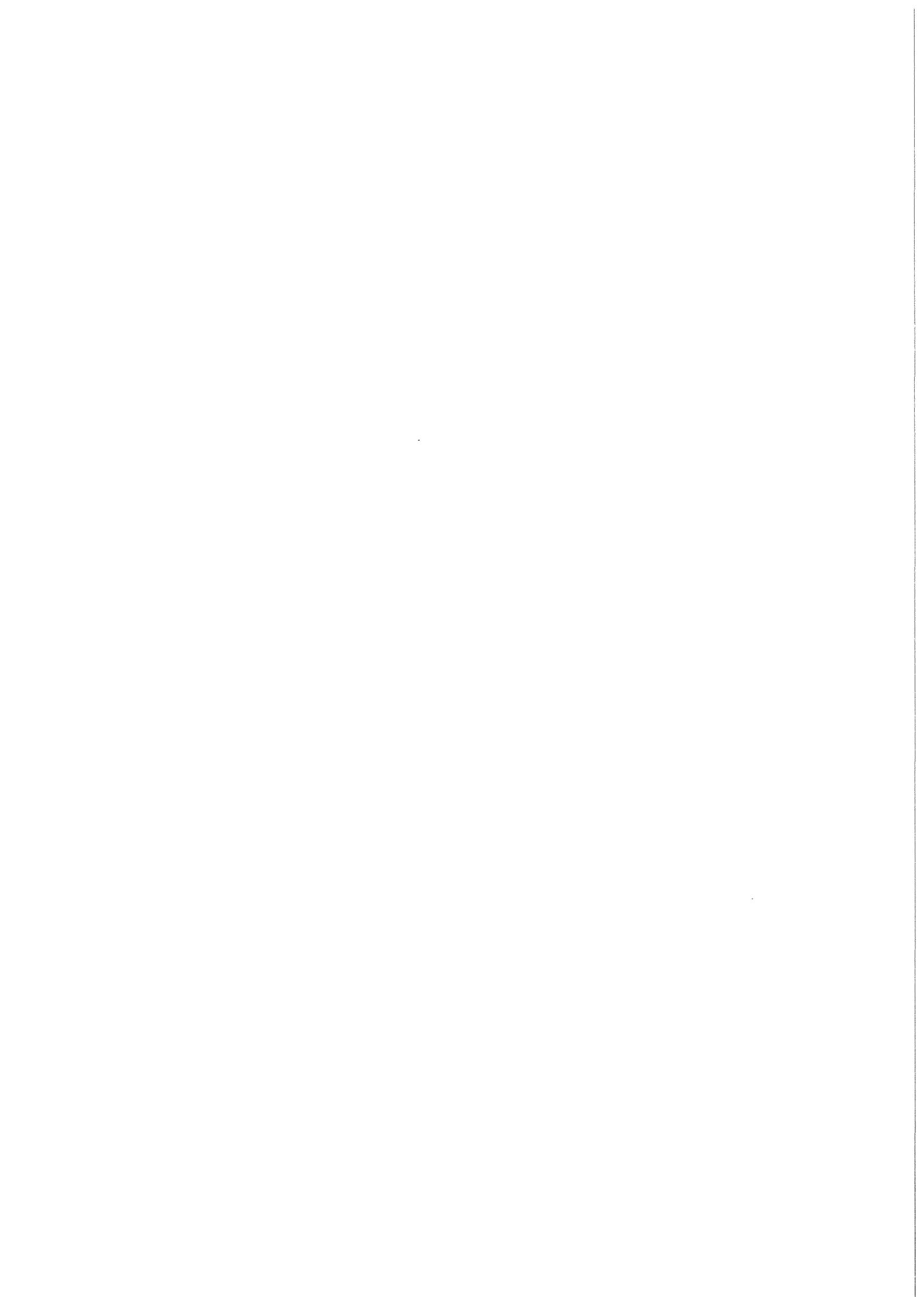


KfK 3984
Oktober 1985

Silizium/Aluminium-Ordnung und Kristallperfektion von Sanidinen

E. Gering
Institut für Nukleare Festkörperphysik

Kernforschungszentrum Karlsruhe



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Nukleare Festkörperphysik

KfK 3984

Silizium/Aluminium-Ordnung und Kristallperfektion
von Sanidinen*

E. Gering

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

* von der Fakultät für Physik der Universität Karlsruhe (TH)
genehmigte Dissertation

Als Manuskript vervielfältigt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
ISSN 0303-4003

ZUSAMMENFASSUNG

Von unterschiedlich getemperten Proben eines Eifelsanidins und von einem unbehandelten Orthoklas wurde die Si/Al-Ordnung mit Neutronen- und Röntgenbeugung bestimmt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen bestätigten den erwarteten Zusammenhang zwischen dem gemessenen optischen Achsenwinkel und der Si/Al-Ordnung bei den unterschiedlich getemperten Proben des Eifelsanidins. Der Orthoklas von Madagaskar zeigte erneut, daß der optische Achsenwinkel stark von der chemischen Zusammensetzung abhängt. Ein weiteres Ergebnis bestand darin, daß die mit Neutronen direkt bestimmte Si/Al-Ordnung etwas von der aus mittleren Bindungsabständen berechnete Si/Al-Ordnung abweicht. Gammabeugungsuntersuchungen haben den vermutet hohen Perfektionsgrad der Eifelsanidine bestätigt. In Verbindung mit dem optischen Achsenwinkel konnte gezeigt werden, daß die Breite der Mosaikverteilung nur geringen Einfluß auf die schnelle Änderung der Si/Al-Ordnung beim Tempern hat. Die gefundenen großen perfekten Bereiche stützen die Vermutung, daß ein Diffusionsprozeß eine entscheidende Rolle bei der schnellen Achsenwinkeländerung spielt.

SILICON/ALUMINIUM-ORDER AND CRYSTAL PERFECTION OF SANIDINES

ABSTRACT

The Si/Al-order of different heat treated samples of an Eifel-Sanidine and of an Orthoklas from Madagaskar was determined by neutron- and X-ray diffraction analysis. The expected relation between the measured optic angle and the Si/Al-order was shown in case of different samples for the Eifel-Sanidine. The Orthoklas of Madagaskar demonstrates, that the optic angle depends strongly on the chemical composition. Another result was the slight deviation between the Si/Al-order directly determined by neutron diffraction and the calculated Si/Al-order out of the mean bond lengths. γ -ray diffraction showed the expected high degree of crystal perfection of the Sanidines. In combination with the optic angle it was shown, that the width of the mosaic spread has only very small influence on the fast change of the optic angle in this material. The observed large perfect blocks give rise to the assumption, that diffusion is the main process for the fast change of the Si/Al-order.

1.	EINLEITUNG	1
1.1	Chemie, Struktur und Nomenklatur der Alkalifeldspäte	1
1.2	Besondere Eigenschaften einiger Eifelsanidine	5
1.3	Zielsetzung	7
2.	MÖGLICHKEITEN ZUR BESTIMMUNG DER Si/Al- ORDNUNG IN FELDSPÄTEN	9
2.1	Die direkte Verfeinerung des Besetzungs- parameters aus Neutronenbeugungsdaten	9
2.2	Die Berechnung der Si/Al-Verteilung aus verfeinerten Atomlagenparametern	10
2.2.1	Die mittleren Bindungsabstände $\langle T-O \rangle$	11
2.2.2	Das Tetraedervolumen	12
2.3	Die Berechnung der Si/Al-Verteilung aus den Gitterkonstanten	13
2.4	Die Bestimmung der Si/Al-Verteilung aus dem optischen Achsenwinkel	14
2.5	Sonstige	17
3.	EXPERIMENTELLE METHODEN UND ERGEBNISSE	18
3.1	Charakterisierung des Probenmaterials, Präparation	18
3.1.1	Herkunft und chemische Analysen	18
3.1.2	Temperung und Messung des optischen Achsenwinkels	19
3.1.3	Die Gitterkonstanten	20
3.2	Beugungsexperimente zur Bestimmung der Kristallstrukturen	20
3.2.1	Röntgenbeugung	22
3.2.2	Neutronenbeugung	23
3.3	Datenaufbereitung und Meßwertkorrekturen.....	25
3.3.1	Datenaufbereitung	25
3.3.2	Korrektur der thermisch-diffusen Streuung (TDS)	27
3.3.3	Korrektur der Extinktion nach Becker und Coppens.....	30
3.4	Strukturverfeinerung und Ergebnisse	35
3.5	Gammabeugung	38
3.5.1	Prinzipieller Aufbau eines Gamma- diffraktometers	43
3.5.2	Theorie	47
3.5.3	Ergebnisse der Gammabeugungsuntersuchungen.....	50

4.	DISKUSSION	64
4.1	Der Einfluß der verschiedenen Korrekturen auf die Bestimmung der Si/Al-Ordnung	64
4.1.1	Einfluß der Extinktion und der thermisch-diffusen Streuung	64
4.1.2	Einfluß der Meßparameter	66
4.1.3	Die Auswirkungen von Modellannahmen auf die mittleren Bindungsabstände und den Besetzungsparameter	69
4.2	Struktur und Si/Al-Verteilung in Abhängigkeit von der Temperung	71
4.2.1	Struktur des Sanidins von Volkesfeld und des Orthoklas von Madagaskar	71
4.2.2	Si/Al-Verteilung in Abhängigkeit von der Temperung	74
4.3	Vergleich zwischen den verschiedenen Möglichkeiten zur Bestimmung des Si/Al-Ordnungsgrades	77
4.4	Einfluß der Kristallperfektion auf die schnelle Achsenwinkeländerung	81
4.4.1	Charakterisierung der Kristallperfektion	81
4.4.2	Kristallperfektion und Achsenwinkeländerung	86
5.	ZUSAMMENFASSUNG.....	93
	LITERATURVERZEICHNIS	95
	ANHANG	A1

1. EINLEITUNG

1.1 Chemie, Struktur und Nomenklatur der Alkalifeldspäte

Feldspat ist der Name einer Mineralgruppe, aus der die zugängliche Erdkruste zu etwa 60% besteht (Deer, Howie und Zussmann, 1963). Die allgemeine Formel lautet $M[T_4 O_8]$. T steht für Silizium und Aluminium und M für ein Kation, wobei die Wertigkeit des Kations das Verhältnis von Silizium und Aluminium bestimmt. Die häufigsten Feldspäte gehören chemisch im wesentlichen einem ternären System an, dessen reine Endglieder folgende Zusammensetzung haben (Abb. 1):

K	$[Si_3Al O_8]$	=	Orthoklas	(Or)
Na	$[Si_3Al O_8]$	=	Albit	(Ab)
Ca	$[Si_2Al_2 O_8]$	=	Anorthit	(An)

Es gibt zwei Hauptgruppen von Feldspäten, die Alkalifeldspäte und die Plagioklase (Abb. 1). In dieser Arbeit werden nur die Alkalifeldspäte behandelt, die Mischkristalle aus Albit und Orthoklas sind. Eine vollständige Mischbarkeit dieser Feldspäte ist erst bei Temperaturen ab etwa 700°C möglich.

Die Namen der einzelnen Mischungsglieder hängen nicht nur von der chemischen Zusammensetzung ab, sondern auch von der Symmetrie (triklin oder monoklin) und dem Si/Al-Ordnungsgrad (hoch, intermediär, tief). Zum besseren Verständnis dieser Definitionen wird im folgenden die Struktur der Alkalifeldspäte kurz beschrieben.

Feldspäte sind aus einem Gerüst von TO_4 -Tetraedern aufgebaut, die über alle Ecken dreidimensional verknüpft sind. Damit gehören Feldspäte zur Gruppe der Gerüstsilikate. Jeweils vier Tetraeder sind über Ecken zu einem Ring verbunden. Die Kationen (M) liegen in den großen Lücken des Gerüsts (Abb. 2).

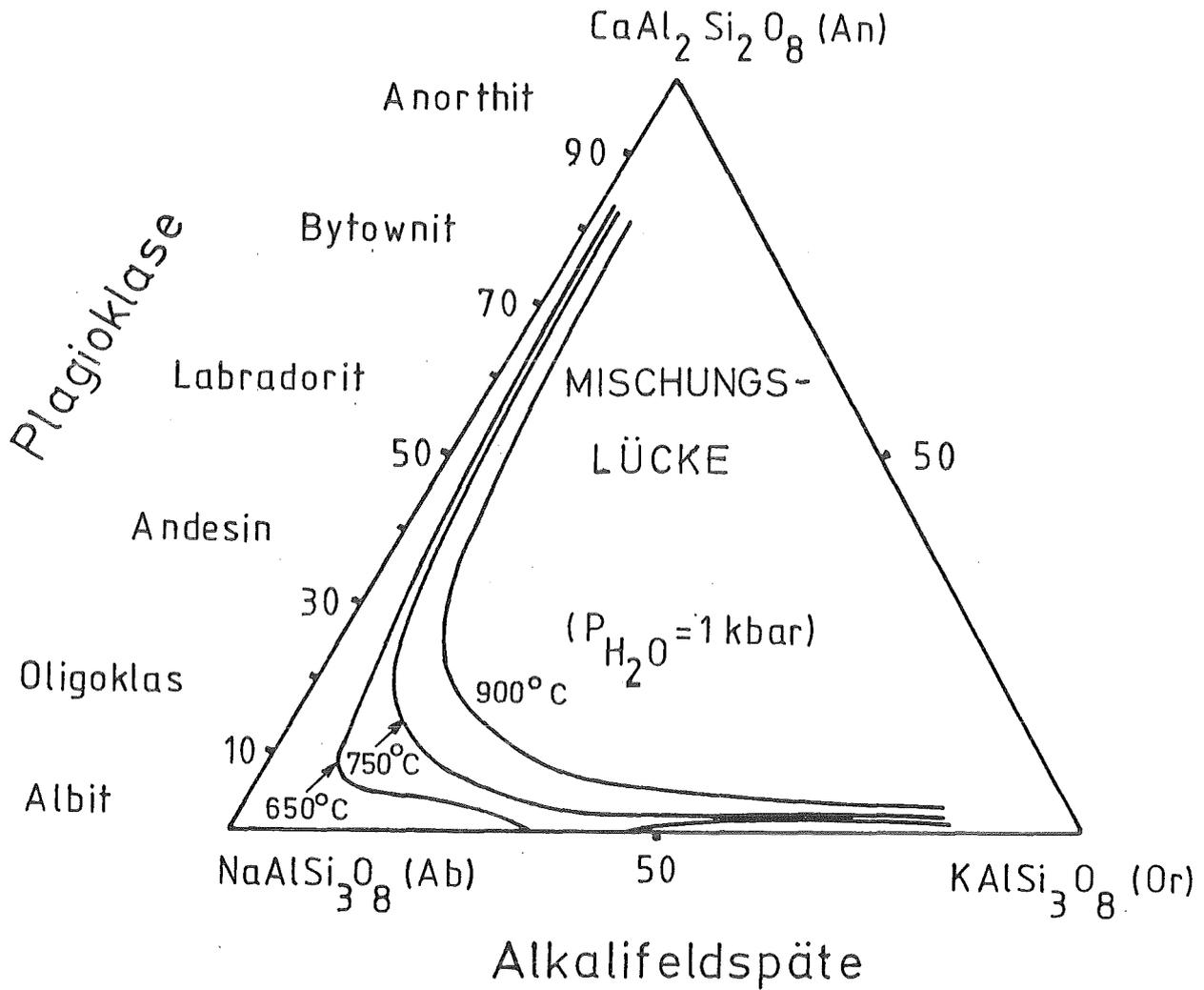


Abb. 1 Das Feldspatsystem Or-Ab-An nach Seck (1971) aus Ribbe (1983, S. 2). Höhere Temperatur und Druck steigern die Mischbarkeit der Endglieder.

In der monoklinen Struktur gibt es zwei symmetrisch unterschiedliche Tetraederlagen. Die einen, T_1 genannt, verbinden die parallel der a -Achse verlaufenden Doppelketten in Richtung der c -Achse miteinander. Die anderen (T_2) verknüpfen die Doppelketten in b -Richtung (Megaw, 1974). In der konventionellen Aufstellung mit dem Raumgruppentyp $C 2/m$ sind für die 4 Aluminium- und 12 Siliziumatome in der Elementarzelle insgesamt 16 Tetraederplätze vorhanden, die sich auf jeweils 8 T_1 - und 8 T_2 -Lagen verteilen.

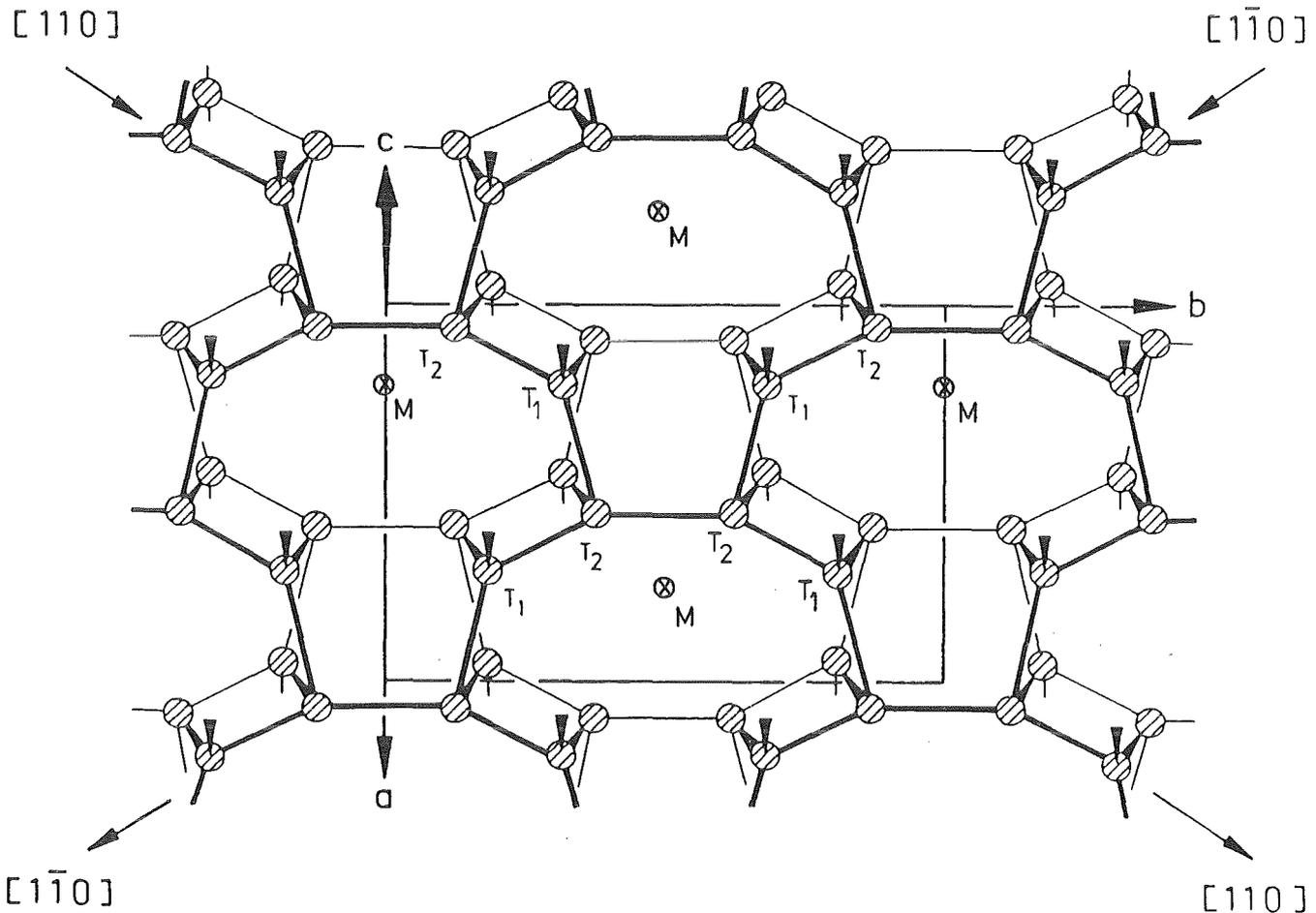


Abb. 2 Projektion der Tetraederschwerpunktslagen T_1 und T_2 auf die $(0\ 0\ 1)$ -Ebene des Feldspats (Laves, 1960). Die T_1 verbinden die parallel a liegenden Doppelketten in c -Richtung, die T_2 in b -Richtung. Die Kationen M befinden sich in den großen Lücken des Gerüstes. Die nichtingezeichneten Sauerstoffe verbinden die Tetraederlagen untereinander.

Eine geordnete Verteilung ist daher nicht möglich. Wird die Symmetrie abgebaut und bleibt nur das Symmetriezentrum erhalten, so spalten sich die Tetraederlage T_1 in T_{1o} und T_{1m} , die Tetraederlage T_2 in T_{2o} und T_{2m} auf (Megaw, 1974) (Abb. 3). Damit ist eine vollständige Si/Al-Ordnung möglich. Um diese trikline Struktur besser mit der monoklinen vergleichen zu können, wird statt $P\ \bar{1}$ die $C\ 2/m$ entsprechende, nicht konventionelle Aufstellung $C\ \bar{1}$

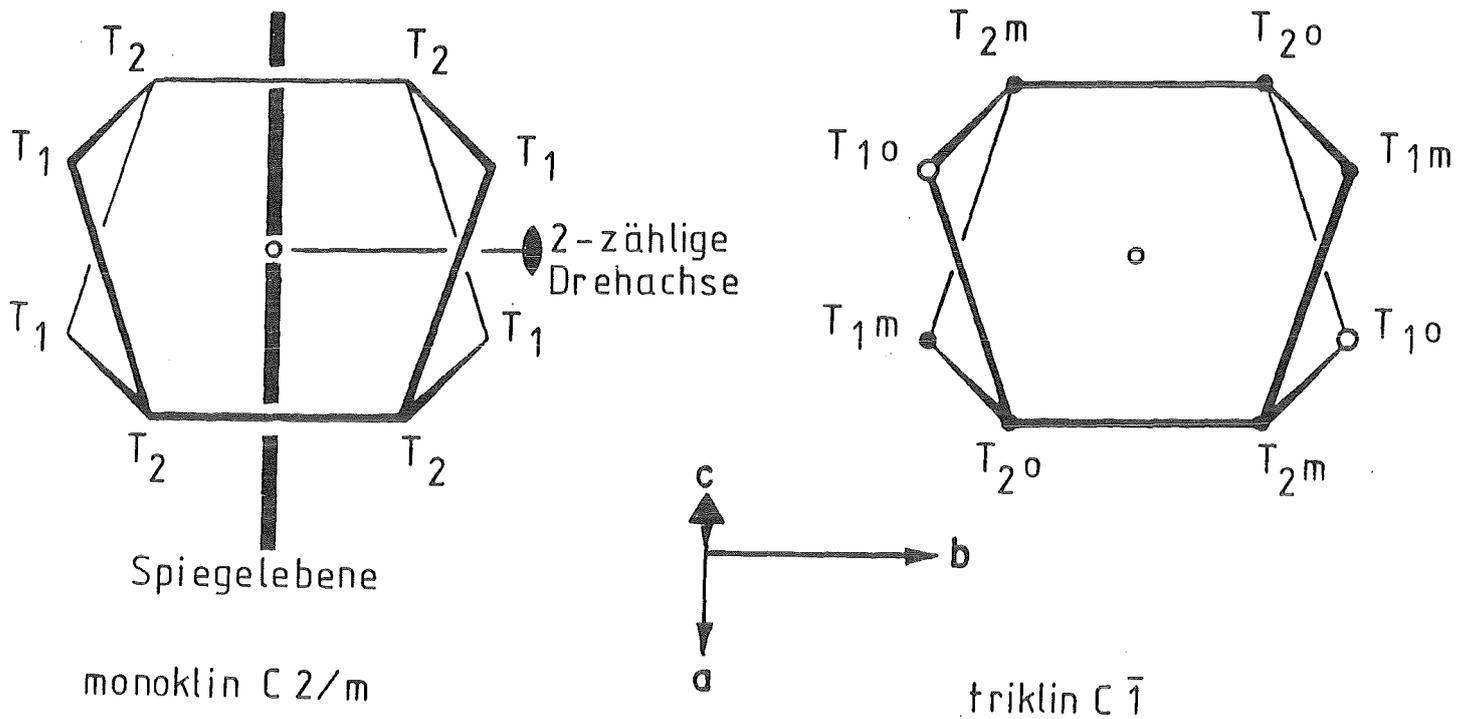


Abb. 3 Bezeichnung der Tetraederlagen bei monoklinen und triklinen Feldspäten (nach Ribbe, 1983, S. 11) .

gewählt. Zur Beschreibung der Ordnung auf den Tetraederplätzen wird nach der Bezeichnung von Kroll (1971) t_i eingeführt, wobei t_i die Wahrscheinlichkeit angibt, ein Aluminium auf einer Lage T_i vorzufinden. Aluminium bevorzugt die T_1 - bzw. die T_{10} -Lage, wofür es verschiedene Erklärungen gibt (Smith, 1974, S. 79 ff.). Unter Berücksichtigung des Si/Al-Verhältnisses von 3:1 bei reinen Alkalifeldspäten ergeben sich experimentell folgende Zusammenhänge:

monoklin : $t_1 \geq t_2$
 mit $2 t_1 + 2 t_2 = 1,0$

triklin: $t_{10} \geq t_{1m} \geq t_{20} = t_{2m}$
 mit $t_{10} + t_{1m} + t_{20} + t_{2m} = 1,0$

Mit steigender Gleichgewichtstemperatur nimmt die Si/Al-Unordnung zu. Ob der Grenzwert $t_1 = t_2 = 0,25$ erreicht werden kann, ist zumindest bei kaliumreichen Feldspäten fraglich.

Die verwendete Nomenklatur für die einzelnen Mischungs-
glieder der Alkalifeldspäte ist in Tabelle 1 aufgeführt. Die
Albite sind immer triklin, nur der Analbit wird monoklin,
wenn er auf Temperaturen oberhalb etwa 980°C (Smith, 1974,
S. 4) erhitzt wird. Die Kaliumfeldspäte sind bei tiefen
Temperaturen im Gleichgewicht triklin (Mikroclin), zu hohen
Temperaturen hin werden sie monoklin (Sanidine).

Tabelle 1 Verwendete Nomenklatur der Alkalifeldspäte nach
Ribbe (1983, S. 11) und Smith (1974, S. 441).

Name	Chemie	Symmetrie	Ordnungsgrad
Tief-sanidin	kaliumreich	monoklin	$0,33 < t_1$
Hoch-sanidin	kaliumreich	monoklin	$0,25 < t_1 \leq 0,33$
Tiefmikro- klin	kaliumreich	triklin	$t_{1o} > 0,95 \quad t_{1m} < 0,05$ $t_{2o} = t_{2m} \approx 0,0$
intermedi- ärer Mikro- klin	kaliumreich	triklin	$t_{1o} > t_{1m} > t_{2o} = t_{2m}$
Tiefalbit	natriumreich	triklin	$t_{1o} > 0,95 \quad t_{1m} < 0,05$ $t_{2o} = t_{2m} \approx 0,0$
intermedi- ärer Albit	natriumreich	triklin	$t_{1o} > t_{1m} > t_{2o} = t_{2m}$
Analbit	natriumreich	triklin	$0,33 \geq t_{1o} = t_{1m} \geq t_{2o} = t_{2m}$

1.2 Besondere Eigenschaften einiger Eifelsanidine

Sanidine von Volkesfeld / Eifel (Weitz, 1972; Zeipert und
Wondratschek, 1981) wie auch einige andere Sanidine mit Fundorten
aus der Eifel (Bertelmann, Förtsch und Wondratschek, 1985) zeigen
unter dem Polarisationsmikroskop Änderungen im optischen Achsen-
winkel nach Temperung bei Temperaturen ab 750°C. In Abb. 4 ist
der Achsenwinkel $2V_x$ in Abhängigkeit von der Temperzeit bei Tem-

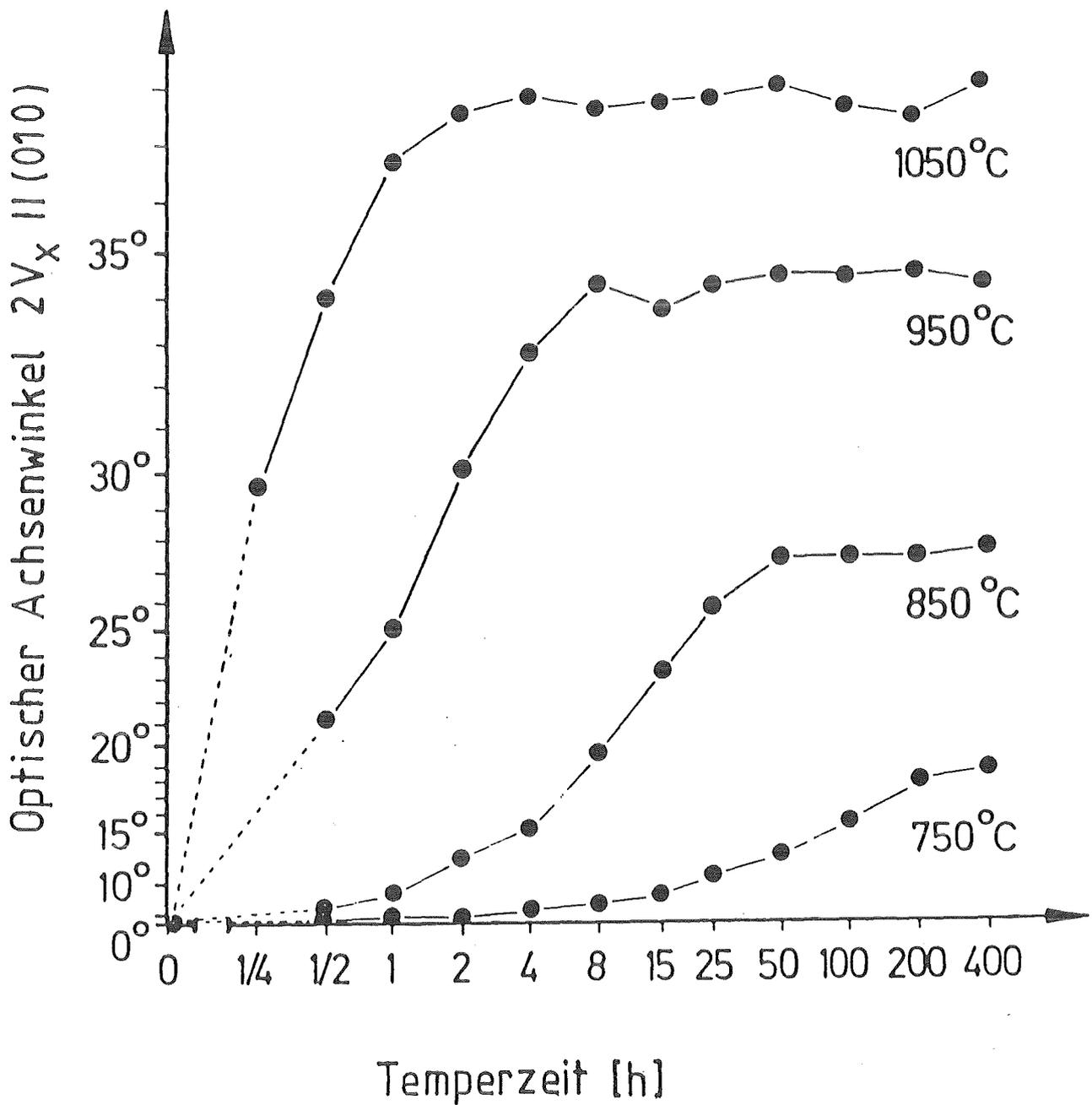


Abb. 4 Optischer Achsenwinkel eines Sanidins von Volkesfeld in Abhängigkeit von der Temperzeit nach Temperung bei verschiedenen Temperaturen (Bertelmann, 1982).

Skalen: $\tan^2 V_x$ - linear, $\log t$ - linear.

peraturen zwischen 750°C und 1050°C dargestellt (Bertelmann, 1982). Ott (1982) hat gezeigt, daß die Änderungen Folge einer Si/Al-Umordnung sind. Diese Eifelsanidine fallen durch die außergewöhnlich schnelle und homogene Änderung des optischen Achsenwinkels gegenüber anderen Feldspäten auf (z.B. Smith, 1974, 2. Band, S. 156). Die Änderungsgeschwindigkeit nimmt während des Temperns ab. Bei anderen Temperaturen (z.B. 650°C / 800 h) vorgetemperte Proben verändern ihren Achsenwinkel wesentlich langsamer als unbehandelte Proben (Bertelmann, 1982). Eine befriedigende Erklärung, warum sich die Geschwindigkeit der Si/Al-Umverteilung ändert, konnte bisher nicht gefunden werden.

Parson (1978) sowie Yund und Tullis (1980) haben den Einfluß von Wasser auf die Si/Al-Ordnung und die Umwandlungsgeschwindigkeit bei verschiedenen Bedingungen studiert. Fett (1984) hat den Sanidin von Volkesfeld mit Infrarotspektroskopie untersucht und eine Wasserabnahme beim Tempern beobachtet. Es ergab sich jedoch kein Zusammenhang zwischen der Wasserabnahme und der ungewöhnlichen Si/Al-Umordnung.

1.3 Zielsetzung

Zentrales Thema dieser Arbeit war das Studium der Si/Al-Ordnung am Sanidin von Volkesfeld / Eifel mit Hilfe von einander ergänzenden Röntgen- und Neutronenbeugungsanalysen in Verbindung mit Messungen des optischen Achsenwinkels. An verschiedenen getemperten und ungetemperten Sanidinproben sollte der Zusammenhang zwischen der schnellen Achsenwinkeländerung und der Si/Al-Umordnung quantitativ erfaßt werden. Damit war ein Beitrag zur Diskussion über die indirekte Bestimmung der Si/Al-Verteilung aus Strukturanalysen und kristallographischen Daten zu erwarten. Außerdem sollte der Realbau des Sanidins von Volkesfeld mit Gammabeugung bestimmt und dabei untersucht werden, ob es einen Zusammenhang zwischen der Kristallperfektion und der schnellen Achsenwinkeländerung gibt.

Von Ott (1982) wurden Röntgenstrukturbestimmungen an unterschiedlich getemperten Proben des Sanidins von Volkesfeld durchgeführt, um die Annahme zu bestätigen, daß die Achsenwinkeländerung auf Si/Al-Umordnung zurückzuführen ist. Die Fehler in der Bestimmung der Si/Al-Ordnung waren aber etwa so groß wie die Änderung selbst. Zur Berechnung der Si/Al-Ordnung diente die Differenz der mittleren Bindungsabstände $\langle T-0 \rangle$ der beiden Tetraeder.

In dieser Arbeit sollte mit ausführlicheren Messungen und verbesserter Auswertung aufgrund neuerer Programme der Si/Al-Ordnungsgrad bestimmt werden. Dazu waren vor allem auch Neutronenbeugungsexperimente vorgesehen, die im Gegensatz zur Röntgenbeugung eine direkte Bestimmung der Si/Al-Ordnung ermöglichen. Silizium und Aluminium sind wegen ihrer sehr ähnlichen Elektronenverteilung bei Röntgenbeugungsuntersuchungen direkt kaum unterscheidbar. Bei Neutronenbeugungsexperimenten läßt der Streulängenunterschied von 18% zwischen Silizium und Aluminium eine zuverlässige Verfeinerung des Besetzungsparameters der Tetraederlagen zu.

2. MÖGLICHKEITEN ZUR BESTIMMUNG DER Si/Al-ORDNUNG IN FELDSPÄTEN

2.1 Die direkte Verfeinerung des Besetzungsparameters aus Neutronenbeugungsdaten

Die Wechselwirkung von thermischen Neutronen mit Atomkernen wird durch den Wirkungsquerschnitt σ beschrieben, wobei für die kohärente Streuung $\sigma = 4 \pi b^2$ ist. Die Neutronenstrelänge b wird hauptsächlich durch die Resonanzstreuung bestimmt. Dabei gehen Neutronen mit den Atomkernen "gebundene Zustände" ein, die von der detaillierten nuklearen Struktur der jeweiligen Kerne abhängen. Der Resonanzeffekt variiert stark von Kern zu Kern, so daß die Strelänge von verschiedenen Isotopen und benachbarten Elementen stark unterschiedlich sein kann.

Aluminium und Silizium haben einen Strelängenunterschied von ungefähr 18%. Da die Kerne, verglichen mit den Wellenlängen der Neutronen, punktförmig sind, bleibt die Strelänge im gesamten Beugungsbereich konstant. Diese beiden Tatsachen ermöglichen es, bei Neutronenstrukturanalysen die Besetzungsparameter der Tetraederlagen zu verfeinern und damit die Si/Al-Ordnung direkt zu bestimmen.

Neutronenbeugungsuntersuchungen wurden bisher an einigen Feldspäten durchgeführt. Ein Tiefsanidin mit hohem Ordnungsgrad wurde von Prince et al. (1973) untersucht. Die Autoren stellten einen signifikanten Unterschied zwischen dem direkt verfeinerten Besetzungsparameter ($t_1 = 0,5$) und dem nach der Formel von Jones (1968) aus Bindungsabständen berechneten Besetzungsparameter ($t_1 = 0,41$) fest. Eine mögliche Triklinität wurde ausgeschlossen, weil nach Vergleich aller Reflexe der Typen $(h k l)$ und $(\bar{h} k \bar{l})$ keine eindeutigen Abweichungen von der monoklinen Struktur erkennbar waren. Brown et al. (1974) wählten für eine andere Neutronenstrukturanalyse einen Eifelsanidin vom Laacher See, der dem in dieser Arbeit verwendeten Material entspricht.

