	75	48	49	16
\overline{F}_{hkl}	55,4	55,1	55,2	19,75	19,45	60,5
$\sum_1^n \Delta_{hkl}$	137,0	368,1	505,1	40,1	42,5	176,8
$\sum_1^n \Delta_{hkl} \cdot \sigma_{hkl}$	12,25	40,0	52,52	3,31 ₆	4,75 ₆	19,7
r	0,041	0,074	0,061	0,021	0,022	0,091
a	3,4	5,0	4,4	0,8 ₃	0,9 ₈	6,3

Wie aus Tab. 2 ersichtlich, sind die „ R -Werte“ (r) beim Vergleich von Pulver- und Einkristalldaten relativ hoch (von 4 bis über 7%), hingegen bei den Einkristalldaten der ungeraden Schichtlinien (trotz der wesentlich — etwa um den Faktor 3 — geringeren mittleren F -Werte) recht gut. Ähnliche Verhältnisse gelten für a -Werte. Da-

gegen liegen die entsprechenden Werte bei den Einkristalldaten der nullten Schicht ungewöhnlich hoch. Der Grund dafür ist wohl darin zu suchen, daß hier infolge der größeren durchschnittlichen F -Werte systematische Meßfehler (infolge von Extinktion) auftreten. Obwohl der Wert von a für die Einkristallintensitäten (knapp 1,0) nur einen Anhaltspunkt über die zufälligen Meßfehler gibt, darf man daraus den Schluß ziehen, daß die am Einkristall gewonnenen F -Werte eine zuverlässige Grundlage für eine genaue Verfeinerung der Kristallstruktur darstellen.

Andererseits durfte keinesfalls versucht werden, die Verfeinerung beliebig weit zu treiben: Würde sich nach Abschluß der Verfeinerung ein, dem r entsprechender, R -Wert für die oben zum Vergleich herangezogenen hkl von kleiner als 0,022 ergeben oder wäre dann die mittlere quadratische Abweichung der F_{beob} von den F_{ber} bei den gleichen hkl kleiner als 0,98, so wäre die Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten F -Werten besser als nach den zufälligen Meßfehlern zu erwarten (selbst unter Voraussetzung eines „idealen“, d.h. völlig fehlerfreien „Modells“ der Kristallstruktur, das der Verfeinerung zugrunde lag). Dies könnte z.B. dann eintreten, wenn die Zahl der verfeinerten Parameter nicht wesentlich kleiner als die der Beobachtungsgleichungen wäre, mit anderen Worten, wenn das System nicht genügend überbestimmt ist. Dann bestünde durchaus die Möglichkeit, daß die Verfeinerung „in eine falsche Richtung gedrängt“ würde, d.h. die Ergebnisse — zumindest im Hinblick auf die Standardabweichung der Parameter — irreführend wären.

IV. Gang der Verfeinerung

Insgesamt standen ca. 725 unabhängige Reflexintensitäten zur Verfügung, davon ca. 575 mit $l = 2n + 1$. Bei letzteren war (durch die Verwendung von $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung) der zur Reflexion gelangende Bereich des reziproken Gitters so weit ausgedehnt, daß die Interferenzen mit den höchsten θ -Werten nur zum Teil noch meßbare Intensitäten ergaben: Von den 72 mit dem Gerät erreichbaren Re-

Tabelle 3. Parameterwerte des Strukturvorschlags von ZACHARIASEN (1930)

2 Ba ²⁺	in	2(e)	$\frac{2}{3} \frac{1}{3} 0, \frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{2}$			
2 Ti ⁴⁺	in	2(c)	$\frac{1}{3} \frac{2}{3} 0, \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{2}$			
6 Si ⁴⁺	in	6(k)	$xy \frac{1}{4}$	mit $x = 0,056$	$y = 0,278$	
6 O(1) ²⁻	in	6(k)		$x = 0,222$	$y = 0,195$	
12 O(2) ²⁻	in	12(l)	xyz	mit $x = 0,083$	$y = 0,430$	$z = 0,117$

flexen der ungeraden Schichtlinien im Bereich $0,90 \leq \sin \theta \leq 0,95$ lieferten noch 41 Reflexe (= 57%) eine meßbare Intensität, von den 11 Reflexen im Bereich $\sin \theta > 0,95$ nur fünf (= 45%). Daraus folgt, daß keine wesentlichen Abbrucheffekte mehr zu erwarten waren und auch die Verfeinerung der Temperaturfaktoren mit hoher Genauigkeit durchführbar sein sollte. Zunächst wurde mit relativ wenigen Intensitätsdaten die Richtigkeit des Strukturvorschlags von ZACHARIASEN (Tab. 3) bestätigt.

1. Die eigentliche Verfeinerung

Die Verfeinerung erfolgte in acht Stufen:

Stufe	Verfeinerungsmethode	Daten	
1	Fourier	Pulver	} Cu-Strahlung
2	Least squares (20 + 16 Zyklen)	Einkristall	
3}	Fourier	Pulver und Einkristall	
4}			
5	Least squares (5 Zyklen)	Einkristall, bis $l = 17, l = 2n + 1,$ $(\sin \theta)/\lambda < 63/64$	} Mo-Strahlung
6	Least squares (12 Zyklen)	Einkristall, bis $l = 17, l = 2n + 1,$ alle $(\sin \theta)/\lambda$	
7	Least squares (24 Zyklen)	Einkristall, bis $l = 21, l = 2n + 1$	
8	Least squares, anisotrop (7 Zyklen)		

Die Parameterveränderungen der Stufen 1 bis 7 sind in Tab. 4, die Resultate der anisotropen Verfeinerung in Tab. 5 zusammengefaßt.

Bis Stufe 5 wurden Einheitsgewichte, ab Stufe 6 individuelle Gewichte benutzt, die nicht nur die aus der Statistik der Quantenzählung (für Integralintensität und Untergrund) folgenden Standardabweichungen enthielten, sondern außerdem relative Höhe und Form des jeweiligen Beugungsuntergrundes berücksichtigten.

