Zeitschrift: Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen = Bulletin suisse de minéralogie et pétrographie

Band: 47 (1967)

Heft: 1: Feldspäte

Artikel: Röntgenographische Untersuchung der Si-Al-Verteilung in einem Mikroklin durch Verfeinerung des atomaren Streuvermögens

Autor: Fischer, Karl / Zehme, Hiltrud

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-36939

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 16.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Röntgenographische Untersuchung der Si-Al-Verteilung in einem Mikroklin durch Verfeinerung des atomaren Streuvermögens

Von *Karl Fischer* und *Hiltrud Zehme* (Saarbrücken) *)

Mit 1 Tabelle

Abstract

The distribution of Si and Al in the structure of a maximum microcline has been determined by refining the atomic scattering factors. The small differences between the f-curves for Si^{4+} and Al^{3+}, especially in the range $0.3 \leqq \sin\theta/\lambda < 0.85$, have been used in applying a scattering factor according to

$$f = m \cdot f_{Si} + (1-m)\, f_{Al}$$

to each of the tetrahedral sites. Refinement of the four m-parameters by means of least squares, using a set of experimental structure factors measured by Brown and Bailey (1964) on a microcline sample No. SM 4709 from the Helsinki Collection, yielded results independent of, but very similar to, those obtained by Brown and Bailey on the basis of (Si, Al)-O atomic distances from the same experimental data.

1. EINLEITUNG

Eine Methode zur direkten röntgenographischen Ermittlung von Si-Al-Verteilungen basiert auf dem (wenn auch geringen) Unterschied der Atomstreukurven beider Atome (Fischer, 1965). Dieser ist (bei Verwendung der Streukurven für Si^{4+} und Al^{3+}) im Bereich von etwa $0{,}3 < \sin\theta/\lambda < 1{,}0$ am grössten. Stehen also Messdaten ausreichender Genauigkeit im gesamten durch Mo-Strahlung zugänglichen Bereich des reziproken Raumes zur Verfügung, so kann — nach konventioneller

*) Mineralogisches Institut der Universität des Saarlandes, Lehrstuhl für Kristallographie, 66 Saarbrücken 15.

Verfeinerung der Struktur — den Korrelationen zwischen dem Skalenfaktor, den Temperaturfaktoren und der Streukurvenform (und damit der Zusammensetzung der betreffenden Punktlage) dadurch ausgewichen werden, dass man zur genauen Ermittlung des Skalenfaktors die Reflexe mit kleinem Glanzwinkel, zur Verfeinerung der Temperaturparameter solche mit grossem Glanzwinkel und schliesslich zur Bestimmung der Si-Al-Verteilung die Daten mittlerer Glanzwinkel benutzt.

Grundsätzlich bildet die Neutronenbeugung günstigere Möglichkeiten, eine Si-Al-Verteilung zu eruieren. Einmal ist der relative Unterschied im Streuvermögen wesentlich grösser, zum andern ist er (bei gleichem B) unabhängig von $\sin \theta/\lambda$. Da jedoch zur Zeit Neutronenbeugung an entsprechend kleinen Kristallen nicht allenthalben durchführbar ist, werden derartige Untersuchungen sich vorerst vorwiegend der Röntgenbeugungsmethode bedienen müssen.

2. GANG DER VERFEINERUNG

Es standen 2448 $|F_{obs}(hkl)|$ zur Verfügung, die Brown und Bailey (1964) an einem Kristall „Mikroklin Nr. SM 4709" der Helsinki-Sammlung (Fundort: Pellotsalo) unter Verwendung von Mo-K_α-Strahlung gewonnen hatten[1]). Sie wurden von uns mit folgendem Gewichtssystem beaufschlagt:

$$\text{Für } |F_{obs}| \leqq 4F_{min} = 18{,}6 \text{ wurde}$$
$$\sigma(F) = 4{,}26 : (F_{obs})^{0,4},$$
$$\text{für } |F_{obs}| > 4F_{min} \text{ wurde}$$
$$\sigma(F) = 0{,}07 \cdot F_{obs}$$

angesetzt (siehe Ibers und Cromer (1958), Evans (1961) und Hahn (1961)). Als Atomstreukurven wurden die für vollständig ionisierte Atome benutzt und rechnerisch durch

$$f_j(\sin \theta/\lambda) = \exp\left[\sum_{n=0}^{6} a_{nj} \cdot (\sin \theta/\lambda)^n\right]$$

dargestellt (siehe Fischer, 1965). Als Ausgangsparameter dienten die von Brown und Bailey (1964). Unter Voraussetzung einer völlig geord-