Mit 879 symmetrisch unabhängigen Reflexen wurde der Besetzungsparameter verfeinert. Der so erhaltene Wert von $t_1 = 0,32$ (2) stimmt innerhalb des Fehlers mit dem berechneten $t_1 = 0,30$ (1) überein. Der von Harlow und Brown (1980) untersuchte Tiefalbit zeigt fast vollständige Ordnung. Der verfeinerte Besetzungsparameter $t_{10} = 0,97$ (2) und der berechnete $t_{10} = 0,99$ (1) sind auch in diesem Falle im Rahmen der Fehler gleich.

Die bisherigen Neutronenuntersuchungen wurden mit Wellenlängen von ungefähr $1,2 \text{ \AA}$ durchgeführt. Das hat den Nachteil, daß nur Reflexe im Beugungsbereich bis zu $(\sin \theta) / \lambda = 0,75 \text{ \AA}^{-1}$ gemessen werden konnten. Um die Fehler bei der Verfeinerung des Besetzungsparameters zu verkleinern, sind ausführlichere Messungen nötig, die den Überbestimmtheitsgrad (Anzahl der Reflexe / Anzahl der Parameter) vergrößern. Außerdem sollten Effekte wie Extinktion und thermisch-diffuse Streuung berücksichtigt werden, die einen Einfluß auf die Verfeinerung haben.

Im Röntgenfall ist der Unterschied zwischen den Atomformfaktoren von Silizium und Aluminium je nach Beugungswinkel nur etwa 4 - 14%. Zusätzlich kann die übliche Annahme einer kugelförmigen Elektronenverteilung um den Tetraederschwerpunkt bei tetraedrischer Koordination der Sauerstoffe mit kovalenten Bindungsanteilen zu systematischen Fehlern führen. Daher ist eine direkte Verfeinerung des Besetzungsparameters aus Röntgendaten unsicher.

2.2 Die Berechnung der Si/Al-Verteilung aus verfeinerten Atomlagenparametern

Aus Röntgen- und Neutronenbeugungsdaten lassen sich mit Kenntnis der Gitterkonstanten die Lage- und Temperaturparameter einer Kristallstruktur bestimmen. Aus diesen Parametern ergeben sich die Bindungsabstände mit einer Genauigkeit von etwa $10^{-3} - 10^{-4}$ und die Koordinationsverhältnisse. Silizium- und Aluminiumatome sind

auf den Tetraederlagen jeweils von 4 Sauerstoffatomen umgeben, mit denen sie aufgrund ihrer Wertigkeit und ihrer Ionenradien unterschiedliche Bindungen eingehen. Die daraus resultierenden Unterschiede in den mittleren Bindungsabständen $\langle T - O \rangle$ (Smith, 1954) und im Tetraedervolumen sind ein Maß für die Si/Al-Verteilung. Dabei besteht zwischen Röntgen- und Neutronenbeugungsexperimenten der Unterschied, daß einmal der Schwerpunkt der Elektronenverteilung und das andere Mal die Schwerpunktslage des Kernes bestimmt wird. Diese müssen nicht notwendigerweise übereinstimmen.

2.2.1 Der mittlere Bindungsabstand $\langle T - O \rangle$

Tetraederbindungsabstände von Silizium- und Aluminiumatomen zu Sauerstoffatomen betragen im Mittel (Ribbe und Gibbs, 1969)

$$\begin{aligned} \text{Si-O} &= 1,605 \text{ \AA} \\ \text{Al-O} &= 1,757 \text{ \AA} . \end{aligned}$$

Unter der Annahme, daß zwischen dem Al-Anteil und dem mittleren Bindungsabstand in einem Tetraeder ein linearer Zusammenhang besteht (Smith, 1954), wurden von Smith und Bailey (1963) und Ribbe und Gibbs (1969) aus einer Anzahl von Strukturverfeinerungsdaten Formeln für die Berechnung des Al-Anteils aufgestellt. Die von Ribbe (1975) aufgestellte Formel umgeht die Schwierigkeiten, die mit der Bestimmung der absoluten Bindungsabstände verbunden sind, indem nur der Differenzbetrag der mittleren Bindungsabstände betrachtet wird

$$\text{Al}(T_i) = 0,25 (1+n_{\text{An}}) + \frac{\langle T_i - O \rangle - \langle \langle T - O \rangle \rangle}{\text{const}} .$$

Dabei ist n_{An} der Anorthitanteil des untersuchten Feldspats, der eine Vergrößerung des Al-Gehalts in der Formel des Feldspats bewirkt. $\langle T_i - O \rangle$ ist der mittlere $(T_i - O)$ -Abstand im Tetraeder, $\langle \langle T - O \rangle \rangle$ ist der Mittelwert aller in der Struktur vorkommenden Te-

traederbindungsabstände. "const" berücksichtigt die Differenz zwischen reinen $\langle\langle\text{Al-O}\rangle\rangle$ - und $\langle\langle\text{Si-O}\rangle\rangle$ -Bindungen und beträgt 0,125 für kaliumreiche und 0,130 für natriumreiche Feldspäte und Plagioklase.

Einige Faktoren beeinflussen den individuellen Bindungsabstand eines Sauerstoffatoms zu dem Zentralatom (s. auch Phillips und Ribbe, 1973; Ribbe et al., 1974):

1. Eine (Si-O)-Bindung, bei welcher der Sauerstoff mit einem zweiten Silizium verknüpft ist, ist etwa um $0,03 \text{ \AA}$ länger als eine solche, bei der der Sauerstoff an ein Aluminium gebunden ist.
2. Die Bindung zum M-Kation beeinflusst den (T-O)-Abstand.
3. Längere (T-O)-Abstände sind verbunden mit kleineren (T-O-T)-Winkeln.

Strob (1983) hat diese Faktoren in einer Formel berücksichtigt. Dadurch werden kleine, aber systematische Fehler in der Berechnung des Al-Anteils vermieden. Liebau (1984) korrigiert die Si-O-Bindungslängen mit dem Temperaturfaktor, um den Einfluß der Schwingungen des Sauerstoffs zu eliminieren.

Außerdem kann die Wahl des Atomformfaktors (neutral, ionisiert) unterschiedliche Bindungsabstände bei der Verfeinerung ergeben (s. Kap. 4.1.3).

2.2.2 Das Tetraedervolumen

In Kap. 2.2.1 wurden einige Faktoren aufgeführt, die den individuellen Bindungsabstand eines Sauerstoffatoms zu dem Zentralatom beeinflussen. Ott (1982) hat vorgeschlagen, das Volumen des Tetraeders als Maß für den Al-Anteil zu verwenden. Die Koordinaten des Zentralatoms werden nicht mehr benötigt, und deren Fehler haben keinen Einfluß mehr. Ein weiterer Vorteil

dieser Methode ist, daß sie Veränderungen in der Si/Al-Verteilung differenzierter anzeigt, da die Fehler im Verhältnis zu den Änderungen kleiner sind als bei den <T-O>-Abständen. Unter der Annahme, daß bei statistischer Verteilung ($t_1 = 0,25$) das Tetraedervolumen den aus einigen Strukturverfeinerungen errechneten Mittelwert von $2,270 \text{ \AA}^3$ hat und daß das Volumen eines fast vollständig mit Aluminium besetzten Tetraeders ($t_1 = 0,97$) den Wert von $2,690 \text{ \AA}^3$ besitzt, erhielt er eine Formel zur Bestimmung des Al-Anteils

$$t_1 = 1,714 (\text{Vol } (T_i) - \langle \text{Vol} \rangle) + 0,25 \quad .$$

<Vol> ist dabei der Mittelwert der Volumina aller in der Struktur vorkommenden Tetraeder.

Vor allem bei relativ ungeordneten Feldspäten ist die Übereinstimmung dieses t_1 mit den aus den mittleren Bindungsabständen ermittelten Werten sehr gut. Inwieweit jedoch die Annahme eines linearen Zusammenhangs zwischen der Al-Besetzung, dem Tetraedervolumen und dem <T-O>-Abstand richtig ist, bleibt offen. Auch die Annahme, daß bei statistischer Verteilung alle Tetraedervolumina gleich groß sind, bedarf einer Überprüfung.

2.3 Die Berechnung der Si/Al-Verteilung aus den Gitterkonstanten

Die Gitterkonstanten der Feldspäte werden von der chemischen Zusammensetzung, vor allem den Kationen K, Na, Ca, aber auch Fe, Ba, etc. und durch die Si/Al-Ordnung bestimmt. Das Zellvolumen hängt stark von dem K/Na-Verhältnis und praktisch nicht von der Si/Al-Verteilung ab. Zur Ermittlung des Orthoklas-Gehaltes (n_{Or}) bei Alkalifeldspäten dient die empirische Formel von Kroll (siehe Ribbe, 1983, S. 74):

$$n_{\text{Or}} = -584,6683 + 2,58732 V - 3,83499 \cdot 10^{-3} V^2 + 1,90428 \cdot 10^{-6} V^3$$

Die Gitterkonstanten \underline{b} und \underline{c} sind sowohl von der chemischen Zusammensetzung als auch vom Si/Al-Ordnungsgrad abhängig, während \underline{a} im wesentlichen von den Kationen beeinflusst wird. Die \underline{b} -Gitterkonstante wird mit zunehmender Ordnung kleiner, da die T_2 -Lagen in Richtung der \underline{b} -Achse verknüpft sind und mit sinkendem Al-Anteil der (T_2-O-T_2) -Abstand immer kleiner wird. Umgekehrtes gilt für die \underline{c} -Gitterkonstante, da auf der T_1 -Lage der Al-Anteil größer wird. Die Abhängigkeit der \underline{b} -, \underline{c} -Gitterkonstanten vom Ordnungsgrad ist für triklone und monokline Feldspäte leicht unterschiedlich. Für monokline Feldspäte gilt (aus Ribbe, 1983, S. 77):

$$2 t_1 = -7,590 - 2,3258 b + 5,3581 c$$

Eine anschauliche Darstellung dieser Formel gibt das auf Wright und Stewart (1968) zurückgehende \underline{b} , \underline{c} -Diagramm.

2.4 Die Bestimmung der Si/Al-Verteilung aus dem optischen Achsenwinkel

Die optischen Eigenschaften eines Kristalles werden durch die Indikatrix, auch Indexellipsoid genannt, beschrieben. Die Hauptbrechungsindizes n_x , n_y , n_z sind das Maß für die Halbachsen des Ellipsoids. Konventionell ist $n_x < n_y < n_z$. Die Normalen der beiden Kreisschnitte mit dem Radius n_y der Indikatrix heißen die optischen Achsen. Der von ihnen eingeschlossene Winkel ($<90^\circ$) ist der optische Achsenwinkel $2V_x$. Die Winkelhalbierende der Achsen ist die spitze Bisektrix, die bei Feldspäten meistens mit n_x zusammenfällt. Die von den optischen Achsen aufgespannte Ebene wird die optische Achsenebene (OAE) genannt. Sie liegt bei Feldspäten entweder ungefähr senkrecht oder parallel zur $(0\ 1\ 0)$ -Ebene.

Der optische Achsenwinkel wird fast ausschließlich durch die chemische Zusammensetzung der Probe und durch die Si/Al-Ordnung bestimmt. Entmischungen und Verzwilligungen haben kaum einen Einfluß (Smith, 1974). Somit wird die Änderung des optischen Achsenwinkels bei konstanter Zusammensetzung als ein Maß für die Si/Al-Umverteilung angesehen. Dieser von Tuttle (1952) aufgezeigte Zusammenhang ist von Colville und Ribbe (1968) und verschiedenen anderen Autoren durch Strukturbestimmungen und Messungen von $2V_x$ weitgehend bestätigt worden. Nach Pockels (1906) ist der Zusammenhang zwischen dem optischen Achsenwinkel und den Brechungsindizes gegeben durch

$$\tan^2 V_x = \frac{n_x^2 (n_z + n_y) (n_z - n_y)}{n_z^2 (n_y + n_x) (n_y - n_x)} \quad \text{oder}$$

$$\sin^2 V_x = \frac{n_x^2 (n_z + n_y) (n_z - n_y)}{n_y^2 (n_z + n_x) (n_z - n_x)}$$

Für die Änderung von $2V_x$ mit der Si/Al-Ordnung ist vor allem der Term $(n_z - n_y)$ verantwortlich, von dem angenommen wird, daß er von der Si/Al-Ordnung linear abhängt. In Abb. 5 ist der Verlauf der Gitterkonstanten, der Brechungsindizes und des optischen Achsenwinkels in Abhängigkeit vom Si/Al-Ordnungsgrad aufgetragen (aus Ribbe, 1983, S. 124).

Su et al. (1984) haben für 52 Feldspäte mit Hilfe der Gitterkonstanten den Besetzungsparameter t_1 berechnet und einen linearen Zusammenhang zwischen der Si/Al-Ordnung und dem $\sin^2 V_x$ festgestellt. Der Unterschied zwischen $\sin^2 V_x$ und dem in dieser Arbeit verwendeten $\tan^2 V_x$ ist minimal. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Messung des optischen Achsenwinkels die empfindlichste und vor allem schnellste Methode ist, um Änderungen in der Si/Al-Verteilung festzustellen. Dabei muß gewährleistet sein, daß sich die chemische Zusammensetzung nicht ändert.

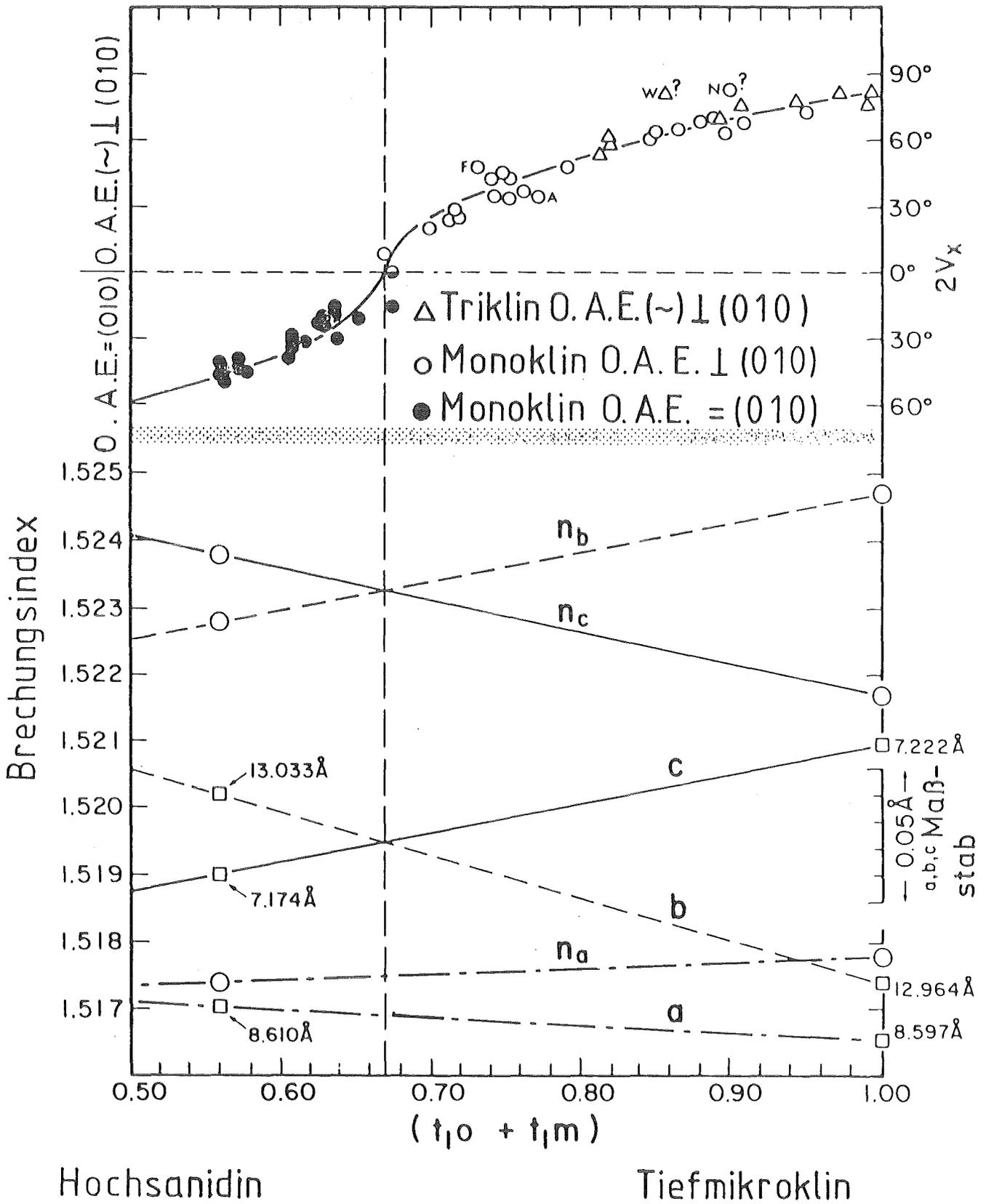


Abb. 5 Gitterkonstanten, Brechungsindizes und optischer Achsenwinkel in Abhängigkeit vom Si/Al-Ordnungsgrad bei der Reihe vom Tiefmikroklin zum Hochsanidin (aus Ribbe, 1983, S. 124).

2.5 Sonstige

Mit hochauflösender Festkörper ^{29}Si -Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) ist es möglich, Struktur und Bindungseigenschaften von Silikaten zu untersuchen (Lippmaa et al., 1980). Die Resonanzfrequenz hängt sowohl vom Vernetzungsgrad der Silizium-Sauerstoff-Tetraeder als auch von dem Grad der Substitution von Silizium durch Aluminium ab. Kleine Änderungen in der Si/Al-Verteilung lassen sich damit nachweisen. Der Versuch, quantitative Aussagen über den Si/Al-Ordnungsgrad zu machen, wurde bisher nicht unternommen.

Eine andere qualitative Methode, um die Si/Al-Ordnung in Feldspäten zu untersuchen, ist die Ramanspektroskopie (Sharma et al., 1983). Die Frequenz von (Si-O-Si)-Schwingungen ist aufgrund der stärkeren Bindung größer als die von (Si-O-Al)-Schwingungen. Deswegen kann beim Anorthit aus dem Auftreten von (Si-O-Si)-Schwingungsbanden auf eine leichte Unordnung geschlossen werden, da im geordneten Anorthit Silizium und Aluminium die Tetraederplätze abwechselnd besetzen. Bei intermediären Feldspäten besteht kaum eine Möglichkeit, die Si/Al-Verteilung zu bestimmen.

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, die Si/Al-Ordnung mit einem Transmissionselektronenmikroskop unter Benutzung der ALCHEMI-Technik zu ermitteln (Näheres siehe Taftø und Buseck, 1983). Damit lassen sich Kristalle der Größenordnung 10^5 Elementarzellen untersuchen. Zum Vergleich: Bei der Röntgenbeugung wird über 10^{15} , bei der Neutronenbeugung über 10^{19} Elementarzellen gemittelt, um die Si/Al-Ordnung zu bestimmen. Gemessen wird dabei die charakteristische Röntgenstrahlung der Elemente, die aufgrund der gewählten Orientierung des Kristalls zu verstärkter Emission angeregt werden. Der auf diese Weise ermittelte Wert von $t_1 = 0,355$ (15) für einen Orthoklas von Madagaskar stimmt gut mit dem aus den Gitterkonstanten berechneten Wert von $t_1 = 0,36$ (1) überein.

3. EXPERIMENTELLE METHODEN UND ERGEBNISSE

3.1 Charakterisierung des Probenmaterials, Präparation

3.1.1 Herkunft und chemische Analysen

Die in dieser Arbeit verwendeten Proben stammten in der Hauptsache von einem großen Sanidinkristall von Volkesfeld in der Eifel. Die Sanidine von Volkesfeld und die meisten in Kap. 1.3 erwähnten Eifelsanidine wurden in einem Bimstuff gefunden (Bank, 1967). In den Sanidinauswürflingen gibt es klare und rißfreie Bereiche (einige cm^3) von Edelsteinqualität. Andere Bereiche sind stark zerrissen. Die rauchbraune Farbe wird ähnlich wie beim Rauchquarz durch ionisierende Strahlung erzeugt (Speit und Lehmann, 1976).

Für die Untersuchungen wurden die rißfreien Partien eines 4,5 kg schweren Fundstückes mit der Bezeichnung SV21 verwendet. Aus Atomabsorptionsanalysen⁺⁾ wurde ein Orthoklasgehalt von 85% ermittelt, aus dem Zellvolumen ($718,4 \text{ \AA}^3$) erhält man mit der Formel aus Kap. 2.3 einen Or-Gehalt von 87,0%. Bis auf einen kleinen Anteil (<1%) von Bariumfeldspat (Celsian) ist der Rest im wesentlichen Albit.

Als Vergleichsmaterial dienten Orthoklase von Madagaskar, deren Vorkommen in Edelsteinqualität Lacroix (1912, 1922) beschreibt. Die Berechnung des Or-Gehaltes aus dem Zellvolumen ergibt 93,1%. Ein Teil des Aluminiums ist durch Eisen ersetzt (Priess, 1981). Diese Orthoklase sind monoklin. Der Anteil von Aluminium auf jeder Lage T_1 , berechnet aus den Gitterkonstanten, beträgt je nach Probe zwischen 35 und 43%. Damit zählen diese Orthoklase zu den Tiefsanidinen. Priess temperierte solche Orthoklase bei 950°C , 1000°C und 1050°C und stellte fest, daß die anfangs optisch homogenen Kristalle nach dem Tempern sehr inhomogene Achsenwinkel-

⁺⁾ Die Atomabsorptionsanalysen wurden vom Kristall- und Materiallabor der Fakultät für Physik an der Universität Karlsruhe durchgeführt.

verteilungen aufwiesen. Unterhalb 950°C konnte keine Änderung des optischen Achsenwinkels bei Temperzeiten bis zu 1000 Stunden nachgewiesen werden.

3.1.2 Temperung und Messung des optischen Achsenwinkels

Der Sanidin von Volkesfeld (SV21) wurde in Scheiben der Größe $20 \times 15 \times 1 \text{ cm}^3$ senkrecht zur a -Achse gesägt. Die Vororientierung war durch die ausgeprägte Spaltbarkeit entlang der $(0\ 1\ 0)$ - und der $(0\ 0\ 1)$ -Ebene möglich. Diese Orientierung erlaubt ein einfaches Messen des optischen Achsenwinkels, da die spitze Bisektrix fast parallel zur a -Achse verläuft.

Beim Tempern wurde die Ofentemperatur über Pt/PtRh₁₀-Thermoelemente gemessen. Durch die Regelung wurde die Temperatur auf $\pm 5^{\circ}\text{C}$ konstant gehalten bei einer absoluten Genauigkeit von etwa 10°C . Um einen Alkaliionenaustausch über die Ofenatmosphäre zu vermeiden, wurden die Proben mit Platinfolie umwickelt. Die getemperten Stücke wurden immer so dimensioniert, daß der Randbereich von 1-2 mm Dicke entfernt werden konnte, da dieser Bereich inhomogene Achsenwinkel hatte (Bertelmann und Bernotat, 1985). Bei der Herstellung von Röntgen- und Neutronenproben wurden deshalb nur Stücke aus dem Inneren eines getemperten Blockes verwendet.

Zur Untersuchung des Achsenwinkels wurden Schlitze der Dicke 0,7 mm hergestellt, die aus Bereichen unterhalb und oberhalb der Stellen stammten, aus denen die Röntgen-, Neutronen- und Gammabeugungsproben präpariert wurden. Die Messung des optischen Achsenwinkels geschah mit Hilfe eines Universaldrehtisches auf einem Polarisationsmikroskop (Fa. Zeiss) unter Verwendung eines grünen Farbfilters (540 nm). Falls nicht anders angegeben, beziehen sich die Achsenwinkelwerte immer auf die Standarddicke von 0,7 mm. Die eventuell notwendigen Dickenkorrekturen erfolgten mit einem empirisch aufgestellten Diagramm (Bertelmann, persönliche Mitteilung), das mit einer von Piller berechneten Formel aus Rinne-Berek (1973) übereinstimmt.

Die Genauigkeit der Einzelmessung beträgt für Werte von $2V_x$ über 30° etwa $0,4^\circ$ und für $2V_x$ unter 10° ungefähr 1° . Die Herstellung der Proben für Röntgen-, Neutronen- und Gamma-beugung wird in den speziellen Unterkapiteln beschrieben.

3.1.3 Die Gitterkonstanten

Die Gitterkonstanten können, wie in Kap. 2.3 erläutert, zur Bestimmung des Ordnungsgrades herangezogen werden. Auch zur Berechnung der Absolutgrößen von Bindungsabständen und Tetraedervolumina sind Gitterkonstanten von größtmöglicher Genauigkeit nötig.

Dazu wurde aus der Nachbarschaft der untersuchten Proben Pulverpräparate angefertigt und nach dem Guinierverfahren geröntgt. Für Proben mit annähernd gleichem Achsenwinkel $2V_x$ wurden die Einzelmessungen der Gitterkonstanten gemittelt und die jeweiligen Messungen in Gruppen zusammengefaßt. In Tabelle 2 sind die Kurzbezeichnungen der Einzelmessungen mit dem dazugehörigen Achsenwinkel $2V_x$ und die Gitterkonstanten angegeben. Die Si/Al-Verteilung der einzelnen Gruppen wurde nach der Formel von Kap. 2.3 bestimmt.

3.2 Beugungsexperimente zur Bestimmung der Kristallstrukturen

Kristallstrukturanalysen dienen zur Bestimmung dreidimensional periodischer Anordnungen von Atomen und Molekülen. Dafür eignen sich Beugungsexperimente mit Strahlung einer Wellenlänge derselben Größenordnung wie die der Atomabstände. Das ist bei Röntgenstrahlen und thermischen Neutronen der Fall. Der elementare Unterschied zwischen Röntgen- und Neutronenbeugung besteht in der Art der Wechselwirkung. Die Röntgenstrahlen werden an der Elektronenhülle der Atome gebeugt, während Neutronen, wenn man von der magnetischen Wechselwirkung absieht, an den Atomkernen gebeugt werden.

Tabelle 2 Gitterkonstanten und Achsenwinkel der untersuchten Röntgen (R)- und Neutronen (N)-
Proben. Die Si/Al-Verteilung wurde nach der in Kap. 2.3 aufgeführten Formel berechnet.

Probe	Temperatur [°C/h]	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	optischer Achsen- winkel $2V_x$ [°]	OAE	Besetzungs- parameter t_1	Zell- volumen [Å ³]
SVG1 N	keine keine keine 650/2000	8.543(1)	13.019(1)	7.183(1)	115.99(1)	{ 11.8 11.8 11.8 9.0	(010) (010) (010) (010)	0.309	718.1
SAGA R									
SANU N									
STOT R									
SATO R	750/1900	8.544(1)	13.026(2)	7.180(1)	115.97(1)	26.3	(010)	0.293	718.4
SANG N	850/1200 850/1200 1050/0.25	8.545(1)	13.026(2)	7.179(1)	115.97(1)	{ 33.8 33.8 33.6	(010) (010) (010)	0.290	718.4
SAND R									
SAAT R									
SVG3 N	950/20 950/20 1050/500 1050/500	8.546(1)	13.033(2)	7.176(2)	115.97(2)	{ 41.5 41.5 42.0 42.0	(010) (010) (010) (010)	0.274	718.6
SANI R									
SAGT N									
SANN R									
ORMA R	keine	8.578(1)	12.978(2)	7.204(1)	116.02(2)	43.3	(010)	0.412	720.7

3.2.1 Röntgenbeugung

Ott (1982) hatte bei der Auswertung seiner Röntgenbeugungsuntersuchungen starke Extinktionseffekte festgestellt. Um diesen Effekt zu reduzieren, wurden aus abgeschrecktem Probenmaterial Kugeln von ca. 0,2 mm Durchmesser hergestellt. Das Abätzen (1 min) der Kugeloberfläche mit 40%iger Flußsäure diente zur Vermeidung von Inhomogenitäten in der Kristallperfektion.

Alle Röntgenbeugungsexperimente wurden an dem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Picker FACS-I) des Instituts für Kristallographie an der Universität Karlsruhe durchgeführt. Die dabei vorgenommene automatische Erfassung beliebiger Reflexintensitäten eines Einkristalls ist eine Standardmethode der Strukturbestimmung. Aufgrund der Kristallsymmetrie ausgelöschte Reflexe vom Typ $h + k = 2n + 1$ wurden nicht gemessen, da Einkristall-Präzessionsaufnahmen (Ott, 1982) keinen Zweifel an der C-Zentrierung lassen. Es wurden immer mindestens alle nicht Friedel-äquivalenten Reflexe gemessen. Zur Kontrolle der Messung dienten in regelmäßigen Abständen aufgezeichnete Standardreflexe, mit denen bei besonderen Vorkommnissen die Daten skaliert werden konnten.

Gemessen wurden integrale Intensitäten im ω - 2θ -Scan mit meist variablen Scanbreiten. Eine Messung von 10.000 Reflexen nahm 2-3 Wochen in Anspruch.

Das Meßprotokoll enthält folgende Informationen:

1. Kennzeichen: Standardreflex oder normaler Reflex,
2. Indizierung (h k l),
3. Beugungswinkel 2θ ,
4. Untergrundintensität vor und nach dem Reflex,
5. integrale Intensität,

6. Meßzeit über dem Reflex,
7. laufende Numerierung.

Weitere Einzelheiten über Meßparameter und Proben sind in Tabelle 3 aufgeführt.

3.2.2 Neutronenbeugung

Verglichen mit Röntgenstrahlen ist die Wechselwirkung von Neutronen mit Materie im allgemeinen sehr viel schwächer. Da zusätzlich die verfügbaren Neutronenflüsse vergleichsweise klein sind, haben die Neutronenproben mit 2-4 mm Durchmesser ein etwa 10^4 mal größeres Volumen als die auf Röntgendiffraktometern verwendeten Kristalle. Im Neutronenfall können homogene Strahlen von 1 cm Durchmesser realisiert werden, während der homogene Bereich von Röntgenstrahlen bei einer Feinfokusröhre maximal einen Durchmesser von 0,5 mm hat.

Die Proben wurden durch Sägen und Schleifen zu einer Kugel geformt, abgeschreckt (aus dem 650°C -Ofen in kaltes Wasser) und anschließend mit 40%iger Flußsäure abgeätzt.

Die Neutronenuntersuchungen wurden an drei verschiedenen Spektrometern durchgeführt. Diese waren die Instrumente P32 am SILOE-Reaktor im Centre d'Etude Nucléaire (CEN) de Grenoble, D9 am Hochflußreaktor des Instituts Laue-Langevin (ILL), Grenoble, und P110 am ORPHEE-Reaktor im CEN de Saclay. Der Hochflußreaktor am ILL und der ORPHEE-Reaktor haben jeweils eine sogenannte heiße Quelle, die Neutronen mit Temperaturen zwischen 1400 und 2000°K erzeugen. Das bedeutet, daß ihre Geschwindigkeitsverteilung gegenüber thermischen Neutronen zu kurzen Wellenlängen hin verschoben ist. Daraus ergeben sich zwei Vorteile. Zum einen lassen sich Reflexe bei höheren Werten von $(\sin\theta)/\lambda$ untersuchen, zum anderen ist der störende Effekt der Extinktion kleiner. Die Intensität der Reflexe wurde mit sogenannten

Tabelle 3 Variable Parameter der Röntgenbeugungsmessungen am PICKER FACS-I. Konstante
 Werte waren: Wellenlänge: 0.7107 \AA , ω - 2θ -Scan.

Probenbezeichnung	SAGA	STOT	SATO	SAND	SAAT	SANI	SANN	ORMA
Temperung [$^{\circ}\text{C/h}$]	ungetemp.	650/2000	750/1900	850/1200	1050/0.25	950/20	1050/500	ungetemp.
Kugeldurchmesser [mm]	0.15	0.15	0.095	0.25	0.22	0.21	0.21	0.35
Apertur [$^{\circ}$] hoch breit	1.36	1.09	1.09	1.36	1.09	1.5	1.23	1.36
	1.09	0.82	0.82	1.23	0.68	1.23	0.95	1.23
$(\sin\theta/\lambda)_{\max}$ [\AA^{-1}]	1.19	1.10	1.0	1.08	1.10	1.08	1.08	1.23
Scanweite in 2θ [$^{\circ}$]	1.9-3.0	2.4-3.3	2.4-3.1	3.0	3.0	1.4-2.2	3.6	1.5-3.7
Untergrundmessung links/rechts [sec]	je 20	je 20	je 20	je 20	je 20	je 20	je 40	je 10
Standardreflexe	(10 0 0)	(4 0 0)	(4 0 0)	(2 0 0)	(6 0 0)	(0 0 2)	(-2 4 -1)	(10 0 0)
	(0 0 5)	(0 2 2)	(0 6 0)	(0 0 5)	(0 8 0)	(0 6 0)	(1 3 -1)	(0 12 -1)
	(0 16 0)	(2 4 1)	(0 0 2)	(0 8 0)		(4 0 0)	(0 8 0)	(0 0 5)
Anzahl der gemessenen Intensitäten ohne Standard- reflexe	17226	9816	12204	6990	8617	6378	9319	11456

Step-Scans mit variabler Scanbreite gemessen. Da die zeitlichen Schwankungen im Neutronenfluß bis zu 30% betragen, wird üblicherweise die Zählzeit pro Meßpunkt durch eine Monitorzählrate definiert.

Um die verfügbaren Meßzeiten besser ausnutzen zu können, wurden Strukturfaktoren mit einem vorläufigen Modell berechnet. Bei höherem Beugungswinkel wurden am D9 und P110 nur die Reflexe gemessen, die eine Intensität von mehr als der dreifachen Standardabweichung erwarten ließen. Diejenigen Reflexe, die am stärksten von der Si/Al-Ordnung abhängen, wurden mehrfach gemessen. Das aufgezeichnete Meßprotokoll enthält Informationen über Indizierung, Winkel, Schrittweite, Monitorzählrate und die Intensitäten der einzelnen Meßschritte. Der Zeitpunkt der Einzelmessung wurde ebenfalls gespeichert, um eventuelle Störungen im Reaktorbetrieb zu erkennen. Eine Zusammenstellung aller Proben- und Meßparameter erfolgt in Tabelle 4.

3.3 Datenaufbereitung und Meßwertkorrekturen

3.3.1 Datenaufbereitung

Die Datenreduktion der Röntgenmessungen wurde mit den Programmen PINTER (Holub, 1982) und PINEU (überarbeitete Version von PICKNEU (Holub, 1982)) durchgeführt. PINTER entfernt alle unvollständig gemessenen Reflexe und bereitet die Daten für PINEU auf. PINEU korrigiert die Reflexintensitäten auf Untergrund und skaliert die Daten, wenn die Standardreflexe systematische Abweichungen zeigen. Die Polarisationskorrektur wurde ebenso wie die weitere Auswertung mit dem Programmsystem PROMETHEUS (Zucker et al., 1983) durchgeführt.

Da die Datenaufbereitung der Neutronenmessungen am D9 einerseits und am P32 und P110 andererseits sehr unterschiedlich ist, werden beide Verfahren getrennt beschrieben. Die Datenreduktion der Messungen am D9 erfolgte am Ende der Meßzeit auf dem Großrechner des ILL mit dem Programm COLL5N. Nach dem Lehmann-

Tabelle 4 Proben- und Meßparameter der Neutronenbeugungsuntersuchungen

Probenbezeichnung	SVG1	SANU	SANG	SVG3	SAGT
Temperatur und Temperatur-Dauer [°C/h]	keine	keine	850/1200	950/20	1050/500
Gerät	D9/ILL	P110/CENS	P110/CENS	P32/CENG	D9/ILL
Monochromator	Cu(2 0 0)	Cu(2 2 0) vertikal fokussier.	Cu(2 2 0) vertikal fokussierend	Cu(2 0 0) vertikal fokussierend	Cu(2 0 0)
Monochromatorwinkel θ_M [°]	11.1	18.9	18.9	27.4	11.1
Wellenlänge [Å]	0.7	0.83	0.83	1.18	0.7
Kugeldurchmesser [mm]	3.6	5.1	3.8	2.9	4.0
$\sin\theta / \lambda)_{\max}$ [Å ⁻¹]	1.2	0.94	0.99	0.74	1.19
Blendendurchmesser [mm]	16	20/30	20/30	30	16
Scan-Art	ω -2 θ -Scan	ω -Scan bis 2 θ =70°	ω -Scan bis 2 θ =65°	ω - θ -Scan	ω -2 θ -Scan
Scan-Breite	bis 6.3°	bis 3.6°	bis 6.1°	bis 6.3°	bis 6.2°
Standardreflex	(2 8 0)	(2 8 0)	(0 6 0)	(4 4 3)	(6 0 0)
Anzahl der gemessenen Reflexe	5703	2075	2774	2137	3450

Larsen-Algorithmus (Lehmann und Larsen, 1974) werden Untergrund und Reflexbreite so bestimmt, daß der Quotient aus Fehler und Reflexintensität ein Minimum ist. Bei schwachen Reflexen wird eine vorgegebene Anzahl von Schritten dem Reflex zugeordnet. Mit dem Programm DATAP wurden die Daten für die Korrektur der thermisch-diffusen Streuung (TDS) vorbereitet. Berechnet wurde die mittlere Weglänge der Neutronen, der Meßbereich, der Untergrundbereich und die Richtungskosinus für die Orientierung des Primärstrahls und des abgelenkten Strahles bezüglich des Koordinatensystems des Kristalles. Die Korrektur der TDS wird im folgenden Unterkapitel beschrieben.