Als Rechenprogramm diente bis Stufe 6 das von SAYRE geschriebene Diagonalmatrixprogramm NYXR2, ab Stufe 7 das bekannte Vollmatrixprogramm ORXLS von BUSING und LEVY. Bei letzterem konnten maximal 517 Reflexe eingesetzt werden, da die f -Kurven nur bis $(\sin \theta)/\lambda = 1,35$ vorlagen. In Stufe 7 wurde die Zahl der einge-

Tabelle 4. *Isotrope Verfeinerung der Parameter von Benitoit*

nach Stufe	Si		O(1)		O(2)			B			R
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	Si	O(1)	O(2)	$l = 2n + 1$
0	0,056	0,278	0,222	0,195	0,083	0,430	0,117	0,90	0,90	0,90	0,29
1	0,067	0,283	0,228	0,174	0,092	0,445	(0,117)	(0,90)	(0,90)	(0,90)	0,27
2	0,071	0,291	0,255	0,201	0,085	0,430	0,113	0,66	0,09	1,07	(0,27)
3	0,070	0,295	0,251	0,195	0,092	0,446	(0,113)	(0,66)	(0,09)	(1,07)	0,22
4	0,070	0,289	0,248	0,204	0,094	0,445	(0,113)	(0,66)	(0,09)	(1,07)	0,19
5	0,071	0,290	0,251	0,192	0,088	0,430	0,113	0,27	0,54	0,45	0,08
6	0,0712	0,2903	0,2528	0,1926	0,0889	0,4301	0,1132	0,26	0,53	0,56	0,08
7	0,0712	0,2898	0,2529	0,1929	0,0882	0,4300	0,1125	0,29	0,53	0,58	0,054

Anmerkung: Werte in Klammern wurden aus der vorhergehenden Stufe übernommen.

Verfeinerung der Kristallstruktur von Benitoit

setzten Daten auf 310 ($l = 2n + 1$) reduziert, wobei alle nicht-beobachteten sowie die unsicher gemessenen $|F|$ -Werte eliminiert wurden. Von den 310 Reflexen wurden in Stufe 8 abermals neun starke Reflexe mit kleinen Glanzwinkeln gestrichen, weil sie sämtlich Abweichungen von den berechneten F nach unten zeigten und damit der Verdacht nahelag, daß ihnen infolge Extinktion gesetzmäßige Fehler anhaften könnten.

Die Strategie der anisotropen Verfeinerung war folgende: Es wurden zwei Gruppen von je drei Zyklen gerechnet. In den beiden ersten Zyklen jeder Gruppe wurden Orts- und Temperaturparameter, im dritten der Skalenfaktor und die Ortsparameter, jedoch keine Temperaturkoeffizienten, variiert. Dies geschah, um eventuelle, nicht völlig auszuschließende Wechselwirkungen zwischen Skalen- und Temperaturfaktoren möglichst zu unterdrücken. Erst in einem letzten siebenten Zyklus wurden alle Parameter gleichzeitig variiert. (Hierbei trat die erwähnte Wechselwirkung auch prompt im zu erwartenden Sinne auf: Der Skalenfaktor s , definiert durch

$$\sum |F_{\text{beob}}| = s \cdot \sum |F_{\text{ber}}|,$$

stieg um das 1,4fache seiner Standardabweichung; gleichzeitig stiegen *alle* Temperaturkoeffizienten β_{ii} , wenn auch nicht erheblich³, an.)

Im Laufe der anisotropen Verfeinerung sank der R -Wert (bezogen auf die ausgewählten 301 Reflexe) auf 0,049. Die erhaltenen Parameter der Struktur samt den zugehörigen Standardabweichungen sind im linken Viertel der Tab. 5 angegeben.

Eine abschließende Berechnung der $|F|$ -Werte aller im Bereich bis $(\sin \theta)/\lambda = 1,35$ liegenden Reflexe (siehe Tab. 6) ergab folgende R -Faktoren:

alle 517, einschließlich der zu Null beobachteten Interferenzen:	$R = 0,121,$
alle 313 gemessenen Reflexe:	$R = 0,049, R_w = 0,045,$

$$(R_w = \sum w |\Delta F|^2 / \sum w |F_{\text{beob}}|^2).$$

Zu diesen Zahlenwerten sei bemerkt, daß sie sich auf die relativ intensitätsschwachen Reflexe der ungeraden Schichtlinien beziehen, die also nur den (leichten) Si_3O_9 -Anteil beinhalten.

³ Mit einer Ausnahme (72%) um weniger als 31% der jeweiligen Standardabweichung.

Tabelle 5

Atom		301 Reflexe $0 < (\sin \theta)/\lambda \leq 1,35$ $R = 0,049$		38 Reflexe $0 < (\sin \theta)/\lambda \leq 0,435$ $R = 0,032$		92 Reflexe $0,435 < (\sin \theta)/\lambda < 0,64$ $R = 0,037$		171 Reflexe $0,64 \leq (\sin \theta)/\lambda \leq 1,35$ $R = 0,068$	
		Parameter	σ	Parameter	σ	Parameter	σ	Parameter	σ
Si	x	0,07113	0,00016	0,06947	0,00173	0,07094	0,00033	0,07138	0,00032
	y	0,28941	0,00016	0,28877	0,00132	0,28903	0,00025	0,28965	0,00033
	z	0,25	—	0,25	—	0,25	—	0,25	—
	β_{11}	0,00227	0,00017	-0,00172	0,00192	0,00233	0,00039	0,00240	0,00028
	β_{22}	0,00213	0,00018	0,00334	0,00198	0,00199	0,00041	0,00222	0,00024
	β_{33}	0,00066	0,00005	0,00066	0,00021	0,00060	0,00008	0,00056	0,00008
	β_{12}	0,00119	0,00016	-0,00018	0,00187	0,00134	0,00132	0,00136	—
	β_{23}	0	—	0	—	0	—	0	—
	β_{31}	0	—	0	—	0	—	0	—
	O(1)	x	0,25348	0,00041	0,25476	0,00218	0,25452	0,00067	0,25389
y		0,19273	0,00042	0,19579	0,00289	0,19268	0,00074	0,19228	0,00085
z		0,25	—	0,25	—	0,25	—	0,25	—
β_{11}		0,00380	0,00042	0,00790	0,00318	0,00293	0,00078	0,00379	0,00055
β_{22}		0,00328	0,00039	-0,00577	0,00574	0,00364	0,00083	0,00314	0,00056
β_{33}		0,00281	0,00023	0,00303	0,00099	0,00272	0,00037	0,00305	0,00038
β_{12}		0,00178	0,00037	-0,00394	0,00494	0,00157	0,00065	0,00221	0,00052
β_{23}		0	—	0	—	0	—	0	—
β_{31}		0	—	0	—	0	—	0	—
O(2)		x	0,08800	0,00032	0,08730	0,00082	0,08785	0,00066	0,08889
	y	0,43019	0,00031	0,43084	0,00080	0,42948	0,00059	0,43087	0,00061
	z	0,11275	0,00018	0,11254	0,00051	0,11247	0,00033	0,11332	0,00035
	β_{11}	0,00464	0,00034	0,00346	0,00125	0,00535	0,00070	0,00461	0,00048
	β_{22}	0,00535	0,00036	0,00551	0,00165	0,00557	0,00061	0,00525	0,00049
	β_{33}	0,00162	0,00011	0,00110	0,00048	0,00157	0,00019	0,00166	0,00016
	β_{12}	0,00236	0,00026	0,00285	0,00124	0,00320	0,00044	0,00196	0,00037
	β_{23}	0,00143	0,00017	0,00136	0,00038	0,00129	0,00032	0,00169	0,00024
	β_{31}	0,00049	0,00018	0,00039	0,00050	0,00045	0,00030	0,00052	0,00028