---

[1]) Unser herzlicher Dank gilt Herrn Prof. Bailey für die freundliche Bereitwilligkeit, mit der er uns seine Daten noch vor ihrer Veröffentlichung zur Verfügung stellte.

neten Si-Al-Verteilung wurden zunächst die Orts- und Temperaturparameter nochmals eingehend verfeinert. Hierbei ergaben sich gegenüber den Werten von BROWN und BAILEY keine wesentlichen Änderungen der Ortsparameter, wohl aber im allgemeinen etwas höhere (isotrope) Temperaturfaktoren, was wohl im wesentlichen auf das Gewichtssystem, zum Teil auch auf andere Streukurven zurückzuführen ist. Die Verfeinerung anisotroper Temperaturfaktoren gelang nur unter grossen Schwierigkeiten und führte zu β_{ik}-Werten, denen kaum physikalische Bedeutung zugesprochen werden konnte.

Nach diesen Vorarbeiten wurde der Datensatz nach zwei Gesichtspunkten wie folgt unterteilt: Satz I enthielt Reflexe mit $\sin\theta/\lambda < 0{,}3$ und diente zur nochmaligen Verfeinerung des Skalenfaktors. Analog wurde Satz III, mit $\sin\theta/\lambda \geqq 0{,}85$, zur Verfeinerung der Temperaturfaktoren benutzt. Satz II mit $0{,}3 \leqq \sin\theta/\lambda < 0{,}85$ enthielt die Reflexe zur Bestimmung des Mischungsparameters m jedes der 4 Tetraederzentren gemäss dem Ausdruck

$$f = m \cdot f_{Si} + (1-m) \cdot f_{Al}.$$

Zusätzlich wurden sämtliche F_{obs} auf ihre Übereinstimmung mit den F_{cal} geprüft: Zu Gruppe A wurden alle Reflexe gezählt, für die $\Delta = \left|\frac{1}{s} \cdot |F_{obs}| - |F_{cal}|\right| \leqq 10$ und $\frac{\Delta}{\sigma} \leqq 2$; Gruppe B bildete den Rest.

Mit den Datensätzen II A und II A + II B (enthaltend 1504 bzw. 1896 F_{obs}) wurden nach vorangegangener isotroper bzw. anisotroper Verfeinerung der Temperaturschwingungsparameter und des Skalenfaktors

Tabelle 1

Datensatz		II = II A + II B		II A		
Temperaturfaktoren		isotrop	anisotrop	isotrop	anisotrop	Baileys Resultate
R		0,113	0,094	0,072	0,059	
D		2,41	2,11	1,30	1,01	
$m \pm \sigma_m$	T_1 (o)	$-0{,}19 \pm 0{,}06$	$-0{,}01 \pm 0{,}05$	$0{,}03 \pm 0{,}04$	$0{,}00 \pm 0{,}03$	0,06
	T_1 (m)	$0{,}72 \pm 0{,}06$	$1{,}00 \pm 0{,}06$	$0{,}92 \pm 0{,}04$	$0{,}98 \pm 0{,}03$	0,97
	T_2 (o)	$0{,}87 \pm 0{,}06$	$0{,}99 \pm 0{,}06$	$0{,}88 \pm 0{,}04$	$1{,}02 \pm 0{,}03$	0,99
	T_2 (m)	$0{,}60 \pm 0{,}06$	$0{,}97 \pm 0{,}06$	$0{,}85 \pm 0{,}04$	$1{,}00 \pm 0{,}03$	0,98
$\sum m$		2,00	2,95	2,68	3,00	3,00

R bedeutet wie üblich $\frac{\sum|\Delta|}{\sum|F_{obs}|}$; $D = \left(\frac{\sum w \Delta^2}{n-4}\right)^{1/2}$ (n = Zahl der Reflexe)

mit den Datensätzen III bzw. I die Mischungsparameter m der vier Tetraederzentren $T_1(o)$, $T_1(m)$, $T_2(o)$ und $T_2(m)$ ermittelt. Die Resultate sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

3. RESULTATE

Die für m erhaltenen Zahlenwerte sind laut Definition nur in den Grenzen $o \leqq m \leqq 1$ sinnvoll. Wenn somit für den vollständigen Datensatz II und isotrope Temperaturparameter z. B. m von $T_1(o)$ zu $-0{,}19$ mit einem σ von 0,06 errechnet wird, so kann man dem Ergebnis dieser Rechnung von vorneherein keine physikalische Bedeutung zusprechen. Schwierigkeiten anderer Art ergeben sich auch für den isotropen Fall IIA, bei dem die Summe der m-Werte nicht der analytisch-chemisch gefundenen Zusammensetzung entspricht.