Die Auswertung der Messungen am P32 und P110 erfolgte mit dem Programm NOVABAND (Guth, 1978). Dieses Programm berechnet aus den Einzelschrittintensitäten die integrale Reflexintensität mit Fehler, wobei die Anzahl der Schritte im Untergrund entsprechend der Reflexbreite eingegeben wird. Für die spätere TDS-Korrektur wird die berücksichtigte Reflexbreite ermittelt.

Neben den Neutronen der eingestellten Wellenlänge kann es einen Anteil von Neutronen mit der halben Wellenlänge geben. Am P110 und D9 war dieser Anteil, gemessen an verbotenen Reflexen, nicht nachweisbar, dagegen war dieser Anteil am P32 von der Größenordnung 0,5%. Alle Reflexe, in denen sich diese $\lambda/2$ -Kontamination stark bemerkbar machte, wurden entfernt, da aufgrund der Extinktion eine sinnvolle Korrektur nicht möglich war.

3.3.2 Korrektur der thermisch-diffusen Streuung (TDS)

Die Ursache der TDS ist die inelastische Streuung an den Gitterschwingungen des Kristalls. Die Energie der Röntgenphotonen liegt im Bereich von 10^4 eV, die Energie der Neutronen bei etwa 100 meV. Die gemessene Intensität eines Reflexes setzt sich aus zwei Beiträgen zusammen:

$$I_{\text{obs}} = I_B + I(\text{TDS})$$

I_{obs} beobachtete Intensität
 I_B elastischer Anteil = Braggintensität
 $I(\text{TDS})$ inelastische Streubeiträge

Im Falle der Neutronenbeugung werden für $I(\text{TDS})$ nur die Neutronen berücksichtigt, deren Geschwindigkeit größer als die Schallgeschwindigkeit der Probe ist. Der Beitrag von Neutronen mit Geschwindigkeiten kleiner als die Schallgeschwindigkeit ist im Meßbereich nahezu konstant und wird bei der Untergrundkorrektur eliminiert. Da die Wahrscheinlichkeit von Mehrphononenprozessen viel kleiner ist als die von Einphononenprozessen, werden diese nicht berücksichtigt. Skelton und Katz (1969) haben als Näherungsformel für die TDS-Korrektur abgeleitet

$$I_{\text{obs}} = I_B (1 + \alpha)$$

$$\alpha = \frac{8 k T}{\rho \lambda^3} \left\langle \frac{1}{V^2} \right\rangle G_V$$

Der gemittelte Kehrwert des Quadrats der Schallgeschwindigkeit $\left\langle \frac{1}{V^2} \right\rangle$ ist nach Anderson (1963) mit den elastischen Konstanten des Kristalls verknüpft. Für die isotrope TDS-Korrektur von Skelton und Katz wird die Schallgeschwindigkeit über die transversalen und longitudinalen Anteile und über alle Richtungen des reziproken Gitters gemittelt. Im Geometriefaktor G_V werden die Blendenöffnung, der überstrichene Meßbereich und die Scanart berücksichtigt. ρ ist die Dichte des Kristalls. Diese isotrope TDS-Korrektur ist im Programmsystem PROMETHEUS enthalten. Mit diesem Programm wurden alle Röntgen- und die Neutronenmessungen am P32 und P110 korrigiert. Am ILL ist ein Programm von Merisalo und Kurittu (1976) installiert, das die Anisotropie der elastischen Konstanten berücksichtigt. In Abb. 6 sind für verschiedene Richtungen im reziproken Gitter die Faktoren α in Abhängigkeit vom Beugungswinkel aufgetragen. Die elastischen Konstanten sind

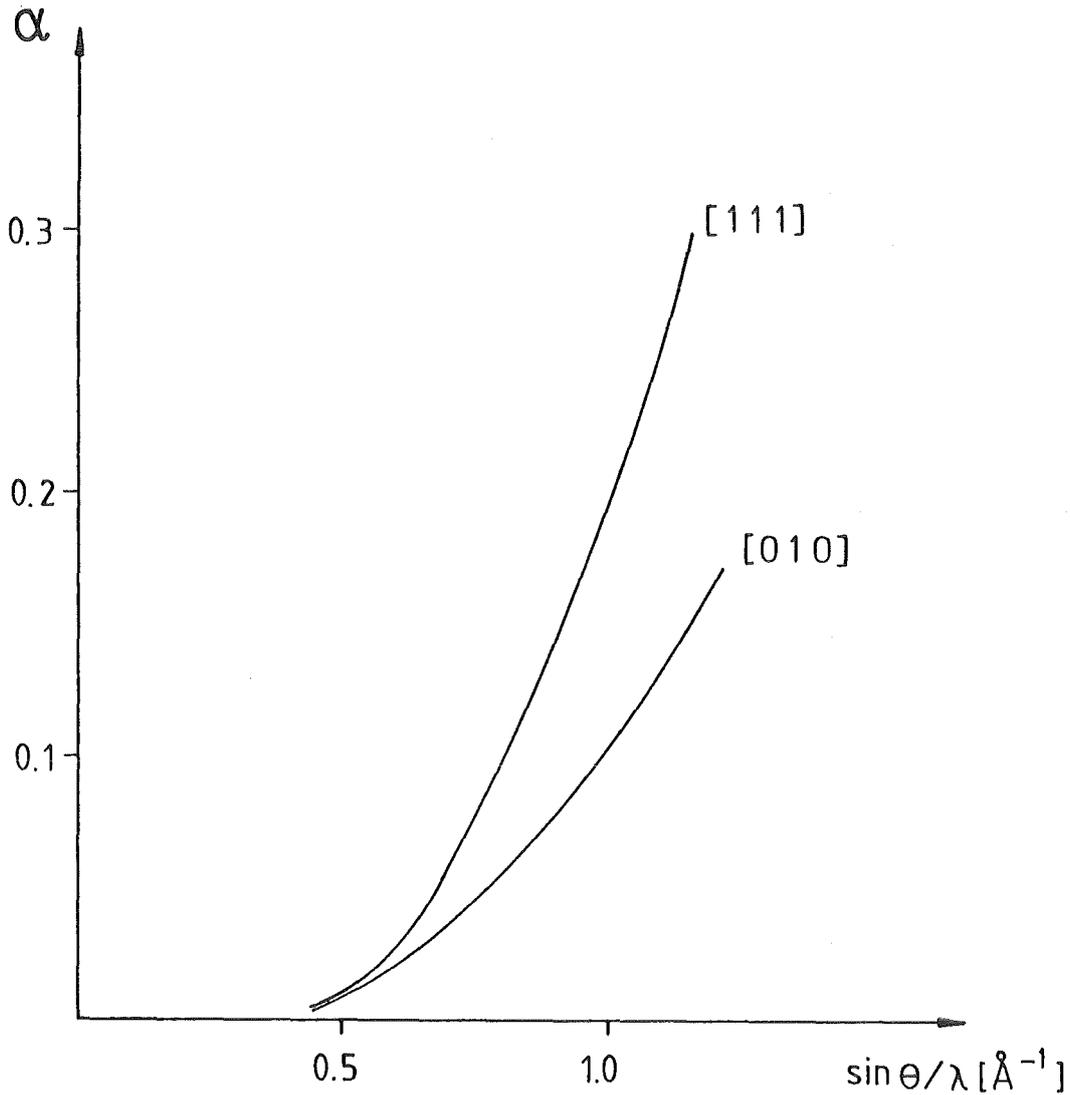


Abb. 6 Der Beitrag der thermisch-diffusen Streuung zu der gemessenen Intensität in Abhängigkeit vom Beugungswinkel bei der Messung SVG1 am D9 / ILL. Die beiden eingezeichneten Richtungen im reziproken Raum markieren annähernd das Minimum [0 1 0] und das Maximum [1 1 1].

aus Landolt-Börnstein, Band III, 2 (1969) entnommen. Durch stärkere Divergenzen des Primärstrahls und größere Zählrohraperturen war der Anteil der TDS bei den Neutronenmessungen größer als bei den entsprechenden Röntgenexperimenten.

3.3.3 Korrektur der Extinktion nach Becker und Coppens

Die Berechnung von Struktur Faktoren und Extinktion geht von dem Modell des Mosaikkristalls aus (Darwin, 1922). Danach bestehen Realkristalle aus kleinen perfekten Kristallbereichen, den sogenannten Mosaikblöcken, die so weit gegeneinander verkippt sind, daß keine Kohärenz zwischen ihnen besteht. Man spricht von einem idealen Mosaikkristall, wenn die Mosaikblöcke sehr klein sind und die Mosaikverteilung sehr viel breiter als die dynamische Halbwertsbreite ist. Unter der zusätzlichen Annahme, daß jedem Mosaikblock die volle Primärintensität zur Verfügung steht, kann die Intensität des abgelenkten Strahles mit Hilfe der kinematischen Beugungstheorie berechnet werden. Besteht der Kristall jedoch nur aus einem Block, so spricht man von einem perfekten Kristall. Dabei wird durch Reflexion die Intensität des Primärstrahles für tieferliegende Netzebenen geschwächt, und es tritt Mehrfachstreuung auf (Abb. 7). Diese Vorgänge werden mit der dynamischen Beugungstheorie beschrieben.

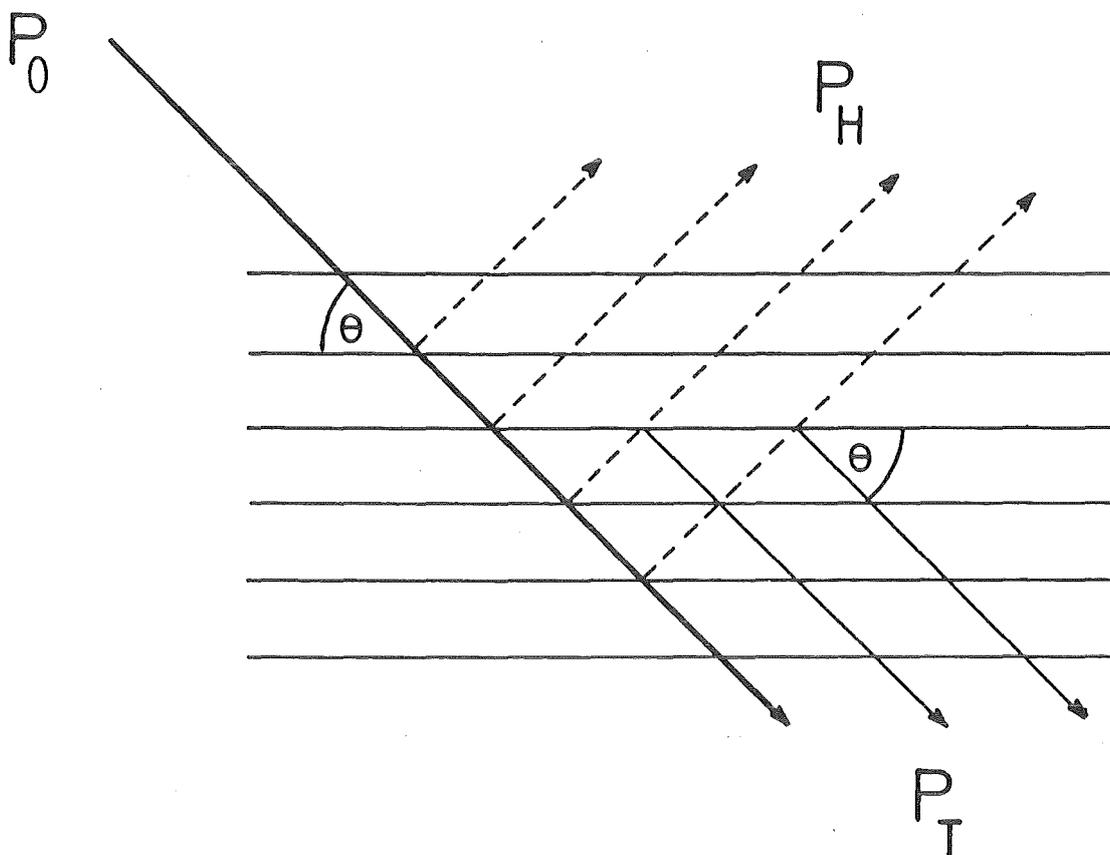


Abb. 7 Die Intensität des reflektierten Strahles P_H wird durch Mehrfachstreuung in einem perfekten Kristall geschwächt und in den transmittierten Strahl P_T zurückgebeugt.

Der wesentliche Unterschied zwischen beiden Theorien ist der, daß die Intensität des abgelenkten Strahles bei der dynamischen Theorie proportional zum Betrag des Strukturfaktors ist, während sie bei der kinematischen proportional zum Absolutquadrat des Strukturfaktors ist. Sind die Kristalle jedoch so dünn, daß eine gegenseitige Beeinflussung von Primär- und Sekundärstrahl nicht erfolgen kann, sind die Werte der dynamischen und der kinematischen Theorie gleich (Zachariasen, 1945). Der Verlauf des Reflexionsvermögens eines ideal perfekten und imperfekten Kristalls in Abhängigkeit von der Dicke ist für den Fall der Transmissionsgeometrie (Laue-Fall) in Abb. 8 dargestellt. Realkristalle liegen

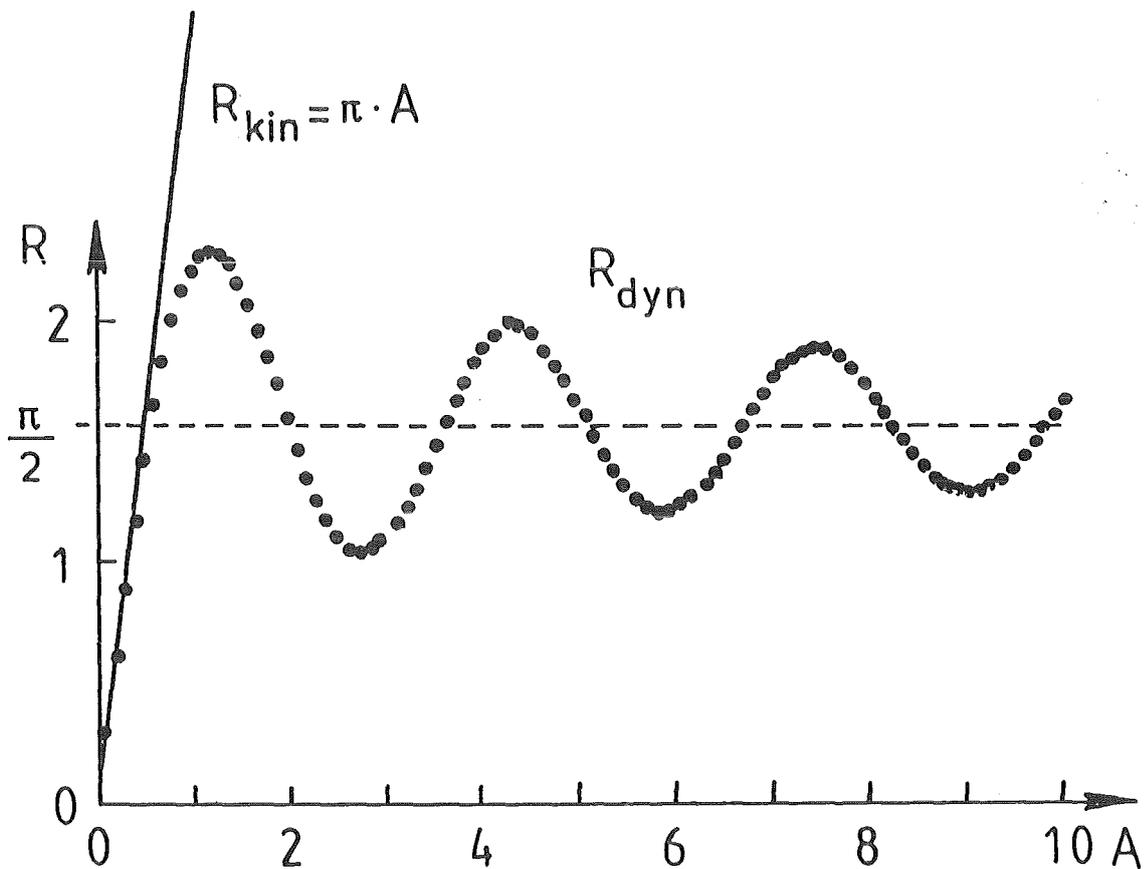


Abb. 8 Das nach dynamischer und kinematischer Beugungstheorie für den Fall vernachlässigbarer Absorption berechnete integrale Reflexionsvermögen R als Funktion des Parameters A , der gleich dem Quotienten aus effektiver Probendicke und Extinktionslänge ist. Die dynamischen Werte führen die sogenannten Pendellösungsszillation um einen konstanten Mittelwert (normiert auf $\pi/2$) aus. Die kinematischen Werte sind proportional A , d.h. der Probendicke.

in ihrem Reflexionsvermögen zwischen beiden theoretischen Werten.

In den gebräuchlichen Verfeinerungsprogrammen wird mit der kinematischen Theorie gerechnet. Abweichungen von der kinematischen Theorie werden Extinktion genannt. Der Quotient aus gemessener und kinematisch berechneter Intensität ist der Extinktionsfaktor γ .

$$\gamma = \frac{I_{\text{obs}}}{I_{\text{kin}}} \quad , \quad I_{\text{obs}} \sim \gamma \cdot |F|^2$$

F = Strukturfaktor

Es gibt zwei Arten von Extinktion. Bei der Primärextinktion tritt die in Abb. 7 dargestellte Mehrfachstreuung in einem Mosaikblock auf, wenn dieser größer als die Extinktionslänge t_{ext} ist

$$t_{\text{ext}} = \frac{V}{r_0 |F|^2 \cdot \lambda \cdot C_p}$$

C_p = Polarisationsfaktor

r_0 = klassischer Elektronenradius

V = Zellvolumen

λ = Wellenlänge

Bei Sekundärextinktion findet Mehrfachstreuung in verschiedenen, aber gleich-orientierten Blöcken statt. Sie ist abhängig von der Mosaikverteilung. Je schmaler die Verteilung, desto stärker die Extinktion.

Die Theorie von Becker und Coppens (BC) (1975, letzte und im PROMETHEUS implementierte Version, die mir zur Verfügung stand) geht von folgendem Modell aus: Ein Kristall ist aus kleinen runden Mosaikblöcken mit dem Radius r aufgebaut, die leicht gegeneinander verkippt sind. Die Verkipfung dieser Blöcke wird durch eine Verteilungsfunktion beschrieben. Wahlweise kann eine Gauß'sche Normalverteilung oder Lorentz-Verteilung angenommen werden. Die Sekundärextinktion ist im Modell von Becker und Coppens eine

Funktion der Größe des einzelnen Mosaikblocks und somit der Primärextinktion

$$y = y_p \cdot y_s(y_p) .$$

Bei anisotroper Extinktion besteht im Programmsystem PROMETHEUS die Wahl zwischen verschiedenen Modellen. Zum einen kann eine anisotrope Verkipfung der Mosaikblöcke berücksichtigt werden. Die zweite Möglichkeit sieht eine Anisotropie der Blockgrößen vor, und die dritte ist eine Kombination von anisotroper Mosaikverteilung und einer isotropen Blockgröße r . Außerdem kann entweder mit Gauß'scher Normalverteilung oder Lorentz-Verteilung gerechnet werden. Die expliziten Formeln für die Korrektur sind in Becker und Coppens (1974) angegeben.

Die Extinktion kann im Gegensatz zur TDS wegen ihrer Abhängigkeit vom Strukturfaktor nicht separat korrigiert werden, sondern muß bei der Strukturverfeinerung ermittelt werden. Im Falle von anisotroper Extinktion wird mit ungemittelten Daten gerechnet. Bei der anschließenden Mittelung ergibt sich ein Vergleich zwischen dem korrigierten und dem unkorrigierten Datensatz.

Da die gängigen Extinktionstheorien, auch die von Becker und Coppens (1974), immer von der kinematischen Theorie ($I \sim |F|^2$) ausgehen, bei starker Extinktion die dynamischen Anteile ($I \sim |F|$) jedoch signifikant sind, können die Korrekturen für kleine y -Werte nicht voll befriedigen. Kato (1976-1982) hat das mathematische Problem beim Übergang vom dynamischen zum kinematischen Beugungsverhalten gelöst, und Kawamura und Kato (1983) haben daraus eine Korrektur der Sekundärextinktion für kugelförmige Kristalle entwickelt.

Wenn die Extinktion sehr stark ($y < 0,5$) ist und wenn die Mosaikverteilung eines Kristalls nicht mehr durch eine regelmäßige Verteilung beschrieben werden kann wie im Falle der ungetemperten Sanidinprobe SVG1 (Abb. 9), wird die BC-Korrektur fragwürdig.

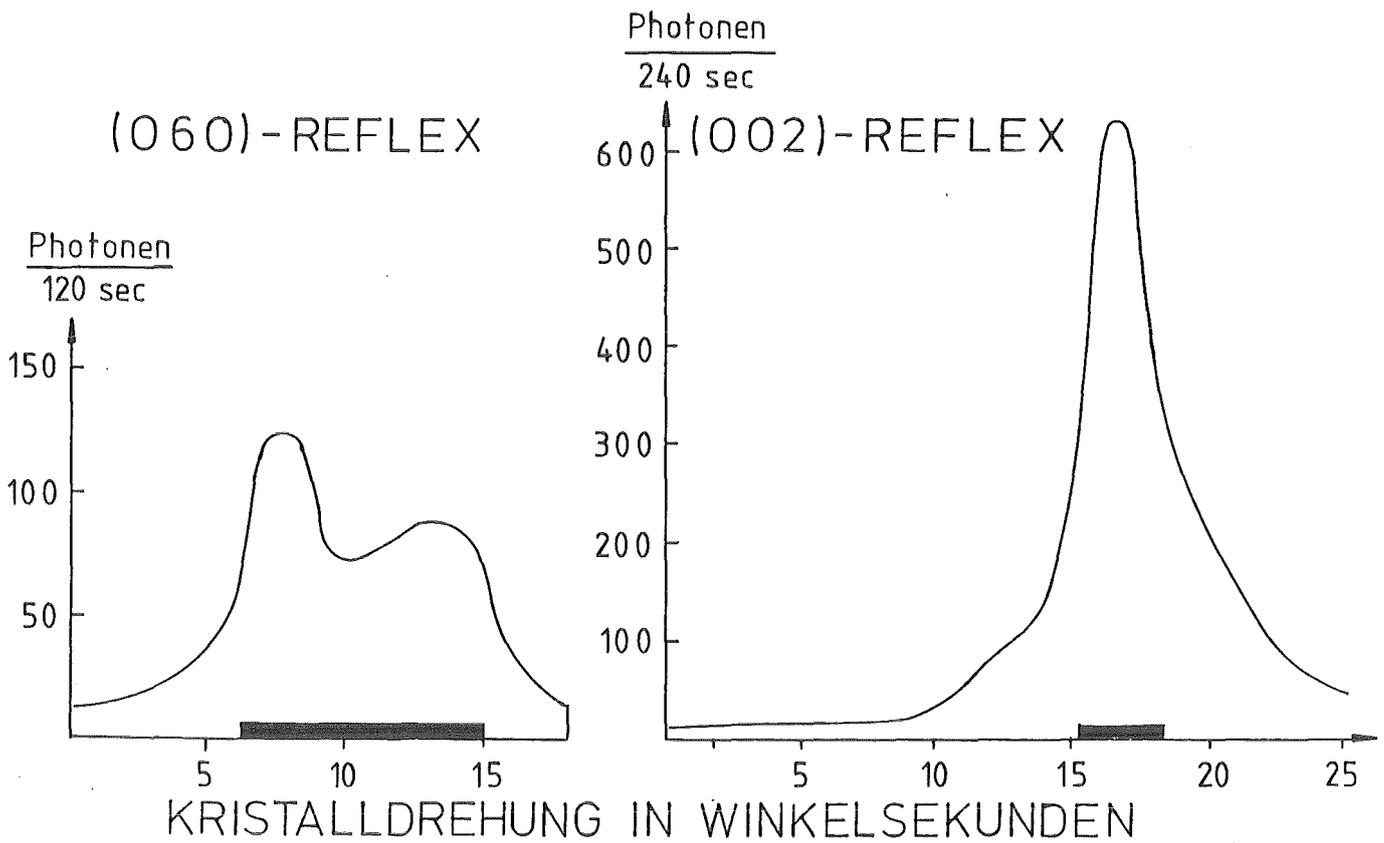


Abb. 9 Die mit Gammabeugung ermittelte Mosaikverteilung (Auflösung 1 Winkelsekunde) der Neutronenbeugungsprobe SVG1. Deutlich zu erkennen ist der Unterschied in der Halbwertsbreite und in der Kurvenform.

Bei der Verfeinerung des Strukturmodells wird jedem Reflex ein Gewicht zugeordnet, das gleich $1/\sigma_F^2$ ist (σ_F = Fehler des Strukturfaktors nach Rees (1976)). Um einen Einfluß von schlecht extinktionskorrigierten Reflexen auf das Strukturmodell zu vermeiden, wird der Fehler dieser Reflexe derart vergrößert, daß er etwa mit der Unsicherheit der Extinktionskorrektur übereinstimmt

$$\sigma = \sigma_{\text{statistisch}} / y^n$$

σ = Fehler einer Reflexintensität

y = Extinktionsfaktor

3.4 Strukturverfeinerung und Ergebnisse

Die Strukturverfeinerung aller Datensätze erfolgte mit dem Programmsystem PROMETHEUS (Zucker et al., 1983). Einige Testauswertungen wurden mit SHELXTL (Sheldrick, 1981) durchgeführt.

Auf die Datenaufbereitung folgte zuerst die isotrope TDS-Korrektur für die Röntgenmessungen und die Neutronenmessungen an P110 und P32. Die Werte für α_{\max} sind in Tabelle 5, (S. 39) aufgeführt.

Die Röntgendaten wurden bezüglich Absorption korrigiert. Diese Korrektur ist klein, weil der lineare Absorptionskoeffizient $\mu = 13,7 \text{ cm}^{-1}$ beträgt. Sie dient nur der Vermeidung eines systematischen Fehlers in den Temperaturfaktoren. Die Absorption in den Neutronenproben ist vernachlässigbar, weil der lineare Absorptionskoeffizient für Neutronen in Feldspäten $\mu = 0,018 \text{ cm}^{-1}$ beträgt.

Ein Frequenzverdoppelungstest⁺⁾ ergab keine Abweichung von der Zentrosymmetrie. Aufgrund der Verfeinerungen für die Orientierungsmatrizen kann auch eine Triklinität ausgeschlossen werden, da die Winkel α und γ der Gitterkonstanten bei sämtlichen Messungen nicht signifikant von 90° abwichen. Deshalb wurde für die Verfeinerungen der Raumgruppentyp C 2/m gewählt. Der Kationenplatz M liegt auf einer Spiegelebene ebenso wie die Sauerstofflage OA_2 , die zwei T_2 -Lagen verbindet. Die Sauerstofflage OA_1 zwischen den beiden T_1 -Plätzen liegt auf einer zweizähligen Drehachse. Die restlichen Sauerstoffpositionen OB, OC, OD und die beiden Tetraederplätze befinden sich auf allgemeinen Lagen.

Das Strukturmodell von Ott (1982) diente als Ausgang für die vorläufigen Verfeinerungen zur Korrektur der Extinktion. Die vorläufige Auswertung der Röntgenmessungen wurde mit Formfaktoren neutraler Atome durchgeführt (International Tables of X-Ray Crystallography, Band 4 (1968)). Die Streulängen für die Neutronen-

⁺⁾ Dieser Test wurde von Herrn Bohatý am Institut für Mineralogie und Kristallographie der Univ. Köln durchgeführt.

beugungsanalysen stammen von Koester und Rauch (1981) und betragen in fermi (10^{-15} m):

b(O) = 5.805	b(K) = 3.67
b(Si) = 4.149	b(Na) = 3.63
b(Al) = 3.449	

Für alle Messungen wurde geprüft, welches isotrope Extinktionsmodell (Sekundär-, Primärextinktion oder Kombination) die beste Anpassung an die Daten darstellt. Die Annahme der Sekundärextinktion mit Lorentz-förmiger Mosaikverteilung war meist das beste Modell. Die Kombination aus Primär- und Sekundärextinktion konvergierte selten wegen zu großer Korrelation zwischen den Parametern für die Mosaikverteilung und die Blockgröße. In den Fällen, in denen eine derartige Verfeinerung möglich war, brachte sie jedoch keine oder nur unwesentliche Verbesserungen in der Anpassung. Deshalb wurden die Verfeinerungen zur Korrektur der anisotropen Extinktion mit dem Modell der Mosaikverteilung (Lorentzverteilung) fortgeführt. Es stellte sich heraus, daß die Anisotropie in der Extinktion bei den Neutronenmessungen ausgeprägter war als bei den Röntgenmessungen. Die Stärke der Extinktion schwankte sehr stark. Bei ungetemperten Proben ist sie am größten, während die bei 1050°C , 500 Stunden getemperte und anschließend stark abgeschreckte Neutronenprobe fast extinktionsfrei ist, obwohl die Kugel mit 4 mm Durchmesser für Neutronenbeugungsuntersuchungen relativ groß ist.

Bei der Mittelung wurden die Fehler der stark extinktionsbehafteten Reflexe in der in Kap. 3.3.3 beschriebenen Weise verändert. Zusätzlich wurde der statistische Fehler bei der Mittelung durch den sogenannten McCandlish-Faktor (Mc) modifiziert, der eine allgemeine Ungenauigkeit der Einzelreflexmessungen durch Schwankungen der Elektronik, Reproduzierbarkeit der Mechanik etc. berücksichtigt. Der Wert für Mc kann aus der Stabilität der Standardreflexe ermittelt werden und liegt zwischen 0,5 und 1,5%.

$$\sigma(F^2) = \sqrt{\sigma_{\text{stat}}^2(F^2) + (Mc \cdot F^2)^2}$$

Die Werte für den kleinsten Extinktionsfaktor und die Güte der Mittelungen sind in Tabelle 5 angegeben. Der Vergleich der Mittelungen zeigt, daß die Extinktionskorrekturen sinnvoll waren. Trotzdem haben Messungen mit starker Extinktion nach der Korrektur i.a. höhere R_M -Werte als Messungen mit schwächerer Extinktion.

Mit den gemittelten und extinktionskorrigierten Daten erfolgte die endgültige Verfeinerung. Zusätzlich zum Strukturmodell von Ott (1982) wurde die Tatsache berücksichtigt, daß Kalium und Natrium unterschiedliche Ionenradien besitzen. Dementsprechend ist zu erwarten, daß sowohl die Schwerpunktslage als auch die Temperaturfaktoren für beide Atomsorten unterschiedlich sind. Um eine Beeinflussung der Parameter der Sauerstoff- und Tetraederlagen durch einen unzureichend beschriebenen Kationenplatz zu vermindern, wurden für das Kation die Temperaturfaktoren der 3. und 4. Ordnung verfeinert. Zur weiteren Auswertung aller Messungen wurden nur die Parameter der höheren Ordnungen übernommen, die bei einer Testauswertung der Messung STOT (650°C /2000 h) größer als der dreifache Fehler waren.

Zusätzlich wurde bei den Neutronenbeugungsdaten ein Besetzungsparameter für Tetraederlagen verfeinert mit folgenden zwei Bedingungen: Entsprechend der chemischen Zusammensetzung wird das Verhältnis von Si:Al = 3:1 festgelegt. Die Gesamtbesetzung jeder Tetraederlage muß gleich 1 sein. Die Röntgenmessungen wurden alle mit drei verschiedenen Atomformfaktoren ausgewertet:

1. neutrale:

(K, Na), (Si, Al), O ;

2. ionisiert:

(K⁺, Na⁺), (Si⁴⁺, Al³⁺), O²⁻;

3. teilweise ionisiert:

(K⁺, Na⁺), (Si²⁺, Al⁺), O⁻ .

Der Atomformfaktor für O^{2-} stammt von Hovestreydt (1983), die restlichen aus den International Tables of X-Ray Crystallography, Band 4 (1968).

Die Verfeinerung der Röntgendaten erfolgte in zwei Stufen. Zuerst wurde das oben beschriebene Modell verfeinert. Dann wurde mit den Reflexen im Bereich $(\sin\theta)/\lambda > 0,65 \text{ \AA}^{-1}$ der Besetzungsparameter t_1 unter denselben Bedingungen wie bei den Neutronenmessungen verfeinert. Die Unterschiede in den Parametern und Bindungsabständen, die sich aus den Verfeinerungen mit den drei Atomformfaktoren ergeben, sind meistens sehr klein (siehe Kap. 4.1.3). Deshalb sind nur die Parameter und Bindungsabstände mit neutralen Atomformfaktoren angegeben.

Die gewichteten und ungewichteten R-Werte und der Goodness of Fit (Goof) aller Messungen sind in Tabelle 5 angegeben. Bis auf die Messung SVG1 (stark anisotrope Extinktion) sind die R-Werte der Neutronenmessungen kleiner als die der Röntgenmessungen. Der Goof zeigt an, daß das Modell der Neutronenmessungen die Struktur besser beschreibt als das der Röntgenmessungen.

Die Orts- und Temperaturparameter sind im Anhang aufgeführt. Die (T-O)- und (O-O)-Abstände, die Tetraedervolumina sowie die verfeinerten Besetzungsparameter sind in den Tabellen 6 (Neutronen) und 7 (Röntgen) zu finden.

3.5 Gammabeugung

Beugungsexperimente mit Gammastrahlen ergänzen zum Teil die gebräuchlichen Röntgenbeugungsmethoden. Die Bestimmung der Mosaikverteilung von großen Proben und das Messen von absoluten Strukturparametern sind zwei der wichtigsten Anwendungsgebiete. Die Energie der verwendeten Strahlung liegt in dem Bereich von

Tabelle 5 Werte für die maximale TDS (α_{\max}), den minimalen Extinktionsfaktor (γ_{\min}), die Güte der Mittelung R_M mit und ohne Extinktionskorrektur, den bei der Mittelung verwendeten McCandlish-Faktor und den Exponent n , mit dem die Einzelfehler der extinktionsbehafteten Strukturaktoren modifiziert werden (s. Kap. 3.3.4). Die gewichteten R_W und ungewichteten R -Werte stammen wie der Goodness of Fit (Goof) von den endgültigen Verfeinerungen. Bei den Röntgenmessungen sind die Werte der Verfeinerungen mit Atomformfaktoren gewählt worden.