Tabelle 6

h	k	l	F _{beob}	F _{ber}	h	k	l	F _{beob}	F _{ber}	h	k	l	F _{beob}	F _{ber}	h	k	l	F _{beob}	F _{ber}
1	1	1	41,95	45,84	8	4	3	5,81	5,78	12	3	7	5,62	5,42	7	5	11	3,81	3,64
2			39,18	40,53	9			7,94	7,10	4	4	7	7,36	7,36	8			5,61	5,11
3			38,29	39,28	10			3,38	3,60	5			12,36	11,92	10			4,78	5,38
4			34,23	35,63	11			3,41	3,92	6			4,45	4,01	7	7	11	6,06	5,97
5			10,33	9,87	5	5	3	11,64	10,58	7			6,40	7,02	1	1	13	13,04	12,86
6			17,52	17,26	6			14,47	14,31	8			5,48	5,30	2			11,46	10,52
7			8,97	8,95	7			5,61	5,72	9			8,17	8,41	3			18,15	18,10
8			6,68	6,42	8			6,38	6,69	11			3,57	4,23	4			13,58	14,19
9			14,15	13,46	9			4,14	3,97	8	5	7	5,39	5,27	6			5,69	5,92
10			12,26	12,38	11			4,31	4,36	10			7,17	8,05	11			6,10	6,20
11			7,73	7,78	7	7	3	6,23	6,77	6	6	7	5,66	4,21	3	2	13	9,93	9,50
12	2	1	5,25	4,25	10			4,70	5,07	7			6,98	7,34	5			10,77	10,47
13			12,36	12,90	2	1	5	17,13	17,32	8			3,74	5,06	7			9,72	9,45
4			9,52	9,53	3			36,14	38,07	9			6,51	6,14	4	3	13	9,05	9,33
5			24,51	24,05	4			25,88	26,06	10			3,37	2,90	5			7,36	6,43
6			2,37	2,10	5			5,08	5,43	7	7	7	4,60	3,59	7			7,60	8,17
7			18,92	18,02	7			5,92	6,63	9			5,70	5,97	5	4	13	10,67	9,70
9			6,53	5,74	8			9,53	6,16	1	1	9	15,59	15,88	7			5,61	5,97
10			3,88	3,60	9			7,48	8,71	2			16,23	14,25	9			5,80	5,46
11			4,29	3,73	10			10,48	10,59	3			24,92	25,01	1	1	15	16,68	16,21
13			6,92	6,67	11			9,84	9,90	4			21,69	21,95	2			12,34	12,44
4	3	1	20,25	20,02	2	2	5	9,46	9,18	5			4,46	4,18	3			12,80	12,72
5			14,11	14,22	3			28,68	28,73	6			3,6	6,52	4			13,97	13,96
6			4,09	4,17	4			3,93	3,86	7			5,79	6,13	5			6,29	5,67
7			14,80	14,93	5			16,50	15,99	8			4,14	4,83	6			10,32	10,22
8			4,62	3,81	7			10,11	9,98	9			7,58	7,73	7			4,70	5,10
9			7,18	6,70	9			7,26	8,23	10			9,95	8,80	9			7,87	8,23
11			3,74	4,63	10			4,00	4,36	11			7,09	6,00	10			6,9	6,9
12			6,23	5,83	12			3,93	3,45	3	2	9	16,25	16,20	11			3,98	3,58
13			4,24	4,06	13			4,28	4,73	4			4,09	5,04	4	2	15	4,87	4,03
4	4	1	9,11	9,27	3	3	5	20,00	20,37	5			13,66	14,18	5			13,18	12,15
5			14,96	14,95	4			15,31	15,61	7			9,65	9,66	7			10,27	10,33
6			4,96	4,62	5			10,72	10,74	9			5,51	5,63	3	15	10	10,71	9,46
7			8,54	8,40	6			6,46	6,74	11			5,23	5,14	5			6,12	6,95
8			5,84	6,20	7			13,31	12,71	3	3	9	8,61	8,97	7			8,60	9,15
9			9,88	9,16	9			10,15	10,36	4			13,51	13,84	4	4	15	4,75	3,85
11			4,25	4,55	10			6,46	6,83	5			8,90	9,53	5			8,01	6,87
5	5	1	2,66	2,51	12			4,09	4,50	7			10,95	10,32	7			10,67	11,59