Dagegen liegen die entsprechenden Summen für die anisotropen Fälle II bzw. IIA unter Berücksichtigung ihrer Standardabweichungen im Rahmen der chemischen Zusammensetzung. Ausserdem stimmen die Einzelwerte für m gut mit den von Brown und Bailey auf Grund der Abstände $T-O$ erhaltenen Resultate überein. Man kann also feststellen, dass zumindestens für geordnete (oder nahezu geordnete) Si-Al-Verteilungen die hier verwendete Methode brauchbare Resultate liefert. Dabei ist hervorzuheben, dass die verwendeten F_{obs} auf Filmmessungen beruhen.

Es ist mit Sicherheit zu erwarten, dass Intensitätsdaten, die mit Hilfe von Einkristalldiffraktometern unter Beachtung aller einschlägigen Vorsichtsmassregeln gewonnen sind, noch wesentlich bessere Ergebnisse erbringen. Von besonderer Bedeutung ist dabei die Ermittlung *individueller* Standardabweichungen der F_{obs}. Aus den D-Werten der Tab. 1 geht z. B. deutlich hervor, dass bei der (anisotropen) Verfeinerung des Datensatzes IIA die Gewichte im Durchschnitt den Beobachtungsfehlern gut angepasst waren, während dies für den gesamten Satz II nicht zutrifft (was bei dem hier notwendigerweise *systematisch* angewandten Gewichtsschema nicht überrascht).

Ferner sei darauf hingewiesen, dass die Ergebnisse von (hier nicht im einzelnen aufgeführten) Parallelrechnungen mit willkürlich um wenige Prozent geänderten Skalenfaktoren zeigten, dass die einzelnen m-Parameter (und insbesondere $\sum m$) wesentlich vom Skalenfaktor abhängen. Diese Korrelation ist auch leicht verständlich, wenn berücksichtigt wird, dass die Differenz $f_{Si} - f_{Al}$ allenthalben positiv ist. Daraus ergibt sich

nur mittelbar die Forderung nach einer genauen Bestimmung des Skalenfaktors, womöglich auch unabhängig von der Verfeinerungsrechnung.

Interessant ist noch eine Nebenbeobachtung über die (isotropen) Temperaturfaktoren: Eine Parallelrechnung mit dem Datensatz IIA wurde lediglich zur B-Verfeinerung unter Voraussetzung falscher Tetraeder-Besetzungen (d. h. reines Si für $T_1(o)$ und reines Al für die restlichen) durchgeführt. Nach einem Zyklus hatten sich die B-Werte fast aller anderen Atome nur innerhalb ihrer Standardabweichung verändert; dagegen stieg B für $T_1(o)$ um 0,20 auf 0,57; für $T_1(m)$, $T_2(o)$ und $T_2(m)$ fiel B um durchschnittlich 0,25 auf 0,19, 0,16 und 0,16. Dieses Resultat zeigt, wie stark die Korrelation der B-Werte mit den f-Kurven (selbst bei so geringen Unterschieden wie für Al^{3+} und Si^{4+}) ist. Man kann daraus den Schluss ziehen, dass (bei Voraussetzung ausreichender Datenqualität) die von FISCHER (1965) empfohlene „Rückkoppelungsrechnung" stets dann unentbehrlich ist, wenn die m-Werte vor und nach der Verfeinerung wesentlich verschieden sind.

4. ZUSAMMENFASSUNG

Vorliegendes Beispiel einer Untersuchung der Si-Al-Verteilung in einem Feldspat zeigt, dass das vorgeschlagene Verfahren erfolgversprechend ist. Zusätzliche Schwierigkeiten sind bei Anwendung auf ungeordnete Verteilungen wegen der teilweisen Fehlordnung zumindest der 0-Atome zu erwarten.

Unser besonderer Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ihre Unterstützung dieser Arbeit. Ferner danken wir dem Deutschen Rechenzentrum (Darmstadt), mit dessen Hilfe die umfangreichen Rechnungen durchgeführt wurden.

LITERATUR

BROWN, B. E. und BAILEY, S. W.: Acta Cryst. *17* (1964), 1391.
EVANS, H. T.: Acta Cryst. *14* (1961), 689.
FISCHER, K.: Tschermaks min. u. petr. Mitt., *10* (1965), 203.
HAHN, TH.: Z. Krist. *113* (1961), 403.
IBERS, J. A. und CROMER, D. T.: Acta Cryst. *11* (1958), 794.
ZEHME, H.: Diplomarbeit, 1965.

Manuskript eingegangen am 30. Juni 1966.