Kristall	Röntgen Neutronen	α_{\max}	γ_{\min}	R_M (unkorr.) $\cdot 10^2$	R_M (korr.) $\cdot 10^2$	McCandlish- Faktor $\cdot 10^2$	n	R_W $\cdot 10^2$	R $\cdot 10^2$	Goof
SVG1	N	.29	.21	14.0	5.8	1.5	2.0	3.2	3.6	1.5
SANU	N	.11	.33	4.6	1.4	0.8	0.5	1.9	2.5	1.5
SANG	N	.20	.66	3.0	2.0	0.8	1.0	2.2	2.2	1.6
SVG3	N	.06	.34	1.9	1.3	0.8	0.5	1.5	1.6	1.9
SAGT	N	.25	.87	1.0	0.8	1.0	0	1.5	2.7	1.7
STOT	R	.10	.58	1.1	1.0	0.8	1.0	2.5	2.5	4.0
SAGA	R	.09	.22	6.7	1.9	1.5	1.5	3.1	2.7	2.4
SATO	R	.07	.74	1.7	1.5	0.5	1.5	2.2	2.9	2.5
SAAT	R	.12	.24	7.0	4.0	1.0	2.0	3.1	2.2	3.1
SAND	R	.11	.23	3.5	3.4	1.0	2.5	3.0	2.3	3.5
SANI	R	.05	.57	1.5	0.9	0.5	1.0	2.6	2.5	3.3
SANN	R	.13	.30	3.5	2.9	0.8	2.0	2.7	2.5	2.8
ORMA	R	.07	.26	1.5	1.0	1.5	2.5	3.0	2.7	5.6

Tabelle 6

Berechnete Bindungsabstände [\AA] und Tetraedervolumen [\AA^3] aus den Parametern der Neutronenbeugungsuntersuchungen und verfeinerte Besetzungsparameter t_1 für Aluminium

	SVG1	SANU	SANG	SVG3	SAGT
T_1 -OA ₁	1.6511 (6)	1.6519 (5)	1.6497 (5)	1.6479 (5)	1.6477 (5)
-OB ₁	1.6414 (7)	1.6431 (6)	1.6385 (6)	1.6368 (6)	1.6367 (5)
-OC	1.6529 (6)	1.6521 (5)	1.6473 (6)	1.6456 (5)	1.6463 (5)
-OD	1.6566 (9)	1.6562 (7)	1.6530 (8)	1.6503 (8)	1.6510 (7)
$\langle T_1-O \rangle$	1.6505 (4)	1.6509 (3)	1.6471 (3)	1.6451 (3)	1.6454 (3)
T_2 -OA ₂	1.6421 (6)	1.6421 (5)	1.6435 (6)	1.6450 (5)	1.6457 (5)
-OB ₂	1.6277 (6)	1.6282 (5)	1.6314 (6)	1.6343 (5)	1.6332 (5)
-OC	1.6372 (8)	1.6368 (6)	1.6416 (8)	1.6432 (7)	1.6426 (6)
-OD	1.6342 (9)	1.6332 (7)	1.6380 (9)	1.6396 (8)	1.6389 (7)
$\langle T_2-O \rangle$	1.6353 (4)	1.6351 (3)	1.6386 (3)	1.6405 (3)	1.6401 (3)
OA ₁ -OB	2.6307 (5)	2.6305 (5)	2.6247 (5)	2.6220 (5)	2.6223 (5)
-OC	2.7569 (7)	2.7573 (6)	2.7503 (6)	2.7461 (6)	2.7470 (5)
-OD	2.6381 (8)	2.6383 (8)	2.6333 (8)	2.6298 (8)	2.6305 (7)
OB -OC	2.7188 (7)	2.7195 (6)	2.7126 (7)	2.7097 (6)	2.7104 (5)
-OD	2.7265 (10)	2.7274 (8)	2.7214 (9)	2.7181 (8)	2.7176 (8)
OC -OD	2.6943 (7)	2.694 (6)	2.6892 (7)	2.6866 (6)	2.6873 (6)
$\langle O-O \rangle_1$	2.6941 (3)	2.6946 (3)	2.6886 (3)	2.6854 (3)	2.6858 (3)
OA ₂ -OB	2.6679 (7)	2.6673 (5)	2.6726 (6)	2.6754 (6)	2.6757 (5)
-OC	2.5971 (7)	2.5971 (5)	2.6024 (6)	2.6063 (5)	2.6049 (5)
-OD	2.6622 (10)	2.6609 (8)	2.6673 (9)	2.6704 (9)	2.6708 (8)
OB -OC	2.6832 (7)	2.6830 (6)	2.6889 (6)	2.6918 (6)	2.6908 (5)
-OD	2.6950 (7)	2.6955 (6)	2.7007 (7)	2.7031 (6)	2.7017 (6)
OC -OD	2.7097 (11)	2.7090 (9)	2.7157 (10)	2.7197 (10)	2.7184 (9)
$\langle O-O \rangle_2$	2.6692 (3)	2.6688 (3)	2.6746 (3)	2.6778 (3)	2.6770 (3)
Vol(Tet) ₁	2.3000 (8)	2.3008 (7)	2.2852 (7)	2.2773 (7)	2.2785 (6)
Vol(Tet) ₂	2.2389 (8)	2.2378 (7)	2.2524 (8)	2.2608 (7)	2.2589 (7)
t_1 verfeinert	0.329 (8)	0.323 (8)	0.292 (10)	0.277 (11)	0.292 (5)

Tabelle 7 Berechnete Bindungsabstände [\AA] und Tetraedervolumen [\AA^3] aus den Parametern der Röntgenbeugungsuntersuchungen und verfeinerte Besetzungsparameter t_1 für Aluminium auf der T_1 -Lage aus Hochwinkeldaten.

	STOT	SAGA	SATO	SAAT	SAND
T_1 -OA ₁	1.6509 (5)	1.6505 (4)	1.6501 (6)	1.6492 (4)	1.6491 (4)
-OB ₁	1.6416 (9)	1.6423 (9)	1.6401 (12)	1.6371 (8)	1.6376 (9)
-OC	1.6507 (7)	1.6519 (7)	1.6491 (11)	1.6469 (7)	1.6479 (7)
-OD	1.6550 (11)	1.6558 (11)	1.6654 (15)	1.6525 (10)	1.6516 (10)
< T_1 -O>	1.6495 (4)	1.6501 (4)	1.6487 (6)	1.6464 (4)	1.6465 (4)
T_2 -OA ₂	1.6401 (6)	1.6391 (6)	1.6434 (8)	1.6408 (6)	1.6416 (6)
-OB ₂	1.6280 (8)	1.6291 (8)	1.6291 (10)	1.6328 (7)	1.6339 (8)
-OC	1.6381 (9)	1.6390 (9)	1.6377 (13)	1.6432 (8)	1.6435 (9)
-OD	1.6337 (11)	1.6318 (11)	1.6364 (15)	1.6341 (9)	1.6350 (10)
< T_2 -O>	1.6350 (4)	1.6348 (4)	1.6367 (6)	1.6377 (4)	1.6385 (4)
OA ₁ -OB	2.6311 (8)	2.6305 (8)	2.6282 (10)	2.6243 (7)	2.6232 (8)
-OC	2.7534 (11)	2.7537 (11)	2.7523 (15)	2.7478 (10)	2.7497 (10)
-OD	2.6384 (12)	2.6403 (11)	2.6357 (15)	2.6367 (10)	2.6359 (11)
OB-OC	2.7165 (11)	2.7168 (11)	2.7160 (15)	2.7089 (10)	2.7094 (11)
-OD	2.7251 (15)	2.7275 (15)	2.7233 (20)	2.7203 (13)	2.7198 (15)
OC-OD	2.6914 (11)	2.6932 (11)	2.6914 (15)	2.6876 (10)	2.6885 (10)
<O-O> ₁	2.6926 (5)	2.6937 (5)	2.6911 (6)	2.6876 (4)	2.6878 (4)
OA ₂ -OB	2.6673 (11)	2.6655 (11)	2.6717 (14)	2.6725 (10)	2.6731 (11)
-OC	2.5990 (8)	2.5994 (8)	2.5996 (12)	2.6050 (8)	2.6041 (8)
-OD	2.6603 (15)	2.6585 (15)	2.6662 (21)	2.6613 (14)	2.6635 (15)
OB-OC	2.6824 (11)	2.6841 (11)	2.6827 (15)	2.6894 (10)	2.6914 (11)
OD	2.6933 (12)	2.6933 (12)	2.6960 (16)	2.6965 (10)	2.6984 (11)
OC-OD	2.7100 (16)	2.7093 (16)	2.7124 (21)	2.7150 (15)	2.7163 (15)
<O-O> ₂	2.6687 (5)	2.6684 (5)	2.6714 (7)	2.6733 (5)	2.6745 (5)
Vol (Tet) ₁	2.2957 (12)	2.2983 (12)	2.2917 (16)	2.2829 (10)	2.2831 (11)
Vol (Tet) ₂	2.2378 (13)	2.2368 (13)	2.2447 (17)	2.2492 (11)	2.2521 (12)
t_1 verfeinert	0.316 (14)	0.312 (15)	0.38 (4)	0.278 (11)	0.296 (13)

Tabelle 7 (Fortsetzung)

	SANI	SANN	ORMA
T_1 -OA ₁	1.6469 (5)	1.6476 (4)	1.6616 (4)
-OB ₁	1.6346 (10)	1.6353 (9)	1.6562 (7)
-OC	1.6448 (9)	1.6449 (7)	1.6686 (6)
-OD	1.6502 (12)	1.6497 (11)	1.6707 (8)
$\langle T_1-O \rangle$	1.6441 (5)	1.6444 (4)	1.6643 (3)
T_2 -OA ₂	1.6427 (7)	1.6428 (6)	1.6296 (5)
-OB ₂	1.6338 (9)	1.6345 (8)	1.6146 (6)
-OC	1.6437 (11)	1.6441 (9)	1.6228 (7)
-OD	1.6404 (12)	1.6388 (11)	1.6160 (8)
$\langle T_2-O \rangle$	1.6402 (5)	1.6400 (4)	1.6208 (3)
CA ₁ -OB	2.6230 (9)	2.6218 (8)	2.6533 (6)
-OC	2.7433 (13)	2.7435 (10)	2.7830 (8)
-OD	2.6304 (12)	2.6312 (11)	2.6643 (9)
OB-OC	2.7051 (13)	2.7073 (11)	2.7408 (9)
-OD	2.7163 (16)	2.7165 (15)	2.7454 (12)
OC-OD	2.6848 (13)	2.6850 (11)	2.7141 (9)
$\langle O-O \rangle_1$	2.6838 (5)	2.6842 (5)	2.7168 (4)
OA ₂ -OB	2.6772 (13)	2.6736 (11)	2.6416 (9)
-OC	2.6079 (10)	2.6083 (8)	2.5750 (7)
-OD	2.6675 (18)	2.6683 (15)	2.6356 (12)
OB-OC	2.6914 (13)	2.6915 (12)	2.6631 (9)
-OD	2.7005 (13)	2.7007 (11)	2.6710 (9)
OC-OD	2.7193 (17)	2.7200 (16)	2.6854 (13)
$\langle O-O \rangle_2$	2.6773 (6)	2.6770 (5)	2.6453 (4)
Vol(Tet) ₁	2.2733 (13)	2.2744 (12)	2.3580 (10)
Vol(Tet) ₂	2.2595 (15)	2.2587 (13)	2.1792 (10)
t ₁ verfeinert	0.308 (23)	0.264 (15)	0.384 (11)

300 bis 600 keV. Das entspricht Wellenlängen von 0,02 bis 0,04 Å. Die Gammastrahlung ist von Natur aus monochromatisch ($\Delta E/E = \Delta \lambda/\lambda = 10^{-6}$) und bei Raumtemperatur unpolarisiert. Anomale Dispersion tritt nicht auf. Die Absorption der Probe ist schwach und muß bei der Messung von absoluten Strukturfaktoren nicht berücksichtigt werden, da sie für den Primär- und Sekundärstrahl gleich ist. Die Behandlung der Extinktion ist aufgrund der kürzeren Wellenlängen problemloser als bei Röntgenbeugungsexperimenten. Die Streugeometrie ist relativ einfach, und wegen der geringen Absorption können große Kristalle untersucht werden, so daß Oberflächeneffekte keinen nennenswerten Einfluß haben.

Neben der Charakterisierung der Kristallperfektion des Sanidins von Volkesfeld und des Orthoklas von Madagaskar stand die Frage zur Diskussion, ob es einen Zusammenhang zwischen der Kristallperfektion und der schnellen Achsenwinkeländerung gibt. Weil die Mosaikverteilung ein gebräuchliches Maß zur Charakterisierung von Kristallperfektion ist, wurde die Abhängigkeit der Mosaikverteilung vom Tempern untersucht. Absolut gemessene Strukturfaktoren enthalten bei Kenntnis der Mosaikverteilung und des extinktionsfreien Strukturfaktors Informationen über die Mosaikblockgrößen. Die beiden folgenden Unterkapitel beschreiben die Meßmethode und die für die Auswertung benötigte Theorie, bevor im dritten Unterkapitel die Ergebnisse der Untersuchungen folgen.

3.5.1 Prinzipieller Aufbau eines Gammadiffraktometers

J.R. Schneider baute 1969 am ILL in Grenoble das erste Gammadiffraktometer. Dort wurden an dem inzwischen umgebauten Gerät einige Messungen durchgeführt, jedoch die meisten Messungen der vorliegenden Arbeit erfolgten am Gammadiffraktometer des Hahn-Meitner-Instituts in Berlin.

Der prinzipielle Aufbau des Berliner Gammadiffraktometers, das hauptsächlich zur Messung von absoluten Strukturfaktoren betrieben wird, ist in Abb. 11 dargestellt (Schneider und Kretschmer, 1985). Die wesentlichsten Elemente sind die Strahlungsquelle,

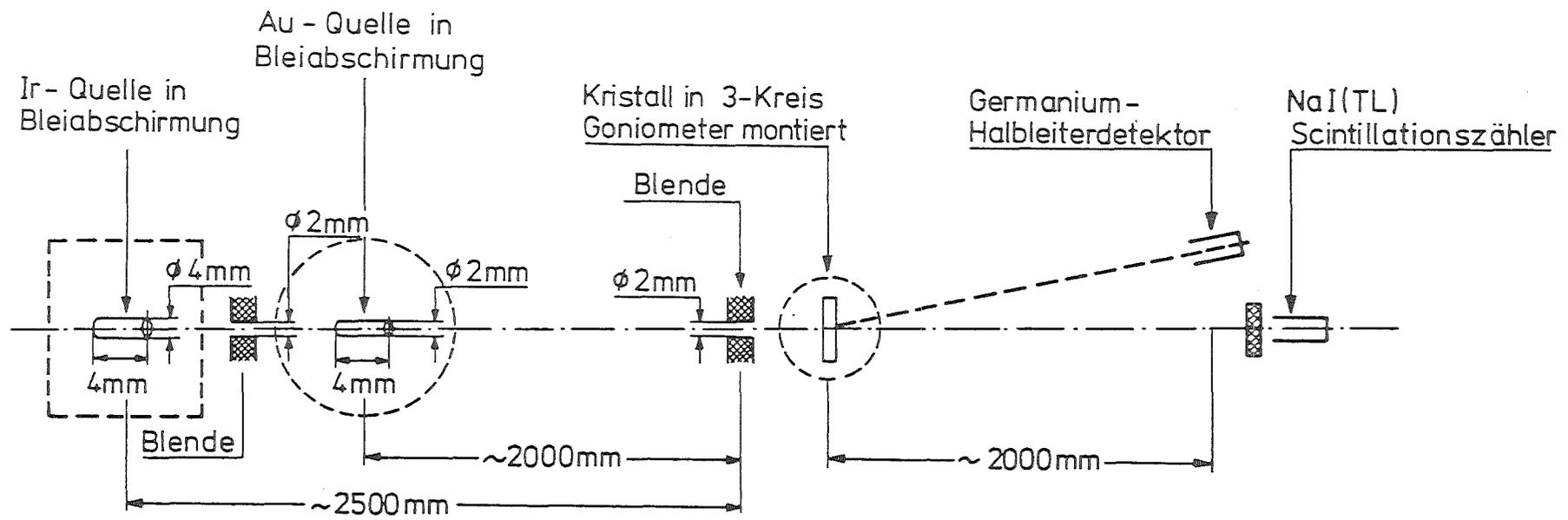


Abb. 10 Prinzipieller Aufbau des Gammadifraktometers am Hahn-Meitner-Institut in Berlin (Schneider und Kretschmer, 1985).

Blenden, ein Dreikreisgoniometer (Eulerwiege), das in horizontaler und vertikaler Richtung verschiebbar ist, und je ein Zähler für den Primär- und Sekundärstrahl.

Als radioaktive Quellen dienen Gold, das im Reaktor des Hahn-Meitner-Instituts aktiviert wird, und Iridium, das kommerziell erhältlich ist. Der Vorteil von Iridium ist, daß die Halbwertszeit 74 Tage beträgt gegenüber 2,7 Tagen bei Gold. Außerdem besitzt Iridium drei verwertbare Linien im Gammaspektrum bei 316,4, 468 und 604,4 keV, während Gold nur eine Linie bei 411,8 keV hat. Die Intensität des Primärstrahls beträgt je nach Art und Alter der Quelle zwischen 10^3 und 2×10^4 Impulsen pro Sekunde. Der Detektor für den abgebeugten Strahl ist ein Ge-Halbleiterzähler. Mit der Energieauflösung des Zählers lassen sich die drei verschiedenen Wellenlängen der Iridiumquelle gut voneinander trennen.

Die Form der radioaktiven Quelle und die Blenden bestimmen die Winkelauflösung zur Messung von Mosaikverteilungen. Die Auflösung beträgt am Berliner Gerät 3 Winkelminuten gegenüber 10 Winkelsekunden am Grenobler Diffraktometer. Liegt die zu messende Mosaikbreite unter dem Wert von 3 Winkelminuten, so kann mit Hilfe eines in sich verspannten Si-Kristalls die Winkelauflösung des Berliner Geräts bis zu einer Winkelsekunde verbessert werden (Schneider und Graf, 1985).

Die Netzebenen des verspannten Si-Kristalls von 8 cm Durchmesser und 4 mm Dicke zeigen eine leichte makroskopische Krümmung. In der Ausgangslage wird am (2 2 0)-Reflex gebeugt in der Art, daß die Si-Platte senkrecht zum Primärstrahl steht. Durch Drehung um den Streuvektor wird der Kristall zunehmend gegen den Primärstrahl geneigt und dabei mehr und mehr von der Netzebenenkrümmung wahrgenommen. Das Reflexprofil des Si-Kristalls wird immer breiter, und die aus dem divergenten Primärstrahl ausgeblendete Intensität

nimmt zu. Die Intensität der vom Si-Kristall abgelenkten Strahlen beträgt bei einer Auflösung von ungefähr 1 Winkelsekunde zwischen 40 und 250 Impulsen pro Sekunde je nach Strahlquerschnitt und Aktivität der Quelle. Der zusätzliche Si-Kristall wirkt wie ein Kollimator. Der zu untersuchende Kristall kann sowohl in dispersiver als auch in nicht dispersiver Geometrie (Abb. 11) vermessen werden, da die Dispersion wegen der Linienschärfe und den kleinen Braggwinkeln (Größenordnung 1°) keine Rolle spielt. Die dispersive Anordnung hat den Vorteil, daß beide Kristalle vom Primärstrahl wegbeugen und damit der Detektor relativ weit vom Primärstrahl steht. Deshalb ist der Untergrund infolge Compton-Streuung in den Kristallen und in der Luft, die im Strahlenweg ist, kleiner als 0,01 Photonen pro Sekunde.

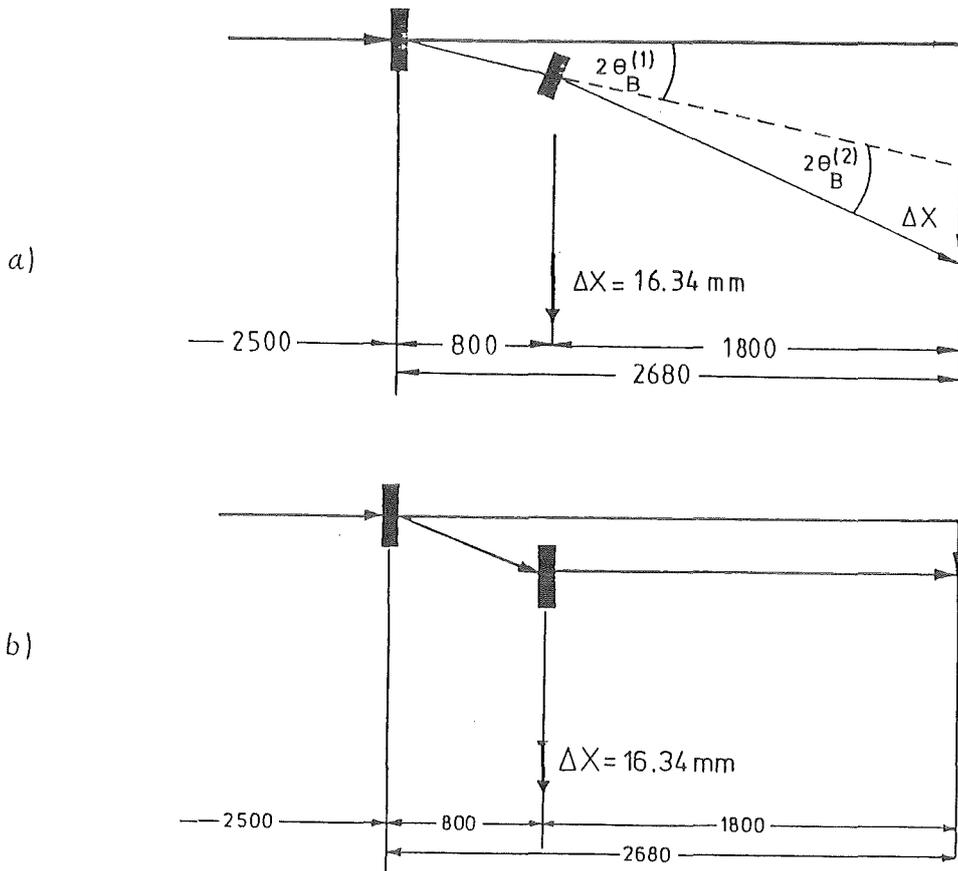


Abb. 11 Strahlgeometrie am Doppelkristallspektrometer zur Messung von Mosaikverteilungen mit einer Auflösung von etwa einer Winkelsekunde (a = dispersiver, b = nicht dispersiver Strahlengang).

3.5.2 Theorie

Außer den Mosaikverteilungen sollten auch absolute Struktur-
faktoren am Gammadiffraktometer gemessen werden. Nach Vergleich
mit den theoretischen Werten lassen sich über die Extinktion Rück-
schlüsse auf die Mosaikverteilung und bei Kenntnis der Mosaik-
verteilung auch auf die Mosaikblockgrößen ziehen.

Wegen der kleinen Braggwinkel hat sich im Falle der Gamma-
beugung das Darwin'sche Kristallmodell (1922) zur Beschreibung der
Struktur- und der Extinktion bewährt (Schneider und Kretschmer,
1985).

Die Berechnung des integralen Reflexionsvermögens einer plan-
parallelen Platte der Dicke t_0 erfolgt im Rahmen der kinematischen
Theorie nach der Formel

$$R_{\text{kin}} = \frac{Q \cdot t_0}{\cos \theta_B}$$
$$Q = r_0^2 \frac{|F|^2}{V^2} \frac{\lambda^3}{\sin 2 \theta_B} \frac{1 + \cos^2 \theta_B}{2}$$

θ_B = Beugungswinkel
 r_0 = klassischer Elektronenradius
 F = Strukturfaktor
 V = Zellvolumen
 λ = Wellenlänge

Wie in Kap. 3.3.3 beschrieben, gibt es Primär- und Sekundär-
extinktion. Primärextinktion tritt nur dann auf, wenn der mittlere
Durchmesser der Mosaikblöcke größer als die Extinktionslänge ist.
Da die Extinktionslänge bei $\lambda = 0,03 \text{ \AA}$ selbst für große Struktur-
faktoren und kleine Elementarzellen größer als $0,1 \text{ nm}$ ist, spielt
für Gammabeugung die Primärextinktion bei den meisten Kristallen
keine Rolle.

Bei vernachlässigbarer Primärextinktion hängt die Sekundär-
extinktion, die die Mehrfachstreuung in verschiedenen gleich-
orientierten Mosaikblöcken berücksichtigt, nur von der Mosaikver-
teilung ab. Unter der Annahme, daß die Mosaikverteilung homogen

und gaußförmig ist, läßt sie sich durch folgende einfache Formel beschreiben (Zachariasen, 1945):

$$R_{\text{obs}} = R_{\text{kin}} \exp(-g \cdot R_{\text{kin}}) ; g = (2 \cdot \ln 2)^{1/2} \frac{1}{\Delta\omega}$$

$\Delta\omega$ = Halbwertsbreite der Mosaikverteilung

Mit der Geräteauflösung $\Delta\omega_{\text{Ap}}$ kann aus der gemessenen Halbwertsbreite $\Delta\omega_{\text{obs}}$ die wahre Halbwertsbreite der Mosaikverteilung berechnet werden

$$\Delta\omega = \sqrt{\Delta\omega_{\text{obs}}^2 - \Delta\omega_{\text{Ap}}^2}$$

Bei sehr perfekten Kristallen kann in seltenen Fällen jedoch auch bei der Gammabeugung Primärextinktion auftreten. Beschrieben wird die gesamte Extinktion mit Hilfe einer effektiven Dicke t_{eff} , die kleiner oder gleich der Probendicke t_0 ist (Schneider, 1977)

$$y = \exp(-g R_{\text{kin}} \cdot \frac{t_{\text{eff}}}{t_0})$$

Effektive Dicke heißt es deshalb, weil die Bereiche eines Mosaikblocks, die weiter als etwa eine Extinktionslänge von der Oberfläche entfernt liegen, zu keiner Erhöhung der Intensität im Sinne der kinematischen Theorie beitragen (siehe auch Abb. 8). Sie können als absorbierende Löcher aufgefaßt werden (Abb. 12). Mit Kenntnis des extinktionsfreien Struktur factors und der wahren Halbwertsbreite $\Delta\omega$ der Mosaikverteilung läßt sich die effektive Dicke bestimmen. Ist t_{eff} kleiner als die Probendicke, so sind die Mosaikblöcke im Mittel größer als die Extinktionslänge. Die berechnete Extinktionslänge für den verwendeten (0 0 2)-Reflex des Sanidins beträgt 0,33 mm bei einer Wellenlänge von 0,039 Å und dem Struktur factor $F(0 0 2) \approx 200$.

Die drei Ir-Linien unterschiedlicher Wellenlänge eröffnen eine einfache Möglichkeit abzuschätzen, ob bei nicht genau bekanntem Strukturfaktor Sekundärextinktion vorliegt oder nicht. Für eine gaußförmige Verteilungsfunktion der Mosaikblockverkipnungen gibt es einen linearen Zusammenhang zwischen dem Logarithmus der gemessenen Strukturfaktoren F_{obs} und dem Quadrat der Wellenlänge (Schneider und Kretschmer, 1985).

$$\ln F_{\text{obs}} = \ln |F| - \text{const} \cdot \lambda^2.$$

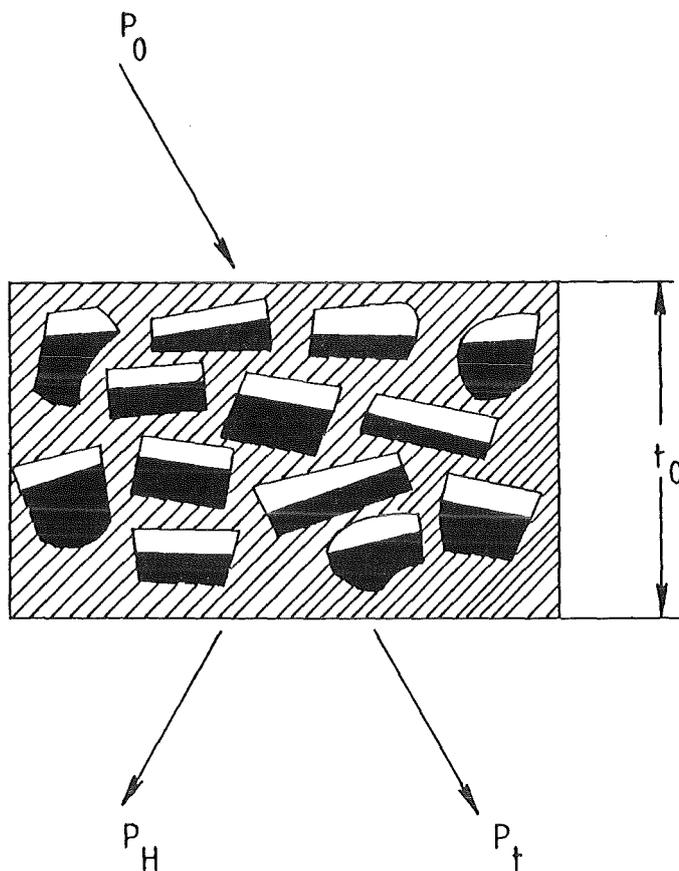


Abb. 12 Mosaikkristall mit "absorbierenden Löchern". Die schwarz eingezeichneten Teile der perfekten Mosaikblöcke tragen aufgrund der Primärextinktion nicht zum Reflexionsvermögen bei (Schneider, 1983).

Der Achsenabschnittswert für $\lambda^2 = 0$ entspricht dem wahren Strukturfaktor F. Zusätzlich läßt sich mit diesem Modell bei Kenntnis der Probendicke die Halbwertsbreite der Mosaikverteilung aus der Steigung der Geraden berechnen.

Schneider und Kretschmer (1985) haben an verschiedenen Vanadiumkristallen gezeigt, daß die Wellenlängenabhängigkeit der Sekundärextinktion gut erfüllt ist, wenn die Homogenität der Mosaikverteilung einigermaßen gewährleistet ist. Dabei stimmen die gemessenen und die aus der Steigung der Geraden berechneten Halbwertsbreiten recht gut überein. Die Geraden durch die an zwei unterschiedlichen Vanadiumkristallen gemessenen Daten ergaben dabei denselben Wert von F, extrapoliert auf den Wert $\lambda^2 = 0$.

3.5.3 Ergebnisse der Gammabeugungsuntersuchungen

Um die Homogenität des Sanidinkristalls SV21 zu testen, wurde an einer 1 cm dicken Scheibe von $15 \times 10 \text{ cm}^2$ Fläche an 20 Punkten mit je 5 mm Abstand die Mosaikverteilung an dem (0 4 0)-Reflex gemessen (Abb. 13). Bis auf die Volumenelemente 2-4, die sich in einem stark zerrissenen Bereich befinden, zeigen alle Kurven Mosaikbreiten, die der Auflösung im November 1982 von 2,8 Winkelminuten entsprechen. In optisch klaren Bereichen weicht die Lage des Peakmaximums nicht mehr als etwa 4 Winkelsekunden von der des Nachbarpeak ab. Die makroskopischen Risse verursachen Abweichungen bis zu einer Winkelminute.

Zusätzlich wurden von Proben, die bei 950°C getempert worden waren, Mosaikverteilungen aufgenommen. Auch bei diesen betrug die Halbwertsbreite nur etwa 2,8 Winkelminuten, so daß keine Abweichung von der Geräteauflösung festzustellen war.

Zum Zeitpunkt dieser Untersuchungen im November 1982 bestand am Berliner Gammadiffraktometer keine Möglichkeit, Mosaikverteilungen unter 2,8 Winkelminuten zu messen. Deswegen konzentrierten sich die weiteren Untersuchungen auf die Bestimmung von absoluten Struktur Faktoren.

Es wurden zwei Proben unterschiedlicher Dicke präpariert und 100 Stunden bei 950°C getempert. Außerdem wurde eine Probe 800 Stunden bei 650°C getempert. Die gemessenen Strukturaktoren der bei 950°C getemperten Proben liegen deutlich über denen einer ungetemperten oder der bei 650°C getemperten (Tabelle 8). Dies wurde als ein deutlicher Hinweis interpretiert, daß mit der Si/Al-Umordnung auch eine Reduzierung des Perfektionsgrades verbunden ist.

Für eine Meßreihe am Gammadiffraktometer in Grenoble mit einer Auflösung bis zu 10 Winkelsekunden wurde eine Serie von Proben aus den klaren Bereichen der zuerst untersuchten Scheibe (s. Abb. 13) präpariert. Sie wurden unterschiedlich lange bei 650°C und 1050°C

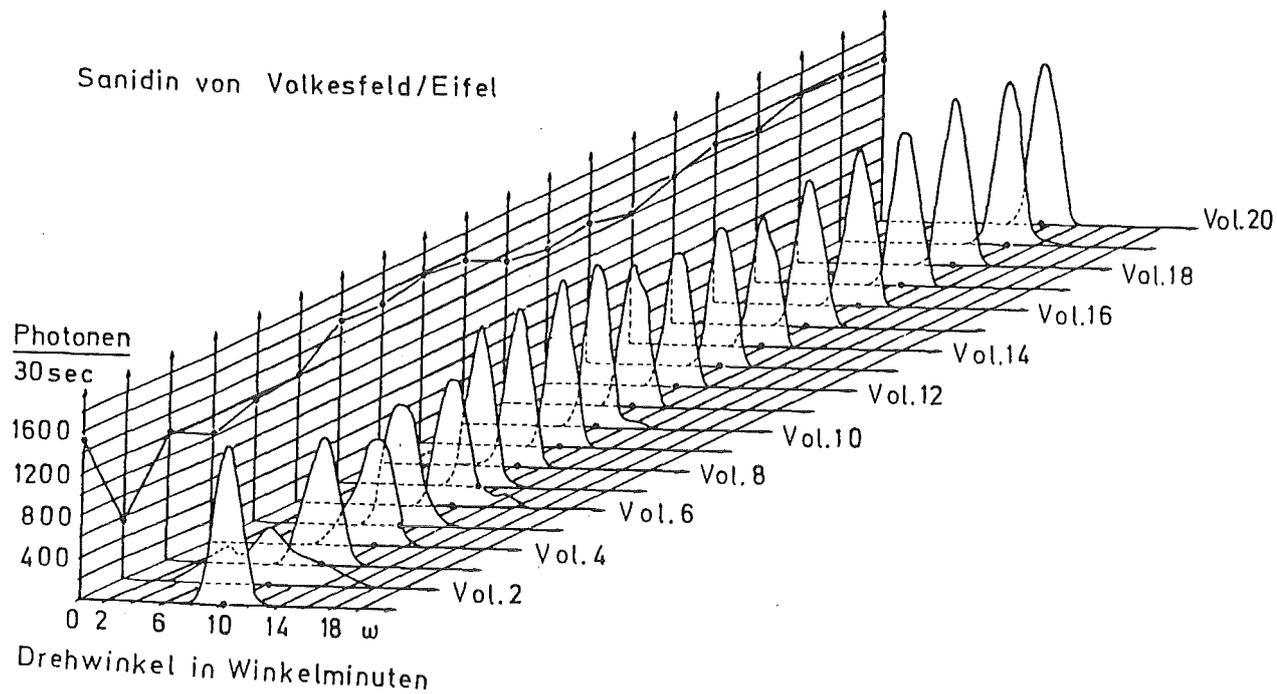


Abb. 13 Mosaikverteilung einer 1 cm dicken und 15 x 10 cm² großen Platte aus dem Sanidinkristall SV21. Die Volumenelemente sind Zylinder von 2 mm Durchmesser und haben einen Abstand von 5 mm voneinander.

getempert, anschließend planparallel geschliffen und geätzt. Gemessen wurde die Mosaikverteilung dieser Proben. In Tabelle 9 sind die Mosaikverteilungen mit einer angenommenen mittleren Geräteauflösung von 20 Winkelsekunden dargestellt. Ein A bedeutet, daß die gemessene Verteilung etwa mit der Auflösung übereinstimmt.

Alle ungetemperten und bei 650°C getemperten Proben hatten Mosaikbreiten von 15-30 Winkelsekunden. Damit liegen sie in etwa bei der Auflösung des Gerätes oder etwas darüber. Nur die bei 1050°C getemperten Proben hatten Halbwertsbreiten zwischen 30 und 70 Winkelsekunden am (0 6 0)-Reflex, während die am (0 0 2)-Reflex gemessenen Mosaikverteilungen zwischen 20 und 50 Winkelsekunden lagen.

Tabelle 8 Vergleich der Strukturfaktoren des (0 4 0)- und des (0 0 2)-Reflexes von bei 950°C und 650°C getemperten Sanidinproben und einer ungetemperten Sanidinprobe (alle aus SV21). Darunter jeweils der aus der ungetemperten Probe mit einer abgeschätzten Halbwertsbreite von 10 Winkelsekunden berechnete extinktionsfreie Strukturfaktor. Gemessen wurde mit einer Wellenlänge von 0,03 Å (Gold).

Temperung [°C/h]	Dicke [mm]	Reflex	Strukturfaktor
keine	10.65	(0 4 0)	113.0(5)
650/800	3.33	(0 4 0)	117.6(6)
950/100	6.16	(0 4 0)	120.8(6)
-	-	(0 4 0)	~124
keine	10.65	(0 0 2)	168.5(9)
950/100	4.62	(0 0 2)	196.7(11)
-	-	(0 0 2)	~200

Tabelle 9 Mosaikhalbwertsbreiten des (0 0 2)- und des (0 6 0)-Reflexes von verschiedenen getemperten Proben. Ein A bedeutet eine Mosaikverteilung, die ungefähr der Auflösung des Gerätes von etwa 20 Winkelsekunden entspricht.

Temperatur [°C/h]	Dicke [mm]	Reflex	Halbwertsbreite [Winkelsekunden]
ungetempert	8.1	(0 0 2)	A
ungetempert	0.7	(0 0 2)	A
650/2000	8.0	(0 0 2)	A
650/500	8.6	(0 0 2)	A
1050/0,5	8.1	(0 0 2)	A
1050/4	8.8	(0 0 2)	28
1050/20	8.9	(0 0 2)	A
1050/100	8.4	(0 0 2)	48
1050/500	9.7	(0 0 2)	24
ungetempert	8.1	(0 6 0)	A
650/2000	8.0	(0 6 0)	A
650/500	8.6	(0 6 0)	A
1050/0,5	8.1	(0 6 0)	42
1050/4	8.8	(0 6 0)	31
1050/20	8.9	(0 6 0)	45
1050/100	8.4	(0 6 0)	72
1050/500	9.7	(0 6 0)	36

Wie sich aber bei späteren Messungen in Berlin mit einer Auflösung von einer Winkelsekunde herausstellte, schwankte die Auflösung des Grenobler Gerätes zwischen 15 und 25 Winkelsekunden. Die Ursache lag in der vor der Probe angeordneten Blende. Diese bestand aus zwei Bleibacken, von denen eine zur Strahlführung mit einer Einfräsung von 0,2 mm versehen war. Diese Blende mußte

häufig gewechselt werden, da zur Justierung eines jeden Kristalls aus Intensitätsgründen die Blendenbreite verändert wurde. Waren die Backen nicht exakt ausgerichtet, schwankte die Auflösung.

Mit einer verbesserten Auflösung am Berliner Gerät von etwa einer Winkelsekunde konnte im April 1984 zum erstenmal die Mosaikverteilung genau gemessen werden. Abb. 14 zeigt die Mosaikverteilung von benachbarten Volumenelementen einer 8,1 mm dicken ungetemperten Probe. Die Halbwertsbreiten schwanken zwischen 6 und 12 Winkelsekunden. Die in Abb. 15 dargestellten Mosaikverteilungen stammten von einer 0,7 mm dicken Probe, die von einigen Rissen durchzogen war. Die Halbwertsbreiten schwanken hier zwischen 6,5 und 8,5 Winkelsekunden, das Messen einer Kurve dauerte etwa einen Tag. Ein weiterer Sanidinschliff von 2,3 mm Dicke wurde sehr vorsichtig präpariert und die Mosaikverteilung an einer Stelle gemessen, an der nur sehr wenige Ätzgruben (ca. $150/\text{cm}^2$) zu sehen waren. Unter Berücksichtigung der Geräteauflösung war die Halbwertsbreite etwa 2,5 Winkelsekunden (Abb. 16).