6			3,44	3,17	4	4	5	7,89	8,47	9			7,40	6,31	9			6,15	5,81
7			10,79	10,44	5			16,32	16,23	10			6,38	6,89	7	5	15	7,06	6,91
8			6,85	6,38	6			4,79	4,79	12			4,89	4,61	8			4,47	3,76
10			7,75	8,02	7			9,21	8,95	5	4	9	5,85	6,48	7	6	15	5,17	4,62
11			3,66	3,60	8			4,61	5,49	6			12,40	11,60	3	1	17	11,18	11,83
6	6	1	4,30	3,68	9			6,00	7,14	6			3,78	3,50	4			10,86	9,89
7			7,18	6,94	10			3,08	3,11	9			5,80	7,21	8			3,36	2,94
9			5,14	5,52	11			3,65	3,91	6	5	9	5,82	5,93	10			5,45	5,72
9	7	1	6,00	6,26	5	5	5	6,46	6,92	7			7,34	7,46	3	2	17	11,36	11,38
10			6,45	5,95	10			9,51	9,98	10			5,38	5,92	4			4,70	5,21
1	1	3	19,56	19,93	7			6,02	6,20	7	6	9	3,89	4,00	3	3	17	7,55	8,40
2			27,00	27,19	8			6,52	6,27	9			3,49	2,49	5			4,31	4,50
3			41,94	44,12	10			5,65	6,43	9	7	9	4,72	4,99	6			4,45	4,13
4			27,16	27,65	9	6	5	2,00	2,35	9	7	11	17,21	15,96	7			6,61	6,56
5			11,49	11,16	8	7	5	2,99	4,02	3			24,32	23,94	5	4	17	6,48	7,01
6			3,67	4,06	4			4,83	4,92	4			15,66	15,32	7			4,85	4,77
8			6,82	7,11	1	1	7	35,65	36,74	5			8,44	7,89	6	5	17	5,87	5,99
9			6,44	6,35	2			29,51	28,57	7			5,14	4,79	7			3,51	3,74
10			12,13	12,12	3			27,45	28,00	8			6,15	5,35	3	1	19	10,46	10,53
11			10,58	11,07	4			27,52	27,32	10			8,50	9,51	5			5,74	5,96
2	2	3	13,67	12,71	5			11,47	10,69	11			8,46	8,79	8			3,36	3,04
4			39,30	41,24	6			17,63	17,77	3	2	11	23,51	23,97	3	2	19	9,25	10,31
4			3,40	3,58	7			7,86	8,02	5			11,50	11,85	5			5,04	5,49
5			18,44	18,19	8			6,24	5,74	6			4,81	4,37	3	3	19	9,24	9,06
6			5,29	5,44	9			13,93	13,30	7			4,46	4,70	4			4,35	5,09
7			7,61	7,45	10			13,24	11,87	9			9,57	9,05	5			3,82	3,71
9			11,40	11,16	11			6,33	6,21	10			4,80	4,53	6			3,61	4,04
10			4,83	5,30	12			5,04	5,71	11			6,27	7,03	5	4	19	6,52	7,15
11			7,88	8,64	3	2	7	6,03	6,33	12			3,37	3,50	7			4,01	4,73
12			3,90	4,19	4			7,54	7,45	3	3	11	19,61	19,93	5	5	19	3,21	4,09
3	3	3	30,02	30,91	5			22,28	21,79	4			9,53	10,05	6			5,40	5,47
4			16,31	16,22	7			16,20	17,61	5			7,02	7,25	1	1	21	9,04	8,60
5			11,84	11,38	8			3,88	4,21	6			8,06	8,13	2			6,56	6,34
6			10,50	10,36	13			6,07	6,79	7			11,43	11,57	2			7,86	7,63
7			14,97	15,31	4	3	7	16,62	16,68	9			9,14	9,63	4			7,93	6,99
9			13,22	11,88	5			11,90	12,05	5	4	11	11,82	12,51	7			3,20	2,72
10			8,04	8,84	6			5,43	5,26	6			3,94	3,80	5	2	21	6,61	6,72
11			3,09	3,02	7			13,73	14,31	7			6,65	7,36	7			6,39	6,67
14	4	3	8,81	9,17	9			5,47	4,95	9			5,39	5,22					
5			17,88	17,84	10			5,61	5,65	5	5	11	7,48	8,27					
7			9,39	9,68	11			5,29	5,59	6			11,01	11,29					

