

Die Struktur des Sanidins bei verschiedenen Ordnungsgraden

Von G. WEITZ

Mineralogisches Institut, Karlsruhe

(Eingegangen am 10. Februar 1972)

Abstract

The influence of heat treatment on the Si,Al-distribution in a sanidine of Volkesfeld, Eifel, was investigated by two complete crystal-structure analyses. Observed differences in the mean T—O distances are compared with simultaneous changes of the optic axial angle and give additional data to such correlations first published by COLVILLE and RIBBE (1968).

Auszug

Mittels zweier vollständiger Röntgenstrukturuntersuchungen wurde in einem Sanidin von Volkesfeld, Eifel, die Änderung der Si,Al-Verteilung durch Tempern untersucht und mit einer gleichzeitig auftretenden Änderung des optischen Achsenwinkels in Beziehung gesetzt. Die mittleren T—O-Abstände geben weitere Stützpunkte für von COLVILLE und RIBBE 1968 publizierte Korrelationen dieser Art.

Das Bauprinzip, das allen Feldspäten zu Grunde liegt, wurde zuerst von TAYLOR 1933 bestimmt. Neuere Strukturbestimmungen an K-Feldspäten monokliner Symmetrie, nämlich einem natürlichen Orthoklas und einem, der durch Tempern in den sanidinisierten Zustand übergeführt worden war, stammen von COLE *et al.* (1949). RIBBE (1963) führte mit den Daten von COLE *et al.* eine Verfeinerung der beiden Strukturen mit Hilfe eines elektronischen Rechners durch. Ebenso hat ONORATO (1963) eine vollständige Strukturbestimmung an einem natürlichen Sanidin durchgeführt. Nach diesen Untersuchungen stehen bei monokliner Symmetrie der Feldspäte den Si- und Al-Atomen nur zwei, hingegen bei trikliner Symmetrie vier symmetrisch verschiedene Plätze zur Verfügung. Die mittleren T—O-Abstände (T = Si, Al) der beiden TO_4 -Tetraeder in der monoklinen Struktur unterscheiden sich im Sanidin nicht oder nur wenig, was darauf schließen läßt, daß die Si- und Al-Atome vollständig oder wenigstens weitgehend statistisch verteilt sind. Im Orthoklas sind die Abstände in

einer Tetraederart deutlich größer als in den anderen. Das bedeutet, daß diese Tetraeder bevorzugt mit Al-Atomen besetzt sind. Eine vollständige Ordnung der Si,Al-Atome ist im triklinen Mikroklin möglich, wo im Extremfall eine der vier Punktlagen immer mit Aluminium besetzt ist, die übrigen ausschließlich von Si-Atomen eingenommen werden.

Nach den bisherigen Untersuchungen besteht bei den Alkalifeldspäten ein deutlicher Zusammenhang zwischen dem optischen Achsenwinkel und der Al,Si-Verteilung (COLVILLE und RIBBE, 1968). Die Größe des optischen Achsenwinkels führt auch zur Unterscheidung von Tief- bzw. Hoch-Sanidin, dem mehr bzw. weniger geordneten monoklinen Kali-Feldspat (LAVES und VISVANATHAN, 1967).

Die Sanidine von Volkesfeld, Eifel, die im Bimstuff zum Teil in Form von großen Kristallen gefunden wurden, zeigen von Probe zu Probe einen unterschiedlichen optischen Achsenwinkel, der sich bereits bei einer der untersuchten Proben durch Tempern bei 750 °C

Tabelle 1
Kristalldaten des unbehandelten und des getemperten Sanidins von Volkesfeld

	SV 17 (unbehandelt)	SV 17 T (getempert)
<i>a</i>	8,549(5) Å	8,546(5) Å
<i>b</i>	13,028(5)	13,037(5)
<i>c</i>	7,188(5)	7,178(5)
β	116,02(5)°	115,97(5)°

	opt. Achsenebene	2 <i>V</i>	opt. Achsenebene	2 <i>V</i>
bei 460 nm	// (010)	6°	// (010)	42°
550 nm	⊥ (010)	9°	// (010)	41°
690 nm	⊥ (010)	14°	// (010)	40°