Um die Frage zu klären, wie sich die Mosaikverteilung mit der Temperbehandlung ändert, wurden aus einem klaren Bereich 4 über- und nebeneinanderliegende Proben herausgesägt und zu zwei 1 mm und zwei 3 mm dicken Schlifften verarbeitet. Jeweils eine dicke und eine dünne Probe wurden bei 850°C 2 bzw. 8 Stunden getempert und anschließend 1 Minute lang geätzt. Die Mosaikverteilungen der 2 Stunden getemperten Proben waren deutlich schmaler als die der 8 Stunden getemperten (Abb. 17). Die einen Schlifffe wurden dann bis 8 Stunden, die anderen bis 350 Stunden weitergetempert. Doch änderte sich dabei an der Mosaikverteilung nichts Wesentliches mehr.

Eine andere Untersuchung sollte klären, ob die Zerstörung der Kristallperfektion einen Einfluß auf die Achsenwinkeländerung nach sich zieht. Eine 3 mm dicke Probe mit großen klaren Be-

reichen wurde kurzzeitig auf 650°C erhitzt und anschließend in kaltem Wasser abgeschreckt. Durch diese Behandlung entstanden einige neue Risse, und die Mosaikverteilung ist deutlich breiter

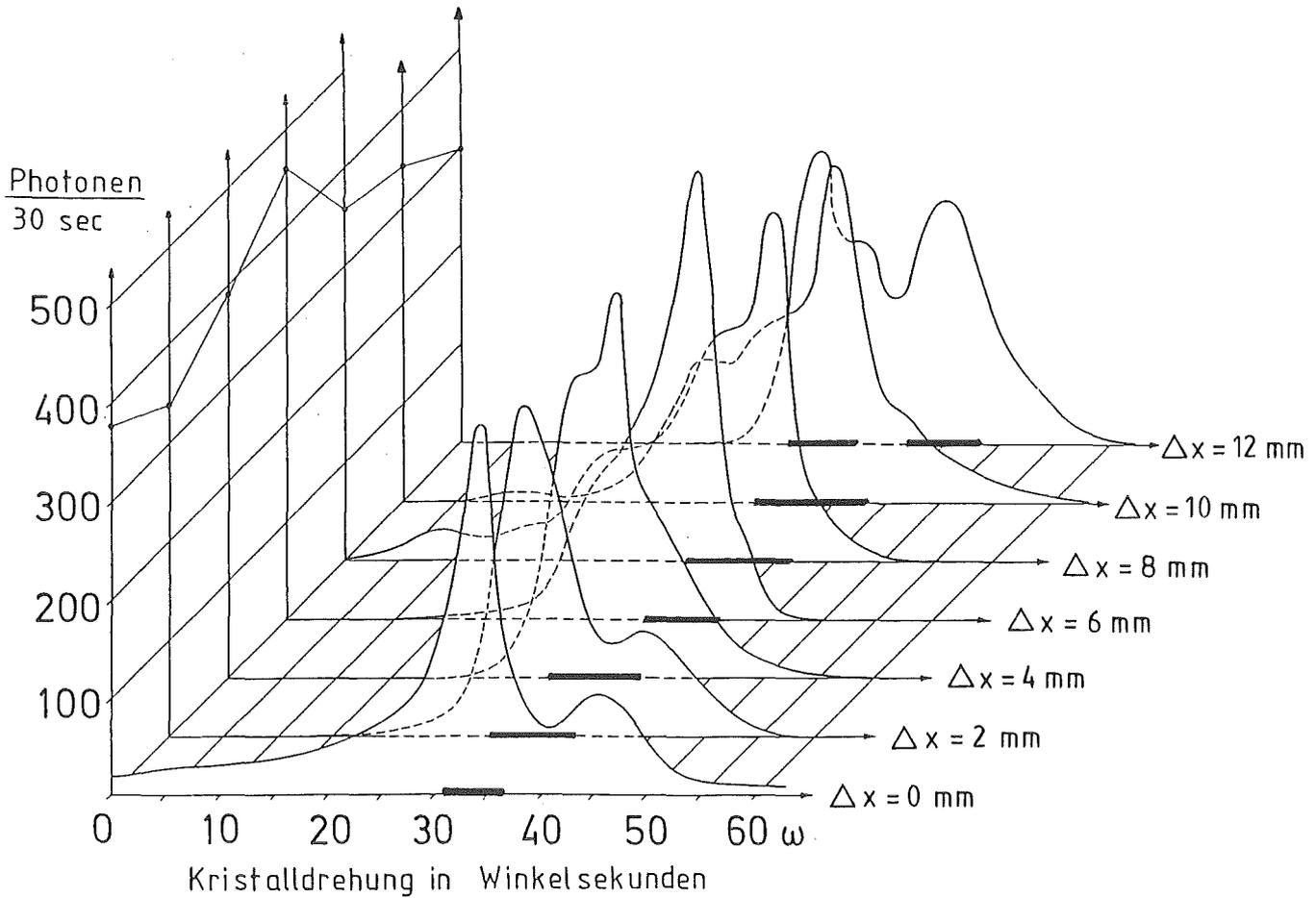


Abb. 14 Mosaikverteilung in einer 8,1 mm dicken ungetemperten Probe (SV21). Die Volumenelemente sind $2 \times 4 \text{ mm}^2$ groß und direkt benachbart. Die Auflösung des Gerätes beträgt etwa eine Winkelsekunde.

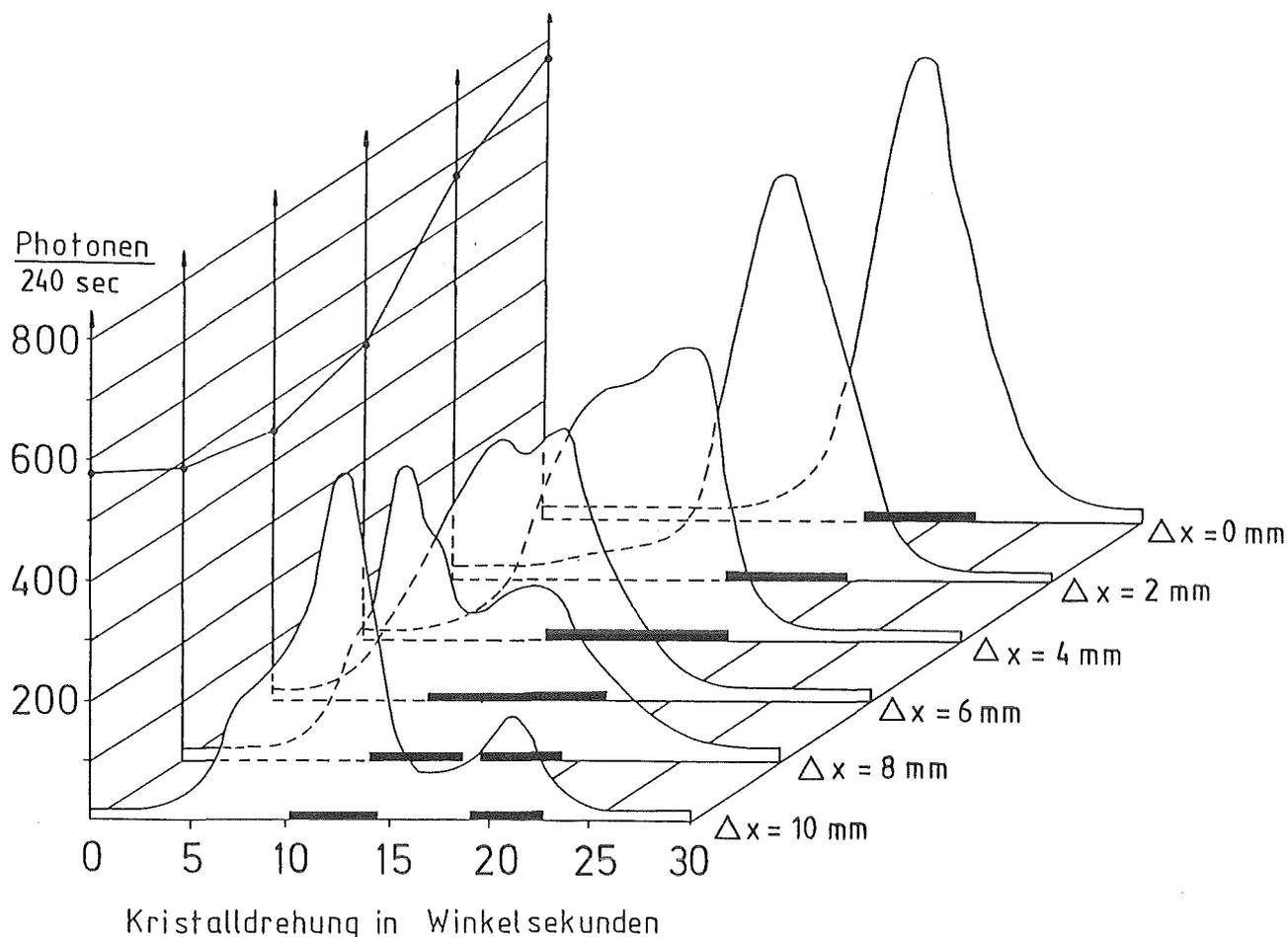


Abb. 15 Mosaikverteilung in benachbarten Volumenelementen eines 0,7 mm dicken, ungetemperten Sanidinschliffs (SV21) bei einer Geräteauflösung von einer Winkelsekunde. Dieser Schliff ist von einigen beim Schleifen entstandenen Rissen durchzogen.

und inhomogener (Abb. 18) als die der nicht abgeschreckten Proben (Abb. 14-16). Als zweiter Versuch wurde die Hälfte der Probe, die die Mosaikverteilung von 2,5 Winkelsekunden hatte (Abb. 16), ebenfalls mehrmals abgeschreckt. Bei dieser Probe entstanden keinerlei Risse, und die Mosaikverteilung blieb homogen, hatte aber jetzt Halbwertsbreiten von jeweils 10,5 Winkelsekunden (Abb. 19).

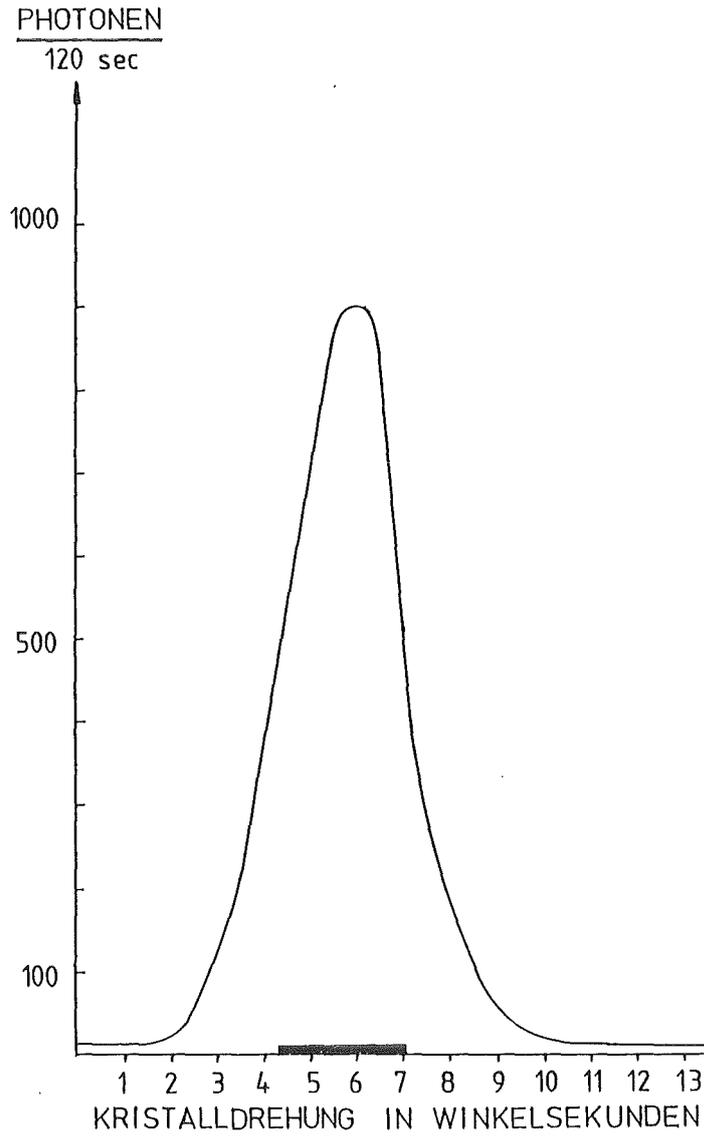
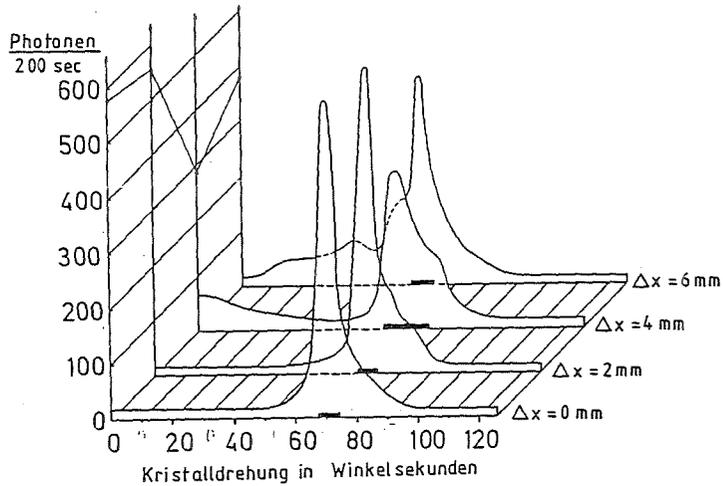
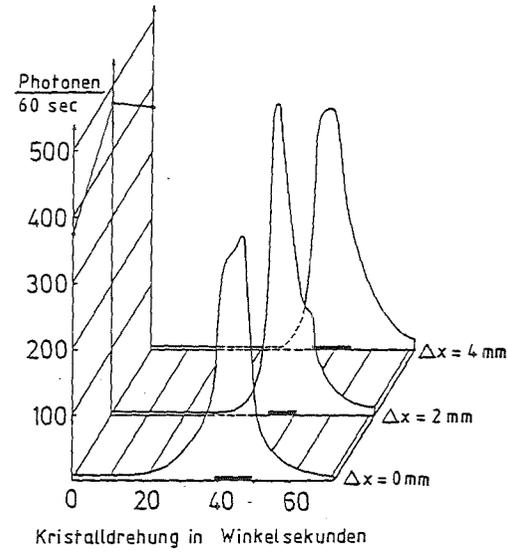


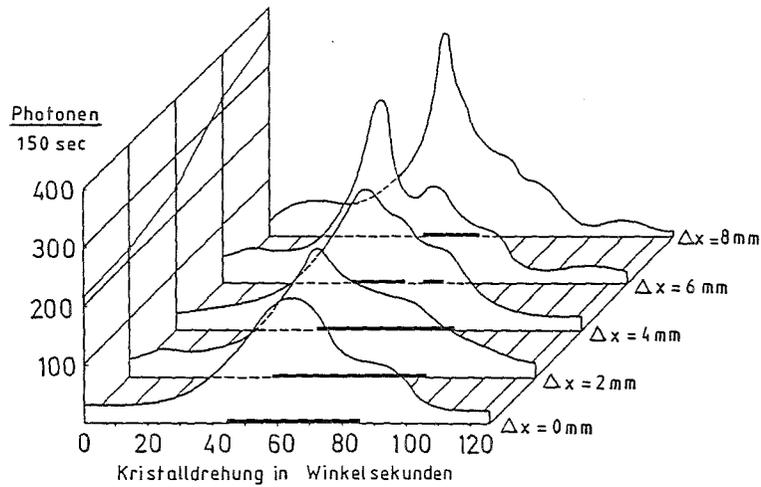
Abb. 16 Mosaikverteilung einer ungetemperten 2,3 mm dicken Scheibe (SV21), die in dem untersuchten Volumenelement von $2 \times 4 \text{ mm}^2$ nur einige wenige Versetzungen hatte. Bei einer Auflösung von 1,5 Winkelsekunden beträgt die Halbwertsbreite etwa 2,5 Winkelsekunden.



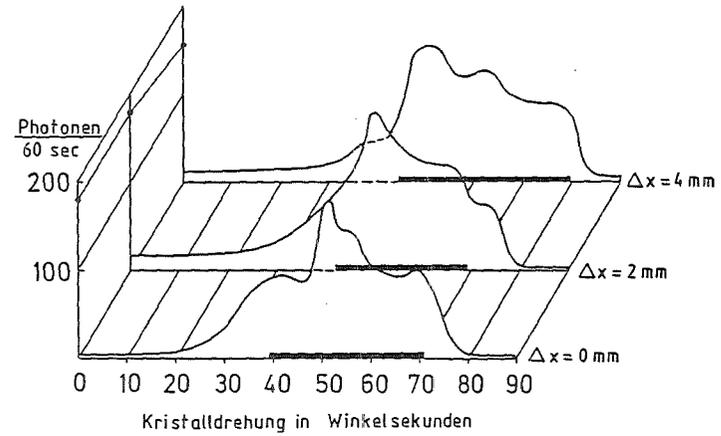
a) 850°C/2 h 1 mm dick



b) 850°C/2 h 3 mm dick



c) 850°C/8 h 1 mm dick



d) 850°C/8 h 3 mm dick

Abb. 17

Mosaikverteilungskurven von 4 unterschiedlich dicken Proben (SV21) aus einem optisch klaren Bereich nach verschieden langer Temperung bei 850°C (Geräteauflösung: 1,5 Winkelsekunden).

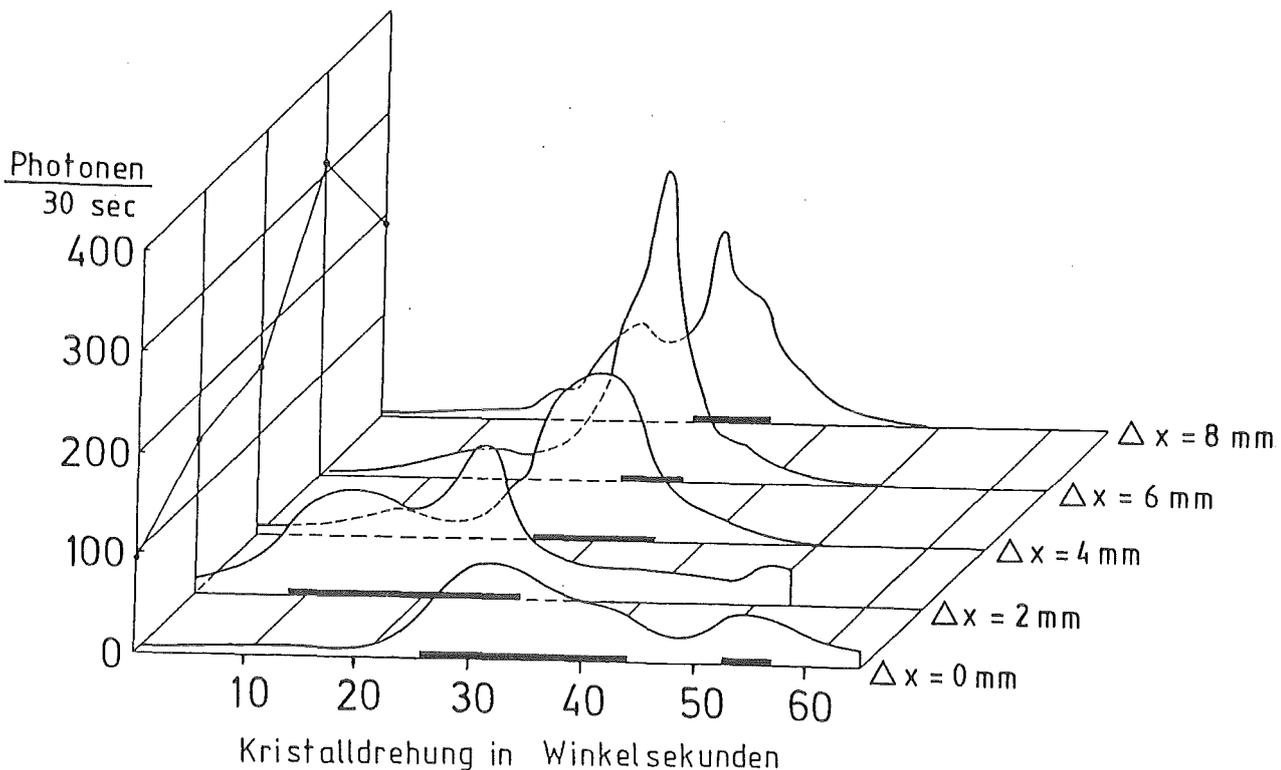


Abb. 18 Mosaikverteilung einer 3 mm dicken, $3 \times 4 \text{ cm}^2$ großen Sanidinscheibe (SV21) nach Abschrecken von 650°C in vorher optisch klaren Volumenelementen (Geräteauflösung: 1,5 Winkelsekunden).

Aufgrund dieser Ergebnisse konzentrierten sich die weiteren Messungen darauf, sowohl Mosaikverteilungen als auch Struktur-faktoren mit den unterschiedlichen Wellenlängen der Iridiumquelle zu messen. Diese Messungen wurden an der zweiten abgeschreckten Probe (Abb. 19), an der 8,1 mm dicken, ungetemperten Probe (Abb. 14) und an einem Orthoklas von Madagaskar durchgeführt (Abb. 20). Mit einer Dicke von 3,6 mm läßt sich dieser vollkommen klare Orthoklas mit der 2,3 mm dicken Sanidinscheibe von Abb. 16 vergleichen. Die Anzahl der Ätzgruben beträgt etwa $1500/\text{cm}^2$ in den Bereichen zwischen Kleinwinkelkorngrenzen und liegt damit um den Faktor 10 höher als bei der Sanidinscheibe. Auch die Halbwertsbreite von 30 Winkelsekunden ist deutlich größer.

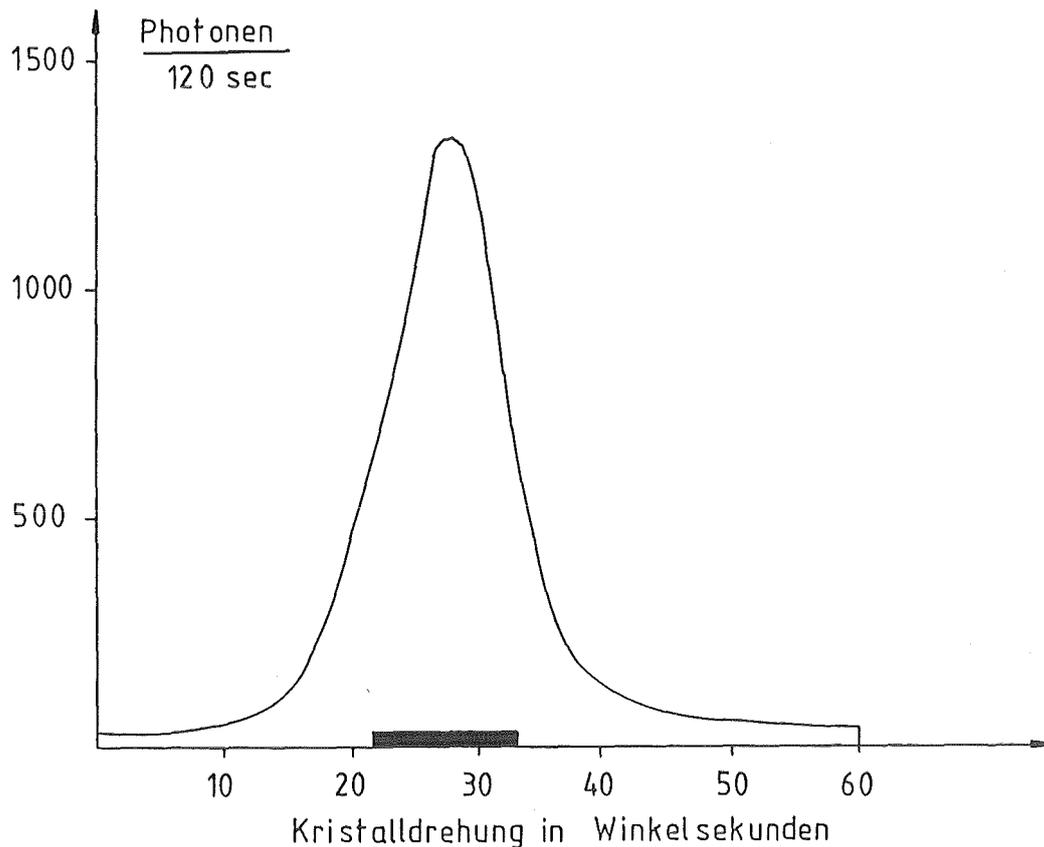


Abb. 19 Mosaikverteilung in einem Volumenelement des abgeschreckten 2,3 mm dicken Schlicfs (s. auch Abb. 16) mit einer Halbwertsbreite von 10,5 Winkelsekunden (Geräteauflösung: 1,5 Winkelsekunden).

Aus den Messungen der absoluten Struktur Faktoren wurde durch Wellenlängenextrapolation der extinktionsfreie Struktur faktor für den (0 0 2)-Reflex bestimmt (Abb. 21). Der graphisch und durch Berechnungen von Ausgleichsgeraden ermittelte Wert liegt im Mittel bei $199,8 \pm 0,7$ für die beiden Sanidine und $197,0 \pm 1,1$ für den Orthoklas von Madagaskar. Von den bei 650°C und 1050°C getemperten Probenreihen, die am Grenobler Gammadiffraktometer untersucht worden waren (Tabelle 9), wurden aus Zeitgründen nur die Struktur Faktoren des (0 0 2)-Reflexes bei der Wellenlänge von $0,039 \text{ \AA}$ gemessen (Tabelle 10). Weil die Extinktion der 650°C -Proben größer war als die der ungetemperten und die Mosaikverteilungen der 650°C -Proben am Grenobler Gerät

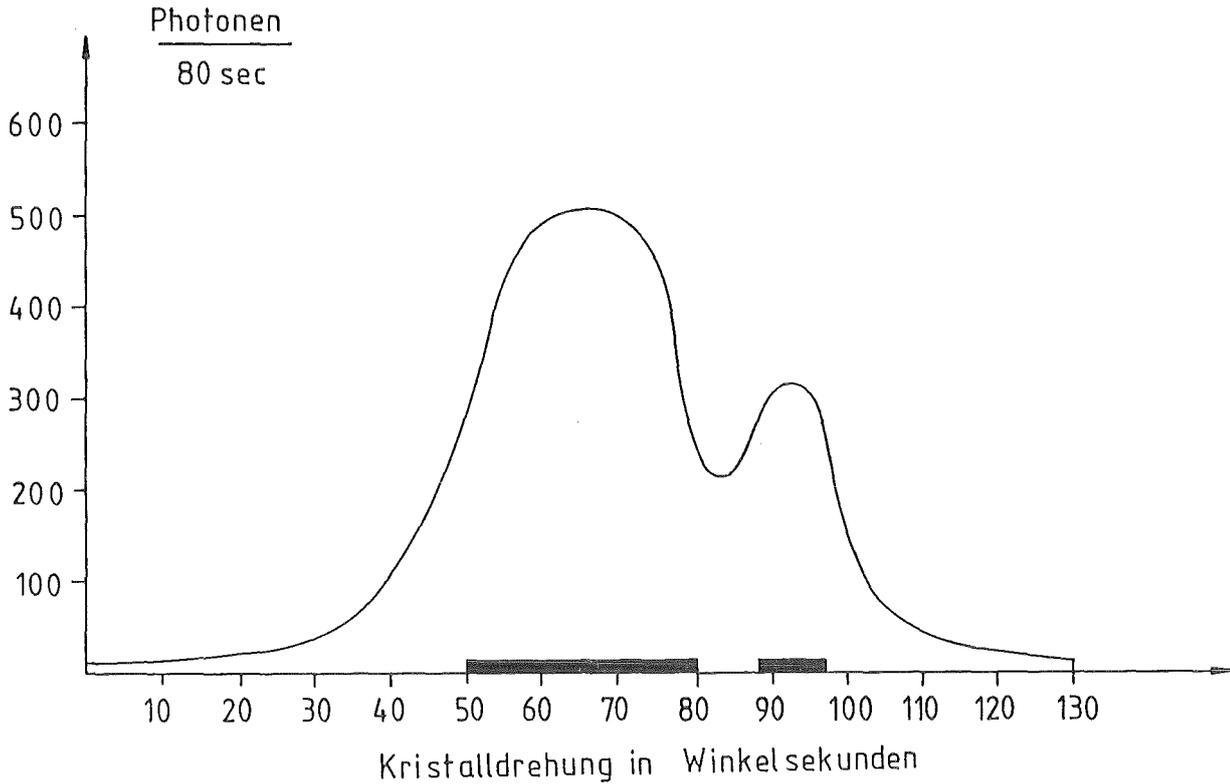


Abb. 20 Mosaikverteilung eines Orthoklas von Madagaskar bei einer Geräteauflösung von 1,5 Winkelsekunden.

der Auflösung entsprachen, wurde an einer Probe, die 1000 Stunden bei 650°C getempert worden war, zusätzlich auch die Mosaikverteilung gemessen (Abb. 22). Sie hat eine Halbwertsbreite von 12 Winkelsekunden.

Tabelle 10 Absolut gemessene Struktur Faktoren des (0 0 2)-Reflexes bei einer Wellenlänge von 0,039 Å von verschiedenen getemperten Sanidinproben (s. auch Tabelle 9, S. 53).

Temperatur [°C/h]	Dicke [mm]	Strukturfaktor
650/500	8.59	160.0(10)
650/1000	8.29	152.9(10)
650/2000	7.96	155.4(8)
650/2000	2.69	171.2(9)
1050/0.5	8.18	172.6(6)
1050/1	8.84	181.5(9)
1050/4	8.90	185.7(9)
1050/20	8.95	178.5(7)

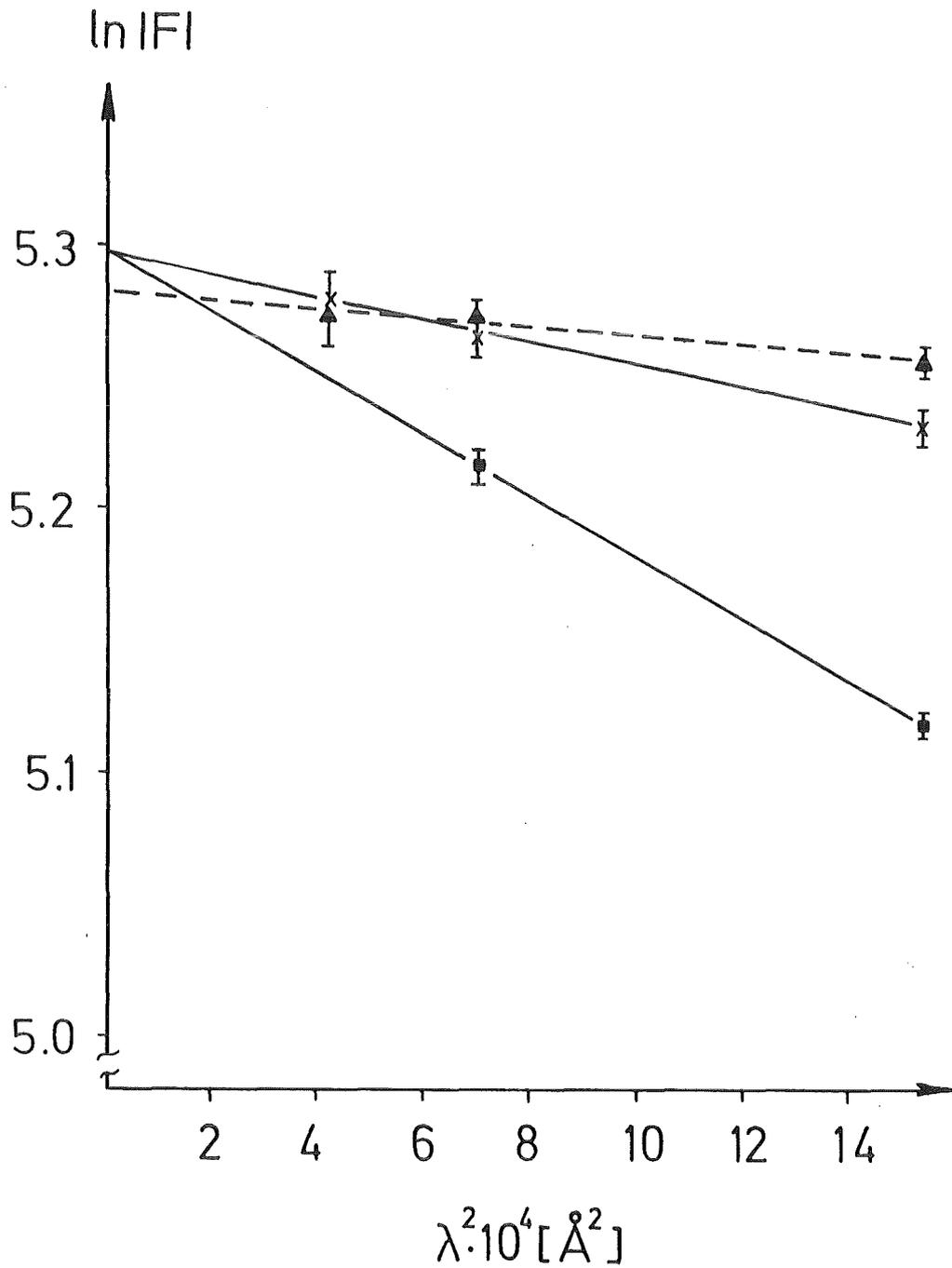


Abb. 21 Bestimmung des extinktionsfreien Struktur factors des (0 0 2)-Reflexes des Sanidins von Volkesfeld an einer ungetemperten 8,1 mm dicken Probe (■) (s. Abb. 14) und einer abgeschreckten Probe (x) (s. Abb. 19). Die gestrichelte Linie stammt von einem Orthoklas von Madagaskar (▲) (s. Abb. 21), dessen Struktur factor etwas kleiner ist.

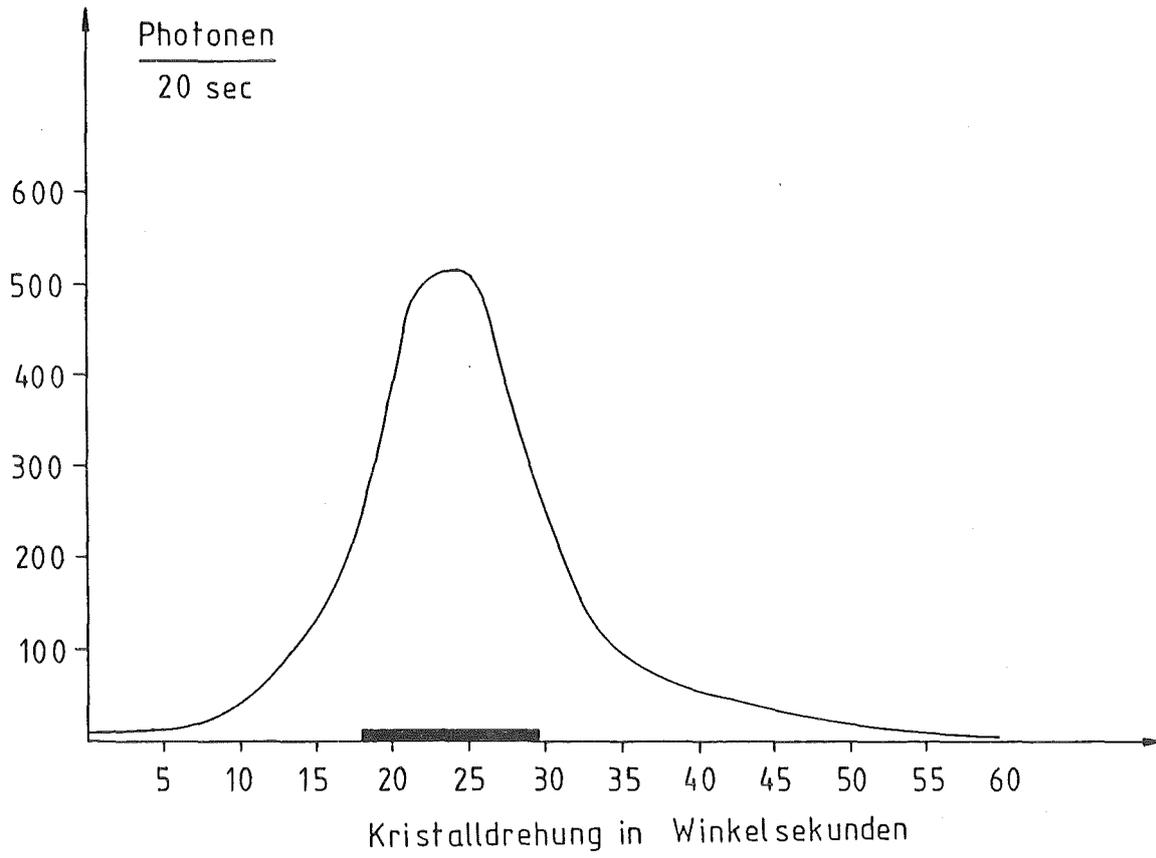


Abb. 22 Mosaikverteilung einer 1000 Stunden bei 650°C getemperten 8,3 mm dicken Probe (Geräteauflösung: 1,5 Winkelsekunden).