Geschätzte und unter der Meßgrenze liegende Werte																			
12	1	1	4,62	5,58	14	1	3	2,29	3,36	6	1	5	< 3,09	2,12	2	2	7	< 3,95	1,67
13			< 2,81	1,95	8	2	3	< 3,08	2,59	12			< 2,99	2,24	6			< 4,69	2,89
14			< 1,66	1,51	13			< 2,74	4,35	13			< 2,30	3,11	9			< 6,32	5,58
8	2	1	< 3,08	4,05	8	3	3	< 2,75	1,17	14			< 1,88	1,59	10			< 5,43	3,58
12			< 2,74	3,77	12			< 2,98	4,28	6	2	5	< 3,89	3,83	11			< 4,20	2,69
3	3	1	< 2,16	2,41	13			< 2,17	3,39	8			< 3,08	1,67	12			5,12	5,62
10			< 7,14	6,70	6	4	3	&											

Tabelle 6. (Fortsetzung)

h	k	l	F _{beob}	F _{ber}	h	k	l	F _{beob}	F _{ber}	h	k	l	F _{beob}	F _{ber}	h	k	l	F _{beob}	F _{ber}
6	2	9	< 4,72	0,66	6	6	11	< 3,59	2,74	9	5	15	< 3,10	0,70	4	3	17	7,78	6,95
8			< 2,35	2,39	7			< 3,42	2,01	6	6	13	< 4,70	0,16	8			< 4,34	1,16
10			< 3,68	2,36	8			< 3,12	1,76	7			< 5,05	3,56	9			3,98	4,93
12			< 2,45	2,95	9			< 2,69	1,46	8			< 5,01	0,61	4	4	17	< 4,17	3,19
6	3	9	< 3,51	3,27	8	7	11	< 2,73	2,39	7	7	13	< 3,90	0,13	6			< 4,08	1,68
8			< 3,77	2,43	5	1	13	< 6,44	3,42	8	1	15	< 3,29	3,95	8			< 3,44	2,36
11			< 2,59	1,13	7			< 4,75	4,38	3	2	15	< 5,19	3,15	5	5	17	< 5,78	5,75
7	4	9	5,71	6,95	8			5,05	3,98	6			< 4,51	2,55	6	6	17	< 4,08	0,11
8			3,88	4,76	9			9,58	8,58	8			< 4,52	3,01	1	1	19	< 1,81	1,31
10			< 4,25	1,90	10			9,39	7,36	9			< 4,27	3,33	2			7,12	7,06
11			4,49	3,80	12			< 3,65	2,37	10			< 4,45	2,35	4			5,99	6,73
5	5	9	5,73	5,38	2	2	13	12,75	3,15	3	3	15	7,58	1,74	7			< 3,66	2,84
8			2,97	4,89	4			< 4,68	2,32	6			< 3,74	2,75	9			3,45	4,00
9			< 3,89	2,31	6			< 4,67	1,23	8			< 4,37	2,54	2	2	19	< 3,54	2,94
6	6	9	< 3,76	1,75	8			< 4,90	0,47	9			< 4,01	2,83	4			< 2,92	0,68
8			< 3,41	2,01	8			5,50	4,28	10			5,31	4,38	6			< 3,01	2,45
7	7	9	< 3,95	1,20	10			< 4,43	2,40	8	4	15	< 4,11	3,14	7			< 3,56	3,40
8			< 3,53	2,63	11			< 3,90	2,56	5	5	15	< 4,57	1,11	8			< 2,69	1,68
8	8	9	< 2,11	0,85	3	3	13	8,30	5,57	6			< 5,13	0,36	7	3	19	5,17	5,97
1	1	11	< 2,22	0,34	6			< 4,82	3,32	6	6	15	5,07	3,14	4	4	19	< 3,70	2,69
6			3,49	4,45	8			< 3,94	1,27	1	1	17	< 3,01	3,18	6			< 3,96	2,13
9			5,15	4,33	9			< 3,27	6,37	2			4,58	6,96	5	1	21	< 4,91	3,40
2	2	11	9,98	6,08	10			< 5,81	3,51	5			4,33	3,95	6			4,56	5,78
4			< 3,28	1,52	11			< 3,99	1,64	6			< 4,13	0,16	2	2	21	< 3,53	0,75
8			< 4,19	2,48	4	4	13	7,42	4,80	7			< 3,42	3,16	3			< 3,82	1,97
8	3	11	< 3,63	1,05	6			< 4,90	2,93	9			< 3,16	3,19	4			< 3,99	1,27
10			< 3,26	7,01	8			< 3,79	3,50	2	2	17	< 3,73	1,79	6			< 4,79	0,54
11			< 4,03	3,19	10			< 4,22	1,75	4			3,17	1,84	3	3	21	< 3,97	0,06
4	4	11	4,83	5,73	5	5	13	4,82	1,99	5			9,14	6,89	4			< 5,70	5,37
8			< 3,56	4,01	6			< 3,98	3,19	6			< 3,42	0,48	5			< 3,95	3,24
10			2,43	2,80	7			< 6,05	5,00	7			< 3,39	3,19	6			< 4,55	2,45
9	5	11	< 3,54	3,06	8			< 6,13	4,27	8			< 3,98	0,75	4	4	21	< 4,85	2,11

2. Sicherstellung der Ergebnisse

Zunächst sei hier das Resultat eines Testes wiedergegeben, der analog dem in Abschnitt III,3 (Vergleich der Intensitätsmessungen) durchgeführt wurde. Hierzu wurden die gleichen 49 Reflexe benutzt, die dort zum Vergleich der mit Cu- bzw. Mo-Strahlung gemessenen F_{hkl} ($l = 2n + 1$) herangezogen worden waren. An Stelle der $F_{1,hkl}$ wurden die benutzten F_{beob} , anstatt der F_{hkl} die nach Abschluß von Stufe 8 erhaltenen F_{ber} eingesetzt. Für sie wurden berechnet:

$$\overline{F_{hkl}} = 19,6$$

$$\sum_1^n \Delta_{hkl} = 73,2$$

$$\sum_1^n \Delta_{hkl} \delta_{hkl} = 9,10$$

$$R(\hat{=})r = 0,038$$

$$a = 2,2.$$

Die vier zuletzt aufgeführten Werte liegen sämtlich etwas, wenn auch nicht bedeutend, höher als die entsprechenden Zahlen des Intensitätsvergleiches (Tab. 2). Damit ist sichergestellt, daß die durchschnittlichen Abweichungen der F_{ber} von den F_{beob} nicht die mittleren Meßfehler unterschreiten, mit anderen Worten, daß die Verfeinerung nicht „zu weit“ getrieben wurde (siehe letzten Absatz von III,3).

Da die eben beschriebene Verfeinerung u.a. auch als Testbeispiel für die erzielbare Genauigkeit bei der Verfeinerung von Silikatstruk-

turen dienen sollte, wurde die anisotrope Verfeinerung wiederholt, wobei jeweils nur ein Teil der in Stufe 8 eingesetzten Daten verwendet wurde. Die Gesamtmenge der zuletzt benutzten 301 experimentellen F -Werte wurde wie folgt unterteilt:

1. Gruppe: 38 Reflexe mit $(\sin \theta)/\lambda \leq 0,43_5$,
2. Gruppe: 92 Reflexe mit $0,43_5 < (\sin \theta)/\lambda < 0,64$,
3. Gruppe: 171 Reflexe mit $0,64 \leq (\sin \theta)/\lambda \leq 1,35$.