Chemische Zusammensetzung

Or-Gehalt ¹	87 Mol.-%
Ca	0,02 Gew.-%
Ba	0,86 Gew.-%
Sr	0,15 Gew.-%
Rb	0,02 Gew.-%

¹ Der Or-Gehalt ist mit Hilfe der *a**-Gitterkonstante nach ORVILLE (1967) bestimmt worden. Alkali- und Erdalkaligehalt wurde mit Hilfe der Röntgenfluoreszenz, bezogen auf einen Standard-Sanidin, bestimmt.

vergrößert. Hierbei beobachtet man an manchen Stücken, daß die Lage der optischen Achsenebene von \perp (010), der Orthoklasoptik, zu \parallel (010), der eigentlichen Sanidinoptik, wechselt (Fig.1). In der vorliegenden Arbeit soll durch eine genaue Strukturbestimmung untersucht werden, ob eine Umlagerung in der Si,Al-Verteilung zu beobachten ist. Da bei den Sanidinen von Volkesfeld dieser Effekt nur sehr klein sein konnte, wurde zur Strukturbestimmung ein Bruchstück

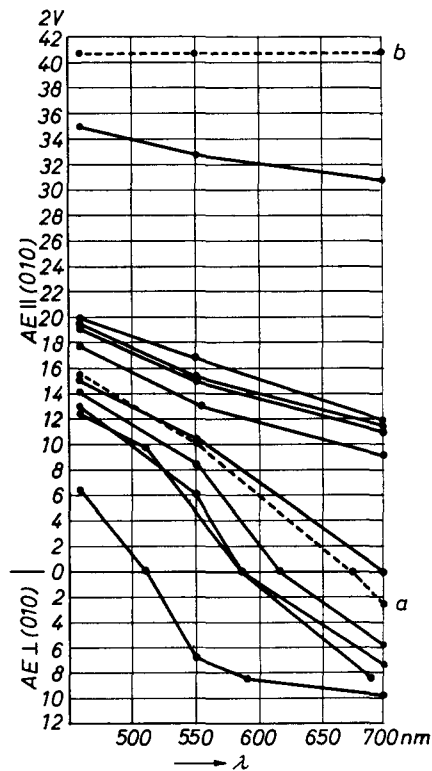


Fig. 1. Die Dispersion des optischen Achsenwinkels verschiedener Sanidine von Volkesfeld, Eifel. Die gestrichelte Linie zeigt eine Probe a) vor und b) nach dem Tempern bei 1000°C

eines Sanidins herausgesucht, der aus einer Reihe untersuchter Proben die geordnetste Struktur besaß, wie der optische Achsenwinkel zeigte. Nach einer Temperzeit von drei Wochen hatte der Kristall seine größtmögliche Unordnung erreicht. Auch dieses wurde durch die Messung des optischen Achsenwinkels an einem Stück ermittelt, das während der Temperzeit zusammen mit den Sanidinkristallen im Ofen

gelegen hatte. Zur Vermeidung irgendwelcher Alkalidiffusionen wurden die Sanidinproben in eine Platinfolie eingewickelt.

In Tabelle 1 sind die Eigenschaften des ungetemperten und des getemperten Sanidins gegenübergestellt. Neben geringen Veränderungen der Gitterkonstanten fällt vor allem die starke Änderung des optischen Achsenwinkels auf.