4. DISKUSSION

4.1 Der Einfluß der verschiedenen Korrekturen auf die Bestimmung der Si/Al-Ordnung

Im allgemeinen werden neben den Gitterkonstanten hauptsächlich die mittleren Bindungsabstände $\langle T-O \rangle$ dazu benutzt, die Si/Al-Ordnung in Feldspäten zu bestimmen, wenn Einkristalle für Strukturbestimmungen zur Verfügung stehen. Die Auswertung von Röntgen- und Neutronendaten bringt eine Reihe von Korrekturen mit sich, die die Ergebnisse mehr oder weniger verändern können. In dieser Arbeit wurden der Einfluß von Meßparametern, wie Kristallgröße und gemessener Winkelbereich, und die Auswirkung von Modellannahmen untersucht.

4.1.1 Einfluß der Extinktion und der thermisch-diffusen Streuung (TDS)

Die TDS ergab Beiträge bis zu 30% der gemessenen Intensität bei großen Beugungswinkeln. Bei den Röntgenmessungen waren sie deutlich niedriger als bei den Neutronenbeugungsexperimenten (s. Tabelle 5, S. 39). Wie man in Abbildung 6 (S. 29) erkennt, ist die Korrektur der TDS erst ab Beugungswinkel entsprechend $(\sin\theta)/\lambda > 0,5 \text{ \AA}^{-1}$ von Bedeutung. Sowohl der Besetzungsparameter als auch die Lageparameter werden aber hauptsächlich von den Reflexen mit kleinen Werten für $(\sin\theta)/\lambda$ bestimmt. Daher ist auch der Einfluß der TDS auf die Bindungsabstände und den Besetzungsparameter klein. Mit der Messung SANG (850°C/1200 h, Neutronen) wurde eine Verfeinerung der ungemittelten Daten mit und ohne TDS durchgeführt. Die Werte für die mittleren $\langle T-O \rangle$ -Abstände waren gleich, der Besetzungsparameter änderte sich nur leicht (Tabelle 11). Die Temperaturfaktoren bei dieser Messung :

vergrößerten sich nach der TDS-Korrektur um einen kleinen Betrag (Tabelle 11).

Mit denselben Meßdaten (SANG) wurde auch die Abhängigkeit des Besetzungsparameters und der Bindungsabstände von der Extinktionskorrektur untersucht (Tabelle 12). Der Besetzungsparameter t_1 aus der Verfeinerung ohne Extinktionskorrektur ist mit 0,45 (5) deutlich falsch. Die anisotrope Extinktionskorrektur bringt gegenüber der isotropen Behandlung nur eine Verkleinerung der Fehler. Mit den gemittelten extinktionskorrigierten Daten, bei denen die Reflexgewichte durch die Fehler modifiziert wurden (s. Kap. 3.3.3 und 3.4), ergeben sich hauptsächlich Änderungen im Besetzungsparameter. Dies unterstreicht die Bedeutung der Fehlerbehandlung bei der Verfeinerung. Bei starker Extinktion müssen die damit behafteten Reflexe einen Fehler zugewiesen bekommen, der mit der Unsicherheit der Korrektur übereinstimmt. Der Einfluß der Extinktion auf die mittleren Bindungsabstände ist klein.

Tabelle 11 Werte der mittleren $\langle T-O \rangle$ -Abstände, des Besetzungsparameters t_1 und des isotropen Äquivalents B der anisotropen Temperaturschwingungen mit und ohne Korrektur der TDS für die Messung SANG (850°C/1200 h, Neutronen).

	mit TDS-Korrektur	ohne TDS-Korrektur
$\langle T_1-O \rangle$	1.6468 (3)	1.6468 (3)
$\langle T_2-O \rangle$	1.6388 (3)	1.6388 (3)
$\langle T_1-O \rangle - \langle T_2-O \rangle$	0.0080 (4)	0.0080 (4)
t_1	0.284 (10)	0.288 (10)
$B(OA_2)$	1.58	1.52
$B(OB)$	1.87	1.81
$B(T_1)$	0.77	0.70
$B(M)$	2.32	2.26

Tabelle 12 Besetzungsparameter t_1 und mittlere Bindungsabstände $\langle T_1-O \rangle$ und $\langle T_2-O \rangle$ bei der Messung SANG in Abhängigkeit von Extinktionskorrektur und Modifizierung der Fehler.

	ohne Korrektur der Extinktion	isotrope Korrektur der Extinktion	anisotrope Korrektur der Extinktion	gemittelte Daten nach der anisotropen Korrektur der Extinktion mit modifizierten Fehlern
$\langle T_1-O \rangle$	1.6460 (8)	1.6468 (4)	1.6468 (3)	1.6471 (3)
$\langle T_2-O \rangle$	1.6381 (8)	1.6388 (4)	1.6388 (3)	1.6386 (3)
$\langle T_1-O \rangle - \langle T_2-O \rangle$	0.0079 (12)	0.0080 (6)	0.0080 (4)	0.0085 (4)
t_1	0.45 (5)	0.287 (12)	0.284 (10)	0.292 (10)

4.1.2 Einfluß der Meßparameter

Unter die Meßparameter fallen Probengröße, Meßgeschwindigkeit und gemessener Winkelbereich. Die bei gleicher Meßgeschwindigkeit aufgenommenen Röntgenmessungen ORMA (Orthoklas von Madagaskar) und SATO (750°C/1900 h) wurden für vergleichende Betrachtungen herangezogen. Das Volumenverhältnis der beiden gemessenen Kristallkugeln betrug 45:1 (siehe Tabelle 3, S. 24). Die Kugel für die Messung SATO wurde gewählt, um die Extinktion so klein wie möglich zu halten. Mit der Messung ORMA sollte der Versuch unternommen werden, mit vielen Hochwinkeldaten den Besetzungsparameter zu verfeinern (siehe Kapitel 4.3). Außerdem war keine so starke Extinktion wie bei dem Sanidin zu erwarten. Den größten Einfluß hatte der Volumenunterschied auf die Zählstatistik und damit verbunden auf die Anzahl der beobachteten Reflexe. Ein Reflex ist beobachtet,

wenn die Intensität größer als der dreifache Fehler ist. Bei der Messung SATO wurden nach Mittelung über 4 symmetrisch äquivalente Reflexe nur 63,1% der Reflexe bis $(\sin\theta)/\lambda=1.01 \text{ \AA}^{-1}$ beobachtet, während bei ORMA bis zu diesem Beugungswinkel mit nur 2 symmetrisch äquivalent gemessenen Reflexen etwa 94% beobachtet waren. Beide Messungen unterscheiden sich in der Größe der Fehler der mittleren Bindungsabstände (Tabelle 13). Die statistisch genauere Messung ORMA hat auch die kleineren Fehler.

Durch das Messen bis hin zu hohen Beugungswinkeln erhöht sich nicht nur die Anzahl der Reflexe, sondern es ergeben sich auch Änderungen bei den Werten für den Besetzungsparameter und die Bindungsabstände. In Tabelle 14 ist für die Neutronenmessung SANG (850°C/1200 h) und die Röntgenmessung ORMA die Abhängigkeit dieser Größe vom Beugungswinkel aufgeführt. Der Besetzungsparameter stabilisiert sich ab $(\sin \theta)/\lambda \approx 0.5$, die mittleren Bindungsabstände werden bei der Röntgenanalyse mit zunehmendem Beugungswinkel innerhalb der Fehler größer. Die Differenz zwischen den mittleren Bindungsabständen beider Tetraeder bleibt konstant.

Tabelle 13 Mittlere $\langle T-O \rangle$ -Abstände und t_1 -Parameter der Si/Al-Verteilung nach der Formel von Ribbe (s. Kap. 2.2.1). Berücksichtigt sind alle beobachteten Reflexe bis zu dem $(\sin \theta)/\lambda$ -Wert, der in Klammern neben der Bezeichnung der Messung steht. Die Verfeinerungen wurden mit korrigierten Daten und neutralen Atomformfaktoren durchgeführt.

Anzahl der beobachteten Reflexe, die bei der Verfeinerung berücksichtigt wurden	ORMA (1.23)	ORMA(1.0)	SATO(1.0)
	4601	2825	2032
$\langle T_1-O \rangle$	1.6643 (3)	1.6641 (4)	1.6487 (6)
$\langle T_2-O \rangle$	1.6208 (3)	1.6210 (4)	1.6367 (6)
t_1 berechnet nach der Formel von Ribbe (s.Kap. 2.2.1)	0.424 (2)	0.422 (3)	0.298 (4)

Tabelle 14

Die mittleren Bindungsabstände $\langle T-O \rangle$ aus den Messungen SANG und ORMA und der direkt verfeinerte Besetzungsparameter t_1 von SANG in Abhängigkeit von dem verwendeten Beugungswinkelbereich

maximales $\sin \theta / \lambda$ [\AA^{-1}]	SANG			t_1 verfeinert	ORMA		
	$\langle T_1-O \rangle$	$\langle T_2-O \rangle$	$\langle T_1-O \rangle$ $-\langle T_2-O \rangle$		$\langle T_1-O \rangle$	$\langle T_2-O \rangle$	$\langle T_1-O \rangle$ $-\langle T_2-O \rangle$
0.4	1.6461 (10)	1.6387 (10)	0.0074 (15)	0.32 (2)	1.6632 (17)	1.6186 (17)	0.0446 (24)
0.5	1.6467 (7)	1.6385 (7)	0.0082 (10)	0.29 (2)	1.6632 (15)	1.6202 (15)	0.0430 (20)
0.6	1.6470 (5)	1.6385 (5)	0.0085 (7)	0.292 (12)	1.6633 (11)	1.6207 (11)	0.0426 (16)
0.7	1.6470 (4)	1.6385 (4)	0.0085 (6)	0.294 (11)	1.6637 (8)	1.6208 (8)	0.0429 (12)
0.8	1.6470 (3)	1.6387 (3)	0.0083 (4)	0.296 (11)	1.6639 (6)	1.6209 (6)	0.0430 (9)
0.9	1.6471 (3)	1.6387 (3)	0.0084 (4)	0.294 (10)	1.6640 (5)	1.6209 (5)	0.0431 (7)
1.0	1.6472 (3)	1.6387 (3)	0.0085 (4)	0.292 (10)	1.6641 (4)	1.6210 (4)	0.0431 (6)
1.1					1.6641 (4)	1.6209 (4)	0.0432 (6)
1.2					1.6643 (4)	1.6208 (4)	0.0435 (6)

4.1.3 Die Auswirkungen von Modellannahmen auf die mittleren Bindungsabstände und den Besetzungsparameter

Modellannahmen sind in erster Linie die Wahl des Atomformfaktors bei Röntgenmessungen und das Verfeinern der Temperaturfaktoren 3. und 4. Ordnung des Kations.

In Tabelle 15 sind für die Messungen SATO und ORMA die mittleren Bindungsabstände dargestellt, die mit den drei verschiedenen Atomformfaktoren (neutral, ionisiert, teilweise ionisiert) verfeinert wurden. Während bei der Messung SATO Unterschiede sowohl bei den Absolutwerten als auch bei den Differenzen auftreten, bleiben die Werte bei der Messung ORMA relativ konstant. Die Erklärung liegt in dem unterschiedlichen Verhältnis der Reflexanzahlen zwischen kleinen und großen Beugungswinkeln. Die Atomformfaktoren unterscheiden sich nur bis zu Werten von $(\sin\theta)/\lambda \approx 0,5 \text{ \AA}^{-1}$. Über $0,5 \text{ \AA}^{-1}$ sind alle drei gleich groß. Bei der Messung SATO haben die Reflexe bei größerem Beugungswinkel wegen des kleinen Kristalls große Fehler in der Zählstatistik und damit nur geringes Gewicht bei der Verfeinerung. So bestimmen hauptsächlich die Reflexe bei kleinem Beugungswinkel die Verfeinerung, während bei ORMA eine große Zahl beobachteter Reflexe mit relativ guter Zählstatistik bei größerem Beugungswinkel gemessen werden konnte. Diese haben bei der Verfeinerung ein stärkeres Gewicht als bei der Messung SATO. Die Theorie zur Berechnung der drei Atomformfaktoren basiert auf freien Teilchen ohne Wechselwirkung und dementsprechend kugelsymmetrischer Elektronenverteilung.

Keines der Modelle ist vollständig richtig, da vor allem die (T-O)-Bindungen starke kovalente Anteile haben, die eine Deformation der Elektronenverteilung bewirken. Welche der drei Atomformfaktorgruppen die beste ist, kann nicht so einfach gesagt werden, da starke Schwankungen in der Berechnung der Strukturfaktoren auftreten. Zum Beispiel ergibt sich für den Struktur-

faktor des (002)-Reflexes (mit Gammabeugung absolut gemessen:

$F_{\text{obs}}(002) = 199.8(7)$) mit neutralen Atomformfaktoren

$F_{\text{c}}(002) = 193$, mit teilweise ionisierten Atomformfaktoren $F_{\text{c}}(002) = 204$.

Eine weitere Modellannahme ist die Beschreibung des Kations M unter Verwendung der 3. und 4. Ordnung des Temperaturfaktors. Dadurch ergeben sich kleinere Änderungen im Besetzungsparameter und bei den mittleren Bindungsabständen, die allerdings im Rahmen der Fehler bleiben.

Tabelle 15 Mittlere Bindungsabstände und daraus berechnete Besetzungsparameter t_1 (nach Ribbe, s. Kap. 2.2.1) der Messungen SATO (750°C/1900 h, Röntgen) und ORMA (Orthoklas von Madagaskar, Röntgen) bei Verfeinerung mit verschiedenen Atomformfaktoren (neutral, ionisiert, teilweise ionisiert; s. Kap. 3.4, S. 37).

	Atomformfaktoren		
	neutral	ionisiert	teilweise ionisiert
<u>SATO</u>			
$\langle T_1-O \rangle$	1.6487(6)	1.6470(6)	1.6473(6)
$\langle T_1^2-O \rangle$	1.6367(6)	1.6341(6)	1.6369(6)
$\langle T_1^2-O \rangle - \langle T_2-O \rangle$	0.0120(9)	0.0129(9)	0.0104(9)
Vol(Tet ₁)-Vol(Tet ₂)	0.0470(23)	0.0506(23)	0.0407(23)
t_1	0.298(4)	0.302(4)	0.292(4)
<u>ORMA</u>			
$\langle T_1-O \rangle$	1.6643(3)	1.6641(3)	1.6646(3)
$\langle T_1^2-O \rangle$	1.6208(3)	1.6207(3)	1.6213(3)
$\langle T_1^2-O \rangle - \langle T_2-O \rangle$	0.0435(4)	0.0434(4)	0.0433(4)
Vol(Tet ₁)-Vol(Tet ₂)	0.1788(14)	0.1780(13)	0.1780(15)
t_1	0.424(2)	0.424(2)	0.423(2)

Für die Bestimmung der Si/Al-Ordnung kann man zusammenfassend sagen, daß die Extinktion soweit wie möglich vermieden werden sollte. Besonders bei Röntgenbeugung sollten zur Stabilisierung des Modells viele Reflexe bei hohem Beugungswinkel gemessen werden, damit der Einfluß der unterschiedlichen Atomformfaktoren klein gehalten wird und eine sinnvolle Verfeinerung der höheren Ordnung des Temperaturfaktors des Kations durchgeführt werden kann (s. Kap. 4.2).

Die Differenz der mittleren Bindungsabstände bleibt von allen Korrekturen und Annahmen relativ unberührt und somit ein genaues Maß für die Si/Al-Ordnung. Die Verfeinerung des Besetzungsparameters t_1 wurde unter der Bedingung durchgeführt, daß das Verhältnis von Si:Al = 3:1 beträgt und die Gesamtbesetzung jeder Lage 1 ist. Damit wird der Einfluß der anderen Parameter stark reduziert. Die Schwankungen im Besetzungsparameter unter einem Prozent bei den verschiedenen Korrekturen, mit Ausnahme des Falles ohne Extinktion, lassen auf eine große Zuverlässigkeit der Methode schließen. Die Genauigkeit in der Bestimmung des Besetzungsparameters t_1 ist erforderlich, weil der gesamte Unterschied in t_1 zwischen ungetempertem und bei 1050°C getempertem Sanidin von Volkesfeld nur etwa 0,04 beträgt. Die Extinktion sollte so klein wie möglich gehalten (Abschrecken) und sorgfältig korrigiert werden. Eine von der Stärke der Extinktionskorrektur abhängige Behandlung der Fehler jedes Reflexes ist dringend nötig, um systematische Abweichungen zu vermeiden.

Um einen möglichst kleinen Fehler bei der Verfeinerung des Besetzungsparameters zu erhalten, sollten bei Neutronenbeugungsuntersuchungen Reflexe bis zu $(\sin \theta)/\lambda \approx 0,8 \text{ \AA}^{-1}$ gemessen werden. Bei Röntgenbeugungsanalysen reichen Messungen bis etwa $(\sin \theta)/\lambda \approx 1,0 \text{ \AA}^{-1}$ aus, wenn die Reflexe bei höheren Beugungswinkeln noch genau genug gemessen werden können.

4.2 Struktur und Si/Al-Verteilung in Abhängigkeit von der Temperatur

4.2.1 Struktur des Sanidins von Volkesfeld und des Orthoklas von Madagaskar

Die Bindungsabstände von Si-O und Al-O unterscheiden sich um etwa 0,13 Å. Dadurch muß es starke Verzerrungen in der Gerüststruktur geben. Es war zu untersuchen, ob diese Verzerrungen zu

separaten Positionen der Atome (Splitmodell) führen oder ob eine kontinuierliche Verteilung um die Schwerpunktslage vorliegt.

Differenzfouriersynthesen ergaben nur unwesentliche Maxima in der Nähe von Sauerstoff- und Tetraederpositionen ($< 1 \text{ e}/\text{Å}^3$). Das spricht für eine kontinuierlich statische Verlagerung der Atome aus der jeweiligen Schwerpunktslage, die durch Mittelung über $10^{15} - 10^{19}$ Elementarzellen erhalten wird. Wenn diese statischen Auslenkungen nur in bestimmten Richtungen auftreten, muß dies durch Temperaturfaktoren höherer Ordnung beschreibbar sein. Temperaturfaktoren höherer Ordnung berücksichtigen im zeitlichen Mittel Schwingungen (dynamische Auslenkung), die in einem nicht harmonischen Potential ($V \sim x^n$, $n = 3, 4 \dots$) erfolgen. Statische Auslenkungen täuschen ein geändertes Potential vor. Deshalb können Beiträge von Temperaturfaktoren höherer Ordnung nicht nur dynamische, sondern auch statische Ursachen haben.

Das Maximum A des Einflusses von Temperaturfaktoren n-ter Ordnung liegt bei dem $(\sin \theta)/\lambda$ -Wert

$$A = 7.45 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{1}{r} \sqrt{n} [\text{Å}^{-1}] \quad (\text{Kuhs, 1983}),$$

wobei r die mittlere quadratische Auslenkung des Atoms in Å aus der Schwerpunktslage ist. Je größer die Temperaturschwingungen sind, desto niedriger ist der Wert von $(\sin \theta)/\lambda$, bei dem sich die Anharmonizität bemerkbar macht. Für den Kationenplatz mit einem r von etwa $0,25 \text{ Å}$ und für die Sauerstofflagen mit einem r von $0,13 \text{ Å}$ liegen die Werte A für die 4. Ordnung bei $0,6 \text{ Å}^{-1}$ und $1,15 \text{ Å}^{-1}$. Diese Werte liegen noch innerhalb des gemessenen Winkelbereichs für die Messungen SAGT ($1050^\circ\text{C}/500 \text{ h}$, Neutronen) und ORMA (Orthoklas von Madagaskar). Für die Tetraederpositionen mit einem $r \approx 0,095 \text{ Å}$ und einem daraus resultierenden A $1,6$ ergibt sich keine sinnvolle Verfeinerung der Temperaturfaktoren 4. Ordnung.

Während bei der Röntgenmessung ORMA viele Temperaturparameter der Sauerstofflagen bis zur 4. Ordnung größer als der dreifachen Fehler sind, ist bei der Neutronenmessung SAGT nur ein kleiner Teil der Temperaturparameter der Sauerstofflagen 3. und 4. Ordnung größer als der dreifache Fehler. Das ist deshalb erstaunlich, weil bei SAGT die Fehler der Lageparameter und der harmonischen Temperaturfaktoren kleiner sind als bei der Röntgenmessung. Eine Erklärung könnte die Tatsache sein, daß bei der Röntgenmessung durch die Temperaturparameter 3. und 4. Ordnung die Abweichungen von der Kugelsymmetrie in der Ladungsverteilung ausgeglichen werden. Dieser Umstand entfällt bei der Neutronenbeugung, da nur an den Kernen gestreut wird. Dementsprechend erfaßt die Neutronenbeugung nur eine statische oder dynamische Auslenkung des gesamten Atoms.

Bei der Kationenposition lassen sich sowohl bei den Neutronen- als auch bei den Röntgenmessungen die Temperaturfaktoren höherer Ordnung (insbesondere die Werte in Richtung der b - und c -Achse) signifikant verfeinern. Ribbe et al. (1969) haben an einem Tiefalbit die Natriumlage durch eine Splitposition in der b , c -Ebene beschrieben. Die hohen Temperaturparameter 3. und 4. Ordnung der vorliegenden Verfeinerungen in dieser Ebene deuten darauf hin, daß hier ein Teil des Natriums beschrieben wird, das in den Gerüstlücken mehr Bewegungsfreiheit als das Kalium besitzt. Für diesen Sachverhalt spricht die Tatsache, daß beim Orthoklas mit seinem geringen Natriumanteil die Temperaturparameter 3. und 4. Ordnung weniger stark ausgeprägt sind (s. Anhang).

Bei dem Vergleich der Strukturparameter fällt weiterhin auf, daß die Temperaturfaktoren der Sauerstofflagen bei den Röntgen- und Neutronenbeugungsanalysen etwa gleich sind. Dagegen sind die Temperaturfaktoren der Tetraederlagen bei den Röntgenuntersuchungen etwas höher als bei den Neutronenuntersuchungen. Der Grund liegt wahrscheinlich in den um die Tetraeder verteilten Bindungselektronen, die einen etwas größeren Temperaturfaktor vortäuschen.

Die Temperaturfaktoren des Kations sind bei den Neutronenanalysen deutlich größer, weil Kalium und Natrium gleiche Streulängen besitzen. Hingegen ist der Einfluß des Natriums bei der Röntgenbeugung kleiner als der des Kaliums, das mehr Elektronen hat und einen größeren Ionenradius besitzt. Dadurch trägt das Natrium weniger zu den Temperaturfaktoren des Kationenplatzes bei (Brown et al., 1974).

Bei einem Vergleich der Daten mit der Neutronenstrukturanalyse von Brown et al. (1974) an einem Sanidin vom Laacher See, der dem in dieser Arbeit untersuchten Material entspricht, ergeben sich nur geringfügige Unterschiede, die hauptsächlich den Kationenplatz betreffen. Auch der dort verfeinerte Besetzungsparameter $t_1 = 0,32(2)$ stimmt mit den Ergebnissen am ungetemperten Sanidin (SVG1: $t_1 = 0,329(8)$, SANU: $t_1 = 0,323(8)$) überein. Die kleineren Fehler von SVG1 und SANU sind auf die größere Anzahl von Reflexen (2540 und 2035 gegenüber 880) und die anisotrope Extinktionskorrektur zurückzuführen.

Entsprechend diesen Betrachtungen erscheint eine Beschreibung der Struktur von Sanidinen unter Verwendung von harmonischen Temperaturfaktoren für die Sauerstoff- und Tetraederlagen und von anharmonischen Temperaturfaktoren bis hin zur 4. Ordnung für die Kationenlage gerechtfertigt.

4.2.2 Si/Al-Verteilung in Abhängigkeit von der Temperatur

Wichtigstes Ziel der Arbeit war die exakte Bestimmung der Si/Al-Ordnung in dem Sanidin von Volkesfeld in Abhängigkeit von der Temperatur, um die Korrelation zum optischen Achsenwinkel $2V_x$ zu prüfen. In Abb. 23 sind die Besetzungsparameter der Neutronenbeugungsanalysen und die mit der Formel von Ribbe (s. Kap. 2.2.1) aus den mittleren Bindungsabständen berechneten Werte für die Si/Al-Ordnung als Funktion des optischen Achsenwinkels aufgetragen.

Die aus vergleichbaren Röntgen- und Neutronenbeugungs- experimenten ermittelten Differenzen der mittleren $\langle T-O \rangle$ -Bindungsabstände - und damit nach Ribbe die Si/Al-Verteilung - stimmen sehr gut überein. Die zwei Kreise bei $2V_x = 33,6^\circ$ und $33,8^\circ$ stammen von zwei Proben, die auf ganz unterschiedliche Weise getempert worden waren: die eine ($2V_x = 33,8^\circ$) 1200 Stunden bei 850°C , die andere ($2V_x = 33,6^\circ$) eine Viertelstunde bei 1050°C . Bei beiden Messungen stimmen die Werte für die berechnete Si/Al-Ordnung im Rahmen der Fehler überein. Dies spricht besonders deutlich dafür, daß die schnelle Achsenwinkel-änderung auf eine Si/Al-Umverteilung zurückzuführen ist.

In Abb. 23 fällt auf, daß die verfeinerten Besetzungsparameter aus den Neutronenbeugungsanalysen systematisch größer sind als die mit der Formel von Ribbe (s . Kap. 2.2.1) aus den Differenzen der Bindungsabstände berechneten Werte. Dabei ergeben zwar die eingezeichneten Fehler keine deutliche Signifikanz für die Abweichungen der Einzelwerte, aber die Gesamtheit der 5 verfeinerten Besetzungsparameter liegt um etwa 0,02 zu größeren Werten hin verschoben. Die Ribbe-Formel geht von der Annahme aus, daß bei gleichen mittleren Bindungsabständen $\langle T_1-O \rangle = \langle T_2-O \rangle$ ein Gleichgewichtszustand entsprechend $t_1 = t_2 = 0,25$ vorliegt. Die direkt bestimmten Besetzungsparameter aus den Neutronenbeugungsanalysen weisen, zumindest für die bei Zimmertemperatur gemessenen Sanidinproben, auf eine Gleichgewichtsverteilung entsprechend $t_1 = 0,27$ bei $\langle T_1-O \rangle = \langle T_2-O \rangle$ hin.

Alle Werte der aus den Bindungsabständen berechneten Si/Al-Ordnung liegen auf einer Geraden, wenn der optische Achsenwinkel wie in Abb. 23 im $\tan^2 V_x$ -Maßstab aufgetragen ist. Das ist eine schöne Bestätigung für die Abhängigkeit des Achsenwinkels ($\tan^2 V_x$) von der Si/Al-Ordnung. Auch die Messung der bei 750°C , 1900 Stunden getemperten Probe ($2V_x = 26,3^\circ$) ergibt einen

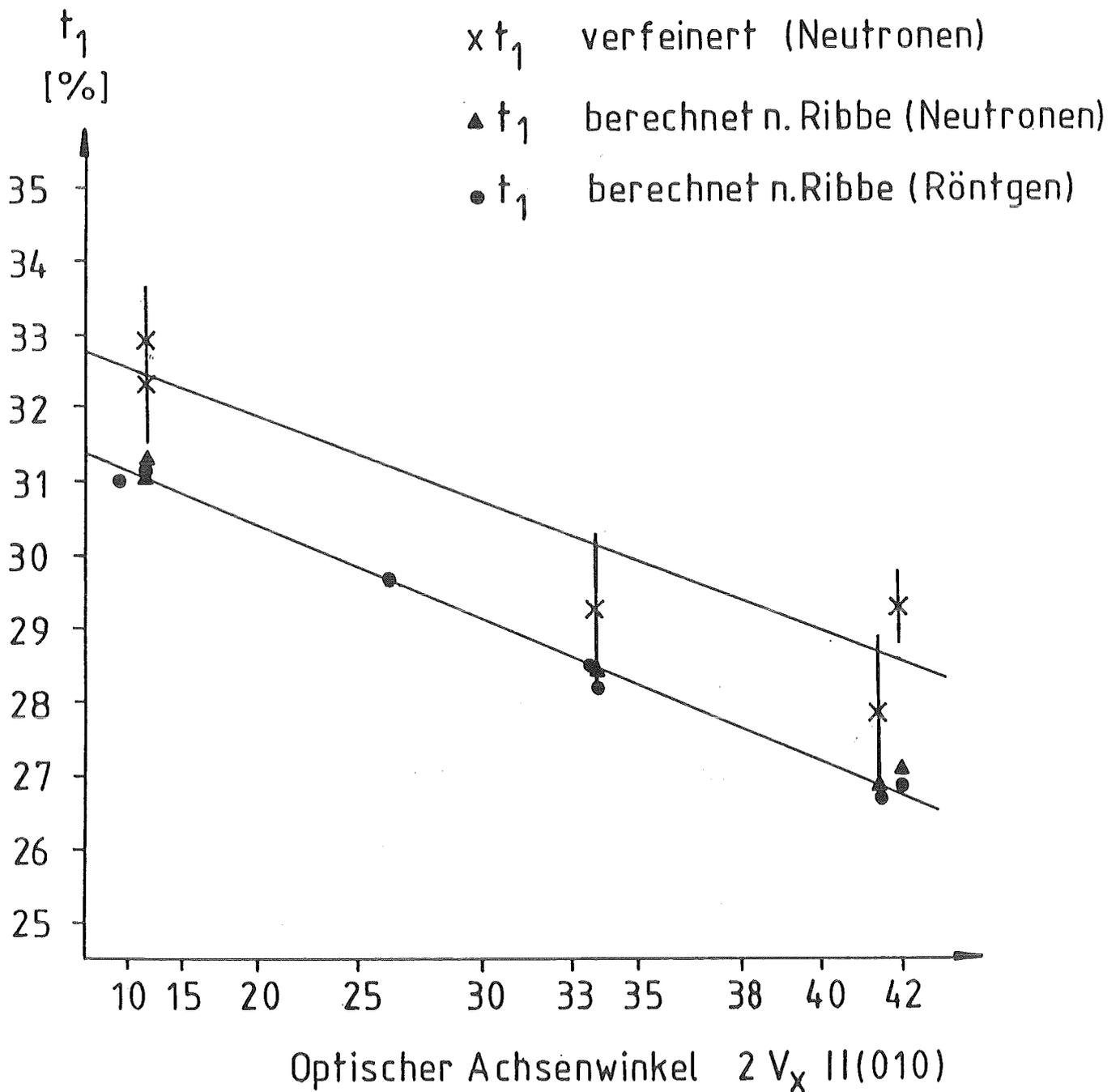


Abb. 23 Die Besetzungsparameter t_1 , aus Neutronenbeugungsanalysen verfeinert und aus den mittleren Bindungsabständen nach der Formel von Ribbe (s. Kap. 2.2.1) berechnet, in Abhängigkeit vom optischen Achsenwinkel ($\tan^2 V_x$ -linear).

Wert für die Si/Al-Ordnung von $t_1 = 0,298(4)$, der sehr gut auf der unteren Gerade (Abb. 23) liegt. Somit wird auch die Achsenwinkeländerung bei Temperaturen von 750°C durch die Si/Al-Umordnung bewirkt.

Aus den in dieser Arbeit verfeinerten Besetzungsparametern läßt sich unter Einbeziehung der Neutronenbeugungsanalysen von Brown et al. (1974) und Harlow und Brown (1980) eine modifizierte Formel zur Bestimmung der Si/Al-Ordnung für Alkalifeldspäte errechnen. Die Neutronenmessung von Prince et al. wurde wegen des Verdachts auf Verzwilligung (Smith, 1973, S. 68) nicht berücksichtigt.

Bei der Berechnung der Ausgleichsgeraden wurden die Einzelmessungen anhand des Fehlers des Besetzungsparameters gewichtet.

$$t_{1i} = 0,268(3) + \frac{\langle T_{1i-O} \rangle - \langle \langle T-O \rangle \rangle}{0,139(3)},$$
$$t_{2i} = 0,232(3) + \frac{\langle T_{2i-O} \rangle - \langle \langle T-O \rangle \rangle}{0,139(3)} \quad i = m, o$$

In Tabelle 16 sind einige triklinen und monoklinen Alkalifeldspäte mit den aus diesen Formeln berechneten Besetzungsparametern aufgeführt. Die Unterschiede gegenüber der Formel von Ribbe (s. Kap. 2.2.1) bestehen besonders bei den ungeordneten Feldspäten und den Besetzungsparametern auf der T_{1m} -Lage (trikline Feldspäte).

4.3 Vergleich zwischen den verschiedenen Möglichkeiten zur Bestimmung des Si/Al-Ordnungsgrades

Neben den mittleren Bindungsabständen ist das Tetraedervolumen ein mögliches Maß zur Berechnung der Si/Al-Ordnung aus Strukturbestimmungen. Der Vorteil der Methode liegt darin, daß die Koordinaten der Tetraederposition bei der Berechnung

Tabelle 16 Nach den modifizierten Formeln von Kap. 4.2.2 berechnete Al-Besetzungsparameter. Die in den Klammern angegebenen Zahlen beziehen sich auf die Numerierung von Ribbe (1983)

Feldspat (triklin) (monoklin)	Mittlere Bindungsabstände			Al-Besetzung		
	T_{1o}	T_{1m}	$1/2(T_{2o}+T_{2m})$	t_{1o}	t_{1m}	$(t_{2o}+t_{2m})$
	T_1		T_2	2 t_1		2 t_2
<u>Ribbe (1983, S. 60)</u>						
Tiefalbit (1-4)	1.7418	1.6088	1.6153	0.96	0.01	0.03
Hochalbit (5-7)	1.6495	1.6410	1.6415	0.31	0.25	0.44
<u>Ribbe (1983, S. 65)</u>						
<u>Tiefmikroklin (14)</u>						
Intermediärer Mikroklin (9)	1.738	1.613	1.6145	0.94	0.04	0.02
" (8)	1.731	1.617	1.6155	0.89	0.07	0.04
" (7)	1.716	1.629	1.615	0.79	0.16	0.05
" (6)	1.702	1.631	1.620	0.69	0.18	0.13
" (3,5-10)	1.695	1.642	1.6195	0.64	0.25	0.11
" (2)	1.6710	1.6535	1.6229	0.47	0.35	0.18
" (1)	1.665	1.655	1.6255	0.43	0.36	0.21
	1.659	1.656	1.6295	0.38	0.36	0.26
<u>Ribbe (1983, S. 65)</u>						
Tiefsanidin (9)	1.665		1.621	0.85		0.15
Tiefsanidin (7)	1.656		1.629	0.73		0.27
Tiefsanidin ORMA	1.6643		1.6208	0.849		0.151
<u>Hochsanidine:</u>						
<u>STOT, SAGA, SVG1</u>						
SANU	1.6503		1.6351	0.645		0.355
SATO	1.6487		1.6367	0.622		0.378
SAAT, SAND, SANG	1.6467		1.6383	0.596		0.404
<u>SANI, SVG3</u>						
SANN, SAGT	1.6448		1.6402	0.569		0.431
SV0 (Ott, 1982)	1.6507		1.6358	0.643		0.357
SV850 (Ott, 1982)	1.6471		1.6385	0.598		0.402
SV1050 (" ")	1.6454		1.6409	0.568		0.432
SV17 (Weitz, 1972)	1.653		1.635	0.67		0.33
SV17T " "	1.645		1.641	0.57		0.43

nicht benötigt werden und die Fehler im Verhältnis zu den Änderungen kleiner sind. Dieser Vorteil geht in der praktischen Auswertung verloren (Tabelle 15). Da die Berechnung der Si/Al-Ordnung aus den mittleren Bindungsabständen die übliche Methode darstellt, sollte man sie wegen eines lediglich theoretischen Vorteils der anderen Methode nicht aufgeben.

In Kap.4.2.2 (Abb.23) wurde eine lineare Abhängigkeit zwischen der Si/Al-Ordnung und dem $\tan^2 V_x$ (oder auch $\sin^2 V_x$) bestätigt. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, daß nur ein kleines Intervall aus dem bei Feldspäten möglichen Bereich des Achsenwinkels betrachtet wird. Die vorliegenden Untersuchungen haben aber den entscheidenden Vorteil, daß die chemische Zusammensetzung des Sanidins beim Tempern erhalten blieb. Deswegen ist ein Einfluß der chemischen Zusammensetzung auf die Änderung des optischen Achsenwinkels in den vorliegenden Untersuchungen auszuschließen. Aus der in Abb. 23, (S.76) gezeigten Abhängigkeit des optischen Achsenwinkels von der Si/Al-Ordnung dieses Sanidins von Volkesfeld kann eine Formel zur Bestimmung der Si/Al-Ordnung abgeleitet werden:

$$t_1 = 0,326(3) \pm 0,285(7) \cdot \tan^2 V_x$$

$$+ \hat{=} \text{OAE} \perp (010)$$

$$- \hat{=} \text{OAE} \parallel (010)$$

Schwankungen im K-Na-Anteil und der chemischen Zusammensetzung bedingen eine Änderung im optischen Achsenwinkel. Ein Beispiel dafür ist der Orthoklas von Madagaskar. Unter der Annahme gleicher chemischer Zusammensetzung wie der Sanidin von Volkesfeld müßte der Orthoklas entsprechend seinen $\langle T-O \rangle$ -Abständen einen Achsenwinkel von etwa $2V_x = 61^\circ$ (OAE \perp (010)) aufweisen. In Wirklichkeit hat er aber einen Achsenwinkel von $2V_x = 43^\circ$ (OAE \perp (010)).