Diese Aufschlüsselung geschah nach zwei Gesichtspunkten:

1. Sie erfolgte nach $\sin \theta$, weil damit die Möglichkeit gegeben war, systematische Fehler in der Absorptionskorrektur zu entdecken, die sich in systematischen Änderungen der Temperaturkoeffizienten in Abhängigkeit von $\sin \theta$ zeigen würden. Ferner war zu erwarten, daß sich systematische Fehler in den f -Kurven (es wurden die der Si^{4+} - bzw. O^{2-} -Ionen benutzt) insbesondere bei kleinen Glanzwinkeln bemerkbar machen würden.
2. Als Grenze zwischen der 2. und 3. Gruppe wurde etwa der Radius des mit Cu-Strahlung im reziproken Raum zugänglichen kugelförmigen Bereiches gewählt. Damit konnte getestet werden, inwieweit Temperaturparameter, die mit Cu-Strahlungs-Daten gewonnen werden, sich von den mit Mo-Strahlung erhaltenen unterscheiden. Die Grenze zwischen Gruppe 1 und 2 liegt etwas oberhalb desjenigen Wertes von $(\sin \theta)/\lambda$, bei dem die f -Kurven für Si^{4+} und Si^0 einander sehr ähnlich werden. Hierdurch konnte geprüft werden, ob die Verwendung der f -Kurve für Si^{4+} gerechtfertigt war. (Die Grenze wurde etwas nach höheren $(\sin \theta)/\lambda$ verschoben, um für den Bereich 1 nicht zu wenig Reflexe zur Verfügung zu haben.)

Sämtliche Rechnungen erfolgten mit den Ausgangsparametern der anisotropen Verfeinerung (Ende von Stufe 7 = Anfang von Stufe 8).

a) Verfeinerung mit Reflexen der Gruppe 1

Bereits beim 1. Zyklus wurden die den Hauptachsen 2 beim O(1) und 1 beim Si entsprechenden anisotropen Temperaturparameter negativ. Es ergab sich jedoch (s. Tab. 5) keine eindeutige Änderung der β_{11} , β_{22} und β_{33} für die O-Atome einerseits und das Si-Atom andererseits. Infolgedessen kann nicht zwingend geschlossen werden, daß andere f -Kurven „bessere“ Werte geben würden. (Umgekehrt kann ebensowenig behauptet werden, daß die verwendeten f -Kurven die

„richtigen“ waren.) Wahrscheinlich ist der Grund für dieses unbefriedigende Ergebnis in der noch zu geringen Zahl der Beobachtungsgleichungen (38 gegenüber 21 variierten Parametern) zu suchen, ferner in dem Umstand, daß Temperaturfaktoren durch Reflexe mit kleinen $(\sin \theta)/\lambda$ schlecht definiert sind.

b) Verfeinerung mit den Reflexen der Gruppe 2

Die Verfeinerung wurde nach zwei Zyklen abgebrochen, da die Parameteränderungen im 2. Zyklus sämtliche unter 0,1% der jeweiligen Standardabweichungen waren, d.h. völlige Konvergenz erreicht war. Die Ergebnisse stimmen mit denen von Stufe 8 gut überein (vgl. Tab. 5). Abweichungen, die die Summe Σ der jeweiligen Standardabweichungen überschreiten, finden sich nur für einen Parameter, nämlich für β_{12} des O(2): $\Sigma = 0,00070$; $\Delta = 0,00084 = 1,2 \cdot \Sigma$. Sie können nicht als bedeutsam angesprochen werden. Daraus darf man schließen, daß man mit den im $\text{CuK}\alpha$ -Bereich zugänglichen Reflexen durchaus eine brauchbare Verfeinerung anisotroper Temperaturparameter erzielen kann.

c) Verfeinerung mit den Reflexen der Gruppe 3

Nach fünf Zyklen (2×2 Zyklen unter Variation aller Orts- und Temperaturparameter, dazwischen ein Zyklus, in dem nur die Ortsparameter und der Skalenfaktor variiert wurde — s. Stufe 8) war völlige Konvergenz erreicht. Tabelle 5 zeigt, daß sämtliche Abweichungen der erhaltenen Parameter von den in Stufe 8 erzielten innerhalb von Σ liegen. Damit konnte gezeigt werden, daß die aus Stufe 8 erhaltenen Orts- und Temperaturparameter innerhalb ihrer jeweiligen Fehlergrenzen mit dem Datensatz konsistent sind. Es ergab sich ferner kein Anhaltspunkt für eine fehlerhafte Absorptionskorrektur.

V. Diskussion der Resultate

In Tab. 5 sind die Werte der Parameter, mit denen die Benitoit-Struktur beschrieben wird, zusammengefaßt. Nur die Resultate der Verfeinerung mit *allen* benutzten Daten (erste der vier Doppelspalten) sollen hier diskutiert werden.

1. Bauprinzip

Das allgemeine Bauprinzip, wie es von ZACHARIASEN aufgestellt worden war, ist durch die Verfeinerung vollauf bestätigt worden. Ein Bild der Kristallstruktur, projiziert auf die (001)-Ebene, ist in Fig. 1

Tabelle 7. *Atomabstände in der Kristallstruktur des Benitoits*

Atomabstände Si—O	
Si—O(1)	$1,630 \pm 0,003 \text{ \AA}$
Si—O(1)'	$1,648 \pm 0,003 \text{ \AA}$
Si—O(2)	$1,605 \pm 0,002 \text{ \AA} (2 \times)$
Mittel	$1,622 \text{ \AA}$
Atomabstände O—O eines SiO ₄ -Tetraeders	
O(1)—O(1)'	$2,637 \pm 0,004 \text{ \AA}$
O(1)—O(2)	$2,687 \pm 0,003 \text{ \AA} (2 \times)$
O(1)′—O(2)	$2,591 \pm 0,003 \text{ \AA} (2 \times)$
O(2)—O(2)′	$2,679 \pm 0,004 \text{ \AA}$
Mittel	$2,645 \text{ \AA}$
Abstände O(2)—O(2) zwischen zwei SiO ₄ -Tetraedern (Die jeweilige Lage der Abstandsvektoren ist aus Fig. 1 ersichtlich)	
$2,774 \pm 0,004 \text{ \AA} \text{ und } 2,667 \pm 0,004 \text{ \AA}$	
Abstände Ti—O	
Ti—O(2)	$1,942 \pm 0,002 \text{ \AA} (6 \times)$
Abstände Ba—O	
Ba—O(2)	$2,767 \pm 0,002 \text{ \AA} (6 \times)$
[Ba—O(1)]	$3,434 \pm 0,002 \text{ \AA}$