An beiden Proben wurden dreidimensionale röntgenographische Strukturbestimmungen durchgeführt. Zur Messung der Intensitäten stand das Vierkreis-Diffraktometer der Firma Picker des Institutes für Kristallographie, Karlsruhe, mit monochromatischer $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung zur Verfügung. Ein Graphitkristall diente als Monochromator. An den zu Kugeln geschliffenen Sanidinkristallen wurden im Bereich von $2\theta = 5\text{--}85^\circ$ etwa 2000 symmetrisch unabhängige Reflexe und deren zentrosymmetrische Äquivalente gemessen. Aus den Mittelwerten beider Messungen wurden die Atomparameter bestimmt. Der kleine Durchmesser der Kugeln (etwa 0,35 mm) machte eine Absorptionskorrektur für die verwendete Mo-Strahlung überflüssig. Die Berechnung der Strukturverfeinerung führte der elektronische Rechner IBM 360/85 des Kernforschungszentrums Karlsruhe mit dem Programmsatz von M. FEHLMANN aus.

Als Anfangsparameter dienten die Werte, die ONORATO (1963) aus der Verfeinerung der Strukturdaten eines Tiefsanidins ermittelte. Nach sechs Zyklen isotropen Verfeinerns veränderten sich die Atomparameter unseres Sanidins nicht weiter. Der R -Wert aller beobachteten und unbeobachteten Intensitäten stand für den ungetemperten Sanidin bei $R = 10,9\%$ und für den getemperten bei $R = 9,4\%$. Drei weitere Zyklen, in denen die isotropen Temperaturfaktoren in anisotrope gewandelt wurden, brachten noch kleine Parameteränderungen (Tab. 2a). Die R -Werte fielen auf $R = 8,5\%$ bzw. $R = 8,3\%$. Der Abstandstabelle 3 ist zu entnehmen, daß auch im Sanidin von Volkesfeld (ungetempert) der mittlere T—O-Abstand in den Tetraedern der einen Art (T1) kleiner ist als der in denen der zweiten Art (T2). In der getemperten Probe andererseits sind die Abstände so verändert, daß bei beiden Tetraedern nahezu gleiche T—O-Abstände zu finden sind.

Auch unter Berücksichtigung der sechsfachen Standardabweichung bleibt der mittlere Abstand für die beiden Tetraederarten im unbehandelten Sanidin unterschiedlich. Diese Differenz von 0,0142 Å liegt weit außerhalb der Standardabweichung. Beim getemperten Sanidin bleibt nur noch eine Differenz von 0,0022 Å. Dieser Unterschied liegt

Tabelle 2a. *Parameter nach der anisotropen Verfeinerung des unbehandelten und des getemperten Sanidins von Volkesfeld (Eifel)*

(In Klammern: Standardabweichung in Einheiten der letzten Dezimalen)

Atom	SV 17 (unbehandelt)			SV 17 (getempert)		
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
O _A (1)	0	0,1452(3)	0	0	0,1468(3)	0
O _A (2)	0,6328(4)	0	0,2838(5)	0,6318(5)	0	0,2842(6)
O _B	0,8281(3)	0,1444(2)	0,2272(4)	0,8289(4)	0,1447(2)	0,2270(4)
O _C	0,0337(3)	0,3096(2)	0,2584(3)	0,0335(3)	0,3088(2)	0,2585(4)
O _D	0,1814(3)	0,1262(2)	0,4052(3)	0,1815(3)	0,1265(2)	0,4044(4)
Si(1)	0,0094(1)	0,1843(1)	0,2239(1)	0,0094(1)	0,1843(1)	0,2237(1)
Si(2)	0,7073(1)	0,1178(1)	0,3443(1)	0,7071(1)	0,1178(1)	0,3443(1)
K	0,2838(2)	0	0,1366(2)	0,2836(2)	0	0,1367(2)

R-Wert für 2210 beobachtete
und unbeobachtete
Reflexe $R = 8,5\%$

für 2141 beobachtete und
unbeobachtete Reflexe
 $R = 8,3\%$

Tabelle 2b. *Anisotrope Temperaturfaktoren des unbehandelten Sanidins SV 17*
(In Klammern: Standardabweichung in Einheiten der letzten Dezimalen)