Der Orthoklas von Madagaskar hat aufgrund seines Zellvolumens (s. Kap. 2.3) einen etwa 6% höheren Kaliumanteil. Außerdem ist ein Teil des Aluminiums durch Eisen ersetzt. Die Differenz von 18° in $2V_x$ bei 43° ($t_1 \hat{=} \tan^2 V_x$) ist sehr erheblich; sie ent-

spricht einem Unterschied in t_1 von 0,055.

Die relativ kleinen Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung rufen somit starke Änderungen im optischen Achsenwinkel hervor.

Damit ist der sonst so empfindliche optische Achsenwinkel $2V_x$ ein weniger geeignetes Maß zur absoluten Bestimmung der Si/Al-Ordnung, weil die Analysen von Feldspäten im allgemeinen einen Fehler von 1-2% in der Bestimmung des Orthoklasgehalts haben. Auch der Einfluß von anderen Atomen auf den Achsenwinkel ist dabei zu berücksichtigen (z.B. Eisen). Die polarisationsmikroskopische Untersuchung mit ihrer großen Empfindlichkeit läßt sich jedoch gut einsetzen, um Änderungen in der Si/Al-Ordnung (z.B. beim Tempern) zu beobachten.

Mit der großen Empfindlichkeit dieser Methode ergibt sich ein deutlicher Hinweis auf die extreme Homogenität der chemischen Zusammensetzung und der Si/Al-Ordnung des ungetemperten Sanidinkristalls SV21 (4,5 kg). Der gemessene $2V_x$ -Wert beträgt $11,8^\circ \pm 0,2^\circ$ in diesem natürlichen Mineral. Der angegebene Fehler resultiert aus 10 Einzelmessungen an verschiedenen Stellen der Platte, deren Mosaikverteilung in Abb. 13 (S. 51) dargestellt ist, und er entspricht der Meßgenauigkeit. Mit der vorher genannten Formel kann eine maximale Schwankung der Si/Al-Ordnung von 0,0001 in dem Kristall abgeschätzt werden.

Neben der direkten Verfeinerung des Besetzungsparameters t_1 aus Neutronenbeugungsanalysen wurde der Besetzungsparameter t_1 auch mit Röntgenhochwinkeldaten ($(\sin\theta)/\lambda > 0,65 \text{ \AA}^{-1}$) verfeinert. In Tabelle 7 (S. 41/42) sind die so verfeinerten Besetzungsparameter t_1 enthalten. Die Werte schwanken stärker als bei vergleichbaren Neutronenmessungen und sind etwas kleiner. Vor allem der Wert für den Orthoklas von Madagaskar, bei dem wegen der Größe des Kristalls die Reflexe bei hohem Beugungswinkel statistisch genau gemessen werden konnten, liegt deutlich unter den berechneten Werten aus den mittleren Bindungsabständen:

t_1 verfeinert aus Röntgenhochwinkeldaten	= 0,384 (11)
t_1 berechnet nach der Formel von Ribbe (s. Kap. 2.2.1)	= 0,424 (2)
t_1 berechnet nach der Formel von S. 79	= 0,424 (2)

Dies zeigt, daß die Verfeinerung des Besetzungsparameters aus Röntgenhochwinkeldaten nicht sinnvolle Ergebnisse ergibt. Das ist vor allem darauf zurückzuführen, daß in dem Beugungswinkelbereich ($(\sin\theta)/\lambda > 0,65 \text{ \AA}^{-1}$) die Temperaturfaktoren eine maßgebliche Rolle spielen, während der Besetzungsparameter hauptsächlich durch Reflexe mit kleineren Beugungswinkeln bestimmt wird.

4.4 Einfluß der Kristallperfektion auf die schnelle Achsenwinkeländerung

4.4.1 Charakterisierung der Kristallperfektion

Ein aus Beugungsexperimenten abgeleiteter Begriff der Kristallperfektion ist ein relatives Maß. Mit modernen Methoden gezüchtete Kristalle wie Siliziumkristalle in der Halbleitertechnik sind frei von Versetzungen. Natürliche Kristalle besitzen meistens eine erhebliche Anzahl von Baufehlern. Von Versetzungen nahezu frei ist ein von Bonse (1964) mit Doppelkristalltopographie untersuchter Quarz mit einer Halbwertsbreite von 0,25 Winkelsekunden und Schwankungen in den Netzebenenabständen von $\Delta d/d \approx 10^{-6}$. Bei dieser Untersuchungsmethode wird der Kristall in Reflexionsgeometrie gemessen. Dabei wird hauptsächlich die Oberfläche des Kristalls bis zu einer Tiefe von einigen Absorptionslängen untersucht.

Mit Gammabeugung ist zwar eine Auflösung von 0,25 Winkelsekunden aus Intensitätsgründen nur sehr schwer zu erreichen, aber der Vorteil der Methode liegt darin, daß die Kristalle in Durchstrahlungsgeometrie gemessen werden. Es treten keine Weglängenunterschiede auf, und dadurch wird die Mosaikstruktur des gesamten durchstrahlten Volumenelements gleichmäßig vermessen. Von Nienhaus et al. (1985) wurden einige natürliche und synthetische Quarze mit Gammabeugung untersucht, die Halbwertsbreiten zwischen

5 und 100 Winkelsekunden hatten. Mosaikverteilungen von Feldspäten sind bisher nicht bekannt.

Versetzungen beeinflussen die Kristallperfektion. Sie sind mit Kleinwinkelkorngrenzen verantwortlich für den Mosaikbau. Durch Ätzen der Oberfläche können diese Baufehler sichtbar gemacht werden, weil an den Austrittspunkten der Versetzungen Ätzgruben entstehen. Kleinwinkelkorngrenzen sind in den untersuchten Sanidinen von Volkesfeld sehr selten (Bertelmann und Fehlmann, 1984). Die mittlere Versetzungsdichte beträgt $600 \text{ Versetzungen/cm}^2$. Daraus resultiert ein mittlerer Versetzungsabstand von $0,4 \text{ mm}$. Eine Korngrenze, die von einer Reihe Versetzungen mit dem Abstand von $0,4 \text{ mm}$ gebildet wird, verursacht eine Verkipfung der Mosaikblöcke von etwa $0,5$ Winkelsekunden.

Die ungetemperte, rißfreie, $8,1 \text{ mm}$ dicke Probe hatte Mosaikhalbwertsbreiten von $6-12$ Winkelsekunden (Abb. 14, S. 55), eine $2,3 \text{ mm}$ dicke Probe mit einer Ätzgrubendichte von nur $150/\text{cm}^2$ hatte eine Halbwertsbreite von $2,5$ Winkelsekunden (Abb. 16, S. 57). Bei dem großen mittleren Versetzungsabstand können die Versetzungen nicht die alleinige Ursache dieser Mosaikbreiten sein. Als weitere Ursache für Verbreiterungen in der Mosaikverteilung kommen lokale Spannungen und makroskopische Netzebenenkrümmungen in Frage. Wollte man die gemessenen Mosaikverteilungen dieser zwei ungetemperten, rißfreien Proben mit nur einer makroskopischen Netzebenenkrümmung erklären, so wäre der Krümmungsradius, aus Halbwertsbreite und Probendicke errechnet, für beide ca. 180 m .

Aus der Steigung der wellenlängenabhängig gemessenen Struktur Faktoren (Abb. 21, S. 62) ergibt sich nach der Formel von S. 49 für die $8,1 \text{ mm}$ dicke Probe von Abb. 14 eine Mosaikbreite von $9,5 \pm 0,5$ Winkelsekunden. Sie stimmt sehr gut mit der gemessenen Halbwertsbreite von $9,0 \pm 0,5$ Winkelsekunden überein. Damit läßt sich die vorhandene Extinktion alleine durch Sekundärestinktion erklären, die von der Mosaikverteilung hervorgerufen wird.

Die Strukturaktoren der bei 650°C getemperten, 8-9 mm dicken Kristalle haben mit zunehmender Tempordauer eine deutlich zunehmende Extinktion gegenüber der ungetemperten Probe. Daraus folgt eine im Sinne der Beugungstheorie verbesserte Kristallperfektion. Um zu testen, ob verstärkte Sekundärextinktion vorliegt, wurde die Mosaikverteilung der 1000 Stunden bei 650°C getemperten Probe gemessen (Abb. 22, S. 63). Die gefundenen 12 Winkelsekunden Halbwertsbreite liegen aber noch über dem Wert der ungetemperten Probe. Folglich muß die verstärkte Extinktion Primärextinktion sein, denn die aus der Steigung der Geraden zwischen dem gemessenen Strukturfaktor bei $\lambda = 0,039 \text{ \AA}$ und dem extinktionsfreien ($\lambda=0$)-Wert von $F(002)=199,8$ berechnete Halbwertsbreite beträgt $6,5 \pm 0,5$ Winkelsekunden (Abb. 24). Primärextinktion kann bei einer Wellenlänge von $0,039 \text{ \AA}$ aber nur dann auftreten, wenn es Bereiche im Kristall gibt, bei denen auf Distanzen, größer als die Extinktionslänge, die Netzebenenverkipplungen nicht stärker als die volle dynamische Halbwertsbreite des Reflexes sind (Schneider, 1981). Die volle dynamische Halbwertsbreite berechnet sich aus folgender Formel:

$$2 \cdot \Delta \omega_{\text{dyn}} = \frac{r_0 \cdot F \cdot \lambda^2}{\pi \cdot V \cdot \sin 2\theta_B}$$

Sie beträgt für den (0 0 2)-Reflex bei der verwendeten Wellenlänge von $0,039 \text{ \AA}$ $2 \cdot \Delta \omega_{\text{dyn}} = 0,14$ Winkelsekunden.

Das Auftreten von Primärextinktion bedeutet, daß die Mosaikblöcke oder in diesem Falle besser die ungestörten Bereiche in dem 1000 Stunden bei 650°C getemperten Kristall im Mittel etwas größer als die Extinktionslänge von $0,33 \text{ mm}$ sind.

Auch an dem abgeschreckten Kristall (Abb. 19, S. 60) wurde der Strukturfaktor wellenlängenabhängig gemessen. Der aus der Steigung der Geraden (Abb. 21, S. 62) errechnete Wert für die Mosaikbreite von $7,5 \pm 1,0$ Winkelsekunden ist ebenfalls kleiner als die gemessene Mosaikbreite von $10,5 \pm 0,5$ Winkelsekunden. Die gegenüber reiner Sekundärextinktion verstärkte Extinktion kann wieder als Primärextinktion interpretiert werden.

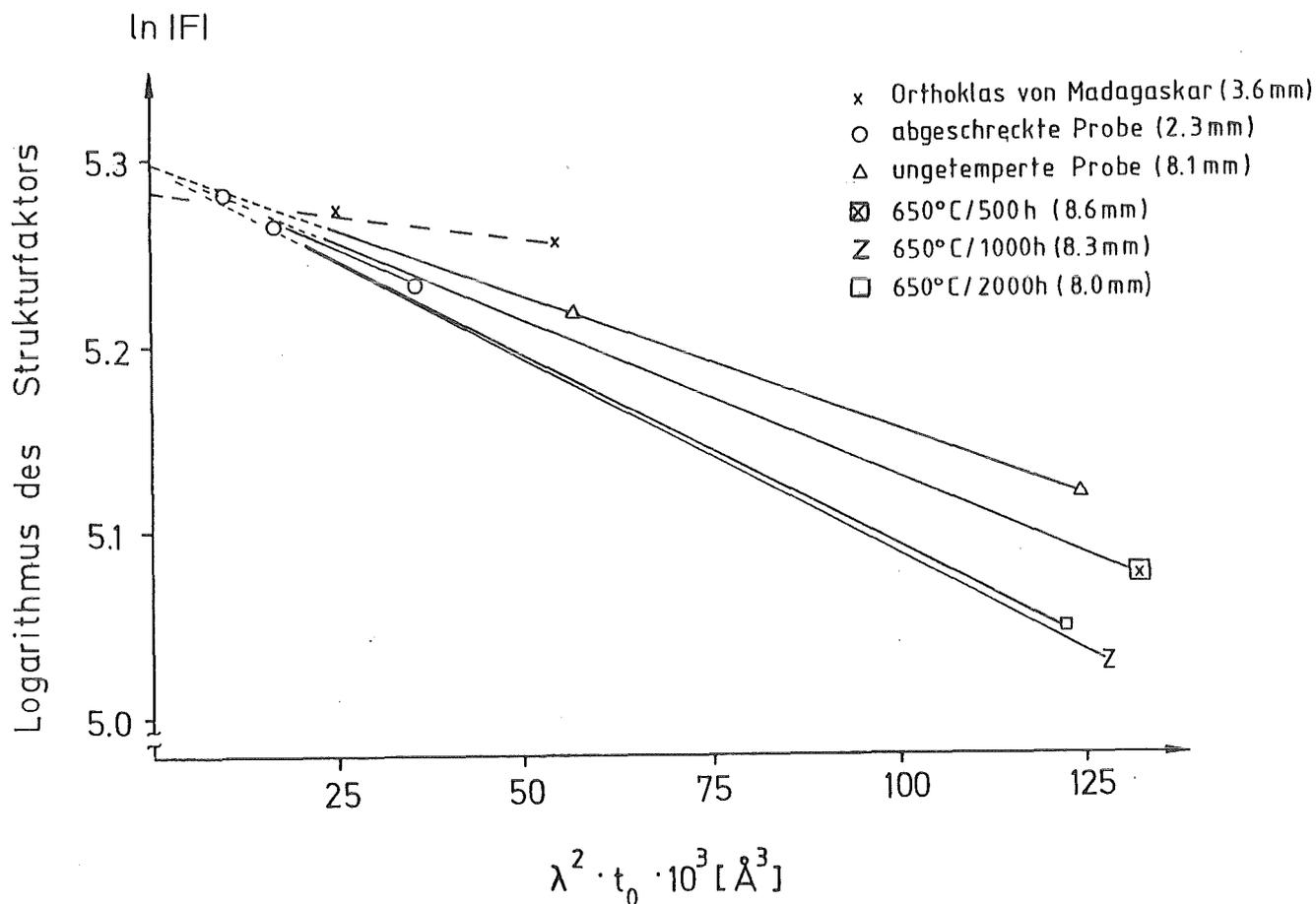


Abb. 24 Auftragung der gemessenen Strukturaktoren (ln-Skala) als Funktion von $\lambda^2 t_0$. Diese Art der Auftragung hat den Vorteil, daß die Steigung der Geraden zwischen dem gemessenen Wert und dem extinktionsfreien Strukturaktorf bei $\lambda^2 t_0 = 0$ für jede Dicke proportional zur Mosaikverteilung ist, wenn keine Sekundärestinktion vorliegt.

Vermutlich findet beim Tempern bei 650°C und zum Teil auch beim Abschrecken eine innere Entspannung statt, so daß die Netzebenen über große Bereiche hinweg parallel angeordnet sind. Demgegenüber stimmen die gemessene und die berechnete Mosaikbreite der bei 1050°C unterschiedlich lang getemperten Proben überein (Tabelle 17). In diesen Proben ist die typische Bildung von Rissen und Ausscheidungen zu beobachten, die beim Tempern ab 900°C

mit bloßem Auge deutlich zu erkennen sind. Übereinstimmung von gemessener (Abb. 20, S. 61) und berechneter Halbwertsbreite ergab sich auch beim Orthoklas von Madagaskar (Tabelle 17).

Es hat den Anschein, daß bei dem unbehandelten Orthoklas von Madagaskar und den bei 1050°C getemperten Proben Mosaik-kristalle mit kleinen (t_{ext}) Blöcken vorliegen, die mit Halbwertsbreiten zwischen 10 und 70 Winkelsekunden gegeneinander verkippt sind.

Beim ungetemperten Sanidin liegen wahrscheinlich innere Verspannungen bei einem ansonsten weitgehend perfekten Kristallbau vor. Durch das Tempern bei 650°C oder durch das Abschrecken - beim Abschrecken auch Ribbildung möglich - werden diese inneren Spannungen abgebaut, und es entstehen Mosaikblöcke oder Korrelationsbereiche in der Größenordnung der Extinktionslänge (0,33 mm) oder des mittleren Versetzungsabstands ($\sim 0,4$ mm).

Tabelle 17 Aus den Strukturfaktoren berechnete (Abb. 24) und direkt gemessene Halbwertsbreiten der Mosaikverteilung von verschiedenen Proben. Bis auf die abgeschreckte und die bei 650°C getemperte Probe stimmen die Werte gut überein .

Probe	Dicke [mm]	Halbwertsbreite [Winkelsekunden]	
		gemessen	berechnet
ungetempert (S.55)	8,1	9,0 (5)	9,5 (5)
abgeschreckt (S.60)	2,3	10,5 (5)	7,5 (5)
650°C/1000 h (S.63)	8,3	12 (1)	6,5 (5)
1050°C/0,5 h	8,2	<20	12 (1)
1050°C/4 h } (S.53)	8,9	28 (3)	26 (3)
1050°C/20 h	9,0	<20	17 (2)
Orthoklas von Madagaskar (S.61)	3,6	30 (5)	27 (5)

4.4.2 Kristallperfektion und Achsenwinkeländerung

Zur Klärung der Frage, ob es einen Zusammenhang zwischen der Mosaikverteilung und der schnellen Achsenwinkeländerung gibt, wurden einige Versuche durchgeführt, bei denen vor, während oder nach dem Tempern die Mosaikverteilung gemessen wurde. Es handelte sich dabei um unterschiedlich dicke, verschieden vorbehandelte Schlitze, die alle unterschiedlich lange bei 850°C getempert wurden. Die Achsenwinkel und die Temperzeit sowie die gemessenen Mosaikhalbwertsbreiten sind Tabelle 18 zu entnehmen.

Die dabei verwendeten Bezeichnungen homogen und inhomogen bei dem Achsenwinkel beziehen sich auf das konoskopische Bild. Ist es verzerrt, so wird damit angezeigt, daß die Schlitze in Richtung der Normalen (vertikal) inhomogen sind. Schwankt der Achsenwinkel außerhalb des Fehlers an den verschiedenen Meßpunkten auf dem Schliff, so sind dies laterale Inhomogenitäten.

Die Proben für die Versuche von Abb. 17a-d (S. 58) und Tabelle 18 stammen alle aus einem Block. Dabei ergaben sich in der Mosaikverteilung starke Unterschiede, während die Achsenwinkel der beiden 3 mm und der beiden 1 mm dicken Proben jeweils etwa gleich sind. Dies zeigt sich deutlich nach Abschleifen aller vier Proben von beiden Seiten auf die Vergleichsdicke von 0,7 mm. Beide 3 mm dicken Proben haben einen etwa $0,8^{\circ}$ höheren Achsenwinkel als die 1 mm dicken. Aus diesen Versuchen ist deutlich zu erkennen, daß die Halbwertsbreite der Mosaikverteilung kein Maß für die schnelle Achsenwinkeländerung ist.

Eine Aussage über den Zusammenhang zwischen Kristallperfektion und Achsenwinkel kann aus der Form der Mosaikverteilung gewonnen werden. Ein Beispiel ist ein von Bernotat zur Verfügung gestellter Schliff (0,9 mm dick), dessen Mosaikverteilung in zwei Volumenelementen in Abb. 25 zu sehen ist. Die Mosaikverteilung besteht aus einem schmalen Peak (~ 10 Winkelsekunden Halbwertsbreite) auf einer breiten Basis, die mehr als 50% der Fläche ausmacht. Der Achsenwinkel dieser Probe ist stark inhomogen (lateral). Nach Abschleifen der Oberfläche beider Seiten erhöhte sich der Achsenwinkel nach der Dickenkorrektur von $29,5^{\circ}$ auf 32° .

Tabelle 18 Optischer Achsenwinkel $2V_x$ und Mosaikhalbwertsbreiten (s. Abb. 17a-d, S. 58) von 4 Proben aus einem optisch klaren Bereich von SV21 in Abhängigkeit von der Temperatur bei 850°C. Nach einer Temperzeit von 350 Stunden wurden alle beidseitig auf 0,7 mm abgeschliffen und nochmals der optische Achsenwinkel gemessen.

Proben- bezeichnung	Dicke [mm]	Mosaikhalbwertsbreite [Winkelsekunden] (Mittelwert)	Achsenwinkel $2V_x$ [°]	
a)				
ungetempert	1.0	-	11.8	homogen
850°C/2 h	1.0	9 (Abb. 17a)	20.3	homogen
850°C/8 h	1.0	10	26.2	leicht inhomogen
850°C/350 h	1.0	-	32.6	leicht inhomogen
850°C/350 h	0.7	-	33.3	homogen
b)				
ungetempert	3.0	-	11.4	homogen
850°C/2 h	3.0	10 (Abb. 17b)	18.6	homogen
850°C/8 h	3.0	10	23.1	homogen
850°C/350 h	3.0	-	29.4	homogen
850°C/350 h	0.7	-	34.1	homogen
c)				
ungetempert	1.0	-	11.8	homogen
850°C/8 h	1.0	36 (Abb. 17c)	25.0	inhomogen
850°C/350 h	1.0	29	31.8	inhomogen (lateral + vert.)
850°C/350 h	0.7	-	33.2	leicht inhomogen
d)				
ungetempert	3.0	-	11.4	homogen
850°C/8 h	3.0	33 (Abb. 17d)	22.6	homogen
850°C/350 h	3.0	31	29.0	homogen
850°C/350 h	0.7	-	34.1	homogen

Die Mosaikverteilung konnte wegen der reduzierten Probengröße dann nicht mehr gemessen werden.

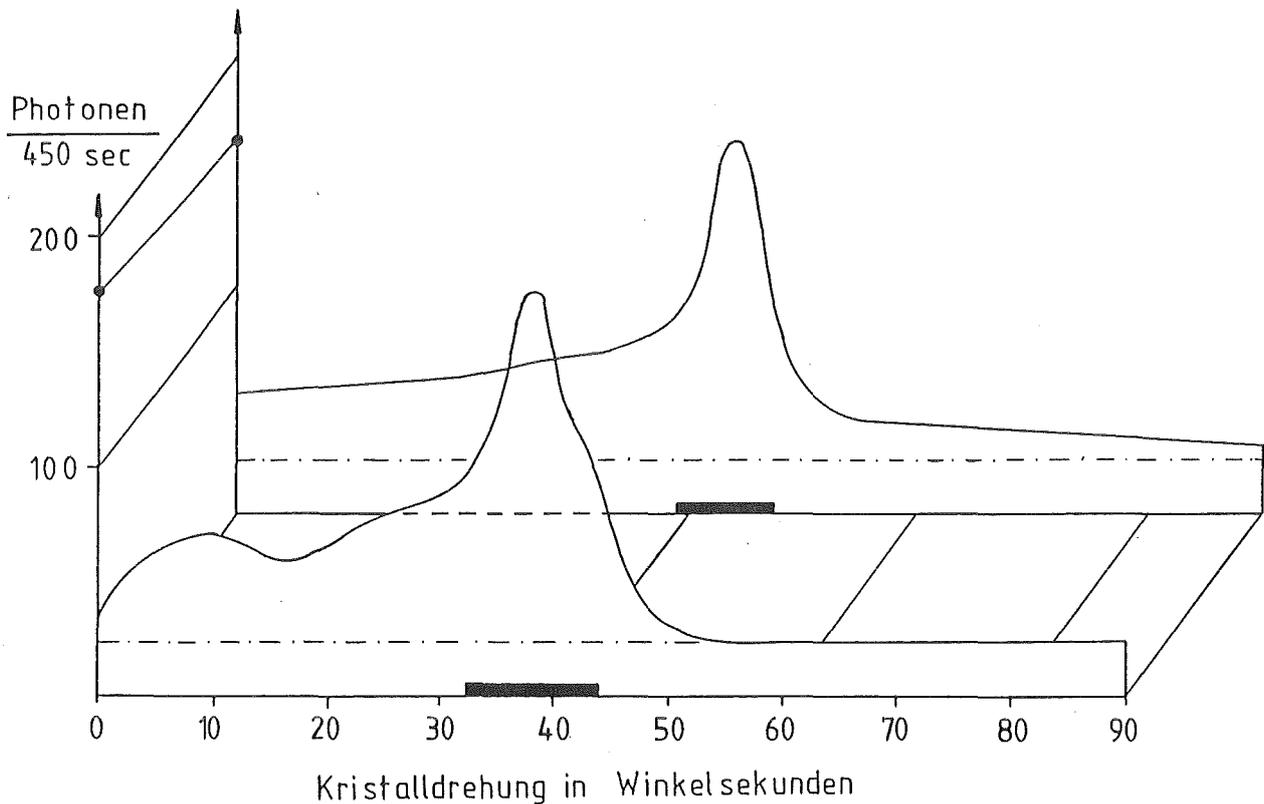


Abb. 25 Inhomogene Mosaikverteilungen einer 0,9 mm dicken Probe (850°C) mit breiter Basis und einem schmalen Peak. Die gestrichelte Linie deutet den Untergrund an. (Geräteauflösung: 1,5 Winkelsekunden).

Ein weiteres Beispiel ergab sich bei der Messung der Mosaikverteilung eines 5 mm dicken Schliffes einer 1200 Stunden bei 850°C getemperten Probe (Abb. 26). Bis auf ein 1,5 mm breites Volumenelement am Rand des Kristalls zeigten alle Bereiche Mosaikverteilungen, die dem Ausgangsmaterial (vergleichbar Abb. 14, S. 55) entsprechen. Der Achsenwinkel in diesen Volumenelementen ist sehr konstant und in jeder Richtung homogen $33,8^{\circ} \pm 0,2^{\circ}$. In dem bei $\Delta x = 0$ aufgenommenen Volumenelement wurden Achsenwinkel zwischen

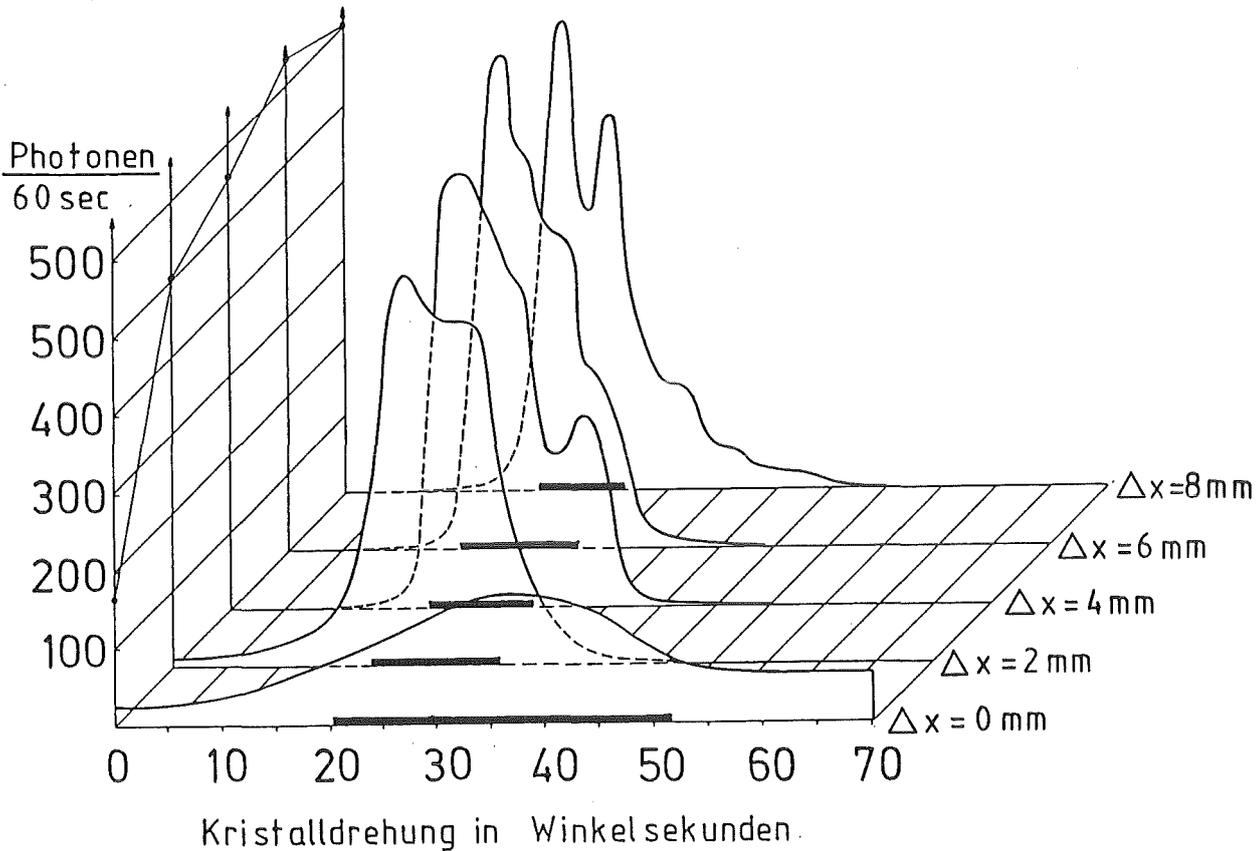


Abb. 26 Mosaikverteilung eines 1200 Stunden bei 850°C getemperten Sanidins. Sie entspricht etwa der Verteilung der ungetemperten Probe von Abb. 14 (S. 55). (Geräteauflösung: 1,5 Winkelsekunden).

30,8° und 33,4° gemessen, am äußersten Rand sogar nur 19,8°.

Zur Untersuchung, ob mit Zerstörung der Kristallperfektion auch die schnelle Achsenwinkeländerung abnimmt, wurden zwei Proben (s. S. 54 ff.) kurz auf 650°C erhitzt und abgeschreckt. Bei der 3 mm dicken Probe entstanden dabei eine Vielzahl von Rissen. Die Mosaikverteilung war sehr inhomogen (Abb. 18, S. 59). Nach 350-stündigem Tempern bei 850°C hatte sich die Mosaikverteilung nicht wesentlich verändert. Der Achsenwinkel wurde dann an verschiedenen Stellen am Rand und in der Mitte nach Präparieren einiger 0,7 mm dicken Schlitze gemessen. Der Achsenwinkel war vertikal stark inhomogen und schwankte lateral zwischen 29,6° und 33,5°.

Aus diesen drei Versuchen läßt sich der Schluß ziehen, daß mit inhomogener Mosaikverteilung auch inhomogene Achsenwinkel vorhanden sind.

Eine Möglichkeit, die Geschwindigkeit der Achsenwinkeländerung zu reduzieren, besteht darin, die Schlifflinge bei 650°C vorzutempeln (Bertelmann, 1982). Dabei verändert sich der Achsenwinkel selbst bei langem Tempeln nur unerheblich, während die Perfektion im Sinne der kinematischen Theorie zunimmt. Daher lag es nahe, zu untersuchen, wie sich diese Proben bei weiterem Tempeln verhalten würden. Für diesen Versuch wurden 4 Schlifflinge von 0,7 mm Dicke hergestellt: je einer aus dem Innem der etwa 8 mm dicken, 1000 (Abb. 22, S. 63) bzw. 2000 Stunden bei 650°C getempelten Proben, einer aus der Hälfte des 2,3 mm dicken Kristalls, bei dem die 2,5 Winkelsekunden Halbwertsbreite (Abb. 16, S. 57) gemessen worden waren und ein weiterer aus der anderen Hälfte desselben Kristalls, der zuvor nach kurzem Erhitzen auf 650°C abgeschreckt worden war und dabei keinerlei Risse erhalten hatte (Abb. 19, S. 60). Auch die letztgenannte Probe hatte Mosaikblockgrößen von etwa 0,33 mm erkennen lassen (Tabelle 17, S. 85). Die Temperkurven dieser 4 Proben bei 850°C sind in Abb. 27 dargestellt. Im Vergleich dient der von Bertelmann (1982) durchgeführte Versuch an drei 0,7 mm dicken, bei 650°C vorgetempelten Proben (Abb. 28). Bei dem in dieser Arbeit durchgeführten Versuch zeigt nur die 2000 Stunden bei 650°C getempelte Probe eine kleine Reduzierung in der Achsenwinkeländerung, während die 1000 Stunden bei 650°C getempelte und die abgeschreckte Probe sich gleich verhalten wie der unbehandelte Schliff. Bei den von Bertelmann 200-800 Stunden bei 650°C vorgetempelten 0,7 mm dicken Schlifflingen findet man dagegen eine starke Abnahme der späteren Achsenwinkeländerung mit zunehmender Zeit des Vortempelns. Der wesentliche Unterschied liegt in der Dicke der Proben beim Vortempeln. Die etwa 8 mm dicken und perfekten Proben haben sich die Fähigkeit zur schnellen Achsenwinkeländerung bis 2000 Stunden bei 650°C bewahrt, während die 0,7 mm dicken Proben schon ab 200 Stunden Vortempeln bei 650°C eine deutlichere Abnahme der Geschwindigkeit der Achsenwinkeländerung bei 850°C zeigen.

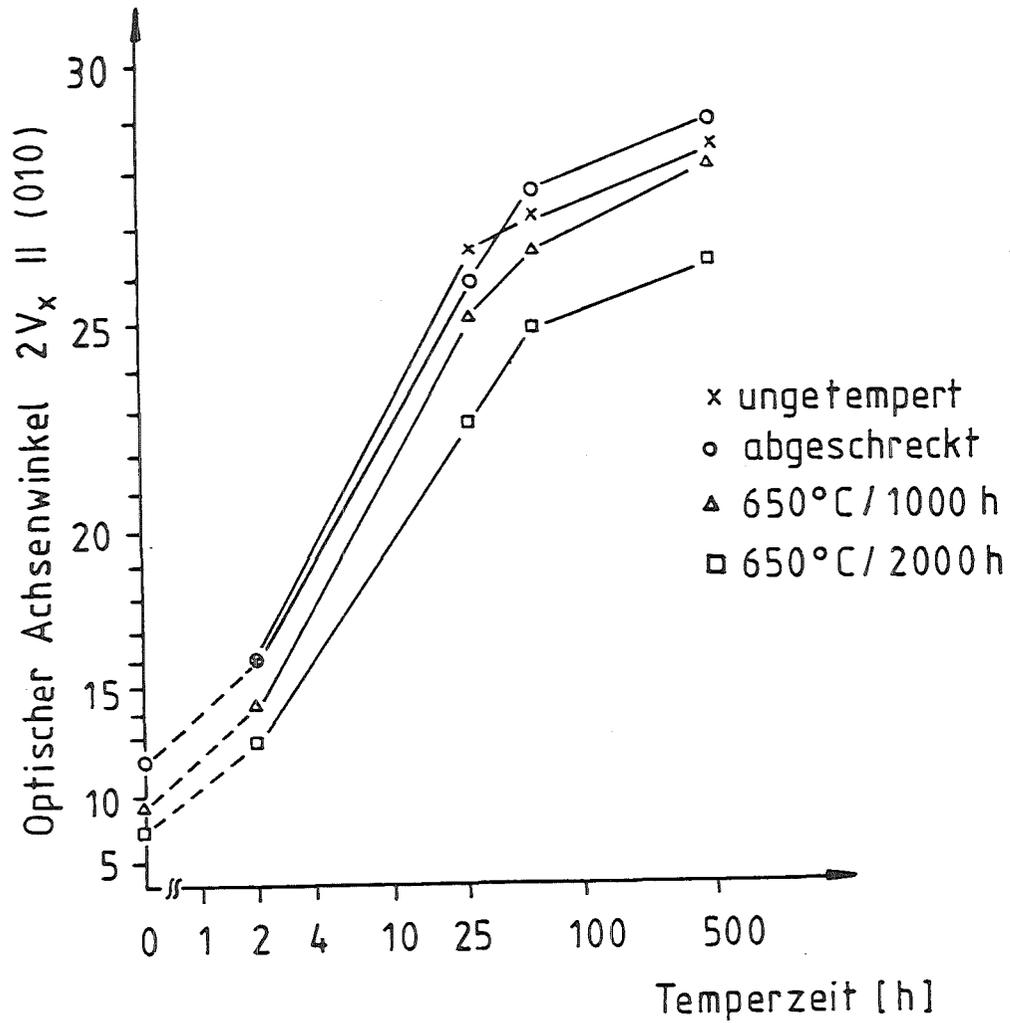


Abb. 27

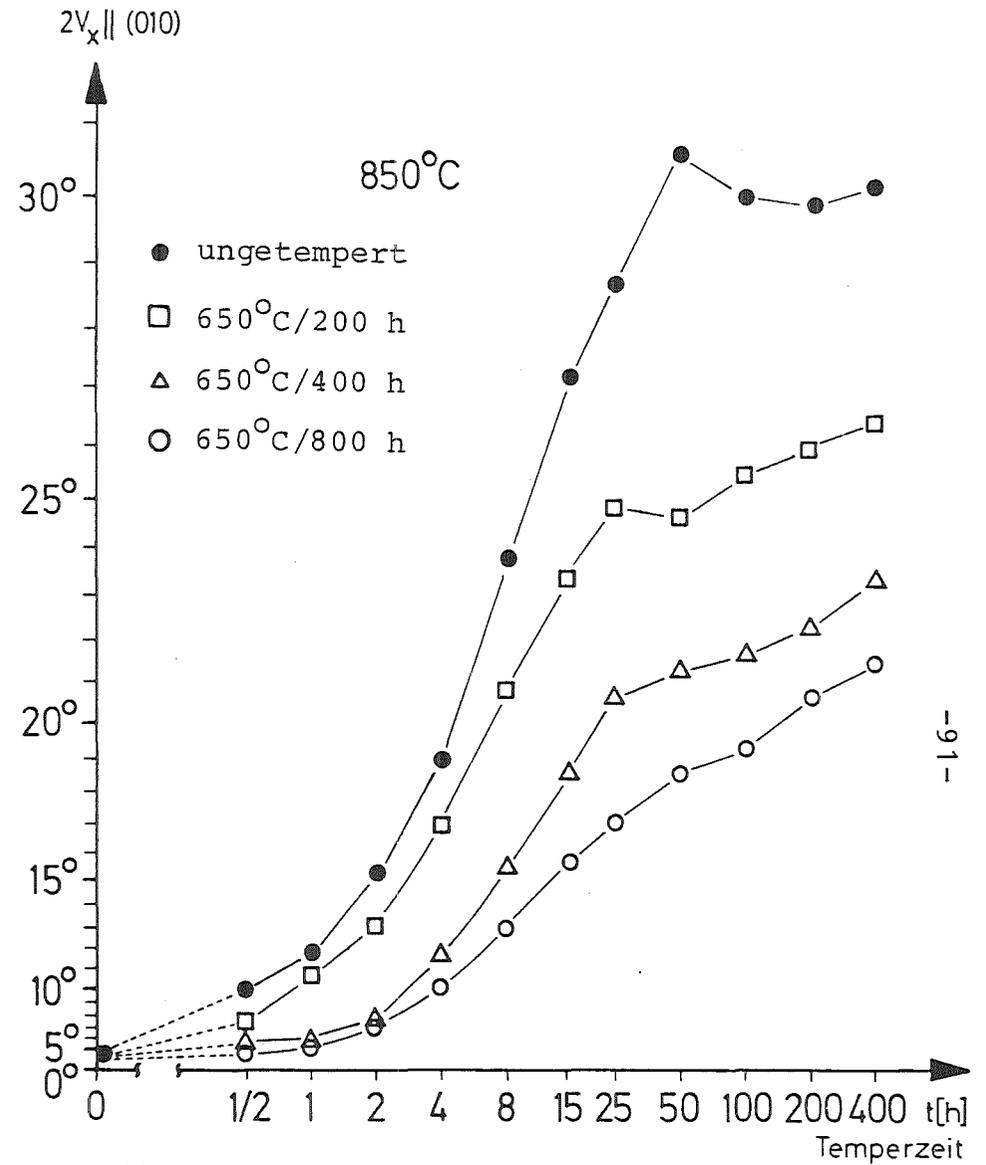


Abb. 28

Abb. 27 + 28

Änderung des optischen Achsenwinkels ($\tan^2 V_x$ -linear) bei 850°C als Funktion der Temperzeit (log-Skala). Abb. 28 ist Bertelmann (1982) entnommen.