Tabelle 8. *Wichtige Bindungswinkel in der Benitoit-Struktur*

Winkel am Si		Winkel am Ti	
O(2)—Si—O(2)′	$113,1 \pm 0,2^\circ$	O(2)—Ti—O(2)	$86,8 \pm 0,2^\circ$
O(1)—Si—O(1)′	$107,1 \pm 0,1$		$90,1 \pm 0,2$
O(1)—Si—O(2)	$112,3 \pm 0,1 (2 \times)$		$91,1 \pm 0,1$
O(1)′—Si—O(2)	$105,6 \pm 0,1 (2 \times)$		$177,7 \pm 1,0$
Mittel	$109,3^\circ$	Winkel am Ba	
(Tetraederwinkel = $109,5^\circ$)		O(2)—Ba—O(2)	$57,6 \pm 0,1^\circ$
Winkel am O(1)			$95,1 \pm 0,2$
Si—O(1)—Si′	$132,9 \pm 0,1^\circ$		$105,3 \pm 0,3$
			$156,8 \pm 0,5$

Der mittlere Abstand O—O innerhalb der SiO₄-Tetraeder ist $2,645 \text{ \AA}$. Die kleinsten O—O-Abstände außerhalb der Tetraeder ($2,667$ und $2,774 \text{ \AA}$) liegen zwar über dem entsprechenden Mittelwert der Tetraederkanten, der kleinere von ihnen ($2,667 \text{ \AA}$) unterschreitet aber

drei der sechs O—O-Abstände des SiO₄-Tetraeders. Die Abweichungen der O—O-Abstände der SiO₄-Tetraeder (maximal 0,096 Å) zeigen — ebenso wie die zwischen 105,6 und 113,1° schwankenden Bindungswinkel O—Si—O — eine merkliche, wenn auch nicht starke Deformation der Tetraeder an. Hierüber, wie auch über die feineren Unterschiede in den Si—O(1)-Abständen, die auf geringfügige Differenzen der chemischen Bindungsart (Hybridisierungseffekte, π -Bindungscharakter) zurückgeführt werden müssen, kann so lange nichts Sicheres ausgesagt werden, als nicht eine große Anzahl ähnlich genau verfeinerter Silikatstrukturen für eine ausführliche Diskussion zur Verfügung steht.

Dem Bindungswinkel Si—O(1)—Si' (132,9°) ist hier keine eigene Bedeutung für Fragen der chemischen Bindung beizumessen. Seine Größe ist durch den Winkel O(1)—Si—O(1') im SiO₄-Tetraeder (107,1°) bestimmt, da die Winkel auf Grund der Symmetrie des [Si₃O₉]-Ringes die Summe von 240° besitzen müssen.

Tabelle 9

Einige Atomabstände ohne und mit Berücksichtigung der Temperaturbewegung

	Atome unabhängig schwingend	zweites Atom auf erstem reitend	ohne Berücksichtigung der Temperaturbewegung
Si—O(1)	1,638 Å	1,634 Å	1,630 Å
Si—O(1')	1,656	1,652	1,648
Si—O(2)	1,614	1,609	1,605
O(1)—O(2)	2,694	—	2,687
O(1')—O(2)	2,599	—	2,591
O(1)—O(1')	2,644	—	2,637
O(2)—O(2')	2,685	—	2,679

Tabelle 10. *Mittlere quadratische Schwingungsamplituden*

Atom	Achse	Amplitude
Si	1	0,057 ± 0,002 Å
	2	0,058 ± 0,002
	3	0,062 ± 0,002
O(1)	1	0,074 ± 0,004
	2	0,080 ± 0,004
	3	0,116 ± 0,006
O(2)	1	0,065 ± 0,004
	2	0,089 ± 0,004
	3	0,113 ± 0,003

Das Ti^{4+} -Ion ist praktisch exakt oktaedrisch (vgl. die Winkel O—Ti—O, Tab. 8) von sechs „freien“ O-Atomen im Abstand von 1,942 Å umgeben. Dieser stimmt gut überein mit den sonstigen zur Zeit genauesten Werten [$1,944 \pm 0,004$ und $1,988 \pm 0,006$, gefunden am Rutil von BAUR (1956)].

Die Koordinationsfigur des Ba^{2+} ist ein extrem stark verzerrtes Oktaeder. Der gefundene Abstand Ba—O(2) (2,767 Å) entspricht sehr gut dem vom BaO (BURGERS, 1933) bekannten (2,768 Å), und reiht sich widerspruchlos in die in den Kristallstrukturen von BaBOF_3 (CHACKRABURTTY, 1957) und Celsian (NEWNHAM und MEGAW, 1960) gefundenen Werte von 2,86 bzw. 2,85 ($2 \times$); 2,67; 2,93; 2,94; 2,91; 2,90 Å ein.

An dieser Stelle sei nachdrücklich darauf hingewiesen, daß die angeführten Bindungslängen und -winkel rein geometrisch aus den Ortskoordinaten der Atome berechnet wurden. Setzt man die in Tab. 10 aufgeführten anisotropen Temperaturfaktoren in Rechnung (BUSING und LEVY, 1964), so erhält man für einzelne ausgewählte Atomabstände die Werte der Tab. 9. Die Unterschiede betragen immerhin maximal etwa das Fünffache der Standardabweichungen. Vergleiche von Bindungslängen sehr genau bestimmter Kristallstrukturen sollten also zweckmäßigerweise an Hand derart korrigierter Atomabstände erfolgen (vgl. auch SMITH und BAILEY, 1963).

3. Anisotrope Temperaturschwingungen

Die Interpretation der in Tab. 5 angegebenen β_{ik} ist in den Tab. 10 und 11 zusammengefaßt und in Fig. 1 dargestellt. Hierin sind die Richtungen der drei Hauptschwingungsachsen 1, 2 und 3 stereographisch projiziert. Eine Diskussion der anisotropen Temperaturschwingungen liefert folgende Gesichtspunkte:

1. Si schwingt praktisch isotrop mit einer mittleren Amplitude von 0,05 Å.
2. Die Schwingungsfigur von O(1) ist innerhalb der Fehlergrenzen ein gestrecktes Rotationsellipsoid, dessen lange Hauptachse parallel der *c*-Richtung liegt. In der Ringebene beträgt die mittlere Amplitude 0,077 Å, senkrecht dazu ist sie etwa 50% höher. Diese Tatsache steht im Einklang mit den Bindungsverhältnissen: Man sollte erwarten, daß O(1), das ja nur an die beiden benachbarten Si bzw. Si' gebunden ist, in Richtung dieser Bindungen am wenigsten schwingt.