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
O _A (1)	0,0111(6)	0,0035(2)	0,0111(7)	0	0,0063(5)	0
O _A (2)	0,0091(5)	0,0022(2)	0,0134(7)	0	0,0023(5)	0
O _B	0,0091(4)	0,0046(2)	0,0146(6)	-0,0009(2)	0,0069(4)	0,0001(1)
O _C	0,0076(3)	0,0028(1)	0,0138(5)	-0,0006(2)	0,0044(3)	-0,0004(2)
O _D	0,0089(3)	0,0032(1)	0,0081(4)	0,0004(1)	0,0019(3)	0,0002(1)
Si(1)	0,0029(9)	0,0010(1)	0,0031(1)	-0,0004(1)	0,0013(1)	-0,0002(1)
Si(2)	0,0026(1)	0,0006(1)	0,0039(1)	-0,0001(1)	0,0012(1)	-0,0001(1)
K	0,0048(1)	0,0035(1)	0,0118(2)	0	0,0023(2)	0

Tabelle 2c. *Anisotrope Temperaturfaktoren des getemperten Sanidins SV 17*
(In Klammern: Standardabweichung in Einheiten der letzten Dezimalen)

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
O _A (1)	0,0110(6)	0,0036(2)	0,0095(7)	0	0,0058(6)	
O _A (2)	0,0090(6)	0,0023(6)	0,0134(8)		0,0014(5)	
O _B	0,0091(4)	0,0045(2)	0,0145(6)	-0,0009(2)	0,0069(4)	0,0002(2)
O _C	0,0077(4)	0,0028(2)	0,0133(6)	-0,0005(2)	0,0042(4)	-0,0008(2)
O _D	0,0086(4)	0,0032(2)	0,0079(5)	0,0003(2)	0,0017(3)	0,0003(2)
Si(1)	0,0031(1)	0,0009(1)	0,0030(1)	-0,0004(1)	0,0014(1)	0,0001(1)
Si(2)	0,0028(1)	0,0006(1)	0,0040(1)	-0,0001(1)	0,0013(1)	0
K	0,0082(1)	0,0029(1)	0,0116(2)	0	0,0043(2)	0

nur noch knapp außerhalb der mittleren Standardabweichung von 0,0016 Å.

Die beobachtete Änderung des optischen Achsenwinkels bei der Temperatur von 1000° ist wohl tatsächlich durch Änderung der Si,Al-Verteilung und der damit verknüpften Sauerstoffverschiebung bedingt. Die relativ niedrige Temperatur von 750°C, bei der bereits eine Änderung des optischen Achsenwinkels zu beobachten ist, läßt

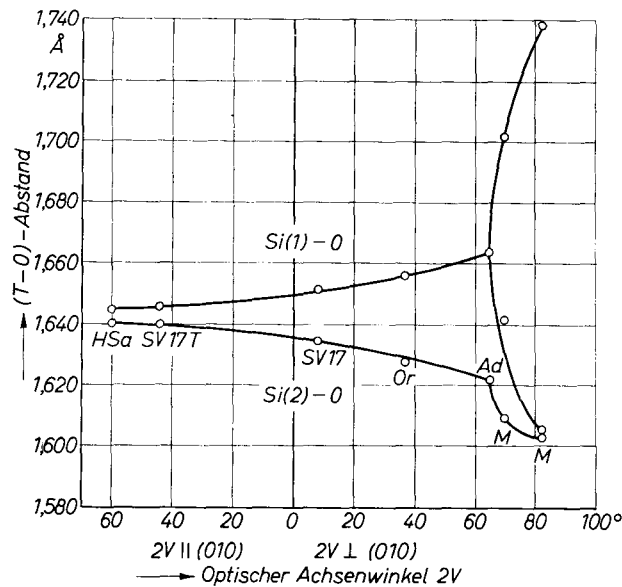


Fig. 2. Abhängigkeit der mittleren T—O-Abstände vom optischen Achsenwinkel der Kaliumfeldspäte. HSa: Hochsanidin; SV 17T: Sanidin von Volkesfeld, Eifel, Probe 17, getempert; SV 17: Sanidin von Volkesfeld, Eifel, Probe 17, unbehandelt; Or: Orthoklas; Ad: Adular; M: Mikroklin, tief und hoch