Dadurch wird die Vermutung unterstützt (Bertelmann und Bernotat, 1985), daß der wesentliche Prozeß zur schnellen Achsenwinkeländerung auf einer Diffusion von innen nach außen beruht.

Der Zusammenhang zwischen Kristallperfektion und Achsenwinkeländerung könnte darin bestehen, daß der "Stoff" (es können auch Punktdefekte sein) bei der Diffusion durch den Mosaikblock die Si/Al-Umordnung katalysiert. Wenn aber dieser "Stoff" auf eine Versetzung oder Kleinwinkelkorngrenze trifft, so ist er als Katalysator für weitere Si/Al-Umordnungen verloren. Dafür spricht auch die Tatsache, daß bei uneinheitlicher Zerstörung und Bildung von Rissen die Achsenwinkeländerung inhomogen wird. Die Analyse der in diesen Rissen enthaltenen Gase erscheint derzeit der aussichtsreichste Weg, um diesen "Stoff" zu bestimmen.

5. ZUSAMMENFASSUNG

In dieser Arbeit wurden unterschiedlich behandelte Proben eines Eifelsanidins und ein unbehandelter Orthoklas von Madagaskar (Tiefsanidin) mit Gamma-, Röntgen- und Neutronenbeugung untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen wurden in Zusammenhang mit dem optischen Achsenwinkel betrachtet, der ein Maß für die Si/Al-Ordnung ist.

Die Si/Al-Ordnung wurde aus den Neutronen- und Röntgenbeugungsanalysen nach folgendem Verfahren bestimmt:

1. Berechnung aus den mittleren Bindungsabständen mit der Formel von Ribbe (1975).
2. Direkte Verfeinerung aus den Neutronenbeugungsdaten unter der Bedingung, daß beide Tetraederlagen voll besetzt sind und daß das Verhältnis Si:Al = 3:1 ist.

Die Ergebnisse zeigen eine systematische Abweichung der verfeinerten von den berechneten Besetzungsparameter. Deswegen wurde zusammen mit früheren Ergebnissen eine modifizierte Formel zur Berechnung der Si/Al-Ordnung aus den mittleren Bindungsabständen aufgestellt.

Ein Hauptziel war die Überprüfung des erwarteten Zusammenhangs zwischen dem optischen Achsenwinkel und der Si/Al-Ordnung bei dem unterschiedlich getemperten Eifelsanidin. Mit Röntgenbeugungsuntersuchungen konnte bewiesen werden, daß Proben desselben Ausgangsmaterials, die durch verschiedenartiges Tempern gleichen optischen Achsenwinkel $2V_x$ haben, gleiche Bindungsabstände besitzen und damit gleich geordnet sind. Der Orthoklas von Madagaskar zeigt jedoch erneut, daß der optische Achsenwinkel stark von der chemischen Zusammensetzung abhängt.

Gammabeugungsuntersuchungen haben den vermutet hohen Perfektionsgrad der Eifelsanidine bestätigt. In Verbindung mit dem optischen Achsenwinkel konnte gezeigt werden, daß die Breite der Mosaikverteilung nur geringen Einfluß auf die schnelle Änderung des optischen Achsenwinkels hat. Außerdem konnte bei einem Temperversuch die Dickenabhängigkeit der schnellen Achsenwinkel-

änderung (Bertelmann und Bernotat, 1985) bestätigt werden.

Die Ergebnisse stützen auch die Vermutung, daß ein Diffusionsprozeß eine entscheidende Rolle bei der schnellen Achsenwinkeländerung spielt. Die großen perfekten Bereiche in den Eifelsanidinen könnten diesen Diffusionsprozeß dahingehend beeinflussen, daß die Diffusion in den perfekten Mosaikblöcken deutlich langsamer ist als in den Versetzungen oder Kleinwinkelkorngrenzen.

LITERATURVERZEICHNIS

- Anderson, O.L. (1963), J. Phys. Chem. Solids 24, 909.
- Bank, H. (1967) Z. d. Dtsch. Ges. f. Edelsteinkunde, 61, 50
- Becker, P., Coppens, P. (1974), Acta Cryst. A30, 129+148
(1975), Acta Cryst. A31, 417
- Bertelmann, D. (1982) Diplomarbeit, Universität Karlsruhe
- Bertelmann, D., Bernotat, H. (1985) in Vorbereitung
- Bertelmann, D., Fehlmann, M. (1984) Acta Cryst. A40, Supplement, C 323
- Bertelmann, D., Förtsch, E., Wondratschek, H. (1985) im Druck
- Bonse, U. (1963), Z. Phys. 184, 71
- Brown, G.E., Hamilton, W.G., Prewitt, C.T. (1974) in W.S. MacKenzie
and J. Zussman, Eds., The Feldspars. Manchester University
Press, S. 68
- Colville, A.A., Ribbe, P.H. (1968) Am. Mineral. 53, 25
- Darwin, C.G. (1922) Phil. Mag. 43, 800
- Deer, W.A., Howie, R.A., Zussman, J. (1963) Rock-Forming
Minerals, Vol. 4, Longman Group Limited, London
- Fett, V. (1984) Diplomarbeit, Universität Karlsruhe
- Guth, H (1978) unveröffentlicht
- Harlow, G.E., Brown, G.E. (1980) Am. Mineral. 65, 986
- Holub, D. (1982) Diplomarbeit, Universität Karlsruhe
- Hovestreydt, E. (1983) Acta Cryst. A39, 268
- International Tables of X-Ray Crystallography (1968) Vol I-IV
Kynoch Press, Birmingham, England
- Jones, J.B. (1968) Acta Cryst. B24, 355
- Kato, N. (1976) Acta Cryst. A32, 453 + 458
(1979) Acta Cryst. A35, 9
(1980) Acta Cryst. A36, 171+763+770
(1982) Z. Naturforsch. 37a, 485
- Kawamura, T., Kato, N. (1983) Acta Cryst. A39, 305
- Koester, L., Rauch, H. (1981) Summary of Neutron Scattering
Lengths, IAEA Report - contract 2517/RB, JUEL-1755 (KFA Jülich)
- Kroll, H. (1971) Inaugural-Dissertation, Universität Münster
- Kuhs, W.F. (1983) persönliche Mitteilung
- Lacroix, A. (1912) Compt. Rend. Acad. Sci. Paris, 155, 672
(1922) Mineralogie de Madagascar, Vol. 1, 557
- Landoldt-Börnstein (1969) Gruppe III, Band 2 Springer Verlag
Berlin, Heidelberg, New York

- Laves, F (1960) Z. Krist. 113, 265
- Lehmann, M.S., Larsen, F.K. (1974) Acta Cryst. A30, 580
- Libau, F. (1984) Acta Cryst. A40 Supplement, C-254
- Lippmaa, E., Mägi, M. Samoson, A., Engelhardt, G., Grimmer, A.R.,
(1980) J. Am. Chem. Soc. 102, 4889
- Megaw, H.D. (1974) in W.S. MacKenzie and J. Zussman, Eds.,
The Feldspars, Manchester University Press, S. 2
- Merisalo, M., Kurittu, J. (1976), Report Series in Physics,
No. 120, University of Helsinki
- Nienhaus, K., Stegger, P., Lehmann, G., Schneider, J.R. (1985)
Diskussionstagung der Arbeitsgemeinschaft Kristallographie,
Referateband S. 140, Köln, 20.-23.3.1985
- Ott, G. (1982) Diplomarbeit, Universität Karlsruhe
- Parson, I. (1978) Mineral. Mag. 42, 1
- Phillips, M.W., Ribbe, P.H. (1973) Am. Mineral. 58, 263
- Pockels, F. (1906) Lehrbuch der Kristalloptik, B.G. Teubner
Verlag
- Priess, U. (1981) N. Jb. Mineral. Abh 141, 1, 17
- Prince, E., Donnay, G., Martin, R.F. (1973) Am. Mineral. 58, 500
- Rees, B. (1976) Acta Cryst. A32, 483
- Ribbe, P.H. (1975) in P.H. Ribbe, Ed., Feldspar Mineralogy,
Short Course Note, Vol. 2, Mineral. Soc. of Am.
- Ribbe, P.H., Ed. (1983) Reviews in Mineralogy, Vol. 2,
Mineral. Soc. of Am.
- Ribbe, P.H., Gibbs, G.V. (1969) Am. Mineral. 54, 85
- Ribbe, P.H., Megaw, H.D., Taylor, W.H. (1969) Acta Cryst.
B25, 1503
- Ribbe, P.H., Phillips, M.W., Gibbs, G.V. (1974) In W.S. MacKenzie
and J. Zussman, Eds., The Feldspars, Manchester University
Press
- Rinne-Berek (1973) 3. Auflage Anleitung zur allgemeine und Polarisations-
Mikroskopie der Festkörper im Durchlicht, E. Schweizerbart'sche
Verlagsbuchhandlung, Stuttgart
- Schneider, J.R. (1977) Acta Cryst. A33, 235
- Schneider, J.R. (1981) Nuclear Sciences Applications Vol. 1,
S. 227, Harwood Academic Publishers GmbH
- Schneider, J.R. (1983) Fortschritte der Mineralogie 61, 1, S. 85
- Schneider, J.R., Graf, H.A. (1985) zur Veröffentlichung einge-
reicht bei J. Crystal Growth

- Schneider, J.R., Kretschmer, H.R. (1985) *Naturwissenschaften* 72, 249
- Seck, H.A. (1971) *N. Jb. Mineral. Abh* 115, 315, 395
- Sharma, S.K., Simons, B., Yoder, H.S., Jr. (1983) *Am. Mineral.* 68, 1113
- Sheldrick, G.M. (1981) SHELXTL program system, Universität Göttingen
- Skelton, F. Earl, Katz, J.L. (1969) *Acta Cryst.* A25, 319
- Smith, J.V. (1954) *Acta Cryst.* 16, 801
(1974) *Feldspar Mineralogy* Vol. 1-3,
Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York
- Smith, J.V., Bailey, S.W. (1963) *Acta Cryst.* 16, 801
- Speit, B., Lehmann, G. (1976) *Phys. Stat. Sol.* A36, 471
- Strob, W. (1983) Diplomarbeit, Universität Münster
- Su, S.C., Bloss, F.D., Ribbe, P.H. Stewart, D.B. (1984)
Am. Mineral. 69, 440
- Taftø, J., Buseck, P.R. (1983) *Am. Mineral.* 68, 944
- Tuttle, O.F. (1952) *Am. Journ. Sci.*, Bowen Vol. 553
- Weitz, G. (1972) *Z. Krist.* 136, 418
- Wright, T.L., Stewart, D.B. (1968) *Am. Mineral.* 53, 38
- Yund, R.A., Tullis, J. (1980) *Contrib. Mineral. Petrol.* 72, 297
- Zachariasen, W.H. (1945) *Theory of X-Ray Diffraction in Crystals*, John Wiley and Sons, Inc., New York
- Zeipert, C., Wondratschek, H. (1981) *N. Jb. Mineral. Mh. H.9*, 407
- Zucker, U., Perenthaler, E., Kuhs, W.F., Bachmann, R.,
Schulz, H. (1983) *J. Appl. Cryst.* 16, 358

Die Listen der Strukturaktoren aus den einzelnen Verfeinerungen sind am Institut für Kristallographie der Universität Karlsruhe hinterlegt.

ANHANG

Im Anhang sind die Strukturparameter aller Neutronen- und Röntgenbeugungsanalysen enthalten. Die Gitterkonstanten stehen in Tabelle 2 (S. 21). Die Temperaturfaktoren 3. und 4. Ordnung des Kations stehen für alle Messungen am Ende des Anhangs.

Bei der Betrachtung dieser Temperaturfaktoren sei darauf hingewiesen, daß die Faktoren innerhalb einer Reihe nicht vergleichbar sind, da in ihnen noch die Gitterkonstanten des reziproken Raumes enthalten sind. Nur innerhalb der Spalten sind die Werte vergleichbar. Die Fehler beziehen sich immer auf die letzte Dezimale. Die U_{ij} sind mit 10^2 , die C_{ijk} mit 10^5 und die D_{ijkl} mit 10^6 multipliziert.

SVG1 (ungetempert, Neutronen)

	x	y	z	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
OA ₁	0	0.14588 (4)	0	2.54 (2)	1.84 (2)	1.62 (2)	0	1.08 (2)	0
OA ₂	0.63343 (7)	0	0.28523 (9)	1.87 (2)	1.08 (2)	2.35 (2)	0	0.33 (2)	0
OB ²	0.82771 (5)	0.14524 (4)	0.22676 (6)	1.94 (2)	3.02 (2)	2.44 (2)	-0.44 (1)	1.35 (1)	0.04 (2)
OC	0.03335 (5)	0.30992 (3)	0.25748 (6)	1.61 (1)	1.48 (1)	2.11 (1)	-0.22 (1)	0.62 (1)	-0.24 (1)
OD	0.18126 (5)	0.12628 (3)	0.40443 (5)	1.90 (1)	1.93 (2)	1.32 (1)	0.21 (1)	0.28 (1)	0.16 (1)
T ₁	0.00922 (6)	0.18431 (3)	0.22364 (6)	0.98 (2)	1.03 (2)	0.81 (1)	-0.24 (1)	0.44 (1)	-0.11 (1)
T ₁ ¹	0.20771 (5)	0.38226 (3)	0.34424 (6)	0.92 (1)	0.79 (1)	0.99 (1)	0.04 (1)	0.35 (1)	0.01 (1)
M ²	0.2847 (2)	0	0.1383 (3)	1.68 (5)	6.7 (3)	3.3 (1)	0	0.71 (4)	0

SANU (ungetempert, Neutronen)

OA ₁	0	0.14584 (3)	0	2.60 (2)	1.98 (2)	1.59 (1)	0	1.09 (1)	0
OA ₂	0.63351 (5)	0	0.28528 (7)	1.90 (1)	1.18 (1)	2.34 (2)	0	0.39 (1)	0
OB ²	0.82773 (4)	0.14521 (3)	0.22675 (5)	1.98 (1)	3.12 (1)	2.43 (1)	-0.43 (1)	1.37 (1)	0.03 (1)
OC	0.03340 (3)	0.30993 (2)	0.25746 (4)	1.66 (1)	1.56 (1)	2.08 (1)	-0.20 (1)	0.63 (1)	-0.23 (1)
OD	0.18140 (4)	0.12625 (2)	0.40445 (4)	1.97 (1)	1.99 (1)	1.30 (1)	0.21 (1)	0.28 (1)	0.16 (1)
T ₁	0.00947 (4)	0.18436 (3)	0.22382 (5)	1.06 (1)	1.09 (1)	0.82 (1)	-0.21 (1)	0.45 (1)	-0.08 (1)
T ₁ ¹	0.20773 (4)	0.38224 (2)	0.34434 (5)	1.01 (1)	0.84 (1)	1.03 (1)	0.05 (1)	0.39 (1)	0.00 (1)
M ²	.2851 (2)	0	0.1386 (3)	1.64 (3)	5.7 (2)	3.2 (1)	0	0.62 (2)	0

SANG (850°C/1200, Neutronen)

OA ₁	0	0.14614 (4)	0	2.68 (2)	2.01 (2)	1.45 (2)	0	1.05 (2)	0
OA ₂	0.63354 (7)	0	0.28506 (8)	1.87 (2)	1.21 (2)	2.39 (2)	0	0.36 (2)	0
OB ²	0.82826 (5)	0.14537 (3)	0.22656 (6)	1.94 (1)	3.11 (2)	2.43 (2)	-0.28 (1)	1.31 (1)	0.00 (1)
OC	0.03326 (4)	0.30964 (3)	0.25711 (5)	1.69 (1)	1.54 (1)	2.12 (1)	-0.20 (1)	0.64 (1)	-0.20 (1)
OD	0.18101 (4)	0.12646 (3)	0.40378 (5)	1.96 (1)	2.00 (1)	1.33 (1)	0.23 (1)	0.28 (1)	0.18 (1)
T ₁	0.00943 (5)	0.18449 (3)	0.22368 (6)	1.02 (1)	1.10 (1)	0.81 (1)	-0.21 (1)	0.43 (1)	-0.08 (1)
T ₁ ¹	0.20789 (5)	0.38223 (3)	0.34420 (6)	0.96 (1)	0.85 (1)	1.02 (1)	0.06 (1)	0.36 (1)	0.03 (1)
M ²	0.2856 (3)	0	0.1383 (4)	2.1 (1)	6.7 (3)	3.3 (1)	0	0.76 (9)	0

SVG3 (950°C/20 h, Neutronen)

	x	y	z	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
OA ₁	0	0.14630 (4)	0	2.60 (2)	2.03 (2)	1.46 (2)	0	1.05 (2)	0
OA ₂	0.63354 (6)	0	0.28499 (7)	1.84 (2)	1.28 (2)	2.43 (2)	0	0.37 (2)	0
OB ₂	0.82849 (4)	0.14543 (3)	0.22644 (5)	1.85 (1)	3.19 (2)	2.44 (1)	-0.46 (1)	1.29 (1)	0.03 (1)
OC	0.03317 (4)	0.30945 (2)	0.25685 (5)	1.67 (1)	1.56 (1)	2.14 (1)	-0.20 (1)	0.66 (1)	-0.21 (1)
OD	0.18076 (4)	0.12654 (2)	0.40339 (4)	1.87 (1)	2.06 (1)	1.35 (1)	0.22 (1)	0.26 (1)	0.18 (1)
T ₁	0.00948 (5)	0.18448 (3)	0.22362 (5)	0.96 (2)	1.17 (2)	0.77 (2)	-0.22 (1)	0.40 (1)	-0.08 (1)
T ₂	0.20784 (5)	0.38217 (3)	0.34427 (6)	0.93 (2)	0.87 (2)	1.01 (2)	0.04 (1)	0.35 (1)	0.01 (1)
M ²	0.2854 (2)	0	0.1379 (3)	1.71 (4)	6.7 (3)	3.3 (1)	0	0.70 (3)	0

SAGT (1050°C/500 h, Neutronen)

OA ₁	0	0.14632 (3)	0	2.68 (2)	1.99 (2)	1.47 (2)	0	1.06 (1)	0
OA ₂	0.63384 (5)	0	0.28483 (7)	1.86 (2)	1.22 (1)	2.44 (2)	0	0.40 (1)	0
OB ₂	0.82854 (4)	0.14548 (2)	0.22655 (5)	1.93 (1)	3.14 (2)	2.46 (1)	-0.49 (1)	1.32 (1)	0.02 (1)
OC	0.03327/3 (0.30954 (2)	0.25693 (4)	1.71 (1)	1.52 (1)	2.16 (1)	-0.21 (1)	0.66 (1)	-0.20 (1)
OD	0.18073 (3)	0.12654 (2)	0.40350 (4)	1.93 (1)	2.04 (1)	1.36 (1)	0.21 (1)	0.33 (1)	0.17 (1)
T ₁	0.00946 (4)	0.18453 (3)	0.22357 (5)	1.00 (1)	1.11 (1)	0.81 (1)	-0.24 (1)	0.44 (1)	-0.11 (1)
T ₂	0.20797 (4)	0.38216 (3)	0.34427 (5)	0.97 (1)	0.82 (1)	1.06 (1)	0.06 (1)	0.37 (1)	0.00 (1)
M ²	0.2851 (2)	0	0.1381 (2)	1.70 (4)	7.7 (2)	3.4 (1)	0	0.73 (3)	0

STOT (650°C/2000 h, Röntgen)

	x	y	z	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
OA ₁	0	0.14609 (7)	0	2.68 (5)	2.04 (4)	1.69 (4)	0	1.09 (4)	0
OA ₂	0.63403 (12)	0	0.28566 (15)	2.03 (4)	1.35 (4)	2.43 (5)	0	0.44 (4)	0
OB ₂	0.82783 (9)	0.14540 (6)	0.22696 (11)	2.11 (3)	3.17 (4)	2.54 (3)	-0.41 (3)	1.39 (3)	0.05 (3)
OC	0.03336 (8)	0.30986 (5)	0.25728 (10)	1.76 (3)	1.69 (3)	2.16 (3)	-0.18 (2)	0.68 (2)	-0.23 (2)
OD	0.18119 (8)	0.12647 (5)	0.40449 (10)	2.10 (3)	2.04 (3)	1.45 (3)	0.21 (2)	0.37 (2)	0.12 (2)
T ₁	0.00936 (3)	0.18440 (2)	0.22374 (4)	1.21 (1)	1.24 (1)	0.96 (1)	-0.23 (1)	0.50 (1)	-0.09 (1)
T ₂	0.20775 (3)	0.38229 (2)	0.34429 (4)	1.14 (1)	0.97 (1)	1.17 (1)	0.05	0.46 (1)	0.00 (1)
M ²	0.28464 (7)	0	0.13781 (10)	1.68 (2)	4.77 (7)	3.10 (4)	0	0.68 (1)	0

SAGA (ungetempert, Röntgen)

OA ₁	0	0.14621 (7)	0	2.81 (4)	2.09 (4)	1.70 (3)	0	1.15 (3)	0
OA ₂	0.63428 (12)	0	0.28574 (15)	2.11 (4)	1.37 (3)	2.46 (4)	0	0.45 (3)	0
OB ₂	0.82757 (9)	0.14539 (6)	0.22656 (11)	2.18 (3)	3.22 (3)	2.57 (3)	-0.41 (3)	1.43 (3)	0.05 (3)
OC	0.03306 (8)	0.30995 (5)	0.25730 (10)	1.80 (3)	1.74 (3)	2.21 (3)	-0.17 (2)	0.68 (2)	-0.20 (2)
OD	0.18126 (8)	0.12651 (5)	0.40478 (9)	2.12 (3)	2.14 (3)	1.44 (2)	0.17 (2)	0.36 (2)	0.13 (2)
T ₁	0.00935 (3)	0.18438 (2)	0.22375 (3)	1.25 (1)	1.28 (1)	0.98 (1)	-0.22 (1)	0.52 (1)	-0.09 (1)
T ₂	0.20768 (3)	0.38231 (2)	0.34432 (3)	1.19 (1)	1.00 (1)	1.20 (1)	0.04 (1)	0.47 (1)	0.00 (1)
M ²	0.28458 (8)	0	0.13780 (10)	1.74 (2)	4.58 (7)	3.02 (4)	0	0.70 (1)	0

SATO (750°C/1900 h, Röntgen)

	x	y	z	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
OA ₁	0	0.14607 (10)	0	2.62 (7)	2.10 (7)	1.59 (6)	0	1.04 (5)	0
OA ₂	0.63350 (16)	0	0.28489 (20)	1.88 (6)	1.40 (6)	2.41 (7)	0	0.36 (5)	0
OB ₂	0.82810 (12)	0.14551 (8)	0.22690 (15)	1.96 (5)	3.18 (6)	2.45 (5)	-0.41 (4)	1.25 (4)	0.06 (4)
OC	0.03362 (11)	0.30979 (7)	0.25714 (14)	1.66 (4)	1.76 (5)	2.13 (5)	-0.19 (4)	0.65 (4)	-0.27 (4)
OD	0.18106 (12)	0.12639 (7)	0.40412 (14)	2.05 (4)	2.09 (5)	1.43 (4)	0.18 (4)	0.33 (3)	0.15 (4)
T ₁	0.00936 (4)	0.18453 (3)	0.22361 (5)	1.18 (1)	1.26 (2)	0.94 (1)	-0.23 (1)	0.49 (1)	-0.07 (1)
T ₂	0.20781 (5)	0.38224 (3)	0.34416 (5)	1.15 (1)	1.01 (1)	1.18 (1)	0.05 (1)	0.48 (1)	0.00 (1)
M ²	0.28487 (10)	0	0.13743 (13)	1.65 (3)	5.30 (10)	3.10 (5)	0	0.69 (2)	0

SAAT (1050°C/0.25 h, Röntgen)

OA ₁	0	0.14636 (6)	0	2.75 (4)	2.05 (3)	1.56 (3)	0	1.12 (3)	0
OA ₂	0.63449 (11)	0	0.28599 (18)	2.01 (3)	1.38 (3)	2.56 (4)	0	0.43 (3)	0
OB ₂	0.82820 (8)	0.14565 (5)	0.22642 (10)	2.06 (2)	3.28 (3)	2.50 (3)	-0.46 (2)	1.37 (2)	0.02 (2)
OC	0.03306 (7)	0.30963 (4)	0.25699 (8)	1.80 (2)	1.68 (2)	2.19 (2)	-0.18 (2)	0.69 (2)	-0.21 (2)
OD	0.18080 (7)	0.12667 (4)	0.40437 (8)	2.08 (2)	2.15 (2)	1.41 (2)	0.20 (2)	0.36 (2)	0.13 (2)
T ₁	0.00941 (2)	0.18450 (2)	0.22373 (3)	1.17 (1)	1.26 (1)	0.92 (1)	-0.22 (1)	0.50 (1)	-0.08 (1)
T ₂	0.20794 (2)	0.38223 (1)	0.34431 (3)	1.12 (1)	1.00 (1)	1.16 (1)	0.05 (1)	0.45 (1)	0.00 (1)
M ²	0.28500 (6)	0	0.13814 (8)	1.69 (2)	4.74 (6)	3.09 (3)	0	0.70 (1)	0

SAND (850°C-/1200 h, Röntgen)

OA ₁	0	0.14635 (7)	0	2.86 (4)	2.13 (3)	1.58 (3)	0	1.18 (3)	0
OA ₂	0.63414 (12)	0	0.28565 (14)	2.00 (4)	1.42 (3)	2.54 (4)	0	0.42 (3)	0
OB ₂	0.82804 (9)	0.14558 (6)	0.22605 (11)	2.08 (3)	3.18 (3)	2.57 (3)	-0.45 (2)	1.38 (2)	0.03 (2)
OC	0.03292 (8)	0.30968 (4)	0.25723 (9)	1.79 (3)	1.72 (2)	2.22 (2)	-0.20 (2)	0.66 (2)	-0.19 (2)
OD	0.18057 (8)	0.12658 (4)	0.40426 (9)	2.09 (3)	2.15 (2)	1.47 (2)	0.20 (2)	0.36 (2)	0.15 (2)
T ₁	0.00941 (3)	0.18448 (2)	0.22371 (3)	1.21 (1)	1.26 (1)	0.94 (1)	-0.22 (1)	0.50 (1)	-0.08 (1)
T ₂	0.20788 (3)	0.38225 (1)	0.34430 (3)	1.16 (1)	1.01 (1)	1.18 (1)	0.05 (1)	0.45 (1)	0.01 (1)
M ²	0.28497 (7)	0	0.13812 (9)	1.72 (2)	4.57 (6)	3.06 (7)	0	0.70 (1)	0

SANI (950°C/20 h, Röntgen)

	x	y	z	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
OA ₁	0	0.14656 (9)	0	2.66 (5)	2.09 (5)	1.51 (4)	0	1.05 (4)	0
OA ₂	0.63409 (14)	0	0.28557 (18)	2.03 (5)	1.49 (5)	2.46 (5)	0	0.40 (4)	0
OB ₂	0.82871 (10)	0.14578 (7)	0.22685 (12)	2.02 (4)	3.27 (4)	2.45 (4)	-0.47 (3)	1.28 (3)	0.01 (4)
OC	0.03316 (10)	0.30941 (6)	0.25689 (11)	1.85 (3)	1.68 (3)	2.20 (3)	-0.14 (3)	0.70 (3)	-0.21 (3)
OD	0.18070 (9)	0.12665 (6)	0.40347 (11)	2.06 (3)	2.11 (4)	1.44 (3)	0.20 (3)	0.36 (3)	0.13 (3)
T ₁	0.00941 (3)	0.18451 (2)	0.22357 (4)	1.18 (1)	1.25 (1)	0.90 (1)	-0.22 (1)	0.48 (1)	-0.07 (1)
T ₂	0.20782 (3)	0.38221 (2)	0.34409 (4)	1.16 (1)	0.99 (1)	1.17 (1)	0.05 (1)	0.44 (1)	0.01 (1)
M ²	0.28516 (8)	0	0.13786 (11)	1.70 (2)	5.12 (9)	3.05 (4)	0	0.68 (2)	0

SANN (1050°C/500 h, Röntgen)

	x	y	z	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
OA ₁	0	0.14649 (7)	0	2.75 (5)	2.11 (4)	1.56 (3)	0	1.12 (3)	0
OA ₂	0.63432 (12)	0	0.28528 (14)	1.98 (4)	1.44 (3)	2.46 (4)	0	0.41 (3)	0
OB ₂	0.82851 (9)	0.14562 (6)	0.22645 (11)	2.04 (3)	3.27 (3)	2.52 (3)	-0.43 (3)	1.34 (3)	0.05 (3)
OC	0.03308 (9)	0.30944 (5)	0.25667 (10)	1.79 (3)	1.72 (3)	2.21 (3)	-0.17 (2)	0.70 (2)	-0.17 (2)
OD	0.18058 (9)	0.12670 (5)	0.40364 (9)	2.05 (3)	2.19 (3)	1.47 (2)	0.22 (2)	0.40 (2)	0.14 (2)
T ₁	0.00940 (3)	0.18452 (2)	0.22363 (3)	1.16 (1)	1.27 (1)	0.89 (1)	-0.22 (1)	0.48 (1)	-0.08 (1)
T ₂	0.20787 (3)	0.38219 (2)	0.34420 (3)	1.13 (1)	1.02 (1)	1.15 (1)	0.06 (1)	0.45 (1)	0.01 (1)
M ²	0.28523 (7)	0	0.13771 (9)	1.65 (2)	4.99 (7)	3.07 (4)	0	0.68 (1)	0

ORMA (Orthoklas von Madagaskar, ungetempert, Röntgen)

	x	y	z	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
OA ₁	0	0.14566 (6)	0	2.61 (3)	1.91 (2)	2.13 (3)	0	1.06 (2)	0
OA ₂	0.63855 (10)	0	0.28559 (10)	2.21 (3)	1.21 (2)	2.13 (3)	0	0.31 (2)	0
OB ₂	0.82650 (7)	0.14642 (5)	0.22747 (8)	2.42 (2)	3.09 (2)	2.73 (2)	-0.24 (2)	1.68 (2)	0.21 (2)
OC	0.03523 (7)	0.31194 (4)	0.25940 (7)	1.81 (2)	1.77 (2)	2.08 (2)	-0.30 (2)	0.62 (1)	-0.31 (1)
OD	0.18093 (7)	0.12581 (4)	0.40759 (6)	2.23 (2)	1.96 (2)	1.32 (1)	0.14 (2)	0.26 (1)	0.15 (1)
T ₁	0.00941 (2)	0.18486 (1)	0.22426 (2)	1.43 (1)	1.24 (1)	1.09 (1)	-0.23 (1)	0.59 (1)	-0.15 (1)
T ₂	0.20920 (2)	0.38228 (1)	0.34453 (2)	1.29 (1)	0.98 (1)	1.17 (1)	0.00 (1)	0.49 (1)	-0.04 (1)
M ²	0.28542 (6)	0	0.13794 (7)	1.93 (2)	3.38 (3)	2.83 (3)	0	0.64 (2)	0

Messung	C ₁₁₁	C ₃₃₃	C ₁₂₂	C ₁₃₃	C ₂₂₃	D ₂₂₂₂	D ₃₃₃₃	D ₁₁₂₂	D ₂₂₃₃
SVG1	-0.6 (4)	3.1 (13)	1.6 (3)	0.9 (5)	1.4 (4)	4.5 (6)	3.0 (11)	0.4 (1)	0.9 (2)
SANU	-0.1 (3)	4.8 (11)	1.3 (2)	1.6 (4)	1.5 (2)	2.7 (3)	3.7 (11)	0.3 (1)	0.8 (2)
SANG	0.0 (4)	4.7 (13)	1.6 (2)	2.0 (4)	1.3 (3)	4.0 (6)	2.9 (12)	0.3 (1)	0.8 (2)
SVG3	-0.2 (5)	2.5 (12)	1.6 (2)	1.9 (4)	1.2 (3)	3.6 (4)	2.1 (13)	0.3 (1)	0.3 (2)
SAGT	-0.4 (3)	4.9 (12)	1.6 (2)	1.3 (4)	0.7 (3)	6.1 (5)	3.1 (10)	0.4 (1)	0.6 (2)
STOT	-0.6 (2)	2.8 (5)	0.8 (1)	1.2 (2)	0.8 (1)	1.3 (1)	2.3 (4)	0.13 (3)	0.45 (6)
SAGA	-0.4 (1)	2.6 (4)	0.7 (1)	1.2 (1)	0.7 (1)	1.0 (1)	1.4 (4)	0.15 (3)	0.35 (5)
SATO	-0.4 (3)	1.8 (7)	1.0 (1)	1.1 (3)	0.7 (1)	1.9 (1)	1.9 (6)	0.19 (5)	0.52 (10)
SAAT	-0.4 (1)	3.5 (3)	0.8 (1)	1.4 (1)	0.9 (1)	1.0 (1)	1.3 (3)	0.14 (2)	0.36 (4)
SAND	-0.4 (1)	3.6 (3)	0.7 (1)	1.4 (1)	0.8 (1)	0.9 (1)	1.3 (3)	0.12 (2)	0.30 (4)
SANI	-0.5 (1)	2.9 (5)	0.9 (1)	1.4 (2)	0.8 (1)	1.6 (1)	1.2 (4)	0.20 (4)	0.42 (7)
SANN	-0.2 (1)	2.9 (4)	0.9 (1)	1.5 (2)	0.8 (1)	1.3 (1)	1.3 (3)	0.13 (3)	0.42 (5)
ORMA	0.4 (1)	0.5 (2)	0.33 (4)	1.1 (1)	0.21 (4)	0.14 (2)	1.7 (1)	0.00 (2)	0.17 (2)
Mittelwert									
Neutronen	-0.3 (1)	4.0 (5)	1.54 (7)	1.5 (2)	1.2 (2)	4.2 (6)	3.0 (4)	0.34 (3)	0.7 (1)
Mittelwert									
Röntgen o. ORMA	0.41 (5)	2.9 (3)	0.83 (5)	1.31 (6)	0.79 (3)	1.3 (1)	1.5 (2)	0.15 (1)	0.40 (3)