Tabelle 11. Lage der Hauptschwingungsrichtungen zu den Bindungsvektoren und Schwingungsamplituden parallel den Bindungsrichtungen

Atom	Vektor	Achse	Winkel	Mittlere quadratischen Schwingungsamplitude in Richtung des Vektors
O(1)	O(1)—Si	1	$54 \pm 33^\circ$	$0,078 \pm 0,005 \text{ \AA}$
		2	36 ± 33	
		3	90 ± 0	
	O(1)—Si'	1	173 ± 33	$0,074 \pm 0,004$
		2	97 ± 33	
		3	90 ± 0	
O(2)	O(2)—Si	1	14 ± 6	$0,068 \pm 0,004$
		2	102 ± 7	
		3	83 ± 3	
	O(2)—Ti	1	150 ± 7	$0,072 \pm 0,004$
		2	120 ± 7	
		3	86 ± 4	
	O(2)—Ba	1	102 ± 7	$0,089 \pm 0,004$
		2	18 ± 5	
		3	103 ± 6	

3. Weniger einfach liegen die Verhältnisse beim O(2), das je einem Si, Ti und Ba koordiniert ist. Auch hier fällt die Richtung der kleinsten Schwingungsamplitude nahezu mit dem Bindungsvektor zum Si zusammen. Die Amplitude in dieser Richtung ist mit $0,06_8 \text{ \AA}$ deutlich kleiner als die des O(1) ($0,07_7 \text{ \AA}$), in Übereinstimmung mit dem geringeren Bindungsabstand ($1,605 \text{ \AA}$ gegenüber $1,630$ bzw. $1,648 \text{ \AA}$). Die größte Schwingungsamplitude ($0,11_6 \text{ \AA}$) steht nahezu senkrecht zu allen Bindungsrichtungen; die Abweichung von der senkrechten Lage ist bei der schwächsten Bindung (zu Ba) am größten ($13 \pm 6^\circ$). Auffallend ist der (an der Fehlergrenze liegende) geringe Unterschied der Amplituden in Richtung zum Si ($0,06_8 \text{ \AA}$) und zum Ti ($0,07_2 \text{ \AA}$). Dies läßt auf eine feste Bindung Ti—O(2) schließen und befindet sich in Übereinstimmung mit der geringen Abweichung des $[\text{TiO}_6]$ -Oktaeders von der Idealgestalt und mit den gegenüber den O—O-Abständen innerhalb des $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeders kaum vergrößerten Abständen O(2)—O(2) in der Koordinationsfigur des Ti (vgl. V,2).

Aus diesen Resultaten kann man schließen, daß die Ermittlung und Interpretation anisotroper Temperaturfaktoren, die auf sorg-

fältigen Messungen beruhen, selbst unter erschwerenden Umständen (leichte Atome neben schweren; starke Absorption) kristallchemisch brauchbare Ergebnisse liefern.

Mein Dank gilt Herrn Prof. H. O'DANIEL, in dessen Institut diese Arbeit begonnen wurde, Herrn Prof. M. J. BUEGER für seine Gastfreundschaft am Crystallographic Laboratory, Department of Geology and Geophysics, M.I.T. Ferner danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft für apparative und finanzielle Unterstützung. Schließlich sei dem Deutschen Rechenzentrum und dem M.I.T. Computation Center für ihre Rechenhilfe gedankt.

Literatur

- W. H. BAUR (1956), Über die Verfeinerung der Kristallstrukturbestimmung einiger Vertreter des Rutiltyps: TiO_2 , SnO_2 , GeO_2 und MgF_2 . *Acta Crystallogr.* **9**, 515–520.
- W. BOND (1951), Making small spheres. *Rev. Sci. Instr.* **22**, 344–345.
- M. J. BUEGER (1956), New single-crystal counter-tube technique, *Acta Crystallogr.* **9**, 834 und *Crystal structure analysis*, Wiley & Sons, New York, 1960, S. 112–129.
- W. BURGERS (1933), Röntgenographische Untersuchung des Verhaltens von BaO–SrO-Gemischen beim Glühen. *Z. Physik* **80**, 352–360.
- W. BUSING and H. LEVY (1959), A crystallographic least-squares refinement program, ORXLS. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge.
- W. BUSING and H. LEVY (1964), The effect of thermal motion on the estimation of bond lengths from diffraction measurements. *Acta Crystallogr.* **17**, 142–146.
- D. CHACKRABURTTY (1957), The structure of BaBOF_3 . *Acta Crystallogr.* **10**, 199–200.
- K. DORNBERGER-SCHLEFF, F. LIEBAU und E. THILO (1955), Zur Struktur des β -Wollastonits, des Maddrellschen Salzes und des Natriumpolyarsenats. *Acta Crystallogr.* **8**, 752–754.
- TH. HAHN (1960), Ein Einkristall-Zählrohr-Diffraktometer. *Fortschr. Mineral.* **38**, 193–194.
- R. NEWNHAM and H. MEGAW (1960), The crystal structure of celsian (Ba feldspar). *Acta Crystallogr.* **13**, 303–312.
- J. V. SMITH and S. W. BAILEY (1963), Second review of Al–O and Si–O tetrahedral distances. *Acta Crystallogr.* **16**, 801–811.
- E. WHITTAKER (1949), The structure of Bolivian crocidolite. *Acta Crystallogr.* **2**, 312–317.
- W. ZACHARIASEN (1930), The crystal structure of benitoite. *Z. Kristallogr.* **74**, 139–146.
- J. ZUSSMANN (1955), The crystal structure of an actinolite. *Acta Crystallogr.* **8**, 301–308.