allerdings nicht ausschließen, daß noch andere Faktoren den optischen Achsenwinkel beeinflussen. Der Einfluß der Kationen wie Ba, Na, Sr, Rb auf diese Größe ist noch weitgehend unbekannt.

COLVILLE und RIBBE (1968) stellten den strukturellen Übergang von Mikroklin zum Sanidin in einem Diagramm dar, das die optischen Achsenwinkel in Abhängigkeit von den mittleren T—O-Abständen der beiden Tetraederarten bei Na-D-Licht wiedergibt. Man hat damit eine quantitative Beziehung zwischen dem Ordnungsgrad der K-Feldspäte und einer gut meßbaren charakteristischen, physikalischen Größe. Die am Sanidin von Volkesfeld gemessenen Werte, nach

Tabelle 3. *Interatomare Abstände des unbehandelten und des getemperten Sanidins von Volkesfeld (Eifel) nach der anisotropen Verfeinerung*

(In Klammern: geschätzte Standardabweichung in Einheiten der letzten Dezimalen)

	SV 17 (unbehandelt)	SV 17 (getempert)
Si(1)—O _A (1)	1,656(1) Å	1,646(1) Å
O _B	1,645(2)	1,637(2)
O _C	1,650(1)	1,641(3)
O _D	1,659(2)	1,656(2)
Mittelwert	1,653(2)	1,645(2)
Si(2)—O _A (2)	1,645(2)	1,648(2)
O _B	1,630(2)	1,638(2)
O _C	1,635(1)	1,642(2)
O _D	1,630(2)	1,634(3)
Mittelwert	1,635(2)	1,641(2)
Sauerstoffabstände um Si(1)		
O _A (1)—O _B	2,633(2)	2,623(2)
O _A (1)—O _D	2,643(2)	2,638(3)
O _D —O _C	2,692(1)	2,681(4)
O _D —O _B	2,725(2)	2,720(3)
O _C —O _B	2,725(2)	2,709(3)
O _C —O _A	2,766(4)	2,742(4)
Mittelwert	2,697(2)	2,686(3)
Sauerstoffabstände um Si(2)		
O _A (2)—O _C	2,602(3)	2,611(3)
O _A (2)—O _B	2,663(2)	2,678(3)
O _A (2)—O _D	2,666(2)	2,672(3)
O _C —O _B	2,690(1)	2,700(3)
O _B —O _D	2,690(3)	2,696(3)
O _C —O _D	2,704(3)	2,709(3)
Mittelwert	2,670(3)	2,678(3)
K—O _A (1)	2,888(3)	2,901(3)
O _A (2)	2,693(2)	2,686(3)
O _B	3,016(3)	3,017(3)
O _C	3,137(2)	3,147(2)
O _D	2,946(2)	2,940(2)
Mittelwert	2,913(2)	2,938(3)

Tabelle 4. *Interatomare Winkel für den unbehandelten und getemperten Sanidin von Volkesfeld, nach der anisotropen Verfeinerung*

(In Klammern: geschätzte Standardabweichung in Einheiten der letzten Dezimalen)

	SV 17 (nat.) Si(1), O _A (1)	SV 17 (nat.) Si(2), O _A (2)	SV 17 T Si(1), O _A (1)	SV 17 T Si(2), O _A (2)
O _A —Si—O _B	105,8(1)°	108,7(1)°	106,1(1)°	109,2(1)
O _A —Si—O _C	113,6(2)	104,9(1)	113,0(2)	105,1(1)
O _A —Si—O _D	105,8(1)	109,0(2)	106,0(1)	109,0(2)
O _C —Si—O _B	111,6(1)	110,9(1)	111,5(1)	110,8(1)
O _B —Si—O _D	111,1(1)	111,2(1)	111,4(1)	111,0(1)
O _C —Si—O _D	108,9(1)	111,8(1)	108,8(1)	111,6(1)
Mittelwert	109,5(1)	109,4(1)	109,6(1)	109,5(1)

	SV 17 (nat.)	SV 17 T
Si(1)—O _A (1)—Si(1)	144,2(3)°	145,5(3)°
Si(2)—O _A (2)—Si(2)	137,7(2)	137,5(2)
Si(1)—O _B —Si(2)	152,8(2)	152,9(2)
Si(1)—O _C —Si(2)	131,5(1)	131,8(1)
Si(1)—O _D —Si(2)	141,7(1)	141,7(1)

WRIGHT und STEWART (1968) für einen reinen Kalifeldspat korrigiert, ergänzen dieses Diagramm, das bisher im monoklinen Bereich nur aus den drei Extremwerten — dem eines getemperten Orthoklases, stellvertretend für einen Hochsanidin, eines Orthoklases und eines Adulars — zusammengestellt werden konnte. Diese zusätzlichen Meßpunkte passen sich gut dem Kurvenverlauf von COLVILLE und RIBBE (1968) an (Fig. 2).

Der Sanidin von Volkesfeld liegt somit in seiner Al,Si-Verteilung zwischen einem Orthoklas und einem Hochsanidin, wie sowohl die optischen Daten als auch die röntgenographische Strukturbestimmung zeigen.

In den Tabellen 2a—c sind die Parameter und die anisotropen Temperaturfaktoren des unbehandelten wie die des getemperten Sanidins aufgeführt. Tabelle 3 enthält die interatomaren Abstände, Tab. 4 die Winkel der beiden untersuchten Strukturen.

Dank

An dieser Stelle möchte ich Herrn Dipl.-Phys. B. DEPPISCH für die Durchführung der Messung der Röntgenintensitäten auf dem Picker-Gerät danken, wie auch Herrn Dr. R. EMMERMANN für die Bestim-

mung mittels Röntgenfluoreszenz. Herrn Prof. H. WONDRA TSCH EK danke ich für anregende Diskussionen. Ebenso gilt mein Dank Herrn Dr. GERD MÜLLER, Mainz, für viele Anregungen zu dieser Arbeit.

Literatur

- W. F. COLE, H. SÖRUM and O. KENNAED (1949), The crystal structures of orthoclase and sanidinized orthoclase. *Acta Crystallogr.* **2** 280–287.
- A. A. COLVILLE and P. H. RIBBE (1968), The crystal structure of an adularia and a refinement of the structure of orthoclase. *Amer. Min.* **53**, 25–37.
- F. LAVES and K. VISVANATHAN (1967), Relations between the optic axial angle and triclinicity of potash feldspars and their significance for the definition of “stable” and “unstable” states of alkali feldspars. *Schweiz. Min. Petr. Mitt.* **47**, 147–161.
- E. ONORATO, M. PENTA E F. SGARLATA (1963), Struttura del sanidino. *Periodico Min.* **32**, 1–34.
- P. W. ORVILLE (1967), Unit-cell parameters of the microcline–low albite and the sanidine–high albite solid solution series. *Amer. Min.* **52**, 55–86.
- P. H. RIBBE (1963), A refinement of the crystal structure of sanidinized orthoclase. *Acta Crystallogr.* **16**, 426–427.
- W. H. TAYLOR (1933), The structure of sanidine and other felspars. *Z. Kristallogr.* **85**, 425–442.
- T. L. WRIGHT and D. B. STEWART (1968), X-ray and optical study of alkali feldspar: I. Determination of composition and structural state from refined unit-cell parameters and 2 V. *Amer. Min.* **53**, 38–87.